



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116417617 B

(45) 授权公告日 2023.10.24

(21) 申请号 202310609202.5

H01M 4/136 (2010.01)

(22) 申请日 2023.05.26

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116417617 A

(56) 对比文件

CN 114725341 A, 2022.07.08

CN 115642237 A, 2023.01.24

(43) 申请公布日 2023.07.11

CN 112216823 A, 2021.01.12

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

CN 116093292 A, 2023.05.09

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

CN 106058251 A, 2016.10.26

CN 113745507 A, 2021.12.03

(72) 发明人 岳影影

CN 115050934 A, 2022.09.13

CN 115050957 A, 2022.09.13

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

CN 115064676 A, 2022.09.16

CN 115188951 A, 2022.10.14

专利代理师 王宇 刘继富

CN 115939336 A, 2023.04.07

JP 6741177 B1, 2020.08.19

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

审查员 林德伟

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置

(57) 摘要

本申请提供了一种正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置,正极材料包括基体材料 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,聚阴离子材料包括磷酸盐类化合物、NASICON类化合物、焦磷酸盐类化合物或氟化磷酸盐类化合物中的至少一种,基体材料与聚阴离子材料的摩尔比为 $(1-a):a$,其中, $0 < a \leq 0.1$;基于正极材料的质量,碳材料的质量百分含量为 $C\%$, $0.5 \leq C \leq 5$ 。本申请提供的钠离子二次电池中的正极材料满足上述特征,能够提升钠离子二次电池的电化学性能。

1. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料包括基体材料 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,所述基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,所述聚阴离子材料包括磷酸盐类化合物、NASICON类化合物、焦磷酸盐类化合物或氟化磷酸盐类化合物中的至少一种;

所述磷酸盐类化合物包括 NaMPO_4 ,M选自Fe或Mn;所述NASICON类化合物包括 $\text{Na}_x\text{Q}_2(\text{XO}_4)_3$, $1 \leq x \leq 4$,Q包括V、Fe、Ni、Mn或Ti中的至少一种,X包括P、S或Si中的至少一种;所述焦磷酸盐类化合物包括 $\text{Na}_m\text{Z}(\text{PO}_4)_n(\text{P}_2\text{O}_7)_q$, $2 \leq m < 10$, $0 \leq n \leq 4$, $1 \leq q < 10$,Z包括Fe、Mn或Co中的至少一种;所述氟化磷酸盐类化合物包括 NaVPO_4F 或 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-y}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2y}$ 中的至少一种, $0 \leq y \leq 1$;

所述基体材料与所述聚阴离子材料的摩尔比为 $(1-a):a$,其中, $0 < a \leq 0.1$;

基于所述正极材料的质量,所述碳材料的质量百分含量为C%, $0.5 \leq C \leq 5$;

所述基体材料至少部分表面被所述聚阴离子材料和碳材料包覆,所述聚阴离子材料和碳材料对所述基体材料的包覆度 $\geq 50\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料的比表面积为 $\text{BET m}^2/\text{g}$, $0.5 \leq \text{BET} \leq 15$ 。

3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料的粒径 D_{v50} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料的振实密度为 $\rho \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho \geq 0.8$ 。

5. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述聚阴离子材料的 D_{v50} 为 20nm 至 100nm ,所述聚阴离子材料的 D_{v99} 为 20nm 至 200nm 。

6. 一种正极极片,其特征在于,所述正极极片包括权利要求1至5中任一项所述的正极材料。

7. 根据权利要求6所述的正极极片,其特征在于,所述正极极片的压实密度为 $\text{CD g}/\text{cm}^3$, $\text{CD} \geq 1.6$ 。

8. 一种钠离子二次电池,其特征在于,所述钠离子二次电池包括权利要求7所述的正极极片。

9. 一种用电装置,其特征在于,所述用电装置包括权利要求8所述的钠离子二次电池。

正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学技术领域,特别是涉及一种正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置。

背景技术

[0002] 近年来二次电池如钠离子二次电池体系由于具有资源丰富、价格低廉、环境友好以及与锂离子二次电池相近的电化学性质,受到广泛关注,为电化学储能尤其是大规模储能提供了新的选择。

[0003] $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (简称NFSO)材料具有3.8V的高工作电压,是一种理想的钠离子二次电池正极材料。但NFSO材料具有空气敏感性,材料表面易吸水、易被氧化。因此,亟需一种新的基于NFSO的正极材料,以尽可能降低其吸水和被氧化的风险,从而提升钠离子二次电池的电化学性能。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置,以提升钠离子二次电池的电化学性能。具体技术方案如下:

[0005] 本申请的第一方面提供了一种正极材料,其包括基体材料 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,所述基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,所述聚阴离子材料包括磷酸盐类化合物、NASICON类化合物、焦磷酸盐类化合物或氟化磷酸盐类化合物中的至少一种,所述基体材料与所述聚阴离子材料的摩尔比为 $(1-a):a$,其中, $0 < a \leq 0.1$;基于所述正极材料的质量,所述碳材料的质量百分含量为 $C\%$, $0.5 \leq C \leq 5$ 。通过调控正极材料中的基体材料和聚阴离子材料的种类,以及协同调控基体材料与聚阴离子材料的摩尔比、正极材料中碳材料的质量百分含量在本申请范围内,能够使正极材料具有较高的比容量和稳定性,从而提升钠离子二次电池的电化学性能。

[0006] 在本申请的一些实施方案中,所述基体材料至少部分表面被所述聚阴离子材料和碳材料包覆,所述聚阴离子材料和碳材料对所述基体材料的包覆度 $\geq 50\%$,能够使包覆后的NFSO对空气的稳定性越好,NFSO的放电比容量越高。

[0007] 在本申请的一些实施方案中,所述正极材料的比表面积为 $\text{BET m}^2/\text{g}$, $0.5 \leq \text{BET} \leq 15$,能够一方面减少正极材料与空气的接触面积,从而降低正极材料的吸湿性,另一方面可以减少正极材料与电解液的接触面积,减少正极材料与电解液之间的副反应,从而减少钠离子二次电池的产气。

[0008] 在本申请的一些实施方案中,所述正极材料的粒径 D_{v50} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$,有利于正极材料的比容量和倍率性能的发挥,同时有利于提升加工性能,颗粒太小搅拌分散困难,颗粒太大不利于比容量和倍率性能的发挥。

