

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 1 月 25 日 (25.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/014164 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/1395 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/090328

(22) 国际申请日: 2016 年 7 月 18 日 (18.07.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 梁成都 (LIANG, Chengdu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。苏硕剑 (SU, Shuojian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。郭永胜 (GUO, Yongsheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。李晓燕 (LI, Xiaoyan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。罗莉 (LUO, Li); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (BEIJING UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK OFFICE); 中国北京市海淀区高粱桥斜街59号中坤大厦1105室, Beijing 100044 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) Title: METHOD FOR SUPPLEMENTING SODIUM ION BATTERY WITH SODIUM AND ELECTRODE SHEET AND BATTERY OBTAINED BY PREPARATION

(54) 发明名称: 一种钠离子电池的补钠方法及制备得到的极片和电池

(57) Abstract: A method for supplementing a sodium ion battery with sodium and an electrode sheet and a battery obtained by preparation, which relates to the field of secondary battery. The method for performing supplementation of sodium comprises: preparing an initial electrode sheet of a sodium ion battery; and under an inert atmosphere, metallic sodium being prepared into a molten state, and then the metallic sodium in the molten state being prepared on the surface of the initial electrode sheet, to form a metallic sodium layer for supplementing the sodium ion battery with sodium. The method for performing supplementation of the sodium in a molten manner can prevent holes being formed inside the initial electrode sheet, and the amount of sodium supplementation can be precisely controlled by means of controlling the thickness of the metallic sodium layer, the operation being simple and practical. The method uses the molten sodium to perform supplementation of the sodium, the operation temperature being lower, the production operation being safer, and the energy consumption being reduced.

(57) 摘要: 一种钠离子电池的补钠方法及制备得到的极片和电池, 涉及二次电池领域。该补钠方法为: 制备钠离子电池的初始极片; 在惰性气氛下, 将金属钠制备成熔融态, 然后将熔融态的金属钠制备于初始极片的表面, 形成用于钠离子电池补钠的金属钠层。该熔融补钠的方式可防止在初始极片内部形成孔洞, 并且补钠的量可通过控制金属钠层的厚度来精确控制, 操作简单易行。该方法采用熔融钠进行补钠, 操作温度更低, 生产操作更加安全, 能耗更低。



WO 2018/014164 A1

一种钠离子电池的补钠方法及制备得到的极片和电池

技术领域

本申请涉及二次电池领域，具体讲，涉及一种钠离子电池的补钠方法及制备得到的极片和电池。

背景技术

自从锂离子电池商业化以来，其以高能量密度、高电压、长寿命等优点迅速占据了手提电脑、手机等设备电源市场，且在近年来逐渐应用于电动车领域及大规模储能领域。然而，随着电动车行业 and 大规模储能行业的蓬勃发展，有限且分布不均的锂资源价格一直居高不下，这对于追求低成本、长寿命的大规模储能电池可能是一个瓶颈问题。因此，迫切需要开发一种新型的长寿命、低成本的储能器件。

金属钠在地壳中的储量非常的丰富（约占 2.74%），且分布十分广泛，同时钠和锂具有很多相似的理化性质。与锂离子电池相比，室温钠离子电池具有明显的价格优势，因此室温钠离子电池有望应用于大规模储能领域。

与锂离子电池类似，对于钠离子电池阳极片来说，在电池的首次充电过程中也会由于固体电解质膜（SEI 膜）的形成而消耗部分钠，因此造成阴极材料钠的损失，从而降低电池的容量及首次效率。这在常用的钠离子电池阳极材料——硬碳上的表现尤其明显。目前，大部分硬碳材料的首次库伦效率均不足 80%。

为了减少电池在首次充电时由于 SEI 膜的形成造成的电池容量降低，提高电池的能量密度，最有效的做法是对极片进行预补钠。

鉴于此，特提出本申请。

发明内容

本申请的首要发明目的在于提出一种钠离子电池的补钠方法。

本申请的第二发明目的在于提出一种钠离子电池极片。

本申请的第三发明目的在于提出一种钠离子电池。

为了完成本申请的目的，采用的技术方案为：

本申请涉及一种钠离子电池的补钠方法，所述补钠方法至少包括以下步骤：

(1) 制备钠离子电池的初始极片；

(2) 在惰性气氛下，将金属钠制备成熔融态，然后将熔融态的金属钠制备于所述初始极片的表面，形成用于钠离子电池补钠的金属钠层。

优选的，在步骤(2)中，所述金属钠的纯度 $\geq 97\%$ ，优选金属钠的纯度 $\geq 99\%$ 。

优选的，在步骤(2)中，将所述金属钠通过加热制备成熔融态的金属钠，加热的温度为 $98^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $103^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

