(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 5 日 (05.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/112604 A1

(51) 国际专利分类号:
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/108984

(22) 国际申请日: 2024 年 7 月 31 日 (31.07.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311641701.9 2023年11月30日 (30.11.2023) 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)。 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)。 欧阳少聪 (**OUYANG, Shaocong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。 叶永煌 (**YE, Yonghuang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。 李全国 (**LI, Quanguo**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。 金海族 (**JIN, Haizu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。 陈佳华 (**CHEN, Jiahua**); 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。

(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

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE, SODIUM BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极材料组合物及其制备方法、正极、钠电池和用电装置

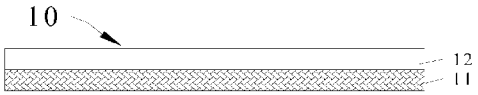



图 1

(57) **Abstract:** A positive electrode material composition and a preparation method therefor, a positive electrode, a sodium battery, and an electric device. The positive electrode material composition comprises at least two nickel-iron-manganese-based sodium battery positive electrode active materials; the nickel-iron-manganese-based sodium battery positive electrode active materials are physically mixed; and the mixture of the nickel-iron-manganese-based sodium battery positive electrode active materials also contains a Cu element and a Q element. The positive electrode comprises the positive electrode material composition, and the sodium battery comprises the positive electrode. The electric device comprises the sodium battery. The positive electrode material composition can improve the direct-current internal resistance stability of the battery cell of the battery in the charging and discharging process.

(57) 摘要: 一种正极材料组合物及其制备方法、正极，钠电池和用电装置。正极材料组合物包括至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料，各镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合，镍铁锰基钠电正极活性材料的混合物还含有Cu元素和Q元素。正极含有该正极材料组合物，钠电池含有该正极。用电装置含有该钠电池。该正极材料组合物能够提高电池电性在充放电过程中的直流内阻稳定性。

WO 2025/112604 A1

[见续页]

(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))。

# 正极材料组合物及其制备方法、正极、钠电池和用电装置

本申请要求于2023年11月30日在中国专利局提交的、申请号为202311641701.9、发明名称为“正极材料组合物及其制备方法、正极、钠电池和用电装置”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。

## 技术领域

本申请属于钠电池技术领域，具体涉及一种正极材料组合物及其制备方法、正极、钠电池和用电装置。

## 背景技术

钠离子电池具有原料储量丰富，价格低廉，化学性能相对稳定，安全性好的优势，有望替代锂离子电池进入市场。随着新能源汽车不断发展和清洁能源占比不断增大，对离子电池的能量转换效率、能量密度及循环稳定性等提出了更高的要求。

其中，电池电芯的阻抗及阻抗的稳定性是影响电芯能量转换效率的重要因素之一。但是当前电池电芯如钠电池的阻抗稳定性的还有待进一步改善，以更好的满足当前市场对电池应用的需要。

## 发明内容

鉴于上述问题，本申请提供一种正极材料组合物及其制备方法和含有该正极材料组合物的正极和含有该正极的钠电池，以解决现有电池电芯的阻抗稳定性不理想的技术问题。

第一方面，本申请实施例提供了一种正极材料组合物。本申请实施例正极材料组合物包括至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料，各所述镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合，所述镍铁锰基钠电正极活性材料的混合物还含有Cu元素和Q元素，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，Na的总摩尔含量为0.78～1 moL；

Ni的总摩尔含量为0.12～0.38 moL；

Mn的总摩尔含量为0.18～0.48 moL；

Fe的总摩尔含量为0.18～0.35 moL；

Q的总摩尔含量为0.01～0.12 moL；

Cu的总摩尔含量为0.01～0.14 moL；

所述Q包括Zn、Mg、Ti中的至少一种元素。

本申请实施例正极材料组合物采用两种以上的镍铁锰基钠电正极活性材料形成物理混合物，并对混合物中所含Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q元素等金属元素含量控制在上述范围，使得含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，能够明显降低电池电芯在充放电过程中的DCR增长率。在此基础上，还能够改善电池电芯的能量密度和循环性能。

一些实施例中，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述Na、Ni、Mn、Fe、Cu和Y中的至少一元素的摩尔含量为：

所述Na的总摩尔含量为0.8～1 moL；

所述Ni的总摩尔含量为0.15～0.35 moL；

所述Mn的总摩尔含量为0.20～0.45 moL；

所述Fe的总摩尔含量为0.20～0.33 moL；

所述Q的总摩尔含量为0.01～0.06 moL；

所述Cu的总摩尔含量为0.02～0.09 moL。

通过将Na、Ni、Mn、Fe、Cu元素和Q所示金属元素中至少一种元素的总摩尔含量选控在上范围，能够进一步调节各镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素的无序排列，调节过渡金属层与钠层的间距，以进一步提高含本申请实施例正极

材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，特别是上述范围含量的Cu元素和Q所示金属元素能够提高对电池电芯DCR稳定性的增效作用，进一步提高电池电芯的DCR稳定性。同时进一步提高各镍铁锰基钠电正极活性材料的循环性能和克容量的发挥。

一些实施例中，至少一种所述镍铁锰基钠电正极活性材料还含有活性或/和惰性的掺杂金属元素，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述掺杂金属元素的总摩尔含量大于0，小于或等于为0.13 moL，可选为大于0，小于或等于为0.1 moL。该含量范围的掺杂金属元素能够参与镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素之间的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距，也能改善各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中DCR的增长。同时也能够改善镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性和/或克容量的发挥。

示范例中，所述掺杂金属元素包括V、Ca、Cr、Al、Sc、Sn、Sb、Zr、Nb、Ru、Ir中的至少一种。该些种类的掺杂金属元素对含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层进行掺杂，调节过渡金属层中金属元素的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距，可以进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中DCR的增长和改善镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性和/或克容量的发挥。

一些实施例中，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述Na元素摩尔含量与其他金属元素的总摩尔含量比为（0.81～0.89）：1，可选为（0.82～0.89）：1。将Na元素摩尔总含量与其他金属元素的总摩尔含量比控制在该范围，能够进一步调节钠离子的含量，提高该镍铁锰基钠电正极活性材料可嵌脱的钠离子含量，从而提高该正极材料组合物的可逆容量；而且能够提高镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性，以提高其循环性能。

一些实施例中，所述Cu元素和Q元素分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中。通过含Cu元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含有Q元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的复配形成混合物，能够平衡本申请实施例正极材料组合物的克容量和循环性能，同时还能够进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中DCR的增长。

实施例中，含所述Q元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50粒径为3～8 μm，可选为4～6.5 μm；

（2）Dv90粒径为8～16 μm，可选为10～14 μm；

（3）在3吨压力下的压实密度高于3.1g/cm$^3$，可选为3.1～3.4 g/cm$^3$；

（4）比表面积为0.4～1.0 m$^2$/g，可选为0.6～0.9 m$^2$/g。

实施例中，含所述Cu元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50粒径为5～11 μm，可选为6.5～10 μm；

（2）Dv90粒径为13～19 μm，可选为14.5～18 μm；

（3）在3吨压力下的压实密度为3.0～3.3 g/cm$^3$，可选为3.0～3.25 g/cm$^3$；

（4）比表面积为0.4～0.7 m$^2$/g，可选为0.5～0.6 m$^2$/g。

含Q元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含Cu元素的镍铁锰基钠电正极活性材料具有上述范围特征，能够提高本申请实施例正极材料组合物与电解液接触界面的稳定性等性能和提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能。同时也可以改善本申请实施例正极材料组合物的克容量和循环性能。

一些实施例中，各所述镍铁锰基钠电正极活性材料独立的包括如下（1）至（2）中的至少一者：

（1）晶体结构包括 O3 相层状金属氧化物，且所述 O3 相层状金属氧化物占所述层状氧化物总重量的 95%以上；和/或

（2）包括单晶，所述单晶的形貌呈块状。

选用该单晶的 O3 相镍铁锰基钠电正极活性材料具有相对高的结构稳定性，提高电池电芯的循环性能。

一些实施例中，所述正极材料组合物在 1.5～4.2 V 和 0.1C 下的放电克容量为 115～128 mAh/g，可选为 120～128 mAh/g。

第二方面，本申请实施例提供了正极材料组合物的制备方法。本申请实施例正极材料组合物的制备方法包括如下步骤：

按照单位摩尔量的上文所述正极材料组合物所含所述 Na、Ni、Mn、Fe、Q 和 Cu 的摩尔含量比例，将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料进行物理混合，形成正极材料组合物。

本申请实施例正极材料组合物制备方法通过将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料按照 Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q 元素含量范围的比例进行混合，使得含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）增长率小，也使得本申请实施例正极材料组合物具有高的克容量和循环性能。

第三方面，本申请实施例提供了一种正极。本申请实施例正极包括正极活性物质层，所述正极活性物质层包括本申请实施例正极材料组合物或由本申请实施例正极材料组合物制备方法制备的正极材料组合物。

由于本申请实施例正极的正极活性物质层中含有上文本申请实施例正极材料组合物。因此，含本申请实施例正极的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）增长率小。同时，电池电芯的能量密度高，而且循环性能好

一些实施例中，所述正极活性物质层在集流体单面上的含量为 260～350 mg/1540.25mm$^2$，可选为 280～320 mg/1540.25mm$^2$。

一些实施例中，所述正极的极片压实密度为 2.6～3.4 g/cm$^3$，可选为 2.8～3.2 g/cm$^3$。

一些实施例中，所述正极活性物质层的孔隙率为 40%～70%，可选为 50%～65%。

一些实施例中，所述正极为极片，且由所述极片的一个表面至相对的另一表面的厚度与集流体厚度比为 7～15：1，可选为 8～14：1。

一些实施例中，所述正极为极片，所述极片的膜片电阻为 0.5～5 mΩ，可选为 0.5～3 mΩ。

本申请实施例正极具有上述范围特征时，极片与电解液接触界面稳定性，使得含本申请实施例正极的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，电池电芯的能量密度高，循环性能好

一些实施例中，所述正极活性物质层所含的导电剂包括线性导电剂。

实施例中，所述线性导电剂包括如下（1）至（5）中的至少一者：

（1）在所述正极活性物质层中的质量含量为比为 0.1%～2.5%，可选为 0.3～0.7%；

（2）长径比为 40～3000：1，可选为 50～2500：1；

（3）的长度为 0.5～5 μm，可选为 0.5～2 μm；

（4）的直径为 2～10 nm，可选为 3～7 nm；

（5）包括碳纳米管、碳纤维、导电氧化物纳米线中的至少一种。

在正极活性物质层中添加线性导电剂，且将线性导电剂的含量控制在该范围和对线性导电剂的种类、长径比、长度和直径等选控在上述范围，使得该线性导电剂能够在正极活性物质层中形成丰富的导电网络结构，且线性导电剂还可以缠绕在呈扁平状单晶颗粒表面。颗粒导电剂能够有效分散在该正极材料组合物的间隙中。这样，线性导电剂有效提高了正极活性物质层的导电性，能够明显降低正极的内阻，而且也有利于提高电池电性在充放电过程中的 DCR 稳定性。

第四方面，本申请实施例提供了一种钠电池。本申请实施例钠电池包括上文本申请实施例正极。本申请实施例钠电池单体所含电极组件与电解液接触界面稳定性，在

充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性好。在此基础上，电池电芯还具有能量密度高，循环性能好等电化学性能。

一些实施例中，所述钠电池为钠电池单体，所述钠电池单体包括如下（1）至（3）中的至少一者：

（1）工作电压为 1.5～4.0 V；和/或

（2）在 1.5～4.0 V 下的能量密度 120～130 Wh/Kg；

（3）经 1000cls 后钠电池单体电芯的直流电阻增长率低于 180%。

第五方面，本申请实施例提供了一种用电装置，本申请实施例包括本申请实施例钠电池。

本申请实施例用电装置待机或续航时间长，使用寿命长。

上述说明仅是本申请技术方案的概述，为了能够更清楚了解本申请的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本申请的具体实施方式。

## 附图说明

通过阅读对下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本申请的限制。而且在全部附图中，用相同的附图标号表示相同的部件。在附图中：

图 1 为本申请一些实施例正极的一种结构示意图；

图 2 为本申请一些实施例正极的另一种结构示意图；

图 3 为本申请实施例钠电池单体的一实施方式的结构示意图；

图 4 为图 3 所示钠电池单体的分解示意图；

图 5 为本申请实施例电池模块的一实施方式结构示意图；

图 6 为本申请实施例电池包的一实施方式结构示意图；

图 7 为图 6 所示电池包的分解结构示意图；

图 8 为包含本申请实施例电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

具体实施方式中的附图标号如下：

10-正极，11 集流体，12-正极活性物质层；

20-电池单体，21-壳体，22-电极组件，23-盖板；

30-电池模块；

40-电池包，41-上箱体，42-下箱体。

## 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。

钠离子电池(sodium-ion battery，简称 SIBs)由于原料储量丰富，价格低廉成为储能系统理想的候选者。而且在新能源汽车市场中也存在巨大的应用空间。随着储能系统和新能源汽车的快速发展，市场对电池包括钠离子电池的能量转换效率、能量密度及循环稳定性等性能的要求也越来越高。

