



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115832199 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(21) 申请号 202211534197.8

(22) 申请日 2022.12.02

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 秦猛 官英杰 杨惠玲 许跃

温严 黄起森

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

专利代理师 周志明 钟守期

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于钠离子电池的正极极片及钠离子
电池

(57) 摘要

本申请涉及一种钠离子电池的正极极片,所述极片包括功能涂层,其中所述功能涂层包含选自分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种涂层。本申请还涉及包含所述正极极片的钠离子二次电池以及包含所述钠离子二次电池的用电装置。

1. 一种钠离子电池的正极极片,所述极片包括功能涂层,其中所述功能涂层包含选自分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种涂层。

2. 根据权利要求1所述的正极极片,其中所述功能涂层的厚度为0.3-20 μm ,可选地为0.5-15 μm ,进一步可选地为1-8 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的正极极片,其中所述分子筛涂层中的分子筛选自3A(钾A型)、4A(钠A型)、5A(钙A型)、10Z(钙Z型)、13Z(钠Z型)、Y(钠Y型)、钠丝光沸石型分子筛中的一种或多种。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的正极极片,其中所述MOF涂层中的MOF选自Fe-MOF、Ni-MOF、Co-MOF、Mn-MOF、Cu-MOF中的一种或多种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的正极极片,其包含正极活性材料层,其中所述正极活性材料选自层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的正极极片,其中所述层状过渡金属氧化物为 Na_xMO_2 ,其中M为Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr及Cu中的一种或多种, $0 < x \leq 1$ 。

7. 根据权利要求5所述的正极极片,其中所述聚阴离子化合物是具有钠离子、过渡金属离子及四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态;或

所述聚阴离子化合物是具有钠离子、过渡金属离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元及卤素阴离子的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态,卤素是F、Cl及Br中的至少一种;或

所述聚阴离子化合物是具有钠离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元、多面体单元 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 及可选的卤素阴离子的一类化合物,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态,Z表示选自Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种的过渡金属,m表示 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 的价态,卤素是F、Cl及Br中的至少一种。

8. 根据权利要求5所述的正极极片,其中所述普鲁士蓝类似物是具有钠离子、过渡金属离子及氰根离子 (CN^-) 的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种。

9. 根据权利要求5所述的正极极片,其中所述正极活性材料选自 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaMnFe}(\text{CN})_6$ 。

10. 根据权利要求5-9中任一项所述的正极极片,其中所述功能涂层覆盖在所述正极活性材料层上。

11. 根据权利要求1至5中任一项所述的正极极片,其中所述功能涂层的量为1-5重量%,可选地为1.5-2.5重量%,基于正极极片中正极活性材料层与功能涂层的总重量计。

12. 一种钠离子二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液,其中所述正极极片为权利要求1-11中任一项所述的正极极片。

13. 根据权利要求12所述的二次电池,其中所述电解液为钠盐电解质溶于溶剂中形成的电解液。

14. 根据权利要求13所述的二次电池,其中所述溶剂为醚类溶剂,可选地选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环、

四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种。

15. 根据权利要求13或14中任一项所述的二次电池,其中所述钠盐电解质选自六氟磷酸钠(NaPF_6)、二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、双草酸硼酸钠(NaBOB)、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)、三氟甲基磺酸钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)中的一种或多种。

16. 根据权利要求13至15中任一项所述的二次电池,其中所述钠盐电解质的摩尔浓度为 0.5mol/L 至 8mol/L ,可选地为 1mol/L 至 4mol/L 。

17. 根据权利要求12至16中任一项所述的二次电池,其中所述负极包含选自钠金属负极、碳材料负极及含硅材料负极中的一种或多种。

18. 一种用电装置,其包括权利要求12-17中任一项所述的钠离子二次电池。

一种用于钠离子电池的正极极片及钠离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及一种钠离子电池的正极极片,其包含选自分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种的功能涂层。本申请还涉及包含所述正极极片的钠离子二次电池以及包含所述二次电池的用电装置。

背景技术

[0002] 锂离子电池现已被广泛应用于纯电动汽车、混合电动汽车以及智能电网等领域。然而,由于锂矿资源价格持续上涨,动力电池业界正在不断寻找其他途径来降低成本,其中最重要的途径之一就是开发钠离子电池。钠离子电池是一种二次电池,主要依靠钠离子在正极和负极之间嵌入和脱嵌来工作。在充放电过程中,Na⁺在两个电极之间往返嵌入和脱出:充电时,Na⁺从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极;放电时则相反。其工作原理与锂离子电池工作原理相似。

[0003] 相比于锂,钠的化学性质更加活泼,与水的反应性更强,因此钠离子电池更加需要除水。另外,钠离子电池在高电压下抗氧化性差,容易形成钠枝晶。正极极片浸泡在有机溶剂中,容易产生溶剂化结构,导致库伦效率降低。因此,本领域需要开发一种用于钠离子电池的正极极片,其可改善在高电压下的抗氧化性,抑制钠枝晶的形成,并提高钠离子电池的循环性能。

