

镍掺杂四氧化三钴纳米线阵列的制备及其超级电容特性

王军霞, 赵建伟, 秦丽溶, 赵秉林, 蒋正艳

(西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715)

摘 要: 采用直流电化学沉积与高温氧化相结合的合成方法, 在氧化铝模板的辅助下, 成功制备了一种新颖的 Ni 掺杂的 Co_3O_4 纳米线阵列, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和高分辨透射电镜等对所制备的纳米线阵列的物相和形貌进行了表征, 结果表明: 所制备的 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线形貌和尺寸均匀、垂直于基底排列, 纳米线的平均直径约为 80 nm, 长度约为 1.4 μm , 整个纳米线由纳米颗粒堆积而成, 其中 Co : Ni 的比例约为 20 : 1。利用循环伏安和恒流充放电技术在 2 mol/L 的 KOH 电解液中对材料的电化学性能进行了测试, 结果显示所制备的纳米线阵列具有优异的电化学电容特性, 当电流密度为 10 mA/cm^2 时, 纳米线阵列的面积比电容为 173 mF/cm^2 , 经过 1000 次充放电后, 比电容值仍能保持最初值的 98%, 表现出良好的循环稳定性。优异的性能可归因于材料的比表面积较大以及镍掺杂后材料导电特性的提高。

关 键 词: 纳米线; 四氧化三钴; 掺杂; 模板法; 超级电容

中图分类号: O646 文献标识码: A

Synthesis and Supercapacitor Property of Ni-doped Co_3O_4 Nanowire Array

WANG Jun-Xia, ZHAO Jian-Wei, QIN Li-Rong, ZHAO Bing-Ling, JIANG Zheng-Yan

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The novel Ni-doped Co_3O_4 nanowire array was synthesized successfully by electrochemical deposition with the aid of anodic aluminum oxide (AAO) template, followed by oxidation at high temperature. The phase composition and morphology were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and high resolution transmission electron microscope. The results show that as-prepared Ni-doped Co_3O_4 nanowire array perpendicular to the substrate displays highly uniform shape and size, with an average diameter of 80 nm and length of 1.4 μm . The nanowire with coarse surface is composed of small crystalline nanoparticles. Average atom ratio of Co to Ni in the nanowire is 20 : 1. Electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge in a 2 mol/L KOH aqueous solution electrolyte. The test results indicate that the Ni-doped Co_3O_4 nanowire array exhibits a specific capacitance of 173 mF/cm^2 at current density of 10 mA/cm^2 , and a good cycling stability with 98% capacity retention over 1000 cycles. Excellent electrochemical performance can be attributed to the large specific surface area and the enhanced conductivity achieved by incorporating of Ni.

Key words: nanowires; Co_3O_4 ; doping; template method; supercapacitor

收稿日期: 2017-06-03; 收到修改稿日期: 2017-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(11204246); 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2016jcyjA0125)

National Natural Science Foundation of China (11204246); Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology (cstc2016jcyjA0125)

作者简介: 王军霞(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: wangjx8686@163.com

通讯作者: 赵建伟, 副教授. E-mail: zhaojw@swu.edu.cn

超级电容器作为一种新型的绿色环保储能器件,相比于传统电容器,具有功率密度和能量密度高,充放电速度快,循环寿命长,工作温度范围较宽以及易于在微纳器件上应用等优点^[1-3],受到越来越多的关注。根据储能机理的不同,超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第赝电容器^[4-6],其中双电层电容器是利用电极和电解质之间形成的界面双电层电容来存储能量;法拉第赝电容器则是利用快速、高度可逆的化学吸附/脱附和氧化/还原反应,产生比双电层电容更高的比容量^[6]。超级电容器已经在电动汽车、电子通讯、能源等方面得到广泛应用^[7-10]。当前,研究或使用的超级电容器电极材料主要有碳材料、过渡金属氧化物材料和导电聚合物电极材料,其中过渡金属氧化物材料相对于其他电极材料具有很高的比电容,尤其是纳米级别的过渡金属氧化物,有着良好的电化学性能。

