

NiCo₂S₄/g-C₃N₄ 柔性叉指型超级电容制备与电化学性能

田中青¹, 王丹丹¹, 孟范成¹, 张春艳¹, 曹亮亮¹, 林慧兴²

(1. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054

2. 中科院上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 201800)

摘 要: 近年来, 随着柔性电子的快速发展, 制造柔性、微型、大面积和低成本的储能器件得到了极大的关注。以六水硝酸镍/钴为原料、硫脲为硫化剂、引入热解 g-C₃N₄, 通过一步溶剂热制备 NiCo₂S₄/g-C₃N₄ 纳米复合材料。采用掩膜版将调配的 NiCo₂S₄/g-C₃N₄ 油墨印刷在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯基底形成叉指结构电极, 继而涂覆凝胶电解质组装成柔性叉指型超级电容器。结构和电化学性能研究表明: NiCo₂S₄ 纳米晶分布生长在 g-C₃N₄ 纳米片层表面, 引入的 g-C₃N₄ 起到增强 NiCo₂S₄ 充放电过程中的电荷传输及容纳其体积膨胀的作用, 复合材料电极在 10 mA/cm² 的电流密度下面积比电容为 9.1 F/cm²。组装的叉指电容器可在 -0.2~0.6 V 的电压下工作, 并且在高至 500 mV/s 的扫描速率下保持稳定, 表明器件良好的倍率性能。在 20 mV/s 的扫描速率下, 器件的面积比电容可达 5.7 mF/cm², 当功率密度为 17.5 mW/cm³ 时, 器件的能量密度为 0.56 mW·h/cm³。

关键词: 双金属硫化物; 叉指超级电容; 掩膜印刷; 电化学性能

中图分类号: TQ171.77 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1899-10

网络出版时间: 2022-05-30



Fabrication and Electrochemical Performance of Flexible Interdigital Supercapacitor Based on NiCo₂S₄/g-C₃N₄ Hybrid

TIAN Zhongqing¹, WANG Dandan¹, MENG Fancheng¹, ZHANG Chunyan¹, CAO Liangliang¹, LIN Huixing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The manufacture of flexible, miniature, large-area and low-cost energy storage units has attracted much attention with a rapid development of flexible electronic devices. In this paper, NiCo₂S₄/g-C₃N₄ nanocomposite material was prepared via a one-step solvothermal process with nickel and cobalt nitrate hexahydrate as raw materials, thiourea as a vulcanizing agent and pyrolysis g-C₃N₄. The interdigital electrode of NiCo₂S₄/g-C₃N₄ was created via mask printing on a polyethylene glycol terephthalate flexible substrate with the well-prepared ink. The flexible interdigital supercapacitor was obtained by coating a layer of gel electrolyte. Based on the structure and electrochemical performance characterizations, NiCo₂S₄ nanoparticles dispersedly grow on g-C₃N₄ nanoplates, thus improving the charge transfer and accommodating the volume expansion of NiCo₂S₄ during charge-discharge cycles. The area specific capacitance of the nanocomposite electrode is 9.1 F/cm² at a current density of 10 mA/cm². The assembled supercapacitor can operate at -0.2~0.6 V and remains stable at a scanning rate of 500 mV/s, revealing a good rate performance. The area specific capacitance of the device is 5.7 mF/cm² at a scanning rate of 20 mV/s, and the energy density is 0.56 mW·h/cm³ at a power density of 17.5 mW/cm³.

Keywords: bimetallic sulfide; interdigital supercapacitor; mask printing; electrochemical performance

收稿日期: 2021-12-21。 修订日期: 2022-01-04。

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究计划项目(KJQN201901140);
中科院无机功能材料与器件重点实验室开放课题项目
(KLIFMD202106); 重庆理工大学学科启动项目(2019ZD39)。

第一作者: 田中青(1973—), 男, 教授。

通信作者: 曹亮亮(1987—), 男, 博士;

林慧兴(1979—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-12-21. Revised date: 2022-01-04.

First author: TIAN Zhongqing (1973—), male, Professor.

E-mail: tzqmail@cqu.edu.cn

Correspondent authors: CAO Liangliang (1987—), male, Ph.D;

LIN Huixing (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liangliangcao@cqu.edu.cn; huixinglin@mail.sic.ac.cn

近年来, 柔性电子器件快速发展兴起, 诸如柔性显示、柔性传感、电子皮肤和个人穿戴健康监测等系统得到了前所未有的关注。小型、轻量、高续航、高安全和良好机械柔性是衡量柔性电子器件性能的重要指标, 这无疑对其中的储能单元提出了苛刻要求^[1-3]。

超级电容器不仅具有功率密度高和充放电速率快的特点, 其易于小型化、集成化和柔性化, 是优异的可移动储能器件^[4], 其中, 叉指型超级电容附着于柔性薄膜基底, 具有平面二维结构, 更易与其它便携式微型电子系统集成, 有助于实现柔性电子器件更高的集成度和柔性化。目前, 制备叉指型电极结构和器件涉及多种微纳加工技术。Yang 等^[5]以碳纳米管作为电极活性材料, 与光刻胶混合后旋涂在基底上, 通过曝光、清洗得到了平面叉指型超级电容器, 其面积比电容为 6.1 mF/cm^2 (10 mV/s), $10\,000$ 循环电容保持率达 99% 。Shi 等^[6]通过溅射在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上生成 Ti/Au 电导过渡层, 在负载多孔 Au 膜集电极后通过等离子刻蚀方法形成叉指型电极图案, 再通过电沉积在多孔 Au 膜内生长 MnO_2 活性材料, 涂覆凝胶电解质后制得了叉指超级电容, 器件面积比电容为 11.58 mF/cm^2 , $5\,000$ 次循环电容保持率为 80.7% 。Xiao 等^[7]采用凹版印刷制备了 MoS_2/rGO 叉指结构微型超级电容器, 在 $35 \mu\text{A/cm}^2$ 的电流密度下, 其比电容值为 6.5 mF/cm^2 , 在功率密度为 13.4 mW/cm^3 时能量密度为 $0.58 \text{ mW}\cdot\text{h/cm}^3$ 。Lochmann 等^[8]则使用微接触印刷机和聚二甲基硅氧烷(PDMS)印头, 对液相碳前驱体进行纳米压印、炭化得到叉指型电极, 图案在掩膜版保护下沉积 Cr/Au 集电极, 涂覆聚乙烯醇(PVA)凝胶电解质形成叉指超级电容。PDMS 印头通过电子束刻蚀制备, 叉指线宽可低至 500 nm 。总的来说, 一方面叉指结构的形成较依赖于光刻、等离子刻蚀和纳米压印等技术, 存在工艺流程复杂、制备成本高和不易大规模生产等问题。另一方面, 叉指型超级电容电极材料仍广泛以双电层电容的碳材料为主, 一定程度限制了其性能的提升。过渡金属硫化物具有较高的电化学活性, 其中双金属硫化物如 NiCo_2S_4 (NCS)有 2 个金属离子参与氧化还原过程而展现较高的比电容, 在三明治型对称/非对称超级电容器研究中获得较好的电化学性能。不过, 循环过程中存在体积膨胀大和电荷传导能力差的问题^[9]。

