# 脱合金制备纳米多孔双金属氧化物 $NiMoO_4$ 及其电化学性能

周 琦* 郑 斌 李志洋 王亚飞 冯基伟
(兰州理工大学材料科学与工程学院,兰州 730050)

**摘要**：采用快速凝固与脱合金相结合的方法制备纳米多孔 Ni-Mo 合金,然后退火获得三维双连续纳米多孔 $NiMoO_4$,采用 XRD、SEM、TEM 对多孔 $NiMoO_4$ 的成分、形貌和结构进行表征,并通过循环伏安、恒电流充放电等方法测试多孔 $NiMoO_4$ 电极的电化学性能。结果表明,$Ni_5Mo_5Al_{90}$ 和 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 经脱合金和退火均可获得纳米多孔 $NiMoO_4$,Mo 元素对脱合金具有钉扎作用,可减小多孔合金的骨架和孔隙尺寸,由 $Ni_5Mo_5Al_{90}$ 合金获得纳米多孔 $NiMoO_4$ 表现出更为优异的超电容性能,其在 1 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度比容量达 708 $F\cdot g^{-1}$,当电流密度增加 20 $A\cdot g^{-1}$,其比容保持率达 57.1%。在 4 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度下循环充放电 1 000 次,其比容保持率达 91.2%。

**关键词**：快速凝固；脱合金化；纳米多孔 $NiMoO_4$；超级电容器
**中图分类号**：TG146.1；TQ138.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2017)08-1416-07
**DOI**：10.11862/CJIC.2017.145

## Preparation and Electrochemical Performance of Nanoporous $NiMoO_4$ by De-alloying

ZHOU Qi* ZHENG Bin LI Zhi-Yang WANG Ya-Fei FENG Ji-Wei
(*College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou* 730050, *China*)

**Abstract:** Nanoporous Ni-Mo alloy was prepared by a method of rapid quenching and de-alloying, and the samples were annealed to synthesize the nanoporous $NiMoO_4$ material. The composition, morphology and microstructure of $NiMoO_4$ were analyzed by XRD, SEM and TEM. The electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that the 3D bicontinuous nanoporous $NiMoO_4$ can be prepared by de-alloying and annealling of the $Ni_5Mo_5Al_{90}$ and $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ alloy. Molybdenum with a low surface diffusivity has a pinning effect on mobile Ni atoms, thus leading to the decrease of the skeleton and pore size. The specific capacitance of nanoporous $NiMoO_4$ prepared by $Ni_5Mo_5Al_{90}$ is 708 $F\cdot g^{-1}$ at current density of 1 $A\cdot g^{-1}$ and its retention ratio remains at 57.1% when the current density increases to 20 $A\cdot g^{-1}$. After galvanostatic charge-discharge 1 000 cycles at 4 $A\cdot g^{-1}$, the retention ratio of specific capacitance is 91.2%.

**Keywords:** rapid quenching; dealloying; nanoporous $NiMoO_4$; supercapacitor

超级电容器作为一种新型储能器件，其兼具传统物理电容器的高比功率性与二次化学电源的高比容量性,更具有充放电速度快、循环寿命长、使用温度范围宽等优点,有望应用于电动汽车、通讯、航空航天、国防等领域，引起学术界和工业界的广泛研究[1-3]。电极材料是超级电容器的核心组成部分,其性能直接决定了超级电容器的性能,金属氧化物/氢氧化物基于材料二维或准二维空间内快速氧化/还原反应的赝电容进行储能，其理论比容量可达双电层电容的 10~100 倍[4-6]。其中,$RuO_2$ 具有优异的比电容性和良好的循环稳定性，被公认为是最理想的赝电容电极材料，但其高昂的价格及对环境的污染限制

收稿日期:2017-03-01。收修改稿日期:2017-05-15。
国家自然科学基金(No.51661018)资助项目。
*通信联系人。E-mail:zhouxq301@sina.com,Tel:0931-2973960

