

超级电容器用无定形 V_2O_5 电容性能研究

黄建华¹ 赖琼钰^{*,1} 宋建梅^{1,2} 陈联梅¹ 吉晓洋³

(¹ 四川大学化学学院, 成都 610064)

(² 楚雄师范学院, 楚雄 675000)

(³ 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

摘要: 本文采用淬冷法制备了 V_2O_5 样品。采用 FTIR、XRD 对其进行了表征。结果表明所制样品为无定形 V_2O_5 。通过循环伏安法和恒电流充放电测试研究其电容特性, 并探讨了电化学反应机理。电化学性能测试结果表明, 水基电解液种类及浓度、电压范围、扫描速度、电流密度均对无定形 V_2O_5 电容性能产生影响。在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 溶液中, 电位窗口为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$ 范围内, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度下, 无定形 V_2O_5 具有良好的电容性能; 在 $250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 比电容为 $185.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环性能良好。

关键词: 五氧化二钒; 无定形; 超级电容器; 水基电解液; 电容性能

中图分类号: O611.62; O614.51+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0237-06

Capacitive Performance of Amorphous V_2O_5 for Supercapacitor

HUANG Jian-Hua¹ LAI Qiong-Yu^{*,1} SONG Jian-Mei^{1,2} CHEN Lian-Mei¹ JI Xiao-Yang³

(¹ Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Chuxiong Normal University, Chuxiong, Yunnan 675000)

(³ Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: V_2O_5 was prepared by quenching method. The sample was characterized by FTIR and X-ray diffraction (XRD). The test results show that the sample is amorphous V_2O_5 . The capacitive performance of V_2O_5 was measured by cyclic voltammetry (CV) and constant current charge/discharge method. Electrochemical reaction mechanism was also discussed. Electrochemical results indicate that the kinds of the aqueous electrolyte, potential limit, scan rate, current density have influence on V_2O_5 capacitive performance. In the range of $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$, at $250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ constant current density, amorphous V_2O_5 exhibits a specific capacitance value of $185.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ with excellent cyclability in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ electrolyte.

Key words: vanadium oxide; amorphous supercapacitor; aqueous electrolyte; capacitive performance

随着社会的发展, 人们对于绿色能源和生态环境越来越关注, 超级电容器作为一种新型的绿色能源, 因其无可替代的优越性, 越来越受到人们的重视。根据储能机理的不同, 超级电容器可分为靠电极/电解质界面形成双电层的双电层电容器和靠快速、可逆的化学吸附/脱附或氧化/还原反应产生赝电容的赝电容器两类^[1,2]。研究最早和技术最成熟的

是以碳材料作电极的双电层电容器, 它已经在笔记本电脑的记忆电路和一些小功率装置的代用电源方面得到了应用。研究比较活跃的氧化物赝电容器其能量密度比双电层电容器高 10~100 倍。因此, 可适合在电动汽车等有大容量、大功率要求的场合应用。研究最成功的赝电容器主要是以氧化钒^[2-7]为电极材料, 水合 RuO_2 在 H_2SO_4 溶液中比电容可达到

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2006-12-05。

教育部博士点基金资助项目(No.20020610027)。

*通讯联系人。E-mail: laiqy5@sina.com

第一作者: 黄建华, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机非金属材料。

$720 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1[12]}$ 。但钨的价格很高,难于实现产业化。为了降低成本,一些研究者积极寻找用廉价的过渡金属氧化物取代或部分取代氧化钨,其研究主要集中在氧化镍^[8,9]、氧化钴^[10]和氧化锰^[6,11-16]等体系上。

V_2O_5 是一种重要的功能材料,由于其具有层状结构、较高的电压(约 3 V vs Li/Li^+)、大的比容量、资源丰富、价格便宜等特点^[7],因而在很多方面有着广泛的应用。早在 1976 年,人们就对 V_2O_5 作为锂离子电池正极材料进行了研究。近年来,已有用 V_2O_5 替代 RuO_2 作为电极材料,在有机体系中组装成超级电容器的报道^[18-20],但在水体系中,采用 V_2O_5 作为超级电容器电化学活性物质的研究还鲜有报道。

本文采用淬冷法制得了无定形 V_2O_5 样品,并以其作为电化学活性物质,组装成模拟对称型超级电容器。通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电测试研究了水基电解液种类及浓度、电压范围、扫描速度、电流密度对其电容性能的影响。与有机体系相比,水基体系具有导电能力高,可以大电流充放电,环境友好,价格低廉等优点而具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

