

Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的制备和电化学性能

杨金林 袁永锋* 陈元斌 郭绍义

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 为提高锌镍电池 ZnO 的循环充放电性能, 采用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 水解沉积法对 ZnO 包覆 Bi 基化合物膜, 系统研究了包覆 ZnO 的微结构和电化学性能。TEM, XRD 和 EDS 表明由 $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BiO 和 Bi_2O_3 组成的 Bi 基化合物膜包覆在 ZnO 表面。表面包覆能提高 ZnO 的循环性能和放电容量, 含 5.1wt% Bi 的包覆 ZnO 循环性能稳定, 平均放电容量为 $509 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 利用率为 78%, 性能有较大改善。充放电曲线和循环伏安结果均表明包覆 Bi 基化合物膜能降低锌镍电池的充电平台, 加宽放电平台, 提高 ZnO 的电化学活性。包覆 Bi 基化合物膜能有效减小活性材料与碱性电解液的接触, 抑制 ZnO 的溶解, 提高循环稳定性; 而包覆膜的微孔结构又可使活性材料接触到电化学反应必须的 H_2O 和 OH^- , 保证了高的放电容量。

关键词: 表面包覆; ZnO; 循环性能; 锌镍电池

中图分类号: TM912.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-2063-06

Preparation and Electrochemical Performance of Bi-Based Compounds Film-Coated ZnO

YANG Jin-Lin YUAN Yong-Feng* CHEN Yuan-Bin GUO Shao-Yi

(College of Machinery and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract: A method to improve cycling performance of ZnO by coating ZnO with Bi-based compound film using a hydrolyzing-deposition method was presented in this work. The microstructure and electrochemical properties of the coated ZnO was investigated in detail. TEM, XRD and EDS indicated that a film composed by $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BiO and Bi_2O_3 was successfully coated on ZnO. Surface modification can improve rate capability and cycle stability of ZnO. The coated ZnO containing 5.1wt% Bi showed the best cycle stability, average discharge capacity of $509 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and utilization ratio of 78%. Charging/discharging curves and CV curves showed that the coating with Bi-based compound film decreased the charging plateau voltage, widened discharge plateau and increased electrochemical activity. The surface coating with Bi-based compound film decreased the contact between active material and the electrolyte, suppressed the dissolution of ZnO, and improved cycling stability. The micropore structure in the film made the active materials contact with H_2O and OH^- that is necessary for charging/discharge reactions, assuring high discharge capacity of the coated ZnO.

Key words: surface coating; ZnO; cycling performance; Zn-Ni battery

0 引言

碱性锌镍二次电池因具有高能量密度、高功率密度、低成本和低毒性等优点而引起了广泛关注。特

别是电动车、混合动力车和新一代便携式电子产品的普及应用, 使锌镍电池成为具有巨大应用潜力的动力电源。但是, 锌镍电池循环寿命较短, 严重制约了它的开发利用。导致这一问题的主要原因是锌电

收稿日期: 2010-04-26。收修改稿日期: 2010-07-27。

浙江省教育厅项目(No.0803076-F)资助。

*通讯联系人。E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn, Tel: +86-571-8684-3343

第一作者: 杨金林, 男, 30 岁, 硕士, 实验师; 研究方向: 功能材料。

极的枝晶生长、溶解腐蚀和电极变形等^[1-3],这些原因都和 ZnO/Zn 在碱性电解液中溶解度较大有关。目前,研究工作主要集中在锌电极添加剂、电解液添加剂、隔膜筛选,充放电制度等方面^[4-6]。其中,锌电极添加剂是提高锌镍电池电化学性能的一条重要途径,因为电极添加剂可减小锌电极的电阻,抑制锌电极的腐蚀自放电,使锌电极电流密度分布均匀化,这类电极添加剂有 Bi₂O₃, SnO₂, Ca(OH)₂, 纳米导电陶瓷等^[7-11]。以 Bi₂O₃ 为代表的 Bi 族添加剂是一种重要的电极添加剂,效果较好,在锌镍电池中应用广泛^[12]。但是这类电极添加剂也存在一些不足,比如粒径较大,不能阻止活性材料 ZnO/Zn 在碱性电解液中溶解等。

