

## • 研究论文 •

电化学阻抗谱法研究  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金负极相变过程樊小勇<sup>\*.a,b</sup> 庄全超<sup>b</sup> 魏国祯<sup>b</sup> 柯福生<sup>b</sup> 黄 令<sup>b</sup>  
董全峰<sup>b</sup> 孙世刚<sup>\*.b</sup><sup>(a)</sup> 长安大学材料科学与工程学院 西安 710061<sup>(b)</sup> 厦门大学化学化工学院化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005

**摘要** 以粗糙铜箔为基底, 采用一步电沉积法获得 Cu-Sn 合金, X 射线衍射(XRD)测试结果显示其主要为  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金相. 扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明该合金表面由大量“小岛”组成, 且每个“小岛”上存在大量纳米合金粒子. 充放电测试结果表明, 以该合金为锂离子电池负极, 其初始放电(嵌锂)和充电(脱锂)容量分别为 461 和 405  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 电化学阻抗谱测试结果显示,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在阴极极化过程中分别出现了代表固体电解质界面膜(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; 负极;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金; 电化学阻抗谱; 相变

Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Phase Transformation of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  Alloy AnodeFan, Xiaoyong<sup>\*.a,b</sup> Zhuang, Quanchao<sup>b</sup> Wei, Guozhen<sup>b</sup> Ke, Fusheng<sup>b</sup> Huang, Ling<sup>b</sup>  
Dong, Quanfeng<sup>b</sup> Sun, Shigang<sup>\*.b</sup><sup>(a)</sup> School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061<sup>(b)</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

**Abstract** The Cu-Sn alloy electrode was prepared by a one-step electrodeposition method using rough Cu foil as the substrate, and was determined as the intermetallic composite of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  using an X-ray diffraction (XRD) method. The electrode surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) which displayed “small islands” structure with many nano-particles on it. The first discharge and charge capacities were determined as 461 and 405  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Electrochemical impedance spectra (EIS) indicated that there appeared three arcs in the Nyquist plots respectively representing the impedance of solid electrolyte interphase film, charge transfer and phase transformation in the first lithiation, and their evolutive principles were also investigated.

**Keywords** lithium ion battery; anode;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy; electrochemical impedance spectroscopy; phase transformation

近年来, 便携式电子设备、电动工具、电动自行车以及电动汽车对电化学电源在质量比容量、体积比容量以及环境友好性等方面提出的新的要求促使了锂离子

电池的飞速发展<sup>[1]</sup>. 由于商品化的锂离子电池石墨负极材料目前已接近它的理论容量( $372 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 人们开始寻求其替代材料. 其中, 锡金属与锂合金化具有高的

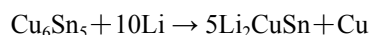
\* E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; fandajiao@yahoo.com.cn

Received October 30, 2008; revised December 26, 2008; accepted March 9, 2009.

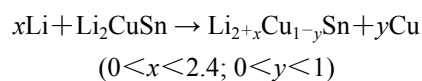
国家重点基础研究和发展规划(973) (No. 2009CB220102)和国家自然科学基金(No. 20773102)资助项目.

理论质量比容量和体积比容量而受到大量科研工作者的关注和研究<sup>[2-8]</sup>。锡作为锂离子电池负极材料主要的缺点是在充放电过程中发生了巨大的体积变化,造成活性材料的粉化和脱落,活性材料与集流体间的电子接触阻抗增大,最终导致其循环性能下降。大量研究表明,将锡与活性或非活性元素进行合金化,可以很大程度上提高其电化学循环性能。在众多合金负极中,Cu-Sn合金被认为是最具潜力的锂离子电池负极材料之一<sup>[7-11]</sup>。Thackray等<sup>[12]</sup>首次发现具有NiAs结构,空间群为P63/mmc的Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>插层化合物能够与金属锂进行可逆合金与去合金化。目前已有大量的方法用来提高Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金的循环性能,这些方法包括合成纳米粒子<sup>[13]</sup>、电沉积薄膜<sup>[14,15]</sup>以及合成多孔材料<sup>[16,17]</sup>等。

