

钠离子电池层状正极材料专利综述^①

吴健博¹, 周彤¹, 李维¹, 邓梁¹, 贡浩天², 龙庭², 杨立山²

(1.湘潭电化科技股份有限公司, 湖南湘潭 411105; 2.湖南师范大学 化学化工学院, 湖南长沙 410081)

摘要: 从国内钠离子电池层状正极材料的相关专利出发, 综述了专利申请(授权)年度趋势、主要申请人整体状况, 并从钠离子电池层状正极材料的前驱体、结构、化学洗、包覆方面选取具有代表性的专利进行分析, 指出了该行业的发展趋势及技术难点、热点。

关键词: 钠离子电池; 层状正极材料; 专利分析; 复合物相; 界面修饰

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.035

文章编号: 0253-6099(2023)04-0164-05

Patent Review on Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries

WU Jianbo¹, ZHOU Tong¹, LI Wei¹, DENG Liang¹, GONG Haotian², LONG Ting², YANG Lishan²

(1. Xiangtan Electrochemical Technology Co Ltd, Xiangtan 411105, Hunan, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China)

Abstract: Based on the relevant patents of layered cathode materials for sodium-ion batteries in China, a review of patent applications (authorization) is presented in terms of annual trend and main applicants. Also, some representative patents on precursors, structure, chemical washing and coating of layered cathode materials for sodium-ion batteries are chosen for analysis. Finally, the industry development trend, as well as technical difficulties and hotspot in this industry are summarized.

Key words: sodium-ion batteries; layered cathode materials; patent analysis; complex phases; surface modifications

受锂矿储量全球分布不均以及电动汽车产量激增的双重影响, 锂价大幅度上升。作为锂离子电池的经济型替代品, 钠离子电池在大规模储能、低速电动自行车等领域获得了广泛应用^[1-3]。在各种钠离子电池正极材料(层状氧化物、聚阴离子类化合物、普鲁士蓝类化合物、有机化合物等)中, 钠离子电池层状氧化物正极材料(Na_xTMO_2 , 其中 TM 为一种或多种过渡金属及其他掺杂元素)具有与锂离子电池层状氧化物正极材料相似的结构, 其高比能、高压实和廉价简便的合成工艺等特点使其备受关注^[2]。同时, 其结构组成的多样性, 为工业应用和基础研究提供了巨大的探索空间^[4-5]。

专利作为一种重要的技术信息源, 能客观反映行业的发展趋势及技术难点、热点^[6-7]。对我国钠离子电池层状正极材料相关的专利进行分析, 有助于新能源

企业更快、更精准地掌握行业痛点及发展方向, 实现合理规划与科学决策。本文主要调研了国内钠离子电池层状正极材料的相关专利, 对专利申请(授权)年度趋势、主要申请人进行了整体分析, 并从层状正极材料的前驱体、结构、化学洗、包覆方面选取具有代表性的专利进行制备方法和性能的阐述。

1 专利分析方法及数据来源

本文针对 2022 年 11 月 25 日之前公开的钠离子电池层状正极材料相关的中国专利进行检索, 数据来源于国家知识产权局专利检索及分析平台, 通过对钠离子电池、钠离子二次电池、过渡金属氧化物、层状正极材料等关键词进行检索、数据整理、人工标引结果和分类收集, 最终筛选出涉及钠离子电池层状正极材料前驱体、包覆、复合等方面专利申请共 278 件。由于专

① 收稿日期: 2023-03-09

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(22A0045)