V_2O_5 、 NaNO_3 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 、 LiNO_3 、乙炔黑和 PVDF,所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

1.2 无定形 V_2O_5 的制备

称取一定量 V_2O_5 粉末于刚玉坩锅中,放在箱式电阻炉中,在空气介质中 800°C 加热熔融 20 min 后迅速将 V_2O_5 熔体倒入装有二次去离子水的烧杯中,并强烈搅拌 30 min,得到粘稠状的棕红色 V_2O_5 溶胶,静置 48 h 得到湿凝胶,将其在 100°C 下真空干燥得样品。

1.3 样品表征

采用美国 Nicolet 公司 170SX 型傅立叶红外光谱分析仪进行红外测试,制样方法 KBr 压片;采用日本理学电机公司 D/max-rA 型旋转阳极 X 光衍射仪对所制样品进行物相 XRD 分析,管压:40 kV,管流 100 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 。

1.4 电化学性能测试

1.4.1 电极的制备

按 70:25:5 的质量比称取 V_2O_5 、乙炔黑及 PVDF,用适量 *N*-甲基吡咯烷酮混样,红外灯下烘干。将烘干样在 4 MPa 的压力下,压在不锈钢集流

极网上制成 $\Phi 5 \text{ mm}$ 的电极片,于 58°C 真空干燥 24 h 待用。

1.4.2 循环伏安测试

以上述电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极,组成三电极体系,在天津市兰力科化学电子技术有限公司 LK2006 型电化学工作站上进行循环伏安测试。具体测试如下:在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$ 电压范围内, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下,通过 CV 测试工作电极分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 及 LiNO_3 水基电解液中的电容性质;在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 电解液中, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下,通过 CV 测试工作电极在不同电位窗口 $0 \sim 0.6 \text{ V}$ 、 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 、 $0.0 \sim 0.8 \text{ V}$ 、 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE) 下的电容性质;在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 电解液中, $-0.2 \sim 0.8 \text{ V (vs SCE)}$ 电压范围内,通过 CV 测试工作电极在不同扫描速度($5 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)下的电容性质。

1.4.3 恒电流充放电测试

以上述电极为工作电极组装成模拟对称型超级电容器。在新威电池程控测试仪上,通过恒电流充放电测试研究工作电极在不同电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 和 LiNO_3 溶液),不同浓度 ($0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) NaNO_3 溶液,不同电流密度 ($50 \sim 450 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的恒电流充放电曲线和电化学活性物质 V_2O_5 的比电容。

本文列出的循环伏安和恒电流充放电测试结果均为经过 20 次循环以后的测试结果。

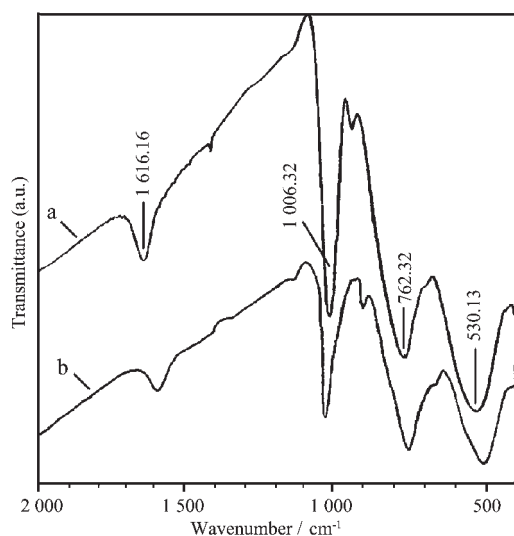
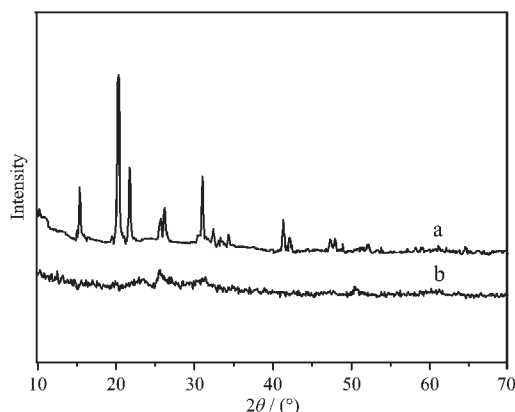
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

