

Entwicklung von nanostrukturiertem V_2O_5 mithilfe von Röhre-in-Röhre-Kohlenstoffstrukturen als Nanoreaktoren und Netzwerke mit effizienter Ionen- und Elektronenleitfähigkeit: Synthese und Elektrodenverhalten**

Yong-Sheng Hu,* Xi Liu, Jens-O. Müller, Robert Schlögl, Joachim Maier* und Dang Sheng Su*

In den letzten Jahren gewannen nanostrukturierte Materialien zunehmend an Bedeutung für die Verbesserung des elektrochemischen Umsatzes von Elektrodenmaterialien. Sowohl die Energie- als auch auf die Leistungsdichte wiederaufladbarer Energiespeicher auf Lithiumbasis konnten erheblich gesteigert werden, was den Zugang zu einer Vielzahl interessanter Anwendungen, z.B. in mobilen elektronischen Geräten oder leistungsstarken Elektrofahrzeugen, eröffnet.^[1–6] Durch Nanostrukturierung der Elektrodenmaterialien lassen sich ihre elektrische Aktivität (z.B.: Li-Speicherung in nanostrukturiertem TiO_2 ^[6c,7] und in MnO_2 ^[8] mit Rutilstruktur), ihre Lebensdauer (z.B.: Li-Speicherung in nanostrukturiertem Ni-Sn^[3a] und Si^[9]) sowie ihre Be- und Entladegeschwindigkeit erhöhen.^[1,3a,6e,f,10]

Ein aktueller Vorschlag für ein optimiertes Nanostrukturdesign von Elektrodenmaterialien für leistungsstarkere Lithiumionenbatterien^[6e,f] beruht auf der Verwendung von Netzwerken unterschiedlicher Hierarchie, die sowohl Ionen als auch Elektronen leiten können (gemischte Leitfähigkeit). Dabei soll durch eine gezielte Kombination nano- und mikroskaliger Materialien eine Verkürzung der effektiven Diffusionswege von Elektronen und Ionen auf einige Nanometer erreicht werden. Dieses Konzept konnte bereits bei der Synthese von mesoporösen TiO_2 : RuO_2 - und C-LiFePO₄: RuO_2 -Nanokompositelektroden umgesetzt werden, die sich bei Verwendung als Anoden- oder Kathodenmaterialien von Lithiumbatterien durch eine sehr hohe Ladegeschwindigkeit auszeichnen. Der Schlüssel zum Erfolg liegt sowohl in der Synthese von Mesoporen, die Kanäle für den schnellen

Transport der leitfähigen Ionen (z.B. solvatisierten Li^+ -Ionen) liefern und damit die Elektrolytdiffusion ins Innere der Elektrode gewährleisten, als auch in der Beschichtung der Porenkanäle mit elektrisch leitfähigen Verbindungen wie RuO_2 , die einen schnellen Elektronentransport ermöglichen. Wegen der hohen Kosten von RuO_2 wird allerdings weiter nach preisgünstigeren Alternativen gesucht.

Kohlenstoff ist dank seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, guter Li-Permeabilität und hoher elektrochemischer Stabilität sehr vielversprechend. Techniken zur Kohlenstoff-Beschichtung finden bereits heute breite Anwendung für verschiedene Elektrodenmaterialien.^[9a,10g,11–13] Die Synthese dieser Nanokomposite ist allerdings sehr aufwändig, und es ist schwierig, die Schichtdicke der Materialien auf Nanometer-ebene sowie die für die Li-Migration wichtige Porosität zu steuern.

