

逢甲大學學生報告 ePaper

利用 MOF 衍生的 Ni_3S_4 封裝在 3D 導電網路結構製作
高性能超級電容器

MOF-derived Ni_3S_4 Encapsulated in 3D Conductive Network
for High-Performance Supercapacitor

作者：洪偉慈

系級：材料四甲

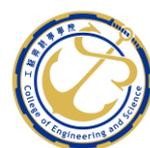
學號：D0653630

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：108 學年度 第 2 學期



中文摘要

在超級電容電極上，期望有高功率密度及容量密度的特性。其中，過渡金屬硫化物容量大，是製作超級電容器的好材料，然而其低導電率、緩慢的反應動力學和有限的活性中心導致不良的電化學性能，例如長期循環穩定性。在研究中，期望可以製備有機金屬框架(MOF)衍生的複合材料，並藉由嘗試在材料上參雜氮或是加入奈米碳管(CNTs)去測試電化學特性是否能得以提升。利用實驗結果找出最佳的材料，再進行實際超級電容器儲能效果檢測。

本研究使用優異導電性的碳基材料和理論容量大和氧化還原電位高的過渡金屬硫化物的組合製備超級電容電極材料，再進行表面特性以及電化學特性分析。其中，奈米鎳金屬有機骨架(Ni-MOF)藉由以下物質構成：通過富氮官能團配體 H6TDPAT 和碳奈米管(CNT)混合以製備 Ni-MOF / CNTs 複合材料。Ni-MOF / CNTs 複合材料將用來製備 MOFs 衍生的 NC / Ni- Ni₃S₄ / CNTs 複合材料的前體，其中 Ni₃S₄ 均勻分佈在三維(3D)導電網路中。

透過富氮摻雜和 3D 導電網路提高了導電率，促使電解質快速進入，並改善了 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 的反應動力學，從而獲得了在 1 A/g 約 1489 F/g 優異的比電容、庫倫效率和循環穩定性。此外，不對稱超級電容器在 749.8 W/kg 的功率密度下有 39.8 Wh/kg 的高能量密度，顯示出良好的循環穩定性。基於 MOFs 設計的複合電極材料將為成功設計高反應性超級電容器材料提供成功的範例。

關鍵字：超級電容、奈米碳管、金屬有機骨架、過渡金屬硫化物

Abstract

On supercapacitor electrodes, high power density and capacity density are expected. Among them, transition metal sulfide has a large capacity and is a good material for making supercapacitors. However, its low conductivity, slow reaction kinetics and limited active centers lead to poor electrochemical performance, such as long-term cycle stability. In the research, it is expected that composite materials derived from organometallic framework (MOF) can be prepared, and by trying to dope nitrogen on the materials or adding carbon nanotubes (CNTs) to test whether the electrochemical properties can be improved. Use the experimental results to find the best material, and then carry out the actual supercapacitor energy storage effect detection.

This study uses a combination of carbon-based materials with excellent conductivity and transition metal sulfides with large theoretical capacity and high redox potential to prepare supercapacitors and materials, and then conduct surface and electrochemical characteristics analysis. Among them, the nano-nickel metal organic framework (Ni-MOF) is composed of the following materials: Ni-MOF/CNTs composites are prepared by mixing the nitrogen-rich functional group ligand H_6TDPAT and carbon nanotubes (CNT). The Ni-MOF/CNTs composite material will be used to prepare the precursor of the MOFs-derived NC/Ni- Ni_3S_4 /CNTs composite material, in which Ni_3S_4 is uniformly distributed in a three-dimensional (3D) conductive network.

Through nitrogen-rich doping and 3D conductive network, the conductivity is improved, the electrolyte is promoted quickly, and the reaction kinetics of NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT is improved, thereby obtaining an excellent ratio of 1 A/g about 1489 F/g Capacitance, Coulomb efficiency and cycle stability. In addition, the asymmetric supercapacitor has a high energy density of 39.8 Wh/kg at a power density of 749.8 W/kg, showing good cycle stability. The composite electrode materials designed based on MOFs will provide a successful example for the successful design of highly reactive supercapacitor materials.

Keyword : Carbon nanotubes (CNTs); metal organic frameworks (MOF); supercapacitors; transition metal sulfides

目 次

研究主題現況或問題.....	4
實驗構想或突破創意.....	4
基本理論.....	5
一、 超級電容器：.....	5
二、 不對稱超級電容器(ASC)：.....	5
三、 有機金屬框架(MOF)：.....	5
四、 碳基材料：.....	5
五、 過渡金屬硫化物：.....	6
實驗方法.....	7
一、 Ni-MOF / CNTs 複合材料的製備.....	7
二、 NiO / Ni / CNT、NC / Ni-Ni ₃ S ₄ 和 NC / Ni-Ni ₃ S ₄ / CNT 的合成.....	7
三、 材料表徵分析.....	8
四、 電化學測量.....	9
1. 利用三電極電池以測試電化學性能.....	9
2. 計算比電容.....	10
3. 計算能量密度與功率密度.....	10
實驗結果.....	11
一、 Ni-MOF / CNTs 複合物.....	11
二、 NiO/Ni/CNTs 複合物.....	12
三、 NC/Ni-Ni ₃ S ₄ 以及 NC/Ni-Ni ₃ S ₄ /CNTs 複合物.....	12
四、 電化學性能.....	16
五、 不對稱超級電容器實測.....	21
研究成果之貢獻或應用.....	26
對該主題的評估與後續發展.....	27
總結.....	29
參考文獻.....	30

研究主題現況或問題

超級電容現階段應用還未普及，許多科學家持續研究各種材料應用在超級電容電極上，期望能達到高功率密度及容量密度，能達到實際應用。在研究中，期望可以製備有機金屬框架(MOF)衍生的複合材料，並藉由嘗試在材料上參雜氮或是加入奈米碳管(CNTs)去測試電化學特性是否能得以提升。利用實驗結果找出最佳的材料，再進行實際超級電容器儲能效果檢測。

實驗構想或突破創意

融合碳材料與過渡金屬硫化物優勢：

由於活性碳等多種碳材料優異的導電性，長期的循環穩定性和大的比表面積，廣泛應用於超級電容器，但比電容低阻礙儲能設備的進一步發展；與碳材料相比，由於理論容量大和氧化還原電位高，過渡金屬硫化物引起了越來越多的關注。然而電化學性能較差，需要進一步改進。因此本研究使用碳基材料和過渡金屬硫化物的組合希望提高偽電容材料的電導率並改善其循環穩定性，來探索新的奈米複合材料。

基本理論

一、 超級電容器：

是一種新型的儲能設備，有充放電過程快、功率密度高、環保等諸多優點，有望在備用電源系統，電動汽車和混合動力汽車中得到廣泛應用。

二、 不對稱超級電容器(ASC)：

是目前主要研究使用的超級電容器，其正極材料是偽電容器，負極材料是電雙層電容器，正負極各自的操作電壓不相同，經過組裝過後可以得到更大的操作電壓，可以使超級電容能量密度提升。其中偽電容器的電極材料是目前主要研究方向，其放電速率、功率密度、循環性能等等都是研究的重點。

三、 有機金屬框架(MOF)：

是由金屬和有機配位自組裝形成的晶體材料，因為其結合有機材料以及金屬材料特性，且多孔性、比表面積大，是有利於超級電容電極特性的材料。本實驗將利用鎳生成 Ni-MOF，再複合碳基材料、過渡金屬硫化物研究其電化學特性。

四、 碳基材料：

碳基材料例如活性碳等多種碳材料，其導電性、循環穩定性以及比表面積佳。其中奈米碳管 (CNTs) 因為其獨特的柱狀結構且多孔隙的性質，加上優越

利用 MOF 衍生的 Ni_3S_4 封裝在 3D 導電網路結構製作高性能超級電容器

的導電性質使得電子與離子的傳遞更迅速，以及良好的機械性和熱穩定性。本實驗將利用 CNTs 於電極材料中形成導電網路結構的作用。

五、 過渡金屬硫化物：

過渡金屬硫化物因具備適當能隙，特別適合應用於固態電子元件中，且 Co_3S_4 和 NiS 等過渡金屬硫化物理論容量大和氧化還原電位高。但是缺點為導電率差、反應動力學緩慢導致差的電化學性能，例如長期循環穩定性和速率性能。本實驗將利用過渡金屬硫化物散佈在基體材料上，可以增強金屬化合物的反應活性。

