

(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
2025年1月2日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/002026 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/100849

(22) 国际申请日: 2024年6月24日 (24.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310756708.9 2023年6月25日 (25.06.2023) CN

(71) 申请人: 江苏天合储能有限公司 (TRINA STORAGE SOLUTIONS (JIANGSU) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常州市新北区天合光伏产业园天合路2号, Jiangsu 213031 (CN)。

(72) 发明人: 刘何丽 (LIU, Heli); 中国江苏省常州市新北区天合光伏产业园天合路2号, Jiangsu 213031 (CN)。李顺利 (LI, Shunli); 中国江苏省常州市新北区天合光伏产业园天合路2号, Jiangsu 213031 (CN)。卢林 (LU, Lin); 中国江苏省常州市新北区天合光伏产业园天合路2号, Jiangsu 213031 (CN)。

(74) 代理人: 北京瀚仁知识产权代理事务所 (普通合伙) (HANRAY LAW FIRM); 中国北京市东城区北京市东城区王府井大街99号世纪大厦A712, Beijing 100006 (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: SODIUM ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE AND SODIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种钠离子电池正极材料及制备方法、正极及钠离子电池

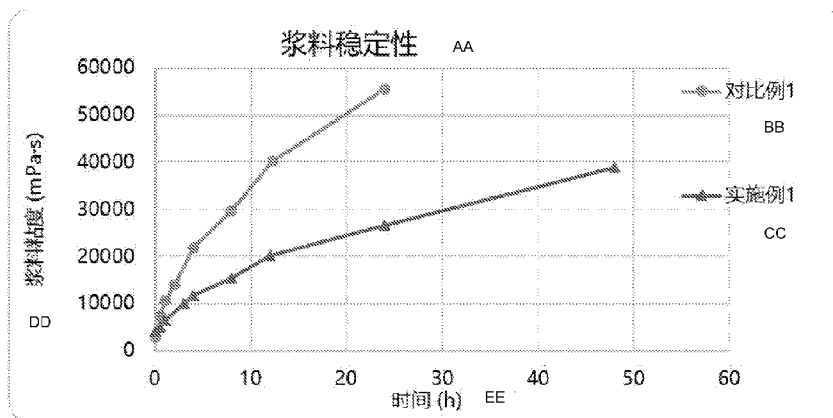


图 1

AA Slurry stability
BB Comparative example 1
CC Example 1
DD Slurry viscosity (mPa.s)
EE Time (h)

(57) Abstract: A sodium ion battery positive electrode material, a preparation method therefor, a positive electrode and a sodium ion battery. The sodium ion battery positive electrode material comprises a positive electrode substrate and a wrapping layer, the wrapping layer being a tungsten-containing compound coating the surface of the positive electrode substrate, and the positive electrode substrate being doped with an M element. The preparation method comprises the following steps: mixing $Ni_xFe_yMn_zM_n(OH)_2$ and a sodium-containing compound, and sintering same to obtain a $Na_mNi_xFe_yMn_zM_nO_2$ material; and, mixing the tungsten-containing compound and the

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))。

$\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ material, and calcining same to obtain a positive electrode material co-modified by tungsten-containing compound coating and M element doping. The coating of the tungsten-containing compound and the doped effective element can reduce a residual alkali amount on the surface of the positive electrode material, thus fully improving the air stability of O3 type sodium ion battery positive electrode materials, effectively reducing gas production, reducing side reactions with electrolytes, and improving the cycle performance of the materials.

(57) 摘要: 一种钠离子电池正极材料及制备方法、正极及钠离子电池, 所述钠离子电池正极材料包括正极基材和包裹层, 所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物, 该正极基材掺杂M元素; 其制备方法, 包括以下步骤: 将 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 和含钠化合物进行混合后, 再经烧结, 获得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料; 将含钨化合物和 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料混合, 煅烧后, 得到含钨化合物包覆和M元素掺杂共修饰的电池正极材料。通过包覆盖含钨化合物和掺杂的有效元素, 降低了正极材料表面的残碱量, 充分地改善O3型钠离子电池正极材料的空气稳定性, 有效地降低了产气, 减少了与电解液的副反应, 提升了材料的循环性能。

一种钠离子电池正极材料及制备方法、正极及钠离子电池

本申请要求2023年6月25日提交的、发明名称为“一种钠离子电池正极材料及制备方法、正极及钠离子电池”的中国专利申请202310756708.9的优先权，上述中国专利申请的全部内容通过引用并入本申请中。

