

α -氧化铁介孔纳米材料的制备及其在锂/钠离子电池中的电化学性能

李华梅^{1,2} 陈宇杰^{1,2} 赵晓辉^{*,1,2} 邓 昭^{*,1,2}

(¹ 苏州大学能源学院、能源与材料创新研究院, 苏州 215006)

(² 江苏省先进碳材料与可穿戴能源技术重点实验室, 苏州 215006)

摘要: 采用硬模板法合成了具有六方排列的平行圆柱形有序孔道介孔 α -氧化铁(α -Fe₂O₃), 并将其用作锂离子、钠离子电池的负极材料。所制备的介孔 α -Fe₂O₃ 凭借其独特的有序介孔结构, 有效缓解电极在充放电过程中的体积效应, 提高了电解液浸润性, 促进锂/钠离子的转移和传输, 从而在锂离子及钠离子电池中均表现出优异的电化学性能。作为锂离子电池负极时, 其首圈放电比容量为 983.9 mAh·g⁻¹。经过 100 次循环后, 其放电比容量为 1 188.0 mAh·g⁻¹。在钠离子电池中, 其首圈放电比容量为 687.7 mAh·g⁻¹。经过 50 次循环后, 仍有 316.9 mAh·g⁻¹ 的放电比容量。

关键词: 介孔材料; 模板合成; 负极材料; 锂离子电池; 钠离子电池

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)09-1670-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.221

Fabrication and Electrochemical Performance of Mesoporous α -Fe₂O₃ Anodes for Lithium and Sodium Ion Batteries

LI Hua-Mei^{1,2} CHEN Yu-Jie^{1,2} ZHAO Xiao-Hui^{*,1,2} DENG Zhao^{*,1,2}

(¹ College of Energy, Soochow Institute for Energy and Materials Innovation, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

(² Jiangsu Provincial Key Laboratory for Advanced Carbon Materials and Wearable Energy Technologies, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: A highly ordered mesoporous α -Fe₂O₃ nanoparticle has been synthesized by using SBA-15 as hard template and iron nitrate as iron precursor. α -Fe₂O₃ was employed as an anode material for both lithium and sodium ion batteries. The ordered mesoporous structure of α -Fe₂O₃ alleviated the volume change during the discharge/charge process and improved the wettability of the electrolyte. α -Fe₂O₃ anode delivered high initial discharge capacity of 983.9 and 687.7 mAh·g⁻¹ with good cycle performance for 100 and 50 cycles in lithium and sodium ion batteries, respectively.

Keywords: mesoporous materials; template synthesis; anode; lithium-ion battery; sodium-ion battery

0 引言

随着传统化石能源造成的气候问题与环境污染的日益加剧, 寻找高性能、低成本、以及环境友好的能源体系已成为目前急需解决的问题^[1-2]。锂离子

电池(LIBs)的能量密度高、自放电率低、循环寿命长, 已经被广泛应用于各种储能器件中, 逐渐成为便携式设备、电动汽车、混合动力汽车, 甚至智能电网的理想供电体。但是全球锂资源储量无法满足对锂离子电池日益增加的巨大需求, 必须开发其他低

收稿日期: 2018-05-19。收修改稿日期: 2018-07-04。

江苏省自然科学基金(No.BK20170341, BK20161209)和江苏省高等学校自然科学研究面上(No.17KJB430028)资助项目。感谢苏州市先进碳材料与可穿戴能源技术重点实验室的资助。

