

介孔氮化钛粉体还原氮化演变过程及电化学性能

倪洁^{1,2}, 陈越军¹, 吕东风¹, 张利芳^{1,3}, 崔帅¹, 崔焱¹, 魏恒勇¹, 卜景龙¹

(1. 华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

(2. 同济大学 燃料电池复合电源研究所, 上海 201800)

(3. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以乙醇为氧供体, 以 TiCl_4 为钛源, 以 P123 为造孔剂, 用非水解溶胶凝胶法结合氨气还原氮化法制备出介孔 TiN 粉体, 将其作为电极材料制备扣式电容。利用 XRD、SEM、EDS、BET 和 XPS 等组分结构表征手段和 CV、GDC 和 EIS 等电化学测试手段研究了还原为氮化温度对粉体的物相、孔结构以及电化学性能的影响规律。结果发现, 随着还原氮化温度的升高, 粉体中 TiO_2 被逐步还原为 TiO 再被氮化为 TiN, Ti-O 键逐渐被 Ti-N 键合所部分取代, 且其物相纯度增加, 颗粒尺寸增大, 粉体中介孔孔径则先增大后减小。当还原氮化温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时粉体比表面积为 $41\text{ m}^2/\text{g}$, 孔道结构发达, 平均孔径为 24 nm , 有利于离子传输, 电化学性能提高。此时, 样品中内在阻抗较小, 为 $0.9\ \Omega$, 在电流密度为 20 mA/g 时, 比电容为 130 F/g , 且在 50 mA/g 下经历 1000 次循环之后还能保持初始比电容的近 90%。

关键词: 氮化钛; 介孔; 还原氮化温度; 电化学; 超级电容器

中图分类号: TF12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4402-08

超级电容器是通过电解质离子快速的吸脱附或可逆的氧化还原反应实现储电新型储能装置, 具有绿色、可持续发展潜力^[1-3]。目前超级电容器电极材料以碳材料为主^[4,5], 但碳基材料较低的体积比容量限制了它的应用, 为此, 非碳材料引起广泛关注。例如, 氮化钛 (TiN) 是面心立方结构且呈层状生长的共价键型晶体^[6,7], 是典型的间隙化合物。该晶体结构和键合特性赋予了 TiN 优异的导电性 ($\approx 10^5\text{ S/m}$) 和化学稳定性^[8]。这使其在能量储存等领域有较大的应用潜力^[9-11], 并成为超级电容器电极材料研究的热点之一。

由于电极是发生充放电反应的主要场所, 其材料的比表面积、孔道结构以及导电率等参数决定了超级电容器的最终性能。为此, Liu 等^[12]通过模板法制备得到比表面积为 $31.4\text{ m}^2/\text{g}$ 的 TiN 纳米管, 在 1 mol/L 的 KOH 电解液中, 1.28 A/g 的电流密度下得到 28.7 F/g 的比电容。Hou 等^[13]采用水热法结合还原氮化法制得平均直径为 $2\ \mu\text{m}$ 的菊花状多孔 TiN 颗粒, 在三电极系统中, 电流密度为 1 A/g 时, 比电容为 23.35 F/g 。Dong 等^[14]采用无模板法制备 TiO_2 介孔球, 利用 NH_3 还原氮化得到比表面积为 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 的 TiN 介孔微球, 在 1 mol/L LiPF_6 电解液中, 1 A/g 的电流密度下可以得到 39.4 F/g 的比电容。由此可见, 合理的孔结构十

分显著地影响着材料的电化学性能。

除此以外, 目前采用氨气还原氮化法制备 TiN 材料时, 其还原氮化温度对 TiN 组成及孔道结构有显著影响^[15]。例如, 张勋^[16]等利用丝网印刷法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基底表面制备 TiN 薄膜。随着还原氮化温度的升高, 平均孔径逐渐减小, 电导率和氮化时间的关系由正相关向负相关转变, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原氮化 2 h 可以得到电性能较好的 TiN 多孔薄膜电极, 其电导率为 $1.43 \times 10^5\text{ S/m}$ 。Sun 等^[17]利用电纺技术结合还原氮化法制得 TiN 纳米棒, 随着还原氮化温度从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 逐渐升高至 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 物相从 TiO_2 转变成 TiN, 产物的晶粒尺寸逐渐变大。Moon 等^[18]综合运用模板法和溶胶凝胶法制 TiO_2 空心球, 再经 NH_3 还原氮化制得 TiN 空心球, 并组装成不需要任何粘结剂的超级电容器电极。研究发现, 随着还原氮化温度逐渐升高, 电容性能大幅度提升, 当还原氮化温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品的比电容最大为 7 mF/cm 。

然而, 针对氨气还原氮化温度对介孔 TiN 粉体物相组成、孔结构特征及电化学性能较为系统的研究相对较少。为此, 本研究以四氯化钛为原料, 绿色低毒的乙醇为氧供体, $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$ (P123) 为模板剂, 氰胺为稳定剂, 采用非水解溶胶-凝胶法制备了介

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51272066, 51472072); 河北省自然科学基金 (E2013209183, E2019209474)

作者简介: 倪洁, 女, 1991 年生, 博士生, 同济大学燃料电池复合电源研究所, 上海 201800, E-mail: nijie@tongji.edu.cn

