



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114566650 A

(43) 申请公布日 2022.05.31

(21) 申请号 202210212758.6

(22) 申请日 2022.03.04

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 王海燕 张睿 唐有根 孙旦
唐正

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 袁靖

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

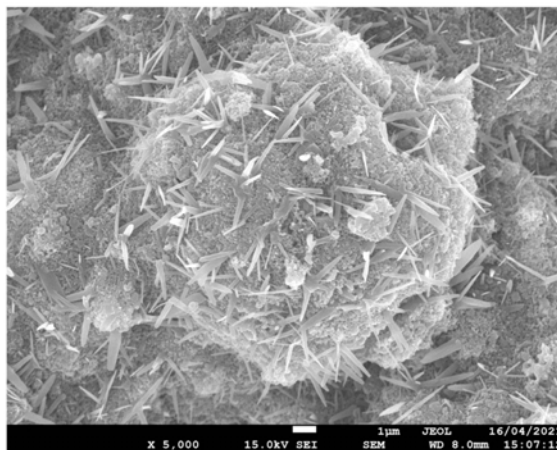
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

一种钠离子电池正极补钠添加剂、补钠方法、正极、柔性电极

(57) 摘要

本发明公开了一种钠离子电池正极补钠添加剂、补钠方法、正极、柔性电极。本发明的添加剂化学式为 $\text{NaC}_x\text{N}_y\text{Hz}$,其中 $x=2-4$, $y=2-4$, $z=2-4$ 。该添加剂解决了现有补钠添加剂存在的功能相对单一的短板,仅提供额外的补钠容量,而无法提升正极循环、倍率等电化学性能的缺陷;是一种高效、低成本、高安全性、多功能的正极补钠添加剂。



1. 一种钠离子电池正极补钠添加剂,化学式为 NaC_xNyHz ,其中 $x=2-4$, $y=2-4$, $z=2-4$ 。
2. 一种钠离子电池正极补钠方法,其特征在于,利用权利要求1所述的补钠添加剂补钠。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,将所述正极补钠添加剂添加到正极中,且为正极总质量的9-17wt%。
4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,正极包括:正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂;优选所述正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂的比例为8:1:1:1~2。
5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,
所述正极活性物质包括聚阴离子型正极活性物质或镍钴锰三元材料正极活性物质,聚阴离子型正极活性物质包括:氟代磷酸钒钠、磷酸钒钠、磷酸钒锰钠中的至少一种;
所述的粘结剂包括聚偏四氟乙烯、聚四氟乙烯、海藻酸钠中的至少一种;
所述的导电剂包括:乙炔黑、Super P、科琴黑、碳纳米管中的至少一种。
6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,
所述正极补钠添加剂的添加过程为:将正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂均匀混合后,加入适量的溶剂搅拌形成浆料涂敷于集流体上,真空干燥;
所述的溶剂包括:NMP、水、乙醇中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述集流体为铝箔、铜箔、钢丝网或泡沫镍。
8. 一种利用权利要求2-7任一项所述的方法得到的钠离子电池正极。
9. 一种柔性电极,其特征在于,利用权利要求8得到的钠离子电池正极浸泡于水中,使得正极极片自动从集流体上剥离,取出后真空干燥得到。
10. 根据权利要求9所述的柔性电极,其特征在于,将权利要求8得到的钠离子电池正极浸泡于水中至少24h,正极极片自动从集流体上剥离,取出后在80℃下真空干燥12h得到柔性电极。

一种钠离子电池正极补钠添加剂、补钠方法、正极、柔性电极

技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能领域,具体涉及一种多功能正极补钠添加剂、补钠方法、正极、以及衍生出的一种柔性电极。

背景技术

[0002] 近年来,钠离子电池因其成本低廉、循环寿命长等优势,在电网储能领域有着广阔的应用前景。钠离子电池的工作原理与锂离子类似,充电时,钠离子从正极脱出,经电解液嵌入负极,而放电过程与之相反。但电池首次充电往往伴随着负极表面固态电解质界面膜(SEI膜)的形成以及其他未知副反应的发生,这将不可逆地消耗从正极脱出的钠离子,造成全电池可逆容量的减少及能量密度的降低。为了解决这个问题,需要提前向钠离子电池体系补充额外的钠。目前,根据钠源的不同,补钠技术可以简单地分为三类:(1) 负极预钠化。负极预钠化通常以钠金属或者强还原性的有机钠溶液等作为钠源,采用电化学或者化学的方式在负极表面预先形成一层SEI膜,处理后的负极极片用于全电池的组装。该方法涉及强还原性钠源的使用,对处理环境的气氛、湿度等要求较高,增加了生产成本。(2) 合成富钠正极材料。方法有一定的局限性,部分正极并不适用。(3) 引入正极补钠添加剂。操作简单,可兼容现有的电池生产工艺,适合大规模生产。目前报道的正极补钠添加剂,如 Na_2CO_3 、 NaCrO_2 、 NaN_3 、 Na_3P 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 等,在实用性上仍存在或多或少的问题。 Na_2CO_3 的理论分解容量高达 505mAhg^{-1} ,但实际分解容量仅为 90mAhg^{-1} ,分解效率低(M. Sathiya, J. Thomas, D. Batuk, V. Pimenta, R. Gopalan and J. -M. Tarascon, Chem. Mater., 2017, 29, 5948-5956)。 NaCrO_2 含重金属元素,易引起环境污染(B. Shen, R. Zhan, C. Dai, Y. Li, L. Hu, Y. Niu, J. Jiang, Q. Wang and M. Xu, J. Colloid Interface Sci., 2019, 553, 524-529)。 NaN_3 (J. M. De Ilarduya, L. Otaegui, L. D. A. Miguel, Juan, M. Armand and G. Singh, J. Power Sources, 2017, 337, 197-203)和 Na_3P (B. Zhang, R. Dugas, G. Rousse, P. Rozier, A. M. Abakumov and J. M. Tarascon, Nat. Commun., 2016, 7, 10308)不仅剧毒,而且易燃易爆,使用时存在较高的安全风险。

