

(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 5 月 22 日 (22.05.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/102765 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/103550

(22) 国际申请日: 2024 年 7 月 4 日 (04.07.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311531803.5 2023 年 11 月 16 日 (16.11.2023) 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 352100 (CN)。

(72) 发明人: 吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。 许宝云 (**XU, Baoyun**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2

号 352100 (CN)。 唐正 (**TANG, Zheng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (**SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,LTD.**); 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区深南大道 6008 号深圳特区报业大厦 33 层 518034 (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。

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE SHEET, SODIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极极片、钠离子二次电池、用电装置

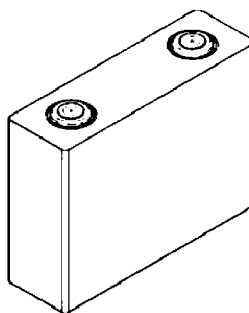


图 1

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of batteries, and in particular, relates to a positive electrode sheet, a sodium-ion secondary battery, and an electric device. The positive electrode sheet comprises a sodium-supplementing agent and a positive electrode active material, wherein the sodium-supplementing agent includes $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$, where $1 \leq q \leq 1.2$, $0.15 \leq x < 0.45$, $y > 0$, $0.9 \leq x+y \leq 1$, and M includes a transition metal element; and Dv50 of the sodium-supplementing agent is smaller than Dv50 of the positive electrode active material. The sodium-supplementing agent $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ of the present application has relatively high structural instability and is prone to releasing sodium; and the particle size of the sodium-supplementing agent is smaller than the particle size of the positive electrode active material, such that the sodium-supplementing agent has higher reaction activity than the positive electrode active material, and can preferentially, compared with the positive electrode active material, release sodium ions, so as to participate in an electrochemical reaction, which facilitates reducing the consumption of active sodium contained in the positive electrode active material during an early-stage charging and discharging process of a battery, thereby ameliorating structural damage of the positive electrode active material and improving the cycling performance of the battery.

(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))。

(57) 摘要: 本申请涉及电池技术领域, 尤其涉及正极极片、钠离子二次电池、用电装置。所述正极极片包含补钠剂和正极活性材料, 补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$, $1 \leq q \leq 1.2$, $0.15 \leq x < 0.45$, $y > 0$, $0.9 \leq x+y \leq 1$, M包括过渡金属元素; 补钠剂的 $\text{Dv}50$ 小于正极活性材料的 $\text{Dv}50$ 。本申请的补钠剂 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 具有较大的结构不稳定性, 容易脱出钠; 且该补钠剂的粒径小于正极活性材料的粒径, 从而具有较正极活性材料更高的反应活性, 能够较正极活性材料优先脱出钠离子参与电化学反应, 有利于减少电池前期充放电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗, 从而改善正极活性材料的结构破坏情况, 改善电池的循环性能。

正极极片、钠离子二次电池、用电装置

本申请要求于 2023 年 11 月 16 日在中国专利局提交的、申请号为 202311531803.5、发明名称为“正极极片、钠离子二次电池、用电装置”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。

5 技术领域

本申请涉及电池技术领域，具体涉及一种正极极片、钠离子二次电池、用电装置。

背景技术

钠离子电池具有与锂离子电池类似的工作机理，主要通过钠离子在正极与负极之间的脱嵌来实现化学能与电能的转换。即，在充电过程中，正极的活性材料脱出钠离子，钠离子经过电解质的传输作用后嵌入负极的活性材料中；在放电过程中，钠离子再从负极活性材料中脱出，回到正极活性材料中。

在实践中发现，在钠离子电池充放电过程中容易发生容量衰减，循环性能不佳的问题，制约了钠离子电池的发展。

申请内容

15 本申请实施例的目的在于：提供一种正极极片、钠离子二次电池、用电装置，旨在解决钠离子电池循环性能不佳的问题。

技术解决方案

本申请实施例采用的技术方案是：

20 第一方面，本申请实施例提供一种正极极片，所述正极极片包含补钠剂和正极活性材料，所述补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ， $1 \leq q \leq 1.2$ ， $0.15 \leq x < 0.45$ ， $y > 0$ ， $0.9 \leq x+y \leq 1$ ，所述 M 包括过渡金属元素；所述补钠剂的 Dv_{50} 小于所述正极活性材料的 Dv_{50} 。

本申请实施例通过在正极极片中加入 Mn 基补钠氧化物 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 作为补钠剂， $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 包括不稳定的 Mn^{3+} ，使得 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构具有较大的不稳定性，容易脱出钠（ Mn^{3+} 在该过程中可转换为稳定的 Mn^{4+} ）。因此，电池前期充放电过程中，可
25 利用 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 作为形成固体电解质界面膜（SEI 膜）消耗的活性钠源，从而减少电池前期充放电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，改善正极活性材料的结构破坏情况，有利于改善电池的循环性能。

同时，通常地，小粒径材料相较于大粒径材料具有更高的反应活性。本申请实施例通过将补钠剂的粒径设置为小于正极活性材料的粒径，可以使补钠剂具有较正极活性材料更高的反应活性，在电池前期充放电过程中具有更快的动力学，因此可以较正极活性材料优先
30 脱出钠离子，以供 SEI 膜的形成，从而进一步减少对正极活性材料中活性钠的消耗，改善电池的循环性能。

在一些实施例中， $1 \leq q \leq 1.1$ 。q 可以反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Na 含量，将 q 设置在这些范围中，不仅可以使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 提供钠离子，减少首圈充电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，有利于提高正极极片的容量和改善电池循环性能；而且可以使补钠剂在脱钠后具有很好的结构稳定性。

35 在一些实施例中， $0.2 \leq x \leq 0.44$ 。x 可以反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 含量， $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 包括不稳定的 Mn^{3+} ，将 x 设置在上述范围中，能使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 含有足够的 Mn^{3+} ，使得 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构具有较大的不稳定性，容易脱出钠，从而有利于实现补钠效果。

而且, Mn 在不同结构中具有不同的价态, 能够适应不同 Na 含量的情况, 也就是可以通过改变自身价态允许 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中加入更多的 Na, 从而有利于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Na 含量, 进而有利于提高正极极片的容量和改善电池循环性能。

在一些实施例中, $0.5 \leq y \leq 0.8$ 。y 反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的过渡金属 M 含量。在 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 加入适当含量的 M, 有助于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 脱钠后的结构稳定性, 使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 在脱钠过程中不发生严重的结构坍塌。

在一些实施例中, 所述 M 包括 Fe、Ni、Co、Cu、Al、Ti、V 中的一种或多种。这些过渡金属有助于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 脱钠后的结构稳定性。

在一些实施例中, 所述 M 包括 Fe 和 Ni, 所述补钠剂包括 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{O}_2$, $1 \leq q \leq 1.2$, $0.15 \leq x < 0.45$, $y_1 > 0$, $y_2 > 0$, $0.9 \leq x + y_1 + y_2 \leq 1$ 。过渡金属采用 Ni、Fe 的组合, 可以与 Mn 形成稳定的金属层结构; 且研究表明, Ni、Fe 组合有利于提高材料的能量密度。

在一些实施例中, 所述补钠剂的相结构包括 O3 相。在不同的相结构中, Na^+ 具有不同的配位环境和含量。本申请实施例的补钠剂包括 O3 相, O3 相是一种具有高钠含量的相结构, 因此有利于补钠剂提供大量的钠。

在一些实施例中, 所述补钠剂的 Dv50 为所述正极活性材料的 Dv50 的 6%~75%, 可选地为 6%~25%。将补钠剂的粒径设置为小于正极活性材料的粒径, 可以使补钠剂具有较正极活性材料更高的反应活性, 在首圈充电以及电池的前期循环过程中具有更快的动力学, 因此可以较正极活性材料优先脱出钠离子, 以供 SEI 膜的形成, 从而减少对正极活性材料中活性钠的消耗, 改善电池的循环性能。同时, 在补钠剂 Dv50 与正极活性材料 Dv50 之间具有一定差值的情况下, 能够使电池表现出更优的循环性能。