发明内容

[0004] 本申请是鉴于上述课题而进行的,其目的在于提供一种用于钠离子电池的正极极片,其可以在钠离子电池工作的高电压下提高抗氧化性,有效地抑制钠枝晶的生长,从而解决现有技术中钠枝晶生长导致钠离子电池循环效率降低并且安全风险升高的技术问题。

[0005] 为了达到上述目的,本申请第一方面提供一种钠离子电池的正极极片,所述极片包括功能涂层,其中所述功能涂层包含选自分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种涂层。

[0006] 通过设置选自特定涂层材料的功能涂层,本申请的正极极片可以改变钠盐的溶剂化结构组成,降低去溶剂化能,抑制微量但持续的氧化分解,大幅提升电解液在钠电池中的抗氧化性,从而抑制钠枝晶的形成。

[0007] 在任意实施方案中,所述功能涂层的厚度为0.3-20 μ m,可选地为0.5-15 μ m,进一步可选地为1-8 μ m。功能涂层的厚度对于钠枝晶的形成以及钠离子电池的循环性能具有实质影响。如果功能涂层过厚,则电池能量密度下降;如果功能涂层过薄,则无法有效地改变溶剂化结构,导致提升抗氧化性的效果有限。

[0008] 在任意实施方案中,所述分子筛涂层中的分子筛选自3A(钾A型)、4A(钠A型)、5A(钙A型)、10Z(钙Z型)、13Z(钠Z型)、Y(钠Y型)、钠丝光沸石型分子筛中的一种或多种。在另外的实施方案中,所述MOF涂层中的MOF选自Fe-MOF、Ni-MOF、Co-MOF、Mn-MOF、Cu-MOF中的一种或多种。通过选择不同的涂层材料,可以进一步调节钠离子电池的库伦效率和循环性能。

[0009] 在任意实施方案中,所述正极活性材料选自层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合

物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。在一些实施方案中,所述层状过渡金属氧化物为 Na_xMO_2 ,其中M为Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr及Cu中的一种或多种, $0 < x \leq 1$ 。在一些实施方案中,所述聚阴离子化合物是具有钠离子、过渡金属离子及四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态;或所述聚阴离子化合物是具有钠离子、过渡金属离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元及卤素阴离子的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态,卤素是F、Cl及Br中的至少一种;或所述聚阴离子化合物是具有钠离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元、多面体单元 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 及可选的卤素阴离子的一类化合物,Y是P、S及Si中的至少一种,n表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态,Z表示选自Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种的过渡金属,m表示 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 的价态,卤素是F、Cl及Br中的至少一种。在一些实施方案中,所述普鲁士蓝类似物是具有钠离子、过渡金属离子及氰根离子 (CN^-) 的一类化合物,其中过渡金属是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种。在一些实施方案中,所述正极活性材料选自 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{NaMnFe}(\text{CN})_6$ 。

[0010] 在任意实施方案中,所述功能涂层覆盖在所述正极活性材料层上。

[0011] 在任意实施方案中,所述功能涂层的量为1-5重量%,可选地为1.5-2.5重量%,基于正极极片中正极活性材料层与功能涂层的总重量计。

[0012] 本申请第二方面提供一种钠离子二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液,其中所述正极极片为根据本申请第一方面所述的正极极片。

[0013] 在任意实施方案中,所述电解液为钠盐电解质溶于溶剂中形成的电解液。在一些实施方案中,所述溶剂为醚类溶剂,可选地选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种。所述钠盐电解质选自六氟磷酸钠(NaPF_6)、二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、双草酸硼酸钠(NaBOB)、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)、三氟甲基磺酸钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)中的一种或多种。在一些实施方案中,所述负极选自钠金属负极、碳材料负极及其他非碳材料负极。

[0014] 在任意实施方案中,所述钠盐电解质的摩尔浓度为0.5mol/L至8mol/L,可选地为1mol/L至4mol/L。

[0015] 本申请第三方面提供一种用电装置,其包括根据本申请的第二方面所述的钠离子二次电池。

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本申请的技术方案,下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单的介绍。显而易见地,下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据附图获得其他的附图。

[0017] 图1是本申请一个实施方式中的钠离子二次电池的示意图。

[0018] 图2是图1所示的本申请一个实施方式中的钠离子二次电池的分解图。

[0019] 图3是本申请一个实施方式中的电池包的示意图。

[0020] 图4是图3所示的本申请一个实施方式中的电池包的分解图。

- [0021] 图5是本申请一个实施方式中的电池包用作电源的装置的示意图。
- [0022] 附图标记说明
- [0023] 1电池包
- [0024] 2上箱体
- [0025] 3下箱体
- [0026] 4电池模块
- [0027] 5钠离子二次电池
- [0028] 51壳体
- [0029] 52电极组件
- [0030] 53盖板

