

# 草酸共沉淀法制备三元正极材料及不同沉淀剂的对比

刘浩文,乐琦,吴瑞,韩小彦

(中南民族大学 化学与材料科学学院 武汉 430074)

**摘要** 为探讨  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  更加方便的合成过程,研究了草酸、氢氧化物的共沉淀法,通过 XRD 表征了不同煅烧温度下材料结构,并探讨了其电化学性能。结果表明:锂离子不能与过渡金属离子通过草酸共沉淀,须进行二次添加,在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧温度下具有最佳的层状结构。充放电性能测试( $2.5\sim 4.3\text{ V}$ ,  $70\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )表明该温度下制备的材料具有最高的初始容量( $143.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和较好的循环性能。用草酸盐、碳酸盐、氢氧化物前驱体均能制备出结构良好的正极材料,草酸沉淀法制备的材料容量与氢氧化物沉淀法相当,但容量保持率更高。

**关键词** 共沉淀法; 锰酸镍钴锂; 氢氧化物; 草酸

中图分类号 O646.54 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)02-0016-04

## Preparation of Ternary Cathode Material by Oxalic Acid Coprecipitation Method and Comparison of Different Precipitating Agents

Liu Haowen, Le Qi, Wu Rui, Han Xiaoyan

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** To develop more convenient synthesis process for  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , oxalic acid and hydroxide coprecipitation methods were studied respectively. The structures of the composites were characterized by XRD, and their electrochemical properties were also investigated. The results showed that Li could not coprecipitate with transition metal ions without the addition of it for a second time. It had the best layered structure at a calcination temperature of  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Electrical performance test ( $2.5\sim 4.3\text{ V}$ ,  $70\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) also confirmed that the material prepared at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  had the highest initial capacity ( $143.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and good cycling performance. Moreover, cathode materials with good structure integrity could be prepared from oxalate, carbonate, and hydroxide precursors. The capacity of oxalic acid precipitated material was equivalent with that obtained from hydroxide, but the former had higher capacity retention rate.

**Keywords** coprecipitation method;  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ; hydroxide; oxalate

锂离子电池作为当前一种重要的离线能源,被广泛应用于手机、平板、笔记本电脑、电子书及新兴随身穿戴智能设备等<sup>[1]</sup>,人们期望这些离线设备在不改变体积,甚至缩小体积的情况下,能存储更多能量,具备有更广泛的适用范围以应对各种使用条件,因此,使用寿命更长的锂离子电池是未来发展方向<sup>[2,3]</sup>。

由于正极材料的容量远低于负极材料,正极材料成为制约锂离子电池能量密度提高的瓶颈<sup>[4]</sup>。相较于传统商业正极材料钴酸锂,三元正极材料  $\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$  成本更低,环境危害更小,脱颖而出成

为未来锂离子电池主要的正极材料<sup>[5]</sup>。然而,三元材料一般以氢氧化物为沉淀剂制备  $[\text{NiCoMn}](\text{OH})_2$  前驱体<sup>[6-8]</sup>,由于二价锰离子在碱性条件下极易被氧化为四价锰,会破坏前驱体的结晶生长,影响最终产品性能,故需要在惰性气氛保护下进行,增加了原料成本和工艺难度。

Zhang 等<sup>[6]</sup>以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作沉淀剂合成了球形三元正极材料,探究了不同合成条件对产物电化学性能的影响。Wang 等<sup>[7]</sup>以  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为沉淀剂合成了球形度很好的正极材料,研究了不同的合成条件对产物的粒径、球形度的影响。Li 等<sup>[8]</sup>以草酸为沉淀

收稿日期 2017-09-22

作者简介 刘浩文(1973-)男,副教授,博士,研究方向:功能材料,E-mail: liuhwchem@mail.seuc.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(2150328)

剂,通过水热反应制备了颗粒较细的富锂三元正极材料,表现出较好的电化学性能。值得注意的是,草酸水热法的合成路线复杂而繁琐,但Ni、Co、Mn的草酸盐均为水相的不溶物,在酸性条件下,含Mn草酸盐 $MnC_2O_4$ 不会被氧化。鉴于此,本文以草酸作为沉淀剂,以共沉淀法制备三元正极材料,并比较不同沉淀剂得到的碳酸盐前驱体和氢氧化物前驱体对产物电化学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品、试剂和仪器

