



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118136958 A

(43) 申请公布日 2024.06.04

(21) 申请号 202410199174.9

(22) 申请日 2024.02.22

(71) 申请人 成都钠诚新能科技有限公司

地址 610000 四川省成都市高新区益州大道中段722号5栋7楼711号

(72) 发明人 李晶 李恩民 谢科予 腾进哈
唐鑫 张开波 赵晓东

(74) 专利代理机构 北京云嘉湃富知识产权代理有限公司 11678

专利代理师 刘士畅

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

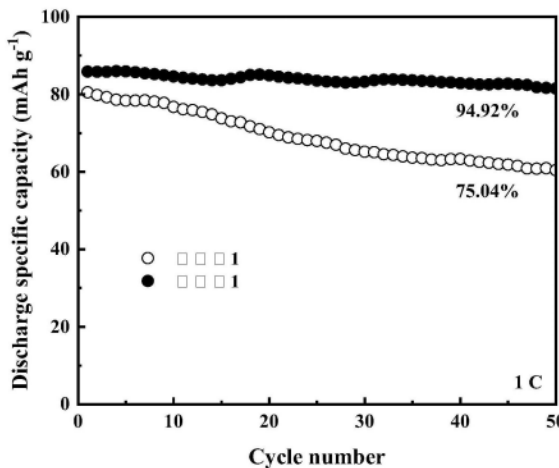
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

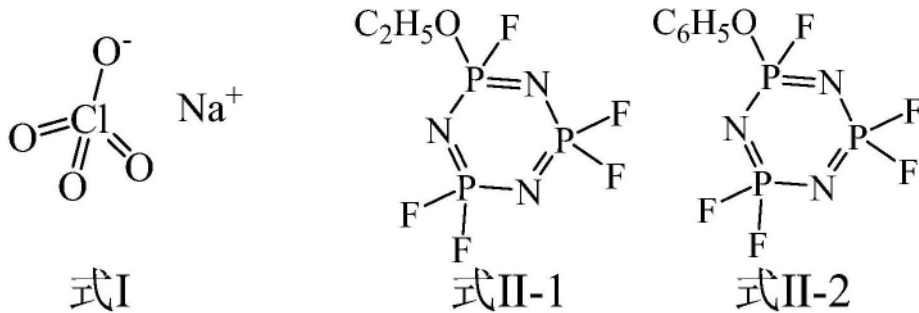
一种双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池,由一定量的钠盐和有机溶剂混合均匀形成基础电解液,然后在此基础电解液中引入不同质量分数的高氯酸钠和含氟环三磷腈化合物形成双添加剂电解液,其中钠盐质量分数为10-15%,高氯酸钠质量分数为0.3%-0.7%,含氟环磷腈化合物组合质量分数为1%-8%;所述双添加剂协同作用可同时改善电池阴极和阳极固体电解质界面稳定性,在电极材料表面形成稳定的SEI和CEI,从而提高电池循环、倍率、容量等电化学性能,并且该双添加剂钠离子电池电解液有很好的阻燃效果,可提高电池的安全性能。



1. 一种双添加剂钠离子电池电解液,其特征在于:所述双添加剂钠离子电池电解液包括钠盐、有机溶剂、高氯酸钠添加剂和含氟环三磷腈化合物添加剂,所述高氯酸钠添加剂如下式I所示,所述含氟环三磷腈化合物添加剂如下式II中任意一种:



2. 根据权利要求1所述的双添加剂钠离子电池电解液,其特征在于,所述高氯酸钠添加剂在电解液中的质量百分比含量为0.3%-0.7%。

3. 根据权利要求1所述的双添加剂钠离子电解液,其特征在于,所述含氟环三磷腈化合物添加剂在电解液中的质量百分比含量为1%-8%。

4. 根据权利要求1所述的双添加剂钠离子电解液,其特征在于,所述有机溶剂为碳酸酯类溶剂、醚类溶剂中的任意一种或至少两种的组合。

5. 根据权利要求4所述的双添加剂钠离子电解液,其特征在于,所述碳酸酯类溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的任意一种或至少两种的组合;

