

锂离子电池负极材料 ZnMn_2O_4 微米空心球的制备和电化学性能

王洪波 程方益 陶占良 梁 静* 陈 军

(南开大学新能源材料化学研究所, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 通过溶剂热方法合成了 ZnMn_2O_4 微米空心球, 并探讨了其形成机理。采用 XRD, SEM, TEM 等测试手段对产物的结构、形貌和组成进行了表征。实验结果表明, 溶剂热反应条件如反应温度、反应介质对于产物的结构和形貌起着关键作用。在 140 °C, 采用乙醇和水作为反应介质, 反应 6 h 可以制备出直径约 3 μm 的 ZnMn_2O_4 微米空心球; 当以乙醇为溶剂, 反应 6 h 可以得到团聚的尺寸约 250 nm 的 ZnMn_2O_4 纳米颗粒。将所制备的 ZnMn_2O_4 微米空心球/纳米颗粒组装成锂扣式模拟电池, 考察其电化学脱嵌性能。电化学测试结果显示, 与 ZnMn_2O_4 纳米颗粒相比, 空心结构的 ZnMn_2O_4 微米球具有较高的初始放电容量(1 335 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和较好的倍率性能, 有望作为锂离子电池的新型负极材料。

关键词: 溶剂热合成; ZnMn_2O_4 ; 微米空心球; 电化学

中图分类号: O614.111 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)05-0816-07

The Synthesis and Electrochemical Performance of ZnMn_2O_4 Hollow Microspheres as Anode Material for Lithium-Ion Batteries

WANG Hong-Bo CHENG Fang-Yi TAO Zhan-Liang LIANG Jing* CHEN Jun

(Institute of New Energy Material Chemistry, Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: ZnMn_2O_4 hollow microspheres have been prepared via a template-free solvothermal method and their growth mechanism is discussed. The as-synthesized samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). It is found that the solvothermal reaction parameters such as the reaction temperature and reaction solvent have crucial effects on the structure and morphology of the samples. When the reaction was heated at 140 °C for 6 h, the ZnMn_2O_4 hollow microspheres with the diameter of about 3 μm were obtained in the mixed solvents of ethanol and water, whereas the aggregate ZnMn_2O_4 nanoparticles with the size of about 250 nm were achieved in the ethanol medium. The electrochemical properties of the as-synthesized samples as anode materials of lithium-ion batteries is also investigated. The results display that the unique ZnMn_2O_4 hollow microspheres exhibited higher initial discharge capacity and better rate capacity than that of the ZnMn_2O_4 nanoparticles, indicating its promising application as anode materials for Li-ion batteries.

Key words: solvothermal synthesis; hollow spheres; ZnMn_2O_4 ; electrochemistry

收稿日期: 2010-12-07。收修改稿日期: 2011-01-19。

国家自然科学基金(No.21076108); 教育部创新团队(No.IRT0927); 天津市应用基础及前沿技术研究项目(No.10JCYBJC08400, 10ZCGHHZ01200)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liangjing@nankai.edu.cn

近年来,锂离子电池已经广泛应用于各种便携式电子产品,并有希望成为下一代电动车和混合动力车的储能装置^[1-2]。锂离子电池的电化学性能主要取决于所用电极材料和电解质的结构和性能^[3]。目前商业化的碳材料负极已接近其理论容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,因此要实现电池的高能量密度化,研究开发更高容量的新型负极材料成为研究的热点^[4-5]。

尖晶石型的复合金属氧化物是一类有发展前景的无机功能材料^[6-8]。其中,具有三维网络通道的 ZnMn_2O_4 可以在较低的电位下发生 Zn^0 和 Mn^0 的转化反应以及 Zn^0 与 Li 的合金化,因而具有较高的储锂容量。由聚合物裂解法制备的 ZnMn_2O_4 纳米颗粒^[7]和溶剂热法合成的花状纳米结构的 ZnMn_2O_4 ^[8]的电化学性能研究结果表明, ZnMn_2O_4 纳米颗粒在循环过程中容量衰减较快,因此材料的电化学性能依赖于其合成条件和处理方法。纳米单元构成的空心球由于具有大的比表面、较短的离子扩散路径和良好的结构稳定性被认为高倍率锂离子电池的理想材料^[9-10]。最近,Guo 等以 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和葡萄糖为原料在 180°C 下水热反应 24 h,然后 600°C 煅烧 2 h 制备了 ZnFe_2O_4 微米空心球^[11]。其电化学性能测试结果表明,这种独特的空心结构不仅增加了材料的比容量也提高了材料的容量保持率。然而这种方法需要以碳球为模板并且需要高温煅烧,因而有必要寻求一种更简单的无模板的方法来制备空心结构的复合金属氧化物微球。