样品的红外吸收光谱如图 1 所示,其中图 1a 为本文所制样品的 FTIR 谱图,图 1b 为文献^[21]所制 V_2O_5 干凝胶的 FTIR 谱图。图 1a 中 1006.32 、 762.32 、 530.13 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{V}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 1616.16 cm^{-1} 为 OH 吸收峰,这与样品吸附水有关。由图可见,图 1a 各个吸收峰均与图 1b^[21]吻合得很好,说明本文所制样品为 V_2O_5 。

2.2 XRD 分析

图 2 为样品的 XRD 图,其中图 2a 为晶态 V_2O_5 的 X 射线粉末衍射图,图 2b 为采用淬冷法所制样品的 X 射线粉末衍射图。由图可见,晶态 V_2O_5 的 X 射线衍射峰强且锐,晶态 V_2O_5 经高温淬冷后,所得样品各衍射峰基本消失,说明其为无定形 V_2O_5 。

图 1 所制样品(a)和 V_2O_5 干凝胶(b)^[21]的 FTIR 光谱图Fig.1 FTIR spectra of (a) prepared sample (b) V_2O_5 xerogel^[21]图 2 晶态 V_2O_5 (a)和所制样品(b)的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of (a) crystal V_2O_5 and (b) prepared sample

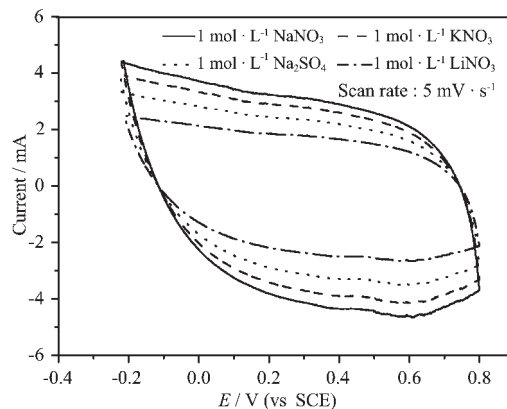
2.3 电化学性能测试

2.3.1 循环伏安曲线分析

2.3.1.1 电解液对循环伏安曲线的影响

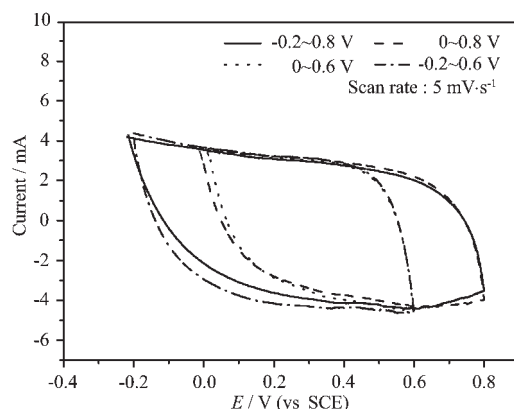
图 3 是 V_2O_5 电极分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 及 LiNO_3 水溶液中, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的 CV 曲线。由图可看出, 在 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE) 扫描范围内, 所有 CV 曲线都关于零电流线为对称, 呈现明显的矩形特征, 展现了良好的电容特性。当扫描方向发生改变时, 有快速的电流响应, 电流在瞬间转向, 说明电极充放电过程中动力学可逆性良好^[13,22]。当扫描速度和扫描电压范围等条件均相同时, 响应电流越大, 则在这种电解液中活性物质比电容越大。实验结果表明 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3

溶液中具有更大的响应电流, 矩形特征更明显, 比电容最大, 其次是 KNO_3 、 Na_2SO_4 和 LiNO_3 溶液。因此, V_2O_5 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中具有更好的电容性质。

图 3 V_2O_5 电极在不同水基电解液中的循环伏安曲线Fig.3 CV curves of V_2O_5 electrode in different aqueous electrolytes

2.3.1.2 不同电位窗口下的循环伏安曲线

电位窗口是超级电容器研究中需要考虑的一个重要因素, 它直接影响超级电容器功率密度和能量密度^[13]。图 4 是 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中, 扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 不同电位窗口下的 CV 曲线。由图可知, 当扫描范围分别为 $0.0 \sim 0.6 \text{ V}$ 、 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 、 $0.0 \sim 0.8 \text{ V}$ 和 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE) 时, 所有 CV 曲线对称性都很好, 呈现较规整的方形特征。因此, V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中电化学电位窗口最大可为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ 。电位窗口越大, 超级电容器功率密度和能量密度也越大。

