

试验研究

氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 复合正极材料及其性能董恩华^{1,2}, 纪鸿文^{1,2}, 刘秉国^{1,2}, 宇文超^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 为提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能, 采用氧化石墨烯进行包覆正极材料试验, 并利用热重分析、扫描电镜分析、材料首次放电曲线、循环性能曲线和倍率性能曲线研究了氧化石墨烯包覆量对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料结构形貌以及电化学性能的影响。结果表明, 当氧化石墨烯添加量为 8% 时, 以 0.2C 倍率、2.75~4.3 V 电压平台下首次放电容量达到 165.37 mAh/g, 在经过 30 圈循环后, 容量保持率高达 96.50%, 在倍率为 0.5C、1C 条件下, 经过 30 次循环后容量保持率分别为 95.2%、92.89%, 且在不同电流密度下材料的循环性能较好, 具有优良倍率性能。

[关键词] 微波; 氧化石墨烯; 正极材料; 首次放电容量; 循环性能; 容量保持率; 倍率性能

[中图分类号] TM912 [文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2020)03-0121-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.020

0 引言

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 很好地构成了 $\text{LiNiO}_2/\text{LiCoO}_2/\text{LiMnO}_2$ 材料的固溶体系, 兼容了 3 种材料的优点且弥补了单类材料作为正极材料的不足, 由于其优异的电化学性能, 且放电平台平稳、工作电压较宽、安全性能高等特点, 使其成为备受欢迎的锂电池正极材料^[1-8]。

锂离子电池正极材料制备方法中, 传统高温固相法尽管操作简单、成本低廉, 但制备出的正极材料晶

粒尺寸较大, 分布不均匀, 导致 Li^+ 在正负极的嵌入脱出困难, 进而影响材料的充放电效率; 同时, 在高电流密度下, 由于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料自身的电导率较低, 经过多次循环, 其容量保持率下降, 循环性能变差^[9-13]。为了解决上述问题, 引入了微波加热的方法, 微波加热作为一种新型绿色加热方式, 具有整体性、选择性和高效性等优点。Nakayama M^[14] 采用微波加热合成了粒度较细(0.2~0.5 μm) 且粒度分布均匀的 LiMn_2O_4 材料。已有相关研究表明微波加热技术在锂电正极材料合成中具有积极的作用, 有文献表明通过微波烧结得到的 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料, 锂的损失更小, 材料性能更优越^[15]。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料, 其拥有众多优异性能: 电子迁移率大、电阻率小、高比表面积比等。由于 Li^+ 可以储存在石墨烯片层的两侧且形成 LiC_3 化合物, 且石墨烯片层也为 Li^+ 提供了大量的嵌入和脱出的空穴, 所以石墨烯具有优良的储锂性

[收稿日期] 2021-12-11

[作者简介] 董恩华(1997—), 男, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池制备以及废旧锂离子电池再利用等工作。

[通信作者] 刘秉国(1969—), 男, 云南昆明人, 博士, 教授, 主要从事有色金属冶炼、资源综合利用、微波、超声波冶金过程强化以及冶金材料制备等研究。

[引用格式] 董恩华, 纪鸿文, 刘秉国, 等. 氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 复合正极材料及其性能[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 121-127.

能^[16]。王继贤等^[17]通过喷雾干燥法制备石墨烯包覆富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.26}\text{O}_2$, 电化学分析表明, 石墨烯加入后电极的极化得到明显缓解, 倍率和循环性能得到明显提升。谭洁慧等^[18]通过改性 Hummers 法制备少层氧化石墨烯, 取微量氧化石墨烯与高温固相法制得的 LiCoO_2 复合, 经高温还原干燥处理形成石墨烯/ LiCoO_2 复合正极材料, 有效地提高了倍率和循环性能。

目前, 尽管石墨烯包覆锂离子电池正极材料的报道很多, 但物理法直接包覆无法使石墨烯与正极材料均匀分散, 材料混合不均匀, 影响电池性能; 常规方法先将氧化石墨烯与锂离子电池正极材料包覆, 然后高温烧结氧化石墨烯易还原正极材料中的高价过渡金属离子, 导致结构转变和杂相的生成^[19-20]。

本试验基于微波加热特点, 首先微波一步法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 然后用氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 并进行微波高温还原。该方法可避免结构转变和杂相的生成, 能有效改善三元锂离子电池的电化学性能。

