

微波溶剂热法快速合成 CoSb₃ 纳米粉体的工艺研究

吴章平¹, 关春龙^{1*}, 赵志伟¹, 赵小苗¹, 陈倩倩¹, 史丽萍²

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450007;

2. 哈尔滨工业大学, 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:以 CoCl₂ 和 SbCl₃ 为前驱物, NaBH₄ 为还原剂, 无水乙醇和聚乙二醇 (200) 为溶剂, 采用微波溶剂热法合成了 CoSb₃ 纳米粉体, 并考察了反应温度、前驱物的摩尔比以及保温时间对 CoSb₃ 纳米粉体的影响。通过 XRD、SEM、TEM、激光粒度仪分别对样品的物相、形貌、晶粒尺寸进行表征。结果表明, 当反应温度分别为 210、230℃ 和 250℃ 时, 样品的主相分别为 CoSb、CoSb₂ 和 CoSb₃。在 250℃ 保温 10 min 时, 产物同时存在 CoSb₃、CoSb₂、Sb 三相; 保温时间延长至 20 min, CoSb₂ 和 Sb 相含量减少, 产物中主相为 CoSb₃ 相; 保温时间延长至 30 min 可得到高纯 CoSb₃ 相。通过 Rietveld 精修法对 CoSb₃ 产物进行定量分析, CoSb₃ 相质量分数在 90.9% 以上。CoSb₃ 样品的晶体形貌为小颗粒球状, 晶粒分布均匀, 平均晶粒尺寸为 33 nm。

关键词:微波溶剂热法; 纳米粉体; 热电材料; 方钴矿; CoSb₃

中图分类号: TN304

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)11-0145-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.027

Research on rapid synthesis of CoSb₃ nano powder by microwave solvothermal method

WU Zhang-ping¹, GUAN Chun-long^{1*}, ZHAO Zhi-wei¹, ZHAO Xiao-miao¹,
CHEN Qian-qian¹, SHI Li-ping²

(1. School of Material Science & Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: CoSb₃ nano-powder is successfully synthesized by microwave solvothermal method with CoCl₂ and SbCl₃ as precursors, NaBH₄ as reductant, and absolute ethanol and polyethylene glycol (200) as solvent. The effects of reaction temperature, molar ratio of precursor and temperature holding time on CoSb₃ nano-powder are investigated. The samples' phase, morphology, and grain size are characterized by means of XRD, SEM, TEM, and Laser particle size analyzer. It is shown that main phases of the sample are CoSb, CoSb₂, and CoSb₃ when the reaction temperatures are 210℃, 230℃, and 250℃, respectively. The products exist CoSb₃, CoSb₂ and Sb phases simultaneously when the temperature has been kept at 250℃ for 10 min. If the temperature holding time is extended from 10 min to 20 min, the amount of CoSb₃ phase in the samples processed at 250℃ increase while the amounts of both CoSb₂ phase and Sb phase decrease. A high-purity of CoSb₃ phase can be obtained when temperature holding time extends to 30 min at 250℃. The content of CoSb₃ phase is more than 90.9% through calculation by the Rietveld refinement method. The as-obtained powder is mainly composed of spherical particles with a mean diameter of approximately 33 nm.

Key words: microwave solvothermal method; nano-powder; thermoelectric material; skutterudite; CoSb₃

随着航空科学技术的发展, 先进飞行器传统热防护机制难以满足未来高超声速飞行器对热防护的需求^[1-2]。而热电材料是一种可以实现热能和电能直接转换的半导体材料, 将优异的热电材料应用于飞行器机载系统中可以有效地将多余的废热转化为电能, 能有效缓解飞行器的热防护压力^[3]。在众多热电材料中, 方钴矿材料 (Skutterudite) 由于其超高的热电转换效率以及低廉的造价, 被认为是最有研究价值的中温热电材料^[4-6]。二元方钴矿 CoSb₃ 作

为中温热电材料, 其较高的载流子迁移率和良好的电导率引起材料学者的广泛关注, 但是其晶格热导率偏高限制了其广泛应用^[7]。研究人员发现, 将 CoSb₃ 材料的晶粒细化至纳米级, 利用纳米结构的界面效应能有效降低其晶格热导率^[8-9]。因此, 制备高质量的纳米 CoSb₃ 粉体材料成为亟待解决的问题。

