



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116075960 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 05

(21) 申请号 202180057418.4

(22) 申请日 2021.06.11

(30) 优先权数据

16/898,692 2020.06.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/037102 2021.06.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/252963 EN 2021.12.16

(71) 申请人 纳特龙能源公司

地址 美国加利福尼亚州圣塔克拉拉县巴塞
特大街3542号, 邮编95054

(72) 发明人 马吉德·科沙瓦兹

丹尼尔·弗利贝尔

班杰明·皮特·赫尔曼

格瑞斯·玛乔丽·伊

艾利克斯·J·克莱维

(74) 专利代理机构 北京锺维联合知识产权代理
有限公司 11579

专利代理师 罗银燕

(51) Int. Cl.

H01M 10/0569 (2006.01)

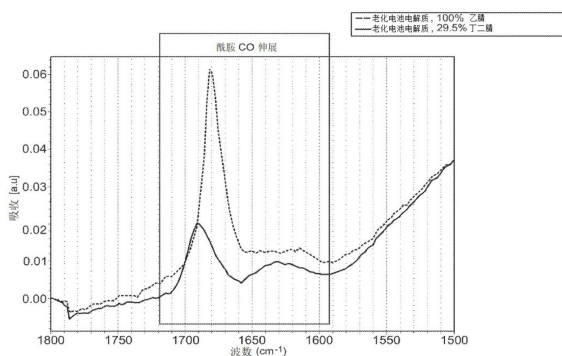
权利要求书1页 说明书11页 附图15页

(54) 发明名称

用于电化学电池的电解质添加剂

(57) 摘要

一种用于具有至少一个包括TMCCC材料的电极的二次电化学电池中的液体电解质的系统和方法, 该液体电解质能够延长寿命同时允许快速放电至极高的放电深度。在通过过渡金属氰化物配位化合物(TMCCC)中的离子嵌入实现能量储存的电化学电池中, 将二腈添加到液体电解质中具有通过抑制常见的化学和电化学降解机制来延长设备寿命的优势。



1. 一种电化学电池,包括:
电解质;
与所述电解质电连通的阳极电极;和
与所述电解质电连通的阴极电极;
其中至少一个所述电极包括过渡金属氰化物配位化合物材料;并且
其中所述电解质包括单腈溶剂、一种或多种碱金属盐与所述溶剂相溶,以及置于所述溶剂中的添加剂;并且
其中所述添加剂包括二腈材料。
2. 如权利要求1所述的电化学电池,其中所述过渡金属氰化物配位化合物材料包括组合物 $A_x P_y [R(CN)_{(6)}]_z \cdot n(H_2O)$,其中A包括碱金属阳离子,其中P包括过渡金属阳离子,其中R包括过渡金属阳离子,并且其中 $0 \leq x \leq 2, y = 1, 0.75 \leq z \leq 1$,并且 $0 \leq n \leq 6$ 。
3. 如权利要求2所述的电化学电池,其中P包括锰和铁中的至少一种;并且其中R包括锰和铁中的至少一种。
4. 如权利要求1所述的电化学电池,其中所述二腈材料包括直链二腈材料。
5. 如权利要求4所述的电化学电池,其中所述直链二腈材料包括丁二腈。
6. 如权利要求4所述的电化学电池,其中所述直链二腈材料包括己二腈。
7. 如权利要求1所述的电化学电池具有所述溶剂与所述添加剂的比率N,其中 $70:30 \leq N \leq 99:1$,按重量计。
8. 如权利要求2所述的电化学电池,其中A包括Li、Na、K、Rb和Cs阳离子中的一种或多种。

用于电化学电池的电解质添加剂

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求2020年6月11日在美国提交的申请16/898,692的优先权,出于所有目的,特此通过引用将其全部内容明确并入。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及二次电化学电池的改进,更具体但不排他地涉及通过抑制可再充电电化学装置中的一种或多种降解机制来增加装置寿命,所述可再充电电化学装置具有至少一个电极,所述电极包括过渡金属氰化物配位化合物(TMCCC)材料。

背景技术

[0003] 背景部分中讨论的主题不应仅因其在背景部分中提及而被假定为现有技术。类似地,背景部分中提及的或与背景部分的主题相关联的问题不应被假定为先前在现有技术中已经被认识到。背景部分中的主题仅代表不同的方法,这些方法本身也可能是发明。

[0004] 在电化学领域,人们认识到不太可能有一种电池对每种应用都能发挥最佳作用。为应用选择合适的电池就是确定最重要的电池指标并将这些指标与其他指标进行权衡。例如,当一个应用程序需要大量功率时,电池内阻通常会最小化,这可以通过增加电极表面积来实现。但这也会增加例如集电器和导电助剂等非活性成分,因此可以通过牺牲能量密度来获得功率。

[0005] 重要的考虑因素可能包括灵活性、安全性、能量密度、功率密度、电压、成本、保质期、使用寿命、形状因素(例如厚度)、商业可用性、温度范围和循环寿命等指标。

[0006] 各种电池配置的研究、开发和制造侧重于增加这些指标的选定子集,其中可能包括针对具体的应用程序特定调整。电池的专业化允许改进电池以用于广泛的应用。

[0007] 因此,任何特定电池的组件都是为所需的解决方案量身定制的,这通常意味着一种电池解决方案中的一个组件在另一种电池解决方案中的表现可能不相似。

[0008] 本文讨论的是一类包括过渡金属氰化物配位化合物(TMCCC)材料的二次电化学电池。更具体地说,这类电化学电池包括液体电解质,其中能量储存是通过离子嵌入一个或多个电极(包括TMCCC材料)来实现的。

[0009] 这类电化学电池的性能可能涉及电池运行期间的寄生反应速率。一些解决方案可能包括在较窄的电压窗口内运行,以降低导致电池退化的寄生反应的速率。然而,这种替代方案导致电池存储的能量利用率低。在较窄的电压窗口内操作电化学装置可能导致能量显著减少。

[0010] 这类电化学电池的性能与液体电解质的组成有关。当一种液体电解质包括不希望的寄生反应速率时,一种解决方案可能是用另一种降低寄生反应速率的不同液体电解质来替代。然而,替代的液体电解质可能会改变性能,例如降低电解质电导率,这可能会降低最大充电和放电功率。具有完全不同溶剂系统的电解质,包括除乙腈以外的大多数极性非质子溶剂作为主要溶剂,是不利的,因为它们的离子电导率明显低于含有乙腈的电解质,因

此在需要高速率能力时排除了它们的应用。

[0011] 为具有至少一个包括TMCCC材料的电极的二次电化学电池实施新型液体电解质可能是有利的。

发明内容

[0012] 公开了一种用于二次电化学电池中使用的液体电解质的系统和方法,该二次电化学电池具有至少一个包括TMCCC材料的电极,该液体电解质可延长使用寿命,同时允许快速放电至极高的放电深度。提供本发明的以下概述是为了有助于理解与包括至少一个TMCCC电极的二次电化学电池相关的一些技术特征,并且不旨在成为本发明的完整描述。通过将整个说明书、权利要求、附图和摘要作为一个整体,可以获得对本发明各个方面的完整理解。除了本文讨论和公开的示例之外,本发明还适用于电化学电池和组件的其他配置。例如,电化学电池的其他电极材料可能被认为是“湿的”,在电池化学的背景下,在操作过程中可能会向电池贡献大量的水。

[0013] 一类用于具有阳极和阴极的电化学电池中液体电解质的添加剂,其中电解质盐是碱金属盐,两个电极中至少一个含有能够与碱金属阳离子发生嵌入和脱嵌反应的TMCCC材料。

[0014] 一些液体电解质可包括碱金属盐或几种不同碱金属盐的混合物和二腈添加剂在单腈溶剂中的溶液。

[0015] 一种包括电解质的电化学电池;与电解质电连通的阳极电极;和与电解质电连通的阴极电极;其中至少一个电极包括过渡金属氰化物配位化合物材料;并且其中电解质包括单腈溶剂、一种或多种碱金属盐与溶剂的溶液,以及置于溶剂中的添加剂;其中添加剂包括二腈材料。

[0016] 一种用于具有至少一个电极的二次电化学电池的液体电解质,该电极包括过渡金属氰化物配位材料,包括单腈溶剂;和置于单腈溶剂中的二腈添加剂。

[0017] 此处描述的任何实施方案可以单独使用或以任何组合彼此一起使用。包含在本说明书中的发明还可以包括在本简要概述或摘要中仅部分提及或暗示或根本未提及或暗示的实施方案。尽管本发明的各种实施方案可能已被现有技术各种缺陷所启发,这些缺陷可在说明书的一处或多处被讨论,本发明的实施方案不一定解决这些缺陷中的任何一个。换句话说,本发明的不同实施方案可以解决可能在说明书中讨论的不同缺陷。一些实施例可能仅部分地解决一些缺陷或仅可在说明书中讨论的一个缺陷,并且一些实施例可能不解决这些缺陷中的任何一个。

[0018] 本发明的其他特征、益处和优点在阅读了本公开内容(包括说明书,附图和权利要求书)之后将是显而易见的。

附图说明

[0019] 附图进一步示出了本发明,并且与本发明的详细描述一起用于解释本发明的原理,在附图中,相同的附图标记在各个单独的视图中指代相同或功能相似的元件,并且这些附图被结合在说明书中并形成说明书的一部分。

[0020] 图1示出了浮动测试期间电池能量与时间的关系曲线图;

