

(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4月4日 (04.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/066445 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098145

(22) 国际申请日: 2023年6月2日 (02.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211188250.3 2022年9月28日 (28.09.2022) CN

(71) 申请人: 中伟新材料股份有限公司 (CNGR
ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国
贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1
号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。

(72) 发明人: 阎硕 (YIN, Shuo); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。李唯 (LI, Wei); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。张雨英 (ZHANG, Yuying); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。林艺佳 (LIN, Yijia); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。刘小虎 (LIU, Xiaohu); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY);

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

(54) 发明名称: 钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备

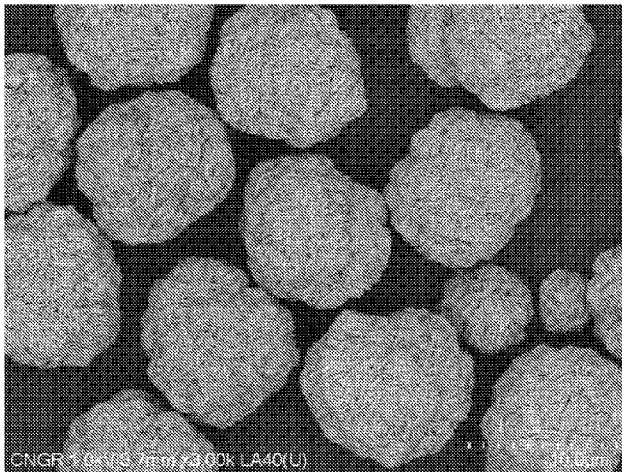


图1

(57) Abstract: The present invention provides a precursor for sodium-ion battery positive electrode material and a preparation method therefor, a sodium-ion battery positive electrode material, a sodium-ion battery, and an electrical device, and relates to the field of batteries. Provided is a precursor for sodium-ion battery positive electrode material, which has a chemical general formula of $Ni_xM_yFe_{1-x-y}(OH)_2$, wherein $0.15 \leq x \leq 0.35$, and $0.2 \leq y \leq 0.5$. The precursor for sodium-ion battery positive electrode material contains a S element with a content of ≤ 4000 ppm, and has a Na/S mass ratio of ≤ 1.5 . By means of the precursor for sodium-ion battery positive electrode material provided by the present invention, the prepared positive electrode material is very good in element uniformity, few in structural defects, controllable in particle size, good in degree of sphericity, and high in energy density. With the retention of the content of trace sulfur impurities, the lower the

中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (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))。

sodium-sulfur ratio, the better the battery capacity, first efficiency, and cycle performance at the same level of sulfur content.

(57) 摘要: 本申请提供一种钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备, 涉及电池领域。钠离子电池正极材料前驱体, 其化学通式为 $Ni_xMn_yFe_{1-x-y}(OH)_2$, 其中, $0.15 \leq x \leq 0.35$, $0.2 \leq y \leq 0.5$; 所述钠离子电池正极材料前驱体中S元素含量 $\leq 4000\text{ppm}$, 且Na/S质量比 ≤ 1.5 。本申请提供的钠离子电池正极材料前驱体, 制备所得正极材料元素均匀性很好, 结构缺陷少, 粒度可控, 球形度好, 能量密度高, 在保留微量硫杂质含量下, 在同水平硫含量下, 钠硫比越低, 电池容量、首效和循环性能越好。

钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备

相关申请的交叉引用

本申请要求于2022年09月28日提交中国国家知识产权局的申请号为202211188250.3、名称为“钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电池领域，尤其涉及一种钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备。

背景技术

锂资源缺乏和高成本的问题使得锂离子电池在大规模储能领域的应用受到制约。资源丰富、成本较低的钠离子电池有望在此领域替代锂离子电池，而正极材料是制约钠离子电池发展的决定性因素。层状过渡金属氧化物是一类容量较高，稳定性较好的钠离子电池正极材料，且拥有与锂离子电池类似的体系和工作原理，因此受到研究者广泛关注。但该类材料的商业化仍然受到低能量密度和相对较差的循环寿命等问题的阻碍。

如何解决上述钠离子电池相关的问题，合成一种高能量密度、容量高、循环寿命长的正极材料，便成为本领域所要研究解决的问题。

发明内容

本申请的目的在于提供一种钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备，以解决上述问题。

为实现以上目的，本申请采用以下技术方案：

一种钠离子电池正极材料前驱体，其化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中， $0.15 \leq x \leq 0.35$ ， $0.2 \leq y \leq 0.5$ ；

钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量 $\leq 4000\text{ppm}$ 。

可选地，前驱体中还含有 Na，且 Na/S 质量比 ≤ 1.5 。

可选地，钠离子电池正极材料前驱体满足以下条件中的至少一个：

A. 钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 800-3700ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 1.18 ；可选地，钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 1700-2800ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 0.45 ；

B. 钠离子电池正极材料前驱体的 D50 为 3-14 μm ，优选为 5-10 μm ；

C. 钠离子电池正极材料前驱体的比表面积为 6-11 m^2/g ，优选为 6-8 m^2/g ；

D. 钠离子电池正极材料前驱体的振实密度为 $\geq 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为 1.9-2.3 g/cm^3 ；

E.钠离子电池正极材料前驱体呈球形，或类球形。

本申请还提供一种的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，包括：

将包括镍源、锰源、亚铁源、水在内的原料混合得到混合盐溶液，将包括水、部分络合剂和部分沉淀剂在内的物料混合得到底液；

将剩余的络合剂、剩余的沉淀剂和混合盐溶液加入到底液中进行共沉淀反应，固液分离得到固体物，然后进行碱洗、水洗、干燥，得到钠离子电池正极材料前驱体；

其中，镍源、锰源和亚铁源中的至少一者包括硫酸盐。

可选地，钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，满足以下条件中的至少一个：

a.镍源包括硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍中的一种或多种，锰源包括硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰中的一种或多种，亚铁源包括硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁中的一种或多种；

b.混合盐溶液的浓度为 1.0-2.2mol/L；

c.沉淀剂包括氢氧化钠和/或氢氧化钾，络合剂包括碳酸氢铵、碳酸铵、氨水中的一种或多种；

d.络合剂以水溶液形式使用，浓度为 0.3~8mol/L，可选地，浓度为 0.3-2.0mol/L；

e.制备底液时使用的水的温度为 40-60℃，并且升温使得制备得到的底液的温度为 40-60℃；底液的 pH 为 10-12；

f.混合盐溶液加入到底液中的流速为反应釜可用容积的 2%/h -8%/h，沉淀剂加入到底液中的流速为反应釜可用容积的 0.08%/h-0.32%/h，络合剂加入到底液中的流速为反应釜可用容积的 0.04%/h-0.16%/h；

g.共沉淀反应在搅拌条件下进行，搅拌速率为 300-1000r/min；

h.共沉淀反应的终点为所述钠离子电池正极材料前驱体 D50 达到 3-14 μ m；

i.水洗的终点（即水洗完成的标准）为洗涤液（即洗涤后过滤得到的母液）的电导率小于 50 μ S/cm，干燥的温度为 120-180℃，时间为 10-16h，干燥的终点为物料水分含量小于等于 0.6wt%。