在众多化学制备方法中,水热溶剂热方法是可控制备纳米材料的一种很有效的合成途径^[8,12-15]。因而本文采用溶剂热法一步合成了 ZnMn_2O_4 微米空心球,并对其进行了电化学性能的研究。

1 实验部分

1.1 ZnMn_2O_4 材料的制备

室温下,将 0.5 mmol 六水合硝酸锌、 1.0 mmol 硝酸锰和 0.5 mmol 柠檬酸加入由 15 mL 乙醇和 5 mL 去离子水组成的混合溶剂中,搅拌溶解后将溶液移入 25 mL 高压反应釜中,密封旋紧将釜置于烘箱内,加热至 $140\sim 180^\circ\text{C}$ 保持 $1\sim 6 \text{ h}$,然后自然冷却至室温,离心分离,用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 2 次后于 80°C 下真空干燥 4 h ,得到深棕色粉体。

1.2 ZnMn_2O_4 材料的表征

材料的表征使用 X-射线衍射仪(Rigaku D/max-2500, $\text{Cu K}\alpha$ radiation, 日本理学),扫描电子显微镜

(荷兰 FEI 公司 Nanosem430 场发射扫描电子显微镜)和透射电子显微镜(荷兰 Philips 公司, Tecnai F20, 200 kV)。材料的电化学性能测试使用 Land 电池测试系统(2001CT, 武汉)和电化学工作站(PARSTAT 2273, Princeton Applied Research & Amtect 公司)。

1.3 电化学性能测试

将活性物质(ZnMn_2O_4)、导电剂(Vulcan XC-72)、粘结剂(PTFE)按 $80:15:5$ 的质量比混合($m:m:m$),以无水乙醇为分散剂,擀成 0.5 cm^2 的电极片压制于铜网上即为工作电极。以锂片为对电极和参比电极, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1, \text{V}:\text{V})$ 为电解液组装成 CR 2032 型扣式模拟电池。室温下在 Land 电池测试系统上在电压 $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ (vs Li^+/Li)间进行充放电测试。在 PARSTAT 2273 电化学工作站上进行电化学阻抗测试。测试时,扫描频率范围为 $100 \text{ kHz}\sim 0.05 \text{ Hz}$,正弦波振幅为 5 mV 。测试前电池以 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度循环 5 周使电极活化后再放电到平台电压 0.4 V ,在该电位下平衡 5 h 使固相中的 Li^+ 浓度达到平衡,通过测试不同温度($30, 37, 45$ 和 55°C)下的交流阻抗,计算出材料电荷传递反应表观活化能。

2 结果与讨论

图 1 为反应温度 140°C 下不同反应时间所得产物的 XRD 图。从图中可以看出,以无水乙醇和水为混合溶剂、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为反应物、在柠檬酸的存在下 140°C 反应 1 h ,所得样品的 XRD 图明显宽化且无任何特征峰,说明这时产物处于无定形态。当反应加热到 140°C 维持 2 h ,XRD 图中的衍射峰的峰位与 ZnMn_2O_4 的标准卡片(PDF No.24-1133,空间群 $I4_1/amd$,晶胞参数 $a=0.57204 \text{ nm}$, $c=0.9245 \text{ nm}$)基本吻合,只是峰强度较弱,说明这时产物开始从无定形态转化为晶态。当反应产物加热到 140°C 维持 3 h ,产物 XRD 图中的衍射峰呈现出较强的 ZnMn_2O_4 特征峰。进一步延长反应时间至 6 h ,样品的 XRD 衍射峰明显尖化,说明 ZnMn_2O_4 在溶剂热体系中不断生长,结晶更加趋于完整,经计算其晶胞常数 $a=0.57175 \text{ nm}$, $c=0.9211 \text{ nm}$,从最强峰(211)的半峰宽计算出的晶粒大小为 47.4 nm 。溶剂热反应离子方程式(1)可以表示如下:

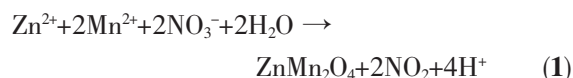


图 2 为 140°C 下不同反应时间所得产物的

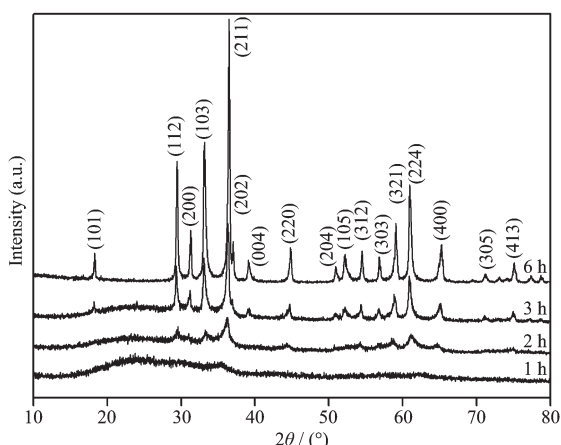


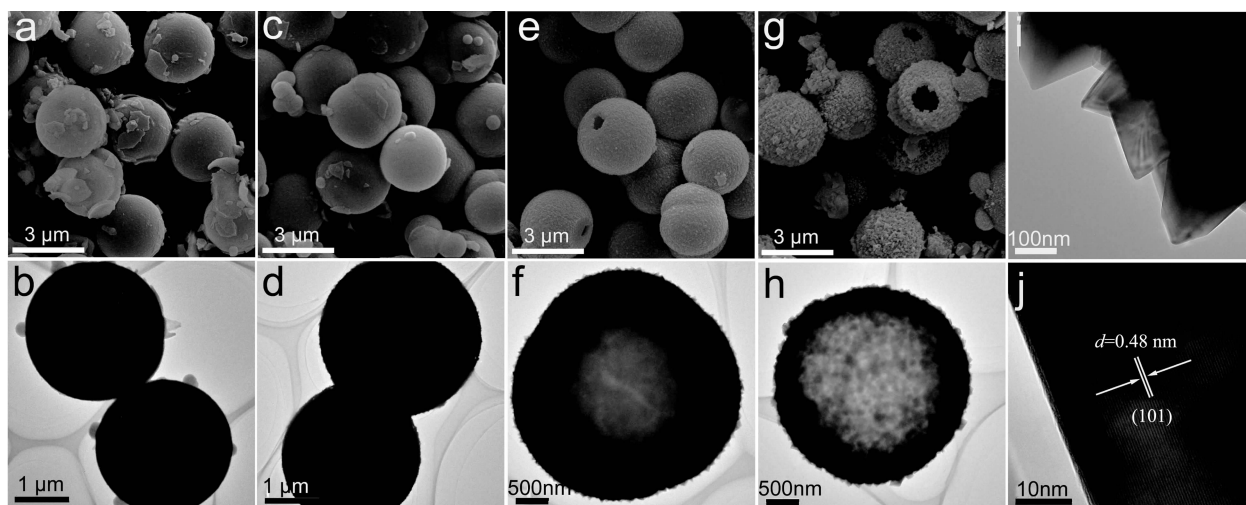
图 1 140 °C 下不同反应时间(1 h、2 h、3 h、6 h)所得产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared samples with the different reaction time (1 h, 2 h, 3 h, 6 h) at 140 °C

SEM 图和 TEM 图。当反应进行到 1 h 时,从其 SEM 图(图 2a)可以看出,所得产物为表面光滑的微米球和少量不规则的小颗粒,球的尺寸约为 3 μm ,其 TEM 图(图 2b)显示,产物为实心的微米球。当反应保持到 2 h,产物为表面较光滑的微米球(图 2c)。从其对应的 TEM 图(图 2d)可以看出,产物为具有核壳结构的微米球。当反应加热到 3 h,如图 2e 所示,产物仍然是微米球但球表面开始变得粗糙,且存在部分空心球。产物的 TEM 图(图 2f)表明,此时产物完全为空心结构,壳层厚度约为 500 nm。当反应时间延长至 6 h,产物为表面十分粗糙的微米球并存在大量的空心球(图 2g)。图 2h 为对应的 TEM 图,从图

