



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113299903 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202110564152.4

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.05.24

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0567 (2010.01)

申请公布号 CN 113299903 A

H01M 10/42 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.08.24

(56) 对比文件

US 2021143440 A1, 2021.05.13

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

审查员 甘堃

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇

新港路1号

(72) 发明人 吴大贝 崔辉 邱亚明 唐超

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理

有限公司 11444

专利代理师 钱娴静

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

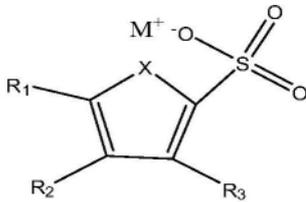
电化学装置和电子装置

(57) 摘要

本申请提供一种电化学装置及电子装置,电化学装置包括正极、负极及电解液;所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料具有 $P6_3mc$ 晶体结构;利用X射线光电子能谱分析,所述正极表面的硼元素的质量含量为 $n_1\%$ ,所述正极表面的氧元素的质量含量为 $n_2\%$ ,且 $n_1/n_2 > 0.2$ 。本申请提供的电化学装置及电子装置,可以提高超高压下,正极活性材料在循环过程中的结构稳定性,提升电化学装置的循环稳定性。

1. 一种电化学装置,包括正极、负极及电解液;其特征在于,所述正极包括具有 $P6_3mc$ 晶体结构的正极活性材料;利用X射线光电子能谱分析,所述正极表面的硼元素的质量含量为 $n_1\%$ ,所述正极表面的氧元素的质量含量为 $n_2\%$ ,且 $n_1/n_2 > 0.2$ ;

所述电解液包括式I结构的杂环磺酸盐化合物,所述杂环磺酸盐化合物在所述电解液中的质量为0.1%至2%;



式 I;

其中, M为Na或K; X为O或S;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 各自独立地选自氢、卤素和醛基中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于, $5 < n_1 < 15$ 。

3. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述电化学装置在满充状态下,利用X射线光电子能谱分析,所述正极活性材料在 $17.5^\circ$ 至 $19^\circ$ 范围内具有特征峰,所述特征峰的半峰宽为 $0.05^\circ$ 至 $0.1^\circ$ 。

4. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述正极活性材料满足以下特征(a)至(c)中的至少一者:

(a) 所述正极活性材料的平均粒径为 $8\mu m$ 至 $30\mu m$ ;

(b) 所述正极活性材料的振实密度为 $2.2g/cm^3$ 至 $3g/cm^3$ ;

(c) 所述正极活性材料包含具有氧元素及M元素的锂金属复合氧化物,其中, M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述正极活性材料包括 $Li_xNa_zCo_{1-y}M_yO_2$ ,其中, $0.6 < x < 1.02$ ,  $0 \leq y < 0.15$ ,  $0 \leq z < 0.03$ , M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的电化学装置,其特征在于,所述电解液包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的至少一种。

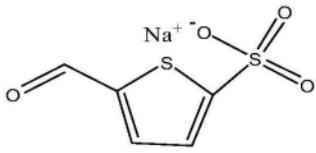
7. 根据权利要求6所述的电化学装置,其特征在于,所述电解液满足以下条件(d)至(f)中至少一者:

(d) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂,所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, X的取值范围为8至25;

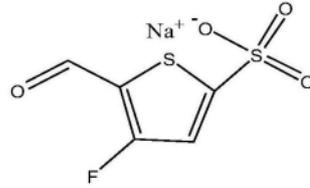
(e) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂,所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, 所述电解液还包括四氟硼酸锂,所述四氟硼酸锂在所述电解液中的质量为Y%, Y的取值范围为1至10, 且 $0.8 \leq X/Y \leq 25$ ;

(f) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂,所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, 所述电解液还包括四氟硼酸锂,所述四氟硼酸锂在所述电解液中的质量为Y%, 所述电解液还包括双三氟甲磺酰亚胺锂,所述双三氟甲磺酰亚胺锂在所述电解液中的质量为Z%, Z的取值范围为2至30, 且 $0.3 \leq (X+Y)/Z \leq 17.5$ 。

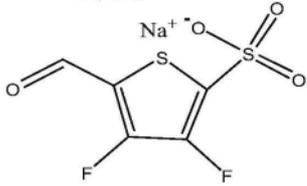
8. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述杂环磺酸盐化合物选自以下化合物中的至少一种:



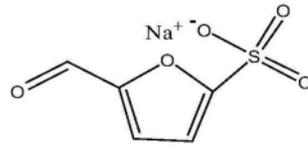
式 1-1



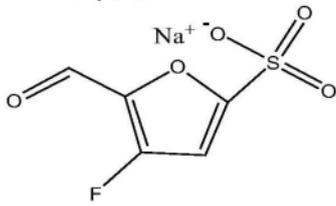
式 1-2



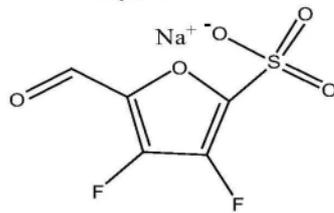
式 1-3



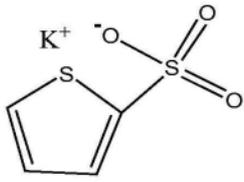
式 1-4



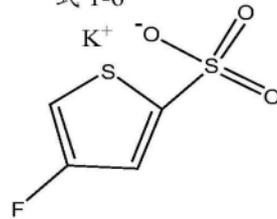
式 1-5



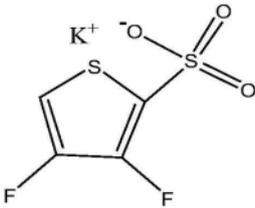
式 1-6



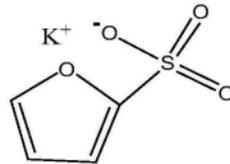
式 1-7



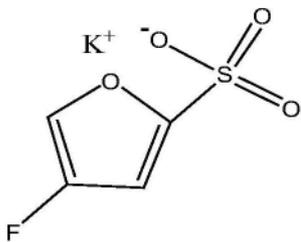
式 1-8



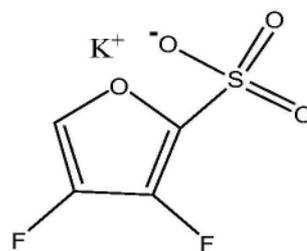
式 1-9



式 1-10



式 1-11



式 1-12。

9. 一种电子装置,其特征在于,所述电子装置包括权利要求1至8任一项所述的电化学装置。

## 电化学装置和电子装置

### 技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域,具体地讲,涉及电化学装置和电子装置。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因其能量密度高、循环性能好、环保、安全且无记忆效应等优点,被广泛的应用于便携式电子产品、电动交通、国防航空、能源储备等领域。为了满足社会发展的需求,寻求具有更高能量密度和功率密度的锂离子电池是亟待解决的问题,这就要求所用正极材料具有更高比容量和更高电压平台。

[0003] 为了获取更高比能量,正极活性材料正朝着高电压方向发展,目前的正极活性材料随着电压的升高, $\text{Li}^+$ 大量脱出,材料的晶体结构将发生一系列不可逆的破坏,使得晶格氧脱出,电池循环性能大大降低。

[0004] 因此,急需寻求一种电化学装置,以提高在高电压下的正极界面稳定性及循环稳定性。

### 发明内容

[0005] 鉴于此,本申请提出了电化学装置,可以提高超高压下正极活性材料在循环过程中的结构稳定性,提升电化学装置的循环稳定性。

[0006] 第一方面,本申请提供一种电化学装置,包括正极、负极、隔离膜及电解液;所述正极包括具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 晶体结构的正极活性材料;利用X射线光电子能谱分析,所述正极表面的硼元素的质量含量为 $n_1\%$ ,所述正极表面的氧元素的质量含量为 $n_2\%$ ,且 $n_1/n_2 > 0.2$ 。

[0007] 在上述方案中,电化学装置中的正极活性材料具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 晶体结构,晶体结构稳定,并结合电解液中的硼元素稳定高电压下正极活性材料中的晶格氧,提高正极活性材料在循环过程中结构稳定性,减少高电压下正极活性材料失去活性氧对电解液的氧化,提升电化学装置在超高电压下的循环稳定性。

[0008] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述正极表面的硼元素的质量含量为 $n_1\%$ , $5 < n_1 < 15$ 。

[0009] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述正极表面的氧元素的质量含量为 $n_2\%$ , $8 < n_2 < 25$ 。

[0010] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述电化学装置在满充状态下,利用X射线光电子能谱分析,所述正极活性材料在 $17.5^\circ$ 至 $19^\circ$ 范围内具有特征峰,所述特征峰的半峰宽为 $0.05^\circ$ 至 $0.1^\circ$ 。

[0011] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述正极活性材料满足以下特征(a)至(c)中的至少一者:(a)所述正极活性材料的平均粒径为 $8\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ;(b)所述正极活性材料的振实密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3\text{g}/\text{cm}^3$ ;(c)所述正极活性材料包含具有氧元素及M元素的锂金属复合氧化物,其中,M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

[0012] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述正极活性材料包括 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_1-$

$M_yO_z$ , 其中,  $0.6 < x < 1.02$ ,  $0 \leq y < 0.15$ ,  $0 \leq z < 0.03$ , M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

[0013] 结合第一方面, 在一种可行的实施方式中, 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的至少一种。

[0014] 结合第一方面, 在一种可行的实施方式中, 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的至少一种。

[0015] 结合第一方面, 在一种可行的实施方式中, 所述电解液满足以下条件(d)至(f)中至少一者: (d) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂, 所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, X的取值范围为8至25; (e) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂, 所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, 所述电解液还包括四氟硼酸锂, 所述四氟硼酸锂在所述电解液中的质量为Y%, Y的取值范围为1至10, 且 $0.8 \leq X/Y \leq 25$ ; (f) 所述电解液包括二氟草酸硼酸锂, 所述二氟草酸硼酸锂在所述电解液中的质量为X%, 所述电解液还包括四氟硼酸锂, 所述四氟硼酸锂在所述电解液中的质量为Y%, 所述电解液还包括双三氟甲磺酰亚胺锂, 所述双三氟甲磺酰亚胺锂在所述电解液中的质量为Z%, Z的取值范围为2至30, 且 $0.3 \leq (X+Y)/Z \leq 17.5$ 。

[0016] 结合第一方面, 在一种可行的实施方式中,  $1.16 \leq (X+Y)/Z \leq 13$ 。

[0017] 第二方面, 本申请提供一种电子装置, 所述电子装置包括上述第一方面所述的电化学装置。

[0018] 相对于现有技术, 本申请至少具有以下有益效果:

[0019] 本申请提供的电化学装置中的正极活性材料具有 $P6_3mc$ 晶体结构, 晶体结构稳定性高, 降低颗粒破碎、晶体结构损坏的概率, 改善高电压循环过程中正极活性材料的结构稳定性, 从而改善电化学装置的循环性能。

