5-磺基水杨酸辅助水热法制备 Co-Ni 层状双氢氧化物及其超电容性能

张 方¹ 原长洲² 张校刚^{1,*} 章罗江¹ 徐 科¹

(¹南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; ²安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 采用 5-磺基水杨酸(SSA)辅助水热法制备了 Co-Ni 层状双氢氧化物($\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs), 通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱、场发射扫描电镜(FE-SEM)和透射电镜(TEM)研究其结构与形貌. 结果表明, 通过调控反应体系中 Co、Ni 的配比, 可以得到不同形貌的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs. 在 Co 的摩尔分数为 0.24 时, 形成了由纳米片组装的花瓣状纳米球. 循环伏安和恒流充放电测试表明, 这种花瓣状结构的双氢氧化物在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 比电容值达到 $1735 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 超级电容器; 层状双氢氧化物; 5-磺基水杨酸; 水热法

中图分类号: O646

5-Sulfosalicylic Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Supercapacitive Properties of Co-Ni Layered Double Hydroxides

ZHANG Fang¹ YUAN Chang-Zhou² ZHANG Xiao-Gang^{1,*} ZHANG Luo-Jiang¹ XU Ke¹

(¹College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China;

²School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui Province, P. R. China)

Abstract: Co-Ni layered double hydroxides ($\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs) were successfully synthesized by a 5-sulfosalicylic acid (SSA)-assisted hydrothermal process. Structural and morphological characterizations were performed using powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results reveal that different morphologies of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs could be obtained by tuning the Co/Ni molar ratio. The $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs exhibit petal-like nanospheres that are composed of nanoflakes at a Co molar fraction of 0.24. The LDH of this structure has a specific capacitance of $1735 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ as determined by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge.

Key Words: Supercapacitor; Layered double hydroxide; 5-Sulfosalicylic acid; Hydrothermal method

由于具有功率密度高、循环寿命长和环境友好等特点, 电化学电容器在混合动力汽车、移动通讯、航空航天等领域有着巨大的应用前景^[1-4]. 电极材料是影响超级电容器性能的重要因素, 因此开发具有高比电容的电极材料是电化学电容器研究领域的热点, 人们正在不断尝试寻找资源丰富、价格

低廉且具有良好超电容特性的新型电极材料.

自 2002 年 Wohlfahrt-Mehrens 等^[5]首次将廉价的 Co-Al 层状双氢氧化物(Co-Al LDHs)作为超级电容器电极材料, 人们对具有类水滑石层状结构的双氢氧化物的超电容特性表现出极大的兴趣, 并且尝试使用不同的方法合成高性能的双氢氧化物. 刘献明

Received: July 6, 2010; Revised: August 15, 2010; Published on Web: October 20, 2010.

*Corresponding author. Email: azhangxg@163.com; Tel: +86-25-52112902; Fax: +86-25-52112626.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2007CB209703) and National Natural Science Foundation of China (20633040, 20873064).

国家重点基础研究发展计划项目(973)(2007CB209703)和国家自然科学基金(20633040, 20873064)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

等^[6]采用共沉淀法制备的 Co-Al LDHs 的比电容为 $400 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 且经过水热晶化处理后其比电容提高了 15%, 达到 $460 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. Wang 等^[7]用成核与熟化分离的方法制备 Co-Al LDHs, 并探讨了不同热处理温度的影响, Co/Al 摩尔比为 2:1 所得样品的电化学性能最佳, 达到了 $684 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 但是由于双氢氧化物一般呈现片状形貌, 比表面积小, 材料的利用率低, 因此比电容难以得到进一步的提高. 而利用配体与金属离子之间络合作用制备复杂形貌的材料, 可以增大电活性位点与电解液的接触面积, 提升材料的电化学利用率, 从而提高材料的比电容^[8-9]. Wang 等^[10]采用海藻酸钠辅助水热法制得了彩球形、金盏花形和珊瑚形三种形貌的 Ni-Al LDHs. Xiao 等^[11]以乙二醇为螯合剂, 在乙二醇/水体积比为 3:2 时, 得到三维花状形貌的 Ni-Fe LDHs.