目前, 制备纳米 CoSb₃ 粉体的工艺主要有固相反应法、机械合金化法、熔融旋甩法以及水热/溶剂

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-08-28

基金项目: 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室基金 (6142905203114); 河南省科技厅科技攻关项目 (212102210114)

作者简介: 吴章平 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事热电材料研究, 1172823205@qq.com; 关春龙 (1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多元金属陶瓷和热电材料研究, 通讯联系人, chunlong_guan@haut.edu.cn。

热法^[10-12]。水热法/溶剂热法的设备简单、成本低廉、实验过程中安全可靠,是制备 CoSb_3 纳米粉体最常用的方法^[13]。其中, Mi 等^[14]利用溶剂热法在 240℃ 保温 48 h 得到晶粒尺寸为 20 nm 的 CoSb_3 粉体。祁凤等^[15]利用水热/溶剂热法在 290℃ 保温 12 h, 制备出晶粒尺寸为 50~70 nm 的 CoSb_3 纳米粉体, 样品中 CoSb_3 相质量分数为 86.3%。然而水热/溶剂热法制备方钴矿过程中都是在密封、高温、高压的条件下进行, 反应时间较长。为了改进传统水热/溶剂热法的不足, 研究人员尝试采用微波、机械混合、电场等工艺来优化水热/溶剂热法。其中, 微波溶剂热法是近年来发展起来的一种新型纳米粉体制备方法, 微波介电加热过程中有时伴随着非热效应, 可以降低一些化学反应所需要的活化能, 这引起了研究人员兴趣。彭江英等^[16]通过微波溶剂热法在家用微波炉中合成出 CoSb_3 粉体, 粒径为 20 nm, 但样品出现了较多的杂质相, 如 Sb 和 CoSb_2 。此外, Zhu 等^[17]同样在家用微波炉中合成了晶粒尺寸为 10 nm 的 CoSb_3 粉体, 然而其产物的结晶度较差。迄今为止, 微波溶剂热合成 CoSb_3 纳米粉体的设备还仅限于家用微波炉, 而家用微波炉设备无法实现对合成温度等关键参数的精准控制, 进而无法探讨反应温度对 Co-Sb 相变的影响。因此围绕微波水热/溶剂热制备纳米 CoSb_3 粉体还有很大的研究价值和改进空间^[18]。

笔者以六水氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为钴源、三氯化锑 (SbCl_3) 为锑源、硼氢化钠 (NaBH_4) 为还原剂、乙醇和聚乙二醇为溶剂, 通过微波溶剂热法制备 CoSb_3 纳米粉体, 探讨反应温度、反应时间、前驱物摩尔比等工艺参数对合成 CoSb_3 纳米粉体的影响。

1 实验

1.1 CoSb_3 粉体的制备

按摩尔比 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1 : (3 \sim 5)$ 称量 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% 分析纯) 和 SbCl_3 (99% 分析纯) 放入盛有 10 mL 无水乙醇的烧杯中搅拌溶解, 随后加入 150 mL 的聚乙二醇 (200), 超声搅拌 30 min, 加入过量硼氢化钠 (NaBH_4) 使 Co^{2+} 和 Sb^{3+} 充分还原, 等待还原反应后添加十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和溴盐离子液。最后将烧杯中溶液转移到三口烧瓶内, 放入微波化学合成仪 (XH MHSS-8000 型, 中国北京祥鹤科技发展有限公司生产, 频率为 2.45 GHz, 功率为 1 000 W) 中。升温曲线如图 1 所

示。由图 1 中可以看出, 在 250℃ 恒温持续 10~30 min。将最终产物冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇多次洗涤, 并在真空烘箱中 80℃ 充分干燥 10 h。待温度冷却到室温再取出样品, 防止产物氧化^[19]。

