



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108390096 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(21)申请号 201810170535.1

(22)申请日 2018.03.01

(71)申请人 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 赖延清 洪波 覃昭铭 董庆元  
段柏禹 张治安 张凯 方静

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 盛武生 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种四氟硼酸盐的应用、包含四氟硼酸盐的复合电解液和复合正极材料

(57)摘要

本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种四氟硼酸盐的应用,作为成膜添加剂,添加至锂离子电池的电解液和/或正极材料中,用于制备锂离子电池。本发明还包括添加有所述的四氟硼酸盐的复合电解液和复合正极材料。本发明方法,可以有效提高锂离子电池在高电压下的循环稳定性;该提高锂离子电池高电压性能的方法使锂离子电池具有优异的长循环稳定性能,良好的倍率性能以及高比容量等,且其制备方法简单,成本低廉,具有广阔的工业化应用前景。

1. 一种四氟硼酸盐的应用,其特征在于,作为成膜添加剂,添加至锂离子电池的电解液和/或正极材料中,用于在制得的锂离子电池的正极表面形成保护膜。

2. 如权利要求1所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,用于提升得到的锂离子电池在截止电压4.3~5V的循环稳定性。

3. 如权利要求1或2所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,将所述的成膜添加剂添加至电解液中,所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种。

4. 如权利要求3所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,所述的四氟硼酸盐占电解液总质量分数的0.1~3%。

5. 如权利要求1所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,所述的电解液包含溶剂和无机导电锂盐;

所述的的溶剂包含线性碳酸酯和环状碳酸酯;

所述线性碳酸酯包括碳酸甲乙酯,氟代碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲丙酯,碳酸三乙酯和氟代碳酸二甲酯中的一种或多种;所述环状碳酸酯为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯或者氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种;

所述线性碳酸酯和环状碳酸酯的质量比为1:5~5:1;

所述的无机导电锂盐包括六氟磷酸锂、氟代草酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中一种;

所述无机锂盐浓度为0.6mol/L~1.6mol/L。

6. 如权利要求3所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,将添加有四氟硼酸盐的电解液作为以钴酸锂材料、富锂锰尖晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中至少一种为正极活性材料的锂离子电池的电解液,组装成锂离子电池;所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ 。

7. 如权利要求1或2所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,将所述的成膜添加剂添加至正极材料中;所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸锂、四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙中的至少一种。

8. 如权利要求7所述的四氟硼酸盐的应用,其特征在于,将所述的成膜添加剂添加至正极活性材料中,得到所述的正极材料;所述的四氟硼酸盐占正极材料总重量的0.1%~2.5%;

优选地,所述的正极活性材料为钴酸锂材料、富锂锰尖晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中的一种;所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ 。

9. 一种提升锂离子电池在高压性能的复合电解液,其特征在于,包含四氟硼酸盐、溶剂和无机导电锂盐;

所述的四氟硼酸盐为所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种;

优选地,所述的的溶剂包含线性碳酸酯和环状碳酸酯;

所述线性碳酸酯包括碳酸甲乙酯,氟代碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲

丙酯,碳酸三乙酯和氟代碳酸二甲酯中的一种或多种;所述环状碳酸酯为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯或者氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种;

优选地,所述线性碳酸酯和环状碳酸酯的质量比为1:5~5:1;

优选地,所述的无机导电锂盐包括六氟磷酸锂、氟代草酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中一种;

优选地,所述的四氟硼酸盐占复合电解液的质量分数的0.1~3%;所述无机锂盐浓度为0.6mol/L~1.6mol/L;余量为溶剂。

10.一种提升锂离子电池在高压性能的复合正极材料,其特征在于,包含四氟硼酸盐和正极活性材料;

所述的复合正极材料中,还包含锂离子电池中允许添加的添加成分,所述的添加成分优选为导电剂和粘接剂;

所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸锂、四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种;

所述的正极活性材料为钴酸锂材料、富锂锰尖晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中的一种;所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ ;

所述的四氟硼酸盐占正极材料总重量的0.1%~2.5%。

## 一种四氟硼酸盐的应用、包含四氟硼酸盐的复合电解液和复合正极材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高锂离子电池高电压性能的方法,特别涉及一种新型高电压电解液添加剂和改善正极材料高压稳定性的方法,属于锂离子电池领域。

