

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201405303

www.whxb.pku.edu.cn

氨蒸发诱导法制备纳米结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及其作为高功率型锂离子电池正极材料的性能

滑纬博¹ 郑卓¹ 李龙燕¹ 郭孝东^{1,*} 刘恒² 沈重亨³
吴振国^{1,3} 钟本和¹ 黄令³

(¹四川大学化学工程学院, 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程研究中心, 成都 610065; ²四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064; ³厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用氨蒸发诱导法成功制备出纳米结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 借助 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、高分辨率透射电镜(HRTEM)、能量分散谱(EDS)和比表面测试等表征手段及恒电流充放电测试研究了其晶体结构、微观形貌和电化学性能。研究表明该方法制备出的材料具有良好的 α - NaFeO_2 层状结构, 阳离子混排程度低。纳米片交错堆积而成核桃仁状形貌, 片与片之间形成许多纳米孔, 而且纳米片的侧面属于 {010} 活性面, 能够提供较多的锂离子的脱嵌通道。在室温下及 3.0–4.6 V 充放电范围内, 该材料在电流密度为 0.5C、1C、3C、5C 和 10C 时放电比容量分别为 172.90、153.95、147.09、142.16 和 131.23 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。说明其具有优异的电化学性能, 非常有潜力用于动力汽车等高功率密度锂离子电池中。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 纳米结构; 氨蒸发诱导法; 电化学性能
中图分类号: O646

Synthesis of Nanostructured $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by Ammonia-Evaporation-Induced Synthesis and Its Electrochemical Properties as a Cathode Material for a High-Power Li-Ion Battery

HUA Wei-Bo¹ ZHENG Zhuo¹ LI Long-Yan¹ GUO Xiao-Dong^{1,*} LIU Heng²
SHEN Chong-Heng³ WU Zhen-Guo^{1,3} ZHONG Ben-He¹ HUANG Ling³

(¹Phosphorus Resources Comprehensive Utilization & Clean Processing Center of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China; ²School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China; ³State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: We report on an ammonia-evaporation-induced synthetic method for nanostructured $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material. Powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Brunauer-Emmett-Teller nitrogen sorption, and galvanostatic charge-discharge tests were applied to analyze the crystal structure, micromorphology, and electrochemical properties of nanostructured $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. The results show that it has a well-ordered layered α - NaFeO_2 with little cation mixing. A walnut-kernel-like morphology is formed by nanosheets, leading to a nanoporous material. The lateral plane of nanosheets are {010}-faceted, which could provide multiple channels for Li^+ -ion migration. The electrochemical properties of the lithium cells used this material as cathode are excellent: the specific discharge capacity at 0.5C,

Received: April 23, 2014; Revised: May 29, 2014; Published on Web: May 30, 2014.

*Corresponding author. Email: xiaodong2009@scu.edu.cn.

The project was supported by the Sichuan University Funds for Young Scientists, China (2011SCU11081) and Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, the Ministry of Education, China (20120181120103).

四川大学青年基金(2011SCU11081)和教育部高校博士学科点科研基金(20120181120103)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1C, 3C, 5C and 10C is, respectively, up to 172.90, 153.95, 147.09, 142.16, and 131.23 mAh·g⁻¹ between 3.0 and 4.6 V at room temperature. These excellent features will make the nanostructured LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ become a positive electrode material of potential interest for useful applications, such as in electric vehicles and hybrid electric vehicles.

Key Words: Lithium-ion battery; Cathode material; LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; Nanostructure; Ammonia-evaporation-induced synthetic method; Electrochemical property

