

电沉积制备氮化钴纳米片超级电容器

吕凤娟, 曹雨晨, 朱楠*

(大连理工大学 张煜(化学)学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用一种简单的电化学沉积和退火方法, 实现了在碳布基底上碳氮结构修饰氮化钴($\text{CC@Co}_2\text{N@CN}$)材料的制备, 并将其用于高性能超级电容器. 氮化钴表面修饰的碳氮结构不仅可以提高整个电极的电容, 而且可以缓解氮化钴的氧化, 从而提高整体的导电性能. 同时, $\text{CC@Co}_2\text{N@CN}$ 表现出极长的寿命, 在 10 000 次循环后容量仍能保持其初始值的 77%. 在电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 该电极的面积电容最高可达 $429.4 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. 因为具有较大的面积电容和良好的循环稳定性能, 此类基于碳布基底的氮化钴碳氮结构超级电容器在储能领域具有广阔的应用前景.

关键词: 氮化钴; 碳氮结构; 超级电容器

中图分类号: O646

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202106001

0 引言

过去几十年里, 超级电容器已成为一种很有前途的电子器件, 可用于满足未来工业能源管理、电动汽车和内存备份系统的储能需求. 这主要得益于超级电容器的独特电化学性能, 例如优越的功率密度、较长的寿命周期和较短的充电时间^[1].

碳材料如碳纳米线、活性炭、碳纳米管和碳气凝胶, 因其低电阻性能已经被广泛用于超级电容器. 但这些材料也因其缺点(低的面积电容、不可控制的孔径分布、价格高和力学性能差)而在一定程度上限制了其在超级电容器的进一步应用. 近年来, 石墨烯以二维蜂窝状晶格中的碳原子单层为特征, 表现出高电荷迁移率、优异热导率、大比表面积和强化学稳定性等物理化学性质. 它还广泛应用于电化学传感器^[2]、能量存储和转换以及场效应晶体管等领域. 根据电荷储存机理, 碳材料具有双电层电容器(EDLC)特性, 并且具有较低的比表面积, 这会导致材料的低电容^[3]. 金属氧化物, 特别是 MnO_2 ^[4]、 NiO ^[5]、 CoO ^[6] 和 Fe_2O_3 ^[7] 等, 由于其表面发生法拉第反应而普遍具有比碳材料高的容量^[8-9]. 然而, 金属氧化物的导电性较

差, 限制了其功率密度的提升, 阻碍了其在商业化方面的应用^[10]. 因此, 人们致力于开发具有高比容量、优越导电性能、超高循环稳定性能的超级电容器材料^[8].

金属氮化物由于其良好的电化学导电性、耐腐蚀性和较好力学性能在能量储存系统中已经引起了很大的关注^[11]. 然而, 金属氮化物由于严重的氧化问题, 其作为超级电容器材料的循环稳定性比较差^[10, 12-13]. 为了克服氧化的问题, 有报道将金属氮化物和碳材料(例如活性炭、碳纳米管、石墨烯纳米片^[14-15])结合, 取得了很好的电化学性能. 氮化钴经常被应用在储能装置中^[16], Xiao 等制备了 $\text{Co}_2\text{N/N-C}$ 纳米颗粒复合物, 并将其应用在锂硫电池中, 该电池在 1C 倍率下保持了良好的电化学性能, 容量可以维持在初始值的 82.5%^[17]. 氮化钴还可以作为一种非贵金属人工酶, 具有很高的过氧化物酶活性和良好的稳定性^[18]. 而且, 氮化钴也是高效双功能催化剂, 被应用于氧还原和析氧反应(ORR/OER)^[19-20]. 但是, 氮化钴却很少应用在超级电容器中.

因此, 本文设计简单易操作的电化学沉积和退火方法, 预计实现以碳布为基底的碳氮结构修

收稿日期: 2021-04-14; 修回日期: 2021-09-21.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22074010); 大连市科技创新基金资助项目(2019J12SN54).

