

(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
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124468 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/122244

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 20 日 (20.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进研究院 (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)。 姚文娇 (YAO, Wenjiao); 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)。 宋天一 (SONG, Tianyi); 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)。 吴南中 (WU, Nanzhong); 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: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701室, Guangdong 518055 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: CRYSTAL MATERIAL, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERY, SODIUM ION BATTERY, AND APPARATUS

(54) 发明名称: 晶体材料及其制备方法和用途、钠离子电池正极材料、钠离子电池和设备

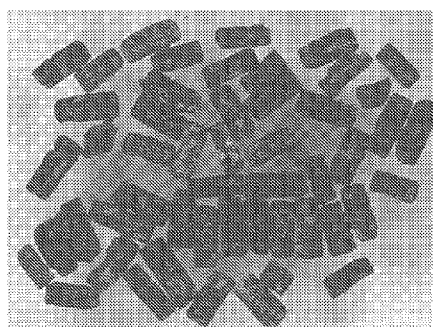


图 2

(57) Abstract: The present application discloses a crystal material, a preparation method and a use thereof, a positive electrode material for a sodium ion battery, a sodium ion battery, and an apparatus, relating to the technical field of sodium ion batteries. The crystal material is represented by a chemical formula of $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M is at least one positive divalent metal, X is a negative divalent anionic group, and X is not (C_2O_4) , $0 \leq n \leq 12$. The crystal material belongs to a hexagonal crystal system and has a three-dimensional skeleton structure. Sodium ions and water molecules do not participate in the construction of the skeleton. The crystal material has an excellent charge-discharge specific capacity and a high redox potential, and can significantly improve the structural stability of a positive electrode active material. This application resolves the defects of a complex preparation process, high costs, and unsatisfactory stability of existing positive electrode material for sodium ion batteries. The positive electrode material for a sodium ion battery provided by the present application has the advantages of high sodium insertion performance, high redox potential, excellent cycle stability, and low costs.

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))。

(57) 摘要：本申请公开了一种晶体材料及其制备方法和用途、钠离子电池正极材料、钠离子电池和设备，涉及钠离子电池技术领域。该晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中M为至少一种正二价金属，X为负二价阴离子基团，且X不为 (C_2O_4) ， $0 \leq n \leq 12$ 。该晶体材料属于六方晶系，具有三维骨架结构，钠离子和水分子不参与骨架的构成。该晶体材料具有良好的充放电比容量和较高的氧化还原电势，并能显著提高正极活性材料的结构稳定性。本申请缓解了现有钠离子电池正极材料制备工艺复杂、成本高和稳定性不理想等缺陷。本申请提供的钠离子电池正极材料具有嵌钠性能高、氧化还原电势高、循环稳定性好和成本低的优点。

晶体材料及其制备方法和用途、钠离子电池正极材料、钠离子电池和设备

技术领域

本申请涉及钠离子电池技术领域，具体而言，涉及一种晶体材料及其制备方法和用途、钠离子电池正极材料、钠离子电池和设备。

背景技术

二次电池也称为可充电电池，是一种可重复充放电和循环使用的电池。锂离子电池是二次电池中应用较广的，其具有能量密度高和寿命长的优点，在储能领域有着广泛的应用，但锂的自然丰度低且分布不均，使得锂离子电池成本日益增高。钠在元素周期表中位于锂的正下方，其与锂有相似的化学性质，且地壳中储量丰富，其丰度约为锂的 1000 倍，所以钠离子电池有望弥补锂离子电池的不足，成为新一代高性能和低成本储能技术。钠离子电池的工作原理与锂离子电池相似，通过钠离子在正负极发生氧化还原反应实现能量的存储与释放。钠离子电池的核心组成部件包含正极、负极和电解液。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。为了避免金属钠在负极析出，钠离子电池负极设计容量应高于正极，使得正极材料决定了钠离子电池容量。此外，钠离子电池电压为正负极材料电势差，氧化还原电势越高的正极材料越有利于获得高的钠离子电池电压。正极材料的结构稳定性是目前钠离子电池发展的主要瓶颈。

钠离子电池正极材料可大致分为层状氧化物、聚阴离子化合物和有机正极。现阶段钠离子电池正极材料种类有限，且电化学性能不够理想且制备工艺较为复杂。层状氧化物正极材料理论比容量较高，但是高电压易触发不可逆释氧，使电池失效。有机正极材料存在着工作电压低和热稳定性差的问题。相较之下，聚阴离子化合物结构稳定，其聚阴离子基团能够通过诱导作用调节材料电化学反应电位，因而拥有优良的应用前景。但是现阶段钠离子电池聚阴离子正极材料的研究较少，且主要集中在磷酸盐和硫酸盐体系，其制备工艺复杂、成本高和性能不够理想。

有鉴于此，特提出本申请以解决上述技术问题中的至少一个。

发明内容

本申请的第一目的在于提供一种晶体材料，该晶体材料属于异质同构，六方晶系，具有微观三维的骨架结构，其中钠离子和水分子不参与骨架的构成，晶体结构中具有丰富的孔道供钠离子迁移。该晶体材料可以用于钠离子电池的正极活性材料，使包含其的正极活性材料的嵌钠性能大幅度提升，提高正极活性材料的氧化还原电势和结构稳定性。

本申请的第二目的在于提供一种晶体材料的制备方法，该制备方法采用溶剂热合成晶体，工艺简单，成本低廉，适于工业化生产。

本申请的第三目的在于提供上述晶体材料或上述晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料在制备正极活性材料中的应用。

本申请的第四目的在于提供一种钠离子电池正极材料，包含上述晶体材料，或晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料。

本申请的第五目的在于提供一种钠离子电池，包括上述的钠离子电池正极材料，该钠离子电池具有与上述晶体材料或钠离子正极活性材料相同的优势。

本申请的第六目的在于提供一种包括钠离子电池的设备。

为了实现本申请的上述目的，特采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供了一种晶体材料，晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 为至少

一种正二价金属，X 为负二价阴离子基团，且 X 不为(C₂O₄)， $0 \leq n \leq 12$ ；

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，所述 M 为至少一种正二价过渡金属；

优选地，所述 M 为 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的至少一种，或前述至少一种金属与 Fe 的组合；

优选地，所述 X 为(SO₄)、(SeO₄)、(PO₃F)、(HPO₄)、(HAsO₄)、(MoO₄)、(WO₄)、(S₂O₇)或(Se₂O₇)阴离子基团中的一种， $0 \leq n \leq 6$ ；

优选地，所述晶体材料的化学式为 Na₂Co(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Ni(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Mn(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Cu(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.75}Mn_{0.25}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.9}Mn_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.9}Ti_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.9}V_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.9}Zn_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Fe_{0.9}Cu_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Ti_{0.1}Fe_{0.8}Mn_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂V_{0.1}Fe_{0.8}Mn_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂V_{0.2}Fe_{0.7}Mn_{0.1}(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O、Na₂Co(C₂O₄)(SO₄)·6H₂O、Na₂Co(C₂O₄)(SeO₄)·2H₂O、Na₂Fe(C₂O₄)(SeO₄)·4H₂O、Na₂Fe(C₂O₄)(WO₄)·6H₂O、Na₂Fe(C₂O₄)(S₂O₇)·2H₂O 或 Na₂Fe(C₂O₄)(HPO₄)·2H₂O 中的一种。

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，晶体材料的化学式为 Na₂Co(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O，属于六方晶系，空间群为 P-63m，失水温度为 180°C，分解温度为 300°C，单胞参数为 a=10.2696(15) Å，b=10.2696(15) Å，c=6.4728(13) Å， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ，V=591.19(17) Å³，Z=1；

优选地，所述晶体材料的化学式为 Na₂Ni(C₂O₄)(SO₄)·2H₂O，属于六方晶系，空间群为 P-63m，失水温度为 180°C，分解温度为 310°C；单胞参数为 a=10.2543(12) Å，b=10.2543(12) Å，c=6.4836(9) Å， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ，V=589.46(12) Å³，Z=1。