在一些实施例中, 所述补钠剂的 Dv50 为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $6\mu\text{m}$, 可选地为 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 。在该粒径下, 补钠剂具有高比表面积, 比表面能高, 而且钠的传输路径短, 有利于提高其反应活性, 促进脱钠。

在一些实施例中, 所述正极活性材料的 Dv50 为 $6\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$, 可选地为 $6\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。在该粒径下, 正极活性材料的反应活性较补钠剂低, 能够在电池前期充放电过程中缓慢脱出钠离子, 而不优先脱出钠离子, 能够减慢正极活性材料中活性钠的消耗。而且, 将正极活性材料与补钠剂进行大小粒径复配, 小粒径的补钠剂可以填充到大粒径的正极活性材料之间, 有利于提高正极极片的压实密度, 进而提高正极极片的能量密度。

在一些实施例中, 所述补钠剂与所述正极活性材料的质量比为 1: (14~95), 可选地为 1: (18~46.5)。补钠剂与正极活性材料的质量比对钠离子电池的循环性能具有影响。在上述质量比下, 可以使钠离子电池表现出优异的循环性能。

在一些实施例中, 所述补钠剂在所述正极极片所含活性层中的质量含量为 1%~6%, 可选地为 2%~5%。在正极极片所含活性层中加入少量本申请实施例的补钠剂, 即可有效实现补钠效果, 改善电池循环性能。

在一些实施例中, 所述正极活性材料包括层状氧化物、聚阴离子类化合物、普鲁士蓝类化合物中的一种或多种; 可选地, 所述层状氧化物包括 $\text{Na}_m\text{M}^l_z\text{O}_2$, $0.4 \leq m \leq 0.9$, $0.9 \leq z \leq 1$, 所述 M^l 包括过渡金属元素。本申请实施例的正极极片适用于各种正极活性材料, 可以对改善这些正极活性材料在电池循环过程中的结构破坏情况, 改善电池的循环性能。

第二方面, 本申请提供一种钠离子二次电池, 所述钠离子二次电池包括第一方面所述正极极片。

上述正极极片含有特殊结构的补钠剂，且补钠剂与正极活性材料按照特定的粒径进行组合，将该正极极片应用于钠离子二次电池后，有利于改善钠离子二次电池的循环性能。

第三方面，本申请提供一种用电装置，所述用电装置包括第二方面所述钠离子二次电池。

5 本申请实施例公开的钠离子二次电池可以用于以二次电池作为电源的用电装置，或者以电池作为储能元件的各种储能系统，用于提供电能。上述钠离子二次电池具有良好的循环性能，因此，采用上述钠离子二次电池能够稳定地为各种用电装置提供电能，改善各种用电装置的使用体验。

附图说明

10 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中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，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图 1 为本申请一实施方式的二次电池的示意图；

15 图 2 为图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 3 为本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 4 为本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 5 为图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 6 为本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

20 具体实施方式中的附图标号如下：

壳体 01，盖板 02，电极组件 03，电池单体 04，电池模块 05，上箱体 06，下箱体 07。

具体实施方式

25 下面将结合附图对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案，因此只作为示例，而不能以此来限制本申请的保护范围。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。

30 在本申请实施例的描述中，技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中，“多个”的含义是两个以上，除非另有明确具体的限定。

35 在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

40 在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如 A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单

独存在 B 这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

在本申请实施例的描述中，术语“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单
5 (个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a,b,或 c 中的至少一项(个)”，或，“a,b,和 c 中的至少一项(个)”，均可以表示：a, b, c, a-b (即 a 和 b), a-c, b-c, 或 a-b-c, 其中 a,b,c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能
10 和内在逻辑确定，而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

本申请实施例说明书中所提到的相关成分的质量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间质量的比例关系，因此，只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地，本申请实施例说明书中所述的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

15 钠离子电池由于原材料在自然界蕴藏丰富，分布广泛，受到了广泛关注和研究。与锂离子电池类似地，钠离子电池主要通过钠离子在正极与负极之间的脱嵌来实现化学能与电能的转换。即，在充电过程中，正极的活性材料脱出钠离子，钠离子经过电解质的传输作用后嵌入负极的活性材料中；在放电过程中，钠离子再从负极活性材料中脱出，回到正极活性材料中。

20 然而，实际上，并非所有正极活性材料在充电过程中脱出的钠离子都可以重新回到正极活性材料中。例如，在充电过程中，正极活性材料脱出的钠离子达到负极活性材料后，会有部分钠离子在负极活性材料表面形成固体电解质界面膜 (SEI 膜)，无法继续参与后续的循环；也有部分钠离子嵌入负极活性材料后无法在后续放电过程中从负极活性材料的晶格中脱出。这些现象造成了钠的不可逆损失，从而使得电池容量发
25 生衰减，劣化钠离子电池的循环性能。

研究人员开发了对正极或负极进行预钠化的技术手段来解决上述问题。预钠化的方法包括通过辊压或吸附的方式将钠粉或钠箔加入正极或负极中；或者在正极或负极、电解液中加入预钠化试剂 (补钠剂)，利用补钠剂来对损失的钠进行补偿。

30 不过在实践中发现，钠粉或钠箔反应活性极强，对操作环境要求较高，且存在潜在的安全问题。而多数补钠剂在电池充放电过程中的补钠效果有限，在充放电过程中难以较正极活性材料优先脱出钠离子，因此在电池前期充放电过程中需要正极活性材料提供钠离子，也会造成正极活性材料的不可逆钠损失。

针对上述问题，本申请实施例在正极极片添加一种特定的 Mn 基补钠氧化物作为补钠剂 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，该补钠剂包含不稳定的 Mn^{3+} ，使得 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构具有较大的不
35 稳定性，容易脱出钠；且该补钠剂的粒径小于正极活性材料的粒径，从而具有较正极活性材料更高的反应活性，能够较正极活性材料优先脱出钠离子参与电化学反应。因此，在这种补钠剂的作用下，能够减少电池前期充放电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，改善正极活性材料的结构破坏情况，有利于改善电池的循环性能。

40 本申请实施例的包含该补钠剂的正极极片，可以应用于制作二次电池，从而可以进一步应用于各种用电装置。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

【正极极片】

第一方面，本申请提供一种正极极片，该正极极片包含补钠剂和正极活性材料，补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ， $1 \leq q \leq 1.2$ ， $0.15 \leq x < 0.45$ ， $y > 0$ ， $0.9 \leq x+y \leq 1$ ，M 包括过渡金属元素；补钠剂的 Dv50 小于正极活性材料的 Dv50。

正极活性材料是正极极片中参与电池电化学反应的重要物质，可以作为电化学反应离子传送的媒介。在本文的正极极片中，正极活性材料指的是钠离子电池正极活性材料。补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，该 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 可以通过 X 射线衍射法确定其晶体形态，并可以结合元素分析仪获得各元素种类以及各元素的含量、比例，再经换算得到该化学式中各元素的下标 q 、 x 、 y 。

Dv50 是材料粒径的一种表示方式。对于材料的粒径分布，通常采用不同粒径区间内的颗粒占总量的百分数来表示。粒径分布的测定方法有多种基准，如数量分布、长度分布、面积分布、体积分布、重量分布等。Dv50 是基于体积分布得到的特定粒径分布，也称中值粒径，指的是颗粒体积累积分布为 50% 的粒径，表示有 50% 的颗粒的直径超过此值，有 50% 的颗粒的直径低于此值。颗粒的 Dv50 可以参照 GB/T 19077-2016/ISO 13320:2009《粒度分布激光衍射法》测试得到。本申请实施例中，补钠剂和正极活性材料的颗粒形貌可以分别独立是规则的球形，也可以是椭球形、多边形，或者是其他不规则的形状，对于球形颗粒，其粒径即其直径；对于非球形，或者其他不规则形状的颗粒，其粒径为其等效直径。

