



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107452948 A

(43)申请公布日 2017.12.08

(21)申请号 201710651568.3

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.08.02

(71)申请人 中国科学院成都有机化学有限公司
地址 610041 四川省成都市高新区创业东
路高新大厦

(72)发明人 彭工厂 王昊 瞿美臻

(74)专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理

有限公司 51230

代理人 晏辉 赵宇

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

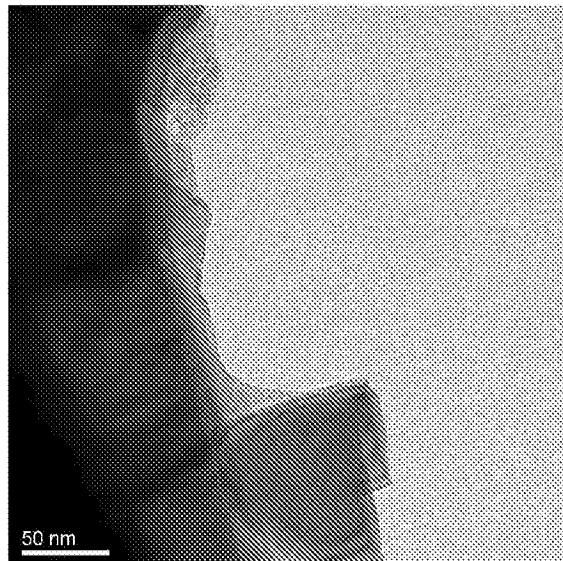
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材
料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种普鲁士蓝复合锂离子电池
三元正极材料及其制备方法，所述材料为核壳结
构，核层为三元层状正极材料，壳层为普鲁士蓝
类材料以及所述普鲁士蓝类材料的分解产物，所
述制备方法包括将普鲁士蓝材料粉体与三元材
料粉体通过干法均匀混合，得混合粉料；将混合
粉料煅烧处理得普鲁士蓝复合锂离子电池三元
正极材料的步骤。本申请采用普鲁士蓝类材料及
其分解产物对三元层状正极材料进行包覆，能够
消除表面残留锂，降低材料整体的pH值，有利于
电池电极制备过程中涂布工艺的进行，提升正极
材料的循环性能，能够保证锂离子的快速传递，
提升材料的比容量和倍率。



1. 一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料，其特征在于：所述材料为核壳结构，其中，核层为三元层状正极材料，壳层为普鲁士蓝类材料以及所述普鲁士蓝类材料的分解产物。

2. 根据权利要求1所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料，其特征在于：所述三元层状正极材料选自分子式为 $\text{LiNi}_{x}\text{Co}_{y}\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 或分子式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的至少一种，其中 $1/3 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 1/3$ ，所述三元层状正极材料为二次球形颗粒。

3. 根据权利要求1所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料，其特征在于：所述普鲁士蓝类材料的分子式为 $\text{A}_x\text{Ma}[\text{Mb}(\text{CN})_6]_y \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \square_{1-y}$ ，其中， $x > 0$, $0.6 < y < 1$, A选自Li、Na、K中的任意一种，Ma为过渡金属元素Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo中的至少一种，Mb为过渡金属元素Fe、Co中的任意一种， \square 为空位，所述普鲁士蓝类材料为粒径不大于100nm的立方晶或多面体。

4. 根据权利要求1所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料，其特征在于：所述普鲁士蓝类材料的分解产物包括过渡金属元素Ma的氢氧化物或氧化物，以及 $\text{LiMb}(\text{CN})_6$ ，所述过渡金属元素Ma选自Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料，其特征在于：所述核壳结构中，壳层的质量占核壳结构总质量的0.5~10wt%。

6. 一种权利要求1~5任一项所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的制备方法，其特征在于：所述制备方法包括以下步骤：

(1) 将三元材料粉体与普鲁士蓝类材料粉体通过干法均匀混合，混合温度为20~50℃，混合时间为0.5~5h，得混合粉料，所述普鲁士蓝类材料粉体的质量占混合粉料总质量的0.5~10wt%；

(2) 将步骤(1)所述混合粉料在50~300℃下煅烧处理，处理气氛为空气，处理时间为1~5h，自然冷却即得所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

7. 根据权利要求6所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)所述混合的方式为球磨混合、高混机混合、喷雾混合中的任意一种。

