高性能锂-硫电池用复合正极的构造与粘结剂

伍英蕾 杨 军* 王久林 尹利超 努丽燕娜

(上海交通大学化学工程系, 上海 200240)

摘要: 采用球磨混合及热处理方法制备了含有多壁碳纳米管(MCNTs)的硫基复合正极材料, 利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测定材料的结构和形貌, 较系统地研究了 MCNTs 含量和粘结剂种类对硫基复合正极容量、循环稳定性和自放电行为等的影响. 结果表明: MCNTs 的合适含量为 5%–8%(*w*, 质量分数), 以水性粘结剂环糊精制备的硫基复合正极电化学性能最佳. 锂-硫电池在常温和半充电状态下放置 30 天几乎没有自放电; 当电流倍率为 0.1C 时, β -环糊精为粘结剂的正极初始充电容量为 687.7 mAh·g⁻¹, 100 次循环以后可逆容量为 623.8 mAh·g⁻¹, 容量保持率达 90.7%.

关键词: 锂-硫电池; 硫基正极; 多壁碳纳米管; 水性粘结剂; 环糊精

中图分类号: O646.21

Composite Cathode Structure and Binder for High Performance Lithium-Sulfur Battery

WU Ying-Lei YANG Jun* WANG Jiu-Lin YIN Li-Chao NULI Yan-Na

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China)

Abstract: Ball milling in combination with heat treatment was used to prepare sulfur-based composite cathode materials incorporating multi-walled carbon nanotubes (MCNTs) for Li-S battery. The structure and morphology of the as-prepared cathode materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of MCNT content and binder type on the capacity, cyclability and self-discharge behavior of a sulfur-based cathode were systematically investigated. Results show that the appropriate amount of MCNTs is 5%–8% (*w*, mass fraction) and the use of β -cyclodextrin as a water-soluble binder to fabricate the cathode results in the best electrochemical performance. When the Li-S battery was half charged at room temperature, there was almost no self-discharge during storage for 30 d. The charging capacity was 687.7 mAh·g⁻¹ during the 1st cycle and 623.8 mAh·g⁻¹ during the 100th cycle for the cathode at a current rate of 0.1C. Therefore, 90.7% of the capacity was retained.

Key Words: Li-S battery; Sulfur-based cathode; MCNTs; Water-soluble binder; Cyclodextrin

常温下元素硫与锂的电化学反应具有可逆性. 因此, 硫作为二次锂电池正极材料具有理论比容量高, 价格低廉和安全无毒等优点^[1–2], 应用前景广阔. 然而, 硫基电极依然存在许多缺点^[3–7], 制约着锂-硫电池的实用化. 首先, 硫基电极中的硫活性颗粒导电性差, 利用率低, 并且随着电化学循环的进行, 电极

结构易溶胀、坍塌和剥落致使硫的利用率越来越低; 其次, 在电化学循环过程中放电产物 Li₂S_y (*y* ≥ 4) 在电解液中的溶解造成电池自放电, 也使电解液的粘度增加, 离子扩散受阻, 影响电极的循环性能. 再次, 硫基电极最常使用聚偏氟乙烯(PVDF)或者聚环氧乙稀(PEO)作为粘结剂, 但是这些粘结剂在有机溶液

Received: July 27, 2009; Revised: October 12, 2009; Published on Web: December 16, 2009.

*Corresponding author. Email: yangj723@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-54747667.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB209700) and Shanghai Key Basic Research Fund, China (07JC14024).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB209700)和上海市基础研究重点基金(07JC14024)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

中易溶胀^[8-11],使粘结性能降低,电极的导电性变差.因此,近几年主要围绕改善硫的导电性和电化可逆性开展研究.在材料结构上,首先考虑是将单质硫吸附在高导电的多孔碳母体中^[12-16],其次是采用有机硫化物^[17-19],再则是制备含硫复合材料^[20-21].这些新型材料结构或多或少提高了电极的循环稳定性,硫基活性材料的容量高达约 800 mAh·g⁻¹.此外,使用无污染、高粘性的粘结剂来稳定电极结构,提高电极的循环性能也是近期研究的方向^[22-27].

