

纳米 CuFe_2O_4 -rGO 复合材料的制备及电化学性能

段红珍* 程 霞 罗铭宇 周芳灵 李巧玲

(中北大学理学院化学系, 太原 030051)

摘要: 采用溶剂热法成功制备了纳米 CuFe_2O_4 -rGO 复合材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和电化学工作站对样品的结构、形貌及电容特性进行表征。结果表明, CuFe_2O_4 纳米粒子均匀地分散在石墨烯片层间, 其中 CuFe_2O_4 -20%rGO 复合材料具有最优的电化学性能, 当电流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其比电容为 $1952.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, CuFe_2O_4 -20%rGO 复合材料经 1 000 次充放电后的比电容保持率为 86.17%。

关键词: 纳米 CuFe_2O_4 ; 石墨烯; 电容特性

中图分类号: O614.121; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)12-2208-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.267

Preparation and Electrochemical Properties of Nano CuFe_2O_4 -rGO Composites

DUAN Hong-Zhen* CHENG Xia LUO Ming-Yu ZHOU Fang-Ling LI Qiao-Ling

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Nano CuFe_2O_4 -rGO composites were successfully prepared by solvothermal method. The phase structure, morphology and capacitance of the sample were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical workstation, respectively. The results indicated that the CuFe_2O_4 nanoparticles were uniformly dispersed in the graphene nanosheets, and the CuFe_2O_4 -20%rGO composite shown the best electrochemical performance. When the current density is $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ the specific capacitance of the CuFe_2O_4 -20% rGO composite was $1952.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, and shown an excellent cycling stability along with 86.17% specific capacitance retained after 1 000 cycle tests.

Keywords: nano CuFe_2O_4 ; graphene; capacitance

0 引 言

随着社会的发展,人们在生产和生活中需要消耗越来越多的能源,环境污染和能源危机日益加剧,迫使人们寻找开发清洁、环保、高效的储能装置。超级电容器具有功率密度大、比容量大、循环寿命长、环境友好性等特点^[1-3],是新一代最具潜力的储能装置之一。

目前关于超级电容器的研究主要集中在开发新型高效的电极材料方向,电极材料主要包括碳基

材料、导电聚合物、金属氧化物及其复合材料等。应用于超级电容器的碳基材料主要包括活性碳^[4]、碳气凝胶^[5-6]、碳纳米管^[7-8]和石墨烯等,其中石墨烯应用于超级电容器电极材料是目前文献报道最多的。石墨烯是一种新型二维碳材料,具有纳米片层结构、极大的理论比表面积和快速的电子传递性^[9-12],其作为超级电容器电极材料时具有功率密度高、循环寿命长的优点,在电化学领域显示着巨大的潜力。然而,严重的层间堆叠现象使其有效比表面积大大减少,进而导致石墨烯基超级电容器电极材料

收稿日期:2017-02-28。收修改稿日期:2017-07-20。

国家自然科学基金(No.51272239)资助项目。

*通信联系人。E-mail: Duanhz2000@163.com

存在比电容量较小^[13],比能量密度低等缺点。金属氧化物中的 RuO_2 ^[14-15]是早前文献报道中具有较好电容特性的电极材料,但是 RuO_2 存储量少、价格昂贵和对环境产生污染的特点极大限制了其在电容器方面的商业应用。目前,人们致力于寻找价格低廉、具有优良电容特性以及环境友好型的法拉第电容电极材料,例如 NiO ^[16]、 Co_3O_4 ^[17]、 MnO_2 ^[18]、 Fe_3O_4 ^[19]等。但是,金属氧化物作为法拉第电容电极材料具有导电性能较差、法拉第反应较慢和充放电循环稳定性差等缺点。近些年来,石墨烯与金属氧化物的复合电极材料得到了广泛关注^[20-24],复合电极材料期待达到两者电化学方面的协同效应,一方面金属氧化物的存在可以有效地改善石墨烯层间堆叠,另一方面石墨烯特有的片层结构给金属氧化物提供均匀分散的载体,并且提高了金属氧化物的导电性。