所述醚类溶剂包括四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的任意一种或至少两种组合。

6. 根据权利要求1所述的双添加剂钠离子电解液,其特征在于,所述钠盐为NaPF₆、NaBF₄、NaOTf、NaFSI、NaTFSI中的任意一种或至少两种组合。

7. 一种钠离子电池,其特征在于,所述钠离子电池包括正极、负极、隔膜及权利要求1-6中任一项所述的双添加剂钠离子电池电解液。

8. 根据权利要求7所述的钠离子电池,其特征在于,所述的正极材料为氧化物类正极材料、聚阴离子类正极材料、普鲁士蓝正极材料中的任意一种。

9. 根据权利要求7所述的钠离子电池,其特征在于,所述的负极材料为硬碳、软碳、钠金属中的任意一种。

10. 根据权利要求7所述的钠离子电池,其特征在于,所述的隔膜为玻璃纤维隔膜、陶瓷隔膜中的任意一种。

一种双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,更具体的说是涉及一种双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池。

背景技术

[0002] 随着人们对钠离子电池的深入研究,钠离子电池越来越多的潜在优势被发掘,使得钠离子电池有望在未来电池市场占据有利地位。相对于锂离子电池而言,钠离子电池有着与锂离子电池相似的工作原理,并且钠资源丰富、分布范围广、成本低廉,可使用更为廉价的铝箔负极集流体等诸多优势受到人们的广泛关注。然而,钠离子电池电解液与电极界面的相容性差严重阻碍了钠离子电池的发展。因此,目前需要一种能改善电池电极界面稳定性能的电解液,从而改善电池循环、倍率、容量、等电化学性能。

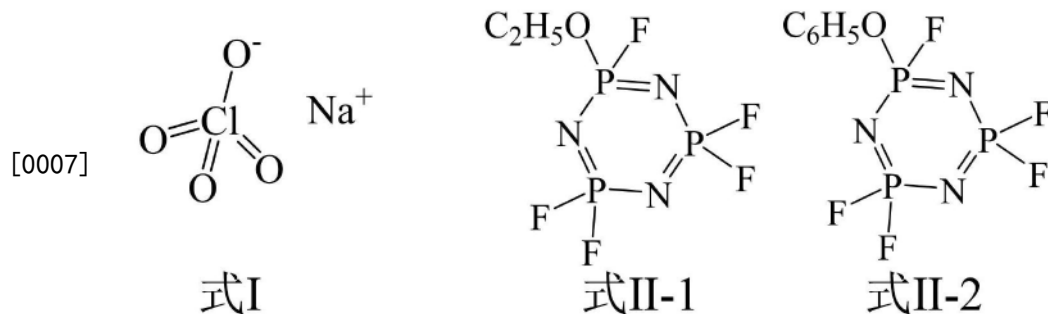
发明内容

[0003] 基于以上问题,本发明提供了一种双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池,以期解决背景技术中相关问题。

[0004] 本发明通过以下技术方案来实现上述目的:

[0005] 本实施例的目的之一是提供一种双添加剂钠离子电池电解液,所述钠离子电池电解液包括钠盐、有机溶剂、高氯酸钠添加剂和含氟环三磷腈化合物添加剂。

[0006] 所述高氯酸钠添加剂和含氟环三磷腈化合物添加剂的结构式分别如下式I、式II所示:



[0008] 在本发明中高氯酸钠添加剂和含氟环三磷腈化合物添加剂配合作为双添加剂,二者协同作用可同时改善电池阴极和阳极固体电解质界面稳定性,在电极材料表面形成稳定的SEI和CEI,从而提高钠离子电池循环、倍率、容量等电化学性能。

[0009] 优选地,所述高氯酸钠添加剂在电解液中的质量百分比含量为0.3%-0.7%,例如0.3%、0.4%、0.5%、0.6%或0.7%。

[0010] 优选地,所述含氟环三磷腈化合物添加剂在电解液中的质量百分比含量为1%-8%,例如1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%或8%。