作者简介: 吴健博(1997—), 女, 湖南娄底人, 硕士, 主要从事钠离子电池正极材料的开发。

通信作者: 杨立山(1983—), 男, 湖南平江人, 教授, 主要从事二次电池相关研究。

利申请公开的延迟性,2020年以后的数据存在收录不完全情况,本文分析仅供参考。

2 中国钠离子电池层状正极材料专利申请总体情况分析

2.1 专利申请量年度趋势分析

国内钠离子电池层状正极材料的专利申请最早是由中国科学院物理研究所的胡勇胜等人在2012年提出的。图1为钠离子电池层状正极材料相关专利年度申请(授权)量图。由图1可知,专利申请量呈逐年增加的趋势,其中2012—2016年期间申请量均不足10件,而在国家大力支持新能源行业发展之后,专利申请量大幅度提升。伴随着碳酸锂价格飞升,各大电池企业寻求新的突破,2022年钠电层状正极材料相关专利申请量相较于2021年增长68%。而发明专利授权量受申请量、申请材料撰写规范及其他因素影响,一般需要3年时间才能授权,此外2019年、2020年已授权的专利如CN111224093B、CN111180721B、CN113258060B等保护范围较广,使得后续申请的专利难以授权,因此,目前数据显示2019年、2020年申请的专利授权最多,均为14件。截止到2022年11月25日,共授权钠离子电池层状正极材料相关专利69件,占申请量的24.8%。

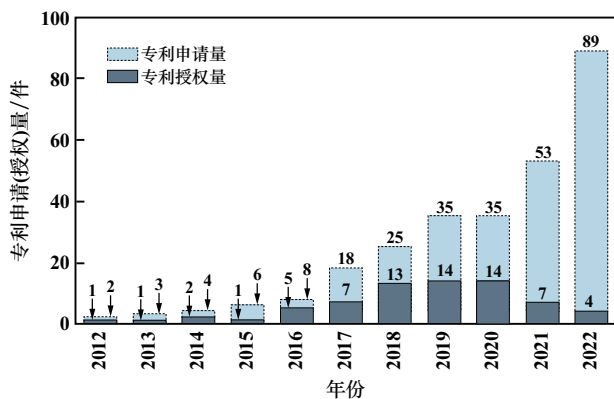


图1 层状正极材料相关专利年度申请(授权)量

2.2 主要申请人分析

图2为钠离子电池层状正极材料相关专利申请量在4件以上的申请人,共20名,包括11所高校、7家企业、2家科研单位。在高校中,中南大学申请量最多,为22件,授权量为12件,所申请的专利涉及层状正极材料包覆、多相复合等多个方面,说明中南大学在钠离子电池层状正极材料方面创新性较强、综合实力较高。在科研单位中,中国科学院物理研究所申请量最多,为5件,授权专利占申请量的80%。在企业中,(北京、溧阳)中科海钠科技有限责任公司(以下简称

