



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106960978 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 18

(21) 申请号 201610015421. 0

(22) 申请日 2016. 01. 11

(71) 申请人 中国科学院物理研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村南三街 8 号

(72) 发明人 胡勇胜 戚兴国 马强 刘丽露
李泓 陈瀚林 陈立泉 黄学杰

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 李渤 郭广迅

(51) Int. Cl.

H01M 10/054(2010. 01)

H01M 10/0567(2010. 01)

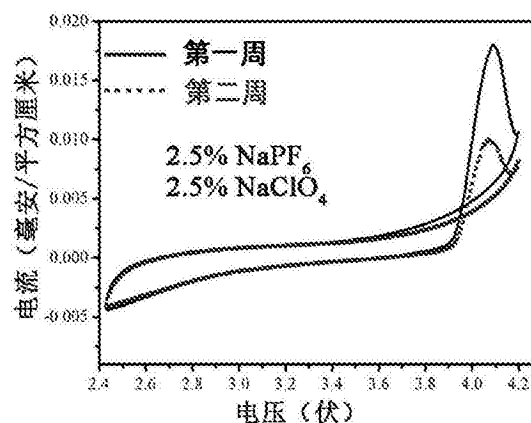
权利要求书1页 说明书5页 附图28页

(54) 发明名称

一种钠离子二次电池非水电解液及其钠离子二次电池

(57) 摘要

本发明公开了一种抑制正极集流体铝箔腐蚀的钠离子二次电池非水电解液。所述非水电解液包括双氟磺酰亚胺钠和功能添加剂高氯酸钠和/或六氟磷酸钠。本发明还公开了包含所述非水电解液的钠离子二次电池及其制备方法和用途。



1. 一种钠离子二次电池非水电解液,其特征在于,所述非水电解液包括溶质和有机溶剂,

其中,所述溶质为双氟磺酰亚胺钠和功能添加剂;所述功能添加剂为高氯酸钠和/或六氟磷酸钠;

所述有机溶剂选自环状碳酸酯、链状线型碳酸酯、羧酸酯、环状内酯中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述有机溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯,或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,按所述非水电解液的总重量计,所述功能添加剂的含量为0.1wt%至15wt%。

4. 根据权利要求3所述的非水电解液,其特征在于,按所述非水电解液的总重量计,所述功能添加剂的含量为5wt%。

5. 根据权利要求2所述的非水电解液,其特征在于,所述混合物中碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯的体积比为1:1至10:1。

6. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,按所述非水电解液的总重量计,双氟磺酰亚胺钠的含量为5wt%–20wt%。

7. 一种钠离子二次电池,其特征在于,所述钠离子二次电池包括权利要求1-6中任一项所述的非水电解液。

8. 根据权利要求7所述的钠离子二次电池,其特征在于,所述钠离子二次电池以工作电位高于3.8V的电极材料为正极。

9. 一种钠离子二次电池的制备方法,其特征在于,使用根据权利要求1-6中任一项所述的非水电解液,用以抑制电解液对铝箔的腐蚀,提高正极的充电电压。

10. 根据权利要求7或8所述的钠离子二次电池的用途,其特征在于,所述钠离子二次电池用于汽车、电动工具的动力电池,以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的储能设备。

一种钠离子二次电池非水电解液及其钠离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及材料技术领域,尤其涉及一种抑制正极集流体铝箔腐蚀的钠离子二次电池非水电解液、包含该非水电解液的钠离子二次电池及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 自1991年日本索尼公司成功将以碳材料为负极, LiCoO_2 为正极的锂离子电池商品化后,锂离子电池因其能量密度大,平均输出电压高,自放电小,循环性能优异,绿色环保等优点革新了消费电子产品的面貌。至今仍然占领着便携电子器件的市场,并逐渐推向电动汽车领域及大规模储能系统。但是由于锂资源不丰富且主要分布在南美洲地区,所以锂离子电池用于大规模储能或者电动汽车等大规模应用时价格太高。因此,钠离子电池由于其资源丰富,工作原理与锂离子电池相似等特点受到人们的关注,并被人们认为是下一代清洁能源材料。

[0003] 电解液是电池的重要组成部分,一种好的电解液应该具有:高离子电导、宽电化学窗口、热稳定性好以及良好的化学稳定性。当然,钠离子电池以清洁能源自称,其电解液必须无毒无害、安全可应用。现有的钠离子电池的电解液溶质主要是高氯酸钠、六氟磷酸钠、双氟磺酰亚胺钠等。然而这些材料都有其内在的缺点,高氯酸钠性能良好,但是因为其强氧化性、易爆等不安全特性限制了其在工业上的应用。六氟磷酸锂在锂离子电池中取得了很大的成功,而六氟磷酸钠的纯度对电池的影响很大,且六氟磷酸钠易与水气反应产生氟化氢这种危险化学物质。且六氟磷酸钠的氟含量太高,这对于钠离子电池作为清洁能源来说是不相符合的。双氟磺酰亚胺钠的氟含量相比六氟磷酸钠而言大大降低,负极材料的应用表明其有助于提高负极材料的循环稳定性,是一种很好的电解液材料。

[0004] 但是,双氟磺酰亚胺钠电解液在正极的应用过程中表明其电化学窗口较窄,在3.8V左右就开始腐蚀铝箔,产生腐蚀电流。这将严重限制其应用,因为高电压是我们提高能量密度和比容量的方法。所以解决电解液腐蚀正极集流体铝箔的问题是双氟磺酰亚胺钠在钠离子电池应用中必须解决的一个技术挑战。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种抑制正极集流体铝箔腐蚀的钠离子二次电池非水电解液、钠离子二次电池及其制备方法和用途。通过在非水电解液中添加功能添加剂,使得所述钠离子二次电池在贮存、工作的过程中,不产生传统的双氟磺酰亚胺钠(NaFSI)电解液对铝箔腐蚀的现象。即使充电电压高达4V,也不会对正极集流体铝箔产生腐蚀,使得该类钠离子二次电池的使用性能和寿命大大提高。

[0006] 第一方面,本发明提供了一种抑制正极集流体铝箔腐蚀的钠离子二次电池非水电解液,所述非水电解液包括溶质和有机溶剂。

[0007] 其中,所述溶质为双氟磺酰亚胺钠($\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)和功能添加剂;所述功能添加剂为高氯酸钠(NaClO_4)和/或六氟磷酸钠(NaPF_6);

- [0008] 所述有机溶剂选自环状碳酸酯、链状线型碳酸酯、羧酸酯、环状内酯中的一种或多种。
- [0009] 所述功能添加剂高氯酸钠和/或六氟磷酸钠用以在所述钠离子二次电池中抑制电解液对铝箔的腐蚀,提高正极充电电压。
- [0010] 优选地,所述有机溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯,或其混合物。
- [0011] 优选地,碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯的体积比为1:1至10:1。
- [0012] 优选地,按所述非水电解液的总重量计,双氟磺酰亚胺钠的含量为5wt%-20wt%。
- [0013] 优选地,按所述非水电解液的总重量计,所述功能添加剂的含量为0.1wt%至15wt%。
- [0014] 进一步优选地,按所述非水电解液的总重量计,所述功能添加剂的含量为5wt%。
- [0015] 第二方面,本发明提供了一种钠离子二次电池,其包括上述的非水电解液。
- [0016] 优选地,所述钠离子二次电池以工作电位高于3.8V的电极材料为正极。
- [0017] 第三方面,本发明提供了上述钠离子二次电池的制备方法,其特征在于所述方法使用上述非水电解液,用以抑制电解液对铝箔的腐蚀,提高正极的充电电压。
- [0018] 第四方面,本发明提供了上述的钠离子二次电池的用途,所述钠离子二次电池用于汽车、电动工具的动力电池,以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的储能设备。
- [0019] 本发明提供的能抑制正极集流体铝箔腐蚀的非水电解液包括功能添加剂高氯酸钠和/或六氟磷酸钠,其可以在正极充电过程中有效地抑制了双氟磺酰亚胺钠对铝箔的腐蚀,提高了双氟磺酰亚胺钠作为电解液溶质时的工作电压,即使到4V也不会产生腐蚀,使得该类电解液能够应用于现有的各种正极材料。使用该非水电解液制造的钠离子二次电池,可以作为电动汽车的动力电池或者大规模储能系统等,具有低氟含量、安全等优点。

附图说明

- [0020] 下面通过附图和实施例,对本发明实施例的技术方案做进一步描述,其中:
- [0021] 图1A-1I为本发明实施例2中二次半电池1A-1I的循环伏安曲线;
- [0022] 图2为本发明实施例2中对照二次半电池1的循环伏安曲线;
- [0023] 图3A-3I为本发明实施例2中二次半电池1A-1I在循环伏安测试25周之后的扫描电子显微镜图;
- [0024] 图4为本发明实施例2中对照二次半电池1在循环伏安测试25周之后的扫描电子显微镜图;
- [0025] 图5A-5I为本发明实施例3中二次半电池2A-2I的首周充放电曲线;
- [0026] 图6为本发明实施例3中对照二次半电池2的首周充放电曲线;
- [0027] 图7A-7I为本发明实施例4中对称全电池3A-3I的前两周充放电曲线;
- [0028] 图8为本发明实施例4中对照对称全电池3的前两周充放电曲线;
- [0029] 图9A-9I为本发明实施例5中全电池4A-4I的前两周充放电曲线;
- [0030] 图10为本发明实施例5中对照全电池4的前两周充放电曲线。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但并不意欲限制本发明的保护范围。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例根据下述步骤制备非水电解液:

[0034] 室温下,在手套箱中,将碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯溶剂混合,然后加入双氟磺酰亚胺钠,接着加入功能添加剂,搅拌均匀得到非水电解液。

[0035] 通过上述步骤,采用不同含量的不同功能添加剂制备得到表1中的9种非水电解液1-9。

[0036] 表1.非水电解液的组分和各种含量。

[0037]

组分 编号	碳酸二甲酯(ml)	碳酸乙烯酯(ml)	双氟磺酰亚胺钠(g)	功能添加剂(g)	功能添加剂比例(wt%)
对照电解液	10	10	3.2	无	0
1	10	1	3.2	NaClO ₄ , 0.015	0.1
2	10	5	3.2	NaClO ₄ , 1.079	5
3	10	10	1.6	NaClO ₄ , 4.501	15
4	10	1	3.2	NaPF ₆ , 0.015	0.1
5	10	5	3.2	NaPF ₆ , 1.079	5
6	10	10	3.2	NaPF ₆ , 4.784	15
7	10	1	3.2	NaClO ₄ , 0.008 NaPF ₆ , 0.008	0.1
8	10	5	3.2	NaClO ₄ , 0.539 NaPF ₆ , 0.539	5
9	10	10	6.4	NaClO ₄ , 2.674 NaPF ₆ , 2.674	15

[0038] 实施例2

[0039] 正极采用裁剪成直径为14mm的铝箔,负极采用直径为10mm的金属钠片,分别添加实施例1制备的电解液1-9和对照电解液,组装成扣式二次电池1A-1I和对照二次电池1。

[0040] 将组装的二次电池1A-1I和对照二次电池1进行循环伏安测试,其中电压范围为2.5-4.2V。二次电池1A-1I和对照二次电池1的循环伏安曲线分别如图1A-1I和图2所显示。

[0041] 在循环伏安测试25周之后,在手套箱中将二次电池1A-1I和对照二次电池1拆开,取出铝箔,用碳酸二甲酯清洗干净,放入真空过渡室中干燥,在扫描电子显微镜(SEM)下观察铝箔表面的腐蚀情况,拍照,分别如图3A-3I和图4所显示。

[0042] 从循环伏安曲线可以看出,对照二次电池在3.7V时就出现了腐蚀电流,在4.0V电流达到最大值约1.4毫安/平方厘米。而加入添加剂后的电池都在3.9V左右才出现腐蚀电流,4.1V电流达到最大,最大的电流密度和添加剂的量有关。随着掺杂量的提高,最大电流密度降低,而且所有加入添加剂后的腐蚀电流最大值也不超过0.1毫安/平方厘米。而且,对照组的第二周曲线开始腐蚀电位比第一周要低且腐蚀电流加大,说明没有形成有效的钝化

层,腐蚀越来越严重。加入添加剂的第二周腐蚀电位提高且电流降低,表明第一周在表面形成了钝化层,有效抑制了铝箔的进一步腐蚀。腐蚀电流基本在 10^{-2} 毫安/平方厘米,可视为无腐蚀。所以,加入的添加剂有效抑制了正极集流体铝箔的腐蚀。

[0043] 比较SEM图,可以明显看出二次电池1A-1I在循环后,表面较为平整,铝箔表面没有出现和对照二次电池1一样的腐蚀坑,直观表明了添加剂抑制了铝箔腐蚀的作用。

[0044] 实施例3

[0045] 将70mg钠离子二次电池正极材料($\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$)作为活性物质,与20mg炭黑、200 μL 聚偏氟乙烯(PVDF)的N,N-二甲基吡咯烷酮(NMP)溶液(浓度为50mg/mL)混合成浆料,涂覆在集流体铝箔上,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干制成电极片。将烘干后的电极片放入氩气手套箱中,以直径为10mm的钠片为负极装配电池,分别添加实施例1中制备的电解液1-9和对照电解液,使电极片完全浸润,组装成实验二次电池,分别标记为二次电池2A-2I和对照二次电池2。

[0046] 以0.2C的倍率分别对二次电池2A-2I和对照二次电池2进行充放电测试。充电截止电压为4V,放电截止电压为2.5V,测试温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。二次电池2A-2I和对照二次电池2的首周充放电曲线分别如图5A-5I和图6所显示。

[0047] 图6是对照组电解液的二次半电池充放电图,在充电到3.95V便发生了腐蚀现象,证实了纯的NaFSI电解液在不到4V的电位就腐蚀正极集流体铝箔。从图5A-5I可以看出,无论是添加高氯酸钠或者六氟磷酸钠或者两者共同添加的电解液能有效抑制铝箔的腐蚀,二次电池在充电到4V时,也没有腐蚀现象的发生。从而证明了添加剂的有效性,使得该类电解液能够应用于4V的材料。

[0048] 实施例4

[0049] 将60mg钠离子二次电池正极和负极($\text{Na}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$)作为活性物质、30mg炭黑、200 μL 聚偏氟乙烯(PVDF)的N,N-二甲基吡咯烷酮(NMP)溶液(浓度为50mg/mL)混合成浆料,涂覆在集流体铝箔上,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干制成电极片。将干燥后的电极片放入氩气手套箱中,按活性物质2:1的质量比例选为正负极装配电池,分别添加实施例1中制备的电解液1-9和对照电解液,使电极片完全浸润,组装成实验二次电池,分别标记为二次电池3A-3I和对照二次电池3。

[0050] 以0.2C的倍率分别对二次电池3A-3I和对照二次电池3进行充放电测试。充电截止电压为3.2V,放电截止电压为1.5V,测试温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。二次电池3A-3I和对照二次电池3前两周的充放电曲线分别如图7A-7I和图8所显示。

[0051] 对称电池的充电截止电压为3.2V,相当于半电池对钠电位为接近3.8V。从CV、SEM和半电池充放电图可以看出,无添加剂和有添加剂的电解液都能够充到近3.8V而不产生严重腐蚀现象。所以由于此类对称全电池的电压较低,加入添加剂的电化学曲线和对比例中的曲线基本一致,如图7和图8所示。说明添加剂不影响材料应有的电化学性能,可以应用于对称全电池中。

[0052] 实施例5

[0053] 将70mg钠离子二次电池正极($\text{Na}_{0.9}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$)和60mg负极材料($\text{Na}_{0.66}\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}\text{O}_2$)作为活性物质、炭黑(正极20mg,负极30mg)、200 μL 聚偏氟乙烯(PVDF)的N,N-二甲基吡咯烷酮(NMP)溶液(浓度为50mg/mL)混合成浆料,涂覆在集流体铝箔上,在

120℃下烘干制成电极片。将干燥后的电极片放入氩气手套箱中,按照正负极活性物质质量比2:1装配电池,分别添加实施例1中制备的电解液1-9和对照电解液,使电极片完全浸润,组装成实验二次电池,分别标记为二次电池4A-4I和对照二次电池4。

[0054] 以0.2C的倍率对电池二次电池4A-4I和对照二次电池4进行充放电测试。充电截止电压为3.6V,放电截止电压为1V,测试温度为25℃。二次电池4A-4I和对照二次电池4前两周的充放电曲线分别如图9A-9I和图10所显示。

[0055] 图9A-9I和图10显示的全电池电压较高,相对于钠的电位为4V,所以无添加的NaFSI电解液会产生腐蚀现象。正如图10所示,电池在充电到3.2V左右就出现腐蚀现象,电池无法达到3.6V的电压。强制跳转后进行第二周充电,依旧出现了腐蚀,所以电池无法正常工作。而添加了添加剂后的电解液1-9所组装的电池4A-4I的充放电曲线则比较正常,没有出现对比电池那样的腐蚀现象,电池能在1-3.6V区间正常工作。对比添加剂的量对电池的影响,我们可以看出,当添加剂的量提高时,抑制铝箔腐蚀的能力提升,具体表现为首周充电的容量降低,提高了首周库仑效率。以高氯酸钠为例,添加量从0.1%到15%,首周充电容量从283到267再到249毫安时每克,如图9A-9C所示。而三个电池的放电容量相近,所以库仑效率得到了提高,从48%到54%。多出来的容量来自于铝箔腐蚀的贡献,所以添加剂能够有效的抑制铝箔腐蚀,能够满足4V正极材料的应用。

