(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 2 月 20 日 (20.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/035609 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/128568

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 31 日 (31.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311038039.8 2023年8月17日 (17.08.2023) 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: 许跃 (**XU, Yue**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 杨惠玲 (**YANG, Huiling**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 秦猛 (**QIN, Meng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 官英杰 (**GUAN, Yingjie**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 温严 (**WEN, Yan**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 黄起森 (**HUANG, Qisen**); 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.**); 中国北京市海淀区阜成路73号裕惠大厦B座807, Beijing 100142 (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,

(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

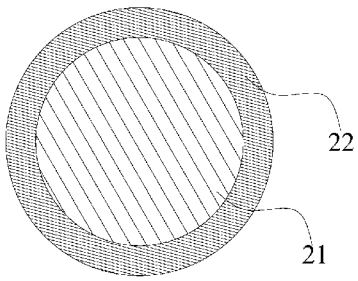


图 1

(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 an inner core and a first coating layer; the inner core comprises $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$, wherein $1\leq x\leq 7$, $1\leq y\leq 4$, $1\leq z\leq 4$, $1\leq k\leq 4$, and R comprises at least one of Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W or Pb; the first coating layer is formed on at least part of the inner core, and the first coating layer comprises MaOb, wherein M comprises at least one of Ca, Bi, Ba, Ti, Al, Nb, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Ni or Co, $1\leq a\leq 7$, and $1\leq b\leq 12$.

(57) 摘要: 一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置，所述正极活性材料包括内核和第一包覆层，所述内核包括$Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，$1\leq x\leq 7$，$1\leq y\leq 4$，$1\leq z\leq 4$，$1\leq k\leq 4$，R包括Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W或Pb中的至少一种；所述第一包覆层形成在所述内核的至少部分上，所述第一包覆层包括MaOb，M包括Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni或Co中的至少之一，$1\leq a\leq 7$，$1\leq b\leq 12$。

WO 2025/035609 A1

[见续页]

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))。

正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置

技术领域

本申请属于电池领域，具体涉及一种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

锂资源的日益紧缺、上游材料价格不断攀升、循环回收技术开发滞后、老旧电池循环回收利用率低下等问题使得锂离子电池面临着极大的挑战。钠离子电池能够利用钠离子在正负极之间的脱嵌过程实现充放电，而且钠资源的储量远比锂丰富、分布更为广泛、成本远比锂低，因此钠离子电池成为很有潜能替代锂二次电池的新一代电化学体系。然而，由于现有正极活性材料稳定性较差，导致钠离子电池存在循环性能低的问题。

发明内容

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，旨在提高含有其的电池的循环性能。

为了实现上述目的，本申请一个方面提出了一种正极活性材料，所述正极活性材料包括：

内核，所述内核包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，$1\leqslant x\leqslant 7$，$1\leqslant y\leqslant 4$，$1\leqslant z\leqslant 4$，$1\leqslant k\leqslant 4$，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种；

第一包覆层，所述第一包覆层形成在所述内核的至少部分上，所述第一包覆层包括 M_aO_b，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，$1\leqslant a\leqslant 7$，$1\leqslant b\leqslant 12$。

本申请至少包括如下所述的有益效果：本申请通过在包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 的内核的至少部分上形成包括 M_aO_b 的第一包覆层，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，该组成的第一包覆层可以降低内核与空气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。同时该第一包覆层可以减少内核表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该组成的第一包覆层不会降低

正极活性材料的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，所述内核包括 $Na_4R_3(PO_4)_2P_2O_7$ 或 $Na_7V_4(PO_4)_4P_2O_7$ 中的至少之一，其中 R 包括 Fe、Ni、Co 或 Mn 中的至少之一。

在本申请一些实施方式中，M_aO_b 包括 TiO_2、Al_2O_3、Nb_2O_5、MgO、Co_3O_4、$CaTiO_3$、$Bi_4Ti_3O_{12}$ 或 $BaTiO_3$ 中的至少之一。由此，可以提高含有其电池的循环性能且使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料的总质量，所述第一包覆层的含量为 w%，

基于所述内核的总质量，所述内核的残碱量为 z%，$0.06 \leq z/w \leq 3$，可选为 $0.06 \leq z/w \leq 1$。由此，可以提高含有其电池的循环性能且使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，$1\% \leq w\% \leq 3\%$，可选为 $1.5\% \leq w\% \leq 2.5\%$。由此，可以提高含有其电池的循环性能且使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，$0.2\% \leq z\% \leq 3\%$，可选为 $0.2\% \leq z\% \leq 0.6\%$。

在本申请一些实施方式中，所述第一包覆层的厚度为 1nm-10nm，可选为 2nm-8nm。由此，可以提高含有其电池的循环性能且使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料还包括第二包覆层，所述第二包覆层形成在所述内核的至少部分上，所述第一包覆层形成在所述第二包覆层的至少部分上，所述第二包覆层包括碳。由此，可以提高正极活性材料的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料的总质量，所述第二包覆层中碳的含量为 n%，$0.16 \leq n/w \leq 1.5$，可选地 $0.32 \leq n/w \leq 0.8$。由此，可以提高正极活性材料的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。

在本申请一些实施方式中，$0.5\% \leq n\% \leq 1.5\%$，可选地 $0.8\% \leq n\% \leq 1.2\%$。由此，可以提高正极活性材料的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料满足下述条件中的至少之一：

所述正极活性材料的体积平均粒径 Dv50 为 2μm-8μm，可选为 2μm-5μm；

所述正极活性材料的 Dv99 为 10μm-40μm，可选为 15μm-30μm；

所述正极活性材料的 BET 比表面积为 $3m^2/g$-$11m^2/g$，可选为 $7m^2/g$-$10m^2/g$；

所述正极活性材料在 100MPa 压力下的压实密度为 $1.3g/cm^3$-$2.1g/cm^3$，可选为 $1.7g/cm^3$-$1.9g/cm^3$。

本申请第二方面提出了一种制备正极活性材料的方法，包括：

提供内核材料，所述内核材料包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，1≤x≤7，1≤y≤4，1≤z≤2，1≤k≤4，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种；

将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结，M 包括 Ti、Al、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，1≤a≤7，1≤b≤12，得到正极活性材料。

由此，采用本申请的方法可以在包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 的内核上形成包括 M_aO_b 的第一包覆层（M 包括 Ti、Al、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，1≤a≤7，1≤b≤12），该组成的第一包覆层可以降低内核与空气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高含有其电池的循环性能，并且该组成的第一包覆层不会恶化正极活性材料的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，所述烧结的温度为 250℃-550℃，保温时间为 2h-8h。

在本申请一些实施方式中，在将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结前，预先将所述内核材料与碳源混合烧结。由此，可以在内核材料表面形成含碳的第二包覆层，提高正极活性材料的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的循环性能和动力学性能。

