(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 24 日 (24.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/217014 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/138238

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 12 日 (12.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310433077.7 2023年4月21日 (21.04.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人:唐正(**TANG, Zheng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 叶永煌(**YE, Yonghuang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京龙双利达知识产权代理有限公司(**LONGSUN LEAD IP LTD.**); 中国北京市海淀区北清路81号院二区3号楼8层801-1室, Beijing 100094 (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))。

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM METAL BATTERY, POSITIVE ELECTRODE SHEET, BATTERY CELL, SODIUM METAL BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置

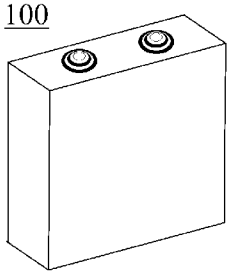


图 1

(57) **Abstract:** A positive electrode active material for a sodium metal battery, a positive electrode sheet, a battery cell, a sodium metal battery, and an electric device. The positive electrode active material comprises a sodium transition metal oxide and a polyanionic compound, wherein the specific surface area of the sodium transition metal oxide satisfies $0.4m^2/g \leq BET1 \leq 4m^2/g$, and the specific surface area of the polyanionic compound satisfies $10m^2/g \leq BET2 \leq 20m^2/g$. The positive electrode active material facilitates the improvement of the energy density of sodium metal batteries while implementing high-power sodium metal batteries.

(57) 摘要: 一种钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置，该正极活性材料包括钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物；其中，钠过渡金属氧化物的比表面积满足：$0.4m^2/g \leqslant BET1 \leqslant 4m^2/g$，聚阴离子型化合物的比表面积满足：$10m^2/g \leqslant BET2 \leqslant 20m^2/g$。该正极活性材料有助于在实现高功率钠金属电池的同时，提高钠金属电池的能量密度。

WO 2024/217014 A1

钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置

相关申请的交叉引用

[0001] 本专利文件要求于2023年4月21日提交的发明名称为“钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置”的申请号为202310433077.7 的中国专利申请的优先权和权益。上述专利申请的全部内容通过引用并入本专利文件公开内容的一部分。

技术领域

[0002] 本申请涉及电池领域，更为具体地，涉及一种钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置。

背景技术

[0003] 近年来，二次电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域，从而得到了极大的发展。

[0004] 钠金属电池是将金属钠直接作为负极活性材料的二次电池，由于钠元素在地球上丰富的储量，使得钠金属电池成为了极具发展潜力的储能装置。因此，如何提高钠金属电池的能量密度成为一项亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本申请是鉴于上述技术问题而进行的，其目的在于，提供一种钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池及用电装置，该正极活性材料应用于钠金属电池中时，能够提高钠金属电池的能量密度。

[0006] 第一方面，提供一种钠金属电池的正极活性材料，包括：钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物；其中，所述钠过渡金属氧化物的比表面积满足：$0.4\ m^2/g \leqslant BET_1 \leqslant 4.0\ m^2/g$，所述聚阴离子型化合物的比表面积满足：$10\ m^2/g \leqslant BET_2 \leqslant 20\ m^2/g$。

[0007] 本申请的实施例中，正极活性材料包括钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物，其中，钠过渡金属氧化物的容量较高而聚阴离子型化合物的功率性能较好。通过在聚阴离子型化合物中复配钠过渡金属氧化物，使得钠金属电池具有较高的容量以及较高的功率。通过控制两种材料的比表面积在合适的范围内，能够提升复配的正极活性材料的粉末压实密度，由此，在提高钠金属电池的能量密度的同时，还有助于提高钠金属电池的容量和功率性能。

[0008] 在一些实施例中，所述正极活性材料在 29400 N 压力下的粉末压实密度满足：1.8 g/cm^3≤ρ≤2.8 g/cm^3。

[0009] 在一些实施例中，所述正极活性材料中，所述钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与所述聚阴离子型化合物的质量 m_2 的比值满足：$1/9 \leqslant m_1/m_2 \leqslant 1$。

[0010] 在一些实施例中，所述钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与所述正极活性材料的质量 m 的比值满足：$0.1 \leqslant m_1/m \leqslant 0.5$。

[0011] 在一些实施例中，所述聚阴离子型化合物的质量 m_2 与所述正极活性材料的质量 m 的比值满足：$0.5 \leqslant m_2/m \leqslant 0.9$，且 $0 < (m_1+m_2)/m \leqslant 1$。

[0012] 在一些实施例中，所述聚阴离子型化合物中的阴离子包括磷酸根、焦磷酸根、氟代焦磷酸根、硫酸根中的至少一种。

[0013] 在一些实施例中，所述聚阴离子型化合物包括 $Na_xM1_yP_mO_n$；其中，M1 表示金属元素，所述金属元素包括 Mn、Fe、Co、Cu、Al、Ti、V 中的至少一种，$1 \leqslant x \leqslant 2$，$0 < y \leqslant 1$，$0 < m \leqslant 2$，$4 \leqslant n \leqslant 8$，且 $0 < x/m \leqslant 1$。

