



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113451546 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(21) 申请号 202110742607.7

(22) 申请日 2021.06.26

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 曾毓群

(74) 专利代理机构 北京方权知识产权代理有限公司 11918

代理人 于小薇

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

钠金属电池、电化学装置

(57) 摘要

本申请涉及钠金属电池、电化学装置,所述电池包括正极极片和负极极片,所述负极极片为负极集流体,所述电池在首次充放电后在所述负极集流体上原位沉积钠层的厚度 $\geq 30\text{nm}$ 。本发明利用正极材料首次不可逆容量及电芯设计优化,在电芯首次充放电后,残留钠金属量足够多以能够在负极集流体表面均匀形成一层有一定厚度的钠沉积层,以此来避免随后充放电循环过程中钠沉积至集流体表面所需的更高的成核能,降低整体的沉积过电势,保证钠金属的沉积均匀性及充放电过程的可逆性。

1. 一种钠金属电池,所述电池包括正极极片和负极极片,其特征在于,所述负极极片为负极集流体,所述电池在首次充放电后在所述负极集流体上原位沉积钠层的厚度 $\geq 30\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述正极极片中正极活性物质的首次充电容量为 Q_C mAh/g、首次放电容量 Q_D mAh/g、正极活性物质涂敷质量 C_W g/cm²及钠金属的理论体积克容量为 X mAh/cm³满足以下公式:

$$300 \leq \frac{(Q_C - Q_D) \cdot C_W}{X} * 10^7 \leq 5000 \quad (1)。$$

3. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述负极集流体包括铝基集流体,所述铝基集流体包含如下技术特征中的至少一种:

(1) 所述铝基集流体包括铝箔、铝合金箔中的至少一种;

(2) 所述铝基集流体为铝基复合集流体,所述铝基复合集流体包括高分子基膜及形成于所述高分子基膜的两侧的铝箔和/或铝合金箔;

(3) 所述铝基集流体为铝基复合集流体,所述铝基复合集流体包括高分子基膜及形成于所述高分子基膜的两侧的铝箔和/或铝合金箔,所述高分子基膜包括聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯中的任意一种。

(4) 所述铝基集流体的表面粗糙度为 $0.3\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述负极集流体的至少部分表面设置导电涂层,所述导电涂层包括导电剂和粘结剂,所述粘结剂包括金属、导电碳、导电聚合物和导电陶瓷材料中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的电池,其特征在于,所述导电涂层包括如下技术特征中的至少一种:

(5) 所述金属为体心立方结构,所述金属包括 α -Fe、V、Nb、Cr、Mo、Ta、W中的任意一种;

(6) 所述导电碳包括导电碳黑、石墨、碳纤维、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、富勒烯中的至少一种;

(7) 所述导电聚合物包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙炔中的任意一种;

(8) 所述导电陶瓷材料包括 TiB_2 、TiC、 B_4C_3 中的至少一种;

(9) 所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚胺酯中的任意一种;

(10) 所述粘结剂与所述导电剂的质量比为 $1:(1 \sim 30)$ 。

6. 根据权利要求4所述的电池,其特征在于,所述导电涂层的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求4所述的电池,其特征在于,所述导电涂层可通过转移涂布、挤压涂布以及喷涂中的任意一种方法形成。

8. 根据权利要求1所述的电池,所述正极活性物质包括钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物及普鲁士蓝类化合物中至少一种。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的电池,其特征在于,所述电池的首次库伦效率为 $80\% \sim 99\%$ 。

