



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114976249 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202210738856.3

(22) 申请日 2022.06.28

(71) 申请人 湖南钠方新能源科技有限责任公司

地址 412000 湖南省株洲市天元区群丰镇
天易科技城自主创业园J地块标准厂
房代号1号1号厂房

(72) 发明人 刘鹏 徐雄文 王志斌 黄玉希

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

专利代理师 潘俊达

(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

(54) 发明名称

一种电解液及钠离子电池

(57) 摘要

本发明属于二次电池技术领域,尤其涉及一种电解液及钠离子电池,包括导电钠盐、非水有机溶剂和功能性添加剂,所述功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红类酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的一种或多种。本发明的电解液采用几种功能性添加剂联用,能产生协同作用,可以在正负极形成稳定致密的界面膜,且能部分中和正极材料表面的碱性,抑制与电解液的副反应,提高电极的电荷传递能力,且几种低阻抗的添加剂联用,所形成的界面膜阻抗小,降低电池极化,因此在循环优异的同时,兼顾低温和倍率性能。

1. 一种电解液,其特征在于,包括导电钠盐、非水有机溶剂和功能性添加剂,所述功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红酸酐/5-氟靛红酸酐/6-氟靛红酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述功能性添加剂占电解液总质量的1%~10%。

3. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述导电钠盐包括六氟磷酸钠、高氯酸钠、二氟磷酸钠和双草酸硼酸钠的一种或多种。

4. 根据权利要求1或3所述的电解液,其特征在于,所述导电钠盐占电解液总重量的12%~18%。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的一种或几种混合物。

6. 根据权利要求5所述的电解液,其特征在于,所述环状碳酸酯和链状碳酸酯的质量比为1:1~4。

7. 根据权利要求5所述的电解液,其特征在于,所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯的一种或两种的混合,链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯的一种或多种混合。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂的质量占电解液的总质量的70%~85%。

9. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述功能性添加剂为氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐按重量份数比为2~8:0.2~5:0.1~5:0.1~5的混合物。

10. 一种钠离子电池,其特征在于,包括权利要求1-9中任一项所述的电解液。

一种电解液及钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,尤其涉及一种电解液及钠离子电池。

背景技术

[0002] 随着传统化石能源的逐渐匮乏以及日益严重的环境问题,发展新型可再生能源已成为必然趋势。锂离子电池由于具有高能量密度、长循环寿命和环境友好等优点,已被广泛应用于电动汽车、笔记本电脑和储能等方面,但锂的资源储量有限,且在地球上分布不均,日后将枯竭。而钠是地球上储量较丰富的元素之一,其工作原理与锂离子电池相似,同时具有成本低、安全性好及能长期大规模存储等优点,越来越受到研发人员的关注,钠离子电池有望在储能领域替代锂离子电池而被广泛应用。

[0003] 但由于钠离子电池正极材料碱性很强,易与电解液反生副反应,尤其是在高电压下,副反应更严重,产生气体,导致电池内压增大,电池变形,性能衰减等问题,因此解决电池产气问题已迫在眉睫。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种电解液,能够中和正极材料表面的碱性,提高SEI膜的致密性和稳定性,在高电压下不发生副反应,不产气不变形。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种电解液,包括导电钠盐、非水有机溶剂和功能性添加剂,所述功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红类酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的一种或多种。

[0007] 优选地,所述功能性添加剂占电解液总质量的1%~10%。

[0008] 优选地,所述导电钠盐包括六氟磷酸钠、高氯酸钠、二氟磷酸钠和双草酸硼酸钠的一种或多种。

[0009] 优选地,所述导电钠盐占电解液总重量的12%~18%。

[0010] 优选地,所述非水有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的一种或几种混合物。

[0011] 优选地,所述环状碳酸酯和链状碳酸酯的质量比为1:1~4。

[0012] 优选地,所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯的一种或两种的混合,链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯的一种或多种混合。

[0013] 优选地,所述非水有机溶剂的质量占电解液的总质量的70%~85%。

[0014] 优选地,所述功能性添加剂为氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐按重量份数比为2~8:0.2~5:0.1~5:0.1~5的混合物。

