

(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 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/259984 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/074905
- (22) 国际申请日: 2024 年 1 月 31 日 (31.01.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310745269.1 2023年6月21日 (21.06.2023) 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, Fujian 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, Fujian 352100 (CN)。 梁子彬 (**LIANG, Zibin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 王宇豪 (**WANG, Yuhao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 林文光 (**LIN, Wenguang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 李强 (**LI, Qiang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 张欣欣 (**ZHANG, Xinxin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京励诚知识产权代理有限公司 (**BEIJING LISENG INTELLECTUAL PROPERTY**

AGENCY LTD.); 中国北京市丰台区汽车博物馆东路1号院诺德中心6号楼702, Beijing 100160 (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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

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

(54) 发明名称: 正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置

$$\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$$

1

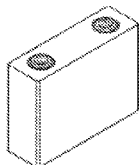


图 1

(57) **Abstract:** A positive electrode active material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a battery, and an electric device. The positive electrode active material comprises: $\text{Na}_x\text{M}_{1-a}\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$, wherein M1 comprises an element capable of forming a cation having a positive valence less than or equal to 2; M2 comprises an element capable of forming a cation having a positive valence of 3; M3 comprises an element capable of forming a cation having a positive valence greater than or equal to 4; R comprises a group-VIIA element; and $0.67 \leq x \leq 1.2$, $a+b+c+d+e = 1$, $a > 0$, $b > 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$, $-0.1 \leq f \leq 0.1$, and $0 \leq g \leq 0.05$. (I).

(57) 摘要: 正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置。该正极活性材料包括: $\text{Na}_x\text{M}_{1-a}\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$, 其中, M1包括可形成价态小于或等于正二价的阳离子的元素; M2包括可形成价态为正三价的阳离子的元素; M3包括可形成价态大于或等于正四价的阳离子的元素, R包括VIIA族元素, $0.67 \leq x \leq 1.2$, $a+b+c+d+e=1$, $a>0$, $b>0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$, $-0.1 \leq f \leq 0.1$, $0 \leq g \leq 0.05$, (I)

WO 2024/259984 A1

正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置

5 技术领域

本申请属于电池技术领域，具体而言，涉及正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置。

背景技术

10 锂离子电池具有绿色、环保、高能、低碳等特点，不仅被应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，还被广泛应用于电动自行车、电动摩托车、电动汽车等电动交通工具，以及军事装备和航空航天等多个领域。然而，锂在地壳中的含量稀少，且随着锂资源的供不应求，其价格也快速上涨。钠元素与锂元素的物理化学性质非常相似，且钠元素在地壳中的储量丰富、成本低廉，采用钠元素代替锂元素开发的钠离子电池受到了越
15 来越多的关注。

公开内容

鉴于背景技术中存在的技术问题，本申请提供一种正极活性材料，旨在提高正极的比容量和电池的循环稳定性。

20 为了实现上述目的，本申请的第一方面提供一种正极活性材料，其包括：



其中，M1 包括可形成价态小于或等于正二价的阳离子的元素；M2 包括可形成价态为正三价的阳离子的元素；M3 包括可形成价态大于或等于正四价的阳离子的元素，R 包括 VIIA 族元素， $0.67 \leq x \leq 1.2$ ， $a+b+c+d+e=1$ ， $a>0$ ， $b>0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ， $e \geq 0$ ， $-0.1 \leq f \leq$
25 0.1 ， $0 \leq g \leq 0.05$ ， $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$ 。

本申请第一方面的正极活性材料至少具有以下有益效果：有利于使更多的铜进入正极活性材料的晶格中，在改善正极活性材料循环稳定性的同时，减少 CuO 杂相的含量，改善正极活性材料的比容量。

在本申请的一些实施例中，M1 包括以下元素中的一种或多种：Li、K、Mg、Ca、
30 Zn、Ni，可选地，包括 Ni。M1 选择所给范围内的元素，可以在脱嵌钠的过程中提供电荷补偿，或激活附近氧的氧化还原电荷补偿，有利于提高正极活性材料的比容量。

在本申请的一些实施例中，M2 包括以下元素中的一种或多种：Cr、Al、B、Fe、

Co、In、Y、La、Bi，可选地，包括 Cr、Fe、Co 中的一种或多种。M2 选择所给范围内的元素，可以在脱嵌钠的过程中提供电荷补偿，或激活附近氧的氧化还原电荷补偿，有利于提高正极活性材料的比容量。

在本申请的一些实施例中，M3 包括以下元素中的一种或多种：Ti、Zr、Nb、Mo、
5 W、Sn、Sb、Si、Ce。M3 选择所给范围内的元素，有利于改善正极活性材料的循环稳定性和比容量。

在本申请的一些实施例中，R 包括以下元素中的一种或多种：F、Cl。R 选择所给范围内的元素，有利于稳定正极活性材料中的氧，从而降低正极活性材料中晶格释氧导致的结构破坏，提高正极活性材料的稳定性，进而提高电池的容量保持率。

10 在本申请的一些实施例中， $0.01 \leq \frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$ 。满足所给条件有利于进一步改善正极活性材料的比容量和循环稳定性。

在本申请的一些实施例中， $0.7 \leq x \leq 1$ ，可选为 $0.8 \leq x \leq 1$ 。

在本申请的一些实施例中， $0.3 \leq a \leq 0.7$ ，可选为 $0.3 \leq a \leq 0.5$ 。

在本申请的一些实施例中， $0.05 \leq b \leq 0.2$ ，可选为 $0.1 \leq b \leq 0.15$ 。

15 在本申请的一些实施例中， $0.1 \leq c \leq 0.3$ ，可选为 $0.15 \leq c \leq 0.25$ 。

在本申请的一些实施例中， $0.1 \leq d \leq 0.4$ ，可选为 $0.2 \leq d \leq 0.3$ 。

在本申请的一些实施例中， $0 \leq e \leq 0.1$ ，可选为 $0.01 \leq e \leq 0.05$ 。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的相态包括第一相，所述第一相的层间距为 0.525nm~0.545nm。基于第一相的正极活性材料首圈库伦效率更高。

20 在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的相态包括第二相，所述第二相的层间距为 0.54nm~0.57nm。基于第二相的正极活性材料中钠离子的迁移较快，倍率性能较好。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的相态包括 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$ ，层间距为 0.53nm~0.54nm。满足 O3 相相态的正极活性材料中钠离子含量较高，有利于改善正极活性材料和电池的首次库伦效率。

25 在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的相态包括 P2 相，空间群包括 $P6_3/mmc$ ，层间距为 0.54nm~0.57nm。满足 P2 相相态的正极活性材料中钠离子的迁移较快，有利于改善正极活性材料和电池的倍率性能及快充性能。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的相态包括 O3 相和 P2 相，O3 相相态的所述正极活性材料和 P2 相相态的所述正极活性材料的质量比为 (1~10) : 1。满足所给
30 条件有利于发挥 O3 相和 P2 相的协同效果。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的粒径 D_{v50} 为 2 μm ~30 μm 。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料的比表面积为 0.1m²/g~2m²/g。

在本申请的一些实施例中，所述正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度为 $3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

本申请的第二方面提供了一种制备本申请第一方面的正极活性材料的方法，其包括：对包括钠源、锰源和铜源的原料组分进行焙烧。

5 本申请第二方面的制备正极活性材料的方法至少具有以下有益效果：不仅工艺简单，还能利用锰元素和铜元素来改善正极活性材料的电化学性能。

在本申请的一些实施例中，所述钠源、所述锰源和所述铜源分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。