中可以清晰地看出空心球的壳层厚度进一步变薄,约为 200 nm。图 2(i,j)是其高倍率 TEM 图,表明了这种微米空心球的壳层是由纳米片组装而成,图中所标的晶格条纹间距为 0.48 nm,与 ZnMn_2O_4 (101)晶面间距一致。实验结果表明,随着反应时间的延长,微米球的尺寸变化不大,大约都在 3 μm 左右,球表面越来越粗糙,微米球的变化经历了从实心到核壳再到空心的反应过程。

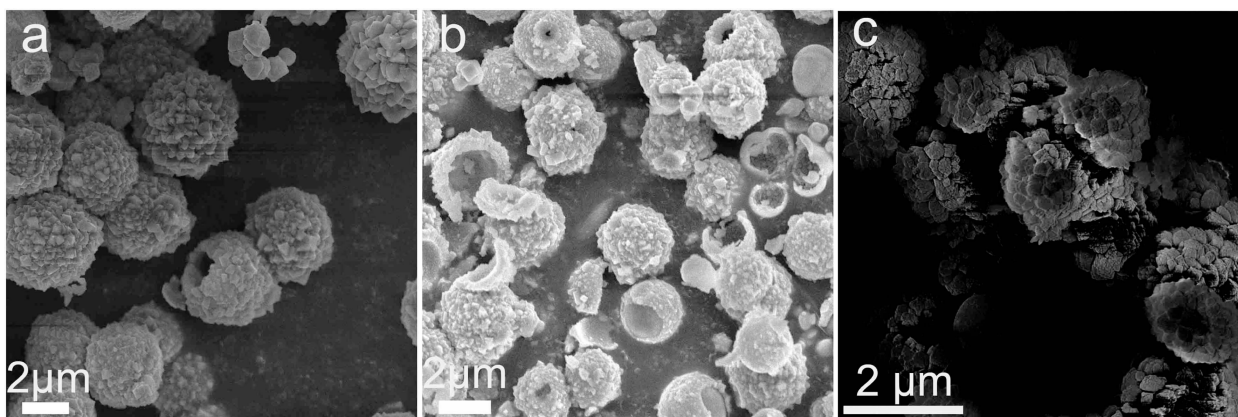
为了研究 ZnMn_2O_4 微米空心球的形成机理,在其它条件不变的情况下,本文分别考察了温度和反应介质对产物形貌和结构的影响。图 3(a,b)分别是 160 °C 和 180 °C 在醇水介质中反应 6 h 所制备产物的 SEM 图,从图中可以看出温度对产物的形貌影响不大,产物均为约 3 μm 的微米球。图 3c 是以无水乙醇为介质 140 °C 下加热 6 h 所得产物的 SEM 图,从图中可以看出产物为团聚的纳米颗粒。实验结果表明,反应温度对产物形貌影响不大,醇水混合介质是产生空心结构的重要条件。结合图 1 与图 2 的实验结果, ZnMn_2O_4 微米空心球的形成可以描述为“自组装-熟化-再熟化”的过程^[16-17]。图 4 为合成 ZnMn_2O_4 微米空心球的反应机理示意图。首先,根据方程(1),单分散的 ZnMn_2O_4 无定形纳米颗粒在反应刚开始时就瞬间形成,为了降低其在溶液中的表面自由能,这些单分散的无定形纳米颗粒自组装形成无定形微米球。随着反应的进行,经过熟化过程, ZnMn_2O_4 小纳米晶不断在无定形微米球与溶液界面生成。就这样以无定形微米球为“模板”,小纳



(a, b) 1 h, (c, d) 2 h, (e, f) 3 h, (g~j) 6 h

图 2 不同反应时间所得产物的 SEM 图和 TEM 图

Fig.2 SEM and TEM images of the samples obtained at different reaction times



(a) 160 °C, $V_{\text{ethanol}}:V_{\text{water}}=3:1$, (b) 180 °C, $V_{\text{ethanol}}:V_{\text{water}}=3:1$, (c) 140 °C, ethanol

图3 不同温度不同溶剂下所制备样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the samples obtained at different temperatures and solvents

