



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114551856 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202210106102.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.11.25

(62) 分案原申请数据

202011339825.8 2020.11.25

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路1号

(72) 发明人 王凯

(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 彭伶俐

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

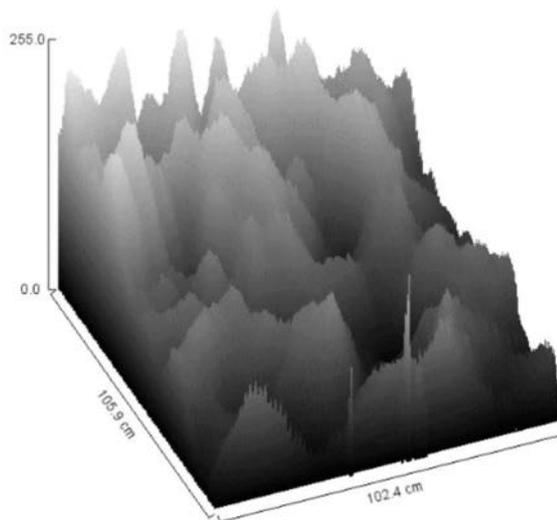
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

正极材料及使用其的电化学装置和电子设备

(57) 摘要

本申请涉及储能技术领域,尤其涉及一种正极材料及使用其的电化学装置和电子设备。该正极材料,包括:基体;以及覆盖所述基体至少部分表面的表层部,所述表层部包括岩盐相层;所述岩盐相层的氧元素质量百分含量为W1,所述基体的氧元素质量百分含量为W2,所述W1与所述W2的比值W1/W2为0.15~0.65。本申请的正极材料结构稳定性较好,有助于改善电化学装置在高电压工作条件下的循环性能。



1. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料包括:  
基体;以及  
覆盖所述基体至少部分表面的表层部,所述表层部包括岩盐相层;  
所述岩盐相层包含元素A,所述A包括F、N或Na中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述岩盐相层包括岩盐相和孔洞,以观测方向正投影,所述孔洞的投影面积与所述岩盐相的投影面积的比值为0.01~0.7。
3. 根据权利要求2所述的正极材料,其特征在于,所述孔洞的投影面积与所述岩盐相的投影面积比值为0.2~0.7。
4. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述岩盐相层和所述基体均包含元素TM;  
所述岩盐相层的TM元素质量百分含量为T1,所述基体的TM元素质量百分含量为T2,所述T1与所述T2的比值为0.15~0.5,其中,元素TM包括Co、Mn或Ni中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述岩盐相层的厚度为20nm至200nm。
6. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述岩盐相层的氧元素质量百分含量为W1,所述基体的氧元素质量百分含量为W2,所述W1与所述W2的比值W1/W2为0.15~0.65;所述岩盐相层的氧元素质量百分含量W1和所述基体的氧元素质量百分含量W2是在透射电镜下利用能谱仪测试获得。
7. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述岩盐相层包括 $M_xA_yO_m$ ,其中,所述M包括Co、Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn或Cr中的至少一种,所述A包括F、N或Na中的至少一种, $1 \leq x \leq 6$ ,  $1 \leq y \leq 4$ ,  $0.5x \leq m \leq 2x+y$ 。
8. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述基体包括锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物的组成为 $Li_aMe_bCo_cO_{d-e}T_e$ ,其中,所述Me包括Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn、Zr或Cr中的至少一种,T为卤素, $0.2 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 \leq b \leq 1$ ,  $0 < c \leq 1$ ,  $1 \leq d \leq 2$ ,  $0 \leq e \leq 1$ 。
9. 一种电化学装置,其包括正极、负极和电解液,其特征在于,所述正极包括根据权利要求1-8任一项所述的正极材料。
10. 根据权利要求9所述的电化学装置,其特征在于,所述岩盐相层包含元素A,且所述电解液包含所述元素A,所述A包括F、N或Na中的至少一种,所述岩盐相层中元素A的质量百分含量与所述电解液中元素A的质量百分含量的差值不超过10%。
11. 一种电子设备,其特征在于,包括权利要求9-10任一项所述的电化学装置。

## 正极材料及使用其的电化学装置和电子设备

### 技术领域

[0001] 本发明是针对申请日为2020年11月25日、申请号为202011339825.8、申请名称为“正极材料及使用其的电化学装置和电子设备”的申请提出的分案申请。

[0002] 本申请涉及储能技术领域,具体涉及一种正极材料及使用其的电化学装置和电子设备。

### 背景技术

[0003] 电化学装置(例如,锂离子电池)由于具有高能量密度、长循环寿命及无记忆效应等优点而被广泛应用于手机、电脑、穿戴设备、无人机、电动汽车及大型储能设备等领域。随着技术的发展和人们对这些设备的需求的增加,人们对电化学装置的需求显著增加。在高电压下具有较好的循环稳定性和存储性能等特性的锂离子电池的开发是锂离子电池领域的研究方向重点之一。

[0004] 其中,正极材料作为锂离子电池的重要组成部分对其性能有着显著的影响,因而对正极材料的不断优化和改进也就显得尤为重要。在高电压工作条件下,锂离子电池的正极表面易产生副产物,从而影响锂离子电池的循环性能。例如,传统的钴酸锂正极材料在高电压条件下工作时,其结构稳定性和电化学稳定性较差,会显著降低电池的电化学性能和安全性能,难以满足人们对锂离子电池的使用需求。

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种改进的、具有优异的高电压稳定性的正极材料和包含其的电化学装置。

### 发明内容

[0006] 本申请的目的在于提供一种正极材料及使用其的电化学装置和电子设备,该正极材料具有特殊的表面结构,结构稳定性较好,因而高电压稳定性也较好,能够在至少某种程度上解决至少一种存在于相关领域中的问题。

[0007] 根据本申请的第一方面,提供一种正极材料,所述正极材料包括:基体;以及覆盖所述基体至少部分表面的表层部,所述表层部包括岩盐相层;其中,所述岩盐相层的氧元素质量百分含量为W1,所述基体的氧元素质量百分含量为W2,所述W1与所述W2的比值W1/W2为0.15~0.65。

[0008] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相层包括岩盐相和孔洞,以观测方向正投影,所述孔洞的投影面积与所述岩盐相的投影面积的比值为0.01~0.7。

[0009] 根据本申请的一些实施例,所述孔洞的投影面积与所述岩盐相的投影面积的比值为0.2~0.7。

[0010] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相层和所述基体均包含元素TM;所述岩盐相层的TM元素质量百分含量为T1,所述基体的TM元素质量百分含量为T2,所述T1与所述T2的比值为0.15~0.5,其中,元素TM包括Co、Mn或Ni中的至少一种。

[0011] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相层的厚度为20nm~200nm。

[0012] 根据本申请的一些实施例,所述表层部还包括过渡层,所述过渡层位于所述岩盐相层与所述基体之间,其中,所述过渡层源于岩盐相层与基体中的元素相互扩散。

[0013] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相层包含元素A,所述A包括F、N或Na中的至少一种。

[0014] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相包括 $M_xA_yO_m$ ,其中,所述M包括Co、Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn或Cr中的至少一种,所述A包括F、N或Na中的至少一种, $1 \leq x \leq 6$ , $1 \leq y \leq 4$ , $0.5x \leq m \leq 2x+y$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,所述M包括Co、Mn、Ni、Ti、Al、Mg中的至少一种。

[0015] 根据本申请的一些实施例,所述基体包括锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物的组成为 $Li_aMe_bCo_cO_{d-e}T_e$ ,其中,所述Me包括Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn、Zr或Cr中的至少一种,T为卤素, $0.2 \leq a \leq 1.2$ , $0 \leq b \leq 1$ , $0 < c \leq 1$ , $1 \leq d \leq 2$ , $0 \leq e \leq 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,所述Me包括Mn、Ni、Ti、Al、Mg中的至少一种。

[0016] 优选的,根据本申请的一些实施例,所述锂过渡金属复合氧化物的组成为 $Li_aNi_{b1}Mn_{b2}Co_cO_{d-e}T_e$ ,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ , $0 \leq b1+b2 \leq 1$ , $0 < c \leq 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,所述锂过渡金属复合氧化物的组成包括 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 中的至少一种。

[0017] 优选的,根据本申请的一些实施例,所述锂过渡金属复合氧化物的组成为 $Li_aAl_{b3}Mg_{b4}Ti_{b5}Co_cO_{d-e}T_e$ ,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ , $0 \leq b3+b4+b5 \leq 1$ , $0 < c \leq 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,所述锂过渡金属复合氧化物的组成包括 $LiAl_{0.01}Co_{0.99}O_2$ 、 $LiAl_{0.01}Mg_{0.01}Ti_{0.01}Co_{0.97}O_2$ 、 $LiMg_{0.05}Co_{0.95}O_2$ 中的至少一种。

[0018] 根据本申请的第二方面,提供一种电化学装置,其包括正极、负极和电解液,所述正极包括根据本申请的上述实施例中所述的正极材料。

[0019] 根据本申请的一些实施例,所述岩盐相层包含元素A,且所述电解液包含所述元素A,所述A包括F、N或Na中的至少一种,所述岩盐相层中元素A的质量百分含量与所述电解液中元素A的质量百分含量的差值不超过10%。