我们先前制备的硫基导电复合正极材料具有 700 mAh·g⁻¹ 以上的高容量和较好的循环稳定性^[20].但从材料粉末结构看,数百纳米的一次颗粒团聚成微米级的二次大颗粒,这些大颗粒一方面增加了锂离子在固相中的扩散距离,不利于反应的进行;另一方面,在充放电过程中的体积变化会使大颗粒离解成小颗粒,使部分活性颗粒的电接触变差.本文尝试通过在反应物中掺入少量纳米碳纤维抑制产物的颗粒长大和团聚.同时高导电的 MCNTs 有望将反应颗粒相互连接起来,形成好的导电网络,以便提高电极的工作稳定性.本文研究和比较了传统与新型粘结剂对硫基正极电化学性能的影响,并探讨了相关作用机理.

1 实验部分

1.1 材料制备

将聚丙烯腈(PAN,密度 1.184 g·cm⁻³,美国Sigma-Aldrich 公司),升华硫(CP,国药化学试剂集团)和多壁碳纳米管(MCNTs,直径 10–30 nm,深圳市比尔科技发展有限公司)按一定的质量比(1:6:*x*, 0 ≤ *x* < 1)球磨混合均匀后,装载于石英舟中,将石英舟移入石英管,在流动的氩气气氛保护下,在 320 °C 加热 7 h,得到黑色的含硫复合材料.热处理过程中,有硫化氢气体逸出,多余的升华硫随流动的氩气一起排出.

1.2 材料表征

样品的物相结构通过 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200/PC, Japan Rigaku Corporation)测定.采用 Cu K_α 辐射源,波长为 0.15406 nm,扫描速率为 5 (°)·min⁻¹.样品的形貌分析是先将样品放入无水乙醇中,用超声波分散一定时间,取少量分散液滴在盖玻片上,然后在扫描电子显微镜(SEM, S-2150, Hitachi Corp., Japan)下进行形貌观察.采用碳硫分析仪(HCS-040G,中国上海德凯仪器公司)检测硫含量,本文中使用的含 MCNTs 的复合材料硫含量约为 45.6%

(*w*),含有 5% (*w*)MCNTs 的复合材料硫含量约为 42.2%.

1.3 硫基复合正极的制备

将制得的硫基复合活性材料,β-环糊精(简称为 HHJ, 国药化学试剂集团)粘结剂与 Super P 导电剂按质量比 80:10:10 混合,加入适量蒸馏水作为分散剂,先超声波处理 30 min,超声波频率为 100 kHz,然后加热至 40 °C 并磁力搅拌 4 h,接着将三者混合均匀的浆料涂覆在铝箔上,80 °C 下真空干燥 2 h,随后用 Φ12.5 mm 的冲头冲成圆形极片,在 1 MPa 的压强下压片后得到硫基正极片.电极涂层薄膜的厚度约为 25 μm.

参照上述方法依次制备以明胶(简称为 MJ, Bloom160, 勃氏粘度 12)、PVDF 和聚四氟乙烯(PTFE)为粘结剂的电极.只是 PVDF 的分散剂是 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, AR, 国药化学试剂集团),并且以 PVDF 和 PTFE 为粘结剂的电极浆料在磁力搅拌过程中不需要加热.

1.4 电化学性能测试

将采用 1.3 节方法所制的四种粘结剂正极片转移到氩气手套箱(UNLAB, 德国 M.Braun 公司),以金属锂为对电极制成实验扣式电池(CR2016),电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC:DMC(体积比 1:1, EC: 碳酸乙烯酯, DMC: 二甲基碳酸酯),隔膜为 ENTEK ET20-26 PE.将装配好的电池静置 8 h 以后,在电池测试系统(Land CT2001A, 武汉金诺电子有限公司)上进行充放电和循环性能测试.测试温度为 25 °C,充放电电流倍率为 0.1C 和 2C,充放电电压范围为 1–3 V(*vs* Li/Li⁺).循环伏安实验采用电化学工作站(CHI604, 上海辰华仪器公司)进行测试,扫描速率为 0.2 mV·s⁻¹.采用交流阻抗仪(SI-1287, 1260 系统,英国 Solartron Metrology 公司)测定电极的电化学阻抗谱,测试频率范围为 10⁻¹–10⁵ Hz,微扰电压为 5 mV.本文所指的比容量是以整个复合材料的质量计算而得.

