

富碳氮化碳全固态光超级电容器性能影响因素研究

曾玥 唐笑* 周于芝 李艳虹 荆川 凌发令 杨红梅 周贤菊
(重庆邮电大学理学院 重庆 400065)

摘要 储能技术对于稳定未来智能电网尤为重要. 全固态储能技术仍是推动储能系统发展的关键挑战. 本工作利用富碳氮化碳(CPCN)本征具有光吸收和电荷存储的双重功能和 TiO_2 高介电性制备出不含电解质的全固态光超级电容器. 为提高富碳氮化碳全固态光超级电容器的光生电荷存储容量, 对其性能影响因素进行研究. 通过延长 CPCN 熟化时间、提高 TiO_2 介孔薄膜的厚度、增大 TiO_2 /CPCN 电极面积使光生电荷存储容量显著增加. 并且串联模式下可以有效增大电压窗口, 并联模式下可以进一步减少电子损失, 光生电荷存储容量达到 $412.8 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词 富碳氮化碳; 共轭聚合物; 全固态光超级电容器; 光生电荷存储; 太阳能

Study on Factors Affecting Performance of C-Rich Carbon Nitride-based All-Solid-State Photo-Supercapacitor

Zeng, Yue Tang, Xiao* Zhou, Yuzhi Li, Yanhong Jing, Chuan
Ling, Faling Yang, Hongmei Zhou, Xianju

(School of Science, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract Energy storage technology is particularly important for stabilizing smart grids for the future. All-solid-state energy storage remains a critical challenge for advancing energy storage systems. Carbon nitride conjugated polymers have the greatest development potential due to their special direct photogenerated charge storage behavior. We successfully fabricated an electrolyte-free, all-solid-state photo-supercapacitor based on carbon-rich carbon nitride, comprising a C-rich carbon nitride conjugated polymer (CPCN), TiO_2 nanocrystals, and fluorine-doped tin oxide (FTO) conductive glass. The device structure follows the configuration FTO// TiO_2 //CPCN// TiO_2 //FTO, where CPCN functions as the light-absorbing layer for photogenerated carrier generation and charge storage, while TiO_2 serves as both charge stabilization and transport material. Material morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the composition was analyzed by element distribution map equipped with SEM. Photoelectrochemical performance and charge storage behavior were systematically evaluated using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The optimal CPCN aging time, TiO_2 mesoporous film thickness and TiO_2 /CPCN electrode area were found to make the photogenerated charge storage capacity of the single cell reach $380.1 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$. It was also found that the specific capacity of the battery was stable at a constant level between $350.7 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ and $340.3 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ when the electrode area exceeded 9 cm^2 . The energy management concept of the photo-supercapacitor to store photogenerated electrons first and then release them can avoid the problem of photoelectric conversion performance degradation caused by the increase in size like photovoltaic cells. In parallel mode, the photoelectric synergistic effect of CPCN can further reduce electron loss, and the photo charge storage capacity is significantly improved to $412.8 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$, and the performance does not decay with the increase in battery size. C-rich carbon nitride-based all-solid-state photo-supercapacitors use solar energy to achieve efficient, stable, safe, easy-to-control, low-carbon and environmentally friendly all-solid-state energy storage. The device has broad application prospects in the fields of solar energy management, visual energy storage equipment and self-powered sensors in smart grids.

Keywords C-rich carbon nitride; conjugated polymer; all-solid-state photo-supercapacitor; photogenerated charge storage; solar energy

* E-mail: tangxiao@cqupt.edu.cn

Received January 25, 2025; published March 10, 2025.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJZDK202200605), the Chongqing Graduate Research and Innovation Project (CYS240434), the Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2023NSCQ-MSX0002), the National Natural Science Foundation of China (52302220) and National Natural Science Foundation of China (52202212) and the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (CSTB2024NSCQ-LZX0030).

项目受重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJZDK202200605)、重庆市研究生科研创新项目(CYS240434)、重庆市自然科学基金(CSTB2023NSCQ-MSX0002)、国家自然科学基金(52302220)、国家自然科学基金(52202212)和重庆市教育委员会科学技术研究项目(CSTB2024NSCQ-LZX 0030)的资助。

1 引言

可再生能源的利用对于未来智能电网发展具有战略性意义^[1]。太阳能作为一种主要的可再生能源,每年向我们提供大约 5.5×10^{24} J 能量,其中约 7.7×10^{23} J 是容易获得的。但太阳能的利用易受天气状况、季节更替、地理位置及日照时间等多种因素影响,难以预测且频繁波动。这种随机性、不可持续性与间歇性的输出特点,导致太阳能转化利用的浪费^[2]。储能技术是解决其输出不连续性问题的重要手段。储能系统可以在光照充足时储存多余的电能,在光照不足或电网需要时释放电能,从而实现输出的有效调节。目前太阳能与储能技术相结合有以下两种方式:一种是光辅助可充电金属电池。这类电池利用光活性材料(作为光催化剂)的光激发来触发电池中的法拉第存储过程。但存在光催化剂中光生载流子复合率高,导致电池性能下降的问题。另外一种为光超级电容器,通常为光伏电极与超电容电极通过共用对电极组装的集成电池,可真正实现太阳能的直接存储并以电能释放。其挑战性主要在于光伏电极与超电容电极之间的电流电压匹配问题。解决这一问题的有效方法是采用具有光吸收和电荷存储双功能的可光充电材料。可光充电材料可以同时进行光吸收和光生电荷存储^[3],不存在电流电压匹配问题,且可以大大简化电池结构,以双电极模式工作,进一步降低电池内部电子损耗^[4]。2016年, Kalasina 等^[5-6]报道了氢氧化钴具有光生电荷存储效应,组装的光超级电容器获得了 $333 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光生电荷存储容量。2018年, Lotsch 团队^[7]发现了 2D 碳氮化物钾聚(庚噻酰亚胺)材料具有光充电行为,所组装的光超级电容器获得了 $43.7 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的光生电荷存储容量。此后各种具有可光充电效应的电极材料被相继开发,如 $\text{BiVO}_4/\text{PbO}_x$ ^[8]、 $\text{MoS}_2/\text{MoO}_x$ ^[9]、 LiV_2O_5 ^[10]、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$ ^[11] 和 Si/WO_3 ^[12]等。其中氮化碳材料($\text{g-C}_3\text{N}_4$)本征具有光吸收和电荷存储双重功能,在各种电化学体系下均表现出显著的光电存储效应而备受关注^[13-18]。并且氮化碳材料具有电子结构可调控特性。氮化碳的电子离域效应与其共轭长度密切相关,可以通过分子结构设计来增大光生电荷的产率,有实现高存储容量的途径。Yu 等^[19]和 Wang 等^[20]都相继报道了经过分子结构设计的氮化碳材料表现出显著的储能效应。Gouder 等^[21]报道的氮化碳 K-PHI 太阳能电池器件容量达到 $10.8 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。为了进一步提高光生电荷存储性能,我们针对氮化碳聚合物进行改性研究^[22-23]。通过分子结构设计合成出富碳氮化碳共轭聚合物。将单个碳环引入庚噻环形成平面杂化共轭骨架,使其带隙值减小至 1.72 eV 左右,大大提高了对可见光的捕获率。同时获得了具有二维薄壁的三维多孔网络微结构,为电荷存储提供了巨大比表面,所组装的光超级电容器获得了 $486 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高光生电荷存储容量^[24]。然而光超级电容器需要长期在太阳光下工作,含液体电解质的电池由于溶剂挥发、不耐热等问题,不利

