

NiCo₂S₄@碳纳米管构筑柔性薄膜电极的制备及其电化学性能

周阅微^{1,2} 季昀辉¹ 谭尚彬¹ 宋伟杰¹ 许亮亮² 唐少春^{*,1}

(¹ 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210093)

(² 南京外国语学校, 南京 210008)

摘要: 以浮动催化化学气相沉积致密超薄碳纳米管薄膜(CNTF)为基体,通过两步酸处理使薄膜内制备的碳纳米管(CNT)分开并赋予其活性官能团,CNTF由超疏水转变为超亲水性,然后在CNT表面生长均匀的前驱体包覆层,离子进入超亲水薄膜内部确保了高负载量,最后进行液相硫化制得NiCo₂S₄@碳纳米管构筑柔性薄膜(NiCo₂S₄@CNTF)电极。利用扫描电子显微镜、X射线衍射等对产物进行了表征,证明优化产物为NiCo₂S₄均匀包覆多壁CNT构筑而成的三维网状柔性复合薄膜,单根CNT的表面是NiCo₂S₄纳米粒子构成、厚度约70 nm的粗糙包覆层。该复合薄膜比电容达到270.3 mF·cm⁻²,即使在高电流密度2.5 mA·cm⁻²下充放电循环10 000次后仍保持很好的可逆性,电容保持率达93%,库伦效率持续稳定在92%附近;重复大变形(弯曲、折叠、卷曲)后能保持结构完整性和性能稳定性。同时,探讨了电化学性能与结构间的关系,并揭示了性能增强的内在机理。

关键词: 复合材料; 碳纳米管薄膜; 柔性电极; 合成; 超级电容器

中图分类号: O614.812; O614.813

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)08-1419-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.185

Preparation and Electrochemical Properties of NiCo₂S₄@Carbon Nanotube Constructed Flexible Film Electrode for Supercapacitors

ZHOU Yue-Wei^{1,2} JI Yun-Hui¹ TAN Chang-Bin¹

SONG Wei-Jie¹ XU Liang-Liang² TANG Shao-Chun^{*,1}

(¹College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(²Nanjing Foreign Language School, Nanjing 210008, China)

Abstract: The NiCo₂S₄@carbon nanotube (CNT) constructed flexible film(NiCo₂S₄@CNTF)electrodes was synthesized by a new top-down route using dense and ultrathin carbon nanotube films (CNTF)from floating catalytic chemical vapor deposition as a support. The synthesis included two-step acid treatment of a dense-packed CNTF leading to a three-dimensionally porous conductive matrix, growth of uniformNiCo₂(CO₃)_{1.5}(OH)₃precursor on each CNT, followed by solution-based sulfidation. Meanwhile the two-step acid treatment transformed hydrophobic CNTF to be highly hydrophilic, which made its interior to be highly ion-accessible and well-separation of adjacent CNTs in a 3D space, thus assured high loadings. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and other techniques. The results indicatedthat the optimal products were flexible composite filmswith a 3D network structure constructed by NiCo₂S₄ coated CNTs. The NiCo₂S₄ nanoparticle coating was rough with a thickness of ~70 nm, which is benefit for providing active sites for electrochemical energy storage. The composite film electrode had a specific capacitance of 270.3 mF·cm⁻² at 0.5 mA·cm⁻², and exhibited excellent cycling stability with 93% of initial capacitance even after 10 000 cycles at a high current

收稿日期:2019-04-14。收修改稿日期:2019-06-11。

国家自然科学基金(No.11374136)、江苏省自然科学基金(No.BK20161396)和中央高校基本科研业务费(No.021314380073)和南京大学技术创新基金(No.02131480608203)资助项目。

*通信联系人。E-mail:tangsc@nju.edu.cn

density of $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The coulombic efficiency kept at around 92% with fluctuations during the whole cycling. Also, the composite film electrode kept good structure integrity after repeated large deformations. The relationship between the specific nanostructure and electrochemical performance was discussed in detail, and involved mechanism was also revealed.