10. 一种电化学装置,其特征在于,包括权利要求1~9任一项所述的电池。

钠金属电池、电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及钠电池技术领域,尤其涉及钠金属电池、电化学装置。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池技术在消费电子、电动汽车、储能等市场的应用逐步扩大,锂资源不足问题也开始突显。钠基电池因地球具有足够高的钠元素丰度而逐步受到关注,并在储能等成本要求较高的应用领域具有重要的战略地位。受制于金属钠相对金属锂更高的还原电势、更大的相对分子质量,相似工作原理的钠离子电池的能量密度较锂离子电池下降显著;钠离子更大的离子半径也使得其在正负极材料中嵌入脱出时伴随更大的体积膨胀,造成电池的循环可逆性下降,这些都显著制约了钠离子电池的应用推广。随着电解质及其添加剂技术、表面修饰技术的发展进步,长期困扰学术界的金属表面不均匀沉积导致的钠枝晶生长问题得到显著改善,产品安全性能有望显著提升,使得高能量密度的钠金属负极重新进入人们的视野。为进一步获得更高的电芯能量密度,通过正极材料脱钠原位沉积至负极集流体的“无负极”钠金属电池也被研究出来。同时负极侧不用预先涂敷/沉积高活性的钠金属也大大提升了电芯的制造可行性及安全性。但无负极钠金属电池在负极集流体表面沉积需要更高的过电势,同样容易导致不均匀钠沉积,加剧与电解液的副反应,极大消耗活性钠,最终影响电芯的循环性能。

发明内容

[0003] 鉴于此,本申请为了克服上述缺陷,提供钠金属电池、电化学装置,在充放电过程中,钠金属能够在负极集流体表面形成一层均匀的钠沉积层,保证充放电过程的可逆性。

[0004] 第一方面,本申请实施例提供了一种钠金属电池,所述电池包括正极极片和负极极片,所述负极极片为负极集流体,所述电池在首次充放电后在所述负极集流体上原位沉积钠层的厚度 $\geq 30\text{nm}$ 。

[0005] 在上述技术方案中,本发明的钠金属电池,其负极活性材料通过正极脱钠沉积原位形成,电芯经首次充放电后,受正极活性材料首次脱出/嵌入钠的不完全可逆性,会存在部分钠金属残留在负极侧而不能返回至正极。受制于负极集流体表面的不均匀性及钠金属与电解液反应的高活性,当残留的金属钠总量较低时,其在集流体表面的分布呈现明显的不均匀性,有活性钠残留区域相对无钠残留区域由于具有更低的成核能(对应低的沉积过电势)更容易在随后的充电过程中沉积钠金属,会进一步加剧钠沉积的不均匀问题,最终导致高活性区域(尖端、枝晶区域)与电解液的副反应加剧,最终导致活性钠的消耗及电池性能的衰退。本发明利用正极材料首次不可逆容量及电芯设计优化,在电芯首次充放电后,残留钠金属量足够多以能够在集流体表面均匀形成一层有一定厚度的钠沉积层,以此来避免随后充放电循环过程中钠沉积至集流体表面所需的更高的成核能,降低整体的沉积过电势,保证钠金属的沉积均匀性及充放电过程的可逆性。具体地,要求电芯首次充放电后负极的钠沉积厚度 $\geq 30\text{nm}$ 。

[0006] 可选地,所述正极极片中正极活性物质的首次充电容量为 Q_c mAh/g、首次放电容量 Q_d mAh/g、正极活性物质涂敷质量 C_w g/cm²及钠金属的理论体积克容量为 X mAh/cm³满足以下公式:

$$[0007] \quad 300 \leq \frac{(Q_c - Q_d) \cdot C_w}{X} * 10^7 \leq 5000 \quad (1).$$

[0008] 可选地,所述负极集流体包括铝基集流体,所述铝基集流体包含如下技术特征中至少一种:

[0009] (1) 所述铝基集流体包括铝箔、铝合金箔中的至少一种;

[0010] (2) 所述铝基集流体为铝基复合集流体,所述铝基复合集流体包括高分子基膜及形成于所述高分子基膜的两侧的铝箔和/或铝合金箔;

[0011] (3) 所述铝基集流体为铝基复合集流体,所述铝基复合集流体包括高分子基膜及形成于所述高分子基膜的两侧的铝箔和/或铝合金箔,所述高分子基膜包括聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯中的任意一种。

[0012] (4) 所述铝基集流体的表面粗糙度为0.3 μ m~1.5 μ m。

[0013] 可选地,所述负极集流体的至少部分表面设置导电涂层,所述导电涂层包括导电剂和粘结剂,所述粘结剂包括金属、导电碳、导电聚合物和导电陶瓷材料中的至少一种。

