

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

石墨负极在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4+\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ 电解液中的电化学行为

李凡群 赖廷清* 张治安 高宏权 杨娟

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 在 PC+EC+DMC 复合溶剂体系中, 研究了 Et_4NBF_4 (四氟硼酸四乙基铵)与 LiPF_6 组成的复合盐电解质对石墨负极材料界面性质的影响. 用循环伏安和恒电流充放电测试方法研究了电解液与石墨负极的相容性, 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)对固体电解质中间相膜(SEI)的成分变化进行了研究. 结果表明, 电解液中的 Et_4NBF_4 参与了 SEI 膜的形成; 当 Et_4NBF_4 浓度为 0.2 和 0.5 mol·L⁻¹ 时, 电池首次充放电不可逆容量损失明显减少, 循环效率分别上升到 76.0% 和 81.6%. $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{LiPF}_6$ 复合盐电解质改善了 PC 基电解质与石墨负极的相容性.

关键词: 锂离子电池; 电解液; 复合盐 四氟硼酸四乙基铵; 固体电解质相界面膜

中图分类号: O646

Electrochemical Behaviors of $\text{Et}_4\text{NBF}_4+\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ Electrolyte on Graphite Electrode

LI Fan-Qun LAI Yan-Qing* ZHANG Zhi-An GAO Hong-Quan YANG Juan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

Abstract: $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{LiPF}_6$ -based electrolytes were investigated to study the effects of the electrolytes with blend solvent EC+PC+DMC on the interface characteristics of graphite electrode. Cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge test were used to examine the compatibility between the electrolytes and graphite anode. FTIR spectroscopy was used to analyze the variational component of the solid electrolyte interface (SEI) film. The results showed that Et_4NBF_4 was concerned with the formation of SEI film. Irreversible capacity in the first circle remarkably reduced when the concentrations of Et_4NBF_4 were 0.2 and 0.5 mol·L⁻¹, and the circle efficiencies rose to 76.0% and 81.6%, respectively. $\text{LiPF}_6/\text{Et}_4\text{NBF}_4$ blend-salt electrolytes system can effectively improve the compatibility between PC-based electrolyte and graphite anode.

Key Words: Li-ion battery; Electrolyte; Blend salt; Et_4NBF_4 ; SEI film

锂离子电池负极活性材料是决定电池性能高低的关键材料之一. 到目前为止, 除了石墨材料外, 其他各类材料都还存在一些尚未解决的难题, 还不能应用于锂离子电池的生产^[1-4].

电解液也是制约锂电池性能好坏的关键材料之一. 电解液包括溶剂和电解质盐, 从溶剂来看, 目前锂电池一般采用碳酸乙烯酯(EC)与线形碳酸酯如二甲基碳酸酯(DMC)的二元或三元复合溶剂. 但是由

于 EC 熔点较高, 在低温时容易结晶析出, 导致锂电池低温性能较差. 而碳酸丙烯酯(PC)却能够有效地抑制 EC 在低温结晶析出, 从而有效改善锂离子的低温性能^[5,6]. 但是 PC 一般未用作锂离子电池电解液的组分, 其主要原因是在采用石墨系碳负极的锂离子电池中, PC 容易同锂离子一起向石墨负极共嵌, 使石墨层发生剥离, 导致锂离子电池循环性能下降^[7]. 所以阻止碳酸丙烯酯(PC)共嵌入石墨, 使其能

Received: December 28, 2007; Revised: March 21, 2008; Published on Web: May 4, 2008.

*Corresponding author. Email: 13975808172@126.com; Tel: +86731-8876454.

国家科技支撑计划(2007BAE12B00)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

够与石墨负极相容,是锂离子电池中急需解决的问题之一^[8].

从电解质盐来看,目前锂电池综合性能最好,商业应用最为广泛的电解质盐仍为 LiPF_6 . 虽然最近几年出现不同的新型锂盐(如 LiTFSI 、 LiBOB 、 LiDFOB),但是性能方面的缺点限制了其作为主体电解质盐的商业应用,而将其与 LiPF_6 电解质盐复合而成的电解质盐体系,表现出一些单纯电解质盐不具备的性能,受到了如美国陆军研究实验室、美国 Argonne 国家实验室等高水平科研机构的高度重视^[9]. 到目前为止,复合盐电解质的研究一般局限于锂盐之间的复合,如 LiBOB 与 LiBF_4 复合^[10], LiBOB 与 LiPF_6 复合^[11,12], LiDFOB 与 LiPF_6 ^[13]等. 通过复合可以弥补单盐体系存在的某些缺陷从而获得性能更为独特、优良的电解液体系,而对其它非锂盐与锂盐电解质复合的研究鲜有报道.