其中，电芯的阻抗和阻抗稳定性是影响电芯能量转换效率的重要因素之一。当前降低电芯的阻抗或提高阻抗的稳定性一般主要包括优化极片设计、改进电解液浸润性以及采用先进的制程工艺等方法。虽然这些能够在一定程度上的改善电芯的阻抗和提高阻抗的稳定性等，但是这些方法对电芯的阻抗和阻抗稳定性的改善效果不是特别理想，同时还会导致电芯能量密度或循环性能等的化学性能降低或成本的升高。

对于钠离子电池而言，钠离子电池正极材料能够提供活性钠离子，是钠离子电池的重要组成部分。在钠离子电池正极材料中，钠电层状氧化物由于其较高的克容量以及近似于锂离子电池正极材料的结构而备受关注。

基于钠电层状氧化物正极材料的结构，当前认为钠电层状氧化物正极材料对钠电池电芯的能量密度和循环性能有重要关联。因此，本行业当前也是对钠电层状氧化物正极材料的进行晶体稳定性和掺杂等调节改善钠电层状氧化物正极材料的克容量和结构稳定性等电化学性能，以达到改善钠电电芯的能量密度和循环性能等目的。

在研究改善电池如钠电池的能量转换效率过程中，提出一种钠电层状氧化物正极材料的组合物，通过将至少两类钠电层状氧化物正极材料进行物理混合复配，形成钠电层状氧化物正极材料的组合物，并对组合物中的过渡金属元素的种类和含量进行调控，将其作为电池电芯后，发现其能够明显的改善电芯的阻抗，如能够明显的提高电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性，降低了电池电芯在充放电过程中 DCR 的升高速率，从而能够提高电池电芯的能量转换效率。在此基础上，还可以改善电池电芯的能量密度和循环性能等电化学性能。基于上述研究，本申请实施例提出了如下技术方案。

**正极材料组合物**

第一方面，本申请实施例提供了一种正极材料组合物。一些实施例中，本申请实施例正极材料组合物包括至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料，各镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合，由该镍铁锰基钠电正极活性材料形成的混合物还含有 Cu 元素和 Q 元素。且在单位摩尔量的正极材料组合物中，Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q 元素含量分别如下：

Na 的总摩尔含量为 0.78～1 moL；

Ni 的总摩尔含量为 0.12～0.38 moL；

Mn 的总摩尔含量为 0.18～0.48 moL；

Fe 的总摩尔含量为 0.18～0.35 moL；

Q 的总摩尔含量为 0.01～0.12 moL；

Cu 的总摩尔含量为 0.01～0.14 moL；

其中，Q 包括 Zn、Mg、Ti 中的至少一种元素。

在本申请实施例正极材料组合物中，镍铁锰基钠电正极活性材料是指含镍元素、铁元素和锰元素的钠电层状氧化物正极材料。该钠电层状氧化物正极材料是指由交替排列且含包括 Ni、Mn、Fe 等过渡金属层($TMO_6$)和钠层($NaO_6$)构成的正极材料。物理混合是指将至少两种上述镍铁锰基钠电正极活性材料物理互混，非晶相掺杂，如互混后不经如烧结处理等处理。

本申请实施例正极材料组合物通过将两种以上的镍铁锰基钠电正极活性材料进行物理混合，并对混合物中所含 Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q 元素等金属元素含量控制在上述范围，使得含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，能够明显降低电池电芯在充放电过程中的 DCR 增长率。其中，上述范围含量的Cu元素和Q所示金属元素能够在极材料组合物中起到对电池电芯DCR稳定性的增效作用，能够明显的提高电池电芯的 DCR 稳定性。

在此基础上，由于至少一种镍铁锰基钠电正极活性材料含有上述摩尔含量范围的 Cu 元素、Q 元素，Cu 元素、Q 元素参与了镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素之间的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距，提高了该镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性和/或克容量的充分发挥，提高了本申请实施例正极材料组合物的克容量和循环性能，从而对应提高了电池电芯的能量密度和循环性能。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Na 元素的总摩尔含量可以为 0.78～1 moL，可选为 0.8～1 moL，进一步可以为 0.89～0.91 moL，示范例中，Na 元素的总摩尔含量可以为 0.78moL、0.8moL、0.82moL、0.85moL、0.88moL、0.89moL、0.9moL、0.91moL、0.92moL、0.95moL、0.98moL、1.0moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。该含量范围的 Na 元素提高了正极材料组合物的可逆容量。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Ni 元素的总摩尔含量可以为 0.12～0.38 moL，可选为 0.15～0.35 moL，进一步可以为 0.2～0.3 moL，示范例中，Ni 元素的总摩尔含量可以为 0.12moL、0.15moL、0.18moL、0.20moL、0.22moL、0.25moL、0.28moL、0.30moL、0.32moL、0.35moL、0.38moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Fe 元素的总摩尔含量可以为 0.18～0.35 moL，可选为 0.20～0.33 moL，进一步可以为 0.24～0.28 moL，示范例中，Fe 元素的总摩尔含量可以为 0.18moL、0.20moL、0.22moL、0.24moL、0.25moL、0.28moL、0.30moL、0.32moL、0.33moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。

上述含量范围的 Ni 元素、Fe 元素中的至少一元素能够与各镍铁锰基钠电正极活性材料所含的包括上述含量的 Cu 元素或 Q 元素中的至少一种、Mn 元素等元素一起参与各镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素之间的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距等，从而改善各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，从而进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，进一步缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。在此基础上，还能够提高该镍铁锰基钠电正极活性材料克容量以提高本申请实施例正极材料组合物的克容量。进一步可以改善镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性，提高本申请实施例正极材料组合物的循环性能。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Mn 元素的总摩尔含量可以为

0.18～0.48 moL，可选为 0.20～0.45 moL，进一步可以为 0.39～0.41 moL，示范例中，Mn 元素的总摩尔含量可以为 0.18moL、0.20moL、0.22moL、0.25moL、0.28moL、0.30moL、0.32moL、0.35moL、0.38moL、0.39moL、0.40moL、0.41moL、0.42moL、0.45moL、0.48moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。该含量范围的 Mn 元素能够与各镍铁锰基钠电正极活性材料所含的包括上述含量的 Cu 元素或 Q 元素中的至少一种、Ni 元素、Fe 元素等元素一起参与各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，进一步缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。在此基础上，提高了各镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性，提高各镍铁锰基钠电正极活性材的循环性能。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Q 元素的总摩尔含量可以为 0.01～0.12 moL，可选为 0.01～0.1 moL，进一步可以为 0.01～0.06 moL，示范例中，Q 元素的总摩尔含量可以为 0.01moL、0.02moL、0.03moL、0.04moL、0.05moL、0.06moL、0.07moL、0.08moL、0.09moL、0.10moL、0.11moL、0.12moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。当镍铁锰基钠电正极活性材料含有该含量范围的 Q 元素时，该 Q 元素也能够参与含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的过渡金属层中金属元素之间的无序排列，调节过渡金属层与钠层的间距，从而改善各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。而且，上述含量范围的 Q 所示金属元素还能够与上文范围含量的 Cu 元素在组合物中进一步起到对电池电芯 DCR 稳定性的增效作用，进一步提高电池电芯的 DCR 稳定性。

同时，也能够进一步提高含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中克容量的充分发挥，提高了本申请实施例正极材料组合物的克容量；还能够降低含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料中 Fe 元素发生的迁移，改善各自镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性，提高，提高本申请实施例正极材料组合物的循环性能。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Cu 元素的总摩尔含量可以为 0.01～0.14 moL，可选为 0.01～0.12 moL，进一步可以为 0.02～0.09 moL、0.02～0.07 moL，示范例中，Cu 元素的总摩尔含量可以为 0.01moL、0.02moL、0.03moL、0.04moL、0.05moL、0.06moL、0.07moL、0.08moL、0.09moL、0.10moL、0.11moL、0.12moL、0.13moL、0.14moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。当镍铁锰基钠电正极活性材料含有该含量范围的 Cu 元素时，该 Cu 元素也能够参与含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的过渡金属层中金属元素之间的无序排列，调节过渡金属层与钠层的间距，也能改善各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，从而进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。同样，上述含量范围的 Cu 元素还能够与上文范围含量的 Q 所示金属元素在组合物中进一步起到对电池电芯 DCR 稳定性的增效作用，进一步提高电池电芯的 DCR 稳定性。同时，还能进一步提高含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性。

一些实施例中，本申请实施例正极材料组合物所含的至少一种镍铁锰基钠电正极活性材料还含有活性或/和惰性的掺杂金属元素，在单位摩尔量的正极材料组合物中，掺杂金属元素的总摩尔含量大于 0，小于或等于为 0.13 moL；可选为大于 0，小于或等于为 0.1 moL；示范例中，掺杂金属元素的总摩尔含量可以为 0.01moL、0.02moL、0.03moL、0.04moL、0.05moL、0.06moL、0.07moL、0.08moL、0.09moL、0.10moL、0.11moL、0.12moL、0.13moL 等典型但非限制性的化学计量含量或者任意两化学计量含量值之间的范围。该含量范围的掺杂金属元素能够参与含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素之间的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距，

与上述 Ni、Mn、Fe 或进一步 Cu 元素或 Q 元素中的至少一种一起，也能改善各镍铁锰基钠电正极活性材料的相关电化学性能，从而进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。同时，根据 R 所示掺杂金属元素的种类，还可以进一步提高含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性和/或克容量的发挥。当为活性的掺杂金属元素时，可以降低 Ni 元素的含量，从而降低含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的经济成本。

实施例中，上述掺杂金属元素可以包括 V、Cr、Ca、Al、Sc、Sn、Sb、Zr、Nb、Ru、Ir 中的至少一种。其中，活性的掺杂金属元素可以包括 V、Cr、Sc、Sn、Sb、Nb、Ca 等中的至少一种金属元素，惰性的掺杂金属元素可以 Al、Zr、Ir、Ru 等中的至少一种金属元素。该些种类的掺杂金属元素对含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层进行掺杂，调节过渡金属层中金属元素的无序排列和能够调节过渡金属层与钠层的间距，可以进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。另外，根据掺杂金属元素的种类，如惰性的掺杂金属元素还能够降低对铁点位的敏感性，且能够协助 Mn 元素进一步提高含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料在脱嵌钠过程中的结构稳定性，进一步提高该含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料循环性能。如活性的掺杂金属元素还能够与 Fe 元素还能够进一步提升含掺杂金属元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的克容量，从而可以对应提高电池单体的能量密度。

基于上述各实施例中单位摩尔量的本申请实施例正极材料组合物所含 Cu 和 Q 中的至少一元素和 Na、Ni、Mn、Fe 或进一步所含掺杂金属元素的摩尔含量范围，一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，Na、Ni、Mn、Fe、Cu 和 Q、掺杂金属元素的总摩尔含量可以如下：

Na 的总摩尔含量为 0.8～1 moL；

Ni 的总摩尔含量为 0.15～0.35 moL；

Mn 的总摩尔含量为 0.20～0.45 moL；

Fe 的总摩尔含量为 0.20～0.33 moL；

Q 的总摩尔含量为 0.01～0.06 moL；

Cu 的总摩尔含量为 0.02～0.09 moL；

掺杂金属元素的总摩尔含量为 0～0.13 moL，可选为 0～0.1 moL。

通过将 Na、Ni、Mn、Fe、Cu 元素和 Q 所示金属元素或进一步掺杂金属元素的总摩尔含量选控在该范围，能够进一步调节各镍铁锰基钠电正极活性材料所含过渡金属层中金属元素的无序排列和过渡金属层与钠层的间距，以进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能。同时进一步提高各镍铁锰基钠电正极活性材料的循环性能和克容量的发挥。

一些实施例中，在单位摩尔量的正极材料组合物中，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物中 Na 元素摩尔总含量与其他金属元素的总摩尔含量比为（0.81～0.89）：1，可选为（0.82～0.89）：1，示范例中，可以是 0.81：1、0.82：1、0.83：1、0.84：1、0.85：1、0.86：1、0.87：1、0.88：1、0.89：1 等典型但非限制性的摩尔比或者任意两摩尔比值之间的范围。将 Na 元素摩尔总含量与其他金属元素的总摩尔含量比控制在该范围，能够进一步调节钠离子的含量，提高该镍铁锰基钠电正极活性材料可嵌脱的钠离子含量，从而提高本申请实施例正极材料组合物的可逆容量；而且，该含量范围的钠离子能够提高各镍铁锰基钠电正极活性材料的 O3 晶相含量，使得各镍铁锰基钠电正极活性材料主要呈现 O3 晶，从而提高镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性，以提高其循环性能。

另外，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含的镍铁锰基钠电正极活性材料由于为钠电层状氧化物正极材料。因此，各镍铁锰基钠电正极活性材料还含有氧原子。该氧原子的含量可以是钠电层状氧化物正极材料常规的含量范围。上述各实