*通信联系人。E-mail: zhaoxh@suda.edu.cn, zdeng@suda.edu.cn; 会员登记号: S062197386754。

成本可替代锂离子电池的相关储能技术,因此钠离子电池(SIBs)应运而生。钠与锂具有相似的嵌入机理,而且钠在地球中的蕴藏量丰富,用钠代替锂能缓解锂的资源短缺问题。目前商业化的锂离子负极材料主要为石墨材料,其较低的理论容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)已经不能满足日益增高的电池容量的需求^[3-4],因此,急需开发高性能的电极材料。氧化铁(Fe_2O_3)由于其理论比容量高($1\,007 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、储量丰富、价格低廉、耐腐蚀以及对环境友好等特点,引起研究者们极大的兴趣^[5]。然而, Fe_2O_3 导电性差,充放电过程中体积膨胀显著,从而造成电极的结构坍塌以及部分溶解等问题,严重阻碍了 Fe_2O_3 材料在电池储能中的实际应用^[6]。

众多研究表明,缩小材料尺寸和形成多孔结构是缓解 Fe_2O_3 体积变化及增加材料的电解液浸润性的有效方法。基于此,研究者们合成了许多 Fe_2O_3 纳米材料,如:具有空心(微米球、微米盒等)和纳米结构(纳米棒、纳米花、纳米颗粒、纳米管等)的 Fe_2O_3 来提高锂离子电池的充放电比容量和循环性能^[7-10]。Wang等^[11]以铜纳米线作为模板合成直径为 $50\sim 200 \text{ nm}$,壳厚 $10\sim 20 \text{ nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管,有效提高了电极材料的高倍率充放电性能。Zhang等^[12]以硝酸铁和水为原料,合成了 Fe_2O_3 的介孔纳米颗粒,在锂离子电池中, $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下首圈放电比容量高达 $1\,286 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但是放电过程中的体积膨胀效应致使第二圈循环充放电比容量便急剧下降。Rao等^[13]制备的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米球作为钠离子电池负极,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下获得了 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆容量及100次的循环寿命。Wu等^[14]合成了核直径不大于 150 nm ,壳表面光滑的 Fe_2O_3 核壳微球,在钠离子电池中循环70圈后充电比容量稳定在 $288.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示了电极材料的结构对提高电化学性能的重要作用。

为了进一步提高 Fe_2O_3 的电化学性能,本文以具有有序介孔结构的二氧化硅(SBA-15)作为模板,九水硝酸铁作为前驱体来合成介孔 Fe_2O_3 。本文中合成的介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复制了模板SBA-15六方排列的平行圆柱形有序孔道形貌。由于高度有序的介孔结构, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有较大的比表面积、较好的电解液浸润性,同时,独特的孔道结构可有效缓解充放电过程中的体积膨胀效应对电极结构的破坏,从而提高其在锂离子电池和钠离子电池中的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂

浓盐酸(江苏强盛功能化学股份有限公司,分析纯),正硅酸四乙酯(TEOS,国药集团化学试剂有限公司),聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO,P123,ALDRICH),九水硝酸铁(阿拉丁),氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司),乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。所有试剂均未经过进一步处理。

1.2 二氧化硅模板(SBA-15)的制备

以三嵌段化合物P123为表面活性剂、TEOS为无机硅源合成SBA-15,具体步骤如下:将 4 g P123加入到 120 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下搅拌 3 h 。待P123全部溶解,加入TEOS(8 g)并继续搅拌 4 h ,之后将混合溶液转移至 100 mL 水热釜中,在 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 3 d ,所得沉淀洗涤抽滤后放入 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 20 h 得到SBA-15。

1.3 介孔氧化铁的制备

将 4 g 九水硝酸铁充分溶解于 10 mL 酒精中,加入SBA-15(0.5 g)搅拌 1 h 后放入马弗炉中,在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 20 min 。然后将得到的产物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h ,得到 Fe_2O_3 晶体(FO)和二氧化硅模板(SBA-15)的混合物(FO/SBA-15)。

将装有 300 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液的三口烧瓶持续通入氮气 5 min ,倒入FO/SBA-15,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷凝回流并搅拌 3 h 。将产物用水和酒精离心洗涤 3 次,并于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,即最终得到介孔 Fe_2O_3 纳米颗粒。

