HBF₄溶液中全铅液流电池

刘东阳^{1,2} 程杰^{2,*} 潘军青¹ 文越华² 曹高萍² 杨裕生^{1,2}

(¹北京化工大学理学院, 北京 100029; ²防化研究院, 北京 100191)

摘要: 报道了一种 HBF₄ 水溶液中的全铅液流电池, 正、负电极电解液均采用 Pb(BF₄)₂ 的 HBF₄ 水溶液。在酸性的四氟硼酸铅电解液中考察了石墨电极和玻碳电极作为工作电极的循环伏安性能, 石墨电极较适于用作全铅液流电池的正、负电极。采用石墨电极作为电池的正、负电极并在四氟硼酸铅酸性电解液中进行充放电实验, 其中 Pb(BF₄)₂ 浓度分别为 0.5、1.0 和 1.5 mol·L⁻¹, 且保持游离的 HBF₄ 浓度为 1.0 mol·L⁻¹。该电池为单液流电池, 不需要隔膜分隔正、负极的电解液, 电流密度为 10、20 和 40 mA·cm⁻², 当限定充电容量为 7.0 mAh·cm⁻², 放电电压截止到 1.0 V 时, 平均库仑效率大于 87%, 平均能量效率大于 68%; 当电解液采用 1.0 或 1.5 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂ + 1.0 mol·L⁻¹ HBF₄ 水溶液时, 在 10 及 20 mA·cm⁻² 电流下的能量效率最高可超过 74%。

关键词: 四氟硼酸; 石墨电极; 四氟硼酸铅; 全铅液流电池

中图分类号: O646.21

All-Lead Redox Flow Battery in a Fluoroboric Acid Electrolyte

LIU Dong-Yang¹ CHENG Jie^{2,*} PAN Jun-Qing¹ WEN Yue-Hua²
CAO Gao-Ping² YANG Yu-Sheng^{1,2}

(¹College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China;

²Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, P. R. China)

Abstract: An all-lead redox flow battery in a fluoroboric acid electrolyte is proposed. The same electrolyte was used as both the negative and positive electrodes, and it consists of a high concentration solution of Pb(BF₄)₂ in aqueous fluoroboric acid, i.e., 0.1, 0.5, 1.0 and 1.5 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂ in 1.0 mol·L⁻¹ HBF₄. The properties of the graphite and glassy carbon electrodes for both the positive and negative electrodes as current collectors were compared using cyclic voltammetry. We found that the graphite substrate was better than glassy carbon for both the negative electrode and the positive electrode. The all-lead redox flow battery was constructed using graphite substrates as both the positive and negative electrodes with a single electrolyte flow passing through the two electrodes. The performance of the batteries was evaluated using the constant current charge/discharge technique. Typically, an average coulombic efficiency of above 87% and an average energy efficiency of above 68% were obtained. An average energy efficiency of above 74% was achieved with electrolyte containing 1.0 or 1.5 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂ + 1.0 mol·L⁻¹ HBF₄ at current densities of 10 and 20 mA·cm⁻².

Key Words: Fluoroboric acid; Graphite electrode; Lead fluoroboric acid; All lead redox flow battery

Received: June 8, 2011; Revised: August 15, 2011; Published on Web: August 29, 2011.

* Corresponding author. Email: chengjie_chj@sohu.com; Tel: +86-10-66705840.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB227204) and National Natural Science Foundation of China (50804050).

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2010CB227204)和国家自然科学基金(50804050)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

大规模储能在太阳能蓄电、风能蓄电、用电大户蓄电和军用蓄电等领域的应用具有重要的现实意义.^[1] 化学储能在扬水蓄能发电、压缩空气储能、超级电容器储能这些能量储存系统中被列为理想的一种.^[2,3] 由于液流电池储能独特优势,近年来发展迅速,液流电池的研究最早可追溯到1884年提出的锌/氯电池,但直到Thaller^[4]提出Cr/Fe液流电池的概念之后才有较多的关注和较快的进展,包括发展比较成熟的全钒液流电池在内,离子交换膜的使用寿命及电解液交叉污染问题一直是研究的重点问题.^[6-10] 因此,消除离子交换膜,提高能量效率已经成为流体电池研究的重点.英国Pletcher课题组^[11-18]于2004年提出了一种新型铅酸单液流电池,在电池中只有一种反应物,以酸性的甲基磺酸铅为电解液,不需要离子交换膜,但其能量效率大约65%,库仑效率大于85%,仍需要改进.

