

ZIFs 骨架型双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 的制备及其电化学性能

谢 方¹ 任 雨¹ 周玉青² 孙岳明¹ 王育乔^{*,1}

(¹ 东南大学化学化工学院, 先进材料研究院, 南京 211189)

(² 南京科技职业学院, 化工与材料学院, 南京 210048)

摘要: 采用离子刻蚀和化学气相沉积法制备出具有沸石咪唑酯骨架(ZIFs)型双壳层纳米笼状的 CoS/NiCo₂S₄ 并组装成超级电容器。该结构有较大的比表面积(98 m²·g⁻¹), 合适的孔道(孔径 4 nm), 且保留了 ZIFs 骨架构型。作为电极活性材料时, 具有良好的结构稳定性和电化学活性, 有利于增强所组装的超级电容器的循环稳定性和比容量。在三电极体系中, 在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下, 容量为 1 230 F·g⁻¹; 在 3 A·g⁻¹ 电流密度下循环 9 000 圈后, 初始电容保持率为 76.6%。在以该电极、活性炭电极与 KOH/聚乙烯醇(PVA)凝胶态电解质组装的器件中, 当功率密度为 702 W·kg⁻¹ 时, 能量密度达 31.6 Wh·kg⁻¹; 在 7 056 W·kg⁻¹ 的高功率密度下, 仍保持 16.5 Wh·kg⁻¹ 的能量密度。

关键词: 硫化物; 电化学; 介孔材料; 空腔; 循环稳定性; 比容量

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)09-1635-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.196

Preparation and Electrochemical Properties of ZIF-Skeleton Double-Shell Nanocage CoS/NiCo₂S₄

XIE Fang¹ REN Yu¹ ZHOU Yu-Qing² SUN Yue-Ming¹ WANG Yu-Qiao^{*,1}

(¹Institute of Advanced Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(²School of Chemical Engineering and Materials, Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, China)

Abstract: Double-shell nanocage CoS/NiCo₂S₄ was prepared by ion erosion and chemical vapor deposition using ZIF-67. The supercapacitor based on CoS/NiCo₂S₄ exhibited high specific capacitance and stability, due to its high specific surface area (98 m²·g⁻¹), abundant interconnected channel (4 nm pore diameter), and stable cavity skeleton. The three-electrode cell based on CoS/NiCo₂S₄/Ni foam maintained 76.6% initial capacitance at 3 A·g⁻¹ current density after 9 000 cycles. The cell gained a specific capacitance of 1 230 F·g⁻¹ at 1 A·g⁻¹ due to increasing active sites and rapid electron/ion transports for Faradaic reactions. The results can reflect the superior electrochemical performance of double-shell nanocage CoS/NiCo₂S₄ on specific capacitance and cycling stability. The supercapacitor was assembled by CoS/NiCo₂S₄/Ni foam, active carbon electrode and KOH/polyvinyl alcohol gel electrolyte. The device retention was 74.8% at a current density of 3 A·g⁻¹ after 7 000 cycles. The device also achieved an energy density of 16.5 Wh·kg⁻¹ at a high power density of 7 056 W·kg⁻¹. Even at a power density of 702 W·kg⁻¹, a high energy density of 31.6 Wh·kg⁻¹ can be obtained. The asymmetric device exhibited excellent energy density, power density and cycle stability. In a practical application testing, two series-connected solid-state supercapacitors provided stable electrical energy, enabling the LEDs to be successfully illuminated.

Keywords: sulfur; electrochemistry; mesoporous materials; cavity; cycling stability; specific capacitance

