



(10) 授权公告号 CN 116190810 B

(45) 授权公告日 2025. 06. 13

(21) 申请号 202310161602.4

(22) 申请日 2023.02.23

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116190810 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(73) 专利权人 武汉浩元新能源有限公司

地址 430205 湖北省武汉市东湖高新技术
开发区佛祖岭街道金融港四路18号普
天物联网创新研发基地(一期)6B栋

(72) 发明人 艾常春 薛永萍 张睿 陈德权
王泽平

(74) 专利代理机构 武汉华之喻知识产权代理有
限公司 42267

专利代理师 彭翠 张彩锦

(51) Int.Cl.

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 113937342 A, 2022.01.14

CN 109205585 A, 2019.01.15

审查员 彭夏容

权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

一种水溶液钠离子电池

(57) 摘要

本发明属于钠离子电池技术领域,更具体地,涉及一种水溶液钠离子电池。以 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子类钛基材料为负极活性材料,以聚阴离子类 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 为正极活性材料,利用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的三维骨架结构,实现钠离子在三维通道中的快速扩散,提高钠离子传导速率,进而提高电池能量密度;正负极活性材料中都含有钠离子,且很好地利用了聚阴离子类电极材料循环稳定性好、空气中稳定等优势,又应用于水溶液体系,不仅实现了成本低、循环稳定,还极大地增加了电池的安全性能。



1. 一种水溶液钠离子电池,其特征在于,包括正极、负极和电解液,其中,所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料为 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$;所述负极包括负极活性材料,所述负极活性材料为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$;所述电解液为含有钠盐的水溶液;

其中,所述负极活性材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法,包括如下步骤:

S1:将钛源加入到双氧水和氨水的缓冲溶液中,得到钛源溶液;所述钛源为钛酸四丁酯和/或钛酸异丁酯;

S2:将有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐与步骤S1所述钛源溶液混合,即得钛源、磷源和钠源的混合溶液;所述钛源、有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐的摩尔比为 $1:(1\sim 10):(1\sim 15):(0.1\sim 1)$;所述有机酸为柠檬酸、酒石酸或葡萄糖酸;所述混合溶液的pH为 $5\sim 7$;

S3:将分散剂与步骤S2所得混合溶液混合,加热使其分散得到透明产物;所述钛源与所述分散剂的摩尔比为 $1:1\sim 1:10$,所述分散剂为乙二醇或聚乙二醇;

S4:将步骤S3所得透明产物发生水热反应,即得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;所述水热反应的温度为 $80\sim 180^\circ\text{C}$,反应时间为 $1\sim 8\text{ h}$;

S5:将步骤S4中得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体在惰性气氛下在烧结得到钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

2. 如权利要求1所述的水溶液钠离子电池,其特征在于,所述正极活性材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法包括如下步骤:

(1) 将氟化钠和 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末通过研磨混合均匀,即得包含铁源、磷源和钠源的混合盐;

(2) 将钠盐补充剂和碳源的混合水溶液与步骤(1)所述混合盐混合后进行水热反应,得到 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;

(3) 将步骤(2)所述 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体进行烧结得到钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

3. 如权利要求2所述的水溶液钠离子电池,其特征在于,步骤(1)所述 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末的平均粒度为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$;所述 $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末与氟化钠的摩尔比为 $1:1\sim 2:1$ 。

4. 如权利要求1所述的水溶液钠离子电池,其特征在于,所述正极还包括正极集流体、导电剂和粘结剂,所述正极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混合后粘接于所述正极集流体上即形成所述正极;

所述负极还包括负极集流体、导电剂和粘结剂,所述负极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混合后粘接于所述负极集流体上即形成所述负极。

5. 如权利要求1所述的水溶液钠离子电池,其特征在于,所述钠盐为双氟磺酰亚胺钠、双三氟甲烷磺酰亚胺钠、高氯酸钠、硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠、草酸钠中的一种或多种。

6. 一种电子装置,其特征在于,包括如权利要求1至5任一项所述的水溶液钠离子电池。

一种水溶液钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,更具体地,涉及一种水溶液钠离子电池。

背景技术

[0002] 每次能源技术的革新都会推动人类文明的巨大进步,虽然近年来发展较快的风能、太阳能、水能等可再生能源转化为电能的技术已得到了快速发展,但由于转化过程受自然界条件所限制,使得新能源发电行业仍面临严重的资源浪费。因此,亟待发展高效便捷的大规模储能新技术,以实现绿色低碳和高效节约的可持续发展新能源。

[0003] 目前,主要通过物理储能、化学储能和电化学储能等技术实现对电能的存储。由于电化学储能具有能量密度高、能量转化效率高和响应速率快等显著优势,在储能领域具有广泛的应用前景,而其中易模块化的二次电池更备受关注。目前,已经进入储能示范应用的二次电池主要有铅酸电池、高温钠电池、钒液流电池和锂离子电池。然而,这四类电池都有各自的局限性,如铅酸电池能量密度低,高温钠电池需在高温环境下运行,钒液流电池能量转化效率低,锂离子电池则受与锂资源的短缺,因此必须开发新的储能电池技术以支持其可持续发展。近年来,与锂离子电池工作原理相似、技术可融通的钠离子电池,因其资源丰富且成本低得到众多科研工作者的青睐。使其在储能电池、基站备用电源、低速四轮车、电动两轮车等领域得以广泛应用,与锂电形成互补格局。

[0004] 报道居多的钠离子电池大多以碳基材料为负极,普鲁士蓝或层状氧化物为正极组装而成。诸如2019年Hu等人设计提出了以掺杂铜的铜基层状氧化物为正极材料,以无定型碳为负极材料的钠离子电池,开启了钠离子电池技术在国内的重大突破,推动了全球低速电动车的快速发展。然而,碳基负极材料存在首圈库伦效率低、循环稳定性差等问题。同样,作为正极材料的层状氧化物和普鲁士蓝,虽具有较高的比容量,但循环性能差、易造成环境污染等问题较为突出。

发明内容

[0005] 针对现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种水溶液钠离子电池,以解决现有技术钠离子电池首圈库伦效率低、循环稳定性差、易造成环境污染等的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种水溶液钠离子电池,包括正极、负极和电解液,其中,所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料为 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$;所述负极包括负极活性材料,所述负极活性材料为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$;所述电解液为含有钠盐的水溶液。

