(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 26 日 (26.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/259816 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/1315 (2010.01) ***H01M 4/36*** (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) ***H01M 4/525*** (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) ***H01M 4/485*** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/119789

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 19 日 (19.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310736859.8 2023年6月20日 (20.06.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。栾柯 (**LUAN, Ke**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。梁子彬 (**LIANG, Zibin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(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, 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))。

WO 2024/259816 A1

(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、电池和用电设备

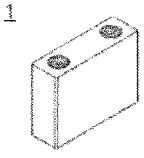


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application are 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: $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$, wherein M1 comprises a rare earth element, M2 comprises at least one of an IA Group element, an IIA Group element, an IIIA Group element, an IVA Group element, a VA Group element, a VIA Group element and a transition element, $0.6 \leq x \leq 1.2$, $0 < a \leq 0.5$, $0 < b \leq 0.4$, $0.3 \leq c \leq 0.75$, $0.001 \leq d \leq 0.05$, $0 \leq e \leq 0.3$, $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$, $0.005 \leq d/c \leq 0.05$, and $a + b + c + d + e = 1$.

(57) 摘要: 本申请公开了一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电设备，所述正极活性材料包括： $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 其中，M1包括稀土元素，M2包括第ⅠA族元素、第ⅡA族元素、第ⅢA族元素、第ⅣA族元素、第ⅤA族元素、第ⅥA族元素和过渡元素中的至少一种，$0.6 \leq x \leq 1.2$，$0 < a \leq 0.5$，$0 < b \leq 0.4$，$0.3 \leq c \leq 0.75$，$0.001 \leq d \leq 0.05$，$0 \leq e \leq 0.3$，$-0.1 \leq \delta \leq 0.1$，$0 \leq f \leq 0.1$，$0.005 \leq d/c \leq 0.05$，$a+b+c+d+e=1$。

正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电设备

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，具体涉及一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电设备。

背景技术

二次电池不仅被应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，而且还被广泛应用于电动自行车、电动摩托车、电动汽车等电动交通工具，以及军事装备和航空航天等多个领域。

钠离子电池是二次电池的一种，层状过渡金属氧化物是钠离子电池常用的正极活性材料。然而，现有的含有层状过渡金属氧化物钠离子电池的容量保持率较低。

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，旨在解决含有其的电池容量保持率低的问题。

为了实现上述目的，本申请的第一方面提供了一种正极活性材料，所述正极活性材料包括：

$$Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f,$$

其中，M1 包括稀土元素，M2 包括第ⅠA 族元素、第ⅡA 族元素、第ⅢA 族元素、第ⅣA 族元素、第ⅤA 族元素、第ⅥA 族元素和过渡元素中的至少一种，$0.6\leq x\leq 1.2$，$0<a\leq 0.5$，$0<b\leq 0.4$，$0.3\leq c\leq 0.75$，$0.001\leq d\leq 0.05$，$0\leq e\leq 0.3$，$-0.1\leq\delta\leq 0.1$，$0\leq f\leq 0.1$，$0.005\leq d/c\leq 0.05$，$a+b+c+d+e=1$。

本申请至少包括如下所述的有益效果：本申请的正极活性材料中主体材料包括 NiFeMn，并且掺杂稀土元素 M1 和掺杂元素 M2，上述含量的 Fe 可以提高材料的比容量。稀土元素 M1 的半径大，会在正极活性材料的表面形成致密均匀的掺杂层，掺杂层可以有效地阻挡水汽从正极活性材料表面向体相的侵入，提高材料的结构稳定性。在高压充电过程中，掺杂层还可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入材料内部，提高材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。掺杂元素 M2 分布在正极活性材料的体相，可以与正极活性材料中的 O 形成强的化学键，抑制正极活性材料中的 Na 离子从体相的脱出，并且可以降低正极活性材料的层间距变化，推迟相变发生，提升了正极活性材料的循环稳定性，从而提升电池的容量保持率。此外，正极活性材料中稀土元素 M1 与 Mn 的比例 d/c 在上述范围内，有利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，所述稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、

Tm、Yb 和 Lu 中的至少一种。由此，M1 采用上述稀土元素中的至少一种，可以在正极活性材料的表面形成致密均匀的掺杂层，降低了正极活性材料相变的发生概率，提升了正极活性材料的循环性能，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，所述 M2 包括 B、Mg、Al、Si、K、Ca、Ga、Ge、Se、Rb、Sr、In、Sn、Sb、Te、Sc、Ti、V、Cr、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 和 Au 的至少一种。由此，元素 M2 均匀分布在正极活性材料的体相，可以与正极活性材料中的 O 形成强的化学键，抑制正极活性材料中的 Na 元素从体相的脱出，提升了正极活性材料的空气稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，$0.01\leq d/c\leq 0.03$，由此，有利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料满足以下条件中的至少之一：$0.1\leqslant a\leq 0.4$，可选为 $0.15\leqslant a\leq 0.3$；$0.1\leqslant b\leq 0.35$，可选为 $0.15\leqslant b\leq 0.35$；$0.35\leq c\leq 0.6$，可选为 $0.35\leq c\leq 0.5$。

在本申请一些实施方式中，$1.75\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，可选地，$2\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，更可选地，$2\leq(a+b+c)/b\leq 6.3$。由此，正极活性材料中，Ni、Fe 和 Mn 的含量之和与 Fe 含量的比例在上述范围内，有利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，$0.8<x\leqslant 1.0$，所述正极活性材料的相态包括 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$，层间距为 0.53nm-0.55nm。由此，x 在上述范围内，形成的 O3 相的正极活性材料 Na 含量高，可以提高电池的容量。

在本申请一些实施方式中，$0.6\leqslant x\leqslant 0.8$，所述正极活性材料的相态包括 P2 相，空间群包括 P63/mmc，层间距为 0.54nm-0.57nm。由此，x 在上述范围内，形成的 P2 相的正极活性材料的层间距大，可以提高电池的倍率性能和循环性能。

在本申请的一些实施方式中，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 13，可选地，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 12.7，更可选地，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值为 $11.0\leqslant pH\leqslant 12.7$。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料满足以下条件中的至少之一：

所述正极活性材料的 D_v50 为 3μm-30μm，可选为 5μm-15μm；

所述正极活性材料的比表面积为 $0.1m^2/g$-$5m^2/g$，可选为 $0.3m^2/g$-$3m^2/g$；

所述正极活性材料的振实密度为 $1g/cm^3$-$3g/cm^3$，可选为 $1.5g/cm^3$-$2.5g/cm^3$；

所述正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度为 $3.0g/cm^3$-$4.0g/cm^3$。

由此，当正极活性材料的 D_v50、比表面积、振实密度和 300MPa 压力下的压实密度中的至少之一在上述范围时，正极活性材料内 Na 离子的传导距离小、表面副反应少，促进了正极活性材料发挥其克容量，提升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：

将 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源混合得到前驱体；

将所述前驱体进行煅烧，得到正极活性材料。

由此，本申请制备的正极活性材料，具有优异的空气稳定性和循环稳定性，含有其的电池具有优异的容量保持率。

本申请第三方面提供了另一种制备第一方面所述的正极活性材料的方法，包括：

将 Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源与水混合得到混合溶液；

将所述溶液与沉淀剂反应得到前驱体；

将前驱体与 Na 源混合后进行煅烧，得到正极活性材料。

由此，本申请制备的正极活性材料，正极活性材料具有优异的空气稳定性和循环稳定性，含有其的电池具有优异的容量保持率。

本申请第四方面提供了一种正极极片，其包括本申请第一方面所述的正极活性材料、第二方面所述的方法制备的正极活性材料或第三方面所述的方法制备的正极活性材料。

本申请第五方面提供了一种电池，其包括本申请第四方面的所述的正极极片。由此，该电池具有优异的容量保持率。

本申请第六方面提供了一种用电设备，其包括第五方面所述的电池。

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电池的结构示意图；

图 2 是本申请一实施方式的电池模块的结构示意图；

图 3 是本申请一实施方式的电池包的结构示意图；

图 4 是图 3 的分解图；

图5是电池用作电源的用电设备的一实施方式的示意图；

图6是本申请实施例1和对比例1的正极活性材料的XRD图；

图7是本申请实施例1和对比例2的正极活性材料的XRD图；

图8是本申请实施例1的正极极片在1.5-4.2/4.2-1.5V的充电和放电图；

图9是本申请实施例1和对比例4的电池的容量保持率对比图。

附图标记说明：

1：二次电池；2：电池模块；3：电池包；4：上箱体；5：下箱体。

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。

为了简明，本文仅具体地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任意上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如 A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。

