

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 12 日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250186 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/098757

(22) 国际申请日:

2023 年 6 月 7 日 (07.06.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 程江辉 (CHENG, Jianghui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。阮丁山 (RUAN, Dingshan); 中国广东省佛山

市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。刘伟健 (LIU, Weijian); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。汪乾 (WANG, Qian); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。黄耀良 (HUANG, Yaoliang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL CO-MODIFIED BY MEANS OF DOPING AND COATING WITH HIGH-ENTROPY OXIDE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料、制备方法及应用

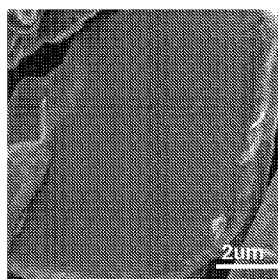


图 4

(57) Abstract: Disclosed in the present disclosure are a positive electrode material co-modified by means of doping and coating with a high-entropy oxide, and a preparation method therefor and the use thereof. The positive electrode material comprises a substrate and a high-entropy oxide, wherein part of the high-entropy oxide coats the surface of the substrate to form a coating layer, part of the high-entropy oxide enters the surface layer of the substrate to form a doped layer, and the substrate is an O3 type layered transition metal oxide. In the present disclosure, the high-entropy oxide is utilized to coat the substrate, such that good effects are achieved on the rate and cycle performance of a positive electrode material of a sodium-ion battery.

(57) 摘要: 本公开公开了高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料、制备方法及应用, 其中正极材料包括基材和高熵氧化物, 部分所述高熵氧化物包覆在基材表面形成包覆层, 部分所述高熵氧化物进入所述基材的表层形成掺杂层, 所述基材为O3型层状过渡金属氧化物。本公开利用高熵氧化物包覆基材, 对钠离子电池正极材料的倍率和循环性能具有较优异效果。

[见续页]

WO 2024/250186 A1

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))。

高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料、制备方法及应用

技术领域

本公开涉及钠离子电池正极材料技术领域，具体而言，涉及高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料、制备方法及应用。

背景技术

钠离子电池（SIB）因低成本及钠资源丰富等优势在大规模储能系统中备受关注，O3型层状过渡金属氧化物正极材料理论容量高、结构简单，成为钠离子电池正极材料的最佳选择之一。然而充放电过程中，过渡金属层容易发生相对滑移和畸变，导致结构重排并产生复杂相变，导致电池能量效率低，循环稳定性差等问题。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的在于提供高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料、制备方法及应用，克服 O3 型层状过渡金属氧化物正极材料应用于钠离子电池中，电池能量效率较低，循环稳定性较差的问题。

本公开是这样实现的：

第一方面，本公开提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，包括基材和高熵氧化物，部分所述高熵氧化物包覆在基材表面形成包覆层，部分所述高熵氧化物进入所述基材的表层形成掺杂层；

所述基材为 O3 型层状过渡金属氧化物，所述高熵氧化物结构式为 $A_aB_bC_cD_dE_e(M)_mO_2$ ，其中 $0.15 < a < 0.25$ ， $0.15 < b < 0.25$ ， $0.15 < c < 0.25$ ， $0.15 < d < 0.25$ ， $0.15 < e < 0.25$ ， $m < 0.1$ ， $a+b+c+d+e+m=1$ ，所述 A、B、C、D、E 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的五种，M 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的至少一种。

在可选的实施方式中， $m > 0$ 。

在可选的实施方式中，所述基材结构式为 $Na_xNi_yMn_z(T)_tO_2$ ，T 为 Cu、Cr、Fe、Zn、Ti 和 V 中的至少一种，其中 $0.8 < x < 1$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq z \leq 1.0$ ， $0 \leq t \leq 0.2$ ，且 $y+z+t=1$ 。

在可选的实施方式中，所述 T 为 Fe。

在可选的实施方式中，所述高熵氧化物为纳米级的高熵氧化物。

在可选的实施方式中，所述高熵氧化物的粒径小于 200nm。

在可选的实施方式中，所述正极材料中高熵氧化物的质量分数小于 5%。

在可选的实施方式中，所述正极材料 D50 为 5 μm -10 μm 。

第二方面，本公开提供一种前述实施方式任意一项所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，包括对表面附着有高熵氧化物的基材进行烧结，得到所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料。

在可选的实施方式中，还包括表面附着有高熵氧化物的基材的制备：包括对基材、金属盐和溶剂的混合溶液进行加热，得到表面附着有高熵氧化物的基材。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，所述混合溶液中基材的质量分数为 25%-35%，所述金属盐的质量分数为 3.5%-4.5%。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，加热温度为 60°C-150°C，保温时间 1h-6h。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤在密闭反应器中进行。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备过程伴随搅拌。

在可选的实施方式中，搅拌转速为 100rpm-500rpm。

在可选的实施方式中，搅拌采用间歇式搅拌。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，每次搅拌 50s-70s，间隔 8min-12min 搅拌一次。

