

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410101824.4

**H01M 4/48**  
H01M 4/58  
H01M 4/04  
C01D 15/02  
C01G 1/02

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1641914A

[22] 申请日 2004.12.24

[21] 申请号 200410101824.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市北京 100084 - 82 信箱

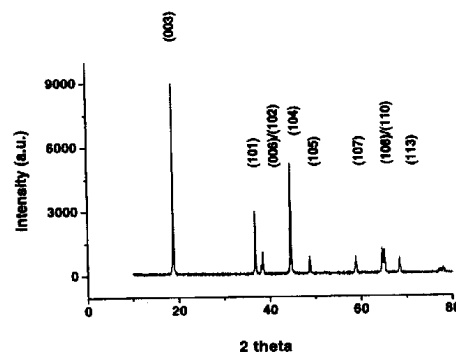
[72] 发明人 李新禄 康飞宇 郑永平 施秀娟  
沈万慈

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种锂离子电池的正极材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种锂离子电池正极活性材料及其制备方法，属于功能陶瓷和化学电源技术领域。本发明采用溶胶凝胶法和湿磨法合成前驱体以实现过渡金属离子的均匀混合，利用造粒技术实现对颗粒形貌的有效控制，所提出的正极材料的制备方法是首先将锂盐、钴盐、镍盐或其它可溶性盐类的水溶液与络合剂溶液混合搅拌，利用氨水调节混合前络合剂溶液的 pH 值，恒温下将混合后的溶液持续搅拌制备成溶胶凝胶，然后对凝胶进行分步热处理和造粒，随后在 750 - 850℃ 下在氧气气氛中进行恒温煅烧 8 - 12 小时，再将煅烧后的产物进行粉碎可制备出高容量高循环稳定性低比表面积的锂离子电池正极材料。



1、一种锂离子电池的正极材料，该正极材料中正极活性物质为含锂过渡金属氧化物，其特征在于：所述含锂过渡金属氧化物用下式表示： $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ ；其中，M为Mg, Al, Ca, Ga, Mn, N为Cr, Sc, Ti, V； $0 < x \leq 1/3$ ,  $0 < y \leq 1/3$ ,  $0 < z \leq 1/3$ 且 $0 < x+y+z < 1$ ；所述正极材料活性物质的晶体结构为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方晶结构，具有高度规则的层状结构。

2、一种制备如权利要求1所述的锂离子电池的正极材料的方法，其特征在于：所述方法首先将锂盐、钴盐、镍盐、锰盐或其他可溶性盐类的水溶液与络合剂溶液混合搅拌，利用氨水调节混合前络合剂溶液的pH值，恒温下将混合溶液持续搅拌制备成溶胶凝胶，然后对凝胶进行分步热处理和造粒，随后在750—850℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧8—12小时，再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品；所述pH值为3.0—7.0；混合溶液按照金属阳离子与络合剂的摩尔比例为1:1至1:3的比例充分混合。

3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于：所述锂盐是硝酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其他可溶性锂盐，所述钴盐是硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴或其他可溶性钴盐，所述镍盐是硝酸镍、乙酸镍、硫酸镍或其他可溶性镍盐，所述镁盐是硝酸镁、乙酸镁、硫酸镁或其他可溶性镁盐，所述铝盐可以是硝酸铝、乙酸铝、硫酸铝或其他可溶性铝盐，所述锰盐可以是硝酸锰、乙酸锰、硫酸锰或其他可溶性锰盐，所述铬盐是硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬或其他可溶性铬盐，其他过渡金属离子可以是来源于可溶性的硝酸盐或硫酸盐等，所述络合剂是柠檬酸、柠檬酸和乙二醇的混合溶液、酒石酸、草酸或其他络合剂中的任何一种。

4、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于：所述分步热处理是对干燥后的凝胶粉末在500—600℃下预烧4—5小时，在管式炉中一定的氧气气氛中在750—900℃恒温8—12小时。

