

(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6月26日 (26.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/130266 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/123720

(22) 国际申请日: 2024年10月9日 (09.10.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311784522.0 2023年12月22日 (22.12.2023) CN

(71) 申请人: 湖北万润新能源科技股份有限公司 (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。

(72) 发明人: 彭堂平 (PENG, Tangping); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。吕飞 (LV, Fei); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。石智翔 (SHI, Zhixiang); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。张宇豪 (ZHANG, Yuhao); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。刘世

琦 (LIU, Shiqi); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号442500 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限责任公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座16层100098 (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。

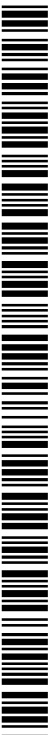
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: SODIUM ION LAYERED METAL OXIDE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND SODIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极材料和钠离子电池

(57) Abstract: A sodium ion layered metal oxide material and a preparation method therefor, a positive electrode material, and a sodium ion battery, relating to the technical field of sodium ion batteries. The sodium ion layered metal oxide material has a chemical formula as shown in formula I: $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Ti}_{(0.5-b)}\text{M}_{(0.5-a)}\text{O}_{(2-y)}\text{F}_y$, wherein $0.9 \leq x \leq 1.0$, $0.3 \leq a < 0.5$, $0.3 \leq b \leq 0.4$, $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$, $0 \leq y < 0.1$, and M comprises at least one of Zn, Mg, Sn, Sb, Y and Cu. By doping the F element and the M element, the structural stability of the material is improved, the generation of an impurity phase can be reduced, and the M element in a finished product is more uniformly distributed, so that a positive electrode sheet and sodium ion battery containing the sodium ion layered metal oxide material have a high discharge specific capacity and good cycle performance.

(57) 摘要: 一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极材料和钠离子电池, 属于钠离子电池技术领域, 钠离子层状金属氧化物材料, 具有式I所示化学式: $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Ti}_{(0.5-b)}\text{M}_{(0.5-a)}\text{O}_{(2-y)}\text{F}_y$; $0.9 \leq x \leq 1.0$, $0.3 \leq a < 0.5$, $0.3 \leq b \leq 0.4$, $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$, $0 \leq y < 0.1$, M包括Zn、Mg、Sn、Sb、Y和Cu中的至少一种。通过掺杂F元素和M元素, 有助于提高材料的结构稳定性, 能够减少杂相的生成, 同时使成品中M元素的分布更加均匀, 从而使含有该钠离子层状金属氧化物材料的正极极片和钠离子电池具有较高的放电比容量和循环性能。



WO 2025/130266 A1

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极材料和钠离子电池

技术领域

本发明属于钠离子电池技术领域，尤其涉及一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极材料和钠离子电池。

背景技术

电化学电源，尤其是锂离子电池（LIBs）的商业化开启了便携式电子产品和电动汽车的新时代，极大地方便了日常生活。然而，对锂资源耗竭的担忧和锂、镍、钴原材料价格动荡的推动下，钠离子电池（NIBs）受到了深入研究，成为国家电网、家用储能等储能领域的有力竞争者。正极是NIBs不可或缺的一部分，直接决定了NIBs的所有关键性能，例如成本、安全、能量密度、功率密度以及循环寿命。此外，理想的正极材料应该对环境相对友好，易于规模化生产、运输和储存。

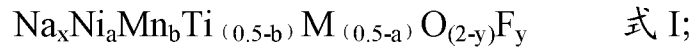
成本是推动钠离子电池与锂离子电池竞争的核心要素。锰具有环境友好，价格低，年产量高的优势。富锰层状钠离子过渡金属氧化物材料（Mn基 Na_xTMO_2 ）拥有Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ir、Ru和O等众多具有电化学氧化还原活性的元素，化学组成可灵活设计。且其比容量高，安全性能好，是商业化钠离子电池正极材料的有力竞争者。

目前钠离子层状过渡金属氧化物正极材料的通式为 Na_xTMO_2 ，随着 Na^+ 含量的变化形成不同结构，常见的结构有O3，P3，O'3和P2相，层状氧化物中的过渡金属位置可以由各种金属离子(如Li, Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ir, Ru等)占据，这些金属离子的核外电子排布、氧化态、TM—O键能差异很大，并随着 Na^+ 含量的变化构成了不同结构的层状氧化物正极材料。O3型高镍材料的比容量较高，但其充电到较高电压时不仅引起多相转变导致较大的体积形变，还会促进电解液分解诱导溶剂分子共嵌入，最终导致电极材料在充放电过程中严重的结构恶化和容量衰减。

发明内容

鉴于背景技术中存在的技术问题，本发明提供了一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极材料和钠离子电池，旨在解决正极材料在充放电过程中严重的结构恶化和容量衰减的技术问题。

第一方面，本发明提供一种钠离子层状金属氧化物材料，具有式I所示化学式：



其中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0.3 \leq a < 0.5$ ， $0.3 \leq b \leq 0.4$ ， $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$ ， $0 \leq y < 0.1$ ，M包括Zn、Mg、Sn、Sb、Y和Cu中的至少一种。

在本发明的实施例中，M元素有助于提高材料的稳定性，F半径和 O^{2-} 半径相近，F取代O具有可行性，通过控制F的掺杂量，可以避免由于掺杂F所导致的成品中杂质过多；F的强的电负性能够改变晶格中氧元素的结合能，从而提高 Na^+ 的扩散速率，抑制 Mn^{3+} 等活性离子Jahn-Teller效应引起得晶格畸变，提高结构的稳定性。

优选的，所述钠离子层状金属氧化物材料为O3型锰基层状氧化物材料。

第二方面，本发明提供如上文所述的钠离子层状金属氧化物材料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将Na源，Ni源、Mn源、Ti源、M源和F源按照式I中的化学计量比与溶剂混合后进行粗磨，得到第一浆料；

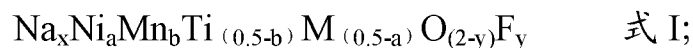
B) 将所述第一浆料进行研磨，得到第二浆料；

C) 将所述第二浆料喷雾干燥，得到第一粉末；

D) 将所述粉末按照以下程序进行煅烧，得到第二粉末，

在含氧气氛下，以 $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温至 $110\sim 130^\circ\text{C}$ ，保温2~4小时，再以 $5\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $440\sim 460^\circ\text{C}$ ，保温1~3小时，再以 $5\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $850\sim 950^\circ\text{C}$ ，保温10~20小时；

E) 将第二粉末进行粉碎、筛分和除铁，得到具有式I化学式的钠离子层状金属氧化物材料；



其中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0.3 \leq a < 0.5$ ， $0.3 \leq b \leq 0.4$ ， $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$ ， $0 \leq y < 0.1$ ，M包括Zn、Mg、Sn、Sb、Y和Cu中的至少一种。

在本发明的实施例中，采用特定的程序升温对第二粉末进行煅烧，能够减少副反应的发生，减少杂相的生成，同时使成品中铜的分布更加均匀，提升材料的均一性和产品的稳定性，进一步升电化学性能。

优选的，所述钠离子层状金属氧化物材料为 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ ， $\text{NaNi}_{0.48}\text{Mn}_{0.4}\text{Y}_{0.02}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.999}\text{F}_{0.001}$ 和 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.39}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

优选的，所述煅烧程序具体为：

在含氧气氛下，以 $4\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由室温升温至 $120\sim 125^\circ\text{C}$ ，保温 2~3 小时，再以 $5\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $450\sim 455^\circ\text{C}$ ，保温 1~2 小时，再以 $5\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $850\sim 950^\circ\text{C}$ ，保温 13~20 小时。