为进一步提高铅酸单液流电池的性能,本文将电解液改为四氟硼酸铅酸性溶液,探索了此情况下全铅酸单液流电池的性能.与甲基磺酸相比,四氟硼酸分子量相对较低,凝固点也比甲基磺酸的低,因此电解液的低温性能好,四氟硼酸的价格也是甲基磺酸的一半.而从电镀工业看,氟硼酸铅镀层结晶紧密细致、电流效率高.^[19] 因此,我们推测四氟硼酸铅酸性溶液中全铅酸单液流电池的性能可能比甲基磺酸中的性能高、成本低,有利于产业化.

2 实验

四氟硼酸40% (w)水溶液(汕头市西陇化工厂有限公司)、黄色氧化铅(国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯.所用溶剂为去离子水.将计算量的黄色氧化铅用少量蒸馏水调成糊状,在不断搅拌的情况下,缓慢加入到40% (w)氟硼酸水溶液中生成氟硼酸铅溶液,配成铅浓度为0.1、0.5、1.0和1.5 mol·L⁻¹的电解液,其中游离氟硼酸浓度保持1.0 mol·L⁻¹.

采用三电极体系,以循环伏安法分别测试石墨电极及玻态碳电极作为正极或负极时的性能.石墨电极采用表观面积为0.1419 cm²的圆棒,玻态碳电极采用表观面积为0.1075 cm²的圆棒(两种电极都用环氧树脂封住,只露出一端表面,使用前打磨并用丙酮擦干表面),辅助电极为纯铅电极(电极面积约为1.5 cm×3.0 cm),参比电极为Ag/AgCl(盐桥为饱和硝酸钾).正、负电极循环伏安测试电解液均为

0.1 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂+1.0 mol·L⁻¹ HBF₄溶液,正极测试范围0.70–1.75 V (vs Ag/AgCl,下同),负极测试范围–0.65 – 0.10 V,扫描速率分别为1、5、10、25和50 mV·s⁻¹.测试仪器为英国Solartron 1280Z型电化学工作站.

充放电实验采用两电极体系模拟电池,正、负电极采用平板状石墨电极,电极面积1.5 cm×3.0 cm,电极间距约5 mm,实验采用烧杯式模拟电池(溶液用磁力搅拌).电解液采用上述0.5、1.0和1.5 mol·L⁻¹氟硼酸铅的四氟硼酸水溶液.测试仪器为武汉金诺电子科技有限公司生产的LAND CT2001A型电池测试系统.充放电的电流密度分别为10、20和40 mA·cm⁻²,限定充电容量7.0 mAh·cm⁻²,放电截止到1.0 V.

3 结果与讨论

3.1 集流体的循环伏安研究

电极是负极活性物质铅及正极活性物质二氧化铅沉积/溶解的载体,影响反应动力学和结合力.^[20] 需要考虑石墨和玻态碳电极上铅及二氧化铅沉积特性.本文首先采用三电极体系研究了四氟硼酸铅酸性电解液中石墨和玻碳电极上铅及二氧化铅沉积/溶解的性能.

3.1.1 石墨和玻态碳电极正极循环伏安性能

图1(a)为0.1 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂+1.0 mol·L⁻¹ HBF₄电解液中石墨电极上的循环伏安图,测试范围0.70–1.75 V.由图1(a)可见,5 mV·s⁻¹扫描速率下石墨电极循环伏安曲线在1.63和1.12 V处出现了明显的氧化峰和还原峰,对应二氧化铅的沉积和溶解.电势高于1.55 V时,电极上的反应速度逐渐加快,石墨电极表面附近的薄层电解液中的Pb²⁺失电子生成二氧化铅附在电极表面.随着电势的增大,二氧化铅的沉积量逐渐积累,当电势增加到1.63 V时,氧化电流得到最大值.电势高于1.63 V时,因Pb²⁺扩散过程的限制及PbO₂与电极表面结合力和导电性等因素影响,氧化电流逐渐降低,形成氧化峰.当电势增大到1.70 V时,发生析氧副反应.回扫时,当电势减小到1.40 V时,石墨电极上开始进行还原反应,沉积的二氧化铅开始溶解,电解液中的H⁺扩散向PbO₂固相、生成的Pb²⁺扩散到电极表面附近的薄层电解液中.当电势降低到1.12 V时,还原反应速度最快,还原电流达到最大值.当电势低于1.12 V时,因扩散传质和二氧化铅耗尽而露出石墨电极表面等因素影

