(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 3 月 6 日 (06.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/043913 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/134736

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 28 日 (28.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311113969.5 2023年8月29日 (29.08.2023) CN

(71) 申请人: 湖北融通高科先进材料集团股份有限公司 (**HUBEI RT ADVANCED MATERIALS GROUP COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。

(72) 发明人:孙杰(**SUN, Jie**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。何健豪(**HE, Jianhao**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。李金懋(**LI, Jinmao**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。高佳慧(**GAO, Jiahui**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。梅京(**MEI, Jing**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。何中林(**HE, Zhonglin**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。蔡望(**CAI, Wang**); 中国湖北省黄石市大冶市罗家桥街道长乐大道66号, Hubei 435100 (CN)。

(74) 代理人:深圳市弘为力创知识产权代理事务所(普通合伙)等(**SHENZHEN HWLC IP OFFICE**

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR SODIUM-ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND USE OF SODIUM-ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种钠离子电池正极材料的制备方法和应用

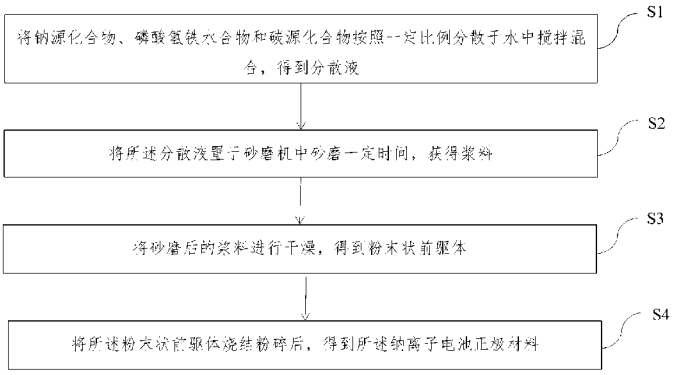

图 1

S1 Disperse a sodium source compound, an iron hydrogen phosphate hydrate, and a carbon source compound in water according to a certain ratio, and perform stirring for mixing to obtain a dispersion liquid
S2 Place the dispersion liquid in a bead mill for bead milling for a certain duration to obtain a slurry
S3 Dry the bead-milled slurry to obtain a powdery precursor
S4 Sinter and crush the powdery precursor to obtain a sodium-ion battery positive electrode material

(57) **Abstract:** Provided is a preparation method for a sodium-ion battery positive electrode material. The preparation method comprises: dispersing a sodium source compound, an iron hydrogen phosphate hydrate, and a carbon source compound in water according to a certain ratio, and performing stirring for mixing to obtain a dispersion liquid; placing the dispersion liquid in a bead mill for bead milling for a certain duration to obtain a slurry; drying the bead-milled slurry to obtain a powdery precursor; and sintering and crushing the powdery precursor to obtain a sodium-ion battery positive electrode material. The sodium-ion battery positive electrode material prepared by the preparation method has high crystal phase purity and higher compaction density and energy density. A sodium-ion

WO 2025/043913 A1

[见续页]

et al.); 中国广东省深圳市龙华区龙华街道清华社区龙华大道4549号卫东龙商务大厦A栋1308, Guangdong 518109 (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))。

battery prepared on the basis of the sodium-ion battery positive electrode material has good battery cycle performance and stability. In addition, the preparation method has a simple process flow and is suitable for application in large-scale industrial production.

(57) 摘要: 提供了一种钠离子电池正极材料的制备方法，制备方法包括：将钠源化合物、磷酸氢铁水合物和碳源化合物按照一定比例分散于水中搅拌混合，得到分散液；将分散液置于砂磨机中砂磨一定时间，获得浆料；将砂磨后的浆料进行干燥，得到粉末状前驱体；将粉末状前驱体烧结粉碎后，得到钠离子电池正极材料。通过制备方法制备的钠离子电池正极材料晶体相纯度高，拥有更高的压实密度及能量密度。基于钠离子电池正极材料制备的钠离子电池具有良好的电池循环性能和稳定性。同时制备方法工艺流程简单，适于大规模工业生产中应用。

一种钠离子电池正极材料的制备方法和应用

技术领域

本发明涉及钠离子电池技术领域，更具体地，尤其涉及一种钠离子电池正极材料的制备方法和应用。

背景技术

作为当前综合性能最优异的二次电池代表，锂离子电池的商业化最早可以追溯至20世纪90年代。经过多年的研究，锂离子电池已经发展为成熟的电池技术路线。然而受锂元素地壳丰度限制，锂离子电池难以支撑目前日益增长的储能市场。钠离子电池工作原理和锂离子电池工作原理类似，且钠盐储量丰富，开采简单，在后续储能领域大规模应用方向更具优势。

钠离子电池主要由正极、负极、电解质、隔膜及附属部件构成。其中，正负极材料是影响钠离子电池体系性能的关键，而正极材料尤为突出。钠离子电池正极材料分为过渡金属氧化物、普鲁士白/蓝以及聚阴离子型三大类。其中聚阴离子型钠离子电池正极材料具有充放电时结构稳定、体积变化小的优点。在聚阴离子型钠离子电池正极材料中铁基钠电池具有最低的成本且无毒的优点，其中磷酸焦磷酸铁钠（$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$）为铁基钠电中的最具潜力的正极材料，其具有低成本、环境友好、高理论容量（129mAh/g）、循环性能优异和低体积膨胀（约4%）的优点。

