

石墨烯包覆碳纳米管-硫(CNT-S)复合材料及锂硫电池性能

郑加飞¹ 郑明波^{*2} 李念武¹ 吕洪岭¹ 邱 兰¹ 曹洁明^{*1} 姬广斌¹

(¹ 南京航空航天大学,材料科学与技术学院,纳米材料研究所,南京 210016)

(² 南京大学,微结构国家实验室,电子科学与工程学院,南京 210093)

摘要: 针对锂硫电池研究与实际应用中遇到的主要问题,本文通过一种简单有效的水热法还原氧化石墨烯对商用碳纳米管-硫(CNT-S)纳米复合材料进行包覆,形成一种可有效抑制多硫聚合物扩散的石墨烯包覆结构。X 射线衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM)表征结果表明硫均匀地负载在碳纳米管上,并且在 CNT-S 复合材料外表面包覆有一层石墨烯。电化学测试结果表明,这种包覆结构能显著提高 CNT-S 复合材料的锂硫电池性能。

关键词: 石墨烯; 锂硫电池; 碳纳米管; 硫

中图分类号: TM912.9; TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)07-1355-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.218

Preparation of Graphene Coated Carbon Nanotube-Sulfur Composite and Its Performance for Lithium-Sulfur Battery

ZHENG Jia-Fei¹ ZHENG Ming-Bo^{*2} LI Nian-Wu¹

LU Hong-Ling¹ QIU Lan¹ CAO Jie-Ming^{*1} JI Guang-Bin¹

(¹Nanomaterials Research Institute, College of Materials Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(²Nanjing National Laboratory of Microstructures, School of Electronic Science
and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: To solve the main problems encountered in the lithium-sulfur battery research and practical application, a simple and effective hydrothermal reduction of graphene oxide was employed to encapsulate commercial carbon nanotube-sulfur (CNT-S) nanocomposite in this study, then an effective type of graphene coated CNT-S nanostructure was formed. The polysulphide anions diffusion phenomenon was effectively restrained by the graphene coating structure. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results indicated that elemental sulfur was uniformly distributed across the CNT, and a layer of graphene coated on the surface of CNT-S nanocomposite. The electrochemical test results showed that the graphene coating nanostructure obviously improved the lithium-sulfur battery performance of the CNT-S nanocomposite.

Key words: graphene; lithium-sulfur battery; carbon nanotube; sulfur

经过 20 多年的发展,锂离子电池在能源储存领域取得了很大成就并实现商业化。然而随着通

讯,便携式电子设备,电动汽车等领域的迅速发展,目前的商用锂离子电池很难满足实际应用需求^[1]。

收稿日期:2013-01-10。收修改稿日期:2013-03-15。

国家自然科学基金(No.51202106, No.51172109)及江苏省自然科学基金(No.BK2010497)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhengmingbo@nju.edu.cn, jmciao@nuaa.edu.cn

因此电池领域的科研工作者正在努力开发一种能量密度高、循环性能好、成本低的可充电电池以满足市场对能源储存的需求^[2-3]。锂硫电池(Lithium-sulphur battery, Li-S) 是一种用单质硫作为正极材料,金属锂作为负极材料的新型可充电电池。根据电化学反应方程式: $16\text{Li} + \text{S}_8 = 8\text{Li}_2\text{S}$,每一个硫原子可以接受 2 个电子形成 S^{2-} ,因此锂硫电池具有很高的理论容量密度 $1\,675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,同时理论能量密度也高达 $2\,600\text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$,是普通商用锂离子电池的 5 倍以上,远高于已知的活性正极材料^[4-5]。锂硫电池本身还具备很多优异的特性,如硫在自然界的储藏量十分丰富,相对低廉的价格,以及对环境的友好无污染,使它成为下一代锂电池中非常具有应用潜力的一类^[6-7]。

