

纳米多孔铜银/二氧化锰复合电极材料的制备及储能研究

王 晗, 李 曼, 许海媚, 祝江赛, 王志峰, 秦春玲

(河北工业大学, 天津 300130)

摘 要: 以 Cu-Zr-Ag 非晶合金作为前驱体, 利用快速凝固技术和脱合金相结合的方法制备纳米多孔铜银双金属 (NP-CuAg), 通过化学沉淀法使 MnO_2 在 NP-CuAg 上形核生长, 制备出 NP-CuAg 和 MnO_2 的复合电极材料 (NP-CuAg/ MnO_2)。利用 XRD、SEM 分析材料的相组成及微观形貌, 通过循环伏安法和恒流充放电法研究复合电极材料的电容特性。结果表明: 兼具三维连续纳米孔洞结构及优异导电性的 NP-CuAg 作为依附载体可大幅度提高 MnO_2 颗粒的分散度和电极材料导电性, 使其电化学性能得以充分发挥。复合电极材料的比电容值随着前驱体合金中银含量的增加而提高, 前驱体合金中 Ag 含量为 10 at% 时电容值可达 392.86 F/g。封装成可反复充放电的纽扣型电化学储能器件, 可成功对 LED 灯泡供电。

关键词: 铜基非晶前驱体合金; 纳米多孔铜银双金属; 二氧化锰; 电化学储能器件; 比电容

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3860-07

现今, 传统能源已不能满足人们的日常需求, 燃烧石油等产生的气体所导致的环境污染也愈发严重, 因此人们想利用一种高性能新型能源产品取代传统能源。超级电容器因其具有能瞬间大电流快速充放电、工作温度范围宽、功率密度高、循环寿命长并且对环境无污染等特点^[1], 在新能源电动汽车、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^[2], 有望成为取代传统能源的新型环保储能装置。

目前主要研究的超级电容器电极材料有碳材料、导电聚合物和过渡金属氧化物^[3]。由于碳材料的比电容值较低、导电聚合物材料的循环稳定性差, 已不能适应超级电容器的快速发展^[4,5], 因此人们更多地关注以过渡金属氧化物为主的电极材料, 如 MnO_2 、NiO 及 Fe_3O_4 等, 其中 MnO_2 因具有价格低廉、储量丰富、理论比电容值高等优点而成为一种最能满足实际需要的理想电极材料^[6]。然而, MnO_2 颗粒存在易团聚、自身导电性差等缺点, 使其电容特性被限制。因此, 各国研究者致力于开发具有高比表面积的 MnO_2 电活性物质, 如制备 MnO_2 纳米片/纳米线^[7]或 MnO_2 /碳纳米管、石墨烯^[8]等复合电极材料以改善 MnO_2 的分布形态。

与此同时, 纳米多孔金属材料作为一种新型的纳米级孔洞尺寸的功能材料, 因具有连续的孔结构、较

高的比表面积以及良好的化学稳定性使其在新能源技术领域中展现出独特的应用价值^[9]。Lang 等人^[10]成功制备出纳米多孔金(NPG)与 MnO_2 的复合电极材料, 表现出优异的电容特性; Mele 等^[11]研究了 NPG 支撑的 MnO_2 纳米线复合电极材料, 并呈现出良好的循环稳定性; Li 等^[12]通过在纳米多孔银(NPS)上电镀 MnO_2 纳米晶合成 NPS/ MnO_2 复合电极材料, 该材料表现良好的离子/质子传输能力, 使 MnO_2 的比电容值接近理论比电容值。然而, 纳米多孔金属的制备主要集中于以 Ag-Au^[13,14]、Mn-Cu^[15]等二元固溶体合金体系或者 Al-Ag^[16]等双相合金的脱合金。从已有研究中发现, 晶态前驱体合金中存在不可避免的晶界、偏聚等缺陷, 所制备的纳米多孔材料往往也具有上述缺陷^[17]。与传统晶态合金材料相比, 非晶合金作为脱合金前驱体具有以下得天独厚的优势: (1) 非晶态结构是没有晶界、位错等缺陷, 并且化学成分均匀的单一相, 避免了在脱合金过程中由位错、晶界等缺陷引起的纳米多孔材料的不均匀性; (2) 多组元非晶合金的成分范围较宽、组元可调, 便于通过合金成分设计实现纳米多孔金属微观结构的调控^[18]。因此, 非晶合金是制备大面积均匀纳米多孔金属较为理想的前驱体合金。

本课题组前期基于 Cu-Zr(Hf)-(Al)前驱体非晶合

收稿日期: 2017-12-25

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

作者简介: 王 晗, 女, 1993 年生, 硕士, 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130, E-mail: wanghan0603@163.com