- [0021] 图2示出了浮动测试期间电池容量与时间的关系曲线图；
- [0022] 图3示出了浮动测试期间的库仑效率与时间的关系曲线图；
- [0023] 图4示出了浮动测试期间稳态浮动电流与时间的关系曲线图；
- [0024] 图5示出了1C恒流充放电电压分布；
- [0025] 图6示出了浮动测试期间电池能量与时间的关系曲线图；
- [0026] 图7示出了浮动测试期间电池容量与时间的关系曲线图；
- [0027] 图8示出了浮动测试期间库仑效率与时间的关系曲线图；
- [0028] 图9示出了浮动测试期间稳态浮动电流与时间的关系曲线图；
- [0029] 图10示出了事后剖析(扫描电子显微镜)SEM图像；
- [0030] 图11示出了图10中选定区域1的EDX光谱；
- [0031] 图12示出了图10中选定区域2的EDX光谱；
- [0032] 图13示出了从老化电池中提取的电解质的FTIR；
- [0033] 图14示出了图13中的FTIR光谱的放大区域；和
- [0034] 图15示出了图13中的FTIR光谱的放大区域。

具体实施方式

[0035] 本发明的实施方案提供了一种用于二次电化学电池的液体电解质的系统和方法，所述二次电化学电池具有至少一个包括TMCCC材料的电极，所述液体电解质能够延长寿命同时允许快速放电至极高的放电深度。给出以下描述是为了使本领域的普通技术人员能够制造和使用本发明，并在专利申请上下文及其要求中的提供。

[0036] 对于本领域的技术人员而言，对本文所述的优选实施例和一般原理和特征的各种修改将是显而易见的。因此，本发明并不旨在限于所示的实施方案，而是符合与本文描述的原理和特征一致的最宽范围。

[0037] 定义

[0038] 除非另有定义，否则本文使用的所有术语(包括技术和科学术语)与本发明一般概念所属领域的普通技术人员通常所理解的含义相同。还应当理解，诸如在常用词典中定义的那些术语应当被解释为具有与它们在相关技术和本公开的上下文中的含义一致的含义，并且不会以理想化的方式被解释或过于正式的意义来解释，除非在此明确定义。

[0039] 以下定义适用于关于本发明的一些实施方案描述的一些方面。这些定义同样可以在本文中进行扩展。

[0040] 如本文所用，术语“或”包括“和/或”，以及术语“和/或”包括一个或多个相关列出的项目的任何和所有组合。当在一列要素之前时，诸如“至少一个”的表述修饰整个列要素，并且不修饰该列中的单个要素。

[0041] 如本文所用，单数术语“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物，除非上下文另有明确规定。因此，例如，对对象的引用可以包括多个对象，除非上下文另有明确规定。

[0042] 此外，如本文的描述和随后的整个权利要求中所使用的，“在…中”的含义包括“在…中”和“在…上”，除非上下文另有明确规定。应当理解，当一个元件被称为在另一个元件“上”时，它可以直接在另一个元件上，或者中间元件可以存在于它们之间。相反，当一个元件被称为“直接在”另一个元件上时，没有中间元件存在。

[0043] 如本文所用,术语“集合或组”是指一个或多个对象的集合。因此,例如,一组对象可以包括单个对象或多个对象。集合的对象也可以称为组的成员。一组对象可以相同也可以不同。在某些情况下,一组对象可以共享一个或多个公共属性。

[0044] 如本文所用,术语“相邻”指的是靠近或邻接。相邻的对象可以彼此间隔开,或者可以彼此实际或直接接触。在某些情况下,相邻的对象可以相互耦合或可以彼此一体形成。

[0045] 如本文所用,术语“连接”、“已连接的”和“正在连接”指的是直接附接或链接。如上下文所示,连接的对象没有或没有实质性的中间对象或对象集。

[0046] 如本文所用的,术语“耦合”、“已耦合”和“正在耦合”是指操作连接或链接。耦合对象可以直接相互连接,也可以间接相互连接,例如通过中间的对象集。

[0047] 术语“约”的使用适用于所有数值,无论是否明确指出。该术语通常指的是本领域普通技术人员认为是所列举数值的合理偏差量(即具有等效功能或结果)的数字范围。例如,该术语可以解释为包括给定数值的 $\pm 10\%$ 的偏差,前提是这种偏差不会改变该值的最终功能或值的结果。因此,大约 1% 的值可以解释为从 0.9% 到 1.1% 的范围。

[0048] 如本文所用,术语“实质地”和“实质的”指相当大的程度或范围。当与事件或情况结合使用时,这些术语可以指事件或情况准确发生的情况以及事件或情况发生的情况非常接近,例如考虑本文描述的实施方案的典型容限水平或可变性。。

[0049] 如本文所用,术语“任选的”和“任选地”表示随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且描述包括事件或情况发生的情况和不发生的情况。

[0050] 如本文所用,术语“尺寸”是指物体的特征尺寸。因此,例如,球形物体的尺寸可以指物体的直径。在物体是非球形的情况下,非球形物体的尺寸可以指相应球形物体的直径,其中相应球形物体展示或具有一组特定的可导或可测量的性质,这些性质基本上是与非球形物体相同。因此,例如,非球形物体的尺寸可以指对应的球形物体的直径,其表现出与非球形物体的那些基本相同的光散射或其他特性。备选地或结合地,非球形物体的尺寸可以指物体的各种正交尺寸的平均值。因此,例如,球形物体的尺寸可以指物体的长轴和短轴的平均值。当将一组对象称为具有特定大小时,预期对象可以具有围绕特定大小的大小分布。因此,如本文所用,一组对象的尺寸可指尺寸分布的典型尺寸,例如平均尺寸、中值尺寸或峰值尺寸。

[0051] 如本文所用,术语“二腈”是指含有两个但不超过两个腈基的有机化合物。腈是包含 $-C\equiv N$ 官能团的任何有机化合物(为了本公开的目的,前缀氰基-可与术语腈互换使用)。出于本申请的目的,术语“聚腈”可用于识别包括两个或更多个腈基的材料,其中聚腈材料包括二腈材料但不包括单腈(单个腈基)材料。如本文进一步描述的,单腈溶剂和二腈添加剂是合意的、有目的的和功能性的,并且是以足够的量存在,旨在满足设计目标,以降低因操作期间水离开电极而导致的寄生反应的速率。这不同于腈基被视为不受欢迎的、无目的的和降解的任何情况,例如降低所需性能或其他电池计量的痕量或杂质。

[0052] 本文公开了一类新型液体电解质,可延长电化学储能装置的使用寿命,同时允许快速放电至极高的放电深度。发现含有二腈添加剂的电解质具有几个优点,包括:(i)在由于从电极材料中浸出过渡金属离子而遭受降解的电化学装置中,降低了降解电池性能的过渡金属氧化物沉淀物的形成;(ii)在电化学装置中,由于存在难以从普通电极材料、电解质溶剂和电解质盐中去除的水杂质而降解,二腈添加剂抑制了含腈电解质溶剂和水之间不需

要的反应。这些效应在本文中通过独特的钠离子电池得到了证明,其中至少一种电极材料含有作为其晶格的一部分显著浓度的水,其中一些水在设备运行时释放。关于显著提高电化学电池对水杂质的耐受性,一些示例提供了许多优势,包括在电池制造过程中显著节省成本,这些过程通常需要耗时且耗能的干燥方案以及受控处理环境的构造,例如干燥室和手套箱围绕整个装配线,以及完全脱水非常不利或不可行的新型电极材料的机会。

[0053] 文献包括对乙腈-二腈溶剂混合物的某些用途的讨论。例如,在用于双电层电容器(EDLC)的电解质中,请参见R1,以及在锂离子电池中,请参见R2-R6。其中,已经描述了诸如高离子电导率、腈和二腈溶剂在宽电化学势窗内的稳定性以及由于二腈的低蒸汽气压而增强的抗热逃逸和火灾的安全性等好处。然而,这些讨论似乎仅限于包含设计为无水的陶瓷或碳质电极的电化学结构(虽然水是不受欢迎的杂质,但一定量的水作为杂质是可以容忍的),并且没有显示出由于向电解质中添加二腈物种而导致的电池稳定性能的改进。

[0054] 下面提供的实施例公开了可以为电化学装置提供显著改进的日历和循环寿命的电化学结构和组件。这些实施例描述了在设计中独一无二的新颖和非显而易见的元素。

[0055] 这些实施例包括在该设备中使用的TMCCC电极材料,它允许快速离子传输,并且在充电和放电过程中,根本没有相变,或者只有细微的结构变化。因此,这些实施例可以提供更高的倍率能力和更长的循环寿命,即使在重复循环到极高的放电深度时也是如此。

[0056] 实施例中描述的器件的降解机制不同于锂离子电池单元或双电层电容器(EDLC)中的典型降解机制,并且二腈添加剂在包含TMCCC电极材料的电池中的有益效果不能从现有技术中公开的锂离子电池或EDLCs中含有二腈的电解质所要求保护的任何益处中推断出来。特别是,描述了一种减轻电池降解机制的新方法,其中溶剂分子在其标称电化学稳定窗口内通过不涉及溶剂还原或氧化的反应步骤(例如水解)分解。

[0057] 更一般地说,在液态腈基电解质与插入除Li⁺以外的其他离子(例如较大的碱金属离子Na⁺、K⁺、Rb⁺或Cs⁺)的电极材料之间的相互作用尚未得到解决。由于Li⁺(R7)独特的小离子半径,Li⁺和较大的碱金属阳离子之间的嵌入机制和离子-溶剂相互作用根本不同。

[0058] 本文的一些实施例包括用于电化学电池中液体电解质的新型添加剂,其具有包括溶剂和电解质盐的电解质、阳极电极和阴极电极,其中电解质盐包括碱金属盐和包括能够与电解质中的碱金属阳离子发生嵌入和脱嵌反应的TMCCC材料的两个电极中的至少一个。