但是锂硫电池要得到广泛的实际应用并实现商业化还必须克服多个问题。首先硫单质的电子绝缘性质($5\times 10^{-30}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$)和放电最终生成绝缘的硫化锂(Li_2S),这些都降低了硫的电化学活性和利用率^[8]。其次是容量的快速衰减问题,这主要是由于在电池的充放电过程中会产生溶解度很高的中间产物多硫聚合物离子(polysulphide anions; S_n^{2-} ; $3 \leq n \leq 6$),这些 S_n^{2-} 扩散并溶解在电解液中;在循环过程中,这些 S_n^{2-} 能够透过隔膜迁移至金属锂负极附近,在负极它们继续被还原形成了不溶的硫化锂(Li_2S , Li_2S_2) 沉积在金属锂的表面,造成了活性物质的流失;同时 S_n^{2-} 溶解在电解液中来回的穿梭于正极与负极之间形成了一个内部的“氧化还原穿梭现象”,这些都导致了循环性能差和电池库伦效率的降低^[7-9]。此外,在充放电过程中由于大的体积变化导致电极结构的破坏,也会造成电池性能下降。

为了解决锂硫电池遇到的这些问题,科研人员将不同种类的导电碳材料与硫复合来提高其电化学性能^[10-15]。在众多导电碳材料中,碳纳米管(carbon nanotube; CNT) 因其具有独特的纳米结构和优良的导电性能以及可以在三维空间形成网状结构,近年来被广泛用来改善硫电极材料的电化学性能^[16-18]。不同的复合方法已经被用来制备各种结构的 CNT-S 纳米复合材料。但是在这些复合材料中仍存在明显不足。在电池循环过程中,碳纳米管不能有效地抑制 S_n^{2-} 的流失,导致电池循环性能下降。为了避免在充放电过程中多硫聚合物过多地溶解在电解液中产生穿梭现象导致容量的剧烈衰减,最好的方法是在 CNT-S 纳米复合材料外层包覆一层导电物质

从而抑制这些 S_n^{2-} 的溢出与扩散。石墨烯因其独特二维结构和优良的物理化学性质^[19],非常适合用来包覆在碳硫纳米复合材料表面形成包覆结构,提高锂硫电池的循环性能。近来用还原氧化石墨烯(Reduction Graphene Oxide; RGO)包覆碳硫复合材料也有报道^[20-21],Li 等^[22]运用硫代硫酸钠作为还原剂在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行 RGO 包覆碳硫复合材料,研究表明,这样的 RGO 包覆在一定程度上提高了锂硫电池的电化学性能。但是低温短时间的还原不能保证氧化石墨烯完全被还原。

本文采取一种简单有效的水热法还原氧化石墨烯(Hydrothermal Reduction Graphene Oxide; HRGO)对 CNT-S 纳米复合材料进行原位包覆(如示意图 1 所示),制备石墨烯包覆碳纳米管-硫纳米复合材料(HRGO@CNT-S)^[23-25]。水热条件下不仅可以把氧化石墨烯充分的还原成石墨烯,并使其原位包覆在纳米复合材料的表面,同时也有利于 CNT-S 表面的硫单质进一步进入 CNT 的孔和间隙中,提高了复合材料的导电性。结果表明,制备的 HRGO@CNT-S 纳米复合材料中,HRGO 有效的对材料进行了包覆,并抑制了多硫化合物过多的溢出,大幅度提高了 CNT-S 纳米复合材料的锂硫电池性能。

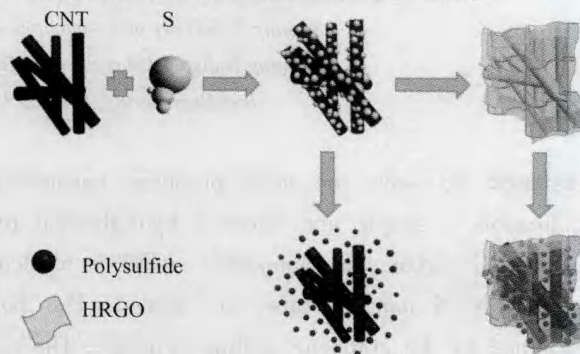


示意图 1 CNT-S 和 HRGO@CNT-S 复合材料的制备以及包覆结构改善正极电化学性能的机制

Scheme 1 Preparation of CNT-S and HRGO@CNT-S nanocomposite and scheme of HRGO coating to improve the cathode electrochemical performance

1 实验部分

1.1 试剂

天然石墨粉(AR, 纯度 99.85%, 上海胶体化工厂),高锰酸钾(AR, 上海实意化学试剂有限公司),浓硫酸(AR, 南京化学试剂有限公司),双氧水(AR, 上海久意化学试剂有限公司),浓盐酸(AR, 南京化学