目前采用研磨-喷雾-烧结工艺路线的高温固相法是制备二次电池正极材料最具效益的生产方法。然而，由于加工过程的影响，采用该工艺路线制备磷酸焦磷酸铁钠时，所用原料在微观层面混合不均，从而导致杂质磷酸铁钠和焦磷酸铁钠的产生，使得制备出的正极材料的晶体相纯度较低，上述缺点严重限制了该磷酸焦磷酸铁钠正极材料的后续应用。

发明内容

鉴于以上内容，本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出了一种钠离子电池正极材料的其制备方法和应用。通过本发明制备方法制备

的钠离子电池正极材料晶体相纯度高，并且拥有更高的压实密度及能量密度。同时该制备方法工艺流程简单，适于大规模工业生产中应用。

为此，第一方面，本发明实施例提供了一种钠离子电池正极材料的制备方法，所述制备方法包括：将钠源化合物、磷酸氢铁水合物和碳源化合物按照一定比例分散于水中搅拌混合，得到分散液；将所述分散液置于砂磨机中砂磨一定时间，获得浆料；将砂磨后的浆料进行干燥，得到粉末状前驱体；将所述粉末状前驱体烧结粉碎后，得到所述钠离子电池正极材料。

优选地，所述分散液中钠源化合物与所述磷酸氢铁水合物的加入量按照摩尔比 n（Na）：n（Fe）=4:3 加入。

优选地，所述钠源化合物为甲酸钠、乙酸钠、柠檬酸钠、草酸钠、氯化钠、硝酸钠以及硫酸钠中的一种或多种。

优选地，所述碳源加入量为所述磷酸氢铁水合物加入量的 10wt%-55wt%。

优选地，所述碳源化合物为凡士林、硬脂酸、蔗糖、抗坏血酸、甲醛、乙醛、正丁醛、乳酸、柠檬酸、苹果酸、乙二酸、己二酸、可溶性淀粉、葡萄糖、聚乙二醇、麦芽糖、环糊精、碳纳米管、乙炔黑以及石墨烯中的一种或多种。

优选地，所述砂磨机的砂磨方式包括盘式、棒销式、涡轮式中的一种；砂磨后的浆料粒径控制在 $0.1\mu m < DN50 < 5\mu m$。

优选地，所述干燥方法可以为鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥中的一种或多种。

优选地，所述烧结条件包括烧结气氛、烧结温度以及烧结时间，所述烧结气氛包括氮气、氩气、氦气中的一种或几种混合气氛；所述烧结温度为 450-700℃，升温速率为 1-3℃/min；所述烧结时间为 6-24h。

优选地，所述粉碎方法可以为机械粉碎、气流粉碎中的一种或两种。

第二方面，本发明实施例提供了一种钠离子电池，包括上述第一方面提供的钠离子电池正极材料。

本发明实施例提供的钠离子电池正极材料的制备方法在制备过程中采用具有固定铁磷比的原料磷酸氢铁水合物（$Fe_3(HPO_4)_4 \cdot H_2O$）作为前驱体，消除了加工过程在微观层面对设计原料配比的影响，保证了原料的均一性，使得制备出的钠离子电池正极材料晶体相纯度高，拥有更好的结晶性，电化学性能更佳，并且拥有更高的压实密度及能量密度。同时该制备方法工艺流程简单，适于大规模工业生产中应用。

附图说明

图 1 为本发明实施例提供的钠离子电池正极材料的制备方法流程图。

图 2 为本发明的实施例 1 制备得到的钠离子电池正极材料的 SEM 图。

图 3 为本发明的实施例 1 制备得到的钠离子电池正极材料的 XRD 图。

图 4 为本发明的实施例 1 制备得到的钠离子电池正极材料组装的扣式半电池在 0.1C 下的首次充放电曲线图。

图 5 为本发明的实施例 2 制备得到的钠离子电池正极材料的 XRD 图。

图 6 为本发明的实施例 2 制备得到的钠离子电池正极材料组装的扣式半电池在 0.1C 下的首次充放电曲线图。

图 7 为本发明的实施例 3 制备得到的钠离子电池正极材料的 XRD 图。

图 8 为本发明的实施例 3 制备得到的钠离子电池正极材料组装的扣式半电池在 0.1C 下的首次充放电曲线图。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

下文的公开提供了许多不同的实施例或例子用来实现本发明的不同结构。为了简化本发明的公开，下文中对特定例子的部件和设置进行描述。当然，它们仅仅为示例，并且目的不在于限制本发明。此外，本发明可以在不同例子中重复参考数字和/或字母。这种重复是为了简化和清楚的目的，其本身不指示所讨论各种实施例和/或设置之间的关系。此外，本发明提供了的各种特定的工艺和材料的例子，但是本领域普通技术人员可以意识到其他工艺的可应用于性和/或其他材料的使用。

本发明实施例提供一种钠离子电池正极材料的制备方法和应用，用于制备一种高晶体相纯度、高压实密度、高能量密度的钠离子电池正极材料。本发明所述钠离子电池正极材料为磷酸焦磷酸铁纳正极材料，其化学式为 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$。基于本发明所述钠离子电池正极材料制备的钠离子电池具有良好的电池循环性能和稳定性。

