

(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
2017 年 7 月 6 日 (06.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/113234 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/099967

(22) 国际申请日: 2015 年 12 月 30 日 (30.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张小龙 (ZHANG, Xiaolong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张帆 (ZHANG, Fan); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 李振声 (LEE,

Chun-Sing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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,

[见续页]

(54) Title: NOVEL SODIUM-ION BATTERY AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种新型钠离子电池及其制备方法

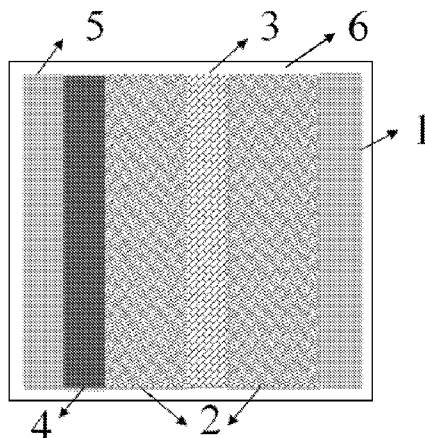


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a novel sodium-ion battery and a method for preparing same. The novel sodium-ion battery comprises: a cathode, an anode, and electrolyte, wherein the cathode comprises a cathode active material layer comprising a cathode active material; the anode comprises an anode current collector but does not comprise an anode active material; the cathode active material comprises one of carbon materials and carbon material composites, sulfides and sulfide composites, nitrides and nitride composites, oxides and oxide composites, carbides and carbide composites, materials of a layered crystal structure and composites thereof that allow intercalation of anions which form a sodium salt, or combinations thereof. A method for preparing the novel sodium-ion battery mainly comprises the following steps: preparing an anode; preparing electrolyte; preparing a cathode; and assembling the prepared anode, electrolyte, and cathode into a battery. The novel sodium-ion battery provided in the present invention uses a material allowing intercalation of anions which form a sodium salt as a cathode active material and does not comprise an anode active material, and therefore is environment-friendly and low in costs; moreover, the weight and costs of the battery are greatly reduced, and the energy density of the battery is improved.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/113234 A1



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))。

本发明公开了一种新型钠离子电池及其制备方法。该新型钠离子电池包括: 正极、负极以及电解液; 其中, 正极包括含有正极活性材料的正极活性材料层; 负极包括负极集流体, 不包括负极活性材料; 该正极活性材料包括能容许组成钠盐的阴离子嵌入的碳材料及碳材料复合物、硫化物及硫化物复合物、氮化物及氮化物复合物、氧化物及氧化物复合物、碳化物及碳化物复合物、具有层状晶体结构的材料及其复合物中的一种或几种的组合。该新型钠离子电池的制备方法主要包括以下步骤: 制备负极; 配制电解液; 制备正极; 采用制备得到的负极、电解液、正极进行电池的组装。本发明提供的新型钠离子电池采用能容许组成钠盐的阴离子嵌入的材料作为正极活性材料, 且不含负极活性材料; 因此环境友好且成本低, 并显著降低了电池自重和成本, 提升了电池能量密度。

一种新型钠离子电池及其制备方法

技术领域

本发明属于二次电池技术领域，具体涉及一种新型钠离子电池及其制备方法。

背景技术

5 二次电池也称为可充电电池，是一种可重复充放电、使用多次的电池。相比于不可重复使用的一次电池，二次电池具有使用成本低、对环境污染小的优点。目前主要的二次电池技术有铅酸电池、镍铬电池、镍氢电池、锂离子电池。其中尤其以锂离子电池应用最为广泛。但是锂离子电池面临着锂资源储量有限、成本高的缺点。作为潜在取代锂离子

10 电池的储能技术，钠离子电池在近几年日益受到关注。钠离子电池的工作原理与锂离子类似，但是电池中电荷的储存与释放是通过钠离子的迁移实现。钠离子电池的核心组成部件包含正极、负极和电解液，它通过发生在正极、负极与电解液界面上的离子传输与电子传输相分离的氧化还原反应来实现电能存储与释放。充电时，钠离子从正极活性材料中脱出，嵌入负极活性材料；放电时，钠离子从负极活性材料脱出而嵌入到正极活性材料中。

15 常见的钠离子电池是以过渡金属氧化物（ NaVO_2 、 NaNiMnCoO_2 ）或聚阴离子型金属化合物（ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ）等为正极活性材料，以碳材料为负极活性材料。正极活性材料中包含过渡金属元素，这一方面使得材料的制备成本增加，另一方面也使得电池废弃后对环境的潜在危害加大。

 当前业内正在积极研发环境友好、能量密度高的新型二次电池技术。其中一种双碳

20 电池尤其值得关注，这种电池以石墨或碳材料作为正极和负极活性材料，完全不含过渡金属元素。充电时，电解液中的阴离子嵌入正极石墨材料中，电解质阳离子则嵌入负极碳材料中；放电时，阴离子从正极活性材料脱出，阳离子从负极活性材料脱出。例如，美国陆军实验室的 Read 和 Xu 等（Energy Environ. Sci. 2014, 7, 617）开发了一种双石墨二次电池，其以石墨材料同时作为负极和正极活性材料，以氟化改性酯类作为电解液溶

25 剂，实现了该电池体系的可逆充放电实验。德国明斯特大学的 Rothermel 和 Placke 等（Energy Environ. Sci. 2014, 7, 3412）研发了一种基于离子液体电解液的双石墨电池，亦实现了双石墨电池体系的可逆充放电。

 但是，上述两项研究工作还面临如下问题：（1）石墨材料对阴离子的嵌入容量有限，因此电池容量无法与常规二次电池媲美；（2）氟化改性酯类电解液和离子液体电

30 解液的制备成本非常高，因而削弱了双碳电池的成本优势。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种新型钠离子电池及其制备方法。该新型钠离子电池采用能容许组成钠盐的阴离子嵌入的材料作为正极活性材料，且不含负极活性材料，能够解决现有二次电池存在的制造成本高、能量密度低等缺陷。