[0011] 优选地,所述有机溶剂为碳酸酯类溶剂、醚类溶剂中的任意一种或至少两种的组合。

[0012] 优选地,所述碳酸酯类溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0013] 优选地,所述醚类溶剂包括四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的任意一种或至少两种组合。

[0014] 优选地,所述钠盐为 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaOTf 、 NaFSI 、 NaTFSI 中的任意一种或至少两种组合。

[0015] 优选地,所述钠盐在电解液中的质量分数为10-15%。

[0016] 本实施例的目的之二是,本发明还提供了一种钠离子电池,包括正极、负极、隔膜以及如上所述的钠离子电池电解液。

[0017] 在本发明中,所述正极和所述负极浸润在所述双添加剂钠离子电池电解液,以隔膜分隔开。

[0018] 优选地,所述的正极材料为氧化物类正极材料、聚阴离子类正极材料、普鲁士蓝正极材料中的任意一种。

[0019] 优选地,所述的负极材料为硬碳、软碳、钠金属片中的任意一种。

[0020] 优选地,所述的隔膜为玻璃纤维隔膜、陶瓷隔膜中的任意一种。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 本发明提供一种双添加剂钠离子电池电解液,通过引入高氯酸钠添加剂和含氟环三磷腈化合物添加剂,二者协同作用,重构了电解液中钠离子的溶剂化结构,使其在电极材料表面形成稳定的SEI和CEI,从而抑制电解液的分解,提升钠离子电池的循环、倍率、容量、等电化学性能,并且所述的双添加剂钠离子电池电解液有很好的阻燃效果,可提高电池的安全性能。

附图说明

[0023] 为了更清楚的说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述所需要使用的附图做简单地介绍,显而易见,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1为本发明实施例1中的电解液组装的NFP扣式电池与对照例1中电解液组装成的NFP扣式电池在1C下的循环曲线;

[0025] 图2为本发明实施例2中的电解液组装的NFP扣式电池与对照例2中电解液组装成的NFP扣式电池在不同电流密度下的倍率性能;

[0026] 图3为本发明实施例3中的电解液组装的HC扣式电池与对照例3中电解液组装成的HC扣式电池在 100mA g^{-1} 电流密度下的循环曲线;

[0027] 图4为本发明实施例4中的电解液组装的HC扣式电池与对照例4中电解液组装成的HC扣式电池在不同电流密度下的倍率性能;

[0028] 图5为本发明实施例5中的电解液组装的NFP||HC软包电池与对照例5中电解液组装成的NFP||HC软包电池在1C下的循环曲线;

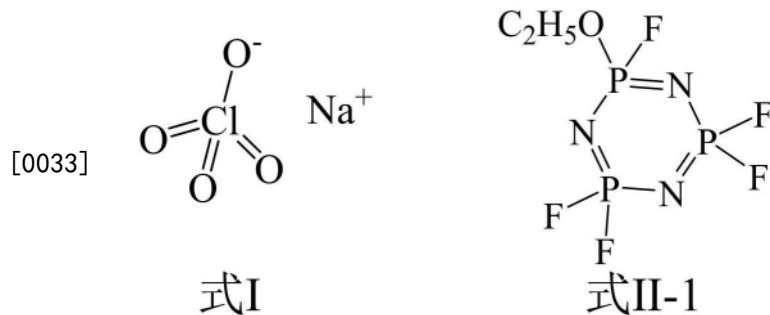
[0029] 图6为本发明实施例1中的电解液与对照例1中电解液的可燃性实验图。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,并不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域的普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的其他所用实施例,都属于本发明的保护范围。

[0031] 本发明实施例中及对比例中,制备双添加剂钠离子电池电解液及钠离子电池所用的主要物料如下:

[0032] 添加剂A:高氯酸钠(式I);添加剂B:乙氧基(五氟)环三磷腈(式II-1);



[0034] 有机溶剂:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC);