[0015] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种钠离子电池,具有良好的高电压稳定性,循环性能好,使用寿命长。

[0016] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0017] 一种钠离子电池,包括上述的电解液。

[0018] 相对于现有技术,本发明的有益效果在于:

[0019] 本发明中功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红类酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯。氟代碳酸乙烯酯在负极形成较稳定致密的SEI膜,提高电解液的浸润性,降低电池阻抗;靛红类酸酐能够中和正极材料表面的碱性,并能在正极成膜,且氟代酸酐能生成NaF,提高导电性,降低内阻,抑制正极材料颗粒在循环过程中颗粒内裂纹的产生,改善循环;硫酸乙烯酯在负极形成低阻抗的SEI膜,降低电池在循环中阻抗增加,提升低温和倍率性能;三(三甲基硅烷)硼酸酯在正极形成稳定致密的CEI膜,抑制正极材料过渡金属的溶解,提高正极材料的稳定性,同时能提高电极的电荷传递能力,改善循环。靛红类酸酐包括靛红酸酐、5-氟靛红酸酐、6-氟靛红酸酐中的一种或几种。

[0020] 本发明采用几种添加剂联用,能产生协同作用,可以在正负极形成稳定致密的界面膜,且能部分中和正极材料表面的碱性,抑制与电解液的副反应,提高电极的电荷传递能力,且几种低阻抗的添加剂联用,所形成的界面膜阻抗小,降低电池极化,因此在循环优异的同时,兼顾低温和倍率性能。

具体实施方式

[0021] 1、一种电解液,包括导电钠盐、非水有机溶剂和功能性添加剂,所述功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红类酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的一种或多种。

[0022] 本发明中功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、靛红类酸酐、三(三甲基硅烷)硼酸酯。氟代碳酸乙烯酯在负极形成较稳定致密的SEI膜,提高电解液的浸润性,降低电池阻抗;靛红类酸酐能够中和正极材料表面的碱性,并能在正极成膜,且氟代酸酐能生成NaF,提高导电性,降低内阻,抑制正极材料颗粒在循环过程中颗粒内裂纹的产生,改善循环;硫酸乙烯酯在负极形成低阻抗的SEI膜,降低电池在循环中阻抗增加,提升低温和倍率性能;三(三甲基硅烷)硼酸酯在正极形成稳定致密的CEI膜,抑制正极材料过渡金属的溶解,提高正极材料的稳定性,同时能提高电极的电荷传递能力,改善循环。靛红类酸酐包括靛红酸酐、5-氟靛红酸酐、6-氟靛红酸酐中的一种或几种。

[0023] 本发明采用几种添加剂联用,能产生协同作用,可以在正负极形成稳定致密的界面膜,且能部分中和正极材料表面的碱性,抑制与电解液的副反应,提高电极的电荷传递能力,且几种低阻抗的添加剂联用,所形成的界面膜阻抗小,降低电池极化,因此在循环优异的同时,兼顾低温和倍率性能。

[0024] 优选地,所述功能性添加剂占电解液总质量的1%~10%。功能性添加剂占电解液总质量的2%~10%、4%~8%、4%~7%、4%~6%,具体地,功能性添加剂占电解液总质量的1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%。

[0025] 优选地,所述导电钠盐包括六氟磷酸钠、高氯酸钠、二氟磷酸钠和双草酸硼酸钠的一种或多种。

[0026] 优选地,所述导电钠盐占电解液总重量的12%~18%。导电钠盐占电解液总重量的13%~18%、13%~17%、14%~16%,具体地,导电钠盐占电解液总重量为12%、14%、16%、18%。

[0027] 优选地,所述非水有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的一种或几种混合物。

[0028] 优选地,所述环状碳酸酯和链状碳酸酯的质量比为1:1~4。环状碳酸酯和链状碳酸酯的质量比为1:1、1:2、1:3、1:4。

[0029] 优选地,所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯的一种或两种的混合,链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯的一种或多种混合。