Hier stellen wir eine nanostrukturierte Elektrode vor, die aus Netzwerken mit effizienter gemischter Leitfähigkeit besteht (Abbildung 1a), wobei ein Röhre-in-Röhre-Kohlenstoff(CTIT)-Gerüst (CTIT = carbon tube-in-tube) als elektrisch leitender „Draht“ fungiert, der Elektronen zu den aktiven Materialien transportiert. Der speziell abgestimmte Röhrendurchmesser der CTIT-Struktur ermöglicht zugleich einen leichten Elektrolytzugang in das leitfähige Netzwerk. Die Nanostruktur stellt damit Wege für den Elektronen- wie auch für den Lithiumionentransport zur Verfügung. Diese Kombination ist essenziell für eine hohe Ladegeschwindigkeit

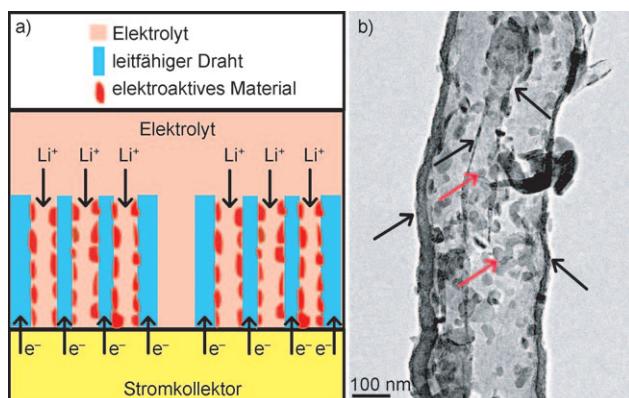


Abbildung 1. a) Nanostrukturdesign auf Basis von Netzwerken mit effizienter gemischter Leitfähigkeit. b) Typische TEM-Aufnahmen von V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen zeigen den Einschluss der meisten V_2O_5 -Nanopartikel in CTIT-Strukturen. Die V_2O_5 -Nanopartikel und die CTIT-Strukturen sind mit roten bzw. schwarzen Pfeilen gekennzeichnet.

[*] Dr. Y.-S. Hu, Prof. Dr. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: s.weiglein@fkf.mpg.de

Dr. Y.-S. Hu
Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080 (China)
E-Mail: yshu@aphy.iphy.ac.cn

X. Liu, Dr. J.-O. Müller, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. D. S. Su
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir danken G. Götz und A. Schulz für ihre technische Unterstützung, Dr. R. Merkle für die TG-Messungen, Drs. J. Jamnik, R. Dominik und Y.-G. Guo für hilfreiche Diskussionen und außerdem der Max-Planck-Gesellschaft sowie den ENERCHEM-Partnern.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802988> zu finden.

der Lithiumbatterien. Des Weiteren demonstrieren wir, dass die CTIT-Struktur wegen ihres Aufbaus aus vielzähligen Kanälen und den damit einhergehenden räumlichen Vorgaben auch als Nanoreaktor für die Synthese von Nanomaterialien genutzt werden kann. Dieses Konzept wurde bei der Synthese von V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen umgesetzt, die eine signifikant verbesserte Li-Insertions- und -Extraktionskinetik aufweisen und sehr hohe Leistungen erzielen, wenn sie als Kathodenmaterial für Lithiumbatterien eingesetzt werden.

Definierte CTIT-Strukturen wurden in einem nasschemischen Verfahren synthetisiert, bei dem eine Reorganisation der Kohlenstoffverunreinigungen frisch hergestellter Kohlenstoffnanoröhren stattfindet.^[14] Die Morphologie und Mikrostruktur der Kohlenstoffnanoröhren und CTIT-Strukturen sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen gezeigt. Die Kohlenstoffnanoröhren weisen eine fischgrätenartige Struktur auf, verbunden mit schwach graphitischen Kohlenstoffablagerungen (Abbildung S1b). Nach der Oxidation und reintegrativen Behandlung^[14] bilden die von den Kohlenstoffablagerungen und den Kohlenstoffverunreinigungen abgelösten Graphenschichten eine neue Röhre mit Wandstärken von 10–20 nm entlang der Achse der Kohlenstoffnanoröhre, die im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) beobachtet werden kann (Abbildung S1c,d in den Hintergrundinformationen zeigt die koaxiale Doppelröhren-Mikrostruktur).

Der Mechanismus der CTIT-Bildung wurde in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben.^[14] Es wurde angenommen, dass sich die Graphenschichten von den Kohlenstoffablagerungen und den Verunreinigungen ablösen und sich entlang der als Templat wirkenden Kohlenstoffnanoröhre selbstorganisieren. Dank der einfachen nasschemischen Syntheseroute können CTIT-Strukturen kostengünstig und in großen Mengen hergestellt werden, was unabdingbar für zukünftige großindustrielle Anwendungen ist. Das vielfältigen Poren und Oberflächen der CTIT-Strukturen sind leicht zugänglich für Beschichtungen mit Gastmaterialien.

