

模板法制备的掺镧氧化镍多孔空心微球及电化学电容性能

韩丹丹^{1,2} 景晓燕^{*,1} 王 君¹ 张密林¹

(¹ 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

(² 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 132022)

摘要: 采用模板法在水热条件下合成了掺 La 的 NiO 多孔空心球。采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线能谱(EDS)对其结构和形貌进行了表征。采用循环伏安、恒流充放电技术对其电化学性能进行了测试, 研究结果表明, La 掺杂对 NiO 空心球的粒径、壳层厚度和电化学性能均有显著影响, 当 La 掺杂量为 1.30mol% 时, 掺杂后 NiO 的单电极比电容达到 205 F·g⁻¹, 比未掺杂的提高了 50%, 并且表现出良好的循环稳定性和可逆性。

关键词: 模板法; 水热; NiO 空心球; La 掺杂; 电容性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1547-08

La Doped NiO Microporous Hollow Spheres by Template Method and Its Electrochemical Capacitive Properties

HAN Dan-Dan^{1,2} JING Xiao-Yan^{*,1} WANG Jun¹ ZHANG Min-Lin¹

(¹College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(²College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, Jilin 132022, China)

Abstract: Lanthanum doped nickel oxide using colloidal carbon spheres as hard template was developed to prepare NiO:La³⁺ microporous hollow spheres. The morphology and structure of the product was characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectrometer(XPS), scanning and transmission electron microscopies (SEM, TEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Their electrochemical performance as a supercapacitor electrode material was investigated comparatively by cyclic voltammetry(CV), galvanostatic charge-discharge. The experimental results indicated that La-doping did not change the structure of NiO, but greatly affected the particle size and the thickness of the shell, considerably enhanced the electrochemical performance of NiO. A specific capacitance of 205 F·g⁻¹ was obtained when the mole ratio of La ion was 1.30%, which was 50% higher than that of the undoped material. Moreover, La-doping significantly improved the capacitance stability and reversibility.

Key words: template method; hydrothermal; NiO hollow; electrochemical capacitance

0 引 言

近几年来,对借助于活性物质表面法拉第反应而产生的准电容进行能量储存的电化学电容器“超级电容器”(Supercapacitor)的研究引起了科研工作

者的注意,超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能元件,有望满足电动汽车启动、加速等高功率输出的要求^[1-4]。电极材料是决定电化学电容器性能的主要因素之一。具有较高氧化还原电容的过渡金属氧化物成为目前超级电容器的研

收稿日期:2012-02-08。收修改稿日期:2012-04-01。

国家博士点资助基金(No.160100110010),中央高校基础研究基金(No.HEUCFE20121003)和吉林省教育厅科学技术研究课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhqw1888@sohu.com

究热点,这些金属氧化物包括 Co_3O_4 [5-6], MnO_2 [7-9], NiO [10-14]等。在这些过渡金属氧化物中,氧化镍由于具有高比表面积,较高的比容量和廉价等特点被广泛关注,其在 0.5 V 的电化学窗口下的理论容量为 $2\,584\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,表明其作为电极材料的巨大潜能。

法拉第准电容主要来自于电极材料表面或近表面快速可逆的氧化还原反应[16]。根据这一原理,制备多孔的中空结构 NiO 电极材料是提高法拉第准电容的有效途径之一。Lai 等[15]通过优化水热合成条件和模板剂用量制备了中空 NiO 微球,粒径尺寸约为 $3\text{ }\mu\text{m}$,中空结构电极材料获得更大的比电容。Zhu 等[16]以聚乙烯吡咯烷酮 PVP 为表面活性剂,采用微波辅助水热方法制备前驱体 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$,经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后得到蜂窝状中空微纳米结构 NiO 粉体,研究表明,多孔中空结构有效地增大了 NiO 微球与电解液的有效接触面积,优化了 NiO 微球和导电剂的接触面积。中空结构使电极比容量有不同程度的提高,但开发电荷传导性能优良,可逆性强,循环性能稳定的新型镍电极材料,仍然是镍电极材料应用的关键。最近研究表明,稀土物质具有独特的电子组态和 $4f$ 电子运动特性以及金属离子的功能作用,能明显改善材料形貌、粒径尺寸以及光学、电化学等性能[17-21]。

本文将材料的形貌控制与掺杂技术相结合,以碳微球为模板,氨水为沉淀剂,水热条件下制备了掺镧的氧化镍中空微球,研究了掺镧对电极材料形貌、物相组成和电化学电容性能的影响。

