

CuO-g-C₃N₄/C复合材料的模板诱导合成及其电化学性能

黄晨阳 刘成宝 郑磊之 陈丰 邱永斌 孟宪荣 陈志刚

Template-induced synthesis of CuO-g-C₃N₄/C composite and its electrochemical property

HUANG Chenyang, LIU Chengbao, ZHENG Leizhi, CHEN Feng, QIU Yongbin, MENG Xianrong, CHEN Zhigang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240708.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NiS₂/三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS₂/3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

生物质炭@MnO₂基超级电容器电极材料研究进展

Research progress of biomass carbon@MnO₂-based electrode materials for supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(7): 3812–3823 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001>

绣球荚状硫化钴@富氮炭的设计与构建及超级电容性能

Design and fabrication of hydrangea viburnum-like cobalt sulfide@nitrogen-rich carbon for high-performance supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(8): 4648–4658 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221017.001>

盐酸活化对石墨相氮化碳(g-C₃N₄)结构和g-C₃N₄/S锂硫电池正极复合材料性能的影响

Effect of hydrochloric acid activation on properties of graphite carbonitride(g-C₃N₄) structure and g-C₃N₄/S cathode composites for lithium-sulfur batteries

复合材料学报. 2019, 36(1): 254–260 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.002>

g-C₃N₄/FeOCl纳米复合材料的制备及其光芬顿降解RhB性能

Preparation of g-C₃N₄/FeOCl composite and its photo-Fenton degradation property for RhB under simulate visible light

复合材料学报. 2023, 40(10): 5820–5829 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221226.002>

g-C₃N₄/Pb复合材料制备及其在铅炭电池负极材料中的应用

Preparation of g-C₃N₄/Pb composites and application in anode materials for lead carbon batteries

复合材料学报. 2023, 40(3): 1541–1551 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220515.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240708.003

CuO-g-C₃N₄/C 复合材料的模板诱导合成及其电化学性能



分享本文

黄晨阳², 刘成宝^{*1,2,3}, 郑磊之^{1,2,3}, 陈丰^{1,2,3}, 邱永斌⁴, 孟宪荣⁵, 陈志刚^{1,2,3}

(1. 苏州科技大学 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学 材料科学与工程学院, 苏州 215009;

3. 苏州科技大学 江苏水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215009; 4. 江苏省陶瓷研究所有限公司, 宜兴 214221;

5. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215007)

摘要: 多价铜基氧化物的理论比容量较高, 但自身导电性和稳定性差; 石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 稳定性好、氮含量高、合成方法简单, 但其电容性能不佳; 生物质炭具有较大的比表面积、相对较好的导电性和刚性结构。为使各相优势得到充分发挥, 并且尽量弥补其缺陷, 本文以尿素为 g-C₃N₄ 前驱体, 杏鲍菇为模板诱导合成了具有疏松多孔结构的 g-C₃N₄/C 两相复合材料, 后使用水热法将 CuO 均匀负载在 g-C₃N₄/C 表面及孔洞内得到 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料。电化学测试结果表明, CuO-g-C₃N₄/C 的最高比电容为 262.8 F/g, 2 000 次恒电流充放电循环后的电容保持率为 97%, 在不同电流密度下仍具有良好的充放电性能, CuO-g-C₃N₄/C 的电容性能和稳定性能较好。这表明 CuO 和 g-C₃N₄/C 的三相复合不仅提高了 CuO 的导电性, 而且使 g-C₃N₄ 的电容性能得到改善, 从而使整体材料的储能性能、导电性和稳定性得到提升。

关键词: g-C₃N₄; CuO; 电化学; 生物质炭; 模板诱导; 超级电容器

中图分类号: TB333; O646

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)03-1441-11

Template-induced synthesis of CuO-g-C₃N₄/C composite and its electrochemical property

HUANG Chenyang², LIU Chengbao^{*1,2,3}, ZHENG Leizhi^{1,2,3}, CHEN Feng^{1,2,3}, QIU Yongbin⁴,
MENG Xianrong⁵, CHEN Zhigang^{1,2,3}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material for Water Treatment, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 4. Jiangsu Province Ceramics Research Institute Co., Ltd., Yixing 214221, China; 5. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou 215007, China)

Abstract: The theoretical specific capacity of polyvalent copper-based oxides is considerable, but their conductivity and stability are inadequate. Graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄) exhibits good stability, high nitrogen content and simple synthesis method. However, its capacitance performance is poor. Biochar possesses a substantial specific surface area, relatively good electrical conductivity and rigid structure. To fully leverage the advantages of single phase and compensate for their respective shortcomings, a two-phase compound g-C₃N₄/C with porous structure was synthesized. Urea was served as the precursor of g-C₃N₄, and *Pleurotus eryngii* was selected as the template. Subsequently, CuO was uniformly anchored on the surface and pores of g-C₃N₄/C through hydrothermal

收稿日期: 2024-03-25; 修回日期: 2024-06-08; 录用日期: 2024-06-28; 网络首发时间: 2024-07-10 15:52:26

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240708.003>

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20180103; BK20180971); 苏州市科技发展规划项目 (民生科技—关键技术应用研究) (SS202036)

Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180103; BK20180971); Suzhou Science and Technology Development Plan Project (Livelihood Science and Technology—Application Research of Key Technology) (SS202036)

通信作者: 刘成宝, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为二维基催化材料、量子点材料和环境功能材料等的结构设计、合成及其环境和能源性能评价
E-mail: Lcb@mail.usts.edu.cn

引用格式: 黄晨阳, 刘成宝, 郑磊之, 等. CuO-g-C₃N₄/C 复合材料的模板诱导合成及其电化学性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1441-1451.

HUANG Chenyang, LIU Chengbao, ZHENG Leizhi, et al. Template-induced synthesis of CuO-g-C₃N₄/C composite and its electrochemical property[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1441-1451(in Chinese).

method, resulting in three-phase CuO-g-C₃N₄/C. Electrochemical testing reveals that the maximum specific capacitance of CuO-g-C₃N₄/C reaches 262.8 F/g, with a capacitance retention rate of 97% after 2 000 constant current charge-discharge cycles. CuO-g-C₃N₄/C consistently exhibits excellent charge and discharge performance across different current densities, showcasing superior capacitance and stability of CuO-g-C₃N₄/C. This highlights that the combination of CuO and g-C₃N₄/C in a three-phase structure not only enhances the conductivity of CuO, but also enhances the capacitive performance of g-C₃N₄, thereby improving the energy storage performance, electrical conductivity and stability of the overall material.

