第 34 卷第 6 期
2018 年 6 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.34 No.6
1103-1109

纳米多孔双金属氧化物 $NiCo_2O_4$ 的制备及其电化学性能

周 琦* 李志洋 郑 斌

(兰州理工大学,省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050)

摘要:采用快速凝固与脱合金化相结合的方法制备纳米多孔 Ni、Ni-Co 合金,分别经腐蚀与退火获得纳米多孔 NiO、$NiCo_2O_4$,采用 XRD、SEM、TEM、N_2 吸附–脱附等对多孔 NiO、$NiCo_2O_4$ 电极的物相、形貌结构、孔径分布进行表征,并通过循环伏安、恒电流充放电等方法测试多孔电极的电化学性能。结果表明,得到的纳米多孔 NiO 具有均匀的"泥裂"式结构,在 1 A·g^{-1} 电流密度下比电容为 375 F·g^{-1},当电流密度增加至 20 A·g^{-1} 时的比容保持率为 67.5%,在 4 A·g^{-1} 电流密度下循环充放电 1 000 次,比容保持率为 81.7%;$NiCo_2O_4$ 形成典型的开放式纳米多孔双连续结构,其在 1 A·g^{-1} 电流密度下比电容为 674 F·g^{-1},当电流密度增加至 20 A·g^{-1},比容保持率达 72.0%;在 4 A·g^{-1} 电流密度下循环充放电 1 000 次,比容保持率达 92.9%,双连续纳米多孔结构及其提供的机械稳定性,使得 $NiCo_2O_4$ 表现出更为优异的超电容性能。

关键词:快速凝固;脱合金化;双金属氧化物;电化学性能

中图分类号:TG146.1;TQ138.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2018)06-1103-07

DOI:10.11862/CJIC.2018.146

Preparation and Electrochemical Performance of Nanoporous Bimetallic Oxide $NiCo_2O_4$

ZHOU Qi* LI Zhi-Yang ZHENG Bin

(*State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou* 730050, *China*)

Abstract: Nanoporous Ni and Ni-Co alloys were prepared by a method of rapid quenching and de-alloying, and the samples were corroded and annealed to synthesize the nanoporous NiO and $NiCo_2O_4$ material respectively. The composition, morphology and microstructure of NiO and $NiCo_2O_4$ were analyzed by XRD, SEM, TEM and N_2 adsorption-desorption. The electrochemical performance was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge. The results show that the porous NiO has a uniform "mud crack" structure. The specific capacitance of nanoporous NiO is 375 F·g^{-1} at current density of 1 A·g^{-1} and its retention ratio remains at 67.5% when the current density increases to 20 A·g^{-1}. After galvanostatic charge-discharge 1 000 cycles at 4 A·g^{-1}, the retention ratio of specific capacitance is 81.7%. The porous $NiCo_2O_4$ has a lamellar structure. The specific capacitance of nanoporous $NiCo_2O_4$ is 674 F·g^{-1} at current density of 1 A·g^{-1} and its retention ratio remains at 72.0% when the current density increases to 20 A·g^{-1}. After galvanostatic charge-discharge 1 000 cycles at 4 A·g^{-1}, the retention ratio of specific capacitance is 92.9%. $NiCo_2O_4$ shows superior supercapacitive performance because of the mechanical stability of the bicontinuous nanoporous structure.

Keywords: rapid quenching; de-alloying; metallic oxide; electrochemical performance

收稿日期:2018-01-21。收修改稿日期:2018-03-26。

国家自然科学基金(No.51661018)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zhouxq301@sina.com

