



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113130896 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 201911403664.1

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2019.12.30

H01M 10/0587 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113130896 A

(43) 申请公布日 2021.07.16

(73) 专利权人 珠海冠宇电池股份有限公司

地址 519180 广东省珠海市斗门区井岸镇
珠峰大道209号

(72) 发明人 伍鹏 曾家江 李素丽 李俊义
徐延铭

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

专利代理师 聂稻波 谢怡婷

(56) 对比文件

CN 108878780 A, 2018.11.23

JP 2015079685 A, 2015.04.23

王玮等. 普鲁士蓝纳米修饰电极的制备及表
征.《电化学》.2012,第18卷(第03期),

Jiangfeng Qian等.“Prussian Blue
Cathode Materials for Sodium-Ion
Batteries and Other Ion Batteries”.《Adv.
Energy Mater.》.2018,

审查员 李小艳

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

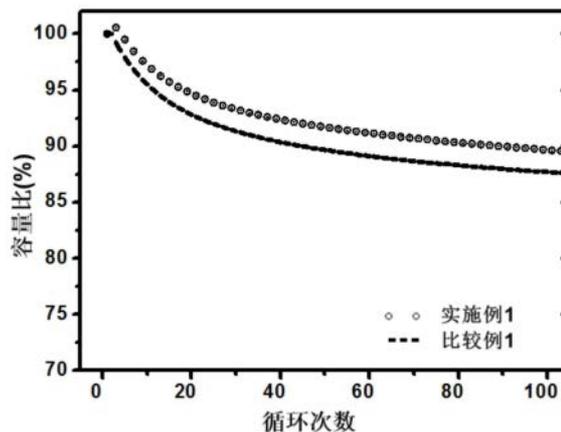
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种钠离子电池用正极材料及包括该正极
材料的钠离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种钠离子电池用正极材料及包括该正极材料的钠离子电池,所述正极材料包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂,相对于现有技术,本发明具有以下优点:本发明加入的补钠添加剂为钠的化合物,不会改变正极电位,且在化成充电时才会分解,分解后产生的气体可以在化成时除去,产生的钠则在充电时由正极转移到负极并在负极形成SEI膜,填补了形成SEI膜所需的钠,因此可降低正极钠离子的消耗,降低钠离子电池的不可逆容量,提高钠离子电池首次库伦效率,提高钠离子电池的循环性能。本发明提供的钠离子电池补偿钠离子的方法,安全、实用,且操作方便。



1. 一种钠离子电池用正极材料,其中,所述正极材料包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂;

所述补钠添加剂为普鲁士蓝钠盐;

所述补钠添加剂占正极材料总质量的3-4wt%;

所述普鲁士蓝钠盐选自 $\text{Na}_p\text{M}^1\text{Fe}(\text{CN})_6$,其中p为1-2之间的数, M^1 选自Mn、Fe、Co、Ni和Zn中的至少一种;

所述正极活性物质选自 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

2. 根据权利要求1所述的钠离子电池用正极材料,其中,所述普鲁士蓝钠盐选自 $\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.4}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{NaCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 中的一种或其组合。

3. 根据权利要求1所述的钠离子电池用正极材料,其中,所述正极活性物质占正极材料总质量的80-99.5wt%;所述粘结剂占正极材料总质量的0.1-5wt%;所述导电剂占正极材料总质量的0.1-5.0wt%。

4. 根据权利要求1所述的钠离子电池用正极材料,其中,所述 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶相结构为橄榄石型。

5. 权利要求1-4任一项所述的钠离子电池用正极材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

将正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂与溶剂混合,制备得到正极浆料,即制备得到钠离子电池用正极材料。

6. 一种正极,所述正极包括正极集流体和设置在正极集流体一侧或两侧表面上的权利要求1-4任一项所述的钠离子电池用正极材料。

7. 一种钠离子电池,其包括权利要求6所述的正极。

8. 根据权利要求7所述的钠离子电池,其中,所述钠离子电池还包括负极、隔膜和电解液;所述负极包括负极集流体和设置在负极集流体一侧或两侧表面上的钠离子电池用负极材料,所述钠离子电池用负极材料包括负极活性物质、导电剂、粘结剂和增稠剂,所述负极活性物质选自石墨、软碳、硬碳、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_2TiO_7 、 NaTiOPO_4 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、对苯二甲酸二钠、2,5-羟基-1,4-苯醌二钠中的一种或其组合。