8. 根据权利要求6所述的一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的制备方法，其特征在于：步骤(2)所述煅烧的方式为马弗炉煅烧、真空烘箱处理、管式炉煅烧、滚道窑煅烧、推板窑煅烧中的任意一种。

一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池作是电能存储的重要技术之一,在储能器件领域受到广泛的关注。与其他类型电池相比具有高能量密度、长使用寿命、良好的安全性能及环保性等特点。目前锂离子电池的应用主要集中于计算机通信、电子数码产品等领域,然而随着对环境问题的日益关注,作为能够为汽车提供动力的动力锂离子电池逐渐成为研究的热点。

[0003] 正极材料是锂离子电池的关键组成部分,也是电池成本较高的组件。层状三元材料镍钴锰酸锂由于其优异的电化学性能、良好的热稳定性能、较低的生产成本等优点正受到锂离子电池行业的广泛关注,是下一代锂离子电池正极材料的发展方向,镍钴锰三元材料(NCM)按其中组成元素镍钴锰比例不同可分为111型三元材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,424型三元材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$,523型三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,622型三元材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,811型三元材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。此外,高镍三元中还存在一种镍钴铝(NCA)三元正极材料。随着Ni含量的提升,三元材料容量不断提升,但同时也伴随着衰减的加剧,制备和适用难度的加大,这是由于在制备三元材料的过程中,材料表面或多或少存在一部分残余锂,主要为碳酸锂和氢氧化锂,该部分残余锂使三元材料表现出强碱性和强吸潮性,在制备过程中,降低了三元材料的涂敷性,在循环过程中,加速电解液的分解和软包电池的产气,这不仅造成电池容量的衰减,而且增加了电池的安全隐患。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本申请提供一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料及其制备方法,采用普鲁士蓝类材料及其分解产物对三元层状正极材料进行包覆,能够消除三元层状正极材料表面的碳酸锂和氢氧化锂,降低该正极材料整体的pH值,有利于锂离子电池电极制备过程中涂布等工艺的进行,且能够提升该正极材料的循环性能;由于包覆层的电化学活性,能够保证锂离子的快速传递,从而提升材料的比容量和倍率。

[0005] 为解决以上技术问题,本发明提供的技术方案是一种普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,所述材料为核壳结构,其中,核层为三元层状正极材料,壳层为普鲁士蓝类材料以及所述普鲁士蓝类材料的分解产物。

[0006] 在本申请技术方案中,普鲁士蓝类材料具有大的开框架结构,单个晶胞可容纳多个碱金属离子和在强酸,在有机溶剂和高温下的稳定性高,内部还具有酸活性位点,对碱性环境比较敏感,本申请采用普鲁士蓝类材料及其分解产物对核层三元层状正极材料进行包覆,能够消除三元层状正极材料表面的碳酸锂和氢氧化锂,降低该正极材料整体的pH值,有利于锂离子电池电极制备过程中涂布等工艺的进行;由于普鲁士蓝类材料及其分解产物均具有电化学活性,能够保证锂离子的快速传递,从而提升材料的比容量和倍率等性能,由于

普鲁士蓝类材料及其分解产物的包覆,能够提升该正极材料的循环性能。

[0007] 优选的,所述三元层状正极材料选自分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 或分子式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的至少一种,其中 $1/3 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 1/3$,所述三元层状正极材料为二次球形颗粒。

[0008] 优选的,所述普鲁士蓝类材料的分子式为 $\text{A}_x\text{Ma}[\text{Mb}(\text{CN})_6]_y \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \square_{1-y}$,其中, $x > 0$, $0.6 < y < 1$, A 选自 Li 、 Na 、 K 中的任意一种, Ma 为过渡金属元素 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Nb 、 Mo 中的至少一种, Mb 为过渡金属元素 Fe 、 Co 中的任意一种, \square 为空位,所述普鲁士蓝类材料为粒径不大于 100nm 的立方晶或多面体。

[0009] 优选的,所述普鲁士蓝类材料的分解产物包括过渡金属元素 Ma 的氢氧化物或氧化物,以及 $\text{Li}\text{Mb}(\text{CN})_6$,所述过渡金属元素 Ma 选自 Mg 、 Al 、 Ca 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Nb 、 Mo 中的至少一种。