[0030] 优选地,所述非水有机溶剂的质量占电解液的总质量的70%~85%。非水有机溶剂的质量占电解液的总质量的70%、74%、77%、79%、82%、85%。

[0031] 优选地,所述功能性添加剂为氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐按重量份数比为2~8:0.2~5:0.1~5:0.1~5的混合物。优选地,氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐的重量份数比为2~8:0.2~5:0.3~5:0.3~5、2~8:0.2~5:0.1~4:0.1~4、2~8:0.2~5:0.1~3:0.1~3、2~8:0.2~5:0.1~2:0.1~2、2~8:0.2~3:0.1~2:0.1~2。

[0032] 2、一种钠离子电池,具有良好的高电压稳定性,循环性能好,使用寿命长。

[0033] 一种钠离子电池,包括上述的电解液。

[0034] 下面结合具体实施方式,对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式并不限于此。

[0035] 实施例1

[0036] 1、一种电解液,包括导电钠盐和非水有机溶剂和功能性添加剂组成,所述功能性添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐。

[0037] 该电解液的制备方法为:将 NaPF_6 (六氟磷酸钠)、混合有机溶剂(PC:DEC:EMC=3:2:5)、FEC(氟代碳酸乙烯酯)、DTD(硫酸乙烯酯)、TMSB(三(三甲基硅烷)硼酸酯)、靛红酸酐进行混合,使用真空搅拌机将其搅拌至稳定均一,获得电解液。其中, NaPF_6 、混合有机溶剂、氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐的质量分别占电解液总质量的14%、79%、5%、1%、0.5%、0.5%。

[0038] 将上述电解液用于钠离子电池中,该钠离子电池还包括正极片、负极片、间隔于所述正极片和所述负极片之间的隔膜。

[0039] 该钠离子电池的制备方法为:

[0040] 1) 正极片的制备:将正极材料 $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}]\text{O}_2$ 、粘结剂PVDF、导电剂Super-P按质量比96:2:2,分散在NMP有机溶剂中,真空搅拌机作用下将其搅拌至稳定均一,均匀涂覆于厚度为12 μm 的铝箔上。将铝箔在室温晾干后转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱中干燥1h,然后经过冷压、模切制成正极片。

[0041] 2) 负极片的制备:按97:2:1的质量比将球形硬碳,粘结剂PVDF,导电剂Super-P,混在一起,分散在NMP有机溶剂中,得均匀涂覆于厚度为12 μm 的铝箔上。将铝箔在室温晾干后转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱中干燥1h,然后经过冷压、模切制成负极片。

[0042] 3) 将正极片、负极片以及聚丙烯隔膜通过叠片工序得到裸电芯,将电芯装入铝塑膜包装壳后,注入上述电解液,再依次封口,经静置、热冷压、化成、分容等工序,制作得到钠离子电池。

[0043] 实施例2

[0044] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐的质量分数调整为0.3%,有机溶剂的质量分数调整为79.2%。

- [0045] 其余与实施例1相同,这里不赘述。
- [0046] 实施例3
- [0047] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐的质量分数调整为1%,有机溶剂的质量分数调整为78.5%。
- [0048] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0049] 实施例4
- [0050] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐的质量分数调整为2%,有机溶剂的质量分数调整为77.5%。
- [0051] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0052] 实施例5
- [0053] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐的质量分数调整为5%,有机溶剂的质量分数调整为74.5%。
- [0054] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0055] 实施例6
- [0056] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐调整为5-氟靛红酸酐,质量分数不变。
- [0057] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0058] 实施例7
- [0059] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本实施例将功能性添加剂靛红酸酐调整为6-氟靛红酸酐,质量分数不变。
- [0060] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0061] 对比例1
- [0062] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本对比例不使用功能性添加剂氟代碳酸乙烯酯(FEC),有机溶剂的质量分数调整为84%。
- [0063] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0064] 对比例2
- [0065] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本对比例不使用功能性添加剂硫酸乙烯酯(DTD),有机溶剂的质量分数调整为80%。
- [0066] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0067] 对比例3
- [0068] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本对比例不使用功能性添加剂TMSB,有机溶剂的质量分数调整为79.5%。
- [0069] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0070] 对比例4
- [0071] 与实施例1不同的是电解液添加剂的设置。本对比例不使用功能性添加剂靛红酸酐,有机溶剂的质量分数调整为79.5%。
- [0072] 其余同实施例1,这里不再赘述。
- [0073] 将上述实施例1~7和对比例1~4得到的钠离子电池进行性能检测,测试流程如下:

[0074] 1) 高温循环寿命测试

[0075] 将钠离子电池在45℃下以1C恒流充电至4.2V后,恒压充电至截止电流为0.05C,然后用1C恒流放电至1.5V,记为一个充放电循环。然后按照上述条件进行循环,容量保持率达到80%时记录循环圈数n,钠离子电池容量保持率(%)=(第n圈循环的放电容量/首次放电容量)×100%。

[0076] 2) 低温性能测试

[0077] 常温1C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止,然后用1C恒流放电至1.5V截止,计为初始容量C0,然后常温1C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止,充满电后放入低温测试柜中-40℃搁置8h;在-40℃温度下,0.2C恒流放电至1.5V,记录放电容量C1,放电效率百分比(%)=C1/C0×100%。

[0078] 3) 倍率性能测试

[0079] 常温1C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止,然后用1C恒流放电至1.5V截止,计为初始容量C0;然后常温1C恒流恒压充电至4.2V,0.05C截止,用8C恒流放电至1.5V截止,记录放电容量C1,放电效率百分比(%)=C1/C0×100%

[0080] 高温循环性能测试、低温性能测试、倍率性能测试及电池厚度膨胀率测试的结果如表1所示。

[0081] 表1

编号	45℃高温 1C/1C 循环容量保持率达80%的循环圈数	电池厚度膨胀率(%)	-40℃低温放电(%)	8C 倍率放电(%)
对比例 1	480	20.8%	40.9%	56.2%
对比例 2	915	15.3%	60.1%	72.1%
对比例 3	933	13.4%	62.3%	70.9%
对比例 4	302	35.1%	37.3%	49.5%
[0082] 实施例 1	1362	2.1%	79.3%	75.9%
实施例 2	1006	7.8%	73.1%	66.6%
实施例 3	1290	6.5%	76.5%	70.4%
实施例 4	1084	7.3%	74.3%	68.7%
实施例 5	862	14.4%	50.4%	59.3%
实施例 6	1655	1.2%	82.4%	78.7%
实施例 7	1671	1.3%	82.5%	78.5%

[0083] 由上述表1可以得出,本发明的电解液相对于现有技术的电解液在高电压下具有更好的高温循环性能和低温性能以及高倍率性能,且在高电压下电芯不产气不变形。由实施例1与对比例1-4对比得出,当设置功能性添加剂为氟化碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯和靛红酸酐按重量份数比为5:1:0.5:0.5时,电解液的性能好,具有更好的高电压高温循环性能和高电压低温性能以及高倍率性能。

[0084] 由实施例1-5对比得出,靛红酸酐占电解液总质量的0.5%时得到的电解液性能更好。在4.2V高电压下,45℃高温以1C/1C循环容量保持率达80%的循环周数高达1362圈,且电池厚度膨胀率低至2.1%,-40℃低温放电效率高达79.3%,以及8C放电效率高达75%,性能进一步得到优化,电解液性能和效果更佳。

[0085] 由实施例1、6-7对比得出,当使用5-氟靛红酸酐、6-氟靛红酸酐时得到的电解液性能更好。在4.2V高电压下,45℃高温以1C/1C循环容量保持率达80%的循环周数分别达到1655圈和1671圈,且电池厚度膨胀率分别为1.2%和1.3%,比实施例1的性能更好;-40℃低温放电效率分别高达82.4%和82.5%,8C放电效率也分别高达78.7%和78.5%,性能更优异。

[0086] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。