Keywords: composite materials; carbon nanotube films; flexible electrodes; synthesis; supercapacitors

0 引言

近年来,电子产品朝着可穿戴、便携式方向发展,这对电源在柔性、薄、轻质方面提出了更高的要求^[1]。超级电容器(又叫电化学电容器)是基于高比表面积碳材料、过渡金属氧化物和导电聚合物等电极材料的新型能量储存器件,拥有快速充放电、循环寿命长、工作温度范围宽等诸多优点^[2-3]。相对电解液为液相的器件,全固态超级电容器具有体积小、操作简便、可靠性高等优势^[4-6]。对微型能量存储器件而言,面积比电容是一个重要的评估参数^[7]。因此,设计开发高性能的柔性电极材料,实现超高面积比电容的同时保证在大变形下的性能可靠性非常重要。

泡沫镍、泡沫铜等金属集流体由于自身重量大、无法大变形等缺点已难以满足可穿戴器件的要求。碳纳米管薄膜(CNTF)由于比表面积大、机械性能优良、耐腐蚀、高温稳定性好等优点,在柔性电化学储能应用方面表现出很强的竞争力。但是,CNTF的自身电荷存储能力有限,且薄膜内阻较大成为其直接应用于超级电容器电极材料的瓶颈。通过引入其它赝电容活性材料,在纳米尺度下进行复合是提高电化学性能的有效途径^[8-11]。然而,一方面由于CNTF致密的网络结构和超疏水表面阻止了电解液润湿以及离子从外到内的扩散,导致不仅赝电容材料不容易生长、负载量很低,而且薄膜内部空间无法得到利用^[10]。尽管与CNTF复合的材料制备已取得了一定进展,例如,涂有导电聚合物(如聚苯胺(PANI)^[12]和聚吡咯(PPy)^[13-14])的CNTF复合电极,但在溶液环境下实现无机纳米材料的高负载量仍然极具挑战性。另一方面,以过渡金属氧化物为代表的传统赝电容电极材料存在导电性差、结构不稳定、力学性能差等问题,而硫化物具有高导电性和优异电化学活性,因此被认为是理想的备选材料。而且,双金属硫化物比单金属体系的导电性更好、电化学活性更高^[15-20]。典型双金属硫化物是由Ni、Co、Fe、Zn

等其中的2种组成,作为电极材料表现出远高于氧化物的优异电化学性能。

本文报道了一种 NiCo_2S_4 @碳纳米管构筑的新型柔性薄膜(NiCo_2S_4 @CNTF)电极。以浮动催化化学气相沉积(FCCVD)碳纳米管薄膜(CNTF)为基体,通过特殊的两步酸处理将结构致密、表面超疏水的CNTF转变为三维网状多孔、超亲水薄膜,并赋予CNT表面活性基团。这有利于高负载量的前驱体在其表面均匀成核生长,确保薄膜内每一根CNT表面被前驱体均匀包覆,最后通过控制硫化反应动力学获得硫化物纳米粒子构成的粗糙包覆层。该复合电极不仅拥有高面积比电容,而且循环寿命长,在重复大变形(弯曲、折叠、卷曲)后能保持结构完整性和性能稳定性。

1 实验部分

1.1 CNTF的制备及两步酸处理

采用乙醇和二茂铁分别作为碳源和催化剂,通过改进的FCCVD工艺^[10]制备出高质量的CNTF。首先将CNTF切成面积为 $4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的长方形。然后经两步酸处理:在100W功率的连续超声下,将CNTF切片放入40 mL 5%(w/w)稀盐酸中浸渍2 h,取出后用去离子水清洗;再将CNTF切片放入20 mL的浓硝酸(HNO_3 , 65%~68%(w/w))中浸泡30 min。最后,用去离子水清洗CNTF数次,并在冷冻干燥机中干燥。

1.2 NiCo_2S_4 @CNTF的制备

将25 mg六水合硝酸钴、50 mg六水合硝酸镍和60 mg尿素依次溶解于40 mL去离子水和无水乙醇的混合液(水和醇体积比为1:1)中,然后磁力搅拌持续30 min,得到澄清的混合溶液。取40 mL该混合溶液转移到50 mL的Teflon水热反应釜中,加入两步酸处理过的碳纳米管薄膜(A-CNTF),在120℃恒温反应4 h,用去离子水清洗数次后冷冻干燥,得到前驱体包覆CNT构筑的复合薄膜。

将0.12 g硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶解于40 mL

无水乙醇中配成溶液($40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),然后将上一步制备的前驱体包覆 CNT 构筑的复合薄膜浸到硫代乙酰胺溶液中。接着将其转移到容积为 50 mL 的反应釜中,在 120°C 恒温下水热反应 12 h,反复清洗后,冷冻干燥,得到 NiCo_2S_4 @CNTF。