1 引言

锂离子电池因循环寿命长、能量密度高、无记忆效应等优点已被广泛应用于便携式电子设备中,同时也最有可能应用于电动汽车(EVs)和混合动力汽车(HEVs)等大型动力电池中。^{1,2} 在锂离子电池中,正极材料相对于负极材料、隔膜和电解液等发展较为滞后,成为制约锂离子电池发展的主要瓶颈之一。³ 而且,目前市场上可用的正极材料很难满足动力电池对高能量密度和高功率密度的需求。⁴ 所以,锂离子电池正极材料的研究至关重要。LiCoO₂是目前研究最为成熟的正极材料,但它因价格昂贵、毒性强、放电比容量低和热稳定性差等因素难以进一步发展。⁵ 与LiCoO₂相比,层状结构LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂具有低成本、容量高、循环性好和环境友好等优点,被认为是最有可能替代LiCoO₂的正极材料。⁶⁻⁸ 但是, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂的锂离子扩散系数较低,导致材料具有较差的倍率性能。^{9,10} 为解决这些问题,科研人员进行了广泛的研究,比如:合成纳米颗粒、¹¹ 包覆¹²和掺杂¹³等。但包覆和掺杂改性会导致材料的容量降低,且纳米颗粒因其较高的比表面积会引起副反应。因此纳米结构的材料因其具有独特的物理化学特性(较大的电极/电解液接触面积、较短的锂离子扩散路径和较易的锂离子嵌入脱出过程等)而受到越来越多的关注。但是制备具有优异电化学性能的纳米结构材料并非易事。Fu等¹⁴通过在共沉淀法制备前驱体的过程中加入辅助剂PVP合成出纳米砖材料;Wang等²采用气相生长碳纤维作为模板剂制备出纳米孔材料;Li等¹⁵采用碳酸锰(MnCO₃)作为自组装模板和锰源,最终制成微纳结构的空心球材料。但是这些方法过程很繁琐,而且大多采用模板剂。所以采用一种简便易行、经济实效的方法制备出纳米结构的LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料面临着巨大的挑战。

众所周知,氨蒸发诱导法常用来制备纳米结构的氧化物或者氢氧化物,^{16,17}但是至今还没有应用在锂离子电池正极材料的制备过程中。本文采用氨蒸

发诱导法制备出纳米结构的LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂正极材料,结果表明该材料不仅具有良好的物理化学性能,而且拥有优异的电化学性能。

2 实验部分

2.1 材料合成

实验所用药品和试剂均购于成都市科龙化工试剂厂。准确称取0.01 mol Ni(NO₃)₂·4H₂O(分析纯,99%)、0.01 mol Co(NO₃)₂·6H₂O(分析纯,99%)、0.01 mol Mn(CH₃COO)₂·4H₂O(分析纯,98%)和0.0315 mol LiNO₃(分析纯,99%)倒入烧杯中,加入去离子水将以上四种混合盐配成2 mol·L⁻¹的溶液。在室温下,将混合盐溶液、18 mL的氨水溶液(10 mol·L⁻¹)并流缓慢滴入不断搅拌的反应釜中,釜内保持真空状态(真空度为(-0.090±0.005) MPa)。加料完毕后,将反应器水浴温度升至50 °C,溶液开始沸腾。随着易挥发组分的蒸出,溶液粘度不断增加,直至体系呈紫红色凝胶状,将凝胶液取出放入烘箱中,150 °C干燥8 h得到固体颗粒。将所得混合物研磨均匀后在550 °C下预烧6 h,在850 °C下煅烧12 h,得到最终产品LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。

2.2 材料表征

材料的X-射线衍射(XRD)分析采用菲利普公司的X'Pert Pro型X射线仪(Cu K_α靶),扫描范围10°-70°,扫描速率6 (°)·s⁻¹。用软件Jada5.0精修计算得到点阵参数和晶胞体积等信息。产物的形貌、微观结构采用日本日立(Hitachi)S-4800扫描电子显微镜(SEM)、使用日本电子JEM-2100高分辨透射电镜(TEM)进行表征和分析。利用Quadrasorb SI型比表面积分析仪(美国康塔公司)测试了材料的比表面积和孔径分布。采用能量分散谱(EDS,日立S4800)分析样品中过渡金属的元素组成。

2.3 材料的电化学性能测试

把LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、乙炔黑以及粘接剂(PVDF)按质量比80:13:7混合,加入适量N-甲基吡咯烷酮调均成浆,然后均匀涂在直径为14 mm的铝

箔上. 经涂抹正极材料的铝箔在 100 °C 真空干燥 10 h、20 MPa 压实后得到电池的正极片. 将正极片、锂片、隔膜(Celgard 2400)和电解液在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 扣式电池. 电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆与碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC) (体积比为 1:1). 采用深圳 Neware 公司的 BTS-5 V 20 mA 充放电测试仪进行电性能测试, 先对扣式电池进行 0.1C 充放电 1 次, 然后再进行其他倍率的测试. 本文中充放电电压为 3.0–4.6 V, 1C=180 mA·g⁻¹.