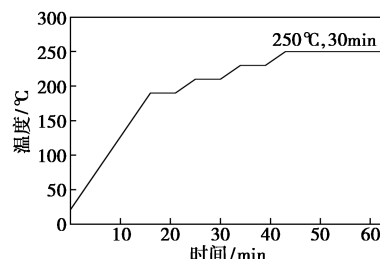


图 1 微波溶剂热法合成工艺温度曲线

1.2 表征

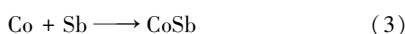
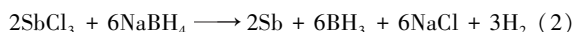
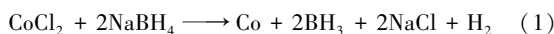
利用 X 射线衍射 (XRD, MiniFlex600, 日本) 对样品进行物相分析, 测试的衍射角度为 20~80°。利用 Rietveld 精修法对样品相含量、晶格参数、晶胞体积进行计算。利用马尔文 Zeta 电位及纳米粒度分析仪 (Zetasizer Nano-ZS90 型, 英国) 对样品进行激光粒度测试; 利用 SEM (ZEISS Gemini SEM 300 型, 德国)、TEM (FEI Tecnai G2 F20 型, 美国) 对样品进行结构以及形貌分析。

2 结果分析

2.1 保温温度对合成 CoSb_3 粉体的影响

微波溶剂热合成 CoSb_3 体系中的动力学反应机理比较复杂, 一般包括还原反应和化合反应两个步骤^[20-21]。在进行微波合成之前, Co^{2+} 和 Sb^{3+} 在还原剂 NaBH_4 的作用下首先被还原成 Co 和 Sb 颗粒。含有 Sb 和 Co 颗粒的黑色悬浊液在微波辐射的作用下反应生成 Co-Sb 化合物。前驱物摩尔比为 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1 : 3$ 在不同反应温度制备的所得粉末的 XRD 图谱如图 2 所示, 反应时间为 10 min。由图 2 中可以看出, 反应温度在 210℃ 时, 主相为 CoSb , 此时主要发生 $\text{Co} + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}$ 反应; 随着反应温度提高至 230℃, Sb 和 CoSb 相减少, CoSb_2 相成为主相, 表明继续加热发生 $\text{CoSb} + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_2$ 的反应, 同时产物生成了少量的 CoSb_3 相, 温度进一步提高有利于 CoSb_3 的生成; 当反应温度为 250℃ 时, CoSb_2 开始减少, 在此加热过程中发生 $\text{CoSb}_2 + \text{Sb} \rightarrow \text{CoSb}_3$ 的反应, CoSb_3 变为主相, 反应温度已达到合成 CoSb_3 所需的活化能。可见, 在 CoSb_3 形成过程中, CoSb 和 CoSb_2 起着中间相的作用。Sb 相在

样品中持续存在表明, Sb 原子需要足够的温度与 CoSb 、 CoSb_2 反应生成 CoSb_3 。在 210°C 时 Sb 先与 Co 生成 CoSb , 再生成 CoSb_2 , 进而与 CoSb_2 反应生成 CoSb_3 , 而不是在 250°C 时 1 个 Co 原子和 3 个 Sb 原子直接化合反应生成 CoSb_3 。Upadhyay 等^[19] 在研究传统溶剂热法制备 CoSb_3 粉体的动力学演化过程时提出: Co-Sb 体系的动力学反应过程是阶梯式, 这一实验结果与本实验结论一致。本实验的化学方程式如下:



其中, 方程式(1)和(2)表示还原过程, 方程式(3)、(4)和(5)表示 Co-Sb 相变体系的动力学演化过程。在本实验中, 保温温度为 250°C 时即可满足生成 CoSb_3 所需要的活化能, 这个温度比祁凤等^[15] 报道的所需反应温度降低近 40°C 。采用微波加热技术对溶剂热法合成 CoSb_3 的反应机理没有根本性改变, 但是微波加热技术降低了 Co-Sb 体系反应所需要的活化能, 显著加快了其反应进程。

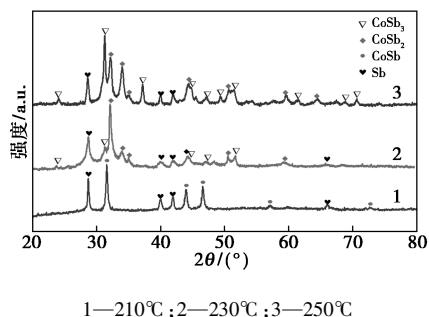
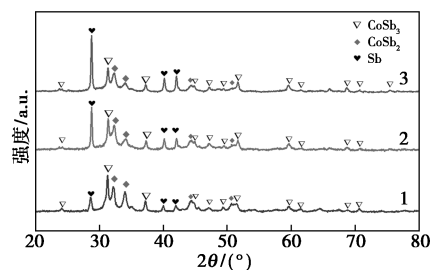