1.3 仪器表征

通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 型号 Hitachi S-4800) 和 SEM-mapping 对产物的形貌、尺寸、结构和组分进行表征,加速电压为 15 kV。样品成分由能量色散 X 射线光谱仪(EDX)进行表征。采用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100, 日本电子株式会社,加速电压 200 kV)对单根碳纳米管进行表征。产物相结构通过 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪(瑞士布鲁克公司)进行表征, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。CNTF 在酸处理前后水接触角的测量是在德国 dataphysics 接触角测量仪(型号 OCA25)上进行。

1.4 电化学性能测试

电化学性能测试在 MetrohmAutolab 302N(瑞士万通)电化学工作站上采用三电极体系完成,以铂片为对电极,标准 Ag/AgCl 电极为参比电极, NiCo_2S_4 @CNTF 为工作电极,有效面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, 连线夹留 2 cm 的长度,电解液为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。采用循环伏安法(CV)和恒电流充放电法(GCD)测试电极的性能,在 $-0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl 范围之间进行测量。面积比电容(C_a)是根据 $C_a = i\Delta t / (S\Delta V)$ 从 GCD 曲线中计算得出,其中 $S(\text{cm}^2)$ 是电极测试的有效面积, $I(\text{A})$ 、 $\Delta t(\text{s})$ 和 $\Delta V(\text{V})$ 分别表示放电电流、放电时间和测试的电位窗口。电极的充放电循环稳定性评价在蓝电电池测试系统 (Land Battery Test System, 武汉金诺电子公司)上进行的。电容保持率是指某一循环中的放电时间占首次放电时间的百分数。库伦效率 $\eta = t_d/t_c \times 100\%$, 其中 t_c 和 t_d 分别代表充电时间和放电时间。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管薄膜经两步酸处理前后的宏观及微观变化

图 1 展示了 FCCVD 法制备的 CNTF 经过两步酸处理前后的形貌与结构变化情况。将 $4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的 CNTF 的一半进行两步酸处理之后,薄膜宽度从 2 cm 增加到 2.3 cm,尺寸增加量达 15%(图 1a)。酸

处理前,水滴在薄膜的表面就像水珠在荷叶表面一样来回滚动;酸处理后,滴加到薄膜表面的水滴迅速铺开并渗入薄膜内部,表现出超强的亲水性(图 1b)。显然,初始 CNTF 表面不能被水润湿,两步酸处理使超疏水的 CNTF 转变为高度亲水性。CNTF 的表面水接触角从 120° (图 1c)降低到了 60° (图 1d)。图 1e 和 1f 是 CNTF 薄膜在酸处理前后横截面的 SEM 图。CNTF 具有约 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的低质量密度,酸处理后薄膜在三维空间发生膨胀,厚度从 $9.5 \mu\text{m}$ (图 1e)增大到 $264 \mu\text{m}$ (图 1f),增加了 26 倍。CNTF 尺寸显著增加归因于相邻 CNT 的分离,SEM 观察进一步证实了这一点(图 1(g,h))。TEM 图表明薄膜中的单根 CNT 具有中空和多壁结构,外径约 30 nm(图 1h 插图)。通过对比 SEM 图可知,在 CNTF 经酸处理之前,CNT 倾向于以聚集束状存在,彼此间没有空隙;经酸处理后,相邻 CNT 相互分离形成了三维网状结构,这也进一步证实了薄膜体积增大的原因。

由以上分析可知,酸处理提供了大的内部空间,且 CNT 表面结合了活性基团,有利于在 CNT 表面均匀成核生长前驱体,这确保了生长的活性材料的高负载质量,并有助于电解液在电极内部的扩散。

2.2 复合薄膜的合成

图 2 为 NiCo_2S_4 @CNTF 的制备示意图。制备过程包括两步酸处理、前驱体生长和硫化 3 个主要步骤。其中,两步酸处理对前驱体在单根 CNT 表面均匀包覆起到了关键作用。正如前文所述,两步酸处理使薄膜在长、宽和厚度方向上的尺寸均有一定程度的增大,从而使薄膜内部空间变大。如果仅用稀盐酸或者仅用浓 HNO_3 进行处理,甚至将顺序倒过来,都无法达到这一效果。这是因为,稀盐酸首先去除 FCCVD 合成过程中 CNTF 内部的二茂铁,接下来强氧化剂浓 HNO_3 赋予单根 CNT 表面很多活性官能团(如 OH^- 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 COO^-),这些官能团有助于相邻 CNT 之间形成一定的排斥力,而且形成的官能团和纳米结构变化使 CNTF 从表面疏水变为强亲水性。接着,溶液中的阳离子 (Co^{2+} 和 Ni^{2+}) 与阴离子 (CO_3^{2-} 和 OH^-) 反应,并在碳纳米管表面成核生成前驱体 $\text{NiCo}_2(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_3$ 。酸处理后三维多孔的结构和超亲水性有利于离子进入薄膜的内部,从而确保活性材料的高负载量。最后,通过液相硫化反应,碳纳米管表面的前驱体包覆层转化为 NiCo_2S_4 。在硫化过程中,组分转变的同时伴随着纳米结构的演化,最终形成了 NiCo_2S_4 纳米粒子构成的粗糙包覆层。

