



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920988 B

(45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201710214050.3

(22)申请日 2017.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920988 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 上海中聚佳华电池科技有限公司

地址 200240 上海市闵行区紫月路1299号

(72)发明人 杨馨蓉 王红 车海英 闫小舍

周广盖 马紫峰

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 王卫彬

(51)Int.Cl.

H01M 10/054(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

(56)对比文件

CN 103078138 A, 2013.05.01, 全文.

CN 103887563 A, 2014.06.25, 全文.

US 2015244030 A1, 2015.08.27, 全文.

CN 105006593 A, 2015.10.28, 全文.

CN 104900915 A, 2015.09.09, 全文.

审查员 朱宇霖

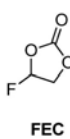
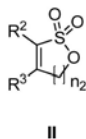
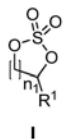
权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

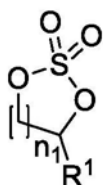
一种钠离子电池电解液、其制备方法及应用

(57)摘要

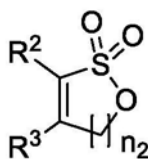
本发明公开了一种钠离子电池电解液、其制备方法及其应用。本发明的钠离子电池电解液包含钠盐、非水有机溶剂和添加剂；其中，所述的添加剂为如式I所示的硫酸酯类化合物、如式II所示的磺酸内酯类化合物以及氟代碳酸乙烯酯(FEC)；所述的非水有机溶剂为碳酸酯、或碳酸酯和羧酸酯；所述的碳酸酯为环状碳酸酯和/或链状碳酸酯。本发明的钠离子电池电解液首次将环状硫酸酯类化合物作为添加剂应用于钠离子电池领域；以本发明的钠离子电池电解液制备得到的钠离子电池具有优异的高温储存性能、高温循环性能和低温放电倍率性能。



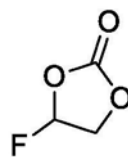
1. 一种钠离子电池电解液,其包含钠盐、非水有机溶剂和添加剂;其中,所述的添加剂为如式I所示的硫酸酯类化合物、如式II所示的磺酸内酯类化合物以及氟代碳酸乙烯酯;



I



II



FEC ;

其中,所述的如式I所示的硫酸酯类化合物在所述的钠离子电池电解液中的质量百分含量为0.5%-5%;所述的如式I所示的硫酸酯类化合物中, R^1 为H、或 C_1-C_3 烷基, n_1 为1、2或3;所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为0.5%-6%;所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物中, R^2 和 R^3 各自独立地选自H、或 C_1-C_6 烷基, n_2 为1、2或3;所述的氟代碳酸乙烯酯在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为1%-6%;所述的非水有机溶剂为碳酸酯、或碳酸酯和羧酸酯,所述的碳酸酯为环状碳酸酯和/或链状碳酸酯;当所述的碳酸酯为链状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的链状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为35%-65%。

2. 如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式I所示的硫酸酯类化合物在所述的钠离子电池电解液中的质量百分含量为1%-3%;

和/或,所述的如式I所示的硫酸酯类化合物中,所述的 C_1-C_3 烷基为 C_1-C_3 烷基; n_1 为1或2;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为1%-5%;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物中,所述的 C_1-C_6 烷基为 C_1-C_3 烷基; n_2 为1或2;

和/或,所述的氟代碳酸乙烯酯在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为2%-4%;

和/或,所述的添加剂在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为2%-17%。

3. 如权利要求2所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式I所示的硫酸酯类化合物在所述的钠离子电池电解液中的质量百分含量为2%;

和/或,所述的如式I所示的硫酸酯类化合物中,所述 C_1-C_3 烷基为甲基或丙基; n_1 为1或2;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为3%;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物中,所述 C_1-C_3 烷基为 C_1-C_3 烷基; n_2 为1或2;

和/或,所述的氟代碳酸乙烯酯在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为3%;

和/或,所述的添加剂在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为5%-7%。

4. 如权利要求3所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物中,所述C₁-C₃烷基为甲基或乙基;n₂为1或2;
和/或,所述的添加剂在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为6%。