本申请第三方面提出了一种正极极片，所述正极极片包括本申请第一方面所述的正极活性材料或采用本申请第二方面所述的方法得到的正极活性材料。

本申请第四方面提出了一种电池，所述电池包括本申请第三方面所述的正极极片。

在本申请一些实施方式中，所述电池包括钠离子电池。

本申请第五方面提出了一种用电装置，所述用电装置包括本申请第四方面所述的电池。

本申请的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本申请的实践了解到。

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 是本申请一实施方式的正极活性材料的示意图。

图 2 是本申请另一实施方式的正极活性材料的示意图。

图 3 是本申请一实施方式的电池的示意图。

图 4 是图 3 所示的本申请一实施方式的电池的分解图。

图 5 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 6 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 7 是图 6 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 8 是本申请一实施方式的电池用作电源的用电装置的示意图。

图 9 是本申请实施例 1 和对比例 1 的正极活性材料的 XRD 对比图。

图 10 是本申请实施例 1 的正极活性材料的 EDS 能谱中 Ti 元素的分布图。

附图标记说明：

1 电池；11 壳体；12 电极组件；13 盖板；2 电池模块；3 电池包；31 上箱体；32 下箱体；20 正极活性材料；21 内核；22 第一包覆层；23 第二包覆层。

具体实施方式

下面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。

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。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和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，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为≥2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

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。

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。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤

(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

随着电动汽车与可充电移动设备的技术发展和需求提升，二次电池作为新能源领域的代表，与其相关的研究工作也迅猛发展。钠离子电池相比于传统的锂离子电池具有强劲的价格优势，在大规模储电系统中具有广泛的应用前景。

聚阴离子磷酸盐正极材料由于资源充足，环境友好，易于规模化生产且具有开放的钠离子扩散通道，热稳定性较好，所以成为热门的钠离子电池正极活性材料之一。然而由于工艺、配方等原因，导致聚阴离子磷酸盐正极材料表面残碱（残碱包括碳酸氢钠和碳酸钠等），表面残碱易与空气中的 H_2O、CO_2 等反应而导致材料环境稳定性和抗湿能力较差，进而降低电池循环性能。

本申请通过在包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 的内核的至少部分上形成包括 M_aO_b 的第一包覆层，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，该组成的第一包覆层可以降低内核与空气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。同时该第一包覆层可以减少内核表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该组成的第一包覆层不会降低正极活性材料的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

本申请实施例公开的正极活性材料适用于钠离子电池，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。

本申请第一方面提出了一种正极活性材料，参考图 1，所述正极活性材料 20 包括内核 21 和第一包覆层 22，其中，所述内核包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，$1\leqslant x\leqslant 7$，$1\leqslant y\leqslant 4$，$1\leqslant z\leqslant 4$，$1\leqslant k\leqslant 4$，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种，所述第一包覆层 22 形成在所述内核 21 的至少部分上，所述第一包覆层 22 包括 M_aO_b，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，$1\leqslant a\leqslant 7$，$1\leqslant b\leqslant 12$。

本申请至少包括如下所述的有益效果：本申请通过在包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 的内核 21 的至少部分上形成包括 M_aO_b 的第一包覆层 22，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，该组成的第一包覆层 22 可以降低内核 21 与空

气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。同时该第一包覆层 22 可以减少内核 21 表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料 20 与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该组成的第一包覆层 22 不会降低正极活性材料 20 的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，所述 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 中，$1\leqslant x\leqslant 7$，例如 x 取值为 $2\leqslant x\leqslant 6$，$3\leqslant x\leqslant 5$，$3\leqslant x\leqslant 4$ 等。由此，该内核 21 中包括该含量的钠离子，可以提高电池的克容量，从而使得电池具有较高的容量。

在本申请一些实施方式中，所述 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 中 R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种，并且 $1\leqslant y\leqslant 4$，例如 $2\leqslant x\leqslant 4$，$3\leqslant x\leqslant 4$ 等。由此，本申请组成的正极活性材料具有化学稳定性、热稳定性、电化学稳定性和比容量高的优势。

在本申请一些实施方式中，所述 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 中，$1\leqslant z\leqslant 4$，$1\leqslant k\leqslant 4$，例如 $2\leqslant z\leqslant 4$，$3\leqslant z\leqslant 4$ 等，$2\leqslant k\leqslant 4$，$3\leqslant k\leqslant 4$ 等。

作为示例，所述 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 可以包括 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Mn_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_7V_4(PO_4)_4P_2O_7$、$Na_{4.02}Fe_{2.85}(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Fe_{2.9}Mg_{0.1}(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Fe_{2.95}Al_{0.05}(PO_4)_2P_2O_7$ 或 $Na_4Fe_{2.99}Cu_{0.01}(PO_4)_2P_2O_7$ 中的至少之一。

在本申请另一些实施方式中，所述内核 21 包括 $Na_4R_3(PO_4)_2P_2O_7$ 或 $Na_7V_4(PO_4)_4P_2O_7$ 中的至少之一，其中 R 包括 Fe、Ni、Co 或 Mn 中的至少之一，例如 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$、$Na_4Mn_3(PO_4)_2P_2O_7$。由此，采用该组成的内核 21，可以提高正极活性材料 20 的克容量，从而提高含有电池的容量。

需要说明的是，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。本申请中关于内核 21 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。

本申请中关于内核 21 的列举中，O 的摩尔含量仅为理论状态值，晶格释氧会导致氧的摩尔含量发生变化，实际 O 的摩尔含量会出现浮动。

在本申请一些实施方式中，所述第一包覆层 22 形成在所述内核 21 的至少部分上，所述第一包覆层 22 包括 M_aO_b，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，$1\leqslant a\leqslant 7$，$1\leqslant b\leqslant 12$，例如 a 取值为 $2\leqslant a\leqslant 6$，$3\leqslant a\leqslant 5$，$3\leqslant a\leqslant 4$ 等。由此，本申请通过在包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$ 的内核 21 的至少部分上形成包括上述组

成的 M_aO_b 的第一包覆层 22，该组成的第一包覆层 22 可以降低内核 21 与空气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。同时该第一包覆层 22 可以减少内核 21 表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料 20 与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该组成的第一包覆层 22 不会降低正极活性材料 20 的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

作为示例，M_aO_b 可以包括 CaO、Bi_2O_3、BaO、TiO_2、Al_2O_3、Nb_2O_5、MgO、FeO、CuO、ZnO、MnO_2、NiO 或 Co_3O_4 中的至少之一。