1.4 电池组装

将上述所制备的介孔 Fe_2O_3 纳米颗粒与炭黑(Super P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按 $70:20:10$ 的质量之比在 N -甲基吡咯烷酮(NMP)中混合并调成浆料后均匀涂覆于铜箔上,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,即得到负极片,将极片放入干燥的充满氩气的手套箱内,极片活性物质负载量为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。组装锂离子电池时,以锂片为对电极,Celgard 2500为隔膜, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸锂(LiPF_6)/碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC)($V_{\text{LiPF}_6/\text{EC}}:V_{\text{DEC}}:V_{\text{DMC}}=1:1:1$)为电解液,组装CR2032型扣式电池;在钠离子电池中,以钠片为对电极,玻璃纤维为隔膜, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氟甲基磺酸钠(NaCF_3SO_3)的乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,组装CR2032型扣式

电池并进行电化学测试。

1.5 材料表征与性能测试

采用日本 RigakuD/Max 2550 X 射线衍射仪对材料的晶体结构进行分析,以 Cu 的 $K\alpha$ 射线作为辐射源, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用日本 HITACHIS-4800 扫描电子显微镜对材料的微观形貌和结构进行分析,工作电压为 10 kV,使用扫描电子显微镜自带的 EDS 对 Fe、O、Si 等元素的分布情况进行测试。使用日本 JEOL-2100F 透射电子显微镜对材料的微纳结构进行分析,工作电压为 200 kV。利用美国 PHI5700 ESCA X 射线光电子能谱仪对材料表面元素价态进行分析,射线源为 Al。材料的比表面积和孔径分布由美国 Micromeritics ASAP2010 比表面积和孔径测定仪在氮气气氛中测

定。循环伏安测试(CV)通过电化学工作站(辰华,中国)进行,扫描速度为 $0.3\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。循环性能测试采用 LAND 电池测试系统(蓝电,中国武汉)。将电池在室温下静置 12 h 以上,然后置于蓝电电池测试系统上在电压 0.01~3 V 范围内以不同的电流密度进行恒电流充放电和循环测试。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

如图 1 所示,首先用水热法制备出二氧化硅模板 SBA-15,随后以九水硝酸铁作为前驱体填充 SBA-15 模板并在空气气氛中焙烧生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,最后用 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠刻蚀 SBA-15 模板,得到复制了 SBA-15 模板结构的介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。

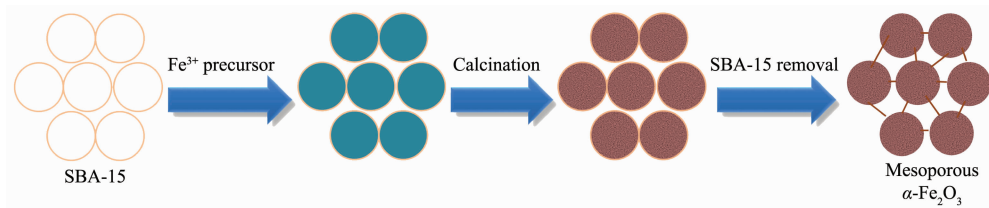


图 1 介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备流程图

Fig.1 Synthesis flowchart of the mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

图 2 为介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图,图中的衍射峰能很好的与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准卡片 PDF No.72-0469 中的衍射峰吻合,证明所制备的介孔 Fe_2O_3 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。XRD 图中出现了 8 个主要的衍射峰 (24.1° 、 33.1° 、 35.6° 、 40.8° 、 49.4° 、 54.0° 、 62.4° 、 63.9°),分别对应 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面^[5,17],这些衍射峰说明所制备的介孔 Fe_2O_3 晶型为

