



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115928011 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 07

(21) 申请号 202211670748.3

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.26

H01M 10/054 (2010.01)

(71) 申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72) 发明人 刘斌 刘兆林 陈阳 邹楠

(74) 专利代理机构 北京中创博腾知识产权代理
事务所(普通合伙) 11636

专利代理师 李艳艳

(51) Int. Cl.

G23C 14/06 (2006.01)

G23C 14/35 (2006.01)

G23C 14/54 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

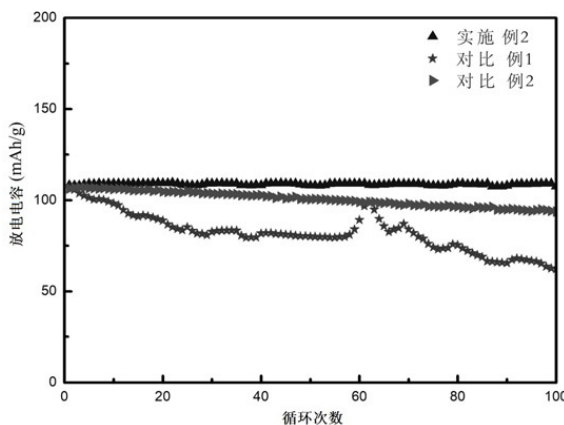
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种钠金属负极保护方法及电池

(57) 摘要

本发明涉及储能电池技术领域,具体涉及一种钠金属负极保护方法及电池,所述的保护方法为:以钠片为基片,保护层为靶材,利用真空磁控溅射工艺,通过调节沉积时间来控制金属钠表层保护层的沉积厚度,保护层的沉积厚度为100-500nm,在钠金属表层沉积上保护层,实现对钠金属负极的保护,所述保护层为含P-O键的无机钠盐。所述保护层选自偏磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六聚磷酸钠、多聚磷酸钠和磷酸钠中的任意一种。所述保护方法既能够抑制电解液和钠金属的接触,使得钠金属界面稳定性得到大幅度提升,又能够最小化降低保护层的加入带来的界面阻抗。



1. 一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,所述的保护方法为:以钠片为基片,保护层为靶材,利用真空磁控溅射工艺,在钠金属表层沉积上保护层,实现对钠金属负极的保护,所述保护层为含P-O键的无机钠盐。

2. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,所述保护层选自偏磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六聚磷酸钠、多聚磷酸钠和磷酸钠中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,所述保护层为偏磷酸钠。

4. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,利用真空磁控溅射工艺,通过调节沉积时间来控制金属钠表层保护层的沉积厚度,保护层的沉积厚度为100-500nm。

5. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,所述保护层为偏磷酸钠,偏磷酸钠的沉积厚度为200nm。

6. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,所述保护层为三聚磷酸钠,三聚磷酸钠的沉积厚度为100nm。

7. 根据权利要求1所述一种钠金属负极的保护方法,其特征在于,真空磁控溅射工艺条件为:氩气氛围下,压力-0.1Kpa,沉积速率为100nm/h。

8. 一种电池,其特征在于,所述的电池包括负极、正极、电解液和隔膜,所述的负极为权利要求1-7任意一项所述保护方法保护后的钠金属负极。

9. 根据权利要求8所述的一种电池,其特征在于,所述的电池为CR2032纽扣电池。

10. 根据权利要求8所述的一种电池,其特征在于,所述的正极中各组分质量比为 NaFePO_4 :SP:PVDF=96:2:2;电解液为1mol/L NaPF_6 溶解在DME中,隔膜为玻纤隔膜。

一种钠金属负极保护方法及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠金属负极保护方法及电池,属于储能电池技术领域。

