

(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
2024 年 10 月 31 日 (31.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/222016 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/142447
- (22) 国际申请日: 2023 年 12 月 27 日 (27.12.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310489271.7 2023年4月28日 (28.04.2023) CN
- (71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

南山区深圳大学城学苑大道 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深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。许欢 (XU, Huan); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。姚文娇 (YAO, Wenjiao); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。兰元其 (LAN, Yuanqi); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.);

(54) Title: SODIUM IRON SULFATE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用

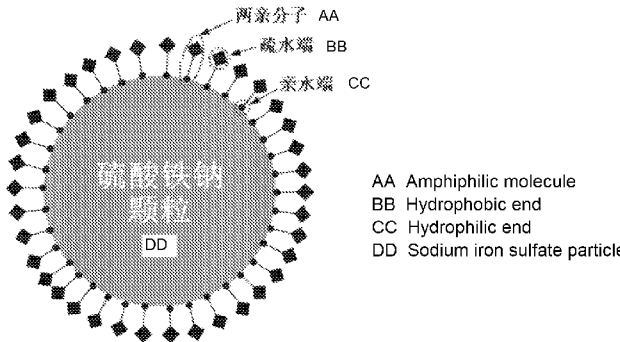


图 1

(57) Abstract: A sodium iron sulfate positive electrode material, and a preparation method therefor and a use thereof. The positive electrode material comprises sodium iron sulfate and amphiphilic molecules modifying sodium iron sulfate; the hydrophilic ends of the amphiphilic molecules face sodium iron sulfate, and the hydrophobic ends of the amphiphilic molecules face away from sodium iron sulfate; the hydrophile-lipophile balance (HLB) number of the amphiphilic molecules is 10-16. By introducing, in a preparation process, the amphiphilic molecules with a moderate HLB number, the surfaces of the prepared sodium iron sulfate particles are uniformly coated with a layer of amphiphilic molecules, thereby isolating the sodium iron sulfate particles from air, and protecting sodium iron sulfate. The sodium iron sulfate can be placed in air for a long time, and the electrochemical performance of the sodium iron sulfate does not obviously decline after the sodium iron sulfate is placed for 12 months.

(57) 摘要: 硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用, 正极材料包括硫酸铁钠和修饰硫酸铁钠的两亲分子, 两亲分子的亲水端朝向所述硫酸铁钠, 两亲分子的疏水端背向硫酸铁钠; 两亲分子的 HLB 为 10 ~ 16。通过在制备过程中引入亲水疏水平衡值 (HLB) 适中的两亲分子, 使得制备的硫酸铁钠颗粒表面均匀包覆着一层两亲分子, 从而隔离硫酸铁钠颗粒和空气的接触, 保护硫酸铁钠。该硫酸铁钠可以长期搁置在空气中, 搁置 12 个月后的电化学性能无明显衰退。



中国北京市西城区西直门外大街1号院2
号楼7层7C1, Beijing 100044 (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,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于新能源材料技术领域，具体涉及一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

钠离子电池作为锂离子电池的补充，有望在低速电动车、通讯基站、大规模储能等领域应用。相对于锂离子电池，钠离子电池的优势在于钠资源的地壳储量丰富（2.75%），是锂的 400 倍以上（0.0065%），且全球分布均匀、提炼简单。此外，钠离子电池的内阻比锂离子电池高，在短路的情况下瞬时发热量少，温升较低，热失控温度高于锂电池，具备更高的安全性；钠离子电池的工作温度区间更宽（-40℃到 80℃），适用于极寒酷热的场景；钠离子电池的快充能力卓越，充电时间只需要 10 分钟左右；钠离子电池可以采用铝箔作为正负极集流体，集流体成本更低。因此，发展高效低成本钠离子电池技术具有重大意义。

正极材料作为钠离子电池的关键组份，影响了钠离子电池的成本、能量密度、循环寿命等。正极材料通过影响容纳钠离子的能力和传输通道的通畅性来影响钠离子电池的能量密度和功率密度，同时正极材料的稳定性、杂质成分会影响电池的寿命。目前主流的钠离子正极材料有氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类似物三大类。相较而言，氧化物正极材料的结构简单，能量密度较高，循环性能适中；聚阴离子型正极材料的结构稳定，能量密度较低，循环性能最好；普鲁士蓝类似物的工作电压可调、倍率性能较好、循环性能有待提升。硫酸铁钠（化学通式 $\text{Na}_{2+x}\text{Fe}_{2-y}(\text{SO}_4)_3$ ， $x = 0 - 0.7$ ， $y = 0 - 0.35$ ）是一种应用于钠离子电池的聚阴离子型正极材料，具有原材料地壳储量丰富、成本低、工作电压高、长循环性能好的优势，于 2014 年被报导，由于硫酸根的强诱导效应，该材料在已有正极材料中展现了最高的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电位，从而在一定程度上弥补了能量密度不足的短板，理论能量密度达 540 Wh/kg。有人报导了非化学计量比的硫酸铁钠，扩展了该体系的探索范围。硫酸铁钠的三维骨架结构能在钠离子迁移过程中保持稳定，因此循环性能较好。硫酸铁钠现存的关键问题之一是对空气敏感。由于与空气中的水分和氧气相互作用，硫酸铁钠会出现表面残碱，同时部分亚铁离子被氧化，因而增加制浆和涂布难度，恶化比容量和循环性能。针对该问题，相关技术通过制备氮掺杂石墨烯包覆的硫酸铁钠正极，提升了材料的抗氧化能力，在空气中暴露一个月后检测到的 Fe^{3+} （14%）明显低于未包覆的材料（29%）。还有技术报导了还原氧化石墨烯包覆的硫酸铁钠正极，但并未提供材料对环境的稳定性。然而，已有研究中，大部分需要用到石墨烯类材料，成本较高；且流程

复杂。且已获得的材料大多仍含有三价铁，不利于电化学性能的发挥。

因此，解决目前硫酸铁钠正极材料出现的对空气的湿度和氧化气氛敏感等问题是当务之急。

发明内容

本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种硫酸铁钠正极材料，通过在制备过程中引入亲水疏水平衡值（HLB）适中的两亲分子，使得制备的硫酸铁钠颗粒表面均匀包覆着一层两亲分子，其中两亲分子的亲水端指向硫酸铁钠，且疏水端指向外侧，从而隔离硫酸铁钠颗粒和空气的接触，保护硫酸铁钠。本发明提供的硫酸铁钠正极材料可以长期搁置在空气中，搁置 12 个月后的电化学性能无明显衰退。