[0059] 液体电解质可包括碱金属盐溶液或几种不同碱金属盐的混合物和在单腈溶剂中的二腈添加剂。碱金属盐的优选实例包括含有碱金属阳离子和阴离子的合适的盐,其中碱金属阳离子是钠、钾、铷或铯,阴离子包括但不限于高氯酸盐、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、二氟-草酸硼酸盐、三氟甲磺酸盐、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、双氰胺、三氟基甲烷及其混合物。钠盐的优选实例包括钠盐,例如但不限于高氯酸钠、四氟硼酸钠、六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、三氟甲磺酸钠、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠、双氰胺钠和三氟基甲烷钠,以及它们的混合物。优选的钠盐包括双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠。二腈添加剂的实例包括丙二腈、丁二腈、戊二腈和己二腈。值得注意的添加剂包括丁二腈和己二腈,在某些情况下尤其值得注意的是丁二腈。单腈溶剂的实例包括乙腈、丙腈和丁腈。单腈溶剂和二腈的质量比可以在大约99:1到70:30的范围内,具有合适的盐浓度,从而在所需的操作温度下产生液体溶液。工作温度可以在-60°C和+80°C之间,或者根据需要或期望在该范围内的更窄温度范围。

[0060] 在TMCCC电极和对电极的操作电化学电势范围内电化学惰性的其他有机电解质溶

剂可用于实际电池中。这些溶剂包括腈类如丁二腈或丙腈,碳酸酯类包括碳酸亚丙酯或碳酸二甲酯,砜类包括环丁砜和二甲基砜,亚砜类包括二甲亚砜,酰胺类包括二甲基甲酰胺,醚类包括甘醇二甲醚包括二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、1,4-二氧六环,或1,3-二氧戊环、内酯包括 γ -戊内酯、乙二醇醚包括亚甲基乙二醇单乙醚,或其他溶剂,或其组合。可溶于电解质溶剂并且在TMCCC电极和对电极的操作电势范围内电化学惰性的其他电解质盐可用于实际电池中。这些盐可包括六氟磷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠,钠4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑钠或其他钠盐,或其组合。此外,由于TMCCC电极或其对电极可能会与其他阳离子(例如锂、钾或镁)发生电化学反应,这些盐可能包括四氟硼酸盐、高氯酸盐、(氟甲烷)磺酰亚胺、(三氟甲烷)磺酰亚胺,4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑或其组合物的锂盐、钾盐或镁盐。

[0061] 如实施例1和2中的己二腈和丁二腈所示,与二腈含量较低的质量比相比,具有相对较高二腈含量的质量比可显著提高电池寿命,而初始电解质电导率随乙腈含量增加而增加,这是由于低粘度乙腈。乙腈和二腈的优选质量比为在99:1到75:25的范围内。对于本文描述的一些应用,特别优选的质量比在95:5和80:20之间。

[0062] 二腈添加剂最能延长细胞寿命的一种机制是通过单个二腈分子螯合溶解的过渡金属离子。在锂离子和钠离子电池的阴极材料中,尤其是含有锰阳离子的阴极材料中,通常观察到电极和电解质之间的副化学反应导致溶解的过渡金属离子。除了由混合过渡金属氧化物制成的阴极材料外,由过渡金属氰化物配位化合物(TMCCC)材料组成的电极材料也会发生部分过渡金属溶解反应。最常见的是, TMCCC材料会与电解质发生反应,将锰或铁阳离子释放到电解质中。二腈电解质添加剂的存在可导致一种或多种二腈分子与溶解的过渡金属离子形成化学稳定的螯合物,这可降低这些离子对其他电池组分的反应性。

[0063] 具有包括一种或多种二腈添加剂的组合物的电解质的另一个可能的优点可以是提高电化学装置对水杂质的耐受性。在使用TMCCC电极的电池中,涉及与水发生不需要的反应的降解机制可能会加剧,因为TMCCC电极通常包含大量嵌入和/或配位的水分子,其中可能会在包括这样的电极的电化学电池运行期间释放大量水分子。这些水分子从TMCCC电极释放可能会导致电解质中存在高达百万分之数千至数万的显著浓度的水,即使在电化学电池最初在操作之前是用无水液体电解质构建的情况下也是如此。

[0064] 图1示出了在1.86V浮动测试期间电池能量与时间的关系曲线图,在40°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,归一化为第一个测试循环的放电能量,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极的电池,六氰锰酸钠锰阳极和不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的己二腈的电池。

[0065] 图2示出了在1.86V浮动测试期间电池容量与时间的关系曲线图,在40°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,归一化为第一个测试循环的放电容量,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极,六氰锰酸钠锰阳极,和不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的己二腈的电池。

[0066] 图3示出了在1.86V浮动测试期间库仑效率与时间的关系曲线图,在40°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的己二腈的电池。

[0067] 图4示出了在1.86V的浮动测试期间稳态浮动电流与时间的关系,在40°C的环境温

度下每天放电1小时至1.19V,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的己二腈的电池。

[0068] 图5示出了包含六氰酸钠锰铁钠阴极、六氰锰酸钠锰阳极和含有或不含有(对照)20%丁二腈添加剂的基于乙腈的电解质的电池的1C恒流充电-放电电压曲线。

[0069] 图6示出了在1.81V浮动测试期间电池能量与时间的关系,在55°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,归一化为第一个测试循环的放电能量,对于包含六氰酸钠锰铁阴极的电池,六氰锰酸钠锰阳极,以及不含添加剂(对照)乙腈基电解质和各种浓度的丁二腈的电池。

[0070] 图7示出了在1.81V浮动测试期间电池容量与时间的关系在,55°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,归一化为第一个测试循环的放电容量,对于包含六氰酸钠锰铁阴极,六氰锰酸钠锰阳极,以及不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的丁二腈电池。

[0071] 图8示出了在1.81V浮动测试期间库仑效率与时间的关系,在55°C的环境温度下,每天放电1小时至1.19V,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和不含添加剂乙腈基电解质(对照)和各种浓度的丁二腈的电池。

[0072] 图9示出了在1.81V浮动测试期间的稳态浮动电流与时间的关系,在55°C的环境温度下每天放电1小时至1.19V,对于包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和不含添加剂的乙腈基电解质(对照)和各种浓度的丁二腈的电池。

[0073] 图10示出了在45°C和1.86V下漂浮测试340天后从含有乙腈基电解质且无添加剂的电池中获取的六氰铁酸钠锰铁阴极的事后SEM图像。选定区域1和选定区域2标记了分别记录图11和12中的EDX光谱的区域。

[0074] 图11示出了图10中选定区域1的EDX光谱,显示了具有粘结剂和导电碳和双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠的六氰铁酸钠锰铁阴极活性材料的元素组成特征。

[0075] 图12示出了图10中选定区域2的EDX光谱,显示了覆盖有氧化锰沉淀物和双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠的六氰铁酸钠锰铁阴极的元素组成特征。

[0076] 图13示出了从包含六氰铁酸钠锰铁阴极和六氰锰酸钠锰阳极的老化电池中提取的电解质的FTIR。一个电池填充由100%乙腈制成的0.88M NaTFSI电解质,另一个电池填充含有0.88M NaTFSI的乙腈和29.5%按重量计算的丁二腈的电解质。两种电池都在1.86V下进行了恒压浮动测试,每天1C恒流放电至1.19V,环境温度为45°C,持续时间为340天。

[0077] 图14示出了图13中的FTIR光谱的放大区域以及图15示出了说明图13中的FTIR光谱的放大区域。

[0078] 实施1:

[0079] 包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和含有己二腈添加剂的单腈基电解质的钠离子蓄电池单元的测试。

[0080] 通过将乙腈与己二腈(ADN)混合以获得按重量计为8.5%和29.15%两种不同浓度的己二腈来制备电解质。将NaTFSI盐溶解在液体混合物中至浓度为0.88mol/L。两组其他方面相同的软包电池分别填充了8.5% ADN和29.15% ADN电解质。第三组填充0.88mol/L NaTFSI/100%乙腈溶液作为对照组。阳极和阴极经过仔细选择,以尽量减少电池之间质量负载的差异,并源自相同的相应材料合成和电极涂层运行。所有电池都经过加速老化测试,其中电池保持在40°C的恒定环境温度下,并进行循环计划,包括以1C恒流充电至1.86V电池

电压,然后进行22h恒压期,然后以1C恒流放电至1.19V。所有电池在20天的测试持续时间内都表现出近似线性的容量衰减。通过添加己二腈减缓了电池降解,并且观察到衰减速率随着己二腈浓度的增加而单调下降。(图1和图2)。还实现了库仑效率的显著提高。库仑效率随己二腈浓度单调增加,从无添加剂的97%分别增加到含8.5%和29.15%己二腈的97.8%和98.5%(图3)。图4示出了在每个浮动序列的最后2小时平均的稳态浮动电流,这可以看作是寄生反应速率的度量。8.5%和29.15%的己二腈添加剂分别将稳态浮动电流降低了大约25%和50%。

[0081] 实施例2:

[0082] 包含六氰铁酸钠锰铁阴极、六氰锰酸钠锰阳极和含有丁二腈添加剂的单腈基电解质的钠离子蓄电池单元的测试。

[0083] 通过将乙腈与丁二腈(SN)混合以获得含量10%、15%和20%重量的两种不同的丁二腈来制备电解质。将NaTFSI盐溶解在液体混合物中,得到0.88mol/L的盐浓度。三组其他方面相同的软包电池分别填充有10% SN、15% SN和20% SN电解质。第四组填充0.88mol/L NaTFSI/100%乙腈溶液作为对照组。阳极和阴极经过仔细选择,以尽量减少电池之间质量负载的差异,并源自相同的相应材料合成和电极涂层运行。该电池在1C恒流充放电循环中表现出可逆的电压分布,并且没有在具有或不具有二腈添加剂的电池之间发现电压分布特征的显著变化(图5)。所有电池都经过加速老化测试,其中电池保持在55°C的环境温度下,并进行循环计划,包括以1C恒流充电至1.81V电池电压,然后22小时恒压周期,然后在1C下恒流放电至1.19V。添加丁二腈可显著减少电池退化,如能量和容量衰减所示(图6和图7),其中30天后,具有丁二腈添加剂的电池与对照电池可明显区分开来。发现添加丁二腈在抑制寄生反应方面非常有效,这在增加的库仑效率和减少的浮动电流中很明显(图8和图9)。在对照电池中,在最初测试的20天中,低库仑效率和高浮动电流表明高的寄生反应率。这些寄生反应最终会减少,大概是因为从至少一种电极材料释放的水被消耗了,但是随着稳态浮动电流再次增加,第二种寄生机制变得明显,这与加速的容量衰减相吻合。丁二腈添加剂提高了库仑效率并减少了浮动电流,并且观察到浮动电流单调减少和库仑效率随丁二腈浓度单调增加。此外,丁二腈添加剂可防止细胞降解的第二阶段。30天后,寄生电流在含有丁二腈的电池中保持在较低水平。相比之下,没有添加剂的电池从25天开始寄生电流稳定增加,60天后它们的寄生电流是添加丁二腈的电池的2倍。

[0084] 实施例3:

[0085] 使用SEM-EDX对包含六氰铁酸钠锰铁钠阴极和六氰锰酸钠锰阳极的钠离子蓄电池单元进行事后分析。

[0086] 对一个用29.5%丁二腈制成的电池和一个不含添加剂的电池进行了事后分析。两种电池都在1.86V下进行了恒压浮动测试,每天以1C恒流放电至1.19V,持续340天。使电池达到1.56V的电压并在干燥的氮气气氛下拆卸。

[0087] 该事后分析包括在电化学电池中运行后对TMCCC电极上使用扫描电子显微镜成像(SEM)和能量色散X射线光谱仪(EDX)。这些TMCCC电极的成分包括锰阳离子。使用SEM和EDX技术的表征提供证据表明,在不含二腈添加剂的电解质中运行的TMCCC阴极上形成了氧化锰沉淀物。在另一个除电解质外使用相同设计制造的电池中,其中含有乙腈和丁二腈(二腈添加剂)质量比为70.54:29.46的丁二腈添加剂,使用SEM-EDX没有发现氧化锰沉淀物。因

此,二腈电解质添加剂的添加抑制了锰阳离子从TMCCC电极的释放和锰氧化物杂质相的形成。这种抑制很重要,因为氧化锰相的形成会导致电池内阻增加以及电池容量和能量降低。

[0088] 对照阴极的SEM图像显示具有更亮和更暗对比度的区域具有其他相似表面形态(图10)。EDX光谱分别取自具有亮对比度和暗对比度的区域。EDX发现较亮和较暗之间的元素组成存在差异。在明亮区域中获取的EDX光谱(图11)显示与原始阴极样品的光谱几乎相同的成分,其中C、N、O、Na、Mn和Fe荧光线的相对强度反映了阴极活性材料的成分和导电碳添加剂和粘合剂对C荧光线的额外贡献。硫和氟发射线也存在,因为在样品制备过程中一些电解质盐残留在电极内。在成像中显得较暗的区域中获取的光谱明显不同(图12);在这里,Fe荧光被强烈减弱,O和Mn的强度强烈增强。这表明在较暗的区域中,阴极活性材料被氧化锰沉淀物覆盖。

[0089] 在对来自含29.5%丁二腈的电池的阴极样品进行SEM-EDX分析时,未检测到氧化锰沉淀物。这一发现支持这样的假设,即二腈添加剂如丁二腈可抑制锰阳离子从TMCCC电极释放和金属氧化物沉淀物的形成。

[0090] 实施4:

[0091] 从包含六氰铁酸钠锰铁阴极和六氰锰酸钠锰阳极的钠离子电池中提取的电解质的ATR-FTIR分析。

[0092] 使用以下程序从实施例3中的每个电池中提取电解质:将每个电极的3cm x 2cm部分封闭在离心瓶中,其中加入量为0.1mL的乙腈。在让添加的乙腈浸入电极后,将小瓶以6,500rpm的速度离心20分钟。使用单反射金刚石棱镜测量由此获得的液体提取物的ATR-FTIR光谱。

[0093] 图13中示出了从具有0%和29.5%丁二腈的老化电池中提取的电解质的ATR-FTIR光谱。原始电解质中的所有吸收带都可以归属于乙腈和双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺阴离子的振动模式。还存在痕量水,如波数大于3400 cm^{-1} 处的宽吸收带所示(图14)。

[0094] 从对照组中的老化电池中提取的电解质的光谱显示了N-H拉伸(3480 cm^{-1} 和3380 cm^{-1}) (图13和图14)和C=O拉伸模式(1680 cm^{-1}) 在乙酰胺中(图13和图15)的附加带特性。在从含有29.5%丁二腈的电池中提取的电解质的光谱中,也存在酰胺吸收带,但与对照样品相比强度明显减弱了约30%。C=O拉伸模式出现在稍高的波数(1690 cm^{-1}),这可以通过丁二腈的存在来解释。

[0095] ATR-FTIR光谱显示两个电池中均存在乙酰胺杂质,并且在丁二腈添加剂存在的情况下乙酰胺的浓度大大降低。在含有质量比为70.54:29.46的乙腈和丁二腈组成的电解质的电池中,使用ATR-FTIR进行的表征显示乙酰胺的浓度比含有乙腈但不含丁二腈的电解质的其他电池低三倍。除了添加二腈电解质添加剂外,该实施例中的所有电池在其他方面都是相同的。这些电池中的任何一个最初都不存在乙酰胺。乙酰胺是乙腈与水的常见反应产物,表明电池中的水杂质在电池运行期间与电解质溶剂发生反应。这一发现对于电化学储能装置中乙腈或其他单腈电解质的稳定性具有重要意义。确定新电解质稳定性的常用方法依赖于确定其电化学稳定性窗口;这通常是通过使用如铂金属或玻璃碳等化学惰性工作电极测量三电极电池中电解质的循环伏安曲线来完成的。然后将稳定性窗口作为电化学势的范围,其中循环伏安曲线图仅显示与工作电极的双电层电容相关的小充放电电流。使用这种方法,单腈是被报告为在这些溶剂之中具有最宽电化学稳定性窗口的。然而,这种表征没

有考虑不涉及腈类氧化或还原的副反应。我们在实施例4中的发现表明,水是无水电化学装置(包括锂离子电池和EDLCs)中最普遍存在的杂质,它能够在与装置电压无关的反应中分解乙腈。与它们的母体腈相比,酰胺具有明显更窄的电化学稳定性窗口。因此,即使水仅以痕迹量级存在,它也会引发一系列寄生反应,在这些反应中,酰胺或酰胺氧化和酰胺还原产物会继续激活腈溶剂分子。二腈电解质添加剂通过抑制水解反应在早期阶段打破了这种失控的反应链。通过防止单腈电解质溶剂的分解,二腈添加剂延长了含有微量水杂质的电池的寿命。

[0096] 参考文献:(以下参考文献在本文中进行了讨论,并特此通过引用将其全部内容明确并入。)

[0097] 参考文献R1:US Patent 5,418,682

[0098] 参考文献R2:US Patent No.9,666,906。

[0099] 参考文献R3:WO 2008/138132 A1;

[0100] 参考文献R4:Q.Zhang et al., "Safety-Reinforced Succinonitrile-Based Electrolyte with Interfacial Stability for High-Performance Lithium Batteries" *Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (35), 29820;

[0101] 参考文献R5:H.Duncan et al., "Electrolyte Formulations Based on Dinitrile Solvents for High Voltage Li-Ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160 (6), A838;

[0102] 参考文献R6:A.Abouimrane et al., "Investigation of Li salt doped succinonitrile as potential solid electrolytes for lithium batteries" *J. Power Sources* 2007, 174, 883; 和

[0103] 参考文献R7:T.A.Pham et al., "Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations" *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (40), 21913。

[0104] 上面的系统和方法已经以一般术语描述以帮助理解本发明的优选实施例的细节。在这里的描述中,提供了许多具体细节,例如组件和/或方法的示例,以提供对本发明的实施例的透彻理解。本发明的一些特征和益处以这样的方式实现并且并非在所有情况下都需要。然而,相关领域的技术人员将认识到,本发明的实施例可以在没有个或多个具体细节的情况下实施,或者与其他设备、系统、组件、方法、组件、材料、部件和/或像。在其他情况下,未具体示出或详细描述众所周知的结构、材料或操作以避免模糊本发明的实施例的方面。

[0105] 贯穿本说明书对“一个实施例”、“一个实施例”或“一个特定实施例”的引用意味着结合该实施例描述的特定特征、结构或特性被包括在本发明的至少一个实施例中,而不是必然在所有实施例中。因此,贯穿本说明书各处的短语“在一个实施例中”、“在一个实施例中”或“在特定实施例中”的各自出现不一定指代相同的实施例。此外,本发明的任何特定实施例的特定特征、结构或特性可以以任何合适的方式与一个或多个其他实施例组合。应当理解,根据本文的教导,本文描述和图示的本发明的实施例的其他变化和修改是可能的,并且被认为是本发明的精神和范围的一部分。

