

质子导体固体氧化物燃料电池的 $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ 阴极材料

苏 峰 徐 军 夏长荣*

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 苏州纳米科技协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO)是一种新型的电子-氧离子混合导体,在氧离子导体的固体氧化物燃料电池(SOFC)中,其作为阴极材料的应用可能性已经得到证实,本工作探索 BCO 在质子导体 SOFC 中的应用可能性。采用固相反应法制备 BCO 粉体,研究 BCO 与质子导体电解质 BZCY ($\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)之间的化学相容性,分析 BCO-BZCY 复合阴极在 BZCY 电解质上的电化学性能。当复合阴极中 BCO 的质量含量为 70%时,阴极性能最佳,界面阻抗活化能为 1.26 eV。以 BCO-BZCY 为阴极,Ni-BZCY 为阳极,BZCY 为电解质的阳极支撑型单电池,700 °C时,单电池的极化阻抗为 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$,最大功率密度为 $400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 复合阴极; 质子导体电解质; $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

中图分类号: O611.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)12-2713-06

DOI:10.11862/CJIC.2014.361

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ as Cathode for Solid Oxide Fuel Cell Based on Proton Conductor

SU Feng XU Jun XIA Chang-Rong*

(Department of Materials Science and Engineering & Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO) is a new mixed electronic-ionic conductor and is used as the cathode for solid oxide fuel cells based on oxygen ion conductors. In this work, BCO powders are prepared using solid-state reaction process and investigated as the cathode material for SOFCs based on proton conductors. BCO shows well chemical compatibility with typical proton conductor BZCY ($\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$). The electrochemical performance of BCO cathode is improved when BZCY is cooperated, and the lowest interfacial polarization resistance is achieved at the composition with 70wt% BCO, which exhibits an activation energy of about 1.26 eV. Single cells are also constructed with Ni-cermet anode supports. At 700 °C, the total interfacial polarization resistances of the single cell is $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and the peak power density is $400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: solid oxide fuel cell; composite cathode; proton conductor; $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

0 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、清洁的能源利用方式。在 SOFC 中,氧气在阴极被吸附、解离、还原成氧离子,阴极极化电阻是 SOFC 内阻的主要来源。因此,探索阴极新材料,降低阴极电阻,

对发展高性能 SOFC 有重要的意义。作为阴极材料,必须在 SOFC 的工作温度下具有良好的热稳定性,与电解质材料之间化学相容,同时兼备一定的电子与离子电导率。

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (BCO)是一种新型电子-离子混合导电材料^[1-2],它拥有良好的电子电导率,当温度高于 430

收稿日期:2014-04-28。收修改稿日期:2014-09-15。

国家自然科学基金(No.51372239)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:xiacr@ustc.edu.cn, Tel:63607475

℃时,电导率 σ 高于 $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,与传统阴极材料锰酸镧(LSM)^[3]($\sigma=50\sim350\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $700\leq T\leq 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$)以及镧锶钴铁(LSCF)^[4]($\sigma=100\sim643\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $500\leq T\leq 800\text{ }^\circ\text{C}$)的相近。最近,BCO 作为新型阴极材料,应用在基于氧离子导体的 SOFC 中,电解质包括氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)以及镧锶镓镁(LSGM)^[5]等,并且体现了良好的氧还原催化活性和传输电子的能力,是一种有潜力的 SOFC 阴极材料。但是,在基于质子导体的 SOFC 中,BCO 的应用尚未见报道。

相比于氧离子导体,由于质子独特的传导方式,质子导体具有低的活化能,在低温下电导率更高。氧化物质子导体主要是钙钛矿结构的掺杂 BaCeO_3 和 BaZrO_3 ,其中, BaCeO_3 基质子导体有着较高的质子电导率,但是,在工作条件下易与 H_2O 以及 CO_2 反应^[6], BaZrO_3 基质子导体具有良好的化学稳定性,但烧结活性差,质子电导率相对低^[7]。Zr 掺杂的 BaCeO_3 基材料 BZCY($\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)^[8]兼备了良好的烧结性能,质子电导率和化学稳定性。本工作以 BZCY 为电解质,探索 BCO 阴极在质子导体 SOFC 中的应用可能性,并将 BZCY 与 BCO 复合,以提高 BCO 的阴极性能,同时研究以 BCO 为阴极的单电池性能。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