9. 一种权利要求7或8所述的钠离子电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备钠离子电池用正极和钠离子电池用负极;

(2) 将步骤(1)中获得的钠离子电池用正极和钠离子电池用负极与隔膜卷绕,制备得到钠离子电芯;

(3) 将钠离子电芯装入电池外壳中,注入电解液,化成后将产生的气体随气囊带除去,制备得到所述钠离子电池。

10. 一种钠离子电池补钠的方法,包括如下步骤:

a) 制备钠离子电池,所述钠离子电池的正极极片为权利要求6所述的正极;

b) 在电池化成阶段,控制首次充电电压范围在1.5V-4.1V之间,使补钠添加剂反应并释放钠离子参与形成SEI膜;

c) 控制电池循环充放电电压范围,使钠离子电池进入正常充放电使用状态,补钠添加剂反应后以钠的化合物的形式存在电池中。

一种钠离子电池用正极材料及包括该正极材料的钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于储能器件领域,尤其涉及一种钠离子电池用正极材料及包括该正极材料的钠离子电池。

背景技术

[0002] 钠离子电池是解决大规模储能问题的可靠选择,其与锂离子电池的工作原理类似,是利用钠离子在正负极之间不断嵌入/脱出实现电池的可充放电。同锂离子电池相比,钠离子电池具有钠储量丰富、价格低廉等特点;同时,由于同浓度的电解液中钠盐的电导率高于锂盐电解液约20%,可使用低浓度的电解液;此外,钠离子在低电极电位下也难以与铝形成合金,负极可以采用铝箔作为集流体,无过放电特性等优点,这些优点使得相对于锂离子电池而言大大降低成本,因此钠离子电池在大规模储能中具有广泛的应用前景。

[0003] 钠离子电池和锂离子电池表面上看仅仅是嵌入离子的不同,但其对电极材料的要求却是截然不同的。由于嵌入离子的半径的不同,使得很多在锂离子电池中得到广泛利用的电极材料诸如石墨等在钠离子电池中无法得到较好的利用,而其他负极材料的使用又会带来首次充放电时活性钠离子损失的问题。因此,相比于锂离子电池领域,钠离子电池领域还有很多技术难题需要克服,其技术成熟度严重滞后于锂离子电池。

[0004] 碳基材料由于资源丰富、环境友好、价格低廉等优点,被视为最具发展潜力的钠离子电池负极材料,其中硬碳、炭黑、碳纤维、石墨烯等相继见诸报端。但如上分析,碳基材料存在首次充放电时活性钠离子损失的问题,这也导致首次充放电库伦效率极低,使其难以满足目前商业应用需求的问题。

[0005] 与碳基负极材料相似, $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_2TiO_7 、 NaTiOPO_4 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、对苯二甲酸二钠、2,5-羟基-1,4-苯醌二钠等钠离子电池负极材料,都存在不同程度的首次充放电库伦效率较低的问题。首次充放电库伦效率较低对电池有着极大影响,主要体现在降低电池能量密度方面,因此寻求一种提高钠离子电池首次充放电库伦效率的技术成为了研究热点。

[0006] 目前主要的补钠方法主要有喷涂钠粉法、喷洒有机钠溶液法、正极添加剂补钠法等。但钠粉法和有机钠溶液法均直接使用金属钠,从而导致对环境要求极为苛刻,难以大规模生产并存在安全问题。因此,开发出简单、高效的补钠技术具有极其重要的意义。

发明内容

[0007] 为了改善现有技术的不足和缺陷,本发明的目的在于提供一种钠离子电池用正极材料及包括该正极材料的钠离子电池,所述钠离子电池用正极材料的使用可以对钠离子电池实现正极补钠,提高钠离子电池首次库伦效率的同时可以增加钠离子电池的能量密度,从而改善钠离子电池正极材料电化学性能。本申请的发明人经过大量的实验研究发现,正极补钠添加剂因具有较高的克容量及较低的首效,其在正常充电过程中脱出大量的钠离子用于补充负极形成SEI膜所消耗的钠离子,而在放电过程中因较低的首效而不会接受大量的钠离子,从而提高电池的容量。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明提供一种钠离子电池用正极材料,所述正极材料包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂;