5.如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式I所示的硫酸酯类化合物为硫酸乙烯酯、4-甲基硫酸亚乙酯、4-丙基硫酸亚乙酯、硫酸丙烯酯、4-甲基硫酸亚丙酯和4-丙基硫酸亚丙酯中的一种或多种;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物为1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-丙烯基-1-甲基-1,3-磺酸内酯、1-丙烯基-1,2-二甲基-1,3-磺酸内酯、1-丙烯基-1-乙基-1,3-磺酸内酯、1-丙烯基-1,2-二乙基-1,3-磺酸内酯、1-丁烯基-1,4-磺酸内酯、1-丁烯基-1-甲基-1,4-磺酸内酯、1-丁烯基-1,2-二甲基-1,4-磺酸内酯、1-丁烯基-1-乙基-1,4-磺酸内酯和1-丁烯基-1,2-二乙基-1,4-磺酸内酯中的一种或多种;

和/或,所述的钠盐为NaPF₆、NaClO₄、NaAlCl₄、NaFeCl₄、NaSO₃CF₃、NaBCl₄、NaNO₃、NaPOF₄、NaSCN、NaCN、NaAsF₆、NaCF₃CO₂、NaSbF₆、NaC₆H₅CO₂、Na(CH₃)C₆H₄SO₃、NaHSO₄和NaB(C₆H₅)₄中的一种或多种;

和/或,所述的钠盐的浓度为0.5-2.0M。

6.如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式I所示的硫酸酯类化合物为硫酸乙烯酯、4-甲基硫酸亚乙酯、硫酸丙烯酯和4-甲基硫酸亚丙酯中的一种或多种;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物为1-丙烯基-1,3-磺酸内酯、1-丙烯基-1-甲基-1,3-磺酸内酯、1-丁烯基-1,4-磺酸内酯和1-丁烯基-1-甲基-1,4-磺酸内酯中的一种或多种;

和/或,所述的钠盐为NaPF₆、NaClO₄、NaSO₃CF₃和Na(CH₃)C₆H₄SO₃中的一种或多种;

和/或,所述的钠盐的浓度为0.8-1.2M。

7.如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的如式I所示的硫酸酯类化合物为硫酸乙烯酯;

和/或,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物为1-丙烯基-1,3-磺酸内酯;

和/或,所述的钠盐为NaClO₄;

和/或,所述的钠盐的浓度为1M。

8.如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

当所述的碳酸酯为环状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的环状碳酸酯为碳酸丙烯酯和/或碳酸乙烯酯;所述的环状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为35%-65%;

当所述的碳酸酯为链状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的链状碳酸酯为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯中的一种或多种;所述的链状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为40%-60%;

当所述的碳酸酯为环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的环状碳酸酯和链状碳酸酯的体积比为2:3-3:2。

9.如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

当所述的碳酸酯为环状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的环状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为40%-60%。

10. 如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,当所述的非水有机溶剂为碳酸酯和羧酸酯时,所述的羧酸酯为甲酸甲酯、乙酸乙酯和丁酸甲酯中的一种或多种;所述的羧酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为 $\leq 70\%$;

和/或,所述的碳酸酯和所述的羧酸酯的体积百分比为3:7~7:3。

11. 如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,当所述的非水有机溶剂为碳酸酯和羧酸酯时,所述的羧酸酯为乙酸乙酯;所述的羧酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量为 $\leq 50\%$ 。

12. 如权利要求1所述的钠离子电池电解液,其特征在于,其中,

所述的添加剂由氟代碳酸乙烯酯、硫酸乙烯酯和1-丙烯基-1,3-磺酸内酯组成;

和/或,所述的非水有机溶剂由碳酸丙烯酯和碳酸甲乙酯组成,二者体积比为2:3-3:2;

或,所述的非水有机溶剂由碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯组成,二者体积比为2:3-3:2;

或,所述的非水有机溶剂由碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯组成,二者体积比为2:3-3:2;

或,所述的非水有机溶剂由碳酸丙烯酯和乙酸乙酯组成,二者体积比为3:7-7:3。

13. 一种如权利要求1-12任一项所述的钠离子电池电解液的制备方法,其包含以下步骤:在所述的非水有机溶剂中加入所述的钠盐和所述的添加剂、混合均匀、即可。

14. 一种如权利要求1-12任一项所述的钠离子电池电解液作为电解液在钠离子电池中的应用。

15. 一种钠离子电池,其包括正极片、负极片、隔离膜、电解液;所述的正极片包括正极集流体以及设置于正极集流体上的含有正极活性材料的正极膜片;所述的负极片包括负极集流体以及设置于负极集流体上的含有负极活性材料的负极膜片;所述的隔离膜间隔于正极片和负极片之间;其特征在于,所述的电解液为如权利要求1-12任一项所述的钠离子电池电解液;