1 实验部分

1.1 La 掺杂 NiO 空心球的制备

本文所用试剂均为分析纯。将一定量的硝酸镍(天津市永大化学试剂开发中心)和硝酸镧(天津市光复精细化工研究所)溶于 28 mL 蒸馏水中,滴加 0.07 g 氨水(25%),充分搅拌反应 5 min 后,加入 14.7 mmol 葡萄糖,将所得溶液转入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h 后自然冷却。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,得到棕色粉末。在空气中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 制得样品,改变 Ni 和 La 的比例,制备掺 La 物质的量分数分别为 $0.65\text{mol}\%$ 、 $1.00\text{mol}\%$ 、 $1.30\text{mol}\%$ 、 $2.00\text{mol}\%$ 、 $3.00\text{mol}\%$ 的样品,为了对比,采用相同方法制得未掺杂的纯氧化镍。

2.2 样品表征

采用 JEOL JSM-6480A 低真空扫描电子显微镜

(SEM)和 Philips CM-200 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌及尺寸;采用 Rigaku D/max Ultima III 型 X 射线衍射仪(XRD)对制得的样品进行晶型结构分析,衍射条件:Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\,178\text{ nm}$),管电压 40 kV ,管电流 150 mA ,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用美国 PHI 5700 ESCA 型光电子能谱(XPS)和日本电子 INC250 型 X 射线能谱(EDS)对样品表面及一定深度的物相组成进行分析。

2.3 电化学性能测试

将 NiO 、石墨、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)按质量比(75:10:10:5, m/m/m/m)混合,加入适量乙醇,水浴加热使乙醇微沸破乳,搅拌均匀后,在泡沫镍上涂布成研究电极(面积 1 cm^2),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液,连接电解池和参比池的盐桥为饱和 KCl 溶液,使用 CHI660C 型电化学工作站进行电化学测试。

3 结果与讨论

3.1 结构形貌分析

图 1 是 La 掺杂 NiO 空心球的 XRD 谱图。由图可知,掺杂后 2θ 为 37° 、 43° 和 62° 附近的衍射峰分别与立方相 NiO (PDF No.47-1049)的(111)、(200)和(220)衍射晶面对应,除 26° 附近来自于模板剂的碳峰外,没有其他衍射峰出现,表明掺杂没有改变 NiO 晶体结构,且制备的 $\text{NiO}:\text{La}^{3+}$ 纯度较高,与标准谱图相对应,所有衍射峰略微向衍射角的小角度偏移,表明晶格常数略有增大[22,23],这是因为掺杂离子的半径直接影响掺杂物进入 NiO 晶格中的能力,如果掺杂离子的半径与金属氧化物半径相同或相近,在掺杂过程中将会产生替代效应[24],若掺杂离子半径远大于或小于被掺杂金属离子半径,部分掺杂会

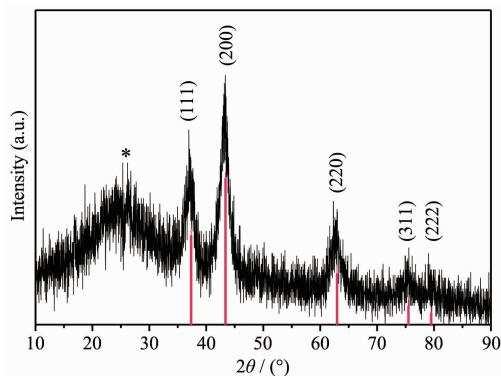


图 1 1.30mol% La 掺杂 NiO 多孔空心球的 XRD 谱图
Fig.1 XRD pattern of the as-prepared 1.30mol% La doped NiO microporous hollow spheres

导致 NiO 晶格产生较大的畸变, La^{3+} 的半径(0.106 nm)远大于 Ni^{2+} 半径(0.072 nm), 微量位移表明只有少量的 La 进入 NiO 晶格中, 起到了晶格支撑的作用, 产生了晶格畸变。