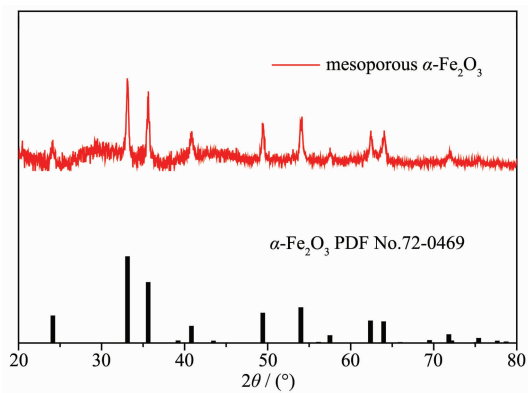


图 2 介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在 XRD 图中没有其他杂峰,证明在煅烧过程中所有铁盐前驱体都已转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,并且 SBA-15 模板在刻蚀过程中已经被完全去除。

图 3a 为 SBA-15 模板的 SEM 照片,从图中可以看出 SBA-15 具有棒状形貌,长约 $1\ \mu\text{m}$,宽约 $0.4\ \mu\text{m}$,大小均一。图 3b 为填充铁盐前驱体并烧结得到的 FO/SBA-15 的 SEM 照片,FO/SBA-15 在烧结过程中完全保留了 SBA-15 的形貌。在焙烧过程中, SBA-15 表面吸附的部分铁盐前驱体生成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,并吸附在 SBA-15 表面。刻蚀 SBA-15 后的介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构形貌如图 3c 所示,绝大部分保留了模板 SBA-15 的棒状形貌,有部分位置变成块状形貌,应该是在刻蚀模板过程中,介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构坍塌,而结构坍塌的原因可能是前驱体无法完全填满模板孔道的空隙,经过烧结形成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构中间有断裂部分,刻蚀模板后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 失去模板的支撑,导致断裂部分的结构坍塌。图 3d 为介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 图,可清晰观察到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有六方排列的平行圆柱形有序孔道,说明所制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒成功复制了 SBA-15 的有序介

孔结构。从图 4 的 EDX 图谱中可以明显看出 Fe、O 和 Si 元素的信号重叠,充分证明 α -Fe₂O₃ 被均匀地填充入 SBA-15 的孔道内,从而保证了介孔 α -Fe₂O₃ 的成功复制。

图 5a 为 α -Fe₂O₃ 的氮气吸附-脱附等温线。根据 IUPAC 的分类,该吸附-脱附等温线属于 IV 型和 I 型曲线的组合^[18-19]。在相对压力 0.5~1.0 范围内,有一个 IV 型滞后环,与此滞后环相对应的为介孔。而在低相对压力下,等温线为 I 型曲线,表明样品

中存在微孔。用 BET 多点法测得样品的比表面积为 164 m²·g⁻¹。根据脱附曲线数据,用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算得出 α -Fe₂O₃ 孔径分布曲线(图 5b),该曲线显示所制备的介孔 α -Fe₂O₃ 在 8.9~53 nm 之间具有较广的孔径分布。根据 Kumar 等^[20]的研究,在 8.9~14.7 nm 对应的孔道应为 α -Fe₂O₃ 粒子内部的孔道,对应于较低相对压力下的滞后环,这部分孔道应是复制的模板 SBA-15 的孔道结构;较大孔径峰值则应是纳米粒子相互聚集而形成的较

