纺锤体形 LiFePO_4 锂离子电池正极材料的制备与性能

苏 畅 陆国强 徐立环 张 诚* 马淳安

(浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310014)

摘要: 采用低温溶剂热法合成了 LiFePO_4 , 并通过热处理方法制备出 LiFePO_4/C 锂离子电池复合正极材料. 利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱以及恒电流充放电测试等方法对样品进行结构表征和充放电性能测试. 结果表明: 采用丙三醇(甘油)为溶剂, 低温条件下(120 °C)合成的 LiFePO_4 具有橄榄石型晶体结构, 呈纺锤体形貌, 且具有粒径分布均匀的特点. 热处理后制备的 LiFePO_4/C 复合正极材料仍呈纺锤体形貌, 且表现出了优良的充放电性能. 室温下以 0.1C 倍率恒流充放电, LiFePO_4/C 的首次放电比容量达到 $147.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后放电比容量仍然保持在 $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当倍率为 0.2C、0.5C 和 1C 时, 样品的平均放电比容量分别在 130、120 和 $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.

关键词: 锂离子电池; LiFePO_4 ; 纺锤体形; 溶剂热法; 充放电性能

中图分类号: O646

Synthesis and Properties of Spindle-Shaped LiFePO_4 for the Cathode Material of Lithium Ion Battery

SU Chang LU Guo-Qiang XU Li-Huan ZHANG Cheng* MA Chun-An

(State Key Laboratory Breeding Base for Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China)

Abstract: We synthesized LiFePO_4 directly by a solvothermal method at low temperature and then a heat treatment was carried out to give a LiFePO_4/C composite for using as a cathode in lithium ion battery. The crystal structure and the charge-discharge performance of the prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and galvanostatic charge-discharge testing. The results indicated that the LiFePO_4 synthesized at low-temperature (120 °C) with glycerol as a solvent had a single olivine-type crystal structure and a spindle-shaped morphology with a very narrow size distribution. After heat treatment, a LiFePO_4/C composite with excellent charge-discharge performance was obtained and the spindle morphology of the sample was intact. Galvanostatic charge-discharge tests showed that the prepared LiFePO_4/C cathode had an initial discharge specific capacity of $147.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C at room temperature and it was $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles. The average discharge specific capacities of LiFePO_4/C at 0.2C, 0.5C, and 1C were about 130, 120, and $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key Words: Lithium ion battery; LiFePO_4 ; Spindle-shaped; Solvothermal method; Charge-discharge performance

Received: October 18, 2010; Revised: November 24, 2010; Published on Web: January 18, 2011.

*Corresponding author. Email: czhang@zjut.edu.cn; Tel: +86-571-88320253.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51003095) and Research on Public Welfare Technology Application Projects of Zhejiang Province, China (2010C31121).

国家自然科学基金(51003095)和浙江省公益性技术应用研究计划(2010C31121)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

绿色环保锂离子电池近年来已在便携式电子产品和通讯工具中得到广泛应用,也是未来电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)的首选动力电源.^{1,2}其中,新型电极材料特别是正极材料的研制至为关键.自从Goodenough等³首次报道了 LiFePO_4 具有可逆脱/嵌锂特性后,因其具有环境友好、充放电循环性能稳定、热稳定性好和理论容量较高($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)等优点,使具有橄榄石结构的 LiFePO_4 成为下一代锂离子电池正极材料的有力竞争者.⁴⁻⁶但因 LiFePO_4 自身的结构特点和传统高温烧结法制备的材料颗粒尺寸偏大等原因,导致材料内部的电子传导性能差和 Li^+ 在 LiFePO_4 颗粒中的扩散速率很低,极大地限制了 LiFePO_4 的电化学性能.

目前,用于改性 LiFePO_4 的方法主要有:①控制颗粒的尺寸和形貌;^{7,8}②表面包覆导电剂,如C;⁵金属粒子⁹或导电聚合物¹⁰等;③掺杂金属离子,进行离子取代.^{11,12}其中,通过制备具有形状规则、尺寸较小(亚微米或者纳米级)的 LiFePO_4 颗粒能有效缩短离子和电子在其内部的迁移距离,从而改善充放电过程中的动力学特征^{13,14}和提高材料内部的 Li^+ 及电子的扩散和传输速率,^{15,16}已成为研究热点.目前主要通过溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法等液相方法来控制合成 LiFePO_4 的形貌尺寸.

