

# 三明治型纳米多孔镍/氧化镍电极材料的制备及储能特性

祝江赛, 朱 墨, 王志坤, 胡庆丰, 王 晗, 王志峰, 秦春玲

(河北工业大学, 天津 300130)

**摘 要:** 设计  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  高强韧非晶合金为前驱体在 0.25 mol/L HF 溶液中“自由脱合金-自然氧化”一步法得到纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)复合电极材料。使用 XRD、SEM 及电化学工作站对复合电极材料的结构、形貌和储能特性进行探究。结果表明: np-Ni/NiO 具有“脱合金层 | 非晶芯层 | 脱合金层”的三明治型复合结构, 层与层之间自然结合, 保证了电极材料的柔韧性和结构一体化; 脱合金层的厚度与 NiO 的含量随脱合金时间延长而增加。脱合金 2 h 的样品在 0.5 A/cm<sup>2</sup> 下其体积比电容可达 491.1 F/cm<sup>3</sup>, 循环 6000 次后仍可达 472 F/cm<sup>3</sup>, 循环稳定性良好。

**关键词:** 镍基非晶合金; 脱合金; 纳米多孔镍/氧化镍; 三明治结构; 比电容

**中图分类号:** TB333, TG146.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)12-3872-08

超级电容器是一种介于电池和静电电容器之间的新型储能装置, 具有高比功率、长循环寿命、无环境污染等突出优点<sup>[1,2]</sup>, 根据储能机理的不同, 超级电容器分双电层电容器和赝电容电容器。赝电容电容器具有比双电层电容器更高的比电容值, 而且具有瞬间大电流快速充放电、工作温度范围宽、安全环保、功率密度高以及循环寿命长等特点, 使其在电动汽车、不间断电源、航空航天、军事等诸多领域有着十分广阔的应用前景, 因此近年来超级电容器越来越受到人们的重视, 逐渐成为世界科研工作者的研究热点<sup>[3]</sup>。

电极材料是制约超级电容器发展的关键所在, 超级电容器所用电极材料有碳材料、导电聚合物以及过渡金属氧化物, 过渡金属氧化物因其表面可逆的氧化还原反应而具备优异的电容特性, 从而吸引了众多研究者的目光<sup>[4,5]</sup>。如  $\text{RuO}_2$  是一种性能优异的超级电容器电极材料, 其比电容达到 570 F/g<sup>[6]</sup>, 但由于 Ru 属于贵金属, 其昂贵的价格限制了它的实际应用。研究发现 NiO 同  $\text{RuO}_2$  一样具有良好的赝电容性质, 而且 NiO 价格便宜, 来源广泛, 对环境友好, 是一种应用潜力巨大的新型赝电容电极材料, 因而在超级电容器领域受到了广泛的关注。王晓峰<sup>[7]</sup>将镍盐在弱酸性条件下溶解, 加热并煅烧得到具有高比表面的纳米级 NiO 颗粒, 比容量可达 240 F/g, Liu 等<sup>[8]</sup>制成的海胆状纳米 NiO 电极材料具有典型的电容性能, 恒流充放

电实验证明电极材料比电容可达 290 F/g, 循环使用 500 次后仍具有 217 F/g 的比电容值。Lu 等<sup>[9]</sup>采用粉末压制并热处理的方法制备得到的单片 Ni/NiO 纳米复合电极材料, 其比电容为 300 F/g (基于整个电极的质量)。尽管对于 NiO 的制备和性能的研究已经取得了很大的进展, 但 NiO 作为超级电容器电极活性物质仍存在以下亟待解决的问题: 首先, 纳米 NiO 颗粒之间易团聚, 而且无法单独作为电极材料使用; 传统的压片工艺制备电极片, 其中集流体对电活性物质的分散性、内阻及导电性影响非常大<sup>[10,11]</sup>; 其次, 以这种传统方法制备的致密、无序的电极材料没有连续的电子/离子运输通道<sup>[12]</sup>, 不能满足基于电极表面快速储能/放能反应的超级电容器的使用需求。

纳米多孔金属是基础研究和工业应用上新兴的一种功能材料, 由于其优异的导电性、较高的物理化学活性和高的比表面积, 纳米多孔金属在催化、传感、光电、能源存储等方面具有无可比拟的应用优势<sup>[13-16]</sup>, 同时纳米多孔金属高的比表面积/孔隙率和良好的导电性为金属氧化物和导电聚合物等电活性材料的负载提供了良好的条件, 所以它是一种优秀的电极衬底材料。以纳米多孔金属为载体制备复合电极材料目前已有报道, Lang 等<sup>[17]</sup>通过将纳米多孔金(NPG)与  $\text{MnO}_2$  进行复合, 成功开发出核壳结构型 NPG/ $\text{MnO}_2$  超级电容器电极材料。但是外源性复合的电活性物质, 也存

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51671077); 河北省自然科学基金(E2016202212, E2015202081); 河北省百人计划(E2012100009)

作者简介: 祝江赛, 男, 1993 年生, 硕士生, 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130, E-mail: zjsthink0913@126.com

在着颗粒大小、团聚程度及脱落等难以控制的因素的影响。Kang 等<sup>[18]</sup>采用固溶体自氧化原位掺杂设计对复合电极结构进行优化, 通过将 Ni-Mn 合金薄片进行电化学脱合金和电化学极化反应, 成功制备了自支撑式纳米多孔镍/镍锰氧化物复合电极。然而, 晶态的前驱体合金有不可避免的晶界、偏聚等缺陷, 进行脱合金处理后难以制备出大面积均匀的纳米多孔结构, 其多孔结构也往往存在上述缺陷。相对于晶态合金, 非晶态结构没有晶界、位错等缺陷, 化学成分均匀。Horton 和 Scully<sup>[19]</sup>研究了非晶态及晶态 Cu-Hf-Dy 合金的脱合金过程, 研究表明成分相同的合金在非晶态状态下脱合金能够获得更加均匀、细小的多孔结构。因此, 非晶合金是用于制备纳米多孔金属的较为理想的初始合金。

