

Mn²⁺浓度对钒液流电池正极液的电化学性能影响

黄 斐¹ 王贵欣^{*1} 闫康平¹ 罗冬梅²

(¹ 四川大学化工学院, 成都 610065)

(² 攀钢集团攀枝花钢铁研究院, 攀枝花 617000)

摘要: 电解液中金属离子会影响钒液流电池的电化学性能。本文采用循环伏安法和电化学阻抗谱研究了正极液中 Mn²⁺浓度对 V(V)/V(IV)电对的氧化还原过程影响规律,发现 Mn²⁺在正极液中没有发生副反应,但严重影响 V(V)/V(IV)的反应活性、电极反应可逆性、离子扩散与电荷转移反应等电化学性能。循环伏安测试结果表明 Mn²⁺浓度为 0.04~0.13 g·L⁻¹时, V(V)/V(IV)电对电极反应可逆性和反应活性较高,钒离子扩散系数由参照溶液中的 8.89×10⁻⁷~1.098×10⁻⁶增大至 1.302×10⁻⁶~1.800×10⁻⁶ cm²·s⁻¹,提高了~60%;电化学阻抗测试结果表明 Mn²⁺浓度为 0~0.04 g·L⁻¹时, V(V)/V(IV)电对电极反应阻抗和界面阻抗均较参照溶液中的增加不明显,但当 Mn²⁺浓度增至 0.07 g·L⁻¹时,上述阻抗值较参照溶液增大了 25%~28%。基于二者结果, Mn²⁺对电极反应有不同程度的负面影响,但是适当的 Mn²⁺浓度有利于钒离子的扩散。

关键词: 钒液流电池; Mn²⁺; 正极液; 循环伏安法; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614.71+1; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0898-07

Influence of Mn²⁺ Concentration on the Electrochemical Behavior of the Anolyte for Vanadium Redox Flow Batteries

HUANG Fei¹ WANG Gui-Xin^{*1} YAN Kang-Ping¹ LUO Dong-Mei²

(¹ College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(² PanGang Group Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan 617000, China)

Abstract: Metal ions in the electrolyte will affect the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries (VRBs). The influence of Mn²⁺ concentration in the anolyte on the redox process of V(V)/V(IV) couple has been investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It is found that Mn²⁺ doesn't cause a side reaction, but greatly affects the electrochemical performance of V(V)/V(IV) redox reaction, including reaction activity, reversibility of electrode reaction, vanadium ion diffusion, and charge transfer reaction. The results from CV show that the reversibility and the reaction activity of V(V)/V(IV) couple can be improved as the Mn²⁺ concentration ranges from 0.04 to 0.13 g·L⁻¹. The vanadium ion diffusion coefficient increases from 8.89×10⁻⁷~1.098×10⁻⁶ in the reference anolyte to 1.302×10⁻⁶~1.800×10⁻⁶ cm²·s⁻¹, an increase of ~60%. EIS investigation indicates that the electrode reaction resistance and interfacial resistance of V(V)/V(IV) couple have a slight increase when the Mn²⁺ concentration is no more than 0.04 g·L⁻¹. When the Mn²⁺ concentration reaches 0.07 g·L⁻¹, the values of these resistances are 25%~28% higher than those in the reference anolyte. Considering the results from CV and EIS, Mn²⁺ has different adverse effects on the electrode reaction, but Mn²⁺ with proper concentration is beneficial to improve the diffusion of vanadium ions.

Key words: vanadium redox flow batteries; Mn²⁺; anolyte; cyclic voltammetry; electrochemical impedance spectroscopy

收稿日期: 2011-10-26。收修改稿日期: 2011-11-15。

四川大学青年基金(No.07046), 攀枝花钢铁研究院(No.11H0762)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: guixin66@scu.edu.cn(G.-X. Wang), Tel: +86-28-85406192