2 结果与讨论

2.1 材料结构和形貌分析

图 1 为加入 MCNTs 前后合成材料的 XRD 谱图.样品在 25°附近有宽的衍射峰,但未见硫元素特征衍射峰,有关文献对该复合材料的可能结构已经进行了分析和推测^[20-21].加入 MCNTs 后的衍射图谱在 26.6°出现了一个尖锐的碳衍射峰,证明 MCNTs

图 1 加入 MCNTs 前(a)后(b)含硫复合材料的 XRD 衍射图
Fig.1 XRD patterns for sulfur-based composite materials before (a) and after (b) incorporating MCNTs

中的碳为 R 心六方的晶体结构。

图 2 为加入 MCNTs 前后含硫复合材料的 SEM 照片。对比复合前(a)与复合后(b)的颗粒状态可以看出,加入 MCNTs 之后,粉末颗粒的团聚效应减轻,而且 MCNTs 较均匀地贯穿于纳米活性颗粒之间,形成良好的结构骨架和导电网络。

图 2 加入 MCNTs 前(a)后(b)含硫复合材料的 SEM 图
Fig.2 SEM images for sulfur-based composite material before (a) and after (b) incorporating MCNTs

图 3 MCNT 含量(w)对材料电化学性能的影响
Fig.3 Effect of the MCNT content (w) on the electrochemical performance of the materials
PVDF: polyvinylidene fluoride; MCNTs: multi-walled carbon nanotubes

2.2 纳米碳管复合改性

以传统的 PVDF 作为粘结剂,采用 0.1C 的充放电倍率考察 MCNTs 含量对材料电化学循环性能的影响,结果见图 3 和表 1。由于 MCNTs 本身在 1–3 V 内没有明显的储锂容量,复合 MCNTs 将减少电极的比容量,但可以改善反应相的导电性和电极结构稳定性。原始材料的初始充电容量为 $650.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,100 次循环后容量下降到 $374.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 57.6%。随着 MCNTs 的不断加入,材料的初始容量逐渐下降,但循环性能却明显改善。当 MCNTs 在复合物中的含量达到 10%(w)时,初始充电容量下降到 $524.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,100 次循环后容量为 $433.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达 82.6%。兼顾容量和稳定性的双重因素,复合材料中较合适的 MCNT 含量为 5%–8%(w),在电极的初始容量下降较少的前提下获得了良好的循环稳定性。

2.3 粘结剂对电极性能的影响

2.3.1 循环性能和倍率特性

表 1 不同 MCNT 含量的材料第 1 和第 100 次充电容量和容量保持率

Table 1 The 1st and 100th charge capacity and capacity retention for the materials containing various MCNT content			
$w(\text{MCNTs})$ (%)	Capacity (1st) ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity(100th) ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity retention (%)
0	650.4	374.4	57.6
2	630.2	405.9	64.4
5	612.8	442.9	72.3
8	565.5	454.5	80.4
10	524.6	433.2	82.6

binder: PVDF; current rate: 0.1C

图4 不同电流倍率下四种粘结剂对充电循环稳定性的影响

Fig.4 Effect of four kinds of binders on the cycle performance at various current rates

HHJ: cyclodextrin; MJ: gelatin; PTFE: polytetrafluoroethylene

采用 MCNT 含量为 5%(w)的硫基正极复合材料, 在 0.1C 与 2C 充放电倍率下考察不同粘结剂对电极循环性能的影响. 图 4 显示了用四种不同粘结剂制备的电极前 100 次循环的充电容量变化曲线, 表 2 给出了相应的第 1 次与第 100 次的容量变化数值及 100 次循环的容量保持率. 从曲线和列表可以看出: 在两种不同的电流倍率下, 四种粘结剂由好变差的次序依次是环糊精、明胶、PVDF 和 PTFE. 在 0.1C 电流倍率下, 以环糊精为粘结剂的电极有最高的初始充电容量和最好的电化学可逆性; 在 2C 电流倍率下, 环糊精的循环稳定性依然最为优异, 但是初始容量却没有 PTFE 粘结剂电极高, 可见, PTFE 相对于其它三种粘结剂, 电极的倍率性能最好, 但循环性能最差. 以环糊精作为粘结剂的电极无论是在小电流还是大电流倍率下充放电, 都具有较好的循环性能, 特别是在 0.1C 小电流倍率下, 100 次循环后容量保持率达 90.7%.