针对以上问题, 本研究以无晶体缺陷的镍基非晶态合金替代晶态合金材料, 设计合金成分为 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 的高强韧镍基前驱体非晶合金, 通过“自由脱合金-自然氧化”方法代替工艺相对复杂的电化学方法, 制备出能够独立作为电极使用的具有三明治型结构的纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)复合电极。探究了 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 非晶合金的脱合金行为以及 np-Ni/NiO 复合电极的电化学性能, 并对 np-Ni/NiO 的柔韧性进行评价。本项研究为纳米多孔电极材料的设计与制备提供了一种新思路, 并为其在柔性储能器件的应用开辟了新的途径。

## 1 实验

本实验以纯镍、纯钛(≥99.9%)为原料, 使用真空电弧炉熔炼得到 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 的镍基合金锭。随后用真空急冷甩带机制备厚度为 25~40 μm, 宽为 2 mm 的镍基非晶合金条带作为脱合金的前驱体。选择浓度为 0.25 mol/L 的 HF 溶液作为脱合金所用腐蚀液, 截取一定长度(20 mm)的镍基非晶条带(要求选择表面缺陷少的条带)置于装有腐蚀液的塑料瓶中在室温下进行自由脱合金。脱合金结束后, 将样品于腐蚀液中取出并经去离子水和无水乙醇清洗后干燥保存。

使用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD)、Hitachi S4800 场发射扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)对样品脱合金前后的相组成、表面微观形貌、元素种类及含量进行表征。采用辰华 chi660e 电化学工作站对纳米多孔镍/氧化镍进行循环伏安、恒流充放电测试和交流阻抗测试, 各项测试均采用三电极系统, 其中工作电极为待测电极, 参比电极为 Ag/AgCl, 辅助电极为铂电极。进行循环伏安测试时扫描速率分别取 2.5、5、10、20、50 mV/s, 电压窗口范围 0~0.5 V; 恒流充放电测试时充放电电流密度分别取 0.5、1、2、4、8 A/cm<sup>2</sup>, 电压窗口范围 0~0.45 V; 交流阻抗测试

频率范围 10<sup>6</sup> Hz(高频)~0.01 Hz(低频)。各项电化学测试均在 1 mol/L KOH 溶液中进行。

实验中所用到的药品试剂均为分析纯, 所有溶液都用去离子水配制。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 前驱体非晶合金的设计

Ni、Ti 金属因其相近的熔点以及高温下不易挥发等特性给前驱体合金的熔炼制备带来了极大的便利。本实验中以 HF 溶液为脱合金腐蚀液, 图 1a 为 Ni、Ti 纯金属在 0.25 mol/L HF 溶液中极化曲线, 结果显示, Ni、Ti 金属在 HF 中具有 0.71 V 的大电位差, 更为活泼的 Ti 在 HF 溶液中会被选择性腐蚀, 而相对惰性的 Ni 则扩散自组合形成纳米多孔镍。因此, 以 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 合金为脱合金的前驱体能够保证脱合金过程的顺利实施。

图 1b 是 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 合金条带在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金前后的 XRD 图谱, 未脱合金的合金条带衍射图谱在 2θ=40°衍射角附近出现非晶合金的特征漫散射峰, 表明制备得到的 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 前驱体为非晶合金。脱

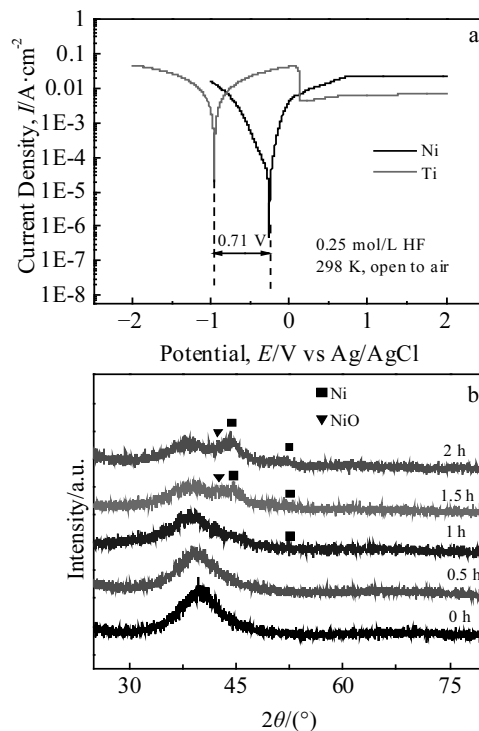


图 1 Ni、Ti 在 0.25 mol/L HF 溶液中的极化曲线和 Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> 合金条带在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金不同时间的 XRD 图谱

Fig.1 Polarization curves of Ni and Ti metals in 0.25 mol/L HF solution (a) and XRD patterns of Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> before and after dealloying in 0.25 mol/L HF (b)

合金 0.5 h 后样品的衍射图谱与脱合金前基本一致，并没有出现明显的晶体衍射峰，这可能是由于短时间 (0.5 h) 脱合金情况下，由于  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带表面生成的 Ni 与 NiO 很少，低于仪器的检测极限，因此没有晶体峰的出现。作者观察到当脱合金时间延长到 1、1.5 和 2 h，原来的非晶漫散射峰强度逐渐变弱，同时衍射图谱上出现了 Ni 和 NiO 的晶体峰，峰强度较弱，但随着脱合金时间延长，二者的衍射峰更加明显，这表明随着脱合金时间的延长，样品的脱合金程度加深，表层形成的 Ni 以及 NiO 逐渐增多。由 XRD 的结果可得，脱合金一定时间后， $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  合金条带由原来单一的非晶组织转变为以非晶为基体，表面脱合金层存在 Ni 与 NiO 晶体的复合结构。