金的脱合金制备出不同孔洞结构的纳米多孔铜(NPC), 这些纳米多孔铜作为电极衬底材料能有效地改善 MnO_2 的电容特性^[19,20]。如果细化纳米多孔金属的孔洞结构和提高其导电性能否进一步增加 MnO_2 的电容特性? 针对这些问题, 本研究通过掺杂一定量的银元素设计了脱合金的前驱体非晶合金 Cu-Zr-Ag。众所周知, 银的导电性优于铜, 同时, 掺杂的贵金属 Ag 具有比 Cu 更高的电化学稳定性, 使其在自由脱合金腐蚀过程中不会被腐蚀掉, 得到的最终产物是纳米多孔铜银双金属, 从而提高电极衬底材料的导电性。Dan 和 Aburada^[18,21]研究发现, Ni、Au 等惰性元素的添加能够阻止 Cu 原子的表面扩散, 因而有利于获得更加细小的孔洞结构。因此, 本工作以 Cu-Zr-Ag 非晶合金系作为初始合金, 深入研究掺杂一定量的 Ag 元素对韧带结构以及材料性能的影响。随后以脱合金产物纳米多孔铜银双金属(NP-CuAg)作为电极衬底材料, 利用简捷的化学沉淀法制备出 NP-CuAg/ MnO_2 复合电极材料, 通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电法(GCD)研究复合电极材料的电容特性, 设计和组装可反复充放电的纽扣型电化学储能器件, 对 LED 灯泡进行供电测试, 评价其储能潜力。

1 实 验

本实验设计 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金。按合金中各元素原子分数称取纯度为 99.99% 的纯 Cu、纯 Zr 与纯 Ag。合金原料需用无水乙醇超声清洗, 干燥后放入 WK 型非自耗真空电弧炉中进行电弧熔炼。熔炼前铜坩埚需用砂纸打磨, 并用无水乙醇擦拭。将腔体抽高真空至 9×10^{-4} Pa, 充入高纯氩气作为保护气体, 反复熔炼以保证合金成分的均匀性。待熔炼炉中合金样品冷却后取出, 得到合金锭。

取经打磨清洗后的合金锭 3~5 g 放入石英管中, 装入 WK-II B 型真空甩带机进行真空甩带, 制得宽 1~1.5 mm, 厚 20~40 μm 的非晶薄带。将 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5$ 、 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶条带截取一定长度放入装有 0.1 mol/L HF 溶液的塑料容器中于 298 K 恒温下进行自由脱合金, 制备纳米多孔铜银双金属(NP-CuAg), 脱合金产物分别记为 NP-CuAg1、NP-CuAg2。

随后采用化学沉淀法制备 NP-CuAg/ MnO_2 复合材料。将脱合金后制备的 NP-CuAg 材料用去离子水和无水乙醇清洗以去除材料表面的杂质离子, 然后放入装有无水乙醇的烧杯中。通过化学反应式: $4\text{KMnO}_4 + 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 3\text{CH}_3\text{COOK} + 4\text{MnO}_2 \downarrow + \text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$, 使反应生成的 MnO_2 在 NP-CuAg 存在的环境中形核, 利用反应式中的等量关系控制 KMnO_4 溶液的滴入量, 使

得 $m(\text{NP-CuAg}):m(\text{MnO}_2)=1:3$, 反应静置 8 h。将反应后的产物用无水乙醇稀释, 并用离心机反复清洗, 最后放入真空干燥箱于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h。干燥后的混合物即为 NP-CuAg/ MnO_2 复合材料。

作为对比, 采用相似的脱合金方法可制备纳米多孔铜(NPC), 选择 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金作为脱合金前驱体, 在 0.1 mol/L HF 溶液中恒温自由脱合金 1 h 得到 NPC, 随后利用上述化学沉淀法制备纳米多孔铜/二氧化锰(NPC/ MnO_2)复合电极材料。

选用泡沫镍作为电极片的集流体, 将 10 mm \times 30 mm 规格的泡沫镍依次用丙酮溶液和去离子水清洗, 晾干备用。按照 NP-CuAg/ MnO_2 复合材料:乙炔黑:聚四氟乙烯(PTFE)=85:10:5 的质量比称取 NP-CuAg/ MnO_2 复合材料和乙炔黑。将其放入玛瑙研钵中, 依次滴入适量无水乙醇和 PTFE(无水乙醇进行分散稀释, PTFE 作为粘结剂), 混合均匀并涂刷在备好的泡沫镍上。将涂刷好的泡沫镍放入真空干燥箱中于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 1 h, 随后置于压力机下 10 MPa 压制 1 min, 消除电极材料活性物质之间的空隙。然后再次放入真空干燥箱中于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 干燥后所得即为 NP-CuAg/ MnO_2 复合电极片。根据 MnO_2 在复合物中所占质量比计算其质量, 本实验中电极片上 MnO_2 负载量为 0.010~0.015 g。