在诸多液相方法中,溶胶-凝胶法^{17,18}虽然可获得结构和性能较好的 LiFePO_4 颗粒,但是制备周期长,且含碳量过高,降低了材料的比容量.传统共沉淀法由于很难控制反应条件,导致产物中各元素的化学计量失衡,并最终影响产物的电化学性能.¹⁹水热法虽然能够在较低的温度下得到高度结晶的产品,但水相合成的 LiFePO_4 颗粒容易形成Li、Fe错位,^{20,21}而且产生从 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的转化反应,导致在颗粒表面会形成 Fe_2O_3 等杂质.²²采用低温溶剂热法可实现低温反应过程,通常在常压、非水相溶剂环境条件下进行反应,具有温度低并可直接生成目标产物,避免高温焙烧的特点.^{23,24}而且在液相基础上,可以有效控制颗粒形貌及尺寸,同时降低液相环境,避免了材料的硬团聚. Delacourt等²⁴通过在两相溶剂中低温(108°C)沉淀,已成功地制备出了具有电化学活性的 LiFePO_4 颗粒,颗粒尺寸小且均一稳定. Yang等²⁵在含聚乙炔吡咯烷酮(PVP)的苯甲醇溶剂中成功地合成了形貌规则的哑铃状 LiFePO_4 颗粒,颗粒尺寸均匀,电化学性能优异.

本文采用丙三醇(甘油)为反应介质,在相对较低温度条件下合成了具有纺锤体形、粒径分散均匀的 LiFePO_4 颗粒,再通过热处理,制备 LiFePO_4/C 复合正极材料,并对其充放电性能进行测试.

2 实验部分

2.1 样品制备

实验采用的原料有磷酸(H_3PO_4 , 85.0%, Aladdin),硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Aladdin),氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 95.0%, Aladdin)和丙三醇(甘油, 99.0%, Aladdin).

将 H_3PO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液缓慢滴加到搅拌的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和甘油液中,上述原料按 $n_{\text{Li}}:n_{\text{P}}:n_{\text{Fe}}=3:1:1$ (摩尔比)的配比投料,反应体系浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.待滴加完毕后,再将体系直接在 120°C 的条件下反应20 h.为防止反应过程中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,整个反应在 N_2 保护下进行.反应结束后冷却至室温,通过离心、去离子水反复洗涤,将分离出的沉淀烘干至恒重,得到沉淀产物.将沉淀物与一定量(12%, w)的蔗糖混合,在流动的高纯 N_2 中 600°C 热处理2 h,得到 LiFePO_4/C .

为了比较,我们还采用传统的常温共沉淀法制备 LiFePO_4/C .具体实验过程如下:将 H_3PO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液缓慢滴加到搅拌的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中,上述原料按 $n_{\text{Li}}:n_{\text{P}}:n_{\text{Fe}}=3:1:1$ (摩尔比)的配比投料,反应体系浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.滴加完毕后,陈化6 h.沉淀物通过离心、去离子水反复洗涤、烘干.再将沉淀物与一定量(12%, w)的蔗糖混合,在流动的高纯 N_2 中 600°C 焙烧2 h,得到常温共沉淀法制备的 LiFePO_4/C .

2.2 电极制备及半电池组装

采用涂膜法制备电极,以 N -甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将原料按照质量比 $m(\text{LiFePO}_4/\text{C}):m(\text{导电剂乙炔黑}):m(\text{PVDF})=70:20:10$ 的比例混合成正极浆液,再将浆液涂在预处理过的铝箔上,在真空干燥箱中于 80°C 下干燥10 h,压片后得到正极片.在Ar保护的手套箱中,以金属锂片为对电极和参比电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的EC:DMC:EMC(质量比1:1:1)溶液为电解液,聚丙烯微孔膜(Celgard 2300)为隔膜,组装成CR2032扣式半电池.

2.3 表征测试

采用荷兰PNAlytical公司的X'Pert PRO型X射线多晶体衍射仪(XRD)对所得样品进行晶体结构分

析, 以 Cu 靶的 K_α 为辐射源($\lambda=0.1542 \text{ nm}$), 扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. 用日本 Hitachi 公司的 S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行分析. 用荷兰 Philips-FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征样品的晶格和颗粒表面的碳包覆层. 傅里叶变换红外(FTIR)光谱在 Nicolet 6700 光谱仪(美国热电尼高力公司)上测试, 分辨率为 0.09 cm^{-1} . 充放电性能均采用上述组装的 CR2032 扣式半电池进行测试. 用电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉金诺)在室温下(25°C)进行充放电性能测试, 电压范围为 $2.5\text{--}4.2 \text{ V}$.