[0020] 根据本申请的一些实施例,所述电化学装置为锂离子电池。

[0021] 根据本申请的第三方面,提供一种电子设备,其包括根据本申请的上述实施例中所述的电化学装置。

[0022] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0023] 本申请提供的正极材料以及包括该正极材料的电化学装置和电子设备,其中正极材料的特点在于表面包覆有岩盐相层,该岩盐相层和基体内均包含元素氧,且岩盐相层的氧含量与基体的氧含量的比值在合适范围内,这种岩盐相层结构具有导离子能力,具有很强的限制氧溶出的能力,同时可以阻挡电解液入侵,增加了正极材料的结构稳定性,在高电压下具有改善的循环性能。

## 附图说明

[0024] 在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地,下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言,依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

- [0025] 图1为本申请示例性的一种实施方式提供的正极材料的岩盐相-孔洞的STEM图；
- [0026] 图2为本申请示例性的一种实施方式提供的正极材料的岩盐相-孔洞的灰度分布图；
- [0027] 图3为本申请示例性的一种实施方式提供的正极材料元素分布图；其中，图3(a)为氧元素的分布示意图，图3(b)为钴元素的分布示意图；
- [0028] 图4为本申请实施例1与比较例1提供的锂离子电池的循环性能示意图。

### 具体实施方式

[0029] 本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

[0030] 除非另外明确指明，本文使用的下述术语具有下文指出的含义。

[0031] 在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目A、B，那么短语“A、B中的至少一者”意味着仅A；仅B；或A及B。在另一实例中，如果列出项目A、B、C，那么短语“A、B、C中的至少一者”意味着仅A；或仅B；仅C；A及B(排除C)；A及C(排除B)；B及C(排除A)；或A、B及C的全部。项目A可包含单个元件或多个元件。项目B可包含单个元件或多个元件。项目C可包含单个元件或多个元件。

[0032] 另外，有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。

[0033] 电化学装置(例如，锂离子电池)的电极(正极或负极)通常通过以下方法制备：将活性材料、导电剂、增稠剂、粘结剂和溶剂混合，然后将混合后的浆料涂布于集流体上。其中，活性材料对电化学装置的效能而言至关重要，因为单元电压、电容量及循环性，以及自由能变化的总量一般是由电极材料所决定，而上述特性是基于在两电极处的电化学反应取决于两电极处所选择的材料。此外，电化学装置的循环性能可随着活性材料的种类而变化。

[0034] 为满足人们对电化学装置例如锂离子电池高能量密度的需求，锂离子电池的电压平台需要一再的提升。然而，随着电压的提升，正极材料与电解液间的副反应愈加严重，正极材料颗粒表层会发生相变而失活，从而导致阻抗增大和容量损失。此外，电解液会在正极材料表面发生氧化而形成副产物并附着在正极材料表面上，进一步导致阻抗的增大和正极材料容量的快速衰减。因此，改善正极材料或正极材料表面的稳定性是至关重要的。

[0035] 在现有技术中，为了提高正极材料在高电压下的循环性能和安全性能，通常采用对正极材料的表面进行包覆或掺杂的方式来改善正极材料表面的稳定性。比如，对于现有技术中的常用正极材料钴酸锂进行改性时，通常会引入其他金属元素来取代钴酸锂中的钴元素或者引入其他非金属元素来取代钴酸锂中的氧元素以稳定钴酸锂的本身结构。又比如，现有技术还会再合成的钴酸锂表面形成一层稳定的包覆层，用来减少或者隔绝钴酸锂和电解液之间的副反应，延长材料的循环寿命。然而，上述改进手段或多或少还存在一定的缺陷，例如需要较繁琐的工艺操作，增加了工艺成本，不利于工业化生产等。

[0036] 至少为了克服现有技术中存在的上述缺陷，本申请对正极材料的表面结构展开的

进一步的研究,本申请通过使用特定表面结构的正极材料保证了电化学装置在高电压条件下的循环性能,缓解在高电压工作条件下导致的结构稳定性较差和电化学稳定性较差的问题,从而提高了电化学装置的循环性能。本申请具有特殊表面结构的正极材料,可通过采用原位生成、具备岩盐相-孔洞特定比例和结构的岩盐相层来实现,使得其在高电压应用的过程中不会失效。

[0037] 在本申请的一些实施例中,提供了一种电化学装置,其包括如下所述的正极、负极和电解液。

[0038] [正极]

[0039] 根据本申请的一些实施例,提供了一种正极,其包括:正极集流体和设置在所述正极集流体的一个或两个表面上的正极活性物质层。正极活性物质层可以是一层或多层,多层正极活性物质层中的每层可以包含相同或不同的正极材料。其中,正极材料包括正极活性物质。以电化学装置为锂离子电池为例,正极活性物质为任何能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子等金属离子的物质。

[0040] 根据本申请的一些实施例,对于正极集流体的种类没有特别限制,可以使用公知的集流体。正极集流体的实例包括,但不限于,铝、镍、镀镍钢等金属材料。在一些实施例中,正极集流体为铝。

[0041] 在一些实施例中,本申请的正极材料的特点在于,其包括:基体;以及覆盖基体至少部分表面的表层部,所述表层部包括岩盐相层;其中,岩盐相层的氧元素质量百分含量为 $W_1$ ,基体的氧元素质量百分含量为 $W_2$ , $W_1$ 与 $W_2$ 的比值 $W_1/W_2$ 为0.15~0.65。

[0042] 根据本申请的一些实施例,在该正极材料的基体和岩盐相层中同时引入氧元素,且岩盐相层的氧元素质量百分含量与基体的氧元素质量百分含量之比处于0.15~0.65的范围内,以及该范围内的任一点值或处于该范围内的任一子区间时,均属于本申请的保护范围。优选的,在一些实施例中,岩盐相层的氧元素质量百分含量与基体的氧元素质量百分含量之比处于0.19~0.60的范围内。典型但非限制性的,岩盐相层的氧元素质量百分含量与基体的氧元素质量百分含量之比,例如为约0.15、约0.16、约0.19、约0.2、约0.3、约0.35、约0.4、约0.45、约0.5、约0.55、约0.6、约0.65以及这些点值中的任意两个所构成的范围及范围中的任意值。

[0043] 通过调整及优化 $W_1$ 与 $W_2$ 的比值有助于改善正极材料的电化学性能,尤其是会提高循环性能。具体地,岩盐相层主要包含元素氧、氟等阴离子,而基体内部的阴离子主要是氧。当氧与过渡金属以共价键连接形成框架结构,氧可以固定过渡金属,形成通道确保锂离子传输。当 $W_1$ 与 $W_2$ 的比值小于0.15时,岩盐相层的氧含量过低,氧缺陷浓度过高,氧结构易失稳,并且结构中的氧可辅助锂离子传输,过少的氧元素不利于离子传输,会恶化循环性能。而当 $W_1$ 与 $W_2$ 的比值大于0.65时,岩盐层中富氧结构较多,容易与电解液形成大量副反应,造成岩盐相层和界面层失稳,也会恶化循环性能。

[0044] 在一些实施例中,岩盐相层包括岩盐相和孔洞,以观测方向正投影,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值为0.01~0.7。

[0045] 术语“孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值”指的是,以观测方向正投影,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积相比所得的值。在一些实施例中,在岩盐相层的观测区域内同时包含岩盐相和孔洞,且以观测方向正投影,在该观测区域内岩盐相的投影面积所

占的比例大于孔洞的投影面积所占的比例,尤其是孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积相比所得的值在0.01~0.7范围内。

[0046] 该正极材料的表面至少部分被覆盖岩盐相和孔洞共同存在的岩盐相层,这种岩盐相-孔洞的结构具有很强的限制氧溶出的能力,同时可以阻挡电解液入侵,增加了正极材料的结构稳定性,在高电压下具有改善的循环性能。详细来讲,岩盐相结构原位生成于高电压循环过程,因此和材料的结合更加的紧密,而孔洞结构由循环初期析出的氧形成的众多氧空位,在发生重排后形成。一般情况下,岩盐相结构本身致密而不导离子,致密的岩盐相层会导致材料导电性快速下降而失效。而这种重排获得的岩盐相-孔洞结构,本身是非致密的层,因此存在导离子能力。此外,孔洞在此结构中是一种较软的结构,而岩盐相是一种较刚的结构,这种软和刚的复合结构,有利于应力的释放,从而保持在循环过程中,保持结构的稳定性。

[0047] 另外,还值得注意的是,该岩盐相层的表面岩盐相和孔洞共同存在,且以观测方向正投影,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值为0.01~0.7,以及该范围内的任一点值或处于该范围内的任一子区间时,均属于本申请的保护范围。优选的,在一些实施例中,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值为约0.2~约0.7。更优选的,在一些实施例中,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值为约0.3~约0.6。典型但非限制性的,孔洞的投影面积与岩盐相的投影面积比值例如为约0.01、约0.1、约0.2、约0.3、约0.4、约0.5、约0.6、约0.7以及这些点值中的任意两个所构成的范围及范围中的任意值。

[0048] 适宜的孔洞与岩盐相的投影面积比值,使得该岩盐相层的致密性适宜,有助于提升岩盐相层的导离子能力,正极材料的导离子能力的提升则可有效提升正极材料对锂离子的导通能力,降低正极材料的阻抗。此外,这种具有适宜致密性的岩盐相层,有利于应力的释放,能够有效抵抗电解液的侵蚀,从而在循环过程中,使得本申请所述的正极材料在高电压充放电条件下呈现出优异的结构稳定性和循环性能。