在本申请一些实施方式中，所述 M_aO_b 可以包括 TiO_2、Al_2O_3、Nb_2O_5、MgO、Co_3O_4、$CaTiO_3$、$Bi_4Ti_3O_{12}$ 或 $BaTiO_3$ 中的至少之一。由此，本申请通过在内核 21 上形成上述组成的第一包覆层 22，该组成的第一包覆层 22 可以降低内核 21 与空气中的 H_2O、CO_2 等接触，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。同时该第一包覆层 22 可以减少内核 21 表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料 20 与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而进一步提高含有其电池的循环性能。另外该组成的第一包覆层 22 不会降低正极活性材料 20 的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第一包覆层 22 的含量为 w%；基于所述内核 21 的总质量，所述内核 21 的残碱量为 z%，$0.06\leq z/w\leqslant 3$，例如 $0.08\leq z/w\leqslant 3$，$0.1\leq z/w\leqslant 3$，$0.2\leq z/w\leqslant 2.8$，$0.5\leq z/w\leqslant 2.5$，$0.7\leq z/w\leqslant 2.2$，$1\leq z/w\leqslant 2$，$1.2\leq z/w\leqslant 1.8$，$1.5\leq z/w\leqslant 1.7$ 等。具体的，由于工艺、配方等原因，导致内核 21 表面残碱（残碱包括碳酸氢钠和碳酸钠等），表面残碱易与空气中的 H_2O、CO_2 等反应而导致材料环境稳定性和抗湿能力较差，而本申请控制所述第一包覆层 22 的含量 w%与所述内核 21 的残碱量 z%满足上述比例，可以显著提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能。在本申请另一些实施方式中，所述第一包覆层 22 的含量 w%与所述内核 21 的残碱量 z%满足 $0.06\leq z/w\leqslant 1$。

本申请中，所述内核 21 的残碱量 z%的测试可以采用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以参照 GB/T9725-2007《化学试剂电位滴定法通则》对于游离锂的测试，对钠离子电池正极活性材料中内核的游离钠进行测试，所得测试结果根据残余钠和残余锂的分子量的比例换算而得。例如，$NaHCO_3$ 分子量为 84，$LiHCO_3$ 分子量为 68，测试结果得到的游离锂的含量为 0.1%，按照 $NaHCO_3$ 与 $LiHCO_3$ 的分子量的比例，换算得到正极材料的游离钠的含量为 0.124%。GB/T9725-2007《化学试剂电位滴定法通则》测试正极材料的游离锂的含量的方法为：按产品标准的规定取样并制备试液。插入规定的电极，开动电磁搅拌器，用规定的标准滴定溶液进行滴定。从滴定管中滴入约为所需滴定体积的百分之九十

的标准滴定溶液，测量溶液的电位或 pH 值。以后每滴加 1mL 或适量标准滴定溶液测量一次电位或 pH 值，化学计量点前后，每滴加 0.1mL 标准滴定溶液，测量一次。继续滴定至电位或 pH 值变化不大为止。记录每次滴加标准滴定溶液后滴定管的读数以及测得的电位或 pH 值，用作图法或二级微商法确定滴定终点。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第一包覆层 22 的含量 w%满足 1%≤w%≤3%，例如 1.2%≤w%≤2.8%，1.5%≤w%≤2.5%，1.7%≤w%≤2.2%，1.8%≤w%≤2%等。由此，本申请的第一包覆层 22 的含量 w%满足上述条件，可以提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能，同时该含量的第一包覆层 22 可以减少内核 21 表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料 20 与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该含量的第一包覆层 22 不会降低正极活性材料 20 的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。在本申请另一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第一包覆层 22 的含量 w%满足 1.5%≤w%≤2.5%。

在本申请一些实施方式中，基于所述内核 21 的总质量，所述内核 21 的残碱量 z%满足 0.2%≤z%≤3%，例如 0.5%≤z%≤2.8%，0.8%≤z%≤2.5%，1%≤z%≤2.2%，1.2%≤z%≤2%，1.5%≤z%≤1.8%等。由此，本申请的所述内核 21 的残碱的含量 z%满足上述条件，可以降低电池循环过程中残碱的分解产气，降低电池胀气，从而提高电池的循环性能。在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述内核 21 的残碱量 z%满足 0.2%≤z%≤0.6%。

在本申请一些实施方式中，所述第一包覆层 22 的厚度可以为 1nm-10nm，例如 2nm-9nm，3nm-8nm，4nm-7nm，5nm-6nm 等。由此，本申请的第一包覆层 22 的厚度满足上述条件，可以提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高电池的循环性能，同时该厚度的第一包覆层 22 可以减少内核 21 表面与电解液之间的副反应，稳定正极活性材料 20 与电解液之间的界面，提高材料的稳定性，进而提高含有其电池的循环性能。另外该厚度的第一包覆层 22 不会降低正极活性材料的首圈库伦效率，从而使得电池保持较高的首圈库伦效率。在本申请另一些实施方式中，所述第一包覆层 22 的厚度为 2nm-8nm。

在本申请一些实施方式中，参考图 2，所述正极活性材料 20 还包括第二包覆层 23，所述第二包覆层 23 形成在所述内核 21 的至少部分上，所述第一包覆层 22 形成在所述第二包覆层 23 的至少部分上，所述第二包覆层 23 包括碳。由此，通过在内核 21 的外表面包覆包括碳的第二包覆层 23，该第二包覆层 23 不仅可以提高内核 21 的环境稳定性和抗湿能力，而且可以提高内核 21 的导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第二包覆层 23

中碳的含量为 n%，0.16≤n/w≤1.5，例如 0.18≤n/w≤1.5，0.2≤n/w≤1.5，0.25≤n/w≤1.5，0.3≤n/w≤1.5，0.35≤n/w≤1.45，0.4≤n/w≤1.4，0.45≤n/w≤1.35，0.5≤n/w≤1.3，0.55≤n/w≤1.25，0.6≤n/w≤1.2，0.65≤n/w≤1.1，0.7≤n/w≤1，0.8≤n/w≤0.9，0.85≤n/w≤0.9 等。由此，本申请的第二包覆层 23 中碳含量 n%和所述第一包覆层 22 的含量 w%控制在上述范围内，可以显著提高正极活性材料 20 的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。在本申请另一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第二包覆层 23 中碳的含量 n%满足 0.32≤n/w≤0.8。

在本申请一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第二包覆层 23 中碳的含量为 n%，0.5%≤n%≤1.5%，例如 0.6%≤n%≤1.4%，0.7%≤n%≤1.3%，0.8%≤n%≤1.3%，0.9%≤n%≤1.2%，1%≤n%≤1.1%等。由此，本申请的第二包覆层 23 中碳含量 n%控制在上述范围内，可以显著提高正极活性材料 20 的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的动力学性能和循环性能。在本申请另一些实施方式中，基于所述正极活性材料 20 的总质量，所述第二包覆层 23 中碳的含量 n%满足 0.8%≤n%≤1.2%。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的体积平均粒径 Dv50 为 2μm-8μm，例如，正极活性材料的 Dv50 可以为 2.5μm-7.5μm，3μm-7μm，3.5μm-6.5μm，4μm-6μm，4.5μm-5.5μm，4.8μm-5μm 等。在本申请另一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的体积平均粒径 Dv50 为 2μm-5μm。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的 Dv99 为 10μm-40μm，例如，正极活性材料的 Dv99 可以为 12μm-37μm，15μm-35μm，18μm-32μm，20μm-30μm，22μm-28μm，23μm-25μm 等。在本申请另一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的 Dv99 为 15μm-30μm。

