

锂离子电池电极材料的第一性原理研究进展^{*}

王佳民¹ 胡军平¹ 刘春华¹ 施思齐² 欧阳楚英^{1,†}

(1 江西师范大学物理系 南昌 330022)

(2 浙江理工大学物理系 杭州 330018)

摘要 文章综述了第一性原理计算在锂离子电池电极材料模拟与设计方面的研究进展. 电极材料的研究包括电极材料的电子结构和电子导电性的研究, 嵌锂电位、锂离子输运特性、嵌锂过程中局部结构弛豫与相变以及材料表面特性研究等方面, 第一性原理计算在上述诸方面的研究都取得了一定的进展. 这些理论上的研究成果, 可以帮助人们加深对材料性能与机理的理解, 同时对材料的设计也具有指导意义.

关键词 锂离子电池, 电极材料, 第一性原理计算, 分子动力学, 蒙特卡罗模拟

First principles calculations for electrode materials in lithium ion batteries

WANG Jia-Min¹ HU Jun-Ping¹ LIU Chun-Hua¹ SHI Si-Qi² OUYANG Chu-Ying^{1,†}

(1 Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(2 Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 330018, China)

Abstract First principles calculations in the simulation and design of electrode materials for lithium ion batteries are reviewed. With these computational methods, progress has been achieved in various problems such as electronic structure and electrical conductivity, lithium ionic diffusion, intercalation potential, local atomic relaxation and phase transition during charge/discharge processes, surface properties of electrode materials, and so on. These theoretical results are helpful to our understanding of the material properties, and give guidance to experimental design.

Keywords lithium ion battery, electrode material, first principles calculation, molecular dynamics, Monte Carlo simulation

1 引言

便携式电子产品的普及使充电电池与生活息息相关, 环保意识的电动车代替污染严重的燃油汽车正成为当前的研究热点, 解决包括中国在内的大部分国家的电网峰谷差问题的电能存储技术, 还有些航天领域对二次电池的特殊要求, 都促使对二次储能电池性能进行深入研究. 锂离子电池是目前综合性能最好的二次电池, 具有能量密度高、循环寿命长、对环境友好等优点, 是一种绿色电源.

锂二次电池最早是用金属锂作为负极的锂电池, 但金属锂在循环过程中容易形成枝晶, 刺破隔膜材料

而导致电池短路, 并造成电池的安全性问题, 因此一直没走出实验室和转入商业化. 1980年, Armand^[1]提出了正负极都为可存储和交换锂离子的层状化合物的“摇椅式”锂二次电池的新设想. 在充放电过程中, 锂离子在正负极之间来回穿梭, 往复循环, 相当于锂离子的浓差电池, 人们也由此把它称为锂离子电池. 它主要由正极、负极、电解液以及隔膜等组成, 正极是锂源的提供者. 目前商品化的锂离子电池的正极材料主要包括 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 以及

^{*} 国家自然科学基金(批准号:11064004)资助项目;江西省教育厅科技项目(编号:GJJ10398)

2011-06-29 收到

[†] 通讯联系人. Email: cyouyang@jxnu.edu.cn

其改性材料等,负极材料主要是石墨化碳.在充电时,锂离子从正极材料中脱出,进入电解液,穿过隔膜,嵌入到负极碳材料结构中.在此过程中,电子从被氧化的过渡金属中脱出,通过外电路进入到负极,在负极上发生还原反应,电能转化成化学能贮存在电池中.而放电过程正好相反,电子通过外电路做功,将贮存的化学能转化成电能.

锂离子电池的综合性能,主要由组成电池的材料性能决定.在维持锂离子电池工作的过程中,对其正负极材料有一系列的要求.例如,锂离子和电子在正负极材料中穿梭时,材料应该有较高的电子和离子电导率;在锂离子脱出和嵌入时,材料有比较稳定的结构,这样才能维持电池的循环寿命,并且希望有高的比容量(单位重量的容量)和能量密度(单位重量或体积所储存的能量).除此之外,材料还需要有价格低廉和对环境无污染等特点.但现有的材料并非完美,只能通过改进,使材料在电子电导率、离子电导率和结构稳定性等方面得到提高,使得材料更加适应生产工艺和满足生活的需要.