本工作将双金属硫化物 NCS 应用到叉指型柔性超级电容器中: 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源和钴源, 硫脲为硫化剂, 通过一步溶剂热制备 NCS 纳米粉体。为增强 NCS 在充放电过程中的电荷传输和容纳其体积变化, 在其形成过程中引入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备 NCS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合电极材料, 以提升体系导电和稳定性。将材料调配成油墨后采用掩膜印刷方式形成叉指结构电极, 与凝胶电解质组装成柔性叉指超级电容器。研究了 NCS/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极材料及其器件的电化学性能, 结果表明通过低成本、简单易行的掩膜印刷方法可得到性能优异的柔性叉指超级电容器。

1 实验

1.1 原材料

分析纯六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、氢氧化钾(KOH)和聚乙烯醇 1788(PVA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 分析纯乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)购自国药集团化学试剂有限公司; 分析纯松油醇购自成都科龙化工试剂; 聚四氟乙烯(PTFE)购自美国杜邦公司; 聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET, 厚度约为 0.1 mm)购自仁远新材料有限公司; 碳纳米管(CNTs, 管径 $3\sim 15 \text{ nm}$ 、长 $15\sim 30 \mu\text{m}$)购自深圳宏达昌进化科技有限公司; 银浆购自上海蓝沛新材料有限公司; 叉指型掩膜版(叉指长 20.0 mm , 宽度为 1.5 mm)购自至诚印刷公司。所有试剂和材料使用前未经纯化处理。

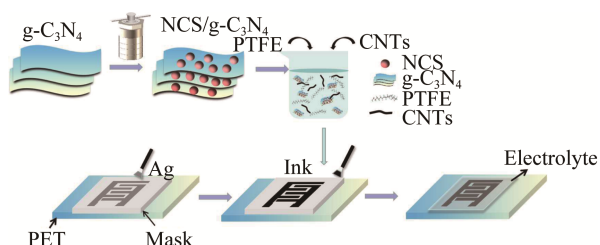
1.2 样品制备

1.2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米粉体合成 将 1 g 三聚氰胺粉末放入氧化铝坩埚中, 然后置于节能箱式电炉中在空气气氛下以 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率升温至 $560 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 6 h 后随炉冷却至室温, 使用玛瑙研钵将得到的淡黄色粉体研细。

1.2.2 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料制备 按 NCS 化学计量比称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 溶解在体积比为 $1:1$ 的乙二醇/水混合溶剂中(Ni^{2+} 浓度为 0.2 mol/L), 然后分别加入 200 、 400 mg 和 600 mg 上述 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 超声 2 h 使其均匀分散在液相中。随后将液体转移到 100 mL 不锈钢反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 密封后将反应釜置于鼓风干燥箱 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 中反应 10 h , 冷却至室温后分别用去离子水和乙醇洗涤、抽滤, 再经真空烘箱 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 得到产物粉体, 分别记为 NCS/g-200、NCS/g-400 和 NCS/g-600。

1.2.3 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 叉指型超级电容组装 将

PET 膜裁切成 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 尺寸的基底, 依次用丙酮、乙醇和去离子水清洗干净, 然后将掩膜版粘贴在 PET 基底上, 用笔刷将银浆在掩膜版镂空处涂覆均匀, 经烘箱干燥 12 h 后得到叉指型集流体。随后, 用笔刷将 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 油墨在上述集流体表面涂覆并刮平, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜后揭去掩膜版形成叉指集流体和电极。该油墨是将 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 粉末、PTFE、CNTs 和松油醇按 $8:1:1:2$ 的比例混合制备。最后, 将 3 g KOH 溶解在 30 mL 去离子水中, 将 3 g PVA 加入该 KOH 溶液并于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴搅拌得到 PVA-KOH 凝胶电解质, 冷却至室温后将其滴涂在叉指结构表面并轻轻压平, 常温静置过夜后得到柔性 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 叉指型超级电容器。材料的制备和器件的组装流程如图 1 所示。



PTFE is polytetrafluorethylene; CNTs is carbon nanotubes; PET is polyethylene terephthalate.

图 1 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 柔性叉指型超级电容器制备流程示意图
Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication process of $\text{NiCo}_2\text{S}_4(\text{NCS})/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based flexible interdigital supercapacitor

1.3 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, 英国思百吉, Panalytical Empyrean Series 2)和红外光谱仪(FTIR, 美国尼高力, Nexus 670)对产物进行结构表征。衍射仪配备 Cu 靶, 波长 0.154 nm , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA 。红外测试波数范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} 。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国蔡司, SIGMA HDTM)对产物微观形貌进行表征, 同时用配备的能谱仪分析合成材料的元素组成情况。采用光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞, K-Alpha+)进行元素价态的分析, 分析室真空度为 $5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$, 采用单色化 Al K_α 源作为 X 射线源, 能量为 1486.6 eV , 电压 15 kV , 束流 15 mA 。

电化学分析表征包括循环伏安(CV)、电化学阻抗(EIS)和恒流充放电(GCD), 在德国 Gamry 3000 电化学工作站上进行。首先, 将 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 粉末、

CNTs、聚四氟乙烯按质量比 $8:1:1$ 混匀制浆, 涂覆于 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的泡沫镍上, 干燥过夜后在 10 MPa 压力下压片, 该电极片作为工作电极, Pt 片作为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 在 1 mol/L KOH 溶液中使用三电极体系来评估制备的 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极材料的电化学性能。对于组装的叉指型超级电容器, 采用二电极测试体系衡量其储能性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 FTIR 分析