尖晶石型铁酸盐(MFe_2O_4)是一种具有磁性的金属氧化物,应用于磁性材料、催化材料、吸波材料、电极材料等方面^[25-27],目前应用于电化学方面的报道逐渐增多,Kotutha 等^[28]采用水热法制备的 rGO/ MnFe_2O_4 , 电流密度为 $5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容是 $274.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;Zhao 等^[29]采用静电纺丝直接退火的方法制备了具有中空结构的纺丝状的 CuFe_2O_4 , 电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其比电容为 $28 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文采用简便的一步溶剂热法制备了具有纳米 CuFe_2O_4 /rGO 复合材料,并测试其应用于超级电容器方面的电化学性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铁(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);硝酸铜(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP,天津市福晨化学试剂厂);乙二醇(分析纯,天津市光复精细化工研究所);乙酸铵(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司);无水乙醇(分析纯,天津市福晨化学试剂厂)。

1.2 实验步骤

1.2.1 CuFe_2O_4 的制备

称取 $4 \text{ mmol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $2 \text{ mmol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 1 g 乙酸铵、一定量的 PVP,放入 100 mL 的烧杯中,加入 55 mL 乙二醇。经超声分散、磁力搅拌至溶解均匀,之后将其转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬,装入不锈钢反应釜,放入恒温干燥箱中于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h 。自然冷却,抽滤,分别用蒸馏水、无水

乙醇洗涤反应产物 2 次,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 12 h ,取出研磨,得到 $\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{CF}3)$,采取同样的方法在不同温度 $160 \text{ }^\circ\text{C}(\text{CF}1)$ 、 $180 \text{ }^\circ\text{C}(\text{CF}2)$ 下制备 CuFe_2O_4 样品。

1.2.2 CuFe_2O_4 -rGO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO),称取 0.053 g 的氧化石墨烯,放入 100 mL 的烧杯中,加入 55 mL 乙二醇,超声分散 1 h ,再称取 $4 \text{ mmol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $2 \text{ mmol Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 1 g 乙酸铵、一定量的 PVP,放入超声分散均匀的氧化石墨烯溶液中,经磁力搅拌均匀后,将其转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬,装入不锈钢反应釜,放入恒温干燥箱中于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h 。自然冷却,抽滤,分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤反应产物 2 次,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥 12 h ,取出研磨,得到 CuFe_2O_4 -rGO(10%)(CF3-10%rGO)。采取同样的方法制备不同石墨烯含量的 CuFe_2O_4 -rGO 样品 (CF3-15% rGO、CF3-20% rGO、CF3-25%rGO、CF3-30%rGO)。

1.3 样品表征

采用德国布鲁克 D8-advance 型 XRD 对样品的物相进行分析。测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,X 射线波长 0.154 nm ,工作电压为 40 kV ,工作电流为 40 mA ,扫描速率 $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描角度 2θ 分别为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 和 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本 Hitachi 的 H-800 型的透射电子显微镜对产物的结构和形貌进行观察(取少量样品的乙醇分散液滴加到铜网上进行观察)。采用日本株式会社的 JEOLJSM-6380LV 扫描电子显微镜对产物的形貌进行观察。

1.4 电极制备及电化学性能测试

将不同质量比的 CF3-rGO 复合材料、导电炭黑、聚四氟乙烯按质量比 $8:1:1$,滴加适量的无水乙醇混合均匀,将其均匀涂在直径为 10 mm 的泡沫镍片上,滴涂的电极材料质量控制在 $3 \sim 5 \text{ mg}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h ,在压片机上以 10 MPa 的压力将其压成薄片电极。

电极材料的循环伏安特性、恒流充放电、交流阻抗谱通过电化学工作站(VSP-300,法国比奥罗杰有限公司),采用标准的三电极体系进行测试,活性材料为工作电极,碳棒为辅助电极(对电极),甘汞电极为参比电极,电解液采用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析

