

掺铝、钴纳米 α -Ni(OH)₂ 的固相合成及电化学性能研究

庄玉贵^{*1} 林东风² 陈秀宇¹

(¹ 福建师大福清分校, 福清 350300)

(² 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 固相法合成了不同铝、钴配比的纳米 α -Ni_{0.8}Co_zAl_{0.2-z}(OH)_{2.2-z-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O。采用 XRD、FTIR、SEM、CT 和恒电流充放电等对其组成、晶相结构和电化学性能进行表征和测定。实验表明, 掺 Co 的物质的量分数在 5%~8% 时有较高的放电比容量、较好的循环稳定性和电极可逆性, 发挥了 Co³⁺ 增强导电性、稳定 α 相结构的多重作用。为 α -Ni(OH)₂ 的应用提供有益的参考。

关键词: 纳米; α -Ni(OH)₂; 掺铝、钴; 固相合成

中图分类号: O614.81³; O946.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1336-06

Solid State Synthesis and Electrochemical Performances of Al-Co-doping Nano α -Ni(OH)₂

ZHUANG Yu-Gui^{*1} LIN Dong-Feng² CHEN Xiu-Yu¹

(¹ Fuzhou Branch of Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350300)

(² Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: The nano α -Ni(OH)₂ of doping different Al and Co ratio were synthesized by solid-state reaction, then their constitution, conformation and electrochemical performance were determined by XRD, FTIR, SEM, CT and galvanostatic charge-discharge test. Furthermore it was found that the α -Ni_{0.8}Co_zAl_{0.2-z}(OH)_{2.2-z-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O ($z=0.05\sim0.08$) sample had higher discharge specific capacity, stability and electrode reversibility. The multiple function of Co³⁺ had fully been displayed in enhancing the conductivity, α phase structure stability. The results are significant to the use of α -Ni(OH)₂.

Key words: nanometer; α -Ni(OH)₂; Al-Co-doping; solid state synthesis

为了提高氢氧化镍电极材料的放电比容量, 近年的研究热点正转向 α -Ni(OH)₂ 的研制^[1-12]。因为 α -Ni(OH)₂ 与 γ -NiOOH 的转化, 其理论比容量可达 480 mAh·g⁻¹, 约是 β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH 的转化的 1.7 转化的 1.67 倍^[8]。且 H⁺在 α 相中扩散速率快, α/γ 的转化引起的电极变形较 β/β 转化的小^[8]。但电化学法制备的 α -Ni(OH)₂ 在碱性介质中稳定性差, 尤其在充放电中易转化为 β -Ni(OH)₂^[2]。许多研究者以液、固相等共沉积研制出分别或共同掺杂了 Zn²⁺^[2,13,14]、

Co³⁺^[15]、Co²⁺^[2,15-17]、Fe³⁺^[2]、Mn³⁺^[18]、Al³⁺^[2-11,19-23]等高价离子的 α -Ni(OH)₂。结果表明, 掺杂离子稳定 α 相必须满足: 掺杂金属离子需高电荷、在强碱中稳定、且半径较小(包括嵌入 α 相层间的阴离子); 掺杂量能保证 α 相内有足够过剩的电荷^[2,24]。一般掺杂的 +3 价离子的物质的量分数要大于 20% 才能达到稳定性要求。其中掺加 Al³⁺, 因其价廉、质量含量低(摩尔质量小)、不变价, 除能稳定 α 相外, 还能提高放电比容量和放电电位平台, 显示较大优势。但材料活化较难, 大倍

收稿日期: 2009-05-04。收修改稿日期: 2009-05-25。

福建省教育厅科研项目(KB08247)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhuangyugui2004@sina.com