[0007] 优选地,所述正极活性材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法包括如下步骤:

[0008] (1) 将氟化钠和 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末通过研磨混合均匀,即得包含铁源、磷源和钠源的混合盐;

[0009] (2) 将钠盐补充剂和碳源的混合水溶液与步骤(1)所述混合盐混合后进行水热反应,得到 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;

[0010] (3) 将步骤(2)所述 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体进行烧结得到钠离子电池正极材料

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

[0011] 进一步优选地,步骤(1)所述 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末的平均粒度为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$,更进一步优选为 $2 \sim 6\mu\text{m}$;所述 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末与氟化钠的摩尔比为 $1:1 \sim 2:1$ 。

[0012] 优选地,所述负极活性材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0013] S1:将钛源加入到双氧水和氨水的缓冲溶液中,得到钛源溶液;

[0014] S2:将有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐与步骤S1所述钛源溶液混合,即得钛源、磷源和钠源的混合溶液;

[0015] S3:将分散剂与步骤S2所得混合溶液混合,加热使其分散得到透明产物;

[0016] S4:将步骤S3所得透明产物发生水热反应,即得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;

[0017] S5:将步骤S4中得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体在惰性气氛下在烧结得到钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0018] 进一步优选地,步骤S1所述钛源为钛酸四丁酯、和/或钛酸异丁酯;所述钛源、有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐的摩尔比为 $1:(1 \sim 10):(1 \sim 15):(0.1 \sim 1)$ 。

[0019] 进一步优选地,所述钛源与步骤S3中所述分散剂的摩尔比为 $1:1 \sim 1:10$,所述分散剂为乙二醇或聚乙二醇。

[0020] 进一步优选地,步骤S2所述有机酸为柠檬酸、酒石酸或葡萄糖酸;步骤S2所述混合溶液的pH为 $4 \sim 8$,更进一步优选为 $5 \sim 7$ 。

[0021] 优选地,所述正极还包括正极集流体、导电剂和粘结剂,所述正极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混合后粘接于所述正极集流体上即形成所述正极;

[0022] 所述负极还包括负极集流体、导电剂和粘结剂,所述负极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混后粘接于所述负极集流体上即形成所述负极。

[0023] 优选地,还包括隔膜,所述隔膜为无纺布、玻璃纤维、多孔PP/PE隔膜、多孔PTEE膜中的一种。

[0024] 优选地,所述钠盐为双(氟磺酰)亚胺钠、双三氟甲烷磺酰亚胺钠、高氯酸钠、硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠、草酸钠中的一种或多种。

[0025] 优选地,所述导电剂选自石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种;

[0026] 和/或,所述粘接剂选自聚四氟乙烯、聚丙烯酸、海藻酸钠、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳中的一种或多种;

[0027] 和/或,所述正极集流体和所述负极集流体各自独立地选自钛、铜、不锈钢、镍的箔片或网中的一种。

[0028] 优选地,所述正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $1:(0.1 \sim 0.8):(0.03 \sim 0.15)$;

[0029] 所述负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $1:(0.1 \sim 1.8):(0.04 \sim 0.2)$ 。

[0030] 按照本发明的另一个方面,提供了一种电子装置,包括所述的水溶液钠离子电池。

[0031] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下

[0032] 有益效果:

[0033] (1) 本发明提供的一种水溶液钠离子电池,以 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子类钛基材料为负极活性材料,以聚阴离子类 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 为正极活性材料,利用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的三维骨架结构,实现钠离子在三维通道中的快速扩散,提高钠离子传导速率,进而提高电池能量密度;正负

极活性材料中都含有钠离子,且很好地利用了聚阴离子类电极材料循环稳定性好、空气中稳定等优势,又应用于水溶液体系,不仅实现了成本低、循环稳定,还极大地增加了电池的安全性能。

[0034] (2) 本发明提出的新型水溶液钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的首次可逆容量可达 130mAh/g ,且具有较好的安全性和循环稳定性。同时,本发明中制备的电极材料来源极为丰富,特别是负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 采用了改进的Pechini法,又极大地降低了磷源成本。本发明中优选实施例中采用 Na_2SO_4 溶液为电解液,使电池安全性能更好。因此,本发明中制备所得的新型钠离子电池具有广泛的应用价值和极大的市场前景。

[0035] (3) 本发明中新型水溶液钠离子电池组装工艺简单,更易于实现工业化生产。该钠离子电池具有成本低、比容量高、循环稳定性好等优点。因此,可在化学电源技术领域加以推广和应用。

附图说明

[0036] 图1是本发明水溶液钠离子电池的结构示意图;

[0037] 图2是实施例1步骤(1)制备的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的X射线衍射物相分析图;

[0038] 图3为实施例1步骤(2)钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的X射线衍射物相分析图;

[0039] 图4中内容S1和内容S2分别为对比例1和实施例1制备得到 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料的扫描电镜图;

[0040] 图5是实施例1和对比例1中钠离子电池负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在2C倍率下的首圈充放电曲线图;

[0041] 图6是实施例1和对比例1中钠离子电池负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环性能曲线图;

[0042] 图7是实施例1中钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下的阻抗图;

[0043] 图8是实施例1中钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下的首圈充放电曲线图;

[0044] 图9是实施例1中钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下的倍率性能曲线图。

具体实施方式

[0045] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0046] 本发明以锂离子电池发展受资源短缺的瓶颈为切入点,公开了一种新型水溶液钠离子电池,可作为锂离子电池的有益补充。本发明提供的一种水溶液钠离子电池,如图1所示,包括正极、负极和电解液,其中,所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料为 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$;所述负极包括负极活性材料,所述负极活性材料为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$;所述电解液为含有钠盐的水溶液。

[0047] 本发明水溶液钠离子电池中采用的正极活性材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 和负极活性材料为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$,可以采用现有技术的常规制备方法制备,只要能够得到相应的活性材料即可。

一些较佳实施例中,所述正极活性材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法包括如下步骤:

[0048] (1) 将氟化钠和 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末通过研磨混合均匀,即得包含铁源、磷源和钠源的混合盐;

[0049] (2) 将钠盐补充剂和碳源的混合水溶液与步骤(1)所述混合盐混合后进行水热反应,得到 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;

[0050] (3) 将步骤(2)所述 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体进行烧结得到钠离子电池正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

[0051] 一些实施例中,步骤(1)中 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末的平均粒度为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$,更佳为 $2 \sim 6\mu\text{m}$ 。合适的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末粒度范围更有利于制备得到本发明高比容量 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 正极材料。上述粒度范围的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末可以通过各种超细粉末的制备方法获得,一些实施例中,步骤(1)中所述 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末为以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 为原料采用紊流循环法制备得到的粉末材料。紊流循环法(或称紊流循环反应法)是在搅拌过程中,利用导流装置使物料的流动方向发生改变,使物料处于紊流状态。在此状态下混合物中各物质的运动方向均具有随机性特点,所以物料间的混合或分散更加快速、均匀,各反应物在短时间内能够迅速接触从而快速形成均匀的微晶颗粒产物。这种方法有利于合成超细、高纯粉体材料。本发明采用紊流循环法制备超细 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末,作为制备钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的铁源和磷源。

[0052] 本发明一些实施例中采用紊流循环釜通过紊流循环反应制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末,其具体结构参见文献“胡意等,紊流循环法合成超细磷酸锂及表征,化工学报,2014,(000)003,1099-1103”。当该紊流循环釜运行时,定转子开始旋转,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 按一定的配比溶于一定质量的去离子水中,加入过量的 H_2O_2 直至用1-10邻菲啉乙醇溶液检测现配的氧化液中 Fe^{2+} 完全变为 Fe^{3+} 。然后将配好的氧化液打入紊流循环釜中,从底部吸入定子内高速混合,通过严格控制反应体系的紊流循环速率、反应温度、滴加的 NaOH 浓度、终点pH值、陈化时间、水洗温度、干燥温度和时间等条件,以合成表面形貌良好、粒度分布均匀的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。然后从定子导流筒壁的网孔中排出,依次循环。最后将得到的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 干粉转移至柜式电炉中,在一定温度下热处理一定时间,脱结晶水得到微纳级磷酸铁粉体。其原理类似于撞击流反应器(伍元,化工进展,2001,20(11),8-13),在定子内形成撞击区,有利于促进微观混合和制取纳米或亚微米级的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末。

[0053] 本发明实验过程中制备正极活性材料时, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末提供铁源和磷源,氟化钠提供氟源和钠源,一些实施例中,步骤(1)中所述 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末与氟化钠的摩尔比为1:1~2:1。步骤(2)中所述钠盐补充剂为醋酸钠、草酸钠或柠檬酸钠,所述混合水溶液中钠离子的浓度为 $2 \sim 6\text{mol/L}$,所述碳源的浓度为 $0.1 \sim 0.5\text{g/mL}$,所述碳源为蔗糖和/或葡萄糖。步骤(2)中所述混合水溶液中钠盐补充剂与步骤S1中所述混合盐中氟化钠的摩尔比为 $0.5 \sim 1.2:1$ 。

[0054] 一些实施例中,步骤(2)中将钠盐补充剂和碳源的混合水溶液与步骤S1中所述混合盐通过超声混合后再进行水热反应,所述超声混合的时间为 $30 \sim 45\text{min}$ 。充分的超声混合有助于制备得到纳米级正极材料。

[0055] 一些实施例中,步骤(2)中所述水热反应的温度为 $40 \sim 180^\circ\text{C}$,反应时间为 $10 \sim 40\text{h}$ 。实验中发现,水热温度不宜太高,否则烧结过程中容易结块;另一方面,水热温度也不

宜太低,否则制备得到的前驱体材料蓬松度不够,烧结后会塌方导致正极材料孔隙率变小,从而导致电化学性能不稳定。本发明水热反应过程实质上属于流变相合成方法(气相和液相之间的相互转变),采用流变相法可以合成具有理想的孔隙率和蓬松度的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 正极材料结构。

[0056] 一些实施例中,步骤(3)所述烧结具体为:惰性气氛下先于 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 预烧结 $1 \sim 5\text{h}$,再于 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 二次烧结 $4 \sim 12\text{h}$,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 钠离子正极材料。烧结时优选在旋转管式炉中进行,防止烧结过程中发生团聚。所述惰性气氛可以为 N_2 、 He 、 Ar 或 N_2 和 Ar 的混合气体。

[0057] 一些实施例中,所述负极活性材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0058] S1:将钛源加入到双氧水和氨水的缓冲溶液中,得到钛源溶液;

[0059] S2:将有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐与步骤S1所述钛源溶液混合,即得钛源、磷源和钠源的混合溶液;

[0060] S3:将分散剂与步骤S2所得混合溶液混合,加热使其分散得到透明产物;

[0061] S4:将步骤S3所得透明产物发生水热反应,即得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;

[0062] S5:将步骤S4中得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体在惰性气氛下在烧结得到钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0063] 一些实施例中,所述钛源为钛酸四丁酯和/或钛酸异丁酯。所述钛源、有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐的摩尔比为 $1:(1 \sim 10):(1 \sim 15):(0.1 \sim 1)$;所述钛源与步骤S3中所述分散剂的摩尔比为 $1:1 \sim 1:10$,所述分散剂为乙二醇或聚乙二醇,更佳为乙二醇。较佳实施例中,所述钛源、有机酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、钠盐的摩尔比为 $1:(1 \sim 5):(1 \sim 5):(0.1 \sim 1)$ 。