本申请中，体积平均粒径 Dv50 是指累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径，Dv99 是指累计体积分布百分数达到 99%时所对应的粒径，例如体积平均粒径 Dv50 和 Dv99 的测试方法可以参照标准 GB/T 19077-2016，使用激光粒度分析仪（例如 Malvern Master Size 3000）进行测定。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的 BET 比表面积为 $3m^2/g$-$11m^2/g$，例如正极活性材料 20 的 BET 比表面积可以是 $4m^2/g$-$10m^2/g$，$5m^2/g$-$9m^2/g$，$6m^2/g$-$8m^2/g$，$7m^2/g$-$7.5m^2/g$ 等。在本申请另一些实施方式中，所述正极活性材料 20 的 BET 比表面积为 $7m^2/g$-$10m^2/g$。

本申请中，正极活性材料 20 的 BET 比表面积为本领域公知的含义，可以采用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以参照如下方法测试得到：使用美国麦克多站式全自动比表面积与孔隙分析仪 GeminiVII2390，取约 7g 左右的样品放入 9cc 带球泡的长管中，200℃脱气 2h，随后放入主机测试得到正极活性材料 20 的 BET 比表面积数据。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料 20 在 100MPa 压力下的压实密度为 1.3g/cm^3-2.1g/cm^3，例如正极活性材料 20 在 100MPa 压力下的压实密度可以是 1.4g/cm^3-2g/cm^3，1.5g/cm^3-1.9g/cm^3，1.6g/cm^3-1.8g/cm^3，1.7g/cm^3-1.8g/cm^3 等。在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料 20 在 100MPa 压力下的压实密度为 1.7g/cm^3-1.9g/cm^3。

本申请中，“压实密度”为本领域公知的含义，可以采用本领域公知的仪器和方法测定，例如可以采用下列测试方法：定量 m 的粉末放于压实专用模具中，将模具放在压实密度仪器上，设置 100MPa 压力，在设备上测出 300MPa 压力下粉末的厚度体积 v，通过密度=质量 m/体积 v，计算出压实密度；（具体参考 GB/T24533-2009）。

具体的，当本申请的正极活性材料 20 的体积平均粒径 Dv50、体积平均粒径 Dv99、比表面积和 100MPa 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 20 内的传导距离小、表面副反应少，促进了正极活性材料 20 发挥其克容量，提升了含有其的电池的容量保持率。

本申请第二方面提供了一种制备第一方面所述的正极活性材料的方法，包括：

S100：提供内核材料

在本申请一些实施方式中，所述内核材料包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，$1\leqslant x\leqslant 7$，$1\leqslant y\leqslant 4$，$1\leqslant z\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 4$，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种。

S200：将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结

在本申请一些实施方式中，将步骤 S100 的所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结，在所述内核材料表面包覆包括 M_aO_b 的第一包覆层，M 包括 Ti、Al、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，$1\leqslant a\leqslant 7$，$1\leqslant b\leqslant 12$，得到正极活性材料。具体的，烧结过程中，内核材料表面游离的钠离子（残碱），会进入内核材料的晶体结构中，从而增加内核材料中钠离子，因此烧结过程形成的包括 M_aO_b 的第一包覆层不会恶化正极活性材料的首圈库伦效率。

作为示例，将内核材料与溶剂例如无水乙醇均匀混合，然后加入 M_aO_b 混合均匀后，采用旋转蒸发仪真空蒸发（70℃-100℃，例如 70℃、80℃、90℃或 100℃）出溶剂，随后采用抽滤装置将滤饼洗涤几遍，将滤饼在真空烘箱中烘干，随后将粉体材料在氮气氛围下 250℃-550℃下焙烧 2h-8h，在内核材料表面形成包括 M_aO_b 的第一包覆层。例如，烧结温度可以为 300℃-500℃，350℃-450℃，350℃-400℃等。焙烧时间可以为 3h-7h，4h-6h，5h-6h 等。该烧结温度下可以在内核表面形成致密的第一包覆层，从而提高材料的环境稳定性和抗湿能力，进而提高含有其电池的循环性能。

在本申请一些实施方式中，在将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结前，预先将所述内核材料与碳源混合烧结，从而可以在内核材料表面形成含碳的第二包覆层，提高正极活性材料

的环境稳定性、抗湿能力和导电性，从而提高含有其电池的循环性能和动力学性能。

在本申请一些实施方式中，所述内核材料与碳源混合烧结，在氮气作保护气体，升温至 500℃-600℃，例如 520℃-580℃，540℃-560℃，保温 6h-14h，例如 7h-13h，8h-12h，9h-11h，10h-11h 进行烧结，随着碳源中非碳元素的脱出，在内核材料表面形成含碳的第二包覆层。

作为示例，碳源可以包括蔗糖、单宁酸、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、葡萄糖、抗坏血酸或柠檬酸中的至少一种。

本申请第三方面提出了一种正极极片，所述正极极片包括本申请第一方面所述的正极活性材料或采用本申请第二方面所述的方法得到的正极活性材料。

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括上述的正极活性材料或采用所述的方法得到的正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在本申请一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合负极集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合负极集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合负极集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(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)等的基材)上而形成。

在本申请一些实施方式中，正极活性材料层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物或含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在本申请一些实施方式中，正极活性材料层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯或碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

本申请第四方面提供了一种电池，所述电池包括本申请第三方面所述的正极极片。

在本申请一些实施方式中，所述电池包括钠离子电池。

通常情况下，电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。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。电解质在正极极片和负极极片之间

起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极活性物质层，所述负极活性物质层包括本申请第一方面所述的聚合物。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极活性物质层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在本申请一些实施方式中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(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)等的基材)上而形成。

在本申请一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种:人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可包括单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物或硅合金中的至少一种。所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化合物或锡合金中的至少一种。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在本申请一些实施方式中，负极活性物质层还可选地包括导电剂。导电剂可包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯或碳纳米纤维中的至少一种。

在本申请一些实施方式中，负极活性物质层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂(如梭甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

在本申请一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂和粘接剂分散于溶剂(例如去离子水)中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在本申请一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

在本申请一些实施方式中，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、三氟甲基磺酸钠或双(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的至少之一。