中科海钠)申请量最多,为14件,专利解决的工艺问题涉及钢铁锰氧钠体系的包覆、改性、掺杂、复合等,但授权比例较低。

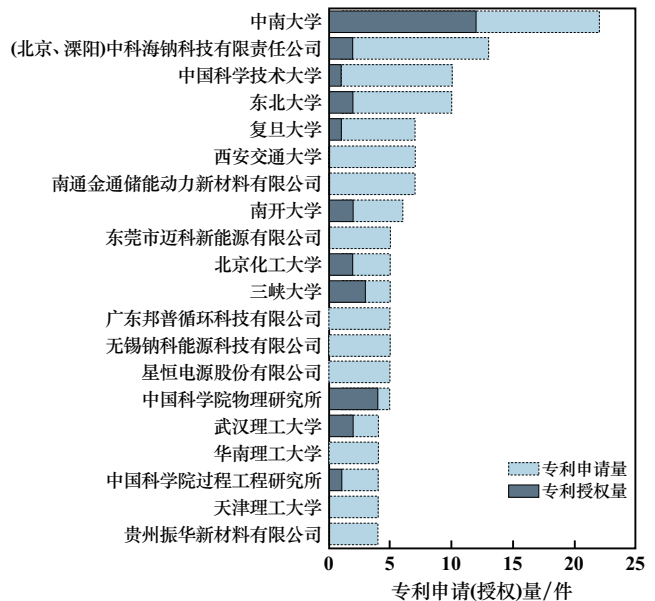


图2 层状正极材料相关专利申请量在4件以上的申请人展示

专利申请人中各类机构的属性及申请(授权)量如图3所示。其中各类机构及自然人共120家(位),高校和企业分别占51.7%和38.3%;各大高校共申请专利163件,占总申请量的58.6%,授权专利量48件,占总授权量的69.6%;企业共申请专利95件,占总申请量的34.2%,授权专利量11件,占总授权量的15.9%。相较于申请量,企业的授权量占总授权量的比例较低,这表明在锂价大幅度上升、铅酸电池被要求逐步退出市场、储能兴起及大规模应用需求的大背景下,企业已加快对钠离子电池层状正极材料的技术研发力度,然而受限于早期已授权的专利,近两年企业所申请的专利难以获得授权。

3 钠离子电池层状正极材料专利申请分析

目前国内申请的钠离子电池层状正极材料相关专利主要从层状正极材料的前驱体、结构、化学洗、包覆方面进行创新点的保护。

3.1 层状正极材料前驱体专利申请分析

前驱体作为钠离子电池层状正极材料的原料,其结晶程度、球形度、颗粒大小以及分布、振实密度等都会严重影响正极材料的电化学性能^[8]。目前钠离子电池层状正极材料相关专利中前驱体的制备方法主要有溶胶凝胶法、喷雾热解法和沉淀法。溶胶凝胶法工艺复杂且成本高,难以实际应用;喷雾热解法和沉淀法

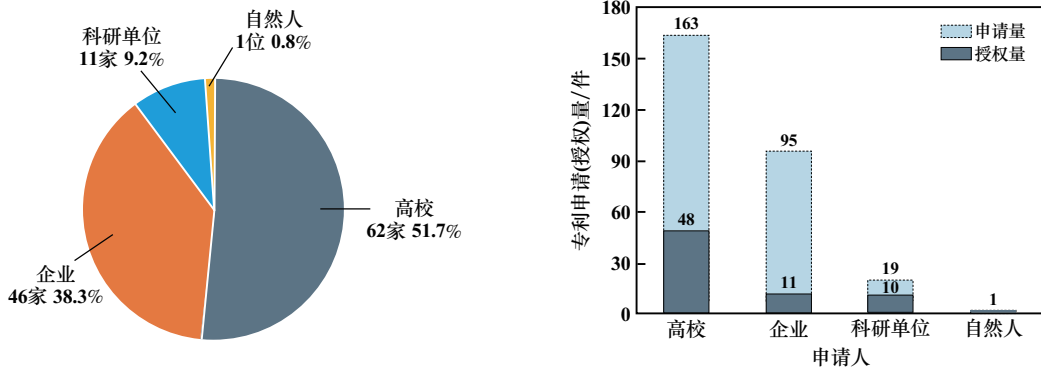


图3 申请人中各类机构的属性及申请(授权)量展示

所制备的前驱体尺寸可控、化学成分分布均匀,更适用于工业生产;共沉淀法所制备的前驱体结构可控,是目前的主流方法。浙江帕瓦新能源股份有限公司通过共沉淀法在氢氧化物内核上多次沉淀得到具有三层结构的氢氧化物前驱体(CN114644361B),将前驱体与钠源混合煅烧后即得到一种具有三层球壳结构的正极材料,这种独特的结构有利于电解液的充分浸润和 Na^+ 的快速转移。高校申请的专利更偏向于在前驱体材料种类上进行创新,武汉理工大学采用溶剂热法,以自制钴基沸石-咪唑酯骨架结构材料(Co-ZIF)为前驱体,与钠源混合煅烧得到 Na_xCoO_2 正极材料(CN108598471B),5C倍率下首次放电比容量达84.2 mAh/g。