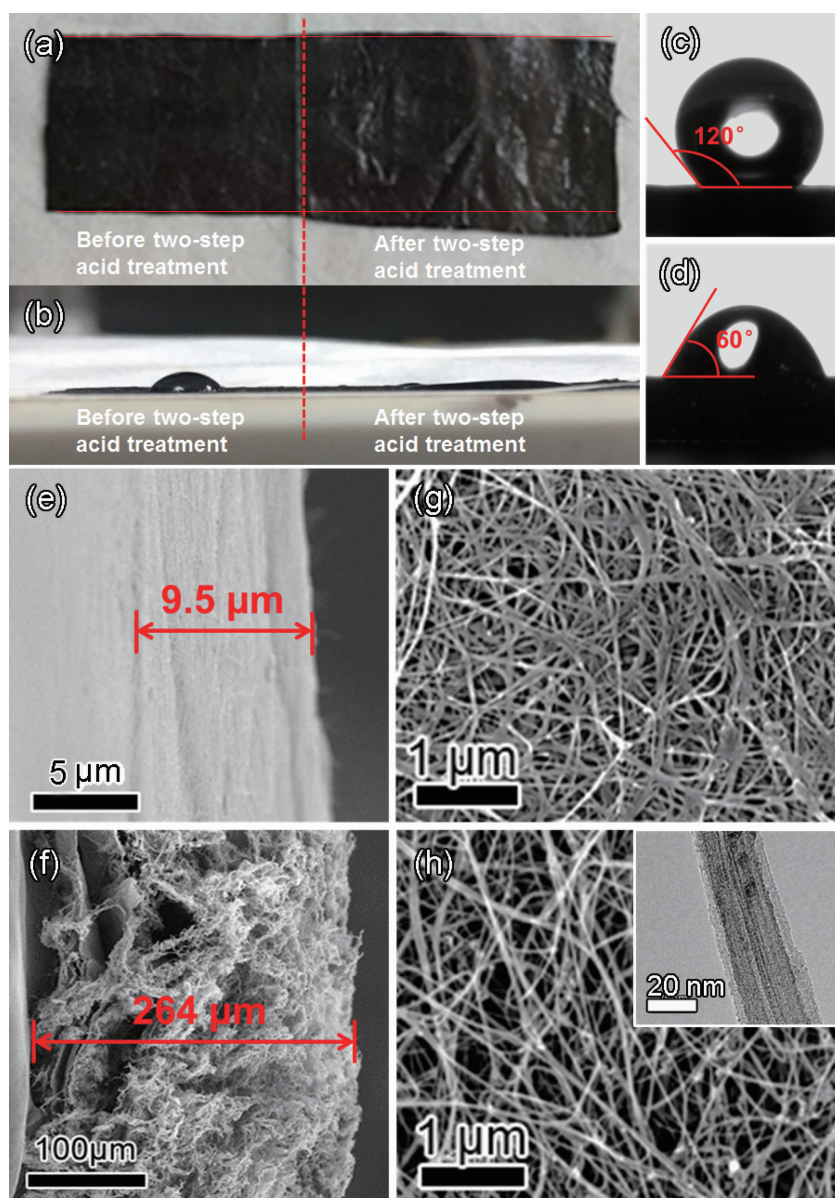


图 1 碳纳米管薄膜在两步酸处理(c, e, g)前(d, f, h)后的形貌与微结构变化: (a) CNTF 薄膜酸处理前后的数码照片对比; (b)表面滴加水滴的数码照片; (c, d) CNTF 表面的接触角; (e, f)薄膜横截面的 SEM 图; (g, h)表面 SEM 图

Fig.1 Morphology and microstructure changes of CNTF (c, e, g) before and (d, f, h) after two-step acid treatment process:

- (a) Digital photograph of a pristine CNTF before (the left half) and after (the right half) two-step acid treatment;
 (b) Digital photograph after adding water to the surface; (c, d) Contacting angles recorded from the CNTF surface;
 (e, f) Cross-section SEM images of the film; (g, h) Corresponding SEM images recorded from the surface

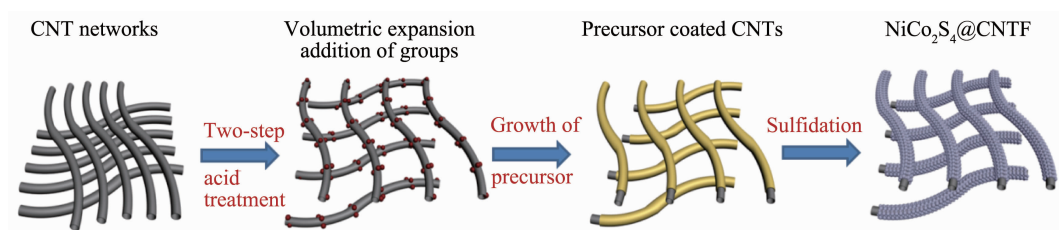


图 2 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{CNTF}$ 制备过程示意图

Fig.2 Schematic illustration of $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{CNTF}$

2.3 复合薄膜的结构分析

图 3 为所制得产物的 XRD 图。由图可知,主要的 XRD 衍射峰分别与 NiCo_2S_4 的标准特征峰 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面对应 (PDF No. 20-0782)^[6], 且出现了 NiS_2 (PDF No. 11-0099) 的微弱特征峰。除此之外, 图中无其他物质的衍射峰存在, 这表明产物为 NiCo_2S_4 (主要成分) 和少量 NiS_2 混合组分包覆的碳纳米管 (碳峰不明显) 所构筑的均匀复合薄膜。

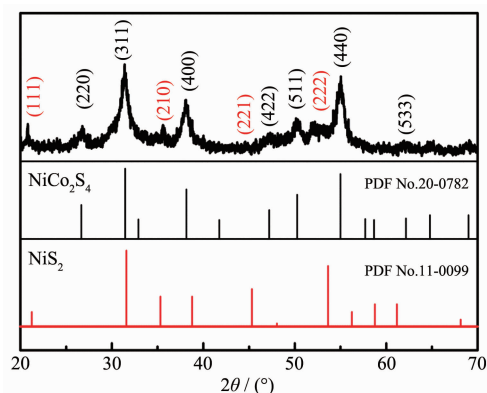


图 3 NiCo_2S_4 @CNTF 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of NiCo_2S_4 @CNTF

2.4 复合薄膜的形貌、尺寸与组分表征

图 4 为最终产物 NiCo_2S_4 @CNTF 在不同放大倍数下的 SEM 图。低倍 SEM 图表明纳米管交叉分布构成网络状 (图 4a), NiCo_2S_4 均匀包覆在单根 CNT 表面。与包覆前相比, 薄膜内部单根 CNT 之间分离得更好, 网状结构在大面积范围内分布更均匀。图 4b 为高倍 SEM 图, 由图可知, 每根 CNT 上均包覆着一层颗粒状活性材料, 表面粗糙, 未出现团聚现象。单根复合管的外径约 170 nm, 表明 NiCo_2S_4 包覆层的厚度约为 70 nm。图 4c 表明, 纳米管表面粗糙包覆层中的大颗粒是由许多细小的纳米粒子构成, 这种结构是液相硫化过程中离子交换反应所导致的。图 4d 是复合薄膜中单根 NiCo_2S_4 @CNTF 元素分布成像图。由图可知, Ni、Co 和 S 均匀分布在复合纳米管表面, 表明在碳纳米管表面已形成了均匀的包覆层。为了获得较为精确的原子百分比, 我们对样品进行了 3 次 SEM-EDX 测试, 并求得 Ni、Co 和 S 三种元素的原子百分数平均值分别为 13.6%、31.8% 和 54.6%, 接近于 1:2:4。Ni 和 Co 与 S 的原子比为 45:55, 与 NiCo_2S_4 化学式中理论原子比 (3:4) 存在一定的偏差, 这是由产物中包含少量的 NiS_2 引起的。