在本申请一些实施方式中，溶剂可包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸

二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、乙二醇二甲醚、甲乙砜或二乙砜中的至少一种。

在本申请一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯或聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请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。例如，图 3 是作为一个示例的方形结构的电池单体 1。

在一些实施方式中，参照图 4，外包装可包括壳体 11 和盖板 13。其中，壳体 11 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 11 具有与容纳腔连通的开口，盖板 13 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 12。电极组件 12 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 12 中。电池单体 1 所含电极组件 12 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，电池可以组装成电池模块，电池模块所含电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 5 是作为一个示例的电池模块 2。参照图 5，在电池模块 2 中，多个电池单体 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单体 1 进行固定。

可选地，电池模块 2 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 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为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 3。参照图 6 和图 7，在电池包 1 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 31 和下箱体 32，上箱体 31 能够盖设于下箱体 32，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。

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、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、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 8 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，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

1、正极极片的制备

（1）正极活性材料的制备

将 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 材料放在无水乙醇溶剂均匀混合，加入二氧化钛溶胶，其中，$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 材料与溶剂的质量比为 80：200，采用旋转蒸发仪真空蒸发（80℃）出溶剂，随后采用抽滤装置对材料进行洗涤，将滤饼在真空烘箱中烘干，随后将粉体材料在氮气氛围下 300℃下焙烧 6h，自然降温后在 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 的材料表面形成包括二氧化钛的第一包覆层，即正极活性材料。

（2）正极极片的制备

将聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于 N□甲基吡咯烷酮中，加入炭黑导电剂与正极活性材料制成分散均匀的浆料，其中聚偏氟乙烯粘结剂与炭黑导电剂和正极活性材料的质量比为10：20:70，将浆料均匀涂敷在铝箔两侧表面，然后转移到真空干燥箱中完全干燥，将得到的极片进行辊压，然后进行冲切，得到正极极片。

2、负极极片的制备

将负极活性材料硬碳、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按质量比 96：1.5：1.5：1 在适量的溶剂去离子水中混合均匀，得到负极浆料，将负极浆料涂布于负极集流体铜箔双侧表面上，通过烘干、冷压，在负极集流体双侧表面上形成负极活性材料层，最后经分条、裁切工序，得到负极极片。

3、电解液的制备

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1ppm，O_2<0.1ppm），将充分干燥的电解质盐 $NaPF_6$ 溶解于乙二醇二甲醚中，混合均匀后获得浓度为 0.5mol/L 的电解液。

4、隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

5、二次电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的钠离子电池中，经过真空封装、静置、化成、整形工序，获得钠离子电池。

实施例 2-35 以及对比例 1 的钠离子电池的制备方法同于实施例 1，区别在于制备正极活性材料的组成不同，具体如表 1 所示。

实施例 36

负极极片的制备

将导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）按质量比 1.5：1.5 在适量的溶剂去离子水中混合均匀，得到负极浆料，将负极浆料涂布于负极集流体铜箔双侧表面上，通过烘干、冷压，在负极集流体双侧表面上形成负极活性材料层，最后经分条、裁切工序，得到负极极片，其余步骤如正极极片、电解液、隔离膜和钠离子电池的制备同于实施例 1。

实施例 1 和对比例 1 的正极活性材料的 XRD 对比图如图 9 所示，由图 9 可知，实施例 1 和对比例 1 的正极活性材料的 XRD 图与对比例 1 的正极活性材料的 XRD 图的出峰位置相同，表明实施例 1 的在内核外表面包覆第一包覆层不会破坏内核材料的晶格结构，并且因第一包覆量较少，XRD 衍射峰中并未出现包覆层物质的特征峰。

实施例 1 的正极活性材料的 EDS 能谱中 Ti 元素的分布图（参考 GB/T 17359-2012 测试

方法）如图 10 所示，显示正极活性材料表面第一包覆层中 Ti 元素分布均匀。

表 1

	正极活性材料					
	内核		第一包覆层			z/w
	组成	残碱量 z%	组成	含量 w%	厚度/nm	
实施例 1	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
实施例 2	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	Al_2O_3	2	5	0.25
实施例 3	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	Nb_2O_5	2	5	0.25
实施例 4	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	MgO	2	5	0.25
实施例 5	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	Co_3O_4	2	5	0.25
实施例 6	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	$CaTiO_3$	2	5	0.25
实施例 7	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	$Bi_4Ti_3O_{12}$	2	5	0.25
实施例 8	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	$BaTiO_3$	2	5	0.25
实施例 9	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	MnO_2	2	5	0.25
实施例 10	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	ZnO	2	5	0.25
实施例 11	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	ZrO_2	2	5	0.25
实施例 12	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	WO_3	2	5	0.25
实施例 13	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.2	TiO_2	2	5	0.1
实施例 14	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.4	TiO_2	2	5	0.2
实施例 15	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.6	TiO_2	2	5	0.3
实施例 16	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	1	TiO_2	2	5	0.5
实施例 17	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	1.2	TiO_2	2	5	0.6
实施例 18	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	2	TiO_2	2	5	1
实施例 19	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	2.5	TiO_2	2	5	1.25
实施例 20	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	3	TiO_2	2	5	1.5
实施例 21	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	1	5	0.5

实施例 22	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	1.5	5	0.33
实施例 23	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2.5	5	0.20
实施例 24	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	3	5	0.17
实施例 25	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.18	TiO_2	3	5	0.06
实施例 26	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	1	TiO_2	1.2	5	0.83
实施例 27	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	3	TiO_2	1	5	3.00
实施例 28	$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
实施例 29	$Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
实施例 30	$Na_4Mn_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
实施例 31	$Na_7V_4(PO_4)_4P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
实施例 32	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	1	0.25
实施例 33	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	2	0.25
实施例 34	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	8	0.25
实施例 35	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	10	0.25
实施例 36	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	TiO_2	2	5	0.25
对比例 1	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	/	/	/	/

实施例 37

正极活性材料的制备

将 $Na_4R_3(PO_4)_2P_2O_7$ 材料与葡萄糖混合烧结，在氮气作保护气体，升温至 550℃，保温 4h，随着葡萄糖中非碳元素的脱出，在内核材料表面形成含碳的第二包覆层，将形成第二包覆层的内核放在无水乙醇溶剂均匀混合，加入二氧化钛溶胶，其中，$Na_4R_3(PO_4)_2P_2O_7$ 材料与溶剂的质量比为 80：200，采用旋转蒸发仪真空蒸发（80℃）出溶剂，随后采用抽滤装置对材料进行洗涤，将滤饼在真空烘箱中烘干，随后将粉体材料在氮气氛围下 300℃下焙烧 6h，自然降温后在第二包覆层表面形成包括二氧化钛的第一包覆层，即正极活性材料。

