热处理对线团状二氧化锰结构及其电化学性质的影响

万传云* 刘裕

(上海应用技术学院化学与环境工程学院 上海 201418)

摘要 以氯化锰与高锰酸钾为原料,在低浓度下大数量合成由无数片状纳米层组成的线团状二氧化锰粒子.采用X衍射,扫描电镜,液氮等温吸附脱附、循环伏安、交流阻抗及恒流充放电等方法研究了温度对产物结构及电化学性质的影响.结果表明处理温度升高,微孔减少,比表面积减小,孔径变大,在300℃以下二氧化锰粒子的结构保持无定型结构.交流阻抗测试显示随着处理温度的升高,样品的法拉第电荷传递能力和离子在电解液与活性材料界面的扩散能力均得到提高.比电容测试显示在200℃处理的二氧化锰具有最高的比电容,以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 为工作介质,扫速为 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,其比电容是 $210.6\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.该研究表明:材料的电化学性质可以通过热处理进行调整,适当的热处理能提高该材料作为超级电容器活性材料的性质.

关键词 处理温度;二氧化锰;超级电容器

Effects of Heat Treatment on the Physical and Electrochemical Properties of Clew-like Manganese Dioxide

Wan, Chuanyun* Liu, Yu

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract The clew-like manganese dioxide nanostructures composed of interleaving nanoplates were successfully prepared by adding 8 L dilute potassium permanganate solution ($0.015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) to 8 L dilute manganese chloride solution ($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) with the dropping rate of $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ under a stirring condition. The effects of heat treatments on the physical and electrochemical properties of the obtained manganese dioxide were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and constant current charge-discharge method. The pore size of the obtained clew-like manganese dioxide was *ca.* 6.5 nm and its distribution was uniform. The results of physical characterization showed that heat treatment could adjust the microstructure of manganese dioxide. The increase of the treating temperature induced the decrease of the specific surface area and the amount of the micropores while the mean pore size increased with the increase of the treating temperature. The MnO_2 particles remained amorphous below 300 °C. The cyclic voltammetry measurements indicated that all the amorphous MnO_2 samples have characteristic of the ideal pseudocapacitor. The impedance spectroscopy tests showed that a suitable treating temperature could promote the ability of faradic charger-transfer and the diffusion of ion on the interface between the active material particles and electrolyte. Though the MnO_2 sample treated at 200 °C did not have the highest specific surface area, it had the lowest faradic charger-transfer resistance and the highest specific capacitance, which was $210.6\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at the scan rate of $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution. The constant charge-discharge curves of this sample are approximately symmetrical and linear for both charge and discharge portions, which indicated this sample had an ideal capacitive characterization. The cycling life test was conducted by the CV method. The first CV capacitance at $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ was $178.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. 93.5% of its initial capacitance was remained after 1000 cycles, showing an excellent cycling performance. The effects of heat treatment on physical and electrochemical of manganese dioxide indicated that a suitable heat treatment can promote the electrochemical performance of manganese dioxide through adjusting its microstructure.

Keywords treating temperature; manganese dioxide; supercapacitor

1 引言

二氧化锰作为过渡金属氧化物,已经广泛被用作一次锌锰电池的活性材料.由于地球锰资源丰富,其在新型储能器件——超级电容器中的应用研究得到电化学工作者的广泛关注,人们希望它能替代已证明具有高储

能能力、高循环寿命、但价格昂贵的水合钨化合物用于超级电容器^[1~3].

二氧化锰是具有多种晶型的半导体材料,晶型差异往往带来电容性能差异^[4,5],但多数人的研究结果均表明,具有无定型结构或弱结晶型结构的二氧化锰具有较高的比电容,适合用作超级电容器的活性材料^[4~13].为

* E-mail: cywan@sit.edu.cn; Tel: 021-60877228

Received March 20, 2012; published August 6, 2012.

Project supported by Shanghai Leading Academic Discipline Project (No. J51503).

