



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117693847 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 12

(21) 申请号 202280051338.2
(22) 申请日 2022.07.22
(30) 优先权数据
2110658.8 2021.07.23 GB
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.19
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2022/051933 2022.07.22
(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/002218 EN 2023.01.26
(71) 申请人 法拉典有限公司
地址 英国南约克郡
(72) 发明人 J·巴克 C·J·怀特 A·鲁多拉

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 王博
(51) Int.Cl.
H01M 10/054 (2006.01)
H01M 4/133 (2006.01)
H01M 4/131 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/44 (2006.01)

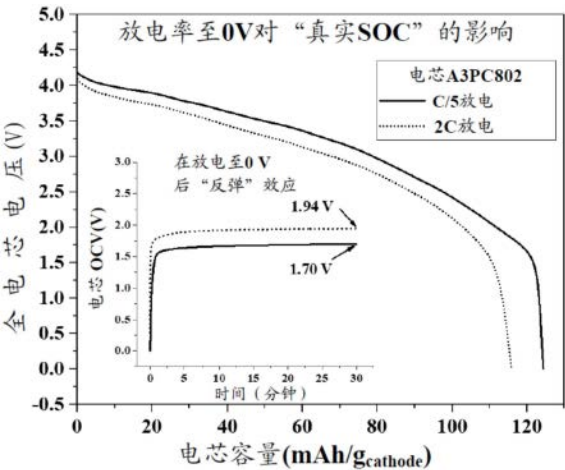
权利要求书2页 说明书25页 附图6页

(54) 发明名称

钠离子电芯

(57) 摘要

本发明涉及一种用于提供处于约20%或更少的荷电状态的钠离子电芯和/或钠离子电池组的方法。还公开了钠离子电芯和/或钠离子电池组。



1. 一种提供钠离子电芯的方法,所述钠离子电芯处于约20%或更低的荷电状态并且能够安全储存和/或运输和/或维护,包括以下步骤:

a) 提供一种钠离子电芯,其包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质,其中,所述正电极集流体和负电极集流体包括在从低于-0.1V的电压起稳定的一种或多种导电材料;以及

b) 将步骤a)中提供的所述钠离子电芯以 $C/10$ 的放电率进行一次或多次放电操作,达到小于-0.1V的最小电芯工作电压(电芯 V_{min})。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤b)包括将步骤a)中提供的所述钠离子电芯放电至小于-0.1V至约-5.0V的电芯 V_{min} 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤b)包括将步骤a)中提供的所述钠离子电芯放电至小于-0.1V至约-2.5V的电芯 V_{min} 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,步骤b)包括将步骤a)中提供的所述钠离子电芯放电至小于-0.1V至约-1.7V的电芯 V_{min} 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,步骤a)包括已被指定约1V至约5.0V的最大工作电压(电芯 V_{max})的钠离子电芯。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,步骤a)包括能够充电至所述电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述钠离子电芯能够充电至约1V至约5.0V的电芯 V_{max} 的 $\geq 80\%$ 至100%。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,步骤a)包括不能充电至所述电芯的所述传统和/或预期充电容量的钠离子电芯。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述钠离子电芯不能被充电至约1V至约5.0V的电芯 V_{max} 的 $\geq 80\%$ 至100%。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,步骤a)包括已经进行了一次或多次充电和放电操作的钠离子电芯。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,步骤a)包括原始或非原始电芯。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中,步骤b)处的所述放电处于 $C/10$ 至 $C/0.1$ 的放电率。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法,进一步包括步骤c),以及其中,步骤c)包括将所述钠离子电芯维持在1V或更低的电压。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,步骤c)包括将所述钠离子电芯维持在约-1.7V至约1V的电压。

15. 根据权利要求13或权利要求14所述的方法,其中,步骤c)包括使用可移除短路装置。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的方法,其中,所述正电极集流体和/或负电极集流体包括铝。

17. 一种用于提供钠离子电池组的方法,所述钠离子电芯处于约20%或更低的荷电状态并且能够安全储存和/或运输和/或维护,包括以下步骤:

a) 提供一种钠离子电池组,其包括根据权利要求1的步骤a)所述的一个或多个钠离子

电芯;以及

b) 将步骤a) 中提供的所述钠离子电池组以 $C/10$ 的放电率进行一次或多次放电操作, 达到小于 $-0.1V$ 的最小电池组工作电压(电池组 V_{min})。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中, 步骤b) 包括将所述钠离子电池组放电至小于 $-0.1V$ 至约 $-5.0V$ 的电池组 V_{min} 。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其中, 步骤b) 包括将所述钠离子电池组放电至小于 $-0.1V$ 至约 $-2.5V$ 的电池组 V_{min} 。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其中, 步骤b) 包括将所述钠离子电池组放电至小于 $-0.1V$ 至约 $-1.7V$ 的电池组 V_{min} 。

21. 根据权利要求17至20中任一项所述的方法, 其中, 步骤a) 包括能够充电至所述电池组的所述传统和/或预期充电容量的钠离子电池组。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中, 所述钠离子电池组能够充电至电池组 V_{max} 的 $\geq 80\%$ 至 100% 。

23. 根据权利要求17至20中任一项所述的方法, 其中, 步骤a) 包括不能充电至所述电池组的所述传统和/或预期充电容量的钠离子电池组。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中, 所述钠离子电池组不能充电至电池组 V_{max} 的 $\geq 80\%$ 至 100% 。

25. 根据权利要求17至24中任一项所述的方法, 其中, 步骤a) 中提供的所有所述一个或多个钠离子电芯已经进行了一次或多次充电和放电操作。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中, 步骤a) 包括原始或非原始电池组。

27. 根据权利要求17至26中任一项所述的方法, 其中, 步骤b) 处的所述放电处于 $C/10$ 至 $C/0.1$ 的放电率。

28. 根据权利要求17至27中任一项所述的方法, 进一步包括步骤c), 其中, 步骤c) 包括将所述钠离子电池组维持在 $1V$ 或更低的电压。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中, 步骤c) 包括将所述钠离子电池组维持在约 $-1.7V$ 至约 $1V$ 的电压。

30. 根据权利要求28或权利要求29所述的方法, 其中, 步骤c) 包括使用可移除短路装置。

31. 根据权利要求17至30中任一项所述的方法, 其中, 所述一个或多个钠离子电芯的所述正电极集流体和/或负电极集流体包括铝。

钠离子电芯

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于提供能够安全运输和/或储存的钠离子电芯和/或钠离子电池组(例如可再充电钠离子电芯和/或钠离子电池组)的方法。本发明还涉及包括一个或多个这些钠离子电芯的能量存储装置,此类能量存储装置包括例如电池组、电池组模块、电池组包、电化学装置和电致变色装置。

背景技术

[0002] 钠离子电池组在很多方面与当今常用的锂离子电池组相似;它们都是可重复使用的二次电池组,包含阳极(负电极)、阴极(正电极)和电解质材料,二者都能够储存能量,并且都经由类似的反应机制进行充电和放电。当钠离子(或锂离子)电池组充电时, Na^+ (或 Li^+)离子从阴极脱嵌并插入阳极。同时,电荷平衡电子从阴极通过包含充电器的外部电路进入电池组的阳极。在放电期间,会发生相同的过程,但方向相反。

[0003] 锂离子电池组技术近年来受到广泛关注,为当今使用的大多数电子设备提供了首选的便携式电池组;然而,锂并不是一种廉价的金属来源,并且被认为对于大规模应用而言过于昂贵。相比之下,钠离子电池组技术仍处于相对起步阶段,但被认为具有优势;钠比锂丰富得多,并且一些研究人员预测这将提供一种更便宜、更持久的方式来储存未来的能量,特别是对于大规模应用,诸如在电网上储存能量。尽管如此,在钠离子电池组实现商业化之前还有很多工作要做。

[0004] 公布为W0 2016/027082 A1的国际PCT申请公开了一种制造能够安全储存和/或运输的钠离子电芯的方法。这通过将充电/放电的钠离子电芯在-0.1至1伏的范围内放电来执行,从而产生处于0%至20%的荷电状态(SOC)的钠离子电芯。虽然该方法显然是有利的,但其在一定意义上是有限制的,即充电/放电的钠离子电芯的放电优选地以低C速率进行(即,C/100的速率是最优选的放电率)。

[0005] 为避免任何疑问,C速率是放电电流除以理论电流消耗,在该理论电流消耗下,钠离子电芯将在指定的小时时段内提供其标称额定容量。

[0006] 在大多数情况下,商业制造商不想等待100小时来制备此类电芯。另一方面,如果商业制造商在短时间段内(即少于100小时)操作该方法,则他们不希望制备出质量较差的电芯。在一些情况下,他们不希望操作会对电芯的电化学性能产生负面影响的方法。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于提供处于例如约20%或更低的荷电状态的钠离子电芯和/或钠离子电池组的方法,但该方法可以在相对较短的时间段内(即小于100小时)制备,并且优选不会对电芯和/或电池组的电化学性能产生实质性的负面影响。负面影响可包括例如关于电芯或电池组充电至其原始充电容量的能力的容量衰减。

[0008] 另一个需要考虑的因素是电芯安全性。

[0009] 关于锂离子电芯,根本问题是它们的运输和/或储存本质上是危险的,因为在大多数情况下,当i)以完全放电状态储存;或ii)放电至0伏或接近0伏时,锂离子电芯并不安全。这是因为阳极(负)电极的集流体中的铜以铜离子的形式溶解到电解质中,并且在随后的充

电时,溶解的铜离子将镀在电芯的内表面上,形成导电通路。这不仅降低了电芯的容量,还会导致锂离子电芯形成内部短路并随后热失控。

[0010] 将锂离子电芯放电至0V或接近0V(即使电芯不再充电)可能会产生严重后果,因为此时电芯的内部微观结构已经受到损害。例如,诸如以下的问题:由于金属枝晶铜的生长而导致内部短路、隔膜的机械完整性降低、阳极与铜集流体的粘附力减弱(由于过放电期间铜集流体的溶解)、阴极孔隙率的降低以及阴极电化学活性位点的堵塞不仅会导致容量快速损失,还会造成严重的热危害,诸如可能导致热失控的危险温度峰值。

[0011] 可以理解,这是一个主要问题,特别是对航空公司而言,并且为了减少这些安全问题,国际民用航空组织对锂基电芯的散装航空运输实施了非常严格的控制,并实施了规则,以控制允许运输的锂离子电池组的大小(瓦特小时额定量和锂的量)以及每批货物中允许的电池组数量二者。

[0012] 因此,处理锂离子电池组电芯的最广为人知的方法是通过确保锂离子电池组在制造后立即通过涉及至少两个或三个充电/放电循环的过程进行调节,然后最终充电到至少30%至40%的充电阶段,来避免在0伏或接近0伏的任何存储条件。然后,在准备储存和/或运输之前,必须对电芯进行脱气并最终重新密封。

[0013] 尽管WO 2016/027082 A1的公开内容展示了钠离子电芯相对于锂离子电芯的一些明显优势,但是仍然持续需要使钠离子电芯更加安全。因此,本发明的另一个目的是提供一种用于提供钠离子电芯(非半电芯)和/或钠离子电池组的方法,其中所得钠离子电芯和/或钠离子电池组以比根据本领域已知的一种或多种方法生产的钠离子电芯和/或钠离子电池组更安全的状态提供。

[0014] 最近一份题为“Thermal Stability of High Power 26650-Type Cylindrical Na-Ion batteries”Chin.Phys.Lett.”Vol.38,No.7(2021)076501描述了高功率26650型圆柱钠离子电芯在充满电状态下的安全测试结果。测试包括(a)外部短路测试、(b)过热测试、(c)过充电测试;(d)过放电测试,(e)挤压测试,以及(f)钉刺测试。

[0015] 该报告详细介绍了包含层状氧化物阴极和硬碳阳极的钠离子电芯能够放电至约-2.5V,并且然后在4.0V至1.5V范围内充电和循环。由于没有任何明显的温度变化,并且由于过放电事件后容量可以恢复,工作人员得出结论,这(以及过热测试、过充电测试、挤压测试和钉刺测试的结果)表明钠离子电池组的“良好安全性”。

[0016] 然而,关于过放电测试,工作人员只建立了单次放电至-2.5V意义上的“良好安全性”。没有迹象表明多次放电至-2.5V对钠离子电芯是否容易产生烟雾、放出极热、着火或爆炸具有任何影响。因此,该现有技术中没有教导放电至-2.5V的钠离子电芯是否能够安全地储存和/或运输和/或维护。

[0017] 此外,虽然工作人员声称钠离子电芯的容量“在过放电事件后可以恢复”,但目前尚不清楚原来的放电容量有多少受到过放电事件影响。因此,工作人员尚未确定过放电事件对钠离子电芯的原始或预期充电容量有任何影响。

[0018] 最后,从该报告中不知道放电是否必须以快速或慢速进行,因为他们的实验数据中没有指定的充电/放电C速率。因此,尚不清楚是否所有或基本上所有(80%至100%)的电荷实际上已因他们描述的单次过放电过程而耗散。预计如果没有缓慢放电,电芯中的电荷不会完全或基本上耗散,并且由于工作人员没有指定充电/放电的C速率,因此尚不清楚在

放电过程之后其电芯中将实际剩余的电荷程度,具体是是否为20%或更低。

[0019] 因此,本发明旨在减轻或消除现有技术的上述缺点中的一个或多个缺点。

发明内容

[0020] 一方面,本发明提供了一种提供约20%或更低的荷电状态中的钠离子电芯的方法,并且该钠离子电芯优选能够安全储存和/或运输和/或维护,包括以下步骤:

[0021] a) 提供一种钠离子电芯,优选地包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质;以及

[0022] b) 将步骤a)中提供的钠离子电芯优选地以 $C/10$ 的放电率进行一次或多次放电操作,达到小于 $-0.1V$ 的最小电芯工作电压(即电芯 V_{min})。

[0023] 如本文所使用的短语“荷电状态”旨在以其最广泛的含义来解释并且意指“瞬时荷电状态”或“真实荷电状态”。“荷电状态”可以是正的,或者如下文所定义的,可以是负的。

