



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114373920 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 202210276858.5

(22) 申请日 2022.03.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114373920 A

(43) 申请公布日 2022.04.19

(73) 专利权人 中南大学  
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 纪效波 梅雨 侯红帅 邹国强  
邓文韬

(74) 专利代理机构 长沙智路知识产权代理事务所(普通合伙) 43244  
专利代理师 陈建国

(51) Int. Cl.  
H01M 4/485 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)  
C01G 55/00 (2006.01)  
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件

- CN 113584591 A, 2021.11.02
- CN 112331840 A, 2021.02.05
- CN 110600703 A, 2019.12.20
- CN 113845153 A, 2021.12.28
- CN 113003615 A, 2021.06.22
- CN 113851641 A, 2021.12.28
- WO 2021158620 A1, 2021.08.12
- DE 102018010074 A1, 2020.06.25
- CN 110957479 A, 2020.04.03
- CN 113921773 A, 2022.01.11
- CN 114204005 A, 2022.03.18
- Kaidong Wang. Synthesis of High-Entropy Layered Oxide Epitaxial Thin Films: LiCr1/6Mn1/6Fe1/6Co1/6Ni1/6Cu1/6O2. 《Crystal Growth & Design》. 2022,
- Zhengyan Lun. Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries. 《Nature Materials》. 2020,

审查员 李改

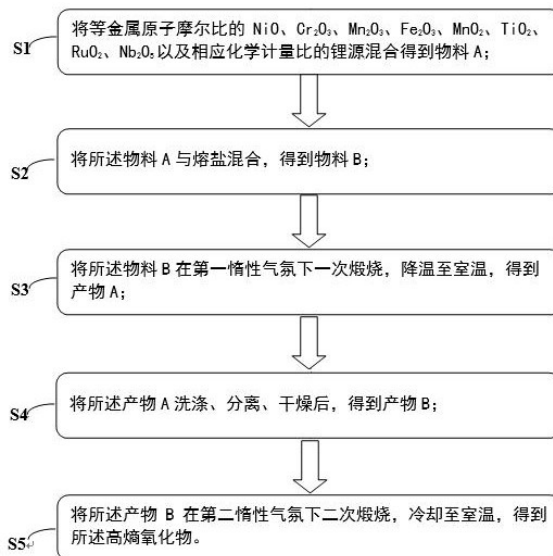
权利要求书1页 说明书5页 附图8页

## (54) 发明名称

一种高熵氧化物及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种高熵氧化物及其制备方法和应用,该高熵氧化物化学式为 $Li_{1.2}Ni^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Fe^{3+}_{0.1}Mn^{4+}_{0.1}Ti^{4+}_{0.1}Ru^{4+}_{0.1}Nb^{5+}_{0.1}O_2$ ,其结构由岩盐结构和层状结构组成。本发明的高熵氧化物具有结晶度高,粒径均一的特点。由层状结构和岩盐结构混合形成的新型结构特点以及高熵的组成特性赋予了该高熵氧化物丰富的异质结构,利于载流子存储及运输。其作为锂离子电池正极材料使用,表现出超高的比容量,而且高熵效应增强了氧化物材料的结构稳定性,提高了首次库伦效率以及循环性能。



1. 一种高熵氧化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将等金属原子摩尔比的NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以及相应化学计量比的锂源混合得到物料A;

S2、将所述物料A与熔盐混合,得到物料B;

S3、将所述物料B在第一惰性气氛下一次煅烧,降温至室温,得到产物A;

S4、将所述产物A洗涤、分离、干燥后,得到产物B;

S5、将所述产物B在第二惰性气氛下二次煅烧,冷却至室温,得到所述高熵氧化物;

所述高熵氧化物化学式为: $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ ,其结构由岩盐结构和层状结构组成。

2. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,步骤S1中,将原料与可挥发性有机溶剂制成前驱体浆料,再进行球磨使所述前驱体浆料混合均匀,接着在60~80℃下烘干,得到物料A。

3. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,所述锂源包括碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂中的至少一种,并且所加入锂源的摩尔量过量5%~10%。

4. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述熔盐为NaCl和KCl的混合物,所述熔盐与所述物料A的物质的量之比为1~5:1。

5. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,步骤S2中,采用球磨的方法,不加入溶剂,球料比为10~20:1。

6. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,步骤S3中,一次煅烧温度为900~1100℃,升温速率为3~5℃/min,降温速率为1~2℃/min。

7. 根据权利要求1所述的高熵氧化物的制备方法,其特征在于,步骤S5中,二次煅烧温度为900~1000℃,升温速率为3~5℃,随炉降温。

8. 权利要求1-7任一项所述的高熵氧化物的制备方法制得的高熵氧化物。

9. 一种正极极片,其特征在于,包括权利要求8所述的高熵氧化物或权利要求1-7任一项所述的制备方法制得的高熵氧化物。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求9所述的正极极片。

## 一种高熵氧化物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及正极材料技术领域,更具体地,涉及一种高熵氧化物及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 作为能源革命的关键支撑技术,锂离子电池凭借其能量高、使用寿命长、无记忆效应等特点,在未来可再生能源大规模介入、多能互补耦合利用、智能能源网络建设、交通电动化等领域表现出巨大应用潜力,但同时也对其能量密度提出了新的更高要求。当前锂离子电池能量密度主要受限于正极材料。