[0014] 在一些实施例中，所述钠过渡金属氧化物包括 $Na_aM2_bO_c$；其中，M2 表示过渡金属元素，$0.3 \leqslant a \leqslant 1.2$，$0 < b \leqslant 1$，$2 \leqslant c \leqslant 2.1$。

[0015] 在一些实施例中，所述过渡金属元素包括 Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Ti、Cr、V、Zn 中的至少一种。

[0016] 第二方面，提供一种钠金属电池的正极极片，所述正极极片包括如第一方面任一实施例中的正极活性材料。

[0017] 第三方面，提供一种钠金属电池的电池单体，所述电池单体包括如第二方面任一实施例中的正极极片。

[0018] 第四方面，提供一种钠金属电池，所述钠金属电池包括第三方面任一实施例中的电池单体。

[0019] 第五方面，提供一种用电装置，所述用电装置包括第三方面任一实施

例中的电池单体，和/或第四方面任一实施例中的钠金属电池。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，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，还可以根据附图获得其他的附图。

[0021] 图 1 为本申请实施例一种钠金属电池的电池单体的示意图。

[0022] 图 2 为本申请实施例一种钠金属电池的电池模块的示意图。

[0023] 图 3 为本申请实施例一种钠金属电池的示意图。

[0024] 图 4 为本申请实施例一种钠金属电池的另一示意图。

具体实施方式

[0025] 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请钠金属电池的正极活性材料、正极极片、电池单体、钠金属电池以及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0026] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，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“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另

外，当表述某个参数为≥2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

[0027] 在本申请的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“多个”的含义是两个以上；术语“上”、“下”、“左”、“右”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。此外，术语“第一”、“第二”、“第三”等仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0028] 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

[0029] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

[0030] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0031] 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0032] 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0033] 如果没有特别的说明，以下术语具有以下含义。任何未定义的术语具有它们在技术上公认的含义。

[0034] “钠金属电池”指的是负极活性材料为金属钠的钠离子电池。

[0035] “钠过渡金属氧化物”指的是钠和含有过渡金属元素的氧化物组成的化合物，过渡金属元素例如可以是 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、V、Cr、Mn 中的一

种或几种。结构上来看，钠过渡金属氧化物可以具有层状结构、隧道结构等。

[0036] “聚阴离子型化合物”指的是一系列含有四面体或八面体阴离子单元的一类化合物。按照阴离子的类型，其可以被划分为多种不同的体系。例如，磷酸盐体系、焦磷酸盐体系、氟代焦磷酸盐体系、硫酸盐体系、混合阴离子体系等。

[0037] 在一个示例中，聚阴离子型化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子以及四面体阴离子单元$(YO_4)^{d-}$的化合物。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，Y 可以是 P、S 及 Si 中的一种或几种，d 表示$(YO_4)^{d-}$的价态。

[0038] 在一个示例中，聚阴离子型化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子、四面体阴离子单元$(YO_4)^{d-}$以及卤素阴离子的化合物。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，Y 可以是 P、S 及 Si 中的一种或几种，d 表示$(YO_4)^{d-}$的价态，卤素可以是 F、Cl 及 Br 中的一种或几种。

[0039] 在另一个示例中，聚阴离子型化合物还可以是具有钠离子、四面体阴离子单元$(YO_4)^{d-}$、多面体单元$(ZO_f)^{g+}$以及可选的卤素阴离子的化合物。Y 可以是 P、S 及 Si 中的一种或几种，d 表示$(YO_4)^{d-}$的价态，Z 表示过渡金属，其可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的一种或几种，g 表示$(ZO_f)^{g+}$的价态，卤素可以是 F、Cl 及 Br 中的一种或几种。

[0040] 通常情况下，电池单体包括正极极片、负极极片、电解质和隔离件。在电池单体的充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离件设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。在一些实施例中，上述电池单体又称为二次电池。

[0041] 与锂离子电池类似，钠离子电池依靠钠离子在正负极之间不断脱出、嵌入的电化学反应实现充放电。在钠离子电池的充电过程中，钠离子从正极活性材料中脱出，移动并嵌入到负极活性材料中，同时电子经外电路由正极流向负极；而放电过程中，钠离子从负极活性材料中脱出，移动并嵌入正极活性材料中，同时电子经外电路由负极流向正极。

[0042] 应理解，本申请所述的“嵌入”过程指钠离子由于电化学反应在正极活

性材料和负极活性材料中嵌入的过程，本申请所述的“脱出”过程指钠离子由于电化学反应在正极活性材料和负极活性材料中脱出的过程。

[0043] 钠金属电池是一类特殊的钠离子电池，钠金属电池中直接使用金属钠作为负极活性材料。传统的钠离子电池中，通常使用硬碳作为负极活性材料，该材料的理论容量较低。而钠金属具有 1166 mAh/g 的理论容量，使得以钠金属作为负极的电池系统能够具有更高的能量密度。此外，与普通的钠离子电池相比，钠金属电池具有较高的电压，更长的循环寿命和更高的充放电速率，因此，钠金属电池成为极具发展潜力的新一代二次电池。

