



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108475764 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201680076545.8

(22) 申请日 2016.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108475764 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据  
102016000799.0 2016.01.27 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.06.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/002084 2016.12.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/129209 DE 2017.08.03

(73) 专利权人 于利奇研究中心有限公司  
地址 德国于利奇

(72) 发明人 J.多恩赛费尔 H-G.格尔克  
M.克罗特 O.吉永 S.尤伦布鲁克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 刘维升 杨思捷

(51) Int.Cl.  
H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/1391 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2006.01)  
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2010170854 A, 2010.08.05  
WO 2015146574 A1, 2015.10.01  
CN 103000880 A, 2013.03.27  
CN 101351907 A, 2009.01.21  
CN 101481148 A, 2009.07.15  
US 2015104713 A1, 2015.04.16  
JP 5646088 B1, 2014.12.24  
CN 1379492 A, 2002.11.13  
CN 103606648 A, 2014.02.26  
CN 101485018 A, 2009.07.15

审查员 贾小丽

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

在集流体上制造陶瓷阴极层的方法

(57) 摘要

本发明涉及在导电基底上制造陶瓷阴极层的方法,其中首先在所述导电基底上施加悬浮体形式的涂层,所述悬浮体包含至少一种悬浮剂以及至少一种陶瓷材料。然后在还原性气氛中加热所述涂层,以使得陶瓷材料完全或部分还原成可熔化的反应产物。接着在还原性气氛中将所述涂层加热至高于反应产物熔点的温度,以使得存在熔体。接着在还原性气氛中在高于反应产物熔点 100°C 的温度下将所述涂层致密或烧结。随后在氧化性气氛中在 400 至 1200°C 的温度范围内将致密或烧结的涂层再氧化,其中该反应产物再次氧化并且再次反应成为所用陶瓷材料的原始组成。



1. 在导电基底上制造陶瓷阴极层的方法,其具有下列步骤:
  - a) 在所述导电基底上施加悬浮体形式的涂层,所述悬浮体包含至少一种悬浮剂以及至少一种陶瓷材料,
  - b) 在还原性气氛中加热所述涂层,以使得陶瓷材料完全或部分还原成可熔化的反应产物,
  - c) 在还原性气氛中将所述涂层加热至高于反应产物熔点的温度,以使得存在熔体,
  - d) 在还原性气氛中在高于反应产物熔点100°C的温度下将所述涂层致密或烧结,
  - e) 在氧化性气氛中在400至1200°C的温度范围内将致密或烧结的涂层再氧化,其中该反应产物再次氧化并且再次反应成为所用陶瓷材料的原始组成。
2. 根据权利要求1的方法,其中使用含钙或碱金属的基于铁、镍和钴的氧化物陶瓷作为陶瓷材料。
3. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中使用氧含量小于0.1 ppm的氩气作为还原性气氛。
4. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中使用氧含量大于100000 ppm的氩气作为氧化性气氛。
5. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中步骤b)、c)和d)在相同的还原性气氛中进行。
6. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中步骤b)、c)、d)和e)在一个反应器中进行。
7. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中向还原性气氛额外地供应CO<sub>2</sub>。
8. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中所述陶瓷阴极层含有锂钴氧化物,该方法具有下列步骤
  - a) 在所述导电基底上施加悬浮体形式的涂层,所述悬浮体包含至少一种悬浮剂以及二氧化锂钴作为陶瓷材料,
  - b) 在还原性气氛中加热所述陶瓷涂层,以使得来自二氧化锂钴的钴至少部分地还原成金属钴,并由锂形成碳酸锂,
  - c) 在还原性气氛中将所述涂层加热至高于720°C的温度,以使得存在包含金属钴和液体碳酸锂的熔体,
  - d) 在还原性气氛中在低于1000°C的温度下将所述涂层致密或烧结,
  - e) 在氧化性气氛中在400至1000°C的温度范围内将致密或烧结的涂层再氧化,其中金属钴氧化成氧化钴并且与碳酸锂反应成为锂钴氧化物。
9. 根据权利要求8的方法,其中所述涂层悬浮体包含粉末状的二氧化锂钴。
10. 根据权利要求8的方法,其中所述烧结在还原性气氛中在低于850°C的温度下进行。
11. 根据权利要求10的方法,其中所述烧结在还原性气氛中在800°C的温度下进行。
12. 根据权利要求8的方法,其中使用具有D<sub>50</sub>值小于1 μm的粒度分布的粉末状二氧化锂钴。
13. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中向所述涂层悬浮体额外地添加锂化合物和钴化合物,其可溶于所用的悬浮剂中。
14. 根据权利要求13的方法,其中所述的锂化合物和钴化合物是其盐。
15. 根据权利要求13的方法,其中向所述涂层悬浮体添加质量含量为最多30重量%的可溶解的锂化合物和钴化合物,基于陶瓷材料的总质量计。