为了进一步确定 La 元素在 NiO 空心球中的存在状态, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)对其化学状态进行分析。图 2(a)是 La 掺杂 NiO 空心球的光电子能谱全谱图, C1s 为测试所用的碳标, 由图可知, 在结合能分别为 835 eV、197 eV 和 104 eV 附近存在较明显的 $\text{La}3d_{5/2}$ 、 $\text{La}4p$ 和 $\text{La}4d$ 特征峰, 说明掺杂样品表面存在 La 元素的富集, 除 Ni、La、O 和 C 元素外, 掺杂样品中无其它杂质元素存在。图 2(b)是 La 元素高分辨 XPS 图谱, 并对图谱进行了高斯拟合。由于自旋轨道的相互作用, $\text{La}3d$ 特征峰由 $\text{La}3d_{5/2}$ 和 $\text{La}3d_{3/2}$ 2 个主峰组成, 其中 $\text{La}3d_{3/2}$ 劈裂为结合能为 834.03 eV 和 837.65 eV 的 2 个特征峰, $\text{La}3d_{5/2}$ 也发生了劈裂, 但由于与 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 相重叠, 峰强度受到了影响。在成对出现的特征峰中, 结合能为 850.65 eV 和 834.03 eV 代表中心峰, 说明物质的存在状态, 如卤化物、氧化物和硫化物^[27,28]。在 854.28 eV 和 837.65 eV 处由于 $\text{O}2p$ 向 $\text{La}4f$ 空轨道转移而出现的特征峰为卫星峰^[27]。由主峰和卫星峰的结合能表明, La 元素的存在形式是 +3 价氧化态^[28]。图 2(c)是 Ni 元素高分辨 XPS 图谱。分峰拟合后的 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 与 Ni^{+2} 价离子相对应, 峰位与纯相 NiO 接近(854.2 eV), 并略微向低角度偏移。根据 XPS 光子能谱分析化学位移的原理, La^{3+} 电负性(1.1)小于 Ni^{2+} 的电负性(1.8), 如果有 La^{3+} 进入 NiO 的晶格中, Ni 周围的电子密度会增大, 屏蔽效应也会变大, 电子结合能将会减小。因此可以进一步证明有部分 La^{3+} 进入 NiO 晶格内部。

图 3 是掺杂前后样品的扫描电镜、透射电镜照

片和 EDS 能谱图。SEM 结果表明, 掺杂前后 NiO 为粒径较均一的球形, 部分微球破裂开口, 显示其空心结构, 由于掺杂作用, 中空球粒径有明显的变化, 当掺 La 量为 1.30mol% 时, 微球的粒径由 2~5 μm 缩小为 1~2 μm , 且表面粗糙程度明显增加。为了进一步确定中空球的形态和内部结构, 掺杂前后的 TEM 照片如图 3c,d 所示, 由图可知, 球中心的亮区进一步证明了球体中空结构的存在, 且掺杂后壳层厚度明显降低。造成以上结果的原因, 可能是因为 La 的掺引起了 NiO 的晶格错嵌, 导致晶粒扩散势垒的增大, 改变了晶体的生长习性, 从而抑制了晶粒的生长并导致形成去除模板后的不同形貌^[29]。EDS 结果显示, 图中存在 La 元素的衍射峰, 进一步证明了在 NiO 表面存在 La 元素。由图 3e 的边缘放大照片可知, 组成中空球壳层的纳米颗粒尺寸为 10~20 nm, 且微球壳层呈现很多不规则微孔结构。以上结果表明掺杂有利于小粒径, 较薄壳层多孔中空球的形成, 极大的增加了材料的渗透作用, 提高了材料与电解液的接触面积, 使氧化还原反应的活性点增多, 便于电解质离子的吸附和脱嵌, 从而提高材料的电化学性能。

在水热过程中, 葡萄糖经脱水碳化形成碳微球, 同时利用其表面丰富的官能团层, 将逐渐形成的无定形沉淀吸入表面层。在加热过程中, 复合微球进一步脱水收缩, 外壳层中的沉淀粒子变得稠密, 相互接近并交联成键。最后, 经煅烧除去内部碳核, 形成掺杂的氧化物空心球(见图 4)。

图 5 为 0~0.4 V(vs SCE)电压范围内, 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 不同掺杂比例样品在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 曲线在 0.3 V 左右出现的氧化峰对应 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ 的氧化反应, 在 0.2 V 左右出现的还原峰对应 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$