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。

层状过渡金属氧化物由于高电导率、高能量密度、较大的容量和较长的循环寿命，所以成为热门的钠离子电池正极活性材料之一。

然而现有的层状过渡金属氧化物存在以下问题：一方面空气中水汽会从层状过渡金属氧化物表面向体相侵入，导致层状过渡金属氧化物接触空气过久后其结构容易被破坏；再一方面，在高压充电时，层状过渡金属氧化物中与金属配位的氧也会发生氧化反应，即发生晶格释氧，导致材料结构被破坏；另一方面，在高压充电时，层状过渡金属氧化物中由于钠离子的脱出伴随的相变会产生裂缝，电解液会从裂缝中渗入到材料内部发生反应，恶化材料的结构。层状过渡金属氧化物材料结构的破坏，导致材料的稳定性变差，从而直接导致电池的容量保持率较低。

在本申请中，正极活性材料以NiFeMn为主体材料且掺杂稀土元素M1和掺杂元素M2并控制稀土元素M1和Mn的比例，一方面，稀土元素M1的半径大，会留在正极活性材料的表面，并在正极活性材料的表面形成致密均匀的掺杂层，掺杂层可以有效地阻挡水汽从正极活性材料表面向体相的侵入，提高材料的结构稳定性。此外，在高压充电过程中，掺杂层还可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入材料内部，提高材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率；另一方面，掺杂元素M2分布在正极活性材料的体相，可以与正极活性材料中的O形成强的化学键，抑制正极活性材料中的Na离子从体相的脱出，并且可以降低正极活性材料的层间距变化，推迟相变发生，提升正极活性材料的循环稳定性。另外，本申请中正极活性材料中稀土元素M1与Mn的比例d/c控制在0.005-0.05，有利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

本申请实施例公开的正极活性材料适用于二次电池，并且本申请实施例公开的电池可以用于使用电池作为电源的用电设备或者使用电池作为储能元件的各种储能系统。用电设备可以包括但不限于手机、平板、笔记本电脑、电动玩具、电动工具、电瓶车、电动汽车、轮船、航天器等等。其中，电动玩具可以包括固定式或移动式的电动玩具，例如，游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等等，航天器可以包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等等。

本申请第一方面提出了一种正极活性材料，所述正极活性材料包括：

$$Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f,$$

其中，M1包括稀土元素，M2包括第ⅠA族元素、第ⅡA族元素、第ⅢA族元素、第ⅣA族元素、第ⅤA族元素、第ⅥA族元素和过渡元素中的至少一种，$0.6\leq x\leq 1.2$，$0<a\leq 0.5$，$0<b\leq 0.4$，$0.3\leq c\leq 0.75$，$0.001\leq d\leq 0.05$，$0\leq e\leq 0.3$，$-0.1\leq\delta\leq 0.1$，$0\leq f\leq 0.1$，$0.005\leq d/c\leq 0.05$，$a+b+c+d+e=1$。

本申请至少包括如下所述的有益效果：本申请的正极活性材料中主体材料包括NiFeMn，并且掺杂稀土元素M1和掺杂元素M2，上述含量的Fe可以提高正极活性材料的比容量。稀土元素M1的半径大，会在正极活性材料的表面形成致密均匀的掺杂层，掺杂层可以有效地阻挡水汽从正极活性材料表面向体相的侵入，提高材料的结构稳定性。在高压充电过程中，掺杂层还可以抑制晶格氧的析出和电解液的渗入材料内部，提高材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。掺杂元素M2分布在正极活性材料的体相，可以与正极活性材料中的O形成强的化学键，抑制正极活性材料中的Na离子从体相的脱出，并且可以降低正极活性材料的层间距变化，推迟相变发生，提升了正极活性材料的循环稳定性，从而提升电池的容量保持率。

此外，正极活性材料中稀土元素M1与Mn的比例d/c在上述范围内，可以降低稀土元素与Mn之间固溶度不足而导致稀土元素在正极活性材料表面团聚而生成杂相，同时减小因稀土元素不足而无法生成稀土掺杂层的概率，有利于稀土元素在正极活性材料的表面形成致密均匀的稀土掺杂层，有效地阻挡水汽从正极活性材料的表面向体相的侵入，也可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入到体相，提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

综上，正极活性材料中主体材料包括 NiFeMn，并且掺杂稀土元素 M1 和掺杂元素 M2，且控制了各元素的掺杂量及 d/c，上述特征综合而言，共同发挥作用，可以提高正极活性材料的比容量。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 x 可以取 $0.6\leq x\leq 1.2$，例如 $0.7\leq x\leq 1.1$，$0.8\leq x\leq 1$，$0.9\leq x\leq 1.1$，$1\leq x\leq 1.1$ 等。由此，该正极活性材料中包括该含量的钠元素，使得电池具有较高的容量。

需要说明的是，在正极极片、电池或者用电装置，由于电池经过化成和循环等过程，钠离子会有消耗，因此会出现测出的正极活性材料中钠元素含量 x 小于 1 的情况。同时若正极极片和负极极片采用了补钠剂，电池经过化成和循环等过程后，会出现测出的正极活性材料中钠元素含量 x 大于 1 的情况。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 a 可以取 $0<a\leq 0.5$，例如 $0.001\leq a\leq 0.5$，$0.005\leq a\leq 0.5$，$0.1\leq a\leq 0.5$，$0.15\leq a\leq 0.45$，$0.2\leq a\leq 0.4$，$0.25\leq a\leq 0.35$，$0.25\leq a\leq 0.3$ 等。由此，该正极活性材料中包括该含量的镍，可以提高电池的能量密度。在本申请另一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 a 可以取 $0.1\leqslant a\leq 0.4$，例如 $0.15\leqslant a\leq 0.3$。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 b 可以取 $0<b\leq 0.4$，例如 $0.001\leq a\leq 0.4$，$0.005\leq a\leq 0.4$，$0.1\leq a\leq 0.4$，$0.15\leq a\leq 0.35$，$0.2\leq a\leq 0.35$，$0.25\leq a\leq 0.35$，$0.3\leq a\leq 0.35$ 等。由此，在 Na 离子从材料脱出过程中，Fe 作为电荷补偿金属元素会从三价态氧化至四价态。在 Na 离子重新嵌入到材料时，Fe 又会从四价态还原至三价态，该正极活性材料中包括该含量的 Fe，可以提高材料的比容量。在本申请另一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 b 可以取 $0.1\leqslant b\leq 0.35$，例如 $0.15\leqslant b\leq 0.35$。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 c 可以取 $0.3\leq c\leq 0.75$，例如 $0.35\leq c\leq 0.75$，$0.4\leq c\leq 0.7$，$0.45\leq c\leq 0.65$，$0.5\leq c\leq 0.6$，$0.55\leq c\leq 0.6$ 等。由此，该含量的 Mn 可以与稀土元素 M1 发生固溶在正极活性材料表面形成均匀致密的掺杂层，提高正极活性材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。在本申请另一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 c 可以取 $0.35\leq c\leq 0.6$，例如为 $0.35\leq c\leq 0.5$。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 M1 包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的至少一种。由此，该组成的 M1 可以在正极活性材料的表面形成致密均匀的掺杂层，可以有效地阻挡水汽从正极活性材料表面向体相的侵入，提高材料的结构稳定性。同时在高压充电过程中，该组成的掺杂层还可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入材料内部，提高材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