[0020] 本申请的电化学装置的电解液中的锂盐能够在正极活性材料表面形成富含B-O键的正极材料固态电解质界面膜, 在高电压下, 正极表面的B-O键能够稳定正极活性材料中的晶格氧, 改善高电压循环过程中正极活性材料的结构稳定性; 通过对正极活性材料晶体结构的改性, 增强电解液正极成膜保护, 改善电化学装置在超高电压( $>4.55V$ )下的循环稳定性。

## 具体实施方式

[0021] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明实施例原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

[0022] 为了简便, 本文仅明确地公开了一些数值范围。然而, 任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围; 以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围, 同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外, 尽管未明确记载, 但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而, 每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0023] 在本文的描述中, 需要说明的是, 除非另有说明, “以上”、“以下”为包含本数, “一

种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

[0024] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实施方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0025] 第一方面,本申请提供一种电化学装置,包括正极、负极、隔离膜及电解液;所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料具有 $P6_3mc$ 晶体结构;利用X射线光电子能谱分析,所述正极表面的硼元素的质量含量为 $n_1\%$ ,所述正极表面的氧元素的质量含量为 $n_2\%$ ,且 $n_1/n_2 > 0.2$ 。

[0026] 本申请的电化学装置,电解液中的锂盐能够在正极活性材料表面形成富含B-O的正极材料固态电解质界面膜,在高电压下,正极表面的B-O键能够稳定正极活性材料中的晶格氧,改善高电压循环过程中正极活性材料的结构稳定性;正极活性材料具有 $P6_3mc$ 晶体结构,晶体结构稳定性高,降低颗粒破碎、晶体结构损坏的概率,改善高电压循环过程中正极活性材料的结构稳定性。通过晶体结构的改性,增强电解液正极成膜保护,可以改善电化学装置在超高电压( $>4.55V$ )下的循环稳定性。

[0027] 如本文中所述使用正极表面指的是经过充放电后电解液与正极材料之间形成在正极表面的界面。如本文中所述使用,“满充状态”指的是将电化学装置充电至 $4.55V$ 以上时的状态。即所述电化学装置在满充状态下,正极的充电电位在 $4.55V$ 以上,具体可以是 $4.55V$ 、 $4.56V$ 、 $4.57V$ 、 $4.58V$ 、 $4.59V$ 或 $4.6V$ 等。

[0028] 作为本申请可选的技术方案,正极包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上的正极活性物质层。

[0029] 正极集流体可以采用金属箔材、涂炭金属箔材或多孔金属板,优选采用铝箔。

[0030] 正极活性物质层包括正极活性材料,所述正极活性材料具有 $P6_3mc$ 晶体结构,具体为六方密堆积的晶体结构,晶体结构的稳定性更高,颗粒破碎、晶体结构损坏的概率更低,锂离子脱嵌、入嵌过程中引起的结构变化较小,且在空气及水中的稳定性较高,从而对改善锂离子电池的循环性能和热稳定性有利。

[0031] 作为本申请可选的技术方案,所述正极活性材料为包含具有氧元素及M元素的锂金属复合氧化物,其中,M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

[0032] 优选地,M元素包括Al、Mg、Ti、Mn或Y中的至少一种。

[0033] 在本申请的具体实施方式中,所述正极活性材料的化学通式为 $Li_xNa_zCo_{1-y}M_yO_2$ ,其中, $0.6 < x < 0.85$ , $0 \leq y < 0.15$ , $0 \leq z < 0.03$ ,M元素包括Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr中的至少一种。

[0034] 所述电化学装置在满充状态下,利用X射线光电子能谱分析,所述正极活性材料在 $17.5^\circ$ 至 $19^\circ$ 范围内具有特征峰,所述特征峰的半峰宽为 $0.05^\circ$ 至 $0.1^\circ$ 。

[0035] 具体地,所述正极活性材料的XRD图谱中的特征峰可以位于 $17.5^\circ$ 、 $18^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 或 $19^\circ$ 等,所述特征峰的半峰宽可以为 $0.05^\circ$ 至 $0.1^\circ$ 。

[0036] 在本申请的一些实施方式中,正极活性材料包括但不限于

[0037]  $Li_{0.63}Co_{0.985}Al_{0.015}O_2$ 、 $Li_{0.6}Na_{0.01}Co_{0.985}Al_{0.015}O_2$ 、 $Li_{0.7}Na_{0.01}Co_{0.985}Al_{0.015}O_2$ 、 $Li_{0.8}Na_{0.01}Co_{0.985}Al_{0.015}O_2$ 、 $Li_{0.7}Na_{0.01}Co_{0.98}Al_{0.02}O_2$ 、 $Li_{0.7}Na_{0.01}Co_{0.975}Al_{0.025}O_2$ 、

$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.015}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.02}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.983}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.002}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.984}\text{Al}_{0.015}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.994}\text{Al}_{0.003}\text{Mg}_{0.002}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 。

[0038] 在本申请的一些实施方式中,正极活性材料的平均粒径 $D_{v50}$ 为 $8\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ,平均粒径具体可以是 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。平均粒径太大,锂离子在大粒径颗粒中扩散路径较长,且扩散需要克服的阻力越大,嵌入过程引起的正极活性材料晶体变形与体积膨胀不断积累,使得嵌入过程逐渐变得难以进行,将正极活性材料的粒径控制在 $30\mu\text{m}$ 以下,可以提高充放电过程中的电化学动力学性能及倍率性能,并减小极化现象,使电池具有较高的比容量、库伦效率及循环性能。平均粒径太小,正极活性材料的比表面积往往较大,表面副反应会增多,将正极活性材料的粒径在 $8\mu\text{m}$ 以上,保证正极活性材料的粒径不会过小,减少材料表面副反应,并且还能有效抑制粒径过小的正极活性材料的颗粒与颗粒之间的团聚,保证电池具有较高的倍率性能和循环性能。