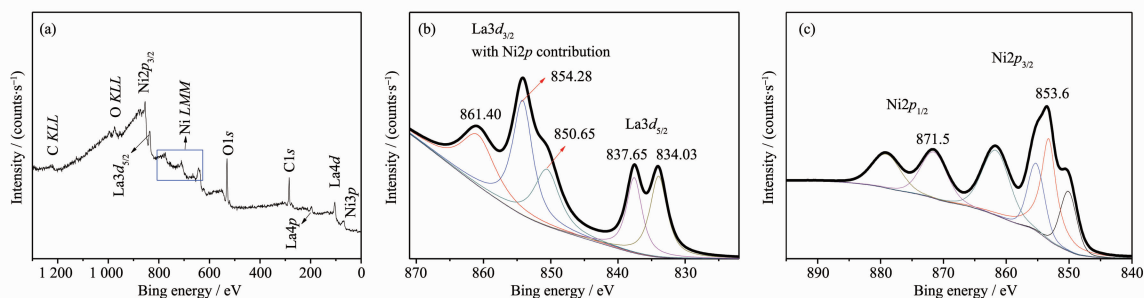


图 2 1.30mol% La 掺杂 NiO 多孔空心球的 XPS 谱图(a) 全谱, (b) $\text{La}3d$, (c) $\text{Ni}2p$

Fig.2 (a) Survey scan spectra, (b) $\text{La}3d$, and $\text{Ni}2p$ (c) XPS surface peaks for 1.30mol%La doped NiO microporous hollow spheres

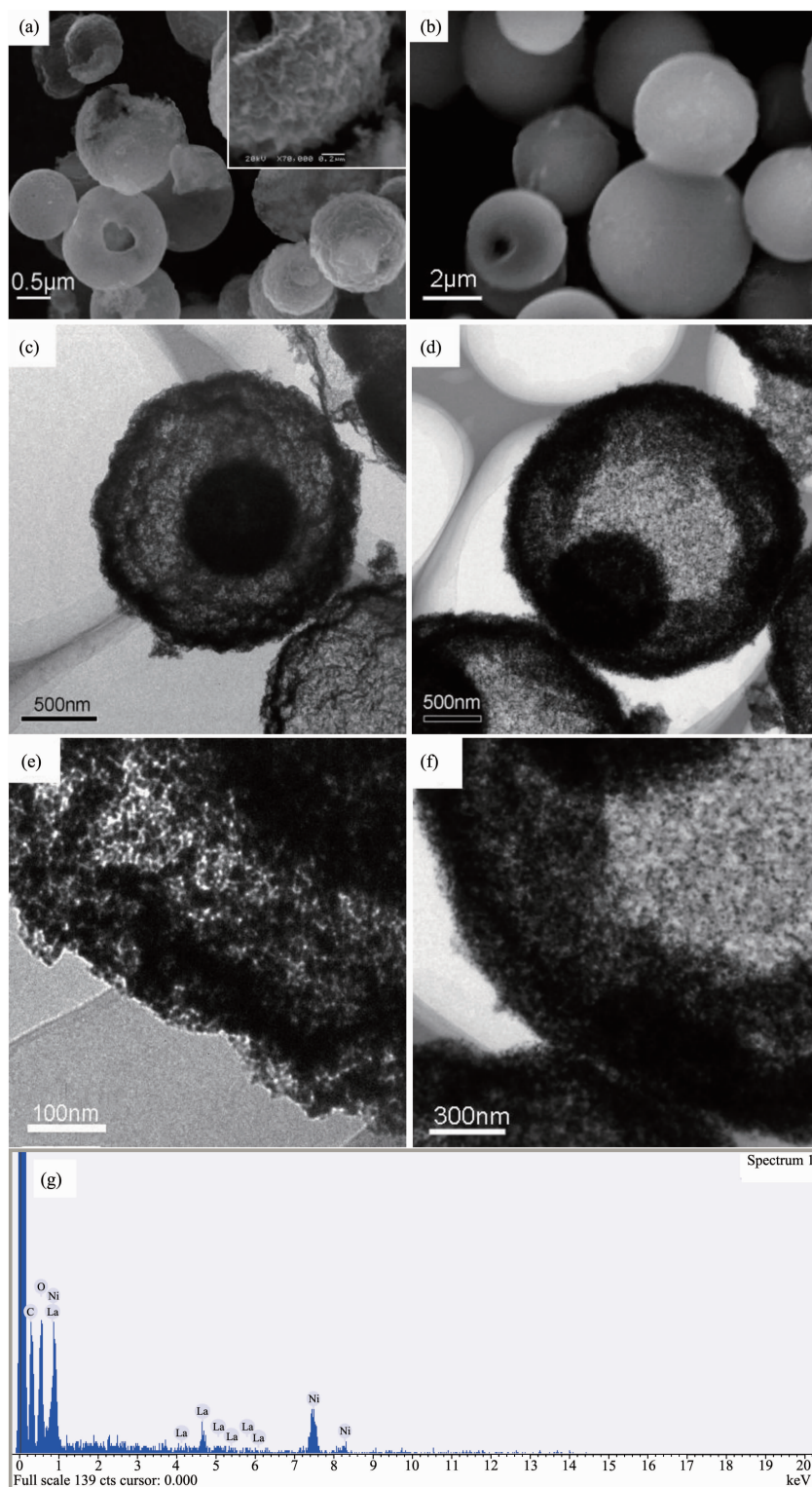


图 3 1.30mol%La 掺杂 NiO 多孔空心球的扫描电镜照片(a),透射电镜照片(c,e),纯 NiO 微球扫描电镜照片(b),透射电镜照片(d,f),EDS 能谱分析图(g)