利用 Bruker D8 X-ray diffractometer (XRD)对样品进行相分析。利用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对非晶条带脱合金产物及复合材料进行微观形貌观察, 并对上述脱合金产物进行能谱分析(EDS), 检测脱合金产物 NP-CuAg 中的成分元素及含量。利用上海辰华 chi660e 电化学工作站对制备的复合电极片进行循环伏安特性(cyclic voltammetry)和恒流充放电(chronopotentiometry)测试。电化学测试采用三电极系统, 即工作电极、参比电极以及辅助电极, 其中工作电极为待测复合电极、参比电极为 Ag/AgCl、辅助电极为铂电极, 测试电压范围为 -0.2~0.8 V, 测试电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 和 1 mol/L Na_2SO_4 溶液。

2 结果与讨论

2.1 NP-CuAg 及复合电极材料的微观结构分析

图 1a 和图 1b 分别是 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶合金条带在 0.1 mol/L HF 溶液中于 298 K 恒温自由脱合金 10 h 后样品的微观形貌。由图可以明显看出, Cu-Zr-Ag 合金脱合金后的材料表面具有大面积三维双连续的纳米多孔结构, 该结构由金属骨架(韧带)^[22]及孔洞组成, 且其韧带和孔洞均匀, 体现了非晶合金作为脱合金前驱体的优势。经测量, 图 1a 中 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5$

脱合金产物韧带平均尺寸为 91.6 nm、孔洞平均尺寸为 75.4 nm, 图 1b 中 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 脱合金产物韧带、孔洞的平均尺寸分别为 64.8、45.8 nm, 即随着前驱体合金中 Ag 含量的增加, 脱合金产物韧带细化、孔洞变小。与前期研究中 Cu-Zr 系非晶合金在相同条件下所获得的脱合金产物(韧带尺寸 150 nm 左右)相比, 证实了前驱体合金中 Ag 的添加能够有效地细化纳米孔结构。图 1c 是对图 1b 材料表面进行 EDS 能谱分析, 结果显示, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 条带脱合金 10 h 以后脱去了其中较为活泼的 Zr 元素, 剩下 Cu、Ag 元素, 证明该纳米多孔材料为纳米多孔铜银双金属(NP-CuAg)。由图 1d 中插图可知, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 条带的 XRD 检测呈明显非晶“馒头峰”, 说明 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 为非晶条带。 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶条带在 0.1 mol/L HF 溶液中脱合金 10 h 后的脱合金产物的 XRD 检测显示, 脱合金产物的主体变为晶态的 Cu、Ag, 同时伴有少量的 Cu_2O 。进一步说明脱合金过程中, Zr 元素选择性溶解, 剩下的相对惰性的 Cu、Ag 元素扩散重组, 脱合金产物为 NP-CuAg。由于样品操作过程中与空气接触, 而 Cu 极易被氧化, 所以样品中也检测到了 Cu_2O 的峰。因此, 通过设计前驱体合金成分和控制脱合金的技术参数成功地制备出孔径可调、大面积均匀的纳米多孔铜银双金属(NP-CuAg)。

随后以 NP-CuAg₂ 作为电极衬底材料, 利用化学沉淀法复合 MnO_2 后进行形貌分析。图 1e 和图 1f 分别是纯 MnO_2 和 NP-CuAg₂/ MnO_2 复合材料的微观形貌。由图 1e 可以看出纯 MnO_2 颗粒团聚、分散性差, 导致电活性物质的比表面积减小, 制约 MnO_2 的电容特性。对 NP-CuAg₂/ MnO_2 复合材料的制备过程中, SEM 形貌分析显示随着高锰酸钾和无水乙醇溶液进入到纳米多孔结构的内部, MnO_2 首先在纳米多孔金属的骨架上形核生长, 附着在韧带上, 并贯穿整个多孔结构, 同时保持着连通的纳米多孔韧带结构。随后由于纳米多孔金属表面与溶液的充分接触, MnO_2 在材料表面进一步生长为由纳米片组成的团簇花状(图 1f), 覆盖在多孔金属结构的表面。由此可以推断, 以 NP-CuAg 为载体使制备的 MnO_2 形貌状态发生改变, 并为 MnO_2 的生长提供高的比表面积, 使得活性物质的利用率大大增加^[20]。

2.2 复合电极材料的电容特性

2.2.1 电解液浓度对电容特性的影响

由于 MnO_2 在中性电解液中显示良好的电容特性, 而电解液的浓度对电极材料的循环伏安特性和比电容值的大小有着直接的影响, 因此我们选用 Na_2SO_4 溶液作为测试溶液, 通过改变电解液的浓度探究浓度