收稿日期: 2019-05-09。收修改稿日期: 2019-06-12。

国家自然科学基金(No.61774033)、国家重点研发计划重点专项(No.2018YFC1803100)和江苏省青蓝工程资助。

*通信联系人。E-mail: yqwang@seu.edu.cn

0 引言

超级电容器具有充放电速度快、循环寿命长、功率密度高等优点,在新型电动汽车、便携式电子设备、微型电网等领域有广阔的应用前景。电容器的容量和循环稳定性是高性能超级电容器的 2 个关键指标^[1-5]。过渡金属硫化物具有理论比电容较高、多种氧化还原形态、活性位点易于通过形貌调控而增加等诸多优点,是重要的超级电容器电极活性材料,例如:CuCo₂S₄^[6]、NiCo₂S₄^[7]、CoS^[8]等。基于过渡金属硫化物的超级电容器具有较高的比容量,但往往受到循环稳定性的制约^[6-10]。通过设计特殊结构提升硫化物的电化学稳定性是一种行之有效的方法^[11-16]。例如,将材料设计成空心结构,利用空腔降低充/放电过程体积变化的影响,防止结构坍塌^[14-16]。中空球状 MoS₂^[14]和中空线状 NiCo₂S₄ 的纳米结构^[15]均是通过空腔结构增强活性材料的电化学稳定性。沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)不仅具有稳定的骨架结构,而且含有丰富的传输孔道结构和拥有较高的比表面积^[17-20]。因此,设计和制备 ZIFs 骨架结构的过渡金属硫化物具有重要的意义:一是充分利用骨架结构提高电子传输效率;二是利用高比表面积提供丰富的反应活性位点;三是在母体骨架结构上衍生出双壳层空腔结构的同时增强电化学稳定性和提升比容量。

本文采用溶剂法合成出实心多面体 ZIF-67;再利用离子刻蚀得到核壳结构的 ZIF-67/Ni-Co 双金属氢氧化物(LDH)前驱体;然后通过化学气相沉积法(CVD)对前驱体进行硫化,制备出双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、N₂ 吸附-脱附测试等手段对材料结构进行表征,并对 CoS/NiCo₂S₄/泡沫镍电极进行了电化学性能研究。

1 实验部分

1.1 材料制备

将 25 mL Co(NO₃)₂·6H₂O(0.29 g)的甲醇溶液快速加入到 25 mL 2-甲基咪唑(0.33 g)的甲醇溶液中,持续磁力搅拌 30 min,室温静置 9 h;经过离心,70 °C 干燥 9 h,得到紫色 ZIF-67 粉末。将 50 mg ZIF-67 加入到 30 mL Ni(NO₃)₂·6H₂O (100 mg)的乙醇溶液中,磁力搅拌 30 min,经离心、干燥后得到浅紫色 ZIF-67/Ni-Co LDH 粉末。将该粉末置于管式炉中,在 N₂ 下经过 CVD 法硫化,升华硫为硫源。以 10 °C·

min⁻¹ 的升温速度,在 300 °C 下反应 2 h,自然冷却至室温后,得到黑色 CoS/NiCo₂S₄ 粉末。

1.2 材料表征

通过透射电子显微镜(TEM, JEM 200EX)和场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM6700F)观察形貌,其中 TEM 的加速电压为 200 kV,SEM 的扫描电压为 3 kV。利用 X 射线衍射(XRD, XD-3A)表征晶体结构, Cu K α 辐射(波长 $\lambda=0.154$ nm),加速电流和电压分别为 100 mA 和 40 kV,扫描范围是 5°~70°。通过测得 77 K 下 N₂ 吸附量,计算材料的比表面积和孔径分布(BET, ASAP 2020M+C)。

1.3 电化学测试

将活性材料、乙炔黑与聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 均匀混合;滴加适量的 *N*-甲基吡咯烷酮调至糊状,涂抹在预先处理好的泡沫镍基底上;有效涂覆面积为 1 cm²;70 °C 下干燥进行 12 h,经过 10 MPa 压片后,作为工作电极进行如下的电化学测试:在三电极系统进行循环伏安测试(CV)和恒电流充放电测试(GCD),铂片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,2 mol·L⁻¹ KOH 为电解质溶液;电化学阻抗(EIS)测试的振幅为 5 mV,频率范围为 0.01~100 kHz。通过恒电流测试系统(LAND-CT2001A)测量材料的循环稳定性。以 CoS/NiCo₂S₄/泡沫镍电极、活性炭电极(AC)和 KOH/聚乙烯醇(PVA)凝胶电解质组装成不对称超级电容器。其能量密度和功率密度的计算方程式如下:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{2 \times 3.6} C(\Delta V)^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (3)$$

其中, C 为质量比电容,单位为 F·g⁻¹; I 为放电电流,单位为 A; Δt 为放电时间,单位为 s; m 为负载的活性材料质量,单位为 g; ΔV 为 GCD 反应的电压窗口,单位为 V; E 为能量密度,单位为 Wh·kg⁻¹; P 为功率密度,单位为 W·kg⁻¹。其中, CoS/NiCo₂S₄ 在泡沫镍的负载量约为 1.50 mg·cm⁻²。

2 结果与讨论

2.1 双壳层结构的表征

图 1a 是双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 的合成示意图。通过溶剂法合成了 ZIF-67, Co²⁺ 与咪唑配位形成了类沸石的骨架结构^[17-18]。SEM 与 TEM 均显示 ZIF-67