[0049] 在一些实施例中,岩盐相层和基体均包含元素TM;岩盐相层的TM元素质量百分含量为T1,基体的TM元素质量百分含量为T2,T1与T2的比值为0.15~0.5,其中,元素TM包括Co、Mn或Ni中的至少一种。

[0050] 根据本申请的一些实施例,在该正极材料的基体和岩盐相中同时引入元素TM,例如该元素TM可以为Co,可以为Mn,可以为Ni,可以为Co和Mn,可以为Co和Ni,可以为Ni和Mn,可以为Co、Mn和Ni,尤其是该元素TM可以为Co元素。这样,通过在基体和岩盐相中同时引入元素TM,可以使基体和岩盐相之间具有更好的兼容性,促进基体和岩盐相之间固溶体,从而可以加强基体和岩盐相之间的关联,使得岩盐相更有力的附着在基体的表面,还可以稳定正极材料的表面结构,改善正极材料的界面特性。此外,还有助于构建有效的锂离子通道,促进锂离子的传输和扩散。

[0051] 其中,岩盐相层的元素TM质量百分含量与基体的元素TM质量百分含量之比处于0.15~0.5的范围内,进一步可以处于0.19~0.49的范围内。典型但非限制性的,岩盐相层的元素TM质量百分含量与基体的元素TM质量百分含量之比,例如为约0.15、约0.16、约0.19、约0.2、约0.3、约0.35、约0.4、约0.45、约0.48、约0.49、约0.5以及这些点值中的任意两个所构成的范围及范围中的任意值。

[0052] 通过调整及优化T1与T2的比值有助于改善正极材料的电化学性能。具体地,岩盐

相层中的元素TM可源于合成引入或在循环过程中的内部迁出。且岩盐相层可以隔绝电解液与基体的接触,减少元素TM的迁出。岩盐相层中的元素TM可以确保岩盐相层的电子传输。当T1与T2的比值小于0.15时,则使得该岩盐相层中的元素TM含量偏低,降低了电子传输性,会降低循环性能。而当T1与T2的比值大于0.5时,则使得该岩盐相层中的元素TM含量偏高,会使岩盐相层中的TM持续与电解液反应溢出,降低了其作为保护层的作用。

[0053] 在一些实施例中,岩盐相层的厚度为20nm~200nm。在一些实施例中,岩盐相层的厚度为30nm~180nm。在一些实施例中,岩盐相层的厚度为40nm~150nm。典型但非限制性的,岩盐相层的厚度例如可以为约20nm、约30nm、约40nm、约50nm、约60nm、约80nm、约100nm、约120nm、约150nm、约180nm、约200nm以及这些点值中的任意两个所构成的范围及范围中的任意值。

[0054] 在一些实施例中,岩盐相层包含元素A,A包括但不限于F、N或Na中的至少一种,且电解液包含元素A。

[0055] 根据本申请的一些实施例,在该正极材料的岩盐相和电解液中同时引入元素A,例如该元素A可以为F,可以为N,可以为Na,可以为F和N,可以为F和Na,可以为N和Na,可以为F、N和Na。这样,在电化学应用的过程中,岩盐相层与电解液的亲和性更强,降低了副反应带来的表面岩盐层结构进一步转变和界面的副产物的产生。并且,元素A可以动态的在岩盐相层与电解液中传输,使得表层结构更好的适应体系的离子传输。

[0056] 其中,岩盐相层中元素A的质量百分含量与电解液中元素A的质量百分含量的差值不超过10%,也即,|岩盐相层中元素A的质量百分含量-电解液中元素A的质量百分含量的差值|≤10%。岩盐相层中元素A的质量百分含量可利用EDS测试获得。

[0057] 在一些实施例中,岩盐相包括 $M_xA_yO_m$ ,其中,M包括Co、Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn或Cr中的至少一种,A包括F、N或Na中的至少一种, $1 \leq x \leq 6, 1 \leq y \leq 4, 0.5x \leq m \leq 2x+y$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,M包括Co、Mn、Ni、Ti、Al、Mg中的至少一种。应理解,该岩盐相中的元素M至少包括与基体材料含有的相同类型的上述元素TM,也即元素M至少包括Co、Mn或Ni中的至少一种。

[0058] 在一些实施例中,上述岩盐相的组成可以为 $Al_{x1}Co_{x2}F_yO_m$ ,其中, $1 \leq x1+x2 \leq 6, 1 \leq y \leq 4, 0.5(x1+x2) \leq m \leq 2(x1+x2)+y$ 。

[0059] 在一些实施例中,上述岩盐相的组成可以为 $Al_{x1}Co_{x2}Ti_{x3}F_yO_m$ ,或 $Al_{x1}Co_{x2}Ni_{x3}F_yO_m$ ,或 $Ni_{x1}Mn_{x2}Co_{x3}F_yO_m$ ,其中, $1 \leq x1+x2+x3 \leq 6, 1 \leq y \leq 4, 0.5(x1+x2+x3) \leq m \leq 2(x1+x2+x3)+y$ 。

[0060] 在一些实施例中,上述岩盐相的组成可以为 $Al_{x1}Mg_{x2}Ti_{x3}Co_{x4}F_yO_m$ ,其中, $1 \leq x1+x2+x3+x4 \leq 6, 1 \leq y \leq 4, 0.5(x1+x2+x3+x4) \leq m \leq 2(x1+x2+x3+x4)+y$ 。

[0061] 在一些实施例中,上述岩盐相的组成可以为 $Al_{x1}Co_{x2}Na_{y1}F_{y2}O_m$ ,其中, $1 \leq x1+x2 \leq 6, 1 \leq y1+y2 \leq 4, 0.5(x1+x2) \leq m \leq 2(x1+x2)+(y1+y2)$ 。

[0062] 本申请对于基体的具体种类不作特殊限制,只要是能够发挥电化学活性(如能够可逆地嵌入或脱出锂离子)的正极活性物质均属于本申请的保护范围。例如,基体可以包括,但不限于,含锂过渡金属复合氧化物。例如,所述含锂过渡金属复合氧化物可以为含有钴(Co)元素的含锂过渡金属复合氧化物。

[0063] 在一些实施例中,基体包括三元材料。优选的,根据本申请的一些实施例,三元材料包括镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、经掺杂改性的镍钴锰酸锂或经掺杂改性的镍钴铝酸锂中

的一种或多种。

[0064] 在一些实施例中,基体包括锂过渡金属复合氧化物,示例性的,锂金属复合氧化物可以为钴酸锂或经掺杂改性的钴酸锂。

[0065] 在一些实施例中,锂过渡金属复合氧化物的组成可以表示为 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Co}_c\text{O}_{d-e}\text{T}_e$ ,其中,Me包括Mn、Ni、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、V、Mo、Zn、Zr或Cr中的至少一种,T为卤素, $0.2 \leq a \leq 1.2$ , $0 \leq b \leq 1$ , $0 < c \leq 1$ , $1 \leq d \leq 2$ , $0 \leq e \leq 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,Me包括Mn、Ni、Ti、Al、Mg中的至少一种。

[0066] 在一些实施例中,锂过渡金属复合氧化物的组成为 $\text{Li}_a\text{Ni}_{b1}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_c\text{O}_{d-e}\text{T}_e$ ,其中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ , $0 \leq b1+b2 \leq 1$ , $0 < c \leq 1$ ,对于 $b1$ 、 $b2$ 的具体取值范围没有特殊限制,例如 $0 \leq b1 < 1$ , $0 \leq b2 < 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,锂金属复合氧化物的组成包括 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 中的至少一种。

[0067] 在一些实施例中,锂金属复合氧化物的组成为 $\text{Li}_a\text{Al}_{b3}\text{Mg}_{b4}\text{Ti}_{b5}\text{Co}_c\text{O}_{d-e}\text{T}_e$ ,其中, $0 \leq b3+b4+b5 \leq 1$ ,对于 $b3$ 、 $b4$ 、 $b5$ 的具体取值范围没有特殊限制,例如 $0 \leq b3 < 1$ , $0 \leq b4 < 1$ , $0 \leq b5 < 1$ 。优选的,根据本申请的一些实施例,锂金属复合氧化物的组成包括 $\text{LiAl}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$ 、 $\text{LiAl}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Co}_{0.97}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 中的至少一种。

[0068] 在一些实施例中,所述正极材料还包含粘合剂,并且可选地还包括正极导电材料。

[0069] 粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合,并且还提高正极活性材料与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0070] 在一些实施例中,所述正极材料还包括正极导电材料,从而赋予电极导电性。所述正极导电材料可以包括任何导电材料,只要它不引起化学变化。正极导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0071] 基于本申请正极材料的上述特点可知,该正极材料具有优异的结构稳定性。当将本申请所述的正极材料应用于电化学装置(例如,锂离子电池)时,该电化学装置能够表现出优异的电化学性能,尤其是良好的循环性能。