[0009] 在本申请的一些实施方案中,所述正极材料的振实密度为 $\rho \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho \geq 0.8$,能够提升正极材料的压实密度,达到提升钠离子二次电池能量密度的目的。

[0010] 在本申请的一些实施方案中,所述磷酸盐类化合物包括 NaMPO_4 ,M选自Fe或Mn;所述NASICON类化合物包括 $\text{Na}_x\text{Q}_2(\text{XO}_4)_3$, $1 \leq x \leq 4$,Q包括V、Fe、Ni、Mn或Ti中的至少一种,X包括P、S或Si中的至少一种;所述焦磷酸盐类化合物包括 $\text{Na}_m\text{Z}(\text{PO}_4)_n(\text{P}_2\text{O}_7)_q$, $2 \leq m < 10$, $0 \leq n \leq 4$, $1 \leq q < 10$,Z包括Fe、Mn或Co中的至少一种;所述氟化磷酸盐类化合物包括 NaVPO_4F 或 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-y}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2y}$ 中的至少一种, $0 \leq y \leq 1$ 。通过选用上述范围内的磷酸盐类化合物,能够提升基体材料的环境稳定性,还对基体材料在充放电过程中 Na^+ 脱嵌影响较小。通过选用上述范围内的NASICON类化合物,不但具有提升基体材料的环境稳定性的作用,而且对基体材料的离子电导率影响较小,同时还可以提升基体材料的热稳定性。通过选用上述范围内的焦磷酸盐类化合物,不但可以提升基体材料的环境稳定性,还可以提升正极材料的循环性能和热稳定性。通过选用上述范围内的氟化磷酸盐类化合物,不仅可以提升基体材料对空气的稳定性,还对基体材料的能量密度影响较小。

[0011] 在本申请的一些实施方案中,所述聚阴离子材料的Dv50为20nm至100nm,所述聚阴离子材料的Dv99为20nm至200nm。通过调控聚阴离子材料的Dv50及Dv99在本申请范围内,能够缩短 Na^+ 和电子的迁移路径,从而提升充放电速度;而且有利于聚阴离子材料自身电化学性能以及NFSO的电化学性能的发挥,并且聚阴离子材料形成的聚阴离子材料层可以在更薄的同时,对NFSO仍具有高的包覆程度。

[0012] 本申请的第二方面提供了一种正极极片,其包括前述任一实施方案中的正极材料。因此,本申请提供的正极极片具有良好的电子导电性和离子导电性。

[0013] 在本申请的一些实施方案中,所述正极极片的压实密度为 CD g/cm^3 , $\text{CD} \geq 1.6$ 。通过调控正极极片的压实密度在本申请范围内,有利于得到具有高能量密度的钠离子二次电池。

[0014] 本申请的第三方面提供了一种钠离子二次电池,其包括前述任一实施方案中的正极极片。因此,本申请提供的钠离子二次电池具有良好的电化学性能。

[0015] 本申请的第四方面提供了一种用电装置,其包括前述任一实施方案中的钠离子二次电池。因此,本申请提供的用电装置具有良好的使用性能。

[0016] 本申请有益效果:

[0017] 本申请提供了一种正极材料、正极极片、钠离子二次电池和用电装置,正极材料包括基体材料 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,聚阴离子材料包括磷酸盐类化合物、NASICON类化合物、焦磷酸盐类化合物或氟化磷酸盐类化合物中的至少一种,基体材料与聚阴离子材料的摩尔比为 $(1-a):a$,其中, $0 < a \leq 0.1$;基于正极材料的质量,碳材料的质量百分含量为 $C\%$, $0.5 \leq C \leq 5$ 。通过调控正极材料中的基体材料和聚阴离子材料的种类,以及协同调控基体材料与聚阴离子材料的摩尔比、正极材料中碳材料的质量百分含量在本申请范围内,能够使正极材料具有较高的比容量和稳定性,从而提升钠离子二次电池的电化学性能。

[0018] 当然,实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

具体实施方式

[0019] 下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例

例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员基于本申请所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0020] 本申请的第一方面提供了一种正极材料,其包括基体材料 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (即NFSO),基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,聚阴离子材料包括磷酸盐类化合物、NASICON类化合物、焦磷酸盐类化合物或氟化磷酸盐类化合物中的至少一种,基体材料与聚阴离子材料的摩尔比为 $(1-a):a$,其中, $0 < a \leq 0.1$;基于正极材料的质量,碳材料的质量百分含量为 $C\%$, $0.5 \leq C \leq 5$ 。具体地,基体材料与聚阴离子材料的摩尔比可以为 $0.99:0.01$ 、 $0.97:0.03$ 、 $0.95:0.05$ 、 $0.93:0.07$ 、 $0.91:0.09$ 、 $0.9:0.1$ 或为上述任意两个数值组成的范围。碳材料的质量百分含量 $C\%$ 可以为 0.5% 、 0.7% 、 0.9% 、 1% 、 1.5% 、 1.7% 、 1.9% 、 2% 、 2.5% 、 2.7% 、 2.9% 、 3% 、 3.5% 、 3.7% 、 3.9% 、 4% 、 4.5% 、 4.7% 、 4.9% 、 5% 或为上述任意两个数值组成的范围。不限于任何理论,当基体材料与聚阴离子材料的摩尔比过小时(例如小于 $0.9:0.1$),会影响钠离子二次电池的能量密度;当基体材料与聚阴离子材料的摩尔比过大时(例如大于 $0.99:0.01$),聚阴离子材料不能有效地包覆基体材料,不能有效隔绝基体材料与空气,不能提升基体材料的稳定性。当碳材料的质量百分含量过小时(例如小于 0.5%),会影响NFSO的电子导电性;当碳材料的质量百分含量过大时(例如大于 5%),由于碳材料本身是非活性的,不能进行 Na^+ 的脱出和嵌入,因而会影响NFSO的比容量。通过协同调控基体材料与聚阴离子材料的摩尔比以及碳材料的质量百分含量在本申请范围内,不仅能够有效隔绝基体材料与空气,从而提高钠离子二次电池的电化学性能,还能够使NFSO具有较好的电子导电性,有利于NFSO的比容量发挥。