背景技术

[0002] 电池工作过程中,金属锂负极表面会在充放电过程中产生枝晶,锂枝晶的生长威胁着锂金属电池的安全使用。同样的,金属钠作为负极时,由于钠的活性更高,循环过程中钠枝晶的形成会导致固体电解质界面膜的持续形成和破裂,进一步消耗金属钠和电解液。在不断循环中,“死钠”和固体电解质界面膜的堆积阻碍了有效钠离子的迁移,导致电池的极化增大、库伦效率低和循环稳定性差,并存在一定的安全隐患,阻碍了钠金属电池的实际应用。

[0003] 基于上述讨论,减少钠金属与电解液的副反应、抑制钠枝晶的生长、解决膨胀-收缩过程中导致的界面剥离和保护层破碎是实现钠金属负极商业化应用的必要条件。

[0004] 目前,现有技术中解决这些问题的工艺主要集中于电解液的优化、固态电解质膜(SEI膜)的修饰、隔膜的改进等方面。这些工艺虽然可以降低副反应,但这些工艺中使用的某些有机溶剂,如环氧树脂、萘、萘酚、聚丙烯酸、聚磷酸等,会与钠金属直接反应产生气泡,而聚环氧乙烷、聚离子液体等则无法与钠金属直接浸润,这些均会导致保护层成膜质量不佳或厚度不均一,进一步增加电池内部阻抗,进而影响电池循环稳定性能。

[0005] 另外,公开专利技术CN110993945A中公开了一种用于锂金属电池的负极保护材料和负极极片及其制备方法,公开专利技术CN112531145A中公开了一种钠金属负极保护层、钠金属负极及其制备方法与应用,但是这些电极保护方法中,都不可避免的需要使用高分子聚合物,虽然会对电极起到保护作用,但是同时也会导致电极的阻抗增大,在电池中的应用效果下降。

发明内容

[0006] 本发明针对目前现有的金属钠二次电池负极在充放电循环过程中,由于钠金属负极的高活性,使得钠金属界面不稳定,进而引起循环性能不佳、库伦效率较低、安全性差等问题,提供一种钠金属负极保护方法及电池,所述保护方法既能够抑制电解液和钠金属的接触,使得钠金属界面稳定性得到大幅度提升,又能够最小化降低保护层的加入带来的界面阻抗。

[0007] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种钠金属负极的保护方法,所述的保护方法为:以钠片为基片,保护层为靶材,利用真空磁控溅射工艺,在钠金属表层沉积上保护层,实现对钠金属负极的保护,所述保护层为含P-O键的无机钠盐。

[0008] 进一步的,所述保护层选自偏磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六聚磷酸钠、多聚磷酸钠和磷酸钠中的任意一种。

[0009] 优选的,所述保护层为偏磷酸钠。

[0010] 进一步的,利用真空磁控溅射工艺,通过调节沉积时间来控制金属钠表层保护层

的沉积厚度,保护层的沉积厚度为100-500nm。

[0011] 优选的,所述保护层为偏磷酸钠,偏磷酸钠的沉积厚度为200nm。

[0012] 优选的,所述保护层为三聚磷酸钠,三聚磷酸钠的沉积厚度为100nm。

[0013] 进一步的,真空磁控溅射工艺条件为:氩气氛围下,压力-0.1Kpa,沉积速率为100nm/h。

[0014] 本发明还公开了一种电池,所述的电池包括负极、正极、电解液和隔膜,所述的负极为本发明所述保护方法保护后的钠金属负极。

[0015] 进一步的,所述的电池为CR2032纽扣电池。

[0016] 进一步的,所述的正极中各组分质量比为NaFeP04:SP:PVDF=96:2:2;电解液为1mol/L NaPF6溶解在DME中,隔膜为玻纤隔膜。

[0017] 本发明的有益效果是:

1)本发明提供的钠金属负极的保护方法,通过真空磁控溅射工艺在钠金属表层沉积一层保护层。该工艺通过借助保护层优良的化学稳定性,有效的避免电解液和钠金属的直接接触,使得钠金属界面稳定性得到大幅度提升,进而提高电池电化学性能。

