(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 5 月 2 日 (02.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/087375 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/142735

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 28 日 (28.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211323844.0 2022年10月27日 (27.10.2022) CN

(71) 申请人: 厦门海辰储能科技股份有限公司 (**XIAMEN HITHIUM ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国福建省厦门市火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361006 (CN)。

(72) 发明人:刘枭枭(**LIU, Xiaoxiao**); 中国福建省厦门市火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361006 (CN)。 文佳琪(**WEN, Jiaqi**); 中国福建省厦门市火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361006 (CN)。 林颖鑫(**LIN, Yingxin**); 中国福建省厦门市火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361006 (CN)。

(74) 代理人:北京志霖恒远知识产权代理有限公司(**BEIJING ZHILIN HENGYUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心C座2001-2007室, Beijing 100013 (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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE PLATE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 正极极片及其制备方法

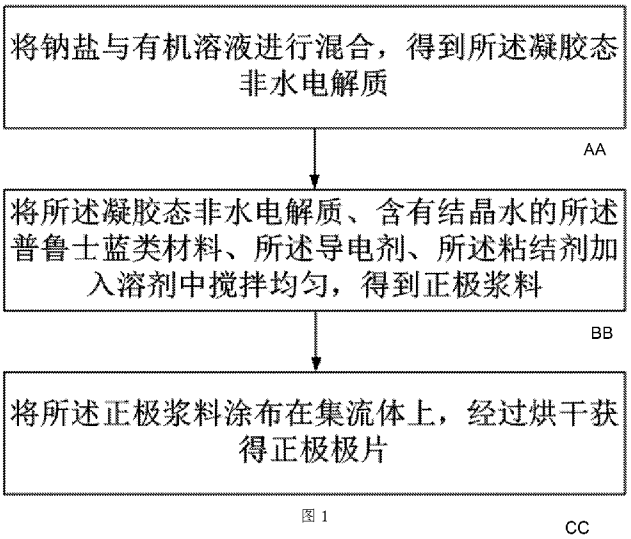


图 1

AA Mix a sodium salt with an organic solution to obtain a gel-state non-aqueous electrolyte
BB Add the gel-state non-aqueous electrolyte, the Prussian blue material containing crystal water, the conductive agent and the adhesive to a solvent, and uniformly stir same to obtain a positive electrode slurry
CC Coat the positive electrode slurry on a current collector, and dry same to obtain a positive electrode plate

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a positive electrode plate and a preparation method therefor. The positive electrode plate comprises: a current collector and a positive electrode material layer. The positive electrode material layer is coated on the current collector; the positive electrode material layer comprises: a Prussian blue material containing crystal water, a conductive agent, an adhesive and a gel-state non-aqueous electrolyte; and the characteristics of the positive electrode material layer satisfy $0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$, wherein M1 is the thermogravimetry loss rate of the Prussian blue material containing crystal water at 200-400 °C; M2 is the mass proportion of the conductive agent in the positive electrode material layer; M3 is the mass proportion of the adhesive in the positive electrode material layer; M4 is the mass proportion of the gel-state non-aqueous electrolyte in the positive electrode material layer; R1 is the resistivity of the positive electrode plate; and R2 is the resistivity of the current collector. Hence, the Prussian blue material has good crystal structure stability, such that the positive electrode plate has good safety and electrochemical

WO 2024/087375 A1

[见续页]

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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))。

performance, and the cycling stability of a battery is further improved.

(57) 摘要: 本发明公开了一种正极极片及其制备方法，所述正极极片包括：集流体和正极材料层。正极材料层涂覆于集流体上，正极材料层包括：含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂和凝胶态非水电解质，正极材料层的特性满足0.1≤R2*(M1+M4）/（（M2+M3）*R1）≤9，其中，M1为含有结晶水的普鲁士蓝类材料在200℃～400℃的热重损失率；M2为导电剂在正极材料层中的质量占比；M3为粘接剂在正极材料层中的质量占比；M4为凝胶态非水电解质在正极材料层中的质量占比；R1为正极极片的电阻率，R2为集流体的电阻率。由此，普鲁士蓝类材料会具有良好的晶体结构稳定性，使正极极片具有良好的安全性以及电化学性能，进而增加电池的循环稳定性。

正极极片及其制备方法

相关申请的交叉引用

本发明要求于 2022 年 10 月 27 日向中国国家知识产权局提交的申请号为202211323844.0、发明名称为“正极极片及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及二次电池技术领域，具体涉及一种正极极片及其制备方法。

背景技术

随着电池技术的不断发展，具有更高能量密度的锂离子电池逐渐取代了传统的铅酸电池，锂离子电池虽然有着能量密度高，荷电保持能力强等优点，但是锂离子原料储量有限，锂离子电池成本高等问题，无法满足长远的大规模储电需求。与锂离子电池相比，钠离子电池具有储量丰富，安全性能好，成本低等优势，在钠离子电池制造中，一般在正极极片中加入普鲁士蓝类材料，以增加钠离子电池的能量密度，但普鲁士蓝类材料作为正极在液态电解质中放电时，其晶体结构中的结晶水会伴随钠离子的嵌入脱出发生置换反应，电解液会与置换出的水分子发生化学反应，降低电池安全性及循环稳定性。

