



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104409700 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410665669. 2

(22) 申请日 2014. 11. 20

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第 8 栋

(72) 发明人 傅儒生 杨顺毅 黄友元 任建国

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

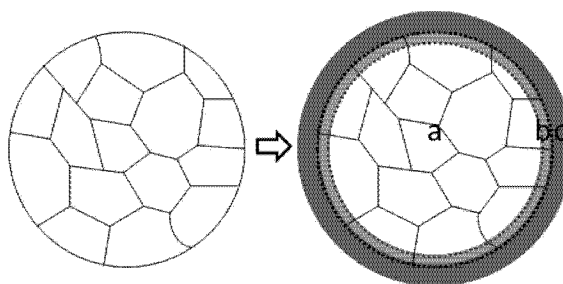
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

一种镍基锂离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种镍基锂离子电池正极材料及其制备方法,包括内核、掺杂层和包覆层;内核的化学式为Li_aNi_xCo_yM_zO₂;掺杂层为含有M'的内核;包覆层中至少包含M'和氧元素;所述正极材料具有核壳结构,由内向外依次为内核、掺杂层、包覆层。本发明提供的镍基锂离子电池正极材料锂镍混排少,材料的循环稳定性显著提高。



1. 一种镍基锂离子电池正极材料,其特征在于,包括内核、掺杂层和包覆层;

内核的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,其中 M 为 Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Ga、In、Ge、Zr、Cr 中的一种或两种以上的组合, $1.0 \leq a \leq 1.2, 0.7 \leq x < 1.0, 0 < y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.1, x+y+z = 1$;

掺杂层为含有 M' 的内核,其中 M' 为 B、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Si、Ti、Ga、In、Ge、Sn、V、Nb、Ru、Zr、Cr、P、Mo 中的一种或两种以上的组合;

包覆层中至少包含 M' 和氧元素;

所述正极材料具有核壳结构,由内向外依次为内核、掺杂层、包覆层。

2. 权利要求 1 所述的镍基锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 镍基前驱体粉末与锂源混合均匀,第一次热处理后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

(2) 将含有掺杂和包覆元素 M' 的添加剂 A 与步骤 (1) 所得镍基锂离子电池正极材料基体内核混合均匀,第二次热处理得到掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材料。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中镍基前驱体粉末含有 Ni、Co、M 金属元素,各金属元素混合均匀;

优选地,所述镍基前驱体粉末采用共沉淀法、喷雾干燥法或喷雾热分解制备,优选为采用共沉淀技术制备;

优选地,所述镍基前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{OOH}$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{CO}_3$ 或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{C}_2\text{O}_4$ 中的一种或两种以上的组合,M 为 Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Ga、In、Ge、Zr、Cr 中一种或至少两种以上的组合, $0.7 \leq x < 1.0, 0 < y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.1, x+y+z = 1$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂和乙酸锂中的一种或两种以上的组合;

优选地,所述锂源中锂与前驱体中金属的摩尔比为 1.0 ~ 1.2,金属包括 Ni、Co 和掺杂元素 M。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中所述第一次热处理的气氛为空气或氧气,所述通入的空气或氧气的气体流量为 0.1-60Nm³/h,优选为 0.1-20Nm³/h;

优选地,所述的第一次热处理为阶梯式升温烧结或连续式升温烧结,第一次热处理的最高热处理温度为 500 ~ 810°C;第一次热处理最高热处理温度的停留时间为 3-12h;

优选地,所述升温速度为 1°C/min 至 20°C/min,优选为 2-10°C/min。

6. 根据权利要求 2-5 任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述添加剂 A 为硼酸、金属粉末、氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐化合物、金属草酸盐化合物中的一种或至少两种的组合;

优选地,所述添加剂 A 为铝粉、氧化镁、氢氧化镁、氧化铝、氢氧化铝、硼酸、二氧化硅、三氧化二铬、二氧化锆、三氧化二钒、五氧化二钒、二氧化钛、五氧化二铌、草酸铌、草酸铈、二氧化钨、五氧化二磷、碳酸镁中的一种或至少两种组合;

优选地,所述添加剂 A 的各组分均为粉末状。

7. 根据权利要求 2-5 任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述添加剂 A 的用量,按指定氧化物含量占整个镍基锂离子电池正极材料基体内核的质量百分比计算,为 0.01-5.0%,进一步优选为 0.02-3.0%,特别优选为 0.05-1.5%,所述指定金属氧化物为

添加剂本身、添加剂氧化或分解得到的氧化物。

8. 根据权利要求 2-5 任一项所述的制备方法,其特征在于,所述混合方式为干法混合,优选为球磨混合、三维混合、VC 混合或融合;

优选地,所述三维混合采用三维混合机;

优选地,所述三维混合机的混合球为聚氨酯球,锆球,玛瑙球;

优选地,所述三维混合机混合时球料比为 0 ~ 3,混合频率为 5-50Hz;所述三维混合时间为至少 1h,优选为 1.5 ~ 40h;

优选地,所述融合机转速为 500 ~ 3000r/min,刀具间隙宽度为 0.01 ~ 0.5cm;所述融合时间不少于 0.5h。

9. 根据权利要求 2-5 任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述第二次热处理的气氛为空气或氧气,所述通入的空气或氧气的气体流量为 0.1-60Nm³/h,优选为 0.1-20Nm³/h;

优选地,所述第二次热处理温度为 600 ~ 820℃;所述第二次热处理最高温度的停留时间为 6-24h;

优选地,所述升温速度为 1℃ /min 至 20℃ /min,优选为 2-10℃ /min。

一种镍基锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料领域,尤其涉及一种同时掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着镍含量的增加,镍基锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (M 为 Mn、Al、Cr、Mg 中的一种或至少两种金属元素组合, $0.7 \leq x < 1.0, 0 < y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.1, x+y+z = 1$) 的制备伴随着许多技术难题,如 Ni^{2+} 难以氧化成 Ni^{3+} , 且 Ni^{3+} 不稳定,在高于 600°C 时易自发还原成 Ni^{2+} , 导致高镍含量的正极材料中锂镍混排增加从而影响材料的活性和循环稳定性; 表面可溶性碱含量增加使材料水分含量高, 导致材料加工性能、循环性能和高温性能差, 同时可溶性碱 LiOH 和 Li_2CO_3 与电解液副反应产物 HF 反应产生 H_2O 和 CO_2 , H_2O 将导致电池体系的恶性循环使电池产气量急剧增加, 将导致电池出现爆炸的危险。

[0003] 研究发现,通过非活性元素掺杂改性可以提高镍基锂离子电池材料在锂离子脱嵌过程中的结构稳定性,减少锂镍混排,从而提高材料在电池体系中的循环稳定性;通过包覆改性可以使亚稳态的活性表面(活性 Li、活性 O)与空气隔离,降低材料的水分并提高材料的循环性能;通过包覆改性还可以保证充电过程中高氧化性的 Ni^{4+} 与电解液隔离,降低材料在电池体系中的副反应、提高电池循环稳定性。

[0004] 如 CN103606671A 公开了一种复合取代掺杂和表面复合沉积包覆两种方式对富镍多元材料进行改性的方法。首先将富镍多元前驱体 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2$ 与锂源和掺杂元素 M' 的氧化物或氢氧化物干法混合,高温烧结得到掺杂改性的富镍多元材料 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}(\text{MM}')_{x/2}\text{O}_2$ ($a = 0.9-1.2, 0 \leq x \leq 0.7$),再将掺杂改性的材料与铝包覆液、钴包覆液混合均匀,在 $200-1100^\circ\text{C}$ 烧结 2-12h,得到 Co、Al 化合物复合包覆的掺杂改性的富镍多元锂离子电池正极材料。该方法掺杂和包覆分两个步骤依次进行,首先进行掺杂改性,掺杂元素 M' 属于体相掺杂即掺杂元素均匀分布于一次颗粒内部,该方法需要的掺杂剂含量较高;包覆工艺采用液相法,工序繁多,过程复杂,工业化能耗高。

