



(10) 授权公告号 CN 118589053 B

(45) 授权公告日 2024.10.11

(21) 申请号 202411054538.0

(22) 申请日 2024.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118589053 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(73) 专利权人 太仓中科赛诺新能源科技有限公司

地址 215400 江苏省苏州市太仓市城厢镇
良辅路6号1楼、2楼北侧

专利权人 贵安能源科技江苏有限公司

(72) 发明人 侯肖瑞 李昆

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代
理事务所(普通合伙) 32257

专利代理师 王莎莎

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 104541388 A, 2015.04.22

CN 108140891 A, 2018.06.08

审查员 焦思佳

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种钠离子电池电解液及其制备方法与应
用

(57) 摘要

本发明涉及一种钠离子电池电解液及其制备方法与应用,属于钠离子电池技术领域。本发明的钠离子电池电解液包括钠盐、第一添加剂、第二添加剂和有机溶剂;所述第一添加剂选自硅基化合物和/或卤代化合物;所述第二添加剂选自铝盐和/或钾盐;所述有机溶剂选自砒类溶剂、磷酸酯类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。本发明的钠离子电池电解液可以有效提升普鲁士类似物正极-电解质界面的稳定性,有效延长普鲁士蓝类正极材料在电解液中的循环寿命,有效提高了普鲁士类似物基钠离子电池实际应用时的安全性及循环稳定性。

1. 一种钠离子电池电解液, 其特征在于, 包括钠盐、第一添加剂、第二添加剂和有机溶剂;

所述第一添加剂选自硅基化合物和/或卤代化合物; 所述硅基化合物选自三甲基硅基异氰酸酯和/或3-氨基丙基三羟基硅烷; 所述卤代化合物选自2-三氟甲基烟酸甲酯和/或4-叠氮苯甲酰甲基溴;

所述第二添加剂选自铝盐和/或钾盐; 所述铝盐选自氯化铝、三氟甲磺酸铝和硝酸铝中的一种或多种; 所述钾盐选自氯化钾、三氟甲磺酸钾、硝酸钾和溴化钾中的一种或多种;

所述有机溶剂选自砜类溶剂、磷酸酯类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的钠离子电池电解液, 其特征在于, 所述钠盐选自六氟磷酸钠、高氯酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、三氟甲基磺酸钠、双三氟甲基磺酰亚胺钠和双氟磺酰亚胺钠中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的钠离子电池电解液, 其特征在于, 所述砜类溶剂选自二甲基亚砜、二甲基砜和环丁砜中的一种或多种;

所述磷酸酯类溶剂选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和三(三甲基硅烷)磷酸酯中的一种或多种;

所述酰胺类溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺和/或N,N-二甲基乙酰胺。

4. 根据权利要求1所述的钠离子电池电解液, 其特征在于, 所述钠离子电池电解液中钠盐的浓度为0.1mol/L-10mol/L; 第一添加剂的质量分数为1%-20%; 第二添加剂的质量分数为0.5%-10%。

5. 一种如权利要求1-4任一项所述的钠离子电池电解液的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤: 向有机溶剂中加入钠盐、第一添加剂和第二添加剂搅拌均匀得到所述的钠离子电池电解液。

6. 一种钠离子电池, 其特征在于, 包括正极、负极和如权利要求1-4任一项所述的钠离子电池电解液。

7. 根据权利要求6所述的钠离子电池, 其特征在于, 所述正极包括正极活性材料, 所述正极活性材料为普鲁士蓝类正极材料。

8. 根据权利要求7所述的钠离子电池, 其特征在于, 所述普鲁士蓝类正极材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{MFe}(\text{CN})_6$, 其中, M为Ni、Co、Fe、Mn或Cu。

一种钠离子电池电解液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,尤其涉及一种钠离子电池电解液及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着能源结构正在向以太阳能、风能为主的新能源转型,大容量、高安全、长寿命、低成本的储能专用电池需求非常迫切。相比于资源分布不均的锂离子电池,钠离子电池原料低廉易得、运维简单,非常适合静置储能。目前,学术界和工业界普遍认为制约钠离子电池产业化的关键在于正极材料,因此开发具有高工作电压、快速钠离子扩散通道和长循环寿命的正极材料对于钠离子电池的产业化发展具有重要意义。