在可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，金属盐为 Li 盐、Na 盐、Mg 盐、Ca 盐、Al 盐、Zn 盐、Sc 盐、Ti 盐、V 盐、Cr 盐、Mn 盐、Fe 盐、Co 盐、Y 盐、Zr 盐、Nb 盐、Mo 盐、Ga 盐、Te 盐、Sb 盐、In 盐、Sn 盐中的 5 种或 5 种以上。

在可选的实施方式中，所述金属盐为硝酸盐、氯盐中的至少一种。

在可选的实施方式中，所述溶剂为乙醇、油胺和己烷，比例为 1: (0.9-1.1): (2.5-3.5)。

在可选的实施方式中，加热完成后还对反应液进行固液分离，并对分离出的固相进行烘干。

在可选的实施方式中，所述烘干温度为 75°C-85°C，烘干时间大于 8h。

在可选的实施方式中，所述烧结步骤的温度为烧结温度为 800°C-1100°C，保温时间 4h-15h。

在可选的实施方式中，所述烧结步骤的温度为 880℃-980℃，保温时间为 8h-15h。

在可选的实施方式中，烧结气氛为空气或氧气。

在可选的实施方式中，还包括基材的制备步骤：包括对氧化物和钠源的混合物进行烧结，得到基材。

在可选的实施方式中，所述氧化物包括氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化钒和氧化钛中的至少一种。

在可选的实施方式中，所述钠源为碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、过氧化钠中的一种或多种。

在可选的实施方式中，基材的制备步骤中，烧结温度为 800℃-1000℃，烧结时间 6h-24h。

在可选的实施方式中，基材的制备步骤中，烧结的温度为 850℃-950℃，保温时间为 8h-15h。

第三方面，本公开提供一种前述实施方式任意一项所述的正极材料或前述实施方式任意一项所述方法得到的正极材料在钠离子电池中的应用。

第四方面，本公开提供一种电极，包括前述实施方式任意一项所述的正极材料或前述实施方式任意一项所述方法得到的正极材料。

第五方面，本公开提供一种钠离子电池，包括前述实施方式所述的电极。

第六方面，本公开提供一种用电设备，包括前述实施方式所述的钠离子电池。

本公开具有以下有益效果：

本公开中的高熵氧化物作为一种多种金属元素共享相同的原子位点，阳离子无序分布的单相固溶体材料，因金属层无序化，金属元素更趋于随机发生氧化还原反应，可抑制 Na^+ /空位有序和电荷有序，延缓或抑制相变，提高电极材料的倍率性能和循环稳定性。

本公开中包覆层中高熵氧化物的存在能够反应掉部分残碱，提升导电性，同时包覆物也具有一定的电化学活性，保证容量不损失；且高熵氧化物本身具有良好的结构稳定性和离子导电性，有利于提高正极材料的稳定性并减少副反应，同时提高钠离子的传输能力。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，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他相关的附图。

图 1 为实施例 1 为流程图；

图 2 为实施例 1 步骤 3 中烘干料的 SEM；

图 3 为实施例 1 正极基材 SEM；

图 4 为实施例 1 高熵氧化物包覆正极基材 SEM。

具体实施方式

为使本公开实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本公开实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

本公开的一些实施方式提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，包括基材和高熵氧化物，部分所述高熵氧化物包覆在基材表面形成包覆层，部分所述高熵氧化物进入所述基材的表层形成掺杂层；

所述基材为 O3 型层状过渡金属氧化物，所述高熵氧化物结构式为 $A_aB_bC_cD_dE_e(M)_mO_2$ ，其中 $0.15 < a < 0.25$ ， $0.15 < b < 0.25$ ， $0.15 < c < 0.25$ ， $0.15 < d < 0.25$ ， $0.15 < e < 0.25$ ， $m < 0.1$ ， $a+b+c+d+e+m=1$ ，所述 A、B、C、D、E 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的五种，M 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的至少一种。

本实施方式中的高熵氧化物作为一种多种金属元素共享相同的原子位点，阳离子无序分布的单相固溶体材料，因金属层无序化，金属元素更趋于随机发生氧化还原反应，可抑制 Na^+ /空位有序和电荷有序，延缓或抑制相变，提高电极材料的倍率性能和循环稳定性。另外，高熵氧化物中金属元素为五种或五种以上，其中 A、B、C、D、E 以外的元素掺杂量较低，少量掺杂更有利于抑制 Na^+ /空位有序和电荷有序。

本实施方式中包覆层中高熵氧化物的存在能够反应掉部分残碱，提升导电性，同时包覆物也具有一定的电化学活性，保证容量不损失；且高熵氧化物本身具有良好的结构稳定性和离子导电性，有利于提高正极材料的稳定性并减少副反应，同时提高钠离子的传输能力。

在一些可选的实施方式中， $m > 0$ 。

在一些可选的实施方式中，所述基材结构式为 $Na_xNi_yMn_z(T)_tO_2$ ，T 为 Cu、Cr、Fe、Zn、Ti 和 V 中的至少一种，其中 $0.8 < x < 1$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq z \leq 1.0$ ， $0 \leq t \leq 0.2$ ，且 $y+z+t=1$ 。