图 1a 为 CF1、CF2、CF3 样品的 XRD 图。从图

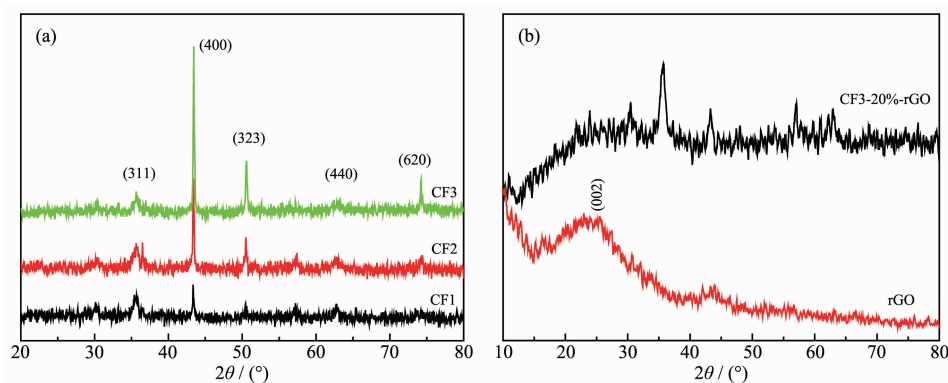


图 1 CF1、CF2、CF3(a)XRD 图与 CF3-20%rGO、rGO(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CF1, CF2 and CF3 (a); XRD patterns of CF3-20%rGO and rGO (b)

中可以看出, 160、180、200 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的 CuFe_2O_4 出现的衍射峰位置与具有尖晶石型结构 CuFe_2O_4 的标准图一致, 其对应晶面是 (311)、(400)、(323)、(440)、(620), 与具有立方尖晶石型结构的 CuFe_2O_4 的标准图一致, 而 200 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的样品的衍射峰比较尖锐且强度较大, 这说明 200 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的尖晶石型 CuFe_2O_4 晶型结构趋于更加完整, 这可能是由于反应温度越高, 所制备样品晶粒生长速度越快, 样品的结晶度更高。

图 1b 为 CF3-20%rGO、rGO 样品的 XRD 图, 从图中可以看出, CF3-20%rGO 复合材料的衍射峰位置与具有立方尖晶石型结构的 CuFe_2O_4 的标准图基本一致, 图中没有出现 rGO(002) 的特征衍射峰, 这主要是因为溶剂热反应过程中, 纳米 CuFe_2O_4 负载在石墨烯表面, 增大了其层间剥离效果, 进而导致 rGO(002) 特征衍射峰的消失^[30-32]。

2.2 微观形貌分析

图 2 为 GO、CF3、CF3-20% rGO 三种样品的 SEM 图和 TEM 图。从图 2a 中可以清楚地观察到 GO 的片层结构, 从图 2b 中可以看出, GO 片层表面有许多褶皱, 单层的氧化石墨烯片也可以依稀可见。从图 2c 中可以看出, CF3 呈现的是一个小的球状状态, 进而从图 2d 中可以清晰地看出, CF3 呈现一种粒径在 200~250 nm 区间的球形形貌, 这些大的 CF3 聚合物是由很多粒径在 10 nm 左右的球形 CuFe_2O_4 粒子聚集而成的, 大的 CF3 聚合物呈现一种多孔状态, 而且能够依稀看到大的 CF3 聚合物中间呈空心状态。从图 2(e、f) 中可以看出, CF3 比较均匀的负载在石墨烯表面。上述分析可知, 所得到的 CF3-20%rGO 具有良好的分散性, 这不仅有效改善了石墨烯片层的堆叠现象和 CF3 颗粒之间的团