试剂有限公司),无水乙醇(AR,南京化学试剂有限公司),商用碳纳米管 CNT(管径 40~60 nm,长度 1~2 μm ,比表面积为 40~300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,深圳纳米科技有限公司),升华硫(CP,国药集团化学试剂有限公司),去离子水(自制)。

1.2 材料制备

1.2.1 CNT-S 纳米复合材料的制备

将 CNT 与升华硫按照一定的比例放入玛瑙研钵中,充分研磨 30 min 使它们混合均匀,然后将所得混合物放入聚四氟乙烯(PTFE)反应釜中,持续通入 5 min 氮气以排除里面残留的空气防止硫在高温下被氧化。将反应釜密封放入烘箱中升温至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 12 h,使得硫充分的熔化并扩散到 CNT 的孔隙中去,最后自然冷却到室温,得到黑色的 CNT-S 纳米复合材料。

1.2.2 HRGO@CNT-S 的制备过程

首先以天然石墨粉为前驱体,用改进 Hummers 法^[26]制备氧化石墨(GO)。将 GO 超声分散在去离子水中形成均一的氧化石墨烯溶液,将 0.1 g 的 CNT-S 加入到 GO 的溶液中搅拌并且超声使其充分混合。将混合溶液倒入 PTFE 的反应釜中密封,然后将反应釜放入烘箱中升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 h,进行水热还原石墨烯包覆,最后冷却至室温,进行抽滤、干燥,得到 HRGO@CNT-S。

1.3 表征方法

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154178\text{ nm}$, Ni 滤光片,灯管电压 20~50 kV,电流 50~100 mA)对样品的物相进行分析测定。利用 Gemini LEO1530 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌分析。采用 NETZSCH STA 409 PC 的 TG-DSC 仪器对样品进行热重分析。材料的热重分析在 N_2 气氛下进行,从室温升高到 500 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.4 电池制备以及电化学测试过程

电池制备:将 70wt% 活性物质 CNT-S 或者 HRGO@CNT-S;20wt% 的导电碳;10wt% 聚偏氟乙烯(PVDF)分散在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,搅拌几个小时形成均匀的浆液,将浆液均匀地涂布在铝膜上,然后在真空干燥箱中 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 12 h。制成电极片(直径为 12 mm,面积为 2.26 cm^2),每个电极片上拥有 0.9 mg 到 1.0 mg 的活性物质。在氩气手套箱中,以硫电极为正极,金属锂为负极,微孔聚乙烯为隔膜材料,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiTFSI/DME+DOL(体积比 1:

1)为电解液,组装 2032 扣式电池。

电化学测试:电池的充放电测试在 LAND CT-2001A 测试仪器上完成的,设置为恒流充放电的形式,电压窗口为 1~3 V,充放电环境为室温条件,比容量按照单质硫质量计算。

通过 CHI660D(上海辰华仪器有限公司)电化学工作站对电池进行循环伏安的测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是 CNT,单质硫和 CNT-S 复合材料的 XRD 谱图。谱线 b 在 $2\theta=26^{\circ}$ 和 $2\theta=44^{\circ}$ 附近有一强一弱的 2 个峰,这是碳纳米管的特征衍射峰^[17,27]。谱线 c 中有很多强度不等的衍射峰,其中在 $2\theta=21^{\circ}$ 附近有 1 个很强的峰,这表明硫单质具有较好的晶型。谱线 a 中衍射峰的位置跟谱线 c 相同,但是峰强度明显没有 c 强,这是由于进行加热处理复合以后硫晶体熔化进入了碳纳米管的孔或者间隙中,导致硫晶体峰强度下降。然而由于所用的是商用的碳纳米管比表面积和孔容都不大,根据氮气吸附脱附测试结果表明:其 BET 比表面积为 60.7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,因此有很多硫沉积负载在碳纳米管的管壁和管间的空隙中,所以整体谱线依然保持硫晶体的谱线。