5、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于：所述造粒是将预烧后的产物按照物料与树脂溶液的质量比0.8—1.2的比例混合成浆料，在特定的喷雾造粒器内进行。

6、根据权利要求2或5所述的制备方法，其特征在于：所述树脂溶液是聚乙二醇、聚乙烯醇、酚醛树脂、沥青、环氧树脂或聚酰胺有机物中的任何一种与有机溶剂或去离子水配成质量浓度为1%—30%的混合溶液。

7、根据权利要求2或6所述的制备方法，其特征在于：所述的有机溶剂是无水乙醇、丙酮、甲苯、苯、工业酒精有机溶剂中的任何一种。

8、一种制备如权利要求1所述的锂离子电池的正极材料的方法，其特征在于：所述方法首先将含锂氧化物或盐、含钴氧化物或盐、含镍氧化物或盐、含锰氧化物或盐和含铬氧化物或盐与有机溶剂或去离子水混合，然后在行星磨中混合湿磨，在400—600℃预烧4—5小时

湿磨后的产物，然后将预烧后的产物与树脂混合进行喷雾造粒，随后在 800—950℃下在氧气流中进行恒温煅烧 8—12 小时，再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：所述含锂氧化物为氧化锂；含钴氧化物为三氧化二钴或四氧化三钴；含镍氧化物为氧化亚镍；含锰氧化物为二氧化锰；含铬氧化物为三氧化二铬；锂盐是氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其他锂盐；钴盐是氢氧化钴、硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴或其他钴盐；镍盐是氢氧化镍、硝酸镍、乙酸镍、硫酸镍或其他镍盐；锰盐是氢氧化锰、硝酸锰、乙酸锰、硫酸锰或其他锰盐；铬盐是氢氧化铬、硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬或其他铬盐。

10、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于：所述预烧后的产物与树脂溶液按照物料与树脂的质量比为 0.8-1.2 的比例混合。所述树脂为聚乙二醇、聚乙烯醇、酚醛树脂、沥青、环氧树脂或聚酰胺中的任何一种与有机溶剂或去离子水配成质量浓度为 1%-30% 的混合溶液；所述的有机溶剂是无水乙醇、丙酮、甲苯、苯、工业酒精有机溶剂中的任何一种。

## 一种锂离子电池的正极材料及其制备方法

## 技术领域

本发明涉及一种锂离子电池正极活性材料及其制备方法，特别涉及利用软化学方法、湿磨法和喷雾造粒技术合成含锂过渡金属氧化物前驱体粉末的方法，属于功能陶瓷和化学电源技术领域。

## 背景技术

锂离子电池广泛应用于移动式电子电器，如手机、照相机、笔记本电脑等，它与传统电池相比具有能量密度高、自放电率低、放电电压高和无记忆效应等优点。随着锂离子电池有望推广应用在电动汽车或电力储备电源等，电池的价格问题严重制约其应用领域的不断扩张，尤其是高功率大容量的蓄电池的推广应用。正极材料是制约锂离子电池性能价格比的关键性要素之一。目前商业上广泛应用的正极材料主要是  $\text{LiCoO}_2$ ，其实际容量约 140—150mAh/g，资源缺乏，价格昂贵，限制了其广泛长期的应用。由于锰的资源丰富又无污染，具有尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的研究倍受关注。此类材料制备工艺简单，研究较成熟，其理论容量为 148 mAh/g，但存在着循环性能差等问题。特别是在电解液中容易发生  $\text{Mn}^{3+}$  的溶解，在高温下 ( $\geq 55^\circ\text{C}$ ) 溶解加剧，易造成结构破坏，可使用电压区间小 ( $3.5\text{V} < \text{工作电压} < 4.1\text{V}$ )，由于高温下结构的稳定性问题使此类材料的商业化进程受到限制。 $\text{LiNiO}_2$  具有层状结构，理论容量为 275 mAh/g，充电容量达到 200 mAh/g 左右。化学计量比的  $\text{LiNiO}_2$  难于合成，表现在  $\text{Ni}^{2+}$  很难氧化成  $\text{Ni}^{3+}$ ；另外， $\text{Ni}^{2+}$  易于从 3b 位置迁移  $\text{Li}^+$  的 3a 位置，堵塞了锂离子插入脱出的通道，降低了放电容量，结构热稳定性差；在锂离子脱出的过程中，伴随由六方相向单斜相的相变过程，循环过程中结构不稳定。另外，橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  被认为是新一代正极材料，其优点在于绿色环保、价格低廉，主要缺点在于低的电导率和锂离子迁移速率。其理论容量 165 mAh/g，实际利用率可达 90%，相对于锂的电极电位为 3.5V。因而  $\text{LiFePO}_4$  局限在很小的电流密度下工作，充放电倍率特性较差。为了能承受大电流充放电，必须改善其电子导电性，目前研究工作正在进行。

