

空心海胆状二氧化锰的制备及其在超级电容器中的应用

冯晓苗* 闫真真 陈宁娜

(有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地,南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院;
材料科学与工程学院,南京 210046)

摘要:采用简单的一步水热法制备了空心海胆状二氧化锰,无需任何模板剂和表面活性剂。该材料具有 3D 的纳米结构,结构稳定,并由单个的二氧化锰空心管自组装而成。该纳米材料的特殊结构为其提供了高的比电容。在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠电解液中,扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下,该材料的比电容值为 $254.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下,充放电循环 1 000 次后比电容值仍保持为初始值的 97.5%。表明该材料具有良好的电容性能和稳定性,其具备用作高性能超级电容器的电极材料的潜能。

关键词: 空心海胆结构; 二氧化锰; 超级电容器

中图分类号: O65 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)11-2509-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.366

Synthesis of Hollow Urchin-Like MnO_2 via a Facile Hydrothermal Method and Its Application in Supercapacitors

FENG Xiao-Miao* YAN Zhen-Zhen CHEN Ning-Na

(Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays, Institute of Advanced Materials and School of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China)

Abstract: In this study, we described a simple hydrothermal method to synthesize hollow urchin-like manganese dioxide without any template and surfactant. 3D Hollow urchin-like manganese dioxide was consisted of single manganese dioxide tube with stable structure. Its unique structure is beneficial to improve the specific capacitance. The specific capacity is $254.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Over 97.5% of the first cycle capacitance was retained after repeating the galvanostatic charge-discharge for 1 000 cycles. This nanomaterial could be used to supercapacitor which exhibited excellent stability and capacitive properties, indicating its potential application to act as a promising electrode material for supercapacitors.

Key words: hollow urchin structure; MnO_2 ; supercapacitors

0 引 言

由于化石燃料的日趋短缺,以及消耗这些化石燃料所带来的环境问题,使得人们对具有高功率和能量密度的可替代存储/转换设备更加关注^[1-2]。电化学电容器(ECS)或超级电容器(SCS)就是人们关注的

新型能源装置中的一种。超级电容器拥有诸多优点,如高的功率密度,优秀的可逆性,操作安全,环境友好,优良的脉冲充电/放电性能,循环寿命长等^[3-6]。超级电容器是电化学储能装置,可应用在能源后备系统、相机的闪光灯设备、消费类便携设备,以及电气/混合动力汽车、军工设备、存储备份、运输和工业电

收稿日期:2014-02-28。收修改稿日期:2014-09-02。

国家自然科学基金(No.20905038),教育部创新团队(IRT1148),江苏省自然科学基金(BK20141424)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: iamxmfeng@njupt.edu.cn; Tel: 025-85866396

源等方面^[7-9]。根据能量储存机理分类,超级电容器可以分为双电层型电容器和赝电容型电容器两类^[10-11],双电层型电容是非法拉第电容,基于电荷在电极/电解质界面的分离,这类电极材料多为碳材料;而赝电容是法拉第电容,其过程依赖于电极材料所发生的氧化还原反应,这类电极材料多为过渡金属氧化物和导电聚合物^[12-14]。

在上述超级电容器电极材料中,基于过渡金属氧化物的电极材料表现出较高的比电容,这是因为它们可以提供多种氧化态进行高效的氧化还原电荷传输^[15]。迄今为止,很多研究者一直致力于研究这些有吸引力的过渡金属氧化物,包括 RuO_2 ^[16], NiO ^[17], SnO_2 ^[18], MnO_2 ^[19], Fe_2O_3 ^[20], MoO_3 ^[21], Co_3O_4 ^[22]等,探索不同的途径来调整电极材料的功能,从而增强构建的超级电容器的能量密度和功率密度。

