

(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7月25日 (25.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/152193 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/36 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/072597

(22) 国际申请日: 2023年1月17日 (17.01.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

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

(72) 发明人: 许跃 (XU, Yue); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 杨惠玲 (YANG, Huiling); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 官英杰 (GUAN, Yingjie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 秦猛 (QIN, Meng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 温严 (WEN, Yan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 黄起森 (HUANG, Qisen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司 (PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中

国北京市海淀区学院路30号科大天工大夏B座16层01室, Beijing 100083 (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, 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))。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE COMPRISING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 发明名称: 正极活性材料、其制备方法及其包含的正极极片、二次电池和用电装置

(57) Abstract: The present application provides a positive electrode active material. The positive electrode active material is a complex of $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ and C, wherein $1 \leq x \leq 7$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 2$, $1 \leq k \leq 4$, and R comprises at least one of Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W and Pb. The water content of the positive electrode active material is not greater than 1,600 ppm. The present application further provides a preparation method for the positive electrode active material, and a positive electrode sheet, a secondary battery and an electric device comprising the material. The positive electrode active material of the present application has a low water content, can effectively improve or avoid the machinability of the positive electrode active material, and enables the positive electrode sheet and the secondary battery which comprise the material to have high charge-discharge specific capacity and high first-cycle coulombic efficiency.

(57) 摘要: 本申请提供了一种正极活性材料, 所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与C的复合物, 其中 $1 \leq x \leq 7$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 2$, $1 \leq k \leq 4$, 且R包括Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W和Pb中的至少一种; 其中所述正极活性材料的含水量不高于1600ppm。本申请还提供了包含该正极活性材料的制备方法, 以及包含该材料的正极极片、二次电池及用电装置。本申请的正极活性材料具有较低的含水量, 可有效改善或避免正极活性材料的可加工性, 并使包含该材料的正极极片和二次电池具有较高充放电比容量和较高的首圈库伦效率。



WO 2024/152193 A1

正极活性材料、其制备方法及其正极极片、二次电池和用电装置

5

技术领域

本申请涉及钠电池技术领域，尤其涉及一种正极活性材料，以及包含该正极活性材料的正极极片、二次电池和用电装置。

10 背景技术

二次电池是储能技术的理想选择之一。虽然锂离子二次电池在多种应用领域取得了巨大的成功，然而由于锂资源相对稀缺，成本高昂，使人们将目光投向与锂性能相似但丰富易得的钠，而钠离子二次电池也被认为是未来储能系统的有力候选者之一。但是，现有技术中钠离子正极活性材料中含水量偏高，可能会影响极片和电池的电化学性能、能量密度以及安全性能等等。

鉴于上述问题，需要提供一种低水含量的磷酸基钠盐正极活性材料，可有效改善甚至避免正极活性材料在浆料加工过程中与含水量向关联的问题，从而使电池正极极片和二次电池具有较高的充、放电比容量和首圈库伦效率。

20

发明内容

为了达到上述目的，本申请提供了一种正极活性材料，以及包含其的正极极片、二次电池和用电装置。

25

本申请的第一方面提供了一种正极活性材料，所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物，其中 $1 \leq x \leq 7$ ， $1 \leq y \leq 4$ ， $1 \leq z \leq 2$ ， $1 \leq k \leq 4$ ，且 R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种；其中所述正极活性材料的含水量不高于 1600 ppm。本申请实施例的正极活性材料含水量较低，可有效改善或避免正极活性材料的浆料不稳定（如，凝

30

胶)问题,从而显著改善其可加工性,并使正极极片具有较高充放电比容量和较高的首圈库伦效率。

在任意实施方式中,所述含水量不高于 1400 ppm,可选地不高于 1200 ppm,可选地不高于 1000 ppm,可选地不高于 900 ppm,可选地不低于 50 ppm,更可选地不低于 70 ppm,再更可选地为 200-800ppm。具有上述含水量范围的正极活性材料在确保了材料具备上述有利性能的基础上,更具成本有效性。

在任意实施方式中,所述正极活性材料的化学组成满足以下条件中的至少一项:

- 10 (1) $3 \leq x \leq 5$;
- (2) $2 \leq y \leq 4$;
- (3) $1.5 \leq z \leq 2$;
- (4) $1 \leq k \leq 1.5$;
- (5) R 为 Fe。

15 这样的正极活性材料具有较高的能量密度。

本申请的第二方面提供了一种制备正极活性材料的方法,所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物,其中 $1 \leq x \leq 7$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 2$, $1 \leq k \leq 4$, 且 R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种;

20 其中所述正极活性材料的含水量不高于 1600 ppm; 所述方法包括以下步骤:

- a) 制备前驱体材料: 制备包括 R 源化合物、钠源化合物、磷源化合物和碳源化合物的混合浆料,并将所述混合浆料干燥,得到所述前驱体材料;
- 25 b) 在烧结气氛中烧结所述前驱体材料得到所述正极活性材料,其中所述烧结气氛的通气量体积值和前驱体材料重量值之间的比值为 $0.85\text{-}3.42 \text{ m}^3/\text{kg}$, 可选地为 $1.70\text{-}3.42 \text{ m}^3/\text{kg}$, 更可选地为 $2.27\text{-}3.42 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