10 在本申请的一些实施例中，所述原料组分还包括：M1 源、M2 源和 M3 源中的一种或多种。

在本申请的一些实施例中，所述 M1 源、M2 源和 M3 源分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。

本申请的第三方面提供一种正极极片，其包括：本申请第一方面的正极活性材料，或采用本申请第二方面的方法制得的正极活性材料。

15 本申请的第四方面提供一种电池，其包括：本申请第三方面的正极极片、或采用本申请第二方面的方法制得的正极活性材料，或本申请第一方面的正极活性材料。

本申请的第五方面提供了一种用电装置，其包括：本申请第四方面所述的电池。

附图说明

20 本申请的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1 是本申请一实施方式的电池的结构示意图；

图 2 是本申请一实施方式的电池模块的结构示意图；

图 3 是本申请一实施方式的电池包的结构示意图；

25 图 4 是图 3 的分解图；

图 5 是本申请电池用作电源的用电装置的一实施方式的示意图；

图 6 是本申请实施例 1 和对比例 1 制备的正极活性材料的 XRD 对比图。

附图标记说明：

1：电池；2：电池模块；3：电池包；4：上箱体；5：下箱体。

30

具体实施方式

下面结合具体实施方式，进一步阐述本申请。应理解，这些具体实施方式仅用于说明

本申请而不用用于限制本申请的范围。

在本申请中提及“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，本申请所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

本申请所公开的“范围”以下限和/或上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和/或一个上限进行限定的，选定的下限和/后上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任意下限可以与任意上限组合形成未明确记载的范围，以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分。另外，在本申请中，术语“多个”、“多种”是指两个或两种以上。

如果没有特别的说明，在本申请中，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。

除非另有定义，本申请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；本申请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。除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测量方法进行测量（例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试）。

目前，随着锂资源价格的不断上涨，采用钠元素代替锂元素开发钠离子电池受到了越来越多的关注。铜掺杂有利于提高层状钠离子正极活性材料的电化学性能，含铜的钠离子

电池层状氧化物正极活性材料中，当 Cu 离子进入层状氧化物晶格中的时候，能有效稳定结构，增加循环稳定性，但若层状氧化物产品中含有大量的 CuO 杂相，则易导致产品的比容量下降，且晶格中较低的 Cu 含量易使层状氧化物循环稳定性降低。

针对上述问题，本申请中通过调控正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中各组分

的比例，有利于使更多的 Cu 离子能够进入层状氧化物的晶格中，减少 CuO 杂相的含量，进而可以在提高正极活性材料循环稳定性的同时，改善比容量。

本申请实施例公开的正极活性材料适用于二次电池，并且本申请实施例公开的电池可以用于使用电池作为电源的用电设备或者使用电池作为储能元件的各种储能系统。用电设备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。

本申请的第一方面提供一种正极活性材料，其包括： $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ ，其中，M1 包括可形成价态小于或等于正二价的阳离子的元素；M2 包括可形成价态为正三价的阳离子的元素；M3 包括可形成价态大于或等于正四价的阳离子的元素，R 包括 VIIA 族元素， $0.67 \leq x \leq 1.2$ ， $a+b+c+d+e=1$ ， $a>0$ ， $b>0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ， $e \geq 0$ ， $-0.1 \leq f \leq 0.1$ ， $0 \leq g \leq 0.05$ ， $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$ 。

作为一些具体示例，x 的取值可以为 0.67、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1、1.05、1.1、1.15、1.2 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为再一些具体示例，a 的取值可以为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为另一些具体示例，b 的取值可以为 0.05、0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75、0.85、0.95 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例，c 的取值可以为 0、0.05、0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75、0.85、0.95 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例，d 的取值可以为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例，e 的取值可以为 0、0.05、0.15、0.25、0.35、0.45、0.55、0.65、0.75、0.85、0.95 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例，f 的值可以为 -0.1、-0.08、-0.06、-0.05、-0.03、-0.02、-0.01、0、0.01、0.02、0.03、0.05、0.08、0.1 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例，g 的值可以为 0、0.001、0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。作为又一些具体示例， $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$

的取值可以为 0.001、0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。可以理解的是，本申请中所述的“锰位”掺杂中，锰位代表正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的晶格中锰元素或 M3 元素的位置，锰位上既可以全部为锰元素，也可以部分被 M3 元素掺杂。

5 在本申请中，对正极活性材料的成分及元素种类、价态进行分析时，采用的测试方法包括但不限于 XRD 测试、X 射线光电子能谱分析（XPS）、EDS 能谱分析等；正极活性材料中各元素的摩尔量可结合电感耦合等离子体发射光谱法测试（即 ICP 测试）得到，仪器标准可参考 EPA6010D-2014《电感耦合等离子体原子发射光谱法》，具体可以将待测样品经过化学方法处理消解成溶液，雾化进入等离子体被激发出元素的特征谱线，根据谱线
10 的波长和强度（与浓度成正比）来定性和定量分析元素含量。

需要说明的是，在正极极片、电池或者用电装置中，由于电池经过化成和循环等过程，钠离子会有消耗，因此会出现测出的正极活性材料中钠元素含量 x 小于 1 的情况；此外，若正极极片和负极极片采用了补钠剂，电池经过化成和循环等过程后，会出现测出的正极活性材料中钠元素含量 x 大于 1 的情况。此外，电池在充放电过程中会伴随 Na 的脱嵌及消耗，电池在放电到不同状态时 Na 的摩尔含量不同。本申请关于正极活性材料的列举中，Na 的摩尔含量为材料初始状态，即投料前状态，正极活性材料应用于电池体系中，经过充放电循环，Na 的摩尔含量会发生变化。

另外，正极活性材料在制备过程中，由于氧含量等工艺的控制不同或晶格释氧等因素，正极活性材料中的氧元素含量也会存在差异，本申请关于正极活性材料的列举中，氧
20 的摩尔含量仅为理论状态值，实际氧的摩尔含量会出现浮动。

可以理解的是，本申请提出正极活性材料中， $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 是层状氧化物。在层状氧化物中，Cu 较难进入过渡金属层中的氧八面体中，通过提高容易形成高价态离子的含量，如 Mn、Ti、Zr 等，同时减少低价态离子的含量，可在层状氧化物的局部结构中形成较多变形的氧八面体，进而为 Cu 进入氧八面体提供较多的晶格畸变缓冲，
25 使更多 Cu 能进入层状氧化物晶格中。在容易形成低价态离子的元素中，容易形成更低价态，即一价和二价的离子的元素，如 Cu、Li、Mg、Ni 等，其邻近结构形成变形氧八面体的几率更低，而 Al 等容易形成价态为三价的离子的元素形成变形氧八面体几率稍高。

本申请的实施例中，M1 可选为容易形成价态小于或等于正二价的低价阳离子的元素，M2 可选为容易形成价态为正三价的阳离子的元素；M3 可选为容易形成价态大于或等于正四价的高价阳离子的元素。Cu 元素、M1 元素、M2 元素价态较低，可以在脱嵌钠的过程中提供电荷补偿，或激活附近氧的氧化还原电荷补偿，进而增加层状氧化物能脱嵌钠的量，增加其比容量。但 M1 元素、M2 元素的引入易引起 Cu 的析出，降低层状氧化物晶
30

