[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201506081

www.whxb.pku.edu.cn

碳包覆碳酸钴锂离子电池负极材料的制备及电化学性能

孙雪梅 高立军*

(苏州大学物理光电·能源学部, 江苏 苏州 215006)

摘要: 以葡萄糖作为碳源, 通过简单的水热反应获得菱形碳包覆碳酸钴(CoCO_3/C)复合材料, 并研究了其作为锂离子电池负极材料的电化学性能. 晶型和表面形貌通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行表征, 用热重-差热分析法(TG-DTA)来测试 CoCO_3/C 材料中碳的含量, 用拉曼光谱分析无定型碳的存在. Barrett-Joyner-Halenda (BJH)则用来分析材料的孔径分布情况. 实验表明, 碳包覆不仅在 CoCO_3 颗粒表面包覆了一层无定型碳, 使得 CoCO_3 材料在充放电过程中保持结构的稳定性, 也形成了一些大约30 nm左右的介孔, 这种孔的存在有助于电解液中离子的传输, 从而提高材料的电化学性能. 电极材料在0.90C ($1.00\text{C} = 450 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)倍率下进行循环测试, 500次后的容量仍保持在 $539 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示出了较好的循环性能. 当增加到3.00C倍率时 CoCO_3/C 容量为 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 再恢复到0.15C倍率时容量依然能够达到 $770 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出了 CoCO_3/C 具有良好的稳定性.

关键词: CoCO_3 ; 锂离子电池; 碳包覆; 电化学性能; 负极材料

中图分类号: O646

Preparation and Electrochemical Properties of Carbon-Coated CoCO_3 as an Anode Material for Lithium Ion Batteries

SUN Xue-Mei GAO Li-Jun*

(College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: Diamond-shaped carbon-coated CoCO_3 (CoCO_3/C) particles were prepared by a simple hydrothermal method, and carbon coating was realized using glucose as the carbon source. This study focuses on the electrochemical performance of CoCO_3/C as an anode material. Its surface morphology and crystal lattice structure were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The content and structure of the carbon coating layer were further investigated by the thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) technique and Raman spectroscopy. The pore size distribution was characterized using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. The results show that the carbon coating process creates not only a layer of amorphous carbon on the surface of CoCO_3 , but also a porous structure with pore size of ~30 nm. The amorphous carbon layer enhances the structural stability during the charging and discharging process, and the porous structure facilitates the movement of ions in the electrolyte, and thus improves its electrochemical performance. When the cycling performance was tested for 500 cycles, this CoCO_3/C material maintained a capacity of $539 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.90C ($1.00\text{C} = 450 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), showing its excellent cycling capacity. When the current rate was increased to 3.00C, the capacity was $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. When the current rate was returned to 0.15C, its capacity was $770 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, demonstrating the great rate performance and stability of CoCO_3/C .

Key Words: CoCO_3 ; Li-ion battery; Carbon coating; Electrochemical performance; Anode material

Received: December 12, 2014; Revised: June 8, 2015; Published on Web: June 8, 2015.

*Corresponding author. Email: gaolijun@suda.edu.cn; Tel: +86-512-65229905.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U1401248).

国家自然科学基金(U1401248)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

随着经济的发展, 能源危机和全球变暖问题变得越来越严峻, 迫切需要探寻更加清洁、高效的能源. 可充电的锂离子电池因具有高能量密度和较好的倍率性能, 已经被广泛应用于电子设备, 但锂离子电池要在电动汽车方面得到推广, 其性能还有待进一步改进.¹⁻⁵ 在过去的数十年内, 有关锂离子电池材料的研究非常多, 如通过第一性原理研究材料本身特性,^{6,7} 或通过控制材料的尺寸、^{8,9} 形貌¹⁰⁻¹² 或掺杂^{13,14} 等方式对材料进行改性, 以提高锂离子电池的容量. 其中, 过渡金属氧化物(如 Co_3O_4 、 Fe_2O_3)因具有较高的比容量成为一个研究热点.