作者简介: 吕凤娟(1995-), 女, 硕士生, E-mail: 1274720284@qq.com; 曹雨晨(2000-), 女, 本科生, E-mail: 1259286297@qq.com; 朱楠*(1984-), 男, 研究员, E-mail: nanzhu@dlut.edu.cn.

饰氮化钴($\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$)材料的制备. 这种设计方法有望制备高容量、高稳定性的超级电容器电极材料.

1 实验步骤

1.1 试剂

本文采用的试剂有硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 国药)、吡咯(安耐吉)、高氯酸钠(NaClO_4 , 国药)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4 , 国药).

1.2 仪器与表征

仪器: 电化学工作站(CHI660E, 上海辰华), 管式炉. 表征: XRD(D/max-2400, Rigaku, $\text{CuK}\alpha$, 0.154 056 nm), SEM(Nova Nanosem 450). 电极容量主要基于 GCD(恒电流充放电)的测试得到, 计算方程如下:

$$C_s = I\Delta t / m\Delta U \quad (1)$$

其中 I 是放电电流(A), Δt 是放电时间(s), ΔU 是没有欧姆阻抗下放电时不同电压(V), m 是活性材料的总质量(g). 如用 CV(循环伏安)方法测试, 可以采用以下方程计算:

$$C_s = \frac{1}{2m\nu\Delta V} \int_a^b I dV \quad (2)$$

其中 ΔV 是电压窗口(V), ν 是扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), a, b 是电压窗口的界限^[21].

1.3 碳布的清洗

将裁剪好的碳布(1 cm × 2 cm)依次在丙酮中超声清洗 15 min, 乙醇中超声清洗 15 min, 去离子水中超声清洗 15 min, 硝酸中超声清洗 30 min, 以去除碳布上的油脂层.

1.4 $\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 前驱体制备

在三电极系统中, 以洗好的碳布为工作电极, Pt 片为对电极, SCE 为参比电极, 在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 电解液中 -1 V 条件下电沉积 500 s. 然后, 碳布前驱体在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡咯、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸钠、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸氢二钾的电解液中于 0.85 V 电沉积 500 s 制得 $\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 前驱体.

1.5 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 材料的制备

$\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 前驱体在氨气氛围下, $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 1 h 制得 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$.

1.6 $\text{CC}@\text{CN}$ 材料的制备

清洗干净的碳布在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡咯、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸钠、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸氢二钾电解液中于 0.85 V 电沉积 500 s. 之后在氨气氛

围下, 升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 h 制得 $\text{CC}@\text{CN}$.

2 实验结果与分析

2.1 材料表征

电极活性材料制备过程示意图如图 1 所示. 碳布基底分别在硝酸钴和吡咯电解液中电沉积, 进一步退火形成最终的活性材料($\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$). 首先, 氢氧化钴前驱体电沉积到碳布上, 然后通过恒电流电沉积吡咯将其修饰于氢氧化钴表面. 最后在氨气氛围下进行煅烧, 从而形成产物 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$.



图 1 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication for $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ materials

为了确定活性材料 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 的形貌和元素组成, 对材料进行了 SEM 分析(图 2). 从图 2(a)、(b)可以清晰地看到材料在不同分辨率下的结构. 在高分辨率下可以看到活性材料呈三维的纳米片结构. 这种多孔的三维纳米片结构具有大比表面积, 进而使材料具有大面积电容. 另外, 这种结构会减少电解液离子的扩散途径, 从而获得优越的电化学性能. 这个结论可以从后面的电化学性能得到验证. 不仅如此, 纳米片结构的形貌有利于缓解材料在充放电过程中的膨胀和收缩, 使其在反应过程中不易团聚, 因此制备的电极材料会具有长循环寿命. 除此之外, 导电层 CN 结构在氮化钴表面的修饰也起到了很大的作用. 第一, 金属纳米片结构被 CN 层包覆可以避免氮化钴在碱性电解液中的腐蚀和聚集. 第二, 电沉积方法制备的 CN 结构可提升整个电极材料的导电性能和电荷转移能力. 第三, CN 结构可提升材料的容量^[22-24]. 因此, 所制备的电极材料 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 具有寿命长、容量高、导电性好的特点. 图 2(d)~(f)是材料的 Co、N、C 元素分析, 可观察到元素均匀分散在碳布上, 证明了氮化钴的存在.

