

MnO₂/SMWCNT/PANI 三元复合材料的合成及其 电化学电容性能

肖兴中, 易清风

(湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 用液相沉淀法制备了二氧化锰/酸化多壁碳纳米管(MnO₂/SMWCNT)和二氧化锰/酸化多壁碳纳米管/聚苯胺(MnO₂/SMWCNT/PANI)电极材料。通过循环伏安、恒电流充放电等方法测试了样品的电化学性能。结果表明, 当 MnO₂:SMWCNT:PANI 的质量比为 1:1:0.4 时, 它的电化学性能最好, 在 0.1 A/g 电流密度下的比电容为 318.6 F/g, 氧化电流为 6.02 A/g, 循环 100 次后电流保持率保持在 92.7%。

关键词: 二氧化锰; 聚苯胺; 多壁碳纳米管; 电化学电容

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Capacity of MnO₂/SMWCNT/PANI Ternary Composites

XIAO Xing-Zhong, YI Qing-Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Binary MnO₂/acidified multi-walled carbon nanotube (SMWCNT) and ternary MnO₂/SMWCNT/ polyaniline (PANI) composites were prepared by liquid-phase precipitation method. SEM images show that the morphology of the materials presents a typical porous structure. The electrochemical capacitive performance of the prepared samples in 0.1 mol/L K₂SO₄ solution was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge tests. The binary MnO₂/SMWCNT composites exhibits improved capacitance compared with the SMWCNT. Further, the ternary MnO₂/SMWCNT/PANI composites display quasi-rectangular voltammogram shapes and high capacitor properties. The sample with the mass ratio of MnO₂:SMWCNT:PANI=1:1:0.4 displays the best performance in all electrode materials. The specific capacitance of the sample reaches 318.6 F/g at the current density of 0.1 A/g, and its oxidation current density reaches 6.02 A/g. 92.7% current value is maintained after 100 cycles. The high electrochemical capacitors of the ternary MnO₂/SMWCNT/PANI composites may be ascribed to their porous morphological structure and well-dispersed MnO₂ particles on SMWCNT and PANI.

Key words: MnO₂; polyaniline; multi-walled carbon nanotube; electrochemical capacitor

电化学电容器, 又称超级电容器是近年来发展起来的介于蓄电池和传统静电电容器之间的一种新型储能器件, 能快速提供比电池和传统电容器更高的功率密度和循环稳定性, 成为相关领域的研究热点^[1-3]。超级电容器由于具有充放电速度快、容量高和环保无污染等优点, 在混合电动车、计算

机、移动通讯和国防科技等领域具有广阔的应用和发展前景^[4-7]。按照电荷存储机制的不同, 可将超级电容器分为电化学双电层电容器(EDLC)和氧化还原电容器两类, 其中 EDLC 产生的电容是由于电极和电解质溶液之间发生电荷分离造成的, 而法拉第赝电容是由于活性电极材料上发生的法拉第氧化还

收稿日期: 2012-10-23; 收到修改稿日期: 2012-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(20876038); 湖南省自然科学基金省市联合基金(10JJ9003); 湖南省高校创新平台开放基金(11K023) National Natural Science Foundation of China (20876038); Natural Science Foundation of Hunan Province (10JJ9003); Research Fund for the Innovation Plat form of Universities in Hunan Province (11K023)

作者简介: 肖兴中(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: 616273282@qq.com

