

[补充信息]

多级结构 $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ 复合纤维的制备及电化学性能

刘盼^{1,2}, 朱彬^{1,2}, 吕东风^{1,2}, 崔帅^{1,2}, 崔焱^{1,2}, 魏颖娜^{1,2}, 魏恒勇^{1,2,✉}, 卜景龙^{1,2}

- 1 华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063009
- 2 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063009

[Supplementary Information]

Fabrication of $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ Composite Fibers with Hierarchical Structure and Their Electrochemical Performance

LIU Pan^{1,2}, ZHU Bin^{1,2}, LYU Dongfeng^{1,2}, CUI Shuai^{1,2}, CUI Yi^{1,2}, WEI Yingna^{1,2}, WEI Hengyong^{1,2,✉}, BU Jinglong^{1,2}

- 1 College of Material Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China
- 2 Key Laboratory for Inorganic Nonmetallic Materials of Hebei Province, Tangshan 063009, China

实验试剂与仪器

钛酸四丁酯、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1\ 300\ 000$) 购自阿拉丁试剂有限公司; 无水乙醇、冰醋酸为分析纯, 购自天津市永大化学试剂有限公司; 氨气纯度为 99.999%, 氮气纯度为 99.99%, 购自唐山市路北区万嘉气体经销处。

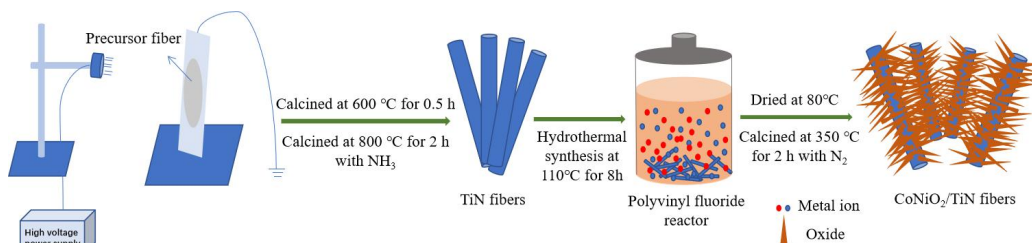
物相测试分析采用日本理学株式会社产 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪 (XRD); 样品表面的各元素及价态分析采用美国 PHI 公司的 PHI5300C ESCA System (经过美国 RBD 公司升级) X 射线光电子能谱; 利用 XPS Peak 4.1 软件进行分峰拟合; 观测所合成纤维的微观形貌采用 FEI 捷克有限公司的 Scios 型聚焦离子束场发射扫描电子显微镜 (SEM), 并利用其自带的 EDS-EBSD 系统进行能谱分析; 纤维的吸附-脱附曲线测定及孔径分布测试采用中国贝世德 3H-2000PH 型全自动比表面积分析仪。

将上述制备的 TiN 纤维与 $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ 复合纤维作为活性物质与乙炔炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 16:3:1 混合均匀后涂在泡沫镍上, 于 80 °C 干燥 24 h, 利用压片机于 10 MPa 下压制成型。利用两个质量几乎相同的电极组装为 LIR2032 纽扣式超级电容器, 电解液为 1 mol/L KOH 水溶液, 隔膜为聚丙烯。采用上海辰华 CHI604E 电化学工作站和武汉蓝电电子 CT2001A 蓝电电池测试系统, 利用循环伏安 (CV) 法、交流阻抗法 (EIS) 和恒流充放电 (GCD) 法等对所合成粉体电化学性能进行表征。

水热法简介

水热法是指在密封的压力容器中, 以水或其他液体作为介质, 在高温 (大于 100 °C) 高压 (大于

9.8 MPa) 等条件下制备无机化合物晶体或纳米结构的一种化学合成方法。水热法操作简单、成本低、污染小, 生长易控制, 被广泛应用于复合材料的制备。水热法可以在纤维基底上生长不同形貌的晶粒如纳米线等, 增大材料的比表面积, 使得电极暴露的活性位点数量增加, 电解质的有效传质和响应速率加快。另外, 纳米线构成的网络框架增大了电子传输速度, 提高电容器储能效率。利用水热法制备 $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ 复合纤维, 合成示意图如图 S1 所示。



S1 TiN 纤维及 $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ 复合纤维合成示意图

Fig.S1 Schematic diagram of synthesis of TiN fibers and $\text{CoNiO}_2/\text{TiN}$ composite fibers

赝电容计算方法

取 CV 曲线中相同电压下不同扫描速率 (v) 下的电流值 (i), 由式 (S1) 和式 (S2)

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (\text{S1})$$

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (\text{S2})$$

可知 $i/v^{1/2}$ 与 $v^{1/2}$ 呈线性关系, 通过在不同电位下绘制 $i(V)/v^{1/2}$ 与 $v^{1/2}$ 关系图, 如图 S2 所示。可以从直线计算 k_1 (斜率) 和 k_2 (截距) 的值, 帮助量化电容效应和扩散控制插入电流在特定电位下的电流分数, 在整合封闭的 CV 区域, 可以区分来自不同能量存储模式的存储电荷量, 由式 (S3) 表示:

$$Q = Q_s + Q_d \quad (\text{S3})$$

式中: Q 、 Q_s 和 Q_d 分别表示在设定扫描速率的封闭 CV 区域中总存储电荷、氧化还原反应储存电荷、双电层储存电荷。将拟合得到的 k_1 带入式 (S1) 可得到氧化还原反应所产生的电流, 绘制不同电压下赝电容电流的 CV 曲线, 计算氧化还原反应电荷储存占总电荷储存的分数, 从而计算赝电容在总容量中的比例。

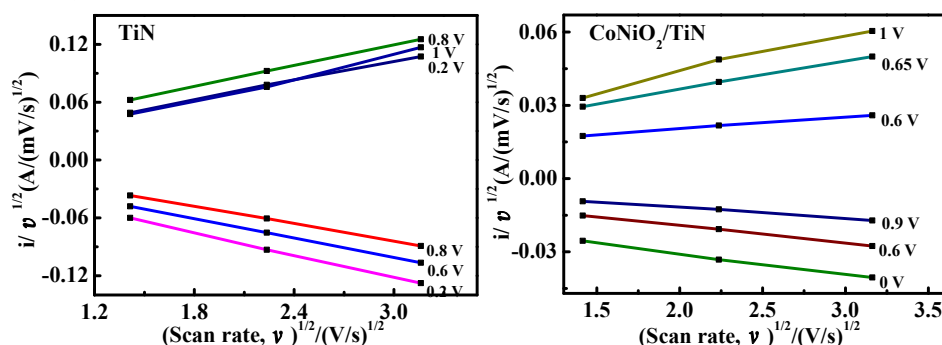


图 S2 在 CV 曲线中不同电压下用来计算 k_1 和 k_2 的 $v^{1/2}$ 与 $i/v^{1/2}$ 关系曲线

Fig.S2 Plots of $v^{1/2}$ vs $i/v^{1/2}$ used for calculating constants k_1 and k_2 at different potentials in CV curves