[0003] 专利CN201910268983.X中正极补钠剂为 $\text{Na}_2\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$,其中 $x=0\sim 4$; $y=0\sim 4$; $z=0\sim 4$,且 x 、 y 和 z 中的至少2个不同时为0。与之相比,本发明所提出的添加剂能溶于NMP,实现添加剂在电极表面的均匀分布。分解后不会像 $\text{Na}_2\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 在电极内部产生大量孔隙,破坏电极整体结构,影响电子在活性材料颗粒间以及集流体和材料颗粒间的传输。此外,本发明添加剂的引入促使PVDF脱氟形成分子链内的共轭双键,促进了电子在PVDF上的传导。相互交联的PVDF也增强了导电添加剂与活性物质间的结合,改善了电极导电网络。某种程度上,本发明添加剂的引入实现了对PVDF粘结剂的改性,而 $\text{Na}_2\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 与PVDF间没有这种相互作用。 $\text{Na}_2\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 作用相对单一,而本发明所提出的添加剂则有效降低了电化学极化,改善了电极的倍率性能。本发明中的添加剂有望与其他高补钠容量添加剂混合作为复合添加剂使用。

[0004] 总之,现有补钠添加剂也存在功能相对单一的短板,仅仅提供额外的补钠容量,而无法提升正极循环、倍率等电化学性能。因此开发出一种高效、低成本、高安全性、多功能的

正极补钠添加剂至关重要。

发明内容

[0005] 为了解决现存技术的不足,本发明的首要目的在于提供了一种多功能的正极补钠添加剂,以弥补现有技术只能提供额外的补钠容量,而无法提升正极循环、倍率等电化学性能功能单一的缺陷。

[0006] 一种钠离子电池正极补钠添加剂,所述正极补钠添加剂化学式 NaC_xNyHz ,其中 $x=2-4$, $y=2-4$, $z=2-4$ 。

[0007] 本发明的第二个目的是提供一种钠离子电池正极补钠方法,是利用上述的补钠添加剂补钠。

[0008] 进一步地,将所述正极补钠添加剂添加到正极中,且为正极总质量的9-17wt%。

[0009] 正极包括:正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂。

[0010] 所述正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂的比例为8:1:1:1-2。

[0011] 进一步地,所述正极活性物质包括聚阴离子型正极活性物质或镍钴锰三元材料正极活性物质,聚阴离子型正极活性物质包括:氟代磷酸钒钠、磷酸钒钠、磷酸钒锰钠中的至少一种。

[0012] 所述的粘结剂包括聚偏四氟乙烯、聚四氟乙烯、海藻酸钠中的至少一种。

[0013] 所述的导电剂包括:乙炔黑、Super P、科琴黑、碳纳米管中的至少一种。

[0014] 进一步地,所述正极补钠添加剂的添加过程为:将正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂均匀混合后,加入适量的溶剂搅拌形成浆料涂敷于集流体上,真空干燥。

[0015] 所述的溶剂包括:NMP、水、乙醇中的至少一种。

[0016] 所述集流体为铝箔、铜箔、钢丝网或泡沫镍。

[0017] 优选的,所述负极材料可以为硬碳、软碳,或过渡金属氧化物/硫化物/磷化物以及合金类负极(P、Sn、Ge和Bi等)。

[0018] 本发明的第三个目的在于一种利用上述的方法得到的钠离子电池正极。

[0019] 本发明的第四个目的是提供一种柔性电极,是利用上述得到的钠离子电池正极浸泡于水中,使得正极极片(即含正极活性物质、导电剂、粘结剂和正极补钠添加剂的正极整体脱落)自动从集流体上剥离,取出后真空干燥得到。

[0020] 进一步地,将上述得到的钠离子电池正极浸泡于水中至少24h,正极极片自动从集流体上剥离,取出后在110°C下干燥12h得到柔性电极。

[0021] 本发明的补钠添加剂不仅能起到补偿活性钠离子损失,提高全电池能量密度的作用,更重要的是,和常规的正极补钠添加剂相比,它有着如下优势:

[0022] 1) 本发明的添加剂能溶解在常见的溶剂,如NMP、水或乙醇中,尤其能溶于NMP中与正极材料、粘结剂和导电剂一起形成均一的浆料,在干燥后的极片中也能均匀分布,降低分解过程中对电极结构的破坏程度,有显著的优势。

[0023] 2) 本发明提供的添加剂作为一种路易斯碱,诱导PVDF粘结剂脱氟生成NaF。作为构成SEI膜的重要无机组分,NaF能提高电极/电解液界面的稳定性,抑制了电荷传递电阻的大幅增加。