优选的，在步骤(2)中，制备得到的金属钠层的厚度为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

优选的，在步骤(2)中，将熔融态的金属钠涂布或喷洒于所述初始极片的表面。

优选的，在步骤(2)中，所述涂布为挤压涂布或凹版印刷；所述喷洒为采用喷头将熔融钠喷洒到所述初始极片的表面，优选的，所述熔融钠的喷洒量为 $1.5 \times 10^{-7}\ \text{g/mm}^2 \cdot \text{s} \sim 2.0 \times 10^{-5}\ \text{g/mm}^2 \cdot \text{s}$ 。

优选的，将金属钠熔融于溶剂中后进行涂布或喷洒，所述溶剂的沸点低于金属钠的熔融温度，且不与钠发生反应。

优选的，所述溶剂选自芳烃溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂的至少一种，更优选甲苯、二甲苯、碳酸乙烯酯、碳酸丙稀酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的至少一种。

优选的，在步骤(2)中，形成的金属钠层的厚度一致。

优选的，所述金属钠层形成于所述初始极片沿宽度方向上的中部，沿所述初始极片宽度方向上的两侧形成空白区，优选的，所述空白区的宽度

为 1 mm~10 mm。

优选的，在步骤（2）中，所形成的金属钠层沿所述初始极片宽度方向上的两个侧边的厚度逐渐变小。

优选的，在步骤（1）中，所述初始极片的制备方法为：将浆料涂覆在集流体上，经烘干后制得所述初始极片，所述初始极片的水含量不超过 100 ppm，烘干后初始极片置于干燥环境中；

优选的，所述干燥环境为环境的湿度小于 3%。

优选的，在步骤（1）中，所述初始极片为阴极初始极片或阳极初始极片；所述初始阳极极片中含有阳极活性物质、粘结剂和导电剂；所述阳极活性物质选自碳材料、合金材料、电镀金属氧化物、电镀金属硫化物、磷基材料或钛酸盐材料中的至少一种；所述初始阴极极片的膜片中含有阴极活性物质、粘结剂和导电剂；所述阴极活性物质选自层状结构材料、隧道型氧化物材料、聚阴离子型材料或布鲁士蓝的至少一种。

优选的，所述合金材料选自由 Si、Ge、Sn、Pb 和 Sb 中的至少两种组成的合金材料；所述电镀金属氧化物和所述电镀金属硫化物的化学式为 $M1_xN_y$ ，其中 M1 选自 Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Sn、Mo、Sb、V 的至少一种，N 选自 O 或 S；所述磷基材料选自红磷、白磷、黑磷中的至少一种；所述钛酸盐材料选自 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 的至少一种；所述层状结构材料和所述隧道型氧化物材料的化学式均为 Na_xM2O_2 ，M2 选自 Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Cu 的至少一种；所述聚阴离子材料选自 $NaFePO_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaM3PO_4F$ 或 $Na_3(VO_x)_2(PO_4)_2F_{3-2x}$ 中的至少一种，M3 选自 V、Fe、Mn、Ni 中的至少一种， $0 \leq x \leq 1$ ；所述布鲁士蓝材料的化学式为 $Na_xM4Fe(CN)_6$ ，M4 选自 Ni、Cu、Fe、Mn、Co、Zn 中的至少一种。

本申请还涉及采用上述补钠方法制备的得到的钠离子电池极片，所述钠离子电池极片为阴极极片和/或阳极极片。

本申请还涉及一种钠离子电池，包括阴极极片、阳极极片、间隔于所述阴极极片和所述阳极极片之间的隔离膜以及电解液，所述阴极极片和/或阳极极片为本申请的钠离子电池极片。

本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：

本申请的补钠方法采用在初始极片表面进行熔融补钠的方式，不仅可以提高初始阳极极片中活性物质的首次库伦效率，从而提高能量密度，还可防止在初始极片内部形成孔洞。并且本申请的钠离子电池极片还可通过预补入到富钠极片中的钠打通阳极材料中钠离子的路径，使在充放电过程中钠离子更容易在阳极材料中进行脱嵌，提高电池的容量保持率。

在本申请的补钠方法中，补钠的量可通过控制金属钠层的厚度来精确控制，操作简单易行。本申请的补钠方法采用熔融钠进行补钠，操作温度更低，生产操作更加安全，能耗更低。

下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

具体实施方式

针对本申请的第一发明目的，本申请提出一种钠离子电池的补钠方法，至少包括以下步骤：制备钠离子电池的初始极片，在惰性气氛下，将金属钠制备成熔融态，然后将熔融态的金属钠制备于所述初始极片的表面，形成用于钠离子电池补钠的金属钠层。本申请通过对极片熔融补钠，其目之一是为了在电池制备过程的化成过程中提高初始阳极极片中活性物质的首次库伦效率，减少在首次充放电过程中对应阴极材料中钠离子因为材料本身的不可逆钠离子容量以及形成 SEI 膜过程中阴极钠离子的损失，有效提高钠离子电池电芯的首次库伦效率，从而提高电芯的能量密度。其目之二是为了防止在初始极片内部形成孔洞。其目的之三是为了打通阳极材料中钠离子的路径，使在充放电过程中钠离子更容易在阳极材料中进行脱嵌，从而提高电池的容量保持率。