优选的，所述步骤 A) 中粗磨所使用的溶剂为水和/或醇，所述第一浆料的固含量为 10~40%，在保证产量的同时避免粗磨机、砂磨机及连接管道堵塞，所述第一浆料的粒径为 $D_{100} < 10\mu\text{m}$ ，避免浆料中的颗粒堵塞砂磨机滤网。

优选的，所述第二浆料的粒径为 $D_{50} < 3\mu\text{m}$ ， $D_{100} < 8\mu\text{m}$ ，以保证喷雾干燥后得到的第一粉末的粒径分布更集中，避免出现大颗粒；浆料的均一，同时第二浆料粒径较小，不容颗粒物之间充分接触，有利于保证成品中阳离子分布的均匀性。

在本发明的实施例中，粗磨之后进行研磨能够保证浆料中的每一不溶颗粒得到充分研磨，保证浆料的均一性，并提高研磨效率，

优选的，所述第一粉末的粒径为 $2\mu\text{m} < D_{50} < 15\mu\text{m}$ ， $D_{100} < 40\mu\text{m}$ ，水分低于 1.5%， $\text{BET} > 15\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明的实施例中，所述第一粉末满足上述指标能够保证第一粉末烧结时产生的水蒸气较少，避免钠析出，第一粉末的小粒径和大 BET，保证烧结时颗粒之间接触更充分，便于进行离子交换和迁移，从而保证烧结的物料结晶性更高，阳离子分布更加均匀，杂质更少。

优选的，所述煅烧过程中，含氧量为 20~35%，水分含量低于 3%，二氧化碳浓度低于 1%。

在本发明的实施例中，烧结过程中在线检测高温炉中的水分、氧含量和二氧化碳含量，并及时调整气体通入量、排除量、通入气体的氧气和氮气的

比例，控制高温炉中的水分、氧含量和二氧化碳含量在控制范围内，能够避免氧含量过高，造成的烧结过程中形成过多杂相。

优选的，在煅烧结束后进行快速冷却，得到第二粉末；所述快速冷却为淬火处理。

在本发明的实施例中，煅烧后的冷却过程中加快降温速度，有助于形成含有更多 Mn^{3+} 且层间钠含量较高的亚稳相，从而提高该电极材料的可逆容量。

第三方面，本发明提供一种正极极片，包括上文所述的钠离子层状金属氧化物材料或者上文所述的制备方法制得的钠离子层状金属氧化物材料。

在本发明的实施例中，正极极片包含有上述钠离子层状金属氧化物材料，因而具有较好的结构稳定性、较高的放电比容量和较高的容量保持率。

第四方面，本发明提供一种钠离子电池，包括上文所述的正极极片。

在本发明的实施例中，钠离子电池包含有上述正极极片，因而具有较高的放电比容量和较高的循环性能。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有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发明的实施例，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，还可以根据提供的附图获得其他的附图。

图1为本发明实施例1中钠离子层状金属氧化物材料的SEM图；

图2为本发明实施例1中钠离子层状金属氧化物材料的XRD图；

图3为本发明实施例1中扣电池的充放电曲线；

图4为本发明实施例2中扣电池的充放电曲线；

图5为本发明实施例2中钠离子层状金属氧化物材料的SEM图；

图6为本发明实施例3中扣电池的充放电曲线；

图7为本发明实施例3中钠离子层状金属氧化物材料的SEM图。

具体实施方式

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。

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。

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。

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“多个”指的是两个以上（包括两个），同理，“多组”指的是两组以上（包括两组），“多片”指的是两片以上（包括两片）。

在本申请实施例的描述中，技术术语“中心”“纵向”“横向”“长度”“宽度”“厚度”“上”“下”“前”“后”“左”“右”“竖直”“水平”“顶”“底”“内”“外”“顺时针”“逆时针”“轴向”“径向”“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请实施例和简化描述，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实施例的限制。

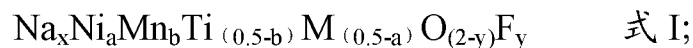
在本申请实施例的描述中，除非另有明确的规定和限定，技术术语“安装”“相连”“连接”“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连

接，也可以是可拆卸连接，或成一体；也可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本申请实施例中的具体含义。

目前钠离子层状过渡金属氧化物正极材料的结构中，O3型高镍材料的比容量较高，但其充电到较高电压时不仅引起多相转变导致较大的体积形变，还会促进电解液分解诱导溶剂分子共嵌入，最终导致电极材料在充放电过程中严重的结构恶化和容量衰减。

为解决上述技术问题，本发明提供了一种钠离子层状金属氧化物材料、其制备方法、正极极片和钠离子电池，其中，通过掺杂F元素和M元素，有助于提高材料的稳定性，且F强的电负性能够改变晶格中氧元素的结合能，从而提高Na⁺的扩散速率，抑制Mn³⁺等活性离子Jahn-Teller效应引起得晶格畸变，提高结构的稳定性。另外，本发明通过采用特定的程序升温对第二粉末进行煅烧，能够减少副反应的发生，减少杂相的生成，同时使成品中铜的分布更加均匀，提升材料的均一性和产品的稳定性，进一步升电化学性能。从而使使用该钠离子层状金属氧化物材料的正极极片和钠离子电池具有较高的放电比容量和较高的循环性能。

第一方面，本发明提供了一种钠离子层状金属氧化物材料，为O3型锰基层状氧化物材料，具有式I所示化学式：



其中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0.3 \leq a < 0.5$ ， $0.3 \leq b \leq 0.4$ ， $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$ ， $0 \leq y < 0.1$ ，M包括Zn、Mg、Sn、Sb、Y和Cu中的至少一种。

在本发明的一个实施例中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ，优选的， $0.92 \leq x \leq 0.98$ ，如x为0.9、0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97、0.98、0.99、1.0，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值。

在本发明的一个实施例中， $0.3 \leq a < 0.5$ ，优选的， $0.35 \leq a \leq 0.45$ ，如a为0.3、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、0.4、0.41、0.42、0.43、0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值。

在本发明的一个实施例中， $0 < (0.5-a) \leq 0.2$ ，优选的， $0.01 \leq (0.5-a) \leq 0.05$ ，在该范围内，能够避免 M 元素占比过高，由于 M 元素在烧结过程与 Ni、Mn、Ti 等元素的氧化物相容性差，导致成品中杂相较多，进而致使材料的能量密度过低。

在本发明的一个实施例中， $0.3 \leq b \leq 0.4$ ，优选的， $0.32 \leq b \leq 0.38$ ，如 b 为 0.3、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、0.4、优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值。

在本发明的一个实施例中， $0.1 \leq 1-a-b \leq 0.35$ ，优选的， $0.2 \leq 1-a-b \leq 0.3$ 。

在本发明的一个实施例中， $0 \leq y < 0.1$ ，优选的， $0.01 \leq y \leq 0.08$ ，如 y 为 0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值。y 值在上述范围内，能够避免 F 元素占比过高，导致成品中杂相（如氧化镍）较多，而致使的材料能量密度过低、结构稳定性变差。

具体的，在本发明的实施例中，所述钠离子层状金属氧化物材料为 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ ， $\text{NaNi}_{0.48}\text{Mn}_{0.4}\text{Y}_{0.02}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.999}\text{F}_{0.001}$ 和 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.39}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

本发明在掺杂 F 和 M 元素后，材料的 1C 循环 100 周的容量保持率提升 10%~15%。

第二方面，本发明还提供了一种钠离子层状金属氧化物材料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将 Na 源，Ni 源、Mn 源、Ti 源、M 源和 F 源按照式 I 中的化学计量比与溶剂混合后进行粗磨，得到第一浆料；

