

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/88

H01M 4/86 H01M 4/48

H01M 4/62



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01120208.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1172389C

[22] 申请日 2001.7.6 [21] 申请号 01120208.4

[71] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 周利 衣宝廉 林化新 张华民

何长青

审查员 张莉_3

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

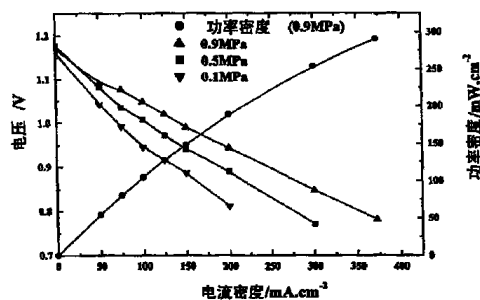
代理人 汪惠民

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种熔融碳酸盐燃料电池用复式结构 LiCoO₂ 型阴极及其制备方法

[57] 摘要

一种具有复式结构 LiCoO₂ 型阴极，是用带铸法以阴极基质粉料、有机物体系和无机造孔剂进行制备而成的，其特征在于所述阴极基质粉料为由以下结构式表示：LiCo_{1-x}M_xO₂，其中 M 碱土金属元素 Be、Mg、Ca 或 Sr 中一种或一种以上，x = 0.05 - 0.10；并且阴极基质粉料与有机物体及无机造孔剂的重量配比 6 : 1 - 3。这种阴极可大大降低了阴极在熔融碳酸盐中的溶解度，提高了阴极稳定性，延长了电池寿命，提高了阴极本身的电导（其电导 ≥ NiO 的电导）。



1. 一种熔融碳酸盐燃料电池用复式结构 LiCoO_2 型阴极，是用带铸法
5 以阴极基质粉料、有机物体体系和无机造孔剂进行制备而成的，其特征在于
所述阴极基质粉料为由以下结构式表示： $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ，其中 M 碱土金属
元素 Be、Mg、Ca 或 Sr 中一种或一种以上， $x=0.05-0.10$ ；并且阴极基
质粉料与有机物体体系及无机造孔剂的重量配比 6 : 1—3；

所述有机物体体系含有粘结剂、增塑剂、脱模剂、分散剂、消泡剂或柔
10 软剂中 2 种或 2 种以上的混合物，

所述粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛、增塑剂为邻苯二甲酸二正辛酯、脱模
剂为石蜡、分散剂为鱼油、消包剂为硅油、柔软剂为甘油，所述无机造孔
剂为碳黑，并且，所述有机物体体系与无机造孔剂的重量配比为 9—61 : 0.5
—10。

15 2. 根据权利要求 1 所述的复式结构 LiCoO_2 型阴极，其特征在于在所
述阴极基质粉料、有机物体体系和无机造孔剂中加入有机溶剂，其加入重量
配比为阴极基质粉料：有机物体体系和无机造孔剂：有机溶剂=6 : 1—3 : 10
—20。

3. 根据权利要求 2 所述的具有复式结构 LiCoO_2 型阴极，其特征在于
20 所述的有机溶剂用乙醇—正丁醇混合醇，其重量配比为 0.1—10 : 1。

4. 一种权利要求 1 所述熔融碳酸盐燃料电池用复式结构 LiCoO_2 型阴
极的制备方法，其特征按下述步骤：

1). 浆料制备步骤：按阴极基质粉料、有机物体体系和无机造孔剂中加
入有机溶剂，其加入重量配比为阴极基质粉料：有机物体体系和无机造孔剂：
25 有机溶剂=6 : 1—3 : 10—20，并且，所述的有机溶剂用乙醇—正丁醇混合
醇，其重量配比为 0.1—10 : 1 的重量配比，将 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 基质粉料、有
机溶剂及有机物体体系加入到球磨罐中球磨，待球磨 10—30 小时后，加入
造孔剂碳黑继续球磨 10—30 小时，成为电极浆料；

2). 将上述电极浆料置于铺好涤纶薄膜的水平玻璃板上，用带铸法制
30 成电极膜，电极膜片在干燥时，在其上方覆盖一种多孔材料物体，此物体

两侧为小孔且孔口较多，中间为大孔且孔口较少，呈过渡状态，在环境相对湿度为 50—70% 时，送暖风加热，温度 20—40℃ 进行干燥，时间 10—60 小时；

3). 在热压机上按如下条件对膜进行压制处理制成电极，

5 预压：温度 90—140℃，压力 3.0—5.0MPa，时间 2—4 分钟；

终压：温度 90—140℃，压力 5.0—9.0MPa，时间 2—4 分钟。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于在浆料制备步骤中，通过控制有机物体系和碳黑的含量得到不同成分的电极浆料可制备具有双孔结构阴极，其浆料中基质粉料，有机物体系和碳黑组份构成重量份如