环糊精和明胶作为两种新型的水性粘结剂在循环稳定性方面显著优于传统的 PVDF 和 PTFE, 本文进一步考察这两种粘结剂制作电极的充放电特

表 2 不同粘结剂制作的正极第 1 和第 100 次的充电容量和容量保持率

Table 2 The 1st and 100th charge capacity and capacity retention for cathodes containing different binders

Binder	Capacity (1st) (mAh·g ⁻¹) (0.1C/2C)	Capacity(100th) (mAh·g ⁻¹) (0.1C/2C)	Capacity retention (%) (0.1C/2C)
HHJ	687.7/505.3	623.8/411.8	90.7/81.5
MJ	626.6/463.7	485.4/322.0	77.5/69.4
PVDF	612.8/457.9	442.9/263.6	72.3/57.6
PTFE	664.4/553.2	335.7/220.2	50.5/39.8

性. 图 5 显示了环糊精和明胶粘结剂电极的典型(第 10 次)充放电曲线. 可以看出, 以明胶为粘结剂的电极不仅容量较低, 而且充放电电压极化更大. 图 6 的循环伏安特性显示环糊精为粘结剂的电极氧化还原峰的强度均要大于明胶体系, 并且峰电压差更小. 这进一步证实, 使用环糊精为粘结剂的电极具有更高的电化学活性和可逆性.

2.3.2 自放电行为

已有的研究表明, 锂-硫电池的自放电主要是多硫化锂从正极溶解到电解液中造成的, 而在完全充电和放电的情况下正极中几乎不存在多硫化物. 通常, 半充电或半放电状态下多硫化锂含量较高, 更易显现电池的自放电现象. 为了考察电极粘结剂对自放电的影响, 将含有四种粘结剂的电池在电流倍率为 0.1C, 电压范围为 1–3 V 下进行充放电, 直到第 11 和 12 次充放电曲线完全吻合, 表明电池处在稳定的充放电状态. 在第 13 次放电后再充电, 当电池

图 5 环糊精和明胶为粘结剂的电极第 10 次充放电曲线

Fig.5 The 10th charge-discharge curves of the electrodes using cyclodextrin and gelatin as binder

图6 环糊精和明胶为粘结剂的电极第2周循环伏安曲线
Fig.6 CV curves of the electrodes using cyclodextrin and gelatin as binder in the 2nd cycle
scan rate: 0.2 mV·s⁻¹

的充电容量达到放电容量一半的时候停止充电,在开路和常温状态下静置 30 d. 再将电池接入充放电系统继续充电,观察电池的自放电情况. 实际上,这里所反映的是电池在静置阶段锂离子从正极的溶出程度. 结果见图 7,以环糊精作为粘结剂的电池几乎没有自放电现象,一个月后容量无衰减;以明胶、PVDF 和 PTFE 作为粘结剂的电池自放电率分别为 2.07%、3.61%和 6.26%. 环糊精粘结剂的优势极为明显.

2.3.3 交流阻抗特性

图 8 为含不同粘结剂电极组装的电池经过第 1 次和第 50 次循环在 2 V 电压下测得的交流阻抗谱.