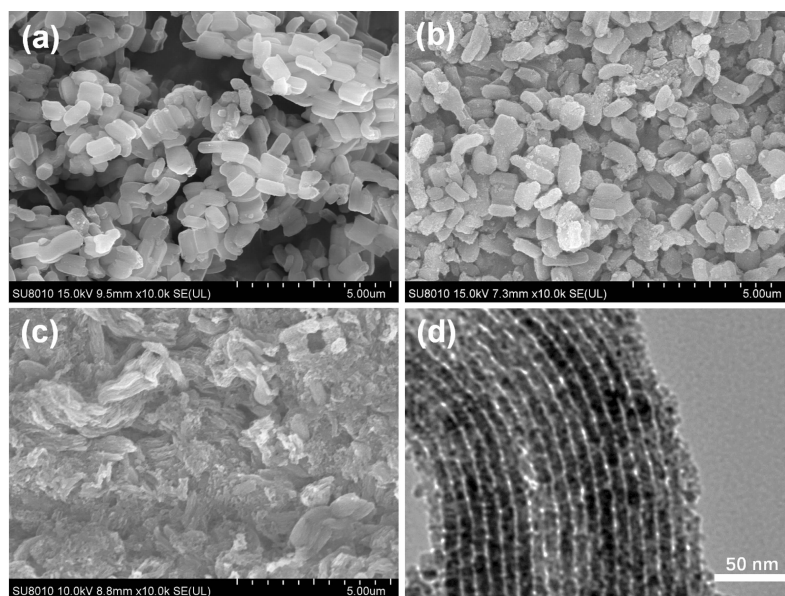


图 3 (a) SBA-15、(b) FO/SBA-15 的扫描电镜图;介孔 α -Fe₂O₃ 的扫描电镜图 (c) 和透射电镜图 (d)

Fig.3 SEM images of (a) SBA-15, (b) FO/SBA-15; (c) SEM and (d) TEM images of the mesoporous α -Fe₂O₃ nanoparticles

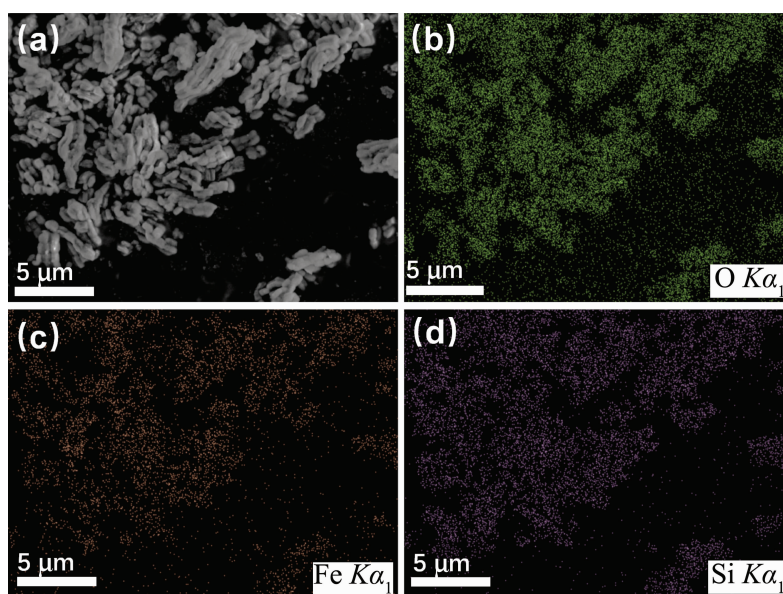


图 4 FO/SBA-15 的 EDX 图谱

Fig.4 EDX mapping of FO/SBA-15

大堆积孔,对应于较高相对压力下的滞后环。这些与在 TEM 中观察到的结果相一致。

通过 XPS 测试进一步对介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的化学态进行表征。全谱扫描有明显的 Fe 和 O 的特征峰(图 6a)。Fe2p 的高分辨图谱中的卫星峰显示材料中 Fe

元素化合价为 3 价,证明所制备材料为 Fe_2O_3 (图 6b),与 XRD 测试的结果一致。在 O1s 高分辨图谱在 529.3 eV 处有明显的 Fe-O 特征峰,且 531.3 eV 处有化学吸附氧产生的特征峰,再次证实材料中氧化铁的存在(图 6c)。