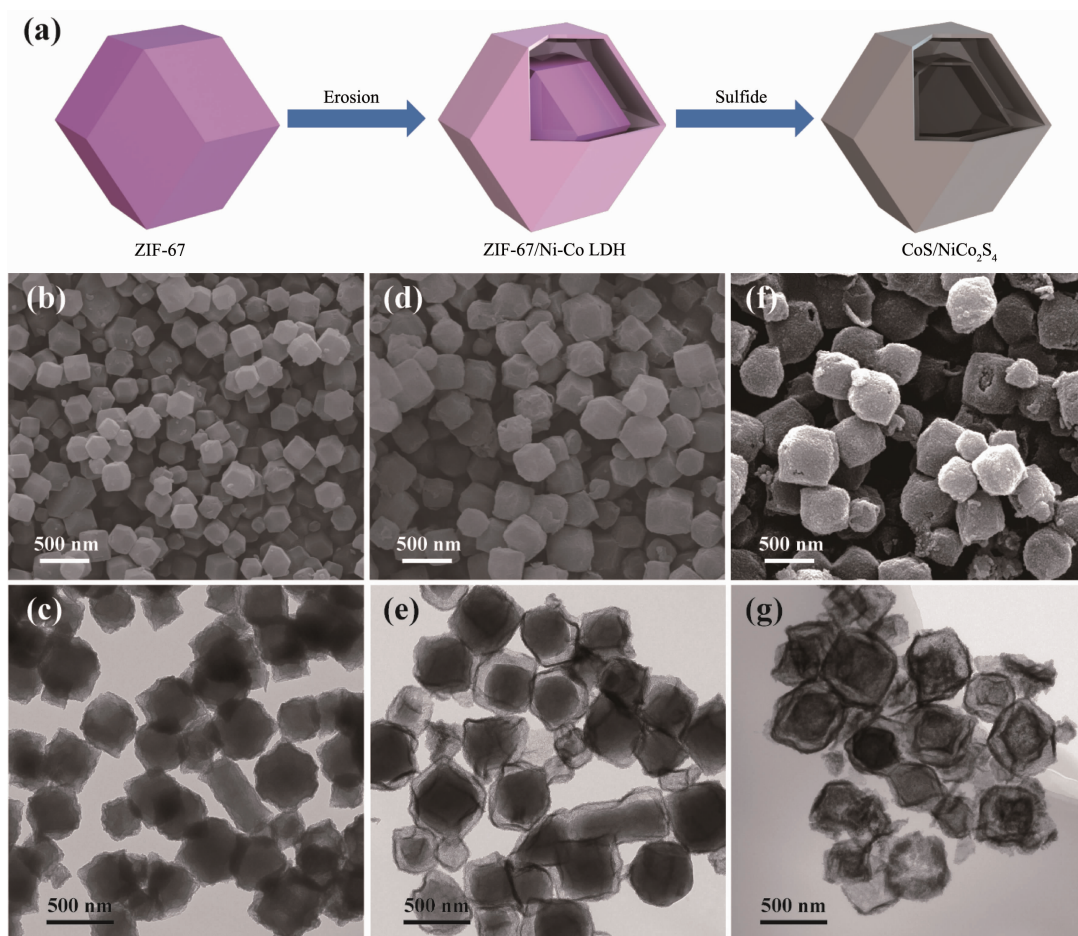


图1 (a) $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 的合成路线示意图; ZIF-67 的(b) SEM 和(c) TEM 图; ZIF-67/Ni-Co LDH 的(d) SEM 和(e) TEM 图; $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 的(f) SEM 和(g) TEM 图

Fig.1 (a) Synthetic schematic of $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$; (b) SEM and (c) TEM images of ZIF-67; (d) SEM and (e) TEM images of ZIF-67/Ni-Co LDH; (f) SEM and (g) TEM images of $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$

为大小均匀、粒径约为 400 nm 的实心多面体结构(图 1(b,c))。然后进行离子刻蚀: Ni^{2+} 离子不断对 ZIF-67 进行刻蚀,释放出的 Co^{2+} 被溶剂中溶解的 O_2 和 NO_3^- 不断氧化, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 离子与 Ni^{2+} 共沉淀形成 Ni-Co LDH,使得多面体体积增大^[19]。通过调控刻蚀时间,可以得到大小均匀的核壳结构 ZIF-67/Ni-Co LDH,多面体直径约 500 nm (图 1(d,e))。随后通过 CVD 法对 ZIF-67/Ni-Co LDH 进行硫化。核壳间的空隙可以有效的减轻高温下产生的促使结构坍塌的应力影响,保持骨架的完整性,同时避免了传统的逐层模板方法^[19-21]。最终制备出了大小均匀的具有空腔的双壳层纳米笼状活性材料,直径约 600 nm,TEM 表面其骨架结构基本保持 ZIF-67 的骨架结构(图 1(f,g))。