孔 TiO_2 粉体, 再在 NH_3 气氛下还原氮化得到介孔 TiN 粉体。通过调控还原氮化温度, 对其相组成、微观结构和电化学性能的变化进行了表征和研究。

1 实验

TiCl_4 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); CH_3CH_2 (天津市永大化学试剂有限公司); P123(西格玛奥德里奇); CH_3Cl_2 (国药集团化学试剂有限公司); NH_2CN (上海萨恩化学技术有限公司)。上述试剂均为分析纯。 NH_3 (纯度为 99.999%) 和 N_2 (纯度为 99.99%), 采购于唐山市路北区万嘉气体经销处。

物相组成分析采用日本理学株式会社 D/MAX 2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD); 粉体的形貌和元素成分分析分别采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和美国赛默飞世尔公司 Norn7X 型能谱仪 (EDS); 运用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System (XPS) 分析样品表面的元素价态变化; 采用美国康塔公司 NOVA2200e 型全自动比表面积分析仪 (BET) 测定粉体的吸附脱附曲线; 采用上海辰华仪器有限公司 CHI604E 电化学工作站和武汉蓝电电子股份有限公司 CT2001A 蓝电电池测试系统对其电化学性能进行测试。

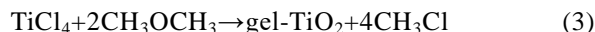
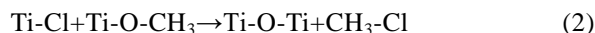
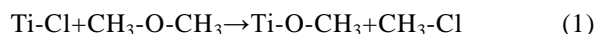
向广口瓶中加入 9.3 mL 乙醇, 再依次加入 1.0 g P123、8.8 mL 四氯化钛和 30 mL 二氯甲烷, 搅拌至 P123 溶解, 将反应液转移至 100 mL 反应釜内, 在 110 °C 烘箱中加热 38 h 引发非水解溶胶-凝胶反应, 制得 TiO_2 凝胶。将该凝胶于 80 °C 干燥后得到 TiO_2 干凝胶, 再经 400 °C 预烧除碳后制得介孔 TiO_2 粉体。将 0.95 g 氰胺和 1.2 g 上述 TiO_2 粉体先后加入 50 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 2 h, 然后于 80 °C 烘干。将干燥后的粉体放入管式炉中, 在流动的 NH_3 气氛中还原氮化, 然后随炉冷却即制得介孔 TiN 粉体。加热前先将石英管抽真空, 并通入 80 mL/min 的 N_2 气清扫。当炉温升至 300 °C, 切换为 400 mL/min NH_3 , 炉温升至 500 °C 时, 切换为 800 mL/min NH_3 , 炉温升至 600 °C 之前, 升温速率为 5 °C/min, 600 °C 到目标温度的升温速率为 1 °C/min, 保温 2 h。当炉温降至 500 °C 时, 切换回 400 mL/min NH_3 , 炉温降至 300 °C 时, 切换为 80 mL/min 的 N_2 , 炉温降至 150 °C, 停止通 N_2 气。

将制备的 TiN 粉体与乙炔炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 16:3:1 混合后的浆料涂覆在镍网表面, 在烘箱里 80 °C 烘干后在 10 MPa 下压制成片并裁成直径为 12 mm 的极片。电解液为 1 mol/L Na_2SO_4 水溶液, 隔膜为聚丙烯, 采用 LIR2032 电池壳组装成对称型扣式电容器, 测试其电化学性能。

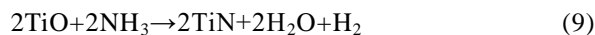
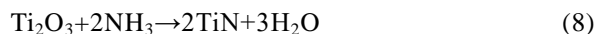
2 结果与讨论

2.1 粉体化学组成及物相转变分析

以乙醇为氧供体, TiCl_4 为钛源, 采用非水解溶胶凝胶法制得 TiO_2 凝胶, 再经干燥预烧得介孔 TiO_2 粉体。反应过程如下^[19]:



然后, 在 NH_3 气氛下, 随着还原氮化温度升高, TiO_2 粉体逐渐被还原氮化为 TiN , 其反应过程如下^[20]:



其中该反应的 ΔG (吉布斯自由能变化量) 和 T (反应温度) 呈线性关系, 由公式(10):

$$G = 914.79 - 0.7267T \quad (10)$$

算得, $\Delta G < 0$ 时, T 的理论值要大于 1295 K (986 °C)^[21]。

但是由于反应过程中气压不同以及前驱体粉体反应活性差异等原因, 在 $T > 1000$ K (727 °C) 时 TiN 就可以生成^[22,23]。

图 1 为经不同还原氮化温度反应制得粉体的 XRD 图谱。从图谱中可以看出, 当还原氮化温度为 600 °C 时, 图中谱线明显为锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰, 其主峰尖锐, 无杂峰, 说明此时由于还原氮化反应温度过低, 还原氮化程度很低, 所得粉体为锐钛矿型 TiO_2 。还原氮化温度为 700 °C 时样品的 XRD 谱线上除了锐

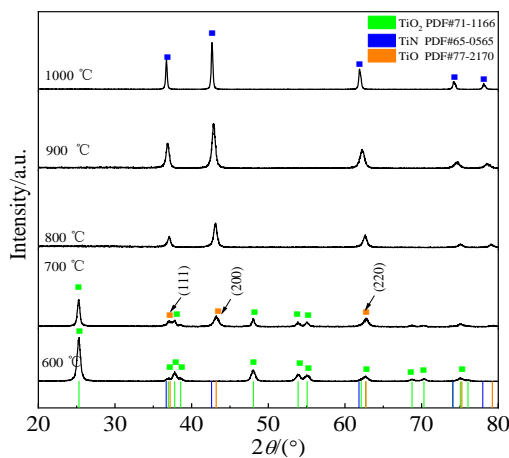


图 1 不同还原氮化温度下粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the powders prepared at different reduction nitride temperatures

钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰以外, 在 37.2°、43.2° 和 62.8° 处出现的特征峰, 分别对应 TiO 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。当还原氮化温度升为 800 °C 时, 图谱中 TiO₂ 的特征衍射峰消失, 出现 TiN 的特征衍射峰。并且衍射峰越来越尖锐, 这说明随着反应温度的升高, TiO₂ 逐渐失氧还原成 TiO 和 TiN^[20], 并且温度的升高有利于提高 TiN 结晶度。由晶体的晶面指数 (h, k, l) 和晶面间距 (d) 经公式(11):

$$a=d(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (11)$$

计算晶胞参数 (a) 得出还原氮化温度为 800、900 和 1000 °C 时样品的晶胞参数逐渐增大, 如表 1 所示, 分别为 0.420、0.421 和 0.423 nm, 在还原氮化温度为 1000 °C 时与 TiN (PDF#65-0565) 卡片中的标准晶胞参数 0.424 nm 最为接近。再由晶胞参数(a)通过公式(12):

$$x=(a-a_{TiN})/(a_{TiN}-a_{TiO})^{-1} \quad (12)$$

计算 N 和 O 的相对含量, 见表 1, 其中, a_{TiN}=(0.4238±0.0002) nm, a_{TiO}=(0.4175±0.0002) nm。结果发现, 随着还原氮化温度的升高, 产物中 O 含量逐渐减少, N 含量则逐渐在升高, 这表明还原氮化温度的升高有助于 TiO₂ 转变为 TiN。

通过公式(13) 计算样品的晶粒尺寸:

$$D=(K\lambda)/(\beta\cos\theta)^{-1} \quad (13)$$

其中, K=0.89, λ=0.15 nm, β 为衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角。

计算结果如表 1, 可见随着还原氮化温度的升高, 氮化钛晶粒尺寸逐渐增大。这说明还原氮化温度的升高有助于氮化钛晶粒生长发育。

为了进一步探究还原氮化温度对 TiN 形成过程的影响, 图 2a、2b 分别为还原氮化温度为 700~900 °C 时反应制得介孔粉体 Ti 2p 和 N 1s 能级的高斯拟合 XPS 图谱。图 2a 中峰位如图所示分别对应 Ti-N、Ti-N-O 和 Ti-O 3 种键型, 在结合能为 459.2 eV 附近对应 Ti 2p_{3/2}, 此时被认为是 TiO₂, 而在较低结合能的 455.6 eV 附近时则被认为是 TiN^[24, 25]。从图谱中可以看出, 随着还原氮化温度的升高, 曲线逐渐向低结合能方向

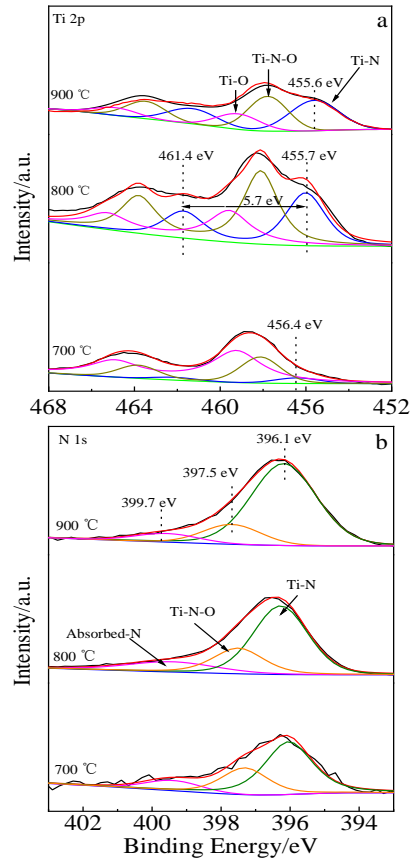


图 2 不同还原氮化温度下粉末的 XPS 图谱
Fig.2 XPS spectra of the powders prepared at different reduction nitride temperatures: (a) Ti 2p and (b) N 1s

偏移。Ti-O 键的峰面积分数从 63% 减小到 19%, Ti-N 键所占比例则从 6.56% 增加到 42%。这说明, 在还原氮化温度从 700 °C 升高到 900 °C 过程中, 越来越多的 Ti-O 键转化成 Ti-N 键, TiO₂ 逐渐被 NH₃ 还原氮化为 TiN。图 2b 中结合能为 396.1 eV 附近和 397.5 eV 附近 2 个峰位分别对应 Ti-N、Ti-N-O 2 种键型, 结合能为 399.7 eV 附近峰位对应的则是被吸附的 -N 键^[24, 26-28]。随着还原氮化温度升高 Ti-N 键的峰面积分数从 60% 增加到 77%, Ti-N-O 键的峰面积分数从 29% 降到了 16%, 这些表明还原氮化温度越高越有助于 TiN 的生成。

2.2 粉体形貌及孔结构表征

图 3 为不同还原氮化温度下得到介孔粉体的 SEM 照片及 EDS 能谱。当还原氮化温度为 600 和 700 °C 时样品中存在成片的蠕虫状颗粒, 堆积成表面粗糙的团聚体。随着还原氮化温度升高到 800 和 900 °C 时, 团聚体表面颗粒结构明显, 存在有多孔结构。然而, 当还原氮化温度升至 1000 °C 时, 团聚体中颗粒之间呈现出交联状态, 孔隙结构不明显, 这是因为还原氮化温度过高会导致介孔结构坍塌。