Anhand von V_2O_5 , dessen mannigfaltige Nanostrukturen (z.B. Nanoröhren, Nanostäbchen, Nanofasern, Nanodrähte, Nanogürtel und mesoporöse Nanostrukturen) intensiv als Kathodenmaterialien in Lithiumbatterien untersucht wurden,^[5, 10c,h, 13, 15–26] soll in der Folge die Nützlichkeit dieses Nanostrukturdesigns demonstriert werden. Durch einfache Zugabe einer wässrigen Vanadiumoxalatlösung zu den frisch synthetisierten CTIT-Strukturen und anschließendes zweistündiges Erhitzen auf 400°C wurde eine einheitliche Beschichtung mit Vanadiumoxidnanopartikeln erreicht (Abbildung 1b und Abbildung S2a,b in den Hintergrundinformationen); ferner wurden zu einem kleinen Anteil V_2O_5 -Nanopartikel auf der CTIT-Außenoberfläche gebildet. Für den Nachweis, dass die V_2O_5 -Nanopartikel hauptsächlich von CTIT-Strukturen eingeschlossen vorliegen, wurden TEM-Untersuchungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln durchgeführt (siehe Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Dabei zeigte sich, dass wegen der Kapillarkräfte der Nanoröhren die Mehrheit der kleineren Nanopartikel in den CTIT-Strukturen eingeschlossen ist. Einige größere Nanopartikel wurden allerdings außerhalb der CTIT-Strukturen

detektiert. Die treibende Kraft für den Einschluss der Vanadiumvorstufenlösung in die CTIT-Struktur sind offenbar Oberflächenwechselwirkungen. Sobald die Lösungen in die CTIT-Strukturen aufgeladen sind, kann durch Erhitzen die Umwandlung in Vanadiumoxidnanopartikel erfolgen. Die Partikelgrößen betragen mehrheitlich um die 30 nm. Gemäß den thermogravimetrischen (TG-)Messungen beträgt der CTIT-Gehalt ca. 15 Gew.-% des Nanokomposit. (Da die Ausbeute der CTIT-Synthese nur ca. 70 % beträgt, wurden V_2O_5 -Nanopartikel auch in nicht umgesetzten Kohlenstoffnanoröhren gefunden; siehe Abbildung S2c in den Hintergrundinformationen). Die Befunde bestätigen, dass CTIT-Strukturen tatsächlich als Nanoreaktoren für die Synthese von nanostrukturierten anorganischen Verbindungen genutzt werden können.

Abbildung 2 enthält das Röntgenbeugungs(XRD-)Spektrum und das Raman-Spektrum des gebildeten Nanokomposit. Die Signale im XRD-Spektrum zeigen kristallines V_2O_5 an und lassen sich V_2O_5 mit orthogonaler Symmetrie zuordnen (Raumgruppe: $Pmmn$ (Nr. 59), $a = 1.1516$, $b = 0.3565$, $c = 0.4372$ nm; JCPDS-Kartennr. 41-1426).^[5] Zudem wird eine Verbreiterung der Bragg-Peaks beobachtet, was auf das Vorliegen kleiner Kristallite hindeutet. Mithilfe der LeBail-Methode konnten Kristallitgrößen für die V_2O_5 -Nanopartikel von ca. 30 nm bestimmt werden, in Einklang mit den TEM-Daten. Das Raman-Spektrum zeigt für das gebildete Nanokomposit eine Koexistenz zweier Phasen an – V_2O_5 und Kohlenstoff.^[25]