具体实施方式

[0031] 为了简明,本申请具体地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任意上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0032] 钠离子电池相比于锂离子电池具有明显的成本优势,目前正处于迅速发展的态势。然而,钠的化学性质比锂更加活泼,在高工作电压下容易与电解液中的有机溶剂产生溶剂化结构,使得其更容易氧化。由于正极活性材料的微量但持续的氧化分解,使得钠枝晶不断生长,导致电池循环性能下降,甚至产生安全风险。

[0033] 本发明人经研究发现,通过在用于钠离子电池的正极极片上设置一种功能涂层,由于功能涂层的孔隙和尺寸效应可以改变钠盐溶剂化结构组成,降低去溶剂化能,抑制微量但持续的氧化分解,大幅提升电解液在钠离子电池中的抗氧化性。另外,钠离子电池的阳极的高可逆性也得到了很好的保护。

[0034] 具体地,本申请第一方面提供一种钠离子电池的正极极片,所述极片包括功能涂层,其中所述功能涂层包含选自分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种涂层。

[0035] 不囿于任何具体理论,本发明人认为通过设置选自特定涂层材料的功能涂层,使得所施加的功能涂层具有大量不同尺寸的空隙,由此产生一定的尺寸效应。在这种效应的影响下,钠离子在电解液中的有机溶剂中形成的溶剂化结构得以改变,降低去溶剂化能,抑制了微量但持续的氧化分解。氧化分解的抑制大幅提升电解液在钠电池中的抗氧化性,从而抑制钠枝晶的形成。

[0036] 在一些实施方案中,所述功能涂层的厚度为0.3-20 μm ,可选地为0.5-15 μm ,进一步可选地为1-8 μm 。所述功能涂层可以通过各种合适的涂覆方式覆盖在所述正极极片正极活性材料层上,例如通过喷涂、刮涂、辊涂或者浸渍涂覆的方式。功能涂层的厚度对于钠枝晶的形成以及钠离子电池的循环性能具有实质影响。功能涂层过厚,电池能量密度下降;功能涂层过薄,无法有效地改变溶剂化结构,导致提升抗氧化性的效果有限。

[0037] 在一些实施方案中,所述分子筛涂层中的分子筛选自3A(钾A型)、4A(钠A型)、5A(钙A型)、10Z(钙Z型)、13Z(钠Z型)、Y(钠Y型)、钠丝光沸石型分子筛中的一种或多种。常规

的分子筛是一种人工合成的具有筛选分子作用的水合硅铝酸盐(泡沸石)或天然沸石,其化学通式为 $(M'_{2m})O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, M' 、 M 分别为一价、二价阳离子如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 等。它在结构上有许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴,不同孔径的分子筛把不同大小和形状分子分开。根据 SiO_2 和 Al_2O_3 的分子比不同,可得到不同孔径的分子筛。一般可将晶体结构不同的分子筛加以分类,如3A型、4A型、5A型分子筛。4A型即为A类分子筛,孔径4 Å。含 Na^+ 的A型分子筛记作Na-A;若其中 Na^+ 被 K^+ 置换,孔径约为3 Å,即为3A型分子筛;如Na-A中有1/3以上的 Na^+ 被 Ca^{2+} 置换,孔径约为5 Å,即为5A型分子筛。

[0038] 现有技术中还合成了具有其他元素的分子筛。例如,分子筛按骨架元素组成可分为硅铝类分子筛、磷铝类分子筛和骨架杂原子分子筛。另外,按孔道大小划分,孔道尺寸小于2nm、2-50nm和大于50nm的分子筛分别称为微孔、介孔和大孔分子筛。由于含有电价较低而离子半径较大的金属离子和化合态的水,水分子在加热后连续地失去,但晶体骨架结构不变,形成了许多大小相同的空腔,空腔又有许多直径相同的微孔相连,这些微小的孔穴直径大小均匀,能把比孔道直径小的分子吸附到孔穴的内部中来,而把比孔道大的分子排斥在外,因而能把形状直径大小不同的分子、极性程度不同的分子、沸点不同的分子或者饱和程度不同的分子分离开来,即具有“筛分”分子的作用,故称为分子筛。以上所提及的分子筛均可通过商购获得。

[0039] 在另外的实施方案中,所述MOF涂层中的MOF选自Fe-MOF、Ni-MOF、Co-MOF、Mn-MOF、Cu-MOF中的一种或多种。MOF称为金属-有机框架结构(Metal Organic Framework),指的是一类配位聚合物,具有三维的孔结构,一般以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成空间3D延伸。其包括节点和连接桥,由不同连接数的有机配体(连接桥)和金属离子节点组合而成框架结构。这种框架结构可以是刚性的,也可以是柔性的,并具有极大的内表面。MOF可通过金属盐与有机配体的自组装而制备,具有多样的和可控的结构。金属离子可选自金属如Al、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Zn、Ti等的离子,有机配位则可选自对苯二甲酸、三联苯二甲酸、均苯三甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、卟啉、叶酸、环糊精及其衍生物等。

