

铝代 α -Co(OH)₂ 的制备及其电化学性能

金小青¹ 胡中爱²

(¹ 河西学院化学与化工学院 张掖 734000;

² 西北师范大学化学化工学院 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室 兰州 730070)

摘要 采用化学共沉淀方法制备了 Co-Al 双金属氢氧化物,用红外光谱对所制样品的成分进行分析;用 X 射线衍射和场发射扫描电子显微镜表征产物的结构和形貌;用循环伏安、恒电流充放电等测试方法对 Co/Al 摩尔比为 9:1、8:2 和 7:3 的铝代 α -Co(OH)₂ 的电化学性能进行研究。测试表明,Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 α -Co(OH)₂ 具有最佳的电容性能,单电极比电容可达 1180F/g,并且在 1A/g 电流密度下循环 500 周后,比电容仍能保持 91%,有望成为电化学电容器的电极材料。

关键词 电化学电容器 电极材料 Co-Al 双金属氢氧化物 电化学性能

Synthesis of Co-Al Layered Double Hydroxides and its Electrochemical Performances

Jin Xiaoqing¹, Hu Zhongai²

(¹ Department of Chemistry, Hexi University, Zhangye 7340000;

² Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Co-Al layered double hydroxide was synthesized by a chemical co-precipitation method. The components of products were analyzed by FT-IR and the structure and morphology were characterized using X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy, respectively. The electrochemical performances were investigated by cyclic voltammetry and constant current charge/discharge techniques for Al-substituted α -Co(OH)₂ with Co/Al mole ratio 9:1, 8:2 and 7:3. The results showed that the Al-substituted α -Co(OH)₂ with Co/Al mole ratio 8:2 has excellent electrochemical performances, and its specific capacitance as single electrode is up to 1180 F/g and remains at about 91% of the initial value after 500 cycles at current density of 1 A/g. It is a promising electrode material for supercapacitor.

Keywords Electrochemical capacitor, Electrode materials, Co-Al layered double hydroxides (Co-Al LDHs), Electrochemical performances

电化学电容器是一种性能介于传统电容器和电池之间的新型储能元件,具有大功率密度、长循环寿命、可快速充放电等优点,其优良的脉冲放电性能和大容量储能性能使其有望在移动通讯、电动汽车和航空航天等许多领域发挥极其重要的作用,并具有广阔的应用前景^[1,2]。目前,电化学电容器研究中碳基材料比容量较小^[3],钌基等金属氧化物材料价格昂贵^[4],因此,寻找其他性能良好、成本低廉的电极材料已经势在必行。

Co(OH)₂ 由于具有较大的层间距以及良好的氧化还原特性且资源相对丰富而引起了人们的广泛关注。众所周知,氢氧化钴存在 α 和 β 两种晶型。与 β -Co(OH)₂ 相比,水合 α -Co(OH)₂ 具有更高的比电容,更适于作为电化学电容器电极材料使用^[5-7],但其羟基空位引起的主体层电荷过剩,在热力学上是一种不稳定状态,处于强碱性环境时易发生相态转变,即由 α 型转变为 β 型。为了形成主体层板中永

金小青 女,35岁,讲师,现从事新能源材料研究。E-mail: jxqxxy@163.com

国家自然科学基金项目(20963009)和甘肃省自然科学基金项目(0803RJ2A005)资助

2011-07-27 收稿 2011-09-14 接受

久性的正电荷过剩,通常将氢氧化钴晶格中的钴用其他金属离子进行部分同晶替换。研究表明,若将 Al^{3+} 掺入到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 晶格中,可以形成 α 相结构的双金属氢氧化物(Co-Al LDHs)^[8,9],它不仅可以提高 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的比电容,还能增加 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 电极材料的稳定性,从而减缓比电容随电流密度的衰减,改善电化学电容器的功率特性,有可能作为高性能电化学电容器电极材料使用。