过渡金属碳酸盐(MnCO_3 、 CoCO_3 、 FeCO_3 等)通常被视为是制备金属氧化物的前驱体, 而作为锂电池负极材料的研究相对较少. 2007年Aragón等¹⁵对 MnCO_3 进行了研究, 随后Mirhashemihaghighi等¹⁶用Co对 MnCO_3 材料进行掺杂, 材料表现出了较高的循环效率和倍率性能; 2013年Su等¹⁷研究了 CoCO_3 和石墨烯复合, Ding小组¹⁸探究了 CoCO_3 和聚吡咯复合, 结果表明 CoCO_3 材料的比容量和循环稳定性都得到提高. 对于材料表现出来的比容量大于材料的理论容量(按照转移2个电子计算, CoCO_3 嵌锂理论容量为 $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的解释, 一般认为除了 Li^+ 嵌入 CoCO_3 晶格外, 还存在 Co^{2+} 转化为 Co^0 的可逆化学反应, 因此实验测得的 CoCO_3 材料的克容量, 高于按照转移两个电子计算所得的理论容量.¹⁷⁻¹⁹

本研究通过碳包覆来提高 CoCO_3 材料的电化学性能. 用葡萄糖作为碳源, 通过简单的水热反应, 对 CoCO_3 颗粒进行改性. 通过碳包覆, 在 CoCO_3 表面包覆了一层无定型碳, 可以提高材料的导电性能, 并且保证 CoCO_3 在嵌锂/脱锂过程中结构的稳定性. 研究对 CoCO_3/C 材料的电化学性能, 包括容量、倍率和循环寿命, 进行了测试(本文所有对于 CoCO_3/C 材料的比容量的表述均包括碳所贡献的容量).

2 实验部分

2.1 碳酸钴(CoCO_3)微球体的合成

所用化学药品均为分析纯. 0.5 g 四水乙酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; AR)溶解在40 mL的一缩二乙二醇(DEG, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$; AR)中, 然后加入1.0 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP; MW = 40000, K30; AR)在室温下搅拌20 min, 最后加入尿素(2.0–2.2 g, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; AR)继续搅拌10 min后, 将形成的均匀溶液转移到

100 mL聚四氟乙烯内衬反应罐中. 在200 °C下水热20 h, 得到淡紫色沉淀. 用去离子水和乙醇进行清洗, 最后把清洗好的材料放在60 °C的烘箱内干燥10 h.

2.2 合成碳包覆的碳酸钴(CoCO_3/C)材料

取干燥后的 CoCO_3 粉末80 mg, 溶解在80 mL去离子水内, 超声10 min使其充分分散. 然后加入0.317 g葡萄糖, 充分搅拌后, 转移到100 mL聚四氟乙烯内衬反应罐中, 在180 °C下反应3 h, 反应结束后得到的沉淀即为碳包覆的(CoCO_3/C)菱形颗粒.

2.3 性能表征

合成材料的晶型由X射线衍射(XRD, Rigaku Dmax-2000PC, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$)测定, 表面形貌由场发射扫描电镜(SEM, Hitachi SU8010)进行分析, 碳包覆的厚度和含量由透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 T20)和热重-差热分析仪(TG-DTA-7300, Seko)共同确定.

工作电极的制备: 75% (质量分数, w)活性物质(CoCO_3 和 CoCO_3/C), 15% (w)乙炔黑和10% (w)聚四氟乙烯乳液均匀混合, 然后将其涂覆在泡沫镍上, 并在120 °C真空干燥箱内干燥12 h. 锂片作为对电极和参比电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 的碳酸二乙酯和碳酸二甲酯溶液作为电解液, 隔膜为Celgard 2320多孔隔膜. 电池在 O_2 和 H_2O 体积分数均低于 1×10^{-6} 的手套箱内进行组装. 恒流充放电用蓝电电池测试系统进行测定, 电化学阻抗谱(EIS)在Zennium (IM6, 德国)电化学工作站测定, 循环伏安(CV)在Autolab (PGSTAT302N, 瑞士)电化学工作站测定.