[0014] 可选地,所述导电涂层包括如下技术特征中的至少一种:

[0015] (5) 所述金属为体心立方结构,所述金属包括 α -Fe、V、Nb、Cr、Mo、Ta、W中的任意一种;

[0016] (6) 所述导电碳包括导电碳黑、石墨、碳纤维、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、富勒烯中的至少一种;

[0017] (7) 所述导电聚合物包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙炔中的任意一种;

[0018] (8) 所述导电陶瓷材料包括TiB₂、TiC、B₄C₃中的至少一种;

[0019] (9) 所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚丙烯酸锂/钠、聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚胺酯中的任意一种;

[0020] (10) 所述粘结剂与所述导电剂的质量比为1:(1~30)。

[0021] 可选地,所述导电涂层的厚度为1 μ m~10 μ m。

[0022] 可选地,所述导电涂层可通过转移涂布、挤压涂布以及喷涂中任意一种方法形成。

[0023] 可选地,所述正极活性物质包括钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物及普鲁士蓝类化合物中的至少一种。

[0024] 可选地,所述电池的首次库伦效率为80%~99%。

[0025] 第二方面,本申请实施例提供一种电化学装置,包括第一方面所述的钠金属电池。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] (1) 本发明利用正极材料首次不可逆容量及电芯设计优化,在电芯首次充放电后,残留钠金属量足够多以能够在集流体表面均匀形成一层有一定厚度的钠沉积层,以此来避免随后充放电循环过程中钠沉积至集流体表面所需的更高的成核能,降低整体的沉积过电势,保证钠金属的沉积均匀性及充放电过程的可逆性。

[0028] (2) 本发明通过在负极集流体的表面设有导电涂层,可以进一步降低钠沉积所需

的过电势,保证钠金属的沉积均匀性。

具体实施方式

[0029] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应当视为本发明实施例的保护范围。

[0030] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其它含义。

[0031] 本申请实施例提供了一种钠金属电池,所述电池包括软包、方形铝壳、方形钢壳、圆柱铝壳和圆柱钢壳电池中的至少一种,所述电池包括正极极片和负极极片,所述负极极片为铝基集流体,所述电池在首次充放电后在所述铝基集流体上原位沉积钠层的厚度 $\geq 30\text{nm}$ 。

[0032] 在上述技术方案中,本发明的钠金属电池不需要设置负极活性材料,负极活性材料通过正极脱钠沉积原位形成,电芯经首次充放电后,受正极活性材料首次脱出/嵌入钠的不完全可逆性,会存在部分钠金属残留在负极侧而不能返回至正极。受制于负极集流体表面的不均匀性及钠金属与电解液反应的高活性,当残留的金属钠总量较低时,其在负极集流体表面的分布呈现明显的不均匀性,有活性钠残留区域相对无钠残留区域由于具有更低的成核能(对应低的沉积过电势),更容易在随后的充电过程中沉积钠金属,会进一步加剧钠沉积的不均匀问题,最终导致高活性区域(尖端、枝晶区域)与电解液的副反应加剧,最终导致活性钠的消耗及电池性能的衰退。本发明利用正极材料首次不可逆容量及电芯设计优化,在电芯首次充放电后,残留钠金属量足够多以能够在集流体表面均匀形成一层有一定厚度的钠沉积层,以此来避免随后充放电循环过程中钠沉积至集流体表面所需的更高的成核能,降低整体的沉积过电势,保证钠金属的沉积均匀性及充放电过程的可逆性。钠沉积层的厚度 $\geq 30\text{nm}$,具体地,钠沉积层的厚度可以是 30nm 、 31nm 、 32nm 、 33nm 、 34nm 、 35nm 、 36nm 、 37nm 、 38nm 、 39nm 、 40nm 等,在此不做限制,钠沉积层的厚度大于等于 30nm ,能够满足负极沉积钠量的需求,还能够满足负极钠金属与电解液反应形成副产物的部分钠消耗。