### 背景技术

[0002] 伴随煤炭、石油、天然气等不可再生资源的逐渐减少以及日益严峻的环境问题,小型分离移动电源需求呈现出爆炸式增长趋势,各种可充电电化学电源越来越受到重视。尤其自从上世纪80年代新型化学电源锂离子电池问世以来,作为第三代可充电电池具有比能量大、循环性能好、工作电压高、寿命长和污染小等优异性能而备受关注,并且广泛应用于混合动力汽车、电能存储设备、移动电子设备。相应的储能正极材料也迅猛发展,现在常见的商用锂离子正极材料有磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元材料等。虽然各种正极材料的理论容量都比较大,但是因为截至电压都在4.2V以及更低,能量密度不能够最大化,但是市场对能量密度的要求越来越大。除了对新材料的研发,深度发掘现有材料的能量密度也是研究热点之一,故而提高正极材料的充电截止电压发掘材料本身的容量是有效的途径。

[0003] 提高正极材料充电截止电压也面临着诸多问题,随着充电截止电压的升高,电池的比容量会有所提高,但是与此同时材料结构的稳定性降低,导致电池的循环性下降。另外,常用的碳酸酯基电解液在高电压下容易发生氧化分解,电解液分解消耗活性锂的同时,所产生的副产物还会阻碍锂离子迁移,从而增大电池阻抗增大,最终导致电池容量快速衰减。

[0004] 现在提升电压的手段一方面是提高正极材料的耐高电压性能,即对正极材料进行包覆改性掺杂,但是在这过程中也会损失一部分电池的性能;另一方面则是从电解液的角度入手,开发耐高压的电解液,但是电解液溶剂还寻找不到比当下更合适的电解液溶剂体系,所以从添加剂的角度入手是最为经济的,且效果显著。通过加入添加剂,循环过程中可在正极表面形成保护膜,抑制电解液分解、减少活性锂损失,保护正极材料的稳定性。以往的添加剂都是采用有机添加剂,本发明则着眼于无机添加剂,采用更为经济的四氟硼酸盐,利用其与锂盐的协同作用,能够有效提升电池在高电压的循环稳定性。

### 发明内容

[0005] 为解决现有技术大多采用有机添加剂存在的技术问题,本发明提供了一种四氟硼酸盐的应用,旨在通过该无机添加剂,提升锂离子电池的电学性能,特别是在高电压下的性能。

[0006] 本发明第二目的在于,提供一种添加有所述的四氟硼酸盐的复合电解液;此外,本发明还公开了所述的复合电解液的制备方法。

[0007] 本发明第三目的在于,提供一种添加有所述的四氟硼酸盐的复合正极材料;此外,本发明还公开了所述的复合正极材料的制备方法。

[0008] 一种四氟硼酸盐的应用,作为成膜添加剂,添加至锂离子电池的电解液和/或正极材料中,用于制备锂离子电池。

[0009] 作为优选,所述的应用,作为成膜添加剂,用于在正极表面形成保护膜,用于提升得到的锂离子电池在截至电压4.3~5V的循环稳定性。本发明发现,采用所述的无机成膜添加剂,可以有利于提升得到的锂离子电池在所述的高压条件下的电学性能。

[0010] 本发明中,所述的应用,具体可具有三种优选的实施方式:方式A:将所述的四氟硼酸盐添加至电解液中;方式B:将所述的四氟硼酸盐添加至正极材料中;方式C:将所述的四氟硼酸盐添加至电解液和正极材料中。

[0011] 相对现有技术,本发明提供了一种提高锂离子电池高电压性能的方法,通过向碳酸酯电解液中加入四氟硼酸盐作为添加剂得到高电压电解液或是对正极材料加入四氟硼酸盐混合得到混合高电压正极材料,可以有效提高锂离子电池在高电压下的循环稳定性,降低电池循环过程中阻抗,有效的保护正极材料的结构稳定性。

[0012] 作为优选,所述的应用,将所述的成膜添加剂添加至电解液中,所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种。本发明中,将所优选的四氟硼酸盐添加至电解液中,有助于在正极材料的表面形成保护层,进而有助于明显提升锂离子电池的电学性能。

