纳米多孔结构镍基复合膜电极的电化学法制备及其电容特性

孔德帅¹ 王建明^{1,*} 皮欧阳¹ 邵海波¹ 张鉴清^{1,2}

(¹浙江大学化学系, 杭州 310027; ²中国科学院金属研究所, 腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要: 通过对电沉积法得到的 Ni-Cu 合金镀层进行电化学去合金化处理, 制备了纳米多孔结构金属镍膜. 采用循环伏安法对多孔金属镍膜在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行阳极氧化处理, 获得了纳米多孔结构的镍基复合膜电极. 应用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和电化学技术对所制备的膜电极的物理性质及赝电容特性进行了表征. SEM、XRD 和 XPS 的测试结果表明, 所制备的纳米多孔结构镍基复合膜由 Ni、Ni(OH)₂ 和 NiOOH 组成. 电化学实验结果显示, 该复合膜在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下, 给出了 $578 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始比电容; 在 1000 次充放电循环后, 它的比电容值为 $544 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 电容保持率为 94%. 纳米多孔结构有利于 KOH 电解液的渗透, 从而促进反应物种在电极内部的传输; 纳米多孔的金属镍基体可以提高 Ni(OH)₂ 膜的电子导电性; 纳米大小的 Ni(OH)₂ 颗粒能够缩短质子的固相扩散路径. 上述因素是所制备的纳米多孔结构镍基复合膜电极具有优异赝电容特性的主要原因.

关键词: 电化学电容器; 纳米多孔结构; 氢氧化镍; 去合金化; 比电容; 电沉积
中图分类号: O646

Electrochemical Fabrication and Pseudocapacitive Performance of a Porous Nanostructured Nickel-Based Complex Film Electrode

KONG De-Shuai¹ WANG Jian-Ming^{1,*} PI Ou-Yang¹ SHAO Hai-Bo¹ ZHANG Jian-Qing^{1,2}

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China; ²State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metal, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract: A porous nickel film was prepared by the selective anodic dissolution of copper from an electrodeposited Ni-Cu alloy film. A porous nanostructured nickel-based complex film electrode was further fabricated by oxidizing the obtained porous nickel film using cyclic voltammetry in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution. The physical properties and pseudocapacitive performance of the as-prepared film electrodes were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical techniques. The results of SEM, XRD, and XPS indicate that the obtained complex film electrode consists of Ni, Ni(OH)₂, and NiOOH, and it has a porous nanostructure. The electrochemical experiments revealed that the as-prepared porous nanostructured nickel-based complex film electrode had a specific capacitance of $578 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ at the initial cycle and it gave a specific capacitance of $544 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ after 1000 cycles with a capacitance retention of 94%. The nanoporous structure enhances the accessibility of the KOH electrolyte and promotes reactive species transport within the electrode. The nanoporous Ni substrate may improve the electronic conductivity of the thin Ni(OH)₂ film at its surfaces. The nanosized Ni(OH)₂ grains can shorten the proton diffusion pathways in the bulk of the solid nickel hydroxide. These factors are responsible for the superior pseudocapacitive performance of the porous nanostructured nickel-based complex film electrode.

Received: December 20, 2010; Revised: February 18, 2011; Published on Web: March 11, 2011.

*Corresponding author. Email: wjm@zju.edu.cn; Tel: +86-571-87951513.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50972128).

国家自然科学基金(50972128)资助项目

Key Words: Electrochemical capacitor; Nanoporous structure; Nickel hydroxide; Dealloying; Specific capacitance; Electroplating

1 引言

超级电容器又称电化学电容器, 是一种新型的储能器件, 具有比功率高、可逆性好和循环寿命长等特点。¹⁻⁵ 在超级电容器金属氧化物材料中, RuO_2 具有较高的比容量($720 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)和良好的循环稳定性,^{6,7} 然而昂贵的价格限制了它的商业化应用. 寻找具有高比容量的廉价电极材料是电化学电容器领域的研究重点之一, 主要集中在过渡金属氧化物/氢氧化物如 $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、^{8,9} $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ ^{10,11} 和 MnO_2 ¹² 等.