如图 1 所示，本发明第一方面实施例提供一种钠离子电池正极材料的制备方法，

包括如下步骤：

步骤 S1：将钠源化合物、磷酸氢铁水合物和碳源化合物按照一定比例分散于水中搅拌混合，得到分散液；

在本发明实施例中，所述磷酸氢铁水合物的化学式为 $Fe_3(HPO_4)_4 \cdot H_2O$，所述分散液中钠源化合物与所述磷酸氢铁水合物的加入量按照摩尔比 n（Na）：n（Fe）=4:3 加入。

其中，所述钠源化合物可以为甲酸钠、乙酸钠、柠檬酸钠、草酸钠、氯化钠、硝酸钠以及硫酸钠中的一种或多种。

所述碳源加入量为磷酸氢铁水合物加入量的 10wt%-55wt%；所述碳源化合物可以为凡士林、硬脂酸、蔗糖、抗坏血酸、甲醛、乙醛、正丁醛、乳酸、柠檬酸、苹果酸、乙二酸、己二酸、可溶性淀粉、葡萄糖、聚乙二醇、麦芽糖、环糊精、碳纳米管、乙炔黑以及石墨烯中的一种或多种。

步骤 S2：将所述分散液置于砂磨机中砂磨一定时间，获得浆料；

其中，所述砂磨机的砂磨方式包括盘式、棒销式、涡轮式中的一种。砂磨后的浆料粒径控制在 $0.1\mu m < DN50 < 5\mu m$。

步骤 S3：将砂磨后的浆料进行干燥，得到粉末状前驱体；

其中，所述干燥方法可以为鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥中的一种或多种。

步骤 S4：将所述粉末状前驱体烧结粉碎后，得到所述钠离子电池正极材料。

其中，所述烧结条件包括烧结气氛、烧结温度以及烧结时间。所述烧结气氛包括氮气、氩气、氦气中的一种或几种混合气氛；所述烧结温度可以为 450-700℃，升温速率为 1-3℃/min；所述烧结时间可以为 6-24h。所述粉碎方法可以为机械粉碎、气流粉碎中的一种或两种。

本发明实施例提供的钠离子电池正极材料的制备方法在制备过程中采用具有固定铁磷比的原料磷酸氢铁水合物（$Fe_3(HPO_4)_4 \cdot H_2O$）作为前驱体，消除了加工过程在微观层面对设计原料配比的影响，保证了原料的均一性，使得制备出的钠离子电池正极材料晶体相纯度高，拥有更好的结晶性，电化学性能更佳，并且拥有更高的压实密度及能量密度。基于本发明所述钠离子电池正极材料制备的钠离子电池具有良好的电池循环性能和稳定性。同时该制备方法工艺流程简单，适于大规模工业生产中应用。

以下结合一些具体的实施例，对采用本发明的钠离子电池正极材料的制备方法的

具体过程和效果进行进一步地详细说明，但并不限制于本发明的保护范围。

实施例 1

本实施例提供一种钠离子电池正极材料的制备方法，本实施例制备的钠离子电池正极材料为 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料，包括以下步骤：

称取 1mol 的磷酸氢铁水合物和 4mol 硝酸钠，并将其分散于去离子水中，称取质量为磷酸氢铁水合物添加质量 20%的葡萄糖加入上述去离子水中，搅拌混合后得到分散液。将上述分散液进行砂磨，当分散液中固体颗粒粒度 DN50=0.2μm 时停止研磨，获得浆料。将上述研磨后的浆料进行喷雾干燥，得到粉末状前驱体。将所得粉末状前驱体放置于氮气气氛中，以 2℃/min 升温至 500℃，保温 18h，待物料冷却破碎后即得 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 钠离子电池正极材料。

图 2 为本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料的 SEM 图；

图 3 为本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料的 XRD 图。

将本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料、乙炔黑、PVDF 按质量比 70:20:10 的比例加入适量 NMP 混合匀浆后，使用 150μm 四面制备器将黑色浆料涂覆在铝箔上，然后将该膜在 110℃真空干燥箱中真空干燥 6h。再使用冲片机将干燥后的电极膜冲为半径一致的圆片即为正极极片。以金属钠为负极极片，隔膜为玻璃纤维膜，电解液为 $NaPF_6$/EC+DEC+DMC（EC:DEC:DMC=1:1:1 体积比），在水氧含量小于 0.01ppm 的手套箱中组装成扣式半电池。测试结果如图 4 所示，在电流密度为 0.1C，电压范围为 2.0-4.0V 时，其放电容量达到 109.7mAh/g。

实施例 2

本实施例提供一种钠离子电池正极材料的制备方法，本实施例制备的钠离子电池正极材料为 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料，包括以下步骤：

称取 1mol 的磷酸氢铁水合物和 4mol 的氯化钠，并将其分散于去离子水中，称取质量为磷酸氢铁水合物添加质量 30%的葡萄糖加入上述去离子水中，搅拌混合后得到分散液。将上述分散液进行砂磨，当分散液中固体颗粒粒度 DN50=3.0μm 时停止研磨，获得浆料。将上述研磨后的浆料进行喷雾干燥，得到粉末状前驱体。将所得粉末状前驱体放置于氮气气氛中，以 2℃/min 升温至 550℃，保温 16h，待物料冷却破碎后即得 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 钠离子电池正极材料。