通讯作者: 易清风, 教授. E-mail: yqfy2001@hnust.edu.cn

原过程产生的^[8-9]。双电层电极材料主要为碳材料,依靠在高比表面积碳材料表面形成的双电层储存电荷和能量,具有十分优越的功率性能;法拉第赝电容主要为金属氧化物材料和导电聚合物材料,借助材料发生的高度可逆的化学吸附或氧化还原反应来储存能量^[10]。二氧化锰(MnO_2)的储量丰富、价格低廉、对环境友好,且电化学性能优良,近年来在超级电容器电极材料的研究中备受关注^[11-12]。 MnO_2 的理论比电容高达 1370 F/g,充放电过程中, MnO_2 发生 Mn(IV) 和 Mn(III) 之间的快速可逆转化,存储的电荷比双电层电容大几十甚至几百倍,这是其具有高比电容的重要原因^[13-15]。但 MnO_2 的导电性能差,从而使它的实际比电容远低于理论值。碳纳米管具有大的比表面积和合适的孔结构,力学性能良好且导电性强;此外导电聚合物聚苯胺(PANI)具有价廉易得,合成简单,环境友好及电化学性能良好等优点。这些材料是制备复合型超级电容器电极的主要组分。本工作利用液相沉淀法制得 MnO_2 /SMWCNT/PANI 复合电极材料,使其兼具双电层电容和法拉第赝电容的优点,既增强了 MnO_2 的导电性又能提高电容性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸、盐酸、硫酸、苯胺、 MnSO_4 、 KMnO_4 、过硫酸铵、均为 AR,来自上海市国药集团化学试剂有限公司;乙醇(AR)来自安徽安特生物化学有限公司;Nafion 溶液(5%)来自上海格式新能源技术有限公司;Autolab PGSTAT30 电化学工作站来自 Eco Chemie BV;JSM26380LV 扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 样品制备

1.2.1 酸化碳纳米管

将 500 mg MWCNT 与 500 mL 浓盐酸混合超声 1 h,然后将混合液置于 120°C 加热回流 10 h 以去除碳纳米管中的金属杂质,过滤,用去离子水反复洗涤直到滤液 pH 值接近 7,烘干。再将所得固体和 250 mL 浓硝酸+250 mL 浓硫酸混合超声 1 h,在 100°C 加热回流 6 h 后,过滤,去离子水反复洗涤直到滤液 pH 值接近 7 为止,固体烘干后即得到 SMWCNT。

1.2.2 聚苯胺

首先将 8 mL 苯胺溶于 60 mL 1 mol/L HCl 溶液中,17.8 g 过硫酸铵溶于 60 mL 1 mol/L HCl 溶液中,将苯胺-盐酸溶液置于冰浴并通氮 2 h,缓慢滴加配置好的过硫酸铵-盐酸溶液,滴加完成后,继续搅拌

6 h,维持冰浴温度 0~5°C,静置过夜,用稀盐酸、丙酮反复洗涤,最后去离子水洗至滤液呈中性,65°C 真空干燥,研磨得到墨绿色的聚苯胺固体粉末。

1.2.3 无定形态 MnO_2 /SMWCNT 复合材料

将一定量的酸化碳纳米管 SMWCNT(分别为 54.4、163.1、489.4 mg)分散在 22.5 mL 50 mmol/L MnSO_4 中,超声 5 min 后,80°C 不断搅拌 20 min,之后再滴加 15 mL 50 mmol/L KMnO_4 溶液,温度控制在 80°C 反应 15 min,反应完成后过滤,反应用去离子水洗涤,再在烘箱中干燥,得到 MnO_2 与 SMWCNT 质量比分别为 3:1、1:1、1:3 的 MnO_2 /SMWCNT 复合材料,分别命名为 Mn/ST31、Mn/ST11 和 Mn/ST13。

1.2.4 无定形态 MnO_2 /PANI/SMWCNT 复合材料

一定量的 PANI(16.5、33.0、66.0、99.0 mg)分别和 163.1 mg 酸化碳纳米管与 22.5 mL 50 mmol/L MnSO_4 混合,超声 5 min 后,于 80°C 不断搅拌 20 min,再逐滴加入 15 mL 50 mmol/L KMnO_4 溶液,温度控制在 80°C 反应 15 min,反应完成后过滤,反应用去离子水洗涤,干燥后得到 MnO_2 /PANI/SMWCNT 复合材料,分别命名为 Mn/ST11-PANI3.3、Mn/ST11-PANI6.6、Mn/ST11-PANI13.2 和 Mn/ST11-PANI19.8。