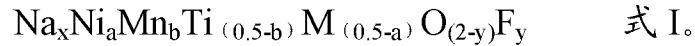
B) 将所述第一浆料进行研磨，得到第二浆料；

C) 将所述第二浆料喷雾干燥，得到第一粉末；

D) 将所述粉末按照以下程序进行煅烧，得到第二粉末，

在含氧气氛下，以 3~5°C/min 的升温速率由室温升温至 110~130°C，保温 2~4 小时，再以 5~8°C/min 的升温速率升温至 440~460°C，保温 1~3 小时，再以 5~8°C/min 的升温速率升温至 850~950°C，保温 10~20 小时；

E) 将第二粉末进行粉碎、筛分和除铁，得到具有式 I 化学式的钠离子层状金属氧化物材料；



在本发明的一个实施例中，所述 Na 源优选为碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、乙酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种或几种；所述 Ni 源优选为氧化亚镍 (NiO)、氧化镍(Ni₂O₃)、氢氧化镍 [Ni(OH)₂]、氢氧化高镍 [Ni(OH)₃]、碳酸镍和草酸镍中的一种或几种；所述 Mn 源优选为四氧化三锰、二氧化锰、三氧化二锰、一氧化锰、碳酸锰和草酸锰中的一种或几种；所述 Ti 源优选为二氧化钛和/或偏钛酸 (H₂TiO₃)；M 源优选为 M 的氧化物、M 的氢氧化物、M 的碳酸盐、M 的草酸盐和 M 的柠檬酸酸盐中的至少一种，当 M 元素为钇 (Y) 时，M 源优选为 Y 的氧化物；F 源优选为氟化钠。本发明中 Na 源，Ni 源、Mn 源、Ti 源、M 源和 F 源均按照式 I 所示化学式中的金属元素的摩尔数进行称取混合，为本领域的常用技术手段，本发明在此不再赘述。

在本发明的一个实施例中，粗磨所使用的溶剂优选为水和/或醇，更优选为去离子水和/或醇，所述粗磨的时间优选为 1~3 小时，更优选为 1~2 小时；所述粗磨的工作频率优选为 10~50Hz，更优选为 20~40Hz。

在本发明的一个实施例中，粗磨后得到第一浆料的固含量优选为 10~40%，更优选为 20~30%，如 10%，15%，20%，25%，30%，35%，40%，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值；所述第一浆料的粒径优选为 D₁₀₀ < 10μm，更优选为 D₁₀₀ < 5μm。

得到第一浆料后，本发明将第一浆料在砂磨机中采用 A/B 罐循环的方式倒罐循环研磨，得到第二浆料。

在本发明的一个实施例中，所述研磨的时间优选为 2~5 小时，更优选为 3~4 小时，所述砂磨机的转速优选为 200~1500r/min，更优选为 500~1000 r/min，所述第二浆料的粒径优选为 D₅₀ < 3μm，D₁₀₀ < 8μm，优选的，D₅₀ < 2μm，D₁₀₀ < 5μm。

得到第二浆料后，本发明将所述第二浆料进行喷雾干燥，得到第一粉末。

在本发明的一个实施例中，喷雾干燥得到的第一粉末的粒径优选为 2μm < D₅₀ < 15μm，D₁₀₀ < 40μm，水分低于 1.5%，BET > 15m²/g，更优选的，5μm < D₅₀ < 12μm，D₁₀₀ < 30μm，水分低于 1.0%，BET > 15m²/g。

得到第一粉末后，本发明将器进行煅烧，所述煅烧优选按照以下程序进行：

在含氧气氛下，以 3~5°C/min 的升温速率由室温升温至 110~130°C，保温 2~4 小时，再以 5~8°C/min 的升温速率升温至 440~460°C，保温 1~3 小时，再以 5~8°C/min 的升温速率升温至 890~910°C，保温 10~20 小时。

在本发明的一个实施例中，所述含氧气氛优选为干燥氧气或干燥空气，或干燥的氧气与氮气的混合气体，以避免材料降温过程中材料接触水和二氧化碳发生变质。优选的，所述含氧气氛为干燥的氧气与氮气的混合气体，其中氧气的体积分数优选为 25~35%，更优选为 30%，在控制高温炉中的氧气含量的同时，以避免通入气体中的水和二氧化碳对成品的不利影响，有助于降低成品中游离钠的含量和成品的 PH，避免材料的游离钠含量和 PH 过高，导致电池制作过程中出现浆料凝胶化。

在本发明的一个实施例中，第一阶段首先以 3~5°C/min 的升温速率由室温升温至 110~130°C，保温 2~4 小时，该阶段的目的是主要是为了降低第一粉末的含水量，避免后续快速升温过程中高温炉气氛中水分含量过量，发生副反应，导致成品杂相过高。

在该阶段中，升温速率优选为 3~5°C/min，更优选为 3~4°C/min；煅烧温度优选为 110~130°C，更优选为 115~125°C，如 110°C，115°C，120°C，125°C，130°C，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值；所述保温的时间优选为 2~4 小时，更优选为 2~3 小时。

完成第一阶段的煅烧后，以 5~8°C/min 的升温速率升温至 440~460°C，保温 1~3 小时，进行第二阶段的煅烧。该阶段主要是为了促进 M 元素的化合物分解熔融，提高 M 元素与其他元素的相容性，使得成品中 M 元素的分布更均匀，提升材料的均一性，保证产品的稳定性。否则，成品中 M 元素分布不均一，导致成品中不同点取样测试的电性能不一致，产品的稳定性较低；或者 M 元素与其他元素的相容性差，成品中 M 元素的氧化物杂质较高，导致电性能较差。

在本发明的一个实施例中，第二阶段的烧结的升温速率优选为 5~8°C/min，更优选为 6~7°C/min；煅烧的温度优选为 440~460°C，更优选为 445~455°C，如 440°C，445°C，450°C，455°C，460°C，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值；所述保温的时间优选为 1~3 小时，更优选为 1~2 小时。

完成第二阶段的煅烧后，本发明以 5~8 °C/min 的升温速率升温至 890~910 °C，保温 10~20 小时，进行第三阶段的煅烧。在该温度和时间下煅烧有利于避免温度过高或过低所造成的烧结过程中形成过多杂相，有助于提高成品的结晶性和纯度，从而提升充放电比容量。

在本发明的一个实施例中，所述升温速率优选为 5~8 °C/min，更优选为 6~7 °C/min；煅烧的温度优选为 850~950 °C，更优选为 860~940 °C，如 850 °C，860 °C，870 °C，880 °C，890 °C，900 °C，910 °C，920 °C，930 °C，940 °C，950 °C，优选为以上述任意数值为上限或下限的范围值，所述保温的时间优选为 10~20 小时，更优选为 15~16 小时。

在上述整个煅烧过程中，控制高温炉中水含量低于 3%，二氧化碳的浓度低于 1%，氧含量在 20%~50%，避免氧含量过高，造成的烧结过程中形成过多杂相。烧结过程中在线检测高温炉中的水分、氧含量和二氧化碳含量，并及时调整气体通入量、排除量、通入气体的氧气和氮气的比例，控制高温炉中的水分、氧含量和二氧化碳含量在控制范围内。

煅烧完毕后，冷却至室温，得到第二粉末。可自然冷却，本发明优选将煅烧后的产物进行快速冷却至室温，如淬火处理，加快降温速度，有助于形成含有更多 Mn^{3+} 且层间钠含量较高的亚稳相，从而提高该电极材料的可逆容量。在本发明中，所述淬火处理优选为采用冷冻水冷却或液氮冷却。

得到第二粉末后，本发明将其进行粉碎、筛分和除铁，得到钠离子层状金属氧化物材料，控制粉碎筛分的环境湿度低于 15%，所得钠离子层状金属氧化物材料的粒径范围为： $0.5\mu m < D_{50} < 12\mu m$ ， $D_{100} < 40\mu m$ ，磁性异物的含量低于 150ppm，锰溶出低于 0.5ppm，游离钠低于 100ppm，水分低于 1000ppm。