Co_3O_4 是典型的过渡金属氧化物,具有良好的电极过程动力学可逆性、较高的电化学活性、优异的抗腐蚀性和环保特性等,是一种很有潜力的电极材料^[11-12]。但是 Co_3O_4 材料的电导率较低,实际获得的比电容远低于其理论值,且循环稳定性也较差^[13-14],如何提高其比电容和稳定性成为当前研究的重点。研究表明,通过掺杂其他半导体材料产生杂质带效应,可以调节材料的孔径分布、晶体结构以及提高材料的导电性能^[15]。此外,由于结构及形貌对电极材料的电化学电容性能也有很大影响,提高电容另一可行方法是构造具备纳米结构的电极材料。但目前报道的利用微纳技术制备的高性能超级电容器电极材料大多是无序纳米材料,如何充分发掘有序纳米阵列材料的优势,成为微纳技术领域关于超级电容器电极材料研究的新兴热点^[16-17]。本工作采用直流电化学沉积与高温氧化相结合的合成方法,在氧化铝模板的辅助下,成功制备了一种新颖的 Ni 掺杂的 Co_3O_4 纳米线阵列,并研究其电化学电容特性。

1 实验方法

1.1 氧化铝模板的制备

将高纯铝片(厚度为 0.3 mm)裁剪并清洗干净后,450℃下真空退火,然后在高氯酸和无水乙醇混合液(体积比 1:9)中恒压 25 V 进行电化学抛光,再将处理后的铝片作为阳极,在 0.3 mol/L 的草酸电解液中进行一次氧化,电压为 50 V,时间为 6 h。再将其放入 6wt% 的磷酸和 1.8wt% 的铬酸混合液中,60℃下静置 9 h,去除第一次氧化产生的无序氧化铝膜。

之后重复上述氧化步骤,进行二次氧化。二次氧化后的模板通过 SnCl_4 溶液去除底部未被氧化的铝层,再将模板放入 6wt% 的磷酸溶液中通孔 1.5 h,以去除氧化铝障碍层。最后将双通的模板放入离子溅射仪中镀金 10 min,使其在表面形成一层均匀的金膜,至此就完成了氧化铝模板的制备。

1.2 纳米线阵列电极的制备

纳米线阵列电极的制备流程如图 1 所示。首先将制备好的氧化铝模板作为阴极,碳电极作为阳极,进行恒电流的电化学沉积,电解液的组成为 80 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 80 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/L H_3BO_3 和 1.5 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。沉积电流为 1.0 mA (相应的沉积电压约为 -1.3 V),沉积时间为 10 min。沉积过后用去离子水冲洗干净并自然晾干。接下来用管式炉对电沉积的样品进行退火氧化,氧化条件为:先将温度缓慢升至 300℃,保温 2 h,然后将温度升至 450℃,并保温 5 h。整个过程在氧气氛围中进行,自然降温后即得到 Ni 掺杂的 Co_3O_4 纳米线阵列。为了便于性能测试,进一步将样品悬浮在 1 mol/L NaOH 溶液表面,静置几分钟,待氧化铝被碱性溶液完全腐蚀后,即可得到柔软连续的纳米线阵列膜,再将其转移到 ITO 玻璃一端,并用环氧树脂封装固定后,以 ITO 作为支撑和电流导出的通路,即可用于电化学性能测试,良好的转移性也为其在微纳器件中的潜在应用提供了便利。

1.3 形貌表征与性能测试

通过 X 射线衍射仪(XRD SHIMADZU 7000, 采用 Cu K α 辐射源,波长为 0.15406 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA)分析了样品的物相结构。采用扫描电子显微镜(SEM JSM-7100F)及其附带的能谱仪(EDS)分析了样品的形貌和元素组成。采用高分辨透射电镜(HRTEM JEM-2100)分析了样品的显微结

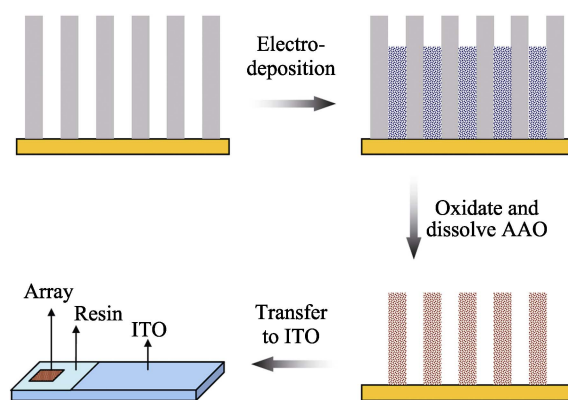


图 1 纳米线阵列电极的制备流程图

Fig. 1 Fabrication process of the electrode based on nanowire array

构。在电化学工作站(CHI660E 上海辰华)上测试样品的电化学电容性能,采用三电极体系,固定在ITO 玻璃上的纳米线阵列为工作电极,铂丝为对电极,银/氯化银电极为参比电极,支持电解液为2 mol/L 的 KOH 溶液,测试实验在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米线阵列的表征

