

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年12月12日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250412 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 45/00* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/111908
- (22) 国际申请日: 2023年8月9日 (09.08.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310673312.8 2023年6月8日 (08.06.2023) CN
- (71) 申请人: 荆门市格林美新材料有限公司 (JINGMEN GEM CO., LTD) [CN/CN]; 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。格林美股份有限公司 (GEM CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市宝安区宝安中心

区兴华路南侧荣超滨海大厦A栋20层2008号房, Guangdong 518101 (CN)。

- (72) 发明人: 张坤 (ZHANG, Kun); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。贡正杰 (GONG, Zhengjie); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。李聪 (LI, Cong); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。许开华 (XU, Kaihua); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。向兴 (XIANG, Xing); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。薛晓斐 (XUE, Xiaofei); 中国湖北省荆门市荆门市高新区·掇刀区迎春大道3号, Hubei 448124 (CN)。
- (74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。

(54) Title: SODIUM-ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SODIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种钠离子电池正极材料及其制备方法和钠离子电池

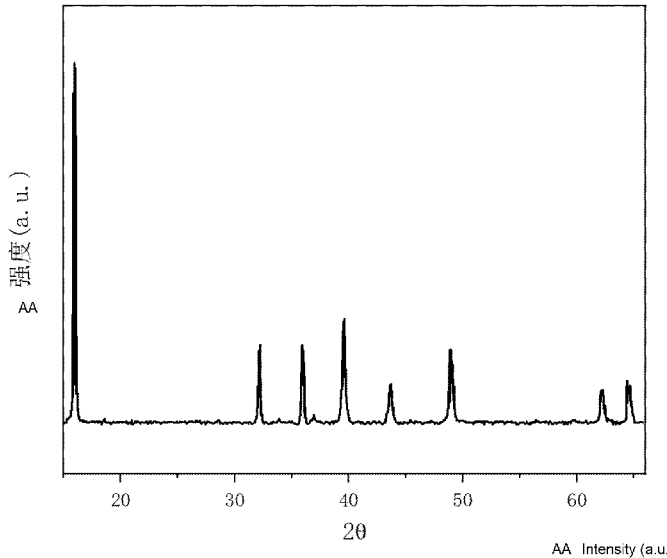


图 2

(57) Abstract: A sodium-ion battery positive electrode material and a preparation method therefor, and a sodium-ion battery. A precursor of the sodium-ion battery positive electrode material comprises a core and a coating film arranged on the surface of the core, the chemical general formula of the core is $Mg_xFe_yMn_zM_{(1-x-y-z)}(OH)_2$, and the chemical formula of the coating film is $Al(OH)_3$, wherein $0.05 \leq x \leq 0.20$, $0.20 \leq y \leq 0.50$, and $0.30 \leq z \leq 0.60$, and M is selected from at least one of W, Cr, Zr, Ti, V, Cd, Cu, Co and Ni. According to the sodium-ion battery positive electrode material, by doping magnesium ions and M ions and applying an aluminum oxide coating film, the sodium-ion battery positive electrode material has high gram capacity, and the battery exhibits excellent long cycle performance and rate performance when working in a voltage range of 2.5-4.35 V.



(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))。

(57) 摘要: 一种钠离子电池正极材料及其制备方法和钠离子电池。所述钠离子电池正极材料前驱体包括内核和设置于所述内核表面的包覆膜, 所述内核的化学通式为 $Mg_xFe_yMn_zM_{(1-x-y-z)}(OH)_2$, 所述包覆膜的化学式为 $Al(OH)_3$, 其中, $0.05 \leq x \leq 0.20$, $0.20 \leq y \leq 0.50$, $0.30 \leq z \leq 0.60$, M选自W、Cr、Zr、Ti、V、Cd、Cu、Co和Ni中的至少一种。钠离子电池正极材料通过镁离子以及M离子的掺杂以及氧化铝包覆膜的包覆, 使得钠离子电池正极材料具有较高的克容量, 且电池在2.5V ~ 4.35 V电压范围内工作时, 表现出极好的长循环性能和倍率性能。

一种钠离子电池正极材料及其制备方法和钠离子电池

技术领域

本申请属于钠离子电池材料技术领域，涉及一种钠离子电池正极材料及其制备方法和钠离子电池。

背景技术

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长的特点，在电子设备中得到了广泛的应用。近几年来，锂离子电池正在向大规模储能电网、电动汽车等领域扩展，但由于锂资源有限且分布不均匀，原料成本变高的问题逐渐凸显。

与锂离子电池类似，二次钠离子电池由于其成本低、无毒性、钠资源丰富且分布均匀等优点，已成为储能领域的一个重要发展方向。同锂离子电池一样，钠离子电池的储能效果也主要受正极材料影响，因此，急需寻找一种高能量密度、低成本、长循环性能的正极材料。

钠离子电池正极材料主要包括普鲁士蓝类化合物、层状结构氧化物、隧道结构氧化物、聚阴离子化合物等几类。其中，层状结构金属氧化物因其克容量高，制备工艺简单，生产成本低等优点受到了广泛的关注。与锂离子电池不同，钠离子电池层状氧化物正极中 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等过渡金属元素均具有电化学活性。基于成本考虑，铁基和锰基正极材料被重点研究以便应用于实际。

专利 CN104617288A 通过固相法制备铜铁锰层状氧化物正极材料，制备得到的铜铁锰层状氧化物正极材料在 2.5V~4.2V 电压范围内，0.1C 的充放电速率下，首次放电克容量为 80 mAh/g。专利 CN115295787A 通过共沉淀+高温固相法制备镍铁锰层状氧化物正极材料，制备得到的镍铁锰层状氧化物正极材料在

1.5~4.2V 电压范围内，0.1C 的充放电速率下，首次放电克容量高达 198mAh/g。

以上两种层状过渡金属氧化物正极材料虽然有着成本和能量密度的优势，但其循环性能均不理想（<5000 次，80%容量），并不能满足钠离子电池在储能领域的应用。

因而，有必要提供一种钠离子电池正极材料，使其在不降低材料克容量的前提下，具有优异的长循环性能。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请的目的在于提供一种钠离子电池正极材料及其制备方法和钠离子电池。本申请提供的钠离子电池正极材料通过镁离子以及 M 离子的掺杂以及氧化铝包覆膜的包覆，使得钠离子电池材料具有较高的克容量，且电池在 2.5V~4.35V 电压范围内工作时，表现出极好的长循环性能和倍率性能。