5-磺基水杨酸(SSA)可以在溶液中与 Ni(II)和 Co(II)形成金属络合物^[12-13], 本文以 SSA 为螯合剂、氨水为沉淀剂, 采用水热法成功合成了 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs, 通过调控 Co 和 Ni 的比例, 得到不同形貌的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs, 并详细探讨了其电化学电容行为.

1 实验

1.1 原料与试剂

5-磺基水杨酸二水合物($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 美国 ACROS ORGANICS 公司, 纯度为 98%)、氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 成都市科龙化工试剂厂, 纯度 $\geq 99\%$)、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 成都市科龙化工试剂厂, 纯度 $\geq 99\%$)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 上海中试化工总公司, 含量为 25%–28%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 南京化学试剂有限公司)均是分析纯(A.R.)试剂.

1.2 Co-Ni LDHs 制备

称取摩尔数为 n_1 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和摩尔数为 n_2 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 50 mL 水中, 然后加入摩尔数为 $n(n=n_1+n_2)$ 的 5-磺基水杨酸二水合物, 在磁搅拌下向上述溶液中滴加 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 至 9, 搅拌 1 h 后转入聚四氟乙烯(PTFE)作内衬的反应釜(100 mL)中, 180°C 保温 12 h, 自然冷却至室温. 收集产物, 抽滤, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次, 60°C 真空干燥 24 h 后得到样品. 依据 Co 离子在金属离子中所占的摩尔分数, 将样品标记为 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs.

1.3 样品的表征

傅里叶变换红外(FT-IR)光谱测试采用美国

Nicolet 750 型傅里叶变换红外光谱仪; X 射线衍射(XRD)测试采用德国 BRUKER 公司生产的 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$; 扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量散射谱(EDS)测试采用德国 LEO-1550 场发射扫描电子显微镜; 透射电子显微镜(TEM)测试采用美国 FEI 公司的 TECN AI-20 透射电子显微镜.

1.4 样品的电化学测试

将样品与乙炔黑、PTFE 以 75:15:10 的质量比混合成糊状, 均匀地涂抹到镍网上, 干燥后压片作为工作电极, Pt 电极作对电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极构成三电极体系, 电解液为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液. 用 CHI 660C(上海辰华)电化学工作站进行循环伏安和恒流充放电测试.

2 结果与讨论

2.1 样品的物性表征

2.1.1 XRD 及 EDS 谱图分析

图 1 是具有不同 Co、Ni 组成的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的 XRD 图, 其中 x 值是由产物样品的 EDS 分析结果计算得出, 原料中的 Co/Ni 值与 x 值的关系见表 1. 在 2θ 为 7.68° 、 15.62° 、 23.56° 处三个较强的衍射峰是双氢氧化物的特征峰, 而对于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 与 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 组成的两相复合物, 通常在低 2θ 值区会出现较宽的衍射峰^[14], 这充分证明所形成的是 Co-Ni LDHs, 而不是简单的两相复合物. 比较图 1(a–d)可以发现, 虽然 Co、Ni 含量不同, 但是各样品的 XRD 衍射峰的峰位置基本相同, 各样品相对应的(003)晶面的晶面间距都约为 1.14 nm, 与 SSA 阴离子插层的 Zn-Al LDHs

图 1 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs

(a) $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs; (b) $\text{Co}_{0.34}\text{Ni}_{0.66}$ LDHs; (c) $\text{Co}_{0.48}\text{Ni}_{0.52}$ LDHs; (d) $\text{Co}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ LDHs

表1 不同 x 值的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 晶体结构参数
Table 1 Crystal parameters of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs with different x values

$n_{\text{S}}/n_{\text{Co}}$	x	$d_{(003)}/\text{nm}$	$d_{(006)}/\text{nm}$
4:1	0.24	1.1412	0.5698
2:1	0.34	1.1382	0.5690
1:1	0.48	1.1377	0.5689
1:2	0.60	1.1354	0.5661

的 $d_{(003)}$ 值^[15]相近,这说明 Co、Ni 含量的变化并没有改变其晶形结构. 详细的 LDHs 晶体参数列于表 1, 从表中可以看出, $d_{(003)}$ 值随着 x 值增加而逐渐减少, 这可能是由于双氢氧化物层板中金属原子组成不同造成的. 其中晶面间距 d 值是由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (θ 为衍射半角, n 为衍射级数, $\lambda=0.15418$ nm)计算得到.