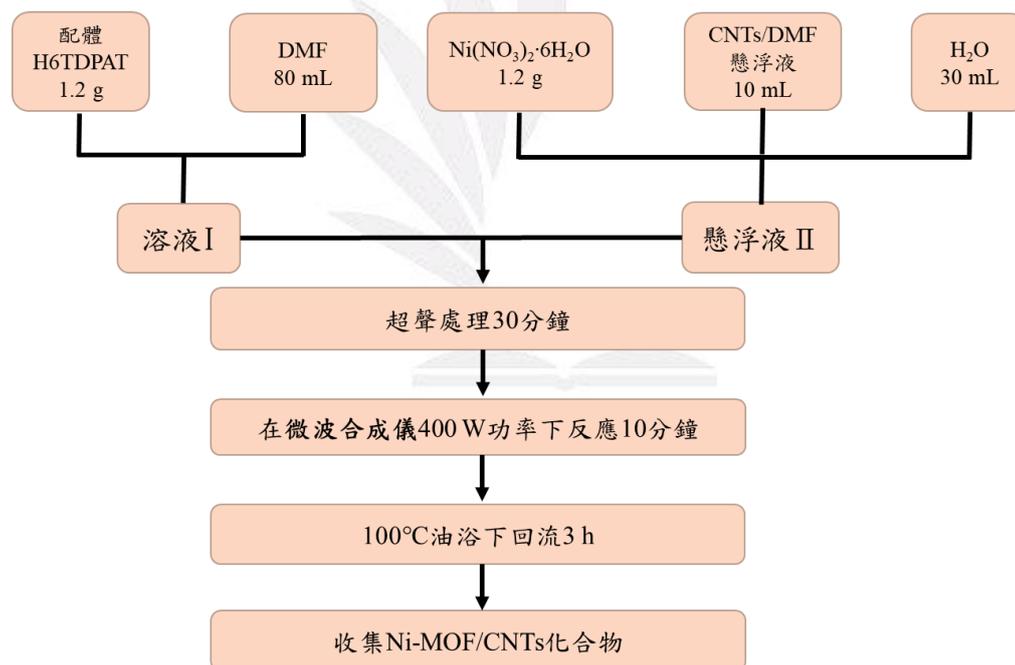


實驗方法

本研究分成下列幾個部分：一、Ni-MOF / CNTs 複合材料的製備；二、NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT、NC / Ni-Ni₃S₄ 和 NiO / Ni / CNT 的合成；三、材料表徵分析；四、電化學測量。

一、 Ni-MOF / CNTs 複合材料的製備

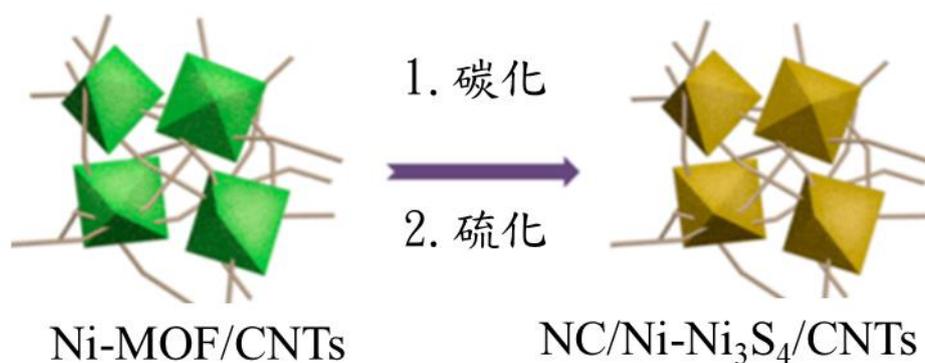
此材料是通過富氮配體 H₆TDPAT，硝酸鎳和 CNT 的簡單回流獲得的。下圖為 Ni-MOF / CNTs 複合材料的製備。另外合成了沒有碳奈米管的 Ni-MOF 以進行比較。



二、 NiO / Ni / CNT、NC / Ni-Ni₃S₄ 和 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 的合成

為了獲得源自 MOF 的金屬硫化物/碳絡合物，將製得的 Ni-MOF / CNT 或 Ni-MOF 在 500°C 的溫度下碳化，然後用 Na₂S 硫化以獲得 NC / Ni-Ni₃S₄

/CNT 和 NC / Ni - Ni_3S_4 粉末。將獲得的 Ni-MOF / CNT 放入管式爐中，在 N_2 氣流下加熱至 500°C ，並碳化 4 h 以形成 NiO / Ni / CNT。對於 NC / Ni- Ni_3S_4 ，將 Ni-MOFs 粉末在 500°C 下碳化，然後通過超聲分散在 50 mL 甲醇中，然後添加 0.5 g 硫代乙酰胺(TAA)。將混合物攪拌 10 分鐘，然後密封在襯有特氟隆的不銹鋼高壓釜中，在 150°C 加熱 1 小時。收集黑色產物以獲得最終的 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 樣品。



三、 材料表徵分析

1. XRD 分析：利用 Bruker D8 Advance 衍射儀(其具有 Cu 靶管和石墨單色儀的)收集 XRD 圖。
2. 孔徑分析：利用氮物理吸附，使用自動體積吸附裝置(BELSORP-MAX)；其表面積分析基於 BET 理論。
3. SEM 分析：利用 TESCAN Brno, s.r.o. MIRA3 LMH 場發射掃描電子顯微鏡觀察材料表面形態。

4. XPS 分析：將 Thermo Scientific Escalab 250Xi 儀器與 MgK α 輻射 (1253.6 eV) 一起使用，掃描步驟為 0.1 eV。

四、電化學測量

1. 利用三電極電池以測試電化學性能

三電極電池是由工作電極、參比電極和對電極來組成，用以協助測定循環伏安圖以了解材料電化學性能。工作電極是配製好的 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs 電極。為了準備工作電極，以質量比 80 : 15 : 5 混合 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs 樣品、活性炭和 nafion，再將混合物添加到 0.8 mL 乙醇中，形成均勻混合的懸浮液，並塗在 (1×1 cm²) Ni 泡沫基材上，其中活性物質重量維持約 1 mg；而參比電極和對電極分別是 Hg / HgCl 和 鈷。在電化學工作站 (CHI 760 D) 上進行工作電極材料的 GCD, CV 和 EIS 測量。



2. 計算比電容

在非對稱器件測量中，使用 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs 電極作為正電極，CNTs 作為負電極組裝 ASC。為了計算比電容，將恆電流充電/放電曲線與以下方程式一起使用：

$$C = I \Delta t / m \Delta V \dots\dots\dots(1)$$

ΔV 是放電過程中的電位降， Δt 是放電時間， C 是比電容， I 是恆定的放電電流， m 是活性物質的質量。基於伏安電荷(Q)的平衡，使用以下方程式計算正極和負極的質量比。

3. 計算能量密度與功率密度

$$Q = C \times m \Delta E \dots\dots\dots(2)$$

為了獲得 $Q_+ = Q_-$ ，質量平衡將計算如下：

$$m_+ / m_- = C_{m-} \times \Delta E_- / C_{m+} \times \Delta E_+$$

因此，NC / Ni- Ni₃S₄ / CNTs 電極與 CNT 電極之間的最佳質量比估計為 0.14。能量密度 E 和功率密度 P 由下式確定：

$$E (\text{Wh/ kg}) = (C \times \Delta V^2) / 7.2 \dots\dots\dots(3)$$

$$P (\text{W/ kg}) = (E \times 3600) / \Delta t \dots\dots\dots(4)$$

其中 Δt (s) 是放電時間， C (F/g) 表示比電容，而 ΔV (V) 是組裝好的器件的電位範圍。

實驗結果

一、 Ni-MOF / CNTs 複合物

合成的 Ni-MOF 呈現八面體結構，平均尺寸為 $2\mu\text{m}$ 。其與 CNT 混合後形成 Ni-MOF/CNTs，Ni-MOF 晶體與 CNT 進一步相互連接，從而形成 3D 導電網路。從 Ni-MOF / CNTs 的 X 射線繞射(XRD)圖譜發現與 Ni-MOF 的模擬非常吻合。