10 下：

(1) 细孔层结构

LiCo_{1-x}M_xO₂: 60,

聚乙烯醇缩丁醛: 8.0—12.0,

邻苯二甲酸二正辛酯: 5.0—7.5,

15 石蜡: 2.0—8.0,

鱼油: 0.5—2.5,

硅油: 0.5—2.0

甘油: 1.0—8.0,

碳黑: 1.0—1.5,

20 以上有机物和碳黑含量为基质粉料的 15—25wt%；

(2) 粗孔层结构

LiCo_{1-x}M_xO₂: 60,

聚乙烯醇缩丁醛: 8.0—12.0,

邻苯二甲酸二正辛酯: 5.0—7.5,

25 石蜡: 2.0—8.0,

鱼油: 0.5—2.5,

硅油: 0.5—2.0,

甘油: 1.0—8.0,

碳黑: 3.0—3.5,

30 以上有机物和碳黑含量为基质粉料的 25—35wt%。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于利用所述制备的细孔和粗孔层结构的电极在预压时, 将两个具有细孔结构单片电极对形成细孔结构二合一, 或将两个具有粗孔结构单片电极对压形成粗孔结构二合一, 或者将一个细孔结构单片电极和一个粗孔结构单片电极对压形成混合二合一, 预压前将它们的膜面贴在一起, 预压后移至干燥器中逐渐冷却至室温, 然后揭下两侧涤纶薄膜。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其特征在于将细孔结构二合一与粗孔结构二合一进行厚度匹配, 使各处总厚度接近一致, 进行终压; 或将细孔结构二合一与粗孔结构单片电极; 或粗孔结构二合一与细孔结构单片电极; 或将另一个细孔结构单片电极贴在混合二合一的细孔结构侧, 另一个粗孔结构单片电极贴在混合二合一的粗孔结构侧, 进行厚度匹配, 使各处总厚度接近一致, 进行终压然后逐渐冷却至室温, 再进行终压, 终压后电极厚度范围为 0.2—0.6mm。

一种熔融碳酸盐燃料电池用复式结构 LiCoO_2 型阴极及其制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种燃料电池的阴极及其制备方法,具体地是提供一种用于熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的阴极及其制备方法。

10

背景技术

燃料电池是一种将燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。它不经过热机过程,所以不受卡诺循环的限制,能量转化效率很高。同时,它又是一种清洁无污染的发电装置。熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)是操作于 $600-700^\circ\text{C}$ 一种高温发电装置,除了具有不受卡诺循环限制、
15 能量利用率高和环境友好等特点外,还具有许多其它种类燃料电池无法比拟的优点,如燃料适用范围广,除了 H_2 、 CO 外,还可直接用天然气、煤气化气和其它碳氢化合物作燃料,同时无需采用贵金属电极,可大大降低电池的成本等。但由于目前仍存在隔膜烧结、阴极腐蚀溶解,阳极蠕变及
20 双极板腐蚀这四大技术难题,MCFC 一直未能进入商品化。

MCFC 阴极主要起提供氧化剂还原反应活性位,催化阴极反应,提供反应物通道及传递电子作用,所以一般选用具有催化作用的多孔电子良导体。传统上,MCFC 阴极为多孔镍板。用此多孔镍板组装成电池后,在氧化剂的气氛中,它原位氧化为 NiO ,成为 MCFC 阴极。但人们发现 NiO
25 易溶解于熔融碳酸盐之中,阴极消耗,结构发生变化,阴极极化不断增大,导致电池性能衰减,更为严重的是溶解后的 Ni^{+2} 通过隔膜扩散到阳极侧,在阳极侧还原沉积,最终与阴极连成镍桥,导致电池短路。所以,阴极材料的 NiO 溶解是影响电池寿命的主要因素之一。为了消除这一影响,人们纷纷探索新的阴极材料及新制备工艺,对 Ni (或 NiO) 进行表面修饰
30 或以其他阴极材料完全替代 NiO 。替代阴极材料有钙钛矿

材料、Li / Mg / Fe (Mn) / O 复合材料等特别是以 LiCoO_2 、 LiFeO_2 等较为适宜。电极制备工艺也从烧结向非烧结（软态电极）过渡。

日本专利昭 62-295355 中，把 Cr_2N 和 HfV 粉粒表面浸 NiCl_2 溶液后在 800°C 氢气中还原烧结，作为阳极材料；在 800°C 空气中氧化作为阴极材料。以上制备的阴极，仍然有 Ni 组分，在高温熔盐中，Ni 溶解问题仍存在。高温烧结电极，设备要求比较高，特别是制备大面积阴极难度更大。