[0018] 2)本发明提供的钠金属负极的保护方法,通过真空磁控溅射工艺控制钠金属层保护层的沉积厚度,采用含P-O键的无机钠盐作为钠金属电极的保护层,既能够抑制电解液和钠金属的直接接触,又能够最小化降低保护层的加入带来的界面阻抗。

[0019] 3)本发明通过在钠金属表层沉积一层保护层,并通过调节该保护层沉积厚度,既有效的降低了电解液和钠金属的接触和反应,提高了钠金属界面稳定性,又避免了常规保护层加入过程中厚度不均致使电池内阻大幅度增大的缺点,本发明利用真空磁控溅射的工艺在钠金属表面构造一层均匀的纳米级的保护层,有效的提升了钠金属电池的循环寿命。

[0020] 4)本发明提供的钠金属负极的保护方法,工艺简单、操作过程可控,具备巨大的应用前景。

附图说明

[0021] 图1为实施例2与对比例1、对比例2的电池在0.5C下2.0-4.0V下100次循环图。

具体实施方式

[0022] 下面对本发明的具体实施方式做详细说明。本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受公开的具体实施例的限制。

[0023] 除非另有定义,本文所使用的所有技术和科学术语与本发明所属技术领域的技术人员通常理解的含义相同。所使用的术语只为描述具体实施方式,不为限制本发明。

[0024] 一种钠金属负极的保护方法,包括以下步骤:

1)将保护层材料压制成靶材;

2)在氩气氛围下抽真空,压力-0.1KPa;

3)进行真空磁控溅射,利用真空磁控溅射工艺,在钠金属表层沉积上保护层,并通过调节沉积时间来控制金属钠表层保护层的沉积厚度,保护层的沉积厚度为100-500nm;

4)充气后取出样品,组装电池,并进行测试。

[0025] 其中组装电池及测试过程中所涉及相关操作如下所示：

- (1) 所述电解液为1mol/L NaPF_6 ，溶剂为DME(乙二醇二甲醚)；
- (2) 所述隔膜为玻纤隔膜，厚度100 μm ；
- (3) 所述正极为 NaFePO_4 ；
- (4) 所述正极片各组分质量比为 NaFePO_4 :SP:PVDF=96:2:2；
- (5) 所述正极面密度为10mg/cm²；
- (6) 所述电流密度为0.5C。

[0026] 下面通过具体的实施例对本发明提供的钠金属负极保护方法的制备工艺做进一步的详细描述。

[0027] 实施例1

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以偏磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积1h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0028] 实施例2

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以偏磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积2h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0029] 实施例3

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以偏磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积3h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0030] 实施例4

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以偏磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积4h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0031] 实施例5

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以偏磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积5h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0032] 实施例6

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以三聚磷酸钠(郑州阿尔法化工有限公司)为靶材，对钠片进行真空沉积1h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0033] 实施例7

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以三聚磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积2h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0034] 实施例8

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以三聚磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积3h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

[0035] 实施例9

在氩气氛围下，压力-0.1KPa下，以三聚磷酸钠为靶材，对钠片进行真空沉积4h后(沉积速率1h=100nm)，得到保护后的钠金属负极，然后组装电池，测试界面阻抗和循环性能。

能。

[0036] 实施例10

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以三聚磷酸钠为靶材,对钠片进行真空沉积5h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0037] 实施例11

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以磷酸钠为靶材,对钠片进行真空沉积2h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0038] 实施例12

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以焦磷酸钠为靶材,对钠片进行真空沉积2h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0039] 对比例1

直接使用未处理的金属钠组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0040] 对比例2

称取5份PVDF,溶于100份NMP中,取偏磷酸钠95份,分散均匀后,以旋涂的方式在金属钠表面涂布一层保护层,烘干后,测量保护层厚度,约为500nm,组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0041] 对比例3