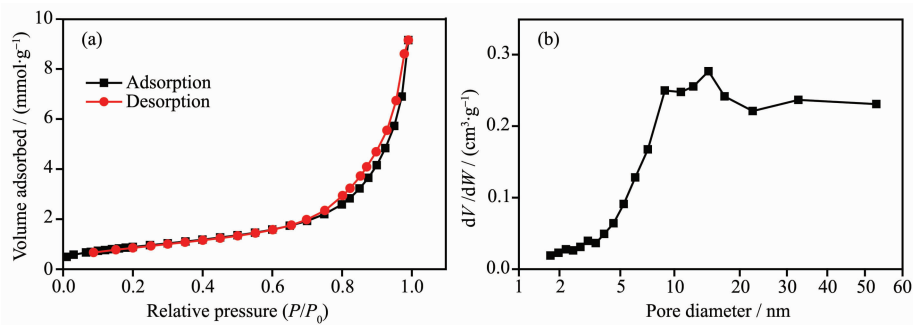


图 5 介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(a) 氮气吸附-脱附曲线及(b) 孔径分布图

Fig.5 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution of the mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle

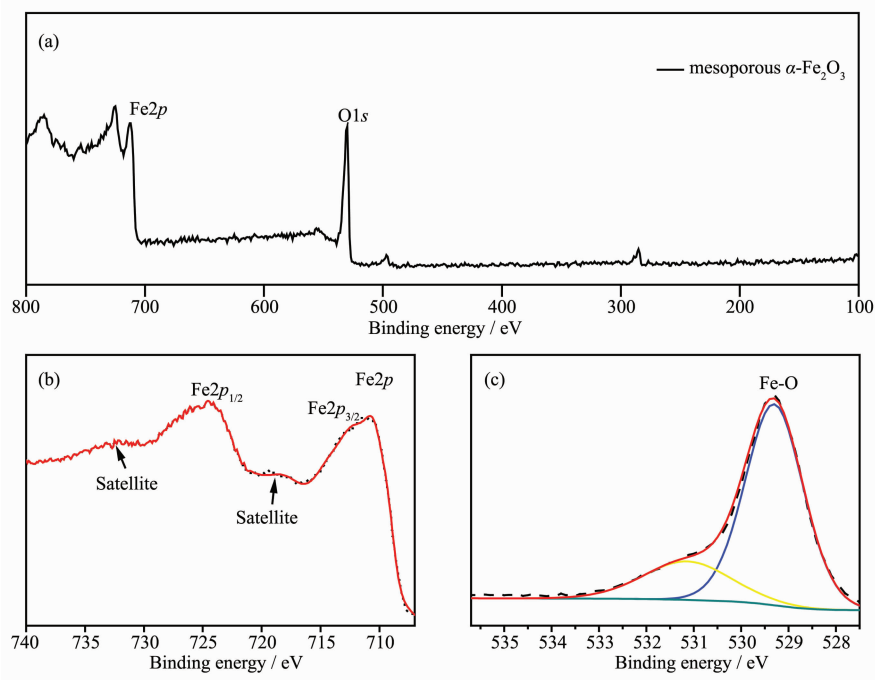


图 6 介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(a) XPS 全谱扫描及(b) Fe2p 和(c) O1s 的高分辨图谱

Fig.6 (a) XPS survey spectrum, and high resolution spectra of (b) Fe2p and (c) O1s of the mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles

2.2 电化学性能测试

图 7a 为介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在锂离子电池中以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度在 0.01~3 V 之间的充放电曲线。图 7a 表明介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的首次放电比容量为 $983.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充电比容量为 $824.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首圈库伦效率为 83.7%。经过 100 次循环后,其放电比容量为 $1188.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充电比容量达到 $1178.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率接近 100%。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

有 2 个放电平台,一个平台在约 1.7 V(对应于锂的嵌入),另一个平台约为 0.8 V(对应于锂和氧化铁之间的还原反应)^[21]。如图 7b 所示,介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的库伦效率一直维持在 100%左右,这要归功于电极反应初期在活性物质表面生成的 SEI 膜,以及介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的结构优势,有效缓解了电极在充放电过程中的体积效应,从而保持电极的结构稳定性。且从电极的第 5 次循环之后开始, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的充