施例中正极材料组合物及其所含的镍铁锰基钠电正极活性材料中的元素种类及含量均可以采用下文的 Agilent ICP-OES730 得到电感耦合等离子体发射光谱（ICP）进行检测。

另外，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含的至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料的物理混合比例，可以按照上文各元素在单位摩尔量的本申请实施例正极材料组合物中的总摩尔量含量范围内进行调节。

一些实施例中，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含的 Cu 元素和 Q 元素是分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中。这样，含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料在充放电过程中具有相对高的结构稳定性，从而可以提高本申请实施例正极材料组合物的循环性能；含有 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料具有相对高的克容量，从而可以提高本申请实施例正极材料组合物的克容量。因此，含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含有 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的复配形成混合物，能够平衡本申请实施例正极材料组合物的克容量和循环性能，从而对应平衡电池电性的能量密度和循环性能。同时还能够进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。

当然，上述 Cu 元素和 Q 元素也可以是分布在同一镍铁锰基钠电正极活性材料中。

一些实施例中，当 Cu 元素和 Q 元素是分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中时，经检测，实施例中，含上述 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的粉体 Dv50 粒径可以为 3～8 μm，可选为 4～6.5 μm，示范例中，Dv50 粒径可以 3μm、4μm、4.5μm、5μm、5.5μm、6μm、6.5μm、7μm、7.5μm、8μm 等典型但非限制性的粒径或者任意两粒径值之间的范围。该含上述 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的 Dv90 粒径可以为 8～16 μm，可选为 10～14μm，示范例中，Dv90 粒径可以 8μm、9μm、10μm、11μm、12μm、13μm、14μm、15μm、16μm 等典型但非限制性的粒径或者任意两粒径值之间的范围。

实施例中，含上述 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的粉体 Dv50 粒径可以为 5～11 μm，可选为 6.5～10 μm，示范例中，Dv50 粒径可以 5μm、5.5μm、6μm、6.5μm、7μm、7.5μm、8μm、8.5μm、9μm、9.5μm、10μm、10.5μm、11μm 等典型但非限制性的粒径或者任意两粒径值之间的范围。含上述 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的粉体 Dv90 粒径可以为 13～19 μm，可选为 14.5～18 μm，示范例中，Dv90 粒径可以 13μm、14μm、14.5μm、15μm、16μm、17μm、18μm、19μm 等典型但非限制性的粒径或者任意两粒径值之间的范围。

其中，该 Dv50 粒径是指含上述 Q 元素或 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体中的累计粒度分布百分数达到 50%时所对应的粒径。该 Dv90 粒径是指含上述 Q 元素或 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体中的累计粒度分布百分数达到 90%时所对应的粒径。Dv50 和 Dv90 可以按照 GB/T16418 中的方法步骤对各镍铁锰基钠电正极活性材料的 Dv50 和 Dv90 粒径进行分别测定。

上述范围的 Dv50 粒径、Dv90 粒径能够提高含上述 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料与含上述 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料等镍铁锰基钠电正极活性材料之间的复配作用，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能，以缓解电池电芯在充放电过程中 DCR 的增长。同时具有合适的比表面积，改善正极片与电解液接触界面的稳定性。

一些实施例中，当 Cu 元素和 Q 元素是分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中时，实施例中，含上述 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料颗粒的比表面（BET）为 0.4～1.0 $m^2/g$，可选为 0.6～0.9 $m^2/g$，示范例中，可以 0.4$m^2/g$、0.5$m^2/g$、0.6$m^2/g$、0.7$m^2/g$、0.8$m^2/g$、0.9$m^2/g$、1.0$m^2/g$ 等典型但非限制性的比表面或者任意两比表面值之间的范围。

实施例中，含上述 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料颗粒的比表面（BET）为 0.4～0.7 $m^2/g$，可选为 0.5～0.6 $m^2/g$，示范例中，可以 0.4$m^2/g$、0.5$m^2/g$、0.55$m^2/g$、

0.6m$^2$/g、0.7m$^2$/g 等典型但非限制性的比表面或者任意两比表面值之间的范围。

该范围含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体的比表面积，能够提高该含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料与电解液接触界面的稳定性等性能，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能。

一些实施例中，当 Cu 元素和 Q 元素是分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中时，实施例中，含上述 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体在 3 吨压力下的压实密度高于 3.1g/cm$^3$，可选为 3.1～3.4 g/cm$^3$，示范例中，在 3 吨压力下的该压实密度为可以 3.1g/cm$^3$、3.2g/cm$^3$、3.3g/cm$^3$、3.4g/cm$^3$ 等典型但非限制性的压实密度或者任意两压实密度值之间的范围。

实施例中，含上述 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体的在 3 吨压力下的压实密度可以为 3.0～3.3 g/cm$^3$，可选为 3.0～3.25 g/cm$^3$，示范例中，在 3 吨压力下的该压实密度为可以 3g/cm$^3$、3.1g/cm$^3$、3.15g/cm$^3$、3.2g/cm$^3$、3.25g/cm$^3$、3.3g/cm$^3$ 等典型但非限制性的压实密度或者任意两压实密度值之间的范围。

该范围的含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料粉体的比表面积，能够提高该含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料与电解液接触界面的稳定性等性能，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性能。同时可以进一步提高含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料和含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的电池的克容量。

其中，上述各实施例中正极材料组合物及其所含的各镍铁锰基钠电正极活性材料粉体压实密度(compacted density)可以按照下述检测方法检测：

参照 GB/T24533-2019 标准测试方法检测，具体可参考如下测试步骤：

（1）用干净的软布(纸巾)擦拭压实密度仪的上下垫片、顶柱和金属圆柱套筒，必要时，用软布蘸无水乙醇擦拭风干；

（2）将垫片、顶柱、金属圆柱套筒、垫盘按照测试时的顺序放好后放置于数显测厚仪上，按归零键；

（3）取出顶柱和上垫片，称量 1g 上述实施例 A1 至实施例 A12 和对比例 A1 至对比例 A2 中所含的镍铁锰基钠电正极活性材料样品于套筒内，精确到 0.0001g，记下重量为 m；

（4）再将垫片和顶柱分别从孔中缓缓滑下，连同垫盘一起安装在压实密度仪上，拧紧压力控制旋钮；

（5）摇动压杠，同时观察压实密度仪上数显压力表上的数值，达到规定值 2200Ib 后启动秒表；30s 后松开压力控制旋钮，撤除压力，垫盘下降至一定高度，再拧紧压力控制旋钮；

（6）连同垫盘一起取出顶柱、套筒和底片，放置于数显测厚仪上，10s 内读取数显测厚仪上的数值，记为 H；

r=10m/(S×H)；

再根据 r=10m/（S×H）以上公式计算试样的粉末压实密度 r。

其中，mm 为样品重量，单位为克（g）；HH 为样品压实后的厚度，单位为毫米（mm）；SS 为顶柱的横截面积，单位为平方厘米（cm$^2$）。

一些实施例中，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含的至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料可以按照含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料与含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的摩尔比为 0.5～28:1，可选为 0.5～18:1 的比例进行物理混合。示范例，可以是 0.5：1、1：1、3：1、5：1、8：1、10：1、13：1、15：1、18：1、20：1、23：1、25：1、28：1 等典型但非限制性的摩尔比或者任意两摩尔比之间的范围。实施例中，当 Cu 元素和 Q 元素是分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材

料中时，含 Cu 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料总摩尔与含 Q 元素的镍铁锰基钠电正极活性材料的总摩尔比在上述物理混合摩尔比例范围。

通过将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料的物理混合摩尔比例控制在上述范围，能够充分发挥各镍铁锰基钠电正极活性材料之间的复配作用，提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的 DCR 稳定性能。同时可以进一步平衡本申请实施例正极材料组合物的电池的克容量和循环性能，从而提高对应电池电芯的能量密度和循环性能。

在一些实施例中，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含的镍铁锰基钠电正极活性材料选用 O3 相层状金属氧化物。其中，该 O3 相层状金属氧化物是指在其所含氧以 ABCABC 型方式堆垛的一类晶型结构的层状氧化物。实施例中，上述各实施例本申请实施例正极材料组合物所含的镍铁锰基钠电正极活性材料主要是 O3 晶相，且该 O3 晶相在各镍铁锰基钠电正极活性材料中重量含量可以是 95%以上，进一步为 98%以上，也可以达到 100%。该 O3 晶相各镍铁锰基钠电正极活性材料中的重量占比越高越是期望的。各镍铁锰基钠电正极活性材料所含的 O3 晶相，使得各镍铁锰基钠电正极活性材料具有相对高的结构稳定性，如相对 P2 相层状金属氧化物而言具有相对高的结构稳定性，其循环性能更高，同时可以进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中 DCR 的稳定性能。

一些实施例中，经电镜分析，上述各镍铁锰基钠电正极活性材料晶体包括单晶，该单晶呈块状。

基于上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物所含镍铁锰基钠电正极活性材料中的元素种类、含量和混合比例以及具有的形貌、晶型、粒径等，经检测，一些实施例中，上述各实施例中本申请实施例正极材料组合物在 1.5～4.2 V 和 0.1C 下的放电克容量可达 115～128 mAh/g，可选为 120～128 mAh/g。

上文本申请实施例正极材料组合物的充电克容量和放电克容量具体是将该本申请实施例正极材料组合物制备成正极，与负极分别组装成钠离子扣电池。并检测钠离子扣电池的克容量。

实施例中，用于检测本申请实施例正极材料组合物的充电克容量和放电克容量的上述钠离子扣电池按照如下方法组装：

正极片：将本申请实施例正极材料组合物为正极活性材料，与导电剂碳纳米管、导电剂炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按重量比 95:0.5:2:2.5 在适量的溶剂 NMP 中充分搅拌混合，形成均匀的正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于 13μm 的正极集流体铝箔的表面上，经干燥、冷压后，得到正极片；

负极片：将硬碳、导电剂 SP、CMC 粘结剂按重量比 8: 1: 1 加入去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于 6μm 的铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极片；

电解液：1M $NaPF_6$/(EC/DEC，体积比 1:1)；

隔膜：玻璃纤维；

钠离子扣电池组装：将上述正极极片、玻纤薄膜以及负极极片按顺序叠放，组装后形成扣式电池组件，将电极组件装入包装外壳中，加入 1M $NaPF_6$/(EC/DEC，体积比 1:1)电解液，经封装、化成、静置等工艺后，得到钠离子扣电池。

**正极材料组合物的制备方法**

第二方面，本申请实施例提供了上文本申请实施例正极材料组合物制备方法。一些实施例中，本申请实施例正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S10：按照单位摩尔量的正极材料组合物所含 Na、Ni、Mn、Fe、Q 和 Cu 的摩尔含量比例，将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料进行物理混合，形成正极材料组合物。

在本申请实施例正极材料组合物制备方法的步骤 S10 中，镍铁锰基钠电正极活性材料为上文本申请实施例正极材料组合物中所含的镍铁锰基钠电正极活性材料，因此，

至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料的物理混合也是指物理互混，非晶相掺杂。至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料的混合比例需要满足在单位摩尔量的上文本申请实施例正极材料组合物中，Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q 元素含量满足上文所述的范围，具体是：

Na 的总摩尔含量为 0.78～1 moL，可选为 0.8～1 moL；

Ni 的总摩尔含量为 0.12～0.38 moL，可选为 0.15～0.35 moL；

Mn 的总摩尔含量为 0.18～0.48 moL，可选为 0.20～0.45 moL；

Fe 的总摩尔含量为 0.18～0.35 moL，可选为 0.20～0.33 moL；

Q 的总摩尔含量为 0.01～0.12 moL，可选为 0.01～0.1 moL；

Cu 的总摩尔含量为 0.01～0.14 moL，可选为 0.01～0.12 moL。

这样，本申请实施例正极材料组合物制备方法通过将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料按照 Na、Ni、Mn、Fe、Cu、Q 元素含量范围的比例进行混合，使得含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，能够明显降低电池电芯在充放电过程中的 DCR 增长率。也使得本申请实施例正极材料组合物具有高的克容量和循环性能。

步骤 S10 的镍铁锰基钠电正极活性材料可以获取现有的镍铁锰基钠电正极活性材料，当然也可以根据本申请实施例正极材料组合物所含元素种类和含量进行改进的镍铁锰基钠电正极活性材料。

一些实施例中，步骤 S10 中镍铁锰基钠电正极活性材料可以按照如下方法制备：

S11：分别按照每一镍铁锰基钠电正极活性材料所含的元素比例，提供每一镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体；

S12：将每一镍铁锰基钠电正极活性材料分别单独烧结处理，分别得到每一镍铁锰基钠电正极活性材料。

在本申请实施例正极材料组合物制备方法的步骤 S11 中，镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体可以是含有钠源、镍源、锰源、铁源和进一步含铜源、Q 所示金属元素源的按比例混合物，或进一步含有上文本申请实施例正极材料组合物中镍铁锰基钠电正极活性材料所含的掺杂金属源。