[0044] 目前，对钠金属电池的研究集中于负极材料和电解质，正极活性材料通常直接挪用钠离子电池的正极活性材料。实际上，由于钠金属的高理论容量，钠离子电池中的正极活性材料通常无法提供相应的能量密度，限制了钠金属电池的容量，影响了钠金属电池的发展。

[0045] 有鉴于此，本申请提供一种钠金属电池的正极活性材料，能够为钠金属电池贡献较高的能量密度，同时，帮助提高钠金属电池的容量和功率性能。

[0046] 接下来，对钠金属电池中的电极材料、正极极片、负极极片、隔离件及电解质等部分进行详细介绍。

[0047] [正极极片]

[0048] 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括正极活性材料。

[0049] 作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层可以设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0050] 可选地，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

[0051] 本申请的实施例首先提供一种钠金属电池的正极活性材料，包括钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物，其中，钠过渡金属氧化物的比表面积满足：0.4 $m^2/g \leq BET_1 \leq 4.0\ m^2/g$，聚阴离子型化合物的比表面积满足：10 m^2/g

≤BET_2≤20 m^2/g。

[0052] 具体来说，BET_1 可以为 0.4 m^2/g、0.5 m^2/g、0.6 m^2/g、0.7 m^2/g、0.8 m^2/g、0.9 m^2/g、1.0 m^2/g、1.2 m^2/g、1.4 m^2/g、1.6 m^2/g、1.8 m^2/g、2.0 m^2/g、2.2 m^2/g、2.4 m^2/g、2.6 m^2/g、2.8 m^2/g、3.0 m^2/g、3.2 m^2/g、3.4 m^2/g、3.6 m^2/g、3.8 m^2/g、4.0 m^2/g 或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。BET_2 可以为 10 m^2/g、11 m^2/g、12 m^2/g、13 m^2/g、14 m^2/g、15 m^2/g、16 m^2/g、17 m^2/g、18 m^2/g、19 m^2/g、20 m^2/g，或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0053] 通常来说，钠过渡金属氧化物具有较高的容量，但单独作为正极活性材料的情况下，其结构稳定性较差，不利于电池的长循环。聚阴离子型化合物具有稳定的结构以及较高的工作电压，能够为电池提供较高的功率，但其单独作为正极活性材料的情况下，容量十分有限，无法实现钠金属电池对能量密度的需求。本实施例中，通过在聚阴离子型化合物中复配钠过渡金属氧化物作为正极活性材料，能够使钠金属电池兼具较高的容量和功率。并且，通过控制两种不同材料的比表面积在上述数值范围内，有助于提高复配后材料的粉末压实密度，从而在实现高容量、高功率的钠金属电池的同时，提高钠金属电池的能量密度。

[0054] 可选地，正极活性材料在 29400 N 压力下的粉末压实密度满足：1.8 g/cm^3≤ρ≤2.8 g/cm^3。

[0055] 具体来说，正极活性材料在 29400 N 压强下的粉末压实密度 ρ 可以是 1.8 g/cm^3、1.9 g/cm^3、2.0 g/cm^3、2.1 g/cm^3、2.2 g/cm^3、2.3 g/cm^3、2.4 g/cm^3、2.5 g/cm^3、2.6 g/cm^3、2.7 g/cm^3、2.8 g/cm^3，或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0056] 可选地，正极活性材料中，钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与聚阴离子型化合物的质量 m_2 的比值满足：1/9≤m_1/m_2≤1。

[0057] 具体来说，m_1/m_2 可以是 1/9、1/8、1/7、1/6、1/5、1/4、1/3、1/2、1，或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0058] 可选地，钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与正极活性材料的质量 m 的比值满足：0.1≤m_1/m≤0.5。

[0059] 具体来说，m_1/m 可以是 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5，或其数值范围在上述

任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0060] 可选地，聚阴离子型化合物的质量 m_2 与正极活性材料的质量 m 的比值满足：$0.5 \leqslant m_2/m \leqslant 0.9$，且 $0 < (m_1+m_2)/m \leqslant 1$。

[0061] 具体来说，m_2/m 可以是 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9，或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0062] 可选地，聚阴离子型化合物中的阴离子包括磷酸根、焦磷酸根、氟代焦磷酸根、硫酸根中的至少一种。

[0063] 可选地，聚阴离子型化合物包括 $Na_xM1_yP_mO_n$；其中，M1 表示金属元素，金属元素包括 Mn、Fe、Co、Cu、Al、Ti、V 中的至少一种，$1 \leqslant x \leqslant 2$，$0 < y \leqslant 1$，$0 < m \leqslant 2$，$4 \leqslant n \leqslant 8$，且 $0 < x/m \leqslant 1$。

[0064] 可选地，钠过渡金属氧化物包括 $Na_aM2_bO_c$；其中，M2 表示过渡金属元素，$0.3 \leqslant a \leqslant 1.2$，$0 \leqslant b \leqslant 1$，$2 \leqslant c \leqslant 2.1$。

[0065] 可选地，过渡金属元素包括 Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Ti、Cr、V、Zn 中的至少一种。