第二方面，本申请提供了一种晶体材料的制备方法，包括以下步骤：将钠源、M 源、草酸根源、X 源和溶剂混合均匀后进行溶剂热反应，得到晶体材料；

优选地，钠源、M 源、草酸根源和 X 源的摩尔比为(2-8):1:(1-8):(2-8)；

优选地，所述钠源包括含钠的氧化物、碱或盐中的至少一种；

优选地，所述 M 源包括含 M 的氧化物、酸、碱、盐或 M 单质中的至少一种；

优选地，所述草酸根源包括含草酸根的酸或盐中的至少一种；

优选地，所述 X 源包括含 X 的酸或盐中的至少一种；

优选地，溶剂为水、醇类、酮类或吡啶类中的至少一种，优选水。

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，溶剂热反应的温度为 100-300°C，时间为 4-100h。

优选地，溶剂热反应的温度为 180-220°C，时间为 48-72h。

第三方面，本申请提供了上述晶体材料，或上述晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料在制备正极活性材料中的应用。

第四方面，本申请提供了一种钠离子电池正极材料，包含上述晶体材料，或上述晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料。

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，包括正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂；正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂的重量比为 (60-90):(5-30):(3-10)；所述正极活性材料为所述的晶体材料；

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，正极导电剂包括导电炭黑、导电碳球、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯或还原氧化石墨烯中的至少一种；

进一步，在本申请提供的技术方案的基础上，正极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、丁苯橡胶或聚烯烃类中的至少一种。

第五方面，本申请提供了一种钠离子电池，包括上述钠离子电池正极材料。

第六方面，本申请提供了一种设备，包括上述钠离子电池。

与现有技术相比，本申请的有益效果为：

(1) 本申请提供的晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 M 为至少一种正二价金属离子，X 为负二价阴离子基团， $0 \leq n \leq 12$)，该晶体材料属于异质同构，六方晶系，具有微观三维的骨架结构，其中 M、 C_2O_4 和 X 共同构成骨架，钠离子和水分子不参与骨架的构成。三维的骨架结构具有丰富的晶格通道供钠离子迁移，提供了用于钠离子的脱嵌和嵌入的有效路径。该晶体材料可以用于钠离子电池的正极活性材料，使包含其的正极活性材料的嵌钠性能大幅度提升，提高正极活性材料的氧化还原电势和结构稳定性。

(2) 本申请提供的钠离子电池正极材料，包括上述晶体材料制备的正极活性材料，该钠离子电池正极材料具有嵌钠性能高、氧化还原电势高、循环稳定性好和成本低的优点。

(3) 本申请提供的正极活性材料的制备方法采用溶剂热合成晶体的方法，工艺简单，成本低廉，适于工业化生产。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请提供的晶体材料 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的结构示意图；

图 2 为本申请实施例 1 提供的晶体材料 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体照片图；

图 3 为本申请实施例 1 提供的晶体材料 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图和理论谱图的对比图；

图 4 为本申请实施例 1 提供的晶体材料 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析图；

图 5 为本申请实施例 21 的钠离子半电池的循环稳定性测试图。

具体实施方式

下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

本申请中，如果没有特别的说明，本文所提到的所有实施方式以及优选实施方法可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中，如果没有特别的说明，本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中，如果没有特别的说明，百分数(%)或者份指的是相对于组合物的质量百分数或重量份。

本申请中，如果没有特别的说明，所涉及各组分或其优选组分可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中，除非有其他说明，数值范围“a~b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“6~22”表示本文中已经全部列出了“6~22”之间的全部实数，“6~22”只是这些数值组合的缩略表示。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式，可以分别为一个或多个下限，和一个或多个上限。

本申请中，除非另有说明，各个反应或操作步骤可以顺序进行，也可以不按照顺序进行。优选地，本文中的反应方法是顺序进行的。

除非另有说明，本文中所用的专业与科学术语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外，任何与

所记载内容相似或均等的方法或材料也可应用于本申请中。

根据本申请的第一个方面，提供了一种晶体材料，该晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 为至少一种正二价金属，X 为负二价阴离子基团，且 X 不为 (C_2O_4) ， $0 \leq n \leq 12$ 。

上述晶体材料属于异质同构，宏观呈六棱柱状或四方柱状，属于六方晶系。该晶体材料具有三维骨架结构，其中 M、 (C_2O_4) 和 X 共同构成骨架，Na 离子和水分子不参与骨架的构成。单位晶胞中包括 3 分子的平面型 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 、3 分子的负二价 X 阴离子基团、6 分子的 Na 离子和若干游离的水分子；其中，负二价 X 阴离子基团为桥连的阴离子基团。

具体地，如图 1 所示，经单晶 X 射线衍射实验确认， $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料的晶胞微观结构示意图包括：每四个氧原子和两个碳原子形成平面型草酸根基团；每个 M 金属原子通过氧桥键与草酸根相连，形成平面型 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 二维网状平面；硫酸根阴离子基团通过桥键连接相邻的 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 二维网状平面，从而形成三维骨架结构；Na 离子和水分子分别通过静电作用和氢键稳定在骨架的空隙中。其中，碳氧键长为 1.4-1.7 Å，碳碳键长为 1.2-1.4 Å，金属-氧键长为 1.8-2.5 Å，与钠最近邻的原子有 5-7 种，键长为 2.1-2.8 Å。

M 为至少一种正二价金属，与草酸根结合形成延展的二维网状平面，对 M 的种类不作限定，可以为一种或一种以上的正二价金属元素，能够满足晶体材料的结构不变即可。

X 为负二价阴离子基团，对 X 的种类不作限定，能够满足化合价为负二价即可。X 阴离子基团可以保证整体构型的电中性原则，有利于金属离子（如 Na^+ ）在骨架结构中的快速传导，还能在氧化还原过程中保证结构的稳定性。

晶体材料中的结晶水不参与晶体结构的形成，但是结晶水数量过多会影响晶体结构的稳定性。上述晶体材料中结晶水的个数 n 可以为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。

上述晶体微观的三维的骨架结构具有丰富的晶格通道供钠离子迁移，提供了用于钠离子的脱嵌和嵌入的有效路径，为钠离子提供更多的活性位点。该晶体材料可以用于钠离子电池的正极活性材料，使正极活性材料的嵌钠性能大幅度提升，提高正极活性材料的氧化还原电势和结构稳定性。

在一种优选地实施方式中，M 为至少一种正二价过渡金属；

优选 M 为 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的至少一种，或前述至少一种金属与 Fe 的组合；

优选 X 为 (SO_4) 、 (SeO_4) 、 (PO_3F) 、 (HPO_4) 、 (HAsO_4) 、 (MoO_4) 、 (WO_4) 、 (S_2O_7) 或 (Se_2O_7) 阴离子基团中的一种， $0 \leq n \leq 6$ 。

需要说明的是，如果 M 为两种或两种以上的金属，其各种金属的摩尔数之和与草酸根离子的摩尔数相同，且各种金属元素之间的摩尔比不会影响晶体材料的结构。

优选金属 M 的种类可以使 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 二维网状平面的结构更稳定，提供更丰富的钠离子孔道；优选 X 的种类和进一步优选 X 为正四面体阴离子基团，可以减少 X 阴离子基团的空间占比体积，为钠离子孔道提供更多空间，更稳定地连接相邻的 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 二维网状平面；优选结晶水的个数可以显著降低结晶水对晶体结构的影响。

优选晶体材料的化学式可以为但不限于 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{WO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{S}_2\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的一种。

上述优选的晶体材料,选择四面体型的阴离子基团来作为连接 $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 二维网状平面的桥梁,可以使晶体材料提供更丰富的孔道供钠离子迁移,为钠离子提供更多的活性位点,提高晶体材料嵌钠性能和结构稳定性。