聚现象, 而且石墨烯作为骨架稳定了复合材料的结构, 改善了材料的电导率。

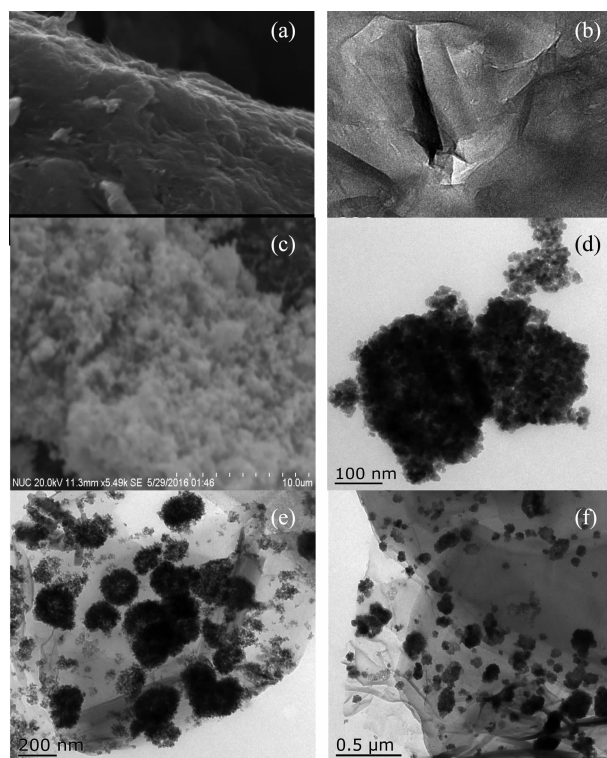


图 2 GO 的(a) SEM 图和(b) TEM 图, CF3 的(c) SEM 图和(d) TEM 图, (e、f) CF3-20%rGO 的 TEM 图

Fig.2 SEM (a)/TEM (b) of GO; SEM (c)/TEM (d) of CF3; TEM of CF3-20%rGO (e, f)

2.3 电化学性能分析

2.3.1 循环伏安分析

图 3 为样品在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的循环伏安(CV)曲线。图 3a 是扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, CF3 和 CF3-20%rGO 两种样品的 CV 曲线, 从图中可以看出这 2 种样品的 CV 曲线都存在对称的氧化

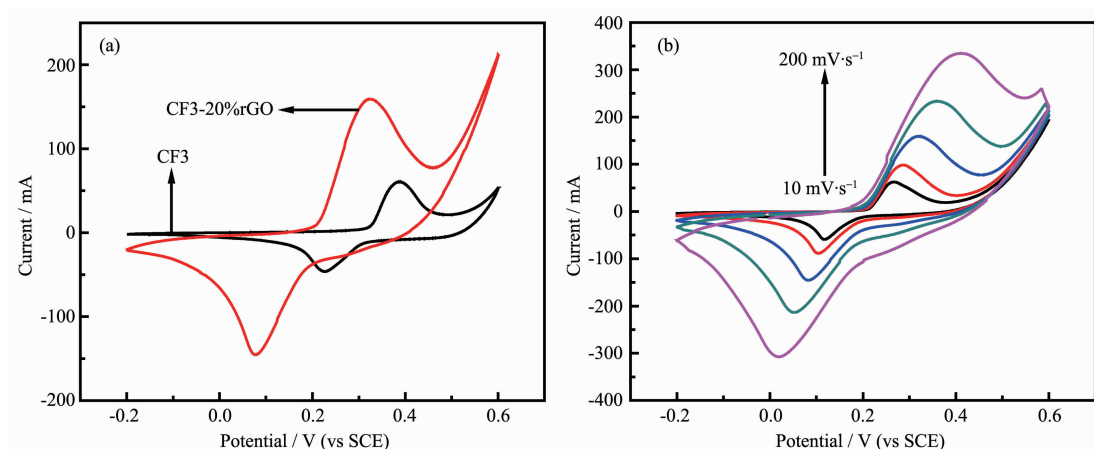


图 3 扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, CF3 和 CF3-20% rGO 的 CV 曲线(a); CF3-20%rGO(b)的不同扫描速度下的 CV 曲线
Fig.3 CV curves of CF3 and CF3-20%rGO at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a); CV curves of CF3-20%rGO at different scan rate (b)