本申请实施例通过在正极极片中加入 Mn 基补钠氧化物 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 作为补钠剂， $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 包括不稳定的 Mn^{3+} ，使得 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构具有较大的不稳定性，容易脱出钠（ Mn^{3+} 在该过程中可转换为稳定的 Mn^{4+} ）。因此，电池前期充放电过程中，可利用 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 作为形成固体电解质界面膜（SEI 膜）消耗的活性钠源，从而减少电池前期充放电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，改善正极活性材料的结构破坏情况，有利于改善电池的循环性能。

同时，通常地，小粒径材料相较于大粒径材料具有更高的反应活性。本申请实施例通过将补钠剂的粒径设置为小于正极活性材料的粒径，可以使补钠剂具有较正极活性材料更高的反应活性，在电池前期充放电过程中具有更快的动力学，因此可以较正极活性材料优先脱出钠离子，以供 SEI 膜的形成，从而进一步减少对正极活性材料中活性钠的消耗，改善电池的循环性能。

在一些实施方式中， $1 \leq q \leq 1.2$ ，可选地， $1 \leq q \leq 1.1$ 。例如， q 可以选择 1.0、1.1、1.2 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。 q 可以反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Na 含量，将 q 设置在这些范围中，不仅可以使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 提供钠离子，减少电池前期充放电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，有利于提高正极极片的容量和改善电池循环性能；而且可以使补钠剂在脱钠后具有很好的结构稳定性。

在一些实施方式中， $0.15 \leq x < 0.45$ ，可选地， $0.2 \leq x \leq 0.44$ 。例如 x 可以选择 0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.44 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。 x 可以反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 含量， $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Mn 包括不稳定的 Mn^{3+} ，将 x 设置在上述范围中，能使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 含有足够的 Mn^{3+} ，使得 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构具有较大的不稳定性，容易脱出钠，从而有利于实现补钠效果。而且，Mn 在不同结构中具有不同的价态，能够适

应不同 Na 含量的情况,也就是可以通过改变自身价态允许 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中加入更多的 Na,从而有利于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的 Na 含量,进而有利于提高正极极片的容量和改善电池循环性能。

在一些实施方式中, $y > 0$, 可选地, $0.5 \leq y \leq 0.8$ 。例如, y 可以选择 0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。 y 反映 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的过渡金属 M 含量。在 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 加入适当含量的 M, 有助于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构稳定性, 使 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 在脱钠过程中不发生严重的结构坍塌。

在一些实施方式中, M 包括 Fe、Ni、Co、Cu、Al、Ti、V 中的一种或多种, 可选地, M 包括 Fe 和 Ni 中的至少一种。这些过渡金属有助于提高 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构稳定性。

在一些实施方式中, M 包括 Fe 和 Ni, 补钠剂包括 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{Ni}_{y1}\text{Fe}_{y2}\text{O}_2$, $1 \leq q \leq 1.2$, $0.15 \leq x < 0.45$, $y1 > 0$, $y2 > 0$, $0.9 \leq x + y1 + y2 \leq 1$ 。过渡金属采用 Ni、Fe 的组合, 可以与 Mn 形成稳定的金属层结构; 且研究表明, Ni、Fe 组合有利于提高材料的能量密度。

在一些实施方式中, $y1 > 0$, 可选地, $0.3 \leq y1 \leq 0.44$, 例如 $y1$ 可以是 0.3、0.35、0.4、0.44 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。 $y2 > 0$, 可选地, $0.24 \leq y2 \leq 0.34$, 例如 $y2$ 可以是 0.24、0.25、0.3、0.34 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。将 Ni、Fe 按照一定的比例进行组合, 有利于发挥更好的结构稳定作用以及能量密度提升作用。

在一些实施方式中, 补钠剂的相结构包括 O3 相。Mn 基补钠氧化物 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 属于层状氧化物, 由 TO_6 (在本申请实施例中, T 包括 Mn、过渡金属元素 M) 层状结构堆叠而成, Na^+ 在 TO_6 堆叠的层间嵌入和脱出。根据 Na^+ 配位环境的不同, 层状氧化物的相结构可以分为 O 相和 P 相。O 表示 Na^+ 是八面体配位 (Octahedral), Na^+ 占据八面体点位; P 表示 Na^+ 是三棱柱配位 (Prismatic), Na^+ 占据三角形棱柱点位。晶体结构中, Na^+ 与 TO_6 结构在 O 相中以棱共享方式连接, 在 P 相中以面共享和棱共享方式连接。

根据氧层的堆积顺序, 可将层状氧化物进一步分为 P2 相、O2 相、P3 相和 O3 相, 其中 P2 的堆积方式为 ABBA, O2 的堆积方式为 ABAC (或 ABCB), P3 的堆积方式为 ABBCA, O3 的堆积方式为 ABCABC。数字“2”和“3”表示每个单元中不同种类的 O 堆叠的过渡金属层数。

相结构可以通过 X 射线衍射分析得到。例如, 采用 X 射线粉末衍射仪对样品进行测试, 获得样品的 X 射线衍射谱, 通过将 X 射线衍射谱中的 XRD 衍射峰与 XRD 分析软件的标准卡片对比, 可确认样品的相结构。

在不同的相结构中, Na^+ 具有不同的配位环境和含量。本申请实施例的补钠剂的相结构包括 O3 相, O3 相是一种具有高钠含量的相结构, 因此有利于补钠剂提供大量的钠。

在一些实施方式中, 补钠剂的 Dv50 为正极活性材料 Dv50 的 6%~75%, 可选地为 6%~25%。例如, 补钠剂的 Dv50 为正极活性材料 Dv50 的 6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。将补钠剂的粒径设置为小于正极活性材料的粒径, 可以使补钠剂具有较正极活性材料更高的反应活性, 在首圈充电以及电池的前期循环过程中具有更快的动力学, 因此可以较正极活性材料优先脱出钠离子, 以供 SEI 膜的形成, 从而减少对正极活性材料中活性钠的消耗, 改善电池的循环性能。同时, 在补钠剂 Dv50 与正极活性材料 Dv50 之间具有一定差值的情况下, 能够使电池表现出更优的循环性能。

在一些实施方式中, 补钠剂的 Dv50 为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $6\mu\text{m}$, 可选地为 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$, 例如可以是

0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3 μm 、3.5 μm 、4 μm 、4.5 μm 、5 μm 、5.5 μm 、6 μm 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。在该粒径下，补钠剂具有高比表面积，比表面能高，而且钠的传输路径短，有利于提高其反应活性，促进脱钠。

在一些实施方式中，补钠剂与正极活性材料的质量比为 1: (14~95)，可选地为 1:

5 (18~46.5)，例如二者的质量比可以是 1: 14, 1: 20, 1: 25, 1: 30, 1: 35, 1: 40, 1: 45, 1: 50, 1: 55, 1: 60, 1: 65, 1: 70, 1: 75, 1: 80, 1: 85, 1: 90, 1: 95 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。补钠剂与正极活性材料的质量比对钠离子电池的循环性能具有影响。在上述质量比下，钠离子电池表现出优异的循环性能。

10 在一些实施方式中，补钠剂在正极极片所含活性层中的质量含量为 1%~6%，可选地为 2%~5%，例如可以是 1%、2%、3%、4%、5%、6% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。在正极极片所含活性层中加入少量本申请实施例的补钠剂，即可有效实现补钠效果，改善电池循环性能。

15 在一些实施方式中，正极活性材料的 Dv50 为 6 μm ~20 μm ，可选地为 6 μm ~10 μm ，例如可以是 6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、12 μm 、14 μm 、16 μm 、18 μm 、20 μm 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。在该粒径下，正极活性材料的反应活性较补钠剂低，能够在电池前期充放电过程中缓慢脱出钠离子，而不优先脱出钠离子，从而减慢正极活性材料中活性钠的消耗。而且，将正极活性材料与补钠剂进行大小粒径复配，小粒径的补钠剂可以填充到大粒径的正极活性材料之间，有利于提高正极极片的压实密度，进而提高正极极片的能量密度。