[0005] 李新海等人 (Synthesis of Mg-doping $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ oxide and its electrochemical behavior in high-voltage lithium-ion batteries, Ceramics International, 40 (2014), 13223-13230) 采用 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和有 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加去离子水混合均匀, 750°C 保温 15h 得到 Mg 掺杂的 NCA 材料,其中 1.0at% Mg 掺杂材料改性效果最佳。Mg 掺杂有效抑制了 NCA 材料在锂离子脱嵌过程中的 H2 向 H3 相变,降低体积膨胀,提高材料的电池循环稳定性。但液相法混合掺杂原料工业化能耗大,仅掺杂无法阻碍充电过程中高氧化性 Ni^{4+} 与电解液之间的副反应,掺杂后的镍基多元层状材料表面仍存在可溶性碱,易吸水,影响材料在电池体系中的循环稳定性。

[0006] 掺杂可有效提高材料在充放电过程中结构稳定性,包覆使活性材料与空气和电解液隔离,掺杂和包覆改性相结合将有利于提高镍基锂离子电池正极材料的循环稳定性。因此,研发一种简单易行便于工业化生产的,具有掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材

料是锂离子电池领域亟待解决的技术难题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种同时掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材料。本发明提供的镍基锂离子电池正极材料的锂镍混排少,材料的循环稳定性显著提高。

[0008] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种镍基锂离子电池正极材料,包括内核、掺杂层和包覆层,掺杂层在内核的外表面。

[0010] 内核的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, 其中掺杂元素 M 为 Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Ga、In、Ge、Zr、Cr 中的一种或两种以上的组合, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0.7 \leq x < 1.0$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.1$, $x+y+z = 1$;

[0011] 掺杂层为含有 M' 的内核,其中 M' 为 B、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Si、Ti、Ga、In、Ge、Sn、V、Nb、Ru、Zr、Cr、P、Mo 中的一种或两种以上的组合;

[0012] 包覆层中至少包含 M' 和氧元素,如为 MgO、 B_2O_3 、 B_2O_3 和硼酸锂混合物、ZnO、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物等;

[0013] 所述正极材料具有核壳结构,由内向外依次为内核无掺杂层、内核掺杂层、包覆层。

[0014] 本发明所述镍基锂离子电池正极材料具有核壳结构如图 1 所示,其中内核无掺杂层 a 组分与镍基锂离子电池正极材料基体内核相同,紧邻内核无掺杂层的为内核掺杂层 b,紧邻内核掺杂层的外壳为包覆层 c,内核无掺杂层、内核掺杂层和包覆层之间无明显界面。

[0015] 本发明的目的之一还在于提供本发明所述的镍基锂离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 镍基前驱体粉末与锂源混合均匀,第一次热处理后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0017] (2) 将含有掺杂和包覆元素 M' 的添加剂 A 与步骤 (1) 所得镍基锂离子电池正极材料基体混合均匀,第二次热处理得到掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材料。

[0018] M' 为掺杂和包覆元素。

[0019] 所述包覆层为所选添加剂 A 在高温条件下分解或氧化得到的 M' 氧化物或 / 和氧化物与表层氢氧化锂与碳酸锂反应生成的含锂化合物。

[0020] 所述掺杂层为添加剂 A 氧化或分解得到的氧化物中非氧元素 M' 向基体材料晶格中迁移形成的固溶体层,由于原子的迁移是一个缓慢的过程,第二次热处理时,添加剂 A 氧化或分解得到的氧化物中非氧元素 M' 只能迁移很短的距离 (通常 0-500nm),而 M' 是均匀分散于镍基锂离子电池正极材料基体内核的二次颗粒表面,因此,掺杂只发生在镍基锂离子电池正极材料基体内核的表层,而非 CN103606671A 所说的体相掺杂 (即掺杂元素均匀分布于一次颗粒内部)。

[0021] 掺杂和包覆是在第二次热处理时同时进行的,第二次热处理时,添加剂 A 氧化或分解得到的氧化物中非氧元素原子向镍基锂离子电池正极材料基体内核内部迁移形成掺杂层,另一部分与基体内核表面的碳酸锂和氢氧化锂反应生成锂盐包覆层,剩余的氧化物

直接在基体内核表面形成包覆层。

[0022] 所述掺杂层和包覆层的厚度（即掺杂量和包覆量）可以通过调控含有掺杂和包覆元素 M' 的添加剂 A 的加入量和两次热处理的温度及保温时间来达到，一定添加剂 A 用量条件下，掺杂量（掺杂层厚度）越多，那么包覆量（包覆层厚度）越少；掺杂量（掺杂层厚度）越少，那么包覆量（包覆层厚度）就越多。

[0023] 第一次热处理（镍基锂离子电池正极材料基体内核制备）为旧键的断裂和新键的形成，各原子（Li, Ni, Co, M 和 O）有序层状排列成六方晶系 α -NaFeO₂ 晶体结构，要注意控制热处理温度及保温时间，热处理温度越高，保温时间越长，制备的基体材料结晶度更高即热力学上更稳定，但这样将不利于后期的元素掺杂。第二次热处理（改性时热处理）主要是为掺杂元素 M' 扩散进入基体内核晶格或间隙提供能量，同时为表面包覆层中部分化学反应提供能量，反应温度越高，掺杂元素 M' 无规则运动越剧烈，向基体内核迁移的深度越深（即掺杂层越厚），同样反应时间越长，掺杂元素 M' 可以充分向基体内核中心迁移（掺杂层越厚）。

[0024] 因此，热处理温度和保温时间可有效控制掺杂层的厚度（掺杂量）。掺杂原子扩散迁移是一个动力学过程，与其活化能大小相关，同样由于其驱动力为浓度梯度，那么掺杂原子的浓度梯度越大，扩散速度越快，掺杂层越厚，而增加添加剂的用量可以提高掺杂原子的浓度梯度。因此，添加剂用量也影响掺杂层的厚度（掺杂量）。在相同添加剂用量的情况下，掺杂量和包覆量是相互制约的。因此，可以通过添加剂用量，热处理温度和保温时间有效调控镍基锂离子电池正极材料的掺杂量（掺杂层厚度）和包覆量。

[0025] 因此，(1) 相同添加剂 A 用量、第二次热处理温度和最高温保温时间条件下，掺杂量（掺杂层厚度）随第一次热处理温度的升高或保温时间的延长而降低，包覆量随第一次热处理温度的升高或保温时间的延长而增大；(2) 相同添加剂 A 用量、第一次热处理温度和最高温保温时间条件下，掺杂量（掺杂层厚度）随第二次热处理温度的升高或保温时间的延长而增大，包覆量随第二次热处理温度的升高或保温时间的延长而降低；(3) 相同第一次、第二次热处理温度和最高温保温时间条件下，掺杂量（掺杂层厚度）和包覆量均随添加剂 A 用量增加而增大。

[0026] 本发明提供的制备方法是一种简便、易于工业化的一次性同时实现掺杂和包覆双改性镍基锂离子电池正极材料制备方法。改性后的镍基锂离子电池正极材料锂镍混排少，材料的循环稳定性显著提高。

[0027] 对于本发明所述的制备方法，步骤 (1) 中镍基前驱体粉末含有 Ni、Co、M 金属元素，各金属元素混合均匀。

[0028] 优选地，所述镍基前驱体粉末采用共沉淀法、喷雾干燥法或喷雾热分解制备，优选为采用共沉淀技术制备。

[0029] 优选地，所述镍基前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{OOH}$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{CO}_3$ 或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{C}_2\text{O}_4$ 中的一种或两种以上的组合，M 为 Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Sr、Al、Ga、In、Ge、Zr、Cr 中一种或至少两种以上的组合， $0.7 \leq x < 1.0$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 \leq z \leq 0.1$ ， $x+y+z = 1$ 。

[0030] 优选地，所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂和乙酸锂中的一种或两种以上的组合；若选择两种或多种含锂化合物为原料，那么各含锂化合物的含量可以为 0 ~ 100%。