Fig.3 SEM images of 1.30mol%La doped NiO microporous spheres (a), TEM images (c,e) and pure NiO spheres (b), TEM images (d,f). EDS spectrum of 1.30mol%La doped NiO microporous spheres(g)

的还原反应,在扫描方向转换时,电流有很快的响应速度,说明具有良好的可逆性和电容特性,但不

同样品的响应电流大小不同。随着 La 掺杂比例的增加呈现出先增大后减小的趋势,其中掺 La 量

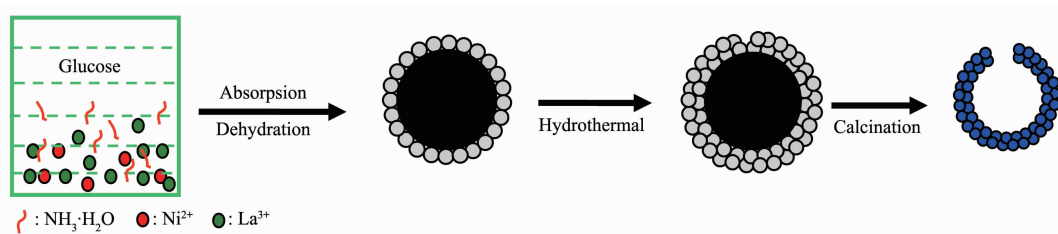
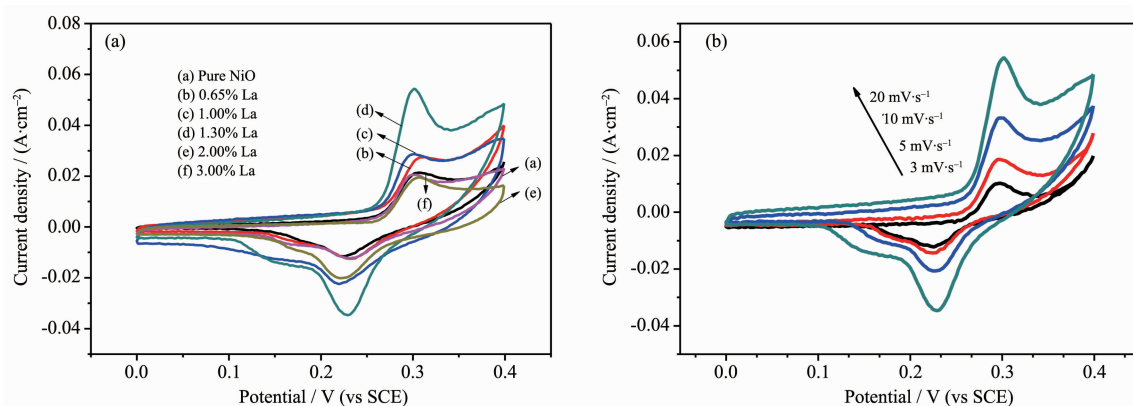


图 4 La 掺杂 NiO 中空微球的形成过程

Fig.4 Schematic illustration for the formation of La doped NiO hollow spheres

图 5 (a)不同 La 含量电极的循环伏安曲线,扫速为 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (b)掺 La 1.30mol%样品在不同扫速下的循环伏安曲线Fig.5 (a) Cyclic voltammograms of La doped NiO hollow spheres with vary La content. The potential was scanned at a rate of $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Cyclic voltammograms of 1.30mol% La doped NiO electrodes measured at scan rates from $3\sim 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

1.3%时,具有最大的响应电流(图 5a),表明其具有最大的比电容。且各电极氧化还原电位差值($\Delta E_{a,c}$)不同,(见表 1),掺 La 量 1.3%时 $\Delta E_{a,c}$ 最大,表明电极具有更强的可逆性。由以上分析表明镧的掺杂提高了电极的比电容,增强了电极反应的可逆性,这归因于其空心多孔结构和较薄的壳层厚度极大地提高了电极材料的利用率,增强了电解液的渗透作用,便于氢氧根离子的吸附和脱嵌。而掺镧 3.00%的电极响应电流最小,一方面可能是因为掺杂量过多

表 1 各样品的峰电位值

Table 1 Electrochemical parameters from CVs of the samples

Electrode	E_a / mV	E_c / mV	$\Delta E_{a,c}$ / mV
Pure NiO	307	224	83
0.65mol%La	308	231	77
1.00mol%La	302	220	82
1.30mol%La	300	230	70
2.00mol%La	306	224	82
3.00mol%La	303	232	71

Note: E_a and E_c are defined as the anodic (oxidation) peak potential and cathodic (reduction) peak potential, respectively.