5 为达到上述目的，本发明首先提供了一种新型钠离子电池，其包括：正极、负极、以及位于正极与负极之间的电解液，其中，

所述正极包括含有正极活性材料的正极活性材料层；

所述负极包括负极集流体，不包括负极活性材料；

所述正极活性材料包括能容许组成钠盐的阴离子嵌入的碳材料及碳材料复合物、硫化物及硫化物复合物、氮化物及氮化物复合物、氧化物及氧化物复合物、碳化物及碳化物复合物、具有层状晶体结构的材料及其复合物等中的一种或几种的组合。

根据本发明的具体实施方式，优选地，上述的新型钠离子电池还包括：隔膜，其位于所述正极与所述负极之间，用于隔离正极与负极。

根据本发明的具体实施方式，优选地，上述的新型钠离子电池还包括：电池壳体，
15 用于封装所述正极、负极、电解液及隔膜。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述负极的负极集流体为导电材料，该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰等中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。需说明的是，该复合材料可以是以上述金属中的一种或几种作为基体材料，与增强材料复合而成的复合材料。该增强材料可以采用本领域常规的增强材料，其添加量也可以由本领域技术人员进行常规的调整。这些增强材料可以包括碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、金属丝和硬质细粒等一种或几种的组合。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述电解液包括含有电解质、添加剂和溶剂的混合液。其中，所述电解液中的电解质可以为钠盐，该钠盐包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠（NaTFSI）等中的一种或几种的组合，且所述电解质在所述电解液中的浓度范围为 0.1-10mol/L。

所述电解液中的添加剂可以包括酯类、砒类、醚类、腈类和烯烃类等有机添加剂中的一种或几种的组合，该酯类、砒类、醚类、腈类和烯烃类有机添加剂包括碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、氯代甲酸甲酯、苯甲醚、乙酰胺、
30

二氮(杂)苯、间二氮(杂)苯、12-冠醚-4、18-冠醚-6、 $(C_6H_3F)O_2B(C_6H_3F_2)$ 、 $(C_6F_4)O_2(C_6F_5)$ 、4-氟苯甲醚、氟代链状醚($C_4F_9OCH_3$)、一氟代甲基碳酸乙烯酯(CH_2F-EC)、二氟代甲基碳酸乙烯酯(CHF_2-EC)、三氟代甲基碳酸乙烯酯(CF_3-EC)、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、硫酸亚乙酯、环丁基砒、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃等中的一种或几种的组合，且以所述电解液的总重量为基准，所述添加剂在所述电解液中的含量为 0.1-40%。

所述电解液中的溶剂可以包括酯类、砒类和醚类等有机溶剂中的一种或几种的组合，该酯类、砒类和醚类有机溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)，丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砒(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)、冠醚(例如 12-冠醚-4)等中的一种或几种的组合。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述正极还包括正极集流体，所述含有正极活性材料的正极活性材料层形成于所述正极集流体的表面；该正极集流体为导电材料，该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰等中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。需说明的是，该复合材料可以是以上述金属中的一种或几种作为基体材料，与增强材料复合而成的复合材料。该增强材料可以采用本领域常规的增强材料，其添加量也可以由本领域技术人员进行常规的调整。这些增强材料可以包括碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、金属丝和硬质细粒等中的一种或几种的组合。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述碳材料及碳材料复合物包括碳纤维、中间相碳微球石墨、天然石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、硬碳、多孔炭、高取向石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯等中的一种或几种或含有这些碳材料中的一种或几种的复合物；

所述硫化物及硫化物复合物包括二硫化钼、二硫化钨、二硫化钒、二硫化钛、二硫化铁、硫化亚铁、硫化镍、硫化锌、硫化钴、硫化锰等中的一种或几种或含有这些硫化物中的一种或几种的复合物；

所述氮化物及氮化物复合物包括六方氮化硼、碳掺杂六方氮化硼等中的一种或几种或含有这些氮化物中的一种或几种的复合物；

所述氧化物及氧化物复合物包括三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、二氧化钒、二氧化钛、氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化锰等中的一种或几种或含有这些氧化物中的一种或几种的复合物；

所述碳化物及碳化物复合物包括碳化钛、碳化钽、碳化钼、碳化硅等中的一种或几种或含有这些碳化物中的一种或几种的复合物；

所述具有层状晶体结构的材料及其复合物包括云母、膨胀蛭石、硒化钨、硒化锌、硒化铋、硒化钴、碲化铋等中的一种或几种或含有这些具有层状晶体结构的材料中的一种或几种的复合物。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述正极的正极活性材料层还包括导电剂和/或粘结剂，以所述正极活性材料层的总重量为基准，其中的正极活性材料的含量为50-90%，导电剂的含量为0.1-30%，粘结剂的含量为0.1-10%。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述正极活性材料层中的导电剂包括导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯等中的一种或几种的组合。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述正极活性材料层中的粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、丁苯橡胶（SBR）、聚烯烃类粘结剂等中的一种或几种的组合。

在上述的新型钠离子电池中，优选地，所述隔膜包括绝缘的多孔聚合物薄膜和/或无机多孔薄膜。更优选地，所述隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、无纺布、玻璃纤维纸、多孔陶瓷隔膜等中的一种或几种的组合。该隔膜可以为单层结构，也可以为多层结构。

另一方面，本发明还提供了一种上述的新型钠离子电池的制备方法，其包括以下步骤：

制备负极；

配制电解液；

制备正极；

采用制备得到的负极、电解液、正极进行电池的组装，得到所述的新型钠离子电池。

根据本发明的具体实施方式，优选地，上述的制备方法还包括以下步骤：制备隔膜，并且使制备得到的隔膜与所述负极、电解液、正极一起进行电池的组装，得到所述的新型钠离子电池。