[0064] 一些实施例中,步骤S2所述有机酸为柠檬酸、酒石酸或葡萄糖酸;步骤S2所述混合溶液的pH为 $4 \sim 8$,更佳为 $5 \sim 7$ 。一些实施例中,将30%的 H_2O_2 和28%的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌混合得到缓冲溶液。有机酸作为钛源中钛离子的螯合剂,钛离子的螯合物再进一步与分散剂混合后水浴加热,使其均匀分散,然后再进行水热反应和烧结反应得到负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。实验中发现,步骤S2获得的钛源、磷源和钠源的混合溶液的pH对最终得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电化学性能影响较大。一些实施例中,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为磷源,得到的混合溶液pH为6,得到的混合溶液为稳定的胶体状;实验中如果采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为磷源,混合溶液的pH为3左右,不能得到稳定的胶体;经表征证实采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为磷源较采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为磷源,其对应的电化学性能有显著的提升;实验中也发现,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为磷源,若混入有机酸和钠盐时导致混合溶液pH太小,即使通过加入氨水调节pH至6,也不能得到稳定的胶体状混合溶液,最终也会影响制备得到的材料的电化学性能。

[0065] 一些实施例中,所述钠盐为硝酸钠或碳酸钠。为了降低成本,一些实施例中将碳酸钠溶于稀硝酸溶液中,获得硝酸钠作为钠源。

[0066] 一些实施例中,步骤S3将分散剂与步骤S2所得混合溶液混合,在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 $1 \sim 8\text{h}$,较佳为 $2 \sim 5\text{h}$,即得透明产物。步骤S4将步骤S3所得透明产物在 $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 发生水热反应 $1 \sim 8\text{h}$,较佳地,在 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ 发生水热反应 $2 \sim 6\text{h}$,即得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体。

[0067] 一些实施例中,步骤S5所述惰性气氛为 N_2 、 He 、 Ar 或 N_2 与 Ar 的混合气体;所述烧结具体为:先于 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 预烧结 $1 \sim 5\text{h}$,再在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 二次烧结 $4 \sim 12\text{h}$ 。

[0069] 一些实施例中,本发明所述水溶液钠离子电池的正极还包括正极集流体、导电剂和粘结剂,所述正极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混后粘接于所述正极集流体上即形成所述正极;所述负极还包括负极集流体、导电剂和粘结剂,所述负极活性材料、导电剂、粘结剂、分散剂混后粘接于所述负极集流体上即形成所述负极。

[0070] 一些实施例中,本发明所述水溶液钠离子电池,还包括隔膜,所述隔膜为无纺布、玻璃纤维、多孔PP/PE隔膜、多孔PTEE膜中的一种。

[0071] 一些实施例中,本发明水溶液钠离子电池其电解液采用的钠盐为双(氟磺酰)亚胺钠、双三氟甲烷磺酰亚胺钠、高氯酸钠、硫酸钠、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠、草酸钠中的一种或多种。

[0072] 一些实施例中,所述导电剂选自石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种;和/或,所述粘接剂选自聚四氟乙烯、聚丙烯酸、海藻酸钠、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳中的一种或多种;和/或,所述正极集流体和所述负极集流体各自独立地选自钛、铜、不锈钢、镍的箔片或网中的一种;所述分散剂为乙醇等常规分散剂,用于增加研磨混合过程的流动性。

[0073] 一些实施例中,本发明水溶液钠离子电池的制备方法,具体步骤如下:

[0074] (1)将制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质)与导电剂、粘结剂按照一定比例混合于玛瑙研钵,研磨均匀,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;

[0075] (2)将制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质)与导电剂、粘结剂按照一定比例混合于玛瑙研钵,研磨均匀,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;

[0076] (3)将步骤(1)中制备的负极膜置于真空干燥箱烘干,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得负极电极片;

[0077] (4)将步骤(2)中制备的正极膜置于真空干燥箱烘干,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得正极电极片;

[0078] (5)将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池,组装后的全电池置于温度介于 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱静置 $2\sim 20\text{h}$ 。

[0079] 一些实施例中,所述正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $1:(0.1\sim 0.8):(0.03\sim 0.15)$;所述负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $1:(0.1\sim 1.8):(0.04\sim 0.2)$ 。

[0080] 本发明还提供了一种电子装置,包括如上所述的水溶液钠离子电池。

[0081] 本发明设计提出了以 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 聚阴离子类钛基材料为负极活性材料,以聚阴离子类 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 为钠离子电池正极活性材料,利用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的三维骨架结构,实现钠离子在三维通道中的快速扩散,提高钠离子传导速率,进而提高电池能量密度。本发明显著优势在于以聚阴离子类 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料作为负极,以聚阴离子类 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 作为正极,以 Na_2SO_4 为电解液,很好地利用了聚阴离子类电极材料循环稳定性好、空气中稳定等优势,又应用于水溶液体系,不仅实现了成本低、循环稳定,还极大地增加了电池的安全性能。

[0082] 以下为实施例:

[0083] 实施例1

[0084] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0085] (1) 称取0.2g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.03g导电剂(乙炔黑)、0.01g粘结剂(聚四氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;其中负极活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法,具体步骤如下:量取40ml 30%的 H_2O_2 和28%的15ml $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌混合,即得缓冲溶液;称取3.0g钛酸四丁酯缓慢加到制备的缓冲溶液中,充分搅拌,即得钛源;称取4.0g柠檬酸、2g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (溶解于10ml去离子水)和0.5g NaNO_3 (溶解于10ml去离子水),依次加入到所得溶液中,充分搅拌,即得磷源、钠源和钛源的混合溶液;测得混合溶液pH为6;称取1.0g乙二醇加到所得溶液中,90℃恒温水浴反应1h,即得透明液体;将所得透明溶液转入水热釜,并将水热釜置于160℃的烘箱中加热保温1h,即得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;将制备的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体置于管式炉,氩气氛围下分别于400℃预烧结3h,500℃二次烧结8h,即得钠离子负极活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0086] (2) 称取0.6g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.1g导电剂(乙炔黑)、0.04g粘结剂(聚四氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;其中正极活性物质 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法,具体步骤如下:将3.6g平均粒度为4 μm 的磷酸亚铁粉体与1.0g NaF 置于玛瑙研钵中研磨30min,即得混合盐;称取1.8g CH_3COONa 溶于4ml去离子水中,加入1.0g蔗糖,搅拌至透明溶液,即得透明溶液;将制备的混合盐置于水热反应釜中,并将得到的透明溶液缓慢滴加加入到水热反应釜中,超声搅拌40min至均匀。将盛有混合液的反应釜置于80℃的烘箱中加热保温20h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;将制备的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体置于旋转管式炉,氩气氛围下先后于300℃预烧结3h,600℃二次烧结8h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 钠离子正极活性物质。