表 1 不同还原氮化温度下粉末的结构参数

Table 1 Structure parameters of the powders prepared at different reduction nitride temperatures

Temperature/ °C	Cell parameter, a/nm	O content/ at%	N content/ at%	Grain size, D/nm
600	-	-	-	17
700	-	-	-	19
800	0.420	62	38	19
900	0.421	32	68	20
1000	0.423	7	93	42

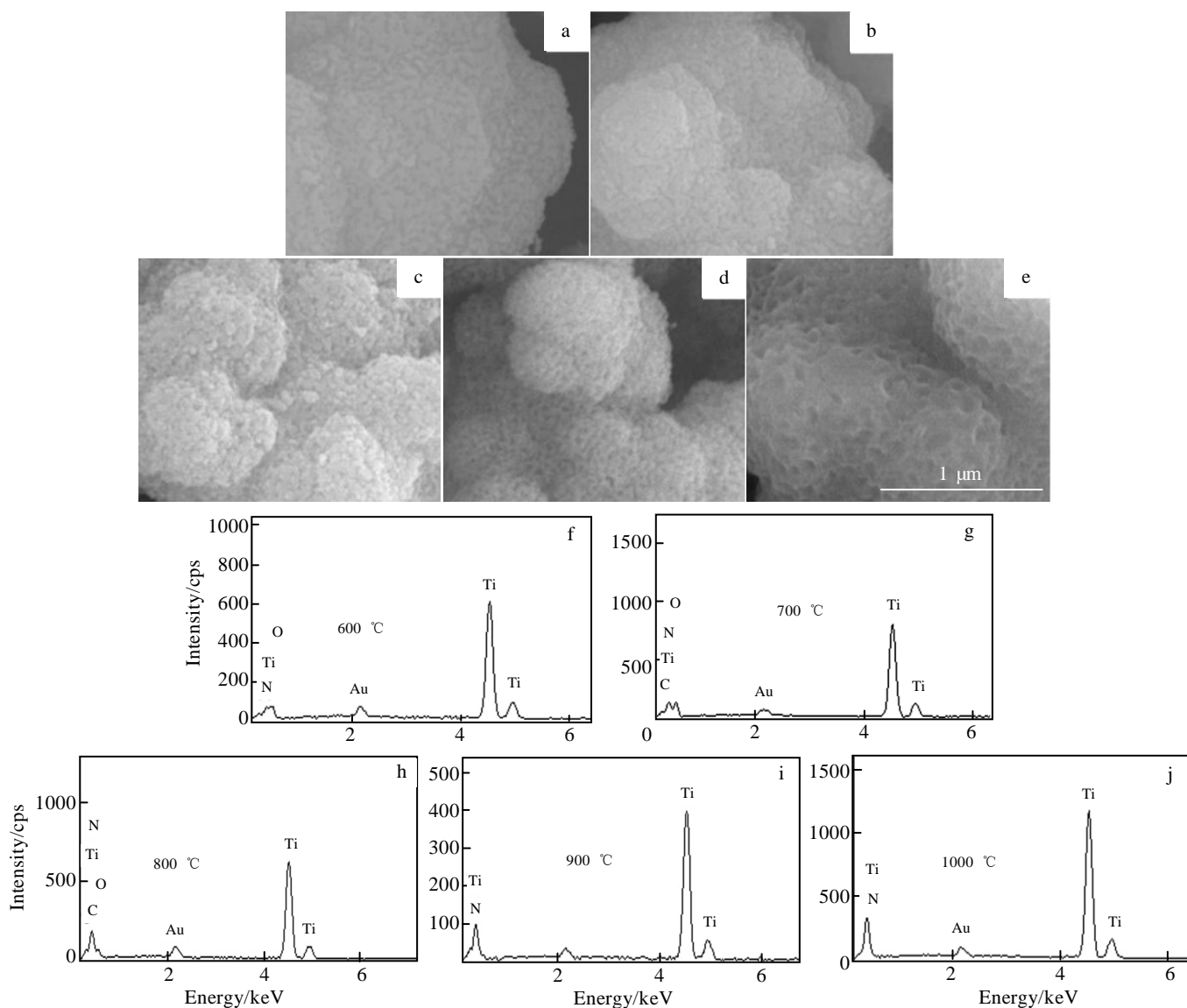


图 3 不同还原氮化温度制备粉末的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.3 SEM images (a~e) and EDS spectra (f~j) of powders prepared at different reduction nitride temperatures: (a, f) 600 °C, (b, g) 700 °C, (c, h) 800 °C, (d, i) 900 °C, and (e, j) 1000 °C

表 2 不同还原氮化温度下制备的粉末中元素的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of elements of the powders prepared at different reduction nitride temperatures (at%)

Temperature/°C	Ti	O	N
600	44.95	55.05	-
700	30.40	51.79	17.80
800	33.19	14.48	52.33
900	52.75	-	47.25
1000	49.57	-	50.43

表 2 为不同氮化还原温度下得到的介孔粉体的元素 EDS 分析结果。如表 2 所示, 随着还原氮化温度升高, 样品中的 O 含量随之减小, N 含量随之增加, 当还原氮化温度为 900 和 1000 °C 时产物中 N 和 Ti 元素的原子比基本接近 TiN 的化学计量比, 这也与前面 XRD 和 XPS 分析结果吻合。

图 4 为经不同还原氮化温度制得样品的 N₂ 吸附脱附曲线和 BJH 孔径分布图, 曲线大体表现出 I 型与 IV 型曲线的特征, 在图 4a 中, 在低 P/P₀ 区, 是 I 型曲线, 在此区域气体吸附量有一个快速增长, 这

