

• 研究论文 •

## Si/C 复合材料电极首次嵌锂过程的电化学阻抗谱研究

杜莉莉<sup>a</sup> 庄全超<sup>\*,a</sup> 魏涛<sup>a</sup> 史月丽<sup>a</sup> 强颖怀<sup>a</sup> 孙世刚<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116)

(<sup>b</sup> 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

**摘要** 采用球磨法制备了 Si/C 复合材料, X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测试结果显示 Si/C 复合材料中硅保持着良好的晶体结构且均匀地分散于炭黑基体中. 充放电测试结果表明 Si/C 复合材料首次放电容量高达 3393 mAh/g, 4 周之后可逆容量均保持在 1000 mAh/g 左右, 表现出较好的循环性能. 电化学阻抗谱测试结果显示, Si/C 复合材料电极在首次嵌锂过程中分别出现了代表接触阻抗、固体电解质相界面膜(SEI 膜)阻抗、电荷传递阻抗和相变阻抗的圆弧, 并详细分析了它们的变化规律.

**关键词** 锂离子电池; 硅负极; 电化学阻抗谱; SEI 膜; 相变

## Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies of the First Lithiation of Si/C Composite Electrode

Du, Lili<sup>a</sup> Zhuang, Quanchao<sup>\*,a</sup> Wei, Tao<sup>a</sup> Shi, Yueli<sup>a</sup> Qiang, Yinghuai<sup>a</sup>

Sun, Shigang<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 2211166)

(<sup>b</sup> State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The Si/C composite materials were prepared by ball milling method, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The result displayed that Si in the Si/C composite materials still maintained a good crystal structure and uniformly dispersed in carbon black matrix. The first discharge capacity was 3393 mAh/g, and 4 cycles later still retained 1000 mAh/g, showing better charge-discharge cycle performance. Electrochemical impedance spectroscopy test indicated that there appeared three semicircles respectively representing the impedance of contact problems, solid electrolyte interface film (SEI film), charge transfer and phase transformation in the first lithiation, and their evolutive principles were also investigated.

**Keywords** lithium ion battery; silicon anode; electrochemical impedance spectroscopy; SEI film; phase transformation

目前商品化锂离子电池主要以石墨类碳材料作为负极, 然而石墨的理论比容量仅为 372 mAh/g, 嵌锂电位平台接近金属锂, 而且快速充电或低温充电时易发生“析锂”现象引发安全隐患. 因此, 高能动力型锂离子电

池的发展迫切需要寻求高容量、长寿命和安全可靠的新型负极来替代石墨类碳负极.

硅因具有高达 4200 mAh/g 的理论比容量, 超过石墨理论比容量的 10 倍, 而且硅的电压平台略高于石墨,

\* E-mail: zhuangquanchao@126.com; Tel.: 13605215324.

Received May 28, 2011; revised July 25, 2011; accepted August 15, 2011.

中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 2010LKHX03, 2010QNB04, 2010QNB05)、中国矿业大学科技攀登计划(No. ON090237)和江苏省普通高校研究生科研创新计划(No. CX10B\_153Z)资助项目.

在充电时难以引起表面析锂的现象, 具有较好的安全性。此外, 硅是地壳中丰度最高的元素之一, 来源广泛、价格便宜。因而在各种非碳负极材料中, 硅以其独特的优势和潜力被认为是替代石墨类碳材料的理想候选材料之一<sup>[1]</sup>。但是在电化学储锂过程中, 平均每个硅原子结合 4.4 个锂原子得到  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  合金相, 材料的体积变化达到 300% 以上<sup>[2]</sup>, 在电极内部产生较大的机械应力, 这一方面易造成电极活性材料的破碎、粉化和电极活性物质与集流体之间逐渐脱开, 致使电极材料活性颗粒与集流体失去良好的电接触和机械接触; 另一方面易造成电极表面固体电解质相界面膜(SEI 膜)的破裂, 在新裸露出的硅颗粒表面不断形成新的 SEI 膜, 导致充放电效率降低, 容量衰减加剧。

增强材料的导电性, 抑制充放电过程中材料颗粒与锂反应时因体积膨胀而导致的电极破碎、粉化, 保持材料颗粒良好的电接触、机械接触是改善硅基材料电化学性能的重要方法<sup>[3]</sup>。碳类材料资源丰富, 质量轻, 体积效应小, 是良好的离子和电子混合导体, 因而将碳类材料作为分散基质与硅制备成硅-碳复合材料, 可较好的改善硅的循环稳定性<sup>[4]</sup>。本文采用球磨法制备了弥散型 Si/C 复合材料, 运用 XRD, SEM 和恒流充放电测试对 Si/C 复合材料的结构、形貌和电化学性能进行了表征, 并运用电化学阻抗谱(EIS)研究了 Si/C 复合材料电极的首次嵌锂过程, 重点探讨了 Si/C 电极在首次嵌锂过程中接触电阻、SEI 膜电阻、电荷传递电阻、相变电阻随电极极化电位的变化规律, 获得了 Si/C 电极在首次嵌锂过程中电化学阻抗谱特征变化规律。