图 2 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 XRD 谱。由图 2 可见, 三聚氰胺分解产物在 27.5° 有强烈的衍射峰, 是类石墨相 C_3N_4 在其(002)晶面堆叠产生的衍射特征峰, 而 13.1° 微弱衍射峰对应其(001)晶面, 表明成功合成类石墨结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[10]。 NCS 是立方尖晶石结构, 在 2θ 为 31.5° 、 38.3° 和 55.3° 等位置有明显的衍射峰, 与其标准谱 JCPDS 20-0782 一致, 分别对应其(311)、(400)和(440)等晶面, 与同为尖晶石结构的氧化物 NiCo_2O_4 差异较大(其主峰(311)的 2θ 为 36.7° , JCPDS 20-0781)。此外, 复合样品在 $2\theta=27.5^\circ$ 位置出现了微弱的衍射峰, 该峰位对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主峰(002)晶面。由于在复合材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量较少, 其主峰的衍射强度远低于单相样品, 并且其与宽化明显的 NCS (200)衍射峰较为靠近, 衍射峰出现一定重叠。此外没有再观察到其它相衍射峰, 说明通过一步水热硫化过程得到了 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。XRD 谱中 NCS 衍射峰明显宽化表明其晶粒细小, 通过 Jade 对 XRD 谱全谱拟合和晶粒尺寸计算得到平均晶粒尺寸约为 47 nm 。

进一步通过红外光谱对上述样品进行了结构表征, 结果如图 3 所示。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的红外光谱在 800 cm^{-1} 和 $1\,200 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围处存在显著的红吸收带, 这些吸收带主要是含有 C_3N_3 三嗪芳环结构分子的典型红外吸收带^[11], 其中 $1\,224\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带对应连接芳环的 C-N 结构, $1\,450 \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的芳环结构。 $1\,600 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带对应共轭的 C=N 和 C=C 结构。 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极材料的红外光谱除主相 NCS 的吸收带以外在 800 cm^{-1} 以及 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处均能找到对应的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收带, 进一步证实了复合结构的形成。

2.2 XPS 分析

采用 XPS 对 NCS/g-C₃N₄ 的组成和价态进行了深入的分析。从图 4a 可见, 复合材料由 Ni, Co, O、S、N 和 C 元素组成, 除 O 元素外均与目标组成一致, 其 O 信号的出现主要是由于硫化物暴露在空气中引起的表面的氧化^[12–13]。XPS 谱中 850~885 eV 区间(图 4b)是 Ni 2p 的高分辨谱, 具有明显的 2 个自旋-轨道分裂峰和 2 个振动卫星峰(表示为“Sat.”)。结合能 861.3 eV 和 878.3 eV 分别对应 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 自旋-轨道分裂峰。通过对分裂峰的进一步拟合可以看出, 镍存在 2 种价态: 结合能在 854.4 eV 和 871.5 eV 为 Ni²⁺, 结合能在 857.6 eV 和 875.3 eV 为 Ni³⁺, 分别对应于位于八面体位置和四面体位置的 Ni 离子^[14]。此外, 强的卫星峰表明最终产物中的大部分 Ni 元素以二价态存在。类似的, 在钴的高分辨谱中(图 4c)也表现出明显的自旋-轨道分裂峰, 其中以 782.7 eV 和 799.7 eV 结合能为中心的 2 个强峰归属于 Co²⁺, 在 779.1 eV 和 794.3 eV 处的另外 2 个峰可以归属于 Co³⁺。弱的卫星峰表明最终产物中的大部分 Co 元素以二价态存在^[15]。图 4d 为 S 2p 的高分辨光电子谱, 同样观察到 2 个自旋-轨道分裂峰: 161.7 eV 和 162.6 eV 处的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 前者归因于表面低配位的 S²⁻, 这与硫空位有关, 有助于提高 NiCo₂S₄ 的导电性, 从而提高比电容^[16]。后者则对应于金属-硫键的结合能(Ni—S 和 Co—S 键)^[17]。这些结果表明所制备样品的表面存在 Ni²⁺, Ni³⁺, Co²⁺、Co³⁺和 S²⁻, 与文献[18]报道一致。图 4e 为 C 元素在 284.3 eV 处的特征峰是来自 g-C₃N₄ 的 C—C 键, 而位于 285.17 eV 处的结合能对应 C—S, 说明在水热反应过程中实现了 NiCo₂S₄ 与 g-C₃N₄ 的复合, 在 287.7 eV 处的特征峰则对应于 C—N—C。N 元素在 398.7 eV 的特征峰对应了 C=N—C, 400.4 eV 反应了 N—H 键(图 4f)。除此之外, NCS/g-C₃N₄ 复合材料的 Ni 2p_{3/2} 和 Co 2p_{3/2} 与纯相 NCS 的(图 4f 和图 4g)相比轻微向高结合能方向移动, 是由于 Ni 和 Co 与 g-C₃N₄ 化学结合造成, 由于电负性差异使 Ni 和 Co 与 g-C₃N₄ 发生了电子转移^[19]。

2.3 FESEM 分析

图 5 为 g-C₃N₄、NCS 和 NCS/g-C₃N₄ 的场发射扫描电子显微镜(FESEM)照片。从图 5a 可见, g-C₃N₄

具有明显的片层状结构, 与 XRD 谱反应出的类石墨结构一致, 平面尺寸约在 500 nm~5 μm 之间。通过能谱分析发现其主要含有 C 和 N 元素, Si 和少量 O 元素则来自于制样硅片。纯相 NCS 的 FESEM 照片显示 NCS 样品由尺寸约为 50 nm 的晶粒组成, 这与 XRD 拟合结果基本一致, 但是晶粒间有团聚现象, 形成 600~800 nm 左右的大球, 大球之间也明显团聚黏连。当 NCS 与 g-C₃N₄ 经水热复合以后, NCS 晶粒尺寸未发生明显的变化, 并且观察到 NCS 晶粒分布生长在 g-C₃N₄ 纳米片层表面, 没有观察到团聚成大颗粒的现象, 分散性得到显著改善, 有助于缓解充放电循环中体积变化带来的结构不稳定。经能谱(图 6)分析表明复合材料除有 Ni、Co、S 以外还有 C 和 N 元素的存在, 证实了 NCS/g-C₃N₄ 纳米复合结构的形成。