第一作者: 庄玉贵, 男, 56 岁, 副教授; 研究方向: 化学电源材料。

率放电性能较差^[25]。少量钴粉及 Co(OH)₂、CoOOH 等对 Ni(OH)₂ 起到明显的增强导电、提高电化学活性和放电比容量作用^[15-17]。而掺加方式亦多种多样。有表面化学包覆^[26-28]、表面电镀^[29]、共沉积^[16,17,24,30]、外掺^[17]等。根据掺杂能增强 α -Ni(OH)₂ 稳定性的原理,共沉积时掺加的 Al³⁺、Co³⁺等部分取代了 Ni²⁺,剩余的正电荷吸引了 CO₃²⁻等负离子进入 α 相结构的层间,它们对稳定 α 相结构起了重要作用^[24]。本实验采用的固相共沉积时掺加的虽然是 Co²⁺,但在反复过充电的化成过程能被氧化成 CoOOH,且不易被还原^[7]。对稳定 α 相结构起了与 Al³⁺同样的作用^[15]。同时氧化生成的 CoOOH 的电导率达 12.8 S·cm⁻¹^[31],又能起到增强导电、提高电化学活性和放电比容量等作用^[24]。选择的固相法^[19]是利用反应物含的结晶水,不但可在常温反应,而且易形成纳米微晶,使 H⁺在其间传递和扩散距离变短,有利提高材料的电化学活性^[31]。本文的材料制备、表征和电化学性能研究尚未见报道。其结果可为 α -Ni(OH)₂ 的应用提供有益的参考。

1 实验方法

1.1 掺铝、钴纳米 α -Ni(OH)₂ 的制备

Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 为分析纯试剂,按设计比例在玛瑙研钵中拌匀后研磨 1 h,再加入适量 KOH 和 Na₂CO₃ 研磨 1 h,60 ℃ 保温 10 h 后,得含不同 Al、Co 量的浅绿色粘状 Ni(OH)₂。热水洗涤、抽滤数次,直至滤液 pH 值约等于 8。乙醇抽洗 2 次,60 ℃ 烘干 10 h。样品研细待用。

1.2 样品表征

X 射线粉末衍射(XRD):Panalytical Xpert 多晶粉末 X 射线晶体衍射仪,荷兰。铜靶, K α ₁,管电压 40 kV,电流 20 mA,扫描速率 8°·min⁻¹,扫描范围 2 θ 为 10°~70°之间。扫描电镜观察(SEM):PHILIPS 公司的 LX-400 扫描电镜,荷兰。加速电压 20 kV。傅立叶变换红外光谱分析(FTIR):NICOLET 380 红外光谱仪,美国。KBr 压片,扫描范围 600~4 000 cm⁻¹。样品的组成用滴定法(CT)测定^[4]。

1.3 样品的电化学性能测定

待测粉末样品和适量导电剂在玛瑙研钵中研匀,加浓度约为 1%羟丙氧基甲氧基纤维素(HPMC)水溶液适量为粘合剂,调成膏状,涂覆于泡沫镍上。60 ℃ 烘干 10 h。油压机上以 20 MPa 压成约 0.3 mm 厚带有镍条耳的电极片。以过量金属氢化物为对电极。在 6 mol·L⁻¹ KOH 加 0.6 mol·L⁻¹ LiOH 的电解质

溶液中浸泡 24 h。在 LAND 电池测试系统中恒电流测定电极放电比容量。充放电制度:0.1 C 充电 15 h,静置 30 min,0.2 C 放电至 0.1 V(vs. Hg/HgO)。循环活化 5 周后,改为 0.2 C 充电 7.5 h,静置 30 min,0.2 C 放电至 0.1 V(vs Hg/HgO)。循环 25 周后,改为 5 C 充电 18 min,静置 30 min,5 C 放电至 0.1 V(vs Hg/HgO),循环 20 周。

样品循环稳定性试验:为排除掉粉和负极片恶化,开放式富液模拟电池中,正负极片经 20 MPa 压片后,两面再包上泡沫镍以 15 MPa 压实。正极包以隔膜后,以“三明治”式配上过大量的两片负极片后夹紧。在 KOH 溶液中浸泡后,充放电制度如上述。已经过 50 周循环的电极片先 0.2C 充放电 5 周以回充放电容量后,再 5C 充放电循环 250 周。

2 结果与讨论

2.1 组成、形态、结构

CT 测定的样品 a、b、c、d 的组成分别接近于合成时的原料配比: Ni_{0.8}Al_{0.2}(OH)_{2.2-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O、Ni_{0.8}Co_{0.02}Al_{0.18}(OH)_{2.18-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O、Ni_{0.8}Co_{0.05}Al_{0.15}(OH)_{2.15-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O、Ni_{0.8}Co_{0.08}Al_{0.12}(OH)_{2.12-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O(但水的含量比 α -4Ni(OH)₂·3H₂O 略大,可能与吸附水有关。以下均以 a、b、c、d 代表其样品组成)。

