(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117981116 A
(43)申请公布日 2024.05.03

(21)申请号 202280060742.6
(22)申请日 2022.07.05
(30)优先权数据
21315123.6 2021.07.07 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/068498 2022.07.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/280798 EN 2023.01.12
(71)申请人 法国特种经营公司
地址 法国里昂
(72)发明人 M-D·布雷达 F·勒克莱尔
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 段菊兰 杨思捷
(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/583(2006.01)
H01M 10/04(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/136(2006.01)
H01M 10/054(2006.01)
H01M 10/24(2006.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

钠离子电池中捕获过渡金属离子的无机添加剂

(57)摘要

披露了钠离子电池中捕获过渡金属离子的无机添加剂。本发明涉及一种钠离子电池,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂,如羟基磷灰石。本发明还涉及包含所述无机过渡金属阳离子捕获剂的正电极、负电极、电解质和隔膜。

CN 117981116 A

1.一种钠离子电池,其包含:

-正电极;

-负电极;

-隔膜;

-电解质组合物;以及

-无机过渡金属阳离子捕获剂。

2.根据权利要求1所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂减少或防止所述过渡金属阳离子向该负电极迁移以及其在该负电极处或在该负电极上沉积。

3.根据权利要求1或2所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂选自钙磷酸盐,如磷酸三钙$Ca_3(PO_4)_2$、磷酸八钙$Ca_8H_2(PO_4)_6$、二磷酸二钙$Ca_2P_2O_7$、三磷酸钙$Ca_5(P_3O_{10})_2$、磷酸四钙$Ca_4(PO_4)_2O$、磷灰石$Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl,Br)_2$、羟基磷灰石(HAP)及其混合物。

4.根据权利要求3所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂选自Ca/P摩尔比范围为1.50至2.00的羟基磷灰石。

5.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该正电极包含$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)。

6.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该负电极包含硬碳。

7.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该电解质组合物包含$NaPF_6$。

8.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂被结合到该阴极中。

9.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂被结合到该阳极中。

10.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂被结合到该电解质组合物中。

11.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,该无机过渡金属阳离子捕获剂被结合到该隔膜中。

12.根据前述权利要求中任一项所述的钠离子电池,其中,过渡金属阳离子包括V的阳离子,如V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}和V^{5+}。

13.一种正电极,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂。

14.一种负电极,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂。

15.一种电解质组合物,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂。

16.一种隔膜,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂。

钠离子电池中捕获过渡金属离子的无机添加剂

[0001] 本申请要求于2021年7月07日在欧洲提交的申请号为21315123.6的优先权,出于所有目的将该申请的全部内容通过援引并入本申请。

[0002] 本发明涉及一种钠离子电池,其包含无机过渡金属阳离子捕获剂,如羟基磷灰石。本发明还涉及包含所述无机过渡金属阳离子捕获剂的正电极、负电极、电解质和隔膜。

[背景技术]

[0003] 近年来,随着锂离子电池在各种电子设备(如便携式电话和电动汽车)中的应用,对锂离子电池的需求已增加。事实上,基于锂的化合物相对昂贵,并且天然锂源在地球上分布不均,且由于这些天然锂源局限于少数国家而不易获得。因此,一直在寻求这种元素的替代物。为此,已开发钠离子电池。这是因为钠非常丰富且分布均匀,并且有利地是无毒的且在经济上更有利。

[0004] 钠离子电池通常通过在负电极(阳极)与正电极(阴极)之间可逆地传递钠离子来工作。负电极和正电极通常位于被适合用于传导钠离子的电解质组合物浸泡的多孔隔膜的相反两侧。每个电极都与集流体相关联。集流体连接在允许电流在电极之间流动的外电路中,以平衡钠离子的相关迁移。

[0005] [技术问题]

[0006] 过渡金属阳离子从正电极中溶出到电解质组合物中是碱性离子电池技术、并且特别是钠离子电池技术中各种高电压电极材料遇到的问题。这种现象是不利的,因为在阳极侧会发生阳离子迁移并且其会干扰SEI构建。这是主要的关注点,需要采取应急措施,如电解质改性以降低所选阳离子的溶解度,或活性材料的表面改性、或使用离子选择性膜作为隔膜。

[0007] WO 2021/073467 A1披露了一种钠离子电池,其中正极活性材料掺杂有低价非活性过渡金属Li^+。在充电和放电期间,电解质溶液中的有效成分与Li^+离子相互作用,形成稳定的阴极电解质界面(CEI)膜来抑制正极活性材料的其他过渡金属离子的溶出。

[0008] US2019/296305 A1披露了适合用于非水性电解质锂电池的金属吸附的阳离子交换剂。

[0009] 在钠离子电池中,根据正电极材料的性质,不同的过渡金属阳离子预计会经历溶出。仅举例来说,在氟磷酸钠(NVPF)/硬碳电池单元循环期间,通常观察到钒阳离子(V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}或V^{5+})溶出,其通过沉积在负电极上而使电池性能降低。