[0009] 所述补钠添加剂为过渡金属钠盐、叠氮钠、方酸类钠盐、酰肼类钠盐和普鲁士蓝钠盐中的一种或其组合。

[0010] 本发明中,所述的补钠添加剂在化成充电时能分解并释放钠离子,同时所述补钠添加剂可以转变为固体物质(例如正极活性物质)或者气体。

[0011] 示例性地,所述补钠添加剂为过渡金属钠盐 Na_mMO_2 时,其中 $1.5 \leq m \leq 2.05$,M选自Mn、Co和Ni中的一种或多种,含有过渡金属钠盐 Na_mMO_2 的钠离子电池用正极材料化成充电时,过渡金属钠盐 Na_mMO_2 会分解并释放出钠离子,同时转化成可以作为正极活性物质的 NaMO_2 。例如,所述过渡金属钠盐选自 $\text{Na}_m(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$,其中, $1 \geq x \geq 0, 1 \geq y \geq 0, 1 \geq z \geq 0$,且 $x+y+z=1$;例如,所述过渡金属钠盐选自 Na_2MO_2 ,如选自 Na_2NiO_2 、 Na_2CoO_2 或 Na_2MnO_2 。

[0012] 示例性地,所述补钠添加剂为叠氮钠时,所述叠氮钠为 NaN_3 ,其分解并释放钠离子,同时转化成氮气。

[0013] 示例性地,所述补钠添加剂为方酸类钠盐时,所述方酸类钠盐为 $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ 中的一种或其组合,其分解并释放钠离子,同时转化成 CO_2 。

[0014] 示例性地,所述补钠添加剂为酰肼类钠盐时,所述酰肼类钠盐为 $\text{Na}_2(\text{CONHNH}_2)_2$,其分解并释放钠离子,同时转化成气体和可以作为正极活性物质的钠盐。

[0015] 示例性地,所述补钠添加剂为普鲁士蓝钠盐时,所述普鲁士蓝钠盐选自 $\text{Na}_p\text{M}^1\text{Fe}(\text{CN})_6$,其中p为1-2之间的数, M^1 选自Mn、Fe、Co、Ni和Zn中的至少一种,其分解并释放钠离子,同时转化成可以作为正极活性物质的 $\text{NaM}^1\text{Fe}(\text{CN})_6$, M^1 选自Mn、Fe、Co、Ni和Zn中的至少一种。示例性地,所述普鲁士蓝钠盐选自 $\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.4}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{NaCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 中的一种或其组合。

[0016] 根据本发明,所述补钠添加剂占正极材料总质量的0.1-20wt%,优选为0.2-15wt%,例如为0.5-10wt%,例如为0.1wt%、0.5wt%、0.8wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、15wt%或20wt%。

[0017] 根据本发明,所述正极活性物质占正极材料总质量的80-99.5wt%;所述粘结剂占正极材料总质量的0.1-5wt%;所述导电剂占正极材料总质量的0.1-5.0wt%。

[0018] 根据本发明,所述正极活性物质选自具有钠离子电池活性的正极材料,包括但不限于下述物质: NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。

[0019] 根据本发明,所述 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的晶相结构为橄榄石型,所述 $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ 的结构为层状结构,所述 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 的结构为隧道结构。

[0020] 根据本发明,所述粘结剂和导电剂为本领域常规的正极用粘结剂和导电剂。

[0021] 本发明还提供上述钠离子电池用正极材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0022] 将正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂与溶剂混合,制备得到正极浆料,即制备得到钠离子电池用正极材料。

[0023] 本发明还提供一种正极,所述正极包括正极集流体和设置在正极集流体一侧或两侧表面上的上述的钠离子电池用正极材料。

[0024] 根据本发明,所述正极集流体为铝箔。

[0025] 本发明还提供一种钠离子电池,其包括上述的正极。

[0026] 根据本发明,所述钠离子电池还包括负极、隔膜和电解液。

[0027] 根据本发明,所述负极包括负极集流体和设置在负极集流体一侧或两侧表面上的钠离子电池用负极材料,所述钠离子电池用负极材料包括负极活性物质、导电剂、粘结剂和增稠剂,所述负极活性物质选自石墨、软碳、硬碳、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Na_2TiO_7 、 NaTiOPO_4 、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、对苯二甲酸二钠、2,5-羟基-1,4-苯醌二钠中的一种或其组合。