0 引 言

随着能源危机和环境污染的加剧,清洁可持续能源的开发与利用成为社会发展的必然选择[1],超级电容器是一种较传统电容器有着更高功率密度和比能量的新型储能装置,具有充电时间短、使用寿命长等特点,有望成为新一代广泛应用的绿色环保电源[2]。超级电容器分双电层电容器(Electric double layer capacitor,EDLC)和赝电容电容器(Pseudocapacitor),其中赝电容电容器具有比双电层电容器更高的比电容,具有更大的发展潜力。贵金属氧化物 RuO_2 相比其他氧化物具有更高的电子导电率和质子导电率,是目前研究最为广泛的赝电容电极材料[3],但高昂的价格和对环境的污染制约了其商业化生产,寻找性能相当且廉价的电极材料成为近年来研究的重点。NiO 因其制备成本低廉且理论比电容高而备受研究者关注。Nam 等[4]采用电化学沉积–热处理法获得的 NiO 比电容达到 278 $F\cdot g^{-1}$。Zhao 等[5]采用模板电沉积法制备出具有介孔结构的 NiO 薄膜比电容可达 590 $F\cdot g^{-1}$。对于单一 NiO 电极,虽然表现出很好的比电容,但其循环稳定性较差。镍钴双金属氧化物作为超级电容器电极材料,价格低廉,环境友善,具有多种氧化价态,电化学性能好,受到研究人员广泛关注。Hu 等[6]在 2002 年首次报道了 $NiCo_2O_4$ 的超电容行为,调节溶液的 pH 值为 8,通过共沉淀的方法制备出的 $NiCo_2O_4$ 比电容可以达到 730 $F\cdot g^{-1}$。Fu 等[7]通过复合电沉积在泡沫镍上生长 $NiCo_2O_4$ 纳米片,虽然比电容达 2 517 $F\cdot g^{-1}$,但在 8 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度下循环 800 次后的比电容损失率高达 36%。双连续的纳米多孔结构具有高比表面积、电子传导率和机械稳定性,有助于提高电极材料的循环寿命。而通过脱合金化法获得纳米多孔双连续的 $NiCo_2O_4$ 电极材料鲜有报道。该方法通过腐蚀液抽离合金中活泼组元,惰性组元扩散重组形成纳米多孔结构。目前对于二元固溶体合金的脱合金化机理研究已较为完善[8-10],尤其 Erlebacher[11-12]所建立的相分离模型完美的解释了固溶体合金脱合金化过程。

本文采用真空熔炼结合快速凝固的方法制备 $Ni_{10}Mn_{90}$、$Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 合金,并进行脱合金化获得纳米多孔 Ni、Ni-Co 合金,通过对多孔 Ni 双氧水腐蚀、Ni-Co 合金退火分别获得纳米多孔 NiO、$NiCo_2O_4$,对其物相组成、形貌及微观结构进行表征,并通过电化学性能测试研究 2 种氧化物的超电容性能,为制备 $NiCo_2O_4$ 赝电容材料提供了新思路,并丰富了脱合金化法制备纳米多孔材料领域的应用领域。

1 实验部分

相对于标准氢电极,Ni^{2+}/Ni 的标准电位为 –0.257 V,Co^{2+}/Co 的标准电位为–0.280 V,Mn^{2+}/Mn 的标准电位为–1.185 V,Mn^{2+}/Mn 与 Ni^{2+}/Ni、Co^{2+}/Co 的标准电位分别相差为 0.928 和 0.905 V,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的发生条件。实验原料为分析纯 Ni 粉、Co 粉和 Mn 粉(纯度 99.9%,粒度 200 目),按原子比配置 $Ni_{10}Mn_{90}$、$Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 金属粉,球磨混料后,利用等静压机将粉末冷压成直径 15 mm 的粉末粗坯,并采用高频真空感应炉熔炼,将熔炼后的铸态合金破碎置于石英管,用真空快淬设备加热至熔化,通过高纯氩气将液态金属吹喷至线速度为 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 $Ni_{10}Mn_{90}$ 与 $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 前驱体合金薄带。采用 20%(*w*/*w*)的 NH_4Cl 溶液对前驱体合金进行脱合金化,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。将多孔 Ni 置于 15%(*w*/*w*) 双氧水中 55 ℃水浴恒温 72 h,获得纳米多孔 NiO;在空气气氛下,将多孔 Ni-Co 合金经 350 ℃退火 2 h 获得纳米多孔 $NiCo_2O_4$。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相组成 (Cu $K\alpha$,λ=0.154 nm,U=40 kV,2θ=10°~100°,扫描速率为 5°·min,步长 0.02°),采用场发射扫描电镜(JSM-6700)(SEM 二次电子成像,工作电压 5.0 kV)和透射电子显微镜(JEM2010)(工作电压 200 kV)测试样品的微观结构与成分,采用 ASAP 2020 比表面测定仪(分析浴温度–197.19 ℃,脱气条件 150 ℃,平衡间隔 10 s)对样品进行氮气吸附–脱附来测定比表面积与孔径分布。

将 NiO、$NiCo_2O_4$ 研磨成粉,分别与乙炔黑,导电石墨和聚四氟乙烯乳液按质量比为 80:7.5:7.5:5 混合均匀,滴加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。电化学测试在辰华 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　合金的物相组成与微观结构