图 2(a)为去除模板后的尚未氧化的金属纳米线阵列的 SEM 照片,其清晰地显示出纳米线相互平行排列,高度基本一致。图 2(b)进一步显示这些金属纳米线表面较为光滑,且直径均匀,约为 70 nm。热氧化处理后的纳米线阵列的低倍扫描电镜照片如图 3(a)所示,从图中可以看出,这些纳米线也是在垂直于衬底的方向相互平行排列,且直径均匀,高度一致。图 3(a)的插图是纳米线阵列的截面图,经测量得出这些纳米线的长度大约为 1.4 μm 。图 3(b)为纳米线的高倍 SEM 照片,仔细观察可以发现所合成的纳米线表面较为粗糙,直径分布约在 75~80 nm 之间,略大于相应的金属纳米线的直径,这可能是高温氧化所致。对单根纳米线的 SEM 照片进行反相处理后,结果如图 3(b)中的插图所示,从中可以明显看出实验制备的纳米线是由大量细小的纳米颗粒或纳米薄片堆积而成,这和以往报道的表面光滑的纳米线明显不同,这种粗糙的结构能够显著增大比表面积,进而增加材料与电解液的接触面积,提供更多的活性位点,从而提高其电化学性能^[18]。图 4 是 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线的高分辨透射电镜照片,显示出纳米线具有较好的结晶性,其中的晶格条纹间距为 0.21 nm,对应于面心立方结构的 Co_3O_4 的(200)晶面间距;插图中的电子衍射图呈现环形特征,说明制备的纳米线是多晶结构,这与 SEM 观察结果一致。

采用 XRD 对沉积在模板内的纳米线进行了物相分析,结果如图 5(a)所示。从图中可以看出,氧化铝模板无明显的衍射峰,相应的强峰可以从标准卡

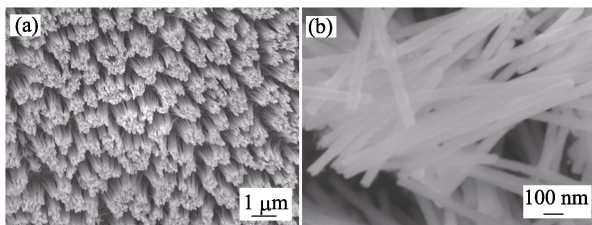


图 2 不同倍数下未氧化的纳米线阵列的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the nanowire array before oxidation with different magnification

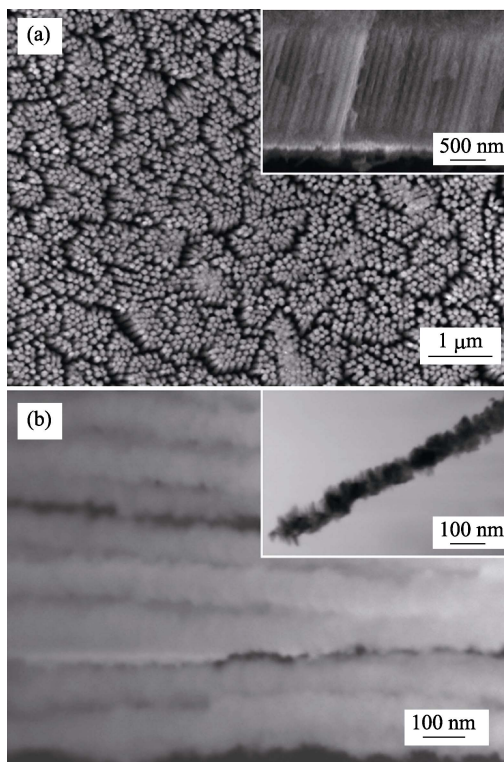


图 3 不同倍数下氧化后的纳米线阵列的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of the nanowire array after oxidation with different magnifications