在一些可选的实施方式中，所述 T 为 Fe。

在一些可选的实施方式中，所述高熵氧化物为纳米级的高熵氧化物。纳米级高熵氧化物，更易于在高温反应中部分进入基材的晶体表层，有利于提高掺杂层中高熵氧化物纳米晶体含量，同时有利于高熵氧化物均匀包覆在正极材料表面，部分高熵氧化物纳米晶体在高温下掺杂至体相有利于提高正极材料充放电过程中的稳定性。

在可选的实施方式中，。

在一些可选的实施方式中，所述高熵氧化物的粒径小于 200nm。

在一些可选的实施方式中，所述正极材料中高熵氧化物的质量分数小于 5%，正极材料制备过程中，以金属盐和基材的加入量计算高熵氧化物的质量分数即可，高熵氧化物的含量较低，对材料的倍率性和循环稳定性的提升有限，但含量过高也会影响材料的容量。

在一些可选的实施方式中，所述正极材料 D50 为 5 μm -10 μm 。

第二方面，本公开提供一种前述实施方式任意一项所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，包括对表面附着有高熵氧化物的基材进行烧结，得到所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料。

在一些可选的实施方式中，还包括表面附着有高熵氧化物的基材的制备：包括对基材、金属盐和溶剂的混合溶液进行加热，得到表面附着有高熵氧化物的基材。固相法制备表面附着有高熵氧化物的基材很难实现高熵氧化物原位生成和均匀包覆，导致最终得到产品的倍率性和循环稳定性提升效果不理想，本实施方式通过溶剂热法生成高熵氧化物与基材的混合物，相比于固相法，在基材表面附着的纳米级高熵氧化物更加均匀，更利于纳米级高熵氧化物在高温反应中进入晶体表层，同时有利于纳米级高熵氧化物均匀包覆在正极材料表面。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，所述混合溶液中基材的质量分数为 25%-35%，所述金属盐的质量分数为 3.5%-4.5%。混合液中基材和金属盐的浓度过低，不利于反应效率的提升，浓度过高会影响化学平衡以及反应的稳定进行，从而影响高熵氧化物分散的均匀性，进而会增加高熵氧化物的粒径或降低高熵氧化物粒径分布的均匀性。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，加热温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ -150 $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 1h-6h，所述保温时间的延长以及加热温度过高或过低，都可能会使得高熵氧化物的晶体尺寸的变化，从而不利于高熵氧化物均匀的掺杂和包覆。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤在密闭反应器中进行，升温条件下可具有一定的压力，有利于高熵氧化物纳米晶的形成。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备过程伴随搅拌，

搅拌能够防止基材沉底，有利于基材相对均匀的分散在混合溶液中，协同均匀分散的纳米高熵氧化物，从而促使生成的高熵氧化物均匀包覆。

在一些可选的实施方式中，搅拌转速为 100rpm-500rpm，搅拌速度过慢无法起到使基材和纳米高熵氧化物均匀分散于混合溶液的作用，搅拌速度过快可能会影响溶液化学平衡状态，从而影响高熵氧化物和基材的结合，进而不利于高熵氧化物均匀包覆在基材表面。

在一些可选的实施方式中，搅拌采用间歇式搅拌，长时间搅拌也会影响溶液化学平衡状态，从而影响高熵氧化物和基材的结合，进而不利于高熵氧化物均匀包覆在基材表面。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，每次搅拌 50 s -70s，间隔 8min-12min 搅拌一次。

在一些可选的实施方式中，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，金属盐为 Li 盐、Na 盐、Mg 盐、Ca 盐、Al 盐、Zn 盐、Sc 盐、Ti 盐、V 盐、Cr 盐、Mn 盐、Fe 盐、Co 盐、Y 盐、Zr 盐、Nb 盐、Mo 盐、Ga 盐、Te 盐、Sb 盐、In 盐、Sn 盐中的 5 种或 5 种以上。

在一些可选的实施方式中，所述金属盐为硝酸盐、氯盐中的至少一种。

在一些可选的实施方式中，所述溶剂为乙醇、油胺和己烷，比例为 1: (0.9-1.1): (2.5-3.5)。

其中，所述乙醇作为溶剂；己烷作为溶剂和分散剂，使其它溶剂、基材和生成的高熵氧化物纳米粒子在溶剂中均匀分散；油胺为稳定剂，可以减慢反应、保持化学平衡，防止纳米粒子团聚，使得纳米粒子均匀缓慢生成；其中乙醇、油胺和己烷按比例配合，能够得到在溶剂中均匀分散的纳米级高熵氧化物。

在一些可选的实施方式中，加热完成后还对反应液进行固液分离，并对分离出的固相进行烘干。

在一些可选的实施方式中，所述烘干的温度为 75℃-85℃，烘干时间大于 8h，一些实施例中采用旋转真空烘干或常压烘干，但负压有利于快速去除水分，为接下来的烧结做准备。