技术领域

本发明属于电池材料技术领域，具体涉及一种钠离子电池正极材料及制备方法、正极及钠离子电池。

背景技术

在锂离子电池原材料成本不算攀升的大背景下，与锂离子电池具有相似电化学工作原理的钠离子电池因其原材料成本低廉，来源广泛，而受到人们的广泛关注。目前钠离子电池正极材料中层状氧化物因其制作工艺与锂离子电池广泛应用的层状氧化物正极钴酸锂以及三元材料等层状氧化物正极具有相同的合成工艺，从而有希望成为最快大规模产业化的正极材料。然而，钠离子电池O3层状氧化物正极材料表面具有较高的残碱，这些残碱会在循环过程中导致产气，并与电解液发生副反应恶化循环，且较多的残碱也会造成浆料在合浆过程中产生凝胶等制程问题，因此需要降低残碱提升正极材料的界面稳定性。

发明内容

本发明针对上述技术问题，提供一种钠离子电池正极材料及其制备方法。

为了实现上述发明目的，本发明的技术方案包括：

一种钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材掺杂M元素，其中M元素为Al、Mg、Ti、Zr、Y、La、Cu、Zn、Ca、Li或B元素中的一种或几种。

本发明通过包裹层和掺杂的有效元素，降低了正极材料表面的残碱量，充分的改善的O3型钠离子电池正极材料的空气稳定性，有效的降低了产气，减少了与电解液的副反应，提升了材料的循环性能。具体地，包裹的含钨化合物和掺杂的有效元素不仅可以减少材料在循环过程中的不可逆相变，提高材料的结构稳定性，还可以与正极表面的残碱如NaOH，Na₂CO₃等进行反应，转化为钨酸钠等低碱性，具有较高离子导电性物质，提高正极材料的空气稳定性以及可加工性能。表面残碱的减少可以有效降低正极材料在循环过程中的产气以及提升循环稳定性。

在上述的钠离子电池正极材料中，该正极基材的化学式为Na_mNi_xFe_yMn_zM_nO₂，其中，0 < m < 1.3，0 < x < 1，0 < y < 1，0 < z < 1，n = 1 - x - y - z。

在上述的钠离子电池正极材料中，所述的正极基材的厚度为3~10mm，该包裹层的厚度为2~10nm。

一种钠离子电池正极材料的制备方法，用于前述钠离子电池正极材料的制备，包括以下步骤：

S1：将Ni_xFe_yMn_zM_n(OH)₂和含钠化合物进行混合，其中Ni_xFe_yMn_zM_n(OH)₂中的金属阳离子与Na离子的摩尔比为1:(1~2)，充分混匀后，将混合物在气流中分两段烧结，获得Na_mNi_xFe_yMn_zM_nO₂材料；

S2：将含钨化合物和Na_mNi_xFe_yMn_zM_nO₂材料按照质量比为(0.001~0.05):1进行球磨混合后，在300~600℃下进行煅烧5~10h，得到含钨化合物包覆和M元素掺杂共修饰的电池正极材料；

其中，0 < m < 1.3，0 < x < 1，0 < y < 1，0 < z < 1，n = 1 - x - y - z。

本发明通过包覆盖含钨化合物以及掺杂的有效元素，不仅可以提高材料的结构稳定性，减少材料在循环过程中的不可逆相变。还可以与正极表面

的残碱如 NaOH, Na_2CO_3 等进行反应, 转化为钨酸钠等低碱性; 使其具有较高的离子导电性物质, 提高正极材料的空气稳定性以及可加工性能。表面残碱的减少可以有效降低正极材料在循环过程中的产气以及提升循环稳定性。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 步骤 S1 中, 将 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 和碳酸钠进行混合, 其中 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比为 1: (1~1.4), 充分混匀后, 将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结, 获得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 步骤 S1 中的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 的制备方法, 包括以下步骤:

S1-1: 将含镍化合物、含铁化合物和含锰化合物按和含 M 化合物按照 Ni: Fe: Mn: M 的摩尔比为 x: y: z: n 进行混合, 混合均匀后再对溶液进行中和, 通过共沉淀法获得三元系的氢氧化物前驱体沉淀;