图 5 为本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料的 XRD 图。

将本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料、乙炔黑、PVDF 按质量比 70:20:10

的比例加入适量 NMP 混合匀浆后，使用 150μm 四面制备器将黑色浆料涂覆在铝箔上，然后将该膜在 110℃真空干燥箱中真空干燥 6h。再使用冲片机将干燥后的电极膜冲为半径一致的圆片即为正极极片。以金属钠为负极极片，隔膜为玻璃纤维膜，电解液为 $NaPF_6$/EC+DEC+DMC（EC:DEC:DMC=1:1:1 体积比），在水氧含量小于 0.01ppm 的手套箱中组装成扣式半电池。测试结果如图 6 所示，在电流密度为 0.1C，电压范围为 2.0-4.0V 时，其放电容量达到 112.9mAh/g。

实施例 3

本实施例提供一种钠离子电池正极材料的制备方法，本实施例制备的钠离子电池正极材料为 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料，包括以下步骤：

称取 1mol 的磷酸氢铁水合物和 4mol 的乙酸钠，并将其分散于去离子水中，称取质量为磷酸氢铁水合物添加质量 25%的葡萄糖加入上述去离子水中，搅拌混合后得到分散液。将上述分散液进行砂磨，当分散液中固体颗粒粒度 DN50=4.6μm 时停止研磨，获得浆料。将上述研磨后的浆料进行喷雾干燥，得到粉末状前驱体。将所得粉末状前驱体放置于氮气气氛中，以 5℃/min 升温至 600℃，保温 12h，待物料冷却破碎后即得 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 钠离子电池正极材料。

图 7 为本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料的 XRD 图。

将本实施例制备的 $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极材料、乙炔黑、PVDF 按质量比 70:20:10 的比例加入适量 NMP 混合匀浆后，使用 150μm 四面制备器将黑色浆料涂覆在铝箔上，然后将该膜在 110℃真空干燥箱中真空干燥 6h。再使用冲片机将干燥后的电极膜冲为半径一致的圆片即为正极极片。以金属钠为负极极片，隔膜为玻璃纤维膜，电解液为 $NaPF_6$/EC+DEC+DMC（EC:DEC:DMC=1:1:1 体积比），在水氧含量小于 0.01ppm 的手套箱中组装成扣式半电池。测试结果如图 8 所示，在电流密度为 0.1C，电压范围为 2.0-4.0V 时，其放电容量达到 110.5mAh/g。

本发明第二方面实施例提供了一种钠离子电池，所述钠离子电池包括上述第一方面实施例提供的制备方法制备出的钠离子电池正极材料。

综上所述，本发明实施例提供的钠离子电池正极材料的制备方法和应用，在制备过程中采用具有固定铁磷比的原料磷酸氢铁水合物（$Fe_3(HPO_4)_4 \cdot H_2O$）作为前驱体，消除了加工过程在微观层面对设计原料配比的影响，保证了原料的均一性，使得制备出的钠离子电池正极材料晶体相纯度高，拥有更好的结晶性，电化学性能更佳，并且拥有更高的压实密度及能量密度。基于本发明所述钠离子电池正极材料制备的钠离子

电池具有良好的电池循环性能和稳定性。同时该制备方法工艺流程简单，适于大规模工业生产中应用。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”，或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管已经示出和描述了本发明的实施例，本领域的普通技术人员可以理解：在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

权 利 要 求 书

1、一种钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将钠源化合物、磷酸氢铁水合物和碳源化合物按照一定比例分散于水中搅拌混合，得到分散液；

将所述分散液置于砂磨机中砂磨一定时间，获得浆料；

将砂磨后的浆料进行干燥，得到粉末状前驱体；

将所述粉末状前驱体烧结粉碎后，得到所述钠离子电池正极材料。

2、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述分散液中钠源化合物与所述磷酸氢铁水合物的加入量按照摩尔比 n（Na）：n（Fe）=4:3 加入。

3、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述钠源化合物为甲酸钠、乙酸钠、柠檬酸钠、草酸钠、氯化钠、硝酸钠以及硫酸钠中的一种或多种。

4、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述碳源加入量为所述磷酸氢铁水合物加入量的 10wt%-55wt%。

5、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述碳源化合物为凡士林、硬脂酸、蔗糖、抗坏血酸、甲醛、乙醛、正丁醛、乳酸、柠檬酸、苹果酸、乙二酸、己二酸、可溶性淀粉、葡萄糖、聚乙二醇、麦芽糖、环糊精、碳纳米管、乙炔黑以及石墨烯中的一种或多种。

6、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述砂磨机的砂磨方式包括盘式、棒销式、涡轮式中的一种；砂磨后的浆料粒径控制在 0.1μm < DN50 <5μm。

7、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述干燥方法可以为鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥、喷雾干燥中的一种或多种。

8、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述烧结条件包括烧结气氛、烧结温度以及烧结时间，所述烧结气氛包括氮气、氩气、氦气中的一种或几种混合气氛；所述烧结温度为 450-700℃，升温速率为 1-3℃/min；所述烧结时间为 6-24h。

