



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

王欢文 王雪峰 著

新型纳米结构材料的设计合成及其电容性能研究

Design and Synthesis of Novel Nanostructured
Materials for Supercapacitors



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



总主编 伍江 副总主编 雷星晖

王欢文 王雪峰 著

新型纳米结构材料的设计合成及其电容性能研究

Design and Synthesis of Novel Nanostructured
Materials for Supercapacitors



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书采用脉冲激光沉积、水热、化学气相沉积和电化学沉积等方法设计合成了一系列具有新型纳米结构的超级电容器电极材料,同时对材料的结构、形貌、形成机理进行了研究。实验所得不同结构材料有:多孔氧化镍薄膜、二氧化锰纳米片阵列、氧化镍/石墨烯泡沫、多孔氮掺杂碳纳米管、钴酸镍纳米线和纳米片/碳布、卷曲的石墨烯纳米片、石墨烯/二氧化钨纳米带复合物凝胶、三氧化二铁/石墨烯复合凝胶、石墨烯凝胶、二氧化钛纳米带阵列。

图书在版编目(CIP)数据

新型纳米结构材料的设计合成及其电容性能研究 /
王欢文,王雪峰著. —上海: 同济大学出版社,
2018. 10

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978 - 7 - 5608 - 6963 - 6

I. ①新… II. ①王… ②王… III. ①纳米材料—结
构材料—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 093347 号

新型纳米结构材料的设计合成及其电容性能研究

王欢文 王雪峰 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 蔡梦茜 卢元姗

责任校对 谢卫奋 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址: 上海市四平路 1239 号 邮编: 200092 电话: 021 - 65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 11.5

字 数 230 000

版 次 2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5608 - 6963 - 6

定 价 56.00 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

当今世界对化石燃料的过度依赖不但使这一有限资源即将枯竭,而且也给地球环境带来巨大危害。于是,科学工作者对各种清洁或绿色能源技术寄予了前所未有的厚望。超级电容器,是近年来出现的一种新型储能器件,它以其超高比功率和良好循环寿命而著称,但较低的能量密度一直是制约其应用的瓶颈。到目前为止,该问题的解决途径主要包括:① 构建特定取向的纳米结构,使其具有比本体材料更优异的储能性质,例如一维(纳米线,纳米管,纳米带,纳米纤维等)、二维(纳米片,纳米壁等)、三维多层次孔状结构;② 设计复合材料,体现各种组分的协同性能,例如碳/金属氧化物、碳/导电聚合物、碳/氧化物/聚合物。本书在广泛文献调研的基础上,利用脉冲激光沉积等方法设计合成了一系列新型纳米结构电极材料,并研究了其电容性能,主要内容概括如下:

(1) 在氧气气氛下,脉冲激光溅射镍金属靶,产生的等离子体羽流与氧分子反应生成氧化镍,直接沉积在导电基底上。通过采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman spectra)、场发射扫描电镜(FESEM)对复合物进行物理表征,所形成的氧化镍薄膜呈现多孔结构,有利于电解质离子传输。电化学测试表明,该氧化镍薄膜电极具有较好的电容特

性,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容达 $835 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在电流密度高达 $40 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容保持率为 59%(相对于 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,该氧化镍薄膜电极具有良好的循环寿命,在 1 000 次充放电循环后,电容仅衰减了 6%。

(2) 在臭氧气氛下,脉冲激光溅射锰金属靶,产生的等离子体羽流与臭氧分子反应生成二氧化锰,直接沉积在导电基底上。材料表征结果显示,二氧化锰薄膜以超薄(10 nm)纳米片阵列形式垂直于基底。该二氧化锰纳米片阵列可以直接作为超级电容器电极,电化学测试表明,该阵列电极具有优异的倍率性能(在 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容保持率为 52%);较高的比电容(在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容为 $337 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$);良好的循环寿命(在 6 000 次循环后电容没有衰减)。

(3) 利用脉冲激光沉积技术,将氧化镍薄膜直接沉积在三维高导电性的石墨烯泡沫上,由于石墨烯的高导电性和泡沫的多孔性非常有利于快速的电子传导和离子传输,该氧化镍/石墨烯泡沫电极在三电极体系中具有很高的电容值($2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时为 $1\,225 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和出色的倍率性能(在 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容保持率为 68%)。在 KOH 水溶液中,以氧化镍/石墨烯泡沫作为正极,多孔氮掺杂的碳纳米管为负极,构建了一种新型的不对称超级电容器。在 $0.0 \sim 1.4 \text{ V}$ 的电位窗口下,当功率密度为 $700 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,能量密度高达 $32 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。特别是在 2.8 s 充放电倍率($42 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)下,能量密度仍保持有 $17 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时,该不对称电容器具有优秀的循环稳定性(2 000 次循环后,电容保持率达 94%)。

(4) 利用水热法在柔性的碳布基底上控制合成了钴酸镍纳米线和纳米片。在相同负载量的情况下,纳米线和纳米片呈现出了截然不同的电容性能。测试结果表明,相比于纳米片形貌,纳米线形貌具有更高的比电容值和循环性能。这种不同形貌之间的对比揭示了电化学能量储