最早报道将LDHs用于电化学电容器电极材料的是刘献明等^[8],他们采用液相化学共沉淀法制备的层状 Co-Al LDHs ,其单电极比电容达 400F/g ,经水热处理后,比电容达到 460F/g ,且充放电循环稳定性较好。Wang等^[10]采用成核与老化分离法制备了不同 Co/Al 比的 Co-Al LDHs ,最大比容量达 684F/g ;蒋建伟等^[11]通过对 Co-Al LDHs 层板中的三价金属离子进行同晶取代,制备了 Co-Al LDHs 、 Co-In LDHs 与 Co-Cr LDHs ,测试表明 Co-Al LDHs 具有较大的比电容(447F/g),且传荷性能较好;Arai等^[12]通过尿素热分解的方法也制备了 Co-Al LDHs ,但只对其形貌控制合成作了研究,并未研究其电化学性能;Gupta等^[13]通过恒电位沉积制备了 Co-Al LDHs ,其比容量为 843F/g ,虽然比电容有所提高,但该体系中其窗口电压只有 0.4V ,此外,由于该方法制备的 Co-Al LDHs 产量太低,难以进行批量生产。由上所述,目前获得的 Co-Al LDHs 电极材料的实际容量与其理论容量(3485F/g)仍存在较大的差距,其比容量仍有很大的上升空间,况且在材料的制备中,方法简单与否、能否批量生产也是不容忽视的。本文以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过化学共沉淀法合成了不同 Co/Al 比的铝代 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$,并对其电化学性能进行了研究。测试表明,用该方法制得的 Co/Al 摩尔比为 $8:2$ 的铝代 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 单电极比电容高达 1180F/g ,且可以在简单的工艺流程中大批量生产。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

日本JSM-6701F场发射扫描电子显微镜;日本理学D/Max-2400 X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射);Nicolet Nexus 670红外光谱仪;Perkin-Elmer热分析仪(氮气氛围,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,终温 75°C);90-1型恒温磁力搅拌器(上海沪西分析仪器厂);CHI660B电化学工作站(上海辰华仪器厂)。

氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、氨水、氢氧化钾、无水乙醇等均为市售分析纯试剂,所有溶液均采用二次蒸馏水配制。

1.2 实验过程

1.2.1 铝代 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ 的制备 在磁力搅拌下分别将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按 $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比为 $9:1$ 、 $8:2$ 、 $7:3$ 溶于 200mL 蒸馏水中,搅拌 15min ,待完全溶解后,在恒速搅拌情况下快速加入 30mL 浓度为 0.2mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液。 15min 后,再用浓氨水将混合物的 pH 调至 8.5 左右。搅拌 15min 后,陈化 12h 。将产物抽滤,并用蒸馏水、无水乙醇反复洗涤沉淀数次,烘干即得到 Co/Al 摩尔比为 $9:1$ 、 $8:2$ 和 $7:3$ 的铝代氢氧化钴样品。

1.2.2 电极材料的制备及电化学测试方法 将所得样品、导电石墨、乙炔黑与聚四氟乙烯按 $75\%:10\%:10\%:5\%$ 的质量比混合制作电极材料,先将前三者充分研磨后再加入聚四氟乙烯的乳液使其混合均匀,然后均匀地涂在 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 泡沫镍网上。采用三电极体系在 6mol/L 的 KOH 溶液中进行电化学测试。涂有电极材料的泡沫镍网作为工作电极,铂网和汞/氧化汞电极分别作为辅助电极和参比电极。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1是所制备样品的广角X射线衍射图,其中的3条曲线分别为 Co/Al 摩尔比为 $9:1$ 、 $8:2$ 和 $7:3$ 的铝代样品的XRD谱图。通过与标准JCPDS卡对照可知,样品的衍射峰均与 Co-Al LDHs (JCPDS No. 51-0045)的峰位置相吻合^[11],以 Co/Al 摩尔比为 $8:2$ 的铝代样品为例,四大特征峰出现在 2θ 值为 11.14° (7.93\AA)、 22.5° (3.9\AA)、 34.2° (2.61\AA)和 60.0° (1.53\AA)处,分别对应于(003)、(006)、(012)、(110)晶面衍射峰。从图上还可以看出,随着铝含量的增加,样品的晶型并没有改变,这表示Al并没有独立成