[0024] 3) 伴随脱氟过程的发生,PVDF分子链内形成大量共轭的C=C,电子离域性增强,导

电性增加,减小电极的极化,而分子链间也会形成新的C-C,造成分子链间的交联,提高了电极结构的稳定性。添加剂与PVDF的相互作用提高了导电剂颗粒与电极活性物质间的结合能力,促使导电碳颗粒均匀地分布在电极材料表面,形成致密的电极表面以及优良的导电网络,加速了电子传导,减小了电极极化,提高了正极的倍率性能。

[0025] 4) 本发明提供的添加剂成本低廉、性质稳定、使用方便,与现有的电池生产工艺兼容性高,无需经过特殊处理即可大规模应用。该添加剂在充电分解过程中,能高效地补充活性钠离子的损失而不对电池的电化学性能产生负面影响,最终提高全电池的可逆容量和能量密度。

[0026] 5) 基于PVDF脱氟在电极内部原位形成的交联结构,通过简单的水浸泡处理,实现正极材料与集流体的分离,真空干燥后可得柔性和电化学性能极佳的柔性电极。柔性电极的使用能进一步减少电池的质量,提高能量密度。

附图说明

[0027] 图1是实施例1中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极表面扫描电镜图;

[0028] 图2是实施例1中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3-10\%\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 正极表面扫描电镜图;

[0029] 图3是实施例1中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极首次充放电曲线;

[0030] 图4是实施例1中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3-10\%\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 正极首次充放电曲线;

[0031] 图5是实施例1中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3-10\%\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 正极循环性能图;

[0032] 图6是实施例5中硬碳// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池和硬碳// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3-10\%\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 全电池的首次充放电曲线;

[0033] 图7是实施例5中硬碳// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 全电池和硬碳// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3-10\%\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 全电池的循环性能;

[0034] 图8是实施例8中柔性电极的光学照片;

[0035] 图9是实施例8中柔性电极的倍率性能和长循环性能图。

具体实施方式

[0036] 以下通过具体实施例对本发明进行具体说明,但不局限于说明书上的内容。

[0037] 实施例1

[0038] 钠离子电池正极的制备:

[0039] 不含添加剂正极的制备:将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,之后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVP。

[0040] 含添加剂正极的制备:将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,再加入10wt%的 $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 继续研磨,然后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 。

[0041] 正极极片表面形貌表征:用扫描电子显微镜(SEM)分别对NVP和NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 电极的表面形貌进行观察,见图1和图2。科琴黑纳米球颗粒在球形NVP正极材料表面分布不

均,部分表面裸露,没有被导电碳包覆,不利于电极内部电子的传递,而加入添加剂的正极中科琴黑均匀地包覆在球形NVP正极材料表面,有利于电子的迅速传递(由于添加剂与PVDF的相互作用提高了导电剂颗粒与电极活性物质间的结合能力,促使导电碳颗粒均匀地分布在电极材料表面,形成致密的电极表面以及优良的导电网络,加速了电子传导,减小了电极极化,提高了正极的倍率性能)。此外,针状的添加剂晶体在NVP-10%NaC₂N₃H₂电极表面均匀分布,避免添加剂充电分解引起的不均匀的应力变化对电极内部结构的破坏。

[0042] 半电池组装和电化学性能测试:在氩气保护的手套箱中组装CR2025扣式电池,以NVP或者NVP-10%NaC₂N₃H₂作为正极,自制的金属Na箔作为参比电极和对电极,玻璃纤维作为隔膜,1M NaClO₄碳酸丙烯酯(PC)/5%氟代碳酸乙烯酯(FEC)(v/v)作为电解液。将扣式电池置于充放电测试系统中,采用恒流充/放电的方式对电池进行测试,前两圈循环电流密度设为20mA g⁻¹,电压区间设为2-4.5V,随后电流密度增加至50mA g⁻¹,电压区间也随之变为2-4.3V。不含添加剂的NVP正极首圈的充放电容量数据见表1,首圈充/放电比容量分别为140/123mAh g⁻¹。相应的充放电曲线见图3,充电平台和放电平台分别为3.40V和3.30V,相差100mV。NVP正极的循环性能见图5,经过100次循环后,容量保持率约为96%。设置不同的电流密度(20、50、100、200和500mA g⁻¹)对NVP正极进行倍率测试,对应的容量见表1。当电流密度增加至500mA g⁻¹,NVP的放电比容量几乎为0。

[0043] 加入添加剂的NVP-10%NaC₂N₃H₂正极首圈的充放电容量数据见表1,首圈充/放电比容量分别为165/131mAh g⁻¹。相较于NVP正极,NVP-10%NaC₂N₃H₂正极首次充电容量增加了25mAh g⁻¹,来源于补钠添加剂的分解,对应了图4充放电曲线中4.25V处出现的新的平台。此外,充电平台和放电平台分别为3.40V和3.34V,仅相差60mV。与未加入添加剂的NVP正极相比,极化减小,这归因于NVP正极材料与导电碳更好地结合,有利于电子的传递。NVP-10%NaC₂N₃H₂正极的循环性能见图5,经过100次循环后,容量保持率约为96%,与未加添加剂正极NVP一致,说明添加剂的引入对电极的循环性能没有影响。NVP-10%NaC₂N₃H₂在不同倍率下的容量见表1,当电流密度增加至500mA g⁻¹,NVP-10的放电比容量仍有102mAh g⁻¹。添加剂的引入显著地提高了正极材料的倍率性能。

[0044] 实施例2

[0045] 不含添加剂正极的制备:将Na₃V₂(PO₄)₂F₃(NVPF)、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,之后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。