2.2 材料的物质组成及性质表征

通过高分辨透射电镜(HRTEM)观察到的晶格条纹为 0.289 和 0.542 nm (图 2a), 分别对应 CoS 的

(204)晶面和 NiCo_2S_4 的(111)晶面。纳米笼状结构外壳层约 20 nm。选区电子衍射(SAED)图表明该结构由大量的纳米小颗粒组成,呈现出多晶结构(图 2b)。元素分布图表明 Co、Ni、S 元素在纳米笼状结构表面分布均匀,与能谱(EDS)相对应(图 2c)。经过 EDS 分析: Ni 、 Co 、 S 的原子比约为 1:5:7,表明 NiCo_2S_4 和 CoS 的物质的量之比为 1:3(图 2d)。XRD 测试结果中 17.3° 、 54.6° 、 30.9° 和 50.5° 处出现衍射特征峰(图 2e),分别对应 NiCo_2S_4 (PDF No.20-0782)的(111)、(511)晶面和 CoS(PDF No.19-0366)的(204)、(330)晶面。图 2f 为 N_2 吸附-脱附等温线,由滞后现象推断该等温线为 IV 类曲线,表明 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 存在介孔结构,该结构有利于电解质离子在孔道中进行快速扩散,有利于提高反应速率。 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 的比表面积为 $98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径约为 4 nm。比表面积越大,越有利于电解质浸润,有利于暴露出更多的反应活性位点,

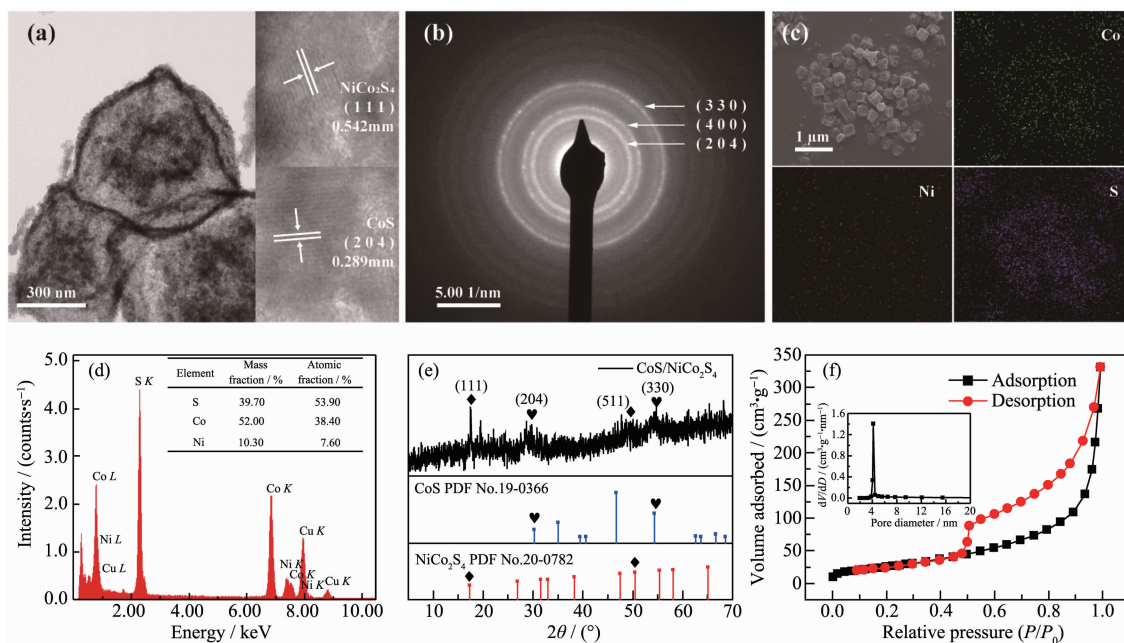


图 2 CoS/NiCo₂S₄: (a) HRTEM 图和晶格条纹; (b) SAED 图; (c) 元素分布图; (d) EDS 能谱; (e) XRD 图; (f) N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.2 CoS/NiCo₂S₄: (a) HRTEM image and lattice fringes; (b) SAED image; (c) Elemental mapping; (d) EDS spectrum;