[0056] 本发明上述实施例中具有功能添加剂高氯酸钠(NaClO_4)和/或六氟磷酸钠(NaPF_6),可以作为电解液用于钠离子二次电池正极材料中,可以有效地抑制电解液对铝箔的腐蚀,从而使得钠离子二次电池具有绿色、安全等特点,可以应用于电动汽车的动力电池或者太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站等大规模储能系统。

[0057] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

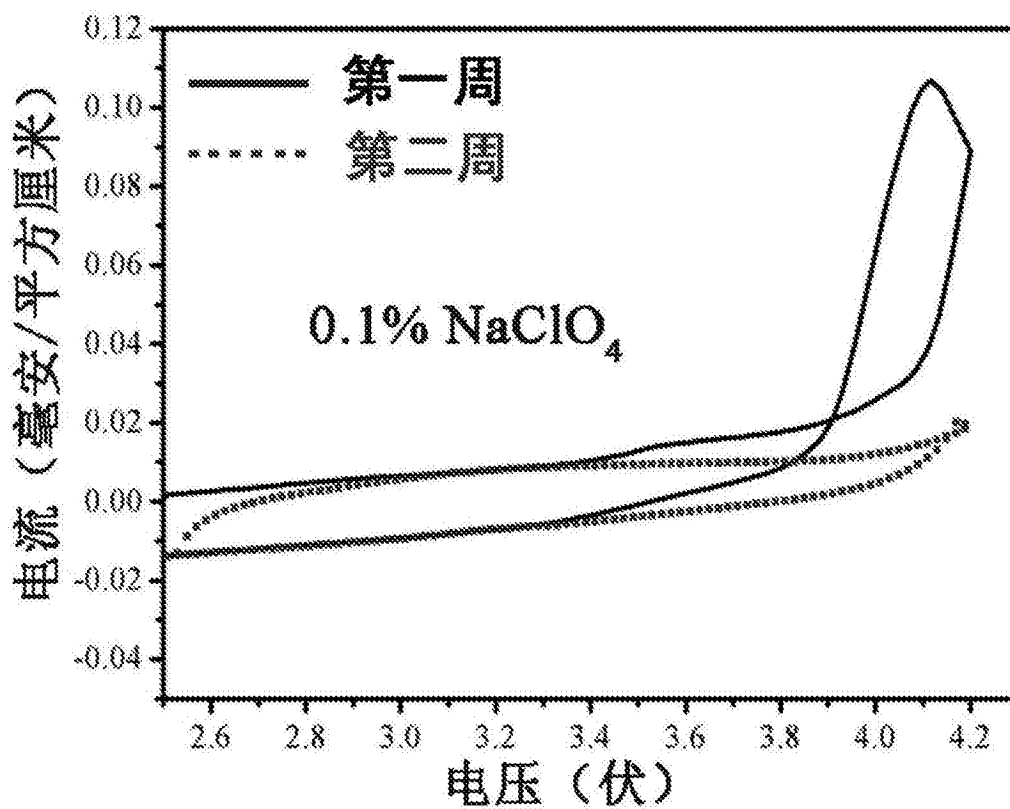


图1A

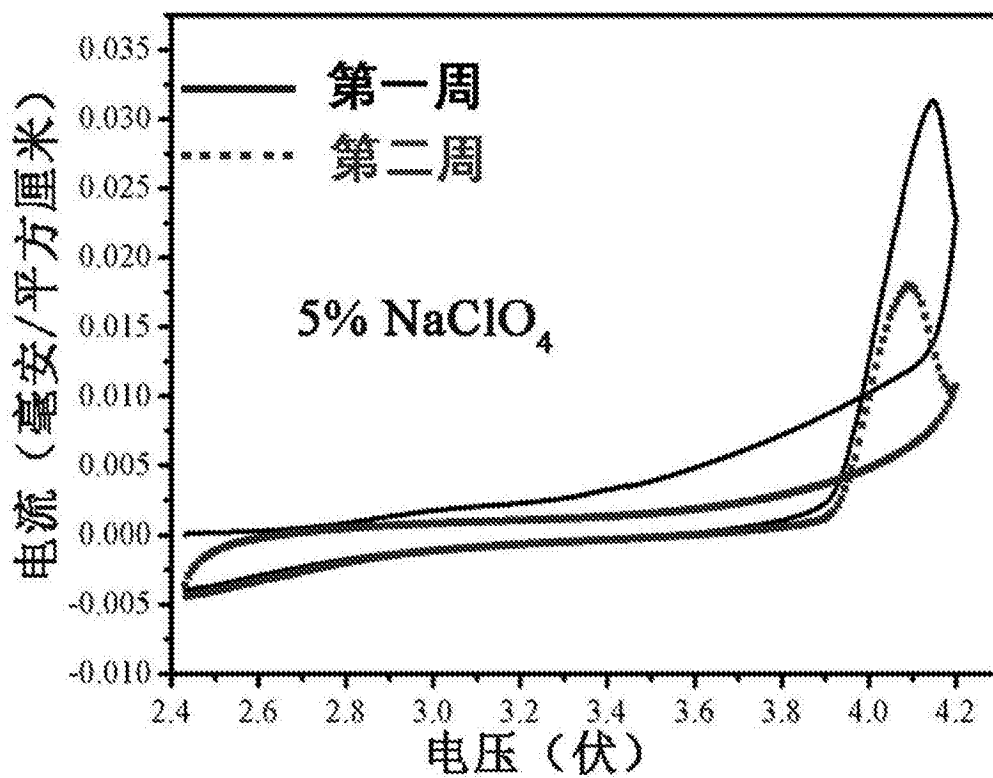


图1B