在一些可选的实施方式中，所述烧结步骤的温度为烧结温度为 800℃-1100℃，保温时间 4h-15h。

在一些可选的实施方式中，所述烧结步骤的温度为 880℃-980℃，保温时间为 8h-15h。

在一些可选的实施方式中，烧结气氛为空气或氧气。

在一些可选的实施方式中，还包括基材的制备步骤：包括对氧化物和钠源的混合物进行烧结，得到基材。

在一些可选的实施方式中，所述氧化物包括氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化钒和氧化钛中的至少一种。

在一些可选的实施方式中，所述钠源为碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、过氧化钠中的一种或多种。

在一些可选的实施方式中，基材的制备步骤中，烧结温度为 800℃-1000℃，烧结时间 6h-24h。

在一些可选的实施方式中，基材的制备步骤中，烧结的温度为 850℃-950℃，保温时间为 8h-15h。

第三方面，本公开提供一种前述实施方式任意一项所述的正极材料或前述实施方式任意一项所述方法得到的正极材料在钠离子电池中的应用。

第四方面，本公开提供一种电极，包括前述实施方式任意一项所述的正极材料或前述实施方式任意一项所述方法得到的正极材料。

第五方面，本公开提供一种钠离子电池，包括前述实施方式所述的电极。

第六方面，本公开提供一种用电设备，包括前述实施方式所述的钠离子电池。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，如图 1 所示，包括以下步骤：

步骤 1：将氧化镍，三氧化二锰，氧化锌和碳酸钠按照 Ni、Mn、Zn、Na 元素的摩尔比例为 0.20:0.7:0.1:0.95 的比例混合，记为混料 A；

步骤 2：在空气气氛下 880℃烧结保温 12h，得到基材 B，形貌如图 3 所示。

步骤 3：将三水硝酸铜，六水硝酸锌，九水硝酸铁，六水硝酸铈，氯化镧加入锥形平底烧杯中，其中铜、锌、铁、铈、镧元素摩尔比约 1:1:1:1:1，再加入 30g 基材 B，使得正极材料中高熵氧化物理论上的最大质量分数为 5%，再加入体积比为 1:1:3 的乙醇、油胺和己烷共 100ml，放入磁子，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 100℃反应 120min，搅拌速度 150rpm，搅拌时间 1min，间隔 10min 搅拌一次，反应完后过滤，对固相进行旋转真空烘干，烘干温度 80℃，转速 200rpm，得到材料 C，形貌如图 2 所示。

步骤 4：将材料 C 在空气气氛下 900℃烧结保温 10h，得到具有高熵包覆的正极材料，形貌如图 4 所示。

实施例 2:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 包括以下步骤:

步骤 1: 将氧化镍, 三氧化二锰, 氧化锌和碳酸钠按照 Ni、Mn、Zn、Na 元素的摩尔比例为 0.20:0.7:0.1:0.95 的比例混合, 记为混料 A;

步骤 2: 在空气气氛下 880°C 烧结保温 12h, 得到基材 B。

步骤 3: 将三水硝酸铜, 六水硝酸锌, 六水硝酸铈, 氯化锆, 六水氯化镍加入锥形平底烧杯中, 其中铜、锌、铈、锆、镍元素摩尔比约 1:1:1:1:1, 再加入 30g 基材 B, 使得正极材料中高熵氧化物理论上的最大质量分数为 5%, 再加入体积比为 1:1:3 的乙醇、油胺和己烷共 100ml, 放入磁子, 对烧杯进行密封, 放在陶瓷加热台上以 100°C 反应 120min, 搅拌速度 150rpm, 搅拌时间 1min, 间隔 10min 搅拌一次, 反应完后过滤, 对固相进行旋转真空烘干, 烘干温度 80°C, 转速 200rpm, 得到材料 C。

步骤 4: 将材料 C 在空气气氛下 900°C 烧结保温 10h, 得到具有高熵包覆的正极材料。

实施例 3:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 加入体积比为 1:0.9:2.5 的乙醇、油胺和己烷。

实施例 4:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 加入体积比为 1:1.1:3.5 的乙醇、油胺和己烷。

实施例 5:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 以 150rpm 的速度持续搅拌。

实施例 6:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 搅拌时搅拌速度为 500rpm。

实施例 7:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 搅拌时搅拌速度为 100rpm。

实施例 8:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法, 与实施例 1 的区别仅在于, 步骤 3 中, 搅拌时间 50s, 间隔 12min 搅拌一次。

实施例 9:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，搅拌时间 70s，间隔 8min 搅拌一次。

实施例 10:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 60℃ 反应 120min。

实施例 11:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 150℃ 反应 120min。

实施例 12:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 100℃ 反应 6h。

实施例 13:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铜，硝酸锌，硝酸铁，硝酸铈，氯化锆，氯化镍，按照元素摩尔比 1:1:1:1:1:1 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