USP 4891280 中阐述了一种二维结构电极，第一部分为骨架结构为 Zn、Ni、Co、Cu 等金属的导电氧化物，粒度小于 $10\mu\text{m}$ ，微溶（25-500ppm），起导电作用，并构成 5-25 μm 的大孔；第二部分为 LiFeO_2 或 LiMnO_2 ，粒度小于 $10\mu\text{m}$ 其溶解性小于 15ppm (wt)，覆盖在骨架的外表，抑制溶解，同时形成 $0.1\mu\text{m}$ 小孔。

USP 5356731 中将 0.5mol LiNO_3 、0.5mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 与 1.5mol 柠檬酸及 2.25mol 硝酸铵配制为 1.5 升水溶液，均匀搅拌，加热蒸发，至着火点进行反应，于 500°C 下焙烧 8 小时除去碳，用带铸法制膜，再于空气和 CO_2 的气氛中 $800-1000^\circ\text{C}$ 烧结，制备 LiCoO_2 电极。

USP 6063141 用阳极氧化法制备 LiCoO_2 ，以 Co_2O_3 及 Li_2CO_3 为原料制备 LiCoO_2 ，并以阳极氧化法制备出 LiCoO_2 及理化 NiO 双层阴极。其极化阻抗为 $0.2\Omega\text{cm}^2$ ， $150\text{mA} / \text{cm}^2$ 时过电位为 30mV。

WO 9728571 A1 以 Li_2CO_3 粉和金属 Co 粉均匀混合制成薄膜，经过烧结，在 $400-488^\circ\text{C}$ 温度下空气流中处理几小时，直至转化为具有较大内表面的 LiCoO_2 电极板。

WO 9853513 A1 制备出具有双层结构的阴极，一层为理化 NiO，另一层为铈化的 LiCoO_2 ，双层电极的极化阻抗随温度影响极小，具有较长活性寿命。第二电极层的制备材料为活化的氧化钴与铈共沉淀，用碳酸锂处理形成悬浮液。将悬浮液涂到第一层上，经过干燥和高温烧结就形成第二电极层。

WO 008702 A1 阐述了直接制备出含有电解质的电极板的方法。用这种方法制备出阴极可以有二层或更多层组成，开始将由 LiCoO_2 和碳酸盐组成的混合物制成膜板，在加热炉中加热使电解质熔融。

Eur. Pat. Appl. EP 661767 A1 将钴粉和 Li_2CO_3 的混合物、粘结剂消泡剂及溶剂混合，用带铸技术制膜于一平板上，加热处理形成 LiCoO_2 ，部分烧结处理产生与 MCFC 中阴极所需相匹配的孔隙率。

中国专利 97111018.2 中，以 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 作隔膜，以多孔烧结 Ni-Cr 板作阳极，以多孔烧结 Ni 板作阴极，组装成有效面积为 28cm^2 的单电池。阴极 Ni 板在氧化气氛中，原位氧化为 NiO。在 0.9MPa 下， $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 放电时，电池输出电压分别为 0.889V 和 0.760V 。重复组装成的单电池，在 0.9MPa 下， $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 及 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 放电时，电池输出电压分别为 0.918V 和 0.820V 。

但是，上述报导中尚未提出提高 LiCoO_2 型阴极电导的有效方法。

发明内容

为了克服公知技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种具有复式结构 LiCoO_2 型阴极，这种阴极的阴极材料为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ，利用这种阴极材料作成阴极可大大降低了阴极在熔融碳酸盐中的溶解度，提高了阴极稳定性，延长了电池寿命，提高了阴极本身的电导（其电导 $\geq \text{NiO}$ 的电导）。

本发明还提供了这种阴极的制备方法。本发明制电极配方先进，功能完善。电极快速干燥，其内部组分均匀，操作简单、可靠，制电极设备简单，溶剂低毒，环境污染小易于放大，且利于大规模生产，并且电极的质地厚薄均匀，无孔无裂痕。

另外，本发明还提供了一种制备具有双孔结构阴极，在粗细孔交界处易形成三相反应界面降低了电极浓差极化，提高电极性能和性能稳定性。

并且，本发明所制备的电极可以不经过电池外烧结，直接用来组装电池，即软组装法；给电池组装带来了许多方便，特别适合于大容量电池组装；同时增加了电池内部欧姆接触，提高了电池性能，还避免了在电池外烧结的一系列麻烦步骤和大型高温烧结等设备的苛刻要求。

具体地说，本发明提供的一种熔融碳酸盐燃料电池用复式结构 LiCoO_2 型阴极，是用带铸法以阴极基质粉料、有机物体系和无机造孔剂

进行制备而成的，其特征在于所述阴极基质粉料为由以下结构式表示： $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ，其中 M 碱土金属元素 Be、Mg、Ca 或 Sr 中一种或一种以上， $x=0.05-0.10$ ；并且阴极基质粉料与有机物体及无机造孔剂的重量配比 6：1-3。