9、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，其特征在于，所述粉

碎方法可以为机械粉碎、气流粉碎中的一种或两种。

10、一种钠离子电池，其特征在于，所述钠离子电池包括了如权利要求 1-9 任意一项所述制备方法制得的所述钠离子电池正极材料。

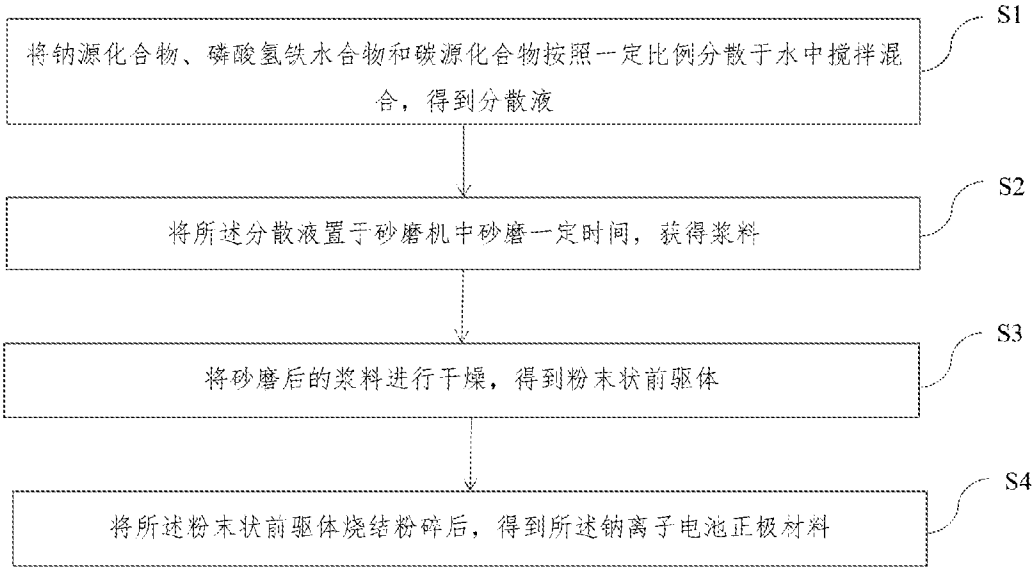
将钠源化合物、磷酸氢铁水合物和碳源化合物按照一定比例分散于水中搅拌混合，得到分散液
S1
将所述分散液置于砂磨机中砂磨一定时间，获得浆料
S2
将砂磨后的浆料进行干燥，得到粉末状前驱体
S3
将所述粉末状前驱体烧结粉碎后，得到所述钠离子电池正极材料
S4

图 1

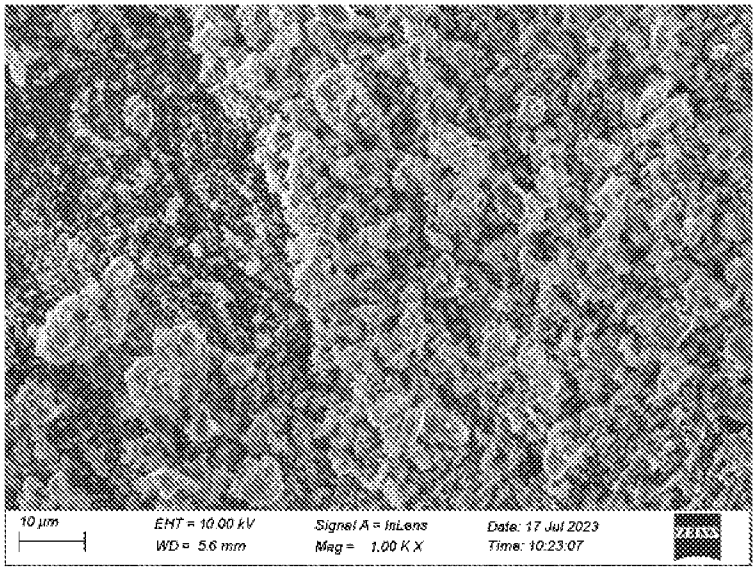
10 µm
EHT = 10.00 kV
WD = 5.6 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.00 K X
Date: 17 Jul 2023
Time: 10:23:07