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，本发明提出一种正极极片，所述正极极片在进行放电时晶体结构稳定，可避免结晶水释放至电解液中，增加电池的安全性以及循环稳定性。

本发明还旨在提出一种正极极片的制备方法，所述制备方法用于制备上述正极极片。

根据本发明实施例的正极极片，所述正极极片包括：集流体和正极材料层。所述正极材料层涂覆于所述集流体上，所述正极材料层包括：含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂和凝胶态非水电解质，所述正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$，其中，所述 M1 为含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；M2 为所述导电剂在所述正极材料层中的质量占比；M3 为所述粘

接剂在所述正极材料层中的质量占比；M4 为所述凝胶态非水电解质在所述正极材料层中的质量占比；R1 为所述正极极片的电阻率，单位为Ω·m，R2 为所述集流体的电阻率，单位为Ω·m。

根据本发明实施例的正极极片，在正极极片进行生产时，首先需要将普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂以及凝胶态非水电解质进行混合，得到正极浆料，再将正极浆料涂覆在集流体上，并进行烘干，从而得到正极极片，其中凝胶态非水电解质无流动性。当普鲁士蓝类材料的热重损失率、导电剂的含量、粘接剂的含量、凝胶态非水电解质的含量、正极极片的电阻率以及集流体的电阻率满足上述公式时，普鲁士蓝类材料会具有良好的晶体结构稳定性，不会因为结晶水含量过高导致副反应发生，也不会因为结晶水含量过低导致晶体结构被破坏，无流动性的凝胶态非水电解质也会对普鲁士蓝类材料的副反应产生抑制作用，从而使正极极片具有良好的安全性以及电化学性能，进而增加电池的循环稳定性。

在一些实施例中，所述普鲁士蓝类材料为 Li^+、Na^+、K^+中的一种或几种。选用含有以上碱金属离子的普鲁士蓝类材料，可使正极极片具有良好的电化学性能。

在一些实施例中，所述导电剂为导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、碳纳米纤维中的一种或几种。上述导电剂的阻抗较低，可使正极极片的具有良好的导电性，进而提高电化学性能。

在一些实施例中，所述粘接剂为聚偏二氟乙烯、丁苯橡胶、丁晴橡胶、聚酰亚胺、羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚四氟乙烯中的一种或几种。通过将上述粘接剂加入正极材料层中，可使正极材料层在集流体上具有良好的粘结力，进而提高正极极片的稳定性。

在一些实施例中，所述凝胶态非水电解质的动态粘度为 10^4Pa·s~10^{10}Pa·s。凝胶态非水电解质由多种材料配置，在配置完成后，凝胶态非水电解质无流动性，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

进一步地，所述凝胶态非水电解质包括电解质溶质以及与所述电解质溶质混合的有机溶剂，所述电解质溶质包括钠盐以及与所述钠盐混合的有机溶质，所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。将钠盐与有机溶液按照上述比例进行配置，可使凝胶态非水电解质无流动性，进而防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

进一步可选地，所述有机溶质为聚氧化乙烯（PEO）、三乙二醇二乙烯基醚（TEGDVE）、

和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)中的一种或几种，所述有机溶剂为乙腈（CH3CN）、二甲基甲酰胺（DMF）、苯甲醚（C7H8O）中的一种。

在一些实施例中，所述电解质溶质、含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料、所述导电剂、所述粘接剂的质量比为（4~6）:（90~95）:1:1。将上述材料进行混合后可得到正极浆料，按照上述比例对正极浆料进行配置，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

在一些实施例中，M1=0.5%~15%、M2=0.1%~5%、M3=0.1%~5%、M4=0.5%~15%、R1=1~10Ω·m、R2=0.03~0.1Ω·m。通过控制各个材料在正极材料层中的质量占比以及正极极片和集流体的电阻率，可使正极极片在制作完成后具有良好的电化学性能，提高安全性以及循环稳定性。

根据本发明另一方面实施例的正极极片的制备方法，所述制备方法用于制备上述实施例中任一项所述的正极极片，包括：按照预设配比制备正极浆料，其中所述正极浆料包括凝胶态非水电解质、含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂和粘接剂；将所述正极浆料涂布在集流体上，形成正极材料层；将所述集流体与正极材料层烘干，形成正极极片，其中，所述正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$；所述 M1 为含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；M2 为所述导电剂在所述正极材料层中的质量占比；M3 为所述粘接剂在所述正极材料层中的质量占比；M4 为所述凝胶态非水电解质在所述正极材料层中的质量占比；R1 为所述正极极片的电阻率，R2 为所述集流体的电阻率。由此，按照上述方法制作的正极极片具有良好的导电性以及粘结力，可提高循环稳定性。

在一些实施例中，所述制备方法还包括按照预设配比制备所述凝胶态非水电解质，具体包括：将钠盐、有机溶质和有机溶剂混合均匀，其中所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。。由此，按照上述方法制作的凝胶态非水电解质无流动性，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