使电活性的镍离子的含量相对减少,另外,较大掺杂比例定会影响氧化镍晶型的完整性,导致过多无定型结构的形成,由于无定型结构其内部原子间的结合力较弱,在氧化还原和离子脱嵌过程中结构容易发生较大的不可逆畸变,所以比容量下降^[30-32]。

图 5(b)是掺 La 1.30mol%电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。在 $3\sim 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间,扫描速率倍增的同时,同一电位下对应的电流也倍增,表明电极具有较小的内阻以及电解液离子在材料中扩散和迁移速度较快。

图 6 是掺杂前后电极比容量与扫描速度之间的关系曲线,利用循环伏安曲线计算电极的比容量,公式如下所示^[33]:

$$C = \left(\int IdV \right) / (vmV)$$

式中: C 为电极的比容量($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$); m 为活性物质的质量,(g); v 为循环伏安扫描速度, ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$); I 为响应的电流密度, ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); V 为电压, (V)。由图可知,电极电荷存储和扫速成反比,由于扫速加快,只有少数 OH⁻ 能够达到活性物质内部,导致活性物质不能充分利用,比容量降低。然而,当扫速为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

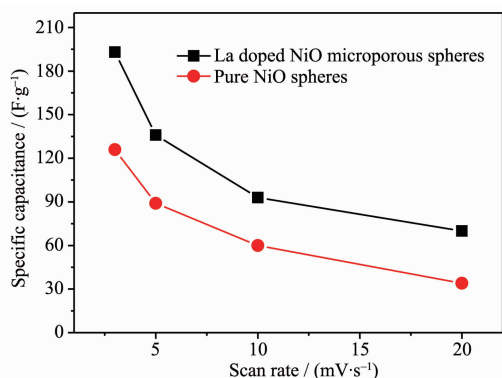


图 6 掺杂前后电极比容量与扫描速度之间的关系曲线

Fig.6 Dependence of the specic capacitance on the current density and scan rates of the 1.30mol% La doped NiO and pure NiO electrodes

时, 掺镧后电极比容量的保持率仍然高于纯氧化镍, 这是由于较小的粒径尺寸和特有的空心球多孔表面增大了活性物质的利用率, 增强了电极的电化学性能。

图 7 是掺镧 1.30mol% 电极由 30 次至 150 次每隔 10 次的循环伏安曲线, 由图可知曲线几乎重叠, 表现出较好的循环稳定性, 峰电流值经过活化阶段达到稳定后, 随着循环次数增加, 氧化峰和还原峰电流值逐渐增加, 表明比容量有所增大。由于多孔结构使电解质与电极充分接触, 为电解质的传输提供了良好的通道, 在赝电容储能过程中, 伴随着电解质离子在电极的嵌入和脱出, 适宜的孔结构起着很好的缓冲作用, 可大大提高金属氧化物电极的稳定性。当环绕着微小空腔的晶粒尺度达到数十纳米级时, Hall-Petch 效应^[34]变得显著, 材料力学性

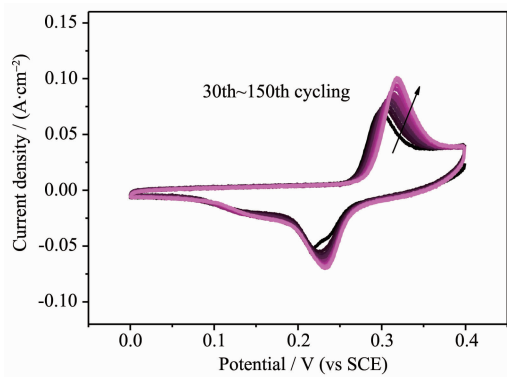


图 7 1.3mol% La 掺杂 NiO 电极多次循环伏安曲线, 扫速为 20 mV·s⁻¹

Fig.7 Cyclic voltammetry curves of 1.3mol% La doped NiO electrodes of 30 cycles to 150 cycles at a 20 mV·s⁻¹ scan rate