[0040] 在一些实施方案中,所述功能涂层可选自如上所述的分子筛涂层或MOF涂层中的一种或多种,例如单一分子筛或MOF形成的涂层,两种或更多种分子筛或两种或更多种MOF形成的涂层,以及一种或多种分子筛与一种或多种MOF混合形成的涂层。可通过将分子筛和/或MOF的粉料分散在有机溶剂中形成均匀的浆料,任选地加入合适的粘接剂,然后将该浆料涂覆在正极极片表面,形成预定厚度的功能涂层。在一些实施方案中,所述功能涂层的孔隙率可以为30-80%,可选地为50-75%,基于功能涂层的总体积计。当将正极极片浸渍在电解液中时,电解液中的有机溶剂进入功能涂层的孔隙中,并在功能涂层与正极活性材料层的界面处与钠离子形成溶剂化的结构。由于功能涂层的尺寸效应,可有效改变形成的溶剂化结构的组成,降低去溶剂化能,从而抑制其微量但持续的氧化分解。

[0041] 在一些实施方案中,所述正极活性材料选自层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。

[0042] 在层状过渡金属氧化物中,过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种。层状过渡金属氧化物例如为 Na_xMO_2 ,其中M为Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr及Cu中的一种或几种, $0 < x \leq 1$ 。

[0043] 聚阴离子化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子及四面体型 $(YO_4)^{n-}$ 阴离子单元的一类化合物。过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种；Y可以是P、S及Si中的至少一种；n表示 $(YO_4)^{n-}$ 的价态。

[0044] 聚阴离子化合物还可以是具有钠离子、过渡金属离子、四面体型 $(YO_4)^{n-}$ 阴离子单元及卤素阴离子的一类化合物。过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种；Y可以是P、S及Si中的至少一种，n表示 $(YO_4)^{n-}$ 的价态；卤素可以是F、Cl及Br中的至少一种。

[0045] 聚阴离子化合物还可以是具有钠离子、四面体型 $(YO_4)^{n-}$ 阴离子单元、多面体单元 $(ZO_y)^{m+}$ 及可选的卤素阴离子的一类化合物。Y可以是P、S及Si中的至少一种，n表示 $(YO_4)^{n-}$ 的价态；Z表示过渡金属，可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种，m表示 $(ZO_y)^{m+}$ 的价态；卤素可以是F、Cl及Br中的至少一种。

[0046] 在一些实施方案中，聚阴离子化合物例如是 $NaFePO_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaM'PO_4F$ (M' 为V、Fe、Mn及Ni中的一种或几种) 及 $Na_3(VO_y)_2(PO_4)_2F_{3-2y}$ ($0 \leq y \leq 1$) 中的至少一种。

[0047] 在一些实施方案中，普鲁士蓝类似物可以是具有钠离子、过渡金属离子及氰根离子 (CN^-) 的一类化合物。过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的至少一种。普鲁士蓝类似物例如为 $Na_aMe_bMe'_c(CN)_6$ ，其中Me及Me'各自独立地为Ni、Cu、Fe、Mn、Co及Zn中的至少一种， $0 < a \leq 2$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ 。

[0048] 在一些实施方案中，具体的正极活性材料为例如 $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 、 $NaFePO_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaMnFe(CN)_6$ ，但没有特别限制，因此可选择常规用于钠离子电池的正极活性材料。

[0049] 在正极极片的制备中，可将所述正极活性材料与粘接剂、导电剂等分散于有机溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮(NMP))中制成均匀的浆料，涂覆在正极集流体上，随后在高温下干燥。干燥后得到的极片可进行辊压并切成预定形状。如上所述，可将分子筛和/或MOF分散于有机溶剂中的浆料涂覆在极片上形成预定厚度的功能涂层，在高温下干燥，使得所述功能涂层以膜的形式覆在极片表面。粘接剂的选择没有特别限制，作为示例，其可以为丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)及聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中的一种或几种。对于导电剂的种类也不作具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极材料的导电剂可以选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种以上。在一些实施方式中，所述正极极片浆料中包含的正极活性材料、导电剂和粘接剂的重量比为70-90:5-15:5-15，可选地为75-85:8-12:8-12。在一些实施方式中，所述功能涂层的量为1-5重量%，可选地为1.5-2.5重量%，基于正极极片中正极活性材料层与功能涂层的总重量计。

[0050] 本申请第二方面提供一种钠离子二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液，其中所述正极极片为根据本申请第一方面所述的正极极片。

[0051] 在一些实施方案中，所述电解液为钠盐电解质溶于溶剂中形成的电解液。在一些实施方案中，所述溶剂为醚类溶剂，可选地选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种。在进一步的实施方案中，所述溶剂选自乙二醇二

甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚,特别地为二乙二醇二甲醚或二乙二醇二乙醚。在一些实施方案中,所述有机溶剂不是碳酸酯类溶剂。

