



(21) 申请号 202210456460.X

(22) 申请日 2022.04.27

(71) 申请人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72) 发明人 陈立锋 曲逸凡

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

专利代理师 卢敏

(51) Int.Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种深共晶电解液及其在水系钠离子电池
中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种深共晶电解液及其在水系钠离子电池中的应用,是将一水高氯酸钠、水和尿素混合并搅拌成透明溶液,从而获得深共晶电解液。本发明所制备的深共晶电解液在水系钠离子电池中表现出优异的电化学性能,能够有效抑制水系钠离子电池正极材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO) 中Mn的溶解,有助于保持NMO的结构完整性,进而提高电池的循环性能和库伦效率。

1. 一种深共晶电解液,其特征在于:所述深共晶电解液是将一水高氯酸钠、水和尿素混合并搅拌成透明溶液,从而获得。

2. 根据权利要求1所述的深共晶电解液,其特征在于:一水高氯酸钠、水和尿素的用量比为1~3mol:1~3mol:1~3mol。

3. 根据权利要求1所述的深共晶电解液,其特征在于:所述搅拌的时间为12~18h。

4. 一种权利要求1~3中任意一项所述深共晶电解液在水系钠离子电池中的应用。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述水系钠离子电池的正极材料为 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。

一种深共晶电解液及其在水系钠离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水系钠离子电池电解液技术领域,具体涉及一种深共晶电解液及其在水系钠离子电池中的应用。

背景技术

[0002] 日益增长的储能需求推动了锂离子电池在便携式电子设备、电动汽车及智能电网中的广泛应用。尽管锂离子电池具有高能量密度和长循环寿命,在储能技术中表现出独特优势,但是锂的安全性及有限的锂资源带来的锂价格持续上涨的问题阻碍了锂离子电池的大规模应用。钠的物理和化学性质与锂相似,并且钠元素的丰度较高,表现出优异的可持续性和突出的成本效益,因此钠离子电池在取代锂离子电池成为新型储能技术方面拥有极高的竞争力,尤其是具有高安全性的水系可充电钠离子电池(ARSIBs)在大规模储能中表现出更显著的应用前景。

[0003] 在正极材料中,普鲁士蓝类似物、氧化锰和NASICON型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等已被尝试用于改进ARSIBs的电化学性能。其中, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO)具有优异的性价比和环境友好性,被认为是最有应用前景的规模化合成的正极材料之一。然而,由于NMO中Na位点之间距离较近,存在较强的斥力,因此NMO结构在高Na含量的水系电解液中不稳定;此外,氧化还原过程中Mn的溶解也会导致NMO结构瓦解。水系电解液中NMO的结构不稳定性极大程度地限制了其在水系钠离子电池中的应用。

发明内容

[0004] 针对水系钠离子电池目前存在的上述问题,本发明提供一种深共晶电解液及其在水系钠离子电池中的应用,该方法制备的深共晶电解液能够有效抑制水系钠离子电池正极材料NMO中Mn的溶解,有助于保持NMO的结构完整性,进而提高循环性能和库伦效率。

[0005] 本发明为实现目的,采用如下技术方案:

[0006] 一种深共晶电解液,是将一水高氯酸钠 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、水和尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 混合并搅拌成透明溶液,从而获得。

[0007] 优选地,一水高氯酸钠、水和尿素的用量比为 $1 \sim 3\text{mol}:1 \sim 3\text{mol}:1 \sim 3\text{mol}$ 。

[0008] 优选地,所述搅拌时间为 $12 \sim 18\text{h}$ 。

[0009] 本发明还提供了上述深共晶电解液在水系钠离子电池中的应用。优选地,所述钠离子电池的正极材料使用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (NMO)。

[0010] 与现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0011] 本发明通过简单的方案制备了一种具有低共晶点的深共晶电解液,该电解液具有高离子电导率和适宜粘度,其中大部分水分子参与了钠离子溶剂化鞘层结构的形成,极大程度地减少了游离水的数量。本发明制备方法简单,制备的深共晶电解液有效地抑制了水系钠离子电池正极材料NMO中Mn的溶解,有助于保持NMO的结构完整性,进而提高电池的循环性能和库伦效率。