[0106] 还应当理解,附图/图中描绘的一个或多个元件也可以以更分离或集成的方式实

现,或者甚至在某些情况下被移除或呈现为不可操作,这根据特定应用是有用的。

[0107] 此外,附图/图中的任何信号箭头应仅被认为是示例性的,而不是限制性的,除非另有特别说明。组件或步骤的组合也将被视为已注明,其中术语被预见会导致分离或组合的能力不清楚。

[0108] 本发明的示例性实施例的前述描述,包括在摘要中描述的内容,并不旨在穷举或限制本发明到此处公开的精确形式。虽然本文仅出于说明目的描述了本发明的特定实施例和示例,但是在本发明的精神和范围内可以进行各种等效修改,如相关领域的技术人员将认识和理解的那样。如所指出的,可以根据本发明的示例性实施例的前述描述对本发明进行这些修改,并且这些修改将被包括在本发明的精神和范围内。

[0109] 因此,虽然本发明已在本文中参考其特定实施例进行了描述,但在前述公开内容中意在进行一定程度的修改、各种变化和替换,并且应当理解,在某些情况下,本发明的实施例的某些特征将在不脱离所阐述的本发明的范围和精神的情况下,在没有相应地使用其他特征的情况下使用这些特征。因此,可以进行许多修改以使特定情况或材料适应本发明的基本范围和精神。意图是本发明不限于以下权利要求中使用的特定术语和/或作为实施本发明所设想的最佳模式公开的特定实施例,而是本发明将包括落入的任何和所有实施例和等同物所附权利要求的范围。因此,本发明的范围仅由所附权利要求确定。