了其商业化生产[7]。因此,开发其它价格更为低廉、环境友好型的替代材料已成为目前的研究热点。

近年来,$NiMoO_4$、$CoMoO_4$、$MnMoO_4$ 等金属钼酸盐因价格低廉、资源丰富、环境友好且具有良好的赝电容性能而被作为电极材料逐步研究开发[8-10]。其中,$NiMoO_4$ 可以看作是 NiO 与 $MoO_3$ 的复合金属氧化物,因而具有多重氧化态使其表现出更高的氧化还原活性,此外,$NiMoO_4$ 较单一金属氧化物 NiO 具有更高的电导率[11-12]。纳米化设计能有效提升 $NiMoO_4$ 电极材料的超电容性能,已有文献报道通过水热合成、溶胶凝胶、共沉积等方法制备出一维纳米棒状、二维纳米片层状 $NiMoO_4$,均表现出良好的比电容性能[13-15]。但在充放电过程中,$NiMoO_4$ 电极材料的体积会发生较大变化,造成应力的累积,粒子容易粉化和团聚,降低材料的比表面积,影响传质速率与电子转移速率,导致材料比容量和循环性能衰减严重。对 $NiMoO_4$ 电极材料进行三维多孔化构筑,以提高材料的机械稳定性是解决这一问题的有效途径。

脱合金化法通过选择性腐蚀溶解去除合金中的活泼金属,剩余惰性金属原子经扩散生长形成多孔骨架,其具有开放式的三维双连续微观结构、新颖结构和界面特性,已成为国内学者的关注热点[16-17]。纳米尺寸的三维双连续多孔结构可有效增强材料的机械强度,同时具有高比表面积、独特的界面效应及小尺寸效应,能有效提高电解液渗透、扩散、界面反应的传质速率和电子转移速率。本文采用脱合金化制备纳米多孔 Ni-Mo 合金,通过退火获得三维双连续纳米多孔 $NiMoO_4$ 材料,对其组分、形貌及微观结构进行表征,并测试电化学性能,研究三维双连续纳米多孔 $NiMoO_4$ 材料的超电容性能,为制备赝电容材料提供新思路,并丰富脱合金化法制备纳米多孔金属领域的研究内容。

## 1　实验部分

采用分析纯 Ni 粉(≥99.5%)、Mo 粉(≥99%)和 Al 粉(≥99.5%)为原材料,按原子百分比 2.5:2.5:95 和 5:5:90 配制粉末,球磨混料后,利用等静压机将粉末压制成直径 15 mm 的圆柱坯体,采用高频真空感应炉熔炼。将熔炼后的铸态合金打磨破碎用真空快淬炉设备加热至熔化,通过高纯氩气将液态金属喷射到表面线速度为 18 $m\cdot s^{-1}$ 的铜辊上快速凝固,制备出宽度 4~6 mm、厚度 20~40 μm 的 Ni-Mo-Al 前驱体合金薄带,再用氩气充分除氧的 25% NaOH 溶液进行脱合金化自由腐蚀,腐蚀温度为 65 ℃,时间为 30 h,脱合金化后的试样用去离子水与无水乙醇冲洗至中性。最后在空气氛围下,将多孔合金 600 ℃退火 5 h 获得纳米多孔 $NiMoO_4$ 材料。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相组成 (Cu $K\alpha$,$\lambda$=0.154 nm,$U$=40 kV,$2\theta$=10°~100°),采用场发射扫描电镜(JSM-6700)附带 X 射线能谱仪(EDS)装置(5.0 kV)和透射电子显微镜(JEM2010)测试样品的微观结构与成分。

将 $NiMoO_4$ 研磨成粉,与质量分数为 7.5%的乙炔黑和 7.5%的导电石墨混合均匀,滴加质量分数为 5%的聚四氟乙烯乳液和适量无水乙醇调至糊状,涂覆到预先处理好的泡沫镍集流器上,涂覆面积为 1 $cm^2$,60 ℃干燥 10 h,最后将其在 10 MPa 下压制成片。电化学测试在华辰 CHI660d 电化学工作站上进行,采用三电极体系,辅助电极和参比电极分别为 10 mm×10 mm 铂片和饱和甘汞电极,电解液为 2 $mol\cdot L^{-1}$ KOH 溶液。

## 2　结果与讨论

### 2.1　前驱体合金薄带的物相组成

Ni、Mo 与 Al 元素之间的标准氢电极电位差(SHE)分别为 1.405 和 1.462 V,前驱体合金 Al 原子分数为 90%和 95%,符合脱合金化活泼组元与惰性组元需存在较大电极电位差且活泼组元含量超过