3 结果与讨论

图1(a)为 CoCO_3 和 CoCO_3/C 材料的X射线衍射图, 根据与 CoCO_3 的标准卡(PDF #11-0692)对照, 样品的特征峰均能与之匹配. CoCO_3/C 材料没有出现碳的相关衍射峰, 说明包覆的碳是以无定型碳的状态覆盖在 CoCO_3 的表面, 且包覆的碳含量较少, 少量碳的存在不影响样品的晶体结构.

CoCO_3/C 和 CoCO_3 孔径分布结果见图1(b). 碳包覆前后都存在~3 nm的介孔, 碳包覆后出现了另一个~30 nm的介孔, 这种碳结构有助于电解液中离子的传输.^{20,21} 拉曼图谱可以用来分析材料的微结构, 为了更好地了解 CoCO_3/C 中碳的存在形式, 实验对材料进行了拉曼分析. 图1(c)显示 CoCO_3/C 材料的拉曼分析图, 1085 cm^{-1} 处是典型的碳酸钴拉曼峰, 对应

图1 (a) CoCO₃/C和CoCO₃的XRD图; (b) CoCO₃/C和CoCO₃的孔径分布图; (c) CoCO₃/C拉曼图谱(插入图为纯CoCO₃拉曼图谱); (d) CoCO₃/C的热重-差热分析(TG-DTA)曲线

Fig.1 (a) XRD patterns of CoCO₃ and CoCO₃/C; (b) BJH plots of CoCO₃/C and CoCO₃; (c) Raman spectrum of CoCO₃/C (the inset showing the Raman spectrum of pristine CoCO₃); (d) thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) curves of CoCO₃/C

于插图中的纯CoCO₃的拉曼图。1355和1592 cm⁻¹处则对应于碳的D峰和G峰,表明无定型碳的存在。碳含量的多少通过热重分析进行测量,如图1(d)所示,在50–600 °C范围内有三个较明显的失重阶段,分别记为A、B、C阶段。A阶段失重率为11.74%,它主要是材料合成过程中吸附在表面的水分损失引起的。B阶段,质量开始急剧下降,这主要是由于CoCO₃在空气中分解成Co₃O₄和CO₂所引起质量损失,⁹其分解方程式为:

材料的理论损失率是32.51%,而实验测得损失33.24%,理论和实际损失量基本吻合。C阶段的失重率为4.42%是无定型碳在空气中氧化成CO₂引起的。²²

图2(a, b)分别为CoCO₃和CoCO₃/C颗粒材料的SEM图。图2(a)为CoCO₃颗粒的SEM图,从图2(a)可以看出实验合成的CoCO₃颗粒为大小均一的菱形颗粒,大小在500 nm左右。图2(b)为碳包覆后的CoCO₃/C颗粒,从图可以看出碳包覆并没有改变颗粒的大小,且没有单独碳球的出现。图2(c, d)为CoCO₃/C材料在不同分辨率下的TEM图,其中图2(d)的HRTEM显示CoCO₃中的晶格层间距为0.26

nm,对应于(104)晶面。从图中可以看出碳包覆后CoCO₃颗粒表面包覆了一层大约6 nm厚的无定型碳,碳包覆后的碳含量已经从热重分析中得到。

CoCO₃/C材料的充放电机理通过循环伏安测试进行了研究,在0.01–3.00 V电压范围内,对电极材料进行了CV测试,扫速为0.1 mV·s⁻¹,结果如图3(a)所示。首圈CV曲线在0.70 V(vs Li/Li⁺)出现一个明显的还原峰,在1.28和1.90 V出现两个明显的氧化峰。但在第二和第三圈的CV曲线图中,在0.70 V的还原峰消失了,取而代之的是在0.73和1.43 V的还原峰,这个0.70 V不可逆的还原峰主要是由于固体电解质膜(SEI)的形成以及Co²⁺被还原引起的。^{17,18,30}第二圈和第三圈在0.73 V位置出现的还原峰对应的化学反应方程式为:²³