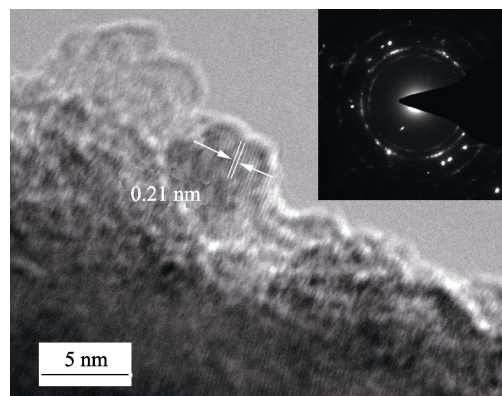


图 4 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线的 HRTEM 照片和电子衍射图片(插图)

Fig. 4 HRTEM image of the Ni-doped Co_3O_4 nanowire array and corresponding SAED pattern (inset)

片(JCPDF 76-1802)找出对应的衍射峰,对应于面心立方结构的 Co_3O_4 。在 XRD 图谱中没有发现金属钴的衍射峰,也没有出现明显的对应于氧化镍的衍射峰。为进一步了解所合成产物的成分信息,利用扫描电镜附带的能谱仪对纳米线进行元素分析,结果如图 5(b)所示,从图中可以看出,除了来自残留氧化铝模板中的 Al 元素和溅射金膜中的 Au 元素外,还存在 O 元素、Co 元素和少量的 Ni 元素,定量分析表明纳米线中相应的 Co 元素和 Ni 元素的原子数比例约为 20:1。结合 SEM 和 XRD 分析,实验合成

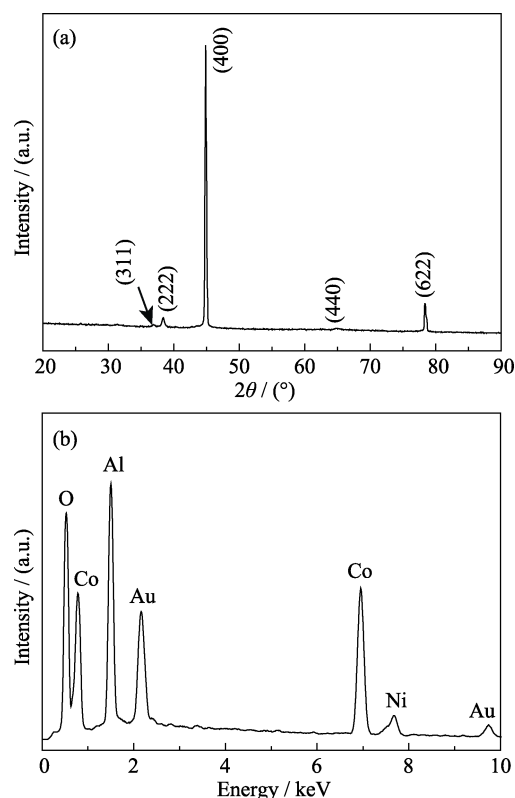


图 5 Ni 掺杂的 Co_3O_4 纳米线阵列的 XRD 图谱(a)和 EDS 图谱(b)

Fig. 5 XRD pattern (a) and EDS pattern (b) of the Ni-doped Co_3O_4 nanowire array

的材料可称为 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线阵列。值得注意的是, 电沉积溶液中 Co 离子和 Ni 离子的浓度十分接近, 但在产物中 Ni 的含量却远小于 Co 的含量, 说明电沉积过程中发生异常共沉积。通常钴的标准电极电位是 -0.27 V , 而镍的标准电极电位是 -0.25 V , 但在酸性电解液中, Co 离子的电荷转移速率远远高于 Ni 离子电荷转移速率(相差两个数量级), 最终导致镍钴共沉积时电位较负的钴反而比镍优先沉积, 产物中钴含量会远高于沉积液中的钴含量, 发生异常共沉积现象^[19]。