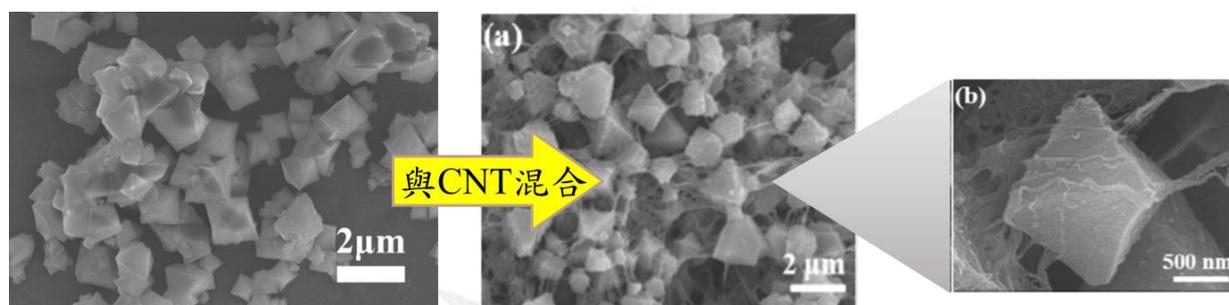


Fig.1 Ni-MOF 晶體與 CNT 結合形成 Ni-MOF / CNTs 的 SEM 圖變化

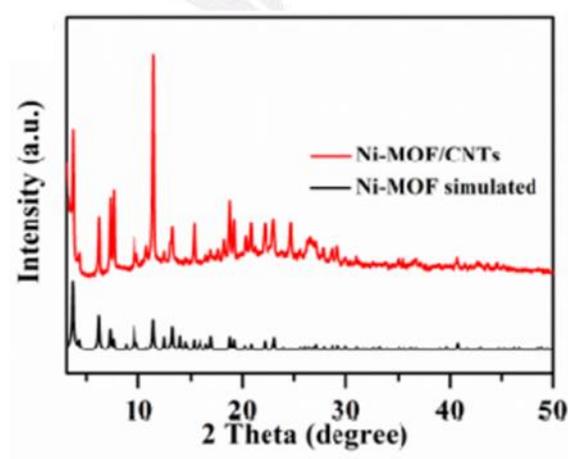


Fig.2 Ni-MOF / CNTs 的 X 射線繞射(XRD)圖譜

二、 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{CNTs}$ 複合物

合成的 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{CNTs}$ 進行材料分析。如 Fig.3(a)的 XRD 圖所示，其中繞射峰對應到 NiO 與 Ni 的晶面；在 Fig.3(b) 掃描電子顯微鏡(SEM)圖像顯示具有八面體結構的奈米顆粒得以保留。

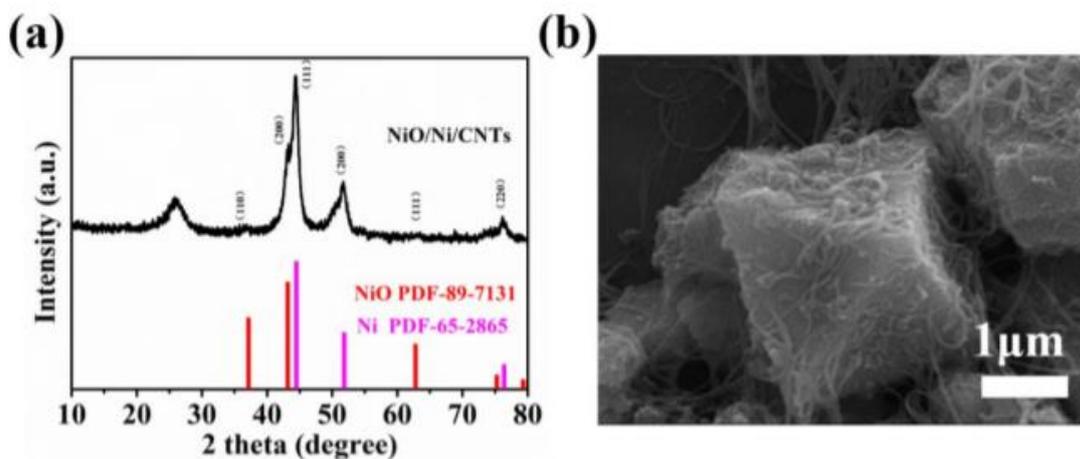


Fig.3 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{CNTs}$ 的(a)XRD 圖；(b)SEM 圖

三、 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4$ 以及 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNTs}$ 複合物

合成的 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4$ 進行材料分析。SEM 顯示，衍生自 MOF 的化合物的形態保持了原始的八面體結構，而 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNTs}$ 複合物仍保持了 3D 導電網路結構(Fig.4)。

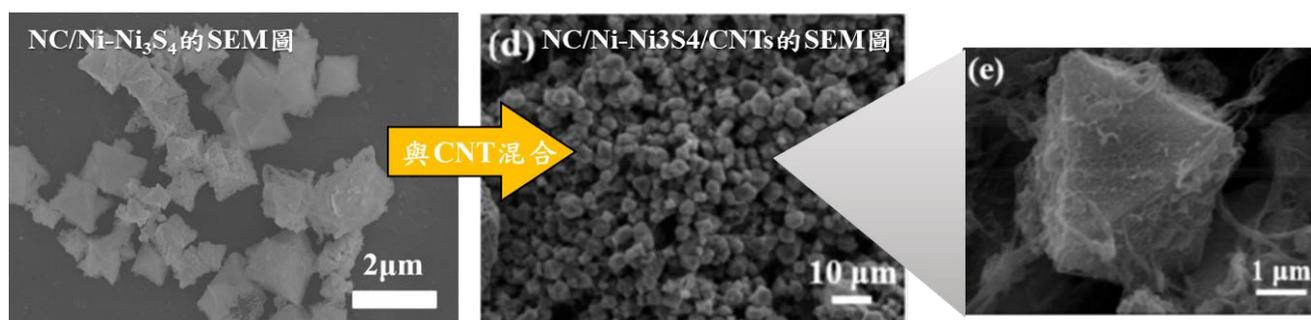


Fig.4 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4$ 晶體與 CNT 結合形成 $\text{NC}/\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNTs}$ 的 SEM 圖變化

從 Fig.5 可知，(111)、(311)、(400)、(511)、(440)和(731)晶格面的峰可以索引到 Ni_3S_4 (PDF 04-0850)；在 25° 和 51° 處出現的峰對應於(002)和(111)平面，這可對應到 Ni(PDF 47-1739)。

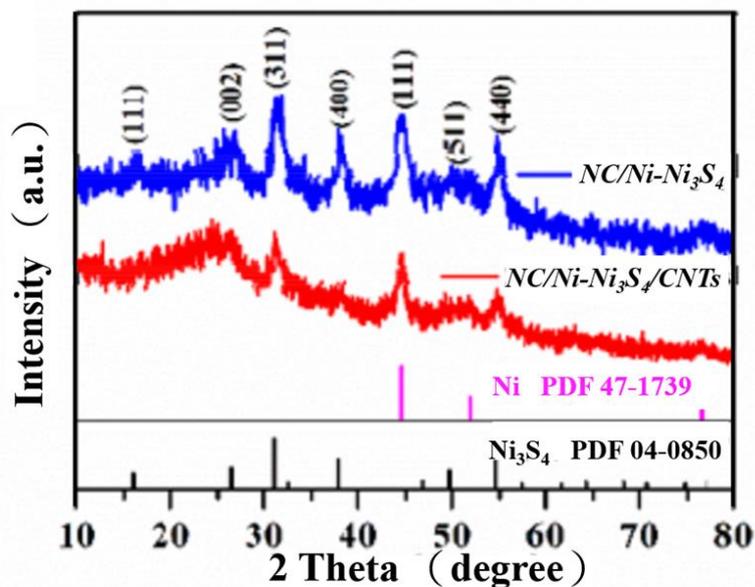


Fig.5 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 和 NC / Ni- Ni_3S_4 的 XRD 圖。

如 Fig.6 所示，通過電子分散光譜進一步證實了 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 化合物中的 N，C，S 和 Ni 元素，這表明構成元素均勻地分佈在基體上。NC / Ni- Ni_3S_4 和 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT 中摻雜的氮和鎳可以提高材料的電導率。

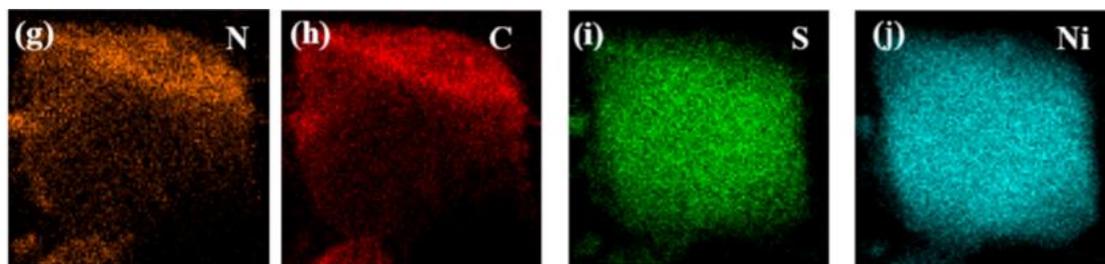


Fig.6 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 的電子分散光譜圖

觀察 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT 的 X 射線光電子能譜(XPS)。對於 Fig.7(a)所示的 N 1s XPS 頻譜圖，峰 400.6、399.5 和 398 eV 可能對應於石墨 N，吡咯 N 和吡