20 在一些实施方式中，正极活性材料可以包括层状氧化物、聚阴离子类化合物、普鲁士蓝类化合物中的一种或多种。例如，层状氧化物可以包括 $\text{Na}_m\text{M}^{\text{I}}_z\text{O}_2$ ， $0.4 \leq m \leq 0.9$ ，可选地 $0.8 \leq m \leq 0.9$ ； $0.9 \leq z \leq 1$ ， M^{I} 包括过渡金属元素。例如 m 可以是 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值； z 可以是 0.9、0.92、0.94、0.96、0.98、1 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值； M^{I} 包括 Fe、Mn、Ni、Co、Cr、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Zn 中的一种或多种。可选地，层状氧化物可以包括 $\text{Na}_{m1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{z2}\text{O}_2$ ， $0.8 \leq m1 \leq 0.9$ ， $0.09 < z1 < 0.45$ ， $0.9 \leq z1 + z2 \leq 1$ 。例如层状氧化物可以包括 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.65}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.82}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ 等。

30 聚阴离子类化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子及四面体型(YO_4) n 阴离子单元的一类化合物；或者，聚阴离子类化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子、四面体型(YO_4) n 阴离子单元及卤素阴离子的一类化合物，卤素包括 F、Cl、Br 中的一种或多种；或者，聚阴离子类化合物可以是具有钠离子、四面体型(YO_4) n 阴离子单元、多面体单元(ZO_y) $^{n1+}$ 及可选的卤素阴离子的一类化合物。其中过渡金属、Z 可以分别独立地包括 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr、Ce 中一种或多种，Y 包括 P、S、Si 中的一种或多种， n 表示(YO_4) n 的价态， $n1$ 表示(ZO_y) $^{n1+}$ 的价态。例如，聚阴离子类化合物可以包括磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸根型、阴离子掺杂型中的一种或多种，例如橄榄石型 NaFePO_4 、 $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 NaFePO_4F 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 NaFeSO_4 中的一种或多种。

40 普鲁士蓝类化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子及氰根离子(CN^-)的一类化合物，其中过渡金属包括 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr、Ce 中一种或多种。例如普鲁士蓝类化合物可以包括 $\text{Na}_a\text{M}^2_b[\text{M}^3_c(\text{CN})_6]_d$ ， $0 < a \leq 2$ ， $0 < b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $0.8 \leq d \leq 1$ ， M^2 、

M^3 分别独立地包括过渡金属元素。例如 a 可以是 0.4、0.6、0.8、1、1.2、1.4、1.6、1.8、2 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值；b 可以是 0.2、0.4、0.6、0.8、1 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值；c 可以是 0.2、0.4、0.6、0.8、1 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值；d 可以是 0.8、0.85、0.9、0.95、1 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值； M^2 、 M^3 可以分别独立地包括 Ni、Cu、Fe、Mn、Co、Zn 中的一种或多种。例如普鲁士蓝类化合物可以包括 $Na_{0.61}Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}$ 、BR-FeHCF、 $Na_{1.48}Ni[Fe(CN)_6]_{0.89}$ 、 $NaNi_{0.05}Mn_{0.95}[Fe(CN)_6]$ 中的一种或多种。

本申请实施例的正极片适用于各种正极活性材料，可以对改善这些正极活性材料在电池循环过程中的结构破坏情况，改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，正极活性材料在正极极片所含活性层中的质量含量为 80%~98%，例如可以是 80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%、96%、98% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。正极活性材料作为正极极片中参与电化学反应的主要物质，提供容量，可以理解地，其在正极活性层中的质量含量高，将有利于改善正极极片的能量密度。

在一些实施方式中，正极极片的压实密度为 $2.5g/cm^3 \sim 4g/cm^3$ ，可选地为 $2.6g/cm^3 \sim 3.3g/cm^3$ ，例如可以是 $2.5g/cm^3$ 、 $2.6g/cm^3$ 、 $2.8g/cm^3$ 、 $3g/cm^3$ 、 $3.2g/cm^3$ 、 $3.4g/cm^3$ 、 $3.5g/cm^3$ 、 $3.6g/cm^3$ 、 $3.8g/cm^3$ 、 $4g/cm^3$ 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。压实密度是产品在一定的压力下的密度，对于正极极片，其压实密度=面密度/（正极极片压实后的厚度-集流体厚度）。压实密度可以参照相关标准，如 GB/T 24533-2019 中的附录 L 《粉末压实密度的测试方法》，采用压实密度仪测试得到。压实密度对正极极片的能量密度、电解液浸润性能、钠离子传输速率等具有影响。压实密度越大，则单位体积中正极活性材料、补钠剂的质量越高，有利于提高正极极片的能量密度。同时，压实密度也反映极片的孔隙率，在合适的孔隙率下，极片具有很好的电解液浸润性能，方便钠离子的传输。本申请实施例的正极极片具有合适的压实密度，不仅有利于提高极片的能量密度，也有利于提高极片的电解液浸润性能，加快钠离子的传输。

另外，正极极片通常还包含导电剂、粘结剂、正极集流体。导电剂、粘结剂与上述补钠剂、正极活性材料形成正极极片的活性层，活性层设置于正极集流体的至少一个表面上。导电剂用于在活性材料之间，以及活性材料与正极集流体之间收集微电流，提高电子电导率，同时导电剂还可以促进电解液对正极极片的浸润。粘结剂则能够提高活性层中各物质之间，以及活性层与正极集流体之间的结合强度。正极集流体用于传输电子。

可选地，导电剂在正极极片所含活性层的质量含量为 0.5%~5%，可选地为 1%~5%，例如 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值，也可以根据需要设置为其他的含量。

导电剂可以包括但不限于乙炔黑（SP）、碳纳米管、导电炭黑（super-P）、科琴黑、碳纤维、石墨烯中的一种或多种。

可选地，粘结剂在正极极片所含活性层中的质量含量为 0.5%~5%，可选地为 1%~7%，例如 0.5%、1%、2%、3%、4%、5% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值，也可以根据需要设置为其他的含量。

粘结剂可以包括但不限于聚偏二氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氧化乙

烯、聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、海藻酸钠、环糊精、丁苯橡胶、醋酸乙烯树脂、丙烯酸树脂、氯化橡胶中的一种或多种。

本申请实施例中，正极集流体可以包括但不限于金属集流体、碳集流体、导电树脂集流体、金属与树脂的复合集流体等，更具体例如铝、铜、镍、钛、铁及它们各自的合金，不锈钢、碳纤维、碳纳米管（CNT）、石墨等。可选地，正极集流体包括铝。

【正积极片的制备方法】

本申请实施例的正积极片可以通过如下制备方法制备得到，包括：

制备包含补钠剂和正极活性材料的正极浆料，将正极浆料涂布在集流体的至少一个表面上，经干燥、压实，得到正积极片；

补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ， $1 \leq q \leq 1.2$ ， $0.15 \leq x < 0.45$ ， $y > 0$ ， $0.9 \leq x+y \leq 1$ ，M 包括过渡金属元素；补钠剂的 Dv50 小于正极活性材料的 Dv50。

通过在正积极片的制备过程中加入包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，且 Dv50 小于正极活性材料的补钠剂，一方面可以利用 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构不稳定性，将其作为形成固体电解质界面膜消耗的活性钠源，从而减少首圈充电过程中对正极活性材料所含活性钠的消耗，改善正极活性材料的结构破坏情况，有利于改善电池的循环性能；另一方面，小粒径的补钠剂具有较大粒径正极活性材料更高的反应活性，在首圈充电以及电池的前期循环过程中具有更快的动力学，因此可以较正极活性材料优先脱出钠离子，以供 SEI 膜的形成，进一步减少对正极活性材料中活性钠的消耗，改善电池的循环性能。

