

层板金属离子不同的钴基双氢氧化物制备及其电化学性能

蒋健伟 张校刚* 苏凌浩 章罗江 张 方

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 通过调变层板中的三价金属离子制备了层板金属离子不同的钴基双氢氧化物(LDHs), X-射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外(FTIR)测试表明, 层板中金属离子的变化对 LDHs 的物理结构有较大影响。电化学性能比较表明, 三价金属离子的改变对材料的有效工作电位窗口和大电流稳定性及循环容量保持率均有很大影响。由于二价与三价金属离子在电化学过程中的作用不同, Co-Al LDHs 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量达到 $447 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; Co-In LDHs 与 Co-Cr LDHs 则具有很好的循环稳定性和电容性质。

关键词: 超级电容器; 双金属氢氧化物; Co-Al; Co-In; Co-Cr

中图分类号: O646; O614.81+2; TM53; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1623-06

Preparation and Electrochemical Capacitance Performance of Co-Based Layered Double Hydroxides with Different Trivalent Metal Cations

JIANG Jian-Wei ZHANG Xiao-Gang* SU Ling-Hao ZHANG Luo-Jiang ZHANG Fang

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Co-based layered double hydroxides(LDHs) with different metal cations in the host layers, were prepared by modulating the composition of trivalent cations. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra and X-ray diffraction(XRD) patterns of the as-prepared samples indicate that the changes of the trivalent cations in the host layers have a great influence on the structures of the LDHs. The results of the electrochemical tests also present some differences. The different trivalent cations of Co-based LDHs have a significant impact on the effective potential work window, which also can influence the stability at large current density and capacity retention characteristic in cycle test. Due to the different roles of divalent and trivalent metal ions on the electrochemical performance, Co-Al LDHs has a specific capacitance of $447 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at the discharge current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; Both Co-In LDHs and Co-Cr LDHs have better cycle stability and capacitance behavior than Co-Al LDHs.

Key words: supercapacitor; layered double hydroxides; Co-Al; Co-In; Co-Cr

0 引 言

超级电容器作为一种介于静电电容器和传统化学电源之间的新型储能器件,具有大功率密度、长循环寿命、可快速充放电等优点,其优良的脉冲放电性能和大容量储能性能使其将在移动通讯、电动汽车

和航空航天等许多领域发挥极其重要的作用,并具有广阔的应用前景^[1-2]。目前,超级电容器研究中碳基材料比容量较小^[3],钌基等金属氧化物材料的价格昂贵^[4],因此,寻找其它性能良好、成本低廉的材料已经势在必行。

双金属氢氧化物(LDHs)具有典型的类水滑石片

收稿日期:2010-03-01。收修改稿日期:2010-5-17。

国家重点基础研究发展计划“973”(No.2007CB209703),国家自然科学基金(No.20633040, 20873064)资助。

*通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com, Tel: 025-52112902; 会员登记号: S06N1799M1004。

第一作者: 蒋健伟, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电化学。

层结构,其丰富的层间空隙通道可提供较高的比表面积,而层板中过渡金属元素又可提供电化学活性位,产生法拉第电容。自双氢氧化物用于超级电容器电极材料以来^[5],许多研究小组^[6-7]相继开展研究工作提高其电化学电容特性。本课题组^[8]采用液相化学共沉淀法制备的层状结构的 Co-Al LDHs,其单电极容量达到 $400 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;经过水热处理后,比容量达到了 $460 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,而且充放电循环稳定性较好^[7]。采用成核与老化分离法制备的不同 Co/Al 比的 Co-Al LDHs,最大比容量达到了 $684 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。Liu 等^[9]采用共沉淀法制备得到的 Ni-Al LDHs 比容量为 $140 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wang 等^[10]将制备的具有多孔结构的 Ni-Al 水滑石经 450°C 热处理后比容量最高达 $419 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同制备方法对双氢氧化物性能有所影响,其电容特性也有所提高;但这些材料表现出明显的电池行为^[5,11],不利于其在超级电容器材料中的应用。