[0021] 本申请的正极材料,其中的基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,一方面是由于聚阴离子材料也是一种钠离子二次电池正极材料,具有电子导电性和离子导电性,对NFSO的电子导电性和离子导电性影响较小,并且能使NFSO与空气的隔绝效果更好,因而具有更好的空气稳定性。另一方面,由于聚阴离子材料可以进行 Na^+ 脱嵌,可以作为正极材料发挥活性材料的作用,对NFSO的比容量发挥的影响较低。并且,基体材料的表面具有碳材料时,能够提升正极材料的电子导电性,通过聚阴离子材料和碳材料的协同作用,有利于NFSO电化学性能的发挥。

[0022] 基于上述研究发现,本申请提供的正极材料中,正极材料包括基体材料,基体材料的表面具有聚阴离子材料和碳材料,且协同调控基体材料与聚阴离子材料的摩尔比、正极材料中碳材料的质量百分含量在本申请范围内,能够使正极材料具有较高的比容量和稳定性,从而提升钠离子二次电池的电化学性能。

[0023] 在本申请的一些实施方案中,基体材料至少部分表面被聚阴离子材料和碳材料包覆,聚阴离子材料和碳材料对基体材料的包覆度 $\geq 50\%$ 。示例性地,聚阴离子材料和碳材料对基体材料的包覆度可以为 50% 、 55% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 、 90% 、 95% 、 100% 或为上述任意两个数值组成的范围。基体材料可以是部分表面存在聚阴离子材料和碳材料,也可以是全部表面存在聚阴离子材料和碳材料。通过调控聚阴离子材料和碳材料对基体材料的包覆度在本申请范围内,能够使NFSO与空气接触的面积相对较小,从而包覆后的NFSO对空气的稳定性越好,NFSO在空气中存放的吸湿性越小,溶解的NFSO越少,NFSO的放电比容量越高。

[0024] 在本申请的一些实施方案中,正极材料的比表面积为 $\text{BET m}^2/\text{g}$, $0.5 \leq \text{BET} \leq 15$ 。示

例性地,BET可以为0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15或为上述任意两个数值组成的范围。通过调控BET的值在本申请范围内,能够一方面减少正极材料与空气的接触面积,从而降低正极材料的吸湿性,另一方面可以减少正极材料与电解液的接触面积,减少正极材料与电解液之间的副反应,从而减少钠离子二次电池的产气。

[0025] 在本申请的一些实施方案中,正极材料的粒径 D_{v50} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。示例性地,正极材料的粒径 D_{v50} 可以为 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 或为上述任意两个数值组成的范围。通过调控正极材料的粒径 D_{v50} 的值在本申请范围内,有利于正极材料的比容量和倍率性能的发挥,同时有利于提升加工性能,颗粒太小搅拌分散困难,颗粒太大不利于比容量和倍率性能的发挥。

[0026] 在本申请中, D_{v50} 表示在材料的体积基准的粒度分布中,从小粒径测起,到达体积累积50%的粒径。

[0027] 在本申请的一些实施方案中,正极材料的振实密度为 $\rho\text{ g/cm}^3$, $\rho\geq 0.8$ 。示例性地, ρ 可以为0.8、0.9、1、1.2或为上述任意两个数值组成的范围。在本申请的一些实施方案中, $0.9\leq\rho\leq 1.2$ 。通过调控正极材料的振实密度的值在本申请范围内,能够提升正极材料的压实密度,达到提升钠离子二次电池能量密度的目的。

[0028] 在本申请的一些实施方案中,磷酸盐类化合物包括 NaMPO_4 ,M选自Fe或Mn;NASICON类化合物包括 $\text{Na}_x\text{Q}_2(\text{XO}_4)_3$, $1\leq x\leq 4$,Q包括V、Fe、Ni、Mn或Ti中的至少一种,X包括P、S或Si中的至少一种;焦磷酸盐类化合物包括 $\text{Na}_m\text{Z}(\text{PO}_4)_n(\text{P}_2\text{O}_7)_q$, $2\leq m<10$, $0\leq n\leq 4$, $1\leq q<10$,Z包括Fe、Mn或Co中的至少一种;氟化磷酸盐类化合物包括 NaVPO_4F 或 $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-y}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2y}$ 中的至少一种, $0\leq y\leq 1$ 。通过选用上述范围内的磷酸盐类化合物,能够提升基体材料的环境稳定性,还对基体材料在充放电过程中 Na^+ 脱嵌影响较小。通过选用上述范围内的NASICON类化合物,NASICON类化合物即钠的快离子导体,这类化合物具有开放的三维骨架结构、高的离子电导率和良好的热稳定性,不但具有提升基体材料的环境稳定性的作用,而且对基体材料的离子电导率影响较小,同时还可以提升基体材料的热稳定性。通过选用上述范围内的焦磷酸盐类化合物,焦磷酸盐类化合物具有良好的结构稳定性、热稳定性和快的钠离子流动性,不但可以提升基体材料的环境稳定性,还可以提升正极材料的循环性能和热稳定性。通过选用上述范围内的氟化磷酸盐类化合物,氟化磷酸盐类化合物具有良好的空气稳定性,在材料中因引入电负性较强的F通常被用来取代 PO_4^{3-} 中的O以增强其诱导效应从而提高电压,因此,具有较高的电压平台。基体材料的表面具有氟化磷酸盐类化合物时,不仅可以提升基体材料对空气的稳定性,还对基体材料的能量密度影响较小。

[0029] 在本申请的一些实施方案中,聚阴离子材料的 D_{v50} 为20nm至100nm,聚阴离子材料的 D_{v99} 为20nm至200nm。通过调控聚阴离子材料的 D_{v50} 及 D_{v99} 在本申请范围内,能够缩短 Na^+ 和电子的迁移路径,从而提升充放电速度;而且有利于聚阴离子材料自身电化学性能以及NFSO的电化学性能的发挥,并且聚阴离子材料形成的聚阴离子材料层可以在更薄的同时,对NFSO仍具有高的包覆程度。

[0030] 本申请中, D_{v99} 是指在材料的体积基准的粒度分布中,从小粒径测起,到达体积累积99%的粒径。

[0031] 本申请对正极材料的制备方法没有特别限制,示例性地,正极材料的制备方法可以包括但不限于以下步骤:按照 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量比将原料加入去离子水中,形成溶