Keywords: g-C₃N₄; CuO; electrochemical; biochar; template induction; supercapacitor

能源的消耗和生产依赖于化石燃料的燃烧,这不仅使得化石燃料等不可再生资源在经年开采下越来越少,而且环境污染也随之加剧,带来了全球气候变暖等严重问题。当前形势迫使人们开展对可再生清洁能源的研究,能量的高效存储和释放变得举足轻重^[1-7]。超级电容器(SCs)由于其高比电容,长寿命周期,高功率密度,快速充放电,几乎无需维护,没有记忆效应并且安全受到广泛关注^[8-12]。超级电容器的电极材料是影响其性能的主要因素,选取合适的材料至关重要^[13-16]。

碳基电极材料在超级电容器中较为常见,其中石墨相氮化碳(g-C₃N₄)因稳定性好、成本低廉、绿色环保,常作为工艺复杂昂贵的纳米碳管等材料的替代材料。g-C₃N₄是一种片层状的富氮体系,其理论N含量为57.1at%,有利于容纳具有电子聚集和赝电容的电极材料;氮原子的孤电子带来更多负电子,还可以为电解质离子与电极表面相互作用提供多个结合位点,并提高电子的电导性,但其本身电容性能不佳^[17-18]。大量报道证明,制备多孔电极材料可以有效提高电极表面的电化学活性位点,电极中丰富的孔隙可以为离子提供大量快速扩散通道。多孔碳材料的大孔可以用作离子缓冲装置来存储电解质;介孔能使电解质离子快速分布;微孔可以提高比电容^[19-20]。具有丰富孔隙结构和高比表面积的材料有望成为超级电容器的高性能电极材料^[21]。生物质炭具有天然的疏松多孔结构和丰富的表面官能团,在储能性能上具有独特优势。生物质炭和g-C₃N₄两相结合制备多孔炭材料具有可行性。铜作为一种过渡金属,具有导电性好、化学性质稳定、资源丰富、环境友好等优点。多价铜基氧化物具有较高的理论比容量,是一种很有前途的电极材料。然而,铜基氧化物的导电性非常低。同时,由于电化学充放电过程中离子的嵌入和去除,铜基电极材料发生了体积膨胀和收缩,其稳定的纳米结构会随着体积的反复变化而破裂并最终坍塌^[22-25]。因此,研

究人员提出引入碳材料来缓冲铜基氧化物的体积应变,保持其结构稳定性,提高材料的整体导电性,从而提高其电容器性能。在过去的几年里,氧化铜逐渐成为储能器件领域极具应用前景的电极材料。Sekhar等^[26]采用简单的前驱体分解工艺合成了一种新型的2D/0D g-C₃N₄/CeO₂纳米结构。该2D/0D纳米结构的电容为202.5 F/g,具有显著的速率能力和稳定性,优于g-C₃N₄电极。材料的二元组合还使非对称器件(g-C₃N₄/CeO₂量子点(QDs)/活性炭(AC))能够提供最高的能量密度(9.25 W·h/kg)和功率密度(900 W/kg)。Wang等^[27]利用一步KOH活化技术从生物废物中生产出分级多孔活性炭。椰壳活性炭(CSAC)具有蜂窝状形态的分级多孔结构,具有高比表面积(2 228 m²/g)和显著的孔体积(1.07 cm³/g)。CSAC电极在负载6 mol/L KOH的对称超级电容器中进行的测试结果显示,在0.2 A/g的电流密度下具有367 F/g的超高电容,并且在10 A/g的电流密度下经过10 000次循环后仍具有92.09%的电容保留率。Ragupathi等^[28]采用溶胶-凝胶技术合成了石墨相氮化碳掺杂硫化锰纳米粒子(g-C₃N₄/MnS)。g-C₃N₄/MnS的电极表现出优异的超级电容行为。该材料在10 mV/s的扫描速率下提供463.32 F/g的高比电容,在2 000次循环后的电容保持率为98.6%。表1为近年来报道的氧化铜基材料研究进展^[29-34]。

本文以尿素为前驱体,杏鲍菇为生物模板诱导合成g-C₃N₄/C两相复合材料,并选取性能最优者,在其上通过水热法负载CuO纳米颗粒,得到CuO-g-C₃N₄/C三相复合材料。使CuO均匀负载在g-C₃N₄/C的表面,提升CuO的导电能力,从而提升复合材料的电化学性能。通过对材料的结构和电化学性能进行表征,探讨了结构与性能的构效关系,以及作为超级电容器电极材料的性能。

1 实验材料及方法

1.1 CuO-g-C₃N₄/C的制备

去掉杏鲍菇的菌盖和菌褶,保留菌柄部分并

表 1 氧化铜基材料研究进展

Table 1 Research progress of copper oxide based materials

Material	Electrolyte	Specific capacitance/(F·g ⁻¹)	Cycling stability	Ref.
Bi ₂ CuO ₄ //AC	1 mol/L KOH-polyvinyl alcohol (PVA)	94.5	92%	[29]
Cu ₂ O(Ni(OH) ₂ @Cu ₂ O)	3 mol/L KOH	389.1	70%	[30]
Cu ₂ O	3 mol/L KOH	79.7	–	[30]
CuO/ZnO@MWCNT-CZM	3 mol/L KOH	199.4	86.09%	[31]
CuO NPs	1 mol/L KOH	132	–	[32]
CuO/NiO/N-rGO	5 mol/L KOH	220	97%	[33]
CuO-NiO	1 mol/L Na ₂ SO ₄	35.63	86.7%	[34]
CuO-g-C ₃ N ₄ /C	3 mol/L KOH	262.8	97%	This work

Notes: AC—Activated carbon; MWCNT-CZM—Multiwalled carbon nanotube-cohesive zone model; NPs—Nanoparticles; rGO—Reduced graphene oxide. Data marked with "–" in the table are not mentioned in the cited literature.

切成 1 cm³ 的块状，用去离子水洗涤 3~5 次。配制 50wt% 的乙醇，用 36wt% 的浓盐酸将溶液 pH 调节至 2~3，将洗净的块状菌柄浸泡在溶液中以除去菌柄中的杂质。去除完成后用去离子水反复洗涤菌柄块，直至洗出液的 pH 恢复中性后自然晾干备用。以尿素为 g-C₃N₄ 前驱体，取菌柄块 3 g 和相应质量的尿素溶解于 50 mL 去离子水中，在 30℃ 水浴恒温搅拌 1 h，后在 60℃ 下烘干，使尿素沿菌柄块表面进行重结晶。烘干后的样品转移至氧化铝坩埚送入马弗炉 (VBF-1200X，合肥科晶材料技术有限公司)，马弗炉以 5℃/min 升温，样品在 550℃ 下煅烧 4 h 后冷却至室温。将产物在

研钵中充分研磨，即为 g-C₃N₄/C 复合材料。其中，杏鲍菇模板和尿素前驱体的质量比分别为 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4，所得到的复合材料分别命名为 1g-C₃N₄/C、2g-C₃N₄/C、3g-C₃N₄/C、4g-C₃N₄/C。在 100 mL 烧杯中加入 0.05 g 性能最优的 2g-C₃N₄/C 复合材料和 70 mL 去离子水。然后加入 0.15 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.25 g 的 NaOH，并连续搅拌 10 min。混合后的溶液转移到聚四氟乙烯的内胆中，在 180℃ 下进行水热反应 20 h，沉淀物分别用去离子水和乙醇各离心清洗 3 次，然后在 60℃ 下烘干，将产物充分研磨后得到 CuO-g-C₃N₄/C 复合材料。各样品名称及原料配比见表 2。

表 2 样品名称及原料配比

Table 2 Sample names and raw material ratio

Sample name	2g-C ₃ N ₄ /C/g	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O/g	NaOH/g
30CuO-2g-C ₃ N ₄ /C	0.07	0.09	0.15
50CuO-2g-C ₃ N ₄ /C	0.05	0.15	0.25
60CuO-2g-C ₃ N ₄ /C	0.04	0.18	0.3
70CuO-2g-C ₃ N ₄ /C	0.03	0.24	0.4

Notes: The prefix "pre-CuO" in the sample nomenclature denotes the mass fraction of CuO in the theoretical calculation relative to the total mass, while the prefix "pre-g-C₃N₄" represents the mass ratio of g-C₃N₄ precursors to the pleurorus eryngii template in the g-C₃N₄/C material. For instance, 50CuO-2g-C₃N₄/C indicates a three-phase composite material comprising 50wt% CuO and a mass ratio of g-C₃N₄ precursor to pleurorus eryngii template of 2 : 1.