对于因电极材料溶解导致电池性能下降这类问题,表面修饰是一个较有效的解决方法,能显著提高电极材料的电化学性能,锂离子电池^[13-15]和镍氢电池^[16-18]等都有类似报道。表面修饰 ZnO 也已开展了这方面研究,例如在 ZnO 表面修饰纳米 Sn 基化合物, Ca(OH)₂, 化学镀 Ag, 发现均能改善锌电极循环稳定性等电化学性能^[19-21],不过这三种表面修饰均为纳米颗粒修饰在 ZnO 表面上,如果能以薄膜形式包覆 ZnO,将使表面处理效果更加显著,类似研究较少报道。基于 Bi 基化合物作为锌电极添加剂的独特作用,本工作将其作为研究对象包覆氧化锌,即可利用 Bi 基化合物作为电极添加剂的常规作用,又可通过表面处理赋予 Bi 基化合物以新的效果。在本工作中采取直接沉淀法将 Bi 基化合物以膜结构包覆 ZnO,研究其微结构特征和膜包覆对 ZnO 电化学性能的影响,讨论表面包覆膜结构的作用。

1 实验部分

1.1 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的制备和结构表征

将 0.5、1.0、1.5 和 2.0 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 分别溶解在浓 HNO₃ 溶液中(Bi(NO₃)₃·5H₂O 和浓 HNO₃ 的质量比为 1:4),然后用去离子水稀释为 250 mL 溶液。分别将 6.1、6.7、7.6 和 8.4 g ZnO 分散在水溶液中,缓慢加入到配好的铋盐溶液中,强烈搅拌并超声振荡 15 min。接着分别加入 0.125 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液 50、100、150、200 mL(*n*_{Bi³⁺}:*n*_{OH⁻}=1:6),继续反应 15 min 后离心分离沉淀物,90 °C 真空干燥。所用试剂均为分析纯。

利用 X 射线衍射仪(XRD,D/mas-rA,日本 Rigaku,Cu 靶 Kα 辐射,波长为 0.154 06 nm,扫描速

度 4°·min⁻¹)分析样品的物相。X 射线能谱仪(EDS,Oxford,英国牛津仪器公司)定量分析样品的元素含量。透射电子显微镜(TEM,JEM-200CX,日本 JEOL 公司)观察样品的微结构,将样品在乙醇介质中超声分散 20 min 后,滴在铜网碳膜上进行分析。

1.2 电化学性能测试

将制备的包覆 ZnO、羧甲基纤维素(3wt% CMC)、聚四氟乙烯(60wt% PTFE)和蒸馏水按质量比(59:13:5:23)混合均匀制成浆料,填入泡沫镍基底(2×2 cm²),50 °C 烘干,压片机 30 MPa 压成 0.3 mm 厚,制成锌电极。为对比研究包覆对 ZnO 的作用,再制备普通 ZnO 对比电极,制备方法同上,混合浆料由普通 ZnO, Bi₂O₃, CMC, PTFE 和蒸馏水组成,质量比为 54.7:4.3:13:5:23。将制备的两种锌电极分别与粘结型 Ni(OH)₂ 电极封装在电池容器中,组成模拟电池, Ni(OH)₂ 电极容量是锌电极容量的 3 倍以上。电解液是含有 4.5 mol·L⁻¹ KOH, 1.6 mol·L⁻¹ K₂BO₃, 0.9 mol·L⁻¹ KF, 0.1 mol·L⁻¹ LiOH 和饱和 ZnO 的混合水溶液。锌电极用 3 层聚烯烃微孔膜包裹,以阻碍锌枝晶穿透,避免正负极接触短路。