另一方面,相变过程普遍存在于锂离子电池电极嵌脱锂过程中,且对电极的电化学性能产生巨大的影响。Aurbach等<sup>[18]</sup>从理论上分析了石墨电极电化学嵌锂的相变原理,且通过电化学技术(循环伏安、恒电位间歇滴定、恒电流间歇滴定和阻抗谱)证实了这一原理。Wang等<sup>[19]</sup>采用两种不同的实验技术(计时电流法和不同电位振幅电化学阻抗谱法)研究了相变对LiFe<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>在两相区的反应动力学影响。Barsoukov等<sup>[20]</sup>采用电化学阻抗谱法研究了锂离子电池正极LiCoO<sub>2</sub>的相变过程。目前,Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金在嵌脱锂过程中的相变过程已经通过*in-situ* XRD法<sup>[21]</sup>和Sn-Mössbauer谱法<sup>[22]</sup>得到证实,且研究发现相变行为对合金电极电化学性能具有很大的影响。研究结果显示Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金嵌锂过程中首先形成Li<sub>2</sub>CuSn结构类型,反应式如下:



Li<sub>2</sub>CuSn进一步嵌锂最终形成Li<sub>4.4</sub>Sn,反应式如下:



Sharma等<sup>[21]</sup>通过理论计算研究了Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金嵌锂形成Li<sub>2</sub>CuSn的反应机理,发现Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>相转变为Li<sub>2</sub>CuSn相的电位平台为0.378 V,与充放电实验结果相一致。

大量研究显示,电化学阻抗谱是研究锂离子电池电极电化学性能,特别是界面特性最有力的技术之一。通过选择不同的等效电路,可以对不同的界面过程进行分析,且可得出电极的衰减机理<sup>[19]</sup>。据我们所知,目前对Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金在嵌脱锂过程中的相变行为已有大量研究,但采用电化学阻抗谱法研究其在嵌脱锂过程中的相变行为的研究却较少。本文将研究Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金在嵌脱锂过程中的相变行为的方法扩展到了电化学阻抗谱法。

## 1 实验部分

Cu-Sn合金通过电沉积的方法沉积到粗糙铜箔上。电沉积溶液包含20 g·L<sup>-1</sup> SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 4 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 180 g·L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1 g·L<sup>-1</sup> 添加剂(a), 1 g·L<sup>-1</sup> 添加剂(b), 0.1 g·L<sup>-1</sup> 添加剂(c), 电流密度为0.5 A·dm<sup>-2</sup>。电沉积前,将粗糙铜箔分别浸到丙酮溶剂和稀盐酸中去除铜箔表面油污和氧化物。电沉积Cu-Sn合金后,电极在80℃下真空干燥24 h。

XRD分析在X'pert PRO X射线衍射仪(荷兰Panalytical分析仪器)上完成,以Cu靶Kα线为辐射源,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围20°~90°,步长0.016°,每步时间15 s。样品的SEM形貌观察在LEO1530型扫描电子显微镜(德国LEO电镜有限公司)上进行。

2025型扣式电池在充满氩气的干燥手套箱中组装而成:以Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金为正极,锂片为负极,Celgard 2400为隔膜,电解液采用1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>-EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二乙酯):DMC(碳酸二甲酯)(体积比,1:1:1,张家港国泰华荣化工新材料公司)。在0.02~1.0 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)电位范围下,以50 mA·g<sup>-1</sup>的充放电倍率进行充放电测试(新威BTS高性能电池测试仪)。以Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>合金为工作电极,锂片为对电极和参比电极,组装成玻璃三电极体系,在PARSTAT 2263综合电化学测试(PRINCETON, Co.)上进行电化学阻抗谱测试。测试前,将电极放电一定容量后,在开路电位下静置1 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu-Sn合金的表面形貌及结构分析