图 4 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中不同电位窗口的循环伏安曲线Fig.4 CV curves of V_2O_5 electrode on various potential limit in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3

2.3.1.3 不同扫描速度下的循环伏安曲线

图 5 是 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中, 电压范围为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE) 时, 不同扫描速度 ($5 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的 CV 曲线。由图可知, 当扫描速度低于 $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 所有 CV 曲线均具有较好的矩形特征。其中 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 低扫描速度下的 CV 曲线对称性更好, 矩形特征最明显, 说明 V_2O_5 电极在此扫描速度下, 展示了理想的电容特性。从图中可看出当扫描速度较高时, 如 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速度下的 CV 曲线呈现倾斜趋势, 偏离矩形特征。这主要是由于电流增大, 使得短时间内电极上吸附了大量的电解液离子, 造成电极/电解液界面上的离子浓度急速下降, 而电解液中离子扩散传质速度又相对较慢, 界面上的离子数目不能满足电极充放电所需离子数, 因此外加电压虽然不断上升, 但电极上存储的电荷却没有以相应的速度增加^[23], 从而引起电极极化致使 CV 曲线倾斜。因此, V_2O_5 电极的 CV 最佳扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

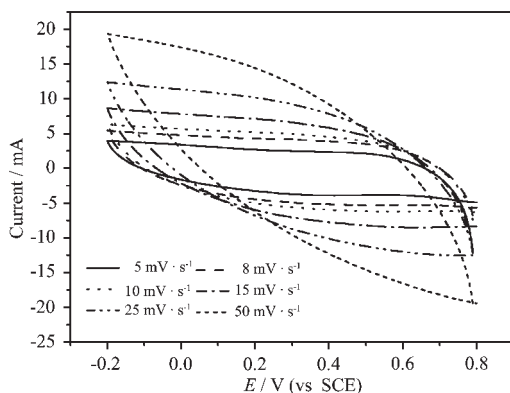


图 5 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of V_2O_5 electrode at different scan rates between -0.2 V and 0.8 V in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$

2.3.2 恒电流充放电测试

2.3.2.1 电解液组分及浓度对电极比电容的影响

图 6 是 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中, 电压范围为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$, $250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的多次恒电流充放电曲线图, 从图中可看出, 电压与时间基本上呈线性关系, 充放电曲线的斜率 dV/dt 保持恒定, 图形具有三角形对称分布, 循环性能很好, 说明 V_2O_5 具有良好的电化学可逆性和充放电循环性能, 展示了良好的电容性质, 与 CV 测试结果一致。

电化学活性物质的放电比电容 $C(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$ 按公式 (1) 进行计算:

$$C = \frac{2i \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

i 为放电电流 (A), Δt (s) 是在放电时电压变化 ΔV (V) 时的放电时间, m 为单个极中 V_2O_5 的质量 (g)。表 1 列出了 V_2O_5 电极分别在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 及 LiNO_3 溶液中的比电容。由表 1 可知, V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 电解液中的比电容最大, 其次是 KNO_3 、 Na_2SO_4 溶液, 在 LiNO_3 溶液中的比电容最小, 这主要是因为 Li^+ 具有较低的电导率和较小的离子迁移速率^[11,14]。尽管 Na^+ 在水溶液中的电导率 ($50.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) 小于 K^+ 在水溶液中的电导率 ($73.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[11], 在阴离子相同的情况下, V_2O_5 电极在 NaNO_3 溶液中的比电容略高于 KNO_3 溶液中的比电容, 这与 Reddy 等^[11]采用溶胶-凝胶法制得的 MnO_2 和 Jeong^[14]等采用不同的还原剂还原 KMnO_4 制备的 MnO_2 在 NaCl 、 KCl 溶液中得到的比电容的结论是一致的。为此, 作者认为 V_2O_5 电极在水溶液中的反应机理可能为:

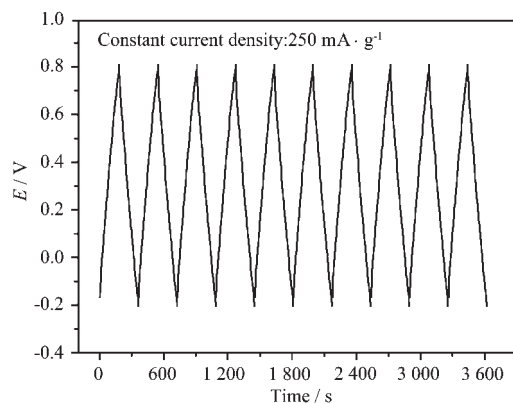
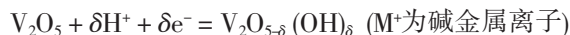


图 6 V_2O_5 电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中 $250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig.6 Constant current charge/discharge curves of V_2O_5 electrode at $250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$

表 1 V_2O_5 电极在不同电解液中的比电容

Table 1 Specific capacitance of V_2O_5 electrode in different electrolytes ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Electrolyte	NaNO_3	KNO_3	Na_2SO_4	LiNO_3
Specific capacitance/ ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	185.1	170.7	150.3	124.5

在电化学反应过程中, 金属阳离子和 H^+ 共同参与了反应, 金属离子的大小、水合离子大小、离子迁移速度、离子在电极材料表面的吸附脱附共同决定

电化学活性物质比电容。因此 V_2O_5 电极在 NaNO_3 溶液中的比电容高于在 KNO_3 溶液中的比电容。在 Na_2SO_4 溶液中,由于 SO_4^{2-} 较大,阻碍了 Na^+ 的移动,因此比电容较低。

V_2O_5 电极在不同浓度 NaNO_3 溶液中的比电容如表 2 所述。由表可知,电极比电容随着 NaNO_3 溶液浓度增加而增大,但比电容增大的趋势在减缓。这是因为当 NaNO_3 溶液浓度在较低范围内时,随着其浓度的增大,溶液中离子数目增加,吸附在电极上的离子数也相应的增加,因而电极比电容也随之增大;当 NaNO_3 溶液浓度较高时,再增大其浓度,由于空间效应和同种离子间的静电排斥作用致使吸附在电极表面的离子数目增加很少,电极比电容也增加较少。在本实验条件下,当 NaNO_3 溶液浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,电极比电容为 $185.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表 2 NaNO_3 溶液浓度对 V_2O_5 电极比电容的影响
Table 2 Effect of NaNO_3 concentration on the specific capacitance of V_2O_5 electrode

Concentration of NaNO_3 / $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.3	0.5	0.8	1.0
Specific capacitance / $(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	151.7	162.4	174.5	183.7	185.1

2.3.2.2 不同电流密度下的恒电流充放电曲线

在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中,电压范围为 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ 内,将 V_2O_5 电极分别以不同电流密度进行恒电流充放电测试,结果如图 7 所示。由图可看出,不论是 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 还是 $450\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 大电流密度充放电,电压与时间基本上呈线性关系,充放电曲线的斜率 $\text{d}V/\text{d}t$ 基本保持恒定,说明 V_2O_5 的电化学性能非常稳定。根据公式(1)计算出不同电流密度下电化学活性物质的比电容(表 3)。由表 3 可知,电流密度为 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,具有比电容为 $280.1\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。尽管随着电流密度的增加,电极的比电容逐渐减少,但当电流密度增加到 $450\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,电极的比电容仍较高,

达到 $144.2\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,说明在大电流下电极充放电性能好,能满足大电流脉冲的要求,并且具有较高的比电容,这可能与 V_2O_5 呈无定形有关,无定形物质有利于离子快速嵌入和脱嵌,在电极表面或者体相内产生快速可逆的化学吸/脱附或者氧化/还原反应从而产生赝电容,而不会引起电极材料结构的严重形变使电极性能受到影响^[6]。在大电流密度下,电极的比电容较低是由于在较短的时间里,质子和离子来不及进入体相,只在电极表面产生作用,使得活性物质的利用率降低,比电容下降。

