

AlF₃ 包覆天然石墨负极材料的制备及其电化学性能

周海辉* 吴 璇 周成坤 任建国

(深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司, 深圳 518106)

摘要: 以天然石墨为原料, 通过机械高速分散设备将天然石墨和 AlF₃ 在液相介质中充分混合, 混合液喷雾干燥后获得颗粒形态均匀分散的 AlF₃ 包覆天然石墨(NG)复合负极材料(AF/NG)。一方面 AlF₃ 包覆层有助于在天然石墨表面形成稳定的 SEI 膜, 提升材料的循环稳定性; 另一方面 AlF₃ 的引入改善了锂离子在天然石墨内外的迁移与扩散, 提升复合材料的倍率性能, 0.5C 倍率下放电比容量达到 278 mAh·g⁻¹, 同等倍率下比未包覆 AlF₃ 样品提高了 78 mAh·g⁻¹。合成工艺简单易管控, 适合规模化商业生产。

关键词: AlF₃; 天然石墨; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)04-0676-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.084

Preparation and Characterization of AlF₃ Coated Natural Graphite Anode Materials

ZHOU Hai-Hui* WU Xuan ZHOU Chen-Kun REN Jian-Guo

(BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen 518106, China)

Abstract: AlF₃ coated Natural graphite composite (AF/NG) was synthesized by high speed mechanical dispersion and spray drying with the natural graphite as raw material. On the one hand, a more stable SEI film can be formed with the help of AlF₃, which promoting the cycle performance. on the other hand, the AlF₃ can promote the diffusion of lithium ions between the particles, which is benefit to the rate capability. AF/NG delivered a reversible capacity more than 278 mAh·g⁻¹ at 0.5C, with a capacity of 78 mAh·g⁻¹ higher than the uncoated sample (NG). The synthetic process is easy to control which is suitable for large-scale commercial production.

Keywords: AlF₃; natural graphite; anode material; lithium-ion battery

0 引 言

随着锂离子电池在便携电子、电动汽车和轨道交通^[1-3]等领域的应用不断深入, 特别是近几年世界各国相继将燃油车禁售提上日程, 市场对于高能量密度、高功率密度、高安全和长寿命的新型锂离子电池的需求更加迫切。而电极材料是决定锂离子电池性能的重要因素之一, 要满足动力电池快速充放电的需求, 电极材料应具备良好的倍率性能。对于负极材料而言, 石墨负极具有低而稳定的充放电平台、相对较高的理论比容量、良好的结构稳定性以

及出色的循环寿命, 在商业化负极材料中长期处于主导地位^[3-4]。石墨负极包括天然石墨^[5]和人造石墨^[6], 两者的应用都十分广泛。天然石墨具有相对较高的结晶度, 因而有较高的可逆容量, 同时在制备工艺上少了一步高温石墨化的过程, 在成本上具有显著优势, 但是其与电解液相容性差^[7]、循环过程中溶剂分子共嵌入导致循环稳定性不好^[8]以及由大片石墨片横卧导致的倍率性能不佳^[9-10]等, 限制了其在动力型电池上的应用。

对于天然石墨倍率性能的改善通常采用的是机械球形化^[11]、表面包覆^[12]和掺杂^[13]等。球形化对材

收稿日期: 2017-11-10。收修改稿日期: 2017-12-25。

国家自然科学基金(No.)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hhzhou@btrchina.com

料的首次效率和振实密度都有一定的改善,工艺也趋于成熟,但对于倍率性能的提升微弱,还不能达到动力型电池的要求;表面碳包覆能有效的提升天然石墨的首次效率和循环稳定性,且已形成相对成熟的商业化工工艺,但碳包覆对倍率性能的改善能力有限,同时在生产过程中如何保持碳包覆层的完整性也是一大难题;掺杂对于工艺的要求相对较高,而且对于掺杂元素的选择以及掺杂量的控制较难,难形成产业化。氟化铝(AlF_3)包覆改性正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [14]、 LiFePO_4 [15]、 LiCoO_2 [16] 和 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ [17] 均能获得倍率性能和循环稳定性上的提升;但 AlF_3 改性负极材料 [18] 却鲜有报道。