[0066] 可选地，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[0067] 可选地，正极膜层包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0068] 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 NMP）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[0069] [负极极片]

[0070] 负极极片通常包括负极集流体，或包括负极集流体和设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，负极膜层包括负极活性材料。

[0071] 在一些实施方式中，钠金属电池的负极极片为负极集流体，即负极集流体直接作为负极极片，该类型的钠金属电池也可以称为“无负极电池”。在

充电过程中，依靠从正极极片脱出的钠离子沉积至负极集流体上形成钠金属负极，钠金属负极中，钠金属为负极活性材料。在另一些实施方式中，为了负极极片的正常使用，或便于钠金属在负极集流体上沉积，负极集流体上可以设置一层导电的膜层。

[0072] 作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层可以设置在负极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0073] 可选地，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

[0074] 可选地，负极活性材料可以采用本领域公知的用于钠金属电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可以包括以下材料中的至少一种：钠金属、沉积有钠金属的碳基材料或金属、合金材料、含有钠金属的复合材料、含有钠金属的合金材料等。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作钠金属电池负极活性材料的其他材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种或两种以上的材料组合使用。

[0075] 可以按照本领域常规方法制备上述负极极片。例如，可以将铜箔或在铜箔的至少一个表面上设置有导电膜层的铜箔作为负极极片。导电膜层可以通过物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）、旋涂、电镀、化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，CVD）等方法设置于负极集流体的至少一个表面。

[0076] [电解质]

[0077] 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

[0078] 在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0079] 可选地，电解质盐包括 $NaPF_6$、$NaBCl_4$、$NaSO_3CF_3$ 及 $Na(CH_3)C_6H_4SO_3$ 等。

[0080] 可选地，溶剂包括碳酸酯或醚类溶剂。碳酸酯类溶剂包括环状的碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）以及链状的二甲基碳酸酯（DMC）、二乙基碳酸酯（DEC）、甲基乙基碳酸酯（EMC）等；醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、1，3-二氧五环等。

[0081] 可选地，电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0082] [隔离件]

[0083] 在一些实施方式中，钠金属电池中还包括隔离件。本申请对隔离件的种类没有特别的限制，例如，隔离件可以是隔离膜。隔离膜可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

[0084] 可选地，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

[0085] 本申请实施例还提供一种钠金属的电池单体，该电池单体包括本申请任一实施例中的正极极片。

[0086] 在一些实施方式中，上述正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0087] 在一些实施方式中，电池单体可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

[0088] 在一些实施方式中，电池单体的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。电池单体的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

[0089] 本申请对电池单体的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的钠金属电池的电池单体 100。

[0090] 图 2 是作为一个示例的钠金属电池的电池模块 200。参照图 2，在电池

模块 200 中，多个电池单体 100 可以是沿电池模块 200 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个电池单体 100 进行固定。

[0091] 可选地，在一个实施例中，电池模块 200 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 100 容纳于该容纳空间。

[0092] 可选地，在一个实施例中，上述电池模块 200 还可以组装成钠金属电池，钠金属电池所含电池模块 200 的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池的应用和容量进行选择。

[0093] 图 3 和图 4 是作为一个示例的钠金属电池 300。参照图 3 和图 4，在钠金属电池 300 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 200。电池箱包括上箱体 301 和下箱体 302，上箱体 301 能够盖设于下箱体 302，并形成用于容纳电池模块 200 的封闭空间。多个电池模块 200 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[0094] 应理解，在另一些实施例中，上述钠金属电池 300 又称作钠金属电池包。电池单体 100 可以先组成电池模块 200，钠金属电池 300 由电池模块 200 组成。也可以直接由电池单体 100 组成钠金属电池 300，省去电池模块 200 这一中间形态。

[0095] 另外，本申请还提供一种用电装置，用电装置包括本申请提供的钠金属电池的电池单体 100、钠金属电池的电池模块 200、或钠金属电池 300 中的至少一种。电池单体 100、电池模块 200、或钠金属电池 300 可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

[0096] 作为用电装置，可以根据其使用需求来选择电池单体 100、电池模块 200、或钠金属电池 300 的数量。

[0097] 作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用钠金属电池 300 或电池模块 200。

[0098] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装

置通常要求轻薄化，可以采用电池单体 100 作为电源。

[0099] 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

[0100] [实施例 1-11 及对比例 1-3]

[0101] 实施例 1

[0102] （1）正极极片的制备

[0103] 将聚阴离子型化合物 $NaFePO_4$、钠过渡金属氧化物 $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$、导电炭黑（Super P）、粘结剂 PVDF 按质量 45:45:5:5 比在适量的 NMP 中充分搅拌均匀，形成正极浆料，将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔上，经过干燥、冷压后得到正极极片。

[0104] （2）负极极片的制备

[0105] 将碳纳米管和海藻酸钠加入去离子水中搅拌形成均匀的浆料，将该浆料涂覆于铜箔上，经过干燥、冷压后得到“无负极”的负极极片。其中，涂层的面密度为 20 g/m^2。