[0013] 本发明中,在所述的电解液中添加所述的添加剂,可在锂离子电池的正极表面形成一层致密包覆膜,从而降低在循环过程中正极材料表面电化学活性,抑制电解液溶剂的氧化分解,稳定正极材料结构,提高高电压下锂离子电池的循环稳定性和减小循环过程中的阻抗。

[0014] 可向现有常规的电解液中添加本发明所述的成膜添加剂,达到提升组装得到的锂离子电池在高压条件下的电学性能的目的。

[0015] 作为优选,所述的电解液为碳酸酯电解液。

[0016] 所述的电解液包含溶剂和无机导电锂盐。

[0017] 所述的溶剂包含线性碳酸酯和环状碳酸酯。

[0018] 所述线性碳酸酯包括碳酸甲乙酯,氟代碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲丙酯,碳酸三乙酯和氟代碳酸二甲酯中的一种或多种;所述环状碳酸酯为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯或者氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种。

[0019] 所述线性碳酸酯和环状碳酸酯的质量比为1:5~5:1。

[0020] 所述的无机导电锂盐包括六氟磷酸锂、氟代草酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中一种。

[0021] 作为优选,所述的应用,所述的四氟硼酸盐占电解液总质量(添加四氟硼酸盐的电解液)分数的0.1~3%;优选为0.2~2%。研究发现,功能添加剂的使用的含量过高,会增加电解液的不稳定性,使用的含量过低,不能形成有效的保护膜层。

[0022] 所述无机锂盐浓度为0.6mol/L~1.6mol/L;进一步优选为0.8mol/L~1.2mol/L。

[0023] 作为优选,所述的应用,将添加有四氟硼酸盐的电解液以钴酸锂材料、富锂锰尖晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中至少一种为正极活性材料的锂离子电池的电解液,组装成锂离子电池;所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ 。

[0024] 本发明方式B中,将所述的成膜添加剂添加至正极材料中;所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸锂、四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种。本发明独创性地提出,在正极材料中添加四氟硼酸盐,达到形成保护膜,提升得到的锂离子电池在高压条件下的电学性能。

[0025] 作为优选,所述的应用,将所述的成膜添加剂添加至正极活性材料中,得到所述的正极材料;所述的四氟硼酸盐占正极材料总重量的0.1%~2.5%;进一步优选为0.5~2%。

[0026] 优选地,所述的正极活性材料为钴酸锂材料、富锂锰尖晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中的一种;所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ 。

[0027] 本发明还提供了一种提升锂离子电池在高压性能的复合电解液,包含四氟硼酸盐、溶剂和无机导电锂盐。

[0028] 所述的溶剂和无机导电锂盐可为锂离子电学领域技术人员所熟知的物料。

[0029] 作为优选,所述的复合电解液中,所述的四氟硼酸盐为所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四氟硼酸四甲基铵、四氟硼酸四乙基铵、四氟硼酸四丁基铵、四氟硼酸硝中的至少一种。

[0030] 优选地,所述的复合电解液中,所述的溶剂包含线性碳酸酯和环状碳酸酯;

[0031] 所述线性碳酸酯包括碳酸甲乙酯,氟代碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲丙酯,碳酸三乙酯和氟代碳酸二甲酯中的一种或多种;所述环状碳酸酯为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯或者氟代碳酸乙烯酯中的一种或多种。

[0032] 优选地,所述的复合电解液中,所述线性碳酸酯和环状碳酸酯的质量比为1:5~5:1。

[0033] 优选地,所述的复合电解液中,所述的无机导电锂盐包括六氟磷酸锂、氟代草酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中一种。

[0034] 优选地,所述的复合电解液中,所述的四氟硼酸盐占复合电解液的质量分数的0.1~3%,进一步优选为0.2~2%.;所述无机锂盐浓度为0.6mol/L~1.6mol/L;进一步优选为0.8~1.2mol/L;余量为溶剂。

[0035] 本发明还公开了所述的复合电解液的制备方法,将无机导电锂盐分散至溶剂中,进行预处理,得基础电解液;向基础电解液中投加所述成膜添加剂,得所述的锂离子电池电解液;

[0036] 预处理方法为:将溶剂和无机导电锂盐搅拌均匀;

[0037] 预处理过程均在20~40℃下进行;

[0038] 预处理过程的搅拌速度均为500~1800r/s;