本发明提供的新型钠离子电池以能容许组成钠盐的阴离子嵌入的碳材料及碳材料

复合物、硫化物及硫化物复合物、氮化物及氮化物复合物、氧化物及氧化物复合物、碳化物及碳化物复合物、具有层状晶体结构的材料及其复合物等中的一种或几种的组合作为正极活性材料，环境友好且成本低。同时，本发明的新型钠离子电池无需使用负极活性材料，因而显著降低了电池自重和成本，提升了电池能量密度。此外，本发明的新型钠离子电池中的电解液还可以采用优化的溶剂种类的选择、优化的电解质浓度的选择和优化的添加剂种类与浓度的选择。因此，本发明的新型钠离子电池解决了现有二次电池存在的环境污染大、制造成本高、能量密度低等缺陷。

附图说明

此处所说明的附图用来提供对本发明的进一步理解，构成本发明的一部分，并不构成对本发明的限定。在附图中：

图 1 为本发明一具体实施方式提供的新型钠离子电池的结构示意图；

图 2 为本发明一具体实施方式提供的以碳材料作为正极活性材料且不含负极活性材料的新型钠离子电池的工作原理示意图；

图 3 为本发明实施例 1 制备的新型钠离子电池在 5C 倍率下的充放电曲线；

图 4 为本发明实施例 2 制备的新型钠离子电池在 5C 倍率下的充放电曲线。

具体实施方式

以下配合图示及本发明的一些具体实施例，进一步阐述本发明为达成所欲发明目的所采取的技术手段。

图 1 为本发明一具体实施方式提供的新型钠离子电池的结构示意图。如图 1 所示，该新型钠离子电池包括：负极集流体 1、电解液 2、隔膜 3、正极活性材料层 4、正极集流体 5 以及电池壳体 6；所述正极活性材料层 4 形成于所述正极集流体 5 的表面，所述电解液 2 及所述隔膜 3 位于所述负极集流体 1 与所述正极活性材料层 4 之间，所述电池壳体 6 用于封装所述负极集流体 1、电解液 2、隔膜 3、正极活性材料层 4 以及正极集流体 5。

其中，本发明的新型钠离子电池的负极不包括负极活性材料，仅包括负极集流体 1，该负极集流体 1 为导电材料，该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰等中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。

电解液 2 包括含有电解质、添加剂和溶剂的混合液；

其中，电解质可以为钠盐，该钠盐包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三

钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠 (NaTFSI) 等中的一种或几种的组合, 且所述电解质在所述电解液中的浓度范围为 0.1-10mol/L;

- 5 添加剂可以包括酯类、砜类、醚类、腈类和烯烃类等有机添加剂中的一种或几种的组合, 该酯类、砜类、醚类、腈类和烯烃类有机添加剂包括碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、氯代甲酸甲酯、苯甲醚、乙酰胺、二氮(杂)苯、间二氮(杂)苯、12-冠醚-4、18-冠醚-6、 $(C_6H_3F)O_2B(C_6H_3F_2)$ 、 $(C_6F_4)O_2(C_6F_5)$ 、4-氟苯甲醚、氟代链状醚 ($C_4F_9OCH_3$)、一氟代甲基碳酸乙烯酯 (CH_2F-EC)、二氟代甲基碳酸
- 10 乙烯酯 (CHF_2-EC)、三氟代甲基碳酸乙烯酯 (CF_3-EC)、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、硫酸亚乙酯、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃等中的一种或几种的组合, 且以所述电解液的总重量为基准, 所述添加剂在所述电解液中的含量为 0.1-40%;

- 溶剂可以包括酯类、砜类和醚类等有机溶剂中的一种或几种的组合, 该酯类、砜类和醚类有机溶剂包括碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMA)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯 (EP)、乙酸乙酯 (EA)、 γ -丁内酯 (GBL)、四氢呋喃 (THF)、2-甲基四氢呋喃 (2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷 (DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷 (4MeDOL)、二甲氧甲烷 (DMM)、1,2-
- 20 二甲氧丙烷 (DMP)、三乙二醇二甲醚 (DG)、二甲基砜 (MSM)、二甲醚 (DME)、亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、亚硫酸二甲酯 (DMS)、亚硫酸二乙酯 (DES)、冠醚 (例如 12-冠醚-4) 等中的一种或几种的组合。

- 隔膜 3 包括绝缘的多孔聚合物薄膜和/或无机多孔薄膜, 可以选用多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、无纺布、玻璃纤维纸、多孔陶瓷隔膜等中的一种或几种的组合。
- 25

正极活性材料层 4 包括正极活性材料、导电剂和粘结剂, 以正极活性材料层 4 的总重量为基准, 其中的正极活性材料的含量为 50-90%, 导电剂的含量为 0.1-30%, 粘结剂的含量为 0.1-10%;

- 所述正极活性材料包括能容许组成钠盐的阴离子嵌入的碳材料及碳材料复合物、硫化物及硫化物复合物、氮化物及氮化物复合物、氧化物及氧化物复合物、碳化物及碳化物复合物、具有层状晶体结构的材料及其复合物等中的一种或几种的组合;
- 30

其中,所述碳材料及碳材料复合物包括碳纤维、中间相碳微球石墨、天然石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、硬碳、多孔炭、高取向石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯等中的一种或几种或含有这些碳材料中的一种或几种的复合物;

所述硫化物及硫化物复合物包括二硫化钼、二硫化钨、二硫化钒、二硫化钛、二硫化铁、硫化亚铁、硫化镍、硫化锌、硫化钴、硫化锰等中的一种或几种或含有这些硫化物中的一种或几种的复合物;