16. 根据权利要求15的方法,其中所述的锂化合物和钴化合物是其盐。
17. 根据权利要求15的方法,其中向所述涂层悬浮体添加质量含量为20重量%的可溶解的锂化合物和钴化合物,基于陶瓷材料的总质量计。
18. 根据权利要求17的方法,其中向所述涂层悬浮体添加质量含量为10重量%的可溶解的锂化合物和钴化合物,基于陶瓷材料的总质量计。
19. 根据权利要求13的方法,其中锂和钴以可溶解的硝酸盐或羧酸盐的形式添加。
20. 根据权利要求19的方法,其中所述的羧酸盐是丙酸盐。
21. 根据权利要求13的方法,其中向所述涂层悬浮体以超化学计量比率添加锂化合物和钴化合物,以补偿烧结程序过程中的锂损失。
22. 根据权利要求1至2任一项的方法,其中向所述涂层悬浮体额外地添加固体电解质。
23. 根据权利要求22的方法,其中向所述涂层悬浮体添加铈酸锂和/或锆酸镧锂作为固体电解质。
24. 根据权利要求22的方法,其中所述固体电解质在涂层悬浮体中的质量含量为小于50重量%,基于所述陶瓷材料的质量计。

## 在集流体上制造陶瓷阴极层的方法

[0001] 本发明涉及在特别是用于锂离子电池组的集流体上制造陶瓷阴极层的新型方法。

### 现有技术

[0002] 移动式通讯和计算机技术的继续进一步研发和推广要求具有大比存储容量的内在安全、功能强大且廉价的电池组。因此,广泛地大力追求研发满足这些要求的蓄电池。就此而言,最大的成功前景归因于根据锂离子技术的电池组系统。

[0003] 在商用锂离子电池组中最经常使用的阴极材料之一目前是二氧化锂钴,下面简称为锂钴氧化物(LCO),这是由于其高的存储容量及其良好的电化学性能。在制造锂离子电池组时,首先将该材料粉末状地与导电碳例如石墨或炭黑以及尤其有助于在活性材料的充电和放电过程中补偿体积变化的聚合物粘合剂例如聚偏二氟乙烯混合,并以糊料的形式滚压到充当集流体的金属薄膜上。在下一步骤中,在阴极辅助的电池建造时,经常施加有机液体电解质(例如碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯中的六氟磷酸锂)或基于聚合物的电解质(例如聚环氧乙烷中的锂盐),然后阳极层。

[0004] 此类建造的缺点是不足的循环稳定性,即在每次充电和放电过程中缓慢的容量损失(衰减),以及不够的温度稳定性,其在技术缺陷或在不当使用时由于高含量的有机材料而可能导致电池组着火。

[0005] 解决这一缺点的办法是在制造这些电池组时完全取消碳基功能材料,如例如固体锂离子电池组的概念设定那样。在此类电池组类型的有希望的变体的情况下,阴极和电解质由陶瓷固体构成,其与由金属锂或吸收锂的固体例如元素硅制成的阳极组合着确保高程度的运行安全性以及明显改进的循环稳定性。制造这类电池组的前提条件是实现足够的功能层致密以及在层内和越过层边界的良好离子电导性和任选电子电导性化合物的工艺步骤。