本工作以天然石墨为原料,在液相下将天然石墨和 AlF_3 进行机械高速分散,使 AlF_3 均匀包覆在天然石墨颗粒表面,有少部分渗透到天然石墨颗粒内部孔隙中,再通过喷雾干燥技术以及热处理工艺获得颗粒形态良好的 AF/NG 复合负极材料,包覆完成后不涉及二次破碎的过程,可以确保 AlF_3 包覆层的完整性。通过高速分散设备和喷雾干燥机进行样品的合成,通过粒度分布、比表面积、XRD、SEM、EDS、XPS 表征分析了复合材料的成分与结构,通过恒流充放电、CV、EIS 分析测试了复合材料的电化学性能,并系统解析了 AlF_3 包覆对天然石墨各项性能指标的影响。

1 实验部分

1.1 AF/NG 复合负极材料的制备

准确称量 10.00 g AlF_3 粉体(AR, 国药集团化学试剂有限公司),加入到 3 L 异丙醇(200 mL)的水溶液中,机械搅拌至完全分散,再取天然石墨粉体(MSG-L2, 99.995%(w/w), 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司)990.00 g,缓慢加入到上述分散液中,然后机械高速分散 30 min,得到 NG 和 AlF_3 均匀分散的悬浊液。将上述浆料通过喷雾干燥机(GEA Niro MINORTM)进行雾化干燥,获得前驱体粉末,再将前驱体在高纯氮气氛围下 400 °C 煅烧 5 h,自然冷却后 200 目过筛即获得 AF/NG 复合负极材料;同样取上述天然石墨 1 000 g,经同样的工艺处理即得到 NG 样品。

1.2 材料的物相及形貌表征

采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000)对合成样品的粒度分布进行分析,通过粉末 X 射线衍射仪(X'pert PRO, 荷兰)对合成样品的物相进行检测分

析,测试采用铜靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$) 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $0.328\ 287^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。使用离子研磨机(E-3500, 日立)对样品进行切割;场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 工作电压 3 kV)用来观测合成样品的微观表面形貌、切面形貌和内部结构,能谱仪(EDS, Horiba)用来检测天然石墨表面 Al 和 F 等元素的分布情况。X 射线衍射光谱(XPS, ULVAC-PHI-1800)用来对合成样品中的元素状态进行分析。

1.3 电极的制备及电化学性能测试

将制备所得材料、CMC 和 SBR 按质量比 96.5:1.5:2 在水中均匀混合,调制所得浆料涂覆在铜箔上,干燥后冲压得到直径 16 mm 的电极片(面密度 $70\sim 80\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$),真空干燥 12 h 后迅速转移到 Ar 气手套箱中,以上述极片为工作电极,金属锂为对电极,CV、EIS 和倍率测试采用电解液为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 /(DMC(碳酸二甲酯)/EC(碳酸乙烯酯)/DEC(碳酸甲乙酯),添加剂 FEC/VC(1%~3%)(w/w))溶液,循环性能测试采用电解液为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 /EC:EMC(体积比 3:7),Celgard2400 作为电池隔膜,不锈钢垫片和弹簧片为填充物,组装成 CR2016 型扣式电池进行测试。

电池的充放电测试采用(Land-CT2001C, 武汉蓝电)测试系统,测试条件为 0.1C 恒流充放电,电压范围 0~1.5 V;循环伏安(CV)在电化学工作站(Solartron-1400A)上进行,扫描速度为 $0.05\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 1.5~0.001 V;电化学交流阻抗(EIS)在电化学工作站(Solartron-1400A)上进行,扫描频率范围 $10^5\sim 2\times 10^{-4}\ \text{Hz}$,振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 AF/NG 复合材料的结构与形貌分析

通过对包覆前后的天然石墨的粒度、比表面、振实密度等一系列物理性质测试结果(见表 1),包覆处理后,AF/NG 复合材料的 D10、D50 和 D90 均呈现小幅度增大,表明 AlF_3 包覆层使复合材料的粒度稍有增加,但由于包覆量仅为 1%(w/w),比表面积、振实密度和压实密度的变化微弱,没有明显规律性变化,AF/NG 样品还是很好的保持了原料 NG 的各项物理指标。

对包覆 AlF_3 前后样品进行了 XRD 检测分析(图 1),测试过程中掺入了少量硅粉来矫正仪器可能带来的角度偏差,除去硅(*标注)的衍射特征峰 [19],

表 1 样品 NG 和 AF/NG 的基本物理性能
Table 1 Physical characters of NG and AF/NG

Sample	Particle size / μm			Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tap density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Compaction density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
	D_{10}	D_{50}	D_{90}			
NG	10.414	16.459	25.183	3	1.054	1.596
AF/NG	10.710	16.576	26.121	4	1.058	1.569