[0052] 在一些实施方案中,所述钠盐电解质选自六氟磷酸钠(NaPF_6)、二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、双草酸硼酸钠(NaBOB)、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)、三氟甲基磺酸钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)中的一种或多种。在进一步的实施方案中,所述钠盐电解质选自六氟磷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠以及双(三氟甲基磺酰)亚胺钠,并且特别地为六氟磷酸钠。

[0053] 在一些实施方案中,所述钠盐电解质的摩尔浓度为 0.5mol/L 至 8mol/L ,可选地为 1mol/L 至 4mol/L 。

[0054] 在一些实施方案中,所述负极选自钠金属负极、碳材料负极及其他非碳材料负极。钠金属负极包括无负极的方案。对于负极的选择没有特别的限制,可选择常规用于钠离子电池的负极材料。

[0055] 本申请第三方面提供一种用电装置,其包括根据本申请的第二方面所述的钠离子二次电池。

[0056] 下面对钠离子电池的组成和结构进行详细阐述。

[0057] 通常情况下,钠离子电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解质。在电池充放电过程中,活性钠离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间,起到隔离的作用。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[0058] [电解液]

[0059] 根据本申请的钠离子二次电池包含电解液。电解液在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0060] 在本申请中,电解质盐可为钠离子电池中的常用电解质盐,例如钠盐。作为实例,电解质盐可选自六氟磷酸钠(NaPF_6)、二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、双草酸硼酸钠(NaBOB)、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)、三氟甲基磺酸钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)中的一种或多种。

[0061] 溶剂的种类可根据实际需求进行选择。在一些实施方式中,溶剂为非水性溶剂。在一些实施方案中,所述溶剂为醚类溶剂,可选地选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种。在进一步的实施方案中,所述溶剂选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚,特别地为二乙二醇二甲醚或二乙二醇二乙醚。在一些实施方案中,所述有机溶剂不是碳酸酯类溶剂。

[0062] 在一些实施方式中,电解液中还可选地包括其他添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂,也可以包括正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、以及改善电池低温性能的添加剂等。作为示例,添加剂选自含有不饱和键的硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、环状酸酐

化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、羧酸酯化合物中的至少一种。

[0063] [正极极片]

[0064] 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极活性材料层,正极活性材料层包括正极活性材料和导电剂。

[0065] 作为示例,正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0066] 正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(例如铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

[0067] 设置于正极集流体的表面上的正极活性材料层包括正极活性材料。本申请中所用的正极活性材料可具有二次电池中使用的任意常规正极活性材料。在一些实施方式中,正极活性材料可选自层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。具体的材料例如 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaMnFe}(\text{CN})_6$ 。这些材料均可以通过商业途径获得。正极活性材料表面上可包覆有碳。

[0068] 正极活性材料层可选地包括导电剂。但对导电剂的种类不做具体限制,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例,用于正极材料的导电剂可以选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种以上。

[0069] 正极活性材料层还可选地包括粘结剂。作为示例,粘结剂可以为丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)及聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中的一种或几种。

[0070] 本申请中可按照本领域已知的方法制备正极极片。作为示例,可以将包覆碳的正极活性材料、导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮(NMP))中,形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到正极极片。

[0071] 在一些实施方案中,可将分子筛和/或MOF的浆料涂覆在极片上形成预定厚度的功能涂层,在高温下干燥,使得所述功能涂层以膜的形式覆在极片表面。在一些实施方案中,可通过将分子筛和/或MOF的粉料分散在溶剂中形成均匀的浆料,任选地加入合适的粘接剂,然后将该浆料涂覆在正极极片表面,形成厚度为0.3-20 μm 的功能涂层。溶剂与粘接剂的选择可与上文对于正极极片的制备所述相同。

[0072] [负极极片]

[0073] 负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料层,负极材料层包括负极活性物质。

[0074] 作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极材料层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0075] 本申请的电极组件中,负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(例如铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合

金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

[0076] 本申请的电极组件中,负极材料层通常包含负极活性物质以及可选的粘结剂、可选的导电剂和其他可选助剂,通常是由负极浆料涂布干燥而成的。负极浆料涂通常是将负极活性物质以及可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP)或去离子水。

[0077] 负极活性物质的具体种类不做限制,可以采用本领域已知的能够用于钠离子二次电池负极的活性物质,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例,负极活性物质可选自钠金属负极、碳材料负极及其他非碳材料负极。

[0078] 作为示例,导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种以上。

[0079] 作为示例,粘结剂可选自丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种以上。

[0080] 其他可选助剂例如是增稠剂(如羧甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

[0081] [隔离膜]

[0082] 采用电解液的电极组件中还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间,起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。在一些实施方式中,隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种以上。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜,没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同,没有特别限制。

[0083] 在一些实施方式中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0084] 在一些实施方式中,所述二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

[0085] 在一些实施方式中,所述二次电池的外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。所述二次电池的外包装也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,作为塑料,可列举出聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)以及聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等。

[0086] 本申请对所述二次电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如,图1是作为一个示例的方形结构的钠离子二次电池5。