相,而是完全进入了氢氧化钴的晶格,达到了 Al^{3+} 与 Co^{2+} 进行部分同晶替换的目的。在 2θ 值为 $33 \sim 39^\circ$ 区域内出现了不对称的衍射峰,这是 $\alpha-Co(OH)_2$ 螺旋层状结构的特征峰^[14]。此外,从图谱中还可观察到 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代样品的 (003)、(006) 晶面衍射峰,这些峰不但强度大,且相当对称,表明该样品的结晶程度相对较好,内部结构缺陷较少。Akiko 等^[15] 研究认为,对铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 而言,结晶度较好时其电化学性能也较好,这是因为内部结构缺陷较少,使得活性物质间的电荷传递电阻变小,有利于电子和离子的扩散,在电极内实现良好的导电网络,因而具有较好的比电容特性。这与我们的电化学性能测试也相吻合。由于电化学测试表明,Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 样品的电化学性能最好,所以在以下的讨论中,只对其做了进一步表征和测试。

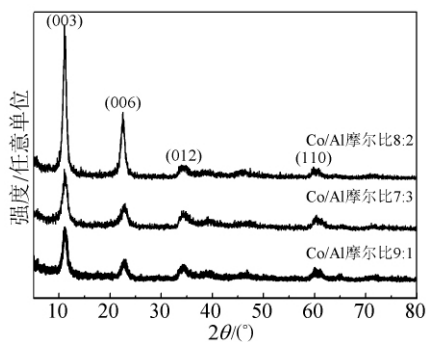


图 1 铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of Al-substituted $\alpha-Co(OH)_2$

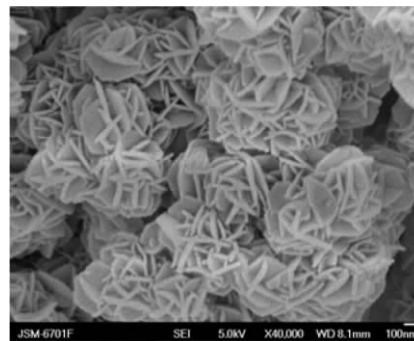


图 2 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM image of Al-substituted $\alpha-Co(OH)_2$ with Co/Al mole ratio 8:2

2.2 FESEM 分析

图 2 为 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 样品的场发射扫描电镜图。样品的形貌呈现疏松的片状结构,一个个纳米薄片重叠堆砌,片的平均厚度大约在 10nm 左右,相邻的片之间具有开阔的空间。材料的颗粒大小、形貌以及结构对其电化学性能的影响是至关重要的。很显然,纳米薄片有利于构建一个高微孔的纳米结构,这对于避免活性材料团聚和增加固液反应的接触面积都非常有利。这种疏松结构有利于电解质离子的进入,增加了材料的活性位密度,进而确保了较高的反应速率^[16],使得材料得以充分利用。

2.3 红外光谱分析

图 3 为 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 样品的 FT IR 图。由图可以看出,在 3447cm^{-1} 处有一宽峰对应于 $\nu(H-O\cdots H)$ 的伸缩振动,与 $\beta-Co(OH)_2$ 的特征吸收峰 (3620cm^{-1}) 相比较,发生明显红移,这是由于双氢氧化物层板羟基与层间水分子形成的氢键所致,意味着大量水分子通过氢键作用吸附于活性物质的插层中,从而造成样品 c 轴方向的层间距增加,呈现 α 相态的典型特征^[17],这与 XRD 结果相一致。 1627cm^{-1} 处有一吸收峰对应于水分子的 $\delta(H-O\cdots H)$ 弯曲振动。在 1382cm^{-1} 处有一个强烈的尖峰,对应于层间硝酸根的 $N-O$ 伸缩振动^[18]。谱图中位于 700cm^{-1} 以下的特征吸收峰归属为 $Co(OH)_2$ 中 $Co-O$ 的伸缩振动和 $Co-OH$ 的弯曲振动^[19]。除此之外并无其他吸收峰出现,表明掺杂离子的确已将氢氧化钴晶格中的钴进行部分同晶替换。