使用 LAND 二次电池性能测试仪(LAND2001A,武汉市金诺电子有限公司)测试模拟电池在室温下的恒流充放电性能。在充放电过程中,以 0.2C 充电 5.5 h,然后以 0.2C 放电到截止电压 1.2 V。充放电 10 次后取出锌电极,酒精溶液浸泡除碱,清水漂洗,真空低温烘干,进行 XRD 物相分析。

使用电化学工作站(CHI660B,上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安测试,扫描速率 0.1 mV·s⁻¹,扫描范围 0~-1.55 V。采用三电极体系,锌电极为工作电极, Hg/HgO 电极为参比电极,充分活化的镍电极为对电极,电解液为 ZnO 饱和的 6 mol·L⁻¹ KOH 水溶液。

2 结果与讨论

2.1 物相和微结构分析

图 1 是 Bi(NO₃)₃-HNO₃ 水溶液处理过的 ZnO 的 XRD 图, Bi(NO₃)₃ 的用量分别为(a)2.0 g 和(b)1.0 g。处理过的产物含有 4 个物相: ZnO (JCPDS 65-3411), Bi₆(NO₃)₄(OH)₂O₆·2H₂O(JCPDS 28-0654), BiO(JCPDS 27-0054)和 Bi₂O₃(JCPDS 27-0050)。图 1 中的插图是 Bi₆(NO₃)₄(OH)₂O₆·2H₂O, BiO 和 Bi₂O₃ 3 个物相的主峰放大图。Bi₆(NO₃)₄(OH)₂O₆·2H₂O 是 Bi(NO₃)₃ 水解产物,溶液加入 NaOH 后, Bi₆(NO₃)₄(OH)₂O₆ 部分分解为

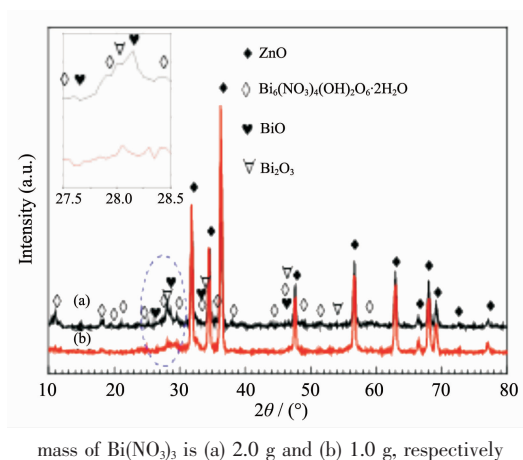


图 1 经 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ 水溶液处理过的 ZnO 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnO treated by $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ solution

BiO 和 Bi_2O_3 。对处理过的 ZnO 进行 EDS 能谱分析, 可知 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的用量为 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g 和 2.0 g 时的 Bi 元素含量分别为 5.1wt%, 7.6wt%, 11.5wt% 和 14.5wt%。

图 2 是 ZnO 处理前后的 TEM 照片。未经表面

处理的 ZnO 如图 2(a)所示。ZnO 晶体结构为 hcp, 六棱柱结构是其典型形态。表面处理前 ZnO 表面光滑, 边缘清晰。图 2(b)是处理后的 ZnO 的 TEM 照片, 可以清楚地看到 ZnO 颗粒上和颗粒间存在薄膜物质, 能谱分析表明薄膜主要有 Bi 和 O 元素组成。ZnO 表面修饰纳米 Sn 基化合物, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 化学镀 Ag 均为纳米颗粒粘附在 ZnO 表面^[19-21], 而 ZnO 化学镀镍则呈现致密的非晶镍膜包覆 ZnO^[22]。与这些表面处理 ZnO 的结构所不同, Bi 基化合物包覆 ZnO 虽然以膜包覆 ZnO, 但是膜由纳米颗粒组成, 颗粒间存在孔隙, 如图 2(b)插图所示, 是一类新的膜/纳米颗粒复合表面包覆结构。图 2(c)是表面处理后的 ZnO 的 HRTEM 照片。ZnO 的晶格清楚可见, 晶格间距 0.246 nm, 为 $\text{ZnO}(101)$ 晶面。其外围的薄膜的晶格间距 0.305 nm, 为 $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征晶格, 晶格间距 0.321 nm 为 $\text{BiO}(003)$ 特征晶格。图 2(d)所示为薄膜中分布的一些直径约 10 nm 的纳米颗粒, 其晶格间距 0.346 nm, 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3(210)$ 特征晶格。图 2(c)(d)表明包覆在 ZnO 上的薄膜为 $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 且部分已转变为 BiO 和 Bi_2O_3 晶粒。

