[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201401074

www.whxb.pku.edu.cn

纳米LiMnPO₄的制备与电化学性能表征杨文超^{1,2} 毕玉敬² 杨邦成² 王德宇² 施思齐^{1,*}(¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; ²中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 采用两步加热 Polyol 法制备了纳米 LiMnPO₄ 正极材料, 详细研究了第一加热平台温度 T_1 ($T_1=100, 110, 120, 130, 140, 150$ °C) 对样品物理性质及电化学性能的影响. 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及比表面积测试 (BET) 对样品的晶体结构与微观形貌进行了表征. 结果表明, 在不同温度 T_1 下得到的样品均为片状结构; $T_1=100-120$ °C 时合成的样品含有杂相, 且比表面积小于 $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 在 $T_1=130$ °C 时, 得到纯相 LiMnPO₄ 样品, 且比表面积增至 $46.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 随着 T_1 的进一步升高, 样品比表面积稍有下降, 维持在 $35-37\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间. 纳米 LiMnPO₄ 的电化学性能变化趋势与比表面积基本一致, $T_1=130$ °C 时合成的样品呈现最优的电化学性能, 在 0.1C 倍率下放电容量达到 $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 5C 倍率时达到 $81\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这表明 LiMnPO₄ 的比表面积是决定其电化学性能的关键因素之一.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 纳米 LiMnPO₄; 比表面积; Polyol 法
中图分类号: O646

Preparation and Electrochemical Characterization of Nano-LiMnPO₄YANG Wen-Chao^{1,2} BI Yu-Jing² YANG Bang-Cheng² WANG De-Yu² SHI Si-Qi^{1,*}(¹*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China;*²*Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang Province, P. R. China)*

Abstract: Nano-LiMnPO₄ samples were synthesized via a two-step heating polyol method. The role of the first thermal plateau temperature T_1 ($T_1=100, 110, 120, 130, 140, 150$ °C) on the physical and electrochemical properties of the samples was investigated. Their structures and morphologies were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 sorption measurements. All samples at different plateau temperatures exhibited a sheet structure. At $T_1=100-120$ °C, samples contained some impurities, and their specific surface areas were $<15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Pure nano-LiMnPO₄ was obtained at $T_1=130$ °C, and exhibited the largest specific surface area ($46.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). The specific surface areas of samples remained at $35-37\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ with further increase in T_1 . The electrochemical performance of the nano-LiMnPO₄ samples followed the same trend as their specific surface areas. Nano-LiMnPO₄ at $T_1=130$ °C exhibited the best electrochemical performance, with a discharge capacity of $129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C rate and $81\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 5C rate. This indicated that the specific surface area is one of the key factors in determining the electrochemical performance of LiMnPO₄.

Key Words: Lithium-ion battery; Cathode material; Nano-LiMnPO₄; Specific surface area; Polyol method

Received: December 6, 2013; Revised: January 6, 2014; Published on Web: January 7, 2014.

*Corresponding author. Email: sqshi@shu.edu.cn; Tel: +86-21-66138042.

The project was supported by the Qianjiang Talent Project of Zhejiang Province, China (2012R10078), Cooperation of Wuhan and Chinese Academy of Sciences (20120216), and National Natural Science Foundation of China (51372228).

浙江省钱江人才计划(2012R10078), 武汉-中科院院地合作项目(20120216)及国家自然科学基金项目(51372228)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

锂离子电池与传统的二次电池相比, 具有电压高、能量密度高、自放电小等优点, 已得到了广泛的应用. 在几种典型的锂离子电池正极材料中, Goodenough等¹发现的橄榄石结构材料由于磷酸根的稳定作用, 表现出远优于氧化物材料的循环性能和热稳定性, 特别适合于对循环寿命和安全性要求较高的商业应用. 磷酸铁锂(LiFePO₄)是橄榄石家族中最重要的电极材料, 已经应用于电动工具、电动自行车等领域, 同时也是动力电池、储能电池最主要的正极材料之一.

LiFePO₄的成功应用使得研究者们开始关注与其具有相同晶体结构的磷酸锰锂(LiMnPO₄).²⁻⁵ LiMnPO₄的理论容量为170 mAh·g⁻¹, 循环稳定性与LiFePO₄接近, 充电态热稳定性虽略低于LiFePO₄,²但仍优于氧化物材料. 此外, LiMnPO₄的电压平台为4.1 V (vs Li/Li⁺),¹⁶比LiFePO₄高出0.7 V, 这一特性可使全电池的能量密度提高17%左右. 磷酸锰锂几乎拥有磷酸铁锂的全部优点, 同时兼具高电位的优势, 具有更好的应用前景.