S1-2: 将得到的三元系的氢氧化物前驱体沉淀过滤、洗涤后, 在 150~300°C 下干燥 3-6 小时, 获得 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 步骤 S1-1 中, 含 M 化合物中的 M 元素为 Al、Mg、Ti、Zr、Y、La、Cu、Zn、Ca、Li 或 B 元素中的一种或几种。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 含 M 化合物为硫酸铝溶液、硫酸钛溶液、硫酸镁溶液中的一种。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 步骤 S1-1 中, 将硫酸镍化合物、硫酸铁溶液和硫酸锰按和含 M 化合物按照 Ni: Fe: Mn: M 的摩尔比为 x: y: z: n 进行混合, 混合均匀后, 向溶液中加入氨水和 NaOH 溶液进行中和, 通过共沉淀法获得三元系的氢氧化物前驱体沉淀。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 该含钨化合物为偏钨酸铵、仲钨酸铵、氧化钨和钨酸中的一种或几种。

在上述的钠离子电池正极材料的制备方法中, 步骤 S1 中两段烧结的工

艺，包括以下步骤：

I、在 300~450℃ 的空气流条件下，烧结 8~12 小时；

II、将烧结温度升至 800~1200℃，再在氧气流中烧结 8~15 小时，烧结完毕后随炉冷却，制得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料。

本发明的另一方面，还提供一种钠离子电池的正极，采用前述的钠离子电池正极材料。

本发明的再一方面，还提供一种钠离子电池，该钠离子电池包括前述的正极。

与现有技术相比，本发明的有益效果体现在：

(1) 本发明通过包覆含钨化合物和掺杂的有效元素，降低了正极材料表面的残碱量，充分的改善的 O3 型钠离子电池正极材料的空气稳定性，有效的降低了产气，减少了与电解液的副反应，提升了材料的循环性能。

具体地，包裹的含钨化合物和掺杂的有效元素不仅可以减少材料在循环过程中的不可逆相变，提高材料的结构稳定性，还可以与正极表面的残碱如 NaOH， Na_2CO_3 等进行反应，转化为钨酸钠等低碱性，具有较高离子导电性物质，提高正极材料的空气稳定性以及可加工性能。表面残碱的减少可以有效降低正极材料在循环过程中的产气以及提升循环稳定性。

(2) 本发明中包裹层和掺杂的有效元素可以起到协同的作用。具体的，相掺杂的元素可以有效抑制在脱钠过程中的不可逆相变，包覆的含钨的化合物可以与表面残碱反应生成钨酸钠等低碱性的快离子导体，避免碱性较强导致的产气，也可以避免因碱性较强所造成的的浆料的不稳定和加工问题，且含钨的化合物包覆在颗粒表面可以阻止颗粒表面与电解液的副反应的继续发生，提升材料在循环过程中的稳定性。

附图说明

图1为实施例1与对比例1的浆料稳定性对比图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步详细说明。

实施例1

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

同时，本实施例还提供该种含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：S1-1：将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸铝溶液按照 Ni：Fe：Mn：Al 摩尔比为 40：20：35：5 混合均匀，然后向溶液中加入 2mol/L 的氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ ；

S1-2：将得到的三元系的氢氧化物前驱体沉淀过滤、洗涤后，在 200℃ 下干燥 4 小时，得烘干物一；

随后，将得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进行混合，充分混匀后，将混合物在空气流中分两段烧结：

I、在 450℃ 的空气流条件下烧结 8 小时，

II、将烧结温度升至 900℃，在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，得 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料；

S2：将 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与偏钨酸铵按照质量比为 1:0.02 混合后，在 500℃ 下进行煅烧 8h，制得含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例2

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表

面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

该种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：S1-1：将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸铝溶液按按照 Ni：Fe：Mn：Mg 摩尔比为 40：20：35：5 混合均匀，然后向溶液中加入 2mol/L 的氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ ；然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 250℃ 下干燥 3 小时，得烘干物二；

S1-2：将得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进行混合，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结：

I、在 550℃ 的空气流条件下烧结 8 小时，

II、将烧结温度升至 1000℃，在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，得 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 材料；

S2：将 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与偏钨酸铵按照质量比为 1：0.02 混合后，在 500℃ 下进行煅烧 8h，制得含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例3

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

该种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：S1-1：将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸钛溶液按按照 Ni：Fe：Mn：Ti 摩尔比为 40：20：35：5 混合均匀，然后向溶液中加入 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀

$\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 150°C 下干燥 6 小时，得烘干物三；

其余步骤与实施例 1 类似，制得含钨化合物包覆和 Ti 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例 4

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S1 同实施例 1；

步骤 S2：将 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与三氧化钨按照质量比为 1:0.03 球磨混合后，在 550°C 下进行煅烧 8h，制得含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例 5

