

## 撤稿声明

撤稿文章名: 多孔片状纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为锂离子电池负极材料  
作者: 姚煜, 余爱水  
\* 通讯作者: 邮箱: aslukorm@126.com

期刊名: 材料科学 (MS)  
年份: 2016  
卷数: 6  
期数: 1  
页码 (从X页到X页): 88-94  
DOI (to PDF): <http://dx.doi.org/10.12677/MS.2016.61011>  
文章ID: 1280317  
文章页面: <http://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=16975>

撤稿日期: 2016-5-4

### 撤稿原因 (可多选):

- 所有作者  
 部分作者:  
 编辑收到通知来自于
- 出版商  
 科研机构:  
 读者:  
 其他:

撤稿生效日期: 2016-5-4

### 撤稿类型 (可多选):

- 结果不实  
     实验错误                       数据不一致                       分析错误                       内容有失偏颇  
     其他:  
 结果不可再得  
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突  
 不符合道德
- 欺诈  
     编造数据                       虚假出版                       其他:  
 抄袭                               自我抄袭                       重复抄袭                       重复发表 \*  
 侵权                               其他法律相关:
- 编辑错误  
     操作错误                       无效评审                       决策错误                       其他:
- 其他原因:

### 出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.  
 完全无效.

### 作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题  
 学术不端  
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

\* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

**历史**

作者回应:

是, 日期: yyyy-mm-dd

否

信息改正:

是, 日期: yyyy-mm-dd

否

**说明:**

“多孔片状纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为锂离子电池负极材料”一文刊登在 2016 年 1 月出版的《材料科学》2016 年第 6 卷第 1 期第 88-94 页上。因作者申请, 暂不适合发表。根据国际出版流程, 编委会现决定撤除此稿件。姚煜, 余爱水. 多孔片状纳米 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为锂离子电池负极材料[J]. 材料科学, 2016, 6(1): 88-94.<http://dx.doi.org/10.12677/MS.2016.61011>。

指导编委:

Firstname Lastname

(function e.g. EiC, journal abbreviation)

# Porous $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoflakes as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Yu Yao<sup>1</sup>, Aishui Yu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shanghai Institute of Space Power Sources, Shanghai

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai

Email: [aslukorm@126.com](mailto:aslukorm@126.com), [asyu@fudan.edu.cn](mailto:asyu@fudan.edu.cn)

Received: Jan. 7<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jan. 26<sup>th</sup>, 2016; published: Jan. 29<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

A simple approach to synthesize  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in mass production by using urea ( $\text{CON}_2\text{H}_4$ ) as a precipitator via hydrothermal treatment has been developed. The samples were calcinated at different temperature and tested as anode materials for lithium ion batteries. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  prepared at  $600^\circ\text{C}$  was porous nanoflakes structure. The material is flaky with nanopores on the planes, forming a two-dimensional network structure. The electrochemical measurement showed that the porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflakes had good electrochemical performance with a capacity of  $824 \text{ mAh/g}$  after 50<sup>th</sup> cycle at a current density of  $100 \text{ mA/g}$ . The good electrochemical properties could be attributed to its unique two-dimensional network structure.

## Keywords

$\text{Co}_3\text{O}_4$ , Porous Nanoflake, Anode, Lithium Ion Battery

## 多孔片状纳米 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 作为锂离子电池负极材料

姚煜<sup>1</sup>, 余爱水<sup>2</sup>

<sup>1</sup>上海空间电源研究所, 上海

<sup>2</sup>复旦大学化学系, 上海

Email: [aslukorm@126.com](mailto:aslukorm@126.com), [asyu@fudan.edu.cn](mailto:asyu@fudan.edu.cn)