因此迫切需要研究开发一种具有较高性能价格比的正极材料。 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2$  同属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型化合物，钴、镍可以实现任意比的混合并会保持  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状结构。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  制备条件比较温和，材料的成本较低，同时电化学性能及循环稳定性优良表现出优异的综合性能，被认为是最有希望代替  $\text{LiCoO}_2$  的替代材料之一。

在  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  的固溶体中掺杂其他过渡金属阳离子可以有效地提高材料的可逆容量、循

环稳定性、充放电倍率以及热稳定性等问题，目前已有文献和专利报导在  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  的固溶体中掺杂  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  等金属离子。

## 发明内容

为了克服传统固相合成法中的钴簇现象、过渡金属离子分布不均匀以及颗粒形貌不规则等缺点，本发明采用溶胶凝胶法和湿磨法合成前驱体以实现过渡金属离子的均匀混合，利用造粒技术实现对颗粒形貌的有效控制，以制备出高容量高循环稳定性低比面积的锂离子电池正极材料。

本发明提出一种锂离子电池的正极材料，该正极材料中正极活性物质为含锂过渡金属氧化物，其特征在于：所述含锂过渡金属氧化物用下式表示： $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ ；其中，M 为 Mg, Al, Ca, Ga, Mn, N 为 Cr, Sc, Ti, V； $0 < x \leq 1/3$ ,  $0 < y \leq 1/3$ ,  $0 < z \leq 1/3$  且  $0 < x+y+z < 1$ ；所述正极材料活性物质的晶体结构为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型六方晶结构，具有高度规则的层状结构。

本发明提出的一种锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于：所述方法首先将锂盐、钴盐、镍盐或其他可溶性盐类的水溶液与络合剂溶液混合搅拌，利用氨水调节混合前络合剂溶液的 pH 值，恒温下将混合后的溶液持续搅拌制备成溶胶凝胶，然后对凝胶进行分步热处理和造粒，随后在  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  下在氧气气氛中进行恒温煅烧 8—12 小时，再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

在上述制备方法中，所述锂盐是硝酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其他可溶性锂盐，所述钴盐是硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴或其他可溶性钴盐，所述镍盐是硝酸镍、乙酸镍、硫酸镍或其他可溶性镍盐，所述镁盐是硝酸镁、乙酸镁、硫酸镁或其他可溶性镁盐，所述铝盐可以是硝酸铝、乙酸铝、硫酸铝或其他可溶性铝盐，所述锰盐可以是硝酸锰、乙酸锰、硫酸锰或其他可溶性锰盐，所述铬盐是硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬或其他可溶性铬盐，其他过渡金属离子可以是来源于可溶性的硝酸盐、硫酸盐和乙酸盐，所述络合剂是柠檬酸、柠檬酸和乙二醇的混合溶液、酒石酸、草酸或其他络合剂中的任何一种。

在上述制备方法中，所述 pH 值为 3.0—7.0。

在上述制备方法中，所述分步热处理是对干燥后的凝胶粉末在  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  下预烧 4—5 小时，在管式炉中一定的氧气流中在  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  恒温 8—12 小时。