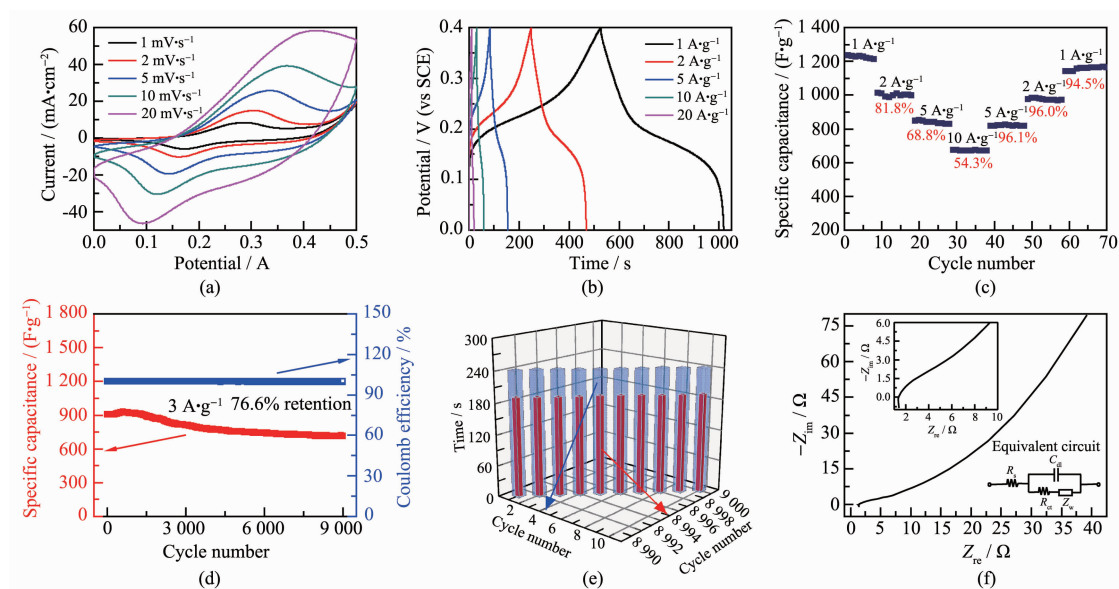
(e) XRD pattern; (f) N₂ adsorption-desorption isotherm

从而有利于产生较高的比电容。

2.3 双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 的电化学性能

图 3a 是不同扫速下双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 的 CV 曲线, 该曲线有明显的氧化还原峰, 证明电极材料具有赝电容特性。赝电容可能源自于 Co²⁺/Co³⁺/Co⁴⁺ 与 Ni²⁺/Ni³⁺ 氧化还原离子对间发生的法拉第反应^[6-8]。在 0~0.5 V 的电压窗口下, 当扫描速率从 5 mV·s⁻¹ 增加到 25 mV·s⁻¹ 时, CV 曲线的形状基本没有变化, 表明该材料具有良好的循环可逆性。氧化还原峰的间距随着扫速的增加而增大, 则说明赝电容受到反应物/产物中的电荷迁移的影响。图 3b 是不同电流密度下的 GCD 曲线, 其形状基本保持对称, 表明该活性材料具有高库伦效率和优异的电子迁移速率。根据等式(1)计算质量比电容随电流密度的变化: 当电流密度为 1、2、5 和 10 A·g⁻¹ 时, 质量比电容分别为 1 230、1 103、886 和 713 F·g⁻¹。该材料优异的电容特性归结于双壳层纳米笼状的特殊构型和硫化物的理论容量。一方面, 硫化物具有多种氧化还原价态。另一方面, 双壳层空腔结构能作为电解液的“储藏室”, 使得充放电过程中壳层与电解液充分接触。壳层能提供较大的比表面积和合适的孔道, 提供了丰富的电化学活性位点以及便于电解质的传输。图 3c 倍率性能测试表明, 在低电流密度下, 活性材料有足够的时间进行电荷聚集和迁移, 形成高的