在一种优选地实施方式中,晶体材料为的化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,属于六方晶系,空间群为 P-63m,失水温度为 180°C ,分解温度为 300°C ,单胞参数为 $a=10.2696(15) \text{ \AA}$, $b=10.2696(15) \text{ \AA}$, $c=6.4728(13) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=591.19(17) \text{ \AA}^3$, $Z=1$ 。

图 2 为晶体材料 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体照片图,可以看出该晶体材料微观呈六方柱状。

图 3 为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的理论和实验的 XRD 谱图对比,其中,理论谱为由单晶结构推导出的 X 射线衍射谱。从图 3 可以看出,实验谱与理论谱的峰吻合的很好,说明实验样品结晶性好,纯度高。此外,衍射峰的相对强度与理论谱有微小差别,这是由于为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体材料的各项异性生长习性造成的。

图 4 为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的热重分析图,从图 4 中可以看出,该物质加热到 180°C 时,失重达 11.03%,对应于失去两个结晶水;继续加热至 310°C 时,总失重约 31%,对应于 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)$ 化合物分解成硫酸钠和过渡金属氧化物 Co_2O_3 。

在一种优选地实施方式中,晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,属于六方晶系,空间群为 P-63m,失水温度为 180°C ,分解温度为 310°C ,单胞参数为 $a=10.2543(12) \text{ \AA}$, $b=10.2543(12) \text{ \AA}$, $c=6.4836(9) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=589.46(12) \text{ \AA}^3$, $Z=1$ 。

根据本申请的第二个方面,提供了上述晶体材料的制备方法,包括以下步骤:将钠源、M 源、草酸根源、X 源和溶剂混合均匀后进行溶剂热反应,得到晶体材料;

优选溶剂为水,即优选溶剂热反应为水热反应来制备晶体材料,水热反应是指在特指的密闭反应器(高压釜)中,利用水溶液作为反应体系,加热(或自升蒸汽压),创造一个相对高温和高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解,并且重结晶而进行无机合成与材料处理的一种有效方法。水热反应后得到的上述晶体材料肉眼可见,宏观为六棱柱状或者四方柱状。

需要说明的是,钠源、M 源、草酸根源和 X 源加入溶剂的顺序可以任意调换,优选的顺序为依次加入 M 源、草酸根源、钠源和 X 源。

为了使制备得到的晶体材料的结构更好和缩短制备时间,优选钠源、M 源、草酸根源和 X 源的摩尔比为(2-8):1:(1-8):(2-8);钠源、M 源、草酸根源和 X 源的摩尔比可以为 2:1:8:2、3:1:7:3、4:1:6:4、5:1:5:5、6:1:4:6、7:1:3:7、8:1:2:8 或 8:1:1:8。

钠源包括含钠的氧化物、碱或盐中的至少一种;钠源包括但不限于碳酸钠、乙酸钠、亚硝酸钠、氟硼酸钠、溴化钠、硫酸钠、草酸钠、过硫酸氢钠、氢氧化钠、焦硫酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、焦亚硫酸钠、焦磷酸钠、硫酸铬钠、酒石酸氢钠、重铬酸钠、邻苯二甲酸氢钠、草酸氢钠、亚硫酸钠、山梨酸钠、氟硅酸钠、磷酸三钠、葡萄糖酸钠或油酸钠中的一种或多种;优选钠源为碳酸钠、氢氧化钠或硫酸钠中的一种或多种;优选硫酸钠。

M 源包括含 M 的氧化物、酸、碱、盐或 M 单质中的至少一种;优选 M 为 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的至少一种,或前述至少一种金属与 Fe 的组合。具体地,M 源可以为钛源、钒源、铬源、锰源、铁源、钴源、镍源、铜源或锌源中的一种或多种。

钛源包括但不限于单质钛、三氧化二钛、二氧化钛、硫酸钛(III)、硫酸钛(IV)、磷酸钛、氟钛酸钠、六氟钛酸、钛酸四丁酯、钛酸四乙酯、钛酸异丙酯、四氯化钛、三氯化钛、二氯化钛、氟钛酸铵、四氯化钛、二氯二茂钛或双(乙酰丙酮基)异丙基钛酸酯及其水合物中的一种或多种;优选钛源为四氟

化钛、硫酸钛(III)或三氯化钛中一种或多种。

钒源包括但不限于单质钒、三氧化二钒、二氧化钒、五氧化二钒、二氟化钒、三氟化钒、四氟化钒、五氟化钒、氟氧化钒、二氯化钒、三氯化钒、四氯化钒、氯氧化钒、二溴化钒、三溴化钒、四溴化钒、偏钒酸铵、正钒酸钠、偏钒酸钠、乙酰丙酮钒、乙酰丙酮氧钒、三异丙氧基氧化钒或三丙醇氧化钒及其水合物中的一种或多种；优选钒源为二氧化钒、五氧化二钒或氟氧化钒中一种或多种。

铬源包括但不限于单质铬、三氧化铬、二氧化铬、三氧化二铬、氢氧化铬、硫酸铬、硫酸亚铬、亚铬酸锂、重铬酸钾、重铬酸钠、铬钒、三氟化铬、二氯化铬、三氯化铬、溴化铬、溴化亚铬、正磷酸铬、偏磷酸铬、焦磷酸铬、酸式磷酸铬、碱式磷酸铬、磷氯酸铬、硝酸铬、硝酸亚铬、甲酸铬、乙酸铬、乙酸亚铬或草酸铬及其水合物中的一种或多种；优选铬源为氢氧化铬、二氯化铬或三氯化铬中的一种或多种。

锰源包括但不限于单质锰、氧化锰、二氧化锰、四氧化三锰、氟化锰(II)、氟化锰(III)、氯化锰(II)、氯化锰(III)、溴化锰、碳酸锰、硝酸锰、硫酸锰、磷酸锰、磷酸二氢锰、乙酰丙酮锰、甲酸锰、乙酸锰(II)、乙酸锰(III)或草酸锰及其水合物中的一种或多种；优选锰源为乙酸锰、草酸锰或氯化锰中一种或多种。

钴源包括但不限于单质钴、一氧化钴、三氧化二钴、四氧化三钴、氢氧化钴(II)、氢氧化钴(III)、氟化钴(II)、氟化钴(III)、氯化钴(II)、氯化钴(III)、溴化钴、硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴、乙酸钴、草酸钴、六氨基氯化钴或乙酰丙酮钴及其水合物中的一种或多种；优选钴源为乙酸钴、草酸钴或氯化钴中的一种或多种。

镍源包括但不限于单质镍、氧化镍、氧化高镍、氢氧化镍、氢氧化高镍、氟化镍、氯化镍、溴化镍、硝酸镍、碳酸镍、硫酸镍、乙酸镍、草酸镍、双(六氟乙基丙酮)合镍、氨基磺酸镍、碱式碳酸镍、乙酰丙酮镍二水合物、三氟甲磺酸镍、苯磺酸镍、乙酰丙酮镍或氟硼酸镍及其水合物中的一种或多种；优选镍源为草酸镍、氯化镍、氟化镍或乙酸镍中的一种或多种。

铜源包括但不限于单质铜、氧化亚铜、氧化铜、氢氧化铜、氟化铜、氯化铜、溴化铜、碳酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜、硫酸铜、乙酸铜、草酸铜、酒石酸铜、柠檬酸铜、氟硼酸铜、乙酰丙酮铜或葡萄糖酸铜及其水合物中的一种或多种；优选铜源为醋酸铜、硫酸铜或氯化铜中的一种或多种。

锌源包括但不限于单质锌、氧化锌、氢氧化锌、氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、硫酸锌、硝酸锌、碳酸锌、乙酸锌、草酸锌、柠檬酸锌、氟硼酸锌、酒石酸锌、硼酸锌、偏硼酸锌、乙酰丙酮锌或葡萄糖酸锌及其水合物中的一种或多种；优选锌源为硫酸锌或氯化锌中的一种或两种。