图1 石墨正极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBF}_4$ 电解液中的循环伏安曲线

Fig.1 A cyclic voltammogram recorded on a graphite as positive electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBF}_4$ electrolyte
scan rate/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) 5; (b) 1, 5, 10, 25, 50

响, 还原电流迅速降低, 形成还原峰. 由电位越过还原峰后电流急剧降低的现象推测, 形成峰的主要原因是二氧化铅耗尽. 图1(b)是石墨电极在不同扫描速率时的循环伏安曲线, 测试范围 $0.70 \sim 1.75 \text{ V}$, 扫描速率为 $1, 5, 10, 25$ 和 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 由图1(b)可见, 随着扫描速率增大, 氧化峰电势正移、氧化峰电流增大, 而扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 还原峰电流最大. 还原峰电流的大小与氧化反应时二氧化铅在石墨电极表面的沉积量有关, 可以推断扫描速率高于 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时二氧化铅的沉积量较小, 因而还原峰电流低.

图2是玻态碳电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBF}_4$ 电解液中不同扫描速率时的循环伏安曲线, 测试范围 $0.70 \sim 1.75 \text{ V}$, 搅拌速度与石墨电极测试条件相同. 当电势高于 1.56 V 时, 氧化反应沉积

二氧化铅, 扫描速率为 $1, 5$ 和 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的曲线当氧化电流达到最大而后开始降低, 其后随析氧反应发生, 电流又有回升. 而扫描速率为 25 和 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 回扫后曲线有交叉, 说明高扫描速率时 PbO_2 沉积和析氧反应区域重叠. 与图1比较, 虽玻态碳电极和石墨电极上 PbO_2 沉积的氧化峰电位差别不大, 但玻态碳电极上氧化峰电流与还原峰电流比同扫描速率的石墨电极上均小, 而且玻态碳电极上有明显还原电流的电位比同扫描速率的石墨电极上低. 可能是由于石墨表面比玻态碳表面更容易生成亲水性官能团, 从而可能降低沉积/溶解界面阻力、增强沉积层与表面的结合力. 可见石墨电极更利于二氧化铅的沉积和溶解, 因此选石墨电极作为全铅液流电池的正极.

3.1.2 石墨和玻态碳电极负极循环伏安性能

图2 玻态碳正极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBF}_4$ 电解液中的不同扫描速率的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms recorded on a glassy carbon as positive electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HBF}_4$ electrolyte
scan rate/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) 1, 5, 10; (b) 25, 50

图3 石墨负极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$ 电解液中的循环伏安曲线

Fig.3 A cyclic voltammogram recorded on a graphite as anode electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$ electrolyte
scan rate/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): (a) 5; (b) 1, 5, 10

图3为石墨负极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$ 电解液中循环伏安曲线, 测试范围 $-0.65 \sim -0.10 \text{ V}$. 可见电极自 -0.40 V 负向极化时发生铅电沉积反应而沉积电流随极化增加不断增加, 石墨电极表面覆盖的沉积铅不断累积. 电位达到 -0.50 V 以下时沉积电流出现极限电流似平台, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率实验可观察到析氢. $1, 5$ 和 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的沉积过程在 -0.50 V 左右均出现极限电流似平台且扫描速率高时极限电流密度高, 是比较典型的沉积/溶解反应特征. $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的曲线在 -0.55 V 以下时电流增大并在回扫时出现电流峰值, 可能是低扫描速率时析氢扰动、 Pb^{2+} 扩散控制电极过程及沉积层比表面增大等因素造成的. 5 和 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的曲线在回扫时没有出现沉积电流峰值, 应该和电极过程由 Pb^{2+} 扩散控制有关. 极化电位自负向返折后, 铅沉积电流较电位返折前增加, 也与 Pb^{2+} 扩散控制有关. 电极电位在 -0.35 V 左右达到电流零点, 而后正向极化时开始铅的溶解过程, 随着极化增加电流不断增加并在 -0.16 V 左右达到电流峰值, 其后较

图4 玻态碳负极不同扫描速率时的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms recorded on a glassy carbon as anode electrode at different scan rates
electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$,
scan rate/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$): 1, 5, 10

快降低. 这说明在 -0.16 V 以上时石墨电极表面的铅覆盖膜很快耗尽. 相对其他扫描速率, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时溶解峰电流相对较高, 达到 $0.57 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 随着扫描速率增大, 沉积极限电流增加但溶解峰电流降低, 说明溶解峰电流主要受控于表面铅的沉积量.