[0035] 钠盐:NaPF₆;

[0036] 钠离子电池正极:Na₃Fe₂(PO₄)₂P₂O₇(NFP);

[0037] 钠离子电池负极:硬碳(HC)、钠金属片;

[0038] 钠离子电池隔膜:玻璃纤维隔膜、陶瓷隔膜。

[0039] 实施例1:

[0040] 在充氩气的手套箱中(H₂O, O₂<0.01ppm)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的NaPF₆盐于其中,待容器中温度冷却到室温后再加入质量分数为0.5%的添加剂A和质量分数为5%添加剂B,充分搅拌24h。

[0041] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述实施例1配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式NFP半电池,在1C倍率下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0042] 实施例2:

[0043] 在充氩气的手套箱中(H₂O, O₂<0.01ppm)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的NaPF₆盐于其中,待容器中温度冷却到室温后再加入质量分数为0.5%的添加剂A和质量分数为5%添加剂B,充分搅拌24h。

[0044] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述实施例2配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式NFP半电池,在不同电流密度下使用新威电池测试系统进行倍率充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0045] 实施例3:

[0046] 在充氩气的手套箱中(H₂O, O₂<0.01ppm)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的NaPF₆盐于其中,待容器中温度冷却到室温后再加入质量分数为0.5%的添加剂A和质量分数为5%添加剂B,充分搅拌24h。

[0047] 将HC、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述实施例3配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式HC半电池,在 100mA g^{-1} 电流密度下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为0.01-2.5V。

[0048] 实施例4:

[0049] 在充氩气的手套箱中($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 0.01\text{ppm}$)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解 1.0mol/L 的 NaPF_6 盐于其中,待容器中温度冷却到室温后再加入质量分数为0.5%的添加剂A和质量分数为5%添加剂B,充分搅拌24h。

[0050] 将HC、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述实施例4配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式HC半电池,在不同电流密度下使用新威电池测试系统进行倍率充放电测试,电压区间为0.01-2.5V。

[0051] 实施例5:

[0052] 在充氩气的手套箱中($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 0.01\text{ppm}$)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解 1.0mol/L 的 NaPF_6 盐于其中,待容器中温度冷却到室温后再加入质量分数为0.5%的添加剂A和质量分数为5%添加剂B,充分搅拌24h。

[0053] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照93:3.5:3.5的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。将HC、乙炔黑、PVDF按照93:3.5:3.5的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以NFP电极片作为正极,HC电极片作为负极,电解液为上述实施例5配置电解液,隔膜为陶瓷隔膜组装成软包电池,在1C倍率下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0054] 对照例1:

[0055] 在充氩气的手套箱中($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 0.01\text{ppm}$)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解 1.0mol/L 的 NaPF_6 盐于其中,充分搅拌24h。

[0056] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述对照例1配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式NFP半电池,在1C倍率下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0057] 对照例2:

[0058] 在充氩气的手套箱中($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 0.01\text{ppm}$)完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解 1.0mol/L 的 NaPF_6 盐于其中,充分搅拌24h。

[0059] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述对照例2配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式NFP半电池,在不同电流密度下使用新威电池测试系统进行倍率充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0060] 对照例3:

[0061] 在充氩气的手套箱中 ($H_2O, O_2 < 0.01\text{ppm}$) 完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的 $NaPF_6$ 盐于其中,充分搅拌24h。

[0062] 将HC、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述对照例3配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式HC半电池,在 100mA g^{-1} 电流密度下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为0.01-2.5V。

[0063] 对照例4:

[0064] 在充氩气的手套箱中 ($H_2O, O_2 < 0.01\text{ppm}$) 完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的 $NaPF_6$ 盐于其中,充分搅拌24h。

[0065] 将HC、乙炔黑、PVDF按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以该材料作为正极,钠金属片作为负极,电解液为上述对照例4配置电解液,隔膜为玻璃纤维隔膜组装成扣式HC半电池,在不同电流密度下使用新威电池测试系统进行倍率充放电测试,电压区间为0.01-2.5V。