此外，M1 采用上述元素中的至少一种，环境友好，污染小。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 d 可以取 $0.001\leq d\leq 0.05$，例如 $0.005\leq d\leq 0.05$，$0.01\leq d\leq 0.05$，$0.015\leq d\leq 0.045$，$0.02\leq d\leq 0.04$，$0.025\leq d\leq 0.035$，$0.03\leq d\leq 0.035$ 等，由此，该正极活性材料中包括该含量的 M1 元素，可以在正极活性材料表面形成致密均匀的掺杂层，

有效地阻挡水汽从正极活性材料表面向体相的侵入，提高材料的结构稳定性。同时在高压充电过程中，该组成的掺杂层还可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入材料内部，提高材料的结构稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中稀土元素 M1 与 Mn 含量满足以下关系式：$0.005\leq d/c\leq 0.05$，例如 $0.01\leq d/c\leq 0.05$，$0.015\leq d/c\leq 0.045$，$0.02\leq d/c\leq 0.04$，$0.025\leq d/c\leq 0.035$，$0.03\leq d/c\leq 0.035$。正极活性材料中稀土元素 M1 与 Mn 的比例 d/c 在上述范围内，可以降低稀土元素与 Mn 之间固溶度不足而导致稀土元素在正极活性材料表面团聚而生成杂相，同时减小因稀土元素不足而无法生成稀土掺杂层的概率，有利于稀土元素在正极活性材料的表面形成致密均匀的稀土掺杂层，有效地阻挡水汽从正极活性材料的表面向体相的侵入，也可以抑制晶格氧的析出和电解液渗入到体相，提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。在本申请另一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中稀土元素 M1 与 Mn 含量满足以下关系式 $0.01\leq d/c\leq 0.03$，由此，有利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 M2 包括 B、Mg、Al、Si、K、Ca、Ga、Ge、Se、Rb、Sr、In、Sn、Sb、Te、Sc、Ti、V、Cr、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 和 Au 的至少一种。具体的，在正极活性材料中，元素 M2 均匀分布在其体相，且 M2 可以与正极活性材料中的 O 形成强的化学键，该化学键一方面抑制了正极活性材料中的 Na 元素从体相的脱出，另一方面稳定了正极活性材料的金属层的结构，减小了正极活性材料层间距的变化，降低了相变的发生，提升了正极活性材料的循环性能，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在一些实施方式中，上述的正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 δ 和 f 满足：$-0.1\leq\delta\leq 0.1$，$0\leq f\leq 0.1$，例如 $-0.09\leq\delta\leq 0.09$，$-0.08\leq\delta\leq 0.08$，$-0.07\leq\delta\leq 0.07$，$-0.06\leq\delta\leq 0.06$，$-0.05\leq\delta\leq 0.05$，$-0.04\leq\delta\leq 0.04$，$-0.03\leq\delta\leq 0.03$，$-0.02\leq\delta\leq 0.02$，$-0.01\leq\delta\leq 0.01$，$-0.01\leq\delta\leq 0$，$0\leq\delta\leq 0.01$ 等，$0.01\leq f\leq 0.09$，$0.02\leq f\leq 0.08$，$0.03\leq f\leq 0.07$，$0.04\leq f\leq 0.06$，$0.05\leq f\leq 0.06$ 等。具体的，本申请的正极活性材料中氧位掺杂该含量的 F，可以有效稳定正极活性材料中的氧，从而降低正极活性材料中晶格释氧导致的结构破坏，提高材料的稳定性，进而提高电池的容量保持率。

需要说明的是，在正极极片、电池或者用电装置，由于电池经过循环等过程，正极活性材料中氧元素有损失，因此会出现测出的正极活性材料中氧元素含量 2+δ-f 小于 2 的情况。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f$ 中 $1.75\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，例如 $1.8\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，$1.9\leq(a+b+c)/b\leq 9.4$，$2\leq(a+b+c)/b\leq 9.3$，$2.1\leq(a+b+c)/b\leq 9.2$，$2.2\leq(a+b+c)/b\leq 9.1$，$2.3\leq(a+b+c)/b\leq 9$，$2.5\leq(a+b+c)/b\leq 8.5$，$3\leq(a+b+c)/b\leq 8$，$3.5\leq(a+b+c)/b\leq 7.5$，$4\leq(a+b+c)/b\leq 7$，$4.5\leq(a+b+c)/b\leq 6.5$，$5\leq(a+b+c)/b\leq 6$，$5\leq(a+b+c)/b\leq 5.5$ 等。具体的控制上述正极活性材料中 Ni、Fe 和 Mn 的含量之和与 Fe 含

量的比例在上述范围内，一方面降低了可变价金属组分 Fe 过少引起的正极活性材料中可脱出的 Na 离子变少，使正极活性材料具有优异的比容量；另一方面，减小了正极活性材料中 Fe 含量过多引起的大量 Fe 迁移到 Na 离子层而影响 Na 离子的脱嵌，提升正极活性材料的循环性能，从而提升含有其的电池的容量保持率。

在本申请一些实施方式中，上述正极活性材料 $Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_cO_{2+\delta-f}F_f$ 中 $0.8<x\leq1.0$，所述正极活性材料的相态包括 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$，层间距为 0.53nm-0.55nm。例如，x 可以是 0.82-1.0，0.85-0.95，0.88-0.90 等，层间距可以是 0.53nm-0.545nm，0.535nm-0.54nm，0.536nm-0.539nm 等。具体的，x 在上述范围内，形成的 O3 相的正极活性材料 Na 含量高，能够脱出更多的 Na 离子，使得电池的容量高。

在本申请一些实施方式中，$0.6\leq x\leq0.8$，所述正极活性材料的相态包括 P2 相，空间群包括 P63/mmc，层间距为 0.54nm-0.57nm。例如，x 可以是 0.6-0.78，0.65-0.75，0.68-0.7 等，层间距可以是 0.54nm-0.565nm，0.545nm-0.56nm，0.55nm-0.555nm 等，具体的，x 在上述范围内，形成的 P2 相的正极活性材料的层间距大，能够提升 Na 离子的传输速率，保持层状结构的完整性，使得电池具有优异的倍率性能和循环性能。

需要说明的是，本申请中的正极活性材料的相态、空间群和层间距的表征方法可以为 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等。具体的，X 射线衍射图谱中，40.5°至 42.5°范围内的特征峰表示正极活性材料为 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$，48°至 50°范围内的特征峰表示正极活性材料为 P2 相，空间群包括 P63/mmc，上述 O3 相的正极活性材料的层间距，可以通过 X 射线衍射的（003）峰位置计算得到；上述 P2 相的正极活性材料的层间距，可以通过 X 射线衍射的（002）峰位置计算得到。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 13，例如正极活性材料浸泡液的 pH 值可以是 7-13，7.2-13，7.5-13，8-13，8.5-13，9-13，10-12.9，10.5-12.7，11.0-12.7，11.2-12.5，11.5-12.3，11.7-12.0 等，正极活性材料浸泡液的 pH 值控制在上述范围内，可以降低在调浆过程中产生凝胶，易于后续正极活性材料的调浆涂布。在本申请另一些实施方式中，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 12.7，例如所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值为 $11.0\leq pH\leq12.7$。

具体的，正极活性材料的浸泡液的 pH 值可以采用如下方法测得：

将正极活性材料分散到纯水中浸泡，过滤得到浸泡液，量取浸泡液用标准盐酸溶液滴定。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料的 D_v50 为 3μm-30μm，例如，正极活性材料的 D_v50 可以是 3μm-29μm，4μm-28μm，5μm-15μm，6μm-14μm，8μm-13μm，9μm-12μm，10μm-11μm 等。在本申请的另一些实施方式中，所述正极活性材料的 D_v50 为 5μm-15μm。

本申请中，D_v50 是指累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径，例如参照标准 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，所述正极活性材料的比表面积为 $0.1m^2/g$-$5m^2/g$，例如正极活性材料的比