在上述制备方法中，所述造粒是将预烧后的产物与树脂按照物料与树脂溶液的质量比 0.8—1.2 的比例混合成浆料，在特定的喷雾造粒器内进行。

在上述制备方法中，所述树脂是聚乙二醇、聚乙烯醇、酚醛树脂、沥青、环氧树脂或聚酰胺等有机物中的任何一种与有机溶剂或去离子水配成质量浓度为 1%—30% 的混合溶液。

在上述的制备方法中，所述的有机溶剂是无水乙醇、丙酮、甲苯、苯、工业酒精有机溶剂中的任何一种。

本发明提出的另一种锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于：所述方法首先将含锂氧化物或盐、含钴氧化物或盐、含镍氧化物或盐、含锰氧化物或盐和含铬氧化物或盐与有机溶剂或去离子水混合，然后在行星磨中混合湿磨，在 500—600℃预烧 4—5 小时湿磨后的产物，然后将预烧后的产物与树脂溶液混合成浆料后进行喷雾造粒，随后在 750—900℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧 8—12 小时，再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

在上述制备方法中，所述含锂氧化物为氧化锂；含钴氧化物为三氧化二钴或四氧化三钴；含镍氧化物为氧化亚镍；含锰氧化物为二氧化锰；含铬氧化物为三氧化二铬；锂盐是氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其他锂盐；钴盐是氢氧化钴、硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴或其他钴盐；镍盐是氢氧化镍、硝酸镍、乙酸镍、硫酸镍或其他镍盐；锰盐是氢氧化锰、硝酸锰、乙酸锰、硫酸锰或其他锰盐；铬盐是氢氧化铬、硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬或其他铬盐。

在上述制备方法中，所述湿磨所用的有机溶剂为乙醇、工业酒精、丙酮、甲醇、苯、甲苯或环己烷中的任何一种；所述树脂溶液为聚乙二醇、聚乙烯醇、酚醛树脂、沥青、环氧树脂或聚酰胺中的任何一种与有机溶剂或去离子水配成质量浓度为 1%—30% 的混合溶液。

在上述的制备方法中，所述的与树脂相混合的有机溶剂可以是无水乙醇、丙酮、甲苯、苯、工业酒精有机溶剂中的任何一种。

本发明采用的溶胶凝胶法是将含锂、镍、钴以及其他金属的可溶性盐溶液与络合剂混合制成溶胶凝胶，然后将溶胶凝胶进行预烧、造粒和高温热处理以制备出具有高容量高循环稳定性高体积比能量密度的锂离子电池正极材料。湿磨法是将含锂、镍、钴、铬、锰的氧化物或盐与有机溶剂或其离子水混合球磨，对湿磨后的粉料进行预烧、造粒和高温热处理以制备出高性能低造价的锂离子电池正极材料。

#### 附图说明

图 1 为  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  的 XRD 图谱。

图 2 为  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  的 XRD 图谱。

图 3 为  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的 XRD 图谱。

图 4 为溶胶凝胶法制备的  $\text{LiNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{O}_2$  的 XRD 图谱。

图 5 为湿磨法制备的  $\text{LiNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Cr}_{1/4}\text{O}_2$  的 XRD 图谱。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1

首先将金属阳离子的可溶性盐如硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴按照摩尔比为 1:0.7:0.3 的比例混合溶解在去离子水中，将络合剂如柠檬酸溶液按照金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1

的比例充分混合,用氨水调节混和前柠檬酸溶液的 pH 值至 3.0,在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 14h 形成溶胶凝胶,然后将凝胶干燥后在 500 预烧 4h,将酚醛树脂与无水乙醇配制成质量浓度为 15%的混合溶液,然后将预烧后的产物与酚醛树脂的乙醇溶液按照物料与混和溶液的质量比为 0.8 的比例混和成浆料,并在行星磨里球磨,再对球磨后的浆料进行喷雾造粒,然后在 750℃氧气氛下恒温烧结 8h 即可得到最终产品。