0 引言

钒液流储能系统具有无污染、长寿命、高能量效率和维护简单等优点,在太阳能、风能储存及电网调峰、偏远地区供电、不间断电源等领域有巨大的应用前景^[1]。钒液流电池主要由电解液、隔膜、电极三部分组成,其中电解液是能量储存的载体,对电池电化学性能有决定性影响。钒液流电池电解液分为 V(V)/V(IV)电对组成的正极液和 V(III)/V(II)电对组成的负极液。正极液可以由 VOSO_4 直接溶解于 H_2SO_4 中得到^[2],但由于 VOSO_4 价格较高,目前主要采用 V_2O_5 溶于 H_2SO_4 中还原制备^[3-4]。攀钢集团在钢铁冶炼过程中产生大量中间产物 V_2O_5 ,可以转换成钒液流电池正极液 VOSO_4 ,但是这种 V_2O_5 中含有少量锰,导致由其制得的 VOSO_4 中也含有锰。目前有关锰浓度对 VOSO_4 电化学性能的研究尚未见报导。

本文将纯 V_2O_5 溶于硫酸中电解制备 VOSO_4 溶液,采用循环伏安法和电化学阻抗谱研究了添加不同浓度 Mn^{2+} 后的 VOSO_4 的电化学性能,发现了 Mn^{2+}

浓度分区间极大影响钒液流电池正极液性能。

1 实验部分

1.1 正极液 VOSO_4 的制备

以分析纯 V_2O_5 为原料采用恒压电解法制备 VOSO_4 正极液:按硫钒物质的量比 2:1 向电解槽中加入硫酸溶液和分析纯 V_2O_5 粉末,分别以光谱纯石墨板为阴极和阳极(电解前将石墨板表面打磨光滑并在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中浸泡 24 h),Nafion117 膜为隔膜,以 DE-2 直流电源为电解电源,电压为 3.5 V,电解至 V_2O_5 完全溶解,由此制得 VOSO_4 正极液作为参照溶液。用 ICP-AES (IRIS Intrepid II XSP,美国热电公司)与电位滴定法分析的参照溶液组成如表 1 所示。

用分析纯 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和浓硫酸配制 $0.35\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mn}^{2+}+3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的 Mn^{2+} 溶液,将该溶液添加到上述参照溶液中制成含有不同浓度 Mn^{2+} 的测试溶液,成分如表 2 所示。

表 1 参照溶液的组成($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Composition of the reference electrolyte ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Substances	Total V	V(III)	V(IV)	V(V)	SO_4^{2-}
Concentration	74.14	<0.1	66.56	7.58	299.32

表 2 10 种测试溶液的金属离子浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 Concentration of the metal ions in 10 types of test solution ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Solutions	Mn-p	Mn-a	Mn-b	Mn-c	Mn-d	Mn-e	Mn-f	Mn-g	Mn-h	Mn-i
Mn^{2+}	0	0.01	0.04	0.07	0.10	0.13	0.16	0.19	0.22	0.25
V(IV)					66.56					
V(V)					7.58					

1.2 电化学性能测试

采用三电极体系在 Princeton PAR273A+5210 lock-in-amplifier 电化学工作站上测试电化学性能:以表面积为 0.14 cm^2 的铂电极为工作电极,表面积为 15 cm^2 的铂片为辅助电极,参比电极饱和甘汞电极(SCE)通过盐桥与正对工作电极的鲁金毛细管相连(文中的电位若没有特别说明均相对于 SCE),如图 1 所示。每次测试前,分别用铬酸洗液和稀盐酸各浸泡铂电极 2 h。循环伏安测试的扫描速度依次为 10,20,30,40,50,60,70,80,90 和 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描电压范围为 0.4~1.15 V。电化学阻抗谱测试频率范围为 10 mHz~100 kHz,电压振幅为 10 mV。

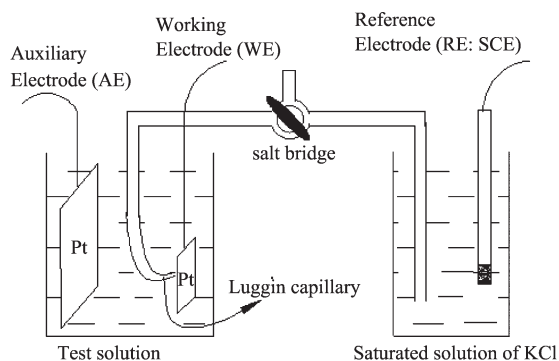


图 1 三电极测试装置示意图

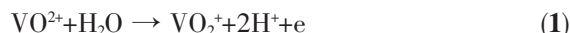
Fig.1 Scheme of the three-electrode test setup