图 1 为前驱体合金脱合金化前后的 XRD 图。由图 1(a,b)可见,$Ni_{10}Mn_{90}$ 与 $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 两种前驱体合金脱合金化前的峰形相同,且相对于 Mn 相标准衍射峰均向高角度发生偏移,可见分别为 Mn-Ni 和 Mn-Ni-Co 固溶体相,这是由于 Mn 原子半径为 0.161 nm,Ni 原子半径为 0.149 nm,Co 原子半径为 0.152 nm,小原子半径的 Ni 或 Co 固溶到 Mn 的晶格中使点阵常数减小,谱峰依次右移。图 1 (c)为 $Ni_{10}Mn_{90}$ 脱合金化后的衍射峰,分别位于 44.5°、51.8°、76.4°、92.9°处,对应 Ni 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,已完全脱合金化获得纯 Ni 相。图 1(d)为 $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 脱合金化后的衍射峰,位于 44.1°、51.5°、76.1°和 92.6°处,较 Ni 的衍射峰整体向低角度偏移,分别对应面心立方 Ni-Co 固溶体的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,为 Ni-Co 固溶体相。

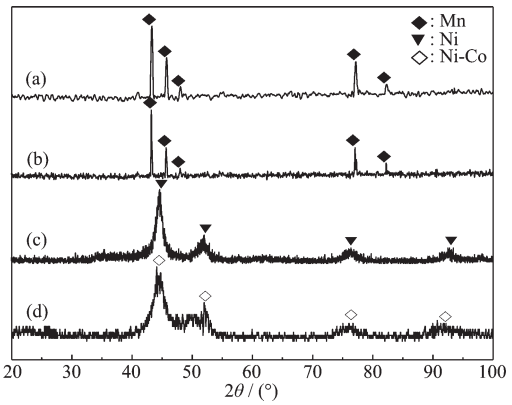


图 1　$Ni_{10}Mn_{90}$ 前驱体脱合金化前 (a)后 (c)和 $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 前驱体脱合金化前 (b)后 (d)的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of $Ni_{10}Mn_{90}$ before (a) and after (c) dealloying and $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ before (b) and after (d) dealloying

图 2 为脱合金化后获得的多孔 Ni、Ni-Co 固溶体的 SEM 图,多孔 Ni 呈现均匀的“泥裂”式结构[13],其裂块平均尺寸 700 nm,裂缝宽约 200 nm。Ni-Co 固溶体则形成了典型的开放式双连续纳米多孔结构,其骨架尺寸为 40~80 nm,孔径尺寸为 30~50 nm,有着更高的孔隙率和比表面积,为赝电容反应提供了丰富的活性位点。

Mn-Ni-Co 固溶体合金脱合金化机制与 Au-Ag 合金相同,Erlebacher[14]采用动力学 Monte-Carlo 模型模拟脱合金化过程,这一模型基本再现了 Au-Ag 合金的脱合金化过程,其模拟结果与实验数据相一致,实验证实纳米孔道的形成是一个动态过程,包括 3 个基本过程,即分离动力学过程、表面扩散过程和固液界面处的质量传递过程。具体到 Mn-Ni-Co 固溶体合金,表现为脱合金化初期合金表面活泼原子 Mn 优先溶解生成 Mn^{2+}进入溶液中,固溶体合金表面产生空位,与该空位相邻的 Ni 原子和 Co 原子与其它区域具有完整配位的 Ni 原子和 Co 原子相比,由于缺少配位度而具有更高的表面能,被称为吸附原子。在下一层 Mn 原子溶解前,这些吸附原子会向空位发生扩散,并在合金表面形成富 Ni、Co 的岛状团簇。2003 年,Erlebacher 提出溶解–扩散–根切–分叉–粗化的物理模型[14]指出,脱合金化初期合金表面形成的岛状团簇之间存在一特征长度 λ,随着更深一层 Mn 原子的溶解,更多 Ni 原子与 Co 原子被释放,而它们周围 λ 范围内肯定存在一个团簇,Ni、Co 原子聚集在团簇根部,这种扩散聚集使团簇生长为山峰状,团簇顶部为富 Ni、Co 区,而底部仍为 Mn-Ni-Co 固溶体合金,随着固/界面深入,团簇底部初始合金被溶解发生根切,导致山峰状团簇底部之间的距离大于 λ。此时山峰底部未腐蚀的合金在腐蚀液作用