## 2.2 纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)的微观结构分析

### 2.2.1 脱合金 0.5 h 后样品的微观结构

图 2a~2c 为  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带在浓度为 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 0.5 h 后的表面及横截面形貌图 (SEM)。由图 2a 可观察到，脱合金 0.5 h 后样品表面形成纳米级别的孔洞，孔洞尺寸不等且在较大范围内分布均匀。在高倍下观察，如图 2b 所示，其表面形貌呈现出一种连续的网状多孔结构，除了尺寸分布在 20~100 nm 范围内的较大孔洞外，还具有非常细小的韧带(骨架)和孔洞，两者的尺寸大约都在 10 nm 以内。图 2c 是该样品的横断面形貌图，其断面存在明显的分层情况，脱合金发生在样品表层约 1  $\mu\text{m}$  的深度范围

内，样品芯部仍保留非晶组织，形成了“脱合金层 | 韧性非晶合金 | 脱合金层”的三明治型复合结构，韧性非晶芯层的存在使得脱合金后的样品保持了前驱体材料良好的力学性能，具有一定的柔韧性。

图 2d 是  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 0.5 h 后的 EDS 图谱。从能谱分析图显示的结果来看，Ti 的含量由初始的 60 at% 降低到 26.91 at%，此时 Ni:Ti 的原子比接近于 1:1，已经明显小于前驱体中 Ni:Ti 的原子比 2:3，Ti 的部分剩余表明了 0.5 h 的脱合金过程中，Ti 的溶出发生在样品表层较浅的深度 (1  $\mu\text{m}$ ) 范围内，检测到的一部分 Ti 可能来自于基体，因此形成的纳米多孔镍的量也是较少的，这与脱合金 0.5 h 的样品的 XRD 图谱分析结果是一致的。另一方面，能谱检测结果中出现了 O 元素，其含量为 20.74 at%，O 的存在表明了样品在 0.25 mol/L HF 溶液的微氧环境中，表面发生了原位自氧化，Ni 被氧化后，在纳米多孔镍骨架上形成氧化镍。通过以上结果可得，利用“自由脱合金-自然氧化”一步法，成功制备了具有“脱合金层 | 韧性非晶合金 | 脱合金层”三明治型复合结构的纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)复合电极材料。

### 2.2.2 脱合金时间对 np-Ni/NiO 表面形貌的影响

本实验中将  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带在 0.25 mol/L HF 溶液中分别脱合金 1、1.5、2 h，探究脱合金时间对样品微观结构以及 Ti、O 元素含量的影响。图 3a 是脱合金

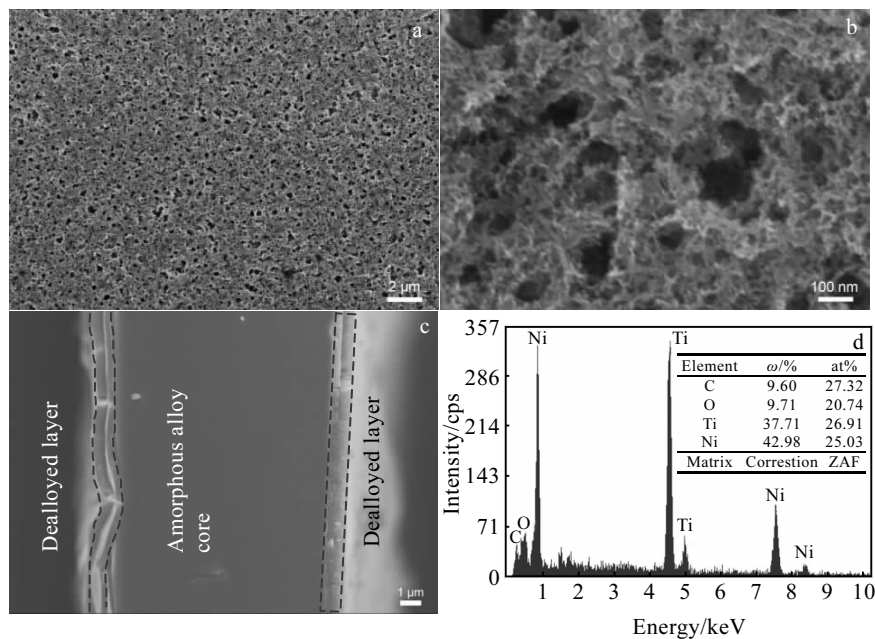


图 2 在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 0.5 h 后得到的 np-Ni/NiO 的 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.2 SEM images of np-Ni/NiO by dealloying  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  ribbons in 0.25 mol/L HF for 0.5 h: (a, b) surface microstructure and (c) cross-sectional microstructure; (d) EDS spectrum of Fig.2a

1 h 后样品的表面形貌，可以观察到 np-Ni/NiO 表面均匀分布着纳米孔洞，尺寸在 100 nm 以内。随着脱合金时间的延长，如图 3a~3c，样品表面可观察到的小尺寸孔洞数量减少，孔洞大小并没有明显变化，同时孔洞的连续性和均匀度变差。脱合金 2 h 后，np-Ni/NiO 的表面形貌在视觉上表现得更加致密。分析以上结果可知，不同于纳米多孔金(NPG)孔洞尺寸随脱合金时间的递变规律<sup>[20,21]</sup>，由于脱合金过程中伴随着镍的自氧化，所以 np-Ni/NiO 的孔洞大小并没有随脱合金时间延长而发生明显变化，类似的研究结果出现在 Qiu 等<sup>[22]</sup>对 Ni-Mn 合金制备纳米多孔镍(np-Ni)