[0003] 目前,层状及岩盐结构锂过渡金属氧化物正极凭借较高的工作电压与比容量受到广泛关注,但同时也分别面临着不同的缺陷。不可逆的过渡金属离子层间迁移、相转变以及伴随的氧流失等问题导致层状氧化物正极在循环过程中面临不可逆的电压衰减以及容量损失。同时,在高荷电状态下, $H_2 \rightarrow H_3$ 相变导致晶体c轴出现突然的各向异性晶格收缩,颗粒内部产生并累积大量的机械应力,这是层状氧化物粒子微裂纹形成、粉碎和电子隔离的根本原因。而颗粒微裂纹为电解质渗入颗粒内部提供了快速通道,加速内部电极/电解质界面的寄生副反应,进一步产生严重的电压衰减和安全问题。岩盐结构正极基于非拓扑化学反应原理,锂离子通过O-TM三维渗透通道进行迁移,因此在脱嵌锂过程中具有各向同性的体积变化,具有较高的结构稳定性。得益于阴阳离子离子氧化还原耦合作用,富锂岩盐正极材料具有高比容量(250mAh/g)。然而,岩盐结构材料的循环和倍率性能欠佳,限制了其商业化应用。

[0004] 高熵材料是近年来提出的一类将5种及5种以上的金属或非金属化合物相互固溶而得到的新型材料,具有独特的组成、构型和性能可调控特性。高熵策略下的电化学储能材料呈现出性能增强的趋势,能够有效设计和开发出各种高性能电极材料。熵驱动的结构稳定性可提升电极材料的电化学稳定性,高熵独特的迟滞扩散效应可以减缓循环过程种二次粒子的团聚,有利于提升电极材料的结构稳定性和电极材料的完整性。晶格畸变效应及高熵组分的电子结构多样性可提升电极材料的导电性能,提升锂离子扩散速度,有利于提高电极材料的倍率性能。同时,多组分特点降低了对单一或几种固定组合元素的依赖,为特殊场景定制特定组分功能电极材料成为可能。

[0005] 现有常规技术手段如掺杂、包覆等可对于层状或岩盐氧化物正极材料某一方面问题进行改进,但对于综合性能改善有所欠缺,归根结底在于组成及结构条件限制。两种结构氧化物正极材料有各自优缺点,通过高熵策略整合两种结构氧化物组成空间获得岩盐/层状交织结构氧化物以突破单一结构氧化物的条件限制,以达到取长补短的效果,对于获得综合性能优异的氧化物正极材料具有重要意义。

### 发明内容

[0006] 基于此,本申请提供了一种兼具层状结构和岩盐结构的高熵氧化物,该高熵氧化

物综合了层状结构和岩盐结构的性能特性,作为正极材料应用,表现出超高的比容量、较高的首次库伦效率以及良好的循环性能。

[0007] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种高熵氧化物,化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ ,其结构兼具Fm-3m空间点群和R-3m空间点群,由岩盐结构和层状结构组成。

[0009] 本发明还提供了上述的高熵氧化物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0010] S1、将等金属原子摩尔比的NiO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 以及相应化学计量比的锂源混合得到物料A;

[0011] S2、将所述物料A与熔盐混合,得到物料B;

[0012] S3、将所述物料B在第一惰性气氛下一次煅烧,降温至室温,得到产物A;

[0013] S4、将所述产物A洗涤、分离、干燥后,得到产物B;

[0014] S5、将所述产物B在第二惰性气氛下二次煅烧,冷却至室温,得到所述高熵氧化物。

[0015] 在一些实施方式中,步骤S1中,将原料与可挥发性有机溶剂制成前驱体浆料,再进行球磨使所述前驱体浆料混合均匀,接着在60~80℃下烘干,得到物料A。

[0016] 在一些实施方式中,所述锂源包括碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氯化锂、硝酸锂中的至少一种,并且所加入锂源的摩尔量过量5%~10%。

[0017] 在一些实施方式中,步骤S2中,所述熔盐为NaCl和KCl的混合物,所述熔盐与所述物料A的物质的量之比为1~5:1。

[0018] 在一些实施方式中,步骤S2中,采用球磨的方法,不加入溶剂,球料比为10~20:1。

[0019] 在一些实施方式中,球磨转速为500~800r/min。

[0020] 在一些实施方式中,步骤S3中,一次煅烧温度为900~1100℃,升温速率为3~5℃/min,降温速率为1~2℃/min。

[0021] 在一些实施方式中,步骤S5中,二次煅烧温度为900~1000℃,升温速率为3~5℃,随炉降温。

[0022] 在一些实施方式中,一次煅烧时间为12~18h;二次煅烧时间为4~6h。

[0023] 本发明还提供了一种正极极片,该正极极片包括上述的高熵氧化物或上述任一实施方式的制备方法得到的高熵氧化物。

[0024] 本发明还提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括上述的正极极片。

[0025] 相较于现有技术,本发明的有益效果如下:

[0026] 本发明提供的高熵氧化物,由特定的金属离子组成,其结构兼具Fm-3m空间点群和R-3m空间点群,耦合了岩盐结构和层状结构氧化物的优势,具备丰富的异质结构;同时,高熵效应增强了该高熵氧化物的结构稳定性。其应用于电池正极中,表现出良好的电化学性能,具有超高的比容量、较高的首次库伦效率以及良好的循环性能。

[0027] 本发明提供的高熵氧化物的制备方法,依次通过熔盐、一次烧结并缓慢降温 and 二次烧结,有利于层状结构和岩盐结构的形成。此外,还有利于提高该高熵氧化物的结晶度,同时可均一化粒径大小。通过本发明的方法制得的高熵氧化物,平均粒径为1~5μm。

## 附图说明

[0028] 图1为本申请的制备方法的工艺流程图;

[0029] 图2为实施例1制得的高熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 的XRD图；

[0030] 图3为实施例1制得的高熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 的SEM图；

[0031] 图4为实施例1制得的高熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 的首圈充放电曲线图；