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S1 同实施例 1；

步骤 S2：将 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与仲钨酸铵按照质量比为 1:0.03 混合后，在 550°C 下煅烧 9h，制得含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例 6

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电

池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S1 同实施例 2；

步骤 S2：将得到的 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 与仲钨酸铵按照质量比为 1:0.03 混合后进行球磨后再在 450°C 下煅烧 8h，制得含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料。

实施例 7

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Ti 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S1 同实施例 3；

步骤 S2：将得到的 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Ti}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与钨酸按照质量比为 1:0.04 混合后，在 500°C 下煅烧 10h，制得含钨化合物包覆和 Ti 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例 8

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：S1-1：将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸铝溶液按按照 Ni：Fe：Mn：Al 摩尔比为 32：32：32:4 混合均匀，然后向溶液中加入 2mol/L 氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.04}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在

200℃下干燥 4 小时，得烘干物一。

S1-2：将得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.04}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.05 进行混合，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结：

I、在 450℃ 的空气流条件下烧结 8 小时，

II、将烧结温度升至 1000℃，在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，获得 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 材料；

S2：将 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 与三氧化钨按照质量比为 1:0.03 混合后，在 500℃ 下进行煅烧 8h，制得含钨化合物包覆和 Al 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料。

实施例 9

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{22}$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：S1-1：将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸铝溶液按按照 Ni: Fe: Mn: Mg 摩尔比为 32: 32: 32:4 混合均匀，然后向溶液中加入 2moL 氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 200℃ 下干燥 4 小时，得烘干物一。

S1-2：将得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.05 进行混合，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结：

I、在 450℃ 的空气流条件下烧结 8 小时，

II、将烧结温度升至 1000℃，再在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，获得 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 材料；

S2: 将 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 材料与偏钨酸铵按照质量比为 1:0.03 混合后, 在 550°C 下进行煅烧 8h, 制得含钨化合物包覆和 Mg 元素掺杂共修饰的电池正极材料。

实施例 10

本实施例提供一种含钨化合物包覆和 Ti 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料, 包括正极基材和包裹层, 所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物, 该正极基材的化学式为 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 。

该种钠离子电池正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

S1: S1-1: 将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸钛溶液按按照 Ni: Fe: Mn: Ti 摩尔比为 32: 32: 32:4 混合均匀, 然后向溶液中加入 2mol/L 氨水和 NaOH 溶液中和, 通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Ti}_{0.04}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后, 在 200°C 下干燥 4 小时, 得烘干物十。

S1-2: 将得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Ti}_{0.04}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.05 进行混合, 充分混匀后, 将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结:

I、在 450°C 的空气流条件下烧结 8 小时,

II、将烧结温度升至 1000°C , 在氧气流中烧结 10 小时, 烧结完毕后随炉冷却, $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 材料;

S2: 将 $\text{Na}_{0.97}\text{Ni}_{0.32}\text{Fe}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_2$ 与偏钨酸铵按照质量比为 1:0.03 混合后, 在 550°C 下进行煅烧 8h, 制得含钨化合物包覆和 Ti 元素掺杂共修饰的钠离子电池正极材料。

实施例 11

本实施例提供一种钠离子电池的正极, 采用实施例 1-10 任一的钠离子电池正极材料。

实施例 12

本实施例提供一种钠离子电池，该钠离子电池包括实施例 11 所述的正极。

对比例 1

该种钠离子电池正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸铝溶液按按照 Ni: Fe: Mn: Al 摩尔比为 40: 20: 35:5 混合均匀，然后向溶液中加入 2mL/L 氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 200°C 下干燥 4 小时，得烘干物一。

(2)将在步骤(1)得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进行混合，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结：首先是在 450°C 的空气流条件下烧结 8 小时，然后将烧结温度升至 900°C，再在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，得到 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料。

对比例 2

(1) 将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰以及硫酸镁溶液按按照 Ni: Fe: Mn: Mg 摩尔比为 40: 20: 35:5 混合均匀，然后向溶液中加入 2mol/L 氨水和 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 200°C 下干燥 4 小时，得烘干物二。

(2) 将在步骤(1)得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进

行混合，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结：首先是在 550°C 的空气流条件下烧结 8 小时，然后将烧结温度升至 1000°C，再在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，得 $\text{NaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 材料。

对比例 3

(1) 将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰溶液按按照 Ni: Fe: Mn 摩尔比为 40: 20: 40 混合均匀，然后向溶液中加入 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 200°C 下干燥 4 小时，得烘干物一。