[0003] 目前钠离子电池正极材料的研究主要集中在层状过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子化合物三种,其中普鲁士蓝类似物具有三维快速的钠离子脱嵌通道和高工作电压($>3.4\text{V}$),是具有高产业化前景的钠电池正极材料。但是,对于普鲁士蓝类似物,共沉淀法生产过程中在其晶格中引入了大量缺陷和结晶水,在实际应用中导致严重的界面副反应和结构退化,所组装的电池容量衰减严重,结晶水分解产生的氢气严重影响电池的安全性。如何提高普鲁士蓝类正极材料的循环性能是亟待解决的重要命题,电解质作为钠离子电池的关键材料之一,其对电池的循环性能等有着显著的影响,因此如何开发一种能够适用于普鲁士蓝类正极材料,提高其循环性能的电解液具有重要意义,对于普鲁士类似物基钠离子电池的产业化发展尤为重要。

[0004] 普鲁士蓝类正极材料中由空位缺陷引入的结晶水是一把双刃剑,一方面,间隙水占据储钠活性位点,阻断钠离子传输通道,降低普鲁士蓝类正极材料的比容量;同时在电池充电过程中,随着钠离子的脱出而以 $\text{Na}(\text{OH})_2^+$ 单元出来进入电解液,发生缓慢分解并对电极材料、电解液稳定性都会带来严重的负面影响,称之为缺陷结晶水;另一方面,稳定存在的结晶水可以减少普鲁士蓝类正极材料在钠离子脱嵌过程中的体积变化,同时也可以占据普鲁士蓝类正极材料中的支撑位点,提高结构稳定性,称之为空位结晶水。空位结晶水脱出后,导致晶格结构缺少支撑点,会加速结构的坍塌,从而影响循环性能。

[0005] 普鲁士类似物基钠离子电池循环性能差的主要是因为普鲁士蓝类正极材料的表面或界面存在不稳定的问题,材料与电解液界面易发生副反应,这些反应包括:(1)电解液溶剂分子与普鲁士蓝类正极材料的氰根发生配位,导致普鲁士蓝类似物晶格结构坍塌,材料溶解;(2)稳定存在的空位结晶水在循环过程性中会持续脱出,引起普鲁士蓝类似物晶格结构坍塌;(3)在电池充电过程中,普鲁士蓝类正极材料中的缺陷结晶水会随着钠离子的脱出进入电解液,在充放电过程中与溶剂分子发生副反应,造成电池的鼓包胀气。这些副反应对电极材料、电解液稳定性都带来了严重的负面影响,进而影响普鲁士类似物基钠离子电池的循环性能。

[0006] 因此亟需寻找一种电解液来适配普鲁士蓝类正极材料,以提高普鲁士类似物基钠离子电池的相关性能。

发明内容

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种钠离子电池电解液及其制备方法与应用,该钠离子电池电解液包括钠盐、非碳酸酯类非醚类有机溶剂、第一添加剂(具有结晶水平衡效应的有机添加剂)和第二添加剂(无机添加剂),该电解液制备工艺简单、原材料资源丰富,可以有效提升普鲁士类似物正极-电解质界面的稳定性,有效延长普鲁士蓝类正极材料在电解液中的循环寿命,有效提高了普鲁士类似物基钠离子电池实际应用时的安全性及循环稳定性,具有较高的应用价值和重要参考意义。

[0008] 本发明的第一个目的是提供一种钠离子电池电解液,包括钠盐、第一添加剂、第二添加剂和有机溶剂;

[0009] 所述第一添加剂选自硅基化合物和/或卤代化合物;

[0010] 所述第二添加剂选自铝盐和/或钾盐;

[0011] 所述有机溶剂选自砒类溶剂、磷酸酯类溶剂和酰胺类溶剂中的一种或多种。

[0012] 在本发明的一个实施例中,所述钠盐选自六氟磷酸钠、高氯酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、三氟甲基磺酸钠、双三氟甲基磺酰亚胺钠(NaTFSI)和双氟磺酰亚胺钠(NaFSI)中的一种或多种。

[0013] 在本发明的一个实施例中,所述硅基化合物选自三甲基硅基异氰酸酯和/或3-氨基丙基三羟基硅烷;