为达上述目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请实施例提供一种钠离子电池正极材料前驱体，所述钠离子电池正极材料前驱体包括内核和设置于所述内核表面的包覆膜，所述内核的化学通式为 $Mg_xFe_yMn_zM_{(1-x-y-z)}(OH)_2$ ，所述包覆膜的化学式为 $Al(OH)_3$ ，其中， $0.05 \leq x \leq 0.20$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ ， $0.30 \leq z \leq 0.60$ ，M 选自 W、Cr、Zr、Ti、V、Cd、Cu、Co 和 Ni 中的至少一种。

本申请实施例中，x 例如可以是 0.05、0.10、0.15 或 0.20 等。y 例如可以是 0.20、0.25、0.30、0.40 或 0.50 等。z 例如可以是 0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55 或 0.60 等。

本申请实施例在前驱体共沉淀阶段引入了 Mg 元素，与常规锰基正极材料相

比，材料克容量虽有略微下降，但表现出极好的循环性能和倍率性能。 Mg^{2+} 与 Ni^{2+} 有着相似的离子半径和离子价态，在锰基正极材料中，用 Mg 来替代 Ni 可以提高材料性能的同时显著的降低成本；镁元素的引入可以使充放电曲线更加平滑，并提高了循环性能和倍率性能。此外，Mg 的存在可以有效地抑制 P2-O2 的相变，并在循环过程中保持三菱柱的 P2 堆叠结构，从而大大提高了正极材料的结构稳定性，进而提高了循环性能。M 元素的掺杂既能为电池提供一定的可逆容量，也能提高材料的结构稳定性，进而提高容量和循环性能。包覆膜在正极材料中转化为 Al_2O_3 膜，其均匀性好，可以保护正极活性组分在循环过程中不与电解液发生反应，从而进一步提高正极材料的循环性能。

本申请实施例提供的钠离子电池正极材料前驱体通过镁离子以及 M 离子的掺杂以及氧化铝包覆膜的包覆，使得采用其制备的钠离子电池正极材料具有较高的克容量，且电池在 2.5V~4.35 V 电压范围内工作时，表现出极好的长循环性能和倍率性能。

以下作为本申请实施例可选的技术方案，但不作为对本申请提供的技术方案的限制，通过以下优选的技术方案，可以更好的达到和实现本申请的技术目的和有益效果。

在一个实施方式中，M 为 W 和 Zr 中的至少一种，可选为 W 和 Zr 的组合，W 和 Zr 的摩尔比为 1:(3~6)，例如 1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5 或 1:6 等。

在一个实施方式中，所述内核的粒径 D50 为 $4\mu m$ ~ $9\mu m$ ，例如 $4\mu m$ 、 $5\mu m$ 、 $6\mu m$ 、 $6.5\mu m$ 、 $7\mu m$ 、 $8\mu m$ 或 $9\mu m$ 等。

第二方面，本申请实施例提供一种如第一方面所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，所述方法包括以下步骤：

- (1) 将镁铁锰混合盐溶液与 M 的盐溶液混合，得到第一金属盐溶液；

(2) 将所述第一金属盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂并流加入到底液中，进行共沉淀反应，得到混合液；

(3) 将铝盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂并流加入到所述的混合液中，进行共沉淀反应，陈化后分离，得到钠离子电池正极材料前驱体。

本申请实施例通过对钠离子电池正极材料前驱体的制备工艺进行合理调控，使前驱体的内核中 Mg 元素分布均匀，内核中还均匀掺杂有 M 元素，前驱体的外壳为氢氧化铝。采用该钠离子电池正极材料前驱体可以制备得到高性能的钠离子电池正极材料，具有较高的克容量，且电池在 2.5V~4.35 V 电压范围内工作时，表现出极好的长循环性能和倍率性能。

本申请实施例在前驱体共沉淀阶段直接进行掺杂 Mg 和 M 元素，与烧结过程中的掺杂相比，既能简化正极材料的制备工艺，又能降低材料制备中的成本。

在一个实施方式中，步骤 (1) 所述第一金属盐溶液中的金属离子总浓度为 0.5mol/L~5mol/L，例如 0.5 mol/L、1mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.5mol/L、3 mol/L、4mol/L 或 5mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤 (2) 所述沉淀剂溶液的浓度为 2mol/L~15mol/L，例如 2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、9mol/L、10mol/L、11mol/L、12mol/L、13mol/L、14mol/L 或 15mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤 (2) 所述沉淀剂溶液的进料速度为 1L/h~20L/h，例如 1L/h、2L/h、3L/h、4L/h、5L/h、6L/h、7L/h、8L/h、9L/h、10L/h、12L/h、13L/h、15L/h、16L/h、17L/h、18L/h 或 20 L/h 等。

在一个实施方式中，步骤 (2) 所述络合剂溶液的浓度为 4mol/L~12mol/L，例如 4mol/L、5mol/L、6mol/L、7mol/L、8mol/L、10mol/L、11mol/L 或 12mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤（2）所述络合剂溶液的进料速度为 0.5L/h~10L/h，例如 0.5L/h、1L/h、2L/h、3L/h、4L/h、5L/h、6L/h、7L/h、8 L/h、9L/h 或 10 L/h 等。

在一个实施方式中，步骤（2）所述底液的 pH 值在 9.0~13.0 之间，例如 9.0、10.0、11.0、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5 等、12.0、12.5 或 13.0 等，络合剂的浓度为 0.1 mol/L~0.5mol/L，例如 0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L 或 0.5mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤（2）所述并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 4L/h~100L/h，例如 4L/h、10L/h、15L/h、18L/h、20L/h、23L/h、26L/h、28L/h、30L/h、35L/h、40L/h、45L/h、50L/h、60L/h、70L/h、80L/h、90L/h 或 100L/h 等。

在一个实施方式中，步骤（2）所述并流加入的过程中，通过控制沉淀剂溶液和络合剂的流量，使反应体系的 pH 值在 10.4~11.0 之间（例如 10.4、10.5、10.6、10.7、10.8 或 11.0 等）、络合剂的浓度在 0.30mol/L ~0.50mol/L（例如 0.30mol/L、0.32mol/L、0.35mol/L、0.37mol/L、0.40 mol/L、0.45 mol/L 或 0.50mol/L 等）之间。