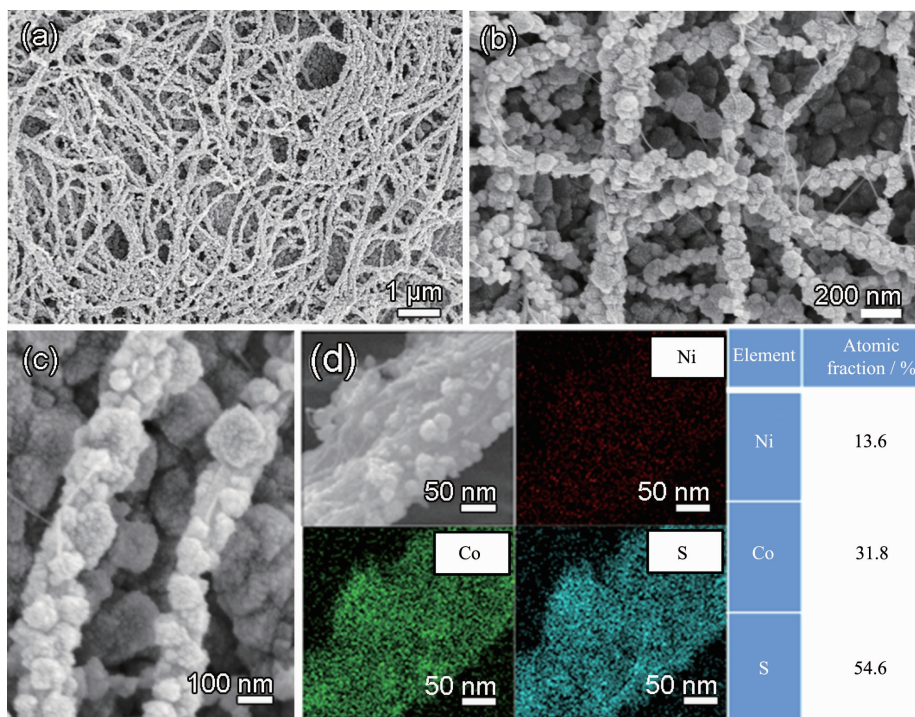


图 4 (a~c) NiCo_2S_4 @CNTF 在不同放大倍数下的 SEM 图和 (d) 针对单根复合纳米管测试的 SEM-mapping 图及相应的 EDX 数据

Fig.4 (a~c) SEM images with different magnifications of NiCo_2S_4 @CNTF and (d) SEM-mappings and corresponding EDX data of different elements measured from a single NiCo_2S_4 coated CNT

2.5 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTF}$ 复合电极的电化学性能研究

图 5a 为 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTF}$ 复合电极的 CV 曲线图, 电化学窗口为 $-0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)。CV 曲线的形状和一对明显氧化还原峰的存在表明了该复合电极的赝电容特性, 也证明了 Ni-Co 双金属硫化物电极的容量是由活性物质发生氧化还原反应产生的。当扫描速率从 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 逐渐增加到 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 曲线面积也相应增加, 而曲线的整体形状并未发生显著变化, 氧化还原峰在高扫描速率下仍然可见。 NiCo_2S_4 在可逆电化学氧化还原反应中生成 CoSOH 和 $\text{NiSOH}^{[21]}$, 如下所示:



随着扫描速率的增加, 阳极峰值电流增大, 而阴极峰值电流降低, 这证明了 Ni-Co 双金属硫化物电极材料具有较低的电阻和较快的化学反应速率^[20]。

由图 5b 的 GCD 曲线可以看出, 充电、放电曲线基本对称, 表明该电极材料具有良好的可逆充放电行为。同时, 放电曲线中存在 1 个与 CV 曲线中的

氧化还原峰相匹配的平坦区, 进一步证明了电极材料的赝电容特性。随着电流密度的增加, GCD 曲线的对称性仍然保持。根据放电曲线计算复合电极的面积比电容在 0.5 、 1 、 2 、 3 和 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时分别为 270.3 、 243.2 、 229.8 、 214.4 和 $201.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 5c)。电流密度增大 10 倍时, 比电容降低为原来的 75%, 表明其具有良好的倍率性能。这归因于: (1) 酸处理降低了 CNTF 本身的内阻。初始的 CNTF 中存有少量的二茂铁, HCl 溶液处理后, 二茂铁的去除使 CNTF 的电导率增加; CNTF 的内阻主要来自相邻 CNT 之间的接触电阻, 这种物理接触点处的电子传输形成的阻力大于单根 CNT 内部的阻力。经酸处理后的 CNT 倾向于聚集成束, 而且大量 CNT 存在弯曲、扭曲的状态。用浓 HNO_3 活化后, 基团活化表面有助于产生排斥力从而使 CNTF 在 3D 空间中的体积膨胀而形成网络结构; 同时, 物理接触点的大大降低和单根 CNT 的拉直, 促进了电子/离子转移加速, 有效地降低了整个薄膜系统的内阻。(2) Ni-Co 硫化物纳米粒子在 CNT 表面构成多孔粗糙包覆层,

