



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114243005 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(21) 申请号 202111557155.1

(22) 申请日 2021.12.18

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72) 发明人 王永刚 李智

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

基于铁基聚阴离子型正极与碳基负极的宽温钠离子电池

(57) 摘要

本发明属于电化学技术领域,具体为一种基于铁基聚阴离子型正极与碳基负极的宽温钠离子电池。本发明宽温钠离子电池中,正极材料为铁基聚阴离子型正极材料中一种或几种的混合;负极为石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物;电解液含醚类溶剂,以有机钠盐和/或无机钠盐作为溶质,在较宽的温度范围(-70℃~160℃)内表现出良好的离子电导性。本发明中的宽温钠离子电池成本低廉,能够在-70℃~160℃的温度范围内稳定工作,具有较高的能量密度,并表现出良好的循环性能、功率特性和倍率性能,可以被用作高寒、高温、环境温度变化较大区域的储能装置。

1. 一种基于铁基聚阴离子型正极与碳基负极的宽温钠离子电池,由正极、负极、电解液组成;其特征在于,正极材料为铁基聚阴离子型化合物中的一种或几种混合;负极为石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物;电解液含醚类溶剂,以有机钠盐和/或无机钠盐为溶质,在-70 °C ~160 °C的温度范围内表现出高的离子电导;电解液中,钠离子的浓度为0.01 ~10 mol/L。

2. 根据权利要求1所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述正极活性物质通过纳米化和表面碳包覆来提升其电化学性能。

3. 根据权利要求2所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述醚类溶剂选自二乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、甲基九氟正丁基醚、八氟戊基-四氟乙基醚中的一种或几种混合。

4. 根据权利要求3所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述溶质包括有机钠盐及无机钠盐,选自六氟磷酸钠、双(三氟甲基磺酰亚胺)钠、三氟甲基磺酸钠、四氯硼酸钠、高氯酸钠、四氟硼酸钠、硝酸钠、六氟锑酸钠、苯甲酸钠、对甲苯磺酸钠、双氟磺酰亚胺钠、四氯铝酸钠、四氯铁酸钠、四苯硼钠中的一种或几种。

5. 根据权利要求4所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述电解液还含有硼酸酯类、亚硫酸酯类、磺酸内酯类、氟代乙烯酯、聚氧乙醚中的一种或几种,作为成膜添加剂。

6. 根据权利要求5所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述电解液还含有磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸异丙苯二苯基酯、磷酸甲苯基二苯基酯、六甲氧基磷腈、三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯、二(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸和(2,2,2-三氟乙基)二乙基磷酸酯、六甲基磷酸胺中的一种或几种,作为电解液阻燃添加剂。

7. 根据权利要求1-6之一所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述铁基聚阴离子型化合物选自 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, NaFePO_4 , $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

8. 根据权利要求7所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述铁基聚阴离子型化合物掺杂锰元素来部分取代铁元素以提高正极材料电压,掺杂比例为1%~50%。

9. 根据权利要求1所述的宽温钠离子电池,其特征在于,负极材料为石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物。

10. 根据权利要求1-6之一所述的宽温钠离子电池,其特征在于,所述的正、负极,均由活性物质、导电剂、粘结剂和集流体组成;其中:

所述集流体为钛网、钛箔、不锈钢网、多孔不锈钢带、不锈钢箔、铝箔、铝网、碳布、碳网、碳毡、铜网、铜箔中的一种或几种复合物;

所述粘结剂采用聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、水溶性橡胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸、海藻酸钠、丙烯腈多元共聚物中的一种或几种;

所述导电添加剂采用活性炭、乙炔黑、炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、石墨、介孔碳中的一种或几种。

基于铁基聚阴离子型正极与碳基负极的宽温钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,具体涉及一种钠离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池飞速发展,已经在各行各业得到广泛应用。但人们日益增长的需求和锂资源的储量贫瘠直接制约着锂离子电池发展,尤其是大规模储能,例如新能源汽车和智能电网的发展,对二次电池的发展提出了新的要求。钠原子与锂原子具有相似的原子结构和化学性质,而且全球钠元素的储量丰富分布范围广,钠离子电池还具有较高的比能量和低生产成本。因此随着锂离子电池受锂资源和生产成本的影响限制其广泛应用,具有相似电化学性质的钠离子电池成为研究者关注的焦点。目前,一些钠离子电池电极材料的性能已经得到了显著提升,虽然在能量密度方面始终难以超越锂离子电池,但是已经可以作为锂离子电池应用的有效补充。