在一个实施方式中，步骤（2）所述共沉淀反应在保护气体的保护下进行。本申请实施例对保护气体的种类不作限定，例如可以是氮气、氩气或氦气中的至少一种。

在一个实施方式中，步骤（2）所述共沉淀反应的温度为 40°C~80°C，例如 40°C、42°C、45°C、47°C、50°C、53°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C 或 80°C 等；所述共沉淀反应的时间为 30h~60h，例如 30h、33h、36h、40h、45h、50h、55h 或 60h 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述铝盐溶液中的铝离子的浓度为 0.2mol/L~5 mol/L，例如 0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L、3mol/L、3.5mol/L、4mol/L 或 5 mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述铝盐溶液的进料速度为 10L/h~20L/h，例如 10L/h、12L/h、15L/h、18L/h 或 20L/h 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述沉淀剂溶液的浓度为 2mol/L~15mol/L，例如 2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L、8mol/L、9mol/L、10mol/L、12mol/L、13mol/L 或 15mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述沉淀剂溶液的进料速度为 1L/h~20L/h，例如 1L/h、3L/h、5L/h、7L/h、10L/h、12.5L/h、15L/h、17L/h 或 20 L/h 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述络合剂溶液的浓度为 4mol/L~12mol/L，例如 4mol/L、6mol/L、8mol/L、9mol/L、10mol/L、11mol/L 或 12mol/L 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述络合剂溶液的进料速度为 0.5L/h~10L/h，例如 0.5L/h、1L/h、2L/h、3L/h、4L/h、5L/h、6L/h、7L/h、8L/h、9L/h 或 10L/h 等。

在一个实施方式中，步骤(3)所述并流加入的过程中，通过控制沉淀剂溶液和络合剂的流量，使反应体系的 pH 值在 9.0~13.0 之间（例如 9.0、9.5、9.8、10.0、10.5、10.6、10.7、10.8、10.9、11.0、11.5、12.0、12.5 或 13.0 等），优选在 10.5~11.5 之间；络合剂的浓度在 0mol/L ~1mol/L 之间且不含 0mol/L（例如 0.05 mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.40mol/L、0.42mol/L、0.45mol/L、0.47mol/L、0.50mol/L、0.55mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L 或 1 mol/L 等），优选为 0.30mol/L~1mol/L。

在一个实施方式中，步骤(3)所述共沉淀反应在保护气体的保护下进行。

本申请实施例对保护气体的种类不作限定，例如可以是氮气、氩气或氦气中的至少一种。

在一个实施方式中，步骤（3）所述共沉淀反应的温度为 $45^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ ，例如 45°C 、 47°C 、 50°C 、 52°C 、 53°C 、 54°C 或 55°C 等；所述共沉淀反应的时间为 $0.5\text{h}\sim 4\text{h}$ ，例如 0.5h 、 0.8h 、 1h 、 1.3h 、 1.6h 、 2h 、 2.5h 或 3h 等。

在一个实施方式中，步骤（3）所述共沉淀反应后的产物的平均粒径为 D' ，步骤（2）所述共沉淀反应后得到的产物的平均粒径为 D ， $D'-D=0.05\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ ，例如 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.07\mu\text{m}$ 、 $0.08\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.13\mu\text{m}$ 、 $0.16\mu\text{m}$ 、 $0.18\mu\text{m}$ 或 $0.2\mu\text{m}$ 等。

作为本申请实施例所述方法的可选技术方案，所述方法包括以下步骤：

S1：将镁铁锰混合盐溶液与 M 的盐溶液混合，得到金属离子总浓度为 $0.5\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ 的第一金属盐溶液；

S2：第一阶段反应：将第一金属盐溶液、 $2\text{mol/L}\sim 15\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液和 $4\text{mol/L}\sim 12\text{mol/L}$ 的氨水并流加入 pH 值为 $9.0\sim 13.0$ 、氨浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 0.5\text{mol/L}$ 的底液中，并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 $4\text{L/h}\sim 100\text{L/h}$ ，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 $10.4\sim 11.0$ 之间、氨浓度在 $0.30\sim 0.50\text{mol/L}$ 之间，在氮气保护下，以 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的反应温度进行共沉淀反应，反应 $30\text{h}\sim 60\text{h}$ ，平均粒径到达 D ，停止第一阶段反应；

S3：第二阶段反应：将金属离子总浓度为 $0.2\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$ 的硫酸铝溶液、 $2\text{mol/L}\sim 15\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液和 $4\text{mol/L}\sim 12\text{mol/L}$ 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中，并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 $10\text{L/h}\sim 20\text{L/h}$ ，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 $9.0\sim 13.0$ 之间、络合剂的浓度在 $0\text{mol/L}\sim 1\text{mol/L}$ 之间且不含 0mol/L ，在氮气保护下，以

45°C~55°C的反应温度进行共沉淀反应，反应 0.5h~4h，平均粒径到达 D' ， $D'-D=0.05\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ ，停止反应；

S4：产物后处理：反应完成后，陈化 8h，离心洗涤，在 100°C下烘干，即得到钠离子电池正极材料前驱体粉末。

第三方面，本申请实施例提供一种钠离子电池正极材料，所述钠离子电池正极材料采用第一方面所述的钠离子电池正极材料前驱体制备得到。

在一个实施方式中，所述钠离子电池正极材料包括正极材料内核和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，所述正极材料内核的化学通式为 $\text{Na}_k\text{Mg}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ ，其中， $0.4\leq k\leq 1.2$ ， $0.05\leq x\leq 0.20$ ， $0.20\leq y\leq 0.50$ ， $0.30\leq z\leq 0.60$ ，M 选自 W、Cr、Zr、Ti、V、Cd、Cu、Co 和 Ni 中的至少一种。

本申请实施例的钠离子正极材料中，正极材料内核中 Mg 元素分布均匀，且正极材料内核中还掺杂有 M 元素，正极材料内核的颗粒表面有一层分布均匀的 Al_2O_3 膜。钠离子电池正极材料具有较高的克容量，且电池在 2.5V~4.35 V 电压范围内工作时，表现出极好的长循环性能和倍率性能。