附图说明

- [0012] 图1是本发明实施例1制备的1-4-2电解液的差示扫描量热数据图；
- [0013] 图2是本发明实施例1制备的NM0正极材料的透射电镜图；
- [0014] 图3是本发明实施例1制备的NM0正极材料的X射线衍射图谱；
- [0015] 图4是NM0正极在本发明实施例1制备的1-4-2电解液中的循环伏安曲线图，其中a、b对应不同电压窗口；
- [0016] 图5是NM0正极在本发明实施例1制备的1-4-2电解液中循环100圈后的透射电镜图；
- [0017] 图6是NM0正极在本发明实施例1与对比例1所制备电解液中的循环性能曲线图；
- [0018] 图7是NM0正极在本发明实施例1与对比例1所制备电解液中循环100圈后的X射线衍射图谱；
- [0019] 图8是NM0正极在本发明实施例1制备的硫酸钠电解液中循环100圈后的透射电镜图。

具体实施方式

[0020] 为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的一种深共晶电解液的制备方法及其在水系钠离子电池中的应用作详细描述，并结合附图进行说明，但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0021] 实施例1

[0022] 本实施例按如下步骤制备深共晶电解液：

[0023] 将摩尔比为1mol:3mol:2mol的一水高氯酸钠、水和尿素置于烧杯中，将混合物搅拌成透明溶液，从而得到一种深共晶电解液，记为1-4-2电解液。

[0024] 本实施例制备的1-4-2电解液的电化学性能在以NM0为正极材料的水系钠离子电池中测试，NM0正极材料的制备方法如下：

[0025] 步骤1、将1.283g碳酸钠与5.748g碳酸锰研磨1h，然后将均匀混合物在10MPa的压力下进行压制。

[0026] 步骤2、将步骤1所得混合物置于900℃通有氩气气氛的管式炉中保温10h，管式炉的加热速率为5℃min⁻¹。待自然冷却至室温后，得到NM0正极材料。

[0027] 由图1可知，由一水高氯酸钠、水和尿素按照1:3:2的比例混合而成的深共晶电解液具有-19℃的低共晶温度。该电解液中高氯酸钠浓度适中，因此既有适宜粘度，同时又有较高的离子导电性。几乎所有的水分子都参与了钠离子溶剂化鞘层结构的形成，最大限度地减少了游离水的数量，从而有效抑制了水的活性。

[0028] 由图2可见，本实施例制备的NM0正极材料具有微米尺寸的棒状结构。

[0029] 图3为NM0正极材料的X射线衍射图谱，由图可知NM0具有正交晶系结构，且没有明显的杂质峰出现。

[0030] 采用本实施例所得1-4-2电解液为电解液、NM0为工作电极、Pt为对电极、Ag/AgCl为参比电极的三电极测试系统在CHI 600E电化学工作站上进行电化学性能测试。

[0031] 由图4可知，当工作电压为0~0.8V (vs. SHE) 时，除第一圈外，循环伏安曲线重合较好，表明NM0在1-4-2电解液中具有优异的可逆性。当工作电压范围扩大到-0.3~0.8V

(vs.SHE)时,NMO电极仍具有较好的可逆性。

[0032] 图5为NMO正极在1-4-2电解液中以0.2C的电流密度循环100圈后的透射电镜图像,可以看到循环后的NMO仍保持良好的棒状形貌,表明其在1-4-2电解液中具有优异的结构稳定性。

[0033] 对比例1

[0034] 本实施例按如下步骤制备1M硫酸钠电解液:

[0035] 将1.42g硫酸钠加入10mL容量瓶,向容量瓶中添加去离子水至刻度线,盖好瓶盖后摇晃直至硫酸钠完全溶解,从而得到1M硫酸钠电解液。

[0036] 本实施例制备的硫酸钠电解液的电化学性能在以NMO为正极材料的水系钠离子电池中测试,所述NMO正极材料按照实施例1所述方法制备。

[0037] 采用本实施例所得1M硫酸钠溶液为电解液、NMO为工作电极、Pt为对电极、Ag/AgCl为参比电极的三电极测试系统在CHI 600E电化学工作站上进行电化学性能测试。