为了进一步说明材料的结构和元素组成, 对其进行 XRD 和 XPS 的表征分析. CC 、 $\text{CC}@\text{CN}$ 、 $\text{CC}@\text{Co}_2\text{N}@\text{CN}$ 材料的 XRD 图如图 3(a)所示,

在 37.3° 、 39.1° 、 41.6° 、 42.8° 、 44.4° 、 58.4° 、 69.6° 、 76.8° 的特征峰分别对应氮化钴材料的 (110)、(020)、(002)、(111)、(021)、(022)、(130)、(113) 的衍射峰 (PDF # 06-0647), 位于 25.8° 和 43.4° 的峰, 分别属于碳布上的峰^[25-26], 有力证明了氮化钴材料的存在. 图 3(b) 是 CC@Co₂N@CN 材料的 XPS 全谱图, 也说明了 Co、N、C 元素的存在, 这和图 2 的 SEM 图结果一致. Co_{2p} 的 XPS 谱图有 5 个峰 (图 3(c)), 其中 779.4 eV 代表 Co—N, 781.9、797.7 eV 分别代表 Co²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 其他在 786.9、803.4 eV 的峰与半峰的存在有关^[27-28]. 在 N_{1s} 的 XPS 谱图中有 4 个峰, 其中在 397.3 eV 的峰代表 Co—N, 398.4、399.8、401.1 eV 的峰分别对应着吡啶型 N、吡咯型 N、四价 N^[29-31]. 这个结果也证明了氮化钴材料的形成.

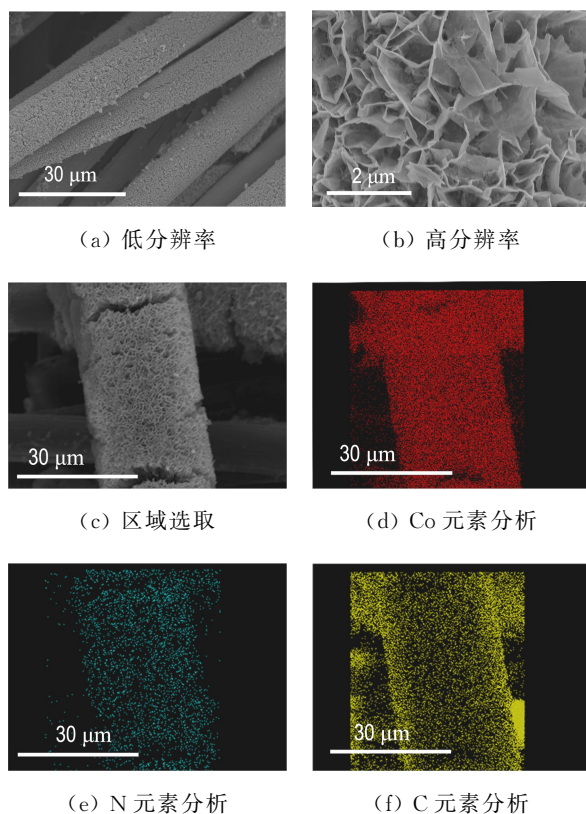
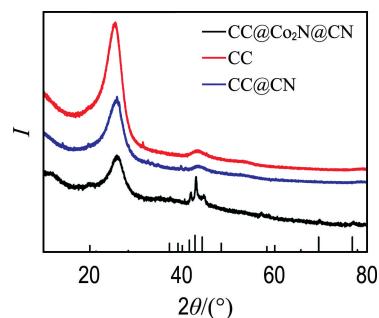