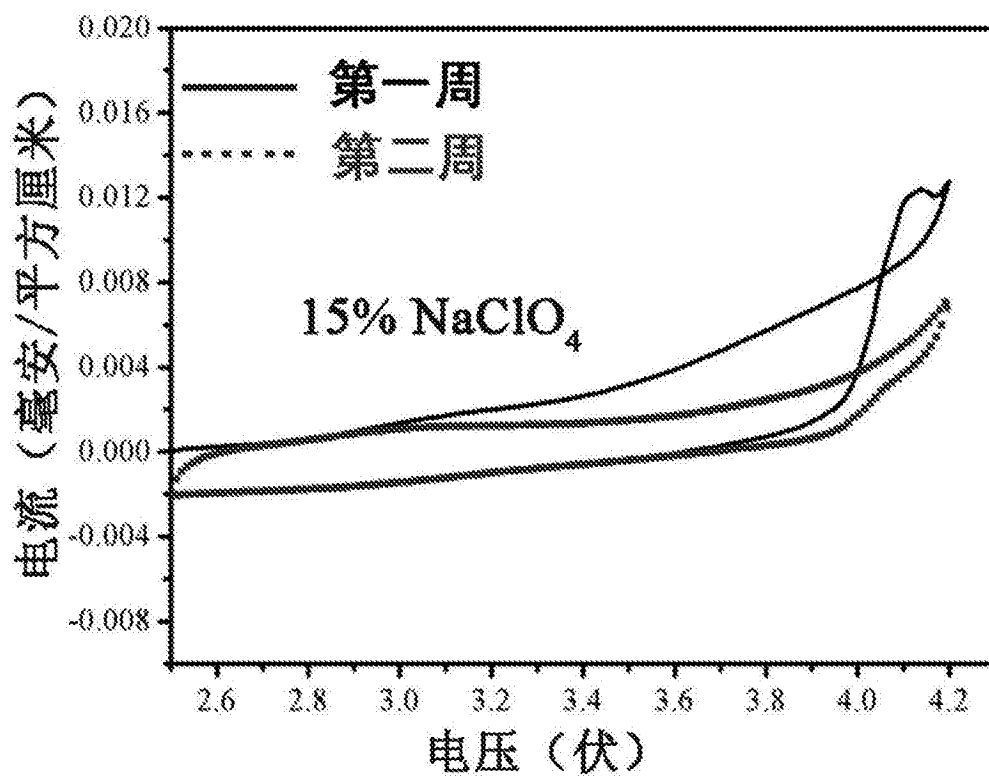


图1C

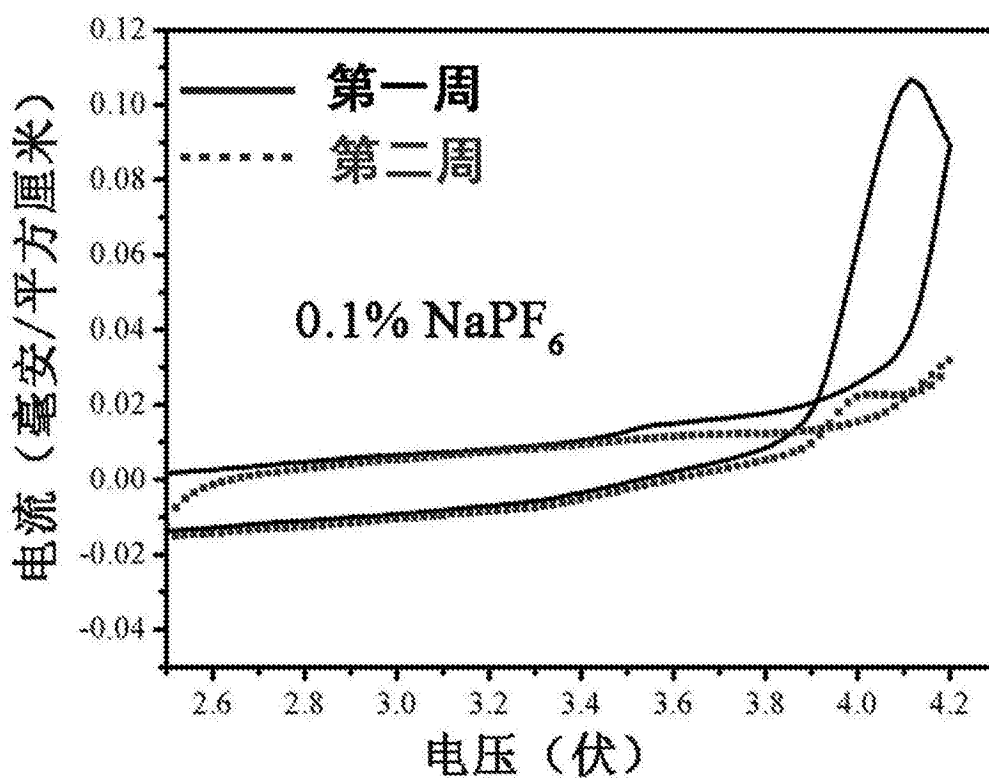


图1D

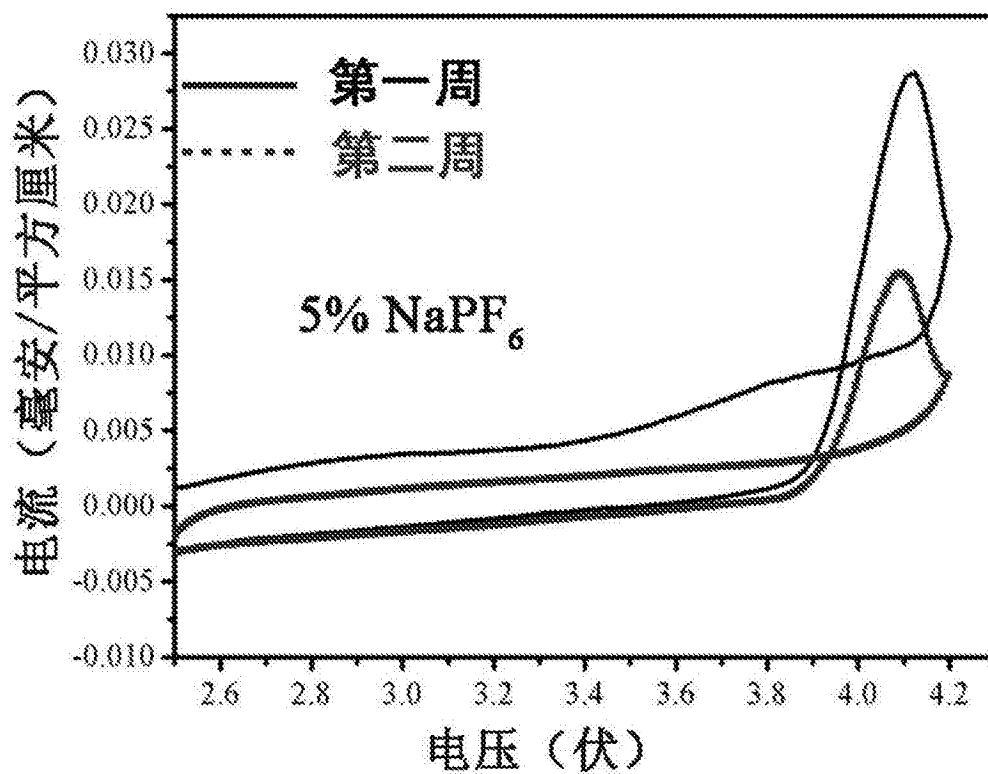


图1E

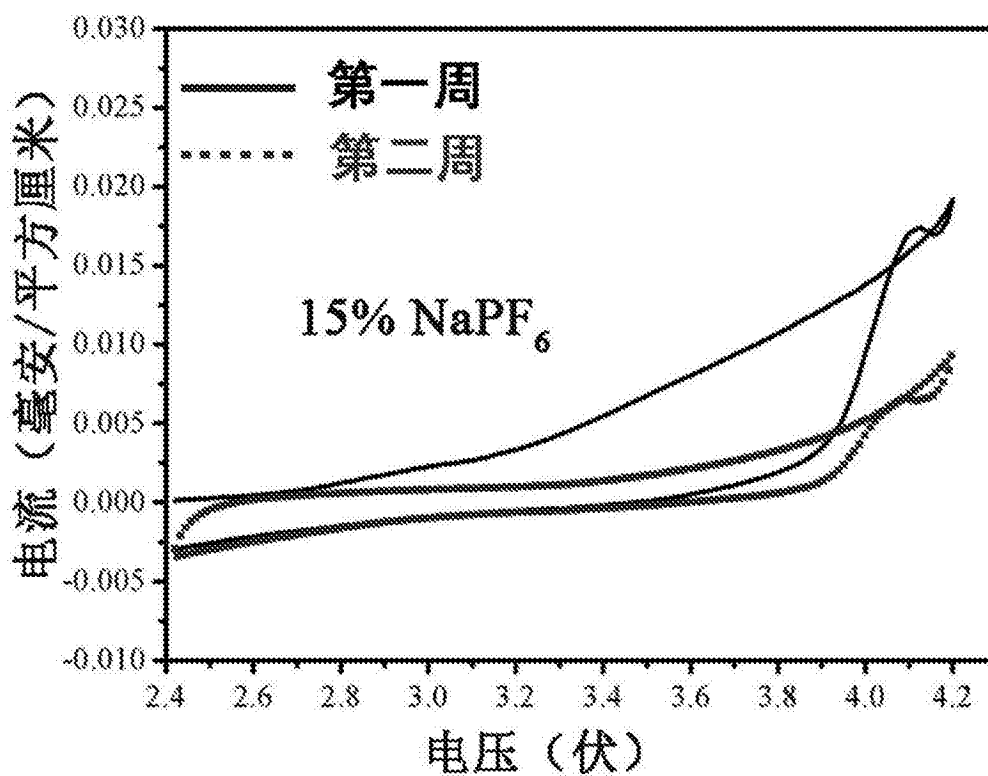


图1F

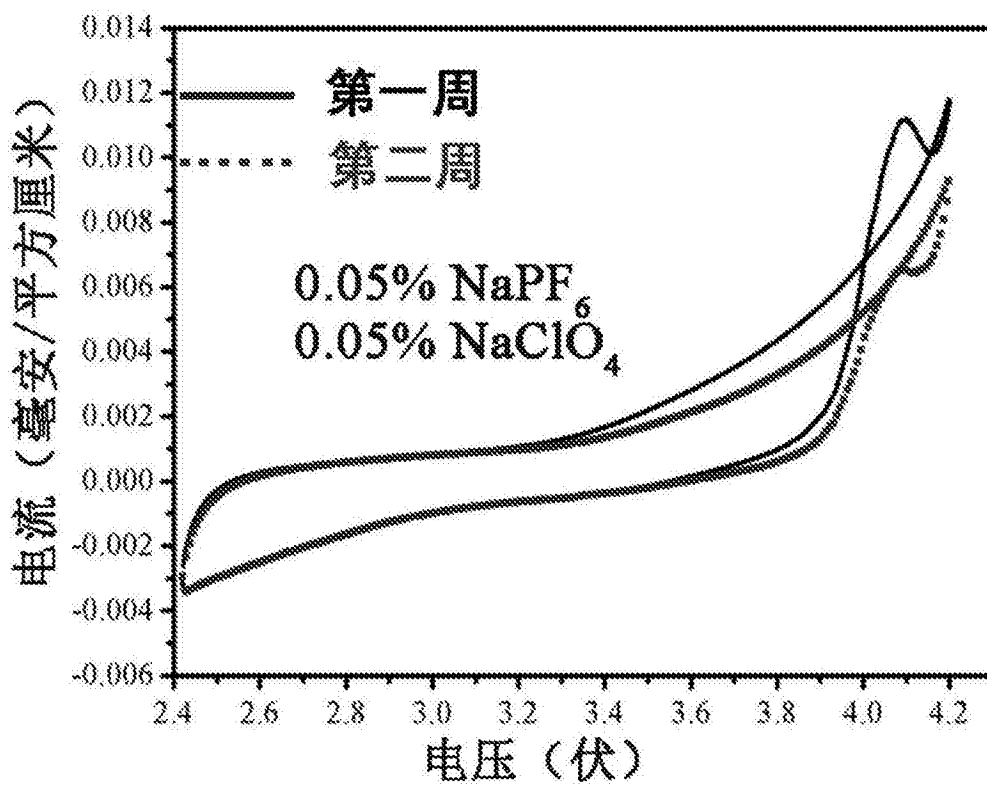


图1G

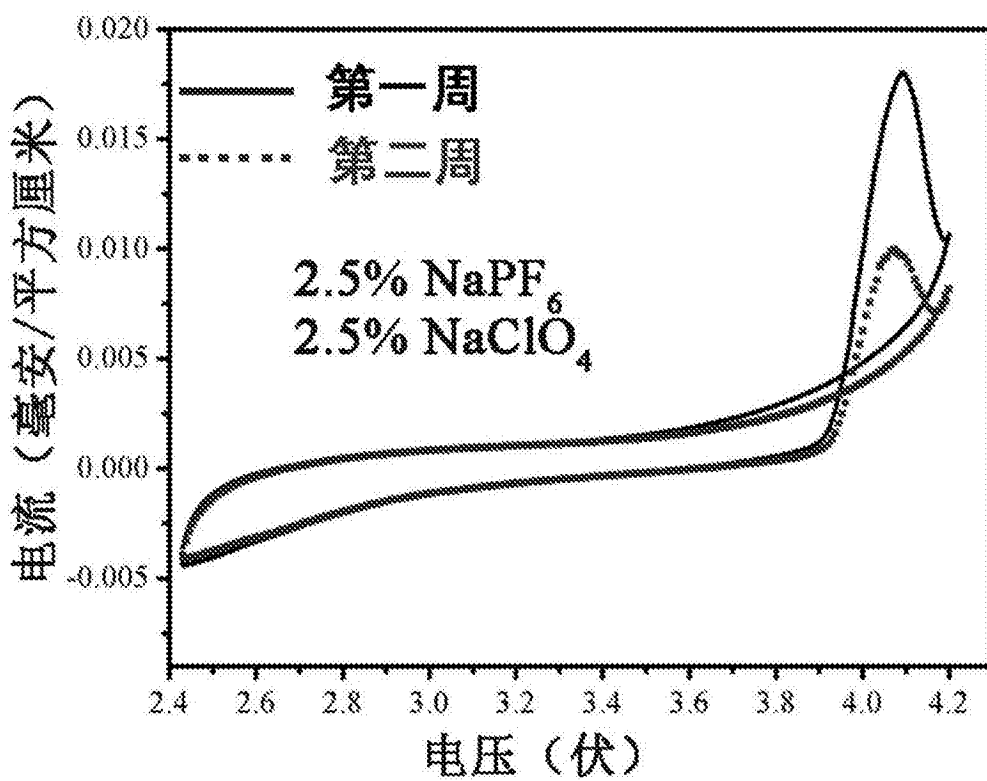


图1H

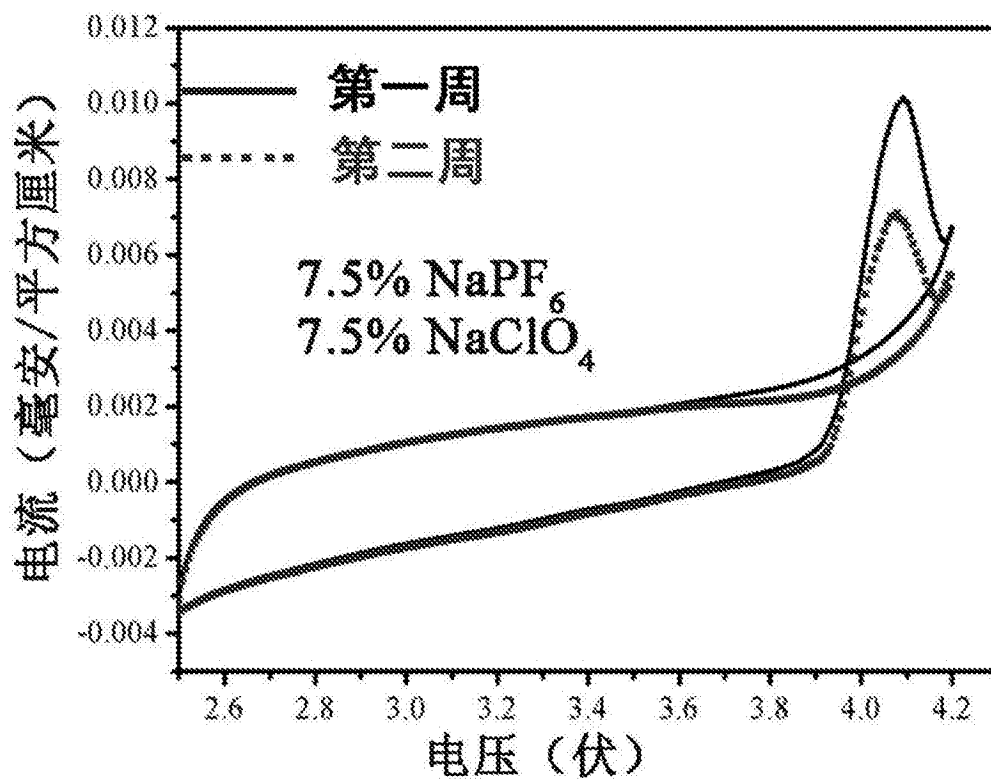


图1I

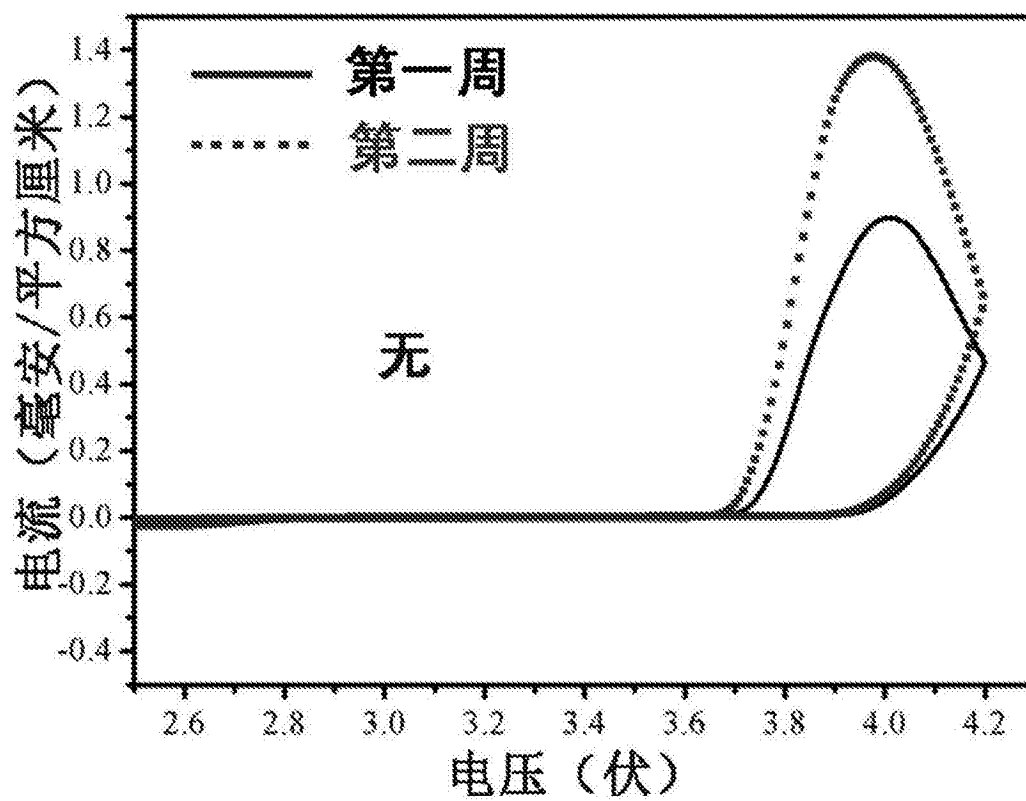