液,向溶液中加入抗氧化剂和碳源,然后搅拌,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器对前驱体溶液进行喷雾干燥,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体煅烧、破碎、筛分,得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -碳复合材料;按照聚阴离子材料的化学计量比称取原料,将称好的原料进行混合,混合完成后进行干燥、烧结、破碎、筛分,得到聚阴离子材料;将上述 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -碳复合材料和上述聚阴离子材料按照一定摩尔比混合,随后进行机械混合,得到正极材料。本申请对碳源没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,碳源可以为乙炔黑。本申请对抗氧化剂没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,抗氧化剂可以为抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

[0032] 通常情况下,可以通过调控基体材料与聚阴离子材料的机械混合时间来调控正极材料的比表面积和包覆度,例如,增加机械混合时间,比表面积减小;减少机械混合时间,比表面积增大;增加机械混合时间,包覆度增大;减少机械混合时间,包覆度减小。可以通过改变喷雾干燥器的进口温度和/或进料速度来调控正极材料的粒径 D_{v50} ,例如,增加进口温度,正极材料的粒径 D_{v50} 增大;减少进口温度,正极材料的粒径 D_{v50} 减小;增加进料速度,正极材料的粒径 D_{v50} 增大,颗粒内部松散,振实密度减小;减少进料速度,正极材料的粒径 D_{v50} 减小,颗粒内部较致密,振实密度增大。

[0033] 本申请对调控聚阴离子材料粒径的方法没有特别限制,只要能实现本申请目的即可,例如,聚阴离子材料的粒径通常随烧结温度升高而增大,因此可以通过调控烧结温度来调控聚阴离子材料的粒径,并通过过筛来获取具有不同平均粒径的聚阴离子材料。

[0034] 正极极片的压实密度通常随冷压压力增大而增加,本申请中可以通过调整正极极片制备过程的冷压压力来调整正极极片的压实密度。

[0035] 本申请的第二方面提供了一种正极极片,其包括前述任一实施方案中的正极材料。因此,本申请提供的正极极片具有良好的电子导电性和离子导电性。

[0036] 在本申请的一些实施方案中,正极极片的压实密度为 $CD \text{ g/cm}^3$, $CD \geq 1.6$ 。示例性地, CD 可以为1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2或为上述任意两个数值组成的范围。在本申请的一些实施方案中, $1.7 \leq CD \leq 1.9$ 。通过调控正极极片的压实密度在本申请范围内,有利于得到具有高能量密度的钠离子二次电池。

[0037] 在本申请中,正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上的正极材料层。上述“设置于正极集流体至少一个表面上的正极材料层”是指正极材料层可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上,也可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明,这里的“表面”可以是正极集流体的全部区域,也可以是正极集流体的部分区域,本申请没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。

[0038] 本申请对正极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体(例如铝碳复合集流体)等。

[0039] 正极材料层还包括导电剂和粘结剂,本申请对导电剂和粘结剂的种类没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,粘结剂可以包括但不限于聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚苯乙烯丁二烯共聚物(丁苯橡胶)、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾、羟甲基纤维素钠或羟甲基纤维素钾中的一种或多种。导电剂可以包括但不限于导电炭黑(Super P)、碳纳米管(CNTs)、碳纤维、鳞片石墨、科琴黑、石墨烯、金属材料或导电聚合物中的至少一种。上述碳纳米管可

以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维(VGCF)和/或纳米碳纤维。上述金属材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维,具体地,金属可以包括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。上述导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。本申请对正极材料层中正极材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要选择,只要能够实现本申请目的即可。

[0040] 本申请对正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,正极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$,正极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。本申请对正积极片的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,正积极片的厚度为 $36\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 。

[0041] 任选地,正积极片还可以包含导电层,导电层位于正极集流体和正极材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制,可以是本领域常用的导电层。导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制,例如,可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。

[0042] 本申请的第三方面提供了一种钠离子二次电池,其包括前述任一实施方案中的正积极片。因此,本申请提供的钠离子二次电池具有良好的电化学性能。

[0043] 在本申请中,钠离子二次电池还包括负积极片,负积极片可以是包含负极集流体及设置于负极集流体的至少一个表面上的负极材料层。本申请对负极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。本申请中的负极材料层包括负极活性材料、导电剂和增稠剂。本申请的负极活性材料可以包括金属氧化物、金属硫化物、金属磷化物、Sb基负极材料、硬碳、软碳及金属钠等中的至少一种。上述金属氧化物可以包括氧化钴、氧化铁、氧化镍或氧化铜中的至少一种;上述金属硫化物可以包括二硫化钨、二硫化钼或二硫化锡中的至少一种;上述金属磷化物可以包括磷化锂或磷化钠中的至少一种;上述Sb基负极材料可以包括Sb-C复合材料、NiSb合金、 Sb_2O_3 或 Sb_2O_4 中的至少一种。在本申请中,对负极集流体和负极材料层的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,负极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,负极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。在本申请中,对负积极片的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,负积极片的厚度为 $36\mu\text{m}$ 至 $250\mu\text{m}$ 。

[0044] 在本申请中,钠离子二次电池还包括隔离膜,用以分隔正积极片和负积极片,防止钠离子二次电池内部短路,允许电解质离子自由通过,且不影响电化学充放电过程的进行。本申请对隔离膜没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,隔离膜的材料可以包括但不限于聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)为主的聚烯烃(PO)类、聚酯(例如,聚对苯二甲酸二乙酯(PET)膜)、纤维素、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺(PA)、氨纶或芳纶中的至少一种;隔离膜的类型可以包括织造膜、非织造膜、微孔膜、复合膜、碾压膜或纺丝膜中的至少一种。

[0045] 例如,隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜,基材层的材料可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。任选地,可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地,基材层的至少一个表面上设置有表面处理层,表面处理层可以是聚合物层或无机物层,也可以是混合聚合物与无机物所形成的