比电容。随着电流密度的增加, 充放电速率加快, 时间缩短, 使得活性材料的电荷迁移速率的有效率降低, 电容量下降。当电流密度增大 10 倍时, 容量仍保持在 50% 以上。在大电流充放电后进行小电流充放电, 容量保持率在 90% 以上。以上结果表明该材料具有出色的倍率性能, 且在不同的电流密度下进行充放电, 具有很好的可逆性。图 3d 为相应循环稳定性测试。该图表明在 3 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 9 000 圈后, 材料的比电容仍保持初始值的 76.6%, 循环过程中库伦效率几乎为 100%, 这表明该电极材料具有出色的循环稳定性和可逆性。该材料优异的循环稳定性主要归结于双壳层纳米笼状的特殊构型, 该特殊构型存在空腔结构, 能有效的缓解充放电过程中体积变化带来的影响, 进而提高材料的稳定性。其中, 前 600 次循环电容的增加可能和电极材料的活化有关。循环后容量发生了衰减, 主要原因为: 一方面, 循环过程中有少量的电极材料脱落, 造成容量衰减。另一方面, 循环后的 SEM 图(图 4)表明循环过程中材料出现了团聚现象, 并存在一定程度的结构坍塌, 使得反应的活性面积降低, 进而容量发生了衰减。图 3e 是 9 000 圈循环过程中的前 10 圈和后 10 圈的放电时间对比, 相对小的时间差说明循环过程中容量的损耗很低。通过 EIS 测试电极材料的电导率(图 3f), 并根据 EIS 数据来拟合等效电路, 其



(a) CV curves; (b) GCD curves; (c) Rate capability; (d) Cycling stability; (e) GCD time as a function of the first 10 cycles and the last 10 cycles; (f) EIS test

图 3 三电极体系纳米笼状 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 的电化学性能

Fig.3 Electrochemical performance of double-shell nanocage $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ based on the three-electrode cell

中, R_s 为泡沫镍电阻、电极材料与泡沫镍的界面电阻和溶液离子传输电阻串联之和, 值为 1.42Ω , R_{ct} 为电极表面发生的氧化还原反应电阻, 值为 4.28Ω , C_{dl} 为电极表面的电荷积累出现的双层电容, Z_w 主要为离子在电极表面扩散产生的电阻。通常, 材料的电导率主要体现为电极材料与泡沫镍的界面电阻和发生氧化还原反应的电阻, 即 R_s 和 R_{ct} 的值。 R_s 和 R_{ct} 数值越小, 说明该材料的电导率越优异^[21-22]。综上所述, 双壳层纳米笼状 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 电极材料具有较高的容量和优异的循环稳定性, 优越于近几年文献中发表的一些材料, 相关的对比数据见表 1^[21-25]。虽然 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 电极材料具有较为优异的性能, 但当与 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{graphene}$ ^[27] 等材料对比时仍有很大的进步空间。

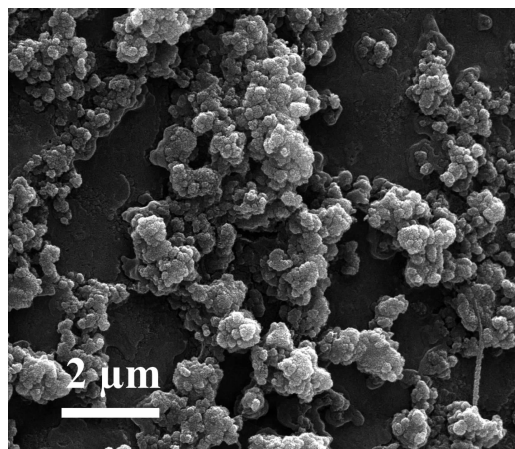


图 4 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 电极材料循环后的 SEM 图

Fig.4 SEM images of $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ electrode materials after cycle

表 1 $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ 和其他钴、镍基材料的性能对比

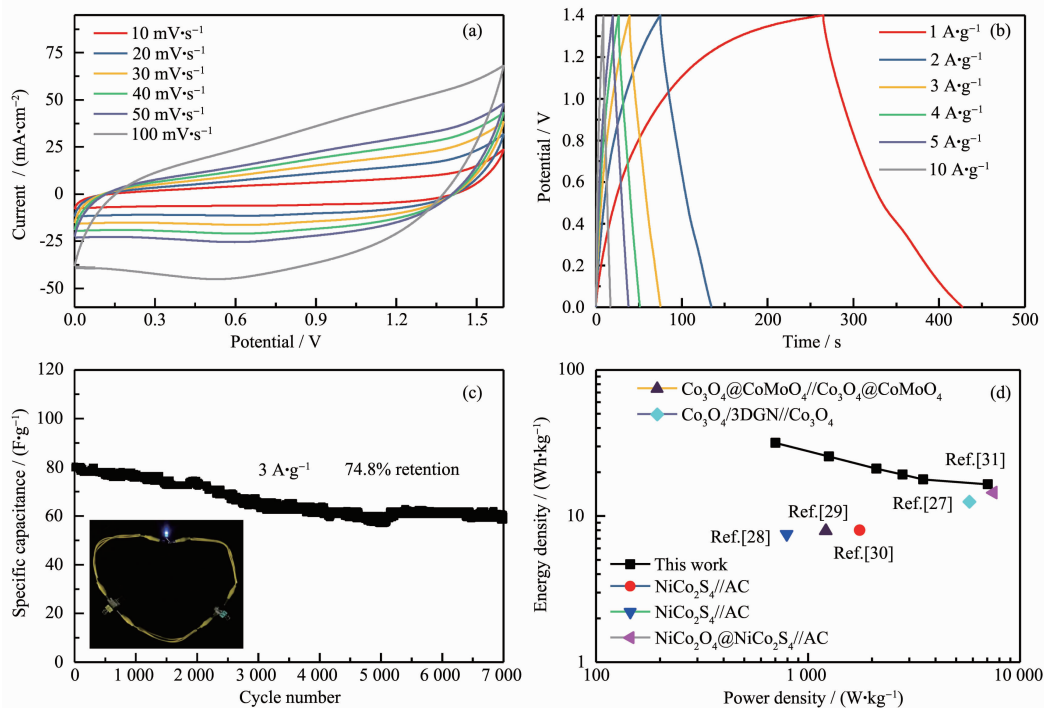
Table 1 Comparison of performance based on $\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ and other cobalt and nickel based material