为了改善 PC 基电解液与石墨负极的相容性,进一步探索研究其它的非锂盐与综合性能最好的 LiPF_6 构成的复合盐对石墨负极界面的影响,我们选择了与 PC 溶剂溶解性优良,化学、电化学性质稳定,超级电容器电解质用综合性能优异的电解质盐 Et_4NBF_4 与 LiPF_6 进行复合,考察 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{LiPF}_6$ 复合盐电解质对人造石墨(artificial graphite, 简称 AG) 负极活性材料界面的影响.

1 实验

1.1 电解液的配制

实验用电解质盐分别为电池级 Et_4NBF_4 、 LiPF_6 (Ferro Performance Materials Company, USA), 溶剂为电池级的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、二甲基碳酸酯(DMC).

采用上海亚荣 RE-3000 旋转蒸发仪,结合 4A 分子筛对三种溶剂分别进行提纯,直至杂质含量 < 0.005%. 电解液的配制及电池的装配均在充满高纯氩气的手套箱中进行. 一共配置三组不同的电解液,溶剂均为 PC+EC+DMC (质量比为 1:1:3), LiPF_6 浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 第二组、第三组加入一定量的 Et_4NBF_4 , Et_4NBF_4 的浓度分别为 0.2、0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 第一组为纯的 LiPF_6 盐电解质.

电解液水含量用梅特勒-托利多卡尔费休(Karl Fisher)水分测定仪 DL32 测定,酸含量用卡尔费休电位滴定仪 798 GPT Titrino 测定.

1.2 恒流充放电实验

实验时用三组电解液如 1.1 节所述. 采用 2025 型号扣式电池体系,正极为人造石墨试样与 PVDF 按 94:6 的比例(干重)混合后经热压制而成,负极材料为薄膜锂片,隔膜为聚丙烯微孔膜. 在充满高纯氩气的手套箱内装配好电池,取出后用武汉金诺蓝电(LAND)系列电池测试系统进行恒电流充、放电实验,充、放电电流密度为 $25.00 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电终止电压为 0.00 V, 充电终止电压为 2.00 V.

1.3 循环伏安实验

循环伏安实验采用 2025 型号扣式电池两电极体系,正负极材料、隔膜如 1.2 节中所述. 所用仪器为美国 PE 公司的电化学综合测试系统(PerkinElmer instrument, USA). 文中的电位值均相对于 Li/Li^+ . 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为 0.00–2.00 V.

1.4 SEI 膜的 FTIR 分析

将装好石墨试样的 2025 扣式电池进行恒电流 ($25.00 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 放电,至 0.25 V 时停止放电. 放置 3 h, 在充满高纯氩气的手套箱中将电池拆开,取出炭膜,用 DMC 溶剂清洗炭膜表面残留的电解液,然后在真空干燥箱内进行干燥 24 h, 除去 DMC. 再用美国 Nicolet 公司生产的 AVATAR360 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测定 SEI 膜的成份变化情况.

2 结果与讨论

2.1 恒电流充、放电性能

图 1 和表 1 是石墨试样在三种不同电解液的前三次充放电曲线和相应的实验数据.

由图 1(a)和表 1 中可以看出,单盐体系($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

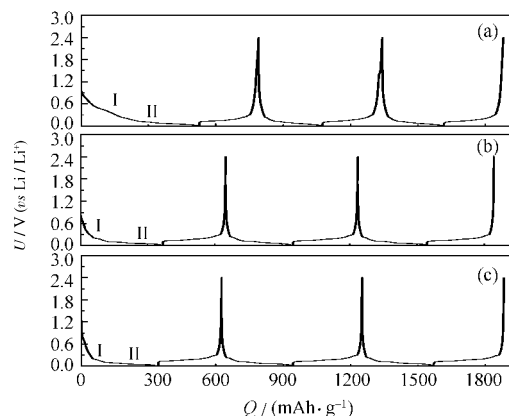


图 1 AG 试样在不同电解液中的恒电流充、放电曲线
Fig.1 Galvanostatic charging-discharging curves of sample AG in different electrolytes

