



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109301313 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 201811165621.X

(22) 申请日 2018.10.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109301313 A

(43) 申请公布日 2019.02.01

(73) 专利权人 北京理工大学
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72) 发明人 吴川 高永晟 白莹 吴锋

(74) 专利代理机构 北京迎硕知识产权代理事务所(普通合伙) 11512
代理人 张群峰 钱扬保

(51) Int. Cl.

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 103094611 A, 2013.05.08

CN 104177738 A, 2014.12.03

US 2009162754 A1, 2009.06.25

Xiaowei Li et al. Mesoporous silica/ionic liquid quasi-solid-state electrolytes and their application in lithium metal batteries.《Journal of Power Sources》.2014,第278卷第128-132页.

审查员 栗志同

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

钠离子准固态电解质及其制备方法

(57) 摘要

钠离子准固态电解质及其制备方法。该方法包括：在手套箱中将钠盐溶解在离子液体中得到透明溶液；将所得透明溶液在手套箱中滴加到盛装有介孔分子筛的球磨罐中并密封球磨罐；从手套箱取出密封好的球磨罐，置于球磨机里进行球磨；在手套箱中将球磨产物与含聚合物的有机溶剂在研钵中进行研磨混合，直至溶剂完全挥发，得到均匀的白色粉末。本发明的电解质通过结合离子液体与介孔分子筛，可以实现阻燃的同时保证较高的离子电导率。

1. 一种钠离子准固态电解质的制备方法,包括:

在氩气手套箱中将钠盐NaTFSI溶解在吡咯类离子液体Py13FSI中得到透明溶液,其中钠盐NaTFSI的浓度为0.5mol/L;

将所得透明溶液在氩气手套箱中滴加到盛装有介孔分子筛的球磨罐中并密封球磨罐,其中介孔分子筛为二维介孔分子筛SBA-15;

从手套箱取出密封好的球磨罐,置于球磨机里进行球磨并保持二维介孔分子筛SBA-15整体结构基本完整,所述球磨的球磨转速为400rpm,球磨时间为12h;

在氩气手套箱中将球磨产物与含聚合物PVDF-HFP的有机溶剂丙酮在研钵中进行研磨混合,直至溶剂完全挥发,得到均匀的白色粉末,其中球磨产物与聚合物PVDF-HFP的质量比为15:1。

2. 一种钠离子准固态电解质,由上述权利要求1的方法所制备。

钠离子准固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池电解质。

背景技术

[0002] 钠的天然储量丰富,在全球范围内分布较为均匀,是一种较为廉价的工业资源,而且钠与锂同属一个主族,钠离子与锂离子的理化性质相似,因此开发钠离子电池是最有希望实现大规模利用清洁能源的途径之一。然而,与锂离子电池一样,钠离子电池也存在着电解质的安全问题,例如有机溶剂的泄漏,易燃等等。离子液体是一种只有阴离子和阳离子组成的液态离子化物,由于具有较低的蒸气压,不燃性,良好的热稳定性和电化学稳定性常取代有机电解液而应用于二次电池体系当中。介孔分子筛不仅具有与一般无机物一样良好的隔热性能,而且由于有序的孔结构和较大的比表面积,可以被用作有机液体的优良载体。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了克服钠离子电池有机电解液的易燃问题,提供了一种离子液体与介孔分子筛复合的准固态电解质。

[0004] 根据本发明的钠离子准固态电解质的制备方法包括:

[0005] 在手套箱中将钠盐溶解在离子液体中得到透明溶液,其中钠盐选自NaTFSI、NaFSI、NaClO₄、NaPF₆、NaBF₄和Na₂SO₃中的至少一种,浓度为0.2-1mol/L,离子液体选自咪唑类离子液体、哌啶类离子液体、吡咯类离子液体和吡啶类离子液体中的至少一种;

[0006] 将所得透明溶液在手套箱中滴加到盛装有介孔分子筛的球磨罐中并密封球磨罐,其中介孔分子筛选自二维介孔分子筛和三维介孔分子筛中的至少一种;

[0007] 从手套箱取出密封好的球磨罐,置于球磨机里进行球磨,所述球磨的球磨转速为300-500rpm,球磨时间为4-12h;