在本发明的一个实施例中，粉碎方式优选为气流粉碎机或机械粉碎机；筛分时物料至少经过两级筛网，第一级筛网的目数优选为 80~100 目，第二级筛网的目数优选为 120~320 目。

粉碎和筛分能够提高成品的均一性，避免成品中的大颗粒对电性能产生不利影响；控制粉碎筛分的环境湿度低于 15%，避免样品吸水造成材料变质，生产杂质，电性能降低。

在本发明的一个实施例中，所述第二粉末的粉碎、筛分和除铁的过程为连续化作业，中间通过管道连接，采用负压进行输送，成品脱气处理后进入粉碎设备，粉碎、筛分和除铁工序中均通入干燥的氮气进行保护，避免材料接触到水和二氧化碳，生产杂质。

第三方面，本发明提供了一种正极极片，包括上文所述的钠离子层状金属氧化物材料，本发明对所述正极极片所使用的其他材料如集流体、导电剂、粘合剂等不做特殊限定，采用本领域常用的正极极片的常规制备原料即可。

第三方面，本发明提供了一种钠离子电池，包括上文所述的正极极片。本发明对钠离子电池所使用的其他材料如负极、隔膜等不做特殊限制，采用本领域常用的钠离子电池的常规制备原料即可。

下面列举了一些具体实施例，需说明的是，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

钠离子层状金属氧化物材料的化学式为： $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 。

按照材料化学式中金属元素摩尔数计量比，将碳酸钠、氧化镍、四氧化三锰、氧化钛、氧化铜、氟化钠与去离子水投入粗磨机中混合均匀，混料时间为 2h，工作频率为 30Hz，得到第一浆料（固含量为 25%，粒径为： $\text{D}_{100} < 8.5\mu\text{m}$ ）；

将第一浆料在砂磨机中采用 A/B 罐循环的方式倒罐研磨混合，研磨时间 3h，砂磨机转速 1000r/min，得到第二浆料（粒径为： $\text{D}_{50} < 3\mu\text{m}$ ， $\text{D}_{100} < 8\mu\text{m}$ ），

对第二浆料进行喷雾干燥，得到第一粉末（粒径为： $\text{D}_{50} < 10\mu\text{m}$ ， $\text{D}_{100} < 35\mu\text{m}$ ，水分为 0.5%，BET 为 $30\text{m}^2/\text{g}$ ）；

将所述第一粉末置于高温炉中煅烧，煅烧温度曲线为：由室温以 $5^\circ\text{C}/\text{Min}$ ，升高至 120°C ，保温 2h，再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升高至 450°C ，保温 2h，再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升高至 900°C ，保温 13h，高温炉中的气氛干燥的氧气与氮气的混合气体（其

中氧气比例在 25%)，然后采用冷冻水对煅烧后的粉末快速冷却至室温，得到第二粉末；

在本烧结过程中 120℃保温 2h，主要是为了降低第一粉末的含水量，避免后续快速升温过程中高温炉气氛中水分含量过量，发生副反应，导致成品杂相过高；450℃保温 2h，主要是为了促进氧化铜分解熔融，提高铜与其他元素的相容性，使得成品中铜的分布更均匀，提升材料的均一性，保证产品的稳定性。否则，成品中铜元素分布不均一，导致成品中不同点取样测试的电性能不一致，产品的稳定性较低；或者铜元素与其他元素的相容性差，成品中氧化铜杂质较高，导致电性能较差。

在本烧结过程中控制高温炉中水含量低于 3%，二氧化碳的浓度低于 1%，氧含量在 20%-35%。

对第二粉末进行粉碎、筛分和除铁的得到钠离子层状金属氧化物材料，控制粉碎筛分的环境湿度低于 15%，所得钠离子层状金属氧化物材料的粒径范围为：D50 为 8.5μm，D100 为 36μm，磁性异物的含量低于 150ppm，锰溶出低于 0.5ppm，游离钠低于 100ppm，水分低于 1000ppm；

钠离子层状金属氧化物材料的 SEM 如图 1 所示，钠离子层状金属氧化物表现出典型的层状结构，由小颗粒团聚形成大颗粒，一次粒径在 0.7~7μm。

钠离子层状金属氧化物材料的 XRD 如图 2 所示；

将钠离子层状金属氧化物材料作为正极，制备扣电池，在 2-4.0V 区间内的充放电曲线如图 3 所示，0.1C 的放电比容量为 138mAh/g，未掺杂 Cu 和 F 之前，材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 80%。掺杂 F 和 Cu 元素后，相较于未掺杂，0.1C 的放电比容量基本不变，但材料的 1C 循环 100 周的容量保持率为 91.2%，提升约 11%，相较于仅掺杂 Cu 元素的材料 1C 循环 100 周的容量保持率为 85.3%，提升约 5%。M 元素的引入也有利于提高层状金属氧化物的环境稳定性，相比未掺杂 M 元素的材料，在相同的空气氛围下放置相同时间，掺杂 M 元素后材料的放电比容量提高 5%-10%。

对比例 1

按照实施例 1 中的方法制备得到钠离子层状金属氧化物材料并组装扣电池，不同的是，钠离子层状金属氧化物材料化学式为 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 。

按照实施例 1 中的方法制备扣电池，进行电化学性能测试，结果显示，0.1C 的放电比容量为 135.5mAh/g，材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 80%。

对比例 2

按照实施例 1 中的方法制备得到钠离子层状金属氧化物材料并组装扣电池，不同的是，钠离子层状金属氧化物材料化学式为 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 。

按照实施例 1 中的方法制备扣电池，进行电化学性能测试，结果显示，0.1C 的放电比容量为 137mAh/g，材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 85.3%。

对比例 3

按照实施例 1 中的方法制备得到钠离子层状金属氧化物材料并组装扣电池，不同的是，钠离子层状金属氧化物材料化学式为 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 。

按照实施例 1 中的方法制备扣电池，进行电化学性能测试，结果显示，0.1C 的放电比容量为 136mAh/g，材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 82.4%。

对比例 4

按照实施例 1 中的方法制备得到钠离子层状金属氧化物材料并组装扣电池，不同的是，没有第一阶段的升温过程，直接以 5°C/min，升高至 450°C，保温 3h，再以 5°C/min，升高至 900°C，保温 13h。

按照实施例 1 中的方法制备扣电池，进行电化学性能测试，结果显示，在 2-4.0V 充放电区间内的放电比容量为 125mAh/g。

对比例 5

按照实施例 1 中的方法制备得到钠离子层状金属氧化物材料并组装扣电池，不同的是，没有第一阶段的升温过程，直接以 5°C/min，升高至 900°C，保温 13h，在 2-4.0V 充放电区间内的放电比容量为 121mAh/g。

实施例 2

钠离子层状金属氧化物材料的化学式为： $\text{NaNi}_{0.48}\text{Mn}_{0.4}\text{Y}_{0.02}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.999}\text{F}_{0.001}$ ，按照材料化学式中金属元素摩尔数计量比，将碳酸氢钠、氧化镍、四氧化三锰、氧化钛、氟化钠、氧化钇与一定量的去离子水投入粗磨机中混合均匀，混料时间为 2h，工作频率为 30Hz，得到第一浆料（固含量为 30%，粒径为： $D_{100} < 7\mu\text{m}$ ）；

第一浆料在砂磨机中采用 A/B 罐循环的方式倒罐研磨混合, 研磨时间 3h, 砂磨机转速 1000r/min, 得到第二浆料 (粒径为: $D_{50} < 2\mu\text{m}$, $D_{100} < 7\mu\text{m}$),

对第二浆料进行喷雾干燥, 得到第一粉末 (粒径为: $3\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$, $D_{100} < 30\mu\text{m}$, 水分低于 1%, BET 为 $30\text{m}^2/\text{g}$);