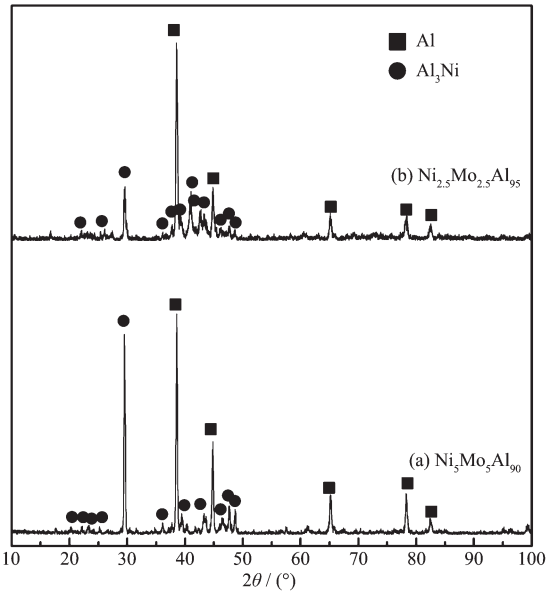



图 1　Ni-Mo-Al 合金薄带的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of Ni-Mo-Al alloys

临界阈值的发生条件。图 1 为 Ni-Mo-Al 前驱体合金薄带 XRD 图，由图可见，$Ni_5Mo_5Al_{90}$ 与 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金均由 α-Al 相与 $Al_3Ni$ 相组成，Mo 以固溶形式存在于合金中，根据 Chung[18]在内标法基础上提出的 $K$ 值法可知，$Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金中的 α-Al 相具有更高相对含量。由于 α-Al 相与 $Al_3Ni$ 相腐蚀速率不同，α-Al 相作为易腐蚀相优先腐蚀形成的腐蚀通道，促进电解液渗入合金内部，有利于脱合金化快速进行。

## 2.2 脱合金化后的物相组成与微观结构

图 2 为 Ni-Mo-Al 合金经 25% NaOH 溶液脱合金化后的 XRD 图，其物相组成均为 Ni 相与 Mo 相，未检测到含 Al 相，已完全脱合金化形成 Ni-Mo 合金。

图 3 为 Ni-Mo-Al 合金脱合金化后的 SEM 形貌，可见 2 种成分合金脱合金化后都获得了分布均匀的三维双连续纳米多孔结构，但两者骨架和孔隙尺寸明显不同。其中，$Ni_5Mo_5Al_{90}$ 合金脱合金化后形成的双连续纳米多孔结构，其骨架尺寸约为 30~60 nm，孔径尺寸约为 30~50 nm；$Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金脱合金化后形成的双连续纳米多孔结构，其骨架尺寸约为 50~100 nm，孔径尺寸约为 50~100 nm。就单一物相而言，其惰性组元含量越高化学活性越低，双相合金中不同化学活性的两相在脱合金化过程中往往具有协同效应[19-20]。α-Al 相作为易腐蚀相优先腐蚀形成大量的腐蚀通道，合金/溶液界面的脱合金化逐渐向合金内部推进，α-Al 相与难腐蚀相 $Al_3Ni$ 相及电解液界面形成一种共同的接触，这种两固相与电解液的充分接触能产生协同效应，促进 α-Al 相和 $Al_3Ni$ 相共同脱合金化，Ni 原子和 Mo 原子逐步暴露于固液界面处，通过表面扩散聚集成团簇重新

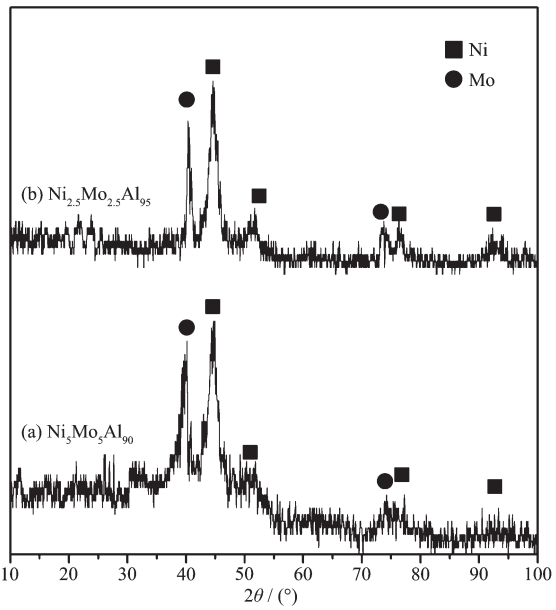
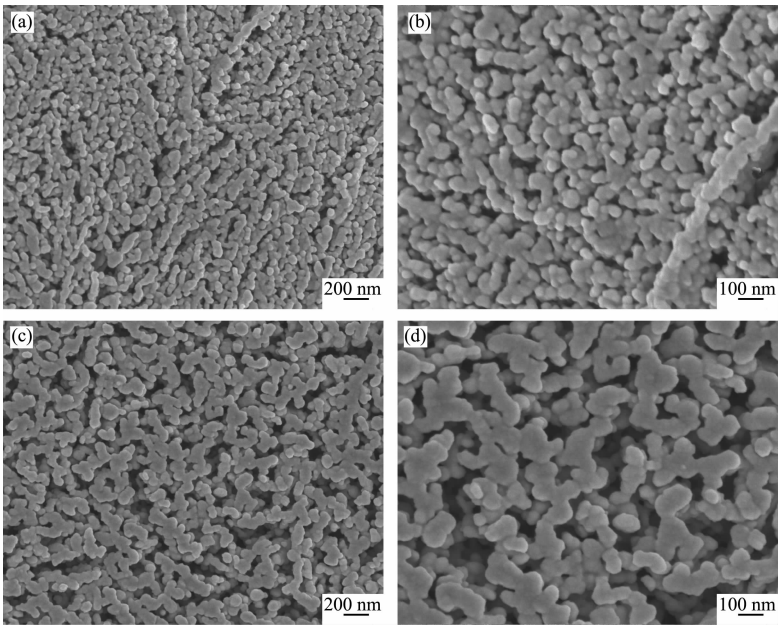