相对于气相沉积或湿法补钠的方式而言，气相沉积法虽然可以沉积很薄的钠层，但该过程中金属钠层的厚度较难控制，而且整个过程必须在真空环境下，同时把金属钠蒸发需较大的能耗，成本较高。湿法补钠是把含钠离子的溶液滴在极片表面，然后通过化学或电化学过程把溶液中的钠嵌

入极片中去的方法。虽然该法工艺简单，但该过程较长，生产效率较低。而本申请的通过熔融态金属钠进行补钠的技术方案，具有工艺简单、成本低廉、快捷有效的优势。

在本申请中，为了描述的便利性，将未经补钠的电池极片称为初始极片，将经补钠后的电池极片成为富钠极片。

作为本申请补钠方法的一种改进，惰性气氛优选为氩气或氮气、或氦气。由于金属钠本身具有较高的活性，若遇到空气中的水或二氧化碳等，容易发生爆炸等安全事故，因此需要在惰性气氛中操作，以保证生产安全。

作为本申请补钠方法的一种改进，金属钠的纯度 $\geq 97\%$ ，优选金属钠的纯度 $\geq 99\%$ 。

作为本申请补钠方法的一种改进，将金属钠通过加热制备成熔融态的金属钠，加热的温度为 $98^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $103^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。金属钠优选采用钠块，其熔融温度不能太高，否则熔融钠的粘度太低，涂布或喷洒到待补钠极片表面后容易流动，影响补钠的均匀性，同时过高的温度需要消耗更多的能量，不利于成本控制；钠块的熔融温度也不能太低，否则涂布或喷洒过程中熔融钠会提前发生凝固，不利于涂布或喷洒。

作为本申请补钠方法的一种改进，本申请补钠方法中所补的钠量与初始阳极极片的补钠容量相适应。其中，本申请中的“初始阳极极片的补钠容量”的含义是指通过预补钠的方式后，富钠阳极极片比初始极片提高首效后增加的极片容量。

作为本申请补钠方法的一种改进，制备得到的金属钠层的厚度为 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，优选为 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。本申请可通过制备过程中对金属钠层的厚度的控制实现精准的补钠。若制备的金属钠层的厚度太薄，则达不到相应的补钠效果；若制备的金属钠层的厚度太厚，则过量的钠会导致钠枝晶的析出，影响电池安全。

作为本申请补钠方法的一种改进，将熔融态的金属钠涂布或喷洒于初始极片的表面。

作为本申请补钠方法的一种改进，涂布为挤压涂布或凹版印刷，喷洒为采用喷头将熔融钠喷洒到初始极片的表面。其中，挤压涂布或凹版印刷

的方式为工业生产中比较成熟的涂布技术，在生产效率、涂布重量控制、尺寸精度控制方面都有着巨大的优势；采用喷头将熔融钠喷洒的方式，喷洒出的熔融钠颗粒具有一定的动能，更容易粘到极片表面。

作为本申请补钠方法的一种改进，将金属钠熔融于溶剂中后进行涂布或喷洒。将金属钠熔融在溶剂中，分散均匀后喷洒到极片表面，可在极片表面形成分布均匀的钠珠，从而使电解液更易浸润到极片内部，加快极片对补钠层的吸收，提高补钠效率。

在该方案中，要求溶剂的沸点低于金属钠的熔融温度，且不与钠发生反应。优选的，溶剂可选自芳烃溶剂、酯类溶剂或醚类溶剂的至少一种，更优选的，可选自甲苯、二甲苯、碳酸乙烯酯、碳酸丙稀酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的至少一种。

作为本申请补钠方法的一种改进，熔融钠的喷洒量为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{s} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ g/mm}^2 \cdot \text{s}$ 。在本申请设定的喷洒量条件下，完成一般规格极片的补钠量的操作时间为 5~20 s。若熔融钠喷头喷洒出的熔融钠量过小，则需要喷洒的时间过长，影响生产效率；若熔融钠喷头喷洒出的熔融钠量过大，则需要的喷洒时间太短，影响操作的可行性，同时单位时间内喷洒的熔融钠量过大会导致喷洒出的熔融钠动能过大，容易破坏极片。