LiMnPO₄的最主要挑战是动力学性能不好, 这一缺陷阻碍了该材料的应用. 在Goodenough等¹的早期研究中, 在2.0 mA·g⁻¹电流密度下的放电容量仅为6.4 mAh·g⁻¹. 为了改善LiMnPO₄的电化学活性, 采用了多种改进措施, 主要包括碳包覆和纳米化、⁷⁻¹⁵离子取代或掺杂.¹⁶⁻¹⁹其中, Liu等⁸采用水热法制备了100 nm左右的LiMnPO₄颗粒, 0.1C倍率下的放电容量为130 mAh·g⁻¹; Wang及其合作者⁷采用Polyol法制备片状结构LiMnPO₄, 片层厚度约为20–30 nm, 通过球磨包碳后得到C-LiMnPO₄样品, 0.05C倍率下的放电容量为145 mAh·g⁻¹; Oh等¹⁵采用超声喷雾热解与球磨相结合的方法, 制备了10–50 nm的C-LiMnPO₄颗粒, 在0.05C倍率下的放电容量为158 mAh·g⁻¹; Yoshida等¹¹以水热法制备LiMnPO₄颗粒, 尺寸大小在40 nm以下, 该材料在0.05C、5C、10C倍率下的放电容量分别为160、136、120 mAh·g⁻¹. 从以上文献报道可以看出, 具有较高电化学活性的材料都具有较小的晶粒尺寸, 但就我们所知, 还鲜见有关于LiMnPO₄材料晶粒尺寸的大小(或比表面积的大小)与其电化学性能之间关系的研究. 纳米化材料一方面由于其较小的晶粒尺寸缩短了Li⁺迁移路程, 改善了锂离子迁移动力; 另一方面, 晶粒尺寸较小的样品所具有的比表面积越大, 电极/电解

液反应相界面也就越大, 有利于Li⁺在电极材料和电解液相界面的扩散, 从而使材料的电化学活性得到提高.¹⁵

Polyol法是制备纳米电子陶瓷材料的主要方法之一. 与固相法相比, 该方法无需高温处理而直接得到晶体材料,^{17,20-25}能够节约大量能源, 并缩短制备周期. 目前, 已有Polyol法制备纳米级氧化物和磷酸盐正极材料的报道.²⁶⁻²⁸本文作者之一王德宇曾采用Polyol法制备LiMnPO₄纳米片,⁷在此基础上, 为了进一步改进合成工艺, 我们对最优化合成条件进行了探索. 在本工作中主要探讨了第一加热平台温度 T_1 对LiMnPO₄各项物理性质的影响, 同时详细地讨论了LiMnPO₄的比表面积与其电化学性能之间的关系.

2 实验方法

Polyol法合成路线如图1所示, 将0.06 mol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O (Acros, 99%)直接加入到装有200 mL一缩二乙二醇(DEG, Aldrich, 99%)的三口烧瓶内, 搅拌形成悬浊液. 将该悬浊液以温度 T_1 (或称为第一加热平台温度, $T_1=100, 110, 120, 130, 140, 150$ °C)加热1 h, 然后将2 mol·L⁻¹的LiH₂PO₄ (Aldrich, 99%)水溶液30 mL以1 mL·min⁻¹的速率滴加到DEG-Mn悬浊液中. 滴加完后, 在温度 T_2 ($T_2=180$ °C)下加热反应4 h. 待冷却至室温后, 离心分离, 用酒精洗涤3次, 120 °C干燥10 h, 得到LiMnPO₄样品, 命名为LMP T_1 (例如, LMP130代表在 $T_1=130$ °C下制备的磷酸锰锂样品). 再与20% (w)乙炔碳混合,

图1 Polyol法合成路线图

Fig.1 Synthesizing route via Polyol method

DEG: diethylene glycol; T_1 : the first thermal plateau temperature (°C) of synthesizing route