的报道中。同时随着脱合金时间延长，更多的 Ni 被氧化成 NiO，因此表面氧化物的富集导致小尺寸孔洞的减少。

图 3d 显示了样品横截面的形貌，脱合金 2 h 后样品表面纳米多孔层的厚度约为 3  $\mu\text{m}$ ，相比脱合金 0.5 h 的样品增加了 2  $\mu\text{m}$ ，脱合金层厚度增加，更多的纳米多孔镍自氧化生成 NiO。图 3e 是 Ti、O 元素含量随脱合金时间的变化曲线，脱合金 2 h 后，Ti 的剩余量已经低于 5 at%，同时脱合金过程中 O 含量是持续增加的，O 的增加表明了 NiO 生成量的增多，这个结果印证了上文对形貌变化原因的分析。

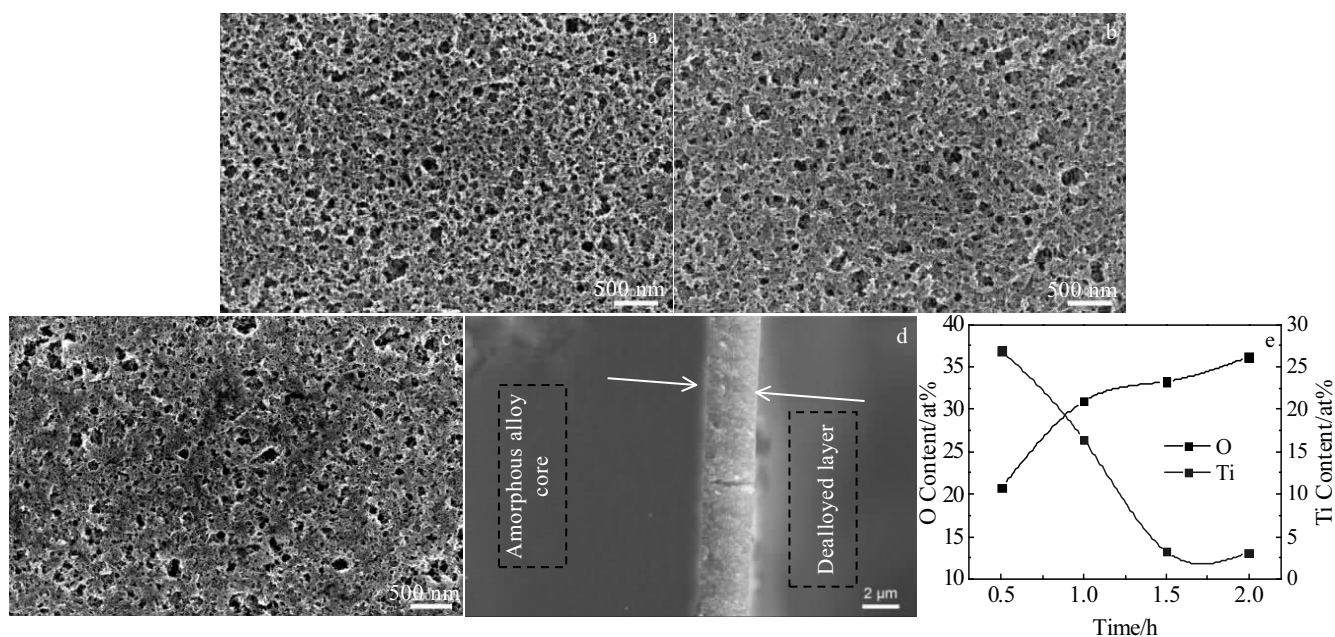


图 3 在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金不同时间的 np-Ni/NiO 的 SEM 形貌以及 Ti、O 元素含量的变化

Fig.3 SEM micrographs of np-Ni/NiO dealloyed in 0.25 mol/L HF for 1 h (a), 1.5 h (b) and 2 h (c); (d) cross-sectional SEM image of np-Ni/NiO dealloyed for 2 h; (e) Ti and O content variation with dealloying time

### 2.3 np-Ni/NiO 的柔韧性测试

本实验中设计高强韧镍基非晶合金  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ ，并将其作为脱合金前驱体材料，以期获得柔韧性良好、具有自支撑能力的纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)复合电极材料。 $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 2 h 后，对其进行柔韧性测试。图 4a 的结果显示脱合金 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 复合电极材料仍可保持较好的机械完整性，在较大的弯曲程度下而不发生脆断，并且可恢复到初始形状。同脱合金前的非晶条带相比，二者都可以紧密缠绕在  $\Phi 6$  mm 的玻璃棒上，如图 4b 所示。韧性非晶芯层的存在弥补了表面多孔层力学性能差的不足，所以 np-Ni/NiO 复合电极材料的三明治型结构使得自身具有良好的柔韧性。

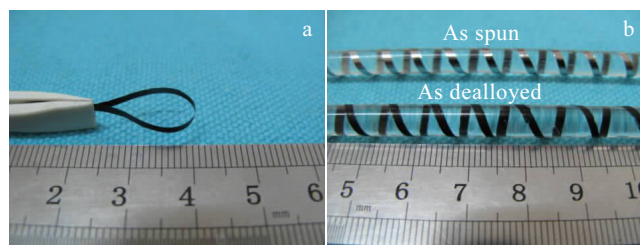


图 4  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  非晶条带在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 2 h 前后的柔韧性测试