上海市重点学科基金(No. J51503)资助项目.

了提高二氧化锰材料的储能能力和功率能力,对二氧化锰粒子的形貌、微观结构、尺寸等参数进行裁剪是当前人们研究的一个重要方向.人们不断尝试新的合成方法^[6,8,12~17]来改善二氧化锰的电化学性质.多数实验结果证实,二氧化锰纳米线^[12,13]、纳米管^[14]、纳米棒^[15]、纳米中空球^[16]、纳米片^[17]等不同形貌的纳米粒子能在不同程度上提高二氧化锰粒子的比电容及功率性质.本课题组^[18]曾利用控制结晶法在小数量低浓度的反应物体系下获得由层状纳米片相互交织而成的纳米二氧化锰粒子微球,该粒子也显示了优越的电容性能,研究结果表明该粒子非常适合用于超级电容器.在材料制备过程中,热处理是材料合成中必不可少的一步,二氧化锰的结构对热比较敏感^[19,20],热处理对不同合成方法所得的材料的影响也不尽相同.如 Zhitomirsky 小组^[21]研究了热处理对电沉积法所得二氧化锰薄膜电极性能的影响,发现 300 °C 所得电极具有最好的电化学性能.而力虎林小组^[22]通过对氧化还原法所得二氧化锰进行热处理研究发现,200 °C 时处理的二氧化锰材料具有最高的比容量.本文中,为了考察大批量合成由层状纳米片组成的二氧化锰粒子的可行性,将研究在稀溶液中大批量合成二氧化锰粒子,并考察热处理对所得二氧化锰粒子物理及电化学性质的影响.

2 结果与讨论

2.1 二氧化锰的形貌

图 1 是 8 L 稀溶液中氧化还原法合成所得二氧化锰

粒子的形貌图.图 1a 显示,所得粒子为分布均匀的类球形粒子.在高倍率下观察(图 1b),可得该粒子的表面比较粗糙,好像由无数根绒线缠绕在一起形成.通过透射电镜观察可以发现(图 1c),粒子由无数层纳米尺寸的薄片相互堆砌而成.此粒子尽管在粒子大小方面与 500 mL 小体积下合成的粒子存在差异,但其形貌没有因为数量的增加而改变,与 500 mL 小体积下合成的粒子具有相同的微观结构^[22].说明将数量放大依然能够重现小实验的结果,也说明了该方法有进一步放大成工业生产的可行性.

2.2 二氧化锰的热重曲线

图 2 是合成的二氧化锰粒子的热重分析曲线.从图中可以看出,随着温度的升高,样品的重量逐渐减少.DTA 曲线上,在大约 50 °C 处有一个吸热峰,该峰是由于二氧化锰失去物理结晶水所致.在 340 °C 及 520~560 °C 两处各有一个放热峰,前者是二氧化锰中化学吸附水的脱出造成的,后者则是由于二氧化锰自身发生热分解成四氧化三锰或三氧化二锰所致^[23].

2.3 热处理对二氧化锰的微观结构的影响

图 3 是二氧化锰分别在 110, 200, 300, 400, 500 °C 下加热 5 h 后的 XRD 图.可以看出,在 300 °C 之前,所得二氧化锰样品的 XRD 图谱非常相似,它们在 37.2°, 43.1°, 57.6° 和 67.3° 处均表现出较明显的衍射峰,符合四方相二氧化锰特征,此时二氧化锰各衍射峰的峰宽比较大,说明其晶化程度较差,属于无定型结构.当温度

图 1 二氧化锰粒子的 SEM (a, b) 图和 TEM (c) 图

Figure 1 SEM images (a, b) and TEM (c) image of the obtained MnO_2 particles

图2 二氧化锰在空气中的热重曲线

Figure 2 Thermogravimetric curve of the obtained MnO_2 at $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in air

图3 不同热处理温度下所得样品的XRD图谱

Figure 3 XRD patterns of MnO_2 samples heat-treated at different temperatures (a) $110\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$, (d) $400\text{ }^\circ\text{C}$, (e) $500\text{ }^\circ\text{C}$