球磨 4 h, 即得 LMPT_i/C 样品。

电极片的制作参照文献¹⁷ 将 LMPT_i/C 、Super-P 和聚偏二氟乙烯(PVDF) (质量比为 8:1:1) 在适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 中混合, 搅拌均匀后, 将浆料均匀涂布于铝箔上, 在 120 °C 下真空干燥 10 h, 得到电极片。以所得电极片作为正极, 金属锂片作为负极, 微孔聚丙烯膜为隔膜, 组分为 1 mol·L⁻¹ 的 LiPF_6 +PC/EC/DMC (体积比 1:1:1) 的混合溶剂为电解液, 装配成 CR2032 型扣式电池。电池静置 5 h 后, 于室温下在蓝电电池测试系统(LAND CT2001C) 上进行充放电性能测试, 采用“CC-CV”充放电模式, 恒流充放电电压范围为 2.7–4.4 V, 恒压充电截止电流为 0.01C (1C 表示在 1 h 内放出其额定容量电量所输出的电流值, 本文中取 1C=150 mAh·g⁻¹)。首次以 0.05C 进行充放电(倍率性能测试前五周以 0.05C 倍率进行充放电), 随后以 0.1C 充电, 分别在不同倍率下放电。电化学性能测试中样品的充放电容量以 LiMnPO_4 的实际质量计算, LMPT_i/C 样品中的碳含量为 20% (w)。

X 射线衍射(XRD)测试采用德国 BRUKER 公司生产的 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪, 辐射源为 Cu K_α (λ=0.15418 nm); 扫描电子显微镜(SEM)测试采用荷兰 Philips 公司生产的 FESEM XL30 FEG 型场发射扫描电子显微镜; 比表面积测试使用美国 Micromeritics 生产的 ASAP 2020 型吸附仪。

3 结果与讨论

3.1 物相组成和形貌分析

图 2 为 LMPT_i 样品的 XRD 图谱。如图 2 所示, 当第一加热平台温度 $T_i=100, 110, 120$ °C 时, 样品的 XRD 谱中出现了一些杂质峰, 分别为 Li_3PO_4 (JCPDS No. 840046), $\text{MnHPO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 47019) 和 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 500231); 在 $T_i=130, 140, 150$ °C 时, 样品的 XRD 衍射峰与 LiMnPO_4 标准图谱(JCPDS No. 740375) 完全吻合, 未检测到任何杂质峰, 表明在 $T_i \geq 130$ °C 时制备的样品是纯相 LiMnPO_4 。同时, 从图中可以看出, 随着温度 T_i 的升高, 样品 (020) 晶面对应的衍射峰 ($2\theta=29.16^\circ$) 逐渐增强, 说明温度 T_i 对样品的结晶度有一定的影响。此外, 在 LiMnPO_4 的 XRD 标准谱图中, 最强的衍射峰对应的晶面为 (311) 面, (020) 面与 (311) 面所对应的衍射峰强度的比值为 0.78。在文献^{15,29} 中报道的采用其他制备方法制备的 LiMnPO_4 样品, XRD

图 2 LMPT_i 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of LMPT_i samples

LMPT_i : LiMnPO_4 sample at the first thermal plateau temperature (T_i) in °C

衍射谱图中 (020) 面和 (311) 面所对应的衍射峰强度的比值与 0.78 非常接近。而图 2 所示 (020) 面对应的衍射峰强度明显强于 (311) 面对应的衍射峰强度, 两者强度的比值大约为 1.27–1.28, 进一步根据文献^{7,30} 报道可知, 该 LiMnPO_4 晶体倾向于沿 [020] 方向生长。Li⁺ 在 LiMPO_4 (M 为过渡金属) 中的迁移是沿着一维的 *b* 轴方向进行的,^{7,31} 因此, 这种呈现较多 (020) 晶面的 LiMnPO_4 材料有利于提高 Li⁺ 的嵌入-脱嵌速率, 改善电化学性能。^{7,30}

图 3 为 LMPT_i 样品的 SEM 图。从图 3 可知, 所有样品均为片层结构, 且温度 T_i 对样品的形貌有着显著的影响。在较低的温度 T_i (100, 110, 120 °C) 下, 样品单片层厚约为 80 nm, 如图 3(a–c) 所示。当 T_i 升高到 130 °C 时, 单片层厚迅速降为 25 nm 左右 (图 3(d)), 同时也出现了少量碎片。图 3(e, f) 中 LMP140、LMP150 的单片层厚度约为 38 nm, 且片层都呈较规则的平行四边形状。 LMPT_i 样品的比表面积测试结果显示, 当 $T_i \leq 120$ °C 时, 样品的比表面积都在 15 m²·g⁻¹ 以下; 而在 $T_i=130$ °C 时迅速增至 46.3 m²·g⁻¹; T_i 的进一步升高导致样品的比表面积略有下降, 维持在 35–37 m²·g⁻¹。这进一步说明了 LMPT_i 样品的片层厚度随温度 T_i 的变化趋势。另外, 需要强调的是, 合成样品的比表面积具有很好的重现性。例如, 对于 LMP130, 我们合成过多次, 比表面积都与图 3 中所列数据相近。