[0028] 本发明还提供一种钠离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1) 制备钠离子电池用正极和钠离子电池用负极;

[0030] (2) 将步骤(1)中获得的钠离子电池用正极和钠离子电池用负极与隔膜卷绕,制备得到钠离子电芯;

[0031] (3) 将钠离子电芯装入电池外壳中,注入电解液,化成后将产生的气体随气囊带除去,制备得到所述钠离子电池。

[0032] 本发明还提供一种钠离子电池补钠的方法,包括如下步骤:

[0033] a) 制备钠离子电池,所述钠离子电池的正极极片包括钠离子电池用正极材料,所述钠离子电池用正极材料包括补钠添加剂;

[0034] b) 在电池化成阶段,控制首次充电电压范围在1.5V-4.1V之间,使补钠添加剂反应并释放钠离子参与形成SEI膜;

[0035] c) 控制电池循环充放电电压范围,使钠离子电池进入正常充放电使用状态,补钠添加剂反应后钠的化合物的形式存在电池中。

[0036] 本发明的有益效果:

[0037] 本发明提供了一种钠离子电池用正极材料及包括该正极材料的钠离子电池,所述正极材料包括正极活性物质、粘结剂、导电剂和补钠添加剂,相对于现有技术,本发明具有以下优点:

[0038] 本发明加入的补钠添加剂为钠的化合物,不会改变正极电位,且在化成充电时才会分解,分解后产生的气体可以在化成时除去,产生的钠则在充电时由正极转移到负极并在负极形成SEI膜,填补了形成SEI膜所需的钠,因此可降低正极钠离子的消耗,降低钠离子电池的不可逆容量,提高钠离子电池首次库伦效率,提高钠离子电池的循环性能。本发明提供的钠离子电池补偿钠离子的方法,安全、实用,且操作方便。

附图说明

[0039] 图1为本发明实施例1和比较例1的钠离子电池的充电循环曲线。

具体实施方式

[0040] 下文将结合具体实施例对本发明的制备方法做更进一步的详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0041] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法;下述实施例中所用的试剂、材料等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0042] 实施例1

[0043] 一种钠离子电池的制备方法,其包括以下步骤:

[0044] (1) 按照先后顺序将补钠添加剂 Na_2NiO_2 、正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P、粘结剂PVDF按重量比3:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中,经真空搅拌获得均匀的浆料,然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上,经10m烘箱100℃滚动烘烤(滚动带2m/min)、85℃真空烘烤20h后冷压、分切获得含有补钠添加剂 Na_2NiO_2 的正极片;

[0045] (2) 将步骤(1)中的正极片、具有由硬碳:导电剂Super P:CMC:SBR=95:2:1.5:1.5经真空搅拌、涂布、冷压、分切获得的负极片、钠离子电池隔膜卷绕成钠离子电芯;

[0046] (3) 将钠离子电芯装入铝塑膜电池包装中并注入含有1mol/L六氟磷酸钠(NaPF_6)的碳酸乙酯(EC):碳酸甲基乙基酯(EMC):碳酸二乙酯(DEC)=1:1:1(体积比)、含有2wt%碳酸亚乙烯酯(VC)和3wt%1,3-丙烷磺酸内酯(PS)的电解液;在化成阶段,先以0.1C充电至3.4V,再以0.2C充恒流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电截止电流为0.05C,此时, Na_2NiO_2 发生分解释放Na离子,同时部分转变成作为正极活性物质的 NaNiO_2 并释放少量气体。通过抽气的步骤将气体除去,经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0047] 实施例2

[0048] 一种钠离子电池的制备方法,其包括以下步骤:

[0049] (1) 按照先后顺序将补钠添加剂普鲁士蓝 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 、正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P、粘结剂PVDF按重量比3:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中,经搅拌获得均匀的浆料,然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上,经10m烘箱100℃滚动烘烤(滚动带2m/min)、85℃真空烘烤20h后冷压、分切获得含有补钠添加剂 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 的正极片;