图 2 Ni-Mo-Al 合金脱合金化后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ni-Mo-Al alloys after de-alloying




(a, b)$Ni_5Mo_5Al_{90}$; (c, d) $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$

图 3 Ni-Mo-Al 合金脱合金化后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of Ni-Mo-Al alloys after de-alloying

形核生长形成骨架结构，进而连接形成多孔结构。Snyder 等[21]研究表明,低表面扩散速率的原子在脱合金化过程中产生“钉扎”作用,因而具有低扩散速率的 Mo 原子可阻碍高扩散速率 Ni 原子的运动将其“钉扎”在 Mo 原子周围,缩短扩散自由程,从而起到减小骨架尺寸和孔隙尺寸的作用，$Ni_5Mo_5Al_{90}$ 较 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金,随着前驱体合金中表面扩散速率较低的 Mo 含量的增加，可更为有效阻碍 Ni-Mo 合金的扩散,从而获得结构单元(孔径和骨架)更小的纳米多孔形貌。

### 2.3　纳米多孔 $NiMoO_4$ 的微观结构与形貌

将脱合金化后的纳米多孔 Ni-Mo 合金进行退火处理,其 XRD 图如图 4 所示,可见,两种多孔 Ni-Mo 合金经退火后均形成纯的 $NiMoO_4$ 相(JCPDS:13-0128)，且具有较好的结晶度，其在 14.34°、25.40°、28.91°、32.66°和 43.97°处出现 5 个相对较强的衍射峰,其分别对应 $NiMoO_4$ 的(110)、($\bar{1}$12)、(220)、($\bar{2}$22)和(330)晶面。

图 5 为 $NiMoO_4$ 的 SEM 形貌图，由图可见,退火形成的 $NiMoO_4$ 基本保持了退火前纳米多孔 Ni-Mo 合金三维双连续结构，其骨架和孔径尺寸基本与退火前相一致,表明,NiMoO4 的纳米多孔结构能够很好地遗传初始合金的结构特征,脱合金化后经退火氧化的双金属氧化物呈现出了很好的结构依赖特性。研究指出[22],赝电容电极材料在充放电过程中,材料体积膨胀和收缩产生应力累积,造成材料的粉化和团聚，是导致其循环性能衰减的主要原因,而三维多孔结构可有效增强材料的机械稳定性抑制电极材料的粉化,提高其循环性能。由于固相氧化反应时氧原子进入 Ni-Mo 骨架参与反应形成 $NiMoO_4$ 导致退火后的 $NiMoO_4$ 骨架形貌较退火前