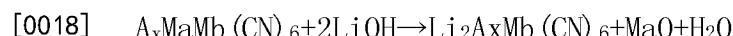
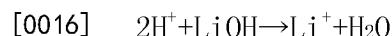
[0010] 优选的,所述核壳结构中,壳层的质量占核壳结构总质量的 $0.5\sim 10\text{wt\%}$ 。

[0011] 本申请技术方案还提供一种上述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0012] (1) 将三元材料粉体与普鲁士蓝类材料粉体通过干法均匀混合,混合温度为 $20\sim 50^\circ\text{C}$,混合时间为 $0.5\sim 5\text{h}$,得混合粉料,所述普鲁士蓝类材料粉体的质量占混合粉料总质量的 $0.5\sim 10\text{wt\%}$;

[0013] (2) 将步骤(1)所述混合粉料在 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 下煅烧处理,处理气氛为空气,处理时间为 $1\sim 5\text{h}$,自然冷却即得所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0014] 以上制备方法中,涉及的反应过程如下:



[0019] 其中, H^+ 为普鲁士蓝类材料的酸性活性离子, Li_2CO_3 和 LiOH 为三元材料表面的残余锂盐, MaO 为过渡金属氧化物,生成的 $\text{Li}_2\text{AxMb}(\text{CN})_6$ 仍然具有电化学活性。

[0020] 在以上制备方法中,根据以上的反应可良好地达到去除三元材料表面残余锂,反应过程无有毒有害物质产生,整个过程安全环保,既符合绿色环保概念,又易于实现规模化工业生产;同时得到的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值得到明显的下降,有利于锂离子电池电极制备过程中涂布等工艺的进行,且无论是普鲁士蓝类材或其分解产物都具有电化学活性,能保证锂离子的快速传递,从而提升材料的比容量和倍率等性能,且反应产物 MaO 也可以对三元材料实现氧化物包覆,以提升复合材料的循环性能。

[0021] 其中,步骤(1)三元材料粉体的制备方法为:将三元前驱体与氢氧化锂混合磨料,将混料在管式炉中进行高温煅烧,自然冷却后得到三元材料粉体。

[0022] 优选的,步骤(1)所述混合的方式为球磨混合、高混机混合、喷雾混合中的任意一种。

[0023] 优选的,步骤(2)所述煅烧的方式为马弗炉煅烧、真空烘箱处理、管式炉煅烧、滚道窑煅烧、推板窑煅烧中的任意一种。

[0024] 通过以上阐述,本申请技术方案相对于现有技术,其有益效果在于:(1)由于壳层

普鲁士蓝类材料及其分解产物对核层三元层状正极材料的包覆,能够提升该正极材料的循环性能;(2)所述正极材料整体pH值下降,有利于锂离子电池电极制备过程中涂布等工艺的进行;(3)普鲁士蓝类材料及其分解产物均具有电化学活性,能够保证锂离子的快速传递,从而提升材料的比容量和倍率等性能;(4)制备反应可良好地达到去除三元材料表面残余锂,反应过程无有毒有害物质产生,整个过程安全环保,既符合绿色环保概念,又易于实现规模化工业生产。

附图说明

[0025] 图1是实施例1普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料制备过程高温处理后的SEM图,其中图a、b为50℃下处理的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料;图c,d为200℃下处理的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0026] 图2是实施例1普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料制备过程高温处理后的TEM图,其中,黑色背景为核层的三元层状正极材料,壳层立方体为未分解的普鲁士蓝类材料,壳层无定形态物为分解后的普鲁士蓝类材料(分解产物)。

[0027] 图3是实施例1步骤(3)普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料(PBs-NCM)与步骤(2)三元材料粉体(空白)的循环性能对比。

[0028] 图4是实施例1步骤(1)普鲁士蓝类材料粉体(PBs)、步骤(2)三元材料粉体(NCM)、步骤(3)普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料(P-NCM)的XRD图。

具体实施方式

[0029] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0030] 实施例1

[0031] 本实施例所述的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,其制备方法为:

[0032] (1)制备三元材料粉体

[0033] 将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 三元前驱体与氢氧化锂按1:1.05的摩尔比例进行混合磨料;将混料在管式炉中进行高温煅烧,煅烧温度为835℃,煅烧时间为12h,煅烧气氛为空气,升温速率为5℃/min;自然冷却后得到三元材料粉体 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0034] (2)制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0035] 将1.0g分子式为 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 的普鲁士蓝类材料粉体与10g三元材料粉体通过球磨的方法进行混合,混合转速为200r/min,混合时间为2h;将混合好的材料在空气气氛的管式炉中进行高温处理,处理温度为200℃,处理时间为3h,得到包覆量为10%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0036] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为9.8~10.2。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例所述的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,其制备方法为:

[0039] (1)制备三元材料粉体

[0040] 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 三元前驱体与氢氧化锂按1:1.05的摩尔比例进行混合磨料;将混料在管式炉中进行高温煅烧,煅烧温度为750℃,煅烧时间为15h,煅烧气氛为氧气,

升温速率为5℃/min;自然冷却后得到三元材料粉体LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.05}O₂。

[0041] (2) 制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0042] 将0.1g分子式为NaMnFe(CN)₆的普鲁士蓝类材料粉体与10g三元材料粉体通过球磨的方法进行混合,混合转速为200r/min,混合时间为20min,混合环境温度为50℃;将混合好的材料在空气气氛的管式炉中进行高温处理,处理温度为100℃,处理时间为2h,得到包覆量为1%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0043] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为11.2~11.6。

[0044] 实施例3

[0045] 本实施例所述的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,其制备方法为:

[0046] (1) 制备三元材料粉体

[0047] 将Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂三元前驱体与碳酸锂按1:0.6的摩尔比例进行混合磨料,将混料在气氛炉中进行高温煅烧,煅烧温度为900℃,煅烧时间为10h,煅烧气氛为空气,升温速率为5℃/min;自然冷却后得到三元材料粉体LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。

[0048] (2) 制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0049] 将10g分子式为KNiCoFe(CN)₆的普鲁士蓝类材料粉体与500g三元材料粉体通过高混的方法进行混合,混合时间为30min;将混合好的材料在空气气氛的马弗炉中进行高温处理,处理温度为250℃,处理时间为2h,得到包覆量为2%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0050] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为:9.3~9.7。

[0051] 实施例4

[0052] 本实施例所述的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,其制备方法为:

[0053] (1) 制备三元材料粉体

[0054] 将Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂三元前驱体与氢氧化锂按1:1.05的摩尔比例进行混合磨料,将混料在管式炉中进行高温煅烧,煅烧温度为875℃,煅烧时间为12h,煅烧气氛为空气,升温速率为5℃/min;自然冷却后得到三元材料粉体LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂。

[0055] (2) 制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0056] 将0.5g分子式为NaMgFe(CN)₆的普鲁士蓝类材料粉体与10g三元材料粉体通过球磨的方法进行混合,混合转速为200r/min,混合时间为2h,将混合好的材料在空气气氛的管式炉中进行高温处理,处理温度为300℃,处理时间为1h,得到包覆量为5%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0057] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为:9.8~10.2。

[0058] 实施例5

[0059] (1) 制备三元材料粉体

[0060] 采用实施例1所述方法制备三元材料粉体LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂,采用实施例3所述方法制备三元材料粉体LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。

[0061] (2) 制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0062] 将0.5g分子式为NaMnCo(CN)₆的普鲁士蓝类材料粉体与5g三元材料粉体LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂和5g三元材料粉体LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂通过球磨的方法进行混合,混合转速为200r/min,混合时间为2h,将混合好的材料在空气气氛的管式炉中进行高温处理,处理温度

为150℃,处理时间为2h,得到包覆量为5%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0063] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为:10.3~10.7。

[0064] 实施例6

[0065] (1) 制备三元材料粉体

[0066] 采用实施例1所述方法制备三元材料粉体 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,采用实施例3所述方法制备三元材料粉体 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0067] (2) 制备普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料

[0068] 将2.0g分子式为 $\text{KZnFe}(\text{CN})_6$ 普鲁士蓝类材料粉体与5g三元材料粉体 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和5g三元材料粉体 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 通过球磨的方法进行混合,混合转速为200r/min,混合时间为2h,将混合好的材料在空气气氛的管式炉中进行高温处理,处理温度为150℃,处理时间为5h,得到包覆量为20%的普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料。