升高到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 二氧化锰样品的 XRD 图谱中, 衍射峰明显增强, 里面出现了二氧化锰比较尖锐的衍射峰, 同时也出现了三氧化二锰的衍射峰. 当温度进一步升高 ($500\text{ }^\circ\text{C}$), 样品中出现了非常明显的三氧化二锰衍射峰 (标准衍射卡卡号: 41-1442). 说明温度的升高导致二氧化锰的结构逐渐从无定型结构向晶型结构转化, 同时过高的温度导致二氧化锰分解, 生成了三氧化二锰. 根据已有研究: 具有无定型或弱结晶结构的二氧化锰具有较高的比电容, 适合用作超级电容器的活性材料^[7,10,24-27]. 因此, 根据热处理对二氧化锰晶体结构的影响结果可以看出, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热处理二氧化锰, 二氧化锰能保持无定型结构. 此 XRD 与文献[18]相比, 大数量合成的二氧化锰粒子体现了更为明晰的 XRD 衍射峰, 这跟二氧化锰粒子的反应时间有关, 长时间的反应导致材料的晶态程度增加或晶格结构发生转化^[5].

图4是二氧化锰在 $110, 150, 200, 300\text{ }^\circ\text{C}$ 加热处理 5 h 后样品的吸附脱附等温线图. 从图中可以看出, 所有样品的液氮吸附脱附等温曲线均显示, 随着蒸汽压增

图4 不同温度处理的二氧化锰吸附脱附等温曲线

Figure 4 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of MnO_2 particles heat-treated at different temperatures for 5 h

大, 吸附曲线呈连续上升趋势, 前半段上升缓慢, 但后半段上升明显, 到饱和蒸汽压时, 仍然在上升, 没有吸附饱和的迹象, 说明二氧化锰样品中存在大量的微孔. 但在脱附曲线中, 低温热处理的样品吸附回线满足国际纯化学和应用化学联合会推荐回线类型中的 H3 型回线, 该型回线表明样品中存在裂缝形孔. 这个结果与透射电镜观察到的二氧化锰由无数微晶片相互交织组成相一致. 相互交织的二氧化锰微晶薄层往往会产生裂缝型的孔隙. 随着温度上升, 吸附回线形状逐渐从 H3 型回线向 H4 型回线变化, 表明热处理对二氧化锰的孔形状和孔分布有一定的影响. 所有样品均有一个滞后环, 说明样品中还存在有一定数量的中孔结构. 表1是不同温度下所得二氧化锰样品的 BET 表面积及孔体积. 从表1中可以看出, 随着温度的升高, 二氧化锰的比表面积整体呈下降趋势, 但孔体积却随着热处理的升高先增大, 当在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 达到极值后, 温度升高会导致孔体积降低. 图5是根据图4数据计算所得的二氧化锰样品孔径分布图. 从图中可以看出, 在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 二氧化锰的孔径分布相当均匀, 平均孔径在 6.5 nm 左右, 随着加热温度的升高, 样品中逐渐产生了大于 6.5 nm 的孔. 而且, 随着温度的升高, 较大孔的数量越来越多, 而较小孔的数量越来越少. 当温度升高到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 平均孔径达到 9.7 nm . 孔径大小随温度的变化关系明显表明: 热处理导致二氧化锰中的原始孔发生了后续重组, 在热的作用下, 原始小孔变成了较大的孔, 孔的重组导致孔的数量减少及比表面降低. 根据热处理对二氧化锰表面积、孔体积及孔径分布的影响, 可以推测, 不同热处理后的二氧化锰将具有不同的电化学性质.