[0014] 所述卤代化合物选自2-三氟甲基烟酸甲酯和/或4-叠氮苯甲酰甲基溴。

[0015] 在本发明的一个实施例中,所述铝盐选自氯化铝、三氟甲磺酸铝和硝酸铝中的一种或多种;

[0016] 所述钾盐选自氯化钾、三氟甲磺酸钾、硝酸钾和溴化钾中的一种或多种。

[0017] 在本发明的一个实施例中,所述砒类溶剂选自二甲基亚砒、二甲基砒和环丁砒中的一种或多种;

[0018] 所述磷酸酯类溶剂选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和三(三甲基硅烷)磷酸酯中的一种或多种;

[0019] 所述酰胺类溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺和/或N,N-二甲基乙酰胺。

[0020] 在本发明的一个实施例中,所述钠离子电池电解液中钠盐的浓度为0.1mol/L-10mol/L,例如可以为0.1mol/L、1mol/L、2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/L、10mol/L等;第一添加剂的质量分数为1%-20%,例如可以为1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%等;第二添加剂的质量分数为0.5%-10%,例如可以为0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%等。

[0021] 本发明的第二个目的是提供一种所述的钠离子电池电解液的制备方法,包括以下步骤:向有机溶剂中加入钠盐、第一添加剂和第二添加剂搅拌均匀得到所述的钠离子电池电解液。

[0022] 本发明的第三个目的是提供一种钠离子电池,包括正极、负极和1-6任一项所述的钠离子电池电解液。

[0023] 在本发明的一个实施例中,所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料为普鲁士蓝类正极材料。

[0024] 在本发明的一个实施例中,所述普鲁士蓝类正极材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{MFe}(\text{CN})_6$,其中,M为Ni、Co、Fe、Mn或Cu。

[0025] 本发明的技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0026] (1)本发明所述的钠离子电池电解液能够显著改善普鲁士蓝类正极材料的循环性能:选用的非碳酸酯类非醚类有机溶剂不会与普鲁士类似物的氰根发生配位,不会溶解普鲁士类似物,不会与普鲁士类似物之间发生催化反应;选用的第一添加剂(具有结晶水平衡效应的有机添加剂)由于其独特的与水分子选择性反应特性,能够在电极与电解质之间实现动态平衡响应,形成“原位阻隔层”,一方面保证了空位结晶水在普鲁士类似物晶格的稳定性,另一方面保障了电解液结构的稳定性。在有“原位阻隔层”存在的情况下,采用的第二添加剂(无机添加剂)能够与普鲁士类似物晶格中脱嵌出的缺陷结晶水结合,避免水分子进入电解液破坏电解液的稳定性。

[0027] (2)本发明所述的钠离子电池电解液包括钠盐、非碳酸酯类非醚类有机溶剂、第一添加剂(具有结晶水平衡效应的有机添加剂)和第二添加剂(无机添加剂)。非碳酸酯类非醚类有机溶剂不会与普鲁士类似物的氰根发生配位反应,保证材料的稳定性;具有结晶水平衡效应的有机添加剂由于其独特的与水分子选择性反应特性,能够在电极与电解质之间实现动态平衡响应,形成“原位阻隔层”,一方面保证了空位结晶水在普鲁士类似物晶格的稳定性,另一方面保障了电解液结构的稳定性。在有“原位阻隔层”存在的情况下,无机添加剂能够与普鲁士类似物晶格中脱嵌出的缺陷结晶水结合,避免水分子进入有机电解液破坏电解液的稳定性。

[0028] (3)本发明所述的钠离子电池电解液制备简单、原材料易于获得,替代传统的碳酸酯类电解液,选用普鲁士类似物溶解度极低的有机溶剂作为主溶剂,并在其中加入具有结晶水平衡效应的有机添加剂,有效抑制了普鲁士蓝类正极材料与电解液之间发生的副反应,如溶解、配位和催化反应,并且能够改善普鲁士蓝类正极材料中的结晶水在钠离子脱嵌过程中的脱出对材料晶格和电解液稳定性带来的不利影响,从而有利于有效提高普鲁士类似物基钠离子电池的循环稳定性。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例。应当理解所述具体实施例仅用以解释本发明,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0030] 在本发明中,除非另有说明,本发明所使用的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。