图 2 是 $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 的 EDS 谱图, 从图中可以看到 C、O、Co、Ni、Au 元素的谱峰(其中 Au 元素的存在是由于样品在测试之前经过了喷金处理), 此外还发现了 S 元素的存在, 这可能是由于 SSA 阴离子插层于双氢氧化物层间. 为了证实这一推测, 下面进行了 FT-IR 测试.

2.1.2 FT-IR 光谱分析

图 3 是 5-磺基水杨酸二水合物及 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 样品的红外光谱图. 图 3(a) 是 SSA 的 IR 谱图, 在 $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰及 3112 cm^{-1} 处的尖峰分别归属于 $\nu(\text{O—H})_{\text{phenol}}$ 的伸缩振动和 $\nu(\text{C—H})_{\text{arom}}$ 的伸缩振动^[16], 也可以在图中 1351 和 1170 cm^{-1} 找到 $\nu(\text{S—O})_{\text{asym}}$ 与 $\nu(\text{S—O})_{\text{sym}}$ 振动峰. 图 3(b–e) 是 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 样品的 IR 光谱, 可以看到这些曲线有相似的出峰位置. 位于 3450 cm^{-1} 处很强的宽峰是层板羟基和层间水分子的 O—H 伸缩振动峰^[17], 在 1620 和 1469 cm^{-1} 附近出现了一 COO^- 的对称和不对称伸缩振动峰, SO_3^- 的特征吸收峰出现在 $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 区域^[12], 在

图2 $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 的 EDS 谱图
Fig.2 EDS spectrum of $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs

图3 5-磺基水杨酸二水合物(a)及 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs (b–e) 的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectra of 5-sulfosalicylic acid dihydrate (a) and $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs (b–e)

x : (b) 0.24, (c) 0.34, (d) 0.48, (e) 0.60

$672, 611$ 及 430 cm^{-1} 处出现了双氢氧化物层板上的 M—O 及 O—M—O 的振动峰^[18–19]. 在实验过程中, 经过去离子水洗涤之后产物溶液的 pH 值约为 6, 5-磺基水杨酸在此条件下会脱去 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ 官能团上的两个质子, 以二价阴离子形式存在($\text{p}K_{\text{a}}=2.49$, $\text{p}K_{\text{b}}=12.00$)^[20], 再结合 XRD 及 EDS 结果可证实插入层间的客体是 5-磺基水杨酸的二价阴离子.

2.1.3 形貌表征及可能的形成机理

图 4 是 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的 FE-SEM 图. 在 Co 含量较高时, 可以在图 4(a–d) 中看到, 双氢氧化物的形貌是大小均一的纳米片, $\text{Co}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ LDHs 中纳米片的大小约为 80 nm , 厚度为 30 nm . 当 Co 含量减少使 $x=0.48$ 时, 纳米片的大小增加到约 100 nm , 厚度减少至 20 nm . 随着 Co 的含量进一步减少, 从图 4(e) 中可以看到, 所形成的纳米片紧密堆积在一起, 观察其高倍 SEM 图 4(f), 这些纳米片相互之间不再是独立的, 而是几个纳米片连接在一起. 在图 4(g, h) 中, 与前面三个样品不同的是, $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 呈现出直径约为 300 nm 的花瓣状的纳米球, 这些粒径均一的纳米球是由数十个结构基元有序组装而得到的.

图 5 是 $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 的透射电镜(TEM)图. 从图 5(a) 中可以看出, 组装成纳米微球的结构基元是纳米片, 散开成花瓣状纳米微球是由数十个纳米片折叠堆积组合在一起形成的. 图 5(b) 是对应于图 5(a) 中纳米球边缘部分的高倍透射图, 据估测这些纳米片的厚度约为 20 nm , 图 5(b) 左下角是选区电子衍射图案, 其明显的衍射环表明样品是多晶结构的.