其中,所述的正极活性材料包括能脱出、接受钠离子的材料;

其中,所述的负极活性材料包括能接受、脱出钠离子的材料。

16. 如权利要求15所述钠离子电池,其特征在于,所述的正极活性材料为钠过渡金属复合氧化物;所述的负极活性材料为软碳、硬碳、乙炔黑、钛酸钠以及能与钠形成合金的金属中的一种或多种。

17. 如权利要求15所述钠离子电池,其特征在于,所述的正极活性材料为钠过渡金属氧化物、钠过渡金属氧化物添加其它过渡金属或非过渡金属得到的化合物中的一种或多种。

18. 如权利要求15所述钠离子电池,其特征在于,所述的正极活性材料为钠钴氧化物、钠锰氧化物、钠基多元过渡金属化合物、过渡金属磷酸钠盐以及过渡金属氟磷酸钠盐中的一种或多种。

19. 如权利要求15所述钠离子电池,其特征在于,所述的正极活性材料为 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 、 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 NaFePO_4 、 NaCoPO_4 、 NaVPO_4 中的一种或多种。

20. 一种如权利要求15-19任一项所述的钠离子电池的制备方法,其包含以下步骤:将所述的正极片、所述的隔离膜、所述的负极片按顺序叠好,使所述的隔离膜处于所述的正极片和所述的负极片的中间起到隔离作用,之后层叠得到裸电芯,将裸电芯置于外包装中,注入如权利要求1-12任一项所述的钠离子电池电解液并封装、化成,即可。

一种钠离子电池电解液、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子电池电解液、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备、电动工具、小功率电动汽车等迅猛发展,研究高能效、资源丰富及环境友好的储能材料是人类社会实现可持续性发展的必要条件。为满足规模庞大的市场需求,仅依靠能量密度、充放电倍率等性能衡量电池材料是远远不够的。电池的制造成本与能耗是否对环境造成污染以及资源的回收利用率也将成为评价电池材料的重要指标。钠是地球上储量较丰富的元素之一,与锂的化学性质类似,因此也可适用于锂离子电池体系。钠离子电池相比锂离子电池有诸多优势,如成本低,安全性好,随着研究的深入,钠离子电池将越来越具有成本效益,并有望在未来取代锂离子电池而被广泛应用,而钠离子电池作为新型的储能电池,需要满足不同温度下的性能要求以及高的循环要求。

[0003] 中国专利申请CN 201510060712.7公开了一种锂离子电池电解液及锂离子二次电池,其通过添加一定量的硅烷类硫酸酯,利用其能在锂离子电池的负极上还原形成薄而致密的SEI膜(固体电解质界面膜),来提高电池的低温性能和循环性能。

[0004] 目前,开发能够满足钠离子电池在较广温度范围下使用以及优异的循环性能需求的电解液极为重要。

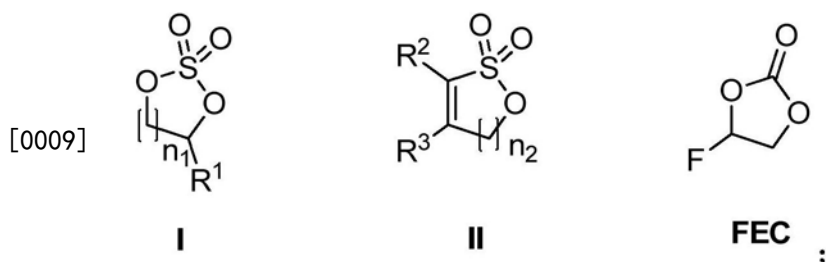
发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术中急需开发具有优异的低温性能和循环性能的钠离子电池的问题,因而提供了一种钠离子电池电解液、其制备方法及其应用,本发明的钠离子电池电解液首次将环状硫酸酯类化合物作为添加剂并应用于钠离子电池领域;以本发明的钠离子电池电解液制备得到的钠离子电池具有优异的高温储存性能、高温循环性能和低温放电倍率性能。