Material	Morphology	Current density / ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacitance / ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Retention / %	Reference
NiCo_2S_4 @carbon nanofibers	Core-shell	0.2	528	90.0 (2.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 000 cycles)	[21]
Ppy@ NiCo_2S_4	Core-shell	1.0	908	87.7 (1.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 2 000 cycles)	[22]
CoS/rGO	Core-shell	0.5	813	91.2 (0.5 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 000 cycles)	[23]
NiCo_2S_4	Kelp-like	0.5	1 117	70.0 (2.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 2 000 cycles)	[24]
NiCo_2S_4	Nanosheet	1.0	744	93.4 (2.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 1 500 cycles)	[25]
$\text{CoS}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$	Double shell	1.0	1 230	95.6 (3.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 2 000 cycles) 90.0 (3.0 $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 000 cycles)	This work

2.4 CoS/NiCo₂S₄/AC 全固态器件的性能测试

将 CoS/NiCo₂S₄ 组装成两电极体系的超级电容器 CoS/NiCo₂S₄/AC, 并进行电化学测试。图 5a 是在不同扫描速率下(10~100 mV·s⁻¹)的 CV 曲线。各曲线的氧化还原峰不明显, 说明大部分电容来自双电层电容器。从图中看出, 在 0~1.6 V 的大电压窗口下, 随着扫描速率的增大, CV 曲线的形状没有明显变化, 表明该电压窗口下双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 组装的全固态器件具有优异的循环稳定性和可逆性。图 5b 的 GCD 曲线表明, 由于器件内阻的存在, GCD 电压窗口略小于 CV 电压窗口, 且存在最小充电电流。当充电电流小于最小值时, 器件无法进行充电。在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下充电时, 发现电压达到 1.2 V 时, 出现了极化现象, 降低了器件在该电流密

度下的库伦效率。在 3 A·g⁻¹ 较高的电流密度下进行 7 000 次 GCD 循环后, 比电容可以保持初始比电容的 74.8%(图 5c), 这表明该器件具有良好的循环稳定性, 可以进行多次大电流充放电。将 2 个串联的不对称固态器件与发光二极管相连, 电路闭合后二极管可以稳定发光(图 5c 插图)。图 5d 展示了不对称固态器件在各个不同的电流密度下的能量密度和功率密度, 具体的计算方式见等式(2)和(3)。Ragone 图显示在功率密度为 702 W·kg⁻¹ 时, 能量密度高达 31.6 Wh·kg⁻¹。即使在 7 056 W·kg⁻¹ 的高功率密度下, 该器件仍具有 16.5 Wh·kg⁻¹ 的能量密度, 优于文献中报道的一些材料。图 5d 中对比了一些器件性能, 具体数据见表 2^[27-31], 表明 CoS/NiCo₂S₄/AC 器件具有相对高的功率密度和能量密度。



(a) CV curves; (b) GCD curves; (c) Cycling stability; (d) Ragone plots

图 5 CoS/NiCo₂S₄/AC 全固态器件

Fig.5 All-solid-state device based on CoS/NiCo₂S₄/AC

表 2 不同器件的能量密度和功率密度的对比

Table 2 Comparison of the energy density and power density in various devices

Device	Energy density / (Wh·kg ⁻¹)	Power density / (W·kg ⁻¹)	Reference
Co ₃ O ₄ /3D graphene networks//Co ₃ O ₄	7.5	794	[27]
NiCo ₂ S ₄ /AC	8	1 750	[28]
Co ₃ O ₄ @CoMoO ₄ //Co ₃ O ₄ @CoMoO ₄	7.9	1 215	[29]
NiCo ₂ S ₄ /AC	12.5	5 780	[30]
NiCo ₂ O ₄ @NiCo ₂ S ₄ /AC	14.4	7 500	[31]
CoS/NiCo ₂ S ₄ /AC	16.5	7 058	This work