图2 摩尔比为 $1\text{Co}^{2+}/3\text{Sb}^{3+}$ 保温 10 min 时不同保温温度下产物的 XRD 图谱

2.2 前驱物摩尔比 ($\text{Co}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$) 对合成 CoSb_3 粉体的影响

在 250°C 保温 10 min, 在微波溶剂热体系下不同 $\text{Co}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ 摩尔比制备所得粉末的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Co-Sb 系统中有几种不同的相存在。而且在 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+})$ 为 1:3 时以 CoSb_3 相为主相; $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+})$ 为 1:4 和 1:5 时, 样品的 CoSb_3 没有明显增加, 但是 Sb 单质相却大幅增加。分析表明, 采用无水乙醇和聚乙二醇(200)的混合溶剂制备 CoSb_3 粉体无需提高铋源摩尔比, 当 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:3$ 时即为该方法最佳摩尔比。在前期准备过程中, 加入少量无水乙醇能

加快 CoCl_2 和 SbCl_3 的溶解, 无水乙醇的加入有助于降低混合溶剂体系的黏稠度; 在还原阶段, 由于有机混合溶剂的黏稠度适中, 硼氢化钠 (NaBH_4) 还原 Co^{2+} 和 Sb^{3+} 过程中相对较为温和, 而 Zhu 等^[17] 制备 CoSb_3 粉体在研究前驱物摩尔比时, 提出 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:5$ 时效果最佳, 这是因为他们在还原阶段时硼氢化钠 (NaBH_4) 与前驱物反应剧烈放出大量热量造成大量 SbCl_3 挥发, 需要增加前驱物 SbCl_3 的摩尔比来弥补损失的铋源。

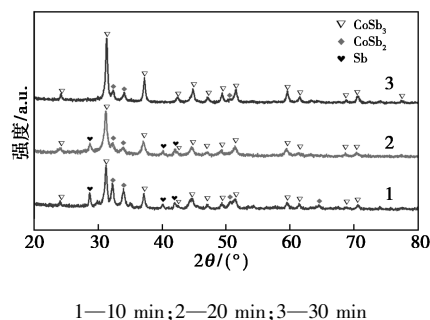


1— $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:3$; 2— $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:4$;
3— $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:5$

图3 250°C 保温 10 min 时不同 $\text{Co}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ 摩尔比所得产物的 XRD 图谱

2.3 反应时间对合成 CoSb_3 粉体的影响

在前驱物摩尔比 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:3$ 、反应温度为 250°C 的条件下考察反应时间对微波溶剂热合成 CoSb_3 粉体的影响, 实验结果如图 4 所示。



1—10 min; 2—20 min; 3—30 min

从图 4 中可以看出, 在 250°C 、前驱物摩尔比 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1:3$ 时, 微波加热下仅反应 10 min 产物就同时存在 CoSb_3 、 CoSb_2 和 Sb 相; 当反应时间延长到 20 min, CoSb_3 相质量分数进一步增加, 与此同时, Sb 和 CoSb_2 相质量分数减少, 表明在加热过程中随着时间的延长发生 $\text{CoSb}_2 + \text{Sb} \longrightarrow \text{CoSb}_3$ 的反应; 延长反应时间到 30 min 之后样品中主相为 CoSb_3 , 含有少量的 CoSb_2 。

利用 GSAS 分析软件对 CoSb_3 样品粉体的物相

进行定量分析,结果如图 5 所示。在 GSAS 精修软件中导入详细的理论晶体参数(将存在的 CoSb_2 、 CoSb_3 相的 cif 数据),然后逐级精修,结果如表 1 所示。