[0039] 预处理时间为1~5小时。

[0040] 本发明还公开了一种提升锂离子电池在高压性能的复合正极材料,包含四氟硼酸盐和正极活性材料。

[0041] 作为优选,所述的复合正极材料中,所述的四氟硼酸盐为四氟硼酸锂、四氟硼酸钠、四氟硼酸钾、四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸铵、四氟硼酸银、四四氟硼酸四甲基铵、四四氟硼酸四乙基铵、四四氟硼酸四丁基铵、四四氟硼酸硝中的至少一种。

[0042] 作为优选,所述的复合正极材料中,所述的正极活性材料为钴酸锂材料、富锂锰尖

晶石材料、镍锰酸锂材料、三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 中的一种；所述的三元材料中的 $x+y+z=1$ ；

[0043] 作为优选,所述的复合正极材料中,所述的四氟硼酸盐占正极材料总重量的0.1%~2.5%。

[0044] 所述的复合正极材料中,还包含锂离子电池中允许添加的添加成分,所述的添加成分优选为导电剂和粘接剂等成分。

[0045] 所述的导电剂、粘接剂均可选用现有常规物料。

[0046] 本发明还公开了所述的复合正极材料的制备方法,将正极活性材料与四氟硼酸盐进行混合,用研钵进行有效分散,得到初步混合物料；

[0047] 将混合物料溶于有机试剂,在常温下进行超声处理；

[0048] 将超声处理后的混合物在一定温度下进行搅拌分散一段时间；

[0049] 将分散后的物料在一定温度下进行烘干一段时间,得到混合高电压正极材料；

[0050] 所述有机试剂包括甲醇、乙醇、丁醇中的一种；进一步优选为乙醇；

[0051] 所述超声时间为2~5h；

[0052] 所述搅拌时间为6-12h,所述搅拌速度为600~1800r/s；

[0053] 所述烘干条件为真空环境；

[0054] 所述烘干温度为40-120℃,所述烘干时间为6-24h。

[0055] 本发明方法,能够有效提高锂离子电池在高电压下的循环稳定性,降低电池循环过程中阻抗,有效的保护正极材料的结构稳定性。特别适用于充电电压在4.3~5V区间内的锂离子电池。

[0056] 本发明通过添加四氟硼酸盐作为成膜添加剂所制得的高电压电解液(复合电解液)以及对正极材料进行四氟硼酸盐混合所得混合高电压正极材料(复合正极材料),在3~5V电压范围内充放电循环过程中,能够在锂离子电池正极材料表面形成正极保护膜,该保护膜具有致密、均匀、稳定以及阻抗低等特点,降低正极表面电化学活性,抑制电解液溶剂的氧化分解,稳定正极表面结构,减少正极材料中金属离子的溶出,使在3~5V下的锂离子电池循环性能得到提升。

[0057] 本发明的技术方案带来的有益效果：

[0058] 1) 本发明提供了一种提高锂离子电池高电压性能的方法,通过向电解液中添加本发明所述四氟硼酸盐作为添加剂得到高电压电解液或者通过对正极进行四氟硼酸盐混合得到混合高电压正极材料,可以有效改善锂离子电池在高电压下的循环稳定性,减小循环过程中电池的阻抗,在正极表面形成均匀的保护膜,保持正极材料结构的稳定。

[0059] 2) 本发明通过向电解液中添加四氟硼酸盐作为添加剂或对正极进行四氟硼酸盐混合,其制备方法简单,所需四氟硼酸盐量小,安全可靠。

[0060] 本发明的制备方法重复性好、可操作性强、环境友好、成本低廉,具有广阔的工业化应用前景。

## 附图说明

[0061] 【图1】为实施例1制得的高电压电解液以及对比例1组装电池的循环图；

[0062] 【图2】为实施例1制得的高电压电解液以及对比例1组装电池1圈、100圈、200圈、

300圈放电曲线图；

[0063] 【图3】为实施例6制得的混合正极材料以及对比例2的循环图；

### 具体实施方式

[0064] 以下实施例旨在对本发明内容做进一步详细说明；而本发明权利要求的保护范围不受实施例限制。

[0065] 循环性能以及电学性能的测试方法：测试采用LAND电池测试柜进行测量，放电截至电压为3V，充电截止电压为4.3~5V，采用恒流测试，1C=160~200mAh/g。