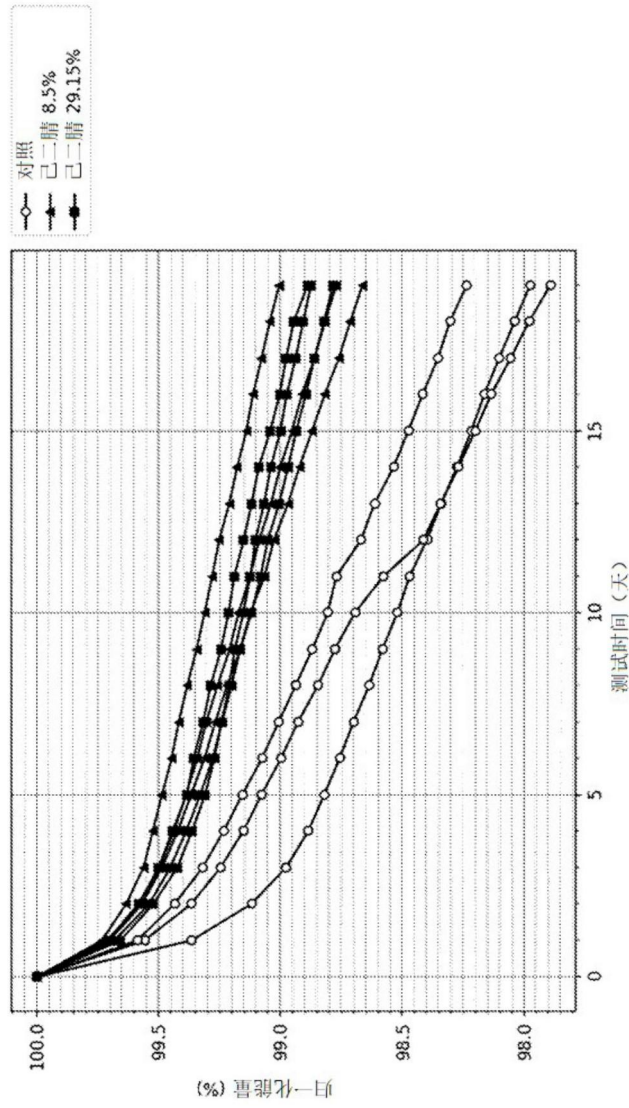


图1

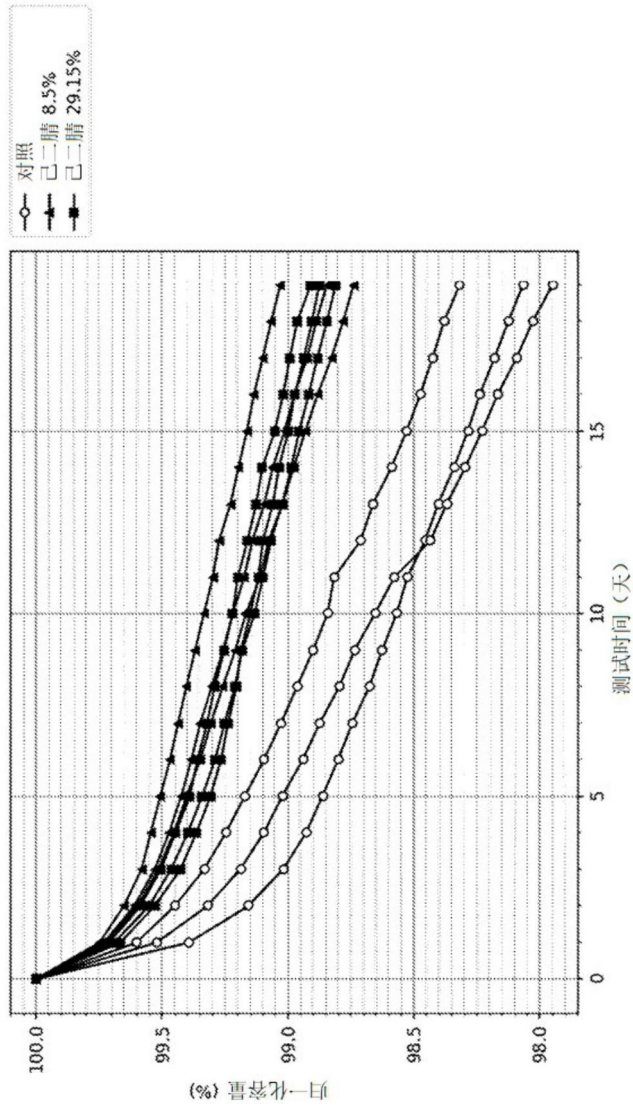


图2

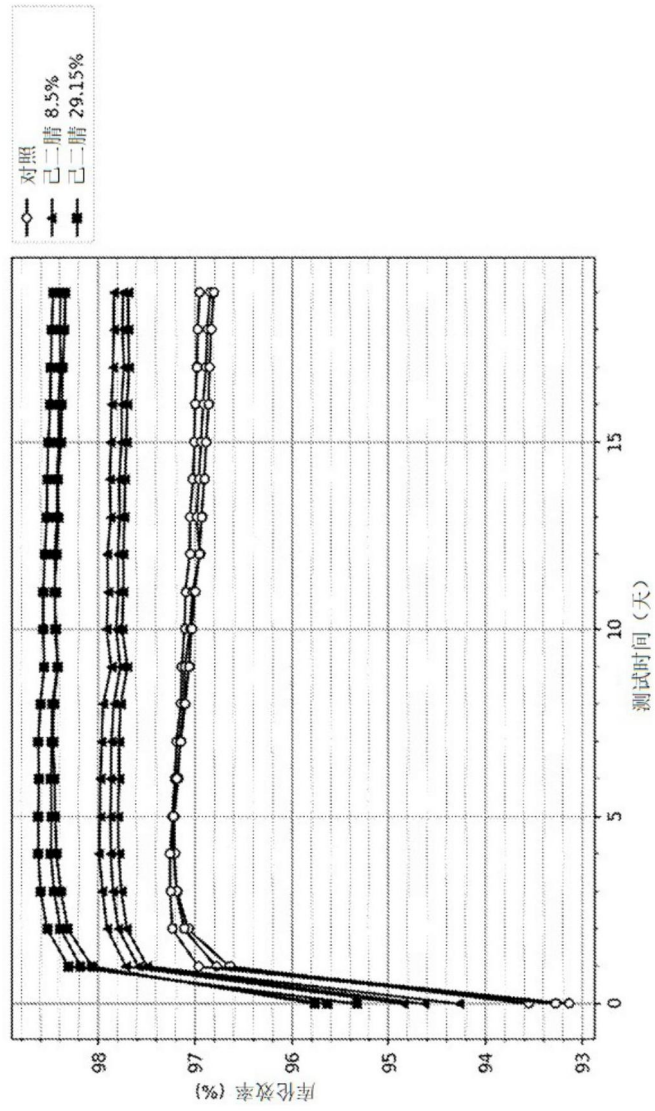


图3

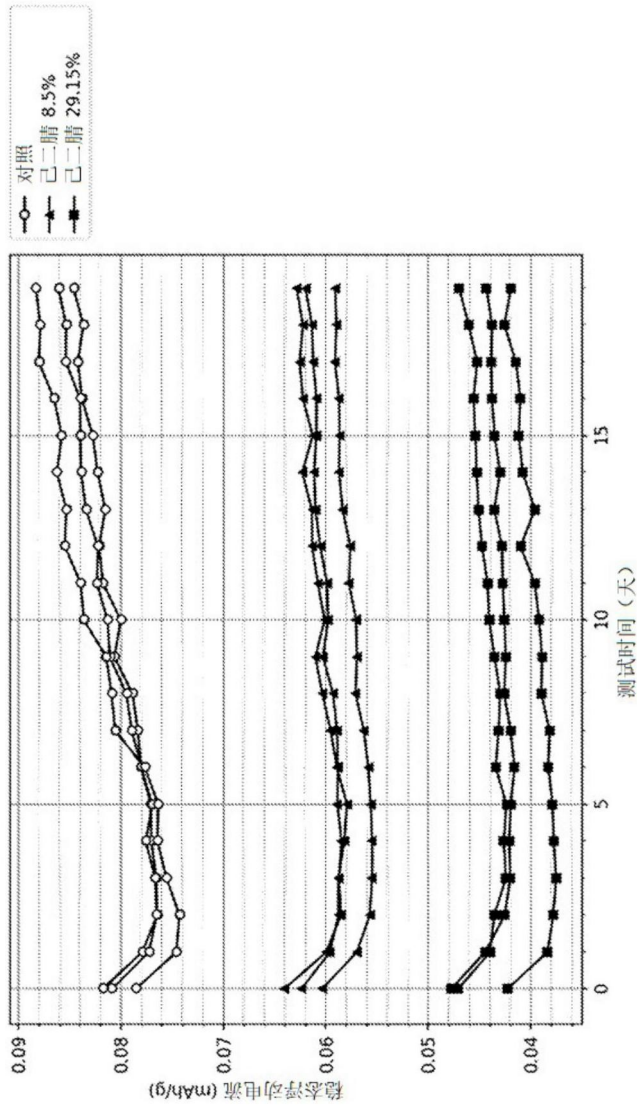


图4

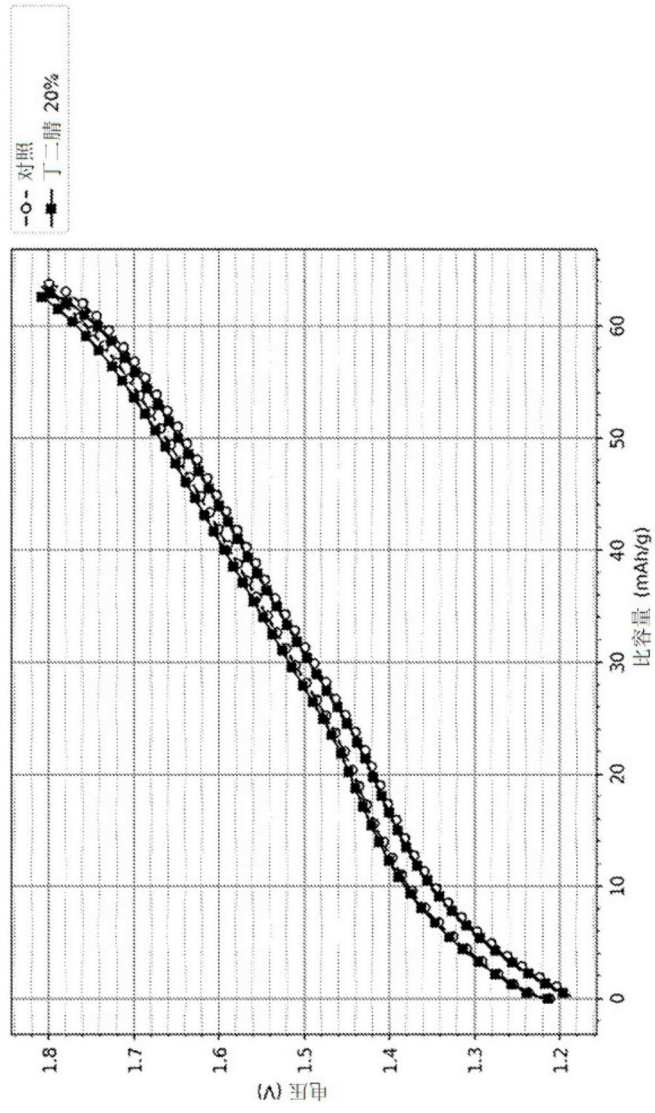


图5