图1给出了粗糙铜箔(a,b)和电沉积Cu-Sn合金后的表面形貌图。由图可观察到,粗糙铜箔表面由大量尺度为5 μm左右,各自分离的“小岛”组成。当粗糙铜箔上电沉积Cu-Sn合金后,电极表面变得更加粗糙,合金延续了铜箔的表面形貌,仍然由大量的“小岛”组成,且“小岛”上存在大量的纳米粒子。该表面结构可缓解嵌锂过程中由于体积膨胀造成的活性材料向上和四周挤压,最终保护活性材料免遭脱落,达到提高电极材料循环性能的目的。

图2为电沉积所得Cu-Sn合金的XRD图。由图可得出Cu-Sn合金由2个相组成:一个为单斜晶系,空间群为C2/c的Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>相(JCPDS NO. 00-045-1488,主要成分);另一个是立方晶系,空间群为Fm-3m的Cu相(JCPDS NO. 00-003-1005,部分贡献来自于基底铜)。

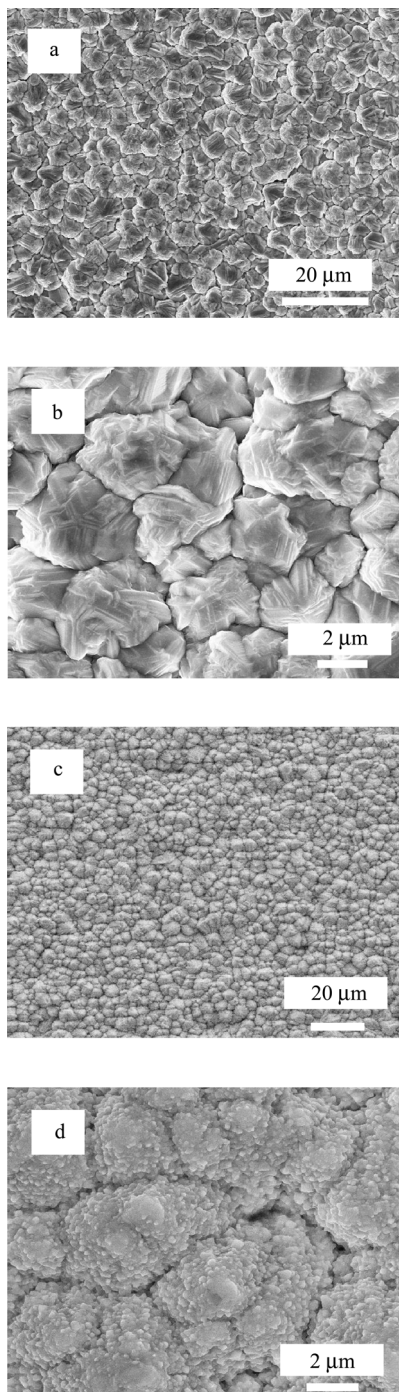


图1 粗糙铜箔表面的低倍率(a)和高倍率(b) SEM图及电沉积 Cu-Sn 合金表面的低倍率(c)和高倍率(d) SEM图

Figure 1 Small magnification (a) and large magnification (b) SEM images of the rough Cu foil, and small magnification (c) and large magnification (d) SEM images of the Cu-Sn alloy on the rough Cu foil

### 2.2 充放电测试

图 3 给出了粗糙铜箔上 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金的首次充放电曲线。由曲线可得出 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金的首次放电(嵌锂)和充电(脱锂)容量分别为 461 和 405 mAh·g<sup>-1</sup>。首次放电曲线分别在 0.4 V 和接近 0.0 V 给出两个主要的放电平台,