1.2.5 电极制备与测试

将 5 mg 样品,50 μL Nafion 溶液和 1 mL 乙醇溶液混合,混合物超声 30 min 后得到稠状的催化剂墨水,再取 5 μL 的催化剂墨水滴涂在已经清洗好的玻碳电极($\phi 3$ mm)上,干燥,得到相应的电极。以待测电极为工作电极,Ag/AgCl 电极(3 mol/L KCl)为参比电极,Pt 片为辅助电极,对样品的电化学性能进行测试,其中电解液为 0.1 mol/L K_2SO_4 溶液。

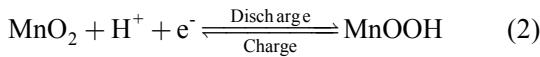
2 结果与讨论

2.1 双组分 MnO_2 /SMWCNT 的电化学特性

图 1 分别为未活化碳纳米管、酸化的碳纳米管和 Mn/ST11 的循环伏安曲线。电位范围-0.2~0.8 V 扫描速度 50 mV/s。由图 1 看出,三条曲线均无氧化还原峰,表现为典型的电容特征。并且多壁碳纳米管经过酸化和 MnO_2 的沉积(即 Mn/ST11),其响应电流明显增大,表明碳纳米管经过酸化和 MnO_2 的沉积,使 MWCNT 比电容显著增加。这三种材料的恒电流放电曲线见图 2,充放电电流密度 0.1 A/g。电极材料的质量比电容可根据下面公式计算:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

式中, I 为放电电流, Δt 为放电时间, ΔV 为电压区间, m 为活性材料质量, C_m 为电极材料质量比电容。由图 2 可以看出这三种材料的电位随时间变化的曲线呈现了良好的法拉第赝电容性能, 对称性较好, 说明电极在电化学反应过程中具有良好的可逆性。由此得到这三种材料的比电容分别为 16.2、30.8、174 F/g, 可以看出, 酸化处理、MnO₂ 沉积都可以使 MWCNT 电容增加, 而且既做酸化处理又有 MnO₂ 沉积的电极材料电容明显高于其他两种, 这可能是由于 MnO₂ 在中性或者酸性溶液中发生如下反应:



当 MnO₂ 沉积到 MWCNT 上, MnO₂ 发生快速可逆的氧化还原反应引进法拉第赝电容使电极材料的比电容大幅度增大。

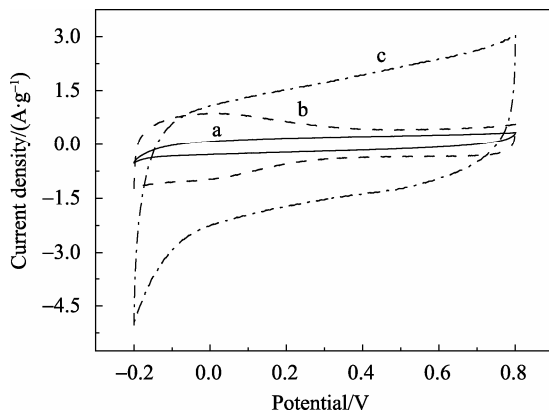


图 1 MWCNT (a)、SMWCNT (b)和 Mn/ST11(c)的循环伏安曲线, $v=50 \text{ mV/s}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of MWCNT (a), SMWCNT (b) and Mn/ST11 (c) electrodes at scanning rate of 50 mV/s

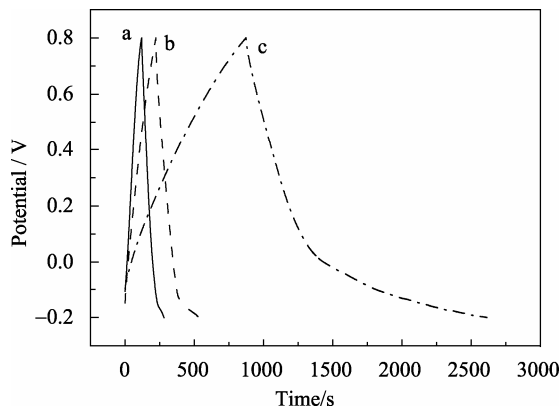


图 2 MWCNT (a)、SMWCNT(b)和 Mn/ST11(c)的充放电曲线, $I=0.1 \text{ A/g}$

Fig. 2 Charge/discharge curves for MWCNT (a), SMWCNT (b) and Mn/ST11 (c) at charge/discharge current of 0.1 A/g