于长期稳定性和安全性^[25]。开发全固态储能电池成为重要发展目标。实现全固态储能目前广泛采用的技术途径是使用固态电解质。Kato 等^[26]报道了利用新型固体电解质 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{C}_{10.3}$ 和 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 制备了全固态电池,它们具有优异的离子导电性和电化学稳定性。其容量可达到 $85.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wang 等^[27]报道的 $\text{LiNiO}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ 全固态电池体系,在 2.5 MPa 的低堆叠压力下实现了 $11.1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的容量和 $310 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电池级能量密度,这一突破性进展表明全固态锂金属电池可在低机械应力条件下同步实现高能量密度和快速充电能力。在各种固态电解质(包括聚合物、硫化物和氧化物几大类)被大量研究的情况下,仍然面临高质量界面接触、高离子导电性、多离子传导性、优化电极结构设计等挑战。针对这一问题,我们研发了基于富碳氮化碳共轭聚合物(CPCN)的全固态光超级电容器。器件设计为 $\text{FTO}/\text{TiO}_2//\text{CPCN}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$, 不含电解质。其中 CPCN 用于光吸收、光生载流子产生和光生电荷存储。利用 TiO_2 的介电性稳定存储的光生电荷,同时还作为电子传输材料,负责将存储电荷传输到外电路形成电流。该全固态光超级电容器获得 $235 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。为了进一步提高光生电荷存储容量,分别研究 CPCN 的熟化时间、二氧化钛层的厚度、电极的面积、电池的串并联四个因素对全固态光超级电容器性能影响。采用循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学交流阻抗谱(EIS)等分析测试了电极的光电化学性质和光生电荷存储性能。

2 结果与讨论

2.1 CPCN 的熟化时间

氮化碳的庚噻环网络在共轭长度足够大时,可以使其光激发产生的光生电子因离域效应而获得长寿命,就像被“捕获”在氮化碳的共轭骨架中一样,表现出光生电荷存储行为^[28-31]。Adler 团队^[32]的研究表明氮化碳中光电子寿命长达 30 s 。氮化碳的电子离域效应与其共轭长度密切相关,通过延长分子骨架共轭长度,提高 π 电子离域效应,可以增大光生电荷寿命与产率,从而提高光生电荷存储容量。延长共轭长度最直接方法就是提高其聚合度。我们课题组^[33]在之前的研究中采用液相核磁共振谱对熟化 1, 3, 8 和 10 个月的 CPCN 样品进行分析,发现其聚合度随熟化时间延长而提高。因此为获得高光生电荷存储容量, CPCN 熟化时间是首先需要研究的因素。

将熟化时间为 1, 3, 8, 10 个月的 CPCN 样品分别标记为 CN1、CN3、CN8、CN10, 进行扫描电子显微镜(SEM)测试。发现不同熟化时间的 CPCN 样品均具有泡沫状多孔微观形貌。图 1a 给出了 CPCN 样品典型微观形貌。图 1b 为局部形貌与能量色散 X 射线光谱(EDS), 表征了其二维薄壁构建的三维网络微结构。不同熟化时间

的 CPCN 样品均为深蓝色, 将其冻干得到粉末(图 1c), 并配置成浆料涂敷在 TiO_2 纳米晶薄膜上(图 1d), 得到 TiO_2/CPCN 电极. 再组装成三明治结构($\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CPCN}/\text{TiO}_2/\text{FTO}$)的光超级电容器(图 1e 和图 1f). 对 CN1、CN3、CN8、CN10 进行光电性能探究. 对全固态光超级电容器直接进行了 CV、GCD 和 EIS 分析测试.

不同熟化时间 CPCN 样品的单体电池工作状态均是充电状态变为黄色, 放电状态为蓝色(图 2a). 对不同

熟化时间的 CPCN 样品在光照下进行了 CV 测试. 熟化时间 1 个月时, 在 -0.38 和 0.25 V 处分别出现了正负电流峰. 随着熟化时间延长, 逐渐出现典型 CV 曲线特征, 分别在 -0.29 、 0.21 和 1.44 V 处出现正电流峰, 在 -0.6 、 -0.22 和 0.26 V 处出现负电流峰. 样品熟化达到 3 个月时 CV 曲线形状已经稳定. 随熟化时间延长, 电流峰增强, 表明电极反应动力学逐渐改善(图 2b). EIS 阻抗谱测试发现, 不同熟化时间样品的 Nyquist 图形状相同,