可选地，对剩余的络合剂、剩余的沉淀剂和混合盐溶液加入底液的流速进行分阶段控制。

可选地，分阶段控制可以包括：

第一阶段时，控制混合盐溶液加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 2%/h-4%/h，控制沉淀剂加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.08%/h -0.16%/h，控制络合剂加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.04%/h -0.08%/h，直至得到第一沉淀 D50 为 3-5 μ m；

第二阶段时，控制混合盐溶液加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 4%/h-8%/h，

控制沉淀剂加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 0.16-0.32%/h, 控制络合剂加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 0.08-0.16%/h, 直至钠离子电池正极材料前驱体 D50 为 6-14 μm 。

反应釜可用容积为在搅拌不溅出液体时, 加入底液后反应釜剩余的体积。

上述各溶液的第一流速、第二流速根据目标物料的 D50 大小进行调整。

本申请还提供一种钠离子电池正极材料, 使用的钠离子电池正极材料前驱体和钠源反应制得。

可选地, 钠离子电池正极材料前驱体中镍锰铁之和与钠源中钠的摩尔比为 1: (1.02-1.07);

可选地, 反应采用程序升温进行煅烧:

以 2-4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 780-880 $^{\circ}\text{C}$ 进行煅烧 10-20 小时。

本申请还提供一种钠离子电池, 其原料包括钠离子电池正极材料。

本申请还提供一种涉电设备, 包括钠离子电池。

与相关技术相比, 本申请的有益效果至少包括:

本申请提供的钠离子电池正极材料前驱体, 以镍锰铁氢氧化物为基础, 通过优化硫元素含量以及钠硫质量比, 实现材料性能的提升; 保留微量硫杂质含量时, 在同等硫含量水平下, 钠硫比越低, 则电池容量、首效和循环性能越好; 在 2-4.2V 范围内, 0.1C 首次放电容量 > 165mAh/g, 1C 放电容量 > 154mAh/g, 1C 条件下 50 周循环容量保持率 > 78%, 在高循环效率条件下, 充放电速率快。

具体的: 钠离子电池正极材料前驱体中特定范围内的微量非钠硫酸盐存在于颗粒表面时, 可抑制材料充放电过程产生的晶格裂纹; 其溶解在电解液中时, 有助于金属阳离子的扩散, 降低 DCR (直流阻抗), 且随着硫含量增加, 可提高电池容量, 并改善循环和倍率性能; 但硫酸根含量过高会增加正极材料中的缺陷, 从而降低结晶性, 并且由于硫酸钠无法提升容量性能, 所以硫含量越高, 初始充放电容量越低, 且烧结过程中硫酸盐的挥发会损坏设备; 此外, 前驱体中高钠含量(硫酸钠或氢氧化钠)会降低前驱体的结晶度, 对电池性能有不利影响, 所以在同等硫水平下, 钠硫比越低, 电池容量、首效和循环性能越好, 成本低廉。

本申请提供的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法, 制备所得正极材料前驱体元素均匀性很好, 结构缺陷少, 粒度可控, 球形度好; 且钠含量低, 硫含量适中。

本申请提供的钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备, 电性能优异。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案, 下面将对实施例中所需要使用的附图作

简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本申请的某些实施例，因此不应被看作是对本申请范围的限定。

图 1 为实施例 1 得到的前驱体的扫描电镜图；

图 2 为实施例 1 得到的前驱体的 XRD 图；

图 3 为部分实施例放电容量随硫含量变化趋势图。

具体实施方式

为一种钠离子电池正极材料前驱体，其化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中， $0.15 \leq x \leq 0.35$ ， $0.2 \leq y \leq 0.5$ ；

钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量 $\leq 4000\text{ppm}$ 。

可选地，前驱体中还含有 Na，且 Na/S 质量比 ≤ 1.5 。

可选的，x 可以为 0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 或者 0.15-0.35 之间的任一值，y 可以为 0.2、0.3、0.4、0.5 或者 0.2-0.5 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，钠离子电池正极材料前驱体满足以下条件中的至少一个：

A. 钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 800-3700ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 1.18 ；可选地，钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 1700-2800ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 0.45 ；

可选的，钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量可以为 800ppm、900ppm、1000ppm、1100ppm、1200ppm、1300ppm、1400ppm、1500ppm、1600ppm、1700ppm、1800ppm、1900ppm、2000ppm、2100ppm、2200ppm、2300ppm、2400ppm、2500ppm、2600ppm、2700ppm、2800ppm、2900ppm、3000ppm、3100ppm、3200ppm、3300ppm、3400ppm、3500ppm、3600ppm、3700ppm 或者 800-3700ppm 之间的任一值，且 Na/S 质量比可以为 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95、1.00、1.05、1.10、1.15、1.18 或者 ≤ 1.18 的任一值；

B. 钠离子电池正极材料前驱体的 D50 为 3-14 μm ，优选为 5-10 μm ；

可选的，钠离子电池正极材料前驱体的 D50 可以为 3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、11 μm 、12 μm 、13 μm 、14 μm 或者 3-14 μm 之间的任一值；

C. 钠离子电池正极材料前驱体的比表面积为 6-11 m^2/g ，优选为 6-8 m^2/g ；

可选的，钠离子电池正极材料前驱体的比表面积可以为 6 m^2/g 、7 m^2/g 、8 m^2/g 、9 m^2/g 、10 m^2/g 、11 m^2/g 或者 6-11 m^2/g 之间的任一值；

D. 钠离子电池正极材料前驱体的振实密度为 $\geq 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为 1.9-2.3 g/cm^3 ；

可选的，钠离子电池正极材料前驱体的振实密度可以为 1.7 g/cm^3 、1.8 g/cm^3 、1.9 g/cm^3 、2.0 g/cm^3 、2.1 g/cm^3 、2.2 g/cm^3 、2.3 g/cm^3 或者大于 1.9-2.3 g/cm^3 之间的任一值；