所述氮化物及氮化物复合物包括六方氮化硼、碳掺杂六方氮化硼等中的一种或几种或含有这些氮化物中的一种或几种的复合物;

所述氧化物及氧化物复合物包括三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钒、二氧化钒、二氧化钛、氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化锰等中的一种或几种或含有这些氧化物中的一种或几种的复合物;

所述碳化物及碳化物复合物包括碳化钛、碳化钽、碳化钼、碳化硅等中的一种或几种或含有这些碳化物中的一种或几种的复合物;

所述具有层状晶体结构的材料及其复合物包括云母、膨胀蛭石、硒化钨、硒化锌、硒化铋、硒化钴、碲化铋等中的一种或几种或含有这些具有层状晶体结构的材料中的一种或几种的复合物;

导电剂包括导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯等中的一种或几种的组合;

粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、丁苯橡胶(SBR)、聚烯烃类粘结剂等中的一种或几种的组合。

正极集流体 5 为导电材料,该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰等中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。

电池壳体 6 可以采用本领域常规使用的电池壳体,例如 SUS 制电池壳体等。

本发明提供的新型钠离子电池的形状没有特殊限制,可以为硬币型(即扣型)、平板型、圆筒型以及角型等。

图 2 为本发明一具体实施方式提供的以碳材料作为正极活性材料且不含负极活性材料的新型钠离子电池的工作原理示意图。如图 2 所示,本发明提供的新型钠离子电池的工作原理与传统的钠离子电池完全不同。传统的钠离子电池充电时,钠离子从正极活性材料中脱出,然后嵌入负极活性材料中;放电时,钠离子则从负极活性材料中脱出,嵌入正极活性材料中。本发明的新型钠离子电池充电时,电解液 2 中的钠离子(Na^+)沉积到负极集流体 1 表面,同时电解液 2 中的阴离子则嵌入碳材料等组成的正极活性材料

层 4 中；放电时，负极集流体 1 上沉积的钠回到电解液 2 中，嵌入正极活性材料层 4 中的阴离子也脱出，回到电解液 2 中。

在传统的钠离子电池中，负极活性材料是必须的组分，而本发明首次提出无需使用负极活性材料的新型钠离子电池。这种无需使用负极活性材料的钠离子电池所具备的优点包括：电池重量、体积可显著降低，进而使得电池重量能量密度和体积能量密度获得提升；此外，电池制造成本也可获得降低；并且本发明的新型钠离子电池可以获得与使用负极活性材料的传统钠离子电池相当或更好的技术效果。此外，本发明的钠离子电池中的正极活性材料与传统钠离子电池中的正极活性材料在工作原理上完全不同，具体地说，本发明的正极活性材料通过电解液中阴离子的嵌入/脱出而实现充/放电，而传统钠离子电池的正极活性材料则是通过阳离子的脱出/嵌入来实现充/放电。本发明的新型钠离子电池是至少通过上述对于负极（即负极不包括负极活性材料）和正极（即正极活性材料采用能容许组成钠盐的阴离子嵌入的材料）的同时改进而得到的，单独对负极或正极进行上述改进，无法得到与本发明的新型钠离子电池的性能及技术效果相当的电池。

相比于现有的二次电池技术，本发明提供的新型钠离子电池以能容许组成钠盐的阴离子嵌入的材料作为正极活性材料，环境友好且成本低。同时，本发明的新型钠离子电池无需使用负极活性材料，因而显著降低了电池自重和成本，提升了电池能量密度。

本发明已制备出的扣式模拟电池，通过电池系统测试表明能够实现可逆充放电，且电池制备过程显著简化，材料成本可降低 40% 以上，电池活性成分自重降低 50% 以上，容量可比拟普通钠离子电池。

在本发明一具体实施方式中，该新型钠离子电池的制备方法可以包括以下步骤：

步骤 1、制备负极：

其中，负极包括负极集流体，不包括负极活性材料；

具体地，制备过程是将铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛或锰（优选铜、铁、锡或铝）等金属箔片裁切成所需尺寸，将表面清洗干净备用。

步骤 2、配制电解液：

称取适量电解质（即钠盐）加入到一定体积的溶剂中，充分搅拌溶解后，再加入一定量的添加剂，搅拌均匀后备用。

步骤 3、制备隔膜：

将多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜裁切成所需尺寸，清洗干净后备用。

步骤 4、制备正极：

其中，正极包括正极活性材料层及正极集流体。

具体地，制备过程是按一定比例称取正极活性材料、导电剂、粘结剂，加入适当溶剂（该溶剂会在后续干燥过程中完全挥发，最终正极活性材料层中不包含该溶剂）中充分研磨成均匀浆料，然后均匀涂覆于正极集流体表面，即在正极集流体表面形成了正极活性材料层；待浆料完全干燥后进行裁切，得到所需尺寸的正极。

5 尽管上述步骤 1-4 是以特定顺序描述了本发明制备方法的操作，但是，这并非要求或者暗示必须按照该特定顺序来执行这些操作。步骤 1-4 的制备可以同时或者任意先后执行。

步骤 5、利用负极、电解液、隔膜、正极进行新型钠离子电池的组装：

10 在惰性气体或无水环境下组装电池，将上述制备好的负极、隔膜、正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入电池壳体，完成电池组装。

本发明在制备新型钠离子电池时，采用优化的溶剂种类的选择、优化的电解质浓度的选择和优化的添加剂种类与浓度的选择，电解液更可以采用添加剂改性的高浓度酯类电解液配方。并且，本发明还提出了一种电池正极的结构，包括正极集流体以及形成于该正极集流体表面的正极活性材料层，且正极活性材料层包括能容许组成钠盐的阴离子
15 嵌入的正极活性材料、导电剂和粘结剂。同时，本发明选择了与该电解液和该电池正极相匹配的负极集流体。