[0006] 目前在文献中已知非常少的描述制造用于建造锂离子电池组的无碳的锂钴氧化物阴极层的方法。例如Ohta等人(Journal of Power Sources, 238 (2013) 53-56)报道了将LCO/硼酸锂阴极层沉积到掺铌的锆酸镧锂电解质上的方法。

[0007] 相反,为了基础研究,描述了蒸镀和溅射法,例如原子层沉积(ALD)、离子束层沉积以及物理或化学气相沉积(PVD、CVD),以将纯LCO施加到不同基底上。例如,Kumar等人(Materials Chemistry and Physics 143 (2014) 536-544)能够使亚微米( $d < 1 \mu\text{m}$ )外延LCO薄膜可以通过射频磁控溅射工艺生长在纹理Au/Ti/SiO<sub>2</sub>基底上。Stockhoff等人(Thin Solid Films 520 (2012) 3668-3674)例如描述了其中通过离子束溅射沉积可以将200 nm厚的LCO薄膜施加到硅片上的方法。

[0008] 用于通过经溶胶凝胶法制成的涂层溶液沉积LCO层的离心涂镀法也是文献已知的。例如,Gunagfen等人(Applied Surface Science 258 (2012) 7612 - 7616)描述了使用聚乙烯基吡咯烷酮螯合剂的溶胶凝胶法,以由此使亚微米( $d < 1 \mu\text{m}$ )LCO薄膜通过离心涂镀法沉积在硅片上。

[0009] 因此根据现有技术,不含用于改进电子和离子电导性的碳基添加剂的全陶瓷的锂

钴氧化物阴极层目前仅可以通过技术复杂的蒸镀或溅射法或借助通过溶胶凝胶基涂层溶液的离心涂镀法在集流体上以亚微米( $d < 1 \mu\text{m}$ )范围的层厚度沉积。但是,由于在阴极中 LCO 微晶无序排列时锂钴氧化物的各向异性的离子电导性(由于其层结构和随之相伴的随着层厚度增大的电流密度下降)所致,纯 LCO 层的沉积原则上受限于几微米。原则上虽然可以通过蒸镀或溅射法在集流体上以优先取向产生外延生长的纯 LCO 层,但是由于小的沉积速率,在此产生的层厚度通常受限于微米范围。

[0010] 但是为了在锂离子电池组中实现所要求的高存储容量,需要明显更高的阴极层厚度,其仅可以通过同时提高可达到的电流密度通过混入固体电解质实现。通过蒸镀和溅射法,原则上不可能制造此类复合电极。

[0011] 目的和实现方式

[0012] 本发明的目的是提供制造用于建造锂离子电池组的不含用于改进电子和离子电导性的碳基添加剂的全陶瓷阴极层的简单方法。

[0013] 本发明的方法应有利地还实现可施加在导电基底上的所制成的阴极层的可变层厚度。

[0014] 本发明的方法应此外使得能够有利地制造阴极层而没有导电基底的损害功能的变化。

[0015] 此外,该方法应使得能够向所述阴极层加入固体电解质以改进可达到的电流密度并因此可以作为复合电极沉积。

[0016] 本发明的目的通过根据独立权利要求的制造基于锂钴氧化物的阴极层的方法实现。该制造方法的有利的实施方式存在于引用其的权利要求。

[0017] 本发明的主题

[0018] 根据本发明,所述目的通过陶瓷材料在两步法中通过不同反应器气氛的反应性低温烧结来实现。首先,通过包含陶瓷材料的浆料或糊料形式的涂层悬浮体涂覆导电载体材料。该涂覆可以在室温下进行。在通过低于  $200^\circ\text{C}$  下的干燥除去溶剂后,获得未烧结的任选还含有有机粘合剂成分的层,即所谓的坯体层。

[0019] 在第一方法步骤中,将该坯体层随后在还原性气氛中加热。在此,陶瓷材料完全或部分地转变成至少一种反应产物,其在进一步的温度提高直至  $1200^\circ\text{C}$  时可熔化并由此造成涂层的致密。