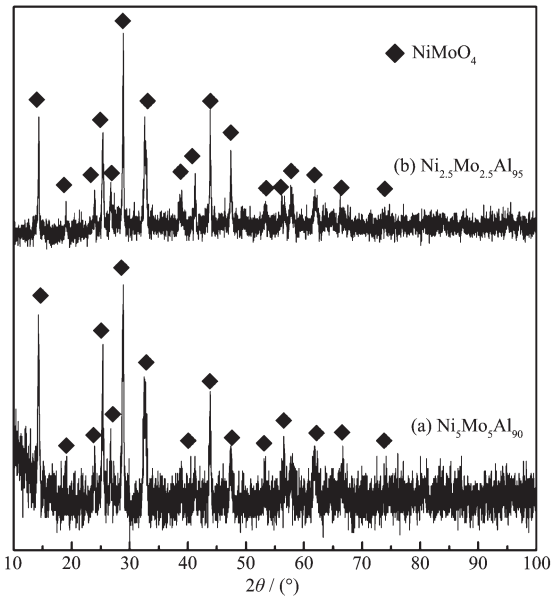
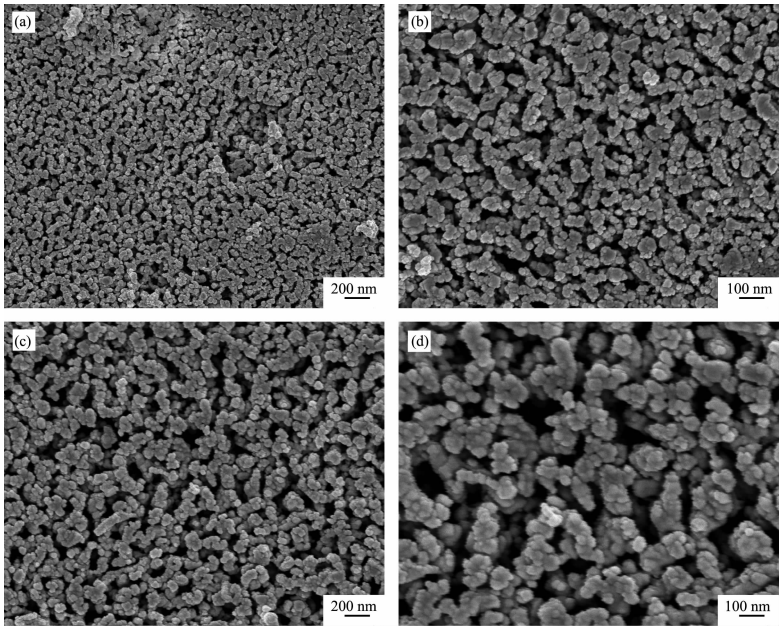



图 4　不同合金形成的 $NiMoO_4$ 的 XRD 图

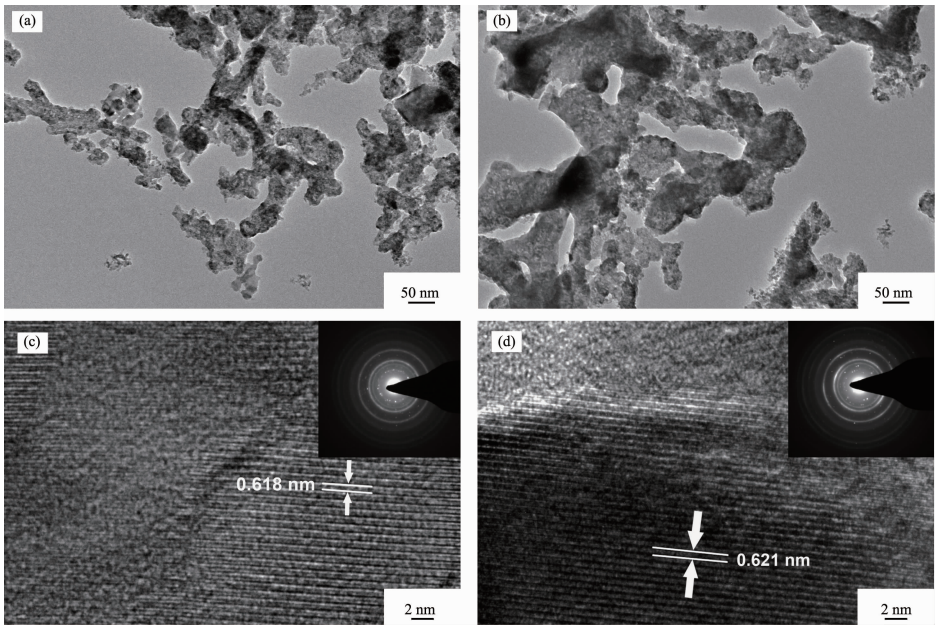
Fig.4　XRD patterns of $NiMoO_4$




(a, b) $Ni_5Mo_5Al_{90}$; (c, d) $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$

图 5　不同合金形成的 $NiMoO_4$ 的 SEM 形貌

Fig.5　SEM images of $NiMoO_4$




(a, c) $Ni_5Mo_5Al_{90}$; (b, d) $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$