格中的 Cu 含量；相较于 M2 元素，更低价的 M1 元素的引入对促使 Cu 析出的作用力相对较弱；此外，M3 元素可以视为锰位掺杂，当 M1 元素和 M2 元素的含量减少，而 M3 元素的含量增加时，有利于使层状氧化物中的晶格发生局部变形，特别是锰元素附近的 Mn-O₆ 八面体面体会发生形变，能大大缓冲 Cu 进入晶格时造成的晶格形变，进而能容纳更多的 Cu，更多的 Cu 进入层状氧化物晶格中不仅有利于稳定层状氧化物的结构，提高循环稳定性，还能降低 CuO 杂相的含量，并作为活性元素在脱嵌钠过程中提供电荷补偿，改善比容量；其中， $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 中，分子与分母的比值在一定程度上体现了低价态元素与高价态元素含量变化对形成变形氧八面体的难易程度和可形成量，分子中 b、b+c 和 b+d 的指数以及分母中 a+e 的指数在一定程度上体现了 Cu 元素、M1 元素、M2 元素和 M3 形成变形氧八面体的几率。通过综合调控正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中各元素组分的比例以及 $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 满足所给范围需求，有利于使大量的 Cu 进入层状氧化物的晶格，在提高循环稳定性的同时，减少 CuO 杂相的含量，进而增加比容量。

本申请第一方面的正极活性材料至少具有以下有益效果：有利于使更多的铜进入正极活性材料的晶格中，在改善正极活性材料循环稳定性的同时，减少 CuO 杂相的含量，改善正极活性材料的比容量。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中，M1、M2、M3、R 可以分别独立地包括一种或多种元素。除非另有说明，否则当 M1、M2、M3、R 中的某一个或多个包括两种以上元素时，化学式中相应的化学计量数的数值范围的限定不仅是对每种作为该位点的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为该位点的元素的化学计量数之和的限定。例如，以 M1 为例，当 M1 为两种以上元素 M1₁、M1₂.....M1_n 时，M1₁、M1₂.....M1_n 各自的化学计量数 c₁、c₂.....c_n 各自均需落入本申请对 c 限定的数值范围内，且 c₁、c₂.....c_n 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 M2、M3、R 为两种以上元素的情况，本申请对 M2、M3、R 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料可以包括但不限于所述 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ ，例如，正极活性材料可以仅包括 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ ，也可以同时包括 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 和其它类型的正极活性材料；再例如，正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 表面还可以进一步包括包覆层，其中，其它类型的正极活性材料和包覆层材料的具体类型并不受特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要灵活选择，此处不做过多赘述。

在本申请的一些实施例中，M1 可以包括以下元素中的一种或多种：Li、K、Mg、Ca、Zn、Ni，可选地，可以包括 Ni。

所给范围的 M1 元素容易形成价态小于等于正二价的低价阳离子，如 Li 元素容易形成价态为正一价的阳离子 Li^+ ，引入所给范围的 M1 活性元素，可以在脱嵌钠的过程中提供电荷补偿，或激活附近氧的氧化还原电荷补偿，有利于提高正极活性材料的比容量。可选地，M1 可以包括 Ni 元素，例如可以仅包括 Ni 元素，也可以同时包括 Ni 元素和选自 Li、K、Mg、Ca、Zn 中的一种或多种元素，选择 Ni 元素有利于进一步提高正极活性材料的比容量。

在本申请的一些实施例中，M2 可以包括以下元素中的一种或多种：Cr、Al、B、Fe、Co、In、Y、La、Bi，可选地，可以包括 Cr、Fe、Co 中的一种或多种。

所给范围的 M2 元素也容易形成价态小于等于正二价的低价阳离子，引入所给范围的 M2 活性元素，也可以在脱嵌钠的过程中提供电荷补偿，或激活附近氧的氧化还原电荷补偿，有利于提高正极活性材料的比容量。可选地，M2 可以包括 Cr、Fe、Co 中的一种或多种，例如 M2 可以包括 Cr、Fe、Co 中的其中一种，选择 Cr、Fe、Co 元素中的一种或多种有利于进一步提高正极活性材料的比容量。再可选地，当 M2 包括 Cr、Fe、Co 中的一种或多种时，M1 可以包括 Ni 元素。

在本申请的一些实施例中，M3 可以包括以下元素中的一种或多种：Ti、Zr、Nb、Mo、W、Sn、Sb、Si、Ce。

所给范围的 M3 元素容易形成价态大于或等于+4的高价阳离子的元素。在正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中引入 M3 元素，有利于通过调控 M3 元素和 M1、M2 元素的相对用量，促使层状氧化物的晶格发生局部变形，进而可以使更多的 Cu 进入层状氧化物的晶格，在提高循环稳定性的同时，减少 CuO 杂相的含量，同时进入层状氧化物晶格中的铜还能作为活性元素在脱嵌钠过程中提供电荷补偿，改善比容量。M3 选择所给范围内的元素，有利于改善正极活性材料的循环稳定性和比容量。

在本申请的一些实施例中，R 可以包括以下元素中的一种或多种：F、Cl。

在正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中的氧位掺杂所给范围的 R 元素，有利于稳定正极活性材料中的氧，从而降低正极活性材料中晶格释氧导致的结构破坏，提高正极活性材料的稳定性，进而提高电池的容量保持率。可选地，R 可以包括氟元素，例如可以仅为氟元素。

可以理解的是，本申请的正极活性材料中，可以包括 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{Fe}_d\text{Nb}_e\text{O}_{2+f-g}\text{F}_g$ 、 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{O}_{2+f}$ 、 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{Fe}_d\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{Li}_c\text{Co}_d\text{Zr}_e\text{O}_{2+f}$ 、 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{Ni}_c\text{Cr}_d\text{O}_2$ 等等所有符合所给通式 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的正极活性材料中的一种或多种，例

如, 作为一个具体示例, 正极活性材料可以包括但不限于 $\text{Na}_{0.94}\text{Mn}_{0.45}\text{Cu}_{0.15}\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.93}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.94}\text{Mn}_{0.45}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.93}\text{Mn}_{0.45}\text{Cu}_{0.15}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{0.94}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 中的一种或多种。

在本申请的一些实施例中, $0.01 \leq \frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$ 。

5 作为一些具体示例, $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 的取值可以为 0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04 等, 或者可以为以上任何数值所组成的范围。在正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, Cu、M1、M2 元素能在脱嵌钠过程中提供电荷补偿, 或激活附近氧的氧化还原电荷补偿, 但 M1、M2 元素一般价态较低, 容易诱导 CuO 的析出, $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 的取值在所给范围内, 有利于进一步改善正极活性材料的比容量, 同时, 可以使更多的 Cu 进入层状氧化物的晶格中, 有效稳定结构, 改善正极活性材料的循环稳定性。

控制 $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 的取值满足所给范围条件, 有利于进一步改善正极活性材料的比容量和循环稳定性。

在本申请的一些实施例中, $0.7 \leq x \leq 1$, 可选为 $0.8 \leq x \leq 1$ 。

15 作为一些具体示例, 正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, x 的取值可以为 0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1 等, 或者可以为以上任何数值所组成的范围。x 的取值满足所给范围条件, 有利于获得较高的容量。可选地, $0.8 \leq x \leq 1$ 。

在本申请的一些实施例中, $0.3 \leq a \leq 0.7$, 可选为 $0.3 \leq a \leq 0.5$ 。

20 作为一些具体示例, 正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, a 的取值可以为 0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7 等, 或者可以为以上任何数值所组成的范围。a 的取值满足所给范围条件, 有利于降低钠溢出的风险, 提高正极活性材料的循环稳定性。可选地, $0.3 \leq a \leq 0.5$ 。

在本申请的一些实施例中, $0.05 \leq b \leq 0.2$, 可选为 $0.1 \leq b \leq 0.15$ 。

25 作为一些具体示例, 正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, b 的取值可以为 0.05、0.08、0.1、0.12、0.15、0.18、0.2 等, 或者可以为以上任何数值所组成的范围。b 的取值满足所给范围条件, 有利于稳定层状氧化物的结构, 改善正极活性材料的循环稳定性。可选地, $0.1 \leq b \leq 0.15$ 。