3 结果与讨论

样品的 XRD 谱图如图 1 所示. 从图中可以看出材料具有典型的层状 α -NaFeO₂ 结构, 空间群属于 $R\bar{3}m$. XRD 图谱中没有发现杂质峰, 其中(006)/(102)和(108)/(110)峰分裂明显, 说明合成了纯相层状材料. 由于 Ni²⁺(0.069 nm)和 Li⁺(0.076 nm)的半径非常接近, 所以 Ni²⁺很容易进入 Li⁺位产生 NiO 相, 从而严重影响材料的电化学性能.¹⁸ (003)和(104)衍射峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)被用来判断材料中阳离子的混排程度, 当 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 小于 1.2 时, 认为发生了较严重的阳离子混排.¹⁹ 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为 1.43, 大于 1.2, 说明它的阳离子混排程度较小. 用 Jada5.0 精修计算的晶胞参数 $a=0.28573$, $c=1.42577$ nm, 与 Ohzuku 等²⁰报道的结果接近. 对于六方层状 α -NaFeO₂ 型晶体, 氧原子的最密堆积可看作在 [001] 或者 [111] 方向稍有扭曲的面心立方结构. c/a 值代表三角扭曲程度, 如果立方结构在 [001] 方向上不存在扭曲, 该理想立方结构

的 c/a 值为 $\sqrt{24}$ (4.899), 所以其值越大说明材料的层状有序性越好. 该样品的 c/a 值为 4.99, 说明该材料的阳离子有序性高, 层状结构完整性好.²¹

图 2(a) 为 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的 SEM 形貌图, 从图中可以看出颗粒类似核桃仁, 由许多纳米片无序错落穿插而成. 纳米片的厚度大约 100 nm, 长度约 200–400 nm, 片与片之间有很多空隙, 具有合适的比表面积(4.07 m²·g⁻¹), 可以促进电解液浸入材料内部. 图 2b 为样品中一个纳米片的 TEM 图, 片的表面很光滑, 边缘较圆润. 从 HRTEM 可以看出纳米片的晶格条纹间距约为 0.47 nm, 与 XRD 中(003)峰的晶面间距(0.475 nm)相符, 说明纳米片的侧面属于 {010} 活性面, 这非常有利于材料倍率性能的提高.²² 样品的 N₂ 吸脱附等温线显示为典型的不可逆 IV 型吸附和 H3 滞后环, 和文献中报道相似.^{2,23} 从图 2(d) 中还可以看出材料的平均孔径大约为 10 nm. EDS 测试表明(图 3), 样品中过渡金属元素(Ni, Co 和 Mn)的化学组成(表 1)接近 1:1:1, 和预想的结果一致. 这种形貌和微观结构可以有效缩短锂离子的扩散路径, 而且促进电解液与材料内部的接触, 从而提高材料的倍率性能.

图 4 为所得样品在 0.2C, 3.0–4.6 V 区间内的首次充放电曲线. 从图中可以看出, 样品的充放电曲线很平滑, 在 3.7 V 左右有一个电压平台. 样品首次放电比容量达到 198.57 mAh·g⁻¹, 库仑效率为 94.46%. 从首次 dQ/dV 曲线中可以看出, 样品在充(放)电时氧化峰(还原峰)电位约 3.76 V (3.72 V), 氧化还原峰的电压范围为 3.6–3.8 V, 对应锂离子从晶格中脱出和嵌入, 发生 Ni²⁺/Ni³⁺/Ni⁴⁺ 的氧化还原反应. 当电压高于 4.5 V 时, 出现了一个很弱的氧化还原峰, 对应发生 Co³⁺/Co⁴⁺ 的氧化还原反应.

样品的倍率循环性能如图 5(a) 所示. 低倍率时, 样品的放电比容量衰减最快, 0.2C 循环 11 次降到了 183.38 mAh·g⁻¹, 这可能是由于电解液在高电压下开始阶段不稳定的结果. 图 5(a) 中也显示了样品在不同倍率下对应的首次放电曲线, 随着倍率的增加, 放电曲线变短、电压平台降低. 说明极化现象随着电流密度的增加而加剧. 在 0.5C、1C、3C 和 5C 下, 样品的放电比容量分别为 172.90、153.95、147.09 和 142.16 mAh·g⁻¹. 即使电流密度到达 1800 mA·g⁻¹, 该材料的放电容量仍保持有 131.23 mAh·g⁻¹, 为 0.2C 下比容量的 66.09%. 这一结果优于文献^{24–26}中所报道的性能, 充分说明了制备的目标产物具有优