层。例如,无机物层包括无机颗粒和粘结剂,所述无机颗粒没有特别限制,例如可以包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制,例如可以是上述粘结剂中的至少一种。聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚或聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0046] 在本申请中,钠离子二次电池还包括电解液,电解液包括钠盐和非水溶剂。钠盐可以包括 NaPF_6 、 NaOTf 、 NaFSI 、 NaTFSI 、 NaBF_4 、 NaBOB 、 NaDFOB 或 NaClO_4 的至少一种。本申请对钠盐在电解液中的浓度没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可。例如,钠盐在电解液中的浓度为 0.9mol/L 至 1.5mol/L ,示例性地,钠盐在电解液中的浓度可以为 0.9mol/L 、 1.0mol/L 、 1.1mol/L 、 1.3mol/L 、 1.5mol/L 或为上述任意两个数值组成的范围。本申请对非水溶剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或氟代碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)或碳酸甲乙酯(MEC)中的至少一种。上述环状碳酸酯可以包括但不限于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)或碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)中的至少一种。氟代碳酸酯化合物可以包括但不限于氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的至少一种。上述羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1-乙氧基-1-甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三辛酯中的至少一种。

[0047] 本申请的钠离子二次电池还包括包装袋,用于容纳正极极片、隔离膜、负极极片和电解液,以及钠离子二次电池中本领域已知的其它部件,本申请对上述其它部件不做限定。本申请对包装袋没有特别限制,可以为本领域公知的包装袋,只要能够实现本申请目的即可。

[0048] 本申请的钠离子二次电池的制备过程为本领域技术人员所熟知的,本申请没有特别的限制,例如,可以包括但不限于以下步骤:将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠,并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件,将电极组件放入包装袋内,将电解液注入包装袋并封口,得到钠离子二次电池;或者,将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠,然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件,将电极组件置入包装袋内,将电解液注入包装袋并封口,得到钠离子二次电池。此外,也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于包装袋中,从而防止钠离子二次电池内部的压力上升、过

充放电。

[0049] 本申请的第四方面提供了一种用电装置,其包括前述任一实施方案中的钠离子二次电池。因此,本申请提供的用电装置具有良好的使用性能。

[0050] 本申请的用电装置没有特别限定,其可以是用于现有技术中已知的任何用电装置。在一些实施例中,用电装置可以包括,但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和钠离子电容器等。

实施例

[0051] 以下,举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外,只要无特别说明,“份”、“%”为质量基准。

[0052] 测试方法和设备:

[0053] 比表面积的测试:

[0054] 按照国家标准《气体吸附BET法测定固态物质比表面积》(GB/T 19587-2017),使用比表面积分析仪(型号为Tristar II 3020M),通过氮吸附或脱附法对各实施例和对比例所述的原始状态的正极材料进行比表面积测试。

[0055] 包覆度的测试:

[0056] 利用离子抛光机(型号为日本电子-IB-09010CP)切割各实施例和对比例所述的原始状态的正极极片,得到断面。利用扫描电子显微镜(SEM,型号为蔡司Sigma02-33)以合适的放大倍数(例如1000倍至30000倍)观察上述断面,利用Image J软件识别出基体材料的周长 L_1 ,同时识别出未包覆区域的总周长 L_2 ,包覆度 $M=1-L_2/L_1$ 。

[0057] 正极材料粒径的测试:

[0058] 按照国家标准《粒度分布 激光衍射法》(GB/T19077-2016),使用马尔文粒度测试仪对原始状态的正极材料进行粒径分布测试,得到正极材料的中值粒径 $Dv50$ 。

[0059] 聚阴离子材料粒径的测试:

[0060] 按照国家标准《粒度分布 激光衍射法》(GB/T19077-2016),使用马尔文粒度测试仪对聚阴离子材料进行粒径分布测试,得到聚阴离子材料的粒径 $Dv50$ 和 $Dv99$ 。

[0061] 振实密度的测试:

[0062] 称量50g正极材料粉末,全部装到量筒里,然后将装有粉末的量筒固定到仪器上振动,振动结束后根据粉末表面的高度目测体积,然后计算振实密度。测试所用设备为丹东百特BT-301。

[0063] 压实密度的测试:

[0064] 正极极片的压实密度=单位面积正极材料层质量(g/mm^2)/正极材料层厚度(mm)。将放电后的待测试钠离子二次电池进行拆解,然后取出正极极片,将正极极片浸泡在DMC(碳酸二甲酯)中30min,去除正极极片表面的电解液及副产物,然后在通风橱中干燥4小时,温度 $25^\circ C$,取出干燥后的正极极片,通过万分尺测量正极极片中正极材料层的厚度,再将正

极极片冲切取得面积为 1540.25mm^2 的小圆片,通过天平称量小圆片的质量 m_1 ,再称量相同面积小圆片的集流体质量 m_2 ,计算得到正极材料的重量为: $m_1 - m_2$,然后根据以上公式计算正极极片的压实密度。

[0065] 比容量的测试:

[0066] 在 25°C 、湿度 $\leq\text{RH}2\%$ 的干燥房中,将各实施例和对比例所述的不同状态的正极材料、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照质量比 $80:10:10$ 进行混合,加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;将上述正极浆料涂覆于厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铝箔(正极集流体)上,随后进行烘干冷压;然后冲切成直径为 14mm 的小圆片用作正极极片。以钠片作为负极极片,采用 $12\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离膜,以 1mol/L 的 NaPF_6 与碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯(EC/PC,体积比 $1:1$)的混合液作为电解液,组装成扣式半电池。

[0067] 在蓝电电池测试系统(LAND CT2001A)上,对半电池进行充放电测试。采用 2.0V 至 4.2V 的工作电压区间,电流密度为 10mA/g 进行充放电测试,记录首次放电比容量。

[0068] 测试原始状态的正极材料的放电比容量记为 C_1 ,测试A2状态的正极材料的放电比容量记为 C_2 。

[0069] 实施例1

[0070] <正极材料的制备>

[0071] 按照 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量比将原料无水 Na_2SO_4 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 在溶液中的质量百分含量为 3%)和乙炔黑(乙炔黑与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比为 $2:98$),在室温下以 1500r/min 的速度搅拌 6h ,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为 180°C ,出口温度为 80°C ,进料速度为 350mL/h ,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下 350°C 煅烧 24h ,破碎、筛分,即得到 D_{v50} 为 $4.2\mu\text{m}$ 的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -碳复合材料($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$)。