由上述方法制备得到的正极活性材料的含水量较低,具有良好的可加工性,并赋予包含该材料的正极极片和电池较高充放电比容量和

30

较高的首圈库伦效率。

在任意实施方式中,在所述步骤 b) 中,升温速率为 0.5-5°C/min, 可选地为 2-5°C/min。采用这样的升温速率,有助于得到含水量较低的正极活性材料。

5 在任意实施方式中,在所述步骤 b) 中,所述烧结气氛包括氮气和/或氩气。

在任意实施方式中,在所述步骤 b) 中,氮气流量为 2-10 L/min 可选地为 5-10 L/min; 和/或烧结时间为约 10-30 小时,可选地为约 18-23 小时。

10 步骤 b) 中采用上述条件,能够进一步有利于所制得的正极活性材料具有较低的含水量。

在任意实施方式中,本申请的方法还包括以下步骤:

15 c) 粉碎所述正极活性材料,其中所述粉碎在不大于 10% 的环境湿度下,可选地在 2%~10% 的环境湿度下进行。控制粉碎步骤中材料所处的环境湿度,有利于使粉碎后的正极活性材料具有与出料时相当,甚至更低的水含量。

在任意实施方式中,本申请的方法还包括以下步骤:

d) 烘干所述正极活性材料。通过烘干步骤可进一步降低材料的含水量。

20 本申请的第三方面还提供了一种正极极片,包括第一方面的正极活性材料或通过本申请第二方面的方法得到的正极活性材料。

本申请的第四方面还提供了一种二次电池,包括本申请第三方面的正极极片。

25 本申请的第五方面还提供了一种用电装置,包括本申请第四方面的二次电池。

本申请提供一种低水含量的磷酸基钠盐正极活性材料,可有效改善正极活性材料的可加工性(例如,浆料凝胶),从而使电池正极极片具有较高充、放电比容量。

30 附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

5 图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 电池包； 2 上箱体； 3 下箱体； 4 电池模块； 5 电池单体； 51 壳体；
10 52 电极组件； 53 顶盖组件

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请实施例的正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和用电装置的实施方式。
15 但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

20 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，
25 理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全
30 部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。

另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

5 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

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

15 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不
20 存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

二次电池是储能技术的理想选择之一。虽然锂离子二次电池在多种应用领域取得了巨大的成功，然而由于锂资源相对稀缺，成本高昂，使人们将目光投向与锂性能相似但丰富易得的钠，而钠离子二次电池
25 也被认为是未来储能系统的有力候选者之一。

目前已报道多种钠离子电池用正极活性材料，其中磷酸基钠盐因其综合了多种优点包括低成本、环境友好、高理论容量、高平均工作电压和低体积膨胀，而被认为最具潜力的钠离子二次电池正极活性材料。然而，现有技术中此类材料中含水量偏高。在非水浆料制备中，
30 对于材料的含水量更为敏感，即使极少量的水也可能造成浆料产生凝

胶,造成涂布困难,进一步影响极片和电池的电化学性能和能量密度。另外,正极活性材料的水含量的增加会导致材料体相中钠比较容易脱出,导致材料表面残余碱即碳酸氢钠、氢氧化钠、钠离子等,降低电极材料在充放电过程中的动力学性能,造成循环过程中电池胀气。

5 尽管为了改善上述问题,本领域一般会采用烘干方法来降低材料的含水量,但烘干降低水含量的能力十分有限,并不能满足需求。

鉴于上述问题,本申请提供一种低水含量的磷酸基钠盐正极活性材料以及制备低水含量的磷酸基钠盐正极活性材料的方法,可有效改善甚至避免正极活性材料在加工过程中的凝胶问题,从而使电池正极极片具有较高充、放电比容量。

正极活性材料及其制备方法

本申请的一方面是一种正极活性材料,所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物,其中 $1 \leq x \leq 7$, $1 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 2$, $1 \leq k \leq 4$, 且 R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种;其中所述正极活性材料的含水量不高于 1600 ppm。

不希望囿于任何理论,本申请实施例的正极活性材料含水量较低,可有效改善或避免正极活性材料的浆料不稳定(如,凝胶)问题,从而显著改善其可加工性,并使正极极片具有较高充放电比容量和较高的首圈库伦效率。

本文中,“凝胶问题”是指浆料呈果冻状,不具备流动性,因而无法正常涂布的情况。

尽管浆料制备之前,对正极活性材料进行烘干可在一定程度上降低其含水量,但仍不能满足本领域内对于材料低含水量的要求。然而,本申请实施例正极活性材料能够具有更低含水量,改善浆料的可加工性,从而改善极片和电池的性能,如充放电比容量和首圈库伦效率等。

本文中,“含水量”意为单位质量的正极活性材料所含水分的量。含水量根据 GB/T11133-2015(《石油产品、润滑油和添加剂中水含量的测定 卡尔费休库伦滴定法》)测得。

30 本文中,正极活性材料意为具有上述化学组成的材料,并且其可

处于不同状态，包括例如出料状态、粉碎状态和烘干状态。相应地，正极活性材料的含水量包括出料含水量、粉碎后含水量和烘干后含水量。出料状态定义为经烧结（任选地初步过筛）后的正极活性材料，此时材料的含水量为出料含水量。粉碎状态定义为将上述出料状态的材料进行粉碎后得到的粉料，此时材料的含水量为粉碎后含水量。烘干状态定义为将上述粉料烘干后得到的产品，此时材料的含水量为烘干后含水量。

在一些实施方式中，所述 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物是具有碳包覆的 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ ，其中 x、y、z、k 和 R 如上文定义。