各样品的衍射图比较见图 1。与 PDF# 38-715 卡比对,均在 11.5°、22.2°、34.6°、38.8°、46.8°、60.6° 附近有典型的 α -4Ni(OH)₂·3H₂O 相结构的 003、006、102、105、108、110 晶面衍射峰,34.6°至 38.8°的不对称分裂峰是 α 相层间呈涡旋状结构的特征峰。且各峰型明显加宽。说明样品是晶粒较小、晶体缺陷程度较大的 α 单相含 Al 或含 Al、Co 的 Ni(OH)₂。此外掺 Co 后的半峰宽有所增大,衍射峰强度亦有减弱。此

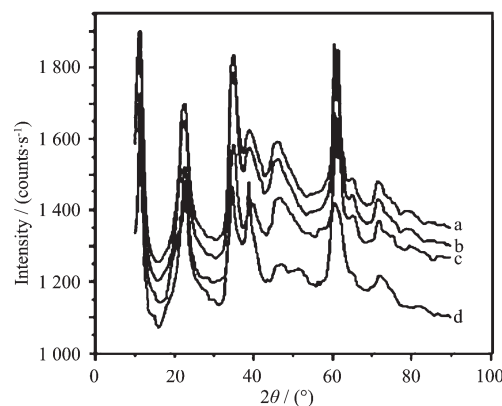


图1 样品的衍射图

Fig.1 XRD patterns of samples

结果与文献^[17]的晶体缺陷有所增加,晶粒有所减小一致。有利于提高镍电极的电化学活性和放电容量。谢乐公式计算各样品的晶粒粒径均在 7~20 nm 范围。

图 2 为样品 a、b、c、d 的 SEM 图。从中可见各样品均为形状不规则的粉粒,且粉粒的粒径大小不等,

大多数属亚微米级范围。比谢乐公式计算的晶粒粒径分布范围大些。可见各样品均有较大程度的团聚。粉粒较小有利于增加粉末的比表面,减小 H^+ 在其间传递扩散的途径。共熔体中 Co^{2+} 或 Al^{3+} 的量的多少不明显影响粉体的外形和大小。

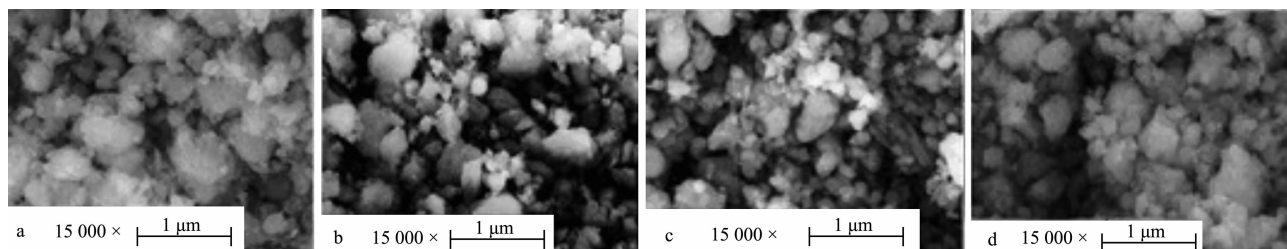


图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM patterns of samples

图 3 是样品 a 和 c 的 FTIR 比较。可见掺钴前后的红外谱图基本一致。图中的 3500 cm^{-1} 附近是氢键中羟基的弯曲振动频率 $\sigma(OH)$ 的吸收,且峰被显著加宽。这是因为 $Ni(OH)_2$ 中的 OH 通过氢键与进入 $\alpha-Ni(OH)_2$ 层状结构的层间水和 CO_3^{2-} 作用,使羟基处于非自由构型状态^[15]。 β 相的 3635 cm^{-1} 特征尖峰消失,可排除样品中掺杂有 β 相^[24]。掺钴后样品 c 吸收峰稍有紫移且锐化,说明活化前 Al^{3+} 比例稍小时氢键作用也稍弱。 1631 cm^{-1} 是水伸缩振动频率的 $\nu(OH)$ 的吸收峰。可见 $\alpha-Ni(OH)_2$ 不但有吸附水,还因为具有较宽层间距而允许插入层间的结构水。 1382 cm^{-1} 和 727 cm^{-1} 附近的峰是 D_{3h} 群对称结构的 CO_3^{2-} 的伸缩振动频率 σ, ν 的振动模式产生的^[15]。表明有 CO_3^{2-} 存在。样品 a 的吸收峰较强说明未掺钴的样品 Al^{3+} 比例稍大,此时插进层间的 CO_3^{2-} 也稍多。这是由于固相共沉积时参加的 Al^{3+} (以及随后 Co^{2+} 在反复过充电活化被氧化成的 Co^{3+} ^[17]) 部分取代了 Ni^{2+} , 剩余的正电荷吸引了 CO_3^{2-} 等负离子进入 α 相结构的层间。它们均对稳定 α 相结构起了重要作用^[15]。

