



(21) 申请号 202410613695.4

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2024.05.17

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 118198516 A

(56) 对比文件

CN 112687944 A, 2021.04.20

(43) 申请公布日 2024.06.14

CN 116314587 A, 2023.06.23

(73) 专利权人 溧阳中科海钠科技有限责任公司

审查员 张旭

地址 213000 江苏省常州市溧阳市昆仑街

道创智路35号

专利权人 山西华钠碳能科技有限责任公司

(72) 发明人 刘茜 戚兴国 李树军 唐堃

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理

有限公司 11463

专利代理师 杨明真

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种钠离子电池

(57) 摘要

本发明涉及电池技术领域,尤其是涉及一种钠离子电池。本发明提供的钠离子电池,包括正极和负极,且满足如下关系式: $0.5 < R2/R1 < 5$;其中, $R1 = R_{s_{负}} + R_{sei} + R_{ct_{负}}$, $R2 = R_{s_{正}} + R_{cei} + R_{ct_{正}}$, $R1$ 为负极侧的阻抗, $R2$ 为正极侧的阻抗, $R_{s_{负}}$ 为负极欧姆电阻, R_{sei} 为SEI膜阻抗, $R_{ct_{负}}$ 为负极电荷转移阻抗, $R_{s_{正}}$ 为正极欧姆电阻, R_{cei} 为CEI膜阻抗, $R_{ct_{正}}$ 为正极电荷转移阻抗。本发明的钠离子电池,通过控制正负极的阻抗比,减少了低温充电过程中的析钠现象,提高了钠离子电池在低温条件下的充电容量、能量以及循环能力。

1. 一种钠离子电池,其特征在于,包括正极和负极,且满足如下关系式: $0.5 < R_2/R_1 < 5$; 其中, $R_1 = R_{s_{负}} + R_{sei} + R_{ct_{负}}$, $R_2 = R_{s_{正}} + R_{cei} + R_{ct_{正}}$, R_1 为负极侧的阻抗, R_2 为正极侧的阻抗, $R_{s_{负}}$ 为负极欧姆电阻, R_{sei} 为SEI膜阻抗, $R_{ct_{负}}$ 为负极电荷转移阻抗, $R_{s_{正}}$ 为正极欧姆电阻, R_{cei} 为CEI膜阻抗, $R_{ct_{正}}$ 为正极电荷转移阻抗;

所述负极包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极涂覆层,所述负极涂覆层和所述负极集流体之间的粘接力 $> 3N$;

所述负极的制备方法,包括如下步骤:

将所述负极涂覆层的材料涂覆于所述负极集流体的表面,得到负极极片;所述负极极片辊压后,得到所述负极;所述负极极片的辊压延展率 $< 1.5\%$;

所述负极涂覆层的材料嵌入所述负极集流体的深度小于 $3\mu m$;

所述负极涂覆层的材料包括负极活性材料、粘接剂和导电剂;所述负极涂覆层中,所述导电剂的含量 $\geq 1.2wt\%$;

所述导电剂包括碳纳米管、SP、石墨烯和导电石墨中的一种或多种;

所述负极涂覆层的面密度 $\leq 10mg/cm^2$;

所述正极包括正极集流体以及设置于所述正极集流体表面的正极涂覆层;所述正极涂覆层的面密度 $< 30mg/cm^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的钠离子电池,其特征在于, $R_{s_{负}}/R_1 < 0.3$ 。

3. 根据权利要求1所述的钠离子电池,其特征在于,所述负极活性材料的离子扩散系数 $> 5 \times 10^{-11} cm^2/s$ 。

4. 根据权利要求1所述的钠离子电池,其特征在于,所述正极涂覆层中包括正极活性材料,所述正极活性材料的粉末电导率 $> 5 \times 10^{-8} S/cm$,离子扩散系数 $> 7 \times 10^{-10} cm^2/s$ 。