在一个实施方式中，以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100%计，所述氧化铝膜层的质量占比为 0%~3%且不含 0%，例如 0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.5%或 3%等，优选为 0.5%~1.5%。

第四方面，本申请实施例提供一种如第三方面所述的钠离子电池正极材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

将钠盐和钠离子电池正极材料前驱体混合，烧结，得到所述的钠离子电池正极材料。

在一个实施方式中，所述烧结的温度为 700°C~1200°C，例如 700°C、725°C、750°C、770°C、780°C、800°C、850°C、900°C、950°C、1000°C、1100°C、1150°C

或 1200°C 等。

在一个实施方式中，所述烧结的时间为 10h~25h，例如 10h、12h、14h、15h、17h、18h、20h、22h、23h 或 25h 等。

在一个实施方式中，烧结在氧气流动下的管式炉中进行。

在一个实施方式中，所述方法还包括对烧结产物进行研磨筛分的步骤。

第五方面，本申请实施例提供一种钠离子电池，所述钠离子电池包括第一方面所述的钠离子电池正极材料。

本申请所述的数值范围不仅包括上述列举的点值，还包括没有列举出的上述数值范围之间的任意的点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

与已有技术相比，本申请具有如下有益效果：

本申请提供的钠离子电池正极材料前驱体通过镁离子以及 M 离子的掺杂以及氧化铝包覆膜的包覆，使得采用其制备的钠离子电池正极材料具有较高的克容量，且电池在 2.5V~4.35 V 电压范围内工作时，表现出极好的长循环性能和倍率性能。

本申请通过对钠离子电池正极材料前驱体的制备工艺进行合理调控，使前驱体的内核中 Mg 元素分布均匀，内核中还均匀掺杂有 M 元素，前驱体的外壳为氢氧化铝。采用该钠离子电池正极材料前驱体可以制备得到高性能的钠离子电池正极材料，表现出优异的长循环性能，以及高的克容量。

本申请在前驱体共沉淀阶段直接进行掺杂 Mg 和 M 元素，与烧结过程中的掺杂相比，既能简化正极材料的制备工艺，又能降低材料制备中的成本。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 是实施例 1 制备的正极材料前驱体的 SEM 图。

图 2 是实施例 1 制备的正极材料的 XRD 图。

具体实施方式

下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。

为了便于理解本申请，下面的实施例对本文申请做全面、细致地描述，但本申请的保护范围并不限于以下具体实施例。

实施例 1

本实施例提供一种掺杂包覆的正极材料及其制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 第一阶段反应：将镁铁锰混合盐溶液与硫酸钴溶液混合得到金属离子总浓度为 2mol/L，镁铁锰钴摩尔比为 0.10:0.40:0.48:0.02 的第一金属盐溶液。将第一金属盐溶液、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水并流加入 pH 值为 11.3、氨浓度为 0.2mol/L 的底液中。并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 20L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.4~10.7 之间、氨浓度在 0.30~0.40mol/L 之间，在氮气保护下，以 52°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 30h，平均粒径到达 4.9 μ m，停止第一阶段反应。

(2) 第二阶段反应：将金属离子总浓度为 0.2mol/L 的硫酸铝溶液、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中。并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 20L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.6~11.0 之间、络合剂的浓度在 0.40~0.50mol/L

之间，在氮气保护下，以 52°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 2h，平均粒径到达 5.0 μm ，停止反应。

(3) 产物后处理：反应完成后，陈化 8h，离心洗涤，在 100°C 下烘干，即得到所述正极材料前驱体粉末，正极材料前驱体为核壳结构，包括内核和包覆于内核表面的包覆膜，内核的化学式为 $\text{Mg}_{0.10}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.48}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_2$ ，包覆膜的化学式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(4) 高温烧结：将碳酸钠和正极材料前驱体粉末按照 1.03:1 的摩尔比称量混合均匀，在 900°C 下烧结 18 小时，研磨筛分后得到掺杂包覆的正极材料，所述掺杂包覆的正极材料包括正极材料内核 $\text{NaMg}_{0.10}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.48}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ 和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，掺杂包覆的正极材料的化学式为 $\text{NaMg}_{0.10}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.48}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100% 计，所述包覆膜的质量占比为 1.0%。

本实施例制备得到的正极材料前驱体的 SEM 图如图 1 所示。从图中可以看出，该实施例制备的前驱体球形度较好，尺寸均匀，平均粒径为 5.0 μm 。

本实施例制备得到的正极材料的 XRD 图如图 2 所示，可以看出，所得正极材料具有良好的 P2 层状结构。

实施例 2

本实施例提供一种掺杂包覆的正极材料及其制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 第一阶段反应：将镁铁锰混合盐溶液与硫酸铝溶液混合得到金属离子总浓度为 1mol/L，镁铁锰铝摩尔比为 0.05: 0.46: 0.48: 0.01 的第一金属盐溶液。将第一金属盐溶液、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水并流加入 pH 值为 11.2、氨浓度为 0.4mol/L 的底液中。并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料

速度为 40L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.6~10.9 之间、氨浓度在 0.40~0.50mol/L 之间，在氮气保护下，以 45°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 60h，平均粒径到达 8.0 μ m，停止第一阶段反应。

(2) 第二阶段反应：将金属离子总浓度为 0.5mol/L 的硫酸铝溶液、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中。并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 20L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.8~11.2 之间、络合剂的浓度在 0.45~0.55mol/L 之间，在氮气保护下，以 45°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 4h，平均粒径到达 8.1 μ m，停止反应。

(3) 产物后处理：反应完成后，陈化 6h，离心洗涤，在 100°C 下烘干，即得到所述前驱体粉末，正极材料前驱体为核壳结构，包括内核和包覆于内核表面的包覆膜，内核的化学式为 $Mg_{0.05}Fe_{0.46}Mn_{0.48}Zr_{0.01}(OH)_2$ ，包覆膜的化学式为 $Al(OH)_3$ 。

(4) 高温烧结：将碳酸钠和前驱体粉末按照 1.03:1 的摩尔比称量混合均匀，在 880°C 下烧结 20 小时，研磨筛分后得到掺杂的所述正极材料，所述掺杂包覆的正极材料包括正极材料内核 $NaMg_{0.05}Fe_{0.46}Mn_{0.48}Zr_{0.01}O_2$ 和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，掺杂包覆的正极材料材料化学式为 $NaMg_{0.05}Fe_{0.46}Mn_{0.48}Zr_{0.01}O_2 @Al_2O_3$ 。以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100% 计，所述包覆膜的质量占比为 0.8%。