[0006] 虽然钠离子电池和锂离子电池的基本原理类似,但钠离子的半电池电位比锂离子半电池电位高0.3V,且钠离子半径远远大于锂离子半径,所以在实际应用中存在着明显的差异。在锂离子电池中适用的添加剂并不一定适用于钠离子电池,如添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)能增加锂离子电池的循环稳定性,但在钠离子电池中却适得其反。本发明的发明人对于如何设计钠离子电池电解液以改善或提高钠离子电池的性能进行了反复且深入的研究,并取得下述成果。

[0007] 本发明通过下述技术方案来解决上述技术问题。

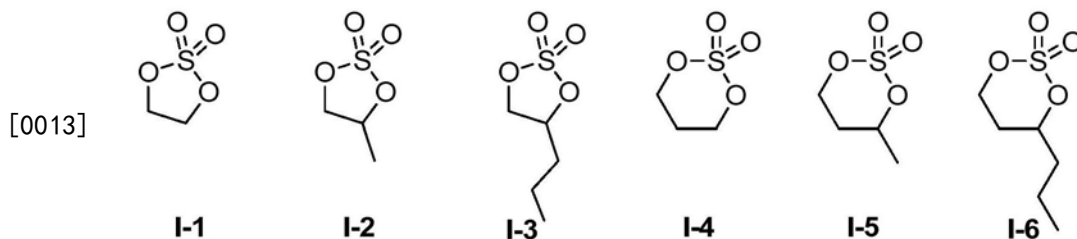
[0008] 本发明提供了一种钠离子电池电解液,其包含钠盐、非水有机溶剂和添加剂;其中,所述的添加剂为如式I所示的硫酸酯类化合物、如式II所示的磺酸内酯类化合物以及氟代碳酸乙烯酯(FEC);



[0010] 本发明中,所述的如式I所示的硫酸酯类化合物在所述的钠离子电池电解液中的质量百分含量为0.5%-5%,优选1%-3%,进一步优选2%。

[0011] 所述的如式I所示的硫酸酯类化合物中, R^1 为H、或 C_1-C_3 烷基。其中,所述的 C_1-C_3 烷基优选为 C_1-C_3 烷基,进一步优选为甲基或丙基; n_1 为1、2或3,优选1或2。

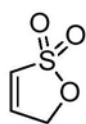
[0012] 本发明中,所述的如式I所示的硫酸酯类化合物优选硫酸乙烯酯(DTD, I-1)、4-甲基硫酸亚乙酯(I-2)、4-丙基硫酸亚乙酯(I-3)、硫酸丙烯酯(I-4)、4-甲基硫酸亚丙酯(I-5)和4-丙基硫酸亚丙酯(I-6)中的一种或多种,进一步优选硫酸乙烯酯(DTD, I-1)、4-甲基硫酸亚乙酯(I-2)、硫酸丙烯酯(I-4)和4-甲基硫酸亚丙酯(I-5)中的一种或多种,更进一步优选硫酸乙烯酯(DTD, I-1)。



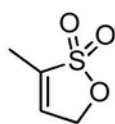
[0014] 本发明中,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为0.5%-6%,优选1%-5%,进一步优选3%。

[0015] 所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物中, R^2 和 R^3 各自独立地选自H、或 C_1-C_6 烷基,其中,所述的 C_1-C_6 烷基优选为 C_1-C_3 烷基,进一步优选为 C_1-C_3 烷基,更进一步优选甲基或乙基; n_2 为1、2或3,优选1或2。

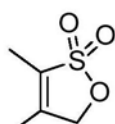
[0016] 本发明中,所述的如式II所示的磺酸内酯类化合物优选1-丙烯基-1,3-磺酸内酯(PST, II-1)、1-丙烯基-1-甲基-1,3-磺酸内酯(II-2)、1-丙烯基-1,2-二甲基-1,3-磺酸内酯(II-3)、1-丙烯基-1-乙基-1,3-磺酸内酯(II-4)、1-丙烯基-1,2-二乙基-1,3-磺酸内酯(II-5)、1-丁烯基-1,4-磺酸内酯(II-6)、1-丁烯基-1-甲基-1,4-磺酸内酯(II-7)、1-丁烯基-1,2-二甲基-1,4-磺酸内酯(II-8)、1-丁烯基-1-乙基-1,4-磺酸内酯(II-9)和1-丁烯基-1,2-二乙基-1,4-磺酸内酯(II-10)中的一种或多种,进一步优选1-丙烯基-1,3-磺酸内酯(PST, II-1)、1-丙烯基-1-甲基-1,3-磺酸内酯(II-2)、1-丁烯基-1,4-磺酸内酯(II-6)和1-丁烯基-1-甲基-1,4-磺酸内酯(II-7)中的一种或多种,更进一步优选1-丙烯基-1,3-磺酸内酯(PST, II-1)。