试剂均来源于国药集团化学试剂有限公司(SCRC)。 $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ 粉体采用固相反应法制备。以 Co_2O_3 与 $\text{BaCO}_3(\geq 99.0\%)$ 为原材料,其物质的量比为 9:4,使用乙醇作为研磨剂,进行充分研磨(2 h),并使用不锈钢模具压制成圆片,置于马弗炉中, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 18 h。研磨-压制-热处理的过程重复 3 次,得到 BCO 粉体。BZCY 粉体采用柠檬酸-硝酸盐法制备^[9]。原料包括 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\geq 99.0\%)$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}(\geq 99.5\%)$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\geq 99.0\%)$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3(\geq 99.99\%)$,按化学计量比溶于去离子水中,配成水溶液,并加入柠檬酸配位剂,其中柠檬酸和金属离子的物质的量之比为 1.5:1。混合均匀后,加热搅拌,直到水分蒸干,然后发生缓慢的自燃反应,得到初始粉体, $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h。 NiO 粉体采用甘氨酸燃烧法制备,以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\geq 98.0\%)$ 为原料,溶于去离子水制成溶液,然后加入甘氨酸(物质的量为溶液中总硝酸根离子的 1/2),混合均匀后,加热并充分搅拌,溶液逐渐变粘稠,最终发生剧烈的

自燃烧反应,收集初始粉体, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 4 h。

1.2 对称电池和单电池的制备

1.2.1 对称电池的制备

称量 0.5 g BZCY 粉体,在 200 MPa 压力下和直径为 15 mm 的模具中,压制成片,于 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下烧结 5 h,得到致密度为 98%的 BZCY 电解质样品,其直径为 12.1 mm,厚度为 0.7 mm。电极是 BCO-BZCY 复合材料,BCO 重量含量范围为 60%~100%,粉体混合均匀后,加入松油醇(含 6%乙基纤维素),研磨 2 h,配成 BCO-BZCY 浆料。然后,用丝网印刷法,将浆料对称地淀积在 BZCY 电解质的两侧,红外灯下干燥 2 h, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h,得到 BZCY 支撑的对称电池,电极有效面积为 1.15 cm^2 ,对称电池用于测量阴极界面极化阻抗。

1.2.2 单电池的制备

采用双层共压的方法^[10]制备单电池。取 $\text{NiO}:\text{BZCY}:\text{PMMA}$ (造孔剂)质量比为 65:35:10 的粉体,混合均匀,充分研磨后作为阳极粉体,以 40 MPa 的压力进行预压,随后加入电解质粉体,以 200 MPa 的压力进行共压,样品在 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h,得到阳极支撑体-电解质双层结构。阴极的制备过程与对称电池的相同。用 JEOL JSM-6700 型扫描电子显微镜观察单电池的微结构,其中,阳极,电解质和阴极的大约厚度分别为 485,23 和 50 μm 。

1.3 材料的结构及电化学性能表征

粉体的相结构采用 Rigaku TTR-III 型 X 射线衍射仪进行分析, $\text{Cu K}\alpha$ 靶辐射($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$),扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。对称电池和单电池的电化学性能使用交流阻抗法研究,仪器为 Solartron 1260 阻抗分析仪结合 Solartron 1287 恒电位仪,极化阻抗的测试是在开路的情况下进行的,频率范围为 0.01 Hz~1 MHz。对称电池的测试气氛为 3% $\text{H}_2\text{O}+97\%\text{ 空气}$,单电池阳极的测试气氛为 3% $\text{H}_2\text{O}+97\%\text{ H}_2$,气流的速度为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 $650\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

图 1 为 BCO, BZCY 以及 BCO-BZCY 复合粉体的 XRD 图。所得的 BCO 粉已经形成 Co_4O_8 层与 $\text{Ba}_2\text{Co}_5\text{O}_6$ 层交替出现的层状结构^[11],这种材料往往具有高的氧表面交换系数以及良好的电导率。BZCY 粉体也形成钙钛矿结构。BCO-BZCY 复合粉体在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后,依然保持了各自的相结构,说明在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下,BCO 与 BZCY 具有良

好的化学相容性。在电极制备过程的热处理温度下,质子导体中的 Ba 元素往往向 LSCF 等阴极材料中扩散,结果不仅会造成钙钛矿结构质子导体的 A 位(Ba)缺陷,使其电导率有所降低,同时也可能改变阴极材料的化学组成,降低阴极性能。而 BCO 含有一定量 Ba 元素,这种结构有利于防止电解质中的 Ba 元素向 BCO 扩散,使得 BZCY 与 BCO 之间具有较好的化学相容性。