二氧化锰,作为过渡金属氧化物赝电容电极材料,吸引着研究者的极大兴趣,这是由于其廉价、储量丰富、低毒、高的理论比电容(高达 $1\,370\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[23]和环境友好等优点^[24-25]。在二氧化锰晶体中 $[\text{MnO}_6]$ 八面体基本单元相连的方式不同,二氧化锰形成不同的晶型,包括 α -二氧化锰、 β -二氧化锰、 γ -二氧化锰、 δ -二氧化锰和 λ -二氧化锰等^[15]。在这些晶型中,拥有较大的隧道结构- MnO_2 具有较高的比电容^[26],因为大的开放的隧道结构有利于电解质离子的嵌入/脱出^[26]。

目前,人们已经运用了许多种方法来合成二氧化锰纳米材料。这些方法包括溶胶-凝胶法^[27],水热法^[28],电沉积法^[29],共沉淀法^[30],超声波法^[31],以及热分解法^[32]等。迄今报道的文献证明,二氧化锰的电化学性质不仅取决于其晶型和表面性质,而且也极大地受到其结构特性影响,包括形貌,比表面积,孔容和孔尺寸^[33]。超级电容器电极电活性材料具有纳米级粒径和可控形貌可以提供高的比表面积,从而拥有良好的电化学性能^[34]。到现在为止,人们已经制备出了不同形貌的二氧化锰纳米材料,如 1D 的纳米线^[35]、纳米棒^[36]、纳米管^[37],2D 的纳米带^[38]、纳米薄片^[39],3D 的海胆状^[40]等。独特的 3D 结构的二氧化锰,在超级电容器领域受到人们的高度关注,因为纳米结构单元为离子和质子提供短的扩散路径,且微米尺寸的结构为优化电解质扩散路径提供良好的渗透性。此外,高比表面积和优化的离子传输路径都对 3D 纳米结构的 MnO_2 的电化学性能有显著的贡献,因此很多人致力于控制二氧化锰形貌的研究,并把

它们组装成复杂的三维纳米结构。Wang 等使用碳球作为反应模板,制备了空心海胆状二氧化锰,其中碳球模板要另外移除^[41]。Li 等采用溶液法,在室温条件下,反应进行 1~2 d,制得了分层结构的 α -二氧化锰^[42]。Ma 采用 F-127 做反应模板合成海胆状空心二氧化锰球^[43]。Li 等报道了使用铜片做还原剂合成空心海胆二氧化锰^[44]。在以上这些方法中,使用模板,耗时的反应,采用复杂的还原剂,这些都是他们制备方法的缺点,因此,现在仍需要寻找反应条件温和、成本低廉、合成过程简单、反应时间短的合成方法来制备 MnO_2 纳米结构。

本文采用反应条件温和、操作简单的一步水热合成法制备-晶型的空心海胆状二氧化锰纳米材料,该纳米材料具有 3D 结构。该合成方法不需要任何模板或表面活性剂,且该方法中使用的仪器简单,反应条件易于控制。采用扫描电子显微镜、红外光谱仪和 X-射线衍射仪对产物的形貌和结构进行了表征。并将产物制备成超级电容器电极,研究其电容性能。该材料具有良好的电容性能和稳定性,其具备用作高性能超级电容器的电极材料的潜能。

1 实验部分

1.1 样品材料的制备

所用的药品和试剂都是分析纯级别,未经进一步的纯化。海胆状的二氧化锰由简单的一步水热法合成。其合成步骤如下:准确配制浓度为 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾 (0.17 g) 水溶液。剧烈搅拌下将 2 mL HCl ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液逐滴滴加到上述溶液中。最后,将所得的混合液转移到带有聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中,密封,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温处理 12 h ,然后停止加热自然冷却到室温。收集沉淀物,用水和无水乙醇洗涤干净,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h 。

1.2 制备修饰电极

用乙醇做溶剂,将 70% 的样品、25% 的乙炔黑和 5% 的 PTFE(按照质量分数)均匀混合后涂在石墨电极上,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h ,由此制得修饰电极,其中石墨电极作为集流体。