传统的材料研究以实验室研究为主,属于实验科学.研究者只能在原有的工作基础上,根据科研人员的经验理解、分析与判断,在各种工艺条件下反复摸索,反复实验.随着材料技术的发展,对材料的要求提高,实验日益复杂精密,同时也得到更多的关于材料的信息,于是对相应的物理分析提出了挑战.为了达到解释并指导实验的目的,固体物理及计算方法得到迅猛发展.计算材料学是利用计算机技术对材料的物理、化学性质进行模拟和设计,是近几十年随着计算技术的提高而发展起来的新兴学科,目前已经成为材料科学中的一个十分重要的分支.利用计算材料学的基本方法,我们可以改变常规材料科学中对材料设计的“炒菜式”模式,能够大大提高材料开发和利用的效率,缩短材料从开发到应用的周期,节约开发过程的成本.目前计算材料学中最常用的方法包括第一性原理计算、分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟等.近二十年来,第一性原理计算同分子动力学相结合,在材料设计、模拟和评价等方面都有明显的进展,成为计算材料学最重要的方法.所有这些进展都为从理论上认识和理解锂离子电池中涉及到的物理问题创造了有利的条件,进而指导改进锂离子电池的性能,扩大其应用范围.本文主要介绍这种基于第一性原理计算的锂离子电池电极材料研究的最新进展.

2 正极材料的研究进展

锂离子电池的工作要求决定了锂离子电池电极材料必须具有良好的导电性能.第一性原理对电子结构的计算,能直接给出材料的能带结构,从理论上直接预测和分析电极材料的导电性,因此在锂离子电池电极材料的设计上产生了非常重要的影响. LiFePO_4 是一种极具潜力的正极材料,价钱便宜,对环境友好.更重要的是,从安全性能的角度来说, LiFePO_4 是目前汽车用动力电池正极材料的最佳选择.然而,该材料的最大问题是其动力学性能很差,因此难以满足汽车用动力电池快速充、放电的需求.2003年,中国科学院物理研究所首次通过第一性原理计算了重离子掺杂对 LiFePO_4 正极材料的电子导电性能的影响^[2].计算发现,通过用Cr部分替换Li,材料的电子结构由绝缘性变成了半金属性,因此能够大幅度提高材料的电子电导率.同期的实验数据表明,Cr掺杂使得材料的电子电导率提高了近8个数量级.这为改善材料的本征电子电导率提供了一种非常好的思路.此后,众多研究组的研究人员对 LiFePO_4 及其掺杂材料的电子结构和电子导电机理进行了系统的研究.例如美国麻省理工学院的Ceder小组在2006年提出了小极化子导电机理^[3],并计算了小极化子在 LiFePO_4 材料中的迁移势垒等等.

关于其他正极材料的电子结构的研究,最近几年也取得了一些重要进展.例如,通过计算解释了Mg掺杂可以提高正极材料 LiCoO_2 的导电性.同时又从理论上做了如下预测:为了保持结构不变,Mg掺杂量不能超过15%的原子比^[4].2004年,Ceder等人^[5]研究发现, Li_xCoO_2 在 $x > 0.95$ 时表现为绝缘体,而当 $x < 0.75$ 时表现为导体. Li_xCoO_2 在失去一部分锂离子形成空穴后产生杂质能带.和半导体不同,在正极材料中,空穴产生的杂质能级是动态平衡的,因此它的杂质能级会随着空穴率的变化而发生移动.又比如,对 LiMn_2O_4 材料,2003年,中国科学院物理研究所施思齐等人^[6]计算了其电子结构,并研究了其他离子掺杂对该材料电子结构的影响.Wei等人也通过第一性原理计算了其d电子的能级分布,并与穆斯堡尔实验数据进行了比较^[7].但这些计算得出的电子结构都具有金属性,与实验数据矛盾.此后,通过对计算方法的修正,欧阳楚英等人^[8]进一步研究了Mn离子的价态以及 Mn^{3+} 离