在本申请的一些实施例中, $0.1 \leq c \leq 0.3$, 可选为 $0.15 \leq c \leq 0.25$ 。

30 作为一些具体示例, 正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, c 的取值可以为 0.1、0.12、0.15、0.18、0.2、0.22、0.25、0.28、0.3 等, 或者可以为以上任何数值所

组成的范围。 c 的取值满足所给范围条件,既可以在脱嵌钠过程中提供电荷补偿,或激活附近氧的氧化还原电荷补偿,还可以降低其诱导 CuO 析出的风险,有利于同时改善正极活性材料的比容量和循环稳定性。可选地, $0.15 \leq c \leq 0.25$ 。

在本申请的一些实施例中, $0.1 \leq d \leq 0.4$, 可选为 $0.2 \leq d \leq 0.3$ 。

5 作为一些具体示例,正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, d 的取值可以为 0.1、0.12、0.15、0.18、0.2、0.22、0.25、0.28、0.3、0.32、0.35、0.38、0.4 等,或者可以为以上任何数值所组成的范围。 d 的取值满足所给范围条件,既可以在脱嵌钠过程中提供电荷补偿,或激活附近氧的氧化还原电荷补偿,同时也能降低其诱导 CuO 析出的风险,有利于同时改善正极活性材料的比容量和循环稳定性。可选地, $0.2 \leq d \leq 0.3$ 。

10 在本申请的一些实施例中, $0 \leq e \leq 0.1$, 可选为 $0.01 \leq e \leq 0.05$ 。

作为一些具体示例,正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中, e 的取值可以为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1 等,或者可以为以上任何数值所组成的范围。 e 的取值满足所给范围条件,有利于使更多的 Cu 进入层状氧化物晶格中,稳定层状氧化物的结构,并降低 CuO 杂相的含量,改善正极活性材料的比容量和循环稳定性。可选地, $0.01 \leq e \leq 0.05$ 。

在本申请的一些实施例中,正极活性材料的相态可以包括第一相,第一相的层间距为 0.525nm~0.545nm。

本申请的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中,第一相的层间距定义为垂直于 (001) 晶面方向上过渡金属层与过渡金属层的间距,可以取正极活性材料进行 X 射线衍射测试得到。第一相的层间距可以为 0.525nm~0.545nm、0.528nm~0.544nm、0.532nm~0.544nm、0.534nm~0.542nm、0.536nm~0.542nm、0.538nm~0.542nm 或 0.539nm~0.541nm 等,或者可以为以上任何数值所组成的范围。可选地,第一相的层间距可以为 0.53nm~0.54nm。当第一相的层间距满足所给范围时,层状氧化物中钠离子含量较高,基于这类层状氧化物的正极活性材料首圈库伦效率更高。使正极活性材料

25 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的相态包括所述第一相有利于改善正极活性材料和电池的首次库伦效率。需要说明的是,本申请中所述的第一相中,“第一”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明第一相包括的相态的数量,本申请中,第一相应理解为正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中所有满足层间距为 0.525nm~0.545nm 的相态的统称,例如,第一相可以包括但不限于 O3 相,第一相的空间

30 群可以包括但不限于 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 。

在本申请的一些实施例中,正极活性材料的相态可以包括第二相,第二相的层间距为 0.54nm~0.57nm。

本申请的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中，第二相的层间距定义为垂直于 (001) 晶面方向上过渡金属层与过渡金属层的间距，可以取正极活性材料进行 X 射线衍射测试得到。第二相的层间距可以为 0.54nm~0.57nm、0.542nm~0.568nm、0.544nm~0.566nm、0.546nm~0.562nm、0.548nm~0.56nm、0.55nm~0.56nm 或 0.552nm~0.558nm 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。当第二相的层间距满足所给范围时，层状氧化物中钠离子的迁移较快，倍率性能较好。使正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的相态包括所述第二相有利于改善正极活性材料和电池的倍率性能及快充性能。需要说明的是，本申请中所述的第二相中，“第二”也仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明第二相包括的相态的数量，本申请中，第二相应理解为正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中所有满足层间距为 0.54nm~0.57nm 的相态的统称，例如，第二相可以包括但不限于 P2 相，第二相的空间群可以包括但不限于 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 。

可选地，正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的相态可以同时包括所述第一相和所述第二相，满足该条件有利使正极活性材料和电池兼具较高的首圈库伦效率和较高的倍率性能。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的相态可以包括 O3 相，空间群可以包括 $\bar{\text{R}}3\text{m}$ ，层间距可以为 0.53nm~0.54nm。

其中，满足 O3 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的空间群可以包括 $\bar{\text{R}}3\text{m}$ ，层间距可以为 0.53nm~0.54nm，O3 相的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的层间距可以通过 X 射线衍射的 (003) 峰位置计算得到，满足 O3 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中钠离子含量较高，有利于改善正极活性材料和电池的首次库伦效率。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的相态可以包括 P2 相，空间群可以包括 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ，层间距可以为 0.54nm~0.57nm。

其中，满足 P2 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的空间群可以包括 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ，层间距可以为 0.54nm~0.57nm，P2 相的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的层间距可以通过 X 射线衍射的 (002) 峰位置计算得到，满足 P2 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 中钠离子的迁移较快，有利于改善正极活性材料和电池的倍率性能及快充性能。

可选地，正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{eO}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的相态可以同时包括所述 O3 相和所述 P2 相，满足该条件有利使正极活性材料和电池兼具较高的首圈库伦效率和较高的倍率性能。使正极活性材料同时包括 O3 相和 P2 相不仅有利于使正极活性材料和电池兼具

较高的首圈库伦效率和较好的倍率性能，而且 O3 相和 P2 相的界面接触还会存在微小应力，形成互锁效应，从而可以使 O3 相和 P2 相之间具有协同作用，能增加结构稳定性，改善正极活性材料和电池的循环稳定性。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的相态可以包括 O3 相和 P2 相，O3 相相态的正极活性材料和 P2 相相态的正极活性材料的质量比可以为 (1~10) : 1。

例如，O3 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 和 P2 相相态的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的质量比可以为 1/1、2/1、3/1、4/1、5/1、6/1、7/1、8/1、9/1、10/1 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。其中，O3 相和 P2 相的质量比可以通过透射电子显微镜和能量分散谱先测 O3 和 P2 相分别的元素组成，再结合样品的 ICP 测试所得的平均元素组成进行计算得到。使正极活性材料中 O3 相和 P2 相的含量满足所给范围要求，有利于进一步发挥 O3 相和 P2 相的协同效果，使正极活性材料和电池兼具较好的首圈库伦效率、倍率性能和循环稳定性。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的相态、晶面的层间距及空间群测试可以参照如下方法进行：在干燥房或手套箱中将待测样品在玛瑙研钵中磨细后过 350 目筛，取过筛后的样品适量，装入样品架凹槽中间，使松散样品粉末略高于样品架平面；取载玻片轻压样品表面，让样品表面刮平后与框架平面一致，并将多余粉末刮掉。制样完毕后，使用德国 Brucker AxS 公司的 Brucker D8A_A25 型 X 射线粉末衍射仪，以 $\text{CuK}\alpha$ 射线为辐射源，射线波长 $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ，扫描 2θ 角范围为 $5^\circ\sim 60^\circ$ ，扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 进行测试，测试完成后通过所选晶面（如 003 晶面）对应的角度，根据布拉格方程 $2d\cdot\sin\theta = \lambda$ ，以及所选晶面（如 003 晶面）每个晶胞包含三层过渡金属层，即可得到所选晶面（如 003 晶面）的层间距（如 d_{003} ），通过样品的 XRD 衍射峰与 XRD 分析软件的标准卡片对比，可确认样品的空间群。注：对于 O3、O3'、P3 等相可取 003 晶面，而对于 P2、O2、O2'等相可取 002 晶面，一般 2θ 角峰位在 $15^\circ\sim 17^\circ$ 内，它们均代表层状氧化物中过渡金属层/钠层对 X 射线的一级衍射。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的粒径 D_{v50} 可以为 $2\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