图 2

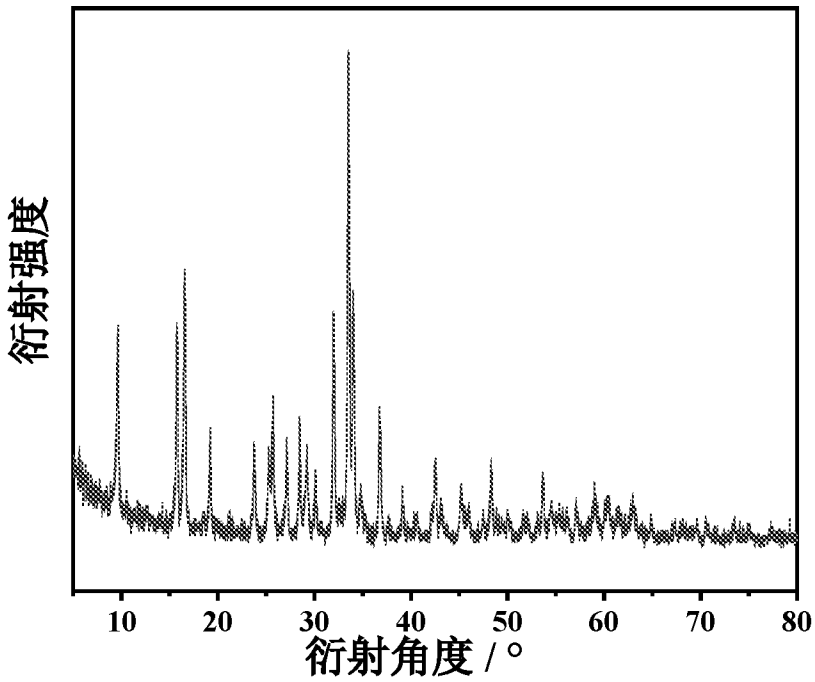
衍射强度
10
20
30
40
50
60
70
80
衍射角度 / °

图 3

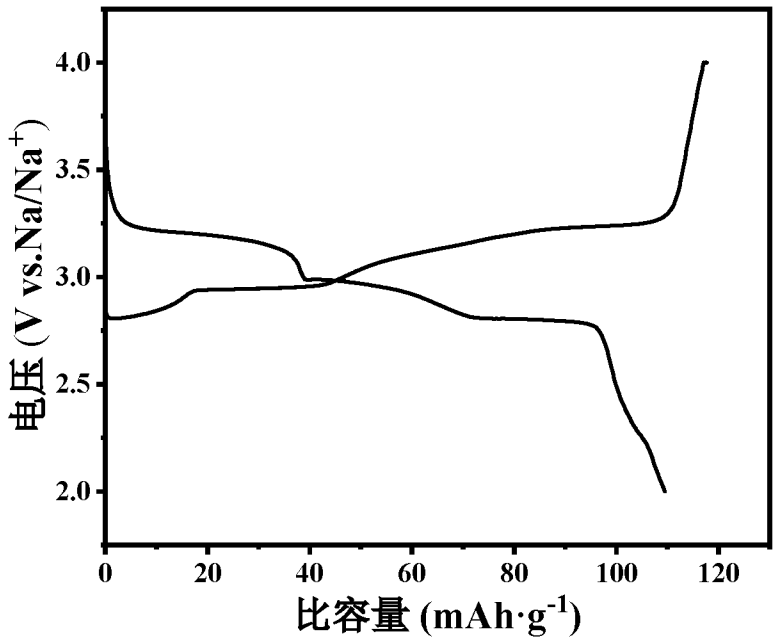
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
电压 (V vs.Na/Na+)
0
20
40
60
80
100
120
比容量 (mAh·g-1)