为了对本发明提供的新型钠离子电池进行更为清楚地阐述，下面结合一些具体的实施例来进行说明，然而值得注意的是这些实施例仅是为了更好地说明本发明，并不构成
20 对本发明不当的限定。

实施例 1

制备电池负极：取厚度为 0.5mm 的铜箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

25 制备隔膜：将 Celgard2400 多孔聚合物薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 六氟磷酸钠加入到 5mL 碳酸甲乙酯中，搅拌至六氟磷酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 2wt% 的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

30 制备电池正极：将 0.8g 人造石墨、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正

极备用。

电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

- 5 将制备得到的新型钠离子电池以 5C 倍率进行充放电，充放电曲线如图 3 所示，基于该电池的整体能量密度达到 110Wh/kg，放电中值电压为 4.2V。

实施例 2

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

- 10 制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 六氟磷酸钠加入到 5mL 碳酸丙烯酯/碳酸乙烯酯（体积比=1:1）的混合溶液中，搅拌至六氟磷酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 3wt% 的亚硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 15 制备电池正极：将 0.7g 硬碳、0.2g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

- 20 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

将制备得到的新型钠离子电池以 5C 倍率进行充放电，充放电曲线如图 4 所示，基于该电池的整体能量密度达到 98Wh/kg，放电中值电压为 3.9V。

实施例 3

- 25 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 30 配制电解液：称取 2g 四氟硼酸钠加入到 5mL 碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯（体积比=1:1）的混合溶液中，搅拌至四氟硼酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 3wt% 的碳酸亚乙烯酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.8g 碳微球、0.15g 碳黑、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

- 5 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 4

- 10 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铁片，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将玻璃纤维纸裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 15 配制电解液：称取 3g 高氯酸钠加入到 5mL 碳酸乙烯酯/二甲醚（重量比=1:1）的混合溶液中，搅拌至高氯酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 2wt%的硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 1g 碳化钛、0.15g 碳黑、0.05g 聚四氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于锌箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

- 20 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 5

- 25 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铜箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将多孔聚丙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 30 配制电解液：称取 3g 高氯酸钠加入到 5mL 碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯（体积比=1:1）的混合溶液中，搅拌至高氯酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 2wt%的环丁基砜作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 1g 二硫化钼、0.15g 石墨烯、0.05g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲

基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

5 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

实施例 6

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

10 制备隔膜：将多孔聚丙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 三氟甲烷磺酰亚胺钠加入到 5mL 碳酸丙烯酯/碳酸甲乙酯（重量比=1:1）的混合溶液中，搅拌至三氟甲烷磺酰亚胺钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 2wt% 的亚硫酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

15 制备电池正极：将 1g 二硫化钼、0.15g Super P 导电碳球、0.05g 聚乙烯醇加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铜箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

实施例 7

20 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将多孔聚乙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

25 配制电解液：称取 3g 高氯酸钠加入到 5mL 碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯（体积比=1:1）的混合溶液中，搅拌至高氯酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 2wt% 的碳酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

30 制备电池正极：将 0.8g 硬碳、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

实施例 8

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的铝箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将多孔聚丙烯薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 5 配制电解液：称取 3g 硫酸钠加入到 5mL 碳酸乙烯酯溶液中，搅拌至硫酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 1wt% 的亚硫酸亚乙酯和占所述电解液总重量 1wt% 的碳酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 10 制备电池正极：将 0.8g 六方氮化硼、0.1g 石墨烯、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电
- 池正极备用。

实施例 9

制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的钛箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

- 15 制备隔膜：将多孔聚复合聚合物薄膜裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

配制电解液：称取 3g 磷酸钠加入到 5mL 二甲基砷溶液中，搅拌至磷酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 1wt% 的磷酸酯和占所述电解液总重量 1wt% 的碳酸亚乙酯作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

- 20 制备电池正极：将 0.8g 氧化钛、0.1g 导电碳纤维、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电
- 池正极备用。

实施例 10

- 25 制备电池负极：取厚度为 0.3mm 的锡箔，裁切成直径 12mm 的圆片，用乙醇清洗铜片，晾干作为负极集流体备用。

制备隔膜：将无纺布裁切成直径 16mm 的圆片，用丙酮清洗，晾干后作为隔膜备用。

- 30 配制电解液：称取 3g 硼酸钠加入到 5mL 亚硫酸二甲酯溶液中，搅拌至硼酸钠完全溶解，然后加入占所述电解液总重量 1wt% 的亚硫酸亚乙酯和占所述电解液总重量 1wt% 的三氧化二铝作为添加剂，充分搅拌均匀后作为电解液备用。

制备电池正极：将 0.8g 硒化锌、0.1g 碳黑、0.1g 聚偏氟乙烯加入到 2mL 氮甲基吡

咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铜箔（即，正极集流体）表面并真空干燥；对干燥所得电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压死后作为电池正极备用。

5 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的负极集流体、隔膜、电池正极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入扣式电池壳体，完成电池组装。

对比例 1

本对比例提供了一种现有技术中的钠离子电池，其具体结构及制备方法与 CN104966813A（申请号：201510231704.4，申请日：2015.05.08）中公开的实施例 1 相同，该电池的负极活性材料为石墨，正极活性材料为 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ，电解液为 1mol/L 的 $\text{NaPF}_6/\text{DEGDME}$ 溶液。基于该电池的整体能量密度为 86Wh/kg，放电中值电压为 2.7V。

15 以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种新型钠离子电池，其特征在于，包括：正极、负极、以及位于正极与负极之间的电解液，其中，