子周围形成的 Jahn-Teller 型小极化子的导电行为,并对电子导电机理进行了分析。

总的来说,对正极材料电子导电的研究,首先是计算本征材料的电子结构,找出载流子的特征,然后分析其导电机理。一般而言,适合于正极材料的嵌入化合物,其本征电子结构都表现为绝缘性质,通过掺杂引入杂质能级,通常都能够提高其电子导电率。然而,掺杂还必须考虑到掺入的杂质原子是否会改变材料的离子导电性能,这一问题在 LiFePO_4 材料中表现最为突出。通过第一性原理分子动力学研究发现,锂离子在 LiFePO_4 材料中的扩散是一维的^[9,10]。随后,欧阳楚英等^[11]提出了重离子掺杂将阻塞锂离子的一维运输通道的观点,从而解释了重离子 Li 位掺杂虽然提高了材料的电子电导,却不能提高材料倍率性能的原因。

研究锂离子在电极材料中的输运,让计算材料学在锂离子电池材料中的应用获得了非常大的成功,并表现得越来越重要。早在 2001 年,Ceder 等人^[12]就对锂离子在 LiCoO_2 材料中的扩散进行了系统的研究,并通过第一性原理计算了锂离子在 LiCoO_2 材料中的扩散势垒,然后应用团簇展开方法和蒙特卡罗模拟技术,对扩散行为进行了详细描述。随后,欧阳楚英等人^[13]建立了晶格气体模型,并通过蒙特卡罗模拟研究了锂离子在 LiMn_2O_4 尖晶石材料中的离子电导率。后来,他们还通过第一性原理分子动力学方法计算了锂离子在 LiMn_2O_4 尖晶石材料中的迁移势垒,并对扩散机理进行了详细阐述^[14]。

锂离子在电极材料中的输运,常常伴随着材料结构发生扭曲和变形,并最终导致材料结构发生不可逆相变。计算材料学在研究锂离子电池电极材料的结构和相变方面,也取得了许多重要进展。 LiNiO_2 正极材料有很高的理论储锂容量,但对合成条件的要求非常严格。在充放电循环过程中,有一部分 Ni 离子会渗透到 Li 层,并堵塞锂离子的扩散路径,使得那部分材料丧失活性。第一性原理计算研究发现, Li_xNiO_2 的单斜结构不但和 Ni^{3+} 有关,并且和锂离子的空穴有关,它们共同作用形成了 Li_xNiO_2 的单斜结构。从 Li_xNiO_2 衍生出 Li_2NiO_2 化合物,是一种非常好的二维扩散的离子良导体,分别沿着 b 方向和沿着 a 轴 b 轴之间的扩散路径的势垒为 0.47eV 和 0.45eV^[15]。研究还发现,由于 LiNiO_2 的热稳定较差, Li_xNiO_2 的反应焓随着 Li 含量的增多而升高,该材料在温度升高时很容易分解出氧气,这给材料带来了安全隐患^[16]。对于 LiFePO_4 材

料,最近 Ceder 等人用第一性原理计算结合蒙特卡罗计算方法和团簇展开方法,研究了 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMnPO}_4$ 固溶体的有限温度相图,并对充放电曲线和结构相变之间的演变进行了分析^[17]。

在电极材料中,结构相变通常和过渡金属离子的 Jahn-Teller 效应有关,而第一性原理计算对研究晶体局部结构扭曲和 Jahn-Teller 效应也有着实验所不可比拟的优势。2001 年,Ceder 等人^[18]通过第一性原理计算方法对 LiMO_2 (M 包括 Mn, Ni, Cu) 材料的结构和 Jahn-Teller 效应进行了尝试研究,但结果不很理想,这主要原因是当时他们采用的广义梯度近似(GGA)方法对描述局域电子的运动还不够准确造成的。后来,在 GGA 方法基础上,对 d 轨道电子的哈密顿量上增加一项库仑势,发展成 GGA+U 的方法,就基本上解决了这一问题。2006 年,吉林大学的 Huang 等人^[19]再次对层状 LiMnO_2 中的 Jahn-Teller 效应进行了研究,并得到了较好的结果。利用 GGA+U 方法, LiMn_2O_4 材料中 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 扭曲得到了很好的描述^[20]。最近,江西师范大学的聂正兴等人利用 GGA+U 方法对 LiMnPO_4 材料中的 Jahn-Teller 效应也进行了系统的分析^[21]。