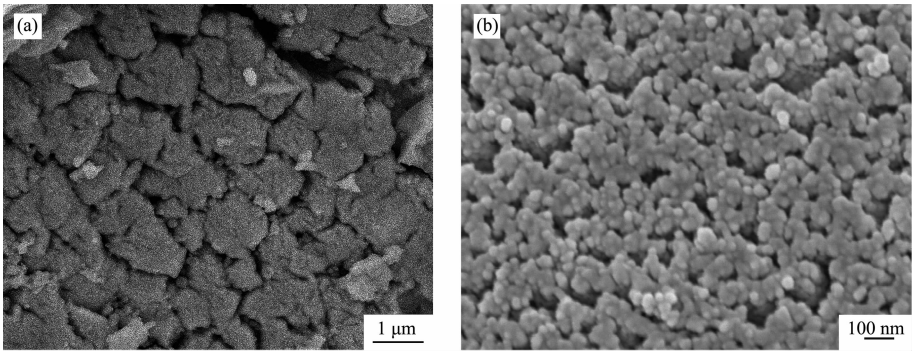


图 2　多孔 Ni (a)与 Ni-Co 固溶体 (b)的 SEM 图

Fig.2　SEM images of porous Ni (a) and Ni-Co solid solution (b)

下继续释放 Ni、Co 原子，而释放的 Ni、Co 原子需要扩散大于 λ 的距离，不易在先前形成的岛状团簇底部聚集生长，这为新的下一层 Ni-Co 固溶体团簇重新形核提供了机会，在上一层 Ni-Co 固溶体团簇根切的地方形成新团簇而分叉，新 Ni-Co 固溶体团簇开始形核长大。随着活泼组元 Mn 原子的溶解，低配位 Ni、Co 原子的扩散聚集，团簇形成、根切及分叉的反复持续，最终形成了骨架和孔隙结构错综复杂的双连续纳米多孔 Ni-Co 固溶体。Co 元素的加入使得岛状团簇特征长度 λ 小于单一 Ni 原子团簇特征长度 λ 值而提前发生根切形成新团簇，最终生长成为尺寸更小的双连续骨架结构。

2.2 纳米多孔 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的微观结构与形貌

两种氧化物的 XRD 如图 3 所示，可见，图 3(a)中衍射峰 2θ 值为 37.2°、43.3°、62.9°和 75.4°，对应岩盐型结构 NiO 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面，说明经氧化处理获得了 NiO；图 3(b)中衍射峰 2θ 值为 31.1°、36.7°、44.6°、59.2°及 65.6°，分别对应尖晶石结构 $NiCo_2O_4$ 的(220)、(311)、(400)、(511)及(440)晶面，说明经退火后所形成的物质为纯相 $NiCo_2O_4$(PDF No.20-0781)，未含其他杂质。

图 4 为 NiO、$NiCo_2O_4$ 的 SEM 图，由图可见，由 Ni 原子组成的“泥裂”式结构经氧化处理转变为 NiO 后，裂块的规整聚集状态被破散，但单一裂块形貌和尺寸并未被破坏。Ni-Co 固溶体经 350 ℃退火处理亦未改变其多孔结构，得到的 $NiCo_2O_4$ 遗传了 Ni-Co 固溶体的双连续纳米多孔结构，与 $NiMoO_4$ 具有相同的结构依赖性[15]，多孔结构可有效增大电极材料与电解液之间的接触面积，提高氧化还原反应的活性位点，而连续的骨架结构将有效提升材料的机械稳定性，防止充放电过程中活性物质体积变

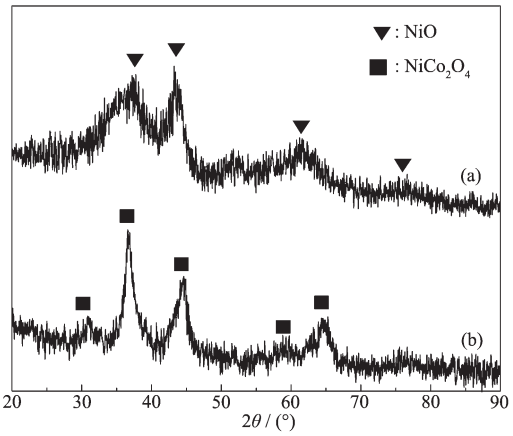


图 3 (a) 多孔 Ni 经双氧水腐蚀后得到的 NiO 和(b) Ni-Co 退火后得到的 $NiCo_2O_4$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of (a) NiO obtained by hydrogen peroxide etching porous Ni and (b) $NiCo_2O_4$ obtained by annealing Ni-Co solid solution