作为本申请补钠方法的一种改进，形成的金属钠层的厚度一致。

作为本申请补钠方法的一种改进，金属钠层形成于初始极片沿宽度方向上的中部，沿所述初始极片宽度方向上的两侧形成空白区，即该空白区上未覆盖熔融钠层。

作为本申请补钠方法的一种改进，空白区的宽度为 1 mm~10 mm。若空白区的宽度过大，则容易造成补钠的量不足；若空白区的宽度过小，则在极片的边缘容易析出钠枝晶，引起安全问题。

作为本申请补钠方法的一种改进，所形成的金属钠层沿初始极片宽度方向上的两个侧边的厚度逐渐变小。从而可避免未覆盖熔融钠层的部分没有补钠的效果。优选的，当空白区宽度较大时，选用本方式。

作为本申请补钠方法的一种改进，初始极片的制备方法为：将浆料涂

覆在集流体上，经烘干后制得初始极片，初始极片的水含量不超过 100ppm。因为金属钠的活泼性较高，如果初始极片中的水含量太高，会使得金属钠与水发生反应，造成燃烧、爆炸等安全问题，影响生产的进行。

烘干后初始极片置于干燥环境中，避免极片再吸收环境中的水分。优选的，干燥环境为环境的湿度小于 3%。

作为本申请补钠方法的一种改进，初始极片可以是烘干后冷压前、冷压后、分条后或者焊接极耳后的极片。

作为本申请补钠方法的一种改进，初始极片为阴极初始极片或阳极初始极片；初始阳极极片中含有阳极活性物质、粘结剂和导电剂；阳极活性物质选自碳材料、合金材料、电镀金属氧化物、电镀金属硫化物、磷基材料或钛酸盐材料中的至少一种；初始阴极极片的膜片中含有阴极活性物质、粘结剂和导电剂；阴极活性物质为层状结构材料、隧道型氧化物材料、聚阴离子型材料或布鲁士蓝的至少一种。

作为本申请补钠方法的一种改进，

在阳极活性物质中：

合金材料选自由 Si、Ge、Sn、Pb 和 Sb 中的至少两种组成的合金材料；

电镀金属氧化物和所述电镀金属硫化物的化学式为 $M1_xN_y$ ，其中 M1 选自 Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Sn、Mo、Sb、V 的至少一种，N 选自 O 或 S；

磷基材料选自红磷、白磷、黑磷中的至少一种；

钛酸盐材料选自 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 的至少一种；

在阴极活性物质中：

层状结构材料和隧道型氧化物材料的化学式为 $Na_xM_2O_2$ ，M2 选自 Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Cu 中的至少一种；

聚阴离子材料选自 $NaFePO_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 NaM_3PO_4F 或 $Na_3(VO_x)_2(PO_4)_2F_{3-2x}$ 中的至少一种，M3 选自 V、Fe、Mn、Ni 中的至少一种， $0 \leq x \leq 1$ ；

布鲁士蓝材料的化学式为 $Na_xM_4Fe(CN)_6$ ，M4 选自 Ni、Cu、Fe、Mn、

Co、Zn 中的至少一种。

针对本申请的第二发明目的，本申请还提出采用上述补钠方法制备的得到的钠离子电池富钠极片，钠离子富钠电池极片为阴极富钠极片和/或阳极富钠极片。

针对本申请的第二发明目的，申请还提出一种钠离子电池，包括阴极极片、阳极极片、间隔于阴极极片和阳极极片之间的隔离膜以及电解液，其中，阴极极片和/或阳极极片为本申请的钠离子电池富钠极片。

接下来说明根据本申请的钠离子电池补钠方法的制备例、实施例和实验例。

制备例

1、 制备初始极片

将活性物质、粘结剂、导电剂按照质量比与溶剂混合均匀制成浆料（其中，制备阳极初始极片时：粘结剂为聚丙烯酸，导电剂为导电碳黑，溶剂为去离子水；制备阴极初始极片时：粘结剂为聚偏氟乙烯，导电剂为导电碳黑，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮），将浆料涂覆在集流体的正反两面上且各面的涂覆量均为 $100 \text{ mg}/1540 \text{ mm}^2$ ；然后烘干，形成膜片并使膜片的水含量不超过 100ppm；再经过冷压、分条、焊接相应极耳后制得宽度为 160mm 的初始极片。

2、 制备富钠极片

（一）涂布法

将钠块（纯度）熔融，在一定温度下熔融，均匀涂布一定厚度于初始极片沿宽度向上的中部，并在初始极片两侧形成一定宽度的空白区，待温度冷却至室温后制得富钠极片。

（二）喷涂法

将钠块（纯度）熔融，在一定温度下熔融，然后用喷头采用一定喷洒量将熔融钠均匀喷洒于初始极片沿宽度向上的中部，喷涂时间为 10 秒；并在初始极片两侧形成一定宽度的空白区，待温度冷却至室温后制得富钠