MnO₂ 与 SMWCNT 不同质量比的双组分材料的循环伏安曲线见图 3, 可以看出 Mn/ST13 和 Mn/ST11 的两条曲线相对于零电流线呈镜像对称, 在 0.8 V 电位处由正扫向逆扫反转时呈现出快速的电流响应, 可以认为 Mn/ST13 和 Mn/ST11 是比较理想的超级电容器材料。图 4 为 Mn/ST31、Mn/ST13 和 Mn/ST11 复合电极的恒电流充放电曲线, 计算得到它们的比电容分别为 16.0、116.1 和 174.2 F/g。Mn/ST31 比电容比较低是因为 SMWCNT 含量少, 而 MnO₂ 理论比电容虽然较大, 但是导电性较差, 导致其电容较小。Mn/ST11 比电容最大是由于 MWCNT 经过酸化处理产生羧基、磺酸基等活性基团, 为 MnO₂ 的沉积增加了活性位点, 增大了 MnO₂ 的表面积, 增加了活性反应点。而 Mn/ST13 比电容比 Mn/ST11 要小, 是因为当 SMWCNT 量过多时, MnO₂ 含量相对减少, 降低了复合材料的法拉第赝电容, 从而导致比电容减小。

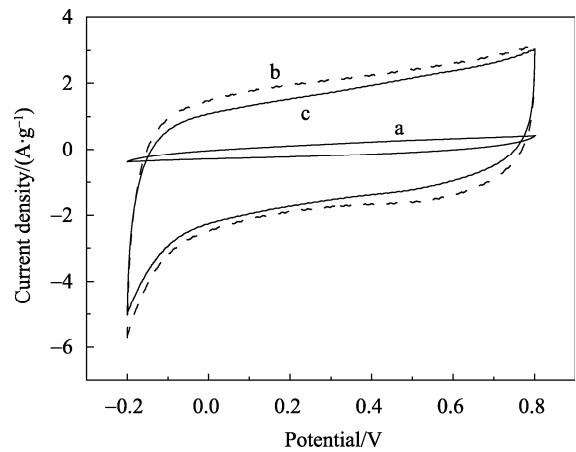


图 3 Mn/ST31 (a)、Mn/ST13 (b)和 Mn/ST11(c)复合电极的循环伏安曲线, $v=50 \text{ mV/s}$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Mn/ST31 (a), Mn/ST13 (b) and Mn/ST11 (c) electrodes at scanning rate of 50 mV/s

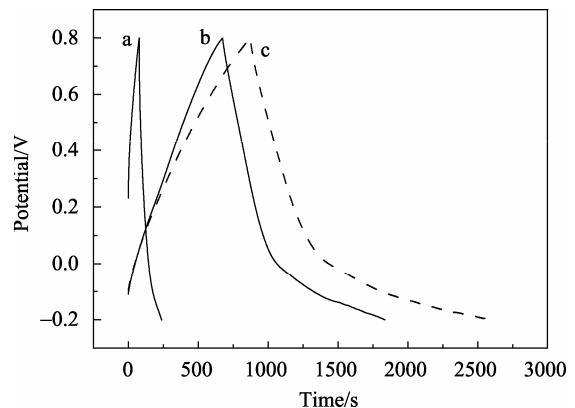


图 4 Mn/ST31 (a)、Mn/ST11 (b)和 Mn/ST13(c)恒电流充放电曲线, $I=0.1 \text{ A/g}$

Fig. 4 Charge/discharge curves for Mn/ST31 (a), Mn/ST11 (b) and Mn/ST13 (c) electrodes at charge/discharge current of 0.1 A/g