Fig.4 Flexibility of the  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  ribbons dealloyed in 0.25 mol/L HF for 2 h: (a) bending test and (b) crimp test for the  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  amorphous ribbons before and after dealloying

近些年对于无粘结剂类型的柔性电极的研究主要集中在纳米结构金属氧化物复合电极，包括金属氧化物/氢氧化物电极，如  $\text{MnO}_2@\text{NiO}$ <sup>[23]</sup>；金属氧化物&碳材料/导电聚合物电极，如  $\text{MnO}_2@\text{CNTs}$ <sup>[24-26]</sup>、 $\text{MnO}_2@\text{PANI}$ <sup>[27]</sup>；金属氧化物&导电织物/纸复合电极，如  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2@\text{carbon cloth}$ <sup>[28]</sup>，还有应用电化学方法或者 CVD 方法制备的纳米阵列结构复合电极，如  $\text{NiO-TiO}_2 \text{ nanotube arrays}$ <sup>[29]</sup>。上述几类纳米结构复合电极材料突破了传统电极的制备方法并赋予了电极良好的机械性能，但同时也存在一些不可忽视的短板，一方面石墨烯/碳纳米管成本较高，导电纺织物产能低，因此产业化程度低，同时导电聚合物集流体的不稳定导致电极的循环寿命低；另一方面，由涂覆、沉积等方法制备的复合结构在长期的服役过程中机械稳定性较差。相比之下，本实验中所制备的 np-Ni/NiO 复合电极材料进一步实现了电极结构的一体化，而且还具备成本低、制备方法简单易于产业化以及循环寿命长等特点，更加突出的是 np-Ni/NiO 薄带型的结构以及良好的柔韧性使其在智能可穿戴电子产品领域具有很大的应用优势。

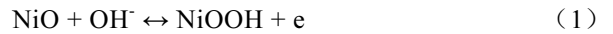
2.4 电化学性能

作为超级电容器用电极材料，其电化学性能是衡

量电极材料好坏的一项重要指标。本实验中采用体积比电容(基于浸没于电解液中的电极片的整体体积)来表示电极材料的电化学性能。

2.4.1 循环伏安与交流阻抗测试

图 5a 为脱合金 0.5 h 后得到的 np-Ni/NiO 在 2.5~50 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线，从曲线上可以明显观察到，每个扫描速率下曲线上都存在一对氧化还原峰。其中 0.42 V 附近所对应的峰为氧化峰，0.28 V 附近为还原峰，CV 曲线上的氧化还原峰来自于以下反应机制：



不同于双电层电容器接近矩形的 CV 曲线，np-Ni/NiO 在循环伏安测试时出现的氧化还原峰是法拉第赝电容的显著特征，分别对应了赝电容的储能和放能过程，而且 2 个峰的峰值大小相近，表明其可逆性较好，因此赝电容特性良好。另一方面，在不同的扫描速率下，氧化还原电位值的变化量很小，表明测试过程中的极化作用较弱，体系的电子/离子传导良好，电极导电性良好<sup>[30]</sup>。脱合金时间延长至 2 h，如图 5b 所示，np-Ni/NiO 的 CV 曲线仍维持赝电容材料的曲线特征，但对比脱合金 0.5 h 的样品，其氧化还原电位受扫描速率的影响较大，且在较大的扫描速率下

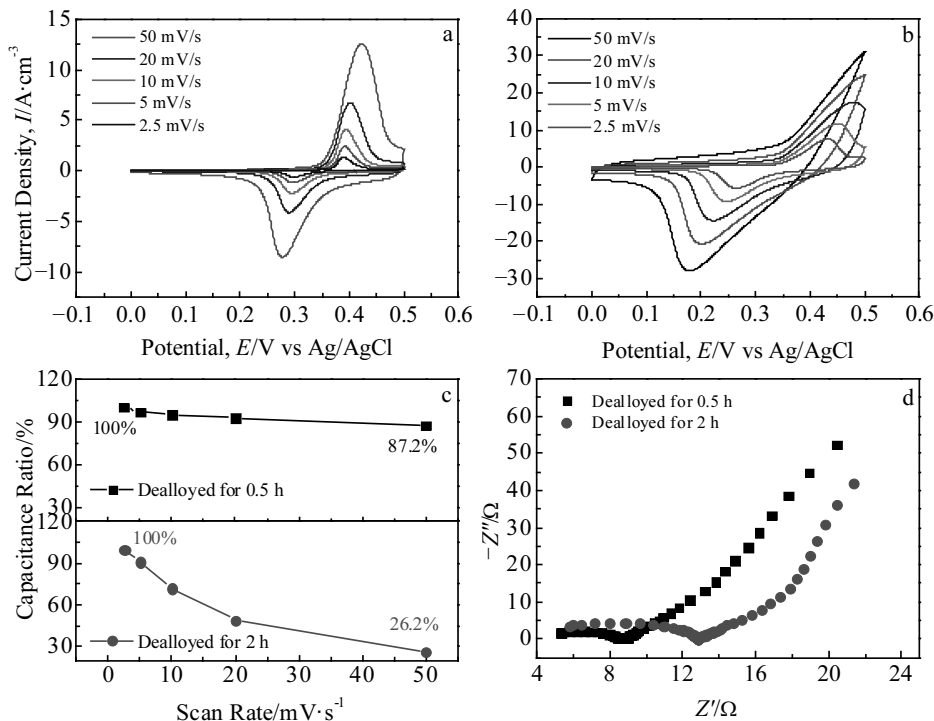


图 5 在 0.25 mol/L HF 溶液中脱合金 0.5 及 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 的 CV 曲线、不同扫描速率下 np-Ni/NiO 的比电容变化图以及 np-Ni/NiO 的交流阻抗图谱