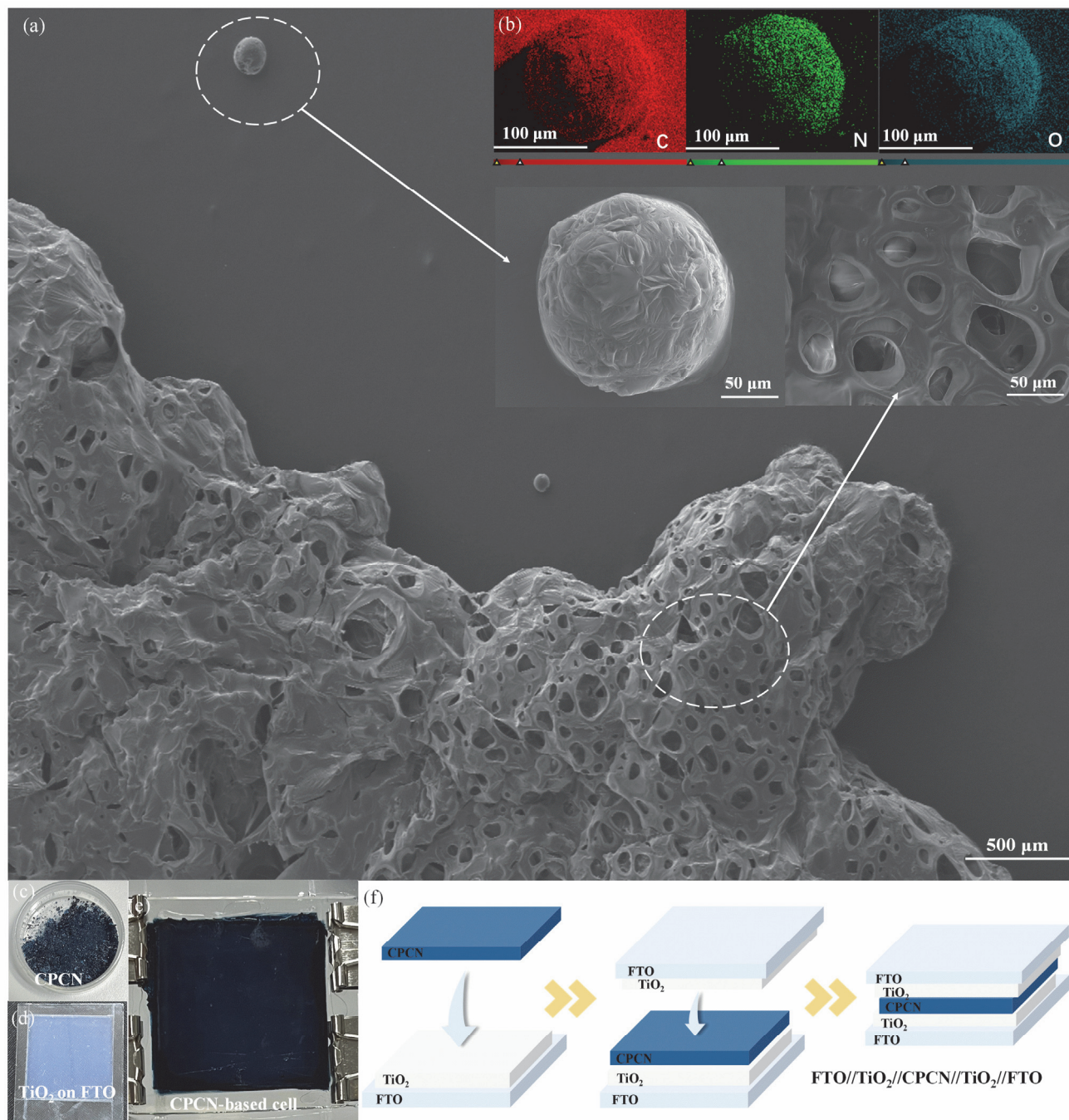


图 1 (a) CPCN 样品的 SEM 图; (b) CPCN 局部 SEM 图和 SEM-EDS 元素映射图; (c) CPCN 冻干粉末; (d) TiO_2 纳米晶薄膜; (e) 电池图片; (f) 电池组装流程图

Figure 1 (a) SEM image of the CPCN sample; (b) CPCN local SEM diagram and SEM-EDS element mapping; (c) Lyophilized CPCN powder; (d) TiO_2 nanocrystal films; (e) Pictures of the battery; (f) Schematic diagram of device fabrication process

说明它们具有相似的界面电子过程(图 2c~2f). 所有样品的 Nyquist 图, 均表现为相同的特征: 在中频区出现一个扁平的半圆, 低频区出现一条斜线. 由于在电池内部存在两个界面过程, 分别为 FTO/TiO₂ 界面的电子转移过程和通过 CPCN 多孔网络的电子传输过程. 中频区的扁平阻抗半圆是这两个过程由于动力学相当而叠加在一起的结果. Bode 图上中频区只出现一个宽峰, 也体现了两个过程叠加的特征. 因此, 拟合用等效电路使用了两个并联的电阻(R_{ct})-电容(CPE)电路. 图 2g 给出了 R_{ct} 拟合结果. 随着熟化时间延长, R_{ct} 值呈下降趋势, 从 496.2 Ω 减小到 87.9 Ω . 这表明熟化时间较长的 CPCN 所组装的光超级电容器具有更好的电子传输性能. 为了

评估熟化时间对光生电荷存储容量的影响, 对 1~10 月的 CPCN 样品都进行了 GCD 测试. 结果发现, 1~10 月的 CPCN 样品所组装光超级电容器获得的光生电荷存储容量分别是 48.2、64.5、70.2、83.7、152.5、230.2、335.4、380.1、350.4、351.2 $C \cdot g^{-1}$ (图 2h 和支持信息图 S1); 库伦效率分别是 106%、101%、100%、107%、101%、130%、147%、182%、165%、132%(图 2i). 延长 CPCN 的熟化时间, 均有利于光生电荷存储容量和库伦效率的提高. 熟化时间为 8 个月时所获得的光生电荷存储容量与库伦效率最大. 因此, 采用 8 个月月的 CPCN 样品来进行其它性能影响因素的研究.