2.2 纳米线阵列的电容特性

采用循环伏安和恒流充放电技术对转移固定到 ITO 上的纳米线阵列的电化学电容特性进行了分析。图 6(a)是样品在 2 mol/L 的 KOH 溶液中, 以 $40\sim 100\text{ mV/s}$ 的扫描速率, 在 $0\sim 0.8\text{ V}$ 的电压范围内测试得到的循环伏安曲线。从图中可以看出不同扫描下的伏安曲线中都存在一对明显的氧化还原峰, 说明该电极材料的电容主要为法拉第赝电容^[3]。随着扫描速率的增大, 氧化还原峰的峰值电流也明显增加, 而且在氧化峰向高电位偏移的同时还原峰却向低电位偏移, 这是高扫描速率下电极出现的极化现象, 表明材料的氧化还原反应快速可逆。

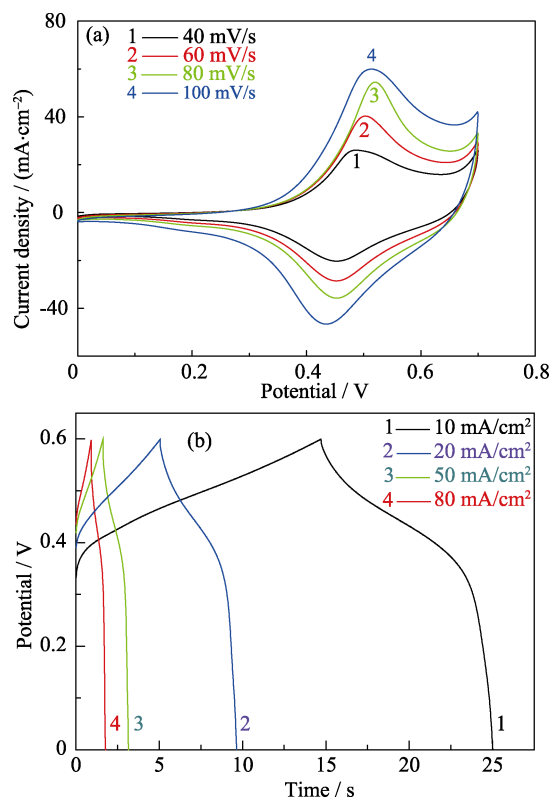


图 6 不同扫描速率下电极的 CV 曲线(a)和不同电流密度下的恒流充放电曲线(b)

Fig. 6 (a) CV curves at different scan rate and (b) Galvanostatic charge-discharge curves at different current densities for the electrode

恒流充放电是用来评价电极材料比电容值的一种常用的可靠的实验方法。图 6(b)是在不同电流密度下的恒电流充放电曲线, 可以看出在充放电过程中, 电压与时间不成线性关系, 而是存在一个平台式的变化, 这进一步证明制备的电极材料的电容来源于法拉第赝电容。计算还表明, 在充放电电流密度为 10 、 20 、 50 、 $80\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 相应的面积比电容分别为 173 、 153 、 131 、 $120\text{ mF}/\text{cm}^2$ 。比电容值随充放电电流密度增大而有所下降可能是因为大电流充放电时内阻会导致电势降增大, 并且大电流充放电时电活性物质的反应会变得更加不充分所致。实验制备的 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线阵列固定在 ITO 玻璃上后可看作是一种平面薄膜型的电容器件, 与以往文献报道中的类似阵列膜结构的性能比较如表 1 所示, 对比可知实验制备的电极材料具有更高的电化学电容值。这种优异的性能与材料特殊的结构及组分有关, 首先实验合成的纳米线是由大量的纳米颗粒堆积组装而成, 纳米颗粒之间存在大量空隙, 电解液能够渗透到纳米线内部, 因此电极材料具有更大的活性面积; 其次, 在 Co_3O_4 晶格中引入 Ni,

表 1 实验制备的材料与文献中类似材料的电容值对比

Table 1 Comparison of the capacitances between product in this study and other similar materials in literature

Electrode materials	Current density	Specific capacitance	Ref.
Ni-doped Co_3O_4 nanowire array	$10.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$173.00 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	This work
ZrO_2 - WO_3 nanotubular arrays	$10.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$40.03 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	[20]
NiO nanoflake/glass electrodes	$10.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$74.80 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	[21]
MnO_2 - TiO_2 /C nano arrays	$0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$26.10 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	[22]
MnO_2 / TiO_2 nanotube arrays	$64.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$40.40 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	[23]
Aligned carbon nanotubes	$800.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$2.61 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	[24]