[0072] 按照 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)的化学计量比称取原料 Na_2CO_3 、 NH_4VO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,将称好的原料放入球磨罐中,在行星式球磨机中进行湿法球磨(球磨介质为丙酮),球磨转速设置为 300r/min ,球磨时间 3h ,球磨完成后放入真空干燥箱中在 60°C 下烘干,接着在充满氮气的真空管式炉中进行烧结,首先升温至 350°C ,烧结 4h ,然后升温至 800°C ,烧结 8h ,随后破碎、筛分,即得到NVP聚阴离子材料,NVP聚阴离子材料的 D_{v50} 为 30nm ,NVP聚阴离子材料的 D_{v99} 为 200nm 。

[0073] 将上述 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和上述NVP聚阴离子材料按照摩尔比 $0.95:0.05$ 混合,以 1200rpm 的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合 60min ,得到表面具有NVP聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径 D_{v50} 如表1所示。此时的材料记为原始状态。

[0074] 取 10g 上述原始状态的材料平铺于 100cm^2 的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度 25°C 、RH 50% 的湿度箱中 10 天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0075] <正极极片的制备>

[0076] 在 25°C 、湿度 $\leq\text{RH}2\%$ 的干燥房中,将上述原始状态的正极材料、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照质量比 $80:10:10$ 进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌混合,使其形成固含量为 68% 的正极浆料;利用刮刀在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铝箔上涂覆 $100\mu\text{m}$ 的涂层,随后在 70°C 下干燥 12h ,随后冷压;冷压压力为 50T ;然后冲切成直径为 14mm 的小圆片用作原始状态的正极极片。

[0077] 在25℃、湿度≤RH2%的干燥房中,将上述A2状态的正极材料、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照质量比80:10:10进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,充分搅拌均匀,使其形成固含量为68%的正极浆料;利用刮刀在厚度为10μm的铝箔上涂覆100μm的涂层,随后在70℃下干燥12h,随后冷压,冷压压力为50T;然后冲切成直径为14mm的小圆片用作A2状态的正极极片。

[0078] <负极极片的制备>

[0079] 将钠片冲成直径为14mm的小圆片作为负极极片。

[0080] <电解液的制备>

[0081] 在25℃、湿度≤RH2%的干燥房中,将非水溶剂碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯按体积比1:1混合,然后向非水溶剂中加入NaPF₆溶解并混合均匀,得到电解液。其中,NaPF₆的摩尔浓度为1mol/L。

[0082] <隔离膜的制备>

[0083] 采用厚度为12μm的多孔聚乙烯薄膜(Celgard公司提供)。

[0084] <钠离子扣式半电池的制备>

[0085] 按照负极极片、隔离膜、原始状态的正极极片的顺序,在手套箱中组装成扣式半电池,记为原始状态的扣式半电池。

[0086] 按照负极极片、隔离膜、A2状态的正极极片的顺序,在手套箱中组装成扣式半电池,记为A2状态的扣式半电池。

[0087] 实施例2

[0088] 除了<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0089] <正极材料的制备>

[0090] 按照Na₂Fe₂(SO₄)₃的化学计量比将原料无水Na₂SO₄与FeSO₄·7H₂O溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入C₆H₈O₆(C₆H₈O₆在溶液中的质量百分含量为3%)和乙炔黑(乙炔黑与Na₂Fe₂(SO₄)₃的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2μm的Na₂Fe₂(SO₄)₃-碳复合材料(Na₂Fe₂(SO₄)₃/C)。

[0091] 按照Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇(N₄FPP)的化学计量比称取原料FePO₄和去除结晶水的Na₃PO₄,将称好的原料放入球磨罐中,在行星式球磨机中进行湿法球磨(球磨介质为丙酮),球磨转速设置为300r/min,球磨时间3h,球磨完成后放入真空干燥箱中在60℃下烘干,接着在充满氮气的真空管式炉中进行烧结,烧结温度为500℃,烧结10h,随后破碎、筛分,即得到N₄FPP聚阴离子材料,N₄FPP聚阴离子材料的Dv50为30nm,N₄FPP聚阴离子材料的Dv99为200nm。

[0092] 将上述Na₂Fe₂(SO₄)₃/C和上述N₄FPP按照摩尔比0.95:0.05混合,以1200rpm的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合60min,然后在300℃烧结2h,得到表面具有N₄FPP聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径Dv50如表1所示。此时的材料记为原始状态。

[0093] 取10g上述原始状态的材料平铺于100cm²的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0094] 实施例3

[0095] 除了<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0096] <正极材料的制备>

[0097] 按照 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量比将原料无水 Na_2SO_4 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 在溶液中的质量百分含量为3%) 和乙炔黑(乙炔黑与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2 μm 的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -碳复合材料($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$)。

[0098] 按照 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (N_3FPP)的化学计量比称取原料 FePO_4 和去除结晶水的 Na_3PO_4 ,将称好的原料放入球磨罐中,在行星式球磨机中进行湿法球磨(球磨介质为丙酮),球磨转速设置为300r/min,球磨时间3h,球磨完成后放入真空干燥箱中在60℃下烘干,接着在充满氮气的真空管式炉中进行烧结,烧结温度为500℃,烧结24h,随后破碎、筛分,即得到 N_3FPP 聚阴离子材料, N_3FPP 聚阴离子材料的Dv50为30nm, N_3FPP 聚阴离子材料的Dv99为200nm。

[0099] 将上述 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和上述 N_3FPP 聚阴离子按照摩尔比0.95:0.05混合,以1200rpm的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合60min,得到表面具有 N_3FPP 聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径Dv50如表1所示。此时的材料记为原始状态。

[0100] 取10g上述原始状态的材料平铺于100 cm^2 的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0101] 实施例4

[0102] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的摩尔比调整为0.99:0.01以外,其余与实施例2相同。

[0103] 实施例5

[0104] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的摩尔比调整为0.9:0.1以外,其余与实施例2相同。

[0105] 实施例6

[0106] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的机械混合时间调整为20min从而如表1调整BET和包覆度等参数以外,其余与实施例2相同。

[0107] 实施例7

[0108] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的机械混合时间调整为100min从而如表1调整BET和包覆度等参数以外,其余与实施例2相同。

[0109] 实施例8

[0110] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的机械混合时间调整为30min从而如表1调整BET和包覆度等参数以外,其余与实施例2相同。

[0111] 实施例9

[0112] 除了在<正极材料的制备>中,将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的机械混合时间调整为10min从而如表1调整BET和包覆度等参数以外,其余与实施例2相同。