[0087] 其中,平均粒度为4 μm 的磷酸亚铁粉体采用紊流循环法合成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。制备方法为:将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 按3:1溶于去离子水中,加入过量的 H_2O_2 (加入量为磷酸的1.5倍)直至用1-10邻菲罗啉乙醇溶液检测现配的氧化液中 Fe^{2+} 完全变为 Fe^{3+} 。然后将配好的氧化液打入紊流循环釜中,严格控制反应体系的紊流循环速率3000r/min、反应温度85℃、滴加10%的 NaOH 浓度、终点pH值2.08、陈化时间1h、水洗温度60℃洗涤4次、140℃干燥8h,合成表面面貌良好、粒度分布均匀的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。最后将得到的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 干粉转移至柜式电炉中,80℃热处理12h,脱结晶水得到平均粒度为4 μm 的磷酸亚铁粉体。

[0088] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于60℃真空干燥箱10h,并制成1cm²的正方形电极片,即得负极电极片;

[0089] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于60℃真空干燥箱10h,并制成1cm²的正方形电极片,即得正极电极片;

[0090] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0091] 实施例2

[0092] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0093] (1) 称取0.1g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.02g导电剂

(乙炔黑)、0.008g粘结剂(聚偏二氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;负极材料活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法具体为:量取40ml 30%的 H_2O_2 和28%的15ml $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌混合,即得缓冲溶液;称取3.0g钛酸四丁酯缓慢加到制备的缓冲溶液中,充分搅拌,即得钛源;称取4.0g柠檬酸、1.75g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (溶解于10ml去离子水)和0.3g Na_2CO_3 (溶解于10ml 60% HNO_3),依次加入到所得溶液中,充分搅拌,即得磷源、钠源和钛源的混合溶液;测得混合溶液pH为6;称取1.0g乙二醇加到所得混合溶液中,80℃恒温水浴反应3h,即得透明溶液;将所得透明溶液转入水热釜,并将水热釜置于140℃的烘箱中加热保温3h,即得钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;将制备的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体置于管式炉,氩气氛围下分别于300℃预烧结3h,700℃二次烧结7h,即得钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0094] (2) 称取0.5g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.08g导电剂(乙炔黑)、0.02g粘结剂(聚偏二氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;正极材料活性物质 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法具体为:将3.6g平均粒度为4 μm 的磷酸亚铁粉体(制备方法同实施例1)与1.0g NaF置于玛瑙研钵中研磨30min,即得混合盐;称取6.0g柠檬酸钠溶于6ml去离子水中,加入1.0g蔗糖,搅拌至透明溶液,即得透明溶液;将步骤(2)中制备的混合盐置于水热反应釜中,并将步骤(3)中得到的透明溶液缓慢加入到水热反应釜中,超声搅拌至均匀。将盛有混合液的反应釜置于100℃的烘箱中加热保温18h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;将制备的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体置于管式炉,氩气氛围下先后于400℃预烧结3h,700℃二次烧结8h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 钠离子正极材料;

[0095] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于40℃真空干燥箱12h,并制成1cm²的正方形电极片,即得负极电极片;

[0096] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于40℃真空干燥箱12h,并制成1cm²的正方形电极片,即得正极电极片;

[0097] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0098] 实施例3

[0099] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0100] (1) 称取0.5g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.09g导电剂(乙炔黑)、0.08g粘结剂(苯乙烯-丁二烯橡胶)于玛瑙研钵中,加入分散剂异丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;负极材料活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法同实施例1;

[0101] (2) 称取1.2g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.8g导电剂(乙炔黑)、0.1g粘结剂(苯乙烯-丁二烯橡胶)于玛瑙研钵中,加入分散剂异丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;

[0102] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于70℃真空干燥箱8h,并制成1cm²的正方形电极片,即得负极电极片;

[0103] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于70℃真空干燥箱8h,并制成1cm²的正方形电极片,即得正极电极片;

[0104] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0105] 实施例4

[0106] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0107] (1) 称取0.8g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.12g导电剂(乙炔黑)、0.08g粘结剂(苯乙烯-丁二烯橡胶)于玛瑙研钵中,加入分散剂异丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;负极材料活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法具体为:量取40ml 30%的 H_2O_2 和28%的15ml $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌混合,即得缓冲溶液;称取3.0g钛酸四丁酯缓慢加到中制备的缓冲溶液中,充分搅拌,即得钛源;称取4.0g柠檬酸、2.0g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (溶解于10ml去离子水)和0.5g Na_2CO_3 (溶解于10ml 60% HNO_3),依次加入到所得溶液中,充分搅拌,即得磷源、钠源和钛源的混合溶液;测得混合溶液pH为6;称取1.0g聚乙二醇(分子量为380~420)加到所得混合溶液中,60℃恒温水浴4h,即得透明液体;将所得透明溶液转入水热釜,并将水热釜置于120℃的烘箱中加热保温5h,即得钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体;将制备的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 前驱体置于管式炉,氩气氛围下分别于400℃预烧结4h,800℃二次烧结6h,即得钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$;

[0108] (2) 称取2.0g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.5g导电剂(乙炔黑)、0.2g粘结剂(苯乙烯-丁二烯橡胶)于玛瑙研钵中,加入分散剂异丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;正极材料活性物质 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法具体为:将3.6g平均粒度为4 μm 的磷酸亚铁粉体(制备方法同实施例1)与1.0g NaF置于玛瑙研钵中研磨30min,即得混合盐;称取3.0g草酸钠溶于5ml去离子水中,加入2.0g葡萄糖,搅拌至透明溶液,即得透明溶液;将制备的混合盐置于水热反应釜中,并将得到的透明溶液缓慢加入到水热反应釜中,超声搅拌至均匀。将盛有混合液的反应釜置于180℃的烘箱中加热保温10h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体;将制备的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 前驱体置于管式炉,氩气氛围下先后于400℃预烧结4h,800℃二次烧结10h,即得 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 钠离子正极材料;

[0109] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于50℃真空干燥箱10h,并制成1 cm^2 的正方形电极片,即得负极电极片;