E. 钠离子电池正极材料前驱体呈球形，或类球形。

本申请还提供一种的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，包括：

将包括镍源、锰源、亚铁源、水在内的原料混合得到混合盐溶液，将包括水、部分络合剂和部分沉淀剂在内的物料混合得到底液；

将剩余的络合剂、剩余的沉淀剂和混合盐溶液加入到底液中进行共沉淀反应，固液分离得到固体物，然后进行碱洗、水洗、干燥，得到钠离子电池正极材料前驱体；

镍源、锰源和亚铁源中的至少一者包括硫酸盐。

在一个可选的实施方式中，钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，满足以下条件中的至少一个：

a. 镍源包括硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍中的一种或多种，锰源包括硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰中的一种或多种，亚铁源包括硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁中的一种或多种；

b. 混合盐溶液的浓度为 1.0-2.2mol/L；

可选的，混合盐溶液的浓度可以为 1.0mol/L、1.1mol/L、1.2mol/L、1.3mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L、1.6mol/L、1.7mol/L、1.8mol/L、1.9mol/L、2.0mol/L、2.1mol/L、2.2mol/L 或者 1.0-2.2mol/L 之间的任一值；

c. 沉淀剂包括氢氧化钠和/或氢氧化钾，络合剂包括碳酸氢铵、碳酸铵、氨水中的一种或多种；

d. 络合剂以水溶液形式使用，浓度为 0.3~8mol/L，可选地，浓度为 0.3-2.0mol/L；

可选的，络合剂水溶液的浓度可以为 0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1.0mol/L、1.1mol/L、1.2mol/L、1.3mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L、1.6mol/L、1.7mol/L、1.8mol/L、1.9mol/L、2.0mol/L、3.0mol/L、4.0mol/L、5.0mol/L、6.0mol/L、7.0mol/L、8.0mol/L 或者 0.3-8.0mol/L 之间的任一值；

e. 制备底液时使用的水的温度为 40-60℃，并且升温使得制备得到的底液的温度为 40-60℃；底液的 pH 为 10-12；

可选的，水的温度可以为 40℃、50℃、60℃或者 40-60℃之间的任一值，底液的 pH 可以为 10.0、10.5、11.0、11.5、12.0 或者 10-12 之间的任一值；

f. 混合盐溶液加入到底液中的流速为反应釜可用容积的 2%/h -8%/h，沉淀剂加入到底液中的流速为 0.08%/h-0.32%/h，络合剂加入到底液中的流速为 0.04%/h-0.16%/h；

可选的，混合盐溶液加入底液的流速可以为反应釜可用容积的 2%/h、3%/h、4%/h、5%/h、6%/h、7%/h、8%/h 或者 2-8%/h 之间的任一值，沉淀剂加入底液的流速可以为反应釜可用容积的 0.08%/h、0.10%/h、0.15%/h、0.20%/h、0.25%/h、0.30%/h、0.32%/h 或者 0.08%/h-0.32%/h 之间的任一值，络合剂加入底液的流速为反应釜可用容积的 0.04%/h、0.05%/h、0.06%/h、0.07%/h、0.08%/h、0.09%/h、0.10%/h、0.11%/h、0.12%/h、0.13%/h、0.14%/h、0.15%/h、

0.16%/h 或者之间的任一值；

g.共沉淀反应在搅拌条件下进行，搅拌速率为 300-1000r/min；

可选的，搅拌速率可以为 300r/min、400r/min、500r/min、600r/min、700r/min、800r/min、900r/min、1000r/min 或者 300-1000r/min 之间的任一值；

h.共沉淀反应的终点为所述钠离子电池正极材料前驱体 D50 达到 3-14 μm ；

可选的，共沉淀反应的终点产物 D50 可以为 3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、11 μm 、12 μm 、13 μm 、14 μm 或者 3-14 μm 之间的任一值；

i.水洗的终点（即水洗完成的标准）为洗涤液（即洗涤后过滤得到的母液）的电导率小于 50 $\mu\text{S/cm}$ ，干燥的温度为 120-180 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 10-16h，干燥的终点为物料水分含量小于等于 0.6wt%。

可选的，水洗的终点的洗涤液电导率可以为 10 $\mu\text{S/cm}$ 、20 $\mu\text{S/cm}$ 、30 $\mu\text{S/cm}$ 、40 $\mu\text{S/cm}$ 、49 $\mu\text{S/cm}$ 或者小于 50 $\mu\text{S/cm}$ 的任一值，干燥的温度可以为 120 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 或者 120-180 $^{\circ}\text{C}$ 之间的任一值，时间可以为 10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h 或者 10-16h 之间的任一值，干燥的终点物料水分含量可以为 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt% 或者小于等于 0.6wt%。

在一个可选的实施方式中，对剩余的络合剂、剩余的沉淀剂和混合盐溶液加入底液的流速进行分阶段控制。

在一个可选的实施方式中，分阶段控制包括：

第一阶段时，控制混合盐溶液加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 2%/h-4%/h，控制沉淀剂加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.08%/h -0.16%/h，控制络合剂加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.04%/h -0.08%/h，直至得到第一沉淀 D50 为 3-5 μm ；

可选的，混合盐溶液加入到底液中的第一流速可以为反应釜可用容积的 2%/h、3%/h、4%/h 或者 2%/h-4%/h 之间的任一值；沉淀剂加入到底液的第一流速可以为络合剂反应釜可用容积的 0.08%/h、0.09%/h、0.10%/h、0.11%/h、0.12%/h、0.13%/h、0.14%/h、0.15%/h、0.16%/h 或者 0.08%/h -0.16%/h 之间的任一值；络合剂加入到底液的第一流速可以为沉淀剂反应釜可用容积的 0.04%/h、0.05%/h、0.06%/h、0.07%/h、0.08%/h 或者 0.04%/h -0.08%/h 之间的任一值；

第二阶段时，控制混合盐溶液加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 4%/h -8%/h，控制沉淀剂加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 0.16%/h -0.32%/h，控制络合剂加入到底液中的第二流速为反应釜可用容积的 0.08%/h -0.16%/h，直至钠离子电池正极材料前驱体 D50 为 6-14 μm 。

可选的，混合盐溶液加入到底液中的第二流速可以为反应釜可用容积的 4%/h、5%/h、6%/h、7%/h、8%/h 或者 4%/h-8%/h 之间的任一值，控制沉淀剂加入到底液中的第二流速可以为 0.16%/h、0.18%/h、0.20%/h、0.22%/h、0.24%/h、0.26%/h、0.28%/h、0.30%/h、0.32%/h 反应釜可用容积的或者 0.16%/h -0.32%/h 之间的任一值，控制络合剂加入到底液中的第二流速可以为反应釜可用容积的 0.08%/h、0.09%/h、0.10%/h、0.11%/h、0.12%/h、0.13%/h、0.14%/h、0.15%/h、0.16%/h 或者 0.08%/h -0.16%/h 之间的任一值。