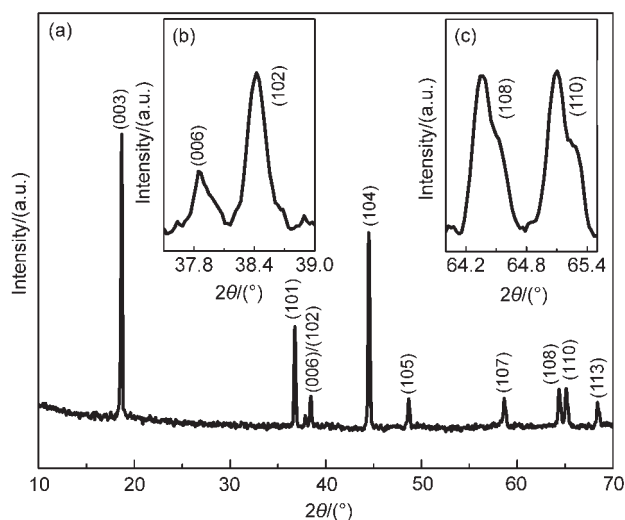


图 1 目标产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the product

(a) 10.0°–70.0°; (b) 37.5°–39.0°; (c) 64.0°–65.5°

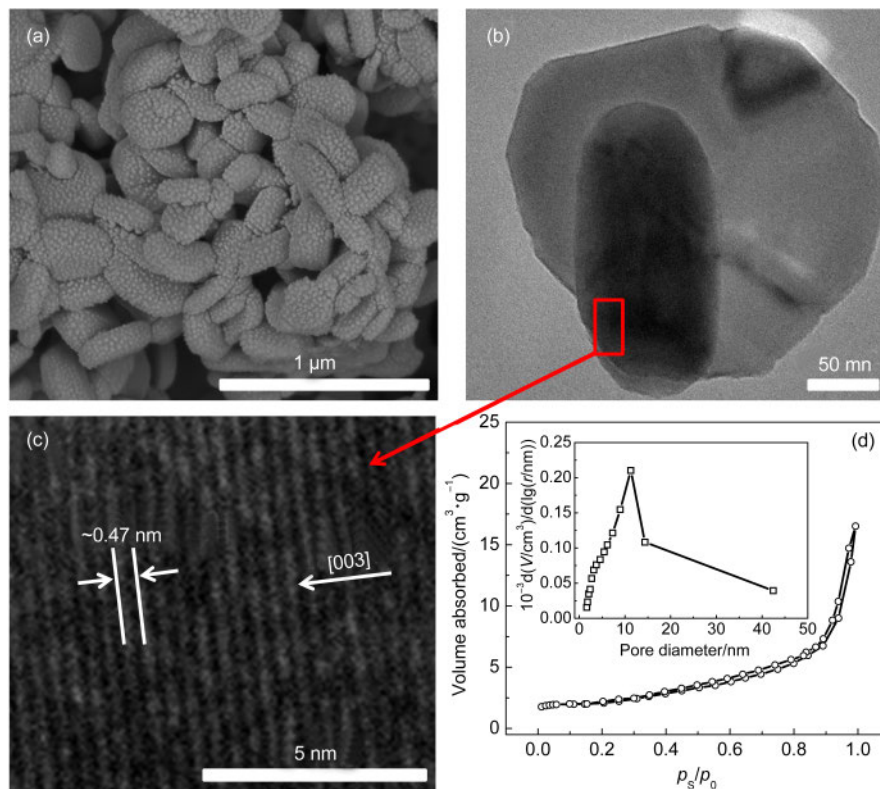


图2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的SEM图(a), TEM图(b), HRTEM图(c)及 N_2 吸脱附等温曲线(d)

Fig.2 SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c), and N_2 adsorption-desorption isotherm (d) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

异的倍率性能. 图5(b)显示样品在3.0–4.6 V, 1C充电、5C放电时的循环性能. 从图中可以明显的看出材料在前30周充放电容量衰减较快, 随后循环过程中容量趋于稳定, 这一现象与文献²⁷报道结果相近. 材料的首次放电比容量为 $142.56 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经