3.2 不同相层状正极材料专利申请分析

过渡金属元素拥有不同的核外电子分布形式,因此会形成不同的氧化态促使层状正极材料形成不同的层状结构(如O3、P2、O2和P3相等)^[1]。此外,层状正极材料的结构还受到钠元素含量以及烧结温度的影响^[9],由于专利描述范围较大,在278件专利中仅有99件专利明确表明层状正极材料的结构类型。图4为上述99件专利中不同结构正极材料的占比图,其中研究最多的晶体结构为P2和O3相,专利申请量分别占46.5%和26.3%。又由于不同相层状正极材料各有优

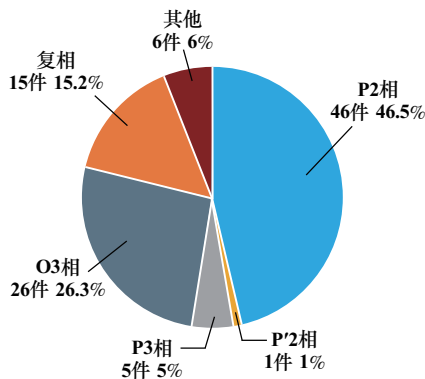


图4 层状正极材料相关专利不同结构正极材料占比

劣势,有15.2%的专利将不同相的层状正极材料组进行复合得到复相层状正极材料。部分专利(6%)根据条件不同,所生成的正极材料为不同相的单一相材料。

3.2.1 单一相层状正极材料专利分析

1) O相层状正极材料专利分析。O相钠电层状正极材料除了O3相结构外,还有O1相、O2相等,通常情况下O1相和O2相化合物不易直接合成,且钠含量较低,因而研究较少;O3相正极材料因Na含量较高而展现出较高的理论容量,但 Na^+ 需克服高能垒才能通过四面体间隙^[10],因此多数O3相正极材料表现出较差的电化学动力学和复杂的相变过程,容量快速衰减。专利中常采用替换、掺杂非活性元素延长O3相正极材料的循环寿命。

NaNiO_2 作为钠离子电池正极高镍材料的初始组成,因具有较高的首周充电比容量而得到了广泛的研究^[11],大量专利以此为基底进行改性;为尽可能提高O3相高镍层状正极材料的比容量,目前公开的相关专利大多以+2价镍基层状氧化物作为钠离子电池正极材料,其结构可逆性较差;针对这一缺陷,中国科学院物理研究所公开了一种O3相层状钠离子电池正极材料 $\text{Na}_x\text{Ni}_a\text{Fe}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_{2+\delta}$ (CN113258060B),该正极材料在组成中引入大量+3价态的 Ni^{3+} ($0.5 \leq a < 1$)用以提供电荷补偿,并通过铁、锰离子配合少量的掺杂元素来提高晶体结构的稳定性,能显著提高正极材料的可逆比容量,使得材料具有优异的循环性能。陕西师范大学则是以锰基正极材料为基底,通过非活性的Al元素替换 NaMnO_2 中的Mn元素得到O3相 $\text{NaMn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ 材料(CN110400931B);其中Al元素的替换能明显缓解由于 Mn^{3+} 的Jahn-Teller效应产生的晶体结构畸变和扭曲,有效减少正极材料在充放电过程中的体积效应;将 $\text{NaMn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ 作为正极活性物质所制作的半电池在500 mA/g电流密度下循环50圈后容量保持率为