本文通过 Co-Al LDHs 层板中的三价金属离子进行同晶取代,制备了 Co-In LDHs 与 Co-Cr LDHs,并对三者的物理性质和电化学性质进行了表征,考察了三价离子变化对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸钴)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (硝酸铝)、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (硝酸铟)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (氯化钴)、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (氯化铬)、 NaOH (氢氧化钠)、 Na_2CO_3 (碳酸钠)、 KOH (氢氧化钾)、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (六次甲基四胺, HMT)均为分析纯试剂。

1.2 调变层板金属离子的 LDHs 制备

1.2.1 Co-Al LDHs 的制备

采用共沉淀法制备 Co-Al LDHs。首先配制 80 mL 含 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的金属离子混合溶液,同时配制一份 80 mL 含 NaOH ($0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Na_2CO_3 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的碱溶液。然后将两份溶液同时缓慢滴入 40 mL 的水中,整个滴加过程在不断搅拌下进行 2 h,并维持整个体系的 pH 值为 11,温度为 45°C 。随后,继续搅拌 2 h,然后再恒温陈化 24 h。反应结束后冷却至室温,将所得产物过滤洗涤干净,在 60°C 真空烘箱中干燥。得到的样品标记为 CoAl。

1.2.2 Co-In LDHs 的制备

采用共沉淀法制备 Co-In LDHs。首先配制 150 mL 含 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (0.02

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的混合水溶液。在连续磁力搅拌下,缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH ,直至 $\text{pH} \approx 10$,继续搅拌待 pH 稳定,然后转移至 100 mL 的水热反应釜中,在 120°C 下陈化 12 h。待结束后冷却至室温,将所得产物过滤洗涤干净,在 60°C 真空烘箱中干燥。得到的样品标记为 CoIn。

1.2.3 Co-Cr LDHs 的制备

采用均匀共沉淀法结合水热处理制备 Co-Cr LDHs。采用文献^[12]中的方法,配制 80 mL 含 CoCl_2 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 CrCl_3 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 HMT ($0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的混合水溶液。然后将混合溶液转移至 100 mL 的水热反应釜中,在 140°C 下陈化 72 h。反应结束后冷却至室温,将所得产物过滤洗涤干净,在 60°C 真空烘箱中干燥。得到的样品标记为 CoCr。

1.3 物性表征和电化学测试

傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱测试采用 Thermo Nicolet NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪;X 射线衍射采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154178 \text{ nm}$)。

将样品与乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 以质量比 8:1:1 混合,研磨后滴加少许 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调成均匀糊状涂于镍网, 50°C 干燥后在 20 MPa 压力下压成面积为 1 cm^2 的电极片。工作电极为样品电极,参比和辅助电极分别选用饱和甘汞电极 (SCE) 和 Pt 片电极,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾 (KOH) 溶液,构成三电极体系。采用 CHI660C 电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和恒电流充放电 (CD) 测试。恒电流充放电寿命测试在多通道恒电流仪 Land-CT2001A 上进行。

2 结果与讨论

2.1 LDHs 的物理表征

图 1 是不同层板金属离子调控制备的 LDHs 的 FT-IR 光谱图。从图可以看出,所有样品的红外透过光谱的峰位置和强度都类似。在 3400 cm^{-1} 附近的较强的宽峰是属于双氢氧化物层板羟基和层间水分子中羟基的 H-伸缩振动峰;而 1625 cm^{-1} 处的较弱的峰主要为层间水分子的 H-O-H 弯曲振动^[13]吸收峰。 1350 cm^{-1} 左右的强峰为 CO_3^{2-} 的伸缩振动吸收峰^[13-15],其与层间水分子相互作用在 $2900 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 之间形成一个 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}$ 桥式振动的肩峰。对于样品 CoIn,其在 1384 cm^{-1} 处有一个强烈的尖峰,对应于层间硝酸根的 N-O 伸缩振动^[14],而碳酸根的伸缩振