101次循环容量保持率为87.05%. 表明用该方法合成的材料在高电压、高电流密度下具有较好的循环稳定性. 这些良好的电化学性能主要归功于该材料特殊的纳米结构, 它一方面可以缩短锂离子和电子的扩散距离, 利于电解液渗入电极内部, 增大它们的接触面积, 提高材料的倍率性能; 另一方面可以提供合适的比表面积和纳米孔, 有效释放电极材料在循环过程中由体积变化而引起的应力, 有助于增

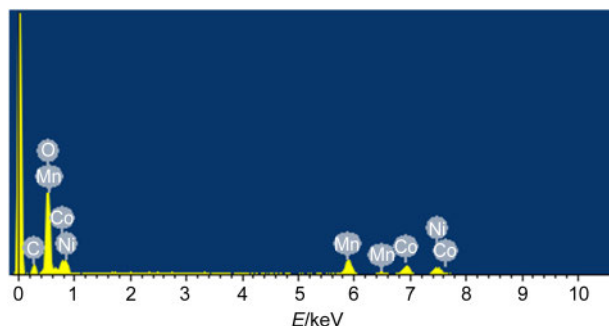


图3 样品的EDS谱图

Fig.3 EDS spectra of the sample

表1 目标产物的EDS测试数据

Table 1 EDS data of the product

Element	w/%	Atomic fraction/%
O K	36.33	67.23
Mn K	20.13	10.85
Co K	21.53	10.82
Ni K	22.01	11.10
total	100.00	

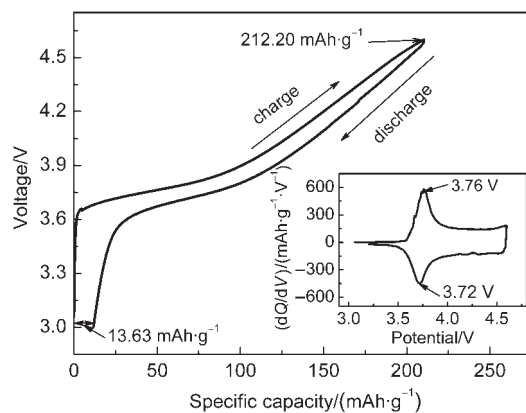


图4 产物的首次充放电曲线和对应的 dQ/dV 曲线(插图)
Fig.4 Initial charge-discharge curve and corresponding dQ/dV plot (inset) of the product

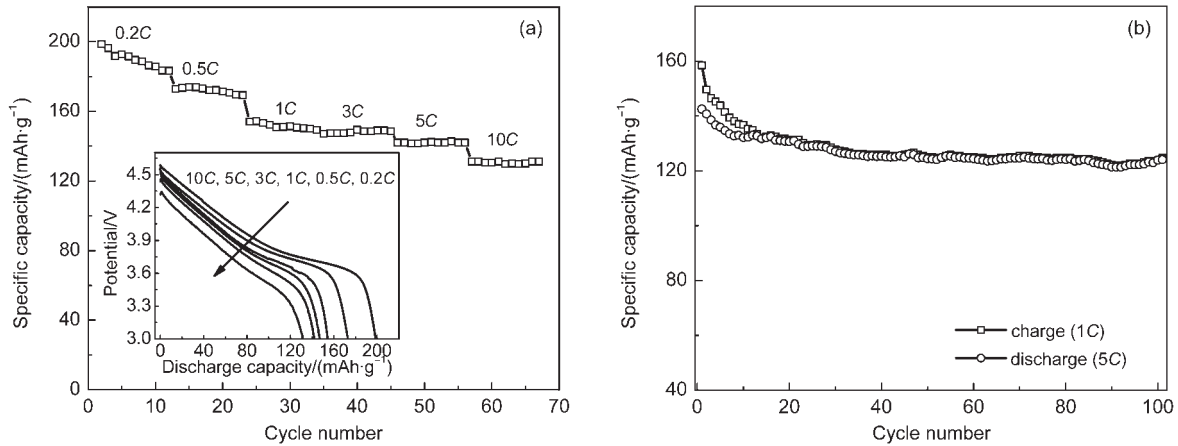


图5 (a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的倍率循环性能和不同倍率下的首次放电曲线(插图); (b) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在高倍率下的循环性能

Fig.5 (a) Rate cycle performance and first discharge curves at different rates (inset) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; (b) cycleability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at high rate