收稿日期：2016年1月7日；录用日期：2016年1月26日；发布日期：2016年1月29日

## 摘要

以尿素( $\text{CON}_2\text{H}_4$ )为沉淀剂，采用水热法合成 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料。该材料经过不同温度的煅烧后作为锂离子电池负极材料进行测试。扫描电镜图像显示经过 $600^\circ\text{C}$ 煅烧的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料是多孔的纳米片状。片状材料上的纳米孔洞使之形成二维的网状结构。电性能测试显示这种多孔纳米片状 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 以 $100\text{ mA/g}$ 电流密度循环50周后仍有 $824\text{ mAh/g}$ 的比容量。材料良好的电性能归因于其独特的二维网状结构。

## 关键词

$\text{Co}_3\text{O}_4$ ，多孔纳米片，负极，锂离子电池

## 1. 引言

锂离子电池具有高比能量和长寿命，被广泛用于各种电子设备和移动设备。目前，商用锂离子电池采用石墨作为负极材料，但是其容量难以满足不断增长的各种设备对电池容量的需求[1]-[3]。近年来，一些新的负极材料被用来替代原先的石墨材料，其中比较热门的材料有过渡金属氧化物 MO (M:Co, NiO, Cu, Fe)，这些过渡金属氧化物具有较高的比容量[4]。

其中， $\text{Co}_3\text{O}_4$ 比容量可达 $890\text{ mAh/g}$  [5] [6]，因此得到比较多的关注。但是 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的循环容量衰减较快，大倍率下容量较低，这是因为材料在充电和放电的过程中发生较大的体积变化。研究表明 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的微观结构和形貌对材料的性能有较大影响，所以有大量不同形貌的纳米结构 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 负极材料被合成出来，包括了纳米管状[7] [8]、纳米线状[9] [10]、纳米针状[11] [12]、纳米棒状[13]、纳米板状[14]和纳米球状[15]的材料。这些纳米结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料都具有比普通结构材料更好的电化学性能。

本文阐述了一种简单的水热处理法用以合成 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米片，首先用化学沉淀法获得前驱体，然后通过水热法和热处理得到最终材料。并详细研究获得的这种 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米片材料的物理形貌和电化学性能。

## 2. 试验部分

### 2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 多孔纳米片的制备

$0.87\text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.6\text{ g CON}_2\text{H}_4$ 和 $0.4\text{ g PEG-2000}$ 溶解在 $40\text{ ml}$ 去离子水中。溶液装入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中，加热到 $85^\circ\text{C}$ 保持 $8\text{ h}$ ，然后继续加热到 $200^\circ\text{C}$ 并保持 $16\text{ h}$ 。待水热釜自然冷却至室温后，将其中的沉淀物取出，用去离子水和乙醇分别冲洗3次，然后放入烘箱以 $70^\circ\text{C}$ 烘干。将烘干的材料放入马弗炉中煅烧 $3\text{ h}$ ，任其自然冷却至室温，即制得具有特殊微观形貌的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料。

### 2.2. 微观结构分析

采用扫描电镜(SEM, JEOL JSM-6390)观察制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料的形貌。通过X射线衍射仪(Brüker D8 Advance and Davinci Design X-ray diffractometer)获得 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料的晶体结构，操作条件：铜靶辐射 $\text{Cu K}\alpha$ 射线，波长 $1.5406\text{ \AA}$ ，扫描步进速度

$4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。

### 2.3. 电化学性能测试

电化学性能测试采用扣式模拟电池。锂片做对电极和辅助电极, 电解质为  $1\text{ mol/L}$  六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ), 溶剂为乙烯碳酸酯(EC)和二甲基碳酸乙烯酯(DMC)(体积比 1:1)混合溶液。以制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为活性物质, 与聚偏氟乙烯(PVDF)和碳黑(SUPER P)均匀混合, 质量比为 80:10:10, 用 N-2 甲基吡咯烷酮调制成膏状物后均匀地涂布在铜集流体上, 放入真空烘箱中  $80^{\circ}\text{C}$  干燥 4 h, 然后在  $10\text{ MPa}$  压力下进行压片, 放入真空烘箱中  $120^{\circ}\text{C}$  干燥 12 h 制得极片。扣式模拟电池在充满氩气的手套箱(Mikarouna, Superstar 1220/750/900)内组装完成, 隔膜采用聚丙烯微孔薄膜(Celgard 2300)。在电池程控测试仪(CT2001A 型, 武汉蓝电测试设备有限公司)上进行充放电性能测试, 充放电电流密度  $100\text{ mA/g}$ , 电压测量范围  $0.01\sim 3.5\text{ V}$ 。循环伏安测试采用 CHI660C 电化学工作站, 测量电压范围  $3.0\sim 0\text{ V}$ , 扫描速率  $0.2\text{ mV/s}$ 。