将所述第一粉末置于高温炉中煅烧, 煅烧温度曲线为: 由室温以 $4^\circ\text{C}/\text{Min}$, 升高至 120°C , 保温 2h, 再以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$, 升高至 455°C , 保温 2h, 再以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$, 升高至 850°C , 保温 20h, 然后对煅烧后的材料进行快速冷却, 快速冷却的方式可以为液氮冷却或冷冻水冷却;

在本烧结过程中 120°C 保温 2h, 主要是为了降低第一粉末的含水量, 避免后续快速升温过程中高温炉气氛中水分含量过量, 发生副反应, 导致成品杂相过高; 最高烧结温度在 850°C 可以提高 Y 与其他元素的相容性, 使得成品中 Y 元素的分布更均匀, 提升材料的均一性, 保证产品的稳定性。否则, 成品中 Y 元素分布不均一, 导致成品中不同点取样测试的电性能不一致, 最终产品的一致性较差, 此外, 烧结温度 850°C 可以避免成品的一次颗粒过大, 导致电性能降低。

在本烧结过程中控制高温炉中水含量低于 2%, 二氧化碳的浓度低于 1%, 氧含量在 20%-50%。

对第二粉末进行粉碎、筛分和除铁的得到钠离子层状金属氧化物材料, 控制粉碎筛分的环境湿度低于 10%, 所得钠离子层状金属氧化物材料的粒径范围为: $2\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$, $25\mu\text{m} < D_{100} < 35\mu\text{m}$, 磁性异物的含量低于 150ppm, 锰溶出低于 0.5ppm, 游离钠低于 100ppm, 水分低于 1000ppm。

钠离子层状金属氧化物材料的 SEM 如图 5 所示, 钠离子层状金属氧化物表现出典型的层状结构, 由小颗粒团聚形成大颗粒, 一次粒径在 $0.2\sim 4.5\mu\text{m}$ 。

将钠离子层状金属氧化物材料作为正极, 制备扣电池, 在 2-4.0V 区间内的充放电曲线如图 4 所示, 0.1C 的放电比容量为 $135\text{mAh}/\text{g}$, 1C 循环 100 周的容量保持率约为 85.2%。未掺杂 Y 和 F 之前 ($\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$), 材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 80%, 0.1C 的放电比容量为 $135.5\text{mAh}/\text{g}$ 。掺杂 Y 和 F 元素后, 相较于未掺杂, 0.1C 的放电比容量略有降低, 但材料的 1C 循环 100 周的容量保持率提升约 5%。Y 掺杂后, 层状金属氧化物材料具有很强的 Y-O 键, 形成稳定的结构, 并且材料被 Y_2O_3 保护层包围。膨胀的

Na 层还导致 Na 离子不仅插入表面，而且插入本体。因此，Y 掺杂材料后材料的循环性能提升。此外，氧化钇在 850℃ 下不分解、熔融，相当于引入少量杂相，但本产品中氧化钇的添加量较少，不会电性能产生负面影响。

实施例 3

钠离子层状金属氧化物材料的化学式为： $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.39}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ，

按照材料化学式中金属元素摩尔数计量比，将碳酸钠、氢氧化镍、二氧化锰、氧化钛与醇投入粗磨机中混合均匀，混料时间为 2h，工作频率为 30Hz，得到第一浆料（固含量为 20%，粒径为： $\text{D}_{100} < 10\mu\text{m}$ ）；

第一浆料在砂磨机中采用 A/B 罐循环的方式倒罐研磨混合，研磨时间 3h，砂磨机转入 1000r/min，得到第二浆料（粒径为： $\text{D}_{50} < 3\mu\text{m}$ ， $\text{D}_{100} < 10\mu\text{m}$ ），

对第二浆料进行喷雾干燥，得到第一粉末（粒径为： $3\mu\text{m} < \text{D}_{50} < 8\mu\text{m}$ ， $\text{D}_{100} < 35\mu\text{m}$ ，水分低于 1%，BET 为 $30\text{m}^2/\text{g}$ ）；

将所述第一粉末置于高温炉中煅烧，煅烧温度曲线为：由室温以 $4^\circ\text{C}/\text{Min}$ ，升高至 120°C ，保温 3h，再以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升高至 450°C ，保温 1h，再以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升高至 950°C ，保温 15h，高温炉中的气氛干燥的氧气，然后快速冷却至室温，得到第二粉末，快速冷却的方式可以为液氮冷却或冷冻水冷却；

在本烧结过程中 120°C 保温 3h，主要是为了降低第一粉末的含水量，避免后续快速升温过程中高温炉气氛中水分含量过量，发生副反应，导致成品杂相过高； 450°C 保温 3h，主要是为了促进氧化铜分解熔融，提高铜与其他元素的相容性，使得成品中铜的分布更均匀，提升材料的均一性，保证产品的稳定性。否则，成品中铜元素分布不均一，导致成品中不同点取样测试的电性能不一致，产品的稳定性较低；或者铜元素与其他元素的相容性差，成品中氧化铜杂质较高，导致电性能较差。

在本烧结过程中控制高温炉中水含量低于 2%，二氧化碳的浓度低于 1%。烧结过程中在线检测高温炉中的水分和二氧化碳含量，并及时调整气体通入量、排除量，控制高温炉中的水分和二氧化碳含量在控制范围内。

对第二粉末进行粉碎、筛分和除铁的得到钠离子层状金属氧化物材料，控制粉碎筛分的环境湿度低于 10%，所得钠离子层状金属氧化物材料的粒径范

围为： $3\mu\text{m} < D50 < 10\mu\text{m}$ ， $25\mu\text{m} < D100 < 40\mu\text{m}$ ，磁性异物的含量低于150ppm，锰溶出低于0.5ppm，游离钠低于100ppm，水分低于1000ppm。

钠离子层状金属氧化物材料的 SEM 如图 7 所示，钠离子层状金属氧化物表现出典型的层状结构，由小颗粒团聚形成大颗粒，一次粒径在 0.5-5 μm 。

将化学式为 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.39}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 的钠离子层状金属氧化物材料作为正极，制备扣电池，在 2-4.0V 区间内的充放电曲线如图 6 所示，0.1C 的放电比容量为 129mAh/g，1C 循环 100 周的容量保持率为 92.1%，而未掺杂 Cu、Mg 之前（也即 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ），材料 1C 循环 100 周的容量保持率约为 80%，0.1C 的放电比容量为 135.5mAh/g。掺杂 Cu、Mg 元素后，相较于未掺杂，0.1C 的放电比容量有所降低，但材料的 1C 循环 100 周的容量保持率提升约 12%。在掺杂 Cu 元素的基础上掺杂 Mg，相当于用于二价镁离子取代三价锰离子，可以增加层间距，从而促进钠离子的扩散，而且还可以减轻钠离子脱嵌过程中引起的晶格应变，以增强层状结构的稳定性；此外二价镁离子掺杂可以减轻钠离子电池充放电循环过程中所造成的结构形变或体积变化，抑制不可逆相变，对提高材料的可逆比容量产生了重要的影响。此外，Mg 在该材料中体现为非电化学活性，不参与氧化还原反应，但本产品中氧化镁的添加量较少，不会电性能产生负面影响。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种钠离子层状金属氧化物材料，所述钠离子层状金属氧化物材料为O3型锰基层状氧化物材料；所述钠离子层状金属氧化物材料为

$\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.3}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ ， $\text{NaNi}_{0.48}\text{Mn}_{0.4}\text{Y}_{0.02}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{1.999}\text{F}_{0.001}$ 和 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.39}\text{Cu}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或几种；

所述的钠离子层状金属氧化物材料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将Na源、Ni源、Mn源、Ti源、M源和F源按照式I中的化学计量比与溶剂混合后进行粗磨，得到第一浆料；