初始循环时四种电池都具有高频半圆弧和低频斜线的特征,分别为界面电化学反应阻抗和扩散阻抗. 其中,以 PTFE 为粘结剂的电极电化学反应阻抗最小,这可能与粘结剂在电极中的分布状态不同有关. 四种粘结剂中只有 PTFE 是非溶解的水性乳浊液. 在现有的极片制作工艺条件中,PTFE 微粒在电极中难以有效延展,而其它溶解性粘结剂有望在电极中连续分布并在活性颗粒表面形成均匀的包覆膜. 微粒分散的粘结剂使电极具有微孔结构和较大的比表面积^[23],并且部分活性表面有望直接与电解液接触,所以循环初期电化学阻抗较小. 这也可以解释大电流条件下 PTFE 有最高的比容量(见图 4). 到第 50 次循环时,所有电池在高频区产生了另一个小圆弧,为界面形成的固体电解质相界面(SEI)膜电阻,其数值大小差别不大. 但第二个半圆弧差别显著,环糊精为粘结剂的电极电化学阻抗依然最小, PVDF 和 PTFE 电极,尤其是 PTFE 电极的阻抗显著增大. 初步的解释如下: 由于微粒状的 PTFE 粘结剂在电极中的分散均匀性相对较差,以及活性颗粒在嵌脱锂过程中有一定的体积变化^[29-30],缺乏粘结剂或粘结效果不佳的局部区域在电解液渗入的情况下容易松动和离散,使电极的结构稳定性变差,从而影响活性颗粒的电子传导性,造成明显变大的电化学反应阻抗. 反映在电化学性能上就是电极容量大幅度下降,循环性能变差(图 4). 本实验的锂-硫电池放电反应的截止电压为 1 V,而 PTFE 与锂的电化学还原反

图7 不同电极粘结剂的电池半充电静置 30 天的自放电行为
Fig.7 Self-discharge behavior of the half-charged cells using different electrode binders during 30 d

图 8 不同电极粘结剂的电池在第 1 次和 50 次循环时的交流阻抗谱图
Fig.8 Impedance spectra of cells based on various electrode binders at the 1st and 50th cycles

应发生在约 0.73 V(vs Li/Li⁺), 所以, PTFE 的分解变质可以被排除. 虽然 PVDF 在电极中的分布状况与另外两种水性粘结剂相似, 但 PVDF 在有机电解液中溶胀严重^[10-11], 加上电极的体积效应, 会使粘结强度减弱, 影响电极的结构和导电稳定性. 相对来说, 环糊精和明胶两种水性粘结剂用于硫基正极具有明显优势, 尤其是环糊精的效果最好, 其可能的作用机制进一步讨论如下.

2.4 粘结剂的作用机理初探

环糊精和明胶表现出的电化学性能差异可能与各自的分子结构有关^[31]. 环糊精是淀粉的酶解产物, 属葡萄糖分子聚合物. 本文所使用的 β -环糊精由 7 个葡萄糖单位通过 α -1,4 糖苷键首尾连接而成. 其

图 9 β -环糊精的分子结构图
Fig.9 Molecular structure of β -cyclodextrin

分子呈上宽下窄、两端开口、中空的锥形筒状结构(见图 9), 腔内部呈相对疏水性, 而所有亲水性的羟基都在分子外部, 因此表现出内侧疏水, 外侧亲水的特性. 可以使疏水物质形成水溶性的包含络合物, 增加被包含物质的稳定性. 明胶是胶原蛋白质的水解产物, 属氨基酸分子聚合物, 具有链状结构. 而且, 两者所含的极性基团类型也不同.

Sun 等^[24-27]尝试过在锂-硫电池中使用明胶作为粘结剂制备了一种硫基正极, 该电极比 PEO 粘结剂电极有着更高的容量和更好的循环性能. 主要原因在于明胶的高粘附能力保证了电极结构在电化学循环过程中的稳定性, 并且与集流体粘接紧密不脱落^[32]; 其次, 明胶的分散性好^[33], 能减轻循环过程中活性物质的团聚; 再则, 亲水性的明胶不溶于有机电解液, 在电池中不溶胀, 保持了电极结构的稳定. 一般认为这些优良的特性与明胶分子上的极性基团—COOH 和—NH₂ 有关. 这两种极性基团的存在使得明胶充当一种良好的粘结剂、分散剂与稳定剂, 在硫基正极中发挥作用.