本发明的第二个方面提供了一种上述硫酸铁钠正极材料的制备方法。

本发明的第三个方面提供了一种正极材料在钠离子电池制备中的应用。

本发明的第四个方面提供了一种钠离子电池在二次电池领域的应用。

根据本发明的第一方面实施例的一种硫酸铁钠正极材料，所述正极材料包括硫酸铁钠和修饰所述硫酸铁钠的两亲分子，所述两亲分子的亲水端朝向所述硫酸铁钠，所述两亲分子的疏水端背向所述硫酸铁钠；所述两亲分子的 HLB 为 10~16。

根据本发明实施例的一种硫酸铁钠正极材料，至少具有以下有益效果：

本发明的硫酸铁钠正极材料在制备过程中，通过选择亲水疏水平衡值（HLB）适中的两亲分子，使得硫酸铁钠颗粒表面被两亲分子包围。其中两亲分子的亲水端指向硫酸铁钠，疏水端指向外部，从而隔绝硫酸铁钠颗粒与空气的接触，有效提升了硫酸铁钠的在空气中的稳定性，本发明的硫酸铁钠正极材料，能够在空气环境中稳定放置 12 个月，电化学性能无明显衰减。

根据本发明的一些优选地实施例，所述两亲分子的 HLB 为 13~15。

根据本发明的一些实施例，所述两亲分子包括聚氧丙烯（5PO）羊毛醇醚、聚氧乙烯（5EO）失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯（20EO）失水山梨醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯（20EO）失水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯氧丙烯油酸酯、聚氧乙烯羊毛脂衍生物、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯单棕榈酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯（10EO）油醇醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯烷基酚、聚氧乙烯（10EO）乙酰化羊毛脂衍生物、聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯植物油、聚氧乙烯（4EO）失水山梨醇单月桂酸酯、胆固醇醚、羊毛醇醚、聚氧乙烯（20EO）失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯（20EO）油醇醚、聚氧乙烯（20EO）甲基葡萄糖苷倍半油酸酯、聚氧乙烯（16EO）羊毛醇醚、聚氧乙烯（20EO）失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯油基

醚、聚氧乙烯十八醇、聚氧乙烯油醇、聚氧乙烯脂肪醇、聚乙二醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯(20EO)失水山梨醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯十六烷基醇、聚氧乙烯氧丙烯硬脂酸酯和聚氧乙烯单硬脂酸酯中的至少一种。

根据本发明的一些实施例,所述两亲分子还包括混合脂肪酸聚氧乙烯酯和树脂酸聚氧乙烯酯。

根据本发明的一些优选地实施例,所述两亲分子包括聚氧乙烯(10EO)乙酰化羊毛脂衍生物、聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯植物油、聚氧乙烯(4EO)失水山梨醇单月桂酸酯、胆固醇醚、羊毛醇醚、聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯(20EO)失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯(20EO)油醇醚、聚氧乙烯(20EO)甲基葡萄糖苷倍半油酸酯、聚氧乙烯(16EO)羊毛醇醚、聚氧乙烯(20EO)失水山梨醇单油酸酯和聚氧乙烯单硬脂酸酯中的至少一种。

根据本发明的第二方面实施例的一种所述的正极材料的制备方法,包括:

将所述硫酸铁钠的制备原料、所述两亲分子、非极性有机溶剂和极性溶剂混合加热后除杂;

所述混合加热包括依次进行的第一次加热和第二次加热;

所述第一次加热的温度为 50~100℃;所述第一次加热的时间为 1~12h;

所述第二次加热的温度为 120~250℃;所述第二次加热的时间为 1~12h。

根据本发明实施例的一种正极材料的制备方法,至少具有以下有益效果:

1、第一次的低温加热和保温能够促进体系的均匀性,从而为第二次加热的高温包覆提供了有利条件,提升了正极材料的空气稳定性,第二次加热和保温促进了形成硫酸铁钠正极材料。

2、极性溶剂和非极性溶剂的有效组合可以促进两亲分子在硫酸铁钠样品表面形成均匀的亲水端朝向硫酸铁钠,疏水端背向硫酸铁钠的保护层。

根据本发明的一些实施例,所述第一次加热的温度为 70~90℃;所述第一次加热的时间为 1~3h。

根据本发明的一些实施例,所述第二次加热的温度为 170~190℃;所述第二次加热的时间为 3~5h。

根据本发明的一些实施例,所述第一次加热的温度为 80℃;所述第一次加热的时间为 2h。

根据本发明的一些实施例,所述第二次加热的温度为 180℃;所述第二次加热的时间为 4h。

根据本发明的一些实施例,所述除杂的步骤包括降温后经过固液分离、洗涤、干燥后得到目标产物。

根据本发明的一些实施例,一种所述的正极材料的制备方法,包括:

S1: 将所述硫酸铁钠的制备原料、所述两亲分子、非极性有机溶剂和极性溶剂混合后得到混合液;

S2: 将步骤 S1 中的混合液置于聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 加热;

S3: 加热后降温至常温, 经过抽滤 (固液分离)、无水酒精洗涤、自然晾干, 得到目标产物。

本发明提供了的制备方法, 制备步骤简单, 能耗低, 产品均一性良好, 产率高。

根据本发明的一些实施例, 所述极性溶剂包括水、甲酰胺、丙酮、三氟乙酸、乙醇、氯仿、乙醚、乙酸、乙腈、异丙醇、甲醇、二甲基亚砷、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺、吡啶、四甲基乙二胺、三乙胺、正丁醇、二氧六环、四氢呋喃和甲酸甲酯中的至少一种。

根据本发明的一些实施例, 所述非极性溶剂包括苯、四氯化碳、己烷、异辛烷、二氯甲烷、环己烷、石油醚和戊烷中的至少一种。

根据本发明的一些实施例, 所述硫酸铁钠的制备原料包括硫酸钠和硫酸亚铁水合物。

根据本发明的一些实施例, 所述硫酸亚铁水合物包括一水合硫酸亚铁、五水合硫酸亚铁和七水合硫酸亚铁中的至少一种。

根据本发明的一些实施例, 所述极性溶剂、所述非极性溶剂、所述两亲分子、所述硫酸钠和所述硫酸亚铁水合物的比为 $1\sim 20:1\sim 20:10\sim 500:5\sim 6.75:10\sim 13.5$, 其中, 极性溶剂和非极性溶剂以体积升计算, 两亲分子以质量克计算, 硫酸钠和硫酸亚铁水合物以物质的量摩尔计算。