图 4

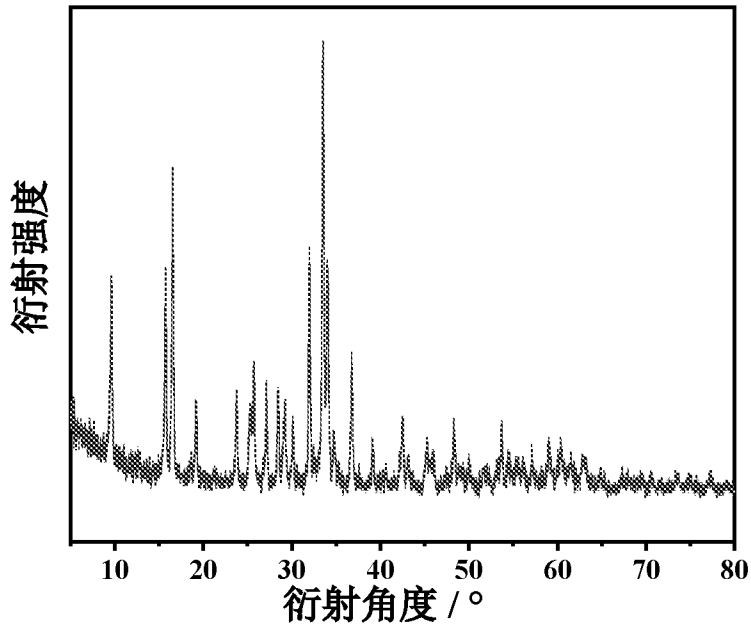
衍射强度
10
20
30
40
50
60
70
80
衍射角度 / °

图 5

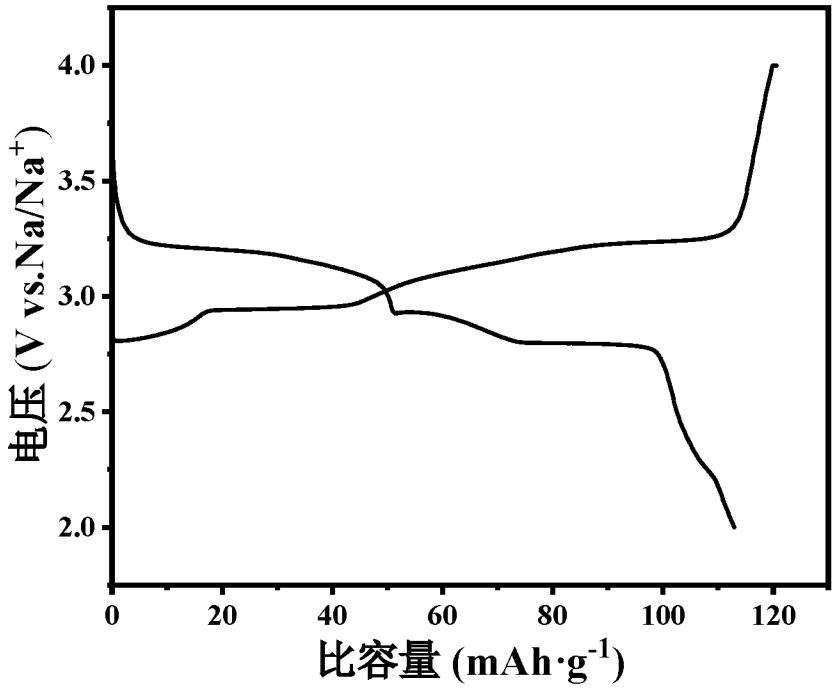
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
电压 (V vs.Na/Na+)
0
20
40
60
80
100
120
比容量 (mAh·g-1)

图 6

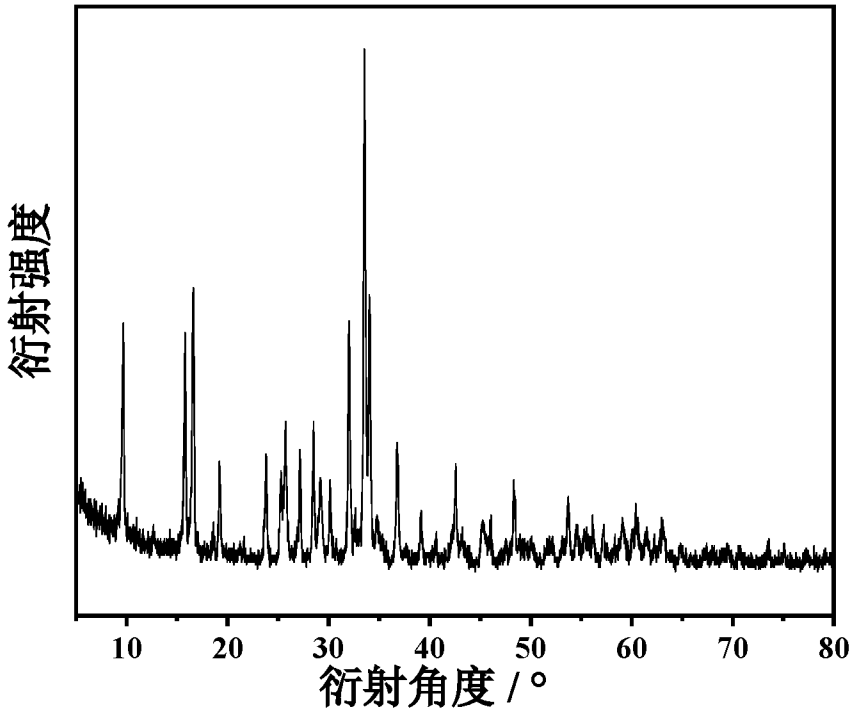
衍射强度
10
20
30
40
50
60
70
80
衍射角度 / °

图 7

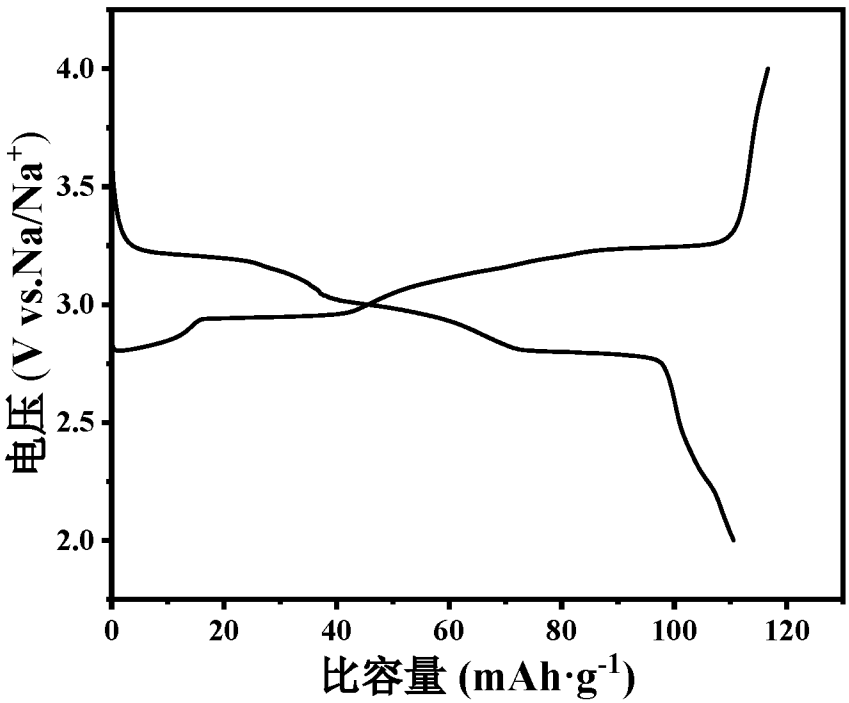
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
电压 (V vs.Na/Na+)
0
20
40
60
80
100
120
比容量 (mAh·g-1)