2.4 差热-热重分析

图 4 为所得样品的 TG-DTG 曲线。由 TG-DTG 曲线可看出,样品分两步分解,至 400°C 基本达到恒重。第一阶段在 200°C 以前,失重率约为 12%,这主要是由于样品失去包裹在其上的吸附水和它本身的结构水而引起的;第二阶段在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, 200°C 样品开始分解,大部分质量损失在 300°C 前结束,当温度达到 400°C 时,样品基本达到恒重,失重率约为 15%,这一失重区主要是由于氢氧化物脱羟基而分解为氧化物所致。另外,由图还可以看出,当温度超过 400°C 时, TG 曲线基本趋于稳定,表明所制备的样品在 400°C 时已基本完全分解。文献[20]指出, $\alpha-Co(OH)_2$ 含有夹层水分子,夹层水分子的存在对其电化学性能有很大的影响。通过对该样品的差热和热重分析,经估算得到 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha-Co(OH)_2$ 样品含水量约为 0.8 摩尔份数(每摩尔氢氧化物所含水分子的摩尔数)。

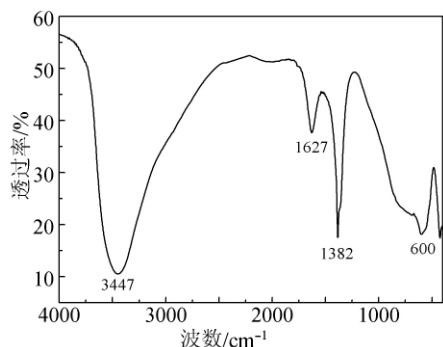


图3 Co/Al摩尔比为8:2的铝代 α -Co(OH)₂的红外光谱图

Fig 3 FT-IR spectrum of Al-substituted α -Co(OH)₂

with Co/Al mole ratio 8:2

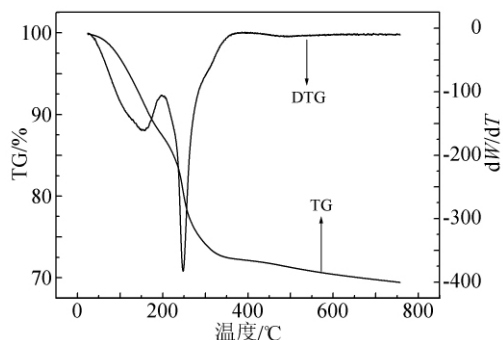


图4 Co/Al摩尔比为8:2的铝代 α -Co(OH)₂的TG-DTG曲线

Fig 4 TG-DTG curves of Al-substituted α -Co(OH)₂

with Co/Al mole ratio 8:2

2.5 电化学性能测试

2.5.1 循环伏安测试 Co/Al摩尔比为8:2的铝代 α -Co(OH)₂电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线如图5所示。由图可以看出,掺杂铝的复合电极呈现出与氢氧化钴相同的循环伏安性能,在电位范围内有两对较强的氧化还原峰,发生如下反应^[21]:

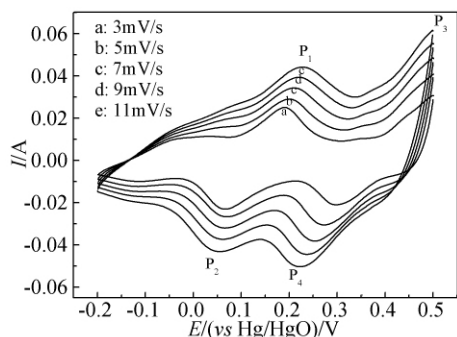
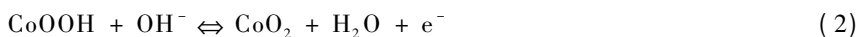
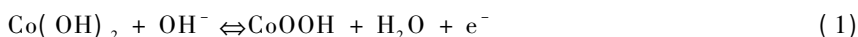


图5 Co/Al摩尔比为8:2的铝代 α -Co(OH)₂

电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of Al-substituted α -Co(OH)₂

with Co/Al mole ratio 8:2 electrode at the different scan rates

扫速:3mV/s, 5mV/s, 7mV/s, 9mV/s, 11mV/s

由图5可见, P₃氧化峰由于受到析氧反应的影响,与析氧峰发生了重叠。此外,曲线形状显示其电容特性不同于典型的双电层电容,双电层电容的循环伏安曲线接近于标准矩形。在所有循环伏安曲线上都能观察到准可逆的电荷转移过程,说明该材料的比电容主要源自于氧化还原机制^[22],是这种氧化还原反应引起了法拉第准电容。在整个电化学反应过程中,虽然Co是活性物质,Al是非活性物质,但Al的存在使得氧化反应的过电势移向更正的值,从而提高了电极的放电能力,使活性物质表现出更加优异的电化学性能。

Co(OH)₂电极充电时,Co(OH)₂吸附溶液中的OH⁻被氧化成CoOOH,随后CoOOH吸附溶液中的OH⁻被氧化成CoO₂。当放电时,CoO₂接受1个电子被还原为CoOOH,同时CoOOH接受1个电子被还原为Co(OH)₂。铝代 α -Co(OH)₂的晶体结构示意图及发生氧化还原反应时OH⁻的进入位点如图6所示。

2.5.2 充放电测试 图7为所制备的3种铝代 α -Co(OH)₂电极在0~0.5V电位范围内、1A/g电流密度时的恒流充放电曲线图。从图7可以看出,比电容因铝含量的不同而不同,根据放电电流曲线计算单电极比电容,公式为:

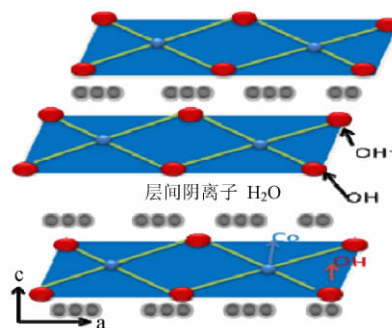


图6 铝代 α -Co(OH)₂的晶体结构示意图

Fig. 6 Crystal structure of the Al-substituted α -Co(OH)₂

中间交叉位置的圆点表示Co, 周边圆点表示OH,
层间圆点表示插层阴离子和水分子

$$C_m = C/m = It/\Delta V m$$

式中 I 为放电电流; t 为总的放电时间; m 为电极活性物质的质量; ΔV 为放电过程的电位降; C_m 为比电容。实验数据列于表 1。

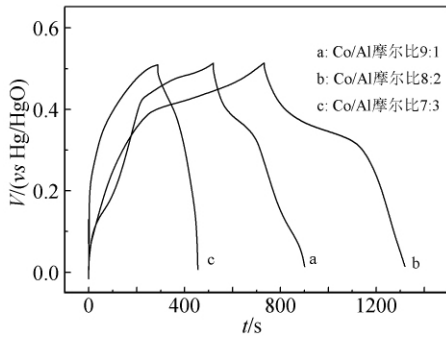


图 7 铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极在电流密度为 1 A/g 下的充放电图
Fig. 7 Charge/discharge curves of Al-substituted $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ electrode at a current density of 1 A/g