3 结 论

采用离子侵蚀和化学气相沉积制备出双壳层纳米笼状 CoS/NiCo₂S₄ 电活性材料,并将其应用于超级电容器。该结构材料具有较大的比表面积(98 m²·g⁻¹)和合适的孔道(孔径 4 nm)结构。在三电极体系中:在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下,容量为 1 230 F·g⁻¹;在 3 A·g⁻¹ 下循环 9 000 圈,仍能保持初始电容的 76.6%。组装成固态超级电容器时,在功率密度为 702 W·kg⁻¹ 时,能量密度高达 31.6 Wh·kg⁻¹;在 7 056 W·kg⁻¹ 的高功率密度下,能保持 16.5 Wh·kg⁻¹ 的能量密度。总而言之,基于 ZIFs 骨架合成的双壳层硫化物材料表现出优异电化学性能,为硫化物稳定性课题的研究提供了较为不同的设计方向,使硫化物在超级电容器领域的实际应用可能性增加。

参考文献:

- [1] Jiang H, Lee P S, Li C Z. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(1): 41-53
- [2] XIA Jing-Zhu(夏婧竹), WANG Li-Wei(王立伟), HU Ren-Zhi(胡仁之), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(9):2099-2104
- [3] ZHOU Qi(周琦), LI Zhi-Yang(李志洋), ZHENG Bin(郑斌). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(6):1103-1109
- [4] Jiang Y Q, Liu J P. *Energy Environ. Mater.*, **2019**,**2**(1):30-37
- [5] Wang F X, Wu X W, Yuan X H, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:6816-6854
- [6] Wang Y Q, Yang D W, Zhou T Y, et al. *Nanotechnology*, **2017**,**28**(46):1-7
- [7] Wang K, Yan R, Tian X D, et al. *Electrochim. Acta*, **2019**, **302**:78-91
- [8] Kumar K A, Pandurangan A, Arumugam S, et al. *Sci. Rep.*, **2019**,**9**:1-16
- [9] Liao Q Y, Li N, Jin S X, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**(5):5310-5317
- [10] Zhai T, Wan L M, Sun S, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(7):1-8
- [11] Hu N, Huang L, Gong W H, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**(12):16933-16940
- [12] Zhang S W, Yin B S, Jiang H, et al. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(5):2409-2415
- [13] Yan M L, Yao Y D, Wen J Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(37):24525-24535
- [14] Li C, Li J Q, Wang Z J, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2017**,**4**(2):309-314
- [15] Chang X W, Li W L, Liu Y H, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**,**538**:34-44
- [16] Yu X Y, Yu L, Lou X W. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**(3):1-14
- [17] Salunkhe R R, Tang J, Kamachi Y, et al. *ACS Nano*, **2015**,**9**(6):6288-6296
- [18] Yu L, Yang J F, Lou X W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(43):13422-13426
- [19] Hu H, Guan B Y, Xia B Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(16):5590-5595
- [20] Wu Y Z, Meng J S, Li Q, et al. *Nano Res.*, **2017**,**10**(7):2364-2376
- [21] Liu Y K, Jiang G H, Sun S Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **731**:560-568
- [22] Zhang Y Y, Xu J, Yang X S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **333**:111-121
- [23] Zhu J, Zhou W T, Zhou Y Z, et al. *J. Electron. Mater.*, **2019**,**3**: 1531-1539
- [24] Wang D Z, Zhu W L, Yuan Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **735**:1505-1513
- [25] Wu Z B, Pu X L, Ji X B, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **174**:238-245
- [26] Yu F, Chang Z, Yuan X H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**:5856-5861
- [27] Deng X Y, Li J J, Zhu S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**693**: 16-24
- [28] Xiong X H, Waller G, Ding D, et al. *Nano Energy*, **2015**,**16**: 71-80
- [29] Wang J, Zhang X, Wei Q L, et al. *Nano Energy*, **2016**,**19**: 222-233
- [30] Liu C, Wu X. *Mater. Res. Bull.*, **2018**,**103**:55-62
- [31] Rong H, Chen T, Shi R, et al. *ACS Omega*, **2018**,**3**(5):5634-5642