所述正极包括含有正极活性材料的正极活性材料层；

5 所述负极包括负极集流体，不包括负极活性材料；

所述正极活性材料包括能容许组成钠盐的阴离子嵌入的碳材料及碳材料复合物、硫化物及硫化物复合物、氮化物及氮化物复合物、氧化物及氧化物复合物、碳化物及碳化物复合物、具有层状晶体结构的材料及其复合物中的一种或几种的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的新型钠离子电池，其特征在于，还包括：隔膜，其位于所述正极与所述负极之间，用于隔离正极与负极。

3. 根据权利要求 2 所述的新型钠离子电池，其特征在于，还包括：电池壳体，用于封装所述正极、负极、电解液及隔膜。

4. 根据权利要求 1 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述负极的负极集流体为导电材料，该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。

5. 根据权利要求 1 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述电解液包括含有电解质、添加剂和溶剂的混合液。

6. 根据权利要求 5 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述电解液中的电解质为钠盐，该钠盐包括氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、六氟磷酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠中的一种或几种的组合，且所述电解质在所述电解液中的浓度范围为 0.1-10mol/L。

7. 根据权利要求 5 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述电解液中的添加剂包括酯类、砜类、醚类、腈类和烯烃类有机添加剂中的一种或几种的组合，该酯类、砜类、醚类、腈类和烯烃类有机添加剂包括碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、氯代甲酸甲酯、苯甲醚、乙酰胺、二氮(杂)苯、间二氮(杂)苯、12-冠醚-4、18-冠醚-6、 $(C_6H_5F)O_2B(C_6H_5F_2)$ 、 $(C_6F_4)O_2(C_6F_5)$ 、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、一氟代甲基碳酸乙烯酯、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、硫

酸亚乙酯、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃中的一种或几种的组合，且以所述电解液的总重量为基准，所述添加剂在所述电解液中的含量为 0.1-40%。

8. 根据权利要求 5 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述电解液中的溶剂包括酯类、砜类和醚类有机溶剂中的一种或几种的组合，该酯类、砜类和醚类有机溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺、氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚、二甲基砜、二甲醚、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、冠醚中的一种或几种的组合。

9. 根据权利要求 1 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述正极还包括正极集流体，所述含有正极活性材料的正极活性材料层形成于所述正极集流体的表面；该正极集流体为导电材料，该导电材料包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰中的一种或这些材料中的几种形成的合金或含有这些材料中的一种或几种的复合材料。

10. 根据权利要求 1 或 9 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述正极的正极活性材料层还包括导电剂和/或粘结剂，以所述正极活性材料层的总重量为基准，其中的正极活性材料的含量为 50-90%，导电剂的含量为 0.1-30%，粘结剂的含量为 0.1-10%。

11. 根据权利要求 1 所述的新型钠离子电池，其特征在于，所述碳材料及碳材料复合物包括碳纤维、中间相碳微球石墨、天然石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、硬碳、多孔炭、高取向石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种或含有这些碳材料中的一种或几种的复合物；

所述硫化物及硫化物复合物包括二硫化钼、二硫化钨、二硫化钽、二硫化钛、二硫化铁、硫化亚铁、硫化镍、硫化锌、硫化钴、硫化锰中的一种或几种或含有这些硫化物中的一种或几种的复合物；

所述氮化物及氮化物复合物包括六方氮化硼、碳掺杂六方氮化硼中的一种或两种或含有这些氮化物中的一种或两种的复合物；

所述氧化物及氧化物复合物包括三氧化钼、三氧化钨、五氧化二钽、二氧化钽、二氧化钛、氧化锌、氧化铜、氧化镍、氧化锰中的一种或几种或含有这些氧化物中的一种或几种的复合物；

所述碳化物及碳化物复合物包括碳化钛、碳化钽、碳化钼、碳化硅中的一种或几种或含有这些碳化物中的一种或几种的复合物；

所述具有层状晶体结构的材料及其复合物包括云母、膨胀蛭石、硒化钨、硒化锌、

硒化铋、硒化钴、碲化铋中的一种或几种或含有这些具有层状晶体结构的材料中的一种或几种的复合物。

12. 根据权利要求 10 所述的新型钠离子电池, 其特征在于, 所述导电剂包括导电炭黑、Super P 导电碳球、导电石墨 KS6、碳纳米管、导电碳纤维、石墨烯、还原氧化石墨烯中的一种或几种的组合。

13. 根据权利要求 10 所述的新型钠离子电池, 其特征在于, 所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚烯烃类粘结剂中的一种或几种的组合。

14. 根据权利要求 2 所述的新型钠离子电池, 其特征在于, 所述隔膜包括绝缘的多孔聚合物薄膜和/或无机多孔薄膜。

15. 根据权利要求 2 或 14 所述的新型钠离子电池, 其特征在于, 所述隔膜包括多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、多孔复合聚合物薄膜、无纺布、玻璃纤维纸、多孔陶瓷隔膜中的一种或几种的组合。

16. 一种权利要求 1-15 中任一项所述的新型钠离子电池的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

制备负极;

配制电解液;

制备正极;

采用制备得到的负极、电解液、正极进行电池的组装, 得到所述的新型钠离子电池。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法, 其特征在于, 还包括以下步骤: 制备隔膜, 并且使制备得到的隔膜与所述负极、电解液、正极一起进行电池的组装, 得到所述的新型钠离子电池。