表面积可以是 0.1m^2/g-4.5m^2/g，0.2m^2/g-4m^2/g，0.3m^2/g-3m^2/g，0.5m^2/g-2.5m^2/g，1m^2/g-2m^2/g，1.2m^2/g-1.8m^2/g 等。在本申请的另一些实施方式中，所述正极活性材料的比表面积为 0.3m^2/g-3m^2/g。

本申请中，正极活性材料的比表面积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，所述正极活性材料的振实密度为 1g/cm^3-3g/cm^3，例如正极活性材料的振实密度可以是 1g/cm^3-2.8g/cm^3，1.5g/cm^3-2.5g/cm^3，1.7g/cm^3-2.4g/cm^3，1.8g/cm^3-2.g/cm^3 等。在本申请另一些实施方式中，所述正极活性材料的振实密度为 1.5g/cm^3-2.5g/cm^3。

本申请中，振实密度是指在规定条件下容器中的粉末经振实后所测得的单位容积的质量。正极活性材料的振实密度的测定方法如下：

将称量好的正极活性材料装入振实装置量筒，将量筒固定在支座上。转动凸轮，定向杆带动支座上、下滑动，并撞击在砧座上。每分钟振动 250±15 次，振动 12 分钟。测定量筒内正极活性材料的容积，正极活性材料质量与容积的比值即为正极活性材料的振实密度。

振实密度的计算公式为：$\rho bt=m_0/V$

其中，ρbt——振实密度，g/cm^3

m_0——正极活性材料的质量，g

V——振实后正极活性材料的体积（量杯的容积），cm^3。

在本申请一些实施方式中，所述正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度为 3.0g/cm^3-4.0g/cm^3，例如正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度可以是 3.0g/cm^3-3.9g/cm^3，3.1g/cm^3-3.8g/cm^3，3.2g/cm^3-3.7g/cm^3，3.3g/cm^3-3.6g/cm^3，3.4g/cm^3-3.5g/cm^3 等。

在本申请一些实施方式中，压实密度指的是材料制成极片之后极片的压实密度。压实密度=面密度/(极片碾压后的厚度-集流体厚度)，具体的，正极活性材料的 300MPa 压力下的压实密度的测定方法如下：

取辊压后的极片，用面积为 s 的圆形或者方形裁刀切下一块区域，测量厚度为 a，并称重为 m_1，用丙酮酒精混合液洗去正极材料并吹干，称取剩下铝箔重量 m_2，并测量铝箔厚度为 b。两者重量之差除以圆形或方形的面积 s，计算面密度，即面密度=（m_1-m_2）/s。面密度除以厚度差，即为压实密度，即压实密度=（m_1-m_2）/[s（a-b）]。

具体的，当本申请的正极活性材料的 D_v50、比表面积、振实密度和 300MPa 压力下的压实密度中的至少之一在上述范围时，正极活性材料内的传导距离小、表面副反应少，促进了正极活性材料发挥其克容量，提升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：将 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源混合得到前驱体

在本申请中的一些实施例中，将 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源按照上述正极活性

材料组成进行混合。

需要说明的是，本申请中的 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源是本领域常规材料，本领域技术人员可根据实际进行选择，例如 Na 源可以包括 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaOH 和 Na_2O_2 中的至少一种；Ni 源可以包括 NiO；Fe 源可以包括 FeO、Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中的至少一种；Mn 源可以包括 Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnO、MnO_2 中的至少一种；M1 源可以包括 M1 的氧化物、含 M1 的盐和其他化合物中的至少一种；M2 源可以包括 M2 的氧化物、含 M2 的盐和其他化合物中的至少一种。

需要说明的是，若需要在正极活性材料中掺杂 F 元素，则 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源中至少之一采用其对应含氟盐和其他化合物中的至少一种，例如氟化钠、氟化镍、氟化铁、氟化锰、氟化 M1（M1 的氟化盐）和氟化 M2（M2 的氟化盐）。

S200：将所述前驱体进行煅烧

在本申请的一些实施方式中，将上述所得前驱体置于马弗炉于空气气氛中煅烧，然后冷却至室温后，机械粉碎后得到所述正极活性材料，其中煅烧温度可以是 600℃-1200℃，例如可以是 600℃-1100℃，700℃-1000℃，800℃-900℃等，保温时间为 10h-20h，例如可以是 10h-19h，11h-18h，12h-17h，13h-16h，14h-15h 等。

此外，可根据需要，在对前驱体煅烧之前，预先对前驱体进行预煅烧并保温，预煅烧温度可以是 600℃-900℃，例如可以是 600℃-850℃，650℃-800℃，600℃-750℃，550℃-700℃，500℃-650℃，550℃-600℃等，保温时间为 10h-20h，例如可以是 10h-19h，11h-18h，12h-17h，13h-16h，14h-15h 等。

由此，采用固相法可以制备上述具有优异的空气稳定性和循环稳定性的正极活性材料，提高电池的容量保持率。

本申请第三方面提供了另一种制备第一方面所述的正极活性材料的方法，包括：

Sa：将 Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源与水混合得到混合溶液

在本申请中的一些实施例中，将 Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源按照上述正极活性材料组成与水混合得到混合溶液。

需要说明的是，本申请中的 Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源是本领域常规材料，本领域技术人员可根据实际进行选择，例如 Ni 源可以包括氯化镍、硫酸镍、硝酸镍、草酸镍中的至少一种；Fe 源可以包括氯化铁、硫酸铁、硝酸铁、草酸铁中的至少一种；Mn 源可以包括氯化锰、硫酸锰、硝酸锰、草酸锰中的至少一种；M1 源可以包括 M1 的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐中的至少一种；M2 源可以包括 M2 的氯化物、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐和其他化合物中的至少一种。

Sb：将所述溶液与沉淀剂反应得到前驱体

在本申请的一些实施方式中，将步骤 Sa 所得的溶液与含有沉淀剂的溶液进行反应，得到前驱体，其中的含有沉淀剂的溶液包括氨水、碳酸和草酸中的至少之一。

Sc：将前驱体与 Na 源混合后进行煅烧

在本申请的一些实施方式中，将所得前驱体与 Na 源按照上述正极活性材料组成混合球磨或机械搅拌混合均匀后，置于马弗炉中煅烧，然后冷却至室温，机械粉碎后得到所述正极活性材料，其中煅烧温度为 600℃-1200℃，例如可以是 700℃-1100℃，800℃-1000℃，900℃-950℃等，煅烧气氛可以为空气或氧气气氛，保温时间为 10h-20h，例如可以是 10h-19h，11h-18h，12h-17h，13h-16h，14h-15h 等。

需要说明的是，可根据需要，在对前驱体和 Na 源混合煅烧之前，预先对前驱体 Na 源混合后进行预煅烧并保温，预煅烧温度可以是 600℃-900℃，例如可以是 600℃-850℃，650℃-800℃，600℃-750℃，550℃-700℃，500℃-650℃，550℃-600℃等，保温时间可以是 10h-20h，例如可以是 10h-19h，11h-18h，12h-17h，13h-16h，14h-15h 等。Na 源可以包括 Na_2CO_3、$NaHCO_3$、NaOH、Na_2O_2 中的至少一种。

需要说明的是，若需要在正极活性材料中掺杂 F 元素，则 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源中至少之一采用其对应含氟盐和其他化合物中的至少一种，例如氟化钠、氟化镍、氟化铁、氟化锰、氟化 M1（M1 的氟化盐）和氟化 M2（M2 的氟化盐）。

由此，采用共沉淀法可以制备上述具有优异的空气稳定性和循环稳定性的正极活性材料，提高电池的容量保持率。

本申请第四方面提供了一种正极极片，其包括本申请第一方面所述的正极活性材料、第二方面所述的方法制备的正极活性材料或第三方面所述的方法制备的正极活性材料。

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

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

所述正极活性材料包括本申请第一方面所述的正极活性材料、第二方面所述的方法制备的正极活性材料或第三方面所述的方法制备的正极活性材料。

正极活性物质层还可选的包括导电剂和粘结剂，导电剂用于改善正极活性物质层的导电性，粘结剂用于将正极活性材料及粘结剂牢固地粘结于正极集流体上。本申请对导电剂和粘结剂的种类不做具体限定，可以根据实际需求进行选择。