[0031] 在本发明中,除非另有说明,本发明所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0032] 在本发明中,除非另有说明,本发明的实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法,所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

实施例1

[0033] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0034] 有机溶剂采用二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

实施例2

[0035] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0036] 有机溶剂采用二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为4%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

实施例3

[0037] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0038] 有机溶剂采用二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为16%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

实施例4

[0039] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0040] 有机溶剂采用二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为0.5%。

实施例5

[0041] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0042] 有机溶剂采用二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砷和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为9%。

实施例6

[0043] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0044] 有机溶剂采用二甲基砷,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂3-氨丙基三羟基硅烷和第二添加剂硝酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂3-氨丙基三羟基硅烷的质量分数为9%,第二添加剂硝酸钾的质量分数为3%。

实施例7

[0045] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0046] 有机溶剂采用磷酸三乙酯,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂4-叠氮苯甲酰甲基溴和第二添加剂氯化铝搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂4-叠氮苯甲酰甲基溴的质量分数为9%,第二添加剂氯化铝的质量分数为3%。

实施例8

[0047] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0048] 有机溶剂采用环丁砜和磷酸三甲酯,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂2-三氟甲基烟酸甲酯和第二添加剂三氟甲磺酸铝搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,环丁砜和磷酸三甲酯的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂2-三氟甲基烟酸甲酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸铝的质量分数为3%。

[0049] 对比例1 基本同实施例1,不同之处在于不添加第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯

[0050] 有机溶剂采用二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

[0051] 对比例2 基本同实施例1,不同之处在于将第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯替换成硫酸亚乙烯酯

[0052] 有机溶剂采用二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、硫酸亚乙烯酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,硫酸亚乙烯酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

[0053] 对比例3 基本同实施例1,不同之处在于不添加第二添加剂三氟甲磺酸钾

[0054] 本实施例的钠离子电池电解液及其制备方法,具体包括以下步骤:

[0055] 有机溶剂采用二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

[0056] 对比例4 基本同实施例1,不同之处在于不同之处在于将第二添加剂三氟甲磺酸钾替换成四氟硼酸钠

[0057] 有机溶剂采用二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和四氟硼酸钠搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,四氟硼酸钠的质量分数为3%。

[0058] 对比例5 基本同实施例1,不同之处在于不添加第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾

[0059] 有机溶剂采用二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠

搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L。

[0060] 对比例6 基本同实施例1,不同之处在于将有机溶剂二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺替换成碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯

[0061] 有机溶剂采用碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯,向有机溶剂中加入钠盐高氯酸钠、第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯和第二添加剂三氟甲磺酸钾搅拌均匀,得到钠离子电池电解液;其中,碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的体积比为1:1;钠离子电池电解液中钠盐的浓度为1mol/L,第一添加剂三甲基硅基异氰酸酯的质量分数为9%,第二添加剂三氟甲磺酸钾的质量分数为3%。

[0062] 性能测试 基于实施例1-8和对比例1-6的钠离子电池电解液进行电池制作及其性能测试

[0063] 钠离子电池的制作:将含有80%普鲁士蓝类正极材料 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、10% super P和10%聚偏二氟乙烯的浆料涂布在铝箔上,在100℃干燥10h后,将电极膜打孔成直径为14mm的正极极片,其中普鲁士蓝类正极材料的质量负荷约为 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$;在充满氩气的手套箱中,以厚度为9 μm 的PE隔膜、实施例1-7和对比例1-6的钠离子电池电解液、上述制备的正极极片和金属钠片组装成钠离子电池。

[0064] 钠离子电池的活化:将组装的钠离子电池送入45℃恒温箱中,使用蓝电充放电仪对电池进行活化,活化电压区间为2V-4V,充放电倍率均为0.1C,充放电进行3周。

[0065] 性能测试:将经过活化的钠离子电池进行5C、5000周循环稳定性测试,充放电电压区间为2V-4V;测试期间仪器自动记录充放电数据及相关的曲线。为了确认电解液添加剂对普鲁士蓝类正极材料稳定性的影响,将循环后的电池进行拆解,测试溶解在电解液中普鲁士蓝类正极材料的含量,为避免引入正极极片中的活性物质,保证测试准确性,取吸附在隔膜中的电解液部分进行测试取出隔膜,采用高温消解处理,至澄清透明无有机物、沉积物,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测得锰元素含量;在循环结束后将正极极片拆解用卡尔费休水分仪测试正极极片水分含量,组装时测量正极极片的水分含量为170ppm。