混合盐流速采用分阶段控制，有利于前驱体结构内保留一定的硫含量，便于在洗涤阶段得到需要的硫含量。

本申请还提供一种钠离子电池正极材料，使用的钠离子电池正极材料前驱体和钠源反应制得。

在一个可选的实施方式中，钠离子电池正极材料前驱体中镍锰铁之和与钠源中钠的摩尔比为 1: (1.02-1.07)；

在一个可选的实施方式中，反应采用程序升温进行煅烧：

以 2-4°C/min 的升温速率升至 780-880°C 进行煅烧 10-20 小时。

可选的，钠离子电池正极材料前驱体中镍锰铁之和与钠源中钠的摩尔比可以为 1: 1.02、1: 1.03、1: 1.04、1: 1.05、1: 1.06、1: 1.07 或者 1: (1.02-1.07) 之间的任一值；升温速率可以为 2°C/min、3°C/min、4°C/min 或者 2-4°C/min 之间的任一值，升温终点可以为 780°C、800°C、820°C、840°C、860°C、880°C 或者 780-880°C 之间的任一值，煅烧时间可以为 10 小时、12 小时、14 小时、16 小时、18 小时、20 小时或者 10-20 小时之间的任一值。本申请还提供一种钠离子电池，其原料包括钠离子电池正极材料。

本申请还提供一种涉电设备，包括钠离子电池。

需要说明的是，此处所指的涉电设备可以是电动车、充电宝、手机等设备。

下面将结合具体实施例对本申请的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

实施例 1

本实施例提供一种钠离子电池正极材料前驱体，其制备方法如下：

将硫酸镍、硫酸锰、硫酸亚铁（摩尔比 1:1:1）配制成 2mol/L 的混合盐溶液；在带搅拌装置的反应釜中加入 50°C 的去离子水、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水混合制备得到 pH 为 11.5 的底液。将反应釜温度升至 50°C，在 600r/min 的搅拌速率下，缓慢加入氨水、氢氧化钠溶液、混合盐溶液，混合盐溶液加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积

的 2%/h，氢氧化钠溶液加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.08%/h，氨水加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.04%/h，直至得到第一沉淀 D50 为 3.0 μm ，然后将混合盐溶液的第二流速增加到反应釜可用容积的 4%/h，同步调节氨水溶液和氢氧化钠溶液的第二流速分别为反应釜可用容积的 0.12%/h、0.20%/h，直至钠离子电池正极材料前驱体 D50 为 10.0 μm 。

对上述钠离子电池正极材料前驱体沉淀物进行离心、洗涤，用 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行多次碱洗，然后用 70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水进行多次水洗，当水洗后过滤得到的母液电导率小于 50 $\mu\text{S/cm}$ ，即可认为完成洗涤，下同。

将离心洗涤后的固体物分散开，放入鼓风式烘箱中，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干脱水 12h，干燥的终点为物料水分含量为 0.4wt%，取出密封保存。

将得到的干燥料通过过筛、除磁等处理，得到钠离子电池正极材料前驱体，分子式为 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}(\text{OH})_2$ 。

图 1 为所得钠离子电池正极材料前驱体的扫描电镜图。图 1 显示制备的钠离子电池正极材料前驱体为球形度良好的球状结构，粒度分布较窄。图 2 为所得钠离子电池正极材料前驱体的 XRD 图。图 2 的 XRD 显示钠离子电池正极材料前驱体对应于 α 型氢氧化物。

本实施例 1 还提供一种钠离子电池正极材料，其制备方法如下：

将得到的前驱体和碳酸钠按照元素摩尔比 $(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Fe}):\text{Na}=1:1.05$ 进行混合后在马弗炉内以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，升到 830 $^{\circ}\text{C}$ 进行煅烧 15 小时，冷却后过筛，再将其组装成电池，在 2-4.2V 间测试其电池性能。

实施例 2-15 及对比例 1-3

反应阶段与实施例 1 相同，得到镍铁锰三元沉淀物。

对上述钠离子电池正极材料前驱体沉淀物进行离心、洗涤，用 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行多次碱洗，然后用 70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水进行多次水洗，调整碱洗和水洗的洗涤次数、洗涤时长及洗涤用碱液量和用水量，使其 Na 杂质和 S 杂质含量分处于不同水平，其具体值如表 1 所示。

后续烘干处理、烧结成正极材料及制成电池步骤与实施例 1 相同。

实施例 16-17 及对比例 4

将硫酸镍、硫酸锰、硫酸亚铁（摩尔比 2:4:4）配制成 2mol/L 的混合盐溶液；在带搅拌装置的反应釜中加入 40 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水混合制备得到 pH 为 11.5 的底液。将反应釜内温度升至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，在 1000r/min 的搅拌速率下，缓慢加入氨水、氢氧化钠溶液、混合盐溶液，混合溶液盐的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 4%/h，氢氧化钠溶液的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.16%/h，

氨水的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.08%/h，直至得到第一沉淀 D50 长大到 5.0 μm ，然后将混合盐溶液的第二流速增加到反应釜可用容积的 8%/h，同步调节氨水溶液和氢氧化钠溶液的第二流速分别为反应釜可用容积的 0.12%/h、0.20%/h，直至钠离子电池正极材料前驱体 D50 长大到 8.0 μm ，当前驱体 D50 达到 8.0 μm 的情况下停止进料。

对上述钠离子电池正极材料前驱体沉淀物进行离心洗涤，用 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液进行多次碱洗，然后用 70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水进行多次水洗，调整碱洗和水洗的洗涤次数、洗涤时长及洗涤用碱液量和用水量，使其 Na 杂质和 S 杂质含量分处于不同水平，其具体值如表 1 所示。

后续烘干处理、烧结成正极材料及制成电池步骤与实施例 1 相同。所得钠离子电池正极材料前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}(\text{OH})_2$ 。

对比例 5

将硫酸镍、硫酸锰、硫酸亚铁（摩尔比 2:4:4）配制成 2mol/L 的混合盐溶液；在带搅拌装置的反应釜中加入 40 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水、10mol/L 的氢氧化钠溶液和 8mol/L 的氨水混合制备得到 pH 为 11.5 的底液。将反应釜内温度升至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，在 1000r/min 的搅拌速率下，缓慢加入氨水、氢氧化钠溶液、混合盐溶液，混合盐溶液的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 8%/h，氢氧化钠溶液的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.32%/h，氨水的加入到底液中的第一流速为反应釜可用容积的 0.16%/h，直至钠离子电池正极材料前驱体 D50 长大到 8.0 μm 的情况下停止进料。