[0038] 图6展示了NMO正极分别在实施例1与对比例1中0.2C电流密度下的循环性能曲线,由图可知,NMO在1-4-2电解液中循环稳定性更强,循环100圈后容量保持率高达95%;相比之下,在硫酸钠电解液条件下的容量保持率仅有65%,表明NMO可能在硫酸钠溶液中受到破坏。

[0039] 由图7可见,NMO在1-4-2电解液中循环100圈后,X射线衍射峰几乎没有变化,保持原始的正交晶系结构;相反,在对比例1制备的硫酸钠电解液中,NMO衍射峰的强度大幅降低甚至部分峰完全消失,表明NMO的晶体结构发生了变化,揭示了其容量衰减的原因。

[0040] 图8为NMO正极在硫酸钠电解液中以0.2C的电流密度循环100圈后的透射电镜图像,由图可见,NMO的棒状结构发生了粉碎。

[0041] 表1为循环100圈后实施例1与对比例1电解液中锰元素的浓度对比。由表1可知,1-4-2电解液中检测到的Mn含量远低于其在1M硫酸钠电解液中的值,表明1-4-2深共晶电解液能够有效抑制NMO中Mn的溶解,有助于保持NMO正极材料的结构完整性,进而提高循环性能和库伦效率。

[0042] 表1

[0043]	电解液	硫酸钠	1-4-2
	Mn浓度 (molL ⁻¹)	0.1	0.001

[0044] 以上仅为本发明的示例性实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改,等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