#### 实施例 2

首先将金属阳离子的可溶性盐如硫酸锂、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铝按照摩尔比为 1: 0.7: (0.3-x) :x(x=0.05, 0.1, 0.2) 的比例混合溶解在去离子水中,将络合剂如柠檬酸与乙二醇的混合溶液按照金属阳离子与络合剂的摩尔比为 1: 3 的比例充分混合,用氨水调节混合前柠檬酸与乙二醇溶液的 pH 值至 7.0,并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 12h 以形成溶胶凝胶,然后将凝胶干燥后在 500 预烧 5h,将环氧树脂与工业酒精配制成质量浓度为 30%的混和溶液,然后将预烧后的产物与混和溶液配制成质量比为 1.2 的混和浆料,并将混合浆料在行星磨里球磨,再对浆料进行喷雾造粒,然后在 750℃氧气氛下恒温烧结 12 即可得到最终产品。

#### 实施例 3

首先将金属阳离子的可溶性盐如乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰按照摩尔比 1: 1/3:1/3:1/3 的比例混合溶解在去离子水中,将络合剂如草酸按照金属阳离子与草酸的摩尔比为 1: 3 的比例充分混合,用氨水调节混合前草酸溶液的 pH 值至 5.0,并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 12h 以形成溶胶凝胶,然后将凝胶干燥后在 600℃预烧 4h,将沥青溶解在甲苯溶剂中配制成质量比为 15%的混和溶液,再将预烧后的产物与沥青与甲苯的混合溶液配制成质量浓度为 20%的浆料,再将浆料在行星磨里球磨,再对浆料进行喷雾造粒,然后在 800℃氧气氛下恒温烧结 8h 即可得到最终产品。

#### 实施例 4

首先将金属阳离子的可溶性盐如硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴、乙酸锰按照摩尔比 1: 0.7: (0.3-x) :x(x=0.05, 0.1, 0.2) 的比例混合溶解在去离子水中,将络合剂如酒石酸按照金属阳离子与酒石酸的摩尔比为 1: 3 的比例充分,用氨水调节混合前酒石酸溶液的 pH 值在 6.0,并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 14h 以形成溶胶凝胶,然后将凝胶干燥后在 600℃预烧 4h,将预烧后的产物在 850℃氧气氛下恒温烧结 8h 即可得到最终产品。

#### 实施例 5

首先将金属阳离子的可溶性盐如硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴、乙酸铬按照摩尔比 1: 0.7: (0.3-x) :x(x=0.05, 0.1, 0.2) 的比例混合溶解在去离子水中,将络合剂如柠檬酸按照金属阳离子与柠檬酸氢离子的摩尔比为 1: 1 的比例充分混合,用氨水调节混合前柠檬酸溶液的 pH 值至 4.0,并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 14h 以形成溶胶凝胶,然后将凝胶干燥后

在 600℃预烧 5h, 将聚乙烯醇溶解在去离子水中配制成质量浓度为 1%的混和溶液, 将预烧后的产物与聚乙烯醇配制成质量比为 1.0 的混合浆料, 再将浆料并在行星磨里球磨, 然后对浆料进行喷雾造粒, 然后在 850℃氧气氛下恒温烧结 12h 即可得到最终产品。

#### 实施例 6

首先将金属阳离子的可溶性盐如乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰和乙酸铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例混合溶解在去离子水中, 将络合剂如柠檬酸溶液按照金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1: 1 的比例充分混合, 用氨水调节混合前柠檬酸溶液的 pH 值至 5.0, 并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 14h 以形成溶胶凝胶, 然后将凝胶干燥后在 600℃预烧 5h, 将聚乙烯醇溶解在去离子水中配制成质量浓度为 15%的混和溶液, 将预烧后的产物与聚乙烯醇溶液配制成质量比为 1.0 的混合浆料, 再将浆料并在行星磨里球磨, 然后对浆料进行喷雾造粒, 将预烧后的产物在 850℃氧气氛下恒温烧结 10h 即可得到最终产品。