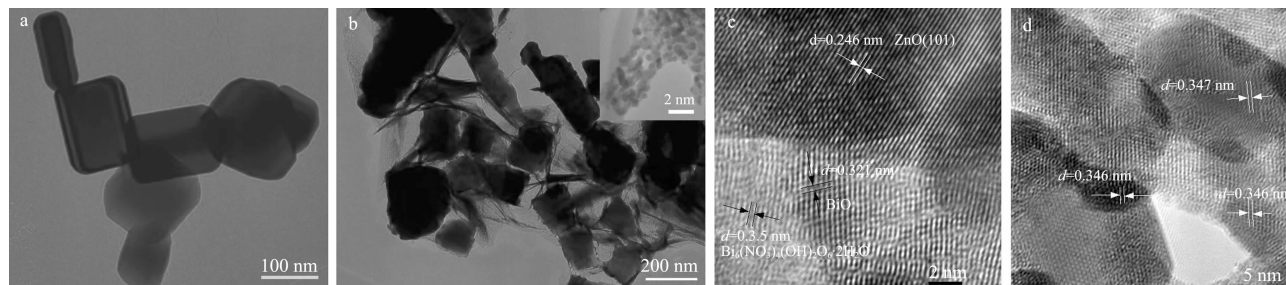


图 2 (a)未经表面处理的 ZnO 的 TEM 照片和 Bi 含量为 11.5wt% 的 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的(b)TEM 照片及其(c)(d)HRTEM 照片

Fig.2 TEM images of (a) untreated ZnO, (b) TEM and (c) (d) HRTEM images of Bi-based compounds film-coated ZnO with Bi content of 11.5wt%

2.2 循环充放电性能

图 3 显示了分别以 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 和 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 为活性材料的模拟锌镍电池的循环充放电性能曲线。 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的放电容量随着循环次数的增加波动衰减, 到第 50 个循环时只有其最高放电容量的 60%, 说明 Bi_2O_3 的机械混合并不能改善 ZnO 在高浓度碱性电解液中的循环性能。而包覆后的 ZnO 在整个循环过程中都呈水平波动, 表现出较好的循环稳定性。在本文, Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的 Bi_2O_3 质量设定为 ZnO 的 8wt%, 因为较多的文献和专利已报道 Bi_2O_3 的含量为 5wt%~

8wt% 时其电化学性能最佳^[23-24]。为比较两种形式的 Bi 对 ZnO 电化学性能的影响, 本文 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的 Bi_2O_3 含量取 ZnO 的 8wt%, 以机械混合技术的较佳的电化学性能比较 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 技术的优劣。

从图 3 可以看到含 5.1wt% Bi 的包覆 ZnO 在所有样品中表现出最高的放电容量和循环稳定性, 放电容量基本上在 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 波动。含 7.6wt% 和 11.5wt% Bi 的包覆 ZnO 性能也都优于 Bi_2O_3 机械混合 ZnO。图 3 说明了 ZnO 包覆 Bi 基化合物膜能改善 ZnO 的循环性能。

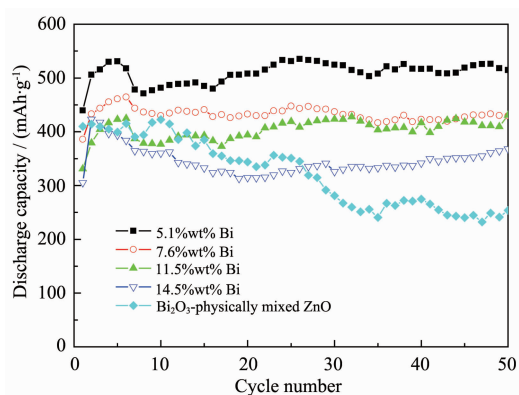


图 3 不同 Bi 含量的 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 和 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的循环性能(0.2C 充放)