啞二 N，這意味著該材料成功進行了 N 摻雜。高解析度碳 1s 的光譜 Fig.7(b) 可分為 C-N、C=N 和 C-C 三個鍵的峰值。Fig.7(c) 中 S 2p 的高分辨率光譜可分為 S 2p_{1/2}、S 2p_{3/2} 的峰，且衛星峰值為 168.8 eV，這可以歸因於 S²⁻ 在表面上的低協調性。NC/Ni₃S₄/CNT 的 Ni 2p 光譜(Fig.7(d)) 通常呈現兩個自旋軌道雙峰態，這歸因於 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}。此外，在 879.5 eV 和 861.5 eV 分別觀察到兩個屬於 Ni 2p 的搖動衛星峰。簡而言之，XPS 結果進一步證明該材料是所需的 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 化合物，與 XRD 結果完全吻合。

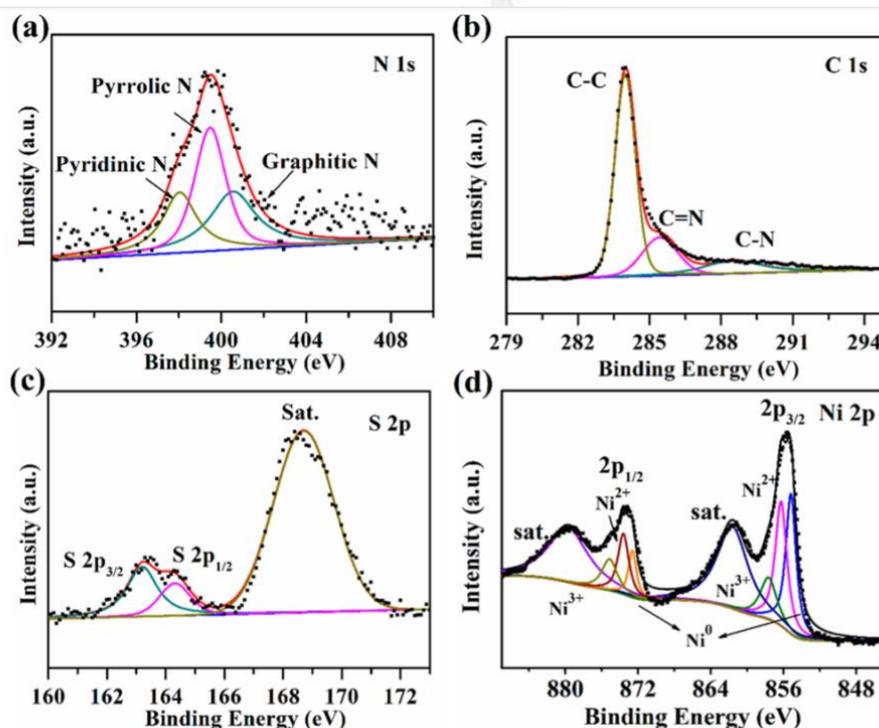


Fig.7 NC/Ni-Ni₃S₄/CNTs 的 XPS 圖

測試氮吸附以計算 NC / Ni-Ni₃S₄ 和 NC/ Ni-Ni₃S₄/CNT 的孔結構。NC/Ni-Ni₃S₄ 和 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 的氮吸附曲線為 II 型，相關的 Brunauer Emmett-Teller(BET)比表面積分別為 21.7 和 37.8 m² / g(Fig.8 和 Fig.9)。孔徑分析表

明，NC / Ni-Ni₃S₄ 和 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 是介孔材料。 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 的

孔徑主要分佈在 3.7、9.6、24.0 和 80.1 nm。 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs 的介孔結構

可能有助於離子的快速遷移和比電容的提高。

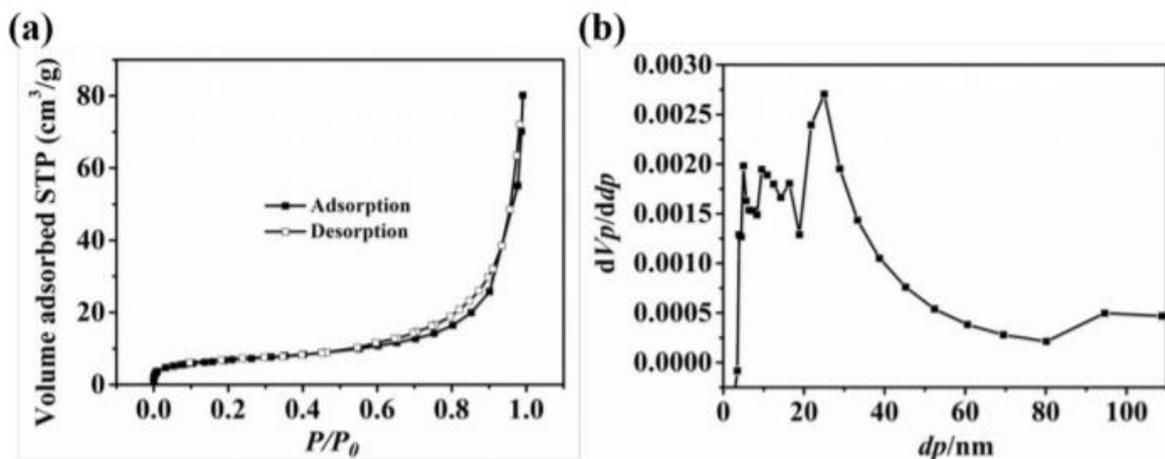


Fig.8 NC/Ni-Ni₃S₄ 的(a)BET 比表面積(b)孔隙尺寸分布圖

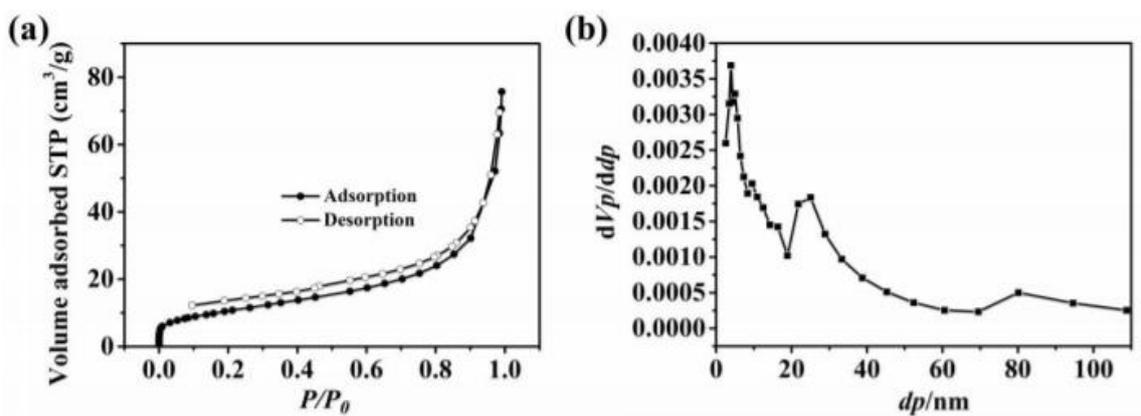


Fig.9 NC/Ni-Ni₃S₄/CNTs 的(a)BET 比表面積(b)孔隙尺寸分布圖

四、電化學性能

在 1 M KOH 中測量了 NC/Ni-Ni₃S₄/CNT、NiO/Ni/CNT、NC /Ni-Ni₃S₄ 和 Ni-MOF /CNTs 複合材料的電化學性能。Fig.10 顯示了分別在 5、10、20、50 和 100 mV/s 下測得這四種材料的循環伏安(CV)曲線。根據 CV 曲線，所有材料都有兩個氧化還原峰，顯示它們具有典型的偽電容特性。隨著掃描速度的增加，相應的電流呈現上升趨勢。