1.3 表征

海胆状的二氧化锰的形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800) 表征。材料的晶体结构通过 X-射线衍射仪 (XRD, Philip-X'Pert X-射线衍射仪) 测量, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线。红外谱图由傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Bruker model VECTOR-22 傅里叶变换

红外光谱仪)表征。超级电容器电极材料的电化学性质和电容性能是在 CHI 660C 电化学工作站上测试。测试的项目有循环伏安曲线(CV)和恒流充放电曲线和电化学阻抗图谱(EIS)。循环伏安曲线的电位窗口为 $-0.2 \sim 0.8$ V,扫速为 $1 \sim 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。恒流充放电测试的电流范围是 $0.2 \sim 1.0$ $\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所有的电化学测试是在三电极体系下进行,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液,其中,石墨修饰电极作工作电极,铂丝电极作为辅助电极,饱和甘汞电极(SEC)作为参比电极。

2 结果与讨论

图 1A-C 给出的是样品在不同放大倍数下的

SEM 图谱。图 1A 是样品在低放大倍数下的 SEM 图,可以清楚地看出样品的 3D 结构,其主要由类似于海胆状微结构组成,大小均匀。从图 1B 中可以清晰地观察到这些海胆的中空结构,空腔清晰可见,且中空内腔的直径大约为 $3 \mu\text{m}$ 。从图中也可以清晰地观察到样品的海胆结构是由许多短的从中心向外辐射散开的二氧化锰纳米管自组装而成。图 1C 是样品在更高的放大倍数下的 SEM 图片,从图中可以发现组成海胆状结构的二氧化锰纳米管呈四方形,顶端开口,且其直径范围在 $40 \sim 80$ nm 之间。在拍摄 SEM 之前,所有样品均超声 10 min ,因此也说明样品的空心结构具有一定的稳定性。

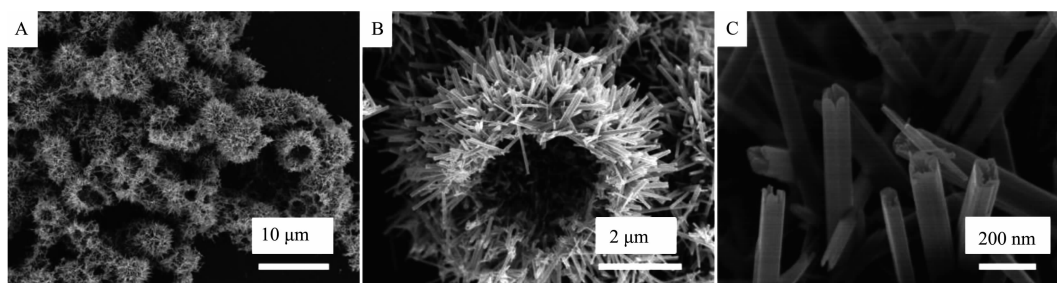


图 1 空心海胆状二氧化锰在不同倍数下的 SEM 图

Fig.1 SEM images of hollow urchin-like MnO_2 at different magnifications

图 2 展示的是空心海胆状二氧化锰的广角 X-射线衍射图谱。主要的衍射峰在 $2\theta=12.9^\circ$ 、 17.9° 、 28.6° 、 37.5° 、 42.0° 、 49.8° 、 56.3° 、 60.1° 、 65.4° 、 69.4° 、 73.2° 的位置,与文献报道的四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS, 44-0141)的衍射峰相吻合^[42,45]。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的晶体结构是由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体沿着公共棱形成单链或双链,构成 $[1 \times 1]$ 和 $[2 \times 2]$ 隧道结构^[46]。其中, $[1 \times 1]$ 隧道结构是空的,这是因为其孔道太小,孔道直径为 0.189 nm ; $[2 \times 2]$ 隧道结构的孔道直径为 0.46 nm ,适合 K^+ 等碱金属离子的嵌入和脱出^[47]。所有衍射峰峰形尖