[0072] 本申请的实施例还提供了用于制备上述实施例所涉及的正极材料的方法。该制备方法简单易行,原料来源广泛,反应条件易于控制,适用于工业化生产。

[0073] 在一些实施例中,所述正极材料通过固相烧结包覆的方法制备。在另一些实施例中,所述正极材料通过固相烧结结合电化学反应共同构筑的方法制备得到。

[0074] 示例性的,以基体材料为钴酸锂为例,通过固相烧结包覆的方法在钴酸锂表面形成岩盐相层,获得具有岩盐相-孔洞结构的岩盐相层包覆钴酸锂的正极材料。然而,应当理解的是,基体材料并不限于钴酸锂,当采用其他类型的基体材料时,也可以采用相同或类似的方法制备正极材料。具体地,该固相烧结包覆可以包括如下步骤:

[0075] (1) 将碳酸锂和四氧化三钴按照一定比例混合。

- [0076] (2) 将步骤(1)的混合物搅拌约6h~约24h至两者均匀混合。
- [0077] (3) 将步骤(2)中所得粉末进行高温处理,并研磨,过筛后获得钴酸锂。
- [0078] (4) 在步骤(3)所得的钴酸锂中依次加入如下物质:含元素M的化合物,例如含Co化合物,如CoO、CoCl<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等;含元素A的化合物,例如含F的化合物,如NH<sub>4</sub>F等;添加剂如KClO<sub>3</sub>、草酸、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>等。优选的,在步骤(3)所得的钴酸锂中依次加入CoCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>F和NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>,其(CoCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>F和NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)总质量为钴酸锂质量的约0.3%~约5%,且其中钴元素的质量低于约40%,添加剂的质量不低于约5%。
- [0079] (5) 将步骤(4)的混合物搅拌约6h~约12h至混合物均匀。
- [0080] (6) 将(5)中所得混合物进行高温处理,并研磨,过筛后得到具有岩盐相-孔洞结构的岩盐相层的钴酸锂类正极材料。
- [0081] 在一些实施例中,步骤(1)中,碳酸锂和四氧化三钴的摩尔比处于约0.9~约1.1。
- [0082] 在一些实施例中,步骤(1)、(2)和(5)中,粉末混合均匀的标准是没有明显团聚和分离。对于混合的具体方式没有特殊限制,例如缓和可以是使用,但不限于,球磨搅拌机、V型混料机、三维混料机、气流混料机、卧式搅拌机中的任意几种进行混合。
- [0083] 在一些实施例中,步骤(3)中,烧结温度的范围是约500°C~约1100°C,烧结时间是约12h~约72h。
- [0084] 在一些实施例中,烧结的气氛为空气气氛或者惰性气氛。
- [0085] 在一些实施例中,步骤(3)和(6)中,过筛的标准是约100~约500目。
- [0086] 在一些实施例中,处理的温度和(4)中添加的物质相关,温度范围是约300~约1000°C,优选为约500°C,反应时间是约4~约24h,优选为约8h。
- [0087] 在一些实施例中,步骤(4)中,所添加的含元素M的化合物可以为含Co化合物,但不限于含Co化合物,例如,还可以为含Ni、Mn或者其他合适的前驱体取代或者混合物也可。所添加的含元素A的化合物可以为含F的化合物,但不限于含F的化合物,例如,还可以为含Na、N或者其他合适的化合物或混合物也可。
- [0088] 在另一些实施例中,以基体材料为钴酸锂为例,通过固相烧结结合电化学反应的方法在钴酸锂表面形成岩盐相层,获得具有岩盐相-孔洞结构的岩盐相层包覆钴酸锂的正极材料。然而,应当理解的是,基体材料并不限于钴酸锂,当采用其他类型的基体材料时,也可以采用相同或类似的方法制备正极材料。具体地,该固相烧结结合电化学反应的方法可以包括如下步骤:
- [0089] (a) 利用固相烧结反应得到基体材料如钴酸锂材料。
- [0090] (b) 将步骤(a)得到的钴酸锂材料进行二次烧结反应修饰表面。
- [0091] (c) 将步骤(b)得到的钴酸锂材料组装形成电池,该电池中的电解液包含元素A,A包括F、N或Na中的至少一种,岩盐相中元素A的含量与电解液中元素A的含量差异不超过约10%。如该电解液包括EC+DMC+PC+VC=1:1:1:1,和1molLiPF<sub>6</sub>,并添加LiPF<sub>6</sub>质量比约0.1%的NaPF<sub>6</sub>。并且以10mA/g的电流密度进行充电,充电至X1 V为截至电压,并且在X1保持恒压充电至电流小于s uA。截至充电后静置约5min,并且用约5mA/g的电流进行放电,放电1h后改为约50mA/g的放电电流,放电至X2 V,并且静置约5min。
- [0092] 通过步骤(c)所述的方法循环2~5圈,可以得到所述的正极材料。
- [0093] 在一些实施例中,步骤(c)中,X1不低于约4.6V,并且不高于约4.8V;优选为约

4.7V。 $X_2$ 不高于约3.5V，不低于约2.8V，优选为约3.0V。 $S$ 处于约10~约70 $\mu$ A之间，优选为约50 $\mu$ A。

[0094] 根据本申请的一种实施例，所述的正极材料，其表面需要形成一层疏密相间的岩盐相包覆层，也即具有岩盐相-孔洞结构的岩盐相层的正极材料。该岩盐相层的形成可以利用常见的金属氧化物等进行修饰，并且在修饰物质中添加具备分解能力的添加剂，在高温反应后，会分解，使得材料的表面包覆层形成疏密相间的结构。可分解物质添加量在一定程度上和疏松结构占比相关，但并非绝对的数学正比关系。此外，该正极材料可通过上述固相烧结结合电化学反应的方法，获得所述特征的岩盐相层，而固相烧结结合电化学反应的方法只是其中一种方法的举证，并非一定适用于所有的体系。其原理在于通过对充电截至电压和电流密度等条件的控制，使得原先的包覆层、材料近表面层等发生反应和重组，从而形成疏密相间的结构。

[0095] [负极]

[0096] 在本申请的一些实施例中的负极，其包括：负极集流体和设置在所述负极集流体上的负极活性材料层。

[0097] 根据本申请的一些实施例，负极活性材料层包括负极活性材料，对于负极活性材料的具体种类没有特别限制，可根据需求进行选择。

[0098] 在一些实施例中，负极活性材料可以为能够吸收/释放锂(Li)的负极活性材料，其包括但不限于，碳材料、硅基材料、金属化合物、氧化物、硫化物、锂的氮化物例如 $\text{LiN}_3$ 、锂金属、与锂一起形成合金的金属和聚合物材料。

[0099] 在一些实施例中，碳材料可以包括但不限于：低石墨化的碳、易石墨化的碳、人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、软碳、硬碳、热解碳、焦炭、玻璃碳、有机聚合物化合物烧结体、碳纤维和活性炭。其中，焦炭可以包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。有机聚合物化合物烧结体指的是通过在适当的温度下煅烧聚合物材料(例如，苯酚塑料或者呋喃树脂)以使之碳化获得的材料，这些材料可以分为低石墨化碳或者易石墨化的碳。聚合物材料可以包括但不限于聚乙炔和聚吡咯。

[0100] 在能够吸收/释放锂(Li)的这些负极材料中，更进一步地，选择充电和放电电压接近于锂金属的充电和放电电压的材料。这是因为负极材料的充电和放电电压越低，锂离子电池越容易具有更高的能量密度。其中，负极材料可以选择碳材料，因为在充电和放电时它们的晶体结构只有小的变化，因此，可以获得良好的循环特性以及大的充电和放电容量。尤其可以选择石墨，因为它可以给出大的电化学当量和高的能量密度。

[0101] 此外，能够吸收/释放锂(Li)的负极材料可以包括单质锂金属、能够和锂(Li)一起形成合金的金属元素和半金属元素，包括这样的元素的合金和化合物等等。特别地，将它们和碳材料一起使用，因为在这种情况下，可以获得良好的循环特性以及高能量密度。除了包括两种或者多种金属元素的合金之外，这里使用的合金还包括包含一种或者多种金属元素和一种或者多种半金属元素的合金。所述合金可以处于以下状态固溶体、共晶晶体(共晶混合物)、金属间化合物及其混合物。金属元素和半金属元素的例子可以包括锡(Sn)、铅(Pb)、铝(Al)、铟(In)、硅(Si)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、硼(B)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、锆(Zr)、钇(Y)和铪(Hf)。

[0102] 在一些实施例中，负极活性材料还可以选自硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-0

合金、Sn、SnO、SnO<sub>2</sub>、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-Al合金中的一种或几种。

[0103] 此外,可以在负极中使用不包括锂(Li)的无机化合物,例如MnO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、NiS和MoS。

[0104] 在一些实施例中,负极活性材料层可以包含粘合剂,并且可选地还包括导电材料。

[0105] 粘合剂提高负极活性材料颗粒彼此间的结合和负极活性材料与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0106] 负极活性材料层包括导电材料,从而赋予电极导电性。所述导电材料可以包括任何导电材料,只要它不引起化学变化。导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0107] 作为保持负极活性物质的负极集流体,可以任意使用公知的集流体。负极集流体的实例包括,但不限于,铝、铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属材料。在一些实施例中,负极集流体为铜。