图 5 反映了基于 Mn/ST11 和 Mn/ST13 复合物的比电容随充放电电流密度的变化,可以看出这两种材料的比电容均随着电流密度增加而下降, Mn/ST13 比电容下降的速度要略慢些。表 1 列出了不同材料在不同电流密度下的比电容值,由表 1 可知, Mn/ST13 在电流密度为 0.1 A/g 时比电容 116.1 F/g, 电流密度增至 1 A/g 时比电容 66.7 F/g, 电容保持率 57.4%, 说明在较高电流密度下具有相对较好的倍率性能。

2.2 MnO₂/SMWCNT/PANI 三元复合物电化学特性

Mn/ST11 和 Mn/ST11-PANI13.2 电极在 0.1 mol/L K₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线和充放电曲线分别见图 6 和图 7。从图 6 看出, Mn/ST11-PANI13.2 电极相对于 Mn/ST11 电极的伏安曲线形状更接近矩形, 无论是电流密度还是曲线所占面积都要比 Mn/ST11 电极大, 说明掺杂了聚苯胺的 Mn/ST11-PANI13.2 三元复合物比未掺杂的 Mn/ST11 二元复合物的电容更大。再结合图 7, 两条曲线对称性好表现出法拉第电容特征, 是良好的电容器材料。由表 1 看 Mn/ST11

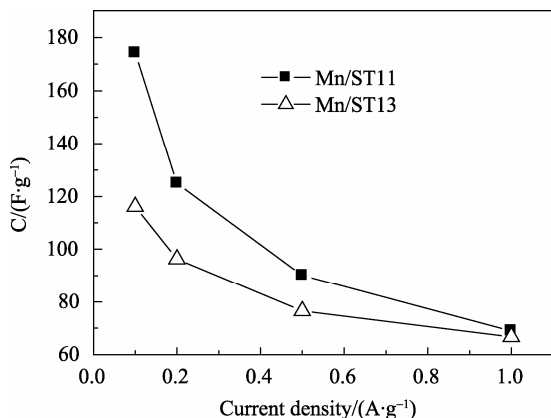


图 5 不同比例 MnO₂/SMWCNT 电极 I-C 曲线
Fig. 5 I-C curves for MnO₂/SMWCNT electrodes with different MnO₂/SMWCNT ratios

表 1 不同电极的比电容(F·g⁻¹)
Table 1 Specific capacitances of the prepared electrodes (F·g⁻¹)

Sample	Specific capacitance			
	1 A/g	0.5 A/g	0.2 A/g	0.1 A/g
Mn/ST31	1.5	2.7	7.7	16.0
Mn/ST11	68.9	90.1	124.9	174.2
Mn/ST13	66.7	76.5	96.3	116.1
Mn/ST11-PANI3.3	42.7	50.3	72.2	118.2
Mn/ST11-PANI6.6	62.0	76.4	108.4	183.7
Mn/ST11-PANI13.2	118.9	144.4	218.7	318.6
Mn/ST11-PANI19.8	33.6	42.5	62.0	113.3

和 Mn/ST11-PANI13.2 电极的比电容分别为 174.2 和 318.6 F/g, 这进一步表明, 三元复合物的电容行为要比二元复合物的理想。究其原因, 可能是加入的聚苯胺与 MnO₂、酸化碳纳米管三者相互协同作用的结果, 碳纳米管在酸化过程中产生了大量的极性基团, 而 MnO₂ 和聚苯胺在三元复合物形成过程中复合在极性基团上、纳米管表面和管道中, 一定程度上增加了电极的活性表面积, 使得活性物质与 K₂SO₄ 电解液之间的接触增多, 从而导致电容容量增大。

图 8 为 Mn/ST11-PANI3.3、Mn/ST11-PANI6.6、Mn/ST11-PANI13.2 和 Mn/ST11-PANI19.8 复合电极在 0.1 mol/L K₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线, 电位扫描速度 50 mV/s。从图 8 可以看到, 这四个复合电极都没有明显的氧化还原峰, 曲线具有较好的矩形特征和对称性, 说明电极的可逆性较好。通过循环伏安曲线所围成的图形面积, 可以定性分析复合材料电容