- 5 在上述本发明的复式结构 LiCoO_2 型阴极中，其特征在于所述有机物体体系含有粘结剂、增塑剂、脱模剂、分散剂、消泡剂或柔软剂中 2 种或 2 种以上的混合物。

另外，在上述本发明的复式结构 LiCoO_2 型阴极中，其特征在于所述粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛、增塑剂为邻苯二甲酸二正辛酯、脱模剂为石蜡、
10 分散剂为鱼油、消包剂为硅油、

另外，在上述本发明的复式结构 LiCoO_2 型阴极中，其特征在于所述有机物体体系与无机造孔剂的重量配比为 9-61：0.5-10。

另外，在上述本发明的复式结构 LiCoO_2 型阴极中，其特征在于所述在阴极基质粉料、有机物体体系和无机造孔剂中加入有机溶剂，其加入重量
15 配比为阴极基质粉料：有机物体体系和无机造孔剂：有机溶剂为 6：1-3：10-20。

另外，在上述本发明的具有复式结构 LiCoO_2 型阴极中，其特征在于所述的有机溶剂用乙酯-正丁醇混合醇，其重量配比为 0.1-10：1。

本发明提供的一种上述复式结构 LiCoO_2 型阴极的制备方法，其特征
20 按下述步骤：

1). 浆料制备步骤：按上述阴极基质粉料与有机物体体系、无机造孔剂及有机溶剂的重量配比将 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 基质粉料、有机溶剂及有机体系加入到球磨罐中球磨，待球磨 10-30 小时后，加入造孔剂碳黑继续球磨 10-30 小时，成为电极浆料；

25 2). 将上述电极浆料置于铺好涤纶薄膜的水平玻璃板上，用带铸法制成电极膜，电极膜片在干燥时，在其上方覆盖一种多孔材料物体，此物体两侧为小孔且孔口较多，中间为大孔且孔口较少，呈过渡状态，在环境相对湿度为 50-70% 时，送暖加热，温度 20-40 进行干燥，时间 10-60 小时；

30 3). 在热压机上按如下条件对膜进行压制处理制成电极，
 预压：温度 90-140℃，压力 3.0-5.0MPa，时间 2-4 分钟；
 终压：温度 90-140℃，压力 5.0-9.0MPa，时间 2-4 分钟。

在上述本发明的制备方法中，其特征在于在浆料制备步骤中，通过

控制有机体系和碳黑的含量得到不同成分的电极浆料可制备具有双孔结构阴极，其浆料中基质粉料，有机体系和碳黑组份构成重量份如下：

(1) 细孔层结构

LiCo_{1-x}M_xO₂: 60,

5 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB): 8.0—12.0,

邻苯二甲酸二正辛酯: 5.0—7.5,

石蜡: 2.0—8.0,

鱼油: 0—2.5, 其中较好为 0.5—2.5,

硅油: 0—2.0, 其中较好为 0.5—2.0,

10 甘油: 0—8.0, 其中较好为 0.5—8.0,

碳黑: 1.0—1.5,

以上有机物和碳黑含量为基质粉料的 15—25wt%;

(2) 粗孔层结构

LiCo_{1-x}M_xO₂: 60,

15 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB): 8.0—12.0,

邻苯二甲酸二正辛酯: 5.0—7.5,

石蜡: 2.0—8.0,

鱼油: 0—2.5, 其中较好为 0.5—2.5,

硅油: 0—2.0, 其中较好为 0.5—2.0,

20 甘油: 0—8.0, 其中较好为 0.5—8.0,

碳黑: 3.0—3.5,

以上有机物和碳黑含量为基质粉料的 25—35wt%。

另外，在上述本发明的制备方法中，其特征在于利用所述制备的细孔和粗孔层结构的电极在预压时，将两个具有细孔结构单片电极对形成
25 细孔结构二合一，或将两个具有粗孔结构单片电极对压形成粗孔结构二合一，或者将一个细孔结构单片电极和一个粗孔结构单片电极对压形成混合二合一，预压前将它们的膜面贴在一起，预压后移至干燥器中逐渐冷却至室温，然后揭下两侧涤纶薄膜。

另外，在上述本发明的制备方法中，其特征在于将细孔结构二合一
30 与粗孔结构二合一进行厚度匹配，使各处总厚度接近一致，进行终压；

也可以将细孔结构二合一与粗孔结构单片电极；或粗孔结构二合一与细孔结构单片电极；或将另一个细孔结构单片电极贴在混合二合一的细孔结构侧，另一个粗孔结构单片电极贴在混合二合一的粗孔结构侧，进行厚度匹配，使各处总厚度接近一致，进行终压然后逐渐冷却至室温，再进行终压，终压后电极厚度范围为 0.2—0.6mm。