极片。

3、制备钠离子电池：

将阳极极片与烘干后的隔膜以及阴极极片绕卷制备得到裸电芯，再将裸电芯入壳、注液，电解液为 1 mol/L NaPF₆，溶剂为 EC（碳酸乙烯酯）：DEC（碳酸二乙酯）=1：1（体积比），之后在 25℃的环境下静置，待电解液浸润后进行化成（化成容量为 ICCO）、整形、除气工艺最终得到富钠电芯的钠离子电池。

实施例

采用涂布法制备的富钠极片 1~17，具体如表 1 所示；其中初始极片 1~6 分别采用富钠极片 1、富钠极片 8~12 的初始极片。采用喷涂法制备的富钠极片 18~33，具体如表 2 所示。

表 1：采用涂布法制备得到的富钠极片

编号	类型	活性物质		活性物质:粘结剂:导电剂比例	熔融钠温度(°C)	钠层厚度(μm)	空白区宽度(mm)
		材料种类	首次库伦效率				
富钠极片 1	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	3	1
富钠极片 2	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	3	5
富钠极片 3	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	3	10
富钠极片 4	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	0.5	5
富钠极片 5	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	50	5
富钠极片 6	阳极	硬碳	75%	88:10:2	98	3	5
富钠极片 7	阳极	硬碳	75%	88:10:2	300	3	5
富钠极片 8	阳极	Sb/C	85%	8:1:1	110	20	5
富钠极片 9	阳极	Na ₂ Ti ₃ O ₇	90%	6:1:3	110	7	5
富钠极片 10	阴极	Na ₂ MnFe(CN) ₆	96%	93:2:5	110	3	5
富钠极片 11	阴极	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C	98%	90:2:8	110	3	5
富钠极片 12	阴极	Na _{0.90} Cu _{0.22} Fe _{0.3}	90%	93:2:5	110	3	5

		$\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$					
富钠极片 13	阳极	硬碳	75%	88:10:2	103	3	5
富钠极片 14	阳极	硬碳	75%	88:10:2	150	3	5
富钠极片 15	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	3	0 ^注
富钠极片 16	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	1	5
富钠极片 17	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	30	5
初始极片 1	阳极	硬碳	75%	88:10:2	/	/	/
初始极片 2	阳极	Sb/C	85%	8:1:1	/	/	/
初始极片 3	阳极	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	90%	6:1:3	/	/	/
初始极片 4	阴极	$\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$	96%	93:2:5	/	/	/
初始极片 5	阴极	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	98%	93:2:5	/	/	/
初始极片 6	阴极	$\text{Na}_{0.90}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}$ $\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	90%	90:2:8	/	/	/

注：在宽度为 5mm 的空白区喷涂有厚度均匀减小的金属钠层。

表 2：采用喷涂法制备得到的富钠极片

编号	类型	活性物质		活性物质:粘结剂:导电剂比例	熔融钠温度 (°C)	喷涂速度 (g/mm ² .s)	空白区宽度 (mm)
		材料种类	首次库伦效率				
富钠极片 18	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.5×10^{-7}	1
富钠极片 19	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 20	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.5×10^{-7}	10
富钠极片 21	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	1.5×10^{-7}	5
富钠极片 22	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.0×10^{-5}	5
富钠极片 23	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 24	阳极	硬碳	75%	88:10:2	98	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 25	阳极	Sb/C	85	8:1:1	300	1.9×10^{-5}	5
富钠极片 26	阳极	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	90%	6:1:3	110	9.0×10^{-7}	5
富钠极片 27	阴极	$\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$	96%	93:2:5	110	2.5×10^{-7}	5

富钠极片 28	阴极	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	98%	90:2:8	110	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 29	阴极	$\text{Na}_{0.90}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$	90%	93:2:5	110	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 30	阳极	硬碳	75%	88:10:2	103	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 31	阳极	硬碳	75%	88:10:2	150	2.5×10^{-7}	5
富钠极片 32	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110	2.5×10^{-7}	0 ^{注1}
富钠极片 33	阳极	硬碳	75%	88:10:2	110 ^{注2}	2.5×10^{-7}	5

注 1：在宽度为 5mm 的空白区喷涂有厚度均匀减小的金属钠层。

注 2：钠块熔融在甲苯中。

其中，在表 1 和表 2 中：硬碳的克容量为 200 mAh/g，Sb/C 复合材料的克容量为 610 mAh/g， $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的克容量为 200 mAh/g， $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 的克容量为 120 mAh/g， $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 的克容量为 120 mAh/g， $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的含碳量为 3.8%、克容量为 108 mAh/g， $\text{Na}_{0.90}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ 的克容量为 100 mAh/g。