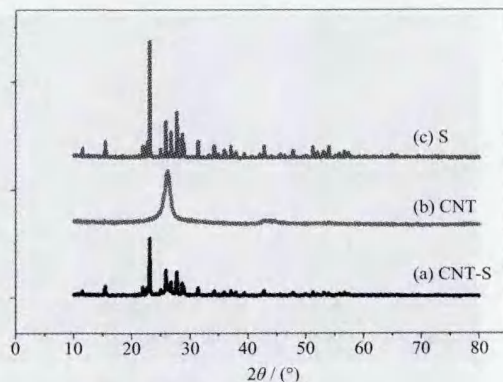


图 1 CNT-S(a)、CNT(b)与单质硫(c)的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) CNT-S composite (b) CNT and (c) pure sulfur

热重分析 (Thermo gravimetric analysis; TGA) 曲线如图 2 所示,结果表明 CNT-S 复合物中硫含量为 67.1%,经过水热还原石墨烯包覆以后,形成 HRGO@CNT-S 复合物中硫含量下降到 60.6%。

图 3 是材料的 SEM 照片。其中图 3a 是商用碳纳米管,从图中可以看出碳纳米管长约 1~2 μm ,管外径在 60 nm 左右,碳纳米管管径较均匀。图 3b 是

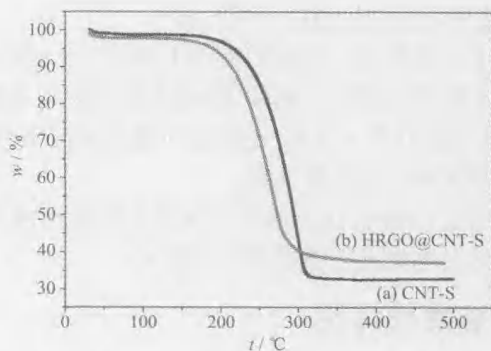


图2 CNT-S(a)与HRGO@CNT-S(b)的热重曲线
Fig.2 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of (a) CNT-S composite (b) HRGO@CNT-S composite

碳纳米管和硫经热处理混合以后的照片,从图中看出整体形貌依然与碳纳米管相似,说明硫在加热过程中熔化然后沉积在碳纳米管的孔还有管间空隙中,两者混合得比较均匀,没有大颗粒硫的团聚。图3c和d是CNT-S纳米复合材料经过水热还原氧化石墨烯包覆以后的照片,从图中可以很清晰地看出,在其外表面形成一层明显的石墨烯包覆结构;同时还可以观察到HRGO@CNT-S纳米复合材料中碳纳米管表面较图3b中更光滑,与图3a中碳纳米管表面形貌类似。这可能是因为高温水热还原处理使得CNT表面的硫熔化,更加均一地分散在CNT

表面。

2.2 电化学性能分析

图4是CNT-S和HRGO@CNT-S纳米复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下首次放电曲线与第2次循环充放电曲线图。从图4a中可以看出CNT-S首次放电容量只有 $569 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,硫的利用率仅为34%;而在相同的条件下经过包覆的HRGO@CNT-S首次放电容量达到 $1175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,将硫的利用率提高到70%。图4b中CNT-S的充电容量为 $445 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电容量为 $398 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率为89%。而在HRGO@CNT-S中充电容量为 $1045 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,放电容量为 $970 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率提高到92.8%,电池的充放电保持率和硫的重复利用率更好一些。这由于在放电过程中会生成可溶性的中间产物多聚化合物(S_n^{2-}),在CNT-S电极中产生的 S_n^{2-} 很容易溶解在电解液中并扩散至负极导致活性物质的大量损失,并且容易产生严重的“穿梭现象”,导致容量和库伦效率偏低。在HRGO@CNT-S电极中产生的 S_n^{2-} 很好的被石墨烯包覆结构限制,减少了它的溶解扩散,从而减少活性物质的流失并且缓解“穿梭现象”的产生。在图4a中还可以明显观察到各有两个放电平台,这是典型的锂硫电池的放电曲线图,两个放电平台分别对应着硫的两个价态变化 $\text{S}^0 \rightarrow$