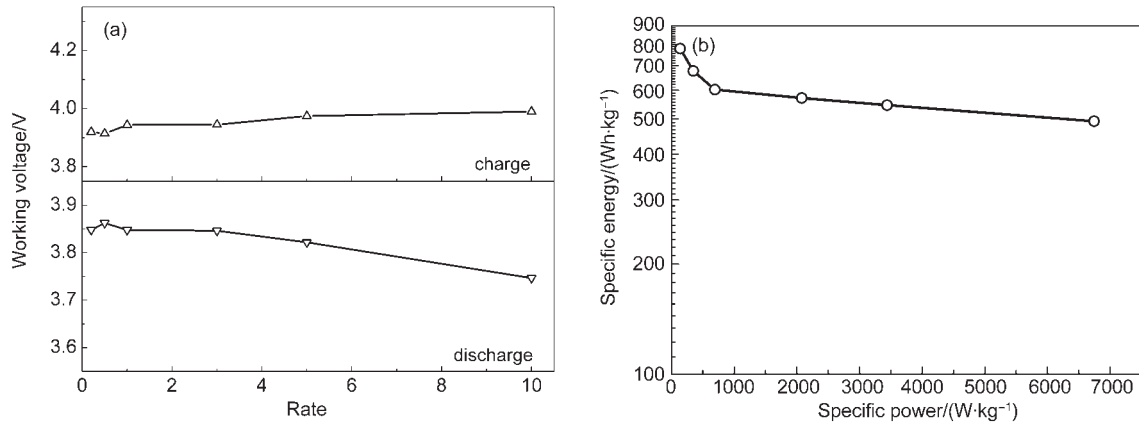


图6 产物在不同倍率下的工作电压(a)和Ragone图(b)

Fig.6 Working voltage at different rates (a) and Ragone curve (b) of the product

强材料的循环稳定性。^{2,15}

样品在不同倍率下的充放电工作电压(中值电压)见图6(a)。随电流密度的增加,充(放)电工作电压大致呈增加(降低)趋势。但是在0.5C时,材料的充(放)电工作电压比0.2C时稍有降低(升高),表明此时电极的极化有所降低。这可能是在早期脱锂过程中, $\text{O}^{2-}-\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-}$ 键通过锂层导致锂层间距扩大,引起锂离子扩散速率增加的结果。⁴图6(b)为各样品的Ragone图,比能量密度(E_s)和功率密度(P_s)由以下公式计算: $E_s = \int Q(V)dV$, $P_s = I \int dV$,^{28,29}其中 Q , V , I 分别代表比容量($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),电压(V),电流密度($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$),计算式中仅包括活性物质质量。在0.2C下,样品的比能量密度为 $779.18 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,当功率密度达 $6473.72 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,其能量密度仍有 $492.98 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,显示出该电极材料在高功率密度工作时仍能保持

较高的能量密度。

4 结论

通过氨蒸发诱导方法成功制备出纳米结构 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,该材料具有完整的层状结构,阳离子混排程度较小。它的形貌酷似核桃仁,其由厚度约100 nm、长度约200–400 nm的纳米片组成,纳米片的侧面属于{010}活性面,片与片之间存在纳米孔,比表面积为 $4.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在3.0–4.6 V进行充放电时,其0.2C首次放电容量为 $198.57 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,10C首次放电比容量为 $131.10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出该材料优异的电化学性能。该方法工艺简单,成本低,有利于实现工业化生产,而且为今后制备高功率型锂离子电池正极材料提供了参考。