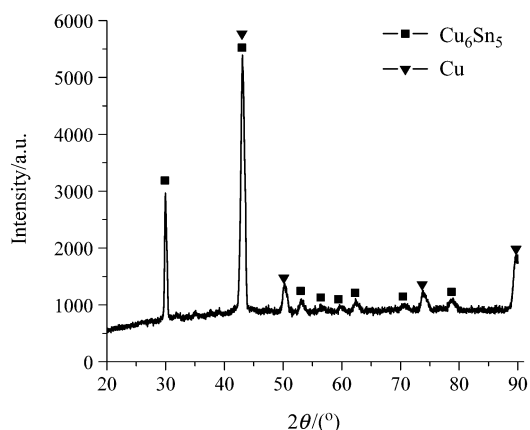


图2 Cu-Sn 合金的 XRD 图  
Figure 2 XRD patterns of Cu-Sn alloy

分别代表了 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 相转变为 Li<sub>2</sub>CuSn 相和 Li<sub>2</sub>CuSn 相转变为 Li<sub>y</sub>Sn (2 < y < 4.4) 相的过程<sup>[10,21]</sup>。由图还可看出 0.4 V 电位平台容量大约 200 mAh·g<sup>-1</sup>。由首次放电曲线的放大图(插图)可观察到在大于 0.6 V 的电位区间内有大约 10 mAh·g<sup>-1</sup> 的容量。图中标出的容量值是阻抗测试的容量位置(将在后面阻抗性能测试中讨论)。

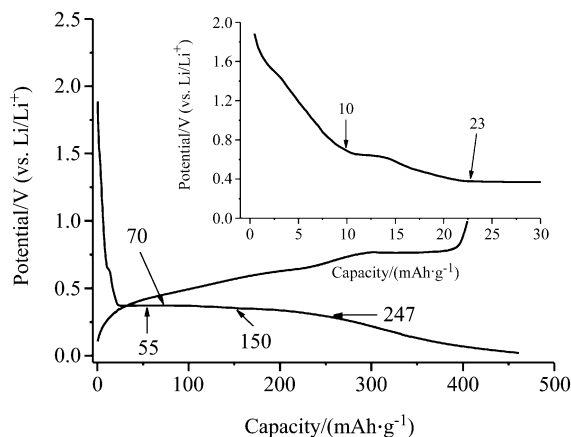


图3 粗糙铜箔上 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金电极的首次充放电曲线  
Figure 3 First discharge/charge curves of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> alloy electrode on the rough Cu foil  
Inset shows the local magnified curve of the first discharge curve

### 2.3 电化学阻抗性能

图 4 给出了首次放电过程中, 放电不同容量后 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金电极的电化学阻抗谱(Nyquist 图)。由图可观察到, 放电之前, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金的 Nyquist 图在整个频率范围内(10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz)表现为一个曲率半径很大的圆弧, 指示了阻塞电极的特征, 即无锂离子的嵌入。当 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 合金电极放电 10 mAh·g<sup>-1</sup> 后, Nyquist 图转变为 3 个分离的区域: 高频区域一个新的圆弧、中频区圆弧和低频区一条斜线。其中高频区和低频区的圆弧曲率半径均远小于新鲜电极的圆弧曲率半径。由充放电曲线(图 3)可