根据本发明的一些优选地实施例, 所述极性溶剂、所述非极性溶剂、所述两亲分子、所述硫酸钠和所述硫酸亚铁水合物的比为 $10\sim 20:10\sim 20:100\sim 500:5\sim 6.75:10\sim 13.5$, 其中, 极性溶剂和非极性溶剂以体积升计算, 两亲分子以质量克计算, 硫酸钠和硫酸亚铁水合物以物质的量摩尔计算。

根据本发明的一些优选地实施例, 所述极性溶剂、所述非极性溶剂、所述两亲分子、所述硫酸钠和所述硫酸亚铁水合物的比为 $10:10:100:6:12$, 其中, 极性溶剂和非极性溶剂以体积升计算, 两亲分子以质量克计算, 硫酸钠和硫酸亚铁水合物以物质的量摩尔计算。

根据本发明的第三方面实施例的一种正极材料在钠离子电池中的应用。

根据本发明的一些实施例, 所述在钠离子电池的制备方法包括:

A1: 将硫酸铁钠正极材料、导电剂、粘结剂以 $8:1:1$ 的质量比混合, 充分研磨后加入适量 N-甲基吡咯烷酮, 形成均匀浆料; 用刮刀将浆料涂覆于铝箔表面, 厚度 $200\ \mu\text{m}$, 真空干燥后裁切成直径 $10\ \text{mm}$ 的圆片, 压实, 留作正极极片备用。

A2: 在惰性气体保护的手套箱中将金属钠压成薄片, 裁剪成 $12\ \text{mm}$ 直径圆片, 留作电池

负极备用。

A3: 将商用玻璃纤维薄膜裁切成直径 16 mm 的圆片, 留作隔膜备用。

A4: 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, 滴加商用电解液 (1.0M NaClO₄ in EC:PC=1:1 Vol%) 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。

根据本发明的一些实施例, 所述导电剂包括: 导电炭黑、科琴黑、super P、导电碳球、导电石墨、碳纳米管、碳纤维和石墨烯中的至少一种。

根据本发明的一些实施例, 所述粘结剂包括: 偏聚氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、SBR 橡胶、聚烯烃中的至少一种。

本发明中制备的硫酸铁钠正极材料装成电池后, 两亲分子的疏水端可以很好的连接正极和电解液中的有机溶剂, 从而增加正极-电解液之间的浸润性, 为钠离子的快速传导提供有效路径。相较于其它方法, 本发明提供的方案流程简单, 能耗低; 所制备的硫酸铁钠正极空气稳定性好, 倍率性能好。

根据本发明的第四方面实施例的一种钠离子电池在二次电池领域的应用。

本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述, 并且, 部分地从说明书中变得显而易见, 或者通过实施本发明而了解。

附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解, 其中:

图 1 是本发明实施例 1 硫酸铁钠正极材料的结构示意图;

图 2 是实施例 1 制备得到的硫酸铁钠正极材料 (新鲜样品)、实施例 1 制备得到的硫酸铁钠正极材料在空气中搁置 12 个月后 (搁置 12 个月后的样品) 以及标准硫酸亚铁的 XRD 图;

图 3 是实施例 1 制备得到的硫酸铁钠正极材料 (新鲜样品)、实施例 1 制备得到的硫酸铁钠正极材料在空气中搁置 12 个月后 (搁置 12 个月后的样品) 的 SEM 图;

图 4 是以实施例 1 的 (新鲜样品) 和 (搁置 12 个月后的样品) 为原料制备得到的电池的循环容量图;

图 5 是以实施例 1 搁置 12 个月后的样品为原料制备得到的电池第 500 圈和第 900 圈的充放电曲线。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例, 所述实施例的示例在附图中示出, 其中自始至终相同或类

似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

实施例 1

本实施例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，具体步骤为：

S1：取蒸馏水 10 升、苯 10 升、聚氧乙烯蓖麻油 100 克、硫酸钠 6 摩尔、七水合硫酸亚铁 12 摩尔，混合后得到混合液；

S2：将混合液置于 40 升聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜，加热到 80℃，保温 2 小时，随后加热到 180℃，保温 4 小时；

S3：降温至常温，经过抽滤（固液分离）、无水酒精洗涤、自然晾干，得到目标产物。

图 2 为实施例 1 所得新鲜样品、在空气中搁置 12 个月后的样品以及标准硫酸亚铁的 XRD 图。从图中看出，实施例 1 所得样品的衍射谱与标准衍射谱匹配很好，且在空气中搁置 12 个月后的样品 XRD 仍然与标准衍射谱匹配良好。

图 3 为实施例 1 所得样品、样品在空气中搁置 12 个月后的 SEM 图。从图中看出，搁置后样品仍然形貌良好，颗粒未发现变形、表面变粗糙、微小颗粒析出等问题；

图 4 是以实施例 1 的（新鲜样品）和（搁置 12 个月后的样品）为原料制备得到的电池的循环容量图。从图中看出，二者均表现了良好的循环稳定性，搁置后样品的长循环性能基本维持原水平；

图 5 是以实施例 1 搁置 12 个月后的样品为原料制备得到的电池第 500 圈和第 900 圈的充放电曲线；从图中看出，搁置后样品的电化学可逆性和稳定性良好。

实施例 2~8 与实施例 1 相比，仅改变了非极性溶剂的种类，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 9~10 与实施例 1 相比，仅改变了非极性溶剂的体积，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 11~18 与实施例 1 相比，仅改变了极性溶剂的种类，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 19~20 与实施例 1 相比，仅改变了极性溶剂的体积，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 21~40 与实施例 1 相比，仅改变了两亲分子种类，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 41~45 与实施例 1 相比，仅改变了两亲分子的质量，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 46~48 与实施例 1 相比，仅改变了硫酸钠物质的量，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 49~50 与实施例 1 相比，仅改变了硫酸亚铁水合物种类，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 51~53 与实施例 1 相比，仅改变了七水合硫酸亚铁物质的量，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 54~55 与实施例 1 相比，仅改变了 T1，具体实验条件如表 1 所示。