[0039] 所述正极活性材料的振实密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 。振实密度具体可以是 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。使正极活性材料的振实密度在上述范围内,有利于提高电池的比容量和能量密度,并提高电池的倍率性能及循环性能。

[0040] 可选地,正极活性材料的颗粒可以包括一次颗粒和/或二次颗粒。

[0041] 需要说明的是,正极活性材料的晶体结构可以采用X射线粉末衍射仪测定,例如使用德国Brucker AxS公司的Brucker D8A\_A25型X射线衍射仪,以CuK $\alpha$ 射线为辐射源,射线波长 $1.5418\text{ \AA}$ ,扫描 $2\theta$ 角范围为 $10^\circ$ 至 $90^\circ$ ,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

[0042] 正极活性材料的振实密度可以用本领域公知的仪器及方法进行测定,例如用振实密度测定仪方便地测定,如FZS4-4B型振实密度测定仪。

[0043] 正极活性材料的平均粒径 $D_{v50}$ 为本领域公知的含义,颗粒粒度测试方法参照GB/T19077-2016。例如可以用激光粒度分析仪方便地测定,如英国马尔文仪器有限公司的Mastersizer 3000型激光粒度分析仪。

[0044] 进一步地,正极活性物质层中还包括粘结剂和导电剂。

[0045] 所述粘结剂可以是丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)及聚乙烯醇(PVA)中的一种或多种。

[0046] 所述导电剂可以是超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或多种。

[0047] 可以按照本领域常规方法制备上述正极。通常将正极活性材料及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮,简称为NMP)中,形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到正极。

[0048] 由于采用了本申请第一方面的正极活性材料,因此本申请的正极具有较高的综合电化学性能及安全性能。

[0049] 进一步地,负极可以是包括负极集流体及设置于负极集流体上的负极活性物质层。例如负极集流体包括相对的两个表面,负极活性物质层层叠设置于负极集流体的两个表面中的任意一者或两者上。

[0050] 负极集流体可以采用铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底及其组合。

[0051] 负极活性物质层通常包括负极活性材料以及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂。

[0052] 作为本申请可选的技术方案,所述负极活性材料的实例可以包括,但不限于,天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(简称为MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-0合金、Sn、SnO、SnO<sub>2</sub>或尖晶石结构的锂化TiO<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Li金属、Li-Al合金中的至少一种。其中,硅-碳复合物是指基于硅-碳负极活性材料的重量包含至少约5重量%的硅。

[0053] 导电剂可以是超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或多种,粘结剂可以是丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂及羧甲基纤维素(CMC)中的一种或多种,增稠剂可以是羧甲基纤维素(CMC)。但本申请并不限于这些材料,本申请还可以使用其它可被用作锂离子电池负极活性物质、导电剂、粘结剂、增稠剂的材料。

[0054] 可以按照本领域常规方法制备上述负极。通常将负极活性材料及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂分散于溶剂中,溶剂可以是去离子水,形成均匀的负极浆料,将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到负极。

[0055] 对上述隔离膜没有特别的限制,可以选用任意公知的具有电化学稳定性和化学稳定性的多孔结构隔离膜,例如可以是玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或多种的单层或多层薄膜。

[0056] 在对正极活性材料改性的基础上,若进一步对电解液体系进行改进,能够更好地稳定正极活性材料的界面,抑制正极活性材料与电解液之间的副反应,从而降低正极活性材料的晶格氧的脱出,改善电化学装置的循环性能。

[0057] 电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂。

[0058] 作为本申请可选的技术方案,电解液中的锂盐可包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的至少一种。可以理解地,上述锂盐含有硼元素,有利于高电压下电解液与正极表面接触反应时,在正极表面形成B-O键,稳定正极活性材料中的晶格氧,改善高电压循环过程中正极活性材料的结构稳定性。

[0059] 作为本申请可选的技术方案,所述电解液包括二氟草酸硼酸锂(LiDFOB),二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)在电解液中的质量为X%,X的取值范围为8至25。具体地,二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)在电解液中的质量具体可以是8%、10%、12%、14%或25%等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0060] 作为本申请可选的技术方案,所述电解液还包括四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>),所述四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)在所述电解液中的质量为Y%,Y的取值范围为1至10,且 $0.8 \leq X/Y \leq 25$ 。

[0061] 具体地,四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)在电解液中的质量具体可以是1%、2%、4%、5%、6%、7%、8%或10%等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0062] 其中,X/Y的比值具体可以是0.8、1、2、4、6、8、10、12、14或25等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0063] 作为本申请可选的技术方案,所述电解液还包括双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI),所述双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)在所述电解液中的质量为Z%,Z的取值范围为2至30,且 $0.3 \leq (X+Y)/Z \leq 17.5$ 。

[0064] 具体地,双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)在电解液中的质量具体可以是2%、4%、

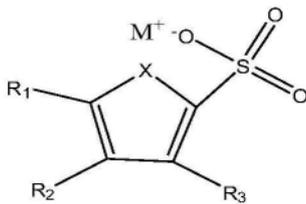
6%、8%、11%、15%、20%或30%等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0065] 其中,  $(X+Y)/Z$  的比值具体可以是0.3、1、2、3、6、7、9、10、11、12、13、14、15或17.5等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0066] 有机溶剂可包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯中的一种或几种。例如可以是:碳酸乙烯酯(EC),碳酸丙烯酯(PC),碳酸二乙酯(DEC),碳酸甲乙酯(DEC),碳酸二甲酯(DMC),环丁砜(SF), $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -BL),碳酸丙乙酯,甲酸甲酯(MF),甲酸乙酯(MA),乙酸乙酯(EA),丙酸乙酯(EP),丙酸丙酯(PP),丙酸甲酯,丁酸甲酯,丁酸乙酯,氟代碳酸甲乙酯,氟代碳酸二甲酯,氟代碳酸二乙酯等中的至少一种。