[0066] 实施例1

[0067] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按质量比1:1:1在含氩气手套箱中混合预处理；

[0068] (2) 将无机导电锂盐LiPF<sub>6</sub>加入到步骤(1)得到的混合溶剂中，锂盐浓度控制为1mol/L，在室温下搅拌2小时，得到基础电解液；

[0069] (3) 加入质量分数为0.5%KBF<sub>4</sub>到步骤(2)所得基础电解液中，得到高电压电解液；

[0070] (4) 将步骤(3)所得高电压电解液加入到钴酸锂电池中，在高电压下循环。

[0071] 组装电池循环300圈放电比容量仍可保持在85%，表现出了良好的长循环稳定性能。

[0072] 实施例2

[0073] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按体积比1:1:1在含氩气手套箱中混合预处理；

[0074] (2) 将无机导电锂盐LiPF<sub>6</sub>加入到步骤(1)得到的混合溶剂中，锂盐浓度控制为1mol/L，在室温下搅拌2小时，得到基础电解液；

[0075] (3) 加入质量分数为1%KBF<sub>4</sub>到步骤(2)所得基础电解液中，得到高电压电解液；

[0076] (4) 将步骤(3)所得高电压电解液加入到钴酸锂电池中，在高电压下循环。

[0077] 组装电池循环300圈放电比容量仍可保持在83.6%，表现出了良好的长循环稳定性能。

[0078] 实施例3

[0079] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按质量比1:1:1在含氩气手套箱中混合预处理；

[0080] (2) 将无机导电锂盐LiPF<sub>6</sub>加入到步骤(1)得到的混合溶剂中，锂盐浓度控制为1mol/L，在室温下搅拌2小时，得到基础电解液；

[0081] (3) 加入质量分数为0.5%NaBF<sub>4</sub>到步骤(2)所得基础电解液中，得到高电压电解液；

[0082] (4) 将步骤(3)所得高电压电解液加入到钴酸锂电池中，在高电压下循环。

[0083] 组装电池循环300圈放电比容量仍可保持在84.1%，表现出了良好的长循环稳定性能。

[0084] 实施例4

[0085] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按质量比1:1:1在含氩气手套箱中混合预处理；



[0086] (2) 将无机导电锂盐 $\text{LiPF}_6$ 加入到步骤(1)得到的混合溶剂中, 锂盐浓度控制为 $1\text{mol/L}$ , 在室温下搅拌2小时, 得到基础电解液;

[0087] (3) 加入质量分数为 $0.5\%$   $\text{LiBF}_4$ 到步骤(2)所得基础电解液中, 得到高电压电解液;

[0088] (4) 将步骤(3)所得高电压电解液加入到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 电池中, 在高电压下循环。

[0089] 组装电池循环300圈放电比容量仍可保持在 $84.6\%$ , 表现出了良好的长循环稳定性能。

[0090] 实施例5

[0091] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按质量比 $3:5:2$ 在含氩气手套箱中混合预处理;

[0092] (2) 将无机导电锂盐 $\text{LiPF}_6$ 加入到步骤(1)得到的混合溶剂中, 锂盐浓度控制为 $1\text{mol/L}$ , 在室温下搅拌2小时, 得到基础电解液;

[0093] (3) 加入质量分数为 $1\%$   $\text{NaBF}_4$ 到步骤(2)所得基础电解液中, 得到高电压电解液;

[0094] (4) 将步骤(3)所得高电压电解液加入到钴酸锂电池中, 在高电压下循环。

[0095] 组装电池循环300圈放电比容量仍可保持在 $84.3\%$ , 表现出了良好的长循环稳定性能。

[0096] 实施例6

[0097] (1) 称取 $0.05\text{g}$   $\text{KBF}_4$ 与 $9.95\text{g}$   $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , 将二者进行混合, 用研钵研磨 $1\text{h}$ , 得到初步混合物料;

[0098] (2) 将混合物料加入到乙醇溶液中, 在常温下进行超声处理 $2\text{h}$ ;

[0099] (3) 将步骤(2)所得物料进行搅拌, 搅拌时间为 $8\text{h}$ , 搅拌速度为 $1000\text{r/s}$ ;