对上述沉淀物进行离心洗涤，洗涤方法与实施例 16 一致，其 Na 杂质和 S 杂质含量如表 1 所示。

后续烘干处理、烧结成正极材料及制成电池步骤与实施例 16 相同。所得钠离子电池正极材料前驱体的分子式为 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}(\text{OH})_2$ 。

表 1 实施例及对比例相关数据

参数	D50 (μm)	Na (ppm)	S (ppm)	Na/S	TD (g/cm^3)	BET (m^2/g)	0.1C 首次放电容量 (mA h/g)	0.1C 首圈充放电效率%	1C 放电容量 (mA h/g)	1C 50 周循环容量保持率 (%)
$\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}(\text{OH})_2$, S \approx 400ppm, Na/S \leq 1.5										
实施例 1	9.98	210	475	0.442	2.07	6.66	162.3	88.94	151.3	78.20
实施例 2	10.12	340	385	0.883	2.09	7.13	161.2	88.52	150.2	78.08

Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S≈900ppm, Na/S≤1.5										
实施例 3	10.01	202	800	0.253	2.08	7.32	164.6	89.82	153.4	78.46
实施例 4	9.88	850	870	0.977	2.05	7.66	163.6	88.83	151.9	78.24
实施例 5	9.96	1480	994	1.489	2.09	6.53	160.8	88.14	148.1	77.99
Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S≈1800ppm, Na/S≤1.5										
实施例 6	9.75	247	1742	0.142	2.06	7.48	167.6	90.33	154.9	78.69
实施例 7	9.86	790	1863	0.424	2.06	7.89	166.2	90.06	153.6	78.38
实施例 8	10.06	2190	1929	1.135	2.05	7.12	164.8	89.16	152.2	78.18
Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S≈2600ppm, Na/S≤1.5										
实施例 9	10.13	160	2675	0.060	2.12	6.78	168.2	90.53	155.6	79.06
实施例 10	10.05	980	2613	0.375	2.1	7.05	166.3	89.66	153.7	78.26
实施例 11	9.83	2054	2583	0.795	2.06	7.73	163.8	89.17	151.3	78.10
实施例 12	9.97	3124	2658	1.175	2.07	6.86	163.0	87.35	150.2	77.83
Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S≈3800ppm, Na/S≤1.5										
实施例 13	10.15	239	3701	0.065	2.1	7.22	163.4	88.82	152.4	78.42
实施例 14	10.2	1050	3854	0.272	2.13	5.99	162.9	88.53	150.1	77.93
实施例 15	10.06	2237	3946	0.567	2.06	7.96	161	88.03	147.9	77.82
Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S>4000ppm, Na/S≤1.5										
对比例 1	9.89	1542	4846	0.318	2.05	7.77	157.1	87.27	144.5	76.35
Ni _{0.33} Mn _{0.33} Fe _{0.34} (OH) ₂ . S≤4000ppm, Na/S>1.5										
对比例 2	9.91	2346	1010	2.323	2.07	5.93	158.6	87.79	146.6	77.15
对比例 3	9.89	4023	2033	1.979	2.1	6.33	156.1	87.06	144.0	76.36
Ni _{0.2} Mn _{0.4} Fe _{0.4} (OH) ₂ . S≤4000ppm, Na/S≤1.5										
实施例 16	8.06	453	1026	0.442	2.02	7.98	136.6	88.43	125.4	78.12
实施例 17	7.91	410	2124	0.193	1.99	8.24	138.8	89.38	126.6	78.76
Ni _{0.2} Mn _{0.4} Fe _{0.4} (OH) ₂ . S>4000ppm, Na/S≤1.5										

对比例 4	7.86	496	4368	0.114	2.01	8.06	132.4	86.36	119.9	76.46
$\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}(\text{OH})_2$, $S \leq 4000\text{ppm}$, $\text{Na}/S \leq 1.5$, 恒流进料										
对比例 5	7.96	566	448	1.263	2.01	8.23	135.2	87.36	124.6	77.36

由表 1 分别从实施例 1~2、实施例 3~5、实施例 6~8、实施例 9~12、实施例 13~15 可以看出，当 $S \leq 4000\text{ppm}$ ，同水平硫含量下，钠硫比越低材料的性能越好。

图 3 为部分实施例放电容量随硫含量变化趋势图。由图 3 可知，对于 $\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.34}(\text{OH})_2$ ，当钠含量水平相当时，S 含量增加可提高电池容量和倍率性能，但是 S 含量增加到一定值后，电池容量和倍率性能又下降。其中优选 S:800~3700ppm, $\text{Na}/S \leq 1.18$, 0.1C 首次放电容量可以 $\geq 163\text{mAh/g}$, 50 周循环容量保持率 $\geq 77.83\%$; 最优选 S:1700~2800ppm, $\text{Na}/S \leq 0.45$, 0.1C 首次放电容量可以 $\geq 166\text{mAh/g}$, 50 周循环保持率 $\geq 78.2\%$; 由对比例 1 可知， $S > 4000\text{ppm}$ 时，各性能均明显下降；由对比例 2~3 可知， $\text{Na}/S > 1.5$ 时，各性能也均明显下降。关于 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}(\text{OH})_2$ 的实施例 16-17、对比例 4 也是同样的特点。因此特定范围内的微量非钠硫酸盐存在对材料的性能提高起到关键作用，且钠硫比越低材料的性能越好。

对比实施例 16 和对比例 5，当只改变进料流量为全程采用大流量，而洗涤方法与其他均不变时，前驱体的硫含量下降，且钠硫比更高，导致了性能下降。因此混合盐流速采用分阶段控制，有利于前驱体结构内保留一定的硫含量，更易于获得上述特定范围内的硫含量及钠硫比的前驱体材料。

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。

此外，本领域的技术人员能够理解，尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征，但是不同实施例的特征的组合意味着处于本申请的范围之内并且形成不同的实施例。例如，在上面的权利要求书中，所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本申请的总体背景技术的理解，而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