表1 不同温度下所得二氧化锰的比表面积和孔体积

Table 1 specific surface areas and specific pore volumes heat-treated at different temperatures

处理温度/ $^\circ\text{C}$	110	150	180	200	220	300
比表面/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	211.1	202.5	199.6	200.7	182.9	165.5
孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.486	0.521	0.533	0.547	0.529	0.523

图5 不同温度处理的二氧化锰的孔径分布曲线

Figure 5 Pore size distribution of MnO_2 heattreated at different temperatures

2.4 不同温度对二氧化锰电化学性能的影响

为考察温度对二氧化锰电化学性质的影响,利用循环伏安法对材料的电化学特征进行了表征.图6是不同温度热处理所得二氧化锰制备的电极的循环伏安曲线.可以看出,所有二氧化锰电极的循环伏安曲线均呈现比较理想的矩形,这是超级电容器的典型特征,说明合成的二氧化锰材料具有电容性质.随着扫描速度的增加,所有电极的循环伏安矩形会发生一定程度的变形,这种

变形是由于阳离子或质子在扫描电位的作用下,由于受到离子扩散能力的限制来不及迁移的结果^[11].对于该材料,所有电极在较高扫描速度下($20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$),阳极电流和阴极电流依然能够体现较好的对称关系,说明该材料具有良好的快速充放电可逆性.同时,温度变化没有改变二氧化锰的电容特征,但相同扫描速度下响应电流存在差异,该差异反映了二氧化锰存储电荷能力的大小会随着处理温度的变化而变化.

根据图6的测试数据,可以计算不同温度下所得样品的伏安比电容.图7是在 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下测得的不同温度的二氧化锰的伏安比电容.从图中可以看出,在 110°C 下热处理的二氧化锰电极伏安比电容为 $130 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,随着温度的升高,电极的比电容逐渐增大,在 200°C 时达到最高,为 $210.6 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.继续升高温度,比电容呈下降趋势.对比温度对二氧化锰物理参数(比表面积、孔体积及孔径的分布)的影响,可以看出该方法合成的二氧化锰比电容的变化趋势与孔体积的变化趋势基本一致,但并不完全决定于比表面积及孔径大小.这个结论可以解释为,二氧化锰材料中的多孔可以为工作介质中的阳离子或质子提供更多的与二氧化锰接触的通道,便于提高二氧化锰的利用率.具有较小孔径的二氧化锰(如 110°C)虽然具有较大的比表面,但本实验所

图6 不同温度处理所得二氧化锰电极的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic voltammograms of MnO_2 heattreated at different temperatures
(a) 110°C ; (b) 150°C ; (c) 200°C ; (d) 300°C . Scan rates: 2, 5, 10, $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (from inside to outside)

得二氧化锰的是由多层纳米片交织而成, 交织形成的孔在实际工作时由于通道过长而导致阳离子或质子达到的可能性降低, 因而降低了实际二氧化锰的利用率. 当温度升高时, 热的作用使部分小孔变成大孔, 虽然比表面有所下降, 但较大孔的形成提高溶液中的离子或质子到达二氧化锰表面的几率或降低了离子或质子扩散的阻力, 因而二氧化锰的比电容会随温度的提高而增大. 当热处理温度达到 200 °C 以后, 过度的热处理不仅导致二氧化锰的比表面急剧降低, 同时也使二氧化锰内部的较小孔向较大孔方向转化, 导致孔体积下降. 这种转变导致工作介质中的阳离子或质子与二氧化锰表面发生吸附和氧化还原反应的几率下降, 因而比电容不高.

图 7 温度对二氧化锰电极伏安比电容的影响(扫描速度 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
Figure 7 Specific capacitance of MnO_2 electrodes heattreated at different temperatures at $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