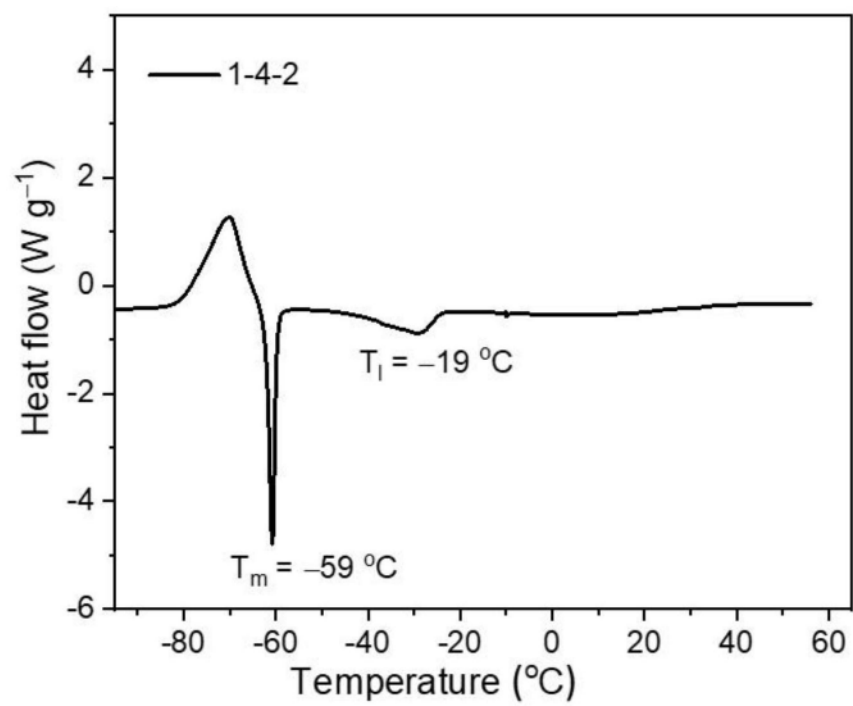


图1

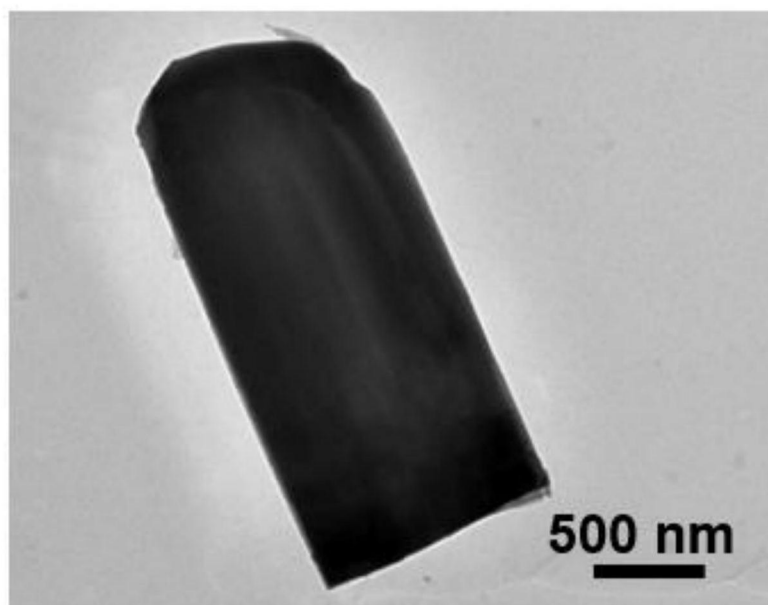


图2

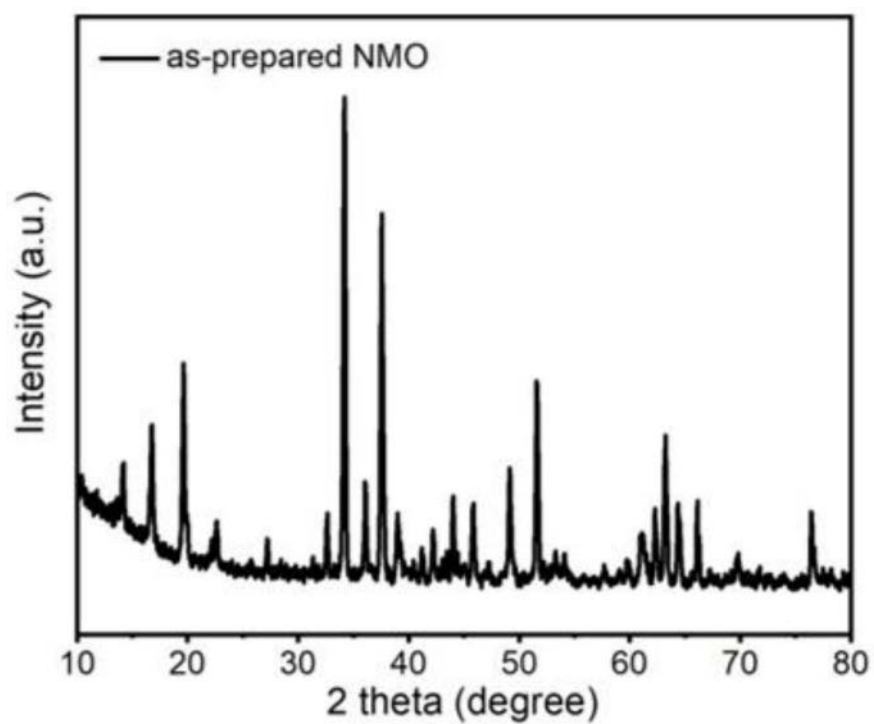