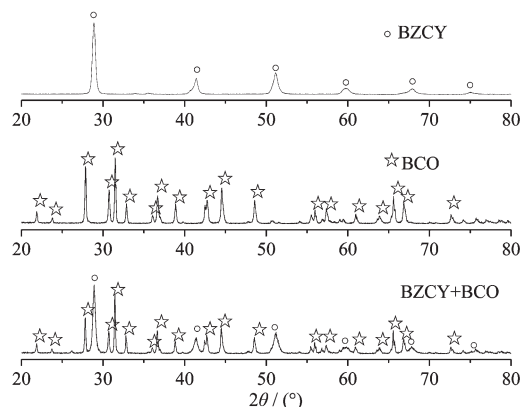
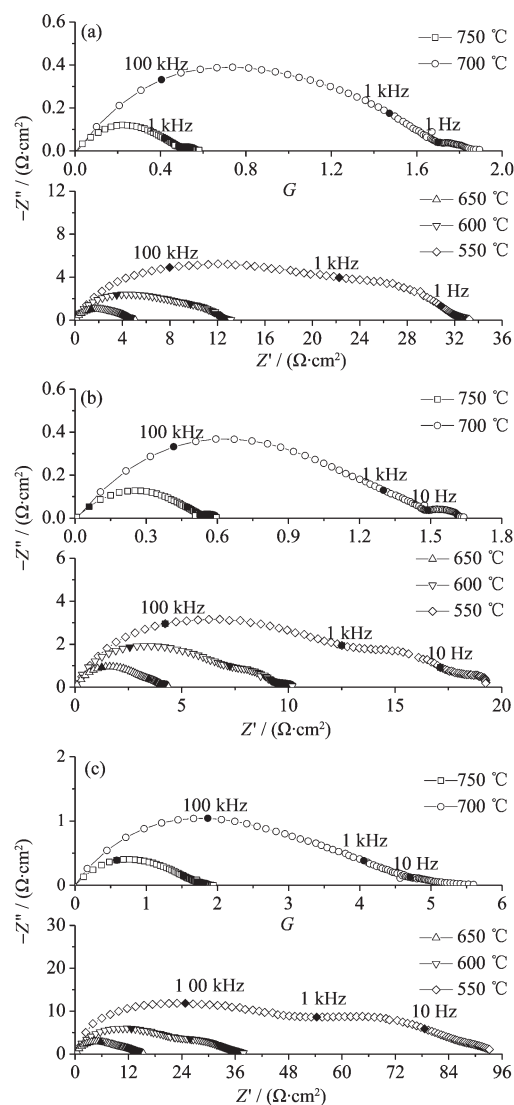


图 1 BCO(900 °C)、BZCY(1 100 °C)和复合 BCO+BZCY (900 °C)粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for BCO, BZCY and BCO+BZCY powders, the composite is sintered at 900 °C for 2 h

图 2 为对称电池的电化学阻抗谱图。为了清楚地比较界面极化阻抗,图 2 扣除了引线、电解质等的直流电阻。实验首先尝试了纯相 BCO 电极,但它与 BZCY 电解质之间的结合性能差,900 °C 热处理后,实验观察到电极层与电解质之间的分离现象。通常,提高热处理温度,可以有效增强电极与电解质之间的结合性能,但是,当热处理温度超过 900 °C 时,会导致 BCO 分解,产生 BaCoO_3 和 CoO 相。在电极催化剂中添加电解质材料,也可以提高电极与电解质之间的结合性能,往 BCO 中复合 10% 质量含量的 BZCY,结合性能仍然不能够满足稳定测试要求。当增加到 20% 时,结合性能良好,且在热循环和测试过程中,阻抗重复性良好,表明添加电解质提高了 BCO 电极的热循环稳定性。复合 BZCY 电解质加到 BCO 催化剂中,不仅可以提高电极的稳定性,还可以提高电极反应的三相界面(TPB),从而降低界面极化电阻^[4]。图 2 表明,当 BZCY 质量含量为 30%,即 BCO 含量为 70% 时,极化阻抗最小,700 °C 时的值为 $1.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相同温度下,BCO 含量为 60%,80% 的界面阻抗分别为 $1.92, 5.58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说