电极材料的体相性质固然对电池总体性能起到决定性作用,但是材料的表面特性往往也很关键。锂离子在充、放电过程中从体相扩散到表面,然后脱出表面到电解液中。在这个过程中,电极表面的特性以及电极表面和电解液的相互作用,对锂离子电池的性能也有非常重要的影响。近年来,通过第一性原理计算研究电极材料的表面电子结构、表面弛豫等,也能够为实验研究提供一些建议和支持。研究发现,虽然 LiCoO_2 材料的体相电子结构是绝缘的,但表面电子结构却具有金属特性,表明电子在表面迁移非常快^[22]。 LiCoO_2 材料表面形成稳定平衡状态依赖于环境,其中(0001)和(10 $\bar{1}$ 4)表面对所有的化学环境都比较稳定,但(0001)表面对锂离子的脱出不利。通过对表面电荷的分析,发现让材料在还原气氛中形成,在氧化环境中退火,可以减少(0001)表面的形成面积,这将有利于材料的离子输运^[23]。对 LiMn_2O_4 材料而言,表面性质尤为重要,因为表面的 Mn^{3+} 离子可以和电解液发生反应,从而导致 Mn 溶解到电解液中并造成材料完全失去活性。最近,欧阳楚英等人^[24]对 LiMn_2O_4 材料的表面电子结构进行计算,发现 Mn^{3+} 离子很容易在表面形成。在完全脱锂的 $\lambda\text{-MnO}_2$ 中,虽然表面 Mn 是正四价的,但其

d_{z^2} 空轨道明显比体相 Mn 原子的 d 轨道能级要低. 当 Li 离子嵌入进来后, 电子将首先填充表面 Mn 的 d_{z^2} 空轨道, 从而在表面形成 Mn^{3+} 离子. 但在 $LiMn_2O_4$ 材料表面包覆一层 Al_2O_3 氧化物时, 表面的电子分布恢复如体相, 这样表面将没有三价 Mn 离子存在. 通过第一性原理 GGA+U 的方法, Ceder 等人研究了 $LiFePO_4$ 材料的表面能和表面扩散等^[25]. 他们分别研究 $[100]$, $[010]$, $[011]$, $[101]$ 和 $[201]$ 几个表面的表面能, 其中 $[101]$ 和 $[201]$ 表面能最低, 通过模拟估计, 这两个表面在材料所有表面积中占 85%.

3 负极材料的研究进展

锂离子电池负极材料主要有基于电化学嵌入反应的碳材料和基于电化学合金化反应的合金或氧化物材料. 相对于正极材料而言, 应用第一性原理计算对负极材料进行研究还比较滞后, 研究成果相对较少. 一方面, 由于第一性原理计算对材料晶体结构的预测功能相对比较薄弱, 而负极材料通常在脱、嵌锂过程中结构没有正极材料那么稳定 ($Li_4Ti_5O_{12}$ 除外), 因此给计算本身增加了许多困难. 另一方面, 负极材料的选择也没有正极材料那么丰富, 因此国内外应用第一性原理计算研究负极材料的报道较少.