[0010] 需要防止在钠离子电池中过渡金属阳离子从正电极溶出。还需要防止所述过渡金属阳离子从正电极向负电极迁移。最后,需要防止所述过渡金属阳离子在负电极上的沉积,这不利于固体电解质界面(SEI)构建。

[0011] 通过提供一种钠离子电池来满足所有这些需求和其他需求,该钠离子电池包含:

[0012] -正电极;

[0013] -负电极;

[0014] -隔膜;

[0015] -电解质组合物;以及

[0016] -无机过渡金属阳离子捕获剂。

[0017] [定义]

[0018] 贯穿本说明书,除非上下文另有要求,否则词语“包含(comprise)”或“包括(include)”或者变体如“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”将理解为暗示包含所陈述的要素或方法步骤或要素组或方法步骤组,但是不排除任何其他的要素或方法步骤或要素组或方法步骤组。根据优选的实施例,术语“包含”和“包括”及其变体意指“排他地由……组成”。

[0019] 如本说明书中所使用的,除非上下文另有明确指示,否则单数形式“一个/一种(a/an)”和“该(the)”包括复数情况。术语“和/或”包括含义“和”、“或”还有与此术语相关联的要素的所有其他可能的组合。

[0020] 术语“在……之间”应理解为包括限值。

[0021] 比率、浓度、量和其他数值数据在本文中可以以范围形式来呈现。应理解的是,使用这样的范围形式仅仅是为了方便和简洁,并且应灵活地解释为不仅包含作为范围限值明确提及的数值,而且还包含被涵盖在此范围之内的所有单独的数值或子范围,如同每个数值和子范围都被明确提及一样。例如,约120℃至约150℃的温度范围应解释为不仅包括明确提及的限值约120℃至约150℃,而且还包括子范围,如125℃至145℃、130℃至150℃等等,以及所指定范围内的单独的量、包括小数量,例如像122.2℃、140.6℃和141.3℃。

[0022] 术语“电解质”具体是指允许离子、例如Na^+迁移穿过其中但是不允许电子穿过其中传导的材料。电解质在允许离子例如Na^+穿过电解质传输的同时可用于将电池的阴极和阳极电绝缘。

[0023] 如在本文中所使用的,术语“阴极”和“阳极”是指电池的电极。在Na二次电池充电循环期间,Na离子离开阴极并且穿过电解质移动到阳极。在充电循环期间,电子离开阴极并且穿过外电路移动到阳极。在Na二次电池放电循环期间,Na离子从阳极穿过电解质向阴极迁移。在放电循环期间,电子离开阳极并且穿过外电路移动到阴极。

[发明内容]

[0024] 本发明涉及一种钠离子电池,其包含:

[0025] -正电极;

[0026] -负电极;

[0027] -隔膜;

[0028] -电解质组合物;以及

[0029] -无机过渡金属阳离子捕获剂;

[0030] 其中无机过渡金属阳离子捕获剂减少或防止所述过渡金属阳离子向负电极迁移以及其在负电极处或在负电极上沉积。

[0031] 在第二方面,本发明涉及包含所述无机过渡金属阳离子捕获剂的正电极、负电极、电解质和隔膜。

[0032] 现在下文中给出了关于本发明的更多细节,包括在权利要求书中。

[0033] 无机过渡金属阳离子捕获剂

[0034] 如以上所提及的,无机过渡金属阳离子捕获剂减少或防止所述过渡金属阳离子向负电极迁移以及其在负电极处或在负电极上沉积。

[0035] 无机过渡金属阳离子捕获剂通常选自钙磷酸盐。在一些实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂选自磷酸三钙$Ca_3(PO_4)_2$、磷酸八钙$Ca_8H_2(PO_4)_6$、二磷酸二钙$Ca_2P_2O_7$、三磷酸钙$Ca_5(P_3O_{10})_2$、磷酸四钙$Ca_4(PO_4)_2O$、磷灰石$Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl,Br)_2$、羟基磷灰石(HAP)及其混合物。

[0036] 不受任何理论的束缚,钙磷酸盐被认为是呈金属阳离子形式或呈含金属阳离子的化合物形式的各种过渡金属物质的有效捕获剂。预计可以有多于一种金属捕获机制,如涉及钙磷酸盐骨架中Ca(I)或Ca(II)离子的取代的离子交换、表面络合、以及新形成的稳定的含磷酸盐相的溶解-沉淀。

[0037] 在一些实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂选自羟基磷灰石(HAP)。HAP具有通式$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$,其Ca/P摩尔比为1.67(化学计量),但具有非常灵活的结构,其中其他金属阳离子可以部分取代Ca^{2+},并且其他阴离子物质可以部分取代磷酸根和/或羟基阴离子。由于这些可能的取代,Ca/P比可能变化并且Ca/P比的范围典型地为1.50至2.08,这取决于生产方法。例如,碳酸根基团可以通过替换磷酸根和/或羟基基团而插入羟基磷灰石结构中以形成碳酸化羟基磷灰石。因此,当替换磷酸根基团时,碳酸根基团有助于产生Ca/P比大于1.67的HAP。