## 1 实验部分

**Si/C 复合材料的制备:** 将硅粉(江苏中能硅业科技发展有限公司)与炭黑(微米级)按 8 : 2 物质的量的比与不锈钢球(1 : 15, by mass)一起置于不锈钢球磨罐中, 间歇球磨(转速为 450 r/min, 球磨周期为 30 min)。球磨 24 h 后, 得到弥散型 Si/C 复合材料。Si/C 复合材料的 XRD 测试使用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射分析仪(日本 rigaku 公司), 测量条件为铜靶,  $\text{K}\alpha$  射线, 扫描速度为  $10 (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ , 扫描范围为  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA。其微观形貌采用 Hitachi S2150 型电子扫描显微镜观察。

Si/C 复合材料电极按 40% 的 Si/C 复合材料、30% 的炭黑(上海杉杉科技有限公司)和 30% 的聚偏氟乙烯(PVDF, Kynar FLEX LBG, Elf-ctochem, USA)的质量百分比组成。电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ (碳酸乙烯酯): DMC(碳酸二甲酯)(体积比为 1 : 1, 张家港国泰华荣化

工新材料公司)。

充放电性能测试采用 2032 扣式电池, 金属锂片作为对电极, 在 2XZ-2B 电池检测系统(深圳新威电子仪器公司)上完成, 充放电倍率为 0.1 C, 充放电截止电压为 1.5~0.01 V。EIS 测试采用自制三电极玻璃电解池体系, 金属锂片作为参比和辅助电极, 在电化学工作站(CHI660C, 上海辰华仪器有限公司)上完成。EIS 频率扫描范围为  $10^5\sim 10^{-2}$  Hz, 施加的交流信号振幅为 5 mV。电极极化电位的改变通过电位阶跃的方法实现, 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 1 h。试验中获得的电化学阻抗谱用 Zview 软件进行模拟。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Si/C 复合材料的结构和形貌表征

图 1 为所制备的 Si/C 复合材料的 XRD 图谱。由图可以看出, 在  $28.7^{\circ}$ ,  $47.5^{\circ}$ ,  $56.3^{\circ}$ ,  $69.3^{\circ}$ ,  $76.5^{\circ}$  处分别出现与硅的(111), (220), (311), (400), (331)晶面相对应的特征衍射峰, 而且峰的形状非常尖锐, 说明复合材料中硅仍然保持着良好的晶体结构。另外在图中没有发现新的衍射峰, 说明球磨过程中生成 SiC 杂质的量非常少<sup>[5]</sup>。

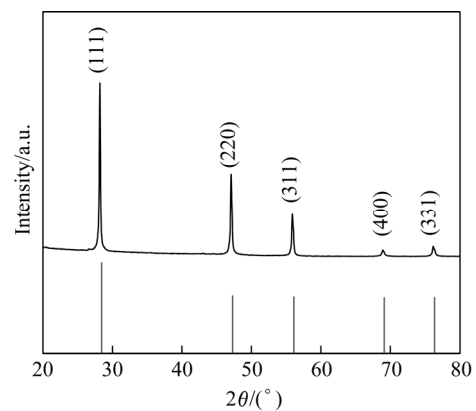


图 1 Si/C 复合材料的 XRD 图谱  
Figure 1 XRD patterns of Si/C composite

图 2 为 Si 粉和 Si/C 复合材料的 SEM 图。由图可以看出, 硅颗粒的形貌不规则, 颗粒大小不均匀, 但是 Si/C 复合材料中, 硅颗粒均匀的分散于炭黑基体中, 为锂离子在硅颗粒中因脱嵌过程而引起的体积膨胀起到缓冲作用, 达到提高电极材料循环性能的目的。

### 2.2 Si/C 复合材料的电化学性能表征

图 3 给出了 Si/C 复合材料前 2 周的充放电曲线。由曲线可以看出 Si/C 复合材料的首次放电比容量为 3393 mAh/g, 库伦效率为 68.2%。首次放电曲线在 0~0.2 V 之间出现一个明显的放电平台, 代表了锂离子嵌入晶体硅颗粒的过程; 在 0.4~0.9 V 之间出现一个电位斜坡,