更具体地，可以按照如下方法制作正积极片：

将补钠剂和正极活性材料、导电剂、粘结剂（可选地还可以根据需要加入增稠剂或其他添加剂）与溶剂混合，得到正极浆料；

将正极浆料涂布在集流体的至少一个表面上，经干燥、压实，得到正积极片。

其中的溶剂可以包括但不限于 N-甲基吡咯烷酮（NMP）。压实的方法可以包括热压、冷压中的一种或多种，压实步骤中可以根据目标压实密度来确定所采用的压力大小。

另外，本申请实施例的补钠剂可以通过固相法或其他方法制备得到，例如，可以参考如下方法制备补钠剂：

按照 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的原子比例，将 Na 源、Mn 源和 M 源进行共同煅烧处理。

通过采用固相法，对各种原料进行共同煅烧处理，即可得到 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，制备方法简单，适合于大规模生产。

其中，煅烧处理的温度为 $600^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ ，例如可以包括但不限于 600°C 、 650°C 、 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 、 900°C 、 950°C 、 1000°C 、 1050°C 、 1100°C 、 1150°C 、 1200°C 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。在煅烧处理的温度下的保温时间为 $5\text{h} \sim 24\text{h}$ ，例如可以包括但不限于 5h 、 10h 、 12h 、 14h 、 16h 、 18h 、 20h 、 22h 、 24h 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。煅烧处理的温度以及在该温度下的保温时间可以通过在煅烧设备，例如马弗炉上直接设置并进行控制。在合适的煅烧温度和时间下，各原料能够充分熔融混合并发生反应，形成 Na、Mn 和 M 的复合金属氧化物。

上述的煅烧处理步骤可以在空气或氧气气氛中进行。

煅烧处理步骤前，可以包括将 Na 源、Mn 源和 M 源进行混合处理的步骤。混合处理的方法包括但不限于机械搅拌、研磨、球磨中的一种或多种，以使各原料充分混合，并减

小材料粒径。

在煅烧处理步骤后，还可以包括破碎处理的步骤，以使补钠剂具有所需粒径。

补钠剂的制备方法中，Na 源、Mn 源和 M 源可以分别独立地可以选择其各自的溶解性化合物或非溶解性化合物。例如，各原料的具体种类可选择如下化合物：

- 5 Na 源包括但不限于 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2 以及其他钠盐中的一种或多种；
Mn 源包括但不限于 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 中的一种或多种；
M 源包括但不限于含 M 的氧化物、含 M 的氢氧化物、含 M 的碳酸盐、含 M 的碳酸氢盐中的一种或多种。

【钠离子二次电池】

- 10 上述含有特定补钠剂的正极极片可应用于制作钠离子二次电池（以下称二次电池）。
本申请实施例第二方面提供一种二次电池，该二次电池包括上述第一方面的正极极片。
按照包装形式不同，二次电池分为电池单体、电池模组、电池包。本申请实施例的二次电池可以包括电池单体、电池模组、电池包中的一种或多种。

- 15 上述正极极片含有特殊结构的补钠剂，且补钠剂与正极活性材料按照特定的粒径进行组合，将该正极极片应用于二次电池后，有利于改善二次电池的循环性能。

通常地，二次电池还包括负极极片、电解质、隔离膜、外包装或其他组成部分。以下对二次电池各组成部分进行说明。

1. 负极极片

- 20 在二次电池中，负极极片通常与正极极片相互隔离（通常通过隔离膜进行隔离）。
负极极片包括负极集流体，还可选地包括设置在负极集流体至少一侧的负极活性层，负极活性层包含负极活性材料。

- 其中，负极集流体可以包括但不限于金属或复合集流体。例如，作为金属，可以采用钠、钠合金、铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金等。在采用钠或钠合金作为负极集流体的情况下，由于钠或钠合金自身也可以作为负极活性材料，
25 因此负极极片可以不含负极活性层，钠或钠合金既是集流体也是负极活性材料。

- 复合集流体可以包括高分子材料与金属的复合材料，其中的高分子材料可以包括但不限于聚丙烯（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，金属可以包括但不限于钠、铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金。复合集流体可以由高分子材料与金属相互掺混而得，
30 也可以通过电镀、涂布或其他方式使覆于高分子材料的至少一侧。

- 对于负极极片包括负极活性层的情况，负极活性层中的负极活性材料可以包括但不限于碳基材料、合金材料、钛基材料、钠金属中的任意一种或多种形成的混合或复合材料。其中碳基材料包括但不限于石墨、软碳、硬碳、碳微球、碳纤维中的一种或多种；合金材料包括但不限于钠锡合金、钠锆合金、钠铈合金中的一种或多种；钛基材料包括但不限于二氧化钛、钛酸盐、钛磷酸盐中的一种或多种。
35

负极活性材料在负极活性层中的质量含量可以设置为 85%~98%，再如 95%~98%，例如 85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98% 中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。

- 40 负极活性层还可以包括导电剂、粘结剂中的一种或多种。导电剂用于在活性材料之间，以及活性材料与集流体之间收集微电流，提高电子电导率，同时导电剂还可以

促进电解液对负极极片的浸润。粘结剂则能够提高活性层中各物质之间，以及活性层与集流体之间的结合强度。

导电剂在负极活性层的质量含量可以设置为 0.5%~10%，例如 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值，也可以根据需要进行其他的含量。

导电剂包括乙炔黑（SP）、碳纳米管、导电炭黑（super-P）、科琴黑、碳纤维、石墨烯中的一种或多种。

粘结剂在负极活性层中的质量含量为 0.5%~10%，例 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值，也可以根据需要进行其他的含量。

粘结剂包括但不限于聚偏二氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氧化乙烯、聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、海藻酸钠、环糊精、丁苯橡胶、醋酸乙烯树脂、丙烯酸树脂、氯化橡胶中的一种或多种。

负极活性层还可选地包括增稠剂，例如羧甲基纤维素(CMC)。增稠剂在正极活性层中的质量含量可以设置为 0.5%~5%，例如 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%中的任意一者点值或者任意两者之间的范围值。

在集流体即为负极活性材料的情况下，通过对该集流体进行分切即可作为负极极片。

对于负极极片包括负极活性层的情况，可以通过物理气相沉积、化学气相沉积、电镀等方式将负极活性材料覆于集流体的至少一侧上。或者，可以通过制浆、涂布、干燥、压实等工序制作形成负极极片。例如，将负极活性材料、导电剂、粘结剂（可选地还可以根据需要加入其他添加剂）与溶剂混合，得到负极浆料；将负极浆料涂布在集流体上，经干燥、压实，得到负极极片。其中的溶剂可以包括但不限于 N-甲基吡咯烷酮（NMP）。压实的方法可以包括热压、冷压中的一种或多种，压实步骤中可以根据目标压实密度来确定所采用的压力大小。

2. 电解质

二次电池还包括电解质液，正极极片和负极极片分别独立地与电解质接触。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

例如，电解质可以采用电解液，电解液包括电解质钠盐和溶剂。

电解质钠盐包括六氟磷酸钠、双氟磺酰亚胺钠、三氟甲基磺酸钠、硫化钠、氯化钠、氟化钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、硝酸钠、二氟草酸硼酸钠、焦磷酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、柠檬酸三钠、偏硼酸钠、硼酸钠、钼酸钠、钨酸钠、溴化钠、亚硝酸钠、碘酸钠、碘化钠、硅酸钠、木质素磺酸钠、草酸钠、铝酸钠、甲基磺酸钠、醋酸钠、重铬酸钠、六氟砷酸钠、四氟硼酸钠、高氯酸钠、三氟甲烷磺酰亚胺钠中的一种或多种。

溶剂包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、二甲醚（DME）、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、2,2,2,2-三氟乙醚、乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、甲基三氟乙基碳酸酯（FEMC）、二氧戊环（DOL）、乙腈（AN）、氟苯、

磷酸三乙酯 (TEP)、环丁砜、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃、二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种。

电解液还可以包括添加剂。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二次电池某些性能的添加剂，例如改善二次电池过充性能的添加剂、改善二次电池高温或低温性能的添加剂等。