[0050] (2) 同实施例1;

[0051] (3) 同实施例1,区别在于,在化成阶段, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 发生分解释放Na离子,同时部分转变成作为正极活性物质的 $\text{NaCoFe}(\text{CN})_6$ 并释放少量气体。通过抽气的步骤将气体除去,经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0052] 实施例3

[0053] 一种钠离子电池的制备方法,其包括以下步骤:

[0054] (1) 在干燥空气中(水分含量低于1%湿度)并避免与铜、橡胶、聚氯乙烯制品接触,避免与皮肤和呼吸道直接接触。按照先后顺序将补钠添加剂叠氮钠 NaN_3 、正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P、粘结剂PVDF按重量比3:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中,经搅拌获得均匀的浆料,然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上,经10m烘箱100℃滚动烘烤(滚动带2m/min)、85℃真空烘烤20h后冷压、分切获得含有叠氮钠 NaN_3 的正极片;

[0055] (2) 同实施例1;

[0056] (3) 同实施例1,区别在于,在化成阶段, NaN_3 发生分解释放Na离子,产生并释放出部分 N_2 ;通过抽气的步骤将气体除去,经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0057] 实施例4

[0058] 一种钠离子电池的制备方法,其包括以下步骤:

[0059] (1) 按照先后顺序将补钠添加剂方酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P、粘结剂PVDF按重量比3:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中,经搅拌获得均匀的浆料,然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上,经10m烘箱100℃滚动烘烤(滚动带2m/min)、85℃真空烘烤20h后冷压、分切获得含有 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 的正极片;

[0060] (2) 同实施例1;

[0061] (3) 同实施例1, 区别在于, 在化成阶段, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 发生分解释放Na离子, 产生并释放出部分 CO_2 ; 通过抽气的步骤将气体除去, 经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0062] 实施例5

[0063] 一种钠离子电池的制备方法, 其包括以下步骤:

[0064] (1) 按照先后顺序将补钠添加剂酰肼钠盐 $\text{Na}_2(\text{CONHNH}_2)_2$ 、正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P(导电碳, SP)、粘结剂PVDF按重量比3:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中, 经搅拌获得均匀的浆料, 然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上, 经10m烘箱 100°C 滚动烘烤(滚动带2m/min)、 85°C 真空烘烤20h后冷压、分切获得含有 $\text{Na}_2(\text{CONHNH}_2)_2$ 的正极片;

[0065] (2) 同实施例1;

[0066] (3) 同实施例1, 区别在于, 在化成阶段, $\text{Na}_2(\text{CONHNH}_2)_2$ 发生分解释放Na离子, 产生并释放出 Co 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 、 C_2H_4 、 NH_3 等化成气体通过抽气的步骤将气体除去, 经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0067] 实施例6

[0068] 一种钠离子电池的制备方法, 其包括以下步骤:

[0069] (1) 按照先后顺序将补钠添加剂 Na_2NiO_2 、 Na_2CoO_2 , 正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P、粘结剂PVDF按重量比1.5:1.5:93:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中, 经真空搅拌获得均匀的浆料, 然后将浆料均匀地涂布铝箔集流体上, 经10m烘箱 100°C 滚动烘烤(滚动带2m/min)、 85°C 真空烘烤20h后冷压、分切获得含有混合补钠添加剂 Na_2NiO_2 和 Na_2CoO_2 的正极片;

[0070] (2) 同实施例1;

[0071] (3) 同实施例1, 区别在于, 在化成阶段, Na_2NiO_2 和 Na_2CoO_2 发生分解释放Na离子, 同时部分转变成作为正极活性物质的 NaNiO_2 和 NaCoO_2 并释放少量气体。通过抽气的步骤将气体除去, 经整形获得正极补钠后的钠离子电池。

[0072] 比较例1

[0073] 和实施例1相比, 区别仅在于: 正极活性物质 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、导电剂Super P(导电碳, SP)、粘结剂PVDF按重量比96:2:2称量100g混合于40g溶剂NMP中, 后续制备成正极片以及电芯和测试方法与实施例1相同。