LMPT_i 样品的片层厚度或比表面积在 $T_i=130$ °C 时出现峰值的可能原因, 可归结为以下几个方面: (1) DEG 分子与金属离子配位形成醇盐, 醇盐的形成减小了体系中自由移动的 Mn²⁺ 离子浓度; 当向溶液中加入 LiH_2PO_4 时, Li⁺ 及 PO₄³⁻ 离子与醇盐接触进

图3 LMP_{Ti}样品的SEM图Fig.3 SEM images of LMP_{Ti} samples

(a) LMP100; (b) LMP110; (c) LMP120; (d) LMP130; (e) LMP140; (f) LMP150.

Data in the figures are the corresponding specific surface areas.

行反应, 以相对较低的速率生成LiMnPO₄纳米片。(2) 分析以温度 T_1 加热的过程, 该过程涉及到LiH₂PO₄水溶液的滴加。当温度 T_1 较低时($\leq 120^\circ\text{C}$), 随着LiH₂PO₄水溶液的滴入, 体系中水含量上升, 一部分Mn盐溶于水中, 破坏DEG分子与金属离子的配位平衡, 使得自由移动的Mn²⁺离子浓度增大, 加快晶体生长速率, 得到片层厚度较大的样品, 相应的比表面积也较小。(3) 当温度 T_1 升至 130°C 后, 水的相对蒸发速率急剧增大, 体系中残留的水含量较少, DEG分子与金属离子的配位平衡得以保持, 最终得到薄片层结构的LiMnPO₄样品且具有较大的比表面积。(4) 当温度 T_1 继续升高至 140°C 、 150°C 时, 由于升高温度有利于提高反应速率, 使得LiMnPO₄纳米片厚度稍有增加, 比表面积也有所减小。

3.2 电化学性能测试

图4是通过球磨掺碳后得到的LMP_{Ti}/C样品的电化学性能测试结果。0.1C倍率下的第二周充放电曲线(图4(a))清楚地显示, 所有LMP_{Ti}/C样品的可逆充放电平台都在4.1 V (vs Li/Li⁺)左右, 这表明LiMnPO₄的脱-嵌锂过程是发生在MnPO₄和LiMnPO₄之间典型的两相过程。

充电过程:

放电过程:

所有充放电曲线之间的极化约为0.25 V, 低于采用其它合成方法(如固相法)合成的LiMnPO₄/C样品的极化值(>0.35 V)^{17,25}。在所有样品中, LMP130/C的放电容量最高, 达到129 mAh·g⁻¹。LMP140/C及LMP150/C的放电容量也分别达到115和111 mAh·g⁻¹。性能最差的样品为LMP100/C、LMP110/C以及LMP120/C, 放电容量在70–80 mAh·g⁻¹之间。这种电化学性能的变化主要由样品的比表面积决定, 我们将在后面部分进一步讨论。此外, LMP100/C、LMP110/C和LMP120/C中含有部分杂质, 对样品的充放电容量也有着一定的影响。

为考察LMP_{Ti}/C样品在室温下的大电流放电性能, 我们测试了其倍率性能, 如图4(b)所示。由图可以看出, LMP130/C表现出最佳的倍率性能, 以5C倍率放电时, LMP130/C仍然具有较高的放电容量, 达到81 mAh·g⁻¹, 相当于LMP120/C在0.2C倍率下的放电容量。另一个显著的特点是, 所有样品在经过大电流放电以后, 再以0.1C倍率进行放电, 放电容量与首次以0.1C倍率放电时的基本相同, 表明材料具有较好的稳定性。

图5所示为样品的循环性能(首次以0.05C倍率

图4 LMPT_i/C样品的电化学性能Fig.4 Electrochemical performances of LMPT_i/C samples

(a) second charge/discharge curves (0.1C); (b) rate performance

放电容量除外), 放电倍率为0.2C. 所有样品中仍以LMP130/C的电化学性能最佳, 循环40周后, 容量衰减了4 mAh·g⁻¹, 容量保持率>96%. 其余样品的循环性能也非常稳定, 40周循环后容量衰减了5–8 mAh·g⁻¹. 优异的循环稳定性主要来自于橄榄石型结构特有的稳定性.³²