图4是玻态碳负极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$ 电解液中不同扫描速率的循环伏安曲线, 测试范围 $-0.65 \sim -0.10 \text{ V}$, 搅拌速度与石墨电极测试条件相同. 由图4可见, 玻态碳电极上铅的沉积/溶解情况和石墨电极上类似, 但 $1, 5$ 和 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的沉积过程的极限电流似平台不明显, 可能析氢及其对电极表面的扰动较石墨电极严重. 玻态碳电极上的溶解峰电流在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率时较其它扫描速率峰值相对较高, 达到 $0.48 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 但各扫描速率下玻态碳电极比石墨电极上溶解峰电流相对较低. 说明在同样情况下, 玻态碳电极上沉积铅的量及沉积效率低于石墨电极上. 综合考虑石墨电极更适合作为氟硼酸铅酸性电解液中铅的沉积/溶解反应的集流体.

3.2 HBF_4 全铅液流电池体系恒流充放电性能

我们对C-C电池体系进行了恒流充放电性能测试, 分别以 $10, 20$ 和 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度充放电并限制充电容量为 $31.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放电截止到 1.0 V . 对电池体系性能进行了恒流充放电电压、库仑效率、能量效率和电压效率的分析.

以石墨电极为正、负极集流体, 采用烧杯式模拟电池测试了单液流全铅电池体系在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{BF}_4)_2 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HBF}_4$ 溶液中的充放电性能, 其中电极没有经过活化, 电极面积 $1.5 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$, 在

图5 单液流全铅电池初始恒流充放电的电压-时间曲线

Fig.5 All lead single flow battery initial charge/discharge voltage-time graph
electrolyte: 1.5 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂+1.0 mol·L⁻¹ HBF₄; (a) 1st charge/discharge; (b) 2nd–6th charge/discharge

表1 全铅电池体系3种电解液浓度下各电流密度的效率

Table 1 Efficiency of all lead redox flow battery system recorded at three types of electrolyte concentrations under different current densities

Electrolyte	$j/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Average coulombic efficiency/%	Average energy efficiency/%	Average potential efficiency/%
0.5 mol·L ⁻¹ Pb(BF ₄) ₂ +1.0 mol·L ⁻¹ HBF ₄	10	87.39	72.58	83.05
	20	91.09	72.32	79.39
	40	93.81	68.44	72.96
1.0 mol·L ⁻¹ Pb(BF ₄) ₂ +1.0 mol·L ⁻¹ HBF ₄	10	90.80	74.95	82.54
	20	93.68	74.42	79.44
	40	96.57	70.27	72.77
1.5 mol·L ⁻¹ Pb(BF ₄) ₂ +1.0 mol·L ⁻¹ HBF ₄	10	91.36	74.62	81.68
	20	93.87	74.55	79.42
	40	97.52	72.88	74.73

40 mA·cm⁻²的电流密度下充放电并限制充电容量 7.0 mAh·cm⁻², 典型的充放电曲线见图5. 可见, 首次充电时, 电池电压超过2.0 V, 初次放电时, 电流效率仅83.6%(6次的充放电电流效率分别为83.6%、91.9%、87.0%、91.4%、92.9%和97.5%), 与初次充电正、负电极的析氧和析氢等有关. 由图5(b)可见, 经初次充放电后, 第二次充电电池的初始电压就明显下降, 应和正、负电极上均有少量活性物质不能完全溶解有关. 第二次放电的电流效率达到91.9%, 到第六次放电, 电流效率达到97.5%, 并基本稳定在97%以上. 可见, 数次充放电后单液流全铅电池即可达到稳定性能, 平均放电电压可达1.5 V, 电池的平均库仑效率达到了97%以上, 平均能量效率达到了72.88%.