[0110] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于50℃真空干燥箱10h,并制成1 cm^2 的正方形电极片,即得正极电极片;

[0111] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0112] 实施例5

[0113] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0114] (1) 称取0.5g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.09g导电剂(乙炔黑)、0.04g粘结剂(聚四氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;负极材料活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法同实施例1;

[0115] (2) 称取1.5g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.6g导电剂(乙炔

黑)、0.1g粘结剂(聚四氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂丙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;正极材料活性物质 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法同实施例1;

[0116] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于60℃真空干燥箱8h,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得负极电极片;

[0117] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于60℃真空干燥箱8h,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得正极电极片;

[0118] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0119] 实施例6

[0120] 一种新型水溶液钠离子电池及其制备方法,具体步骤如下:

[0121] (1) 称取0.8g制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (活性物质),0.1g导电剂(乙炔黑)、0.05g粘结剂(聚偏二氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得负极膜;负极材料活性物质 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法同实施例1;

[0122] (2) 称取2.4g制备得到的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (活性物质),0.6g导电剂(乙炔黑)、0.1g粘结剂(聚偏二氟乙烯)于玛瑙研钵中,加入分散剂乙醇,研磨调制成发亮的浓稠浆状后用压片机压膜成型,即得正极膜;正极材料活性物质 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的制备方法同实施例1;

[0123] (3) 将步骤(1)中制备的负极膜置于70℃真空干燥箱7h,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得负极电极片;

[0124] (4) 将步骤(2)中制备的正极膜置于70℃真空干燥箱7h,并制成 1cm^2 的正方形电极片,即得正极电极片;

[0125] (5) 将步骤(3)和(4)中制备的负极电极片和正极电极片分别作为组装全电池的负极和正极,以玻纤隔膜为隔膜,1M的 Na_2SO_4 溶液为电解液,组装成全电池,置于烘箱静置,即得水溶液钠离子电池。

[0126] 对比例1

[0127] 对比例1其他步骤同实施例1,不同的是将实施例1中 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 替换为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,得到磷源、钠源和钛源的混合溶液,测得混合溶液pH为3。

[0128] 将实施例1步骤(1)制备的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 置于X射线衍射仪上,即得钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的X射线衍射物相分析图2。结果与标准卡片ICDD#97-020-3038相一致,证明制备所得即为 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 物质。将实施例1步骤(2)制备的钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 置于X射线衍射仪上,即得钠离子正极材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 的X射线衍射物相分析见图3。可以看出在 $2\theta=34.2^\circ$ 、 $2\theta=34.5^\circ$ 和 $2\theta=34.8^\circ$ 呈现一个分裂明显的三重峰,这与 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 特征峰相一致,表明通过本方法制备得到了 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 正极材料。

[0129] 利用扫描电镜对制备的钠离子负极材料进行观察并处理,即得图4所示的SEM图。其中,图4中内容S1和内容S2分别为对比例1和实施例1制备得到 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料的扫描电镜图。由图可明显看出,对比例1制备得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料没有明显的微纳二级结构,且粒子较分散,一次粒子粒径在200~300nm之间,粒子表面粗糙且形状规整度不高。

而实施例1制备得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料则呈现出较为明显但形貌不规则的微纳二级结构,一次粒子的粒径在200~300nm,大多为表面光滑的球形或椭圆形颗粒。

[0130] 以实施例1制备的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为负极材料,以氯化银作为参比电极进行电化学性能测试,结果见图5和图6,图5和图6中S1和S2分别为对比例1和实施例1制备得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极材料在2C倍率下充放电曲线,其中图5为首圈充放电曲线,图6为前40圈循环性能曲线。由图5可明显看出,对比例1制备得到材料的首圈放电比容量为108mAh/g,而实施例1制备得到材料的首圈放电比容量为120mAh/g。同时,可从图6看出,对比例1制备得到材料在循环40圈后放电比容量为74.5mAh/g,容量保持率68%。实施例1制备得到材料在循环40圈后放电比容量为102mAh/g,容量保持率85.3%。且实施例1制备得到的钠离子负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的首次放电比容量可达120mAh/g,与理论比容量较为接近。对比例1和实施例1其他条件均相同,不同仅在于将对比例1的磷酸二氢铵替换为实施例1的磷酸氢二胺,制备得到的磷酸钛钠负极材料在形貌以及电化学性能上存在如此大的差别,可能是由于磷酸氢二胺相对于磷酸二氢铵碱性更强,有利于维持反应体系中性,抑制了电极上析氢反应的发生,从而显著提高了钠离子电池的比容量和循环稳定性;或者是不同的pH环境对于制备得到的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构有一定的影响,从而使得对应的电化学性能有较大的不同。

[0131] 图7是实施例1钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下(S1、S2、S3、S4和S5分别对应20℃、25℃、30℃、35℃和40℃)的阻抗图,可以看出该水溶液钠离子电池电阻小,同等电压下产生电流大。将实施例1制备的钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下进行了电化学性能测试。图8和图9分别是实施例1钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 在不同温度下的首圈充放电曲线图和倍率性能曲线图(S1对应25℃和S2对应35℃)。测试结果表明,该电池在25℃下35℃下首次的可逆放电比容量更高,可达130mAh/g。温度升高可能更有利于钠离子在正负极之间的嵌出,进而提高了钠离子的传导速率。

[0132] 综上所述,本发明所制备的水溶液钠离子电池 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 具有成本低、比容量高、耐高温、循环稳定性好等优点,因此,本发明中的制备方法适合在化学电源领域加以推广和应用。