[0067] 所述电解液中还可包括功能添加剂,功能添加剂选自碳酸亚乙烯酯(VC)、硫酸乙烯酯(DTD)、丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、三(三甲基硅基)磷酸酯(TMSP)、己二腈(ADN)、琥珀腈(SN)、1,3,6-己烷三腈(HTCN)或1,2,3-三(2-氰氧基)丙烷(TCEP)中的至少一种。

[0068] 作为本申请可选的技术方案,所述电解液包括如式I所示结构的杂环磺酸盐化合物,所述杂环磺酸盐化合物在所述电解液中的质量为0.1%至2%;



[0069]

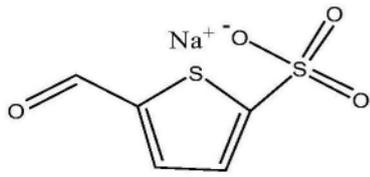
式 I:

[0070] 其中, M为Na或K; X为O或S;

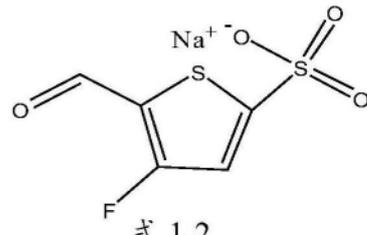
[0071]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 各自独立地选自氢、卤素和醛基中的至少一种。

[0072] 具体地,杂环磺酸盐化合物在所述电解液中的质量具体可以是0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%或2%等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0073] 具体地,所述杂环磺酸盐化合物选自以下化合物中的至少一种:

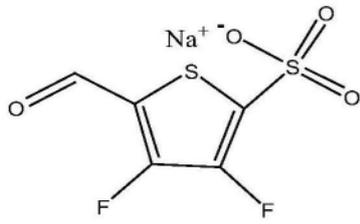


式 1-1

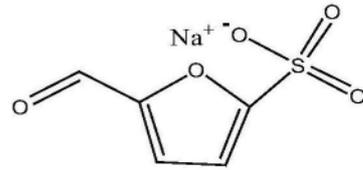


式 1-2

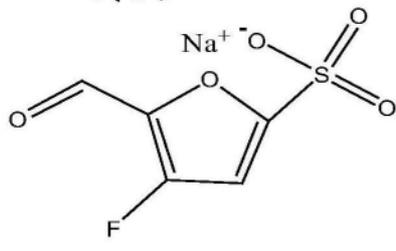
[0074]



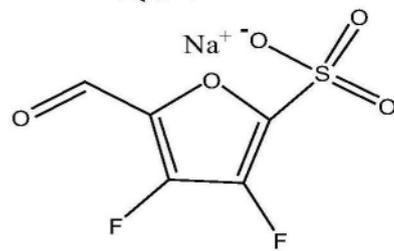
式 1-3



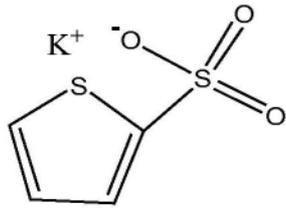
式 1-4



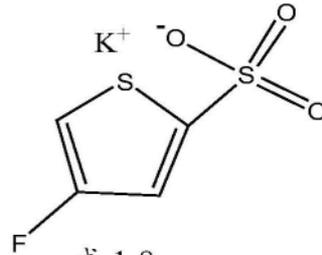
式 1-5



式 1-6

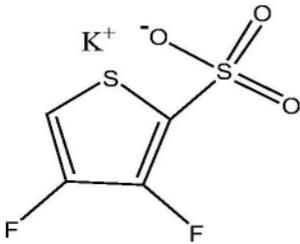


式 1-7

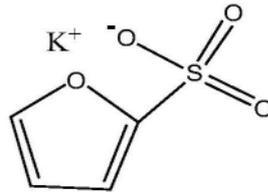


式 1-8

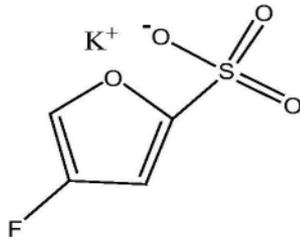
[0075]



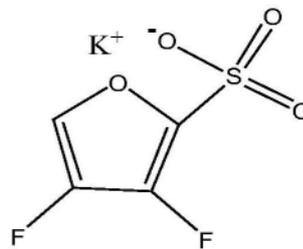
式 1-9



式 1-10



式 1-11



式 1-12。

[0076] 由于采用了具有 $P6_3mc$ 晶体结构的正极活性材料以及上述电解液中 $LiDFOB$ 、 $LiBF_4$ 或 $LiTFSI$ 的正极成膜添加剂,相互配合,共同作用,稳定了正极活性材料在高电压下的晶格氧,稳定了正极活性材料的结构,改善电化学装置在高电压下的循环稳定性。

[0077] 作为本申请可选的技术方案,本申请的电化学装置还包括设置在正极与负极之间的隔离膜以防止短路。本申请对电化学装置中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制,其可为现有技术中公开的任何材料和形状。在一些实施例中,隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

[0078] 作为本申请可选的技术方案,隔离膜可包括基材层和涂覆层。在一些实施例中,基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜。在一些实施例中,基材层的材料可以包括或者选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。在一些实施例中,基材层的材料可以包括或者选自聚乙烯多孔膜、聚丙烯多孔膜、聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜等。