为了更好的理解热处理对二氧化锰电极的电化学反应动力学过程的影响, 图 8 给出了不同温度下得到的二氧化锰电极的交流阻抗曲线. 图中的插图表示电极的等效电路图. 图中显示, 所有电极的交流阻抗谱均由一个半圆和一条斜线组成. 其中高频区的半圆对应着电极的电化学反应阻抗(R_{ct}), 低频区的斜线对应着溶液中的离子在二氧化锰和电解液界面的扩散阻抗(W)^[22,29]. 随着处理温度的升高, 二氧化锰电极的电化学反应阻抗 R_{ct} 逐渐降低. 这个结果可能与二氧化锰的孔径大小有关, 因为在中性电解液中, 二氧化锰的电化学反应主要来源于溶液中阳离子的吸附和嵌入, 孔径的增大为阳离子的吸附和嵌入提供了更加便捷的通道, 因此电化学反应阻抗会降低. 另外, 随着处理温度的增高, 反映离子扩散能力大小的低频区直线的斜率不断增大, 意味着随着温度的提高, 溶液中的离子向活性材料体相扩散的能力增强. 造成这个结果的原因可以解释如下: 电极反应过程中, 溶液中的离子需要从溶液中迁移到电极的表面进行吸附反应或嵌入反应, 或从电极表面发生脱附反应或脱出反应. 随着处理温度的升高, 二氧化锰多孔材料的孔径逐渐增大, 增大的孔径使离子的迁移更加快捷^[11], 因此, 当二氧化锰内部孔径足够大时(如 300 °C),

其低频扩散直线几乎与实轴垂直.

图 8 不同热处理二氧化锰电极的交流阻抗谱
Figure 8 Impedance spectroscopy plots of MnO_2 electrode heattreated at different temperatures. The inset is the equivalent circuit

图 9 是 200 °C 热处理所得二氧化锰电极在 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线. 可以看出, 充电曲线与放电曲线在测试的电位区间内呈现完美的对称, 曲线的斜率几乎保持恒定, 这也是超级电容器的典型特征, 与图 6 的循环伏安扫描曲线所得的结论一致. 将该电极做多次循环伏安循环测试, 在 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速度下, 首次比电容为 $178.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 1000 次后比电容为 $166.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 93.5%, 体现了优良的电极稳定性.

图 9 200 °C 热处理所得二氧化锰电极的恒流充放电曲线(电流密度 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)
Figure 9 Constant charge-discharge curves of MnO_2 electrode heattreated at 200 °C at $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

3 结论

本文以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高锰酸钾和 $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化锰为原料, 采用液相化学氧化法, 成功地大批量制备了由无数片状纳米层相互交织组合成的线团状球形二氧化锰粒子, 该粒子具有裂缝状的纳米孔. 该粒子的比表面积会随着热处理的温度升高而下降, 但孔径大小却随着热处理的温度升高而增大, 该粒子的晶态结构在 300 °C 以下保持无定型. 电化学测试结果显示, 所有二氧化锰材料具有理想的超级电容器特征. 随着处理温度的增

加, 二氧化锰电极的电荷传递速度及离子扩散速度会增加, 这个结果主要是由于温度增加导致二氧化锰的孔径增加而造成的. 二氧化锰材料的存储电荷的能力与热处理的温度之间有一定关系. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液中、 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下测试, 热处理温度为 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所得材料具有最高的比电容(达到 $210.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). 循环伏安曲线和恒流充放电测试均显示该材料具有理想的超级电容器特征, 适合用作超级电容器的活性材料.

4 实验部分

4.1 样品的制备

以 MnCl_2 与 KMnO_4 为原料合成二氧化锰. 分别将 MnCl_2 和 KMnO_4 配成浓度为 0.015 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液各 8 L . 在搅拌情况下将 KMnO_4 溶液以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 慢慢加入到 MnCl_2 中反应并且搅拌. 全部滴完后再搅拌 5 h 后, 取出液体抽滤, 滤饼用蒸馏水清洗、抽滤三次后, 在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 12 h , 得到二氧化锰样品.