### 3. 结果与讨论

图 1(a)显示  $200^{\circ}\text{C}$  水热制得的前驱体的 SEM 图像, 在 PEG 的作用下前驱体呈片状。PEG 具有规则的链状结构, 能够吸附在金属氧化物胶体的表面。被 PEG 吸附的金属氧化物胶体在这些方向上的生长会受到抑制, 晶体的生长呈各项异性, 因此水热产物最终形成片状。图 1(b), 图 1(c) 和图 1(d)分别是在  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  的温度条件下煅烧后得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品。 $500^{\circ}\text{C}$  条件下获得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表面有许多凹坑; 当处理温度为  $600^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  薄片表面有许多孔洞, 形成二维网状结构; 然而当处理温度升高到  $700^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品没有了片状的结构, 而是形成了小碎片。 $600^{\circ}\text{C}$  煅烧得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  样品上的纳米孔洞是由于前驱体分解释放出水和二氧化碳时形成的, 而且在不同的处理温度下会得到不同的样品形貌。通过 SEM 图像, 可以清楚地看到, 在  $600^{\circ}\text{C}$  的处理温度下可以得到具有纳米孔洞的纳米片状材料。

对  $500^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  煅烧后制得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料分别进行了 XRD 的检测, 结果见图 2。对照  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的标准谱图(PDF Card No. 43-1003), 图 2 中所有的衍射峰均属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 晶格常数  $a = 8.084\text{ \AA}$  (space group  $\text{Fd}3\text{m}$  [227])。图中没有其他杂质峰, 主要的峰位于  $19.0^{\circ}$ 、 $31.3^{\circ}$ 、 $36.8^{\circ}$ 、 $44.8^{\circ}$ 、 $59.4^{\circ}$  和  $65.2^{\circ}$ , 分别对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶体的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)面。从图谱中可以看到, 随着煅烧温度从  $500^{\circ}\text{C}$  升到  $700^{\circ}\text{C}$ , 衍射峰变得越来越强, 表明材料结晶度越来越高。经过 Scherrer 公式的计算,  $500^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料的平均微晶尺寸分别为 26、29 和 44 nm。

图 3 是不同温度下获得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料制成电极的首圈充放电曲线。三种材料的放电曲线非常相似, 说明是发生了同样的电化学反应。首次放电曲线在  $1.1\text{ V}$  (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 有一个明显的平台, 然后是一段斜坡, 斜坡表示了固体电解质界面膜(SEI 膜)的生成过程, 也是造成不可逆容量的主要原因。 $500^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料制成的电极的首次放电比容量分别为  $1163\text{ mAh/g}$ 、 $1377\text{ mAh/g}$  和  $1037\text{ mAh/g}$ , 都大于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的理论容量( $891\text{ mAh/g}$ ), 多出的容量是由于形成 SEI 膜和部分锂离子陷入材料表面缝隙。三种  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料的充电曲线也比较相似, 比容量分别为  $800\text{ mAh/g}$ 、 $871\text{ mAh/g}$  和  $611\text{ mAh/g}$ , 因此库伦效率分别为 68.8%、63.3% 和 59.0%。

图 4 显示了  $600^{\circ}\text{C}$  制得的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片材料电极的循环伏安曲线的前三次循环, 扫描速度  $0.2\text{ mV/s}$ , 电压范围  $0\sim 3\text{ V}$  (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )。首次还原过程中在  $0.8\text{ V}$  有一个强的还原峰, 对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转化为 Co 的过程( $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{Li}_2\text{O}$ )