[0079] 涂覆层可以是,但不限制于,聚合物层、无机物层或者由聚合物与无机物形成的混合层。涂覆层厚度为 $0.5\mu m$ 至 $10\mu m$ ,具体可以是 $0.5\mu m$ 、 $1\mu m$ 、 $2\mu m$ 、 $3\mu m$ 、 $4\mu m$ 、 $6\mu m$ 、 $8\mu m$ 或 $10\mu m$ 等等。

[0080] 作为本申请可选的技术方案,无机物层包括无机颗粒,无机颗粒可以包括或者选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种

的组合。无机颗粒的平均粒径为 $0.001\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ ,具体可以是 $0.001\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 等等,在此不做限定。

[0081] 作为本申请可选的技术方案,聚合物层包括粘结剂,粘结剂选自聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟乙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯酸酯、纯丙乳液(由丙烯酸酯及特殊功能单体共聚而成的阴离子型丙烯酸乳液)、苯丙乳液((苯乙烯-丙烯酸酯乳液)是由苯乙烯和丙烯酸酯单体经乳液共聚而得)以及丁苯乳液(SBR,由丁二烯与苯乙烯乳液共聚而得)中的至少一种。

[0082] 本领域的技术人员将理解,本申请的电化学装置可以为锂离子电池,也可以为其其他任何合适的电化学装置。在不背离本申请公开的内容的基础上,本申请实施例中的电化学装置包括发生电化学反应的任何装置,它的具体实例包括所有种类的一次电池、二次电池、太阳能电池或电容器。特别地,所述电化学装置是锂二次电池,包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

[0083] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

#### [0084] 一、正极活性材料的制备

[0085] 1)、制备 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.02}\text{CoO}_2$

[0086] 步骤(1):将四氧化三钴与碳酸钠粉体按照Na与Co的摩尔比为0.75:1的比例混合;将混合均匀的粉体在氧气气氛中、 $800^\circ\text{C}$ 条件下烧结46h,得到 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ;

[0087] 步骤(2):将 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 与硝酸锂按照Na与Li的摩尔比为0.75:5的比例混合均匀,在 $300^\circ\text{C}$ 、空气气氛中反应6h,反应物经去离子水多次洗涤,待熔盐清洗干净,烘干粉体得到具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.02}\text{CoO}_2$ 。

[0088] 2) 制备 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$

[0089] 步骤(1):将氯化钴和硫酸铝按照Co与Al的摩尔比为 $1-y:y$ 的比例加入去离子水中,加入沉淀剂碳酸钠和络合剂氨水调节PH值为7,使之沉淀;然后将沉淀物在 $600^\circ\text{C}$ 进行烧结7h,研磨获得 $(\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ 粉体。

[0090] 步骤(2):将 $(\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ 粉体与碳酸钠粉体按照Na与Co的摩尔比为 $z:y$ 的比例混合;将混合均匀的粉体在氧气气氛中、 $800^\circ\text{C}$ 条件下烧结46h,得到 $\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 。

[0091] 步骤(3):将 $\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 与硝酸锂按Na与Li的摩尔比为 $z:10x$ 的比例混合均匀,在 $300^\circ\text{C}$ 、空气气氛中反应6h,反应物经去离子水多次洗涤,待熔盐清洗干净,烘干粉体得到具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 。

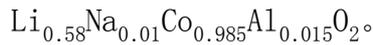
[0092] 3) 制备 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$

[0093]  $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 与 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的制备方法基本相同,不同之处在于参杂元素M的种类和/或含量的不同,具体地,M选自Al、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Cu、Nb、Cr或Zr。

[0094] 4) 非 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$

[0095] 步骤(1):将氯化钴和硫酸铝按照钴与铝的摩尔比为0.985:0.015的比例加入去离子水中,加入沉淀剂碳酸钠和络合剂氨水,调节PH值为7,使之沉淀;然后将沉淀物进行烧结,研磨获得 $(\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015})_3\text{O}_4$ 粉体。

[0096] 步骤(2):将 $(\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015})_3\text{O}_4$ 粉体与碳酸锂按照锂与钴的摩尔比为0.58:0.985的比例混合均匀后,在空气中, $1000^\circ\text{C}$ 烧结12h,冷却后,研磨并过筛得到具有R-3m结构的



## [0097] 二、正极的制备

[0098] 将上述制备的正极活性材料 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、导电炭黑(Super P)、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比97:1.4:1.6进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;其中,正极浆料的固含量为72wt%;将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上;将涂覆后的铝箔进行烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在真空条件下干燥,得到正极。

## [0099] 三、负极的制备

[0100] 将负极活性材料人造石墨、导电炭黑(Super P)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)以及粘结剂丁苯橡胶(SBR)按照重量比96.4:1.5:0.5:1.6进行混合,加入去离子水搅拌均匀,得到负极浆料,其中负极浆料的固含量为54wt%。将该负极浆料涂布在负极集流体铜箔上,然后进行烘干,冷压,再经过裁片、焊接极耳、干燥,得到负极。

## [0101] 四、隔离膜的制备

[0102] 选用9 $\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯(PE)隔离膜,经过聚偏氟乙烯(PVDF)浆液、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浆液涂覆烘干后得到最终隔离膜。

## [0103] 五、电解液的制备

[0104] 在干燥氩气环境下,将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、按照质量比为EC:PC:EMC:DEC=20:20:40:30进行混合均匀,再将充分干燥的锂盐 $\text{LiPF}_6$ (1mol/kg)溶解于上述非水溶剂,最后将实施例中添加剂或锂盐添加到基础电解液中,混合均匀获得电解液。