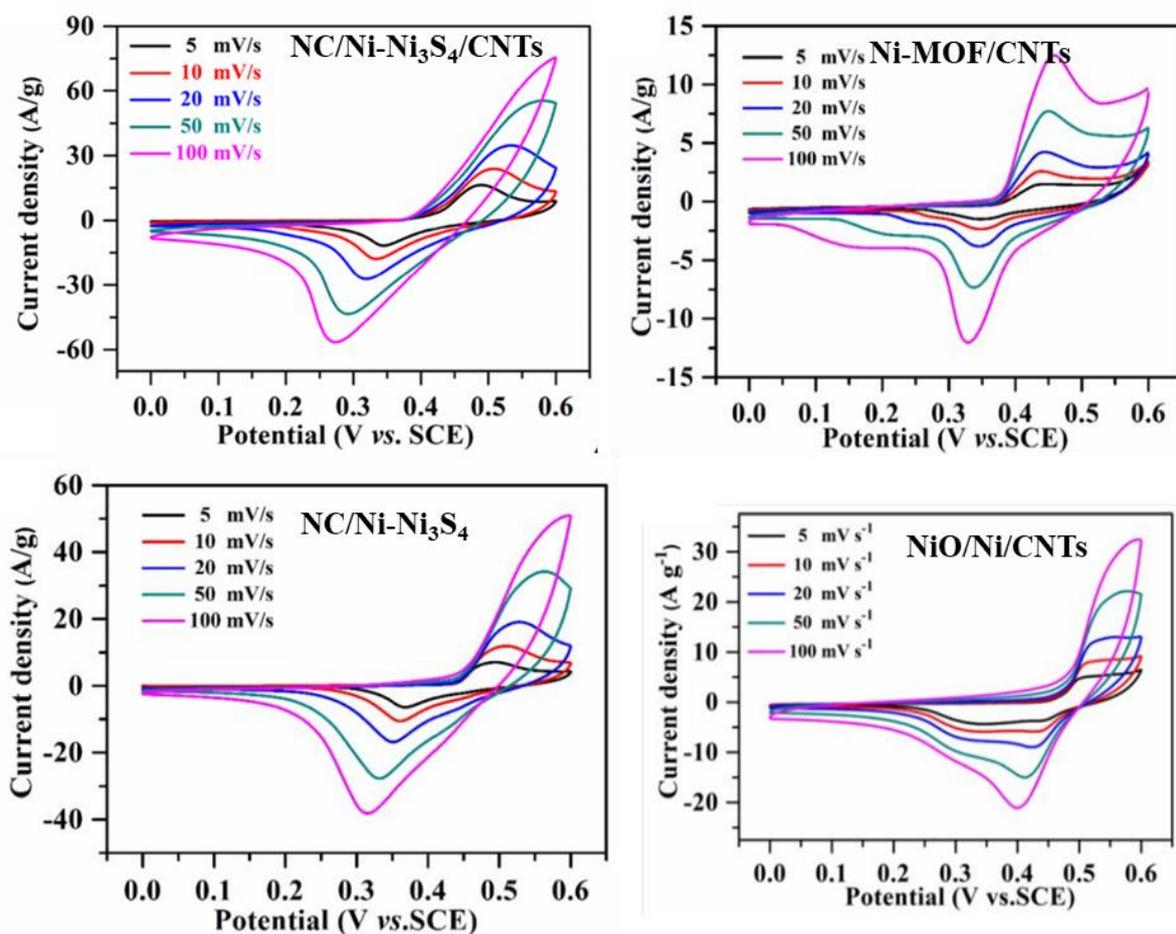


Fig.10 四種材料的 CV 曲線比較

Fig.11 顯示了在不同電流下這四種材料的 GCD 曲線密度。曲線中的充電和放電電壓平台反映了偽電容的特性。充放電曲線具有良好的對稱性，表明電極具有可逆的氧化還原反應。

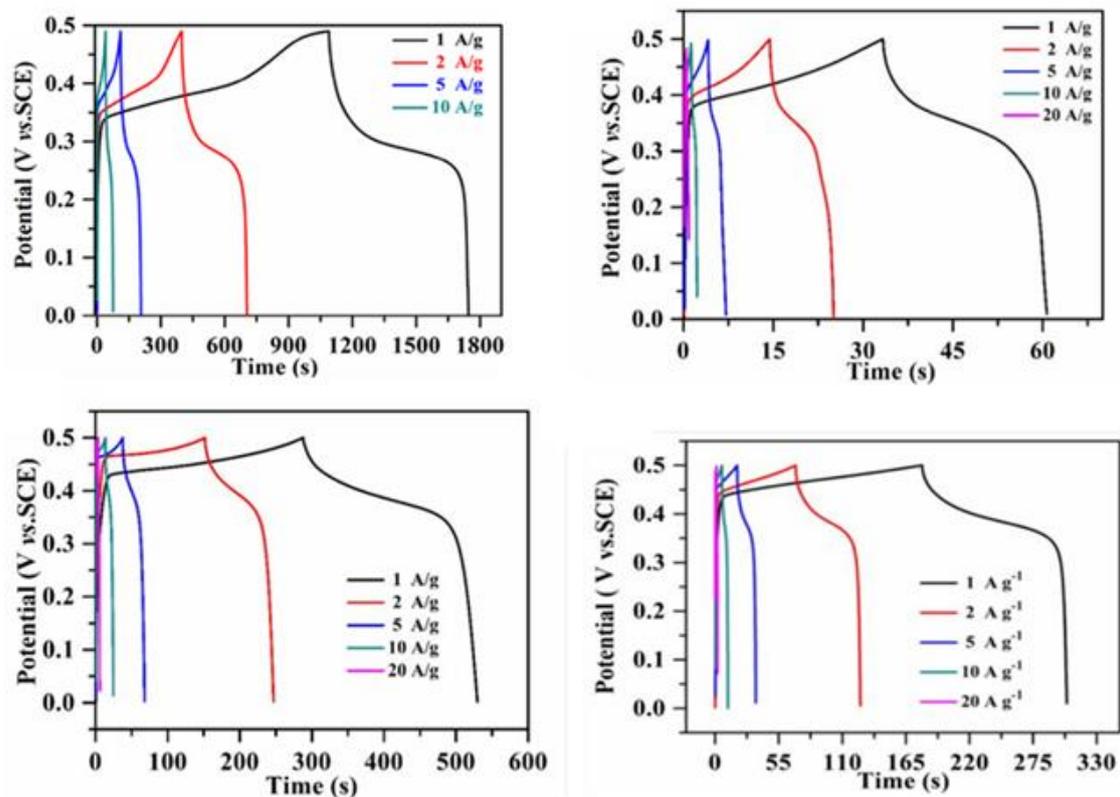


Fig.11 四種材料的 GCD 曲線比較

由 Fig.12 看出，源自 MOF 的化合物均顯示出比 Ni-MOF 更高的氧化還原電流密度，這表明硫化可以增強金屬化合物的反應活性。此外，對於 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT，由於由 CNT 構成的 3D 導電網路和氮的摻雜，所包封的 Ni_3S_4 表現出最佳的電化學活性。從 Fig.13 看電極的 GCD 曲線。顯然，NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 電極提供了最長的放電時間，暗示了最高的比電容。

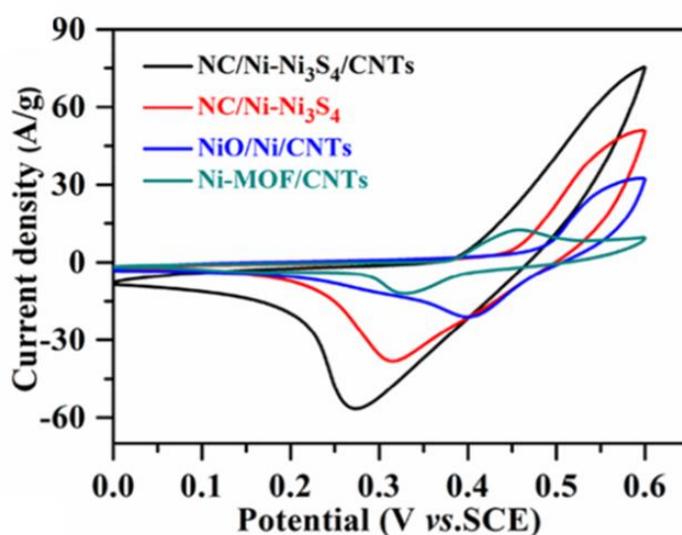


Fig.12 在 100 mV / s 下四種材料的 CV 曲線

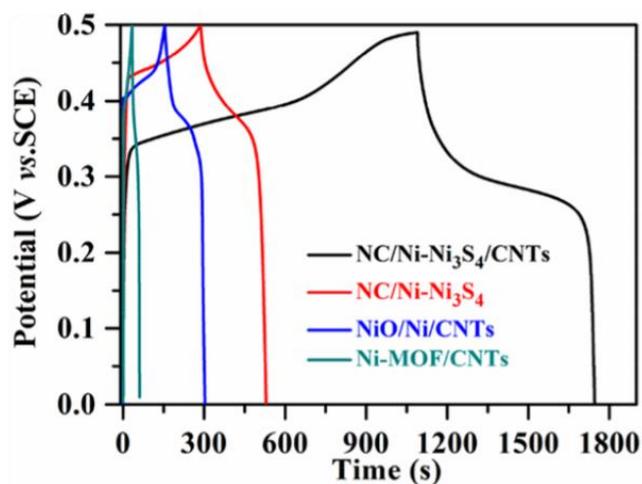


Fig.13 在 100 mV / s 下四種材料的 GCD 曲線

根據 Fig. 14 放電曲線，NC/Ni-Ni₃S₄/CNT 在 1 A/g 時具有 1490 F/g 的高比電容，遠高於其他電極。同時，NC /Ni-Ni₃S₄ / CNTs 電極在 10 A/g(800 F/g)時仍保持其電容的 53.7%，遠高於其他兩種材料的電容。