10 在一些实施方式中，所述正极活性材料的含水量不高于 1400 ppm，可选地不高于 1200 ppm，可选地不高于 1100 ppm，可选地不高于 1000 ppm，可选地不高于 950 ppm，可选地不高于 900 ppm，可选地不高于 850 ppm，可选地不高于 800 ppm，可选地不高于 750 ppm，可选地不高于 700 ppm，可选地不高于 650 ppm。在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的含水量不低于 50 ppm，可选地不低于 70 ppm，可选地不低于 200 ppm，可选地不低于 300 ppm，可选地不低于 350 ppm，可选地不低于 400 ppm，可选地不低于 450 ppm，可选地不低于 500 ppm，可选地不低于 550 ppm。在一些实施方式中，所述正极活性材料的含水量为 200-800 ppm。尽管正极活性材料具有更低含水量是符合期望的，但是上述含水量范围的正极活性材料在确保了材料具备有利性能的基础上，更具成本有效性。

在一些实施方式中，所述正极活性材料的化学组成满足以下条件中的至少一项：

- 25 (1) $3 \leq x \leq 5$ ，可选地为 4；
- (2) $2 \leq y \leq 4$ ，可选地为 3；
- (3) $1.5 \leq z \leq 2$ ，可选地为 2；
- (4) $1 \leq k \leq 1.5$ ，可选地为 1；
- (5) R 为 Fe。

这样的正极活性材料具有较高的能量密度。

30 本申请的另一方面提供一种制备上文所述的正极活性材料的方法

法，所述方法包括以下步骤：

a) 制备前驱体材料：制备包括 R 源化合物、钠源化合物、磷源化合物和碳源化合物的混合浆料，并将所述混合浆料干燥，得到所述前驱体材料；

5 b) 烧结：在烧结气氛中烧结所述前驱体材料得到所述正极活性材料，其中所述烧结气氛的通气量值和前驱体材料重量值之间的比值为 0.85-3.42 m³/kg，可选地为 1.70-3.42 m³/kg，更可选地为 2.27-3.42 m³/kg。

由上述方法制备得到的正极活性材料的含水量较低，具有良好的可加工性，并赋予包含该材料的正极极片和电池较高充放电比容量和较高的首圈库伦效率。不希望囿于任何理论，本申请实施例的方法通过控制烧结步骤，有效降低了正极活性材料的含水量（特别是出料含水量）。低出料含水量，有利于正极活性材料在可能的进一步处理（诸如粉碎和/或烘干等）保持甚至进一步降低含水量。特别地，将烧结步骤中以立方米为单位的所述烧结气氛的通气量值和以千克为单位的前驱体材料重量值之间的比值控制在上述范围内，实现了正极活性材料的低含水量。

通过上述步骤获得的所述正极活性材料的出料含水量不高于 1400 ppm，可选地不高于 1200 ppm，可选地不高于 1100 ppm，可选地不高于 1000 ppm，可选地不高于 950 ppm，可选地不高于 900 ppm，可选地不高于 850 ppm，可选地不高于 800 ppm，可选地不高于 750 ppm，可选地不高于 700 ppm，可选地不高于 650 ppm。在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的含水量不低于 50 ppm，可选地不低于 70 ppm，可选地不低于 200 ppm，可选地不低于 300 ppm，可选地不低于 350 ppm，可选地不低于 400 ppm，可选地不低于 450 ppm，可选地不低于 500 ppm，可选地不低于 550 ppm。在一些实施方式中，所述正极活性材料的含水量为 200-800 ppm。

本文中，“通气量”意为烧结时间内通入烧结设备中烧结气氛气体的总体积；也即，通气量（单位 m³）=烧结气氛气体的流量*烧结时间。例如，当烧结气氛为氮气时，氮气体量（单位 m³）=氮气流量（单

位 L/min) * 烧结时间 (单位 h) * 0.06。在氮气量相等的情况下, 烧结时间越长, 对应的氮气流量越小; 烧结时间越短, 对应的氮气流量越大。

本文中, “烧结时间” 意指烧结步骤中升温时间、保温时间和降温时间之和。

在一些实施方式中, 在步骤 a) 中, 所述混合浆料可以例如通过以下方式制备: 将 R 源化合物、钠源化合物、磷源化合物加入溶剂中, 然后制成浆料; 再向所述浆料中加入碳源化合物, 得到所述混合浆料。

在一些实施方式中, 所述步骤 a) 中, 溶剂可为, 例如, 水 (可选地, 去离子水) 或者乙醇。

在一些实施方式中, 所述步骤 a) 中, 所述浆料和所述混合浆料可采用研磨、溶剂分散等方式中的一种或多种来制备。

在一些实施方式中, 所述步骤 a) 中, 所述研磨可以用本领域常规的方式进行, 例如, 所述研磨可以是球磨、砂磨、振磨或滚磨。所述研磨可通过本领域常规的设备 (例如球磨机、砂磨机、振磨机或滚磨机) 进行。

在一些实施方式中, R 源化合物可以是本领域中能够提供 R 元素的任意化合物。当 R 元素为 Fe 时, R 源化合物可以是, 例如, 草酸亚铁、硝酸铁、柠檬酸铁和柠檬酸铁铵中的至少一种。

在一些实施方式中, 钠源化合物可以是本领域中能够提供钠元素的任意化合物。这样的化合物可以是, 例如, 焦磷酸钠、醋酸钠、硝酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠中的至少一种。