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 是本发明实施例的正极极片制备方法的流程图。

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。

根据本发明第一方面的正极极片。

正极极片包括：集流体和正极材料层。正极材料层涂覆于集流体上，正极材料层包括：含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂和凝胶态非水电解质，正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$，其中，M1 为含有结晶水的普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；M2 为导电剂在正极材料层中的质量占比；M3 为粘接剂在正极材料层中的质量占比；M4 为凝胶态非水电解质在正极材料层中的质量占比；R1 为正极极片的电阻率，单位为Ω •m，R2 为集流体的电阻率，单位为Ω •m。

根据本发明第一方面的正极极片，在正极极片进行生产时，首先需要将普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂以及凝胶态非水电解质进行混合，得到正极浆料，再将正极浆料涂覆在集流体上，并进行烘干，从而得到正极极片，其中凝胶态非水电解质无流动性。

普鲁士蓝类材料中的吸附水在烘干过程中会被除去，因此不影响材料的晶体结构稳定性以及电池的循环稳定性，但普鲁士蓝类材料中的结晶水的含量会对晶体结构稳定性产生一定影响，若结晶水含量过高，会导致电池充放电过程中产生副反应，导致材料失效以及水分子被分解产气。若结晶水含量过低，则材料的晶体结构会产生不可逆的相变，导致材料是去储钠电化学活性，无法作为正极材料使用。

当普鲁士蓝类材料的热重损失率、导电剂的含量、粘接剂的含量、凝胶态非水电解质的含量、正极极片的电阻率以及集流体的电阻率满足上述公式时，普鲁士蓝类材料会具有良好的晶体结构稳定性，不会因为结晶水含量过高导致副反应发生，也不会因为结晶水含量过低导致晶体结构被破坏，无流动性的凝胶态非水电解质也会对普鲁士蓝类材料的副反应产生抑制作用，从而使正极极片具有良好的安全性以及电化学性能，进而增加电池的循环稳定性。

需要说明的是，正极材料层中的水主要包括位于普鲁士蓝类材料晶体结构中的结晶水、吸附在普鲁士蓝类材料颗粒表面以及位于颗粒与颗粒之间的水(这里统称吸附水)。

在一些实施例中，普鲁士蓝类材料为 Li^+、Na^+、K^+中的一种或几种。选用含有以上碱金属离子的普鲁士蓝类材料，可使正极极片具有良好的电化学性能。

在一些实施例中，普鲁士蓝类材料的分子式为$A_xM[M'(CN)_6]_y$，其中，A 为碱金属离子中的一种或几种，M 为过渡金属，M'为过渡金属，$0 < x \leq 2$，$0 < y < 1$。

优选地，M 选用 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、V、Cr 中的一种，M'选用 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、V、Cr 中的一种。

在一些实施例中，导电剂为导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、碳纳米纤维中的一种或几种。上述导电剂的阻抗较低，可使正极极片的具有良好的导电性，进而提高电化学性能。

需要说明的是，这里对粘接剂的种类不做具体限制，可根据实际需要进行选择。粘接剂可以为聚偏二氟乙烯、丁苯橡胶、丁晴橡胶、聚酰亚胺、羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚四氟乙烯中的一种或几种。通过将上述粘接剂加入正极材料层中，可使正极材料层在集流体上具有良好的粘结力，进而提高正极极片的稳定性。

在一些实施例中，凝胶态非水电解质的动态粘度为 10^4Pa·s~10^{10}Pa·s。凝胶态非水电解质由多种材料配置，在配置完成后，凝胶态非水电解质无流动性，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

进一步地，凝胶态非水电解质包括电解质溶质以及与所述电解质溶质混合的有机溶剂，所述电解质溶质包括钠盐以及与所述钠盐混合的有机溶质，所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。将钠盐与有机溶液按照上述比例进行配置，可使凝胶态非水电解质无流动性，进而防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

进一步可选地，所述有机溶质为聚氧化乙烯（PEO）、三乙二醇二乙烯基醚（TEGDVE）、和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)中的一种或几种，所述有机溶剂为乙腈（CH3CN）、二甲基甲酰胺（DMF）、苯甲醚（C7H8O）中的一种。

在一些实施例中，电解质溶质、含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂的质量比为（4~6）:（90~95）:1:1。将上述材料进行混合后可得到正极浆料，按照上述比例对正极浆料进行配置，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

在一些实施例中，M1=0.5%~15%、M2=0.1%~5%、M3=0.1%~5%、M4=0.5%~15%、R1=1~10Ω·m、R2=0.03~0.1Ω·m。通过控制各个材料在正极材料层中的质量占比以及正极极片和集流体的电阻率，可使正极极片在制作完成后具有良好的电化学性能，提高安全性以及循环稳定性。