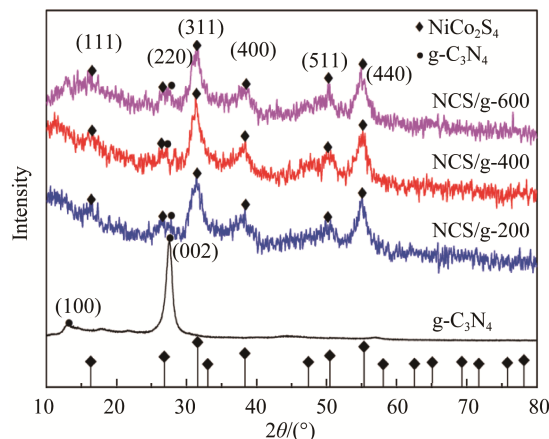


图 2 g-C₃N₄ 和 NCS/g-C₃N₄ 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of g-C₃N₄ and NCS/g-C₃N₄

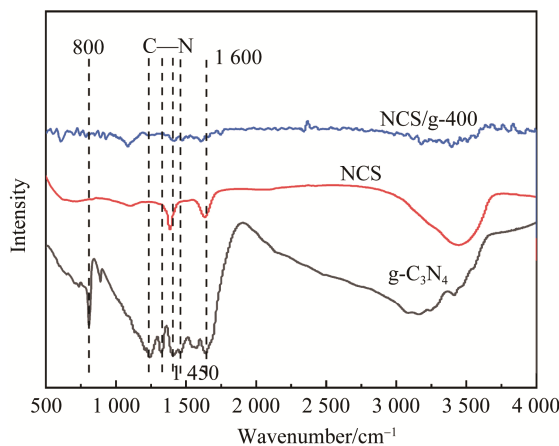
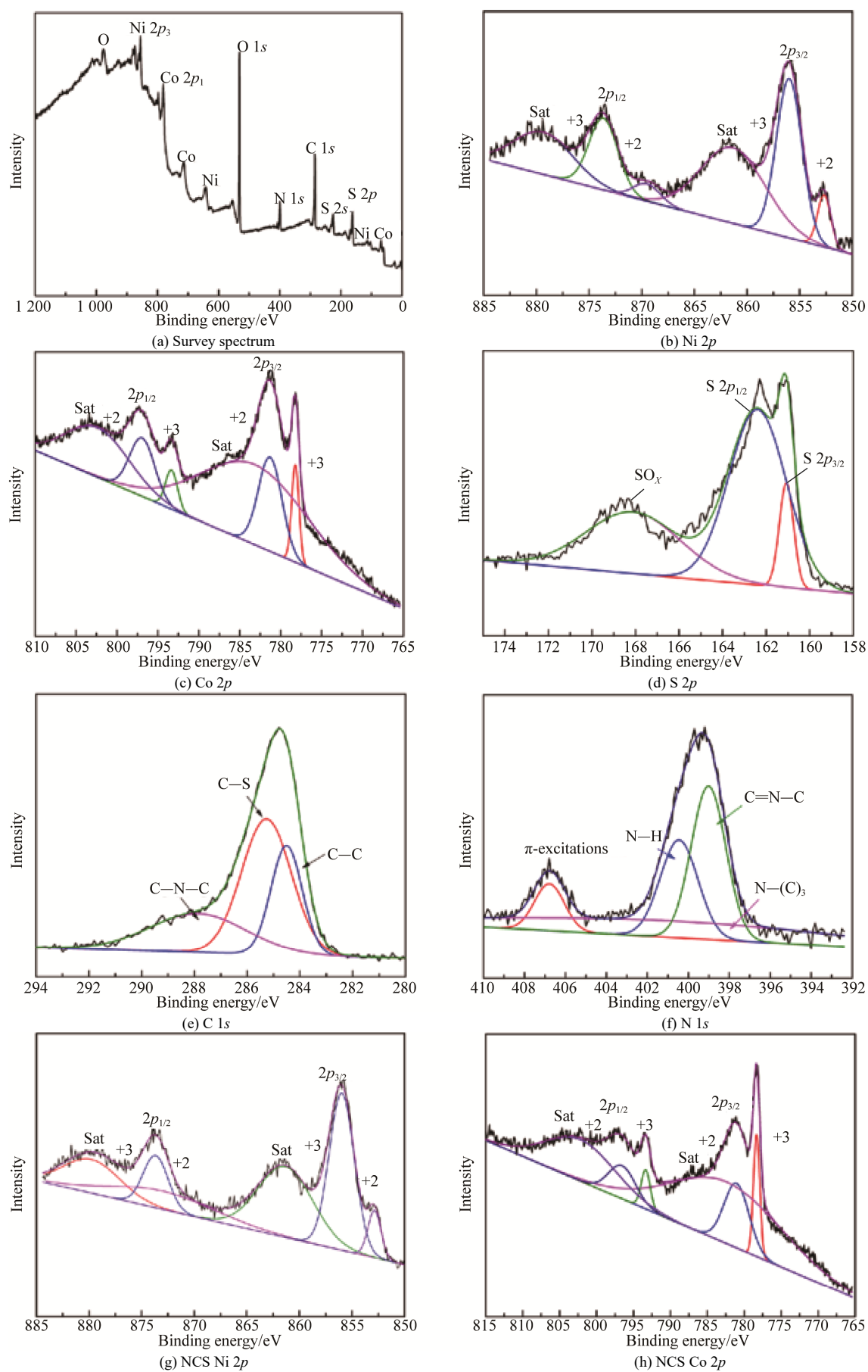


图 3 g-C₃N₄、NCS 和 NCS/g-400 的红外光谱
Fig. 3 FTIR spectra of g-C₃N₄, NCS and NCS/g-400



Sat. is stallite.