[0113] 实施例10

[0114] 除了在<正极材料的制备>中,利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置

进口温度为160℃,进料速度调整为180mL/h,从而调整正极材料的粒径Dv50以外,其余与实施例2相同。

[0115] 实施例11

[0116] 除了在<正极材料的制备>中,将乙炔黑与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比调整为0.5:99.5以外,其余与实施例2相同。

[0117] 实施例12

[0118] 除了在<正极材料的制备>中,将乙炔黑与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比调整为5:95以外,其余与实施例2相同。

[0119] 实施例13

[0120] 除了在<正极材料的制备>中,设置进口温度为200℃,并将 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和 N_4FPP 的机械混合时间调整为120min从而如表1调整BET以外,其余与实施例2相同。

[0121] 实施例14

[0122] 除了在<正极材料的制备>中,将进料速度调整为200mL/h以外,其余与实施例2相同。

[0123] 实施例15

[0124] 除了在<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0125] <正极材料的制备>

[0126] 按照 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量比将原料无水 Na_2SO_4 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 在溶液中的质量百分含量为3%)和乙炔黑(乙炔黑与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2 μm 的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -碳复合材料($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$)。

[0127] 使用离子交换法制备 NaMnPO_4 ,在 K_2HPO_4 溶液中,加入 MnSO_4 溶液,保持温度70℃,48h后过滤获得前驱体 $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;将前驱体 $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与过量的 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 混合得到混合物,将混合物以10℃/min的速率加热至200℃,并在该温度下烧结15h,然后冷却至室温,用水洗涤掉未反应的盐类得到固体产物;最后,将固体产物用少量乙醇洗涤,过滤并在空气中干燥5h,得到 NaMnPO_4 聚阴离子材料, NaMnPO_4 聚阴离子材料的Dv50为30nm, NaMnPO_4 聚阴离子材料的Dv99为200nm。

[0128] 将上述 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 和上述 NaMnPO_4 按照摩尔比0.95:0.05混合,以1200rpm的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合60min,然后在300℃烧结2h,得到表面具有 NaMnPO_4 聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径Dv50如表1所示。此时的材料记为原始状态。

[0129] 取10g上述原始状态的材料平铺于100cm²的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0130] 实施例16

[0131] 除了在<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0132] <正极材料的制备>

[0133] 按照 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学计量比将原料无水 Na_2SO_4 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入去离子

水中,形成溶液,并向溶液中加入 $C_6H_8O_6$ ($C_6H_8O_6$ 在溶液中的质量百分含量为3%)和乙炔黑(乙炔黑与 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2 μ m的 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ -碳复合材料($Na_2Fe_2(SO_4)_3/C$)。

[0134] 按照 $Na_2FeP_2O_7$ 的化学计量比称取原料 $NaHCO_3$ 、 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ (化学计量比为2:1:2),采用常规固相合成法合成起始插入化合物 $Na_2FeP_2O_7$ 。采用Cr-SS不锈钢球磨介质和容器,在丙酮介质中湿式行星球磨3h(转速为400rpm),得到混合物。真空干燥后,将混合物在玛瑙灰浆中研磨,压制成圆柱形颗粒(直径为12mm),并在管式炉内以稳定的Ar/ H_2 (体积比为95:5)气氛在600℃(升温速率为10℃/min)下退火12h,以保持还原气氛,之后冷却至室温,最后筛分得到纯相的 $Na_2FeP_2O_7$ 聚阴离子材料, $Na_2FeP_2O_7$ 聚阴离子材料的Dv50为30nm, $Na_2FeP_2O_7$ 聚阴离子材料的Dv99为200nm。

[0135] 将上述 $Na_2Fe_2(SO_4)_3/C$ 和上述 $Na_2FeP_2O_7$ 按照摩尔比0.95:0.05混合,以1200rpm的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合60min,然后在300℃烧结2h,得到表面具有 $Na_2FeP_2O_7$ 聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径Dv50如表1所示。此时的材料记为原始状态。

[0136] 取10g上述原始状态的材料平铺于100cm²的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0137] 实施例17

[0138] 除了<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0139] <正极材料的制备>

[0140] 按照 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 的化学计量比将原料无水 Na_2SO_4 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入 $C_6H_8O_6$ ($C_6H_8O_6$ 在溶液中的质量百分含量为3%)和乙炔黑(乙炔黑与 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ 的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2 μ m的 $Na_2Fe_2(SO_4)_3$ -碳复合材料($Na_2Fe_2(SO_4)_3/C$)。

[0141] 将1.0mol阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(简称CTAB,分子式为 $CH_3(CH_2)_{15}NBr(CH_3)_3$)与纯乙醇和去离子水(体积比12:1)一起加入玻璃瓶中。将该溶液搅拌90min以形成胶束。然后加入氟化钠,再加入草酸二水合物($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)和氧化钒(V_2O_5)。草酸的加入起还原剂作用,使 V^{5+} 还原为 V^{3+} 。将溶液搅拌30min。然后将 $NH_4H_2PO_4 \cdot V_2O_5$ (摩尔比2:1)加入溶液中。将绿色溶液在室温下再磁化搅拌24h,形成前驱体的均匀混合物。然后使用旋转蒸发仪(型号为Heidolph Hei-VAP Expert Control ML/G3)蒸发溶剂。研磨干燥的绿色固体,然后在780℃的管状炉(型号为Carbolite Limited,UK)中在氩气气氛下煅烧6h,最后筛分得到 $NaVPO_4F$ 聚阴离子材料, $NaVPO_4F$ 聚阴离子材料的Dv50为30nm, $NaVPO_4F$ 聚阴离子材料的Dv99为200nm。

[0142] 将上述 $Na_2Fe_2(SO_4)_3/C$ 和上述 $NaVPO_4F$ 按照摩尔比0.95:0.05混合,以1200rpm的速度通过三维振动式球磨机进行机械混合60min,然后在300℃烧结2h,得到表面具有 $NaVPO_4F$ 聚阴离子材料和碳材料的正极材料,正极材料的粒径Dv50如表1所示。此时的材料记为原始

状态。

[0143] 取10g上述原始状态的材料平铺于100cm²的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0144] 实施例18