还原峰,说明 2 种样品在电解液中发生了可逆的氧化还原反应,而且从图中可以看出,在相同的电压范围内 CF3-20%rGO 样品的 CV 曲线所包围的面积明显大于 CF3 样品所包围的面积,说明 CF3 和 rGO 的复合使得样品具有较好的电容特性和法拉第特性。图 3b 为 CF3-20%rGO 在扫描速率为 $10 \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的循环伏安曲线,测试电压在 $0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs SCE)之间,其发生的氧化还原反应如下:



由图可知,随着扫描速率的增加($10, 20, 50, 100, 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$),CF3-20%rGO 样品的 CV 曲线形状几乎没有变化,说明其具有很好的倍率特性;随着扫描速率的增加,电极极化现象也变得严重,氧化峰向正向移动,还原峰向负向移动,CF3-20%rGO 样品的比电容也随之减小。

2.3.2 充放电分析

图 4a、4b、4c 为样品在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的恒流充放电(GCPL)曲线。图 4a、4b 是电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,CF1、CF2、CF3、CF3-10%rGO、CF3-15%rGO、CF3-20%rGO、CF3-25%rGO、CF3-30%rGO 8 种样品的 GCPL 曲线,从图中可以看出这 8 种样品都具有各自的充放电特性,根据恒流充放电曲线计算比电容(C_m)的公式如下:

$$C_m = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2)$$

式中, I 为放电电流(A); Δt 为放电时间(s); m 为电极材料质量(g); ΔV 为电压区间(V)。根据公式(2)可以求得图 4a 和图 4b 中的充放电曲线的比电容,CF1: $615 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF2: $797.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3: $832.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3-

10%rGO: $937.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3-15%rGO: $977.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3-20%rGO: $1952.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3-25%rGO: $1532.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$;CF3-30%rGO: $1315 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知,不同温度下的铜铁氧体具有不同的比电容量,其中 CF3 具有最高的比电容量,为 $832.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。体系温度越高,纳米粒子成核速度越快,晶核的化学生长越快,其中 CF3 的晶型生长的最完整。CF3 粒子分散较均匀,单一粒子中存在多孔结构,此形貌增加了铜铁氧体与电解液的接触面积,缩短了 OH^- 离子的转移路程,进而促进了铜铁氧体在电解液中的氧化还原反应。随着 rGO 含量的增加,CF3-rGO 电极材料的比电容较单纯的铜铁氧体也相应的增加,在所有复合材料中 CF3-20%rGO 样品表现出最大的比电容量,为 $1952.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CF3 均匀地沉积在石墨烯片层间,这种结构使得 CF3-rGO 复合材料一方面保持了双电层效果,石墨烯具有较大的比表面积,氢氧化钾电解液能够充分浸润电极材料,电解液与具有更大比表面积的电极材料接触实现了更多的离子迁移;另一方面很好地利用了赝电容效果, CuFe_2O_4 在氢氧化钾电解液中发生了氧化还原反应, CuFe_2O_4 具有较小的粒径,大大缩短了 OH^- 离子的转移路程,提高了电极材料的利用率。此外,CF3-rGO 复合材料中 CuFe_2O_4 对石墨烯进行插层反应,改善了石墨烯的层间堆叠现象,提高了其有效比表面积,最终在双电层电容和赝电容方面达到了协同效应。但是随着石墨烯含量的进一步加大,层间堆叠现象使其有效比表面积减少,从而导致复合材料的比电容又进一步减小,这些都是双电层电容上升,赝电容下降的综合作用。