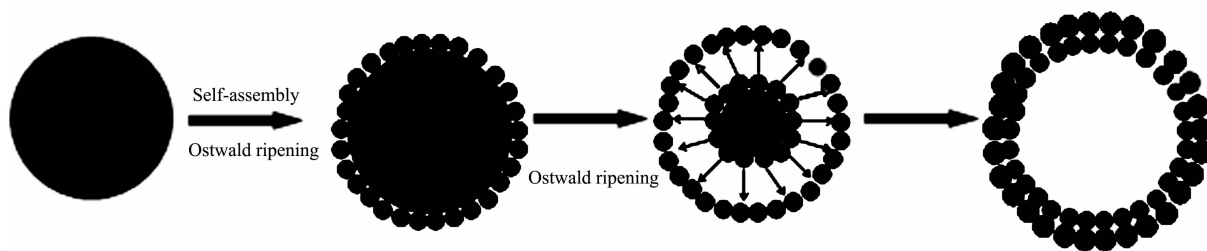


图4 ZnMn_2O_4 微米空心球生长过程示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation of hollow ZnMn_2O_4 microsphere

米晶通过自组装而形成核壳结构。当壳层达到一定程度时,这些无定形核再通过熟化开始溶解并重新在球表面生成晶态的 ZnMn_2O_4 , 最后生成完全晶态的空心结构。

图 5(a,b)分别是 140 °C 下反应 6 h 制备的 ZnMn_2O_4 微米空心球/纳米颗粒材料组装的锂扣式电池的第 1 周、第 2 周和第 50 周的充放电曲线。从图中可以看出,当以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行恒

流充放电时, ZnMn_2O_4 微米空心球和纳米颗粒的首次放电容量分别为 1335 和 $1330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 周后的容量分别为 433 和 $356 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其容量高于 Mn_3O_4 ($250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、 ZnO 纳米棒阵列 ($338 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[18-19] 和商业石墨的理论容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。实验结果表明,微米空心球和纳米颗粒的首次放电容量相差不大,这主要是因为它们的结构都呈现纳米特性,然而空心球的循环性能要高于纳米颗粒。将

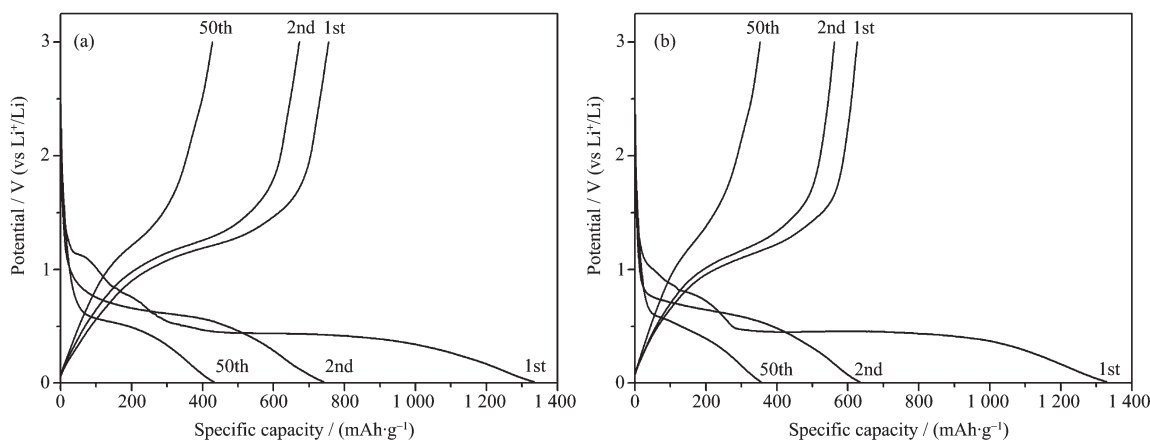


图5 ZnMn_2O_4 空心微米球 (a) 和 ZnMn_2O_4 纳米颗粒 (b) 在电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的恒流充放电曲线

Fig.5 Voltage profiles of ZnMn_2O_4 hollow microspheres (a) and nanoparticles (b) at the current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