$\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 由于具有电极电位高、电化学容量大与电化学循环稳定性好等优异特性, 被认为是很有潜力的电化学电容器用电极材料.¹³⁻¹⁵ 为了提高电极的电容性能, 人们已使用沉淀转化、¹⁶ 溶胶-凝胶、¹⁷ 磁控溅射、¹⁸ 电化学阴极/阳极沉积^{9,19} 等方法制备了氢氧化镍/氧化镍电极材料. 不同方法所制备材料的电容性能不尽相同, 但其电容值大多为 $50\text{--}350 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于相应材料的理论电容值(在 0.5 V 的电位窗口内 NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的理论电容值分别为 2584 和 $2082 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$); 而且电极的循环稳定性也有待于提高.

电极材料的性能与其比表面积和表面结构密切相关, 具有较高比表面积和纳米多孔网状结构的电极材料可以显示优异的电容特性.^{3,19} 在纳米多孔结构电极的制备方法中, 电化学方法可在导电基体上原位形成活性物质膜, 而且通过改变沉积电位/电流及电解液组成等参数, 能够较方便地对膜的形貌和微结构进行调控, 被认为是制备氢氧化镍膜电极较好的方法.^{9,20}

本文通过对电沉积法得到的 Ni-Cu 合金镀层进行电化学去合金化处理, 制备了纳米多孔结构金属镍膜; 采用循环伏安法对其进行阳极氧化处理, 获得了纳米多孔结构的镍基复合膜电极. 应用循环伏安和恒流充放电等方法测试了所制备电极的电容性能.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

扫描电子显微镜(SEM, SIRION-100, 美国 FEI 公司); X 射线衍射仪(D/Max 2550, 日本 Rigaku 公司); X 射线光电子能谱仪(5000C, 美国 PHI 公司); 精密电子天平(CP225D, 德国 Sartorius 公司); 电化学工

作站(CHI 660C, 上海辰华仪器公司). 所用试剂均为分析纯, 溶液用去离子水配制.

2.2 多孔镍膜与复合膜电极的制备

多孔金属镍的制备采用一种完全电化学方法, 即首先在电极基体上阴极电沉积 Ni-Cu 合金镀层, 之后通过去合金化法溶解金属铜, 从而得到多孔金属镍电极.²¹ Ni-Cu 合金镀层的阴极电沉积在室温下于三电极体系中进行, 不锈钢片(2.0 cm^2)为工作电极, Pt 和 Ag/AgCl 分别作为对电极和参比电极. 沉积液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 的混合溶液. 电沉积前不锈钢基体用 1200 目的砂纸打磨, 然后分别用丙酮和去离子水清洗. 阴极电沉积在 -0.8 V 的恒电位下进行, 沉积电量为 2.0 C . 阴极沉积之后, 在相同的三电极体系中, 施加 0.5 V 的阳极电位, 溶解金属铜, 截止电流密度为 $15.0 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 通过前述电化学过程, 即可得到多孔金属镍膜.

多孔金属镍膜的电化学阳极氧化使用三电极体系, 多孔金属镍膜、 Pt 和 Ag/AgCl 分别作为工作电极、对电极和参比电极. 电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液. 采用循环伏安法在 $0\text{--}0.5 \text{ V}$ 的电位范围内以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率对多孔金属镍膜进行循环阳极氧化处理, 循环次数为 50, 可制得镍基复合膜电极.

2.3 电化学性能测试

所制备的镍基复合膜电极的循环伏安和恒流充放电测试采用与多孔金属镍膜的电化学阳极氧化相同的三电极体系.

3 结果与讨论

3.1 多孔镍膜和镍基复合膜的表面形貌与结构

阴极电沉积法制备的 Ni-Cu 合金镀层为柱形颗粒状沉积层(图略), 与文献²¹报道的结果一致. 文献^{21,22}结果表明, 在 Ni-Cu 合金沉积层中存在着相分离现象, 即富铜相存在于柱状颗粒的中心, 而富镍相则位于富铜相的四周. 在 0.5 V 的阳极电位下, 铜核发生阳极溶解, 而镍壳因钝化得以保留, 于是形成了多孔镍膜.²¹ 图 1 给出了多孔镍膜在氧化处理前后的 SEM 照片, 由图 1a 可见, 所制得的多孔镍膜是由孔径为 $80\text{--}200 \text{ nm}$ 的中空镍管组成的. 图 1b 显示, 采用循

图1 多孔镍膜在氧化处理前(a)后(b)的SEM照片

Fig.1 SEM images of porous nickel films before (a) and after (b) oxidation

环伏安法氧化处理后, 多孔膜的孔径略变小; 而明显变暗的SEM照片表明多孔膜的表面导电性降低. 上述结果可能意味着 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 膜原位生长在多孔镍膜的表面.