锐,表明该产品结晶性很好。此外,在图 2 中没有出现无定形相的或其他类型的 MnO_2 衍射峰,表明制备的产物的纯度和结晶度都很高。

空心海胆状二氧化锰结构的生长机理可以用 Ostwald 熟化过程来解释^[33,44]。通常,高锰酸根在热力学上是不稳定的,很容易被还原形成二氧化锰,按照如下方程式(1)进行。在酸性环境或者高温下,该反应自发快速发生。



在反应的初始阶段,短时间内产生大量二氧化锰晶核,这些晶核连续地凝聚从而形成有固体核心的微球。这些微球将作为核心长成一维二氧化锰纳米棒,纳米棒沿着初始微球的表面外延性生长,形成海胆纳米结构。由于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的一维生长习性,使得具有较高的表面能的一维纳米结构趋向于从纳米微球核心沿着 $[001]$ 晶面生长,核在这个过程中消失。在常规加热情况下,这个过程需要几个小时来完成,而在水热条件下,这个过程完成的时间较短。在成熟过程中,随着核心的损耗,内部空腔逐渐增大,并形成分层 3D 的空心海胆结构,如 SEM 图观察到的一样。二氧化锰纳米管是通过化学蚀刻纳米棒形成

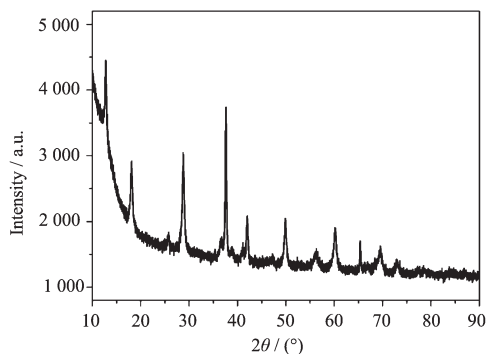


图 2 空心海胆状二氧化锰 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of hollow urchin-like MnO_2

的^[45]。HCl 在 MnO_2 的纳米管的形成中起着至关重要的作用^[48]。需要注意的是在室温条件下二氧化锰粉末仅可溶于浓 HCl, 而不能溶于稀盐酸中, 但是在水热条件下, 稀 HCl 对其也具有一定的溶解作用。形成二氧化锰纳米棒可能在能量方面是不利的, 由于 [001] 晶面的顶部是大的极性亚稳定区域, 初级纳米棒将优先被 HCl 从端部向内沿 [001] 方向溶解或刻蚀。最终形成的二氧化锰纳米管可以减少顶部极性亚稳定区和扩大非极性的低指数侧面稳定区域。一旦有 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒端部 [001] 晶面上有小凹坑形状出现, 蚀刻过程就会变得非常快, 从而形成二氧化锰纳米管。

空心海胆状二氧化锰的结构由傅里叶红外光谱进一步证明。图 3 所示是空心海胆状二氧化锰的红外光谱图。在 $728, 529$ 和 417 cm^{-1} 处的红外吸收峰, 归属于空心海胆状二氧化锰中 Mn-O 伸缩振动^[48-51]。简单的红外光谱表明二氧化锰结构高度的对称性^[52]。红外光谱也证实了锰氧化合物的形成, 该结果和 XRD 的结果相符。