ZnMn_2O_4 微米空心球材料所组装的扣式电池在循环 20 周后于手套箱中解剖,取出 ZnMn_2O_4 空心微米球电极立即用 DEC 冲洗,将电极在手套箱中自然干燥。图 6 为 ZnMn_2O_4 微米空心球电极的 SEM 图,从图中可以看出,经过 20 次循环后, ZnMn_2O_4 微米空心球形貌没有明显的改变,说明了所制备的微米空心球具有良好的稳定性,这也是其循环性能得以改善的主要原因^[9-11]。图 7a 为 ZnMn_2O_4 空心微米球电极在不同充放电状态下的 XRD 图。当电极放电到 0.01 V 时,由于电化学反应形成的纳米金属 Zn, Mn 或 Li-Zn 合金尺寸小于 X-射线的衍射波长^[8],因而没有观察到明显的金属或合金的特征峰。通过 TEM 图(图 7b)观察,可以明显看出许多小晶粒(<5 nm)分散在无定形基体中。当电极充电到 3.0 V 时,由于衍射峰的宽化其 XRD 图仍旧呈现无定形态。

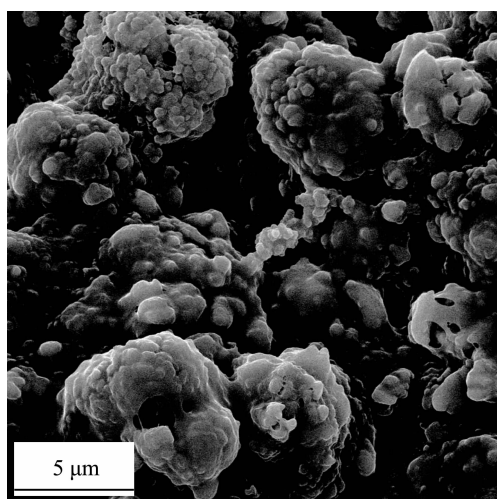


图 6 ZnMn_2O_4 空心微米球电极循环 20 次后的 SEM 图

Fig.6 SEM pattern of the ZnMn_2O_4 hollow microspheres electrode after 20 cycles

图 8 是 ZnMn_2O_4 空心球/纳米颗粒在不同倍率下的循环性能图。当电流从 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐递增至 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行倍率充放电时,微米空心球的容量从 $702 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $245 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而纳米颗粒的可逆容量从 $564 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 衰减到 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,相对于 ZnMn_2O_4 纳米颗粒, ZnMn_2O_4 空心球具有较好的倍率性能。

为了研究 ZnMn_2O_4 空心球的电化学性能优于纳米颗粒的原因,我们测试了电池的交流阻抗(EIS),由 EIS 数据和公式(2)计算出交换电流密度 i_0 ,再通过 Arrhenius 方程(3)得到 ZnMn_2O_4 材料的电荷传递表观活化能(E_a)^[20-21]。

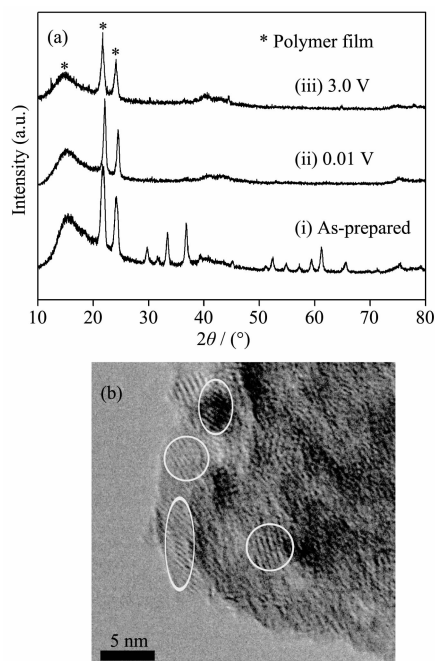


图 7 (a) ZnMn_2O_4 空心微米球电极不同充放电状态下的 XRD 图,(i) 未放电,(ii) 放电到 0.01 V,(iii) 充电到 3.0 V,表示聚合物膜的衍射峰;(b) 电极放电到 0.01 V 下的高倍透射电镜图

Fig.7 (a) XRD patterns of the ZnMn_2O_4 hollow microspheres electrode, (i) as-prepared, (ii) discharged to 0.01 V, (iii) charged to 3.0 V; Asterisk denotes polymer film (b) HRTEM pattern of the electrode initially discharged to 0.01 V