[0069] 所述普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料的pH值为:8.3~8.7。

[0070] 实施例7

[0071] 电极的制备及其测试:

[0072] 将上述实施例1~6所得普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料采用以下方法制成扣式电池并进行电化学性能评估:将普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,Super P和PVDF按8:1:1的比例在NMP溶液中进行均匀混合得到混合浆料,将浆料通过手涂的方法涂敷在光亮铝箔上,然后进行100℃干燥,待NMP挥发完全后,将极片冲切成直径为13mm的电极片,然后把电极片放在真空烘箱中于105℃下隔夜干燥,称量极片后,迅速转移至手套箱中,以金属锂为对电极,Celgard 2400为隔膜,电解液为1mol/L LiPF_6 溶于EC/DMC/EMC(体积比为1:1:1)混合溶剂中,对组装好的电池进行电化学性能测试,测试设备为新威4008恒流测试柜,测试电压范围为2.8~4.3V,得到电化学性能结果见表1。

[0073] 表1实施例1~6所得复合三元正极材料电化学性能表征(扣式电池)

[0074]

分组	活化容量 mAh/g	首次效率 %	循环容量 mAh/g	100 圈循环保留 %
实施例 1	185.0	89.0	169.7	97.0
实施例 2	200.0	90.0	189.0	96.0
实施例 3	160.0	94.0	147.0	99.1
实施例 4	170.0	88.5	156.0	98.5

[0075]

实施例 5	181.0	91.0	165.0	98.0
实施例 6	165.0	95.0	145.0	99.5

[0076] 将上述实施例1~6所得普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料采用以下方法制成软包电池并进行电化学性能评估:将普鲁士蓝复合锂离子电池三元正极材料,Super P和PVDF按照9.2:0.6:0.2的比例在NMP溶液中进行均匀混合,将混合料通过涂布机涂敷在光滑的铝箔上,干燥滚压后制备得到正极极片,负极采用中间相碳微球涂敷在铜箔上,

Celgard 2400为隔膜,电解液为1mol/L LiPF₆溶于EC/DMC/EMC(体积比为1:1:1)混合溶剂中,对组装好的软包电池在新威4008大电流测试柜上进行测试,得到电化学性能结果见表2。

[0077] 表2实施例1~6所得复合三元正极材料电化学性能表征(软包电池)

[0078]

分组	活化容量 mAh/g	首次效率 %	循环容量 mAh/g	500 圈循环保留 %
实施例 1	182.7	88.5	170.0	95.2
实施例 2	198.8	87.3	179.3	94.3
实施例 3	155.7	92.0	157.3	97.5
实施例 4	175.6	87.8	159.7	96.6
实施例 5	180.5	93.6	164.5	96.0
实施例 6	162.8	95.5	150.8	98.5

[0079] 从以上实施例以及数据可以看出,本申请技术方案中,随着普鲁士蓝类材料及其分解产物的包覆量的增加,材料的pH值下降,同时由于普鲁士蓝类材料及其分解产物的包覆,能够显著提升其循环性能,提高其活化容量及效率,提升其电化学性能。

[0080] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,上述优选实施方式不应视为对本发明的限制,本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围内,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