图 2 活性材料 CC@Co₂N@CN 的 SEM 图

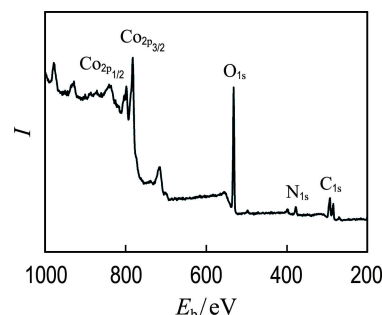
Fig. 2 SEM image of CC@Co₂N@CN active materials

2.2 材料的电化学分析

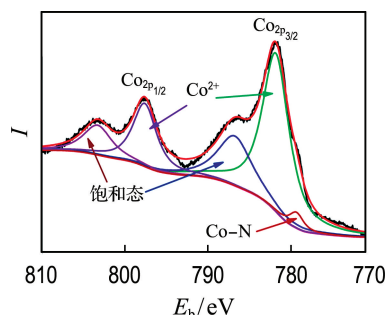
图 4 研究了 CC@Co₂N@CN 材料的电化学性能. 图 4(a) 显示了在扫描速率为 1、2、5、8、10、20 mV · s⁻¹ 时, $-0.1 \sim 0.6$ V 下的循环伏安图 (CV). 所有 CV 曲线都表现出明显的氧化还原峰, 说明了其赝电容行为, 即离子在表面嵌入脱出



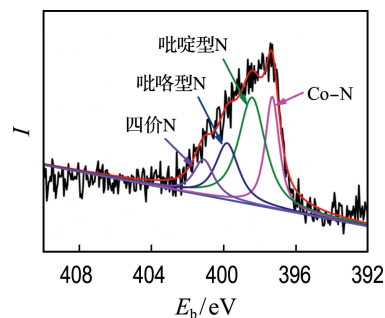
(a) CC, CC@CN, CC@Co₂N@CN 材料的 XRD 图



(b) CC@Co₂N@CN 材料的 XPS 全谱图



(c) Co_{2p} 的 XPS 谱图

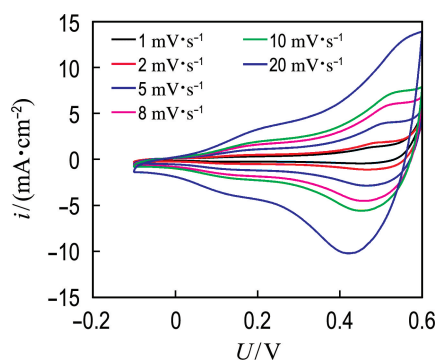


(d) N_{1s} 的 XPS 谱图

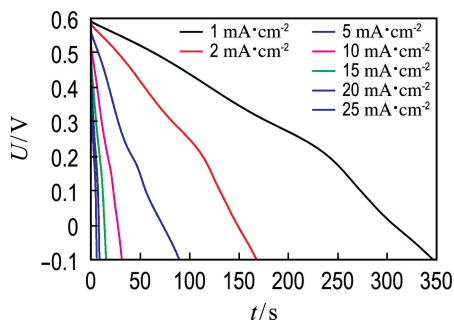
图 3 CC@Co₂N@CN 材料表征

Fig. 3 The characterization of CC@Co₂N@CN materials

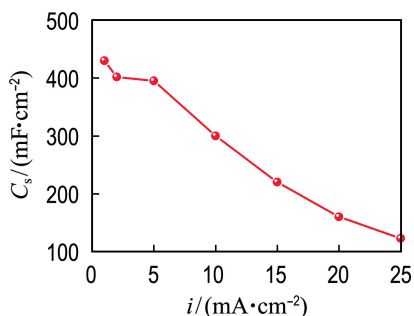
过程. 随着扫描速率增加, CV 面积逐渐增大, 意味着反应过程中快速的电流和电压响应. 恒电流充放电 (GCD) 在不同的电流密度下, 表现出卓越的电化学容量性能. 在 1、2、5、10、15、20、25 mA · cm⁻² 的电流密度下, CC@Co₂N@CN 分



