## 复合材料为正极的锂离子电池研究

## 万新华.刘庆国

(北京科技大学固体电解质研究室,北京 100083)

摘要:用锰酸锂和包覆镍酸锂质量比为 1:1 的复合正极材料组装 AA 型锂离子电池,对其循环性能、热稳定性和耐过充性进行了研究。通过对比发现:该复合正极材料不仅表现出与钴酸锂相当的比容量和循环性能,而且热稳定温度较钴酸锂提高了 5 °C ,尤其是耐过充能力大大改善。钴酸锂电池以 3 °C 10 °V 过充发生爆炸,而复合正极材料电池在 3 °C 20 °V 条件下过充仍是安全的。该复合正极材料综合性能优异,价格低,是一种有潜力的锂离子动力电池正极材料。

关键词:锂离子电池; 复合正极材料; 包覆镍酸锂; 锰酸锂; 循环性能

中图分类号: T M912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 1579(2004)04 - 0244 - 03

# Study on Li-ion batteries using a composite as cathode materials

WAN Xin hua, LIU Qing go

(Laboratory on Solid State Ionics, University of Science and Colony Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The AA size lithium ion batteries were assembled using the composite of  $LiCoO_2$ -coated  $LiNiO_2$  and  $LiMn_2O_4$  as cathode materials with the ratio 1:1 in weight. The cyclic performance, thermal stability and overcharge performance of the batteries were studied. Compared with the  $LiCoO_2$ , the composite valuede material not only presented the comparable specific capacity and cyclic performance, but the thermal stability temperature was increased 5 °C than that of  $LiCoO_2$ , especially the overcharge resistant ability improved greatly, the  $LiCoO_2$ -based batteries exploded when overcharging at 3 C,10 V, while the batteries using the composite as cathode were still safe under 3 C, 20 V overcharging. For the excellent all-around performance and low cost, the composite cathode material would be a potential candidate of lithium-ion batteries used in EV and HEV.

Key words: Lirion batteries; composito cathode materials; LiCoO2-coated LiNiO2; LiMn2O4; cyclic performance

本文作者用质量比为1:1 的锰酸锂和包覆镍酸锂复合正极材料组装 AA型锂离子电池,对其循环性能、热稳定性、耐过充性与钴酸锂 AA型电池进行了对比研究[1-3]。

#### 1 实验

#### 1.1 材料的制备

锰酸锂以  $Li_2CO_3$  和  $MnO_2$  为原料,在空气中  $800 \sim 850$   $\mathbb C$  多次氧化焙烧,然后缓慢冷却至室温,球磨粉碎得到。包覆镍酸锂是以球形  $Ni(OH)_2$  为原料,通过控制沉淀环境、沉淀速度和温度,对球形  $Ni(OH)_2$  表面进行  $Co(OH)_2$  包覆,得到具有均匀  $Co(OH)_2$  包覆层的球形前驱体,利用该前驱体与锂盐混匀,在 700  $\mathbb C$ 左右焙烧合成。

#### 1.2 电池的装配

将质量比为 1:1 的锰酸锂和包覆镍酸锂充分混合,混合后的复合正极材料与导电剂乙炔黑混合,加入含 10 %聚偏氟乙烯

(PVDF)的 N- 甲基吡咯烷酮溶液。复合正极材料、乙炔黑和 PVDF的质量比为 90: 4: 6,球磨或充分搅拌制成浆料。将浆料涂于铝箔集流体上,经干燥、切片、滚压制成实验电池的正极。以 MCMB为负极活性物质,乙炔黑为导电剂,PVDF为粘结剂,三者质量比不变,混合均匀制成浆料,涂于铜箔集流体上,制成实验电池的负极。1 mol/ L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC+DEC(体积比1:1:1)(张家港)为电解液,电极隔膜为美国产 Celgard 2300。在流动干燥空气的手套箱中,进行 AA 型电池的组装。

### 1.3 实验方法

使用 LAND BTI-10 型测试系统测试电池的容量及循环性能。在 25 飞测试箱中,首先对电池进行化成,然后在 4.20~2.75 V间和1 C充放电电流条件下充放电循环 50 次。充放电制度为:首先1 C恒流充至4.20 V,再 4.20 V恒压充至电流小于 20 mA,然后1 C放电至终止电压 2.75 V。文中 AA型电池均简写为电池,钴酸锂和复合正极材料组装的电池简写为两种

#### 作者简介:

万新华(1974 - ),女,湖南人,北京科技大学固体电解质研究室博士生,研究方向:化学电源、电极材料; 刘庆国(1938 - ),男,河北人,北京科技大学固体电解质研究室教授,博士生导师,研究方向:化学电源。