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以聚磷酸(默克Sigma-Aldrich)为靶材,对钠片进行真空沉积2h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0042] 对比例4

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以偏磷酸钠为靶材,对钠片进行真空沉积0.5h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0043] 对比例5

在氩气氛围下,压力-0.1KPa下,以偏磷酸钠为靶材,对钠片进行真空沉积6h后(沉积速率1h=100nm),得到保护后的钠金属负极,然后组装电池,测试界面阻抗和循环性能。

[0044] 实施例1-12和对比1-5的界面阻抗和循环性能数据如表1所示,实施例2和对比例1、对比例2的电池在0.5C下2.0-4.0V下100次循环情况如图1所示。

[0045] 表1为实施例1-12和对比例1-5的界面阻抗和容量保持率

| 实施例 | 沉积厚度 | 界面阻抗 / Ω | 100 圈后界面阻抗 / Ω | 100 圈后容量保 持率 |
|--------|-------|--------------------|--------------------------|-----------------|
| 实施例 1 | 100nm | 102 | 165 | 96.2% |
| 实施例 2 | 200nm | 110 | 157 | 98.0% |
| 实施例 3 | 300nm | 115 | 163 | 97.1% |
| 实施例 4 | 400nm | 119 | 170 | 95.5% |
| 实施例 5 | 500nm | 130 | 197 | 92.4% |
| 实施例 6 | 100nm | 108 | 158 | 97.0% |
| 实施例 7 | 200nm | 115 | 166 | 94.6% |
| 实施例 8 | 300nm | 119 | 159 | 95.5% |
| 实施例 9 | 400nm | 122 | 169 | 92.3% |
| 实施例 10 | 500nm | 135 | 175 | 90.8% |
| 实施例 11 | 200nm | 112 | 155 | 97.2% |
| 实施例 12 | 200nm | 108 | 154 | 97.6% |
| 对比例 1 | / | 80 | 411 | 70.8% |
| 对比例 2 | 500nm | 120 | 278 | 87.2% |
| 对比例 3 | 200nm | 122 | 245 | 85.6% |
| 对比例 4 | 50nm | 103 | 169 | 89.7% |
| 对比例 5 | 600nm | 140 | 205 | 88.6% |

结合表1可以发现：

1) 比较实施例1-12的数据可以看出：界面阻抗受到沉积厚度的影响，即沉积厚度越厚，界面阻抗越大，但沉积厚度需要达到一定的厚度，才能有效避免电解液和钠金属的接触，即在后续的循环中，保持界面的稳定。

[0046] 2) 比较实施例1-5和对比例4-5的数据可以看出：当保护层的厚度较薄(对比例4)会导致电池循环稳定性变差，因为保护层厚度太薄则无法对钠金属电极形成很好的保护；另外，当保护层的厚度较厚(对比例5)时，则会导致界面阻抗增大，影响电池的应用性能。因此采用本发明所述保护层的厚度，不仅仅利于对钠金属电极形成较好的保护，也会使电极避免有较高的阻抗。

[0047] 同时从该实验中数据可以看出，偏磷酸钠在金属钠层上的最优沉积厚度为200nm，三聚磷酸钠在金属钠层上的最优沉积厚度为100nm。

[0048] 3) 比较实施例1-12和和对比例1的数据可以看出，保护层偏磷酸钠的加入对钠金属界面改性具有明显促进作用，即可以有效降低循环过程的界面阻抗，实现优于未改性的循环效果。

[0049] 4) 比较实施例1-12和对比例2的数据可以看出：较常规钠金属保护层制备工艺(涂覆方式)，真空磁控溅射工艺更有利于形成均匀致密的保护层，使得循环过程中界面阻抗的增长率保持较低的水平，也因此助力钠金属电池实现更好的循环性能。