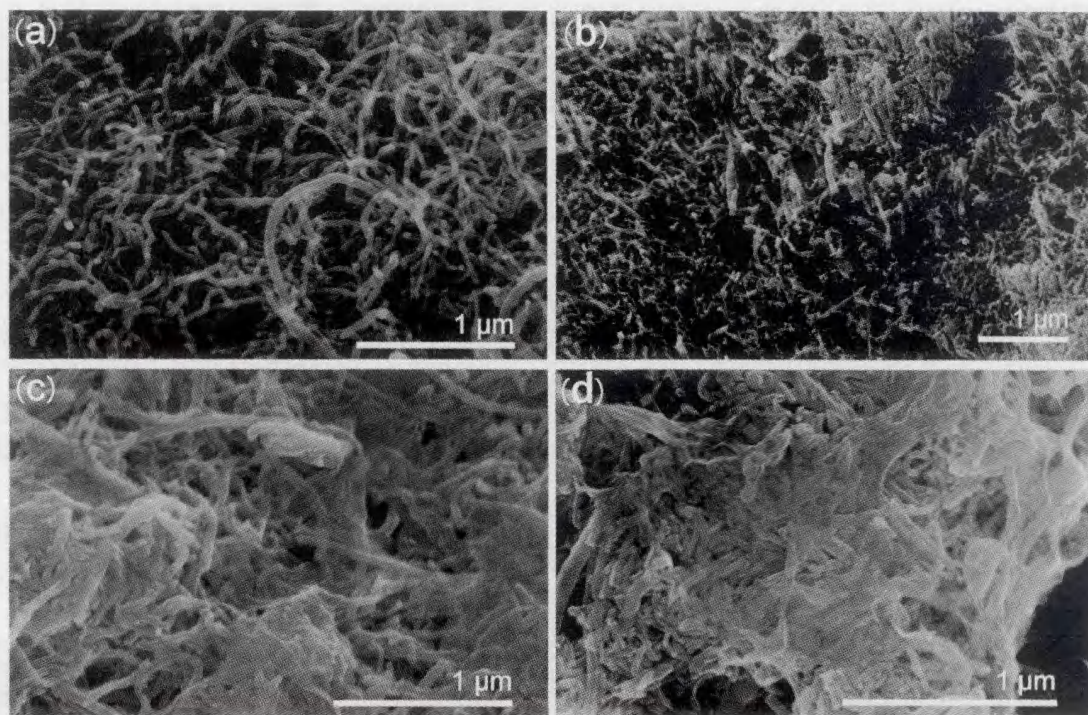


图3 CNT(a)、CNT-S(b)与HRGO@CNT-S(c, d)的SEM照片
Fig.3 SEM images of (a) CNT, (b) CNT-S and (c, d) HRGO@CNT-S

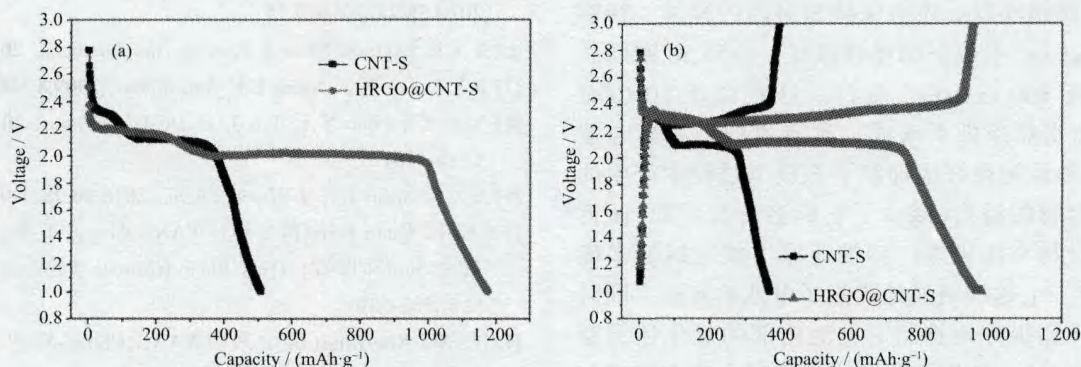
图4 在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下(a)首次放电曲线与(b)第2次循环充放电曲线

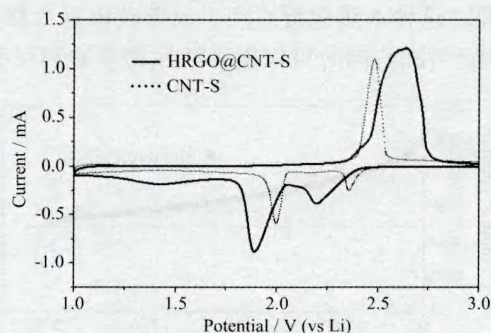
Fig.4 (a) Initial charge curves and (b) second cycle discharge/charge voltage profiles at a current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