[0020] 在一个有利的实施方案中,应在该加固或致密步骤中将温度提高至高于该反应产物熔点大于  $100^\circ\text{C}$ ,以防止进一步反应产物的热分解或导电基底的不可逆变化。

[0021] 在例如通过添加氧气的氧化性气氛中的第二方法步骤中,在第一方法步骤中首先熔化并致密的反应产物再次转化成陶瓷材料的原始组成。该再氧化步骤可以直接通过从还原性至氧化性的简单变换气氛在与第一方法步骤中相同的温度下、或通过分开的工艺步骤在  $400^\circ\text{C}$  至  $1200^\circ\text{C}$  的温度范围内进行。

[0022] 优选地,这两个方法步骤可以在一个反应器中进行。

[0023] 用于涂层悬浮体中的陶瓷粉末的粒度原则上不受限。但是在本发明的范围中,使用  $D_{50}$  值小于  $1 \mu\text{m}$  的具有窄粒度分布的粉末,以获得尽可能高的阴极层致密。

[0024] 作为用于将陶瓷层以均匀层厚度施加在金属载体上的涂覆法,原则上可以使用所有已知方法,例如将该涂层悬浮体浇注、刮涂(Ziehen)、离心涂镀、浸涂、喷墨或胶版印刷到

金属集流体上。在此可实现的层厚度基本上不受限。

[0025] 作为用于所述阴极层的陶瓷材料,可以使用所有的迄今传统阴极材料,例如含钙或碱金属的基于铁、镍和钴的氧化物陶瓷,例如锂钴氧化物。

[0026] 本发明的方法原则上不限于阴极层在导电金属或陶瓷基底上的烧结,而是还可以用于使陶瓷成型体致密。

[0027] 此外,经烧结的陶瓷材料还可以具有复合材料形式的异质组成,如果该陶瓷材料的至少一部分在还原性的第一方法步骤中可以转变成对于加固和烧结必要的可熔化的反应产物。

[0028] 在一个特别的实施方式中,通过包含主要粉末状的商购二氧化锂钴(LiCoO<sub>2</sub>) (下面简称为锂钴氧化物或LCO)作为陶瓷材料的浆料或糊料形式的涂层悬浮体涂覆金属载体材料。该涂覆可以在室温下进行。在通过低于200°C下的干燥除去溶剂后,获得未烧结的任选还含有有机粘合剂成分的层,即所谓的坯体层。

[0029] 在第一方法步骤中,将该坯体层随后在任选含二氧化碳的还原性气氛中加热到大约700°C的温度。在反应器中的还原性气氛条件下,在此使锂钴氧化物中的三价钴完全或仅在粉末颗粒表面上还原成金属钴。作为副产物,产生氧化锂,其与混入反应器气氛中或原位源自混入涂层悬浮体中的粘合剂成分的热分解的二氧化碳反应产生碳酸锂。

[0030] 通过该反应产物在相同还原性气氛中进一步加热至高于大约720°C的碳酸锂熔点的温度,将该层致密,其中所述熔体除了碳酸锂和金属钴外还可任选含有仍固体的氧化锂。

[0031] 随后设定的烧结温度通常应还更高,但低于1000°C,以防止碳酸锂的过度热分解和在此形成的氧化锂的蒸发。否则,这会不利地导致所得层的锂贫化。因此优选地,设定低于850°C的烧结温度,特别优选大约800°C的烧结温度。

[0032] 为了形成烧结的LCO阴极层,在第二步中通过将氧气优选添加到反应器气氛中,使金属钴再次氧化成氧化钴,其与碳酸锂在固体反应中反应成为锂钴氧化物并释放二氧化碳。最后的再氧化步骤可以直接通过从还原性至氧化性的简单变换反应器气氛在与第一方法步骤中相同的温度下、或通过分开的工艺步骤在400°C至1200°C的温度范围内进行。

[0033] 用于涂层悬浮体中的锂钴氧化物粉末的粒度原则上不受限。但是在本发明的范围中,使用D<sub>50</sub>值小于1 μm的具有窄粒度分布的粉末,以获得尽可能高的阴极层致密。