[0087] 在一些实施方式中,参照图2,外包装可包括壳体51和盖板53。其中,壳体51可包括底板和连接于底板上的侧板,底板和侧板围合形成容纳腔。壳体51具有与容纳腔连通的开口,盖板53能够盖设于所述开口,以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件52。电极组件52封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件52中。钠离子二次电池5所含电极组件52的数量可以为一个或多个,本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

[0088] 本申请的二次电池可包括电池单体形式、电池模块形式或者电池包形式。在一些实施方案中,电池单体可以组装成电池模块。在一些实施方式中,上述电池单体可以组装成

电池包。在一些实施方式中,上述电池模块也可以组装成电池包。电池模块4所含钠离子二次电池的数量可以为一个或多个,具体数量本领域技术人员可根据电池模块4的应用和容量进行选择。在电池模块4中,多个钠离子二次电池5可以是沿电池模块的长度方向依次排列设置。当然,也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个钠离子二次电池5进行固定。可选地,电池模块4还可以包括具有容纳空间的外壳,多个钠离子二次电池5容纳于该容纳空间。

[0089] 在一些实施方式中,上述钠离子二次电池5或者电池模块4可以组装成电池包1,电池包1所含钠离子二次电池5或者电池模块4的数量可由本领域技术人员根据电池包1的应用和容量进行选择。

[0090] 图3和图4是作为一个示例的电池包1。参照图3和图4,在电池包1中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池单体。电池箱包括上箱体2和下箱体3,上箱体2能够盖设于下箱体3,并形成用于容纳电池单体的封闭空间。

[0091] 另外,本申请还提供一种用电装置,所述装置包括本申请提供的钠离子二次电池。所述钠离子二次电池可以用作所述装置的电源,也可以用作所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备(例如手机、笔记本电脑等)、机动车辆(例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等)、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。作为所述装置,可以根据其使用需求来选择电池包。

[0092] 图5是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对钠离子二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0093] 实施例

[0094] 以下,说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。如未特别说明,所有实验步骤在常压下进行。

[0095] 使用的原料:

[0096] 3A(钾A型)分子筛分子式 $K_nNa_{12-n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$

[0097] 4A(钠A型)分子筛分子式 $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$

[0098] 5A(钙A型)分子筛分子式 $Ca_nNa_{12-2n}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$

[0099] 3A(钾A型)分子筛、4A(钠A型)分子筛以及5A(钙A型)分子筛均购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

[0100] Fe-MOF:为MIL-100(Fe),配体为均苯三甲酸,其为铁离子与配体均苯三甲酸通过自组装而形成;

[0101] Co-MOF:为Co-MOF-74,配体为2,5-二羟基对苯二甲酸,

[0102] Ni-MOF:为Ni-MOF-74,配体为2,5-二羟基对苯二甲酸,

[0103] Mn-MOF:为Mn-MOF-74,配体为2,5-二羟基对苯二甲酸,三者均为相应金属离子与配体2,5-二羟基对苯二甲酸通过自组装而形成。

[0104] 所有MOF材料均购自于与公司合作的高校实验室。

[0105] 实施例1

[0106] 【正极极片的制备】

[0107] 将10wt%聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于N-甲基吡咯烷酮中,加入10wt%炭黑导电剂与80wt%正极活性材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 制成分散均匀的浆料。将浆料均匀涂敷在铝箔表面,然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将得到的极片进行辊压。所得极片上正极活性材料的涂覆量为 $0.3\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0108] 将20wt%聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于N-甲基吡咯烷酮中,加入80wt%3A分子筛粉料制成分散均匀的浆料。将浆料均匀涂敷在上述极片表面,然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将得到的极片进行冲切,得到正极极片。所得极片上3A分子筛的涂覆量为 $0.006\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0109] 【负极极片的制备】

[0110] 将4wt%碳纳米管材料和1.6wt%聚合物粘结剂羧甲基纤维素钠加到水中搅拌均匀的浆料,将浆料涂覆在铜箔表面上,然后转移到真空干燥箱中完全干燥,然后进行冲切,得到负极极片。

[0111] 【电解液的制备】

[0112] 在氩气气氛手套箱中($\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}, \text{O}_2<0.1\text{ppm}$),将钠盐六氟磷酸钠 NaPF_6 溶解于有机溶剂二乙二醇二甲醚中,搅拌均匀,得到钠盐浓度 1mol/L 的电解液,即实施例1的电解液。

[0113] 【隔离膜】

[0114] 以聚丙烯膜作为隔离膜。

[0115] 实施例2-7和15-19

[0116] 除功能涂层不同以外,实施例2-7以及15-19的其他步骤与实施例1相同。

[0117] 实施例8-14和20

[0118] 除电解液不同以外,实施例8-14以及20的其他步骤与实施例1相同。

[0119] 对比例1-2

[0120] 对比例1-2与实施例1相同,区别在于对比例1的正极不包含功能涂层,而对比例2的正极上的功能涂层为羧甲基纤维素钠(CMC-Na)涂层。

[0121] 【钠离子电池的制备】

[0122] 将实施例1所述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极极片之间,起到隔离的作用,加入上述电解液组装成叠片电池,即为实施例1的钠离子二次电池。