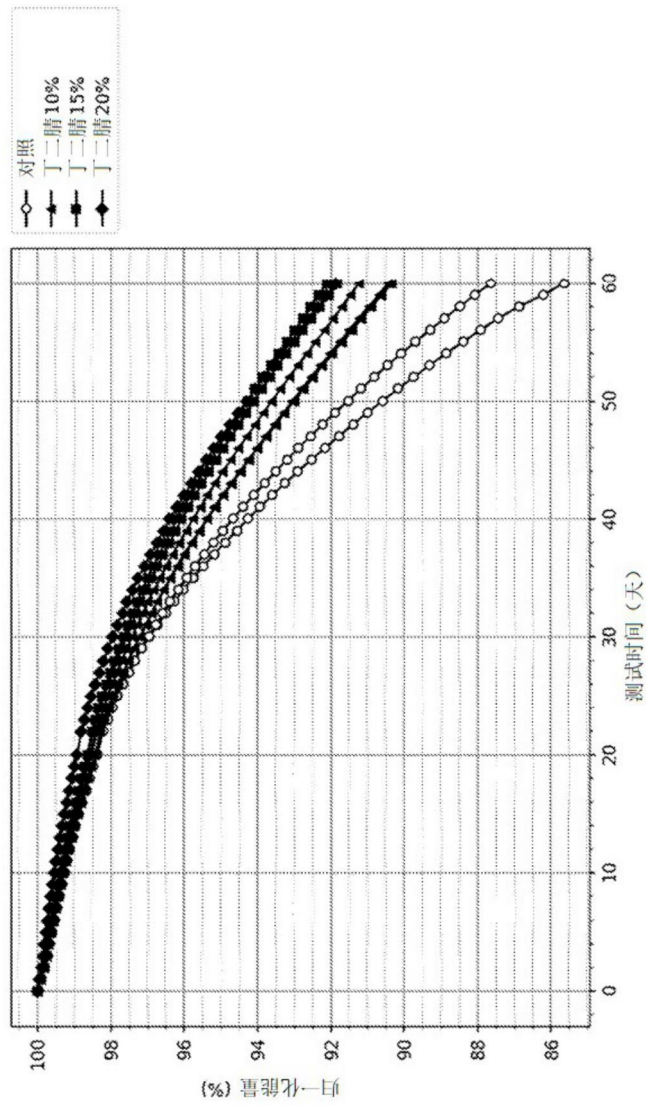


图6

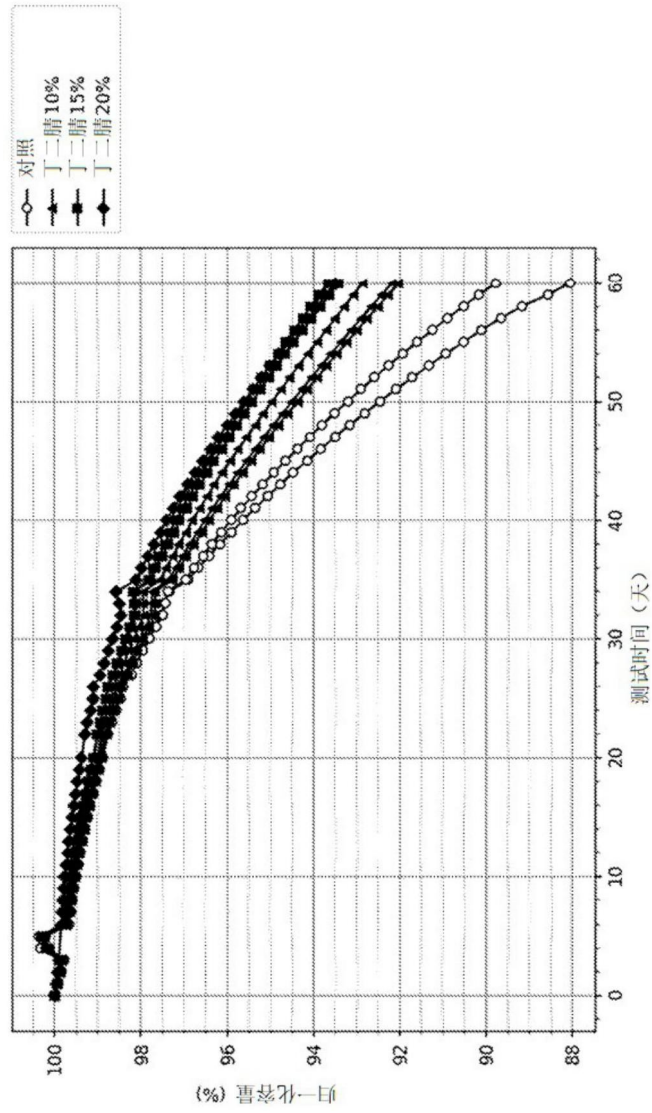


图7

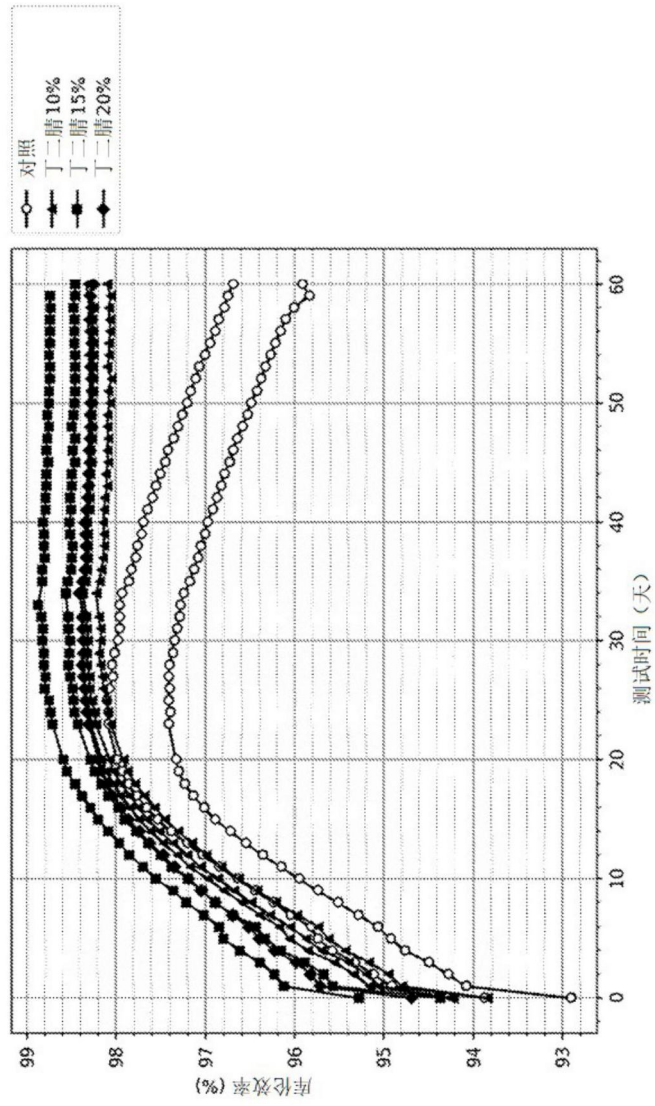


图8

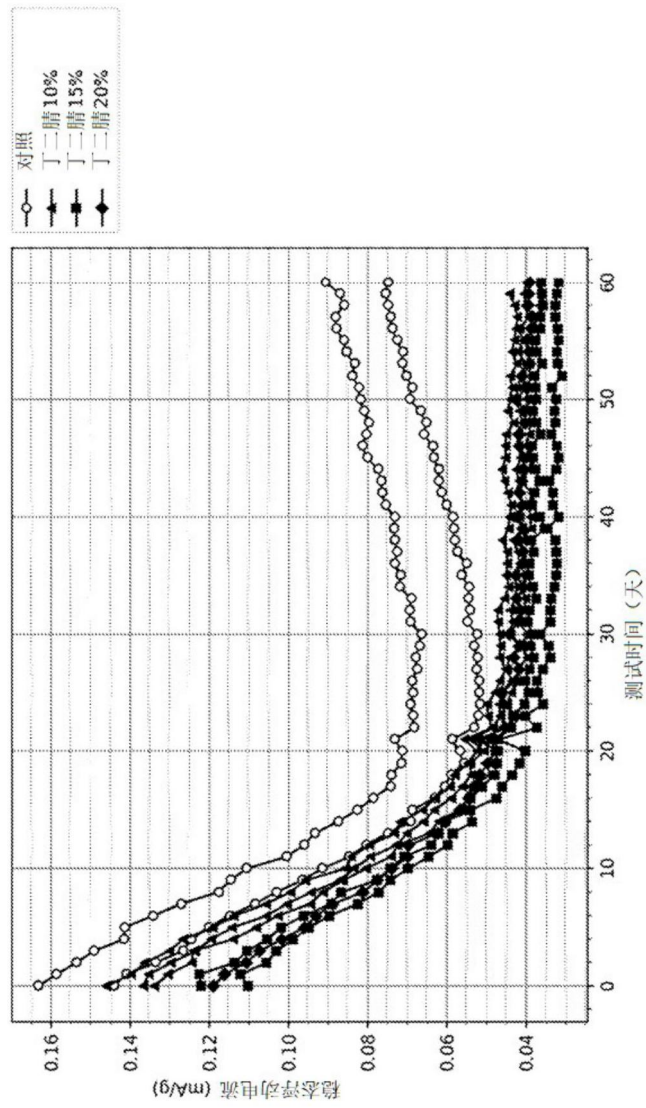


图9

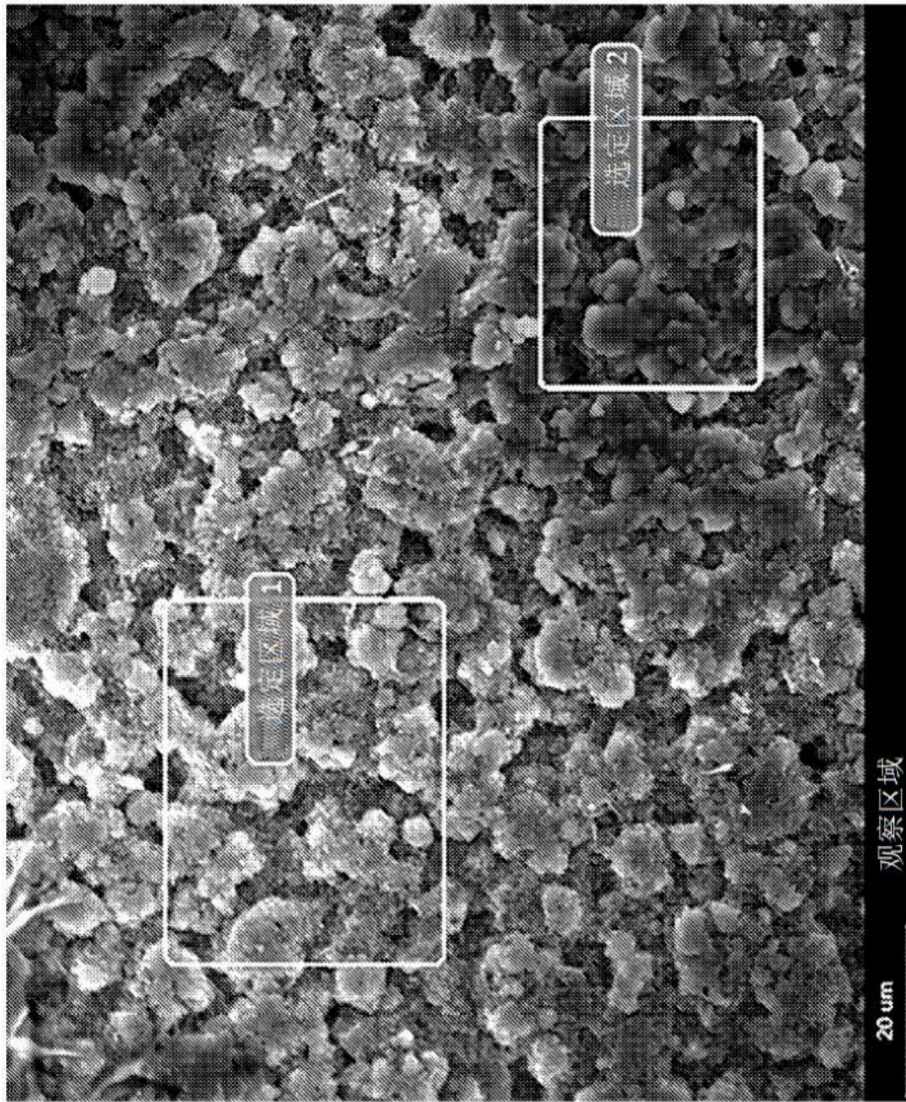


图10