1 试验介绍

1.1 原材料

用于制备正极材料的化学试剂主要有二水合醋酸锂 ($\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、四水合醋酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、四水合醋酸钴 ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、四水合醋酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、导电剂 Super P、聚偏氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮和氧化石墨烯。

组装纽扣电池用到的化学试剂和材料主要有铝片(佛山市中技烯米新材料有限公司)、隔膜 PP(美国 celgard 公司)、电解液 EC: DEC: DMC = 1: 1: 1(多多试剂)和电池壳(合肥科晶材料技术有限公司)。

1.2 试验内容

1) 微波一步法合成正极材料: 将原料 $\text{CH}_3\text{COO Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比 Li: M = 1.08: 1 混合, 在 80 °C 下干燥 12 h, 将干燥后的混合原料, 以 450 r/min 混合球磨研磨 8 h, 最后得到粉状物料。将粉状物料在空气氛围下微波烧结到 350 °C 并保温 30 min, 然后继续升温至 900 °C 下保温 4 h, 经过自然冷却得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

正极材料。

2) 包覆: 将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料进行氧化石墨烯包覆, 按照 4%、6%、8% 和 10% 的氧化石墨烯与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的质量比, 将氧化石墨烯和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料分散于无水乙醇中, 超声 1 h, 并磁力搅拌 2 h, 使氧化石墨烯和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料充分分散后, 将制备好的浆料置于 110 °C 下快速蒸干, 并使用微波加热至 350 °C, 保温 30 min, 得到氧化石墨烯包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

1.3 仪器和表征

1) 正极材料形貌表征: 采用荷兰飞利浦公司的 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜; 2) 物相结构分析: 采用荷兰帕纳科公司的 Xpert-3 型 X-射线粉末衍射仪。3) 热重分析: 采用 NETZSCH 的 STA449 热分析仪。4) 电化学性能测试: 采用武汉蓝电的 CT-2001A 电池测试仪。

2 材料分析

2.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能分析

通过微波法一步烧结得到具有良好层状结构的镍钴锰酸锂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。当烧结温度为 900 °C, 保温时间为 4 h 时, 所制备的正极材料微观形貌较好, 电化学性能最优异。结果表明, 制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在 0.2C 倍率、2.75~4.3 V 电压平台下首次放电容量为 156 mAh/g, 经过 30 圈充放电循环后, 容量为 141.65 mAh/g, 容量保持率为 94.2%; 在倍率为 0.5C 和 1C 条件下, 经过 30 次循环后容量保持率分别为 91.2%、89.02%。

2.2 氧化石墨烯热力学分析

图 1 为氧化石墨烯的热重曲线。

从图 1 可以看到, 随着温度的不断升高, 氧化石墨烯出现了 2 个较为明显的失重阶段。第一个阶段为室温到 100 °C, 失重率约为 8%。随着温度的升高, 氧化石墨烯重量开始降低, 且在 100 °C 趋于平缓, 到达第一个平台。由于氧化石墨烯具有吸水性, 此阶段应为氧化石墨烯的脱水失重。第二阶段失重发生在 130~300 °C, 失重率约为 26%。氧化石墨烯表面含有大量含氧官能团, 随着温度的升高, 结合在氧化石墨烯表面弱键含氧官能团开始分解, 生成水和二氧化碳; 随着温度的进一步升高, 在 200 °C 时, 失重减缓,

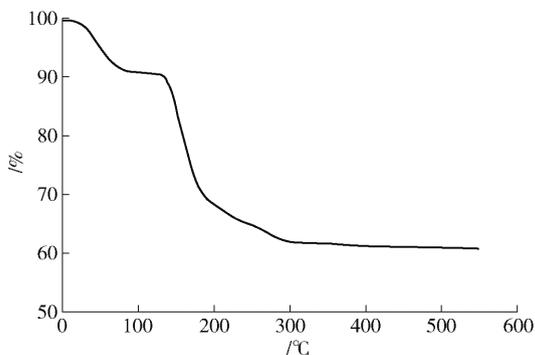


图1 氧化石墨烯的热重曲线

Fig.1 Thermogravimetric curve of graphene oxide

难脱离的官能团开始分解;直至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 曲线趋于平稳,此阶段为氧化石墨烯被热还原为石墨烯的过程。