[0133] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

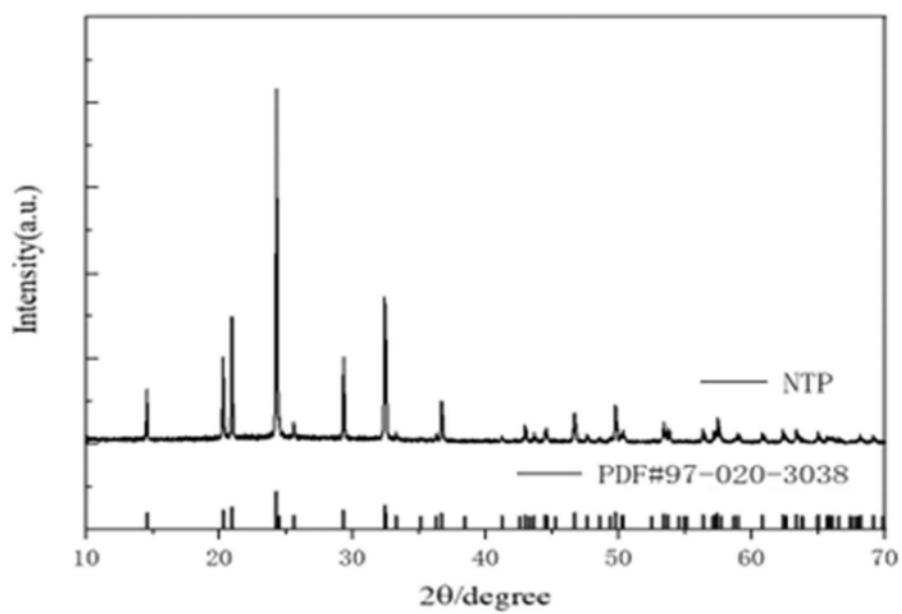


图2

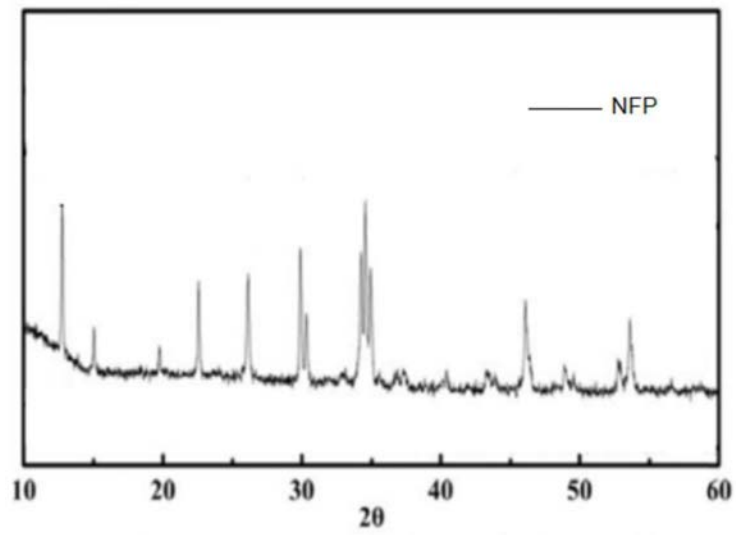


图3

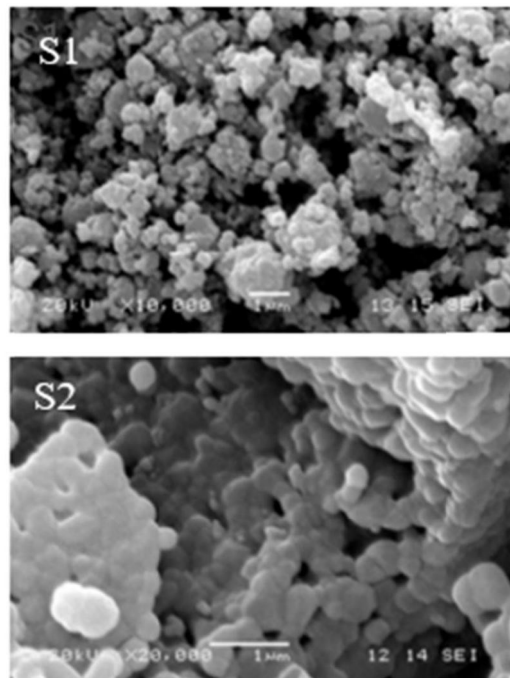


图4