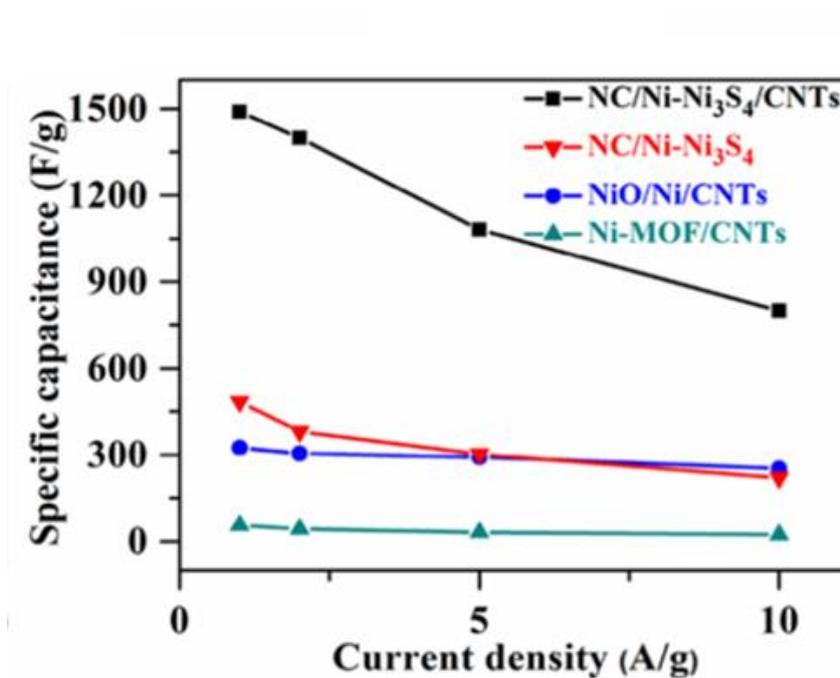


Fig.14 四種材料在不同電流密度之下比電容變化

在 0.01-100 kHz 的頻率範圍內對電化學阻抗譜(EIS)進行了測試，以了解電化學性質之間的關係。從 EIS 結果可以清楚地看出，NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT 具有較陡的垂直線和較小的電荷轉移電阻，這與之前的 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT 具有最佳速率能力的討論非常吻合。

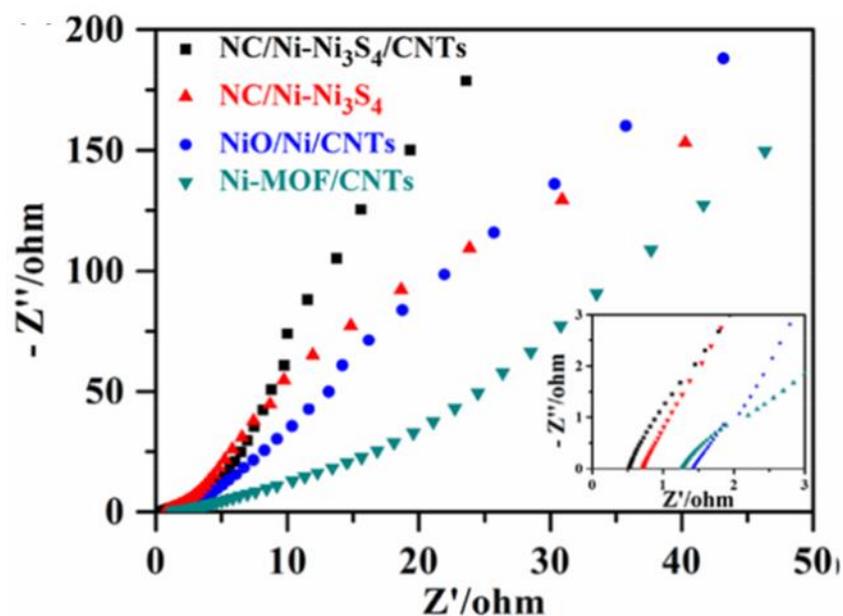


Fig.15 四種材料的奈奎斯特圖(插圖為高頻區域中曲線的放大圖)

此外，通過 GCD 測試在 10 A / g 下研究了 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNT 的循環性能 (Fig.16)。在 3000 次循環後，NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 電極表現出良好的電容保持率(超過 84.5%)與 NC / Ni- Ni_3S_4 和 Ni-MOF /CNT 相比有很大的提升，這可以歸因於其強大的 3D 導電網路結構。

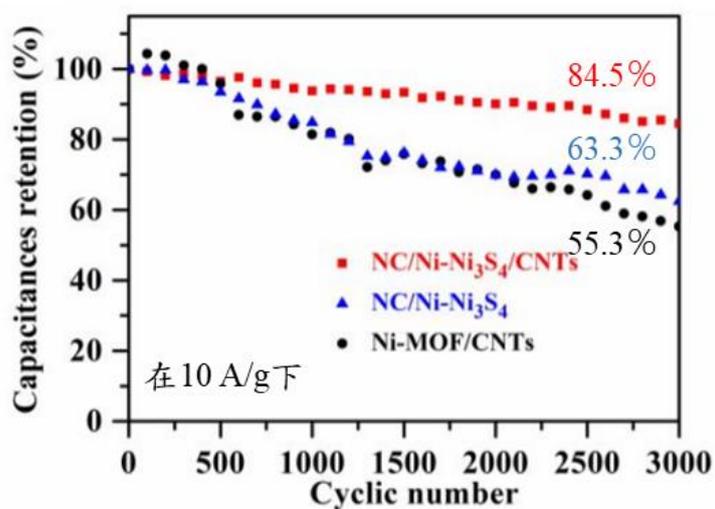


Fig.16 測定三種材料在 10 A/g 下的循環穩定性

五、 不對稱超級電容器實測

為了確認 NC/Ni-Ni₃S₄/CNTs 電極在全功能設備中的適當操作，在 1 M KOH 中製造了水性不對稱超級電容器(ASC)。如 Fig.17 所示，NC/Ni-Ni₃S₄/CNTs 和 CNT 分別用作正電極和負電極，而纖維素紙用作隔板。

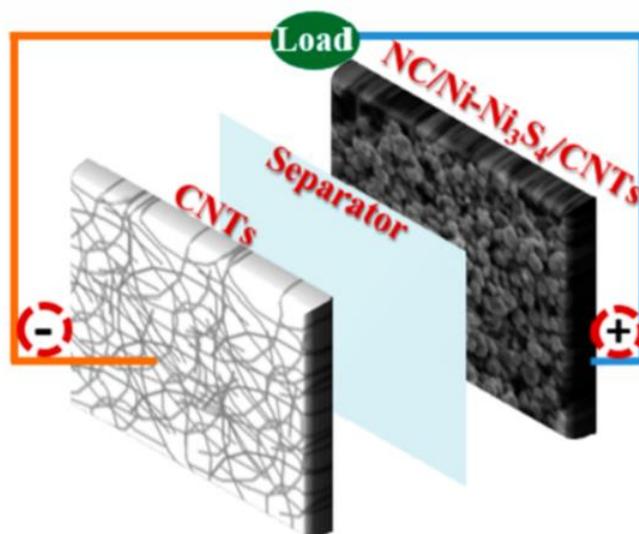


Fig.17 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs // CNTs ASC 組裝示意圖。

在 100 mV 下測試的 CNTs 電極和 NC/Ni- Ni_3S_4 /CNTs 電極的 CV 曲線表明，該器件的電壓範圍可以擴展到 1.5 V (Fig.18)。為了確定 NC/Ni- Ni_3S_4 /CNTs//CNTs 器件的電勢範圍，執行了從 1.0 到 1.8 V 的不同電勢範圍的 CV 曲線，如 Fig.18 所示。當電勢為 0 至 1.5 V 時，CV 曲線保持穩定，無明顯極化。因此，選擇 1.5 V 作為最佳電壓範圍。因此，評估了該設備在 1.5 V 下的詳細電容性能。NC/Ni- Ni_3S_4 /CNTs//CNTs 設備在不同掃描速率之下 CV 曲線如 Fig.20 所示。顯然，即使在 100 mV/s 的條件下，器件的典型偽電容特性也可以在 1.5 V 下很好地保持。