(2) 将在步骤(1)得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进行混合，充分混匀后，将混合物在氧气流中分两段烧结：首先是在 450°C 的空气流条件下烧结 8 小时，然后将烧结温度升至 900°C，再在氧气流中烧结 10 小时，烧结完毕后随炉冷却，得 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料。

(3) 将得到的 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 与纳米氧化铝按照 1:0.03 的质量比混合后在 500 度下煅烧 8h，得到对比例 3 的产物。

对比例 4

(1) 将硫酸镍溶液、硫酸铁溶液和硫酸锰按照 Ni: Fe: Mn 摩尔比为 40: 20: 40 混合均匀，然后向溶液中加入 2mol/L 的 NaOH 溶液中和，通过共沉淀法产生三元系的氢氧化物前驱体沉淀 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 。然后将得到的沉淀过滤、洗涤后，在 200°C 下干燥 4 小时，得烘干物一；

在步骤(1)得到的氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ 和碳酸钠按照氢氧化物前驱体中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比 1:1.03 进行混合，充分混匀后，将混合物在氧气流中分两段烧结：首先是在 450°C 的空气流条件下烧结 8 小时，然后将烧结温度升至 900°C，再在氧气流中烧结 10 小时，

烧结完毕后随炉冷却，得 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料。

(3) 将 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 与纳米氧化镁按照 1:0.03 的质量比混合后在 500 度下煅烧 8h, 得到对比例 4 的产物。

对比例 5

步骤 (1) (2) 同对比例 1。

(3) 将获得的 $\text{Na}_{0.99}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 与纳米氧化铝以 1:0.03 的质量比混合后再在 500°C 下煅烧 10h, 最终得到对比例 5 的产物。

应用例

将实施例 1-10 和对比例 1-5 的产物制成软包电芯的方法，如下：

(1) 称取质量比为 97.5: 1: 0.5: 1: 40 的实施例 1-10 和对比例 1-5 的产物、导电炭黑、导电碳管、聚偏氟乙烯和氮甲基吡咯烷酮，将导电炭黑、导电碳管、聚偏氟乙烯和氮甲基吡咯烷酮混合后在 500rpm 下搅拌 2h, 得到导电浆液；将得到的导电浆料与三元正极材料混合后在 500rpm 下搅拌 2h, 得到正极浆料。

(2) 将制备的正极浆料利用刮刀均匀地涂布在铝箔上，置于鼓风干燥箱中，120°C 下干燥 20min。最后，将干燥的电极片辊压、裁切，制成正极电极片。

(3) 将以上方法所得正极电极片与硬碳制备的负极经过卷绕，封装等工序后组装成 1Ah 的软包电芯。

对实施例 1-10 和对比例 1-5 制备的软包电芯及中间产物进行浆料稳定性测试、产气测试、循环保持率测试以及正极材料 pH 试验，具体如下：

浆料稳定性测试：将通过上述方式获得的正极浆料每隔 0.5h、1h、2h、4h、8h、12h、24h 和 48h 测试浆料粘度，从而获得浆料在空气中的稳定性。

正极材料的 pH 测试：将 10g 正极粉料浸泡于 90mL 去离子水中磁力搅拌 5min 后，对其浸出液进行 pH 测试。

循环性能测试：对上述方法制备的 1Ah 软包电芯，在 1.5-3.95V 的电压范围内，用 1C 的倍率进行充放电测试，充电到 3.95V 时进行恒压充电，截止电流为 0.05C，测试循环容量保持率。

产气测试：将 100%SOC 的测试电池存储于 60°C 下，每 7 天测定一次电池体积并重新充电至 100%SOC，电池体积的变化率即为所测产气率。

测试结果如下表所示。

表 1：实施例 1-10 与对比例 1-5 的测试结果

样品	pH	100 次循环容量保持率%	60°C 存储产气率% (21 天)
实施例 1	12.16	96.5	3.1
实施例 2	12.10	97.2	3.5
实施例 3	12.14	98.1	2.9
实施例 4	12.32	96.7	2.8
实施例 5	12.14	94.9	3.3
实施例 6	12.09	97.8	2.7
实施例 7	11.92	95.9	1.9
实施例 8	11.87	96.5	1.8
实施例 9	12.09	97.2	2.2
实施例 10	12.21	98.1	3.2
对比例 1	13.91	89.1	7.6
对比例 2	13.95	88.7	6.8
对比例 3	13.54	86.8	8.5
对比例 4	13.72	83.2	7.4
对比例 5	13.87	85.9	8.9