图2



图3A

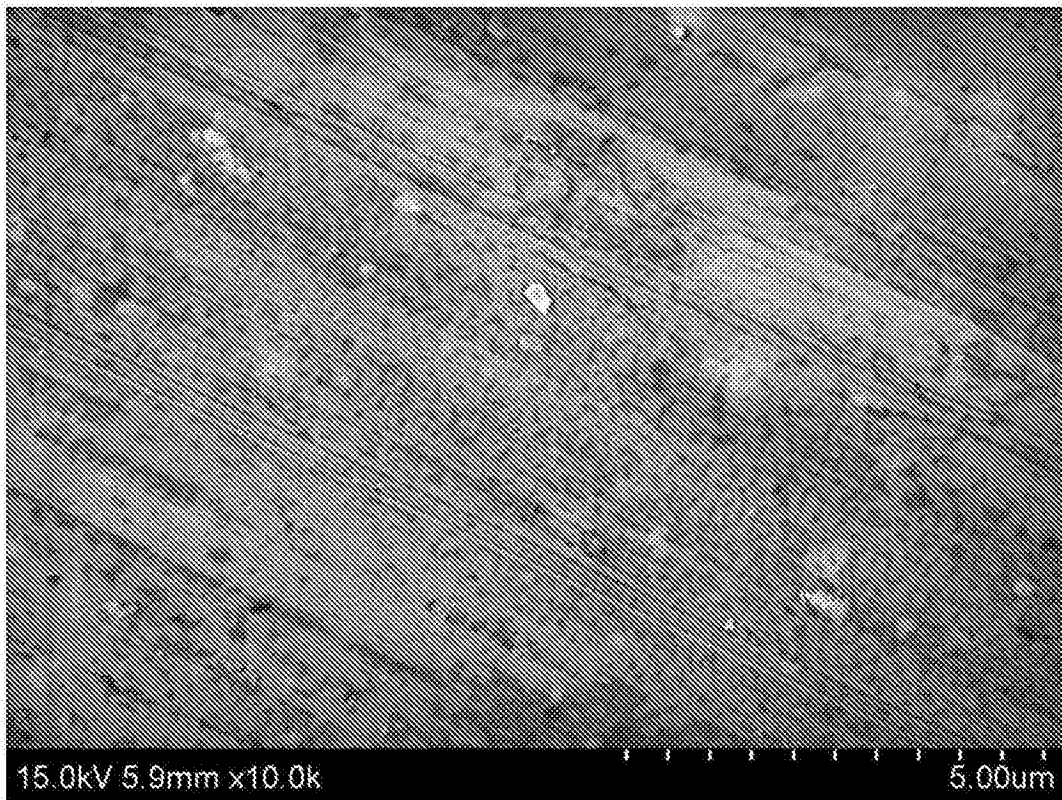


图3B

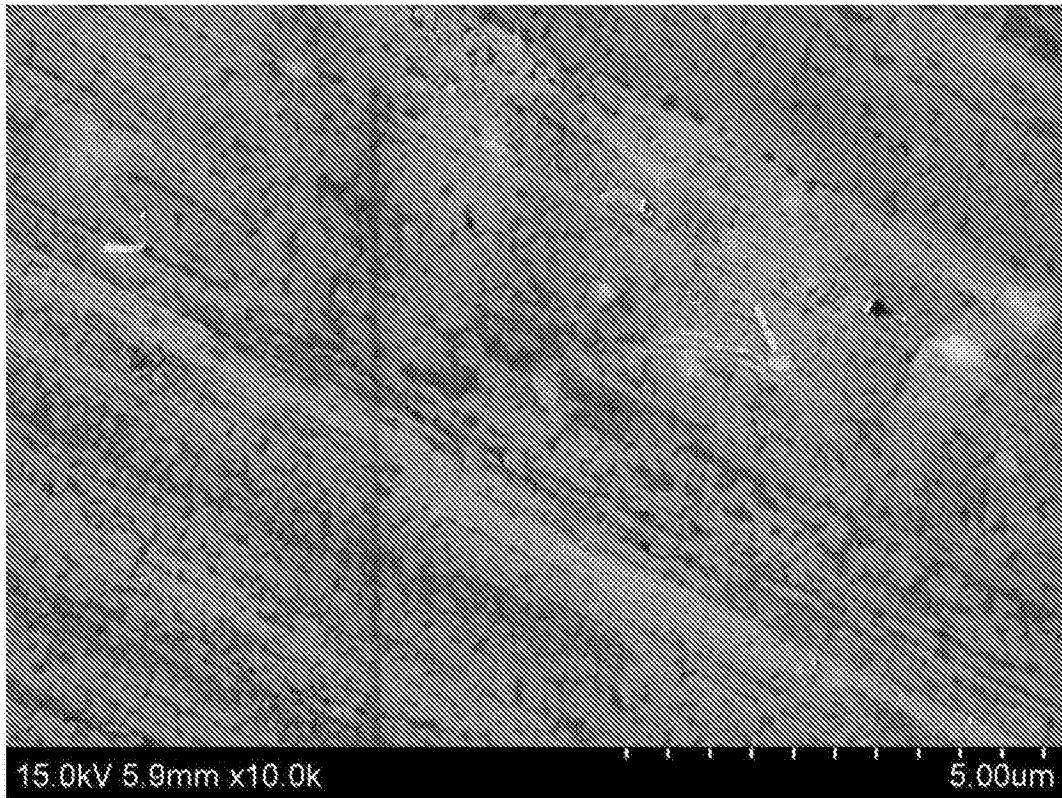


图3C

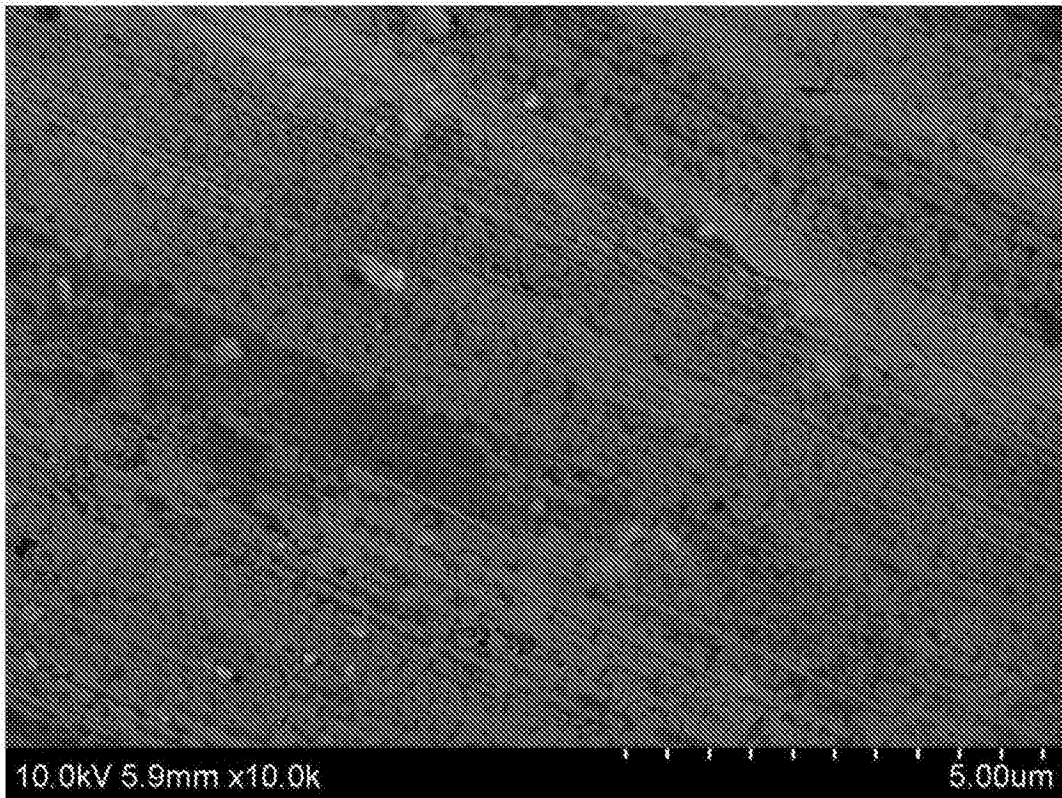


图3D



图3E



图3F

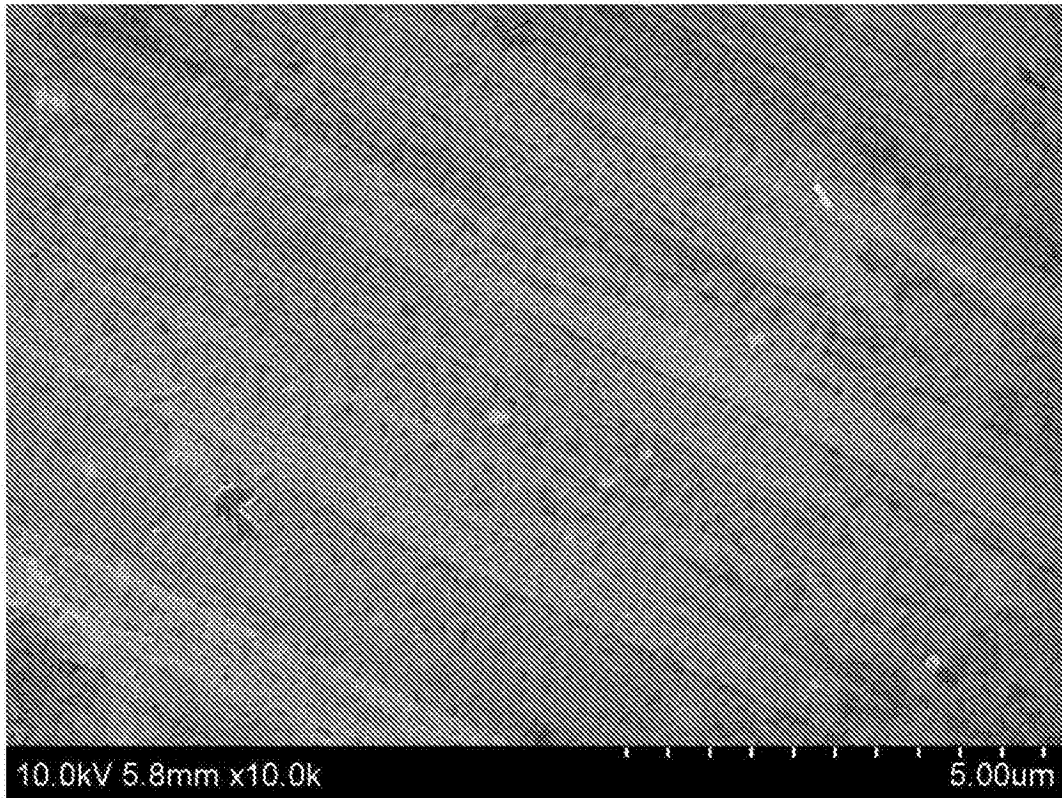


图3G

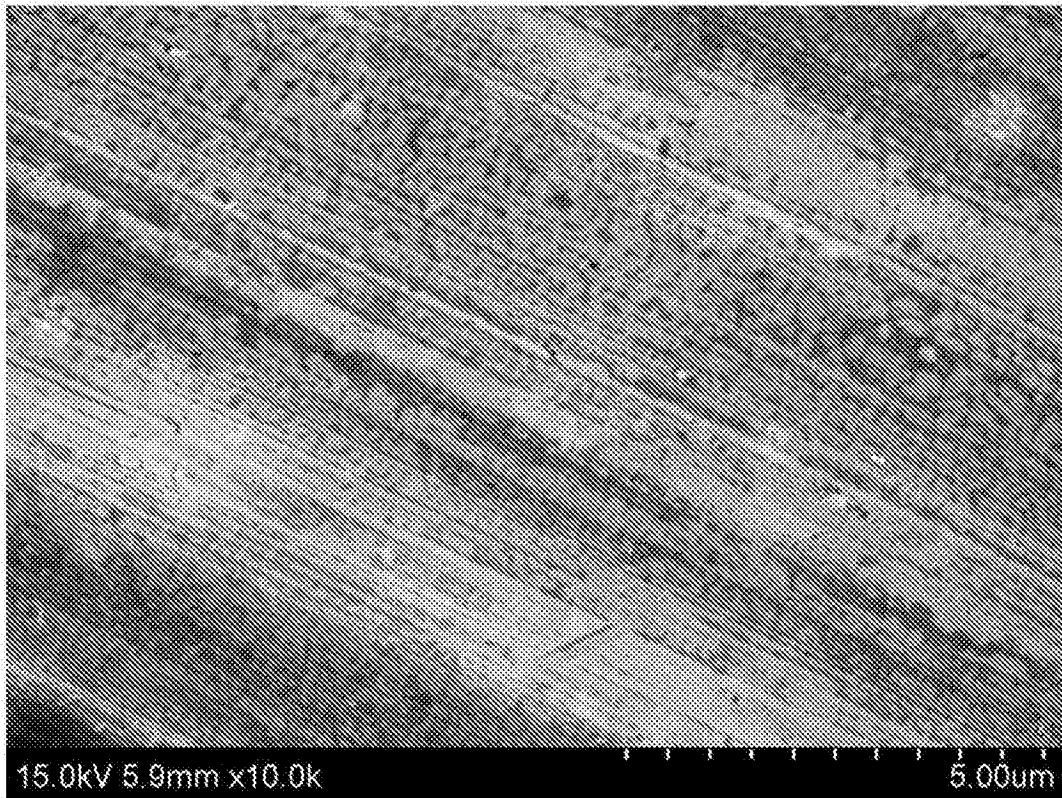


图3H

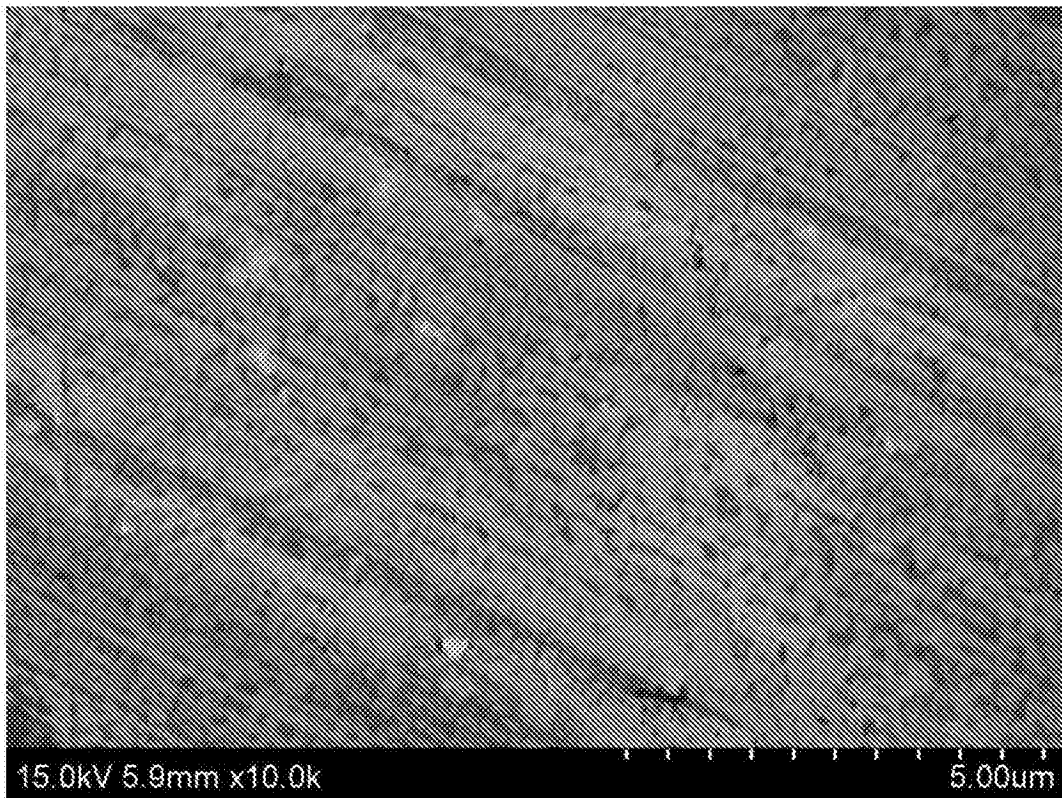


图3I

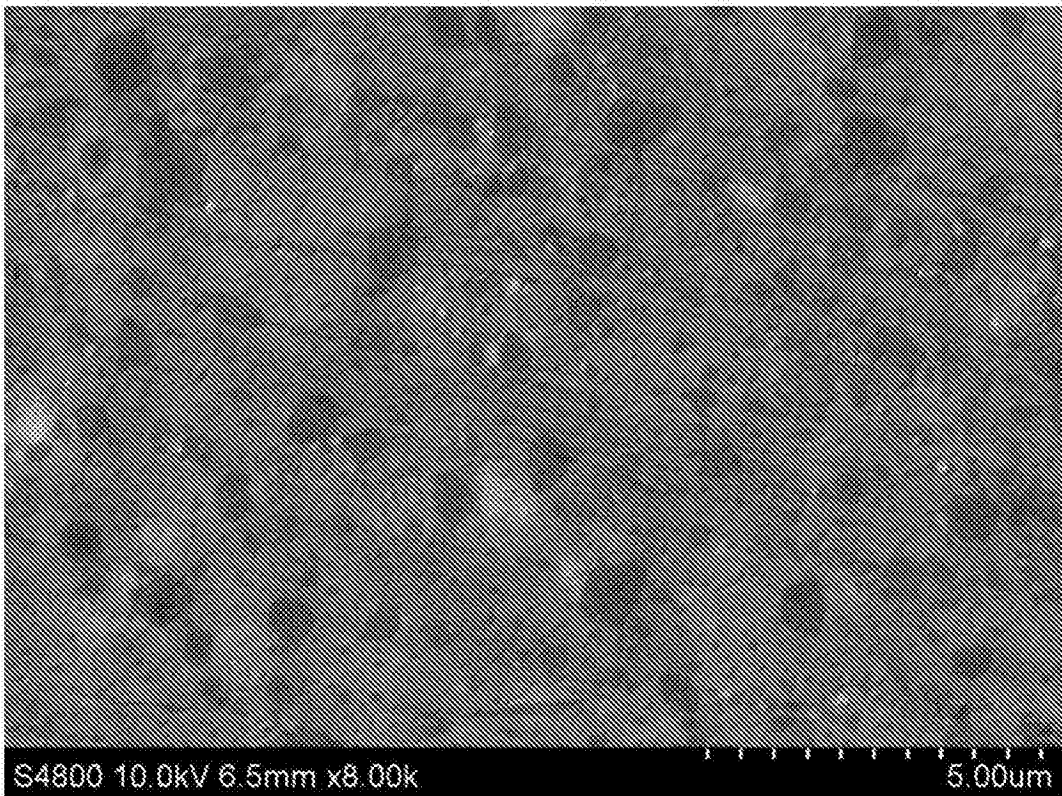