[0032] 图5为对比例1制得的二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.4}\text{Nb}^{5+}_{0.4}\text{O}_2$ 的XRD图；

[0033] 图6为对比例1制得的二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.4}\text{Nb}^{5+}_{0.4}\text{O}_2$ 的首圈充放电曲线图；

[0034] 图7为对比例2制得的三元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的XRD图；

[0035] 图8为对比例2制得的三元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的首圈充放电曲线图。

### 具体实施方式

[0036] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0037] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。

[0038] 实施例1

[0039] 如图1所示，一种兼具岩盐结构和层状结构的高熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 的制备方法，包括以下步骤：

[0040] S1、称取等金属原子摩尔比的 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 以及相应化学计量比的锂源，其中锂源摩尔量过量5%以补偿高温过程中的Li损失；加入适量乙醇（固液比1:2）制成前驱体浆料，使用球磨的方法将所述前驱体浆料混合均匀，球料比为10:1，球磨时间为12 h，转速为500 r/min；随后在60℃~80℃下烘干8h后得到物料A；

[0041] S2、称取等物质的量的物料A与熔盐（由NaCl和KCl按1:1混合），采用球磨的方法，球料比为20:1，800 r/min转速下混合12h，得到物料B；

[0042] S3、将物料B在高纯氩气（纯度≥99.99%）条件下、以3℃/min的速率升温至1000℃进行一次煅烧，保温12h，然后以2℃/min速率降温至室温得到产物A；

[0043] S4、将产物A用去离子水洗涤三次后，接着用无水乙醇洗涤三次，真空抽滤分离，在60℃~80℃下干燥后得到产物B；

[0044] S5、将产物B在惰性气氛（氩气气氛）条件下、以5℃/min升温速率下升温至1000℃进行二次煅烧，煅烧时间为4h，随炉冷却至室温得到兼具岩盐结构和层状结构的高熵氧化物材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ ，其XRD图谱参见图2，SEM图如图3所示，平均粒径为1~5μm。

[0045] 将本实施例制备的的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 材料用作锂离子二次电池正极活性材料,制成正极极片,具体方式为:将制得的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF,粘接剂)按照80:10:10的质量比混合,滴加适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液作分散剂,磁力搅拌3h制成浆料;随后将浆料涂覆在铝箔集流体上,120℃真空干燥8h,转移至Ar气氛手套箱备用。

[0046] 在Ar气氛手套箱中组装半电池,以金属锂为对电极,以LiPF<sub>6</sub>/碳酸乙烯酯(EC:DMC:DEC=1:1:1)溶液作为电解液,装配为CR2016型扣式电池。使用恒电流充放电模式,在C/10(20 mA/g)的电流密度下进行充放电测试,充电截止电压设为4.7V,放电截止电压设为1.5V,首圈充放电曲线如图4所示。本实施例制备的岩盐/层状交织结构高熵氧化物的电化学性能测试结果如表1所示。

[0047] 对比例1

[0048] 为对比混合结构及高熵策略的影响,本对比例采用传统固相反应合成二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.4}\text{Nb}^{5+}_{0.4}\text{O}_2$ ,具体制备步骤如下:

[0049] S1、称取相应化学计量比的NiO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>以及的锂源,其中锂源摩尔量过量5%以补偿高温过程中的Li损失;加入适量乙醇(固液比1:2)制成前驱体浆料;

[0050] S2、使用球磨的方法将所述前驱体浆料混合均匀,球料比为10:1,球磨时间为12h,转速为500 r/min;随后在80℃下烘干8h后得到物料A;

[0051] S3、将物料A在高纯氩气(氩气纯度≥99.99%)条件下、以3℃/min升温至1000℃进行煅烧,保温12h,随炉冷却得到产物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.4}\text{Nb}^{5+}_{0.4}\text{O}_2$ 。

[0052] 所得产物的XRD图谱参见图5,由XRD图谱表明所得阳离子无序岩盐结构的金属氧化物为Fm-3m型结构。

[0053] 将本对比例制得的氧化物材料用作锂离子二次电池正极活性物质,制成正极极片并组装锂离子半电池。使用恒电流充放电模式,在20 mA/g的电流密度下进行充放电测试,充电截止电压设为4.7V,放电截止电压设为1.5V,首圈充放电曲线参见图6。本对比例制备的二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物的电化学性能测试结果如表1所示。

[0054] 对比例2

[0055] 为对比高熵策略及混合结构的影响,本对比例采用传统固相反应合成三元过渡金属层状结构低熵氧化物 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ,具体制备方法与对比例1相同,区别在于所用原料不同,本申请的原料为计量比的NiO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>和锂源。采用传统固相合成法所合成的三元过渡金属层状结构低熵氧化物XRD图谱参见图7,由图7显示的XRD图谱表明所得阳离子无序岩盐结构的金属氧化物为R-3m型结构。

[0056] 将本对比例制得的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 材料用作锂离子二次电池正极活性物质,制成正极极片并组装锂离子半电池。使用恒电流充放电模式,在20 mA/g的电流密度下进行充放电测试,充电截止电压设为4.3V,放电截止电压设为2.7V,首圈充放电曲线如图8所示。本对比例制备的二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物的电化学性能测试结果如表1所示。

[0057] 表1 实施例1和对比例1、2所得材料的电化学性能测试结果

[0058]

实施例	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	循环50次放电容量保持率 (%)
实施例1	313.88	107.83	88.62
对比例1	209.46	84.41	80.15