基于本文实验结果, 环糊精要优于明胶, 可以作如下推测: 单个 β -环糊精含有 21 个极性羟基, 而环糊精的相对分子量为 1135, 那么单位质量的环糊精上就具有 21/1135 个羟基极性基团. 明胶是由氨基酸分子聚合而成, 氨基酸的平均相对分子量为 128, 大多数氨基酸上只连有一个极性羧基和一个极性氨基, 氨基酸聚合形成多肽链的过程中羧基(—COOH)和氨基(—NH₂)缩合形成酰胺键(—CO—NH—), 会

图 10 肽键的形成过程示意图

Fig.10 Schematic diagram of the formation of peptide bond

损耗大部分的羧基和氨基,只留下肽链两端的一个羧基和一个氨基,以及肽链内部极少数特殊氨基酸R基团上携带的少量羧基或氨基(见图10)。明胶的平均相对分子量在30000左右,那么单位质量的明胶上就只剩下少量的自由极性基团(羧基和氨基),并且明胶的分子量越大,极性越小。因此,单位质量的环糊精上所携带的极性基团数目要远大于明胶,表现在物理特性上就是更好的分散性、粘结性和稳定性。加上环糊精分子呈现出的中空微囊结构具有更好的包合效果,这些可能是环糊精作为粘结剂更具优势的原因。

3 结论

加入5%~8%(w)的MCNTs能减轻硫基纳米颗粒的团聚并改善复合正极材料的导电性,在初始容量稍有下降的情况下显著改善了电极的循环性能。使用环糊精或明胶作为电极的粘结剂可以在小电流倍率下获得比传统的PVDF或PTFE粘结剂更高的容量和更好的循环稳定性。在0.1C倍率下充放电,环糊精为粘结剂的正极的初始充电容量为687.7 mAh·g⁻¹,100次循环后为623.8 mAh·g⁻¹,容量保持率达90.7%。PTFE为粘结剂的正极虽然循环性能最差,但是却有着最好的初期循环倍率性能,这是由于粘结剂不同的物理特性造成的。环糊精、明胶和PVDF粘结剂溶于各自的溶剂,在活性颗粒表面能形成完整的粘结剂包覆层,而PTFE粘结剂以纳米颗粒分散在电极中,在较低压强下的压片过程难以使纳米微粒有效延展和丝化,电解液能与部分活性颗粒直接接触,改善了界面反应动力学。但活性颗粒

的体积变化效应、PTFE相对较差的分散均匀性和与PVDF类似的溶胀性可能使其电极结构松动和导电性变差。因此,表现出PTFE为粘结剂的电极有高倍率充放电能力和差的循环性能。

环糊精作为一种新型的水性粘结剂在锂-硫电池中表现出了优良的电化学性能,可能与分子内部众多的羟基极性基团和特殊的中空微囊分子结构有关。其更深层次的分子作用机理还有待进一步研究。作为一种价廉无毒的水溶性粘结剂,环糊精在锂-硫电池中具有极大的应用潜力。