取代四面体中的 Co^{2+} 和八面体中的 Co^{3+} , 可提高 Co_3O_4 的导电性^[14,25], 因此在 Co_3O_4 材料中掺入少量 Ni 能够起到一种较强的协同作用, 进一步增强电极材料的比电容值。

循环稳定性是评价电极材料应用价值的重要电化学性能。图 7 所示是在 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下所制备的纳米线阵列的比电容和充放电效率随循环次数的变化关系, 可以看出, 随着充放电次数的增加, 比电容值先有所升高, 这可能是电解液更加充分地进入到材料缝隙中, 增加了电化学反应的有效面积所致; 但随后比电容值又开始随着循环次数的增加而缓慢下降, 这可归因于电极材料发生了轻微损耗。总体来看, 经过 1 000 次充放电循环后, 电极的比电容值由 $150 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 下降到 $147 \text{ mF}/\text{cm}^2$, 比电容保持率高达 98%, 表明电极材料具有较好的循环稳定性。同时还可以看出电极材料的充放电效率随循环次数的增加先是略有上升, 然后基本变化不大, 保持在 98% 左右。循环稳定性高也可能与电极材料特殊的组分有关, Ni 的引入有利于缓解电化学反应引起的体积变化^[15], 另外, 纳米线阵列与基底金膜之间具有良好的接触和附着力, 在反应过程中纳米线不易脱落, 这有利于保持电极的结构完整性, 进而提升其循环稳定性。

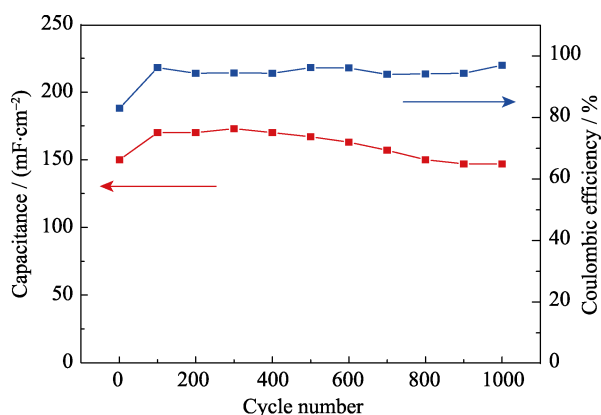


图 7 电极的比电容和充放电效率随循环次数的变化关系
Fig. 7 Change of specific capacitance and coulombic efficiency of the electrode with cycle number

3 结论

采用模板电化学沉积与高温热氧化相结合的合成方法, 成功制备了一种新颖的 Ni 掺杂的 Co_3O_4 纳米线阵列, 形貌和组分测试结果表明: 所制备的 Ni 掺杂 Co_3O_4 纳米线尺寸均匀、垂直于基底排列, 整个纳米线由纳米颗粒堆积而成, 其中 Co : Ni 的比例约为 20 : 1。性能测试表明所制备的纳米线阵列具有优异的电容特性: 在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 其面积比电容为 $173 \text{ mF}/\text{cm}^2$, 经过 1000 次充放电后, 比电容值仍能保持最初值的 98%, 表现出良好的循环稳定性。本研究可为基于纳米阵列材料的薄膜型超级电容器的研究提供材料基础和理论参考。

参考文献:

- [1] ZHANG L L, ZHOU R, ZHAO X S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(29): 5983–5992.
- [2] MA X J, KONG L B, ZHANG W B. Design and synthesis of 3D Co_3O_4 @ MMoO_4 (M= Ni, Co) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica. Acta.*, 2014, **130**: 660–669.
- [3] GAO Z, WANG J, LI Z, *et al.* Graphene nanosheet/ $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ layered double-hydroxide composite as a novel electrode for a supercapacitor. *Chem. Mater.*, 2011, **23**(15): 3509–3516.
- [4] XU K, YANG J, LI S. Facile synthesis of hierarchical mesoporous NiCo_2O_4 nanoflowers with large specific surface area for high-performance supercapacitors. *Mater. Lett.*, 2017, **187**: 129–132.
- [5] RAMEZANI M, FATHI M, MAHBOUBI F. Facile synthesis of ternary MnO_2 /graphene nanosheets/carbon nanotubes composites with high rate capability for supercapacitor applications. *Electrochimica. Acta.*, 2015, **174**: 345–355.
- [6] PAN X, ZHAO Y, REN G. Highly conductive VO_2 treated with hydrogen for supercapacitors. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(38): 3943–3945.
- [7] BURKE A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica. Acta.*, 2007, **53**(3): 1083–1091.
- [8] GAO Y, JIN H, LIN Q. Highly flexible and transferable supercapacitors with ordered three-dimensional MnO_2 /Au/ MnO_2 nanospikes arrays. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(19): 10199–10204.
- [9] ZHANG Y, FENG H, WU X, *et al.* Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(11): 4889–4899.