实施例 56~57 与实施例 1 相比, 仅改变了 t₁, 具体实验条件如表 1 所示。

实施例 58~59 与实施例 1 相比, 仅改变了 T₂, 具体实验条件如表 1 所示。

实施例 60~61 与实施例 1 相比, 仅改变了 t₂, 具体实验条件如表 1 所示。

实施例 62~65 与实施例 1 相比, 分别采用了混合极性溶剂、混合非极性溶剂、混合两亲分子和混合硫酸亚铁水合物。

实施例 66~67 与实施例 1 相比, 综合改变了 T₁、t₁、T₂、t₂, 具体实验条件如表 1 所示。

表 1 实施例 2~67 的实验条件

实 施 例	极性溶剂种 类/体积 (L)	非 极 性 溶 剂 种 类 / 体 积 (L)	两亲分子种类/质量 (g)	硫 酸 钠 物 质 的 量 (mol)	硫 酸 亚 铁 水 合 物 种 类 / 物 质 的 量 (mol)	T ₁ (°C)	t ₁ (h)	T ₂ (°C)	t ₂ (h)
2	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
3	蒸馏水/10	己烷	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
4	蒸馏水/10	异辛烷	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
5	蒸馏水/10	二氯甲烷	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
6	蒸馏水/10	环己烷	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
7	蒸馏水/10	石油醚	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
8	蒸馏水/10	戊烷	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
9	蒸馏水/10	苯/1	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
10	蒸馏水/10	苯/20	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
11	氯仿/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
12	丙酮/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
13	乙醇/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
14	乙酸/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
15	乙腈/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
16	四 氢 呋 喃 /10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
17	DMSO/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
18	甲酰胺/10	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
19	蒸馏水/1	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
20	蒸馏水/20	苯/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
21	蒸馏水/10	四氯化碳/10	羊毛醇醚/100	6	七水/12	80	2	180	4
22	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯失水山梨醇单月 桂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
23	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯 (20EO) 油醇醚 /100	6	七水/12	80	2	180	4
24	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯单硬脂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4

25	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯单月桂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
26	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯月桂醚/100	6	七水/12	80	2	180	4
27	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯植物油/100	6	七水/12	80	2	180	4
28	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯烷基芳基醚/100	6	七水/12	80	2	180	4
29	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯(20EO)失水山梨醇单油酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
30	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧丙烯(5PO)羊毛醇醚/100	6	七水/12	80	2	180	4
31	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯(5EO)失水山梨醇单油酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
32	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯十六烷基醚/100	6	七水/12	80	2	180	4
33	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯(20EO)失水山梨醇三硬脂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
34	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯烷基酚/100	6	七水/12	80	2	180	4
35	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯单棕榈酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
36	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯单油酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
37	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚乙二醇单棕榈酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
38	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯十八醇/100	6	七水/12	80	2	180	4
39	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯单硬脂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
40	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯氧丙烯硬脂酸酯/100	6	七水/12	80	2	180	4
41	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/10	6	七水/12	80	2	180	4
42	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/200	6	七水/12	80	2	180	4
43	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/300	6	七水/12	80	2	180	4
44	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/400	6	七水/12	80	2	180	4
45	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/500	6	七水/12	80	2	180	4
46	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	5	七水/12	80	2	180	4
47	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	5.5	七水/12	80	2	180	4
48	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6.75	七水/12	80	2	180	4
49	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	一水/12	80	2	180	4
50	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	五水/12	80	2	180	4
51	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/10	80	2	180	4
52	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/11	80	2	180	4
53	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/13.5	80	2	180	4
54	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	50	2	180	4
55	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	100	2	180	4
56	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	1	180	4
57	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	12	180	4
58	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	120	4
59	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	220	4
60	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	1
61	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	12

62	蒸馏水/5+乙醇/5	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
63	蒸馏水/10	四氯化碳/5+苯/5	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	80	2	180	4
64	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/50+聚氧乙烯单月桂酸酯/50	6	七水/12	80	2	180	4
65	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水合/6+五水合/6	80	2	180	4
66	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	60	4	250	6
67	蒸馏水/10	四氯化碳/10	聚氧乙烯蓖麻油/100	6	七水/12	90	1	150	10

对比例 1

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于不包括实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油，其他条件和实施例 1 相同。

对比例 2

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于不包括实施例 1 中的蒸馏水，其他条件和实施例 1 相同。

对比例 3

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于不包括实施例 1 中的苯，其他条件和实施例 1 相同。

对比例 4

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于不进行 80℃ 的 2 小时保温操作，直接升温到 180℃，其他条件和实施例 1 相同。

对比例 5

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于只进行 80℃ 的 2 小时保温操作，不再升温到 180℃，其他条件和实施例 1 相同。

对比例 6

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于，引入两亲分子的 HLB 小于 10 的四乙二醇油酸（HLB 值为 7.7），其他条件和实施例 1 相同。

对比例 7

本对比例公开了一种硫酸铁钠正极材料及其制备方法，本对比例和实施例 1 的区别在于，

引入两亲分子的 HLB 大于 16 的油酸钾（HLB 值为 20），其他条件和实施例 1 相同。

测试例 1

测试例 1 为以对比例 1~7 和实施例 1~67 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池，制备方法包含以下步骤：

A1：制备正极：分别将实施例 1~67、对比例 1~7 的正极活性材料、导电碳（SuperP）、粘结剂（聚偏氟乙烯）以 7.5:1.5:1 的质量比混合，充分研磨后加入适量氮甲基吡咯烷酮，形成均匀浆料；用刮刀将浆料涂覆于铝箔表面，厚度 2 μm，真空干燥后裁切成直径 10 mm 的圆片，压实，留作正极极片备用。

A2：制备负极：在惰性气体保护的手套箱中将金属钠压成薄片，裁剪成 12 mm 直径圆片，留作电池负极备用。

A3：制备隔膜：将商用玻璃纤维薄膜裁切成直径 16 mm 的圆片，留作隔膜备用。

A4：组装电池：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，滴加商用电解液（1.0M NaClO₄ in EC:PC=1:1 Vol%）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。

性能测试：对对比例 1~7 和实施例 1~67 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池进行测试。其中恒流充放电测试采用深圳市新威电子股份有限公司的 BTSDA 测试系统，环境为恒温恒湿房（25℃，35%），测试电压范围为 2.0~4.5V。前十圈倍率采用 0.1C，第十一圈开始倍率改为 1C（1 C = 120 mAh/g）。测试结果如表 2 所示；其中，中值电压指第 100 圈的中值电压，容量保持率指第 1000 圈相对第 11 圈的容量保持率，测试结果如表 2 所示。

表2：钠离子电池的电化学测试结果

实施例	新鲜样品			搁置12个月后的样品		
	首圈比容量 (mAh g ⁻¹)	中值电压 (V)	容量保持率 (%)	首圈比容量 (mAh g ⁻¹)	中值电压 (V)	容量保持率 (%)
1	105.8	3.5	87.6	105.5	3.5	87.5
2	102.2	3.5	87.4	102.0	3.5	87.0
3	103.3	3.5	87.2	100.8	3.5	87.0
4	104.2	3.5	87.3	103.5	3.5	87.1
5	104.5	3.5	87.4	104.1	3.5	87.2
6	103.6	3.5	87.2	103.5	3.5	87.0
7	103.2	3.5	87.0	102.7	3.5	86.4
8	104.1	3.5	87.3	103.0	3.5	86.5
9	98.2	3.4	87.1	80.1	3.4	80.0
10	103.2	3.4	87.4	100.7	3.4	85.8