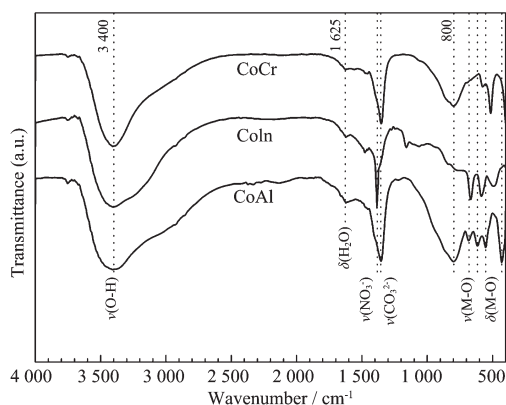


图1 层板金属离子不同的 LDHs 的 FTIR 光谱

Fig.1 FTIR spectra of different LDHs

动峰不强烈。CoAl 与 CoIn 两组样品在 1350~1390 cm^{-1} 内的强峰都为硝酸根与碳酸根的振动峰相互叠加而成,但表现出来的仅是稍强峰的特征;CoCr 在 1350 cm^{-1} 处仅有一个尖峰而没有伴随其它肩峰。在 800 cm^{-1} 附近的宽峰,很可能是由层板羟基的平移振动、碳酸根、硝酸根的弯曲振动等叠加^[16]形成的。400~800 cm^{-1} 内观察到的吸收峰主要归属于 LDHs 层板中晶格振动吸收峰^[13],如 M-O、O-M-O、M-O-M 键(M 为金属离子)的伸缩和弯曲振动等,这些吸收峰的位置随层板中三价离子的变化而改变,说明不同的金属离子形成的 M-O 键的键能各有不同。

图 2 是层板金属离子不同的 LDHs 的 X-射线衍射图。可以看出,3 个样品的衍射峰均与嵌碳酸根的 Co-Al LDHs 的粉末衍射标准卡片(JCPDS No.51-0045)的峰位置接近,但随三价离子半径的改变而变化。其中,CoIn 因 In^{3+} 的离子半径为 80 pm,远大于 Al^{3+} (53.5 pm)与 Cr^{3+} (61.5 pm)的离子半径,使得层板间距要比其它的明显要大,即晶面间距 d 增加,由布拉格(Bragg)公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ (θ 为衍射半角, n 为衍射级数, λ 为所用靶的波长)可以推出,衍射角 2θ 变小,其衍射峰均往小角度移动了;此外,由红外光谱

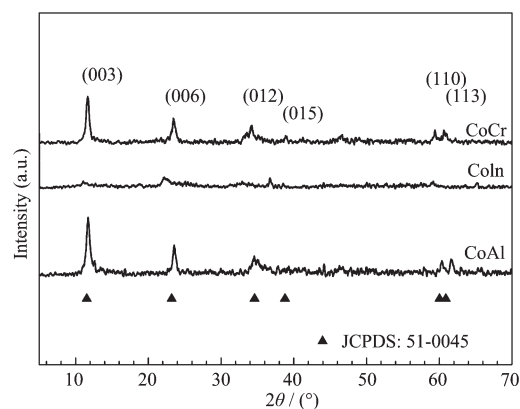


图2 层板金属离子不同的 LDHs 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different LDHs

得知 CoIn 层间嵌入的主要为 NO_3^- ,这也是衍射峰移动的因素之一^[17]。

2.2 LDHs 的电化学性能

从这三组双氢氧化物材料的物性特征可以看出,其基本结构还是典型的 LDHs 片层,而其中的层板间距也因金属离子的改变而变化,一般的规律是其离子半径越大,层板间距相应有所增大。但这些细微的变化以及不同三价离子对法拉第过程的影响,对样品的电化学性能可能会产生较显著的差别。