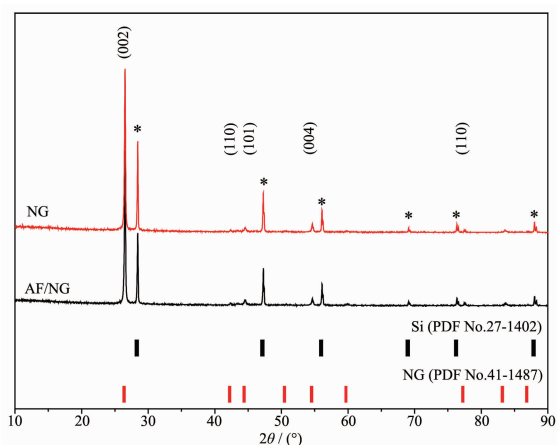


图 1 NG 和 AF/NG 复合材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NG and AF/NG composite

样品均只在 26.4° , 42.2° , 44.4° , 54.5° 和 77.2° 附近出现了石墨晶体的衍射特征峰, 分别对应于石墨晶体的 (002), (110), (101), (004) 和 (110) 晶面, 通过布拉格公式理论计算得到包覆前后样品的 d_{002} 分别为 0.335 82 和 0.335 81 nm, 再根据富兰克林公式计算出石墨化度^[20](g_{002}) 分别为 95.08% 和 95.23%, 包覆前后主材天然石墨的层间距和石墨化度无明显变化说明 AlF_3 包覆整个工艺只是物理变化的过程, 并没有对天然石墨的层状结构造成破坏。由于 AlF_3 的包覆量少, 在 AF/NG 包覆样品中并未检测到 AlF_3 和其他相的衍射特征峰。

图 2 为包覆 AlF_3 前后样品的扫描电镜图。图 2a 显示, 包覆前 NG 样品呈规则球形颗粒, 且表面光滑, 相互之间无粘黏, 颗粒大小在 $16 \mu\text{m}$ 左右, 与激光粒度分析仪的测试结果一致; 包覆 AlF_3 后(图 2b), AF/NG 复合样品颗粒形态和粒度未发生明显变化, 颗粒表面出现少量毛刺, 这是 AlF_3 包裹在天然石墨表面所致, 推测这是导致包覆后 AF/NG 复合样品比表面积稍有增大的主要原因。从单颗粒的放大图中并未观测到 AlF_3 的团聚颗粒, 说明 AlF_3 在石墨颗粒表面得分散均匀。通过对 AF/NG 包覆样品进行离子束切割, 再借用扫描电镜观察其颗粒内部的结构, 对比包覆前(图 2c)和包覆后(2d)可以得出, 天

然石墨是通过石墨片层弯折, 相互之间包裹缠绕形成球形^[21], 而在球形颗粒内部存在部分孔洞和间隙, 特别是在颗粒中心应力集中的区域更为明显, 这些孔隙结构的存在可以为嵌脱锂过程中的体积膨胀提供缓冲, 但同时锂离子在天然石墨内部的快速嵌脱形成阻碍, 影响材料的倍率性能, 包覆 AlF_3 后, 通过切面图可以明显观测到, 有部分内部孔隙中有少量填充物, 经过切面能谱扫描发现, 在切面中也存在少量的 Al 和 F 元素的分布, 分析认为是在液相混合分散过程中, 有少量的纳米级 AlF_3 沿着天然石墨的缝隙, 分散到了其颗粒内部, 间隙中的 AlF_3 可以提升锂离子在材料内部的扩散动力^[22], 有助于提高锂离子在天然石墨中的锂离子迁移速率, 为 AF/NG 复合材料的倍率性能改善做出贡献。

为了进一步分析 AlF_3 包覆层的均匀性, 对包覆前后样品进行了能谱(EDS)测试, 如图 3。在包覆前(图 3a)样品中只检测到 C 元素, 包覆后(图 3b)检测到 C、Al、F 和少量的 O 元素, 验证了在 AF/NG 复合材料中 AlF_3 包覆层的存在, 而且从 AlF_3 包覆后各元素的分布图(图 3(c, d))可以看出 Al 和 F 元素在样品中的分布十分均匀, 说明包覆层是均匀分布的, 其中 F 元素的分布较 Al 元素相对稀疏, 主要原因是 EDS 对原子序数较低的元素检测灵敏度较低, 同时推测在样品的合成过程中可能有 F 元素的流失。而检测到少量的 O 元素说明 Al 元素在 AF/NG 复合材料中可能有其他的存在形式。