实施例 3

本实施例提供一种掺杂包覆的正极材料及其制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 第一阶段反应：将镁铁锰混合盐溶液与硫酸铝溶液混合得到金属离子

总浓度为 1.5mol/L，镁铁锰锆摩尔比为 0.10:0.35:0.52:0.03 的第一金属盐溶液。将第一金属盐溶液、5mol/L 的氢氧化钠溶液和 6mol/L 的氨水并流加入 pH 值为 12.0、氨浓度为 0.3mol/L 的底液中。并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 20L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.8~11.0 之间，氨浓度在 0.30~0.40mol/L 之间，在氮气保护下，以 60°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 40h，平均粒径到达 6.0 μ m，停止第一阶段反应。

(2) 第二阶段反应：将金属离子总浓度为 0.5mol/L 的硫酸铝溶液、5mol/L 的氢氧化钠溶液和 6mol/L 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中。并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 15L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.9~11.1 之间、络合剂的浓度在 0.35~0.45mol/L 之间，在氮气保护下，以 60°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 3h，平均粒径到达 6.2 μ m，停止反应。

(3) 产物后处理：反应完成后，陈化 8h，离心洗涤，在 100°C 下烘干，即得到所述正极材料前驱体粉末，正极材料前驱体为核壳结构，包括内核和包覆于内核表面的包覆膜，内核的化学式为 $\text{Mg}_{0.10}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.52}\text{Zr}_{0.03}(\text{OH})_2$ ，包覆膜的化学式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(4) 高温烧结：将碳酸钠和正极材料前驱体粉末按照 1.05:1 的摩尔比称量混合均匀，在 1000°C 下烧结 20 小时，研磨筛分后得到掺杂包覆的正极材料，所述掺杂包覆的正极材料包括正极材料内核 $\text{NaMg}_{0.10}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.52}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2$ 和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，掺杂包覆的正极材料的化学式为 $\text{NaMg}_{0.10}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.52}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100% 计，所述包覆膜的质量占比为 1.0%。

实施例 4

本实施例提供一种掺杂包覆的正极材料及其制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 第一阶段反应：将镁铁锰混合盐溶液与硫酸锆溶液混合得到金属离子总浓度为 1.0mol/L，镁铁锰锆摩尔比为 0.15:0.35:0.4:0.1 的第一金属盐溶液。将第一金属盐溶液、7mol/L 的氢氧化钠溶液和 9mol/L 的氨水并流加入 pH 值为 12.5、氨浓度为 0.2mol/L 的底液中。并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 60L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.5~10.8 之间、氨浓度在 0.30~0.40 mol/L 之间，在氮气保护下，以 70°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 50h，平均粒径到达 7.0 μ m，停止第一阶段反应。

(2) 第二阶段反应：将金属离子总浓度为 1.0mol/L 的硫酸铝溶液、7.5mol/L 的氢氧化钠溶液和 10mol/L 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中。并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 10L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 11.0~11.2 之间、络合剂的浓度在 0.60~0.70mol/L 之间，在氮气保护下，以 50°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 2h，平均粒径到达 7.05 μ m，停止反应。

(3) 产物后处理：反应完成后，陈化 8h，离心洗涤，在 100°C 下烘干，即得到所述正极材料前驱体粉末，正极材料前驱体为核壳结构，包括内核和包覆于内核表面的包覆膜，内核的化学式为 $\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.40}\text{Zr}_{0.10}(\text{OH})_2$ ，包覆膜的化学式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

(4) 高温烧结：将碳酸钠和正极材料前驱体粉末按照 1.04: 1 的摩尔比称量混合均匀，在 850°C 下烧结 24 小时，研磨筛分后得到掺杂包覆的正极材料，所述掺杂包覆的正极材料包括正极材料内核 $\text{NaMg}_{0.15}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.40}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ 和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，掺杂包覆的正极材料的化学式为

$\text{NaMg}_{0.15}\text{Fe}_{0.35}\text{Mn}_{0.40}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 。以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100%计，所述包覆膜的质量占比为 1.5%。

实施例 5

与实施例 3 的区别在于，将硫酸锆替换为硫酸锆和硫酸钨的混合物，本实施例中，锆和钨的总摩尔量与实施例 3 的锆的摩尔量相等，钨和锆的摩尔比为 1:4。

实施例 6

与实施例 3 的区别在于，将硫酸锆替换为硫酸锆和硫酸钨的混合物，本实施例中，锆和钨的总摩尔量与实施例 3 的锆的摩尔量相等，钨和锆的摩尔比为 2:1。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的区别为，本对比例步骤（1）中不加入硫酸钴溶液。其余制备方法和参数与实施例 1 保持一致。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的区别为，本对比例步骤（2）中不进行第二阶段包覆反应。

其余制备方法和参数与实施例 1 保持一致。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别为，本对比例步骤（1）中不加入硫酸钴溶液，步骤（2）中不进行第二阶段包覆反应。

其余制备方法和参数与实施例 1 保持一致。

测试：

在 25°C条件下，用上述制备的正极材料作为正极主材制备正极（其中，正

极主材、导电剂和粘结剂的质量比为 96:2:2，导电剂为炭黑，粘结剂为 PVDF)，金属钠片作为负极，装配成 CR2032 扣式电池，然后在 2.5-4.35V 电压范围内，0.1C 下进行电化学性能测试，首次放电克容量以及循环性能的结果参见表 1。在 0.1C 倍率下充电，不同放电速率下循环至第五圈，电池的放电容量结果参见表 2。

表 1

	首次放电克容量 (mAh/g)	衰减至初始容量80%时的循环 次数 (次)
实施例1	115.4	5100
实施例2	114.5	3800
实施例3	112.6	4200
实施例4	110.3	4600
实施例5	113.5	6800
实施例6	112.8	5900
对比例1	113.1	1700
对比例2	116.8	1300
对比例3	115.9	800

表 2

	0.1 C容量 (mAh/g)	1 C容量 (mAh/g)	1C/0.1C 容量占 比 (%)	5 C容量 (mAh/g)	5C/0.1C 容量占 比 (%)
实施例 1	115.4	106.2	92.0	94.6	82.0
实施例 2	114.4	98.4	86.0	86.9	76.0
实施例 3	112.5	100.1	89.0	88.9	79.0
实施例 4	110.3	100.4	91.0	89.3	81.0
实施例 5	113.5	109.0	96.0	97.6	86.0