铁源包括但不限于单质铁、三氧化二铁、四氧化三铁、氢氧化亚铁、氢氧化铁、氟化亚铁、氟化铁、氯化亚铁、氯化铁、溴化亚铁、溴化铁、甲酸铁、乙酸亚铁、硝酸亚铁、硫酸亚铁、硝酸铁、硫酸铁、乙酰丙酮铁、草酸亚铁、草酸铁及其水合物中的一种或者多种；优选铁源为草酸亚铁、氯化亚铁及其水合物中的一种或多种。

草酸根源包括含草酸根的酸或盐中的至少一种；草酸根源包括但不限于草酸、草酸钠、草酸氢钠、草酸铵或草酸二乙酯及其水合物中的一种或多种；优选草酸及其水合物。

X源为负二价阴离子基团的来源，可以为但不限于含X的酸或盐中的至少一种。优选X为(SO₄)、(SeO₄)、(PO₃F)、(HPO₄)、(HAsO₄)、(MoO₄)、(WO₄)、(S₂O₇)或(Se₂O₇)阴离子基团中的一种。具体地，X源可以为硫酸根源、硒酸根源、氟化磷酸根源、一氢磷酸根源、一氢砷酸根源、钼酸根源、钨酸根源、焦硫酸根源或焦硒酸根源中的一种。

硫酸根源包括但不限于硫酸酐、硫酸溶液、碱金属硫酸盐、碱土金属硫酸盐、硫酸铵、硫酸氢铵或所需过渡金属硫酸盐中的一种或多种；优选硫酸和硫酸钠中的一种或两种。

硒酸根源包括但不限于硒酸酐、硒酸、碱金属硒酸盐、碱土金属硒酸盐、硒酸铵、硒酸氢铵或所需过渡金属硒酸盐中的一种或多种；优选硒酸和硒酸钠中的一种或两种。

氟化磷酸根源包括但不限于氟化磷酸、氟化磷酸锂、氟化磷酸钠、氟化磷酸钾、氟化磷酸铵或氟化磷酸铷中的一种或多种；优选氟化磷酸和氟化磷酸钠中的一种或两种。

一氢磷酸根源包括但不限于磷酸酐、磷酸、碱金属磷酸一氢盐、碱土金属磷酸一氢盐或所需过渡金属磷酸一氢盐中的一种或多种；优选磷酸一氢钠和过渡金属磷酸盐中的一种或两种。

一氢砷酸根源包括但不限于砷酸酐、砷酸溶液、碱金属砷酸盐、碱土金属砷酸盐、砷酸铵、砷酸氢铵或所需过渡金属砷酸盐中的一种或多种；优选砷酸和砷酸钠中的一种或两种。

钼酸根源包括但不限于三氧化二钼、三氧化钼、钼酸溶液、碱金属钼酸盐、碱土金属钼酸盐、钼酸铵、钼酸氢铵或所需过渡金属钼酸盐中的一种或多种；优选钼酸和钼酸钠中的一种或两种。

钨酸根源包括但不限于钨酸酐、钨酸溶液、碱金属钨酸盐、碱土金属钨酸盐、钨酸铵、钨酸氢铵或所需过渡金属钨酸盐中的一种或多种；优选钨酸和钨酸钠中的一种或两种。

焦硫酸根源包括但不限于焦硫酸酐、焦硫酸溶液、碱金属焦硫酸盐、碱土金属焦硫酸盐、焦硫酸铵、焦硫酸氢铵或所需过渡金属焦硫酸盐中的一种或多种；优选焦硫酸和焦硫酸钠中的一种或两种。

焦硒酸根源包括但不限于焦硒酸酐、焦硒酸溶液、碱金属焦硒酸盐、碱土金属焦硒酸盐、焦硒酸铵、焦硒酸氢铵或所需过渡金属焦硒酸盐中的一种或多种；优选焦硒酸和焦硒酸钠中的一种或两种。

需要说明的是，上述提供钠源、M 源、草酸根源和 X 阴离子源的化合物的水合物也可以作为水热合成的原料来源，水合物不会影响制备得到的晶体结构。

上述溶剂为水、醇类、酮类或吡啶类中的至少一种；优选溶剂包括但不限于水、甲醇、乙醇、丙酮、乙二醇或吡啶中的一种或多种，优选水。

在一种优选地实施方式中，溶剂热反应的温度为 100-300°C，时间为 4-100h；优选溶剂热反应的温度为 180-220°C，时间为 48-72h。

溶剂热反应的温度典型但非限制性的例如为 100°C、130°C、150°C、180°C、200°C、230°C、270°C 或 300°C；溶剂热反应的时间典型但非限制性的例如为 4h、10h、20h、30h、40h、50h、60h、70h、80h、90h 或 100h。

一种示例性的晶体材料的制备方法，包括以下步骤：

(a) 按照一定比例称量钠源、M 源、草酸根源和 X 阴离子源，将称量的原料加入装有溶剂的反应器中，混合均匀后得到混合溶液；

(b) 将混合溶液在温度 100-300°C 加热 4-100h，得到晶体材料初产物；

(c) 将晶体材料初产物经过洗涤和干燥后得到晶体材料。

应当说明的是，步骤 (a) 中的原料加料顺序没有特殊限制，只要混合后能得到均匀的混合溶液即可。

该示例性的晶体材料的制备方法限定了制备过程的工艺参数，清楚地显示了各工艺步骤的顺序关系，按照该示例性的制备方法，可以缩短制备工艺时间，得到纯度更好的晶体材料。

根据本申请的第三个方面，提供了上述晶体材料在制备正极活性材料中的用途。

鉴于上述晶体材料具有微观的三维骨架结构，三维的骨架结构具有丰富的晶格通道供钠离子迁移，提供有效的钠离子的脱嵌和嵌入的扩散路径，为钠离子提供更多的活性位点，所以可以将该晶体材料用于钠离子电池的正极活性材料。

需要说明的是，由于上述制备方法得到的晶体材料的颗粒较大，粒度约为 4-5mm 且肉眼可见，所以用于钠离子电池的正极活性材料需要对其进行研磨后使用，优选研磨后的粒度为 100-2000nm。对晶

体材料进行研磨且优选研磨后的粒度可以增加其与电解液接触面积，提供更多的钠离子活性位点。

根据本申请的第四个方面，提供了一种钠离子电池正极材料，括正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂；正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂的重量比为（60-90）：（5-30）：（3-10）；正极活性材料为上述的晶体材料。

正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂的重量比典型但非限制性的例如为 60:30:10、65:25:10、70:23:7、75:17:8、80:10:10、85:6:9 或 90:5:10。

导电剂是为了保证电极具有良好的导电性能，制作正极电极时通常加入一定量的导电物质，在活性物质之间、活性物质与集流体之间起到收集微电流的作用，以减小电极的接触电阻加速电子的移动速率，同时也能有效地提高钠离子在电极材料中的迁移速率，从而提高电极的充放电效率。正极导电剂可以为但不限于导电炭黑、导电碳球、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯或还原氧化石墨烯中的至少一种。

粘结剂可以保证电池在使用过程中活性物质颗粒间以及活性颗粒与集流体间具有一定的粘结强度，且有利于 SEI 膜形成，提高了电极的循环性能和使用寿命。正极粘结剂可以为但不限于聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、丁苯橡胶（SBR）或聚烯烃类中的至少一种。

优选正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂的重量比以及所使用的正极导电剂和正极粘结剂的种类，有利于正极活性物质很好地附着在集流体上，提高正极的充放电效率，使制备的钠离子电池正极材料的电化学性能更好。

采用上述晶体材料 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （其中 M 为正二价金属，X 负二价阴离子基团，且 X 不为 (C_2O_4) ， $0 \leq n \leq 12$ ）作为钠离子电池正极材料的正极活性材料，使该钠离子电池正极材料具有与上述晶体材料和上述正极活性材料相同的优点，该钠离子电池正极材料具有嵌钠性能高、氧化还原电势高、循环稳定性好和成本低的优点。