[0106] 或者，进一步地，将上述经过干燥、冷压后的“无负极”极片进行裁剪，将该极片与正极极片、隔离膜组装成电池单体，将组装后的电池单体以 0.5 C 恒流充电至 3.8 V，从而在该极片上预先沉积钠金属；在电池单体充满电后，于手套箱中拆出满充后的该极片，作为负极极片。

[0107] （3）电池单体的组装

[0108] 将上述正极极片、玻纤薄膜以及负极极片按顺序叠放，经卷绕后形成电极组件，将电极组件装入包装外壳中，加入 1M $NaPF_6$ 电解液，经封装、化成、静置等工艺后，得到钠金属电池。其中，电解液的溶剂为二甲醚（Methoxymethane, DME）。

[0109] 实施例 1 中，正极活性材料包括 $NaFePO_4$ 和 $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$。其中，$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$ 的比表面积 BET_1=0.4 m^2/g；$NaFePO_4$ 的比表面积 BET_2=10 m^2/g；$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$ 的质量 m_1 与 $NaFePO_4$ m_2 的质量 m_2 的比值：m_1/m_2=1/4；$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$ 的质量 m_1 与正极活性材料的质量 m 的比值：m_1/m=1/5；$NaFePO_4$ 的质量 m_2 与正极活性材料的质量 m 的比

值：$m_2/m=4/5$；正极活性材料在 29400 N 压力下的粉末压实密度 $\rho=2.2\ g/cm^3$。

[0110] 实施例 2

[0111] 与实施例 1 相比，实施例 2 的钠金属电池中，$BET_1=4.0\ m^2/g$，$BET_2=20\ m^2/g$，$\rho=1.9\ g/cm^3$。

[0112] 实施例 3

[0113] 与实施例 1 相比，实施例 3 的钠金属电池中，$BET_1=0.8\ m^2/g$，$BET_2=12\ m^2/g$，$m_1/m_2=1$，$m_1/m=1/2$，$m_2/m=1/2$，$\rho=2.5\ g/cm^3$。

[0114] 实施例 4

[0115] 与实施例 1 相比，实施例 4 的钠金属电池中，$BET_1=2\ m^2/g$，$BET_2=10\ m^2/g$，$\rho=2.1\ g/cm^3$。

[0116] 实施例 5

[0117] 与实施例 1 相比，实施例 5 的钠金属电池中，$BET_1=2\ m^2/g$，$BET_2=20\ m^2/g$，$\rho=1.9\ g/cm^3$。

[0118] 实施例 6

[0119] 与实施例 1 相比，实施例 6 的钠金属电池中，$m_1/m_2=1/9$，$m_1/m=1/10$，$m_2/m=9/10$，$\rho=2.1\ g/cm^3$。

[0120] 实施例 7

[0121] 与实施例 1 相比，实施例 7 的钠金属电池中，$m_1/m_2=1$，$m_1/m=1/2$，$m_2/m=1/2$，$\rho=2.6\ g/cm^3$。

[0122] 实施例 8

[0123] 与实施例 1 相比，实施例 8 的钠金属电池中，正极活性材料还包括普鲁士蓝类化合物 $Na_2Fe[Fe(CN)_6]$，其中，$BET_1=0.4\ m^2/g$，$BET_2=10\ m^2/g$，$m_1/m_2=1$，$m_1/m=2/7$，$m_2/m=2/7$，$Na_2Fe[Fe(CN)_6]$的质量 m_3 与正极活性材料的质量 m 的比值：$m_3/m=3/7$，$\rho=2.8\ g/cm^3$。

[0124] 实施例 9

[0125] 与实施例 1 相比，实施例 9 的钠金属电池中，$\rho=1.8\ g/cm^3$。

[0126] 实施例 10

[0127] 与实施例 1 相比，实施例 10 的钠金属电池中，$\rho=2.8\ g/cm^3$。

[0128] 实施例 11

[0129] 与实施例 1 相比，实施例 11 的钠金属电池中，正极活性材料包括钠过

渡金属氧化物 $NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O_2$ 和聚阴离子型化合物 $Na_2FeP_2O_7$。其中，$NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O_2$的比表面积$BET_1$=0.4 m^2/g；$Na_2FeP_2O_7$的比表面积BET_2=10 m^2/g；$NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O_2$的质量$m_1$与$Na_2FeP_2O_7$的质量$m_2$的比值：$m_1/m_2$=1/4；$Na_2FeP_2O_7$ 的质量 m_1 与正极活性材料的质量 m 的比值：m_1/m=1/5；$NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O_2$ 的质量 m_2 与正极活性材料的质量 m 的比值：m_2/m=4/5；正极活性材料在 29400 N 压力下的粉末压实密度 ρ=2.7 g/cm^3。