Fig.3 Charge/discharge cycling performance of Bi-based compounds film-coated ZnO and Bi_2O_3 -mixed ZnO (0.2C)

2.3 平均放电容量

对不同 Bi 含量的包覆 ZnO 在 50 个循环中的平均放电容量进行计算,结果如图 4 所示。含有 5.1wt% Bi 的包覆 ZnO 的平均放电容量为 $509 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,其理论容量为 $652 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (该容量以 ZnO 和包覆物的质量和为基础计算),ZnO 的利用率为 78%。当 Bi 含量增加到 14.5wt%, 包覆 ZnO 的平均放电容量降为 $345 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ZnO 的利用率只有 62%。作为比较的 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的平均放电容量为 $323 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (该容量以 ZnO 和机械混合的 Bi_2O_3 的质量和为基础计算), ZnO 利用率仅为 55%。图 4 说明相对 Bi_2O_3 的机械混合, 包覆 Bi 基化合物膜更能提高 ZnO 的放电容量和利用率。电化学性能改善的原因是包覆膜显著减小活性材料 ZnO/Zn 与电解液的接触,从

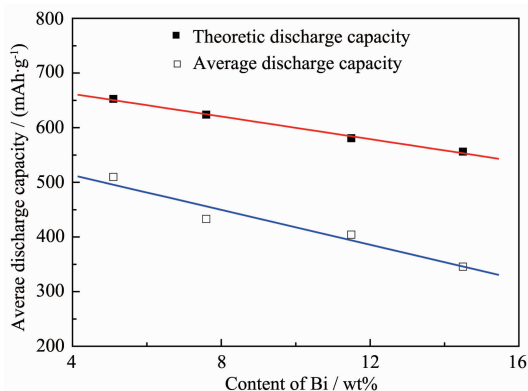


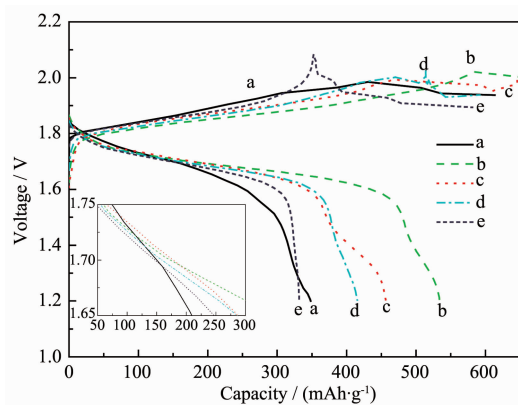
图 4 Bi 含量和 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的理论放电容量与真实平均放电容量的关系

Fig.4 Variation of Bi content of Bi-based compounds film-coated ZnO with theoretic discharge capacity and average discharge capacity of the coated ZnO

而抑制了 ZnO/Zn 在碱性电解液中的溶解,把活性材料保持在锌电极上,维持了 ZnO/Zn 的电化学活性,通过表面包覆保持活性材料在充放电循环中的稳定性在其他电极材料中也有类似报道^[25-26]。同时,与镍膜包覆 ZnO 这类致密包覆膜相比,Bi 基化合物膜的微孔能保证活性材料在充放电反应中接触到反应必须的 H_2O 和 OH^- ,保证了较高的放电容量,而镍膜包覆 ZnO 则表现出较低的放电容量。不过包覆物越多,活性材料接触到电化学反应必须的 H_2O 和 OH^- 越少,结果 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的放电容量随包覆的 Bi 含量增加而降低,这个变化趋势与纳米颗粒表面修饰 ZnO 相反^[19-21],是 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的独特之处。