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

含有不同 Mn^{2+} 浓度的 VOSO_4 正极液在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线如图 2 所示。它们的曲线形状相似,都有一对明显的氧化峰和还原峰,但是两个峰的相对位置和强度随溶液中 Mn^{2+} 浓度变化较大,说明在所有测试溶液中都只发生 V(V)/V(IV) 电对

的氧化还原反应,而且 Mn^{2+} 加入没有引起其他明显电极反应,但是严重影响 V(V)/V(IV) 电对的电极反应过程。0.98 V 左右出现的氧化峰(O)对应 VO^{2+} 氧化成 VO_2^+ 的反应,



0.76 V 左右出现的还原峰(R)对应 VO_2^+ 还原成 VO^{2+} 的反应^[5-9],

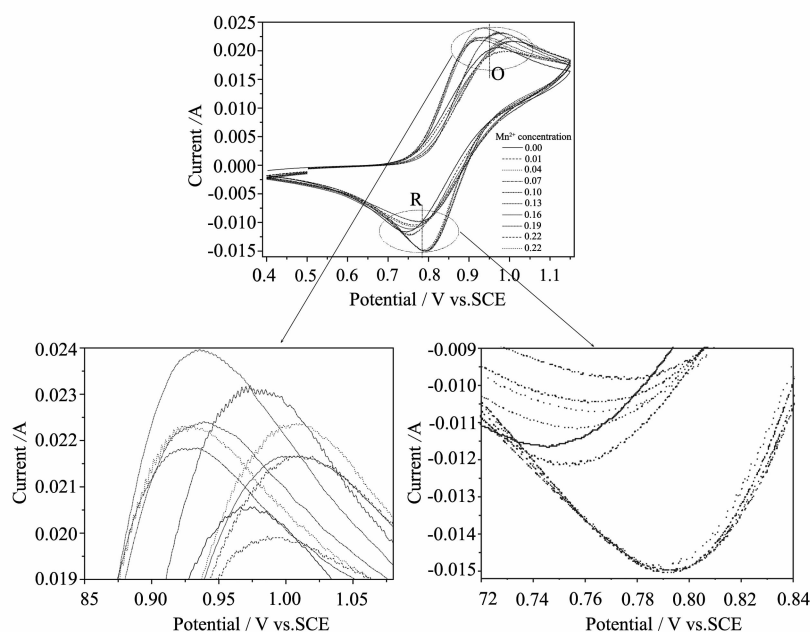


图 2 含有不同 Mn^{2+} 浓度的正极液在 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线。

Fig.2 Cyclic voltammograms of the anolyte with various Mn^{2+} concentrations at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

为了研究 Mn^{2+} 浓度对电极反应可逆性的影响,将上述循环伏安曲线中的峰值电压差(ΔV_p)和氧化还原峰的电流比值(I_{pO}/I_{pR})随电解液中 Mn^{2+} 浓度的变化关系归纳在图 3 中。 Mn^{2+} 浓度在 $0.04 \sim 0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,峰值电流之比趋近 1,表明 Mn^{2+} 浓度在该区间时可以有效提高 V(V)/V(IV) 电极反应的可逆性,有利于提高钒液流电池的效率,同时氧化还原峰电压差较其他浓度缩小了 $\sim 50\%$,降低了电池的极化。

为了研究 Mn^{2+} 浓度对电极反应速度的影响,将上述循环伏安曲线中的氧化还原峰电流值与 Mn^{2+} 浓度的变化关系归纳在图 4 中。 Mn^{2+} 浓度在 $0.04 \sim 0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧化峰电流和还原峰电流较其它浓度增大 20% 左右,表明 Mn^{2+} 在该浓度区间时可以促进 V(V)/V(IV) 电对的转换反应,有利于提高反应活性^[10]和钒液流电池效率。当 Mn^{2+} 浓度大于 $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,峰电流值迅速下降,说明过多 Mn^{2+} 抑制 V(V)/V(IV) 电对