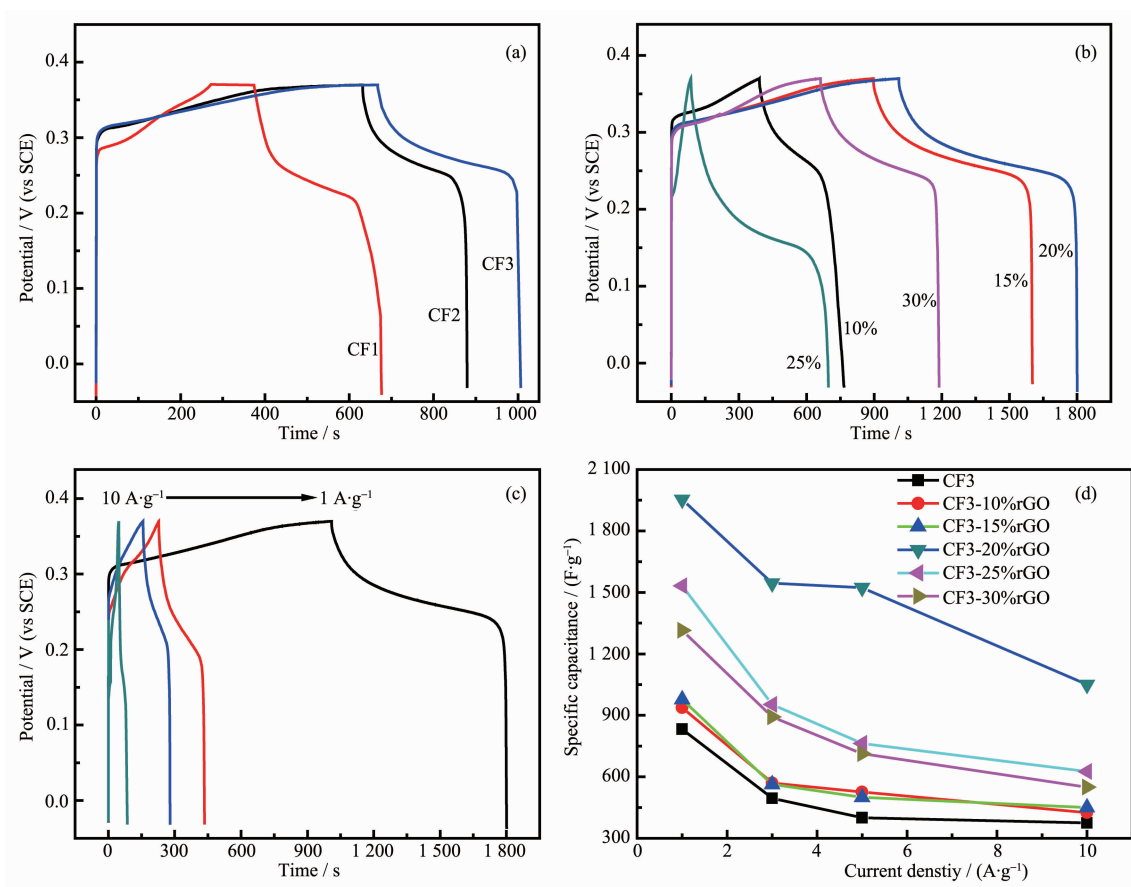


图 4 CF1、CF2、CF3 在电流密度是 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的 GCPL 曲线 (a); CF3-10%rGO、CF3-15%rGO、CF3-20%rGO、CF3-25%rGO、CF3-30%rGO 在电流密度是 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的 GCPL 曲线 (b); CF3-20%rGO 样品在 4 种电流密度 ($1, 3, 5, 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的 GCPL 曲线 (c); CF3、CF3-10%rGO、CF3-15%rGO、CF3-20%rGO、CF3-25%rGO、CF3-30%rGO 在不同电流密度 ($1, 3, 5, 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的比电容值曲线图 (d)

Fig.4 Galvanostatic charge-discharge curves of CF1, CF2 and CF3 at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (a); Galvanostatic charge-discharge curves of CF3-10%rGO, CF3-15%rGO, CF3-20%rGO, CF3-25%rGO and CF3-30%rGO at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (b); Galvanostatic charge-discharge curves of CF3-20%rGO at different current densities ($1, 3, 5, 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) (c); specific capacitances of CF3, CF3-10%rGO, CF3-15%rGO, CF3-20%rGO, CF3-25%rGO, CF3-30%rGO at different current densities ($1, 3, 5, 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) (d)