以及 SEI 膜的形成过程, SEI 膜主要由氧化乙烯聚合物、LiF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ROCO<sub>2</sub>Li 等构成[16]。首次氧化过程中在 2.04 V 有氧化峰, 对应于反应过程  $3\text{Co} + 4\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Li}^+ + 8\text{e}^-$ 。在随后的循环中, 还原峰和氧化峰强度越来越弱, 但峰的位置基本相同。

图 5 是 500°C、600°C 和 700°C 制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料制成的电极在 100 mA/g 电流密度下的循环容量曲线。可以发现 600°C 制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料有最好的循环性能, 首次放电容量为 872 mAh/g, 50 周后还有 824 mAh/g。500°C 和 700°C 制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料循环 50 周后剩余容量分别为 508 mAh/g 和 445 mAh/g。600°C 制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的良好性能归因于其特殊的多孔纳米片结构。片状结构及其上的孔洞形成一种网状结构, 这种结构让电解液易于进入材料内部, 增大了电极和电解液之间的接触面积, 减小了锂离子的扩散距离。而且多孔的结构还能缓解循环过程中的体积变化, 减缓材料的粉化速度。前面这些因素提高了材料的电化学性能。对 600°C 制备的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料还进行了高倍率的放电性能测试, 结果见图 6。测试中每个倍率有 10 个循环, 电流密度分别为 100 mA/g、200 mA/g、400 mA/g、600 mA/g 和 800 mA/g, 对应的平均循环容量为 842 mAh/g、785 mAh/g、707 mAh/g、546 mAh/g、454 mAh/g, 均高于石墨材料的容量。当电流密度回到 100 mA/g 时, 其容量可恢复到 851 mAh/g, 表明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 多孔纳米片材料具有良好的充放电倍率性能。

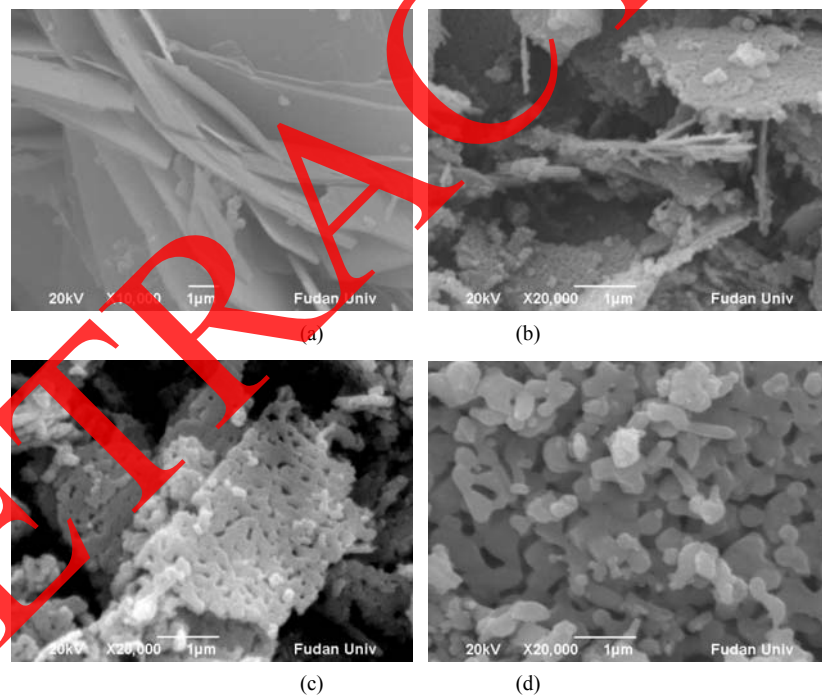


Figure 1. SEM images of the precursor obtained at 200°C (a), and the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials prepared by at 500°C (b), 600°C (c) and 700°C (d)