实施例 6	112.8	106.0	94.0	94.8	84.0
对比例 1	112.9	94.8	84.0	83.5	74.0
对比例 2	116.6	94.4	81.0	73.5	63.0
对比例 3	115.6	86.7	75	69.4	60.0

从表中数据可以看出：实施例 1-6 中，由本申请中的掺杂包覆的钠离子电池正极材料制备的扣式电池，在 2.5-4.35V 放电区间内，0.1C 下进行充放电测试，容量衰减至初始容量的 80% 前均能进行循环 3000 次以上；而且在 1C 下的放电容量均能达到 0.1C 放电容量的 85% 以上，5C 下的放电容量能达到 0.1C 放电容量的 75% 以上。

而常规未进行掺杂包覆改性的正极材料在 2.5-4.35V 放电区间内，0.1C 下进行充放电，容量衰减至初始容量的 80% 时循环次数均不超过 2000 次；且在 1C 和 5C 下放电容量显著低于本申请中掺杂包覆材料制备的电池。由此可知，由本申请中掺杂包覆的正极材料制得的钠离子电池的循环性能和倍率性能均要优于常规钠离子电池。

通过实施例 3 与实施例 5-6 的对比可知，掺杂元素 M 的种类影响材料的电化学性能，W 和 Zr 的组合尤其是 W 和 Zr 的摩尔比为 1:(3~6) 时，掺杂制备的正极材料有着更出色的循环性能和倍率性能。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的详细方法，但本申请并不局限于上述详细方法，即不意味着本申请必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范

围和公开范围之内。

权利要求书

1、一种钠离子电池正极材料前驱体，所述钠离子电池正极材料前驱体包括内核和设置于所述内核表面的包覆膜，所述内核的化学通式为 $Mg_xFe_yMn_zM_{(1-x-y-z)}(OH)_2$ ，所述包覆膜的化学式为 $Al(OH)_3$ ，其中， $0.05 \leq x \leq 0.20$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ ， $0.30 \leq z \leq 0.60$ ，M 选自 W、Cr、Zr、Ti、V、Cd、Cu、Co 和 Ni 中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的钠离子电池正极材料前驱体，其中，M 为 W 和 Zr 中的至少一种，W 和 Zr 的摩尔比为 1:(3~6)；

可选地，所述内核的粒径 D50 为 $4\mu m \sim 9\mu m$ 。

3、根据权利要求 2 所述的钠离子电池正极材料前驱体，其中，M 为 W 和 Zr 的组合。

4、一种如权利要求 1-3 任一项所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 将镁铁锰混合盐溶液与 M 的盐溶液混合，得到第一金属盐溶液；

(2) 将所述第一金属盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂并流加入到底液中，进行共沉淀反应，得到混合液；

(3) 将铝盐溶液、沉淀剂溶液和络合剂并流加入所述的混合液中，进行共沉淀反应，陈化后分离，得到钠离子电池正极材料前驱体。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中，步骤 (1) 所述第一金属盐溶液中的金属离子总浓度为 $0.5\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ ；

可选地，步骤 (2) 所述沉淀剂溶液的浓度为 $2\text{mol/L} \sim 15\text{mol/L}$ ；

可选地，步骤 (2) 所述络合剂溶液的浓度为 $4\text{mol/L} \sim 12\text{mol/L}$ ；

可选地，步骤 (2) 所述底液的 pH 值在 9.0~13.0 之间，络合剂的浓度为 $0.1\text{mol/L} \sim 0.5\text{mol/L}$ 。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，步骤(2)所述底液的 pH 值在 11.0~12.5 之间。

7、根据权利要求 4-6 任一项所述的方法，其中，步骤(2)所述并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 4L/h ~100L/h；

可选地，步骤(2)所述并流加入的过程中，通过控制沉淀剂溶液和络合剂的流量，使反应体系的 pH 值在 10.4~11.0 之间、络合剂的浓度在 0.30mol/L ~0.50mol/L 之间；

可选地，步骤(2)所述共沉淀反应在保护气体的保护下进行；

可选地，步骤(2)所述共沉淀反应的温度为 40°C~80°C，所述共沉淀反应的时间为 30h~60h。

8、根据权利要求 3-7 任一项所述的方法，其中，步骤(3)所述铝盐溶液中的铝离子的浓度为 0.2mol/L~5mol/L；

可选地，步骤(3)所述铝盐溶液的进料速度为 10L/h~20L/h；

可选地，步骤(3)所述沉淀剂溶液的浓度为 2mol/L~15mol/L；

可选地，步骤(3)所述络合剂溶液的浓度为 4mol/L~12mol/L；

可选地，步骤(3)所述并流加入的过程中，通过控制沉淀剂溶液和络合剂的流量，使反应体系的 pH 值在 9.0~13.0 之间；络合剂的浓度在 0mol/L ~1mol/L 之间且不含 0mol/L；

可选地，步骤(3)所述共沉淀反应在保护气体的保护下进行；

可选地，步骤(3)所述共沉淀反应的温度为 45°C~55°C，所述共沉淀反应的时间为 0.5h~4h；

可选地，步骤(3)所述共沉淀反应后的产物的平均粒径为 D' ，步骤(2)所述共沉淀反应后得到的产物的平均粒径为 D ， $D'-D=0.05\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ 。

9、根据权利要求 3-8 任一项所述的方法，其中，步骤（3）所述并流加入的过程中，通过控制沉淀剂溶液和络合剂的流量，使反应体系的 pH 值在 10.5~11.5 之间；

可选地，络合剂的浓度在 0.30mol/L~1mol/L 之间。

10、根据权利要求 3-9 任一项所述的方法，其中，所述方法包括以下步骤：

S1：将镁铁锰混合盐溶液与 M 的盐溶液混合，得到金属离子总浓度为 0.5mol/L~5mol/L 的第一金属盐溶液；

S2：第一阶段反应：将第一金属盐溶液、2mol/L~15mol/L 的氢氧化钠溶液和 4mol/L~12mol/L 的氨水并流加入 pH 值为 9.0~13.0、氨浓度为 0.1 mol/L~0.5mol/L 的底液中，并流加入的过程中，第一金属盐溶液的进料速度为 4L/h~100L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 10.4~11.0 之间、氨浓度在 0.30~0.50mol/L 之间，在氮气保护下，以 40°C~80°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 30h~60h，平均粒径到达 D，停止第一阶段反应；