[0100] (4) 将步骤(3)所得物料在真空烘箱中进行烘干, 温度为 $80^\circ\text{C}$ , 时间为 $8\text{h}$ , 得到混合高电压正极材料。

[0101] 组装电池循环200圈放电比容量仍可保持在 $85.4\%$ , 表现出了良好的长循环稳定性能。

[0102] 实施例7

[0103] (1) 称取 $0.1\text{g}$   $\text{KBF}_4$ 与 $9.9\text{g}$   $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , 将二者进行混合, 用研钵研磨 $1\text{h}$ , 得到初步混合物料;

[0104] (2) 将混合物料加入到乙醇溶液中, 在常温下进行超声处理 $2\text{h}$ ;

[0105] (3) 将步骤(2)所得物料进行搅拌, 搅拌时间为 $8\text{h}$ , 搅拌速度为 $1000\text{r/s}$ ;

[0106] (4) 将步骤(3)所得物料在真空烘箱中进行烘干, 温度为 $100^\circ\text{C}$ , 时间为 $8\text{h}$ , 得到混合高电压正极材料。

[0107] (5) 将所得混合高电压正极材料组装电池, 在高电压下循环。

[0108] 组装电池循环200圈放电比容量仍可保持在 $85.5\%$ , 表现出了良好的长循环稳定性能。

[0109] 实施例8

[0110] (1) 称取 $0.05\text{g}$   $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 与 $9.95\text{g}$   $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , 将二者进行混合, 用研钵研磨 $1\text{h}$ , 得到初步混合物料;

- [0111] (2) 将混合物料加入到乙醇溶液中,在常温下进行超声处理2h;
- [0112] (3) 将步骤(2)所得物料进行搅拌,搅拌时间为8h,搅拌速度为1000r/s;
- [0113] (4) 将步骤(3)所得物料在真空烘箱中进行烘干,温度为80℃,时间为8h,得到混合高电压正极材料。
- [0114] 组装电池循环200圈放电比容量仍可保持在85.1%,表现出了良好的长循环稳定性。
- [0115] 对比例1
- [0116] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按体积比1:1:1在含氩气手套箱中混合纯化;
- [0117] (2) 将无机导电锂盐LiPF<sub>6</sub>加入到步骤(1)得到的混合溶剂中,锂盐浓度控制为1mol/L,在室温下搅拌3小时,得到基础电解液;
- [0118] (3) 用(2)所得基础电解液作为钴酸锂电池的电解液,组装电池,在高电压下循环。
- [0119] 组装电池循环300圈放电比容量只保持在68.9%,表现出了较差的循环性能。
- [0120] 对比例2
- [0121] (1) 将环状碳酸酯(EC)以及线性碳酸酯碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按体积比1:1:1在含氩气手套箱中混合纯化;
- [0122] (2) 将无机导电锂盐LiPF<sub>6</sub>加入到步骤(1)得到的混合溶剂中,锂盐浓度控制为1mol/L,在室温下搅拌3小时,得到基础电解液;
- [0123] (3) 用(2)所得基础电解液作为未做包覆掺杂的镍钴锰三元电池的电解液,组装电池,在高电压下循环。
- [0124] 组装电池循环200圈放电比容量只保持在71.7%,表现出了较差的循环性能。