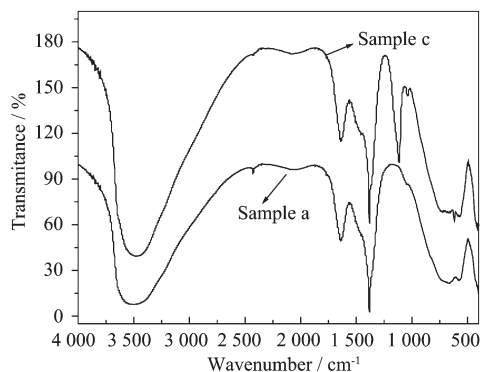


图 3 样品 a 和 c 的 FTIR 图

Fig.3 FTIR pattern of sample a and sample c

也正由于这些层间水和 CO_3^{2-} 等的存在,改变了 H^+ 在 $Ni(OH)_2$ 晶相内的扩散机理,有利于加快 H^+ 在 $\alpha-Ni(OH)_2$ 中的扩散,提高其电化学活性^[31,32]。

2.2 电化学性能

样品电极相对于 Hg/HgO 测定的电化学性能见表 1。比较其中含不同铝、钴比例的样品的放电比容量,显然在 0.2C 放电的前 5 个循环,比容量均在

表 1 样品的电化学性能比较

Table 1 Comparison of Electrochemical Performances among the samples

Sample	a	b	c	d
Specific capacity (The 6th cycle at 0.2C, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	418.3	429.1	438.8	446.7
Specific capacity (The 30th cycle at 0.2C, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	405.8	421.2	430.5	438.2
Specific capacity (The 50th cycle at 5C, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	320.2	335.4	360.4	368.8
Loss rate of specific capacity of 30th~50th cycle (%)	21.1	20.4	16.3	15.8
Specific capacity (The 250th cycle at 5C, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	221.6	257.2	307.2	306.0
Loss rate of specific capacity of 51th~250th cycle(%)	30.94	22.51	16.68	16.71
Difference of median charge-discharge potential (The 20th cycle at 5C, mV)	264	208	201	194

400 mAh·g⁻¹ 以上(以纯 Ni(OH)₂ 计, 以下同)。超出 β/γ 转变的 289 mAh·g⁻¹ 理论比容量 100 mAh·g⁻¹ 以上, 说明充放电中基本属于 α/γ 转变^[12]。a 样品改为 5 C 充放电 20 周(即第 50 周)后, 与 0.2C 第 30 周的比容量 405.8 mAh·g⁻¹ 相比, 比容量下降了 21.1%。而 c、d 样品约只下降 16%。表明大倍率充放电性能有所改善。b 样品的充放电性能居于 a 与 c、d 之间。c、d 样品比较, 0.2C 放电至第 30 周的比容量分别为 430.5 和 438.2 mAh·g⁻¹。5C 放电 20 周(即第 50 周)后的比容量仍保持在 360.4 和 368.8 mAh·g⁻¹, 二者相差不大。

进一步的充放电循环稳定性实验结果见图 4。样品 a、b、c、d 经 250 周的 5C 充放电循环后, 放电比容量分别由最高时的 320.9、331.9、368.7、367.4 mAh·g⁻¹ 下降到 221.6、257.2、307.2、306.0 mAh·g⁻¹, 下降率依次为 30.94%、22.51%、16.68%、16.71%。可见经体相掺钴后, 较大倍率充放电循环稳定性也有一定的改善。排除掉粉和负极片恶化, 而开放式富液模拟电池的较大倍率充放电引起的温升影响也大大降低。所以比容量的下降主要应是正极极化的增强, 内阻增大, 使放电深度逐渐降低, 从而影响充放电效率。如文献^[31]所述, 掺钴后经活化形成的 CoOOH 导电网络, 改善了 Ni(OH)₂ 晶格间电子的传导性, 即使大倍率充放电, 也未造成电荷的堆积^[31], 也就没有形成起副作用的势垒, 在 Ni(OH)₂ 中起稳定的微电流收集器的作用, 从而提高了活性物质的循环稳定性^[34]。