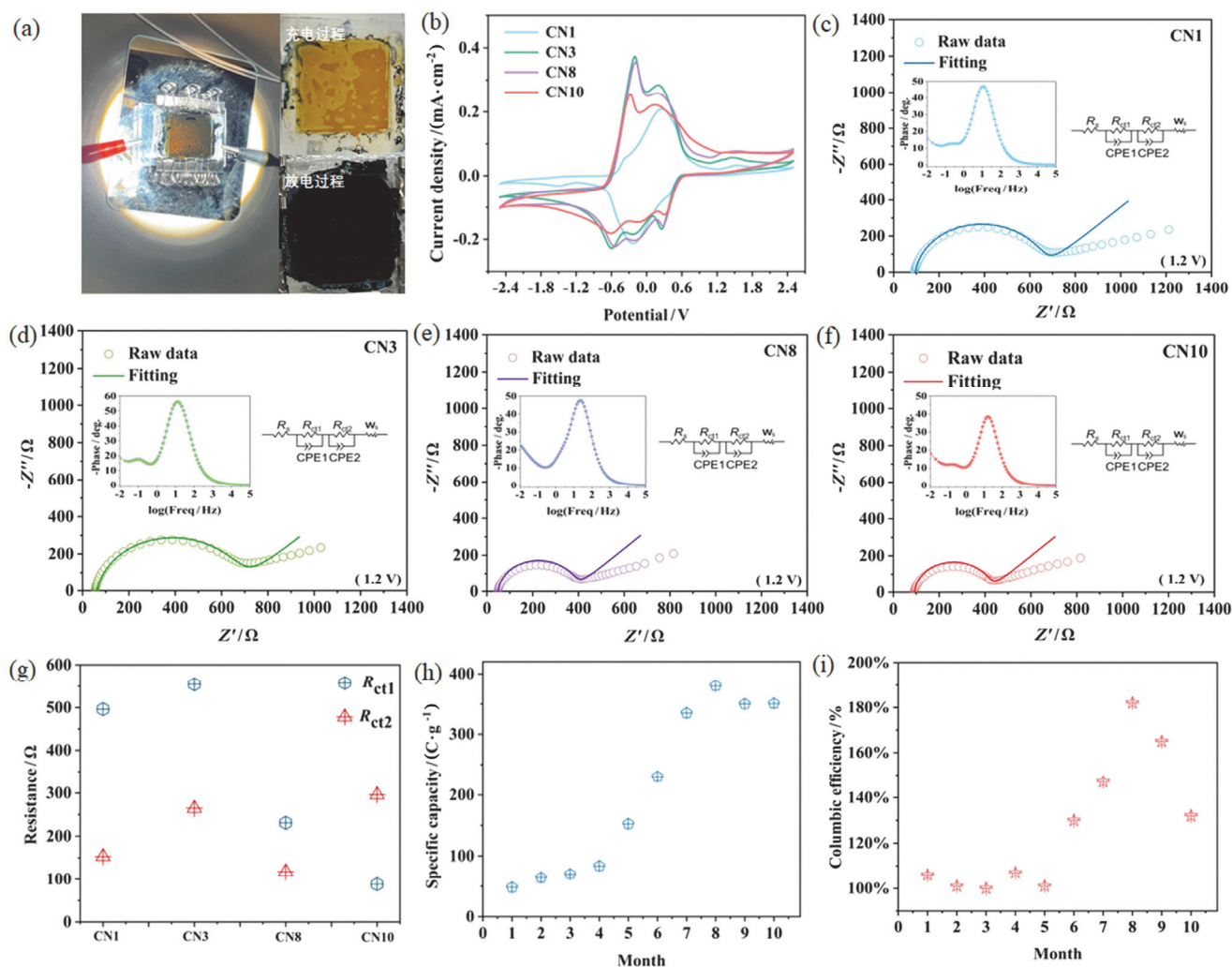


图 2 (a) 工作状态下照片; (b) 不同熟化时间 CPCN 样品的 CV 曲线; EIS 测试结果: (c) 熟化 1 个月(CN1); (d) 熟化 3 个月(CN3); (e) 熟化 8 个月(CN8); (f) 熟化 10 个月(CN10); (g) 拟合的 R_{ct} 值; 不同熟化时间 CPCN 样品的光超级电容器光生电荷存储性能: (h) 光生电荷存储容量; (i) 库伦效率. 辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Figure 2 (a) Operational state photograph; (b) CV curves of CPCN samples with different maturation times; EIS test results: (c) 1 month of maturation (CN1); (d) 3 months of maturation (CN3); (e) 8 months of maturation (CN8); (f) 10 months of maturation (CN10); (g) Fitted R_{ct} values; Photogenerated charge storage performance of photo-supercapacitors in CPCN samples with different maturation times: (h) Photogenerated charge storage capacity; (i) Coulombic efficiency. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

2.2 二氧化钛层的厚度

TiO₂具有高介电常数(173),与CPCN形成界面时可稳定存储光生电荷,同时还作为电子传输材料,负责将存储电荷传输到外电路形成电流. TiO₂表面积越大,能够形成的 TiO₂/CPCN 界面数量就越多. 图 3a 为 TiO₂/CPCN 电极正面的 SEM 图. 图 3b 和图 3c 为其横截面 SEM 图及 EDS 元素分布图. 可见, CPCN 可完全与 TiO₂ 的介孔网络形成紧密接触界面. 这不仅可以提高 CPCN 的负载量,还为两者之间的界面电子转移提供了更多活性位点,从而大大增加电极反应活性. 可通过提高 TiO₂ 介孔薄膜的厚度来增大其表面积. 通过重复涂敷的方法,控制 FTO 导电玻璃上烧结的 TiO₂ 层厚度分别为 4.6、9.2、17.1、18.4、19.8 和 26.4 μm .

图 4a 是 TiO₂ 厚度不同时所获得的 CV 曲线. 随着厚度增加,典型的 CV 曲线特征越来越明显,分别在 -0.21 、 0.22 、 1.41 V 处出现正电流峰,在 -0.57 、 -0.26 、 0.28 V 处出现负电流峰. 随着 TiO₂ 厚度从 $4.6 \mu\text{m}$ 增加到 $26.4 \mu\text{m}$,暗态下所获得电荷存储容量从 $36.2 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $76.5 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$,光照下所获得的光生电荷存储容量从 $38.2 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $322.5 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 4b 和支持信息图 S2).

提高 TiO₂ 介孔薄膜的厚度,增大其表面积,增加界面电子转移的活性位点数量,使电极活性得到有效增强,光生电荷存储容量显著增加. 光照与暗态下所获得电荷存储容量比值($C_{\text{light}}/C_{\text{dark}}$)说明光在电池存储性能中的重要作用. 随着 TiO₂ 厚度增加, $C_{\text{light}}/C_{\text{dark}}$ 值增大. 当 TiO₂ 厚度为 $19.8 \mu\text{m}$ 时,达到最大值 4.7,即光生电荷存储容量是暗态下电荷存储容量的 4.7 倍,说明电池有很强的光电存储能力(图 4c). 当 TiO₂ 厚度较薄($4.6 \mu\text{m}$)或者较厚($26.4 \mu\text{m}$)时库伦效率较低,当 TiO₂ 厚度适中($9.2\sim 19.8 \mu\text{m}$)时,库伦效率可达到 95%以上. 光照下库伦效率均大于 100%,并且在厚度为 $19.8 \mu\text{m}$ 时,库伦效率最大,达到 182%(图 4d).

2.3 电极面积

电极面积用 TiO₂/CPCN 区域的几何面积来表示. 电极面积大小决定了 FTO 导电玻璃面积、CPCN 负载量和受光面积. 导电玻璃的电阻随面积增大而增加,使整个电池的欧姆电阻增大,从而影响电子传输性能. 而 CPCN 的负载量和受光面积决定了光生电荷产生的数量,从而影响整个电池的载流子浓度. 两个因素共同作用,决定了电池的光生电荷存储性能. 因此对具有不同

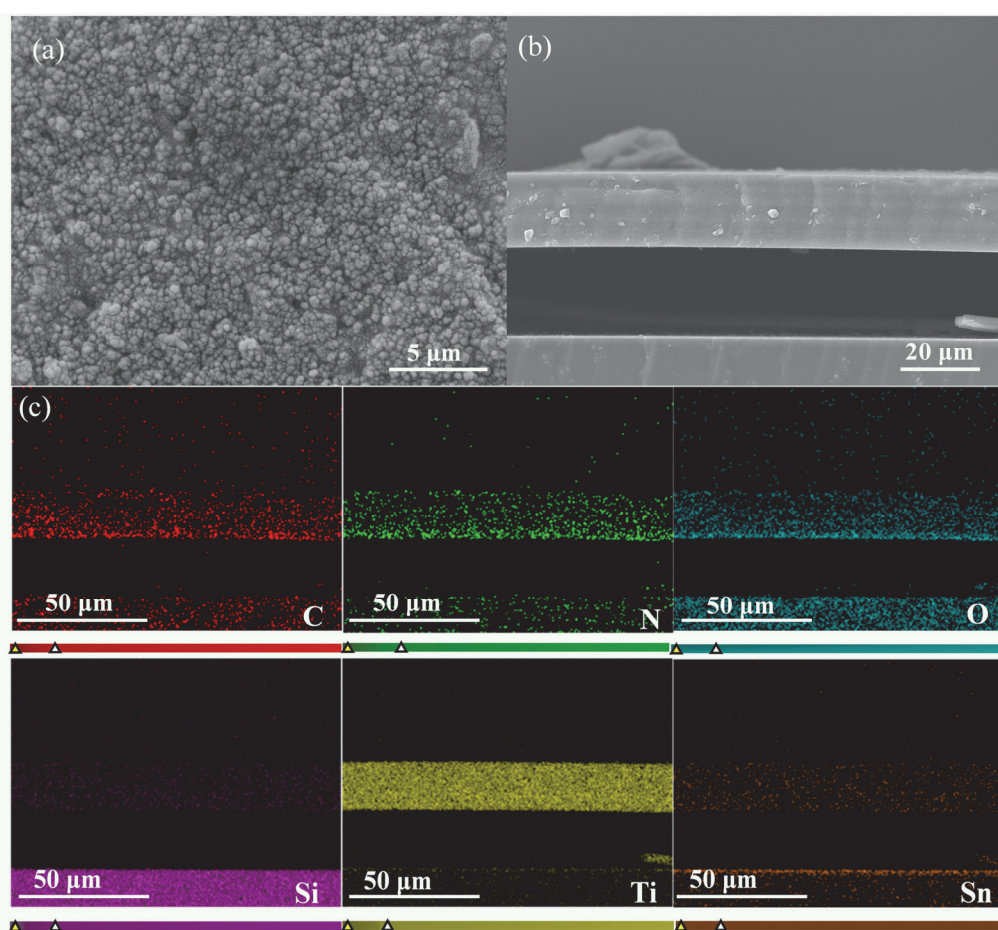


图 3 TiO₂/CPCN 电极的表征: (a) SEM 正面图; (b) SEM 横截面图; (c) 横截面 SEM-EDS 元素映射图

Figure 3 Characterization of TiO₂/CPCN electrodes: (a) front view of SEM; (b) SEM cross-sectional view; (c) Cross-sectional SEM-EDS elemental mapping