[0130] 对比例 1

[0131] 与实施例 1 相比，对比例 1 的钠金属电池中，正极活性材料仅包括 $NaFePO_4$，即 m_1/m=1，ρ=1.6 g/cm^3。

[0132] 对比例 2

[0133] 与实施例 1 相比，BET_1=10 m^2/g，BET_2=30 m^2/g，ρ=1.4 g/cm^3。

[0134] 对比例 3

[0135] 与实施例 1 相比，BET_1=5 m^2/g，BET_2=30 m^2/g，ρ=1.6 g/cm^3。

[0136] 表 1 实施例及对比例的产品参数

实施例	正极活性材料	BET_1 (m^2/g)	BET_2 (m^2/g)	m_1/m_2	m_1/m	m_2/m	ρ (g/cm^3)
1	$NaFePO_4$	0.4	10	1/4	0.2	0.8	2.2
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
2	$NaFePO_4$	4.0	20	1/4	0.2	0.8	1.9
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
3	$NaFePO_4$	0.8	12	1	0.5	0.5	2.5
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
4	$NaFePO_4$	2.0	10	1/4	0.2	0.8	2.1
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
5	$NaFePO_4$	2.0	20	1/4	0.2	0.8	1.9
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
6	$NaFePO_4$	0.4	10	1/9	0.1	0.9	2.1
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						
7	$NaFePO_4$	0.4	10	1	0.5	0.5	2.6
	$Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$						

8	$NaFePO_4$ $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$ $Na_2Fe[Fe(CN)_6]$	0.4	10	1	0.3	0.3	2.8
9	$NaFePO_4$ $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$	0.4	10	1/4	0.2	0.8	1.8
10	$NaFePO_4$ $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$	0.4	10	1/4	0.2	0.8	2.8
11	$Na_2FeP_2O_7$ $NaMn_{0.4}Fe_{0.2}Ni_{0.4}O_2$	0.4	10	1	0.5	0.5	2.7
对比例	正极活性材料	BET_1 (m^2/g)	BET_2 (m^2/g)	m_1/m_2	m_1/m	m_2/m	ρ (g/cm^3)
1	$NaFePO_4$	0.4	/	/	1	/	1.6
2	$NaFePO_4$ $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$	10	30	1/4	0.2	0.8	1.4
3	$NaFePO_4$ $Na_{0.95}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Fe_{0.33}O_2$	8	30	1/4	0.2	0.8	1.6

[0137] 表 1 中，BET_1 代表正极活性材料中钠过渡金属氧化物的比表面积，BET_2 代表正极活性材料中聚阴离子型化合物的比表面积，m_1/m_2 代表正极材料中钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与聚阴离子型化合物的质量 m_2 的比值，m_1/m 代表正极活性材料中钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与正极活性材料的质量 m 的比值，m_2/m 代表正极材料中聚阴离子型化合物的质量 m_2 与正极活性材料的质量 m 的比值，ρ 代表正极活性材料在 29400 N 的压力下的粉末压实密度。

[0138] 上述实施例 1-11 及对比例 1-3 的钠金属电池性能测试结果详见表 2。

[0139] 表 2 不同实施例及对比例电池性能测试结果

	能量密度 (Wh/kg)
实施例 1	170
实施例 2	150
实施例 3	210

实施例 4	165
实施例 5	150
实施例 6	165
实施例 7	220
实施例 8	230
实施例 9	145
实施例 10	230
实施例 11	225
对比例 1	120
对比例 2	110
对比例 3	120

[0140] 上述实施例 1-11 均展现出明显优于对比例 1-3 的能量密度。

[0141] 通过实施例 1 和对比例 1 的性能对比可以看出，相比于单独使用聚阴离子型化合物作为正极活性材料，通过复合钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物作为正极活性材料时，在相同的压力下，实施例 1 中正极活性材料的粉末压实密度相比于对比例 1 中正极活性材料的粉末压实密度显著增大，实施例 1 中钠金属电池的能量密度也明显高于对比例 1。由此，说明通过复配钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物两种材料，有助于提高单位面积的极片上能够负载的活性物质的量，从而提高了钠金属电池的能量密度。

[0142] 通过实施例 1 和对比例 2-3 的性能对比可以看出，相比于实施例 1，对比例 2 中钠过渡金属氧化物的比表面积为 10 m^2/g，超出了 0.4 m^2/g -4 m^2/g 的范围；聚阴离子型化合物的比表面积为 30 m^2/g，也超出了 10 m^2/g -20 m^2/g 的范围。可以看到，实施例 1 中正极活性材料的粉末压实密度明显高于对比例 2-3 的粉末压实密度，且实施例 1 中钠金属电池的能量密度也明显高于对比例 2-3。由此，说明在复配钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物的情况下，通过控制两种材料的比表面积分别在合适的范围内，才可以提升复配得到的正极活性材料的粉末压实密度，从而提升钠金属电池的能量密度。仅靠复配两种材料无法而不控制粉末压实密度在上述范围内，无法实现提升粉末压实密度和能量密度的效果。

[0143] 进一步地，通过实施例 1-5 可以看到，控制钠过渡金属氧化物和聚阴

离子型化合物的比表面积分别在合适的范围内，均能够获得能量密度有所提升的钠金属电池。

[0144] 通过实施例 1、6-7 可以看到，调整正极活性材料中过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物的比例也能够影响钠离子电池能量密度。在其他条件相同的情况下，通过控制两种材料的比例相同（实施例 7）可以获得最高的能量密度。