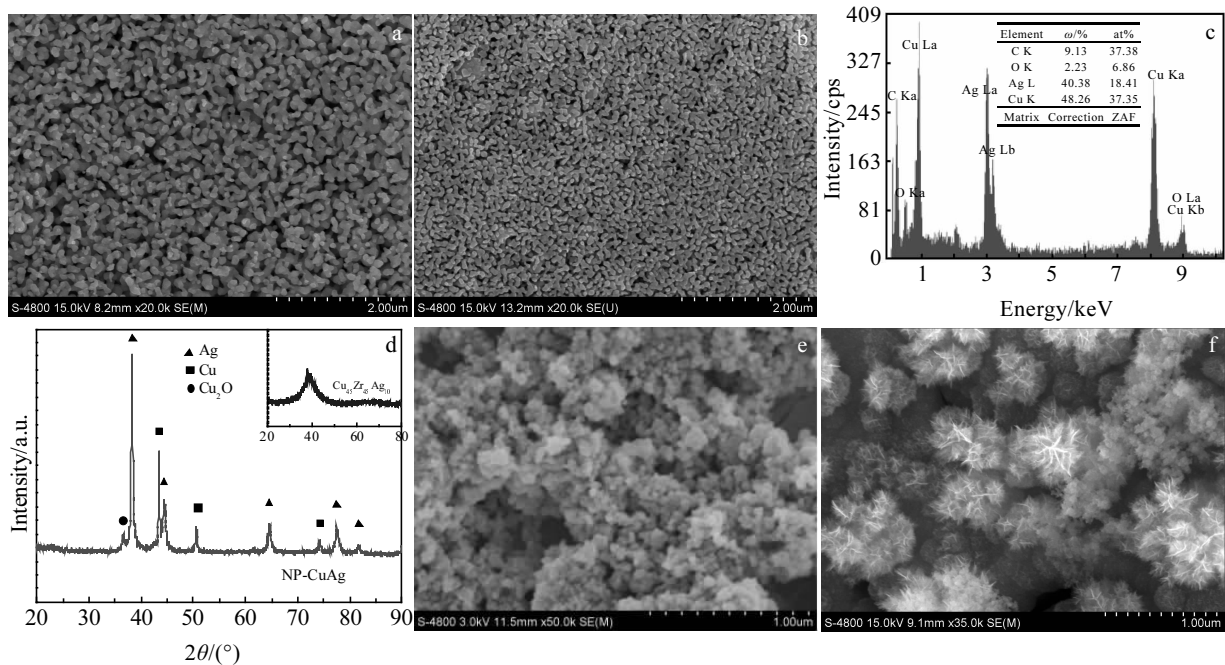


图 1 Cu-Zr-Ag 合金在 0.1 mol/L HF 溶液中浸泡 10 h 后的脱合金产物 NP-CuAg 形貌、NP-CuAg₂ 的 EDS 能谱, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 条带以及 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 条带脱合金 10 h 后产物的 XRD 图谱以及纯 MnO_2 与 NP-CuAg₂/ MnO_2 复合材料的微观形貌
 Fig.1 SEM images of melt-spun Cu-Zr-Ag ribbons after dealloying in 0.1 mol/L HF for 10 h: (a) NP-CuAg1 and (b) NP-CuAg2; (c) EDS spectrum of NP-CuAg2 in Fig.1b; (d) XRD patterns of as-spun $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ ribbons and $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ ribbons after dealloying for 10 h; SEM images of pure MnO_2 (e) and NP-CuAg₂/ MnO_2 composite (f)

对复合电极材料电容特性的影响。在本实验中，我们将 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ 非晶条带置于 0.1 mol/L HF 溶液中于 298 K 恒温脱合金 10 h ，将脱合金产物通过上述化学沉淀法制备 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 复合电极材料，将制备的复合电极材料分别放在 0.5 和 1 mol/L Na_2SO_4 溶液中测试电化学性能。图 2a 为 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 复合电极材料在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中测得的 CV 曲线，在低扫描速度下曲线呈明显的矩形形状，随着扫描速率的增加，图形的矩形性逐渐降低，曲线表现出理想的电容特性，具有良好的可逆性。计算可知，在 2 mV/s 的扫描速度时比电容为 367.21 F/g 。图 2b 为 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 复合电极材料在 1 mol/L Na_2SO_4 溶液中测得的 CV 曲线，同样具有明显的矩形特征，在 2 mV/s 的扫描速度时比电容可以达到 392.86 F/g 。

通过对比图 2a 和图 2b 可以看出，复合电极材料的比电容值随着电解液浓度的增加而增加。这可能是因为随着电解液浓度的增加，更多可移动的离子进入材料的表面参与反应，活性物质的利用率增加，因此复合电极材料的比电容值得以提升。故在以下实验中，我们选用 1 mol/L Na_2SO_4 溶液作为测试溶液。

2.2.2 非晶前驱体合金成分对电容特性的影响

为了探究脱合金前驱体合金中银的掺杂对复合电极材料电容特性的影响，我们将 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_5$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$