## [0105] 六、锂离子电池的制备

[0106] 将正极、隔离膜、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极、负极之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;焊接极耳后将裸电芯置于外包装箔铝塑膜中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序,获得软包锂离子电池(厚度3.3mm、宽度39mm、长度96mm)。

## [0107] 性能测试:

### [0108] (1) 循环性能测试

[0109] 在25 $^{\circ}\text{C}$ 环境温度下,将实施例和对比例制备得到的锂离子电池以3C(软包电池容量为2000mAh)的恒流充电至电压为4.6V,然后4.6V恒压充电至电流为0.05C,此时的充电容量记为锂离子电池的首圈充电容量,之后静置5min,再以1C恒流放电至电压为3.0V,静置5min,此为一个循环充放电过程,此次的放电容量记为锂离子电池首圈放电容量,也即为锂离子电池的初始容量。将锂离子电池按照上述方法进行200圈循环充放电测试,检测得到第200圈循环的放电容量。 $25^{\circ}\text{C}$ 循环200圈容量保持率(%) = 第200圈循环的放电容量/首圈放电容量 $\times 100\%$ 。

[0110] 在45 $^{\circ}\text{C}$ 环境温度下,将实施例和对比例制备得到的锂离子电池以3C(软包电池容量为2000mAh)的恒流充电至电压为4.6V,然后4.6V恒压充电至电流为0.05C,此时的充电容量记为锂离子电池的首圈充电容量,之后静置5min,再以1C恒流放电至电压为3.0V,静置5min,此为一个循环充放电过程,此次的放电容量记为锂离子电池首圈放电容量,也即为锂离子电池的初始容量。将锂离子电池按照上述方法进行200圈循环充放电测试,检测得到第

200圈循环的放电容量。45℃循环200圈容量保持率(%) = 第200圈循环的放电容量/首圈放电容量×100%。

[0111] (2)化成后正极片利用X射线光电子能谱分析测试:

[0112] 将化成后的电芯进行满放至3V,手套箱里面拆解电芯,取部分正极片用甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)进行洗涤,然后在手套箱中晾干48h,随后用样品袋密封好正极进行X射线光电子能谱分析(即正极表面),测试元素中一般选取O和B元素,然后得到正极表面相关X射线光电子能谱分析图谱及相关元素质量百分数。测试数据如表1所示。

[0113] 按照上述制备过程,获得实施例1至实施例13和对比例1与对比例2的电池,其中:

[0114] 实施例1至实施例13中电解液无 $\text{LiPF}_6$ ,正极活性材料为 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.63}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ ;电解液中锂盐添加种类与质量见表1,其余条件均与对比例2相同。

[0115] 对比例1中锂盐为 $1\text{mol/kg}$ 的 $\text{LiPF}_6$ ,正极活性材料为非 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.58}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 。

[0116] 对比例2中锂盐为 $1\text{mol/kg}$ 的 $\text{LiPF}_6$ ,正极活性材料为 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_{0.63}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 。

[0117] 经测试,对比例1与实施例7化成后正极XPS测试各元素质量含量及硼元素、氧元素质量含量比见表1所示。

[0118] 表1

X元素含量(%)	O1s	B1s	硼/氧元素质量含量比	25℃循环200圈容量保持率(%)	45℃循环200圈容量保持率(%)
对比例1	10.1325	0	0	20.00	16.20
实施例7	27.773	6.3609	0.23	65.80	59.40

[0120] 实施例1至实施例13以及对比例1及对比例2的测试结果如表2所示:

[0121] 表2

样本	电解液锂盐					正极表面化成后正极表面硼/氧元素质量含量比 $n_1/n_2$	25℃循环200圈容量保持率(%)	45℃循环200圈容量保持率(%)
	LiDFOB(%)	LiBF <sub>4</sub> (%)	LiTFSI(%)	X/Y	(X+Y)/Z			
	X	Y	Z					
实施例1	8	1	2	8	4.5	0.21	62.10	56.20
实施例2	10	1	2	10	5.5	0.22	64.40	58.30

[0123]	实施例 3	12	1	2	12	6.5	0.25	69.50	64.80
	实施例 4	15	1	2	15	8	0.28	76.60	70.60
	实施例 5	20	1	2	20	10.5	0.29	80.10	74.10
	实施例 6	25	1	2	25	13	0.3	79.40	73.40
	实施例 7	10	2	2	5	6	0.23	65.80	59.40
	实施例 8	10	4	2	2.5	7	0.24	66.30	60.10
	实施例 9	10	6	2	1.66	8	0.25	67.00	61.40
	实施例 10	10	8	2	1.25	9	0.25	67.10	61.50
	实施例 11	10	4	4	2.5	3.5	0.24	66.90	60.40
	实施例 12	10	4	8	2.5	1.75	0.24	67.10	60.90
	实施例 13	10	4	12	2.5	1.16	0.24	66.70	61.10
	对比例 1	/	/	/	/	/	0	20.00	16.20
	对比例 2	/	/	/	/	/	0	41.30	32.40

[0124] 需要说明的是“/”表示该组分未添加或不存在。

[0125] 根据上表中实施例1至6的测试数据可见,随着电解液中的LiDFOB含量的增加,化成后的正极表面的硼元素质量含量与氧元素质量含量的比值逐步增大,由于硼元素质量含量与氧元素质量含量的比值的增大意味着界面中可以形成更多的B-O键,有利于稳定正极活性材料中的晶格氧,因此,电池在常温(25℃)或高温(45℃)下的循环容量保持率先增大,后基本变动不明显,合适浓度和正极表面硼/氧元素质量含量比与正极活性材料协同作用可以提高电压下电池的循环稳定性。