[0033] 在本申请可选的技术方案中,所述正极极片中正极活性物质的首次充电容量为 Q_c mAh/g、首次放电容量 Q_D mAh/g、正极活性物质涂敷质量 C_w g/cm²及钠金属的理论体积克容量为 X mAh/cm³满足以下公式:

$$[0034] \quad 300 \leq \frac{(Q_c - Q_D) * C_w}{X} * 10^7 \leq 5000 \quad (I).$$

[0035] 上述公式(I)中,钠金属的理论体积克容量为 X mAh/cm³= $1166\text{mAh/g} * 0.97\text{g/cm}^3$, 1166mAh/g 为钠金属的理论可逆克容量, 0.97g/cm^3 为钠金属的理论密度, 10^7 为cm和nm的单位换算。通过将正极材料的首次充放电容量及涂敷质量控制在上述范围内,可以使电芯在首次充放电后有足够的钠残留在负极侧,同时也预先考虑了与电解液反应形成副产物的部分钠消耗。当上述电芯设计值小于 300nm 时,首次充放电后残留在负极集流体表面的活性钠不足够多,不能完全覆盖集流体表面;而当上述电芯设计值大于 5000nm 时,不是正极材料的首次库伦效率较低,就是材料的涂敷质量过高,前者不利于电芯的能量密度,后者则由于过厚极片产生的掉粉、浸润性差等问题,不利于电芯最终的循环性能,两者的实用性均较差。

[0036] 在本申请可选的技术方案中,所述电池的首次库伦效率为80%~99%,当电池的首次库伦效率>99%时,正极材料的首次不可逆容量较低,为满足负极侧首次充放电后有足够的钠沉积厚度,则要求正极材料的涂敷重量过大,在电芯生产加工中容易出现掉粉、冷压后极片较脆等问题,不利于电芯的批量化制备;当电池的首次库伦效率<80%时,正极材料的首次不可逆容量过大,材料的可逆容量较低,电芯的能量密度较低,实用性将大打折扣。

[0037] 在本申请可选的技术方案中,所述负极极片使用的负极集流体包括金属箔材集流体、金属泡沫集流体、金属网状集流体、碳毡集流体、碳布集流体和碳纸集流体中的至少一种。钠离子不与铝形成合金,基于降本和减重的考虑,优先采用铝基集流体,铝基集流体为铝箔、铝合金箔和铝基复合集流体中的任意一种,所述铝基复合集流体包括高分子基膜及形成于所述高分子基膜的两侧的铝箔和/或铝合金箔,具体地,铝基复合集流体为“三明治”结构,高分子基膜位于中间,其两侧设有铝箔,或者其两侧设有铝合金箔,还可以是高分子基膜的一侧设有铝箔,另一侧设有铝合金箔,所述高分子基膜包括聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯中的任意一种。优选地,本发明选择铝基复合集流体具有更好的延展性,有利于在钠沉积/脱出过程中保持电极的完整性。

[0038] 在上述技术方案中,铝基集流体的表面粗糙度为0.3 μm ~1.5 μm ,具体地,铝基集流体的表面粗糙度可以是0.3 μm 、0.4 μm 、0.5 μm 、0.6 μm 、0.7 μm 、0.8 μm 、0.9 μm 、1.0 μm 、1.0 μm 、1.2 μm 、1.3 μm 、1.4 μm 、1.5 μm 等,在此不作限制,将铝基集流体的表面粗糙度控制在上述范围内,以保证沉积钠与铝基集流体具有较好的结合力,当粗糙度小于0.3 μm 时,铝基集流体表面过于光滑,沉积钠与铝基集流体的结合力不足,易在使用过程中出现剥落、掉粉的情况,与导电网络失去接触导致电绝缘,影响电芯的容量及循环寿命;当粗糙度大于1.5 μm 时,易导致钠在局部高活性尖端位点产生不均匀沉积,更易形成枝晶,导致电芯存在安全性风险。