为了进一步探究 AlF_3 包覆后各元素在 AF/NG 复合材料中的存在形式, 分析改性机理, 对 AF/NG 复合样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)的测试(如图 4(a~d))。通过拟合后得出, AF/NG 复合样品中 C 主要是以 sp^2 杂化碳的形式存在^[23], 而表面有少部分与含氧官能团结合, 进一步证明 AlF_3 的引入对主材石墨的晶体结构未造成影响; Al 主要是与 F 结合形成 AlF_3 , 同时, 确实有部分与 O 结合形成了 Al_2O_3 存在于样品中, 根据文献报道^[24], Al_2O_3 在石墨碳表面会起到人造 SEI 膜的作用, 为 AF/NG 复合材料的

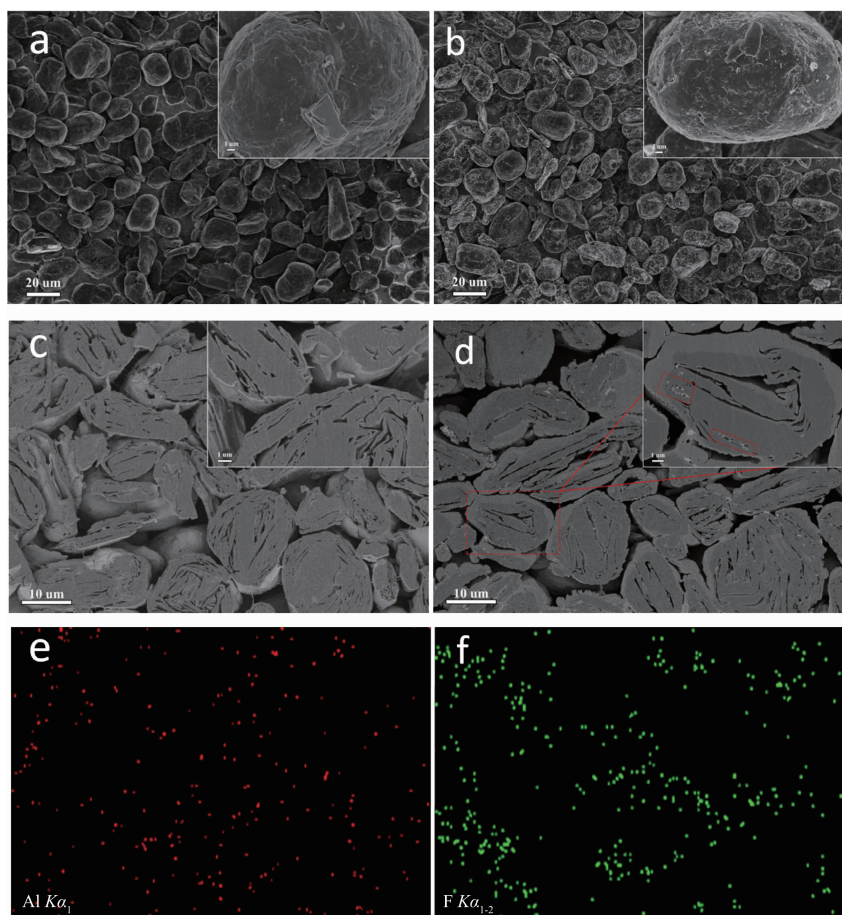


图 2 NG(a, c), AF/NG 复合材料(b, d)的扫描电镜图和 AF/NG 复合材料(e, f)的切面能谱图
Fig.2 SEM images of NG (a, c) and AF/NG composite (b, d); Cross-sectional EDS mapping of AF/NG composite (e, f)