需要进一步说明的是，这里对正极极片的集流体的种类也不做具体限制，集流体可以选择铝箔、多孔铝箔、不锈钢箔、多孔不锈钢箔中的一种。

根据本发明第二方面的正极极片的制备方法，制备方法用于制备上述实施例中任一项的正极极片，包括：按照预设配比制备正极浆料，其中所述正极浆料包括凝胶态非水电解质、含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂和粘接剂；将所述正极浆料涂布在集流体上，形成正极材料层；将所述集流体与正极材料层烘干，形成正极极片，其中，所述正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$；所述 M1 为含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；M2 为所述导电剂在所述正极材料层中的质量占比；M3 为所述粘接剂在所述正极材料层中的质量占比；M4 为所述凝胶态非水电解质在所述正极材料层中的质量占比；R1 为所述正极极片的电阻率，单位为Ω·m，R2 为所述集流体的电阻率，单位为Ω·m。由此，按照上述方法制作的正极极片具有良好的导电性以及粘结力，可提高循环稳定性。

在一些实施例中，所述制备方法还包括按照预设配比制备所述凝胶态非水电解质，具体包括：将钠盐、有机溶质和有机溶剂混合均匀，其中所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。由此，按照上述方法制作的凝胶态非水电解质无流动性，可防止在电池充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水被置换至电解液中，从而提高正极极片的循环稳定性。

可选地，将含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂和凝胶态非水电解质加入溶剂中搅拌均匀，凝胶态非水电解质、含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂和粘接剂质量比为（4~6）:（90~95）:1:1。

进一步地，正极极片的烘干温度为 65℃~85℃。由此，可将吸附水进行烘干，从而提高正极极片的循环稳定性。

下面结合具体实施例，对本申请进行进一步阐述，可以理解的是，以下实施例仅用于对本发明进行说明，并不限制本申请的具体范围。

实施例 1：

（1）正极极片的制备

首先将六氟磷酸钠（$NaPF_6$）和聚氧化乙烯（PEO）按照六氟磷酸钠（$NaPF_6$）在聚氧化乙烯（PEO）中的浓度为 1mol/L 配置得到电解质溶质；再将电解质溶质加入到乙腈溶剂中搅拌均匀得到凝胶态非水电解质；然后按照电解质溶质与普鲁士蓝类正极材料、导电剂、粘接剂质量比为 5：93：1：1 的比例加入到上述溶液中搅拌均匀得到正极浆料，其中普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.82Mn[Fe(CN)_6]0.96 \cdot 0.97H_2O$，导电剂为碳纳米管

（CNT），粘接剂为聚偏二氟乙烯（PVDF）；而后将正极浆料涂布在铝箔集流体上，采用 80℃烘干得到正极极片。

（2）电芯的制备

首先将制备好的正极极片用刀模裁成长×宽为 70.5×136.5mm 的极片，金属钠负极极片裁成长×宽为 72.5×138.5mm 的极片；然后将正极极片、含有凝胶态非水电解质的电解质以及负极极片按照层层组装（layer-by-layer）的方式进行组装，最后使用铝塑膜密封。

实施例 2：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶质由高氯酸钠（$NaClO_4$）和三乙二醇二乙烯基醚（TEGDVE）配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.74Fe[Fe(CN)_6]\cdot 1.1H_2O$。

实施例 3：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶质由六氟磷酸钠（$NaPF_6$）和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.65K0.23Mn[Fe(CN)_6]\cdot 1.7H_2O$。

实施例 4：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶质由三氟甲基磺酸钠（$NaCF_3SO_3$）和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.67Fe[Fe(CN)_6]\cdot 0.53H_2O$。

实施例 5：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶质由双(草酸根)硼酸钠(NaBOB)和聚丙烯腈(PAN)配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.92Fe[Fe(CN)_6]\cdot 0.8H_2O$。

对比例 1：

（1）正极极片的制备

首先将六氟磷酸钠（$NaPF_6$）和碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液按照六氟磷酸钠（$NaPF_6$）在碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液中的浓度为 1mol/L 配置得到电解质溶液；然后按照普鲁士蓝类正极材料、导电剂、粘接剂质量比为 93：1：1 的比例加入到乙腈溶液中搅拌均匀得到正极浆料，其中普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.82Mn[Fe(CN)_6]0.96\cdot 0.97H_2O$，导电剂为碳纳米管（CNT），粘接剂为聚偏二氟乙烯（PVDF）；而后将正极浆料涂布在铝箔集流体上，采用 80℃烘干得到正极极片。

（2）电芯的制备

首先将制备好的正极极片用刀模裁成长×宽为 70.5×136.5mm 的极片，金属钠负极极片裁成长×宽为 72.5×138.5mm 的极片；然后将正极极片、隔膜以及负极极片按照层层组装（layer-by-layer）的方式进行组装，最后使用铝塑膜密封。

对比例 2：

正极极片以及电芯的制备方法与对比例 1 相同，区别在于，

电解质溶液由高氯酸钠（$NaClO_4$）和碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.74Fe[Fe(CN)_6]\cdot 1.1H_2O$。

对比例 3：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶液由六氟磷酸钠（$NaPF_6$）和聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.65K0.23Mn[Fe(CN)_6]\cdot 1.7H_2O$。