[0039] 在上述技术方案中,所述负极集流体的至少部分表面设置导电涂层,所述导电涂层包括导电剂和粘结剂,所述粘结剂包括金属、导电碳、导电聚合物和导电陶瓷材料中的至少一种。本发明通过在负极集流体的表面设置导电涂层,当正极和负极之间的隔离膜破损时,负极集流体通过导电涂层与所述正极集流体短路连接,从而防止电芯内部出现短路而导致热失控,且利用导电涂层在负极集流体与所述正极集流体之间的短路连接,使得电芯内部的能量能够快速地被消耗,以避免电池电芯热失控。而且导电涂层能够降低钠金属与负极集流体的接触电阻,提高钠金属与负极集流体之间的作用力,避免钠金属层的剥落,导电涂层的厚度为1 μm ~10 μm ,具体地,导电涂层的厚度可以是1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 等,在此不作限制,导电涂层厚度大于10 μm ,则会造成一定能量密度的损失,导电涂层厚度小于1 μm ,则涂层分布不均匀,起不到相应的作用。

[0040] 导电涂层可以为金属层,所述金属为体心立方结构,所述金属包括 α -Fe、V、Nb、Cr、Mo、Ta、w中的任意一种;所述导电碳包括导电碳黑、石墨、碳纤维、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、富勒烯中至少一种;所述导电聚合物包括聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯乙炔中任意一种;所述导电陶瓷材料包括TiB₂、TiC、B₄C₃中至少一种。

[0041] 所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚丙烯酸锂、

聚丙烯酸钠、聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚胺酯中的任意一种,所述粘结剂与导电剂的质量比为1:(1~30),具体地,粘结剂与导电剂的质量比可以为1:1、1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30等,在此不做限制,粘结剂太少,导电涂层容易脱落,粘结剂太多,铝基集流体与钠金属的结合力变差,将粘结剂和导电剂制备导电涂层不仅可以降低电阻,还可以增强铝基集流体与钠金属的结合力,进一步降低钠沉积的过电势,进而提高电芯的循环性能。

[0042] 导电涂层选择金属、导电陶瓷等导电材料,导电材料可以部分覆盖在铝基集流体的表面,也可以是全覆盖式覆盖在铝基集流体的表面,导电涂层不仅可以降低电阻,还可以增强铝基集流体与钠金属的结合力。所述导电涂层可通过转移涂布、挤压涂布以及喷涂中的任意一种方法形成。具体地,导电涂层的制备方法为:按照预设比将粘结剂、导电剂加入溶剂水中搅拌6~8小时均匀后得到导电浆料,利用凹版底涂机将导电浆料涂敷于打孔集流体上并烘干,即得到导电涂层。

[0043] 在上述技术方案中,所述正极活性物质包括钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物及普鲁士蓝类化合物中至少一种。所述钠过渡金属氧化物中,过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr及Ce中的一种或几种,钠过渡金属氧化物例如为 Na_xMO_2 ,其中M为Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr及Cu中的一种或几种, $0 < x \leq 1$ 。所述聚阴离子型化合物包括三氟磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 、氟磷酸钒钠 NaVPO_4F 、磷酸钒钠 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na Fe PO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中一种或几种。普鲁士蓝类化合物为 $\text{Na}_x\text{M}^1\text{M}^2(\text{CN})_6$,其中, M^1 、 M^2 为Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Ti、V、Zr、Ce中一种或几种,其中, $0 < x \leq 2$ 。

[0044] 正极活性物质中还可以添加粘结剂和/或导电剂,对粘结剂、导电剂的种类不加限制,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。例如,上述粘结剂可以是聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、丁苯橡胶(SBR)中的一种或几种,上述导电剂可以是石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0045] 正极集流体的材质不加限制,本领域技术人员可根据实际需求进行选择,优选采用金属,金属例如包括但不限于铝箔。

[0046] 按照本领域常规方法制备正极极片,通常是将正极活性材料及可选的导电剂和粘结剂分散在溶剂中,溶剂通常选择N-甲基吡咯烷酮(NMP),形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆在正极集流体至少一个表面上,经过烘干、冷压等工序得到正极极片。