明在此组成下,电极在保证有良好的质子电导的情况下,还拥有很好的电子电导,同时具有最高的反应活性位浓度^[12]。文献报道^[13],在湿润空气气氛下,SSC($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)-BCS($\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)复合阴极与质子导体 BCS 构成的对称电池中,高频阻抗谱弧代表的是质子向 TPB 的迁移过程,低频弧则是 O_{ad} -离子在电极表面的迁移过程,而 BCO-BZCY 电极与 SSC-BCS 类似,均是复合电极,由质子导体与电子-氧离子混合导体构成,一般具有相似的电极过程。如图 2 所示,当测试温度为 700 °C 时,以 10 Hz 为



(a) 60wt% BCO, (b) 70wt% BCO, (c) 80wt% BCO

图 2 不同温度下,BCO-BZCY/BZCY/BCO-BZCY 对称电池的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectra measured at different temperatures for symmetrical cells with BCO-BZCY electrode

分界点,阻抗谱图被分成高频和低频两个区域,(a)、(b)、(c) 对应的高频阻抗分别为 $1.7, 1.5$ 和 $4.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而低频阻抗分别为 $0.22, 0.15$ 和 $0.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明当 BZCY 含量达到 30% 时,电极反应的质子迁移过程和 O_{ad}^- 的表面迁移过程均得到加强,在氧离子导体的阴极中,这种现象比较常见^[14]。文献表明^[15],在 $550 \sim 750^\circ\text{C}$ 温度下,BCO-YSZ 复合阴极在 YSZ 电解质上的极化阻抗为分别约为 $27, 10, 5, 2.5$ 和 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明 BCO 应用在 BZCY 电解质上时,其性能高于在 YSZ 电解质上的,表明在质子导体电解质上,BCO 具有更好的应用可能性。此外,在测试温度范围内($550 \sim 750^\circ\text{C}$),随着温度的升高,极化阻抗均显著地减小,以含 70% BCO 的样品为例,当温度为 550°C 时,界面阻抗为 $19.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 650°C 时减小到 $10.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 750°C 时进一步减小为 $0.565 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

图 3 是对称电池界面极化电阻的阿伦尼乌斯图。BCO 含量为 80%,60% 的复合电极的活化能相近,约为 1.40 eV ,而含 70% BCO 的活化能为 1.26 eV 。在 750°C ,BCO 含量为 60% 的界面极化电阻与 70% 含量的相当,随着温度的降低,BCO 含量为 70% 的界面极化电阻明显较低。此外,在氧离子导体电解质上,BCO 复合阴极的极化阻抗活化能约为 1.31 eV 。

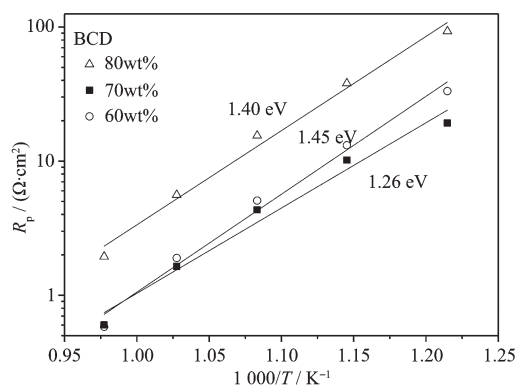


图 3 对称电池极化阻抗(R_p)的阿伦尼乌斯曲线

Fig.3 Arrhenius plots of interfacial polarization resistance (R_p) for symmetric cells with different electrodes

图 4(a)是单电池的断面 SEM 图,其中阴极 BCO 含量为 70%,单电池经过电化学测试,并在 H_2 气氛下降温至室温。阴极,电解质和阳极的大概厚度分别为 $42, 23$ 和 $485 \mu\text{m}$ 。电解质为致密结构,而阴极与阳极呈现多孔结构。图 4(b)显示了阴极与电解质

的结合情况,可以看出阴极与电解质之间结合良好,无分层现象。说明添加 30% BZCY 后,复合阴极与 BZCY 电解质之间有着很好的热匹配,保证了单电池在测试条件下的稳定性。图 4 (c) 显示了 Ni-BZCY 阳极形貌,阳极含有直径约为 $10 \mu\text{m}$ 的孔,且分布均匀,有利于气体传输。