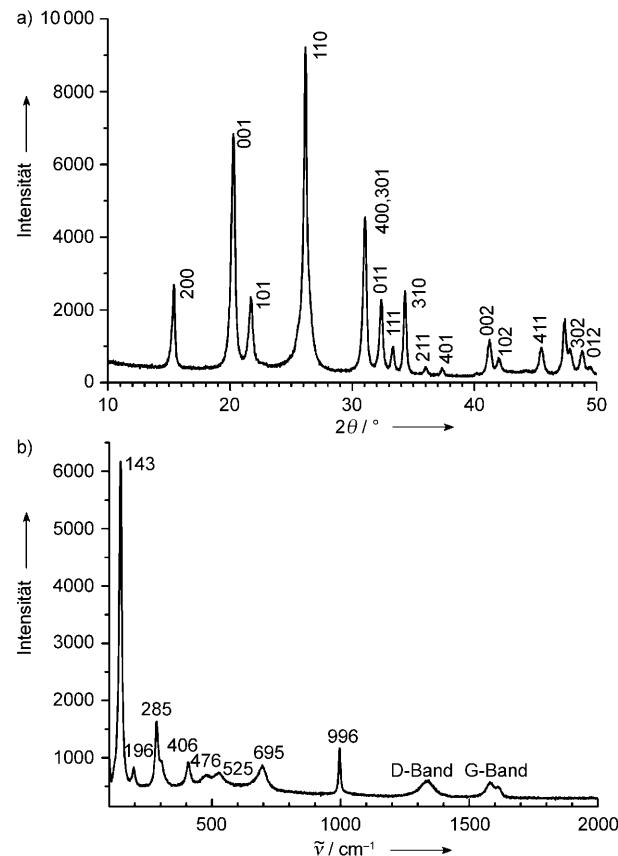


Abbildung 2. a) XRD-Spektrum und b) Raman-Spektrum von V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen.

Da an vielen Punkten der CTIT-Oberfläche ein intensiver elektrischer Kontakt zwischen den beiden Phasen besteht (siehe HR-TEM-Aufnahme in Abbildung S4 der Hintergrundinformationen) und das Material leicht zugänglich für den Elektrolyten ist, kann man erwarten, dass sich dieser Komposit durch eine schnellere Li-Insertion und -Extraktion sowie eine höhere Li-Speicherkapazität auszeichnet als herkömmliche Materialien. Zur Untersuchung des Insertions-/Extraktionsverhaltens wurde die Cyclovoltammetrie genutzt. Dabei wurden zum Vergleich kommerziell erhältliche, mikroskalige V_2O_5 -Partikel getestet (siehe Abbildungen S5 und S6 in den Hintergrundinformationen). Abbildung 3 zeigt die Cyclovoltammogramme (CVs) sowohl der $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTIT}$ -Nanokomposit-Elektroden als auch der Elektroden aus mikroskaligen V_2O_5 -Partikeln. Die beiden Paare von Redoxpeaks bei ca. 3.4 und 3.2 V wurden für beide Elektroden beobachtet. Sie werden der reversiblen Reaktion von Lithium mit kristallinem V_2O_5 in einem elektrochemischen Zweistufenprozess zugeordnet [Gl. (1) und (2)].^[5,13]



Bei den V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen betragen die Differenzen zwischen dem Kathoden- und dem Anodenpeak für die Redoxreaktionen bei 3.4 und 3.2 V (so genannte Polarisierung) beispielsweise 50 bzw. 60 mV. Damit fallen sie, bei gleichen experimentellen Bedingungen, wesentlich geringer

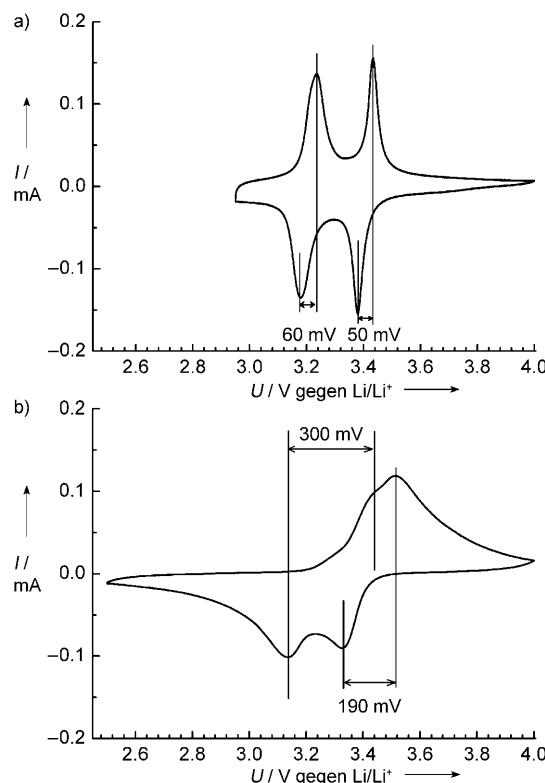
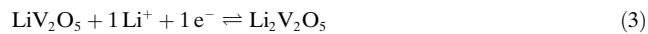