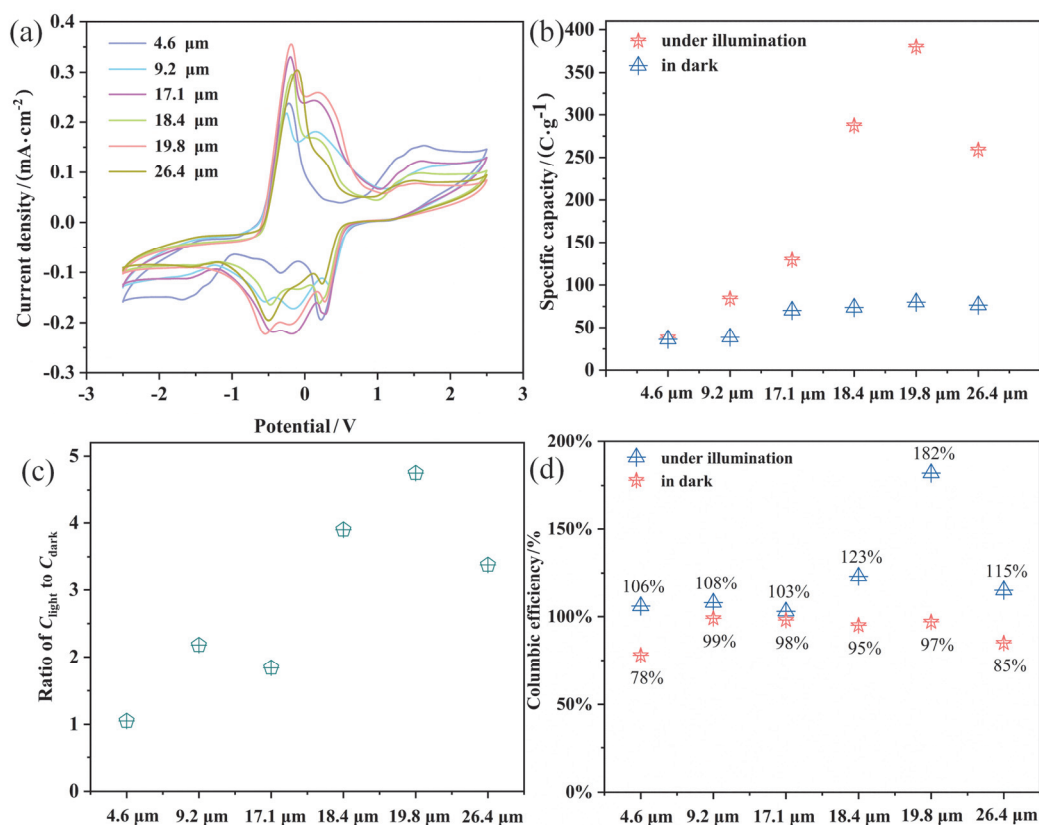


图4 不同TiO₂厚度下所获得的储能性能: (a) CV曲线; (b)光照与暗态下的电荷存储容量; (c) C_{light}/C_{dark} 值; (d)光照与暗态下的库伦效率. 辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光(100 mW·cm⁻²)

Figure 4 Energy storage performance obtained under different TiO₂ thicknesses: (a) CV curve; (b) Charge storage capacity under illumination and dark conditions; (c) C_{light}/C_{dark} values; (d) Coulombic efficiency under illumination and dark conditions. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight (100 mW·cm⁻²)

电极面积的电池进行了光电特性测试, 研究了电极面积对光生电荷存储容量的影响. 结果发现, 随着电极面积从 1 cm² 增加到 25 cm², 电池都能够保持典型的 CV 曲线特征, 表明电极反应不受影响(图 5a). 图 5b 给出了电极面积从 9 cm² 增加到 49 cm² 的 EIS 阻抗谱 Nyquist 图. 插图为拟合得到的电荷迁移电阻值(R_{ct})和不同面积导电玻璃的面电阻值(R_d). 发现随着电极面积从 9 cm² 增加到 49 cm², R_d 值从 162 Ω 增加到 882 Ω, R_{ct} 值却从 501.3 Ω 减小到 140.5 Ω, 是载流子浓度增大弥补了导电玻璃基底电阻增大的结果. 电池的光生电荷存储容量随着电极面积增大而增大, 当超过 9 cm² 时, 出现线性增加趋势(图 5c 和支持信息图 S3). 这使得电池的比容量在电极面积超过 9 cm² 时, 稳定在恒定水平, 处于 350.7~340.3 C·g⁻¹ 之间(图 5d). 可见, 光超级电容器先将光生电子存储再释放的能量调控概念, 可以避免出现像光伏电池那样因尺寸增大而引起光电转换性能衰减的问题.

2.4 电池的串并联模式

将单体电池串联或并联成电池组件是扩展其工作性能的主要策略. 因此我们研究了串并联方式下组件的工作特性. 图 6a 给出了单体电池、2 个并联电池组件和 2 个串联电池组件的 CV 曲线. 串联方式下电压窗口从

-2.5~2.5 V 增加到-3.5~3.5 V; 并联方式下峰值电流密度从 0.43 mA·cm⁻² 增加到 1.07 mA·cm⁻². 可见串联可以有效增大电压窗口, 并联可以显著提高工作电流. 图 6b 给出了电池在充放电过程中的颜色变化. 单体电池在充电过程中变为金黄色, 放电过程变为蓝色. 串联组件在充电过程中颜色变化基本同步, 但并联组件颜色变化不同步.

研究了面积为 1、4、9 cm² 的单体电池在不同串联数量时的工作性能. 在不同单体电池面积条件下, 串联均使电压窗口增大. 两块电池串联电压窗口增大到-4~4 V; 三块电池串联电压窗口增大到-6~6 V (图 7a). 但是串联模式下, 由于内阻增大, 光生电荷存储容量均有所下降. 面积为 1 cm² 时, 2 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 34.9%, 3 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 14.1%; 面积为 4 cm² 时, 2 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 49.2%, 3 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 36.4%; 面积为 9 cm² 时, 2 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 18.7%, 3 块电池串联组件光生电荷存储容量降低了 11.2%(图 7b 和支持信息图 S4).