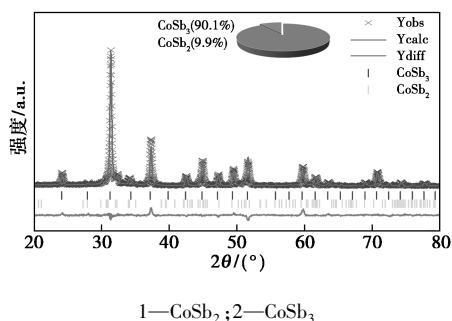


图 5 室温下 CoSb_3 样品粉体的 Rietveld 全谱拟合结果

表 1 CoSb_3 的 Rietveld 精修的质量评价参数

R-因子	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	χ^2
数值	7.3	5.2	1.825

由表 1 中可以看出, Rprofile (%)、Rweighted profile (%) 的值都小于 10%, 拟合优度 (GOF) 小于 3, 结合图 5 拟合图谱可知, Rietveld 精修结果显示测量值与计算值基本重叠在一起。且在特征衍射峰叠加较多的区域, Rietveld 精修的拟合误差小, 拟合结果出色。图 5 中绘制的饼状图表示主相与杂质相质量分数。Rietveld 精修获得的 CoSb_3 样品粉体的晶胞参数、晶胞体积及相质量分数如表 2 所示。其中 CoSb_3 相质量分数为 90.9%, CoSb_2 相质量分数为 9.1%。

表 2 合成样品的 XRD Rietveld 精修分析计算晶胞参数和晶胞体积以及各相的质量分数

相成分	晶胞参数	相质量分数/%	晶胞体积/ \AA^3
CoSb_3	$a/\text{\AA}$ 9.0507 α 90°	90.9	741.4
	$b/\text{\AA}$ 9.0507 β 90°		
	$c/\text{\AA}$ 9.0507 γ 90°		
CoSb_2	$a/\text{\AA}$ 6.5933 α 90°	9.1	246.7
	$b/\text{\AA}$ 6.4373 β 117.6°		
	$c/\text{\AA}$ 6.5629 γ 90°		

本实验中所合成的纳米 CoSb_3 粉体的方法与部分文献报道的方法进行了比较,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,与微波溶剂热法相比,文献 [12] 和 [15] 中采用传统水热/溶剂热合成 Co-Sb 化合物需要更高的保温温度 (290℃) 和更长的保温时

间 (12 h)。这是因为传统水热法/溶剂热法都是在一个高温、高压密闭的金属反应釜中反应^[22], 由热源通过热传导由表及里加热,热传导效率较低。而本实验中通过微波溶剂热法制备 CoSb_3 粉体,相比传统水热/溶剂热合成的方法,合成时间大大缩短,合成的粉体晶粒分布更均匀,合成的粉体的晶粒尺寸更小,相成分更纯,这主要归因于微波辐射提供充足的能量。而且,微波合成具有非热效应,即微波作用下的化学反应虽不足以使化学键断裂,但可以使反应物中的某些化学键振动或转动,导致这些化学键的减弱,从而降低反应活化能,因此合成时间大大缩短^[23]。而彭江英等^[16] 同样采用微波湿化学法制备 CoSb_3 时,其反应时间缩短至 3 h,产物存在大量的杂质相,而且其实验过程中缺少关键的温度参数。

表 3 本研究所合成纳米 CoSb_3 粉体与部分文献的比较

合成方法	合成条件	晶粒尺寸/ nm	相成分	文献
微波溶剂热法	250℃、30 min	33	CoSb_3 、 CoSb_2	本文
水热法	290℃、12 h	50~70	CoSb_3 、 CoSb_2 、Sb	[15]
水热法	240℃、48 h	10~200	CoSb_3 、 CoSb_2	[25]
溶剂热法	290℃、12 h	10~20	CoSb_3	[12]
溶剂热法	240℃、72 h	50	CoSb_3	[24]
微波湿化学法	800 W、3 h	25	CoSb_3 、 CoSb_2 、Sb	[16]

2.4 晶粒尺寸及形貌分析

将少量 250℃、 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Sb}^{3+}) = 1 : 3$ 、反应 30 min 得到的 CoSb_3 样品粉体以乙醇为分散剂进行 SEM、TEM 表征和激光粒度分析。

微波溶剂热法合成 CoSb_3 粉体样品的扫描电镜图如图 6 所示,从图 6(a) 中可以看出, CoSb_3 样品粉体的形貌呈球状,这与 CoSb_3 的立方对称晶体结构一致,表明立方结构的方钴矿 CoSb_3 晶粒在生长过程中呈现各向同性的特点,样品是由粒径为几十个纳米的均匀颗粒粉体组成的,粉体的分散性均匀。由图 6(b) 中可以看出,样品粉体的平均粒径为 33 nm。