$\text{S}^{0.5-}$ 和 $\text{S}^{0.5-} \rightarrow \text{S}^{1-}$ [9]; HRGO@CNT-S 的两个放电平台都明显略低于 CNT-S 的放电平台。这可能由于 CNT-S 纳米复合材料在水热条件下硫进一步的熔融,更好的进入了 CNT 的孔和间隙内。同时, CNT-S 外表面被 HRGO 所包覆,改变了电极材料的整体结构。

图5是 CNT-S 和 HRGO@CNT-S 纳米复合材料电极在 $1.0 \sim 3.0 \text{ V}$ 之间的循环伏安曲线,扫描速度为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从图中可以看出,两种材料都呈现出锂硫电池的特征氧化还原峰。每种材料都明显的具有2个还原峰,分别对应着这放电曲线上2个放电平台;1个氧化峰,对应着电池的充电平台。并且从图中很明显地看到 HRGO@CNT-S 的2个还原峰的电压都略低于 CNT-S 对应的还原峰电压,这与图4中的分析一致,HRGO@CNT-S 的2个放电平台都明显略低于 CNT-S 的放电平台。

上述2种电极材料在不同电流密度下的循环对比如图6所示,从图中可以看出在不同的电流密度下 HRGO@CNT-S 的首次放电和50圈循环以后的容量都较 CNT-S 大得多,这说明水热包覆石墨烯

结构使 CNT-S 的电化学性能得到了很大的提高。图6a中 CNT-S 在不同电流下首次放电都只有 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,而且在10个循环以后仅仅还有 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,都保持在一个较低的容量。相比之下,图6b中 HRGO@CNT-S 在所有电流下首放都在 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,最高的达到了 $1175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,



Scan rate: $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, scan range: $1.0 \sim 3.0 \text{ V}$

图5 CNT-S和HRGO@CNT-S的CV曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms curves of CNT-S and HRGO@CNT-S

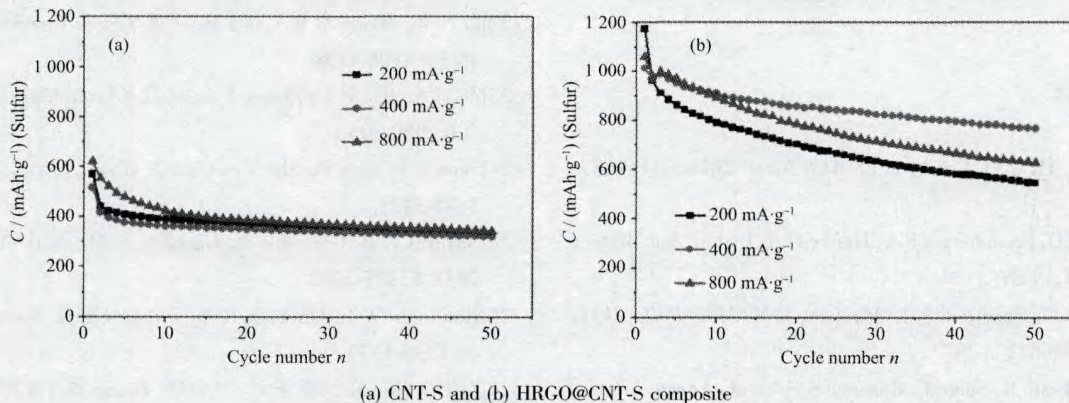


图6 不同电流密度下循环性能的对比如

图6 Comparison of the cycling performances at different current densities

经过 50 圈循环以后还能保持相对高的容量,特别是 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环性最好,循环 50 圈以后还保持在 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。这是由于 HRGO@CNT-S 在水热条件下形成一种有效的石墨烯包覆结构,这种结构很好地抑制了充放电过程中产生的多硫聚合物的溢出,减少了它们溶解与扩散,使得多硫聚合物在正极进一步被还原生成短链的多硫聚合物(S_{n-x}^{2-}),这样明显地提高了电池的容量。同时包覆结构还很好地抑制了电池内部的氧化还原穿梭现象的产生,避免了大量的多硫聚合物来回穿梭于电极之间,这进一步提高了硫的利用率,也减缓了碳硫复合材料容量的迅速衰减,使得锂硫电池的循环性能得到明显改善。