由表 1 可以看出，实施例 1-10 中经过元素掺杂和钨的化合物的包覆，该钠电正极材料的 pH 得到有效的降低，并且产气也大幅下降，循环性能得以提升。

图 1 示出了实施例 1 与对比例 1 的浆料稳定性，如图 1 所示，实施例 1 中经过 W 化合物包覆和元素掺杂的样品具有更好的浆料稳定性，是因为其表面残碱降低，在空气中保存时更加稳定。

通过浆料稳定性测试、产气测试、循环保持率测试以及正极材料 pH

试验表明，经过元素掺杂和含 W 化合物包覆后，材料的 pH 下降，循环保持率增加，产气减少，并且浆料稳定性也大幅增加，有利于浆料的涂布。这是因为实施例 1-10 通过元素掺杂和含钨化合物的包覆不仅可以提高材料在充放电过程中的结构稳定性，还可以通过与表面的残碱反应，形成一种快离子导体，这种快离子导体包覆在材料的表面可以降低游离残碱对材料性能的影响，还可以提升材料的界面稳定性，减少与电解液的副反应，提升循环稳定性。

以上所述，仅是本发明实施例的较佳实施例而已，并非对本发明实施例作任何形式上的限制，依据本发明实施例的技术实质所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明实施例技术方案的范围。

权利要求书

1、一种钠离子电池正极材料，其特征在于，包括正极基材和包裹层，所述的包裹层为包覆在正极基材表面的含钨化合物，所述的正极基材掺杂 M 元素，其中 M 元素为 Al、Mg、Ti、Zr、Y、La、Cu、Zn、Ca、Li 或 B 元素中的一种或几种。

2、如权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料，其特征在于，该正极基材的化学式为 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ ，其中， $0 < m < 1.3$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $n = 1 - x - y - z$ 。

3、如权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料，其特征在于，所述的正极基材的厚度为 3~10 μm ，该包裹层的厚度为 2~10nm。

4、钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：将 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 和含钠化合物进行混合，其中 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比为 1: (1~2)，充分混匀后，将混合物在气流中分两段烧结，获得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料；

S2：将含钨化合物和 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料按照质量比为 (0.001~0.05) : 1 进行球磨混合后，在 300~600 $^\circ\text{C}$ 下进行煅烧 5~10h，得到含钨化合物包覆和 M 元素掺杂共修饰的电池正极材料；

其中， $0 < m < 1.3$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$ ， $n = 1 - x - y - z$ 。

5、如权利要求 4 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，将 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 和碳酸钠进行混合，其中 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 中的金属阳离子与 Na 离子的摩尔比为 1: (1~1.4)，充分混匀后，将混合物在空气流或氧气流中分两段烧结，获得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料。

6、如权利要求 4 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，该含钨化合物为偏钨酸铵、仲钨酸铵、氧化钨、钨酸中的一种或几种。

7、如权利要求 4 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 的制备方法，包括以下步骤：

S1-1：将含镍化合物、含铁化合物和含锰化合物按和含 M 化合物按照

Ni: Fe: Mn: M 的摩尔比为 $x: y: z: n$ 进行混合, 混合均匀后再对溶液进行中和, 通过共沉淀法获得三元系的氢氧化物前驱体沉淀;

S1-2: 将得到的三元系的氢氧化物前驱体沉淀过滤、洗涤后, 在 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3-6 小时, 获得 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n(\text{OH})_2$ 。

8、如权利要求 7 所述的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 S1-1 中, 含 M 化合物中的 M 元素为 Al、Mg、Ti、Zr、Y、La、Cu、Zn、Ca、Li 或 B 元素中的一种或几种。

9、如权利要求 7 所述的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 S1-1 中, 将硫酸镍化合物、硫酸铁溶液和硫酸锰按和含 M 化合物按照 Ni: Fe: Mn: M 的摩尔比为 $x: y: z: n$ 进行混合, 混合均匀后, 向溶液中加入氨水和 NaOH 溶液进行中和, 通过共沉淀法获得三元系的氢氧化物前驱体沉淀。

10、如权利要求 4 所述的钠离子电池正极材料的制备方法, 其特征在于, 步骤 S1 中两段烧结的工艺, 包括以下步骤:

I、在 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 的空气流条件下, 烧结 8~12 小时;