1.2 材料结构表征方法及参数

本文使用 X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司 Bruker D8 型) 对材料物相和晶面取向进行分析，使用 Cu 靶 Kα (λ=0.154056) 射线，工作电压为 40 kV，电流为 30 mA，测试范围 (2θ) 为 10°~80°，扫描速度为 5°/min；使用扫描电子显微镜 (日本日立公司 Hitachi S-4800 型) 对材料表面的微观形貌进行分析，测试时的工作电压为 20.00 kV；使用透射电子显微镜 (日本电子会社 JEM-2100F 型) 对材料的构成进行更细致的分析，观察图像中的

晶格条纹并计算晶面间距来确定样品的具体构成。使用射线光电子能谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB250 X 型) 来分析材料表面元素的化合价和化学键；使用 Avantage 软件对数据进行分峰拟合，分析各元素的化合价以及形成的化学键；使用氮气吸附-脱附仪 (麦克莫瑞提克仪器有限公司 ASAP-2020 型) 对材料比表面积进行表征；使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算材料的比表面积，并通过 BJH 曲线来分析样品的孔径分布。

1.3 电化学性能测试

1.3.1 电极片的制备

第一步，将泡沫镍裁剪为合适尺寸 (1 cm×1.5 cm)，依次使用去离子水、稀盐酸溶液、去离子水、乙醇溶液超声清洗 5 min 来去除泡沫镍表面杂质，然后在 60℃ 烘箱 (DHG-9076A，上海精宏实验设备有限公司) 中烘干备用。

第二步，将活性材料、乙炔黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照 8 : 1 : 1 质量比用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液在烧杯中搅拌 10 min 后，均匀涂覆在处理过的泡沫镍表面，然后在 60℃ 烘箱中烘干备用。

第三步，将烘干的电极片在 10 MPa 下压片 20~30 s 后取出称量备用。

1.3.2 性能测试装置

使用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660 D 型电化学工作站测试电极片的电化学性能。采用的是三电极测试体系，其中参比电极是饱和甘汞电极，铂片电极作为对比电极，上文中制备好的泡沫镍电极片则作为工作电极，测试时用的电解液为 3 mol/L KOH 溶液。主要的电化学性能测试包括循环伏安性能测试、恒电流充放电性能测试和充放电循环稳定性测试。

1.3.3 循环伏安性能测试

本文采用循环伏安 (Cyclic voltammetry, CV) 法测量材料的电容性能。循环伏安法中，在三角形循环电势扫描期间，电极表面的电势随时间线性变化。循环伏安曲线所包围的面积用于确定超

级电容器的电容。

1.3.4 恒电流充放电性能测试

恒电流充放电 (Galvanostatic charge-discharge, GCD) 性能测试在一定的电流密度下显示出材料的充放电能力，通过计算可以得到材料的比电容^[35]，如下式：

$$C = \frac{I_d \Delta t}{m \Delta V}$$
 (1)

式中：C 表示比电容 (F/g)；I_d 是恒流充放电的充/放电电流 (mA)；Δt 表示充放电时间 (s)；ΔV 表示充放电电压窗口 (V)；m 代表工作电极中活性物质的质量 (mg)。

1.3.5 充放电循环稳定性测试

本文对材料进行 2 000 次的恒电流充放电循环，计算材料的比电容保持率来衡量电极片的循环使用稳定性。

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄ 晶体结构表征

以杏鲍菇为生物模板与尿素遵照各个配比煅烧得到的 g-C₃N₄/C 两相复合材料的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。纯相 g-C₃N₄ 分别在 13.12°和 27.55°出现衍射峰，对应其 (100) 和 (002) 晶面^[36]，当 g-C₃N₄ 与 C 复合后衍射峰变宽。XRD 图谱中的各个图像基本都有 g-C₃N₄ 的特征峰，这说明成功通过杏鲍菇模板诱导合成了 g-C₃N₄/C 两相复合材料。各个配比的 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料的 XRD 图谱如图 1(b) 所示。在 32.7°、35.7°、38.8°、48.3°处的衍射峰对应 CuO 的 (110)、(002)，(111) 和 (202)

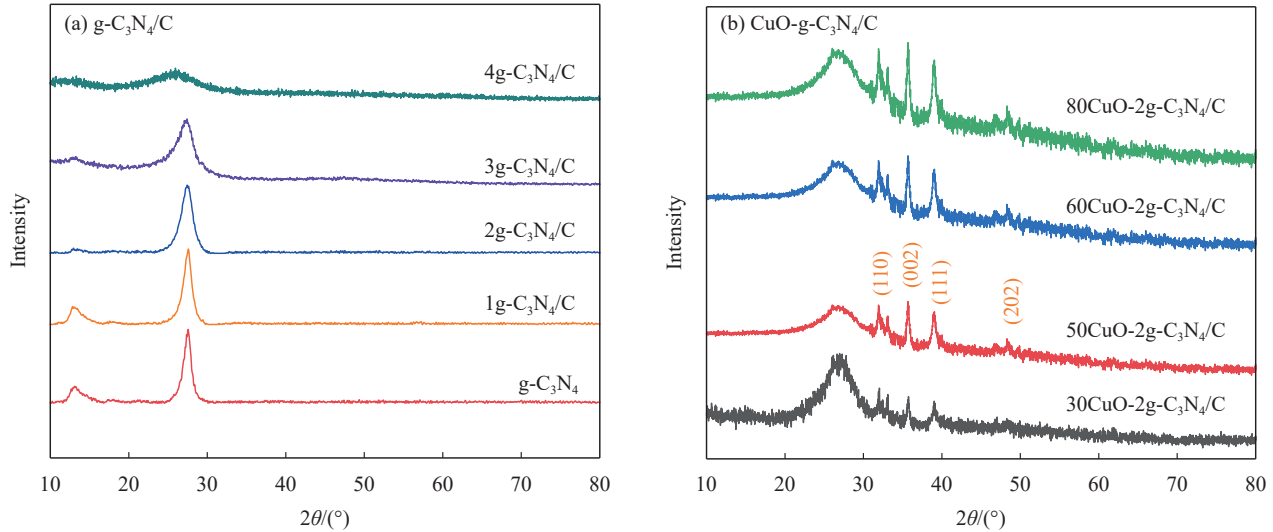


图 1 不同配比的 g-C₃N₄/C 和 CuO-g-C₃N₄/C 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of g-C₃N₄/C and CuO-g-C₃N₄/C with different proportions

(202) 晶面(JCPDS: 05-0661)^[37]。当CuO 和g-C₃N₄/C 复合之后, 图像同时具有CuO 和g-C₃N₄ 的特征衍射峰, 表明了CuO 的成功引入。随着CuO 负载量的增加, 复合物衍射峰的强度逐渐变强, 这也间接印证了CuO-g-C₃N₄/C 复合材料中CuO 的质量分数变化。通过XRD 图像可以证明成功合成了CuO-g-C₃N₄/C 复合材料, 有利于后面对微观形貌的观察和电化学性能的测试。