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 1(a, b) 为低温溶剂热合成的 LiFePO_4 样品在热处理前的低倍和高倍 SEM 图. 从图中看出, 沉淀物颗粒呈纺锤体形, 锤体长约 $1.20 \mu\text{m}$, 中间直径约 $0.60 \mu\text{m}$, 且粒径分布均匀, 分散良好, 没有出现团聚现象. 这主要是因为, 在 120°C 的条件下橄榄石型 LiFePO_4 的晶核生成与长大是非常迅速的, 然而晶核的生成步骤占了主导, 这样导致了晶核来不及充分长大而仅仅停留在小尺寸范围内; 另一方面, 由于甘油在反应体系中有一定的位阻效应, 抑制了晶核

的长大, 同时也阻止了颗粒相互靠近而团聚. 从样品的高倍 SEM 图可以看出, 纺锤体是由很多更微小的粒子紧密堆积而成, 造成颗粒表面有皱褶. 经过热处理后的 LiFePO_4/C 样品形貌和尺寸大小基本没有变化, 仍然是分布均匀, 分散良好的纺锤体颗粒, 见图 1c. 并且高倍 SEM(图 1d)显示, 颗粒表面的皱褶形貌也没有明显的变化. 表明热处理并没有使颗粒因晶格重排而造成表面形貌的变化, 这主要是因为实验采取了较温和的热处理条件(温度较低, 时间较短). 同时蔗糖分子包覆在沉淀物表面, 经热处理过程分解和碳化, 表面碳包覆类似于一层壳, 抑制了 LiFePO_4 颗粒晶格重排带来的形貌变化. 从热处理后样品的 HRTEM 图 1e 可以清晰地看到 LiFePO_4 晶格条纹, 并且颗粒表面包覆一层均匀碳层, 碳层厚度约为 2.76 nm , 该包覆碳层能有效地提高颗粒与颗粒界面的电子传导率. 经溶盐法测定, LiFePO_4/C 的含碳量为 4.17% . 图 1c 插图给出了热处理后 LiFePO_4/C 纺锤体颗粒的中间直径分布图(由 SEM 图统计分析得). 由图可知, 低温溶剂热法制备的 LiFePO_4/C 纺锤体中间直径分布比较窄且分散均匀, 主要分布在 $0.50\text{--}0.65 \mu\text{m}$ 范围.

相比之下, 利用常温共沉淀法制备的 LiFePO_4/C 样品颗粒大小不均, 而且有大块的硬团聚现象,

图 1 溶剂热合成的 LiFePO_4 经热处理前后的 SEM 及 HRTEM 图

Fig.1 SEM images of LiFePO_4 samples obtained by solvothermal method before and after heat treatment

(a) low-magnification and (b) high-magnification before heat treatment, (c) low-magnification and (d) high-magnification after heat treatment, (e) HRTEM image of LiFePO_4 samples after a heat treatment, (f) SEM image of LiFePO_4 sample obtained by co-precipitation method; inset: particle size distribution

表1 LiFePO₄样品的晶胞参数和结晶度Table 1 Lattice parameters and crystallinities of LiFePO₄ samples

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	Crystallinity/%
PDF (01-083-2092)	1.0334	0.6010	0.4693	0.2915	—
LiFePO ₄ (before heat treatment)	1.0265	0.5918	0.4702	0.2856	74.09
LiFePO ₄ /C (after heat treatment)	1.0309	0.5994	0.4692	0.2900	98.66
LiFePO ₄ /C (co-precipitation)	1.0333	0.6003	0.4700	0.2915	95.31

见图1f. 究其原因, 主要是常温下的共沉淀反应, 前驱体并不是结晶态的LiFePO₄颗粒, 而是由Li₃PO₄和Fe₃(PO₄)₂·xH₂O组成的两相化合物.²⁶ 只有再通过高温焙烧, 前驱体才能形成LiFePO₄颗粒. 这种在固相环境中的成核结晶很容易使颗粒相互团聚, 造成颗粒大小不均, 影响材料的充放电性能.