[0123] 实施例2-20和对比例1-2的钠离子电池产品同样按照上述步骤制备。

[0124] 【电池性能测试】

[0125] 1、电化学窗口

[0126] 电解液需要满足在电池的工作电压范围能够稳定存在,通常将电解液电化学稳定的电压范围称为电化学窗口。

[0127] 电化学窗口测试主要测试循环伏安曲线。控制研究电极的电势以速率 V 从 E_i (起始电位)开始向电势负方向扫描,到时间 t 后改变扫描方向,以相同速率回扫至起始电势,然后电势再次换向,反复扫描,没有出现氧化还原峰的区域即为检测所获得的电化学窗口。

[0128] 2、库伦效率

[0129] 以实施例1为例,将制得的钠离子二次电池在25℃下以1/3C的恒定电流充电至4.2V,之后以4.2V恒压充电至电流降到0.05C,得到首次充电容量(Cc1);再以1/3C的恒定电流放电至2.5V,得到首次放电容量(Cd1),并按照下式计算钠离子电池库伦效率。

[0130] 钠离子电池库伦效率=首次放电容量(Cd1)/首次充电容量(Cc1)

[0131] 对比例以及其他实施例的测试过程同上。

[0132] 3、容量保持率

[0133] 以实施例1为例,将钠离子电池在45℃下以1C的恒定电流充电至4.2V,之后以4.2V恒压充电至电流降到0.05C,再以1C的恒定电流放电至2.5V,得到首圈放电容量(Cd1);如此反复充放电至第n圈,得钠离子电池循环n圈后的放电容量,记为Cdn,并按照下式计算钠离子电池容量保持率:

[0134] 容量保持率=循环n圈后的放电容量(Cdn)/首圈放电容量(Cd1)。

[0135] 对比例以及其他实施例的测试过程同上。

[0136] 4、钠枝晶

[0137] 将上述循环200圈后的钠离子电池在氩气气氛手套箱中($H_2O < 0.1ppm, O_2 < 0.1ppm$)进行拆解,目视观察负极极片表面形貌,确定是否有钠枝晶生成。负极极片无白点判定为钠枝晶情况无,负极极片有零星白点判定为钠枝晶情况轻微,而负极极片有密密麻麻白点判定为钠枝晶情况严重。

[0138] 将实施例1-20以及对比例1-2中制备的钠离子电池进行如上所述的性能测试,并将测试结果汇总于下表1中。

[0139] 表1

[0140]

编号	钠盐	电解液溶剂	功能涂层	功能涂层厚度(μm)	电化学窗口(V)	库伦效率(%)	高温循环 200 圈后的容量保持率(%)	钠枝晶的形成
实施例 1	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	3A	5	4.2	95.5	90.5	无
实施例 2	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	4A	5	4.2	93.6	85.1	无
实施例 3	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	5A	5	4.2	92.8	84.4	无
实施例 4	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	Fe-MO F	5	4.2	94.9	87.8	无
实施例 5	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	Ni-MO F	5	4.2	94.2	87.1	无
实施例 6	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	Co-M OF	5	4.2	93.5	86.3	无
实施例 7	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	Mn-M OF	5	4.2	92.3	84.9	无
实施例 8	NaPF ₆	三乙二醇二甲醚	3A	5	4.2	92.0	84.4	无
实施例 9	NaPF ₆	四乙二醇二甲醚	3A	5	4.2	91.1	82.8	无
实施例 10	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	3A	5	4.2	90.7	81.2	无
实施例 11	NaPF ₆	乙二醇二甲醚	3A	5	4.2	90.4	80.8	无
实施例	NaPF ₆	四氢呋喃	3A	5	4.2	88.7	80.1	无

[0141]

12								
实施例 13	NaFSI	乙二醇 二甲醚	3A	5	4.2	94.0	86.6	无
实施例 14	NaTFSI	乙二醇 二甲醚	3A	5	4.2	93.3	84.5	无
实施例 15	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	3A	0.5	4.1	85.5	77.9	无
实施例 16	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	3A	1	4.15	86.9	78.3	无
实施例 17	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	3A	8	4.2	92.5	85.3	无
实施例 18	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	3A	15	4.2	92.1	84.5	无
实施例 19	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	3A	0.2	3.8	83.7	74.6	轻微
实施例 20	NaPF ₆	碳酸甲乙酯	3A	5	4.2	83.2	72.7	轻微
对比例 1	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	/	/	3.7	82.6	71.8	严重
对比例 2	NaPF ₆	乙二醇 二甲醚	CMC- Na	5	3.7	82.9	72.0	严重