[0008] 在手套箱中将球磨产物与含聚合物的有机溶剂在研钵中进行研磨混合,直至溶剂完全挥发,得到均匀的白色粉末,其中聚合物选自PVDF、PVDF-HFP、PEO、PEG、PVA、PVB和PMMA中的至少一种,有机溶剂选自丙酮、乙腈、乙醇、四氢呋喃和氮,氮-二甲基甲酰胺中的至少一种,球磨产物与聚合物的质量比为10-20:1。

[0009] 根据本发明的各优选实施例:钠盐可以为NaTFSI,浓度可以为0.5mol/L;离子液体可以为吡咯类离子液体例如Py13FSI;介孔分子筛可以为二维介孔分子筛例如SBA-15,具有较大的比表面积和丰富的介孔结构;聚合物可以为PVDF-HFP;有机溶剂可以为丙酮;球磨产物与聚合物的质量比可以为15:1。

[0010] 球磨转速进一步优选为400rpm,时间12h。球磨转速过低或者球磨时间过短,不能充分将离子液体封装到介孔分子筛的孔道当中;球磨转速过高或者球磨时间过长,会造成分子筛有序孔结构的破坏,造成离子液体泄漏。

[0011] 本发明还提供了一种钠离子准固态电解质,其由上述方法所制备。本发明的准固态电解质包括离子液体、钠盐和介孔分子筛三部分,其中钠盐和离子液体被封装于分子筛

的三维孔道网络当中,宏观上三者复合后的电解质为白色粉末形态。进一步地,本发明的准固态电解质白色粉末可以被倒入模具中,由压片机压制成最终的产品电解质片。

[0012] 本发明的发明人意外发现,通过结合离子液体与介孔分子筛,可以实现阻燃的同时保证较高的离子电导率;同时相较物理浸润法,本发明的球磨复合方法也更为简单实用,所合成的固液混合物的结合也更为紧密。

[0013] 本发明进一步通过球磨转速和时间等特定条件,使得电解质的电导率达到最大,既保证了离子液体最大程度的嵌入,也保证了分子筛结构基体的基本完整。

[0014] 准固态电解质具有固液两相的特点,离子液体负责离子传导,介孔分子筛提供基体,这既满足电解质电导率的要求,也满足电解质对机械性能的要求。

附图说明

[0015] 图1为根据本发明实施例1制得的准固态电解质片的TEM图。

具体实施方式

[0016] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0017] 在本发明中,介孔分子筛SBA-15的二维有序介孔结构通过TEM透射电镜测得。介孔分子筛与离子液体的比例没有具体限制,但离子液体的体积不超过介孔分子筛所能容纳的最大限度。

[0018] 在本发明中,有机溶剂最终经过挥发后得到干燥的含聚合物的球磨产物,并可以被压制成最终的电解质片。本发明制成的电解质由于还包含少量的聚合物,故粘性增加,从而更容易被压制成片。

[0019] 本发明对惰性气氛没有特别的限定,例如,手套箱所使用的惰性气氛可以由氦气、氩气和氮气中的至少一种提供,优选由氩气提供。

[0020] 本发明通过测量乙醇清洗球磨所得产物前后的比表面积来确定离子液体是否填充进入分子筛孔道中以及SBA-15结构是否保持完整。

[0021] 本发明通过组装以不锈钢片为对电极,中间为该钠离子准固态电解质的扣式电池测量交流阻抗,并通过计算得到电解质的电导率。

[0022] 以下将通过实施例和对比例对本发明进行详细描述。在以下实施例和对比例中,采用QuadraSorb Station4表征SBA-15的比表面积;使用型号为Tecnai G2 F30 S-TWIN的透射电镜进行形貌观察。使用15T手动压片进行电解质压片;使用电化学交流阻抗法测量电解质的电导率。

[0023] 实施例1

[0024] (1) 在氩气手套箱中,称取0.758g的NaTFSI于20ml同位素瓶中,加入5g的Py13FSI,搅拌溶解,得到浓度为0.5mol/kg的钠盐离子液体溶液;

[0025] (2) 在氩气手套箱中,称取3g SBA-15于球磨罐中,将上述钠盐离子液体溶液逐滴加入其中,密封球磨罐;

[0026] (3) 从氩气手套箱中取出球磨罐放入球磨机中,设定球磨转速400rpm,球磨时间12h。球磨后得到的产物,记为Q1;