在对负极材料进行的计算研究中, 主要集中在对石墨储锂性能的研究方面. 上世纪 90 年代初期, Sony 公司用焦炭作负极的锂离子电池引发了碳负极的研究热潮. 石墨的理论储锂容量为 372mAh/g, 当理论储锂容量达到最高时, 可形成 LiC_6 相. 对单纯石墨的电子结构的研究, 文献中有了许多数据, 但对其储锂性能的研究却比较少. 最近, Persson 等人首先通过第一性原理计算和蒙特卡罗模拟研究了锂离子在热解石墨^[26] 中的扩散行为, 并和实验进行了比较. 对石墨进行的第一性原理计算研究, 其最大的难点是表征石墨中的范德瓦尔斯力. 范德瓦尔斯力通常是一种非定态的相互作用, 而目前的第一性原理研究都是基于密度泛函理论而发展的, 对解决非定态问题具有天然的缺陷. 通过对密度泛函理论进行一定的修正, Persson 等人系统地研究了石墨的储锂特性^[27], 并得到了比较理想的结果.

在对合金负极材料储锂性能进行第一性原理计算研究方面, 厦门大学的侯柱锋等人做了一系列的工作. 2003 年^[28], 他们首先计算了 $CuSb$ 合金的嵌锂形成能和电子结构, 并讨论了 $CuSb$ 合金作为负

极材料的特点. 随后, 他们对 $InSb$ 合金的嵌锂电压曲线和结构相变的对应关系进行了分析^[29]. 另外, 对 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料的第一性原理计算研究目前也有一些进展. 2007 年, 欧阳楚英^[30] 等人研究了 $Li_4Ti_5O_{12}$ 材料的电子结构, 发现嵌锂后该材料由绝缘性变成了金属性, 从而改善了该材料的电子电导率, 并从理论上解释了该材料晶格的稳定性. 后来, 他们通过第一性原理计算研究了该材料的深度嵌锂性能, 发现该材料能够嵌锂到 $Li_{8.5}Ti_5O_{12}$, 预测充电到 0V 左右, 该材料的理论储锂容量能提高一半左右^[31]. 最近, 还有一些对其他负极材料的研究, 但还不成体系. 比如, 杜燕兰等人通过第一性原理研究了黑磷作为负极材料的电子结构特性^[32]. 欧阳楚英等人通过第一性原理计算, 分析了 $LiFePO_4$ 深度嵌锂态作为负极材料应用的可能性, 并预测锂离子可以嵌入该材料中, 并一直进入到 Li_4FePO_4 态. $LiFePO_4$ 深度嵌锂后, 由于结构发生变化, 锂离子的输运通道由一维变成了三维^[33]. 但这些研究工作都比较分散, 不能得出系统的结论.

4 计算材料学在锂离子电池材料设计上的应用展望

计算材料学在锂离子电池材料中的应用, 主要包括两方面: 一方面是对已有的材料进行模拟, 也就是利用现有的数据建立模型, 并通过计算得到它们的微观物理性能, 例如电子的概率分布电子结构等, 然后对相应的物理现象加以解释, 为实验提供理论根据; 另一方面是通过一定理论模型, 预测材料的性能, 为实验指明方向. 这样就可以大大减少实验的工作量, 加速材料的研究和开发. 对锂离子电池材料的研究具体包括: 计算材料的电子结构, 分析其电子导电性; 模拟离子在材料中的扩散, 分析材料的离子导电性; 通过模拟充、放电过程, 得到材料的体积和结构的变化, 并以此来说明它的结构稳定性和循环性等. 目前, 越来越多的研究工作集中在研究电极材料表面以及表面和电解液之间的相互作用上.

随着计算机的迅速发展和计算方法的改进, 对材料的计算越来越精确, 对材料性能的预测将越来越准确. 到目前为止, 在锂离子电池电极材料的计算和模拟中, 大量的计算都集中在材料的基态性质方面, 对材料的热力学性能的预测还比较少. 然而, 锂离子电池的工作温度通常是在常温下. 在通常情况

下,材料在常温下的性能和基态性能有所区别. 比如,第一性原理计算得出 LiMn_2O_4 正极材料的结构是正交的,这和该材料的低温相结构是一致的,而常温下材料是立方尖晶石结构的.