归因于微孔填充。随着还原氮化温度由 600 °C 升高至 1000 °C，吸附脱附曲线的斜率越来越小，这说明还原氮化温度较低时，粉体中微孔的孔壁接近，微孔的孔数量越多。在高 P/P_0 区域曲线是 IV 型，出现了迟滞回线，并且产生了因孔内毛细凝聚而出现的回滞环，表明粉体中孔的存在^[29]。在相对压力越接近于 1 时，回滞环曲线的斜率越大，说明试样比表面积越大^[30]。可以看出，经 800 和 900 °C 还原氮化所得粉体的吸附/脱附曲线中回滞环的斜率都较高，表明这 2 个样品中孔结构的孔径相对较大。如图 4b 的孔径分布图所示，还原氮化温度从 600 °C 升高到 900 °C 时，随着温度的升高，孔径分布向大孔径方向偏移，而在氮化温度为 900 和 1000 °C 时，粉体中还出现微孔结构。

不同还原氮化温度所得样品的孔结构特征参数见表 3，其中，当还原氮化温度为 800 °C 时，粉体比表面积为 41 m²/g，孔容为 0.22 cm³/g，平均孔径为 24 nm。根据不同还原氮化温度对 TiN 表面积、孔体积及孔径分布的影响，可以推测，不同还原氮化温度得到的 TiN 粉体将具有不同的电化学性质。

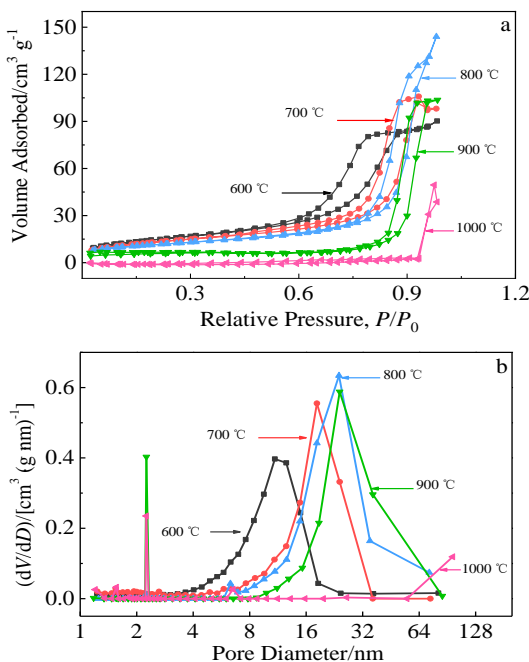


图 4 不同还原氮化温度下样品的 N₂ 吸附/脱附等温曲线和孔径分布曲线

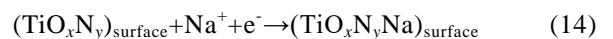
Fig.4 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of samples obtained at different reduction nitridation temperatures

表 3 不同还原氮化温度下制备的粉末孔隙结构特征参数
Table 3 Pore structure characteristics parameters of the powders prepared at different reduction nitridation temperatures

Temperature/°C	600	700	800	900	1000
Specific surface area/m ² g ⁻¹	55	40	41	27	1
Pore volume/cm ³ g ⁻¹	0.14	0.15	0.22	0.17	0.02
Average aperture/nm	11	18	24	24	7

2.3 材料电化学性能分析

图 5a 是扫速为 500 mV/s，电压范围为 0~0.8 V 时，不同还原氮化温度 TiN/TiN 扣式电池的 CV 曲线。CV 曲线为类矩形，没有明显氧化还原峰，表明 TiN 有双电层特性，但不排除其有一定的赝电容特性，这是因为 TiN 对离子强大的亲和性致使电极表面发生了化学吸附脱附反应^[31]，从而实现赝电容存储，其过程如下，其中 $x+y=1$ ($0 \leq x, y \leq 1$):



在相同电压下，随着还原氮化温度的升高，电流密度呈现先增大后减小的趋势。在还原氮化温度为 800 °C 时的 CV 曲线具有最高的电流密度，并且拥有最大的积分面积。这是因为，根据 XRD 结果得知在还原氮化温度为 600 °C 时，所得的粉体为 TiO₂，而 TiO₂ 远低于 TiN 的电导率，导致电荷很难从活性物质表面分离进入集流体中^[18]。虽然温度与还原氮化程度为成正比关系，但是过高的温度会造成孔结构的变化，从而影响离子传输。由图 3 的 SEM 照片可知，还原氮化温度为 1000 °C 时，粉体中封闭的孔结构较多导致其电化学性能较差。在不同扫速下各还原氮化温度下所制备的 TiN/TiN 扣式电池的 CV 曲线如图 5d，图中曲线几乎都关于 0 电流对称，扫速与 CV 曲线的积分面积成反比。

其中，赝电容对电荷存储的贡献可以通过公式(15)^[32] 计算得出：

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (15)$$

式中， $i(V)$ 为给定电位 V 下的电流值， v 为扫描速率。此时， $k_1 v$ 即所求赝电容贡献。通过绘制不同电位下 $i(V)/v^{1/2}$ 与 $v^{1/2}$ 关系图，可以得到直线的斜率 (k_1) 和截距 (k_2) 的数值，发现赝电容贡献率随着还原氮化温度升高呈下降趋势，在还原氮化温度为 800 °C 时计算得到此时赝电容贡献率为 66.70%，这可能与还原氮化温度升高后产物中残余氧元素含量降低，表面活性位点减少有关^[33]，如图 5b~5d 所示。