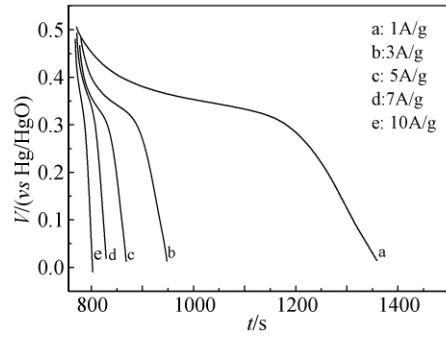


图 8 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极在不同电流密度下的恒电流放电曲线图
Fig. 8 Discharge curves of the Al-substituted $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ with Co/Al mole ratio 8:2 electrode at the different current density

表 1 铝 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极在电流密度为 1 A/g 下的比电容

Tab. 1 Capacitance performances of Al-substituted $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ electrode at a current density of 1 A/g

Al/(mol) %	m/g	放电时间/s	放电电流/A	电位降/V	比电容/(F/g)
10	0.0055	554	0.0055	0.5	1180
20	0.0067	384	0.0067	0.5	768
30	0.0080	167	0.0080	0.5	334

由表 1 可知, Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极比电容最高, 表明样品的比电容主要依赖于产物的组成, 这与其形貌、层间距、层间插入组分是密切相关的。样品疏松的片状结构有利于提高电解液与活性物质的接触面积, 从而使材料利用率提高而获得高的比电容。同时, 据 XRD 数据显示, Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 层间距最大, 为 7.93\AA , 而且热重和红外数据证明有大量的水分子通过氢键作用吸附于 Co(OH)_2 的插层中, 这种所谓的结构水有利于反应组分的快速迁移, 从而使电极材料得以充分的利用, 赝电容行为比较突出。Co 是电活性物质, 而 Al 是非电活性的, 从理论上讲, 增加 Co 的含量会减小电极材料的内阻, 提高电极比电容, 然而实际上适当铝代会使得 Co/Al 双氢氧化物单电极比电容有所提高, 这是因为 Al 的存在可以稳定充放电过程中纳米片的层板结构, 在含有 Al 的电极材料中, Co 可以被氧化到更高的氧化态, 从而增大充放电过程中的电子转移数, 在层板上的 Co 电化学活性位发生局部氧化反应形成 CoO_2 , 这可以增加电极材料的放电比电容^[23]。

图 8 为所制备 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极在 0~0.5V 电位范围内、不同电流密度下的恒电流放电曲线图。由图计算得出, 当放电电流密度为 1、3、5、7 和 10 A/g 时, 相应的比电容值分别为 1180、1011、911、800 及 686 F/g。由此可见, 所制备的 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极材料在较大的放电电流密度下仍然具有较高的比电容, 表明其具有较好的大电流倍率容量性质。在较大的放电电流下, 大欧姆降的产生及参与氧化还原反应的活性物质反应不够充分会导致容量一定程度的降低。

图 9 是该电极在 0~0.5V 电位范围内于 1 A/g 放电电流密度下的循环寿命图。从图中可看

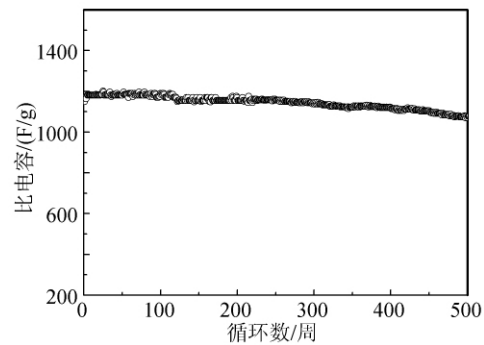


图 9 Co/Al 摩尔比为 8:2 的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 电极在电流密度为 1 A/g 下的循环寿命
Fig. 9 Cycle life data of the Al-substituted $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ with Co/Al mole ratio 8:2 electrode at the current density of 1 A/g