[0031] 优选地，所述锂源中锂与前驱体中金属总量（包括 Ni、Co 和 M）的摩尔比为 1.0 ~

1. 2, 例如为 1. 05、1. 09、1. 12、1. 17 等。

[0032] 优选地, 所述第一次热处理的气氛为空气或氧气, 所述通入的空气或氧气的气体流量为 $0. 1\text{--}60\text{Nm}^3/\text{h}$, 进一步优选为 $0. 1\text{--}20\text{Nm}^3/\text{h}$, 特别优选 $0. 4\text{--}2. 5\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

[0033] 优选地, 所述的第一次热处理为阶梯式升温烧结或连续式升温烧结, 第一次热处理的最高热处理温度为 $500\sim 810\text{ }^\circ\text{C}$, 例如 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $625\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $810\text{ }^\circ\text{C}$ 等, 进一步优选为 $600\text{--}790\text{ }^\circ\text{C}$, 特别优选 $600\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$; 第一次热处理最高热处理温度的停留时间为 $3\text{--}12\text{h}$, 例如 4h 、 6h 、 8h 、 9h 、 11h 等, 进一步优选为 $6\text{--}9\text{h}$ 。

[0034] 优选地, 所述升温速度为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 例如 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 等, 进一步优选为 $2\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 特别优选为 $2\text{--}5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0035] 对于本发明所述的制备方法, 步骤 (2) 中所述添加剂 A 包括但不限于硼酸、金属粉末、氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐化合物、金属草酸盐化合物中的一种或至少两种的组合。

[0036] 优选地, 所述添加剂 A 为铝粉、氧化镁、氢氧化镁、氧化铝、氢氧化铝、硼酸、二氧化硅、三氧化二铬、二氧化锆、三氧化二钒、五氧化二钒、二氧化钛、五氧化二铌、草酸铌、草酸铌铵、二氧化钨、五氧化二磷、碳酸镁中的一种或至少两种组合。

[0037] 优选地, 所述添加剂 A 的各组分均为粉末状。

[0038] 包覆层材料的形成为下列形式中的一种:

[0039] ① 添加剂金属粉末氧化生成的氧化物;

[0040] ② 添加剂金属粉末氧化生成氧化物, 同时部分氧化物与氢氧化锂和碳酸锂反应生成锂盐;

[0041] ③ 添加剂分解生成氧化物;

[0042] ④ 添加剂分解生成氧化物, 同时部分氧化物与氢氧化锂和碳酸锂反应生成锂盐;

[0043] ⑤ 添加剂直接引入的氧化物;

[0044] ⑥ 添加剂直接引入的氧化物, 同时部分氧化物与氢氧化锂和碳酸锂反应生成锂盐。

[0045] 优选地, 所述添加剂 A 的用量, 按指定氧化物含量占整个镍基锂离子电池正极材料基体内核的质量百分比计算, 为 $0. 01\text{--}5. 0\%$, 进一步优选为 $0. 02\text{--}3. 0\%$, 特别优选为 $0. 05\text{--}1. 5\%$, 所述指定金属氧化物为添加剂本身、添加剂氧化或分解得到的氧化物。如若添加剂为铝粉, 那么指定氧化物为 Al_2O_3 ; 若添加剂为氢氧化镁, 那么指定氧化物为 MgO ; 若添加剂为偏钒酸铵, 那么指定氧化物可以是 V_2O_5 也可以 V_2O_3 ; 若添加剂为三氧化二铬, 那么指定氧化物为添加剂本身 Cr_2O_3 ; 若添加剂为硼酸, 那么指定氧化物为 B_2O_3 。

[0046] 优选地, 步骤 (1) 和步骤 (2) 中所述混合方式为干法混合, 优选为球磨混合、三维混合、VC 混合或融合。

[0047] 优选地, 所述三维混合采用三维混合机。

[0048] 优选地, 所述三维混合机的混合球为聚氨酯球, 锆球, 玛瑙球。

[0049] 优选地, 所述三维混合机混合时球料比为 $0\sim 3$, 混合频率为 $5\text{--}50\text{Hz}$; 所述三维混合时间为至少 1h , 进一步优选为 $1. 5\sim 40\text{h}$, 特别优选为 $4\sim 12\text{h}$;

[0050] 优选地, 所述融合机转速为 $500\sim 3000\text{r}/\text{min}$, 刀具间隙宽度为 $0. 01\sim 0. 5\text{cm}$; 所述融合时间不少于 $0. 5\text{h}$ 。

[0051] 优选地,步骤(2)中的气氛为空气或氧气,所述通入的空气或氧气的气体流量为 $0.1\text{--}60\text{Nm}^3/\text{h}$,优选为 $0.1\text{--}20\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

[0052] 优选地,所述第二次热处理温度为 $600\sim 820^\circ\text{C}$,例如 620°C 、 720°C 、 750°C 、 770°C 、 805°C 、 818°C 等,进一步优选为 $720\text{--}805^\circ\text{C}$;所述第二次热处理最高温度的停留时间为 $6\text{--}24\text{h}$,例如 7h 、 12h 、 16h 、 22h 等,进一步优选为 $6\text{--}12\text{h}$ 。

[0053] 优选地,所述升温速度为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,例如 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 等,进一步优选为 $2\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$,特别优选为 $2\text{--}5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0054] 本发明步骤(2)的一个优选实施方案为 Al_2O_3 粉末与镍基锂离子电池正极材料基体内核 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 三维混合,在 $0.8\text{Nm}^3/\text{h}$ 氧气气氛下 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 750°C ,然后 750°C 保温 6h ,最后自然冷却得到Al掺杂和 Al_2O_3 、 LiAlO_2 混合包覆的镍基锂离子电池正极材料。

[0055] 本发明步骤(2)的另一个优选实施方案为 Al_2O_3 粉末与 H_3BO_3 粉末(质量百分比 $2:1$)与镍基锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 三维混合,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 氧气气氛下 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C ,然后 800°C 保温 12h ,最后自然冷却得到B、Al掺杂和 B_2O_3 、 Li_3BO_3 、 Al_2O_3 、 LiAlO_2 混合包覆的镍基锂离子电池正极材料。

[0056] 与现有技术相比,本发明通过采用前驱体与锂源混合均匀后,经过热处理工序制备得到镍基锂离子电池正极材料基体内核,镍基锂离子电池正极材料基体内核与含所需含有掺杂和包覆元素M'的添加剂A采用干法混合均匀后,经过二次热处理后实现同时对镍基锂离子电池正极材料掺杂和包覆双改性。本发明的方法可以通过调整镍基锂离子电池正极材料基体内核的烧结温度与保温时间、改性时的二次热处理温度和保温时间以及添加剂的用量来综合调控掺杂量(掺杂层厚度)和包覆量。

[0057] 本发明的方法掺杂和包覆是一次性热处理完成的,由于原子扩散的浓度梯度驱动力和原子迁移的连续性,掺杂层和包覆层不存在明显的界面,掺杂层中M'元素的浓度由内向外层逐渐增大,在包覆层中M'元素浓度基本稳定。正极材料基体内核与添加剂A混合后,表层的残碱量(碳酸锂和氢氧化锂)与添加剂反应生成含锂化合物,因此,包覆层中锂原子浓度由内向外层逐渐降低。

[0058] 因此,本发明的方法相对于现有技术具有如下优点:

[0059] (1) 改性技术采用固相混合方式,操作简单,适合工业化生产;

[0060] (2) 一次性同时实现二次颗粒表面掺杂和包覆双改性,包覆层、掺杂层和内核没有明显的界面,锂离子脱嵌过程中改性层不会剥离,有利于材料的循环稳定性;

[0061] (3) 元素的掺杂仅发生在二次颗粒的表层而不是体相,减少掺杂元素对基体内核材料晶体结构影响;