实施例 14:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铜，硝酸锌，硝酸铁，硝酸铈，氯化锆，氯化镍，按照元素摩尔比 1:1:1:1:1:0.015 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

实施例 15:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 100℃ 反应 1h。

实施例 16:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 4 中，烧结温度为 1100℃。

实施例 17:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 4 中，烧结温度为 800℃。

实施例 18:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铜，硝酸锌，硝酸铁，硝酸铈，氯化锆按照元素摩尔比 0.25:

0.25: 0.25: 0.15:0.15 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

实施例 19:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铜，硝酸锌，硝酸铁，硝酸铈，氯化锆按照元素摩尔比 0.15: 0.15: 0.25: 0.25:0.25 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

实施例 20:

本实施例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 1 中，调整混合料 A 的组成，使得步骤 2 分别得到 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.73}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ ；或，步骤 3 分别得到 $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Ce}_{0.125}\text{Zr}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Cr}_{0.125}\text{O}_2$ 、 $\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ ，包覆高熵氧化物后 1C/0.1C 相较于基材均有一定提升，1C 循环 100 圈容量保持率增加超过 5%。

对比例 1:

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1：将氧化镍，三氧化二锰，氧化锌和碳酸钠按照 Ni、Mn、Zn、Na 元素的摩尔比例为 0.20:0.7:0.1:0.95 的比例混合，记为混料 A；

步骤 2：在空气气氛下 880℃ 烧结保温 12h，得到基材 B。

步骤 3：将 2.02g 六水硝酸锌，1.58g 氯化锆加入到锥形平底烧杯中，加入 30g 基材 B，使得正极材料中高熵氧化物理论上的最大质量分数为 5%，再加入体积比为 1:1:3 的乙醇、油胺和己烷 100ml，放入磁子，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 100℃ 反应 120min，搅拌速度 150rpm，搅拌时间 1min，间隔 10min 搅拌一次，反应完后过滤烘干，得到材料 C。

步骤 4：将材料 C 在空气气氛下 900℃ 烧结保温 10h，得到具有高熵包覆的正极材料。

对比例 2:

本对比例一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1：将氧化镍，三氧化二锰，氧化锌和碳酸钠按照 Ni、Mn、Zn、Na 元素的摩尔比例为 0.20:0.7:0.1:0.95 的比例混合，记为混料 A；

步骤 2：在空气气氛下 880℃ 烧结保温 12h，得到基材 B。

步骤 3：将 B 使用混料机混合均匀，在空气气氛下 900℃ 烧结保温 10h，得到 $\text{Na}_{0.95}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 正极材料。

对比例 3:

本对比例一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1：将氧化镍，三氧化二锰，氧化锌和碳酸钠按照 Ni、Mn、Zn、Na 元素的摩尔比例为 0.20:0.7:0.1:0.95 的比例混合，记为混料 A；

步骤 2：在空气气氛下 880℃烧结保温 12h，得到基材 B。

步骤 3：将 30g 基材 B 加入到锥形平底烧杯中，加入基材 B，再加入体积比为 1:1:3 的乙醇、油胺和己烷 100ml，对烧杯进行密封，放在加热台上以 100℃反应 120min，反应完后过滤烘干，得到材料 C。

步骤 4：将材料 C 在空气气氛下 900℃烧结保温 10h，得到无包覆正极材料。

对比例 4：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铈，氯化锆，氯化镍，按照元素摩尔比 1:1:1 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

对比例 5：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，将硝酸铜，硝酸锌，硝酸铁，硝酸铈按照元素摩尔比 1:1:1:1 加入到锥形平底烧杯中（金属元素摩尔总量与实施例 1 相等）。

对比例 6：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，加入体积比为 1:0.5:4 的乙醇、油胺和己烷。

对比例 7：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，加入体积比为 1:1.5:2 的乙醇、油胺和己烷。

对比例 8：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与对比例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，搅拌时搅拌速度为 1000rpm。

对比例 9：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与对比例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 100℃反应 10h。

对比例 10：

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与对比例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 30℃反应 120min。

对比例 11:

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与对比例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，对烧杯进行密封，放在陶瓷加热台上以 180℃反应 120min。

对比例 12:

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，搅拌时间 30s，间隔 15min 搅拌一次。

对比例 13:

本对比例提供一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰钠离子正极材料的方法，与实施例 1 的区别仅在于，步骤 3 中，搅拌时间 90s，间隔 5min 搅拌一次。

将上述实施例和对比例得到的正极材料制备成扣式电池，具体包括：①制备浆料，称取材料与导电剂，粘结剂混合，其中材料：导电剂：粘结剂的质量比为 8:1:1，所用粘结剂为 PVDF，导电剂为导电炭；②涂布，使用刮刀在铝箔上进行涂布；③干燥，将涂布好的极片在真空干燥箱中进行干燥，干燥温度为 120℃，干燥时间为 4h；④压片，将干燥后极片使用对辊机进行压片；⑤将正极极片，负极极片，隔膜，电解液等电池零件组装成扣式电池。然后对电池的电性能进行测试，测试电压为 1.5-4.2V，测试温度为 25℃，得到表 1。