82.4%,远高于 NaMnO_2 所制作的半电池(52.3%)。

2) P相层状正极材料专利分析。P相钠离子电池层状正极材料除了P2相结构外,还有P'2相、P3相和P'3相。其中P2相和P3相均可直接合成,而P'2相和P'3相通常为P2相和P3相在充放电过程中过渡金属晶格畸变产生的。有文章报道P'2相正极材料可通过P2相正极材料高温淬火得到^[12-13]。同时P2相和P3相正极材料化学组成相似, Na^+ 含量均只有 $2/3$ mol左右, Na^+ 在P3相中的扩散势垒高于P2,因此P3相层状正极材料研究较少。P相层状正极材料中的 Na^+ 扩散势垒较低,因此具有快速的离子电导率和高结构稳定性,相关专利更偏向于通过多种方法使P相材料的长循环稳定性进一步提高。例如,山东玉皇新能源科技有限公司的专利CN112563484B通过煅烧前驱体混合液在高温高压下进行反应所得的生成物来制备钠离子电池层状正极材料,能有效降低正极材料的层间氧含量,提高材料的循环性能;所制备的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 层状材料在1.0~4.2 V和0.1C的测试条件下,放电比容量为140.6 mAh/g,100周后容量保持率为103.5%。又如南开大学通过高温煅烧前驱体,保温一段时间后淬火得到P'2相层状正极材料(CN114447314A) $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.85}\text{-Ti}_{0.10}\text{O}_2$,置于水中24 h后取出干燥制成1.5~4.3 V半电池,50 mA/g条件下循环100圈后容量保持率为97.7%,远高于 $\text{P'2-Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 的82.3%(1.5~4.4 V,26 mA/g)^[14]。

为缓解P3型 $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ^[15]、P2和P3混合型的 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ^[16]在钠离子嵌入脱出过程中主体材料发生多种相变导致的循环稳定性差,在主体结构中引入 Al^{3+} 制备了P3型 $\text{Na}_{0.5}\text{M}_x\text{Ni}_{0.15-x}\text{Al}_{0.2}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 层状正极材料(CN114956198A), Al^{3+} 给主体结构提供了良好的结构支撑作用,能确保大半径钠离子在嵌入脱出主体结构过程中维持框架结构稳定性,从而使其展示出良好的循环稳定性,2~4.2 V和0.1C下循环500圈,比容量保持率可达85%。

3.2.2 复相层状正极材料专利分析

如前文所述,钠离子电池层状正极材料中研究较多的是O3相和P2相正极材料,以钠含量0.8 mol左右为临界点,高钠(0.8~1 mol)通常为O3相,低钠(0.5~0.8 mol)通常为P2相。层状材料的构型同时还受到烧结温度影响^[17],微小的工艺变化便可能导致材料中出现混合相区域,但专利中提及较少^[1-2]。在此主要介绍已公开专利中以核壳结构形式出现的复相材料,以及通过元素掺杂诱导得到的复相结构。

通常情况下,核壳结构的复相材料在核和壳之间

存在元素含量或结构的突变,核与壳之间在长时间循环后产生空隙,导致内核材料失效。针对这一问题,中国科学院物理研究所(CN110277540B)通过两步固相法制备了一种内核O3相、外壳P2相的复相元素梯度渐变的核壳层状正极,所得 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2@ \text{Na}_{2/3}\text{-Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 首周放电容量为117.3 mAh/g,5C容量保持率为89.4%,200周容量保持率为87.4%。

研究人员通过 Li^+ 取代、惰性阳离子取代以及改变钠含量等手段制备出P2/O3复相结构正极材料^[18-21]。部分专利以同样的思路获得复相结构的正极材料,如北京化工大学以 $\text{Na}_{0.8-0.85}\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 为基础,通过钛部分替换锰对正极材料中的P2相和O3相结构比例进行调控(CN114229918B);Ti含量在0~0.44之间时,Ti含量越高,O3相含量越大,部分文献也有相关结论^[22]。中南大学公开的专利CN113471431B以 $(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{CO}_3$ 、 $(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})(\text{OH})_2$ 为前驱体,通过硼掺杂来诱导O3相部分转化成P2相,一步构建形成稳定性更佳的P2和O3相复合相,提高材料的循环表现。