[0062] (4) 掺杂量和包覆量可通过热处理温度、保温时间和添加剂用量进行调控,便于实验方案的优化。

[0063] 本发明掺杂和包覆双改性的镍基锂离子电池正极材料,根据改性元素、掺杂量和包覆量的差异对镍基锂离子电池正极材料基体内核循环性能及锂镍混排程度的改善效果也存在差异,改善后扣式电池 1C 50周循环容量保持率 $\geq 90\%$,最高提升至 95.7% ,反应材料锂镍混排程度的 I_{003}/I_{104} 值显著提高,最高提升至 1.32 。

附图说明

- [0064] 图 1 为本发明的改性前和改性后镍基锂离子电池正极材料的结构示意图；
- [0065] 图 2 为对比例 6 制备的镍基锂离子电池正极材料粉末衍射图 (XRD)；
- [0066] 图 3 为实施例 6 制备的掺杂和包覆双改性镍基锂离子电池正极材料粉末衍射图 (XRD)；
- [0067] 图 4 为对比例 1 制备的镍基锂离子电池正极材料表面形貌图 (SEM)；
- [0068] 图 5 为实施例 1 制备的掺杂和包覆双改性镍基锂离子电池正极材料表面形貌图 (SEM)；
- [0069] 图 6 为对比例 1 ~ 18 分别与实施例 1 ~ 18 制备材料的锂镍混排度对比；
- [0070] 图 7 为对比例 1 ~ 18 分别与实施例 1 ~ 18 制备材料的 1C 50 周循环性能对比。

具体实施方式

[0071] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅用于帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0072] 实施例 1

[0073] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源,按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 2:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下升温至 720°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核；

[0074] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 5.0wt% 的 Al_2O_3 固体粉末 (分析纯 $\geq 99.0\%$), 加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料其内核为 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂, 包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0075] 图 4 为对比例 1 制备的改性前的基体内核样品,可以看出其表面较光滑;图 5 所示为实施例 1 制备的改性后的样品,表面明显存在包覆痕迹,且包覆较均匀,包覆层与内核层紧密结合。

[0076] 实施例 2

[0077] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂和乙酸锂为锂源,其中单水氢氧化锂用量占总需锂量的 80%, 乙酸锂用量占总需锂量的 20%。按锂金属比 1.05 称量前驱体、单水氢氧化锂和乙酸锂。采用加入聚氨酯球,球料比 2:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,然后在 $50\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核；

[0078] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 1.0wt% 的 Al_2O_3 固体粉末 (分析纯 $\geq 99.0\%$), 加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $15\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂, 包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0079] 实施例 3

[0080] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以乙酸锂为锂源,按锂金属比 1.05 称量前驱体和乙酸锂,采用加入聚氨酯球,球料比 2:1,10Hz 频率下三维混合 12h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 600°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0081] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.5wt% 的 Al_2O_3 折算后所需 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴锰镁酸锂,包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0082] 实施例 4

[0083] (1) 以碳酸盐共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{CO}_3$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源,按锂金属比 1.04 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 500°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0084] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 1.0wt% 的 Al_2O_3 折算后所需 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂,包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0085] 实施例 5

[0086] (1) 以草酸盐共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{C}_2\text{O}_4$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源,按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,50Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的空气气流, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0087] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.4wt% 的 TiO_2 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),不加球,40Hz 条件下三维混合 6h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 9h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂,包覆层为 TiO_2 和钛酸锂(包括 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)混合物。

[0088] 实施例 6

[0089] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源,按锂金属比 1.06 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,5Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 600°C 保温 9h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0090] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 1.0wt% MgO 折算后 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Mg 的镍钴酸锂,包覆层为 MgO 。

[0091] 图 2 和图 3 分别为改性前(对比例 6)和改性后样品(实施例 6)的晶体结构(XRD)

图谱。对比图 2 和图 3 可知,各衍射峰没有发现明显偏移,说明掺杂后样品的保持了锂离子电池基体内核的晶体结构,掺杂后不影响内核的结构稳定性;图 3 中没有检测出包覆层 MgO 特征峰,这是因为实施例 6 中包覆层的含量非常少 (<1.0wt%),远小于 XRD 的检出极限。

[0092] 实施例 7

[0093] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源,按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0094] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.8wt% 的 Al_2O_3 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的空气气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂,包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0095] 实施例 8

[0096] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂和碳酸锂为锂源,其中单水氢氧化锂用量占总需锂量的 90%,碳酸锂用量占总需锂量的 10%。按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.0\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $4.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 650°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0097] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.5wt% 的 Al_2O_3 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 790°C 保温 12h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂,包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0098] 实施例 9

[0099] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以单水氢氧化锂为锂源。按锂金属比 1.20 称量前驱体和单水氢氧化锂,采用加入聚氨酯球,球料比 1:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $0.4\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 600°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0100] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.5wt% 的 Nb_2O_5 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 12h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Nb 的镍钴酸锂,包覆层为 Nb_2O_5 和 铌酸锂混合物。

[0101] 实施例 10

[0102] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 为前驱体,以碳酸锂为锂源。按锂金属比 1.05 称量前驱体和碳酸锂,采用加入聚氨酯球,球料比 2:1,30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 600°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0103] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.2wt% 的 MgO 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1,35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流,

8°C/min 升温速率条件下 805°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Mg 的镍钴铝酸锂, 包覆层为 MgO。

[0104] 实施例 11

[0105] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$ 为前驱体, 以单水氢氧化锂为锂源。按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂, 采用加入聚氨酯球, 球料比 2:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料, 在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 650°C 保温 6h 后自然冷却, 破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0106] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.2wt% 的 MgO 固体粉末 (分析纯 $\geq 99.0\%$), 加聚氨酯球, 球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后, 在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 770°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料, 其内核为 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Mg 的镍钴酸锂, 包覆层为 MgO。

[0107] 实施例 12

[0108] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}(\text{OH})_2$ 为前驱体, 以单水氢氧化锂为锂源, 按锂金属比 1.06 称量前驱体和单水氢氧化锂, 采用加入聚氨酯球, 球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料, 在 $2.0\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却, 破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0109] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 1.2wt% 的 Al_2O_3 固体粉末 (分析纯 $\geq 99.0\%$), 加聚氨酯球, 球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后, 在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料, 其内核为 $\text{LiNi}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂, 包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0110] 实施例 13

[0111] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.07}(\text{OH})_2$ 为前驱体, 以单水氢氧化锂为锂源, 按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂, 采用加入聚氨酯球, 球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料, 在 $1.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 9h 后自然冷却, 破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0112] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.05wt% 的 MgO 折算后所需 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体粉末 (分析纯 $\geq 99.0\%$), 加聚氨酯球, 球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后, 在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 650°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料, 其内核为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$, 掺杂层为掺杂了 Mg 的镍钴铝酸锂, 包覆层为 MgO。

[0113] 实施例 14

[0114] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 为前驱体, 以单水氢氧化锂为锂源, 按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂, 采用加入聚氨酯球, 球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料, 在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后自然冷却, 破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0115] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 0.1wt% 的 B_2O_3 折算后所需 H_3BO_3

固体粉末（分析纯 $\geq 99.0\%$ ），加聚氨酯球，球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后，在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 600°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料，其内核为 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ，掺杂层为掺杂了 B 的镍钴铝酸锂，包覆层为 B_2O_3 和硼酸锂混合物。

[0116] 实施例 15

[0117] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}(\text{OH})_2$ 为前驱体，以单水氢氧化锂为锂源。按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂，采用加入聚氨酯球，球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料，在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却，破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核；

[0118] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 $0.5\text{wt}\%$ 的 ZnO 固体粉末（分析纯 $\geq 99.0\%$ ），加聚氨酯球，球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后，在 $0.6\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料，其内核为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ ，掺杂层为掺杂了 Zn 的镍钴铁酸锂，包覆层为 ZnO 。

[0119] 实施例 16

[0120] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}(\text{OH})_2$ 为前驱体，以单水氢氧化锂为锂源，按锂金属比 1.05 称量前驱体和单水氢氧化锂，采用加入聚氨酯球，球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料，在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却，破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核；