为了进一步比较温度 T_i 对材料形貌和电化学性能的影响, 我们将样品的比表面积和放电容量对比于图6中. 可以看出, 随着温度 T_i 的升高, 样品的比表面积和相应LMPT_i/C的放电容量在 $T_i=130$ °C 时都呈现最大值, 而在更高的温度下稍有下降. 有趣的是, 两条曲线的变化趋势几乎是一致的, 这清楚地表明样品的比表面积(片层厚度)是其电化学性能的主要决定因素之一. 一方面, 增加材料的比表面积, 能够增大电极/电解液反应相界面, 在充放电电流一定时, 可有效降低单位面积电流密度, 有利于改善材料的电化学活性;³³ 另一方面, 降低样品的片层厚度, 有利于缩短Li⁺离子在材料本体内的迁移路径, 改善材料的动力学性能.³⁴ 因此, 在 $T_i=130$ °C

时制备的样品表现出最好的电化学性能.

如前所述, 材料 LMP100/C、LMP110/C 以及 LMP120/C 所表现出的低充放电容量, 除与其比表面积低有关外, 还与材料中所含的杂质有关. 由3.1节讨论可知, 当 $T_i \leq 120$ °C 时, 体系中水含量随着LiH₂PO₄溶液的滴入逐渐上升, 一部分无水Mn(AC)₂溶解于水中, 导致体系的pH值升高, 不可避免地产生Li₃PO₄杂质相; 而水溶性Mn(II)则进一步形成Mn₃(PO₄)₂等沉淀. 但在较高的温度($T_i \geq 130$ °C)下, 体系中残留的水含量较少, pH值变化较小, 最终得到纯相LiMnPO₄材料. 为了验证以上解释是否合理, 我们进行了一次对比试验: 向LiH₂PO₄水溶液中加入4倍于锂盐的物质的量的CH₃COOH, 且其余条件与合成LMP100时的相同, 也得到了纯相的LiMnPO₄材料, 其XRD谱与LMP100的对比如图7所示. 由于CH₃COOH的存在, 有效地控制了体系

图5 LMPT_i/C样品的循环性能(0.2C)Fig.5 Cycle performances (0.2C) of LMPT_i/C samples 图6 LMPT_i样品的比表面积和对应的LMPT_i/C样品的放电容量(0.1C)与温度 T_i 的变化关系曲线Fig.6 Dependences of specific surface area of LMPT_i samples and discharge capacity (0.1C) of corresponding LMPT_i/C samples on T_i

图7 LMP对比样品与LMP100样品的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of contrast LMP sample and LMP100 sample

pH值的升高,从而抑制了杂质相的产生。

4 结论

本文主要研究了Polyol法制备LiMnPO₄时,第一个加热平台温度 T_1 对样品电化学性能的影响规律。结果显示, T_1 温度对样品的形貌及比表面积具有重要的影响,继而决定了样品的电化学性能。当 $T_1=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,样品具有最大的比表面积($46.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),最高的放电容量($129\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.1C)以及最优异的倍率性能($81\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 5C),LiMnPO₄的比表面积是决定其电化学性能的关键因素之一。在未来工作中,我们将在控制晶粒尺寸的基础上研究Polyol法锰位取代对LiMnPO₄动力学的影响,进一步提高LiMnPO₄材料电化学性能。