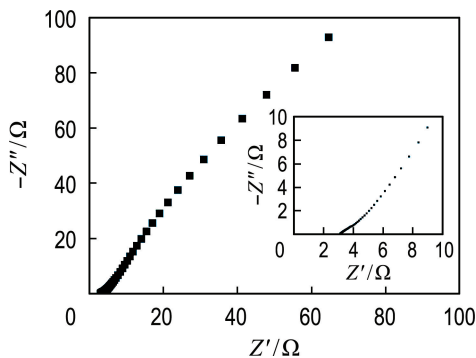
(a) 不同扫描速率下的 CV



(b) 不同电流密度下的 GCD



(c) 电流密度和面积电容的关系图

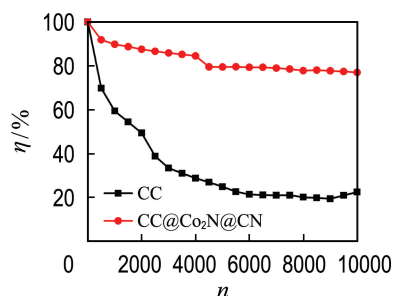


(d) 在 5 mV 振幅下的阻抗图(EIS)

图 4 CC@Co₂N@CN 材料的电化学性能测试Fig. 4 Electrochemical performance test for CC@Co₂N@CN materials

别具有 429.4、401.3、394.5、300.0、220.4、160.8、123.5 mF·cm⁻² 的面积电容. 图 4(d)展

示了活性材料的交流阻抗图, 进一步分析离子和电荷转移行为. 电容电路由等效电流阻抗(R_s)、电荷转移阻抗(R_{ct})和常相位原件(CPE)组成^[32]. 从图中可以得到 CC@Co₂N@CN 材料在三电极体系中的 R_s 是 3.09 Ω, 表现出较小的内阻值. 此外, 电极材料还表现出优越的循环性能. 在图 5 中可以看到, 制备的 CC@Co₂N@CN 材料在 10 000 次循环之后, 容量保持率 η 仍然可以达到 77%. 这个数值远远高于碳布自身 10 000 次的循环, 说明纳米片结构的氮化钴材料具有在充放电过程中缓解材料收缩和膨胀的优势.

图 5 CC 和 CC@Co₂N@CN 材料在扫描速率为 100 mV·s⁻¹ 下的循环性能Fig. 5 The cycle performance of CC and CC@Co₂N@CN materials measured at the scan rate of 100 mV·s⁻¹

3 结 论

(1) 本文通过简单的电化学沉积和退火方法制备了 CC@Co₂N@CN 纳米片结构材料, 氮化钴纳米片结构具有大比表面积, 碳氮结构作为保护层可缓解金属氮化物的氧化. 因此, 制备的电极材料具有较好的稳定性、优越的导电性和大的容量.

(2) 在 1 mol·L⁻¹ LiOH 电解液的三电极体系中, 单电极面积电容是 429.4 mF·cm⁻² (在电流密度 1 mA·cm⁻² 下), 在 10 000 次循环之后, 容量仍可以保持初始值的 77%.

(3) 制备的无黏结剂碳布基底的氮化钴碳氮结构超级电容器材料, 不仅减小了电极的电阻, 而且在储能设备中具有很大的应用潜力.

参考文献:

- [1] XIA Hui, HONG Caiyun, LI Bo, *et al.* Facile synthesis of hematite quantum-dot/functionalized graphene-sheet composites as advanced anode materials for asymmetric supercapacitors [J].