3. 隔离膜

二次电池还包括隔离膜，隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，可以将正负极分隔开。隔离膜可以让二次电池内的电子不能自由通过，防止电极之间接触短路，但是能够让电解质中的离子在正极极片与负极极片之间自由通过。

隔离膜可以选用具有电化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜，例如玻璃纤维、无纺布、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚偏二氟乙烯(PVDF)中的一种或多种的单层或多层薄膜。

4. 外包装

二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装包含正极极片、负极极片、隔离膜的电极组件，及电解质。

二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等；也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，例如聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

二次电池的外包装形状可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的外包装形状为方形结构的二次电池。

参照图 2，外包装可包括壳体 01 和盖板 02。其中，壳体 01 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 01 具有与容纳腔连通的开口，盖板 02 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 03。一个或多种电极组件 03 封装于容纳腔内。电解液浸润于电极组件 03 中。

5. 电池单体、电池模组、电池包

本申请实施例的二次电池包括电池单体、电池模组、电池包中的一种或多种。

按照包装形式不同，二次电池可以分为电池单体、电池模组、电池包。其中电池单体是二次电池最基本的单元，包括电极组件和电解质，电极组件通常包括正极极片、负极极片、补锂电极和隔离膜。将正极极片和负极极片交替层叠设置，并在正极极片和负极极片之间设置隔离膜以起到隔离的作用，得到裸电芯，也可以是经卷绕后得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中，注入电解液，经封装得到电池单体。

将一个或多个电池单体整合后则形成电池模组，电池模组能够提供更高的电压和容量，有特定功能的输出。将一个或多个电池模组安装于电池的箱体中，通常还会加入电池管理系统等，形成电池包。该电池包通常是提供给用户的产品。或者，也可直接将一个或多个电池单体安装设置于箱体中形成电池包。

参考图 3，其是一个示例的电池模块。在电池模块中，多个电池单体 04 可以沿电池模块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 04 进行固定。

可选地，电池模块还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 04 容纳于该容

纳空间。

参考图 4 和图 5，其作为一个示例的电池包。在电池包中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 05。电池箱包括上箱体 06 和下箱体 07，上箱体 06 能够盖设于下箱体 07，并形成用于容纳电池模块 05 的封闭空间。多个电池模块 05 可以按照任

【用电装置】

本申请实施例还提供一种用电装置，该用电装置包括上述二次电池。

本申请实施例公开的二次电池可以用于以二次电池作为电源的用电装置，或者以二次电池作为储能元件的各种储能系统，用于提供电能。上述二次电池具有良好的循环性能，因此，采用上述二次电池能够稳定地为各种用电装置提供电能，改善各种用电装置的使用体验。

用电装置可以包括但不限于手机、平板、笔记本电脑、电动玩具、电动工具、电瓶车、电动汽车、轮船、航天器等等。其中，电动玩具可以包括固定式或移动式的电动玩具，例如，游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等等，航天器可以包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等等。作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池中的电池单体、电池模块或电池包。

图 6 是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，可以采用电池包或电池模块。

以下详细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。

实施例 1

【正极极片】

本实施例提供一种正极极片，其活性层中包含补钠剂 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 和正极活性材料 $\text{Na}_{0.82}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ 。其中，补钠剂的 Dv50 为 $2\mu\text{m}$ ，补钠剂在活性层中的质量含量为 3%；正极活性材料的 Dv50 为 $8\mu\text{m}$ ，正极活性材料在活性层中的质量含量为 92%（补钠剂与正极活性材料的质量比=3：92=1：30.7）。

该正极极片的制备方法包括如下步骤：

将正极活性材料、补钠剂、粘结剂（聚偏二氟乙烯，PVDF）和导电剂（导电碳）在溶剂（N-甲基吡咯烷酮，NMP）中充分搅拌混合均匀后，得到正极浆料。其中正极活性材料、补钠剂、粘结剂和导电剂的质量比为 92：3：2：3。将正极浆料涂覆于集流体（铝箔）上，烘干、冷压，得到压实密度为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极极片。

【钠离子电池】

本实施例将上述正极极片应用于组装钠离子电池。该钠离子电池包含上述正极极片，以及负极极片、隔离膜、电解液等。

（1）电解液

以 1mol/L NaPF_6 溶液作为电解液，溶剂包括：碳酸乙烯酯 EC：碳酸丙烯酯 PC：氟代碳酸乙烯酯 FEC=47.5：47.5：5（体积比）。

(2) 负极极片

将负极活性材料（硬碳）、导电剂（导电碳）、粘结剂（羧甲基纤维素，CMC）在去离子水中充分搅拌混合均匀后，得到负极浆料。其中负极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比为 95：2：3。将负极浆料涂覆于集流体（铜箔）上，烘干、冷压，得到负极极片。

(3) 隔离膜

以玻璃纤维薄膜作为隔离膜。

(4) 钠离子电池

将上述正极极片、隔离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，加入电解液后封口、化成、静置。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的区别在于：将补钠剂 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 替换为 $\text{Na}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_2$ 。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的区别在于：将补钠剂 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 替换为 $\text{NaMn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的区别在于：补钠剂的 D_{v50} 为 $0.5\mu\text{m}$ 。

实施例 5

本实施例与实施例 1 的区别在于：补钠剂的 D_{v50} 为 $6\mu\text{m}$ 。

实施例 6

本实施例与实施例 1 的区别在于：正极极片中，保持补钠剂与正极活性材料在活性层中的总质量含量不变，将补钠剂在活性层中的质量含量设置为 1%（补钠剂与正极活性材料的质量比=1：94）。

实施例 7

本实施例与实施例 1 的区别在于：正极极片中，保持补钠剂与正极活性材料在活性层中的总质量含量不变，将补钠剂在活性层中的质量含量设置为 2%（补钠剂与正极活性材料的质量比=2：93=1：46.5）。

实施例 8

本实施例与实施例 1 的区别在于：正极极片中，保持补钠剂与正极活性材料在活性层中的总质量含量不变，将补钠剂在活性层中的质量含量设置为 5%（补钠剂与正极活性材料的质量比=5：90=1：18）。

实施例 9

本实施例与实施例 1 的区别在于：正极极片中，保持补钠剂与正极活性材料在活性层中的总质量含量不变，将补钠剂在活性层中的质量含量设置为 6%（补钠剂与正极活性材料的质量比=6：89=1：14.8）。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的区别在于，正极极片中不含补钠剂。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的区别在于：将补钠剂 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 替换为 $\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.09}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别在于：将补钠剂 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 替换为 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.19}\text{O}_2$ 。

对比例 4

5 本实施例与实施例 1 的区别在于：补钠剂的 Dv50 为 $10\mu\text{m}$ 。

对各实施例和对比例的钠离子电池的容量、首效，以及循环性能进行测试，结果如下表 1~表 3 所示。

表 1.采用不同补钠剂下的电化学性能测试结果

(补钠剂 Dv50= $2\mu\text{m}$ ，正极活性材料 Dv50= $8\mu\text{m}$ ，补钠剂与正极活性材料的质量比=1：30.7)

	补钠剂 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ，M 包括 Fe 和 Ni					测试结果		
	化学式	q	x	y	x+y	放电容量 (mAh/g)	首效	容量保持率 (300 圈)
		$1\leq q\leq 1.2$	$0.15\leq x<0.45$	$y>0$	$0.9\leq x+y\leq 1$			
实施例 1	$\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$	1.1	0.44	0.54	0.98	110.1	87.1%	89.2%
实施例 2	$\text{Na}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_2$	1.2	0.2	0.78	0.98	108.4	87%	88.7%
实施例 3	$\text{NaMn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$	1	0.44	0.54	0.98	113.4	87.5%	86.8%
对比例 1	/	/	/	/	/	109	85.1%	81.3%
对比例 2	$\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_{0.09}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$	0.7	0.09	0.84	0.93	/	/	80.2%
对比例 3	$\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.19}\text{O}_2$	1.1	0.5	0.49	0.99	/	/	81.8%