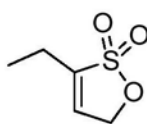
II-1



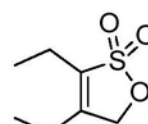
II-2



II-3

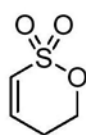


II-4

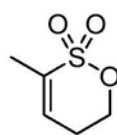


II-5

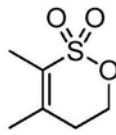
[0017]



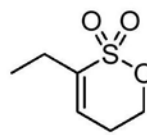
II-6



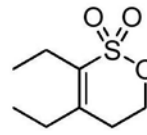
II-7



II-8



II-9



II-10

[0018] 本发明中,所述的氟代碳酸乙烯酯(FEC)在所述的钠离子电解液中的质量百分含量为1%-6%,优选2%-4%,进一步优选为3%。

[0019] 本发明中,所述的添加剂在所述的钠离子电解液中的质量百分含量优选为2%-17%,进一步优选为5%-7%,更进一步优选6%。

[0020] 本发明中,所述的添加剂优选由氟代碳酸乙烯酯(FEC)、硫酸乙烯酯(DTD,I-1)和1-丙烯基-1,3-磺酸内酯(PST,II-1)组成。

[0021] 本发明中,所述的钠盐为本领域中钠离子电池电解液常规所用的钠盐,本发明优选 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaAlCl_4 、 NaFeCl_4 、 NaSO_3CF_3 、 NaBCl_4 、 NaNO_3 、 NaPOF_4 、 NaSCN 、 NaCN 、 NaAsF_6 、 NaCF_3CO_2 、 NaSbF_6 、 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 NaHSO_4 和 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 中的一种或多种,进一步优选 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaSO_3CF_3 和 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 中的一种或多种,更进一步优选 NaClO_4 。

[0022] 本发明中,所述的钠盐的浓度可为本领域中钠离子电池电解液中钠盐的常规浓度,本发明优选为0.5-2.0M,进一步优选为0.8-1.2M,如1M。

[0023] 本发明中,所述的非水有机溶剂为碳酸酯、或碳酸酯和羧酸酯,所述的碳酸酯为环状碳酸酯和/或链状碳酸酯。

[0024] 本发明中,当所述的碳酸酯为环状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的环状碳酸酯优选为碳酸丙烯酯(PC)和/或碳酸乙烯酯(EC);所述的环状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量优选35%-65%,进一步优选40%-60%。

[0025] 本发明中,当所述的碳酸酯为链状碳酸酯、或环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的链状碳酸酯优选为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)中的一种或多种;所述的链状碳酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量优选为40%-60%。

[0026] 本发明中,当所述的碳酸酯为环状碳酸酯和链状碳酸酯时,所述的环状碳酸酯和链状碳酸酯的体积比优选为2:3-3:2。

[0027] 本发明中,当所述的非水有机溶剂为碳酸酯和羧酸酯时,所述的羧酸酯优选为甲酸甲酯(FA)、乙酸乙酯(EA)和丁酸甲酯(BA)中的一种或多种;进一步优选为乙酸乙酯(EA)。

[0028] 本发明中,当所述的非水有机溶剂为碳酸酯和羧酸酯时,所述的羧酸酯在所述的非水有机溶剂中的体积百分含量优选 $\leq 70\%$,进一步优选 $\leq 50\%$ 。

[0029] 本发明中,当所述的非水有机溶剂为碳酸酯和羧酸酯时,所述的碳酸酯和所述的羧酸酯的体积百分比优选为3:7-7:3。

[0030] 本发明中,所述的非水有机溶剂优选由碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)组成,进一步优选二者体积比为2:3-3:2,如1:1。

[0031] 本发明中,所述的非水有机溶剂优选由碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)组成,进一步优选二者体积比为2:3-3:2,如1:1。

[0032] 本发明中,所述的非水有机溶剂优选由碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二甲酯(DMC)组成,进一步优选二者体积比为2:3-3:2,如1:1。