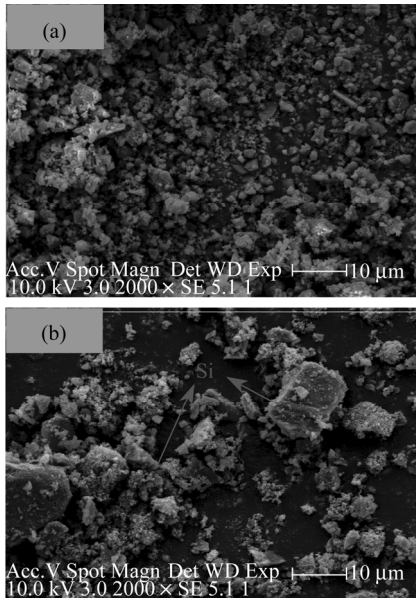


图2 (a) Si 粉和(b) Si/C 复合材料的 SEM 图

Figure 2 SEM photos of (a) Si powder and (b) Si/C composite

而在第 2 周放电过程中消失, 表明该电位斜坡应为电解液在 Si 颗粒表面分解形成 SEI 膜的过程<sup>[6]</sup>, 这也是造成首次库伦效率较低的原因。

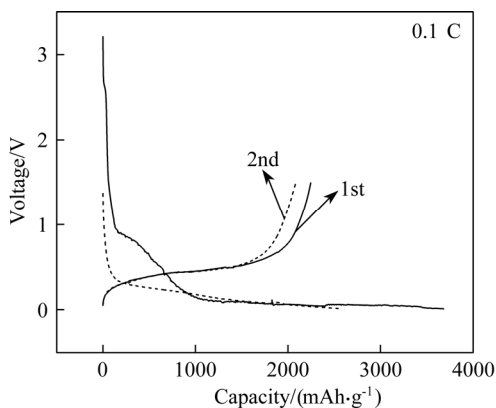


图3 Si/C 复合材料充放电曲线

Figure 3 Charge and discharge profiles for Si/C composite

图 4 给出了 Si/C 复合材料前 2 周充放电过程的微分容量曲线。从首次放电过程的微分容量曲线可以看到, 在 0.68 和 0.06 V 附近分别出现了还原峰, 峰 1 在第 2 周放电过程中消失, 显然对应为与 Si 颗粒表面 SEI 膜形成有关的峰<sup>[7]</sup>。与峰 1 相比, 峰 2 较强, 对应于锂离子首次嵌入晶体 Si 颗粒中, 形成  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $0 < x \leq 4.4$ ) 合金的过程, 这与图 3 中首次放电平台基本一致。在第 2 周放电过程中, 于 0.25、0.1 和 0.01 V 附近分别出现了还原峰, 这些峰对应为嵌锂过程, 而且在不同电位下形成不同的  $\text{Li}_x\text{Si}$  合金相不同<sup>[8,9]</sup>。而且与第 1 周相比, 其嵌锂电位升高, 表明在第 1 周嵌锂之后, 嵌锂的动力学发生了改变。

另外, 在充电过程中, 第 1 周和第 2 周于 0.45 V 处均出现一个强的氧化峰, 对应为锂离子脱出过程。

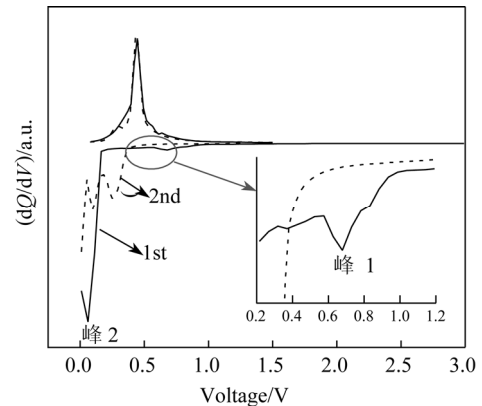


图4 Si/C 复合材料充放电的容量微分曲线

Figure 4  $dQ/dV$  curves of charge and discharge profiles for Si/C composite

图 5 给出了 Si/C 复合材料和纯 Si 材料的循环性能曲线。可以看出, Si/C 复合材料的循环稳定性较好, 前 3 周容量衰减迅速, 第 4 周之后可逆容量均保持在 1000 mAh/g 左右, 而纯 Si 循环 5 周后容量迅速衰减至 350 mAh/g 左右, 第 5 周之后循环性能基本保持稳定, 但容量较低仅为 280 mAh/g。这主要是因为复合材料中加入了炭黑, 硅颗粒均匀的分散于炭黑之间, 为锂离子在硅颗粒中的嵌入、脱出过程而产生的体积膨胀起到了一定的缓冲作用。