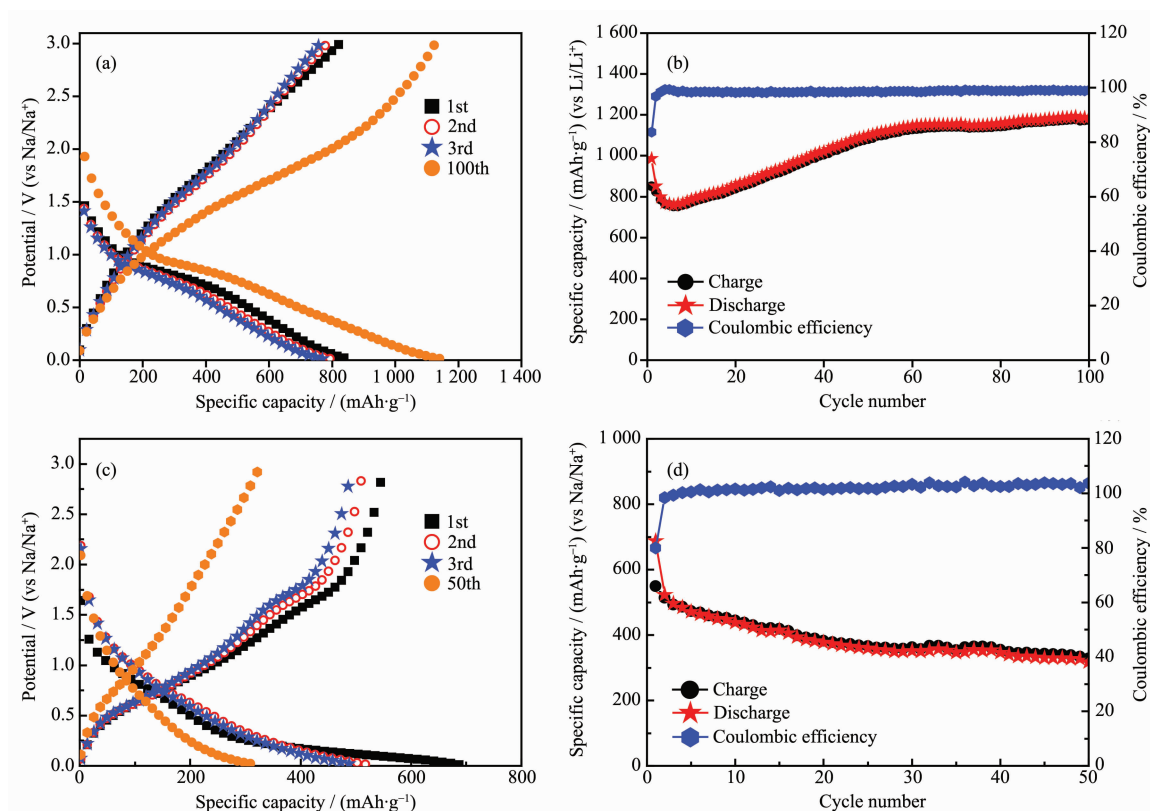


图 7 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在(a, b)锂离子电池和(c, d)钠离子电池中的充放电曲线和循环性能图

Fig.7 Charge/discharge profiles and cycle performance under current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ of the mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles in (a, b) LIBs and (c, d) SIBs