2.2 CuO-g-C₃N₄/C 微观形貌表征

不同放大倍数下2g-C₃N₄/C 的SEM 图像如图2 所示。从中能观察到具有疏松多孔结构的杏鲍菇模板, 以及尿素在热聚合反应中以片层状的形式均匀负载在生物质炭表面。g-C₃N₄ 和生物质炭两相有效结合, 尿素促进了具有较大比表面积和较多数量的反应活性位点优势的g-C₃N₄/C 两相复合材料的合成。同时, g-C₃N₄ 在模板诱导作用下减少了堆叠, 以片层状的方式分散在生物质炭的表面, 杏鲍菇模板凹凸不平的表面可看作微纳米反应器, 为g-C₃N₄ 的结晶过程提供了大量的晶核, 可以有效地促进成核, 阻碍晶体生长, 使得g-C₃N₄ 晶粒尺寸变小, 衍射峰变宽^[38], 这与上述XRD 图像分析结果一致。

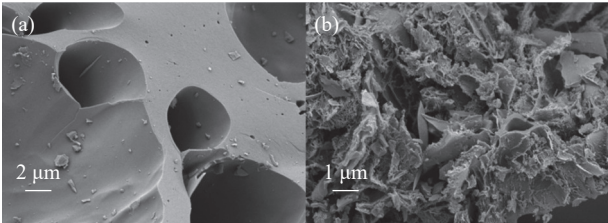


图2 2g-C₃N₄/C 的SEM 图像
Fig.2 SEM images of 2g-C₃N₄/C

图3 为50CuO-2g-C₃N₄/C 复合材料的SEM 图像。从图3(a) 中可以明显观察到CuO 包裹在g-C₃N₄/C 的表面, 且没有明显的团聚现象, 体现出较好的分散性。图3(b) 则清晰呈现出片层状的CuO, 证明了其与g-C₃N₄/C 有效结合在一起。相比于纯相的CuO, 具有多孔结构的生物质炭则为CuO 提供了大的表面积, 对复合材料的导电性也有很大的提升, 从而提高电化学性能。通过SEM 图像, 可以得出片层状的CuO 均匀分散在了g-C₃N₄/C 的表面, 这与复合材料的设计思路具有一致性。复合材料各相间的有效结合可以充分利用每种材料的特性, 对电极材料总体性能的提升有很大作用。

图4 为50CuO-2g-C₃N₄/C 复合材料的TEM 图像。从图4(a) 中可以明显看到复合材料的层状结构, 图中中间部分颜色较深的地方为生物质炭, 其表面负载了层状的g-C₃N₄ 和CuO, 这表明不同相之间很好地结合在了一起。在图4(b) 中可以清晰地观察到CuO 的晶格条纹、无定形碳和片层结构的g-C₃N₄。通过计算得出, 图片中含有CuO 的(110) 和(020) 晶面, 证明了CuO 的成功负载。此外, CuO 均匀负载在g-C₃N₄/C 的表面, 减少了单相金属氧化物的团聚问题, 有利于发挥CuO 优异的电化学性能。CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料总体上结合紧密, 且拥有较为完整的微观晶粒形貌, 符合预期的材料结构设计。

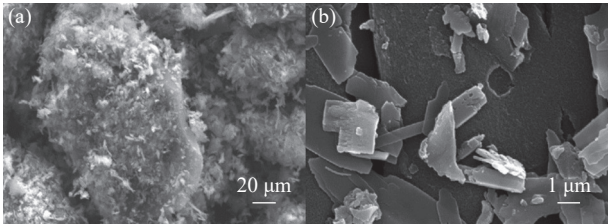


图3 50CuO-2g-C₃N₄/C 复合材料的SEM 图像
Fig.3 SEM images of 50CuO-2g-C₃N₄/C composites

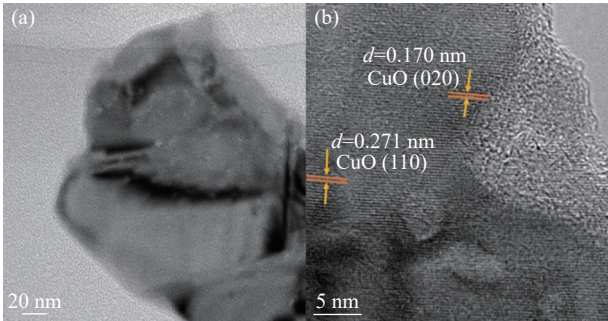


图4 50CuO-2g-C₃N₄/C 复合材料的TEM 图像
Fig.4 TEM images of 50CuO-2g-C₃N₄/C composites

2.3 CuO-g-C₃N₄/C 孔结构表征

所制备的50CuO-2g-C₃N₄/C 用N₂ 吸附-脱附等温线测量法, 对其比表面积和孔径分布进行了表征, 结果如图5 所示。50CuO-2g-C₃N₄/C 与具有H3 滞后环的IV 型等温线一致, 证明制备得到的50CuO-2g-C₃N₄/C 包含介孔结构, 这与微观形貌表征结果具有一致性。50CuO-2g-C₃N₄/C 三相复合材料的比表面积为33.07 m²/g, 孔径大小约为4.26 nm。丰富的孔隙结构为材料的电化学反应提供了更多的活性点, 有利于复合材料电子的传输和转移, 从而提高了复合材料的电容。

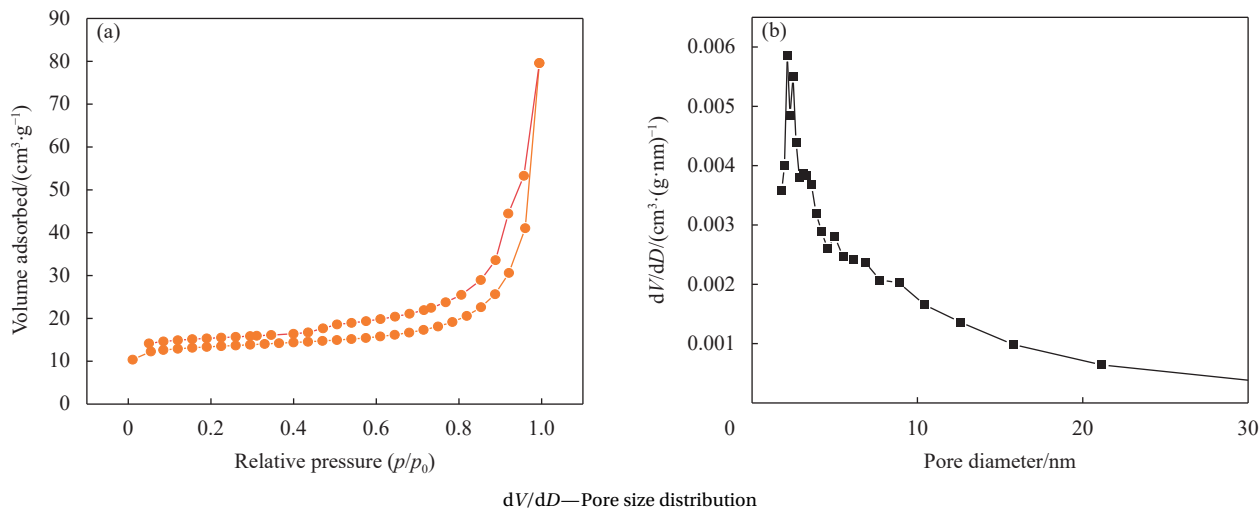


图 5 50CuO-2g-C₃N₄/C 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及其孔径分布 (b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of 50CuO-2g-C₃N₄/C