References

- (1) Sathiya, M.; Rousse, G.; Ramesha, K.; Laisa, C. P.; Vezin, H.; Sougrati, M. T.; Doublet, M. L.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Walker, W.; Prakash, A. S.; Hassine, M. B.; Dupont, L.; Tarascon, J. M. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 827. doi: 10.1038/nmat3699
- (2) Wang, F.; Xiao, S.; Chang, Z.; Yang, Y.; Wu, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9209. doi: 10.1039/c3cc44360d
- (3) Zhong, Y. J.; Li, J. T.; Wu, Z. G.; Zhong, B. H.; Guo, X. D.; Huang, L.; Sun, S. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1989. [钟艳君, 李君涛, 吴振国, 钟本和, 郭孝东, 黄 令, 孙世刚. 物理化学学报, **2013**, *29*, 1989.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306181
- (4) Kang, K.; Meng, Y. S.; Breger, J.; Grey, C. P.; Ceder, G. *Science* **2006**, *311*, 977. doi: 10.1126/science.1122152
- (5) Ban, C.; Li, Z.; Wu, Z.; Kirkham, M. J.; Chen, L.; Jung, Y. S.; Payzant, E. A.; Yan, Y.; Whittingham, M. S.; Dillon, A. C. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 58. doi: 10.1002/aenm.201000001
- (6) Hu, C. Y.; Guo, J.; Du, Y.; Xu, H. H.; He, Y. H. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2011**, *21*, 114. doi: 10.1016/S1003-6326(11)60686-9
- (7) Yin, K.; Fang, W.; Zhong, B.; Guo, X.; Tang, Y.; Nie, X. *Electrochim. Acta* **2012**, *58*, 99. doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.064
- (8) Xu, Z.; Xiao, L.; Wang, F.; Wu, K.; Zhao, L.; Li, M. R.; Zhang, H. L.; Wu, Q.; Wang, J. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 180–189. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.064
- (9) Wang, H. Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2008**, *24*, 593. [王海燕. 无机化学学报, **2008**, *24*, 593.]
- (10) Zhong, H.; Xu, H. *Acta Chim. Sin.* **2007**, *67*, 147. [钟 辉, 许 惠. 化学学报, **2007**, *67*, 147.]
- (11) Zhang, S.; Qiu, X.; He, Z.; Weng, D.; Zhu, W. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 350. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.021
- (12) Lu, J.; Peng, Q.; Wang, W.; Nan, C.; Li, L.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1649. doi: 10.1021/ja308717z
- (13) Li, J. B.; Xu, Y. L.; Du, X. F.; Sun, X. F.; Xiong, L. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1899. [李节宾, 徐友龙, 杜显锋, 孙孝飞, 熊礼龙. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1899.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205152
- (14) Fu, F.; Xu, G. L.; Wang, Q.; Deng, Y. P.; Li, X.; Li, J. T.; Huang, L.; Sun, S. G. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3860.
- (15) Li, J.; Cao, C.; Xu, X.; Zhu, Y.; Yao, R. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11848. doi: 10.1039/c3ta12375h
- (16) Li, Y.; Tan, B.; Wu, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 567. doi: 10.1021/cm070784g
- (17) Li, Y.; Tan, B.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14258. doi: 10.1021/ja065308q
- (18) Cho, Y.; Oh, P.; Cho, J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1145. doi: 10.1021/nl304558t
- (19) Zhang, X.; Jiang, W. J.; Mauger, A.; Qilu, G. F.; Julien, C. M. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1292. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.029
- (20) Koyama, Y.; Yabuuchi, N.; Tanaka, I.; Adachi, H.; Ohzuku, T. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1545.
- (21) Huang, Z. D.; Liu, X. M.; Oh, S. W.; Zhang, B.; Ma, P. C.; Kim, J. K. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10777. doi: 10.1039/c1jm00059d
- (22) Wei, G. Z.; Lu, X.; Ke, F. S.; Huang, L.; Li, J. T.; Wang, Z. X.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4364. doi: 10.1002/adma.201001578
- (23) Zhang, X.; Shi, W.; Zhu, J.; Zhao, W.; Ma, J.; Mhaisalkar, S.; Maria, T. L.; Yang, Y.; Zhang, H.; Hng, H. H.; Yan, Q. *Nano Research* **2010**, *3*, 643. doi: 10.1007/s12274-010-0024-6
- (24) Mei, T.; Zhu, Y.; Tang, K.; Qian, Y. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12886. doi: 10.1039/c2ra21392c
- (25) Xu, J.; Chou, S. L.; Gu, Q. F.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 172. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.033
- (26) Li, J.; Xiong, S.; Liu, Y.; Ju, Z.; Qian, Y. *Nano Energy* **2013**, *2*, 1249. doi: 10.1016/j.nanoen.2013.06.003
- (27) Holland, C. E.; Weinber, J. W.; Dougal, R. A.; White, R. E. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 32. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00044-7
- (28) Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2330. doi: 10.1002/adma.200600958
- (29) Zhu, Z.; Yan, H.; Zhang, D.; Li, W.; Lu, Q. *J. Power Sources* **2013**, *224*, 13. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.043