的转换,反应活性下降,不利于电池功率特性的提高。

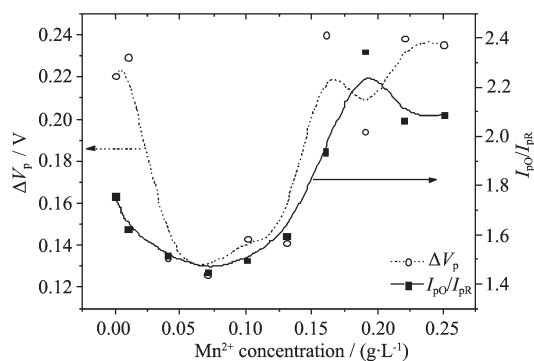


图 3 Mn^{2+} 浓度对氧化还原峰值电压差及峰值电流比的影响

Fig.3 Influence of Mn^{2+} concentration on the voltage difference and the current intensity ratio between the oxidation peak and the reduction peak

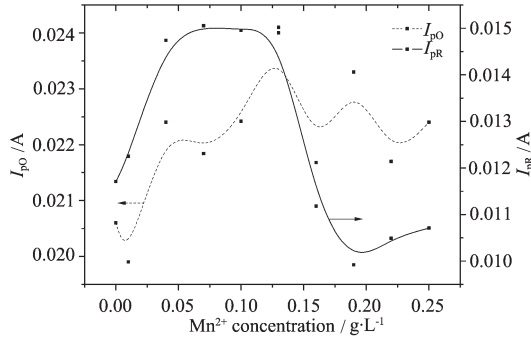
图4 Mn^{2+} 浓度对氧化原峰电流强度的影响Fig.4 Influence of Mn^{2+} concentration on the current intensities of the oxidation peak and the reduction peak

图5为参照电解液在不同扫速下的循环伏安曲线。氧化还原峰电位差大于57 mV且峰电流值相差大,说明电极反应不完全可逆;然而,两个峰形状较对称,说明该体系也不是完全不可逆,所以 $V(V)/V(IV)$ 电对在Pt电极上的反应为准可逆反应^[5,11-13]。根据文献5,准可逆反应的扩散系数介于可逆反应和完全不可逆反应之间。根据不同扫速下的循环伏安测试结果,可逆反应的化学扩散系数 D_1 和不可逆反应的化学扩散系数 D_2 可分别由式(3)和(4)进行计算^[5,8-9,14-17]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 D_1^{1/2} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}, \text{可逆反应}) \quad (3)$$

$$I_p = 2.99 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 \alpha^{1/2} D_2^{1/2} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}, \text{不可逆反应}) \quad (4)$$

其中, I_p 为还原峰电流强度(A), n 为转移的电子数, A 为工作电极面积(cm^2), D 为扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), α 为传递系数, C_0 为电解液浓度($\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$), v 为循环伏安测试的扫速($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)。

变换公式(3)和(4)并代入数值计算得:

$$\frac{I_p}{A} = 390.05 D_1^{1/2} v^{1/2} = k v^{1/2} \quad (5)$$

$$\frac{I_p}{A} = 433.35 D_2^{1/2} v^{1/2} = k v^{1/2} \quad (6)$$

其中 k 是还原峰电流密度 I_p/A 对扫速平方根 $v^{1/2}$ 的斜率,是一个只与 I_p/A 、 v 相关的量,可以由二

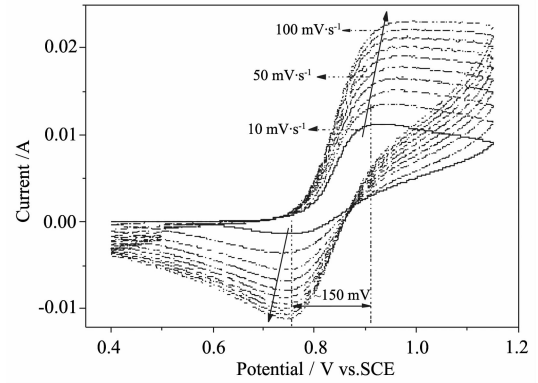


图5 参照溶液在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of the reference anolyte at different scan rates