2.4 充放电曲线

图 5 是 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 和表面包覆 ZnO 在第 20 个循环时的典型充放电曲线。可以看到包覆 Bi 基化合物膜能减小 ZnO 的充电平台电压,这有利于提高充电效率,减小充电时气体的产生,有利于密封电池的安全性。含 5.1wt% Bi 的包覆 ZnO 的充电平台电压最低,随着 Bi 含量的增加,充电平台增加。包覆 Bi 基化合物膜相对机械混合 Bi_2O_3 增加了 ZnO 的放电平台,含 5.1wt% Bi 的包覆 ZnO 的放电平台最宽,放电容量最大。图 5 表明表面包覆能改善 ZnO 的充放电性质。



a: the Bi_2O_3 -mixed ZnO; b: 5.1wt% Bi; c: 7.6wt% Bi; d: 11.5wt% Bi; e: 14.5wt% Bi

图 5 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 在第 20 个循环时的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves of Bi-based compounds film-coated ZnO at the 20th cycle

2.5 循环伏安特性

为研究包覆 Bi 基化合物膜对 ZnO 电化学性能的影响,不同 Bi 含量的 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 和

Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的循环伏安曲线被测试,结果如图 6 所示。在 -0.8 V 的阳极峰和 -0.4 V 的阴极峰对应于 $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6$, BiO 和 Bi_2O_3 的还原反应和 Bi 的氧化反应。由于锌镍电池充放电的电压都在 1.2 V 以上,也就是说锌电极的电位始终小于 -0.9 V ,因此 Bi 化合物在充放电过程中将被还原为金属 Bi 并始终保持为金属 Bi,将充放电 10 次后的 Zn 电极取出做 XRD 分析,发现锌电极中只有金属 Bi 的峰,没有 $\text{Bi}_6(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BiO 和 Bi_2O_3 ,证实了这点,如图 7 所示。图 7 的 Ni 峰来自泡沫镍基体。金属 Bi 的存在有助于减小 Zn 电极的内阻,提高 Zn 电极电流密度分布均匀性,这也是 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 的电化学性能改善的一个原因。 -1.0 V 之后的阳极

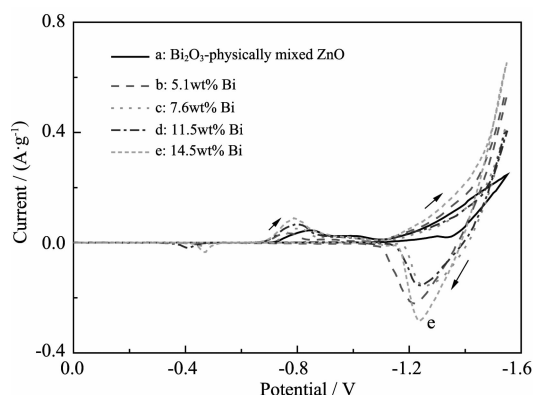


图 6 不同 Bi 含量的 Bi 基化合物包覆 ZnO 和 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的首次循环伏安曲线图,扫描速率 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig.6 Cyclic voltammograms of the Bi_2O_3 -mixed ZnO and the coated ZnO at the 1st cycle with a scanning rate of $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

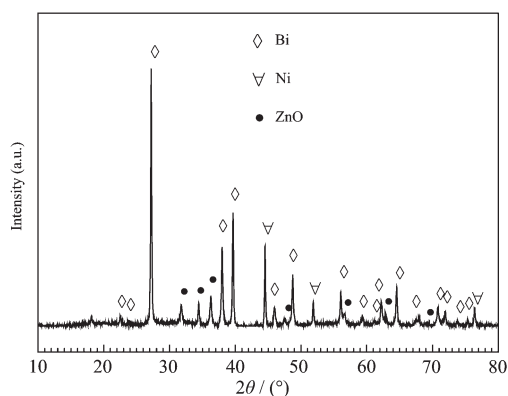


图 7 Bi 含量为 14.5wt% 的 Bi 基化合物膜包覆 ZnO 在第 10 个充放电循环后放电态的 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of Bi-based compounds-coated ZnO with 14.5wt% Bi at the discharged state after 10 cycles