为了模拟材料的常温下的物理、化学性质,我们还有必要精确地模拟材料的热力学参数,比如晶格振动、声子谱等. 有了这些数据,我们可以计算材料的电子熵、晶格振动熵,晶格振动自由能等. 这样,通过热力学关系,我们将可以更准确地预测材料在不同温度下所表现的物理、化学性质. 我们相信,在未来几年内,计算材料学在锂离子电池材料和体系的模拟和设计方面,主要工作将集中在模拟和预测材料在常温下的性质. 不过,计算和模拟材料的热力学性质,对材料计算本身提出了更高的要求. 首先,需要更大容量的计算资源. 比如计算材料的晶格振动声子谱,计算容量是相应材料基态性质计算容量的几十甚至几百倍;其次,由于材料热力学性质本身的复杂性,导致研究内容将变得更为复杂. 这对计算材料学研究工作者也提出了更高的要求. 但是,随着计算技术以及计算机硬件的发展,这些问题都将得到解决,并最终能够为锂离子电池材料和体系的实验工作者提供更好的指导和帮助.

参考文献

- [1] Armand M B. *Materials for Advanced Batteries*. New York: Plenum Press, 1980
- [2] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 195108
- [3] Maxisch T, Zhou F, Ceder G. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 104301
- [4] Shi S Q, Ouyang C Y, Lei M S *et al.* *J. Power Sources*, 2007, 171: 908
- [5] Marianetti C A, Kotliar G, Ceder G. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 627
- [6] Shi S Q, Ouyang C Y, Wang D S *et al.* *Solid State Commun.*, 2003, 126: 531
- [7] Wei Y J, Xu X G, Wang C Z *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 1791
- [8] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q *et al.* *Phys. Lett. A*, 2009, 373: 2796
- [9] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 104303
- [10] Morgan D, Van der Ven A, Ceder G. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, 7: A30
- [11] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X *et al.* *J. Phys: Conden. Mat.*, 2004, 16: 2265
- [12] Van der Ven A, Ceder G, Asta M *et al.* *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 184307
- [13] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X *et al.* *Solid State Commun.*, 2004, 130: 501
- [14] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X *et al.* *Europhys. Lett.*, 2004, 67: 28
- [15] Kang K, Morgan D, Ceder G. *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 014305
- [16] Kang K, Meng Y S, Bréger J *et al.* *Science*, 2006, 311: 17
- [17] Malik R, Zhou F, Ceder G. *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 214201
- [18] Marianetti C A, Morgan D, Ceder G. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 224304
- [19] Huang Z F, Meng X, Wang C Z *et al.* *J. Power Sources*, 2006, 158: 1394
- [20] Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S. *J. Alloys Compound*, 2009, 474: 370
- [21] Nie Z X, Ouyang C Y, Chen J Z *et al.* *Solid State Commun.*, 2010, 150: 40
- [22] Hu L Y, Xiong Z H, Ouyang C Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 71: 125433
- [23] Kramer D, Ceder G. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 3799
- [24] Ouyang C Y, Zeng X M, Slijvančanin Z *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 4756
- [25] Malik R, Zhou F, Ceder G. *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 214201
- [26] Persson K, Sethuraman V A, Hardwick L J *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1: 1176
- [27] Persson K, Hinuma Y, Meng Y S *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 125416
- [28] 侯柱锋, 刘慧英, 朱梓忠等. *物理学报*, 2003, 52: 952 [Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z *et al.* *Acta Phys. Sinica*, 2003, 52: 952 (in Chinese)]
- [29] 刘慧英, 侯柱锋, 朱梓忠等. *物理学报*, 2004, 53: 3868 [Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z *et al.* *Acta Phys. Sinica*, 2004, 53: 3868 (in Chinese)]
- [30] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 1107
- [31] Zhong Z Y, Ouyang C Y, Shi S Q *et al.* *Chem. Phys. Chem.*, 2008, 9: 2104
- [32] Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2010, 107: 093718
- [33] Ouyang C Y, Shi S Q, Fang Q *et al.* *J. Power Source*, 2008, 175: 891