能增强, 这可能对超级电容器的循环稳定起一定的作用。

图 8 为不同 La 含量电极在 0~0.4 V(vs SCE) 电压范围内, 电流密度为 5 mA·cm⁻² 下的恒电流充放电曲线, 从图中可以看出, 恒电流充放电时, 放电曲线大致可分为两个阶段, 0.4~0.18 V, 电极电位快速下降, 呈典型的赝电容特性, 电容产生源于电极与电解液界面氧化还原反应或电活性物质的化学吸附; 0.18~0.1 V, 电极电位随时间变化几乎呈线性关系, 表现出理想的双层电容特性。根据比电容计算公式计算单电极比电容^[1]:

$$C_m = C/m = It/(\Delta V m)$$

式中, I 为放电电流(A), t 为放电时间(s), m 为电活性物质的质量(g), ΔV 为放电过程的电位降(V), C_m 为比电容, 计算结果如图 9 所示, 纯 NiO 电极的比电容为 102 F·g⁻¹, 随着掺 La 量的增加, 电极比容量呈现先增加后减小的趋势, 比容量分别为 157、175、205、

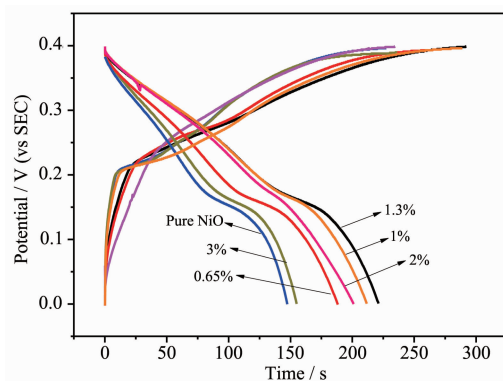


图 8 不同 La 含量电极在电流密度为 5 mA·cm⁻² 时的充放电曲线

Fig.8 Charge/discharge curves for each NiO electrode at a constant current density of 5 mA·cm⁻²

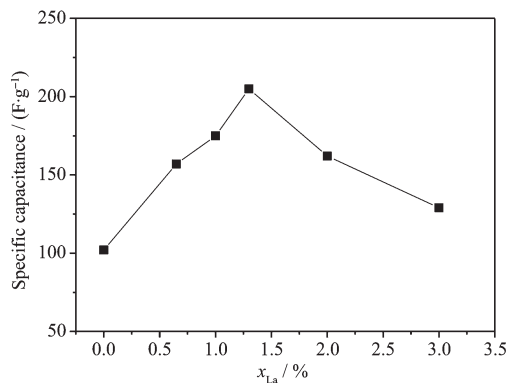


图 9 比电容与 La 掺杂比例的关系曲线

Fig.9 Relation ship of the specific capacitance and the doped mole ratio of La

$129\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中掺 La 量为 1.30% 时电极比容量最大, 是纯 NiO 电极的 2 倍, 因为加入异种高价离子 La(III), 材料形成了带正电性的缺陷, 从而需要更多的阴离子来弥补多余的正电荷, 增大了质子扩散的几率。另外, 掺杂异价离子 La 降低了 Ni^{2+} 的局域能级, 使其更易于失去电子, 因而提高了材料的电化学生活性。

图 10 是 1.3mol% La 掺杂 NiO 电极在 0~0.4 V 电压范围内, 电流密度为 $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的循环寿命和充放电效率曲线。从图中可看出, 掺 La 后(1.30%) 电极第一次充放电比电容就达到最大值, 说明掺 La 后较薄的壳层厚度和较多的孔隙结构使电解液更容易渗透, 并在短时间内进入电极内部, 这与 SEM, TEM 测试结果一致。随后比容量的降低可能是由于少量中空球的坍塌, 当循环 30 次左右时, 电极达到稳定, 200 次循环后, 比容量的保持率达到 81%, 充放电效率为 90%, 可见掺 La 后样品具有较好的稳定性和可逆性。

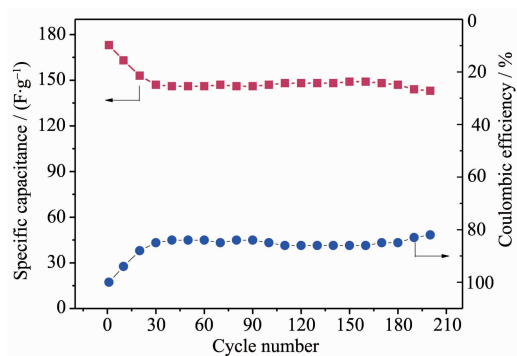


图 10 1.30mol% La 掺杂 NiO 电极在电流密度为 $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的循环寿命和充放电效率曲线