图 1. 200°C 水热获得的前驱体(a), 以及 500°C (b), 600°C (c) 和 700°C (d) 制得的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的 SEM 图像

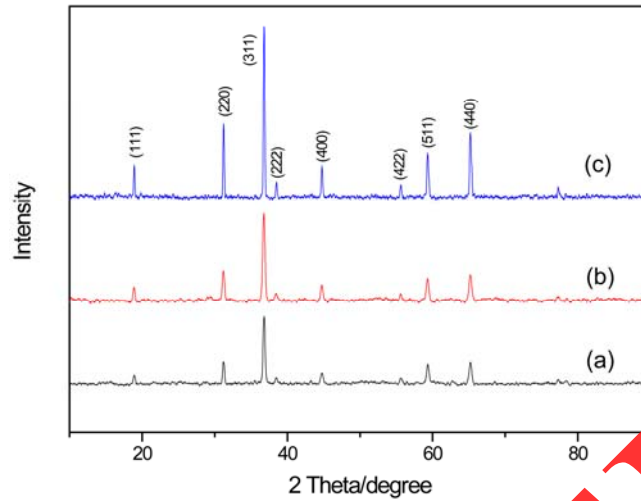


Figure 2. XRD pattern of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials prepared by at  $500^\circ\text{C}$  (a),  $600^\circ\text{C}$  (b) and  $700^\circ\text{C}$  (c)

图 2.  $500^\circ\text{C}$  (a)、 $600^\circ\text{C}$  (b) 和  $700^\circ\text{C}$  (c) 制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料的 XRD 图谱

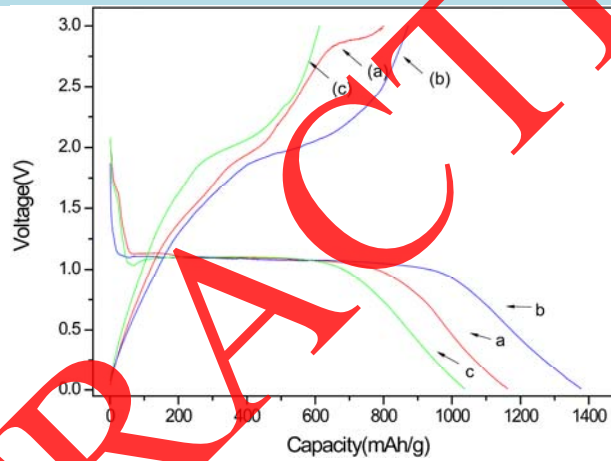


Figure 3. The first discharge and charge curves of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials prepared by at  $500^\circ\text{C}$  (a),  $600^\circ\text{C}$  (b) and  $700^\circ\text{C}$  (c)

图 3.  $500^\circ\text{C}$  (a)、 $600^\circ\text{C}$  (b) 和  $700^\circ\text{C}$  (c) 制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料的首次充放电曲线

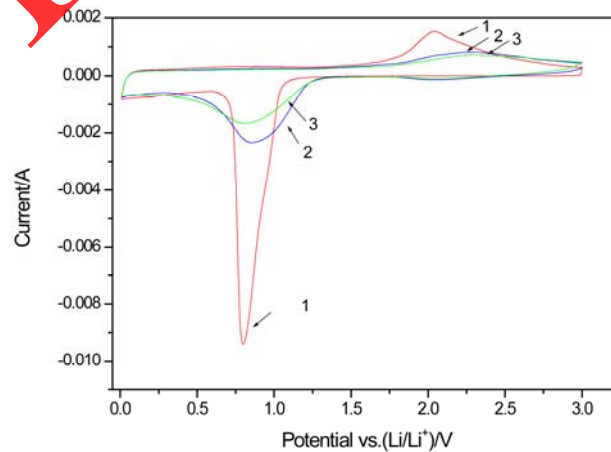
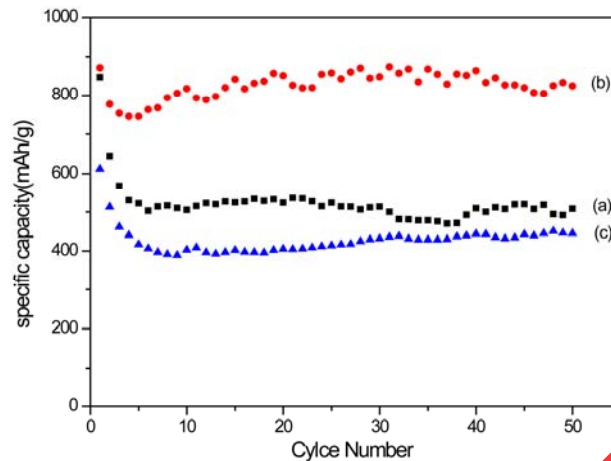