[0066] 对照例5:

[0067] 在充氩气的手套箱中 ($H_2O, O_2 < 0.01\text{ppm}$) 完成电解液的配置。将溶剂EC、DEC以体积比1:1均匀混合,然后溶解缓慢溶解1.0mol/L的 $NaPF_6$ 盐于其中,充分搅拌24h。

[0068] 将NFP、乙炔黑、PVDF按照93:3.5:3.5的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到正极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铝箔上,干燥后得到NFP正极材料。将HC、乙炔黑、PVDF按照93:3.5:3.5的质量比在N-甲基吡咯烷酮中充分混合,得到负极浆料。将浆料均匀的涂抹在在铜箔上,干燥后得到HC负极材料。以NFP电极片作为正极,HC电极片作为负极,电解液为上述对照例5配置电解液,隔膜为陶瓷隔膜组装成软包电池,在1C倍率下使用新威电池测试系统进行充放电测试,电压区间为1.5-3.5V。

[0069] 采用本实施例1的电解液组装成的NFP半电池与对照例1的电解液组装成的NFP半电池在1C倍率下循环50圈,如图1,实施例1容量保持率接近95%,而对照例1仅为75%,体现了发明所述电解液形成了稳定的CEI,明显改善了NFP半电池的循环性能。

[0070] 采用本实施例2的电解液组装成的NFP半电池与对照例2的电解液组装成的NFP半电池在不同电流密度下进行倍率测试,如图2,实施例2与对照例2在相同电流密度下克容量更高,体现了发明所述电解液有着更好钠离子转移动力学,倍率性能更好。

[0071] 采用本实施例3的电解液组装成的HC半电池与对照例3的电解液组装成的HC半电池在 100mA g^{-1} 电流密度下循环50圈,如图3,实施例3容量保持率比对照例3更高,体现了发明所述电解液形成了稳定的SEI,明显改善了HC半电池的循环性能。

[0072] 采用本实施例4的电解液组装成的HC半电池与对照例4的电解液组装成的HC半电池在不同流密度下进行倍率测试,如图4,实施例4与对照例4在相同电流密度下克容量更高,进一步说明了发明所述电解液有着更好钠离子转移动力学,倍率性能更好。

[0073] 采用本实施例5的电解液组装成的NFP||HC软包电池与对照例5的电解液组装成的NFP||HC软包电池在1C下循环500圈,如图5,实施例5容量保持率明显比对照例5更高,体现了发明所述电解液,在双添加剂协同作用下,明显改善了电池的循环性能。

[0074] 采用本实施例1与对照例1的电解液进行可燃性实验,如图6,可以看出,所述发明的电解液在接触火源时不会被点燃,而对照1电解液会被点燃,说明所述发明的电解液阻燃性很好,可提高钠离子电池的安全性能。

[0075] 因此,本发明的双添加剂电解液在对比例的基础上,进一步提升了电池的循环、倍率、容量和阻燃性等性能。

[0076] 综上所述,在本发明中高氯酸钠和含氟环三磷腈化合物配合作为双添加剂,二者协同作用可同时改善电池阴极和阳极固体电解质界面稳定性,在电极材料表面形成稳定的SEI和CEI,从而提高钠离子电池循环、倍率、容量等电化学性能,并且该双添加剂钠离子电池电解液有很好的阻燃效果,可提高电池的安全性能。