在一些实施方式中, 磷源化合物可以是本领域中能够提供磷元素的任意化合物。这样的化合物可以是, 例如, 磷酸二氢铵、磷酸、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸氢二钠、焦磷酸钠和磷酸二氢钠中的至少一种。

在一些实施方式中, 碳源化合物是本领域中能够提供碳元素的任意化合物。这样的化合物可以是, 例如, 草酸、抗坏血酸、甲醛、乙醛、正丁醛、乳酸、柠檬酸、苹果酸、乙二酸、己二酸、柠檬酸、可溶性淀粉、抗坏血酸、蔗糖和葡萄糖中的至少一种。碳源化合物有助

于提高材料的导电性。

在一些实施方式中，所述步骤 a) 中，研磨后得到的所述混合浆料中所含的固体物质的平均粒径 D_{v50} 可以为 0.1-0.8 微米。这样的粒径范围有利于材料在烧结过程中更进一步反应充分。

5 本文中，“平均粒径 D_{v50} ” 意为体积分布中 50% 的颗粒所对应的粒度。平均粒径可采用本领域常规方式检测，例如，采用激光粒度仪测试。

在一些实施方式中，所述步骤 a) 中，所述干燥通过以下方法中的至少一种进行：鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥和喷雾干燥。

10 在一些实施方式中，所述步骤 b) 中，所述烧结气氛包括氮气和/或氩气；可选地，所述烧结气氛还包括氢气。在一些实施方式中，烧结气氛为氮气。一般地，烧结气氛分为惰性气氛或还原气氛。本文中，烧结气氛为氮气和/或氩气，则为惰性烧结气氛；而烧结气氛为氮氢混合气体或氩氢混合气体，则为还原气氛。在一些实施方式中，
15 所述步骤 b) 中，所述烧结气氛为氮气。

在一些实施方式中，在所述步骤 b) 中，所述烧结气氛具有小于 100 ppm，可选地在 30-50 ppm 的氧含量。将氧含量控制在上述范围内，有利于减少副反应和提高材料导电性。烧结气氛是在体系（例如，
20 烧结炉具内）抽真空后通入的；所述氧含量是抽真空后，体系中剩余的氧气的量。

在一些实施方式中，在所述步骤 b) 中，氮气流量为 2-10 L/min，可选地为 5-10 L/min。。

在一些实施方式中，在所述步骤 b) 中，烧结时间为约 10-30 小时，可选地约 18-23 小时。

25 不希望囿于任何理论，采用在上述各自范围内的烧结时间和/或氮气流量，能够进一步有利于所制得的正极活性材料具有较低的含水量（特别是出料含水量）。

在一些实施方式中，在所述步骤 b) 中，升温速率为 0.5-5°C/min。在一些实施方式中，可选地，升温速率为 2-5°C/min。不希望囿于任
30 何理论，采用这样的升温速率，在确保反应充分的同时，有利于使反

应产生的水能够及时排出，有助于得到含水量（特别是出料含水量）较低的正极活性材料。

5 在一些实施方式中，所述步骤 b) 中，所述烧结通过选自以下设备中的至少一种进行：管式炉、真空箱式炉、防爆箱式炉、推板窑、辊道窑、钟罩窑和回转窑。

10 在一些实施方式中，所述步骤 b) 的烧结包括低温烧结阶段和高温烧结阶段。所述低温烧结可以在 300-350°C 的温度下保温 3-5 小时。所述高温烧结可以在 500-550°C 的温度下保温 7-11 小时，可选地约 10 小时。此时，如上文所述的保温时间意为低温烧结保温时间和高温烧结保温时间之和。如上文所述的升温时间意为温度从初始温度（例如，环境温度或室温（25°C））升高至低温烧结温度和从低温烧结温度升高至高温烧结温度所需的时间之和。

在一些实施方式中，所述方法还包括以下步骤：

15 c) 粉碎所述正极活性材料，其中所述粉碎在不大于 10% 的环境湿度下，可选地在 2%~10% 的环境湿度下进行。不希望囿于任何理论，控制粉碎步骤中材料所处的环境湿度，有利于使粉碎后的正极活性材料具有与出料时相当，甚至更低的水含量。

20 经粉碎后的正极活性材料的含水量不高于 1500ppm，可选地不高于 1200ppm，可选地不高于 1100 ppm，可选地不高于 1000 ppm，可选地不高于 950 ppm，可选地不高于 900 ppm，可选地不高于 850 ppm，可选地不高于 800 ppm，可选地不高于 750 ppm，可选地不高于 700 ppm，可选地不高于 650 ppm。在一些实施方式中，经粉碎后的正极活性材料的含水量不低于 50 ppm，可选地不低于 70 ppm，可选地不低于 200 ppm，可选地不低于 300 ppm，可选地不低于 350 ppm，
25 可选地不低于 400 ppm，可选地不低于 450 ppm。在一些实施方式中，经粉碎后的正极材料的含水量为 200-800 ppm。