2.4 CuO-g-C₃N₄/C 化学组成表征

图 6 为 CuO-g-C₃N₄/C 的 XPS 能谱及其各元素的高分辨 XPS 能谱。图 6(a) 中检测到了 Cu、O、C 和 N 的元素信号，体现了复合物基本的元素构成，这与制备的复合材料的构成是一致的。使用 Avantage 软件对数据进行了分峰拟合以分析各元素的化合价以及形成的化学键。图 6(b) 是 Cu2p 的高分辨率 X 射线光电子光谱，可以看出 Cu2p

谱在 950 eV 和 930 eV 附近分别为 Cu2p_{1/2} 和 Cu2p_{3/2}。其中 932.6 eV 处为 Cu2p_{3/2}，954.5 eV 处为 Cu2p_{1/2}。Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的两个特征峰位于 934.8 eV 和 954.5 eV 处，表明 Cu²⁺ 的存在。Cu²⁺ 强卫星峰位于 941.3 eV、943.5 eV 和 962.4 eV 处，表明铜原子是以 CuO 形式存在的。图 6(c) 中 285 eV 和 286.3 eV 的 C 峰可以归结为 sp² 杂化的 C—C 键和形成的 C—NH₂ 键。图 6(d) 中与 N1s 有关的两个峰出现

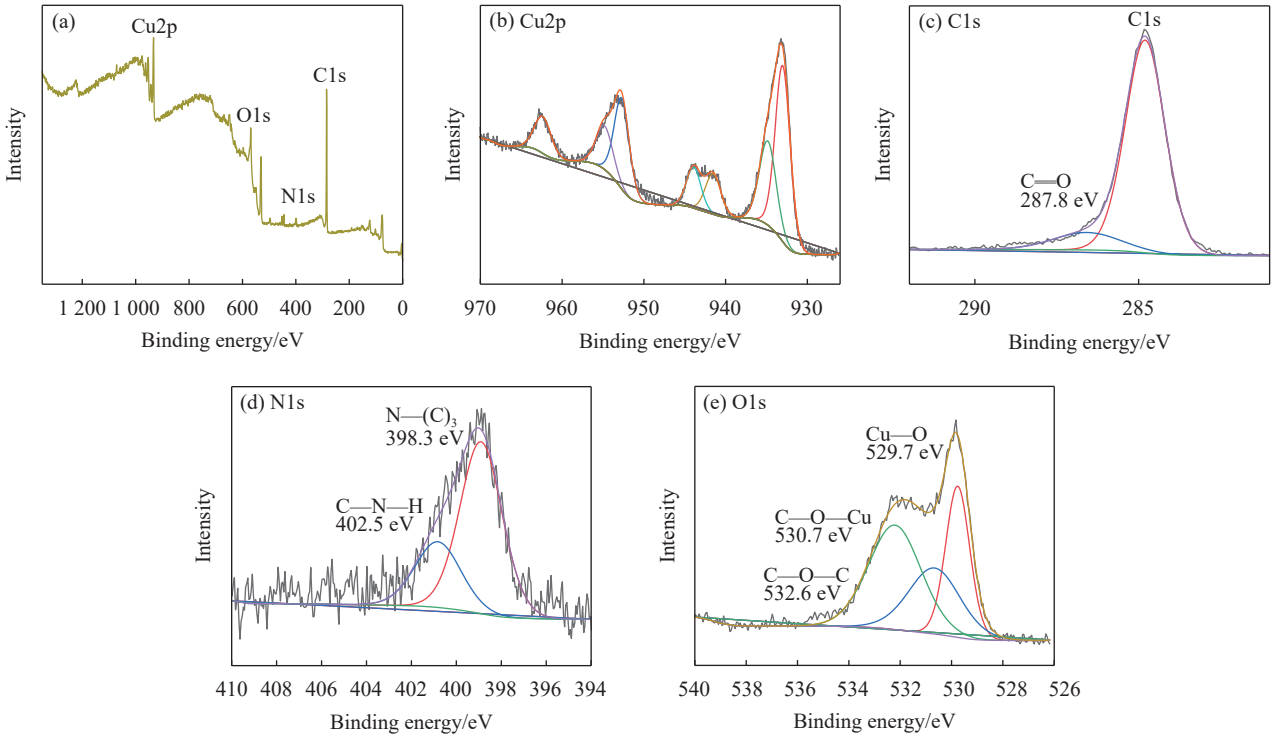


图 6 CuO-g-C₃N₄/C 的 X 射线光电子能谱 (XPS) (a) 及其 Cu2p (b)、C1s (c)、N1s (d)、O1s (e) 的高分辨 XPS 能谱

Fig. 6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (a) of CuO-g-C₃N₄/C and high-resolution XPS spectra of Cu2p (b), C1s (c), N1s (d), and O1s (e)

在 398.3 eV 和 402.5 eV 处, 分别对应 N—(C)₃ 键和 C—N—H 键。图 6(e) 中 O 在 529.7 eV、530.7 eV 和 532.6 eV 的特征峰对应于 Cu—O 键、C—O—Cu 键和 C—O—C 键。通过以上的 XPS 分析, 证明了 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料的成功制备, 且各相间复合稳定。

2.5 CuO-g-C₃N₄/C 电化学性能测试

在 3 mol/L KOH 溶液中, 以 10 mV/s 的扫速从 0~0.6 V 对每个样品进行了 CV 测试, 图 7 的 CV 图中横坐标电压范围相对于参比电极 (饱和甘汞电极)。图 7(a) 为不同配比 g-C₃N₄/C 复合材料的 CV 性能测试结果曲线。图 7(a) 中每条 CV 曲线都有一对明显的氧化还原峰, 这表明两相复合材料的电化学行为较好。生物模板诱导合成的 g-C₃N₄/C 的 CV 曲线面积全部高于纯相的 g-C₃N₄, 其原因为 g-C₃N₄ 的形貌改变, 以及引入生物质炭使材料的电子传输能力得到提升, 从而提高了材

料的电化学性能。图 7(a) 中 2g-C₃N₄/C 的 CV 曲线面积最大, 这表明该原料配比的复合物电容性能最佳。在 3 mol/L KOH 溶液中, 以 10 mV/s 的扫速从 -0.8~0.6 V 对每个样品进行了 CV 测试, 图 7(b) 为不同配比 CuO-g-C₃N₄/C 复合材料的 CV 性能测试结果曲线。图 7(b) 中的每条 CV 曲线同样都具有两对明显的氧化还原峰, 说明三相复合材料具有很好的电化学行为。当 CuO 和 g-C₃N₄/C 复合之后, CV 曲线的面积都有明显的提升, 普遍高于两相复合的材料。这表明三相复合不仅发挥了 CuO 的赝电容存储能力, 还充分利用了 g-C₃N₄/C 提供的多反应活性位点, 促进了电子的传输和转移, 提升整体材料的导电性, 充分体现了不同相之间的协同作用, 使材料的电化学性能变好从而提升了材料的电容水平。在各原料配比的三相复合材料 CV 曲线中, 50CuO-2g-C₃N₄/C 复合材料的 CV 曲线面积最大, 表明材料整体的储能性能更优。