[0034] 作为用于将基于锂钴氧化物的层以均匀层厚度施加在金属载体上的涂覆法,原则上可以使用所有已知方法,例如将该涂层悬浮体浇注、刮涂、离心涂镀、浸涂、喷墨或胶版印刷到金属集流体上。在此可实现的层厚度基本上不受限。

[0035] 在本发明的另一个优选实施方案中,向所述涂层悬浮体额外地混入锂化合物和钴化合物,例如其盐,其可溶于所用的悬浮剂中。通过这种添加,对于在第一方法步骤中使LCO层加固所需的碳酸锂和金属钴的熔体主要由这些化合物形成,以使得对于加固层不需要过度或完全溶解LCO粉末颗粒。

[0036] 此外,这些金属化合物在涂层悬浮体中通常充当粘合剂,其提供必要的坯体层致密并因此使得添加有机粘合剂体系变得多余。

[0037] 原则上,在此可以使用这些金属的所有可溶性盐,例如硝酸盐,但优选羧酸盐,特别优选丙酸盐,其在还原性气氛下热解时产生二氧化碳并因此实现碳酸锂的形成。在这种情况下,不需要向还原性气氛添加二氧化碳。

[0038] 在使用在热分解时不形成二氧化碳的化合物和盐时,可以替代性地在第一子步骤,还原性烧结中向还原性气氛,例如反应器气体优选混入二氧化碳,以确保形成可熔化的碳酸锂。

[0039] 混入所述涂层悬浮体中的锂化合物和钴化合物的比例在此应对应于LCO的锂与钴的化学计量比,以在第二方法步骤中再氧化后获得尽可能纯相(phasenrein)产物。但是,根据所用金属集流体对锂的吸收能力,也可以向该涂层悬浮体混入超化学计量的所用锂化合物形式的锂,以补偿可能的锂损失。不同金属通常还具有不同的对Li的吸收能力。这也适用于作为集流体的非金属。根据所用的烧结条件,可以在高温(高于800°C和更长烧结时间)下还出现氧化锂从该层蒸发出来,这导致锂损失。

[0040] 这些可溶性锂化合物和钴化合物或其盐在所述涂层悬浮体中的质量含量原则上不受限,但通常为5至30重量%。优选地,基于LCO的总质量计大约20重量%在所述涂层浆料中以锂化合物和钴化合物形式混入,其中该固含量作为LCO质量当量在所述前体的还原性分解和随后的再氧化后计算。但是特别优选地,使用仅大约10重量%的质量含量,以避免在第一方法步骤中在坯体层加固时过度形成气体,这可能导致在经烧结的层中形成裂缝。

[0041] 作为悬浮剂,在本发明方法中优选使用低级醇,例如甲醇或乙醇,其确保在金属集流体薄膜上的涂层悬浮体的良好可润湿性。但是,还可以使用具有对于所选锂化合物和钴化合物的足够溶解度的其它溶剂。

[0042] 在本发明的另一个实施方案中,向所述涂层悬浮体额外地或替代所述锂化合物和钴化合物或其盐混入固体电解质,例如铈酸锂或钽酸镧锂,其在经烧结的阴极层内改进锂离子电导性并因此同样程度地提高配备有该阴极的电池组的可达到的电流密度。所述固体电解质基于LCO质量计的重量含量原则上不受限。但是,其应低于50重量%,以确保所得阴极层的足够高的容量。

[0043] 所用固体电解质的粒度原则上不受限,但是优选地,使用 $D_{50}$ 值小于1  $\mu\text{m}$ 的具有窄粒度分布的粉末,以获得阴极层中的尽可能高的分布和因此有效性。但是特别优选地,出于该原因使用这些化合物的纳米颗粒,其可以以分散体形式以特别简单的方式混入所述涂层悬浮体。

[0044] 作为固体电解质,原则上可以使用在所选烧结温度和/或还原性气氛下具有足够稳定性且与阴极材料不形成降低功能的反应产物的所有化合物。

[0045] 在第一方法步骤的还原性烧结时在反应器气氛中的氧分压应小于1000 ppm,但优选小于1 ppm,特别优选小于0.1 ppm。相反地,在第二方法步骤中经加固的层再氧化时在炉气体中的氧含量应为大于1000 ppm,优选大于10000 ppm,特别优选大于100000 ppm。