[0024] 如本文所使用的短语“瞬时荷电状态”旨在表示作为 $V=0$ 与 V_{max} (例如, $4.3V$)之间的容量的比率的测量电压下的可用容量,并且用汲取的电流来测量。因为根据本发明的 V_{min} 具有小于 $-0.1V$ 的电压,所以我们在此定义当 V_{min} 与 $V=0$ 之间存在非零容量时存在“负”瞬时荷电状态。这在本文公开的实施例中观察到并得到解释。

[0025] 如本文所使用的短语“真实荷电状态”旨在表示作为 $V=0$ 和 V_{max} (例如, $4.3V$)之间的容量的比率的在开路电压(OCV)下可用并且在不汲取电流的情况下测量的容量。因此,OCV提供了实际荷电状态的“真实”指示,并且较低的OCV指示较低的荷电状态。然而,如果OCV为负值,则可能会对电芯或电池组造成损坏,这显然是不希望的。

[0026] 如本文所使用的,术语“过放电”是指放电至低于 $-0.1V$ 。

[0027] 本发明方法的步骤a)中提供的钠离子电芯优选已经经历了调节过程(也称为“化成(formation)”过程),该调节过程涉及步骤b)之前的一次或多次充电和放电(即充电/放电)操作。也就是说,它们是预先充电过的钠离子电芯。在步骤b)之前,步骤a)中提供的钠离子电芯可以经历涉及两次或三次充电和放电操作的调节过程,可选地随后进行脱气。

[0028] 出于本公开的目的,当电芯已经经历了调节过程但随后没有与应用装置一起使用时,它们被描述为“原始的”。类似地,当电芯经历调节过程并随后与应用装置一起使用时,它们被描述为“非原始”。应用装置是利用电芯或电池组的任何装置。电动车辆或移动电话是应用装置的示例。

[0029] 因此,在步骤b)中“将钠离子电芯放电”所涉及的动作基本上是相同的,无论步骤b)是对已经经历调节过程但随后未与应用装置(“原始电芯”)一起使用的钠离子电芯执行,还是步骤b)对已经经历调节过程并随后与应用装置(“非原始电芯”)一起使用的钠离子电芯执行。

[0030] 在步骤b)对已经经历调节过程但随后尚未与应用装置一起使用的钠电芯(“原始电芯”)执行的情况下,步骤b)可以方便地在步骤a)之后立即执行。

[0031] 由于本发明的方法的步骤a)中提供的钠离子电芯可能已经经历了调节过程,因此步骤b)可以对处于充电原始状态、放电原始状态、充电非原始状态或不充电非原始状态的钠离子电芯执行。

[0032] 为了避免疑问,由于当电芯处于低于 $-0.1V$ 的电压时发生铜溶解反应,不可能对原

始和/或非原始锂离子电芯执行本发明的方法。

[0033] 步骤a)中“提供钠离子电芯”所涉及的动作可涉及构造钠离子电芯。因此,步骤a)可以包括构造钠离子电芯,该钠离子电芯包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质。可替代地,本发明的步骤a)可以简单地包括提供和/或供应预构造的钠离子电芯。因此,步骤a)可以包括或可以不包括钠离子电芯的任何此类构造和/或制造。

[0034] 本发明方法的步骤b)引起步骤a)中提供的钠离子电芯中的电荷耗散,并因此导致处于20%或更低的荷电状态的钠离子电芯。优选地,所得钠离子电芯处于约-20%至约20%,进一步优选约-10%至约10%的荷电状态。理想地,本发明的方法提供荷电状态为约-5%至约20%以及进一步理想地为约-5%至约10%的钠离子电芯。

[0035] 本发明方法的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压(电芯 V_{min})。理想地,这从小于-0.1V至约-5V,可选地从小于-0.1V至约-2.5V,可选地从小于-0.1V至约-2.0V,并且优选地从小于-0.1V至约-1.7V。这些电压(电芯 V_{min})范围在 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率下是特别期望的。

[0036] 当对能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯执行步骤b)时,具有终点(例如-2.5V或-1.7V)是特别期望的。在一个实施例中,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电芯放电至小于-0.1V至约-1.5V以及可选地小于-0.1V至约-1.0V的电压(电芯 V_{min})。

[0037] 优选地,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电芯放电至小于-0.5V至约-5V,更优选小于-0.5V至约-2.5V,甚至更优选小于-0.5V至约-2.1V以及最优选小于-0.5V至约-1.7V的电压(电芯 V_{min})。这些电压(电芯 V_{min})范围在 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率下是特别期望的。

[0038] 在一个实施例中,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电芯放电至小于-0.1V,可选地约-0.2V或更低,可选地约-0.5V或更低,可选地约-0.9V或更低,可选地约-1.0V或更低,可选地约-1.4V或更低,以及可选地约-1.6V或更低的电压(电芯 V_{min})。

[0039] 如上所讨论,本发明的期望目的是提供一种方法,其中所得钠离子电芯和/或钠离子电池组处于比根据本领域已知的一种或多种方法生产的钠离子电芯和/或钠离子电池组更安全的状态。短语“更安全状态”是指所得钠离子电芯和/或钠离子电池组的荷电状态低于放电至-0.1V或更高的电压(电芯 V_{min})的可比较的钠离子电芯和/或钠离子电池组。因此,由本发明并且特别是由在步骤b)中将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压(电芯 V_{min})产生的效果是,所得钠离子电芯的荷电状态低于如果将对钠离子电芯放电到-0.1V或更高的电压(电芯 V_{min})时的。这是因为,已放电至低于-0.1V的电压(电芯 V_{min})的钠离子电芯中剩余的电荷百分比将低于已放电至-0.1V或更高的电压(电芯 V_{min})的对比电芯中剩余的电荷百分比。因此,本发明提供了一种比已放电至-0.1V或更高的电压(电芯 V_{min})的钠离子电芯处于更安全状态的钠离子电芯。此外,由本发明的方法产生的钠离子电芯令人惊奇地不会导致与将可比较的锂离子电芯放电至小于-0.1V的电压(电芯 V_{min})相关联的火灾和爆炸的风险。因此,此类所得钠离子电芯令人惊奇地能够安全储存和/或安全运输和/或安全维护。此外,所得钠离子电芯的预期寿命也有望高于锂离子电芯,因为此类钠离子电芯能够承受放电至低于-0.1V的电压(电芯 V_{min}),而不会影响传统或预期的充电容量。

[0040] 步骤a)中提供的钠离子电芯理想地具有最大工作电芯电压(电芯 $V_{\max}$),其例如由制造商指定并且基于电芯的电化学。优选地,步骤a)中提供的钠离子电芯(原始或非原始)具有约1.0V至约5.0V,理想地3.0V至4.5V的指定电芯 $V_{\max}$ 。例如,本发明方法的步骤a)中提供的非常优选的钠离子电芯将使用含碱金属的氧化物基(阴极)化学物质,并且因此可以具有约4.0V至约4.5V,理想地约4.0V至约4.3V的电芯 $V_{\max}$ 。可替代地,本发明方法的步骤a)中提供的钠离子电芯可以使用普鲁士蓝类似物(还包括普鲁士白)或磷酸盐基(阴极)化学物质,并且因此可以具有从约3.0V至约3.9V的电芯 $V_{\max}$ 。

[0041] 优选地,步骤a)包括能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯。如本文所使用的,“能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯”旨在表示能够充电到电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至100%,优选地 $\geq 80\%$ 至100%的电芯。

[0042] 应当理解,能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯可以是原始钠离子电芯。因此,此类钠离子电芯能够充电至其电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 90\%$ 至100%。

[0043] 还应当理解,能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯可以是非原始钠离子电芯。在钠离子电芯的使用寿命期间,可能会发生电芯 $V_{\max}$ 的变化,这在使用中的钠离子电芯老化期间(例如与应用装置一起使用时)可能最为突出。因此,此类钠离子电芯可以能够被充电至其电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至100%。

[0044] 由本发明并且特别是在其中步骤a)优选地包括能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯的那些实施例中产生的进一步效果是:所得钠离子电芯的电化学性能没有受到实质性影响。此外,经过一段时间的长期存储并且充电至其传统和/或预期充电容量,所得钠离子电芯可以从0V的电芯 $V_{\min}$ 重复循环至其传统和/或预期充电容量,例如无限期或至少超过100次或至少超过20次,同样不会对电芯的传统充电容量造成任何损害。此外,从0V的电芯 $V_{\min}$ 到约1.0V至约5.0V(优选地,从约3.0V至约4.5V)的电芯 $V_{\max}$ 的循环可在每个循环之间在0V的电芯 $V_{\min}$ 或接近0V的电芯 $V_{\min}$ 执行例如至少30分钟,可选地至少1小时,可选地至少4小时,可选地至少8小时,可选地至少12小时,可选地至少24小时以及可选地至少96小时的休息时段,同样不影响电芯的充电容量。

[0045] 在一个实施例中,步骤a)包括不能充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯,也称为“失效电芯”或“故障电芯”。如本文所使用的,这旨在表示不能充电至例如由制造商已指定并且基于电芯的电化学的电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至100%,优选 $\geq 80\%$ 至100%的钠离子电芯。

[0046] 应当理解,不能充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯可以是原始钠离子电芯。因此,此类电芯可能无法充电至电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至100%,优选 $\geq 80\%$ 至100%。

[0047] 还应当理解,不能充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯可以是非原始钠离子电芯。因此,此类电芯可能无法充电至电芯 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至100%,优选 $\geq 80\%$ 至100%。

[0048] 由本发明产生并且特别是在其中步骤a)包括不能充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电芯的那些实施例中的进一步效果是:由于电芯中剩余(如果有的话)电量的百分比较低,所得钠离子电芯处于更安全的状态。因此,此类钠离子电芯能够安全储存和/或安全运输和/或安全维护和/或如果合适的话安全销毁。

[0049] 如上所讨论,本发明的另一个期望的目的是提供一种用于提供荷电状态为例如20%或更低的钠离子电芯和/或钠离子电池组的方法,但其可以在相对较短的时间段内(即少于100小时)提供。尽管低放电率($C/20$ 或 $C/100$)更有可能产生全部或几乎全部耗散电量的钠离子电芯,但现有技术方法仅教导钠离子电芯应放电至 $-0.1V$ 或更高的电压(电芯 V_{min})。因此,以高放电率($C/<10$)耗散钠离子电芯的所有或几乎所有电量,并且从而在更短的时间段内获得处于20%或更低的荷电状态的钠离子电芯是非常有益的。

[0050] 在本发明的步骤b)中将钠离子电芯放电的优选方法是以 $C/<10$ 的放电率汲取恒定电流,直到钠离子电芯测量到小于 $-0.1V$ 的电压(电芯 V_{min})。 $C/<10$ 的放电率意味着放电电流将在不到10小时内将整个钠离子电芯放电。如本领域技术人员所理解的, $C/<10$ 的放电充电率也可以表达为 $>0.1C$ (即 $1 \div \text{小于}10\text{小时} = >0.1C$)。

[0051] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ (即大于($>$) $0.1C$)至约4000C,可选地约 $C/<10$ 至约1000C,可选地约 $C/<10$ 至约500C,可选地约 $C/<10$ 至约200C,可选地约 $C/<10$ 至约150C,以及可选地约 $C/<10$ 至约50C的放电率。

[0052] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1$ (10C),可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.33$ (3C)以及进一步可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.5$ (2C)的放电率。

[0053] $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1$ (10C)的放电率意味着放电电流将在6分钟或更长(即 $C/\geq 0.1 \times 60\text{分钟} = 6\text{分钟}$)至小于10小时(即 $C/<10$)的时间范围内对整个钠离子电芯进行放电。

[0054] 该优选方法的好处在于,因为步骤b)处的电芯可以安全地放电至小于 $-0.1V$ 的电压(电芯 V_{min}),如上所讨论,所以较高的放电率可用于在较短的时间段内从所得钠离子电芯中耗散所有或几乎所有的电量。此外,发现所得钠离子电芯在 $C/<10$ 的放电率下放电至小于 $-0.1V$ 的电压(电芯 V_{min})的荷电状态比放电到0V(即 $-0.1V$ 或更高)的电压(电芯 V_{min})的比对钠离子电芯更接近于0%。

[0055] 在一个实施例中,本发明步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 8$,可选地 $C/\leq 6$,可选地 $C/\leq 4$,可选地 $C/\leq 2$,可选地 $C/\leq 1$,以及可选地 $C/\leq 0.5$ 的放电率。

[0056] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ 至 $C/\geq 2$ 的放电率。

[0057] 优选地,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$,以及更优选 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率。高度优选地,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.1$,以及最优选 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率。如上所讨论, $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率意味着放电电流将在30分钟或更长(即 $C/\geq 0.5 \times 60\text{分钟} = 30\text{分钟}$ 或更长)至2小时或更少(即 $C/\leq 2$)的时间范围内将整个钠离子电芯放电。

[0058] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/2$,以及可选地 $C/0.5$ (2C)的放电率。

[0059] 在其中步骤a)包括能够充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电芯的那些实施例中,本发明的步骤b)优选地以 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1$ (10C),可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.33$ (3C),以及进一步可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.5$ (2C)的放电率执行。在此类实施例中,优选 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 的放电率,并且高度优选 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 。

[0060] 在其中步骤a)包括不能充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电芯的那些实施例中,本发明的步骤b)优选地以约12C或更高(也表达为 $C/\leq 0.083$)的放电率执行。因此,12C或更高的放电率意味着放电电流将在5分钟或更短的时间内将整个钠离子电芯放电。

[0061] 在其中步骤a) 包括不能充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电芯的那些实施例中, 本发明的步骤b) 优选以约12C或更高至约4000C或更低, 可选地约12C或更高至约1000C或更低, 可选地约12C或更高至约500C或更低, 可选地约12C或更高至约200C或更低, 可选地12C或更高至约150C或更低的放电率执行。

[0062] 在其中步骤a) 包括能够充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电芯并且包括包含含碱金属氧化物的正电极材料的那些实施例中, 本发明的步骤b) 可以以 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率执行。

[0063] 在一个实施例中, 本发明的方法可进一步包括步骤c), 其包括将钠离子维持在1V或更低的电压。因此, 步骤a) 中提供的钠离子电芯可以维持在高于钠离子电芯的电芯 V_{min} (如本文所定义) 的电压。步骤c) 可以在步骤b) 之后立即执行。