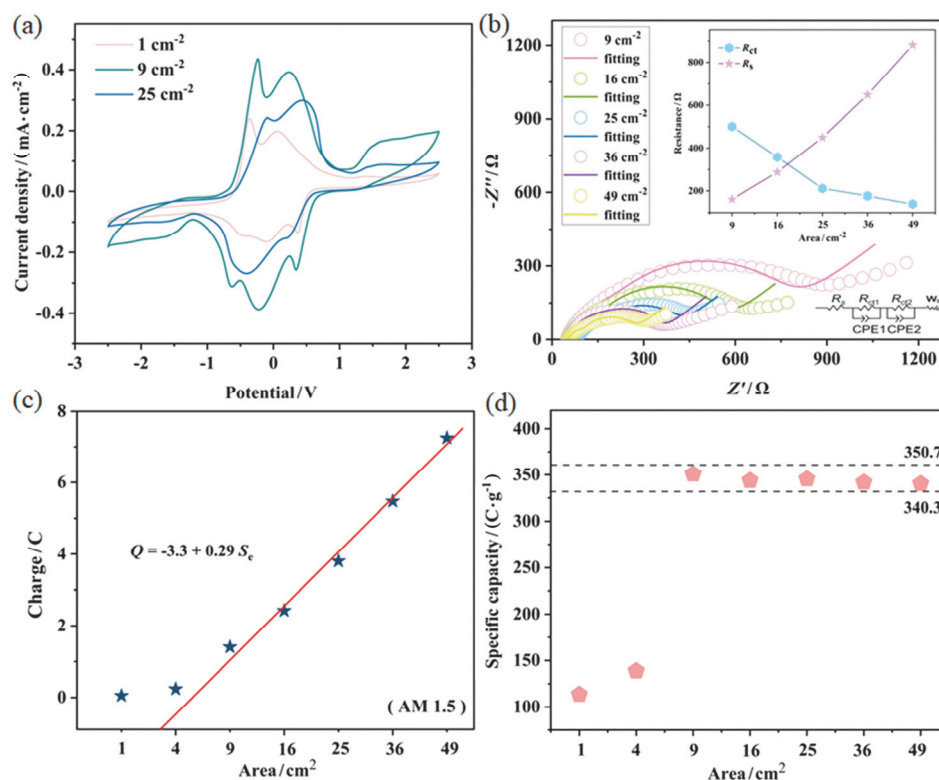


图5 不同电极面积下所获得的储能性能: (a) CV 曲线; (b) Nyquist 图(插图为拟合值 R_d 和 R_{ct} 值); (c) 光生电荷存储容量对面积(S_c)的影响; (d) 每平方厘米光生电荷存储容量。辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Figure 5 Energy storage performance obtained under different electrode areas: (a) CV curve; (b) Nyquist plot (inset showing fitted values R_d and R_{ct}); (c) Effect of photogenerated charge storage capacity on area (S_c); (d) Photogenerated charge storage capacity per square centimeter. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

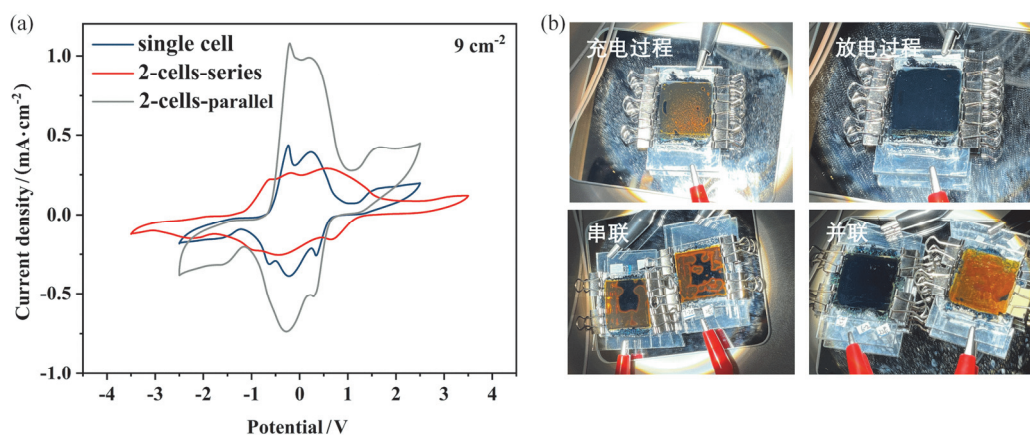


图6 单个电池、2个并联电池和2个串联电池: (a) CV 曲线; (b) 工作状态下照片。辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Figure 6 Single cell, 2 parallel cells, and 2 series cells: (a) CV curve; (b) Photograph in working condition. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

研究了面积为 1、4、9 cm² 的单体电池在不同并联数量时的工作性能。在不同单体电池面积条件下, 并联方式几乎不改变电压窗口, 均为 -2.5~2.5 V, 但峰值电流密度均随着并联数量增加而增加(图 8a)。并联模式可以显著提高光生电荷存储容量。当并联数量从 1 增加至 7, 单体电池面积为 1 cm² 时, 光生电荷存储容量从 0.03 C 增加到 0.27 C; 单体电池面积为 4 cm² 时, 光生电荷存储容量从 0.25 C 增加到 2.51 C; 单体电池面积为

9 cm² 时, 光生电荷存储容量从 1.31 C 增加到 11.5 C。此外还发现, 并联组件的比容量随着并联数量增加呈现增高趋势(图 8b 和支持信息图 S5)。单体电池面积为 1 cm² 时, 并联组件的比容量增量在 7.1%~26.8% 范围; 单体电池面积为 4 cm² 时, 并联组件的比容量增量在 10.4%~44.1% 范围; 单体电池面积为 9 cm² 时, 并联组件的比容量增量在 0.8%~26.5% 范围(图 8c)。可见, 并联工作模式下, 单体电池之间的充放电具有一定协同