[0027] (4) 在氩气手套箱中,将Q1与含PVDF-HFP的丙酮溶液在研钵中混合,其中粉末与PVDF-HFP的质量比为15:1,丙酮为溶剂。

[0028] (5) 挥发步骤(4)中的丙酮溶剂后得到均匀的Q1与PVDF-HFP的复合粉末,称取200mg复合粉末于模具中,50kPa压制成片,记为P1。

[0029] 对步骤(3)中球磨得到的的电解质材料Q1进行BET测试,结果为 $5.1\text{m}^2/\text{g}$,说明填充离子液体之后,SBA-15剩余的比表面积大幅减小,大部分的离子液体被填充进入了SBA-15的介孔孔道中;Q1经过乙腈洗涤,除去离子液体后进行BET测试,结果为 $433.2\text{m}^2/\text{g}$,与未处理过的SBA-15(实际比表面积 $500\text{m}^2/\text{g}$)相比,比表面积有所降低,但幅度不大,说明SBA-15整体结构基本保持完整。

[0030] 对步骤(3)制备得到的电解质材料在透射电镜下观察,透射电镜图见图1,可以看出,SBA-15颗粒保持完整的颗粒形状,内部的二维介孔孔道结构明显,整体阴影较深,说明孔道中填充了离子液体与钠盐,与BET结果相符合。

[0031] 实施例2

[0032] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为300rpm,球磨时间为4h。

[0033] 对实施例2中球磨得到的的电解质材料Q2进行BET测试,比表面积为 $71.5\text{m}^2/\text{g}$,与Q1相比比表面积较大,说明填充离子液体之后,还剩余较多的比表面积,SBA-15依旧存在未被离子液体完全填充的孔道,离子液体整体分布并不均匀。经过乙腈洗涤后的比表面积为 $495.3\text{m}^2/\text{g}$,与SBA-15实际比表面积接近,说明SBA-15孔结构保持完整,球磨未对其造成较大的损坏。

[0034] 实施例3

[0035] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为300rpm,球磨时间为8h。

[0036] 对实施例3中球磨得到的的电解质材料Q3进行BET测试,比表面积为 $34.0\text{m}^2/\text{g}$,与Q2相比,比表面积减小,说明延长球磨时间能够使得离子液体填充的更加充分,但依旧存在未被离子液体完全填充的孔道,离子液体整体分布也不均匀。经过乙腈洗涤后的比表面积为 $486.6\text{m}^2/\text{g}$,与SBA-15实际比表面积接近,说明孔结构保持基本完整,但与Q2相比比表面积有所减小,说明延长球磨时间会破坏SBA-15部分介孔结构。

[0037] 实施例4

[0038] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为300rpm,球磨时间为12h。

[0039] 对实施例4中球磨得到的的电解质材料Q4进行BET测试,比表面积为 $11.7\text{m}^2/\text{g}$,与Q2、Q3相比,比表面积继续减小,说明随着球磨时间的增加,SBA-15孔道逐渐被填充完全。经过乙腈洗涤后的比表面积为 $470.6\text{m}^2/\text{g}$,与Q3相比,比表面积有所减小,说明继续延长球磨时间,SBA-15的有序介孔结构会被逐渐破坏。

[0040] 实施例5

[0041] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为400rpm,球磨时间为4h。

[0042] 对实施例5中球磨得到的的电解质材料Q5进行BET测试,比表面积为 $60.5\text{m}^2/\text{g}$,与

Q1相比,比表面积较大,延长球磨时间有利于离子液体的进入;与Q2相比,比表面积有所减小,说明增加球磨转速同样有利于离子液体进入SBA-15的孔道当中。经过乙腈洗涤后的比表面积为 $490.1\text{m}^2/\text{g}$,与Q1、Q2相比,说明转速较低、时间较短时更利于SBA-15形貌的保持,但不利于离子液体的进入。

[0043] 实施例6

[0044] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为400rpm,球磨时间为8h。

[0045] 对实施例6中球磨得到的的电解质材料Q6进行BET测试,比表面积为 $10.8\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $450.5\text{m}^2/\text{g}$ 。与Q1、Q3、Q5相比,增加球磨转速和延长球磨时间有利于离子液体进入SBA-15孔道中,也更有利于离子液体在SBA-15中的均匀分布,但会损坏部分有序介孔结构。