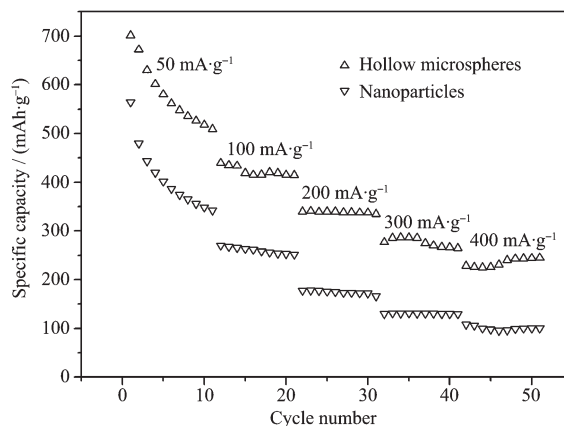


图 8 ZnMn_2O_4 微米空心球和纳米颗粒电极在不同倍率下的循环性能图

Fig.8 Cycle performance of the ZnMn_2O_4 hollow microspheres and nanoparticles electrodes at different rates

$$i_0 = RT / (nFR_{ct}) \quad (2)$$

$$\ln i_0 = -E_a / (RT) + A \quad (3)$$

式中 i_0 为交流电流密度, R 是气体常数, T 是绝对温

度, n 是转移电子数, F 是法拉第常数, R_{ct} 是电荷转移电阻, E_a 是电荷传递表观活化能, A 是指前因子。

图 9a 是 140 °C 下反应 6 h 制备的 ZnMn_2O_4 微米空心球/纳米颗粒材料组装的锂扣式电池放电到平台电压 0.4 V, 不同温度下的交流阻抗图和拟合电路图。从图中可以看出, 阻抗曲线均有高频区的半圆和低频区的直线组成。半圆是由于电解液/电极界面的电荷传递反应引起的阻抗, 直线是由于 Li^+ 在电极中的扩散阻抗和电极表面累积的 Li^+ 所引起的双电层电容。两种电池在 30、37、45 和 55 °C 4 个温度下的 EIS 通过 ZsimpWin 软件分析得到的 R_{ct} 值如表 1 所示。

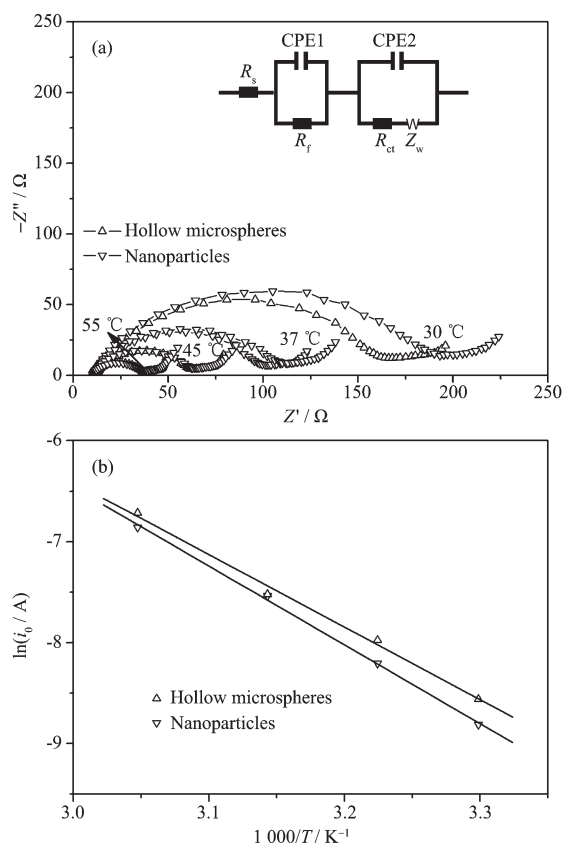


图 9 (a) ZnMn_2O_4 微米空心球和纳米颗粒电极在 0.4 V (vs Li^+/Li) 的交流阻抗图; (b) $\ln(i_0)$ 与 $1000/T$ 的 Arrhenius 关系

Fig.9 (a) Electrochemical impedance spectra of ZnMn_2O_4 hollow microspheres and nanoparticles electrodes at the potential of 0.4 V (vs Li^+/Li), (b) Arrhenius plots of $\ln(i_0)$ versus $1000/T$ for ZnMn_2O_4 hollow microspheres and nanoparticles electrodes

从上表可以看出 ZnMn_2O_4 空心球/纳米颗粒电极的 R_{ct} 值都随着温度的升高而降低, 且微米空心球的 R_{ct} 值小于纳米颗粒的 R_{ct} 值, 较小的 R_{ct} 对应着