[0108] 在负极集流体为金属材料的情况下,负极集流体形式可包括,但不限于,金属箔、金属圆柱、金属带卷、金属板、金属薄膜、金属板网、冲压金属、发泡金属等。在一些实施例中,负极集流体为金属薄膜。在一些实施例中,负极集流体为铜箔。在一些实施例中,负极集流体为基于压延法的压延铜箔或基于电解法的电解铜箔。

[0109] 在一些实施例中,负极集流体的厚度为大于1μm或大于5μm。在一些实施例中,负极集流体的厚度为小于100μm或小于50μm。在一些实施例中,负极集流体的厚度在上述任意两个数值所组成的范围内。

[0110] [电解液]

[0111] 本申请的电化学装置中的使用的电解液包括电解质和溶解该电解质的溶剂。在一些实施例中,本申请的电化学装置中的使用的电解液进一步包括添加剂。

[0112] 在一些实施例中,电解液进一步包含现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的非水溶剂。

[0113] 在一些实施例中,非水溶剂包括,但不限于,以下中的一种或多种:环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯、环状醚、链状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂和芳香族含氟溶剂。

[0114] 在一些实施例中,环状碳酸酯的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯。在一些实施例中,环状碳酸酯具有3-6个碳原子。

[0115] 在一些实施例中,链状碳酸酯的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、碳酸二正丙酯等链状碳酸酯等。被氟取代的链状碳酸酯的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2-氟乙基)碳酸酯、双(2,2-二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2-氟乙基甲基碳酸酯、2,2-二

氟乙基甲基碳酸酯和2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯等。

[0116] 在一些实施例中,环状羧酸酯的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种: $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -戊内酯中的一种或多种。在一些实施例中,环状羧酸酯的部分氢原子可被氟取代。

[0117] 在一些实施例中,链状羧酸酯的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、特戊酸甲酯和特戊酸乙酯等。在一些实施例中,链状羧酸酯的部分氢原子可被氟取代。在一些实施例中,氟取代的链状羧酸酯的实例可包括,但不限于,三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯和三氟乙酸2,2,2-三氟乙酯等。

[0118] 在一些实施例中,环状醚的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基1,3-二氧戊环、4-甲基1,3-二氧戊环、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环和二甲氧基丙烷。

[0119] 在一些实施例中,链状醚的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、1,1-乙氧基甲氧基乙烷和1,2-乙氧基甲氧基乙烷等。

[0120] 在一些实施例中,含磷有机溶剂的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二乙酯、磷酸亚乙基甲酯、磷酸亚乙基乙酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯和磷酸三(2,2,3,3,3-五氟丙基)酯等。

[0121] 在一些实施例中,含硫有机溶剂的实例可包括,但不限于,以下中的一种或多种:环丁砜、2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、甲基丙基砜、二甲基亚砜、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和硫酸二丁酯。在一些实施例中,含硫有机溶剂的部分氢原子可被氟取代。

[0122] 在一些实施例中,芳香族含氟溶剂包括,但不限于,以下中的一种或多种:氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯和三氟甲基苯。

[0123] 在一些实施例中,本申请的电解液中使用的溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯及其组合。在一些实施例中,本申请的电解液中使用的溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸正丙酯、或乙酸乙酯中的至少一种。在一些实施例中,本申请的电解液中使用的溶剂包含:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 $\gamma$ -丁内酯及其组合。

[0124] 在电解液中加入链状羧酸酯及/或环状羧酸酯后,链状羧酸酯及/或环状羧酸酯可在电极表面形成钝化膜,从而提高电化学装置的间歇充电循环后的容量保持率。在一些实施例中,电解液中含有1%至60%的链状羧酸酯、环状羧酸酯及其组合。在一些实施例中,电解液中含有丙酸乙酯、丙酸丙酯、 $\gamma$ -丁内酯及其组合,基于电解液的总重量,该组合的含量为1%至60%、10%至60%、10%至50%、20%至50%。在一些实施例中,基于电解液的总重量,电解液中含有1%至60%、10%至60%、20%至50%、20%至40%或30%的丙酸丙酯。

[0125] 在一些实施例中,电解液中包含添加剂,添加剂的实例可包括,但不限于,以下的

一种或多种:氟代碳酸酯、含碳碳双键的碳酸乙烯酯、含硫氧双键的化合物和酸酐。

[0126] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,添加剂的含量为0.01%至15%、0.1%至10%或1%至5%。

[0127] 在一些实施例中,添加剂包含一种或多种氟代碳酸酯。在锂离子电池充电/放电时,氟代碳酸酯可与丙酸酯共同作用以在负极的表面上形成稳定的保护膜,从而抑制电解液的分解反应。

[0128] 在一些实施例中,氟代碳酸酯具有式 $C=O(OR_1)(OR_2)$ ,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 各自选自具有1-6个碳原子的烷基或卤代烷基,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 中的至少一者选自具有1-6个碳原子的氟代烷基,且 $R_1$ 和 $R_2$ 任选地连同其所连接的原子形成5元至7元环。

[0129] 在一些实施例中,氟代碳酸酯的实例可包括,但不限于,以下的一种或多种:氟代碳酸乙烯酯、顺式4,4-二氟碳酸乙烯酯、反式4,4-二氟碳酸乙烯酯、4,5-二氟碳酸乙烯酯、4-氟-4-甲基碳酸乙烯酯、4-氟-5-甲基碳酸乙烯酯、碳酸三氟甲基甲酯、碳酸三氟乙基甲酯和碳酸乙基三氟乙酯等。

[0130] 在一些实施例中,添加剂包含一种或多种含碳碳双键的碳酸乙烯酯。含碳碳双键的碳酸乙烯酯的实例可包括,但不限于,以下的一种或多种:碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸-1,2-二甲基亚乙烯酯、碳酸-1,2-二乙基亚乙烯酯、碳酸氟亚乙烯酯、碳酸三氟甲基亚乙烯酯;碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸-1-甲基-2-乙基亚乙酯、碳酸-1-乙基-2-乙基亚乙酯、碳酸-1-正丙基-2-乙基亚乙酯、碳酸1-甲基-2-乙基亚乙酯、碳酸-1,1-二乙基亚乙酯、碳酸-1,2-二乙基亚乙酯、碳酸-1,1-二甲基-2-亚甲基亚乙酯和碳酸-1,1-二乙基-2-亚甲基亚乙酯等。在一些实施例中,含碳碳双键的碳酸乙烯酯包括碳酸亚乙烯酯,其易于获得并可实现更为优异的效果。

[0131] 在一些实施例中,添加剂包含一种或多种含硫氧双键的化合物。含硫氧双键的化合物的实例可包括,但不限于,以下的一种或多种:环状硫酸酯、链状硫酸酯、链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状亚硫酸酯和环状亚硫酸酯等。

[0132] 在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与含碳碳双键的碳酸乙烯酯的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与含硫氧双键的化合物的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与具有2-4个氰基的化合物的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与环状羧酸酯的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与环状磷酸酐的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与羧酸酐的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与磺酸酐的组合。在一些实施例中,添加剂为氟代碳酸酯与羧酸磺酸酐的组合。

[0133] 根据本申请的一些实施例,电解质没有特别限制,可以任意地使用作为电解质公知的物质。在锂二次电池的情况下,通常使用锂盐。电解质的实例可包括,但不限于, $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiTaF_6$ 、 $LiWF_7$ 等无机锂盐; $LiWOF_5$ 等钨酸锂类; $HCO_2Li$ 、 $CH_3CO_2Li$ 、 $CH_2FCO_2Li$ 、 $CHF_2CO_2Li$ 、 $CF_3CO_2Li$ 、 $CF_3CH_2CO_2Li$ 、 $CF_3CF_2CO_2Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2CO_2Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2Li$ 等羧酸锂盐类; $FSO_3Li$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CH_2FSO_3Li$ 、 $CHF_2SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $CF_3CF_2SO_3Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2SO_3Li$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3Li$ 等磺酸锂盐类; $LiN(FCO)_2$ 、 $LiN(FCO)(FSO_2)$ 、 $LiN(FSO_2)_2$ 、 $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙烷双磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷双磺酰亚胺锂、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 等酰亚胺锂盐类; $LiC(FSO_2)_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 等甲基化锂盐类;双(丙二酸根合)硼酸锂盐、二氟(丙

二酸根合)硼酸锂盐等(丙二酸根合)硼酸锂盐类;三(丙二酸根合)磷酸锂、二氟双(丙二酸根合)磷酸锂、四氟(丙二酸根合)磷酸锂等(丙二酸根合)磷酸锂盐类;以及 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐类;二氟草酸硼酸锂、双(草酸)硼酸锂等草酸硼酸锂盐类;四氟草酸根合磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、三(草酸根合)磷酸锂等草酸根合磷酸锂盐类等。

[0134] 在一些实施例中,电解质选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{FSO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙烷双磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷双磺酰亚胺锂、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、二氟草酸硼酸锂、双(草酸)硼酸锂或二氟双(草酸根合)磷酸锂,其有助于改善电化学装置的输出功率特性、高倍率充放电特性、高温保存特性和循环特性等。

[0135] 电解质的含量没有特别限制,只要不损害本申请的效果即可。示例性的,在一些实施例中,电解液中的锂的总摩尔浓度为大于0.3mol/L以上、大于0.4mol/L或大于0.5mol/L。在一些实施例中,电解液中的锂的总摩尔浓度为小于3mol/L、小于2.5mol/L或小于2.0mol/L以下。在一些实施例中,电解液中的锂的总摩尔浓度在上述任意两个数值所组成的范围内。当电解质浓度在上述范围内时,作为带电粒子的锂不会过少,并且可以使粘度处于适当的范围,因而容易确保良好的电导率。