图 4c 是 CF3-20%rGO 样品在 4 种电流密度 ($1, 3, 5, 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的 GCPL 曲线。根据公式(2)可得到 CF3-20%rGO 样品在不同电流密度下的比电容分别是 $1\,952.5, 1\,560, 1\,575, 925 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 4d 是 6 种样品在不同电流密度下的比电容, 由图可知, 样品的比电容随电流密度的增大而减小, 其中 CF3-20%rGO 的比电容保持最高, 为 53.77% , 具有较好倍率性能。

2.3.3 交流阻抗分析

图 5 是 CF3 和 CF3-20%rGO 复合材料的交流阻抗图, 图中可以看出, CF3 和 CF3-20%rGO 的交流阻抗曲线都是由高频区的半圆和低频区的近似直线组成, 表明其电极反应是由电化学反应过程和

扩散过程混合控制的。高频区的半圆直径代表电荷转移电阻(R_{ct}), 直径越小代表电荷转移电阻越小, 由图可知 CF3-20%rGO 的直径小于 CF3 的直径; 交流阻抗曲线与横坐标交点的截距数值为溶液接触电阻(R_s), 由图可知, CF3 和 CF3-20%rGO 的 R_s 分别为 $0.92, 0.45 \Omega$, 后者小于前者; 在低频区的直线表示的是电解液离子扩散到电极空隙间产生的 Warburg 阻抗, 斜率越大, Warburg 阻抗越小, 由图可知, 在低频区域 CF3-20%rGO 的曲线与 X 轴的夹角要大于 45° , CF3 与 X 轴的夹角小于 45° , 说明 CF3-20%rGO 具有较小的 Warburg 阻抗。这说明 CF3-20%rGO 复合材料的导电性、电荷传递速度和溶液离子扩散率都有所提高, 进而表现出较好的电容特性。

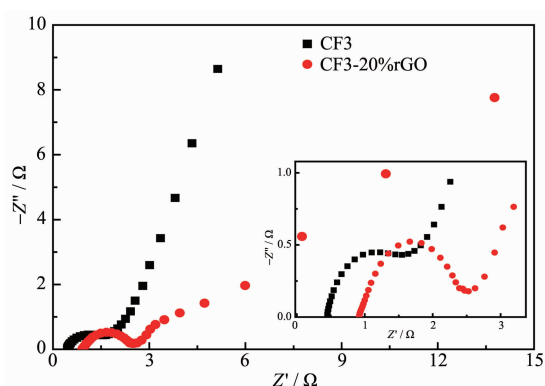
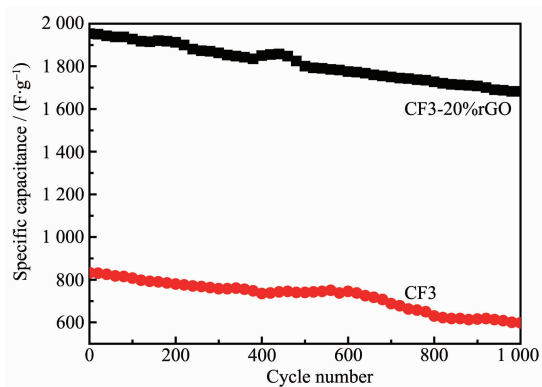


图 5 CF3 和 CF3-20%rGO 复合材料的交流阻抗图

Fig.5 Nyquist plots of CF3 and CF3-20%rGO

2.3.4 循环性能分析

图 6 是 CF3 和 CF3-20%rGO 复合材料的在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环寿命图。由图可知, CF3 和 CF3-20%rGO 经过相同次数(1 000 次)的循环充放电后, 其最终比电容分别为 597.5 、 $1\,682.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 比电容保持率分别为 71.78% 、 86.17% , 这说明石墨烯的加入不仅提高了电极材料的比电容, 同时也提高了材料的循环寿命, 有效地改善了 CuFe_2O_4 导电性能差, 循环充放电过程中易溶胀和收缩的现象。

图 6 CF3 和 CF3-20%rGO 在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环寿命图Fig.6 Capacitance retention of the CF3 and CF3-20% over cycling at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