[0047] 进一步地,电化学装置还包括隔离膜,正极和负极之间设置隔离膜防止短路,隔离膜的材质和形状均无特别设置,本领域技术人员可根据实际需求进行选择。

[0048] 在一些实施例中,隔离膜包括基材层,基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜。在一些实施例中,基材层的材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。在一些实施例中,基材层的材料包括聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0049] 在一些实施例中,基材层的至少一个表面上设置有表面处理层。在一些实施例中,表面处理层可以是聚合物层、无机物层或混合聚合物与无机物所形成的层。在一些实施例中,聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0050] 在一些实施例中,无机物层包括无机颗粒和粘结剂。在一些实施例中,所述无机颗粒包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。

[0051] 在一些实施例中,所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。

[0052] 进一步地,电化学装置还包括电解液,电解液包括钠盐和有机溶剂。具体地,对电解液中的有机溶剂没有特别的限制,有机溶剂可以是本领域常用的用于电解液的有机溶剂。作为示例,有机溶剂可以选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、醋酸甲酯、丙酸乙酯、氟代乙烯碳酸酯、乙醚、二甘醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、甲基叔丁基醚中的至少一种,优先选用醚类溶剂,用来调节钠离子沉积形貌,从而抑制钠枝晶的大量生长。在本申请的电化学装置中,对电解液中的钠盐没有特别的限制,钠盐可以是本领域常用的用于电解液的钠盐。作为示例,钠盐可以选自六氟磷酸钠、双氟磺酰亚胺钠、双三氟甲烷磺酰亚胺钠、三氟甲磺酸钠、四氟硼酸钠、二氟磷酸钠、高氯酸钠、氯化钠中的至少一种。

[0053] 在本申请的电化学装置中,为了改善电解液的性能,还可以在电解液中添加合适的添加剂。

[0054] 本申请的电化学装置,包括发生电化学反应的任何装置,它的具体实例包括所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器,该电化学装置是钠金属电池。

[0055] 本申请的电化学装置的用途没有特别限定,其可用于现有技术中已知的任何电子设备。在一些实施例中,本申请的电化学装置可用于但不限于笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁剂、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池、储能和钠离子电容器等。

[0056] 下述实施例更具体的描述了本申请公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,,因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0057] 实施例1

[0058] (1) 制备负极:以厚度为12um的铝箔作为负极集流体制备负极,负极集流体的粗糙度为0.5um。

[0059] (2) 制备正极:将正极活性材料 NaFeP_2O_7 、粘结剂聚偏氟乙烯(PVdF),导电剂导电炭黑(Super-P)按照质量比为96%:2%:2%在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合均匀制备正极浆料,利用挤压涂布机按正极活性材料单位面积质量要求涂敷在铝箔表面并烘干,再通过冷压机将涂敷极片以 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的设计压密进行冷压处理,制备得到最终的正极极片,其

中各实施例的正极材料及涂敷质量如表1所示。

[0060] (3) 制备电解液:采用浓度为1mol/L的 NaPF_6 溶解于二甘醇二甲醚/四乙二醇二甲醚按体积比1:1的混合溶剂中得到电解液。

[0061] (4) 装配电池:利用扣式电池来评估正极材料的克容量及首次库伦效率等材料电性能。利用冲孔器将正极极片冲切为直径为14mm的小圆片,用天平称量每个正极极片的重量。在干燥房中将小圆片负极与隔膜(Celgard2300型号)、钠片(直径16mm)及扣式电池壳装配成扣式半电池,并滴加浓度为1mol/L的 NaPF_6 溶解于二甘醇二甲醚/四乙二醇二甲醚按体积比1:1的混合溶剂的电解液,最终利用扣电封装机封装得到扣式半电池。

[0062] (5) 全电池装配

[0063] 利用全电池来测试电芯的能量密集及循环性能。将正负极极片、隔离膜裁剪成相应尺寸通过卷绕机卷绕成干电芯,之后再经过焊接、铝塑膜封装、注液、化成、抽气、二次封装、定容等标准工艺流程制备出10Ah的软包钠金属电池。其中,电解液注液量按3g/Ah设定注入。