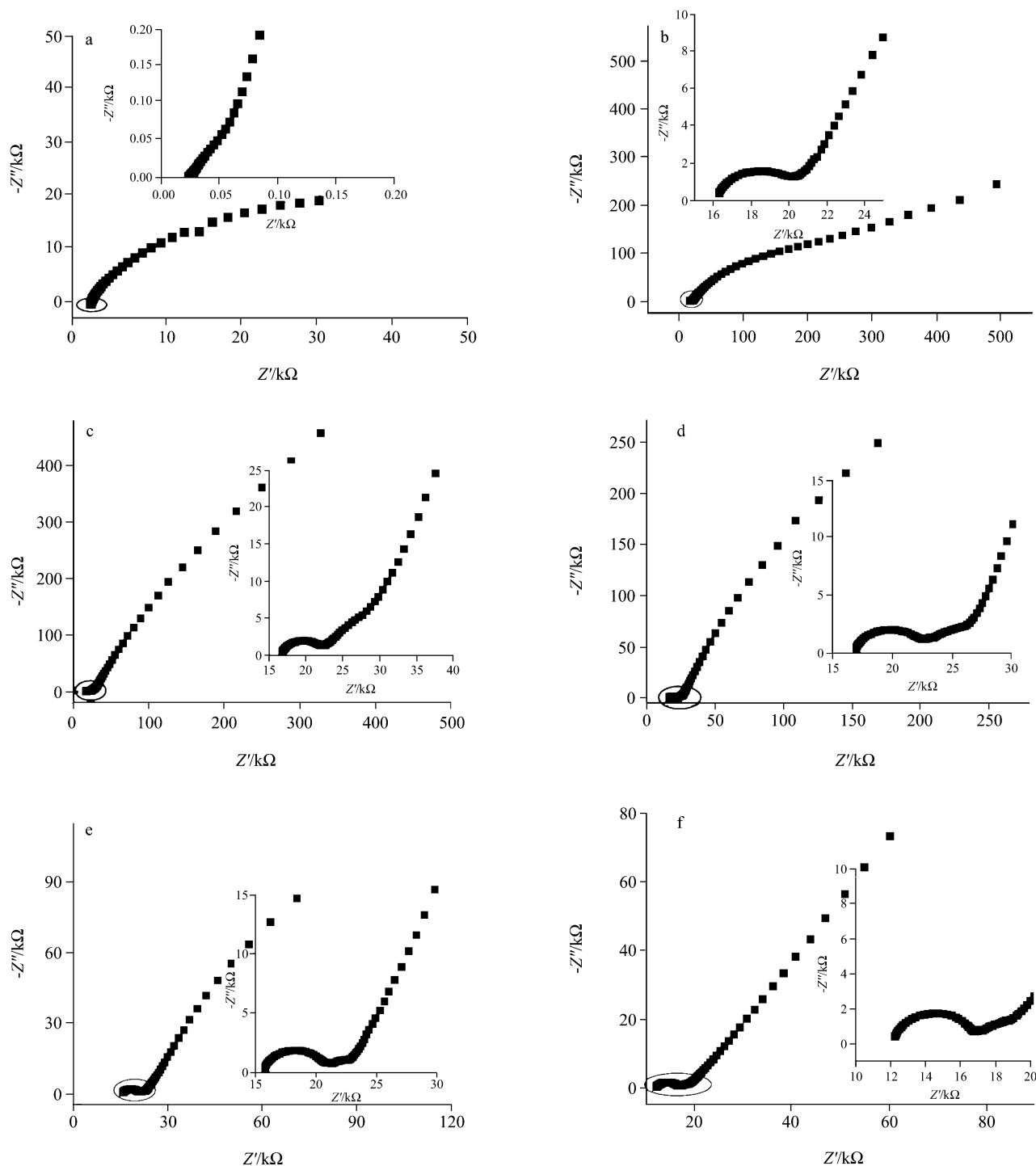


图4 典型放电阶段的电化学阻抗谱(Nyquist图)

Figure 4 Electrochemical impedance spectroscopy (Nyquist presentation) of typical discharge status

(a) Open circuit, (b)  $10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , (c)  $55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , (d)  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , (e)  $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and (f)  $247 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Inset shows the local magnified curves of the region marked by ellipse, respectively

知, 该容量值主要发生在  $0.6 \text{ V}$  以上, 表现为不可逆容量, 所以高频区域的圆弧代表电解质在电极表面分解生成的固体电解质界面膜(SEI膜)的阻抗, 而中频圆弧代表电荷传递阻抗, 低频斜线代表扩散阻抗. 当电极放电  $55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后, 中频区出现了一个新的圆弧. 由图3可观察到,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极放电  $55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后, 电位达到

其主要的放电平台电位, 约  $0.4 \text{ V}$ . 据文献报道<sup>[10,21]</sup>和前面的充放电分析, 该平台电位代表了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相的过程. 由于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相和  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相在物理性能和化学性能方面均存在巨大的差别, 特别是体积变化很大, 所以产生了一个新的相界面. 由于新的相界面的出现, 锂离子在两相中的传输速率产生巨大的差异,