[0077] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

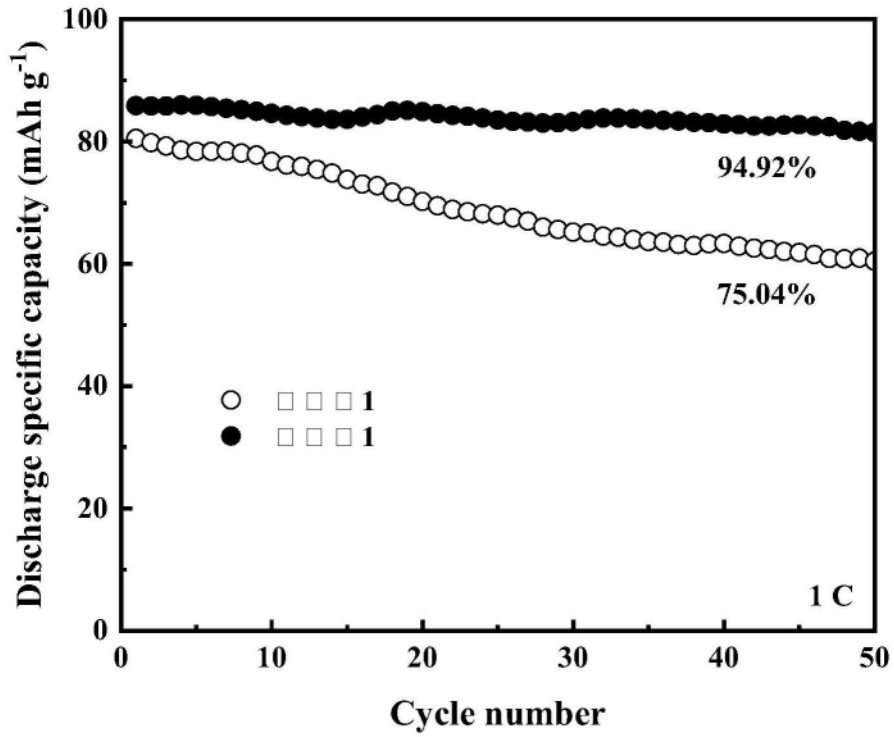


图1