[0145] 除了在<正极材料的制备>中,将进料速度调整为450mL/h以外,其余与实施例2相同。

[0146] 实施例19

[0147] 除了在<正极极片的制备>中,通过调整冷压压力为45T从而如表1调整正极极片的压实密度以外,其余与实施例1相同。

[0148] 对比例1

[0149] 除了在<正极材料的制备>与实施例1不同以外,其余与实施例1相同。

[0150] <正极材料的制备>

[0151] 按照Na₂Fe₂(SO₄)₃的化学计量比将原料无水Na₂SO₄与FeSO₄·7H₂O溶液加入去离子水中,形成溶液,并向溶液中加入C₆H₈O₆(C₆H₈O₆在溶液中的质量百分含量为3%)和乙炔黑(乙炔黑与Na₂Fe₂(SO₄)₃的质量比为2:98),在室温下以1500r/min的速度搅拌6h,得到前驱体溶液。利用喷雾干燥器将前驱体溶液进行喷雾干燥,设置进口温度为180℃,出口温度为80℃,进料速度为350mL/h,得到干燥后的前驱体。将干燥后的前驱体在氩气气氛下350℃煅烧24h,破碎、筛分,即得到Dv50为4.2μm的Na₂Fe₂(SO₄)₃-碳复合材料(Na₂Fe₂(SO₄)₃/C)。此时的材料记为原始状态。

[0152] 取10g上述原始状态的材料平铺于100cm²的表面皿中,然后将盛有材料的表面皿搁置在温度25℃、RH50%的湿度箱中10天后取出,将在湿度箱中处理后的材料记为A2状态。

[0153] 对比例2

[0154] 除了在<正极材料的制备>中,将乙炔黑与Na₂Fe₂(SO₄)₃的质量比调整为0.1:99.9以外,其余与实施例2相同。

[0155] 对比例3

[0156] 除了在<正极材料的制备>中,将乙炔黑与Na₂Fe₂(SO₄)₃的质量比调整为7:93以外,其余与实施例2相同。

[0157] 对比例4

[0158] 除了在<正极材料的制备>中,将Na₂Fe₂(SO₄)₃/C和N₄FPP的摩尔调整为比0.8:0.2以外,其余与实施例2相同。

[0159] 各实施例和对比例的制备参数和电性能参数如表1所示。

[0160] 表1

[0161]

	基体材料种类	聚阴离子材料种类	(1-a) : a	包覆度	BET (m ² /g)	C (%)	正极材料粒径 Dv50 (μm)	原始状态			A2 状态	
								ρ (g/cm ³)	CD (g/cm ³)	比容量 C1 (mAh/g)	比容量 C2 (mAh/g)	
实施例 1	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	0.95 : 0.05	95.60%	11	2	4.1	1.1	1.87	98	97	
实施例 2	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.70%	12	2	4.2	1	1.84	100	100	
实施例 3	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	95.10%	12	2	4.1	1	1.85	100	99	
实施例 4	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.99 : 0.01	9.20%	12	2	4.1	1	1.83	95	56	
实施例 5	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.9 : 0.1	95.30%	12	2	4.2	1	1.82	102	101	
实施例 6	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	30.14%	18.2	2	4.2	1	1.81	99	67	
实施例 7	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	96.10%	10	2	4.5	1	1.82	99	99	
实施例 8	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	45.70%	16.8	2	4.1	1	1.89	99	63	
实施例 9	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	10.20%	23.1	2	4.2	1	1.83	99	61	
实施例 10	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	95.20%	13	2	1.1	1	1.87	103	102	
实施例 11	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.50%	12	0.5	4.2	1.1	1.85	92	90	
实施例 12	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.50%	12	5	4.2	0.9	1.75	92	92	
实施例 13	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.70%	0.5	2	8	1	1.8	95	95	
实施例 14	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.50%	15	2	2.0	1	1.81	102	102	
实施例 15	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaMnPO ₄	0.95 : 0.05	94.70%	12	2	4.2	1.1	1.83	94	93	
实施例 16	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ FeP ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.70%	12	2	4.2	1	1.82	92	91	
实施例 17	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	NaVPO ₄ F	0.95 : 0.05	94.70%	12	2	4.2	1	1.85	103	102	
实施例 18	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.20%	13.5	2	4.7	0.8	1.71	100	97	
实施例 19	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	0.95 : 0.05	95.60%	11	2	4.1	1.1	1.6	95	94	
对比例 1	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	/	/	/	8.3	0	4.2	1	1.83	94	31	
对比例 2	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	94.90%	11	0.1	4.3	1	1.82	85	84	
对比例 3	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.95 : 0.05	95.30%	28.9	7	4.1	1	1.89	91	90	
对比例 4	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	0.8 : 0.2	96.10%	13	2	4.8	1	1.82	83	83	

[0162] 注:表1中,“/”表示无相关制备参数。

[0163] 参见表1,从实施例1至实施例19和对比例1至对比例4可以看出,基体材料的表面具有本申请的聚阴离子材料和碳材料,并通过调控正极材料中的基体材料和聚阴离子材料的种类、基体材料与聚阴离子材料的摩尔比以及碳材料的质量百分含量均在本申请范围内,制备的钠离子二次电池具有较高的比容量,从而说明采用本申请提供的正极材料制得的钠离子二次电池具有良好的电化学性能。

[0164] 聚阴离子材料和碳材料对基体材料的包覆度、正极材料的比表面积、正极材料的粒径Dv50、正极材料的振实密度、正极极片的压实密度通常会影晌钠离子二次电池的电化学性能。从实施例1至实施例19可以看出,通过调控聚阴离子材料和碳材料对基体材料的包覆度、正极材料的比表面积、正极材料的粒径Dv50、正极材料的振实密度、正极极片的压实密度在本申请范围内,有利于进一步提高钠离子二次电池的电化学性能。

[0165] 比表面积通常与粒径大小呈现一定的相关性,相同条件下合成出来的材料,粒径越小,比表面积越大。在本申请中,NFSO的表面具有聚阴离子材料和碳材料,聚阴离子材料为纳米材料,纳米材料颗粒较小,比表面积较大,而碳材料的比表面积也较大;当混合时间较短时,聚阴离子材料和碳材料对NFSO的包覆度较低,聚阴离子材料和碳材料独立于NFSO存在,其比表面积又相对较大,因此,聚阴离子材料和碳材料二者的比表面积对正极材料的比表面积测试结果呈现出决定性的影响。

[0166] 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并非用于限定本申请的保护范围。凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本申请的保护范围内。