[0003] 在含醚类电解液的钠离子电池体系中,电极材料表面生成薄而坚固的有机/无机杂化的SEI,大部分碳基材料由于溶剂共嵌,载流子在电极/电解液界面无需脱溶剂化,因而会表现出快速的反应动力学与稳定的循环性能,使用碳基电极材料,可以有效降低当前商业化钠离子电池的成本。铁基聚阴离子型正极材料具有可调的电压,较低的成本,较高的循环稳定性,良好的倍率性能,是钠离子电池正极材料的理想选择之一。

[0004] 然而,值得注意的是:醚类溶剂的稳定电位窗口有限,其往往在高于4V(vs. Na/Na⁺)时会发生分解,因此无法被应用于高电压钠离子电池。本发明则首次将其与混合碳基负极以及铁基聚阴离子型化合物正极材料结合(工作电压小于4V)。本发明中利用铁基聚阴离子型化合物作为正极,石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物作为负极,醚类溶剂作为电解液,组装全电池,可以得到低成本、循环稳定的钠离子电池。同时由于醚类溶剂的高沸点和低熔点,该全电池还可以在-70-160℃的温度范围内工作。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种具有宽工作温度范围的低成本、长循环寿命、高能量密度、与倍率性能优异的钠离子电池。

[0006] 本发明提供的钠离子电池,由正极、负极、电解液组成;其中,正极材料为铁基聚阴离子型化合物中的一种或几种的混合;负极为石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物;电解液含醚类溶剂,以有机钠盐和/或无机钠盐为溶质,在较宽的温度范围(-70℃~160℃)内表现出高的离子电导;并具有高沸点、低凝固点的特点;电解液中,钠离子的浓度范围为0.01~10mol/L。

[0007] 其工作原理主要是在充放电过程中,Na⁺在正负电极之间往返嵌入和脱出:充电时,Na⁺从正极脱出,经过电解质嵌入负极,负极处于富钠状态;放电时则相反。

[0008] 本发明中,所述正极活性物质可以通过纳米化(≤1微米)和表面碳包覆来提升其电化学性能。

[0009] 本发明中,所述醚类溶剂选自乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、甲基九氟正丁基醚、八氟戊基-四氟乙基醚中的一种或几种混合,混合溶剂的作用主要是调节电解液在高温或低温下的粘稠度、相应的离子电导和高电压下抗氧化能力。

[0010] 本发明中,所述溶质包括有机钠盐及无机钠盐,包括但不限于六氟磷酸钠、双(三氟甲基磺酰亚胺)钠、三氟甲基磺酸钠、四氯硼酸钠、高氯酸钠、四氟硼酸钠、硝酸钠、六氟铈酸钠、苯甲酸钠、对甲苯磺酸钠、双氟磺酰亚胺钠、四氯铝酸钠、四氯铁酸钠、四苯硼钠中的一种或几种。

[0011] 本发明中,所述电解液还含有硼酸酯类、亚硫酸酯类、磺酸内酯类、氟代乙烯酯、聚氧乙醚中的一种或几种,作为成膜添加剂。添加剂的作用主要是有利于形成均匀的SEI膜,从而减少界面阻抗。

[0012] 本发明中,所述电解液还含有磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸异丙苯二苯基酯、磷酸甲苯基二苯酯、六甲氧基磷腈、三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯、二(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸和(2,2,2-三氟乙基)二乙基磷酸酯、六甲基磷酰胺中的一种或几种,作为电解液阻燃添加剂。

[0013] 本发明中,所述正极活性物质可以是铁基聚阴离子型化合物一种或几种的混合,所述铁基聚阴离子型化合物选自 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, NaFePO_4 , $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 等。