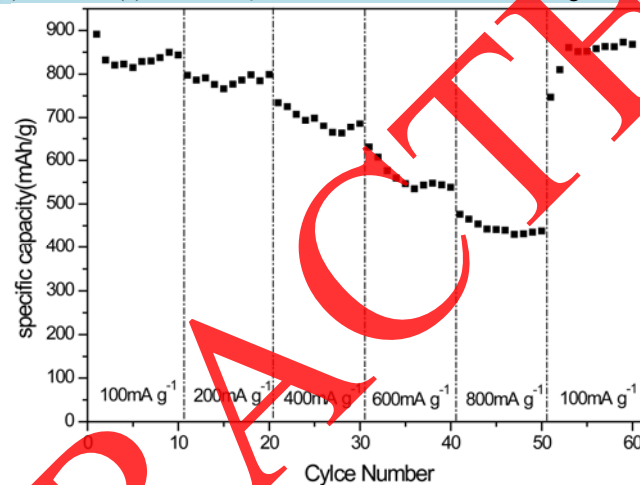
Figure 4. Cyclic Voltammograms of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrode materials prepared by at  $600^\circ\text{C}$  measured between 0 and 3 V at the scan rate of  $0.2 \text{ mV/s}$

图 4.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片材料在扫描速度为  $0.2 \text{ mV/s}$  时的循环伏安曲线



**Figure 5.** Cycling performance of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials prepared by at  $500^\circ\text{C}$  (a),  $600^\circ\text{C}$  (b) and  $700^\circ\text{C}$  (c) at the current density of  $100\text{ mA/g}$

**图 5.**  $500^\circ\text{C}$  (a)、 $600^\circ\text{C}$  (b) 和  $700^\circ\text{C}$  (c) 制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料制成的电极在  $100\text{ mA/g}$  电流密度下的循环容量曲线



**Figure 6.** The electrochemical performance of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  materials prepared by at  $600^\circ\text{C}$  by multiple step galvanostatic testing (at current density of  $100, 200, 400, 600, 800\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  and then return to the  $100\text{ mA/g}$  step by step)

**图 6.**  $600^\circ\text{C}$  制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料在不同倍率下的容量曲线(电流密度为  $100\text{ mA/g}$ 、 $200\text{ mA/g}$ 、 $400\text{ mA/g}$ 、 $600\text{ mA/g}$ 、 $800\text{ mA/g}$ ，最后回到  $100\text{ mA/g}$ )

#### 4. 结论

本文制备了一种多孔纳米片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料作为锂离子电池负极材料。首先通过一种简单的水热法在尿素( $\text{CON}_2\text{H}_4$ )的作用下获得前驱体，再经过  $600^\circ\text{C}$  的高温煅烧处理得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料。这种  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料是纳米片状，其上有大量的纳米孔洞，形成了三维的网状结构。电化学性能测试显示多孔纳米片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料在  $100\text{ mA/g}$  电流密度下 50 次循环后比容量有  $824\text{ mAh/g}$ 。多孔纳米片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料良好的电化学性能归因于其二维网状结构，该结构可以使材料与电解液更好的接触，缩短锂离子的扩散路径，减缓材料的体积变化。