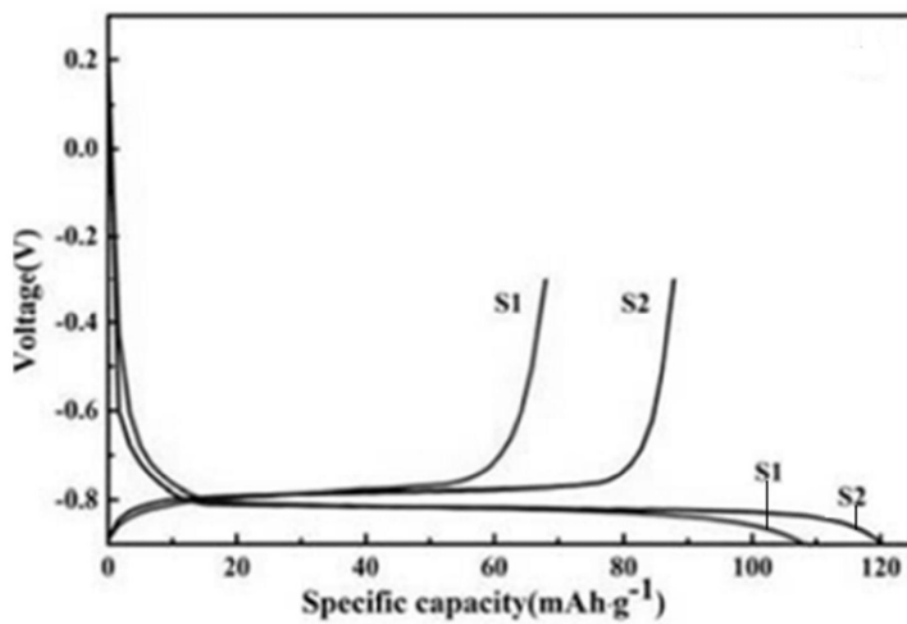


图5

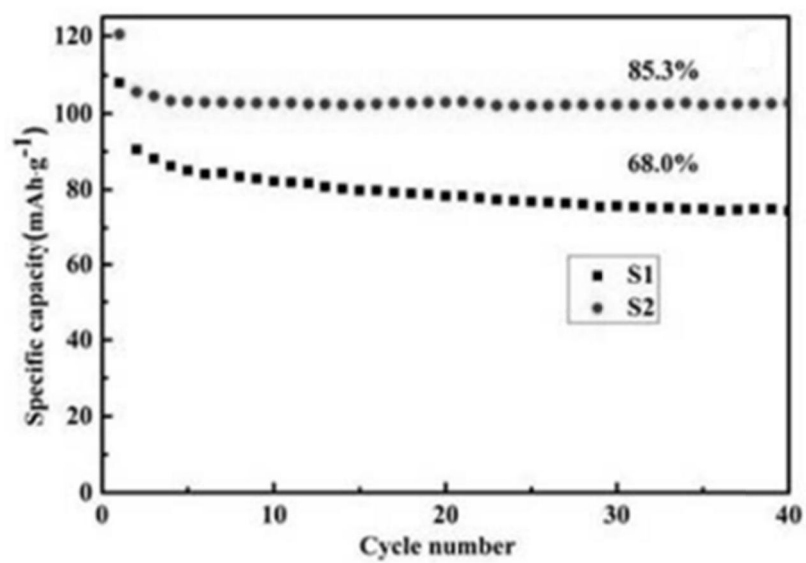


图6

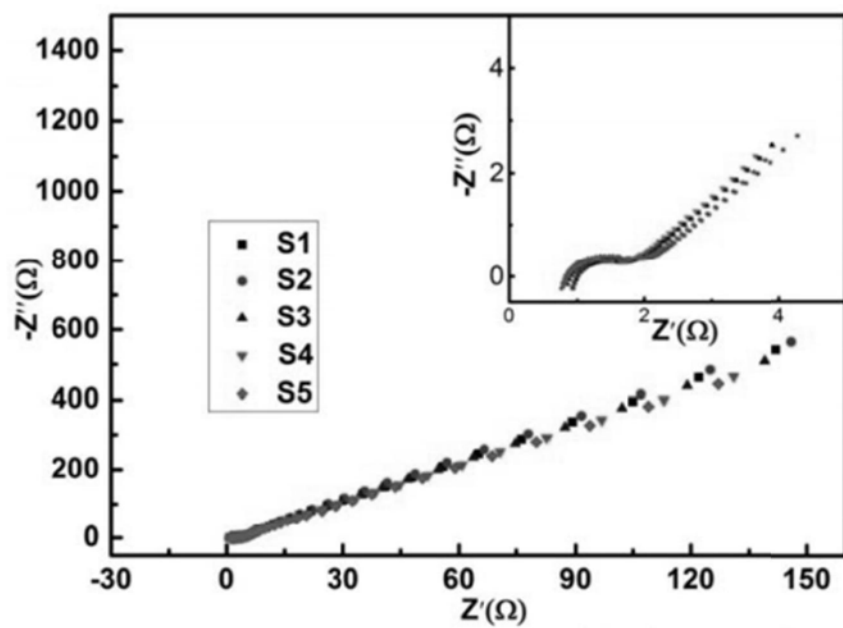


图7

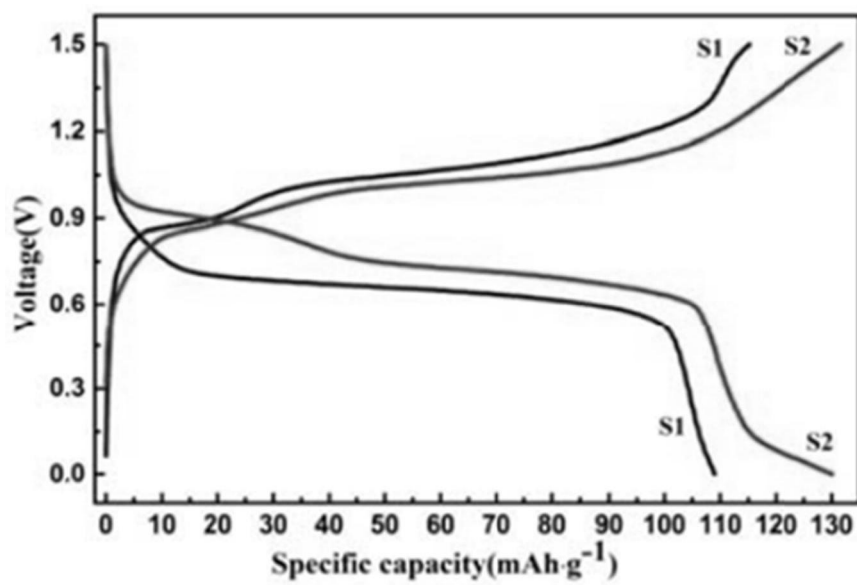


图8

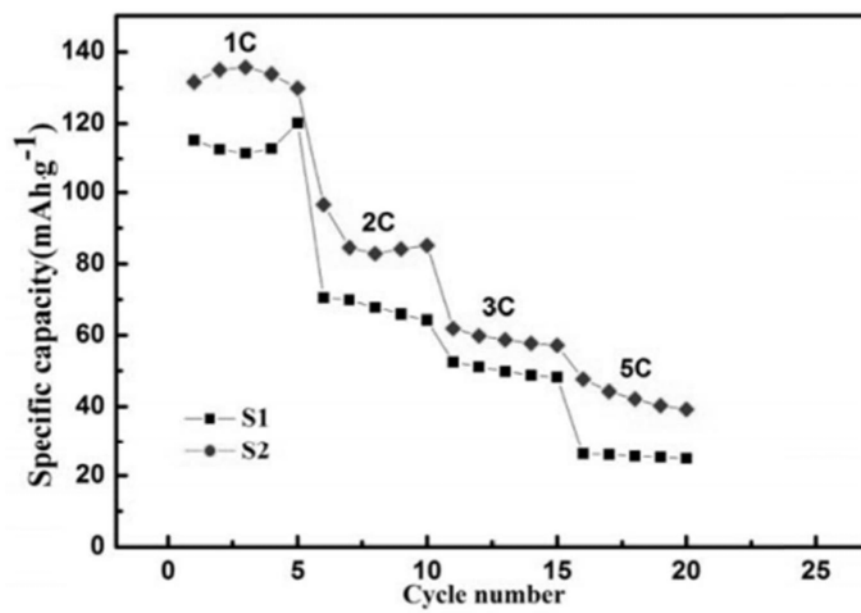


图9