图 3 为调变三价离子制备的 LDHs 的循环伏安(CV)曲线对比,在 -0.2~0.5 V 电位区间内,三价离子变化带来的影响比较明显。图 3a 的曲线与另两组有较大的差异,其在低电位区域的响应电流值较小。随着扫速的增大,3 组样品的氧化还原电流都呈增大趋势;同时,峰位置也有不同程度的偏移。扫速增大到 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,CoAl 的还原电流峰位移 0.2 V 左右,而 CoIn 仅为 0.1 V,CoCr 几乎不到 0.1 V,这说明 CoAl 在大扫速下的形状保持性不如后两者。在不同扫速下,CoIn 与 CoCr 的 CV 曲线形状更接近矩形,这意味着这两者有较好的电容行为^[18]。

图 4 给出了 Co 基 LDHs 在 0.5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 小扫速

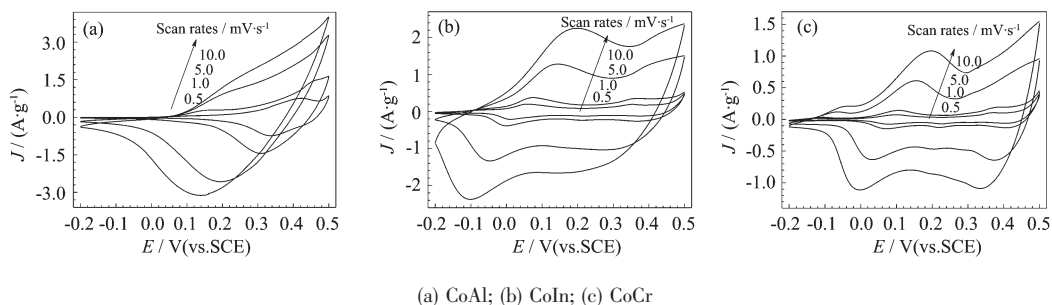


图3 层板金属离子不同的 Co 基 LDHs 在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of different Co-based LDHs at different scan rates

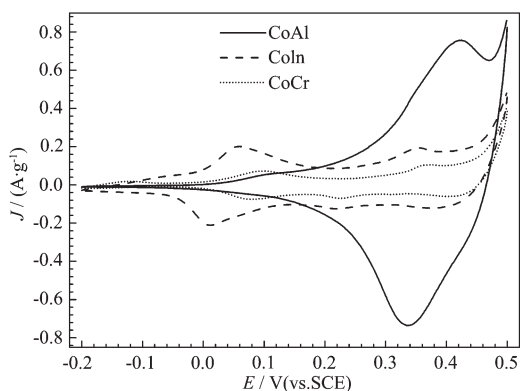


图 4 Co 基 LDHs 在 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线

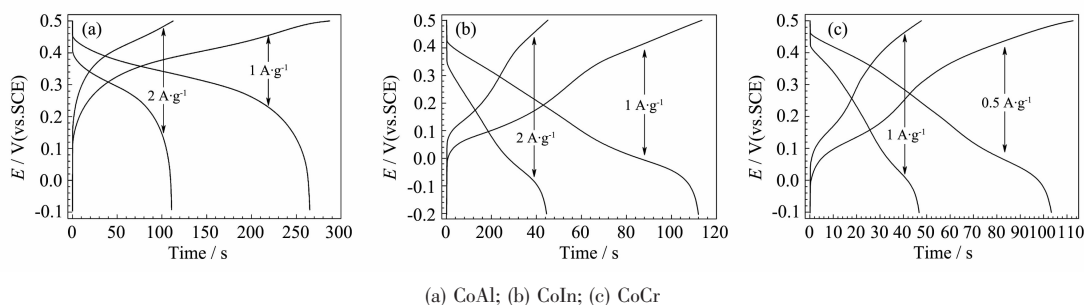
Fig.4 CV curves of different Co-based LDHs at the scan rate of $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