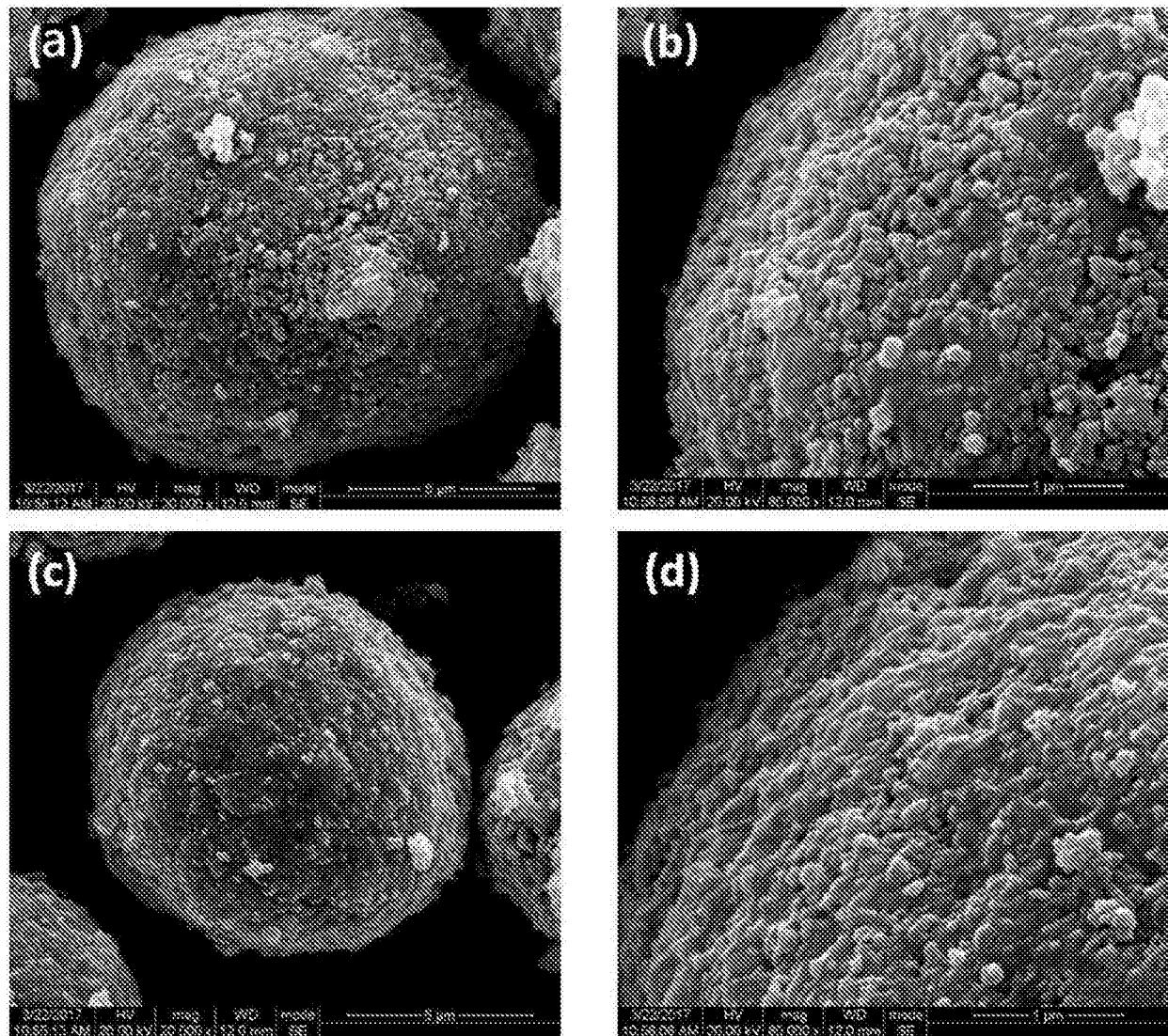


图1

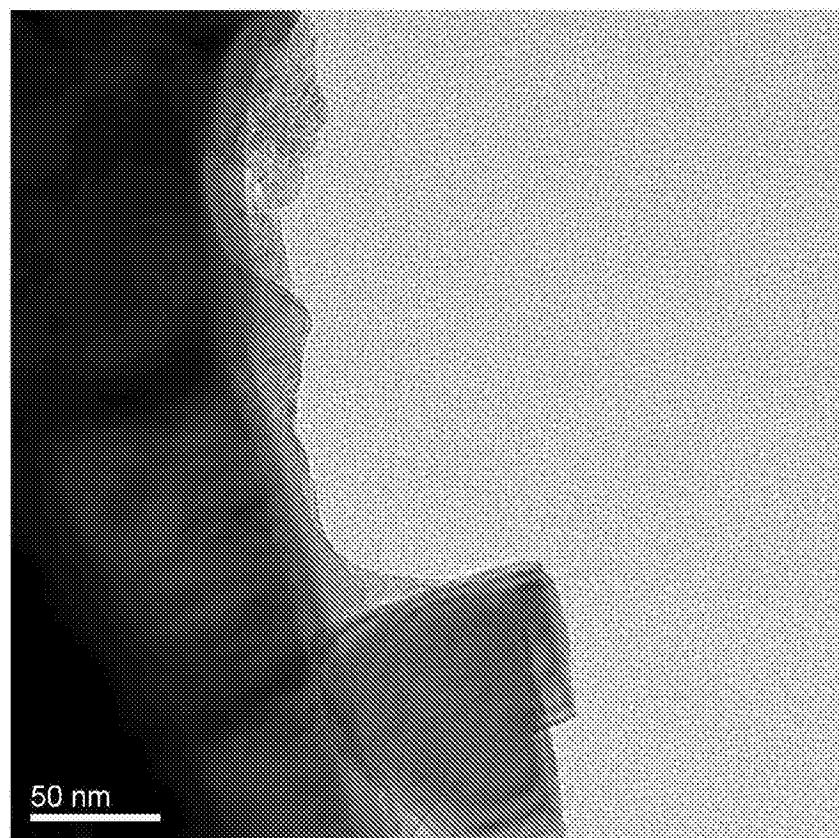


图2