(a) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ (1:1:3); (b) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6+0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ (1:1:3); (c) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ (1:1:3)

表 1 复合电解质盐与石墨负极的恒电流充、放电实验数据

Table 1 Galvanostatic charging-discharging experimental data of sample AG in blend salt electrolytes

No	First cycle			Second cycle			Third cycle		
	$D_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$\eta_j(\%)$	$D_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$\eta_j(\%)$	$D_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_j/(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	$\eta_j(\%)$
a	526.2	264.9	50.4	284.6	265.6	93.3	274.6	264.6	96.4
b	368.7	280.1	76.0	298.8	289.1	96.7	306.3	299.8	97.9
c	344.7	281.3	81.6	317.5	308.2	97.1	318.6	312.5	98.1

Solutions of a, b, c are the same as that in Fig.1. C: charging capacity, D: discharging capacity, η : charging-discharging efficiency; subscript 1, 2, 3: order of cycles

LiPF_6) 电解液进行首次放电时, 电位在 0.80–0.50 V 范围内出现一个表征试样颗粒表面与电解液发生还原反应、生成 SEI 膜的电位平台 I, 这个平台很长, 这是由于溶剂中加入了一定量的 PC, 使得 PC 和溶剂化锂离子共同嵌入到石墨电极层间, 并在其层间剧烈还原分解, 最终导致石墨电极结构遭到一定的破坏^[13]. 从首次容量保持能力来看, 由于首次放电形成 SEI 膜消耗了大量的锂离子, 导致首次容量损失很大, 高达 261.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 效率仅有 50.4%. 另外从 0.20 V 以下出现的表征锂离子嵌入试样中石墨微晶层间的低电位放电平台 II 和充电时出现一个表征锂离子从试样中石墨微晶层间脱出的电位平台来看, 虽然(a)中首次放电容量高达 526.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但是其嵌锂平台和脱锂平台相对较短, 表现出前三次充电容量分别只有 264.9、265.6、264.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而第二次和第三次放电容量也只有 284.6 和 274.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

从图 1(b)、图 1(c)和表 1 中可以看出, 当分别加

入 0.2 和 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的电解质盐 Et_4NBF_4 时, 首次充放电曲线发生了明显变化. SEI 膜形成电位平台 I 明显缩短, 而嵌锂平台 II 却有了相对增长, 这说明复合盐对石墨电极界面有了明显的钝化效果. 同时首次放电容量也明显下降, 其中(b)、(c)两组电解液体系首次放电容量分别下降为 368.7、344.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 但是首次充电容量却有着显著的上升, 从 (a) 中的 264.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升到(c)中的 281.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 另外从充放电效率来看, 加入 Et_4NBF_4 后的两组电解质的首次充放电效率也有了明显上升, 分别从纯 LiPF_6 的 50.4% 上升到 76.0% 和 81.6%. 而从第二次和第三次充放电循环来看, 加入 0.2 和 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的复合盐 Et_4NBF_4 基电解液同样具有更高的循环效率.

实验结果表明, 加入一定量的 Et_4NBF_4 复合电解质盐可以提高充放电效率, 对阻止 PC 基嵌入石墨, 破坏其结构有着明显的效果.