一种钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其是涉及一种钠离子电池。

背景技术

[0002] 相对于锂离子电池,钠离子电池具有更优异的低温放电性能,因此钠离子电池的低温放电性能能够基本满足目前消费两轮车,A00级车以及储能场景。

[0003] 在低温条件下,电池动力学变慢,极化变大,电池的容量降低,同时负极嵌钠电位接近钠金属电位,在低温条件下产生过电势,更易于析钠,产生安全问题,因此低温能力的提升对于电池具有重要的意义。

[0004] 钠离子的低温充电性能略低于放电性能,而充电性能决定电池的容量和总能量,因此低温充电能力的提升对提高钠离子电池的低温能量,具有举足轻重的作用。在保证放电性能的前提下,充电能力提升同时能减少析钠的可能性,因此,进一步提升低温循环性能,减少低温条件下析钠产生的安全风险,对钠电池的市场应用具有重要的意义。

[0005] 有鉴于此,特提出此发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种钠离子电池,通过对正负极阻抗的调控,降低了低温充电过程中的析钠现象,提高了电池在低温条件下的充电容量、能量以及循环能力。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种钠离子电池,包括正极和负极,且满足如下关系式: $0.5 < R_2/R_1 < 5$;其中, $R_1 = R_{s_{负}} + R_{sei} + R_{ct_{负}}$, $R_2 = R_{s_{正}} + R_{cei} + R_{ct_{正}}$, R_1 为负极侧的阻抗, R_2 为正极侧的阻抗, $R_{s_{负}}$ 为负极欧姆电阻, R_{sei} 为SEI膜阻抗, $R_{ct_{负}}$ 为负极电荷转移阻抗, $R_{s_{正}}$ 为正极欧姆电阻, R_{cei} 为CEI膜阻抗, $R_{ct_{正}}$ 为正极电荷转移阻抗。

[0009] 进一步地, $R_{s_{负}}/R_1 < 0.3$ 。

[0010] 进一步地,所述负极包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极涂覆层,所述负极涂覆层和所述负极集流体之间的粘接力 $> 3N$ 。

[0011] 进一步地,所述负极的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 将所述负极涂覆层的材料涂覆于所述负极集流体的表面,得到负极极片;所述负极极片辊压后,得到所述负极;所述负极极片的辊压延展率 $< 1.5\%$ 。

[0013] 进一步地,所述负极涂覆层的材料嵌入所述负极集流体的深度小于 $3\mu m$ 。

[0014] 进一步地,所述负极涂覆层的材料包括负极活性材料、粘接剂和导电剂;所述负极活性材料的离子扩散系数 $> 1 \times 10^{-11} cm^2/s$ 。

[0015] 进一步地,所述负极涂覆层中,所述导电剂的含量 $\geq 1.2wt\%$;

[0016] 和/或,所述导电剂包括碳纳米管、SP、石墨烯和导电石墨中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述负极涂覆层的面密度 $\leq 10mg/cm^2$ 。

[0018] 进一步地,所述正极包括正极集流体以及设置于所述正极集流体表面的正极涂覆

层;所述正极涂覆层中包括正极活性材料,所述正极活性材料的粉末电导率 $>2 \times 10^{-8} \text{S/cm}$,离子扩散系数 $>1 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

[0019] 进一步地,所述正极涂覆层的面密度 $<30 \text{mg/cm}^2$ 。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0021] 本发明提供的钠离子电池,通过使钠离子电池的正负极的阻抗比和负极侧的接触电阻占比满足上述范围,减少了低温充电过程中的析钠现象,提高了钠离子电池在低温条件下的充电容量、能量以及循环能力,从而提高了钠离子电池的低温性能。

具体实施方式

[0022] 下面将结合具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0023] 在本发明的一些实施方式中提供了一种钠离子电池,包括正极和负极,且满足如下关系式: $0.5 < R_2/R_1 < 5$;其中, $R_1 = R_{s_{负}} + R_{sei} + R_{ct_{负}}$, $R_2 = R_{s_{正}} + R_{cei} + R_{ct_{正}}$, R_1 为负极侧的阻抗, R_2 为正极侧的阻抗, $R_{s_{负}}$ 为负极欧姆电阻, R_{sei} 为SEI膜阻抗, $R_{ct_{负}}$ 为负极电荷转移阻抗, $R_{s_{正}}$ 为正极欧姆电阻, R_{cei} 为CEI膜阻抗, $R_{ct_{正}}$ 为正极电荷转移阻抗。