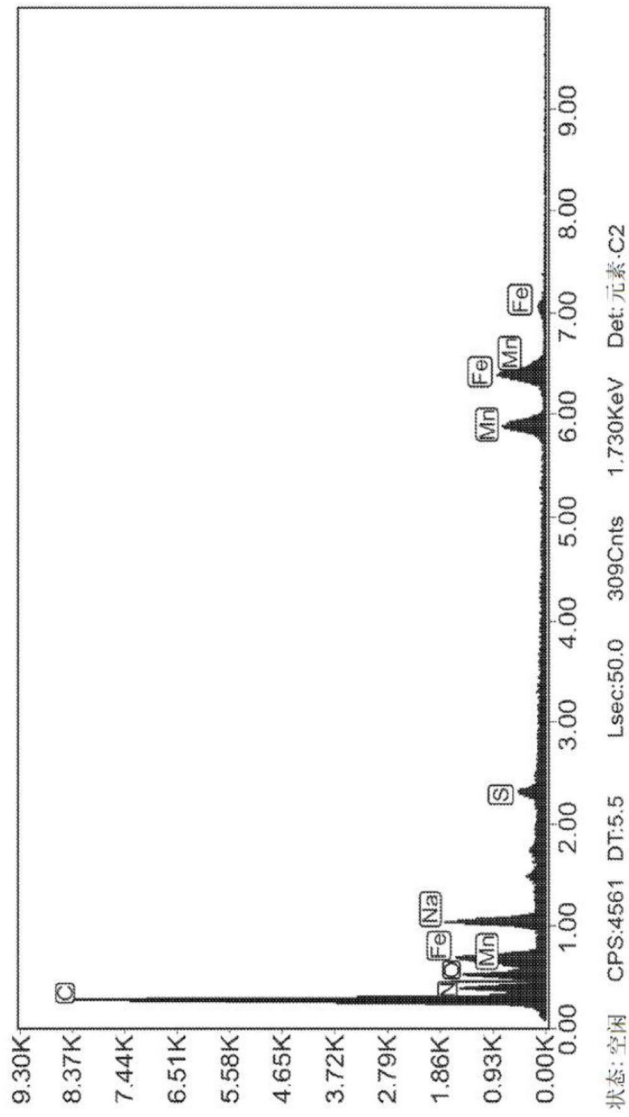


图11

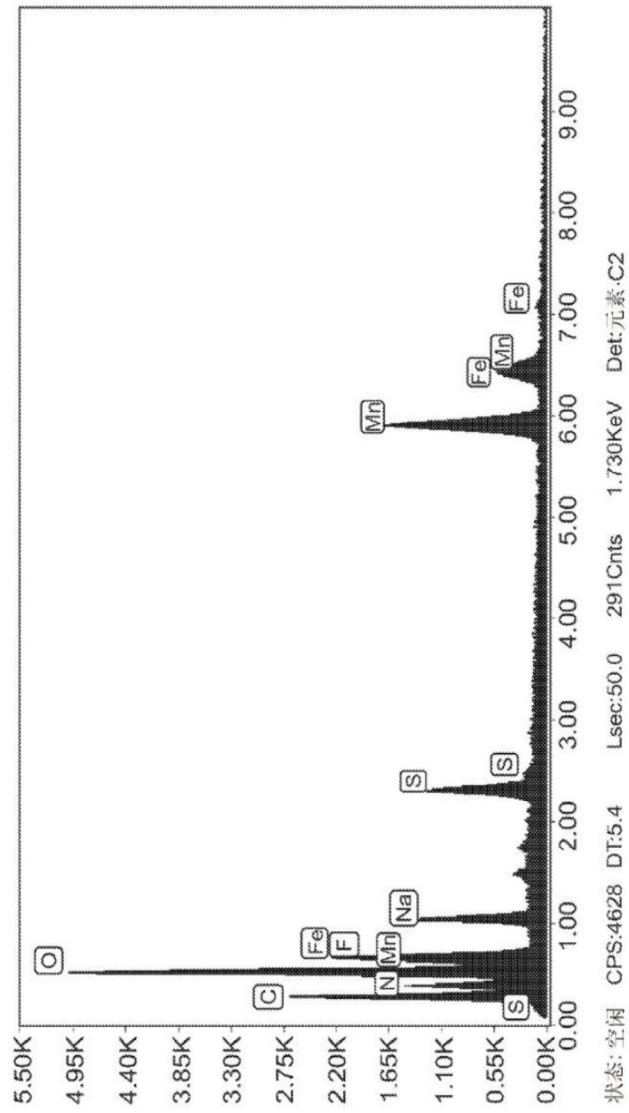


图12

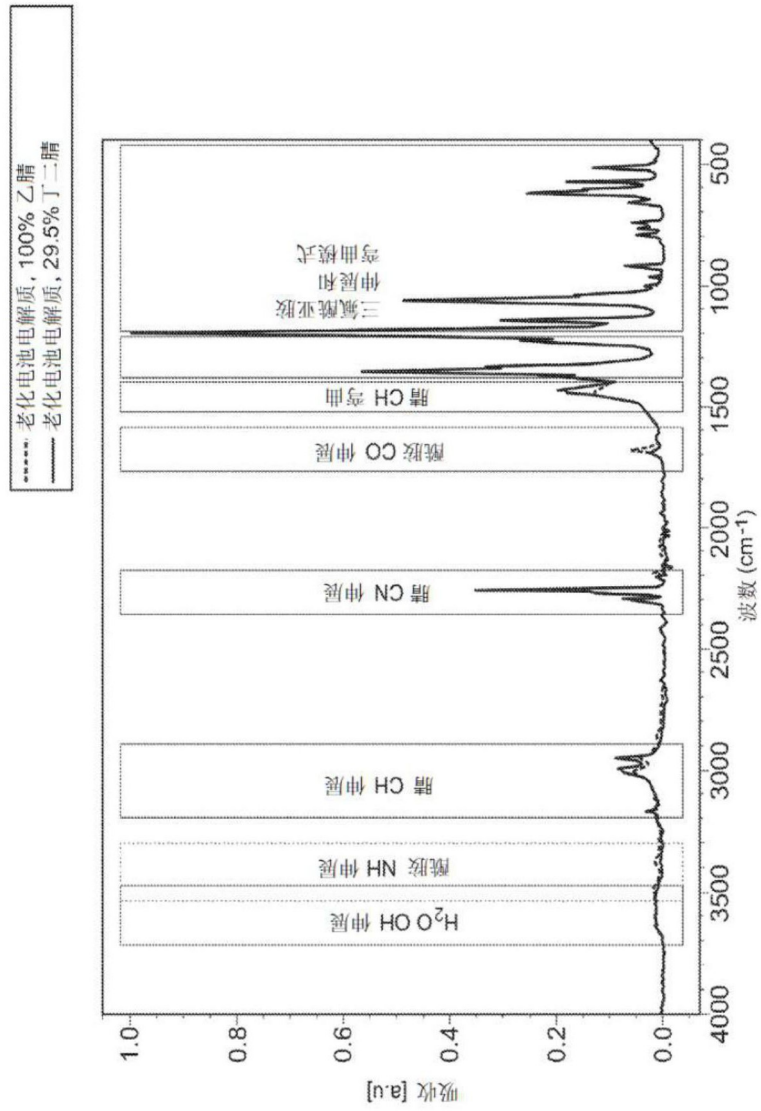


图13

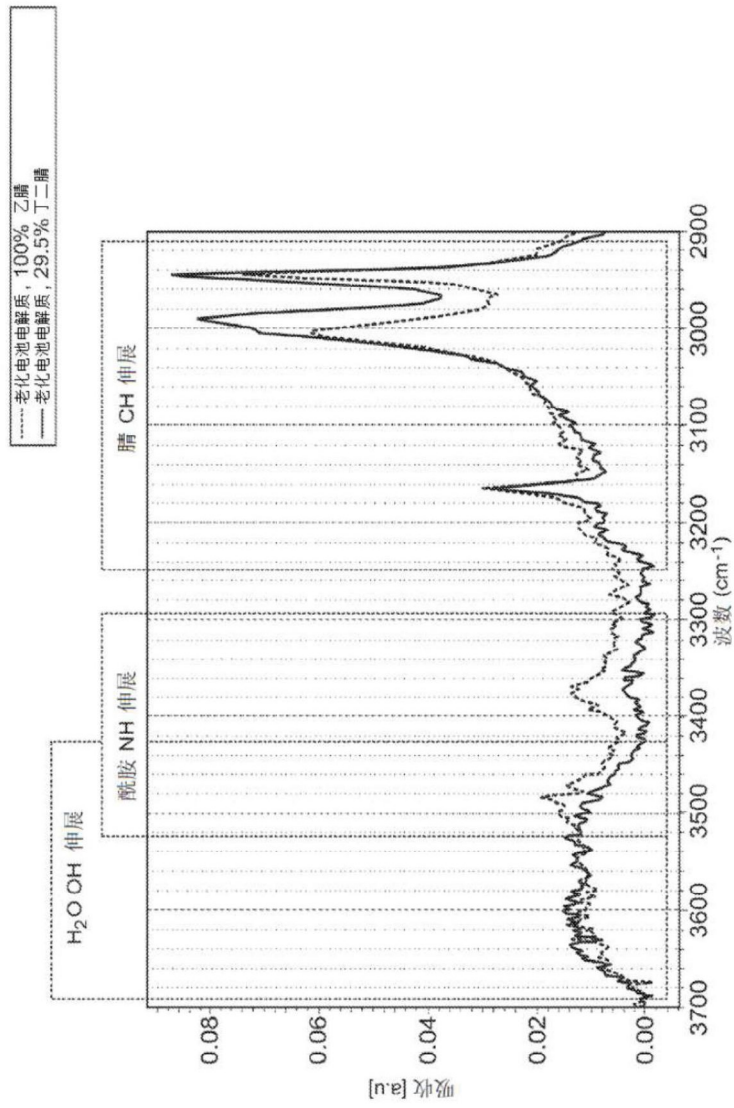


图14

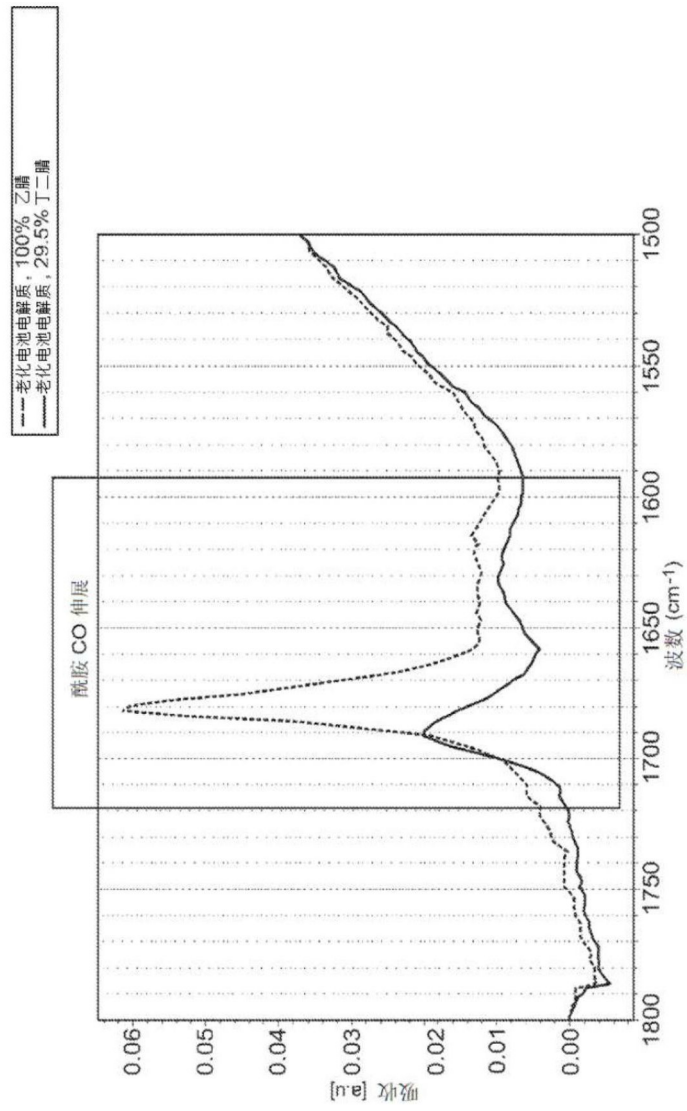


图15