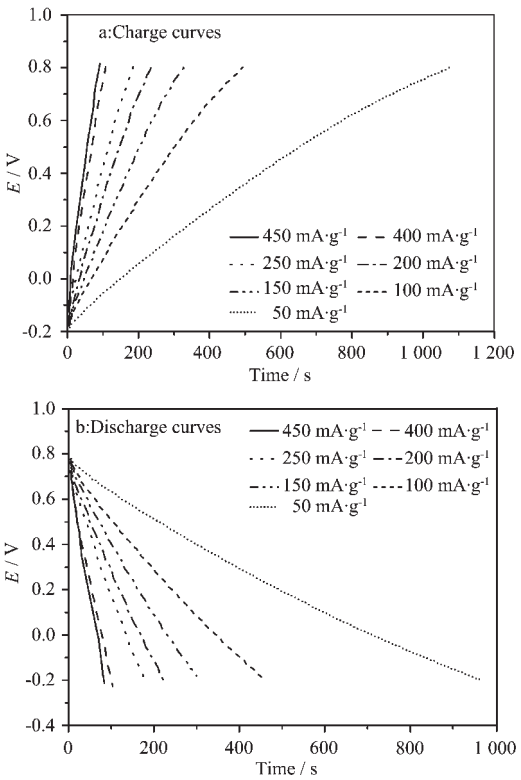


图 7 V_2O_5 电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中不同电流密度下的恒电流充放电曲线

Fig.7 Constant current charge/discharge curves of V_2O_5 electrode in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 at different current densities

表 3 电流密度对 V_2O_5 比电容的影响
Table 3 Effect of current density on V_2O_5 electrode specific capacitance

Current density / $(\text{mA}\cdot\text{g}^{-1})$	50	100	150	200	250	400	450
Specific capacitance / $(\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$	280.1	230.4	215.0	205.8	185.1	150.8	144.2

3 结 论

采用淬冷法可制备无定形 V_2O_5 。以 V_2O_5 做为电化学活性物质,通过循环伏安法和恒电流充放电测试

对其电容性质的研究表明,水基电解液种类及浓度、电压范围、扫描速度、电流密度均对 V_2O_5 电容性能产生影响。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液中, $-0.2\sim 0.8\text{ V}$ (vs SCE) 电位窗口内, $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速度及 $250\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

的恒电流充放电电流密度下, V_2O_5 电极的 CV 曲线对称性很好, 矩形特征明显, 恒电流充放电曲线斜率 dV/dt 保持恒定且呈三角形对称分布, 电化学活性物质 V_2O_5 的比电容为 $185.1 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环性能良好, 展示了理想的电容性质。

参考文献:

- [1] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), DENG Mei-Gen(邓梅根), et al. *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2005**, **20**(3):529~536
- [2] Zheng J P, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**:L6~L8
- [3] Zheng J P, Cygan P J, Jow T R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**: 2699~2703
- [4] Sugimoto W, Kizaki T, Yokoshima K, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:313~320
- [5] Abe T, Inoue S, Watanabe K, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, **358**:177~181
- [6] Wen S, Lee J W, Yeo I H, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **50**: 849~855
- [7] Wang Y G, Zhang X G. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:1957~1962
- [8] Liu K C, Anderson M A. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**:124~130
- [9] WANG Xiao-Feng(王晓峰), LIANG Ji(梁吉), WANG Da-Zhi(王大志), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(1):36~42
- [10] Lin C, Ritter J A, Popov B N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 4097~4103
- [11] Reddy R N, Reddy R G. *J. Power Sources*, **2003**, **124**:330~337
- [12] Lee H Y, Goodenough J B. *J. Solid State Chemistry*, **1999**, **144**: 220~223
- [13] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), HU Yong-Da(胡永达), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(3):389~393
- [14] Jeong Y U, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: A1419~A1422
- [15] Wu M Q, Snook G A, Chen G Z, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**:499~504
- [16] ZHANG Zhi-An(张治安), YANG Bang-Chao(杨邦朝), DENG Mei-gen(邓梅根), et al. *Gongneng Cailiao yu Qijian Xuebao (Journal of Functional Metals and Devices)*, **2005**, **11**(1):58~62
- [17] LIU En-Hui(刘恩辉), LI Xin-Hai(李新海), HE Ze-Qiang(何则强), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(10):1113~1117
- [18] Kudo T, Ikeda Y, Watanabe T, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **152~153**:833~841
- [19] HUANG Chao-Hui(黄朝辉), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴), *Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao (Journal of Functional Metals and Devices)*, **2005**, **11**(3):291~294
- [20] Kim II H, Kim J H, Cho B W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**:A989~A996
- [21] Leroux F, Goward G, Power W P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:3886~3895
- [22] Hu C C, Tsou T W. *J. Power Sources*, **2003**, **115**:179~186
- [23] FENG Yang-Liu(冯杨柳), ZHANG Mi-Lin(张密林), CHEN Ye(陈野), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao (Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2005**, **15**(2):316~320