[0066] 表1所示为最终测得的相关性能参数:

[0067] 表1

[0068]

试样	循环 5000 周容量保持率/%	电解液中 Mn 含量/ppm	正极极片水分含量/ppm
实施例 1	94.2	16	170
实施例 2	87.5	24	165
实施例 3	95.7	14	157
实施例 4	89.5	18	160
实施例 5	95.3	15	168
实施例 6	93.5	17	164
实施例 7	91.4	18	159
实施例 8	92.9	21	169
对比例 1	67.3	150	120
对比例 2	66.9	140	107
对比例 3	79.4	35	128
对比例 4	76.9	41	135
对比例 5	52.9	350	28
对比例 6	25.6	780	147

[0069] 从表1可以看出,实施例的钠离子电池电解液具有优异的循环稳定性。

[0070] 分析实施例1与实施例2-3发现,实施例3的循环稳定性最佳,相比于实施例1和实施例2中低添加剂添加量的电解液而言,循环稳定性更优,说明第一添加剂的用量能有效改善普鲁士蓝类正极材料的循环稳定性。

[0071] 分析实施例1与对比例1-2发现,电池循环5000周容量保持率从94.2%下降到67.3%和66.9%,容量保持率下降约30%,这是因为电解液中没有第一添加剂或者第一添加剂不产生任何作用,不能形成“原位阻隔层”,在循环过程中,空位结晶水会持续脱出,导致晶格结构缺少支撑点,会加速结构的坍塌;与实施例1相比,电解液中Mn含量提高将近10倍,也证实了普鲁士蓝类正极材料的溶解,循环后极片中水分含量低于循环前,这也是空位结晶水析出造成的。

[0072] 分析实施例1与实施例4-5发现,随着第二添加剂含量的增加,电池的容量保持率是有所提高的,说明第二添加剂能够与普鲁士类似物晶格中脱嵌出的结晶水结合,避免水分子进入有机电解液破坏电解液的稳定性但由于第二添加剂的离子电导率低,因此保证电解液具有高的电导率,第二添加剂的含量不高于10%。

[0073] 分析实施例1与对比例3-4发现,电池循环5000周容量保持率从94.2%下降到79.4%和76.9%,容量保持率下降约20%,这是因为不添加第二添加剂或者第二添加剂不发生作用时,缺陷结晶水会进入电解液形成微量自由水,在充放电循环中,会产生微量水的电解,电池出现胀气鼓包等现象,从而影响电池的接触阻抗和离子扩散阻抗,内阻升高,降低容量保持率,同时由于微量自由水的存在,应为普鲁士蓝的溶解平衡反应,电解液中的Mn含量有所上升。

[0074] 分析实施例1与对比例5发现,电池循环5000周容量保持率仅有52.9%,电解液中Mn含量约是实施例1-3的20倍,极片中水分含量为使用前的六分之一,这只要是因为不存在第一添加剂(具有结晶水平衡效应的有机添加剂)和第二添加剂(无机添加剂),在循环过程中,普鲁士类似物中的结晶水发生持续脱出,极片中水分含量降低;结晶水的脱出导致晶格结构缺少支撑点,会加速结构的坍塌,普鲁士蓝类正极材料溶解在电解液中,引起Mn含量的上升;有效活性材料的数量减少,表现出循环性能的降低。

[0075] 分析实施例1与实施例6-8发现,采用本申请的有机溶剂、第一添加剂和第二添加剂,均能取得的优异的循环稳定性。

[0076] 分析实施例1与对比例6发现,电池循环5000周容量保持率仅有25.6%,电解液中Mn含量约是实施例1-3的50倍,极片中水分含量为使用前的三分之一,这是因为常规的碳酸酯类有机溶剂会与普鲁士类似物的氰根发生配位,引起普鲁士类似物的溶解,因此电解液中Mn含量的增加明显,而极片中剩余的有效活性物质的水分含量变化比较小。

[0077] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。