Fig.5 CV curves of the np-Ni/NiO dealloyed in 0.25 mol/L HF solution for 0.5 h (a), and 2 h (b); (c) specific capacitance of np-Ni/NiO at different scan rates; (d) Nyquist plots of np-Ni/NiO tested from 10<sup>6</sup> Hz to 0.01 Hz

其氧化过程不完全, 这是电极存在的极化作用产生的, 表明电极表面与电解液之间存在较大的电荷转移电阻。

图 5c 为脱合金 0.5 和 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 比电容值与扫描速率的关系图。如图所示, np-Ni/NiO 的比电容值随扫描速率的增大而减小, 扫描速率为 50 mV/s 时, 脱合金 0.5 h 的样品获得比电容最大值为 87.2%, 脱合金 2 h 的样品比电容最大值为 26.2%, 由结果可知, 随着脱合金时间的延长, np-Ni/NiO 的倍率性能下降, 但结果仍优于当前关于  $\text{NiO}_2\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料的一些报道<sup>[31,32]</sup>。比电容值的减小归因于电极表层深处的活性物质在较大的离子传输速率下不能充分地发生氧化还原反应, 这可能与电极内部的质子扩散效率和体系电阻有关<sup>[33]</sup>。结合脱合金时间对 np-Ni/NiO 表面形貌的影响规律可知, 脱合金 2 h 后的样品由于 NiO 含量的增加, 导致孔洞数量减少, 同时孔的连续性变差, 因此电极多孔层对离子扩散的阻力增加, 进而导致倍率性能降低。为了进一步探讨脱合金时间、阻抗与复合电极材料倍率性之间的关系, 对脱合金不同时间后的样品进行了交流阻抗的测试。图 5d 为脱合金 0.5 与 2 h 后的样品的交流阻抗图谱。由图可得, 阻抗图谱在高频区域呈现近似的半圆形, 半

圆的直径大致等于体系的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )。脱合金 2 h 后, 样品的电荷转移电阻大约为脱合金 0.5 h 的样品的 2 倍。以上结果表明, 随着脱合金时间的延长, 样品的阻抗值增大, 进而引起体系中的电子/离子在电极中的传输阻力增大, 因此导致电极材料的倍率性能降低, 这与上文对 CV 曲线和倍率性的变化规律的分析是相吻合的。

#### 2.4.2 恒流充放电测试

为了进一步探究 np-Ni/NiO 复合电极材料在储能放能过程中的比电容特性, 在 1 mol/L KOH 溶液中进行恒流充放电测试。图 6a 为脱合金 0.5 h 后得到的 np-Ni/NiO 在不同充电电流密度下的充放电曲线。从曲线上探究此过程, 可以看出充电与放电过程都存在明显的平台阶段, 与循环伏安曲线中的氧化和还原过程相对应, 体现了赝电容的储能和放能过程。充电和放电时间基本相同, 充放比接近 1, 充放电可逆性良好。其相同的特性在脱合金 1、1.5 和 2 h 后的样品充放电曲线中得到体现, 如图 6b~6d 所示。体积比电容值  $C_v$  由以下公式可以得出:

$$C_v = I\Delta T / V\Delta V \quad (2)$$

其中,  $I$  为电流,  $\Delta T$  为放电时间,  $V$  为样品浸入电解液中的整体体积,  $\Delta V$  为电压范围。计算脱合金 0.5、1、