乙酸镍 $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、乙酸锰 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、乙酸钴 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、氢氧化锂LiOH(A.R,国药集团化学试剂有限公司)、草酸 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (A.R,天津永大化学试剂有限公司)。

X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, 日本电子株式会社)、X射线光电子能谱(XPS, Thermo VG MultiLab 2000, 美国)、透射电子显微镜(TEM, FEI, TECNAI G<sup>2</sup>20 S-Twin, 美国)、充放电测试仪(RFT-5 V/10 mA, 山东路华电子)、手套箱(MB10, 德国布劳恩)。

### 1.2 样品的制备

按物质的量 $r(Li: Ni: Co: Mn) = 2.1: 1: 1: 1$ 配置混合乙酸盐溶液A及摩尔浓度为乙酸盐溶液A一半的草酸溶液B,将溶液A、B同时向40℃水浴中的圆底烧瓶滴加并保持一定搅拌速率,滴加结束后,恒温搅拌保持8 h,经过滤、洗涤,干燥得前驱体,再经过800℃煅烧16 h得产品C1。

以相同方式制备不含Li的前驱体,将干燥的前驱体与适量LiOH混合,于800、850、900℃下煅烧得产品C2、C3、C4。

### 1.3 不同沉淀剂的制备

按照1:1:1:1的摩尔比准确称取适量的 $LiCH_3COO$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$ 、 $Co(CH_3COO)_2$ 、 $Mn(CH_3COO)_2$ 溶于蒸馏水中配制为 $c(M) = 0.6 mol \cdot L^{-1}$ ( $M = Ni + Co + Mn$ )的溶液A。配制 $c(OH^-) = 1.2 mol \cdot L^{-1}$ 的NaOH溶液B1,  $c(HCO_3^-) = 1.2 mol \cdot L^{-1}$ 的NaHCO<sub>3</sub>溶液B2。配置pH约为9~10的氨水溶液C。为保证过渡金属离子完全沉淀,溶液B1、B2浓度均过量5%。

取约20 mL的溶液C为底液,加至圆底烧瓶,于40℃的恒温水浴中加热,并以一定的速率进行磁

力搅拌,分别将50 mL的溶液A、溶液B1、溶液C置于3支恒压滴定漏斗中,同时以极慢且相同的速率向圆底烧瓶中滴加,滴加完毕后继续反应8 h,将所得沉淀过滤、洗涤,干燥得前驱体。

以上述相同的过程(不使用氨水)制备碳酸盐前驱体,将前驱体与过量5%的LiOH混合,并于850℃下煅烧16 h,分别得不同沉淀剂终产物C5(氢氧化物前驱体所得)、C6(碳酸盐前驱体所得)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同掺锂方式的XRD分析

文献[7]中的制备水热法过程较复杂,Ni、Co、Mn的草酸盐在水和弱酸中均为不溶物,Li的草酸盐为难溶物,故先将Li与Ni、Co、Mn共沉淀,制备了材料C1,结果见图1。图1中不仅样品的衍射峰位置与三元材料标准卡片(PDF#87-1564)存在差异,且特征峰强度相差巨大,有明显非三元材料的杂峰。(003)面的衍射峰强度积弱,而(104)面的衍射峰强度较强,是典型的Li欠缺的表现<sup>[4]</sup>,由于草酸锂在水和弱酸性条件下仅为难溶,推断Li难以与Ni、Co、Mn共沉淀,Li会大量流失,导致最终产物并非理想中的三元材料。

实验遂进行分步制备,先将Ni、Co、Mn三种过渡金属元素进行共沉淀,制备其草酸盐前驱体,再进行二次混锂煅烧,得样品C2的粉末,XRD特征峰位置与标准卡片匹配良好,但(006)/(012)和(018)/(110)两组衍射峰分峰程度很差,说明800℃的煅烧温度下,材料的层状结构与结晶度不佳。因此,需要优化煅烧条件获得更加理想的材料。