图4

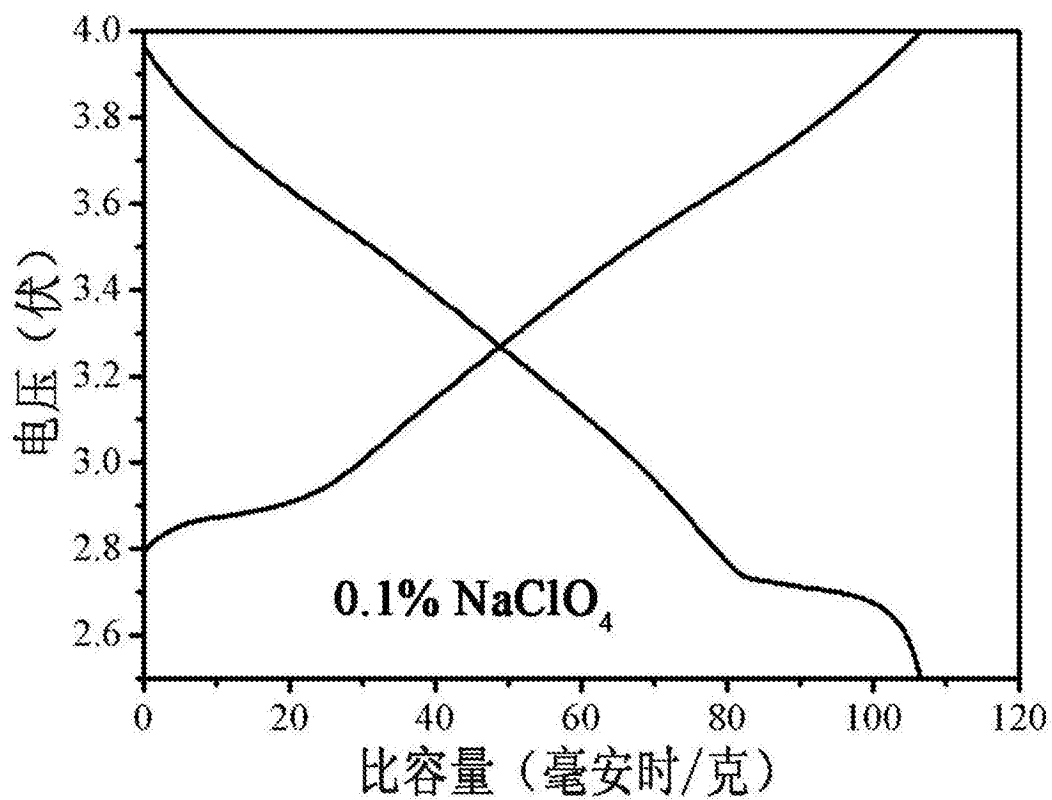


图5A

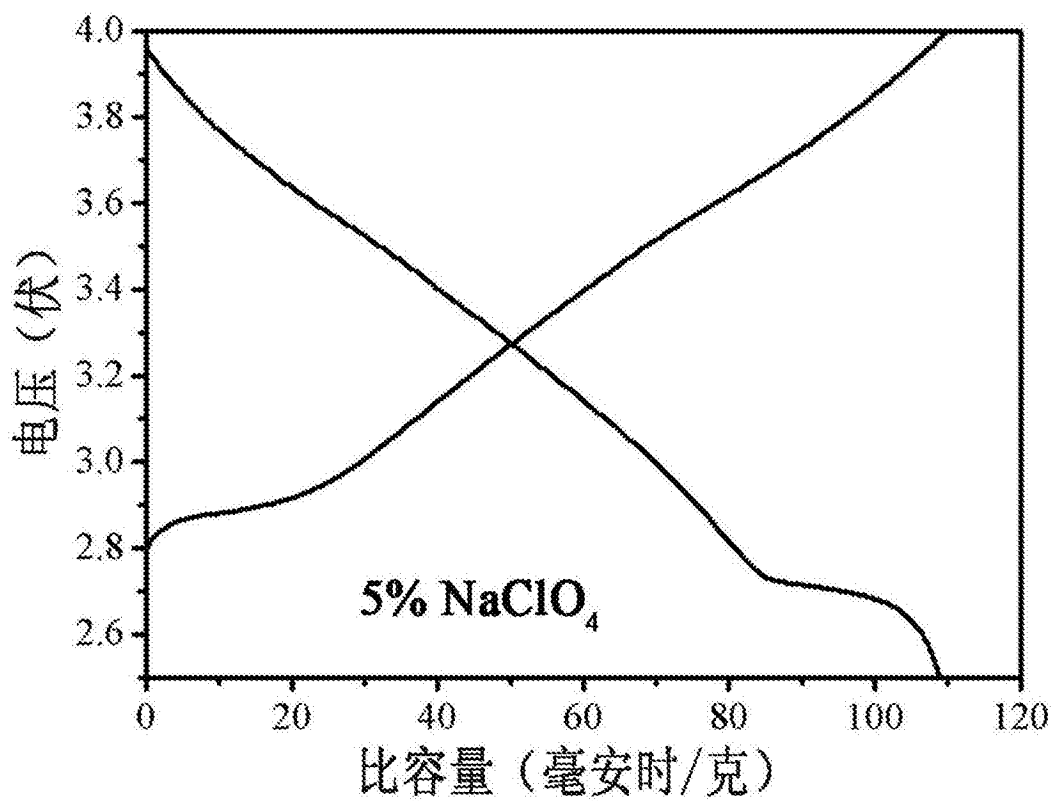


图5B

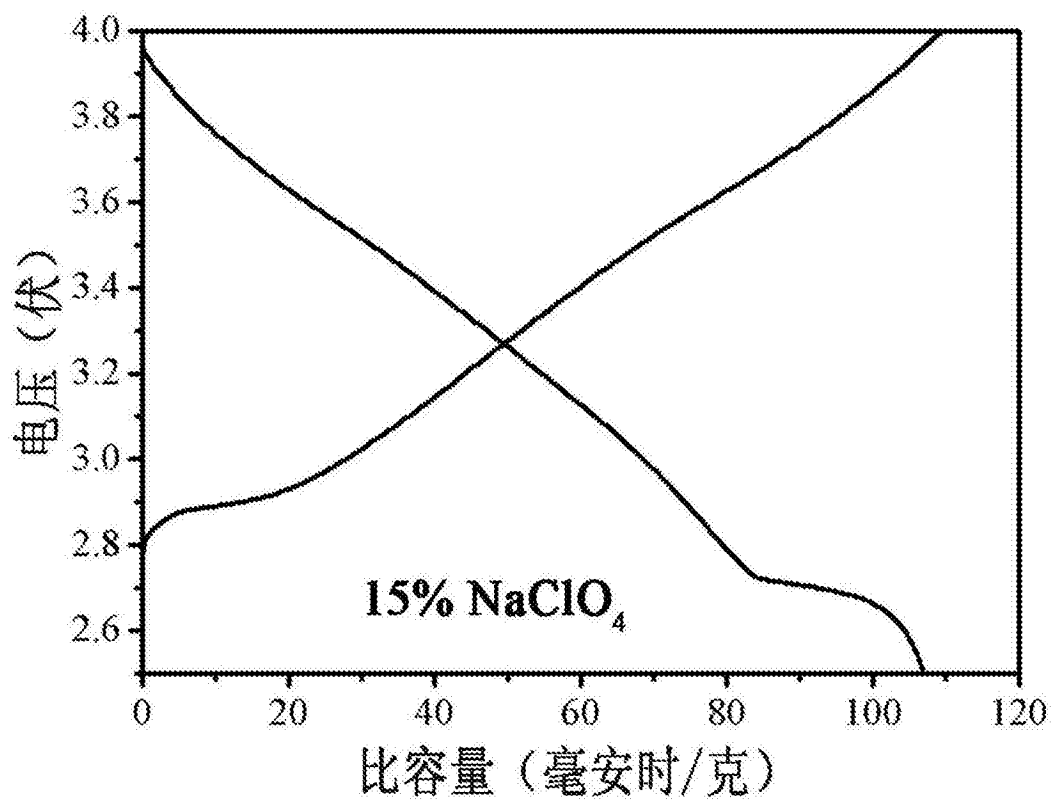


图5C

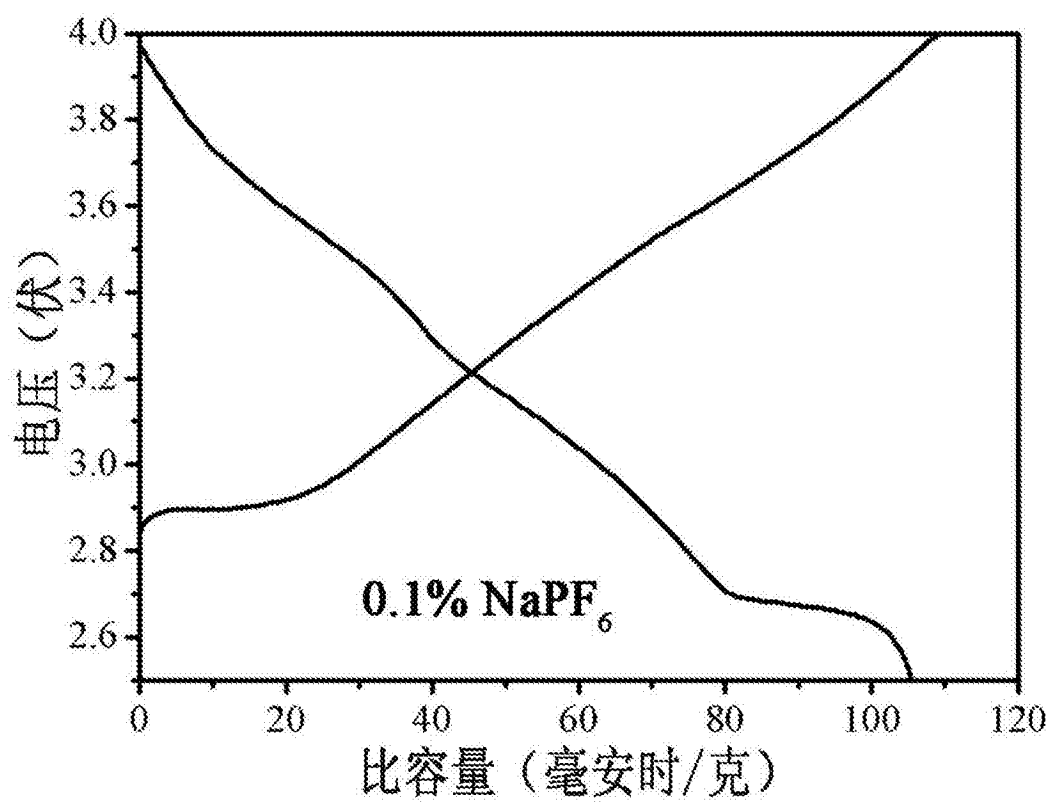


图5D

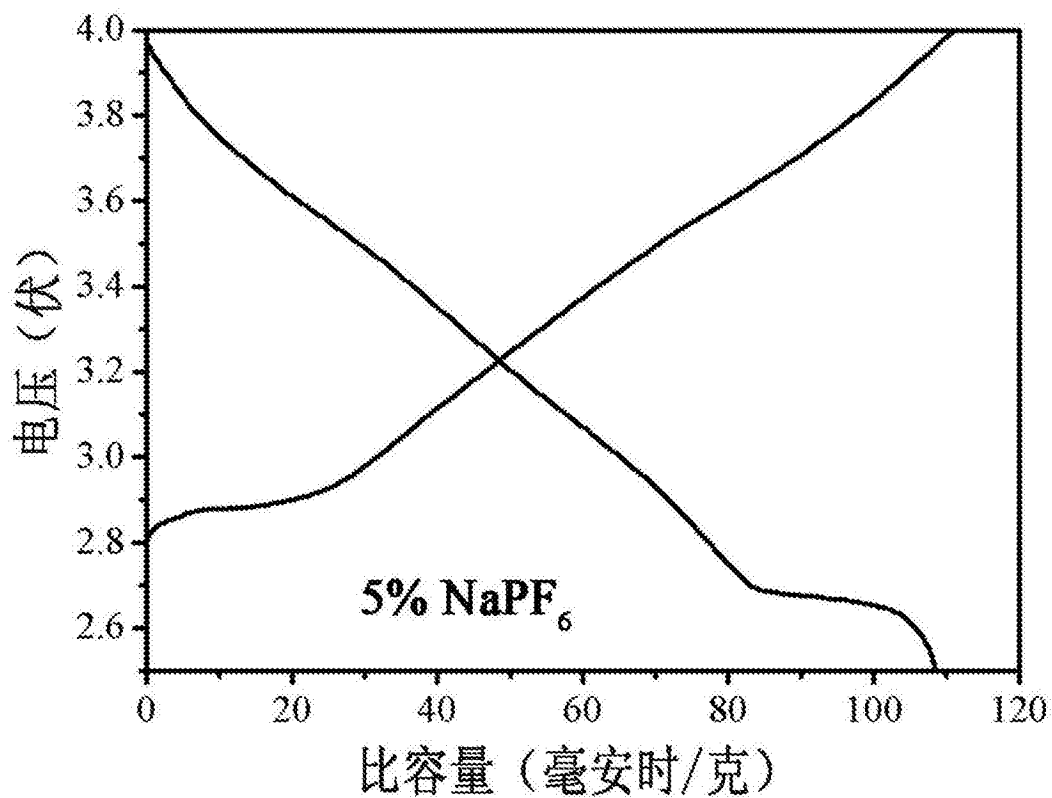


图5E

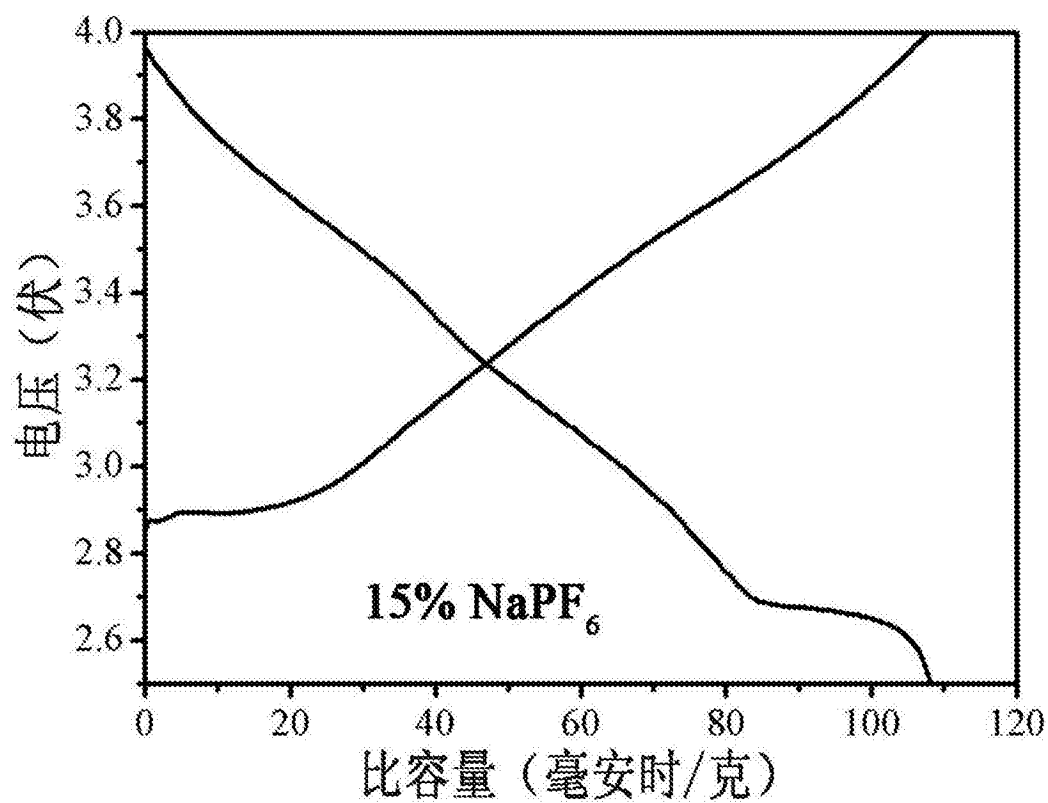


图5F

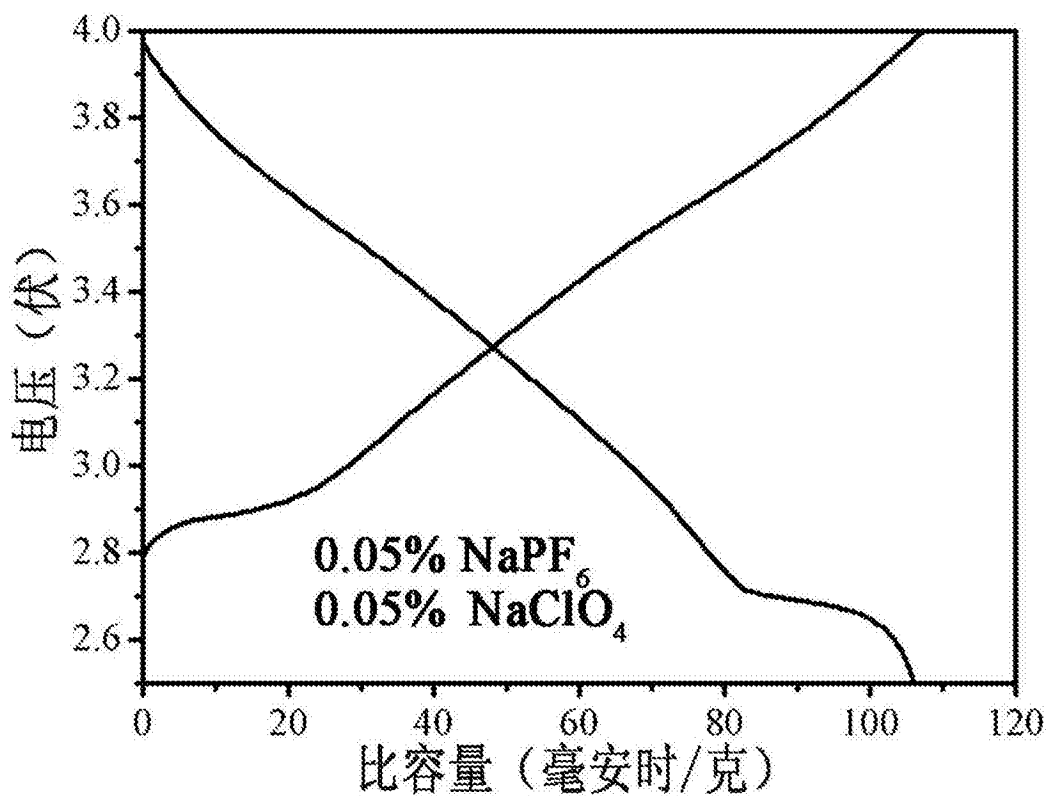


图5G