如实施例中，该镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体可以采用固相法或沉淀法进行制备的镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体。

当采用固相法制备镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体时，实施例中，镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体可以按照包括如下步骤的方法制备：

步骤 S111：按照镍铁锰基钠电正极活性材料中元素计量比，将钠源、镍源、锰源、铁源以及铜源、Q 所示金属元素源中的至少一种或进一步将掺杂元素源进行固相混合处理，得到镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体。

当采用固相法制备镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体时，固相混合处理是相对液相混合而言，一般是指在混合处理过程中不添加溶剂，如不添加水，也是在不含溶剂的条件下将步骤 S111 中各源固体进行干混合处理。

为了提高步骤 S111 中各源在固相混合处理过程中混合均匀，实施例中，可以先将步骤 S111 中的除钠源之外的其他源化合物先进行混合处理，再加入钠源进行再次混合处理。以提高各源的混合均匀性，并提高固相混合处理的安全性。

实施例中，该固相混合处理可以包覆但不限于球磨处理，只要是能够提高步骤 S111 中的各源化合物混合均匀的方法均在本申请实施例公开的范围。实施例中，当该混合处理为球磨处理时，该球磨的速率可以控制可以为 300～1000 转/分钟，可选为 400～600 转/分钟；球磨处理的时间可以为 1h～6h，可选为 2h～4h。通过对该球磨处理，能够提高各源的混合均匀性，从而能够最终提高步骤 S12 中镍铁锰基钠电正极活性材料的结构和电化学等性能的稳定性。

示范例中，该钠源可以钠盐，如可以包括碳酸钠、氢氧化钠等中的至少一种。

示范例中，该镍源可以是可溶或不溶的镍化合物，如可以是氧化镍（NiO）或镍盐等。

其中，镍盐可以包括硝酸镍、碳酸镍、氢氧化镍、硫酸镍等中的至少一种。

示范例中，该锰源可以是可溶或不溶的锰化合物，如可以是氧化锰（$Mn_2O_3$）或锰盐等。其中，锰盐可以包括硝酸锰、碳酸锰、氢氧化锰、硫酸锰等中的至少一种。

示范例中，该铁源可以是可溶或不溶的铁化合物，如可以是铁的氧化物（如 $Fe_2O_3$）或铁盐等。其中，铁盐可以包括硝酸铁、碳酸铁、氢氧化铁、硫酸铁等中的至少一种。

示范例中，该铜源可以是可溶或不溶的铜化合物，如可以是铜的氧化物（如 CuO）或铜盐等。其中，铜盐可以包括硝酸铜、碳酸铜、氢氧化铜、硫酸铜等中的至少一种。

示范例中，该 Q 所示金属元素源和掺杂金属元素源可以是可溶或不溶的 Q 所示金属元素和掺杂金属元素的化合物，如可以是 Q 所示金属元素和掺杂金属元素的氧化物或 Q 所示金属元素和掺杂金属元素的盐等。其中，Q 所示金属元素和掺杂金属元素的盐可以包括 Q 所示金属元素和掺杂金属元素的硝酸盐、碳酸盐、氢氧化盐、硫酸盐等中的至少一种。

上述各钠源、镍源、锰源、铁源、铜源和 Q 所示金属元素和掺杂金属元素源的种类能够有效在混合处理过程中混合均匀，分别提高各镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体分别生成镍铁锰基钠电正极活性材料的结构和化学稳定性。

当采用沉淀法制备镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体可以按照包括如下步骤的方法制备：

步骤 S113：按照镍铁锰基钠电正极活性材料中元素计量比，将可溶性镍源、可溶性锰源、可溶性铁源和以及铜源、Q 所示金属元素源中的至少一种或进一步将掺杂元素源配制混合溶液，再加入沉淀剂、络合剂中的至少一种进行共沉淀处理，得到沉淀混合物；

步骤 S114：将沉淀混合物与钠源进行混合处理，得到镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体。

在步骤 S113 中，沉淀剂、络合剂中的至少一种应该是能够使得镍源、可溶性锰源、可溶性铁源、可溶性铜源和 Q 所示金属元素源以及掺杂元素源中的镍、锰、铁、铜和 Q 所示金属元素以及掺杂金属元素发生沉淀的化合物。步骤 S113 中的沉淀剂、络合剂可以相同，也可以不同。如实施例中，沉淀剂可以包括碱金属的氢氧化物、碳酸盐等中的至少一种。实施例中，该络合剂可以包括无机或有机络合剂，示范例中，该无机络合剂可以包括氨水、碳酸氢氨、硫酸铵、碳酸铵等中的至少一种；有机络合剂可以包括柠檬酸、酒石酸和乙二胺四二酸二钠、乙二胺四乙酸（EDTA）、氨基三乙酸（NTA）等中的至少一种。

该些种类的沉淀剂、络合剂能够有效将镍、锰、铁、铜和 Q 所示金属元素以及掺杂元素进行沉淀。

实施例中，该沉淀剂、络合剂中的至少一种应该是相对混合溶液所含的金属元素总量如总摩尔量是过量的，以确保相对混合溶液所含所有金属元素充分发生沉淀，以提高镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体所含金属元素化学计量比的精度。

示范例中，该可溶性镍源可以包括乙酸镍、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍等中的至少一种。

示范例中，该可溶性锰源可以包括锰的硝酸盐、硫酸锰、卤化物等中的至少一种。

示范例中，该可溶性铁源可以包括铁的硝酸盐、硫酸锰、卤化物等中的至少一种。

示范例中，该可溶性铜源可以包括铁的硝酸盐、硫酸锰、卤化物等中的至少一种。

示范例中，该可溶性 Q 所示金属元素以及掺杂金属元素源可以包括 Q 所示金属元素以及掺杂金属元素的硝酸盐、硫酸锰、卤化物等中的至少一种。

上述各可溶性镍源、可溶性锰源、可溶性铁源、可溶性铜源和可溶性 Q 所示金属元素以及掺杂元素源的种类均具有良好的溶解性，可以定量控制沉淀混合物中各金属元素的化学计量比。

步骤 S114 中的钠源与沉淀混合物之间的混合比例应该满足镍铁锰基钠电正极活性材料也即是钠电层状氧化物中钠离子的含量，具体如 O3 晶相层状氧化物中钠元素所要求的化学计量比。该混合处理可以是固相混合处理或将可溶性钠源溶解后与沉淀混合物混合，然后除去溶剂。

另外，步骤 S114 中的钠源可以钠盐，如可以包括碳酸钠、氢氧化钠等中的至少一种。

步骤 S12：

步骤 S12 中对步骤 S11 中的至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体分别烧结处理后，会分别生成各镍铁锰基钠电正极活性材料。在研究中发现，烧结处理条件对生成的镍铁锰基钠电正极活性材料的结构稳定性和电化学性能有一定的影响。一些实施例中，该烧结处理温度可以控制在 700～980℃，可选为 750～950℃，示范例中，可以为 700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、980℃等典型但非限制性的温度或者任意两温度值之间的范围。

在上述烧结温度下，烧结处理的时间可以为 4h～20h，可选为 6h～12h，示范例中，可以为 4h、5h、8h、10h、12h、15h、18h、20h 等典型但非限制性的小时或者任意两小时之间的范围。

通过对烧结处理的稳定和时间控制在上述范围，能够使得步骤 S11 中各镍铁锰基钠电正极活性材料前驱体反应分别生成各镍铁锰基钠电正极活性材料，并进一步提高各镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合复配后的协效作用，进一步提高含本申请实施例正极材料组合物的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定性，同时还可以提高电芯的能量密度和循环性能等电化学性能。

实施例中，该烧结处理的温度可以 2～20℃/min 的升温速率升温至该烧结处理的温度。该升温速率进一步可以控制为 5～15℃/min，示范例中，该升温速率可以为 2℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、8℃/min、10℃/min、12℃/min、15℃/min、17℃/min、18℃/min、20℃/min 等典型但非限制性的速率或者任意两速率值之间的范围。通过控制烧结处理的升温速率，如控制在该升温速率范围，能够提高各镍铁锰基钠电正极活性材料的晶体完善完整，如提高晶体形貌均一性。

另外，上述步骤 S12 中的烧结处理应该是理解的在有氧环境中进行，如实施例中，可以是空气中烧结处理或在含氧的保护气氛中进行，如可以是含氧的氮气或惰性其他中进行烧结处理。

正极

第三方面，本申请实施例提供了一种正极。一些实施例中，本申请实施例正极包括集流体和正极活性物质层。其中，正极活性物质层与集流体结合，且正极活性物质层含有上文本申请实施例正极材料组合物。

在本申请实施例正极中，集流体是指用于汇集电流的结构，用于传输电子。正极活性物质层是指含有正极活性材料的层结构，该正极活性材料在正极中参与电池化学反应的关键物质。其中，该正极活性材料包括上文本申请实施例正极材料组合物。正极活性物质层与集流体结合是指正极活性物质层至少结合在集流体的表面。另外，该正极可以是极片，该极片是指正极为片状形貌。当然也可以是根据需要设置成其他形貌。

由于本申请实施例正极的正极活性物质层中含有上文本申请实施例正极材料组合物。经检测，含本申请实施例正极的电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，能够明显降低电池电芯在充放电过程中的 DCR 增长率。同时，电池电芯的能量密度高，而且循环性能好。

实施例中，本申请实施例正极所含的集流体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。实施例中，该集流体还可以是致密的膜层，也可以是多孔结构的膜层。实施例中，该集流体可以但不限于铝箔或多孔铝箔等。

实施例中，本申请实施例正极所含的正极活性物质层与集流体结合可以是至少层叠在集流体的表面。当集流体的表层含有多孔结构或集流体本身为多孔结构时，该正极活性物质层可以是至少部分嵌入至集流体中。

一些实施例中，该正极活性物质层至少结合在集流体的表面可以是如图 1 所示的结构，正极活性物质层 12 层叠在集流体 11 的一个表面。当该集流体 11 的该表面具有多孔结构或集流体 11 整体为多孔结构时，该正极活性物质层 12 除了层叠结合在该集流体 11 的该表面上之外，还可以进一步延伸至该集流体 11 的多孔结构中。

另些实施例中，该正极活性物质层至少结合在集流体的表面可以是如图 2 所示的结构，集流体 11 具有相对设置的两个表面，该正极活性物质层 12 层叠在集流体 11 相对设置的两个表面上。当该集流体 11 的两表面中的至少一个表面具有多孔结构或集流体 11 整体为多孔结构时，该正极活性物质层 12 除了层叠结合在该集流体 11 的该两表面上之外，还可以进一步延伸至该集流体 11 的多孔结构中。

作为本申请的实施例，在上述正极活性物质层中，上文本申请实施例正极材料组合物总质量在正极活性物质层中的质量含量可以为 90%～97%，可选地为 94%～96.5%，示范例中，可以为 90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。该含量范围的正极材料组合物能够有效提高正极的能量密度，而且循环性好。

上文各申请实施例正极所含的正极活性物质层除了含有上文正极活性材料组分之外，一般还包括粘结剂、导电剂等组分。该粘结剂能够增强正极活性物质层自身和集流体之间的力学性能。导电剂能够有效提高正极的导电性，如降低正极的电阻。

实施例中，上述正极活性物质层所含粘结剂的质量含量可以为 0.5%～5%，可选地为 1%～3%，示范例中，可以为 0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.3%、2.5%、2.8%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。

实施例中，该粘结剂可以包括油溶性粘结剂、水溶性粘结剂、乳液型粘结剂等中的一种或多种。示范例中，油溶性粘结剂可以包括聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈等中的一种或多种；示范例中，水溶性粘结剂可以包括羧甲基纤维素、羧甲基纤维素盐、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、海藻酸钠、环糊精等中的一种或多种；示范例中，乳液型粘结剂包括丁苯橡胶、醋酸乙烯树脂、丙烯酸树脂、氯化橡胶中的一种或多种。

该范围含量和上述种类的粘结剂能够有效增强正极活性物质层的力学性能和与集流体之间的结合强度，能有效提高正极的循环性能。

实施例中，上述正极活性物质层所含导电剂的质量含量可以为 0.5%～5%，可选地为 1%～3%，示范例中，可以为 0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.3%、2.5%、2.8%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。

实施例中，该导电剂可以包括颗粒导电剂、线性导电剂等中的至少一种。其中，该颗粒导电剂可以包括乙炔黑（SP）、导电炭黑（super-P）、科琴黑、石墨烯等中的一种或多种。线性导电剂可以包括碳纳米管、碳纤维、导电氧化物纳米线等中的一种或多种。该颗粒导电剂是相对线性导电剂而言，为非线性的颗粒形貌的导电剂。线性导电剂是指呈一维纤维形貌的导电剂。