根据本申请的第五个方面，提供了一种钠离子电池，包括上述钠离子电池正极材料。

钠离子电池的形态可以为但不限于扣式电池、平板电池或圆柱形电池。

钠离子电池的工作原理与锂离子电池相似，为了避免金属钠在负极析出，钠离子电池负极设计比容量应高于正极，使得正极材料决定了钠离子电池容量。采用本申请提供的正极活性材料或钠离子电池正极材料作为正极使用，使该钠离子电池具有电池容量大，循环稳定性好和成本低的优点。

需要说明的是，除上述的钠离子正极材料之外，钠离子电池还包括负极材料、负极集流体、正极集流体、电解液和隔膜。

在一种优选地实施方式中，负极材料包括负极活性材料、负极导电剂和负极粘结剂，负极活性材料、负极导电剂和负极粘结剂的重量比为（60-90）：（5-30）：（3-10）；

优选负极活性材料可以为但不限于碳材料、金属、合金、硫化物、氮化物、氧化物或碳化物中的至少一种。

优选负极导电剂可以为但不限于导电炭黑、导电碳球、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯或还原氧化石墨烯中的至少一种；优选负极粘结剂可以为但不限于聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、丁苯橡胶或聚烯烃类中的至少一种。

优选负极集流体和正极集流体的材料均独立地包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛、锰、铅、锑、镉、金、铋或锗中的一种或上述金属的合金或上述金属的复合材料；

优选负极导电剂和负极粘结剂及其添加量，有利于负极活性物质能够很好地附着在负极集流体上，提高负极的充放电效率。

在一种优选地实施方式中，电解液包括电解质和电解液溶剂；电解质为钠盐。

优选钠盐在电解液中的摩尔浓度为 0.1-10mol/L，钠盐的摩尔浓度典型但非限制性的例如为 0.1mol/L、1mol/L、2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/L 或 10mol/L。

需要说明的是，作为电解质的钠盐没有特别限制，只要可以离解成阳离子和阴离子即可。钠盐可以为但不限于高氯酸钠、六氟磷酸钠、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、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、三氟甲烷磺酰亚胺钠、 NaCF_3SO_3 或 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或几种，优选高氯酸钠。

需要说明的是，电解液溶剂没有特别限制，只要电解液溶剂可以使电解质离解成阳离子和阴离子，且阳离子和阴离子可以自由迁移即可。优选溶剂包括酯类、砜类、醚类或腈类中的一种或几种；具体地，溶剂可以为但不限于碳酸丙烯酯(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(12-冠-4)、1-乙基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丁基-1-甲基咪唑-六氟磷酸盐、1-丁基-1-甲基咪唑-四氟硼酸盐、1-丁基-1-甲基咪唑-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-丁基-N-甲基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、1-丁基-1-甲基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-甲基-N-丙基吡咯烷-双三氟甲基磺酰亚胺盐、N-甲,丙基哌啶-双三氟甲基磺酰亚胺盐或 N-甲,丁基哌啶-双三氟甲基磺酰亚胺盐中的一种或多种。

优选电解液溶剂和钠盐可以使钠盐更好地溶解，使钠离子自由迁移更方便。电解液中钠盐浓度过低，离子传输性能差，导电率低；钠盐浓度过高，离子过多，电解液的粘度和离子缔合的程度也会随钠盐浓度增加而增大，这又会降低电导率，优选钠盐的摩尔浓度可以避免钠盐浓度过低或过高造成的影响。

在一种优选地实施方式中，电解液中还包括添加剂；添加剂在电解液中的质量分数为 0.1-20%。

添加剂的质量分数典型但非限制性的例如为 0.1%、1%、5%、8%、10%、12%、14%、16%、18% 或 20%。

在电解液中增加的添加剂可以在负极集流体表面可以形成稳定的固体电解质膜，提高电池的使用寿命。添加剂包括但不限于酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类中的一种或多种。具体地，添加剂可以为但不限于氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙氧基酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯、二甲基亚砜、苯甲醚、乙酰胺、二氮杂苯、间二氮杂苯、冠醚 12-冠-4、冠醚 18-冠-6、4-氟苯甲醚、氟代链状醚、二氟代甲基碳酸乙烯酯、三氟代甲基碳酸乙烯酯、氯代碳酸乙烯酯、溴代碳酸乙烯酯、三氟乙基膦酸、溴代丁内酯、氟代乙氧基乙烷、磷酸酯、亚磷酸酯、磷腈、乙醇胺、碳化二甲胺、环丁基砜、1,3-二氧环戊烷、乙腈、长链烯烃、三氧化二铝、氧化镁、氧化钡、碳酸钠、碳酸钙、二氧化碳、二氧化硫或碳酸锂中的一种或几种。

优选隔膜包括但不限于绝缘多孔聚合物薄膜或无机多孔薄膜，具体地，隔膜包括但不限于多孔聚丙烯薄膜、多孔聚乙烯薄膜、玻璃纤维纸或多孔陶瓷隔膜中的一种或多种。优选隔膜的材质可以减少电池内阻和提高电池的循环使用寿命。

一种示例性的钠离子电池的制备方法，包括以下步骤：

(a) 制备钠离子电池正极：将正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂及溶剂混合制成正极材料浆料，经涂覆于正极集流体后干燥、辊压和裁切制成钠离子电池正极；

(b) 制备钠离子电池负极：将负极活性材料、负极导电剂和负极粘结剂及溶剂混合制成负极材料浆料，经涂覆于负极集流体后干燥、辊压和裁切制成钠离子电池负极；

(c) 配制电解液：将钠盐溶于溶剂中，加入添加剂，混合得到电解液；

(d) 制备隔膜：将隔膜裁切，清洗；

(e) 将钠离子电池正极、钠离子电池负极和隔膜进行组装，并注入电解液，得到钠离子电池。

需要说明的是，尽管上述步骤(a) - (d)是以特定顺序描述了钠离子电池制备方法的操作，但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(a)、(b)、(c)和(d)的制备可以同时或者任意先后执行。

按照该钠离子电池的制备方法制备得到的钠离子电池具有前述钠离子电池的所有效果，在此不再赘述。

根据本申请的第六个方面，提供了包括钠离子电池的设备。

鉴于上述钠离子电池具有的优势，包含上述钠离子电池的设备，如便携式电子设备、电器设备以及电动工具等，都具有与上述钠离子电池相同的优势。

为了使本申请的发明目的、技术方案及其有益技术效果更加清晰，以下实施例和对比例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。本申请涉及的各原料均可通过商购获取。

实施例 1

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将 0.710g Na_2SO_4 、0.183g $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.504g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 1mL H_2O 加入 50mL 容积水热合成反应釜；

(2) 将装有原料的反应釜在 200°C 加热 72 小时后冷却至室温，得到 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 初产物；

(3) 将 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 初产物用无水乙醇超声清洗，干燥后得到纯相的 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体颗粒。

实施例 2

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 0.852g Na_2SO_4 、0.283g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.378g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其余与实施例 1 相同。

实施例 3

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 6:1:2.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 4

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 CuSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 6:1:3.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 5

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.5:0.5:3.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 6

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.75:0.25:3.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 7

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.9:0.1:3.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 8

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.9:0.1:3.5，其余与实施例 1 相同。

实施例 9

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 VO_2 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.9:0.1:3.5，反应温度为 220°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 10

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.9:0.1:3.5，反应温度为 180°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 11

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuSO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.9:0.1:4，反应温度为 180°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 12

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 8:0.1:0.8:0.1:3，反应温度为 190°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 13

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.6:0.2:0.2:2，反应温度为 210°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 14

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 VO_2 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4:0.1:0.8:0.1:3，反应温度为 220°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 15

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2SO_4 、 VO_2 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 6:0.2:0.7:0.1:3.5，反应温度为 180°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 16