[0064] 实施例2~3及对比例1~2

[0065] 与实施例1不同的是,调整电池电芯的首次库伦效率改变电芯的设计值,详见下表1。

[0066] 实施例4及对比例3~4

[0067] 与实施例1不同的是,通过调整活性物质的涂敷质量改变电芯的设计值,详见下表1。

[0068] 实施例5~8及对比例5~6

[0069] 与实施例1不同的是,调整负极集流体的粗糙度。

[0070] 实施例9~11及对比例7~8

[0071] 与实施例1不同的是,增加导电涂层,并调整导电涂层的厚度

[0072] 表1.各实施例/对比例电芯正负极参数列表

[0073]

序号	正极材料	首次充电容量 /mAh/g	首次放电容量 /mAh/g	首次库伦效率	活性物质涂敷质量 /g/cm ²	设计值	负极集流体	导电层厚度 (m)	负极集流体粗糙度 (um)
实施例 1	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	0.5
实施例 2	NaFeP ₂ O ₇	100	85	85.0%	0.03	3999	12um Al	/	0.5
实施例 3	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇	110	105	95.5%	0.03	1333	12um Al	/	0.5
实施例 4	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.02	3199	12um Al	/	0.5
实施例 5	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	0.3
实施例 6	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	1.0
实施例 7	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	1.2
实施例 8	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	1.5
实施例 9	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al+导电碳涂层	1	0.5
实施例 10	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al+导电碳涂层	5	0.5
实施例 11	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al+导电碳涂层	10	0.5

[0074]

对比例 1	Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ /CN T	115	114	99.1%	0.03	267	12um Al	/	0.5
对比例 2	NaCoP ₂ O ₇	100	78	78%	0.03	5866	12um Al	/	0.5
对比例 3	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.04	6399	12um Al	/	0.5
对比例 4	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.00%	0.005	800	12um Al	/	0.5
对比例 5	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	0.2
对比例 6	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al	/	1.8
对比例 7	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al+导电碳涂层	0.8	0.5
对比例 8	NaFeP ₂ O ₇	100	82	82.0%	0.03	4799	12um Al+导电碳涂层	12	0.5

[0075] 性能测试:

[0076] (1) 正极材料克容量测试:

[0077] 使用电池测试仪对正极材料扣式电芯进行充放电测试来评价电芯的电化学性能。其中充放电电压设定为2.5V~3.65V,充放电电流设置为50mA/g。读取电池的首次充放电容量。其中正极材料的充放电克容量通过如下公式计算:

$$[0078] \quad \text{充(放)电克容量} = \frac{\text{充(放)电容量}}{\text{正极极片中活性材料的质量}}$$

[0079] 正极极片活性材料质量 = (正极极片质量 - 铝箔质量) * 正极活性材料占比

[0080] (2) 全电池测试:

[0081] 使用电池测试仪对电芯进行充放电测试来评价电芯的电化学性能。其中充放电电压设定为2.5V~3.65V,充放电电流设定为1A(0.1C),记录电芯首次充放电及充放电循环200周后从3.65V后放电至2.5V时对应的电芯容量及平均电压平台。使用精度为千分之一的电子天平测量电芯的重量,通过以下公式计算电芯的重量能量密度、体积能量密度及200周循环后的容量保持率:

$$[0082] \quad \text{重量能量密度} = \frac{\text{首次电芯放电容量} * \text{平均电压平台}}{\text{电芯重量}}$$

$$[0083] \quad \text{200周循环容量保持率} = \frac{\text{第200周电芯放电容量}}{\text{首次电芯放电容量}} * 100\%$$

[0084] (3) 钠沉积厚度测试:

[0085] 将首次充放电后的电芯拆解,利用SEM观察负极界面,利用EDS确定钠沉积层(钠元素含量 $\geq 80\%$ 以上),并测量该层厚度。

[0086] (4) 沉积过电势测试:

[0087] 将首次充放电后的电芯拆解,将负极极片取出,冲片,并与隔离膜、钠片、电解液装配成扣式半电池。设置扣式电池的放电电压设置为-100mV vsNa/Na⁺,电流密度设定为1mA/cm²,读取容量-电压放电曲线中的电压最低点,即为负极极片钠沉积的过电势,上述测试结果见表2。