作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种；粘结剂可以包括丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂(water-basedacrylic resin)、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)及聚乙烯醇(PVA)中的至少一种。

这些材料均可以通过商业途径获得。

本申请第五方面提供了一种电池，其包括本申请第四方面的所述的正极极片。由此，该电池具有优异的容量保持率。

电池，是指在放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

可以理解的是，本申请提出的电池是钠离子电池。

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

[负极极片]

在电池中，所述负极极片通常包括负极集流体及设置在负极集流体上的负极活性材料层，所述负极活性材料层包括负极活性材料。

所述负极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体（例如可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可以采用铜箔。

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

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

作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中至少一种。

作为示例，粘结剂可以包括丁苯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBCs)、水性丙烯酸树脂(water-based acrylic resin)及羧甲基纤维素(CMC)中的至少一种。

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

[电解液]

所述电解液可以包括电解质盐和溶剂。

作为示例，所述电解质钠盐可以包括六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、三氟甲基磺酸钠和双(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的至少之一。

作为示例，所述溶剂可包括碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、

碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1，4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的至少一种。

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

[隔离膜]

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

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

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

在一些实施方式中，外包装可包括壳体和盖板。其中，壳体可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体具有与容纳腔连通的开口，盖板能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。

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

在一些实施方式中，电池的外包装可以包括硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳。

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

在一些实施方式中，电池可以组装成电池模块，电池模块所含电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 2 是作为一个示例的电池模块 2。参照图 2，在电池模块 2 中，多个电池 1 可以是沿电池模块 2 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个电池 1 进行固定。

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

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

本申请第六方面提供了一种用电设备，其包括第五方面所述的电池。具体的，所述电池可以作为所述用电设备的电源，也可以作为所述用电设备的能量存储单元。所述用电设备可以包括但不限于移动设备（例如手机、笔记本电脑）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车）、电气列车、船舶及卫星、储能系统。

图 5 是作为一个示例的用电设备。该用电设备包括纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车。

作为另一个示例的用电设备可以包括手机、平板电脑、笔记本电脑。该用电设备通常要求轻薄化，可以采用电池作为电源。

为了使本申请实施例所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚，以下将结合实施例和附图进行进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的，决不作为对本申请及其应用的任何限制。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例都属于本申请保护的范围。

实施例 1

【$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$ 制备】

原料按分子式化学计量比，将 23.666g 的 Na_2CO_3、6.672g 的 NiO、7.131g 的 Fe_2O_3、17.627g 的 Mn_2O_3、1.455g 的 La_2O_3 和 2.841g 的 CuO 原料（Na，Ni，Fe，Mn，La 和 Cu 的摩尔比为 1：0.2：0.2：0.5：0.02：0.08）混合在行星式球磨机的玛瑙球磨罐中，采用 600r/min 的转速将原料研磨，然后在马弗炉中按 5℃/min 的升温速率升高温度到 950℃，保温煅烧 15h 后自然降温到室温，得到黑色的正极活性材料 $NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$。

【正极极片的制备】

将上述制备的 $NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$、导电剂碳黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）按重量比为 60：5：5：30 搅拌混合均匀，得到正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于正极铝箔集流体上，经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。

【负极极片的制备】

负极极片采用金属钠片。

【电解液的制备】

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1ppm，O_2<0.1ppm），将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）/碳酸甲乙酯（EMC）按照体积比 3/7 混合均匀得到混合溶剂，然后将 $NaPF_6$ 溶解于混合溶剂中，搅拌均匀，得到钠盐浓度 1mol/L 的电解液。

【隔离膜】

以玻璃纤维作为隔离膜。

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二次电池中，经过真空封装、静置、化成、整形工序，获得二次电池。

实施例 2-24 和对比例 1-4 的含有正极活性材料的二次电池，除参数不同外（参见表 1），其余与实施例 1 相同。

本申请实施例 1-24 和对比例 1-4 的电池中正极活性材料的组成如表 1 所示。

表 1

	化学式	M1 组成	M2 组成	x 值	a 值	b 值	c 值	d 值	d/c 值	e 值	(a+b+c)/b	δ 值	f 值
实施例 1	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 2	$NaNi_{0.405}Fe_{0.2}Mn_{0.3}La_{0.015}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.405	0.2	0.3	0.015	0.05	0.08	4.975	0	0
实施例 3	$NaNi_{0.4185}Fe_{0.2}Mn_{0.3}La_{0.0015}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.4185	0.2	0.3	0.0015	0.005	0.08	4.5925	0	0
实施例 4	$NaNi_{0.0225}Fe_{0.11}Mn_{0.75}La_{0.0375}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.0225	0.11	0.75	0.0375	0.05	0.08	8	0	0
实施例 5	$NaNi_{0.05625}Fe_{0.11}Mn_{0.75}La_{0.00375}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.05625	0.11	0.75	0.00375	0.005	0.08	8.33	0	0
实施例 6	$NaNi_{0.3}Fe_{0.1}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.3	0.1	0.5	0.02	0.04	0.08	9	0	0
实施例 7	$NaNi_{0.087}Fe_{0.313}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.087	0.313	0.5	0.02	0.04	0.08	2.88	0	0
实施例 8	$Na_{0.6}Ni_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	0.6	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 9	$NaNi_{0.07}Fe_{0.11}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.3}O_2$	La	Cu	1	0.07	0.11	0.5	0.02	0.04	0.3	6.18	0	0
实施例 10	$NaNi_{0.28}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}O_2$	La	0	1	0.28	0.2	0.5	0.02	0.04	0	4.9	0	0
实施例 11	$NaNi_{0.35}Fe_{0.05}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.35	0.05	0.5	0.02	0.04	0.08	18	0	0
实施例 12	$NaNi_{0.07}Fe_{0.33}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.07	0.33	0.5	0.02	0.04	0.08	2.73	0	0
实施例 13	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}Pr_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	Pr	Cu	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 14	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}Nd_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	Nd	Cu	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 15	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Mg_{0.08}O_2$	La	Mg	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 16	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Si_{0.08}O_2$	La	Si	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 17	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Ti_{0.08}O_2$	La	Ti	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 18	$NaNi_{0.1}Fe_{0.2}Mn_{0.6}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.1	0.2	0.6	0.02	0.03	0.08	4.5	0	0
实施例 19	$NaNi_{0.15}Fe_{0.2}Mn_{0.55}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.15	0.2	0.55	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0
实施例 20	$NaNi_{0.25}Fe_{0.15}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.25	0.15	0.5	0.02	0.04	0.08	6	0	0
实施例 21	$NaNi_{0.11}Fe_{0.29}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.11	0.29	0.5	0.02	0.04	0.08	3.1	0	0
实施例 22	$NaNi_{0.23}Fe_{0.17}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.23	0.17	0.5	0.02	0.04	0.08	5.29	0	0
实施例 23	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_{1.9}F_{0.1}$	La	Cu	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0.1
实施例 24	$NaNi_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.02}Cu_{0.08}O_{1.95}F_{0.05}$	La	Cu	1	0.2	0.2	0.5	0.02	0.04	0.08	4.5	0	0.05
对比例 1	$NaNi_{0.3184}Fe_{0.2}Mn_{0.4}La_{0.0016}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.3184	0.2	0.4	0.0016	0.004	0.08	4.592	0	0

对比例2	$NaNi_{0.19}Fe_{0.2}Mn_{0.5}La_{0.03}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.19	0.2	0.5	0.03	0.06	0.08	4.45	0	0
对比例3	$NaNi_{0.46}Fe_{0.2}Mn_{0.25}La_{0.01}Cu_{0.08}O_2$	La	Cu	1	0.46	0.2	0.25	0.01	0.04	0.08	4.55	0	0
对比例4	$NaNi_{0.048}Fe_{0.11}Mn_{0.8}La_{0.032}Cu_{0.01}O_2$	La	Cu	1	0.048	0.11	0.8	0.032	0.04	0.01	8.71	0	0