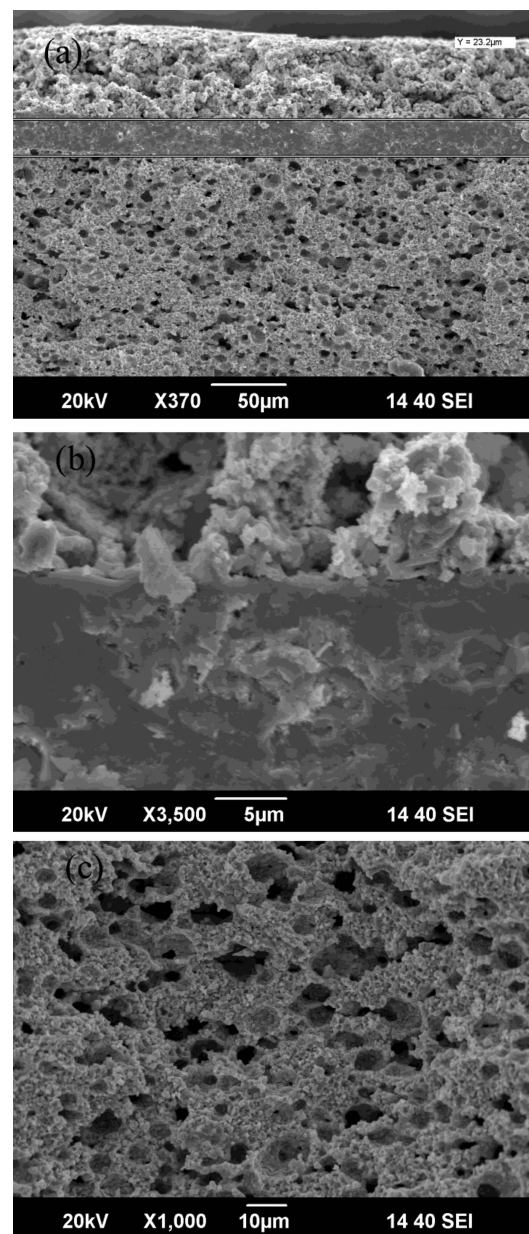


图 4 单电池的微结构 SEM 图, (a) 断面整体形貌, (b) 阴极与电解质接触区域, (c) 阳极

Fig.4 SEM images for (a) the cross section of single cell, (b) cathode-electrolyte interface, and (c) the anode

图 5 是单电池在开路情况下的交流阻抗图,燃料为 $97\% \text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$ 。 750°C , 700°C , 650°C , 600°C 时的极化阻抗分别为 $0.07, 0.15, 0.51, 1.44 \Omega \cdot$

cm^2 。单电池的极化阻抗明显小于对称电池的,说明 BCO 电极具有明显的极化活化特性^[6]。以氧离子导体 LSGM 为电解质时,使用 BCO-SDC 复合阴极,单电池在 800 °C 时的极化阻抗为 $0.068 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[5]。而在质子导体上,单电池 750 °C 时的极化阻抗仅为 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明在质子导体 SOFC 中,BCO 具有一定的优越性。

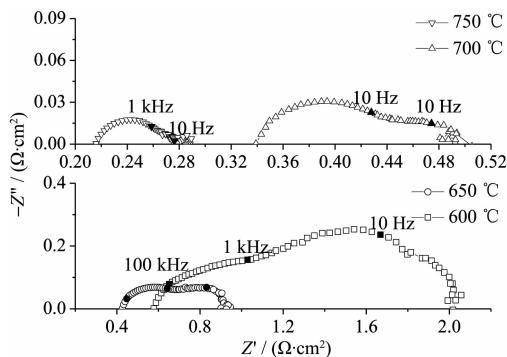


图 5 单电池的电化学阻抗谱 (阴极含 70wt% BCO)

Fig.5 Electrochemical impedance spectrum for the single cell using cathode with 70wt% BCO

图 6 是单电池 I - V 曲线图。单电池在测试条件下, H^+ 通过电解质 BZCY 传导至复合阴极中的 BZCY 相, 氧气在 BCO 的表面吸附, 得到电子, 解离成 O_{ad}^- ; O_{ad}^- 迁移至三相线并生成 O^{2-} , H^+ 与 O^{2-} 在 BZCY 与 BCO 交界处形成 H_2O , 而电子通过 BCO 相传输。BZCY 电解质在高温还原性气氛下, 会产生 n 型电子电导, 电子电导的产生会降低电池输出效