[0064] 本发明的期望目标是生产具有尽可能低的充电百分比 (约20%或更低) 的钠离子电芯。因此, 有利地, 步骤c) 可帮助耗散来自钠离子电芯的任何剩余电量, 并因此提供具有在约-20%至20%, 以及优选为-10%至10%的范围内的尽可能低的百分比电量的所得钠离子电芯。理想地, 在约-5%至约20%的范围内, 并且进一步理想地, 在约-5%至约10%的范围内。

[0065] 假定由本发明的方法得到的钠离子电芯在延长的时间段内是稳定的, 则步骤c) 可以执行例如1分钟或更长的时间段。步骤c) 可以执行较长的时间段, 例如至少30分钟, 可选地至少1小时, 可选地至少4小时, 可选地至少8小时, 以及可选地至少24小时。

[0066] 在一个实施例中, 步骤c) 包括将钠离子电芯维持在1V或更低, 可选地0.5V或更低, 可选地0V, 可选地0V或更低, 可选地-0.1V或更低, 以及可选地小于-0.1V的电压。在一个实施例中, 步骤c) 包括将钠离子电芯维持在约1V至约-5.0V, 优选地约1V至约-2.5V, 进一步优选地约1V至约-2.0V以及更优选地约1V至约-1.70V的电压。步骤c) 还可以包括将钠离子电芯维持在约1V至约0V的电压。

[0067] 在一个实施例中, 步骤c) 可包括使用如下所述的可移除短路装置将钠离子电芯维持在以上所讨论的电压。可替代地或另外地, 该方法可以进一步包括步骤d), 其中步骤d) 包括移除如下所述的可移除短路装置。

[0068] 在一个实施例中, 本发明的方法可以包含执行调节循环的初始步骤。也就是说, 本发明提供了一种提供约20%或更低的荷电状态的钠离子电芯的方法, 并且该钠离子电芯优选能够安全储存和/或运输和/或维护, 包括以下步骤:

[0069] a) 对钠离子电芯进行调节循环, 优选地其中钠离子电芯包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质; 以及

[0070] b) 将步骤a) 中提供的钠离子电芯优选以 $C/< 10$ 的放电率进行一次或多次放电操作, 达到小于-0.1V的电压 (即电芯 V_{min})。

[0071] 如上所述, 调节循环通常是一次或多次充电和放电操作 (或如上面另外定义的)。

[0072] 根据上述步骤a) 的典型调节循环可以包括:

[0073] i) 提供一种尚未进行充电操作的钠离子电芯, 优选地, 其中钠离子电芯包括: 包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质;

[0074] ii) 将所述钠离子电芯从第一电压充电至第二电压, 其中第二电压为约2V至约4.5V, 并且其中充电以约 $C/2$ 至约 $C/50$ 的速率执行, 以及可选地, 其中第二电压保持约5分钟

至约10小时的时间段,或者直到所述电芯的电流值下降至等于C/5至C/100的电流值;

[0075] iii) 将所述钠离子电芯从第二电压放电至第三电压,其中第三电压为约0V至3V,并且其中以约C/2至约C/50的速率执行放电;以及

[0076] iv) 可选地重复步骤ii)和iii)一次或多次。

[0077] 第一电压低于第二电压。可选地,第一电压为-0.5V或更高。理想地,电压为-0.35V至1V。充电/放电率通常为诸如C/10的速率,但也可以为C/2、C/5或C/50。理想地,它是C/5至约C/10。

[0078] 技术人员还将意识到,还可以使用不同的调节循环。例如,步骤ii)可替代地包括将所述钠离子电芯从第一电压充电至第二电压并维持该第二电压(诸如1.5V)一段时间(诸如30分钟或30小时;或从30分钟至30小时)。此类替代步骤ii)可以作为调节循环单独进行或者与如上所述的步骤iii)结合使用。更进一步地,调节过程还可以包括步骤ii)和iii)之间的另一步骤,和/或作为步骤iii)之后的另一步骤,包括使电芯经历一次或多次0至4.2V之间的充电/放电操作。

[0079] 调节过程的目的是在电极和电解质之间的表面处形成稳定的界面。特别地,在阳极上形成稳定的界面层(在文献中被称为“固体电解质界面层”(SEI))或在阴极上形成稳定的界面层(被称为“阴极电解质界面层”(CEI))是该调理过程的主要目标之一。本领域技术人员应当知道,在形成所述界面层的过程中,可能会发生不期望的气体生成(形成界面层过程中的反应产物)。因此,在调节过程之后,可选步骤是消除该气体生成,并且然后重新密封电芯(如果需要):重新密封将取决于所使用的电芯类型(例如,技术人员会知道软包电芯可能需要重新密封,但棱柱形或圆柱形电芯不一定需要重新密封)。

[0080] 另一方面,本发明提供了根据本发明的方法的钠离子电芯。

[0081] 另一方面,本发明提供了一种能量存储装置,其包括根据本发明的方法的一个或多个钠离子电芯。

[0082] 另一方面,本发明提供一种用于提供钠离子电池组的方法,所述钠离子电池组处于约20%或更低的荷电状态并且优选能够安全储存和/或运输和/或维护,并且其中该方法包括提供包含两个或更多个钠离子电芯的钠离子电池组的步骤,并且其中两个或更多个钠离子电芯中的每一个钠离子电芯都是根据本发明的方法的钠离子电芯。

[0083] 另一方面,本发明提供了一种用于提供钠离子电池组的方法,该钠离子电池组处于约20%或更低的荷电状态并且优选能够安全储存和/或运输和/或维护,包括以下步骤:

[0084] a) 提供一种钠离子电池组,优选地,其中钠离子电池组包括一个或多个钠离子电芯,该钠离子电芯包括:包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质;以及

[0085] b) 将步骤a)中提供的钠离子电池组优选以C/10的放电率进行一次或多次放电操作,达到小于-0.1V的最小电池组工作电压(即电池组Vmin)。

[0086] 优选地,用于在本发明方法的步骤a)中提供钠离子电池组的所有一个或多个钠离子电芯已经经历了调节过程(也称为“化成”过程),该调节过程涉及在步骤b)之前的一种或多种充电和放电操作。也就是说,所有一个或多个钠离子电芯都是先前已充电的钠离子电芯。在步骤b)之前,用于在步骤a)中提供钠离子电池组的所有一个或多个钠离子电芯可能已经经历了涉及两次或三次充电和放电操作(可选地随后进行脱气)的调节过程。此类调节

过程可以如上所述。

[0087] 出于本公开的目的,当形成电池组的所有钠离子电芯都经历了调节过程,但此类电芯中没有一个已经随后与应用装置一起使用时,电池组被描述为“原始的”。当形成电池组的所有钠离子电芯都经历调节过程并且随后将一个或多个此类电芯与应用装置一起使用时,电池组被描述为“非原始的”。应用装置是利用电芯或电池组的任何装置。电动车辆或移动电话是应用装置的示例。

[0088] 因此,无论步骤b)是对“原始”钠离子电池组执行,还是对“非原始”钠离子电池组执行,步骤b)中涉及“将钠离子电池组放电”的动作基本上是相同的。

[0089] 在步骤b)对“原始”钠离子电池组执行的情况下,步骤b)可以方便地在步骤a)之后立即执行。

[0090] 由于步骤a)中提供的钠离子电池组优选包含各自已经历调节过程的电芯,因此步骤b)可对处于充电原始状态、放电原始状态、充电非原始状态或未充电非原始状态的钠离子电芯执行。

[0091] 为了避免疑问,由于当电芯电压低于-0.1V时发生铜溶解反应,不可能对原始和/或非原始锂离子电芯执行本发明的方法。

[0092] 步骤a)中“提供钠离子电芯”所涉及的动作可以涉及构造钠离子电池组。因此,步骤a)可以包括构造钠离子电池组,该钠离子电池组包括一个或多个钠离子电芯,该钠离子电芯包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质。在替代实施例中,本发明的步骤a)可以简单地包括提供和/或供应预构造的钠离子电池组。因此,步骤a)可以包括或可以不包括钠离子电池组的任何此类构造和/或制造。

[0093] 本发明方法的步骤b)导致步骤a)中提供的钠离子电池组中的电量被耗散,并因此导致处于20%或更低的荷电状态的钠离子电芯。优选地,所得钠离子电池组处于约-20%至约20%,进一步优选地约-10%至约10%的荷电状态。理想地,本发明的方法提供处于约-5%至约20%的荷电状态的钠离子电池组,并且进一步理想地,处于约-5%至约10%的荷电状态。

[0094] 本发明方法的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电池组放电至小于-0.1V的电压(电芯 V_{min})。理想地,这是从小于-0.1V至约-5V,可选地从小于-0.1V至约-2.5V,可选地从小于-0.1V至约-2.0V,并且优选地从小于-0.1V至约-1.7V。这些电压(电芯 V_{min})范围在 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率下是特别期望的。

[0095] 当步骤b)对能够充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组执行时,具有终点(例如2.5V或-1.7V)是特别期望的。在一个实施例中,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电池组放电至小于-0.1V至约-1.5V,以及可选地小于-0.1V至约-1.0V的电压(电池组 V_{min})。

[0096] 优选地,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电池组放电至小于-0.5V至约-5V,更优选小于-0.5V至约-2.5V,甚至更优选小于-0.5V至约-2.1V,以及最优选小于-0.5V至约-1.7V的电压(电池组 V_{min})。这些电压(电池组 V_{min})范围在 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率下是特别期望的。

[0097] 在一个实施例中,本发明的步骤b)涉及将步骤a)中提供的钠离子电池组放电至小

于-0.1V,可选地约-0.2V或更低,可选地约-0.5V或更低,可选地约-0.9V或更低,可选地约-1.0V或更低,可选地约-1.4V或更低,以及可选地约-1.6V或更低的电压(电池组V_{min})。

[0098] 如上所讨论,本发明的期望目的是提供一种方法,其中所得钠离子电芯和/或钠离子电池组处于比根据本领域已知的一种或多种方法生产的钠离子电芯和/或钠离子电池组更安全的状态。短语“更安全状态”是指所得钠离子电芯和/或钠离子电池组的荷电状态低于放电至-0.1V或更高的电压(电芯V_{min})的可比较的钠离子电芯和/或钠离子电池组。因此,由本发明并且特别是由在步骤b)中将钠离子电池组放电至小于-0.1V的电压(电池组V_{min})产生的效果是,所得钠离子电池组的荷电状态比将对比钠离子电池组放电到-0.1V或更高的电压(电池组V_{min})时要低。这是因为,已放电至低于-0.1V的电压(电池组V_{min})的钠离子电池组中剩余的电量百分比将低于已放电至-0.1V或更高的电压(电池组V_{min})的对比电池组中剩余的电量百分比。因此,本发明提供了一种比已放电至-0.1V或更高的电压(电池组V_{min})的钠离子电池组处于更安全状态的钠离子电池组。此外,由本发明的方法产生的钠离子电池组令人惊奇地不会导致与将可比较的锂离子电池组放电至小于-0.1V的电压(电池组V_{min})相关联的火灾和爆炸的风险。因此,此类所得钠离子电池组令人惊奇地能够安全储存和/或安全运输和/或安全维护。此外,所得钠离子电池组的预期寿命也有望高于锂离子电池电芯,因为此类钠离子电池组能够承受放电至低于-0.1V的电压(电芯V_{min}),而不会影响传统或预期的充电容量。

[0099] 步骤a)中提供的钠离子电池组理想地具有最大工作电芯电压(电池组V_{max}),其例如由制造商指定并且基于电池组的电化学。此外,理想地,用于提供钠离子电池组的钠离子电芯可各自具有最大工作电芯电压(电芯V_{max}),其例如由制造商指定并且基于电芯的电化学。优选地,用于提供钠离子电池组的一个或多个钠离子电芯可各自被指定约1.0V至约5.0V,理想地3.0V至4.5V的电芯V_{max}。例如,高度优选的钠离子电芯将使用含碱金属的氧化物基(阴极)化学物质,并且因此可具有约4.0V至约4.5V,理想地约4.0V至约4.3V的电芯V_{max}。可替代地,钠离子电芯可使用普鲁士蓝类似物(也包括普鲁士白)或基于磷酸盐的(阴极)化学物质,并且因此可具有约3.0V至约3.9V的电芯V_{max}。

[0100] 优选地,步骤a)包括能够充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组。如本文所使用的,这旨在表示可以充电至其电芯V_{max}的≥50%至100%,优选地≥80%至100%的钠电芯。

[0101] 应当理解,能够充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组可以是原始钠离子电池组。因此,此类钠离子电池组可以能够被充电至其电芯V_{max}的≥90%至100%。还应当理解,能够充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组可以是非原始钠离子电池组。在钠离子电池组的使用寿命期间,可能会出现电池组V_{max}的变化,这在使用中的钠离子电池组的老化期间可能最为突出。因此,此类钠离子电池组能够被充电至其电池组V_{max}的≥50%至100%。

[0102] 由本发明特别是在其中步骤a)优选地包括能够充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组的那些实施例中产生的进一步效果是:所得钠离子电池组的电化学性能没有受到实质性影响。

[0103] 在一个实施例中,步骤a)包括不能充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组,也称为“失效电池组”或“故障电池组”。如本文所使用的,这旨在表示这样的钠

离子电池组,其不能充电至例如由制造商指定并且基于电池组的电化学的电池组 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至 100% ,优选地 $\geq 80\%$ 至 100% 。

[0104] 应当理解,不能充电至电芯的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组可以是原始钠离子电池组。因此,此类钠离子电池组可能无法充电至电池组 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至 100% ,优选地 $\geq 80\%$ 至 100% 。

[0105] 还应当理解,不能充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组可以是非原始钠离子电池组。因此,此类钠离子电池组可能无法充电至电池组 $V_{\max}$ 的 $\geq 50\%$ 至 100% ,优选地 $\geq 80\%$ 至 100% 。

[0106] 由本发明并且特别是在其中步骤a)包括不能充电至电池组的传统和/或预期充电容量的钠离子电池组的那些实施例中产生的进一步效果是:由于电池组中剩余(如果有的话)电量的百分比较低,所得钠离子电池组处于更安全的状态。因此,此类钠离子电池组能够安全储存和/或安全维护和/或安全运输和/或安全销毁(如果合适的话)。