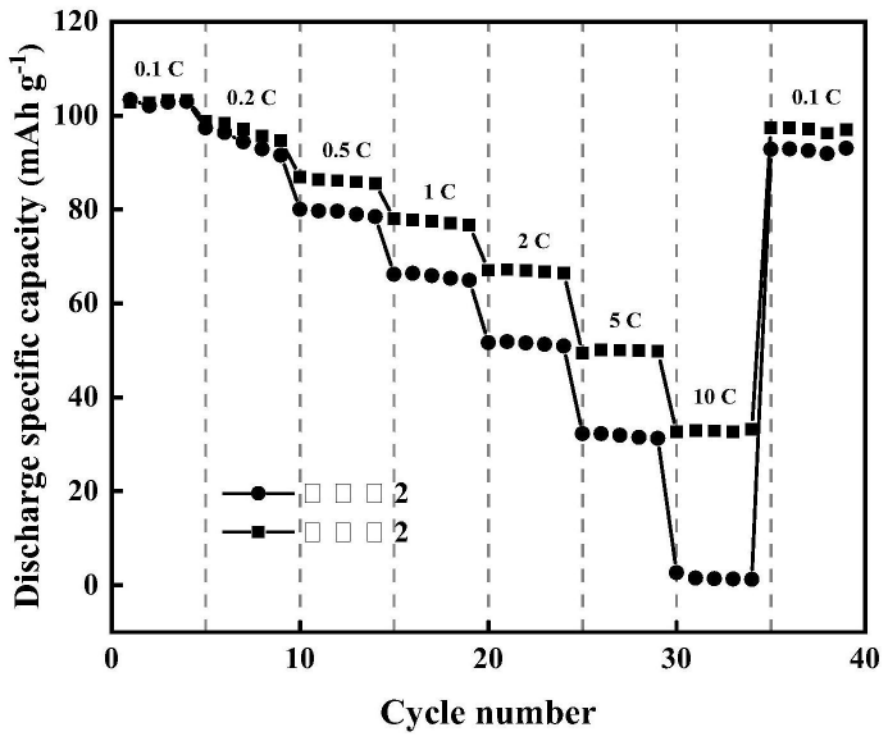


图2

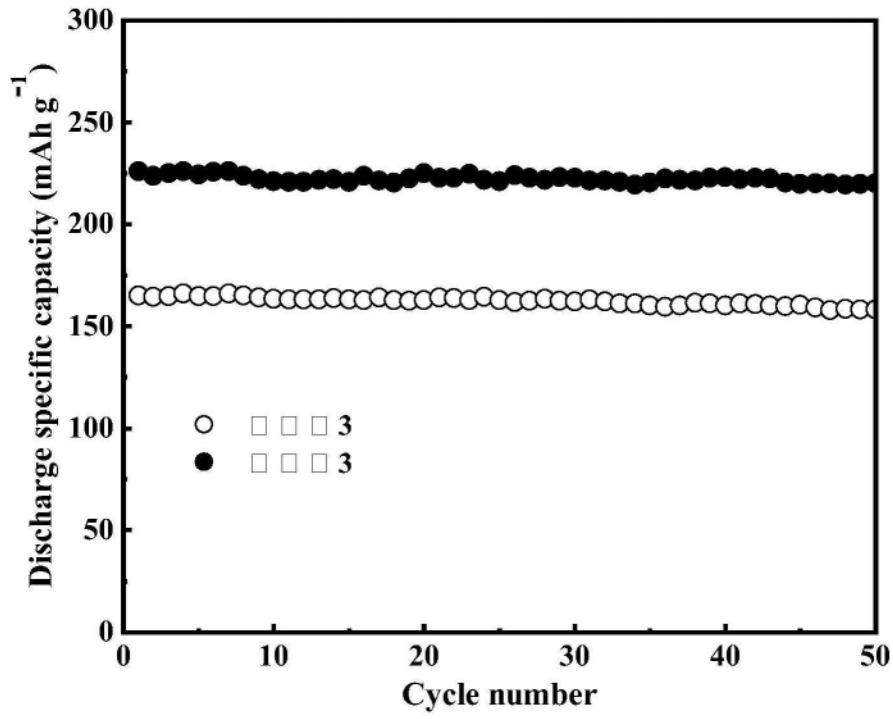


图3

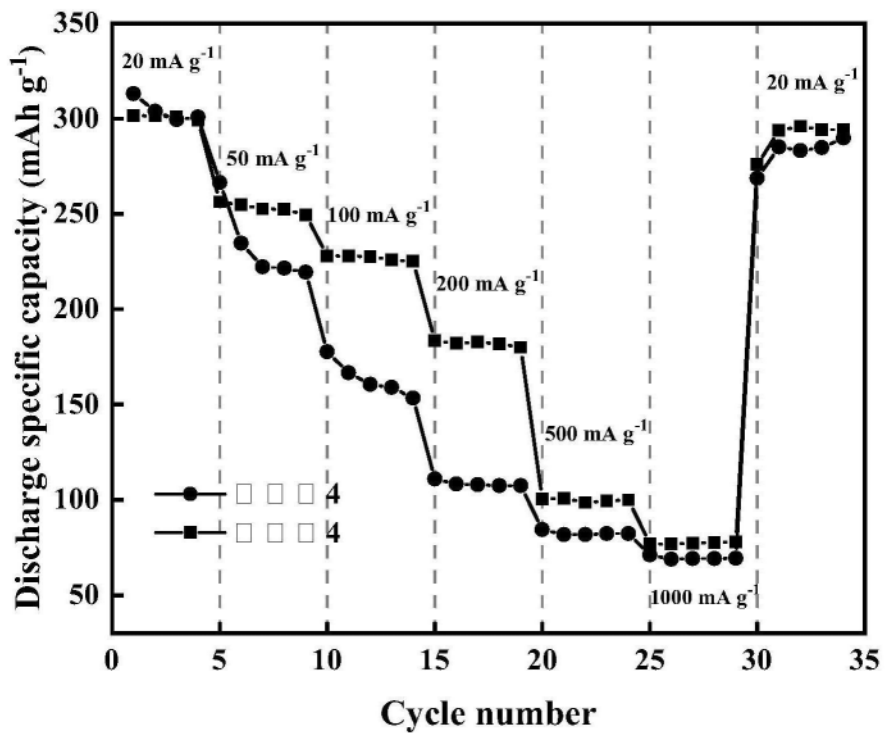