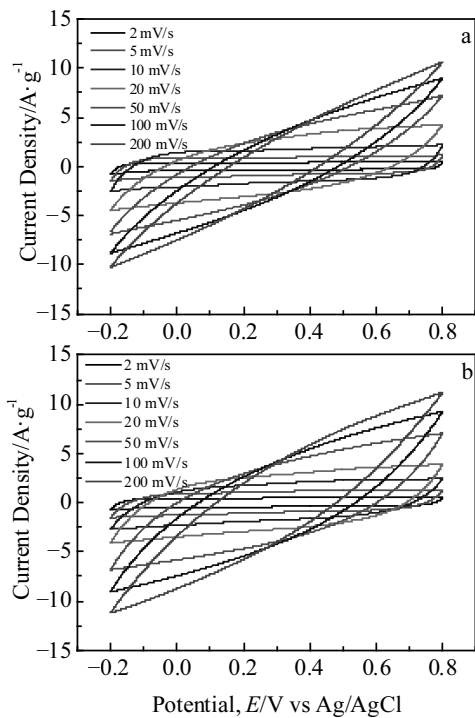


图 2 NP-CuAg₂/MnO₂ 复合材料在不同浓度电解液里中 CV 曲线
Fig.2 CV curves of NP-CuAg₂/MnO₂ composite electrodes in 0.5 mol/L (a) and 1 mol/L (b) Na_2SO_4 solution

2 种非晶条带在 0.1 mol/L HF 中于 298 K 恒温脱合金 10 h ，随后利用化学沉淀法制备 $\text{NP-CuAg}/\text{MnO}_2$ 复合电极材料，复合电极材料记为 $\text{NP-CuAg}_1/\text{MnO}_2$ 、 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 。分别在 1 mol/L Na_2SO_4 电解液中进行 CV 循环测试，测试结果如图 3 所示。 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 在 2 mV/s 的扫描速度时比电容可达到 392.86 F/g ，而 $\text{NP-CuAg}_1/\text{MnO}_2$ 在相同条件下的比电容仅为 312.06 F/g 。

这与图 1a 和图 1b 中 SEM 观察结果相符，即随着前驱体合金中 Ag 含量的增加，脱合金产物 NP-CuAg_2 与 NP-CuAg_1 相比，韧带细化、孔洞变小。孔洞细小的纳米多孔铜银作为电极衬底材料在复合 MnO_2 时可为 MnO_2 的形核生长提供更高的比表面积，提高了 MnO_2 颗粒的分散度，使得活性物质的利用率大大增加，因此 $\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$ 复合电极材料的比电容优于 $\text{NP-CuAg}_1/\text{MnO}_2$ 复合电极材料。

2.2.3 电极衬底材料对电容特性的影响

为了探讨纳米多孔双金属电极衬底材料中银元素对电容特性的影响，我们将纳米多孔铜/二氧化锰 (NPC/MnO_2)、纳米多孔铜银/二氧化锰 ($\text{NP-CuAg}_2/\text{MnO}_2$) 复合电极片和纯 MnO_2 电极片置于相同条件下

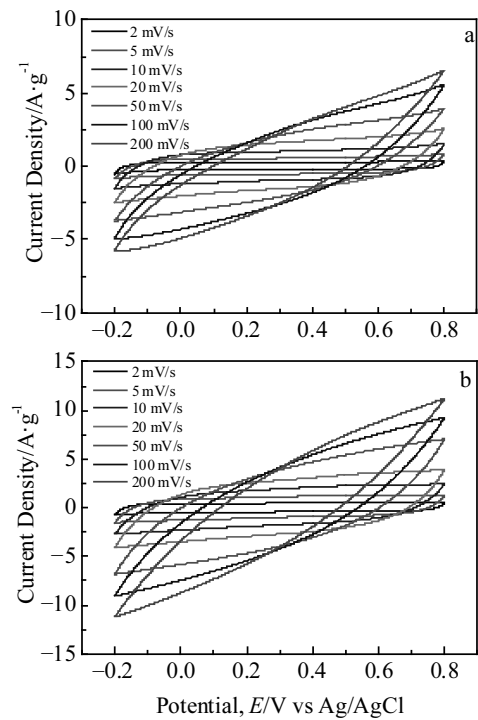


图 3 NP-CuAg₁/MnO₂ 和 NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极材料在 1 mol/L Na_2SO_4 溶液中的 CV 曲线
Fig.3 CV curves of NP-CuAg/MnO₂ composite electrodes in 1 mol/L Na_2SO_4 solution: (a) NP-CuAg₁/MnO₂ and (b) NP-CuAg₂/MnO₂

进行 CV 循环测试，测试扫描速度为 10 mV/s，如图 4a 所示。纯 MnO₂ 电极和 NPC/MnO₂ 电极的比电容值分别为 154 和 231 F/g，而 NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极材料的比电容值达到了 300 F/g，是纯 MnO₂ 电极和 NPC/MnO₂ 电极的 1.95 倍和 1.30 倍。由此可见，作为电极衬底材料，纳米多孔铜银双金属比单一的纳米多孔铜具有更为明显的优势。

随后我们对纯 MnO₂ 电极、NPC/MnO₂ 电极以及 NP-CuAg₂/MnO₂ 电极材料进行交流阻抗测试(EIS)，测试结果如图 4b 所示。电化学阻抗等效电路图如图 4c 所示，R_e 为电解液的电阻，R_{ct} 为电荷转移电阻，W 为 Warburg 阻抗，C_{dl} 为电极的双电层电容，C_L 为电极的极限电容。图 4b 中交流阻抗测试结果以 Nyquist 图表示，图中 Z' 表示阻抗的实部，Z'' 表示阻抗的虚部。Nyquist 曲线按频率可分为：高频区、中频区和低频区。