图 6 不同合金形成的 $NiMoO_4$ 的 TEM

Fig.6 TEM images of $NiMoO_4$

的 Ni-Mo 骨架变得粗糙凹凸不平,这将有利于进一步增大材料的比表面积。

图 6 为两种 $NiMoO_4$ 的 TEM 照片, 由图 6(a,b)可知,$Ni_5Mo_5Al_{90}$ 合金获得的 $NiMoO_4$ 骨架尺寸小于 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金获得的 $NiMoO_4$, 两者骨架上均可以观察到更为细小的介孔结构,并进一步提升材料的比表面积,同时可作为电解液的缓冲区,有利于电解质更有效的渗透, 提供更多的电化学活性位点,提供良好的电荷转移通道,减小了电荷转移和离子迁移的阻抗。图 6(c,d)为两种 $NiMoO_4$ 的高分辨 TEM 图,两者均能观察到明显的晶格条纹,测量其晶面间距分别为 0.618 和 0.621 nm,其与 $NiMoO_4$ 的(110)面间距 0.617 nm 十分接近,且两者具有相同的衍射环花样, 说明退火后所获得的为多晶态的 $NiMoO_4$。

## 2.4 BET 分析

图 7 为 2 种 $NiMoO_4$ 的 $N_2$ 吸脱附曲线和孔径分布图,由图可见,两者的 $N_2$ 吸脱附曲线为Ⅳ类曲线,均出现了明显的滞后环,这是典型介孔结构材料内发生毛细凝聚而产生的特性。两者的比表面积分别为 68 和 50 $m^2 \cdot g^{-1}$, 平均孔径分别为 14.10 和 17.24 nm。而相应的孔径分布曲线中可以看出,2 种多孔 $NiMoO_4$ 均具有孔径小于 10 nm 的细小介孔结构存在,这与 TEM 所观察到结果一致。采用脱合金化所得到的这种小尺寸孔隙能够有效地增大材料的比表面积及活性物质参与法拉第反应的活性位

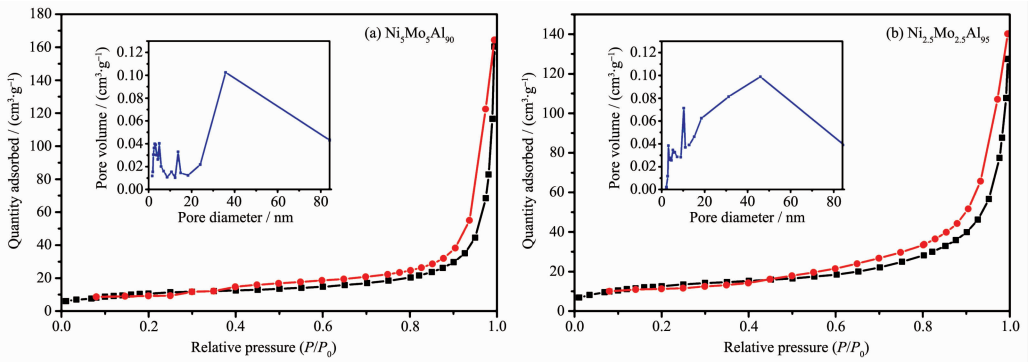



图 7 不同合金形成的 $NiMoO_4$ 的 $N_2$ 吸脱附曲线和孔径分布图

Fig.7 $N_2$ adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution curves of $NiMoO_4$