References

- 1 Yamin, H.; Peled, E. *J. Power Sources*, **1983**, *9*(3): 281
- 2 Akridge, J. R.; Mikhaylik, Y. V.; White, N. *Solid State Ionics*, **2004**, *175*(1-4): 243
- 3 Kolosnitsyn, V. S.; Karaseva, E. V. *Russ. J. Electrochem.*, **2008**, *44*(5): 506
- 4 Lee, Y. M.; Choi, N. S.; Park, J. H.; Park, J. K. *J. Power Sources*, **2003**, *119*(Sp. ISS.SI): 964
- 5 Kim, S.; Jung, Y.; Lim, H. S. *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*: 889
- 6 Zhu, X. J.; Wen, Z. Y.; Gu, Z. H.; Lin, Z. X. *J. Power Sources*, **2005**, *139*(1-2): 269
- 7 Choi, Y. J.; Chung, Y. D.; Baek, C. Y.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Ahn, H. J. *J. Power Sources*, **2008**, *184*(2): 548
- 8 Cheon, S. E.; Cho, J. H.; Ko, K. S.; Kwon, C. W.; Chang, D. R.; Kim, H. T.; Kim, S. W. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(11): A1437
- 9 Montoro, L. A.; Rosolen, J. M. *Solid State Ionics*, **2003**, *159*(3-4): 233
- 10 Zhang, S. S.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **2002**, *109*(2): 422
- 11 Chen, L. B.; Xie, X. H.; Xie, J. Y.; Wang, K.; Yang, J. *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, *30*(10): 1099
- 12 Wang, J. L.; Yang, J.; Xie, J. Y.; Xu, N. X.; Li, Y. *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*(6): 499
- 13 Ji, X. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Nature Materials*, **2009**, *8*: 500
- 14 Zhang, Y.; Zheng, W.; Zhang, P.; Wang, L. Z.; Xia, T. C.; Hu, X. G.; Yu, Z. X. *J. Wuhan University of Technology, Mater. Sci. Ed.*, **2007**, *22*(2): 234
- 15 Lai, C.; Gao, X. P.; Zhang, B.; Yan, T. Y.; Zhou, Z. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(11): 4712
- 16 Zhang, B.; Lai, C.; Zhou, Z.; Gao, X. P. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*(14): 3708
- 17 Oyama, N.; Tatsuma, T.; Sato, T.; Sotomura, T. *Nature*, **1995**, *373*(6515): 598
- 18 Wang, W. K.; Wang, A. B.; Cao, G. P.; Yang, Y. S. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, *20*(12): 1440 [王维坤, 王安邦, 曹高萍, 杨裕生. 物理化学学报, **2004**, *20*(12): 1440]
- 19 Zhang, Y. J.; Kong, L. B.; Zhan, L. Z.; Tang, J.; Zhan, H.; Zhou, Y.

- H.; Zhan, C. M. *J. Power Sources*, **2007**, **168**(1, Sp. ISS.SI): 278
- 20 Wang, J. L.; Yang, J.; Wan, C. R.; Du, K.; Xie, J. Y.; Xu, N. X. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, **13**(6): 487
- 21 Yu, X. G.; Xie, J. Y.; Yang, J.; Huang, H. J.; Wang, K.; Wen, Z. S. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, **573**(1): 121
- 22 Jung, Y. J.; Kim, S. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**(2): 249
- 23 Kim, N. I.; Lee, C. B.; Seo, J. M.; Lee, W. J.; Roh, Y. B. *J. Power Sources*, **2004**, **132**(1–2): 209
- 24 Sun, J.; Huang, Y. Q.; Wang, W. K.; Yu, Z. B.; Wang, A. B.; Yuan, K. G. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**(24): 7084
- 25 Sun, J.; Huang, Y. Q.; Wang, W. K.; Yu, Z. B.; Wang, A. B.; Yuan, K. G. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**(6): 930
- 26 Huang, Y. Q.; Sun, J.; Wang, W. K.; Wang, Y.; Yu, Z. B.; Zhang, H.; Wang, A. B.; Yuan, K. G. *J. Electroanal. Soc.*, **2008**, **155**(10): A764
- 27 Wang, Y.; Huang, Y. Q.; Wang, W. K.; Huang, C. J.; Yu, Z. B.; Zhang, H.; Sun, J.; Wang, A. B.; Yuan, K. G. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**(16): 4062
- 28 He, X. M.; Ren, J. G.; Wang, L.; Pu, W. H.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R. *J. Power Sources*, **2009**, **190**(1): 154
- 29 Cheon, S. E.; Ko, K. S.; Cho, J. H.; Kim, S. W.; Chin, E. Y.; Kim, H. T. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(6): A796
- 30 Cheon, S. E.; Ko, K. S.; Cho, J. H.; Kim, S. W.; Chin, E. Y.; Kim, H. T. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(6): A800
- 31 Wang, J. Y.; Zhu, S. G.; Xu, C. F. *Biochemistry* (Vol.1). 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002: 123–196 [王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学(上). 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 123–196]
- 32 Pejovnik, S.; Dominko, R.; Bale, M.; Gaberscek, M.; Jamnik, J. *J. Power Sources*, **2008**, **184**(2, Sp. ISS.SI): 593
- 33 Lou, G. Y.; Li, Y. M.; Cao, Y. *Foundry*, **2006**, **55**(5): 463 [娄桂艳, 李英明, 曹 阳. 铸造, **2006**, **55**(5): 463]