[0136] 当使用两种以上的电解质的情况下,电解质包括至少一种为选自由单氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的盐。在一些实施例中,电解质包括选自由单氟磷酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的盐。在一些实施例中,电解质包括锂盐。在一些实施例中,基于电解质的总重量,选自由单氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的盐的含量为大于0.01%或大于0.1%。在一些实施例中,基于电解质的总重量,选自由单氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的盐的含量为小于20%或小于10%。在一些实施例中,选自由单氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的盐的含量在上述任意两个数值所组成的范围内。

[0137] 在一些实施例中,电解质包含选自由单氟磷酸盐、硼酸盐、草酸盐和氟磺酸盐组成的组中的一种以上物质和除此以外的一种以上的盐。作为除此以外的盐,可以举出在上文中例示的锂盐,在一些实施例中为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,2-全氟乙烷双磺酰亚胺锂、环状1,3-全氟丙烷双磺酰亚胺锂、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 。在一些实施例中,除此以外的盐为 $\text{LiPF}_6$ 。

[0138] 在一些实施例中,基于电解质的总重量,除此以外的盐的含量为大于0.01%或大于0.1%。在一些实施例中,基于电解质的总重量,除此以外的盐的含量为小于20%、小于15%或小于10%。在一些实施例中,除此以外的盐的含量在上述任意两个数值所组成的范围内。具有上述含量的除此以外的盐有助于平衡电解液的电导率和粘度。

[0139] 在电解液中,除了含有上述溶剂、添加剂和电解质盐以外,可以根据需要含有负极被膜形成剂、正极保护剂、防过充电剂等额外添加剂。作为添加剂,可使用一般在非水电解质二次电池中使用的添加剂,其实例可包括,但不限于,碳酸亚乙烯酯、琥珀酸酐、联苯、环

己基苯、2,4-二氟苯甲醚、丙烷磺内酯、丙烯磺内酯等。这些添加剂可以单独使用或任意组合使用。另外,电解液中的这些添加剂的含量没有特别限制,可以根据该添加剂的种类等适当地设定即可。在一些实施例中,基于电解液的总重量,添加剂的含量为小于5%、在0.01%至5%的范围内或在0.2%至5%的范围内。

[0140] [隔离膜]

[0141] 为了防止短路,在正极与负极之间通常设置有隔离膜。这种情况下,本申请的电解液通常渗入该隔离膜而使用。

[0142] 对隔离膜的材料及形状没有特别限制,只要不显著损害本申请的效果即可。隔离膜可为由对本申请的电解液稳定的材料所形成的树脂、玻璃纤维、无机物等。在一些实施例中,隔离膜包括保液性优异的多孔性片或无纺布状形态的物质等。树脂或玻璃纤维隔离膜的材料实例可包括,但不限于,聚烯烃、芳香族聚酰胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃过滤器等。在一些实施例中,隔离膜的材料为玻璃过滤器。在一些实施例中,聚烯烃为聚乙烯或聚丙烯。在一些实施例中,聚烯烃为聚丙烯。上述隔离膜的材料可以单独使用或任意组合使用。

[0143] 隔离膜还可为上述材料层积而成的材料,其实例包括,但不限于,按照聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯的顺序层积而成的三层隔离膜等。

[0144] 无机物的材料的实例可包括,但不限于,氧化铝、二氧化硅等氧化物、氮化铝、氮化硅等氮化物、硫酸盐(例如,硫酸钡、硫酸钙等)。无机物的形式可包括,但不限于,颗粒状或纤维状。

[0145] 隔离膜的形态可为薄膜形态,其实例包括,但不限于,无纺布、织布、微多孔性膜等。在薄膜形态中,隔离膜的孔径为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ ,厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。除了上述独立的薄膜状隔离膜以外,还可以使用下述隔离膜:通过使用树脂类的粘合剂在正极和/或负极的表面形成含有上述无机物颗粒的复合多孔层而形成的隔离膜,例如,将氟树脂作为粘合剂使90%粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝颗粒在正极的两面形成多孔层而形成的隔离膜。

[0146] 隔离膜的厚度是任意的。在一些实施例中,隔离膜的厚度为大于 $1\mu\text{m}$ 、大于 $5\mu\text{m}$ 或大于 $8\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,隔离膜的厚度为小于 $50\mu\text{m}$ 、小于 $40\mu\text{m}$ 或小于 $30\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,隔离膜的厚度在上述任意两个数值所组成的范围内。当隔离膜的厚度在上述范围内时,则可以确保绝缘性和机械强度,并确保电化学装置的倍率特性和能量密度。

[0147] 在使用多孔性片或无纺布等多孔质材料作为隔离膜时,隔离膜的孔隙率是任意的。在一些实施例中,隔离膜的孔隙率为大于20%、大于35%或大于45%。在一些实施例中,隔离膜的孔隙率为小于90%、小于85%或小于75%。在一些实施例中,隔离膜的孔隙率在上述任意两个数值所组成的范围内。当隔离膜的孔隙率在上述范围内时,可以确保绝缘性和机械强度,并可以抑制膜电阻,使电化学装置具有良好的倍率特性。

[0148] 隔离膜的平均孔径也是任意的。在一些实施例中,隔离膜的平均孔径为小于 $0.5\mu\text{m}$ 或小于 $0.2\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,隔离膜的平均孔径为大于 $0.05\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,隔离膜的平均孔径在上述任意两个数值所组成的范围内。若隔离膜的平均孔径超过上述范围,则容易发生短路。当隔离膜的平均孔径在上述范围内时,在防止短路的同时可抑制了膜电阻,使电化学装置具有良好的倍率特性。

[0149] [电化学装置]

[0150] 电化学装置包括电极组、集电结构、外装壳体和保护元件。

#### [0151] 电极组

[0152] 电极组可以是由上述正极和负极隔着上述隔离膜层积而成的层积结构、以及上述正极和负极隔着上述隔离膜以漩涡状卷绕而成的结构中的任一种。在一些实施例中,电极组的质量在电池内容积中所占的比例(电极组占有率)为大于40%或大于50%。在一些实施例中,电极组占有率为小于90%或小于80%。在一些实施例中,电极组占有率在上述任意两个数值所组成的范围内。当电极组占有率在上述范围内时,可以确保电化学装置的容量,同时可以抑制与内部压力上升相伴的反复充放电性能及高温保存等特性的降低,进而可以防止气体释放阀的工作。

#### [0153] 集电结构

[0154] 集电结构没有特别限制。在一些实施例中,集电结构为降低配线部分及接合部分的电阻的结构。当电极组为上述层积结构时,适合使用将各电极层的金属芯部分捆成束而焊接至端子上所形成的结构。电极面积增大时,内部电阻增大,因而在电极内设置2个以上的端子而降低电阻也是适合使用的。当电极组为上述卷绕结构时,通过在正极和负极分别设置2个以上的引线结构,并在端子上捆成束,从而可以降低内部电阻。

#### [0155] 外装壳体

[0156] 外装壳体的材质没有特别限制,只要是对于所使用的电解液稳定的物质即可。外装壳体可使用,但不限于,镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类、或者树脂与铝箔的层积膜。在一些实施例中,外装壳体为铝或铝合金的金属或层积膜。

[0157] 金属类的外装壳体包括,但不限于,通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接将金属彼此熔敷而形成的封装密闭结构;或者隔着树脂制垫片使用上述金属类形成的铆接结构。使用上述层积膜的外装壳体包括,但不限于,通过将树脂层彼此热粘而形成的封装密闭结构等。为了提高密封性,还可以在上述树脂层之间夹入与层积膜中所用的树脂不同的树脂。在通过集电端子将树脂层热粘而形成密闭结构时,由于金属与树脂的接合,可使用具有极性基团的树脂或导入了极性基团的改性树脂作为夹入的树脂。另外,外装体的形状也是任意的,例如可以为圆筒形、方形、层积型、纽扣型、大型等中的任一种。

#### [0158] 保护元件

[0159] 保护元件可以使用在异常放热或过大电流流过时电阻增大的正温度系数(PTC)、温度熔断器、热敏电阻、在异常放热时通过使电池内部压力或内部温度急剧上升而切断在电路中流过的电流的阀(电流切断阀)等。上述保护元件可选择在高电流的常规使用中不工作的条件的元件,亦可设计成即使不存在保护元件也不至于发生异常放热或热失控的形式。

[0160] 本申请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、燃料电池、太阳能电池或电容。特别地,该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。

[0161] 在本申请的一些实施例中,以锂离子二次电池为例,将正极、隔离膜、负极按顺序卷绕或堆叠成电极件,之后装入例如铝塑膜中进行封装,注入电解液,化成、封装,即制成锂离子二次电池。然后,对制备的锂离子二次电池进行性能测试及循环测试。本领域的技术人员将理解,以上描述的电化学装置(例如,锂离子电池)的制备方法仅是实施例。在不背离本

申请公开的内容的基础上,可以采用本领域常用的其他方法。

[0162] [电子设备]