[0014] 本发明中,所述铁基聚阴离子型化合物可以掺杂锰元素来部分取代铁元素以提高正极材料电压,掺杂比例为5%~50%。如 $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{SO}_4)_2$ 等等。

[0015] 本发明中,所述负极活性物质为石墨、硬碳、软碳中的一种或几种的混合物。

[0016] 本发明中,所述的正、负极,均由活性物质、导电剂、粘结剂和集流体组成。

[0017] 本发明中,所述集流体为钛网、钛箔、不锈钢网、多孔不锈钢带、不锈钢箔、铝箔、铝网、碳布、碳网、碳毡、铜网、铜箔中的一种或几种复合物。

[0018] 本发明中,所述粘结剂采用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、水溶性橡胶、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸(PAA)、海藻酸钠(SA)、丙烯腈多元共聚物(LA132/LA133)中的一种或几种。

[0019] 本发明中,所述导电添加剂采用活性炭、乙炔黑、炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯、石墨、介孔碳中的一种或几种。

[0020] 本发明的宽温钠离子电池成本低廉,能够在 -70°C ~ 160°C 的温度范围内稳定工作,具有较高的能量密度,并表现出良好的循环性能、功率特性和倍率性能,可以被用作高寒、高温、环境温度变化较大区域的储能装置。

具体实施方式

[0021] 为进一步清楚地说明本发明的技术方案和优点,本发明用以下具体实施例进行说明,但是本发明并不局限于这些例子。

[0022] 实施例1

[0023] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二

甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按照活性物质($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$):导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次,以石墨为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(石墨):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 8mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环5000圈后,容量保持率达90%(见表1),以 10C 的电流密度循环9000圈后,容量保持率达87%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 91mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 52mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 99mAh g^{-1} (见表3)。

[0024] 实施例2

[0025] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,加入5%磷酸三甲酯作为阻燃剂,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按照活性物质($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$):导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次,以硬碳为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(硬碳):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 2.8mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环6000圈后,容量保持率达92%(见表1),以 10C 的电流密度循环5000圈后,容量保持率达92%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 80mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 54mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 92mAh g^{-1} (见表3)。

[0026] 实施例3

[0027] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 与活性炭混合物作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按照 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$:导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次,以软碳为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(软碳):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 3mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环7000圈后,容量保持率达87%(见表1),以 10C 的电流密度循环12000圈后,容量保持率达84%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 93mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 57mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 98mAh g^{-1} (见表3)。

[0028] 实施例4

[0029] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按

照活性物质 ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (聚偏氟乙烯PVDF) = 80:10:10的比例混合浆料, 涂覆在铝箔表面, 构成正极电极片。在该实施例中, 正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次, 以石墨和硬碳混合物为负极活性物质。负极电极片的制备如下: 按照活性物质 (石墨: 硬碳 = 1:1) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (羧甲基纤维素钠CMC) = 80:10:10的比例混合浆料, 涂覆在铜箔表面, 构成负极电极片。在该实施例中, 负极的涂布量为 3mg cm^{-2} 。然后, 以玻璃纤维为电池隔膜, 组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下, 以 0.5C 的电流密度循环 7000 圈后, 容量保持率达 91% (见表1), 以 10C 的电流密度循环 11000 圈后, 容量保持率达 83% (见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算) 的电流密度进行充放电测试, 常温 25°C 下比容量为 104mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算), 低温 -70°C 时比容量为 70mAh g^{-1} , 高温 160°C 时容量达到 115mAh g^{-1} (见表3)。

[0030] 实施例5

[0031] 以乙二醇二甲醚为溶剂, 将六氟磷酸钠按照 1、5、10 mol/L 的浓度溶解在乙二醇二甲醚中, 得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 与活性炭混合物作为正极活性物质。正极电极片的制备如下: 按照 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$: 导电剂 (super P) : 粘结剂 (聚偏氟乙烯PVDF) = 80:10:10 的比例混合浆料, 涂覆在铝箔表面, 构成正极电极片。在该实施例中, 正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次, 以软碳和石墨混合物为负极活性物质。负极电极片的制备如下: 按照活性物质 (软碳: 石墨 = 1:1) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (羧甲基纤维素钠CMC) = 80:10:10 的比例混合浆料, 涂覆在铜箔表面, 构成负极电极片。在该实施例中, 负极的涂布量为 3mg cm^{-2} 。然后, 以玻璃纤维为电池隔膜, 组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下, 以 0.5C 的电流密度循环 6000 圈后, 容量保持率达 86% (见表1), 以 10C 的电流密度循环 12000 圈后, 容量保持率达 87% (见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算) 的电流密度进行充放电测试, 常温 25°C 下比容量为 104mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算), 低温 -70°C 时比容量为 67mAh g^{-1} , 高温 160°C 时容量达到 114mAh g^{-1} (见表3)。