3 结 论

本文采用简便的溶剂热法一步制备了不同温度(160 、 180 、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$)的 CuFe_2O_4 样品及在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时制备了不同掺杂比例的 CuFe_2O_4 -rGO 复合材料, 当温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所制备的 CuFe_2O_4 样品具有尖晶石型结构和纳米花状空心球形的形貌。 CuFe_2O_4 -20%rGO 复合材料在电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比电容为 $1\,952.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; 在循环充放电 1 000 次后, 比电容

保持率是 86.17% , 其具有较高的比电容、较好的倍率性能和循环稳定性, 这说明 CuFe_2O_4 的赝电容性能和 rGO 双电层电容性能起到了协同效应, CuFe_2O_4 -rGO 复合材料优异的能量储存性能使其在超级电容器方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LI Hui-Hua(李会华), SONG Juan(宋娟), ZHOU Jin-Hua(周锦华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(11):2041-2048
- [2] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**:3498-3502
- [3] Naoi K, Naoi W, Aoyagi S, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, **46**(5):1075-1083
- [4] CHEN Qiu-Fei(陈秋飞), ZHANG Xue-Jun(张学军), TIAN Yan-Hong(田艳红). *Journal of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学学报), **2008**, **35**(2):55-59
- [5] Wu X L, Wen T, Guo H L, et al. *ACS Nano*, **2013**, **7**(4):3589-3597
- [6] Izadi-Najafabadi A, Yasuda S, Kobashi K, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**(35):E235-E241
- [7] Di J, Hu D, Chen H, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**(6):5457-5464
- [8] Chmiola J, Largeot C, Taberna P L, et al. *Science*, **2010**, **328**(5977):480-483
- [9] Chen D, Feng H B, Li J H. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**(11):6027-6053
- [10] Chen J, Li C, Shi G Q. *Phys. Chem. Lett.*, **2013**, **4**(8):1244-1253
- [11] Ambrosi A, Chua C K, Bonanni A, et al. *Chem. Rev.*, **2014**, **114**(14):7150-7188
- [12] WU Shui-Sheng(伍水生), MA Bo-Kai(马博凯), JIA Qing-Ming(贾庆明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(4):561-566
- [13] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. *Science*, **2008**, **321**(5887):385-388
- [14] Hu C C, Chang K H, Lin M C, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**(12):2690-2695
- [15] Wu Z S, Wang D W, Ren W C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**(20):3595-3602
- [16] Singh A K, Sarkar D, Khan G G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(7):4684-4692
- [17] Xia J P, Tu J P, Mai Y J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:9319-9325
- [18] Duay J, Sherrill S A, Gui Z, et al. *ACS Nano*, **2013**, **7**(2):1200-1214
- [19] Wang L, Zhang X, Wang S, et al. *Powder Technol.*, **2014**, **256**:

- 499-505
- [20]Xiang D, Yin L W, Wang C X, et al. *Energy*, **2016**,**106**:103-111
- [21]Huang Y, Liang J J, Chen Y S. *Small*, **2012**,**8**(12):1805-1834
- [22]Yu S H, Conte D E, Baek S, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**(35):4293-4305
- [23]Park S K, Jin A, Yu S H, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**120**: 452-459
- [24]Valenzuela M A, Bosch P, Jimenez-Becerrill J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**148**(1/2/3):177-182
- [25]He G Y, Li J H, Chen H Q, et al. *Mater. Lett.*, **2012**,**82**:61-63
- [26]Faungnawakij K, Kikuchi R, Shimoda N, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**:9314-9317
- [27]DUAN Hong-Zhen (段红珍), CHEN Guo-Hong (陈国红), ZHOU Fang-Ling (周芳灵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(11):2181-2187
- [28]Kotutha I, Swatsitang E, Meewassana W, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2015**,**54**(6):223-240
- [29]Zhao J X, Cheng Y L, Yan X B, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**(18):5879-5885
- [30]FU Yong-Sheng (付永胜). *Thesis for Doctorate of Nanjing University of Science & Technology* (南京理工大学博士学位论文). **2013**.
- [31]Tokunaga S, Kato H, Kudo A. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:4624-4628
- [32]Cai D Y, Song M. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(35):3678-3680