2.2 循环伏安特性

图 2 为 AG 试样分别在三种不同电解质盐体系

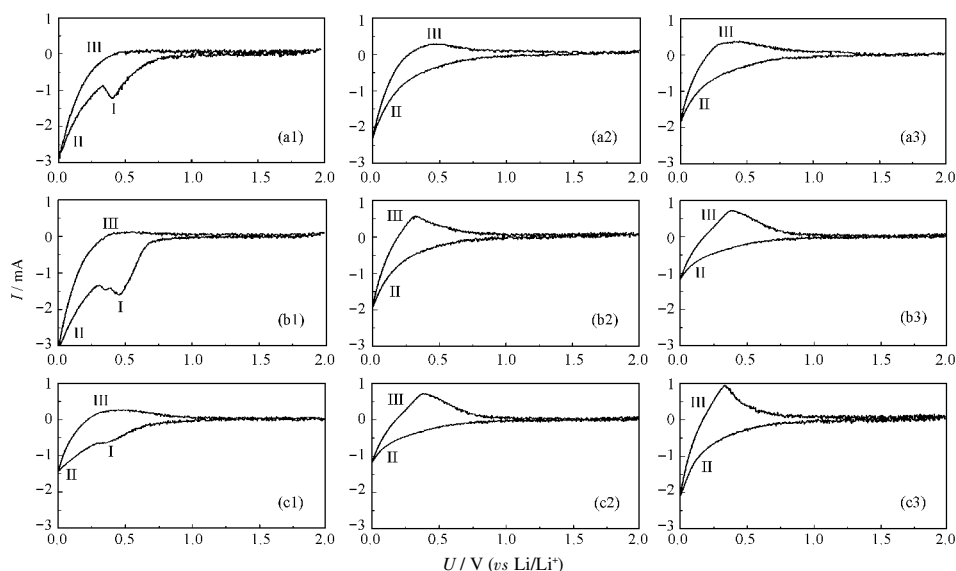


图 2 AG 试样在不同电解质中的循环伏安图谱

Fig.2 Cyclic voltammograms of sample AG in different kinds of electrolytes

Solutions of a, b, c are the same as that in Fig.1. 1, 2, 3 denote the order of the cycles.

的前三次循环伏安图, 1、2、3 分别对应着 1、2、3 次循环。

由图 2(a1)可以看出, 首次负向扫描时, 在 0.75 V 左右出现表征电解液与试样颗粒表面发生还原反应形成的 SEI 膜的还原峰 I, 其峰强度和峰围面积相对较大, 而其在 0.00 V 附近时出现表征锂离子嵌入石墨微晶层间形成石墨层间化合物 (graphite intercalation compound, 简称 GIC) 的还原峰 II 的面积却相对较小, 这造成了大量锂离子的损失, 同时这也可能与 PC 溶剂分子共插入对结构有一定的破坏作用有关。正向扫描时, 在 0.20 V 左右出现了表征锂离子从石墨微晶层间脱出的氧化峰 III, 而这个氧化峰很弱, 这进一步说明了石墨的嵌层结构有了一定的改变, 形成的 SEI 膜不利于锂离子的脱嵌。在随后的循环中, 由图 2(a2)和 2(a3)可以看出, 表征 SEI 膜形成电位的还原峰 I 消失, 还原峰 II 继续存在; 而且随着循环次数的增加, 氧化峰 III 的面积逐渐增加, 这说明循环效率进一步提高。但是与还原峰 II 相比, a 中氧化峰 III 的面积相对不大, 这说明了其容量损失较大, 这与 PC 基对 SEI 膜的形成不利的结论是一致的。

从图 2 中(b1)和图 2(c1)可以明显看出, 加入一定量的 Et_4NBF_4 后, 负极 SEI 膜还原峰 I 的面积逐渐减小, 而还原峰 II 的面积却相对增加, 这说明了加入的 Et_4NBF_4 参与了 SEI 膜的形成, 减少了首次充电过程中 SEI 膜形成过程中对锂离子的大量消耗和首次充电的不可逆容量损失。正向扫描时, 其还原面积也是逐渐增大, 这说明在首次循环中加入的 Et_4NBF_4 复合盐电解质体系与石墨材料形成了稳定的、薄而致密的 SEI 膜, 既防止了电解液继续在试样表面发生还原反应而消耗有限的锂离子, 又能在溶剂化的锂离子穿过 SEI 膜时起到除去溶剂分子的作用, 有利于锂离子的脱嵌。另外从第二次循环的图 2 中(a2、b2、c2)和第三次循环的(a3、b3、c3)来看, 复合盐的加入使得表征锂离子脱出的氧化峰 III 明显增加, 同样表明了加入的复合盐电解质更有利于锂离子电池的脱、嵌锂过程, 这与上述的充放电所得结论是一致的。

实验结果表明, 加入 Et_4NBF_4 能够显著地参与 SEI 膜的形成, 所形成的 SEI 膜更为致密, 更有利于锂离子电池的脱、嵌锂过程。

2.3 SEI 膜成分

为了考察加入复合盐后的 SEI 膜上是否生成了

不同的化学官能团和 Et_4NBF_4 对膜的影响情况, 选取了充放电性能最为优良的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ 复合盐体系 SEI 膜与对比 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 单盐体系 SEI 膜以及充放电前的 AG 热压炭膜试样做了三组不同的 FTIR 光谱分析, 结果如图 3 所示。