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用水溶剂为 5mL，反应温度为 100°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 17

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中用相同摩尔数的硒酸钠替代硫酸钠，所用水溶剂为 5mL，反应温度为 120°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 18

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{WO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2WO_4 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 6:1:4，反应温度为 180°C，其余与实施例 1 相同。

实施例 19

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{S}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 3.5:1:4，反应温度为 150°C，所用溶剂为 2mL 无水乙醇，其余与实施例 1 相同。

实施例 20

一种晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其制备方法中所用的原料为 Na_2HPO_4 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，且摩尔比为 4.5:1:4，反应温度为 180°C，所用溶剂为 2mL 无水乙醇，其余与实施例 1 相同。

实施例 21

一种钠离子半电池，正极活性材料为晶体材料，化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，粒度为 500nm；上述钠离子半电池的制备方法包括以下步骤：

(1) 制备电池正极：将 0.8g $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体粉末、0.1g 碳黑和 0.1g 聚偏氟乙烯加入至 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；将浆料均匀涂覆于铝箔表面（正极集流体）后真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10 mm 的圆片，压实后作为电池正极备用；

(2) 制备隔膜：将玻璃纤维薄膜裁切成直径 16mm 的圆片后作为隔膜备用；

(3) 配制电解液：称取 0.6122g 高氯酸钠加入到 10mL 的碳酸丙烯酯，混合至高氯酸钠完全溶解，加入 0.18g 氟代碳酸乙烯酯作为添加剂，充分混合均匀后作为电解液备用；

(4) 制备电池负极：将金属钠于铝箔（负极集流体）上辊压成箔，将所得的钠铝复合箔裁切成直径 12mm 的圆片，作为电池负极备用；

(5) 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的电池正极、隔膜和电池负极依次紧密堆叠，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 22-41

一种钠离子全电池，正极活性材料和负极活性材料如表 1 所示：

表 1

实施例	正极活性材料	负极活性材料
实施例 22	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 23	$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	软碳
实施例 24	$\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	球形石墨
实施例 25	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$
实施例 26	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na

实施例 27	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 28	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 29	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 30	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 31	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 32	$\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 33	$\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 34	$\text{Na}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na
实施例 35	$\text{Na}_2\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 36	$\text{Na}_2\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 37	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 38	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 39	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{WO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 40	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{S}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	天然石墨
实施例 41	$\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	天然石墨

上述实施例 22-41 分别采用实施例 1-20 提供的晶体材料，粒度为 500nm。

上述实施例 22-41 提供的钠离子全电池的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备电池正极：将 0.8g 晶体粉末、0.1g 碳黑和 0.1g 聚偏氟乙烯加入至 2mL 氮甲基吡咯烷酮溶液中，充分研磨获得均匀浆料；将浆料均匀涂覆于铝箔表面（正极集流体）后真空干燥。对干燥所得电极片裁切成直径 10 mm 的圆片，压实后作为电池正极备用；

(2) 制备隔膜：将玻璃纤维薄膜裁切成直径 16mm 的圆片后作为隔膜备用；

(3) 配制电解液：称取 0.6122g 高氯酸钠加入到 10mL 的碳酸丙烯酯，混合至高氯酸钠完全溶解，加入 0.18g 氟代碳酸乙烯酯作为添加剂，充分混合均匀后作为电解液备用；

(4) 制备电池负极：将 0.8g 天然石墨、0.1g 碳黑和 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；将浆料均匀涂覆于铝箔表面（负极集流体）后真空干燥；对干燥所得的电极片裁切成直径 10mm 的圆片，压实后作为电池负极备用；

(5) 电池组装：在惰性气体保护的手套箱中，将上述制备好的电池正极、隔膜和电池负极依次紧密堆叠，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 42

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是正极晶体材料的粒度为 1000nm。

实施例 43

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是晶体材料的制备过程中等摩尔量的 CoCl_2 替代 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

实施例 44

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是 MCMB 替代天然石墨。

对比例 1

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是正极活性材料为 NaCoO_2 。

对比例 2

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是正极活性材料为 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

对比例 3

一种钠离子全电池，与实施例 22 的区别是正极活性材料为 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ 。

为进一步验证上述实施例和对比例的效果，特设以下实验例。

实验例 1 循环性能测试

对实施例 21 的钠离子半电池进行循环性能测试，充放电电压范围为 2.0V-4.5V，充放电电流为 100mA/g。图 5 为实施例 21 的钠离子电池不同循环次数下充电比容量、放电比容量和库伦效率关系图。

由图 5 所示，实施例 21 钠离子电池的首次库伦效率为 88%，充放电可逆性好，循环稳定性较好。

实验例 2 电化学性能测试

将实施例 22-44 和对比例 1-3 的钠离子电池进行电化学性能测试，测试结果如表 2 所示。

测试方法如下：

1、标准充电：

环境温度 $30 \pm 2^\circ\text{C}$

恒流充电

恒定电流：1C，保护条件：截止电压 $\geq 4.5\text{V}$

静置 5 分钟

2、标准放电：

环境温度 $30 \pm 2^\circ\text{C}$

恒流放电

恒定电流：1C，保护条件：截止电压 $\leq 1.5\text{V}$

静置 5 分钟。

稳定循环圈数是指保持初始电池容量的 80%时可以循环的圈数。

表 2

实验组	工作电压 (V)	电池容量(mAh)	稳定循环圈数
实施例 22	2.5-4.5	1.12	260
实施例 23	2.5-4.5	1.58	240
实施例 24	3.0-4.5	1.22	180
实施例 25	2.0-4.3	0.44	80
实施例 26	2.0-4.5	1.68	100
实施例 27	2.0-4.5	1.45	100
实施例 28	1.7-4.3	1.32	150

实施例 29	1.7-4.3	0.87	160
实施例 30	1.5-4.0	0.98	130
实施例 31	1.5-4.2	1.02	80
实施例 32	1.5-4.2	0.64	80
实施例 33	1.5-4.2	1.13	100
实施例 34	3.0-4.5	1.75	150
实施例 35	1.5-4.0	1.24	140
实施例 36	1.5-4.0	1.65	90
实施例 37	1.5-4.0	0.75	130
实施例 38	1.5-4.0	0.69	130
实施例 39	2.5-4.5	0.72	150
实施例 40	2.5-4.5	0.56	140
实施例 41	2.5-4.5	1.08	150
实施例 42	1.7-4.3	1.03	130
实施例 43	1.5-4.0	1.32	230
实施例 44	1.5-4.0	1.15	250
对比例 1	3.0-4.5	1.65	50
对比例 2	1.5-4.2	1.56	150
对比例 3	1.0-3.0	0.45	30

从表 2 可以看出, 本申请提供的钠离子电池的正极活性材料采用化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 M 为至少一种正二价金属, X 为负二价阴离子基团, $0 \leq n \leq 12$) 的晶体材料, 通过正负极的材料的相互配合, 得到的钠离子全电池具有较高的工作电压、电池容量和良好的循环稳定性。

实施例 26-33 与实施例 34 的区别是正极活性材料中金属 M 的种类和含量不同, 实施例 34 提供的钠离子电池的工作电压和电池容量都高于实施例 26-33 提供的钠离子电池, 且实施例 34 的稳定循环圈数也较高, 这表明作为正极活性材料的晶体材料中 M 金属元素的种类和含量会影响钠离子电池的电化学性能。

实施例 35、36 与实施例 22 的区别是正极活性材料不同, 得到的钠离子电池的电化学性能有所不同, 工作电压、电池容量和稳定循环圈数都有所不同。其中实施例 22 提供的钠离子电池的循环性能稳定性最高, 实施例 22 与实施例 35、36 提供的钠离子电池的工作电压和电池容量相差不大。

实施例 37 与实施例 22 的区别是正极活性材料的结晶水含量不同; 实施例 38、39 与实施例 22 的区别均是正极活性材料的阴极离子基团和结晶水含量不同; 实施例 40、41 与实施例 22 的区别均是正极活性材料的阴极离子基团不同; 实施例 22 的钠离子电池的电化学性能比实施例 37-41 的钠离子电池好,