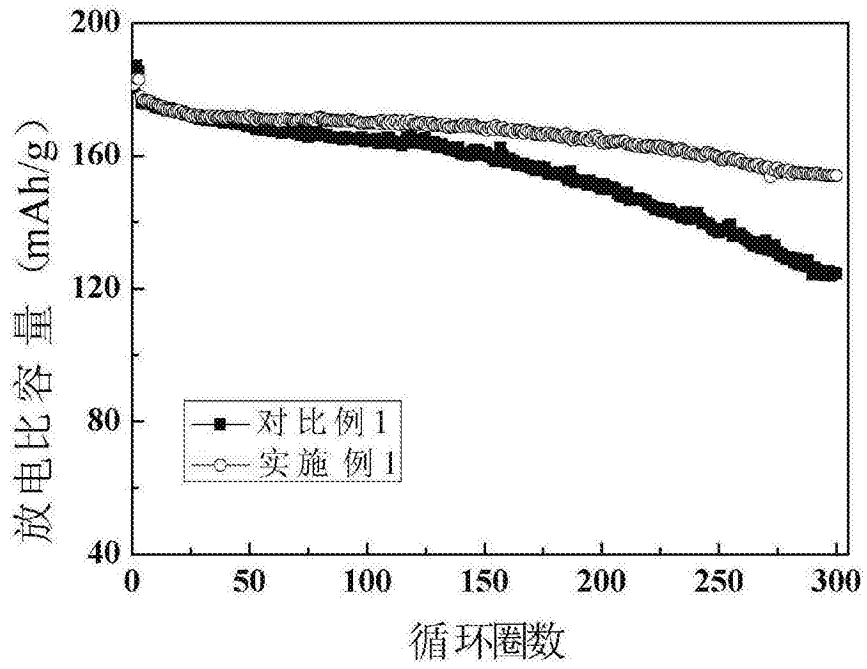


图1

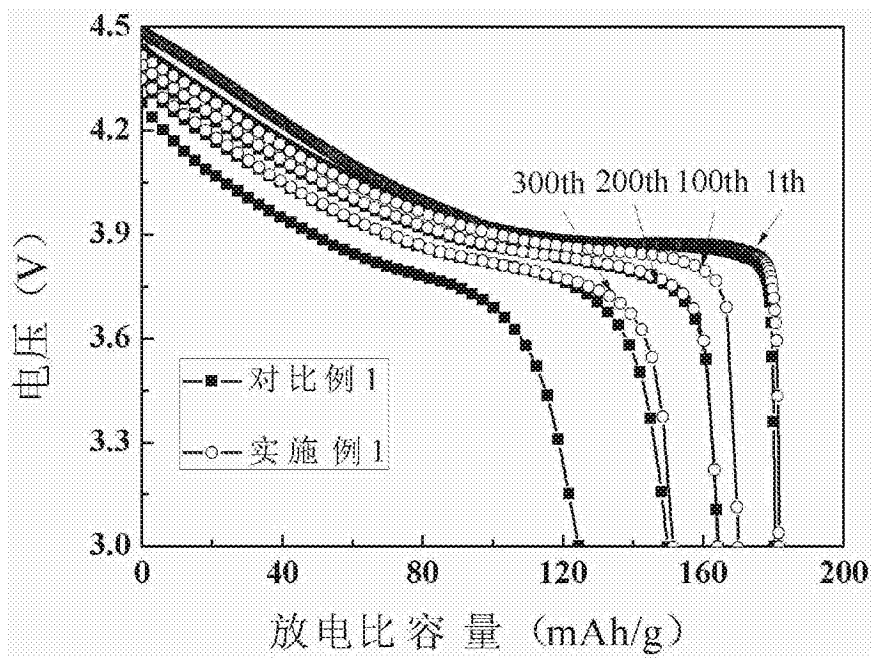


图2

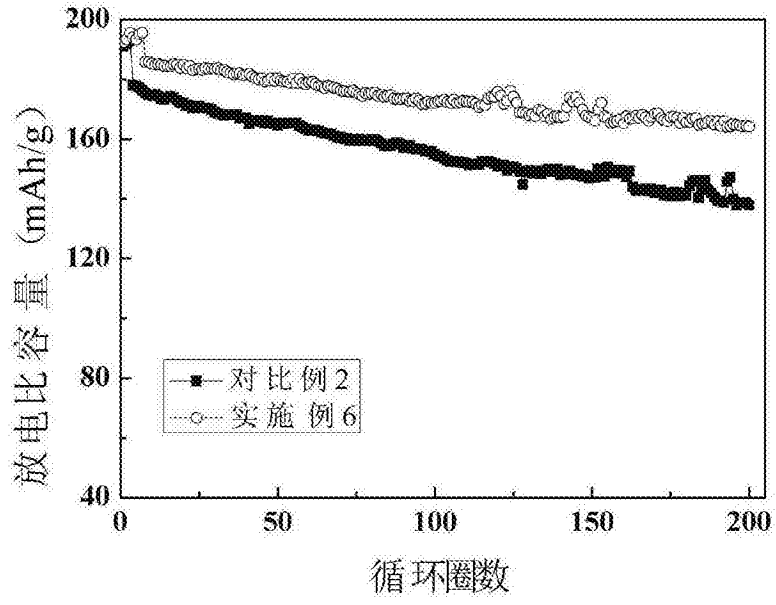


图3