10 表 1 反映，相较未在正极极片中添加补钠剂的情况（对比例 1），实施例 1~实施例 3 在正极极片的活性层中添加 3%（补钠剂与正极活性材料的质量比=1：30.7）、Dv50= $2\mu\text{m}$ 的 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.44}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ 作为补钠剂，可以使钠离子电池表现出很好的循环性能，经过 300 圈循环后容量保持率高达 86.8%~89.2%；同时，钠离子电池还表现出高首效。测试数据反映出采用在正极极片中加入合适的补钠剂能够很好地实现补钠功能，能够减少正极活性材料在首圈充放电过程中的钠损耗（表现为高首效），并有利于改善电池循环性能。而且，比较可见，实施例 1~实施例 3 在正极极片中加入合适的补钠剂后，钠离子电池的放电容量、首效与未添加补钠剂的情况相近，甚至有所提高，反映了这些补钠剂不会造成钠离子电池容量、首效的降低。

15 相比之下，当所采用的补钠剂中元素具有不恰当的比例时，例如对比例 2 中 q 和 x 过小，即 Na 与 Mn 的比例过小，而对比例 3 中 x 过大，即 Mn 的比例过大，其在钠离子电池充放电过程中不能很好地达到补钠的效果，钠离子电池的循环性能较实施例 1~实施例 3 发生了较大的劣化。

表 2.不同补钠剂粒径下的电化学性能测试结果

(补钠剂化学式为 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ ，补钠剂与正极活性材料的质量比=1：30.7)

	补 钠 剂 Dv50 (μm)	正极活性材料 Dv50(μm)	(补钠剂 Dv50/正极活性 材料 Dv50) *100%	放电容量 (mAh/g)	首效	容量保持率 (300 圈)
实施例 4	0.5	8	6.25%	110.1	87.2%	83.4%
实施例 1	2	8	25%	110.1	87.1%	89.2%
实施例 5	6	8	75%	110.4	87.1%	82.7%
对比例 4	10	8	125%	110.2	/	82.2%

实施例 1、实施例 4、实施例 5 以及对比例 4 在正极极片中采用了不同 Dv50 的补钠剂，使得钠离子电池表现出不同的循环性能。结合正极活性材料的 Dv50 进行分析可见，在补钠剂 Dv50 小于正极活性材料 Dv50 的情况下（实施例 1、实施例 4、实施例 5），钠离子电
池循环 300 圈后的容量保持率较高；而在补钠剂 Dv50 大于正极活性材料 Dv50 的情况下（对
比例 4），钠离子电池循环 300 圈后的容量保持率降低。这可能是因为补钠剂 Dv50 小于
正极活性材料 Dv50 的情况下，在充放电过程中小粒径的补钠剂具有更高的反应活性，其
提供的钠离子优先参与 SEI 膜的形成以及其他会损耗活性钠的电化学反应，从而减少正极
活性材料的活性钠损失，使钠离子电池表现出优异的循环性能。

同时，在补钠剂 Dv50 与正极活性材料 Dv50 之间具有一定差值的情况下，例如补钠
剂 Dv50 为正极活性材料 Dv50 的 6.25%~75%的情况下，钠离子电池循环 300 圈后的容量保
持率均在 82.7%以上；且在补钠剂 Dv50 为正极活性材料 Dv50 的 25%的情况下，钠离子电
池的容量保持率较其他情况更高。

另外，测试结果显示，在不同补钠剂 Dv50 下，钠离子电池均具有较高的放电容量和
首效，反映出这些补钠剂不会造成钠离子电池容量、首效的降低。

表 3.不同补钠剂用量下的电化学性能测试结果

（补钠剂化学式为 $\text{Na}_{1.1}\text{Mn}_{0.44}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_2$ ，Dv50=2 μm ；正极活性材料 Dv50=8 μm ）

	补钠剂: 正极活性材料（质量比）	容量保持率（300 圈）
实施例 6	1: 94	84.0%
实施例 7	1: 46.5	87.9%
实施例 1	1: 30.7	89.2%
实施例 8	1: 18	88.3%
实施例 9	1: 14.8	84.3%

测试结果显示，补钠剂的用量对钠离子电池的循环性能具有影响。补钠剂与正极活性
材料的质量比在 1:（14.8~94）范围内，随着补钠剂质量比例的增大，钠离子电池循环 300
圈后的容量保持率发生了先增加后降低的现象；其中，补钠剂与正极活性材料的质量比为
1:（18~46.5）时，循环 300 圈后的容量保持率高于其他情况。因此，可以通过调整补钠
剂与正极活性材料的质量比来使钠离子电池表现出更好的循环性能。

附：上述各种性能的具体测试方法如下：

（1）Dv50

参照 GB/T 19077-2016/ISO 13320:2009《粒度分布激光衍射法》，采用激光粒度仪测试
得到 Dv50。

（2）压实密度

参考 GB/T 24533-2019 中的附录 L《粉末压实密度的测试方法》，采用压实密度仪测
试得到。

（3）容量、首效、容量保持率

在 25℃下，将钠离子电池静置 30min；然后以 0.33C 倍率恒流充电至 4.0V，之后以 4.0V
恒压充电至电流为 0.05C；之后静置 30min；以 0.33C 倍率恒流放电至 2V，再静置 30min，
此为一个循环充放电过程。记录第一圈循环充放电过程中的充电容量 C_{10} 和放电容量 C_{20} ，
采用公式计算得到首效：首效= $C_{20}/C_{10} \times 100\%$ 。

将钠离子电池按照上述步骤继续进行循环 300 圈，记录此时的放电容量 C_{21} ，经计算得

到循环 300 圈后的容量保持率（容量保持率= $C_{21}/C_{20} \times 100\%$ ）。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围，其均应涵盖在本申请的权利要求和说明书的范围当中。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

1.一种正极极片，其特征在于，所述正极极片包含补钠剂和正极活性材料，所述补钠剂包含 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ， $1 \leq q \leq 1.2$ ， $0.15 \leq x < 0.45$ ， $y > 0$ ， $0.9 \leq x+y \leq 1$ ，所述 M 包括过渡金属元素；所述补钠剂的 Dv50 小于所述正极活性材料的 Dv50。

2.根据权利要求 1 所述正极极片，其特征在于， $1 \leq q \leq 1.1$ 。

3.根据权利要求 1 或 2 所述正极极片，其特征在于， $0.2 \leq x \leq 0.44$ 。

4.根据权利要求 1 至 3 中任一项所述正极极片，其特征在于， $0.5 \leq y \leq 0.8$ 。

5.根据权利要求 1 至 4 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述 M 包括 Fe、Ni、Co、Cu、Al、Ti、V 中的一种或多种。

6.根据权利要求 1 至 5 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述 M 包括 Fe 和 Ni，所述补钠剂包括 $\text{Na}_q\text{Mn}_x\text{Ni}_{y1}\text{Fe}_{y2}\text{O}_2$ ； $1 \leq q \leq 1.2$ ， $0.15 \leq x < 0.45$ ， $y1 > 0$ ， $y2 > 0$ ， $0.9 \leq x+y1+y2 \leq 1$ 。

7.根据权利要求 1 至 6 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述补钠剂的相结构包括 O3 相。

8.根据权利要求 1 至 7 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述补钠剂的 Dv50 为所述正极活性材料的 Dv50 的 6%~75%，可选地为 6%~25%。

9.根据权利要求 1 至 8 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述补钠剂的 Dv50 为 0.5~6 μm ，可选地为 1~3 μm 。

10.根据权利要求 1 至 9 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述正极活性材料的 Dv50 为 6~20 μm ，可选地为 6~10 μm 。

11.根据权利要求 1 至 10 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述补钠剂与所述正极活性材料的质量比为 1：（14~94），可选地为 1：（18~46.5）。

12.根据权利要求 1 至 11 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述补钠剂在所述正极极片所含活性层中的质量含量为 1%~6%，可选地为 2%~5%。