- [10] JOTHI P R, SHANTHI K, SALUNKHE R R, *et al.* Synthesis and characterization of α -NiMoO₄ nanorods for supercapacitor application. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015(22)**: 3694–3699.
- [11] VIJAYANAND S, KANNAN R, POTDAR H S, *et al.* Porous Co₃O₄ nanorods as superior electrode material for supercapacitors and rechargeable Li-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2013, **43(10)**: 995–1003.
- [12] SU L, WANG Y, SHA Y, *et al.* Ternary active site Co₃O₄/NiO/MnO₂ electrode with enhanced capacitive performances. *J. Alloys Compd.*, 2016, **656**: 585–589.
- [13] YU M, WANG Z, HOU C, *et al.* Nitrogen-doped Co₃O₄ mesoporous nanowire arrays as an additive-free air-cathode for flexible solid-state zinc-air batteries. *Adv. Mater.*, 2017, **29(15)**: 1602868.
- [14] JIANG P, WANG Q, DAI J, *et al.* Fabrication of NiO@Co₃O₄ core/shell nanofibres for high-performance supercapacitors. *Mater. Lett.*, 2017, **188**: 69–72.
- [15] XU W, CHEN J, YU M, *et al.* Sulphur-doped Co₃O₄ nanowires as an advanced negative electrode for high-energy asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(28)**: 10779–10785.
- [16] SUN S, WANG P, WANG S, *et al.* Fabrication of MnO₂/nanoporous 3D graphene for supercapacitor electrodes. *Mater. Lett.*, 2015, **145**: 141–144.
- [17] DENG D, KIM B S, GOPIRAMAN M, *et al.* Needle-like MnO₂/activated carbon nanocomposites derived from human hair as versatile electrode materials for supercapacitors. *RSC Adv.*, 2015, **5(99)**: 81492–81498.
- [18] XIE L, HU Z, LV C, *et al.* Co_xNi_{1-x} double hydroxide nanoparticles with ultrahigh specific capacitances as supercapacitor electrode materials. *Electrochim. Acta*, 2012, **78**: 205–211.
- [19] VAZQUEZ-ARENAS J, PRITZKER M. Steady-state model for anomalous Co–Ni electrodeposition in sulfate solutions. *Electrochim. Acta*, 2012, **66**: 139–150.
- [20] WHITMAN S R, RAJA K S. Formation and electrochemical characterization of anodic ZrO₂-WO₃ mixed oxide nanotubular arrays. *Surf. Sci.*, 2014, **303**: 406–418.
- [21] CHEN Y, WANG Y, SUN P, *et al.* Nickel oxide nanoflake-based bifunctional glass electrodes with superior cyclic stability for energy storage and electrochromic applications. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**: 20614–20618.
- [22] GAO B, LI X, MA Y, *et al.* MnO₂-TiO₂/C nanocomposite arrays for high-performance supercapacitor electrodes. *Thin Solid Films*, 2015, **584**: 61–65.
- [23] HUANG Y G, ZHANG X H, CHEN X B, *et al.* Electrochemical properties of MnO₂-deposited TiO₂ nanotube arrays 3D composite electrode for supercapacitors. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2015, **40(41)**: 14331–14337.
- [24] DOGRU I B, DURUKAN M B, TUREL O, *et al.* Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils. *Prog. Nat. Sci-Mater.*, 2016, **26(3)**: 232–236.
- [25] LI Y, HASIN P, WU Y. Ni_xCo_{3-x}O₄ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Adv. Mater.*, 2010, **22(17)**: 1926–1929.