[0121] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核、 $0.5\text{wt}\%$ 的 Nb_2O_5 折算后所需草酸铌固体粉末（铌含量 $\geq 20.0\text{wt}\%$ ）和 $0.2\text{wt}\%$ 的 Al_2O_3 （分析纯 $\geq 99.0\%$ ），加聚氨酯球，球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后，在 $0.7\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 6h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料，其内核为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ ，掺杂层为掺杂了 Al 和 Nb 的镍钴铬酸锂，包覆层为 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 LiAlO_2 和铌酸锂的混合物。

[0122] 实施例 17

[0123] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$ 为前驱体，以单水氢氧化锂为锂源。按锂金属比 1.04 称量前驱体和单水氢氧化锂，采用加入聚氨酯球，球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混合 4h 后得到均匀混合物料，在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 720°C 保温 6h 后自然冷却，破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核；

[0124] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 $0.5\text{wt}\%$ 的 Al_2O_3 折算后所需 Al 粉（分析纯 $\geq 99.0\%$ ），加聚氨酯球，球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后，在 $0.9\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流， $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 750°C 保温 9h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料，其内核为 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ ，掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴酸锂，包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0125] 实施例 18

[0126] (1) 以氢氧化物共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}(\text{OH})_2$ 为前驱体，以碳酸锂为锂源。按锂金属比 1.05 称量前驱体和碳酸锂，采用加入聚氨酯球，球料比 1:1, 30Hz 频率下三维混

合 4h 后得到均匀混合物料,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 650°C 保温 6h 后自然冷却,破碎、粉碎、分级后获得镍基锂离子电池正极材料基体内核;

[0127] (2) 称量镍基锂离子电池正极材料基体内核和 $0.3\text{wt}\%$ 的 Al_2O_3 固体粉末(分析纯 $\geq 99.0\%$),加聚氨酯球,球料比 1:1, 35Hz 条件下三维混合 2h 后,在 $1.2\text{Nm}^3/\text{h}$ 的 O_2 气流, $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率条件下 805°C 保温 16h 后获得改性后的镍基锂离子电池正极材料,其内核为 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$,掺杂层为掺杂了 Al 的镍钴锰酸锂,包覆层为 Al_2O_3 和 LiAlO_2 混合物。

[0128] 对比例 1 ~ 对比例 18

[0129] 分别为实施例 1 ~ 实施例 18 中制备的镍基锂离子电池正极材料基体内核在不加入添加剂的情况下,按照实施例 1 ~ 实施例 18 中的二次热处理条件进行热处理制备未改性的镍基锂离子电池正极材料。

[0130] 本发明实施例 1 ~ 18 和对比例 1 ~ 18 重要参数列于表 1 中。

[0131] 图 6 为对比例 1 ~ 18 分别与实施例 1 ~ 18 制备材料的锂镍混排度对比;图 7 为对比例 1 ~ 18 分别与实施例 1 ~ 18 制备材料的 1C 50 周循环性能对比。

[0132] 实施例 1 ~ 18 和对比例 1 ~ 18 制备镍基锂离子电池正极材料采用以下方法进行测试:

[0133] 正极片的制备:在 5L 搅拌机内,将正极活性物质、粘结剂 PVDF、导电剂 super P 按 95:5:5 在油系且真空条件下进行正极配料,获得均匀的正极浆料,将制备好的正极浆料均匀涂布在正极集流体 Al 箔上, 95°C 干燥后获得正极片,其中,油系指的溶剂为 NMP,压实密度控制在 $3.55\text{--}3.65\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内。

[0134] 负极片的制备:模拟电池采用金属锂作为负极。

[0135] CR2016 扣式电池制备:在充满高纯氩气(纯度 $\geq 99.99\%$)手套箱中(水分 $\leq 1.0\text{ppm}$, O_2 含量 $\leq 1.0\text{ppm}$)将正极片、隔膜、负极片和泡沫镍按从下至上的顺序放置于扣式电池钢壳中,滴加非水电解液,密封后进行电池充放电测试。其中,非水电解液采用浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的 LiPF_6 作为电解质,采用体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯的混合物作为非水溶剂。

[0136] (1) 碳酸根 (CO_3^{2-}) 和氢氧根 (OH^-) 杂质含量测试:

[0137] 本发明涉及的锂离子电池正极材料表面 CO_3^{2-} 和 OH^- 杂质含量测试原理为:应用盐酸标准溶液来滴正极材料中 CO_3^{2-} 和 OH^- 杂质含量,通过消耗盐酸的体积来计算 CO_3^{2-} 和 OH^- 。

[0138] (2) 锂镍混排度 (I_{003}/I_{104}) 表征

[0139] 本发明涉及的锂离子电池正极材料锂镍混排度 (I_{003}/I_{104}) 测试方法为:

[0140] ①测试样品准备:取少许镍基锂离子电池正极材料粉末用玛瑙研钵研细;取少许研细的待测样品置于玻璃样品槽中,再用玻璃片将待测样品压实压平。

[0141] ②晶体结构测试:采用荷兰帕纳科 (X'pert PRO) X-ray 衍射仪收集镍基锂离子电池正极材料粉末衍射图谱, X 射线为 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 $\lambda\text{K}\alpha_1=1.5406\text{\AA}$, 波长 $\lambda\text{K}\alpha_2=1.5443\text{\AA}$, 测试角度 $2\theta = 10\text{--}90^\circ$, 步长 $0.0167^\circ/\text{步}$, 每步停留时间 10.2s。

[0142] ③数据分析:采用 Jade5.0 解析上述步骤测试的粉末衍射数据,其中 (003) 和 (104) 衍射晶面的峰强之比即为 I_{003}/I_{104} , I_{003}/I_{104} 比值越大表示材料中锂镍混排程度越小,那么可以推测材料的电池循环性能越好。

[0143] (3) 电化学性能测试:

[0144] 扣式电池 CR2016 的测试工步为：静置 2h, 0.2C 恒流充电至 4.3V, 4.3V 恒压充电至截止电流为 0.02C, 静置 30min, 然后 0.2C 恒流放电至 2.75V, 如此循环 3 周；从第 4 周开始以 1.0C 恒流充电至 4.3V, 4.3V 恒压充电至截止电流为 0.1C, 静置 30min, 然后 1.0C 恒流放电至 2.75V, 如此循环 50 周。电池测试温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 湿度 $40 \pm 5\%$ 。

[0145] 其中, 1C 40 周循环后容量保持率按以下公式计算：

[0146] $40 \text{ 周容量保持率} = 40 \text{ 周循环后的放电容量} / \text{初始放电容量} \times 100\%$ 。

[0147] 本发明实施例 1 ~ 18 和对比例 1 ~ 18 的原料、制备工艺列于表 1 中。

[0148] 本发明实施例 1 ~ 18 和对比例 1 ~ 18 的锂镍混排度、电池性能和循环性能列于表 2 中。

[0149] 表 1

[0150]