[0046] 将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVPF。

[0047] 含添加剂正极的制备:将Na₃V₂(PO₄)₂F₃、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,再加入10wt%的NaC₂N₃H₂继续研磨,然后加入适量的NMP搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVPF-10%NaC₂N₃H₂。

[0048] 半电池组装和电化学测试条件与实施例1相同,首圈的充放电比容量数据见表1,NVPF首圈充/放电比容量分别为117/106mAh g⁻¹,加入添加剂的NVPF-10%NaC₂N₃H₂正极首圈充/放电比容量分别为144/109mAh g⁻¹。倍率性能数据见表1,500mA g⁻¹的电流密度下,NVPF和NVPF-10%NaC₂N₃H₂的放电比容量分别为27和78mAh g⁻¹。加入10wt%的添加剂后显著提高了NVPF正极材料的倍率性能。

[0049] 实施例3

[0050] 不含添加剂正极的制备:将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)、科琴黑和海藻酸钠(SA)按照质量比8:1:1研磨混合,之后加入适量的去离子水搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVP-SA。

[0051] 含添加剂正极的制备:将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,再加入10wt%的 $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 继续研磨,然后加入适量的去离子水搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVP-SA-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 。

[0052] 半电池组装和电化学测试条件与实施例1相同,首圈的充放电比容量数据见表1,NVP-SA首圈充/放电比容量分别为144/125mAh g^{-1} ,加入添加剂的NVP-SA-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 正极首圈充/放电比容量分别为165/130mAh g^{-1} ,增加的首次充电容量来源于添加剂的分解,而首次放电容量基本一致。倍率性能数据见表1。

[0053] 实施例4

[0054] 不含添加剂正极的制备如实施例1中所示。

[0055] 含添加剂正极的制备:将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,再加入20wt%的 $\text{NaC}_3\text{N}_2\text{H}_3$ 继续研磨,然后加入适量的去离子水搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铝箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的正极极片冲成直径为12mm的圆片待用,记为NVP-20% $\text{NaC}_3\text{N}_2\text{H}_3$ 。

[0056] 半电池组装和电化学测试条件与实施例1相同,首次充放电数据见表1。添加20wt% $\text{NaC}_3\text{N}_2\text{H}_3$ 的NVP正极首次充电容量和放点容量增加至181mAh g^{-1} 和130mAh g^{-1} 。

[0057] 实施例5

[0058] 正极的制备如实施例1所示。

[0059] 硬碳负极的制备:将硬碳、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,然后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铜箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的负极极片冲成直径为12mm的圆片待用。

[0060] 全电池的组装和电化学性能测试:在氩气保护的手套箱中组装CR2025扣式电池,以NVP或者NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 作为正极,硬碳极片作为负极,正负极容量比设为1:1,玻璃纤维作为隔膜,1M NaClO_4 碳酸丙烯酯(PC)/5%氟代碳酸乙烯酯(FEC) (v/v)作为电解液。将扣式电池置于充放电测试系统中,采用恒流充/放电的方式对电池进行测试,首圈循环电流密度设为20mA g^{-1} ,电压区间设为2-4.5V,后续电流密度增加至50mA g^{-1} ,电压区间也随之变为2-3.8V。硬碳//NVP全电池和硬碳//NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 全电池的充放电曲线见图6,容量和能量密度等参数见表2,循环性能见图7。硬碳//NVP全电池首次充电容量和放电容量分别为116和82mAh g^{-1} (基于正极质量,下同),能量密度为180Wh kg^{-1} (基于正负极质量,下同),50次循环后,容量保持率74.3%。硬碳//NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 全电池首次充电容量和放电容量分别为157mAh g^{-1} 和100mAh g^{-1} ,能量密度为212Wh kg^{-1} ,容量保持率82.6%。添加剂的引入不仅将全电池的能量密度提高了17.7%,还提高了其循环稳定性。

[0061] 实施例6

[0062] 含添加剂正极极片的制备如实施例4所示,负极极片的制备如实施例5所示,全电

池组装和电化学性能测试如实施例5所示,测试结果见表1。硬碳//NVP-20%NaC₃N₂H₃首次充电容量和放电容量分别为180mAh g⁻¹和115mAh g⁻¹,对应能量密度243Wh kg⁻¹。

[0063] 实施例7

[0064] 含添加剂正极极片的制备如实施例4所示。

[0065] 负极极片的制备:将MoS₂/石墨烯复合材料(MoS₂/rGO)、科琴黑和PVDF按照质量比8:1:1研磨混合,然后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌形成均一的浆料并用刮刀涂敷于铜箔集流体上,转移至真空干燥箱中,120℃干燥12h。将干燥后的负极极片冲成直径为12mm的圆片待用。

[0066] 全电池组装和电化学性能测试:在氩气保护的手套箱中组装CR2025扣式电池,以NVP或者NVP-20%NaC₃N₂H₃作为正极,MoS₂/rGO极片作为负极,正负极容量比设为1:1,玻璃纤维作为隔膜,1M NaClO₄碳酸丙烯酯(PC)/5%氟代碳酸乙烯酯(FEC)(v/v)作为电解液。将扣式电池置于充放电测试系统中,采用恒流充/放电的方式对电池进行测试,首圈循环电流密度设为20mA g⁻¹,电压区间设为1.5-4.5V,后续电流密度增加至50mA g⁻¹,电压区间也随之变为1.5-4.0V。MoS₂/rGO//NVP首次放电容量为68mAh g⁻¹,能量密度为120Wh kg⁻¹而MoS₂/rGO//NVP-20%NaC₃N₂H₃首次放电容量增加至110mAh g⁻¹,能量密度167Wh kg⁻¹。相关电化学数据见表1。