图 4 NCS/g-400 和 NCS 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of NCS/g-400 and NCS

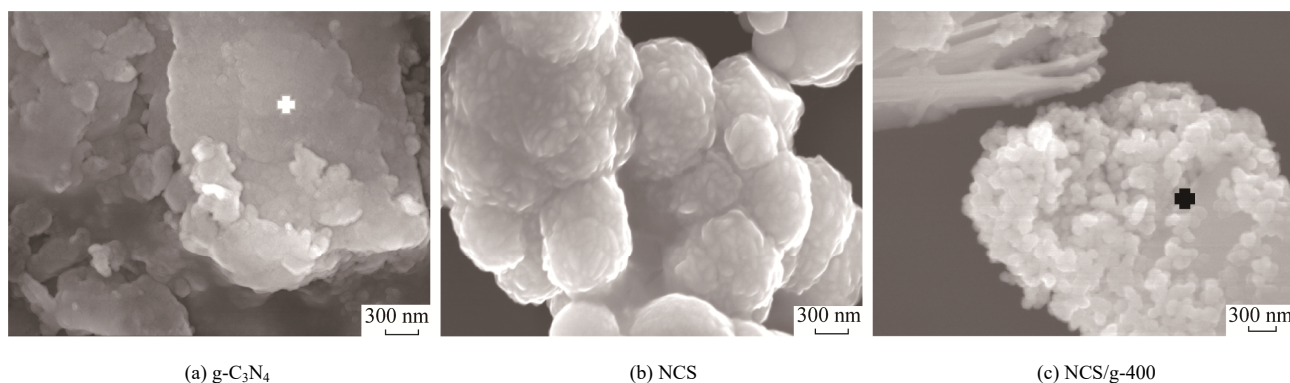


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、NCS 和 NCS/g-400 的 FESEM 照片
Fig. 5 FESEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, NCS and NCS/g-400

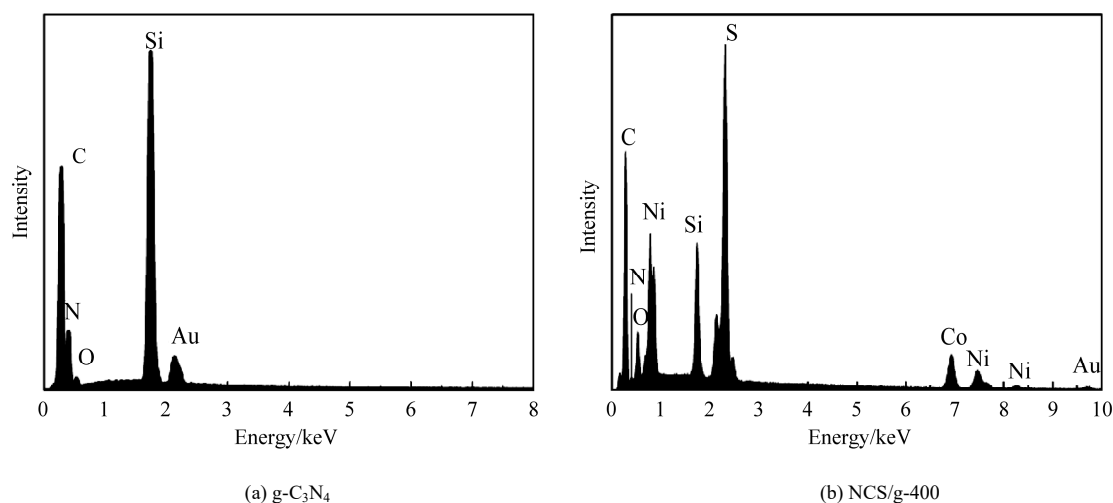


图 6 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NCS/g-400 的能谱
Fig. 6 EDS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and NCS/g-400

2.4 性能分析

2.4.1 电极电化学性能 分别将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、NCS 和 NCS/g- C_3N_4 作为电极材料进行了电化学性能测试，其在 50 mV/s 扫描速率和 -0.2~0.6 V 电位区间的三电极法 CV 曲线如图 7a 所示。结果显示，在相同条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 自身的电化学活性不及 NCS，而当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 NCS 复合以后电极的循环伏安特性又显著优于纯相 NCS。由于类石墨相 C_3N_4 含有比普通氮掺杂碳材料更多的活性位点，具有较强的电子传输能力和亲水性， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入增强了活性物质 NCS 在充放电过程中的电荷传输，能提升其导电性^[20]。正如形貌表征所示，尽管纯相 NCS 和复合相中 NCS 的晶粒尺寸相当，但是前者团聚明显，充放电过程中电荷的传输主要发生在 NCS 晶粒之间，而其导电性不佳，最终表现电化学性能不高。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 NCS 复合以后 NCS 晶粒分散生长在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面，充分利用其表面活性位点加速活性物质 NCS 在充放电过程中电荷的分离和转移，延长电荷

载流子的寿命，显著提高了 NCS 的电化学活性。另外，不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的复合电极电化学活性有一定差异，其中 NCS/g-400 复合电极 CV 曲线具有较大的面积，同时 3 个样品的 GCD 曲线(图 7b)显示 NCS/g-400 在同为 10 mA/cm² (5 A/g) 的电流密度下表现出更为优异的充放电性能。因此，对 NCS/g-400 复合电极进行了进一步表征，图 7c 为其在不同扫描速率下的 CV 曲线，随着扫描速率增大电极电流增强，另外氧化峰和还原峰之间距离逐渐增大，是由于电极内部电阻所致^[21]，这可通过阻抗图谱进一步分析证实。如图 7d 和图 7e 所示，复合电极的 EIS 谱显示该电极材料具有较小的等效串联电阻和电荷转移电阻，其电极活性物质的内部电阻 R_s 为 1.1 Ω 。由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入增强了 NCS 颗粒间充放电过程中的电荷传输，相比于纯相 NCS 电极($R_s=1.5 \Omega$)，复合电极的电阻更小，从而有助于更多电容性能的释放^[22]。图 7f 为该电极材料在不同电流密度下的 GCD 曲线，展现出明显的充放电平台，是典型的赝电