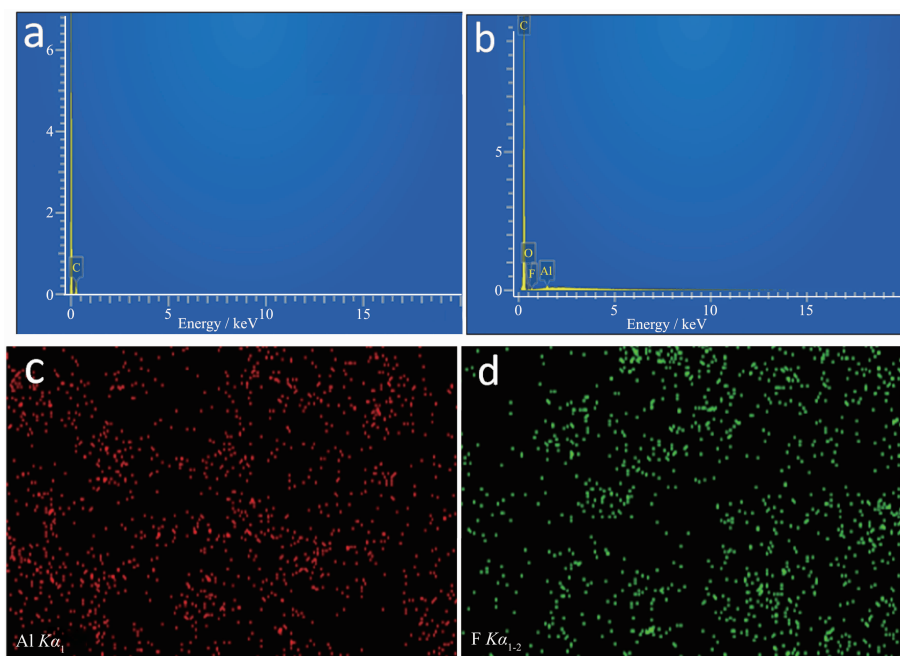


图 3 NG(a)和 AF/NG 复合材料(b~d)的 EDS 图谱
Fig.3 EDS mapping of NG (a) and AF/NG composite (b~d)

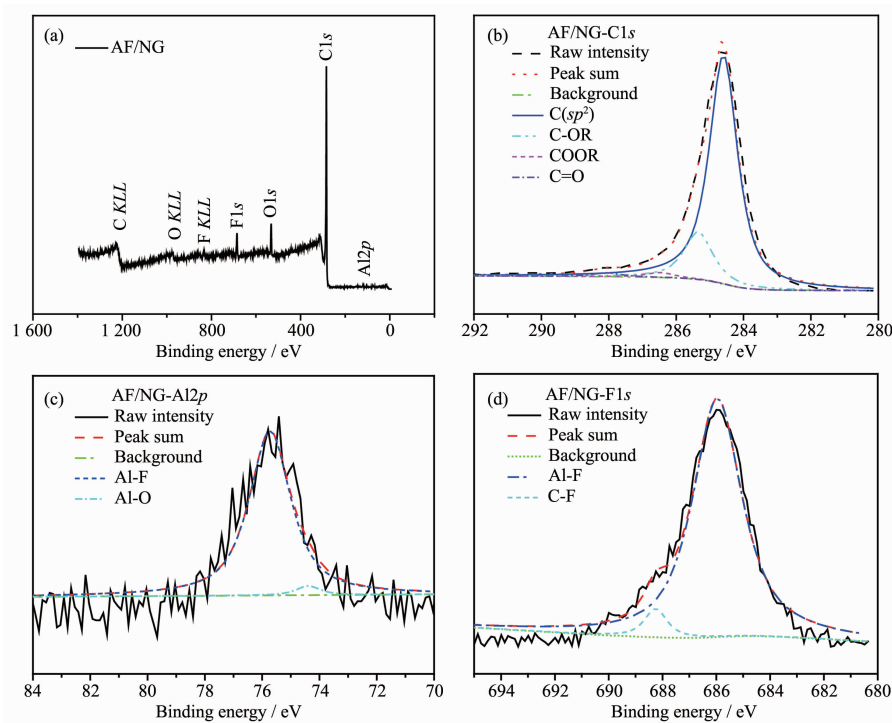


图 4 AF/NG 复合材料的 X 射线光电子能谱图

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of AF/NG composite

循环稳定性做出贡献;F 则主要是与 Al 结合形成 AlF_3 。

2.2 AF/NG 复合材料的电化学性能分析

图 5a 为合成样品的第一圈充放电曲线, 包覆 AlF_3 后天然石墨的首次放电容量从 $381.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $385.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充电容量从 $364.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $368.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库伦效率提升了 0.2% ($95.4\% \rightarrow 95.6\%$)。 AlF_3 在天然石墨表面的均匀包覆在一定程度上减少了电解液与石墨碳的直接接触, 同时, 有少部分的 AlF_3 在样品合成的过程了转变生成了 Al_2O_3 负载在天然石墨表面, 起到人造 SEI 膜的作用^[24], 对石墨化碳形成保护, 减少了首次