在上述本发明的制备方法中，电极制备及干燥步骤也可按下述进行：

(1) 用 100 目不锈钢网过滤浆料，在真空度为 0.08—0.099MPa，搅拌速度为 30—100 转 / 分条件下，脱出浆料中气泡，时间为 10—40 分钟。

(2) 将脱气浆料置于铺好涤纶薄膜的水平玻璃板上，用带铸法制成电极膜。(3) 用带铸法制备得到电极膜片在干燥时，在其上方覆盖一种多孔材质物质，此物体两侧为小孔且孔口较多，中间为大孔且孔口较少，呈过滤状态。在环境相对湿度为 50—70% 时，送暖风加热，温度 20—40℃ 进行干燥，时间 10—60 小时，电极膜片厚度 0.1—0.3mm。

另外，按实验所需将干燥后的单片电极裁剪成一定尺寸，在 50—75℃ 的烘箱中干燥 5—30 小时，然后于热压机上对膜进行压制处理。

在上述的本发明的阴极中，由于以 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 作为基质材料制备 LiCoO_2 型阴极，完全替代了 NiO 。在熔融碳酸盐中， LiCoO_2 溶解速度为 NiO 阴极的八至十分之一但其电导低，电极性能偏低。用半导体掺杂碱土元素 Mg 、 Ca 、 Be 、 Sr 等，含量在 0.05—0.10（原子比），掺杂后的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 阴极电导可提高一至五倍左右。并且增加电极对 Li^+ 离子吸附，吸附大量 Li^+ 离子的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 阴极，其电导又可提高一至三倍左右。这样阴极大幅度提高电导，提高了电池性能，同时又降低了电极溶解速度，增加了电池性能稳定性，延长电池寿命。

另外，根据电池测试结果，电池中极化主要在阴极。降低阴极中各种极化，是提高电池性能的重要途径。本发明制备出具有复式结构双孔层阴极。阴极的粗孔层是氧化剂气体扩散途径，有利于氧化剂气体的传输；细孔层是电极渗透和浸渍电解质的通道，有利于电解质浸润和传输。其双孔层的交界处易形成三相反应界面区，是电化学高效反应区，此复式双孔层电极既降低电极中浓差极化，又增加电极反应的稳定性。

细孔层的孔隙率小于 50%，其平均孔径接近隔膜的平均孔径小于

10 μm ，而粗孔层的空隙率大于 50%，平均孔径大于 10 μm 。此复式结构双孔层阴极与阳极、隔膜之间在电解质分配上易于达成平衡。

本发明中，为了制备出不同孔径的电极层，要严格控制有机物体系的碳黑的含量及球磨浆时加入碳黑的时间。对于粗孔层，要求有机物含量比较高，但有机物含量过高会导致电极在热压时变形量增加，为了避免在热压时电极变形，可在球磨粗孔结构的浆料最后阶段，适当加入一

部分碳黑。而对于制备细孔层，可在球磨浆料的中间阶段加入部分碳黑。将脱气浆料带铸于铺好涤纶薄膜水平玻璃板上，进行控速干燥处理。由于 LiCoO₂ 型阴极基质粉料比重较大，在电极膜片干燥时，要提高干燥速度，避免粉料颗粒沉降速度加大所引起的膜体固相颗粒分布不均。干燥时，在电极上方覆盖一种多孔材质物体，此物体两侧为小孔且孔口较多，中间为大孔且孔口较少，呈过渡状态。这样形成了两个饱和溶剂蒸汽空间，一个是在电极膜片与此物体之间，另一个是在此物体内部。使乙醇—正丁醇溶剂挥发经过这两个空间时达到动态平衡，既提高了干燥速度，又防止挥发速度太快引起电极破裂或出现大孔。在环境相对湿度为 50—70% 时，送暖风加热，温度 20—40℃ 进行干燥，时间 10—60 小时，膜厚度 0.1—0.3mm。

本发明制电极配方先进，功能完善。电极快速干燥，其内部组分均匀，操作简单。可靠，制电极设备简单，制备工艺先进、可靠，溶剂低毒，环境污染小，易于放大，且利于大规模生产。制备的电极质地厚薄均匀，无孔无裂痕。按本发明，可以制备出粗孔、细孔双孔层电极，根据电池需要，可以将粗孔层和细孔层任意组合，操作灵活方便。