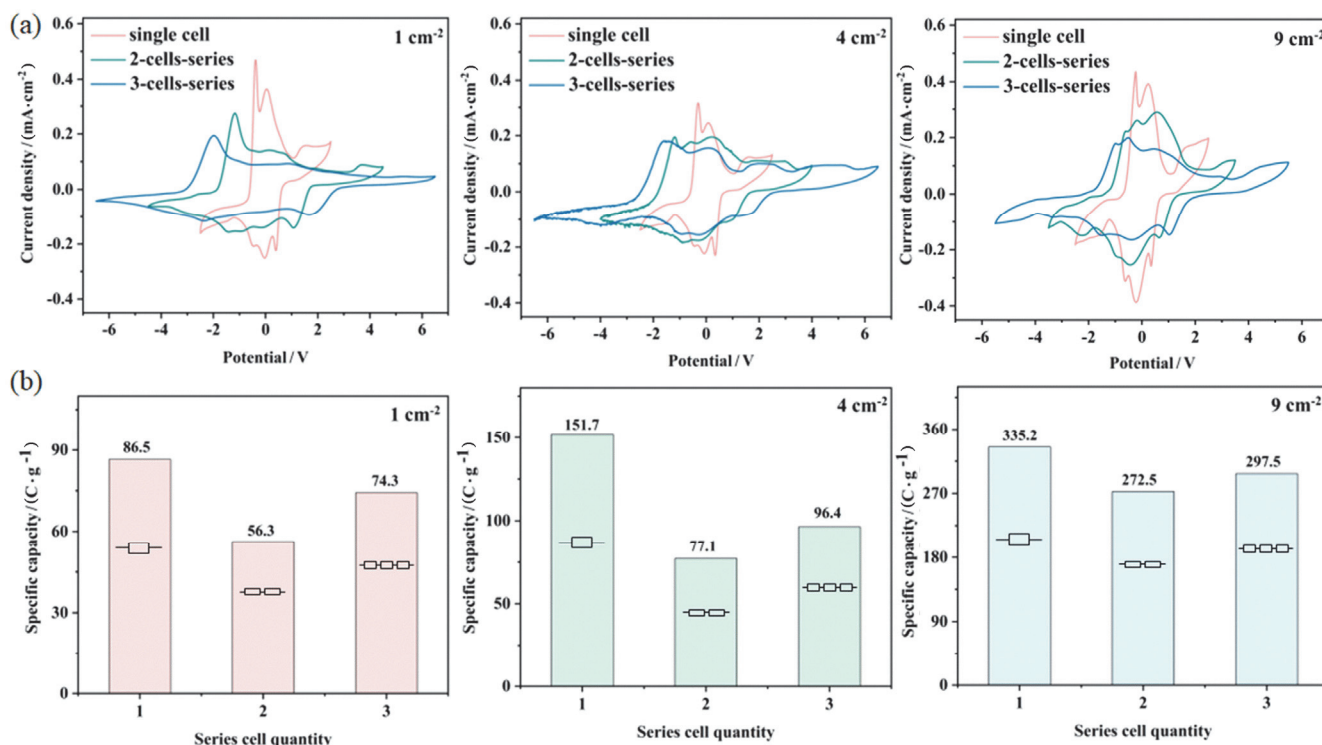


图7 不同面积单体电池串联组件: (a) CV 曲线; (b) 光生电荷存储容量. 辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Figure 7 Serial modules with different areas: (a) CV curves; (b) Photogenerated charge storage capacity. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

效应, 可以进一步减少电子损失.

3 结论

综上所述, 延长 CPCN 熟化时间、增加 TiO_2 厚度以及增大电极面积均有利于光生电荷存储容量提高. 选用较长熟化时间 CPCN 组装的光超级电容器电荷迁移电阻减小, 具有更好的电子传输性能. 提高 TiO_2 介孔薄膜的厚度, 增加界面电子转移的活性位点数量, 使光生电荷存储容量显著增加. 当熟化时间为 8 个月、 TiO_2 介孔薄膜厚度为 $19.8 \mu\text{m}$ 时, 光生电荷存储容量达到 $380.1 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 、库伦效率达到 182%. 光超级电容器的光生电荷存储容量随着电极面积增大而增大, 并且电极面积超过 9 cm^2 时, 出现线性增加趋势. 光超级电容器在串联模式下可以有效增大电压窗口, 并联模式下可以进一步减少电子损失并且当并联 7 块单体电池时, 光生电荷存储容量达到 $412.8 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$. 各性能影响因素汇总于支持信息表 S1 当中. 富碳氮化碳全固态光超级电容器对未来智能电网中太阳能利用领域具有广阔的应用前景.

4 实验部分

4.1 富碳氮化碳的合成

将二氰二胺与柠檬酸以 1 : 0.83 的物质的量比在水

中混合, 并在 200°C 下进行 3 h 的水热处理, 获得前驱体. 然后在室温(约 25°C)下将黄色前体溶液密封数月, 直到溶液变成深蓝色. 将溶液冷冻干燥以获得干燥的 CPCN 样品.

4.2 TiO_2 纳米晶体(NCs)的合成

首先, 将 2 mL 钛酸四丁酯溶解在 10 mL 乙醇中, 均匀混合作为反应物. 然后在 2°C 下将反应物滴加到 200 mL 稀硝酸水溶液(含 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ HNO}_3$)中进行水解反应, 得到白色沉淀的水解产物. 将水解产物在 160°C 下水热处理 6 h, 得到 TiO_2 纳米晶体.

4.3 TiO_2/FTO 电极的制备及电池的组装

将所得胶体 TiO_2 与辛基酚聚氧乙烯醚、聚乙二醇 2000 和乙酰丙酮以 20 : 1 : 1 : 0.5 的质量比混合, 制备 TiO_2 浆料. 在刮涂之前, 将 FTO 玻璃切成所需尺寸的玻璃片, 然后用乙醇清洗并干燥. 将胶带作为间隔物贴在玻璃四周, 然后将 TiO_2 浆料覆涂到 FTO 导电玻璃上, 在 120°C 下干燥 5 min, 然后在 450°C 下退火 30 min, 获得透明 TiO_2/FTO 电极.

将 CPCN 干燥样品与几滴去离子水混合制备成涂料. 覆涂在 TiO_2/FTO 电极上, 再与另一块 TiO_2/FTO 电极组装成三明治结构的全固态电池.