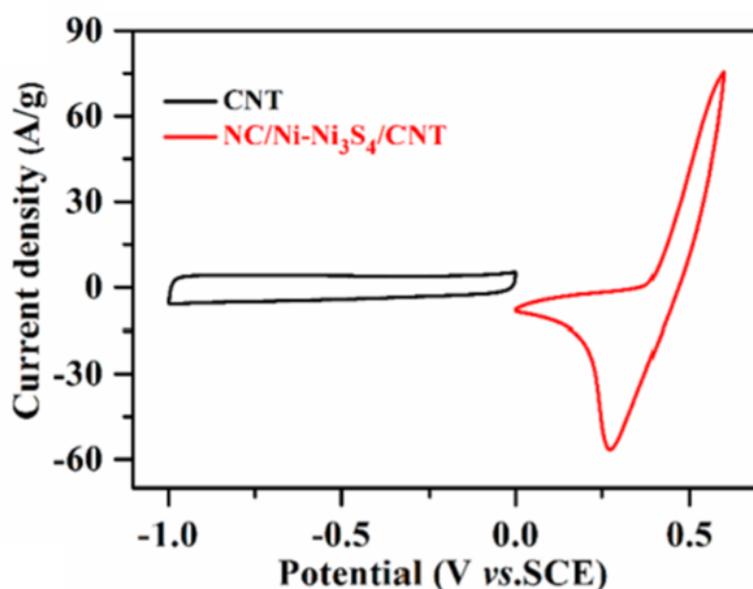


Fig.18 CNT 和 NC/Ni- Ni_3S_4 /CNTs 的 CV 曲線分布

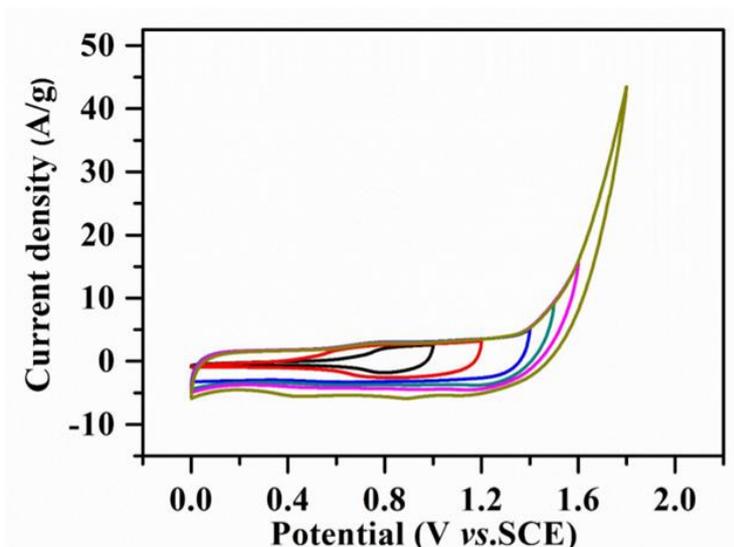


Fig.19 在 100 mV/s 下 $\text{NC}/\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNT} // \text{CNTs}$ ASC 設備測試不同的電位範圍的 CV 曲線變化

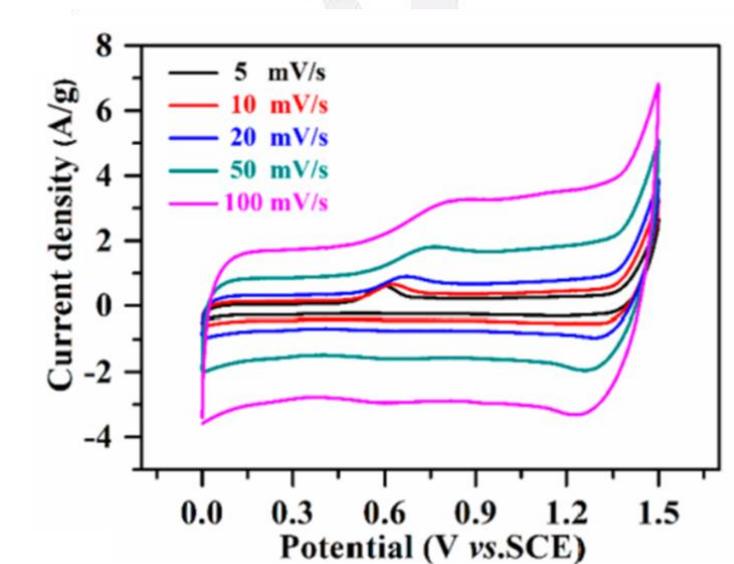


Fig.20 $\text{NC}/\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{CNT} // \text{CNTs}$ ASC 設備的 CV 具有不同的掃描速率。

Fig.21 顯示了具有不同電流密度的 GCD 曲線。根據設備上的活性材料，根據放電曲線，NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs // CNTs 設備的比電容在 1 A / g 時為 127.5 F / g。此外，Fig.22 還顯示了長期循環穩定性。

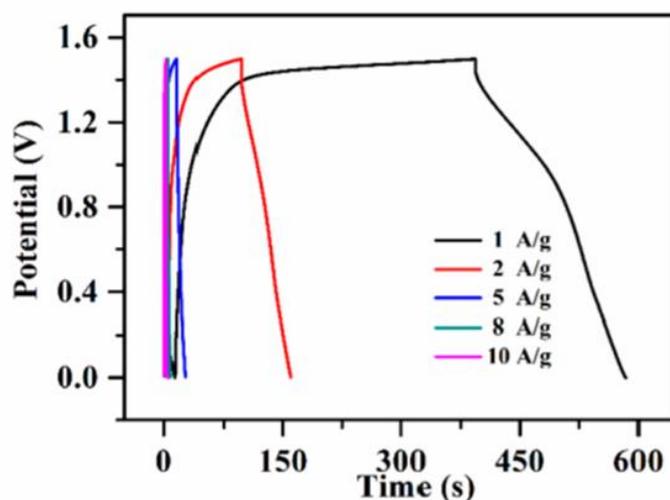


Fig.21 NC / Ni-Ni₃S₄ / CNTs // CNTs ASC 設備在各種電流密度下的 GCD 曲線

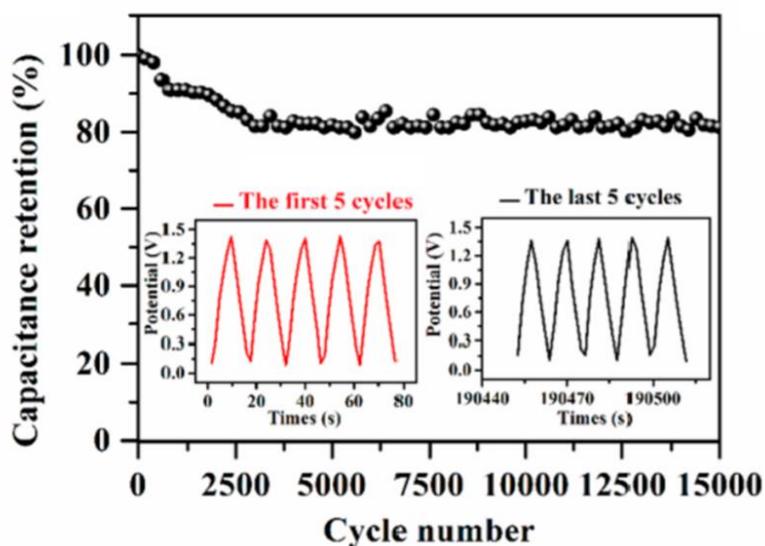


Fig.22 NC-Ni₃S₄-CNT // CNT 在 5 A / g 下測得的循環穩定性

(插圖：ASC 設備的前五個週期和最後五個週期的 GCD 曲線)

在 15000 次循環之後，NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs // CNTs 仍保持了初始電容的 82.8%，顯示出器件優異的循環穩定性，比大多數報導的硫化鎳更穩定。同時，這些器件電荷轉移電阻和體串聯電阻較小(Fig.23)。

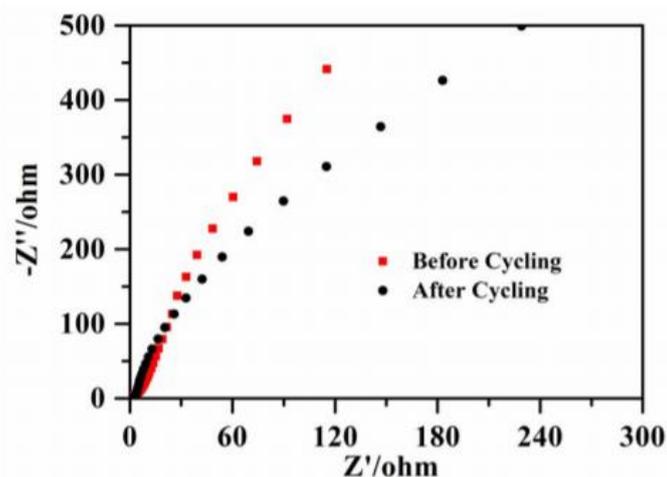


Fig.23 循環前後 NC- Ni_3S_4 -CNT // CNTs ACS 設備的奈奎斯特圖。

Fig.24 顯示了基於 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs // CNTs 的設備的拉格內圖。製備的 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs // CNTs 器件在 749.8 W / kg 的功率密度下實現了 39.8 Wh / kg 的高能量密度，與許多報導的 NiO // AC ASC 等設備相比，它更具優勢 (在 375.8 W / kg 時能量密度為 21.4 Wh / kg)。使用 MOF 衍生的複合材料組裝的 ASC 可實現更高的功率密度和能量密度，這表明了實際儲能應用的巨大潛力。