[0033] 本发明中,所述的非水有机溶剂优选由碳酸丙烯酯(PC)和乙酸乙酯(EA)组成,进一步优选二者体积比为2:3-3:2,如1:1。

[0034] 本发明还提供了一种钠离子电池电解液的制备方法,其采用本领域中电解液制备的常规方法进行即可。本发明优选其包含以下步骤:在如上所述的非水有机溶剂中加入如上所述的钠盐和如上所述的添加剂、混合均匀、即可。

[0035] 本发明还进一步提供了一种所述的钠离子电池电解液在钠离子电池中的应用。

[0036] 本发明还进一步提供了一种钠离子电池,其包括正极片、负极片、隔离膜、电解液;其中,所述的正极片包括正极集流体以及设置于正极集流体上的含有正极活性材料的正极膜片;所述的负极片包括负极集流体以及设置于负极集流体上的含有负极活性材料的负极膜片;所述的隔离膜间隔于正极片和负极片之间;所述的电解液为如上所述的钠离子电池电解液。

[0037] 本发明中,所述的正极活性材料为本领域中钠离子电池常规所用,包括能脱出、接受钠离子的材料;本发明优选为钠过渡金属复合氧化物。其中,所述的钠过渡金属复合氧化物优选为钠过渡金属氧化物、钠过渡金属氧化物添加其它过渡金属或非过渡金属得到的化合物中的一种或多种,进一步优选钠钴氧化物、钠锰氧化物、钠基多元过渡金属化合物、过渡金属磷酸钠盐以及过渡金属氟磷酸钠盐中的一种或多种;更进一步优选为 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 、 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 NaFePO_4 、 NaCoPO_4 、 NaVPO_4 中的一种或多种。

[0038] 本发明中,所述的负极活性材料为本领域中钠离子电池常规所用,包括能接受、脱出钠离子的材料。本发明优选为软碳、硬碳、乙炔黑、钛酸钠以及能与钠形成合金的金属中的一种或多种。

[0039] 本发明的钠离子电池进一步还可包括电池外包装。

[0040] 本发明还进一步提供了一种所述的钠离子电池的制备方法,其采用本领域中钠离子电池制备的常规方法进行即可。本发明优选其包含以下步骤:将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正极片和负极片的中间起到隔离作用,之后层叠得到裸电芯,将裸电芯置于外包装中,注入如上所述的钠离子电池电解液并封装、化成,即可。

[0041] 如无特别说明,所述的非水有机溶剂中各组分的体积百分含量=100%*所述的非水有机溶剂中各组分的体积/所述的非水有机溶剂的总体积;所述的添加剂中各组分的质量百分含量=100%*所述的添加剂中各组分的重量/所述的钠离子电池电解液的总重量。

[0042] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0043] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0044] 本发明的积极进步效果在于:

[0045] 1、本发明首次采用如式I所示的硫酸酯类化合物作为电解液添加剂,并成功应用

于钠离子电池,提高了钠离子电池的高温存储、循环性能以及低温性能。

[0046] 2、本发明通过深入研究,发现如式I所示的硫酸酯类化合物和如式II所示的磺酸内酯类化合物可以和氟代碳酸乙烯酯(FEC)共同在负极表面形成稳定的负极SEI保护膜,部分阻止氟代碳酸乙烯酯(FEC)在负极表面还原形成HF气体,从而避免负极活性材料受到HF气体的腐蚀;且如式II所示的磺酸内酯类化合物在负极形成稳定保护膜的同时能在正极表面形成稳定的SEI膜,特别针对锰的溶出有帮助,在上述三者的协同作用下实现了钠离子电池的高温储存性能和高温循环性能的提高。

具体实施方式

[0047] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0048] 下述实施例中,如无特别说明,含量均为质量百分含量。

[0049] 实施例1-12和对比例1-10:

[0050] 以实施例3为例,钠离子电池电解液的制备过程如下:钠离子电池的电解液以1mol/L的 NaClO_4 为钠盐,以碳酸丙烯酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合物(体积比1:1)为非水有机溶剂,添加剂由氟代碳酸乙烯酯(FEC)、环状硫酸酯和不饱和磺酸内酯类化合物组成,其中环状硫酸酯为硫酸乙烯酯(DTD)、不饱和磺酸内酯为1-丙烯基-1,3-磺酸内酯(PST)。