另外，本发明所制备阴极经热压后不经地电池外烧结可直接用来组装电池。在组装时，软态阴极与软态隔膜直接接触，减少了内部应力变化及电池组装力变化导致隔膜破裂的可能性，在通氧条件下控速升温，电极中有机物和碳黑挥发和燃烧，电极形成双孔结构，其体积收缩，电池隔膜中有机物挥发和燃烧后变为多孔体，其体积也要收缩。因此电池中软部件的体积总收缩率要超过 15%。为补偿电池中软部件的收缩，阴极要高出密封面 0.10—0.15mm，（多孔烧结 Ni 阴极高出密封面 0.05—0.10mm）。经过补偿软部件收缩的电池内部欧姆接触良好，电池性能较

高。

因此，本发明制备电极，避免了一系列池外制备的繁琐步骤及对大型高温烧结炉等装置设备的苛刻要求，在电池中通氧原位烧结成为阴极，开辟了一条制备电极新途径。由于制备的阴极是软态薄膜，便于电池组
5 装及电池制紧力控制，在电池内部也增加了部件的欧姆接触，降低了欧姆极化。

附图说明

图 1 为本发明实施例 3 的电解所组装的电池在第 9 次启动时的电池
10 性能。

图 2 为本发明实施例 4 的电解所组装的电池在第 9 次启动时的电池性能。

具体实施方式

15 实施例 1

在 1 立升的球磨罐中，加 1 / 3 球磨罐体积的瓷球。称取 30.03 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4.15 克 Li_2CO_3 ，0.36 克 MgO ，加入球磨罐中，球磨 30 小时。然后在 120℃烘箱中烘干，机械粉碎，研磨，在马福炉中从 100℃到 800℃渐次升温，焙烧 20 小时，制得 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 粉料。

20

实施例 2

按实施例 1 方法制备 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 粉料。称取 20.4 克 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 粉料，5.3 克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，10.5 克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加入球磨罐中球磨 10 小时得到粉料。

25

实施例 3

在 1 立升的球磨罐中，加 1 / 3 球磨罐体积的瓷球。称取 25.6 克实施例 1 所制备 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 粉料，4.2 克 PVB，2.4 克邻苯二甲酸二正辛酯，2.5 克石蜡，1 克鱼油，0.4 克硅油，1.5 克甘油，80 克乙醇—正丁醇溶剂，
30 加入球磨罐中，球磨 30 小时。将此浆料均分为两份，一份加入 1.0 克碳

黑，球磨 20 小时后成为细孔结构阴极浆料；另一份加入 1.5 克碳黑，球磨 15 小时成为粗孔结构阴极浆料。用 100 目不锈钢网过滤浆料，在真空度为 0.09MPa，搅拌速度为 30 转 / 分条件下，脱出浆料中气泡，时间为 15 分钟。分别将脱气细孔结构阴极浆料及粗孔结构阴极浆料置于铺好涤纶薄膜的水平玻璃板上，用带铸法制备细孔结构阴极膜片及粗孔结构阴极膜片。用干燥装置对电极膜片进行干燥时，在其上方覆盖一种多孔材质物体，此物体两侧为小孔且孔口较多中间为大孔且孔口较少，呈过渡状态。在环境相对湿度为 50—70% 时送暖风加热，温度 30—35℃ 进行，干燥时间 40—50 小时，电极膜片厚度 0.10—0.15mm。按组装电池需要，将每个电极膜片剪成面积为 28cm² 的圆形，置于 70℃ 烘箱中干燥 24 小时。再分别将两个细孔结构膜片及两个粗孔结构膜片的膜面贴在一起，在 120℃ 的热压机上预压 2 分钟，压力为 3.5MPa。在干燥器中冷却至室温，揭下涤纶薄膜将这两个二合一在 120℃ 的热压机上终压 2 分钟，压力为 5.0MPa。在干燥器中冷却至室温，揭下涤纶薄膜，即得电池用复式结构阴极，厚度 0.40mm。细孔层最大孔径为 14.0μm，粗孔层最大孔径为 42.0μm。

选用 γ -LiAlO₂ 作隔膜，面积为 51cm²，厚度为 0.68mm，多孔烧结 Ni—Cr 板作阳极，面积为 28cm²，厚度为 0.48mm；上述 LiCoO₂ 型复式结构阴极，组装成单电池，靠近气室侧为粗孔层，靠近隔膜侧为细孔层。为补偿阴电极和隔膜的收缩，阴极高出密封面 0.15mm，阳极高出密封面 0.10mm。