采用表 1 和表 2 中的极片按照前述方法制备钠离子电池，具体如表 3 所示：

表 3：钠离子电池中极片的组成

编号	阳极极片	阴极极片
钠离子电池 1	富钠极片 1	初始极片 4
钠离子电池 2	富钠极片 2	初始极片 4
钠离子电池 3	富钠极片 3	初始极片 4
钠离子电池 4	富钠极片 4	初始极片 4
钠离子电池 5	富钠极片 5	初始极片 4
钠离子电池 6	富钠极片 6	初始极片 4
钠离子电池 7	富钠极片 7	初始极片 4
钠离子电池 8	富钠极片 8	初始极片 4
钠离子电池 9	富钠极片 9	初始极片 4
钠离子电池 10	初始极片 1	富钠极片 10

钠离子电池 11	初始极片 1	富钠极片 11
钠离子电池 12	初始极片 1	富钠极片 12
钠离子电池 13	富钠极片 13	初始极片 4
钠离子电池 14	富钠极片 14	初始极片 4
钠离子电池 15	富钠极片 15	初始极片 4
钠离子电池 16	富钠极片 16	初始极片 4
钠离子电池 17	富钠极片 17	初始极片 4
钠离子电池 18	富钠极片 18	初始极片 4
钠离子电池 19	富钠极片 19	初始极片 4
钠离子电池 20	富钠极片 20	初始极片 4
钠离子电池 21	富钠极片 21	初始极片 4
钠离子电池 22	富钠极片 22	初始极片 4
钠离子电池 23	富钠极片 23	初始极片 4
钠离子电池 24	富钠极片 24	初始极片 4
钠离子电池 25	富钠极片 25	初始极片 4
钠离子电池 26	富钠极片 26	初始极片 4
钠离子电池 27	初始极片 1	富钠极片 27
钠离子电池 28	初始极片 1	富钠极片 28
钠离子电池 29	初始极片 1	富钠极片 29
钠离子电池 30	富钠极片 30	初始极片 4
钠离子电池 31	富钠极片 31	初始极片 4
钠离子电池 32	富钠极片 32	初始极片 4
钠离子电池 33	富钠极片 33	初始极片 4
对比钠离子电池 1	初始极片 1	初始极片 4
对比钠离子电池 2	初始极片 2	初始极片 4
对比钠离子电池 3	初始极片 3	初始极片 4
对比钠离子电池 4	初始极片 1	初始极片 5
对比钠离子电池 5	初始极片 1	初始极片 6

实验例

性能检测方法：

容量测试：将钠离子电池 1~33、对比钠离子电池 1~5 在 25℃环境中静置 5min；然后以 0.1C 的充电电流恒流充电至 4.0V，得到充电容量 AGCO；静置 5min；再以 0.1C 的放电电流恒流放电至 2.0V 得到首次放电容量 DO；静置 5min 之后完成容量测试。

计算电芯的首次库伦效率的公式为： $DO/(ICCO+AGCO)$ ，所得结果见表 4。

析钠现象：经过上述容量测试后，观察不同钠片或工艺的补钠效果及对极片截面和外观的影响。

表 4：电池的首次库伦效率

编号	电池的首次库伦效率
钠离子电池 1	100%
钠离子电池 2	100%
钠离子电池 3	99%
钠离子电池 4	80%
钠离子电池 5	100%
钠离子电池 6	100%
钠离子电池 7	99%
钠离子电池 8	100%
钠离子电池 9	100%
钠离子电池 10	100%
钠离子电池 11	100%
钠离子电池 12	99%
钠离子电池 13	100%
钠离子电池 14	100%
钠离子电池 15	100%
钠离子电池 16	85%

钠离子电池 17	100%
钠离子电池 18	100%
钠离子电池 19	100%
钠离子电池 20	98%
钠离子电池 21	95%
钠离子电池 22	100%
钠离子电池 23	100%
钠离子电池 24	99%
钠离子电池 25	100%
钠离子电池 26	100%
钠离子电池 27	100%
钠离子电池 28	100%
钠离子电池 29	100%
钠离子电池 30	100%
钠离子电池 31	100%
钠离子电池 32	100%
钠离子电池 33	100%
对比钠离子电池 1	72%
对比钠离子电池 2	83%
对比钠离子电池 3	89%
对比钠离子电池 4	74%
对比钠离子电池 5	72%

由表 4 中可以看出，钠离子电池 1~33 的首次库伦效率均优于相应对比例的首次库伦效率，因此说明采用本申请的钠离子电池的补钠方法可以有效的提高电芯的首次库伦效率。

比较钠离子电池 1~3、18~20，可以发现空白区的宽度对补钠效果有一定的影响。当空白区宽度较小时（如钠离子电池 1、18），将电芯拆开后

可以发现极片边缘处有轻微钠枝晶产生，容易引起安全问题；当空白区宽度较大时（如钠离子电池 3、20），容易引起补钠量不足而达不到最好的补钠效果。

比较钠离子电池 2、4、5，可以发现熔融钠的涂布厚度对补钠效果影响显著。当厚度太薄（如钠离子电池 4），补钠效果没有达到预期的效果；当厚度太厚（如钠离子电池 5），则补钠过量，将电芯拆开后可以明显发现补钠位置有钠枝晶产生；当厚度落在优选厚度之间时（如钠离子电池 2），补钠效果最为显著，拆开电芯后补钠位置也没有发现明显的钠枝晶产生。