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm a) des $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CTIT}$ -Nanokomposit und b) der mikroskaligen V_2O_5 -Partikel bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 mVs^{-1} .

aus als die der mikroskaligen Materialien mit 190 und 300 mV. Zudem liegen die Spannungen für die Anodenpeaks um 3.4 und 3.2 V für die V_2O_5 -CTIT-Nanokomposite ca. 50 mV über denen der mikroskaligen V_2O_5 -Partikel. Diese Befunde belegen eine klare Erhöhung der Li-Insertions-/Extraktionsrate in V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen, basierend auf dem intensiven elektrischen Kontakt zwischen V_2O_5 und CTIT.

Abbildung 4 a zeigt die ersten drei Zyklen galvanostatischer Entladung (Li-Insertion) und Beladung (Li-Extraktion) für die V_2O_5 -CTIT-Nanokompositelektrode. Die Entladekurven enthalten drei Plateaus bei 3.4, 3.2 und 2.3 V. Die beiden ersten Plateaus werden in Übereinstimmung mit den CV-Daten den Reaktionen in den Gleichungen (1) und (2) zugeordnet. Die reversible Kapazität dieser Prozesse ist mit ca. 130 mA h g^{-1} nahe der theoretischen Kapazität von 147 mA h g^{-1} für ein Li-Äquivalent pro Formeleinheit V_2O_5 . Die Kapazität liegt auch signifikant über derjenigen des mikroskaligen V_2O_5 -Materials.^[26] Das dritte Plateau bei 2.3 V kann einer weiteren Lithiuminsertion in LiV_2O_5 zugeordnet werden, die hochreversibel ist [Gl. (3)].^[5,13]



Für die V_2O_5 -CTIT-Nanokomposite wurde bei $C/2.5$ eine reversible Gesamtkapazität von 280 mA h g^{-1} im Spannungs-

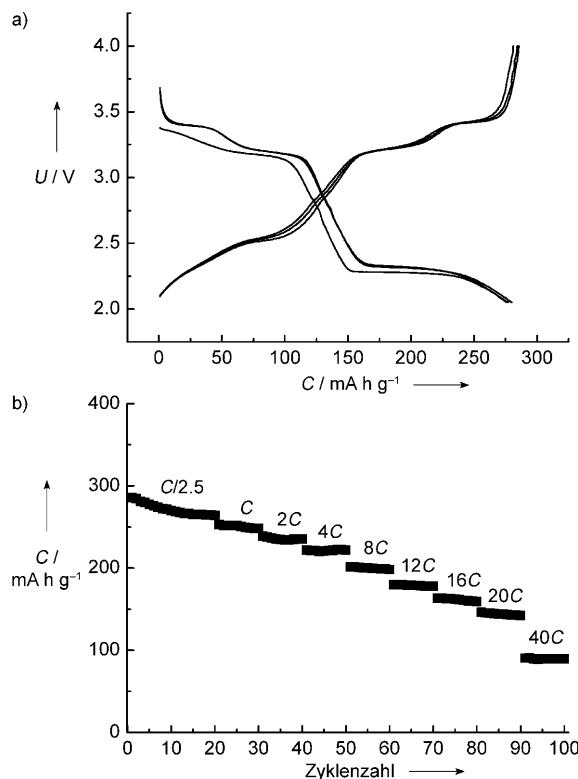


Abbildung 4. a) Die drei ersten Zyklen galvanostatischer Kurven von Entladung (Li-Insertion, Spannungsabfall) und Beladung (Li-Extraktion, Spannungsanstieg) für V_2O_5 -CTIT-Nanokompositelektroden, gefahren bei einer Rate von $C/2.5$ (C = Kapazität) zwischen den Spannungsbeschränkungen von 2.0–4.0 V in 1 M LiPF_6 -Lösung in EC/DMC. b) Zyklen und Entladungs-/Beladungsraten der V_2O_5 -CTIT-Nanokompositelektrode.