[0046] 作为集流体基底,原则上可以使用在烧结过程中不形成降低功能的反应产物且具有仅低或不具有对锂的吸收能力的所有金属及其合金。因此优选地使用耐温和耐氧化的不锈钢,例如材料号1.4767的Aluchrom HF或金属铬,特别优选由1.4767制成且用亚微米铬层涂覆的薄膜。

[0047] 根据本发明,所述方法不限于在金属载体薄膜上制备经烧结的LCO层,而是可以在通过还原性转化陶瓷材料而形成可熔化的反应产物且其用于使材料致密并在随后再氧化中再变回原始组成之处到处使用。经烧结的材料既可以是陶瓷成型体,也可以是金属或陶瓷来源的基底上的层。具有异质组成的复合材料的烧结也可行,其中至少一种组分提供在

还原性方法步骤中对于加固所需的可熔化的反应产物。所述复合材料当然也可以通过在涂层悬浮体中使用可溶性金属前体来制造,其在热解分解和第二方法步骤中随后氧化后具有不同于第二原始粉末状组分的组成。

[0048] 本发明的重要特征是沉积的坯体层在第一方法步骤中的还原性加固,其前提条件是还原性反应器气氛。出于此原因,在这一方法步骤中仔细调节和任选监测反应器气体中的氧分压是必需的。此外应注意,经烧结的锂钴氧化物层是吸湿性的,以使得运输或储存应在保护气体气氛下进行。

[0049] 在一个特别有利的实施方案中,还向所述LCO层混入电解质纳米颗粒形式的固体电解质以在由此制造的锂离子电池组中提高可达到的电流密度。所述纳米颗粒的合成可以以特别简单的方式通过溶胶-凝胶法进行,其中使用对水分敏感的前体。因此应向本领域技术人员提供设备,其使他们能够在保护气体下准备这些纳米颗粒。

[0050] 在本发明的方法中,经烧结的陶瓷材料既可以是陶瓷成型体,也可以是层,该层的基底是金属或陶瓷来源的。此外,在本发明的方法中,经烧结的陶瓷材料可以具有复合材料形式的异质组成,其中至少一种组分提供在还原性第一方法步骤中对于加固和烧结必需的可熔化的反应产物。

[0051] 特定的说明部分

[0052] 牢固粘附的经烧结的锂钴氧化物基阴极层(其为了提高可达到的电流密度还含有铈酸锂形式的固体电解质)在金属集流体薄膜上的本发明制造可以以简单方式通过使用主要含有商购LCO粉末的涂层悬浮体以50  $\mu\text{m}$ 的厚度喷涂材料号1.4767的Aluchrom HF不锈钢薄膜进行。随后在800 $^{\circ}\text{C}$ 下在还原性气氛下还原性加固,并随后在相同温度下通过氧气进行再氧化。为了改进在此产生的复合材料的电化学性能,将Aluchrom HF板事先通过射频磁控溅射工艺首先反应性地用200 nm厚的氮化铬层并随后用大约50 nm厚的铬层溅射。

[0053] 特别适合于涂覆的固含量为35重量%的浆料除了 $D_{50}$ 值为大约1  $\mu\text{m}$ 的研磨的商购LCO粉末和铈酸锂纳米颗粒外还含有丙酸锂和丙酸钴的混合物,它们以80/10/10重量%的质量比使用,其中丙酸盐前体的固含量基于LCO质量当量在化学计量混合物的还原性煅烧和随后再氧化后计算。

[0054] 为此必需的铈酸锂(LNO)纳米颗粒(其可通过微乳液辅助的合成直接作为稳定分散体获得)的制备可以如下描述:对于100 g的常见固含量为5重量%的铈酸锂( $\text{LiNbO}_3$ )分散体的合成,将0.235 g金属锂和10.763 g新鲜蒸馏的五乙氧基铈在室温下在氩气下溶于70.83 g甲醇中。该对水分敏感的前体溶液通过化学计量量的水的随后水解通过缓慢滴入18.173 g由2.72重量%十六烷基胺、3.57重量%甲氧基乙酸、10.06重量%蒸馏水、7.76 g 1-戊醇和75.89重量%环己烷构成的微乳液实现。在完全添加该微乳液后,直接获得光学各向同性、几乎无色透明(wasserklar)的铈酸锂分散体,其具有几乎单分散的粒度分布和3 nm的平均粒径。