存中的“过程—结构—性质”的关系。

(5) 利用 Hummers 法将多壁碳纳米管同时沿着横向和纵向剪切为卷曲的石墨烯纳米片。这种卷曲的石墨烯片具有一维纳米管和二维石墨烯的杂化结构。电化学测试表明,相比于原始的多壁碳纳米管,卷曲的石墨烯片在酸性、碱性和中性电解质中均表现出更高的电容性能。例如,在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容在碱性电解质中达到 $256 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。剪切后电容的增加,主要归因于较高的电解质润湿性、缺陷密度和比表面积。同时,第 6 章也提供了一种大规模合成石墨烯的途径。这种卷曲的石墨烯片有望应用于其他领域,例如传感器,电池材料和气体储存等。

(6) 以五氧化二钒和氧化石墨为原料,通过一步法合成了三维石墨烯/二氧化钒纳米带复合物凝胶。在凝胶形成过程中,一维二氧化钒纳米带和二维石墨烯片通过氢键自组装成交联多孔的微结构。由于这种多孔凝胶结构和纳米带赝电容贡献,石墨烯/二氧化钒纳米带复合物凝胶在 $-0.6 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位窗口下,比电容在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时达到 $426 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,远大于相同测试条件下的单组分的电容值($191 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $243 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,由于组分间的正协同效应,复合物凝胶电极表现出更高的倍率性能和循环稳定性。

(7) 为了增加超级电容器的能量密度,现有的研究主要集中于正极材料,而负极材料很少有人研究。在第 8 章的研究中,单晶的三氧化二铁纳米粒子直接生长在石墨烯凝胶上,作为高性能的超级电容器负极材料。在三氧化二铁/石墨烯复合物凝胶形成过程中,三氧化二铁纳米粒子与石墨烯片通过氢键作用自组装形成高表面积多孔结构。在 $-1.05 \sim -0.3 \text{ V}$ 电位窗口下,复合物凝胶具有高比电容(在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时为 $908 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和优异的倍率性能(在 $100 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容保持率为 68%)。另外,相比于单纯的三氧化二铁,复合物凝胶的稳定性也有明显

的提高。

(8) 为了进一步提高超级电容器能量密度,第9章以石墨烯凝胶为正极、二氧化钛纳米带为负极、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 为有机电解质构建了一种新型的杂化电容器。由于石墨烯凝胶的多孔性、高导电性和二氧化钛独特的纳米带阵列结构,杂化电容器有利于离子和电子的快速传输。在 $0.0\sim 3.8\text{ V}$ 电位窗口下,能量密度高达 $82\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。甚至在 8.4 s 充放电倍率下,能量密度仍保持有 $21\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这些测试结果表明,该杂化电容器具有比超级电容器更高的能量密度和比锂离子电池更高的功率密度。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 超级电容器的组成和结构	2
1.2 超级电容器的基本原理和分类	3
1.3 超级电容器电极材料的研究进展	4
1.3.1 碳基材料	5
1.3.2 金属氧化物材料	9
1.3.3 导电聚合物材料	12
1.4 脉冲激光沉积技术在超级电容器中的应用	13
1.4.1 脉冲激光沉积基本原理	14
1.4.2 脉冲激光沉积实验装置	16
1.4.3 脉冲激光沉积技术特点	16
1.5 超级电容器性能的测试方法	17
1.5.1 循环伏安法	17

1.5.2	恒电流充放电测试	22
1.5.3	电化学交流阻抗测试	23
1.5.4	其他测试方法	24
1.6	纳米尺度下的超级电容器与二次电池的异同点	25
1.7	选题依据	27
1.8	主要内容	28
 第2章 室温下脉冲激光沉积多孔氧化镍薄膜及其高倍率赝电容性质的研究		
2.1	引言	30
2.2	实验部分	31
2.2.1	实验原料与仪器	31
2.2.2	材料制备	32
2.2.3	材料表征	32
2.3	结果与讨论	33
2.4	本章小结	36
 第3章 脉冲激光沉积大面积二氧化锰纳米片阵列及其在超级电容器中的应用		
3.1	引言	37
3.2	实验部分	38
3.2.1	实验原料与仪器	38
3.2.2	材料制备	38
3.2.3	材料表征	39
3.3	结果与讨论	39
3.4	本章小结	44

第 4 章 构建基于氧化镍/石墨烯泡沫和多孔氮掺杂碳纳米管的 不对称超级电容器及其超高的倍率性能	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	46
4.2.1 实验原料与仪器	46
4.2.2 材料的制备	47
4.2.3 材料表征	48
4.3 结果与讨论	49
4.3.1 正极材料	49
4.3.2 负极材料	54
4.3.3 不对称超级电容器	58
4.4 本章小结	60
第 5 章 控制生长钴酸镍纳米线和纳米片在碳布上及其不同的 赝电容行为	62
5.1 引言	62
5.2 实验部分	63
5.2.1 实验原料与仪器	63
5.2.2 材料的制备	64
5.2.3 材料表征	64
5.3 结果与讨论	65
5.3.1 NiCo_2O_4 纳米线和纳米片的合成过程	65
5.3.2 材料表征	66
5.3.3 电化学表征	70
5.4 本章小结	71