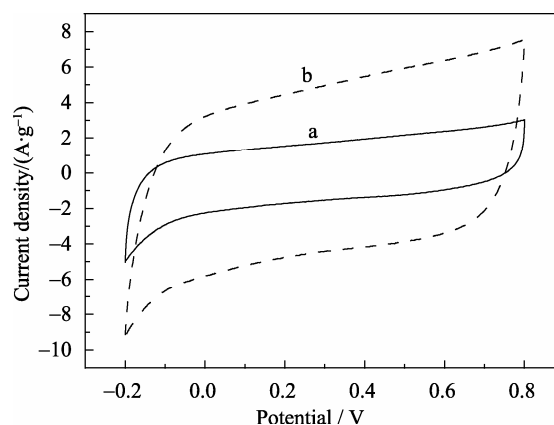


图 6 Mn/ST11 (a)和 Mn/ST11-PANI13.2 (b)电极的循环伏安曲线, $v=50$ mV/s
Fig. 6 Cyclic voltammograms of Mn/ST11 (a) and Mn/ST11-PANI13.2 (b) electrodes at 50 mV/s scanning rate

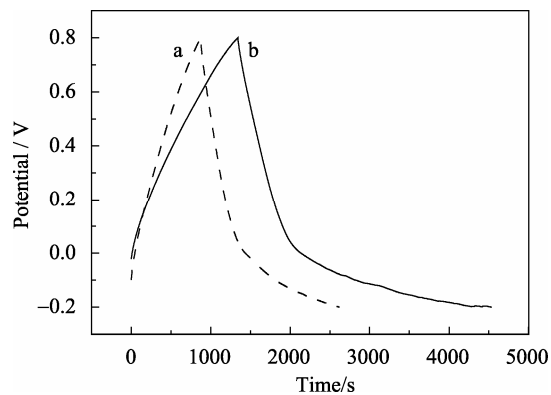


图 7 Mn/ST11 (a)和 Mn/ST11-PANI13.2 (b)电极的充放电曲线, $I=0.1$ A/g
Fig. 7 Charge/discharge curves for Mn/ST11 (a) and Mn/ST11-PANI13.2(b) electrodes at 0.1 A/g charge/discharge current

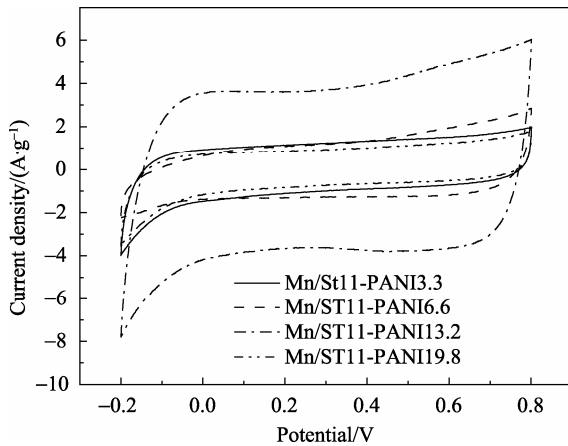


图 8 $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ 复合电极的循环伏安曲线 ($v=50 \text{ mV/s}$)
Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ at scanning rate of 50 mV/s

量的大小。随着聚苯胺含量的增加, 复合材料电容容量呈现先增大后减小的趋势, 当聚苯胺含量为 13.2 mg 时复合材料即 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 电极具有最大电容容量。图 9 为 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}3.3$ 、 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}6.6$ 、 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 和 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}9.8$ 复合电极在 $0.1 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 溶液中的充放电曲线, 电流密度为 0.1 A/g , 其比电容分别为 118.2 、 183.7 、 318.6 和 113.3 F/g , $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 电极的比电容最大, 和图 6 循环伏安曲线所体现的趋势是一致的。从图 9 可以看出, 四条曲线对称性较好, 表现了良好的法拉第赝电容性能, 说明电极的电化学反应可逆性良好。图 10 为 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 电极在 50 mV/s 扫描下 2~100 次循环曲线, 由图可见这六条曲线形状大小极为接近, 其中第二循环的氧化电流为 6.02 A/g , 而第 100 次循环的为 5.58 A/g , 电流保持率为 92.7% , 说明 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 具有良好的循环寿命。