比较钠离子电池 2、6、7 及 19、24、25，可以发现熔融钠的熔融温度对补钠效果也有一定的影响。当温度太低（如钠离子电池 6、24），钠刚刚达到熔融状态，一旦受热不均，局部容易凝结，影响涂布效果；当温度太高（如钠离子电池 7、25），熔融钠活粘度较小，涂布或喷洒到极片表面后容易流动，影响补钠的均匀性；当温度落在优选温度范围时（如钠离子电池 2、19），补钠效果最为显著。

比较钠离子电池 19、21、26，可以发现喷头喷洒的熔融钠的量对补钠效果也有影响。当喷头喷洒的熔融钠的量太小（如钠离子电池 21），容易造成补钠量不足，达不到最佳的补钠效果；当喷头喷洒的熔融钠的量太大（如钠离子电池 26），容易造成补钠量过量，拆开电芯后可以发现补钠位置有钠枝晶的产生。

综上所述，本申请的钠离子电池的补钠方法可以快捷有效地对钠离子电池进行补钠，提高钠离子电池的性能，生产工艺简单，成本低廉，易于工业化生产。

本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

权 利 要 求 书

1、一种钠离子电池的补钠方法，其特征在于，所述补钠方法至少包括以下步骤：

(1) 制备钠离子电池的初始极片；

(2) 在惰性气氛下，将金属钠制备成熔融态，然后将熔融态的金属钠制备于所述初始极片的表面，形成用于钠离子电池补钠的金属钠层。

2、根据权利要求1所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，所述金属钠的纯度 $\geq 97\%$ ，优选金属钠的纯度 $\geq 99\%$ 。

3、根据权利要求1所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，将所述金属钠通过加热制备成熔融态的金属钠，加热的温度为 $98^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $103^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

4、根据权利要求1所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，制备得到的金属钠层的厚度为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

5、根据权利要求1所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，将熔融态的金属钠涂布或喷洒于所述初始极片的表面。

6、根据权利要求5所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，所述涂布为挤压涂布或凹版印刷；所述喷洒为采用喷头将熔融钠喷洒到所述初始极片的表面，优选的，所述熔融钠的喷洒量为 $1.5 \times 10^{-7}\ \text{g/mm}^2 \cdot \text{s} \sim 2.0 \times 10^{-5}\ \text{g/mm}^2 \cdot \text{s}$ 。

7、根据权利要求5所述的补钠方法，其特征在于，将金属钠熔融于溶剂中后进行涂布或喷洒，所述溶剂的沸点低于金属钠的熔融温度，且不与钠发生反应。

8、根据权利要求7所述的补钠方法，其特征在于，所述溶剂选自芳烃溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂的至少一种，更优选甲苯、二甲苯、碳酸乙烯酯、碳酸丙稀酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的至少一种。

9、根据权利要求1所述的补钠方法，其特征在于，在步骤(2)中，形成的金属钠层的厚度一致。

10、根据权利要求 9 所述的补钠方法，其特征在于，所述金属钠层形成于所述初始极片沿宽度方向上的中部，沿所述初始极片宽度方向上的两侧形成空白区，优选的，所述空白区的宽度为 1 mm~10 mm。

11、根据权利要求 1 所述的补钠方法，其特征在于，在步骤（2）中，所形成的金属钠层沿所述初始极片宽度方向上的两个侧边的厚度逐渐变小。

12、根据权利要求 1 所述的补钠方法，其特征在于，在步骤（1）中，所述初始极片的制备方法为：将浆料涂覆在集流体上，经烘干后制得所述初始极片，所述初始极片的水含量不超过 100 ppm，烘干后初始极片置于干燥环境中；

优选的，所述干燥环境为环境的湿度小于 3%。

13、根据权利要求 1 所述的补钠方法，其特征在于，在步骤（1）中，所述初始极片为阴极初始极片或阳极初始极片；所述初始阳极极片中含有阳极活性物质、粘结剂和导电剂；所述阳极活性物质选自碳材料、合金材料、电镀金属氧化物、电镀金属硫化物、磷基材料或钛酸盐材料中的至少一种；所述初始阴极极片的膜片中含有阴极活性物质、粘结剂和导电剂；所述阴极活性物质选自层状结构材料、隧道型氧化物材料、聚阴离子型材料或布鲁士蓝的至少一种。