bereich von 2.0–4.0 V bestimmt. Während des Ladeprozesses kann die zuvor inserierte Menge an Lithium annähernd wieder freigesetzt werden, was zu einer Coulomb-Effizienz von über 99 % führt. Darüber trat auch bei wiederholtem Be- und Entladen kein Kapazitätsverlust auf. Des Weiteren zeichnet sich das V_2O_5 -CTIT-Nanokompositmaterial durch eine hohe Ladungsrate aus. Die Ergebnisse für Raten von bis zu 40C sind in Abbildung 4b zusammengefasst. Dabei wurde die Zelle im ersten Zyklus zunächst mit C/2.5 geschaltet, und anschließend wurde die Rate über 20 Zyklen stufenweise auf 40C erhöht. Nach 20 Zyklen bei C/2.5 (58.8 mA g⁻¹) wurden eine spezifische Ladekapazität von ca. 265 mA h g⁻¹ und eine Coulomb-Effizienz nahe 100 % erreicht. Diese Ladekapazität sinkt auf 250 mA h g⁻¹ bei 1C (147 mA g⁻¹), 223 mA h g⁻¹ bei 4C (588 mA g⁻¹), 200 mA h g⁻¹ bei 8C (1.176 A g⁻¹), 180 mA h g⁻¹ bei 12C (1.764 A g⁻¹), 160 mA h g⁻¹ bei 16C (2.352 A g⁻¹), 140 mA h g⁻¹ bei 20C (2.940 A g⁻¹) und schließlich 90 mA h g⁻¹ bei 40C (5.880 A g⁻¹). Diese Ladegeschwindigkeit ist höher als diejenige von Kohlenstoffbeschichteten V_2O_5 -Elektroden und anderen V_2O_5 -Elektroden.^[13,15,17] Unsere Befunde bestätigen, dass die vorgeschlagenen gemischt-leitfähigen Nanostrukturen die Diffusionswege von Lithium verkürzen und so die Leistungsfähigkeit von Lithiumbatterien erhöhen können.

Wir haben hier ein optimiertes Design von nanostrukturierten Elektroden und dessen Anwendung auf die Synthese von V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen vorgestellt. Die gebildeten Materialien speichern Lithium wesentlich besser als bekannte Materialien; die Grundlagen hierfür bilden eine verbesserte Kinetik der Li-Insertion und -Extraktion, eine hohe Reversibilität der Lithiumspeicherung, ein gutes Zyklenverhalten und hohe Ladegeschwindigkeiten. All diese Eigenschaften machen das beschriebene V_2O_5 -CTIT-Nanokompositmaterial zu einem vielversprechenden Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Das vorgestellte Konzept könnte auch bei weiteren Kathoden- und Anodenmaterialien in der Energiespeicherung Anwendung finden, z.B. bei Fe- und Mn-Phosphatkathoden.^[10–12]

Experimentelles

Synthese von V_2O_5 -CTIT-Nanokompositen: Über die CTIT-Synthese wurde bereits im Detail berichtet.^[14] Das CTIT-fxierte V_2O_5 -Nanomaterial wurde durch nasschemisches Imprägnieren mit einer Lösung von Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) in Oxalsäure hergestellt. Die NH_4VO_3 -Konzentration betrug 2.1 mol L⁻¹ bei einem $NH_4VO_3/C_2O_4H_2$ -Molverhältnis von 1:2. Die Lösung wurde nasschemisch in die CTIT-Zwischenräume eingeführt, wobei die Kapillarkräfte von Nanoröhren genutzt wurden. Nach Trocknen über Nacht bei 80°C in der Luft wurde 2 h bei 400°C kalziniert, um eine endgültige V_2O_5 -Beladung von ca. 80 Gew.-% zu erreichen.