[0107] 优选地,步骤a)包括提供包含两个或更多个钠离子电芯的钠离子电池组(诸如本文所定义的那些,并且特别是使用含碱金属的氧化物基(阴极)化学物质的那些)。两个或更多个电芯可以具有相同的电芯电压曲线,优选地,相同的标称电芯电压曲线,并且可以具有相同的电化学设计。如本文所使用的术语“相同的电芯电压曲线”或“相同的电芯标称电压曲线”是指相同的电压与容量关系。如上所讨论,两个或更多个电芯中的每一个电芯可具有约 $1.0V$ 至约 $5.0V$ 以及理想地 $3.0V$ 至 $4.5V$ 的电芯 $V_{\max}$ 。还如上所讨论,在步骤b)之前,所有两个或更多个电芯可能已经经历了涉及一次或多次充电和放电操作的调节过程(也称为“化成”过程)。

[0108] 在一个实施例中,步骤a)包括并联或串联配置的钠离子电池组。

[0109] 如上所讨论,本发明的另一个期望的目的是提供一种用于提供例如 20% 或更低的荷电状态的钠离子电芯和/或钠离子电池组的方法,但其可以是在相对较短的时间段内(即少于 100 小时)提供。尽管低放电率($C/20$ 或 $C/100$)更有可能产生全部或几乎全部耗散电量的钠离子电芯,但现有技术方法仅教导钠离子电池组应放电至 $-0.1V$ 或更高的电压(电芯 $V_{\min}$)。因此,以高放电率($C/<10$)耗散钠离子电池组的全部或几乎全部电量并且从而在较短的时间段内获得 20% 或更低的荷电状态的钠离子电池组将是非常有益的。

[0110] 本发明步骤b)中钠离子电池组放电的优选方法是以 $C/<10$ 的放电率引出恒定电流,直至钠离子电池组测得小于 $-0.1V$ 的电压。 $C/<10$ 的放电率意味着放电电流将在不到 10 小时的时间内将整个钠离子电池组放电。如本领域技术人员所理解的, $C/<10$ 的放电充电率也可以表达为 $>0.1C$ (即 $1 \div \text{小于}10\text{小时} = >0.1C$)。

[0111] 在一个实施例中,在本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ 至约 $4000C$,可选地约 $C/<10$ 至约 $1000C$,可选地约 $C/<10$ 至约 $500C$,可选地约 $C/<10$ 至约 $200C$,可选地约 $C/<10$ 至约 $150C$,可选地约 $C/<10$ 至约 $50C$ 的放电率。

[0112] 在一个实施例中,在本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1(10C)$,可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.33(3C)$,并且进一步可选地从 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.5(2C)$ 的放电率。

[0113] $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1(10C)$ 的放电率意味着放电电流将在 6 分钟或更长(即 $C/\geq 0.1 \times 60\text{分钟} = 6\text{分钟或更长}$)至小于 10 小时(即 $C/<10$)的时间范围内将整个钠离子电池组放电。

[0114] 该优选方法的好处在于,因为如上所讨论步骤b)处的电池组可以安全地放电至小

于-0.1V的电压(电池组 $V_{\max}$),所以较高的放电率可用于在较短的时间段内从所得钠离子电池组中耗散所有或几乎所有的电量。此外,发现所得钠离子电池组在 $C/<10$ 的放电率下放电至小于-0.1V的电压的荷电状态比放电到0V(即-0.1V或更高)的电压的比对钠离子电池组更接近于0%。

[0115] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 8$,可选地 $C/\leq 6$,可选地 $C/\leq 4$,可选地 $C/\leq 2$,可选地 $C/\leq 1$,以及可选地 $C/\leq 0.5$ 的放电率。

[0116] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/<10$ 至 $C/\geq 2$ 的放电率。

[0117] 优选地,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及更优选地 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率。高度优选地,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及最优选 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率。如上所讨论, $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的放电率意味着放电电流将在30分钟或更长(即 $C/\geq 0.5 \times 60$ 分钟=30分钟或更长)至2小时或更少(即 $C/\leq 2$)的时间范围内将整个钠离子电池组放电。

[0118] 在一个实施例中,本发明的步骤b)处执行的放电处于 $C/2$ 以及可选地 $C/0.5$ 的放电率。

[0119] 在其中步骤a)包括能够充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电池组的那些实施例中,本发明的步骤b)优选地以 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.1$ (10C),可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.33$ (3C)以及进一步可选地 $C/<10$ 至 $C/\geq 0.5$ (2C)的放电率执行。在此类实施例中,优选 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 的放电率,并且高度优选 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 。

[0120] 在其中步骤a)包括不能充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电池组的那些实施例中,本发明的步骤b)优选地以12C或更高(也表达为 $C/\leq 0.083$)的放电率执行。因此,12C或更高的放电率意味着放电电流将在5分钟或更短的时间内将整个钠离子电芯放电。

[0121] 在其中步骤a)包括不能充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电池组的那些实施例中,本发明的步骤b)优选地以约12C或更高至约4000C或更低,可选地约12C或更高至约1000C或更低,可选地约12C或更高至约500C或更低,可选地约12C或更高至约200C或更低,可选地12C或更高至约150C或更低的放电率执行。

[0122] 在其中步骤a)包含能够充电至传统和/或预期充电容量的钠离子电池组并且包含具有包含碱金属氧化物的正电极材料的一个或多个电芯的那些实施例中,本发明的步骤b)可以以 $C/\leq 5$ 至 $C/\geq 0.1$ 以及高度优选地 $C/\leq 2$ 至 $C/\geq 0.5$ 的优选放电率执行。

[0123] 在一个实施例中,本发明的方法可以进一步包括步骤c),其包括将钠离子电池组维持在1V或更低的电压,优选地持续一分钟或更长时间。因此,钠离子电池组的电压可以维持在高于钠离子电池组的电池组 $V_{\min}$ (如本文所定义)的电压。步骤c)可以在步骤b)之后立即执行。

[0124] 本发明的期望目标是生产具有约20%或更低的尽可能低的充电百分比的钠离子电池组。因此,有利地,步骤c)可有助于耗散来自钠离子电池组的任何剩余电量,并因此提供具有在约-20%至20%以及优选为-10%至10%范围内的尽可能低的电量百分比的所得钠离子电池组。理想地,在约-5%至约20%的范围内,并且进一步理想地,在约-5%至约10%的范围内。

[0125] 假定由本发明的方法得到的钠离子电池组在延长的时间段内是稳定的,则步骤c)可以执行一段时间,例如1分钟或更长。步骤c)可以执行延长的时间段,例如至少30分钟,可

选地至少1小时,可选地至少4小时,可选地至少8小时,以及可选地至少24小时。

[0126] 在一个实施例中,步骤c)包括将钠离子电池组维持在1V或更低,可选地0.5V或更低,可选地0V,可选地0V或更低,可选地-0.1V或更低,以及可选地小于-0.1V的电压。在一个实施例中,步骤c)包括将钠离子电池组维持在约1V至约-5.0V,优选地约1V至约-2.5V,进一步优选地约1V至约-2.0V以及更优选地约1V至约-1.70V的电压。步骤c)还可以包括将钠离子电池组维持在约1V至约0V的电压。

[0127] 在一个实施例中,步骤c)可包括使用如下所述移除可移除短路装置将钠离子电池组维持在上面讨论的电压。可替代地或另外地,该方法可以进一步包括步骤d),其中步骤d)包括移除如下所述的可移除短路装置。

[0128] 另一方面,本发明提供了根据本发明的方法的钠电池组。

[0129] 另一方面,本发明提供钠离子电芯,优选其能够或不能够充电至电芯的传统或预期充电容量,并且优选适合于安全储存和/或运输和/或维护,该钠离子电芯包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质,其中钠离子电芯处于20%或更低的荷电状态,并且其中钠离子电芯维持在小于-0.1V的电压(即电芯 V_{min})。

[0130] 另一方面,本发明提供钠离子电芯,优选其能够或不能够充电至电芯的传统或预期充电容量,并且优选适合于安全储存和/或运输和/或维护,该钠离子电芯包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质,其中钠离子电芯处于20%或更低的荷电状态,并且其中正电极和负电极之间的电位差小于-0.1V。

[0131] 在一个实施例中,钠离子电芯是原始和/或非原始电芯。

[0132] 在一个实施例中,钠离子电芯处于约-20%至约20%,进一步优选约-10%至约10%的荷电状态。理想地,钠离子电芯处于约-5%至约20%以及进一步理想地约-5%至约10%的荷电状态。

[0133] 在一个实施例中,钠离子电芯具有或维持在约-0.2V或更低,可选地约-0.5V或更低,可选地约-0.9V或更低,可选地约-1.0V或更低,可选地约-1.4V或更低,以及可选地约-1.6V或更低的电压(电芯 V_{min})。

[0134] 在一个实施例中,钠离子电芯具有或维持在小于-0.1V至约-5.0V,可选地小于-0.1V至约-2.5V,以及可选地小于-0.1V至约-1.0V的电压(电芯 V_{min})。

[0135] 可以使用如下所述的可移除短路装置来维持电压(电芯 V_{min})。

[0136] 另一方面,本发明提供钠离子电池组,优选其能够或不能够充电至电池组的传统或预期充电容量,并且优选适合于安全储存和/或运输和/或维护,该钠离子电池组包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质的一个或多个钠离子电芯,其中钠离子电芯处于20%或更低的荷电状态,并且其中钠离子电池组维持在小于-0.1V的电压(电池组 V_{min})。

[0137] 另一方面,本发明提供钠离子电池组,优选其能够或不能够充电至电池组的传统或预期充电容量,并且优选适合于安全储存和/或运输和/或维护,该钠离子电池组包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质的一个或多个钠离子电芯,其中钠离子电芯处于20%或更低的荷电状态,并且其中正电极

和负电极之间的电位差小于-0.1V。

[0138] 在一个实施例中,钠离子电池组是原始电池组和/或非原始电池组。

[0139] 在一个实施例中,钠离子电芯处于约-20%至约20%,进一步优选约-10%至约10%的荷电状态。理想地,钠离子电芯处于约-5%至约20%以及进一步理想地约-5%至约10%的荷电状态。

[0140] 在一个实施例中,钠离子电池组具有或维持在约-0.2V或更低,可选地约-0.5V或更低,可选地约-0.9V或更低,可选地约-1.0V或更低,可选地约-1.4V或更低,以及可选地约-1.6V或更低的电压(电池组V_{min})。

[0141] 在一个实施例中,钠离子电池组具有或维持在小于-0.1V至约-5.0V,可选地小于-0.1V至约-2.5V,以及可选地小于-0.1V至约-1.0V的电压(电池组V_{min})。

[0142] 可以使用如下所述的可移除短路装置来维持电压(电池组V_{min})。

[0143] 另一方面,本发明提供被储存和/或运输的如上所述和/或根据如上所述的本发明的方法生产的钠离子电芯。

[0144] 另一方面,本发明提供被储存和/或运输的如上所述和/或根据如上所述的本发明的方法生产的钠离子电池组。

[0145] 另一方面,本发明提供了钠离子电池组的储存和/或运输和/或维护,该钠离子电池组包括如上所述和/或根据如上所述的本发明的方法生产的一个或多个钠离子电芯。

[0146] 另一方面,本发明提供了钠离子电芯和/或能量储存装置的储存和/或运输和/或维护,该能量储存装置包括如上所述和/或根据如上所述的本发明的方法生产的一个或多个钠离子电芯。

[0147] 另一方面,本发明提供了一种能量存储装置,其包括根据本发明的方法和/或如上所述的一个或多个钠离子电芯。

[0148] 本发明的能量存储装置包括如上所述的一个或多个钠离子电芯,并且这些能量存储装置的示例包括电池组、电池组模块、电池组包、电化学装置和电致变色装置。在根据本发明的优选能量存储装置中,这些一个或多个钠离子电芯中的一些或全部串联连接。

[0149] 优选地,根据上述方面中的任一方面的本发明还提供钠离子电芯和/或能量存储装置(诸如本文所述的钠离子电池组),其包括可移除短路装置,例如在一个或多个钠离子电芯的至少一个钠离子电芯中的阴极电极和阳极电极之间。优选地,可移除短路装置连接至阴极电极和阳极电极的端子。

[0150] 短路装置的移除包括涉及断开阴极电极和阳极电极之间的连接的任何程序,因此短路装置的移除不需要涉及从钠离子电芯或能量存储装置物理地移除短路装置,并且在在替代布置中,可以断开电极之间的连接,而无需从钠离子电芯或能量存储装置物理地移除短路装置。

[0151] 短路装置将方便地在阴极电极和阳极电极之间提供物理和/或电短路(提供导电性的低阻抗或低电阻连接),以确保一个或多个钠离子电芯中的电能的量保持在20%或更低(或如上述优选范围中所定义),即电芯处于非常安全的状态,同时钠离子电芯或能量存储装置正在储存和/或运输和/或维护。

[0152] 短路装置可以是内部的或外部的、手动的或自动的装置,它可以是本领域已知的多种不同的短路装置之一,诸如触发的或闭锁的并采用电感或电阻及其组合。它可以是主

动的,也可以是被动的。除了物理装置之外,短路装置还可以是电子装置。

[0153] 优选地,短路装置可容易地移除,或许通过短路装置的至少一部分位于钠离子电芯或能量存储装置的外部,使得短路装置可在使用之前从钠离子电芯或能量存储装置移除。

[0154] 在优选的形式中,短路装置将位于电芯壳体或包装的外部,并且是正电极片和负电极片之间的低阻抗/电阻短路,该正电极片和负电极片进而连接到壳体或包装内部的正电极和负电极。

[0155] 此外,设想在能量存储装置中,其中使用的一些或全部单独的钠离子电芯可以被短路,或者可替代地,整个能量存储装置(例如钠离子电池组)可以被短路。还设想可移除短路装置可以被重复使用以多次短路钠离子电芯/能量存储装置,或者其可以被重复使用以短路其它钠离子电芯或能量存储装置。可移除短路装置可以通过任何方便的部件来提供,诸如短路片或导电凝胶或其它导电材料,其例如提供一个或多个钠离子电芯中的阳极电极和阴极电极之间的连接。

[0156] 典型地,本发明的钠离子电芯(包括用于本发明的钠离子电池组中的钠离子电芯)包括包含正电极材料的正电极、正电极集流体、包含负电极材料的负电极、负电极集流体和电解质。