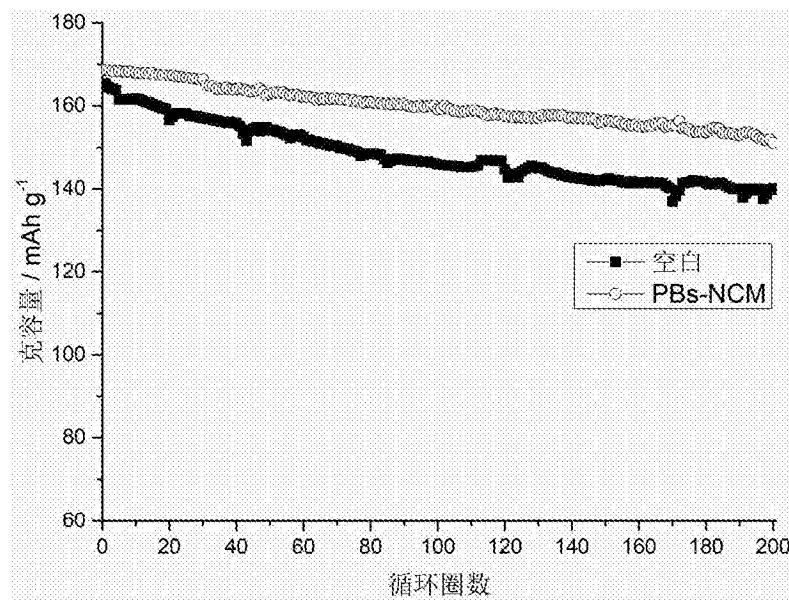


图3

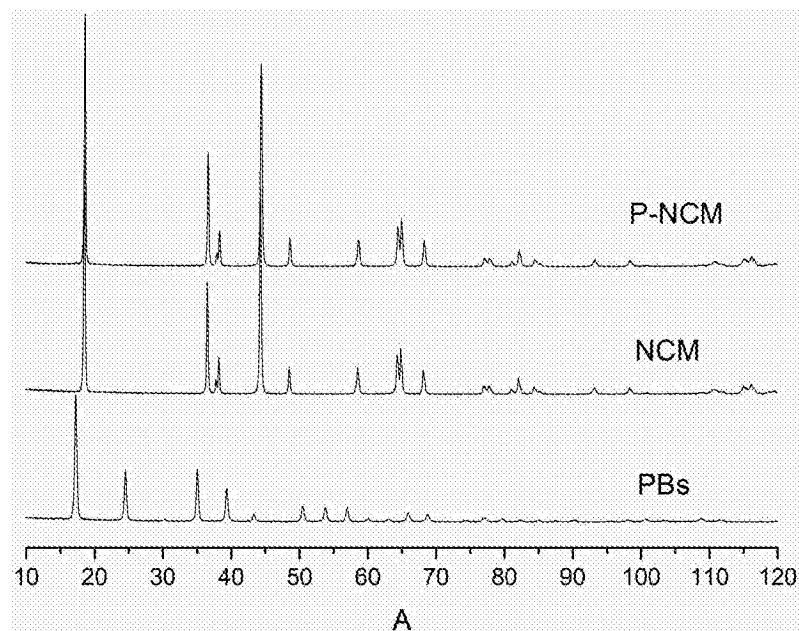


图4