在1.28和1.90 V出现两个明显的氧化峰主要是由Co价态的变化引起,即Co→Co²⁺→Co³⁺。第二、三圈的还原峰则对应Co³⁺→Co²⁺→Co,且基本重合。²³三圈的氧化峰能够很好地重合,只是第二、三圈的峰强比第一圈要弱,这是因为此后CoCO₃/C电极材料主要表现为赝电容的特性。

图3(b)为负极材料 CoCO_3/C 在 $0.09C$ 倍率下, $0.01\text{--}3.00\text{ V}$ 电压范围内前三次充放电曲线图, 首次放电比容量为 $2530\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电时出现一个较长的放电平台, 这是由于SEI膜的形成和 Co^{2+} 还原成

Co^0 以及 Li_2CO_3 的形成反应对容量的贡献, 第二和第三次放电平台都不很明显, 表现了典型的赝电容材料充放电行为, 这和前面的循环伏安结果相吻合. 第二和第三次放电比容量分别为 1104 和 $962\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,

图2 (a) CoCO_3 和(b) CoCO_3/C 的SEM图; CoCO_3/C 的(c) TEM和(d)高分辨TEM图

Fig.2 SEM images of (a) CoCO_3 and (b) CoCO_3/C ; (c) TEM and (d) high resolution TEM images of CoCO_3/C

图3 (a) CoCO_3/C 在 $0.01\text{--}3.00\text{ V}$ 电压区间扫速为 $0.01\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安图; (b) CoCO_3/C 在 $0.09C$ 倍率下前三次充放电曲线图; (c) CoCO_3/C 和 CoCO_3 材料在 $0.90C$ 倍率下的循环寿命图; (d) CoCO_3/C 材料的倍率性能测试图

Fig.3 (a) Cyclic voltammograms of CoCO_3/C at a scan rate of $0.01\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ at a voltage range of $0.01\text{--}3.00\text{ V}$; (b) the first three charge and discharge curves of CoCO_3/C at $0.09C$ rate; (c) cycling performance and coulombic efficiency of CoCO_3/C and CoCO_3 at $0.90C$ rate; (d) cycling performance of CoCO_3/C at various discharge rates

且效率都达到90%以上, 表现出了很好的可逆性. 由此可见, 可逆容量高于 Li^+ 嵌入 CoCO_3 理论容量, 实际测得的容量主要由两部分组成: (1) CoCO_3 与 Li^+ 发生可逆化学反应(见式(2)), (2) 介孔结构所带来的电容效应, 这在一些含氧金属盐中也有报道.^{24,25}

CoCO_3 和 CoCO_3/C 在0.90C倍率下的循环性能(前三次以0.09C倍率的放电比容量除外)如图3(c)所示. 从图可以看出 CoCO_3/C 在前14次循环中容量逐渐下降, 随后缓慢升高, 100次后容量基本保持稳定, 500次时容量还能保持在 $539 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时材料的循环效率基本维持在100%. 这种现象在很多金属氧化物, 含氧金属盐及很多碳修饰的电极材料中比较常见, 一般将此归因于长循环的活化,²⁵⁻²⁹ 随着充放电的进行, 由于发生化学反应, 材料颗粒内部的活性物质得到释放, 从而更高的容量可以发挥出来. 与此相比, CoCO_3 材料的容量虽也有缓慢的上升, 但在200次循环后容量只有 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

除了循环稳定性, 评判电极材料性能好坏的另一个关键性依据是倍率性能, 由图3(d)可以看出, 在3.00C时, CoCO_3/C 比容量达到 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 再在0.15C时, 放电比容量恢复到 $770 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 与首次0.15C放电时的比容量基本相同. 体现了 CoCO_3/C 材料具有较好的稳定性.