在一些实施方式中，所述方法还包括以下步骤：

d) 烘干所述正极活性材料。

30 本申请中的烘干步骤可以本领域常规的烘干方法进行，例如，真空烘干。烘干温度为 100°C-200°C，可选地为 110°C-150°C。烘干时间

为 12h-36h。

经烘干后的正极活性材料的含水量不高于 1200 ppm，可选地不高于 1150 ppm，可选地不高于 1000 ppm，可选地不高于 900 ppm，可选地不高于 850 ppm，可选地不高于 800 ppm，可选地不高于 750 ppm，可选地不高于 700 ppm。在一些实施方式中，经烘干后的正极活性材料的含水量不低于 50 ppm，可选地不低于 70 ppm，可选地不低于 200 ppm，可选地不低于 250 ppm。在一些实施方式中，经烘干后的正极活性材料的含水量为 200-800 ppm。

本申请的一个方面还提供了一种如上文所述的方法制备的正极活性材料。

正极极片、二次电池和用电装置

本申请的再一方面提供了一种正极极片，其包括本申请的正极活性材料或由本申请的方法得到的正极活性材料。

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括本申请实施例的正极活性材料。

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

在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

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

本申请的又一方面提供一种二次电池。

10 本文中，二次电池包括电池单体形式、电池模块形式、电池包形式。

本申请的再一方面提供一种用电装置，包括本申请实施例的二次电池。

15 下文中适当参照附图对本申请实施例的电池单体、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

通常情况下，电池单体包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

20

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

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

在一些实施方式中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲

30

酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

5 在一些实施方式中,负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例,负极活性材料可包括以下材料中的至少一种:人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料,还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

10 在一些实施方式中,负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

15 在一些实施方式中,负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、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。

在一些实施方式中,负极膜层还可选地包括其他助剂,例如增稠剂(如羧甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

20 在一些实施方式中,可以通过以下方式制备负极极片:将上述用于制备负极极片的组分,例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂(例如去离子水)中,形成负极浆料;将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到负极极片。

[电解质]

25 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。例如,电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中,所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

30 在一些实施方式中,电解质盐可选自六氟磷酸钠(NaPF_6)、六氟

硼酸钠 (NaBF_4)、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (简称为 NaFSI)、 NaClO_4 、 NaAsF_6 、 $\text{NaB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称为 NaBOB)、 $\text{NaBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (简称为 NaDFOB)、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 和 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ 中的一种或多种；其中， R_F 代表 $\text{C}_b\text{F}_{2b+1}$ ， b 为 1-10 范围内的整数，可选为 1-3 范围内的整数，更可选地， R_F 为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

5 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

10 在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

15 [隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

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

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

25 [外包装]

30 在一些实施方式中，电池单体可以包括外包装，用于封装正极极片、负极极片和电解质。作为一个示例，正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片或卷绕形成叠片结构电芯或卷绕结构电芯，电芯封装在外包装内；电解质浸润于电芯中。电池单体中电芯的数量可以为一个或几个，可以根据需求来调节。

在一个实施方式中，本申请提供一种电极组件。在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

5 在一些实施方式中，电池单体的外包装可以是软包，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）等中的一种或几种。在一些实施方式中，电池单体的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。本申请对电池单体的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的电池单体 5。

10 在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 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 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 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 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。电池单体 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

15 在一些实施方式中，电池单体可以组装成电池模块或电池包。电池模块或电池包中所含的电池单体的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块或电池包的应用和容量进行选择。

20 图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个电池单体可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个电池单体 5 进行固定。

25 可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，电池单体或上述电池模块可以组装成电池包，电池包所含电池单体或电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

30 图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电

池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

5 另外，本申请实施例还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的电池单体、电池模块或电池包中的至少一种。所述电池单体、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择电池单体、电池模块或电池包。

15 图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

20 实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1

1. 正极活性材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 C 的复合物的制备

a) 制备前驱体材料：

按照化学式 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中的 Na、Fe、P 的原子摩尔比将十水合焦磷酸钠（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）1.164 kg、二水合草酸亚铁

($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.367 kg 和磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 0.6 kg 加入 6L 水中研磨混合；再向其中加入葡萄糖 0.117 kg 作为碳源化合物，然后搅拌砂磨，得到混合浆料，之后将混合浆料喷雾干燥，得到前驱体材料；

5 b) 烧结：

将 4kg 前驱体材料置于烧结炉内，将烧结炉抽真空，使氧含量控制在 30-50 ppm，烧结气氛为氮气，氮气流量为 5.14 L/min。先将前驱体材料以 2°C/min 的升温速率将温度由室温 (25°C) 升至 300°C，保持在 300°C 煅烧 4 小时，然后以 2°C/min 的升温速率将温度升至 10 550°C，保持在 550°C 煅烧 10h，然后以 2°C/min 的降温速率降温至 100°C，得到产物，经 X 射线衍射 (XRD) 分析和红外碳硫仪确认产物为期望的正极活性材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 C 的复合物 (碳包覆的 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$)。烧结时间内通入的氮气量为 6.825 m³，其与前驱体重量 (单位 kg) 比值为 1.70625。将材料转移至干燥房，进行初步 15 破碎过筛，此时正极活性材料为出料状态，测得出料含水量，记录于表 1 中。

c) 粉碎：

将烧结得到的正极活性材料 (也即，出料状态的正极活性材料) 在小于 10% 的环境湿度下进行气流粉碎，得到正极活性材料粉料 (粉 20 碎状态)。测定经粉碎后含水量，记录于表 1 中。

d) 烘干：

将正极活性材料粉料放在干燥箱中在 120°C 烘干 24h，得到烘干后的正极活性材料粉料 (烘干状态)，测得正极活性材料含水量 (也 25 即，烘干后含水量) 记录于表 1 中。