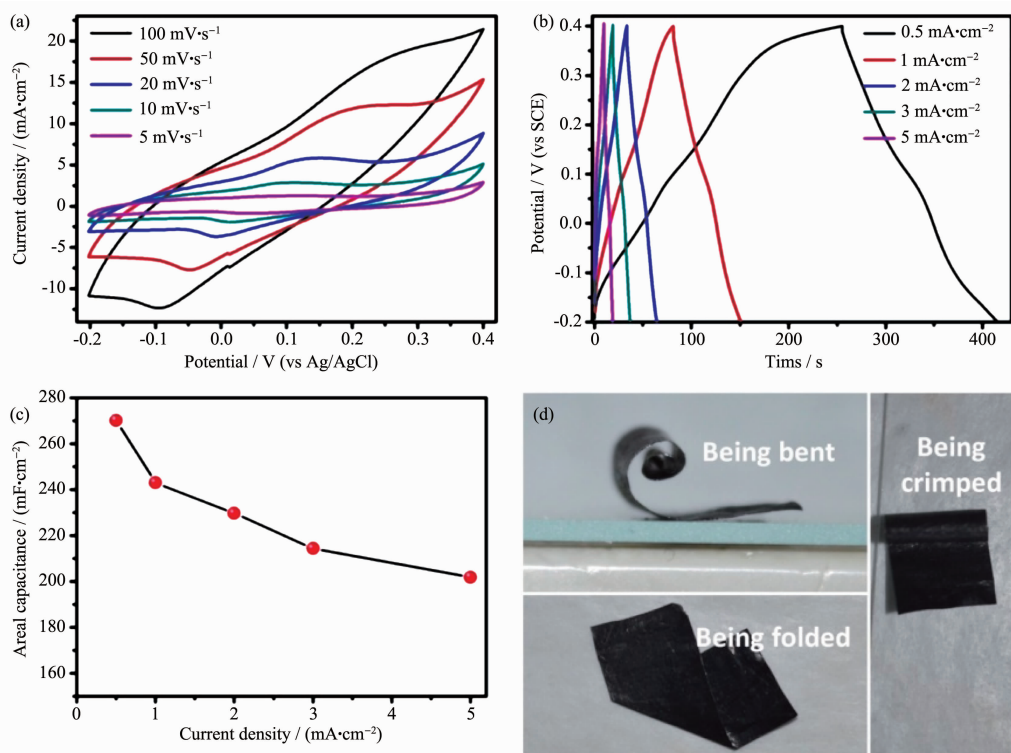


图 5 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTF}$ 复合电极(a) 在不同扫描速率下的 CV 曲线, (b) 在不同电流密度下的 GCD 曲线和 (c) 面积比电容与电流密度的关系图; (d) 复合电极在弯曲、折叠和卷曲状态下的数码照片

Fig.5 (a) CV curves at various scan rates and (b) GCD curves at different current densities, (c) the relationship between areal capacitance of electrode and current density of the $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTF}$ composite electrode; (d) Digital photograph of the composite electrode under bent, folded and crimped states

类似于珍珠链,而碳纳米管则充当了中间的导电“细线”(图 4b),这就使得纳米活性粒子间的界面和纳米孔结构为电化学储能反应提供了更多的活性位点。(3) NiCo_2S_4 和 CNT 构筑而成的三维网状结构有利于电子的快速传输和离子在三维空间与活性材料发生反应。纳米孔使包覆层下面的 CNT 能够与电解液接触, CNTF 以双电层电荷存储的形式起作用,它与赝电容 NiCo_2S_4 之间的协同效应在 3D 结构上实现了优化。

此外,制备的 NiCo_2S_4 @CNTF 复合电极保持了碳纳米管薄膜自身的柔性、超薄、轻质的优点,即使在重复很多次大变形(大角度弯曲、折叠、甚至被卷曲)后,复合薄膜电极仍保持结构的完整性和电化学性能的稳定性,如图 5d 所示。