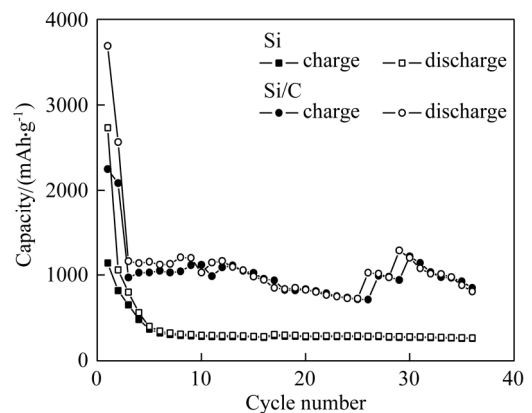


图5 Si/C 复合材料和 Si 材料循环性能曲线

Figure 5 Capacity upon cycle number for the Si/C composite and Si material

### 2.3 Si/C 复合材料的电化学阻抗谱表征

图 6 为 Si/C 复合材料电极首次嵌锂过程中 EIS 随电极极化电位的变化。可以看出, 在开路电位 3.0 V 时, 其 EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内可分为两个部分, 即高频区域一个压扁的小半圆和中低频区域一段曲率半径很大的圆弧。Si 材料电极表面通常不存在初始的

SEI 膜, 而且在开路电位时不存在 SEI 膜的成膜过程, 因而高频区域压扁的小半圆只能归因于接触阻抗<sup>[10]</sup>, 而中低频区域曲率半径很大的圆弧则指示了阻塞电极的特征. 随着电极极化电位的降低, 高频区半圆基本保持不变, 中低频区域的圆弧曲率半径逐渐减小. 当电极极化电位降低至 1.1 V 时, 中低频区域的大圆弧演变为中频区域的一个半圆和低频区域的一条斜线, 表明中频区域半圆与电荷传递过程有关. 在电极极化电位进一步降低至 0.5 V 的过程中, 高频区域压扁的半圆逐渐演变成两个半圆, 此时 EIS 的 Nyquist 图由四个部分组成, 即高频区域半圆、中高频区域半圆、中频区域半圆和低频区域的斜线. 从图 4 前文<sup>[2]</sup> $dQ/dV$  曲线的研究结果可知, 1.0~0.5 V 是 SEI 膜形成的主要电位区间范围, 且随电极极化电位的降低, 中高频区域半圆不断增长, 因此中高频区域半圆应归因于 SEI 膜形成过程. 随着电极极化电位的进一步降低, 中高频区域的半圆逐渐增大, 中频区域的半圆逐渐减小, 至 0.35 V 时, 中高频区域的半圆与中频区域的半圆相互重叠, 融合成一个半圆, 在随后的极化电位进一步降低至 0.15 V 的过程中, Nyquist 图的基本特征与 0.35 V 时相似. 0.1 V 时, Nyquist 图的一个重要特征即低频区域的斜线演变为一段斜线和一段圆弧, 随电极极化电位的降低, 至 0.06 V 时, 低频区域的一段圆弧演变为一个相对完整的半圆, 此时 Nyquist 图由四部分组成, 即高频区域与接触阻抗有关的半圆, 中频区域由与 SEI 膜相关的半圆和与电荷传递过程相关的半圆相互重叠形成的一个半圆, 低频区域与固相扩散相关的斜线以及低频区域的半圆. 根据 Barsoukov 等<sup>[11]</sup>的观点, 低频区域的半圆是与锂离子嵌入过程中材料本体发生相变有关的半圆, 先前我们运用 EIS 研究  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金的嵌锂过程时, 也观察到了类似的现象<sup>[12-14]</sup>.

根据以上分析, 同时考虑到硅为半导体材料, 本征电导率低, 仅有  $6.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{[15]}$ , 我们提出了 Si/C 复合材料电极复合材料的嵌锂过程物理机制模型如图 7 所示, 与先前我们提出的嵌锂过程物理机制模型相比<sup>[16,17]</sup>, 这一模型充分考虑了相变对嵌锂过程的影响. 在该模型中, 首先锂离子由溶液传输到达电极表面进入表面 SEI 膜, 在 EIS 谱图中表现为中高频区域半圆; 同时电子从外电路通过导电剂传输至 Si 颗粒表面, 在 EIS 谱图中表现为与接触阻抗有关的高频区域半圆; 然后, 锂离子穿过 SEI 膜进入 Si 颗粒内, 并与电子结合, 在 EIS 谱图中表现为中频区与电荷传递过程相关的半圆; 最后, 锂离子与电子在 Si 颗粒内部扩散, 并与 Si 反应生成新相  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $0 < x \leq 4.4$ ), 在 EIS 谱图中表现为与锂离子固态扩散过程相关的一小段斜线和代表相变阻抗的大圆弧.