化造成的粉化和团聚，有效增强材料的循环寿命。

图 5 为 NiO、$NiCo_2O_4$ 的 TEM 图，由图可见，两者均由相互交错的骨架连接构成多孔结构。其中 NiO 孔结构较少且孔径分布不均，而 $NiCo_2O_4$ 则存在大量尺寸约 10~50 nm 之间的孔隙结构，同时骨架表面由于更细小介孔的存在而具有较大的粗糙度，有利于进一步增大材料的比表面积。图 5(c,d)为 NiO、$NiCo_2O_4$ 的高分辨 TEM 图，从图中的晶格条纹像可以测量 NiO 晶格条纹的晶面间距为 0.242 nm，对应其(111)晶面间距(0.241 2 nm)；$NiCo_2O_4$ 晶面间距为 0.243 nm，对应其(311)晶面间距(0.244 7 nm)。图 5(c)选区衍射图中的 2 个衍射环分别对应 NiO 的(200)、(220)晶面，图 5(d)选区衍射图中的 3 个衍射环分别对应 $NiCo_2O_4$ 的(311)、(400)和(400)晶面，说明所制备的 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 均为多晶态且结晶度较差。

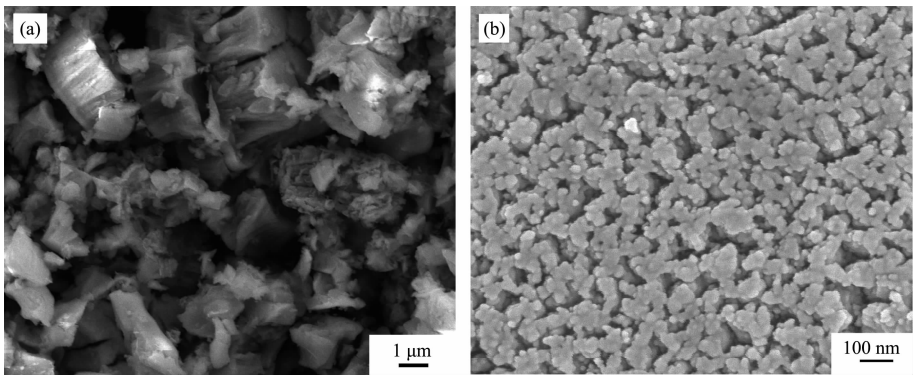


图 4 NiO (a)与 $NiCo_2O_4$ (b)的 SEM 图

Fig.4 SEM images of NiO (a) and $NiCo_2O_4$ (b)