其余步骤如正极极片、负极极片、电解液、隔离膜和钠离子电池的制备同于实施例 1。

实施例 38-44 以及对比例 2 的钠离子电池的制备方法同于实施例 37，区别在于制备正极活性材料的组成不同，具体如表 2 所示。

实施例 45

负极极片的制备

将导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）按质量比 1.5：1.5 在适量的溶剂去离子水中混合均匀，得到负极浆料，将负极浆料涂布于负极集流体铜箔双侧表面上，通过烘干、冷压，在负极集流体双侧表面上形成负极活性材料层，最后经分条、裁切工序，得到负极极片，其余步骤如正极极片、电解液、隔离膜和钠离子电池的制备同于实施例 37。

表 2

	正极活性材料							
	内核			第一包覆层			z/w	n/w
	组成	残碱量 z%	第二包覆层中碳的含量 n%	组成	含量 w%	厚度/nm		
实施例 37	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	0.5	TiO_2	2	5	0.25	0.25
实施例 38	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	0.8	TiO_2	2	5	0.25	0.40
实施例 39	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1	TiO_2	2	5	0.25	0.50
实施例 40	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1.2	TiO_2	2	5	0.25	0.60
实施例 41	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1.5	TiO_2	2	5	0.25	0.75
实施例 42	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	0.5	TiO_2	1	5	0.50	0.50
实施例 43	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1	TiO_2	2.97	5	0.17	0.34
实施例 44	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1.5	TiO_2	2.3	5	0.22	0.65
实施例 45	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	0.5	TiO_2	2	5	0.25	0.25
对比例 2	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	0.5	1	/	/	/	/	/

WO 2025/035609 PCT/CN2023/128568

对实施例 1-45 和对比例 1-2 正极活性材料的环境稳定性以及所得钠离子电池首圈库伦效率和循环性能进行表征，表征结果如表 3 所示。

（1）正极活性材料的环境稳定性

将正极活性材料暴露在室温下（湿度约为 10%）的环境下，分别在 0min 和 60min 测试正极活性材料的水含量，具体测试方法可以参考 GB/T 11133-2015 测试方法。

（2）钠离子电池的首圈库伦效率

将钠离子二次电池在 0℃下以 1/3C 的恒定电流充电至 3.75V，之后以 3.75V 恒压充电至电流降到 0.05C，得到首次充电容量(C_{c1})；再以 1/3C 的恒定电流放电至 1.5V，得到首次放电容量(C_{d1})，并计算钠离子电池首圈库伦效率=首次放电容量(Cd1)/首次充电容量(Cc1)*100%。

（3）循环性能测试：

控制环境温度为 25℃，电池以 1C 充电到 3.65V，随后恒压充电到 0.05C，静置 10min，然后 1C 放电到 1.5V，记录放电容量为 C_0，按照上述充放电流程进行 300 个循环，第 300 圈的放电容量为 C_1，电芯的循环容量保持率=C_1/C_0*100%。

表 3

	正极活性材料水含量/ppm		电池	
	0min	60min	首圈库伦效率%	容量保持率%
实施例 1	298	1059	99.93	98.05
实施例 2	302	1146	99.89	97.98
实施例 3	299	1222	99.87	97.93
实施例 4	304	1189	99.91	97.96
实施例 5	302	1157	99.85	97.89
实施例 6	301	1175	99.88	97.83
实施例 7	299	1198	99.9	97.79
实施例 8	313	1212	99.86	97.34
实施例 9	307	1254	99.85	97.76
实施例 10	303	1279	99.79	97.56
实施例 11	321	1235	99.80	97.78
实施例 12	306	1288	99.83	97.71
实施例 13	276	1059	99.95	98.07
实施例 14	284	1108	99.93	98.06
实施例 15	299	1122	99.91	98.03
实施例 16	587	1356	98.05	95.01
实施例 17	693	1458	97.96	93.56
实施例 18	807	1599	96.54	92.09
实施例 19	956	1753	95.69	91.45
实施例 20	1078	1567	97.01	92.03
实施例 21	317	1287	99.63	97.34
实施例 22	278	1023	99.72	98.03
实施例 23	289	1055	98.88	97.95

实施例 24	345	1287	98.55	97.01
实施例 25	286	1238	98.68	97.23
实施例 26	587	1489	97.32	92.71
实施例 27	1078	1967	93.98	89.58
实施例 28	354	1231	99.01	97.65
实施例 29	304	1156	98.79	97.62
实施例 30	367	1182	98.28	97.54
实施例 31	421	1324	98.89	97.68
实施例 32	521	1456	97.29	96.23
实施例 33	402	1362	99.92	97.86
实施例 34	265	776	97.34	96.55
实施例 35	481	1398	96.52	96.01
实施例 36	298	1059	98.91	98.73
对比例 1	313	2265	93.53	89.01
实施例 37	442	1502	98.36	96.01
实施例 38	369	1273	99.84	98.02
实施例 39	389	1307	98.61	96.19
实施例 40	398	1481	98.59	96.17
实施例 41	452	1532	98.38	95.78
实施例 42	548	1651	98.25	95.67
实施例 43	308	1267	99.38	96.89
实施例 44	331	1102	99.93	98.38
实施例 45	384	1269	98.93	98.75
对比例 2	312	1590	93.65	90.76

结论：对比实施例 1-36 和对比例 1，实施例 1-36 的正极活性材料相较于对比例 1 的正极活性材料在 60min 后的含水量明显较低，表明实施例 1-36 的正极活性材料具有较高的抗湿能力，并且实施例 1-36 对应电池的首圈库伦效率和容量保持率均高于对比例 1。对比实施例 37-45 和对比例 2，实施例 37-45 的正极活性材料相较于对比例 1 的正极活性材料在 60min 后的含水量明显较低，表明实施例 37-45 的正极活性材料具有较高的抗湿能力，并且实施例 37-45 对应电池的首圈库伦效率和容量保持率均高于对比例 2。由此表明采用本申请的正极活性材料具有优异的抗湿能力，并且提高含有其电池的首圈库伦效率和循环性能。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1、一种正极活性材料，其中，包括：

内核，所述内核包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，1≤x≤7，1≤y≤4，1≤z≤4，1≤k≤4，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种；

第一包覆层，所述第一包覆层形成在所述内核的至少部分上，所述第一包覆层包括 M_aO_b，M 包括 Ca、Bi、Ba、Ti、Al、Nb、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，1≤a≤7，1≤b≤12。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述内核包括 $Na_4R_3(PO_4)_2P_2O_7$ 或 $Na_7V_4(PO_4)_4P_2O_7$ 中的至少之一，其中 R 包括 Fe、Ni、Co 或 Mn 中的至少之一。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其中，M_aO_b 包括 TiO_2、Al_2O_3、Nb_2O_5、MgO、Co_3O_4、$CaTiO_3$、$Bi_4Ti_3O_{12}$ 或 $BaTiO_3$ 中的至少之一。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的正极活性材料，其中，基于所述正极活性材料的总质量，所述第一包覆层的含量为 w%，