高频区为一条近似半圆的圆弧；中频区为一段斜率约为 45° 的直线，称为 Warburg 阻抗区；低频区为一条靠近纵轴的直线，表示电极表现出超级电容器的电容特征^[23]。高频区与横轴的交点代表电解液的电阻 R_e，圆弧直径代表电荷转移电阻 R_{ct}。比较图 4b 中 3 条曲线可以得出，纯 MnO₂ 电极导电性差，有较大的电荷转移电阻；NPC/MnO₂ 电极中因以纳米多孔铜为电极衬底材料提高了电极的导电性，使其电荷转移电阻减小；随着纳米多孔电极衬底材料中银元素的加入，使其电荷转移电阻进一步减小，因此交流阻抗的测试证实了脱合金前驱体中银元素的添加，有效地提高了复合电极材料的导电性。

综上所述，根据 SEM(图 1a 和图 1b)和 EIS(图 4b)的检测结果表明，和单一的纳米多孔铜相比，纳米多孔铜银双金属作为电极衬底材料能够提供更多的 MnO₂ 的活性位点和更为优异的导电性进而提升复合电极材料的电容特性。

另外，作者对新开发的 2 种 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料进行循环稳定性测试，测试在 50 mV/s 扫描速度、1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中进行。经过 6000 次的循环后，NP-CuAg₁/MnO₂ 复合电极材料比电容值为初始值的 87%，而 NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极材料比电容值可高达 90%。表明 2 种 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料均具有良好的循环稳定性。

3 电化学储能器件的设计及组装

为了进一步测试并评价 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料的储能潜力，将利用上述方法制备的 NP-CuAg₁/MnO₂、NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极材料制成直径为 20 mm 的圆形电极片，并封装成纽扣型电化学储能器件测试其实际使用情况。

制备纽扣型电化学储能器件采用型号为 2032 的纽扣型外壳，其步骤为：将器件带有白色边缘的外壳、弹片、垫片、复合电极片由下向上依次摆放，滴入少量 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液，然后放隔膜，继续滴加电解液以浸湿隔膜，再放一片电极片，最后将另一外壳向下盖好，放入封口机内在 60 kg/cm² 下压制 2 min，得到封装好的纽扣型储能器件。将 NP-CuAg₁/MnO₂、NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极片封装得到的纽扣型储能器件分别记为 1 号器件和 2 号器件。

对上述封装好的 1 号器件和 2 号器件进行恒流充放电测试，测试其在实际使用时的充放电情况以及充放电过程中的电容特性。测试结果如图 5a 和图 5b 所示，图中充放电曲线近似对称，电位随时间几乎呈线性变化，并有着高度的可逆性，证明该复合电极材料具有

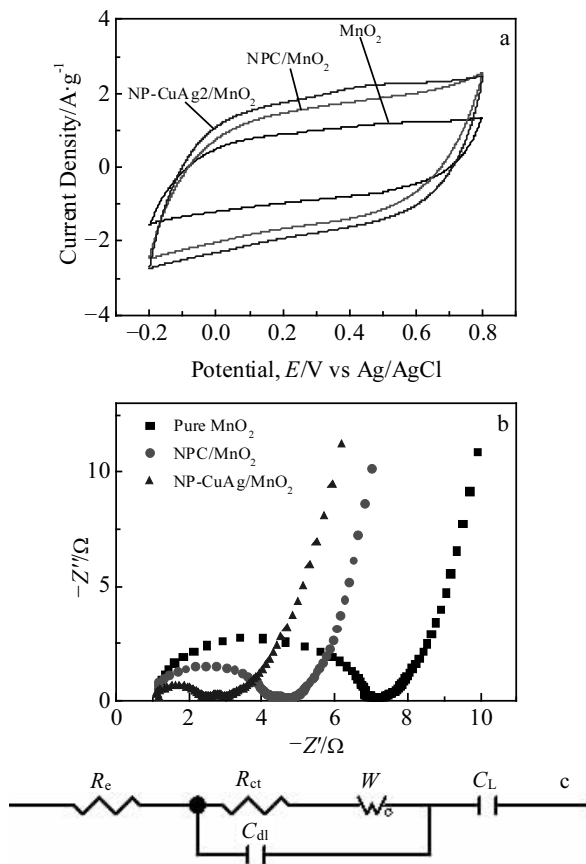


图 4 纯 MnO₂ 电极、NPC/MnO₂ 电极和 NP-CuAg₂/MnO₂ 复合电极在 1 mol/L Na₂SO₄ 电解液中的循环伏安曲线、交流阻抗对比以及电化学阻抗等效电路图

Fig.4 CV curves at 10 mV/s (a), Nyquist plots (b) of pure MnO₂ electrode, NPC/MnO₂ composite electrode and NP-CuAg₂/MnO₂ composite electrode in 1 mol/L Na₂SO₄ solution and equivalent circuit of EIS (c)