[0024] 负极侧的阻抗 R_1 和正极侧的阻抗 R_2 的单位均为 $\text{m}\Omega$ 。

[0025] 本发明的负极侧的阻抗 R_1 和正极侧的阻抗 R_2 是通过在 0°C 条件下,使用电化学工作站对三电极电池的阻抗进行测试得到的;其具体步骤为:将正极、隔膜和负极卷绕后并在正极和负极间夹入铜丝,依次经干燥、封装、注液、化成分容,得到三电极电池;将三电极电池调整到50%SOC置于高低温箱并设置温度至 0°C ,使用电化学工作站测试正极侧以及负极侧阻抗,并采用软件对测试得到的阻抗图谱进行拟合。

[0026] 本发明通过使钠离子电池的正负极的阻抗比满足上述范围,减少了低温充电过程中的析钠现象,从而提高了钠离子电池在低温条件下的充电容量、能量以及循环能力,因此得到一种低温性能优异的钠离子电池。

[0027] 在低温条件下,当 $R_2/R_1 < 0.5$,则正极的阻抗远小于负极的阻抗,则电极反应在正极的发生将远快于在负极的发生,钠离子从正极迁移到负极后由于反应较慢而在负极表面产生一定的堆积,还原后生成钠金属团簇,从而产生析钠,析钠将对电池后续的性能产生较为严重的不利影响当 $R_2/R_1 > 5$,则正极阻抗远大于负极阻抗,虽然不容易导致析钠,但是正极侧的阻抗较大对放电过程会产生不利影响。

[0028] 在本发明的一些实施方式中, R_2/R_1 的数值可以为0.51、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、4.9或者其中任意两者组成的范围值;优选地, $0.5 \leq R_2/R_1 \leq 2$;更优选地, $0.6 \leq R_2/R_1 \leq 0.8$ 。

[0029] 在本发明的一些实施方式中, $R_{s_{负}}/R_1 < 0.3$ 。

[0030] 本发明通过控制负极的接触电阻占比来控制低温充电过程中的析钠现象,从而达到提高钠离子电池低温性能的目的。

[0031] 负极欧姆阻抗主要来自负极材料与负极集流体的接触阻抗,当负极材料与集流体的接触阻抗变大时,来自负极集流体的电子在负极材料间分布变得不均匀,则钠离子的分布会由于电子的分布产生一定的分布不均匀并在其中部分区域集中被还原,易团聚成钠金属簇,并在后续的循环中与电解液反应失活,形成较厚的电子绝缘层,对来自集流体的电子扩散形成阻碍,同时对钠离子的扩散形成更大的阻碍,因此对于低温性能造成一定的不利影响。

[0032] 在本发明的一些实施方式中, $R_{s_{\text{负}}}/R_1$ 的数值可以为0.29、0.25、0.2、0.15、0.1、0.05、0.01、0.005、0.001或者其中任意两者组成的范围值;优选地, $R_{s_{\text{负}}}/R_1 \leq 0.15$ 。

[0033] 本发明通过使钠离子电池的正负极的阻抗比和负极侧的接触电阻占比满足上述范围,在保证放电性能的前提下,充电能力提升的同时减少析钠的可能性,低温循环性能进一步提升;控制正负极阻抗主要与正负极材料、配方、电池制造过程参数等相关,本发明通过对钠离子电池的正极和负极进行调控,以使正负极阻抗满足上述关系式。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,负极包括负极集流体以及设置于负极集流体表面的负极涂覆层,负极涂覆层和负极集流体之间的粘接力 $F > 3N$;优选地,负极涂覆层和负极集流体之间的粘接力 F 为4~20N。