11	104.1	3.5	86.9	103.6	3.5	85.4
12	102.5	3.5	86.9	102.5	3.5	86.8
13	101.5	3.4	86.4	100.7	3.4	85.9
14	103.2	3.5	85.9	101.9	3.5	84.9
15	103.2	3.4	85.1	103.0	3.4	84.0
16	104.1	3.4	85.4	103.5	3.4	85.0
17	102.5	3.4	85.7	100.2	3.4	85.4
18	101.4	3.5	86.0	101.2	3.5	85.4
19	80.2	3.4	85.1	78.2	3.3	80.1
20	103.8	3.5	86.4	101.9	3.5	85.3
21	105.0	3.4	86.1	104.1	3.4	85.1
22	104.3	3.4	86.2	103.2	3.4	84.3
23	102.9	3.4	85.4	100.8	3.4	84.1
24	102.2	3.4	85.3	100.4	3.4	82.7
25	104.5	3.5	85.7	101.8	3.4	84.1
26	102.9	3.4	85.9	100.6	3.4	82.5
27	103.4	3.4	85.5	101.3	3.4	83.6
28	104.1	3.4	85.1	102.7	3.4	82.9
29	102.8	3.4	85.6	100.5	3.4	83.4
30	103.4	3.4	84.1	100.9	3.3	80.1
31	101.0	3.4	84.5	98.1	3.3	81.0
32	98.5	3.4	84.2	94.2	3.3	80.8
33	102.5	3.3	84.1	96.7	3.2	80.4
34	101.9	3.4	84.6	94.9	3.3	81.4
35	100.4	3.4	84.7	98.5	3.3	80.1
36	102.7	3.4	84.5	99.4	3.2	80.5
37	101.6	3.3	84.4	96.7	3.3	81.4
38	103.1	3.4	84.1	99.5	3.2	81.2
39	102.4	3.4	84.2	97.1	3.3	81.4
40	101.8	3.4	84.0	95.6	3.3	81.7
41	100.4	3.5	85.1	90.1	3.2	70.6
42	102.1	3.5	85.4	95.5	3.2	80.9
43	101.8	3.4	85.0	100.9	3.1	84.9
44	103.4	3.4	84.5	102.7	3.1	84.2
45	102.1	3.4	84.0	111.4	3.1	83.7
46	102.1	3.5	85.1	100.1	3.5	84.2
47	103.4	3.5	85.4	102.4	3.5	84.2
48	103.7	3.5	85.2	101.7	3.5	84.3
49	105.1	3.5	87.4	105.0	3.5	87.2
50	104.7	3.5	87.2	104.5	3.5	86.8
51	103.8	3.5	86.6	103.0	3.5	85.4
52	104.5	3.5	86.7	103.8	3.5	86.4
53	104.1	3.5	86.4	103.1	3.5	85.7

54	104.2	3.5	85.2	100.6	3.5	80.5
55	103.8	3.5	85.3	101.9	3.5	81.3
56	103.9	3.5	83.4	100.0	3.5	79.5
57	104.5	3.5	84.1	104.2	3.5	84.0
58	100.9	3.4	80.4	95.1	3.3	75.1
59	103.6	3.5	83.1	103.1	3.5	82.4
60	103.1	3.5	83.1	88.4	3.4	79.8
61	104.2	3.5	84.0	104.0	3.5	83.7
62	104.6	3.5	86.0	104.2	3.5	86.0
63	104.1	3.5	86.0	103.7	3.5	84.4
64	103.6	3.5	86.2	100.7	3.5	84.1
65	105.0	3.5	86.1	104.7	3.5	85.9
66	105.1	3.5	85.8	103.6	3.5	83.6
67	100.4	3.5	81.2	86.8	3.2	71.4
对比例1	102.1	3.5	84.5	75.3	3.0	59.1
对比例2	101.4	3.5	83.6	71.2	3.1	65.1
对比例3	103.7	3.5	82.7	72.4	3.1	64.7
对比例4	103.5	3.5	84.1	80.9	3.0	70.4
对比例5	45.0	3.0	80.0	25.4	2.8	78.0
对比例6	105.4	3.5	87.1	76.8	3.2	61.7
对比例7	105.2	3.5	86.9	75.1	3.2	61.5

由表 2 可知：

实施例 2~67 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池制备得到的相比，得出不同制备条件对产物性能的影响规律总结如下：

由实施例 2~8 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，非极性溶剂的种类对电池的电化学性能和空气稳定性影响不大；

由实施例 9,10 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，所用非极性溶剂的体积占比过小时，正极材料和搁置 12 个月后的正极材料的比容量均有所降低，且搁置后比容量降低的更严重，说明非极性溶剂的体积太小不利于正极材料的生成，同时不利于正极材料在空气中保持稳定；当非极性溶剂的体积占比达到一定值后，对正极材料的电化学性能及空气稳定性的影响不大。

由实施例 11~18 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，极性溶剂的种类对产物的电化学性能和空气稳定性影响不大。

由实施例 19,20 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，所用极性溶剂的体积占比太小时，正极材料和搁置 12 个月后的正极材料的比容量均有所降低，且搁置后比容量降低的更严重，说明极性溶剂的体积太小不利于正极材料的空气稳定性；体积占比达到一

定值后，对电化学性能及空气稳定性的影响不大。

由实施例 21~40 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，HLB 值不同的两亲分子对正极材料的电化学性能影响不大，但是对正极材料的空气稳定性影响较为显著。当采用 HLB 值在 13-15 之间的两亲分子（对应实施例 21~29）时，搁置 12 小时后正极材料的首圈比容量、中值电压和容量保持率均更高，说明样品的空气稳定性更优。

由实施例 41~45 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，两亲分子的用量影响产物的空气稳定性。两亲分子的用量太少时（实施例 41,42），搁置 12 个月后的正极材料的电化学性能变差，说明正极材料的空气稳定性不足；两亲分子的量足够时（实施例 1、43~45），样品的空气稳定性良好；优选每摩尔硫酸钠使用 100/6 克的两亲分子。