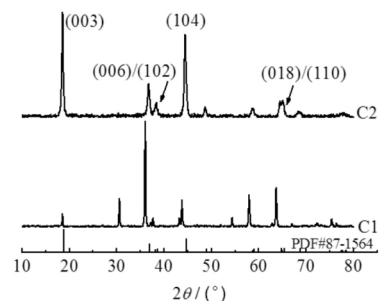


图1 不同掺锂方式所制备的样品C1、C2的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of sample C1 and C2 prepared by different Li-doped way

### 2.2 不同煅烧温度XRD分析

将材料分别于800、850、900℃下进行煅烧,所得样品粉末XRD结果见图2。如图2所示:当煅烧温度为850℃时,样品C3的XRD图谱最佳,峰位和峰

型均能与标准卡片 (PDF#87-1564) 相匹配,与 800 °C 所得样品 C2 不同,C3 的(006)/(012)和(018)/(110)两组衍射峰分峰良好,峰型较为尖锐,C3 的(003)/(104)衍射峰较大,说明提高煅烧温度能提高材料的结晶化程度和层状结构并优化阳离子有序程度,减少混排,层状结构越完整,结晶度越高,阳离子越有序,说明材料电化学性能越好<sup>[9]</sup>.当煅烧温度提高到 900 °C 时,材料结构劣化,(003)/(104)衍射峰比减小,(006)/(012)和(018)/(110)两组衍射峰分峰程度减小,衍射峰宽化.且样品 C2 与 C3 经煅烧得到细腻的黑色粉末,而 C4 样品严重结块,表面呈黑灰色.因此,预计 C3 样品电性能最佳,而 C2,C4 较差.

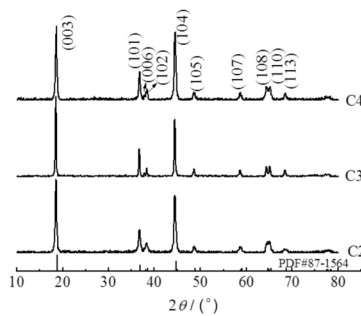


图 2 不同煅烧温度所制备的样品 C2,C3,C4 的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of sample C2,C3 and C4 prepared under different calcination temperatures

### 2.3 不同煅烧温度的首次充放电

为研究不同煅烧温度所得材料的电化学性能,将 C2,C3,C4 样品装配为 CR2025 型扣式电池进行充放电测试.图 3 为 3 种材料的首次充放电曲线,测试电压范围为 2.5~4.3 V,电流密度为 0.5 C(70 mA·g<sup>-1</sup>).由图 3 可知:800 °C 所得样品 C2 的初始充放电容量为 154.1,128.7 mAh·g<sup>-1</sup>,首次充放电效率为 83.5%;850 °C 所得样品 C3 的初始充放电容量为 167.1,143.4 mAh·g<sup>-1</sup>,首次充放电效率为 85.8%;900 °C 所得样品 C4 的初始充放电容量为 97.4,72.3 mAh·g<sup>-1</sup>,首次充放电效率为 74.2%.故 C3 样品有较高的初始充放电容量和首次充放电效率,符合 XRD 推断,850 °C 煅烧所得样品具有最佳的电化学性能.

### 2.4 不同煅烧温度的循环性能

图 4 为三种材料进行恒流充放电测试 20 圈循环的循环性能图,电压范围为 2.5~4.3 V,电流密度为 0.5 C(70 mA·g<sup>-1</sup>).由图 4 可见:经过 20 圈的充放电循环,800 °C 所得样品 C2 的放电容量保持率为 97.48% (128.7~125.4 mAh·g<sup>-1</sup>),850 °C 所得样品

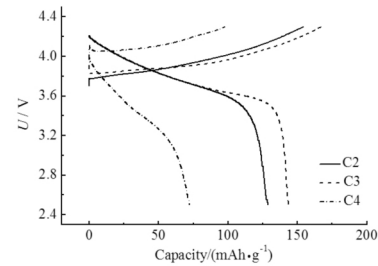


图 3 不同煅烧温度所得样品 C2,C3,C4 的首次充放电曲线  
Fig.3 Initial charge-discharge curves of the sample C2,C3 and C4 synthesized under different calcination temperatures

C3 的放电容量保持率为 98.29% (143.4~141.0 mAh·g<sup>-1</sup>),800 °C 所得样品 C2 的放电容量保持率为 98.62% (72.3~71.4 mAh·g<sup>-1</sup>).C3 具有最高的放电容量和较高的容量保持率,说明 850 °C 是最佳的制备三元正极材料的煅烧温度,印证了前文 C3 具有最佳的电化学性能的推断.