峰和阴极峰对应于 ZnO 的还原反应和 Zn 的氧化反应。可以看到 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的阳极峰十分不明显,但是包覆 Bi 基化合物膜的 ZnO 都有较显著的阳极峰,同时包覆 ZnO 的阴极峰面积也都比 Bi_2O_3 机械混合 ZnO 的更大,说明包覆物对 ZnO 的还原反应(充电过程)和 Zn 的氧化反应(放电过程)都有电催化作用,包覆 Bi 基化合物膜能改善 ZnO 的电化学活性。

3 结 论

Bi 基化合物膜包覆 ZnO 能明显提高 ZnO 的循环充放电稳定性和放电容量,降低充电平台,加宽放电平台,提高 ZnO 的电化学活性,因此是改善 ZnO 电化学性能的有效途径。表面包覆 Bi 基化合物膜有效减小活性材料与碱性电解液的接触,抑制 ZnO 的溶解,提高循环稳定性;而膜的微孔结构又可使活性材料接触到电化学反应必须的 H_2O 和 OH^- ,保证了高的放电容量。包覆物越多,活性材料接触到电化学反应必须的 H_2O 和 OH^- 越少,结果随着包覆物 Bi 含量的增加,ZnO 的放电容量逐渐降低。

参考文献:

- [1] McLarnon F R, Cairns E J. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**: 645-664
- [2] Einerhand R E F, Visscher W, De Goeij J J M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,**138**:7-17
- [3] TU Jiang-Ping(涂江平). *Chinese J. Synth. Chem.(Hecheng Huaxue)*, **2007**,**S1**:242-244
- [4] Bass K, Mitchell P J, Wilcox G D, et al. *J. Power Sources*, **1991**,**35**:333-351
- [5] Jindra J. *J. Power Sources*, **2000**,**88**:202-205
- [6] Jindra J. *J. Power Sources*, **1997**,**66**:15-25
- [7] Shivkumar R, Paruthimal Kalaigan G, Vasudevan T. *J. Power Sources*, **1998**,**75**:90-100
- [8] Zhang L, Huang H, Zhang W K, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**:5386-5390
- [9] Yu J X, Yang H, Ai X P, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**103**: 93-97
- [10] Cheng J P, Zhang X B, Luo Z Q. *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, **202**:4681-4686
- [11] YANG Zhan-Hong(杨占红), WANG Sheng-Wei(王升威), ZENG Li-Hui(曾利辉), et al. *Chin. J. Nonferr. Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2008**,**18**(11):2100-2104
- [12] McBreen J, Gannon E. *J. Power Sources*, **1985**,**15**:169-177

- [13]Suresh P, Shukla A K, Munichandraiah N. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**:953-958
- [14]Zhang S, Xu S K, Jow T R. *J. Power Sources*, **2004**,**129**: 275-279
- [15]LI Li(李 丽), LI Guo-Hua(李国华), WANG Shi-Quan (王石泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):126-131
- [16]Chang Z R, Tang H W, Chen J G. *Electrochem. Commun.*, **1999**,**1**:513-516
- [17]Feng F, Northwood D O. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**,**29**: 955-960
- [18]MI Xin(米 欣), JIANG Chang-Yin(姜长印), YAN Ji (阎 杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(2):164-168
- [19]Yuan Y F, Tu J P, Guo S Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:5080-5084
- [20]Yuan Y F, Tu J P, Wu H M, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **165**:905-910
- [21]Wu J Z, Tu J P, Yuan Y F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **479**:624-628
- [22]Yuan Y F, Tu J P, Guo S Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**:5080-5084
- [23]Serenyi J R. *US Patent*, 5,773,176.1998-06-30
- [24]Gibbard H, Murray F Jr. Putt R C, Valentine R A, et al. *US. Patent*, 4552821.1985-11-12.
- [25]WU Feng(吴 锋), WANG Meng(王 荫), SU Yue-Feng (苏岳锋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(4):629-634
- [26]Kim H S, Kong M, Kim K, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **171**:917-921