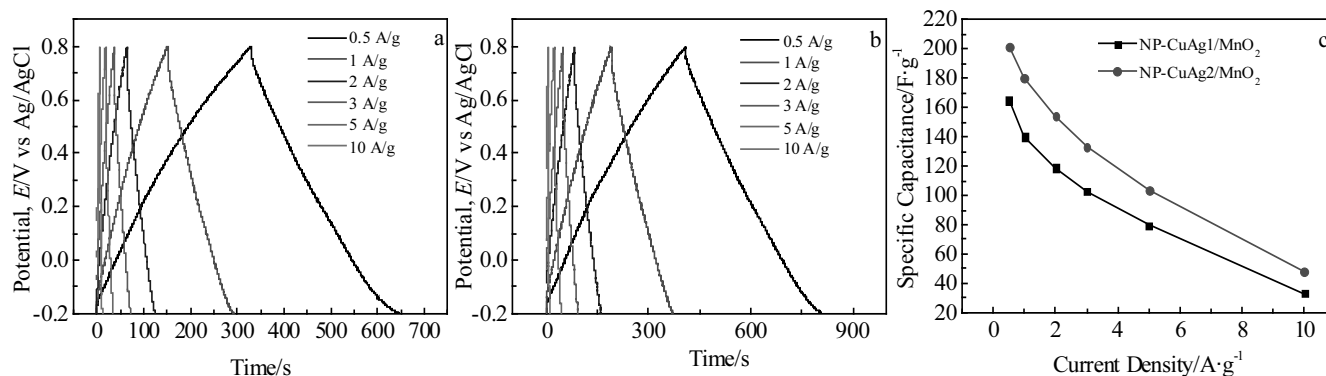


图 5 NP-CuAg1/MnO₂ 和 NP-CuAg2/MnO₂ 复合电极材料在 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的充放电曲线以及比电容与电流密度的关系

Fig.5 Charge/discharge curves of NP-CuAg/MnO₂ composite electrode in 1 mol/L Na₂SO₄ solution: (a) NP-CuAg1/MnO₂ and (b) NP-CuAg2/MnO₂; (c) relationship between the specific capacitance and current density

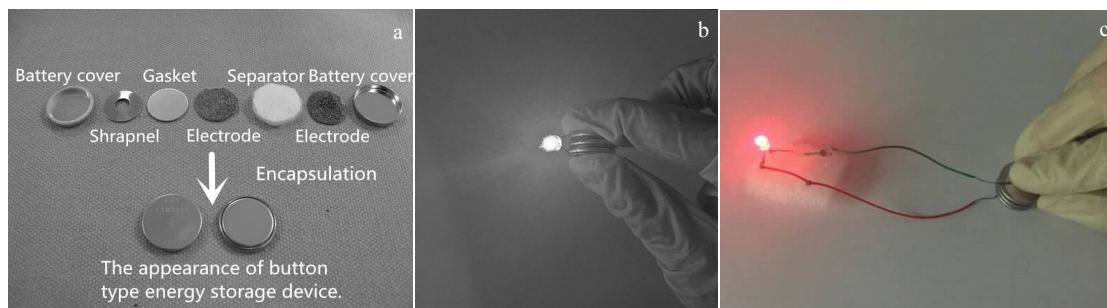


图 6 纽扣型电化学储能器件的内部结构、外观及其与 LED 灯泡连接时的发光情况

Fig.6 Internal structure and appearance of button type energy storage device (a); lighting the LED without wires (b) and with wires (c)

电化学能量存储的能力。根据公式(1)可计算在不同电流密度下 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料的比电容值(c)。

$$c = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (1)$$

式中, I 代表电流密度(A/g); Δt 代表放电时间(s); ΔV 代表充放电的电位区间(V)。当电流密度分别取 0.5、1、2、3、5 和 10 A/g 时, NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料的比电容值随电流密度变化的关系如图 5c 所示。

通过图 5c 可以看出, 当脱合金参数、电解液浓度一定时, 该复合电极材料的电容量随着前驱体合金中银的含量的增加而增加。该测试结果与图 1a 和图 1b 中 SEM 中观察到的结果以及图 3 中的 CV 曲线的检测结果相对应。

纽扣型电化学储能器件的内部结构及外观如图 6a 所示。将 1 号器件和 2 号器件充满电量, 对 LED 灯泡进行供电测试。测试发现器件无论与 LED 小灯泡直接连接或者使用导线连接均可以使其持续发光, 发光情况如图 6b 和图 6c 所示。这展现出纳米多孔金属材料在电化学储能方面独特的应用前景。

4 结 论

1) 纳米多孔铜银双金属(NP-CuAg)获得了比单一的纳米多孔铜(NPC)更加细小均匀的纳米多孔结构, 同时也使电极衬底材料的导电性得以提升。

2) 以具有高比表面积和优异导电性的 NP-CuAg 为电极衬底材料, 使 MnO₂ 的形貌由团聚的颗粒状变为纳米片组成的团簇花状, 大幅度提高了 MnO₂ 颗粒的分散度, 从而使 MnO₂ 电活性物质的性能得到充分发挥, 这使得 NP-CuAg/MnO₂ 电极的比电容得到了很大的提升。