[0032] 实施例6

[0033] 以乙二醇二甲醚为溶剂, 将六氟磷酸钠按照 1、5、10 mol/L 的浓度溶解在乙二醇二甲醚中, 得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 作为正极活性物质。正极电极片的制备如下: 按照活性物质 ($\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (聚偏氟乙烯PVDF) = 80:10:10 的比例混合浆料, 涂覆在铝箔表面, 构成正极电极片。在该实施例中, 正极的涂布量为 6.8mg cm^{-2} 。其次, 以软碳与硬碳混合物为负极活性物质。负极电极片的制备如下: 按照活性物质 (软碳: 硬碳 = 1:1) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (羧甲基纤维素钠CMC) = 80:10:10 的比例混合浆料, 涂覆在铜箔表面, 构成负极电极片。在该实施例中, 负极的涂布量为 1.5mg cm^{-2} 。然后, 以玻璃纤维为电池隔膜, 组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下, 以 0.5C 的电流密度循环 3000 圈后, 容量保持率达 90% (见表1), 以 10C 的电流密度循环 8000 圈后, 容量保持率达 90% (见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算) 的电流密度进行充放电测试, 常温 25°C 下比容量为 114mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算), 低温 -70°C 时比容量为 82mAh g^{-1} , 高温 160°C 时容量达到 122mAh g^{-1} (见表3)。

[0034] 实施例7

[0035] 以乙二醇二甲醚为溶剂, 将六氟磷酸钠按照 1、5、10 mol/L 的浓度溶解在乙二醇二甲醚中, 得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 作为正极活性物质。正极电极片的制备

如下:按照 $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$:导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 6.8mg cm^{-2} 。其次,以硬碳与石墨混合物为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(硬碳:石墨=1:1):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 3mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环8000圈后,容量保持率达87%(见表1),以 10C 的电流密度循环12000圈后,容量保持率达85%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 114mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 90mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 123mAh g^{-1} (见表3)。

[0036] 实施例8

[0037] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 和 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 混合物作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按照活性物质($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}:\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$)=1:1):导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 5.5mg cm^{-2} 。其次,以石墨为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(石墨):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 4mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环6000圈后,容量保持率达90%(见表1),以 10C 的电流密度循环9000圈后,容量保持率达87%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 113mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 91mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 121mAh g^{-1} (见表3)。

[0038] 实施例9

[0039] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 和 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 混合物作为正极活性物质。正极电极片的制备如下:按照活性物质($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}:\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)=1:1):导电剂(super P):粘结剂(聚偏氟乙烯PVDF)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 5.5mg cm^{-2} 。其次,以硬碳为负极活性物质。负极电极片的制备如下:按照活性物质(硬碳):导电剂(super P):粘结剂(羧甲基纤维素钠CMC)=80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 3mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环4000圈后,容量保持率达91%(见表1),以 10C 的电流密度循环13000圈后,容量保持率达82%(见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 90mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 76mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 98mAh g^{-1} (见表3)。

[0040] 实施例10

[0041] 以乙二醇二甲醚为溶剂,将六氟磷酸钠按照1、5、10mol/L的浓度溶解在乙二醇二甲醚中,得到该宽温度电解液。以 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 与 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 混合物作为正极活性物质。