通氧控速升温，通氧量 2—3 升 / 分，升温速度 0.2—0.3℃ / 分。为使碳黑完全燃烧，在 450—500℃ 期间，通氧时间为 8 小时。在 493℃ 预先置于阴极室的碳酸盐开始熔化，并浸进电池隔膜。在 650℃ 电池操作温度的下，经用 N₂ 检漏和检窜合格后，阳极通 H₂—CO₂ 混合气 (H₂ / CO₂ = 80 / 20, m / o)，阴极通 O₂—CO₂ 混合气 (O₂ / CO₂ = 40 / 60, m / o)，气体利用率为 20%。在系统操作压力分别为 0.1MPa、0.5MPa、0.9MPa 下测取电池性能。表 1 为电池多次启动性能。图 1 为其在第 9 次启动时的电池性能，在 0.9MPa 下，200mA / cm² 及 372mA / cm² 放电时，电池输出电压分别为 0.944V 和 0.781V，最高功率密度为 291mW / cm²。

表 1 电池多次启动性能

输出电压 启动次数	0.5MPa		0.9MPa	
	200mA/cm ²	300mA/cm ²	200mA/cm ²	300mA/cm ²
1	0.797	0.618	0.868	0.753
4	0.841	0.714	0.924	0.813
6	0.836	0.736	0.933	0.826
8	0.891	0.779	0.933	0.825
9	0.890	0.771	0.944	0.848
10	0.876	0.749	0.924	0.815

实施例 4

5 利用实施例 2 所制阴极粉料代替实施例 1 的粉料，并按实施例 3 方法制备 LiCoO₂ 型细孔结构阴极浆料及粗孔结构阴极浆料，并用带铸法制备出阴极膜片，干燥。先将两个细孔结构膜片的膜面贴在一起，在 120℃ 的热压机上预压 2 分钟，压力为 3MPa。再将此细孔结构二合一与一个粗孔结构膜片在 120℃ 的热压机上终压 2 分钟，压力为 5.5MPa，成为电

10 池用电极，厚度 0.30mm。选用多孔烧结 Ni-Cr 板作阳极，面积 28cm²，厚 0.48mm； γ -LiAlO₂ 作隔膜，其厚度为 0.86mm，上述复式结构电极作阴极，组装成单电池阴极高出密封面 0.03mm，阴极高出密封面 0.10mm。图 2 为其电池性能，在 0.9MPa 下，200mA/cm² 及 300mA/cm² 放电时，电池输出电压分别为 0.853V 和 0.721V，最大功率密度为 216.3mW/cm²。

15

比较例 1:

按日本株式会社日立制作所用 Cr₂N 和 HfV 粉粒浸氯化镍，在氢气 800℃ 还原 15 分钟，再在 800℃ 空气中氧化 1 小时作阴极。电池在 50℃、150mA/cm² 放电，输出电压 0.82-0.85V。电池在 3000 小时内能稳定。但阴

20 极溶解问题仍未能克服。

比较例 2

按 USP 4891280 中阐述了一种二维结构电极，第一部分为骨架结构为 Zn、Ni、Co、Cu 等的导电氧化物，粒度小于 $10\mu\text{m}$ ，微溶（25—500ppm），起导电作用，并构成 5— $25\mu\text{m}$ 的大孔；第二部分为 LiFeO_2 或 LiMnO_2 ，粒度小于 $10\mu\text{m}$ 其溶解性小于 15ppm (wt)，覆盖在骨架的外表，抑制溶解，同时形成 $0.1\mu\text{m}$ 小孔。此发明中只对阴极材料表明进行了修饰，适度地解决了阴极溶解问题，也考虑到了阴极的孔结构，从总体上讲，它仍为单孔结构。

10

比较例 3

按 WO 9853513 A1 制备出具有双层结构的阴极，一层为锂化 NiO，另层为铈化的 LiCoO_2 ，双层电极的极化阻抗随温度影响极小，具有较活性寿命。第二电极层的制备材料为活化的氧化钴与钝共沉淀，用酸处理形成悬浮液。将悬浮液涂到第一层上，经过干燥和高温烧就形成第二电极层。此发明有效地将理化 NiO 用铈化的 LiCoO_2 包来，阻止了 NiO 的溶解，电极结构仍为单孔结构，没有彻底解决氧剂扩散及电解质传输问题。

20 比较例 4

按 USP 5356731 中将 0.5mol LiNO_3 、 $0.5\text{mol Co(NO}_3)_2$ 与 1.5mol 柠檬酸 2.25mol 硝酸铵配制为 1.5 升水溶液，均匀搅拌，加热蒸发，至着点进行反应，于 500°C 下焙烧 8 小时除去碳，用带铸法制膜，再于气和 CO_2 的气氛中 $800-1000^\circ\text{C}$ 烧结，制备 LiCoO_2 电极。纯 LiCoO_2 极不同于本发
25 发明的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （一定量化学吸附 Li^+ 离子），且所制备的阴具有单孔结构。

比较例 5

30 按按中国专利申请号：9711101.2 中，以 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 作隔膜，以多孔烧结 Ni—Cr 板作阳极，以多孔烧结 Ni 板作阴极，组装成有效面积为 28cm^2