例如，正极活性材料的粒径 D_{v50} 可以为 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。本申请中， D_{v50} 是指累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径，例如可以参照标准 GB/T 19077-2016/ISO 13320:2009，使用激光粒度分析仪（Malvern Master Size 2000）进行测定。具体测试过程可以包括：取待测样品适量（样品浓度保证 8%-12%的遮光度即可），加入 20ml 去离子水，同时超声 5min（53KHz/120W），确保样品完全分散，之后按照 GB/T19077-2016/ISO 13320:2009 标准对样品进行测定。可选地，正极活性材料的粒

径 D_{v50} 可以为 $4\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料的比表面积可以为 $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 2\text{m}^2/\text{g}$ 。

例如，正极活性材料的比表面积可以为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。本申请中，正极活性材料的比表面积可以采用本领域的常规方法测定，如可以采用氮物理吸附法测定；再例如，可以使用美国麦克多站式全自动比表面积与孔隙分析仪 GeminiVII2390 测试得到正极活性材料的 BET（比表面积）数据。可选地，正极活性材料的比表面积可以为 $0.3\text{m}^2/\text{g}\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本申请的一些实施例中，正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度可以为 $3\text{g}/\text{cm}^3\sim 5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

例如，正极活性材料在 8 吨压力下的压实密度可以为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 等，或者可以为以上任何数值所组成的范围。本申请中，正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以用电子压力试验机测定，如可以用 UTM7305 型电子压力试验机等来测定。可选地，正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度可以为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

具体的，当本申请的正极活性材料的 D_{v50} 、比表面积和在 300MPa 压力下的压实密度中的至少之一在上述范围时，正极活性材料内的传导距离小、表面副反应少，促进了正极活性材料发挥其克容量，提升含有其的电池的容量保持率。

本申请的第二方面提供了一种制备本申请第一方面的正极活性材料的方法，其包括：对包括钠源、锰源和铜源的原料组分进行焙烧。

例如，可以将各原料组分按照预设的化学计量比进行混合、焙烧，得到含有 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的正极活性材料。需要说明的是，对各原料组分进行焙烧的工艺参数条件并不受特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要灵活选择。另外，还需要说明的是，由于焙烧过程中会存在钠源损失，因此钠源的添加量可以略微高于预期得到的所述正极活性材料组成中钠所需的含量。

本申请第二方面的制备正极活性材料的方法至少具有以下有益效果：不仅工艺简单，还能利用锰元素和铜元素来改善正极活性材料的电化学性能。

在本申请的一些实施例中，钠源、锰源和铜源可以分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。

制备包括 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ 的正极活性材料时，钠源、锰源和铜源的提供形式和具体种类并不受特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要灵活选择，只要能

够为正极活性材料提供相应的钠元素、锰元素和铜元素即可，可选为本领域常规材料，例如，钠源、锰源和铜源既可以以氧化物形式提供，也可以以能形成相应氧化物的前驱体形式提供，以钠源为例，钠源可以包括但不限于氧化钠、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的至少一种，相应地，锰源和铜源也可以分别独立地包括但不限于氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。可选地，钠源、锰源和铜源以所给范围类型的形式提供，既有利于通过混合焙烧的方式获得正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}_g$ ，且便于各组分比例的调控，而且各原料组分来源广、易得。

在本申请的一些实施例中，原料组分还可以包括：M1 源、M2 源和 M3 源中的一种或多种，可选地，M1 源、M2 源和 M3 源分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。

可以在含钠、锰和铜元素的正极活性材料中掺杂 M1、M2 和 M3 中的一种或多种来改善正极活性材料的性能，例如可以通过调控 M1、M2 和 M3 的元素选择及掺杂量，以及其与其它各原料组分中相应元素的化学计量数的关系，来增加正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}$ 晶格中 Cu 元素的含量，减少 CuO 杂相的含量，在增加正极活性材料循环稳定性的同时改善其比容量。其中，M1、M2 和 M3 可选元素的选择范围已经在前述部分做了详细说明，此处不再赘述。M1 源、M2 源和 M3 源可选为本领域常规材料，其提供形式可以分别独立地包括但不限于氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐，从而既有利于通过混合焙烧的方式获得所述正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_{2+f-g}\text{R}$ ，且便于各组分比例的调控，而且各原料组分来源广、易得。

在本申请的一些实施例中，对各原料组分进行焙烧前，还可以进一步包括：对原料组分进行研磨和/或球磨处理，提高各原料组分的混合均匀性及焙烧效率。例如，作为一些具体示例，可以将各原料组分混合研磨和/或球磨后置于敞口坩埚中，随后于马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ~ $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将马弗炉升温至 800°C ~ 1200°C ，并在 900°C ~ 1000°C 恒温 12h~17h，自然降温后，得到所述正极活性材料。

本申请的第三方面提供一种正极极片，其包括：本申请第一方面的正极活性材料，或采用本申请第二方面的方法制得的正极活性材料。

在电池中，正极极片通常包括正极集流体及设置在正极集流体上的正极活性物质层，正极活性物质层包括正极活性材料。

正极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可以包括铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、不锈钢网及涂炭铝箔中的至少一种。

正极活性物质层还可以可选地包括粘结剂、导电剂和其他可选助剂中的一种或多种。

作为示例，导电剂可以包括但不限于超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。作为示例，粘结剂可以包括但不限于丁苯橡胶（SBR）、水性丙烯酸树脂（water-based acrylic resin）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、聚丙烯酸（PAA）、羧甲基纤维素（CMC）、聚乙烯醇（PVA）及聚乙烯醇缩丁醛（PVB）中的一种或几种。

这些材料均可以通过商业途径获得。

本申请的第四方面提供一种电池，其包括：本申请第三方面的正极极片、或采用本申请第二方面的方法制得的正极活性材料，或本申请第一方面的正极活性材料。由此，该电池可以具有较好的循环稳定性和比容量。

电池，是指在放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

可以理解的是，本申请提出的电池是钠离子电池。

通常情况下，电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[负极极片]

在电池中，所述负极极片通常包括负极集流体及设置在负极集流体上的负极活性物质层，所述负极活性物质层包括负极活性材料。所述负极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体（例如可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可以采用铜箔。

在本申请的一些实施例中，本申请第四方面的电池可以为锂离子电池，此时负极活性材料的具体种类不做限制，可以采用本领域已知的能够用于钠离子电池负极的活性材料，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，所述负极活性材料可以包括但不限于钠金属、碳材料、合金材料、过渡金属氧化物和/或硫化物、磷基材料、钛酸盐材料中的至少一种。具体地，所述碳材料可包括硬碳、软碳、无定形碳、纳米结构碳材料中的至少一种；所述合金材料可包括 Si、Ge、Sn、Pb、Sb 中的至少一种形成的合金材料；所述过渡金属氧化物和硫化物的通式为 M_xN_y ，其中 M 包括 Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Sn、Mo、Sb、V 的至少一种，N 包括 O 或 S；所述磷基材料可包括红磷、白磷、黑磷中的至少一种；所述钛酸盐材料可包括 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_2Ti_6O_{13}$ 、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $NaTi_2(PO_4)_3$ 中的至少一种。这些材料均可以通过商业途径获得。