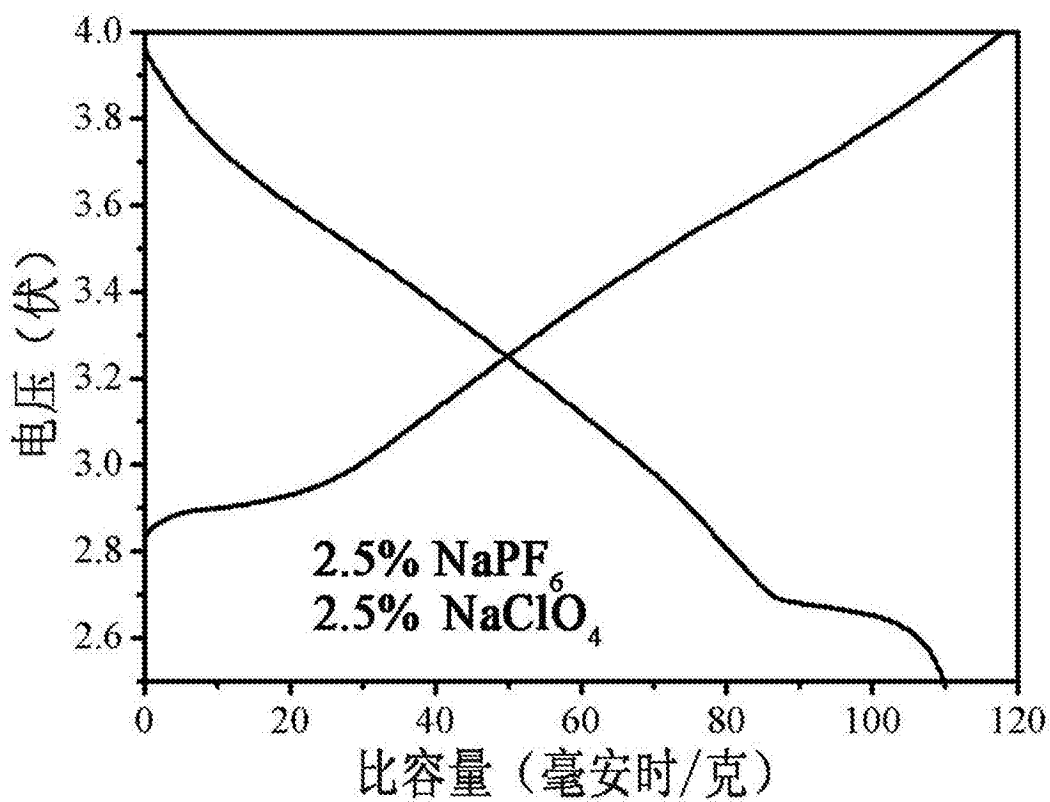


图5H

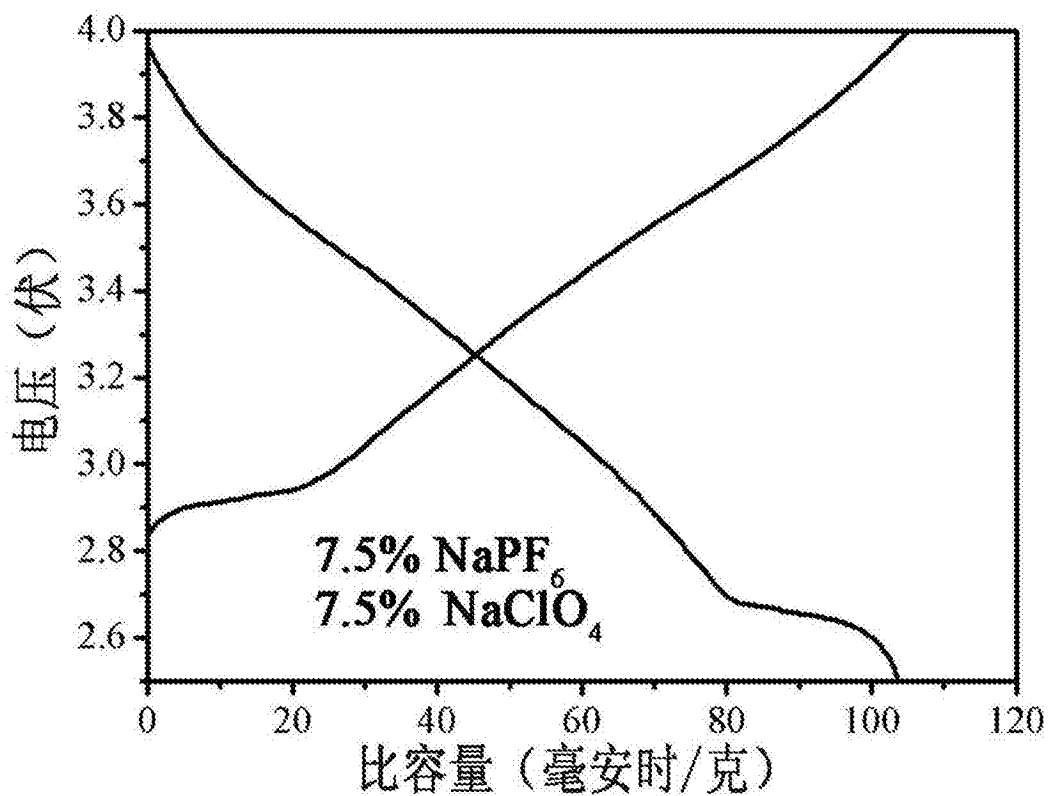


图5I

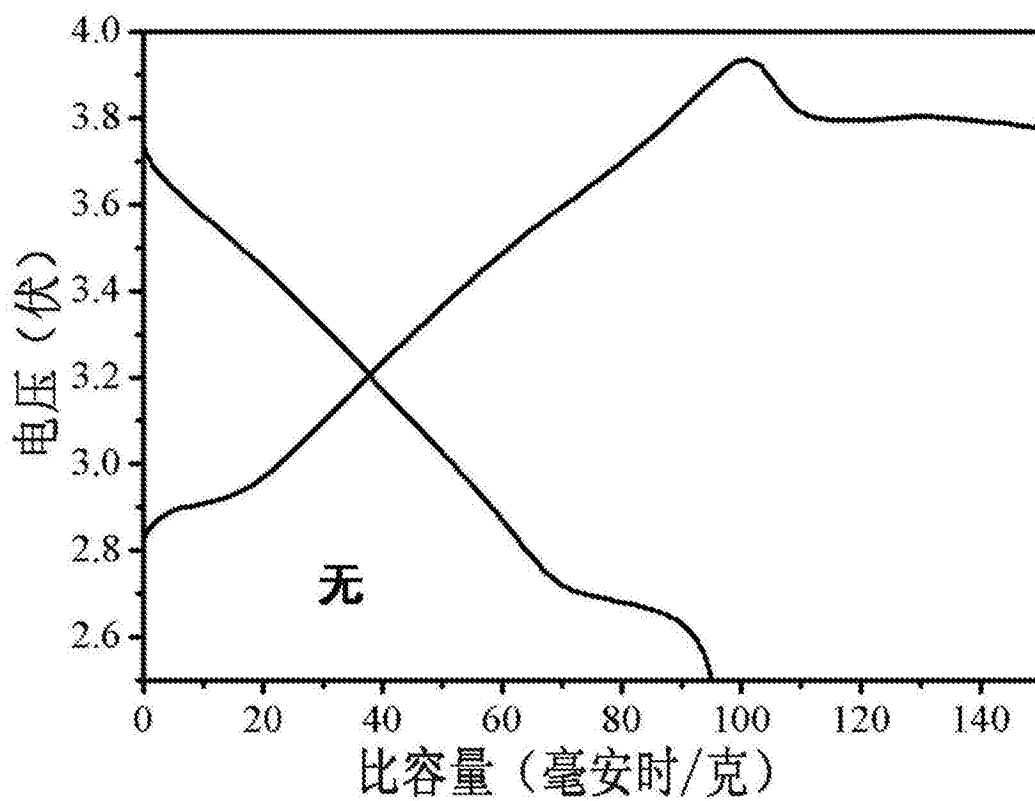


图6

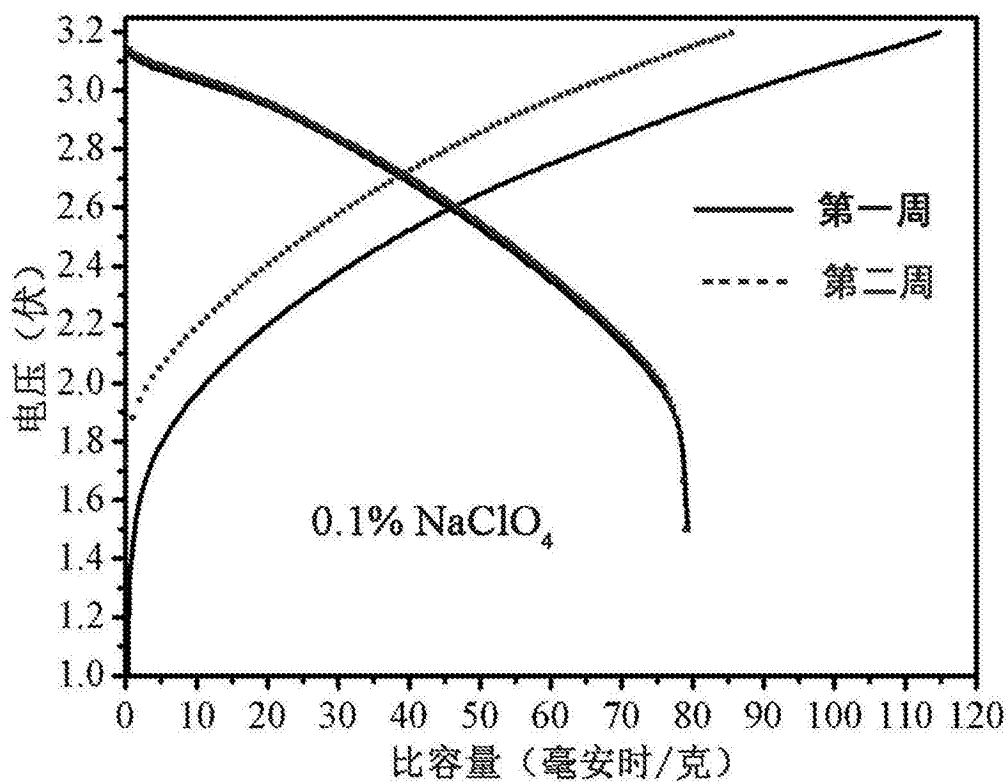


图7A

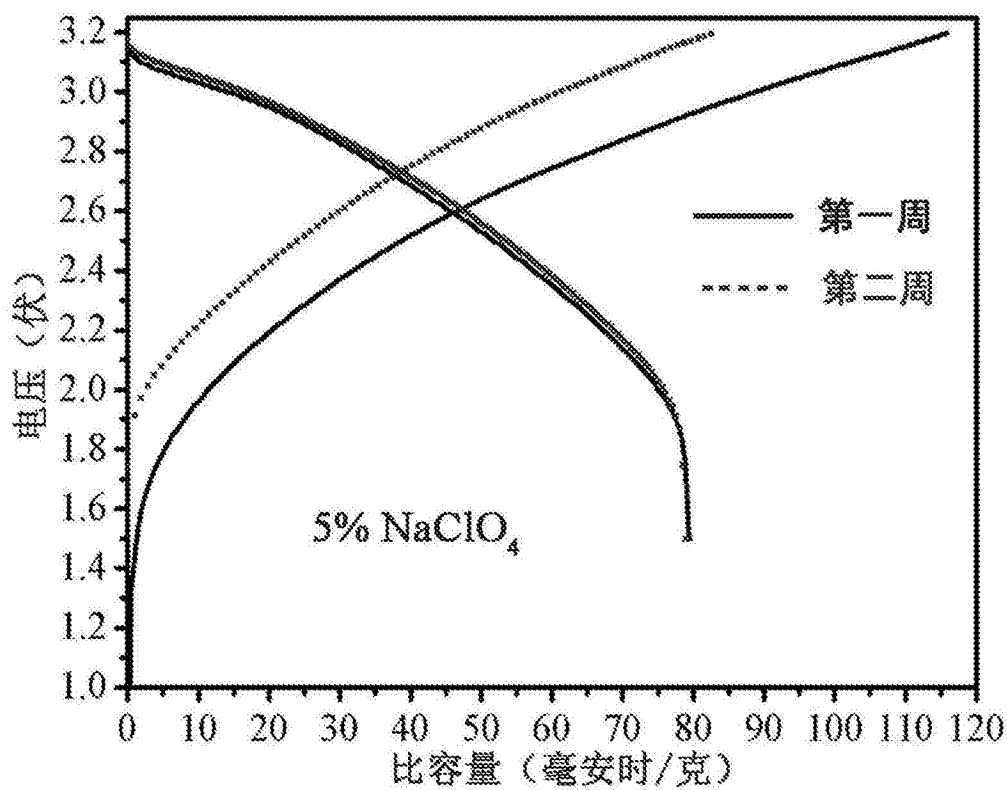


图7B

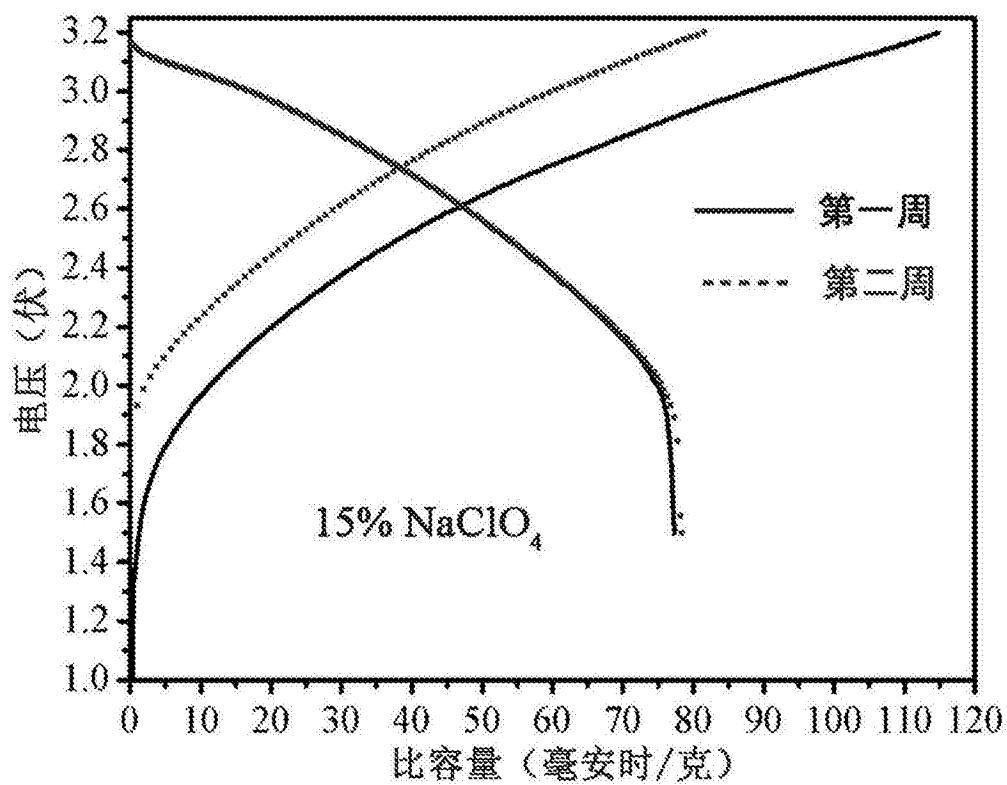


图7C

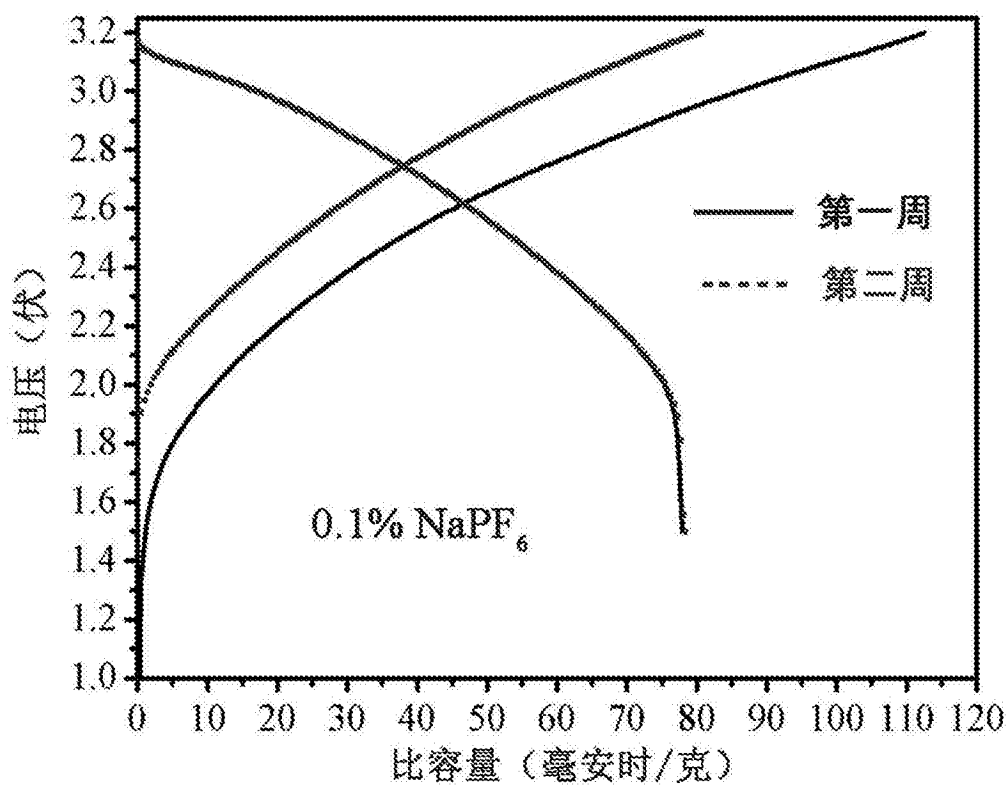


图7D

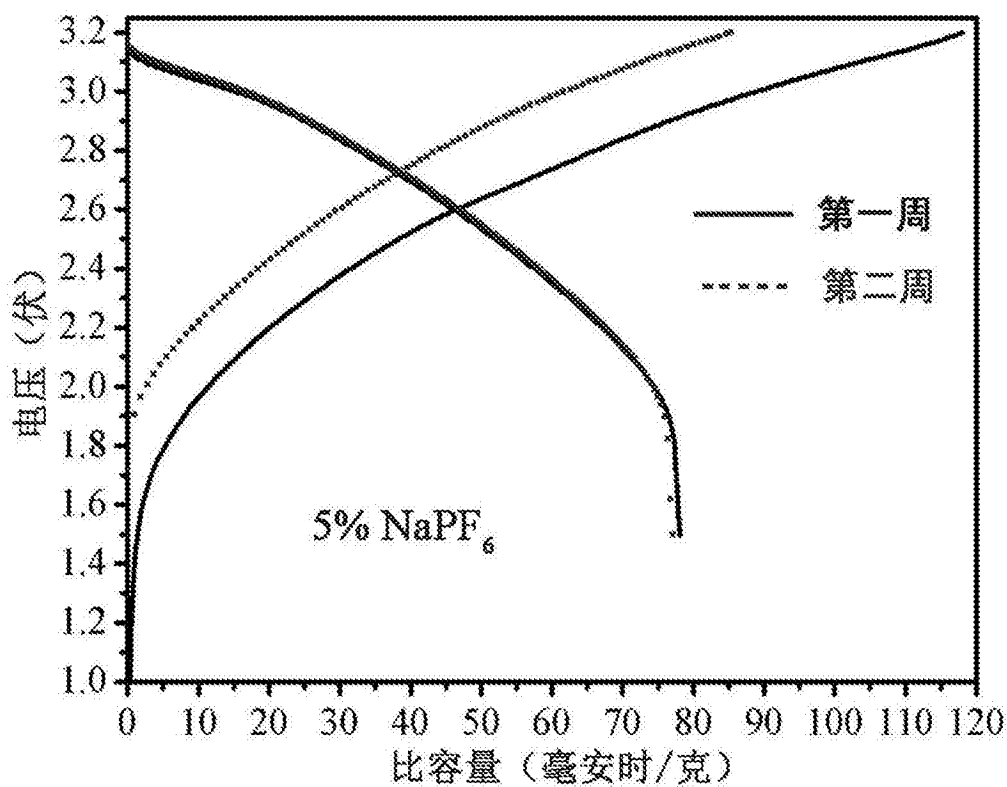