II、将烧结温度升至 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 再在氧气流中烧结 8~15 小时, 烧结完毕后随炉冷却, 制得 $\text{Na}_m\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_n\text{O}_2$ 材料。

11、一种钠离子电池的正极, 其特征在于: 采用权利要求 1-3 任一所述的钠离子电池正极材料。

12、一种钠离子电池, 其特征在于: 包括权利要求 11 所述的正极。

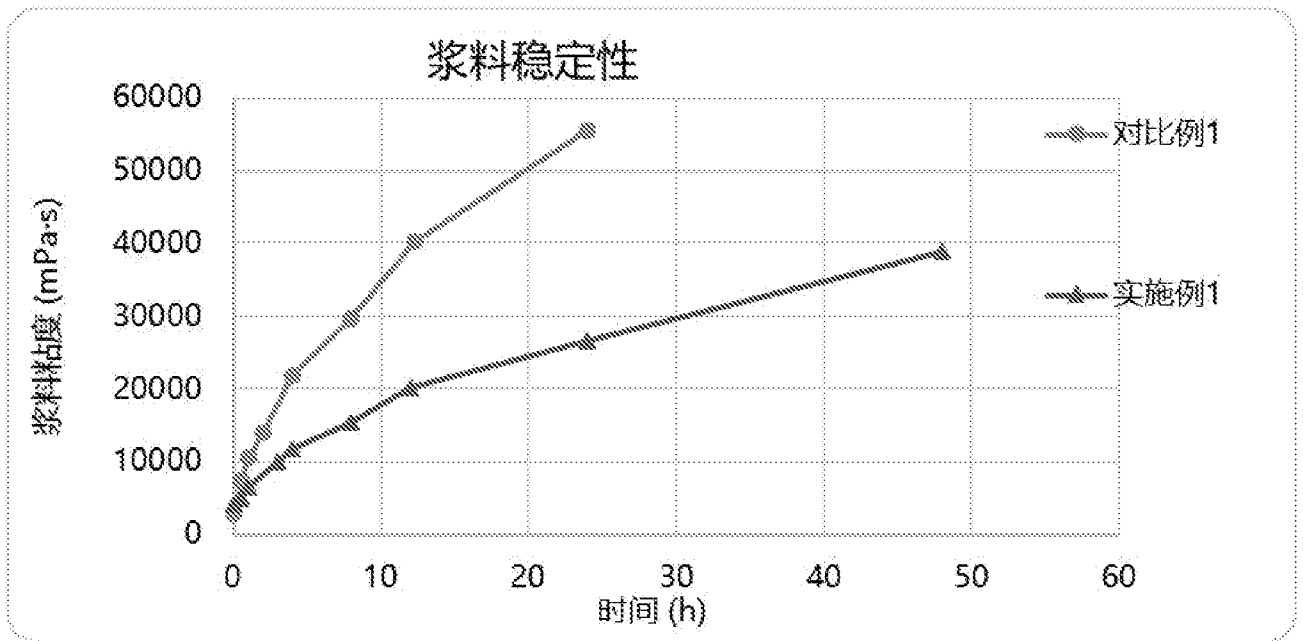


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/100849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/054(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: H01M4, H01M10		
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, ENTXTX, DWPI, CNKI, ISI_Web of Science, CAPLUS(STN); 包+, 包覆, 包裹, 掺杂, 壳, 钠, 钨, 钨化合物, 正极材料, 偏钨酸铵, 仲钨酸铵, 氧化钨, 钨酸, Al, B, Ca, Cu, La, Li, Mg, Ti, Y, Zn, Zr, "W", Na?Ni?Fe?Mn?AlO2, Na+, Na?Ni?Fe?Mn??O2, positive electrode, coated, tungsten, sintering, sodium ion		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116741984 A (JIANGSU TIANHE ENERGY STORAGE CO., LTD.) 12 September 2023 (2023-09-12) claims 1-12	1-12
X	CN 115863575 A (YANGTZE RIVER DELTA RESEARCH INSTITUTE, UESTC (HUZHOU) et al.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 7-9 and 12-15, embodiment 5, and table 1	1, 2, 11, 12
Y	CN 115863575 A (YANGTZE RIVER DELTA RESEARCH INSTITUTE, UESTC (HUZHOU) et al.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 7-9 and 12-15, embodiment 5, and table 1	3-10
Y	CN 115881929 A (PHYLION BATTERY CO., LTD.) 31 March 2023 (2023-03-31) claims 1-3, and description, paragraphs 25-26	3
Y	CN 115810748 A (SHENZHEN TOPBAND BATTERY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) claims 1-10, and description, paragraphs 74-78, second comparative example	4-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
22 August 2024		04 September 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

International application No.