对比例2	199.40	88.66	83.56
------	--------	-------	-------

[0059] 表1中电化学数据表明本发明所提供的岩盐/层状交织结构高熵氧化物对比具有单一岩盐或层状低熵氧化物具有显著的性能优势。由岩盐结构和层状结构组成的高熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{4+}_{0.1}\text{Ti}^{4+}_{0.1}\text{Ru}^{4+}_{0.1}\text{Nb}^{5+}_{0.1}\text{O}_2$ 首次放电比容量高达313.88 mAh/g,首次库伦效率为107.83%,50圈容量保持为88.62%,均明显高于二元过渡金属岩盐结构低熵氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}^{2+}_{0.4}\text{Nb}^{5+}_{0.4}\text{O}_2$ 以及三元过渡金属层状结构低熵氧化物 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次比容量、首次库伦效率和容量保持率。说明通过高熵策略整合形成的两种结构组成空间获得突破了单一结构氧化物的条件限制,混合结构具备丰富的异质结构,更利于载流子存储及运输,因而具有超高的比容量。同时,高熵策略增强了氧化物材料的结构稳定性,提高了首次库伦效率以及循环性能。

[0060] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0061] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

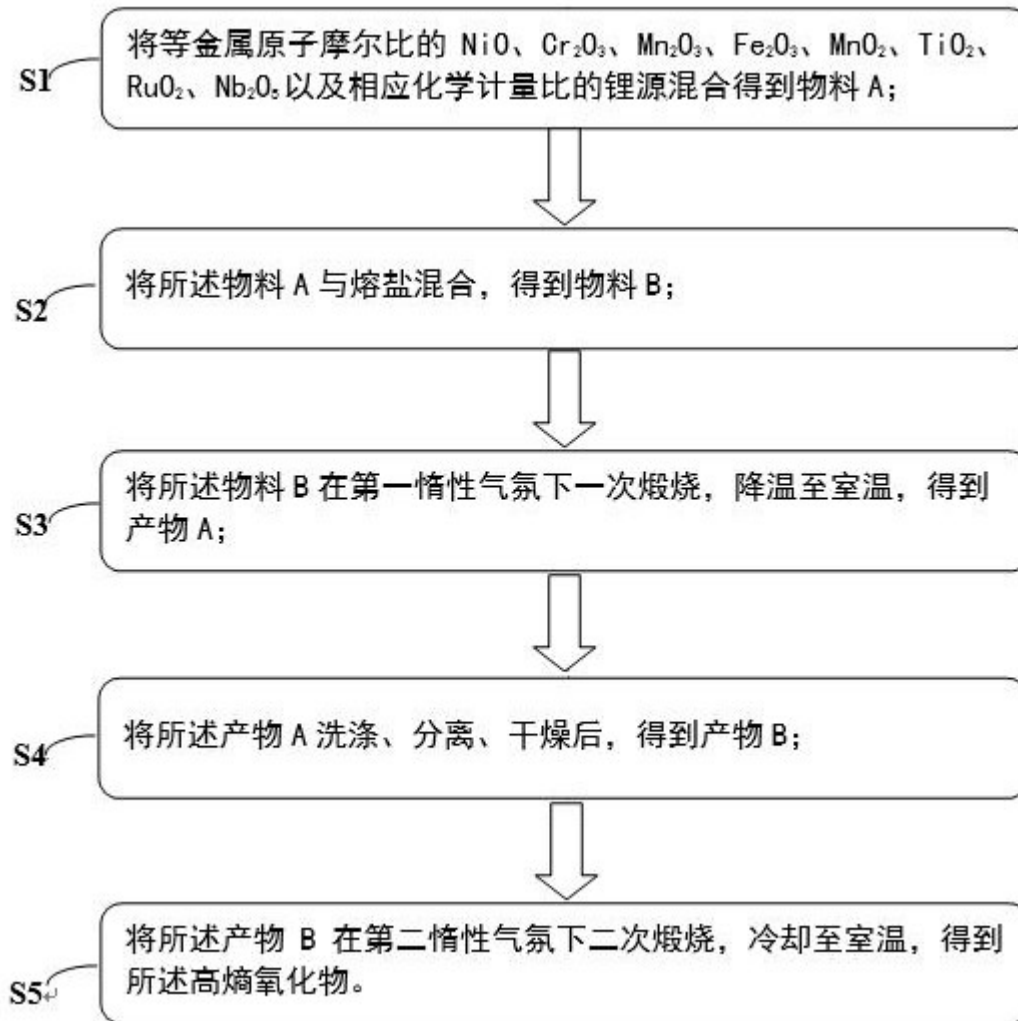


图1



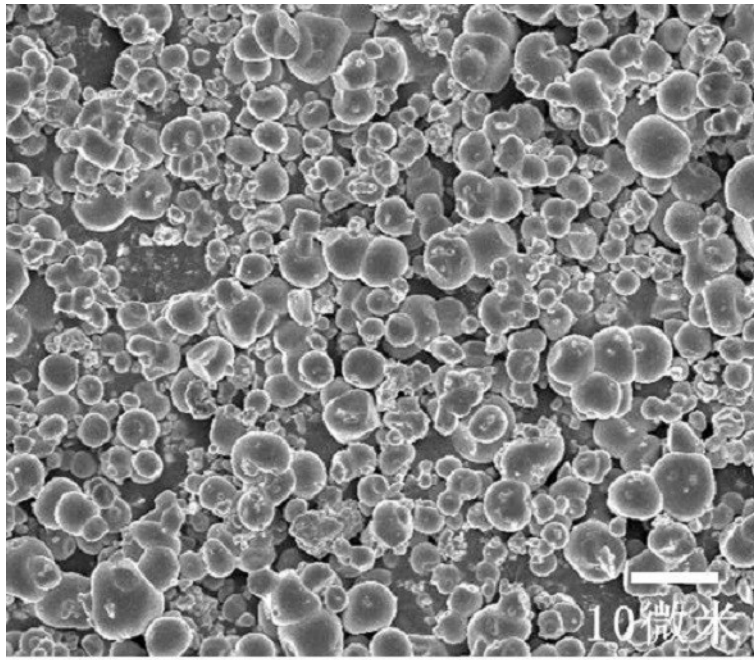


图2

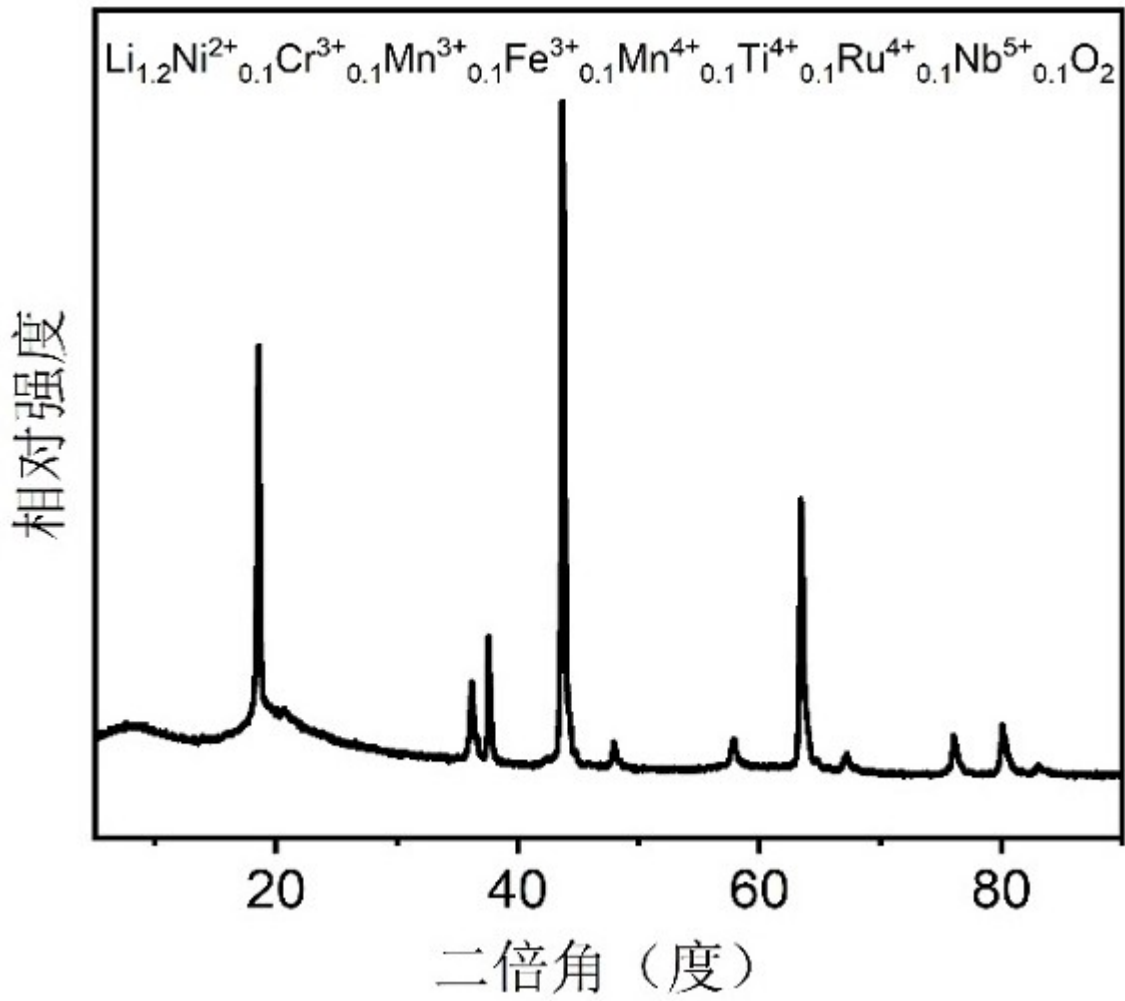


图3