S3：第二阶段反应：将金属离子总浓度为 0.2mol/L~5mol/L 的硫酸铝溶液、2mol/L~15mol/L 的氢氧化钠溶液和 4mol/L~12mol/L 的氨水并流加入第一阶段反应后的混合液中，并流加入的过程中，硫酸铝溶液的进料速度为 10L/h~20L/h，通过控制氢氧化钠溶液和氨水的流量，控制反应体系的 pH 值在 9.0~13.0 之间、络合剂的浓度在 0mol/L~1mol/L 之间且不含 0mol/L，在氮气保护下，以 45°C~55°C 的反应温度进行共沉淀反应，反应 0.5h~4h，平均粒径到达 D'， $D'-D=0.05\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ ，停止反应；

D4：产物后处理：反应完成后，陈化 8h，离心洗涤，在 100°C 下烘干，即得到钠离子电池正极材料前驱体粉末。

11、一种钠离子电池正极材料，所述钠离子电池正极材料采用权利要求 1 或 2 所述的钠离子电池正极材料前驱体制备得到；

可选地，所述钠离子电池正极材料包括正极材料内核和包覆在所述正极材料内核表面的氧化铝膜层，所述正极材料内核的化学通式为 $\text{Na}_k\text{Mg}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ ，其中， $0.4 \leq k \leq 1.2$ ， $0.05 \leq x \leq 0.20$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ ， $0.30 \leq z \leq 0.60$ ，M 选自 W、Cr、Zr、Ti、V、Cd、Cu、Co 和 Ni 中的至少一种；

可选地，以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100% 计，所述氧化铝膜层的质量占比为 0%~3% 且不含 0%。

12、根据权利要求 11 所述的一种钠离子电池正极材料，其中，以所述钠离子电池正极材料的总质量为 100% 计，所述氧化铝膜层的质量占比为 0.5%~1.5%。

13、一种如权利要求 11 或 12 所述的钠离子电池正极材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

将钠盐和钠离子电池正极材料前驱体混合，烧结，得到所述的钠离子电池正极材料。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述烧结的温度为 700°C~1200°C；
可选地，所述烧结的时间为 10h~25h。