PCT/CN2024/100849

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116111083 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 12 May 2023 (2023-05-12) entire document	1-12
A	CN 106654223 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 10 May 2017 (2017-05-10) entire document	1-12
A	CN 109244411 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) entire document	1-12
A	WO 2021023313 A1 (HUNAN SHANSHAN NEW ENERGY CO., LTD.) 11 February 2021 (2021-02-11) entire document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2024/100849

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 116741984 A	12 September 2023	None	
CN 115863575 A	28 March 2023	None	
CN 115881929 A	31 March 2023	None	
CN 115810748 A	17 March 2023	None	
CN 116111083 A	12 May 2023	None	
CN 106654223 A	10 May 2017	None	
CN 109244411 A	18 January 2019	None	
WO 2021023313 A1	11 February 2021	CN 112349905 A	09 February 2021
		CN 112349905 B	23 November 2021

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M4, H01M10</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNXTX,ENTXTC,DWPI,CNKI,ISL_Web of Science,CAPLUS(STN):包+,包覆,包裹,掺杂,壳,钠,钨,钨化合物,正极材料,偏钨酸铵,仲钨酸铵,氧化钨,钨酸,Al,B,Ca,Cu,La,Li,Mg,Ti,Y,Zn,Zr,"W",Na?Ni?Fe?Mn?AlO2,Na+,Na?Ni?Fe?Mn???O2,positive electrode,coated,tungsten,sintering,sodium ion</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116741984 A (江苏天合储能有限公司) 2023年9月12日 (2023 - 09 - 12) 权利要求1-12</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1</td> <td>1-2、11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1</td> <td>3-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115881929 A (星恒电源股份有限公司) 2023年3月31日 (2023 - 03 - 31) 权利要求1-3, 说明书第25-26段</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115810748 A (深圳市拓邦锂电池有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 权利要求1-10, 说明书第74-78段, 第二对比例</td> <td>4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116111083 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年5月12日 (2023 - 05 - 12) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 116741984 A (江苏天合储能有限公司) 2023年9月12日 (2023 - 09 - 12) 权利要求1-12	1-12	X	CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1	1-2、11-12	Y	CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1	3-10	Y	CN 115881929 A (星恒电源股份有限公司) 2023年3月31日 (2023 - 03 - 31) 权利要求1-3, 说明书第25-26段	3	Y	CN 115810748 A (深圳市拓邦锂电池有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 权利要求1-10, 说明书第74-78段, 第二对比例	4-10	A	CN 116111083 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年5月12日 (2023 - 05 - 12) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 116741984 A (江苏天合储能有限公司) 2023年9月12日 (2023 - 09 - 12) 权利要求1-12	1-12																					
X	CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1	1-2、11-12																					
Y	CN 115863575 A (电子科技大学长三角研究院(湖州)等) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第7-9、12-15段, 实施例5, 表1	3-10																					
Y	CN 115881929 A (星恒电源股份有限公司) 2023年3月31日 (2023 - 03 - 31) 权利要求1-3, 说明书第25-26段	3																					
Y	CN 115810748 A (深圳市拓邦锂电池有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 权利要求1-10, 说明书第74-78段, 第二对比例	4-10																					
A	CN 116111083 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年5月12日 (2023 - 05 - 12) 全文	1-12																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p>																							
<p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2024年8月22日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2024年9月4日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>		<p>授权官员</p> <p>王欢</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962253</p>																					

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 106654223 A (北京理工大学) 2017年5月10日 (2017 - 05 - 10) 全文	1-12
A	CN 109244411 A (桑顿新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-12
A	WO 2021023313 A1 (HUNAN SHANSHAN NEW ENERGY CO., LTD.) 2021年2月11日 (2021 - 02 - 11) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/100849

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	116741984	A	2023年9月12日	无	
CN	115863575	A	2023年3月28日	无	
CN	115881929	A	2023年3月31日	无	
CN	115810748	A	2023年3月17日	无	
CN	116111083	A	2023年5月12日	无	
CN	106654223	A	2017年5月10日	无	
CN	109244411	A	2019年1月18日	无	
WO	2021023313	A1	2021年2月11日	CN	112349905 A 2021年2月9日
				CN	112349905 B 2021年11月23日