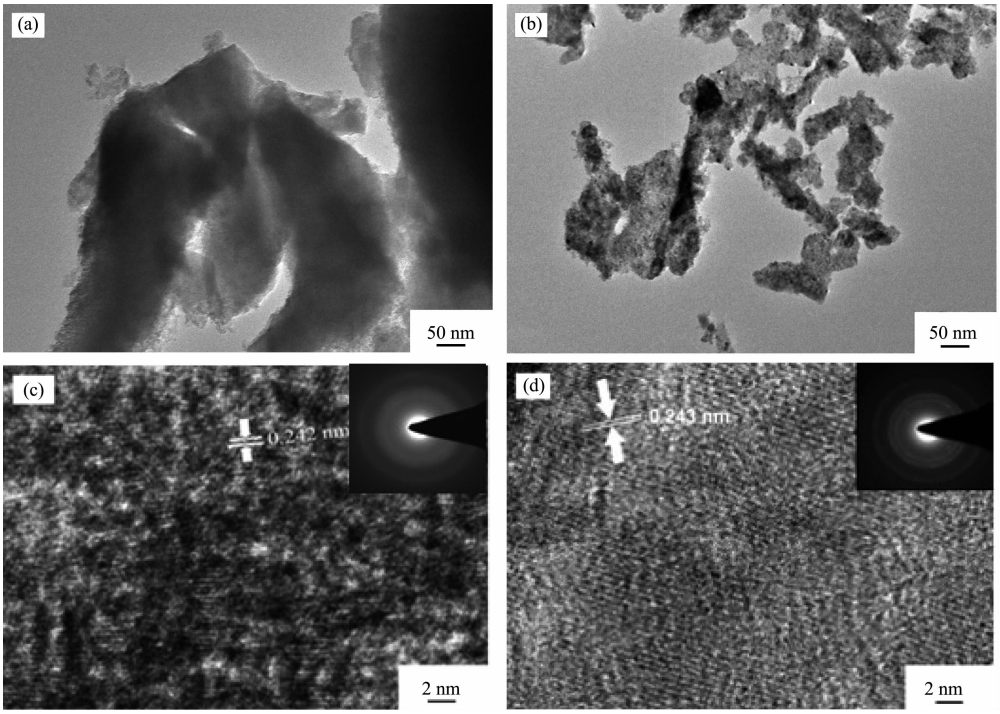
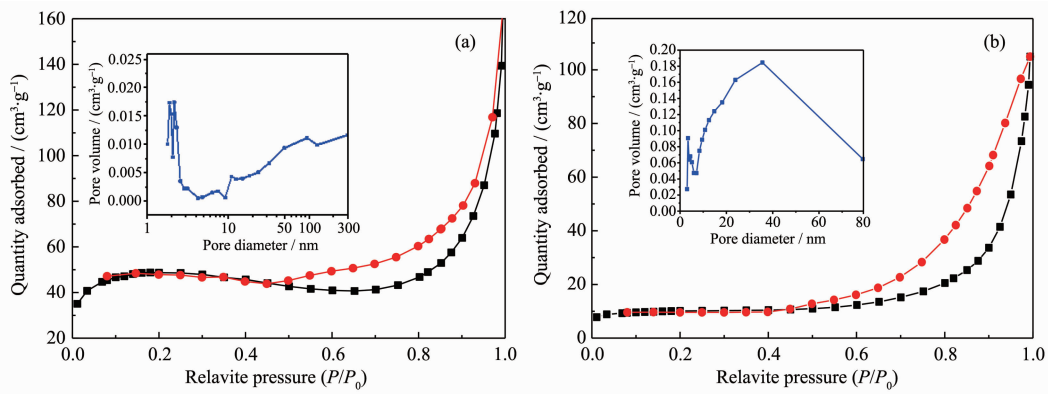


图 5　NiO (a, c)与 $NiCo_2O_4$ (b, d)的 TEM

Fig.5　TEM images of NiO (a, c) and $NiCo_2O_4$ (b, d)

2.3　纳米多孔 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的 BET 比表面积和孔径分析

图 6 是 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的孔径分布图和与之对应的 N_2 吸脱附曲线，由图可见，两者均为Ⅳ类曲线,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。多孔 NiO 的 BET 比表面积仅为 7 $m^2 \cdot g^{-1}$，平均孔径 10.06 nm,而 $NiCo_2O_4$ 的 BET 比表面积为 49 $m^2 \cdot g^{-1}$，平均孔径 16.04 nm,有着较高的孔隙率,从 BJH 孔径分布图中可以看到其存在着孔径小于 10 nm 的细小介孔,与 TEM 所观察到的结果一致。纳米多孔 $NiCo_2O_4$ 较大的比表面积增大了电极材料与电解液之间的接触面积,提高氧化还原反应的活性位点,获得较为优异的超电容性能。