2. 正极极片的制备

将聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，再加入炭黑导电剂与上述经烘干的正极活性材料粉料，使正极活性材料粉料、炭黑导电剂和粘结剂的重量比为 7:2:1，制成分散均匀的正极浆料。将正极浆料均匀涂覆在铝箔表面 (铝箔厚度为 13 μm，负载量为 30 43.42mg/1540.25mm²)，然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将得到

的极片进行辊压，然后进行冲切，得到正极极片。

3. 负极极片的制备

5 将碳纳米管材料、粘结剂羧甲基纤维素钠和去离子水按照重量比为 4:1.6:94.4 搅拌成均匀的浆料，将浆料涂覆在铜箔表面上（铜箔厚度为 8 μm ，负载量为 2 $\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ ），然后转移到真空干燥箱中完全干燥，然后进行冲切，得到负极极片。

4. 电解液的制备

10 在氩气气氛手套箱中（ $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ， $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ ），将六氟磷酸钠 NaPF_6 溶解于有机溶剂乙二醇二甲醚 DME 中，搅拌均匀，得到钠盐浓度 0.5mol/L 的电解液。

5. 隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

6. 二次电池制备

15 将上述正极极片、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，加入 0.5 g 上述电解液组装成叠片电池。

7. 含水量测试

根据 GB/T11133-2015（《石油产品、润滑油和添加剂中水含量的测定 卡尔费休库伦滴定法》）进行检测。

20 8. 充、放电比容量及首圈库伦效率测试

将上述制得的二次电池在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下以 1/3C 的恒定电流充电至 3.75V，之后以 3.75V 恒压充电至电流降到 0.05C，测得首圈充电比容量(C_{c1})；再以 1/3C 的恒定电流放电至 1.5V，测得首圈放电比容量(C_{d1})。按照下式计算二次电池的首圈库伦效率：

$$25 \quad \text{首圈库伦效率} = \frac{C_{d1}}{C_{c1}} \times 100\%。$$

实施例 2-18

除通入氮气流（保持烧结时间不变，通过改变氮气流来改变氮气流）及与前驱体烧结重量比值或升温速率不同以外（详见下表 1），实施例 2-18 的其他步骤与实施例 1 相同。

30 对比例 1、2

对比例 1 基本与实施例 1 相同, 其中不同之处在于改变了氮气量与前驱体重量比值。

上述实施例和对比例中的烧结和烘干的条件及测试结果请见下表 1 所示。

表 1

实施例序号	氮气量 m ³	先驱体 重量 kg	氮气量与 先驱体重 量比值 m ³ /kg	升温速 率 °C/min	出料水 含量 ppm	粉碎后 水含量 ppm	烘干后 水含量 ppm	充电比 容量	放电比 容量	首圈库 伦效率
实施例 1	6.825	4	1.70625	2	926	895	663	115.23	114.53	99.39%
实施例 2	9.555	4	2.38875	2	723	684	458	115.38	114.96	99.64%
实施例 3	13.65	4	3.4125	2	580	492	234	115.69	115.53	99.86%
实施例 4	6.825	4	1.70625	5	939	901	698	115.09	114.24	99.26%
实施例 5	9.555	4	2.38875	5	702	665	492	115.13	114.35	99.32%
实施例 6	13.65	4	3.4125	5	593	554	432	115.19	114.42	99.33%
实施例 7	6.825	6	1.1375	2	1102	982	894	113.05	111.04	98.22%
实施例 8	9.555	6	1.5925	2	894	764	674	113.62	112.04	98.61%
实施例 9	13.65	6	2.275	2	796	639	603	113.98	112.69	98.87%
实施例 10	6.825	6	1.1375	5	1165	969	823	112.96	111.32	98.55%
实施例 11	9.555	6	1.5925	5	899	732	625	113.48	111.98	98.68%
实施例 12	13.65	6	2.275	5	801	628	597	113.89	112.64	98.90%
实施例 13	6.825	8	0.853125	2	1389	1198	1103	110.19	107.02	97.12%

实施例 14	9.555	8	1.194375	2	1126	997	792	112.08	108.96	97.22%
实施例 15	13.65	8	1.70625	2	956	854	763	112.19	109.32	97.44%
实施例 16	6.825	8	0.853125	5	1392	1189	1109	109.01	105.92	97.17%
实施例 17	9.555	8	1.194375	5	1189	996	783	109.23	106.23	97.25%
实施例 18	13.65	8	1.70625	5	985	899	762	110.03	107.06	97.30%
对比例 1	5.84	8	0.73	5	2350	1813	1649	101.02	96.42	95.44%
对比例 2	28.05	8	3.51	5	2130	1742	1634	100.96	95.94	95.02%

由表 1 可见，在实施例 5 中，当前驱体重量、升温速率相同时，满足上述范围内的比值越大，含水量越少（或性能越好）。与对比例 1-2 相比，本申请的实施例（其烧结气氛的通气量体积值和前驱体材料重量值之间的比值在 0.85-3.42 m³/kg 范围内）得到了含水量更低的正极活性材料，并且本申请实施例中的正极活性材料的含水量均低于 1600 ppm。

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

权 利 要 求 书

1. 一种正极活性材料，所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物，其中 $1 \leq x \leq 7$ ， $1 \leq y \leq 4$ ， $1 \leq z \leq 2$ ， $1 \leq k \leq 4$ ，且 R 包括 Mg、
5 Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种；其中所述正极活性材料的含水量不高于 1600 ppm。