根据这一模型, 我们提出了 Si/C 复合材料电极首次嵌锂过程中 EIS 的等效电路, 如图 8 所示. 其中  $R_S$  代表欧姆电阻,  $R_{cf}$ ,  $R_{SEI}$ ,  $R_{ct}$  和  $R_p$  分别为接触电阻、SEI 膜电阻、电荷传递电阻和相变电阻. 与接触阻抗有关的电容、SEI 膜电容、双电层电容、相变电容以及扩散阻抗分别用恒相角元件(CPE)  $Q_{cf}$ ,  $Q_{SEI}$ ,  $Q_{dl}$ ,  $Q_p$  和  $Q_D$  表示.

在拟合过程中, 根据 EIS 低频区域是否存在与扩散相关的斜线和与相变相关的圆弧, 通过添减  $Q_D$  和  $R_p/Q_p$  等效电路元件实现对不同电位下 EIS 的拟合. 图 8 所示的等效电路能较好地拟合不同电位下获取的 EIS 实验数据, 其典型结果如图 9 所示. 可以看出, 实验数据曲线与拟合曲线实现较好的重叠.

图 10 给出了 Si/C 复合材料电极在首次嵌锂过程中, (a)  $R_{cf}$ , (b)  $R_{SEI}$ , (c)  $R_{ct}$  以及 (d)  $R_p$  随电极极化电位的变化. 由图 10(a) 可以看到, 3.0~0.9 V 之间,  $R_{cf}$  基本不随极化电位变化而变化. 0.9~0.85 V 之间,  $R_{cf}$  随电极极化电位的降低而降低, 可能是由于少量锂离子的嵌入, 导致电极活性材料颗粒体积适度膨胀, 改善了电极活性材料颗粒之间的电接触. 在进一步电极极化电位降低过程中,  $R_{cf}$  随电极极化电位的降低而缓慢增大, 造成这一现象的原因可能是大量锂离子的嵌入, 导致电极活性材料颗粒体积过度膨胀, 不仅会导致电极活性材料颗粒与颗粒之间接触面积增大, 而且会造成电极活性材料的破碎、粉化和电极活性物质与集流体之间逐渐脱开, 致使电极材料活性颗粒与集流体失去良好的电接触和机械接触, 进而导致接触阻抗的增大.

由图 10(b) 可以看到, 在 0.85~0.35 V 之间,  $R_{SEI}$  随电极极化电位的降低逐渐增大, 表明了 Si/C 复合材料电极表面 SEI 膜随电极极化电位的降低不断增厚, 这与图 3 在首次放电过程中出现的电位斜坡相对应. 在 0.35~0.09 V 之间,  $R_{SEI}$  随电极极化电位的降低逐渐减小, 这可能是由于锂离子嵌入 Si 颗粒中引起其体积膨胀, 导致 Si/C 复合材料电极表面 SEI 膜厚度降低, 使得  $R_{SEI}$  缓慢减小. 在电极极化电位进一步降低至 0.06 V 的过程中,  $R_{SEI}$  随电极极化电位的降低快速增大, 这可能是由于伴随着锂离子大量的嵌入, Si 颗粒体积发生巨大的膨胀并可能会造成电极活性材料的破碎、粉化, SEI 膜无法适应 Si 颗粒的巨大体积变化, 导致 SEI 膜的破裂, SEI 膜破裂裸露的新活性面和电解液进一步发生分解反应生成新的 SEI 膜, 这种 SEI 膜的破坏和修复, 导致 SEI 膜快速增厚, 这可能也是 Si 材料在首次充放电过程中存在较大不可逆容量的主要原因之一, 先前我们运用 EIS 研究石墨电极的嵌锂过程时, 也观察到了类似的现象<sup>[18]</sup>. 0.06 V 以下,  $R_{SEI}$  随电极极化电位的变化较小, 显示了 SEI 膜基本保持稳定.