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/134736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/58(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, DWPI, USTXT, WOTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE; 钠, 电池, 正极, 磷酸氢铁, 烧, 碳源, sodium, battery, cathode, anode, electrode, iron hydrogen phosphate hydrate, heat, carbon source

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117012937 A (HUBEI RT ADVANCED MATERIALS GROUP CO., LTD.) 07 November 2023 (2023-11-07) claims 1-10	1-10
X	CN 101327921 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 24 December 2008 (2008-12-24) description, page 2, line 1 to 3rd-to-last line	1-10
X	US 2015311527 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.) 29 October 2015 (2015-10-29) description, paragraphs 14-40	1-10
A	CN 112768673 A (WUHAN UNIVERSITY) 07 May 2021 (2021-05-07) entire document	1-10
A	CN 116621148 A (SHENZHEN JIANA ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 August 2023 (2023-08-22) entire document	1-10

☐ 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
27 March 2024	**17 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/CN2023/134736

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 117012937 A	07 November 2023	None	
CN 101327921 A	24 December 2008	None	
US 2015311527 A1	29 October 2015	CA 2894494 A1	26 June 2014
		US 2018040883 A1	08 February 2018
		US 10205158 B2	12 February 2019
		JP 2016507864 A	10 March 2016
		JP 6531041 B2	12 June 2019
		JP 2018060811 A	12 April 2018
		PL 2936592 T3	05 February 2024
		TW 201427158 A	01 July 2014
		TWI 556498 B	01 November 2016
		EP 2936592 A1	28 October 2015
		EP 2936592 B1	09 August 2023
		ES 2957469 T3	19 January 2024
		KR 20150099747 A	01 September 2015
		KR 102157404 B1	18 September 2020
		WO 2014098937 A1	26 June 2014
		KR 20150097528 A	26 August 2015
		KR 101993030 B1	25 June 2019
		US 2015311505 A1	29 October 2015
		US 9960413 B2	01 May 2018
		JP 2016507863 A	10 March 2016
		JP 6326065 B2	16 May 2018
		US 9793538 B2	17 October 2017
		EP 2936590 A1	28 October 2015
		EP 2936590 B1	29 June 2022
		EP 2936590 B8	14 September 2022
		HUE 063202 T2	28 December 2023
		ES 2927465 T3	07 November 2022
		CA 2894545 A1	26 June 2014
		CA 2894545 C	31 May 2022
		WO 2014100529 A1	26 June 2014
CN 112768673 A	07 May 2021	None	
CN 116621148 A	22 August 2023	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/134736

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i；H01M4/58(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））

CNTXT,DWPI,USTXT,WOTXT,CNKI,WEB OF SCIENCE;钠，电池，正极，磷酸氢铁，烧，碳源，sodium，battery，cathode，anode，electrode，iron hydrogen phosphate hydrate，heat，carbon source

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
PX	CN 117012937 A (湖北融通高科先进材料集团股份有限公司) 2023年11月7日 (2023-11-07) 权利要求1-10	1-10
X	CN 101327921 A (中南大学) 2008年12月24日 (2008-12-24) 说明书第2页第1行-倒数第3行	1-10
X	US 2015311527 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2015年10月29日 (2015-10-29) 说明书第14-40段	1-10
A	CN 112768673 A (武汉大学) 2021年5月7日 (2021-05-07) 全文	1-10
A	CN 116621148 A (深圳珈钠能源科技有限公司) 2023年8月22日 (2023-08-22) 全文	1-10

☐ 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3月27日	2024年4月17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 陈晨 电话号码 (+86) 027-59371919

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/134736

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	117012937	A	2023年11月7日	无			
CN	101327921	A	2008年12月24日	无			
US	2015311527	A1	2015年10月29日	CA	2894494	A1	2014年6月26日
				US	2018040883	A1	2018年2月8日
				US	10205158	B2	2019年2月12日
				JP	2016507864	A	2016年3月10日
				JP	6531041	B2	2019年6月12日
				JP	2018060811	A	2018年4月12日
				PL	2936592	T3	2024年2月5日
				TW	201427158	A	2014年7月1日
				TWI	556498	B	2016年11月1日
				EP	2936592	A1	2015年10月28日
				EP	2936592	B1	2023年8月9日
				ES	2957469	T3	2024年1月19日
				KR	20150099747	A	2015年9月1日
				KR	102157404	B1	2020年9月18日
				WO	2014098937	A1	2014年6月26日
				KR	20150097528	A	2015年8月26日
				KR	101993030	B1	2019年6月25日
				US	2015311505	A1	2015年10月29日
				US	9960413	B2	2018年5月1日
				JP	2016507863	A	2016年3月10日
				JP	6326065	B2	2018年5月16日
				US	9793538	B2	2017年10月17日
				EP	2936590	A1	2015年10月28日
				EP	2936590	B1	2022年6月29日
				EP	2936590	B8	2022年9月14日
				HUE	063202	T2	2023年12月28日
				ES	2927465	T3	2022年11月7日
				CA	2894545	A1	2014年6月26日
				CA	2894545	C	2022年5月31日
				WO	2014100529	A1	2014年6月26日
CN	112768673	A	2021年5月7日	无			
CN	116621148	A	2023年8月22日	无			