[0067] 实施例8

[0068] 含添加剂正极的制备如实施例1中所示。

[0069] 柔性电极的制备:将冲成圆片的NVP-10%NaC₂N₃H₂极片浸入去离子水中,静置12h后取出不含集流体的柔性电极,真空干燥,记为FS-NVP-10%NaC₂N₃H₂,柔性极片见图8。

[0070] 半电池组装和电化学测试条件与实施例1相同,倍率性能和长循环性能见图9和(容量基于电极总质量计算)。柔性电极显示出优异的倍率性能和循环性能,见表3,200mA g⁻¹的电流密度下,循环600次,容量保持率~80%。

[0071] 实施例9

[0072] 含添加剂正极制备如实施例2中所示。

[0073] 柔性电极的制备:将冲成圆片的NVPF-10%NaC₂N₃H₂极片浸入去离子水中,静置12h后取出不含集流体的柔性电极,真空干燥,记为FS-NVPF-10%NaC₂N₃H₂。

[0074] 半电池组装和电化学测试条件与实施例1相同。柔性电极显示出优异循环性能,200mA g⁻¹的电流密度下,循环400次,容量保持率~80%。

[0075] 表1实施例1-实施例7所组装半电池或者全电池相关参数

[0077]

								mA g^{-1}	
2	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	0wt%	Na	PVDF	20 mA g^{-1}	117 mAh g^{-1}	106 mAh g^{-1}	87 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@200$ mA g^{-1} , 27 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@500$ mA g^{-1}	-
	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	10 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$		PVDF	20 mA g^{-1}	144 mAh g^{-1}	109 mAh g^{-1}	104 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@200$ mA g^{-1} , 78 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@500$ mA g^{-1}	-
3	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	0wt%	Na	SA	20 mA g^{-1}	144 mAh g^{-1}	125 mAh g^{-1}	110 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@200$ mA g^{-1} , 100 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@500$ mA g^{-1}	-
	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	10 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$		SA	20 mA g^{-1}	165 mAh g^{-1}	130 mAh g^{-1}	117 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@200$ mA g^{-1} , 105 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@500$ mA g^{-1}	-

[0078]

4	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	20 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$	Na	PVDF	20 mA g^{-1}	181 mAh g^{-1}	130 mAh g^{-1}	115 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@200$ mA g^{-1} , 101 mAh g^{-1} $\text{g}^{-1}@500$ mA g^{-1}	-
5	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	0 wt%	硬碳	PVDF	20 mA g^{-1}	116 mAh g^{-1}	82 mAh g^{-1}	-	180 Wh kg^{-1}
	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	10 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$		PVDF	20 mA g^{-1}	157 mAh g^{-1}	100 mAh g^{-1}	-	212 Wh kg^{-1}
6	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	20 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$	硬碳	PVDF	20 mA g^{-1}	180 mAh g^{-1}	115 mAh g^{-1}	-	243 Wh kg^{-1}
7	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	0 wt%	MoS ₂ /rG	PVDF	20 mA g^{-1}	117 mAh g^{-1}	68 mAh g^{-1}	-	120 Wh kg^{-1}
	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	20 wt% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$		0	PVDF	20 mA g^{-1}	178 mAh g^{-1}	110 mAh g^{-1}	-

[0079] 表2实施例5中硬碳//NVP全电池和硬碳//NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 全电池循环性能参数

[0080]

	硬碳//NVP	硬碳 //NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$
首次放电比容量@50 mA g^{-1} (基于正极)	70 mAh g^{-1}	85 mAh g^{-1}
第50次放电比容量@50 mA g^{-1} (基于正极)	52 mAh g^{-1}	71 mAh g^{-1}
容量保持率	74.3%	82.6%

[0081] 表3实施例8中柔性电极FS-NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$ 性能参数

[0082]

	FS-NVP-10% $\text{NaC}_2\text{N}_3\text{H}_2$
放电比容量@500mA g^{-1} (基于正极总质量)	80 mAh g^{-1}
放电比容量@1A g^{-1} (基于正极总质量)	75 mAh g^{-1}
放电比容量@3A g^{-1} (基于正极总质量)	63 mAh g^{-1}
首次放电比容量@200mA g^{-1} (基于正极总质量)	85 mAh g^{-1}
第600次放电比容量@200mA g^{-1} (基于正极总质量)	68 mAh g^{-1}
容量保持率	80%