图4为 CoCO_3/C 和 CoCO_3 负极材料未放电前的EIS图, 交频振幅为5 mV, 频率范围0.0001–10 kHz. 两个样品的曲线均是由高频区的半圆弧和低频区的直线组成. 阻抗曲线在高频区与实轴的截距对应于电池的内阻(R_s), 高频区的半圆直径决定了电解液/电极材料界面的电荷传输的反应阻抗(R_{ct}), 半圆直径越小, 表示电极中电荷传输阻抗值越小, 发生的反

应越快. 而低频区的直线, 反映了锂离子在晶格材料中的扩散行为, 从图可见无论是电极内阻还是电荷传输电阻, CoCO_3/C 都比 CoCO_3 材料的要小, 表明碳包覆可以提高材料的导电性, 减小材料的传输内阻, 从而改善材料的电化学性能.

4 结 论

CoCO_3/C 材料以葡萄糖为碳源进行了碳包覆, 通过水热反应合成制得. 菱形的 CoCO_3/C 颗粒大小在500 nm左右, 表面包覆了一层无定型碳, 提高了材料的导电性能, 保证了 CoCO_3 在循环时结构的稳定性. 包覆碳表面具有30 nm左右的介孔结构, 有益于电解液中离子的传输, 从而提高材料的电化学性能. 实验结果显示 CoCO_3/C 在0.09C倍率下的可逆容量超过 $960 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 在0.90C倍率下, 500圈循环后容量仍能保持在 $539 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示出 CoCO_3/C 具有较好的循环性能. 0.15C倍率下的放电容量为 $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当达到3.00C倍率时的放电容量为 $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 再回到0.15C容量仍可达到 $770 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示了 CoCO_3/C 具有较好的稳定性.

References

- (1) Ding, P.; Xu, Y. L.; Sun, X. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29* (2), 293. [丁 朋, 徐友龙, 孙孝飞. 物理化学学报, **2013**, *29* (2), 293.]
- (2) Chen, S. Y.; Wang, Z. X.; Fang, X. P.; Zhao, H. L.; Liu, X. J.; Chen, L. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (1), 97. [陈仕玉, 王兆翔, 房向鹏, 赵海雷, 刘效疆, 陈立泉. 物理化学学报, **2011**, *27* (1), 97.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110134
- (3) He, P.; Yu, H. J.; Li, D.; Zhou, H. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3680. doi: 10.1039/c2jm14305d
- (4) Broussely, M.; Archdale, G. *J. Power Sources* **2004**, *136* (2), 386. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.031
- (5) Vu, A.; Qian, Y. Q.; Stein, A. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (9), 1056. doi: 10.1002/aenm.v2.9
- (6) Shi, S. Q.; Zhang, H.; Ke, X. Z.; Ouyang, C. Y.; Lei, M. S.; Chen, L. Q. *Phys. Lett. A* **2009**, *373* (44), 4096. doi: 10.1016/j.physleta.2009.09.014
- (7) Ouyang, C. Y.; Du, Y. L.; Shi, S. Q.; Lei, M. S. *Phys. Lett. A* **2009**, *373* (31), 2796. doi: 10.1016/j.physleta.2009.05.071
- (8) Xu, J. B.; Gao, P.; Zhao, T. S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5333. doi: 10.1039/C1EE01431E
- (9) Yang, W. C.; Bi, Y. J.; Yang, B. C.; Wang, D. Y.; Shi, S. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30* (3), 460. [杨文超, 毕玉敬, 杨邦成, 王德宇, 施思齐. 物理化学学报, **2014**, *30* (3), 460.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201401074

图4 CoCO_3/C 和 CoCO_3 的电化学阻抗谱(EIS)图
Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
Nyquist plots of CoCO_3/C and CoCO_3
The inset shows EIS response at high frequencies.