所以在 Nyquist 图中出现了一个新的圆弧, 即低频圆弧. 其他嵌入电极(如石墨、钴酸锂和锰酸锂等)也存在一定的相变, 两相在物理和化学方面的性能差异不大, 特别是体积变化不大, 所以在频率为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz 范围内, Nyquist 图中难以辨认出代表相变阻抗的低频圆弧. 但 Barsoukov 等<sup>[20]</sup>研究发现, 当低频值小于  $10^{-3}$  Hz 后, 低频出现了代表相变阻抗的圆弧. 由图 3 我们还可观察到, 当电极进一步放电时(如  $70, 150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 中频圆弧(代表电荷传递阻抗)进一步向 Nyquist 图的横轴弯曲, 最后接近一个半圆, 代表了大量锂离子的嵌入. 然而, 当电极放电  $247 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后, Nyquist 图中的低频圆弧又转变为一条斜线. 由首次充放电曲线(图 3)可观察到, 当电极放电  $247 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后, 电位不再处于电极的主要放电平台  $\approx 0.4 \text{ V}$ (即  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相), 所以低频代表相变阻抗的圆弧转变为一条代表扩散的直线.

根据以上分析, 我们提出了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极首次嵌锂过程的动力学模型, 如图 5. 在该模型中,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极首次嵌锂过程中存在 3 个主要的界面过程. 首先, 锂离子由溶液传输到达电极表面进入表面 SEI 膜, 在 Nyquist 图中产生了高频圆弧. 然后, 锂离子穿透 SEI 膜进入合金体相, 同时电子从外电路进行补偿, Nyquist 图中产生了中频代表电荷传递阻抗的圆弧(如果电子导电性不好, 可能产生代表电子导电阻抗的圆弧). 最后, 锂离子与  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金反应生成  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  合金相, 由于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相和  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相在物理性能和化学性能方面均存在巨大的差别, 所以产生了代表相变阻抗的圆弧.

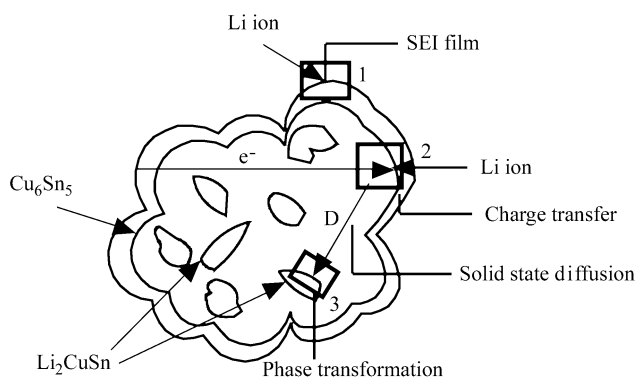


图 5  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极嵌锂过程中的动力学模型

Figure 5 Lithiation kinetic model of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode

根据这一模型, 我们对所得阻抗数据进行了模拟. 图 6 给出了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极放电  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后的阻抗数据, 模拟结果和所使用的等效电路. 其中  $R_s$  代表欧姆电阻,  $R_{\text{SEI}}$ ,  $R_{\text{ct}}$  和  $R_p$  分别为 SEI 膜电阻、电荷传递电阻和相变电阻; SEI 膜电容  $C_{\text{SEI}}$ 、双电层电容  $C_{\text{dl}}$  以及相变阻抗电容分别用恒相角元件(CPE)  $Q_{\text{SEI}}$ ,  $Q_{\text{dl}}$  和  $Q_p$  表示. CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j Y_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1)$$

其中  $\omega$  为角频率,  $j$  为虚数单位  $-1$ . 当  $n=0$  时, CPE 相当于一个电阻;  $n=1$ , CPE 相当于一个电容;  $n=0.5$ , CPE 相当于 Warburg 阻抗. 在本研究中, 当  $0.5 < n < 1$  时,  $Y_0$  被当作一个假电容, 其值近似等于电容  $C$  的值. 由图 6 可观察到, 采用我们提出的等效电路模拟所得结果与实验数据能够很好地吻合, 说明了该等效电路的合理性.