[0051] 其中,各实施例和对比例中钠离子电池电解液的具体添加方式如表1所示。

[0052] 表1钠离子电池电解液添加方式

[0053]

实施例	非水有机溶剂体积比	钠盐	FEC	DTD	PST
实施例1	PC:EMC=1:1	0.8M NaPF_6	3	0.5	1
实施例2	PC:EMC=1:1	0.8M NaPF_6	3	1	1
实施例3	PC:EMC=1:1	1M NaClO_4	3	2	1
实施例4	PC:EMC=3:2	1M NaClO_4	3	3	1
实施例5	PC:EMC=2:3	1M NaClO_4	3	5	1

[0054]

实施例6	PC:EMC=1:1	1M NaNO ₃	3	1	0.5
实施例7	PC:EMC=1:1	1M NaNO ₃	3	1	3
实施例8	PC:DMC=1:1	1M NaClO ₄	3	1	5
实施例9	EC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	1	6
实施例10	PC:EMC=1:1	0.8M NaPF ₆	2	1	1
实施例11	PC:EA=1:1	1M NaClO ₄	3	1	1
实施例12	PC:EA=3:7	1M NaClO ₄	3	1	1
对比例1	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	—	—
对比例2	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	—	1
对比例3	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	1	—
对比例4	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	—	1	1
对比例5	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	1	0.05
对比例6	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	1	8
对比例7	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	0.05	1
对比例8	PC:EMC=1:1	1M NaClO ₄	3	8	1
对比例9	PC:EMC=7:13	1M NaClO ₄	3	1	1
对比例10	PC:EMC=13:7	1M NaClO ₄	3	1	1

[0055] 钠离子电池正极片的制备:将正极活性材料 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比97:1.5:1.5进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌混合均匀,得到正极浆料。将正极浆料涂覆于集流体A1箔上,经过烘干、冷压、分切以及焊接极耳,得到钠离子电池的正极片。

[0056] 钠离子电池负极片的制备:将负极活性材料石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比94:3:3进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌混合均匀,得到负极浆料。将负极浆料涂覆于集流体A1箔上,经过烘干、冷压、分切以及焊接极耳,得到钠离子电池的负极片。

[0057] 钠离子电池的制备:将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正极片和负极片的中间起到隔离作用,之后层叠得到裸电芯,将裸电芯置于外包装中,注入电解液并封装、化成,得到钠离子电池。

[0058] 以下效果实施例给出实施例1-12和对比例1-10的钠离子电池及其电解液的性能测试过程以及测试结果,具体结果请见表2。

[0059] 效果实施例1:钠离子电池的高温储存性能测试

[0060] 在25℃下,各取5支钠离子电池,以0.5C倍率恒定电流充电至4.0V,再在4.0V下恒定电压充电至0.05C,使其处于4.0V满充状态,测试储存前满充钠离子电池的厚度并记为 D_0 ,之后将满充钠离子电池置于60℃烘箱中,7天后取出,立即测试储存后的钠离子电池的

厚度并记为D₁。

[0061] 厚度膨胀率 $\varepsilon = (D_1 - D_0) / D_0 * 100\%$

[0062] 以5支钠离子电池高温储存后的厚度膨胀率的平均值,作为该钠离子电池高温储存后的厚度膨胀率。

[0063] 效果实施例2:钠离子电池的高温循环性能测试

[0064] 在45℃下,各取5支钠离子电池,以1C倍率恒流充至4.0V,然后恒压充电至电流为0.05C,再用1C倍率恒流放电至2.0V,放电容量记为首次容量为C₁,重复该过程进行循环性能测试,记录循环500次后的容量为C₅₀₀。

[0065] 容量保持率(%) = C₅₀₀/C₁*100%。

[0066] 以5支钠离子电池容量保持率的平均值,作为该钠离子电池的容量保持率。

[0067] 效果实施例3:钠离子电池的低温放电倍率性能测试

[0068] 在25℃下,各取5支钠离子电池,以0.5C倍率恒定电流充电至4.0V,再以4.0V恒定电压充电至0.05C,之后分别在25℃和-10℃下静置60min,再以0.2C倍率恒定电流放电至电压为3.0V。记录钠离子电池在不同温度下的放电容量D(25℃)和D(-10℃)。