由实施例 46~53 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，硫酸钠物质的量、硫酸亚铁水合物、硫酸亚铁水合物物质的量对产物电化学性能及空气稳定性的影响不大。

由实施例 54~57 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，第一阶段加热温度和保温时间不足时，样品的电化学性能和空气稳定性欠佳；优选第一阶段加热温度为 80℃ 和保温时间 2 小时。

由实施例 58~61 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，第二阶段加热温度和保温时间不足时，样品的电化学性能和空气稳定性欠佳；优选第二阶段加热温度为 180℃ 和保温时间 4 小时。

由实施例 62~65 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，加入混合极性溶剂、混合非极性溶剂、混合两亲分子和混合硫酸亚铁水合物对产物的电化学性能和空气稳定性的影响不大。

由实施例 66~67 与实施例 1 的硫酸铁钠正极材料制备得到钠离子电池可知，第一加热阶段的时间不能太短，第二阶段的加热温度不能太低，否则样品的电化学性能和空气稳定性将欠佳。

实施例 2~67 与对比例 1~7 相比，得出以下结论：

实施例 2~67 与对比例 1 的对比结果表明，当不采用两亲分子时，初始样品的电化学性能相当，但搁置 12 个月后的样品电化学性能显著衰退，说明两亲分子对样品的空气稳定性起到良好的保护作用。

实施例 2~67 与对比例 2~3 的对比结果表明，当不添加极性溶剂或者非极性溶剂时，初始电池的电化学性能相当，但搁置 12 个月后的样品电化学性能显著衰退，对比例 2~3 容量保持率略优于对比例 1；推测可能原因是极性溶剂和非极性溶剂的有效组合可以促进两亲分子在硫酸铁钠样品表面形成两亲分子的亲水端朝向所述硫酸铁钠，两亲分子的疏水端背向硫酸铁钠的

均匀保护层。

实施例 2~67 与对比例 4 的对比结果表明，第一阶段的低温加热和保温能够提高样品的空气稳定性；推测可能原因是第一阶段的低温加热和保温能够促进体系的均匀性，从而为高温包覆提供有利条件。

实施例 2~67 与对比例 5 的对比结果表明，第二阶段的高温加热和保温对初始样品的电化学性能影响极大。原因在于第二阶段是生成硫酸铁钠样品的阶段，对比例 5 使用的正极材料没有经过高温加热和保温，因此未能形成硫酸铁钠正极，测试所得的比容量大部分来自于物理吸附。

实施例 2~67 与对比例 6,7 的对比结果表明，当采用的两亲分子的 HLB 值在 10~16 以外时，初始样品的电化学性能相当，但搁置 12 个月后的样品电化学性能显著衰退，说明两亲分子的 HLB 值对保护效果具有一定影响；推测可能原因是 HLB 值太高或太低的两亲分子，难以在硫酸铁钠正极形成有效的保护层。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明，但本发明不限于上述实施例，在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

权利要求书

- 1.一种硫酸铁钠正极材料，其特征在于，所述正极材料包括硫酸铁钠和修饰所述硫酸铁钠的两亲分子，所述两亲分子的亲水端朝向所述硫酸铁钠，所述两亲分子的疏水端背向所述硫酸铁钠；所述两亲分子的 HLB 为 10~16。
- 2.根据权利要求 1 所述的硫酸铁钠正极材料，其特征在于，所述两亲分子包括聚氧丙烯羊毛醇醚、聚氧乙烯水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯氧丙烯油酸酯、聚氧乙烯羊毛脂衍生物、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯单棕榈酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯油醇醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯烷基酚、聚氧乙烯乙酰化羊毛脂衍生物、聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯植物油、胆固醇醚、羊毛醇醚、聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯油醇醚、聚氧乙烯甲基葡萄糖苷倍半油酸酯、聚氧乙烯羊毛醇醚、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯十八醇、聚氧乙烯油醇、聚氧乙烯脂肪醇、聚乙二醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯十六烷基醇、聚氧乙烯氧丙烯硬脂酸酯和聚氧乙烯单硬脂酸酯中的至少一种。
- 3.一种如权利要求 1 或 2 所述的硫酸铁钠正极材料的制备方法，其特征在于，包括：
将所述硫酸铁钠的制备原料、所述两亲分子、非极性溶剂和极性溶剂混合加热后除杂；
所述混合加热包括依次进行的第一次加热和第二次加热；
所述第一次加热的温度为 50~100℃；所述第一次加热的时间为 1~12h；
所述第二次加热的温度为 120~250℃；所述第二次加热的时间为 1~12h。
- 4.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述第一次加热的温度为 70~90℃；所述第一次加热的时间为 1~3h；优选地，所述第二次加热的温度为 170~190℃；所述第二次加热的时间为 3~5h。
- 5.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述非极性溶剂包括苯、四氯化碳、己烷、异辛烷、二氯甲烷、环己烷、石油醚和戊烷中的至少一种。
- 6.根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述极性溶剂包括水、甲酰胺、丙酮、三氟乙酸、乙醇、氯仿、乙醚、乙酸、乙腈、异丙醇、甲醇、二甲基亚砜、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰胺、吡啶、四甲基乙二胺、三乙胺、正丁醇、二氧六环、四氢呋喃和甲酸甲酯。

中的至少一种。

7.根据权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述硫酸铁钠的制备原料包括硫酸钠和硫酸亚铁水合物。

8.根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述极性溶剂、所述非极性溶剂、所述两亲分子、所述硫酸钠和所述硫酸亚铁水合物的比为1~20:1~20:10~500:5~6.75:10~13.5，其中，极性溶剂和非极性溶剂以体积升计算，两亲分子以质量克计算，硫酸钠和硫酸亚铁水合物以物质的量摩尔计算。