[0046] 实施例7

[0047] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为500rpm,球磨时间为4h。

[0048] 对实施例7中球磨得到的的电解质材料Q7进行BET测试,比表面积为 $26.5\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $400.1\text{m}^2/\text{g}$ 。与Q2、Q5相比,增加球磨转速有利于离子液体进入SBA-15孔道中,并且500转转速对SBA-15结构影响更加明显。

[0049] 实施例8

[0050] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为500rpm,球磨时间为8h。

[0051] 对实施例8中球磨得到的的电解质材料Q8进行BET测试,比表面积为 $13.4\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $370.3\text{m}^2/\text{g}$ 。与Q3、Q6、Q7相比,增加球磨转速和延长球磨时间有利于离子液体进入SBA-15孔道中,也更有利于离子液体在SBA-15中的均匀分布,但会损坏部分有序介孔结构。

[0052] 实施例9

[0053] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,步骤(3)中的球磨转速设为500rpm,球磨时间为12h。

[0054] 对实施例9中球磨得到的的电解质材料Q9进行BET测试,比表面积为 $5.7\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $340.1\text{m}^2/\text{g}$ 。与Q1、Q4、Q7、Q8相比,增加球磨转速和延长球磨时间有利于离子液体进入SBA-15孔道中,也更有利于离子液体在SBA-15中的均匀分布,但会损坏部分有序介孔结构,500转12小时后,SBA-15的比表面积已经减小了将近一半,显然大部分有序介孔结构已经被破坏,变成了无序杂乱的二氧化硅小片段。

[0055] 对比例1

[0056] (1) 在氩气手套箱中,称取0.758g的NaTFSI于20ml同位素瓶中,加入5g的Py13FSI,搅拌溶解,得到 $0.5\text{mol}/\text{kg}$ 的钠盐离子液体溶液;

[0057] (2) 在氩气手套箱中,称取2g SBA-15于球磨罐中,将上述钠盐离子液体溶液逐滴加入其中,密封球磨罐;

[0058] (3) 从氩气手套箱中取出球磨罐放入球磨机中,设定球磨转速300rpm,球磨时间12h。球磨产物记为D1

[0059] D1呈现胶体状态,没有形成均匀白色的粉末颗粒。对比例1中球磨得到的电解质材料D1进行BET测试,比表面积为 $2.3\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $482.3\text{m}^2/\text{g}$ 。虽然离子液体基本进入到了SBA-15的孔道中,球磨后介孔结构也保持的较为完整,但由于不是干燥的粉末状态,后期压制电解质片较为困难。

[0060] 对比例2

[0061] (1) 在氩气手套箱中,称取 0.758g 的NaTFSI于 20ml 同位素瓶中,加入 5g 的Py13FSI,搅拌溶解,得到 $0.5\text{mol}/\text{kg}$ 的钠盐离子液体溶液;

[0062] (2) 在氩气手套箱中,称取 3g SBA-15于烧杯中,将上述钠盐离子液体溶液逐滴加入其中,加入 30ml 丙酮作溶剂,充分搅拌使之混匀;

[0063] (3) 挥发丙酮得到干燥的产物,记为D2

[0064] D2外表为白色的粉末。对比例2中球磨得到的电解质材料D2进行BET测试,比表面积为 $20.3\text{m}^2/\text{g}$,经过乙腈洗涤后的比表面积为 $498.8\text{m}^2/\text{g}$ 。使用浸泡法得到的电解质材料中SBA-15固载离子液体性能较差,离子液体容易泄露造成液体分布不均匀而影响实际应用。

[0065] 对比例3

[0066] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,在步骤(4)中,球磨得到的粉末与PVDF-HFP的质量比为 $5:1$ 。经过步骤(5)发现,粉末脆性较大,在 $10-100\text{kPa}$ 压力下均难以压制成完整的电解质片。

[0067] 对比例4

[0068] 按照实施例1的方法进行,所不同的是,在步骤(4)中,球磨得到的粉末与PVDF-HFP的质量比为 $25:1$,所得电解质片记为D4。由于聚合物含量较多,经过步骤(5)发现,压制成的片韧性增强。

[0069] 表1:实施例1-9以及对比例1、2的乙腈洗涤前后的BET值

[0070]