图7E

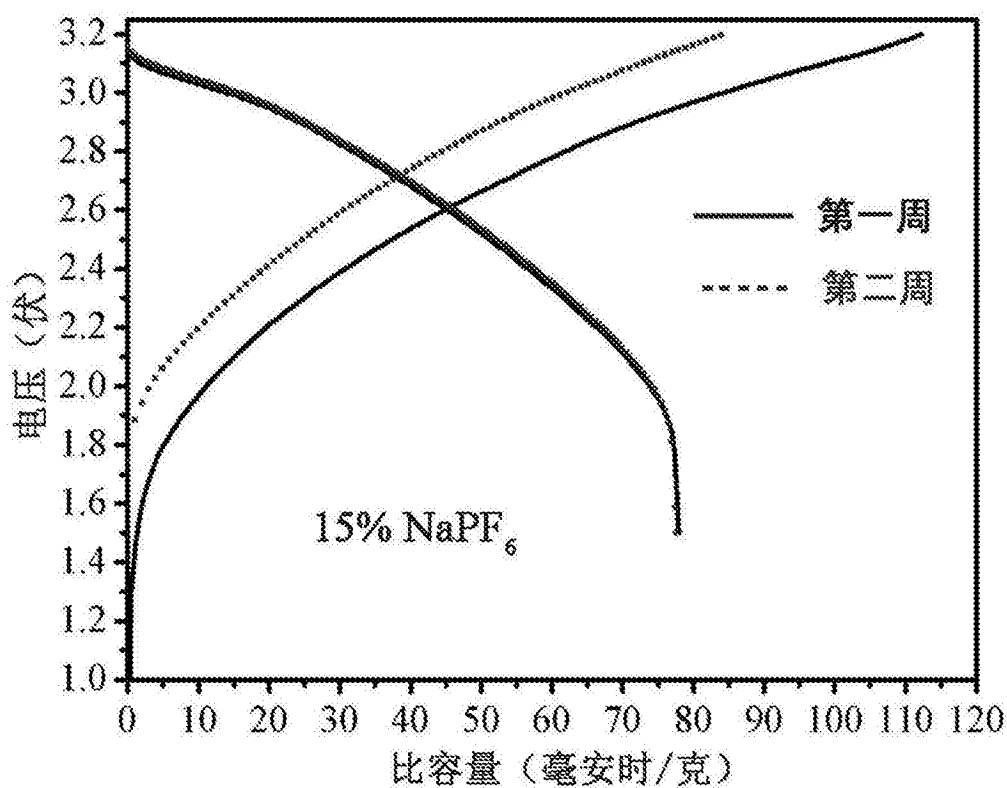


图7F

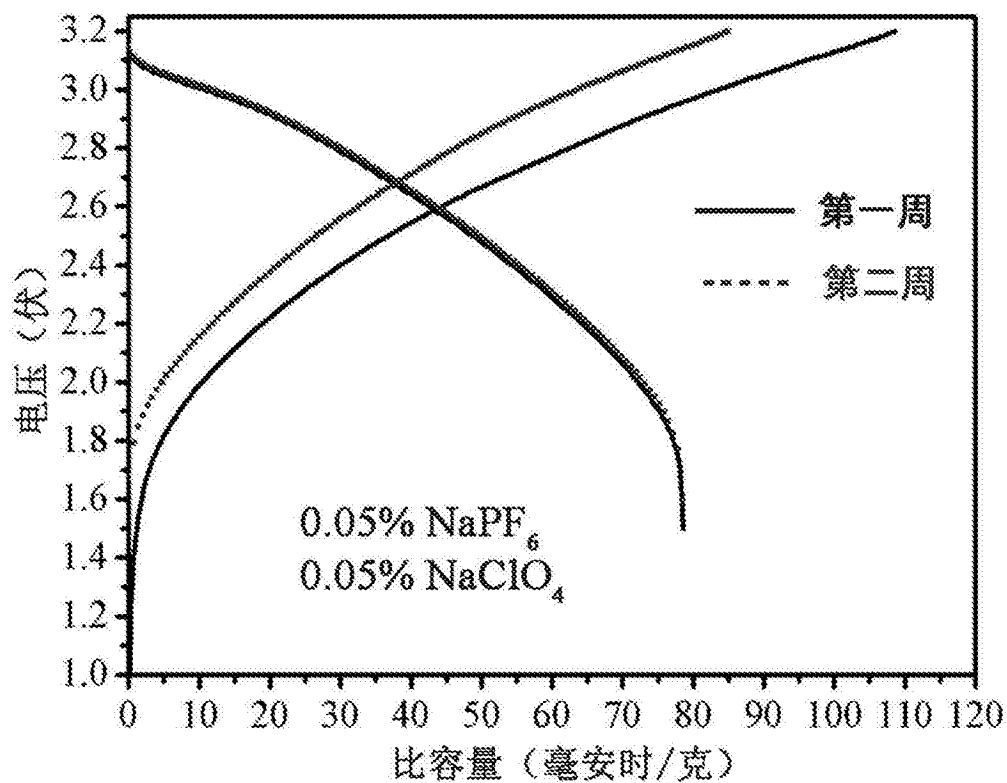


图7G

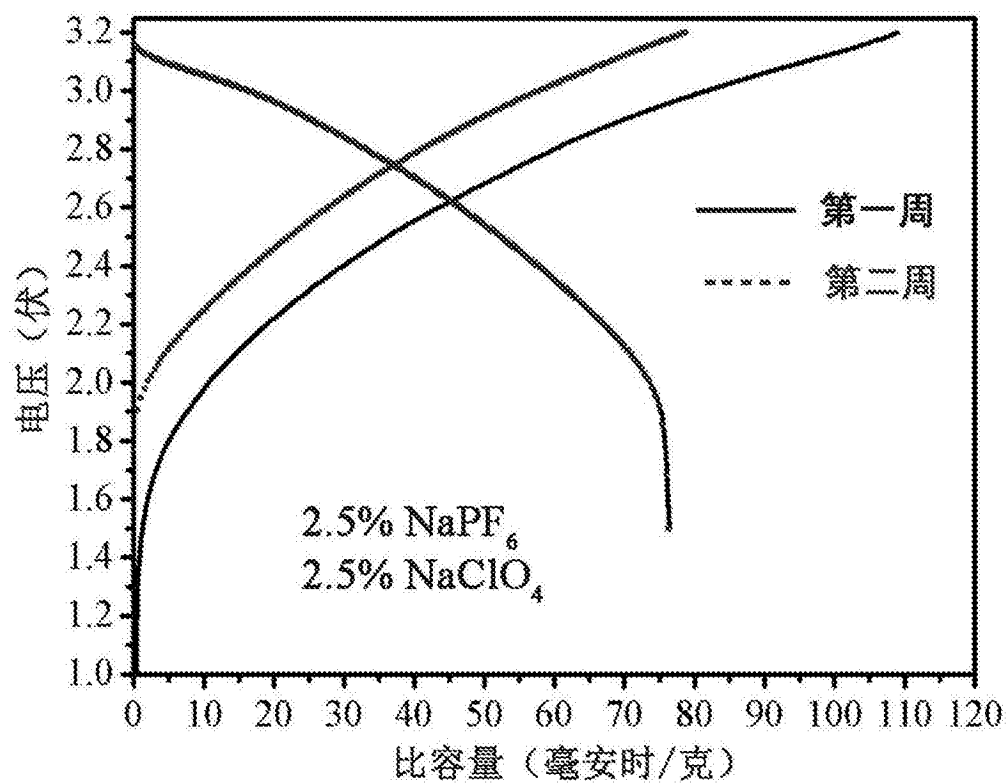


图7H

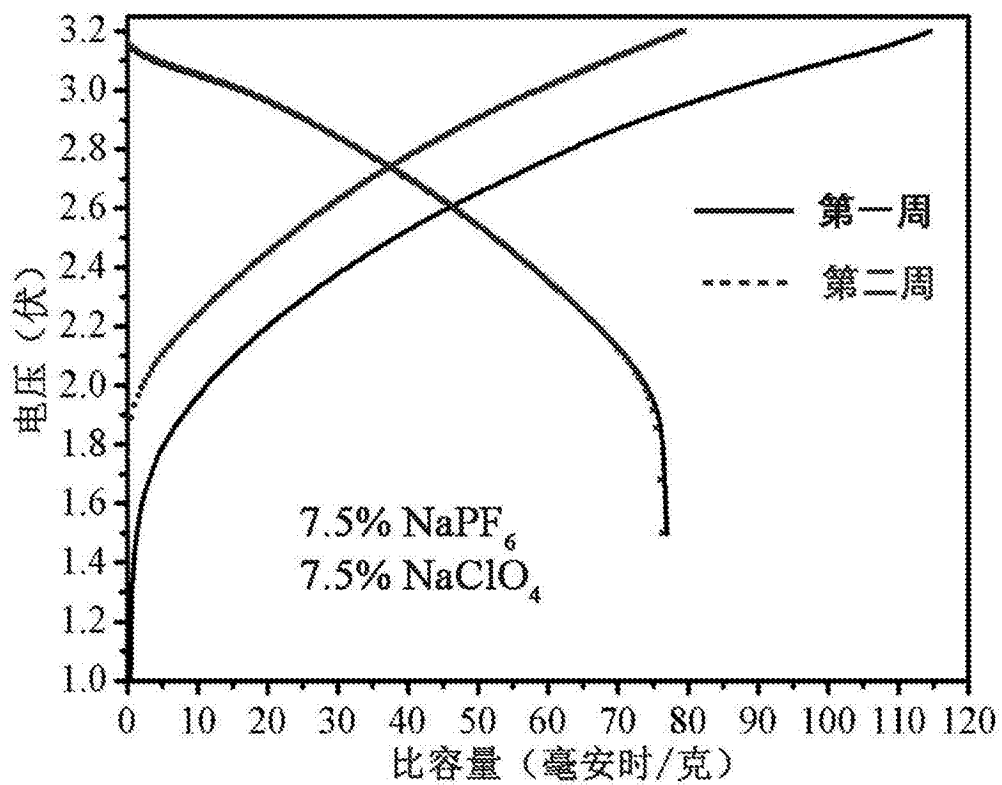


图7I

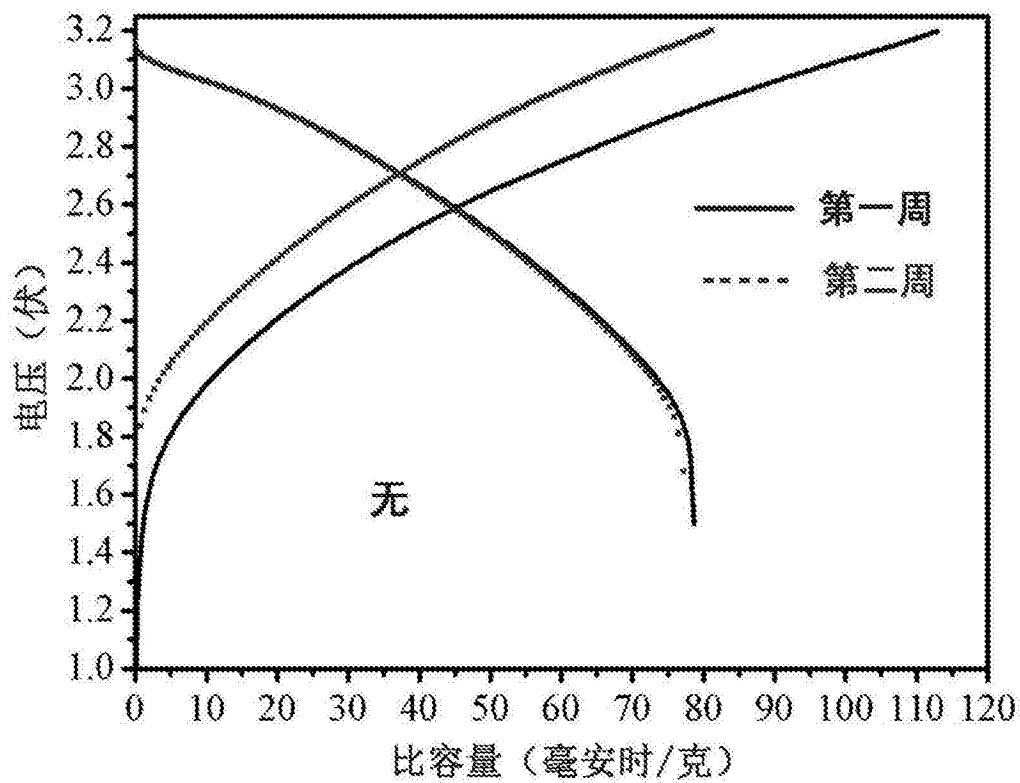


图8

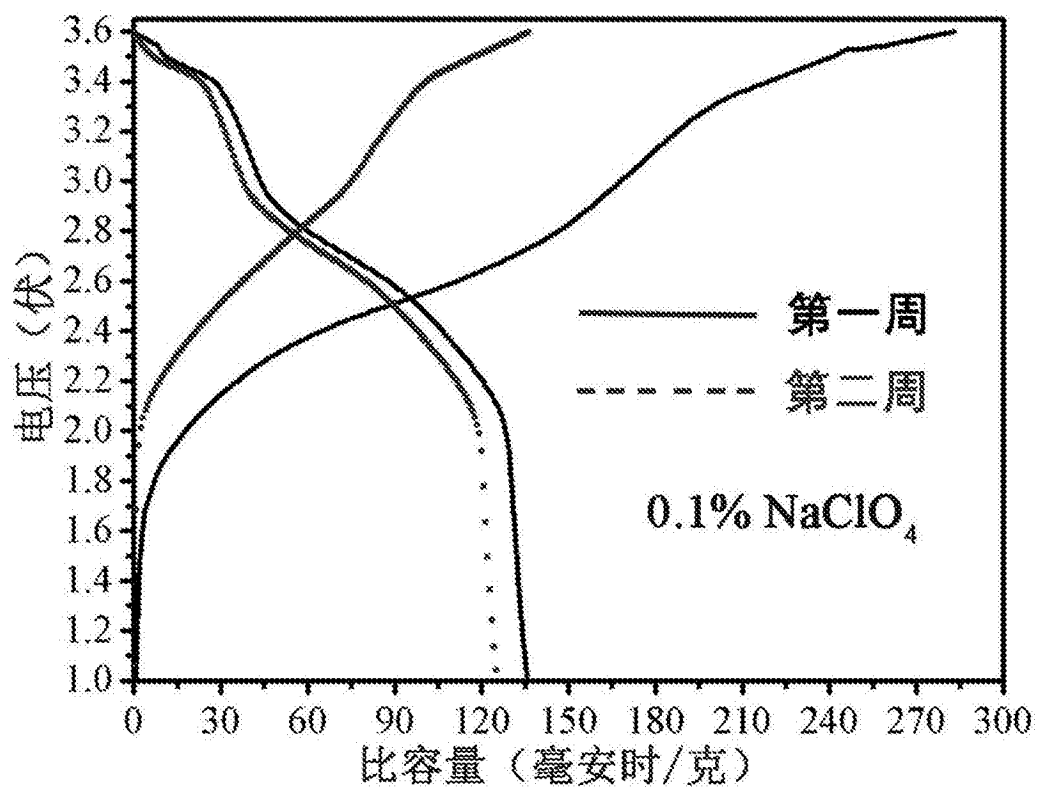


图9A

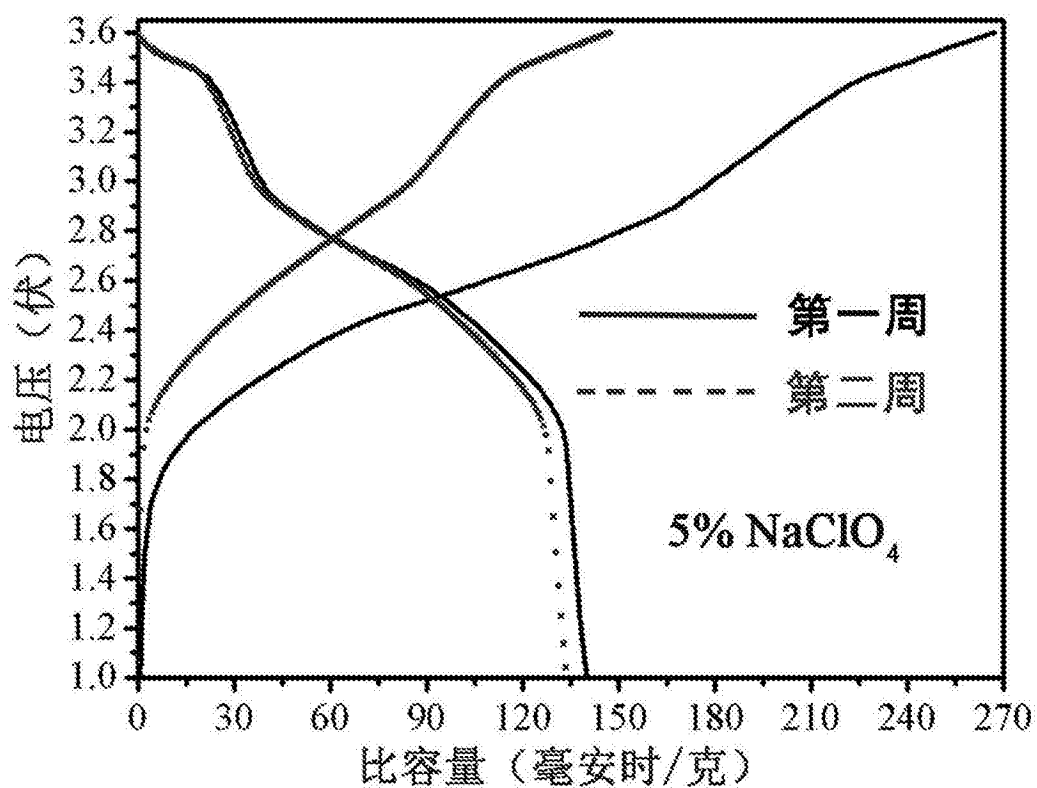


图9B