[0157] 优选地,本发明的钠离子电芯是非对称的。短语“不对称”是指正电极活性材料与负电极活性材料不同。

[0158] 合适的负电极(活性)材料包括无定形碳、硬碳、软碳、硅和任何其它材料,例如合金金属,诸如磷、锡、锗或锑,经由转化(和/或合金化反应)储存钠的材料,诸如 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 ,一些钛酸盐/钛酸钠等,其结构适合于在充电/放电期间允许钠离子的插入/去除。这些合适的负电极材料可以单独使用或彼此组合使用。硬碳是特别有利和优选的。

[0159] 有利地,负集流体和正集流体包含一种或多种导电材料,其在低于-0.1V的电压(或在本文所述的优选电压范围内)和/或在20%或更低,可选地约-20%至约20%,优选地约-10%至约10%的条件下稳定。理想地,约-5%至约20%,并且进一步理想地约-5%至约10%(或在本文所述的优选电量范围内)。在本文中,“稳定”是指一种或多种导电材料在规定的条件下(例如,低于-0.1V)不与钠反应或形成钠固溶体。如本文定义的“固溶体”是含有主要成分和次要成分的固体混合物,其中次要成分均匀地分布在主要成分的晶格内。例如,钠在这些条件下不会与铝形成固溶体。

[0160] 优选地,该一种或多种导电材料不与钠形成合金和/或以其它方式与钠反应。技术人员根据常识将理解铝不与钠形成合金。然而,钠有可能作为杂质存在于铝中,或者钠在铝中以非常低的浓度(例如0.015%)用作改性剂,以实现晶界效应。然而,这并不改变本文中铝不与钠形成合金的理解。

[0161] 在一个实施例中,该一种或多种导电材料可以是纯的形式、不纯的形式、作为合金或作为混合物,或者单独地或者与不同量的一种或多种其它元素组合。

[0162] 进一步优选地,该一种或多种导电材料中的至少一种导电材料包括低级材料,诸如工业级或家用级材料。有利地,该一种或多种导电材料可包括一种或多种金属,优选选自铜、铝和钛,最优选铝。

[0163] 负电极集流体、正电极集流体或负电极集流体和正电极集流体二者可包含铝或铝

合金(例如,铝与Mg、Mn、Cr、Zn、Si、Fe和Ni中的一种或多种的合金)。高度优选地,负电极集流体和正电极集流体二者包含铝集流体。有利地,针对正电极集流体和负电极集流体二者选择相同组成的导电材料。此外,特别优选的是,用于正电极集流体和负电极集流体二者的一种或多种导电材料中的至少一种导电材料包含铝,可以是纯的形式、不纯的形式、作为合金或作为混合物,或单独地或者与不同量的一种或多种其它元素组合。

[0164] 申请人已经发现,令人惊奇地可以使用例如来自不纯或家庭来源的低品位铝作为一个或两个集流体的导电材料或在其中使用低品位铝,并且这实现了明显重要的商业优势。此外,在工作电极电位下,低品位铝中的杂质(例如锌或铜)受到阴极保护,并且因此不会溶解到电解质相中。这与当前使用的锂离子和钠离子电芯的阴极集流体使用高纯度铝的通常要求形成鲜明对比。

[0165] 家用级铝(例如作为“厨房箔”、“锡箔”或“烤箱箔”出售)包括铝含量为92%至小于100%(例如92%至99%的铝含量)的铝材料。不纯的铝可包含低于92%的铝。

[0166] 因此,本发明提供钠离子电芯本身和/或用于能量存储装置(例如如本文定义的钠离子电池组),其包含具有一种或多种负电极材料的负电极和负电极集流体,以及具有一种或多种正电极材料的正电极和正电极集流体;其中正集流体和/或负集流体中的一个或多个包含在小于-0.1V的范围内(或在本文所述的优选电压或电量范围内)稳定的一种或多种导电材料。

[0167] 有利地,该一种或多种导电材料在规定的条件下(例如,从小于-0.1V起)不与钠形成固溶体。优选地,该一种或多种导电材料不与钠形成合金和/或以其它方式与钠反应。该一种或多种导电材料可包括一种或多种金属。这些可以是纯的形式、不纯的形式、作为合金或作为混合物,单独或与不同量的一种或多种其它元素组合。特别优选地,该一种或多种集流体包含选自铜、铝和钛的一种或多种金属,最优选铝。

[0168] 本申请人发现,本发明的钠离子电芯,无论是本身使用还是作为能量存储装置的一部分,当正电极集流体和负电极集流体中的至少一个(优选负电极集流体)包括碳涂层时是特别有利的。这带来了诸如活性负电极材料和负电极集流体之间更好的粘附力的优点,进而导致更低的接触电阻。还发现包含碳涂层的集流体可以提高速率性能,并且这使得电流能够快速充电/放电。当钠离子电芯包括包含碳涂层的正电极集流体时,获得类似的优点。除了包含碳涂层的负集流体之外,还包括包含碳涂层的正集流体的钠离子电芯的电效率特别高。

[0169] 包含碳涂层的集流体优选包含在低于-0.1V下稳定的一种或多种碳涂覆材料。优选的碳涂覆材料包括碳涂覆金属(金属可以是导电的,但其本身不需要导电,因为碳涂层将提供导电性)。可以使用任何合适的技术,诸如喷涂、溶剂浇铸、浸渍等,将碳涂层施加到所选的材料(用于提供导电材料)。可替代地,合适的碳涂覆材料可以是市售的。优选碳涂覆金属,诸如碳涂覆铜和/或碳涂覆铝和/或碳涂覆钛,并且特别优选由Showa Denko Inc.供应的碳涂覆铝Grade:SDX。碳涂覆低品位铝(例如来自不纯或家用级来源)是极优选的。如上所讨论,碳涂覆低品位铝的生产成本低廉,并且低品位铝中存在的杂质不会浸出或导致任何电芯性能问题。

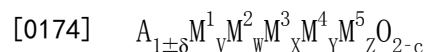
[0170] 本发明的钠离子电芯(包括本发明钠离子电池组中使用的钠离子电芯)中使用的负电极和正电极(活性)材料是在充电和放电期间能够插入和脱插(插入和除去)钠离子的

任何材料。

[0171] 正电极优选包含这样的一种或多种正电极活性材料,其能够嵌入和脱嵌碱金属,并且其优选选自基于氧化物的材料、聚阴离子材料和基于普鲁士蓝类似物的材料(还包括普鲁士白材料)。

[0172] 特别优选地,该一种或多种正电极活性材料包含选自含碱金属的氧化物基材料和含碱金属的聚阴离子材料中的一种或多种,其中碱金属是从钠和/或钾(优选是钠)中选择以及可选地与锂结合的一种或多种碱金属。某些正电极活性材料含有锂作为次要碱金属成分,即锂的量小于总碱金属含量重量的50%,优选小于重量的10%,以及理想地小于重量的5%。

[0173] 最优选的正电极活性材料是具有以下通式的化合物:



[0175] 其中

[0176] A为选自钠、钾和锂的一种或多种碱金属,优选钠;

[0177] M^1 包含氧化态+2的一种或多种氧化还原活性金属;

[0178] M^2 包含氧化态大于0至小于或等于+4的金属;

[0179] M^3 包含氧化态+2的金属;

[0180] M^4 包含氧化态大于0至小于或等于+4的金属;

[0181] M^5 包含氧化态+3的金属;

[0182] 其中

[0183] $0 \leq \delta \leq 1$;

[0184] $V > 0$;

[0185] $W \geq 0$;

[0186] $X \geq 0$;

[0187] $Y \geq 0$;

[0188] W和Y至少之一 >0

[0189] $Z \geq 0$;

[0190] C的范围为 $0 \leq c < 2$

[0191] 其中,选择V、W、X、Y、Z和C以保持电化学中性。

[0192] 理想地,金属 M^2 包含一种或多种过渡金属,并且优选选自锰、钛和锆; M^3 优选为选自镁、钙、铜、锡、锌和钴中的一种或多种; M^4 包含一种或多种过渡金属,优选选自锰、钛和锆;以及 M^5 优选选自铝、铁、钴、锡、钼、铬、钒、钨和钇中的一种或多种。

[0193] 特别优选的阴极电极活性材料将是基于镍酸盐的材料和/或不含镍的层状氧化物(例如,基于铁、铜和锰的层状氧化物)。

[0194] 可以使用具有任何晶体结构的正电极活性材料,然而,优选地结构为O3或P2或其衍生物,但是,具体地,正电极活性材料也可以包含相的混合物,即它将具有由几种不同晶型组成的不均匀结构。例如,正电极活性材料将包含O3相和P2相的混合物中的具有上文详述的通式的化合物。O3:P2相的比率优选为1至99:99至1。

[0195] 高度优选的正电极活性材料包含含钠和/或钾的过渡金属化合物,特别优选钠过渡金属镍酸盐化合物。特别有利的示例包括碱金属层状氧化物、单相和混合相O3、P2和P3碱金属层状氧化物、含碱金属的聚阴离子材料、金属氧酸盐、普鲁士蓝类似物和普鲁士白类似

物。具体示例包括 $03/P2-A_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$ 、 $03-A_{0.95}Ni_{0.3167}Mn_{0.3167}Mg_{0.1583}Ti_{0.2083}O_2$ 、 $P2$ -型 $A_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2$ 、 $P2-A_{2/3}(Fe_{1/2}Mn_{1/2})O_2$ 、 $P'2-A_{2/3}MnO_2$ 、 $P3$ 或 $P2-A_{0.67}Mn_{0.67}Ni_{0.33}O_2$ 、 $A_3V_2(PO_4)_3$ 、 $AVPO_4F$ 、 $AVPO_4F$ 、 $A_3V_2(PO_4)_3A_3V_2(PO_4)_2F_3$ 、 $A_3V_2(PO_4)_2F_3$ 、 $A_xFe_yMn_z(CN)_6 \cdot nH_2O$ ($0 \leq x, y, z \leq 2$; $0 \leq n \leq 10$)、 03 、 $P2$ 和/或 $P3-A_xMn_yNi_zO_2$ ($0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y, z \leq 1$)、 $A_2Fe_2(SO_4)_3$ 、 $A_2Ni_2SbO_6$ 和 $A_3Ni_2SbO_6$, 其中这些化合物中的A是选自Li、Na和K的一种或多种碱金属, 优选是Na和/或K, 并且最优选Na。

[0196] 有利地, 根据本发明的钠离子电芯(包括在本发明的钠离子电池组中使用的钠离子电芯)可以使用任何形式的电解质, 即可以使用固体、液体或凝胶组合物。非水电解质可以是特别优选的, 诸如WO 2020/240290A1中描述的那些。

[0197] 电解质可包括一种或多种含钠盐, 诸如四氟硼酸钠($NaBF_4$)和/或六氟磷酸钠($NaPF_6$)。

[0198] 电解质可包括一种或多种含氟磺酰基的盐, 诸如NaTFSI。

[0199] 合适的示例包括: 1) 液体电解质, 诸如 >0 至 10 摩尔碱金属盐, 诸如 $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、双(草酸钠)($NaBOB$)、三氟甲磺酸钠($NaOTf$)、 $NaTFSI$ 、 $NaFSI$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiBOB$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiFSi$ 、 $LiTFSi$ 、三氟甲磺酸锂及其混合物, 其在选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)的一种或多种溶剂中(优选作为 $1:2:1$ 重量/重量比的混合物EC:DEC:PC)、 γ -丁内酯(GBL)环丁砜、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甲基亚砜(DMSO)、二氧戊环及其混合物, 均含有/不含有稀释剂, 诸如不同类型的氢氟醚, 诸如1, 1, 2, 2-四氟乙基2, 2, 3, 3-四氟丙基醚、1, 1, 2, 3, 3, 3-六氟丙基2, 2, 2-三氟乙基醚或1, 1, 2, 2-四氟乙基2, 2, 2-三氟乙基醚。2) 基于单独或彼此结合使用的以下任一基质材料的凝胶电解质; 或3) 固体电解质, 诸如NASICON型, 诸如 $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, 硫化物基电解质, 诸如 Na_3PS_4 或 Na_3SbS_4 , 氢化物基电解质, 诸如 $Na_2B_{10}H_{10}$ - $Na_2B_{12}H_{12}$ 或 β -氧化铝基, 诸如 $Na_2O \cdot (8-11)Al_2O_3$ 或相关的 β -氧化铝基, 诸如 $Na_2O \cdot (5-7)Al_2O_3$ 。

[0200] 已知的电解质添加剂, 诸如1, 3-丙二醇环硫酸酯(PCS)、P123表面活性剂、三甲基硅基亚磷酸酯(TMSP)、三甲基硅基硼酸酯(TMSB)、1-丙烯1, 3磺内酯、1, 3-丙磺内酯也可以包括在电解质中, 诸如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-hfp)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、羧甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)的粘合剂也可以。

[0201] 如本文所使用的短语“钠离子电芯”应解释为意指任何电化学电芯, 并且合适的示例包括(但本发明不限于这些示例)非水钠离子电芯、水性钠离子电芯、钠-空气电芯、钠氧电芯、可充电钠金属基电芯和无阳极钠电芯。此类电化学电芯可用于任何小型或大型能量存储装置, 包括但不限于电池组、电池组模块、电池组包、电化学装置和电致变色装置。电池组、电池组模块和电池组包通常包括一个或多个钠离子电芯, 并且这些钠离子电芯中的一些或全部可以串联连接。

附图说明

[0202] 现在将参考以下附图描述本发明, 在附图中:

[0203] 图1示出如示例1中所述的全钠离子电芯(A3PC802)以C/5的速率和2C的速率从4.2V放电到0V的放电曲线;

[0204] 图2示出如示例2中所述的全钠离子电芯(A3PC798)以C/2的速率从4.2V放电至0V

以及以2C的速率从4.2V放电至-2V的放电曲线;

[0205] 图3示出如示例3中所述的全钠离子电芯(A3PC800)以C/2的速率从4.2V放电到0V以及全钠离子电芯(A3PC802)以2C的速率从4.2V放电到-1.58V的放电曲线;

[0206] 图4示出如示例3中所述的全钠离子电芯(A3PC802)以2C的速率从4.2V放电至0V以及以2C的速率从4.2V放电至-1.58V的放电曲线;