2.3 氧化石墨烯结构与形貌分析

图2是氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的 SEM 图像。

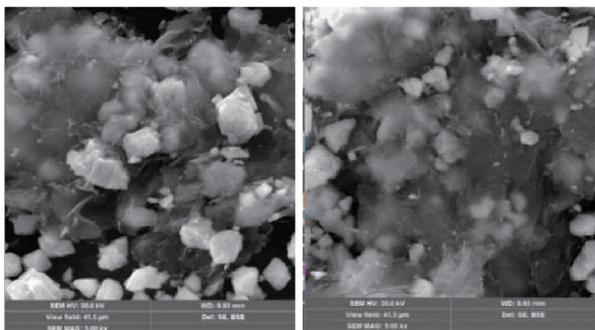


图2 氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ SEM 图像

Fig.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ SEM images are coated with graphene oxide

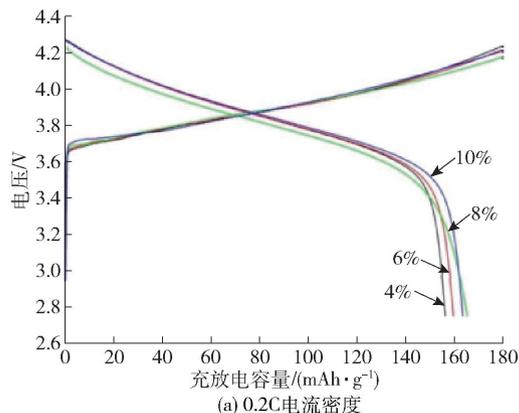
从图2中可以看到:被还原后的氧化石墨烯较为均匀地包裹在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 颗粒周围,所得包覆后的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料形貌呈相对稳定的多面体结构。在正极材料颗粒之间形成较好的石墨烯包覆网络,其中,还原后的氧化石墨烯层数分布在 $1\sim 3$ 层。

3 氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能分析

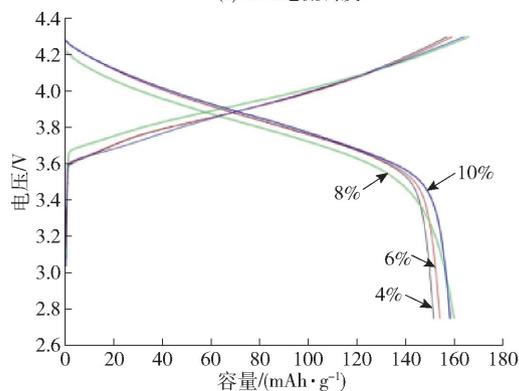
3.1 电流密度对氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料首次放电比容量的影响

图3是氧化石墨烯包覆量为4%、6%、8%、10%的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料分别在0.2 C、

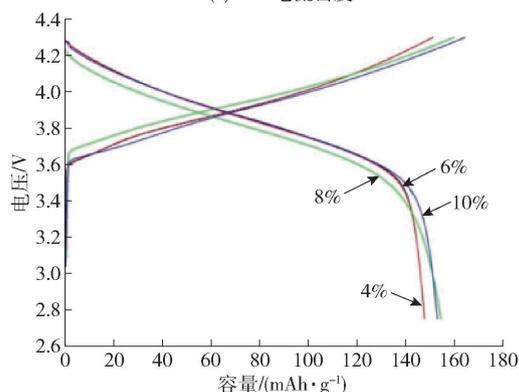
0.5 C 和 1 C 电流密度下,2.75 ~ 4.3 V 电压的首次充放电容量。



(a) 0.2C 电流密度



(b) 0.5C 电流密度



(c) 1C 电流密度

图3 氧化石墨烯包覆材料在 2.75 ~ 4.3 V 不同电流密度首次放电比容量-电压曲线

Fig.3 Initial discharge specific capacitance-voltage curves of graphene oxide coated materials at different current densities of 2.75 ~ 4.3 V

从图3(a)中可以看到,还原氧化石墨烯包覆量为4%、6%、8%、10%材料的首次放电容量分别为156.33、159.65、165.37、163.55 mAh/g。还原氧化石墨烯包覆量为8%的正极材料与包覆量为10%的