[0038] 在一些实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂选自Ca/P比范围为1.50至2.00的羟基磷灰石。

[0039] 在一些优选的实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂选自Ca/P比范围为1.50至1.80的羟基磷灰石。

[0040] 在一些更优选的实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂选自Ca/P比范围为1.50至1.67的羟基磷灰石。

[0041] 在一些甚至更优选的实施例中,无机过渡金属阳离子捕获剂是Ca/P摩尔比为1.60的羟基磷灰石。

[0042] 对骨头如鱼骨、牛骨(含有大量HAP)进行煅烧和处理后,可以回收天然来源的各种品质的HAP。主要的杂质是碳和碳酸钙,并且此类天然来源的HAP被称为骨炭。骨炭的Ca/P比通常低于1.67。存在不同等级的骨炭,一些在煅烧后经受后处理以减少杂质量。

[0043] 合成HAP可以通过几种方式合成,一般分为干法、湿法和高温法。

[0044] 干法包括固态合成和机械化学合成。

[0045] 固态反应意味着混合的固体反应物通过加热进行分解反应,产生新的固体和气体。用于制备HAP的固态方法通常涉及经研磨和煅烧的含有钙和磷酸盐的化学前体。HAP合成可以通过例如CaO与P_2O_5、$CaHPO_4$与CaO、$Ca_3(PO_4)_2$与$Ca(OH)_2$、$CaHPO_4$与$CaCO_3$、或$CaCO_3$与$NH_4H_2PO_4$之间在高温(大约1000℃)下的反应进行。

[0046] 机械化学合成包括通过压缩、剪切、或摩擦(经由碾磨和研磨)反应物来引发化学反应。HAP合成可以通过涉及例如CaO和P_2O_5,$Ca_3(PO4)_2$和$Ca(OH)_2$,$Ca_2P_2O_7$和$CaCO_3$,或$CaHPO_4.2H_2O$、脲和$CaCO_3$的机械化学方法进行。

[0047] 湿法化学生产方法可以通过沉淀法进行,例如通过将酸添加到pH大于9的氢氧化物的稀溶液/悬浮液中使氢氧化钙与正磷酸反应。还可以通过在硝酸钙或氯化钙、磷酸氢二

铵与作为pH调节剂的氢氧化铵之间的反应期间的沉淀回收羟基磷灰石。在低于9的pH下处理可能导致产生钙不足的羟基磷灰石,即Ca/P比低于1.67的化学计量比。通常将回收的沉淀粉末在400℃与600℃之间或更高温度下煅烧以获得化学计量的羟基磷灰石。通过沉淀合成的HAP的形态特性(形状和尺寸)、化学计量、比表面积和结晶度受合成参数如温度、时间、试剂添加速率、煅烧、pH、和使用的不同试剂及其纯度的影响很大。

[0048] 另一种湿法化学生产方法被称为水热法。用于合成HAP的水热法使用高温和高压来刺激在含有钙和磷酸盐前体的水性介质中的反应。水热法可以例如在高温和高压下使用$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$或$Ca(NO_3)_2.4H_2O$与$(NH_4)_2(HPO_4)$进行。通常设定钙、磷酸盐、和/或碱源的量以控制产物的Ca/P比。

[0049] 还可以通过包括燃烧喷雾热解技术在内的高温法制备HAP。

[0050] 燃烧法利用快速放热和氧化剂与水相中的有机燃料之间的自持氧化还原反应。仅出于示例的目的,硝酸钙或乙酸钙和磷酸氢二铵可以分别用作钙源和磷酸盐源,而柠檬酸、琥珀酸和脲可以用作燃料。燃烧法可以产生高度结晶的HAP,通常伴随有其他相杂质。

[0051] 喷雾热解包括将前体溶液喷雾到电炉热区的火焰中。前体例如是$Ca_3(PO_4)_2$、$Ca(NO_3)_2.4H_2O$和$(NH_4)_2HPO_4$;$Ca(C_2H_3O_2)_2$(乙酸钙)和$(NH_4)_2HPO_4$;$Ca(NO_3)_2$、$(NH_4)_2HPO_4$和HNO_3;$Ca(OH)_2$和H_3PO_4,或$Ca(C_2H_3O_2)_2$和$(CH_3)_3PO_4$。HAP相可以通过喷雾热解产生,通常伴随有其他钙磷酸盐相。

[0052] HAP可以是结晶的、无定形的或部分结晶的,这取决于其生产方法。当HAP是结晶的时,晶体可以具有不同的形状,如棒状或薄片。晶体的形式可以赋予HAP不同的特性。