综上所述, 改变反应体系中 Co/Ni 的比例, 通过 SSA 辅助水热法可得到纳米片和由纳米片组装成

图4 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的 FE-SEM 图Fig.4 FE-SEM images of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs

x: (a, b) 0.60; (c, d) 0.48; (e, f) 0.34; (g, h) 0.24

图5 $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 的 TEM 图Fig.5 TEM images of $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHsInsert in (b) is the selected area electron diffraction pattern of $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs.

的花瓣状纳米球两种形貌的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs. 可能的反应机理是, 金属离子与 SSA 在水溶液中混合后发生络合反应生成 M-SSA ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) 络合物^[21], M-SSA 的生成降低了溶液中游离的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的浓度, 以及金属离子同 OH^- 的反应速率. 在随后的加热过程中, 氨水水解产生 OH^- , M-SSA 与 OH^- 及 O_2 共同作用形成 $\text{Co}^{3+}\text{-Ni}^{2+}$ LDHs 的晶核, 这一过程中同时伴随着 5-磺基水杨酸阴离子的插层. 在 Co^{2+} 的含量较低时, 由式(2)生成的 Co-SSA 浓度也较低, 反应(4)的反应速率较慢, 一定时间内生成的晶核少, 随着反应的进行, 晶核聚集生长成表面能较高的、不稳定的纳米片, 为了降低表面能, 这些纳米片在范德华力、氢键等外力的作用下组装成花瓣状纳米球^[11]; 而在 Co^{2+} 浓度较高时, 生成的 Co-SSA 浓度也较大, 推动反应(4)的快速进行, 在短时间内生成大量的晶核, 这些晶核长大形成尺寸较小的密堆积的

纳米片.

2.2 电化学性能测试

图6是 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线, 四条曲线均呈现一对氧化还原峰, 峰的形状基本对称且氧化峰与还原峰高基本相等, 说明电极反应具有很好的可逆性. 从图中还可以看出, 随着 x 值的增加, 样品的氧化还原峰电流逐渐减小, 表示随着 Co 含量的增加, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的比电容在随之减少^[22]. 在碱性介质中, Ni 和 Co 氢氧化物通过在电极/溶液界面发生价态变化产生法拉第赝电容^[23], 在 CV 曲线中 $0.1\text{--}0.5 \text{ V}$ 电位区间内出现的氧化还原峰对应的电极反应包括 Ni(II)/Ni(III) , Co(III)/Co(IV) 之间的可逆转化.

图7是 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线. 从图中可以看出, 曲线均呈现出良好的对称性, 说明样品的充放电效率高. 此外, 双氢氧化物样品充/放电时间随着 x 值增大而减少, 与循环伏安曲线相对应. 其中 $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 样品的放电时间最长, 将其放电时间代入下式计算得比电容值达到 $1735 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$. 这一数值与 Hu 等^[14]报道的以聚乙二醇为结构导向剂合成的 Co-Ni LDHs 的比电容值 $1809 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 接近.

$$C_{s,x} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m}$$

图6 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线Fig. 6 Cyclic voltammograms curves of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs at a scan rate of $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 图7 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下恒流充放电曲线Fig.7 Galvanostatic charge-discharge curves of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs at an applied constant current of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

式中, $C_{s,x}$ 表示电极材料的比电容值, I 表示充放电电流, t 为放电时间, ΔV 为电位区间(0–0.45 V), m 是活性材料的质量。

由上式计算得到的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 样品的比电容值分别为 $C_{s,0.24}(1735 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}) > C_{s,0.34}(1395 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}) > C_{s,0.48}(1116 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}) > C_{s,0.60}(1035 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1})$ 。图8是 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的比容值随 x 变化的关系图, 显然可以看出 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$

图8 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 的比电容值($C_{s,x}$)随 x 的变化Fig.8 Specific capacitances ($C_{s,x}$) of the $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs as a function of x

LDHs 的比电容是随 x 的增加呈递减的趋势。形成这一结果的原因可以从材料的结构上得到解释, $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 是由纳米片组装的纳米球, 这些折叠在一起的纳米片之间的孔隙可以允许电解液与电活性位点的充分接触, 增加材料的利用率, 因而产生的比电容值最高。而增大 x 值得到的是密堆积的纳米片, 不利于电解液与电活性点的充分接触,

得到的比电容值较小. 且比较图 4(a–f)可以发现, 随着 x 的增大, 纳米片尺寸是随之减小的, 也即单位体积内团聚的程度越来越高, 越不利于电解液进入到电极材料内部发生反应, 比电容也就越低.