[0069] 钠离子电池的低温放电容量保持率。

[0070] 以5支钠离子电池低温放电容量保持率的平均值,作为该钠离子电池的低温放电容量保持率。

[0071] 表2实施例1-12和对比例1-10的性能测试结果

[0072]

实施例	高温存储厚度膨胀	45℃500次循环容量	-10℃放电容量保持
-----	----------	-------------	------------

[0073]

	率	保持率	率
实施例 1	28.2	63.6	86.8
实施例 2	21.4	73.7	88.7
实施例 3	5.1	83.5	94.2
实施例 4	8.6	80.4	90.3
实施例 5	15.5	76.5	83.7
实施例 6	18.7	58.5	78.4
实施例 7	15.5	67.4	80.9
实施例 8	7.9	81.2	92.8
实施例 9	10.4	78.2	88.4
实施例 10	20.7	71.8	87.8
实施例 11	18.5	74.1	89.5
实施例 12	20.7	72.6	89.7
对比例 1	38.4	28.3	66.5
对比例 2	34.8	43.7	74.6
对比例 3	30.7	45.6	78.9
对比例 4	33.7	40.0	72.1
对比例 5	30.6	50.2	77.2
对比例 6	33.3	42.7	74.1
对比例 7	31.4	51.6	77.5
对比例 8	31.1	44.3	74.6
对比例 9	38.6	42.1	66.8
对比例 10	35.3	43.7	61.3

[0074] 接下来对本发明的钠离子电池的性能测试结果进行分析：

[0075] 从实施例1-5和对比例7、8的测试结果可以看出，在含有质量分数为3%的FEC的电解液中添加质量分数为1%的PST，同时在电解液中添加质量分数为0.5%-5%的硫酸乙烯酯(DTD)，钠离子电池的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能有较明显的改善，硫酸乙

烯酯 (DTD) 的添加量优选为1%-3%。硫酸乙烯酯 (DTD) 还可以在溶剂碳酸乙烯酯 (EC) 在负极表面分解之前而在负极表面形成低阻抗的负极SEI保护膜,因此钠离子电池的阻抗得到明显的降低,从而钠离子电池的低温放电倍率性能得到改善。硫酸乙烯酯 (DTD) 的添加量过高或过低对钠离子电池的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能不能起到改善的效果。这是由于当硫酸乙烯酯 (DTD) 含量较少时,与氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 生成的SEI膜不稳定,而当硫酸乙烯酯 (DTD) 含量较高时,虽然可以明显抑制HF气体对正极活性材料的腐蚀作用,但是由于生成的正极SEI保护膜过厚过密,阻碍了钠离子的正常脱嵌过程,因此会对钠离子电池的容量发挥产生不利的影响,而且还会严重影响钠离子电池的低温放电倍率性能。

[0076] 从实施例2、6-9和对比例5、6的测试结果可以看出,在含有质量分数为3%的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的电解液中添加1%的硫酸乙烯酯 (DTD),同时添加0.5%-6%的1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST),很好地改善了钠离子电池的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能。随着1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 含量的增加,正负极形成的SEI膜逐步稳定,当1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 的含量大于1%时,钠离子电池表现出最优的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能,继续添加1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 至6%,高含量的1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 生成的SEI膜较厚,阻抗较大,钠离子电池的电化学性能未能改善。1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 的添加量优选为1%-5%。

[0077] 从对比例4的测试结果可以看出,电解液中不添加氟代碳酸乙烯酯 (FEC),钠离子电池的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能均较差,因为没有添加氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的电解液生成的SEI膜不稳定,在充放电的过程中SEI膜被破坏,造成电池鼓胀,容量下降,严重影响钠离子电池的电化学性能。

[0078] 从对比例1-3的测试结果可以看出,在含有3%的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的电解液中分别添加1%硫酸乙烯酯 (DTD) 和只添加1%1-丙烯基-1,3-磺酸内酯 (PST) 相比,硫酸乙烯酯 (DTD) 对钠离子电池的高温存储性能、循环性能和-10℃放电性能效果较好。

[0079] 从对比例9-10的测试结果可以看出,如果链状碳酸酯的体积大于非水有机溶剂的总体积的65%,则虽然对电解液的电导率有帮助,但是会提高高温产气的风险;如果链状碳酸酯的体积小于非水有机溶剂的总体积的35%,则对低温电导率有负面的影响,进而影响钠离子电池的低温放电倍率性能。