[0053] 适合用于本发明的HAP可以是结晶的、无定形的或部分结晶的。用结晶的HAP获得了良好的结果。总体上,适合用于本发明的HAP具有范围为40m^2/g至200m^2/g、优选40m^2/g至180m^2/g的BET比表面积。总体上,适合用于本发明的HAP具有通过激光衍射测量的范围为5μm至100μm、优选范围为5至60μm的D50尺寸。用比表面积为166m^2/g和D50尺寸为45μm的结晶的HAP获得了良好的结果。

[0054] 此外,适合用于本发明的羟基磷灰石的合成的实例可以在WO 15173437中找到。

[0055] 正电极

[0056] 根据本发明的钠离子电池包含正电极或阴极,该正电极或阴极包含电化学活性阴极材料、至少一种电子传导材料和可选的粘合剂,该电化学活性阴极材料决定电池单元的电压和容量并且从而决定钠离子电池的能量密度,并且该电化学活性阴极材料是钠离子传导材料。

[0057] 电化学活性阴极材料通常选自基于Na的层状过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物和聚阴离子型材料。

[0058] 在一些实施例中,电化学活性阴极材料是基于Na的层状过渡金属氧化物,其根据氧层的堆叠顺序分类为O3-、P2-和P3-型。P2型结构通常对应于通式$NaxMO_2$,其中M代表过渡金属离子如Co、Mn,并且x是2/3。

[0059] 在一些实施例中,电化学活性阴极材料是具有通式$A_xP[R(CN)_6]_{1-y}□_y.mH_2O$的普鲁士蓝类似物(PBA),其中A和碱金属离子,P是N配位过渡金属离子,R是C配位过渡金属离子,□是$[R(CN)_6]$空位,其中0≤x≤2并且0≤y<1,如$Na_{0.81}Fe[Fe(CN)_6]_{0.79}□_{0.21}$、$NaFe_2(CN)_6$、$Na1.63Fe_{1.89}(CN)_6$、$Na_{1.72}MnFe(CN)_6$、$Na_{1.76}Ni_{0.12}Mn_{0.88}[Fe(CN)_6]_{0.98}$、$Na_2Ni_xCo_{1-x}Fe(CN)_6$(其中

0≤x≤1,例如$Na_2CoFe(CN)_6$。

[0060] 在一些其他实施例中,电化学活性阴极材料是具有通式$Na_xM_y(XO_4)_n$(其中X=S、P、Si、As、Mo和W,并且M是过渡金属)的聚阴离子型材料,这些材料具有一系列四面体阴离子单元$(XO_4)^{n-}$及其衍生物$(X_mO_{3m+1})^{n-}$。在它们之中,磷酸盐$NaMPO_4$如$NaFePO_4$、$Na_{0.7}FePO_4$或$NaMnPO_4$;具有通式$Na_xM_2(XO_4)_3$(其中1≤x≤4,并且

[0061] M=V、Fe、Ni、Mn、Ti、Cr、Zr……;X=P、S、Si、Se、Mo……)的NASICON型结构的钠超离子导体-单一过渡金属类型如$Na_3V_2(PO_4)_3$(NVP)、$Na_3Cr_2(PO_4)_3$、$Na_3Fe_2(PO_4)_3$;-二元过渡金属类型如$Na_2VTi(PO_4)_3$、$Na_3FeV(PO_4)_3$、$Na_4MnV(PO_4)_3$、$Na_3MnZr(PO_4)_3$、$Na_3MnTi(PO_4)_3$、$Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$(NFPP);焦磷酸盐$Na_2FeP_2O_7$、$Na_2MnP_2O_7$、$Na_2CoP_2O_7$、$Na_{4-x}Fe_{2+x/2}(P_2O_7)_2$(其中2/3≤x≤7/8,例如$Na_{3.12}Fe_{2.44}(P_2O_7)_2$或$Na_{3.32}Fe_{2.34}(P_2O_7)_2$)、$Na_2(VO)P_2O_7$、$Na_7V_3(P_2O_7)_4$;氟磷酸盐$NaVPO_4F$、$Na_2CoPO_4F$、$Na_2FePO_4F$、$Na_2MnPO_4F$、$Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$(其中0≤x≤1,例如$Na_3(VOPO_4)_2F$或$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF));氟硫酸盐,如$NaMSO_4F$(其中M=Fe、Co、Ni);具有通式$Na_4M_3(PO_4)_2(P_2O_7)$(其中M表示过渡金属)的混合的磷酸盐/焦磷酸盐,如$Na_4Mn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$、$Na_4Co_3(PO_4)_2(P_2O_7)$、$Na_4Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$、$Na_4Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)$(NFPP)、$Na_7V_4(P_2O_7)_4(PO_4)$;硫酸盐,如$Na_2Fe_2(SO_4)_3$、$Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO_4)_3$、$Na_{2+2x}Co_{2-x}(SO_4)_3$、$Na_{2+2x}Mn_{2-x}(SO_4)_3$(其中0≤x≤1);具有通式$Na_2MSiO_4$(其中M=Mn、Fe、Co和Ni)的硅酸盐。