15、一种钠离子电池，所述钠离子电池包括权利要求 11 或 12 所述的钠离子电池正极材料。

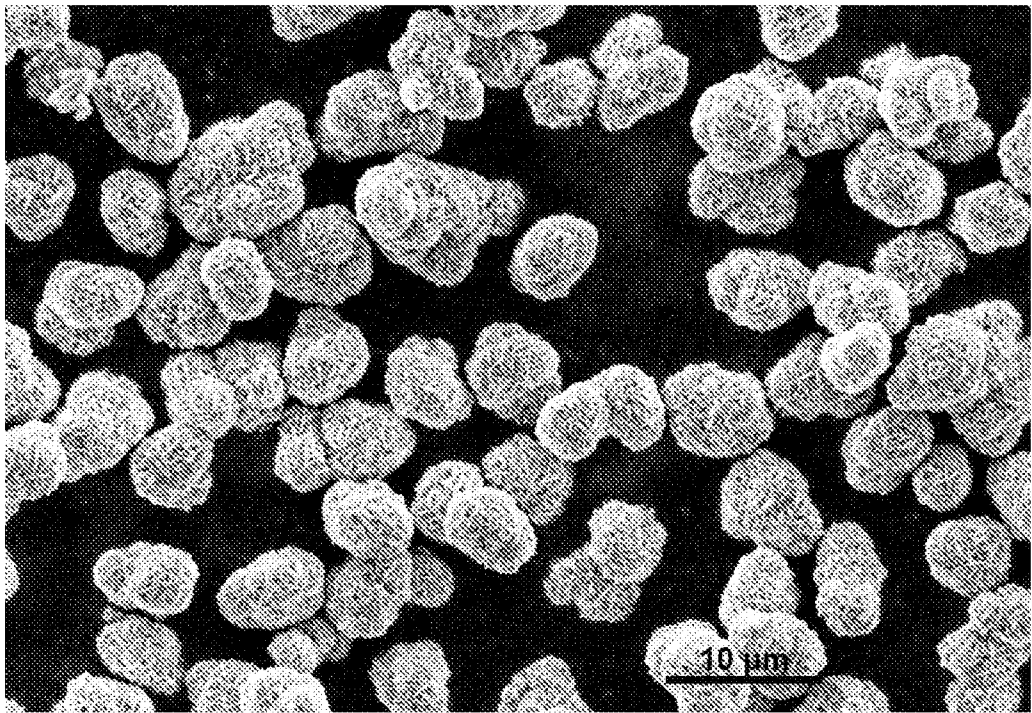


图 1

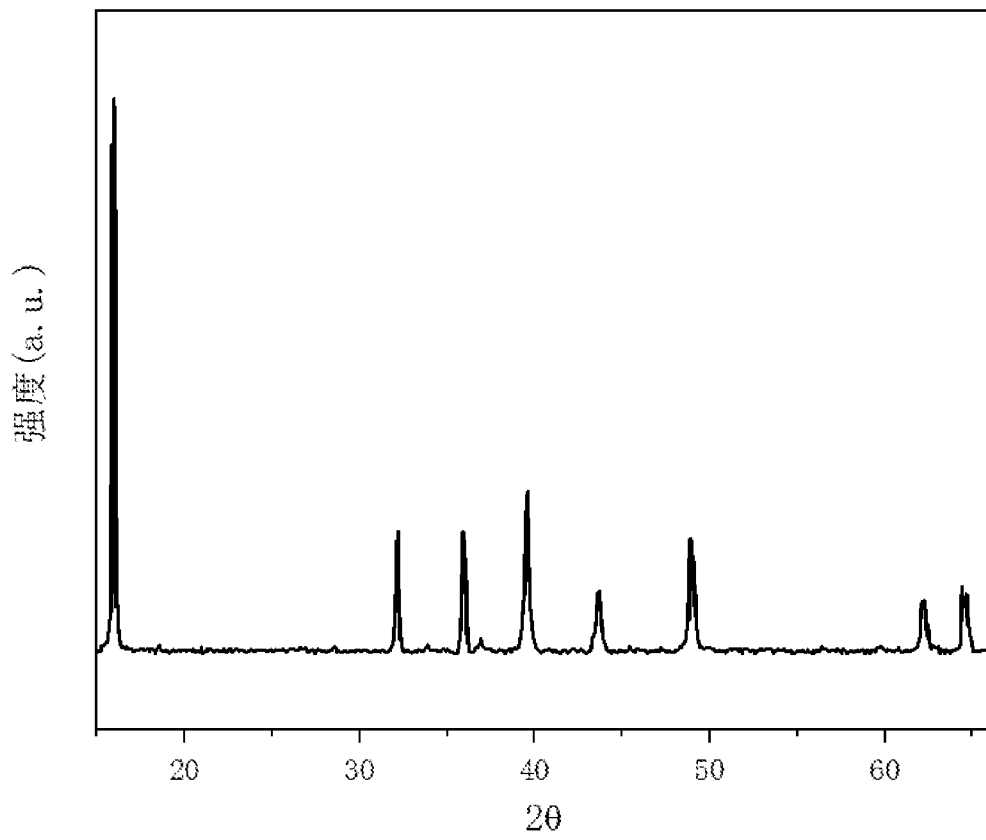


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/111908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 45/00(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)		
H01M C01G		
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)		
CNABS; CNTXT; CNKI; ENTXTC; ISI Web of Science: 荆门市格林美新材料有限公司, 格林美股份有限公司, 张坤, 贡正杰, 李聪, 钠离子电池, 正极, 包覆, 掺杂, 钒, 铬, 镁, 锰, 镍, 铁, 铜, 钨, 钛, 锆, 镭, 氢氧化物, 氢氧化铝, 内核, 外壳, 核壳, 核壳, sodium-ion battery, coat, doped, core-shell, core, shell, hydroxide, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr, W, vanadium, chromium, magnesium, manganese, nickel, iron, ferrum, copper, tungsten, titanium, zirconium, cadmium, Al(OH) ₃ , aluminum hydroxide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115966687 A (JINGMEN GEM CO., LTD. et al.) 14 April 2023 (2023-04-14) description, paragraphs 11, 22-29, 34-35, and 43-47	1-15
Y	CN 103178258 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 26 June 2013 (2013-06-26) description, paragraphs 9, 15-19, 46, and 53	1-15
Y	CN 106784837 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 34-36	1-15
Y	CN 115275089 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 November 2022 (2022-11-01) description, paragraphs 79-85	1-15
A	CN 114291852 A (JINGMEN GEM CO., LTD.) 08 April 2022 (2022-04-08) entire description	1-15
A	WO 2014178170 A1 (SHARP K.K.) 06 November 2014 (2014-11-06) entire description	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
14 October 2023		10 November 2023
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/CN2023/111908

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115966687	A	14 April 2023	None			
CN	103178258	A	26 June 2013	CN	103178258	B	26 December 2017
CN	106784837	A	31 May 2017	None			
CN	115275089	A	01 November 2022	None			
CN	114291852	A	08 April 2022	CN	114291852	B	14 February 2023
WO	2014178170	A1	06 November 2014	US	2013260260	A1	03 October 2013
				US	9246164	B2	26 January 2016

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 45/00(2006.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M C01G</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;CNTXT;CNKI;ENTXTC; ISI Web of Science:荆门市格林美新材料有限公司,格林美股份有限公司,张坤,贡正杰,李聪,钠离子电池,正极,包覆,掺杂,钒,铬,镁,锰,镍,铁,铜,钨,钛,锆,镉,氢氧化物,氢氧化铝,内核,外壳,核壳,核-壳,sodium-ion battery,coat,doped,core-shell,core,shell,hydroxide,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Mg,Mn,Ni,Ti,V,Zr,W,vanadium,chromium,magnesium,manganese,nickel,iron,ferrum,copper,tungsten,titanium,zirconium,cadmium,Al(OH)₃,aluminum hydroxide</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115966687 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 说明书第11段、第22-29段、第34-35段、第43-47段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103178258 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年6月26日 (2013 - 06 - 26) 说明书第9、15-19、46、53段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106784837 A (中南大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第34-36段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115275089 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 说明书第79-85段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114291852 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2022年4月8日 (2022 - 04 - 08) 说明书全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014178170 A1 (SHARP K.K.) 2014年11月6日 (2014 - 11 - 06) 说明书全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 115966687 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 说明书第11段、第22-29段、第34-35段、第43-47段	1-15	Y	CN 103178258 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年6月26日 (2013 - 06 - 26) 说明书第9、15-19、46、53段	1-15	Y	CN 106784837 A (中南大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第34-36段	1-15	Y	CN 115275089 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 说明书第79-85段	1-15	A	CN 114291852 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2022年4月8日 (2022 - 04 - 08) 说明书全文	1-15	A	WO 2014178170 A1 (SHARP K.K.) 2014年11月6日 (2014 - 11 - 06) 说明书全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 115966687 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 说明书第11段、第22-29段、第34-35段、第43-47段	1-15																					
Y	CN 103178258 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年6月26日 (2013 - 06 - 26) 说明书第9、15-19、46、53段	1-15																					
Y	CN 106784837 A (中南大学) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第34-36段	1-15																					
Y	CN 115275089 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 说明书第79-85段	1-15																					
A	CN 114291852 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2022年4月8日 (2022 - 04 - 08) 说明书全文	1-15																					
A	WO 2014178170 A1 (SHARP K.K.) 2014年11月6日 (2014 - 11 - 06) 说明书全文	1-15																					
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年10月14日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年11月10日</p>																						
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>	<p>授权官员</p> <p>胡静</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962718</p>																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/111908

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	115966687	A	2023年4月14日	无			
CN	103178258	A	2013年6月26日	CN	103178258	B	2017年12月26日
CN	106784837	A	2017年5月31日	无			
CN	115275089	A	2022年11月1日	无			
CN	114291852	A	2022年4月8日	CN	114291852	B	2023年2月14日
WO	2014178170	A1	2014年11月6日	US	2013260260	A1	2013年10月3日
				US	9246164	B2	2016年1月26日