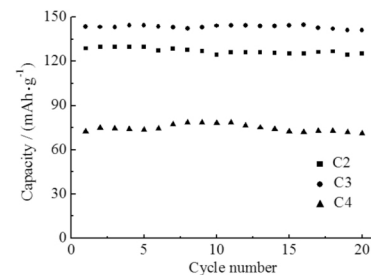


图 4 不同温度所得样品 C2,C3,C4 的循环性能  
Fig.4 Cycling performances of the sample C2,C3 and C4 synthesized under different calcination temperatures

### 2.5 不同沉淀剂的 XRD 分析

通过不同沉淀剂制得的三元正极材料的 XRD 图谱结果见图 5.如图 5 所示:3 种材料的 XRD 均能与标准卡片 (PDF#87-1564) 对应且峰型尖锐,说明 3 个样品均为类  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 岩盐结构的材料,属六方晶系的  $R\bar{3}m$  点群结构.3 种材料的图形相似,其(006)/(102)和(018)/(110)两组衍射峰均呈现出较好的裂分状态,表明 3 种材料均具有较好的结晶度与层状结构.其中 C5 的(006)/(102)和(018)/(110)两组衍射峰基本裂分到底,其次是 C3 和 C6,说明所制得的 3 种材料的结晶度和层状结构的良好程度由高到低为氢氧化物沉淀法>草酸沉淀法>碳酸沉淀法.而通过对 XRD 数据进行精修和计算 (Jade Version 6.5),得 3 种材料的粒径  $D$ (C3) = 47.2 nm, $D$ (C5) = 75.0 nm, $D$ (C6) = 50.5 nm (由于材料中含有 Ni 和 Co 而具有一定的磁性,无法进行扫描电镜和透射电镜的表征,故通过 XRD 精修计算材料的尺寸).由此预计 3 种材料均能有较好的电化

学表现.

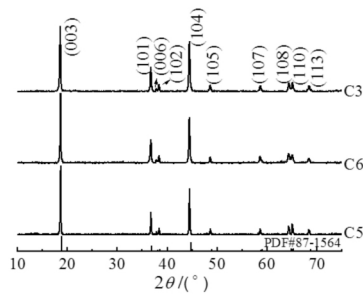


图 5 不同沉淀剂所制备的样品 C3 ,C5 ,C6 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of sample C3 ,C5 and C6 prepared by different precipitators

## 2.6 不同沉淀剂制得材料的首次充放电

不同沉淀剂所制得的样品的首次充放电曲线结果见图 6.如图 6 所示:电压测试范围为 2.5~4.3 V, 电流密度为  $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ .草酸盐前驱体所得样品的初始充放电容量为  $167.1, 143.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次充放电效率为 85.8%;氢氧化物前驱体所得样品的初始充放电容量为  $163.2, 145.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次充放电效率为 89.4%;碳酸盐前驱体所得样品的初始充放电容量为  $170.3, 141.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次充放电效率为 82.8%.三者初始的充电容量与放电容量相近,其中 C6 的首次充放电效率最低.而 C3 材料的充放电平台均稍稍高于 C5 ,C6.因此,预计碳酸盐前驱体所得材料的电化学性能相对较差,而草酸沉淀法所得材料的电化学性能应与氢氧化物沉淀法相近.