者的线性回归曲线得到,从而可以按式(7)和(8)计算可逆和不可逆状态下钒离子的化学扩散系数 D_1 和 D_2 ,对于准可逆过程钒离子的扩散系数介于 D_1 和 D_2 之间^[5,17],结果如表3所示。

$$D_1 = 6.57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \quad (7)$$

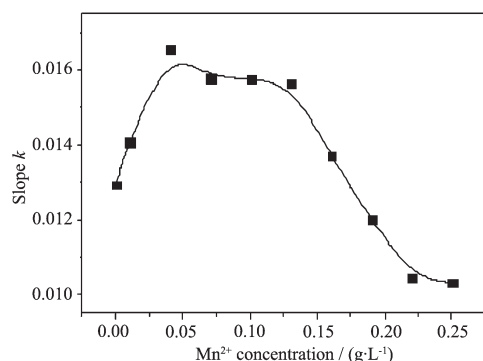
$$D_2 = 5.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \quad (8)$$

由式(7)和(8)可知:斜率越大扩散系数也越大,即钒离子扩散越快。图6为回归直线斜率 k 与 Mn^{2+} 浓度 c 的关系曲线。当 Mn^{2+} 浓度在 $0.04 \sim 0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,回归直线斜率 k 相对较大,扩散系数也较大,在 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值($1.457 \times 10^{-6} \sim 1.800 \times 10^{-6}$) $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,说明该浓度的 Mn^{2+} 有利于钒离子在溶液中的扩散,强化了传质和传荷过程,有利于钒液流电池的功率特性。

当 Mn^{2+} 浓度大于 $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,回归直线斜率 k 减小,扩散系数也降低,说明过多 Mn^{2+} 阻碍了钒离子的扩散,与图4中表征反应强度的峰电流值降低结果一致,表明 Mn^{2+} 通过影响钒离子的扩散而影响电极反应过程。

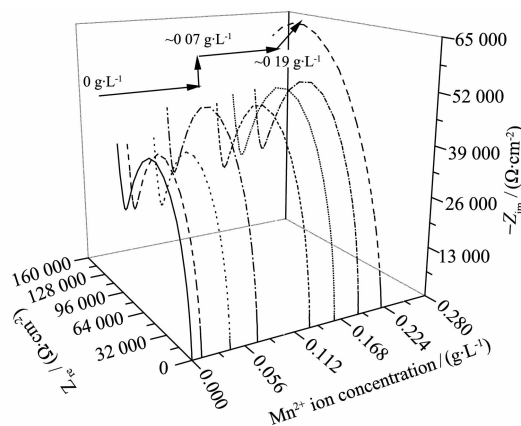
表3 Mn^{2+} 浓度对钒离子扩散系数 D 的影响。Table 3 Influence of Mn^{2+} concentration on the diffusion coefficient D of vanadium ion

Solution	Mn-p	Mn-a	Mn-b	Mn-c	Mn-d	Mn-e	Mn-f	Mn-g	Mn-h	Mn-i
Mn^{2+} concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.01	0.04	0.07	0.10	0.13	0.16	0.19	0.22	0.25
Diffusion coefficient	1.098×	1.299×	1.800×	1.636×	1.632×	1.609×	1.234×	9.48×	7.19×	7.00×
$D_1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
Diffusion coefficient	8.89×	1.051×	1.457×	1.324×	1.321×	1.302×	9.99×	7.67×	5.82×	5.67×
$D_2 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	10^{-7}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}

图 6 Mn^{2+} 浓度对回归直线斜率 k 的影响Fig.6 Influence of Mn^{2+} concentration on the slope (k) of the regression lines

3.2 电化学阻抗分析

采用电化学阻抗谱进一步研究了正极液中 Mn^{2+} 浓度对电极反应过程的影响, 测试结果如图 7 所示。 Mn^{2+} 浓度在 $0\sim 0.19\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时, 阻抗谱曲线均由高中频区的半圆弧和低频区的斜线组成, 当 Mn^{2+} 浓度为 0.22 和 $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时阻抗曲线仅有不完整的半圆弧, 而没有低频区的斜线。由于高中频区的半圆弧和低频区的斜线分别对应着电荷转移反应与界面阻抗及 V(IV) 扩散过程中的 Warburg 阻抗, 其等效电路如图 7 所示, 阻抗模型为 $R_s(C_1(R_i(Q(R_f(C_2(R_{ct}W))))))$ (其中, R_s 为溶液欧姆阻抗, R_i 为界面阻抗, R_f 为电极表面液膜阻抗, R_{ct} 为电荷转移反应阻抗, W 为离子扩散 Warburg 阻抗, C 为界面容抗, 由于电极表面状态不均匀, 用恒相位角 (CPE) Q 取代电容