放电比容量持续增加,这应该主要归因于电极中可能存在的材料活化过程。这种活化过程与材料粉化及 SEI 膜的可逆储锂机制有关,与先前报道的基于 Fe_2O_3 的锂离子电池负极中也观察结果一致^[22]。图 7c 为介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在钠离子电池中以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度在 0.01~3 V 之间的充放电曲线。首次放电比容量为 $687.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次充电比容量为 $549.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首圈库伦效率高达 79.9%。经过 50 次循环后,其放电比容量仍维持在 $316.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充电比容量达到 $328.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为 96.4%。图 7d,在钠离子电池中,尽管容量有所衰减,但库伦效率也一直保持接近 100%,在钠离子电池中的容量衰减可能是由于钠离子相对于锂离子体积较大,在嵌入和脱出过程中造成电极结构不稳定所致^[23]。介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在锂离子及钠离子电池中优异的电化学性能可以归功于以 SBA-15 为模板合成的具有六方排列的平行圆柱形有序孔道结构有效的提高了电解液的润湿度,并且降低了锂/钠离子在嵌入材料发生转换反应时导致的体积效应,从而有效的提高了电池的可逆容量以及循环稳定性。

3 结 论

本文以硬模板法成功制备了具有高比表面积和高度有序介孔结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 独特的孔道结构能够有效缓解充放电过程中的体积效应,而大的比表面积能增加电极材料对电解液的浸润性。作为负极材料,介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在锂离子电池和钠离子电池中均表现出优异的电化学性能。在锂离子电池中显示出超过 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量及 100 圈的循环寿命。而在钠离子电池中,首圈放电比容量为 $687.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 50 次后仍保持在 $316.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率 96.4% 的优异性能。基于此,本文制备的介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有望促进锂离子电池和钠离子电池负极材料的发展。

参考文献:

- [1] Nižetić S, Barbir F, Papadopoulos A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**,**43**(11):5794
- [2] Bilgen S, Sarkaya , et al. *Energy Sources Part B*, **2018**,**13**(8):

- [3] LI Wei-Wei(李伟伟), PAN Quan-Xiang(潘全香), YAO Lu(姚路), et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), **2013**,**37**(7):1247-1249
- [4] ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chang(刘永畅), CHEN Cheng-Cheng(陈程成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1739-1750
- [5] Wang B, Chen J S, Wu H B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(43):17146-17148
- [6] Xu Y H, Jian G Q, Liu Y H, et al. *Nano Energy*, **2014**,**3**(1): 26-35
- [7] Zhang J J, Sun Y F, Yu Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**222** (2):59-65
- [8] Wang J C, Zhou H, Zhuang J D, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**,**17**(5):3802-3812
- [9] Zhang W D, Wang X Y, Zhou H H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**521**(6):39-44
- [10] YE Meng-Chao(叶猛超), YANG Wei(杨伟), SU Chang-Wei(苏长伟), et al. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰), **2015**,**34**(8):415-421
- [11] Wang Z, Luan D, Madhavi S, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(28):8061-8063
- [12] Zhang J J, Huang T, Liu Z L, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**29**:17-20
- [13] Rao B N, Ramesh Kumar P, Padmaraj O, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(44):34761-34768
- [14] Wu Z G, Zhong Y J, Liu J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3** (18):10092-10099
- [15] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12** (2):275-279
- [16] Jiao K, Zhang B, Yue B, et al. *Chem. Commun.*, **2005**(45): 5618-5620
- [17] WU Zhen-Sheng(吴震生), ZHANG Wei-Min(张卫民), SUN Zhong-Xi(孙中溪). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2010**,**68** (8):769-774
- [18] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,**57**(4):603-619
- [19] SONG Fa-Hui(宋发辉), WANG Yi-Long(王一龙), GUAN Jian-Guo(官建国), et al. *J. Wuhan University Technol.*(武汉理工大学学报), **2010**,**32**(5):1-5
- [20] Kumar K N P, Kumar J K, Keizer K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**,**77**(5):1396-1400
- [21] Li C, Wu X Z, Lou X M, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55** (9):3089-3092
- [22] Wu D, Ye J, Chen L, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(62):57009-57012
- [23] Fang Y J, Chen Z, Xiao L F, et al. *Small*, **2018**,**14**(9):703116