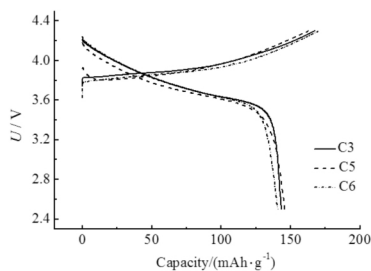


图 6 不同沉淀剂所得样品 C3 ,C5 ,C6 的首次充放电曲线

Fig.6 Initial charge-discharge curves of the sample C3 ,C5 and C6 synthesized by different precipitators

## 2.7 不同温度所得样品的循环性能

图 7 为对不同沉淀剂所制得材料进行恒流充放电测试 50 圈循环的循环性能图,电压范围为 2.5~4.3 V, 电流密度为  $0.5 \text{ C} (70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1})$ .由图 7 可见:经过 50 次充放电循环,草酸盐前驱体所得样品 C3 的放电容量保持率为 92.8% ( $143.4 \sim 133.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),氢氧化物前驱体所得样品 C5 的放电容量保持

率为 85.3% ( $142.9 \sim 121.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),碳酸盐前驱体所得样品 C6 的放电容量保持率为 75.26% ( $141.0 \sim 106.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

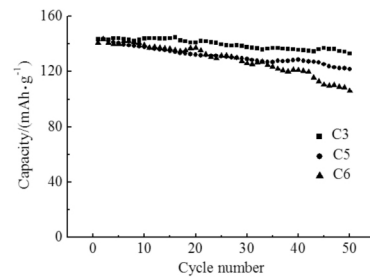


图 7 不同沉淀剂所得样品 C3 ,C5 ,C6 的循环性能

Fig.7 Cycling performances of the sample C3 ,C5 and C6 synthesized by different precipitators

循环性能  $\text{C3} > \text{C5} > \text{C6}$ ,与 XRD 图谱期望不完全相符,XRD 显示:粒径上  $\text{C5} > \text{C3} > \text{C6}$ .但值得注意的是,经计算  $D(\text{C3}) = 47.2 \text{ nm}$ ,  $D(\text{C5}) = 75.0 \text{ nm}$ ,一般来说,较小的材料粒径意味着较短的 Li 迁移路径,使得  $\text{Li}^+$  在晶体的嵌入和脱出更具有可逆性,有助于发挥材料的电化学性能<sup>[5]</sup>.因此,草酸沉淀法所制得的材料有着更好的循环性能.

影响材料的粒径的原因是由于草酸盐前驱体在煅烧过程中失去  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,碳酸盐前驱体失去  $\text{CO}_3^{2-}$ ,氢氧化物前驱体失去  $\text{OH}^-$ , $V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > V(\text{CO}_3^{2-}) > V(\text{OH}^-)$ ,故草酸盐前驱体所得产物则可能更为疏松.用氢氧化物沉淀法制备的时候未进行严格气氛保护, $\text{Mn}^{2+}$  在沉淀过程中被氧化也影响产物的形貌和粒径.因此 C5 样品的粒径较大而 C3 样品的粒径较小,草酸沉淀法能够获得粒径更小,循环性能更好的三元正极材料.

## 3 结语

本文通过优化制备条件,用草酸作沉淀剂成功合成了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,并通过不同煅烧温度的 XRD 表征和电化学性能测试比较,并以同法改变沉淀剂制备了不同的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  产品.结果表明:850 °C 是最适宜的煅烧温度,3 种方法所得产品均有较好的结构,草酸沉淀法所制得的材料有着较好的电化学性能.草酸沉淀法较氢氧化物沉淀法相对简单易操作,并能获得性能较好的材料,可作为氢氧化物沉淀法有效的替代方法,应用于生产实际,降低生产成本.

(下转第 53 页)

的吞噬能力,且呈现良好的量效关系。TNF- $\alpha$ , IL-1 $\beta$ , IL-6 是主要参与炎症和机体免疫应答的细胞因子,主要由巨噬细胞分泌<sup>[8,11]</sup>,在 LPS 的刺激下,环磷酰胺所致免疫抑制模型小鼠的巨噬细胞分泌 IL-6 和 TNF- $\alpha$  的能力降低,而黄精多糖则能剂量依赖性地拮抗这种抑制作用。

综上所述,黄精多糖能通过提高环磷酰胺所致免疫功能低下小鼠的脾脏、胸腺指数,单独或协助增强 ConA 刺激下的脾脏和胸腺细胞的增殖能力,上调巨噬细胞的吞噬能力和增强 IL-6 和 TNF- $\alpha$  的分泌,显著缓解了环磷酰胺所致小鼠的免疫低下,本研究为黄精多糖改善肿瘤化疗患者免疫功能低下的临床应用及其产品开发提供了科学的实验依据。