嵌锂过程中的副反应, 这两者的共同作用使 AF/NG 复合材料的首次效率略高于 NG 样品。首次嵌锂容量的提升主要原因是 AlF_3 包覆后复合材料的阻抗降低, 电化学活性获得提升, 循环过程中的嵌锂深度提升, 所以其容量出现小幅度的提高。材料的循环稳定性主要受材料表面形成的 SEI 膜稳定性的影响, 单薄的 SEI 膜在循环过程中会因体积膨胀而破裂, 导致的新的活性界面的产生而消耗更多的锂, AlF_3 包覆层的存在有助于首次嵌锂过程中在石墨表面形成的稳定而坚固的 SEI 膜^[25], 并能在循环过程中保持结构稳定, 使材料的循环稳定性得到提升, 所以经 34 周充放电循环测试, 如图 5b, AF/NG

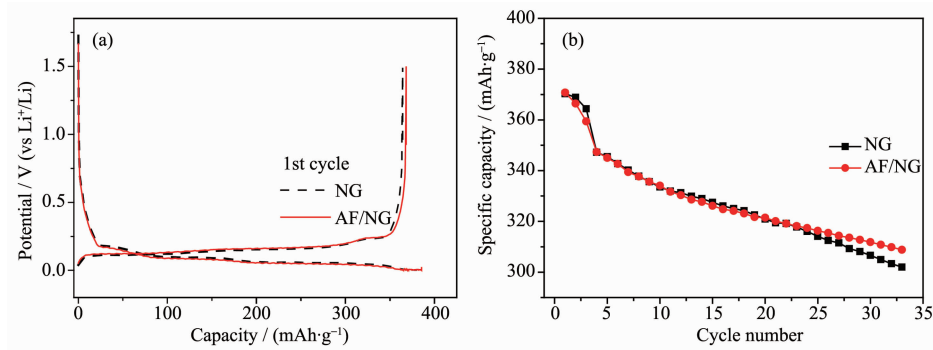


图 5 NG 和 AF/NG 复合材料的充放电曲线(a)和循环性能图(b)

Fig.5 Charge/discharge curve (a) and cycle performance (b) of NG and AF/NG composite

复合样品较 NG 样品表现出更好的循环稳定性和更高的容量保持率。

对合成样品进行了不同倍率下的充放电测试,如图 6a, AF/NG 样品在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 和 5C 的倍率下分别获得了 353、340、278、134、24 和 8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,与 NG 样品相比,在不同倍率下其可逆容量和稳定性均得到了明显提升,特别是在 0.5C 和 1C 倍率下,可逆容量分别提升了 78 和 49 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。倍率性能的提升主要归因于两点:一是 AlF_3 在和天然石墨复合的过程中不只是包覆在石墨颗粒表面,有少部分进入到天然石墨内部,填补了由于鳞片石墨弯折而形成的缝隙处,由内致外降低了材料整体的电化学阻抗,使得材料在大倍率下的电化学性能得到改善^[2];二是 AlF_3 在循环过程中很容易与电解液中的 F 结合,形成一种良好的离子导体 AlF_4^- ,使 Li^+ 的快速嵌脱成为可能^[18]。在这两个因素的协同作用下,AF/NG 复合材料较 NG 拥有更高的锂离子迁移速率,在大倍率下可以实现锂离子的快速脱嵌,所以表现出最佳的倍率性能。

为了进一步研究 AlF_3 的引入对天然石墨倍率提升的改性机理,对包覆前后样品进行了前 3 圈的 CV 测试(图 6(b~d))。通过第一圈 CV 曲线(图 6b)可以看到,复合前后均在 0.7 V 附近出现一个微弱的还原峰,对应于首次嵌锂过程中在石墨表面形成一层 SEI 膜的过程,峰强很弱也进一步说明 AlF_3 包覆