工业实用性

本申请提供了一种钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备，涉及电池领域。钠离子电池正极材料前驱体，其化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中， $0.15 \leq x \leq 0.35$ ， $0.2 \leq y \leq 0.5$ ；所述钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量 $\leq 4000\text{ppm}$ ，且 Na/S 质量比 ≤ 1.5 。本申请提供的钠离子电池正极材料前驱体，制备所得正极材料元素均匀性很好，结构缺陷少，粒度可控，球形度好，能量密度高，在保留微量硫杂质含量下，在同水平硫含量下，钠硫比越低，电池容量、首效和循环性能越好。

此外，可以理解的是，本申请的钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备是可以重现的，并且可以用在多种工业应用中。例如，本申请的钠离子电池正极材料前驱体及其制备方法、钠离子电池正极材料、钠离子电池和涉电设备可以用于电池领域。

权利要求书

1.一种钠离子电池正极材料前驱体，其中，所述钠离子电池正极材料前驱体的化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中， $0.15 \leq x \leq 0.35$ ， $0.2 \leq y \leq 0.5$ ；

所述钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量 $\leq 4000\text{ppm}$ 。

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，所述前驱体中还含有 Na，且 Na/S 质量比 ≤ 1.5 。

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，满足以下条件中的至少一个：

A.所述钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 800-3700ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 1.18 ；
可选地，所述钠离子电池正极材料前驱体中 S 元素含量为 1700-2800ppm，且 Na/S 质量比 ≤ 0.45 ；

B.所述钠离子电池正极材料前驱体的 D50 为 3-14 μm ，优选为 5-10 μm ；

C.所述钠离子电池正极材料前驱体的比表面积为 6-11 m^2/g ，优选为 6-8 m^2/g ；

D.所述钠离子电池正极材料前驱体的振实密度为 $\geq 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为 1.9-2.3 g/cm^3 ；

E.所述钠离子电池正极材料前驱体呈球形，或类球形。

4.一种用于根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，其中，所述方法包括：

将包括镍源、锰源、亚铁源、水在内的原料混合得到混合盐溶液，将包括水、部分络合剂和部分沉淀剂在内的物料混合得到底液；

将剩余的所述络合剂、剩余的所述沉淀剂和所述混合盐溶液加入到所述底液中进行共沉淀反应，固液分离得到固体物，然后进行碱洗、水洗、干燥，得到所述钠离子电池正极材料前驱体；

所述镍源、所述锰源和所述亚铁源中的至少一者包括硫酸盐。

5.根据权利要求 4 所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，其中，满足以下条件中的至少一个：

a.所述镍源包括硫酸镍、硝酸镍、乙酸镍中的一种或多种，所述锰源包括硫酸锰、硝酸锰、乙酸锰中的一种或多种，所述亚铁源包括硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁中的一种或多种；

b.所述混合盐溶液的浓度为 1.0-2.2 mol/L ；

c.所述沉淀剂包括氢氧化钠和/或氢氧化钾，所述络合剂包括碳酸氢铵、碳酸铵、氨水中的一种或多种；

d.所述络合剂以水溶液形式使用，浓度为0.3~8mol/L，可选地，浓度为0.3-2.0mol/L；

e.制备所述底液时使用的水的温度为40-60℃，所述底液的pH为10-12；

f.所述混合盐溶液加入到所述底液中的流速为反应釜可用容积的2%/h-8%/h，所述沉淀剂加入到所述底液中的流速为所述反应釜可用容积的0.08%/h-0.32%/h，所述络合剂加入到所述底液中的流速为所述反应釜可用容积的0.04%/h-0.16%/h；

g.所述共沉淀反应在搅拌条件下进行，搅拌速率为300-1000r/min；

h.所述共沉淀反应的终点为所述钠离子电池正极材料前驱体D50达到3-14μm；

i.所述水洗完成的标准为洗涤后过滤得到的母液的电导率小于50μS/cm，所述干燥的温度为120-180℃，时间为10-16h，所述干燥的终点为物料水分含量小于等于0.6wt%。

6.根据权利要求4或5所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，其中，对剩余的所述络合剂、剩余的所述沉淀剂和所述混合盐溶液加入所述底液的流速进行分阶段控制。

7.根据权利要求6所述的钠离子电池正极材料前驱体的制备方法，其中，所述分阶段控制包括：

第一阶段时，控制所述混合盐溶液加入到所述底液中的第一流速为反应釜可用容积的2%/h-4%/h，控制所述沉淀剂加入到所述底液中的第一流速为反应釜可用容积的0.08%/h-0.16%/h，控制所述络合剂加入到所述底液中的第一流速为反应釜可用容积的0.04%/h-0.08%/h，直至得到第一沉淀D50为3-5μm；

第二阶段时，控制所述混合盐溶液加入到所述底液中的第二流速为所述反应釜可用容积的4%/h-8%/h，控制所述沉淀剂加入到所述底液中的第二流速为所述反应釜可用容积的0.16-0.32%/h，控制所述络合剂加入到所述底液中的第二流速为所述反应釜可用容积的0.08-0.16%/h，直至所述的钠离子电池正极材料前驱体D50为6-14μm。