[0035] 粘接力测试方法为:拉力机上有上下两个夹子,将已粘贴固定极片的钢板插入下夹内,垂直固定;将未贴胶的极片插入上夹内固定,使贴合在胶纸上的极片与上夹固定的极片成 90° ,固定好测试样品后,首先校准清零,设定测试宽度,极片剥离长度为50~150mm,剥离速度为50~100mm/min,然后开始测试,即可得到粘接力数值。

[0036] 负极涂覆层和负极集流体之间的粘接力 $F > 3N$,能够保证负极涂覆层与负极集流体有足够的接触,如接触不够将在负极涂覆层与负极集流体产生部分间隙,导致接触阻抗增大。

[0037] 在本发明的一些实施方式中,负极的制备方法,包括如下步骤:

[0038] 将负极涂覆层的材料涂覆于负极集流体的表面,得到负极极片;负极极片辊压后,得到负极;负极极片的辊压延展率 $< 1.5\%$ 。辊压延展率=(辊压后极片长度-辊压前极片长度)/辊压前极片长度。

[0039] 在辊压的过程中,如负极极片延展太高则会导致部分负极集流体因拉伸裸露发生反应。

[0040] 在本发明的一些实施方式中,负极涂覆层的材料嵌入负极集流体的最大深度 $L_1 < 3\mu\text{m}$;优选地,负极涂覆层的材料嵌入负极集流体的最大深度 $L_1 < 2\mu\text{m}$ 。

[0041] 负极涂覆层的材料嵌入负极集流体的深度 $L_1 > 3\mu\text{m}$,将破坏负极集流体,如铝箔氧化层,导致电解液与铝箔不断反应,在铝箔表面形成厚的钝化层,钝化层将铝箔与负极涂覆层的材料隔开,产生较大的接触电阻。

[0042] 在本发明的一些实施方式中,负极涂覆层的材料包括负极活性材料、粘接剂和导电剂;负极活性材料的离子扩散系数 $D_1 > 1 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$;优选地,负极活性材料的离子扩散系数为 $D_1 > 5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$;能够保证负极较好的离子扩散,且有利于减少电池的总阻抗。

[0043] 在本发明的一些实施方式中,负极活性材料包括硬碳、软碳、磷和活性炭中的至少一种。

[0044] 在本发明的一些实施方式中,负极涂覆层中,导电剂的含量 $\geq 1.2\text{wt}\%$;优选地,负

极涂覆层中,导电剂的含量为1.2wt%~2wt%。

[0045] 在本发明的一些实施方式中,导电剂包括碳纳米管、SP、石墨烯和导电石墨中的一种或多种;优选地,导电剂包括碳纳米管和SP。

[0046] 碳纳米管(CNT)导电剂具有更好的电子传导能力,与导电剂SP协作能一定程度减小接触电阻。

[0047] 在本发明的一些实施方式中,负极涂覆层的面密度 $CW1 \leq 10\text{mg}/\text{cm}^2$;优选地,负极涂覆层的面密度 $CW1$ 为 $5 \sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0048] 本发明采用上述负极涂覆层的面密度,有利于减少电池的总阻抗。

[0049] 在本发明的一些实施方式中,负极集流体包括铝箔或涂炭铝箔;优选为涂炭铝箔。

[0050] 在本发明的一些实施方式中,正极包括正极集流体以及设置于正极集流体表面的正极涂覆层;正极涂覆层中包括正极活性材料,正极活性材料的粉末电导率 $S > 2 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$;优选地,正极活性材料的粉末电导率 $S \geq 5 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 。

[0051] 在本发明的一些实施方式中,正极活性材料的离子扩散系数 $D2 > 1 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$;优选地,正极活性材料的离子扩散系数 $D2$ 为 $\geq 7 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