[0145] 接下来，对本申请实施例涉及的物理参数、性能参数的测试方法进行介绍。

[0146] 1. BET 的测试方法

[0147] 测试方法参考标准 GB/T19587-2004《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》。

[0148] 取待测样品 8 g-15 g 装到样品管中，记录待测样品的初始质量。将称重的待测样品装入设备 NOVA2000e 中。然后开始脱气，并将待测样品加热至 200 ºC 后，保持 2 h。之后记录脱气后待测样品的质量。然后将脱气后的待测样品重新装入设备中，倒入液氮进行 BET 测试。设定氮气压力 0.08 MPa-0.12 MPa，加热温度为 40 ºC-350 ºC。测试结束后，从测试结果中读取比表面积。

[0149] 2. 粉末压实密度的测试方法

[0150] 材料的粉末压实密度可以采用本领域已知的方法测试。例如可参照 GB/T 24533-2009，使用电子压力试验机（如 UTM7305）测试：将一定量的粉末放于压实专用模具上，设置不同压力，在设备上可以读出不同压力下粉末的厚度，计算可得不同压力下的压实密度。

[0151] 3. 电池能量密度的测试方法

[0152] 在 25 ºC、常压环境下，将钠金属电池以 0.2 C 恒流充电至 3.65 V，然后以 3.65 V 恒压充电至电流小于等于 0.05 C，然后静置 5 min，记录此时的充电容量，即首次充电容量；再以 0.2 C 恒流放电至电压小于等于 1.5 V，记录此时的放电容量。能量密度=放电容量/活性材料的质量。其中，活性材料指正极活性材料和负极活性材料。

[0153] 虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以

任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

权 利 要 求 书

1、一种钠金属电池的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料包括：

钠过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物；

其中，所述钠过渡金属氧化物的比表面积满足：0.4 $m^2/g \leqslant BET_1 \leqslant 4.0\ m^2/g$，所述聚阴离子型化合物的比表面积满足：$10\ m^2/g \leqslant BET_2 \leqslant 20\ m^2/g$。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料在 29400 N 压力下的粉末压实密度满足：$1.2\ g/cm^3 \leqslant \rho \leqslant 2.8\ g/cm^3$。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料中，所述钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与所述聚阴离子型化合物的质量 m_2 的比值满足：$1/9 \leqslant m_1/m_2 \leqslant 1$。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述钠过渡金属氧化物的质量 m_1 与所述正极活性材料的质量 m 的比值满足：$0.1 \leqslant m_1/m \leqslant 0.5$。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述聚阴离子型化合物的质量 m_2 与所述正极活性材料的质量 m 的比值满足：$0.5 \leqslant m_2/m \leqslant 0.9$，且 $0 < (m_1+m_2)/m \leqslant 1$。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述聚阴离子型化合物中的阴离子包括磷酸根、焦磷酸根、氟代焦磷酸根、硫酸根中的至少一种。

7、根据权利要求 6 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料聚阴离子型化合物包括 $Na_xM1_yP_mO_n$；其中，M1 表示金属元素，所述金属元素包括 Mn、Fe、Co、Cu、Al、Ti、V 中的至少一种，$1 \leqslant x \leqslant 2$，$0 < y \leqslant 1$，$0 < m \leqslant 2$，$4 \leqslant n \leqslant 8$，且 $0 < x/m \leqslant 1$。

8、根据权利要求 1-7 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述钠过渡金属氧化物包括 $Na_aM2_bO_c$；其中，M2 表示过渡金属元素，$0.3 \leqslant a \leqslant 1.2$，$0 < b \leqslant 1$，$2 \leqslant c \leqslant 2.1$。

9、根据权利要求 8 所述的正极活性材料，其特征在于，所述过渡金属元素包括 Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Ti、Cr、V、Zn 中的至少一种。