9.一种如权利要求1或2述的正极材料在钠离子电池制备中的应用。

10.一种如权利要求9所述的钠离子电池在二次电池领域的应用。

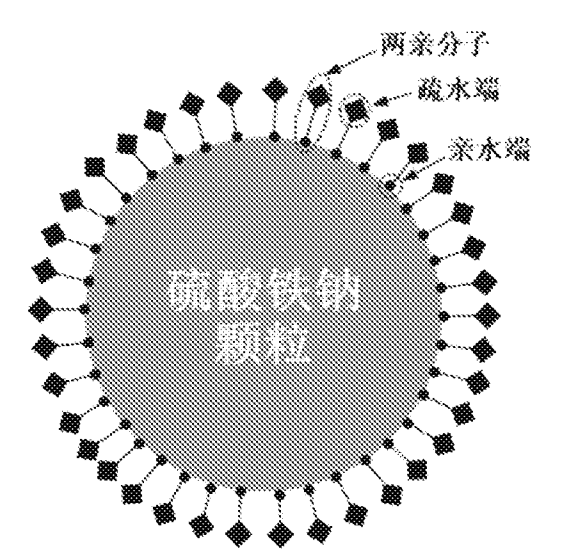


图 1

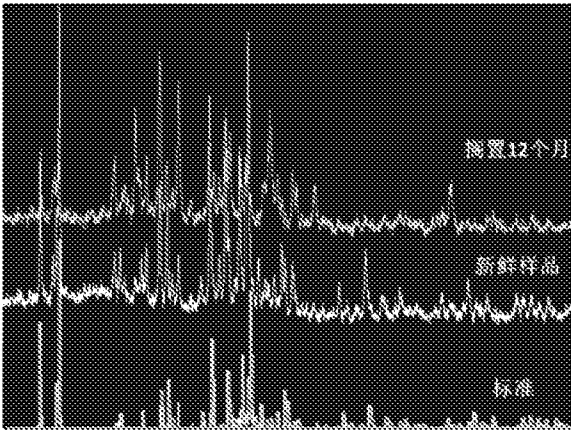


图 2

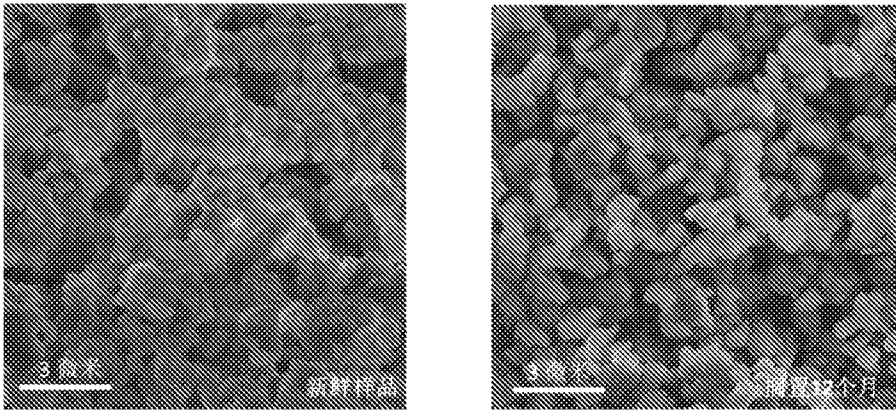


图 3

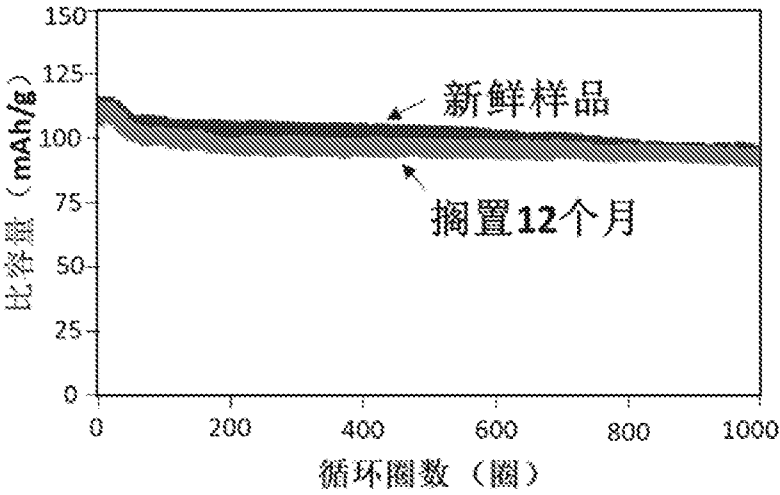


图 4

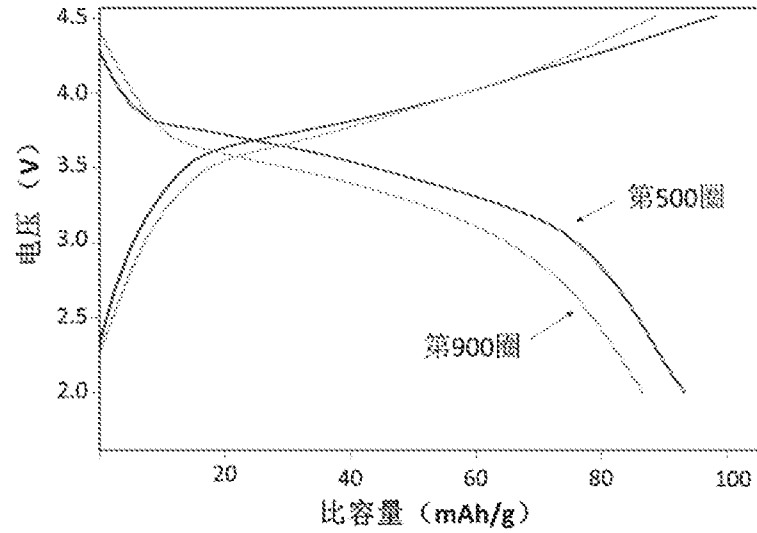


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/142447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/04(2006.01)i; H01M10/054(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)

IPC: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)

CNTXT, ENTXTC, VEN, WPABSC, CNKI, ISI Web of Science: 包覆, 包裹, 表面活性剂, 残碱, 传输, 电池, 电极, 隔绝, 核, 极性, 聚阴离子材料, 空气, 空气稳定, 两亲, 硫酸, 硫酸铁钠, 钠, 钠离子电池, 平衡值, 亲水, 疏水, 正极, 阴极, HLB, NFSO, "Na₂Fe₂(SO₄)₃", battery, ferric, hydrophilic, amphiphilic, hydrophobic, equilibrium value, coat, layer**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116344824 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 June 2023 (2023-06-27) claims 1-10	1-10
Y	CN 115832304 A (YANGTZE DELTA REGION INSTITUTE (HUZHOU), UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA et al.) 21 March 2023 (2023-03-21) description, paragraphs 7-18	1-10
Y	US 3624459 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 30 November 1971 (1971-11-30) abstract	1-10
Y	CN 115954447 A (YANGTZE DELTA REGION INSTITUTE (HUZHOU), UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA et al.) 11 April 2023 (2023-04-11) description, paragraphs 8-28	1-10
Y	US 2015340696 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 26 November 2015 (2015-11-26) description, paragraphs 28-67	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