该范围含量和上述种类的导电剂能够有效提高正极活性物质层的导电性。

实施例中，上文各实施例正极中的正极活性物质层所含的导电剂包括线性导电剂和颗粒导电剂。其中，该线性导电剂在该正极活性物质层中的质量含量为比为 0.1%～2.5%，可选为 0.3%～0.7%，示范例中，可以为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.3%、2.5%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。由于上文本申请实施例正极材料组合物所含镍铁锰基钠电正极活性材料的晶体包括单晶，且该单晶的形貌呈块状，因此，在该正极活性物质层中添加线性导电剂，且将线性导电剂的含量控制在该范围，使得该线性导电剂能够在正极活性物质层中形成丰富的导电网络结构，且线性导电剂还可以缠绕在呈块状单晶颗粒表面。颗粒导电剂能够有效分散在该正极材料组合物的间隙中。这样，线性导电剂在正极活性物质层中构建了长程导电网络结构，颗粒导电剂构成了短程导电结构，因此，线性导电剂和颗粒导电剂在该正极活性物质层中起到的导电增效作用，有效提高了正极活性物质层的导电性，能够明显降低正极的内阻，而且也有利于提高电池电性在充放电过程中的 DCR 稳定性。

实施例中，上述线性导电剂的长径比可以选控为40～3000：1，可选为50～2500：1，示范例中，可以40：1、50：1、100：1、500：1、1000：1、1500：1、2000：1、2500：1、3000：1等典型但非限制性的长径比或者任意两长径比值之间的范围。该长径比是指上述线性导电剂的长度与直径的比值。

在进一步实施例中，上述线性导电剂的长度可以选控为0.5～5 μm，可选为0.5～2 μm，示范例中，可以0.5μm、1μm、1.5μm、2μm、3μm、3.5μm、4μm、4.5μm、5μm等典型但非限制性的长度或者任意两长度值之间的范围。

在进一步实施例中，上述线性导电剂的直径可以选控为2～10 nm，可选为3～7 nm，示范例中，可以2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm等典型但非限制性的直径或者任意两直径值之间的范围。

通过对上述线性导电剂的长径比选控在上述范围，或进一步将上述线性导电剂的长度和直径选控在上述范围，能够使得线性导电剂在正极活性物质层中构建更丰富的长程导电网络结构，进一步增强线性导电剂和颗粒导电剂的导电增效作用，以进一步提高正极活性物质层的导电性。

实施例中，上文各实施例正极中的正极活性物质层除了含有正极活性材料、粘结剂和导电剂等组分之外，还可以含有其他添加剂。实施例中，该添加剂可以包括但不限于补钠添加剂等功能组分。

一些实施例中，上文各实施例中正极活性物质层在集流体单面上的含量也即是涂布重量（CW）为260～350 mg/1540.25mm$^2$，可选为280～320 mg/1540.25mm$^2$，示范例中，可以为260mg/1540.25mm$^2$、270mg/1540.25mm$^2$、280mg/1540.25mm$^2$、290mg/1540.25mm$^2$、300mg/1540.25mm$^2$、310mg/1540.25mm$^2$、320mg/1540.25mm$^2$、330mg/1540.25mm$^2$、340mg/1540.25mm$^2$、350mg/1540.25mm$^2$等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。该涂布重量是指单位面积的正极活性物质层的重量。该范围的涂布重量能够有效电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定和提高电池电芯的能量密度。

一些实施例中，上文各实施例中正极活性物质层的压实密度也即是正极片的压实密度可以为2.6～3.4g/cm$^3$，可选为2.8～3.2 g/cm$^3$，示范例中，可以为2.6g/cm$^3$、2.7g/cm$^3$、2.8g/cm$^3$、2.9g/cm$^3$、3.0g/cm$^3$、3.1g/cm$^3$、3.2g/cm$^3$、3.3g/cm$^3$、3.4g/cm$^3$等典型但非限制性的压实密度或者任意两压实密度值之间的范围。该压实密度是指单位体积的正极活性物质层的重量。该范围的压实密度能够有效改善正极与电解液接触界面稳定性，提高电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定和电池电芯的能量密度。

一些实施例中，上文各实施例中正极活性物质层的孔隙率可以为40%～70%，可选为50%～65%，示范例中，可以为40%、43%、45%、48%、50%、53%、55%、58%、60%、63%、65%、70%等典型但非限制性的孔隙率或者任意两孔隙率值之间的范围。该孔隙率是指单位体积的正极活性物质层中，所含孔隙的总体积与正极活性物质层单位体积百分比。该范围的孔隙率能够使得正极活性物质层具有上述的压实密度，进一步改善正极的电解液浸润性和改善与电解液接触界面稳定性，提高电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定和电池电芯的能量密度。其中，上文各实施例中正极活性物质层（极片）的孔隙率可以按照下述方法检测：

通过气体置换法进行检测，具体参考GB/T24586-2009进行，极片孔隙率检测方法具体步骤：将实施例B1至实施例B17和对比例B1至对比例B2中各电池单体中正极分别浸渍于碳酸甲乙酯(EMC)中清洗，再采用GB/T24586-2009中规定的方法进行测试，利用气体置换法，结合阿基米德原理和波尔定律，精确测量被测材料的真实体积即为样品真体积，从而得到待测样品的孔隙率。其中，单个极片中的孔体积占极片总体积的百分比即为极片孔隙率，计算公式：孔隙率＝(V-V0)/V×100%，其中V0为真体积，V为表观体积。

一些实施例中，上文各实施例中正极为极片，上文各实施例中正极活性物质层的膜片电阻可以为0.5～5 mΩ，可选为0.5～3 mΩ，示范例中，可以为0.5mΩ、1mΩ、1.5mΩ、2mΩ、2.5mΩ、3mΩ、3.5mΩ、4mΩ、4.5mΩ、5mΩ等典型但非限制性的或者任意两膜

片电阻值之间的范围。该极片为上文所述的片状形貌，因此，其具有相对的两个表面。该膜片电阻是指片状形貌正极的一个表面至相对的另一表面之间的电阻值。该范围的膜片电阻能够有效提高电池的包括效率和寿命等性能。其中，上文极片的膜片电阻可以按照下述方法检测：

参考 GB/T 30835-2014 或者 T/CASAS 019—2021 方法进行检测；测试仪检定规程请参考 JJG 508-2004 方法进行检测。具体采用四探针法进行检测：将实施例 B1 至实施例 B17 和对比例 B1 至对比例 B2 中各电池单体中正极分别浸渍于碳酸甲乙酯(EMC)中清洗，采用填入 GB/T 30835-2014 或者 T/CASAS 019—2021 中规定的方法进行测试，将四只长 1.5cm*宽 1cm*厚 2mm 的铜板等距固定在一条线上，中间两块铜板的间距为 L(1cm 至 2cm)，固定铜板的基材为绝缘材料，测试时将四只铜板下端面压在所测极片上，两端铜板接通直流电流 I，在中间两只铜板测取电压 V，读取三次 I 和 V 值，取 I 和 V 的平均值，V/I 即为测试处的极片电阻。

一些实施例中，上文各实施例中正极为极片，由极片的一个表面至相对的另一表面的厚度与集流体厚度比为 7～15：1，可选为 8～14：1，示范例中，可以为 7：1、8：1、9：1、10：1、11：1、12：1、13：1、14：1、15：1 等典型但非限制性的比值或者任意两比值之间的范围。该厚度是指层结构一个表面至相对的另一表面垂直距离。当如图 1 所示的集流体一个表面设置正极活性物质层时，该极片的一个表面至相对的另一表面的厚度是指一层正极活性物质层的厚度加上集流体的厚度之和；当如图 2 所示的集流体两个表面均含有正极活性物质层时，该极片的一个表面至相对的另一表面的厚度是指两层正极活性物质层的厚度之和再加上集流体的厚度总和。

实施例中，该极片所含正极活性物质层的厚度可以控制为 85～221μm，进一步可以 117～182μm，示范例中，可以为 85μm、90μm、100μm、110μm、117μm、120μm、130μm、140μm、150μm、160μm、170μm、180μm、182μm、190μm、200μm、210μm、220μm、221μm、等典型但非限制性的厚度或者任意两厚度值之间的范围。实施例中，该集流体的厚度可以但不限于 13～15μm。

通过将极片的总厚度与集流体厚度控制在上述比值范围或具体厚度范围，能够有效改善极片所含正极活性物质层结构，如调控正极活性物质层的孔隙结构、膜片电阻和容量等性能，从而进一步改善正极的电解液浸润性和改善与电解液接触界面稳定性，提高电池电芯在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定和电池电芯的能量密度以及循环性能等电化学性能。

**正极的制备方法：**

本申请实施例还提供了上文实施例正极的制备方法。一些实施例中，上文实施例正极的制备方法包括如下步骤：

S20：将包括正极活性材料、粘结剂、导电剂等组分按比例于溶剂中进行混合处理，配制成正极浆料；

S30：将正极浆料在集流体上成膜处理形成正极活性物质层，得到正极。

步骤 S20：

步骤 S20 中的正极活性材料包括上文本申请实施例正极材料组合物。

步骤 S20 中的正极活性材料、粘结剂、导电剂等组分可以按照上文正极的正极活性物质层所含相应组分含量比例进行混合处理。该溶剂可以选用适于配制正极浆料的有机溶剂或水等。

步骤 S20 中的混合处理可以按照常规电极浆料的配制方法进行混合处理，如包括但不限于搅拌处理，直至使得各组分分散均匀，形成稳定性的正极浆料。当然，该正极浆料的粘度等性能应该是符合成膜工艺的要求，以便在集流体上形成符合质量要求的正极活性物质层。

步骤 S30：

基于步骤 S20 中配制的正极浆料组分，那么步骤 S30 中制备的正极活性物质层为上文本申请实施例正极所含的正极活性物质层。

步骤 S30 中将正极浆料在集流体上成膜处理可以按照常规正极活性物质层的方法进行成膜处理。如实施例中，可以是将该电极浆料在集流体上先形成湿膜；再进行干燥处理，使得溶剂挥发，从而使得湿膜干燥；然后对干燥的膜层进行辊压处理，形成正极活性物质层，从而得到正极。

当然也可以是对常规正极活性物质层制备方法进行改进后的方法制备正极活性物质层，还可以是采用新的方法制备正极活性物质层。只要是将步骤 S20 中的电极浆料在集流体上制备正极活性物质层均在本申请实施例说明书公开的范围。

另外，可以对 S30 中成膜处理条件控制和调节，如对步骤 S20 中配置的正极浆料在集流体上形成湿膜的条件、辊压处理的条件等控制和调节，能够控制和调节形成的正极活性物质层的相关性能，如将正极活性物质层在集流体单面上的含量控制和调节至如上文的 250～330 mg/1540.25mm$^2$ 范围，压实密度控制和调节至如上文的 2.6～3.2 g/cm$^3$ 范围，孔隙率控制和调节至如上文的 35%～65%范围，极片的膜片电阻控制和调节至如上文的 0.5～5 mΩ 范围等。

电池

第四方面，本申请实施例还提供了一种钠电池。

实施例中，本申请实施例钠电池可以包括钠电池单体、电池模块、电池包中的任一种。

钠电池单体：

钠电池单体也称钠电芯，是指包括电池外包装和封装于该电池外包装内的电极组件。电池单体所含电极组件的数量可以为一个或多个，可以根据实际需求来调节。

其中，钠电池单体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。外包装形状可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。该外包装形状赋予了钠电池单体的形状，因此，钠电池单体的形状也可以是与外包装对应形状的圆柱形、方形或其他任意的形状。示范例中，该钠电池单体可以是如图 3 所示的方形结构的电池单体 20。

在一些实施例中，如图 4 所示，电池单体 20 的外包装可包括壳体 21 和盖板 23。壳体 21 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 21 具有与容纳腔连通的开口，盖板 23 用于盖设开口，以封闭容纳腔。一个或多种电极组件 22 封装于容纳腔内。

实施例中，该钠电池单体可以是含电解液的钠电池单体，也可以是含固态电解质的钠电池单体。

当为含电解液的钠电池单体时，钠电池单体所含的电极组件通常包括正极、负极和隔离膜。正极和负极交替层叠设置，隔离膜层叠设置在正极和负极之间以起到隔离作用，将正极和负极隔开。该正极、隔离膜层和负极可以通过叠片工艺形成叠层结构的电极组件，也可以通过卷绕工艺形成卷芯结构的电极组件。含隔离膜的电极组件置于外包装中，注入电解液并浸润该电极组件，经封装得到钠电池单体。

当为含固态电解质的钠电池单体时，钠电池单体所含的电极组件通常包括正极、负极和固态电解质。正极和负极交替层叠设置，固态电解质层叠设置在正极和负极之间以起到隔离作用，将正极和负极隔开。含固态电解质的电极组件置于外包装中，经封装得到钠电池单体。

在上述各钠电池单体中，电极组件所含的正极为上文本申请实施例正极，也即是在其正极活性物质层中含有上文本申请实施例正极材料组合物。这样，本申请实施例钠电池单体所含电极组件与电解液接触界面稳定性，在充放电过程中的直流内阻（DCR）相对稳定，在充放电过程中电池单体电芯的 DCR 增长率小。在此基础上，电池电芯还具有能量密度高，循环性能好等电化学性能。