表 1 应用实施例和对比例得到正极材料的电池的电性能

	0.1C 首圈放电容量 mAh/g	1C/0.1C %	1C 循环 100 圈容量保持率 %
实施例 1	149.1	92.1	87.3
实施例 2	148.8	92.3	87.9
实施例 3	148.5	92.3	86.7
实施例 4	149.5	92.1	86.4
实施例 5	149.1	84	79.9
实施例 6	145.5	90.9	86
实施例 7	147.7	91.6	86.4
实施例 8	148.4	90.5	86.3
实施例 9	149	91.4	86.1
实施例 10	149.7	91.9	85.2

实施例 11	148.6	89.9	85.3
实施例 12	146.4	84.5	85.8
实施例 13	148.2	92.8	87.1
实施例 14	149.1	91.5	88.2
实施例 15	148.8	86	86.7
实施例 16	144.4	92.5	85.9
实施例 17	148.4	83.6	86.3
实施例 18	146.9	88.4	85.7
实施例 19	147.3	87.9	86.1
对比例 1	149.8	88.4	82.7
对比例 2	149.2	84.5	79.8
对比例 3	148.3	85.7	80.3
对比例 4	147	87.4	83.3
对比例 5	147.6	86.6	83.1
对比例 6	148.3	85.4	82.8
对比例 7	149.1	86.3	83.7
对比例 8	145.7	83.5	86.2
对比例 9	144.9	82.8	85.5
对比例 10	148.9	85.5	80.3
对比例 11	145.1	83.2	82.6
对比例 12	148.4	87.6	83.7
对比例 13	147.8	88.1	85.2

表 1 为实施案例和对比例电池制备的电性能，由实施例 1-2 和对比例 2 可以看出，从结果可以看出高熵氧化物修饰钠离子正极材料具有有益效果，尤其是对于倍率性能和循环性能提升较大；由实施例 1 和对比例 1-2 可知，高熵材料相较于直接包覆氧化物对性能提升的效果更加明显，这可能是由于高熵氧化物结构更稳定，离子传导性更好；由实施例 1-2 和对比例 3 可知，搅拌工艺对材料的性能也具有很大的影响，且通过其他实施例和对比例的对比可以看出，搅拌速率、搅拌频率和每次搅拌时间均会对产品有较大影响，这是由于搅拌工艺使得正极材料也分散在溶剂中，与分散的高熵材料协同作用，包覆更加均匀。

工业实用性

本公开利用高熵氧化物对基材进行包覆和掺杂，高熵氧化物的存在能够反应掉部分残碱，提升导电性，同时包覆物也具有一定的电化学活性，保证容量不损失；且高熵氧化物本身具有良好的结构稳定性和离子导电性，有利于提高正极材料的稳定性并减少副反应，同时提高钠离子的传输能力，进而提高正极材料的倍率和循环性能，且制备方法简单，对设备要求低，便于工业应用。

权利要求书

1.一种高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，包括基材和高熵氧化物，部分所述高熵氧化物包覆在基材表面形成包覆层，部分所述高熵氧化物进入所述基材的表层形成掺杂层；

所述基材为 O3 型层状过渡金属氧化物，所述高熵氧化物结构式为 $A_aB_bC_cD_dE_e(M)_mO_2$ ，其中 $0.15 < a < 0.25$ ， $0.15 < b < 0.25$ ， $0.15 < c < 0.25$ ， $0.15 < d < 0.25$ ， $0.15 < e < 0.25$ ， $m < 0.1$ ， $a+b+c+d+e+m=1$ ，所述 A、B、C、D、E 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的五种，所述 M 选自 Li、Na、Mg、Ca、Al、Zn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Ga、Te、Sb、In、Ce 和 Sn 中的至少一种。

2.根据权利要求 1 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述基材结构式为 $Na_xNi_yMn_z(T)_tO_2$ ，T 为 Cu、Cr、Fe、Zn、Ti 和 V 中的至少一种，其中 $0.8 < x < 1$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0 \leq z \leq 1.0$ ， $0 \leq t \leq 0.2$ ，且 $y+z+t=1$ 。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述 T 为 Fe。

4.根据权利要求 1-3 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述高熵氧化物为纳米级的高熵氧化物。

5.根据权利要求 1-4 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述高熵氧化物的粒径小于 200nm。

6.根据权利要求 1-5 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述正极材料中高熵氧化物的质量分数小于 5%。

7.根据权利要求 1-6 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料，其特征在于，所述正极材料 D50 为 5 μm -10 μm 。

8.一种权利要求 1-7 任意一项所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，包括：对表面附着有高熵氧化物的基材进行烧结，得到所述高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料。

9.根据权利要求 8 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，还包括表面附着有高熵氧化物的基材的制备：包括对基材、金属盐和溶剂的混合溶液进行加热，得到表面附着有高熵氧化物的基材。