[0050] 5) 比较实施例1-12和对比例3的数据可以看出：采用聚磷酸作为钠金属电极的保护层，在电池中应用时，电池循环后的界面稳定性相对较差，而采用本发明所述的偏磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸钠、三聚磷酸钠、六聚磷酸钠和其他多聚磷酸钠对钠金属电极进行保护，更利于在电池应用中具有很好的循环稳定性。因为聚磷酸会与钠金属进行反应，导致形成

的保护层厚度不均匀,最终导致电池循环后的界面稳定性较差,内阻增加,而本申请采用含P-O键的无机钠盐作为保护层,则不会存在该问题,既可以实现钠金属界面稳定性,又避免了电池内阻增加的缺点。

[0051] 综上所述,本发明提供的通过真空磁控溅射在钠金属表层沉积一层保护层来实现钠金属负极的保护工艺是可行的。该工艺借助真空磁控溅射技术,调控保护层厚度,既有效的降低了电解液和钠金属的接触和反应,提高了钠金属界面稳定性,又避免了常规保护层制备过程中成膜厚度不均致使电池内阻增加等缺点。

[0052] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合穷举,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0053] 对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围,本发明的保护范围以所附权利要求为准。

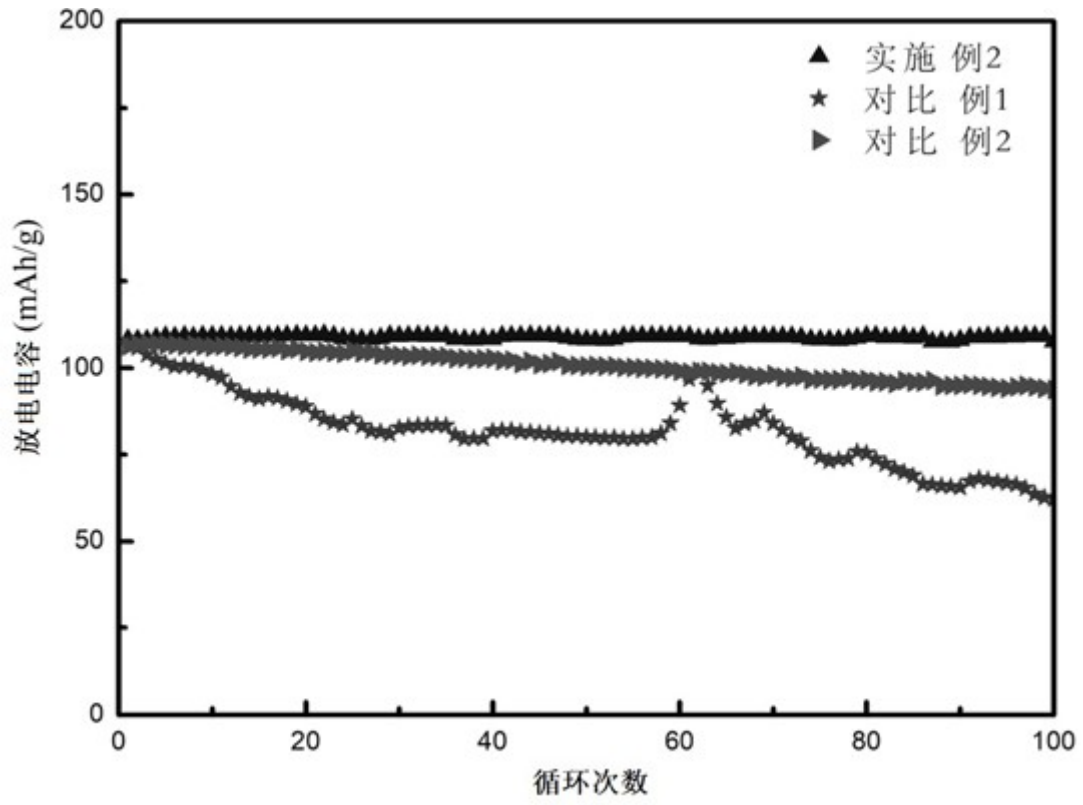


图1