实验测试了不同铅浓度、不同电流密度下全铅液流电池的性能, 结果总结在表1中. 可见, 电池充放电的电压效率随电流密度的增大而降低, 而不同电解液浓度的电池体系中充放电电流密度增大时库仑效率高, 即电流密度为40 mA·cm⁻²时库仑效率最高. 平均库仑效率随电解液浓度的增大而增大,

即电解液为1.5 mol·L⁻¹ Pb(BF₄)₂+1.0 mol·L⁻¹ HBF₄时充放电平均库仑效率可达97%以上. 各电解液浓度、各电流密度充放电下能量效率达到68%以上, 每种电解液浓度下的电池在电流密度为10 mA·cm⁻²时能量效率最高, 可保持在72%以上. 在之前英国Derek Pletcher课题组研究的甲基磺酸铅电池体系能量效率约为65% (~20 mA·cm⁻²),¹¹⁻¹⁸ 与之相比我们的研究的体系性能有了较大提高.

4 小 结

综合以上的实验结果, 可以得到以下结论:

(1) 氟硼酸铅酸性溶液中, 石墨电极作为全铅液流电池的正极及负极集电极比玻态碳电极效果好.

(2) 氟硼酸铅酸性溶液为电解液, 以石墨电极为正负电极集流体实验了全铅液流电池, 数次充放电循环内电池可以达到稳定性能, 不同电解液浓度、不同电流密度下平均库仑效率达到87%–97%; 平均能量效率达到68%–74%, 电解液浓度和电流密度对库仑效率和能量效率都有影响.

References

- (1) Yang, Y. S.; Zhang, L.; Wen, Y. H.; Cheng, J.; Cao, G. P. *Chin. J. Power Sources* **2007**, *31*, 175. [杨裕生, 张立, 文越华, 程杰, 曹高萍. 电源技术, **2007**, *31*, 175.]
- (2) Dell, R. M. *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 139.
- (3) Pan, J. Q.; Sun, Y. Z.; Wang, Z. H.; Wan, P. Y.; Liu, X. G.; Fan, M. H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4820.
- (4) Bae, C. H.; Roberts, E. P. L.; Dryfe, R. A. W. *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 279.
- (5) Thaller, L. H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cell. US Patent 3996064, 1974.
- (6) Wang, W. H.; Wang, X. D. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6755.
- (7) Wen, Y. H.; Zhang, H. M.; Qian, P.; Zhao, P.; Zhou, H. T.; Yi, B. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 403. [文越华, 张华民, 钱鹏, 赵平, 周汉涛, 衣宝廉. 物理化学学报, **2006**, *22*, 403.]
- (8) Zhao, P.; Zhang, H. M.; Zhou, H. T.; Chen, J.; Gao, S. J.; Yi, B. L. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1416.
- (9) Skyllas-Kazacos, M. *J. Power Sources* **2003**, *124*, 299.
- (10) Oriji, G.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3091.
- (11) Hazza, A.; Pletcher, D.; Wills, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1773.
- (12) Pletcher, D.; Wills, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1779.
- (13) Pletcher, D.; Wills, R. *J. Power Sources* **2005**, *149*, 96.
- (14) Hazza, A.; Pletcher, D.; Wills, R. *J. Power Sources* **2005**, *149*, 103.
- (15) Pletcher, D.; Zhou, H. T.; Kear, G.; John, L. C. T.; Walsh, F. C.; Wills, R. G. A. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 621.
- (16) Pletcher, D.; Zhou, H. T.; Kear, G.; John, L. C. T.; Walsh, F. C.; Wills, R. G. A. *J. Power Sources* **2008**, *180*, 630.
- (17) Li, X. H.; Pletcher, D.; Walsh, F. C. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4688.
- (18) Collins, J.; Kear, G.; Li, X. H.; Low, C. T. J.; Pletcher, D.; Tangirala, R.; Duncan, S. C.; Walsh, F. C.; Zhang, C. P. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1731.
- (19) Zeng, H. L.; Wu, Z. D.; Chen, J. W.; Lü, P. R.; Qin, Y. W. *Handbook of Electroplate Technology*, 2nd ed.; China Machine Press: Beijing, 1997; pp 243–245. [曾华梁, 吴仲达, 陈钧武, 吕佩仁, 秦月文. 电镀工艺手册. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 1997: 243–245.]
- (20) Bernardi, D.; Pawlikowski, E.; Newman, J. J. *Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 5.