在上述各钠电池单体中，电极组件所含的负极包括负极集流体，还可选地包括设置在负极集流体表面的负极活性物质层，负极活性物质层包含负极活性材料。实施例

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，因此负极极片可以不含负极活性物质层，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，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。

当负极包括负极活性物质层时，负极活性物质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、钠锗合金、钠锑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。

负极活性材料在负极活性物质层中的质量含量可以为85%~98%，可选为95%~98%，示范例中，可以为85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。

负极活性物质层还可以包括导电剂、粘结剂中的至少一种。导电剂用于在负极活性材料之间，以及活性材料与集流体之间收集电流，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。粘结剂则能够提高负极活性物质层中各物质之间，以及活性层与集流体之间的结合强度。

实施例中，导电剂在负极活性物质层的质量含量可以为 0.5%~10%，示范例中，可以为 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围，也可以根据需要设置为其他的含量。示范例中，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。

实施例中，粘结剂在负极活性物质层中的质量含量可以为0.5%~10%，示范例中，可以为 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围，也可以根据需要设置为其他的含量。示范例中，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。

实施例中，负极活性物质层中还可选地包括增稠剂，如可以但不限于羧甲基纤维素(CMC)。增稠剂在负极活性层中的质量含量可以设置为 0.5%~5%，示范例中，可以为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%等典型但非限制性的含量或者任意两含量值之间的范围。

实施例中，当上述各钠电池单体含有隔离膜时，该隔离膜如上文所述的，是设置在正极和负极之间，将正极和负极分隔开。隔离膜可以让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钠离子在正极与负极之间自由通过。该隔离膜可以选用任意公知的具有电化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜，示范例中，隔离膜包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)及聚偏二氟乙烯(PVDF)等中的至少一种的单层或多层薄膜。

实施例中，当上述各钠电池单体含有固态电解质时，该固态电解质如上文所述的，是设置在正极和负极之间，将正极和负极分隔开。固态电解质可以包括聚合物固体电解质、氧化物电解质、硫化物电解质、硼氢化物电解质、复合固态电解质等中的至少一种。

经检测，实施例中，上述各本申请实施例钠电池单体电芯经过 1000cls 充放电循

环后，电池单体电芯的 DCR 增长率低于 180%。因此，含有上文本申请实施例正极材料组合物的钠电池单体在充放电过程中的直流内阻（DCR）稳定，该 DCR 增长率小。其中，该钠电池单体电芯的 DCR 检测方法按照下文实施例中的方法进行检测。

经进一步检测，如实施例中，本申请实施例钠电池单体的工作电压为 1.5～4.0 V，也即是本申请实施例钠电池单体可以在 1.5～4.0 V 下进行放电。实施例中，本申请实施例钠电池单体在 1.5～4.0 V 下的能量密度可以达到 120～130 Wh/K。因此，本申请实施例钠电池单体还具有高的能量密度。

其中，该钠电池单体电芯的 DCR、能量密度等性能检测方法按照下文实施例中的方法进行检测。

电池模块：

当本申请实施例钠电池为电池模块时，该电池模块是指由上述钠电池单体组装而成，也即是可以含有多个上述钠电池单体，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

一些实施例中，图 5 是作为一个示例的电池模块 30 的示意图。如图 5 所示，在电池模块 30 中，多个钠电池单体 20 可以是沿电池模块 30 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 20 进行固定。

可选地，电池模块 30 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个钠电池单体 20 容纳于该容纳空间。

电池包：

当本申请实施例钠电池为电池包时，电池包是指由上文钠电池单体组装而成，也即是可以含有多个钠电池单体，且该多个该钠电池单体组装成上文电池模块。电池包所含的电池单体或电池模块具体数量可根据电池包的应用和容量进行调节。

一些实施例中，图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 40 的示意图。在电池包 40 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 30。电池箱包括上箱体 41 和下箱体 42，上箱体 41 用于盖设下箱体 42，并形成用于容纳电池模块 30 的封闭空间。多个电池模块 30 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

**用电装置**

第五方面，本申请实施例还提供一种用电装置。本申请实施例用电装置包括电源单元或能量存储单元，当然还可以包括其他辅助部件或必要部件。其中，该电源单元或能量存储单元含有上文本申请实施例钠电池。如可以是上文钠电池单体、电池模块或电池包。由于本申请实施例用电装置含有上文本申请实施例钠电池，因此，本申请实施例用电装置的电源单元或能量存储单元循环性能好，能量密度高，使用寿命长，且本申请实施例用电装置的待机或续航时间长。

实施例中，该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。作为用电装置，可以根据其使用需求来选择电池中的电池单体、电池模组或电池包。

图 8 是作为一个示例的用电装置的示意图。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。该为了满足该用电装置对高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

实施例中，当用电装置含能量存储单元时，该当用电装置可以为储能装置，储能装置包括能量存储单元，当然还可以包括其他辅助部件或必要部件。其中，该能量存储单元含有上文本申请实施例电池。该能量存储单元所含的电池可以是一个或多个。当为多个时，多个电池可以组成的电池模组或电池包。由于本申请实施例储能装置含有上文本申请实施例电池，因此，储能装置的能量密度高，循环性能好，使用寿命长，进一步的能量密度高。

**实施例**

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

1.正极材料组合物及其制备方法实施例

**实施例 A1**

本实施例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.21}Fe_{0.30}Mn_{0.38}Zn_{0.08}Ca_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CaO 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.41}Cu_{0.08}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CuO、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为 0.5:1 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

**实施例 A2 至实施例 A7**

本实施例 A2 至实施例 A7 分别提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物与实施例 A1 相比，不同在于该两种镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合比例不同，其他与实施例 A1 中正极材料组合物相同。其中，实施例 A2 中式II与式I的摩尔比为 0.6:1，实施例 A3 中式II与式I的摩尔比为 1.5:1，实施例 A4 中式II与式I的摩尔比为 3:1，实施例 A5 中式II与式I的摩尔比为 4:1，实施例 A6 中式II与式I的摩尔比为 5:1，实施例 A7 中式II与式I的摩尔比为 6:1。

该实施例 A2 至实施例 A7 中正极材料组合物制备方法参照实施例 A1 中正极材料组合物的制备方法制备。

**实施例 A8**

本实施例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.21}Fe_{0.25}Mn_{0.38}Zn_{0.13}Ca_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CaO 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.35}Cu_{0.14}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CuO、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为 6.3:1 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

**实施例 A9**

本实施例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行

物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.15}Fe_{0.30}Mn_{0.38}Zn_{0.14}Ca_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CaO 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.46}Cu_{0.04}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CuO、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为 0.5:1 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

**实施例 A10**

本实施例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.21}Fe_{0.30}Mn_{0.38}Ti_{0.08}Zr_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、$TiO_2$、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、$Ir_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.41}Cu_{0.08}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CuO、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为 3:1 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

**实施例 A11**

本实施例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.21}Fe_{0.30}Mn_{0.38}Mg_{0.08}Sn_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、$TiO_2$、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、$SnO_2$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.41}Cu_{0.08}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、ZnO、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、CuO、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为 3:1 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

**对比例 A1**

本对比例提供一种正极材料组合物及其制备方法。该正极材料组合物包括两种镍铁锰基钠电正极活性材料，该两种镍铁锰基钠电正极活性材料按下表 1 中的比例进行物理混合形成的混合物。

该正极材料组合物制备方法包括如下步骤：

S1：按照化学式I所示 $Na_{0.88}Ni_{0.15}Fe_{0.30}Mn_{0.38}Zn_{0.14}Ca_{0.03}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 NiO、

$ZnO$、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、$CaO$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式I的前驱体；按照化学式II所示 $Na_{0.91}Ni_{0.26}Fe_{0.24}Mn_{0.37}Cu_{0.12}Al_{0.01}O_2$ 所含金属元素摩尔比将 $NiO$、$ZnO$、$Mn_2O_3$、$Fe_2O_3$、$CuO$、$Al_2O_3$ 于 800 转/分钟的转速下进行球磨处理 5 小时，再按比例加入碳酸钠进行混合处理，得到化学式II的前驱体；

S2：分别将化学式I和化学式II的前驱体于马弗炉中进行烧结处理，粉碎，分别得到化学式I和化学式II所示镍铁锰基钠电正极活性材料，然后按照式II与式I的摩尔比为1:10 的比例干混形成混合物；其中，烧结处理的条件为：温度：800℃；时间：8h；升温速率：10℃/min；氧气气氛。

2.正极和钠离子电池单体实施例

**实施例 B1 至实施例 B11**

本实施例 B1 至实施例 B11 分别提供一种钠离子电池单体，各钠离子电池单体包括正极片、隔离膜和负极片形成的电极组件，还包括电解液。

其中，实施例 B1 至实施例 B11 中的钠离子电池单体组装如下：

正极片：钠离子正极活性材料、导电剂碳纳米管、导电剂炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按重量比 95:0.5:2:2.5 在适量的溶剂 NMP 中充分搅拌混合，形成均匀的正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于 13μm 的正极集流体铝箔的表面上，经干燥、冷压后，得到实施例 B1 至实施例 B10 所含的正极极片；其中，钠离子正极活性材料分别为上述实施例 A1 至实施例 A10 中的正极材料组合物；在实施例 B11 所含的正极极片是将实施例 B1 所含正极极片是以实施例 A11 中的正极材料组合物作为正极材料，且其所含碳纳米管替换成碳纤维，并控制其含量为 0.8%，如表 2 中所示，实施例 B1 所含正极片中的导电剂总含量与实施例 B1 的正极片所含导电剂总含量相同。

负极片：将硬碳、导电剂 SP、CMC 粘结剂按重量比 8: 1: 1 加入去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将极浆料均匀涂覆于 6μm 的铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极片。

电解液：在含水量小于 10ppm 的环境下，将非水有机溶剂碳酸乙烯酯 EC、碳酸二乙酯 DMC 按照体积比 1:1 进行混合得到电解液溶剂，随后将六氟磷酸钠和混合后的溶剂混合，配置成钠盐浓度为 1 mol/L 的电解液。

隔离膜：采用多孔聚乙烯（PE）膜作为隔离膜。

电池组装：将上述各正极片、隔离膜和负极片分别按顺序叠设，使隔离膜处于正极片与负极片中间起到隔离的作用，并经叠片工艺得到电极组件。将各电极组件分别置于外包装中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，分别得到实施例 B1 至实施例 B11 中的钠离子电池单体。其中，实施例 B1 中所含的钠离子正极活性材料为上述实施例 A1 中的正极材料组合物，实施例 B2 中所含的钠离子正极活性材料为上述实施例 A2 中的正极材料组合物，依次类推，实施例 B11 中所含的钠离子正极活性材料为上述实施例 A11 中的正极材料组合物。

**对比例 B1**

本对比例 B1 提供一种钠离子电池单体，各钠离子电池单体包括正极片、隔离膜和负极片形成的电极组件，还包括电解液。

其中，对比例 B1 中的钠离子电池单体均参考实施例 B1 中的钠离子电池单体制备。不同在于：

在对比例 B1 的钠离子电池单体中，钠离子电池单体的正极片所含钠离子正极活性材料分别对比例 A1 中的正极材料组合物。

2.各实施例中正极材料组合物和钠离子电池单体相关性能检测：

2.1 各实施例正极材料组合物的表征和相关性能测试：

将上述实施例 A1 至实施例 A11 和对比例 A1 提供的正极材料组合物分别按照如下方法进行下述表 1 中相关特征检测，检测的结果如表 1 中所示：

镍铁锰基钠电正极活性材料的元素含量检测方法：采用 Agilent ICP-OES730 得到

电感耦合等离子体发射光谱（ICP），然后 ICP 结果分别计算实施例 A1 至实施例 A11 和对比例 A1 提供的正极材料组合物中各金属元素含量，根据各组合物中各镍铁锰基钠电正极活性材料摩尔混合比例换算单位摩尔量的正极材料组合物中各金属元素的摩尔含量。

充/放电克容量检测方法：按照上文本申请实施例正极材料组合物的充/放电克容量检测方法分别对实施例 A1 至实施例 A11 和对比例 A1 提供的正极材料组合物的充/放电克容量进行测定。

2.2 各实施例中钠离子电池单体及其所含正极片相关性能测试：

将上述实施例 B1 至实施例 B11 和对比例 B1 中提供的钠离子电池单体及其所含正极片分别按照如下方法进行下述表 2 中相关性能检测，检测的结果如表 2 中所示：

CW 检测方法：将实施例 B1 至实施例 B17 和对比例 B1 至对比例 B2 中各电池单体中正极分别通过冲切机充成 1540.25mm$^2$ 的极片，通过称重减去铝箔重量，得到纯活性物质层的重量，记为活性物质层的重量/1540.25mm$^2$。

正极片压实密度检测方法：该正极片压实密度具体可参考锂离子电池正极材料锰酸锂的首次放电比容量及首次充放电效率测试方法，详见 GB/T 39864-2021 标准或者 GB/T 42161-2022。具体可参考如下参数的测试步骤：