样品首次放电容量相近,但其放电曲线在其他包覆量正极材料的下面,充电曲线与其他样品相近,从而可以得出还原氧化石墨烯包覆量为 8% 时具有较好的库伦效率。

与物理法直接混合石墨烯和正极材料的首次充放电容量相比,采用还原氧化石墨烯的方法对镍钴锰酸锂正极材料进行包覆,其首次充放电容量得到很大的提升,当还原氧化石墨烯的添加量较少时,容量改变不明显;当添加量提升至 8%、10% 时,正极材料的首次放电容量得到有效提升。原因是石墨烯结构中有可以为 Li^+ 提供嵌入和脱出的空穴,以及石墨烯本身优秀的电子传导能力,减小了反应中的极化作用,有利于材料容量的提升。但当还原氧化石墨烯添加量较少时,其对正极材料的包覆量不足,接触面积较少,该作用效果并不明显。

3.2 氧化石墨烯的添加量对氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料循环性能的影响

不同氧化石墨烯添加量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在 0.2C 电流密度、2.75 ~ 4.3 V 电压范围内充放电 30 圈的循环曲线,见图 4。

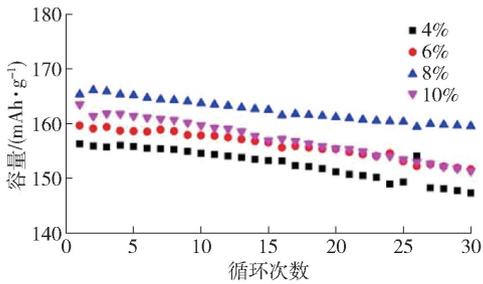


图 4 氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 0.2C、2.75 ~ 4.3 V 循环性能

Fig. 4 Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ coated by graphene oxide at 0.2C and 2.75 ~ 4.3 V cycles

从图 4 可以看到,随着循环次数的增加,氧化石墨烯包覆后的材料放电容量依然在逐渐衰减。在经过 30 次充放电循环后,氧化石墨烯包覆量为 4%、6%、8%、10% 材料的放电容量分别为 147.36、151.67、159.59、151.35 mAh/g,其容量保持率分别为:94.26%、95%、96.50%、92.55%。其中 8% 的氧化石墨烯添加量的样品具有最好的容量保持率;10% 氧化石墨烯添加量的材料在经

过首轮充放电后,其容量开始下降,且下降速度较快。推测原因为较多的石墨烯依然会有团聚,以及当正极材料颗粒之间有较多石墨烯层时,会对材料的电化学性能产生不利影响^[21],会阻断正极材料中的锂离子传输扩散到电解液中,从而影响其电化学性能。

3.3 氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的倍率曲线

不同氧化石墨烯添加量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料在不同倍率、2.75 ~ 4.3 V 电压下的倍率曲线,如图 5 所示。

从图 5 中可以看到,当电流密度为 0.5C 时,4%、6%、8% 和 10% 氧化石墨烯添加量的镍钴锰酸锂材料的首次放电容量分别为 151.65、154.23、160.01、158.36 mAh/g,在经过 30 循环充放电后,其放电容量分别为 140.69、143.92、152.33、145.38 mAh/g,容量保持率分别为 92.77%、93.51%、95.2%、91.8%。当电流密度为 1C 时,4%、6%、8% 和 10% 氧化石墨烯添加量的镍钴锰酸锂材料首次放电容量分别是 147.67、147.67、154.33、152.86 mAh/g,30 次充放电循环后的放电容量分别为 136.25、140.05、143.35、139.58 mAh/g,其容量保持率分别是 92.26%、94.83%、92.89% 和 91.31%。通过数据可以发现,随着充放电电流密度的增大,材料的充放电容量出现衰减,容量保持率也有所下降,这主要是因为随着材料充放电电流密度的增大,正负极材料内部极化作用变大,内阻增高,导致 Li^+ 的嵌入和脱出受到影响,进而材料的表观容量和容量保持率有所下降^[22]。

3.4 氧化石墨烯包覆量对氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料放电平台稳定性的影响

不同氧化石墨烯包覆量对氧化石墨烯包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料循环放电曲线的分析,如图 6 所示。

从图 6 中可知,氧化石墨烯包覆正极材料的放电平台集中在 3.7 V 附近,这与镍钴锰三元正极材料的放电机理是吻合的。当氧化石墨烯量为 8% 时,无论是材料的首次放电容量还是循环放电容量均优于其他材料。其放电曲线放电平台较长,且随着循环次数的增加,放电曲线变化较小,表明氧化石墨烯包覆量为 8% 时,包覆对材料性能有最好的改