[0126] 根据上表中实施例2、7至10的测试数据可见,随着电解液中的LiBF<sub>4</sub>含量的增加,化成后的正极表面的硼元素质量含量与氧元素质量含量的比值也呈增大趋势,有利于稳定正极活性材料中的晶格氧,循环容量保持率均增大,提高电压下电池的循环稳定性。

[0127] 根据上表中实施例8、11至13的测试数据可见,随着电解液中的LiTFSI的含量的增加,化成后的正极表面的硼元素质量含量与氧元素质量含量的比值增大的不明显,可见LiTFSI能够轻微改善高电压循环,因为LiTFSI较LiDFOB与LiBF<sub>4</sub>更稳定,能够提供稳定锂离子传输。

[0128] 由于实施例1至13采用了P6<sub>3</sub>mc结构的正极活性材料,由于该晶体结构中的晶格氧在高电压循环过程中结构稳定性好,并且,实施例1至13的电解液中含有硼元素,硼元素和P6<sub>3</sub>mc结构的正极活性材料协同作用,够稳定正极材料表面的晶格氧,进而改善高电压循环。

[0129] 通过对比例1与实施例1至10的测试数据可知,由于对比例1中的正极活性材料为非P6<sub>3</sub>mc结构的Li<sub>0.58</sub>Na<sub>0.01</sub>Co<sub>0.985</sub>Al<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>,其晶格结构不稳定,在高电压循环过程中,正极活性材料的晶格中的晶格氧脱出,氧化电解液,使得电池在常温(25℃)或高温(45℃)下的循环容量保持率明显下降。

[0130] 通过对比例2与实施例1至10的测试数据可知,虽然正极活性材料为P6<sub>3</sub>mc结构的Li<sub>0.63</sub>Na<sub>0.01</sub>Co<sub>0.985</sub>Al<sub>0.015</sub>O<sub>2</sub>,但是其电解液中不含有LiTFSI、LiDFOB或LiBF<sub>4</sub>,没有硼元素能够与氧元素形成B-O键,不利于稳定正极材料中的晶格氧,并且电解质LiPF<sub>6</sub>的正极成膜能力小于电解质LiDFOB,不利于形成稳定正极界面膜,电池循环容量保持率也明显下降。

[0131] 进一步地,根据上述制备方法制得实施例14至23,实施例14至23中的正极活性材料见表2,其余条件均与实施例5相同;实施例5、14至23以及对比例1的测试结果如表3所示:

[0132] 表3

样本	正极活性材料			25°C循环 200 圈容 量保持率 (%)	45°C循环 200 圈容 量保持率 (%)
	化学式	(002) 和/ 或 (003) 晶 面的特征峰 位置 (°)	(002) 和/ 或 (003) 晶 面的特征峰 半峰宽 (°)		
对比例 1	$\text{Li}_{0.73}\text{Na}_{0.02}\text{CoO}_2$ (非 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构)	16.7	0.11	20.00	16.20
实施例 5	$\text{Li}_{0.63}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	18	0.065	80.10	74.10
实施例 14	$\text{Li}_{0.6}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	17.51	0.06	80.60	75.20
实施例 15	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	17.59	0.065	80.90	76.50
实施例 16	$\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	17.67	0.068	81.00	76.90
实施例 17	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	17.59	0.065	81.10	77.10
实施例 18	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$	17.59	0.065	81.30	77.40
实施例 19	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.015}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	17.59	0.065	80.92	76.60
实施例 20	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.02}\text{Co}_{0.985}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	17.59	0.065	80.93	76.62
实施例 21	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.983}\text{Al}_{0.015}\text{Mg}_{0.002}\text{O}_2$	17.59	0.065	80.94	76.63
实施例 22	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.984}\text{Al}_{0.015}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	17.59	0.065	80.95	76.64
实施例 23	$\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.994}\text{Al}_{0.003}\text{Mg}_{0.002}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	17.59	0.065	81.32	77.70

[0133] 对比分析表2中的数据可见,本申请实施例5、14至23中的具有 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ,其含(002)晶面的特征峰位于 $17.5^\circ$ 至 $19^\circ$ 之间,特征峰的半峰宽在 $0.05^\circ$ 至 $0.1^\circ$ 之间,电解液中含有的含硼元素和正极活性材料协同作用,可以提高正极活性材料对空气、水及二氧化碳的稳定性,提高电池在常温或高温环境且高电压下的循环稳定性。

[0135] 进一步地,根据上述制备方法制得实施例24至29,实施例24至29的电解液中式I-1所示的化合物添加量不同,其余条件与实施例5相同;实施例5、实施例24至29的测试结果如表4所示:

[0136] 表4

样本	添加剂		25°C循环 200 圈容量保持率 (%)	45°C循环 200 圈容量保持率 (%)
	式 I-1			
	质量分数 (%)			
实施例 5	0		80.10	74.10
实施例 24	0.1		81.30	75.40
实施例 25	0.3		82.00	76.10
实施例 26	0.6		82.50	76.20
实施例 27	1		82.80	77.50
实施例 28	1.5		83.10	77.70
实施例 29	2		81.40	75.71

[0137] 根据表3中实施例5与实施例24至29的测试数据可知,随着式I-1化合物添加量的增加,电池的循环容量保持率变化如表4所示,这是由于式I-1化合物有利于在正极界面形成稳定固态电解质膜,与含硼锂盐和 $\text{P6}_3\text{mc}$ 结构的正极活性材料协同作用,减少电解液的副反应,进而改善电池循环性能。

[0139] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。