所述负极活性物质层通常还可选地包括粘结剂和导电剂，导电剂用于提高负极活性物质层的导电性，粘结剂用于将负极活性材料及粘结剂牢固地粘结于负极集流体上。本申请对导电剂和粘结剂的种类不做具体限定，可以根据实际需求进行选择。作为示例，导电剂

可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中至少一种。作为示例，粘结剂可以包括丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBCs)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)及羧甲基纤维素(CMC)中的至少一种。

负极活性物质层还可选的包括增稠剂，如羧甲基纤维素(CMC)。但本申请并不限于此，本申请还可以使用其它可被用作钠离子电池负极极片增稠剂的材料。

在本申请的一些实施例中，本申请第四方面的电池可以为钠金属电池，此时其负极活性材料可以包括但不限于金属钠单质。例如，负极活性材料还可以是金属钠与其他各种金属或非金属元素形成的合金。

在本申请的一些实施例中，本申请第四方面的电池还可以是无负极钠金属电池，此情况下，负极仅有金属箔集流体组成，没有钠金属在其表面，循环过程中，仅使用正极中的钠，在负极侧以钠金属的形式析出与剥离。

[电解液]

所述电解液可以包括电解质盐和溶剂。

作为示例，所述电解质钠盐可以包括六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、三氟甲基磺酸钠和双(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的一种或多种。

作为示例，所述溶剂可包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的一种或多种。

在一些实施方式中，电解液中还可以包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂。

[隔离膜]

作为上述的隔离膜，本申请并没有特别的限制，可以根据实际需求选用任意公知的具有电化学稳定性和力学稳定性的多孔结构隔离膜，例如可以包括包含玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种的单层或多层薄膜。

本申请实施例对电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图1是作为一个示例的方形结构的电池1。

在一些实施方式中，电池可包括外包装。该外包装用于封装正极极片、负极极片和电解质。

在一些实施方式中，外包装可包括壳体和盖板。其中，壳体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。壳体具有与容纳腔连通的开口，盖板能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。

正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件。电极组件封装于所述容纳腔。电池所含电极组件的数量可以包括一个或几个，可根据需求来调节。

在一些实施方式中，电池的外包装可以包括硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳。

电池的外包装也可以包括软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）中的至少一种。

在一些实施方式中，电池既可以为电池单体，也可以为由电池单体组装成的电池模块或电池包，电池模块或电池包所含电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 2 是作为一个示例的电池模块 2。参照图 2，在电池模块 2 中，多个电池 1 可以是沿电池模块 2 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 1 进行固定。

电池模块 2 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池 1 容纳于该容纳空间。在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

图 3 和 4 是作为一个示例的电池包 3。参照图 3 和 4，在电池包 3 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 2。电池箱包括上箱体 4 和下箱体 5，上箱体 4 能够盖设于下箱体 5，并形成用于容纳电池模块 2 的封闭空间。多个电池模块 2 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

本申请的第五方面提供了一种用电装置，其包括：本申请第四方面的电池。

具体的，所述电池可以作为所述用电装置的电源，也可以作为所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车）、电气列车、船舶及卫星、储能系统。

图 5 是作为一个示例的用电装置。该用电装置包括纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车。作为另一个示例的用电装置可以包括手机、平板电脑、笔记本电脑。该用电设备通常要求轻薄化，可以采用电池作为电源。

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。

实施例 1

(一) 电池的制备

(1) 钠离子电池正极活性材料的制备

将 Na_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 称重、混合。将所得到的样品在玛瑙研钵中预先研磨后加入到行星球磨机中球磨 1h，得到前驱体混合物。将所得到的前驱体混合物均匀放置在敞口坩埚中，随后于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 950°C 并恒温保持 15h，自然降温，得到正极活性材料 $\text{Na}_{0.86}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.19}\text{Fe}_{0.28}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 。其中金属组成通过元素组成电感耦合等离子体发射光谱法测试进行测试。

(2) 正极极片的制备

将正极活性材料 $\text{Na}_{0.86}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.11}\text{Ni}_{0.19}\text{Fe}_{0.28}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 、导电剂炭黑 (Super P)、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 80:15:5 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正极集流体铝箔的表面上，经干燥、冷压后，冲成直径为 14mm 的圆片，得到正极极片。

(3) 负极极片的制备：负极极片采用金属钠片。

(4) 电解液的制备：将碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 等体积混合得到有机溶剂，接着将 NaClO_4 溶解于上述有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。

(5) 隔离膜：以多孔聚乙烯膜作为隔离膜。

(6) 扣式电池的制备

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用，加入上述制备好的电解液，即完成扣式电池的制备。

实施例 2~13 与对比例 1~2

实施例 2~13 和对比例 1~2 与实施例的区别在于：制备正极活性材料时，原料各组分的组成及相关元素的摩尔比不同，制得的正极活性材料组成不同（详见表 2）。其中，实施例 2~13 和对比例 1~2 制得的正极活性材料均满足通式 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{dM}_3\text{cO}_2$ 。Zn 源采用 ZnO 、Zr 源采用 ZrO_2 、Al 源采用 Al_2O_3 。

(二) 测试方法

(a) 正极活性材料元素组成电感耦合等离子体发射光谱法测试

仪器标准参考 EPA6010D-2014《电感耦合等离子体原子发射光谱法》。将正极活性材

料样品经过化学方法处理消解成溶液，雾化进入等离子体被激发出元素的特征谱线，根据谱线的波长和强度（与浓度成正比）来定性和定量分析元素含量。

（b）扣式电池循环 50 圈容量保持率测试

25℃下，以 10mA/g 的电流密度恒流充电至 4.2V，再以 10mA/g 的电流密度恒流放电至 2V，得到扣式电池的放电比容量 C_0 ，随后以 10mA/g 的电流密度恒流充放电循环 50 圈，取第 50 圈的放电比容量 C_1 。循环 50 圈容量保持率 = $C_1/C_0 \times 100\%$ 。

（c）扣式电池比容量测试

在 25℃下，将扣式电池以 0.1C 的倍率充电至 4.2V，再以 0.1C 的倍率放电至 1.5V，即可得到电池比容量，标称比容量为 140mAh/g。

对实施例 1~13 和对比例 1~2 进行相关测试，测试结果详见图 6 和表 1。

表 1 实施例 1~13 及对比例 1~2 中制得的正极活性材料 $\text{Na}_x\text{Mn}_a\text{Cu}_b\text{M1}_c\text{M2}_d\text{M3}_e\text{O}_2$ 的组成及扣式电池的测试结果