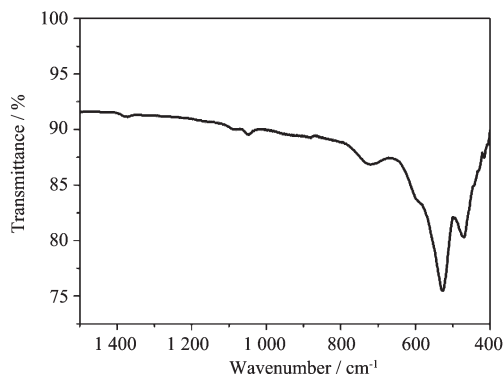


图 3 空心海胆状二氧化锰的 IR 图

Fig.3 FTIR spectra of hollow urchin-like MnO_2

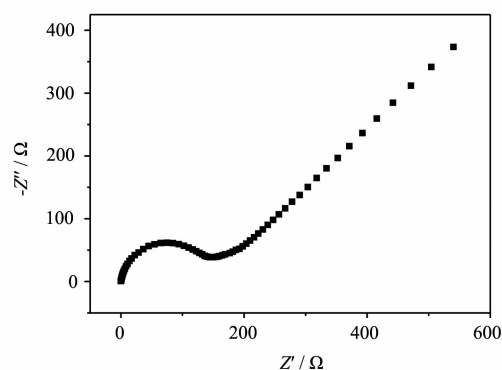


图 4 空心海胆状二氧化锰的阻抗图

Fig.4 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of hollow urchin-like MnO_2

空心海胆状二氧化锰修饰石墨电极的电化学测试在三电极体系中进行, 石墨修饰电极作工作电极, 铂丝电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液。采用电化学阻抗测试 (EIS) 来测试空心海胆状二氧化锰的导电性。图 4 为空心海胆状二氧化锰从低频 0.01 Hz 到高频 100 kHz 阻抗图, 交流电压振幅为 5 mV 。从 Nyquist 阻抗谱中可以看到, 在高频区曲线为半圆状, 继而根据高频区半圆直径来拟合等效电路, 拟合出溶液电荷转移内阻为 $141\text{ }\Omega$ 。该二氧化锰因其独特的空心海胆状结构, 其电阻相比于其他结构二氧化锰, 其电阻值很小, 也充分展示出该结构的优异性。

图 5(a)显示的是产物在不同扫速下的循环伏安 (CV) 曲线, 其中电位窗口是 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ (在该范围下, 二氧化锰的 CV 曲线类似矩形, 性能达到最优。) 扫速范围是 $1\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。样品的 CV 曲线类似于矩形, 说明二氧化锰呈现理想的电容行为^[37,43]。随着扫速的增加, CV 曲线在一定程度上偏离矩形形状,

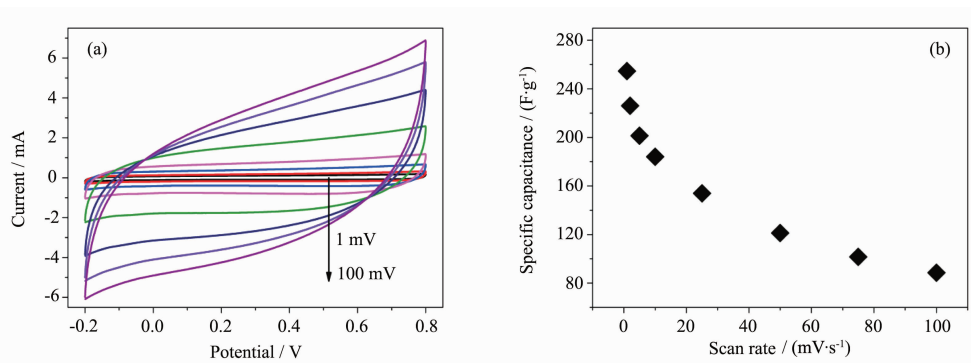


图 5 (a)海胆状二氧化锰在不同扫速下的 CV 曲线图; (b)海胆状二氧化锰在不同扫速下的比电容值

Fig.5 (a) Cyclic voltammograms of urchin-like MnO_2 at different scan rates: from inside to outside ($1, 2, 5, 10, 25, 50, 75$, and $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) and (b) the corresponding specific capacitance of urchin-like MnO_2 at different scan rates