编号	球磨产物	球磨条件	乙腈洗涤前 BET (m ² /g)	乙腈洗涤后 BET (m ² /g)
实施例 1	Q1	400rpm, 12h	5.1	433.2
实施例 2	Q2	300rpm, 4h	71.5	495.3
实施例 3	Q3	300rpm, 8h	34.0	486.6
实施例 4	Q4	300rpm, 12h	11.7	470.6
实施例 5	Q5	400rpm, 4h	60.5	490.1
实施例 6	Q6	400rpm, 8h	10.8	450.5
实施例 7	Q7	500rpm, 4h	26.5	400.1
实施例 8	Q8	500rpm, 8h	13.4	370.3
实施例 9	Q9	500rpm, 12h	5.7	340.1
对比例 1	D1	300rpm, 12h	2.3	482.3
对比例 2	D2	物理浸润	20.3	498.8

[0071] 对实施例1得到的准固态电解质片P1测量其厚度。以不锈钢片作对电极,在氩气手套箱里组装成扣式电池(CR2025型),对电池进行交流阻抗测试,频率1-10⁶Hz,通过计算得到电解质的室温电导率。

[0072] 按照上述方法另外组装电池,所不同的是,分别使用实施例2-9的准固态电解质片P2-P9。

[0073] 表2:实施例1-9及对比例2、4的室温电导率

编号	电解质	室温离子电导率
		mS/cm
实施例 1	P1	1.60
实施例 2	P2	0.90
实施例 3	P3	1.03
实施例 4	P4	1.18
[0074] 实施例 5	P5	0.91
实施例 6	P6	1.27
实施例 7	P7	0.71
实施例 8	P8	1.12
实施例 9	P9	1.41
对比例 2	D2	1.15
对比例 4	D4	0.64

[0075] 通过上述数据可知,随着球磨转速的增加和球磨时间的延长,有利于SBA-15充分吸收离子液体,但对SBA-15的有序介孔结构会有所损坏。当球磨转速为400rpm,球磨时间12h时达到结构与电导率的平衡的状态,在此条件下,既能够保证大部分离子液体被球磨进入SBA-15的孔道当中、SBA-15的有序介孔结构能够基本保持完整,同时室温电导率达到最大值。另外,相比物理浸渍,球磨后的离子液体与SBA-15结合更为紧密,离子液体在SBA-15的孔道中分布也更加均匀,因此电导率也较高。除此之外,电解质片中球磨产物与PVDF-HFP的质量比最佳为15:1,聚合物含量低会导致球磨粉末粘性不够,压制的电解质片脆性大而易碎,聚合物含量增加虽然会增加电解质片的韧性,但电导率会随聚合物含量的增加而减小。

[0076] 与现有技术相比,本发明至少具有以下优点:

[0077] (1) 本发明的准固态电解质具有固液两相共存的特点,兼具高的电导率和较好的机械性能;

[0078] (2) 本发明的准固态电解质在室温下具有较高的电导率;

[0079] (3) 本发明的制备方法为一步法,相较其他方法具有无溶剂、成本低,操作简单的特点,并且球磨后的固液两相结合的更加紧密;

[0080] (4) 本发明的压片工艺简单,成本低。

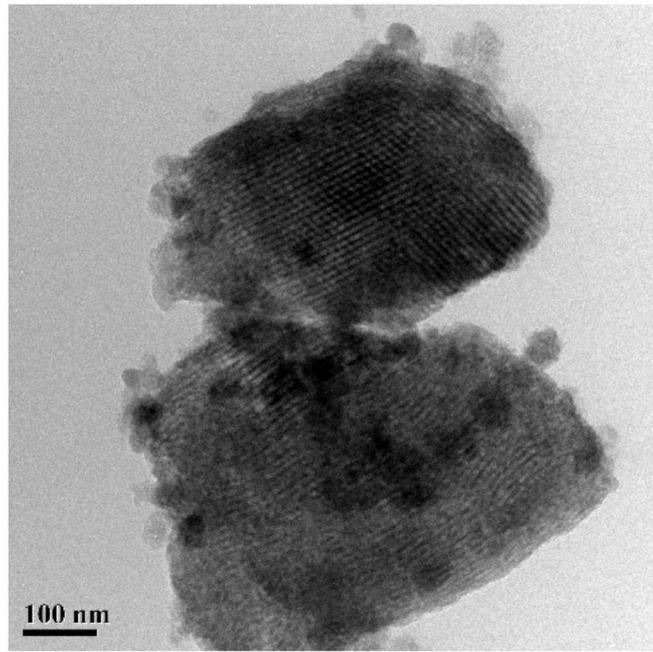


图1