B) 将所述第一浆料进行研磨，得到第二浆料；

C) 将所述第二浆料喷雾干燥，得到第一粉末；

D) 将所述粉末按照以下程序进行煅烧，得到第二粉末，

在含氧气氛下，以3~5°C/min的升温速率由室温升温至110~130°C，保温2~4小时，再以5~8°C/min的升温速率升温至440~460°C，保温1~3小时，再以5~8°C/min的升温速率升温至850~950°C，保温10~20小时；

E) 将第二粉末进行粉碎、筛分和除铁，得到具有式I化学式的钠离子层状金属氧化物材料。

2、如权利要求1所述的钠离子层状金属氧化物材料的制备方法，包括以下步骤：

A) 将Na源、Ni源、Mn源、Ti源、M源和F源按照式I中的化学计量比与溶剂混合后进行粗磨，得到第一浆料；

B) 将所述第一浆料进行研磨，得到第二浆料；

C) 将所述第二浆料喷雾干燥，得到第一粉末；

D) 将所述粉末按照以下程序进行煅烧，得到第二粉末，

在含氧气氛下，以3~5°C/min的升温速率由室温升温至110~130°C，保温2~4小时，再以5~8°C/min的升温速率升温至440~460°C，保温1~3小时，再以5~8°C/min的升温速率升温至850~950°C，保温10~20小时；

E) 将第二粉末进行粉碎、筛分和除铁，得到钠离子层状金属氧化物材料。

3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述步骤A)中粗磨所使用的溶剂为水和/或醇，所述第一浆料的固含量为10~40%，所述第一浆料的粒径为 $D_{100} < 10\mu\text{m}$ 。

4、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧程序具体为：在含氧气氛下，以4~5°C/min的升温速率由室温升温至120~125°C，保温2~3小时，再以5~7°C/min的升温速率升温至450~455°C，保温1~2小时，再以5~8°C/min的升温速率升温至850~950°C，保温13~20小时。

5、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧过程中，含氧量为20~35%，水分含量低于3%，二氧化碳浓度低于1%。