的单电池。阴极 Ni 板在氧化气氛中，进一步氧化为 NiO。在 650℃ 电池操作温度的下，经用 N₂ 检漏和检窜合格后，阳极通 H₂-CO₂ 混合气 (H₂ / CO₂=80 / 20, m / o)，阴极通 O₂-CO₂ 混合气 (O₂ / CO₂=40 / 60, m / o) 气体利用率为 20%。在系统操作压力分别为 0.1MPa、0.5MPa、
5 0.9MPa 下测取电池性能。在 0.9MPa 下，200mA / cm² 及 300mA / cm² 放电时电池输出电压分别为 0.889V 和 0.760V。重复组装成的单电池，在 0.9MPa 下，200mA / cm² 及 300mA / cm² 放电时，电地输出电压分别为 0.918V 和 0.820V。

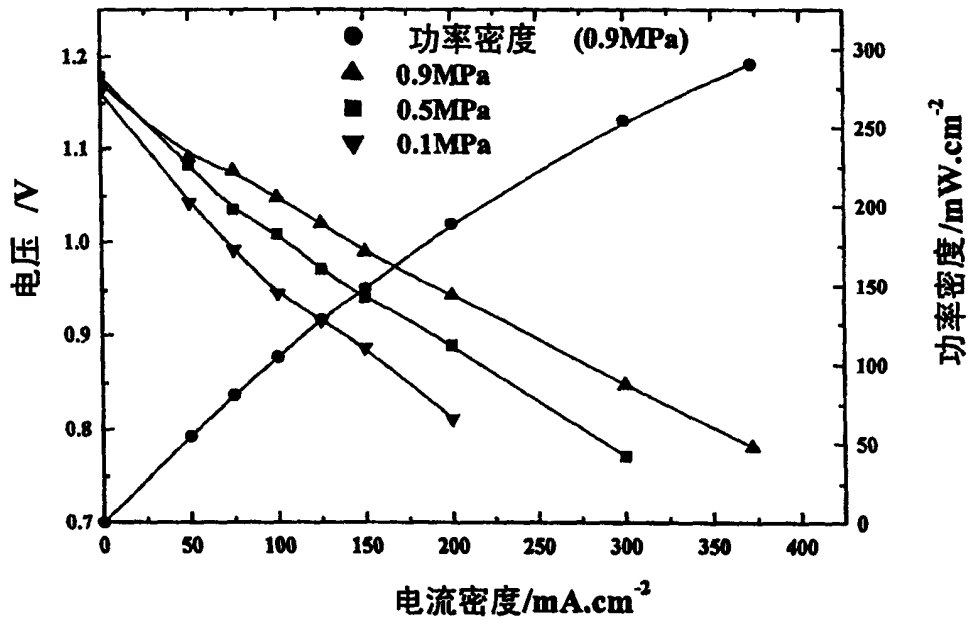


图 1

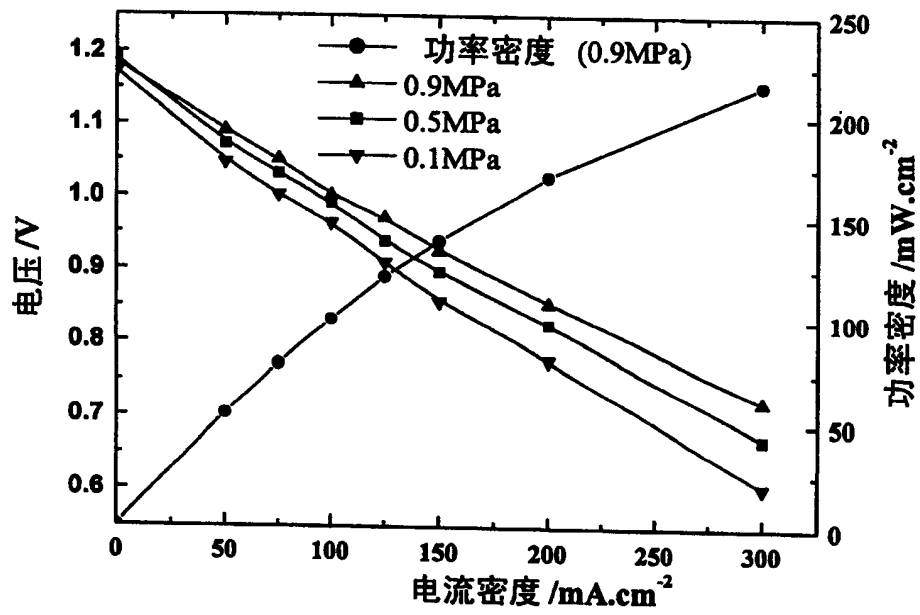


图 2