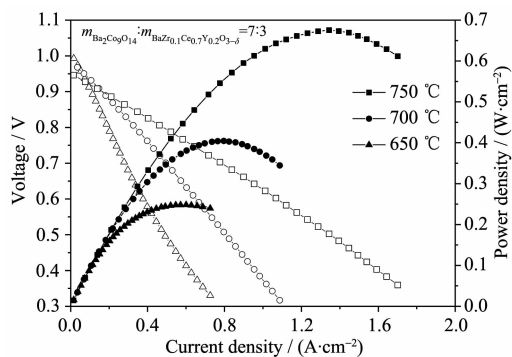


图 6 单电池的 I - V 曲线图

Fig.6 I - V curves for the single cell

率, 所以本文单电池的测试温度低于 750 °C。单电池的功率密度在 750, 700 和 650 °C 时, 分别达到 675, 400 和 248 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表 1 列出的几种单相以及复相阴极的电化学性能, 测试温度为 700 °C, 电解质材料均为 BZCY, 而阳极是 Ni-BZCY 复合材料。这种情况下, 单电池的极化阻抗主要来源于阴极与电解质之间的界面阻抗, 700 °C 时, 基于 BCO 阴极的单电池的极化阻抗为 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与其它单电池极化阻抗大小相近。所以, 在质子导体上, BCO 的性能与 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 等典型阴极的性能相近, 进一步说明在中温质子导体 SOFC 中, BCO-BZCY 复合阴极不仅有着良好的催化活性, 同时也具有优秀导电性能, 并且与 BZCY 电解质之间有着良好的化学相容性与结合性能。

表 1 BZCY 作为电解质的单电池性能 (700 °C)

Table 1 Performance for BZCY based cells operated at 700 °C

Electrolyte thickness / μm	Maximum power density / ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_0 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Cathode	Ref.
10	545	0.30	0.15	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$	[17]
15	445	0.31	0.15	PrBaCuFeO_5	[18]
10	450	0.28	0.17	$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$	[19]
25	382	0.45	0.15	$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$	[20]
20	418	0.36	0.1	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x} + \text{BZCY}$	[21]
23	400	0.34	0.15	BCO+BZCY	This work

3 结 论

本工作证明了 BCO 作为质子导体 SOFC 阴极的可行性。以 BZCY 氧化物陶瓷为电解质, BCO-BZCY 作为复合阴极, 制备了对称电池与单电池, 研究了 BCO、BZCY 之间的化学稳定性, 并测定了对称电池的极化阻抗, 研究了单电池的放电性能

与极化阻抗。结果表明, 在中温 SOFC 的温度范围 (650~750 °C) 内, BCO 与质子导体电解质 BZCY 化学相容, 当复合阴极中含 70% BCO 时, 界面极化最小。在 550~750 °C 的温度范围内, 界面阻抗活化能为 1.26 eV。750 °C 时, 单电池的极化阻抗大小为 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 最大输出功率密度为 $675 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Sun J L, Yang M, Li G B et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**:9151-9153
- [2] Ehora G, Daviero-Minaud S, Colmont M, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:2180-2188
- [3] Mogensen M, Primdahl S, Jorgensen M J, et al. *J. Electroceram.*, **2000**,**5**(2):141-152
- [4] Zhang Y, Liu J, Huang X, et al. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**:250-255
- [5] Li Y, Xu M W, Goodenough J B. *J. Power Sources*, **2012**, **209**:40-43
- [6] Chen F L, Sorensen O T, Meng G Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **1997**,**7**(3):481-485
- [7] Kwang H R, Sossina M H. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:355-367
- [8] Zhong Z M. *Solid State Ionics*, **2007**,**178**:213-220
- [9] Zhao L, Zhang X Z, He B B, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:962-967
- [10] Xia C R, Liu M L. *Solid State Ionics*, **2001**,**144**:249-255
- [11] Liu B B, Jiang Z Y, Ding B, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:999-1005
- [12] Wu T Z, Peng R R, Xia C R. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**:1505-1508
- [13] He F, Wu T Z, Peng R R, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **194**:263-268
- [14] Wu L E, Jiang Z Y, Wang S R, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:2398-2406
- [15] Aurélie Rolle, Nicolas Preux, Ghislaine Ehora, et al. *Solid State Ionics*, **2011**,**184**:31-34
- [16] McEvoy A J. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**:331-336
- [17] Zhao L, He B B, Lin B, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**194**:835-837
- [18] Zhao L, He B B, Nian Q, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**194**:291-294
- [19] Xie K, Yang R Q, Jiang Y Z, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **325**:6-10
- [20] Lin B, Dong Y C, Yan R Q, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **186**:446-449
- [21] Lin B, Ding H P, Dong Y C, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **186**:58-61