14、根据权利要求 13 所述的补钠方法，其特征在于，所述合金材料选自由 Si、Ge、Sn、Pb 和 Sb 中的至少两种组成的合金材料；所述电镀金属氧化物和所述电镀金属硫化物的化学式为 $M1_xN_y$ ，其中 M1 选自 Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Sn、Mo、Sb、V 的至少一种，N 选自 O 或 S；所述磷基材料选自红磷、白磷、黑磷中的至少一种；所述钛酸盐材料选自 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 的至少一种；所述层状结构材料和所述隧道型氧化物材料的化学式均为 Na_xM2O_2 ，M2 选自 Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Cu 的至少一种；所述聚阴离子材料选自 $NaFePO_4$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $NaM3PO_4F$ 或 $Na_3(VO_x)_2(PO_4)_2F_{3-2x}$ 中的至少一种，M3 选自 V、Fe、Mn、Ni 中的至少一种， $0 \leq x \leq 1$ ；所述布鲁士蓝材料的化学式为 $Na_xM4Fe(CN)_6$ ，M4 选自 Ni、Cu、Fe、Mn、Co、Zn 中的至少一种。

15、一种如权利要求 1~14 所述的补钠方法制备的得到的钠离子电池极片，所述钠离子电池极片为阴极极片和/或阳极极片。

16、一种钠离子电池，包括阴极极片、阳极极片、间隔于所述阴极极片和所述阳极极片之间的隔离膜以及电解液，其特征在于，所述阴极极片和/或阳极极片为权利要求 15 所述的钠离子电池极片。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/090328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1395 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; WPI; EPODOC; GOOGLE; CNKI: supply, add, rich, na, sodium, li, lithium, fuse, layer, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 203466256 U (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED), 05 March 2014 (05.03.2014), description, paragraphs 3-4, 6 and 43	1-16
X	CN 203800119 U (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD. et al.), 27 August 2014 (27.08.2014), description, paragraphs 3 and 70-71	1-16
A	CN 103828095 A (NIPPON SODA CO., LTD.), 28 May 2014 (28.05.2014), the whole document	1-16
A	WO 2013077239 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.), 30 May 2013 (30.05.2013), the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 January 2017 (10.01.2017)	Date of mailing of the international search report 25 January 2017 (25.01.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer XIONG, Yue Telephone No.: (86-10) 52871146

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/090328

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 203466256 U	05 March 2014	None	
CN 203800119 U	27 August 2014	None	
CN 103828095 A	28 May 2014	CN 103828095 B	22 June 2016
		JP WO2013047657 A1	26 March 2015
		EP 2763216 A1	06 August 2014
		CA 2850040 C	19 January 2016
		CA 2850040 A1	04 April 2013
		KR 20140052053 A	02 May 2014
		EP 2763216 A4	10 June 2015
		TW 201320452 A	16 May 2013
		US 2014230688 A1	21 August 2014
		WO 2013047657 A1	04 April 2013
		JP 5689976 B2	25 March 2015
		TW I462382 B	21 November 2014
WO 2013077239 A1	30 May 2013	JP 2013114789 A	10 June 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/090328

A. 主题的分类 H01M 4/1395(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用)) CNPAT;WPI;EPDOC;GOOGLE;CNKI:补,钠,锂,富,熔融,层,膜, supply, add, rich, na, sodium, li, lithium, fuse, layer, membrane		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 203466256 U (东莞新能源科技有限公司) 2014年 3月 5日 (2014 - 03 - 05) 说明书第3-4, 6, 43段	1-16
X	CN 203800119 U (宁德新能源科技有限公司 等) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 说明书第3, 70-71段	1-16
A	CN 103828095 A (日本曹达株式会社) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-16
A	WO 2013077239 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 2013年 5月 30日 (2013 - 05 - 30) 全文	1-16
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2017年 1月 10日		国际检索报告邮寄日期 2017年 1月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 熊跃 电话号码 (86-10)52871146

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/090328

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	203466256	U	2014年 3月 5日	无	
CN	203800119	U	2014年 8月 27日	无	
CN	103828095	A	2014年 5月 28日	CN	103828095 B 2016年 6月 22日
				JP	WO2013047657 A1 2015年 3月 26日
				EP	2763216 A1 2014年 8月 6日
				CA	2850040 C 2016年 1月 19日
				CA	2850040 A1 2013年 4月 4日
				KR	20140052053 A 2014年 5月 2日
				EP	2763216 A4 2015年 6月 10日
				TW	201320452 A 2013年 5月 16日
				US	2014230688 A1 2014年 8月 21日
				WO	2013047657 A1 2013年 4月 4日
				JP	5689976 B2 2015年 3月 25日
				TW	I462382 B 2014年 11月 21日
WO	2013077239	A1	2013年 5月 30日	JP	2013114789 A 2013年 6月 10日