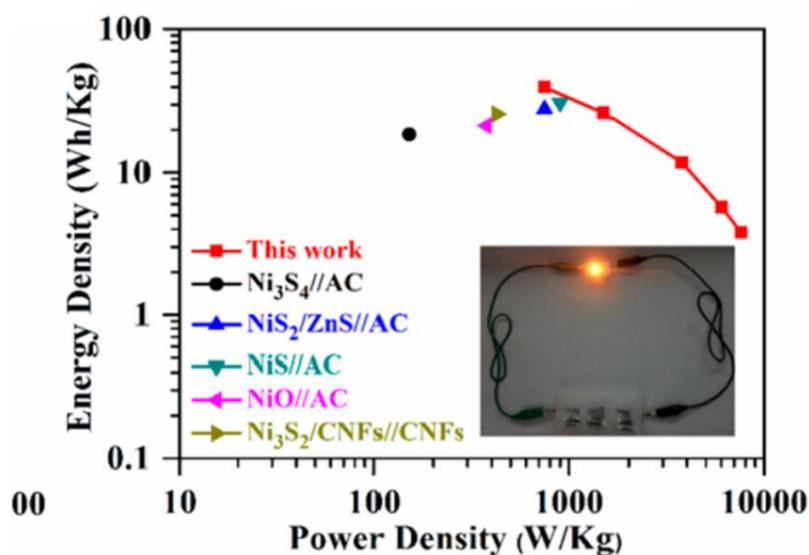


Fig.24 各個超級電容器的拉格內圖

(插圖：由三個混合超級電容器點亮的發光二極管的照片)

研究成果之貢獻或應用

此次針對超級電容電極材料研究結果，獲得相較於常見超級電容材料的比電容以及循環性能是相對高的，對於未來研究超級電容電極材料有了更多材料選擇的貢獻。且此次研究使用不對稱超級電容器的電解液是使用水溶性的 KOH，相較於有機溶劑型電池是相對環保、安全的，也能成為未來再選擇超級電容電解液的參考。

對該主題的評估與後續發展

在以上研究之後，比較與其他在鋰硫電池複合塗層材料性能的差異，由表 Table.1 所示。NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 的比電容比先前 MOF 衍生的 NiO 複合材料比電容高得多，進一步表明金屬硫化物的反應性高於金屬氧化物的反應性。另外與其他鎳或鈷的硫化物相比，設計良好的 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 具有均勻分布在 3D 導電網路中的 Ni_3S_4 也顯示出更高的比電容，這表示活性材料與金屬之間的均勻複合塗層導電網路是改善材料性能所必需的。

雖然在此次研究中 NC / Ni- Ni_3S_4 / CNTs 以達到相當高的比電容及循環性能，但如何再提升其能量以及功率密度將會是未來的研究發展方向。或者是在不對稱超級電容器中研究正負極材料的選用，使其能達到較大的操作電壓範圍、進而使能量密度獲得提升。

Type of material	Electrolyte	Specific capacitance	Current density	Cycle performance	Ref.
MOF-derived NiO	3 M KOH	473 F g ⁻¹	0.5 A g ⁻¹	94% capacity retention after 3,000 cycles	<i>Journal of Alloys and Compounds</i> 2018, 734, 1.
MOF-derived α-NiS	2 M KOH	744 F g ⁻¹	1 A g ⁻¹	89% capacity retention after 20,000 cycles	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2018, 6, 4003.
NiS hollow structures	2 M KOH	1195 F g ⁻¹	2 A g ⁻¹	83.3% capacity retention after 5,000 cycles.	<i>Chemical Engineering Journal</i> , 2017, 323, 415.
Ni ₃ S ₄	2 M KOH	768 F g ⁻¹	1 A g ⁻¹	-	<i>Electrochimica Acta</i> 2018, 283, 121-131.
Ni ₃ S ₄ -MoS ₂ heterojunction	3 M KOH	985.21 F g ⁻¹	1 A g ⁻¹	83.3% capacity retention after 5,000 cycles.	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2017, 5, 11278.
MOF-Derived Co ₃ S ₄	2 M KOH	850 F g ⁻¹	2 A g ⁻¹	64.89% capacity retention after 2,000 cycles.	<i>ACS Appl. Energy Mater.</i> , 2018, 1, 402.
MOF-derived hollow NiS ₂ /ZnS	6 M KOH	1198 F g ⁻¹	2 A g ⁻¹	87% capacity retention after 1,000 cycles.	<i>RSC Adv.</i> , 2016, 6, 103517.
Ni ₃ S ₂ @β-NiS	6 M KOH	1158 F g ⁻¹	2 A g ⁻¹	97.4% capacity retention after 2,000 cycles.	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2016, 4, 7700.
Ni ₃ S ₄	3 M KOH	1340 F g ⁻¹	1 A g ⁻¹	-	<i>Mater. Electron.</i> 2018, 29, 2525-2536.
CN-Ni ₃ S ₄ -CNT	1 M KOH	1489.9 F g ⁻¹ 1398.4 F g ⁻¹ 1081.4 F g ⁻¹ 800.1 F g ⁻¹	1 A g ⁻¹ 2 A g ⁻¹ 5 A g ⁻¹ 10 A g ⁻¹	84.5% capacity retention after 3,000 cycles.	This work

Table.1 比較其他材料在鋰硫電池複合塗層材料性能的差異

總結

簡而言之，NC / Ni-Ni₃S₄ / CNT 是通過 MOF / CNT 的碳化和硫化製備的，其中 Ni₃S₄ 均勻分佈在 3D 導電網絡中。由碳奈米管構成的富氮摻雜和 3D 導電網絡可提高電導率，促進電解液的快速進入並改善 NC / Ni- Ni₃S₄ / CNT 的反應動力學，從而使電極材料顯示出在 1 A/g 約 1489 F/g 的比電容。

此外，不對稱超級電容器在 749.8 W/kg 的功率密度下有 39.8 Wh/kg 的高能量密度，顯示出良好的循環穩定性。基於 MOFs 設計的複合電極材料將為成功設計高反應性超級電容器材料提供成功的範例。為了進一步提高不對稱超級電容器的功率密度和能量密度，在基於多孔骨架模板的過渡金屬硫化物正極和多孔碳負極需要進一步探索。

參考文獻

1. 彭佑宇 / You-Yu Peng, 蒲念文 / Nen-Wen Pu, 傅勇銘 / Youn-Ming Fu, 劉益銘 / Yih-Ming Liu, & 葛明德 / Ming-Der Ger. (2014). 石墨烯及其複合材料應用於超級電容之研究 / Study on the Application of Graphene and Its Composite Materials to Supercapacitors. 技術學刊 / Journal of Technology, 3, 187.
2. Jonghyun Choi, Camila Zequine, Sanket Bhoyate, Wang Lin, Xianglin Li, Pawan Kahol, & Ram Gupta. (2019). Waste Coffee Management: Deriving High-Performance Supercapacitors Using Nitrogen-Doped Coffee-Derived Carbon. C, 5(3), 44.
3. Song, X., Chen, H. C., Huang, C., Qin, Y., & Li, H. (2018). Highly active and porous M₃S₄ (M=Ni, Co) with enriched electroactive edge sites for hybrid supercapacitor with better power and energy delivery performance. Electrochimica Acta, 283, 121–131.
4. N.M. Shinde, P.V. Shinde, J. Moon Yun, R.S. Mane, K. Ho Kim, Room-temperature Chemical Synthesis of 3-D Dandelion-type Nickel Chloride (NiCl₂@NiF) Supercapattery Nanostructured Materials, Journal of Colloid and Interface Science (2020)
5. Kang YANG, Xiaorui SHUAI, Huachao YANG, Jianhua YAN, Kefa CEN. Electrochemical Performance of Activated Graphene Powder Supercapacitors Using a Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte[J]. Acta Phys. -Chim. Sin., 2019, 35(7): 755-765.