[0062] 在一些优选实施例中,电化学活性阴极材料是优选地选自由以下组成的列表的氟磷酸盐:$NaVPO_4F$、Na_2CoPO_4F、Na_2FePO_4F、Na_2MnPO_4F、$Na_3(VO_{1-x}PO_4)_2F_{1+2x}$(其中0≤x≤1,例如$Na_3(VOPO_4)_2F$或$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF))。

[0063] 用电化学活性阴极材料$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)获得了良好的结果。在具有分子式$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$的NVPF化合物中,钒以+III氧化态存在。NVPF可以是部分氧化的。在这种情况下,产物的特征在于还存在呈+IV氧化态的钒以及氟原子被氧原子部分替换。部分氧化的NVPF可以由式$Na_3V_2(PO_4)_2F_{3-x}O_x$表示,x是在0与2之间的整数。这些电化学活性阴极材料可以掺杂有杂元素(Fe、Ti、Co、Ni、Mn、Zr……)。

[0064] 正电极还包含至少一种电子传导材料,该电子传导材料可以选自碳纤维、碳黑、碳纳米管、石墨烯及其类似物。导电材料的实例是由阿法埃莎公司(Alfa Aesar)出售的Super P碳,例如H 30253。正电极可选地包含粘合剂,该粘合剂可有利地是聚合物。粘合剂可有利地选自聚四氟乙烯,聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯和至少一种共聚单体(例如像六氟丙烯)的共聚物,衍生自羧甲基纤维素的聚合物,多糖和乳胶、特别是苯乙烯/丁二烯橡胶类型。粘合剂优选为偏二氟乙烯和至少一种共聚单体(例如像六氟丙烯)的共聚物。例如,它可以是由索尔维公司(Solvay)出售的 Solef®5130等级。

[0065] 正电极组合物可以包含按重量计70.0%至97.0%的电化学活性阴极材料、按重量计1.5%至15.0%的电子传导材料和按重量计1.5%至15.0%的粘合剂。

[0066] 负电极

[0067] 根据本发明的钠离子电池包含负电极或阳极,该负电极或阳极包含合适的电化学活性阳极材料、可选地一种电子传导材料和可选地粘合剂。

[0068] 通常,电化学活性阳极材料选自碳基材料,转化转化/合金化化合物和合金化化合物。

[0069] 在一些其他实施例中,电化学活性阳极材料是选自膨胀石墨、非石墨碳(如软碳,

其是可以由液相或气相热解获得的可石墨化的碳,或硬碳,其是通过纤维素、木炭、煤、糖或碳纳米材料(如碳纳米管、石墨烯或碳纳米纤维)的固相热解形成的不可石墨化的碳)、以及基于金属有机骨架(MOF)的碳材料的碳基材料。

[0070] 在一些其他实施例中,电化学活性阳极材料是通过化学转化将金属氧化物或硫化物转化成某种新化合物的转化转化/合金化材料。合适的金属氧化物是Fe_3O_4、SnO_2、SnO、CuO、Co_3O_4、MoO_3、MnO_2、TiO_2、NiO、MnO。合适的金属硫化物是MoS_2、ZnS、SnS_2、FeS、CuS、Sb_2S_3、Co_3S_4、NiS、MoS、WS_2,合适的金属硒化物是Sb_3Se_3、$MoSe_2$、$FeSe_2$、ZnSe、NiSe。合适的金属磷化物是Se_4P_4、Sn_4P_3、CoP、FeP、MoP、CuP_2。

[0071] 在一些其他实施例中,电化学活性阳极材料是合金化材料,其是可以与钠形成合金的元素。合适的合金化材料通常选自第14族和第15族元素,如Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi及其混合物。所述合金化材料可以与不活泼的元素如Co、Ni、Zn、Mo、Cu、Ti、Te或F混合。

[0072] 在一些其他实施例中,电化学活性阳极材料是有机材料,如共轭羧酸盐有机化合物、席夫碱聚合物、聚酰胺、聚醌或共轭聚合物。

[0073] 用电化学活性阳极材料硬碳获得了良好的结果。

[0074] 用电化学活性阴极材料$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)和电化学活性阳极材料硬碳获得了良好的结果。

[0075] 电子传导材料可以选自碳纤维、碳黑、碳纳米管、石墨烯及其类似物。导电材料的实例是由阿法埃莎公司出售的Super P碳,例如H30253。粘合剂可有利地为聚合物。粘合剂可有利地选自聚四氟乙烯,聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯和至少一种共聚单体(例如像六氟丙烯)的共聚物,衍生自羧甲基纤维素(CMC)的聚合物,多糖和乳胶、特别是苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)类型。粘合剂优选为偏二氟乙烯和至少一种共聚单体(例如像六氟丙烯)的共聚物。例如,它可以是由索尔维公司出售的Solef®5130等级。