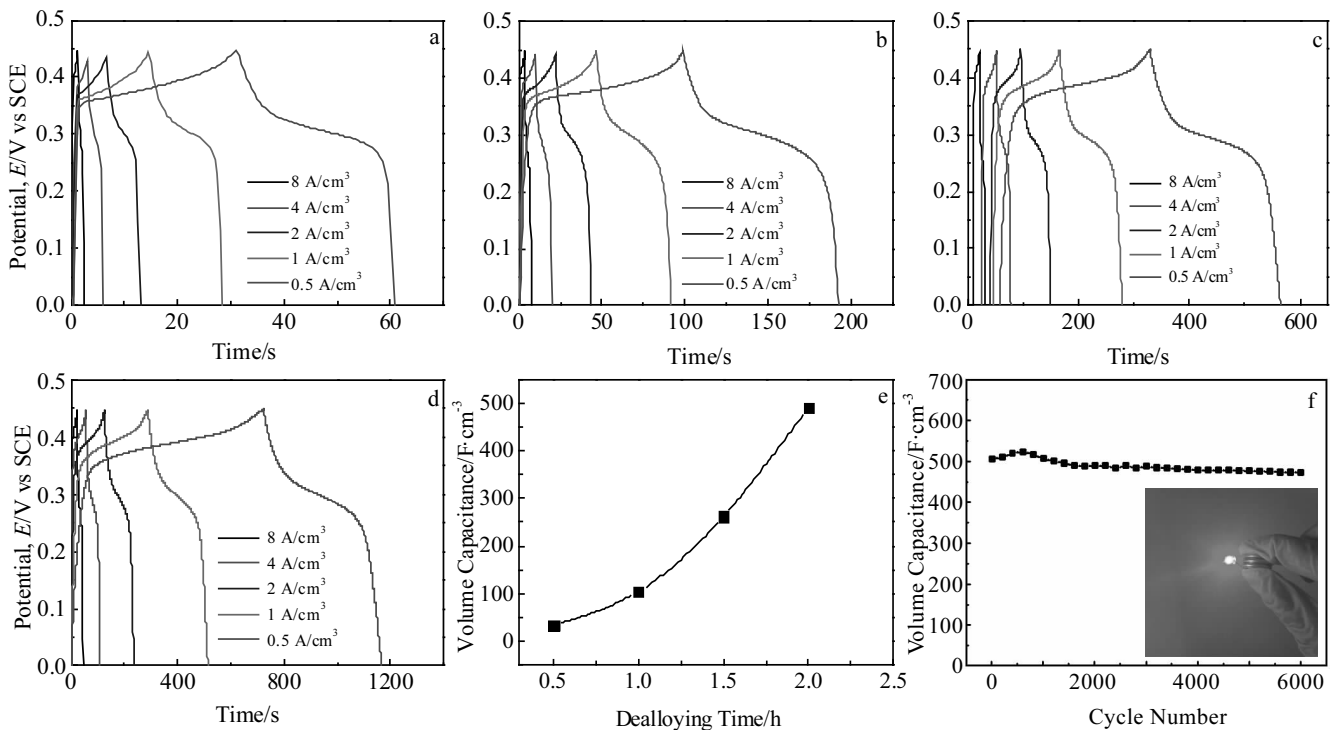


图 6 np-Ni/NiO 复合电极的充放电曲线和循环稳定性

Fig.6 Charge-discharge curves of np-Ni/NiO by dealloying  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  ribbons in 0.25 mol/L HF solution for 0.5 h (a), 1 h (b), 1.5 h (c) and 2 h (d); (e) volume capacitance with dealloying time; (f) cycling stability of np-Ni/NiO by dealloying  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  ribbons in 0.25 mol/L HF solution for 2 h at a current density of 0.5 A/cm<sup>3</sup> (the inset is the lighting LED bulb)

1.5 和 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 在  $0.5 \text{ A/cm}^2$  充放电电流密度下的比电容值, 其结果显示在图 6e 中, 分别为 33.47、104.4、262.3、491.1  $\text{F/cm}^2$ 。通过比较可知, np-Ni/NiO 的体积比电容值随着脱合金时间的延长而增大, 这是因为脱合金时间延长, 表面脱合金层厚度增加, 活性物质 NiO 的生成量随之增加, 因此比电容提高。脱合金 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 复合电极在  $0.5 \text{ A/cm}^2$  充放电电流密度下的比电容值可达到  $491.1 \text{ F/cm}^2$ , 这个结果优于之前报道的以 Ni-Mn 合金为脱合金前驱体制备 np-Ni 的  $344 \text{ F/cm}^2$ <sup>[22]</sup>, 并非常接近于自支撑式纳米多孔镍/镍-锰氧化物复合电极的  $506 \text{ F/cm}^2$ <sup>[18]</sup>。

如图 6f 所示, 脱合金 2 h 后得到的 np-Ni/NiO 复合电极在  $0.5 \text{ A/cm}^2$  的电流密度下进行了循环稳定性的测试, 发现在前 1000 次循环中, 其比电容值变化曲线类似于抛物线形状, 呈现先增大后减小的趋势, 在循环 600 次时达到最大比电容  $522 \text{ F/cm}^2$ , 这可能是因为表面氧化还原系统的激活导致更多的离子参与扩散过程<sup>[34,35]</sup>, 而且, 测试过程中由于电氧化的作用, 电极上生成了更多的 NiO, 进而提高了电极材料的比电容。1000 次循环之后, 比电容值开始缓慢衰减, 但其衰减趋势很小近乎稳定。循环 6000 次后, 其比电容值为  $472 \text{ F/cm}^2$ , 与初始值相比, 衰减了 6.5%, 与循环过程中最大值相比衰减 9.5%, 由此可得, 循环 6000 次后, np-Ni/NiO 复合电极的比电容值衰减值很小, 其循环稳定性良好。np-Ni/NiO 复合电极良好的比电容特性和循环稳定性来自于其独特的三明治型结构, 脱合金得到的 np-Ni 骨架作为电活性物质的衬底材料, NiO 自氧化生成并包覆在 np-Ni 骨架上形成 np-Ni+NiO 复合层, 保证了 NiO 分散均匀, 不发生团聚, 同时 NiO 与 np-Ni、复合层与韧性非晶芯层之间较强的结合力保证了电极材料服役期间不发生脱落。

作者将 np-Ni/NiO 复合电极材料作为电极片封装成纽扣型超级电容器, 将其设计为对称式结构, 封装顺序依次为“外壳-弹片-垫片- np-Ni/NiO-隔膜- np-Ni/NiO-外壳”。将 3 个扣式电池串联并在  $0.5 \text{ A/cm}^2$  的电流密度下充电到 0.45 V, 发现可以将市售的红色 LED 小灯泡点亮, 其结果显示在图 6f 中。

### 3 结 论

1) 设计高强韧镍基非晶合金  $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$  为前驱体合金, 采用“自由脱合金-自然氧化”一步法成功制备出纳米多孔镍/氧化镍(np-Ni/NiO)复合电极材料, 其具有“脱合金层 | 韧性非晶合金 | 脱合金层”的三明治型复合结构。

2) 在  $0.25 \text{ mol/L}$  HF 溶液中脱合金 0.5 h 后样品表

面形成三维网状纳米多孔形貌, 孔洞分布均匀且尺寸  $\leq 100 \text{ nm}$ , 其脱合金层厚度约为  $1 \mu\text{m}$ ; 随着脱合金时间延长, 脱合金层厚度增加的同时自氧化生成的 NiO 量增多。由于芯部非晶韧层的存在, np-Ni/NiO 具有良好的柔韧性, 可作为自支撑式复合电极片独立使用。

3) np-Ni/NiO 复合电极材料在  $1 \text{ mol/L}$  KOH 溶液中表现出良好的赝电容特性, 脱合金 2 h 的样品在  $0.5 \text{ A/cm}^2$  的电流密度下进行恒流充放电测试, 其比电容值可达  $491.1 \text{ F/cm}^2$ ; 在 6000 次的循环稳定性测试中, 其衰减值  $< 10\%$ , 循环稳定性良好。