图4

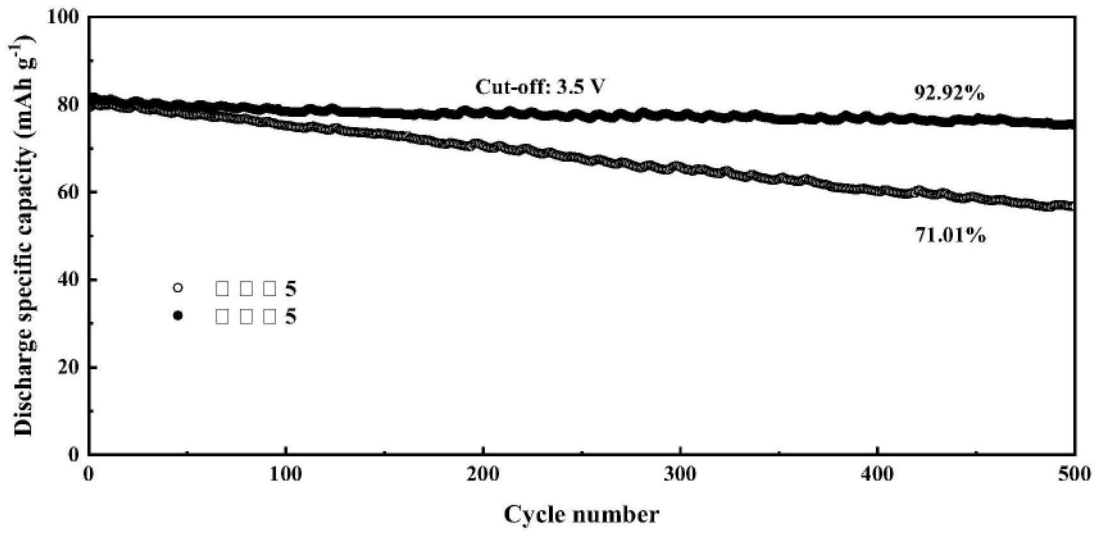


图5

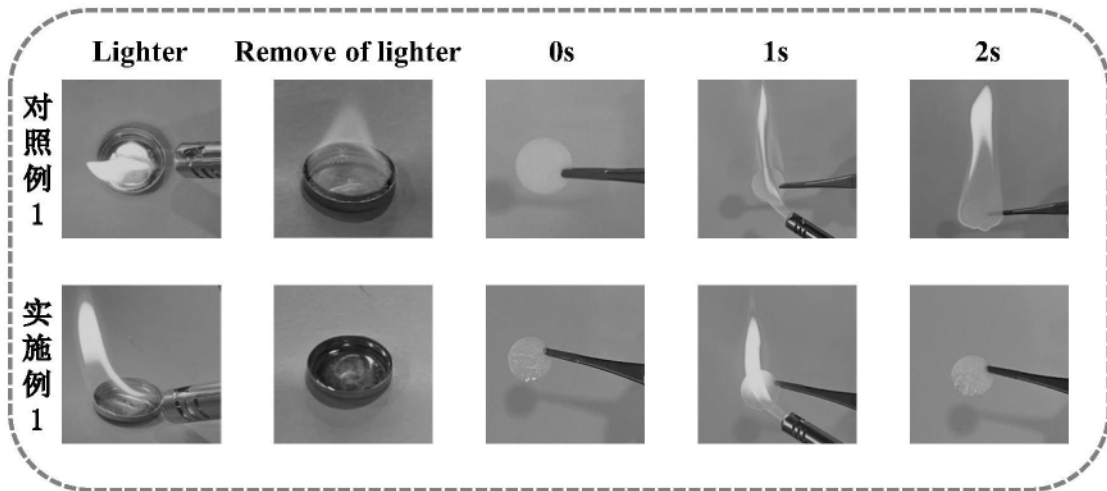


图6