对比例 4：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶液由三氟甲基磺酸钠（$NaCF_3SO_3$）和碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.67Fe[Fe(CN)_6]\cdot 0.53H_2O$。

对比例 5：

正极极片以及电芯的制备方法与实施例 1 相同，区别在于，

电解质溶液由双(草酸根)硼酸钠(NaBOB)和碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液配置而成，普鲁士蓝类材料的化学式为$Na1.92Fe[Fe(CN)_6]\cdot 0.8H_2O$。

测试方法：

（1）正极极片的电阻率测试

采用川源科技的 ACCFILM 膜片电阻测试系统进行正极极片的电阻测试，包括：将上述实施例和对比例制备得到的正极极片裁取成 10cm×10cm 大小的正方形检测样品，将检测样品的相对两侧夹持于上述电阻测试系统的两个导电端子之间，并施加一定的压力固定，测试检测样品的电阻 R，其中导电端子的直径为 14mm，施加的压力为 15MPa～27MPa，采点时间的范围为 5s～17s。

根据公式 R1＝R・S/L 计算出正极极片的电阻率 R1，其中 S 为检测样品的面积；L 为检测样品的厚度，即正极极片的厚度

（2）集流体的电阻率测试

集流体电阻率测试与正极极片电阻率测试方法相同，经过测试及计算可得出集流体

的电阻率 R2。接下来对上述正极极片中的各组分含量进行测定，得出下表。

表 1 实施例 1~5 和对比例 1~5 正极极片中各组分含量测定结果

组别	M1	M2	M3	M4	R1	R2	$R2*(M1+M4)/((M2+M3)*R1)$
实施例 1	5.5	1	1	5	2.1	0.04	6.6
对比例 1	5.5	1	1	0	1.5	0.04	0.07
实施例 2	6	2	1	8	4.2	0.03	3.82
对比例 2	6	2	1	0	1.3	0.03	0.05
实施例 3	8.9	3	2	3	1.6	0.05	3.39
对比例 3	8.9	3	2	0	1.2	0.05	0.07
实施例 4	3	1.5	0.5	10	3.7	0.06	4.08
对比例 4	3	1.5	0.5	0	1.4	0.06	0.06
实施例 5	1	0.5	3	4	4.5	0.04	0.26
对比例 5	1	0.5	3	0	1.8	0.04	0.01

而后对上述正极极片的放电比容量、电流密度以及钠离子电池的循环放电性能和电芯产气量进行检测，得出下表。

表 2 实施例 1~5 和对比例 1~5 性能指标

组别	普鲁士蓝类材料化学式	电解质	$R2*(M1+M4)/((M2+M3)*R1)$	放电比容量 mAh/g)	电流密度 (mA/g)	100 次循环充放电保持率（%）	2Ah 软包电芯产气量
实施例 1	Na1.82Mn[Fe(CN)6]0.96·0.97H2O	NaPF6/PEO	6.6	160	50	98	无
对比例 1	Na1.82Mn[Fe(CN)6]0.96·0.97H2O	NaPF6/EC/DEC	0.07	160	50	92	5mL
实施例 2	Na1.74Fe[Fe(CN)6]·1.1H2O	NaClO4/TEGDVE	3.82	122	20	96	无

对比例 2	Na1.74Fe[Fe(CN)6]·1.1H2O	NaClO4 EC/DEC	0.05	120	20	88	15mL
实施例 3	Na1.65K0.23Mn[Fe(CN)6]·1.7H2O	NaPF6 /PVDF-HFP	3.39	155	30	97	无
对比例 3	Na1.65K0.23Mn[Fe(CN)6]·1.7H2O	NaPF6/PVDF-HFP	0.07	150	30	90	10mL
实施例 4	Na1.67Fe[Fe(CN)6]·0.53H2O	NaCF3SO3/ PVDF-HFP	4.08	138	50	96	无
对比例 4	Na1.67Fe[Fe(CN)6]·0.53H2O	NaCF3SO3 EC/DEC	0.06	137	50	87	12mL
实施例 5	Na1.92Fe[Fe(CN)6]·0.8H2O	NaBOB/PAN	0.26	144	100	98	无
对比例 5	Na1.92Fe[Fe(CN)6]·0.8H2O	NaBOB EC/DEC	0.01	140	100	90	8mL

其中，在对钠离子电池进行循环性能测试时，在 25℃下，将钠离子电池以 1C 倍率恒流充电至 4.0V，之后以 4.0V 恒压充电至电流为 0.2C，之后静置 5min，以 1C 倍率恒流放电至电压为 1.5V，再静置 5min，此为一个循环充放过程，此次的放电容量记为钠离子电池的第一次循环放电容量，将钠离子电池按照上述方法进行 100 次循环充放电测试，检测得到 100 次循环的放电容量。钠离子电池循环 100 次后的容量保持率（%）=钠离子电池第 100 次循环的放电容量/钠离子电池第 1 次循环的放电容量×100%。