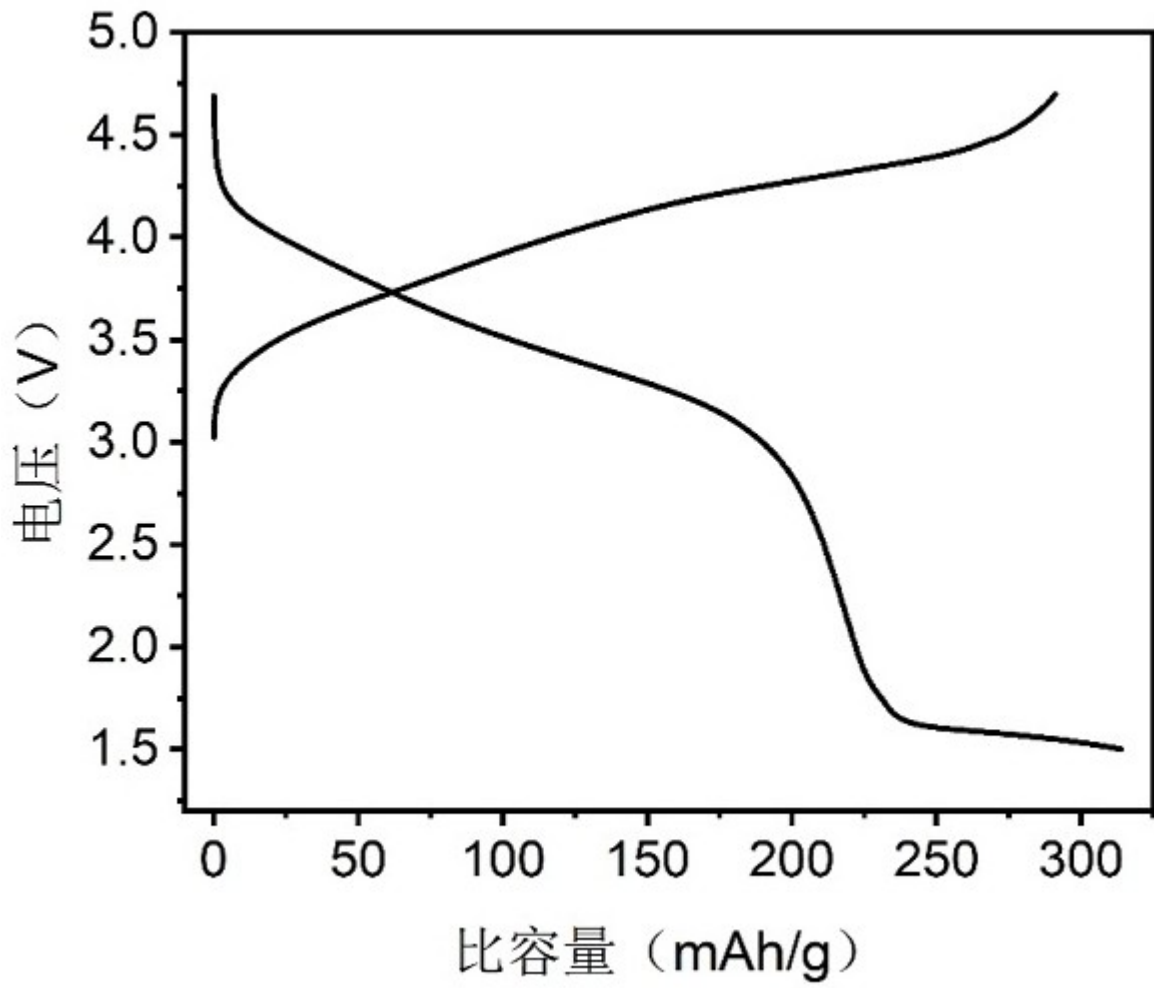


图4

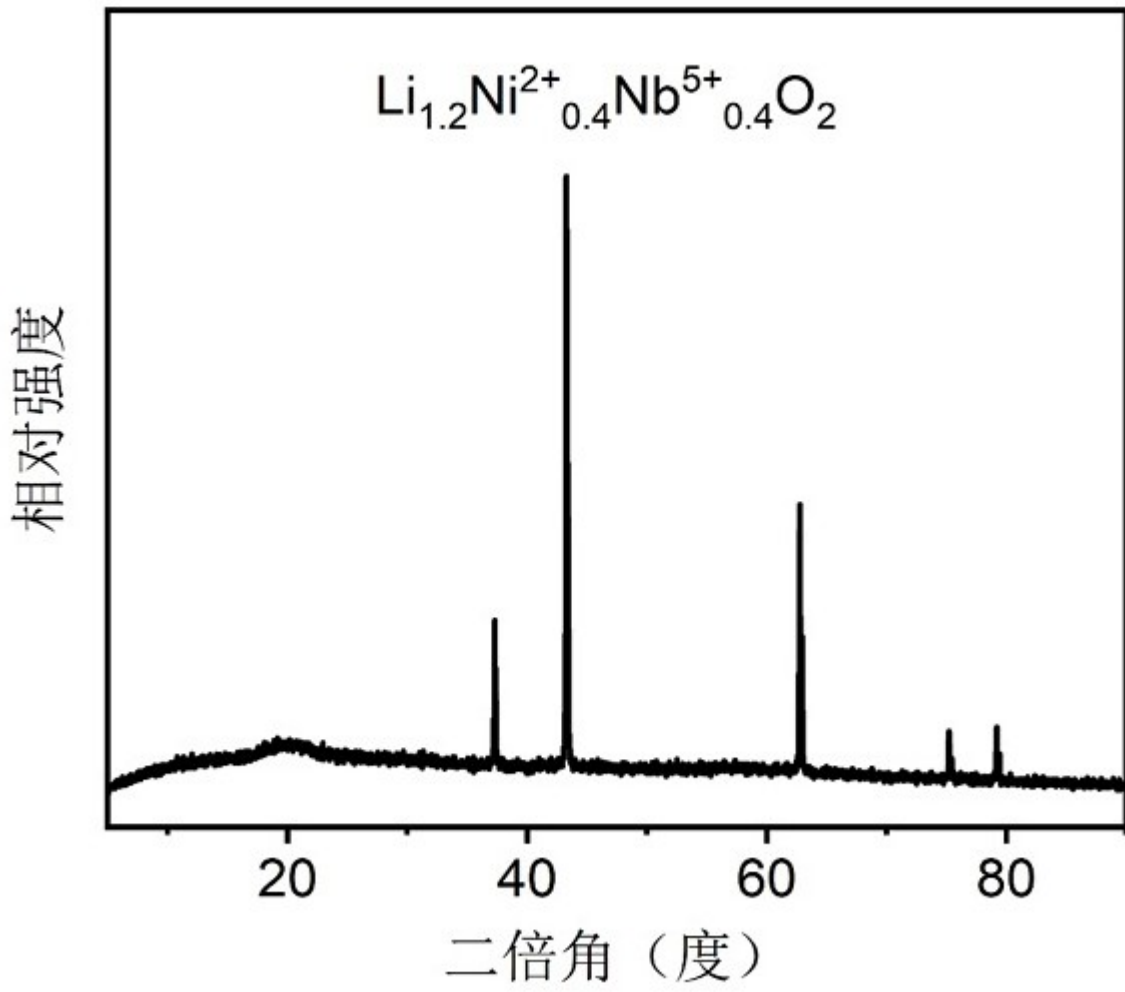


图5

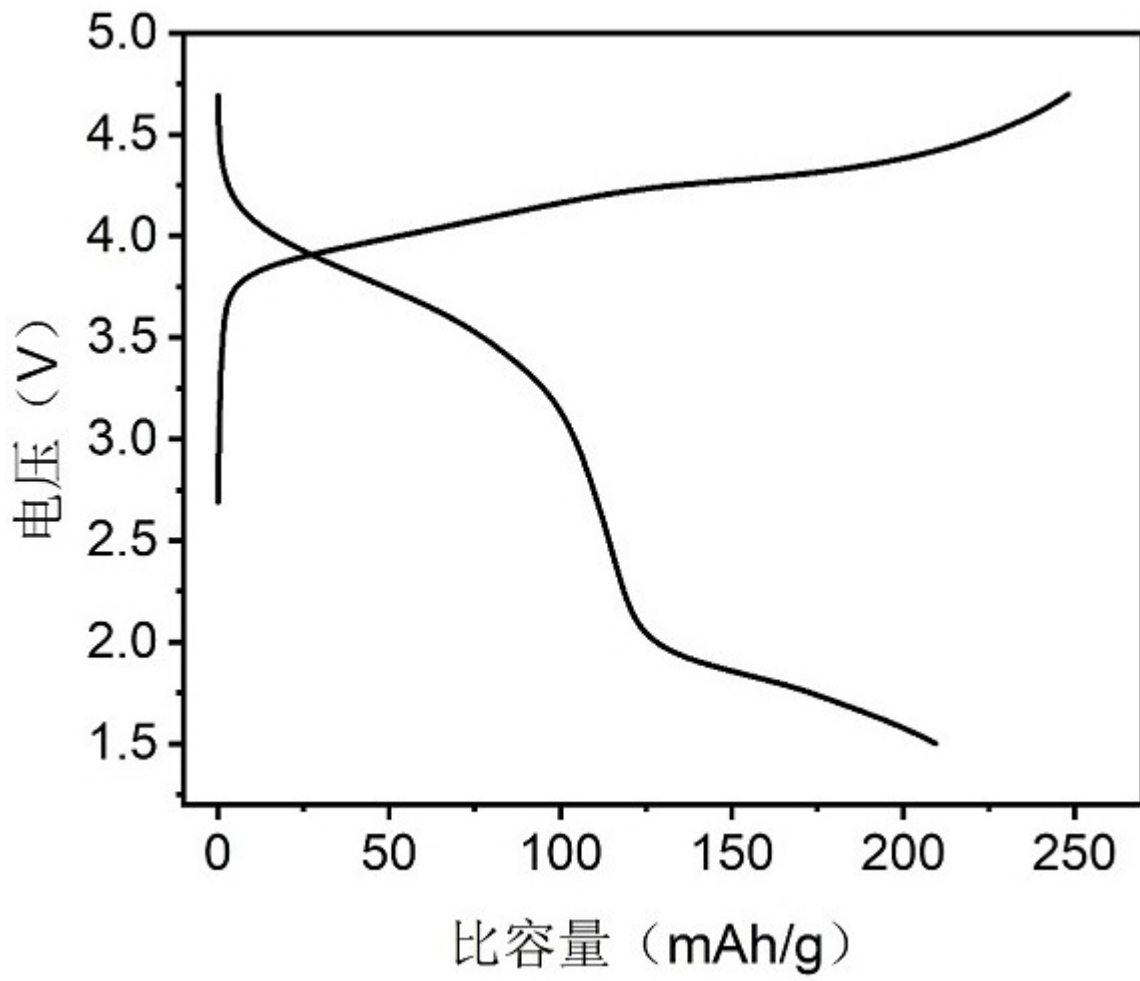


图6

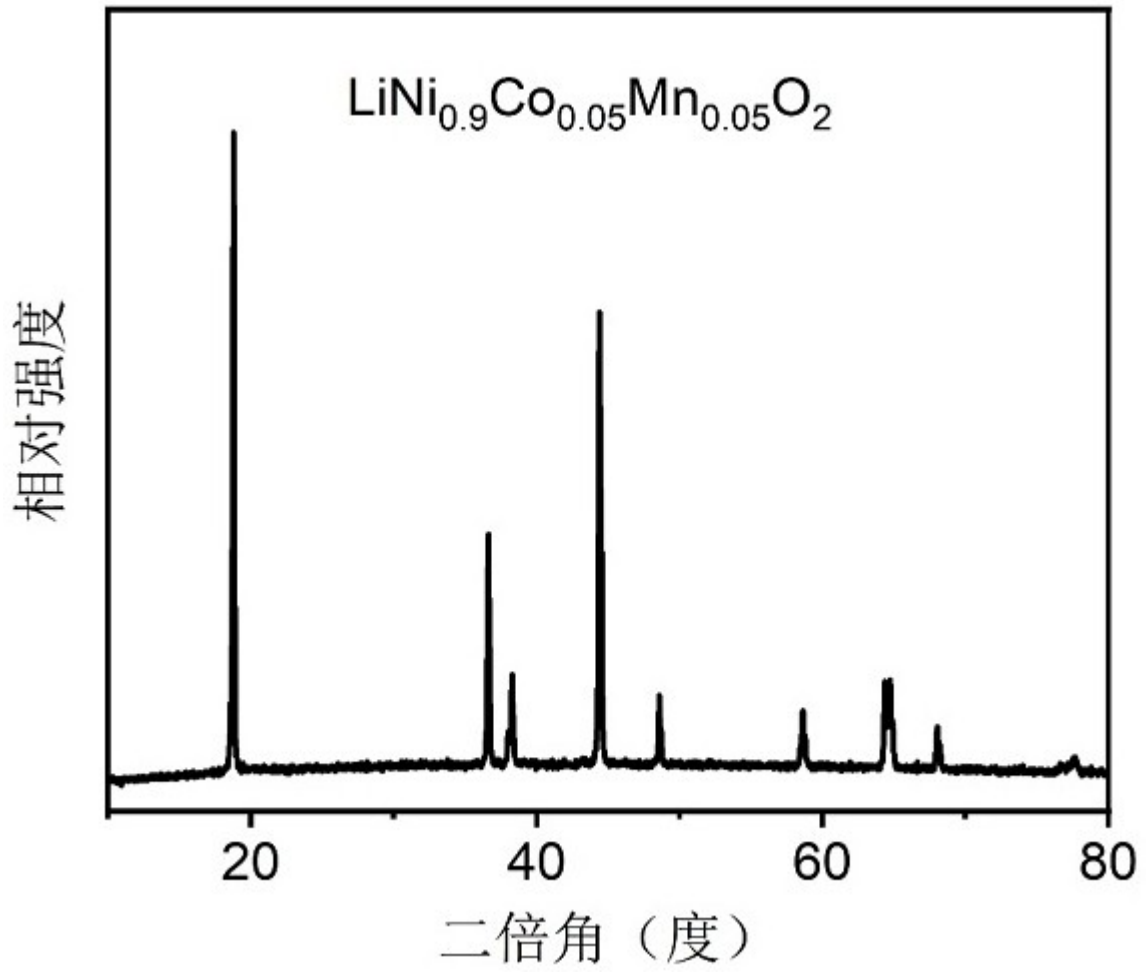


图7

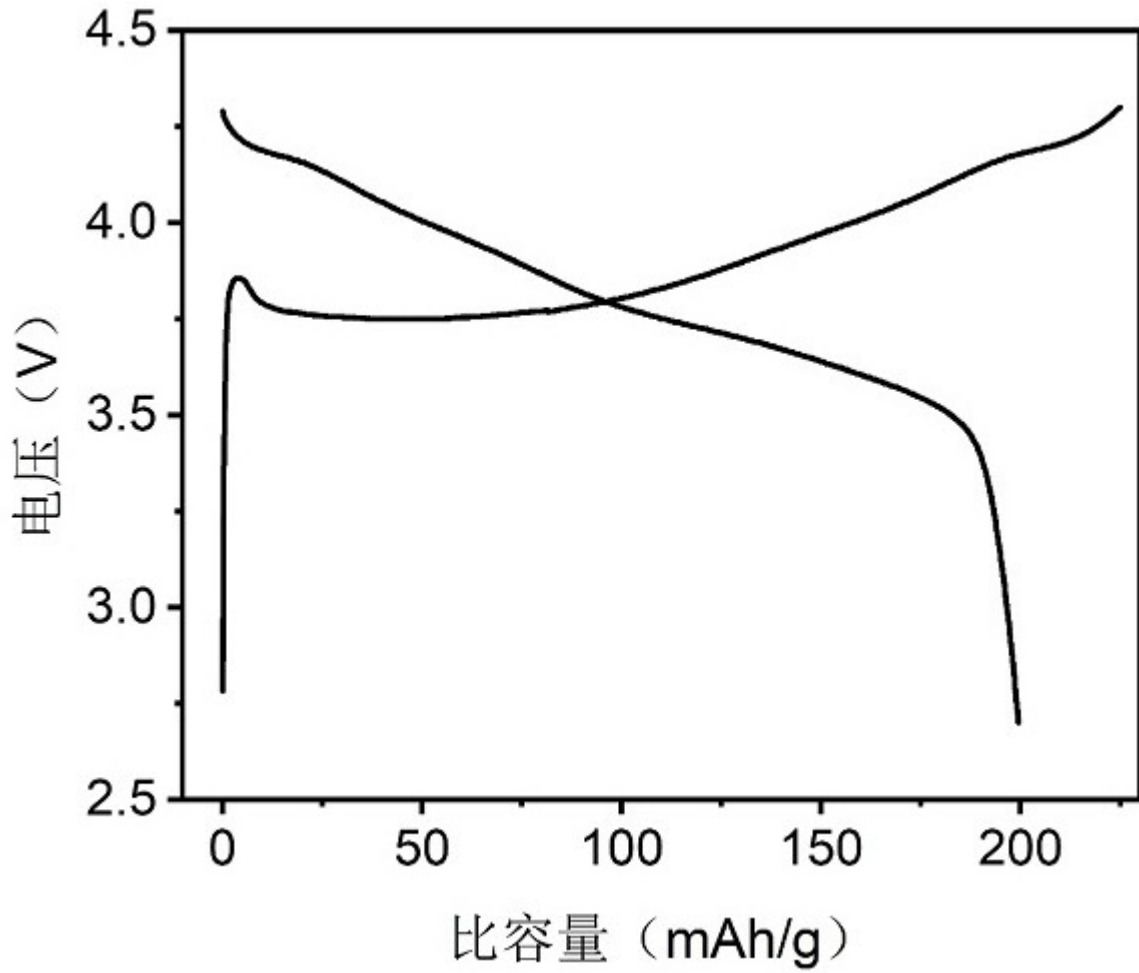


图8