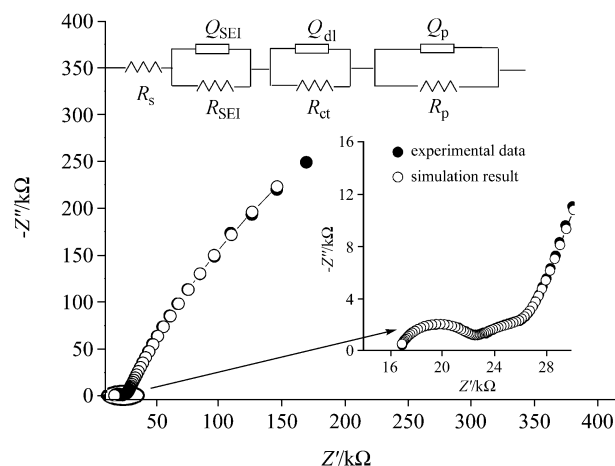


图 6  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极放电  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后的阻抗数据和模拟结果

Figure 6 EIS data and corresponding simulation result of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode suffering discharging  $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$

Inset shows the local magnified curve of the region marked by ellipse

图 7 给出了  $R_p$ ,  $Q_p - Y_0$  和  $Q_p - n$  随放电容量的变化曲线. 由图可得出, 当电极放电容量小于  $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 相变电阻  $R_p$  随放电容量增加迅速减小,  $Q_p - n$  随容量增加迅速增大. 由电极的放电曲线(图 3)可知, 在该容量区间内, 锂离子开始嵌入  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相, 转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相, 所以相变电阻  $R_p$  减小,  $Q_p - n$  增大; 当放电容量在  $80 \sim 110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  区间内, 由于电极内已嵌入大量锂离子, 阻碍进一步嵌锂, 致使相变电阻  $R_p$  随着容量增加而减小的速度变小,  $Q_p - n$  随容量增加而增大的速度变小. 当电极容量大于  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  后,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相的过程变得困难, 致使相变电阻  $R_p$  随容量增大而逐渐增大,  $Q_p - n$  随容量增加逐渐变小. 该结果与 Barsoukov 等<sup>[20]</sup>采用电化学阻抗谱研究  $\text{LiCoO}_2$  相变过程的结果相似, 即在主要的相变区间内相变阻抗较小, 其他区间内较大或无穷大. 由图 7 还可观察到  $Q_p - Y_0$  随容量的增加先迅速增大, 后缓慢增大. 由于电容值与电极表面积成正比, 由  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的嵌锂特性可知其在嵌锂过程中体积不断膨胀, 致使其表面积增大, 所以  $Q_p - Y_0$  随着容量增大而增大.