6、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，在煅烧结束后进行快速冷却，得到第二粉末；

所述快速冷却为淬火处理。

7、一种正极极片，其特征在于，包括权利要求1所述的钠离子层状金属氧化物材料或者权利要求2~6任意一项所述的制备方法制得的钠离子层状金属氧化物材料。

8、一种钠离子电池，其特征在于，包括权利要求7所述的正极极片。

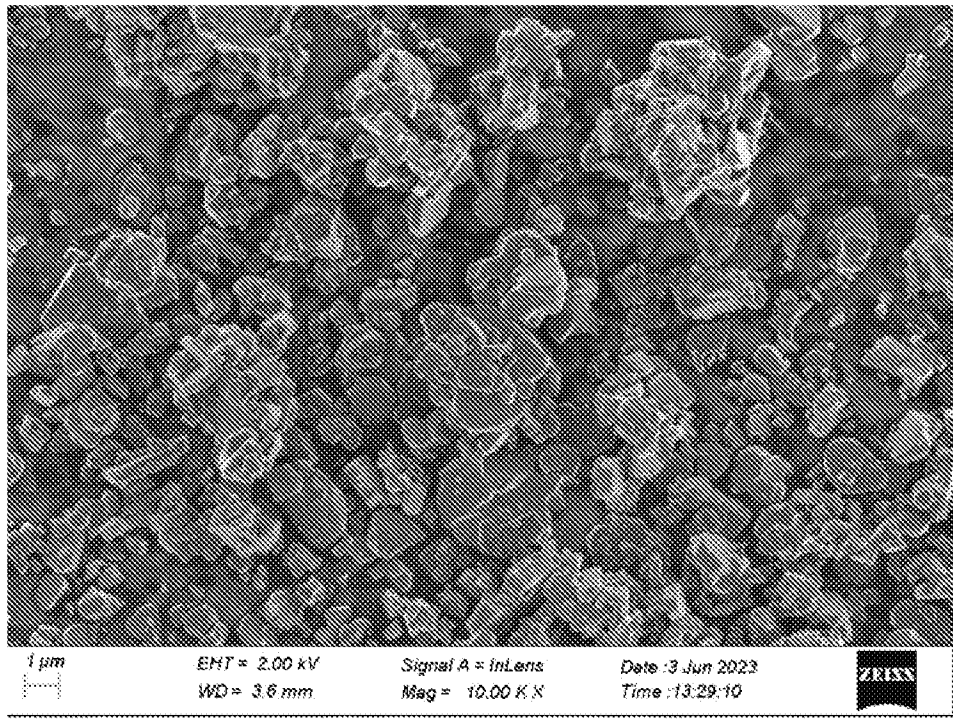


图 1

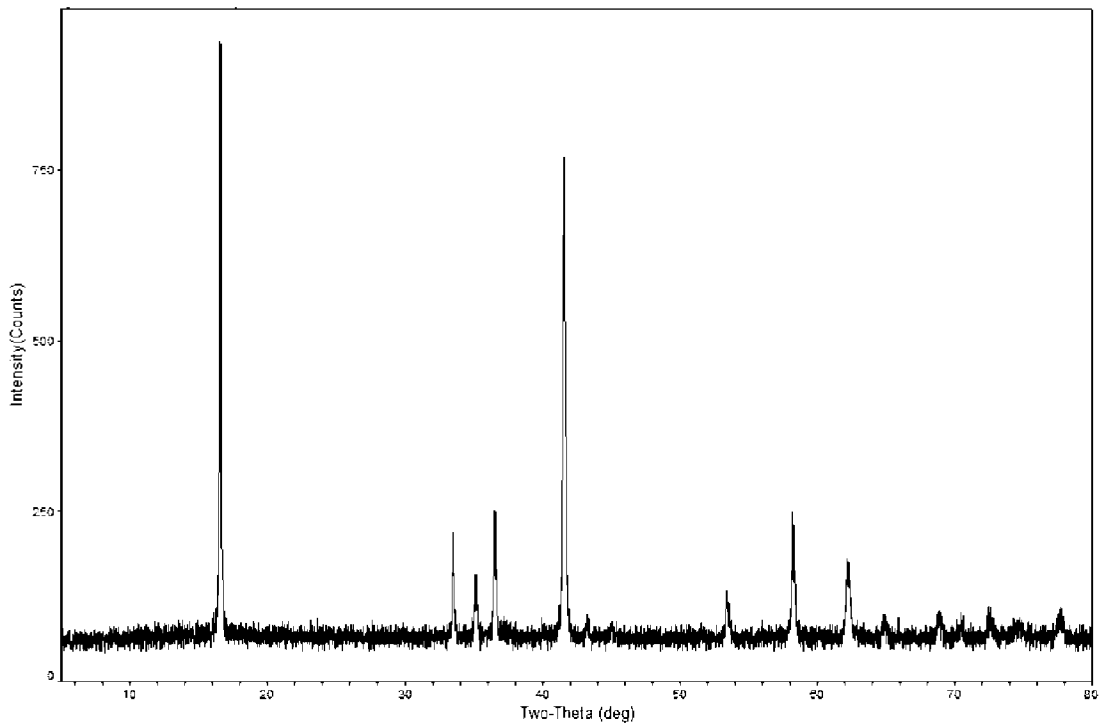


图 2

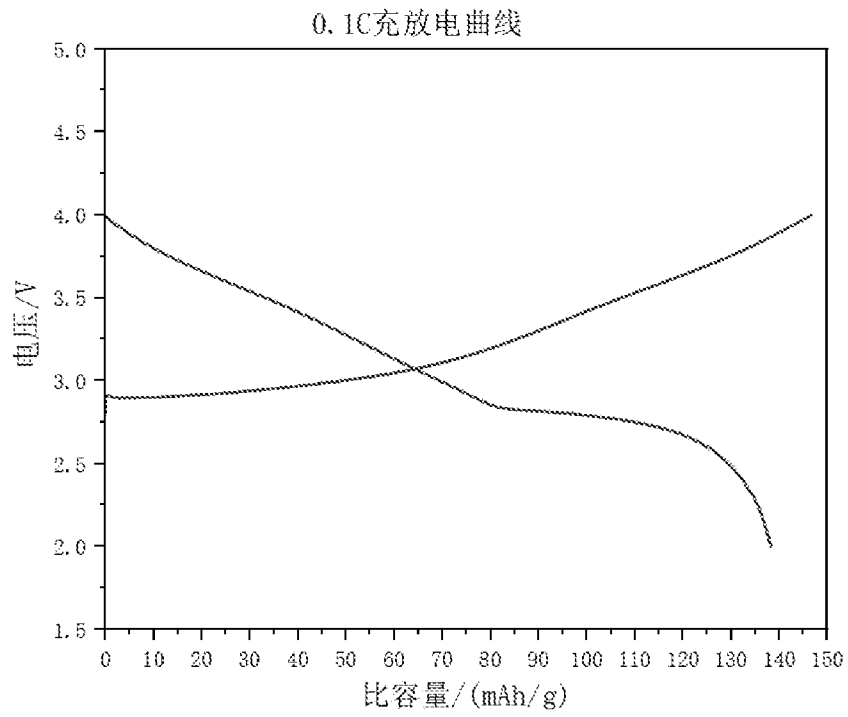


图 3

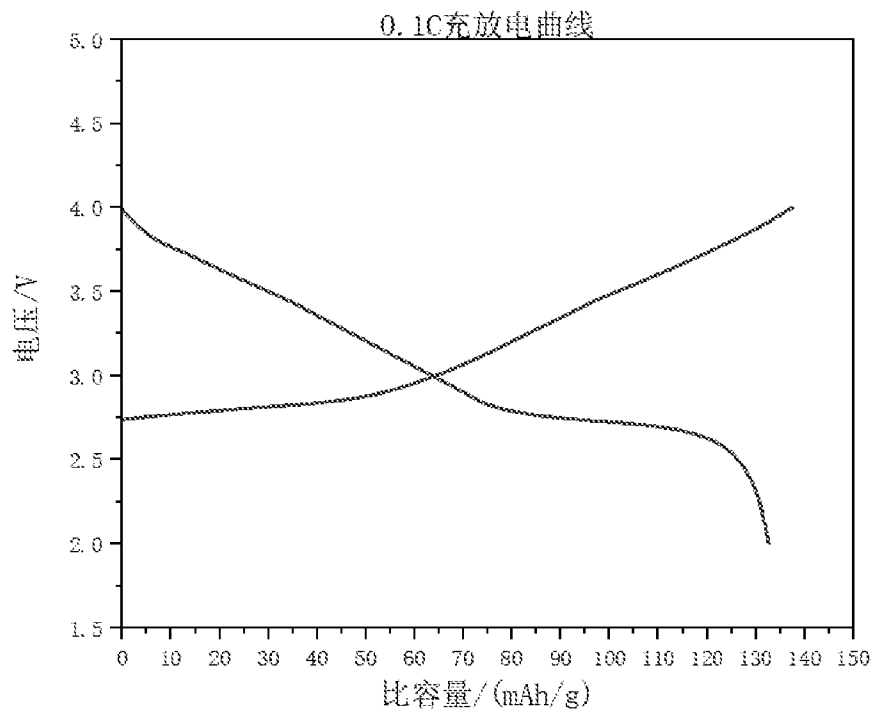


图 4

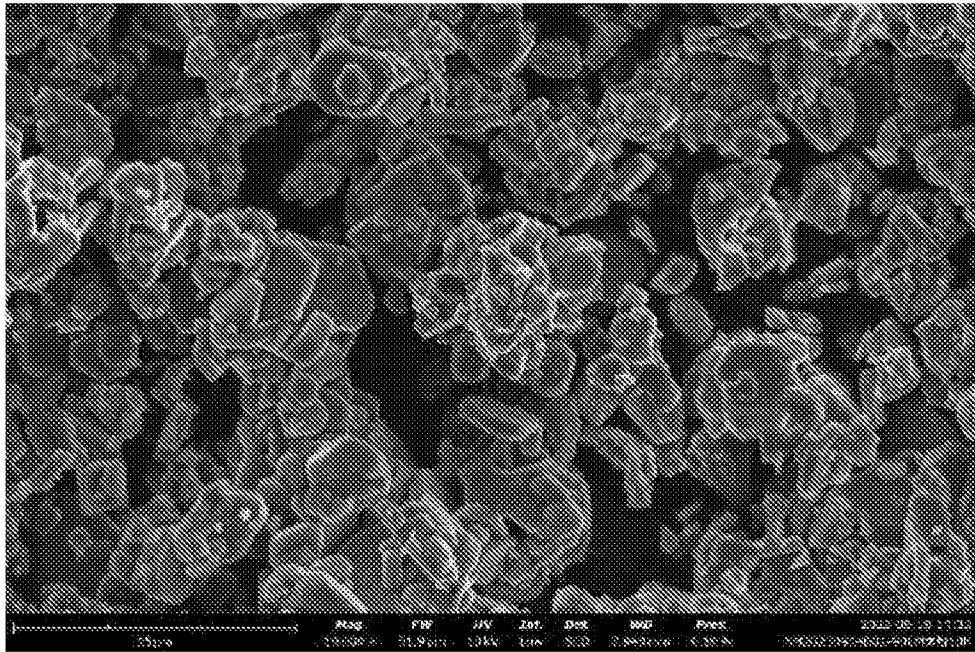


图 5

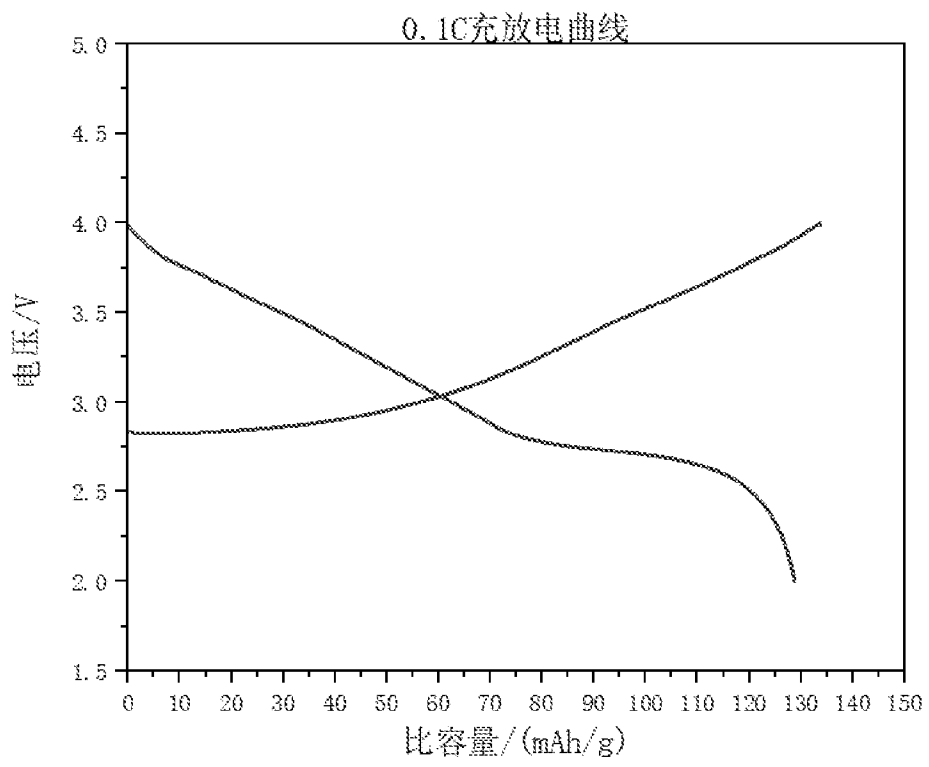


图 6

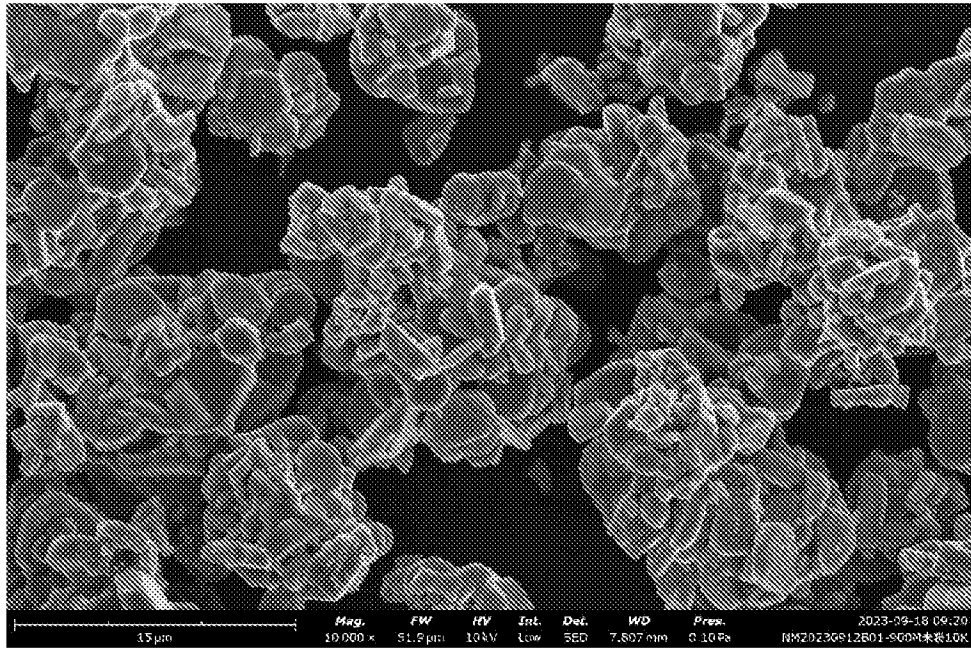


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/123720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/62(2006.01)i; C01G53/00(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/485(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)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, C01G		
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, CNABS, ENTXT, DWPI, CNKI: 钠离子, 层状金属氧化物, 正极, 电池, Na, Ni, Mn, Cu, Ti, F, Y, Mg, sodium ion, layered metal oxide material, positive electrode, battery, sodium, nickel, manganese, copper, titanium, fluorine, yttrium, magnesium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117747834 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 March 2024 (2024-03-22) claims 1-10, and description, paragraph 64, and embodiments 1-3	1-8
A	CN 115196690 A (CHENGDU UNIVERSITY) 18 October 2022 (2022-10-18) entire description	1-8
A	CN 104704654 A (FARADION LTD.) 10 June 2015 (2015-06-10) entire description	1-8
A	CN 116581274 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 August 2023 (2023-08-11) entire description	1-8
A	CN 116605918 A (BEIHANG UNIVERSITY) 18 August 2023 (2023-08-18) entire description	1-8
<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 11 December 2024		Date of mailing of the international search report 31 December 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

International application No.

PCT/CN2024/123720

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019244955 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) entire description	1-8
A	WO 2023097984 A1 (SO-FUN TECHNOLOGY CORP., LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) entire description	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/123720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	117747834	A	22 March 2024	None		

CN	115196690	A	18 October 2022	None		

CN	104704654	A	10 June 2015	EP	2907180 A1	19 August 2015
				EP	2907180 B1	29 March 2017
				JP	2015536890 A	24 December 2015
				JP	6267208 B2	24 January 2018
				KR	20150068458 A	19 June 2015
				KR	102002101 B1	19 July 2019
				HK	1209903 A1	08 April 2016
				US	2015243983 A1	27 August 2015
				US	9917307 B2	13 March 2018
				GB	201218047 D0	21 November 2012
				GB	2506859 A	16 April 2014
				WO	2014057258 A1	17 April 2014

CN	116581274	A	11 August 2023	None		

CN	116605918	A	18 August 2023	None		

WO	2019244955	A1	26 December 2019	None		

WO	2023097984	A1	08 June 2023	None		