基于所述内核的总质量，所述内核的残碱量为 z%，0.06≤z/w≤3，可选为 0.06≤z/w≤1。

5、根据权利要求 4 所述的正极活性材料，其中，1%≤w%≤3%，可选为 1.5%≤w%≤2.5%。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的正极活性材料，其中，0.2%≤z%≤3%，可选为 0.2%≤z%≤0.6%。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述第一包覆层的厚度为 1nm-10nm，可选为 2nm-8nm。

8、根据权利要求 4-6 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料还包括第二包覆层，所述第二包覆层形成在所述内核的至少部分上，所述第一包覆层形成在所述第二包覆层的至少部分上，所述第二包覆层包括碳。

9、根据权利要求 8 所述的正极活性材料，其中，基于所述正极活性材料的总质量，所述第二包覆层中碳的含量为 n%，0.16≤n/w≤1.5，可选地 0.32≤n/w≤0.8。

10、根据权利要求 9 所述的正极活性材料，其中，0.5%≤n%≤1.5%，可选地 0.8%≤n%≤1.2%。

11、根据权利要求 1-10 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料满足下述条件中的至少之一：

所述正极活性材料的体积平均粒径 Dv50 为 2μm-8μm，可选为 2μm-5μm；

所述正极活性材料的 Dv99 为 10μm-40μm，可选为 15μm-30μm；

所述正极活性材料的 BET 比表面积为 $3m^2/g$-$11m^2/g$，可选为 $7m^2/g$-$10m^2/g$；

所述正极活性材料在 100MPa 压力下的压实密度为 $1.3g/cm^3$-$2.1g/cm^3$，可选为 $1.7g/cm^3$-$1.9g/cm^3$。

12、一种制备正极活性材料的方法，其中，包括：

提供内核材料，所述内核材料包括 $Na_xR_y(PO_4)_z(P_2O_7)_k$，其中，$1\leqslant x\leqslant 7$，$1\leqslant y\leqslant 4$，$1\leqslant z\leqslant 2$，$1\leqslant k\leqslant 4$，R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 或 Pb 中的至少一种；

将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结，M 包括 Ti、Al、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Ni 或 Co 中的至少之一，$1\leqslant a\leqslant 7$，$1\leqslant b\leqslant 12$，得到正极活性材料。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述烧结的温度为 250℃-550℃，保温时间为 2h-8h。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中，在将所述内核材料与 M_aO_b 混合烧结前，预先将所述内核材料与碳源混合烧结。