3.3 层状正极材料后处理专利分析

绝大部分的钠离子电池层状正极材料在制备中会在材料表面残留少量的碱性化合物(碳酸钠、氢氧化钠),这不仅使正极材料在空气中吸湿,还会在调浆过程中与PVDF反应,降低极片的机械强度。水洗能有效降低正极材料的pH值,但水洗不当将会导致正极材料容量下降,残余水分还会降低电池的循环性能^[23]。现有公开的专利中通常选择化学洗降低层状正极材料表面的pH值,或将化学洗与包覆结合起来,获得结构更为稳定的正极材料。

3.3.1 化学洗层状正极材料专利分析

目前公开的专利中,直接涉及降低层状正极材料表面残碱的专利较少,表明关注这一问题的高校或企业较少。中科海钠的专利CN111370664B,将层状正极置于气氛回转炉中通过酸性气体挥发使得正极材料表面残碱中的氢氧化钠含量由0.371%降至0.035%。中科海钠申请的专利CN111710838A将正极材料放入有机溶剂中化学洗,经碳酸乙烯亚乙酯化学洗过后的正极材料残碱量由处理前的0.00047 mol/g降至0.00008 mol/g,1C下充放电100次后容量保持率从70%提升至81%。

3.3.2 包覆层状正极材料专利分析

目前专利中所提及的层状正极包覆方法主要有固相法和液相法两类。固相法面临着包覆不均匀的问题,液相法则存在废液和烘干工艺的问题。针对这一情况,中科海钠通过压缩空气或其他惰性气氛携带包

覆液进入包覆炉,使包覆前驱体受热分解形成氧化物均匀包覆层(CN109524649B);然而将包覆层设计为不具活性的金属氧化物势必会降低正极材料的比容量,中科海钠的另一专利CN113937286A,则将层状正极材料分散在溶解有锰源的醇类溶剂中,表面原位生成活性 Na_xMnO_2 ,在降低材料表面残碱的同时也减少了内部暴露在电解液中的接触面积,且避免了电极材料能量密度的大幅度降低。在申请的专利中,除了选择包覆金属氧化物外,苏州科技大学专利CN111933942B、CN111933943B和山东玉皇新能源科技有限公司专利CN112864389B则选择高导电率的碳或者石墨烯来进行包覆,浙江大学专利CN109980209B、CN110504437B选择聚吡咯进行包覆,以此延长正极材料循环寿命。

3.4 混合正极材料专利分析

现有技术下,已有较多文献和专利报道了具有较高比容量的层状正极材料,但由于层状正极材料在空气中的稳定性较差,不仅不利于正极材料的电化学性能,同时还对其制造、运输和应用提出了挑战,因此有部分专利将层状正极材料与其他相对稳定的正极材料结合起来,在提高正极材料循环性能的同时,降低包覆对比容量的不利影响。

聚阴离子化合物作为钠离子电池正极材料,可逆比容量低但有着稳定的储钠结构。中科海钠公开了一种在层状正极材料中加入聚阴离子化合物制备成的正极材料(CN111029553A),该专利通过球磨在层状正极材料中加入聚阴离子化合物,使聚阴离子化合物均匀地填充在层状正极材料颗粒之间,有效降低钠离子在脱嵌过程中的体积变化。中科海钠公开的专利CN111082017A思路相似,将自身可提供容量并且结构稳定的普鲁士蓝体系材料与过渡金属氧化物机械共混,维持正极材料的结构稳定性,提高电池的循环稳定性性能。

4 总结与展望

经过近50年的技术积累,钠离子电池已来到产业化的技术爆发阶段。钠离子电池正极材料的技术路线和产业化工艺是决定钠离子电池性能的关键因素。钠离子电池层状正极材料具有较高的理论比容量和较好的安全性能,被各大电池厂商看好,其相关专利的年度申请量也迅速增加。相对于高校,国内企业仍需加大技术研发力量,进一步开发新工艺、新技术,最大程度地产出创新成果,提升关键技术水平,重视和加强相关技术专利布局,以便在今后市场竞争中掌握主动权。