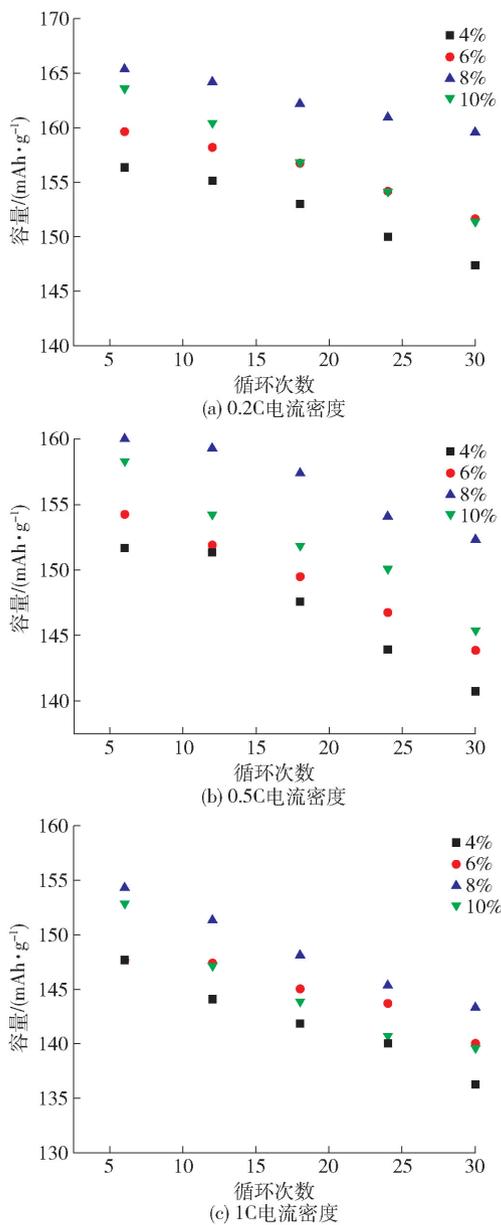


图5 氧化石墨烯包覆正极材料在 2.75 ~ 4.3 V、不同倍率下的放电比容量循环性能

Fig.5 Discharge specific capacity cycle performance of graphene oxide coated cathode material at 2.75 ~ 4.3 V at different rates

善作用。氧化石墨烯包覆在第 10 次充放电后,其第 20 次、第 30 次放电电压变化不大,放电平台依然保持较长。

4 结论

1) 热重分析表明,室温到 100 °C 阶段为氧化石墨烯脱水过程;130 ~ 300 °C 阶段为氧化石墨烯表面

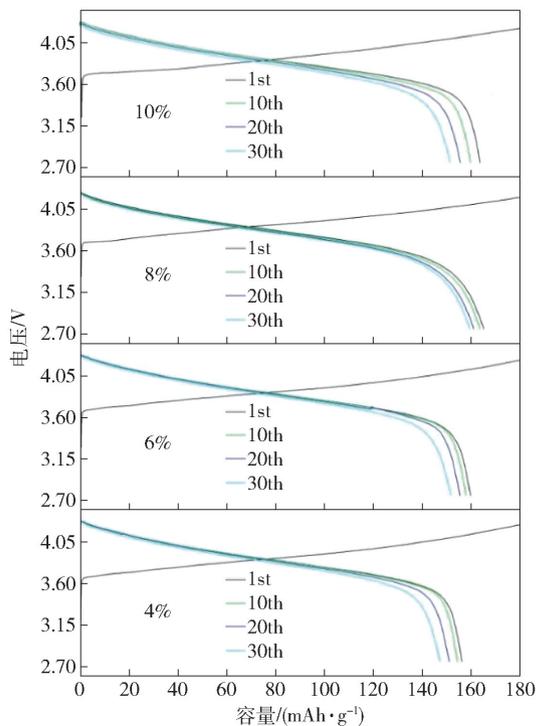


图6 氧化石墨烯包覆材料在 2.75 ~ 4.3 V, 0.2C 首次、10 次、20 次、30 次放电比容量-电压曲线

Fig.6 Specific capacity-voltage curves of the GO coated materials after first, 10, 20, and 30 times discharge at 2.75 ~ 4.3 V, 0.2C