图 3(a)是由质量分数为 94%的活性材料(AG 试样)和质量分数为 6%的粘结剂(PVDF)混合后热压而成的炭膜背景所产生的红外图谱。在波数为 1333 cm^{-1} 处为 C—F 振动吸收峰, 在波数为 1419 cm^{-1} 处为 C—C 振动吸收峰; 而在波数为 1639 和 $600-800 \text{ cm}^{-1}$ 区域的一些很微弱的吸收峰, 可能是热压过程中形成了一些含氧官能团^[14]。

由图 3(b)中可以看出, 在扣除背景所产生的吸收峰后, 由于复合有机溶剂产生一定的红移, 在波数为 1634 cm^{-1} 处有很强的 C—O 特征吸收峰, 它与波数为 1032 cm^{-1} 的吸收峰都与 $-\text{CO}_3$ 根的吸收峰有关, 另外波数为 1124 cm^{-1} 的吸收峰则可能是烷基碳酸锂中 $-\text{OCO}_2$ 基团的吸收峰^[15]。这说明了单盐 LiPF_6 电解液形成的 SEI 膜, 其主要成分是碳酸锂和烷基碳酸锂。与碳酸锂相比, 烷基碳酸锂的特征吸收峰要弱得多, 这说明以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ 为电解质体系生成的 SEI 膜的主要化学成份为碳酸锂, 所含烷基碳酸锂的量不多。这是由于电解液、KBr 和测试过程中存在不可避免的微量水份使烷基碳酸锂发

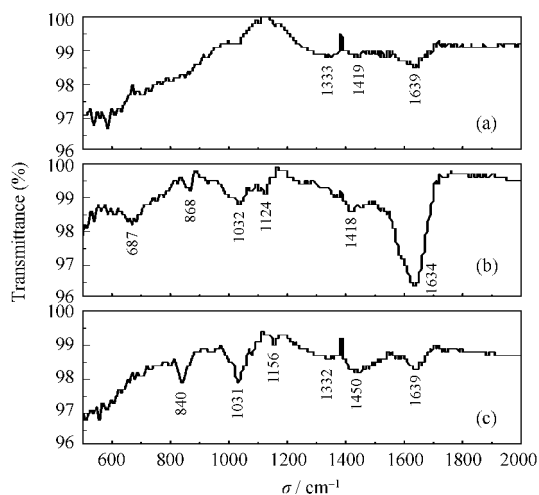


图 3 AG 试样在不同电解质盐体系中首次充电至 0.25 V 时表面 FTIR 谱

Fig.3 FTIR spectra of the samples charged to 0.25 V at the first cycle in different electrolytes

(a) AG electrode sample before charging; (b) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ (1:1:3); (c) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6+0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4/\text{EC}+\text{PC}+\text{DMC}$ (1:1:3)

生下述反应生成碳酸锂: $2\text{ROCOOLi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ROH} + \text{CO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ^[6], 从而碳酸锂的吸收峰增强, 烷基碳酸锂的吸收峰减弱. 另外与背景对比, 在 $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰区域内的含氧官能团弱化或消失了, 这与 LiPF_6 为电解质盐时电解液的还原性较强有关, 导致石墨负极与 PVDF 热压形成的含氧官能团发生一定的还原反应, 从而不利于含氧官能团的存在.

图 3(c) 的 FTIR 图谱则表明了 SEI 膜的成分发生了明显的变化. 与图 3(b) 相比, 在波数为 1634 cm^{-1} 处体现出来的表征 $-\text{CO}_3$ 根的吸收峰没有出现, 而与此同时, 在波数 1031 和 840 cm^{-1} 处出现了明显的增强的表征为 B—F 络合物的吸收峰, 这表明当加入复合盐 Et_4NBF_4 后, 改变了纯 LiPF_6 盐 SEI 膜成膜还原反应过程和 SEI 的最终成份, 即 Et_4NBF_4 显著地参与了 SEI 膜的形成. 由于反应是多元溶剂和二元复合盐反应, 而具体的反应过程十分复杂, 还有待进一步研究. 另外与图 3(a) 和图 3(b) 相比, 图 3(c) 在波数为 $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 区域中得到的一些很微弱的含氧官能团的吸收峰没有明显变化, 一般认为, 含氧官能团与石墨表面紧密结合所形成的氧化物致密层可以起到钝化膜的作用, 防止溶剂分子的共嵌^[7], 所以复合盐的加入对 PC 溶剂共嵌入的阻碍作用可能与此有一定的关系.