[0052] 在本发明的一些实施方式中,正极活性材料包括层状氧化物、聚阴离子、普鲁士蓝和普鲁士白中的一种或多种。

[0053] 在本发明的一些实施方式中,正极涂覆层中还包括粘接剂和导电剂。

[0054] 在本发明的一些实施方式中,正极涂覆层的面密度 $CW2 < 30\text{mg}/\text{cm}^2$;优选地,正极涂覆层的面密度 $CW2 < 19\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0055] 本发明采用上述正极材料以及正极涂覆层的面密度,有利于相对较小的正极阻抗,从而减小电池的总阻抗。

[0056] 在本发明的一些实施方式中,正极集流体包括铝箔。

[0057] 在本发明的一些实施方式中,正极的制备方法,包括如下步骤:

[0058] 将正极涂覆层的材料涂覆于正极集流体的表面,得到正极极片;正极极片辊压后,得到正极。

[0059] 在本发明的一些实施方式中,钠离子电池还包括隔膜和电解液。

[0060] 在本发明的一些实施方式中还提供了上述钠离子电池的制备方法,包括如下步骤:

[0061] 将正极、隔离膜、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极之间,然后注入电解液,得到钠离子电池。

[0062] 在本发明的一些实施方式中还提供了一种用电设备,包括上述钠离子电池。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法,包括如下步骤:

[0065] 钠离子氧化物正极活性材料NFM111(粉末电导率 S 为 $6 \times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$,离子扩散系数 $D2 = 9 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$)、PVDF、SP、碳纳米管和无水草酸按照质量比为96.2:1.6:1.5:0.5:0.2加入NMP溶剂中搅拌均匀,得到正极涂覆层浆料;按照单面 $17.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将正极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到正极极片;上述正极极片经辊压、分切和裁切后,得到的正极。

[0066] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法,包括如下步骤:

[0067] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D1=8 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比94:1.8:2.8:1.2:0.2加入水搅拌均匀,得到负极涂覆层浆料;按照单面 $8.0 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到负极极片;将负极极片进行辊压、分切与裁切,得到负极;负极极片的辊压延展率为0.84%;负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=7 \text{N}$,经过氩离子切割极片切面,观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L1=1 \mu\text{m}$ 。

[0068] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法,包括如下步骤:

[0069] 采用上述正极和负极进行焊极耳工序,将正极、隔膜和负极卷绕后并在正极和负极间夹入铜丝,经过烘烤程序除去水分后进行铝塑膜封装,之后注入电解液封口,然后化成分容对电池进行活化,得到具有电化学活性的三电极电池。

[0070] 将三电极电池调整到50%SOC置于高低温箱并设置温度至 0°C ,使用电化学工作站测试正极侧以及负极侧阻抗,并采用软件对测试得到的阻抗图谱进行拟合,分别得到负极欧姆电阻 $Rs_{\text{负}}=15 \text{m}\Omega$, $R1=63 \text{m}\Omega$, $R2=49 \text{m}\Omega$; $R2/R1=0.77$, $Rs_{\text{负}}/R1=0.24$ 。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法于实施例1相同。

[0073] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法,包括如下步骤:

[0074] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D1=8 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比94.5:1.8:2.8:0.85:0.05加入水搅拌均匀,得到负极涂覆层浆料;按照单面 $8.0 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到负极极片;将负极极片进行辊压、分切与裁切,得到负极;负极极片的辊压延展率为0.82%;负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=7 \text{N}$,经过氩离子切割极片切面,观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L1=1 \mu\text{m}$ 。

[0075] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同,负极欧姆电阻 $Rs_{\text{负}}=20 \text{m}\Omega$, $R1=65 \text{m}\Omega$, $R2=48 \text{m}\Omega$; $R2/R1=0.74$, $Rs_{\text{负}}/R1=0.31$ 。

[0076] 实施例3

[0077] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法于实施例1相同。

[0078] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法,包括如下步骤:

[0079] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D1=8 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比94:1.8:2.8:1.2:0.2加入水搅拌均匀,得到负极涂覆层浆料;按照单面 $8.0 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到负极极片;将负极极片进行辊压、分切与裁切,得到负极;负极极片的辊压延展率为1.7%;负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=6 \text{N}$,经过氩离子切割极片切面,观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L1=3.2 \mu\text{m}$ 。