图3

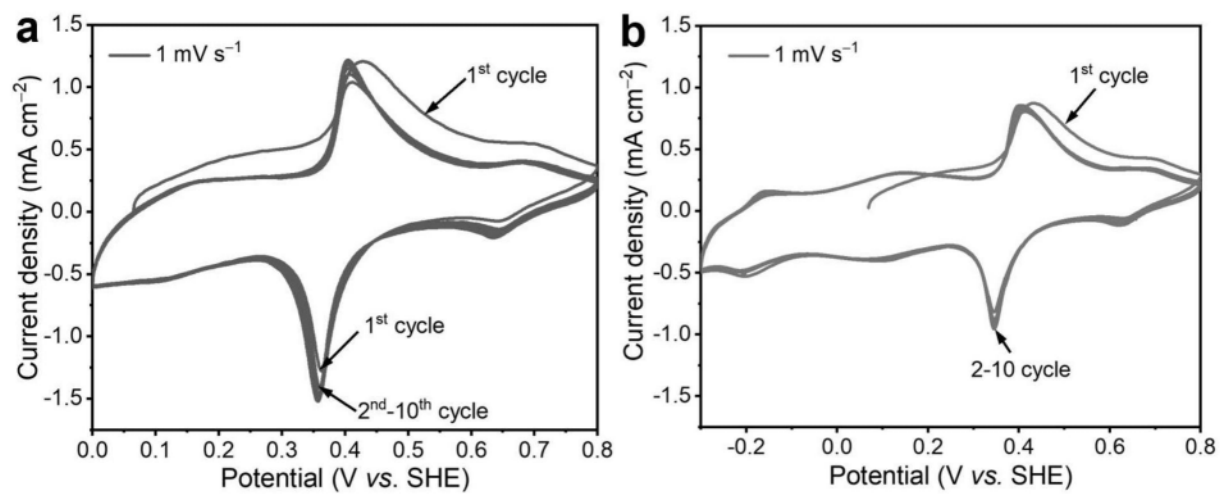


图4

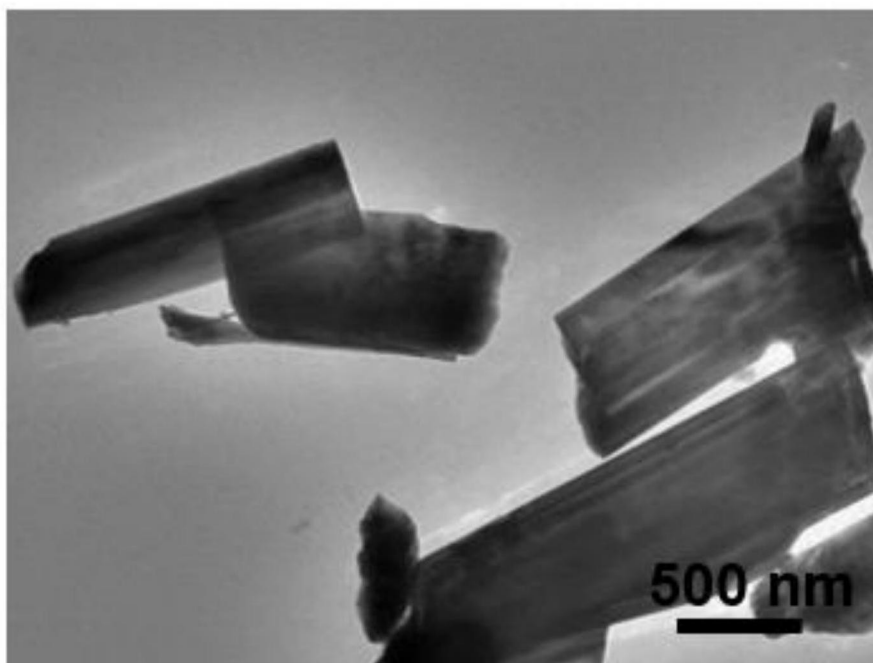


图5