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得到的正极活性材料。

16、一种电池，其中，包括权利要求 15 所述的正极极片。

17、根据权利要求 16 所述的电池，其中，所述电池包括钠离子电池。

18、一种用电装置，其中，包括权利要求 16 或 17 所述的电池。

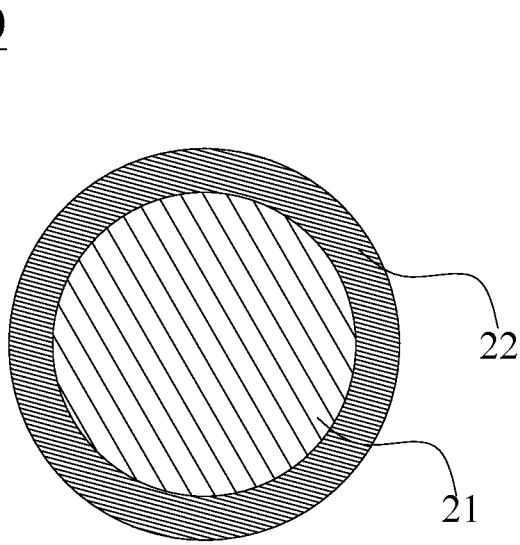


图 1

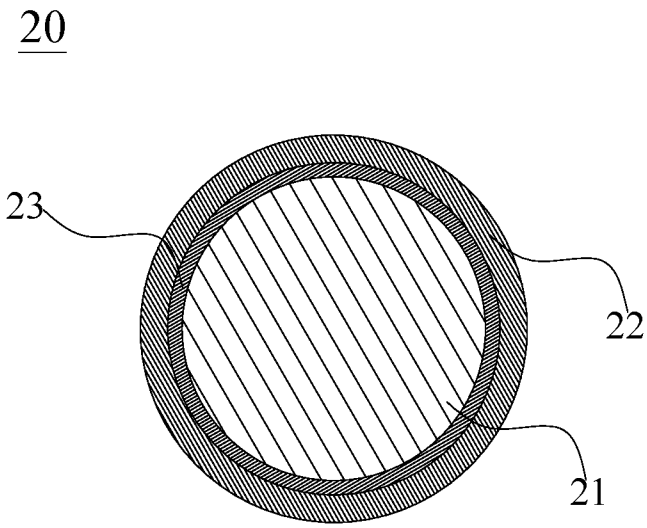


图 2

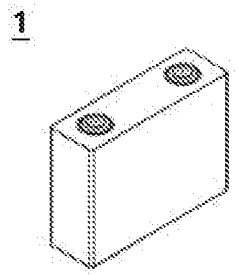


图 3

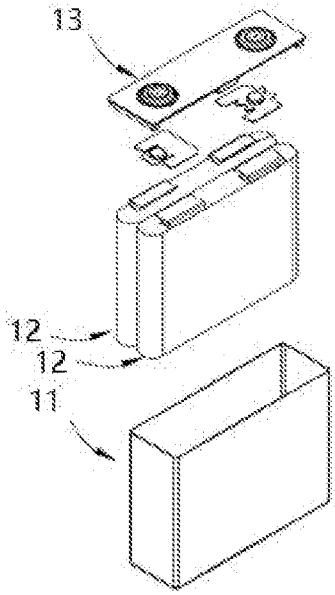


图 4

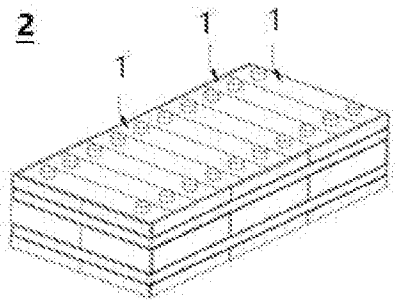


图 5

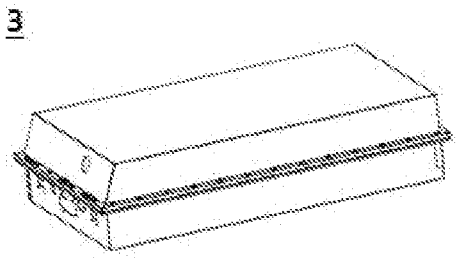


图 6

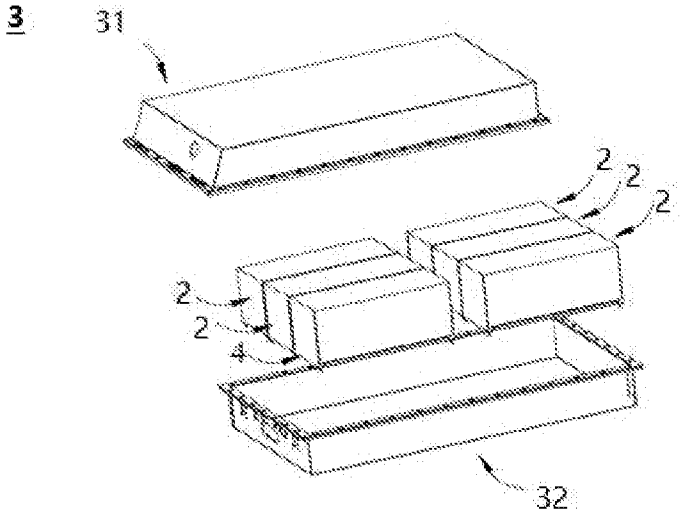


图 7

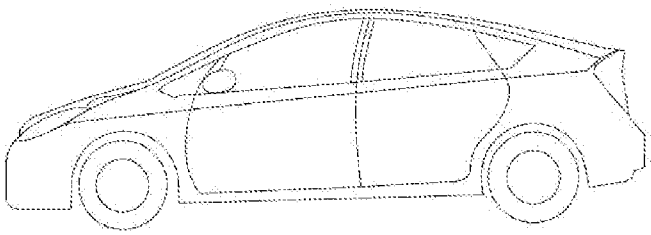


图 8

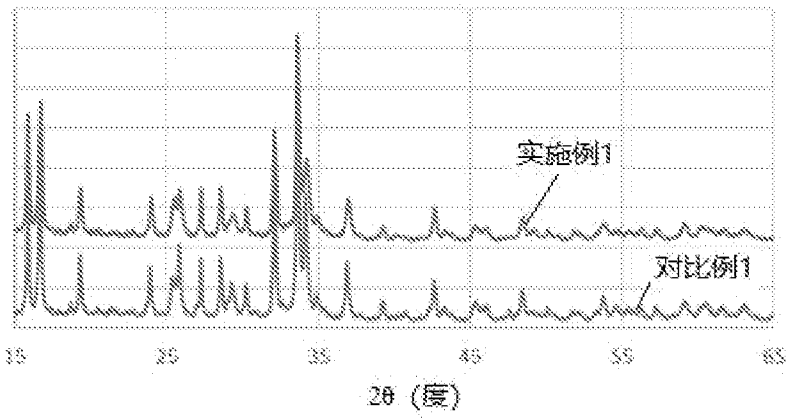


图 9

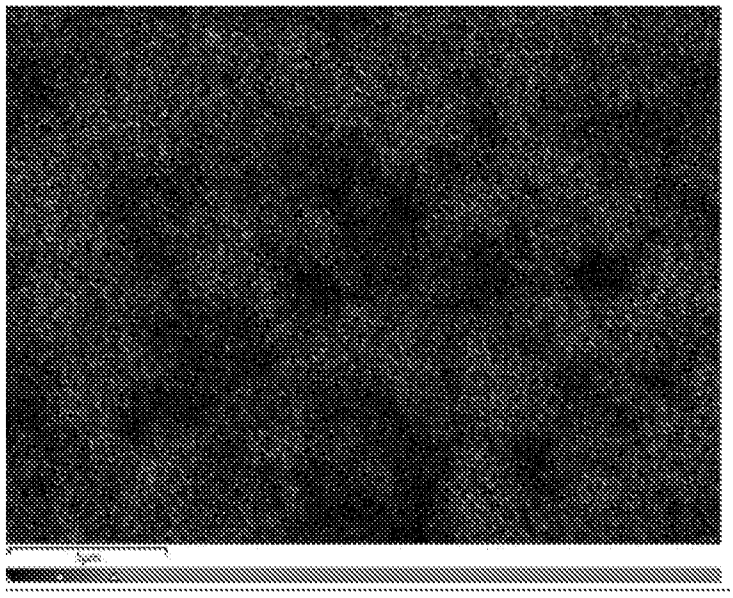


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/128568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M4/-

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, VEN, CNKI : Na7V4, P2O7, PO4, Na4Fe3, 核, 壳, 活性材料, 活性物质, 电池, 电极, core, battery, shell, active material, electrode, TiO2, Al2O3

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113437275 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) embodiment 5, table 1, and description, paragraphs 0005-0011 and 0014-0028	1-7, 11-13, 15-18
A	CN 113437276 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) entire description	1-18
A	WO 2023115388 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 June 2023 (2023-06-29) entire description	1-18

☐ 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
08 April 2024	**19 April 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/128568

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113437275 A	24 September 2021	CN 114613954 B	29 March 2022
CN 113437276 A	24 September 2021	CN 113437276 B	06 May 2022
		WO 2022267550 A1	29 December 2022
		KR 20230074557 A	30 May 2023
		EP 4220766 A1	02 August 2023
		US 2023268491 A1	24 August 2023
		JP 2023546621 W	06 November 2023
WO 2023115388 A1	29 June 2023	CN 117378059 A	09 January 2024

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/128568

A. 主题的分类

H01M4/58(2010.01)i；H01M4/36(2006.01)i；H01M4/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：H01M4/-

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,ENTXTC,VEN,CNKI,:Na7V4,P2O7,PO4,Na4Fe3,核,壳,活性材料,活性物质,电池,电极，core,battery,shell,active material,electrode,TiO2,Al2O3

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 113437275 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 实施例5、表1以及说明书第0005-0011、0014-0028段	1-7、11-13、15-18
A	CN 113437276 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 说明书全文	1-18
A	WO 2023115388 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2023年6月29日 (2023 - 06 - 29) 说明书全文	1-18

☐ 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4月8日	2024年4月19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	受权官员 胡清慧 电话号码 (+86) 010-53962189

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/128568

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	113437275	A	2021年9月24日	CN	114613954	B	2022年3月29日
CN	113437276	A	2021年9月24日	CN	113437276	B	2022年5月6日
				WO	2022267550	A1	2022年12月29日
				KR	20230074557	A	2023年5月30日
				EP	4220766	A1	2023年8月2日
				US	2023268491	A1	2023年8月24日
				JP	2023546621	W	2023年11月6日
WO	2023115388	A1	2023年6月29日	CN	117378059	A	2024年1月9日