对实施例 1-24 和对比例 1-4 中正极活性材料的 D_v50、比表面积、振实密度、300MPa 压力下的压实密度、浸泡液的 pH 值、相态、空间群和层间距以及所得钠离子电池的容量和容量保持率进行表征，表征结果如表 2 所示。

性能测试：

1、正极活性材料相态、空间群和层间距测试：对正极活性材料做 XRD 图，根据 XRD 图谱中特征峰的位置确定正极活性材料的相态和空间群，根据 X 射线衍射的（003）峰或（002）峰的位置，并根据对应的峰及公式 d=λ/(2sinθ)计算得到正极活性材料的层间距 d，公式 d=λ/(2sinθ)中，射线波长 λ=1.5406Å，扫描 2θ 角在 40.5° 至 42.5° 范围内的特征峰表示正极活性材料为 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$，扫描 2θ 角在 48° 至 50° 范围内的特征峰表示正极活性材料为 P2 相，空间群包括 P63/mmc。

2、正极活性材料的 D_v50 测定：参照 GB/T 19077-2016，使用 Malvern Master Size 3000 激光粒度分析仪进行测定。

3、振实密度测定：将称量好的正极活性材料装入振实装置量筒，将量筒固定在支座上。转动凸轮，定向杆带动支座上、下滑动，并撞击在砧座上。每分钟振动 250±15 次，振动 12 分钟。测定量筒内正极活性材料的容积，正极活性材料质量与容积的比值即为正极活性材料的振实密度。

振实密度的计算公式为：$\rho bt=m_0/V$

其中，ρbt——振实密度，g/cm^3

m_0——正极活性材料的质量，g

V——振实后正极活性材料的体积（量杯的容积），cm^3。

4、正极活性材料的 300MPa 压力下的压实密度：取辊压后的极片，用面积为 s 的圆形或者方形裁刀切下一块区域，测量厚度为 a，并称重为 m_1，用丙酮酒精混合液洗去正极材料并吹干，称取剩下铝箔重量 m_2，并测量铝箔厚度为 b。两者重量之差除以圆形或方形的面积 s，计算面密度，即面密度=（m_1-m_2）/s。面密度除以厚度差，即为压实密度，即压实密度=（m_1-m_2）/[s（a-b）]。

5、正极活性材料的浸泡液的 pH 值测定：将正极活性材料分散到纯水中浸泡，过滤得到浸泡液，量取浸泡液用标准盐酸溶液滴定。

6、正极极片的容量测试：制作正极极片，制作负极极片，冲模、称重，按照正负极材料种类选择正负极片极片的质量进行对应配对，然后放置于手套箱中 2h；手套箱扣电组装，将制作完成的扣式电池夹持在电化学测试柜上，根据测试倍率（0.2C、1C、3C、5C）计算充放电电流，电流=倍率×理论克容

量×（M2-M1）×ω%　式中：理论克容量——根据正极材料的理论克容量决定；

M2——极片的实称重量；

M1——集流体的平均重量；

ω%——活性物质实际质量分数

7、电池容量保持率测试：

以实施例1为例，在25℃下，将二次电池以0.1C倍率恒流充电至充电截止电压4.2V，之后再以0.1C放电至1.5V，静置5min，再以0.5C倍率恒流放电至放电截止电压2.8V，静置5min，记录此时的电池放电容量C_0。按照此方法对电池进行500次循环充放电，记录500次循环后的电池放电容量记为C_1。

二次电池的循环容量保持率=C_1/C_0×100%。

实施例 2-24 和对比例 1-4 的二次电池的容量保持率的测试过程同上。

实施例 1、对比例 1 和对比例 2 的正极活性材料的 XRD 图如图 6 和图 7 所示，对比例 1 与实施例 1 相比，正极活性材料中稀土元素 M1 与 Mn 的比例 d/c 为 0.004，小于 0.005，正极活性材料的 10-20 之间的峰不明显，而在 30-40 之间的杂峰更明显，可知稀土元素过少，不利于提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性；对比例 2 与实施例 1 相比，正极活性材料中稀土元素 M1 与 Mn 的比例 d/c 为 0.06，大于 0.05，正极活性材料有明显的杂峰，可知稀土元素过多，稀土元素与 Mn 之间固溶度不足而导致稀土元素在正极活性材料表面团聚而生成杂相。

图 8 为实施例 1 制备的钠离子电池在首圈 0.1C 下的充放电曲线，可知电池的工作电压范围为 1.5V-4.2V。

实施例 1 和对比例 4 的容量保持率对比图如图 9 所示，可知，本申请实施例 1 的容量保持率明显优于对比例 4。

表 2

	空间群	层间距（nm）	D_v50（μm）	300 MPa 压实密度（g/cm^3）	浸泡液的 pH 值	0.1C 容量（mAh/g）	200 圈循环容量保持率（%）
实施例 1	$R\bar{3}m$	0.537	8.6	3.5	12.7	155	96
实施例 2	$R\bar{3}m$	0.541	7.2	3.5	12.6	134	92
实施例 3	$R\bar{3}m$	0.544	8.1	3.6	12.7	132	93
实施例 4	$R\bar{3}m$	0.542	8.2	3.6	12.7	129	91
实施例 5	$R\bar{3}m$	0.539	8.5	3.5	12.7	133	92
实施例 6	$R\bar{3}m$	0.533	8.3	3.4	12.6	124	91
实施例 7	$R\bar{3}m$	0.543	8.1	3.5	12.7	147	81
实施例 8	P63/mmc	0.551	7.1	3.5	12.6	125	94
实施例 9	$R\bar{3}m$	0.534	9	3.5	12.6	146	95

实施例 10	$R\bar{3}m$	0.54	8.1	3.4	12.8	143	90
实施例 11	$R\bar{3}m$	0.532	8.4	3.5	12.6	131	90
实施例 12	$R\bar{3}m$	0.548	8.1	3.5	12.6	151	81
实施例 13	$R\bar{3}m$	0.535	8.1	3.6	12.6	129	84
实施例 14	$R\bar{3}m$	0.538	8.3	3.6	12.5	137	90
实施例 15	$R\bar{3}m$	0.546	8.5	3.5	12.6	134	88
实施例 16	$R\bar{3}m$	0.538	8.8	3.4	12.7	140	85
实施例 17	$R\bar{3}m$	0.533	8.7	3.5	12.5	136	89
实施例 18	$R\bar{3}m$	0.537	8.4	3.5	12.6	143	93
实施例 19	$R\bar{3}m$	0.54	8.3	3.5	12.7	141	91
实施例 20	$R\bar{3}m$	0.543	8.4	3.4	12.5	148	87
实施例 21	$R\bar{3}m$	0.539	8.6	3.5	12.6	144	86
实施例 22	$R\bar{3}m$	0.542	8.7	3.4	12.6	139	93
实施例 23	$R\bar{3}m$	0.547	8.3	3.5	12.5	140	94
实施例 24	$R\bar{3}m$	0.539	8.9	3.5	12.6	137	96
对比例 1	$R\bar{3}m$	0.548	9.3	3.3	12.8	116	74
对比例 2	$R\bar{3}m$	0.544	8.7	3.2	12.6	111	72
对比例 3	$R\bar{3}m$	0.539	8.6	3.1	12.6	112	79
对比例 4	$R\bar{3}m$	0.541	8.5	3.3	12.7	113	70

由表 2 可以看出，本申请实施例中，以 NiFeMn 为主体材料且掺杂稀土元素 M1 和掺杂元素 M2 并控制稀土元素 M1 和 Mn 的比例，可以提高正极活性材料的空气稳定性和循环稳定性，从而提升含有其的电池的容量保持率。相比于实施例，对比例 1 和 2 中 d/c 的值不在本申请实施例的范围内，对比例 3 和 4 中 Mn 的含量 c 的值不在本申请实施例的范围内，含有其的电池的容量保持率和容量均明显降低。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围，其均应涵盖在本申请的权利要求和说明书的范围当中。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