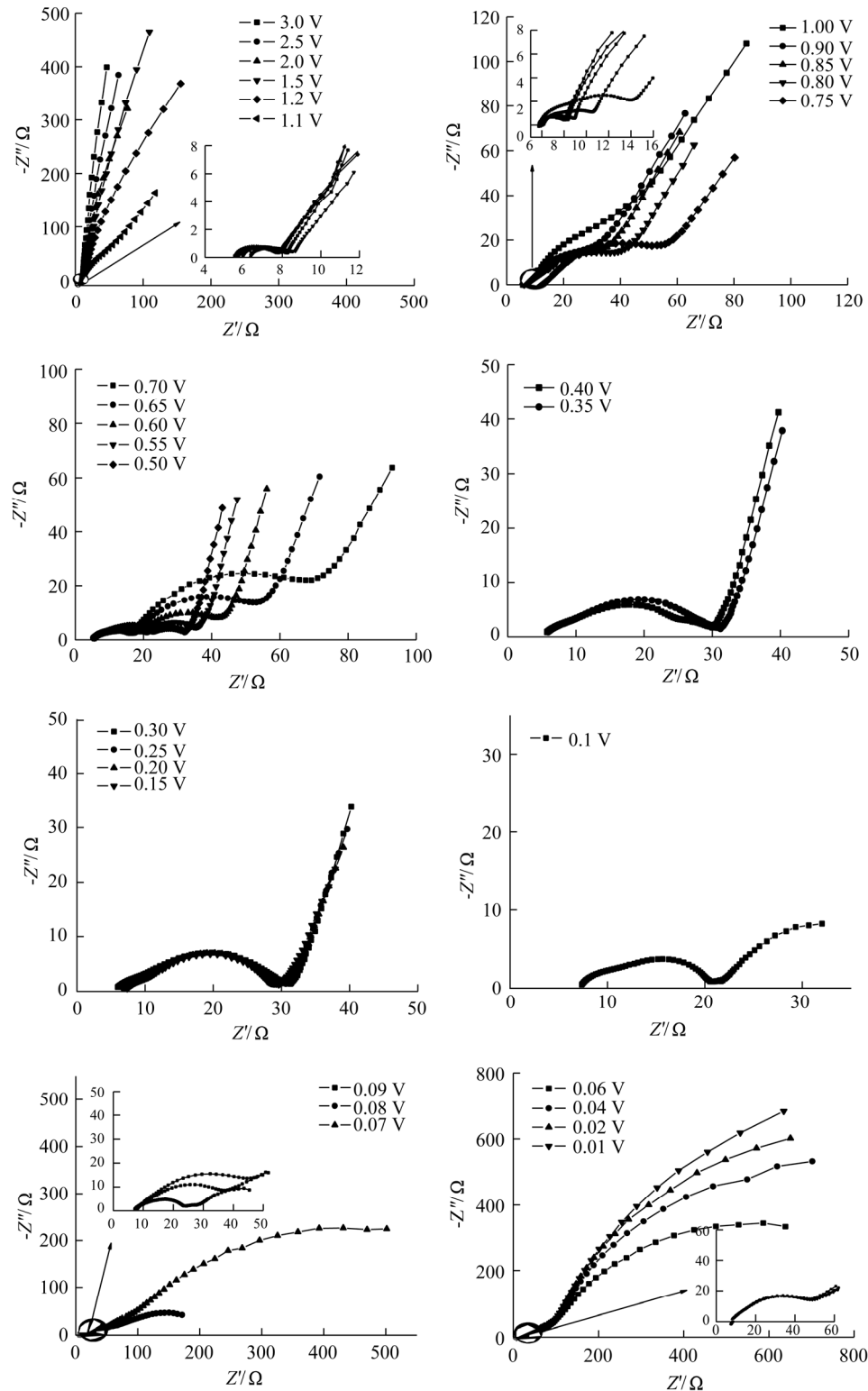


图 6 Si/C 复合材料电极首次嵌锂过程中的 EIS 谱

Figure 6 Electrochemical impedance spectra of Si/C composite electrode in the first lithiation process

由图 10(c) 可以看到, 1.1~0.7 V 之间,  $R_{ct}$  随电极极化电位的降低先减小再增大。根据 Si/C 复合材料充放电的容量微分曲线可知, 该电位区间对应于 SEI 膜形成的电位区间, 说明此处  $R_{ct}$  应为电解液发生还原分解反应形成 SEI 膜的电荷传递电阻,  $R_{ct}$  随电极极化电位的降低

先减小再增大的过程反映了当完整的 SEI 膜形成后, 其对电解液组分进一步的还原分解具有明显的抑制作用。0.7 V 以下时,  $R_{ct}$  随电极极化电位的降低逐渐减小, 反映了电荷传递电阻对电极极化电位的依赖关系, 表明此时  $R_{ct}$  已转变为嵌锂反应的电荷传递电阻。

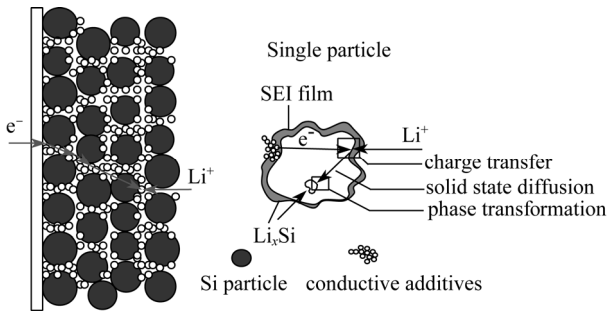


图7 Si/C 复合材料电极嵌锂过程物理机制模型示意图

Figure 7 Pictorial representation model for lithium ion insertion into Si/C composite electrode