- (10) Li, C. C.; Yin, X. M.; Wang, T. H.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (20), 4984. doi: 10.1021/cm902126w
- (11) Luo, Y.; Luo, J.; Zhou, W.; Qi, X.; Zhang, H.; Yu, D. Y. W.; Li, C. M.; Fan, H. J.; Yu, T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 273. doi: 10.1039/C2TA00064D
- (12) Wang, B.; Zhu, T.; Wu, H. B.; Xu, R.; Chen, J. S.; Lou, X. W. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2145. doi: 10.1039/c2nr11897a
- (13) Ren, Z. X.; Liu, T.; Sun, L. N.; Zhang, P. X.; Liu, J. H.; Zhang, Q. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *31* (3), 1641. [任祥忠, 刘涛, 孙灵娜, 张培新, 刘剑洪, 张黔玲. 物理化学学报, **2014**, *31* (3), 1641.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201406172
- (14) Xiong, Q. Q.; Xia, X. H.; Tu, J. P.; Chen, J.; Zhang, Y. Q.; Zhou, D.; Gu, C. D.; Wang, X. L. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 344. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.042
- (15) Aragón, M. J.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (7), 1744. doi: 10.1016/j.elecom.2007.03.031
- (16) Mirhashemihaghighi, S.; León, B.; Vicente, P. C.; Tirado, J. L.; Stoyanova, R.; Yoncheva, M.; Zhecheva, E.; Puche, R. S.; Arroyo, E. M.; Romero de Paz, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (10), 5554. doi: 10.1021/ic3004382
- (17) Su, L. W.; Zhou, Z.; Qin, X.; Tang, Q. W.; Wu, D. H.; Shen P. W. *Nano Energy* **2013**, *2* (2), 276. doi: 10.1016/j.nanoen.2012.09.012
- (18) Ding, Z. J.; Yao, B.; Feng, J. K.; Zhang, J. X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11200. doi: 10.1039/c3ta12227a
- (19) Eshkenazi, V.; Peled, E.; Burstein, L.; Golodnitsky, D. *Solid State Ionics* **2004**, *170* (1–2), 83. doi: 10.1016/S0167-2738(03)00107-3
- (20) Wu, X. L.; Jiang, L. Y.; Cao, F. F.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (25–26), 2710. doi: 10.1002/adma.v21:25/26
- (21) Wang, G. X.; Liu, H.; Liu, J.; Qiao, S. Z.; Lu, G. Q. M.; Munroe, P.; Ahn, H. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (44), 4944. doi: 10.1002/adma.v22.44
- (22) Belharouak, I.; Johnson, C.; Amine, K. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7* (10), 983. doi: 10.1016/j.elecom.2005.06.019
- (23) Zhao, S. Q.; Yu, Y.; Wei, S. S.; Wang, Y. X.; Zhao, C. H.; Liu, R.; Shen, Q. *J. Power Sources* **2014**, *253*, 251.
- (24) Su, L. W.; Zhou, Z.; Shen, P. W. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 180. doi: 10.1016/j.electacta.2012.09.003
- (25) Ang, W. A.; Gupta, N.; Prasanth, R.; Madhavi, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 7011. doi: 10.1021/am3022653
- (26) Laruelle, S.; Grugeon, S.; Poizot, P.; Dollé, M.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (5), A627.
- (27) Liu, J. Z.; Ni, J. F.; Zhao, Y.; Wang, H. B.; Gao, L. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12879. doi: 10.1039/c3ta13141f
- (28) Ma, R. G.; He, L. F.; Lu, Z. G.; Yang, S. L.; Xi, L. J.; Chung, J. C. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7882. doi: 10.1039/c2ce26041g
- (29) Kang, Y. M.; Song, M. S.; Kim, J. H.; Kim, H. S.; Park, M. S.; Lee, J. Y.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (18), 3667. doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.012
- (30) Ponrouch, A.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Palaćin, M. R. *Electrochim. Acta* **2012**, *61*, 13. doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.029