13.根据权利要求 1 至 12 中任一项所述正极极片，其特征在于，所述正极活性材料包括层状氧化物、聚阴离子类化合物、普鲁士蓝类化合物中的一种或多种；可选地，所述层状氧化物包括 $\text{Na}_m\text{M}^1_z\text{O}_2$ ， $0.4 \leq m \leq 0.9$ ， $0.9 \leq z \leq 1$ ，所述 M^1 包括过渡金属元素。

14.一种钠离子二次电池，其特征在于，所述电池包括权利要求 1 至 13 中任一项所述正极极片。

15.一种用电装置，其特征在于，所述用电装置包括权利要求 14 所述的钠离子二次电池。

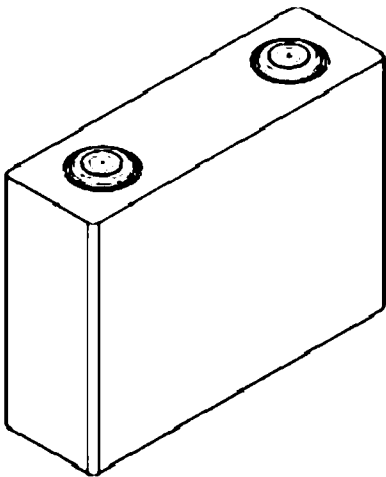


图 1

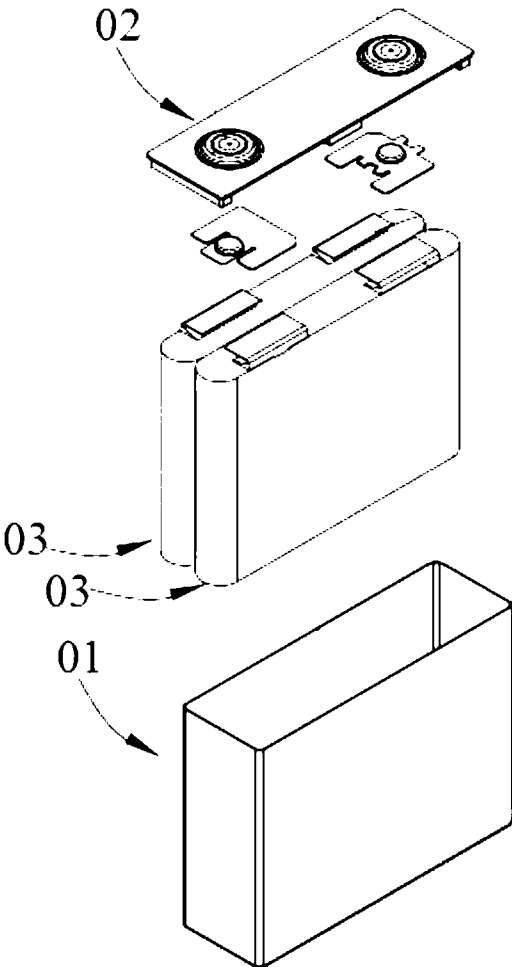


图 2

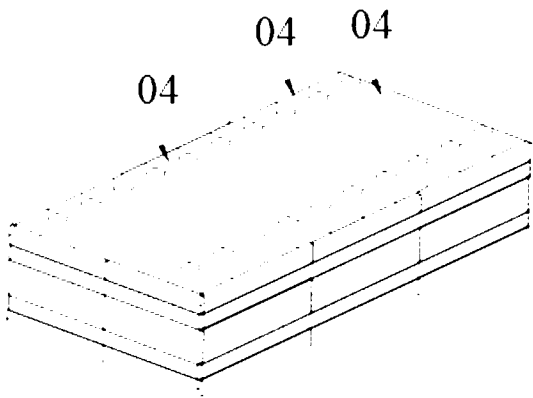


图 3

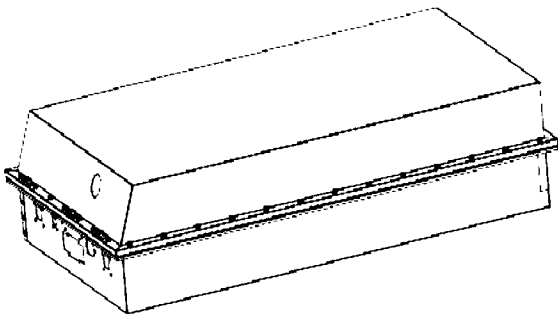


图 4

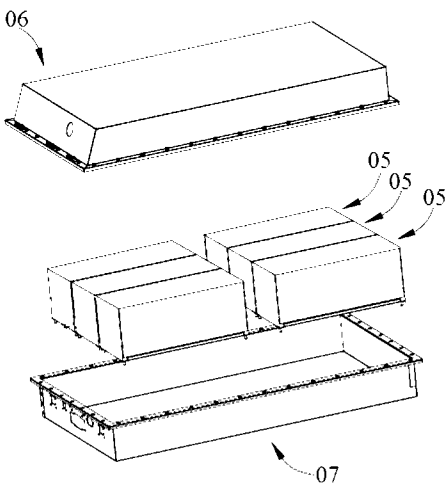


图 5

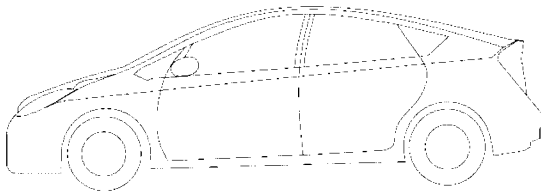


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/103550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/131(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, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 电池, 正极, 钠, 补充, 粒径, battery, cathode, sodium, supplement, grain size, Dv50		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2017005327 A1 (THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 05 January 2017 (2017-01-05) description, paragraphs 14-76	1-15
Y	CN 110112475 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 August 2019 (2019-08-09) description, paragraphs 8-98, and figures 3-6	1-15
Y	CN 111725500 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 29 September 2020 (2020-09-29) description, paragraphs 11-150	1-15
A	CN 115241432 A (DO-FLUORIDE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 October 2022 (2022-10-25) entire document	1-15
A	CN 113130896 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 16 July 2021 (2021-07-16) entire document	1-15
☐ 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 09 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
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/CN2024/103550

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017005327	A1	05 January 2017	WO	2017004121	A1	05 January 2017
				US	10333138	B2	25 June 2019
CN	110112475	A	09 August 2019	CN	110112475	B	05 January 2021
CN	111725500	A	29 September 2020	CN	111725500	B	14 June 2022
CN	115241432	A	25 October 2022	None			
CN	113130896	A	16 July 2021	CN	113130896	B	22 November 2022

A. 主题的分类

H01M4/131(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;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI:电池, 正极, 钠, 补充, 粒径, battery, cathode, sodium, supplement, grain size, Dv50

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
Y	US 2017005327 A1 (UNIV TEXAS) 2017年1月5日 (2017 - 01 - 05) 说明书第14-76段	1-15
Y	CN 110112475 A (中国科学院化学研究所) 2019年8月9日 (2019 - 08 - 09) 说明书第8-98段, 图3-6	1-15
Y	CN 111725500 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2020年9月29日 (2020 - 09 - 29) 说明书第11-150段	1-15
A	CN 115241432 A (多氟多新能源科技有限公司) 2022年10月25日 (2022 - 10 - 25) 全文	1-15
A	CN 113130896 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月16日 (2021 - 07 - 16) 全文	1-15

☐ 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

2024年10月9日

国际检索报告邮寄日期

2024年10月15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

授权官员

张锐峰

电话号码 (+86) 020-28958616

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际申请号
PCT/CN2024/103550

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)
US	2017005327	A1	2017年1月5日	WO	2017004121	A1	2017年1月5日
				US	10333138	B2	2019年6月25日
CN	110112475	A	2019年8月9日	CN	110112475	B	2021年1月5日
CN	111725500	A	2020年9月29日	CN	111725500	B	2022年6月14日
CN	115241432	A	2022年10月25日	无			
CN	113130896	A	2021年7月16日	CN	113130896	B	2022年11月22日