[0076] 负电极组合物可以包含按重量计70.0%至98.0%的电化学活性阳极材料、按重量计0.0%至15.0%的电子传导材料和按重量计1%至15.0%的粘合剂。

[0077] 隔膜

[0078] 可用于钠离子电池的隔膜通常由高度多孔的聚合物膜组成,该聚合物膜包括聚丙烯、聚乙烯、PVDF、金属氧化物(SiO_2、Al_2O_3)涂覆的聚丙烯或聚乙烯、改性乙酸纤维素或非织造织物垫。还可以使用非织造玻璃纤维织物垫和基于钛酸钡的聚合物陶瓷膜。

[0079] 用非织造玻璃纤维织物隔膜(Whatman®GF6)获得了良好的结果。

[0080] 用电化学活性阴极材料$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)、电化学活性阳极材料硬碳和非织造玻璃纤维织物隔膜(Whatman®GF6)获得了良好的结果。

[0081] 电解质组合物

[0082] 电解质组合物是阴极与阳极之间的接触介质,促进离子通过多孔隔膜传输。电解质组合物含有足够用于电荷转移反应的离子,同时提供电绝缘。电解质组合物可以是液体的、凝胶化的或固体的。

[0083] 在一些实施例中,电解质组合物是液体并且包含溶解在有机溶剂中的盐。仅举例来说,合适的盐是$NaBF_4$、三氟甲磺酸钠(NaTF)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺钠(NaTFSI)、双(氟磺酰基)酰亚胺钠(NaFSI)、4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑钠(NaTDI)、$NaPF_6$、$NaClO_4$或其混合物。用包含$NaPF_6$的电解质组合物获得了良好的结果。

[0084] 还是举例来说,合适的有机溶剂是非氟化环状碳酸酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯或碳酸乙烯亚乙酯,氟化环状碳酸酯如氟代碳酸乙烯酯,非氟化非环状碳酸酯如碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯或碳酸二甲酯,以及其混合物。在不详尽的情况下,电解质组合物还可以包含一些其他溶剂,如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、氟化碳酸酯、氟化醚、氢氟化醚或氟化酯。

[0085] 用包含碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物的电解质组合物获得了良好的结果。

[0086] 用电化学活性阴极材料$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)、电化学活性阳极材料硬碳、非织造玻璃纤维织物隔膜(Whatman®GF6)、以及包含$NaPF_6$和碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的混合物的电解质组合物获得了良好的结果。

[0087] 无机过渡金属阳离子捕获剂的结合

[0088] 根据本发明的无机过渡金属阳离子捕获剂可以结合到钠离子电池中的阴极、阳极、隔膜、电解质组合物或它们的任意组合中。

[0089] 在一些实施例中,通过技术人员已知的任何方式将无机过渡金属阳离子捕获剂结合到阴极中。例如,可以通过在添加电子传导材料和可选地粘合剂之前将过渡金属阳离子捕获剂与电化学活性阴极材料及时混合来进行结合。还出于示例的目的,可以在添加电子传导材料和可选地粘合剂之前将羟基磷灰石与电化学活性阴极材料及时混合。还可以通过在行星式混合器中在添加电化学活性阴极材料之前将羟基磷灰石与加工溶剂如NMP混合来结合羟基磷灰石。

[0090] 在一些实施例中,通过技术人员已知的任何方式将无机过渡金属阳离子捕获剂结合到阳极中。例如,可以通过在添加电子传导材料和可选地粘合剂之前将无机过渡金属阳离子捕获剂与电化学活性阳极材料及时混合来进行结合。还出于示例的目的,可以在添加可选地电子传导材料和可选地粘合剂之前将羟基磷灰石与电化学活性阳极材料及时混合。还可以通过在行星式混合器中在添加电化学活性阴极材料之前将羟基磷灰石与加工溶剂如NMP混合来结合羟基磷灰石。

[0091] 在一些其他实施例中,通过技术人员已知的任何方式将无机过渡金属阳离子捕获剂结合到隔膜中。例如,通过用无机过渡金属阳离子捕获剂的水性悬浮液涂覆隔膜并进一步干燥。还出于示例的目的,可以通过将羟基磷灰石涂覆在隔膜上将羟基磷灰石结合到隔膜中。可以使用技术人员已知的用于涂覆氧化铝的方法进行该涂覆。羟基磷灰石可以单独涂覆、与聚合物一起涂覆、或与聚合物和另外的无机材料(如氧化铝)一起涂覆。

[0092] 在一些其他实施例中,通过在电解质组合物中添加过渡金属阳离子捕获剂的悬浮液来将所述无机过渡金属阳离子捕获剂结合到钠离子电池中。例如,可以通过将羟基磷灰石粉末与溶剂混合并且然后添加钠盐,或者通过将该粉末与配制的电解质混合,将羟基磷灰石添加到电解质组合物中。