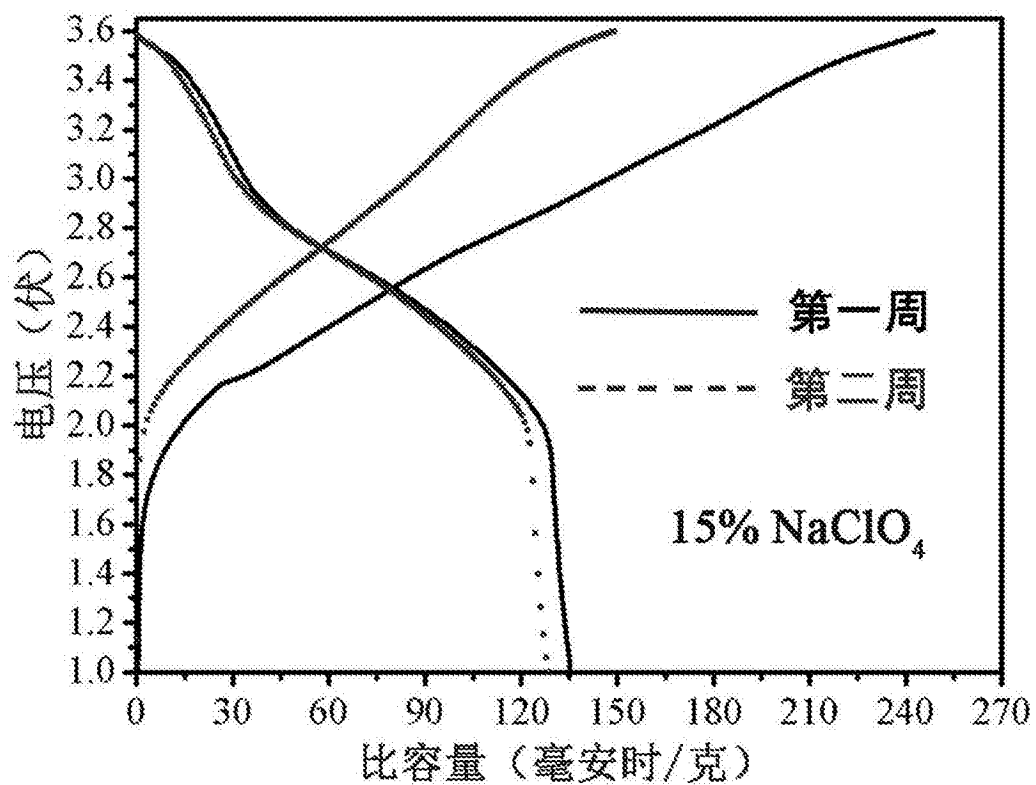


图9C

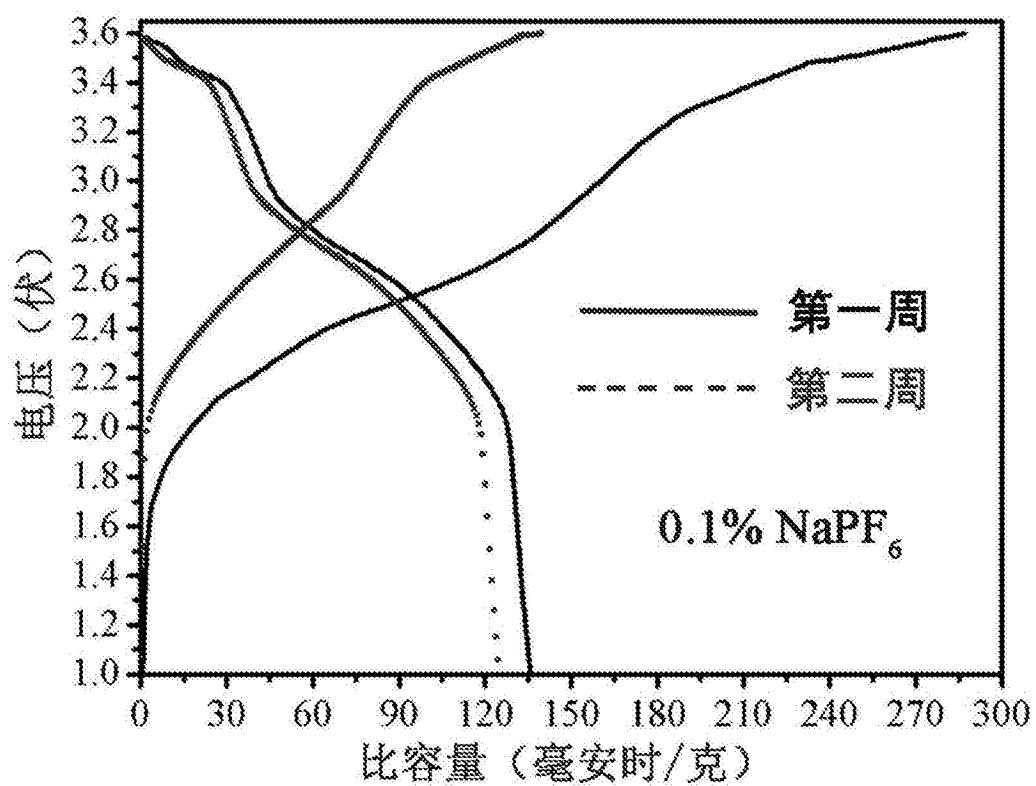


图9D

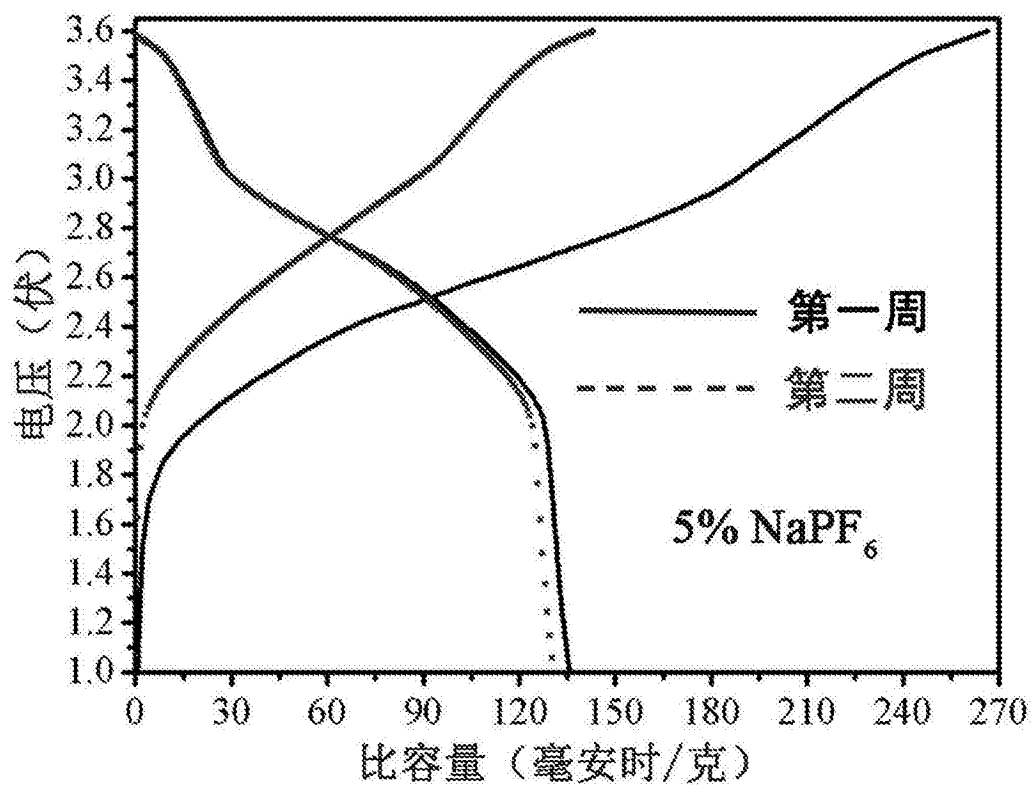


图9E

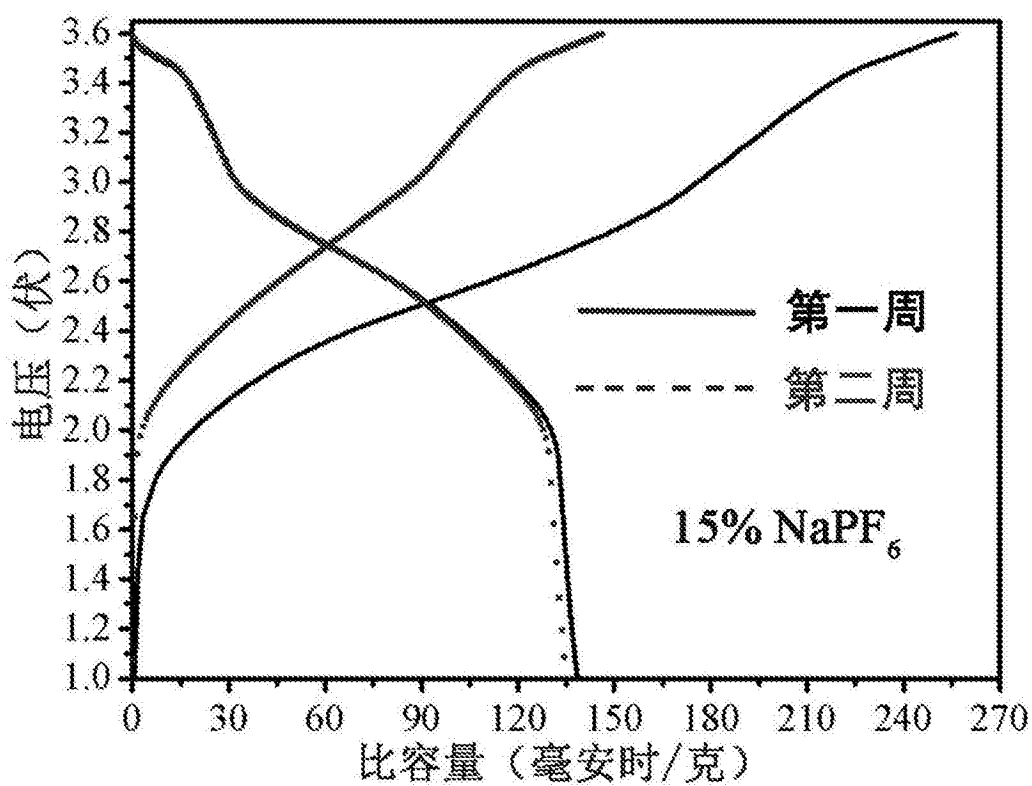


图9F

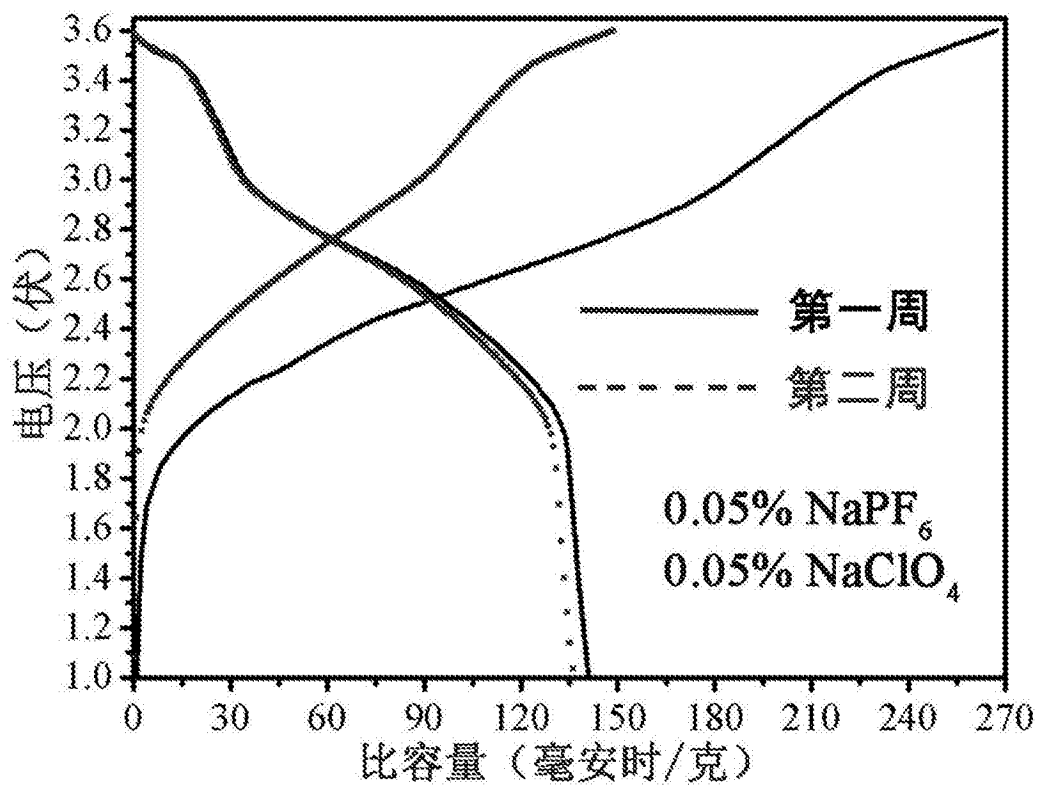


图9G

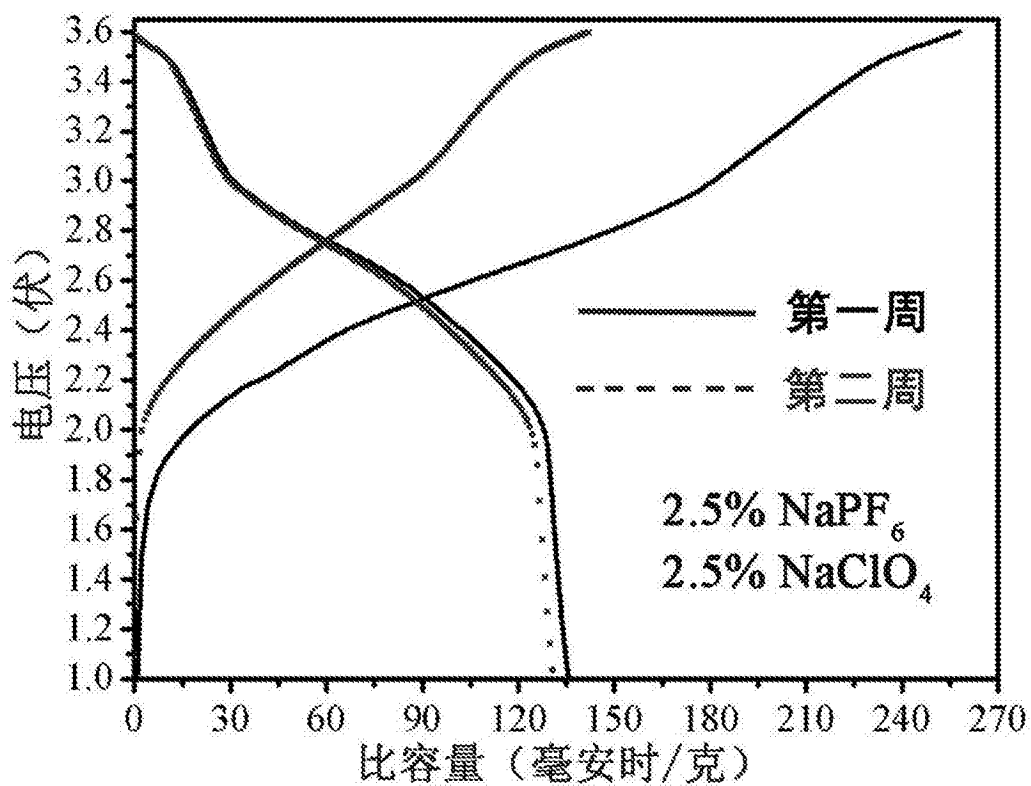


图9H

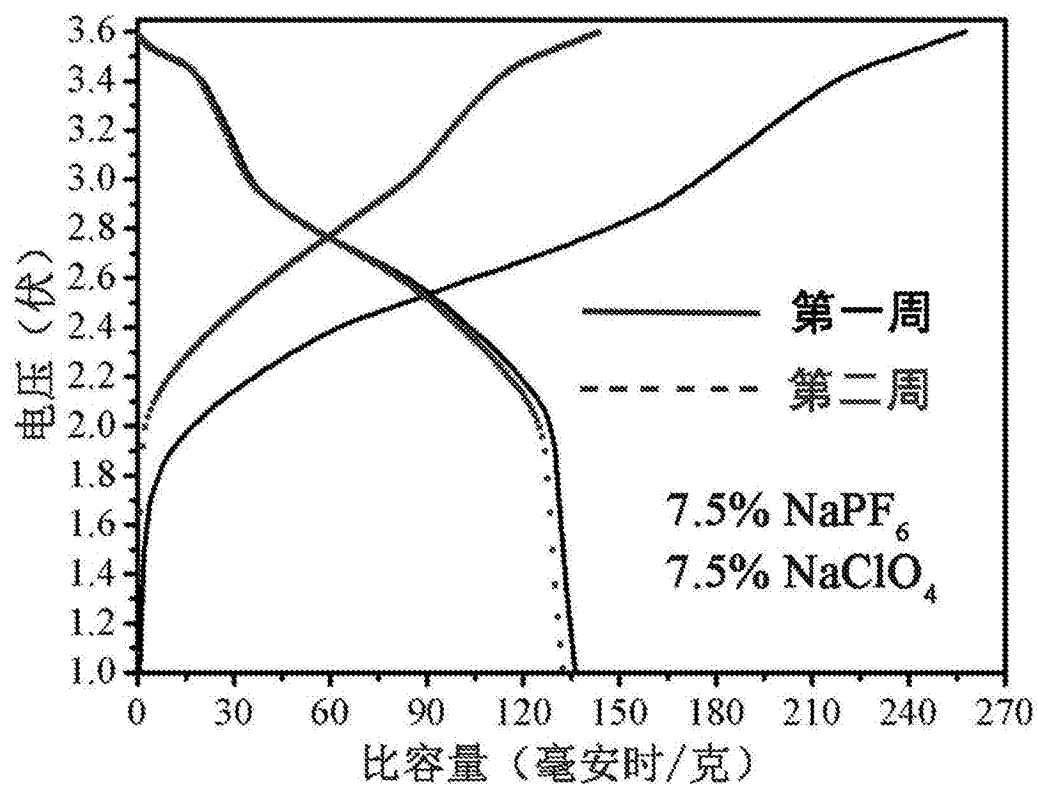


图9I

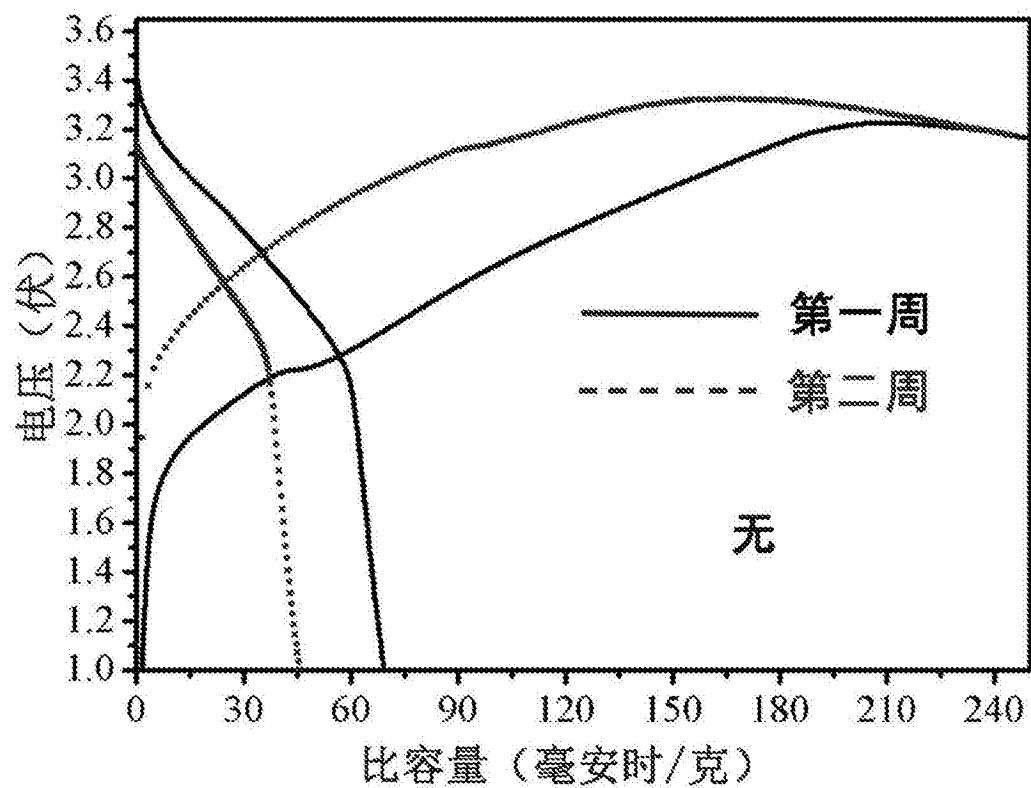


图10