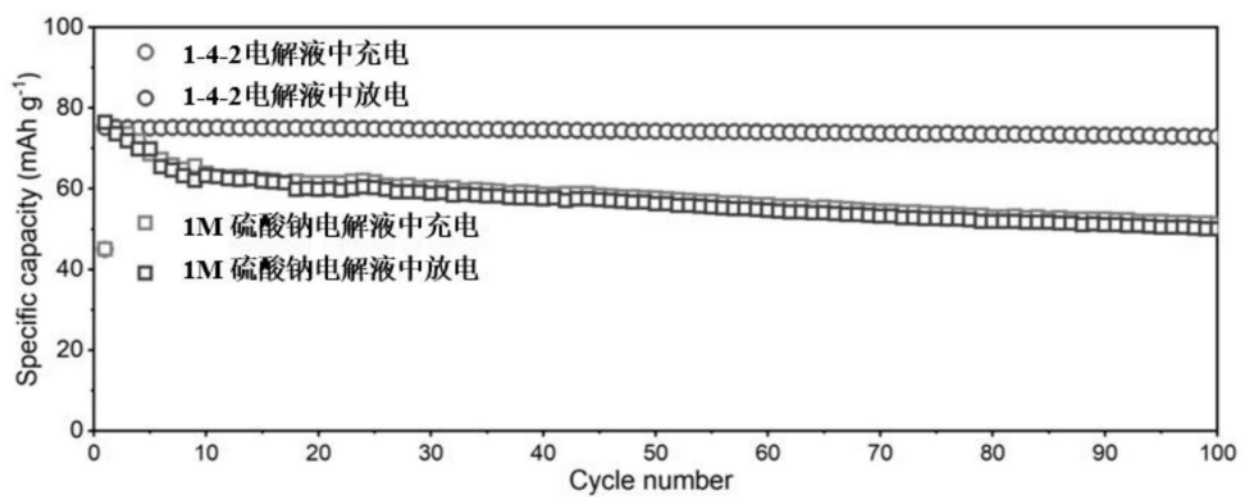


图6

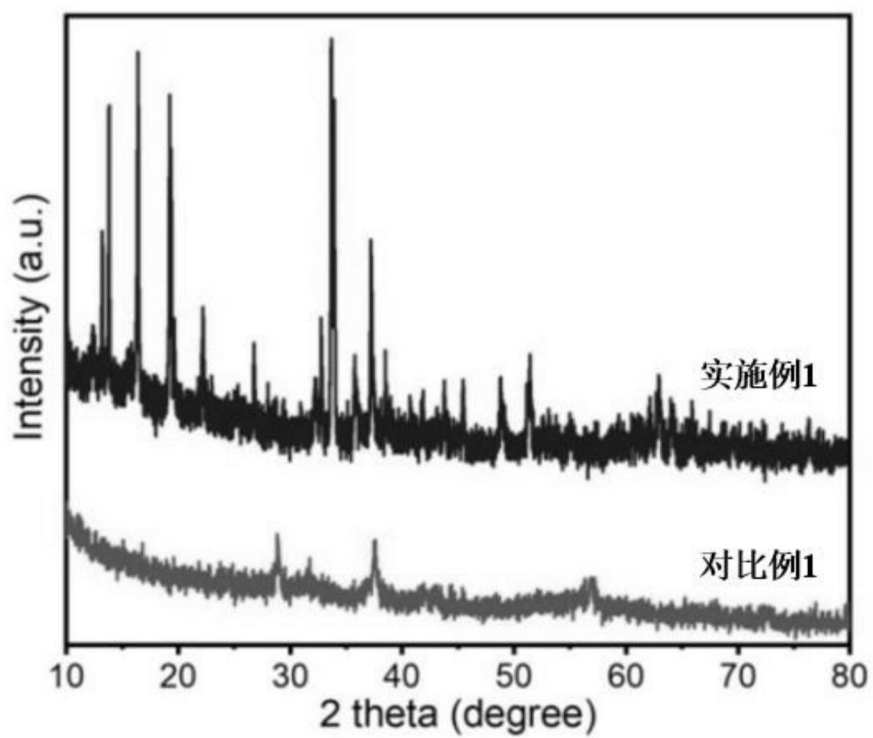


图7

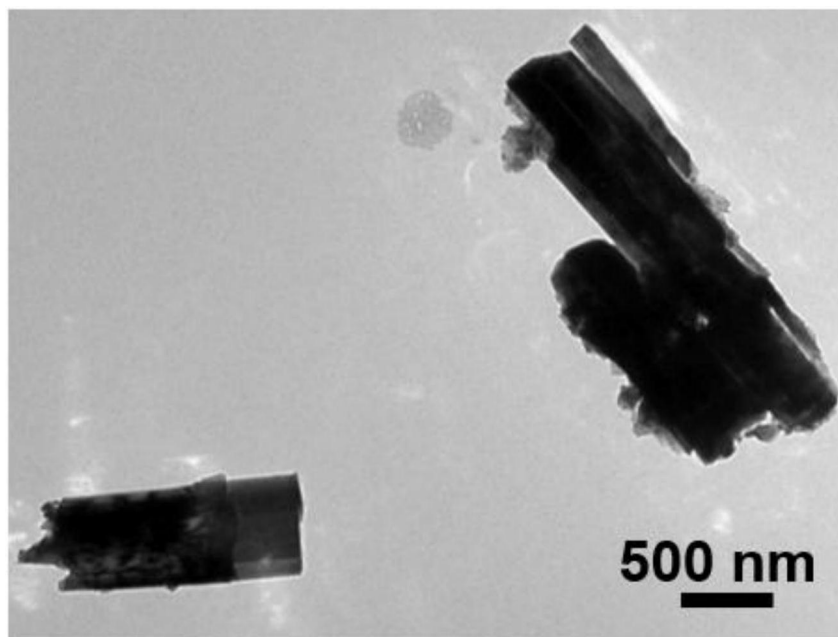


图8