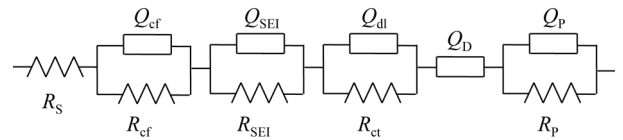


图8 Si/C 复合材料电极在首次嵌锂过程中 EIS 的等效电路  
Figure 8 Equivalent circuit used for analysis of EIS of the Si/C composite electrode in the first lithiation process

由图 10(d) 可以看到,  $R_p$  的值远大于  $R_{cf}$ ,  $R_{SEI}$  和  $R_{ct}$  的值, 甚至远大于  $R_{cf}$ ,  $R_{SEI}$  和  $R_{ct}$  三者的总和, 显示了相

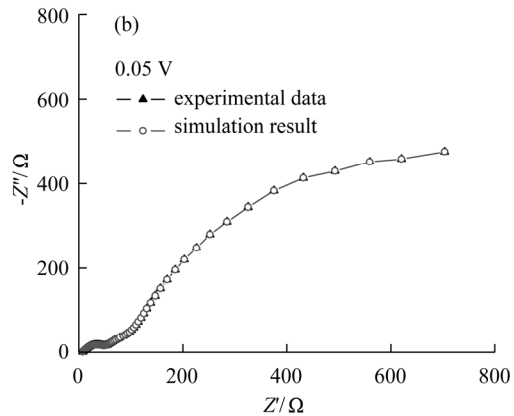
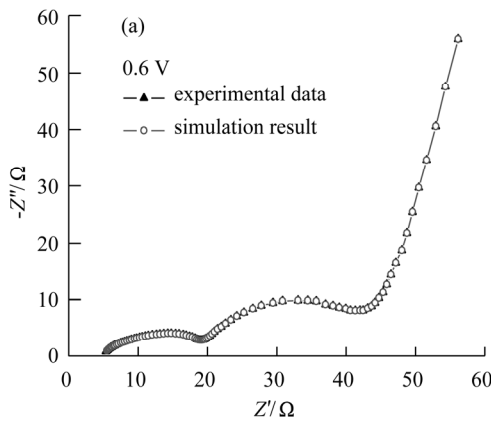


图9 (a) 0.6 V 和 (b) 0.05 V 时 EIS 实验数据与模拟结果的对比

Figure 9 A comparison of EIS experimental data at (a) 0.6 V and (b) 0.05 V and simulation results using equivalent circuit of Figure 8

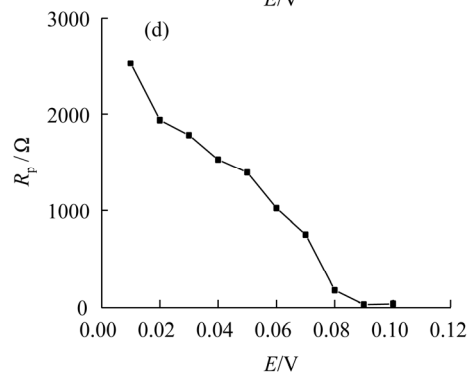
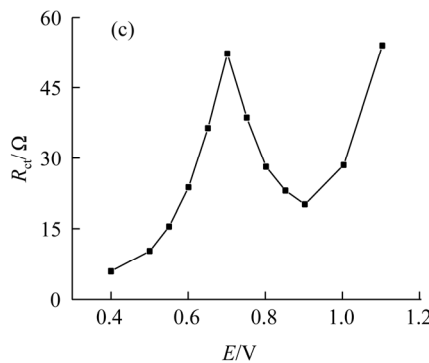
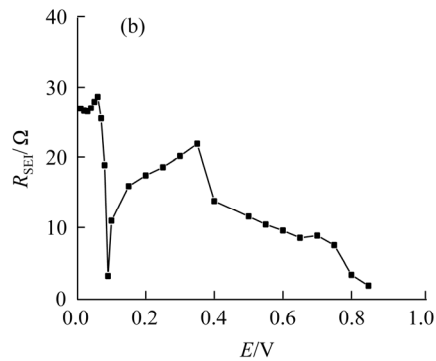
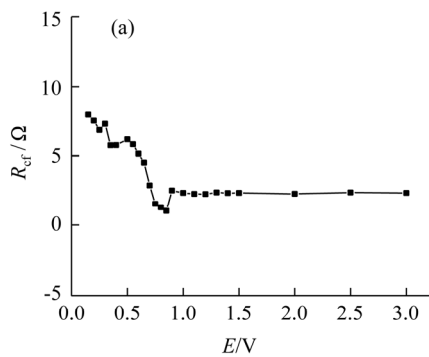