3 结 论

(1) 从充放电曲线来看, 当加入的 Et_4NBF_4 的浓度分别为 0.2 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 首次放电容量有着显著的下降, 而充电容量却有着明显的上升, 充放电效率从纯 LiPF_6 盐电解质的 50.4% 分别上升到 76.0% 和 81.6% , $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{LiPF}_6$ 复合盐电解质对石墨负极初始充放电性能有着较大的改善.

(2) 根据电解液的循环伏安图可知, 与纯 LiPF_6 对比, 加入一定浓度的 Et_4NBF_4 后, 形成 SEI 膜的还原峰面积逐渐增大, 而脱锂过程的氧化峰的面积也明显增加, 这也说明了复合盐显著地参与了 SEI 膜反应, 形成了更为稳定的、薄而致密的 SEI 膜, 更有利于锂离子的脱嵌过程.

(3) 根据 FTIR 图谱分析, 与纯锂盐 LiPF_6 电解质体系相比, 加入 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Et_4NBF_4 的复合盐

电解质显著参与了 SEI 膜的成膜过程, 在波数为 1031 和 840 cm^{-1} 处, 出现了 B—F 络合物的红外吸收峰, 表明了 SEI 膜的成膜过程和 SEI 膜成分发生了改变. 加入 Et_4NBF_4 的复合盐电解质体系有利于保护石墨表面的含氧官能团, 对 PC 溶剂的共嵌入起着一定的阻碍作用. 由于电解质盐和溶剂的种类较多, SEI 膜的具体化学成分和结构还有待进一步研究探讨.

(4) 从石墨负极与电解液的相容性的实质可知, 是否能够形成良好的 SEI 膜, 加入一定量的 Et_4NBF_4 能够很好地改善 PC 基电解质与石墨负极的相容性.

References

- Zheng, T.; Liu, Y.; Fuller, E. W.; Tseng, S.; Sacken, U. V.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*(8): 2581
- Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, *414*(6861): 359
- Huggins, R. A. *Solid State Ionics*, **2002**, *152*(SI): 61
- Tirado, L. J. *Mater. Sci. Engineer. R-Rep.*, **2003**, *40*(3): 103
- Zhang, S. S.; Xu, K.; Allen, J. L.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **2002**, *110*(1): 216
- Foster, D. L.; Behl, W. K.; Wolfenstine, J. *J. Power Sources*, **2000**, *85*(2): 299
- Chung, G. C.; Kim, H. J.; Yu, S. I.; Jun, S. H.; Choi, J. W.; Kim, M. H. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*(12): 4391
- Xu, K.; Zhang, S. S.; Poesche, B. A.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Solid-States Lett.*, **2002**, *5*(11): A259
- Chen, Z. H.; Lu, W. Q.; Liu, J.; Amine, K. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*(16): 3322
- Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **2006**, *156*(2): 629
- Shieh, D. T.; Hsieh, P. H.; Yang, M. H. *J. Power Sources*, **2007**, *174*: 663
- Yu, B. T.; Qiu, W. H.; Li, F. S.; Cheng, L. *J. Power Sources*, **2007**, *166*(2): 499
- Liu, J.; Chen, Z. H.; Busking, S.; Belharouak, L.; Amine, K. *J. Power Sources*, **2007**, *174*(2): 852
- Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Chusid, O.; Carmeli, Y.; Babai, M.; Yamin, H. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*(3): 603
- Zhao, Y. X.; Sun, X. Y. Identification of organic structure by spectrum. Beijing: Science Press, 2003: 373–388 [赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定. 北京: 科学出版社, 2003: 373–388]
- Aurbach, D.; Zaban, A.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Zinigrad, E.; Markovsky, B. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*(10): 2873
- Ein-Eli, Y.; Korch, V. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(9): 2968