- Advanced Functional Materials**, 2015, **25**(4): 627-635.
- [2] JUSTINO C I L, GOMES A R, FREITAS A C, *et al.* Graphene based sensors and biosensors [J]. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2017, **91**: 53-66.
- [3] LIU Tianyu, LIU Guoliang. Block copolymer-based porous carbons for supercapacitors [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2019, **7**(41): 23476-23488.
- [4] CHI Hongzhong, WU Yongqiang, SHEN Yukang, *et al.* Electrodepositing manganese oxide into a graphene hydrogel to fabricate an asymmetric supercapacitor [J]. **Electrochimica Acta**, 2018, **289**: 158-167.
- [5] SINGU B S, PALANIAPPAN S, YOON K R. Polyaniline-nickel oxide nanocomposites for supercapacitor [J]. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2016, **46**(10): 1039-1047.
- [6] ALOQAYLI S, RANAWEERA C K, WANG Z, *et al.* Nanostructured cobalt oxide and cobalt sulfide for flexible, high performance and durable supercapacitors [J]. **Energy Storage Materials**, 2017, **8**: 68-76.
- [7] OWUSU K A, QU Longbing, LI Jiantao, *et al.* Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors [J]. **Nature Communications**, 2017, **8**: 14264.
- [8] BALAMURUGAN J, NGUYEN T T, ARAVINDAN V, *et al.* Flexible solid-state asymmetric supercapacitors based on nitrogen-doped graphene encapsulated ternary metal-nitrides with ultralong cycle life [J]. **Advanced Functional Materials**, 2018, **28**(44): 1804663.
- [9] LU Qi, CHEN Jingguang, XIAO J Q. Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2013, **52**(7): 1882-1889.
- [10] WANG Guoping, ZHANG Lei, ZHANG Jiujun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. **Chemical Society Reviews**, 2012, **41**(2): 797-828.
- [11] CHEN Jingguang. Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: Preparation, characterization, and reactivities [J]. **Chemical Reviews**, 1996, **96**(4): 1477-1498.
- [12] ZHANG Yongqi, OUYANG Bo, XU Jing, *et al.* 3D porous hierarchical nickel-molybdenum nitrides synthesized by RF plasma as highly active and stable hydrogen-evolution-reaction electrocatalysts [J]. **Advanced Energy Materials**, 2016, **6**(11): 1600221.
- [13] ZHANG Bo, XIAO Chunhui, XIE Sanmu, *et al.* Iron-nickel nitride nanostructures in situ grown on surface-redox-etching nickel foam: Efficient and ultrasustainable electrocatalysts for overall water splitting [J]. **Chemistry of Materials**, 2016, **28**(19): 6934-6941.
- [14] BALAMURUGAN J, KARTHIKEYAN G, THANH T D, *et al.* Facile synthesis of vanadium nitride/nitrogen-doped graphene composite as stable high performance anode materials for supercapacitors [J]. **Journal of Power Sources**, 2016, **308**: 149-157.
- [15] YIN Han, ZHANG Chenzhen, LIU Fei, *et al.* Hybrid of iron nitride and nitrogen-doped graphene aerogel as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. **Advanced Functional Materials**, 2014, **24**(20): 2930-2937.
- [16] YU Yuan, ZHEN Shunying, CAO Shishi, *et al.* Rational design of Co₄N nanoparticle loaded porous carbon as a sulfur matrix for advanced lithium-sulfur batteries [J]. **Dalton Transactions**, 2021, **50**(1): 116-123.
- [17] XIAO Kuikui, WANG Jin, CHEN Zhen, *et al.* Improving polysulfides adsorption and redox kinetics by the Co₄N nanoparticle/N-doped carbon composites for lithium-sulfur batteries [J]. **Small**, 2019, **15**(25): e1901454.
- [18] LI Yuzhen, LI Tongtong, CHEN Wei, *et al.* Co₄N nanowires: Noble-metal-free peroxidase mimetic with excellent salt- and temperature-resistant abilities [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2017, **9**(35): 29881-29888.
- [19] KONE I, AHMAD Z, XIE A, *et al.* In situ growth of Co₄N nanoparticles-embedded nitrogen-doped carbon nanotubes on metal-organic framework-derived carbon composite as highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. **Energy Technology**, 2020, **8**(9): 2000409.
- [20] WANG Nannan, HAO Bonan, CHEN Hao, *et al.* Highly dispersed Co₄N nanoparticles coated by g-C₃N₄ nanotube: An active bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2021, **413**: 127954.
- [21] GUO Xiaolong, WANG Tian, ZHENG Tianxu, *et al.* Quasi-parallel arrays with a 2D-on-2D structure for electrochemical supercapacitors [J].