10、一种钠金属电池的正极极片，其特征在于，所述正极极片包括如权利要求 1-9 中任一项所述的正极活性材料。

11、一种钠金属电池的电池单体，其特征在于，所述电池单体包括如权利要求 10 所述的正极极片。

12、一种钠金属电池，其特征在于，所述钠金属电池包括如权利要求 11 所述的电池单体。

13、一种用电装置，其特征在于，所述用电装置包括如权利要求 11 所述的电池单体和/或如权利要求 12 所述的钠金属电池。

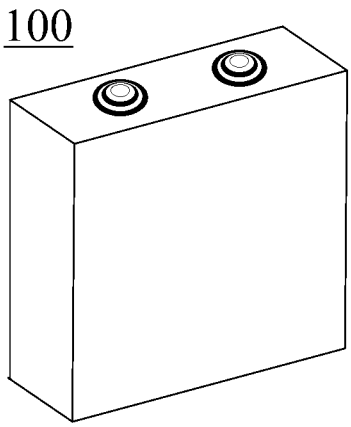


图 1

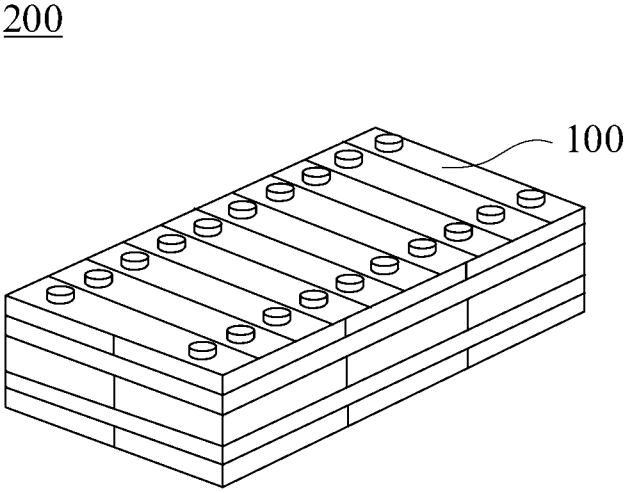


图 2

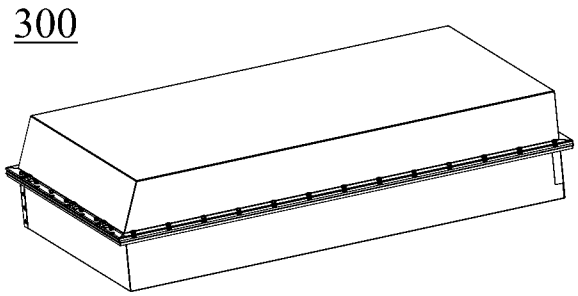


图 3

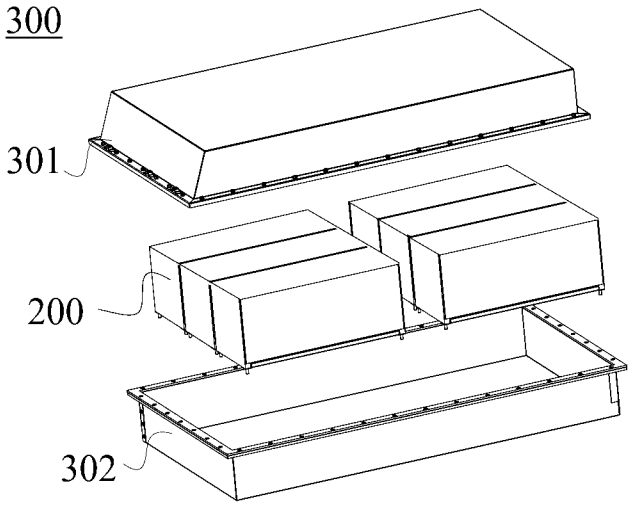


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/138238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/054(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/36(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)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, ENTXT: 钠, 电池, 正极, 比表面积, 钠过渡金属氧化物, 聚阴离子型化合物, 磷酸, 比表面积, Na, Ni, Mn, Fe, Co, Cu, Ti, Cr, V, Zn, O, sodium, battery, cathode, specific surface area, sodium transition metal oxide, polyanionic compound, phosphoric acid, specific surface area

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115799447 A (ZHONGXING PYLON BATTERY CO., LTD.) 14 March 2023 (2023-03-14) entire document	1-13
A	CN 115084433 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 September 2022 (2022-09-20) entire document	1-13
A	CN 115207279 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 October 2022 (2022-10-18) entire document	1-13
A	CN 115692690 A (WUXI LINGYI FUTURE NEW MATERIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 03 February 2023 (2023-02-03) entire document	1-13
A	KR 20170058673 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 29 May 2017 (2017-05-29) entire document	1-13

☐ 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
23 February 2024	**29 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/138238

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 115799447 A	14 March 2023	None	
CN 115084433 A	20 September 2022	None	
CN 115207279 A	18 October 2022	None	
CN 115692690 A	03 February 2023	None	
KR 20170058673 A	29 May 2017	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/138238

A. 主题的分类

H01M10/054(2010.01)i；H01M4/131(2010.01)i；H01M4/58(2010.01)i；H01M4/36(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））

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, ENTXT: 钠，电池，正极，比表面积，钠过渡金属氧化物，聚阴离子型化合物，磷酸，比表面积，Na，Ni，Mn，Fe，Co，Cu，Ti，Cr，V，Zn，O，sodium, battery, cathode, specific surface area, sodium transition metal oxide, polyanionic compound, phosphoric acid, specific surface area

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 115799447 A (江苏中兴派能电池有限公司) 2023年3月14日 (2023 - 03 - 14) 全文	1-13
A	CN 115084433 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 全文	1-13
A	CN 115207279 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 全文	1-13
A	CN 115692690 A (无锡零一未来新材料技术研究院有限公司) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 全文	1-13
A	KR 20170058673 A (KERI KOREA ELECTROTECHNOLOGY RES. INST.) 2017年5月29日 (2017 - 05 - 29) 全文	1-13

☐ 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
2024年2月23日	2024年2月29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 刘宇雄 电话号码 (+86) 010-53962216

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/138238

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	115799447	A	2023年3月14日	无	
CN	115084433	A	2022年9月20日	无	
CN	115207279	A	2022年10月18日	无	
CN	115692690	A	2023年2月3日	无	
KR	20170058673	A	2017年5月29日	无	