点,而大尺寸的孔隙则能够为电解质的迁移提供有效通道,改善材料的倍率性能。

## 2.5　电化学性能

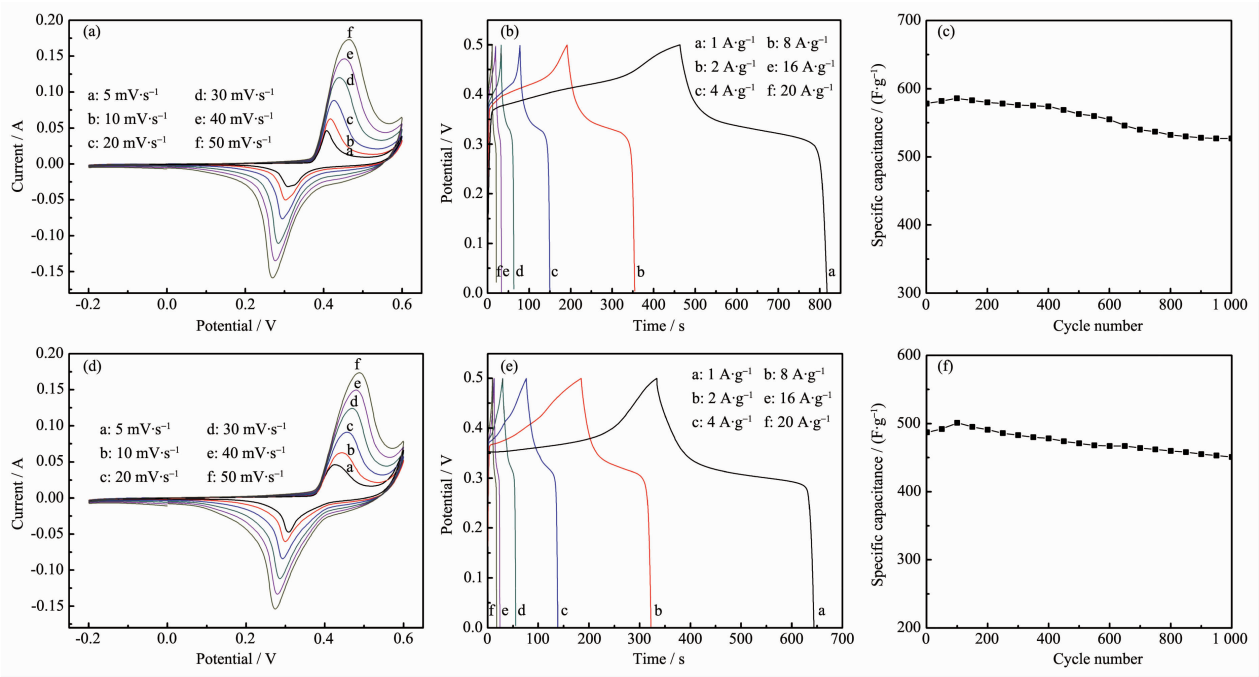
为了进一步证实所制备纳米多孔 $NiMoO_4$ 的电化学性能，我们对 2 种试样进行了电容性能测试。图 8(a)、(d)分别为 $Ni_5Mo_5Al_{90}$ 和 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金获得的纳米多孔 $NiMoO_4$ 在不同扫描速率下的循环伏安曲线,可见,在不同的扫描速率下每条曲线都具有一对明显的氧化还原峰,说明其储能机理主要由 $NiMoO_4$ 的赝电容产生。研究表明[23],$NiMoO_4$ 氧化还原峰出现的电位基本与 NiO 的电位点相一致,因而 $NiMoO_4$ 的赝电容主要由 $Ni^{2+}/Ni^{3+}$氧化还原反应电对所产生。随着扫描速率的增大,电极材料的电子转移速率变小,产生极化现象,导致氧化峰向正方向偏移而还原峰向负方向偏移,但循环伏安曲线的形状未发生明显变化保持相似形状,说明所制备的纳米多孔 $NiMoO_4$ 均具有优异的氧化还原可逆性。

图 8(b)、(e)分别为 2 种纳米多孔 $NiMoO_4$ 在不同电流密度下的恒流充放电曲线,可以看出,其曲线在不同电流密度下基本具有相似的形状和近似的对称性，表明纳米多孔 $NiMoO_4$ 具有良好的氧化还原可逆性和库伦效率。根据比电容计算公式计算其比电容:

$$C=\frac{I\Delta t}{M\Delta V} \tag{1}$$

式中:$C$ 为比容量,$F\cdot g^{-1}$;$I$ 为放电电流,mA;$\Delta t$ 为放电时间,s;$M$ 为活性物质质量,mg;$\Delta V$ 为电压降,V。计算可知，由 $Ni_5Mo_5Al_{90}$ 合金获得的纳米多孔 $NiMoO_4$ 在 1、2、4、8、16、20 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下,其比容分别为 708、651、578、483、442、408 $F\cdot g^{-1}$,由 $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ 合金获得的纳米多孔 $NiMoO_4$ 则为 618、550、498、408、362 和 340 $F\cdot g^{-1}$。随电流密度增大,材料内部参与法拉第反应的电解液扩散和电子传导受到限制,活性物质不能被充分利用,导致比容量降低，而纳米多孔 $NiMoO_4$ 材料在 20 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下其比容量相对于 1 $A\cdot g^{-1}$ 保持率分别达到 57.1%和 55.0%,表现出良好的倍率性能。前者具有更为优异的比容量与倍率性能,这是由于其更为细小的骨架与孔隙结构使其具有更高的比表面积和较低的电极内阻。

图 8(c)、(f)为纳米多孔 $NiMoO_4$ 在 4 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度下循环寿命曲线,可见,在初期循环过程中,随着循环次数的增加,电活性物质被不断活化,比电容逐渐提高，经 1 000 次循环充放电后两者的比容量保持分别为 91.2%和 90.7%，表现出优异的循环稳定性，这得益于 $NiMoO_4$ 三维双连续的纳米多孔