下的 CV 曲线图。在 $0 \sim 0.1 \text{ V}$ 内, CoIn 与 CoCr 都有一对明显的氧化还原电流峰; CoAl 在此区域的电流峰不明显, 仅在 0.425 V 和 0.337 V 处有较大的氧化还原峰电流, 氧化还原峰电势差 ΔE_p 为 0.088 V , 说

明该氧化还原反应可逆性较好。CoIn 在低电位区域的 $\Delta E_p = 0.048 \text{ V}$, CoCr 的为 0.017 V , 这两者的氧化还原峰电势差均小于 0.059 V 。此处发生的氧化还原反应^[8,19-20]如公式 1 所示。这 2 个样品的 CV 曲线在高电位区域的氧化还原^[19,21](对应公式 2)峰电流值与低电位处的大小相当, 都较 CoAl 的小。但 CoAl 的 Co(III)/Co(IV)过程对峰电流的贡献要比 Co(II)/Co(III)多, 其高电位处的峰电流急速增大, 这部分的贡献可能主要来自层板中最初的 Co(II)不可逆转变而来的 Co(III)^[19]。



3 组 Co 基 LDHs 样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线如图 5 所示。CoAl 在大于 0.2 V 的电位有 1 个较缓的充放电坡度, 对应的是 CV 曲线中电流贡献较大的 Co(III)/Co(IV)的法拉第反应; 而低电位区域的坡度较大, 表明电容贡献很小。相比 CoAl, 另 2 组的充放电曲线则基本呈直线, 说明它们电容行为较好。



(a) CoAl; (b) CoIn; (c) CoCr

图 5 层板金属离子不同的 Co 基 LDHs 在不同电流密度下的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves of different Co-based LDHs at different current density

从图 6 中 3 组样品的交流阻抗谱也可以看出, 低频区的直线部分, 后两者的斜率要比 CoAl 的大

多, 特别是 CoCr 的低频区, 几乎垂直实轴, 表现出明显的纯电容特性。放电曲线在起初的阶段都有一段由材料本身内阻引起的 IR 降。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 CoAl 的 IR 降为 0.05 V , 而同样电流密度下的 CoIn 和 CoCr 的 IR 降接近 0.08 V , 说明后两者的导电性不如 CoAl。根据交流阻抗谱图上高频区半圆的大小分析, CoAl 的传荷性能明显要优于另两组材料。从放电时间来看, CoAl 的最长, 其在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电时间都接近 CoIn 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电时间; 而 CoCr 的最短, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的小电流密度放电下的时间都短于 CoIn 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电时间。

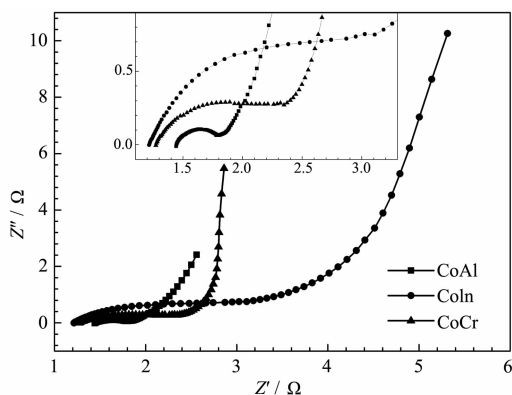


图 6 Co 基 LDHs 在 0.3 V 电位下的交流阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra of different Co-based LDHs at 0.3 V

放电比容量大小(C_s)与放电时间成正比。公式 3 中 I 为充放电电流(A), Δt 为充放电时间(s), m 为活性物质质量(g), ΔV 为充放电电位区间(V)。由此可得, CoAl 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的放电比容量为 $447 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 同

样条件下 CoIn 为 $159 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 CoCr 仅有 $78 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明相同条件下 CoAl 样品电极更适合用作大能量储存。从大电流下比容量的保持率来看, 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, CoAl 的放电比容量为 $374 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 其比容量保持率为 84%; 而 CoIn 的为 $127 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 大电流容量保持率为 80%。CoCr 从 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时容量保持率为 91%。这都表明 3 种样品的大电流响应较好, 能够满足大功率的要求。