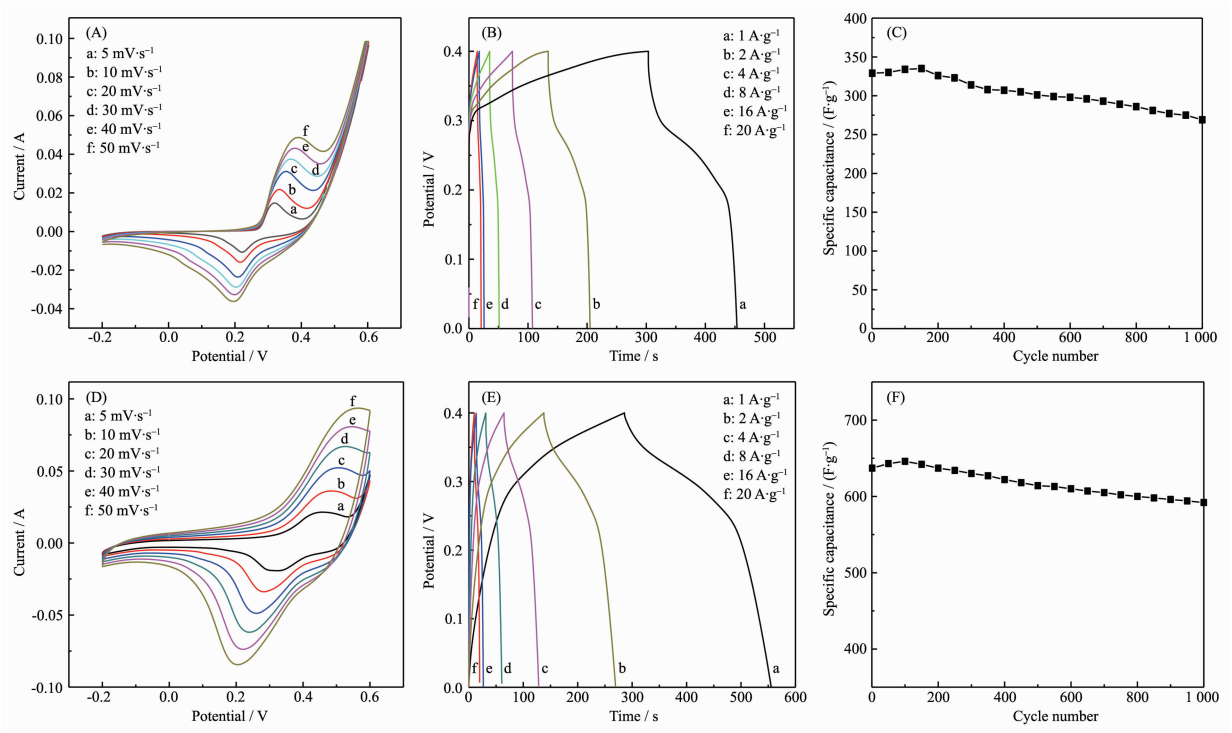
Inset: pore diameter distribution curves

图 6　NiO (a)与 $NiCo_2O_4$ (b)的 N_2 吸附–脱附曲线

Fig.6　N_2 adsorption-desorption isotherms of NiO (a) and $NiCo_2O_4$ (b)

2.4　纳米多孔 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的电化学性能

为了探究多孔 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的电化学性能,对其进行了电容性能测试(图 7)。图 7(A,D)为 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 在不同扫描速率下的循环伏安曲线,NiO 只有一对氧化还原峰,对应式(**1**)中的氧化还原反应,NiO 的赝电容储能机理基于 NiO/NiOOH 的可逆



Cyclic voltammetry curves of NiO (A) and $NiCo_2O_4$ (D); Charge/discharge curves of NiO (B) and $NiCo_2O_4$ (E); Cycle life curves of NiO (C) and $NiCo_2O_4$ (F)

图 7 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 的电化学性能

Fig.7 Electrochemical performance of NiO 与 $NiCo_2O_4$

转化:

$$NiO+OH^- \rightleftharpoons NiOOH+e^- \quad (1)$$

由于 $NiCo_2O_4$ 含有不同价态的 Ni 离子、Co 离子，其循环伏安曲线氧化还原峰由 M^{2+}/M^{3+}(M=Ni、Co)、Co^{3+}/Co^{4+}氧化还原对之间电荷转移而形成,反应机理如下[16]:

$$NiCo_2O_4+OH^-+H_2O \rightleftharpoons NiOOH+2CoOOH+e^- \quad (2)$$

$$CoOOH+OH^- \rightleftharpoons CoO_2+H_2O+e^- \quad (3)$$

图 7(A,D)表明 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 在各扫描速率下均呈现一对明显的氧化还原峰,体现了其赝电容特性和较强的氧化还原可逆性。在不同的扫描速率下,所有曲线的形状均未发生明显的变形,这充分说明了该电极材料具有良好的倍率性能。随着扫描速率的增大,峰电流与峰电位都随之增大,氧化峰发生明显的右移但未移出扫描范围，这归因于 $NiCo_2O_4$ 尖晶石结构中具有较多的自由电子和空穴,使其导电性较单一镍氧化物和钴氧化物高出一个数量级,减小了材料的极化[17]。