Strukturelle Charakterisierung: Für die Aufklärung der Morphologie und Mikrostruktur der V_2O_5 -CTIT-Nanokomposite wurden die Transmissionselektronenmikroskope Philips TEM CM 200 Lab6 und Philips TEM/STEM CM 200 FEG verwendet (Beschleunigungsspannung 200 kV). Die Röntgenbeugungsanalyse wurde ebenfalls an einem Philips-Instrument durchgeführt ($Cu_K\alpha$ -Strahlung). Die Mikro-Raman-Spektren wurden mit einem Jobin-Yvon-LabRam-Spektrometer aufgezeichnet ($\lambda_{ex} = 632.8$ nm). Für die thermogravimetrische Analyse fand ein NETZSCH-STA-449C-Instrument

(NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis) Verwendung [N₂/O₂-Atmosphäre (1:4); Aufheizgeschwindigkeit 10 K min⁻¹].

Elektrochemische Charakterisierung: Die elektrochemischen Experimente wurden an einer Zwei-Elektroden-Swagelok-Zelle durchgeführt. Für die Präparation der Arbeitselektrode wurde eine Mischung von V_2O_5 -CTIT-Proben oder reinem V_2O_5 mit Industrierauß (Carbon Black) und Polyvinylfluorid (PVDF) im Massenverhältnis von 80:10:10 auf eine Al-Folie aufgetragen (99.6 %, Goodfellow). Glasfasern (GF/D) von Whatman wurden als Separator genutzt. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 1 M LiPF₆ in Ethylenkarbonat (EC)/Dimethylcarbonat (DMC) (1:1, v/v), die von Ube Industries Ltd. erhalten wurde. Eine Lithiumfolie (Aldrich) fungierte als Gegenelektrode. Das Zusammensetzen der Zelle erfolgte in einem argon gefüllten Handschuhkasten. Entlade- und Lademessungen bei verschiedenen Stromdichten und in Spannungsbereichen von 2.0–4.0 V wurden an einem Arbin-MSTAT-Batterie-Testsystem durchgeführt (dabei entspricht 1C einem einstündigen Entlade-/Ladevorgang von einem Lithium pro Formeleinheit V_2O_5). Die spezifische Kapazität der V_2O_5 -CTIT-Nanokomposite wurde bezogen auf die Gesamtmasse von $V_2O_5 +$ CTIT berechnet. Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten an einer elektrochemischen VoltaLab-80-Station bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 mVs⁻¹.

Eingegangen am 22. Juni 2008,
veränderte Fassung am 30. September 2008
Online veröffentlicht am 28. November 2008

Stichwörter: Elektrochemie · Lithiumionenbatterien · Nanoreaktor · Nanoröhren · Nanostrukturen · V_2O_5

- [1] a) H. S. Zhou, D. L. Li, M. Hibino, I. Honma, *Angew. Chem. 2005*, **117**, 807–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 797–802; b) K. X. Wang, M. D. Wei, M. A. Morris, H. S. Zhou, *Adv. Mater. 2007*, **19**, 3016–3020.
- [2] A. S. Aricò, P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, **4**, 366–377.
- [3] a) J. Hassoun, S. Panero, P. Simon, P. L. Taberna, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 1632–1635; b) G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 2336–2340.
- [4] A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, L. J. Wan, *Angew. Chem. 2005*, **117**, 4465–4469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 4391–4395.
- [5] N. S. Ergang, J. C. Lytle, K. T. Lee, S. M. Oh, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **2006**, **18**, 1750–1753.
- [6] a) J. Maier, *Nat. Mater.* **2005**, **4**, 805–815; b) Y.-S. Hu, Y.-G. Guo, W. Sigle, S. Hore, P. Balaya, J. Maier, *Nat. Mater.* **2006**, **5**, 713–717; c) Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, *Adv. Mater.* **2006**, **18**, 1421–1426; d) J. Maier, *J. Power Sources* **2007**, **174**, 569–574; e) Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, W. Sigle, J. Maier, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 2087–2091; f) Y.-S. Hu, Y.-G. Guo, R. Dominko, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Maier, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 1963–1966; g) Y. S. Hu, R. D. Cakan, M. M. Titirici, J. O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, *Angew. Chem. 2008*, **120**, 1669–1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 1645–1649; h) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. 2008*, **120**, 2972–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 2930–2946.
- [7] a) L. Kavan, D. Fattakhova, P. Krtík, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, **146**, 1375–1379; b) E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J. P. Jolivet, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Electrochim. Commun.* **2007**, **9**, 337–342; c) C. H. Jiang, I. Honma, T. Kudo, H. S. Zhou, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2007**, **10**, A127–A129.
- [8] a) J. Y. Luo, J. J. Zhang, Y. Y. Xia, *Chem. Mater.* **2006**, **18**, 5618–5623; b) F. Jiao, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 657–660.
- [9] a) S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Angew. Chem. 2006*, **118**, 7050–7053; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, **45**, 6896–6899; b) S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao, H. K. Liu, *Elec-*