#### 实施例 7

首先将金属阳离子的可溶性盐如乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰和乙酸铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例混合溶解在去离子水中, 将络合剂如柠檬酸溶液按照金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1: 1 的比例充分混合, 用氨水调节混合前柠檬酸溶液的 pH 值至 3.0, 并在 80℃的水浴中持续搅拌混合溶液 14h 以形成溶胶凝胶, 然后将凝胶干燥后在 600℃预烧 5h, 将聚乙烯醇溶解在去离子水中配制成质量浓度为 1%的混和溶液, 再将预烧后的产物与聚乙烯醇溶液配制成质量比为 0.8 的混和浆料, 然后将混合后的浆料在行星磨里球磨, 再对浆料进行喷雾造粒, 在 850℃氧气氛下恒温烧结 10h 即可得到最终产品。

#### 实例 8

首先将氧化锂、三氧化二钴、氧化亚镍、二氧化锰、三氧化二铬按照摩尔比为 1:0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例在无水乙醇中混合, 然后在行星磨中混合粉碎 24 小时, 在 500℃预烧 5h 后, 将预烧后的粉料与聚乙二醇配制成质量比为 0.8 的混和浆料, 再将混合浆料进行喷雾造粒, 随后在 900℃下在氧气流中进行恒温煅烧 8 小时, 再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

#### 实例 9

首先将碳酸锂、四氧化三钴、氧化亚镍、乙酸锰、三氧化二铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例在去离子水中混合, 然后在行星磨中混合粉碎 24 小时, 在 600℃预烧 5h, 将聚乙烯醇溶解在去离子水中配制成质量浓度为 30%的混和溶液, 再将预烧后的产物与聚乙烯醇溶液配制成质量比为 1.2 的混和浆料, 再将混合浆料进行喷雾造粒, 随后在 750℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧 12 小时, 再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

#### 实例 10



首先将氢氧化锂、氢氧化钴、氢氧化镍、氢氧化锰、氢氧化铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例在去离子水中混合, 然后在行星磨中混合粉碎 24 小时, 在 500℃预烧 4h, 将沥青溶解在甲苯中配制成质量浓度为 20%的混和溶液, 再将预烧后的产物与沥青的甲苯溶液配制成质量比为 1.0 的混和浆料, 再将混合浆料进行喷雾造粒, 随后在 900℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧 12 小时, 再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

#### 实例 11

首先将硝酸锂、硝酸钴、硝酸镍、硝酸锰、硝酸铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例在去离子水中混合, 然后在行星磨中混合粉碎 24 小时, 在 500℃预烧 4h, 将沥青溶解在甲苯中配制成质量浓度为 20%的混和溶液, 再将预烧后的产物与沥青的甲苯溶液配制成质量比为 1.0 的混和浆料, 再将混合浆料进行喷雾造粒, 随后在 900℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧 12 小时, 再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

#### 实例 12

首先将乙酸锂、乙酸钴、乙酸镍、乙酸锰、乙酸铬按照摩尔比为 1: 0.25:0.25: 0.25:0.25 的比例在去离子水中混合, 然后在行星磨中混合粉碎 24 小时, 在 600℃预烧 4h, 将酚醛树脂溶解在酒精中配制成质量浓度为 15%的混和溶液, 再将预烧后的产物与酚醛树脂的酒精溶液配制成质量比为 1.0 的混和浆料, 再将混合浆料进行喷雾造粒, 随后在 900℃下在氧气气氛中进行恒温煅烧 12 小时, 再将煅烧后的产物进行粉碎可得最后的产品。