2. 根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中所述含水量不高于 1400 ppm，可选地不高于 1200 ppm，可选地不高于 1000 ppm，可选地不高于 900 ppm，可选地不低于 50 ppm，更可选地不低于 70 ppm，再更可选地为 200-800ppm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其中所述正极活性材料的化学组成满足以下条件中的至少一项：
15

- (1) $3 \leq x \leq 5$;
- (2) $2 \leq y \leq 4$;
- (3) $1.5 \leq z \leq 2$;
- (4) $1 \leq k \leq 1.5$;
- 20 (5) R 为 Fe。

4. 一种制备正极活性材料的方法，所述正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{R}_y(\text{PO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_k$ 与 C 的复合物，其中 $1 \leq x \leq 7$ ， $1 \leq y \leq 4$ ， $1 \leq z \leq 2$ ， $1 \leq k \leq 4$ ，且 R 包括 Mg、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、
25 Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W 和 Pb 中的至少一种；其中所述正极活性材料的含水量不高于 1600 ppm；所述方法包括以下步骤：

a) 制备前驱体材料：制备包括 R 源化合物、钠源化合物、磷源化合物和碳源化合物的混合浆料，并将所述混合浆料干燥，得到所述前驱体材料；

30 b) 在烧结气氛中烧结所述前驱体材料得到所述正极活性材料，

其中所述烧结气氛的通气量体积值和前驱体材料重量值之间的比值为 0.85-3.42 m³/kg, 可选地为 1.70-3.42 m³/kg, 更可选地为 2.27-3.42 m³/kg。

5 5. 根据权利要求4中任一项所述的方法, 其中在所述步骤b)中, 升温速率为 0.5-5°C/min, 可选地为 2-5°C/min。

6. 根据权利要求4或5所述的方法, 其中在所述步骤b)中, 所述烧结气氛包括氮气和/或氩气。

10

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中在所述步骤b)中, 氮气流量为 2-10.5 L/min 可选地为 5-10.5 L/min; 和/或烧结时间为约 10-30 小时, 可选地为约 18-23 小时。

15 8. 根据权利要求4至7中任一项所述的方法, 还包括以下步骤:
c) 粉碎所述正极活性材料, 其中所述粉碎在不大于 10%的环境湿度下, 可选地在 2%~10%的环境湿度下进行。