	前驱体	锂源	锂金属比	第一次热处理	添加剂 A		第二次热处理
					原料	改性量	
实施例 1	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	Al_2O_3	5.0%	750°C-6h O_2
实施例 2	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$	氢氧化锂和乙酸锂	1.05	720°C-6h O_2	Al_2O_3	1.0%	750°C-6h O_2
实施例 3	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$	乙酸锂	1.05	600°C-6h O_2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.5%	750°C-6h O_2
实施例 4	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{CO}_3$	氢氧化锂	1.04	720°C-6h O_2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.0%	750°C-6h O_2
实施例 5	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{C}_2\text{O}_4$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h 空气	TiO_2	0.4%	750°C-9h O_2
实施例 6	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.06	600°C-9h O_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.0%	750°C-6h O_2
实施例 7	$\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	Al_2O_3	0.8%	750°C-6h 空气
实施例 8	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂和碳酸锂	1.05	650°C-6h O_2	Al_2O_3	0.5%	790°C-12h O_2
实施例 9	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.20	600°C-6h O_2	Nb_2O_5	0.5%	750°C-12h O_2
实施例 10	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	碳酸锂	1.05	600°C-6h O_2	MgO	0.2%	805°C-6h O_2
实施例 11	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	650°C-6h O_2	MgO	0.2%	770°C-6h O_2
实施例 12	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.06	720°C-6h O_2	Al_2O_3	1.2%	750°C-6h O_2
实施例 13	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.07}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-9h O_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.05%	650°C-6h O_2
实施例 14	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	750°C-6h O_2	H_3BO_3	0.1%	600°C-6h O_2
实施例 15	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	ZnO	0.5%	750°C-6h O_2
实施例 16	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	草酸铋 + Al_2O_3	0.5%+ 0.2%	750°C-6h O_2
实施例 17	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.04	720°C-6h O_2	Al 粉	0.5%	750°C-9h O_2
实施例 18	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}(\text{OH})_2$	碳酸锂	1.05	650°C-6h O_2	Al_2O_3	0.3%	805°C-16h O_2
对比例 1	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.18}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 2	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$	氢氧化锂和乙酸锂	1.05	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 3	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}(\text{OH})_2$	乙酸锂	1.05	600°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 4	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{CO}_3$	氢氧化锂	1.04	500°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2

[0151]

对比例 5	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{C}_2\text{O}_4$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h 空气	/	/	750°C-9h O_2
对比例 6	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.06	600°C-9h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 7	$\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h 空气
对比例 8	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂和碳酸锂	1.05	650°C-6h O_2	/	/	790°C-12h O_2
对比例 9	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.20	600°C-6h O_2	/	/	750°C-12h O_2
对比例 10	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	碳酸锂	1.05	600°C-6h O_2	/	/	805°C-6h O_2
对比例 11	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	650°C-6h O_2	/	/	770°C-6h O_2
对比例 12	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.06	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 13	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.07}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-9h O_2	/	/	650°C-6h O_2
对比例 14	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	750°C-6h O_2	/	/	600°C-6h O_2
对比例 15	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 16	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Cr}_{0.05}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.05	720°C-6h O_2	/	/	750°C-6h O_2
对比例 17	$\text{Ni}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}(\text{OH})_2$	氢氧化锂	1.04	720°C-6h O_2	/	/	750°C-9h O_2
对比例 18	$\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.08}(\text{OH})_2$	碳酸锂	1.05	650°C-6h O_2	/	/	805°C-16h O_2

[0152] 表 2

[0153]

	I_{003}/I_{104}	0.2C 放电容量	首效	1C 放电容量	1C 50 周容量保持率
		mAh/g		mAh/g	
对比例 1	1.16	200.1	90.5%	185.2	75.5%
实施例 1	1.23	195.2	90.0%	182.9	88.8%
对比例 2	1.14	204.9	90.8%	186.7	75.0%
实施例 2	1.22	199.7	89.6%	180.3	90.9%
对比例 3	1.20	200.5	90.2%	183.1	85.3%
实施例 3	1.26	197.7	90.0%	183.0	92.4%
对比例 4	1.23	206.3	89.5%	180.4	84.8%
实施例 4	1.27	198.2	89.3%	180.6	93.3%
对比例 5	1.21	203.9	89.9%	180.0	86.2%
实施例 5	1.28	194.5	89.7%	178.2	94.0%
对比例 6	1.24	204.1	90.7%	188.3	89.5%
实施例 6	1.31	200.7	90.1%	182.7	95.8%
对比例 7	1.15	175.6	89.7%	162.5	81.4%

[0154]

实施例 7	1.22	170.7	88.9%	160.1	91.2%
对比例 8	1.19	196.4	90.8%	177.5	90.4%
实施例 8	1.25	195.8	90.0%	173.2	93.7%
对比例 9	1.20	193.2	89.2%	175.7	84.8%
实施例 9	1.24	191.5	89.0%	174.3	92.1%
对比例 10	1.18	198.0	89.4%	178.6	87.3%
实施例 10	1.23	196.6	89.5%	177.3	92.2%
对比例 11	1.23	201.0	91.3%	188.7	89.8%
实施例 11	1.28	200.5	90.3%	182.6	93.9%
对比例 12	1.16	253.2	89.2%	232.7	76.2%
实施例 12	1.24	240.1	89.3%	227.4	90.6%
对比例 13	1.21	206.2	89.5%	190.3	88.7%
实施例 13	1.27	199.2	89.0%	183.7	92.5%
对比例 14	1.21	213.9	90.3%	195.6	86.1%
实施例 14	1.25	200.7	88.6%	190.7	92.7%
对比例 15	1.23	194.6	91.6%	174.7	89.9%
实施例 15	1.28	195.0	90.1%	172.8	94.4%
对比例 16	1.23	195.2	91.3%	172.4	89.2%
实施例 16	1.30	194.8	90.3%	172.1	94.9%
对比例 17	1.23	198.0	90.4%	184.7	90.1%
实施例 17	1.32	196.4	89.6%	183.6	95.7%
对比例 18	1.21	198.7	90.4%	185.1	88.6%
实施例 18	1.26	196.6	90.0%	184.3	93.5%

[0155] 通过表 2, 图 6 和图 7 的实施例和对比例性能对比可以看出, 本发明掺杂和包覆双改性后的锂离子电池材料虽然容量略有降低, 但锂镍混排程度明显降低 (体现为 I_{003}/I_{104} 比值增大), 从而循环性能显著提升。如实施例 9, 对 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 正极材料材料进行 Nb 掺杂、 Nb_2O_5 和铌酸锂混合包覆改性, I_{003}/I_{104} 由改性前的 1.20 提升到改性后的 1.24, 1C 50 周循环保持率从改性前的 84.8% 提高到改性后的 92.1%。以上说明, 本发明技术方案能够有效降低镍基锂离子电池正极材料的锂镍混排, 提高其循环稳定性。

[0156] 申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程, 但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程, 即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