这表明正极活性材料的结晶水含量和阴离子基团的种类会影响钠离子电池的电化学性能。

实施例 42 与实施例 22 的区别是正极活性材料的粒度不同；实施例 43 与实施例 22 的区别是制备正极活性材料的钴源不同；实施例 44 与实施例 22 的区别是负极活性材料不同。实施例 22 的工作电压、电池容量和稳定循环圈数都略高于实施例 42；实施例 22 的工作电压、电池容量和稳定循环圈数与实施例 43、43 差异不明显，这表明正极活性材料的粒度、含金属 M 的原料和负极活性材料对钠离子电池的电化学性能有影响，但不显著。

对比例 1 与实施例 22 的区别是正极活性材料为含钠和钴的一种层状氧化物；对比例 2 与实施例 22 的区别是正极活性材料为一种现有的聚阴离子化合物；对比例 3 与实施例 22 的区别是正极活性材料为一种现有的有机正极材料。对比例 1-3 的钠离子电池的 stable 循环圈数都明显不如实施例 22 的高，且对比例 1、2 的钠离子电池的工作电压和电池容量与实施例 22 相差不明显，对比例 3 的钠离子电池的工作电压和电池容量都明显低于实施例 22 的钠离子电池。这表明本申请提供的晶体材料制备的正极活性材料的结构稳定性高于对比例的正极活性材料。

尽管已用具体实施例来说明和描述了本申请，然而应意识到，在不背离本申请的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此，这意味着在所附权利要求中包括属于本申请范围内的所有这些变化和修改。

权利要求书

1、一种晶体材料，其特征在于，所述晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M 为至少一种正二价金属，X 为负二价阴离子基团，且 X 不为 (C_2O_4) ， $0 \leq n \leq 12$ 。

2、按照权利要求 1 所述的晶体材料，其特征在于，所述 M 为至少一种正二价过渡金属；

优选地，所述 M 为 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的至少一种，或前述至少一种金属与 Fe 的组合；

优选地，所述 X 为 (SO_4) 、 (SeO_4) 、 (PO_3F) 、 (HPO_4) 、 (HAsO_4) 、 (MoO_4) 、 (WO_4) 、 (S_2O_7) 或 (Se_2O_7) 阴离子基团中的一种， $0 \leq n \leq 6$ ；

优选地，所述晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{V}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{WO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{S}_2\text{O}_7)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的一种。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的晶体材料，其特征在于，所述晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，属于六方晶系，空间群为 P-63m，失水温度为 180°C ，分解温度为 300°C ，单胞参数为 $a=10.2696(15)\text{Å}$ ， $b=10.2696(15)\text{Å}$ ， $c=6.4728(13)\text{Å}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ， $V=591.19(17)\text{Å}^3$ ， $Z=1$ ；

优选地，所述晶体材料的化学式为 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，属于六方晶系，空间群为 P-63m，失水温度为 180°C ，分解温度为 310°C ，单胞参数为 $a=10.2543(12)\text{Å}$ ， $b=10.2543(12)\text{Å}$ ， $c=6.4836(9)\text{Å}$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ， $V=589.46(12)\text{Å}^3$ ， $Z=1$ 。

4、一种权利要求 1-3 任一项所述晶体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将钠源、M 源、草酸根源、X 源和溶剂混合均匀后进行溶剂热反应，得到晶体材料；

优选地，所述钠源、M 源、草酸根源和 X 源的摩尔比为 $(2-8):1:(1-8):(2-8)$ ；

优选地，所述钠源包括含钠的氧化物、碱或盐中的至少一种；

优选地，所述 M 源包括含 M 的氧化物、酸、碱、盐或 M 单质中的至少一种；

优选地，所述草酸根源包括含草酸根的酸或盐中的至少一种；

优选地，所述 X 源包括含 X 的酸或盐中的至少一种；

优选地，所述溶剂为水、醇类、酮类或吡啶类中的至少一种，优选水。

5、按照权利要求 4 所述的晶体材料的制备方法，其特征在于，所述溶剂热的温度为 $100-300^\circ\text{C}$ ，时间为 4-100h；

优选地，所述溶剂热的温度为 $180-220^\circ\text{C}$ ，时间为 48-72h。

6、权利要求 1-3 任一项所述的晶体材料，或权利要求 4 或 5 所述的晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料在制备正极活性材料中的应用。

7、一种钠离子电池正极材料，其特征在于，包含权利要求 1-3 任一项所述的晶体材料，或权利要求 4 或 5 所述的晶体材料的制备方法制备得到的晶体材料。

8、按照权利要求 7 所述的钠离子电池正极材料，其特征在于，包括正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂；正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂的重量比为 (60-90) : (5-30) : (3-10)；所述正极活性材料为所述的晶体材料；

优选地，所述正极导电剂包括导电炭黑、导电碳球、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、石墨烯或还原氧化石墨烯中的至少一种；