4.2 样品表征

4.2.1 物理表征

二氧化锰的形貌采用日立(S3400)电子扫描显微镜观察, 粒子的晶体结构采用 Rigaku D/MAX2200PC X 射线衍射仪来表征. 材料的比表面积及孔特征用液氮吸附脱附 BET 法来获得. 二氧化锰在空气中的热稳定性采用北京恒久科学仪器厂生产的 HCT-1 型热重分析来测试, 升温速度为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.2 电化学性能表征

二氧化锰的电化学性质采用循环伏安法、交流阻抗法及恒流充放电法来测试. 实验中将产物二氧化锰按配方要求(MnO_2 : 乙炔黑: PTFE = 65: 25: 10, 质量比)制备成工作电极, 选用铂电极作为对电极, 饱和甘汞电极作参比电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 作电解质溶液, 在三电极体系中使用 Autolab 电化学工作站对其进行循环伏安扫描、交流阻抗及恒流充放电测试. 测试的电位工作区

间为 $0.0 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. SCE), 扫描速度为 $2 \sim 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

References

- [1] Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. *J. Power Sources* **1997**, *66*, 1.
- [2] Ma, S. B.; Lee, Y. H.; Ahn, K. Y.; Kim, C. M.; Oh, K. H.; Kim, K. B. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C27.
- [3] Yue, H. J.; Huang, X. K.; Yang, Y. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3388.
- [4] Devaraj, S.; Munichandraiah, N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4406.
- [5] Yang, Y. J.; Huang, C. D. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 1293.
- [6] Luo, J. Y.; Zhang, J. J.; Xia, Y. Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5618.
- [7] Wei, W. F.; Cui, X. W.; Chen, W. X.; Ivey, D. G. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 534.
- [8] Wan, C. Y.; Azumi, K.; Konno, H. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1055.
- [9] Xu, M. W.; Zhao, D. D.; Bao, S. J.; Li, H. L. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1101.
- [10] Wan, C. Y.; Wang, L. J.; Shen, S. D.; Zhu, X. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1559. (万传云, 王利军, 沈绍典, 朱贤, 化学学报, **2009**, *67*, 1559)
- [11] Jiang, R. R.; Huang, T.; Liu, J. L.; Zhuang, J. H.; Yu, A. S. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3047.
- [12] Vargas, O. A.; Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3350.
- [13] Yousefi, T.; Golikand, A. N.; Mashhadizadeh, M. H.; Aghazadeh, M. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 193.
- [14] Xia, H.; Feng, J. K.; Wang, H. L.; Lai, M. O.; Lu, L. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4410.
- [15] Subramanian, V.; Zhu, H.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wei, B. J. *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20207.
- [16] Xu, M.; Kong, L.; Zhou, W.; Lin, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 19141.
- [17] Wei, L.; Li, C. Q.; Chu, H. B.; Li, Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2332.
- [18] Cheng, M.; Wan, C. Y.; Jia, N. Q. *Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE), 2011 International Conference*, Nanjing, China, **2011**.
- [19] Chang, J. K.; Chen, Y. L.; Tsai, W. J. *J. Power Sources* **2004**, *135*, 344.
- [20] Umek, P.; Korosec, R. C.; Gloter, A.; Pirnat, U. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 278.
- [21] Nagarajan, N.; Cheong, M.; Zhitomirsky, I. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 47.
- [22] Bao, S. J.; He, B. L.; Liang, Y. Y.; Zhou, W. J.; Li, H. L. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *397*, 305.
- [23] Reddy, R. N.; Reddy, R. G. *J. Power Sources* **2004**, *132*, 315.
- [24] Jana, S.; Pande, S.; Sinha, A. K.; Sarkar, S.; Pradhan, M.; Basu, M.; Saha, S.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1386.
- [25] Staiti, P.; Lufrano, F. *J. Power Sources* **2009**, *18*, 284.
- [26] Wan, C. Y.; Azumi, K.; Konno, H. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1911. (万传云, Azumi, K., Konno, H., 化学学报, **2007**, *65*, 1911.)
- [27] Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1057.
- [28] Li, Q. A.; Liu, J. H.; Zou, J. H.; Chunder, A.; Chen, Y. Q.; Zhai, L. *J. Power Sources* **2011**, *169*, 565.

(Cheng, F.)