同时比电容值也下降,这也和文献报道一致^[46-48,52]。有两种机理可解释二氧化锰基材料的电荷储存。一种解释是基于钠离子等碱金属离子或者质子在还原过程中的嵌入和氧化过程中的脱出^[53]。另一种解释是基于电解质中阳离子吸附在电极上^[54]。在 CV 测试中,氧化还原过程主要是由来自电解液的钠离子和氢离子在二氧化锰电极中的嵌入/脱出完成的。因此,增加扫速将对于钠离子在二氧化锰基体中的扩散产生相当大的影响。也就是说,更快的扫描速率会导致钠离子只能到达 MnO_2 电极的外表面,而不是二氧化锰基体,这将显著减少有效电容值。此外,在不同扫速的 CV 曲线上没有观察到氧化还原峰,表明在整个循环伏安过程中电极不是在不变的速率下进行充电和放电^[33]。比电容($C_g, \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)可以由下面方程计算得来^[1]:

$$C_g = \left(\int IdV \right) / (mVv) \quad (2)$$

其中, I 表示响应电流(A); V 表示电位窗口(V); v 表示扫速($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$); m 表示活性物质的质量(g)。

经计算可知,空心海胆状二氧化锰在扫速为 1, 2, 5, 10, 25, 50, 75 和 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的比电容值分别为 254.6, 226, 201.3, 184.1, 154, 121.2, 101.6 和 $88.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,如图 5(b)所示。随着扫速的增加,样品的比电容值有所减小。二氧化锰优异的电容性能归结于其独特空心海胆形貌和晶体结构。首先,具有 3D 空心结构的海胆状二氧化锰的不仅能额外提供表面积,而且也可以作为电解液的“储存室”,存储大量的电解液,在充放电过程中,使得海胆状的二氧化锰内层容易与电解液接触,从而提供更多的活性位点。另外,海胆的外层也能提供二氧化锰电极与电解液的

接触面积,提供更多的电荷扩散位点,利于电子的扩散,因此能提高产物的电容性能。其次,构成海胆状结构的二氧化锰纳米管,也具有较大的表面积,这也增大电极物质与电解液的接触面积,并且在其表面能吸附/解吸质子或碱金属阳离子,从而缩短了离子的传输距离。最后, $\alpha\text{-MnO}_2$ 是由八面体 $[\text{MnO}_6]$ 共享棱形成的双链构成,形成 $[2 \times 2]$ 的隧道结构,隧道的孔径是 0.46 nm 。这样尺寸的孔径有能力储存不同大小的阳离子,强化质子或碱金属阳离子在氧化物的主体中的嵌入/脱出,使海胆状二氧化锰电极材料成为有吸引力的超级电容器的电极材料。

图 6 为海胆状二氧化锰的在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液中的恒流充放电图谱。其电流密度范围为 $0.2 \sim 1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果显示样品的充放电的电压-时间曲线几乎呈线性,表明制备的二氧化锰良好的赝电容性能^[48]。电解质可快速润湿径向辐散的空心海胆状二氧化锰纳米材料 3D 结构的内外表面,这样的结果会使离子从本体溶液到二氧化锰表面扩散的更快,并且附近反应的离子在一个较高的速度下达到或离开二氧化锰表面。此外,组成海胆的二氧化锰纳米管的内径很小,可以缩短电荷在二氧化锰材料中的传输距离。各个曲线上的 IR 降很小,几乎不易被观察到,这说明电极内阻很小,且电极材料和集流体之间接触非常好。在电流密度为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下,空心海胆状二氧化锰的比电容值分别为 149.6, 128.6, 116.5, 109.6 和 $103.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该结果表明空心海胆状二氧化锰材料具有良好的速率容量。众所周知,高速率容量在电极和电池的应用中是最重要的电化学性能之一^[55]。因此,该样品的优良比电容和速率容量使它具有吸引力,特别是对于实际应用。