8.一种钠离子电池正极材料，其中，所述钠离子电池正极材料使用根据权利要求1至3中任一项所述的钠离子电池正极材料前驱体和钠源反应制得；

可选地，所述钠离子电池正极材料前驱体中镍锰铁之和与所述钠源中钠的摩尔比为1: (1.02-1.07)；

可选地，所述反应采用程序升温进行煅烧：

以2-4℃/min的升温速率升至780-880℃进行煅烧10-20小时。

9.一种钠离子电池，其中，所述钠离子电池的原料包括根据权利要求8所述的钠离子电池正极材料。

10.一种涉电设备，其中，所述涉电设备包括根据权利要求9所述的钠离子电池。

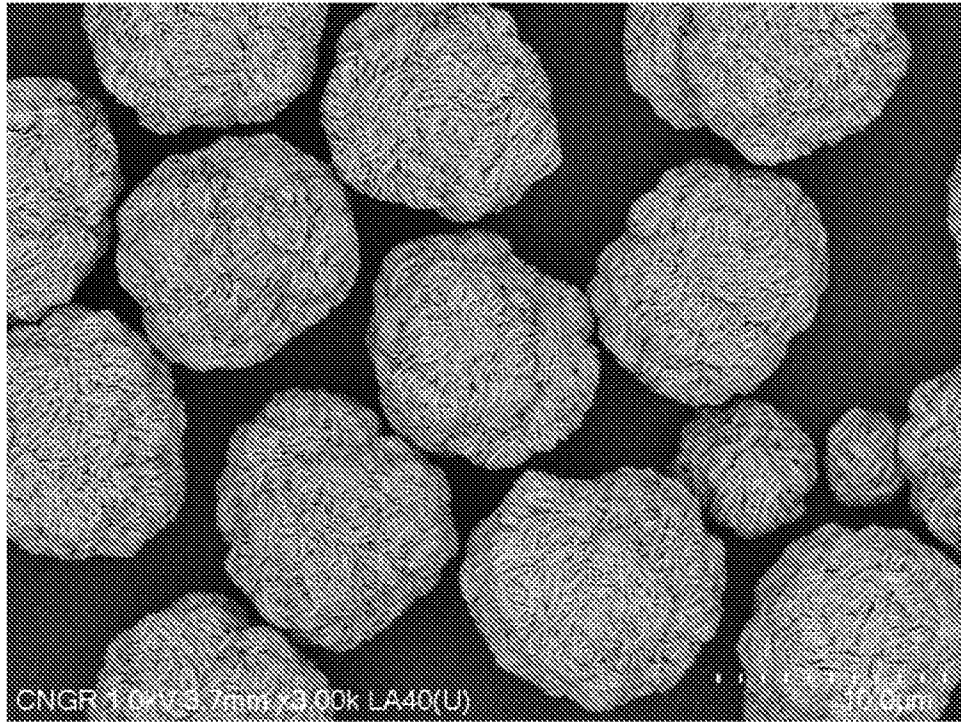


图 1

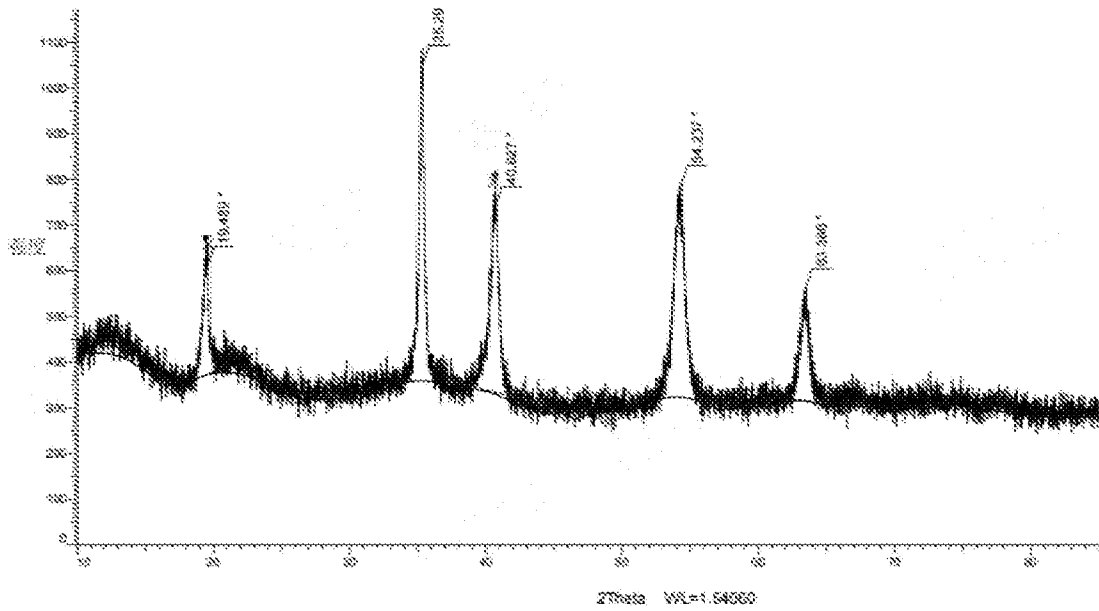


图 2

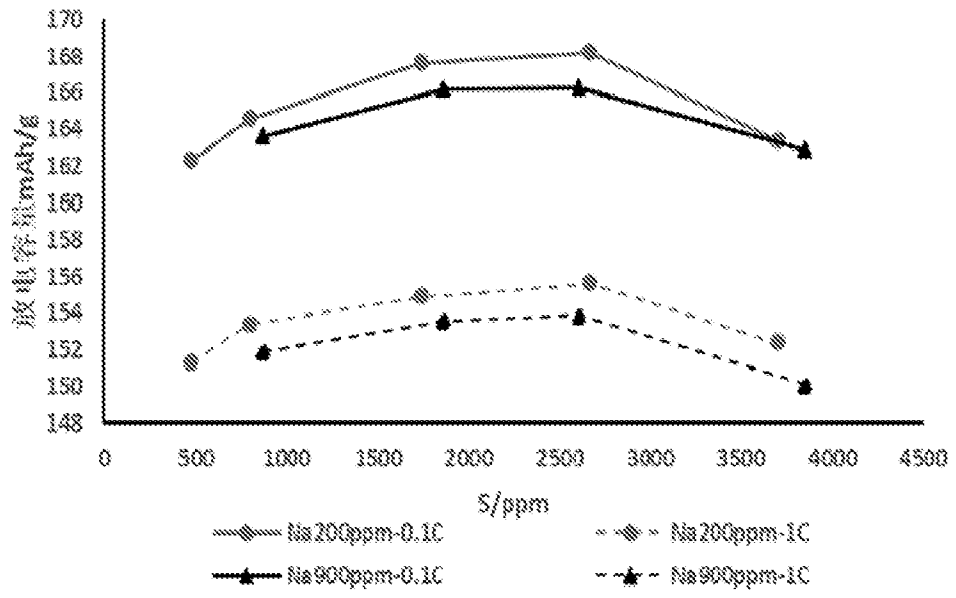


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C01G 53/-, H01M 4/-, H01M 10/-		
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, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 钠离子电池, 正极材料, 前驱体, 镍, 锰, 铁, 硫, 共沉淀, 亚铁, 络合剂, 碱洗, 水洗, 硫酸盐, sodium ion battery, positive electrode material, cathode material, precursor, nickel, Ni, manganese, Mn, iron, Fe, sulfur, sulphur, coprecipitate, ferrous iron, complexing agent, alkaline wash, water wash, sulfate, sulphate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115504522 A (CNGR ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 23 December 2022 (2022-12-23) claims 1-10	1-10
Y	CN 114920306 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 19 August 2022 (2022-08-19) embodiment 1, and table 1	1-10
Y	CN 106795008 A (UMICORE N.V. et al.) 31 May 2017 (2017-05-31) claim 1, and description, paragraphs [0073] and [0127]-[0134]	1-10
Y	CN 110808369 A (YIBIN GUANGYUAN LITHIUM BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 18 February 2020 (2020-02-18) description, paragraph [0020]	1-10
Y	CN 112591808 A (HUAYOU NEW ENERGY TECHNOLOGY (QUZHOU) CO., LTD. et al.) 02 April 2021 (2021-04-02) description, paragraphs [0004] and [0017]	1-10
<input checked="" 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 02 August 2023		Date of mailing of the international search report 18 August 2023
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/CN2023/098145