将实施例 B1 至实施例 B17 和对比例 B1 至对比例 B2 中各电池单体中正极分别使用冲压机冲出直径为 14mm 的正极片，采用电子天平、台式数显测厚仪分别测量正极片的质量 $m_c$、厚度 $d_c$；采用冲片机冲出直径为 14mm 的足够数量的铝箔基片，用电子天平、台式数显测厚仪分别测量铝箔基片的质量 $m_{Al}$、厚度 $d_{Al}$；按照如下公式分别计算各正极片压实密度：

正极片压实密度 $\rho_c = ( m_c - m_{Al} ) \times 10^6 \div [ \pi ( \varphi/2 ) \times ( d_c - d_{Al} ) ]$；

其中：$\rho_c$为正极片压实密度，单位为克每立方厘米（g/cm$^3$）；

$m_c$为正极片质量，单位为克（g）；

$m_{Al}$为铝箔基片质量，单位为克（g）；

$\varphi$为正极片直径，单位为毫米（mm）；

$d_c$为正极片厚度，单位为微米（μm）；

$d_{Al}$为铝箔基片厚度，单位为微米（μm）。

循环保持率（%）：在 25℃下分别将实施例 B1 至实施例 B17 和对比例 B1 至对比例 B2 中各电池单体以 0.33C 恒流充电至 3.85V，然后以 3.85V 恒压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 恒流放电至 1.5V，此为一个充放电循环。以首次放电的容量为 100%，计算电池循环 1000 次后的容量保持率。电池循环 1000 次后的容量保持率（%）=第 1000 次循环的放电容量/首次放电的容量×100%。

能量密度：分别将实施例 B1 至实施例 B17 和对比例 B1 至对比例 B2 中电池单体每个电池单体电芯在常温下以 0.33C 倍率充电至电压等于 4.2V，再以 0.33C 倍率放电至电压等于 2.0V，测得放电能量 S0。然后测得与 S0 对应电池单体的质量 M，根据 S0/M 公式计算电池单体能量密度（质量能量密度）。

电阻值(DCR)增长率（%）：在 25℃下，将电池单体电芯以 0.33C 倍率恒流充电至电压为 4.1V，静置 5min，1C 放电至 1.5V，静置 15min，再次以 0.33C 倍率恒流充电至电压为 4.1V 再以 0.33C 放电到 50%SOC，静置 30min 后，记录电压，4C 脉冲放电 30s，记录脉冲放电后的电压。

在 25℃下，将循环 1000cls 后电芯 0.33C 倍率恒流充电至电压为 4.1V，静置 5min，1C 放电至 1.5V，静置 15min，再次以 0.33C 倍率恒流充电至电压为 4.1V 再以 0.33C 放电到 50%SOC，静置 30min 后，记录电压，4C 脉冲放电 30s，记录脉冲放电后的电压。

根据公式计算得到 DCR，计算公式为：DCR=（静置结束电压-脉冲放电后电压）/脉冲电流。

DCR 增长率=1000 圈循环后电芯 DCR/初始电芯 DCR。

表 1

| 实施例 | 1 摩尔组合物中 Na 元素总摩尔含量/moL | 1 摩尔组合物中 Ni 元素总摩尔含量/moL | 1 摩尔组合物中 Mn 元素总摩尔含量/moL | 1 摩尔组合物中 Fe 元素总摩尔含量/moL | 1 摩尔组合物中 Cu 元素总摩尔含量/moL | 1 摩尔组合物中 Q 元素 | | 1 摩尔组合物中掺杂金属元素 | | 组合物放电克容量 mAh/g |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 总摩尔含量/moL | 元素种类 | 总摩尔含量/moL | 元素种类 | |
| 实施例 A1 | 0.890 | 0.227 | 0.390 | 0.280 | 0.027 | 0.053 | Zn | 0.023 | Ca、Al | 126 |
| 实施例 A2 | 0.891 | 0.229 | 0.391 | 0.278 | 0.030 | 0.050 | Zn | 0.023 | Ca、Al | 125 |
| 实施例 A3 | 0.898 | 0.240 | 0.398 | 0.264 | 0.048 | 0.032 | Zn | 0.018 | Ca、Al | 122 |
| 实施例 A4 | 0.903 | 0.248 | 0.403 | 0.255 | 0.060 | 0.020 | Zn | 0.015 | Ca、Al | 120 |
| 实施例 A5 | 0.904 | 0.250 | 0.404 | 0.252 | 0.064 | 0.016 | Zn | 0.014 | Ca、Al | 119 |
| 实施例 A6 | 0.905 | 0.252 | 0.405 | 0.250 | 0.067 | 0.013 | Zn | 0.013 | Ca、Al | 118 |
| 实施例 A7 | 0.906 | 0.253 | 0.406 | 0.249 | 0.069 | 0.011 | Zn | 0.013 | Ca、Al | 117 |
| 实施例 A8 | 0.906 | 0.253 | 0.354 | 0.241 | 0.121 | 0.018 | Zn | 0.013 | Ca、Al | 116 |
| 实施例 A9 | 0.890 | 0.187 | 0.407 | 0.280 | 0.013 | 0.093 | Zn | 0.023 | Ca、Al | 128 |
| 实施例 A10 | 0.903 | 0.248 | 0.403 | 0.255 | 0.060 | 0.020 | Ti | 0.015 | Zr、Al | 119 |
| 实施例 A11 | 0.903 | 0.248 | 0.403 | 0.255 | 0.060 | 0.020 | Mg | 0.015 | Sn、Al | 121 |
| 对比例 A1 | 0.883 | 0.160 | 0.379 | 0.295 | 0.011 | 0.127 | Zn | 0.028 | Ca、Al | 130 |

表 2

| 实施例 | 正极片 | | | 电池单体电芯 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | CW mg/1540.25mm$^2$ | 极片压实密度 g/cm$^3$ | 线性导电剂种类和含量 | 电阻值(DCR)增长率% | 单体电芯能量密度 Wh/kg | 循环保持率 % |
| 实施例 B1 | 300 | 2.95 | 碳纳米管 含量：0.5% | 173 | 139 | 77 |
| 实施例 B2 | 300 | 2.98 | 碳纳米管 含量：0.5% | 172 | 138 | 78 |
| 实施例 B3 | 300 | 3.05 | 碳纳米管 含量：0.5% | 170 | 136 | 80.3 |
| 实施例 B4 | 300 | 3.1 | 碳纳米管 含量：0.5% | 168 | 134 | 82 |
| 实施例 B5 | 300 | 3.13 | 碳纳米管 含量：0.5% | 163 | 132 | 83 |
| 实施例 B6 | 300 | 3.16 | 碳纳米管 含量：0.5% | 159 | 131 | 84 |
| 实施例 B7 | 300 | 3.2 | 碳纳米管 含量：0.5% | 155 | 128 | 86 |
| 实施例 B8 | 300 | 3.2 | 碳纳米管 含量：0.5% | 189 | 124 | 87 |
| 实施例 B9 | 300 | 2.95 | 碳纳米管 含量：0.5% | 195 | 140 | 75 |
| 实施例 B10 | 300 | 3.1 | 碳纳米管 含量：0.5% | 164 | 132 | 83 |
| 实施例 B11 | 300 | 3.1 | 碳纤维 含量：0.8% | 172 | 124 | 80 |
| 对比例 B1 | 300 | 3.2 | 碳纳米管 含量：0.5% | 240 | 142 | 65 |

基于上述表 1 和表 2 可知，由实施例和对比例比较可知，将本申请实施例正极材料组合物中镍元素、锰元素和铜元素各原料以及 Q 所示金属元素单种元素总摩尔含量调节和控制在一定的范围，能够提高对相应钠离子电池单体电芯的直流电阻（DCR）的稳定性，在相同充放电条件下，钠离子电池单体电芯的 DCR 增长率控制在相应的范围内。

进一步对比实施例 A1 至实施例 A7 与实施例 A8 至实施例 A9、对比实施例 B1 至实施例 B7 与实施例 B8 至实施例 B9 可知，同时调节正极材料组合物中的铜元素和锌元素，能够相对明显的影响对应钠离子电池单体电芯 DCR 的稳定性，如将单摩尔量的

正极材料组合物中铜元素和锌元素分别调节到实施例 A8 和实施例 A9 时，电芯对应钠离子电池单体电芯的 DCR 增长率相对实施例 B1 至实施例 B7 中的钠离子电池单体电芯的 DCR 增长率要高。因此，在正极材料组合物中，总的铜元素摩尔含量和锌元素摩尔含量可以改善电池电芯 DCR 增长。

通过实施例 A4、实施例 A10 至实施例 A11 和实施例 B4、实施例 B10 至实施例 B11 可知，当将本申请实施例正极材料组合物所含的锌元素替换成镁元素、钛元素时，均能够使得含有对应正极材料组合物的钠离子电池单体电芯的 DCR 在充放电过程中保持相对稳定，如在相同充放电条件下，实施例 B10 至实施例 B11 中钠离子电池单体的 DCR 增长率均低于 180%。

在此基础上，基于表 1 和表 2 可知，含有本申请实施例正极材料组合物具有相对高的克容量，对应的钠离子电池单体电芯同时具有良好的能量密度和循环性能。

基于表 2 可知，含有本申请实施例正极材料组合物的正极片可以做到较高的压实密度，因此，本申请实施例正极材料组合物能够使得极片具有相对高的极片压实密度。

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. 一种正极材料组合物，其特征在于，包括至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料，各所述镍铁锰基钠电正极活性材料物理混合，所述镍铁锰基钠电正极活性材料的混合物还含有 Cu 元素和 Q 元素，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，Na 的总摩尔含量为 0.78～1 moL；

Ni 的总摩尔含量为 0.12～0.38 moL；

Mn 的总摩尔含量为 0.18～0.48 moL；

Fe 的总摩尔含量为 0.18～0.35 moL；

Q 的总摩尔含量为 0.01～0.12 moL；

Cu 的总摩尔含量为 0.01～0.14 moL；

所述 Q 包括 Zn、Mg、Ti 中的至少一种元素。

2. 如权利要求 1 所述的正极材料组合物，其特征在于，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述 Na、Ni、Mn、Fe、Cu 和 Y 中的至少一元素的摩尔含量为：

所述 Na 的总摩尔含量为 0.8～1 moL；

所述 Ni 的总摩尔含量为 0.15～0.35 moL；

所述 Mn 的总摩尔含量为 0.20～0.45 moL；

所述 Fe 的总摩尔含量为 0.20～0.33 moL；

所述 Q 的总摩尔含量为 0.01～0.06 moL；

所述 Cu 的总摩尔含量为 0.02～0.09moL。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的正极材料组合物，其特征在于，至少一种所述镍铁锰基钠电正极活性材料还含有活性或/和惰性的掺杂金属元素，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述掺杂金属元素的总摩尔含量大于 0，小于或等于为 0.13 moL；

和/或

在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述 Na 元素摩尔含量与其他金属元素的总摩尔含量比为（0.81～0.89）：1；

和/或

所述 Cu 元素和 Q 元素分布在不同的镍铁锰基钠电正极活性材料中。

4. 如权利要求 1～3 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，至少一种所述镍铁锰基钠电正极活性材料还含有活性或/和惰性的掺杂金属元素，在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述掺杂金属元素的总摩尔含量大于 0，小于或等于为 0.1 moL；

和/或

在单位摩尔量的所述正极材料组合物中，所述 Na 元素摩尔含量与其他金属元素的总摩尔含量比为（0.82～0.89）：1。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的正极材料组合物，其特征在于，所述掺杂金属元素包括 V、Ca、Cr、Al、Sc、Sn、Sb、Zr、Nb、Ru、Ir 中的至少一种。

6. 如权利要求 1～5 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，含所述 Q 元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50 粒径为 3～8 μm；

（2）Dv90 粒径为 8～16 μm；

（3）在 3 吨压力下的压实密度高于 3.1g/cm$^3$；

（4）比表面积为 0.4～1.0 m$^2$/g。

7. 如权利要求 1～6 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，含所述 Q 元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50 粒径为 4～6.5 μm；

（2）Dv90 粒径为 10～14 μm；

（3）在 3 吨压力下的压实密度为 3.1～3.4 g/cm$^3$；

（4）比表面积为 0.6～0.9 m$^2$/g。

8. 如权利要求 1～7 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，含所述 Cu 元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50 粒径为 5～11 μm；

（2）Dv90 粒径为 13～19 μm；

（3）在 3 吨压力下的压实密度为 3.0～3.3 g/cm$^3$；

（4）比表面积为 0.4～0.7 m$^2$/g。

9. 如权利要求 1～8 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，含所述 Cu 元素的所述镍铁锰基钠电正极活性材料包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）Dv50 粒径为 6.5～10 μm；

（2）Dv90 粒径为 14.5～18 μm；

（3）在 3 吨压力下的压实密度为 3.0～3.25 g/cm$^3$；

（4）比表面积为 0.5～0.6 m$^2$/g。

10. 如权利要求 1～9 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，各所述镍铁锰基钠电正极活性材料独立的包括如下（1）至（2）中的至少一者：