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/62(2006.01)i; C01G53/00(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/485(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)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: H01M, C01G</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,CNABS,ENTXT,DWPI,CNKI: 钠离子,层状金属氧化物, 正极, 电池, Na, Ni, Mn, Cu, Ti, F, Y, Mg, sodium ion, layered metal oxide material, positive electrode, battery, sodium, nickel, manganese, copper, titanium, fluorine, yttrium, magnesium</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 117747834 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2024年3月22日 (2024 - 03 - 22) 权利要求1-10, 说明书第64段, 实施例1-3</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115196690 A (成都大学) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 说明书全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104704654 A (法拉典有限公司) 2015年6月10日 (2015 - 06 - 10) 说明书全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116581274 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 说明书全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116605918 A (北京航空航天大学) 2023年8月18日 (2023 - 08 - 18) 说明书全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019244955 A1 (GS YUASA INT. LTD.) 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26) 说明书全文</td> <td>1-8</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 117747834 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2024年3月22日 (2024 - 03 - 22) 权利要求1-10, 说明书第64段, 实施例1-3	1-8	A	CN 115196690 A (成都大学) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 说明书全文	1-8	A	CN 104704654 A (法拉典有限公司) 2015年6月10日 (2015 - 06 - 10) 说明书全文	1-8	A	CN 116581274 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 说明书全文	1-8	A	CN 116605918 A (北京航空航天大学) 2023年8月18日 (2023 - 08 - 18) 说明书全文	1-8	A	WO 2019244955 A1 (GS YUASA INT. LTD.) 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26) 说明书全文	1-8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 117747834 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2024年3月22日 (2024 - 03 - 22) 权利要求1-10, 说明书第64段, 实施例1-3	1-8																					
A	CN 115196690 A (成都大学) 2022年10月18日 (2022 - 10 - 18) 说明书全文	1-8																					
A	CN 104704654 A (法拉典有限公司) 2015年6月10日 (2015 - 06 - 10) 说明书全文	1-8																					
A	CN 116581274 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2023年8月11日 (2023 - 08 - 11) 说明书全文	1-8																					
A	CN 116605918 A (北京航空航天大学) 2023年8月18日 (2023 - 08 - 18) 说明书全文	1-8																					
A	WO 2019244955 A1 (GS YUASA INT. LTD.) 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26) 说明书全文	1-8																					
<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12月11日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2024年12月31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>刘宇雄</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962216</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	WO 2023097984 A1 (SO FUN TECH. CORPORATION LIMITED) 2023年6月8日 (2023 - 06 - 08) 说明书全文	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/123720

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	117747834	A	2024年3月22日	无			
CN	115196690	A	2022年10月18日	无			
CN	104704654	A	2015年6月10日	EP	2907180	A1	2015年8月19日
				EP	2907180	B1	2017年3月29日
				JP	2015536890	A	2015年12月24日
				JP	6267208	B2	2018年1月24日
				KR	20150068458	A	2015年6月19日
				KR	102002101	B1	2019年7月19日
				HK	1209903	A1	2016年4月8日
				US	2015243983	A1	2015年8月27日
				US	9917307	B2	2018年3月13日
				GB	201218047	D0	2012年11月21日
				GB	2506859	A	2014年4月16日
				WO	2014057258	A1	2014年4月17日
CN	116581274	A	2023年8月11日	无			
CN	116605918	A	2023年8月18日	无			
WO	2019244955	A1	2019年12月26日	无			
WO	2023097984	A1	2023年6月8日	无			