Cyclic voltammetry curves of $Ni_5Mo_5Al_{90}$ (a) and $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ (d); Charge/discharge curves of $Ni_5Mo_5Al_{90}$ (b) and $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ (e); cycle life data curve of of $Ni_5Mo_5Al_{90}$ (c) and $Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$ (f)

图 8　纳米多孔 $NiMoO_4$ 的电化学性能

Fig.8　Electrochemical performance of nanoporous $NiMoO_4$

结构,赋予电极材料具有一定的机械稳定性,有效缓解了电极反应过程中的体积变化,抑制了活性物质的粉化和团聚,从而提高电极的循环稳定性。

## 3 结 论

(1) 快速凝固制备$Ni_5Mo_5Al_{90}$和$Ni_{2.5}Mo_{2.5}Al_{95}$前驱体合金薄带,经 NaOH 溶液脱合金化可获得具有三维双连续结构的纳米多孔 Ni-Mo 合金,其骨架尺寸分别为 30~60 nm 和 50~100 nm, 孔径尺寸分别为 30~50 nm 和 50~100 nm,Mo 元素对脱合金化具有钉扎作用,可减小多孔合金的骨架和孔径尺寸。

(2) 纳米多孔 Ni-Mo 合金退火后, 遗传了多孔形貌,形成多晶态纳米多孔 $NiMoO_4$,其中 $Ni_5Mo_5Al_{90}$ 合金获得更细小纳米多孔结构的双金属氧化物 $NiMoO_4$,表现出更为优异的超电容性能,其在 1 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度比容量达 708 $F\cdot g^{-1}$, 当电流密度增加 20 $A\cdot g^{-1}$,其比容保持率达 57.1%。在 4 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度下循环充放电 1 000 次,其比容保持率达 91.2%,表现出良好的倍率性能和循环稳定性。

**参考文献:**


[1] Goodenough J B. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**7**(1):14-18

[2] ZHU Jun-Qiu(朱君秋), LU Heng-Da(路恒达), WANG Xin (王欣), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2013**,**42**(3):555-559

[3] González A, Goikolea E, Barrena J A, et al. *Renewable Sustainable Energ. Rev.*, **2016**,**58**:1189-1206

[4] Qiu H J, Peng L, Li X, et al. *Mater. Lett.*, **2015**,**158**:366-369

[5] Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2011**,**6** (4):232-236

[6] NIU Yu-Lian(牛玉莲), JIN Xin(金鑫), ZHENG Jia(郑佳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(9): 1878-1884

[7] Chen W C, Hu C C, Wang C C, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**125**(2):292-298

[8] LI Xiao-Ting(李晓婷), HU Zhong-Ai(胡中爱), JIA Peng-Fei (贾鹏飞), et al. *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2013**,**41** (12):92-94

[9] Zhou C, Yang W, Zeng G, et al. *Chem. Asian J.*, **2015**,**10**(8): 1745-1752

[10]Guo D. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(24):7247-7254

[11]Jothi P R, Shanthi K, Salunkhe R R, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**(22):3694-3699

[12]Cai D, Wang D, Liu B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(24):12905-12910

[13]Liu M, Kang L, Kong L, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(18):6472-6478

[14]Cai D, Wang D, Liu Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**115** (3):358-363

[15]Ghosh D, Giri S, Das C K. *Nanoscale*, **2013**,**5**(21):10428-37

[16]DING Yi(丁轶). *J. Shandong Univ.: Nat. Sci.*(山东大学学报:理学版), **2011**,**46**(10):121-133

[17]FANG Xiu-Mei(方秀梅), LIAN Li-Xian(连利仙), LIU Ying (刘颖), et al. *Rare Metal Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2014**,**44**(11):2753-2757

[18]Chung F H, Scott R W. *J. Appl. Crystallogr.*, **1973**,**6**(3):225-230

[19]ZHOU Qi(周琦), ZHOU Quan(周全), ZANG Shu-Jun(臧树俊), et al. *Mater. Sci. Eng. Powder Metall.*(粉末冶金材料科学与工程), **2015**,**20**(4):603-608

[20]Wang X G, Qi Z, Zhao C C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(30):13139-13150

[21]Snyder J, Asanithi P, Dalton A B, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20** (24):4883-4886

[22]Xia X H, Chao D L, Qi X Y, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**12**(9): 4562-4568

[23]Liu M C, Kang L, Kong L B, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(18): 6472-6478