对天然石墨表面的改善有助于减少首次的不可逆反应,在 0.02、0.09 和 0.16 V 附近出现的还原峰则对应于 Li^+ 嵌入到石墨层间形成 LiC_x 的过程^[26],而 AF/NG 复合样品的 SEI 形成电位较 NG 样品的更低,有助于在材料颗粒表面形成更加光滑均匀的 SEI 膜^[27]。通过第 2 和第 3 圈 CV 曲线可以看出,通过复合 AlF_3 后,AF/NG 的还原氧化峰值电流明显增大,这说明 AlF_3 包覆改善了天然石墨在循环过程中的反应动力和可逆性,从而使 AF/NG 的倍率性能获得提升。

图 7 是 NG 和 AF/NG 样品经 0.2C 充放循环 2 周后,在 50% 荷电态下的交流阻抗图谱,两样品的 Nyquist 图谱均由一个高频区半圆和一段低频区的斜线构成,高频区半圆对应着材料的电荷转移阻抗,而低频区的斜线对应着锂离子在材料中的扩散迁移阻抗。通过等效电路图(等效电路图中 L 表示电感; R_s 表示欧姆电阻; Q_{sei} 表示 SEI 膜对应的电容, R_{sei} 表示 SEI 膜对应的电阻; Q_{dl} 表示双电层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻; Q_{d} 表示扩散电阻)拟合计算得出,在 50% 荷电态下,AF/NG 样品的欧姆电阻(R_s)、SEI 膜电阻(Q_{sei})、电荷转移电阻(R_{ct})和扩散阻抗($1/Q_{\text{d}}$)较 NG 样品均有所下降,说明 AlF_3 的引入能够改善 SEI 膜的结构,降低材料的电荷转移电阻,同时对锂离子的迁移扩散有促进作用,更低的电荷转移电阻和更高的锂离子迁移速率使得 AF/NG 比

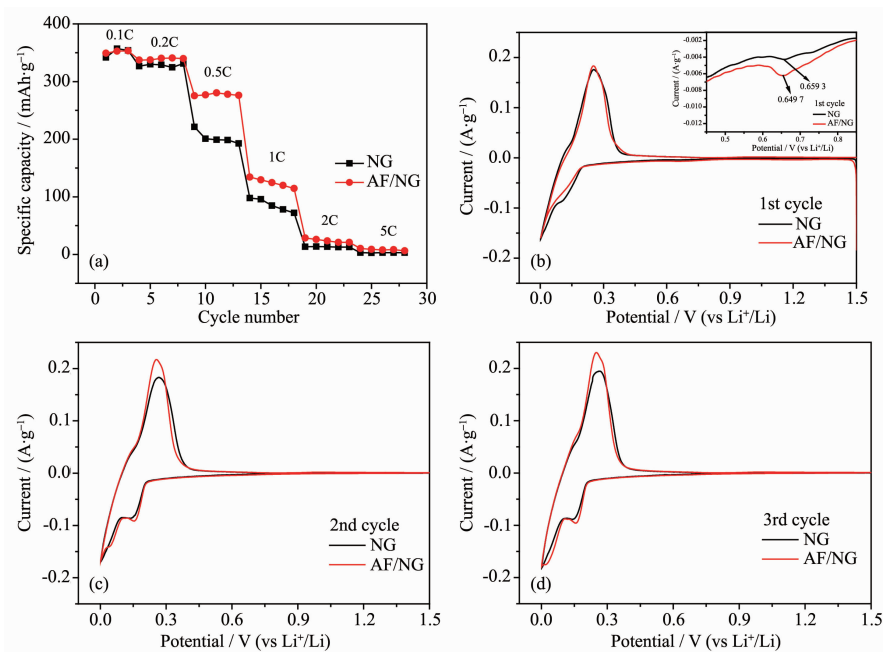


图 6 NG 和 AF/NG 复合材料的倍率(a)和 CV 曲线(b~d)

Fig.6 Rate capability (a) and CV curves (b~d) of NG and AF/NG composite

表 2 NG 和 AF/NG 在 50% 荷电态下的交流阻抗拟合参数

Table 2 EIS parameters of NG and AF/NG at 50% soc.