图2为多孔镍膜在循环伏安法氧化前后的XRD图谱. 未经氧化处理的多孔电极的XRD图谱(图2a)在 2θ 为 44.52° 、 51.88° 和 76.32° 处出现较强峰, 可以分别归于金属镍的(111)、(200)和(220)晶面,²² 证实了对电沉积合金层进行阳极去合金化处理得到的多孔膜由金属镍组成. 循环伏安法氧化处理后多孔镍膜的所有衍射峰均明显弱化, 只有(111)晶面的强度还相对较高. 这说明经氧化处理后金属镍表面可能形成了氧化膜, 而且不同晶面的氧化程度不同, (111)晶面的氧化程度相对较低.²³ 但在图2b中未发现较强的新衍射峰出现, 意味着形成的氧化膜较薄或结晶度较差. 为了鉴别镍表面的氧化膜, 对氧化后的样品进行了XPS测试, 结果示于图3. 在 $856\text{--}858\text{ eV}$ 之间较宽的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ XPS 峰表明氧化膜主要由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 组成.^{24,25} 上述结果表明, 多孔镍膜在循环伏安法氧化过程中发生如下反应:

在所应用的氧化电位窗口($0.0\text{--}0.5\text{ V}$)内, 反应(1)是不可逆的, 而反应(2)则是可逆的. 因此, 通过对纳米多孔金属镍基体的循环伏安法氧化处理, 得到了纳米多孔结构的 $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ 复合膜电极. 应该指出的是, 通过控制电位扫描的范围及速率等条件可以对电极表面膜中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiOOH 的比例进行调控.

3.2 纳米多孔结构镍基复合膜电极的电容特性

图4显示了纳米多孔结构复合膜电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线. 在所测试的循环伏安曲线中均出现了一对较强的氧化/还原峰, 对应于 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的相互转化过程(反应(2)).⁹ 由图4可见, 在不同扫描速率下氧化与还原峰均具有良好的对称性; 随着扫描速率的增加, 氧化/还原峰电流几乎线性增大, 而相应的峰电位变化很小. 这表明所制备的复合膜电极具有良好的电化活性及可逆性. 循环伏安结果表明, 复合膜电极的比电容主要来源于氧化还原反应(反应(2))法拉第电容的贡献.

图2 多孔镍膜在氧化处理前(a)后(b)的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of porous nickel films before (a) and after (b) oxidation

图3 经氧化处理的多孔镍膜在Ni 2p区域的XPS图谱

Fig.3 XPS spectrum of the oxidized porous nickel film for Ni 2p region

图4 复合膜电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of the complex film electrode at different scan rates

图5A为所制备的纳米多孔结构复合膜电极在不同电流密度下的放电曲线. 所测试的放电曲线均显示了明显的放电平台, 起源于NiOOH还原为Ni(OH)₂的电极反应. 该结果进一步证实了复合膜电极的赝电容特性. 由放电曲线可以计算电极的比电容值, 公式如下:²⁶

$$C = \frac{i \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (3)$$

式中, i 为放电电流密度, Δt 为放电时间, ΔV 为放电电压范围, m 为电极材料的质量(在本文中为所沉积的Ni、Ni(OH)₂和NiOOH的总质量). 在20和50 A·g⁻¹的放电电流密度下, 所制备的复合膜电极在首次放电中分别给出了578和372 F·g⁻¹的比容量, 显示了优异的容量与功率特性. 图5B显示了在20 A·g⁻¹的充放电电流密度下复合膜电极的电化学循环性能. 在初始的200次充放电循环中, 复合膜电极的比电容略有降低, 之后基本保持不变. 1000次充放电循环后, 复合膜电极的比电容为544 F·g⁻¹, 电容保持率为94%, 显示了优异的电化学循环稳定性. 应该指出的是, 与目前大多数文献^{9,16-20,26}报道的结果相比, 我们所制备的纳米多孔结构复合膜电极显示了较高的比电容、良好的功率特性和明显改进的电化学循环稳定性.