References

- (1) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188. doi: 10.1149/1.1837571
- (2) Kim, S. W.; Kim, J.; Gwon, H.; Kang, K. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A635.
- (3) Chen, G.; Richardson, T. J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1221. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.046
- (4) Chen, G.; Richardson, T. J. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A756.
- (5) Martha, S. K.; Markovsky, B.; Grinblat, J.; Gofer, Y.; Haik, O.; Zinigrad, E.; Aurbach, D.; Drezen, T.; Wang, D.; Deghenghi, G.; Exnar, I. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A541.
- (6) Yamada, A.; Chung, S. C. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A960.
- (7) Wang, D. Y.; Buqa, H.; Crouzel, M.; Deghenghi, G.; Drezen, T.; Exnar, I.; Miners, J.; Poletto, L.; Grätzel, M. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 624. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.077
- (8) Liu, J. L.; Liu, X. Y.; Huang, T.; Yu, A. S. *J. Power Sources* **2013**, *229*, 203. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.093
- (9) Delacourt, C.; Poizot, P.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 93. doi: 10.1021/cm030347b
- (10) Kwon, N. H.; Drezen, T.; Exnar, I.; Teerlinck, I.; Isono, M.; Grätzel, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A277.
- (11) Yoshida, J.; Stark, M.; Holzbock, J.; Hüsing, N.; Nakanishi, S.; Iba, H.; Abe, H.; Naito, M. *J. Power Sources* **2013**, *226*, 122. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.081
- (12) Pieczonka, N. P. W.; Liu, Z. Y.; Ash, F. H.; Kim, J. H. *J. Power Sources* **2013**, *230*, 122. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.027
- (13) Fang, H. S.; Li, L. P.; Yang, Y.; Yan, G. F.; Li, G. S. *Chem. Commun.* **2008**, 1118.
- (14) Xiao, J.; Xu, W.; Choi, D.; Zhang, J. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A142.
- (15) Oh, S. M.; Oh, S. W.; Yoon, C. S.; Scrosati, B.; Amine, K.; Sun, Y. K. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3260. doi: 10.1002/adfm.201000469
- (16) Martha, S. K.; Grinblat, J.; Haik, O.; Zinigrad, E.; Drezen, T.; Miners, J. H.; Exnar, I.; Kay, A.; Markovsky, B.; Aurbach, D. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 8559. doi: 10.1002/anie.v48:45
- (17) Wang, D. Y.; Ouyang, C. Y.; Kwon, N. H.; Drezen, T.; Buqa, H.; Exnar, I.; Kay, A.; Miners, J. H.; Wang, M. K.; Grätzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A225.
- (18) Zhang, B.; Wang, X.; Liu, Z.; Li, H.; Huang, X. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A285.
- (19) Shiratsuchi, T.; Okada, S.; Doi, T.; Yamak, J. I. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3145. doi: 10.1016/j.electacta.2008.11.069
- (20) Feldmann, C. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101. doi: 10.1002/adfm.v13:2
- (21) Feldmann, C.; Metzmacher, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 122. doi: 10.1039/b103167h
- (22) Larcher, D.; Gérard, B.; Tarascon, J. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *2*, 137.
- (23) Larcher, D.; Gérard, B.; Tarascon, J. M. *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, *2*, 389.
- (24) Kim, D. H.; Ahn, Y. S.; Kim, J. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1340. doi: 10.1016/j.elecom.2005.09.027
- (25) Chang, X. Y.; Wang, Z. X.; Li, X. H.; Kuang, Q.; Pei, W. J.; Guo, H. J.; Zhang, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, *20*, 1249. [常晓燕, 王志兴, 李新海, 匡琼, 彭文杰, 郭华军, 张云河. 物理化学学报, **2004**, *20*, 1249.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20041017
- (26) Kim, D. H.; Kim, J. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A439.
- (27) Kim, T. R.; Kim, D. H.; Ryu, H. W.; Moon, J. H.; Lee, J. H.; Boo, S. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 1203. doi: 10.1016/j.jpcs.2007.03.027
- (28) Vasanthi, R.; Kalpana, D.; Renganathan, N. G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *12*, 961.
- (29) Choi, D.; Wang, D. H.; Bae, I. T.; Xiao, J.; Nie, Z.; Wang, W.;

- Viswanathan, V. V.; Lee, Y. J.; Zhang, J. G.; Graff, G. L.; Yang, Z. G.; Liu, J. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2799. doi: 10.1021/nl1007085
- (30) Moon, S.; Muralidharan, P.; Kim, D. K. *Ceram. Int.* **2012**, *38S*, S471.
- (31) Shi, S. Q.; Zhang, H.; Ke, X. Z.; Ouyang, C. Y.; Lei, M. S.; Chen, L. Q. *Phys. Lett. A* **2009**, *373*, 4096. doi: 10.1016/j.physleta.2009.09.014
- (32) Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Haggstrom, L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 66.
- (33) Nie, P.; Shen, L. F.; Chen, L.; Su, X. F.; Zhang, X. G.; Li, H. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2123. [聂平, 申来法, 陈琳, 苏晓飞, 张校刚, 李洪森. 物理化学学报, **2011**, *27*, 2123.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110902
- (34) Ji, H. M.; Yang, G.; Ni, H.; Roy, S.; Pinto, J.; Jiang, X. F. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3093. doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.079