4) np-Ni/NiO 复合电极材料的成功制备突破了电极材料的传统制备工艺, 同时实现电极材料的柔韧化和一体化, 为便捷高效地制备超级电容器用电极材料和柔性储能材料开辟了新的途径。

### 参考文献 References

- [1] Prasad K R, Miura N. *Electrochem Commun*[J], 2004, 6(10): 1004
- [2] Wang Y G, Xia Y Y. *Electrochim Acta*[J], 2006, 51(16): 3223
- [3] Xu Bin(徐 斌), Zhang Hao(张 浩), Cao Gaoping(曹高萍) et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011(S1): 605
- [4] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(2): 797
- [5] Dong C Q, Bai Q G, Cheng G H et al. *RSC Adv*[J], 2015, 5(8): 6207
- [6] Wu Z S, Wang D W, Ren W C et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2010, 20(20): 3595
- [7] Wang Xiaofeng(王晓峰), Kong Xianghua(孔祥华). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2001, 16(5): 815
- [8] Liu K C, Anderson M A. *J Electrochem Soc*[J], 1996, 143(1): 124
- [9] Lu Q, Lattanzi M W, Chen Y P et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(30): 6847
- [10] Zhou R F, Meng C Z, Zhu F et al. *Nanotechnology*[J], 2010, 21(34): 345 701
- [11] Jang Y, Jo J, Choi Y M et al. *Energy*[J], 2015, 93: 1303
- [12] Kang J L, Hirata A, Kang L J et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(6): 1664
- [13] Ding Yi(丁 轶). *Journal of Shandong University, Natural Science*(山东大学学报, 理学版)[J], 2011, 46(10): 121
- [14] Ding Y, Chen M W. *MRS Bulletin*[J], 2009, 34(8): 569
- [15] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A et al. *Nature*[J], 2001, 410(6827): 450
- [16] Jin H J, Weissmüller J. *Science*[J], 2011, 332(6034): 1179
- [17] Lang X Y, Hirata A, Fujita T et al. *Nat Nanotechnol*[J], 2011,

- 6: 232
- [18] Kang J L, Hirata A, Qiu H J *et al. Adv Mater*[J], 2014, 26(2): 269
- [19] Horton D J, Scully J R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(8): 2706
- [20] Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J. *Adv Mater*[J], 2004, 16(21): 1897
- [21] Yang Chunlei(杨春雷), Xiang Hua(项桦), Yang Shengchen(杨圣晨) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 230
- [22] Qiu H J, Kang J L, Liu P *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 247: 896
- [23] Liu J P, Jiang J, Bosman M *et al. J Mater Chem*[J], 2012, 22(6): 2419
- [24] Reddy A L M, Shaijumon M M, Gowda S R *et al. Nano Lett* [J], 2009, 9(3): 1002
- [25] Xia H, Lai M O, Lu L. *J Mater Chem*[J], 2010, 20(33): 6896
- [26] Liu J W, Essner J, Li J. *Chem Mater*[J], 2010, 22(17): 5022
- [27] Wang Y G, Wu W, Cheng L *et al. Adv Mater*[J], 2008, 20(11): 2166
- [28] Luo Y S, Luo J S, Jiang J *et al. Energy Environ Sci*[J], 2012, 5(4): 6559
- [29] Kim J H, Zhu K, Yan Y F *et al. Nano Lett*[J], 2010, 10(10): 4099
- [30] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(21): 4592
- [31] Zhang G Q, Wu H B, Hoster H E *et al. Energy Environ Sci*[J], 2012, 5(11): 9453
- [32] Patil U M, Gurav K V, Fulari V J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 188(1): 338
- [33] Gujar T P, Kim W Y, Puspitasari I *et al. Int J Electrochem Sci* [J], 2007, 2: 666
- [34] Duan G, Cai W, Luo Y *et al. Advanced Functional Materials* [J], 2007, 17(4): 644
- [35] Yuan C Z, Zhang X G, Su L H *et al. J Mater Chem*[J], 2009, 19(32): 5772

## Fabrication and Electrochemical Properties of Sandwich-Type Nanoporous Nickel/Nickel Oxide Composite Electrodes

Zhu Jiansai, Zhu Mo, Wang Zhikun, Hu Qingfeng, Wang Han, Wang Zhifeng, Qin Chunling  
(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Nanoporous nickel/nickel oxide (np-Ni/NiO) composite electrodes were fabricated with a “free dealloying-natural oxidation” method by dealloying a high ductile amorphous Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> precursor alloy in 0.25 mol/L HF solution. The structure, morphologies and electrochemical properties of the composite electrodes were studied by XRD, SEM and electrochemical measurements. The results indicate that the np-Ni/NiO composites exhibit a sandwich-type structure with “dealloyed layer | amorphous alloy core | dealloyed layer”. Due to the good connection between layers, the electrode material performs an excellent flexibility and structural integration. The thickness of the dealloyed layer and the content of NiO increase with extending the dealloying time. The volume capacitance of np-Ni/NiO by dealloying Ni<sub>40</sub>Ti<sub>60</sub> ribbons in 0.25 mol/L HF for 2 h can reach 491.1 F/cm<sup>3</sup> at a discharge current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>. After 6000 cycles, the volume capacitance remains at 472 F/cm<sup>3</sup>, indicating an excellent cycle stability of np-Ni/NiO composite electrodes.

**Key words:** Ni-based amorphous alloy; dealloying; nanoporous nickel/nickel oxide; sandwich-type structure; specific capacitor

Corresponding author: Qin Chunling, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, P. R. China, E-mail: clqin@hebut.edu.cn