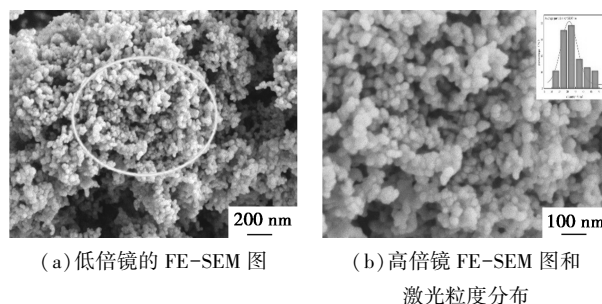


图 6 CoSb_3 样品的 FE-SEM 图片

为进一步观察 CoSb_3 粉体的显微结构,对摩尔比 $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Sb}^{3+})=1:3$ 时在 250°C 下反应 30 min 的样品进行了 TEM 和 HRTEM 测试,结果如图 7 所示。由图 7(a) 中可以看出,样品晶粒细小,晶粒分布较为均匀;由图 7(b) 中可以看出,样品粉体为球状小颗粒,晶界密度较高。由图 7(c)、图 7(d) 中可以看出,通过 Digital Micrograph 软件对晶面间距计算,结果晶面间距 $d=0.452\text{ nm}$ 的物相对应于 CoSb_3 在 (200) 晶面衍射峰;晶面间距 $d=0.369\text{ nm}$ 的物相对应于 CoSb_3 在 (211) 晶面衍射峰。TEM 和 HRTEM 表明,经过微波溶剂热法合成出了细小均匀的 CoSb_3 纳米粉体。

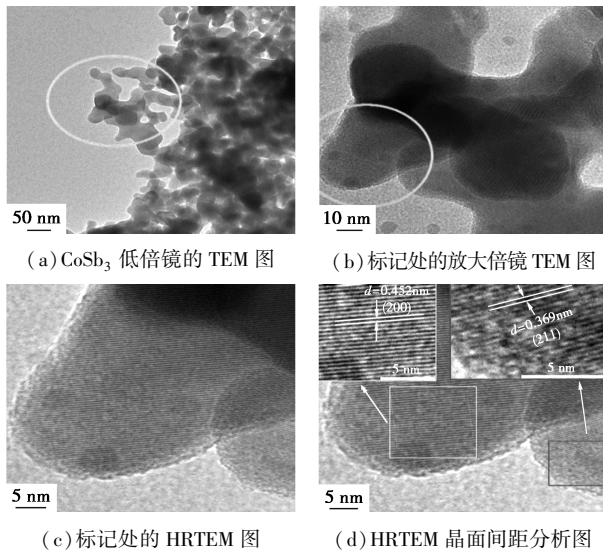


图 7 CoSb_3 样品不同放大倍镜 TEM 图和 HRTEM 图

3 结论

(1) 反应温度是决定 CoSb_3 相形成的主要因素,温度低于 250°C ,无法提供足够的活化能使反应生成 CoSb_3 相;温度在 250°C 时 CoSb_3 生成的动力学加快,并随时间延长成为主相,反应 30 min 能合成高纯 CoSb_3 纳米粉体, CoSb_3 的相质量分数在 90.9% 以上。所得 CoSb_3 样品形貌呈球状的纳米粉体,晶粒生长各向同性,晶界密度较高,晶粒尺寸分布均匀,通过激光粒度仪测得晶粒平均尺寸为 33 nm。

(2) 微波溶剂热法制备 CoSb_3 粉体没有根本性改变 Co-Sb 体系的反应机理,但是在微波作用下降低了 Co-Sb 体系反应所需要的活化能,促进了化合反应动力学过程。与传统水热/溶剂热法制备 CoSb_3 粉体相比,本实验粉体所需要的反应温度降低了 40°C ,而且反应时间仅需要传统水热/溶剂热法的 1/50。