Sample	R_s / Ω	R_{se} / Ω	R_{et} / Ω	$1/Q_d / (\Omega \cdot s^{-n})$
NG	0.058	0.215	9.865	0.402
AF/NG	0.023	0.094	8.870	0.315

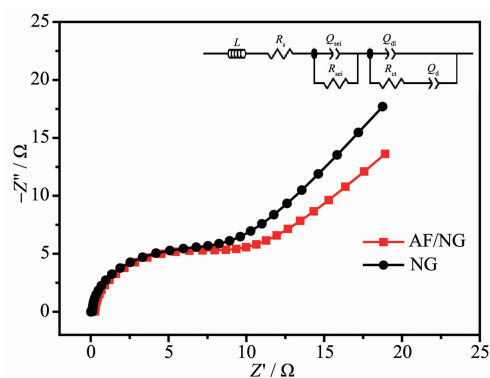


图 7 50% 荷电态下 NG 和 AF/NG 的 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist polts of NG and AF/NG at 50% soc.

NG 样品拥有更优异的倍率性能。

3 结 论

本文通过机械高速混合和喷雾干燥的简单工艺制备出了 AlF_3 包覆天然石墨复合负极材料。机械高速混合使 AlF_3 均匀包覆到天然石墨颗粒表面,少部分分散到颗粒内部,喷雾干燥得到颗粒均匀分散的 AF/NG 粉体,惰性气体中 400°C 热处理来脱出 AF/NG 复合材料中的结晶水,包覆工艺完成后不涉及二次破碎,保证了 AlF_3 包覆层的完整性。 AlF_3 包覆层阻止了石墨化碳与电解液的直接接触,减少了首次不可逆反应,提升了首次效率及循环稳定性,同时 AlF_3 的引入有效的降低了复合材料的阻抗,提升了循环过程中 AF/NG 复合材料的反应动力,使锂离子在大倍率下能够快速嵌脱,在 0.5C 倍率下,AF/NG 复合材料释放出 $278 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,较 NG 样品提高了 $78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 倍率性能的大幅提升使得 AF/NG 在动力型电池的应用前景广阔,且材料合成工艺操作简单可控,适用于规模化商业生产。

参考文献:

[1] Armand M, Tarascon J M. *Nature.*, **2008**,**451**(7179):652-657
 [2] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**,**3**(1):31-35
 [3] Abe T, Fukuda H, Iriyama Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(8):A1120-A1123

[4] Kaplan B, Groult H, Barhoun A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(5):D72-D78
 [5] Wang H, Yoshio M. *J. Power Sources*, **2001**,**93**(1):123-129
 [6] Lu M, Cheng H, Yang Y. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(9):3539-3546
 [7] Xu K, Zhang S S, Jow R. *J. Power Sources*, **2005**,**143**(1):197-202
 [8] Fujimoto H. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(15):5019-5024
 [9] Kida Y, Yanagida K, Funahashi A, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**94**(1):74-77
 [10] Wang H, Abe T, Maruyama S, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**(23):2857-2860
 [11] Lee J H, Kim W J, Kim J Y, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**176**(1):353-358
 [12] Yoshio M, Wang H, Fukuda K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(4):1245-1250
 [13] Zheng A H, Yang X L, Wu X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2016**,**163**(5):A722-A726
 [14] Yang K, Fan L Z, Guo J, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**63**:363-368
 [15] Song G M, Wu Y, Liu G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**487**(1):214-217
 [16] Sun Y K, Han J M, Myung S T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**(5):821-826
 [17] Wu Q, Yin Y F, Sun S W, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**158**:73-80
 [18] Ding F, Xu W, Choi D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(25):12745-12751
 [19] Datta M K, Kumta P N. *J. Power Sources*, **2007**,**165**(1):368-378
 [20] Shi H, Barker J, Saidi M Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(11):3466-3472
 [21] Tanaka I, Koishi M, Shinohara K. *Cem. Concr. Res.*, **2002**,**32**(1):57-64
 [22] Matsumoto R, Okabe Y. *Synth. Met.*, **2016**,**212**:62-68
 [23] Lascovich J C, Giorgi R, Scaglione S. *Appl. Surf. Sci.*, **1991**,**47**(1):17-21
 [24] Feng T, Xu Y, Zhang Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interface*, **2016**,**8**(10):6512-6519
 [25] Peled E, Menachem C, Bar-Tow D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):L4-L7
 [26] Wu X, Yang X L, Zhang F, et al. *Ceram. Int.*, **2017**,**43**(12):9458-9464
 [27] An S J, Li J L, Daniel C, et al. *Carbon*, **2016**,**105**:52-76