弱键含氧官能团热分解过程;200 ~ 300 °C 阶段为氧化石墨烯被热还原为石墨烯的过程。

2) 包覆氧化石墨烯的镍钴锰锂三元正极材料具有较好的充放电容量、循环性能和倍率性能。当氧化石墨烯添加量为 8% 时,在 0.2C 倍率,2.75 ~ 4.3 V 电压平台下首次放电容量达到 165.37 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在经过 30 圈循环后,容量保持率高达 96.50%,在倍率为 0.5 C 和 1 C 条件下,经过 30 次循环后容量保持率分别为 95.2%、92.89%。且在不同电流密度下材料的循环性能较好,具有优秀的倍率性能。

3) 通过先制备正极材料再进行氧化石墨烯包覆的手段成功解决了材料混合不均匀以及结构转变和杂相的生成等问题。

[参考文献]

[1] 路乃群,王存国,王静强,等.锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法及其改性研究进展[J].化工科技,2018,25(6):64-69.

LU Naiqun, WANG Cunguo, WANG Jingqiang, et al. Preparation and modification of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. Chemical Science and Technology,

- 2018, 25(6): 64 - 69.
- [2] 刘明. 关于我国能源利用与环境保护的现状分析[J]. 能源与节能, 2002(3): 17 - 18.
- LIU Ming. Analysis on the current situation of energy utilization and environmental protection in China [J]. Energy and Energy Conservation, 2002(3): 17 - 18.
- [3] 孟奇, 张英杰, 董鹏, 等. 废旧锂离子电池中钴、锂的回收研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3485 - 3491.
- MENG Qi, ZHANG Yingjie, DONG Peng, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium - ion batteries [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3485 - 3491.
- [4] 毛林林, 王存国, 袁维娜, 等. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的改性研究进展[J]. 化工科技, 2011. 19(5): 55 - 60.
- MAO Linlin, WANG Cunguo, YUAN Weina, et al. Research progress on modification of LiFePO_4 cathode material for Lithiumion battery [J]. Chemical Science and Technology, 2011. 19(5): 55 - 60.
- [5] FENG W, MENG W, SU Y, et al. A novel method for synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithiumion battery [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(8): 2362 - 2367.
- [6] ZHANG S, DENG C, YANG S Y, et al. An improved carbonate coprecipitation method for the preparation of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 484(1 - 2): 519 - 523.
- [7] 蔡少伟. 锂离子电池正极三元材料的研究进展及应用[J]. 电源技术, 2013, 37(6): 1065 - 1068.
- CAI Shaowei. Research progress and application of Li - Ni - Co - Mn - O as cathode material for lithium ion battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2013, 37(6): 1065 - 1068.
- [8] KANAMURA K, YUASA K, TAKEHARA Z. Diffusion of lithium in the TiO_2 cathode of a lithium battery [J]. Journal of Power Sources, 1987, 20(1 - 2): 127 - 134.
- [9] OHZUKU T, UEDA A, NAGAYAMA M. ChemInform Abstract: electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R^3m) for 4 Volt secondary lithium cells. [J]. ChemInform, 1993, 140(7): 1862 - 1870.
- [10] BANOVA B, BOURILKOV J, MLADENOV M. Cobalt stabilized layered lithium-nickel oxides, cathodes in lithium rechargeable cells [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 268 - 270.
- [11] YAMADA S, FUJIWARA M, KANDA M. Synthesis and properties of LiNiO_2 as cathode material for secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 209 - 213.
- [12] BRUCE P G, ARMSTRONG A R, HUANG H. New and optimised lithium manganese oxide cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(1): 19 - 23.
- [13] TU J, ZHAO X, CAO G, et al. Electrochemical Performance of Surface-Modified LiMn_2O_4 Prepared by a Melting Impregnation Method [J]. Journal of Materials Science & Technology Shenyang, 2006, 22(4): 433 - 436.
- [14] NAKAYAMA M, WATANABE K, IKUTA H, et al. Grain size control of LiMnO_4 cathode material using microwave synthesis method [J]. Solid State Ionics, 2003, 164: 35 - 42.
- [15] ADDAMO M, BELLARDITA M, CARRIAZO D. Inorganic gels as precursors of TiO_2 photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 84: 742 - 748.
- [16] TAKAHASHI M, TOBISHIMA S, TAKEI K, et al. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97 - 98: 508 - 511.
- [17] 王继贤, 彭思侃, 南文争, 等. 喷雾干燥法制备石墨烯包覆富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.26}\text{O}_2$ 及其电化学性质 [J]. 储能科学与技术, 2021, 10(1): 111 - 117.
- WANG Jixian, PENG Sikan, NAN Wenzheng, et al. Preparation and electrochemical properties of graphene coated $\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.26}\text{O}_2$ by spray drying [J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(1): 111 - 117.
- [18] 谭洁慧, 邓凌峰, 连晓辉, 等. 微量石墨烯包覆钴酸锂的制备与电化学性能 [J]. 电源技术, 2020, 44(10): 1412 - 1416.
- TAN Jiehui, DENG Lingfeng, LIAN Xiaohui, et al. Preparation and electrochemical properties of trace graphene coated lithium cobaltate [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(10): 1412 - 1416.
- [19] 章守权, 葛秀涛. 水热法合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及其性能研究 [J]. 材料导报, 2014, 28(6): 37 - 39.
- ZHANG Shouquan, GE Xiutao. Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by hydrothermal method and its properties [J]. Materials Review, 2014, 28(6): 37 - 39.
- [20] 王正国, 钟胜奎. 喷雾干燥法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料及其电化学性能 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(4): 59 - 62.
- WANG Zhengguo, ZHONG Shengkui. Preparation and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery by spray drying [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(4): 59 - 62.
- [21] JIANG K C, XIN Sen, LEE J S, et al. Improved kinetics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material through reduced graphene oxide networks [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(8): 2934 - 2942.
- [22] HE J R, CHEN Y F, LI P J, et al. Synthesis and electrochemical properties of graphene-modified $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. Rsc Advances, 2014, 4(5): 2568 - 2572.