[0055] 对于制造100 g的固含量为35重量%的本发明涂层悬浮体,将28 g商购LCO粉末(其借助球磨机向下研磨至大约1  $\mu\text{m}$ 的平均粒度( $D_{50}$ 值))、7.34 g丙酸钴(II)和3.29 g丙酸锂(15重量%过量,以补偿烧结过程中的锂损失)溶于或悬浮于大约50 g甲醇中。向该悬浮体逐滴添加70 g的固含量为5重量%的铈酸锂分散体并将该混合物搅拌大约24小时。

[0056] 在进行均化后,使溶剂的一部分蒸发,直至所得液体的浆料达到90 g的质量。最

后,向该混合物中添加10 g 1-丁醇,其充当用于抑制悬浮体中的LCO粉末快速沉降的增稠剂,并再搅拌2小时。所得的轻微粘性浆料可以直接用于借助压缩空气操作的喷枪喷涂金属集流体薄膜。

[0057] 在干燥箱中在200℃ 下2小时干燥以完全除去所述悬浮剂后,通过将复合材料在气密炉中以大约20 K/s的加热速率在流动速度为大约10 cm/min和氧分压为0.1 ppm的流动氩气下快速加热到800℃,将LCO坯体层在第一方法步骤中反应性加固。

[0058] 在800℃ 下储存10分钟后,为了将现在致密的阴极层在第二方法步骤中在相同温度下再氧化,向氩气混入如此多的氧气,直至反应器气体具有100000 ppm 的O<sub>2</sub>浓度。为了使LCO相完全形成,将复合材料板在该条件下储存另外10分钟。

[0059] 在以同样为大约20 K/s的冷却速率冷却后,将在此获得的蓝灰色无裂纹的LCO/LNO阴极层在氩气下储存直至进一步利用。图1在横截面磨片的扫描电子显微照片中显示了Aluchrom集流体上的烧结LCO/LNO复合阴极层的多孔性形态。

[0060] 为了考察电化学活性,使用本发明的复合阴极层通过使用溶于碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物中的液体六氟磷酸锂电解质和作为阳极的金属锂薄膜在氩气下组装半电池。该电池随后在室温下恒电流在3.0至4.2 V 的电压范围内且在0.5 C 的电流密度下充和放电100次。图2显示了随着循环数的在此获得的比存储容量发展,其中在100个循环后可以观察到16 %的容量损失。