2.3 扫描电镜分析

图 11 分别为 SMWCNT 、 $\text{Mn}/\text{ST11}$ 和 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 的 SEM 照片, 由图 11(a)看出, 酸化后碳纳米管 SMWCNT 的直径大概在 50 nm 左右, 没有观察到无定形碳颗粒。图 11(b)可见颗粒状的 MnO_2

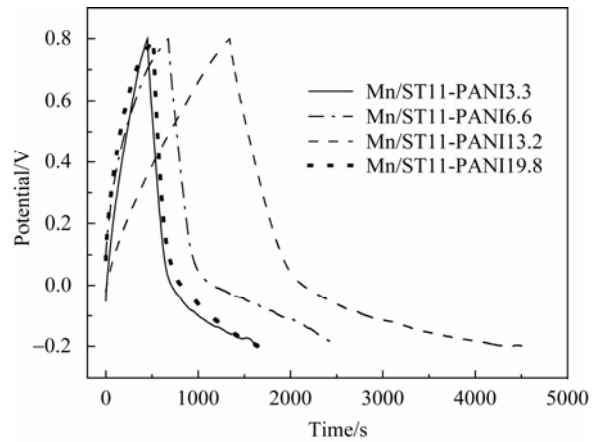


图 9 $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ 复合电极的充放电曲线 ($I=0.1 \text{ A/g}$)
Fig. 9 Charge/discharge curves for $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ at charge/discharge current of 0.1 A/g

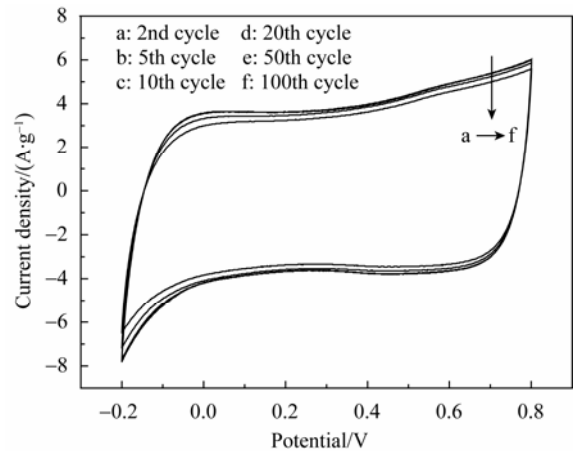


图 10 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ 电极的反复扫描循环伏安曲线, ($v=50 \text{ mV/s}$)
Fig. 10 Repeatedly sweeping cyclic voltammograms of $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ electrode at scanning rate of 50 mV/s

粒子很好地负载在碳纳米管上, 形成三维网状结构。而从图 11(c)进一步看出, MnO_2 直接沉积在聚苯胺和碳纳米管表面, 形成了更为明显的纳米多孔结构, 这有利于催化剂与电解质溶液的充分接触, 这对于提高 MnO_2 的导电性、增强其电容特性是十分有利的, 结果与上述电化学特性一致。