10.根据权利要求 9 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，所述混合溶液中基材的质量分数

为 25%-35%，所述金属盐的质量分数为 3.5%-4.5%。

11.根据权利要求 9 或 10 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，加热温度为 60℃-150℃，保温时间 1h-6h。

12.根据权利要求 9-11 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤在密闭反应器中进行。

13.根据权利要求 9-12 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备过程伴随搅拌。

14.根据权利要求 13 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，搅拌转速为 100rpm-500rpm。

15.根据权利要求 13 或 14 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，搅拌采用间歇式搅拌。

16.根据权利要求 15 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，每次搅拌 50s-70s，间隔 8min-12min 搅拌一次。

17.根据权利要求 9-16 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述表面附着有高熵氧化物的基材的制备步骤中，金属盐为 Li 盐、Na 盐、Mg 盐、Ca 盐、Al 盐、Zn 盐、Sc 盐、Ti 盐、V 盐、Cr 盐、Mn 盐、Fe 盐、Co 盐、Y 盐、Zr 盐、Nb 盐、Mo 盐、Ga 盐、Te 盐、Sb 盐、In 盐、Sn 盐中的 5 种或 5 种以上。

18.根据权利要求 9-17 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述金属盐为硝酸盐、氯盐中的至少一种。

19.根据权利要求 9-18 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述溶剂为乙醇、油胺和己烷，比例为 1: (0.9-1.1) : (2.5-3.5)。

20.根据权利要求 9-19 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，加热完成后还对反应液进行固液分离，并对分离出的固相进行烘干。

21.根据权利要求 20 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述烘干的温度为 75℃-85℃，烘干时间为大于 8h。

22.根据权利要求 8-21 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述烧结步骤的温度为烧结温度为 800℃-1100℃，保温时间 4h-15h。

23.根据权利要求 22 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述烧结步骤的温度为 880℃-980℃，保温时间为 8h-15h。

24.根据权利要求 8-22 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，烧结气氛为空气或氧气。

25.根据权利要求 8-24 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，还包括基材的制备步骤：包括对氧化物和钠源的混合物进行烧结，得到基材。

26.根据权利要求 25 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述氧化物包括氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化铁、氧化钒和氧化钛中的至少一种。

27.根据权利要求 25 或 26 所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，所述钠源为碳酸钠、氢氧化钠、氧化钠、过氧化钠中的一种或多种。

28.根据权利要求 25-27 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，基材的制备步骤中，烧结温度为 800℃-1000℃，烧结时间 6 h -24h。

29.根据权利要求 25-28 任意一项所述的高熵氧化物掺杂包覆共修饰的正极材料的制备方法，其特征在于，基材的制备步骤中，烧结的温度为 850℃-950℃，保温时间为 8 h -15h。