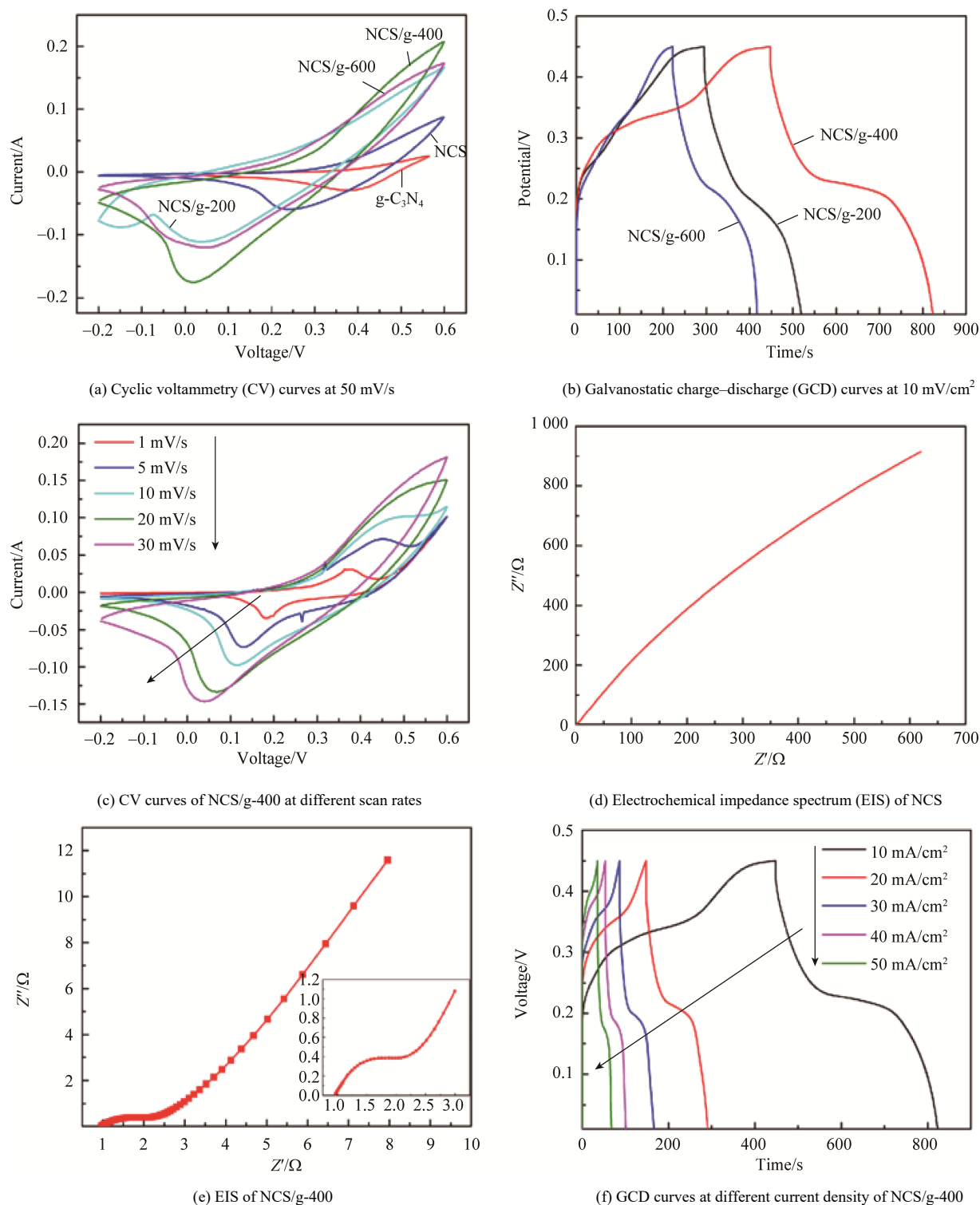


图 7 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、NCS 和 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 电极的电化学性能
Fig. 7 Electrochemical performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, NCS and $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$

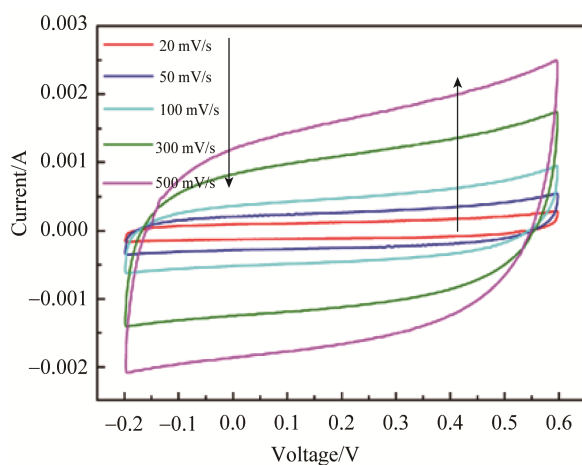
容特征^[23]。在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 面积比电容可达 9.1 F/cm^2 ($1\,825\text{ F/g}$), 增大到 50 mA/cm^2 电流密度时电容为 5.1 F/cm^2 ($1\,020\text{ F/g}$), 与先前报道的 NCS 基电极材料相比具有良好的电容和倍率特性(表 1)。

2.4.2 器件电化学性能 采用二电极法对组装的

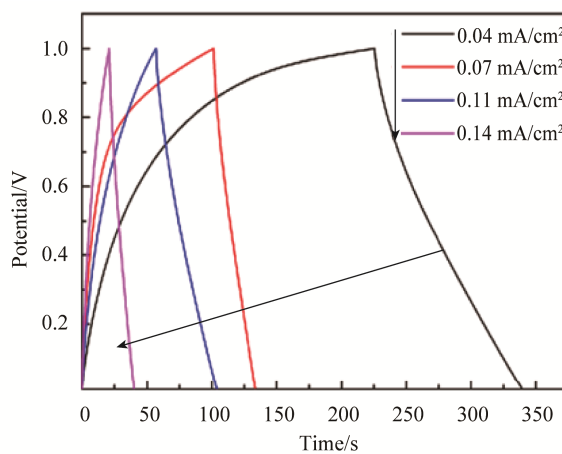
$\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 叉指超级电容进行电化学性能测试, 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线如图 8a 所示。结果显示, 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线均呈现理想电容矩形特征, 且当扫描速率增大到 500 mV/s 时, 曲线仍能没有偏离矩形形状, 说明器件表现出良好的

表 1 NCS/g-C₃N₄ 与先前报道的 NCS 基电极材料电容性能对比Table 1 Comparison of NCS/g-C₃N₄ with previously reported NCS-based electrode materials