[0207] 图5示出如示例4中所述的全钠离子电芯(A3PC765)以C/2的速率从其额定容量的4.2倍放电至约2.5倍(相对于其可以提供至0V的容量)的放电曲线;以及

[0208] 图6示出如示例4中所述在图5的放电之后全钠离子电芯(A3PC765)以C/2的速率从4.2V放电至0V的放电曲线。

具体实施方式

[0209] 电化学结果

[0210] Na离子电化学测试电芯构造如下:

[0211] 正电极是通过将活性材料(掺杂含镍 $03/P2Na_{0.833}Ni_{0.317}Mn_{0.467}Mg_{0.1}Ti_{0.117}O_2$)、导电碳、粘合剂和溶剂的浆料溶剂浇注到基材上来制备的。所使用的导电碳可从Timcal Limited商购获得。聚偏二氟乙烯(PVdF)用作粘合剂,并且N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)用作溶剂。将浆料浇注到碳涂覆的铝箔上并加热直至大部分溶剂蒸发并形成电极膜。然后将电极在约120°C的动态真空下干燥。电极膜含有以下组分,以重量百分比表示:89%的活性材料、5%的导电碳,以及6%的PVdF粘合剂。

[0212] 负电极是通过将硬碳活性材料(例如可从Kuraray Corporation商购获得)、导电碳、粘合剂和溶剂的浆料溶剂浇注到基材上来制备的。所使用的导电碳可从例如Timcal Limited商购获得。使用PVdF作为粘合剂(除非具体示例中另有说明),并且利用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂。将浆料浇注到碳涂覆的铝箔上并加热直至大部分溶剂蒸发并形成电极膜。然后将电极在约120°C的动态真空下进一步干燥。负电极膜含有以下成分,以重量百分比表达:88%的活性材料(硬碳)、3%的导电碳以及9%的PVdF粘合剂。

[0213] 用作负电极和/或正电极集流体的碳涂层铝材料是Showa Denko Inc提供的SDX™材料或ARMOR提供的En' Safe®集流体。

[0214] 制作软包电芯的通用程序

[0215] 使用活性材料电极、隔膜和电解质构造钠离子软包电芯;铝片连接到每个电极,并将电芯装入聚合物涂层的铝软包中。本文使用的三电极Na离子软包电芯包括方形负电极(4.8cm²)和方形正电极(4.0cm²),其由两层聚烯烃隔膜(诸如Asahi Kasei的ND525级或Celgard®2500级)分隔开,或由一层聚烯烃隔膜和一层玻璃纤维(Whatman GF/A级)隔膜分隔开,其间插入第三Na参比电极。然后,将适当的Na⁺基电解质添加到电芯(诸如公开为W0 2020/240209 A1的国际PCT申请中描述的类型)。然后,电池组件在真空下密封在铝层软包材料内,准备进行电化学测试。

[0216] 电芯测试

[0217] 使用恒定电流循环技术对电芯进行如下测试(在充满电状态下施加恒定电压,此处为4.2V)。

[0218] 电芯在预设电压限制之间的给定电流密度下循环。使用Maccor Inc. (美国俄克拉何马州塔尔萨) 的商用电芯循环仪。充电时, 碱离子从阴极活性材料中脱出。在放电期间, 碱离子重新插入正电极活性材料中。在下面的示例中, $\pm C/10$ 或 $\pm C/5$ (如下详述) 的4.2-0V之间的第一循环是调节/化成循环的示例。

[0219] 示例1 (不根据本发明)

[0220] 4.2V至0V不同放电率对电芯“真实SOC”的影响

[0221] 进行实验测试了钠离子电芯从4.2V放电到0V, 休息30分钟后不同放电率对真实SOC的影响。

[0222] 根据上述通用程序制备单电芯 (A3PC802)。在一次放电中, 电芯以C/5的速率 (0.2C或5小时放电) 从4.2V放电至0V, 并且在另一次放电中, 电芯以2C的速率 (C/0.5或30分钟放电) 从4.2V放电至0V。

[0223] 如图1中所示的结果所示, 可以观察到, 与以C/5的速率执行相同的放电相比, 以0V的mAh/g_{阴极}为单位的放电比容量 (基于阴极中活性物质的量的重量) 在2C的速率下更低。

[0224] 该 (动力学) 效应是由于与较快的放电率 (即2C速率) 相比, 在较慢的放电率 (即C/5速率) 下更多来自阳极的Na⁺能够插入到阴极引起的。

[0225] 然而, 该实验中特别有趣的是在放电操作至0V (即恒电流放电事件) 之后立即在开路条件下观察30分钟休息时段结束时电芯的开路电压。该电压可称为“反弹”开路电压 (OCV)。

[0226] 如图1的插图所示, 以2C速率放电至0V的电芯的“反弹”OCV大于以C/5速率放电至0V的电芯的“反弹”OCV。因此, 发现以C/5速率放电至0V的电芯的真实SOC低于以2C速率放电至0V的电芯的真实SOC (即分别为1.70V与1.94V)。

[0227] 因此, 因为1.70V更接近0V, 所以可以得出结论, 以C/5的速率放电至0V的电芯比以2V的速率放电至0V的对比电芯更有利于实现更安全状态。换句话说, 以C/5的速率放电至0V的电芯比以2C的速率放电至0V的电芯具有更低的真实SOC。

[0228] 示例2 (根据本发明)

[0229] 过放电对钠离子电芯真实SOC的影响

[0230] 下面的表1列出了三电极电芯的一些相关循环指标, 该电芯从4.2V放电至0V或过放电电压。这些电芯循环如下:

[0231] 循环1 = $\pm C/10$ (调节/化成循环)。

[0232] 循环2-5: 在 $\pm C/2$ 下, 4.2-0V, 休息30分钟, 第5次放电 (D5) 至0V后。30分钟休息时段是衡量电芯的电压的“反弹”效果。

[0233] 循环6-9: 在 $\pm C/2$ 下, 4.2-过放电, 每次过放电事件后休息30分钟。

[0234] 循环10-13: 再次在 $\pm C/2$ 下, 4.2-0V, 用于比较过放电循环后的循环稳定性。

[0235] 表1中的关键指标是:

[0236] D6过放电V: 这显示过放电状态结束时的满电芯电压。

[0237] D6-D5容量: 显示钠离子电芯过放电至负电压时相对于仅放电至0V时可获得的容量提升。

[0238] D5-D6 OCV: 这比较D5 (至0V) 和D6 (至过放电V) 放电事件后休息30分钟后电芯的OCV。负值指示在过放电事件期间下降的“真实SOC”。

[0239]

表 1 钠离子电芯以±C/2 速率放电至不同负电压的影响比较

电芯	C/A	D5 容量 (mAh/gcathode)	D6 容量 (mAh/gcathode)	D6 阴极、阳极电位 (V vs Na/Na ⁺)	D6 过放电压 (V)	D6 - D5 容量 (mAh/gcathode)	D5 OCV (V)	D6 OCV (V)	D5 - D6 OCV (mV)	D9 容量 (mAh/gcathode)	D10 容量 (mAh/gcathode)
A3P C794	2.17	121.89	122.94	1.56, 2.10	-0.54	1.05	1.764	1.727	-36.7	122.44	120.89
A3P C795	2.19	121.12	123.16	1.47, 2.50	-1.04	2.04	1.772	1.706	-66.1	122.51	120.10
A3P C796	2.16	121.83	125.12	2.08, 3.50	-1.42	3.28	1.769	1.667	-101.4	124.25	120.92
A3P C797	2.22	122.07	125.61	1.77, 3.45	-1.68	3.53	1.753	1.641	-112.1	124.72	121.27
A3P C798	2.16	121.76	127.30	1.59, 3.60	-2.01	5.54	1.771	1.605	-166	124.92	119.26
A3P C799	1.63	121.40	123.29	1.69, 2.70	-1.01	1.89	1.831	1.777	-54.3	122.00	119.90
A3P C800	1.87	123.07	124.80	1.78, 2.80	-1.02	1.72	1.83	1.775	-54.6	123.58	121.62

[0240] 如上表1所示的结果所示,通过从在±C/2下放电至如上所述的过放电压(第6列)之后的30分钟休息时段之后观察的电压(D6,第9列),减去以±C/2的速率放电操作至0V之后的30分钟休息时段之后观察到的电压(D5,第8列),在每种情况下,观察到负电压(第10列)。因此,发现每个电芯的真实SOC由于将电芯放电至低于-0.1V的电压而降低。

[0241] 因此,由本发明并且特别是由将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压产生的效果

是,所得钠离子电芯的真实荷电状态比将对比钠离子电芯放电到-0.1V或更高的电压(即至0V的电压)时要低。

[0242] 此外,当在过放电事件之后将电芯从4.2V放电至0V时,容量值(D10,第12列)显示,与过放电事件之前的容量值(D5,第3列)相比,容量衰减极低。此外,在每个电芯的四个过放电循环过程中,容量值非常相似(通过比较(D6,第4列)和(D9,第11列)可以看出)。因此,显然将电芯放电至低于-0.1V的电压不会导致电芯性能出现任何实质性劣化。表1中基于三电极钠离子电芯的结果也可以直接转移到例如任何商业应用中使用的二电极钠离子电芯,并且因此可以得出相同的结论。

[0243] 图2显示如表1中所示的电芯A3PC798的D5和D6放电循环曲线。插图显示开路条件下30分钟休息时段内的OCV“反弹”效果。可以看出,将电芯A3PC798过放电至-2.01V(表1,第6列)导致 $5.54\text{mAh/g}_{\text{cathode}}$ 的容量增加(表1,第7列),并且过放电后电芯的“真实SOC”降低了约0.166V。此外,从表1中D6(第4列)和D9(第11列)容量值的检查可以看出,钠离子电芯在过放电至负电压(诸如-1V或甚至-2V)时表现出稳定的循环(由于这些是三电极电芯,因此表1还提供了过放电D6循环结束时阴极和阳极的电位)。

[0244] 非常有利的是,当从将电芯从4.2V放电至过放电电压(第4列)所获得的容量中减去将电芯从4.2V放电至0V(第3列)所获得的容量时,在每种情况下,观察到电芯容量的增加(第7列),即约1至 $5.5\text{mAh/g}_{\text{cathode}}$,其是电芯容量的约1%至约4.6%。换句话说,在相应过放电电芯的 V_{min} 处(当电流仍在汲取时),这些电芯表现出约-1%至约-4.6% SOC之间的负瞬时SOC值。例如,对于A3PC798: $(5.54/121.76)*100\% = -4.55\% \text{ SOC}$

[0245] 因此,由本发明并且特别是由将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压产生的另一效果是,所得钠离子电芯的容量比将对比钠离子电芯放电到-0.1V或更高的电压(即至0V的电压)时要大。

[0246] 申请人了解到,容量上的该增加是由于阳极中存在 Na^+ ,但在钠离子电芯的正常工作窗口(诸如4.2-0V)内无法“获取”。因此,通过将根据本发明的电芯过放电(即至小于-0.1V的电压),这些 Na^+ 现在被迫从阳极穿梭至阴极,从而有助于可逆容量。

[0247] 因此,由本发明并且特别是由将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压产生的另一效果是,可以实现负荷电状态。在本发明之前无法获取的电芯容量现在由于本发明而能够获取。

[0248] 因此,申请人惊奇地发现,通过将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压,使电芯变得更安全,并且不损害随后的电芯性能,诸如循环稳定性。根据本发明还实现了对更多的电芯容量的获取。

[0249] 示例3(根据本发明)

[0250] 对钠离子电芯放电率的研究

[0251] 该实验的目的是确定钠离子电芯是否可以以更快的放电率达到更低的“真实SOC”。这些三电极电芯循环如下:

[0252] 循环1= $\pm C/5$ (调节/化成循环)。

[0253] 循环2-4:在 $+C/2$ (充电)/ $-2C$ (放电)下,4.2-0V,每次放电循环至0V后休息30分钟。30分钟休息时段用于衡量电芯的电压的“反弹”效果。

[0254] 循环5-7:在 $+C/2$ (充电)/ $-2C$ (放电)下,4.2-过放电,每次过放电事件后休息30分

钟。使用这些循环中的数据,可以相对于0V放电后休息30分钟后的OCV,比较过放电事件后电芯在松弛状态(开路条件)下的OCV。过放电后较低的OCV将提供电芯的“真实SOC”在过放电后会降低的证明。

[0255] 循环8-10: (每次放电循环后休息30分钟)再次在+C/2 (充电) /-2C (放电) 下,4.2-0V,以比较过放电循环后的循环稳定性。

[0256]

表 2 2C 速率下钠离子电芯过放电至不同负电压的影响比较

电 芯	C/A	D4 容量 (mAh/gcathode)	D5 容量 (mAh/gcathode)	D5 阴极, 阳 极电位 (V vs Na/Na ⁺)	D5 过放 电电压 (V)	D5 - D4 容量 (mAh/gcathode)	D4 OCV (V)	D5 OCV (V)	D4 - D5 OCV (mV)	D7 容量 (mAh/gcathode)	D8 容量 (mAh/gcathode)
A3PC801	2.39	114.53	117.00	2.08, 3.51	-1.43	2.48	1.988	1.908	-80.0	116.06	112.94
A3PC802	1.92	115.83	120.05	2.07, 3.65	-1.58	4.22	1.943	1.831	-112	119.32	115.43
A3PC803	1.93	114.77	118.19	2.36, 3.80	-1.44	3.42	1.973	1.878	-95.9	117.44	114.12

[0257] 从表2的检查,并以与表1中呈现的结果类似的方式,可以再次得出结论,将钠离子电芯放电至小于-0.1V的电压导致钠离子电芯具有比放电至-0.1V或更高电压(即至0V的电压)的对比钠离子电芯更低的真实荷电状态。第10列中每个电芯观察到的负电压证明了这一点。同样,通过从放电至如上所述的过放电电压(第6列)之后的30分钟休息时段之后观察到的电压(D5,第9列),减去放电操作至0V之后的30分钟休息时段之后观察到的电压(D4,第8列),计算出该值。

[0258] 然而,表1中呈现的结果和表2中呈现的结果之间的差异在于,表1中的电芯以C/2(0.5C或2小时)的速率放电,而表2中的电芯以2C(C/0.5或30分钟)的速率放电。因此,表2中的电芯放电速度比表1中的电芯快4倍。