"D" document cited by the applicant in the international application

"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

15 March 2024

Date of mailing of the international search report

22 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/142447

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115050934 A (SICHUAN UNIVERSITY) 13 September 2022 (2022-09-13) description, paragraphs 5-15	1-10
Y	JP 2023021654 A (TOSHIBA CORP.) 14 February 2023 (2023-02-14) description, paragraphs 25-30	1-10
A	US 2022393157 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD. et al.) 08 December 2022 (2022-12-08) entire description	1-10
A	WO 2019051662 A1 (LIAONING HONGCHENG POWER SUPPLY CO., LTD.) 21 March 2019 (2019-03-21) entire description	1-10
A	CN 110224136 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 10 September 2019 (2019-09-10) entire description	1-10
A	US 2021202946 A1 (SOOCHOW UNIVERSITY) 01 July 2021 (2021-07-01) entire description	1-10
A	闫琦等 (YAN, Qi et al.). "聚阴离子型二次离子电池正极材料研究进展 (Recent Development of Polyanionic Cathodes for Second Ion Batteries)" <i>储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology)</i> , Vol. 10, No. 3, 31 May 2021 (2021-05-31), 872-886 2. sulfate series	1-10
A	SONG, Tianyi et al. "A Low-Cost and Environmentally Friendly Mixed Polyanionic Cathode for Sodium-Ion Storage" <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , Vol. vol. 59, 14 November 2019 (2019-11-14), 740-745 entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/142447

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116344824	A	27 June 2023	CN	116344824	B	02 February 2024
CN	115832304	A	21 March 2023	None			
US	3624459	A	30 November 1971	GB	1314699	A	26 April 1973
				NL	7017648	A	07 June 1971
CN	115954447	A	11 April 2023	None			
US	2015340696	A1	26 November 2015	EP	2927996	A1	07 October 2015
				EP	2927996	A4	01 June 2016
				EP	2927996	B1	24 October 2018
				WO	2014109523	A1	17 July 2014
				JP	2016506055	A	25 February 2016
				KR	20140090109	A	16 July 2014
				KR	101584881	B1	14 January 2016
				US	9985291	B2	29 May 2018
CN	115050934	A	13 September 2022	CN	115050934	B	30 January 2024
JP	2023021654	A	14 February 2023	None			
US	2022393157	A1	08 December 2022	KR	20220020118	A	18 February 2022
				WO	2022035120	A1	17 February 2022
				EP	4044284	A1	17 August 2022
				JP	2023501560	A	18 January 2023
				JP	7386995	B2	27 November 2023
WO	2019051662	A1	21 March 2019	CN	110326136	A	11 October 2019
				CN	110326136	B	08 July 2022
CN	110224136	A	10 September 2019	None			
US	2021202946	A1	01 July 2021	WO	2021114401	A1	17 June 2021

A. 主题的分类

H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/04(2006.01)i; H01M10/054(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)

IPC: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))

CNTEXT,ENTXTC,VEN,WPABSC,CNKI,ISI Web of Science:包覆,包裹,表面活性剂,残碱,传输,电池,电极,隔绝,核,极性,聚阴离子材料,空气,空气稳定,两亲,硫酸,硫酸铁钠,钠,钠离子电池,平衡值,亲水,疏水,正极,阴极,HLB,NFSO,"Na2Fe2(SO4)3",battery,ferric, hydrophilic,amphiphilic,hydrophobic,equilibrium value,coat,layer

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
PX	CN 116344824 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年6月27日 (2023 - 06 - 27) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 115832304 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 说明书第7-18段	1-10
Y	US 3624459 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1971年11月30日 (1971 - 11 - 30) 说明书摘要	1-10
Y	CN 115954447 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年4月11日 (2023 - 04 - 11) 说明书第8-28段	1-10
Y	US 2015340696 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 2015年11月26日 (2015 - 11 - 26) 说明书第28-67段	1-10
Y	CN 115050934 A (四川大学) 2022年9月13日 (2022 - 09 - 13) 说明书5-15段	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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年3月15日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

严艳

电话号码 (+86) 010-53962257

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
Y	JP 2023021654 A (TOSHIBA CORP.) 2023年2月14日 (2023 - 02 - 14) 说明书第25-30段	1-10
A	US 2022393157 A1 (LG ENERGY SOLUTION LTD.等) 2022年12月8日 (2022 - 12 - 08) 说明书全文	1-10
A	WO 2019051662 A1 (LIAONING HONGCHENG POWER SUPPLY CO., LTD.) 2019年 3月21日 (2019 - 03 - 21) 说明书全文	1-10
A	CN 110224136 A (广东工业大学) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 说明书全文	1-10
A	US 2021202946 A1 (UNIV. SOOCHOW) 2021年7月1日 (2021 - 07 - 01) 说明书全文	1-10
A	闫琦等. "聚阴离子型二次离子电池正极材料研究进展" 《储能科学与技术》, 第10卷, 第3期, 2021年5月31日 (2021 - 05 - 31), 872-886 2硫酸盐系列	1-10
A	SONG Tisnyi等. "A Low-Cost and Environmentally Friendly Mixed Polyanionic Cathode for Sodium-Ion Storage" 《Angew. Chem. Int. Ed.》, 第59卷, 2019年11月14日 (2019 - 11 - 14), 740-745 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/142447

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	116344824	A	2023年6月27日	CN 116344824 B	2024年2月2日
CN	115832304	A	2023年3月21日	无	
US	3624459	A	1971年11月30日	GB 1314699 A	1973年4月26日
				NL 7017648 A	1971年6月7日
CN	115954447	A	2023年4月11日	无	
US	2015340696	A1	2015年11月26日	EP 2927996 A1	2015年10月7日
				EP 2927996 A4	2016年6月1日
				EP 2927996 B1	2018年10月24日
				WO 2014109523 A1	2014年7月17日
				JP 2016506055 A	2016年2月25日
				KR 20140090109 A	2014年7月16日
				KR 101584881 B1	2016年1月14日
				US 9985291 B2	2018年5月29日
CN	115050934	A	2022年9月13日	CN 115050934 B	2024年1月30日
JP	2023021654	A	2023年2月14日	无	
US	2022393157	A1	2022年12月8日	KR 20220020118 A	2022年2月18日
				WO 2022035120 A1	2022年2月17日
				EP 4044284 A1	2022年8月17日
				JP 2023501560 A	2023年1月18日
				JP 7386995 B2	2023年11月27日
WO	2019051662	A1	2019年3月21日	CN 110326136 A	2019年10月11日
				CN 110326136 B	2022年7月8日
CN	110224136	A	2019年9月10日	无	
US	2021202946	A1	2021年7月1日	WO 2021114401 A1	2021年6月17日