（1）晶体结构包括 O3 相层状金属氧化物，且所述 O3 相层状金属氧化物占所述层状氧化物总重量的 95%以上；

（2）包括单晶，所述单晶的形貌呈块状；

和/或

所述正极材料组合物在 1.5～4.2 V 和 0.1C 的放电克容量为 115～128 mAh/g。

11. 如权利要求 1～10 任一项所述的正极材料组合物，其特征在于，所述正极材料组合物在 1.5～4.2 V 和 0.1C 的放电克容量为 120～128 mAh/g。

12. 一种如权利要求 1～11 任一项所述正极材料组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

按照单位摩尔量的所述正极材料组合物所含所述 Na、Ni、Mn、Fe、Q 和 Cu 的摩尔含量比例，将至少两种镍铁锰基钠电正极活性材料进行物理混合，形成正极材料组合物。

13. 一种正极，包括正极活性物质层，其特征在于：所述正极活性物质层包括权利要求 1～11 任一项所述的正极材料组合物。

14. 如权利要求 13 所述的正极，其特征在于：所述正极活性物质层在集流体单面上的含量为 260～350 mg/1540.25mm$^2$；和/或

所述正极的极片压实密度为 2.6～3.4 g/cm$^3$；和/或

所述正极活性物质层的孔隙率为 40%～70%；和/或

所述正极为极片，且由所述极片的一个表面至相对的另一表面的厚度与集流体厚度比为 7～15：1；和/或

所述正极为极片，所述极片的膜片电阻为 0.5～5 mΩ；和/或

所述正极活性物质层所含的导电剂包括线性导电剂。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的正极，其特征在于：所述正极活性物质层在集流体单面上的含量为 280～320 mg/1540.25mm$^2$；和/或

所述正极的极片压实密度为 2.8～3.2 g/cm$^3$；和/或

所述正极活性物质层的孔隙率为 50%～65%；和/或

所述正极为极片，且由所述极片的一个表面至相对的另一表面的厚度与集流体厚度比为 8～14：1；和/或

所述正极为极片，所述极片的膜片电阻为 0.5～3 mΩ。

16. 如权利要求 14 所述的正极，其特征在于：所述线性导电剂包括如下（1）至（5）中的至少一者：

（1）在所述正极活性物质层中的质量含量为比为 0.1%～2.5%；

（2）长径比为 40～3000：1；

（3）长度为 0.5～5 μm；

（4）直径为 2～10 nm；

（5）包括碳纳米管、碳纤维、导电氧化物纳米线中的至少一种。

17. 如权利要求 16 所述的正极，其特征在于：所述线性导电剂包括如下（1）至（4）中的至少一者：

（1）在所述正极活性物质层中的质量含量为比为 0.3～0.7%；

（2）长径比为 50～2500：1；

（3）长度为 0.5～2 μm；

（4）直径为 3～7 nm。

18. 一种钠电池，其特征在于，包括权利要求 13～17 任一项所述的正极。

19. 如权利要求 18 所述的钠电池，其特征在于：所述钠电池为钠电池单体，所述钠电池单体包括如下（1）至（3）中的至少一者：

（1）工作电压为 1.5～4.0 V；和/或

（2）在 1.5～4.0 V 下的能量密度 120～130 Wh/Kg；

（3）经 1000cls 后钠电池单体电芯的直流电阻增长率低于 180%。

20.一种用电装置，其特征在于：包括权利要求 18 或 19 所述的钠电池。

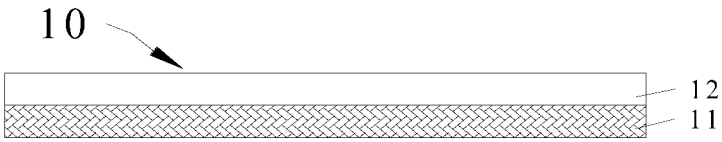



图 1

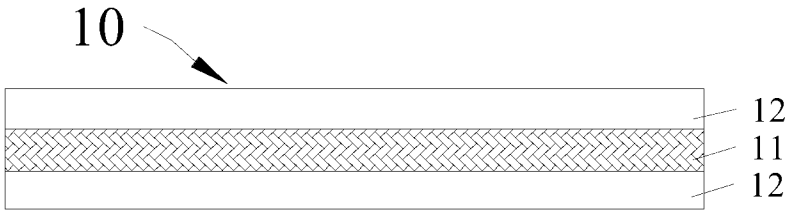



图 2

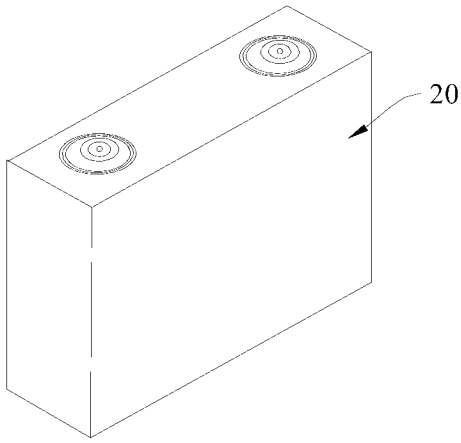



图 3

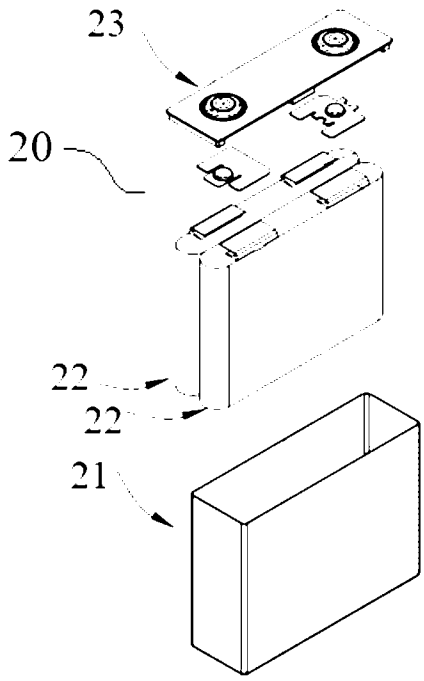



图 4

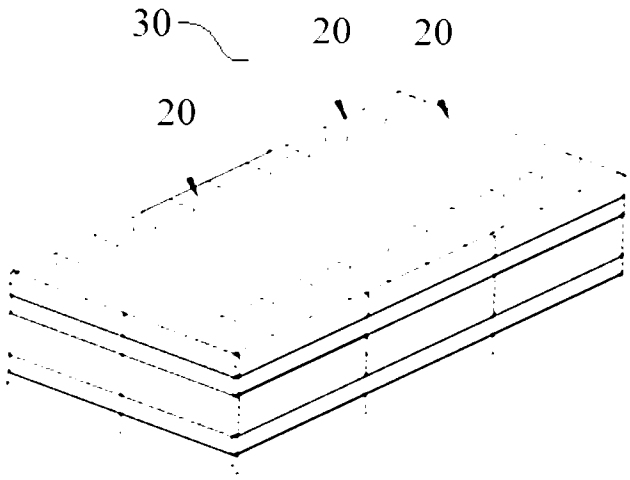



图 5

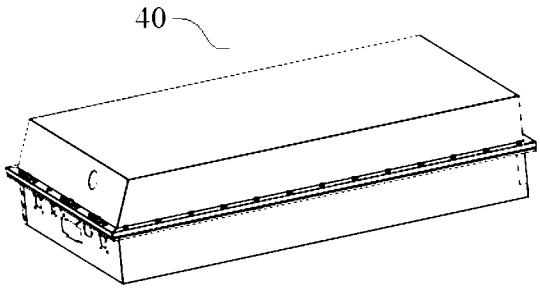



图 6

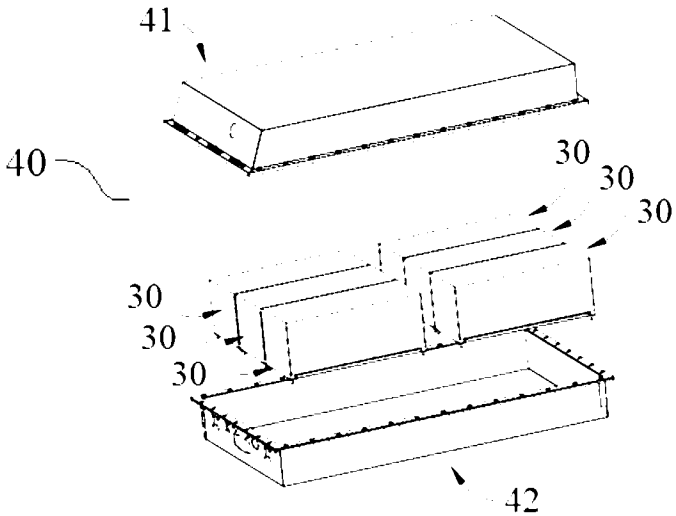



图 7

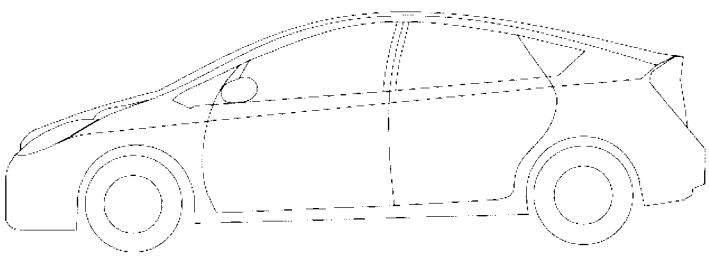


图 8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/CN2024/108984**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01)i; H01M4/525(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 4

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, VCN, ENTXT, VEN, CJFD: 正极, Na, Ni, Fe, Mn, Cu, Mg, Ti, Zn, 铜, 镁, 钛, 锌, 结构稳定性, 循环, 直流内阻, DCIR, DCR, 电阻, 掺杂

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | CN 116565183 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 August 2023 (2023-08-08)<br>description, embodiment 2, and table 1 | 1-20 |
| Y | CN 115924999 A (GUANGDONG JINSHENG NEW ENERGY CO., LTD.) 07 April 2023 (2023-04-07)<br>description, paragraphs 5-21 | 1-20 |
| A | CN 115020679 A (SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 September 2022 (2022-09-06)<br>entire document | 1-20 |
| A | CN 116605918 A (BEIHANG UNIVERSITY) 18 August 2023 (2023-08-18)<br>entire document | 1-20 |
| A | US 2019252687 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 15 August 2019 (2019-08-15)<br>entire document | 1-20 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **09 October 2024** | **15 October 2024** |

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/CN2024/108984**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| CN 116565183 A | 08 August 2023 | CN 116565183 B | 17 November 2023 |
| CN 115924999 A | 07 April 2023 | None | |
| CN 115020679 A | 06 September 2022 | None | |
| CN 116605918 A | 18 August 2023 | None | |
| US 2019252687 A1 | 15 August 2019 | US 11043675 B2 | 22 June 2021 |
| | | CN 110148711 A | 20 August 2019 |
| | | CN 110148711 B | 04 June 2021 |

# 国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/108984

A. 主题的分类

H01M 4/36 (2006.01)i； H01M4/525(2010.01)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 4

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））

CNTXT，VCN，ENTXT，VEN，CJFD:正极,Na,Ni,Fe,Mn,Cu,Mg,Ti,Zn,铜,镁,钛,锌,结构稳定性,循环,直流内阻,DCIR,DCR,电阻,掺杂

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 116565183 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年8月8日 (2023 - 08 - 08)<br>说明书实施例2、表1 | 1-20 |
| Y | CN 115924999 A (广东金晟新能源股份有限公司) 2023年4月7日 (2023 - 04 - 07)<br>说明书第5-21段 | 1-20 |
| A | CN 115020679 A (上海恩捷新材料科技有限公司) 2022年9月6日 (2022 - 09 - 06)<br>全文 | 1-20 |
| A | CN 116605918 A (北京航空航天大学) 2023年8月18日 (2023 - 08 - 18)<br>全文 | 1-20 |
| A | US 2019252687 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2019年8月15日 (2019 - 08 - 15)<br>全文 | 1-20 |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 |
|---|---|
| 2024年10月9日 | 2024年10月15日 |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 | 受权官员<br>孙潘莉<br>电话号码 (+86) 010-53962953 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/108984

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | | | 公布日<br>(年/月/日) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN | 116565183 | A | 2023年8月8日 | CN | 116565183 | B | 2023年11月17日 |
| CN | 115924999 | A | 2023年4月7日 | | 无 | | |
| CN | 115020679 | A | 2022年9月6日 | | 无 | | |
| CN | 116605918 | A | 2023年8月18日 | | 无 | | |
| US | 2019252687 | A1 | 2019年8月15日 | US | 11043675 | B2 | 2021年6月22日 |
| | | | | CN | 110148711 | A | 2019年8月20日 |
| | | | | CN | 110148711 | B | 2021年6月4日 |