为了验证复合电极的循环稳定性,在相对较高的电流密度 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下对电极进行了恒电流充放电的循环测试,结果如图 6 所示。经过 10 000 次循环充放电后,电极的比容量为初始的 93%。循环后充电-放电曲线仍保持对称性表明其良好的可逆性,如图 6 插图所示。该复合电极的 η 在整个循环过程中接近 92%。高循环性能归因于双金属硫化物纳米粒子构成了多孔粗糙包覆层,这种结构加速了电化学动力学,并在充放电过程中有效避免了纳米结构的破坏,使电极材料能够在电荷存储减少最小的情况下发生 OH⁻ 的延长循环。

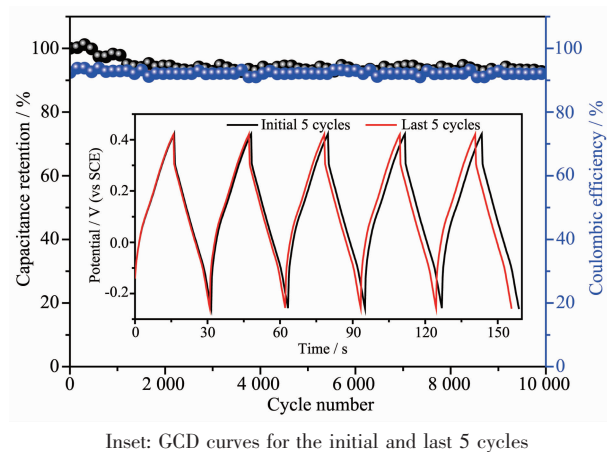


图 6 NiCo_2S_4 @CNTF 电极在 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下的循环性能

Fig.6 Cycle performance of the NiCo_2S_4 @CNTF electrode measured at a current density of $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

3 结 论

通过对 CNTF 进行两步酸处理、前驱体生长和

硫化,成功制得柔性 NiCo_2S_4 @CNTF 复合薄膜电极。结果表明,单根 CNT 表面的粗糙包覆层主要是由 NiCo_2S_4 纳米粒子构成。两步酸处理将 CNTF 表面由疏水性变为超亲水性,有利于前驱体在 CNT 表面的均匀成核生长。该复合电极的面积比电容在电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时达到 $270.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 具有高的面积比电容,而且表现出出色的循环稳定性(在高电流密度 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下充放电循环 10 000 次后仍具有很好的可逆性,电容保持率达 93%,库伦效率持续稳定在 92%左右)。这些优异的电化学性归因于该电极的独特纳米结构。该研究为高性能柔性电源的制备提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] YE Xing-Ke(叶星柯), ZHOU Qian-Long(周乾隆), WAN Zhong-Quan(万中全), et al. *Chemistry*(化学通报), **2017**,**80** (1):10-76
- [2] Wang F X, Wu X W, Yuan X H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:6816-6854
- [3] Han C P, Li H F, Shi R Y, et al. *Energy Environ. Mater.*, **2018**,**1**(2):75-87
- [4] Kou L, Huang T Q, Zheng B N, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**: 3754
- [5] Zhang Q C, Sun J, Pan Z H, et al. *Nano Energy*, **2017**,**39**: 219-228
- [6] Wachsman E D, Lee K T. *Science*, **2011**,**334**(6061):1388-1391
- [7] Lv T, Liu M X, Zhu D Z, et al. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**(17): 1705489
- [8] Xiong G P, He P G, Lu Z P, et al. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**: 790
- [9] Chen H Y, Zeng S, Chen M H, et al. *Carbon*, **2015**,**92**:271-296
- [10] Chen H Y, Zeng S, Chen M H, et al. *Small*, **2016**,**12**(15): 2035-2045
- [11] Di J T, Hu D M, Chen H Y, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**(6): 5457-5464
- [12] Fan H S, Wang H, Zhao N, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22** (6):2774-2780
- [13] Li P X, Shi E Z, Yang Y B, et al. *Nano Res.*, **2014**,**7**(2):209-218
- [14] Sivakkumar S R, Ko J M, Young D. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**(25):7377-7385
- [15] CAI Xiao-Qing(蔡晓庆), JI Zhen-Yuan(季振源), SHEN Xiao-Ping(沈小平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学

- 报), **2017**,**33**(1):26-32
- [16]Yang J, Yu C, Fan X M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(4):1299-1307
- [17]Li D L, Gong Y N, Pan C X. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:29788
- [18]Liang M M, Zhao M S, Wang H Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(6):2482-2493
- [19]Guan B Y, Yu L, Wang X, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(6):1605051
- [20]Tang S C, Zhu B G, Shi X L, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(6):1601985
- [21]Zhu J, Tang S C, Wu J, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**(2):1601234