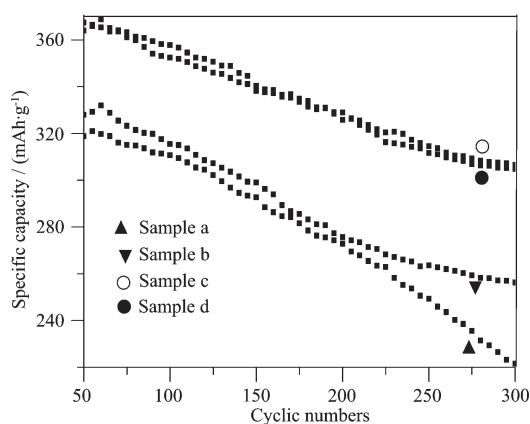


图 4 各样品 5C 充放电电稳定性曲线

Fig.4 Curves of charge/discharge stability of samples at 5C

考虑到钴的价格较贵, 且摩尔质量较铝大。所以本实验中保持掺杂量 20% 不变时, 钴的共沉积的物质的量分数以 5% 的配比是适宜的。与季益刚等^[24]用

硫酸盐合成的样品的结论相似。

另外, 考察图 5 中各样品 5C 的第 50 周充放电中值电位之差, c、d 样品分别为 211 和 204 mV, 比 a 样品的 264 mV 分别降低了 53 和 60 mV。表明 α -Ni_{0.8}Co_{0.2}Al_{0.2-z}(OH)_{2.2-z-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O 中, 当活化后含有适量的 CoOOH 时, 充电电位降低明显, 使充放电可逆性有一定程度的改善^[35,36]。图 6 中各样品第 30 周的 0.2C 充放电电位比较, 也有类似改善。

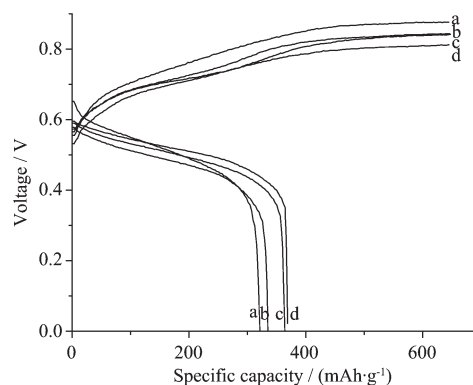


图 5 各样品 5C 充放电第 50 周的曲线

Fig.5 Charge/discharge 50th curves of samples at 5C

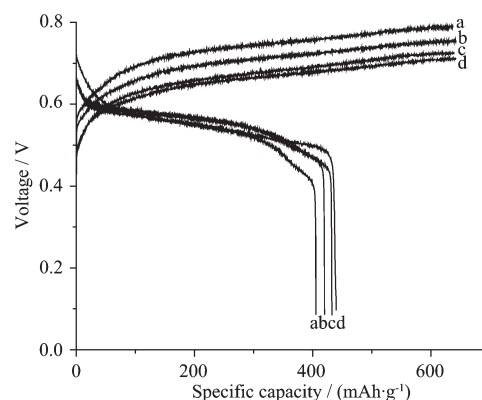


图 6 各样品 0.2C 充放电第 30 周的曲线

Fig.6 Charge/discharge 30th curves of samples at 0.2C

以上电化学性能的改善可归结为, 因 Ni(OH)₂ 是 P 型半导体, 导电性较差。被氧化成 NiOOH 的电导率为 0.15 S·cm⁻¹, 而 CoOOH 的电导率达 12.8 S·cm⁻¹^[31], 当在纳米级 Ni(OH)₂ 样品内部形成均匀的 CoOOH 导电网络时, 无疑对提高其电导率、降低电极的欧姆极化有利。同时 Co³⁺产生的有效正电场比 Al³⁺更强, 能与 Al³⁺起协同作用, 增强了正电荷对 OH⁻等负离子的作用, 使 α -Ni(OH)₂ 与 γ -NiOOH 在强碱性电解液中的充放电循环稳定性得以增强。