[0259] 过放电事件后以2C速率将电芯从4.2V放电至0V时,容量值(D8,第12列)显示,与过放电事件之前的容量值(D4,第3列)相比,容量衰减极低。此外,在每个电芯的三个过放电循环过程中,容量值非常相似(通过比较(D5,第4列)和(D7,第11列)可以看出)。因此,显然,以C/2(例如2C)的速率将电芯放电至低于-0.1V的电压不会导致电芯性能的任何显著劣化。这是特别有利的,因为这意味着可以快速制备安全的电芯。

[0260] 表2中基于三电极钠离子电芯的结果也可以直接转移到例如任何商业应用中使用的二电极钠离子电芯,并且因此可以得出相同的结论。

[0261] 此外,通过比较表1和表2之间类似电芯设计(诸如C/A质量平衡)的钠离子电芯,可以进一步理解更快的放电率对过放电电压的应用。

[0262] 例如,图3比较了以C/2放电率从4.2V放电到0V的钠离子电芯(电芯A3PC800,如表1中所示:112.3分钟内完全放电)和以2C放电率从4.2V放电至-1.58V的可比较钠离子电芯(表2的电芯A3PC802:仅需27.7分钟即可完全放电)。

[0263] 在0V时,由于示例1中呈现的动力学效应,预计A3PC802将显示出比A3PC800更低的容量。

[0264] 然而,令人惊讶的是,当A3PC802以2C放电率放电至-1.58V时,所得容量与A3PC800以C/2放电率放电至0V的容量相当:A3PC800-123.07mAh/gcathode(表1,第3列),A3PC802-120.05mAh/gcathode(表2,第4列)。

[0265] 然而,特别令人惊讶的是,并且如图3的插图所示,电芯A3PC802的“真实SOC”(即30分钟时段后为1.831V-表2,第9列)与电芯A3PC800的“真实SOC”相当(即30分钟时段后为1.83V-表1,第8列)。

[0266] 因此,除了如上所述钠离子电芯可以安全地放电至低于-0.1V的电压以及如示例2所支持的令人惊讶的发现之外,更令人惊讶的是,还可以安全地使用更快的放电率耗散来自如示例3所支持的所得钠离子电芯的所有或几乎所有电量。因此,以2C的放电率放电至低于-0.1V的电压的钠离子电芯更安全或至少等于以C/2的放电率放电至0V电压(即-0.1V或更高)的对比钠离子电芯的安全性。换句话说,以2C速率放电至-1.58V的电芯比以C/2速率放电至0V的电芯具有更低或相同的真实SOC。因此,商业制造商例如可以制备特别安全的电芯用于储存和/或运输和/或维护,但无需长时间执行该过程。

[0267] 参考图4还可以得出一些进一步的结论。

[0268] 图4比较了A3PC802在2C放电率下从4.2V放电到0V与A3PC802在相同2C放电率下从4.2V放电到-1.58V的情况。

[0269] 如图4中所示,从4.2V放电至0V时的“真实SOC”为1.94V,而从4.2V放电至-1.58V时的“真实SOC”为1.83V。因此,这些发现进一步得出结论,以C/2的放电率放电至低于-0.1V的电压的钠离子电芯更安全或至少等于放电至0V电压(即-0.1V或更高)的对比钠离子电芯的安全性。

[0270] 这些结果的意义是深远的,因为它表明,如果要快速使钠离子电芯变得安全,则它实际上有利于钠离子电芯以更快的速率放电到过放电电压(负电压),而不是放电到仅仅0V。

[0271] 示例4(根据本发明)

[0272] 与钠离子电芯严重过放电相关联危害的研究

[0273] 示例2和3表明钠离子电芯能够过放电至低于-0.1V的电压,而不会影响未来的电芯性能。然而,申请人发现,在某些情况下,钠离子电芯不能随意过放电,并且存在一定的限制,超过该限制,如果过放电到显著程度,钠离子电芯的未来性能将受到损害。

[0274] 图5呈现电芯A3PC765的三电极循环曲线,该电芯具有与表1中所示电芯A3PC794-A3PC798相同的电芯设计(A3PC765的C/A质量平衡为2.28),并以C/2放电率从4.2V开始循环,至约为其额定容量的2.5倍(相对于可提供至0V的容量),以模拟极端过放电条件。

[0275] 可以看出,超过0V,阳极电位稳定地持续增加,直到达到超过5.2V vs Na/Na⁺的非常高的电位:此类电位远远超出了碳酸酯电解质的氧化稳定性极限,并且在持续放电(由于持续的电解质分解)时阳极电位保持在如此高的值也就不足为奇了。

[0276] 同时,阴极电位持续稳定下降,其循环曲线出现明显的干扰。在高电位阳极处生成的氧化电解质物质很可能已经迁移到阴极并引起此类干扰。如图5的插图所示,在过放电事件后让电芯静置约13小时后,测量该电芯的OCV。可以看出,极端过放电导致负的真实荷电状态,该真实荷电状态在极端过放电事件发生后维持长达16小时。

[0277] 图6进一步呈现在图5的过放电事件后,A3PC765在C/2的放电速率下从4.2V到0V的循环曲线。

[0278] 如从图6中可以看出,当A3PC765随后以C/2的放电率在4.2至0V之间循环时,正电极现在只能提供13.4mAh/g,或者仅约为容量的11%(118.6mAh/g),在图5的过放电事件之前,以C/2的放电率在4.2至0V之间循环时,可能会出现这种情况。

[0279] 因此,示例4的这些结果得出结论,虽然钠离子电芯可以过放电至负电压,但是存在限制,超过该限制,如果过放电到显著程度,则钠离子电芯的未来性能将受到损害。如本文所公开的,过放电极限可以是例如-5V,可选地-4.5V,可选地-2.5V。

[0280] 当然,本领域技术人员还应当理解,可以通过不同的电芯设计(包括例如其中使用的阴极或阳极活性材料)来实现较低的限制(即,例如超过-5V)。此类不同的电芯设计旨在落入本发明的范围内。