3) 当前驱体合金中 Ag 的含量为 10 at%, 在 0.1 mol/L HF 溶液中 298 K 恒温脱合金 10 h, 测试溶液为 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液时复合电极材料的比电容值可达 392.86 F/g。

4) 2 种 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料均具有良好的循环稳定性, 其中以 NP-CuAg2/MnO₂ 复合材料的稳定性更加优异; 将 NP-CuAg/MnO₂ 复合电极材料封装成纽扣型电化学储能器件, 可持续为 LED 灯泡供电。

参考文献 References

- [1] Bhattacharjya D, Kim M S, Bae T S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 799
- [2] Chen Yingfang(陈英放), Li Yuanyuan(李媛媛), Deng Meigen(邓梅根). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2008, 27(4): 6
- [3] Xue Lulu(薛璐璐), Qin Zhanbin(秦占斌), Gao Jun(高筠) *et al.* *Chemical Engineer*(化学工程师)[J], 2015(7): 44
- [4] Wan Houzhao(万厚钊), Miao Ling(缪灵), Xu Kui(徐葵) *et al.* *CIESC Journal*(化工学报)[J], 2013, 64(3): 801
- [5] Kim J, Ju H, Inamdar A I *et al.* *Energy*[J], 2014, 70: 473
- [6] Kong S Y, Cheng K, Gao Y Y *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2016, 308: 141
- [7] Dai Y M, Tang S C, Ba Z X *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 117: 104
- [8] Patil U M, Sohn J S, Kulkarni S B *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 119: 135
- [9] Gao J J, Qiu H J, Wen Y R *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2016, 474: 18
- [10] Lang X Y, Hirata A, Fujita T *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2011, 6(4): 232
- [11] Mele C, Catalano M, Taurino A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 87: 918
- [12] Li R, Liu X J, Wang H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 182: 224
- [13] Gu X H, Xu L Q, Tian F *et al.* *Nano Research*[J], 2009, 2(5): 386
- [14] 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
- [15] An S S, Zhang S C, Liu W B *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 75: 256
- [16] Song T T, Gao Y L, Zhang Z H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 68: 256
- [17] Zhang Z H, Wang Y, Qi Z *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(29): 12 629
- [18] Dan Z H, Qin F X, Sugawara Y *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2013, 165: 257
- [19] Wang Z F, Liu J Y, Qin C L *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 56: 48
- [20] Qin C L, Wang Z F, Liu H *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2014, 783-786: 1925
- [21] Aburada T, Fitz-Gerald J M, Scully J R. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(5): 1627
- [22] Ding Yi(丁轶). *Journal of Shandong University (Natural Science)*(山东大学学报理学版)[J], 2011, 46(10): 121
- [23] Geng Xin(耿新), Li Feng(李峰), Wang Dawei(王大伟) *et al.* *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2011, 26(4): 307

Fabrication and Electrochemical Properties of Nanoporous CuAg Bimetal/Manganese Dioxide Composite Electrodes

Wang Han, Li Man, Xu Haimei, Zhu Jiangsai, Wang Zhifeng, Qin Chunling
(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: The NP-CuAg were prepared by chemical dealloying and rapid solidification using the Cu-Zr-Ag metallic glasses as precursor. The nanoporous CuAg bimetal/manganese dioxide (NP-CuAg/MnO₂) composites as electrode materials were synthesized by chemically depositing manganese dioxide (MnO₂) on nanoporous CuAg bimetal (NP-CuAg). The phase composition and microstructure of NP-CuAg and NP-CuAg/MnO₂ composite materials were examined by XRD and SEM. The electrochemical properties of the NP-CuAg/MnO₂ composite electrode materials were investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge measurements. Results show that for the NP-CuAg-supported MnO₂ composites, the MnO₂ nanoflakes are deposited on the surface of the NP-CuAg substrate. Owing to the three dimensional continuous nanoporous structure and excellent electrical conductivity of NP-CuAg, the MnO₂ nanoflakes can produce much larger surface area as compared to its aggregate particles. Moreover, the NP-CuAg/MnO₂ composite materials exhibit higher electrical conductivity than the NPC/MnO₂ composite materials. Thus, the utilization of MnO₂ surface active sites is improved, which leads to the higher specific capacitance. The specific capacitance increases with the increase of the Ag content in the precursor alloy. Cu₄₅Zr₄₅Ag₁₀ ribbon after dealloying in 0.1 mol/L HF for 10 h, the specific capacitance reaches 392.86 F/g. The button type energy storage device encapsulated by the NP-CuAg/MnO₂ composite electrode materials, is able to light on the LED.

Key words: Cu-based metallic glasses precursor; nanoporous CuAg bimetal; manganese dioxide; electrochemistry energy storage device; specific capacitance

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