3 结 论

固相法合成掺不同铝、钴量的 α -Ni(OH)₂, 经 XRD、SEM、FTIR、CT 等表征, 样品为 α 相晶体, 缺陷随掺钴量增大而略有增加, 晶粒粒径 7~20 nm。团聚成不规则形状粉体, 粒径属亚微米级范畴。

恒电流充放电表明, 保持掺铝、钴的物质的量分数之和为 20%, 在试验量范围随着掺钴量的增加, 样品的某些电化学性能得到逐步优化。其中 α -Ni_{0.8}Co_{0.05}Al_{0.15}(OH)_{2.15-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O 室温时的 0.2C 循环第 30 周的放电比容量达 430.5 mAh·g⁻¹, 比不掺钴的 α -Ni_{0.8}Al_{0.2}(OH)_{2.2-0.5y}(CO₃)_y·xH₂O 高约 40 mAh·g⁻¹。5C 充放电至第 50 周的放电比容量仍然维持在 360.4 mAh·g⁻¹。其大倍率充放电效率也有所改善。5C 循环约 300 周后放电比容量只减少约 17%, 比较不掺钴的约 31% 的减少率, 其较高倍率充放电循环稳定性也有改善。5C 循环第 50 周的充放电电位中值之差为 211 mV, 比不掺钴的减少 53 mV, 即可逆性也有一定的改善。充分发挥了 CoOOH 增强导电性、降低充电电位、提高放电比容量和稳定 α 相结构的多重作用。为 α -Ni(OH)₂ 的应用提供有价值的参考。

参考文献:

- [1] Paul G, John A, Dennis C. *J. Power Sources*, **1999**, **80**:157~163
- [2] WANG Zhan-Liang(王占良), TANG Zhi-Yuan(唐致远), LEI Rong(雷 荣). *J. Liaoning Chem. Indus. (Liaoning Huagong)*, **2001**, **30**(2):57~63
- [3] David E R, Alvin J S, Peter S, et al. *J. Power Sources*, **1997** (65):231~233
- [4] ZHUANG Yu-Gui(庄玉贵), LIN Dong-Feng(林东风), YANG Ji-Man(杨吉满), et al. *Chinese J. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2008**, **26**(50):577~583
- [5] ZHUANG Yu-Gui(庄玉贵), LIN Dong-Feng(林东风), CHEN Xiu-Yu(陈秀宇). *J. Nankai Univ. (Nat. Sci.) (Nankai Daxue Xuebao Ziran Kexue)*, **2008**, **41**(5):96~102
- [6] LIU Yuan-Gang(刘元刚), TANG Zhi-Yuan(唐致远), XU Qiang(徐 强), et al. *Chinese J. Inorg. Mater (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**, **23**(2):291~294
- [7] Ren J X, Zhou Z, Gao X P, et al. *Electrochim. Acta.*, **2006**, **52**(3):1120~1126
- [8] Dixit M, Kamath P V, Gopalakrishnan J. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(1):79~82
- [9] WANG Hong(王 虹), TANG Zhi-Yuan(唐致远), LIU Yuan-Gang(刘元刚), et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. (Zhongguo Youshejinshu Xuebao)*, **2009**, **19**:170~175
- [10] TANG Zhi-Yuan(唐致远), LIU Yuan-Gang(刘元刚). *CN 101054205*. 2007-10-17.
- [11] Kamath P V, Dixit M, Indira M. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **14**(11):2956~2959
- [12] LOU Zhai-Liang(娄载亮), LI Qun-Yan(李群艳), WANG Zhi-Hong(王志宏), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**, **24**(2):345~348
- [13] WANG Rui(王 锐), HUANG Yong-Pan(黄永攀), LI Dao-Huo(李道火), et al. *Chinese J. Quantum Electron. Acta (Liangzi Dianzi Xuebao)*, **2004**, **21**(3):387~391
- [14] LIU Chang-Jiu(刘长久), LIU Ai-Fang(刘爱芳), CHENG Jing-Hong(成惊红). *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2008**, **37**(3):499~503
- [15] ZHAI Hai-Jun(翟海军), WANG Xian-You(王先友), YANG Hong-Ping(杨红平), et al. *Chinese J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2002**, **26**(5):348~350
- [16] WANG Hui-Jing(王慧景), LIU Chang-Jiu(刘长久), LIU Ai-Fang(刘爱芳), et al. *J. Guilin Univ. Tech. (Guilin Gongxueyuan Xuebao)*, **2007**, **27**(2):262~265
- [17] LI Xiao-Feng(李晓峰), XIA Tong-Chi(夏同驰), YI Shao-Peng(衣绍鹏), et al. *Electrochim. Acta (Dian Huaxue)*, **2007**, **13**(2):1836~1837
- [18] HAN En-Shan(韩恩山), KANG Hong-Xin(康红欣), DONG Qi(董 琪), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2007**, **24**(9):1054~1057
- [19] XU Juan(许 娟), ZHOU Yi-Ming(周益明), TANG Ya-Wen(唐亚文). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(5):535~538
- [20] Hu Y G, Tang Z Y, Xu Q, et al. *Chem. Res. Chinese Univ.*, **2007**, **23**(4):452~455
- [21] LIU Chang-Jiu(刘长久), SONG Sha(宋 莎), LI Yan-Wei(李延伟), et al. *J. Rare Earths (Xitu Xuebao)*, **2008**, **26**(4):594~597
- [22] ZHOU Huan-Bo(周环波), ZHOU Zhen-Tao(周震涛). *Chinese J. Chem. (Huaxue Tongbao)*, **2006**, **69**(01):31~35
- [23] ZHANG Wen-Kui(张文魁), HUANG Na(黄 娜), HUANG Hui(黄 辉), et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin. (Zhongguo Youshejinshu Xuebao)*, **2007**, **17**(1):166~171
- [24] JI Yi-Gang(季益刚), ZHOU Yi-Ming(周益明), SHAO Yang(邵 阳), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2006**, **23**(12):1309~1312
- [25] LEN Yong-Jun(冷拥军), WANG Feng-Jun(王凤军). *Chinese J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2000**, **20**(6):326
- [26] PAN Zheng-Zheng(潘铮铮), WANG Rong(王 荣), ZHOU Zhen(周 震), et al. *Chinese J. Power Sources (Dianyuan*