参考文献:

- [1] 胡勇胜,陆雅翔,陈立泉. 钠离子电池科学与技术[M]. 北京:科学出版社, 2020.
- [2] 丁飞翔,容晓晖,王海波,等. 钠离子层状氧化物材料相变及其对性能的影响[J]. 物理学报, 2022,71(10):422-425.
- [3] 孙媛媛,李思卿,王成儒,等. 钠离子电池层状过渡金属氧化物正极材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2022,46(6):776-795.
- [4] 朱晓辉,庄宇航,赵 旸,等. 钠离子电池层状正极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020,9(5):1340-1349.
- [5] 方永进,陈重学,艾新平,等. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. 物理化学学报, 2017,33(1):211-241.
- [6] 杨 彩,何鲁华,刘依卓子,等. 硅基负极材料预锂化技术全球专利分析[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):164-169.
- [7] 余海军,谢英豪,李爱霞,等. 红土镍矿冶炼技术的全球专利信息分析[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):96-101.
- [8] 刘冬冬,徐守冬,史文静,等. 草酸前驱体法制备高性能钠离子电池正极材料 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. 人工晶体学报, 2016,45(8):2101-2107.
- [9] 戚兴国. 钠离子电池层状氧化物材料研究及其产业化探索[D]. 北京:中国科学院物理研究所, 2018.
- [10] 赵成龙. 钠离子层状氧化物电极材料的合成设计与性能研究[D]. 北京:中国科学院物理研究所, 2020.
- [11] WANG L G, WANG J J, ZHANG X Y, et al. Unravelling the origin of irreversible capacity loss in NaNiO_2 for high voltage sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2017,34:215-223.
- [12] 李思远. P'2 相锰基钠离子电池正极材料的结构调控和储钠性能研究[D]. 天津:河北工业大学材料科学与工程学院, 2022.
- [13] Kumakura S, Tahara Y, Kubota D K, et al. Sodium and manganese stoichiometry of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016,55(41):12760-12763.
- [14] WANG P F, JIN T, ZHANG J X, et al. Elucidation of the Jahn-Teller effect in a pair of sodium isomer[J]. Nano Energy, 2020,77:105167.
- [15] SONG B H, HU E Y, LIU J, et al. A novel P3-type $\text{Na}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ as high capacity sodium-ion cathode using reversible oxygen redox[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019(7):1491-1498.
- [16] LI J K, Risthaus T, WANG J, et al. The effect of Sn substitution on the structure and oxygen activity of $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020,449:227554.
- [17] LEI Y C, LI X, LIU L, et al. Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides[J]. Chemistry of Materials, 2014,26(18):5288-5296.
- [18] WANG J E, Kim H, Jung Y H, et al. Designing high energy sodium-ion battery cathodes by utilizing P2/O3 biphasic structure and lithium honeycomb ordering[J]. Small, 2021(17):2100146.
- [19] LI R R, LIU Y Y, WANG Z, et al. A P2/O3 biphasic cathode material with highly reversibility synthesized by Sn-substitution for Na-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019,318:14-22.
- [20] CHEN C, HANG W Y, LI Y W, et al. P2/O3 biphasic Fe/Mn-based layered oxide cathode with ultrahigh capacity and great cyclability for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2021,90:106504.