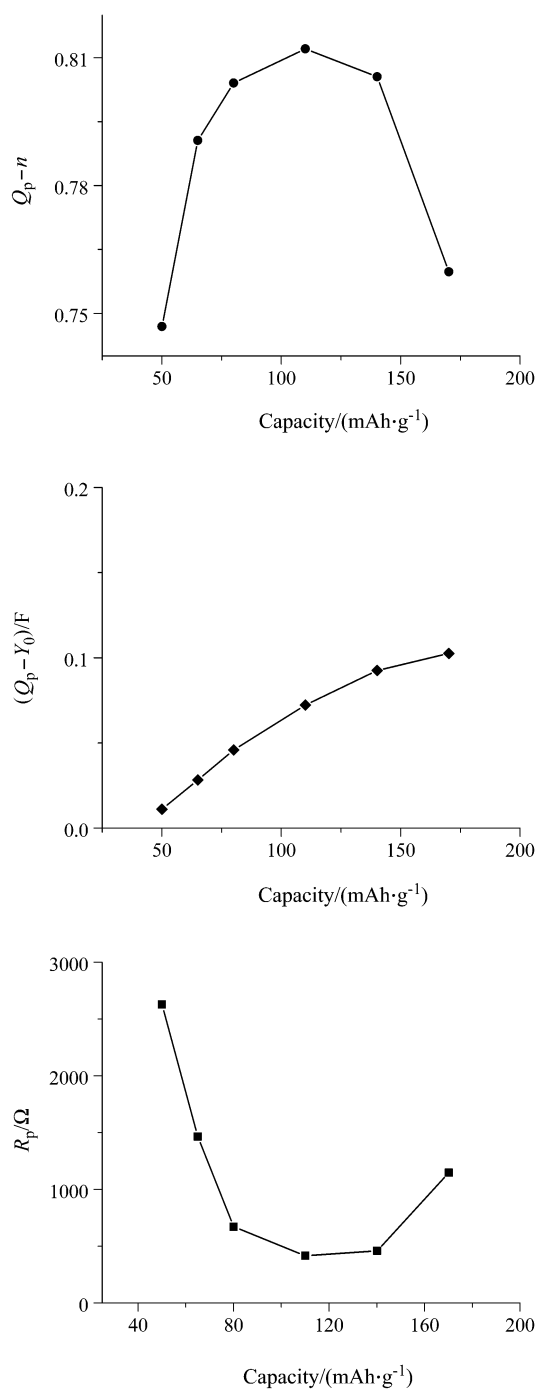


图7  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极首次放电过程中,  $R_p$ ,  $Q_p - Y_0$  和  $Q_p - n$  随放电容量的变化图

Figure 7  $R_p$ ,  $Q_p - Y_0$  and  $Q_p - n$  of the  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode versus discharging capacity in the first discharging process

### 3 结论

通过一步电沉积的方法制备得到  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极. 充放电测试表明其首次放电(嵌锂)和充电(脱锂)容量分别为 461 和 405  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 电极表面形貌和结构分别采用 XRD 和 SEM 进行了表征. 采用电化学阻抗谱法研究

了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在商业电解液中的界面行为, 特别是相转变行为, 并分析了其变化规律.

### References

- Finke, A.; Poizot, P.; Guéry, C.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2364.
- Idota, Y.; Kubota, T.; Matsumoto, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. *Science* **1997**, *276*, 1395.
- Wang, L. B.; Kitamura, S.; Sonoda, T.; Obata, K.; Tanase, S.; Sakaia, T. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1346.
- Shi, L. H.; Li, H.; Wang, Z. X.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1502.
- Tamura, N.; Kato, Y.; Mikami, A.; Kamino, M.; Matsuta, S.; Fujitani, S. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1626.
- Zhang, J. J.; Xia, Y. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1466.
- Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. *J. Power Sources* **1999**, *81*~*82*, 383.
- Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 307.
- Thackeray, M. M.; Vaughey, J. T.; Johnson, C. S.; Kropf, A. J.; Benedek, R.; Fransson, L. M. L.; Edstrom, K. *J. Power Sources* **2003**, *113*, 123.
- Larcher, D.; Beaulieu, L. Y.; Macneil, D. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1658.
- Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Fujitani, S.; Kamino, M.; Yonezu, I. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 48.
- Thackeray, M. M.; Vaughey, J. T.; Kahaian, A. J.; Kepler, K. D.; Benedek, R. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 111.
- Kim, D. G.; Kim, H.; Sohn, H. J.; Kang, T. *J. Power Sources* **2002**, *104*, 221.
- Beattie, S. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A894.
- Pu, W. H.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wan, C. R.; Jiang, C. Y. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4140.
- Ke, F. S.; Huang, L.; Cai, J. S.; Sun, S. G. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6741.
- Shin, H. C.; Liu, M. L. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 582.
- Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1031.
- Hong, J.; Wang, C. S.; Kasavajjula, U. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1289.
- Barsoukov, E.; Kim, J. H.; Kim, D. H.; Hwang, K. S.; Yoon, C. O.; Lee, H. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 301.
- Sharma, S.; Fransson, L.; Sjöstedt, E.; Nordström, L.; Johansson, B.; Edström, K. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A330.
- Fransson, L.; Nordström, E.; Edström, K.; Häggström, L.; Thackeray, M. M. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A736.

(A0810301 Li, L.; Fan, Y.)