正极电极片的制备如下：按照活性物质 ($\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$) : $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7 = 1:1$: 导电剂 (super P) : 粘结剂 (聚偏氟乙烯PVDF) = 80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铝箔表面,构成正极电极片。在该实施例中,正极的涂布量为 6mg cm^{-2} 。其次,以软碳为负极活性物质。负极电极片的制备如下：按照活性物质 (软碳) : 导电剂 (super P) : 粘结剂 (羧甲基纤维素钠CMC) = 80:10:10的比例混合浆料,涂覆在铜箔表面,构成负极电极片。在该实施例中,负极的涂布量为 2mg cm^{-2} 。然后,以玻璃纤维为电池隔膜,组装成钠离子扣式电池。在常温 25°C 下,以 0.5C 的电流密度循环8000圈后,容量保持率达88% (见表1),以 10C 的电流密度循环12000圈后,容量保持率达84% (见表2)。以 0.2C (基于负极活性物质质量计算)的电流密度进行充放电测试,常温 25°C 下比容量为 103mAh g^{-1} (基于正极活性物质质量计算),低温 -70°C 时比容量为 80mAh g^{-1} ,高温 160°C 时容量达到 109mAh g^{-1} (见表3)。

[0042] 表1采用不同电极材料和电解液的钠离子电池的循环性能比较

实施例	电极材料	电解液	导电剂/粘结剂	25°C 时的循环稳定性		
				电流密度	循环圈数	容量保持率
实施例 1	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //石墨	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	5000	90 %
实施例 2	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //硬碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚+5%磷酸三甲酯	Super P/PVDF	0.5 C	6000	92 %
实施例 3	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //软碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	7000	87%
实施例 4	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ //石墨/硬碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	7000	91 %
[0043] 实施例 5	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ //软碳/石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	6000	86 %
实施例 6	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ //软碳/硬碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	3000	90%
实施例 7	$\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ //石墨/硬碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	8000	87 %
实施例 8	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ //石墨	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	6000	90 %
实施例 9	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //硬碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	4000	91 %
实施例 10	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //软碳	六氟磷酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	0.5 C	8000	88%

[0044] 表2采用不同电极材料和电解液的钠离子电池的循环性能比较

实施例	电极材料	电解液	导电剂/粘结剂	25°C 时的循环稳定性		
				电流密度	循环圈数	容量保持率
实施例 1	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	9000	87 %
实施例 2	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚+5%磷酸三甲酯	Super P/PVDF	10 C	5000	92 %
实施例 3	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //软碳	高氯酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	12000	84 %
实施例 4	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ //石墨/硬碳	六氟磷酸钠/四乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	11000	83 %
实施例 5	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ //软碳/石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	12000	87 %
实施例 6	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ //软碳/硬碳	三氟甲基磺酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	8000	90 %
实施例 7	$\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ //石墨/硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	12000	85 %
实施例 8	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ //石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	9000	87 %
实施例 9	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	13000	82%
实施例 10	$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ // $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ //软碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	10 C	12000	84 %

[0045]

[0046] 表3采用不同电极材料和电解液的钠离子电池在不同温度下的性能比较

[0047]

实施例	电极材料	电解液	导电剂/粘结剂	不同温度下的比容量 (mAh g ⁻¹ /容量基于正极计算)		
				-70°C	25°C	160°C
实施例 1	Na ₂ FeP ₂ O ₇ //石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	52	91	98
实施例 2	Na ₂ FeP ₂ O ₇ //硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚+5%磷酸三甲酯	Super P/PVDF	54	80	92
实施例 3	Na ₂ FeP ₂ O ₇ //软碳	高氯酸钠/乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	57	93	98
实施例 4	Na ₂ FePO ₄ F//石墨/硬碳	六氟磷酸钠/四乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	70	104	115
实施例 5	Na ₂ FePO ₄ F//软碳/石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	67	104	114
实施例 6	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)/软碳/硬碳	三氟甲基磺酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	82	114	122
实施例 7	Na ₄ Fe ₂ Mn(PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ //石墨/硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	90	114	123
实施例 8	Na ₂ FePO ₄ F/Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)//石墨	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	91	113	121
实施例 9	Na ₂ FePO ₄ F/Na ₂ FeP ₂ O ₇ //硬碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	76	90	98
实施例 10	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)/Na ₂ FeP ₂ O ₇ //软碳	六氟磷酸钠/二乙二醇二甲醚	Super P/PVDF	80	103	109