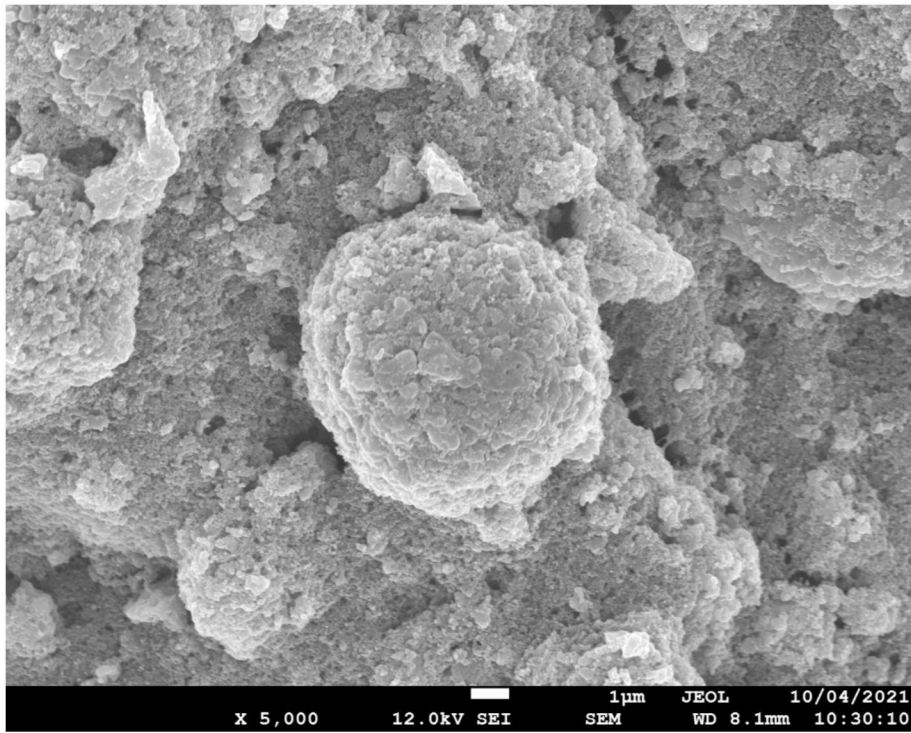


图1

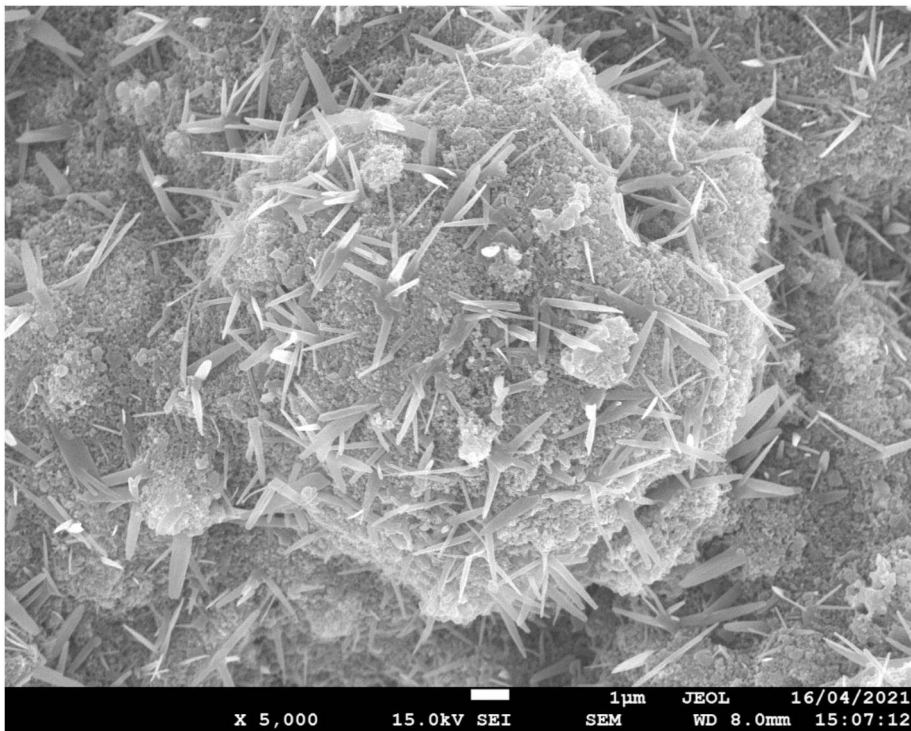


图2

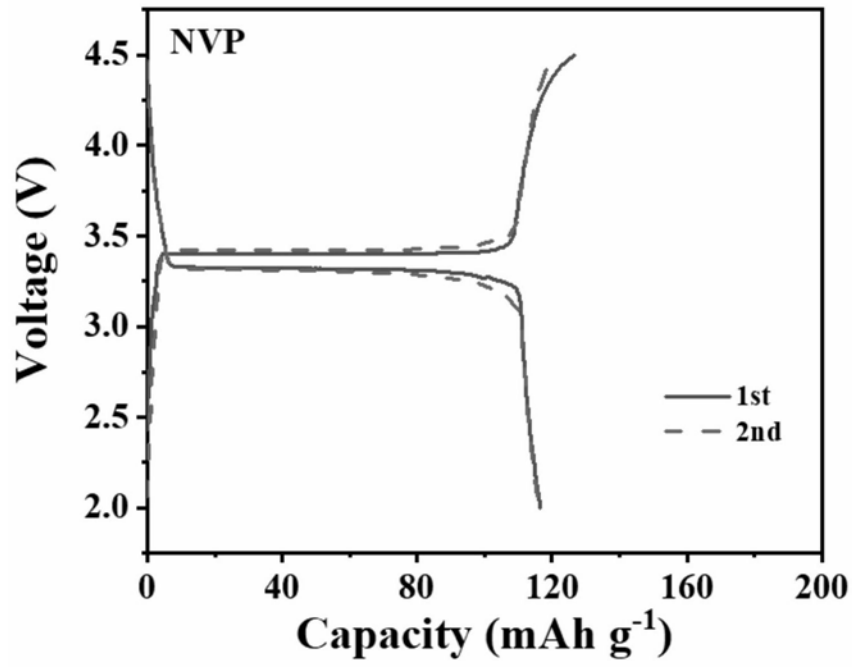


图3