优选地，所述正极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、丁苯橡胶或聚烯烃类中的至少一种。

9、一种钠离子电池，其特征在于，包括权利要求 7 或 8 所述的钠离子电池正极材料。

10、包括权利要求 9 所述的钠离子电池的设备。

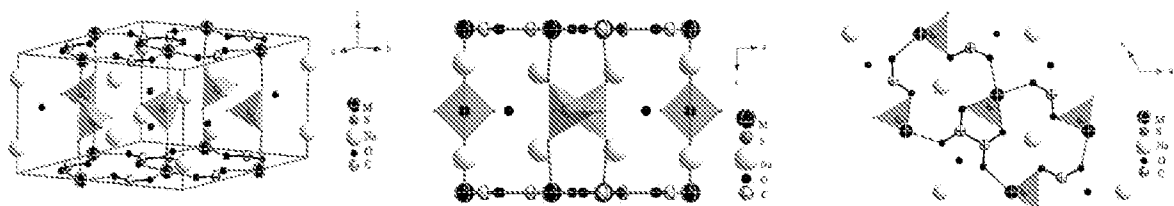


图 1

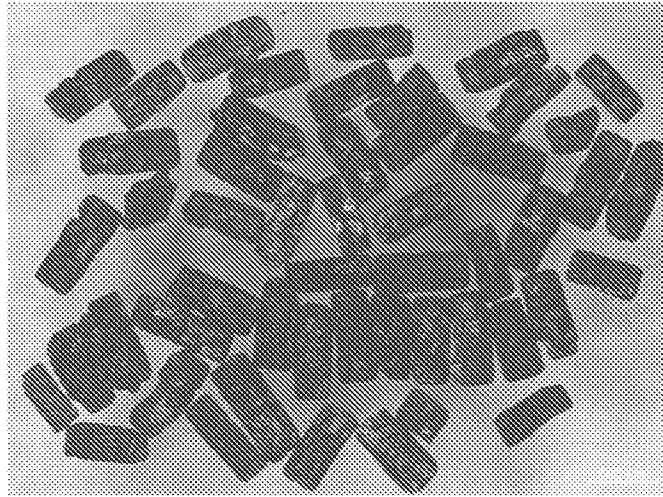


图 2

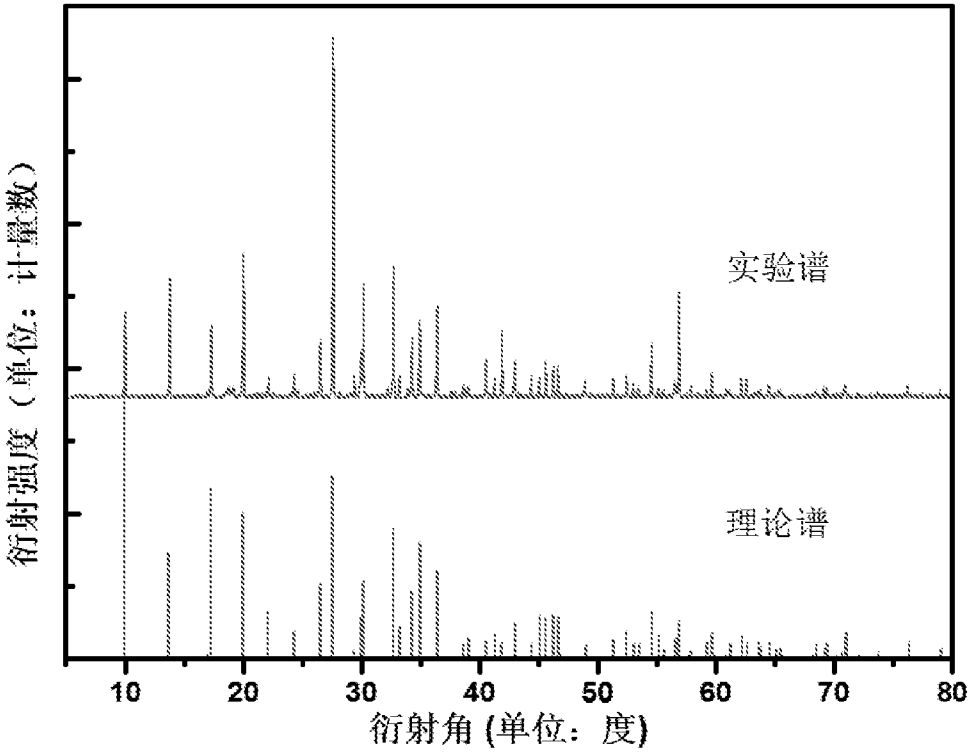


图 3

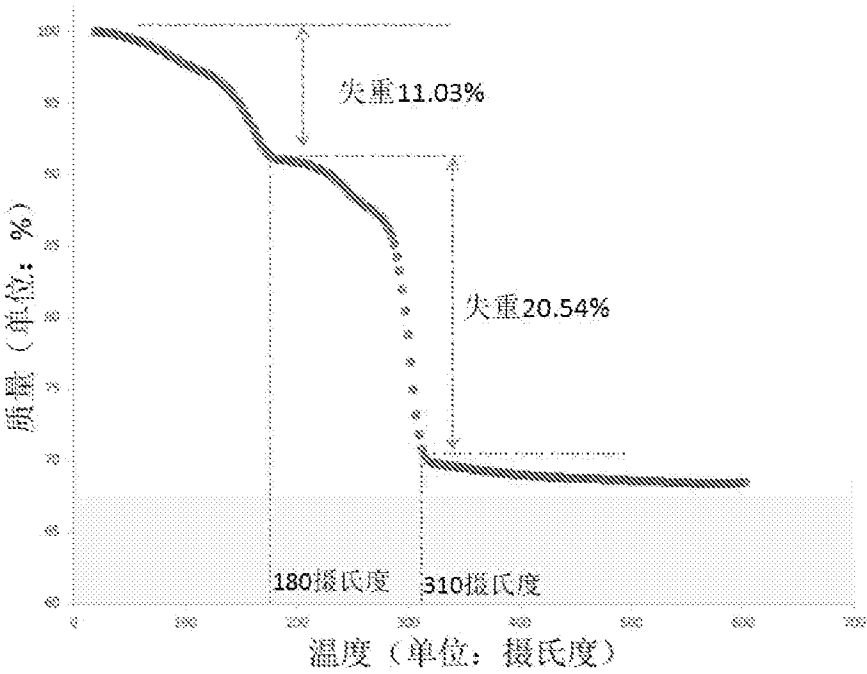


图 4

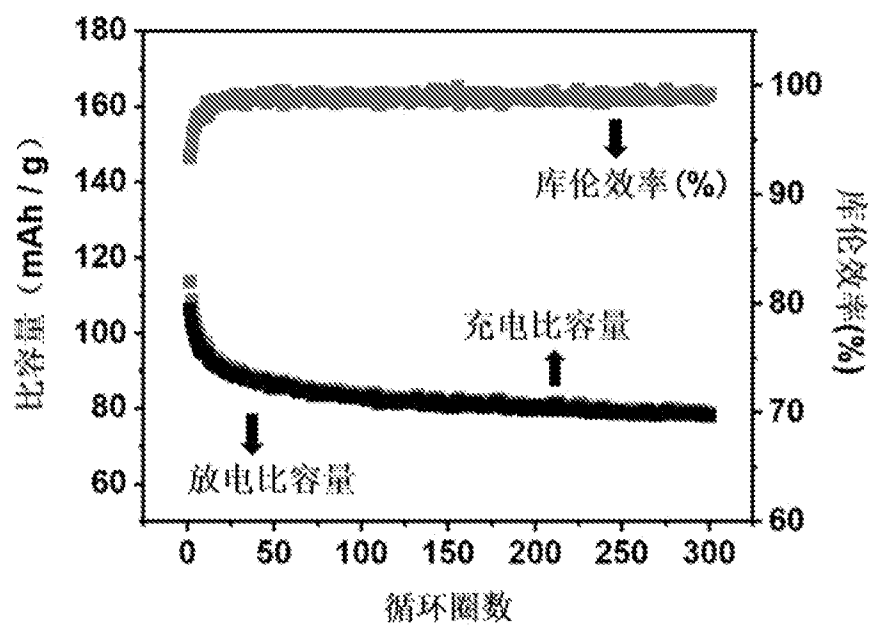


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/122244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/054(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; DWPI; CNTXT; CNKI: 钠离子, 钠电池, 钠二次, 草酸, 钠, 电池, 正极, 阴极, Na, sodium, battery, batteries, power, accumulat+, "C2O4", oxalate, oxalic, positive, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105789617 A (SOUTHWEST UNIVERSITY) 20 July 2016 (2016-07-20) entire document	1-10
A	CN 102132444 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 20 July 2011 (2011-07-20) entire document	1-10
A	US 2015333325 A1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 19 November 2015 (2015-11-19) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2019

Date of mailing of the international search report

27 March 2019

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/122244

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105789617	A	20 July 2016	CN	105789617	B	24 July 2018
CN	102132444	A	20 July 2011	JP	2010080424	A	08 April 2010
				EP	2323204	A4	24 April 2013
				WO	2010024304	A1	04 March 2010
				EP	2323204	A1	18 May 2011
				KR	20110056495	A	30 May 2011
				US	2011159345	A1	30 June 2011
				IN	201101239	P4	02 December 2011
US	2015333325	A1	19 November 2015	US	2018273396	A1	27 September 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/122244

A. 主题的分类

H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/054(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; DWPI; CNTXT; CNKI: 钠离子, 钠电池, 钠二次, 草酸, 钠, 电池, 正极, 阴极, Na, sodium, battery, batteries, power, accumulat+, "C204", oxalate, oxalic, positive, cathode

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
A	CN 105789617 A (西南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-10
A	CN 102132444 A (住友化学株式会社) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 全文	1-10
A	US 2015333325 A1 (UNIV HANYANG IUCF-HYU) 2015年 11月 19日 (2015 - 11 - 19) 全文	1-10

☐ 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

2019年 2月 25日

国际检索报告邮寄日期

2019年 3月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

张健

电话号码 (86-10)62411618

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/122244

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	105789617	A	2016年 7月 20日	CN	105789617	B	2018年 7月 24日		
CN	102132444	A	2011年 7月 20日	JP	2010080424	A	2010年 4月 8日		
				EP	2323204	A4	2013年 4月 24日		
				WO	2010024304	A1	2010年 3月 4日		
				EP	2323204	A1	2011年 5月 18日		
				KR	20110056495	A	2011年 5月 30日		
				US	2011159345	A1	2011年 6月 30日		
				IN	201101239	P4	2011年 12月 2日		
US	2015333325	A1	2015年 11月 19日	US	2018273396	A1	2018年 9月 27日		