TiN/TiN 扣式电池在电压范围 0~1 V，不同电流密度的恒流充放电(GCD)曲线如图 6a 所示。随着电流密

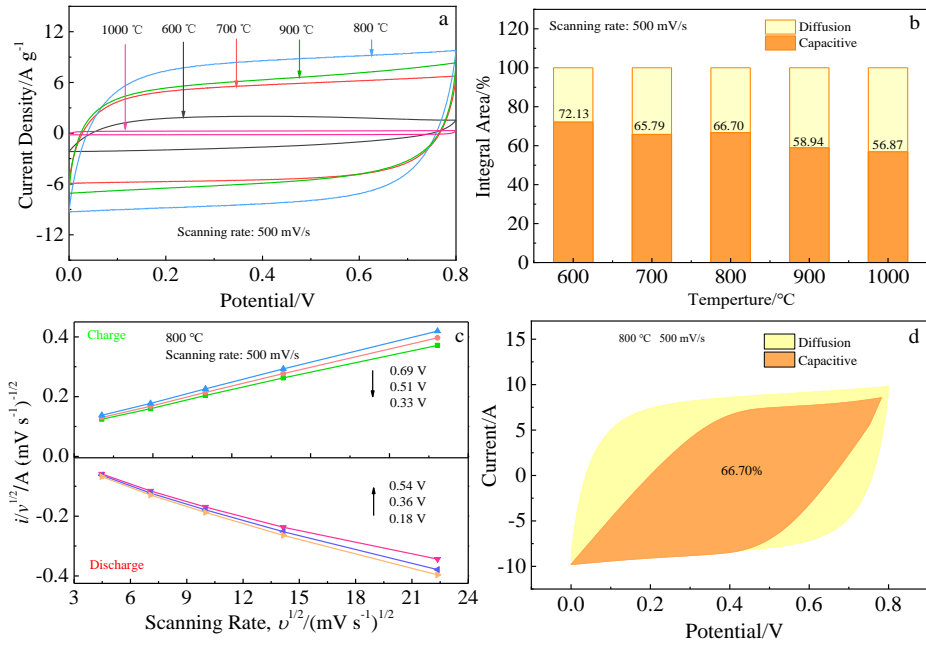


图 5 不同还原氮化温度样品的 CV 曲线、电荷存储贡献柱状图、用常数 k_1 和 k_2 计算的 $i/v^{1/2}-v^{1/2}$ 曲线及电荷存储贡献 CV 曲线
 Fig.5 CV curves (a) and capacitive charge storage contributions (b) of TiN/TiN devices at different reduction nitridation temperatures; $i/v^{1/2}-v^{1/2}$ curves of calculated by constants k_1 and k_2 (c); capacitive charge storage contributions at 800 °C and a scanning rate of 500 mV/s (d)

度的增加，时间跨度随之减小，均呈现出高度的对称性，这说明具有很好的化学可逆性。图 6b 为比电容与电流密度的关系曲线，其中比电容 (C) 可由下列公式算得：

$$C=(I\Delta t)/(m\Delta U)^{-1} \tag{16}$$

式中， I 为电流， Δt 为放电时间， m 为活性物质质量， ΔU 为对应放电时间下的电势差。图中比电容与电流密度成反比。在还原氮化温度为 700、800、900 和 1000 °C 时，电流密度为 20 mA/g，TiN/TiN 对称电极的比电容呈现先增大后减小的趋势，比电容分别为 87、130、95 和 4 F/g。还原氮化温度为 800 °C 时比电容最大，这是因为此时制得的粉体主要物相为高电导率的 TiN，而且具有相对高的比表面积和发达的孔结构，使电解液能够快速进入到孔道内部发生化学吸附反应，提高活性物质的利用率，从而获得高的比电容。然而，尽管在还原氮化温度为 1000 °C 时粉体中 TiN 物相比例更高，但由于反应温度过高使得粉体中的孔道结构坍塌，比表面积急剧降低，严重破坏了离子的传输通道，极大减少了化学吸附反应的发生场所，使得比电容降低，这也是此时内阻增大的主要原因。

图 6c 为 TiN/TiN 扣式电池的交流阻抗图谱 (EIS)，图中曲线均由高频区的半圆和低频区的斜直线组成，曲线在实轴上的交点代表着内阻，半圆直径代表

着电极/电解液界面上发生电化学反应中电荷转移阻抗，斜直线代表着在孔道中的离子扩散阻抗^[34, 35]。在还原氮化温度为 600 °C 时内阻最大，这是因为此时的物相为电导率远低于 TiN 的 TiO₂。其次为 1000 °C。当还原氮化温度为 700、800 和 900 °C 时，内阻明显变小，仅为 1 Ω 左右，其中还原氮化温度为 800 °C 时，内阻最小为 0.9 Ω。这要归因于 TiN 物相含量增加和发达的孔结构。

能量密度 (E) 与功率密度 (P) 是表征 SC 性能的重要参数，可由下列公式计算得到 TiN/TiN 扣式电池的能量密度和功率密度关系曲线，如图 6d 所示。

$$E=C(\Delta U)^2/2 \tag{17}$$

$$P=E\Delta t^{-1} \tag{18}$$

还原氮化温度为 800 °C 时，TiN/TiN 的能量密度为 18 (W h)/kg 时，功率密度为 20 W/kg，而能量密度为 15 (W h)/kg 时，功率密度仍能保持为 1.0 kW/kg。可见，介孔 TiN 粉体作为超级电容器的电极材料具有很好的功率性能。

还原氮化温度为 800 °C 时 TiN/TiN 扣式电池的综合电化学性能最好，在电流密度 50 mA/g 下，进行 1000 次充放电循环测试，其结果曲线如图 6e 所示，循环之后其容量仅仅衰减了 11%。