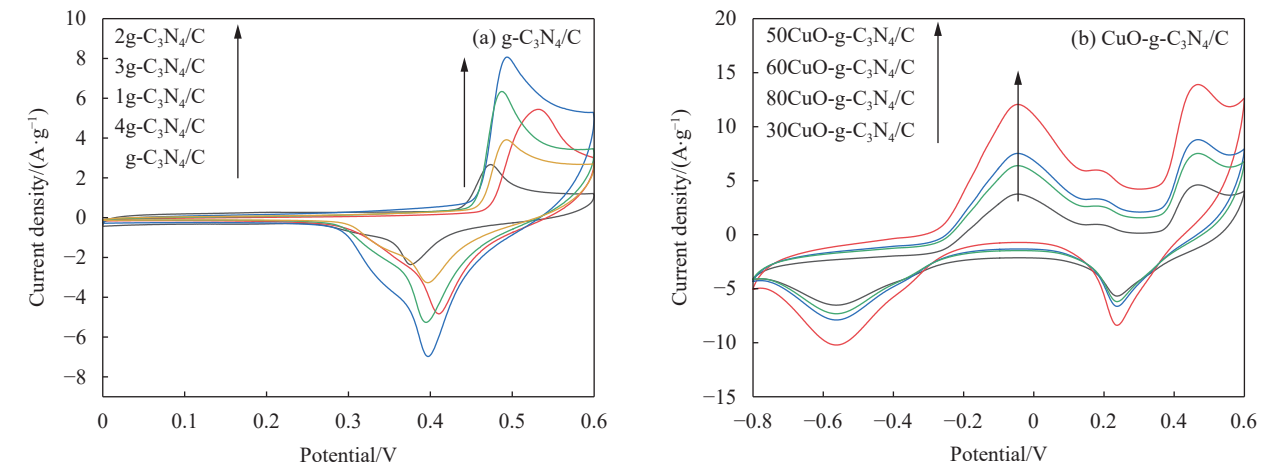


图 7 不同配比的 g-C₃N₄/C 和 CuO-g-C₃N₄/C 的 CV 性能测试曲线图

Fig. 7 Cyclic voltammetry (CV) performance test curves of g-C₃N₄/C and CuO-g-C₃N₄/C with different proportions

在 3 mol/L KOH 溶液中, 以 1 A/g 的电流密度从 0~0.6 V 对每个样品进行了充放电性能测试, 图 8(a) 为各个配比 g-C₃N₄/C 两相复合材料的 GCD 性能测试结果曲线。通过计算可知, 模板诱导合成的 g-C₃N₄ 的电容性能高于纯相 g-C₃N₄, 其中 2g-C₃N₄/C 的比电容最高, 为 96.8 F/g, 与 CV 测试结果一致。在 3 mol/L KOH 溶液中, 以 1 A/g 的电流密度从 -0.8~0.6 V 对每个样品进行了充放电性能测试, 图 8(b) 为各个配比 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料的 GCD 性能测试结果曲线。通过计算可知 30CuO-2g-C₃N₄/C、50CuO-2g-C₃N₄/C、60CuO-

2g-C₃N₄/C、80CuO-2g-C₃N₄/C 的比电容分别为 182.5 F/g、262.8 F/g、217.6 F/g、205.6 F/g。其中 50CuO-2g-C₃N₄/C 的比电容最高, 与 CV 测试结果一致。相比于 g-C₃N₄/C 两相复合材料, 当负载了 CuO 后材料整体比电容有了明显的提升, 一方面 g-C₃N₄/C 提高了 CuO 的电化学活性, 另一方面 CuO 为复合材料带来了赝电容的提升, 充分利用了各组分间不同的优势, 使得所制备的 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料具有良好的充放电性能。

图 9(a) 为 2g-C₃N₄/C 在不同电流密度下的充放电性能测试结果曲线。通过计算可知在 1 A/g、

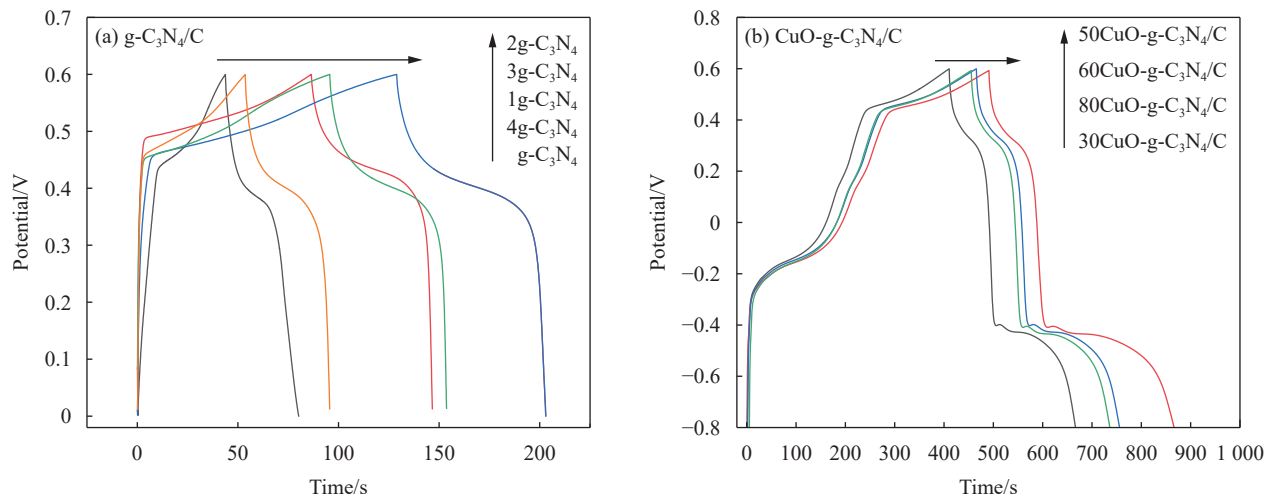


图 8 不同配比的 $g-C_3N_4/C$ 和 $CuO-g-C_3N_4/C$ 的 GCD 性能测试曲线图

Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge (GCD) performance test curves of $g-C_3N_4/C$ and $CuO-g-C_3N_4/C$ with different proportions

2 A/g 和 5 A/g 电流密度下的比电容分别为 96.8 F/g、87.9 F/g 和 80.6 F/g。随着电流密度的提升，两复合材料仍然具有较好的充放电性能，且在大电流密度下 2g- C_3N_4/C 拥有良好的倍率性能。图 9(b) 为 50CuO-2g- C_3N_4/C 复合材料在不同电流密度下的充放电性能测试结果曲线。通过计算可知在 1 A/g、2 A/g 和 5 A/g 电流密度下的比电容分别为 262.8 F/g、238.6 F/g 和 226.2 F/g。结果表明，随着电流密度的提升，材料仍然具有很好的充放电性能，且在 5 A/g 电流密度下 50CuO-2g- C_3N_4/C 保持了 1 A/g 下电容的 86%，显示出了良好的倍率性能。这表明 $CuO-g-C_3N_4/C$ 复合材料能以不同的电流密度进行快速的充放电，符合超级电容器中电极材料的需求。