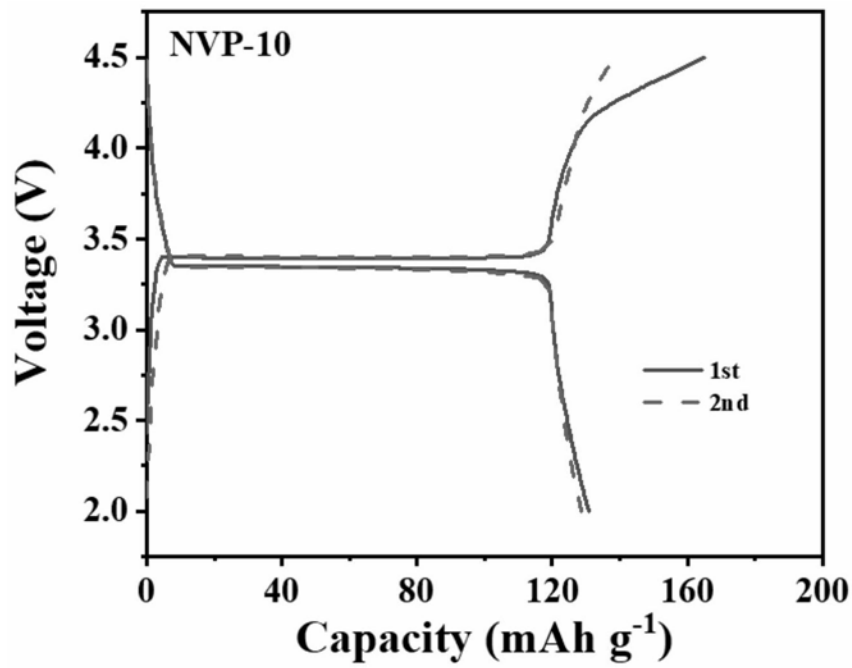


图4

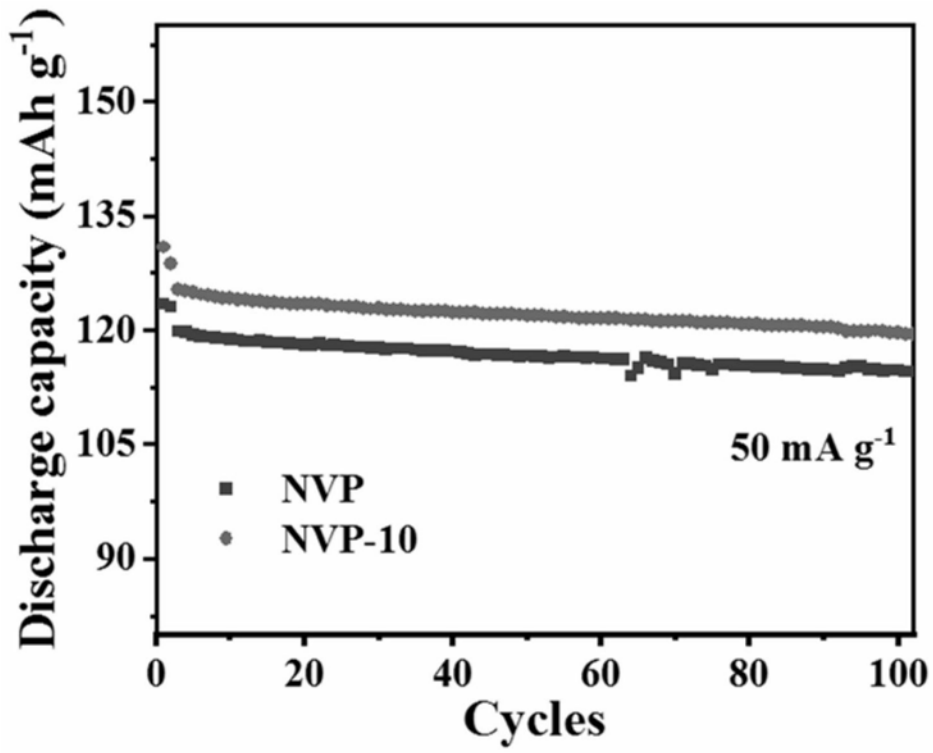


图5

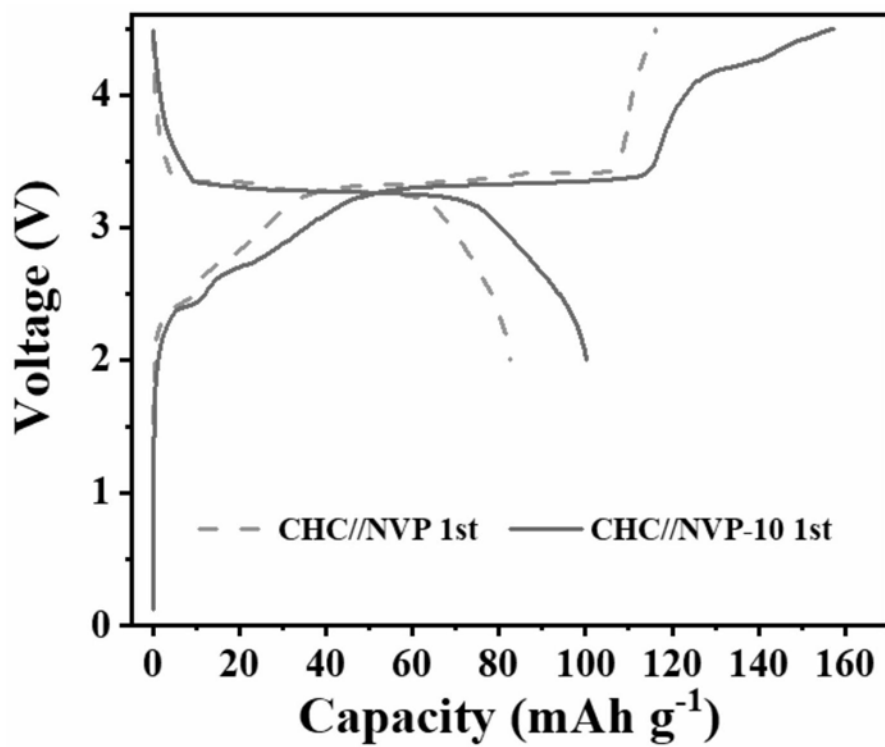


图6