图10 Si/C 复合材料电极首次嵌锂过程中 (a)  $R_{cf}$ , (b)  $R_{SEI}$ , (c)  $R_{ct}$  和 (d)  $R_p$  随电极极化电位的变化

Figure 10 Variations of (a)  $R_{cf}$ , (b)  $R_{SEI}$ , (c)  $R_{ct}$  and (d)  $R_p$  with electrode potentials for the Si/C composite electrode with electrode potentials in the first lithiation process

变过程对锂离子在 Si/C 复合材料中嵌入过程具有重要的影响。0.1~0.08 V 之间,  $R_p$  随极化电位降低缓慢增大, 表明此时少量的锂离子嵌入 Si 颗粒中, 开始形成硅锂合金, 电极活性材料颗粒内出现明显的相变过程; 0.08 V 以下,  $R_p$  随极化电位降低迅速增大, 这可能是由于随着电极极化电位的进一步降低, 大量的锂离子嵌入, 形成了不同的硅锂合金化产物<sup>[19]</sup>, 并伴随着 Si 颗粒体积的巨大变化, 导致材料内部产生较大的机械应力场, 且有可能进一步导致电极活性材料的破碎、粉化; 此外, 较大程度的相变减少了颗粒与颗粒之间以及颗粒与整体电极之间的电接触(也可能是脱片造成), 因而电阻迅速增大。

### 3 结论

采用球磨法制备得到 Si/C 复合材料。XRD 和 SEM 测试表明, Si/C 复合材料中硅仍然保持着良好的晶体结构且均匀的分散于在炭黑基体中。充放电测试表明, 其首次放电容量高达 3393 mAh/g, 4 周之后可逆容量保持在 1000 mAh/g 左右, 显示了较好的充放电循环性能。采用 EIS 对 Si/C 电极首次嵌锂过程进行了深入研究, 发现相转变行为对锂离子在 Si/C 复合材料中的嵌入过程具有重要影响。

**致谢** 感谢复旦大学微电子研究院丁士进教授在样品形貌表征方面提供的帮助。

### References

- 1 Khomenko, V. G.; Barsukov, V. Z. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2829.
- 2 Weydanz, W. J.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Huggins, R. A. *J. Power Sources* **1999**, *81*~82, 237.
- 3 Holzapfel, M.; Buqa, H.; Hardwick, L. J.; Hahn, M.; Wursig, A.; Scheifele, W.; Novak, P.; Kotz, R.; Veit, C.; Petrat, F. M. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 973.
- 4 Khomenko, V. G.; Barsukov, V. Z. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2829.
- 5 Zhang, J. G.; Liu, J.; Wang, D. H.; Choi, D.; Fifield, L. S.; Wang, C. M.; Xia, G.; Nie, Z.; Yang, Z. G.; Pederson, L. R.; Graff, G. *J. Power Sources* **2010**, *196*, 1691.
- 6 Zuo, P. J.; Yin, G. P.; Ma, Y. L. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4878.
- 7 Seong, W.; Yoon, W. Y. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6143.
- 8 Datta, M. K.; Kumta, P. N. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1043.
- 9 Cui, L. F.; Ruffo, R.; Chan, C. K.; Pen, H. L.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*(1), 491.
- 10 Chang, Y. C.; Song, H. J. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*(1), 50.
- 11 Barsoukov, E.; Kim, J. H.; Kim, D. H.; Hwang, K. S.; Yoon, C. O.; Lee, H. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 301.
- 12 Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z. *Acta Phys-Chim. Sinica* **2009**, *25*(4), 611 (in Chinese). (樊小勇, 庄全超, 魏国祯, 物理化学学报, **2009**, *25*(4), 611.)
- 13 Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z.; Huang, L.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1323.
- 14 Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z.; Ke, F. S.; Huang, L.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(14), 1547 (in Chinese). (樊小勇, 庄全超, 魏国祯, 柯福生, 黄令, 董全峰, 孙世刚, 化学学报, **2009**, *67*(14), 1547.)
- 15 Ryu, J. H.; Kim, J. W.; Sung, Y. E.; Oh, S. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*(10), A306.
- 16 Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(19), 2184 (in Chinese). (庄全超, 魏涛, 魏国祯, 董全峰, 孙世刚, 化学学报, **2009**, *67*(19), 2184.)
- 17 Zhuang, Q. C.; Wei, T.; Du, L. L.; Cui, Y. L.; Fang, L.; Sun, S. G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8614.
- 18 Xu, S. D.; Zhuang, Q. C.; Tian, L. L.; Qin, Y. P.; Fang, L.; Sun, S. G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*(18), 9210.
- 19 Dimov, N.; Kuginov, S.; Yoshio, M. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1579.