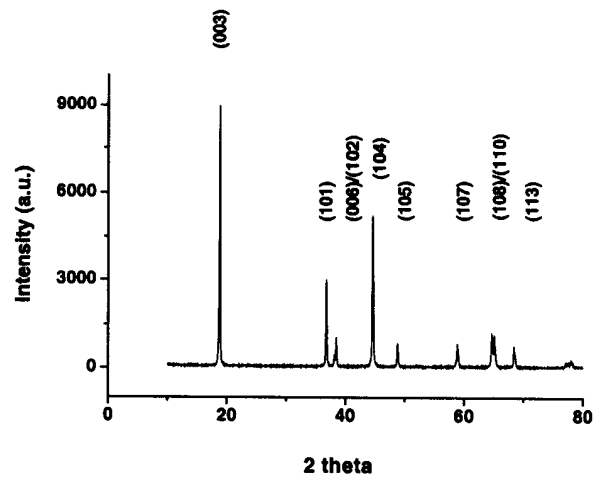


图 1

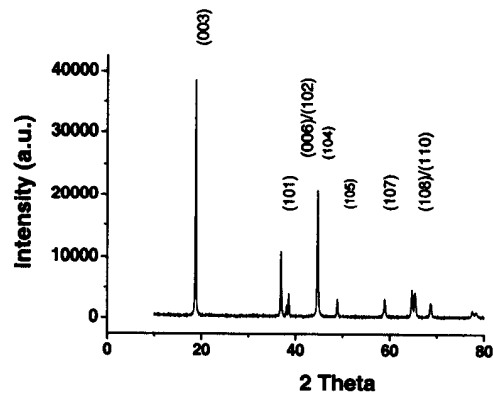


图 2

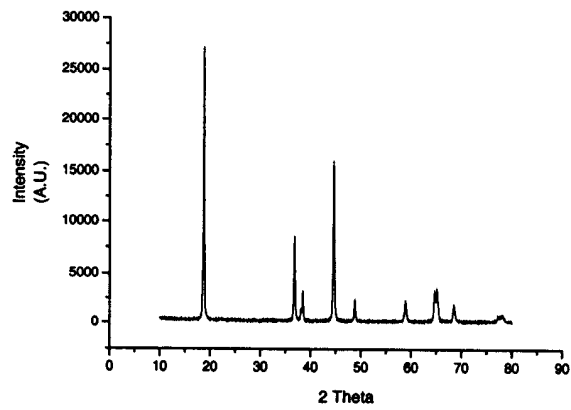


图 3

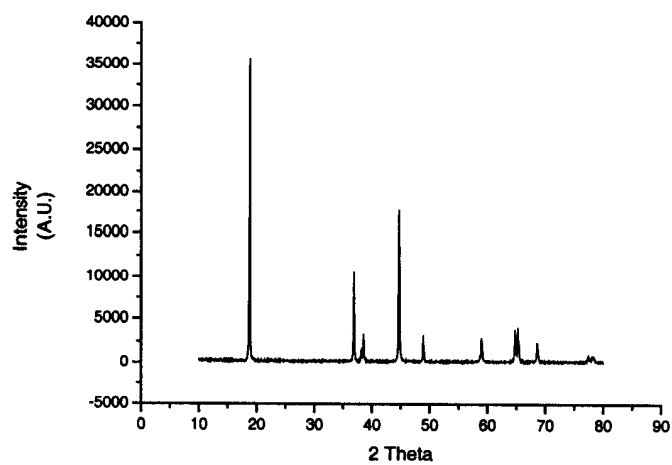


图 4

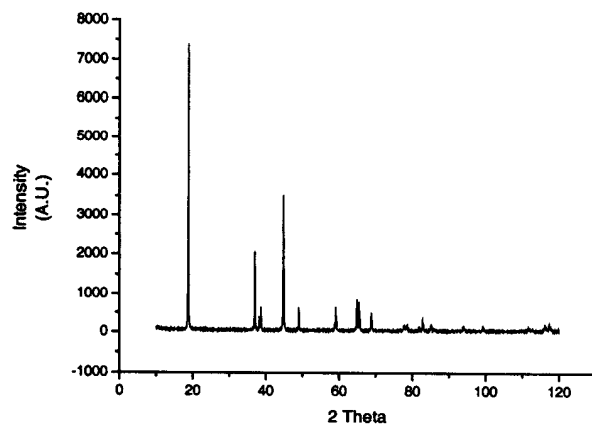


图 5