#### 参 考 文 献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2015:138-139.
- [2] 何才通,李文. 黄精多糖药理功效研究进展[J]. 新中医,2014(3):196-199.
- [3] 张长城,赵海霞,姜美杰,等. 竹节参多糖对环磷酰胺致免疫低下小鼠的恢复作用研究[J]. 中药材,2011,34(1):91-94.
- [4] 任汉阳,薛春苗,张瑜,等. 黄精粗多糖对温热药致阴虚模型小鼠免疫器官重量及血清中 IL-2 含量的影响[J]. 河南中医学院学报,2004,19(3):12-13.
- [5] 邓旭坤,江善青,穆俊,等. 山楂多糖的成分测定及其单糖组分分析研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2017,36(3):52-56.
- [6] 姚文琴,王定瑜,刘元忠,等. 狭叶崖爬藤对类风湿关节炎大鼠的免疫调节作用[J]. 医药导报,2016,35(2):141-143.
- [7] 冯新玲,陈科力,李娟. 龙蔓藤茶增强免疫力功能的实验研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2016,35(1):67-69.
- [8] 贾林,陆金健,周文雅,等. 桔梗多糖对环磷酰胺诱导的免疫抑制小鼠的免疫调节[J]. 食品与机械,2012,28(3):112-114.
- [9] 程卓,赵文豪,吕叙鹏,等. 石见穿多糖对环磷酰胺诱导小鼠免疫低下的调节作用[J]. 中药材,2016,39(1):183-187.
- [10] Schepetkin I A, Quinn M T. Botanical polysaccharides: macrophage immunomodulation and therapeutic potential[J]. Int Immunopharmacol,2006,6(3):317-333.
- [11] Liu J, Qi Y, Zheng L, et al. Xinfeng capsule improves pulmonary function in ankylosing spondylitis patients via NF- $\kappa$ B-iNOS-NO signaling pathway[J]. J Tradit Chin Med,2014,34(6):657-665.

(责任编辑 刘 钊)

(上接第 19 页)

#### 参 考 文 献

- [1] Florian S, Prasant K, N Evan M, E et al. Study of cathode materials for lithium-ion batteries: Recent progress and new challenges[J]. Inorganics,2017,5(2):32-41.
- [2] Yuan X, Xu Q, J Liu X, et al. Excellent rate performance and high capacity of Mo doped layered cathode material Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub>, derived from an improved coprecipitation approach[J]. Electrochim Acta,2016,207:120-129.
- [3] 刘浩文,刘荷芬,乐琦,等. 微波法合成蝴蝶型超细 CeO<sub>2</sub>及其性能研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2016,35(3):17-20.
- [4] Rosedhi N D, Idris N H, Rahman M M, et al. Disordered spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode with improved rate performance for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta,2016,206:374-380.
- [5] Han X, Meng Q, Sun T, et al. Preparation and electrochemical characterization of single-crystalline spherical LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> powders cathode material for Li-ion batteries[J]. J Power Sources,2010,195(10):3047-52.
- [6] Zhang S, Deng C, Fu B L, et al. Synthetic optimization of spherical Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> prepared by a carbonate co-precipitation method[J]. Powder Technol,2010,198(3):373-380.
- [7] Wang T, Liu Z H, Fan L, et al. Synthesis optimization of Li<sub>1+x</sub>[Mn<sub>0.45</sub>Co<sub>0.40</sub>Ni<sub>0.15</sub>]O<sub>2</sub> with different spherical sizes via co-precipitation[J]. Powder Technol,2008,187(2):124-129.
- [8] Zheng Z, Guo X D, Chou S L, et al. Uniform Ni-rich LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> porous microspheres: Facile designed synthesis and their improved electrochemical performance[J]. Electrochim Acta,2016,191:401-410.
- [9] Ellis B, Subramanya Herle P, Rho Y H, et al. Nanostructured materials for lithium-ion batteries: Surface conductivity vs. bulk ion/electron transport[J]. Faraday Discuss,2007,134:119-141.

(责任编辑 刘 钊)