图 7(B,E)为 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线,可以看出,两者充放电曲线电压与时间并不成线性关系,说明其容量主要来自于赝电容氧化还原反应。$NiCo_2O_4$ 曲线充电半支与放电半支具有良好的对称性说明其具有更好的可逆性。根据比电容计算公式[18-19]:

$$C=\frac{I\Delta t}{M\Delta V} \quad (4)$$

式中:C 为比电容,$F\cdot g^{-1}$;I 为放电电流,mA;Δt 为放电时间,s;M 为活性物质质量,mg;ΔV 为电压降,V。计算可知,NiO 在 1、2、4、8、16、20 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下其比电容分别为 375、354、329、302、282 和 253 $F\cdot g^{-1}$,纳米多孔 $NiCo_2O_4$ 在 1、2、4、8、16、20 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下其比电容分别为 674、658、637、588、520 和 485 $F\cdot g^{-1}$,随着电流密度的增大电极材料的内阻导致较大的电势降使得参与的氧化还原反应不充分从而导致比容的下降。$NiCo_2O_4$ 材料电流密度由 1 $A\cdot g^{-1}$ 增大到 20 $A\cdot g^{-1}$，其比容保持率可达 72%,而 NiO 比容保持率仅为 67.5%,$NiCo_2O_4$ 材料显示出良好的倍率性能。

图 7(C,F)为纳米多孔 NiO 与 $NiCo_2O_4$ 在 4 $A\cdot g^{-1}$ 电流密度下循环寿命曲线，可见,$NiCo_2O_4$ 经 1 000 次恒电流充放电后其比电容仍可达初始值的 92.9%,远高于 NiO 的 81.7%比容保持率,其良好的

循环稳定性同样得益于双连续纳米多孔结构较强的机械稳定性。

3 结　论

(1) $Ni_{10}Mn_{90}$ 与 $Ni_{3.3}Co_{6.7}Mn_{90}$ 两固溶体合金脱合金化后分别获得泥裂状结构和开放式双连续的纳米多孔结构。

(2) $NiCo_2O_4$ 继承了纳米多孔 Ni-Co 合金的开放式双连续多孔结构，同时具有 49 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的比表面积，1 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下，比电容达 674 $F \cdot g^{-1}$，当电流密度增加至 20 $A \cdot g^{-1}$，其比容保持率达 72%，在 4 $A \cdot g^{-1}$ 电流密度下循环充放电 1 000 次，其比容保持率可达 92.9%。同等条件下均优于 NiO 电极。

(3) 纳米多孔 $NiCo_2O_4$ 具有更多的自由电子和空穴，减小了材料的极化，同时开放式双连续的纳米多孔结构赋予电极材料良好的机械稳定性，较小的孔径使得其拥有较大的比表面积，增大了电极材料与电解液之间的接触面积，提高氧化还原反应的活性位点，表现出更为优异的超电容性能。

参考文献：

[1] Viswanathan B. *An Introduction to Energy Sources*. Madras: National Center for Catalysis Research Department of Chemistry Indian Institute of Technology, **2006**:289

[2] Burke A. *J. Power Sources*, **2000**,**91**(1):37-50

[3] Long J W, Swider K E, Merzbacher C I, et al. *Langmuir*, **1999**,**15**(3):780-785

[4] Nam K W, Kim K B. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(3):A346-A354

[5] Zhao D D, Xu M W, Zhou W J, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(6):2699-2705

[6] Hu C C, Cheng C Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**,**5**(3):A43-A46

[7] Fu H Y, Wang Z Y, Li Y H, et al. *Mater. Res. Innovations*, **2015**,**19**(4):S255-S259

[8] Lu X, Bischoff E, Spolenak R, et al. *Scr. Mater.*, **2007**,**56**(7):557-560

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

[10]Dan Z, Qin F, Makino A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**586**(5):S134-S138

[11]Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, et al. *Nature*, **2001**,**410**(22):450-453

[12]Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(21):1897-1990

[13]SUN Zhao(孙钊). *Thesis for the Master of Dalian Jiaotong University*(大连交通大学硕士论文), **2012**.

[14]Erlebacher J, Sieradzki K. *Scr. Mater.*, **2003**,**49**(10):991-996

[15]ZHOU Qi(周琦), ZHENG Bin(郑斌), LI Zhi-Yang(李志洋), et al. *Chinese J. Inorg Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(8):1416-1422

[16]Wu Z B, Pu X L, Zhu Y R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **632**:208-217

[17]Kuang M, Zhang W, Guo X L, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(7):10005-10011

[18]Hosogai S, Tsutsumi H. *J. Power Sources*, **2009**,**194**(2):1213-1217

[19]Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(16):3184-3190