(下转第173页)

与电解液的接触面积,为锂离子运输提供了更大的运动空间和更多的活性位点。

2) 椰壳活性炭材料用作锂离子电池负极,在 0.1 A/g 电流密度下,首次放电比容量达到 918.22 mAh/g,在 1 A/g 电流密度下循环 200 次后放电比容量仍有 447 mAh/g。相对于椰壳炭材料,椰壳活性炭材料首次放电比容量更高,具有良好的循环稳定性和倍率性能。

参考文献:

- [1] 刘小虹. 锂离子电池快速充电及高倍率放电性能[J]. 电源技术, 2011, 35(7): 768-771.
- [2] 李巧霞, 毛宏敏, 刘明爽, 等. 锂离子电池硬炭负极材料的现状及展望[J]. 上海电力学院学报, 2014, 30(1): 75-78.
- [3] 吴雪艳, 王开学, 陈接胜. 多孔炭材料的制备[J]. 化学进展, 2012, 24(2/3): 262-274.
- [4] 邓朝阳, 杜修东, 曾 勇. 石墨化度对锂离子电池炭负极性能影响的研究[J]. 矿冶工程, 2000(1): 52-55.
- [5] 匡鲤萍, 李 贺, 曹景超, 等. 石墨烯的制备及其复合导电浆料对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 148-152.
- [6] XIANG J Y, LYU W M, MU C P, et al. Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701: 870-874.
- [7] WANG Z, Selbach S M, Grande T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite[J]. Rsc Advances, 2014, 4(8): 4069-4079.
- [8] JIAN Z, LUO W, JI X. Carbon electrodes for K-ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(36): 11566-11569.
- [9] Luna-Lama F, Rodríguez-Padrón D, Puente-Santiago A R, et al. Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 411-417.
- [10] 李 义, 李 纯, 于开锋. 玉米秸秆基多孔生物质炭的制备、表征及电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(4): 607-613.
- [11] 陈朝晖. 多孔椰壳炭在锂硫电池中的应用及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学化学与化工学院, 2018.
- [12] 陈晓妹, 刘亚菲, 胡中华, 等. 高性能炭电极材料的制备和电化学性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 771-775.
- [13] 黄 滔, 彭大春, 陈 醉, 等. 椰壳基硬炭作为钾离子电池负极材料的结构及其电化学性能[J]. 新型炭材料, 2022, 37(6): 1125-1134.
- [14] 张红霞. 椰壳炭/石墨烯复合电极的制备及其电化学性能测试[D]. 西安: 西安建筑科技大学冶金工程学院, 2019.
- [15] Kamiyama A, Kubota K, Nakano T, et al. High-capacity hard carbon synthesized from macroporous phenolic resin for sodium-and potassium-ion battery[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(1): 135-140.
- [16] 樊姝婧, 谭瑞轩, 谢翔旻, 等. 狭缝法化学气相沉积石墨烯: 合成、形貌与结构[J]. 新型炭材料, 2018(6): 6-9.
- [17] LI D D, DING L X, CHEN H B, et al. Novel nitrogen-rich porous carbon spheres as a high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2014, 2(39): 16617-16622.
- [18] ZHOU C, WANG D, LI A, et al. Three-dimensional porous carbon doped with N, O and P heteroatoms as high-performance anode materials for sodium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122457.
- [19] WANG H G, WU Z, MENG F L, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2013, 6(1): 56-60.
- [20] WANG H L, YU W H, SHI J, et al. Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 103-110.
- [21] FAN Q J, ZHANG W X, DUAN J, et al. Effects of binders on electrochemical performance of nitrogen-doped carbon nanotube anode in sodium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 970-977.

引用本文: 张 舰, 陈 旭, 史世和, 等. 椰壳炭作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 169-173.

(上接第 168 页)

- [21] QI X G, LIU L L, SONG N N, et al. Design and Comparative Study of O3/P2 Hybrid Structures for Room Temperature Sodium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 40215-40223.
- [22] HU B, WANG Y T, SUN S C, et al. Specificity enhancement of deoxyribonucleic acid polymerization for sensitive nucleic acid detection[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(24): 15872-15879.
- [23] Song T F, Kendrick E. Recent progress on strategies to improve the high-voltage stability of layered-oxide cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Physics: Materials, 2021(4): 032004-032009.

引用本文: 吴健博, 周 彤, 李 维, 等. 钠离子电池层状正极材料专利综述[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 164-168.