- Jishu*, **2001**,**25**(3):200~203
- [27]ZHUANG Yu-Gui(庄玉贵), LIN Dong-Feng(林东风). *J. Fuqing Branch of Fujian Normal Univ. (Eng. Sci.)*, (Fujian Shida Fuqing Fenxiao Xuebao Gongcheng Kexue), **2007**(5): 39~43
- [28]XIE De-Mei(谢德梅), ZHOU Zhen-Tao(周震涛). *Chinese J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2007**,**31**(10):816~818
- [29]ZHENG Fu-Yang(郑辅养), YU Xing-Zeng(余兴增), CAI Chang-Shou(蔡长寿). *Chinese J. Fun. Mater. (Gongcheng Cailiao)*, **2003**,**34**(2):167~169
- [30]LIAN Hui-Qin(练慧勤), WANG Jian-Ming(王建明), CHANG Xiao-Tu(常晓途), et al. *J. Zhejiang Univ. (Eng. Sci.) (Zhejiang Daxue Xuebao Gongcheng Kexue)*, **2008**,**42**(7): 1223~1226
- [31]ZHOU Zhen(周震), YAN Jie(阎杰), ZHANG Yun-Shi(张允什), et al. *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **1998**,(2):40~43
- [32]ZHAI Hai-Jun(翟海军), WANG Xian-You(王先友), YANG Hong-Ping(杨红平). *Chinese J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2002**,**26**(4):281~284
- [33]Lihtenberg F, Kleinsorgen K. *J. Power Sources*, **1996**(62): 207~211
- [34]ZHANG Wen-Guang(张文广), JIANG Wen-Quan(蒋文全), YU Li-Min(于丽敏), et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.(Zhongguo Yousejinshu Xuebao)*, **2007**,**31**(8):784~789
- [35]CUI Jing-Jie(崔静洁), XIA Xi(夏熙), LIU Hong-Tao(刘洪涛). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62**(17): 1595~1600
- [36]Provazi K, Giz M J, DallAntonia L H, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**102**:224~232