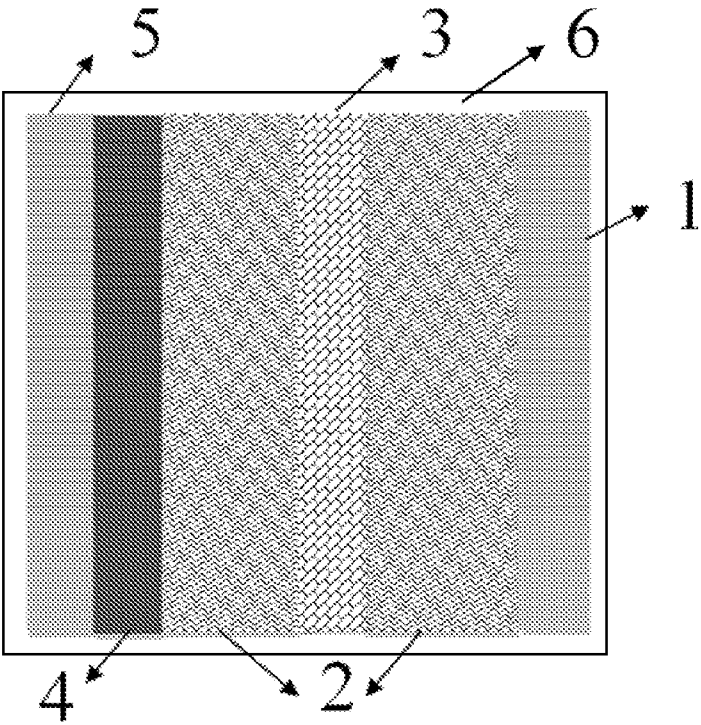


图 1

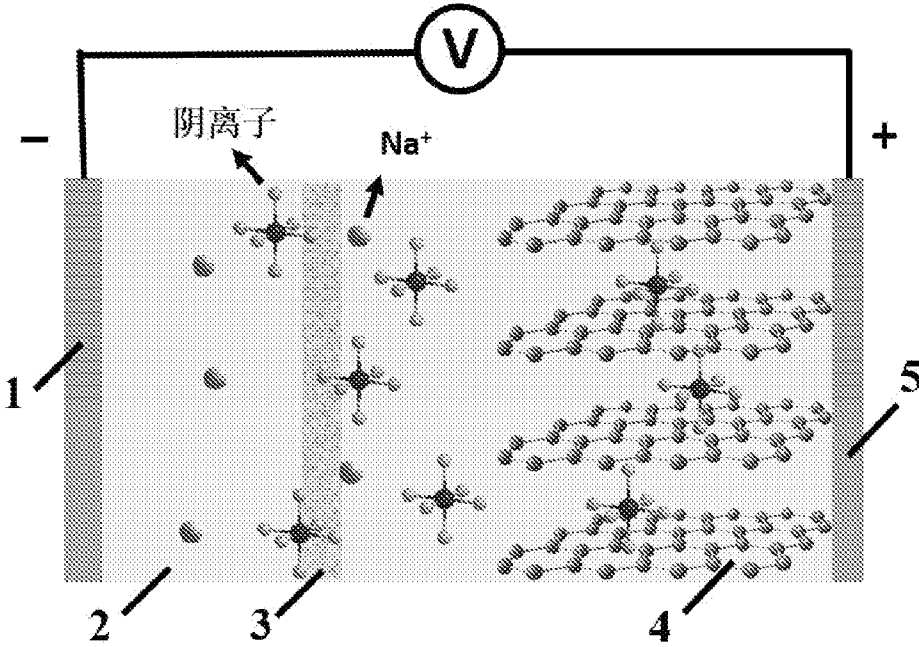


图 2

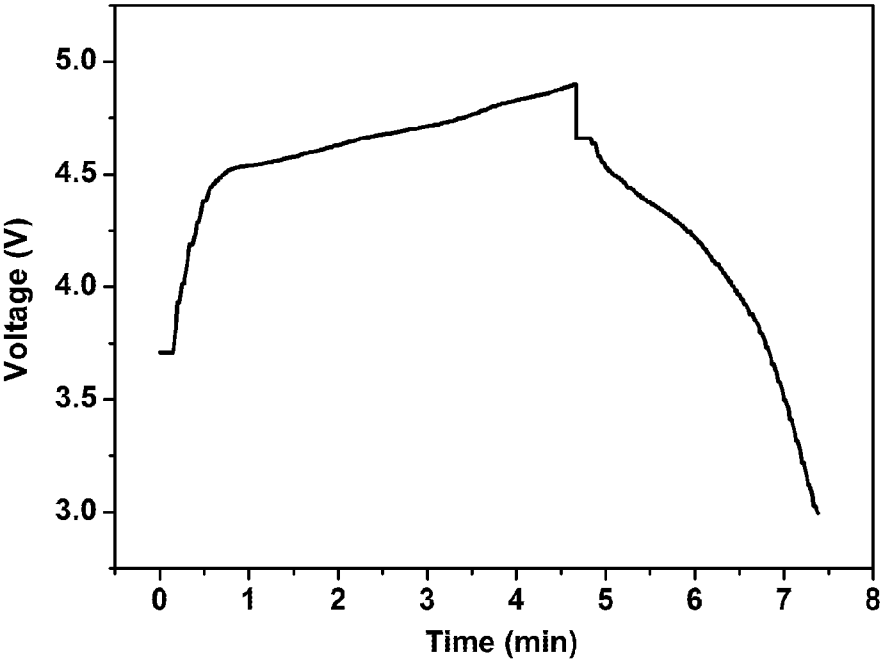


图 3

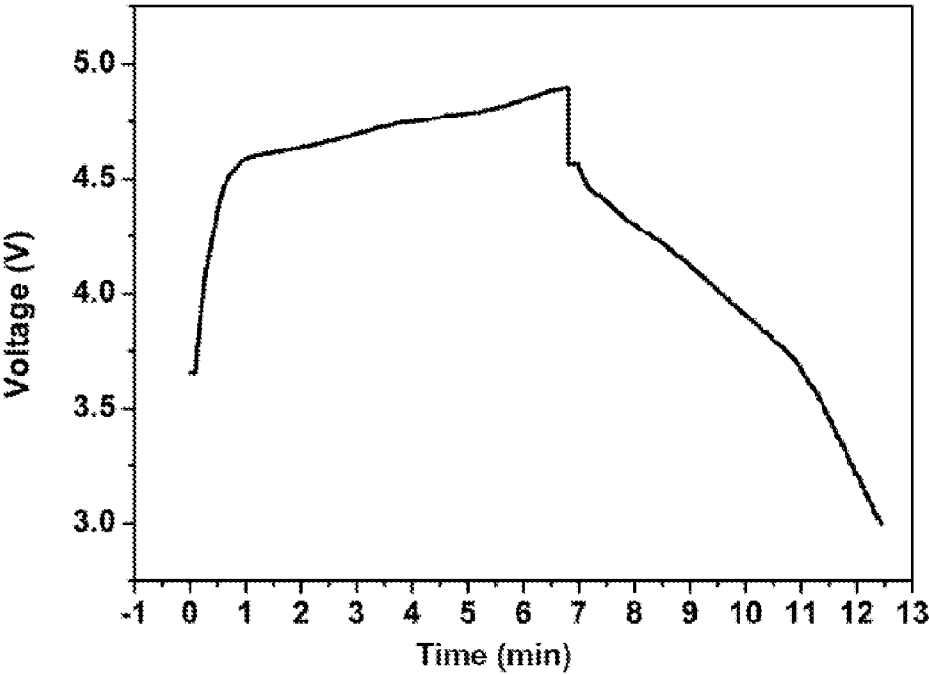


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/099967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/054 (2010.01) i; H01M 4/485 (2010.01) i; H01M 4/58 (2010.01) i; H01M 4/587 (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)

CNABS, VEN, CNKI: sodium ion, not contain, only, not include, anode, cathode, active material, sodium, ion, batteries, no, negative, positive, electrode, active, material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103094583 A (POSITEC POWER TOOLS (SUZHOU) CO., LTD. et al.), 08 May 2013 (08.05.2013), description, paragraphs [0006]-[0022] and [0070]-[0125]	1-17
A	WO 2015037489 A1 (UNIV TOKYO), 19 March 2015 (19.03.2015), the whole document	1-17
A	CN 103493279 A (NISSAN MOTOR CO., LTD. et al.), 01 January 2014 (01.01.2014), the whole document	1-17

☐ 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 26 September 2016 (26.09.2016)	Date of mailing of the international search report 12 October 2016 (12.10.2016)
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 YIN, Chaoli Telephone No.: (86-10) 62089113

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/099967

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103094583 A	08 May 2013	CN 103094583 B	09 September 2015
		EP 2717377 A1	09 April 2014
		CN 103107373 B	09 September 2015
		US 2015311516 A1	29 October 2015
		WO 2012163300 A1	06 December 2012
		CN 102903973 A	30 January 2013
		CN 102903973 B	02 September 2015
		KR 20140039022 A	31 March 2014
		JP 2014515546 A	30 June 2014
		CN 102903924 A	30 January 2013
		CN 102903924 B	30 March 2016
		CN 103094627 A	08 May 2013
		CN 103107373 A	15 May 2013
WO 2015037489 A1	19 March 2015	CN 105556717 A	04 May 2016
		TW 201519495 A	16 May 2015
		EP 3046170 A1	20 July 2016
		US 2016226069 A1	04 August 2016
		KR 20160055793 A	18 May 2016
CN 103493279 A	01 January 2014	TW I456819 B	11 October 2014