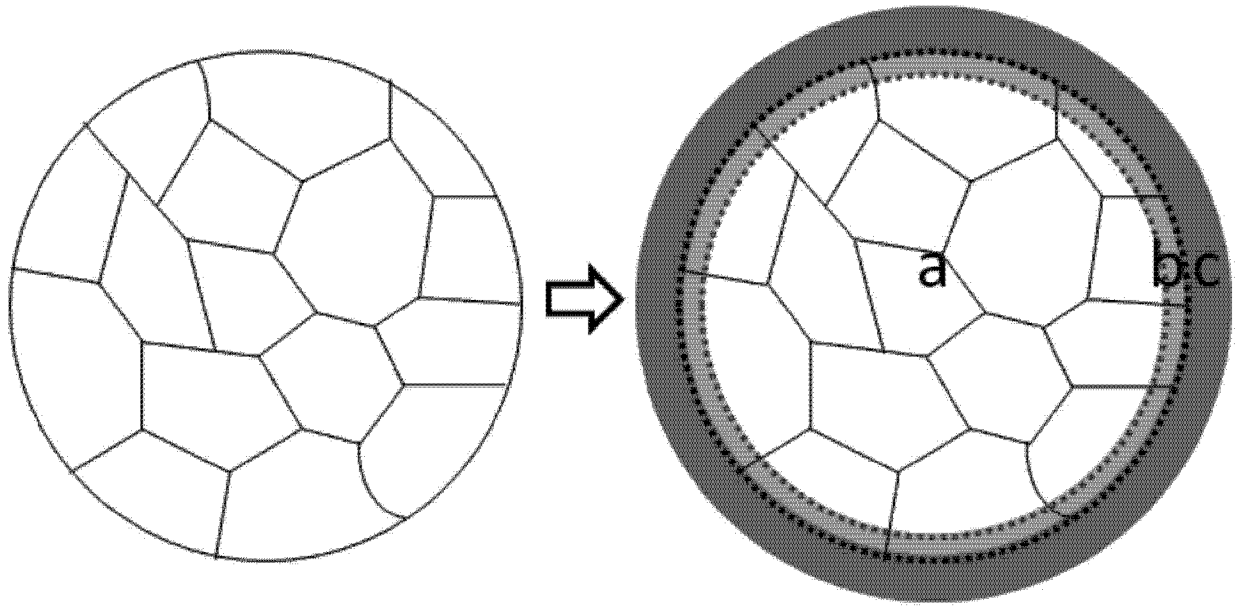


图 1

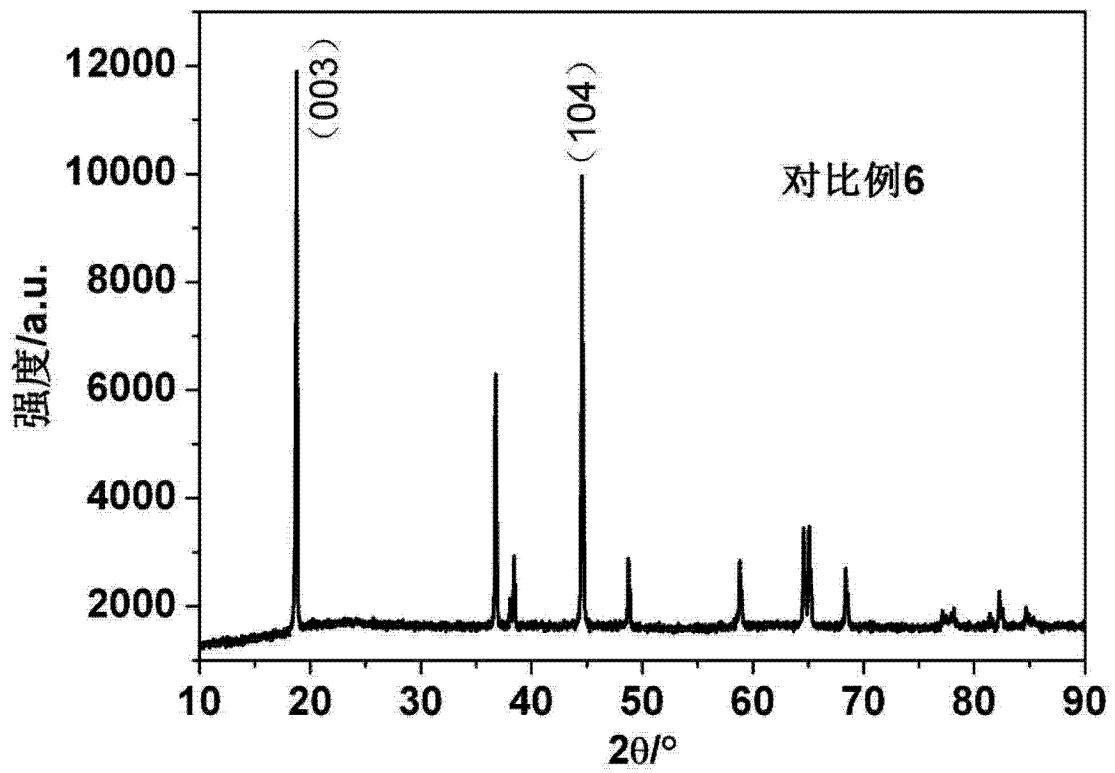


图 2

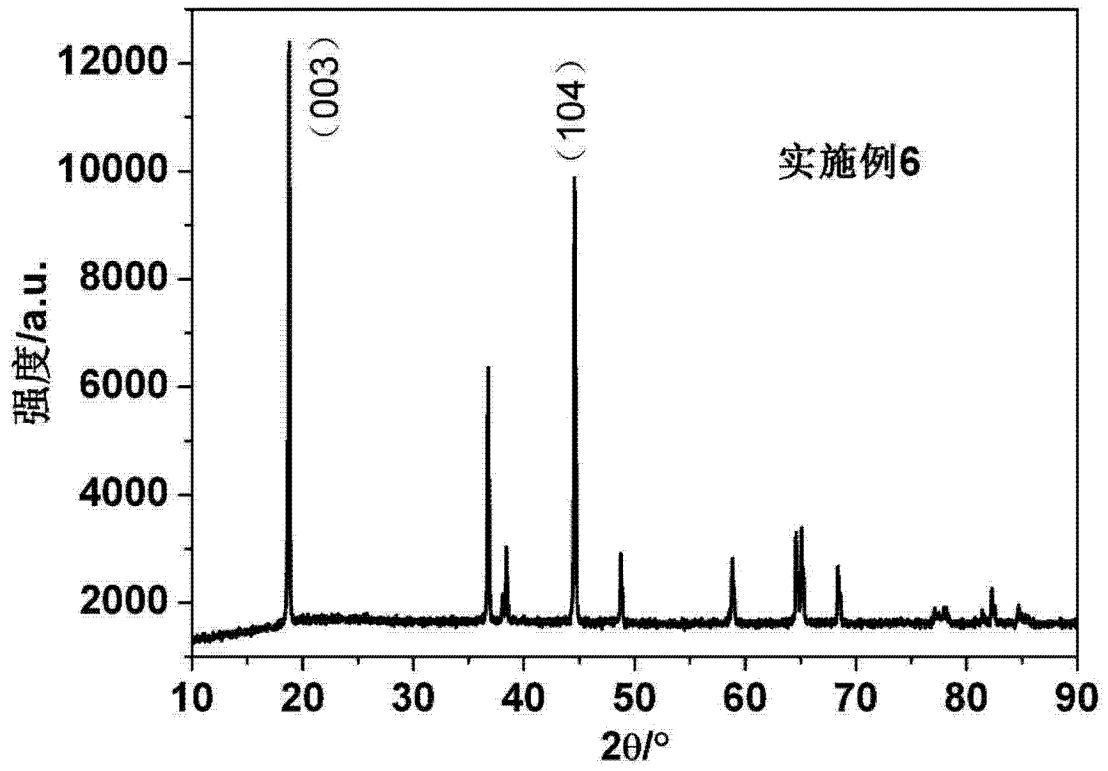


图 3

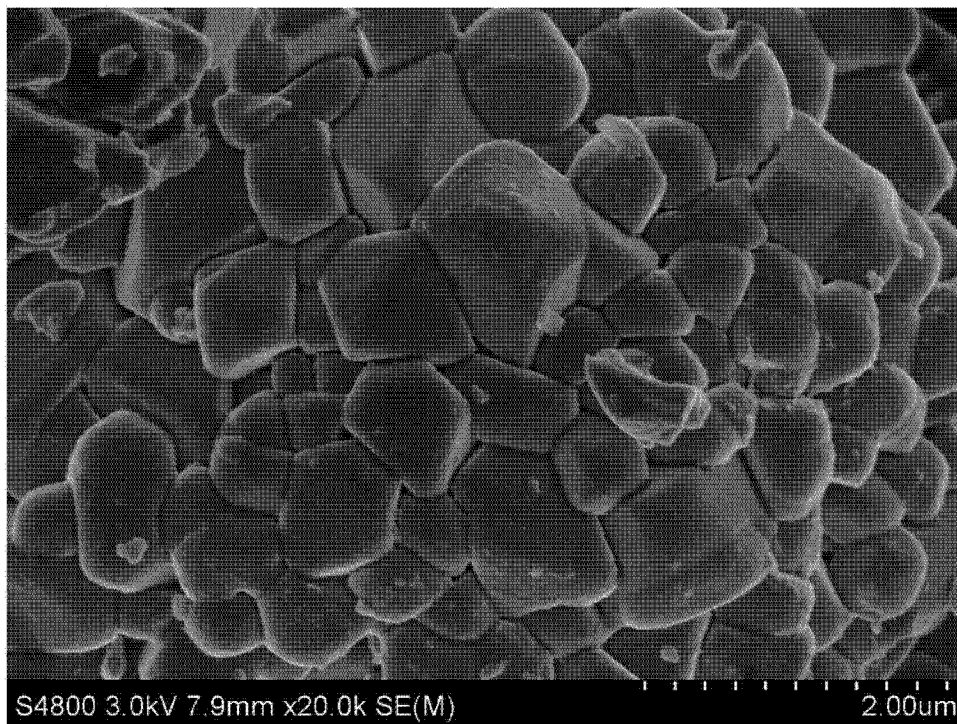