20 9. 根据权利要求4至8中任一项所述的方法, 还包括以下步骤:
d) 烘干所述正极活性材料。

10. 一种正极极片, 包括权利要求1至3中任一项所述的正极活性材料或通过权利要求4至9中任一项所述的方法得到的正极活性材料。

25

11. 一种二次电池, 包括权利要求10所述的正极极片。

12. 一种用电装置, 包括权利要求11所述的二次电池。

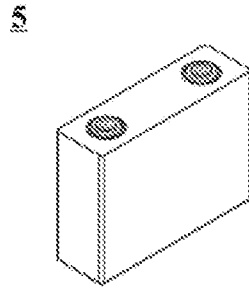


图 1

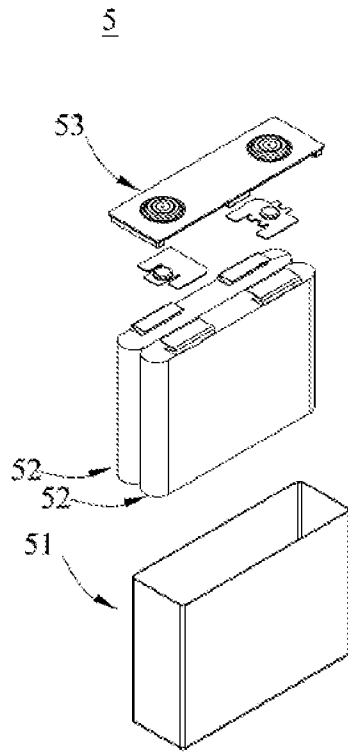


图 2

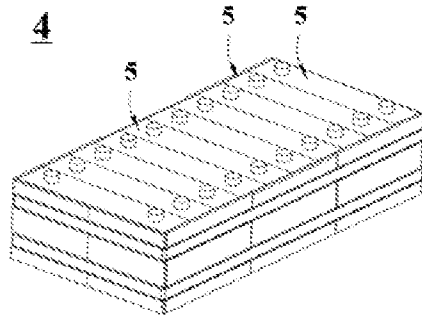


图 3

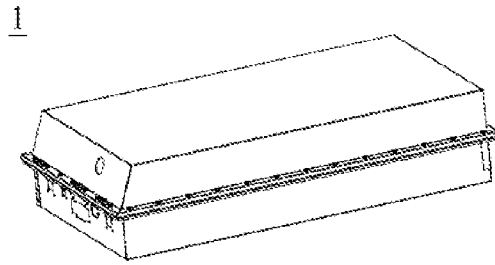


图 4

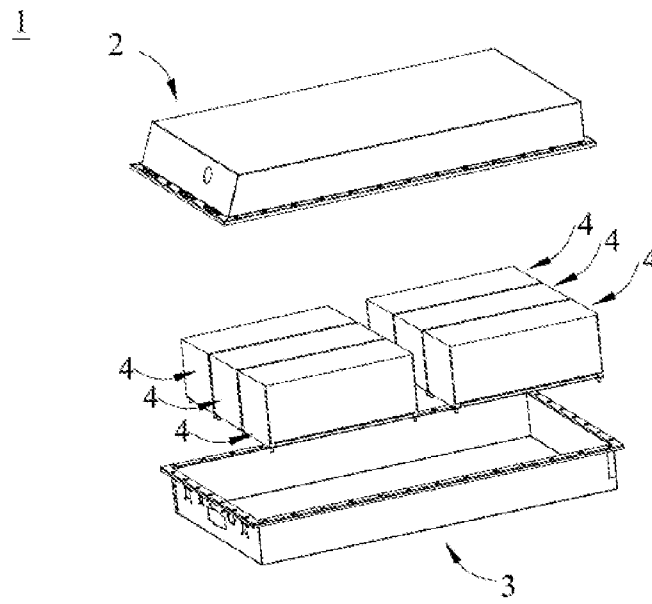


图 5

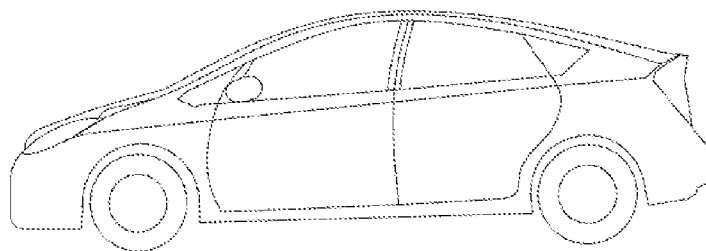


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/072597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/36(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: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 钠, 磷酸盐, 含水量, battery, cell, sodium, phosphate, water content		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112510198 A (WUHAN UNIVERSITY) 16 March 2021 (2021-03-16) description, paragraphs 6-108	1-12
Y	CN 115498177 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 December 2022 (2022-12-20) description, paragraphs 4-104	1-12
Y	CN 112768673 A (WUHAN UNIVERSITY) 07 May 2021 (2021-05-07) description, paragraphs 4-54	1-12
Y	CN 115064695 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 September 2022 (2022-09-16) description, paragraphs 8-29	1-12
Y	CN 115566187 A (SHANGHAI LINGFANG NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 January 2023 (2023-01-03) description, paragraphs 5-98	1-12
<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
29 August 2023		22 September 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/CN2023/072597

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112510198	A	16 March 2021	CN	112510198	B	17 June 2022
CN	115498177	A	20 December 2022	WO	2020143533	A1	16 July 2020
				CN	111435741	A	21 July 2020
				US	2021336262	A1	28 October 2021
				EP	3907793	A1	10 November 2021
				EP	3907793	A4	16 March 2022
				CN	115472818	A	13 December 2022
				CN	115472819	A	13 December 2022
				CN	115498177	A	20 December 2022
CN	112768673	A	07 May 2021	CN	112768673	B	03 June 2022
CN	115064695	A	16 September 2022	None			
CN	115566187	A	03 January 2023	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/072597

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/36(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: H01M</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, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 钠, 磷酸盐, 含水量, battery, cell, sodium, phosphate, water content</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 112510198 A (武汉大学) 2021年3月16日 (2021 - 03 - 16) 说明书第6-108段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115498177 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2022年12月20日 (2022 - 12 - 20) 说明书第4-104段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112768673 A (武汉大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第4-54段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115064695 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第8-29段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115566187 A (上海领钊新能源科技有限公司) 2023年1月3日 (2023 - 01 - 03) 说明书第5-98段</td> <td>1-12</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 112510198 A (武汉大学) 2021年3月16日 (2021 - 03 - 16) 说明书第6-108段	1-12	Y	CN 115498177 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2022年12月20日 (2022 - 12 - 20) 说明书第4-104段	1-12	Y	CN 112768673 A (武汉大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第4-54段	1-12	Y	CN 115064695 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第8-29段	1-12	Y	CN 115566187 A (上海领钊新能源科技有限公司) 2023年1月3日 (2023 - 01 - 03) 说明书第5-98段	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 112510198 A (武汉大学) 2021年3月16日 (2021 - 03 - 16) 说明书第6-108段	1-12																		
Y	CN 115498177 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2022年12月20日 (2022 - 12 - 20) 说明书第4-104段	1-12																		
Y	CN 112768673 A (武汉大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第4-54段	1-12																		
Y	CN 115064695 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第8-29段	1-12																		
Y	CN 115566187 A (上海领钊新能源科技有限公司) 2023年1月3日 (2023 - 01 - 03) 说明书第5-98段	1-12																		
国际检索实际完成的日期	2023年8月29日	国际检索报告邮寄日期	2023年9月22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	授权官员	王南野 电话号码 (+86) 62412323																	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/072597

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	112510198	A	2021年3月16日	CN	112510198	B	2022年6月17日
CN	115498177	A	2022年12月20日	WO	2020143533	A1	2020年7月16日
				CN	111435741	A	2020年7月21日
				US	2021336262	A1	2021年10月28日
				EP	3907793	A1	2021年11月10日
				EP	3907793	A4	2022年3月16日
				CN	115472818	A	2022年12月13日
				CN	115472819	A	2022年12月13日
				CN	115498177	A	2022年12月20日
CN	112768673	A	2021年5月7日	CN	112768673	B	2022年6月3日
CN	115064695	A	2022年9月16日		无		
CN	115566187	A	2023年1月3日		无		