[0142] 表1的测试结果表明,本发明的正极极片通过包含一定厚度的功能涂层,可以显著改善包含其的钠离子二次电池的库伦效率和循环性能,同时未观察到明显的钠枝晶形成,或钠枝晶仅轻微形成。与之相比,在对比例1中,在没有涂覆功能涂层的情况下,观察到严重的钠枝晶析出,并且电池的库伦效率和容量保持率也显著降低。另外,当所述功能涂层为其他类型的涂层,例如对比例2中使用的CMC-Na涂层时,同样可以观察到库伦效率和容量保持率降低,以及严重的钠枝晶析出。

[0143] 正极极片上功能涂层的厚度对于极片性能也具有实质影响。如实施例19所示,当正极极片上功能涂层的厚度低至0.2 μ m时,抑制钠枝晶的效果就稍显不足,可观察到负极极片表面有轻微的钠枝晶析出,同时电池的库伦效率和容量保持率也降低。

[0144] 另外,功能涂层的种类、电解液中的电解质以及有机溶剂的选择对于钠离子二次电池的电学性能也有一定的影响。例如,在实施例20中选择碳酸甲乙酯作为有机溶剂,则相比于醚类溶剂,其显示出降低的库伦效率和容量保持率,并且观察到轻微的钠枝晶析出。从本发明实施例来看,选择3A(钾A型)分子筛作为功能涂层的材料、NaPF₆作为电解质盐和/或乙二醇二甲醚作为有机溶剂得到了进一步改善的效果。

[0145] 虽然已经参考实施例对本申请进行了描述,但在不脱离本申请的范围的情况下,可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是,只要不存在结构冲突,各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例,而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

5

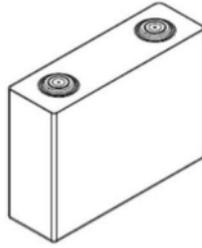


图1

5

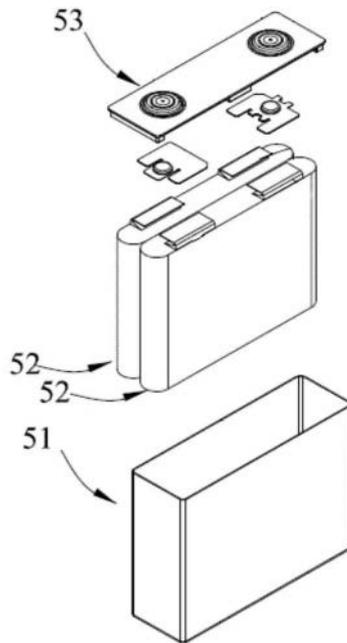


图2

1

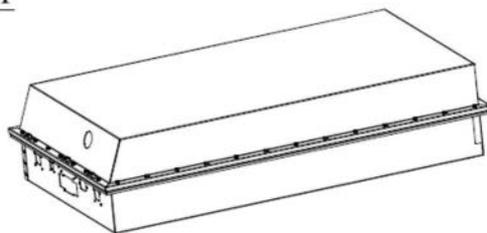


图3

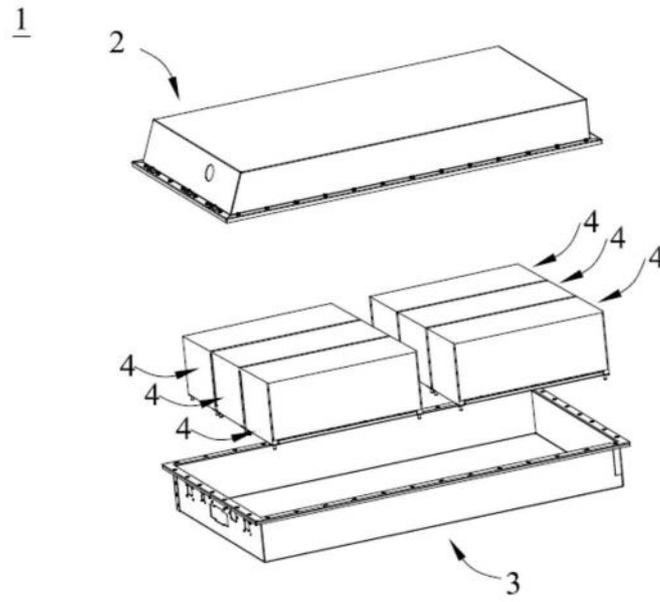


图4

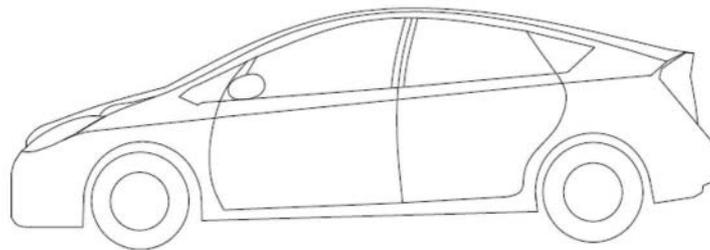


图5