项目	x (Na)	a (Mn)	b (Cu)	M1	c	M2	d	M3	e	$\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$	放电比容量 (mAh/g)	50 圈循环容量保持率 (%)
实施例 1	0.86	0.4	0.11	Ni	0.19	Fe	0.28	Ti	0.02	0.0341	144	87
实施例 2	0.85	0.45	0.1	Ni 0.2	0.25	Fe	0.18	Ti	0.02	0.0156	146	94
				Zn 0.05								
实施例 3	0.88	0.4	0.1	Ni	0.2	Fe	0.28	Ti	0.02	0.0275	148	90
实施例 4	0.82	0.5	0.1	Ni	0.2	Fe	0.18	Ti	0.02	0.0069	140	88
实施例 5	0.89	0.5	0.05	Ni	0.25	Fe	0.18	Ti	0.02	0.0014	141	89
实施例 6	0.81	0.45	0.15	Ni	0.2	Fe	0.15	Zr	0.05	0.0294	150	97
实施例 7	0.85	0.5	0.2	Ni	0.1	Fe	0.1	Ti	0.1	0.0167	143	96
实施例 8	0.89	0.45	0.13	Ni 0.15	0.2	Fe 0.15	0.2	Mo	0.02	0.0277	155	92
				Li 0.05		Cr 0.05						
实施例 9	0.82	0.45	0.13	Ni 0.15	0.2	Fe 0.15	0.2	Ti	0.02	0.0277	148	88
				Mg 0.05		Al 0.05						
实施例 10	0.85	0.45	0.13	Ni 0.15	0.2	Fe 0.15	0.2	Zr	0.02	0.0277	150	94
				Zn 0.05		Co 0.05						
实施例 11	0.86	0.45	0.13	Ni	0.2	Fe 0.15	0.2	Ti	0.02	0.0277	146	92
						Cr 0.05						
实施例 12	0.86	0.45	0.13	Ni	0.2	Fe 0.15	0.2	Ti	0.02	0.0277	151	91
						Al 0.05						
实施例 13	0.87	0.45	0.13	Ni	0.2	Fe 0.15	0.2	Ti	0.02	0.0277	149	87
						Co 0.05						
对比例 1	0.81	0.35	0.13	Ni	0.1	Fe	0.4	Ti	0.02	0.0722	105	82
对比例 2	0.86	0.48	0.22	Ni	0	Fe	0.3	Ti	0	0.0478	98	83

结果与结论：

图 6 为本申请实施例 1 和对比例 1 制备的正极活性材料的 XRD 对比图。结合实施例 1、对比例 1 和图 6 可知，在 Cu 组分含量均为 0.15 的情况下，本申请实施例 1 制得的正极活性材料具有极低的 CuO 杂相含量，而对比例 1 中 CuO 杂相含量则较高。进一步综合实施例 1~13 和对比例 1~2 及表 1 可知，将本申请上述实施例制得的正极活性材料用于电池中可以获得较好的循环稳定性和放电比容量，分析原因可能在于，本申请制得的正极活性材料中通过调控元素比例有利于使 Cu 进入的晶格中，降低 CuO 杂相含量。进一步地，结合实施例 8~13 还可知，在满足 $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4}$ 取值范围的前提下，即便改变 M1 元素和 M2 元素种类，也能获得较好的循环稳定性和放电比容量。

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、一种正极活性材料，其中，包括：



5 其中，M1 包括可形成价态小于或等于正二价的阳离子的元素；M2 包括可形成价态为正三价的阳离子的元素；M3 包括可形成价态大于或等于正四价的阳离子的元素，R 包括 VIIA 族元素， $0.67 \leq x \leq 1.2$ ， $a+b+c+d+e=1$ ， $a>0$ ， $b>0$ ， $c \geq 0$ ， $d \geq 0$ ， $e \geq 0$ ， $-0.1 \leq f \leq 0.1$ ， $0 \leq g \leq 0.05$ ， $\frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04$ 。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，满足以下条件中的一个或多个：

10 M1 包括以下元素中的一种或多种：Li、K、Mg、Ca、Zn、Ni；

M2 包括以下元素中的一种或多种：Cr、Al、B、Fe、Co、In、Y、La、Bi；

M3 包括以下元素中的一种或多种：Ti、Zr、Nb、Mo、W、Sn、Sb、Si、Ce；

R 包括以下元素中的一种或多种：F、Cl。

15 3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其中，满足以下条件中的一个或多个：

M1 包括 Ni；

M2 包括以下元素中的一种或多种：Cr、Fe、Co。

4、根据权利要求 1~3 中任一项所述的正极活性材料，其中，

$$0.01 \leq \frac{b^2 \times (b+c)^2 \times (b+d)}{a \times (a+e)^4} \leq 0.04。$$

20 5、根据权利要求 1~4 中任一项所述的正极活性材料，其中，满足以下条件中的一个或多个：

$$0.7 \leq x \leq 1；$$

$$0.3 \leq a \leq 0.7；$$

$$0.05 \leq b \leq 0.2；$$

25 $0.1 \leq c \leq 0.3；$

$$0.1 \leq d \leq 0.4；$$

$$0 \leq e \leq 0.1。$$

6、根据权利要求 1~5 中任一项所述的正极活性材料，其中，满足以下条件中的一个或多个：

30 $0.8 \leq x \leq 1；$

$$0.3 \leq a \leq 0.5；$$

$$0.1 \leq b \leq 0.15;$$

$$0.15 \leq c \leq 0.25;$$

$$0.2 \leq d \leq 0.3;$$

$$0.01 \leq e \leq 0.05。$$

5 7、根据权利要求 1~6 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的相态包括第一相，所述第一相的层间距为 0.525nm~0.545nm。

8、根据权利要求 1~7 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的相态包括第二相，所述第二相的层间距为 0.54nm~0.57nm。

9、根据权利要求 1~8 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的相态包括 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$ ，层间距为 0.53nm~0.54nm；和/或，所述正极活性材料的相态包括 P2 相，空间群包括 $P6_3/mmc$ ，层间距为 0.54nm~0.57nm。

10、根据权利要求 9 所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的相态包括 O3 相和 P2 相，O3 相相态的所述正极活性材料和 P2 相相态的所述正极活性材料的质量比为 (1~10) : 1。

15 11、根据权利要求 1~10 中任一项所述的正极活性材料，其中，满足以下条件中的一个或多个：

所述正极活性材料的体积粒径分布 D_{v50} 为 2 μ m~30 μ m；

所述正极活性材料的比表面积为 0.1m²/g~2m²/g；

所述正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度为 3g/cm³~5g/cm³。

20 12、一种制备权利要求 1~11 中任一项所述的正极活性材料的方法，其中，包括：对包括钠源、锰源和铜源的原料组分进行焙烧。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，满足以下条件中的一个或多个：

所述钠源、所述锰源和所述铜源分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种；

25 所述原料组分还包括：M1 源、M2 源和 M3 源中的一种或多种。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述 M1 源、M2 源和 M3 源分别独立地包括氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐中的一种或多种。

15、一种正极极片，其中，包括：权利要求 1~11 中任一项所述的正极活性材料，或采用权利要求 12~14 中任一项所述的方法制得的正极活性材料。

30 16、一种电池，其中，包括：权利要求 15 所述的正极极片，或采用权利要求 12~14 中任一项所述的方法制得的正极活性材料，或权利要求 1~11 中任一项所述的正极活性材料。