3.2 XRD分析

图2(a, b)分别是低温溶剂热法合成的LiFePO₄样品在热处理前后的XRD衍射图. 从图2a中可以看出, 溶剂热法直接合成的LiFePO₄颗粒已经具有属正交晶系且空间群为 $Pnma$ 的橄榄石型结构. 表明在甘油作溶剂的反应体系中, 120 °C的反应条件能够直接制备出橄榄石结构的LiFePO₄. 经过热处理后的LiFePO₄/C样品(图2b), 没有改变原来的晶型结构, 同时没有观察到碳的衍射峰, 说明热处理后的碳为无定形态, 并没有影响到LiFePO₄橄榄石型的结构特点. 通过Rietveld全谱拟合计算, 得到热处理前后及共沉淀法制备的LiFePO₄样品的晶胞参数和结晶度, 见表1. 从表中可以看到, 溶剂热法制备的LiFePO₄的晶胞参数与标准PDF卡片(01-083-2092)基本相符. 热处理后的LiFePO₄/C颗粒晶胞参数更接近于标准值, 而且结晶度由热处理前的74.09%变为98.66%, 表明热处理使原来的晶型生长得更完

整. 通过对比, 采用常温共沉淀法制备的LiFePO₄/C样品同样具有橄榄石型的晶体结构(图2c), 而且晶胞参数(表1)与标准PDF卡片也相当符合. 但是其结晶度很低, 只有95.31%(表1), 表明共沉淀法制备的LiFePO₄/C颗粒结晶还不够完善.

3.3 FTIR分析

图3给出了溶剂热法合成的LiFePO₄样品在热处理前后的FTIR图. 可以看出, 热处理前后, 样品的红外光谱在1200–400 cm⁻¹范围内基本一致, 都表现出橄榄石结构中磷酸基团(PO₄³⁻)的红外吸收峰. 1135、1095和1072 cm⁻¹为PO₄³⁻四面体的不对称伸缩振动峰, 而985 cm⁻¹则属于其对称伸缩振动峰; 在648和634 cm⁻¹发现PO₄³⁻四面体的不对称弯曲振动峰, 而579、553、501和474 cm⁻¹则属于PO₄³⁻对称和不对称弯曲振动的组合. 但是, 图3a的红外光谱在3446和1637 cm⁻¹附近出现较宽特征吸收峰, 表明热处理前制备的样品中含有吸附水或羟基基团.²⁵ 因此, 必须进行必要的热处理, 使制备的材料晶体结构更加完美, 并且去除材料中的吸附水或羟基基团.

3.4 充放电性能

图4是在不同条件下制备的LiFePO₄样品在0.1C倍率下的首次充放电比容量对电压的曲线图. 可以看出, 低温溶剂热法经热处理后的LiFePO₄/C

图2 低温溶剂热法(a, b)及常温共沉淀法(c)合成的LiFePO₄样品的XRD图

Fig.2 XRD patterns of LiFePO₄ samples synthesized by solvothermal method (a, b) and co-precipitation method (c)
(a) before heat treatment, (b) after heat treatment

图3 溶剂热法合成的LiFePO₄样品在热处理前(a)后(b)的FTIR图

Fig.3 FTIR spectra of LiFePO₄ samples synthesized by solvothermal method before (a) and after (b) heat treatment

图4 LiFePO_4 样品在0.1C倍率下的首次充放电曲线
Fig.4 Initial charge-discharge curves of LiFePO_4 samples at a rate of 0.1C

inset: specific capacity retention of LiFePO_4 samples

样品首次放电比容量最高, 分别达到 150.3 和 147.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于热处理前的 LiFePO_4 样品 (88.9 和 86.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 而且电压平台稳定, 循环性能优良, 50 次循环后也没有显著的比容量衰减, 仍保持在 136.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 见图4插图。较高的电容量和优良的循环性能主要是由于低温溶剂热法制备的 LiFePO_4/C 不但纺锤体颗粒分散均匀, 而且热处理除去了原始颗粒中少量的吸附水或羟基基团, 并使材料结晶更加完整, 导致电极材料在充放电循环过程中极化现象得到有效抑制, 同时表面碳包覆提高了颗粒的电导率, 因此改善了电池性能。通过对比, 常温共沉淀法制备的 LiFePO_4/C 充放电性能较差, 原因主要是合成过程中的条件难以控制, 导致产物中可能含有微量的杂质, 而且高温热处理环境下的成核结晶会使颗粒硬团聚。这些都是常温共沉淀法无法避免的缺陷。