[0093] 还在一些其他实施例中,将无机过渡金属阳离子捕获剂结合到钠离子电池中的阴极和隔膜中。

[0094] 还在一些其他实施例中,将无机过渡金属阳离子捕获剂结合到钠离子电池中的阴极、阳极和隔膜中。

[0095] 在一些其他实施例中,将无机过渡金属阳离子捕获剂以悬浮液形式结合到钠离子电池中的阴极、阳极、电解质组合物和隔膜中。

[0096] 钠离子电池中结合的无机过渡金属阳离子捕获剂的量总体上占电化学活性阴极材料的0.01wt％至10％wt。

[0097] 总体上,钠离子电池中结合的HAP的量占电化学活性阴极材料(例如:NVPF)的0.01wt％至20％wt;优选0.1wt％至5％wt。

[0098] 过渡金属阳离子

[0099] 根据电化学活性阴极材料的以上描述,易于从电化学活性阴极材料溶解到电解质组合物中的过渡金属阳离子通常选自由以下组成的列表:Mn^{4+}、Mn^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{2+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}、Ni^{3+}、Mo^{6+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、及其组合。

[0100] 优选地,易于从电化学活性阴极材料溶解到电解质组合物中的过渡金属阳离子选自由以下组成的列表:Mn^{4+}、Mn^{3+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{2+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}、Ni^{3+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、及其组合。

[0101] 更优选地,易于从电化学活性阴极材料溶解到电解质组合物中的过渡金属阳离子选自由以下组成的列表:Fe^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Ni^{2+}、Ni^{3+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、及其组合。

[0102] 甚至更优选地,易于从电化学活性阴极材料溶解到电解质组合物中的过渡金属阳离子选自由以下组成的列表:V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、及其组合。

[0103] 本发明的另一个目的是披露一种正电极,其包含先前描述的无机过渡金属阳离子捕获剂。本发明的正电极可以具有先前描述的正电极的所有特征。

[0104] 本发明的还另一个目的是披露一种负电极,其包含先前描述的无机过渡金属阳离子捕获剂。本发明的负电极可以具有先前描述的负电极的所有特征。

[0105] 本发明的另一个目的是披露一种电解质组合物,其包含先前描述的无机过渡金属阳离子捕获剂。本发明的电解质组合物可以具有先前描述的电解质组合物的所有特征。

[0106] 最后,本发明的另一个目的是披露一种隔膜,其包含先前描述的无机过渡金属阳离子捕获剂。本发明的隔膜可以具有先前描述的隔膜的所有特征。

[0107] 如果通过援引并入本文的任何专利、专利申请和出版物的披露内容与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应优先。

[0108] [实例]

[0109] 材料

[0110] 由索尔维公司根据WO 2020025638 A1的实例1合成的$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$(NVPF)。

[0111] 从索尔维特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers)获得PVDF,等级Solef® 5130。

[0112] 从西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)获得$NaPF_6$(纯度>99％)。

[0113] 从西格玛奥德里奇公司购买碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)(纯度>99％)。

[0114] 由索尔维纯碱及衍生物事业部(Solvay Soda Ash&Derivatives)提供羟基磷灰石,等级Capterall® (D50:45μm;比表面积166m^2/g;Ca/P＝1.6)。如先前所提及的,适合用于本发明的羟基磷灰石的合成的实例可以在WO 15173437中找到。

[0115] 在110oC下热处理、在真空下过夜(约16小时)后,测定羟基磷灰石的孔隙率特征。通过气体吸附在Micromeritics ASAP2020机器上测定BET比表面积。在分析之前,在真空下在110℃下预处理这些样品(0.7至1g)直至达到4-5微巴的稳定真空。使用氮气作为吸附气体在77°K下根据ISO 9277:2010标准(通过气体吸附测定固体的比表面积-BET法)经由容量

法进行测量。在从约0.05至0.20变化的相对压力(P/P0)范围内计算BET比表面积。

[0116] 在Beckman Coulter LS230激光衍射粒度分析仪(具有750nm波长的激光)上并且基于夫琅和费(Fraunhofer)衍射理论(大于10μm的颗粒)和米氏(Mie)散射理论(小于10μm的颗粒)使用尺寸分布计算对悬浮在水中的颗粒进行羟基磷灰石粒径测量,这些颗粒被视为是球形的。平均直径D50是使得按重量计50%的颗粒具有低于所述值的直径的直径。

[0117] 电极:

[0118] 正电极是NVPF($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$)与炭黑和PVDF(相应的按重量计比例为94:3:3)的配制品,其负载量为12mg/cm^2。阴极使用铝集流体(厚度20μm)。

[0119] 硬碳(HC)电极是硬碳与炭黑和PVDF(相应的按重量计比例同样为94:3:3)的配制品,其负载量为6mg/cm^2。阳极也使用铝集流体(厚度20μm)。