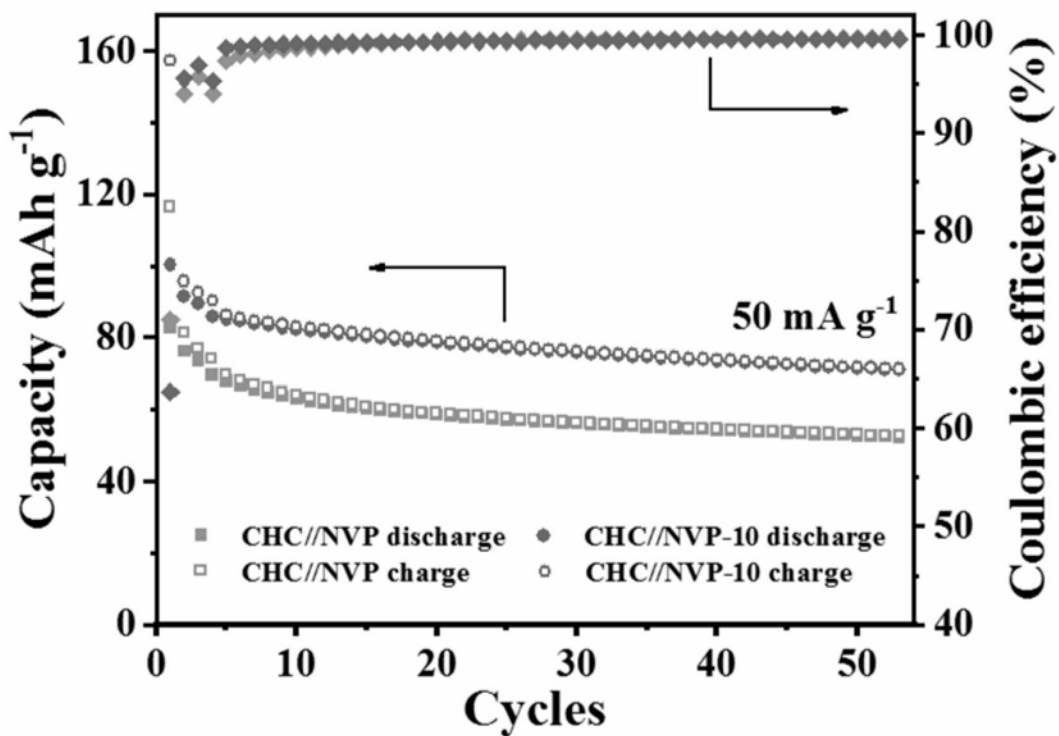


图7

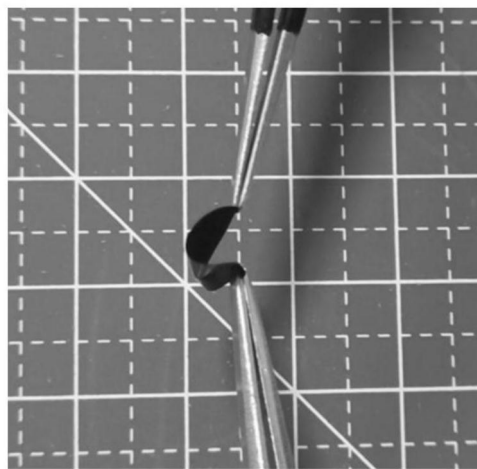


图8

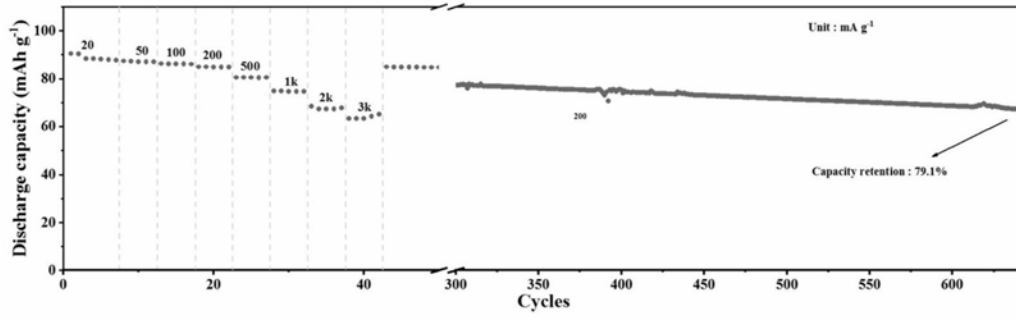


图9