表 1 ZnMn_2O_4 空心球和纳米颗粒在不同温度下的 R_{ct} 值
Table 1 Value of R_{ct} for ZnMn_2O_4 hollow spheres and nanoparticles at different temperatures

Samples	R_{ct} / Ω			
	30 °C	37 °C	45 °C	55 °C
Hollow spheres	136.0	77.7	50.7	23.3
Nanoparticles	175.3	97.8	51.4	26.9

较大的交换电流密度 i_0 , 因而实验结果也说明了 ZnMn_2O_4 微米空心球具有较好的倍率性能。图 9b 为交换电流密度的对数 $\ln i_0$ 对 $1000/T$ 作图, 根据斜率可以计算出 ZnMn_2O_4 空心球/纳米颗粒电极的 E_a 值分别为 59.7 和 64.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 ZnMn_2O_4 微米空心球较低的电荷传递表观活化能说明电荷能够在电极材料中快速传递, 减小了电极极化, 提高了锂离子的嵌入反应动力学, 因而能够改善材料的电化学性能。

3 结 论

通过溶剂热法合成了四方相尖晶石结构的 ZnMn_2O_4 微米空心球, 并探讨了其形成机理。在 140 °C 条件下反应 6 h, 可以制备出直径约 3 μm 的 ZnMn_2O_4 微米空心球, 其壳层厚度约 200 nm; 而当以无水乙醇为介质, 溶剂热反应可以得到团聚的 ZnMn_2O_4 纳米颗粒。实验结果表明, 溶剂热反应条件如反应温度、反应介质对于产物的结构和形貌起着关键作用。将所制备的 ZnMn_2O_4 微米空心球和纳米颗粒作为锂离子电池负极材料, 考察了其电化学性能。研究表明, 二者都具有较高的脱嵌锂容量, 其首次放电容量分别为 1335 和 1330 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 50 次循环后的放电容量分别为 433 和 356 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于石墨的理论容量, 具有较好的循环稳定性。通过计算材料的活化能, 研究了 ZnMn_2O_4 微米空心球电化学性能优于纳米颗粒的原因。 ZnMn_2O_4 微米空心球和纳米颗粒的 E_a 值分别为 59.7 和 64.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 ZnMn_2O_4 微米空心球较低的电荷传递表观活化能有利于电荷在电极材料中的传递, 提高了锂离子的嵌入反应动力学, 因而有望作为新型的锂离子电池的负极材料。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**, **414**:359-367
- [2] Chen J, Cheng F Y. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, **42**:713-723
- [3] Peng B, Chen J. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, **253**:2805-2813

- [4] FU Ping-Ping(伏萍萍), SONG Ying-Jie(宋英杰), ZHANG Hong-Fang(张宏芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1823-1827
- [5] HE Ze-Qiang(何则强), LIU Wen-Ping(刘文萍), XIONG Li-Zhi(熊利芝), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):813-816
- [6] Cheng F Y, Shen J, Peng B, et al. *Nat. Chem.*, **2011**,**3**:79-84
- [7] Yang Y Y, Zhao Y Q, Xiao L F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1117-1120
- [8] Xiao L F, Yang Y Y, Yin J, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **194**:1089-1093
- [9] Ma H, Cheng F Y, Chen J, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**:4067-4070
- [10] Guo Y G, Hu J S, Wan L J, et al. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**: 2878-2887
- [11] Guo X W, Lu X, Fang X P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**:847-850
- [12] Feng S H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:239-247
- [13] Zhang X D, Wu Z S, Zang J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**,**68**:1583-1590
- [14] SUN Yan-Li(孙燕丽), WANG Shi-Ming(王世铭), WANG Qiong-Sheng(王琼生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):1003-1006
- [15] LI Bo(李博), CUI Yu-Ming(崔玉明), LIU Lei(刘磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(12): 2077-2082
- [16] Cao C Y, Cui Z M, Chen C Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:9865-9870
- [17] Jin L, Xu L P, Morein C, et al. *Adv. Funct Mater.*, **2010**,**22**: 3373-3382
- [18] Pasero D, Reeves N, West A R. *J. Power Sources*, **2005**, **141**:156-158
- [19] Wang H B, Pan Q M, Cheng Y X, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**,**54**:2851-2855
- [20] Ma H, Zhang S Y, Ji W Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:5361-5367
- [21] Cui L F, Shen J, Cheng F Y, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:2195-2201