权 利 要 求 书

1.一种正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括：

$$Na_xNi_aFe_bMn_cM1_dM2_eO_{2+\delta-f}F_f,$$

其中，M1 包括稀土元素，M2 包括第ⅠA 族元素、第ⅡA 族元素、第ⅢA 族元素、第ⅣA 族元素、第ⅤA 族元素、第ⅥA 族元素和过渡元素中的至少一种，$0.6\leq x\leq 1.2$，$0<a\leq 0.5$，$0<b\leq 0.4$，$0.3\leq c\leq 0.75$，$0.001\leq d\leq 0.05$，$0\leq e\leq 0.3$，$-0.1\leq\delta\leq 0.1$，$0\leq f\leq 0.1$，$0.005\leq d/c\leq 0.05$，$a+b+c+d+e=1$。

2.根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的至少一种。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其中，所述 M2 包括 B、Mg、Al、Si、K、Ca、Ga、Ge、Se、Rb、Sr、In、Sn、Sb、Te、Sc、Ti、V、Cr、Co、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt 和 Au 的至少一种。

4．根据权利要求 1-3 中任一项所述的正极活性材料，其中，$0.01\leq d/c\leq 0.03$。

5．根据权利要求 1-4 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以下条件中的至少之一：

$0.1\leqslant a\leq 0.4$，可选为 $0.15\leqslant a\leq 0.3$；

$0.1\leqslant b\leq 0.35$，可选为 $0.15\leqslant b\leq 0.35$；

$0.35\leq c\leq 0.6$，可选为 $0.35\leq c\leq 0.5$。

6.根据权利要求 1-5 中任一项所述的正极活性材料，其中，$1.75\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，可选地，$2\leq(a+b+c)/b\leq 9.5$，更可选地，$2\leq(a+b+c)/b\leq 6.3$。

7.根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极活性材料，其中，$0.8<x\leqslant 1.0$，所述正极活性材料的相态包括 O3 相，空间群包括 $R\bar{3}m$，层间距为 0.53nm-0.55nm。

8.根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极活性材料，其中，$0.6\leqslant x\leqslant 0.8$，所述正极活性材料的相态包括 P2 相，空间群包括 P63/mmc，层间距为 0.54nm-0.57nm。

9.根据权利要求 1-8 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 13，可选地，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值小于或等于 12.7，更可选地，所述正极活性材料的浸泡液的 pH 值为 $11.0\leqslant pH\leqslant 12.7$。

10.根据权利要求 1-9 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以下条件中的至少之一：

所述正极活性材料的 D_v50 为 3μm-30μm，可选为 5μm-15μm；

所述正极活性材料的比表面积为 $0.1m^2/g$-$5m^2/g$，可选为 $0.3m^2/g$-$3m^2/g$；

所述正极活性材料的振实密度为 1g/cm^3-3g/cm^3，可选为 1.5g/cm^3-2.5g/cm^3；

所述正极活性材料在 300MPa 压力下的压实密度为 3.0g/cm^3-4.0g/cm^3。

11.一种制备权利要求 1-10 中任一项所述的正极活性材料的方法，其中，包括：

将 Na 源、Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源混合得到前驱体；

将所述前驱体进行煅烧，得到正极活性材料。

12.一种制备权利要求 1-10 中任一项所述的正极活性材料的方法，其中，包括：

将 Ni 源、Fe 源、Mn 源、M1 源和 M2 源与水混合得到混合溶液；

将所述溶液与沉淀剂反应得到前驱体；

将前驱体与 Na 源混合后进行煅烧，得到正极活性材料。

13.一种正极极片，其中，所述正极极片包括权利要求 1-10 中任一项所述的正极活性材料或者采用权利要求 11 或 12 所述的方法制备的正极活性材料。

14.一种电池，其中，所述电池包括权利要求 13 所述的正极极片。

15.一种用电设备，其中，包括权利要求 14 所述的电池。

说 明 书 附 图

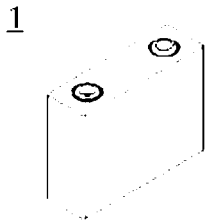


图 1

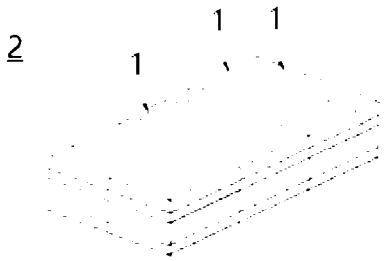


图 2

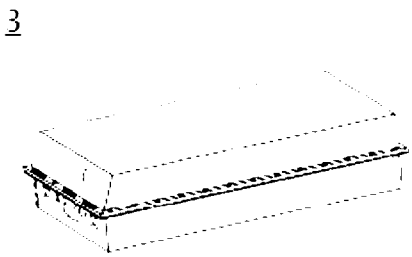


图 3

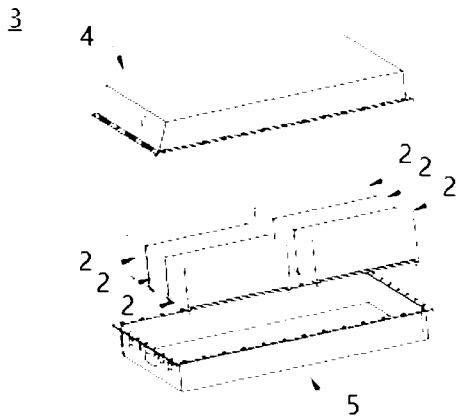


图 4



图 5

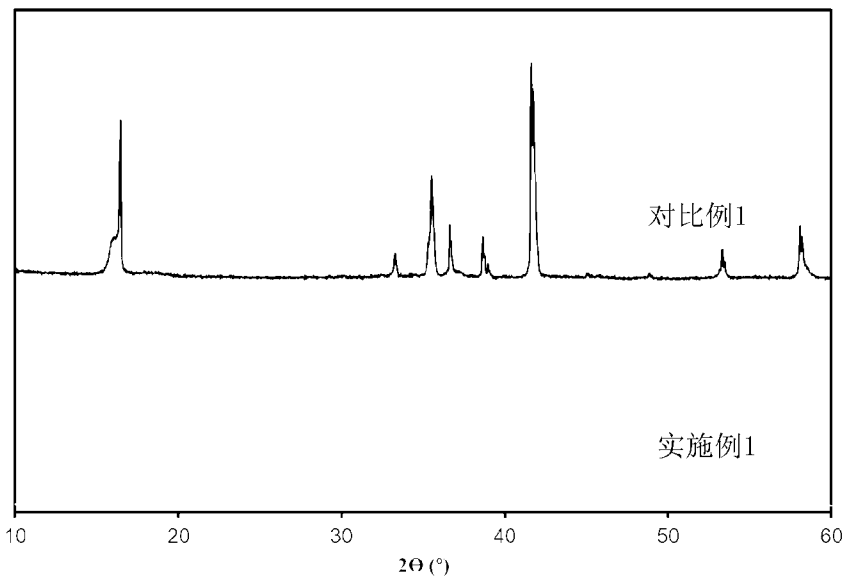


图 6

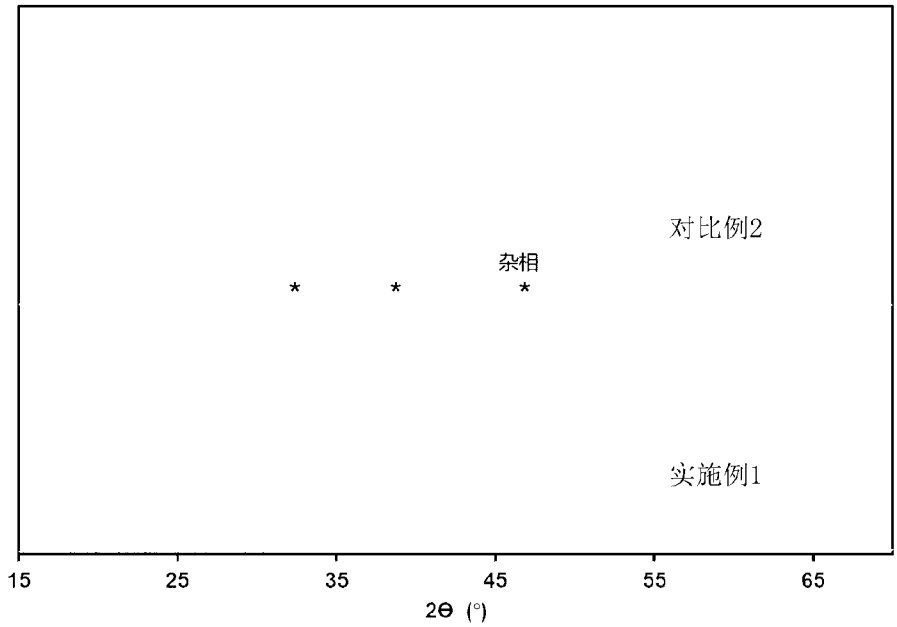

对比例2
杂相
*
*
*
实施例1
15
25
35
45
55
65
2Θ (°)