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

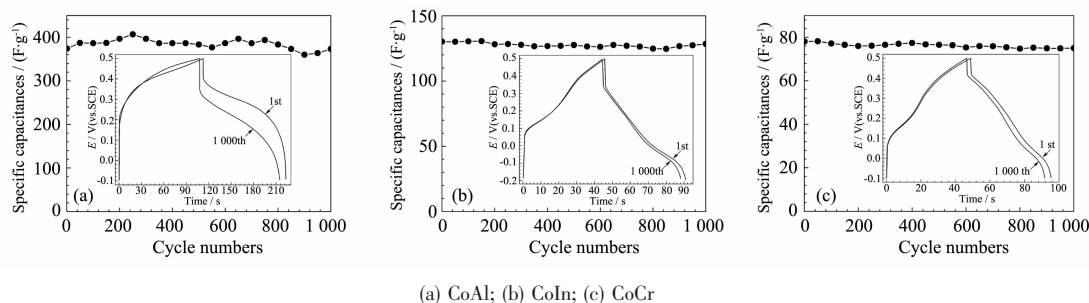


图 7 不同 LDHs 样品的充放电循环寿命

Fig.7 Cycle life of different LDHs at current density of $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (a, b) or $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (c)

从以上不同层板金属离子的 LDHs 的对比可以看出, CoAl 具有较大的比容量, 而 CoIn 与 CoCr 则

为了考察层板金属离子的变化对循环稳定性的影响, 图 7 给出了各样品的充放电循环寿命及充放电前后的充放电曲线对比。从图可知, 不同三价金属离子对样品的循环稳定性影响较大。3 组样品整体稳定性较好, 寿命测试前后比容量变化不大; 而 CoAl 的比容量波动较为明显。CoIn 与 CoCr 寿命曲线更为平缓, 并且在测试前后 2 者的充放电曲线几乎没有变化。而 CoAl 在寿命测试过程比容量起伏较大, 前后充放电曲线形状有较明显变化, IR 降增大了近 1 倍, 放电平台下降。

具有较好的循环稳定性, 并且循环伏安曲线与充放电曲线更接近双电层电容特性。

表 1 层板金属离子调变的 LDHs 的电容性能对比

Table 1 Capacitance performances of different LDHs

	Characteristics of capacitance at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$					Capacitance retention rate	
	Potential window / V	Effective range / V	Charge / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coulomb efficiency / η	At large current density	Cycle test
CoAl	-0.1~0.5	0.35	481.5	447.0	92.8%	84%	99%
CoIn	-0.2~0.5	0.50	161.0	159.1	98.8%	80%	99%
CoCr	-0.1~0.5	0.45	79.3	77.5	97.7%	91%	96%

由表 1 可知, 3 个样品在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流充放电下的有效电位区间有一定差别, 特别是 CoAl 样品, 有效电位区间相对其它材料要小, 这对于其能量密度的提高不利; 另外两组材料有效区间达到了 $0.45 \sim 0.5 \text{ V}$, 并且其库仑效率均比 CoAl 高, 这说明 CoIn、CoCr 比 CoAl 更适合作超级电容器材料。

3 组材料的电化学特性均主要由 Co 元素的价态变化引起的, 三价离子的调变主要影响的是其层板的传荷性能与电极材料的传质性能。调变 Al(III)、In(III)、Cr(III)后, 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流放电下, CoIn、CoCr 比 CoAl 的 IR 降稍有增大, 这说明 Al(III)具有更好的电荷传输性能, 特别在高电位区域可使 Co(III)/Co(IV)