- trochem. Commun.* **2007**, *9*, 941–946; c) J. O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 87–90; d) J. Shu, H. Li, R. Yang, Y. Shi, X. Huang, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 51–54; e) T. Jiang, S. C. Zhang, X. P. Qiu, W. T. Zhu, L. Q. Chen, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 930–934; f) A. M. Wilson, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 326–332.
- [10] a) P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 567–573; b) K. H. Reiman, K. M. Brace, T. J. Gordon-Smith, I. Nandhakumar, G. S. Attard, J. R. Owen, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 517–522; c) C. R. Sides, N. C. Li, C. J. Patrissi, B. Scrosati, C. R. Martin, *MRS Bull.* **2002**, *27*, 604–607; d) C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A484–A487; e) K. S. Park, S. B. Schougaard, J. B. Goodenough, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 848–851; f) H. Huang, S. C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1525–1528; g) R. Dominko, M. Bele, J. M. Goupil, M. Gabersek, D. Hanzel, L. Arcon, J. Jamnik, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2960–2969; h) J. S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2859–2861.
- [11] a) N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* **2001**, *97*–*98*, 503–507; b) P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147–152; c) R. Dominko, M. Bele, M. Gabersek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 274–280; d) M. Gabersek, J. Jamnik, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2647–2651; e) L. J. Fu, H. Liu, H. P. Zhang, C. Li, T. Zhang, Y. P. Wu, R. Holze, H. Q. Wu, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1–4.
- [12] B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 749–753.
- [13] A. Odani, V. G. Pol, S. V. Pol, M. Koltypin, A. Gedanken, D. Aurbach, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1431–1436.
- [14] Z. P. Zhu, D. S. Su, G. Weinberg, R. Schlögl, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2255–2259.
- [15] F. Zhang, S. Passerini, B. B. Owens, W. H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A221–A223.
- [16] W. Chen, Q. Xu, Y. S. Hu, L. Q. Mai, Q. Y. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1926–1929.
- [17] P. Liu, S. H. Lee, C. E. Tracy, Y. F. Yan, J. A. Turner, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 27–30.
- [18] J. S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A26–A30.
- [19] C. R. Sides, C. R. Martin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 125–128.
- [20] Y. Wang, K. Takahashi, K. Lee, G. Z. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1133–1144.
- [21] C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2287–A2293.
- [22] N. Liu, H. Li, J. Jiang, X. J. Huang, L. Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10341–10347.
- [23] X. X. Li, W. Y. Li, H. Ma, J. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A39–A42.
- [24] C. K. Chan, H. Peng, R. D. Tweten, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 490–495.
- [25] R. Baddour-Hadjean, E. Raekelboom, J. P. Pereira-Ramos, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3548–3556.
- [26] a) A. Shimizu, T. Tsumura, M. Inagaki, *Solid State Ionics* **1993**, *63*–*65*, 479–483; b) N. Kumagai, K. Tanno, T. Nakajima, N. Watanabe, *Electrochimica Acta* **1983**, *28*, 17–22.