Fig.10 Specific capacitance and Coulombic efficiency of 1.30mol% La doped NiO electrodes at a constant current of $8\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

4 结 论

高价稀土元素 La 实现了对多孔 NiO 空心球的掺杂改性, 在适宜的掺杂比例内, La 掺杂不会改变 NiO 的晶型, 但对其形貌和电化学性能有显著影响。La 掺杂量为 1.30mol% 时, 空心球尺寸和壳层厚度明显降低, 且壳层带有大量不规则的微孔间隙。同时, 该样品具有最佳的电容性能, 单电极比电容高达 $205\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, 较未掺杂的 NiO 电极提高了 50%, 且表现出最好的循环稳定性和可逆性。说明 La 掺杂 NiO 是一种优良的超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] Conway B E, Birss V, Wojtowicz J. *J. Power Sources*, **1997**, **66**:1-14
- [2] Kim J H, Zhu K, Yan Y F, et al. *Nano Lett.*, **2010**, **10**:4099-4104
- [3] Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, **2008**, **7**:845-849
- [4] Wang D W, Li F, Chen Z G, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:7195-7200
- [5] Liu T C, Pell W G, Conway B E. *Electrochim. Acta*, **1999**, **17**:2829-2842
- [6] Kumar Meher S, Ranga Rao G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:15646-15654
- [7] Yu P, Zhang X, Wang D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:528-533
- [8] Devaraj S, Munichandraiah N. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:4406-4417
- [9] Yousefi T, Golikand A N, Mashhadizadeh M H, et al. *Current Appl. Phys.*, **2012**, **12**:193-198
- [10] Xu L P, Ding Y S, Chen C H, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:308-316
- [11] Li H L, Liu S Q, Huang C H, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **58**:89-94
- [12] Lee J W, Ahn T, Kim J H, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56**:4849-4857
- [13] Kuang D B, Lei B X, Pan Y P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:5508-5513
- [14] Song X F, Gao L. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:15299-15305
- [15] Wang L, Hao Y J, Zhao Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2010**, **183**:2576-2581
- [16] ZHU Zhen-Feng(朱振峰), ZHANG Yi-Li(张艳丽), LIU Hui(刘辉), et al. *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2011**, **11**(42):2053-2056
- [17] Zhu H, Tao J, Dong X. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:2873-2879
- [18] Zhao Y Y, Martens W N, Bostrom T E, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**:2110-2116
- [19] Dou X C, Sabba D, Mathews N, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**:3938-3945
- [20] Manna S, Deb A K, Jagannath J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:10659-10662
- [21] Ling Y C, Wang G M, Wheeler D A, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**:2119-2125
- [22] Arumugam D, Kalaigan P G. *J. Electroanal Chem.*, **2010**, **648**:54-59
- [23] YI Guan-Gui(易观贵), XIAO Yong(肖勇), HE Wen-Qi(贺文启), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(1):162-166

- [24]Shojaie A F, Loghmani M H. *Chem. Eng. J.*, **2010**,**157**:263-269
- [25]Signorelli A J, Heyes R G. *Phys. Re. B*, **1973**,**8**:81-83
- [26]Schneider W D, Delley B, Wuilound E, et al. *Phys. Re. B*, **1985**,**32**:6819-6822
- [27]Fuggle J C, Campagna M, Zolnierrek Z, et al. *Phys. Re. Lett.*, **1980**,**45**:1597-1592
- [28]Jing F J, Wang L, Liu Y W, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **515**:1219-1222
- [29]WU Dao-Ming(吴道明), CHEN Fan-Cai(陈范才), XU Chao (徐超), et al. *Electronic Components Mater.*(*Dianzi Yuanjian Yu Cailiao*), **2011**,**30**(5):31-34
- [30]SHEN Chen-Fei(沈辰飞), ZHENG Ming-Bo(郑明波), XUE Lu-Ping (薛露平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2011**,**27**(3):585-589
- [31]Meher S K, Justin P, Rao G. R. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**: 8388-8396
- [32]Mai Y J, Tu J P, Xia X H, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:6388-6393
- [33]Xie X F, Gao L. *Carbon*, **2007**,**45**:2365-2373
- [34]Calliste W D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering. 2nd Ed.* New York: John Wiley & Sons, **2007**.