在对软包电芯进行产气量测试时，将软包电芯放入硅油中，通过判断软包电芯中气袋的体积变化从而判断电芯的产气量，在进行测试时，将电芯按照 1.5V-4.0V 的电压，2Ah 的电流对电芯进行充电，通过硅油的液位变化判断电芯产气量。

由上述表格中的数据可以看出，在正极材料层中的普鲁士蓝类材料相同时，将钠盐与有机溶液配置形成凝胶态非水电解质，与采用液态电解质相比，钠离子电池的 100 次循环充放电保持率有明显提高，并且对电池的产气量进行测量可以看出，采用凝胶态凝胶态非水电解质的电解质，没有气体产生。

优选地，正极材料层中的普鲁士蓝类材料为 Na1.82Mn[Fe(CN)6]0.96·0.47H2O，其在 40~200℃条件下中的失重率为 4%，200~400℃条件下的失重率为 1.5%；导电剂为导电碳纳米纤维（CNF），导电碳纳米纤维的质量分数为 2%，粘接剂为丁腈橡胶（NBR），丁腈橡胶的质量分数为 1%，凝胶态非水电解质的质量分数为 6%，正极极片的电阻率为 1.5Ω·m，

集流体的电阻率为0.04Ω·m，R2×M1/（(M2+M3+M4)×R1）=0.012。

优选地，正极材料层中的普鲁士蓝类材料为Na1.74Fe[Fe(CN)6]·3.4H2O，其在40~200℃条件下中的失重率为9.5%，200~400℃条件下的失重率为7%；导电剂为导电碳纳米纤维（CNF），导电碳纳米纤维的质量分数为1.5%，粘接剂为丁腈橡胶（NBR），丁腈橡胶的质量分数为1.5%，凝胶态非水电解质的质量分数为5%，正极极片的电阻率为3Ω·m，集流体的电阻率为0.03Ω·m，R2×M1/（(M2+M3+M4)×R1）=0.012。

优选地，正极材料层中的普鲁士蓝类材料为Na1.7K0.3Mn[Fe(CN)6]·1.7H2O，其在40~200℃条件下中的失重率为5.5%，200~400℃条件下的失重率为3.4%；导电剂为导电碳纳米纤维（CNF），导电碳纳米纤维的质量分数为1%，粘接剂为丁腈橡胶（NBR），丁腈橡胶的质量分数为2%，凝胶态非水电解质的质量分数为9%，正极极片的电阻率为3.5Ω·m，集流体的电阻率为0.035Ω·m，R2×M1/（(M2+M3+M4)×R1）=0.046。

由此，本发明中的导电剂与粘接剂均匀镶嵌在正极材料层中形成三维网络结构，有利于电子的快速传输和各组分颗粒间的粘结，从而提升材料的比容量和循环稳定性。钠盐与有机溶液组成的凝胶态非水电解质可以均匀的包覆于普鲁士蓝类材料的颗粒表面，在正极极片中构筑钠离子传输网络，降低界面阻抗，保障钠离子在正极极片中快速传输。凝胶态非水电解质在成型后无流动性，因此，在充放电过程中普鲁士蓝类材料中的结晶水不会被置换到电解液中，既保证了普鲁士蓝类材料晶体结构的稳定性，使电池具有良好的比容量以及循环稳定性，又可以避免结晶水释放到电解液中引起副反应的发生，增加了电池的安全性以及循环稳定性。

在本说明书的描述中，参考术语“实施例”、“示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

尽管已经示出和描述了本发明的实施例，本领域的普通技术人员可以理解：在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

权 利 要 求 书

1、一种正极极片，其中，所述正极极片包括：

集流体；

正极材料层，所述正极材料层涂覆于所述集流体上，所述正极材料层包括：含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂、粘接剂和凝胶态非水电解质，所述正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$，其中，

所述 M1 为含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；

M2 为所述导电剂在所述正极材料层中的质量占比；

M3 为所述粘接剂在所述正极材料层中的质量占比；

M4 为所述凝胶态非水电解质在所述正极材料层中的质量占比；

R1 为所述正极极片的电阻率，单位为Ω·m，R2 为所述集流体的电阻率，单位为Ω·m。

2、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述普鲁士蓝类材料为 Li^+、Na^+、K^+ 中的一种或几种。

3、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述导电剂为导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、碳纳米纤维中的一种或几种。

4、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述粘接剂为聚偏二氟乙烯、丁苯橡胶、丁晴橡胶、聚酰亚胺、羧甲基纤维素钠、海藻酸钠、聚丙烯酸、聚四氟乙烯中的一种或几种。

5、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述凝胶态非水电解质的动态粘度为 10^4Pa·s~10^{10}Pa·s。

6、根据权利要求 1 或 5 所述的正极极片，其中，所述凝胶态非水电解质包括电解质溶质以及与所述电解质溶质混合的有机溶剂，所述电解质溶质包括钠盐以及与所述钠盐混合的有机溶质，所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。

7、根据权利要求 6 所述的正极极片，其中，所述有机溶质为聚氧化乙烯、三乙二醇二乙烯基醚、和聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚丙烯腈中的一种或几种，所述有机溶剂为乙腈、二甲基甲酰胺、苯甲醚中的一种或几种。