17、一种用电装置，其中，包括：权利要求 16 所述的电池。

1

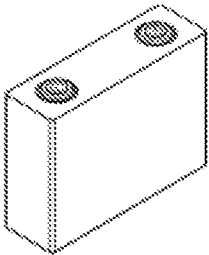


图 1

5

2

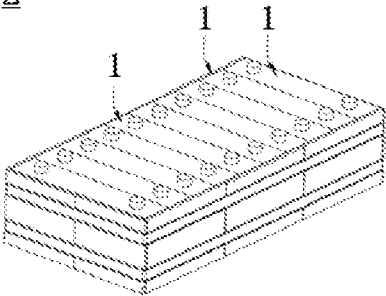


图 2

3

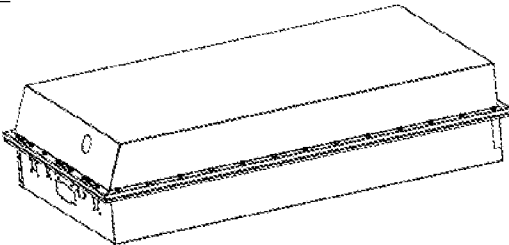


图 3

10

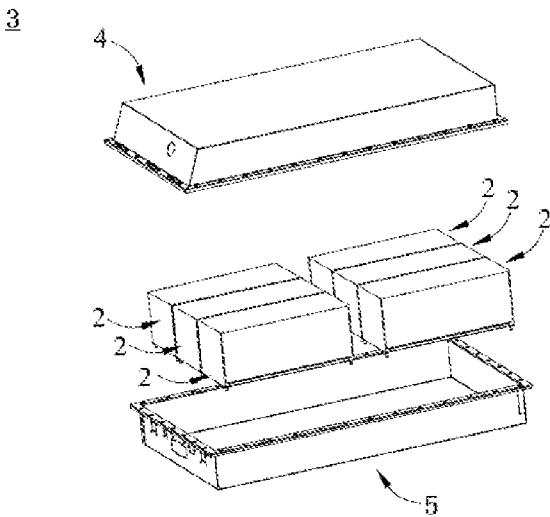


图 4

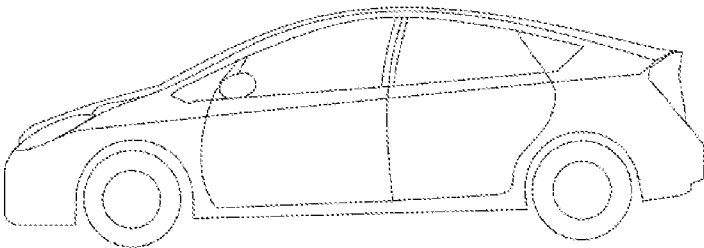


图 5

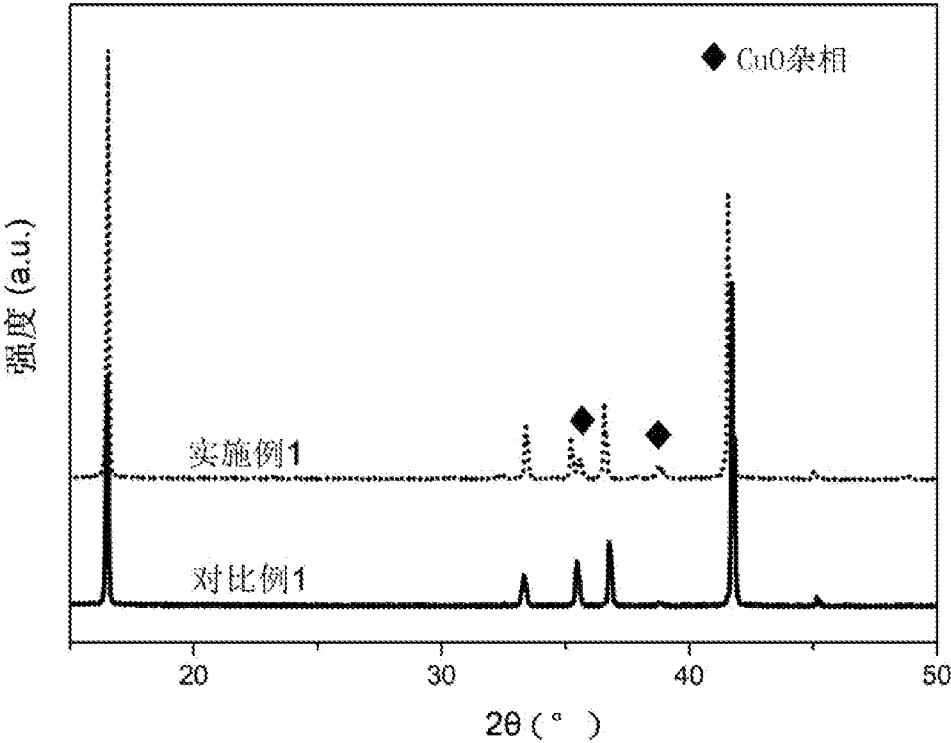


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/074905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/505(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) 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) CNTXT, ENTXTC, DWPI: 正极, 钠, 铜, 晶格, 循环, 杂项, 杂质相, 比容量, O3, P2, ositive electrode, sodium, copper, lattice, impurity phase, capacity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 116190633 A (HINA BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 May 2023 (2023-05-30) paragraphs [0022]-[0099]	1-9 and 11-17
Y	CN 116190633 A (HINA BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 May 2023 (2023-05-30) paragraphs [0022]-[0099]	10
Y	CN 116207359 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) 02 June 2023 (2023-06-02) claim 1	10
A	CN 111435742 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 July 2020 (2020-07-21) entire document	1-17
A	CN 115911332 A (SHANGHAI XUANYI NEW ENERGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) entire document	1-17
☒ 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 01 April 2024		Date of mailing of the international search report 09 April 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/CN2024/074905

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2021167375 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) abstract	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/074905

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116190633	A	30 May 2023	None			
CN	116207359	A	02 June 2023	None			
CN	111435742	A	21 July 2020	WO	2020143531	A1	16 July 2020
				US	2021336258	A1	28 October 2021
				EP	3907794	A1	10 November 2021
				EP	3907794	A4	16 March 2022
				EP	3907794	B1	15 November 2023
CN	115911332	A	04 April 2023	None			
US	2021167375	A1	03 June 2021	JP	2022513834	A	09 February 2022
				JP	7082716	B2	08 June 2022
				KR	20210092775	A	26 July 2021
				KR	102457600	B1	20 October 2022
				WO	2020143532	A1	16 July 2020
				PT	3800712	T	07 December 2022
				US	11196046	B2	07 December 2021
				ES	2932158	T3	13 January 2023
				EP	3800712	A1	07 April 2021
				EP	3800712	A4	17 November 2021
				EP	3800712	B1	09 November 2022

A. 主题的分类

H01M4/505(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)

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))

CNTEXT、ENTXTC、DWPI:正极,钠,铜,晶格,循环,杂项,杂质相,比容量,O3,P2,ositiveelectrode,sodium,copper,lattice,impurity phase,capacity

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
X	CN 116190633 A (北京中科海钠科技有限责任公司) 2023年5月30日 (2023 - 05 - 30) 第[0022]-[0099]段	1-9和11-17
Y	CN 116190633 A (北京中科海钠科技有限责任公司) 2023年5月30日 (2023 - 05 - 30) 第[0022]-[0099]段	10
Y	CN 116207359 A (中国矿业大学) 2023年6月2日 (2023 - 06 - 02) 权利要求1	10
A	CN 111435742 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年7月21日 (2020 - 07 - 21) 全文	1-17
A	CN 115911332 A (上海轩邑新能源发展有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 全文	1-17
A	US 2021167375 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO. LTD.) 2021年6月3日 (2021 - 06 - 03) 摘要	1-17

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年4月1日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月9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

李涛

电话号码 (+86) 010-53962249

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/074905

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	116190633	A	2023年5月30日	无			
CN	116207359	A	2023年6月2日	无			
CN	111435742	A	2020年7月21日	WO	2020143531	A1	2020年7月16日
				US	2021336258	A1	2021年10月28日
				EP	3907794	A1	2021年11月10日
				EP	3907794	A4	2022年3月16日
				EP	3907794	B1	2023年11月15日
CN	115911332	A	2023年4月4日	无			
US	2021167375	A1	2021年6月3日	JP	2022513834	A	2022年2月9日
				JP	7082716	B2	2022年6月8日
				KR	20210092775	A	2021年7月26日
				KR	102457600	B1	2022年10月20日
				WO	2020143532	A1	2020年7月16日
				PT	3800712	T	2022年12月7日
				US	11196046	B2	2021年12月7日
				ES	2932158	T3	2023年1月13日
				EP	3800712	A1	2021年4月7日
				EP	3800712	A4	2021年11月17日
				EP	3800712	B1	2022年11月9日