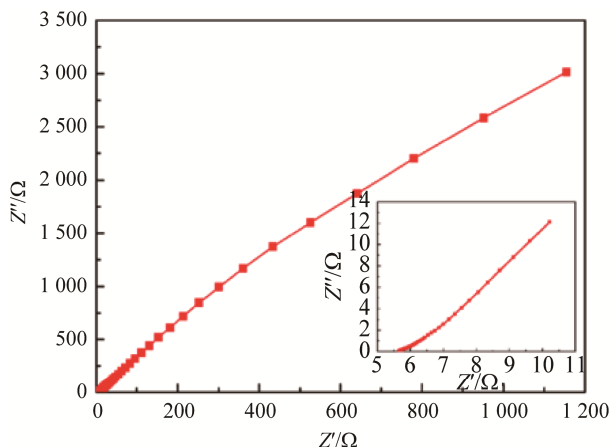
Material	Method	Specific capacitance	Rate capability	Reference
NCS	Hydrothermal	768 F/g (2.0 A/g)	708.0 F/g (20 A/g)	[24]
NCS@graphene	Hydrothermal	1 708 F/g (1.0 A/g)	1 161.0 F/g (40 A/g)	[25]
NCS/graphene quantum dot	Hydrothermal	1 453 F/g (1.0 A/g)	455.6 F/g (10 A/g)	[26]
NCS	Template-directed method	1 635 F/g (1.0 A/g)	818.0 F/g (16 A/g)	[27]
NCS@MnO ₂	Hydrothermal	521 F/g (1.0 A/g)	410.0 F/g (10 A/g)	[28]
NCS/multiporous carbon	Hydrothermal	651 F/g (0.6 A/g)	574.0 F/g (1 A/g)	[29]
NCS	Hydrothermal	1 753 F/g (1.0 A/g)	1 364.0 F/g (10 A/g)	[30]
NCS	Electrodeposition	4.74 F/cm ² (5.0 mA/cm ²)	2.26 F/cm ² (50 A/cm ²)	[31]
NCS	Hydrothermal	1 048 F/g (3.0 A/g)	795.0 F/g (10 A/g)	[32]
NCS/g-C ₃ N ₄	Hydrothermal	1 825 F/g (5.0 A/g)	1 020.0 F/g (25 A/g)	This work



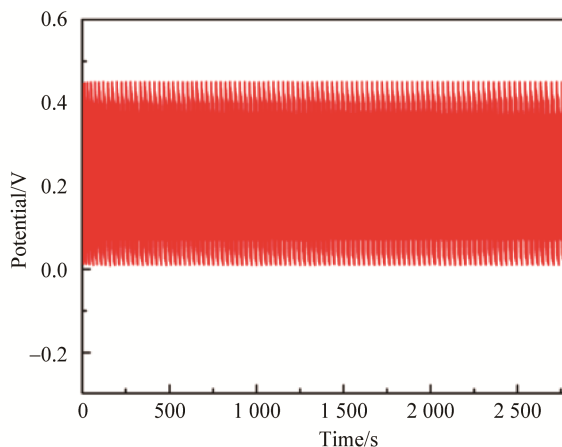
(a) CV curves at different scan rate



(b) GCD curves at different current density



(c) EIS



(d) Cycle stability

图 8 NCS/g-C₃N₄ 柔性叉指超级电容器的电化学性能Fig. 8 Electrochemical performance of NCS/g-C₃N₄ flexible interdigital supercapacitor

倍率性能且在该电压下保持稳定工作的能力^[33]。在 20 mV/s 的扫描速率下, 器件的比电容为 5.7 mF/cm²。图 8b 为不同电流密度下的 GCD 曲线, 其曲线基本对称, 无明显充放电平台。在 0.04 mA/cm² 的电流密度下, 放电时间 115 s, 当功率密度为 17.5 mW/cm³ 时, 器件的能量密度为 0.56 mW·h/cm³, 具有较好的

储能特性。如图 8c 所示, 器件的 EIS 谱表明了该器件具有较小的等效串联电阻, 器件的导电性良好。平面叉指电极的间隙替代了传统电容中的隔膜, 避免了可能出现的短路现象, 且进一步减小了 2 个电极的间距及离子传输阻抗, 有利于提高器件的频率响应和功率密度。并且叉指电极具有更多开放的边界, 增加了

活性材料与电解质接触的比表面积,利于电解质离子的扩散。图 8d 为器件在 3 mA/cm^2 的电流密度下循环充放电 4 000 次测试,结果表明循环后 4 000 次后仍能充电到设定的电压,具有良好的循环稳定性。

3 结论

采用一步溶剂热法制备了 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料, NCS 晶粒尺寸约 50 nm , 分布生长在类石墨烯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片表面并产生化学键合。以三电极法对其作为电极时的电化学性能进行测试,结果显示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入显著增强了 NCS 的电化学活性, NCS/g-400 电极的等效串联电阻为 $1.1\ \Omega$ 。在 10 mA/cm^2 的电流密度下面积比电容高达 9.1 F/cm^2 ($1\ 825\text{ F/g}$)。将 NCS/g-400 配置的油墨采用掩膜印刷方式形成叉指型结构电极,与 PVA-KOH 凝胶电解质组装的叉指超级电容器在 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$ 的电压范围内在高至 500 mV/s 的扫描速率下仍保持理想的矩形特性,展现出良好的倍率性能。在 20 mV/s 的扫描速率下,器件面积比电容达到 5.7 mF/cm^2 。当功率密度为 17.5 mW/cm^2 时,器件能量密度为 $0.56\text{ mW}\cdot\text{h/cm}^2$ 时,具有良好的储能特性,并且器件经过 4 000 次循环后仍能保持良好稳定性。研究表明,该 $\text{NCS/g-C}_3\text{N}_4$ 复合电极材料通过此简易、低成本的掩膜印刷可获得性能优良的柔性叉指型超级电容器。

参考文献:

- [1] YANG Y. A mini-review: Emerging all-solid-state energy storage electrode materials for flexible devices[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 3560–3573.
- [2] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 312–316.
LIU Shuangyu, GONG Xuehai, XU Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 312–316.
- [3] SUN H, ZHU J, BAUMANN D, et al. Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(1): 45–60.
- [4] 李明伟, 杨绍斌. 介孔 CoMn_2O_4 /还原氧化石墨烯复合材料的制备及其超级电容性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 167–173.
LI Mingwei, YANG Shaobin. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 167–173.
- [5] YANG Y, HE L, TANG C, et al. Improved conductivity and capacitance of interdigital carbon microelectrodes through integration with carbon nanotubes for micro-supercapacitors[J]. *Nano Res*, 2016, 9(8): 2510–2519.
- [6] SHI X, ZENG Z, LIAO C, et al. Flexible, planar integratable and all-solid-state micro-supercapacitors based on nanoporous gold/manganese oxide hybrid electrodes via template plasma etching method[J]. *J Alloys Compds*, 2018, 739: 979–986.
- [7] XIAO Y, HUANG L, ZHANG Q, et al. Gravure printing of hybrid $\text{MoS}_2/\text{S-rGO}$ interdigitated electrodes for flexible microsupercapacitors[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(1): 013906.
- [8] LOCHMANN S, GROTHE J, ECKHARDT K, et al. Nanoimprint lithography of nanoporous carbon materials for micro-supercapacitor architectures[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(21): 10109–10115.
- [9] WANG Y, SONG Y, XIA Y. Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45 (21), 5925–5950.
- [10] 王诗佳. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与钴硫化物复合材料的制备及其在超级电容器中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
WANG Shijia. Preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with metal cobalt sulfide composites and their application in supercapacitors (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [11] LI X, ZHANG J, SHEN L, et al. Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine[J]. *Appl Phys A*, 2009, 94(2): 387–392.
- [12] NAGARAJU G, CHA S M, SEKHAR S C, et al. Metallic layered polyester fabric enabled nickel selenide nanostructures as highly conductive and binderless electrode with superior energy storage performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 7(4): 1601362.
- [13] GOPI CVVM, REDDY A E, KIM H J. Wearable superhigh energy density supercapacitors using hierarchical ternary metal selenides composite of CoNiSe_2 microspheres decorated with CoFe_2Se_4 nanorods[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(17): 7439–7448.
- [14] PU J, WANG T T, WANG H Y, et al. Direct growth of NiCo_2S_4 nanotube arrays on nickel foam as high-performance binder-free electrodes for supercapacitors[J]. *Chem Plus Chem*, 2014, 79(4): 577–583.
- [15] WAN H, JIANG J, YU J, et al. NiCo_2S_4 porous nanotubes synthesis via sacrificial templates: High-performance electrode materials of supercapacitors[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(38): 7649–7651.
- [16] BAO J, ZHANG X, FAN B, et al. Ultrathin spinel-structured nanosheets rich in oxygen deficiencies for enhanced electrocatalytic water oxidation[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(25): 7507–7512.
- [17] SHEN L, WANG J, XU G, et al. NiCo_2S_4 nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(3): 1400977.
- [18] YANG L, ZHANG J, WANG S, et al. Facilely constructing 3D porous NiCo_2S_4 nanonetworks for high-performance supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2014, 38(9): 4045–4048.
- [19] HAN X, ZHANG W, MA X, et al. Identifying the activation of bimetallic sites in $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-CNT}$ hybrid electrocatalysts for synergistic oxygen reduction and evolution[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(18): 1808281.
- [20] 董伟霞, 包启富, 顾幸勇, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CaTi}_2\text{O}_5$ 复合材料制备及其光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(2): 292–298.
Dong Weixia, BAO Qifu, GU Xingyong, et al. *Chin J Inorg Chem (in Chinese)*, 2017, 33(2): 292–298.
- [21] MA Y, SHENG H, DOU W, et al. Fe_2O_3 nanoparticles anchored on the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene paper for flexible supercapacitors with ultrahigh volumetric capacitance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(37): 41410–41418.
- [22] 周亚丽, 雷西萍, 于婷, 等. 壳聚糖碳气凝胶原位负载 Fe_3O_4 的制备及其电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2164–2171.
ZHOU Yali, LEI Xiping, YU Ting, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2164–2171.
- [23] 刘畅. 基于 NiCo_2S_4 纳米电极材料的超级电容器组装及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
LIU Chang. Supercapacitor assembly and performance study based on NiCo_2S_4 nano electrode materials (in Chinese, dissertation). Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020.

- [24] ZHU Y, JI X, WU Z, et al. NiCo₂S₄ hollow microsphere decorated by acetylene black for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 186: 562–571.
- [25] XIAO Y, SU D, WANG X, et al. *In situ* growth of ultradispersed NiCo₂S₄ nanoparticles on graphene for asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 176: 44–50.
- [26] WANG H, YANG Y, ZHOU X, et al. NiCo₂S₄/tryptophan-functionalized graphene quantum dot nanohybrids for high-performance supercapacitors[J]. *New J Chem*, 2017, 41(3): 1110–1118.
- [27] WANG Z, HE B, KONG W, et al. Synthesis of NiCo₂S₄ nanocages as pseudocapacitor electrode materials[J]. *Chem Select*, 2016, 1(13): 4082–4086.
- [28] CHEN H, LIU X L, ZHANG J M, et al. Rational synthesis of hybrid NiCo₂S₄@MnO₂ heterostructures for supercapacitor electrodes[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(7): 8909–8914.
- [29] WANG T, LE Q, ZHANG G, et al. Facile preparation and sulfidation analysis for activated multiporous carbon@NiCo₂S₄ nanostructure with enhanced supercapacitive properties[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 627–635.
- [30] LI Z, QU Y, WANG M, et al. O/W interface-assisted hydrothermal synthesis of NiCo₂S₄ hollow spheres for high-performance supercapacitors[J]. *Colloid Polym Sci*, 2016, 294(8): 1325–1332.
- [31] FU W, ZHAO C, HAN W, et al. Cobalt sulfide nanosheets coated on NiCo₂S₄ nanotube arrays as electrode materials for high-performance supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(19): 10492–10497.
- [32] TANG Y, CHEN T, YU S, et al. A highly electronic conductive cobalt nickel sulphide dendrite/quasi-spherical nanocomposite for a supercapacitor electrode with ultrahigh areal specific capacitance[J]. *J Power Sources*, 2015, 295: 314–322.
- [33] XIAO H, WU Z S, CHEN L, et al. One-step device fabrication of phosphorene and graphene interdigital micro-supercapacitors with high energy density[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 7284–7292.