3 结 论

采用 5-磺基水杨酸辅助水热法合成了 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs, 调整反应体系中的 Co/Ni 值可以得到不同形貌的样品. Co 含量较高时, 得到的是密堆积的纳米片, 减小 Co 的比例使 $x=0.24$, 得到的形貌则是由纳米片组装而成的花瓣状纳米球. 电化学测试表明, 采用此方法制备的 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ LDHs 电极材料具有优良的电化学性能, $\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}$ LDHs 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容值可达到 $1735 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

References

- 1 Conway, B. E. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**: 1539
- 2 Miller, J. R. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**: 1703
- 3 Jiang, Q.; Qu, M. Z.; Zhang, B. L.; Yu, Z. L. *J. Inorg. Mater.*, **2002**, **17**(4): 649 [江 奇, 瞿美臻, 张伯兰, 于作龙. 无机材料学报, **2002**, **17**(4): 649]
- 4 Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**: E28
- 5 Wohlfahrt-Mehrens, M.; Schenk, J.; Wilde, P. M.; Abdelmula, E.; Axmann, P.; Garche, J. *J. Power Sources*, **2002**, **105**: 182
- 6 Liu, X. M.; Zhang, X. G. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2003**, **20**(6): 524 [刘献明, 张校刚. 应用化学, **2003**, **20**(6): 524]
- 7 Wang, Y.; Yang, W. S.; Zhang, S. C.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**: A2130
- 8 Zolfaghari, A.; Ataherian, F.; Ghaemi, M.; Gholami, A. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**: 2806
- 9 Cao, H. Q.; Zheng, H.; Liu, K. Y.; Warner, J. H. *ChemPhysChem*, **2009**, **11**: 489
- 10 Wang, H.; Fan, G. L.; Zheng, C.; Xiang X.; Li, F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, **49**: 2759
- 11 Xiao, T.; Tang, Y. W.; Jia, Z. Y.; Li, D. W.; Hu, X. Y.; Li, B. H.; Luo, L. J. *Nanotechnology*, **2009**, **20**: 475603
- 12 Marzotto, A.; Clemente, D. A.; Gerola, T.; Valle, G. *Polyhedron*, **2001**, **20**: 1079
- 13 Kushi, Y.; Hosoo, T.; Kuroya, H. *J. Chem. Soc. D*, **1970**: 397
- 14 Hu, Z. A.; Xie, Y. L.; Wang, Y. X.; Wu, H. Y.; Yang, Y. Y.; Zhang, Z. Y. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**: 2737
- 15 Zhang, L. Y.; Lin, Y. J.; Tuo, Z. J.; Evans, D. G.; Li, D. Q. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**: 1230
- 16 Yin, W. Y.; Chen, X.; Cao, M. H.; Hu, C. W.; Wei, B. Q. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**: 15897
- 17 Xing, Y.; Li, D. Q.; Ren, L. L.; Evans, D. G.; Duan, X. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, **61**(2): 267 [邢 颖, 李殿卿, 任玲玲, Evans, D. G., 段 雪. 化学学报, **2003**, **61**(2): 267]
- 18 Perez-Ramirez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 821
- 19 Villegas, J. C.; Giraldo, O. H.; Laubernds K.; Suib, S. L. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 5621
- 20 Murakami, Y.; Takagi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1964**, **37**: 268
- 21 Mentasti, E.; Secco, F.; Venturini, M. *Inorg. Chem.*, **1980**, **19**: 3528
- 22 Wang, H. L.; Gao, Q. M.; Hu, J. J. *Power Sources*, **2010**, **195**: 3017
- 23 Zhang, X. G.; Liu, X. M.; Bao, S. J.; Wang, Y. G. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**, **20**(1): 94 [张校刚, 刘献明, 包淑娟, 王永刚. 无机化学学报, **2004**, **20**(1): 94]