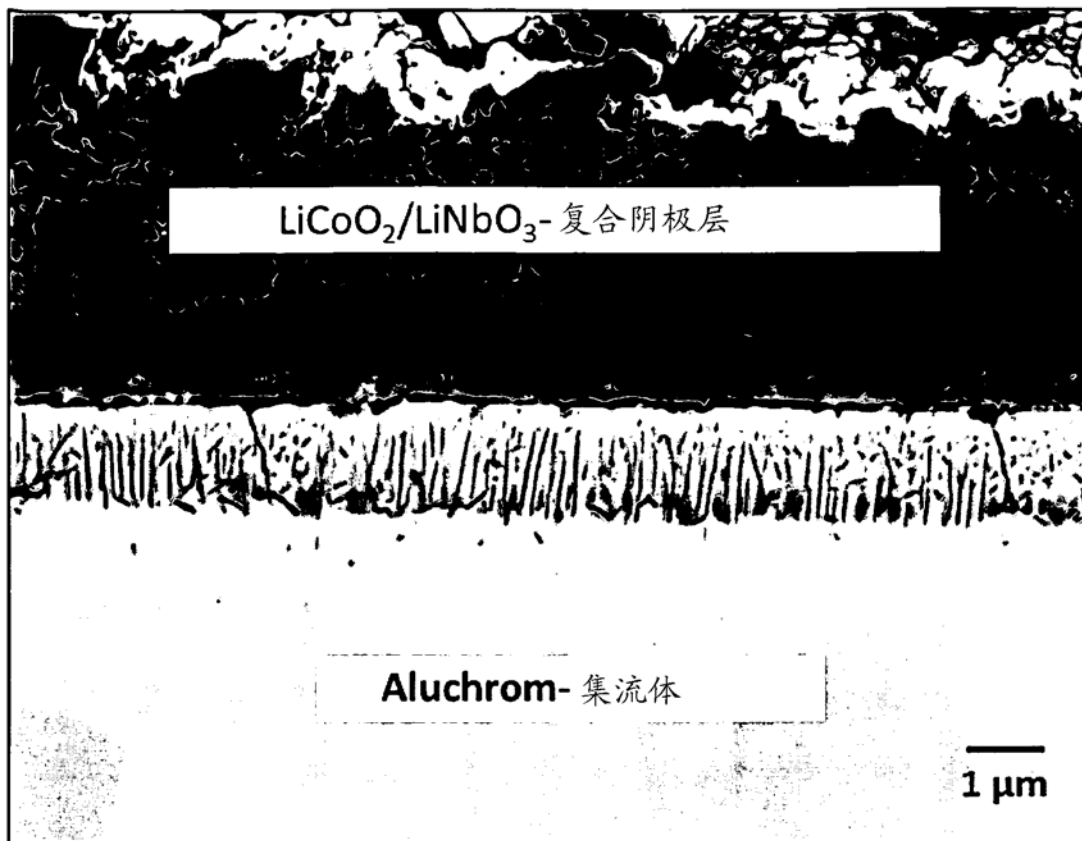


图 1

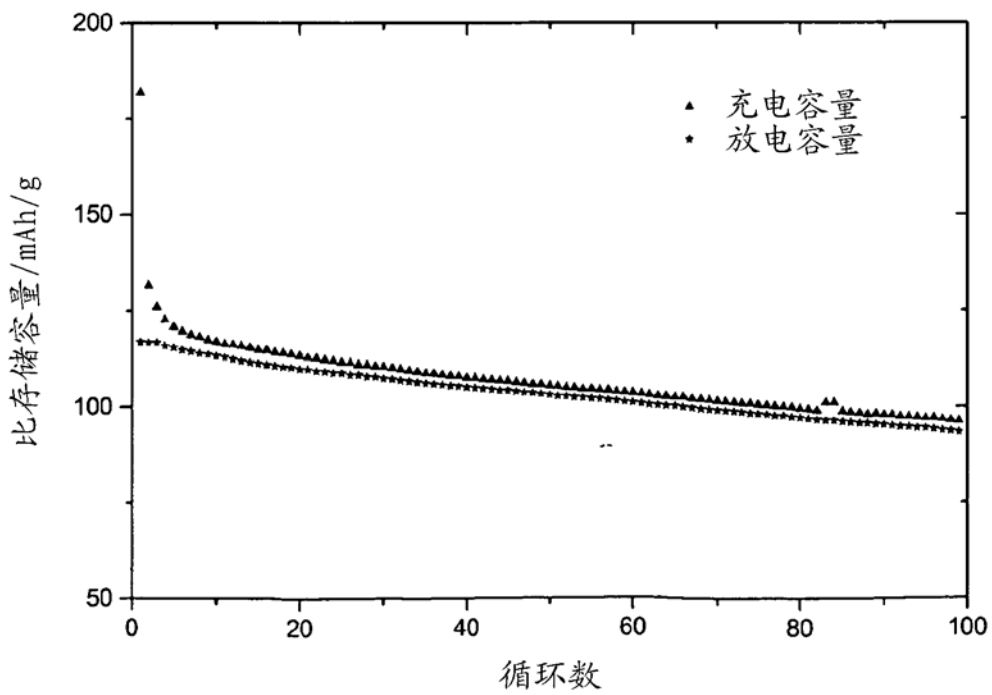


图 2