图 7 Mn^{2+} 浓度对正极液电化学阻抗图谱的影响Fig.7 Influence of Mn^{2+} concentrations on the EIS of the anolyte

C)。ZSimpWin3.1 和 Zview 软件模拟测试结果(表 4)表明随着 Mn^{2+} 浓度增大, 与离子浓度正相关的 R_s 略有降低, 但是 R_i 、 R_f 、 R_{ct} 与 W 有显著变化; 随着 Mn^{2+} 浓度增大, R_i 、 R_f 与 R_{ct} 均持续增大, 在 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时增大不明显, 在 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时有较大幅度增加, 而离子扩散阻抗 W 先减小后增大, 在 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最小, 与上述循环伏安曲线结果一致。当 Mn^{2+} 浓度大于 $0.22\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 半圆弧阻抗曲线不完整, 没有扩散部分出现, 可能是由于高浓度的 Mn^{2+} 导致液膜阻抗剧增, 使 V(IV) 扩散变得非常困难。因此, Mn^{2+} 浓度增大会极大影响电荷转移反应与界面阻抗并严重阻碍 V(IV) 的扩散, 不利于电池功率特性的提高。

表 4 Mn^{2+} 浓度对电化学阻抗谱参数的影响Table 4 Influence of Mn^{2+} concentration on the parameters of the EIS

Mn^{2+} Concentration ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_s / (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_i / (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_f / (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$W / (\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
0	0.66	3.38×10^3	8.97×10^4	4.12×10^4	3.74×10^{-5}
0.01	0.64	3.26×10^3	8.96×10^4	4.73×10^4	2.76×10^{-5}
0.04	0.64	3.86×10^3	8.73×10^4	4.21×10^4	2.36×10^{-5}
0.07	0.64	4.25×10^3	1.072×10^5	5.30×10^4	4.20×10^{-5}
0.10	0.63	4.99×10^3	1.042×10^5	8.56×10^4	4.87×10^{-5}
0.13	0.63	5.52×10^3	1.083×10^5	1.107×10^5	4.70×10^{-5}
0.16	0.62	5.81×10^3	1.141×10^5	1.334×10^5	4.34×10^{-5}
0.19	0.61	6.32×10^3	1.139×10^5	1.442×10^5	4.81×10^{-5}

基于以上分析, Mn^{2+} 主要通过影响电极界面行为、电荷转移、电极反应与 V(IV) 的扩散而影响电极过程。由于影响 $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ 电对在电极表面的电化学行为的因素包括电极表面反应物与溶液本体反应物之间的浓度差、两相界面双电层电容、电极表面电荷转

移以及溶液在电极表面形成的膜等^[18-22], 所以 Mn^{2+} 浓度影响 $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ 电对电极反应过程的可能原因有:

(1) 钒有空 d 轨道, 钒离子之间极易缔合^[23-24], 这种缔合作用对 Mn^{2+} 较为敏感, Mn^{2+} 促进电极表面膜

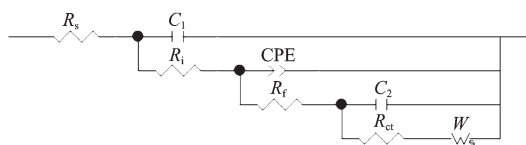


图8 电化学阻抗谱模拟等效电路图

Fig.8 Equivalent circuits of the EIS fitting

的形成,增加电极反应阻抗,影响电极表面的离子传递过程;

(2) Mn^{2+} 半径(0.066 nm)^[25]大于 V(IV) (0.046 nm)^[26],随着 Mn^{2+} 浓度的增大, V(IV) 迁移过程中碰撞 Mn^{2+} 的几率增加,导致扩散阻抗增大;