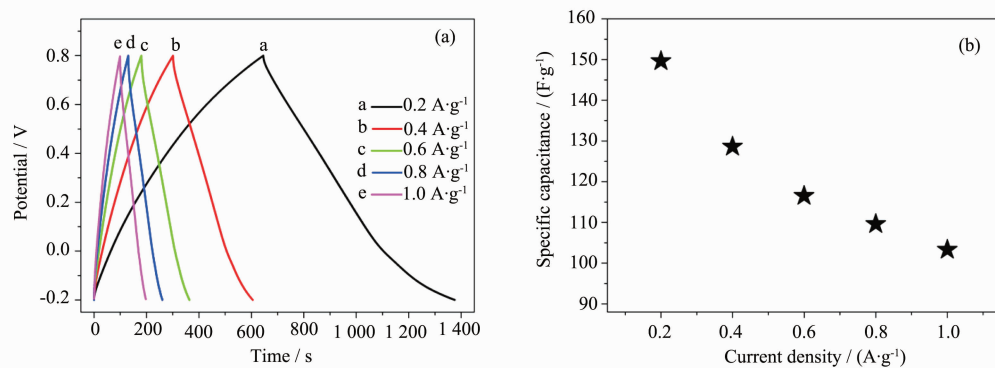


图 6 (a)海胆状二氧化锰在不同电流密度下的恒流充放电图谱;(b)海胆状二氧化锰在不同电流密度下的比电容值

Fig.6 (a) Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves of urchin-like MnO_2 at different current densities and (b) the corresponding specific capacitance of urchin-like MnO_2 at different current densities

循环稳定性是超级电容器性能的重要影响因素。空心海胆状二氧化锰的电容稳定性情况如图 7 所示。采用恒流充放电来表征样品的循环稳定性,测试条件是在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液中进行。经过 1 000 次的充放电后,样品的比电容仍为初始值的 97.5%,其稳定性明显高于文献报道的^[46,48]。这表明空心海胆状二氧化锰具有优异的长期循环稳定性和优良的速率容量性能,这是应用在超级电容器上的性能保证。

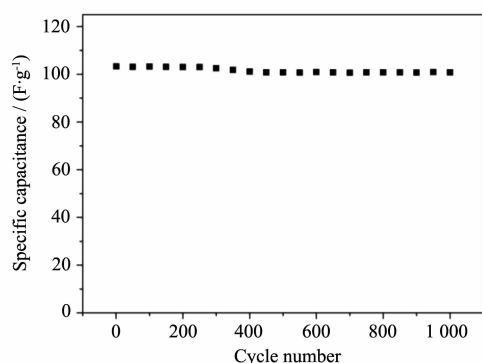


图 7 海胆状二氧化锰在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下,充放电次数为 1 000 次的比电容值变化图

Fig.7 Specific capacitance changes of hollow urchin-like MnO_2 at a constant current density of $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ as a function of cycle number

3 结 论

采用简单的一步水热法制备二氧化锰纳米材料,其结构是由由二氧化锰管自组装成的空心海胆 3D 结构。该合成方法不需要任何模板或表面活性剂,且该方法中使用的仪器简单,反应条件易于控制。将产物制备成超级电容器修饰电极,并研究其电容性能。结果表明在扫速为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下,比电容值为 $254.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下,充放电循环 1 000 次后比电容值仍为原来的 97.5%,表明了该二氧化锰作为超级电容器电极材料具有优异的电容性能和稳定性。

参考文献:

- [1] Feng X M, Yan Z Z, Chen N N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:12818-12825
- [2] Liu C, Li F, Ma L P, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:E28-E62
- [3] Bae J, Song M K, Park Y J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**,**50**:1683-1687
- [4] Rakhi R B, Chen W, Cha D, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:2559-2567
- [5] Lu X H, Wang G M, Zhai T, et al. *Nano Lett.*, **2012**,**12**:1690-1696
- [6] Li Z P, Wang J Q, Niu L Y, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **245**:224-231
- [7] Zhang Y X, Huang M, Li F, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **246**:449-456
- [8] Lee S W, Gallant B M, Byon H R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:1972-1985
- [9] Bao L H, Zang J F, Li X D. *Nano Lett.*, **2011**,**11**:1215-1220
- [10] Chen W, Rakhi R B, Hu L B, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**:5165-5172
- [11] Zhang H, Cao G P, Wang Z Y, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:2664-2668
- [12] Wang G M, Lu X H, Ling Y C, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**:10296-10302
- [13] Wei W F, Cui X W, Chen W X, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:1697-1721
- [14] He S J, Hu C X, Hou H Q, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **246**:754-761
- [15] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:797-828
- [16] Dubal D P, Gund G S, Holze R, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**103**:103-109
- [17] Yang Z H, Xu F F, Zhang W X, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**246**:24-31
- [18] Meng X Q, Zhou M, Li X L, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**, **109**:20-26
- [19] Chen Q, Meng Y N, Hu C G, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**247**:32-39
- [20] Xu L, Xia J X, Xu H, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**245**:866-874
- [21] Chang J, Jin M, Yao F, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**:5074-5083
- [22] Xie L J, Wu J F, Chen C M, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**242**:148-156
- [23] Toupin M, Brousse T, Bélanger D. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**:3184-3190
- [24] Lei Z B, Zhang J T, Zhao X S. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:153-160
- [25] Song M S, Lee K M, Lee Y R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:22134-22140
- [26] Devaraj S, Munichandraiah N. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:4406-4417
- [27] Wang X Y, Wang X Y, Huang W G, et al. *J. Power Sources*, **2005**,**140**:211-215
- [28] Liu J L, Fan L Z, Qu X. *Electrochim. Acta*, **2012**,**66**:302

- 305
- [29]Wei W F, Cui X W, Chen W X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:15075-15083
- [30]Xing S T, Han R R, Ma Z C, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:6033-6035
- [31]Wang H Q, Yang G F, Li Q Y, et al. *New J. Chem.*, **2011**, **35**:469-475
- [32]Donne S W, Hollenkamp A F, Jones B C. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:367-373
- [33]Xu M W, Kong L B, Zhou W J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:19141-19147
- [34]Wang Z Y, Zhou L, Lou X W. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:1903-1911
- [35]Yousefi T, Davarkhah R, Golikand A N, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2013**,**16**:868-876
- [36]You B, Li N, Zhu H Y et al. *ChemSusChem*, **2013**,**6**:474-480
- [37]Li H, Wang W L, Pan F, et al. *Mat. Sci. Eng.: B*, **2011**,**176**: 1054-1057
- [38]Tang X H, Li H J, Liu Z H, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:855-859
- [39]Chou S L, Wang Y X, Xu J, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**31**:35-38
- [40]Wang Y, Han Z J, Yu S F, et al. *Carbon*, **2013**,**64**:230-236
- [41]Wang N, Gao Y, Gong J, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**,**2008**:3827-3832
- [42]Li Z Q, Ding Y, Xiong Y J, et al. *Chem. Commun.*, **2005**: 918-920
- [43]Ma J P, Cheng Q L, Pavlinek V, et al. *New J. Chem.*, **2013**, **37**:722-728
- [44]Li B X, Rong G X, Xie Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**: 6404-6410
- [45]Luo J, Zhu H T, Fan H M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:12594-12598
- [46]Zhang X, Sun X Z, Zhang H T, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**87**:637-644
- [47]Xiao W, Xia H, Fuh J Y H, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **193**:935-938
- [48]Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013**,**140**:643-650
- [49]Wang X L, Yuan A B, Wang Y Q. *J. Power Sources*, **2007**, **172**:1007-1011
- [50]Chen H M, He J H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:17540-17545
- [51]Li Y L, Wang J J, Zhang Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**,**369**:123-128
- [52]Wang H E, Lu Z G, Qian D, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**
- [53]Pang S C, Anderson M A, Chapman T W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:444-450
- [54]Lee H Y, Goodenough J B. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**144**: 220-223
- [55]Bao S J, Li C M, Li H L, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**164**: 885-889