为了进一步考察热处理后的样品的倍率充放电性能, 实验对比了两种不同方法制备的 LiFePO_4/C 在变化的倍率充放电下的放电比容量大小。由图5可知, 低温溶剂热法制备的 LiFePO_4/C 在对应的倍率下表现出更高的放电比容量。这还是因为纺锤体颗粒分布均匀、分散良好, 能够均匀地与电解液充分接触, 降低了因颗粒分布不均而带来的严重极化现象。随着充放电倍率的增大, 放电比容量呈阶段性下降。充放电倍率为 0.2C 和 0.5C 时, 样品的平均放电比容量分别维持在 130 和 120 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 并且在各个充放电倍率阶段内, 样品均表现出较好的循环性能。1C 放电时, 样品比容量下降至 108 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 但随着倍率再次减小到 0.1C 时, 放电比容量又

图5 LiFePO_4/C 样品在不同倍率下放电的循环性能
Fig.5 Cycle performance of the LiFePO_4/C samples at different discharge rates

大大增加, 基本恢复至原来的水平。这充分说明我们采用的低温溶剂热法制备的 LiFePO_4/C 具有较好的倍率充放电性能及循环稳定性。

4 结 论

以甘油为反应介质, 采用低温溶剂热法直接合成纺锤体形貌的纯相橄榄石型 LiFePO_4 颗粒, 纺锤体中间直径在 0.50–0.65 μm , 具有非常窄的粒径分布。通过较低温度和较短时间热处理除去内部的吸附水或羟基基团, 并实现了 C 包覆。相比常温共沉淀法, 低温溶剂热法制备的 LiFePO_4/C 复合正极材料表现出更好的充放电性能。恒流充放电测试中, 0.1C 充放电倍率下, 样品首次放电比容量分别达到 150.3 和 147.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而且循环稳定性优良, 50 次循环后放电比容量仍保持在 136.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。变化倍率的阶梯充放电测试中, 倍率为 0.2C、0.5C 和 1C 时, 样品的平均放电比容量分别维持在 130、120 和 108 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 并且表现出较好的循环性能; 当倍率再次减小到 0.1C 时, 放电比容量又基本恢复至原来的水平。

References

- (1) Scrosati, B.; Garche, J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419.
- (2) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- (3) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- (4) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Masquelier, C.; Okada, S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1609.
- (5) Wang, Y.; Wang, Y.; Hosono, E.; Wang, K.; Zhou, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 7461.

- (6) Ellis, B. L.; Makahnouk, W. R. M.; Makimura, Y.; Toghill, K.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 749.
- (7) Wang, G. X.; Shen, X. P.; Yao, J. J. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 543.
- (8) Muraliganth, T.; Murugan, A. V.; Manthiram, A. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5661.
- (9) Mi, C. H.; Cao, Y. X.; Zhang, X. G.; Zhao, X. B.; Li, H. L. *Powder Technol.* **2008**, *181*, 301.
- (10) Huang, Y. H.; Goodenough, J. B. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7237.
- (11) Lu, Y.; Shi, J. C.; Guo, Z. P.; Tong, Q. S.; Huang, W. J.; Li, B. Y. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 786.
- (12) Wang, Y. F.; Zhang, D.; Yu, X.; Cai, R.; Shao, Z. P.; Liao, X. Z.; Ma, Z. F. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *492*, 675.
- (13) Lim, S. Y.; Yoon, C. S.; Cho, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4560.
- (14) Kim, D. H.; Kim, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A439.
- (15) Saravanan, K.; Balaya, P.; Reddy, M. V.; Chowdari, B. V. R.; Vittal, J. J. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 457.
- (16) Uchiyama, H.; Imai, H. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1777.
- (17) Dominko, R.; Bele, M.; Goupil, J. M.; Gaberscek, M.; Hanzel, D.; Arcon, I.; Jamnik, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2960.
- (18) Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Goupil, J. M.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 274.
- (19) Axmann, P.; Stinner, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1636.
- (20) Liu, J. L.; Jiang, R. R.; Wang, X. Y.; Huang, T.; Yu, A. S. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 536.
- (21) Whittingham, M. S.; Chen, J. J. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 855.
- (22) Ou, X. Q.; Xu, S. Z.; Liang, G. C.; Wang, L.; Zhao, X. *Sci. China Ser. E* **2009**, *52*, 264.
- (23) Recham, N.; Dupont, L.; Courty, M.; Djellab, K.; Larcher, D.; Armand, M.; Tarascon, J. M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1096.
- (24) Delacourt, C.; Poizot, P.; Levasseur, S.; Masquelier, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A352.
- (25) Yang, H.; Wu, X. L.; Cao, M. H.; Guo, Y. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3345.
- (26) Arnold, G.; Garche, J.; Hemmer, R.; Ströbele, S.; Vogler, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 247.