[0088] 表2各实施例/对比例电芯性能数据列表

序号	首次充放电后 钠沉积厚度 /nm	第二周沉积过电 势/mV	电芯能量密度 / Wh/Kg	200 周容量保持 率
实施例 1	230	23	134.4	81.5%
实施例 2	208	22	136.2	82.70%
实施例 3	57	18	159.3	84.8%
实施例 4	153	21	128.7	83.20%
实施例 5	231	23	134.2	81.10%
实施例 6	232	23	134.1	82.20%
[0089] 实施例 7	230	23	133.9	82.70%
实施例 8	229	23	134.5	83.20%
实施例 9	228	16	133.9	86.7%
实施例 10	229	14	128.4	87.50%
实施例 11	230	13	122.3	88.20%
对比例 1	13	32	172.9	71.4%
对比例 2	282	24	129.2	79.80%
对比例 3	310	25	137.1	72.3%
对比例 4	33	27	94.3	78.40%
对比例 5	228	23	133.6	77.30%
[0090] 对比例 6	232	22	134.5	78.60%
对比例 7	228	22	134	82.10%
对比例 8	229	13	109.6	88.10%

[0091] 通过实施例1~4和对比例1~4的对比可以看出:通过选用不同库伦效率的正极材料及控制涂敷质量,使得电芯在首次充放电后负极表面存在一定厚度的钠沉积层,在随后充电过程中负极的沉积过电势下降明显,钠的沉积更加均匀,有利于电芯循环性能的提升。而当选用首次库伦效率更高的正极材料(对比例1),即便涂敷质量较高,首次充放电后的钠沉积厚度有限,未能形成一层均匀的钠沉积层,负极的沉积过电势较高,电芯的循环性能下降明显。使用首次库伦效率较低的正极材料时(对比例2),电芯的循环性能得以改善,但电芯的能量密度较低,实用性较差。当通过高涂敷质量来获得更厚的钠沉积层时(对比例3),负极的沉积过电势降低,但极片过厚不仅存在加工/卷绕过程的掉粉问题,同时对电解液的浸润产生阻碍,电芯的循环性能未能获得显著提升。当涂敷质量较小时(对比例4),钠沉积厚度不足以达到降低沉积过电势的效果,电芯的循环性能改进不明显,同时也不利于电芯

能量密度的提升。

[0092] 通过实施例5~8及对比例5~6的对比可知:将铝基集流体的表面粗糙度控制在实施例5~8限定的范围内,以保证沉积钠与铝基集流体具有较好的结合力,当铝基集流体的表面粗糙度过小时(对比例5),则会出现钠沉积层与集流体的结合力较弱,出现脱落剥离最后导致电绝缘而失去活性的问题;当铝基集流体的表面粗糙度过大时(对比例6),则会出现集流体局部尖端位置出现钠沉积不均匀,容易形成钠枝晶并加剧与电解液的副反应,导致电芯电性能下降,同时存在短路安全风险。

[0093] 通过实施例9~11及对比例7~8的对比可知:通过在铝基集流体表面涂敷导电涂层,导电涂层的厚度控制在本发明可选的范围内(实施例9~11),钠沉积过电势可以进一步下降,电芯的循环性能进一步提升,当导电涂层涂敷过薄时(对比例7),则导电涂层难以覆盖全部集流体,导致未覆盖区域局部的成核能偏高,降低整体沉积过电势的效果不显著;当导电涂层涂敷过厚时(对比例8),则不利于电芯能量密度的提升。

[0094] 综上所述,本发明利用正极材料首次不可逆容量及电芯设计优化,在电芯首次充放电后,残留钠金属量足够多以能够在集流体表面均匀形成一层有一定厚度的钠沉积层,以此来避免随后充放电循环过程中钠沉积至集流体表面所需的更高的成核能,降低整体的沉积过电势,保证钠金属的沉积均匀性及充放电过程的可逆性。

[0095] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明保护的范围内。