Graphene oxide-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode materials and their properties

DONG En-hua^{1,2}, JI Hong-wen^{1,2}, LIU Bing-guo^{1,2}, YU Wen-chao^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials, such cathode materials were coated with graphene oxide, and the effects of the amount of graphene oxide coating on the structural morphology and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials were studied through thermogravimetric analysis, SEM analysis, initial material charge – discharge curve, cycle property curve and rate property curve. The results showed that when the additive amount of graphene oxide was 8%, under the voltage platform of 2.75 – 4.3 V at the rate of 0.2C, the initial discharge capacity reached 165.37 mAh/g and the capacity retention ratio reached 96.50% after 30 cycles, while the capacity retention ratios at the rates of 0.5C and 1C were 95.2% and 92.89% respectively after 30 cycles. In addition, these materials have great cycle property and favorable rate property under different current densities.

Key words: microwave; graphene oxide; cathode materials; initial discharge capacity; cycle property; capacity retention ratio; rate property

(上接第 83 页)

[17] 邵海舟,刘成花.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中铌钛钽硅铝磷[J].冶金分析,2011,31(12):54–57.
SHAO Haizhou, LIU Chenghua. Determination of niobium, titanium, tantalum, silicon, aluminium and phosphorus in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 54–57.

[18] 苏彬,王学云,王丽君,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铌铁中铌钛钽硅铝磷[J].河南冶金,2017,25(2):18–19,56
SU Bin, WANG Xueyun, WANG Lijun, et al. Detection of niobium, titanium, tantalum, silicon, aluminium and phosphorus in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Henan Metallurgy, 2017, 25(2): 18–19, 56.

Determination of silicon, phosphorus and titanium in ferroniobium by alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

MA Xiao-hui, XIAN Yun, CUI Bo-cheng

(Shenyang Research Institute of Nonferrous Metals CO., LTD., Shenyang 110141, China)

Abstract: Ferroniobium was prepared through aluminothermal reduction smelting with niobium concentrate as the raw material, and impurity elements in ferroniobium, including silicon, phosphorus and titanium, were determined simultaneously with samples for alkali fusion through ICP-AES. Moreover, the selection of instrument parameters and spectral lines of the determined elements was discussed. The determination results were compared with those obtained by wet-chemical method under the selected determination conditions. The elements in samples were determined repeatedly. The detection limit, accuracy and standard recovery rate of this method were examined. In addition, the relative standard deviation of this method was less than 2%, and the recovery rate was 98% – 100%. Appropriate sample pretreatment methods and instrumental analysis conditions are adopted for this method, realizing the efficient, rapid and accurate determination of silicon, phosphorus and titanium in ferroniobium.

Key words: ICP-AES; ferroniobium; alkali fusion; aluminothermal reduction; standard recovery rate; accuracy