参考文献

- [1] 胡济珠,周俊,李云云.基于有机/无机复合材料的航天环境下高效热电转换技术研究[J].空天防御,2020,3(2):72-76.
- [2] 苏佳文.飞行器热电材料及热电效应的分析[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
- [3] 王超,张蕊,杜欣,等.新型热电材料综述[J].电子科技大学学报,2017,46(1):133-150.
- [4] Kruszewski M J, Ciupiński Ł, Zybala R. Review of rapid fabrication methods of skutterudite materials [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 44(4): 3475-3482.
- [5] 王善禹.应用于 400~650 K 热电发电的 p 型和 n 型材料的制备及热电性能[D].武汉:武汉理工大学,2012.
- [6] 罗沛兰.方钴矿基热电材料的热电性能[D].南昌:南昌大学,2009.
- [7] 宋新莉,杨君友,张同俊,等.填充方钴矿类热电材料的研究进展[J].材料导报,2004,18(6):35-38.
- [8] Chu Y, Tang X F, Zhao W Y, et al. Synthesis and growth of rodlike and spherical nanostructures CoSb_3 via ethanol Sol-Gel method [J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8(1): 208-210.
- [9] Zawadzka K, Godlewska E, Mars K, et al. Interfacial stability of CoSb_3 in contact with chromium: Reactive diffusion and microstructure evolution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 843: 155862.
- [10] Li J F, Pan Y, Wu C F, et al. Processing of advanced thermoelectric materials [J]. Science China Technological Sciences, 2017, 60(9): 1347-1364.
- [11] Xie J, Zheng Y X, Liu S Y, et al. In situ synthesis of CoSb_3 -nanocrystals/graphene hybrid via one-pot solvothermal route and its electrochemical Li-storage properties [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7: 1319-1331.
- [12] Li J Q, Feng X W, Sun W A, et al. Solvothermal synthesis of nano-sized skutterudite $\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ powders [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112: 57-62.
- [13] 吴芳,胡定许,王伟.不同溶剂对 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 纳米粉体形貌的影响及其热学性能的研究[J].低温物理学报,2018,40(4):31-39.
- [14] Mi J L, Zhao X B, Zhu T J, et al. Nanosized La filled CoSb_3 prepared by a solvothermal-annealing method [J]. Materials Letters, 2008, 62(15): 2363-2365.
- [15] 祁凤.水热法/溶剂热法制备 CoSb_3 系纳米粉体及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- [16] 彭江英,杨君友,虞华翔,等.采用微波辅助湿化学法制备纳米 Skutterudite 材料的工艺研究[J].稀有金属材料与工程,2010,39(S1):515-519.
- [17] Zhu Y G, Shen H L, Guan H. Microwave-assisted synthesis and thermoelectric properties of CoSb_3 compounds [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2012, 23(12): 2210-2215.
- [18] Lei Y, Gao W S, Zheng R, et al. Ultrafast synthesis of Te-doped CoSb_3 with excellent thermoelectric properties [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2: 4477-4485.
- [19] Upadhyay K, Gautam S, Goyal N. Phase-evolution in Co-Sb System: CoSb_3 solvothermal synthesis [J]. Materials today: Proceedings, 2019, 18(3): 1358-1363.

(下转第 154 页)

有最大值 133.5 F/g, 验证试验中将原料量扩大 10 倍制备的掺氮活性炭的比电容为 130.1 F/g, 实验结果与模型吻合度高。

(2) 水热法掺氮前后活性炭表面微观形貌和比表面积未发现明显变化, 红外图谱分析表明, 经水热反应后有 N 元素掺杂进入活性炭; 当充放电电流密度为 1 A/g 时, 掺氮活性炭的比电容比掺氮前提高 28%, 抗自放电性能也有所提高; 经过 10 000 圈充放电循环, 比电容保持率为 94.9%。