[0080] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同,负极欧姆电阻 $Rs_{\text{负}}=22 \text{m}\Omega$, $R1=68 \text{m}\Omega$, $R2=49 \text{m}\Omega$; $R2/R1=0.72$, $Rs_{\text{负}}/R1=0.32$ 。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法,包括如下步骤:

[0083] 钠离子氧化物正极活性材料NFM111(粉末电导率 S 为 $4 \times 10^{-8} \text{S}/\text{cm}$,离子扩散系数 $D2=9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$)、PVDF、SP、碳纳米管和无水草酸按照质量比为96.2:1.6:1.5:0.5:0.2加入

NMP溶剂中搅拌均匀,得到正极涂覆层浆料;按照单面 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将正极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到正极极片;上述正极极片经辊压、分切、裁切,得到的正极。

[0084] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法与实施例1相同。

[0085] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同,负极欧姆电阻 $R_{s_{\text{负}}}=15\text{m}\Omega$, $R_1=62\text{m}\Omega$, $R_2=84\text{m}\Omega$; $R_2/R_1=1.35$, $R_{s_{\text{负}}}/R_1=0.24$ 。

[0086] 实施例5

[0087] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法,包括如下步骤:

[0088] 钠离子氧化物正极活性材料NFM424(粉末电导率 S 为 $9\times 10^{-9}\text{S}/\text{cm}$,离子扩散系数 $D_2=5\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)、PVDF、SP和无水草酸按照质量比为97.2:1.6:1:0.2加入NMP溶剂中搅拌均匀,得到正极涂覆层浆料;按照单面 $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将正极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到正极极片;上述正极极片经辊压、分切、裁切,得到的正极。

[0089] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法,包括如下步骤:

[0090] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D_1=8\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比93:1.8:2.8:1.8:0.6加入水搅拌均匀,得到负极涂覆层浆料;按照单面 $6.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到负极极片;将负极极片进行辊压、分切与裁切,得到负极;负极极片的辊压延展率为0.75%;负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=7\text{N}$,经过氩离子切割极片切面,观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L_1=1\mu\text{m}$ 。

[0091] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同,负极欧姆电阻 $R_{s_{\text{负}}}=10\text{m}\Omega$, $R_1=42\text{m}\Omega$, $R_2=156\text{m}\Omega$; $R_2/R_1=3.7$, $R_{s_{\text{负}}}/R_1=0.24$ 。

[0092] 实施例6

[0093] 本实施例提供的钠离子电池的正极的制备方法,与实施例1相同。

[0094] 本实施例提供的钠离子电池的负极的制备方法,包括如下步骤:

[0095] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D_1=8\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比94:1.8:2.8:1.2:0.2加入水搅拌均匀,得到负极涂覆层浆料;按照单面 $8.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于涂炭铝箔(涂炭层的厚度为 $1\mu\text{m}$)表面,经过烘箱烘干,得到负极极片;将负极极片进行辊压、分切与裁切,得到负极;负极极片的辊压延展率为0.84%;负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=7\text{N}$,经过氩离子切割极片切面,观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L_1=1\mu\text{m}$ 。

[0096] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同,负极欧姆电阻 $R_{s_{\text{负}}}=8\text{m}\Omega$, $R_1=56\text{m}\Omega$, $R_2=49\text{m}\Omega$; $R_2/R_1=0.88$, $R_{s_{\text{负}}}/R_1=0.14$ 。

[0097] 对比例1

[0098] 本对比例提供的钠离子电池的正极的制备方法,包括如下步骤:

[0099] 钠离子氧化物正极活性材料NFM111(粉末电导率 S 为 $9\times 10^{-8}\text{S}/\text{cm}$,离子扩散系数 $D_2=9\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$)、PVDF、SP、碳纳米管和无水草酸按照质量比为95.4:1.6:2:0.8:0.2加入NMP溶剂中搅拌均匀,得到正极涂覆层浆料;按照单面 $13.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将正极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面,经过烘箱烘干,得到正极极片;上述正极极片经辊压、分切、裁切,得到的正极。