出,经过500次循环后,比电容仍能保持91%,仅衰减9%,这说明该电极材料具有出色的循环稳定性,充放电特性良好,这对于材料的实际应用是非常关键的。根据掺杂能增强 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 稳定性的原理,共沉积时掺加的 Al^{3+} 部分取代了 Co^{2+} ,剩余的正电荷吸引了 CO_3^{2-} 等负离子进入 α 相结构的层间,使得电极材料原有的板层结构不易坍塌、晶型不易发生改变,从而提高了该电极材料的循环稳定性^[24]。

3 结论

通过化学共沉淀法成功制备了不同铝含量的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 。实验结果显示,铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 的组成成分对其比电容有重要影响。其中Co/Al摩尔比为8:2的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 具有最佳的电容性能,其在电流密度为1A/g恒电流充放电时,比电容高达1180F/g。此外,当电流密度为1A/g时,恒电流充放电500次循环后,比电容仍能保持91%。因此,基于初始原料较低廉的价格、简单的制备方法和高的比电容考虑,Co/Al摩尔比为8:2的铝代 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 在电化学电容器电极材料的实际应用中有很好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] B E Conway. *Electrochem. Soc.*, 1991, 138(6): 1539 ~ 1548.
- [2] B E Conway, V Birss, J Wojtowicz. *Power Sources*, 1997, 66(1/2): 1 ~ 14.
- [3] 郑言贞, 张密林, 陈野. *无机化学学报*, 2007, 23(4): 630 ~ 634.
- [4] 叶向果, 张校刚, 王兴磊. *无机化学学报*, 2007, 23(10): 1729 ~ 1732.
- [5] 张密林, 刘志祥. *无机化学学报*, 2002, 18: 513 ~ 517.
- [6] W J Zhou, M W Xu, D D Zhao et al. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 117: 55 ~ 60.
- [7] 谢莉婧, 金小青, 胡中爱. *高等学校化学学报*, 2010, 31(2): 353 ~ 356.
- [8] 刘献明, 张校刚. *电源技术*, 2003, 27(3): 315 ~ 317.
- [9] 刘献明, 张校刚. *应用化学*, 2003, 20(6): 524 ~ 527.
- [10] Y Wang, W S Yang, S C Zhang. *Electrochem. Soc.*, 2005, 152(11): A2130 ~ A2137.
- [11] 蒋建伟, 张校刚, 苏凌浩. *无机化学学报*, 2010, 26(9): 1623 ~ 1628.
- [12] Y k Arai, M Ogawa. *Appl. Clay Sci.*, 2009, 42(3-4): 601 ~ 604.
- [13] V Gupta, S Gupta, N Miur. *Power Sources*, 2008, 177(2): 685 ~ 689.
- [14] P V Kamath, M Dixit, M Indira. *Electrochem. Soc.*, 1994, 141(11): 2956 ~ 2959.
- [15] S Akiko, I Shintaro, H Kenzo. *Electrochem. Soc.*, 1999, 46: 1251 ~ 1255.
- [16] J M Luo, B Gao, X G Zhang. *Mater. Res. Bull.* 2008, 43, 1119.
- [17] P Simon, Y Gogotsi. *Nat. Mater.*, 2008, 7(11): 845 ~ 854.
- [18] Z P Liu, R Z Ma, M Osada. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(14): 4872 ~ 4880.
- [19] Z P Xu, H C Zeng. *Chem. Mater.*, 1999, 11(1): 67 ~ 74.
- [20] Z A Hu, Y L Xie, Y X Wang. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 12502 ~ 12508.
- [21] E Scavetta, B Ballarin, M Gazzano. *J. Electrochim. Acta*, 2009, 54(3): 1027 ~ 1033.
- [22] K X He, X G Zhang, J Li. *J. Electrochim. Acta*, 2006, 51(7): 1289 ~ 1292.
- [23] D H Buss, J Bauer, W Diembeck et al. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985: 81 ~ 82.
- [24] 周震, 阎杰, 张允什. *应用化学*, 1998, (2): 40 ~ 43.