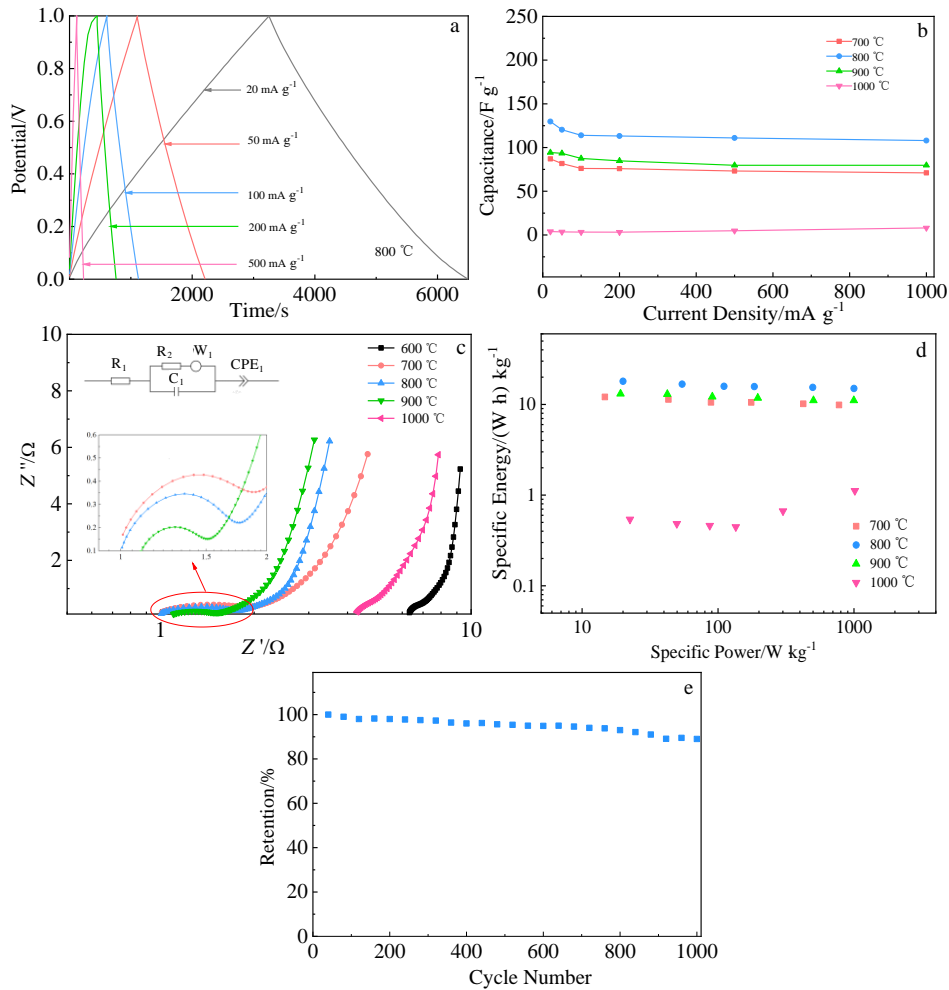


图 6 不同还原氮化温度得到的 TiNiTiN 电容器的恒流充放电曲线、比电容与电流密度的关系曲线、交流阻抗图谱(EIS)、能量密度-功率密度关系及还原氮化温度为 800 °C 时容量保持率

Fig.6 Constant current charge-discharge curves (a), relationship between specific capacitance and current density (b), EIS curves (c) and relationship between specific energy and specific power (d) of TiNiTiN capacitors prepared at different reduction nitridation temperatures; capacity retention rate at the reduction nitridation temperature of 800 °C (e)

3 结 论

1) 以 PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ (P123) 为模板剂, 氰胺为稳定剂, 采用非水解溶胶-凝胶法制备了介孔 TiO₂ 粉体, 在不同的氨气还原氮化温度下制备的介孔粉体, 其呈现出不同的结构和电化学性能, 随着还原氮化温度的升高, 产物中 N 含量增多, O 含量减少, 表面的活性位点也逐渐减少, 使得赝电容比例随之降低。

2) 在 600 °C 时, 产物为导电率低的 TiO₂ 粉体, 随着反应温度升高由导电率较差的 TiO₂ 逐渐转变为高导电率的 TiN, 同时晶粒尺寸逐渐增大。但是在反应温度为 1000 °C 时, 虽然产物为物相较纯的 TiN, 可过高的温度造成粉体中孔道结构的坍塌, 阻碍了离子的传输通道, 使得内在电阻骤增, 导致产物电化学性能差。在还原氮化温度为 800 °C 时, 产物物相为 TiN,

且具有相对较高的比表面积, 较大的孔容, 这些结构特征都使得其电化学性能最好。

3) 还原氮化反应温度对介孔氮化钛粉体电极材料的结构有很大的影响, 能够通过调控这一参数获得性能优异的电极材料, 从而获得性能更好的超级电容器。

参考文献 References

[1] Huang J S, Sumpter B G, Meunier V. *Angew Chem-Int Edit*[J], 2008, 47(3): 520
 [2] Yu G H, Xie X, Pan L J *et al. Nano Energy*[J], 2013, 2(2): 213
 [3] Simon P, Gogotsi Y. *Nature Mater*[J], 2008, 7(11): 845
 [4] Lu W J, Liu M X, Miao L *et al. Electrochim Acta*[J], 2016, 205: 132
 [5] Yang Kang(杨康), Shuai Xiaorui(帅晓睿), Yang Huachao(杨化超) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理