[0100] 本对比例提供的钠离子电池的负极的制备方法与实施例1相同。

[0101] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同, 负极欧姆电阻 $R_{s_{负}}=15\text{m}\Omega$, $R_1=63\text{m}\Omega$, $R_2=28\text{m}\Omega$; $R_2/R_1=0.44$, $R_{s_{负}}/R_1=0.24$ 。

[0102] 对比例2

[0103] 本对比提供的钠离子电池的正极的制备方法与实施例1相同。

[0104] 本对比提供的钠离子电池的负极的制备方法, 包括如下步骤:

[0105] 无定形碳材料(离子扩散系数 $D_1=8\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)、CMC、SBR、SP和碳纳米管按照质量比94:1.8:2.8:1.2:0.2加入水搅拌均匀, 得到负极涂覆层浆料; 按照单面 $13.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度将负极涂覆层浆料均匀的涂覆于铝箔表面, 经过烘箱烘干, 得到负极极片; 将负极极片进行辊压、分切与裁切, 得到负极; 负极极片的辊压延展率为0.84%, 负极中, 负极涂覆层和负极集流体的粘接力 $F=8\text{N}$, 经过氩离子切割极片切面, 观察负极涂覆层材料的颗粒嵌入铝箔的最大深度 $L_1=1\mu\text{m}$ 。

[0106] 正极侧和负极侧的阻抗测试方法与实施例1相同, 负极欧姆电阻 $R_{s_{负}}=19\text{m}\Omega$, $R_1=104\text{m}\Omega$, $R_2=48\text{m}\Omega$; $R_2/R_1=0.46$, $R_{s_{负}}/R_1=0.18$ 。

[0107] 试验例1

[0108] 对实施例1~6和对比例1~2中的三电极电池的性能进行测试, 其结果如表1所示。

[0109] -20℃充电容量: 环境温度25℃, 0.1C恒流充电至3.95V, 恒流充电至0.05C, 搁置10min, 0.1C放电至2V, 测试得到的放电容量 D_0 ; 环境温度-20℃条件下, 0.1C恒流充电至3.95V, 恒流充电至0.05C时测试得到的充电容量 C_0 。

[0110] -20℃循环20c1s容量保持率: 环境温度-20℃条件下, 0.1C恒流充电至3.95V, 恒流充电至0.05C, 静置10min, 0.1C放电至2V, 静置10min, 以上充放电循环20c1s。记录第一圈放电容量 D_1 , 20圈后容量为 D_{20} 。

[0111] 升温25℃容量保持率: -20℃循环20c1s后升温至25℃, 0.1C恒流充电至3.95V, 恒流充电至0.05C, 静置10min, 0.1C放电至2V, 静置10min, 以上充放电循环3c1s。记录第3圈放电容量 D_2 。

[0112] 表1

[0113]

	R2/R1	R_s /R1	-20℃充电 容量C0 (Ah)	-20℃、20cls容 量保持率D20/D1	升温25℃容量 保持率D2/D0	电池拆解 拆解
实施例1	0.77	0.24	1.12	79%	94%	无析钠
实施例2	0.74	0.31	1.09	72%	86%	极轻微析 钠
实施例3	0.72	0.32	1.08	74%	87%	极轻微析 钠
实施例4	1.35	0.24	1.03	64%	81%	轻微析钠
实施例5	3.7	0.24	0.98	59%	72%	析钠
实施例6	0.88	0.14	1.14	82%	95%	无析钠
对比例1	0.44	0.24	1.19	46%	55%	析钠
对比例2	0.46	0.18	0.93	27%	52%	析钠

[0114] 从表1可以看出,本发明的钠离子电池具有相对较高的低温充放电容量及能量,低温循环性能也得到一定的提升。

[0115] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。