8、根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极极片，其中，所述电解质溶质、含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料、所述导电剂、所述粘接剂的质量比为（4~6）:（90~95）:1:1。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的正极极片，其中，M1=0.5%~15%、M2=0.1%~5%、M3=0.1%~5%、M4=0.5%~15%、R1=1~10Ω·m、R2=0.03~0.1Ω·m。

10、一种正极极片的制备方法，其中，所述制备方法用于制备权利要求 1~5 中任一项所述的正极极片，包括：

按照预设配比制备正极浆料，其中所述正极浆料包括凝胶态非水电解质、含有结晶水的普鲁士蓝类材料、导电剂和粘接剂；

将所述正极浆料涂布在集流体上，形成正极材料层；

将所述集流体与正极材料层烘干，形成正极极片，其中，

所述正极材料层的特性满足$0.1 \leq R2 * (M1 + M4)/((M2 + M3) * R1) \leq 9$；

所述 M1 为含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料在 200℃~400℃的热重损失率；

M2 为所述导电剂在所述正极材料层中的质量占比；

M3 为所述粘接剂在所述正极材料层中的质量占比；

M4 为所述凝胶态非水电解质在所述正极材料层中的质量占比；

R1 为所述正极极片的电阻率，R2 为所述集流体的电阻率。

11、根据权利要求 10 所述的正极极片的制备方法，其中，所述制备方法还包括按照预设配比制备所述凝胶态非水电解质，具体包括：

将钠盐与有机溶质混合形成电解质溶质，再将电解质溶质与有机溶剂混合均匀得到凝胶态电解质，其中所述钠盐在所述有机溶质中的浓度为 0.8mol/L~1.2mol/L。

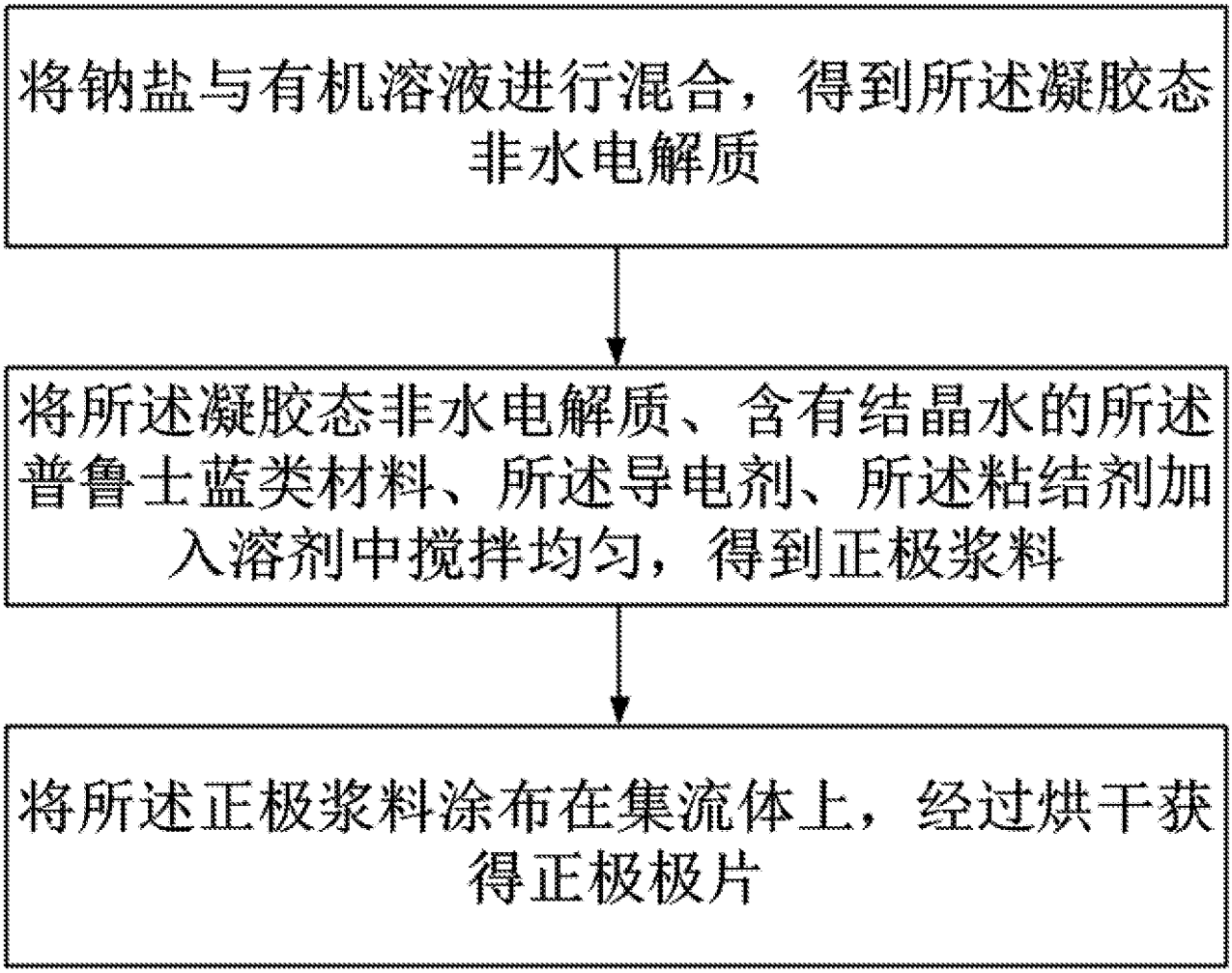

将钠盐与有机溶液进行混合，得到所述凝胶态非水电解质
将所述凝胶态非水电解质、含有结晶水的所述普鲁士蓝类材料、所述导电剂、所述粘结剂加入溶剂中搅拌均匀，得到正极浆料
将所述正极浆料涂布在集流体上，经过烘干获得正极极片

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/142735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)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, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 电芯, 正极, 阴极, 普鲁士蓝, 六氰合铁酸铁, 亚铁氰化铁, 热重, 热失重, 凝胶, 胶态, 电解质, 电阻率, 电导率, batter+, cathode, positive, electrode?, prussian, blue, thermogravimetry, gel, electrolyte?, resistivity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108075181 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 25 May 2018 (2018-05-25) description, paragraphs 19-42	1-11
A	CN 109728252 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) entire document	1-11
A	CN 109920979 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 June 2019 (2019-06-21) entire document	1-11
A	CN 104247131 A (SHARP CORP.) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-11
A	US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 10 December 2015 (2015-12-10) entire document	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 June 2023	**21 June 2023**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/142735

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108075181	A	25 May 2018	None			
CN	109728252	A	07 May 2019	EP	3477745	A1	01 May 2019
				EP	3477745	B1	05 January 2022
				ES	2906148	T3	13 April 2022
				HUE	057939	T2	28 June 2022
				PL	3477745	T3	07 March 2022
				PT	3477745	T	14 February 2022
				US	2019131625	A1	02 May 2019
				US	10818924	B2	27 October 2020