- 化学学报)[J], 2019, 35(7): 755
- [6] Manaila R, Biro D, Devenyi A *et al.* *Applied Surface Science*[J], 1998, 134(1-4): 1
- [7] Hou Junying(侯俊英), Hu Erjian(胡尔建), Peng Hongrui(彭红瑞) *et al.* *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2003, 25(5): 9
- [8] Chang Y Q, Dong S M, Zhou X H *et al.* *J Chin Ceram Soc*[J] 2016, 44(8): 1248
- [9] Li G R, Wang F, Song J *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2012, 65: 216
- [10] Wang G Q, Liu S M. *Mater Lett*[J] 2015, 161: 294
- [11] Zhao F M, Wen G, Kong L Y *et al.* *Acta Phys-Chim Sin*[J] 2017, 33(6): 1181
- [12] Liu X Y, Zhang Y H *et al.* *Chem Commun*[J], 2012, 48(80): 9992
- [13] Hou X M, Li Q, Zhang L Q *et al.* *J Power Sources*[J] 2018, 396: 319
- [14] Dong S M, Chen X, Gu L *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J] 2011, 3(1): 93
- [15] Li J G, Gao L, Zhang Q H *et al.* *J Inorg Mater*[J], 2003, 18(4): 765
- [16] Zhang Xun((张 勋), Lu Daogang(陆道纲), Shi Wenbo(施文博) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术学报)[J], 2013, 33(9): 926
- [17] Sun D F, Lang J W, Yan X B *et al.* *J Solid State Chem*[J] 2011, 184(5): 1333
- [18] Moon G D, Joo J B, Dahl M *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2014, 24(6): 848
- [19] Escamilla-Pérez A M, Louvain N, Boury B *et al.* *Chem-Eur J*[J], 2018, 24(19): 4982
- [20] Kohno K. *J Mater Sci*[J] 1992, 27(3): 658
- [21] Kamiya K, Yoko T, Bessho M. *J Mater Sci*[J] 1987, 22(3): 937
- [22] Tao Dongyuan(陶冬源), Yang Xiuchun(杨修春). *Chem Enterp Manage*(化工管理)[J], 2017(5): 180
- [23] Seki I, Yamaura S I. *Materials Transactions*[J] 2017, 58(3): 361
- [24] Achour A, Islam M, Ahmad I *et al.* *Scr Mater*[J] 2018, 153: 59
- [25] Cheng Y, Zheng Y F. *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201(15): 6869
- [26] Shi H M, Zhang H, Chen Z *et al.* *Chem Eng J*[J] 2018, 336: 12
- [27] Tang Q, Li H Q, Pan Y Y *et al.* *Ionics*[J], 2018, 24(10): 2983
- [28] Yang P H, Chao D L, Zhu C R *et al.* *Adv Sci*[J], 2016, 3(6): 1500299
- [29] Kruk M, Jaroniec M. *Chem Mat*[J], 2001, 13(10): 3169
- [30] Shen J Y, Li Z H, Wu Y N *et al.* *Chem Eng J*[J], 2015, 264: 48
- [31] Choi D, Kumta P N. *J Electrochem Soc*[J], 2006, 153(12): A2298
- [32] Wang J, Polleux J, Lim J *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2007, 111(40): 14925
- [33] Saravanakumar B, Purushothaman K K, Muralidhalidharan G. *ACS Appl Mater & Interfaces*[J], 2012, 4(9): 4484
- [34] Sun G H, Li K X, Sun C G. *Microporous Mesoporous Mat*[J] 2010, 128(1-3): 56
- [35] Zhou K, Zhou W J, Yang L J *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2015, 25(48): 7530

Reduction Nitride Evolution and Electrochemical Properties of Mesoporous Titanium Nitride Powder

Ni Jie^{1,2}, Chen Yuejun¹, Lv Dongfeng¹, Zhang Lifang^{1,3}, Cui Shuai¹, Cui Yi¹, Wei Hengyong¹, Bu Jinglong¹

(1. College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. Institute of Fuel Cell Power Sources, Tongji University, Shanghai 201800, China)

(3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The mesoporous TiN powder was prepared by non-hydrolyzed sol-gel method combined with ammonia gas reduction nitrification method using ethanol as oxygen donor, titanium tetrachloride (TiCl₄) as titanium source and P123 as pore-forming agent, and then was used an electrode material to prepare button capacitor. The effects of reduction nitride temperature on the phase, pore structure and electrochemical performance of mesoporous TiN powder were test by XRD, SEM, BET, XPS, CV, GDC and EIS. The results show that as the reduction nitrification temperature increases, TiO₂ in the powder is reduced to TiO and then turns into TiN, and Ti-O bond is gradually replaced by Ti-N bond. In addition, the phase purity and particle size increase, and the pore diameter of the mesoporous first increases and then decreases. When the reduction nitrification temperature is 800 °C, the specific surface area of the powder is 41 m²/g, the pore structure is developed, and the average pore diameter is 24 nm, which is conducive to ion transfer and electrochemical performance improvement. At this point, the internal impedance is 0.9 Ω. As the current density is 20 mA/g, the specific capacitance is 130 F/g. It is worth mentioning that it also can keep nearly 90% of the initial specific capacitance after 1000 cycles under the current density of 50 mA/g.

Key words: titanium nitride; mesoporous; reduction nitrification temperature; electrochemical; supercapacitor

Corresponding author: Chen Yuejun, Master, Associate Professor, College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805020, E-mail: chenyejun2005@163.com