		US 2014017574 A1	16 January 2014
		EP 2693556 A1	05 February 2014
		TW 201240188 A	01 October 2012
		EP 2693556 A4	17 September 2014
		JP 2013048077 A	07 March 2013
		WO 2012132813 A1	04 October 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/099967

A. 主题的分类

H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(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))

CNABS, VEN, CNKI:钠离子, 电池, 无, 不含, 仅, 不包括, 负极, 正极, 活性物质, sodium, ion, batteries, no, negative, positive, electrode, active, material

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 103094583 A (苏州宝时得电动工具有限公司等) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 说明书第[0006]-[0022], [0070]-[0125]段	1-17
A	WO 2015037489 A1 (UNIV TOKYO) 2015年 3月 19日 (2015 - 03 - 19) 全文	1-17
A	CN 103493279 A (日产自动车株式会社等) 2014年 1月 1日 (2014 - 01 - 01) 全文	1-17

☐ 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

2016年 9月 26日

国际检索报告邮寄日期

2016年 10月 12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

尹朝丽

电话号码 (86-10)62089113

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/099967

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	103094583	A	2013年 5月 8日	CN	103094583	B	2015年 9月 9日
				EP	2717377	A1	2014年 4月 9日
				CN	103107373	B	2015年 9月 9日
				US	2015311516	A1	2015年 10月 29日
				WO	2012163300	A1	2012年 12月 6日
				CN	102903973	A	2013年 1月 30日
				CN	102903973	B	2015年 9月 2日
				KR	20140039022	A	2014年 3月 31日
				JP	2014515546	A	2014年 6月 30日
				CN	102903924	A	2013年 1月 30日
				CN	102903924	B	2016年 3月 30日
				CN	103094627	A	2013年 5月 8日
				CN	103107373	A	2013年 5月 15日
WO	2015037489	A1	2015年 3月 19日	CN	105556717	A	2016年 5月 4日
				TW	201519495	A	2015年 5月 16日
				EP	3046170	A1	2016年 7月 20日
				US	2016226069	A1	2016年 8月 4日
				KR	20160055793	A	2016年 5月 18日
CN	103493279	A	2014年 1月 1日	TW	I456819	B	2014年 10月 11日
				US	2014017574	A1	2014年 1月 16日
				EP	2693556	A1	2014年 2月 5日
				TW	201240188	A	2012年 10月 1日
				EP	2693556	A4	2014年 9月 17日
				JP	2013048077	A	2013年 3月 7日
				WO	2012132813	A1	2012年 10月 4日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)