为了研究 2g- C_3N_4/C 复合材料的循环稳定性，在 10 A/g 电流密度下从 0~0.6 V 进行了 2 000 次的恒电流充放电性能测试，结果如图 10(a) 所示。经过 2 000 次充放电循环后，复合材料的电容保持率为 98%。生物质炭和 $g-C_3N_4$ 的复合除了提高材料电容性能，还提高了复合材料总体的循环稳定性。图 10(b) 显示了 50CuO-2g- C_3N_4/C 复合材料的循环稳定性，在 10 A/g 电流密度下从 -0.8~0.6 V 进行了 2 000 次的恒电流充放电性能测试。结果表明，经过 2 000 次充放电循环后，50CuO-2g- C_3N_4/C 复合材料的电容保持率为 97%，这与 2g- C_3N_4/C 的循环电容保持率相差无几。这表明 $g-C_3N_4/C$ 和 CuO 结合稳定，且各组分都具有良好的电化学性能和稳定性。综上， $CuO-g-$

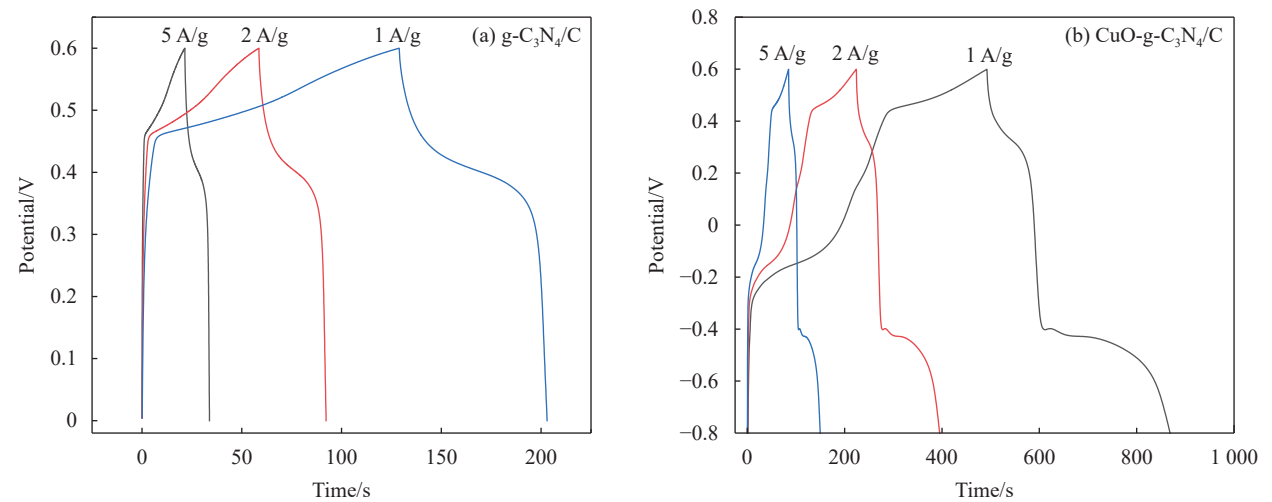


图 9 不同电流密度下 $g-C_3N_4/C$ 和 $CuO-g-C_3N_4/C$ 的 GCD 性能测试曲线图

Fig. 9 GCD performance test curves of $g-C_3N_4/C$ and $CuO-g-C_3N_4/C$ at different current densities

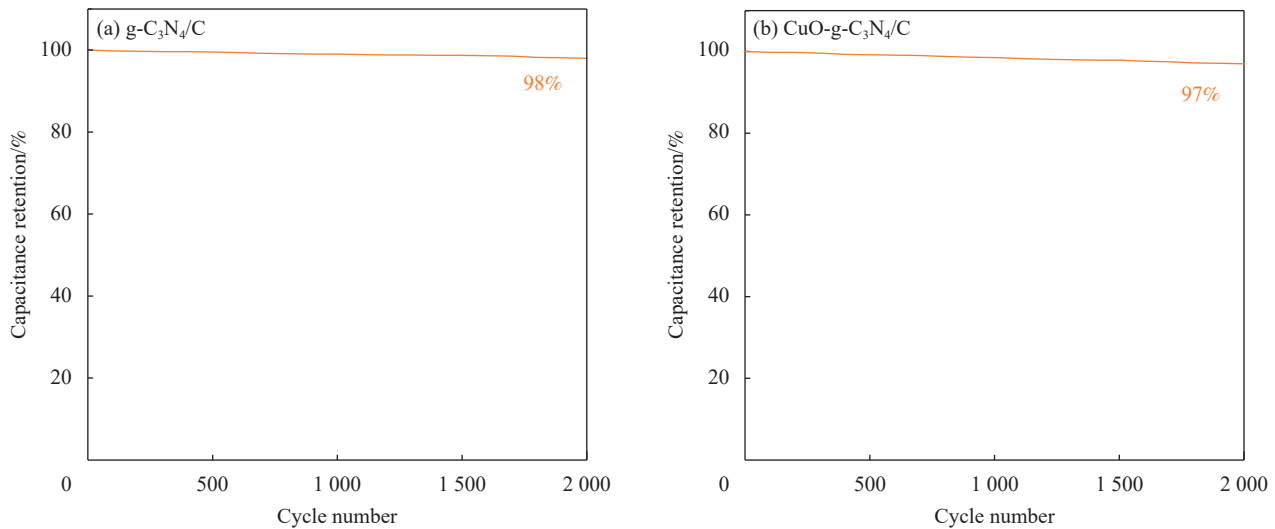


图 10 g-C₃N₄/C 和 CuO-g-C₃N₄/C 恒电流充放电性能测试曲线图

Fig. 10 Test curves of constant-current charge-discharge performance of g-C₃N₄/C and CuO-g-C₃N₄/C

C₃N₄/C 复合材料集合了 g-C₃N₄/C 良好的导电性和 CuO 快速的氧化还原能力，可作为超级电容器用电极材料。

3 结论

(1) 本文以尿素为 g-C₃N₄ 的前驱体，杏鲍菇为生物模板诱导合成了 g-C₃N₄/C 两相复合材料，其结构疏松多孔，并且具有良好的导电性和电容性能。其中性能最好的 2g-C₃N₄/C 材料比电容为 96.8 F/g，它在 2 000 次恒电流充放电循环测试后的电容保持率为 98%。

(2) 以 Cu(NO₃)₂·3H₂O 为 Cu 源，使用水热法使 CuO 呈片层状负载在 g-C₃N₄/C 的表面制备了 CuO-g-C₃N₄/C 三相复合材料，复合材料的电化学性能有了明显提高。其中 50CuO-2g-C₃N₄/C 电化学性能最佳，比电容为 262.8 F/g，2 000 次恒电流充放电循环测试的电容保持率为 97%。

(3) 生物质炭与 g-C₃N₄ 两相结合使复合材料具有丰富的孔洞结构，不仅弥补了 g-C₃N₄ 电容性能不佳的缺点，还为第三相的负载提供了更大的比表面积；CuO 与 g-C₃N₄/C 三相结合后电化学活性得到了提升，并贡献了自身的赝电容存储能力，使整体材料电容性能和电导性提高。复合材料三相结合稳定，优势互补，使其整体拥有优异的电容性能和稳定性。

参考文献:

[1] SHRESTHA A, MUSTAFA A A, HTIKE M M, et al. Evolution of energy mix in emerging countries: Modern renewable

energy, traditional renewable energy, and non-renewable energy[J]. *Renewable Energy*, 2022, 199: 419-432.