图 7

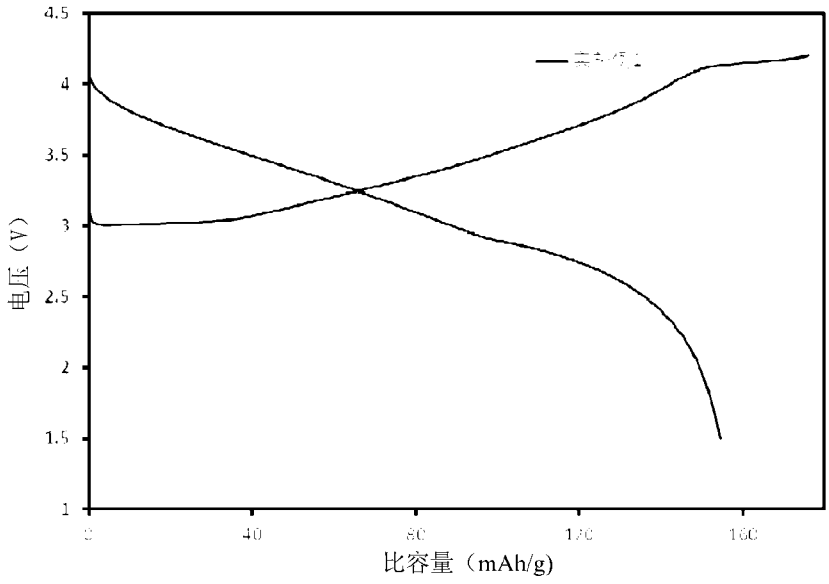

4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
电压（V）
40
80
160
比容量（mAh/g)

图 8

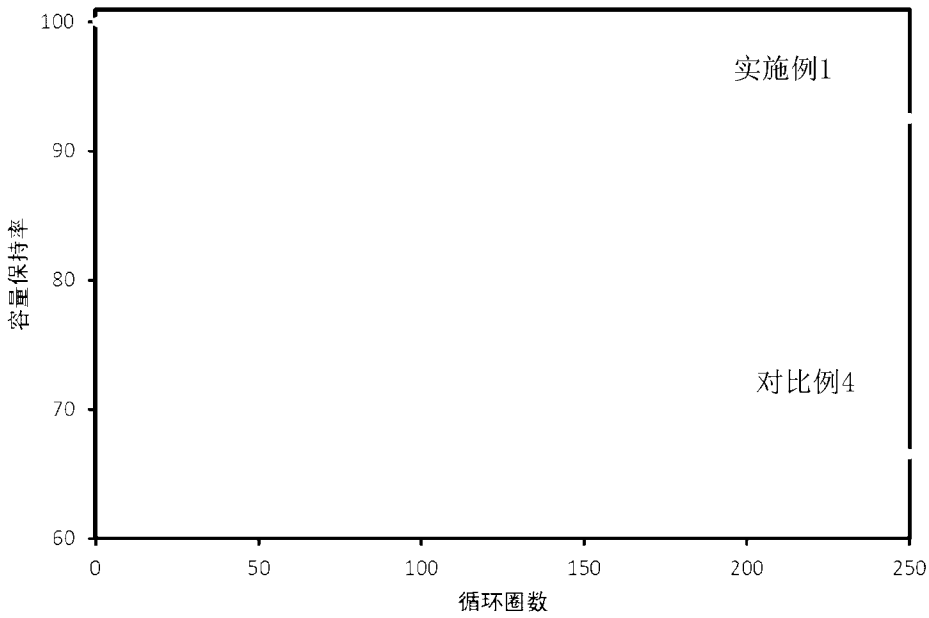


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/119789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/1315(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/485(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: 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, VEN, ENTXTC, ENTXT, CNKI, ISI: 钠离子电池, 钠二次电池, 钠电, 层状氧化物, 层状过渡金属氧化物, Na+, +Ni+, +Fe+, +Mn+, +O+, +F+, 稀土, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 掺杂, 阻挡, 防护, 阻止, 保护, 水, 氧, 气, 汽, Sodium-ion, Sodium, battery, cell, Rare earth, dop+, Layered oxide, Layered Transition Metal Oxides

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115810748 A (SHENZHEN TOPBAND BATTERY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document	1-15
A	CN 113889619 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2022 (2022-01-04) entire document	1-15
A	CN 115224269 A (SHANGHAI LINGFANG NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 October 2022 (2022-10-21) entire document	1-15
A	US 2012279850 A1 (PATOUX SEBASTIEN et al.) 08 November 2012 (2012-11-08) entire document	1-15

☐ 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
30 November 2023	**08 December 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/119789

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115810748	A	17 March 2023	None			
CN	113889619	A	04 January 2022	None			
CN	115224269	A	21 October 2022	None			
US	2012279850	A1	08 November 2012	WO	2011058239	A1	19 May 2011
				US	8652431	B2	18 February 2014
				EP	2499092	A1	19 September 2012
				EP	2499092	B1	17 April 2019
				FR	2952367	A1	13 May 2011
				FR	2952367	B1	28 September 2012

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/119789

A. 主题的分类

H01M4/1315(2010.01)i；H01M4/131(2010.01)i；H01M4/505(2010.01)i；H01M4/36(2006.01)i；H01M4/525(2010.01)i；H01M4/485(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)

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、VEN、ENTXTC、ENTXT、CNKI、ISI：钠离子电池、钠二次电池、钠电、层状氧化物 、层状过渡金属氧化物、Na+、+Ni+、+Fe+、+Mn+、+O+、+F+、稀土、La、Ce、Pr、Nd、Sm、 Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、掺杂、阻挡、防护、阻止、保护、水、氧、气、汽、Sodium-ion、Sodium、battery、cell、Rare earth、dop+、Layered oxide、Layered Transition Metal Oxides

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 115810748 A (深圳市拓邦锂电池有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 全文	1-15
A	CN 113889619 A (蜂巢能源科技有限公司) 2022年1月4日 (2022 - 01 - 04) 全文	1-15
A	CN 115224269 A (上海领钫新能源科技有限公司) 2022年10月21日 (2022 - 10 - 21) 全文	1-15
A	US 2012279850 A1 (PATOUX SEBASTIEN. et al.) 2012年11月8日 (2012 - 11 - 08) 全文	1-15

☐ 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
2023年11月30日	2023年12月8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 刘凌云 电话号码 (+86) 028-62967613

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/119789

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	115810748	A	2023年3月17日	无			
CN	113889619	A	2022年1月4日	无			
CN	115224269	A	2022年10月21日	无			
US	2012279850	A1	2012年11月8日	WO	2011058239	A1	2011年5月19日
				US	8652431	B2	2014年2月18日
				EP	2499092	A1	2012年9月19日
				EP	2499092	B1	2019年4月17日
				FR	2952367	A1	2011年5月13日
				FR	2952367	B1	2012年9月28日