30.一种权利要求 1-7 任意一项所述的正极材料或权利要求 8-29 任意一项所述方法得到的正极材料在钠离子电池中的应用。

31.一种电极，其特征在于，包括权利要求 1-7 任意一项所述的正极材料或权利要求 8-29 任意一项所述方法得到的正极材料。

32.一种钠离子电池，其特征在于，包括权利要求 31 所述的电极。

33.一种用电设备，其特征在于，包括权利要求 32 所述的钠离子电池。

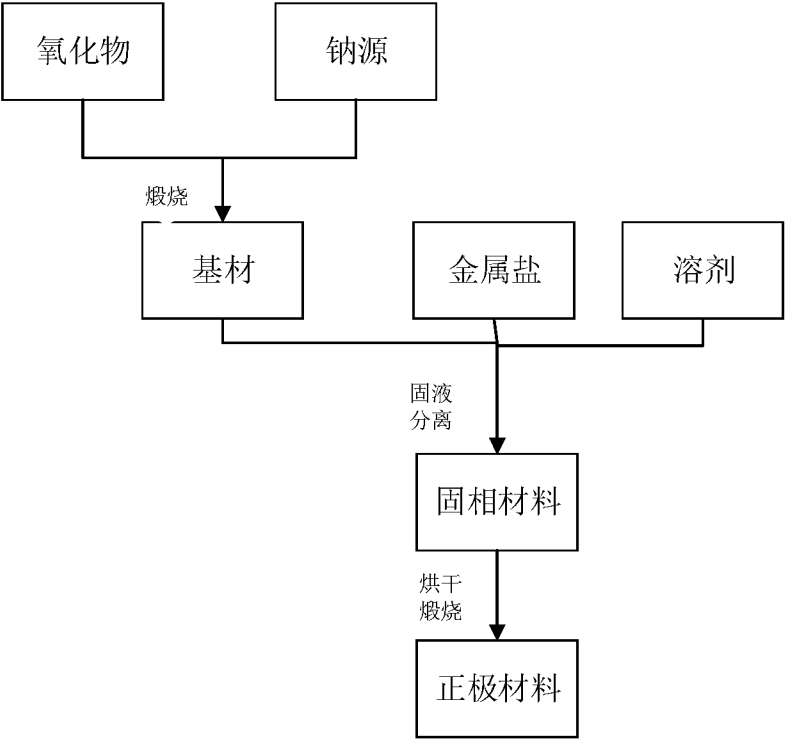


图 1

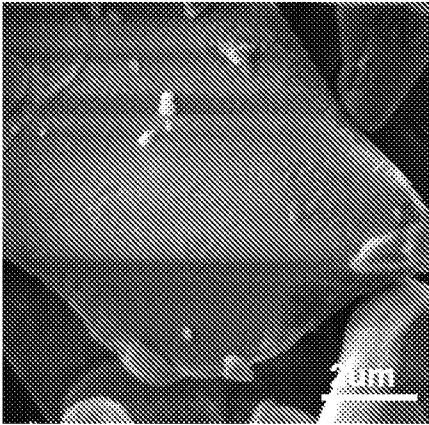


图 2

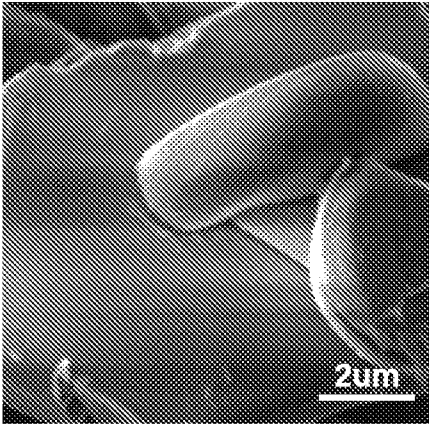


图 3

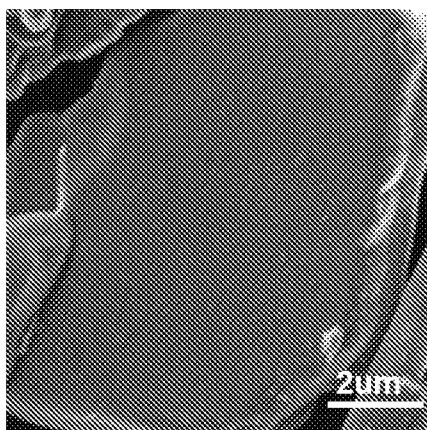


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 正极, 阴极, 高熵, O3, HEO, 包覆, 核壳, 改性, 掺杂, 钠离子, positive, electrode, cathode, high, entropy, coated, core, shell, modif+, dope+, sodium, ion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110838576 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 February 2020 (2020-02-25) description, paragraphs 59-104	1-33
Y	CN 113921773 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 January 2022 (2022-01-11) description, paragraphs 28-72	1-33
Y	CN 113871611 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 31 December 2021 (2021-12-31) description, paragraphs 5-48	1-33
Y	CN 114665081 A (HUNAN NAFANG NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) description, paragraphs 4-103	1-33
Y	CN 115050940 A (CHONGQING INNOVATION CENTER, BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 September 2022 (2022-09-13) description, paragraphs 6-69	1-33



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

15 August 2023

Date of mailing of the international search report

21 December 2023

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/CN2023/098757

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 116230903 A (GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 June 2023 (2023-06-06) description, paragraphs 4-171	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098757

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110838576	A	25 February 2020	None	
CN	113921773	A	11 January 2022	None	
CN	113871611	A	31 December 2021	None	
CN	114665081	A	24 June 2022	None	
CN	115050940	A	13 September 2022	None	
CN	116230903	A	06 June 2023	None	

A. 主题的分类 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)) VEN,CNABS,CNTEXT,WOTXT,EPTXT,USTXT,CNKI,IEEE: 正极, 阴极, 高熵, O3, HEO, 包覆, 核壳, 改性, 掺杂, 钠离子, positive, electrode, cathode, high, entropy, coated, core, shell, modif+, dope+, sodium, ion		
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	CN 110838576 A (中国科学院物理研究所) 2020年2月25日 (2020 - 02 - 25) 说明书第59-104段	1-33
Y	CN 113921773 A (中国科学院物理研究所) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 说明书第28-72段	1-33
Y	CN 113871611 A (中南大学) 2021年12月31日 (2021 - 12 - 31) 说明书第5-48段	1-33
Y	CN 114665081 A (湖南钠方新能源科技有限责任公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 说明书第4-103段	1-33
Y	CN 115050940 A (北京理工大学重庆创新中心) 2022年9月13日 (2022 - 09 - 13) 说明书第6-69段	1-33
Y	CN 116230903 A (广东凯金新能源科技股份有限公司) 2023年6月6日 (2023 - 06 - 06) 说明书第4-171段	1-33
☐ 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 2023年8月15日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月21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 王兴娟 电话号码 (+86) 010-53961465

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/098757

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	110838576	A	2020年2月25日	无	
CN	113921773	A	2022年1月11日	无	
CN	113871611	A	2021年12月31日	无	
CN	114665081	A	2022年6月24日	无	
CN	115050940	A	2022年9月13日	无	
CN	116230903	A	2023年6月6日	无	