参考文献

- [1] Zhu Q C, Zhao D Y, Cheng M Y, *et al.* A new view of supercapacitors: Integrated supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(36): 1901081.
- [2] Libich Jiří, Máca Josef, Vondrák Jiří, *et al.* Supercapacitors: Properties and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17: 224–227.
- [3] Zoha H, Mohammad Hadi D, Mohsen H, *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18: 393–415.
- [4] Fan W J, Ding J, Ding J N, *et al.* Identifying heteroatomic and defective sites in carbon with dual-ion adsorption capability for high energy and power zinc ion capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 59–77.
- [5] Mo Y H, Du J, Lv H J, *et al.* N-doped mesoporous carbon nanosheets for supercapacitors with high performance [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, (1): 108206.
- [6] Raj Sundar M, Regan F, Victor N J, *et al.* (2020). S-doped activated mesoporous carbon derived from the *Borassus flabellifer* flower as active electrodes for supercapacitors [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 240(15): 122151.
- [7] Huang Y B, Pradip P, Sun J K, *et al.* From covalent-organic framework to hierarchically porous B-doped carbons: A molten-salt approach [J]. *Mater Chem A*, 2016, 4: 4273–4279.
- [8] Guo J, Wu D L, Wang T, *et al.* P-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from phenolic resins for high performance supercapacitor [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 56–66.
- [9] Gao L, Chen Z Y, Zhao H H, *et al.* Controllable preparation of nitrogen-doped hierarchical and honeycomb-like porous carbon/graphene based on composites of graphene oxide and polyaniline nanorod arrays for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 36: 102314.
- [10] Fan W J, Ding J, Ding J N, *et al.* Identifying heteroatomic and defective sites in carbon with dual-ion adsorption capability for high energy and power zinc ion capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 59.
- [11] Chang J L, Gao Z Y, Zhao W Q, *et al.* Nitrogen doped microporous carbons with tunable and selective performances in supercapacitor and heterogeneous catalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 912–922.
- [12] Chen Z, Li W L, Yang J, *et al.* Excellent electrochemical performance of potassium ion capacitor achieved by a high nitrogen doped activated carbon [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2020, 167(5): 050506.
- [13] Han W Y, Wang H L, Xia K D, *et al.* Super nitrogen-doped activated carbon materials for water cleaning and energy storing prepared from renewable leather wastes [J]. *Environment International*, 2020, 142: 105846.
- [14] Pétur Már Gíslason, Egill Skúlason. Catalytic trends of nitrogen doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 18683–18690.
- [15] Zhang M, Lu C X, Bi Z H, *et al.* Preparation of highly pyrrolic-nitrogen-doped carbon aerogels for lithium-sulfur batteries [J]. *Chem Electro Chem*, 2021, 8(5): 895–902.
- [16] Rodríguez-Corvera C L, Fajardo-Díaz J L, Cortés-López A J, *et al.* Nitrogen-doped carbon fiber sponges by using different nitrogen precursors: synthesis, characterization, and electrochemical activity [J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 14: 100200.
- [17] Ju Z C, Li P Z, Ma G Y, *et al.* Few layer nitrogen-doped graphene with highly reversible potassium storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 38–46.
- [18] Lu X F, Wang H J, Zhang S Y, *et al.* Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of carbon nitride nanotubes for methanol electrooxidation [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11: 428–432.
- [19] Zimmerman J L, Williams R, Khabashesku V N, *et al.* Synthesis of spherical carbon nitride nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2001, 1(12): 731–734.
- [20] Sun X Z, Zhang X, Zhang H T, *et al.* A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li₂SO₄ and KOH aqueous electrolytes [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(8): 2597–2603.
- [21] 孙现众, 张熊, 张大成, 等. 活性炭基 Li₂SO₄ 水系电解液超级电容器 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(2): 367–372.
- [22] Xu C J, Du H D, Li B H, *et al.* Asymmetric activated carbon-manganese dioxide capacitors in mild aqueous electrolytes containing alkaline-earth cations [J]. *The Electrochemical Society*, 2009, 156: A435–A441. ■
- [23] Li Z L, Chen Y D, Li J F, *et al.* Synthesizing SnTe nanocrystals leading to thermoelectric performance enhancement via an ultra-fast microwave hydrothermal method [J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 78–86.
- [24] Yuan L, Li C, Wang B, *et al.* A comparative study on the thermoelectric properties of CoSb₃ prepared by hydrothermal and solvothermal route [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775(25): 770–774.
- [25] Kumari L, Li W Z, Huang J Y, *et al.* Solvothermal synthesis, structure and optical property of nanosized CoSb₃ skutterudite [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5: 1698–1705. ■

(上接第 149 页)

- [20] Zheng Y X, Xie J, Liu S Y, *et al.* Rapid synthesis of CoSb₃/graphene nanocomposites by one-pot solvothermal route and their electrochemical properties [J]. *Functional Materials Letters*, 2012, 5(1): 1250002.
- [21] Upadhyay K, Goyal N, Gautam S. Solvothermal assisted synthesis of CoSb₃ phase evolution; Morphology and electrical study for thermoelectric applications [J]. *Vacuum*, 2019, 163: 142–147.
- [22] 史荣娜. 水热合成及微波烧结技术制备 PbS 基热电材料及其性能研究 [D]. 天津: 天津理工大学, 2016.