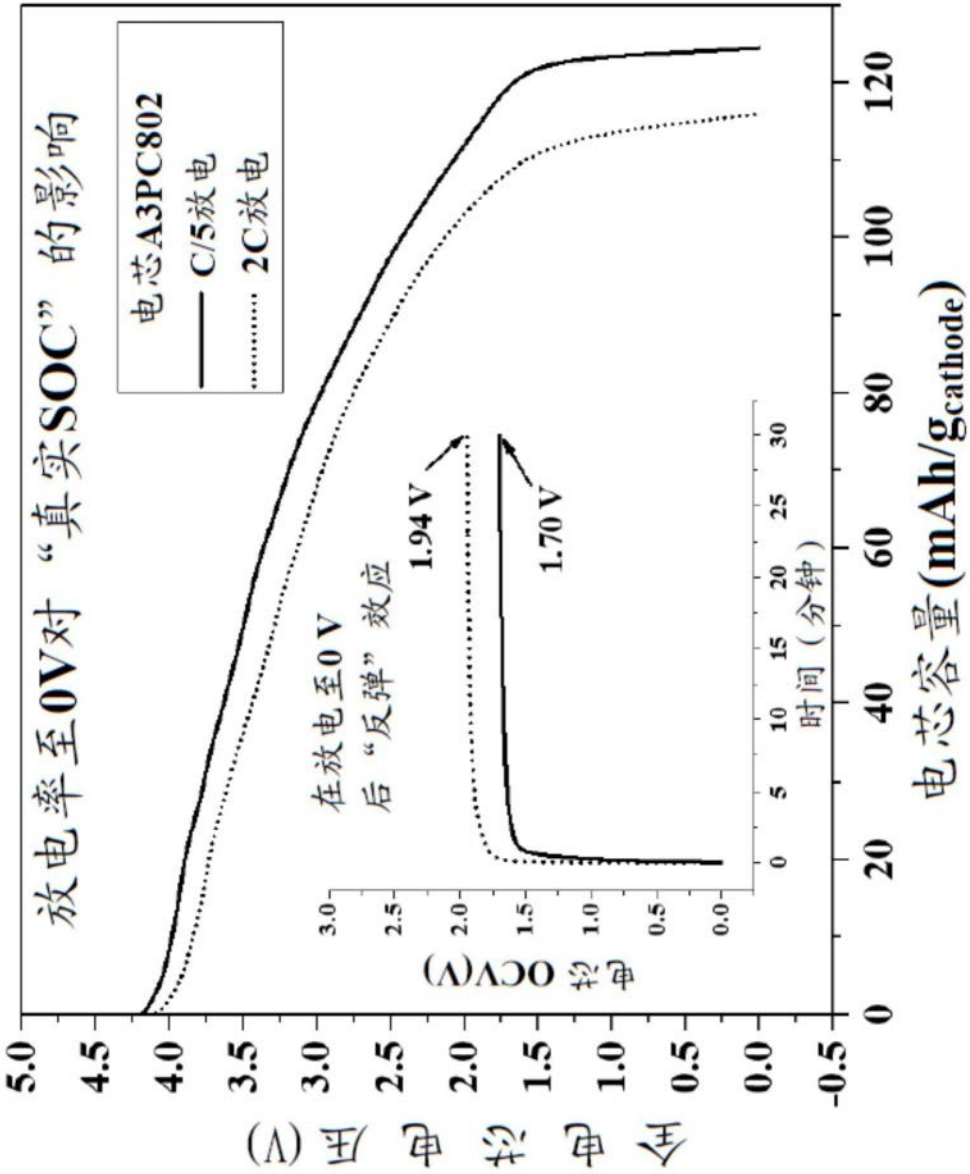


图1

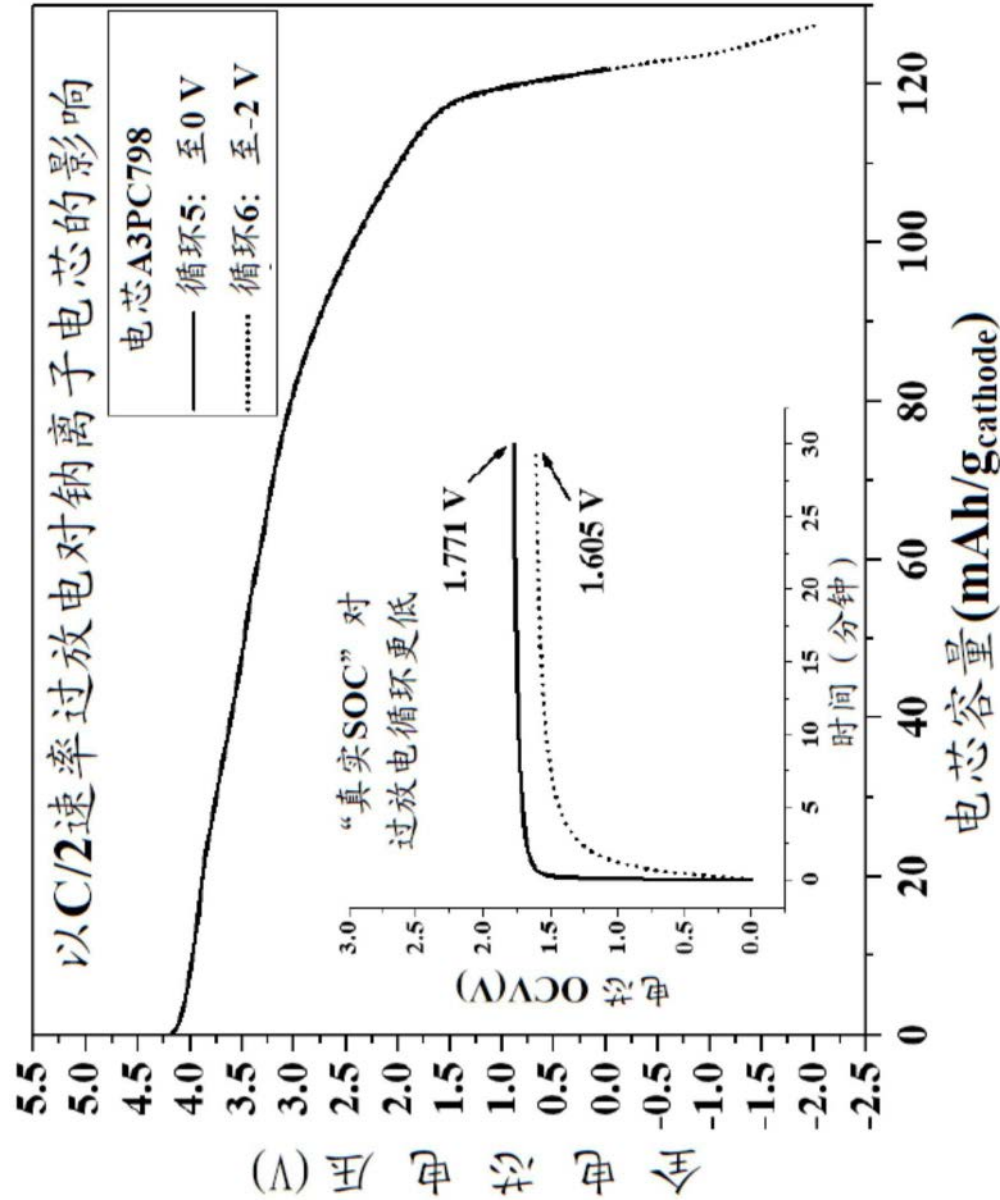


图2

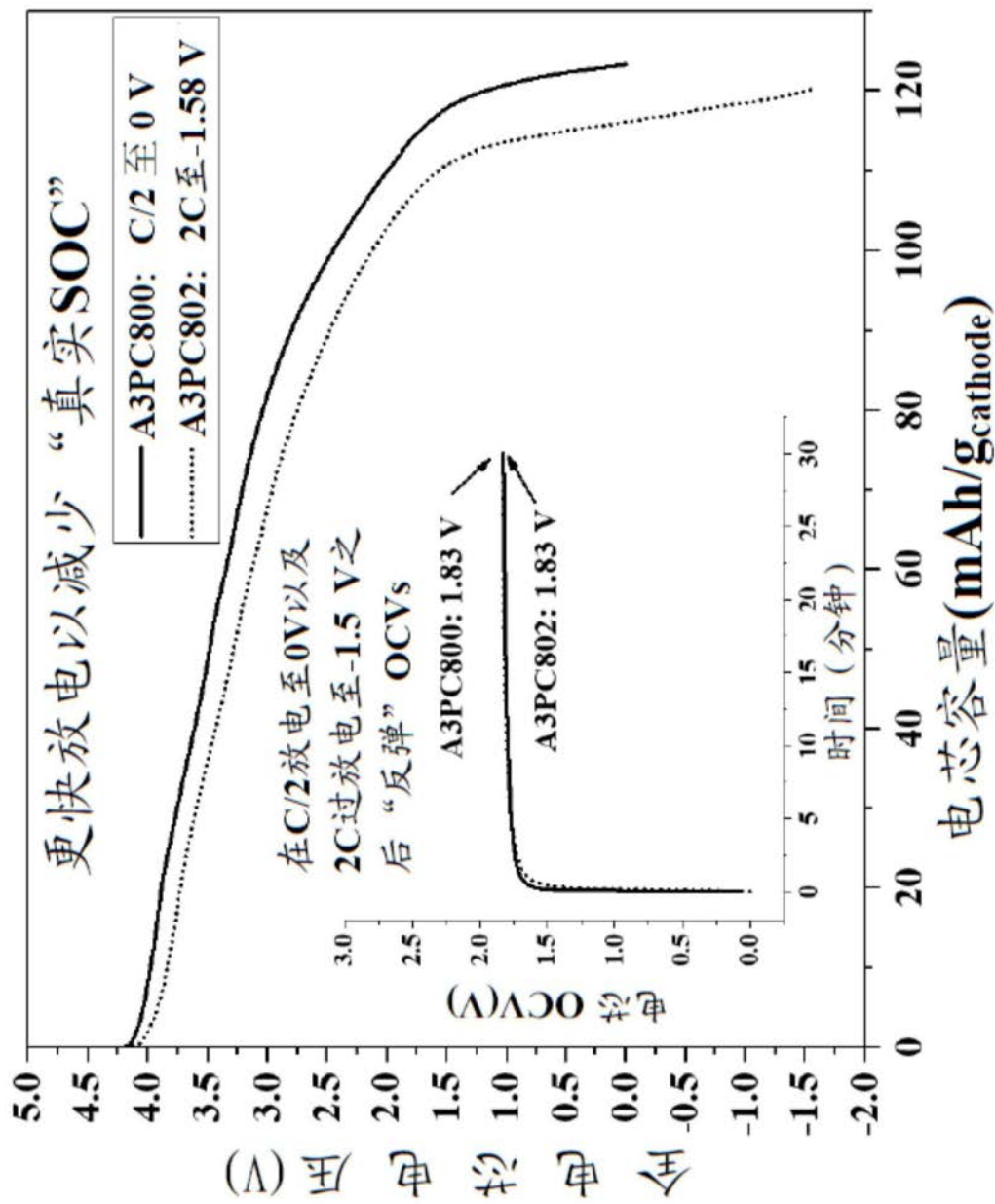


图3

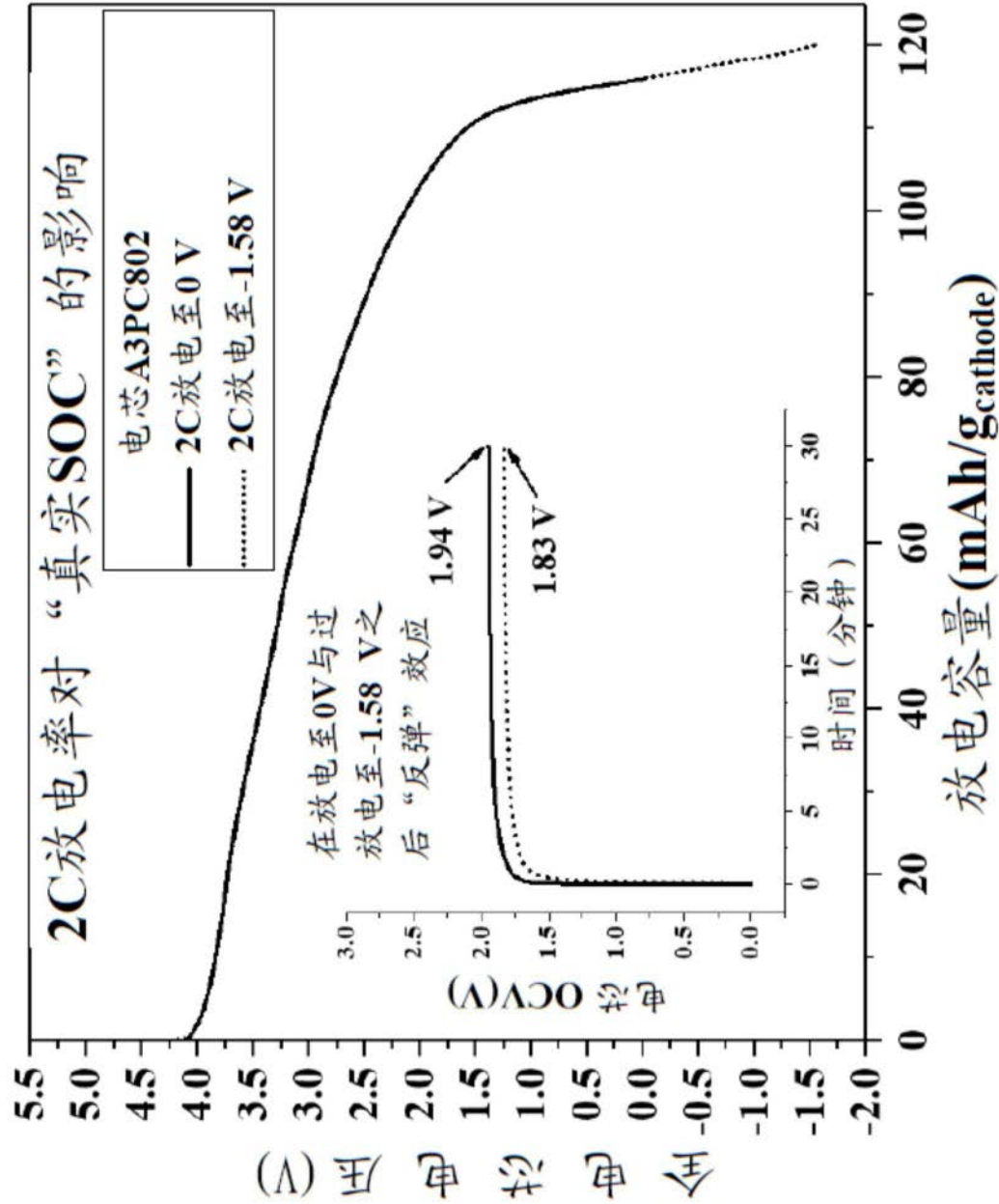


图4

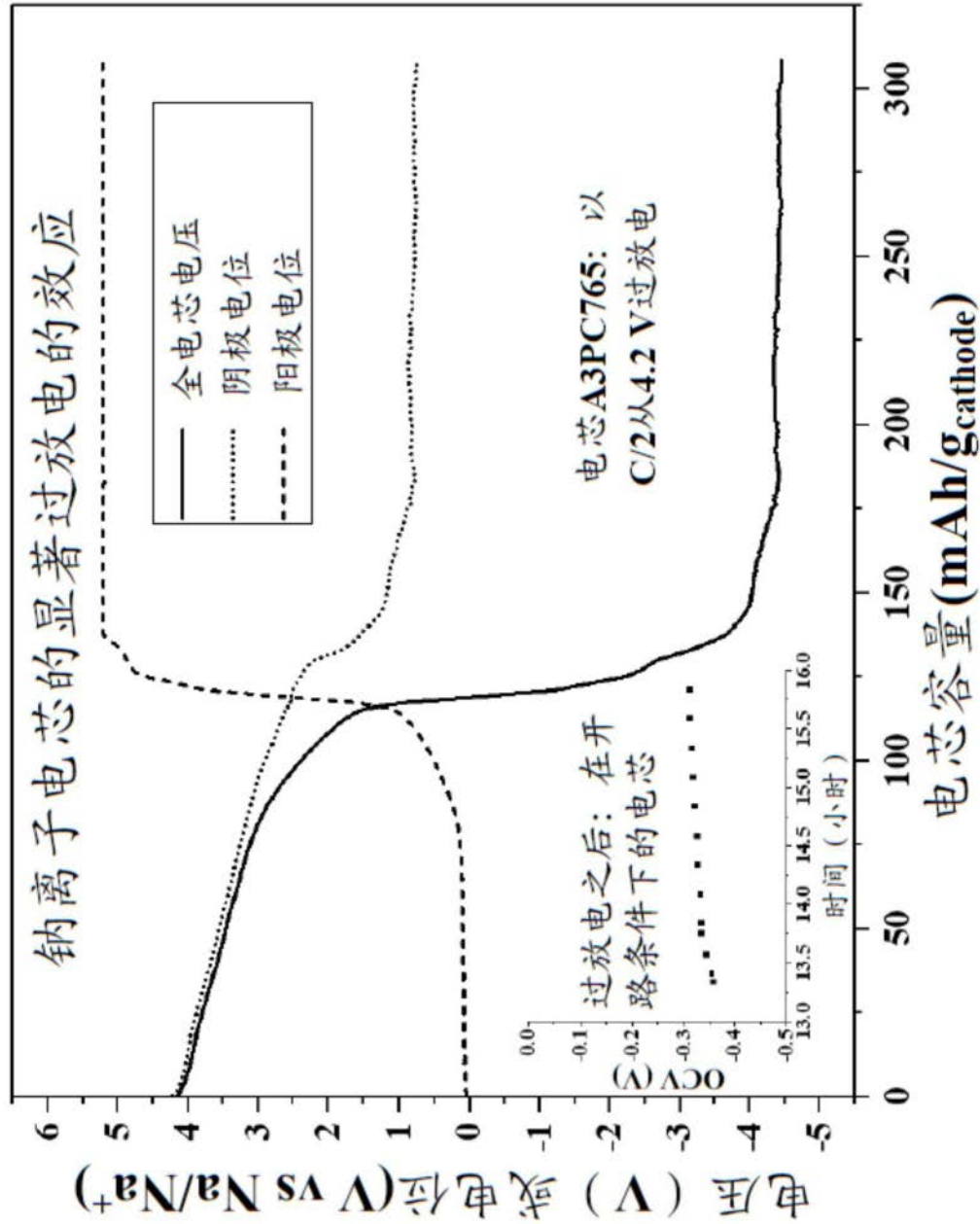


图5

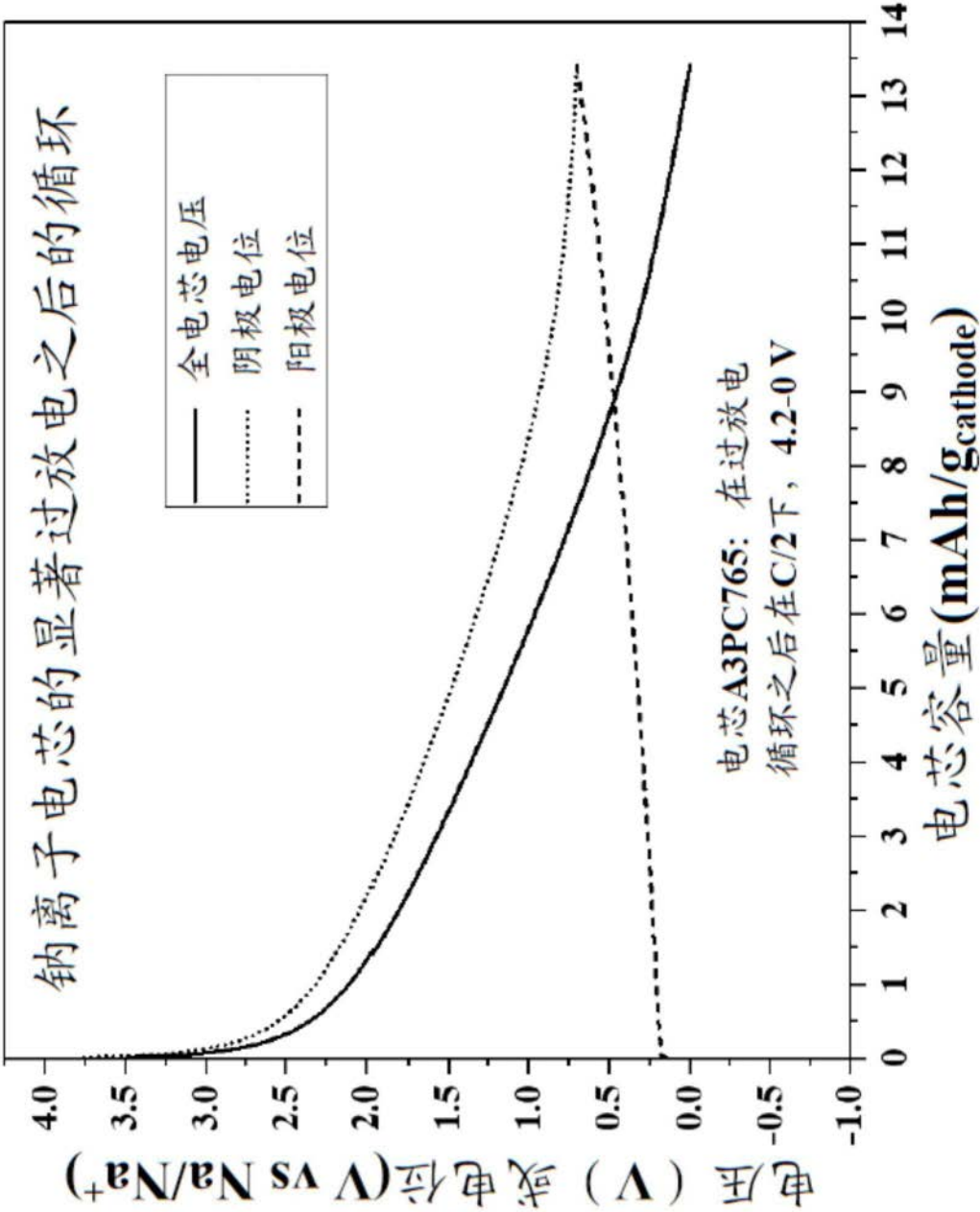


图6