转变的电流密度的增大; 而 In(III)和 Cr(III)对电荷进行了控制, 使其能够在更宽的电位区间产生较为均匀的电流密度值。从三价离子对 LDHs 的法拉第反应改变来看, In(III)、Cr(III)比 Al(III)更能促进 Co(II)在多价态间变化, 而 CoAl 在最初就将大部分 Co(II)不可逆地氧化为 Co(III), 削弱了 Co(II)/Co(III)的转变。赝电容电极材料具有多重价态的转变, 可有效拓宽其电位窗口, 并增大不同电位下的法拉第电流。从循环伏安曲线也可以看出, 低电位区 CoIn 与 CoCr 的电流都比 CoAl 大。虽然钴基 LDHs 都具有较高的循环电容保持率, 但 CoAl 的寿命曲线波动明显, 说明其循环稳定性不如 CoIn 和 CoCr。

3 结 论

本文通过对双金属氢氧化物层板组成金属离子的调变,制备了含不同金属离子的钴基双氢氧化物材料。层板中金属离子的不同,引起了其结构特征的变化,同时带来了电化学电容性能的差异。Co-In LDHs 与 Co-Cr LDHs 具有较宽的有效工作电位窗口,并且库仑效率较高,在循环充放电测试中比容量恒定,但值偏小,不能够满足超级电容器大容量的需求。而 Co-Al LDHs 具有较大的比电容,且传荷性能较好,但其循环伏安曲线的电流面积主要集中于高电位区域,在充放电过程中,其比容量波动较大。3 组 LDHs 材料层板中的二价钴离子作为产生赝电容的主要成分,其性质决定了电极材料性能的整体表现;而三价离子不仅起到稳定结构的作用,还起到改善电荷传输的作用,并且三价离子的变化对二价离子的氧化还原价态也有影响。因此,调变双氢氧化物层板中三价离子可以提高其电容特性,同时也为该超电容材料的改进提供了一种新的途径。

参考文献:

- [1] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**(6):1539-1548
- [2] Conway B E, Birss V, Wojtowicz J. *J. Power Sources*, **1997**, **66**(1/2):1-14
- [3] ZHENG Yan-Zhen(郑言贞), ZHANG Mi-Lin(张密林), CHEN Ye(陈野). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):630-634
- [4] YE Xiang-Guo(叶向果), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), WANG Xing-Lei(王兴磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(10):1729-1732
- [5] Wohlfahrt-Mehrens M, Schenk J, Wilde P M, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **105**(2):182-188
- [6] LIU Xian-Ming(刘献明), ZHANG Xiao-Gang(张校刚). *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2003**, **27**(3):315-317
- [7] LIU Xian-Ming(刘献明), ZHANG Xiao-Gang(张校刚). *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2003**, **20**(6):524-527
- [8] Wang Y, Yang W S, Zhang S C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**(11):A2130-A2137
- [9] Liu X M, Zhang Y H, Zhang X G, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**(19):3137-3141
- [10] Wang J, Qin H, You J, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, **39**(10):1803-1808
- [11] Mavis B, Akinc M. *J. Power Sources*, **2004**, **134**(2):308-317
- [12] Almansa J J, Coronado E, Martí-Gastaldo C, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, **2008**(36):5642-5648
- [13] Villegas J C, Giraldo O H, Laubermis K, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(18):5621-5631
- [14] Liu Z P, Ma R Z, Osada M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(14):4872-4880
- [15] Su L H, Zhang X G, Mi C H, et al. *PCCP*, **2009**, **11**(13):2195-2202
- [16] Klopogge J T, Wharton D, Hickey L, et al. *Am. Mineral.*, **2002**, **87**(5/6):623-629
- [17] Miyata S. *Clays Clay Miner.*, **1983**, **31**(4):305-311
- [18] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**(8):2699-2703
- [19] Scavetta E, Ballarin B, Gazzano M, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(3):1027-1033
- [20] Wang Y, Yang W, Yang J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, **10**(10):A233-A236
- [21] Ismail J, Ahmed M F, Vishnu Kamath P. *J. Power Sources*, **1991**, **36**(4):507-516