[0163] 本申请另提供了一种电子设备,其包括根据本申请的电化学装置。

[0164] 本申请的电化学装置的用途没有特别限定,其可用于现有技术中已知的任何电子设备。在一些实施例中,本申请的电化学装置可用于,但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0165] 下面以锂离子电池为例并且结合具体的实施例说明锂离子电池的制备,本领域的技术人员将理解,本申请中描述的制备方法仅是实例,其他任何合适的制备方法均在本申请的范围内。

[0166] 实施例

[0167] 以下说明根据本申请的锂离子电池的实施例和对比例进行性能评估。

[0168] 一、锂离子电池的制备

[0169] 1、正极的制备

[0170] 将以下实施例和对比例中所制备的正极材料、导电材料(Super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按照95%:2%:3%的质量比例与N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,搅拌均匀,得到正极浆料。将该正极浆料涂布在12 $\mu$ m的铝箔上,干燥,冷压,再经过裁片、焊接极耳,得到正极。

[0171] 2、负极的制备

[0172] 将石墨、羧甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)按照重量比97.5:1.5:1在适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料。将该负极浆料涂覆于负极集流体铜箔上并在85 $^{\circ}$ C下烘干。然后进行切边、裁片、分条、烘干,得到负极活性材料层,再经过裁片、焊接极耳,得到负极。

[0173] 3、电解液的制备

[0174] 在干燥氩气环境下,将EC、DMC、PC、VC(重量比1:1:1:0.01)混合,加入LiPF<sub>6</sub>混合均匀,形成基础电解液,其中LiPF<sub>6</sub>的浓度为1mol/L。

[0175] 4、隔离膜的制备

[0176] 以聚乙烯(PE)多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0177] 5、锂离子电池的制备

[0178] 将得到的正极、隔离膜和负极按次序卷绕,置于外包装箱中,留下注液口。从注液口灌注电解液,封装,再经过化成、容量等工序制得锂离子电池。

[0179] 以下将详细描述本申请所提供的正极材料的具体实施方式。

[0180] 实施例1中的正极材料的制备方法为:将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比为1.05的比例进行混合,混合均匀后在1000 $^{\circ}$ C反应12h,研磨过筛,得到基体材料钴酸锂。然后,在基体材料钴酸锂中加入不超过钴酸锂质量1%的包覆物AlF<sub>3</sub>、CoF<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>,并满足摩尔比Al:Co:Ti=4:1:1,加入包覆物质量30%的NH<sub>4</sub>F和草酸,NH<sub>4</sub>F和草酸的质量相等。充分混合后在500 $^{\circ}$ C反应12h,然后研磨、过筛得到正极材料。

[0181] 实施例2中的正极材料的制备方法为:将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比为1.05的比例进行混合,并且加入摩尔比Al:Co=0.01:0.99的氧化铝,混合均匀后在1000℃反应12h,研磨过筛,得到基体材料。然后,在基体材料中加入基体材料质量0.6%的包覆物 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和草酸钠,并满足摩尔比Al:Co:Na=1:1:1,加入包覆物质量30%的草酸铵和氟化铵的等质量比的混合物。充分混合后在500℃反应8h,然后研磨、过筛得到正极材料。

[0182] 实施例3中的正极材料的制备方法为:将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比为1.06的比例进行混合,并且加入铝、镁、钛三种元素的氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{TiO}_2$ ,其摩尔比Co:Al:Mg:Ti=0.97:0.01:0.01:0.01,混合均匀后在950℃反应18h,研磨过筛,得到基体材料。然后,在基体材料中加入不超过基体材料质量1%的包覆物 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{CoF}_2$ ,并满足摩尔比Al:Mg:Ti:Co=2:1:1:10,加入包覆物质量45%的氟化铵和草酸铵的等质量比混合物。充分混合后在600℃反应6h,然后研磨、过筛得到正极材料。

[0183] 实施例4中的正极材料的制备方法为:将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比为1.045的比例进行混合,混合均匀后在1000℃反应12h,研磨过筛,得到基体材料。将所得的基体材料组装得到电池,电解液是EC+DMC+PC+VC=1:1:1:0.01,相对于EC质量2%的2-Cl-苯磺酸钠以及1%的丁二腈,1mol/L  $\text{LiPF}_6$ ;阳极是石墨。并且在10mA/g的电流密度下充电至4.7V,并且恒压充电至电流小于50 $\mu\text{A}$ 。然后静置5min,以5mA/g的电流密度放电1h后以50mA/g的电流密度放电至3.0V,静置5min。如此循环3圈,得到正极材料。

[0184] 实施例5中的正极材料的制备方法为:将 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和碳酸锂按照(Ni+Mn+Co)和Li元素摩尔比为1:1.05的比例进行混合,并在氧气气氛下,于600℃反应24小时,研磨过筛,得到基体材料。然后在基体材料中加入摩尔比Ni:Mn:Co=1.5:1:0.1的 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{MnF}_2$ 和 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 的混合物A,并且加入混合物A质量比40%的碳酸氢铵和氟化铵的等质量比混合盐。充分搅拌均匀后,于450℃反应8h,然后研磨、过筛得到正极材料。

[0185] 实施例6与实施例5的区别在于:在基体材料钴酸锂中加入不超过钴酸锂质量1%的包覆物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoF}_2$ ,并满足摩尔比Al:Co=2:1,加入包覆物质量40%的NaF。其余均与实施例1相同。

[0186] 实施例7与实施例1的区别在于:在基体材料钴酸锂中加入不超过钴酸锂质量1%的包覆物 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CoF}_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,并满足摩尔比Al:Co:Ni=1:2:5,加入包覆物质量50%的NaF和碳酸氢钠等质量比的混合物。其余均与实施例1相同。

[0187] 实施例8与实施例1的区别在于:加入包覆物质量30%的NaF和草酸钠,NaF和草酸钠的质量相等。

[0188] 实施例9与实施例5的区别在于:然后在基体材料中加入质量比5%的NaSCN和质量比10%的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。

[0189] 比较例1

[0190] 将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比1.03的比例进行混合,并且加入相当于钴元素质量0.05%的镁元素,将它们在900℃反应24h,研磨过筛,得到正极材料。

[0191] 比较例2

[0192] 将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比1.05的比例进行混合,将它们在950℃反应18h,研磨过筛。之后加入钴酸锂质量0.02%的氧化钛、钴酸锂质量0.005%的氟化铵充分搅拌均匀后750℃反应8h后研磨过筛,得到正极材料。

[0193] 比较例3

[0194] 将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比1.00的比例进行混合,将它们在950℃反应18h,研磨过筛。之后加入钴酸锂质量0.02%的氧化铝和草酸铵,充分搅拌均匀后750℃反应8h后研磨过筛,得到正极材料。

[0195] 比较例4

[0196] 将 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和碳酸锂按照(Ni+Mn+Co)和Li元素摩尔比1:1.05的比例进行混合,并在氧气气氛下,于600℃反应24小时,研磨过筛,得到正极材料。

[0197] 比较例5

[0198] 将碳酸锂和四氧化三钴按照锂钴摩尔比1.05的比例进行混合,将它们混合均匀后在1000℃反应12h,研磨过筛。然后加入不超过钴酸锂重量1%的混合物 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,并满足摩尔比Al:Co=1:1,充分混合后500℃反应12h后研磨、过筛,得到正极材料。

[0199] 实施例1~9以及比较例1~5的具体正极材料组成参见下表1所示。

[0200] 实施例和对比例的各项性能参数的测定方法如下。

[0201] 二、测试方法

[0202] 1、正极材料元素分析

[0203] 将软包电芯在10-30mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下满放至3.5V以下,并且静置10min后在手套箱内拆解获得阴极片;如为粉末材料则直接使用。

[0204] 将正极片转移至FEI Vion Plasma FIB腔体内,加工得到可用于STEM分析的样品,要求样品表面用Pt保护,并且用Ga离子束加工,样品厚度不超过100nm;并且用低电压模式进行清洗,除去样品加工的残留表面。

[0205] 将样品在FEI Titan3 G260-300透射电镜或者同类电镜下观察,在合适的倍率下利用EDS进行数据采集;获得材料表面、近表面等范围内的元素含量。

[0206] 采集至少3处不同位置,取平均值。

[0207] 2、岩盐-孔洞分析

[0208] 在上述方法1正极材料元素分析的过程中,在STEM电镜内拍摄材料的表面,获得合适倍率的结构图像。要求拍摄的模式是HAADF。

[0209] 将拍摄的照片导入至image J内,并且利用灰度分析获得三维灰度分布图。在灰度分布图内,大于最大值50%灰度的面积记为岩盐相的投影面积,低于50%的部分记为孔洞的投影面积。

[0210] 3、电化学循环测试

[0211] 在25℃条件下,将锂离子电池以0.5C恒流充电至4.6V,再在4.6V条件下恒压充电至0.05C,然后以0.5C的恒电流放电至3.0V,记录放电容量为D0;按照上述条件使锂离子电池进行多次“0.5C充电-0.5C放电”的循环流程,循环进行50圈,测试第50次循环的放电容量为D。

[0212] 常温循环后的容量保持率按照下式进行计算:

[0213]  $25^\circ\text{C}$ 循环50圈后的容量保持率(%) =  $D/D_0 \times 100\%$ 。

[0214] 三、测试结果

[0215] 分别对实施例1~9以及对比例1~5中的正极材料和锂离子电池进行性能测试,测试结果分别如下表1和表2所示。

[0216] 表1

项目	基体	岩盐相	W1/W 2	T1/T2	孔洞 与岩 盐相 的投 影面 积比 值	容量 保持 率
实	LiCoO <sub>2</sub>	AlCoTiF <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.19	0.34	85.0%
施 例 1						
实 施 例 2	LiAl <sub>0.01</sub> Co <sub>0.99</sub> O <sub>2</sub>	AlNaCoF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.19	0.29	0.59	89.2%
实 施 例 3	LiAl <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.01</sub> Ti <sub>0.01</sub> Co <sub>0.97</sub> O <sub>2</sub>	Al <sub>0.4</sub> Mg <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0.39	0.48	0.29	92.5%
实 施 例 4	Li <sub>0.92</sub> Co <sub>0.98</sub> O <sub>1.99</sub>	Co <sub>0.2</sub> C <sub>1.2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>0.8</sub> N <sub>0.4</sub> S <sub>0.1</sub> P <sub>0.4</sub> F <sub>1.2</sub> Cl <sub>0.1</sub>	0.47	0.19	0.33	87.9%
实 施 例 5	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Ni <sub>1.5</sub> MnCo <sub>0.1</sub> F <sub>1.9</sub> O <sub>2.2</sub>	0.38	0.46	0.35	88.4%
[0218] 实 施 例 6	LiCoO <sub>2</sub>	CoAl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.25	0	80.7%
实 施 例 7	LiCoO <sub>2</sub>	Co <sub>0.4</sub> Al <sub>0.2</sub> NiF <sub>1.8</sub> O	0.51	0.49	0.01	84.9%
比 较 例 1	LiMg <sub>0.05</sub> Co <sub>0.95</sub> O <sub>2</sub>	/	/	/	/	51.5%
比 较 例 2	LiCoO <sub>2</sub>	Co <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.1</sub> F <sub>1.5</sub> O <sub>0.2</sub>	0.79	0.61	0.04	56.1%
比 较 例 3	LiCoO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> AlFO	0.78	0.38	0	54.4%

[0219] 从表1的数据中可以看出,具有岩盐相层的正极材料的实施例1-7,相比于不含有岩盐相层的比较例1,其高电压下的容量保持率大幅提升,具有良好的高压循环性能。岩盐相层内的氧含量与基体的氧含量之比(W1/W2)在0.15~0.65的实施例1-7,相比于W1/W2为0.79、0.78的比较例2和3,具有更优异的循环稳定性。岩盐相层内的TM含量与基体的TM含量之比(T1/T2)在0.15~0.5的实施例1-7相比于T1/T2为0.61的比较例2,具有更优异的循环稳定性。

[0220] 此外,孔洞与岩盐相的投影面积比值为0.01~0.7的实施例1-5、7,相比于孔洞与岩盐相的投影面积比值为0的实施例6,具有更优异的循环稳定性。这是由于这种孔洞和岩盐相的复合结构,有利于应力的释放,从而在循环过程中,保持结构的稳定性。

[0221] 表2

项目	元素 A 含量				容量保持率
	种类	基体	电解液	差值	
实施例 1	F	钴酸锂	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	5%	85%
实施例 5	F	三元	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	3%	80.4%
实施例 8	Na	钴酸锂	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	9%	78.8%
实施例 9	Na	三元	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	7%	77.4%
比较例 4	F	三元	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	15%	49.4%
比较例 5	F	钴酸锂	EC+DMC+PC+VC 1: 1: 1: 0.01; 1molLiPF <sub>6</sub>	17%	38.4%

[0222] 从表2的数据中可以看出,岩盐相中元素A的质量百分含量与电解液中元素A的质量百分含量的差值不超过10%的实施例1、5、8-9,相比于其含量差异超过10%的比较例4-5,具有更优异的循环稳定性。

[0224] 整个说明书中对“实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用,其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此,在整个说明书中的各处所出现的描述,例如:“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”,“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”,其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外,本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

[0225] 尽管已经演示和描述了说明性实施例,本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制,并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施

例进行改变,替代和修改。

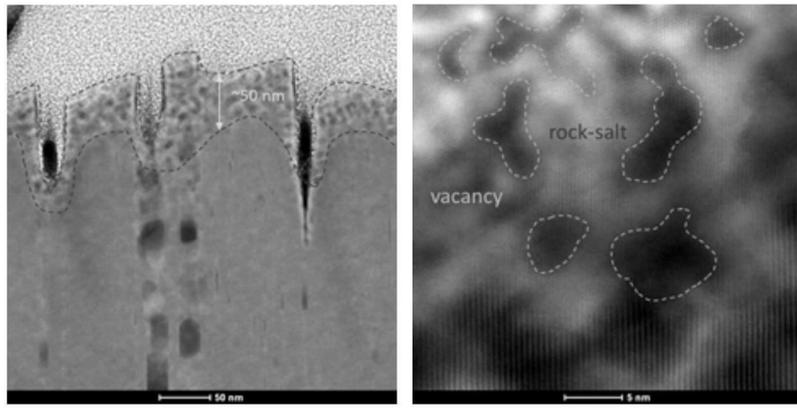


图1

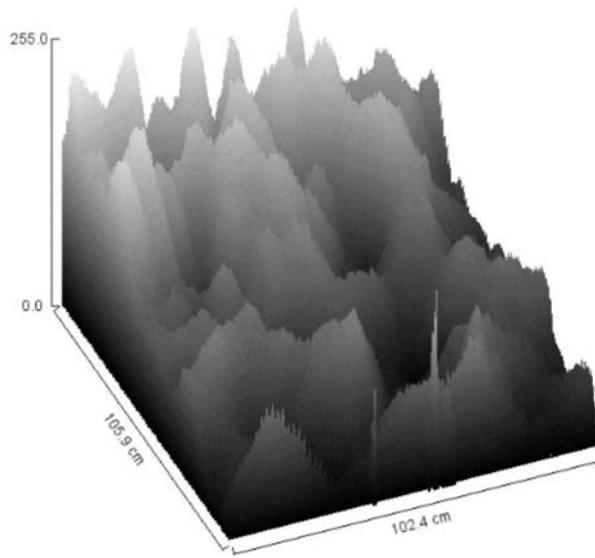


图2

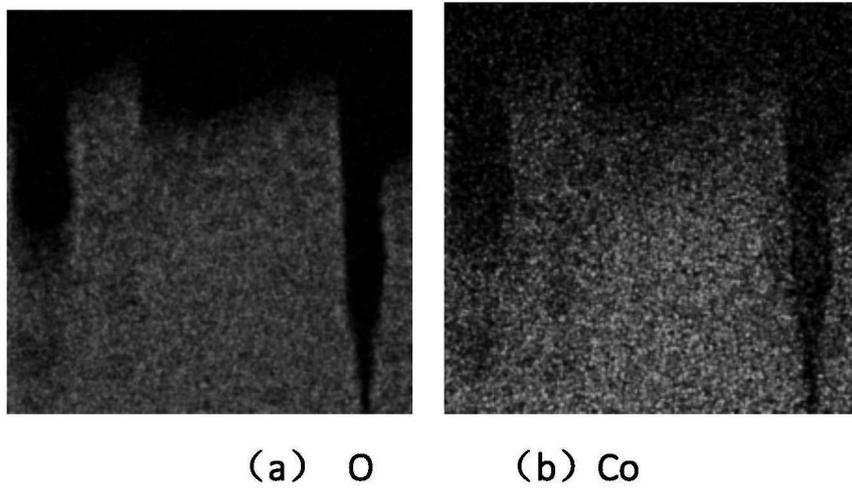


图3

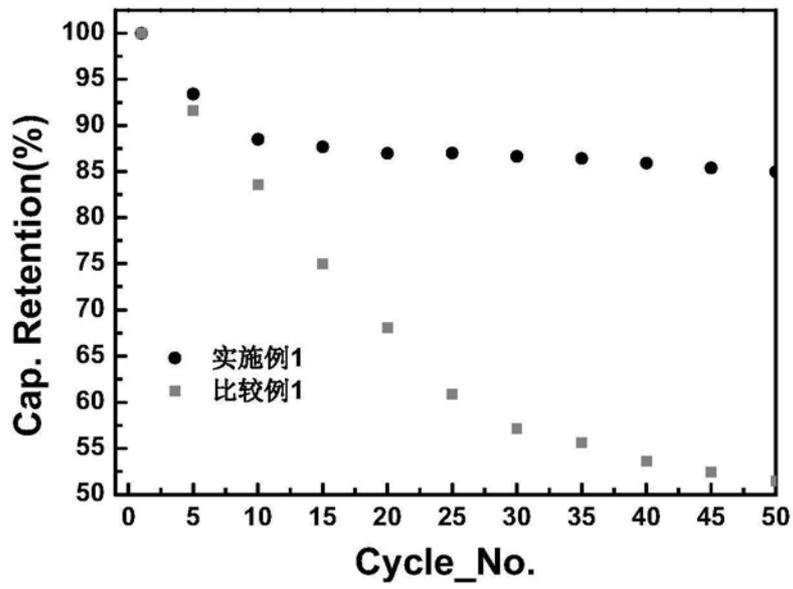


图4