[2] JIANG L, WANG L W, WANG R Z, et al. Experimental investigation on an innovative resorption system for energy storage and upgrade[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 138: 651-658.

[3] BADWAL S P S, GIDDEY S S, MUNNINGS C, et al. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2014, 2: 79.

[4] BONACCORSO F, COLOMBO L G, YU G H, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.

[5] ZHAO W X, MA X Q, GAO L X, et al. Hierarchical architecture engineering of branch-leaf-shaped cobalt phosphosulfide quantum dots: Enabling multi-dimensional ion-transport channels for high-efficiency sodium storage[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(4): 2305190.

[6] ZHAO W X, MA X Q, WANG X D, et al. A natural juncus-derived three-dimensional interconnected tubular carbon network decorated with tiny solid-solution metal sulfide nanoparticles achieves efficient sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(5): 2431-2442.

[7] YUE L C, LIANG J, WU Z G, et al. Progress and perspective of metal phosphide/carbon heterostructure anodes for rechargeable ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 11879-11907.

[8] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 2520-2531.

[9] BALDUCCI A, DUGAS R, TABERNA P, et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as

- electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165: 922-927.
- [10] LARGEOT C, PORTET C, CHMIOLA J, et al. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 2730-2731.
- [11] KANDALKAR S, DHAWALE D, KIM C, et al. Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application[J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160: 1299-1302.
- [12] GONZALEZ A, GOIKOLEA E, BARRENA J A, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189-1206.
- [13] WANG L, SHAO D N, GUO J Y, et al. A MXene-coated activated carbon cloth for flexible solid-state supercapacitor[J]. *Energy Technology*, 2019, 8(3): 1901003.
- [14] YUE L C, MA C Q, YAN S H, et al. Improving the intrinsic electronic conductivity of NiMoO₄ anodes by phosphorous doping for high lithium storage[J]. *Nano Research*, 2021, 15: 186-194.
- [15] GAO F, HE J Q, WANG H W, et al. Te-mediated electro-driven oxygen evolution reaction[J]. *Nano Research Energy*, 2022, 1: 9120029.
- [16] ZHAO W X, MA X Q, ZHENG Y Y, et al. Hierarchical worm-like engineering: Self-assembled SnS₂ nanoflake arrays decorated on hexagonal FeS₂@C nano-spindles enables stable and fast sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141629.
- [17] LIU M M, NIU B T, GUO H X, et al. Simple preparation of g-C₃N₄@Ni₃C nanosheets and its application in supercapacitor electrode materials, hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis and reduction of p-nitrophenol[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 130: 108687.
- [18] ASAITHAMBIA S, SAKTHIVELA P, KARUPPAIAHA M, et al. The bifunctional performance analysis of synthesized Ce doped SnO₂/g-C₃N₄ composites for asymmetric supercapacitor and visible light photocatalytic applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 866: 158807.
- [19] QIN F F, TIAN X D, GUO Z Y, et al. Asphaltene-based porous carbon nanosheet as electrode for supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15708-15719.
- [20] SUN Y, XUE J J, DONG S Y, et al. Biomass-derived porous carbon electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55: 5166-5176.
- [21] FENG W L, ZHANG F, WEI K Y, et al. Controlled synthesis of porous carbons and their electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 806: 140066.
- [22] MOOSAVIFARD S E, KAVERLAVANI S K, SHAMSI J, et al. Hierarchical multi-shelled nanoporous mixed copper cobalt phosphide hollow microspheres as a novel advanced electrode for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 18429-18433.
- [23] TAO W, WU X L, ZHANG S W, et al. Core-shell carbon-coated CuO nanocomposites: A highly stable electrode material for supercapacitors and lithium-ion batteries[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2015, 10(3): 595-601.
- [24] ZHANG Q Y, HUANG L H, KANG S F, et al. CuO/Cu₂O nanowire arrays grafted by reduced graphene oxide: Synthesis, characterization, and application in photocatalytic reduction of CO₂[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 43642-43647.
- [25] YUE L C, WANG D, WU Z G, et al. Polyrrole-encapsulated Cu₂Se nanosheets in situ grown on Cu mesh for high stability sodium-ion battery anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134477.
- [26] SEKHAR M C, KUMAR N S, ASIF M, et al. Enhancing electrochemical performance with g-C₃N₄/CeO₂ binary electrode material[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2489.
- [27] WANG Y W, DUAN Y H, LIANG X, et al. Hierarchical porous activated carbon derived from coconut shell for ultrahigh-performance supercapacitors[J]. *Molecules*, 2023, 28(20): 7187.
- [28] RAGUPATHI V, PANIGRAHI P, SUBRAMANIAM G N. g-C₃N₄ doped MnS as high performance electrode material for supercapacitor application[J]. *Materials Letters*, 2019, 246: 88-91.
- [29] BOBADE R G, DABKE N B, F SHAIKH S, et al. Concentration-dependent SILAR synthesized di-bismuth copper oxide nano-materials electrode in asymmetric supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35(2): 129.
- [30] CHENG T M, LEE P C, CHEN M W, et al. Active sites-induced decoration of nickel hydroxide nanosheets on copper oxide nanocubes as electroactive material of battery supercapacitor hybrids[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108143.
- [31] HARIHARAN G, SHANMUGAPRIYA V, ARUNPANDIYAN S, et al. Studies on sustainable CuO/ZnO@MWCNT electrodes and their supercapacitive performances in redox additive electrolyte[J]. *Diamond Related Materials*, 2024, 141: 110579.
- [32] BALASUBRAMANIAN R, RAVI S. Eco-friendly synthesis of CuO nanoparticles by using *Ulva Fasciata* algae extract for antibacterial and supercapacitor application[J]. *International Journal of Membrane Science and Technology*, 2023, 10(1): 1540-1548.

[33] KAKANI V, RAMESH S, YADAV M H, et al. Facile synthesis of CuO/NiO/nitrogen doped rGO by ultrasonication for high performance supercapacitors[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2020, 847: 156411.

[34] CHATTERJEE S, RAY A, MANDAL M, et al. Synthesis and characterization of CuO-NiO nanocomposites for electrochemical supercapacitors[J]. [Journal of Materials Engineering and Performance](#), 2020, 29: 1-13.

[35] ZHANG S J, LI Y T, DU Y L, et al. Apple-pomace-based porous biochar as electrode materials for supercapacitors[J]. [Diamond and Related Materials](#), 2022, 130: 109507.

[36] XU J, LONG K Z, WANG Y, et al. Fast and facile preparation of metal-doped g-C₃N₄ composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate[J]. [Applied Catalysis A: General](#), 2015, 496: 1-8.

[37] MAJUMDAR D, GHOSH S. Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications[J]. [Journal of Energy Storage](#), 2021, 34: 101995.

[38] SOLANKI R G, RAJARAM P. Theoretical analysis of XRD data by X-ray peak profile analysis for estimation of lattice strain and crystallite size and study of the effect of growth temperature in CdS nanoparticles[J]. [Materialstoday: Proceedings](#), 2021, 47(18): 6384-6388.