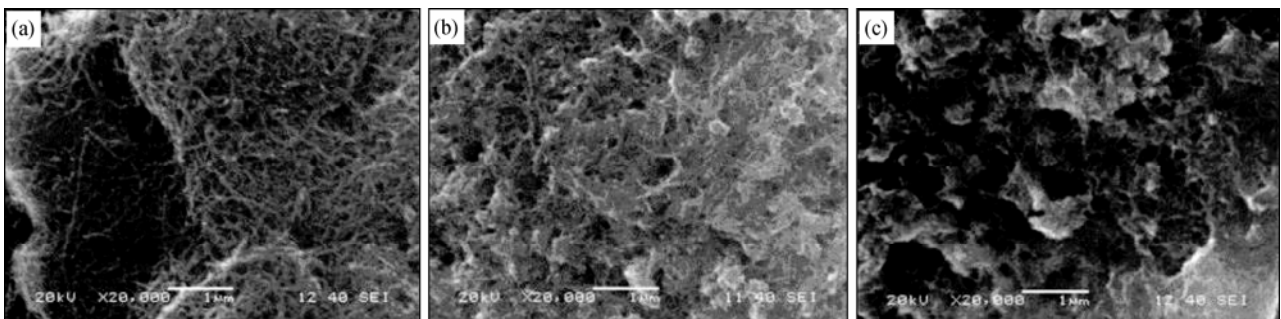


图 11 SMWCNT (a)、 $\text{Mn}/\text{ST11}$ (b)和 $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ (c)的 SEM 照片
Fig. 11 SEM images of SMWCNT (a), $\text{Mn}/\text{ST11}$ (b) and $\text{Mn}/\text{ST11}-\text{PANI}13.2$ (c)

3 结论

1) 通过液相沉淀法制备了 $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ 复合电极材料, 基于此材料的超级电容器具有高比电容、良好的可逆性和长寿命等特点;

2) MWCNT 经过酸化处理后, 产生了大量活性基团, 增加了活性位点, 有助于提高比电容;

3) $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}$ 具有比单一 MWCNT 和 SMWCNT 大的电容, 其中 $\text{MnO}_2:\text{SMWCNT}=1:1$ (质量比) 的比电容达到 174.2 F/g ;

4) $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}/\text{PANI}$ 三元复合物比起二元 $\text{MnO}_2/\text{SMWCNT}$ 的比电容要大, 其中 $\text{Mn}/\text{ST11-PANI}13.2$ 的氧化电流为 6.02 A/g , 比电容达到 318.6 F/g , 具有优异的电容特性和良好的循环寿命。

参考文献:

- [1] Conway B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138(6)**: 1539-1548.
- [2] Conway B E, Briss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources*, 1997, **66 (1/2)**: 1-14.
- [3] Kötzt R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 2000, **45(15/16)**: 2483-2498.
- [4] Miller J R, Burke A F. Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. *The Electrochemical Society Interface*, 2008, **17(1)**: 53-57.
- [5] Kalpana D, Omkumar K S, Suresh Kumar S, et al. A novel high power symmetric ZnO/carbon aerogel composite electrode for electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2006, **52(3)**: 1309-1315.
- [6] CHEN Ming. Science and Technology of the world fair: supercapacitor buses. *Public Utilities*, 2010, **24(5)**: 40-45.
- [7] Andrew B. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources*, 2000, **91**: 37-50.
- [8] 袁国辉. 电化学电容器. 北京: 化学工业出版社, 2006: 42-44.
- [9] Jiang R, Huang T. Factors influencing MnO_2 /multi-walled carbon nanotubes composite's electrochemical performance as supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta*, 2009, **54 (27)**: 7173-7179.
- [10] HE Xiao-shu, CONG Wen-bo, HUA Li. Study of capacitance performance of PANI/MWCNT composites. *Chin. J. Power Sources*, 2010, **11(5)**: 1152-1154.
- [11] ZHANG Fei, HU Hui-Li, GAO Peng. Research progress in supercapacitor used transition metal oxides. *Battery*, 2009, **39(5)**: 291-293.
- [12] Li G R, Feng Z P, Ou Y N, et al. Mesoporous MnO_2 /Carbon aerogel composites as promising electrode materials for high-performance supercapacitors. *Langmuir*, 2010, **26(4)**: 2209-2213.
- [13] Lee H Y, Goodenough J B. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *J. Solid State Chem.*, 1999, **144(1)**: 220-223.
- [14] Lee H Y, Manivannan V, Goodenough J B. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 1999, **2(11/12/13)**: 565-577.
- [15] Kuo S L, Wu N L. Investigation of pseudocapacitive charge-storage reaction of $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ supercapacitors in aqueous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153(7)**: 1317-1324.