CN	109920979	A	21 June 2019	None			
CN	104247131	A	24 December 2014	JP	2015515081	A	21 May 2015
				JP	6129871	B2	17 May 2017
				EP	2839529	A1	25 February 2015
				EP	2839529	A4	29 July 2015
				EP	2839529	B1	25 July 2018
				WO	2013157660	A1	24 October 2013
				US	2013257378	A1	03 October 2013
				WO	2014118854	A1	07 August 2014
				US	9099718	B2	04 August 2015
				CN	104956527	A	30 September 2015
				EP	2951874	A1	09 December 2015
				EP	2951874	A4	30 December 2015
				EP	2951874	B1	16 August 2017
US	2015357630	A1	10 December 2015	US	9478798	B2	25 October 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/142735

A. 主题的分类

H01M4/58(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)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））

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池，电芯，正极，阴极，普鲁士蓝，六氰合铁酸铁，亚铁氰化铁，热重，热失重，凝胶，胶态，电解质，电阻率，电导率，batter+, cathode, positive, electrode?, prussian, blue, thermogravimetry, gel, electrolyte?, resistivity

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 108075181 A (中国科学院上海硅酸盐研究所 等) 2018年5月25日 (2018-05-25) 说明书第19-42段	1-11
A	CN 109728252 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年5月7日 (2019-05-07) 全文	1-11
A	CN 109920979 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年6月21日 (2019-06-21) 全文	1-11
A	CN 104247131 A (夏普株式会社) 2014年12月24日 (2014-12-24) 全文	1-11
A	US 2015357630 A1 (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 2015年12月10日 (2015-12-10) 全文	1-11

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2023年6月14日	2023年6月21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	受权官员 郭翠霞 电话号码 (+86) 010-53961288

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/142735

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	108075181	A	2018年5月25日	无			
CN	109728252	A	2019年5月7日	EP	3477745	A1	2019年5月1日
				EP	3477745	B1	2022年1月5日
				ES	2906148	T3	2022年4月13日
				HUE	057939	T2	2022年6月28日
				PL	3477745	T3	2022年3月7日
				PT	3477745	T	2022年2月14日
				US	2019131625	A1	2019年5月2日
				US	10818924	B2	2020年10月27日
CN	109920979	A	2019年6月21日	无			
CN	104247131	A	2014年12月24日	JP	2015515081	A	2015年5月21日
				JP	6129871	B2	2017年5月17日
				EP	2839529	A1	2015年2月25日
				EP	2839529	A4	2015年7月29日
				EP	2839529	B1	2018年7月25日
				WO	2013157660	A1	2013年10月24日
				US	2013257378	A1	2013年10月3日
				WO	2014118854	A1	2014年8月7日
				US	9099718	B2	2015年8月4日
				CN	104956527	A	2015年9月30日
				EP	2951874	A1	2015年12月9日
				EP	2951874	A4	2015年12月30日
				EP	2951874	B1	2017年8月16日
US	2015357630	A1	2015年12月10日	US	9478798	B2	2016年10月25日