纳米结构复合膜电极具有高的比表面积, 可以为电极表面法拉第反应提供较多的活性位; 多孔结构能够改善KOH电解液在电极内部的传输, 增加电极有效反应面积; 纳米多孔金属镍基体的存在可以有效提高复合膜电极的电子导电性, 降低电极极化; 而纳米大小的Ni(OH)₂/NiOOH颗粒, 可以降低固相质子扩散的路径, 从而降低扩散极化.^{5,27} 上述几个因素是所制备的纳米多孔结构复合膜电极具有明

图5 复合膜电极在不同电流密度下的放电曲线(A)和在20 A·g⁻¹的电流密度下的循环性能(B)Fig.5 Galvanostatic discharge curves of the complex film electrode at different current densities (A) and cyclic performance of the electrode at 20 A·g⁻¹ (B)

$i/(A \cdot g^{-1})$: (a) 20, (b) 40, (c) 50

显改进的赝电容性能的主要原因. 应该说明的是, 我们也曾以金属镍片为基体, 进行了与多孔镍膜相同的氧化处理, 发现所制备的复合电极具有很差的电容性能. 这进一步证实了前述结论.

4 结 论

通过对电沉积法制得的Ni-Cu合金膜进行电化学去合金化处理, 制备了由孔径为80–200 nm的中空镍管组成的有序结构金属镍膜. 采用循环伏安法对多孔金属镍膜在1 mol·L⁻¹的KOH溶液中进行阳极氧化处理, 得到了由Ni、Ni(OH)₂和NiOOH组成的纳米多孔结构的镍基复合膜电极. 在20 A·g⁻¹的充放电电流密度下, 所制得的纳米多孔结构镍基复合膜电极在首次和第1000次充放电循环中分别显示了578和544 F·g⁻¹的比电容, 电容保持率为94%. 纳米多孔结构镍基复合膜电极的大比表面积、纳米多孔结构、高电子导电性与纳米大小的活性粒子是其显示优异赝电容性能的主要原因.

References

- (1) Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L. *Science* **2006**, *313*, 1760.
- (2) Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Schalkwijk, W. V. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- (3) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- (4) Miller, J. R.; Simon, P. *Science* **2008**, *321*, 651.
- (5) Wu, M. S.; Huang, Y. A.; Yang, C. H. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A798.
- (6) Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699.
- (7) Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yasunaga, Y.; Murakami, Y.; Takasu, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 4092.
- (8) Wu, M. S.; Huang, C. Y.; Lin, K. H. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 557.
- (9) Zhao, D. D.; Bao, S. J.; Zhou, W. J.; Li, H. L. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 869.
- (10) Kong, L. B.; Lang, J. W.; Liu, M.; Luo, Y. C.; Kang, L. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1194.
- (11) Zeng, W. W.; Huang, K. L.; Yang, Y. P.; Liu, S. Q.; Liu, R. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 263. [曾雯雯, 黄可龙, 杨幼平, 刘素琴, 刘人生. 物理化学学报, **2008**, *24*, 263.]
- (12) Hu, J.; Yuan, A. B.; Wang, Y. Q.; Wang, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 987. [胡洁, 袁安保, 王玉芹, 王秀玲. 物理化学学报, **2009**, *25*, 987.]
- (13) Jeevanandam, P.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 263.
- (14) Srinivasan, V.; Weidner, J. W. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 880.
- (15) He, J. J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8940.
- (16) Liu, K. C.; Anderson, M. A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124.
- (17) Wang, Y. G.; Xia, Y. Y. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3223.
- (18) Lee, S. H.; Tracy, C. E.; Pitts, J. R. *Electrochem. Solid State Lett.* **2004**, *7*, A299.
- (19) Zhao, D. D.; Zhou, W. J.; Li, H. L. *Chem. Mat.* **2007**, *19*, 3882.
- (20) Wu, M. S.; Wang, M. J. *Electrochem. Solid State Lett.* **2010**, *13*, A1.
- (21) Chang, J. K.; Hsu, S. H.; Sun, I. W.; Tsai, W. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1371.
- (22) Sun, L.; Chien, C. L.; Searson, P. C. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 3125.
- (23) Medway, S. L.; Lucas, C. A.; Kowal, A.; Nichols, R. J.; Johnson, D. J. *Electroanal. Chem.* **2006**, *587*, 172.
- (24) Park, K. W.; Choi, J. H.; Kwon, B. K.; Lee, S. A.; Sung, Y. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1869.
- (25) Hoflund, G. B.; Epling, W. S. *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 50.
- (26) Hosogai, S.; Tsutsumi, H. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1213.
- (27) Wu, M. S.; Huang, Y. A.; Jow, J. J.; Yang, W. D.; Hsieh, C. Y.; Tsai, H. M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33*, 2921.