#### 参考文献 (References)

- [1] Scrosati, B. (1995) Challenge of Portable Power. *Nature*, **373**, 557-558. <http://dx.doi.org/10.1038/373557a0>
- [2] Luo, J.Y., Xiong, H.M. and Xia, Y.Y. (2008)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanorods, Nanorhorn Microspheres, and Hollow Nanospheres as Enhanced Cathode Materials of Lithium Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 12051-12057. <http://dx.doi.org/10.1021/jp800915f>
- [3] Nelson, R.F. (2000) Power Requirements for Batteries in Hybrid Electric Vehicles. *Journal of Power Sources*, **91**, 2-26. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00483-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00483-3)



- [4] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.M. (2000) Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials Forlithium-Ion Batteries. *Nature*, **407**, 496-499. <http://dx.doi.org/10.1038/35035045>
- [5] Wang, X., Yu, L.J., Wu, X.L., Yuan, F.L., Gao, Y.G., Ma, Y. and Yao, J.N. (2009) Synthesis of Single-Crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Octahedral Cages with Tunable Surface Aperture and Their Lithium Storage Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 15553-15558. <http://dx.doi.org/10.1021/jp904652m>
- [6] Guo, B., Li, C.S. and Yuan, Z.Y. (2010) Nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Materials: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behaviors as Anode Reactants in Rechargeable lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 12805-12817. <http://dx.doi.org/10.1021/jp103705q>
- [7] Li, W.Y., Xu, L.N. and Chen, J. (2005)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors. *Advanced Functional Materials*, **15**, 851-857. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400429>
- [8] Du, N., Zhang, H., Chen, B., Wu, J., Ma, X., Liu, Z., Zhang, Y., Yang, D., Huang, X. and Tu, J. (2007) Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanotubes Derived From  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  Clusters on Carbon Nanotube Templates: A Highly Efficient Material For Li- Battery Applications. *Advanced Materials*, **19**, 4505-4509. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200602513>
- [9] Zhang, H., Wu, J., Zhai, C., Ma, X., Du, N., Tu, J. and Yang, D. (2008) From Cobalt Nitrate Carbonate Hydroxide Hydrate Nanowires to Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanorods for High Performance Lithium-Ion Battery Electrodes. *Nanotechnology*, **19**, 035711. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035711>
- [10] Lou, X.W., Deng, D., Lee, J.Y., Feng, J. and Archer, L.A. (2008) Self-Supported Formation of Needlelike  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Materials*, **20**, 258-262. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200702412>
- [11] Lou, X.W., Deng, D., Lee, J.Y. and Archer, L.A. (2008) Thermal Formation of Mesoporous Single-Crystal  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nano-Needles and Their Lithium Storage Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4397-4401. <http://dx.doi.org/10.1039/b810093d>
- [12] Yao, W., Yang, J., Wang, J. and Nuli, Y. (2008) Multilayered Cobalt Oxide Platelets for Negative Electrode Material of a Lithium-Ion Battery. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, A903-A908. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2987945>
- [13] Nam, K.T., Kim, D.W., Yoo, P.J., Chiang, C.Y., Meehthong, N., Hammond, P.T., Chiang, Y.M. and Belcher, A.M. (2006) Virus-Enabled Synthesis and Assembly of Nanowires for Lithium Ion Battery Electrodes. *Science*, **312**, 885- 888. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1122716>
- [14] Li, Y., Tan, B. and Wu, Y. (2008) Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability. *Nano Letters*, **8**, 265-270. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0725906>
- [15] Liu, Y., Mi, C., Su, L. and Zhang, X. (2008) Hydrothermal Synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Microspheres as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **53**, 2507-2513.
- [16] Gachot, G., Grugeon, S., Armand, M., Pilard, S., Guenot, P., Tarascon, J.M. and Laruelle, S. (2008) Deciphering the Multi-Step Degradation Mechanisms of Carbonate-Based Electrolyte in Li Batteries. *Journal of Power Sources*, **178**, 409-421.