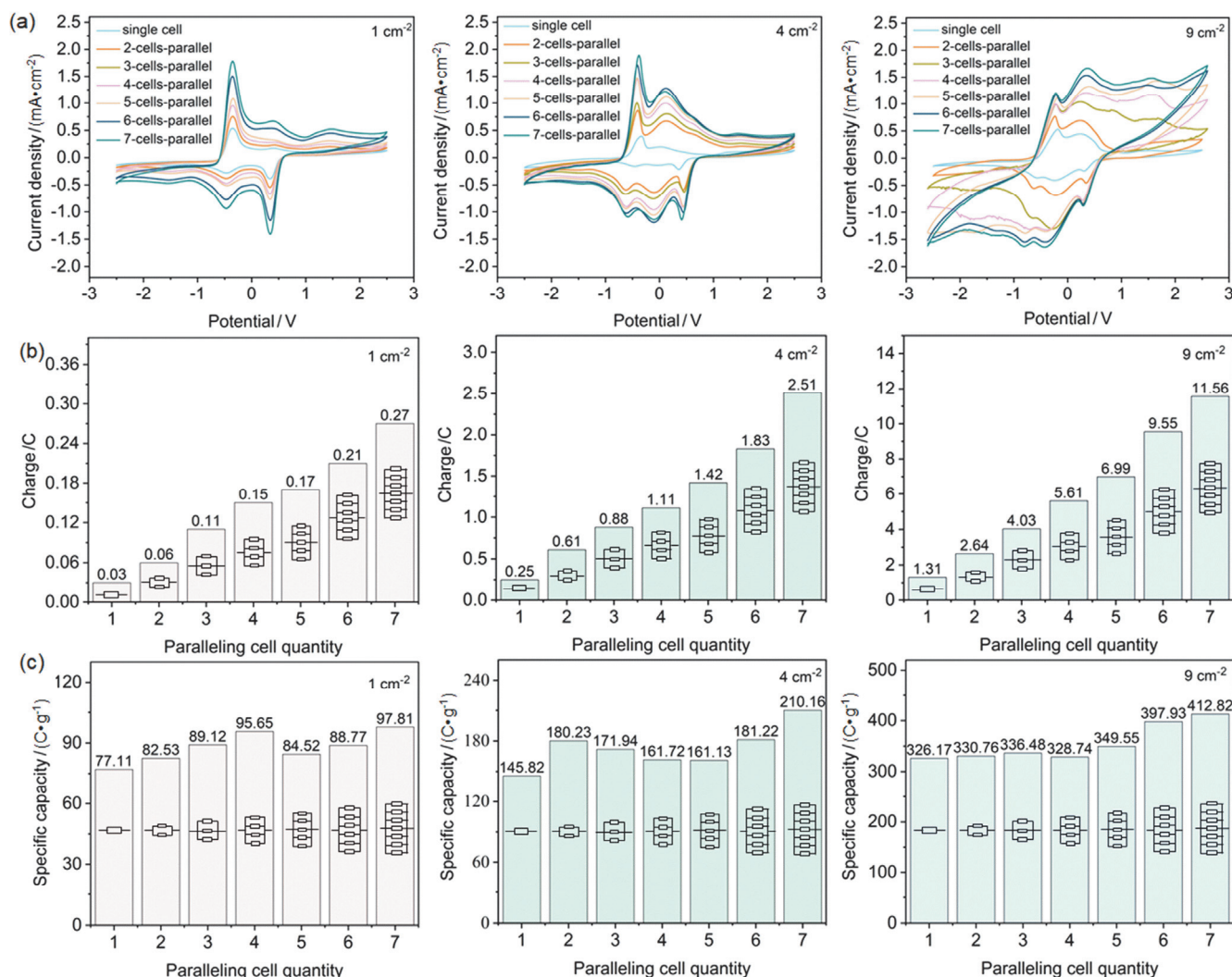


图8 不同面积单体电池并联组件: (a) CV 曲线; (b) 光生电荷存储容量; (c) 质量比容量。辐照条件为模拟 AM 1.5 太阳光($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Figure 8 Parallel components of single cells with different areas: (a) CV curves; (b) photogenerated charge storage capacity; (c) Mass specific capacity. The irradiation conditions were simulated AM 1.5 sunlight ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

References

- [1] Zhu, X. G. *Ph.D. Dissertation*, North China Electric Power University, Beijing, **2022** (in Chinese). (朱宪国, 博士论文, 华北电力大学, 北京, **2022**.)
- [2] Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474.
- [3] Li, Q.; Liu, Y.; Guo, S. H.; Zhou, H. S. *Nano Today* **2017**, *16*, 46.
- [4] Kelly, N. A. *J. Power Sources* **2012**, *209*, 105.
- [5] Kalasina, S.; Pattanasattayavong, P.; Suksomboon, M.; Phattharasupakun, N.; Wutthiprom, J.; Sawangphruk, M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 709.
- [6] Kalasina, S.; Phattharasupakun, N.; Maihom, T.; Promarak, V.; Sudyoadsuk, T.; Limtrakul, J.; Sawangphruk, M. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 12192.
- [7] Podjaski, F.; Kröger, J.; Lotsch, B. V. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705477.
- [8] Safshekan, S.; Herraiz-Cardona, I.; Cardenas-Morcoso, D.; Ojani, R.; Haro, M.; Gimenez, S. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 469.
- [9] Kumar, A.; Thakur, P.; Sharma, R.; Puthirath, A. B.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N. *Small* **2021**, *17*, 2105029.
- [10] Wang, J.; Wang, Y.; Zhu, C. F.; Liu, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4071.
- [11] Boruah, B. D.; Mathieson, A.; Wen, B.; Feldmann, S.; Dose, W. M.; De Volder, M. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2414.
- [12] Wang, P.; Chen, X. T.; Sun, G. Z.; Wang, C.; Luo, J.; Yang, L. Q.; Lv, J.; Yao, Y. F.; Luo, W. J.; Zou, Z. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1390.
- [13] Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159.
- [14] Liao, G. Z.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H. T.; Zhao, H. M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2721.
- [15] Liu, J. H.; Zhang, T. K.; Wang, Z. C.; Dawson, G.; Chen, W. J. *Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14398.
- [16] Yadav, R. M.; Kumar, R.; Aliyan, A.; Dobal, P. S.; Biradar, S.; Vajtai, R.; Singh, D. P.; Martí, A. A.; Ajayan, P. M. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 2644.
- [17] Zhao, S.; Zhang, Y. W.; Zhou, Y. M.; Wang, Y. Y.; Qiu, K. B.; Zhang, C.; Fang, J. H.; Sheng, X. L. *Carbon* **2018**, *126*, 247.
- [18] Safaei, J.; Mohamed, N. A.; Noh, M. F. M.; Soh, M. F.; Ludin, N. A.; Ibrahim, M. A.; Isahak, W. N. R. W.; Teridi, M. A. M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22346.
- [19] Fang, Z. S.; Li, Y.; Li, J.; Shu, C. H.; Zhong, L. F.; Lu, S. L.; Mo, C. S.; Yang, M. J.; Yu, D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17615.
- [20] Wang, Z. H.; Jin, B. J.; Peng, J.; Su, W.; Zhang, K.; Hu, X.; Wang, G. N.; Park, J. H. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2102300.
- [21] Gouder, A.; Podjaski, F.; Jiménez-Solano, A.; Kröger, J.; Wanget, Y.; Lotsch, B. V. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 1520.
- [22] He, L. R.; Tang, X.; Zhang, L.; Li, Y. H.; Xiang, G. T.; Zhou, X. J.; Ling, F. L.; Yao, L.; Jiang, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 506 (in Chinese). (何利蓉, 唐笑, 张灵, 李艳虹, 相国涛, 周贤菊, 凌发

- 令, 姚璐, 蒋浩, 化学学报, **2021**, 79, 506.)
- [23] Zhang, L.; Tang, X.; Li, Y. H.; Wang, X.; Ling, F. L.; Jing, C.; Zhou, X. J.; Xiang, G. T.; Liu, T. T. *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, 9, 2102372.
- [24] Wang, X. H.; Tang, X.; Li, Y. H.; Wang, X. H.; Ling, F. L.; Jing, C.; Zhou, X. J.; Xiang, G. T.; Liu, T. T. *Electrochim. Acta* **2023**, 452, 142281.
- [25] Li, M.; Zhong, S. Y.; Hu, J. P.; Sun, B. Z.; Xu, B. *Acta Phys. Sin.* **2024**, 73, 138201 (in Chinese). (李梅, 钟淑英, 胡军平, 孙宝珍, 徐波, 物理学报, **2024**, 73, 138201.)
- [26] Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Masaaki, H.; Akio, M.; Masao, Y.; Hideki, I.; Ryoji, K. *Nat. Energy* **2016**, 1, 1.
- [27] Wan, H. L.; Wang, Z. Y.; Zhang, W. R.; He, X. Z.; Wang, C. S. *Nature* **2023**, 623, 739.
- [28] Ma, C.; Wu, J. W.; Zhu, L.; Han, X. X.; Ruan, W. D.; Song, W.; Wang, X.; Zhao, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 1024 (in Chinese). (马超, 武佳炜, 朱琳, 韩晓霞, 阮伟东, 宋薇, 王旭, 赵冰, 化学学报, **2019**, 77, 1024.)
- [29] Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76.
- [30] Podjaski, F.; Lotsch, B. V. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2003049.
- [31] Lau, V. W. H.; Lotsch, B. V. *Adv. Energy Mater.* **2022**, 12, 2101078.
- [32] Adler, C.; Selim, S.; Krivtsov, I.; Li, C. Y.; Dietzek, M. B.; Durrant, J. R.; Beranek, R. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2105369.
- [33] Liu, T. T.; Tang, X.; Zeng, Y.; Li, Y. H.; Jing, C.; Ling, F. L.; Yang, H. M.; Zhou, X. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 57461.

(Cheng, B.)