图 4

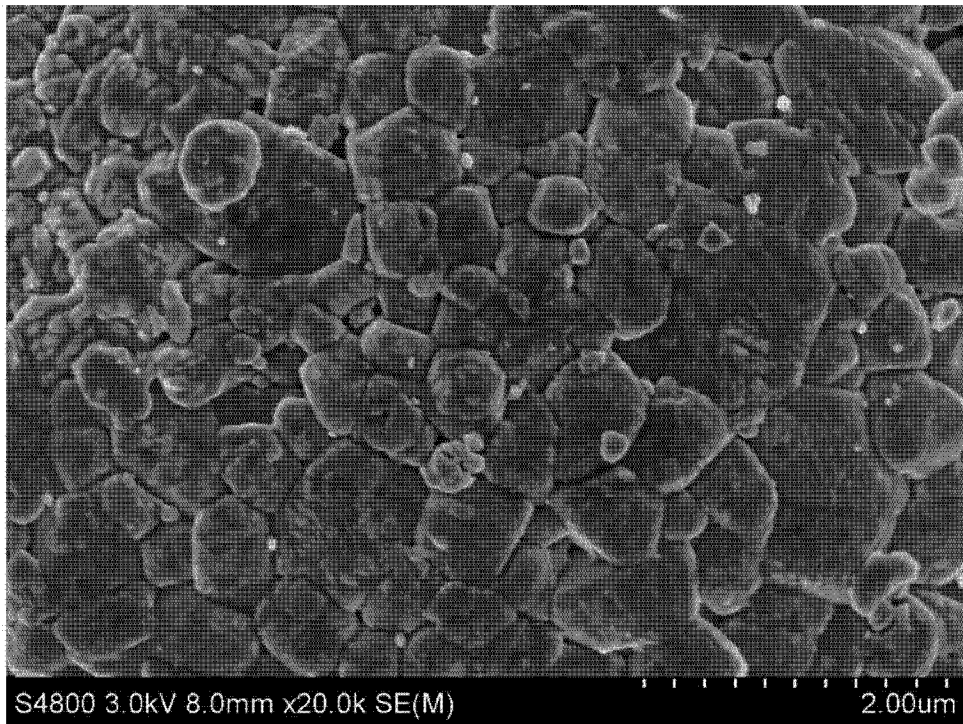


图 5

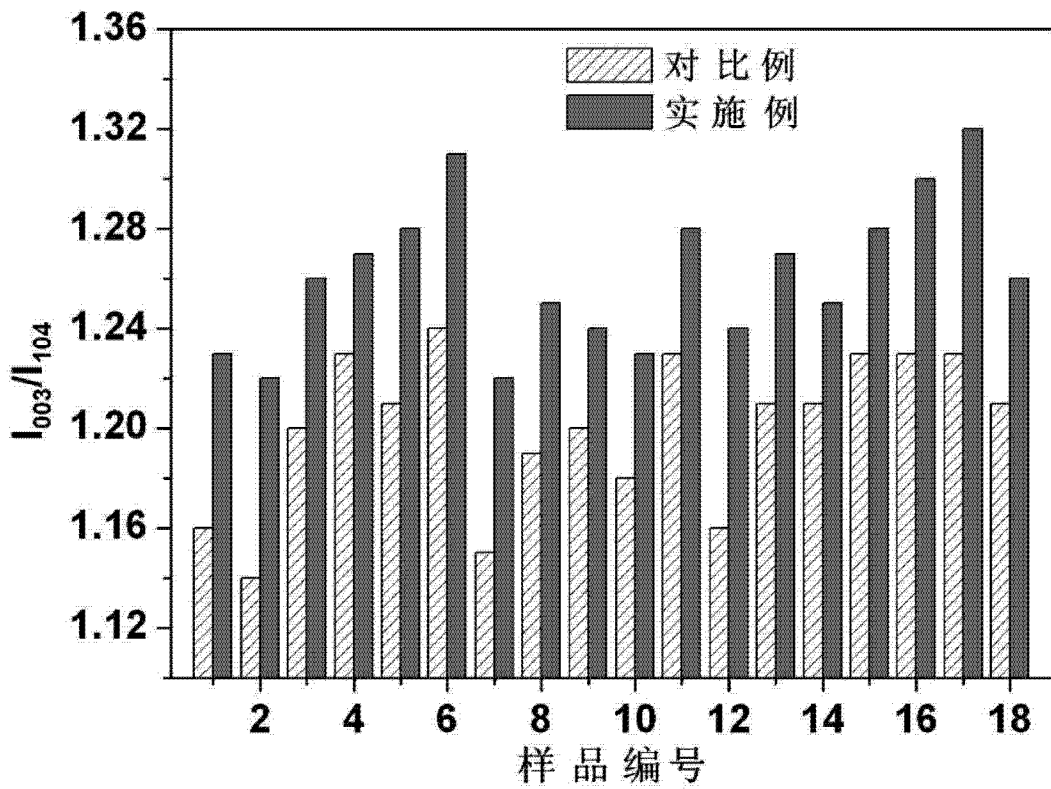


图 6

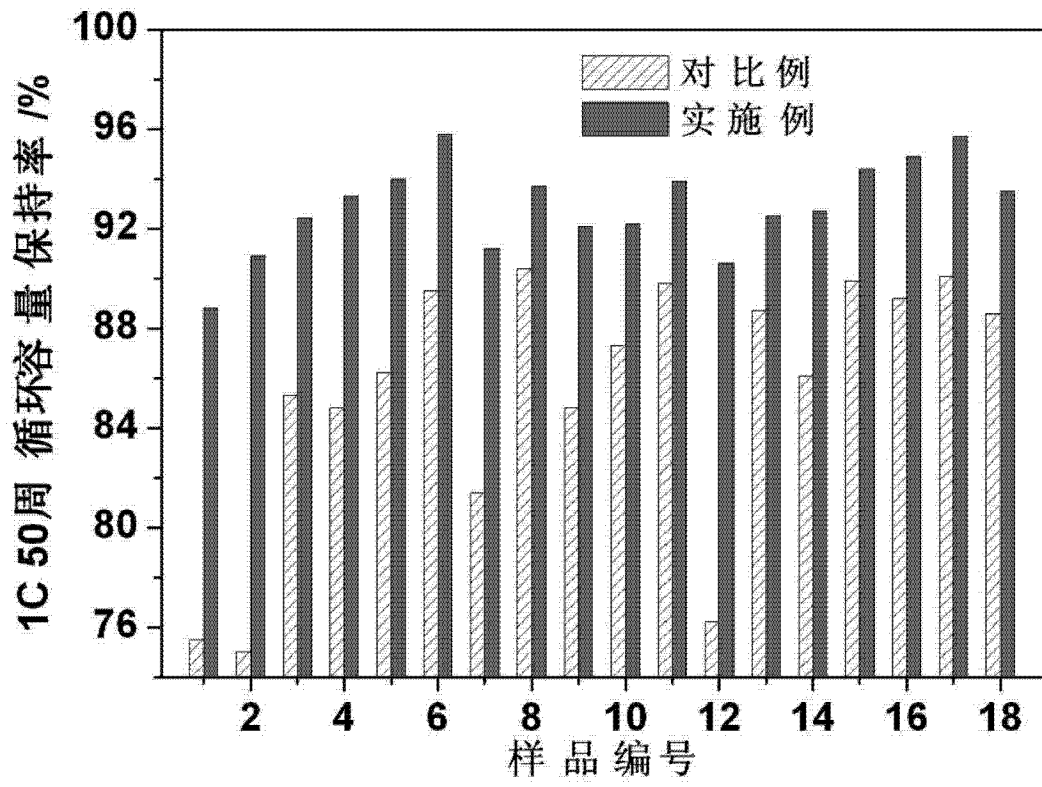


图 7