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115072805 A (DO-FLUORIDE NEW MATERIAL CO., LTD.) 20 September 2022 (2022-09-20) entire document	1-10
A	CN 114956201 A (NANTONG JINTONG ENERGY STORAGE POWER NEW MATERIAL CO., LTD.) 30 August 2022 (2022-08-30) entire document	1-10
A	US 2018183044 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) entire document	1-10
A	US 2018294480 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 11 October 2018 (2018-10-11) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098145

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115504522	A	23 December 2022	None	
CN	114920306	A	19 August 2022	None	
CN	106795008	A	31 May 2017	KR 20170065635 A	13 June 2017
				KR 102004625 B1	26 July 2019
				EP 3204973 A1	16 August 2017
				EP 3204973 A4	09 May 2018
				EP 3204973 B1	05 December 2018
				WO 2016055911 A1	14 April 2016
				JP 2017536654 A	07 December 2017
				JP 6482659 B2	13 March 2019
				TW 201620183 A	01 June 2016
				TWI 591883 B	11 July 2017
				HUE 042152 T2	28 June 2019
				US 2017309909 A1	26 October 2017
				US 10411258 B2	10 September 2019
				US 2019386303 A1	19 December 2019
				US 11462735 B2	04 October 2022
				PL 3204973 T3	30 September 2019
CN	110808369	A	18 February 2020	None	
CN	112591808	A	02 April 2021	None	
CN	115072805	A	20 September 2022	None	
CN	114956201	A	30 August 2022	None	
US	2018183044	A1	28 June 2018	WO 2017073457 A1	04 May 2017
				JPWO 2017073457 A1	16 August 2018
				JP 7075760 B2	26 May 2022
				US 11289703 B2	29 March 2022
US	2018294480	A1	11 October 2018	US 10916772 B2	09 February 2021
				KR 20180113185 A	15 October 2018

<p>A. 主题的分类</p> <p>C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)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>IPC: C01G 53/-, H01M 4/-, H01M 10/-</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>CNXTX, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 钠离子电池, 正极材料, 前驱体, 镍, 锰, 铁, 硫, 共沉淀, 亚铁, 络合剂, 碱洗, 水洗, 硫酸盐, sodium ion battery, positive electrode material, cathode material, precursor, nickel, Ni, manganese, Mn, iron, Fe, sulfur, sulphur, coprecipitate, ferrous iron, complexing agent, alkaline wash, water wash, sulfate, sulphate</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>PX</td> <td>CN 115504522 A (中伟新材料股份有限公司) 2022年12月23日 (2022 - 12 - 23) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114920306 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2022年8月19日 (2022 - 08 - 19) 实施例1和表1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106795008 A (尤米科尔公司等) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 权利要求1以及说明书第[0073]和[0127]-[0134]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110808369 A (宜宾光原锂电材料有限公司) 2020年2月18日 (2020 - 02 - 18) 说明书第[0020]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112591808 A (华友新能源科技(衢州)有限公司等) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第[0004]、[0017]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115072805 A (多氟多新材料股份有限公司) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 115504522 A (中伟新材料股份有限公司) 2022年12月23日 (2022 - 12 - 23) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 114920306 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2022年8月19日 (2022 - 08 - 19) 实施例1和表1	1-10	Y	CN 106795008 A (尤米科尔公司等) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 权利要求1以及说明书第[0073]和[0127]-[0134]段	1-10	Y	CN 110808369 A (宜宾光原锂电材料有限公司) 2020年2月18日 (2020 - 02 - 18) 说明书第[0020]段	1-10	Y	CN 112591808 A (华友新能源科技(衢州)有限公司等) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第[0004]、[0017]段	1-10	A	CN 115072805 A (多氟多新材料股份有限公司) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115504522 A (中伟新材料股份有限公司) 2022年12月23日 (2022 - 12 - 23) 权利要求1-10	1-10																					
Y	CN 114920306 A (荆门市格林美新材料有限公司等) 2022年8月19日 (2022 - 08 - 19) 实施例1和表1	1-10																					
Y	CN 106795008 A (尤米科尔公司等) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 权利要求1以及说明书第[0073]和[0127]-[0134]段	1-10																					
Y	CN 110808369 A (宜宾光原锂电材料有限公司) 2020年2月18日 (2020 - 02 - 18) 说明书第[0020]段	1-10																					
Y	CN 112591808 A (华友新能源科技(衢州)有限公司等) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 说明书第[0004]、[0017]段	1-10																					
A	CN 115072805 A (多氟多新材料股份有限公司) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 全文	1-10																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年8月2日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年8月18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>史卫良</p> <p>电话号码 (+86) 010-62085011</p>																					

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
A	CN 114956201 A (南通金通储能动力新材料有限公司) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 全文	1-10
A	US 2018183044 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 全文	1-10
A	US 2018294480 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 2018年10月11日 (2018 - 10 - 11) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098145

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	115504522	A	2022年12月23日	无			
CN	114920306	A	2022年8月19日	无			
CN	106795008	A	2017年5月31日	KR	20170065635	A	2017年6月13日
				KR	102004625	B1	2019年7月26日
				EP	3204973	A1	2017年8月16日
				EP	3204973	A4	2018年5月9日
				EP	3204973	B1	2018年12月5日
				WO	2016055911	A1	2016年4月14日
				JP	2017536654	A	2017年12月7日
				JP	6482659	B2	2019年3月13日
				TW	201620183	A	2016年6月1日
				TWI	591883	B	2017年7月11日
				HUE	042152	T2	2019年6月28日
				US	2017309909	A1	2017年10月26日
				US	10411258	B2	2019年9月10日
				US	2019386303	A1	2019年12月19日
				US	11462735	B2	2022年10月4日
				PL	3204973	T3	2019年9月30日
CN	110808369	A	2020年2月18日	无			
CN	112591808	A	2021年4月2日	无			
CN	115072805	A	2022年9月20日	无			
CN	114956201	A	2022年8月30日	无			
US	2018183044	A1	2018年6月28日	WO	2017073457	A1	2017年5月4日
				JPWO	2017073457	A1	2018年8月16日
				JP	7075760	B2	2022年5月26日
				US	11289703	B2	2022年3月29日
US	2018294480	A1	2018年10月11日	US	10916772	B2	2021年2月9日
				KR	20180113185	A	2018年10月15日