[0120] 将电极分别以14mm直径和16mm直径冲孔,并在Buchi烘箱中在120℃下真空干燥12h,然后在手套箱中使用(H_2O<10ppm,O_2<5ppm)。

[0121] 电解质制备:

[0122] 在手套箱中通过在15mL Nalgene小瓶中引入0.84g $NaPF_6$(白色粉末)并且然后引入5mL(5.95g)EC:DMC(1:1,按重量计)混合物来制备1mol/L $NaPF_6$在EC:DMC(1:1,按重量计)中的溶液。手动搅拌溶液直至盐完全溶解。

[0123] 硬币电池单元安装:

[0124] 使用以下组件在手套箱(H_2O<10ppm,O_2<5ppm)中制备8个CR2032不锈钢硬币电池单元:

[0125] • 一个不锈钢垫片(0.5mm厚),

[0126] • 一个NVPF电极(14mm直径),

[0127] • 一个玻璃纤维隔膜(16mm直径,250μm厚),

[0128] • 一个HC电极(16mm直径),

[0129] • 一个不锈钢垫片(1mm厚),

[0130] • 一个弹簧(1.4mm厚)。

[0131] 用130μL的在EC:DMC(1:1,按重量计)中的1mol/L $NaPF_6$电解质填充硬币电池单元,并且在密封前除去过量的电解质。

[0132] 将NVPF电极面对硬碳(HC)负电极组装成呈2032(直径20mm乘厚度3.2mm)钮扣电池单元几何构造的全电池单元构造。钮扣电池单元由NVPF正电极、HC负电极、100μl电解质、厚度为1mm的不锈钢垫片、厚度为1.4mm的环形弹簧、厚度为250μm的玻璃纤维隔膜以及电池单元的刚性外壳(两个与密封件互锁的空心件)组成。这些元件通过刚性外壳内的弹簧保持在压力下,该弹簧随后被压紧,以保证系统的密封性。

[0133] 循环条件:

[0134] 在OCV 12h后,在室温下,在Biologic MPG 2恒电位仪上将电池单元以C/10倍率(1C为128mA/g_{NVPF})在2V与4.25V之间循环5次,并且然后以相同C倍率充电至4.25V。最后一次充电后,充电电池单元的OCV均高于4.10V。

[0135] 电池单元的拆解:

[0136] 在手套箱中使用Hohsen拆解工具将充电后的硬币电池单元打开并且回收NVPF电极。

[0137] 钒从NVPF电极中的溶出：

[0138] 将8个带电的NVPF电极回收并浸入20mL在EC:DMC(1:1,按重量计)中的1mol/L $NaPF_6$电解质中(在30mL Nalgene小瓶中,3.365g $NaPF_6$在20mL(23.59g)溶剂中)。将30mL封闭的Nalgene小瓶用石蜡膜密封,并且从手套箱中放入55℃的烘箱中7天。在此老化步骤之后,没有检测到质量变化,并且电解质变成绿色。

[0139] HAP分散体的制备：

[0140] 日历老化后,在手套箱中打开小瓶,并且将老化后的电解质分装在8个Nalgene小瓶中(每个2.5mL)。保留两小瓶作为参考物,并且根据表1在其他小瓶中添加不同量的羟基磷灰石(由索尔维纯碱及衍生物事业部提供的Solvay Capterall®)。然后将小瓶再次用石蜡膜密封。

[0141] 表1

[0142]

样品	m 电解质(g)	m HAP (mg)	wt.% HAP	剩余的V (按重量计ppm)
1	3.220	0	0	85
2	3.218	0	0	86
3	3.218	32	1	29
4	3.245	34	1	28
5	3.221	162	5	<2
6	3.211	163	5	<2
7	3.226	325	10	<2
8	3.214	324	10	<2

[0143] 将不同分散体从手套箱取出,放在室温下磁力搅拌24h。

[0144] 定量方法：

[0145] 羟基磷灰石沉降后,在手套箱中提取上清液。然后使用Analytic Jena PQ 9000Elite通过ICP-OES(电感耦合等离子体-光学发射光谱法)对钒进行定量。通过微波(通用反应方法)将样品矿化:将8mL HNO_3(67%)添加到大约200mg上清液中。然后将样品在大约30mL超纯水中稀释(按质量计),并且用一半超纯水再次稀释(按体积计)以进行钒定量。

[0146] 使用290.881-292.464nm谱线用0.05/0.1/0.2/0.3mg/L溶液实现外部校准。

[0147] 钒浓度按质量计报告。为每个参考物做了两个测试样品,并且对这两个测试样品的分析是可重复的。评估不确定度为10%。

[0148] 表1中报告的结果示出,羟基磷灰石沉降后,电解质组合物中以溶液形式剩余的钒物质的量取决于小瓶中存在的羟基磷灰石的量。因此,很明显,当存在羟基磷灰石与其中溶解有钒阳离子的电解质组合物接触时,羟基磷灰石起到了所述阳离子捕获剂的作用。