(3) Mn^{2+} 的加入改变了原来体系中的离子氛,导致离子之间的电场作用发生变化^[27],从而改变 V(IV) 的扩散和电荷转移反应阻抗。

4 结 论

采用循环伏安法和电化学阻抗谱研究了 Mn^{2+} 浓度对 V(V)/V(IV) 电对在铂电极表面的电极过程影响规律,发现 Mn^{2+} 严重影响 V(V)/V(IV) 的反应活性、电极反应可逆性、界面行为、离子扩散与电荷转移反应等电化学性能。循环伏安测试结果表明: Mn^{2+} 浓度在 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时扩散系数最大,达到 $1.457 \times 10^{-6} \sim 1.800 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,较参照溶液中提高~60%; Mn^{2+} 浓度在 $0.04 \sim 0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, V(V)/V(IV) 电对电极反应峰值电压差相较其他浓度减小 50%,极化变小,可逆性增强,反应活性增大,有利于提高电池循环性能和功率特性。电化学阻抗测试结果表明: V(V)/V(IV) 电对的界面阻抗、液膜阻抗和电极反应阻抗随着 Mn^{2+} 浓度增大而增大;离子扩散阻抗随着 Mn^{2+} 浓度先减小后增大,在 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时最小。 Mn^{2+} 浓度在 $0 \sim 0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,界面阻抗和电极反应阻抗增大不明显, Mn^{2+} 浓度达到 $0.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,上述阻抗较参照溶液中增大 25%~28%,不利于电池能量效率的提高。综合考虑循环伏安和电化学阻抗测试结果, Mn^{2+} 在 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, V(V)/V(IV) 电对的反应可逆性、反应活性和钒离子扩散速率有不同程度的提高,但是界面阻抗和电极反应阻抗稍微增加。

References:

[1] Li X F, Zhang H M, Mai Z S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:1147-1160

[2] Skyllas-Kazacos M, Sylvania H, Miron R. *US Patent*, 4786567. 1988-11-22

[3] Zhang Y M, Bao S X, Liu T, et al. *Hydrometallurgy*, **2011**, **109**:116-124

[4] Huang K L, Li X G, Liu S Q, et al. *Renewable Energy*, **2008**,**33**:186-192

[5] Liu Q H, Aaron A S, Li Y D, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**:1634-1637

[6] Gaku O, Yasushi K, Takashi M. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**: 3091-3095

[7] WEN Yue-Hua(文越华), ZHANG Hua-Ming(张华民), QIAN Peng(钱鹏), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):403-408

[8] LIU Su-Qin(刘素琴), SHI Xiao-Hu(史小虎), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):417-421

[9] Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2011**,**41**:1137-1164

[10] LIU Su-Qin(刘素琴), SHI Xiao-Hu(史小虎), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1079-1083

[11] Faizur R, Maria S K. *J. Power Sources*, **2009**,**189**:1212-1219

[12] WU Xiong-Wei(吴雄伟), LI Xia(李厦), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(16):1858-1864

[13] Li W Y, Liu J G, Yan C W. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**: 5290-5294

[14] Sun C X, Chen J, Zhang H M, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:890-897

[15] Kim H S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**,**32**(2):571-575

[16] Privman M, Hepel T. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**,**38**:2137-144

[17] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, **2001**:228-238

[18] ZHAO Di(赵娣), HUANG Qing(黄青), JIN Xian-Bo(金先波), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26** (5):1239-1248

[19] WU Xue-Wen(吴雪文), LIU Su-Qin(刘素琴), HUANG Ke-Long(黄可龙). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(6):641-645

[20] YANG Chun(杨春), WANG Jin-Hai(王金海), XIE Xiao-Feng(谢晓峰), et al. *CIESC J. (Huagong Xuebao)*, **2011**,**62** (S1):163-167

[21] Shao Y Y, Wang X Q, Mark E, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:4375-4379

[22] HUANG Ke-Long(黄可龙), CHEN Ruo-Yuan(陈若媛), LIU Su-Qin(刘素琴), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao*

- Xuebao*), **2010**,**25**(6):659-663
- [23]WU Wen-Shi(吴文士), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**,**19**(10):1065-1073
- [24]Zhang J L, Li L Y, Nie Z M, et al. *J. Appl. Electrochem*, **2011**,**41**:1215-1221
- [25]Karamat S, Mahmood S, Lin J J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**254**:7285-7289
- [26]Dudnikova V B, Zharikov E V, Eremin N N, et al. *Geochem. Inter.*, **2001**,**39**(7):667-675
- [27]SUN Wei(孙伟), XU Xiao-Bin(徐晓斌), ZHANG Hong(张宏), et al. *J. Xian Jiaotong Univ. (Xian Jiaotong Daxue Xuebao)*, **2007**,**41**(10):1233-1241