- Journal of Materials Chemistry A**, 2018, **6** (48): 24717-24727.
- [22] ZHONG Xing, JIANG Yu, CHEN Xianlang, *et al.* Integrating cobalt phosphide and cobalt nitride-embedded nitrogen-rich nanocarbons: High-performance bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2016, **4**(27): 10575-10584.
- [23] CHUNG H T, WON J H, ZELENAY P. Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction [J]. **Nature Communications**, 2013, **4**: 1922.
- [24] LIU Yipu, YU Guangtao, LI Guodong, *et al.* Coupling Mo₂C with nitrogen-rich nanocarbon leads to efficient hydrogen-evolution electrocatalytic sites [J]. **Angewandte Chemie - International Edition**, 2015, **54**(37): 10752-10757.
- [25] SUN Tongrui, SHEN Liuxue, JIANG Yu, *et al.* Wearable textile supercapacitors for self-powered enzyme-free smartsensors [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2020, **12** (19): 21779-21787.
- [26] GUO Donglei, QIN Jinwen, YIN Zhigang, *et al.* Achieving high mass loading of Na₃V₂(PO₄)₃@carbon on carbon cloth by constructing three-dimensional network between carbon fibers for ultralong cycle-life and ultrahigh rate sodium-ion batteries [J]. **Nano Energy**, 2018, **45**: 136-147.
- [27] SONG Fuzhan, LI Wei, YANG Jiaqi, *et al.* Interfacial sites between cobalt nitride and cobalt act as bifunctional catalysts for hydrogen electrochemistry [J]. **ACS Energy Letters**, 2019, **4**(7): 1594-1601.
- [28] LEI Meina, WANG Jiangan, REN Lingbo, *et al.* Highly lithiophilic cobalt nitride nanobrush as a stable host for high-performance lithium metal anodes [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2019, **11**(34): 30992-30998.
- [29] FAN Meihong, ZHENG Yuenan, LI Ang, *et al.* Janus CoN/Co cocatalyst in porous N-doped carbon: Toward enhanced catalytic activity for hydrogen evolution [J]. **Catalysis Science and Technology**, 2018, **8**(14): 3695-3703.
- [30] JIANG Min, CAO Xueping, ZHU Dandan, *et al.* Hierarchically porous N-doped carbon derived from ZIF-8 nanocomposites for electrochemical applications [J]. **Electrochimica Acta**, 2016, **196**: 699-707.
- [31] FENG Xiaogeng, WANG Haixu, BO Xiangjie, *et al.* Bimetal-organic framework-derived porous rodlike cobalt/nickel nitride for all-pH value electrochemical hydrogen evolution [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2019, **11** (8): 8018-8024.
- [32] SHAO Yuanlong, EL-KADY M F, SUN Jingyu, *et al.* Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. **Chemical Reviews**, 2018, **118**(18): 9233-9280.

Electrodeposition of cobalt nitride nanosheet for supercapacitors

LÜ Fengjuan, CAO Yuchen, ZHU Nan*

(Zhangdayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To obtain excellent performance materials of supercapacitor, on carbon cloth substrate cobalt nitrides with carbon-nitride structure modified (CC@Co₂N@CN) materials were fabricated by simple electrochemical deposition and annealing method. As-prepared carbon-nitride structure on cobalt nitrides not only improves the capacitance of whole electrode, but also relieves the oxidation of cobalt nitrides, thus enhancing conductivity of the whole device. Besides, CC@Co₂N@CN capacitance remains 77% of its initial value after 10 000 cycles, revealing remarkable span life. What is more, the areal capacitance of electrode can reach 429.4 mF · cm⁻² at the current density of 1 mA · cm⁻². With large areal capacitance and remarkable cycle stability performance, carbon cloth based cobalt nitride with carbon-nitride structure modified supercapacitors will have widespread application prospect in energy storage fields.

Key words: cobalt nitride; carbon-nitride structure; supercapacitor