图 7 是 HRGO@CNT-S 纳米复合材料在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 200 圈的循环性能图,从图中可以看到 200 次循环结束以后容量依旧有 $530 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 52%, 表明相比于没有包覆的 CNT-S 纳米复合材料,HRGO@CNT-S 拥有良好的循环性能。这种水热包覆有利于改善碳硫复合材料整体的循环性能,同时可以提高活性物质的利用率。

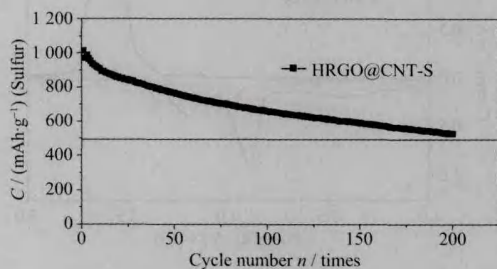


图 7 HRGO@CNT-S 纳米复合材料在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能

Fig.7 Cycling performance of the HRGO@CNT-S composite at a current density of $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

参考文献:

- [1] Yang Y, Yu G H, Cui Y, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**(11):9187-9193
- [2] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. *Nat. Mater.*, **2012**,**11**:19-29
- [3] Bruce P G, Hardwick L J, Abraham K M. *MRS Bull.*, **2011**, **36**(7):506-512
- [4] Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, et al. *Angew. Chem.*, **2011**,**123**(26):6026-6030
- [5] Wang C, Chen J J, Zheng M S, et al. *Electrochimica Acta*, **2010**,**55**(23):7010-7015
- [6] Ji X L, Evers S, Nazar L F, et al. *Nat. Commun.*, **2011**,**2**:325
- [7] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. *Nat. Mater.*, **2009**,**8**:500-506
- [8] Xiao L F, Cao Y L, Liu J, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(9):1176-1181
- [9] Ji X L, Nazar L F. *J. Mater. Chem.*, **2010**,**20**:9821-9826
- [10] DONG Quan-Feng(董全峰), WANG Chong(王翀), ZHENG Ming-Sen(郑明森). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2011**,**23**(2/3):533-539
- [11] YANG Xue-Bing(杨学兵), WANG Chuan-Xin(王传新), WANG Jian-Hua(汪建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(12):2431-2436
- [12] Cao Y L, Li X L, Liu J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**:7660-7665
- [13] Wang J Z, Lu L, Xu X, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(16):7030-7034
- [14] Liang C D, Dudney N J, Howe J Y. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(19):4724-4730
- [15] Wang J, Chew S Y, Zhao Z W, et al. *Carbon*, **2008**,**46**(2):229-235
- [16] Yuan L X, Yuan H P, Qiu X P, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**189**(2):1141-1146
- [17] WU Feng(吴峰), WU Sheng-Xian(吴生先), CHEN Ren-Jie(陈人杰), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tancailliao)*, **2010**,**25**(6):421-425
- [18] Dörfler S, Hagen M, Althues H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**:4097-4099
- [19] XUE Lu-Ping(薛露平), ZHENG Ming-Bo(郑明波), SHEN Cheng-Fei(沈辰飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(8):1375-1381
- [20] Zhang F F, Zhang X B, Wang L M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:11452-11454
- [21] Wang H L, Yang Y, Dai H J, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**(7):2644-2647
- [22] Li N W, Zheng M B, Cao J M, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(34):4106-4108
- [23] Zhou Y, Bao Q L, Zhong Y L, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(13):2950-2956
- [24] Shen J F, Yan B, Shi M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:3415-3421
- [25] Navarro C B, Coronado E, Gastaldo C M, et al. *Nanoscale*, **2012**,**4**:3977-3982
- [26] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,**80**(6):1339-1339
- [27] ZHUO Hua-Lan(卓华兰), YUAN Zhong-Zhi(袁中直), LIU Jin-Cheng(刘金城). *Chinese J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2010**,**34**(12):1242-1245