[0074] 测试例1

[0075] 取实施例1-6和比较例1的钠离子电池, 分别测试其容量, 并分别进行首次充电效率测试及循环性能测试。

[0076] 其中, 首次充电效率的测试方法为: 先以0.1C电流从开路电压充电至4.1V, 再4.1V下恒压充电截止电流为0.01C, 最后放电是以0.2C放电至3.0V, 以放电容量除以充电容量, 得到首次充电效率。测试结果如表1所示。

[0077] 其中, 循环性能测试的方法为: 以0.5C充至4.1V, 再以4.1V恒压充电截止电流为0.02C, 以0.5C放电至3.0V, 以该放电容量作为循环放电容量进行对比。循环放电容量中前三次中的最高放电容量作为100%。测试结果如表1所示。

[0078] 表1实施例1-6和比较例1的钠离子电池的首次充电效率和循环性能测试结果

组别	首次充电效率	前三次最高容量 mAh/g	循环100次容量保持率
实施例1	83.4%	98.6	90.3%
实施例2	81.6%	95.8	88.5%
实施例3	83.8%	98.8	90.2%
实施例4	79.8%	94.9	90.6%
实施例5	82.0%	96.2	89.7%
实施例6	83.5%	99.0	90.5%
比较例1	78.9%	94.0	87.4%

[0079] 从表1的测试结果可以看出：经过对钠离子电池的正极片进行补钠之后，在补钠添加剂的含量仅为3%时，钠离子电池的首次效率得到明显提升，显著降低了其不可逆容量，且循环100个循环后容量保持率也较不加补钠添加剂的高，有效地提升了钠离子电池的容量和寿命。这是因为正极补的钠可以有效替代本来应从正极释放出来的钠，在负极成为SEI膜的组分，实现了首次效率的提高。此外，因为减少了从正极释放出来的钠的消耗，所以对正极的结构稳定性具有良好的保护作用，从而能有效提高钠离子电池的循环性能。本发明钠离子电池的制备方法简单，容易操作，重复性好，成本低廉，且对环境的污染小，适合于工业化生产。

[0081] 以上，对本发明的实施方式进行了说明。但是，本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

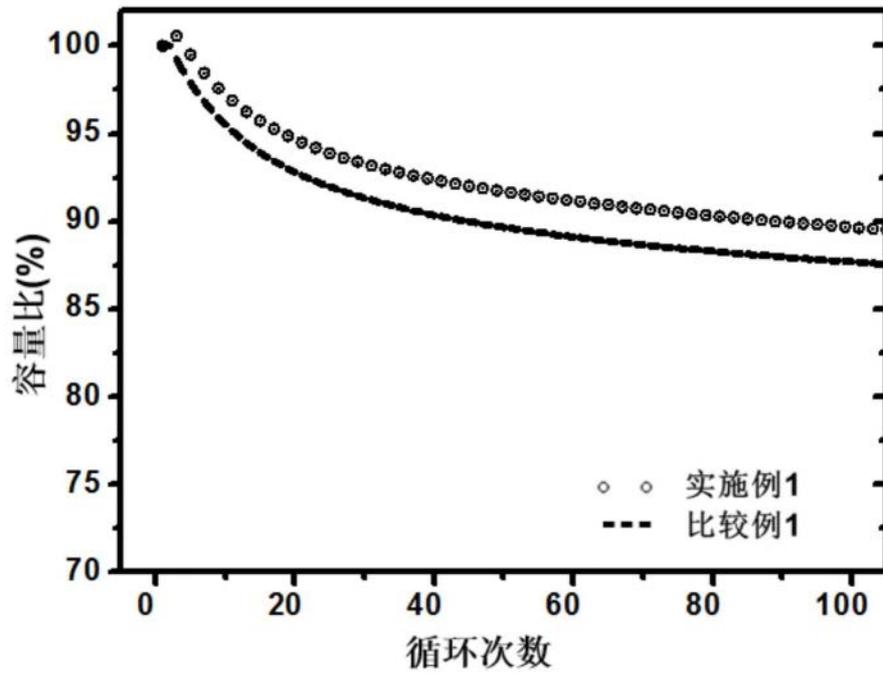


图1