

锰酸钠石墨烯膜在水系钠 离子电池的储能技术 专利导航报告

项目承接单位：安康学院

二零二一年六月

目 录

第 1 章 项目背景和需求	1
1.1 项目背景	1
1.1.1 产业环境.....	1
1.1.2 政策环境.....	2
1.1.3 市场环境.....	4
1.2 技术背景	6
1.3 学校技术现状.....	8
1.4 学校项目需求.....	9
第 2 章 项目研究方法	11
2.1 技术分解	11
2.2 数据检索及处理.....	14
2.2.1 检索策略.....	14
2.2.2 检索工具和检索范围.....	15
2.2.3 检索要素.....	15
2.2.4 检索过程.....	15
2.2.5 数据查全及查准.....	17
2.2.6 数据标引.....	22
第 3 章 钠离子电池储能技术专利概况	23
3.1 全球专利概况.....	23
3.1.1 专利申请趋势.....	23
3.1.2 专利申请区域分布.....	24
3.1.3 专利申请人排名.....	25
3.1.4 专利技术构成分析	26
3.1.5 技术功效矩阵分析	27
3.2 中国专利概况.....	28

3.2.1 专利申请趋势.....	28
3.2.2 专利申请区域分布.....	29
3.2.3 专利申请人类型.....	31
3.2.4 专利申请人排名.....	32
3.2.5 专利发明人排名.....	33
3.2.6 专利转让许可分析.....	34
3.2.7 专利技术构成.....	37
3.2.8 技术路线分析.....	38
3.3 小结	42
第4章 关键技术点专利分析	46
4.1 水系钠离子电池.....	46
4.1.1 专利申请趋势分析.....	46
4.1.2 专利申请人排名.....	47
4.1.3 专利转让许可分析.....	47
4.1.4 专利技术构成分析	48
4.1.5 重点申请人专利布局.....	49
4.1.6 技术路线分析	50
4.1.7 重点专利分析	51
4.2 碳基电极材料.....	65
4.2.1 专利申请趋势分析.....	65
4.2.2 专利申请人排名.....	66
4.2.3 专利转让许可分析	66
4.2.4 技术构成分析	68
4.2.5 重点申请人的专利布局分析	69
4.2.6 专利技术路线分析	70
4.2.7 重点专利分析	71

4.3 电池安全性保护装置.....	80
4.3.1 专利申请趋势分析.....	80
4.3.2 专利申请人排名.....	81
4.3.3 专利转让许可分析.....	82
4.3.4 技术构成分析.....	86
4.3.5 技术功效矩阵分析.....	86
4.3.6 技术路线分析.....	88
4.3.7 重点专利分析.....	91
4.4 小结.....	102
4.4.1 水系钠离子电池.....	102
4.4.2 碳基电极材料.....	103
4.4.3 电池安全性保护装置.....	104
第5章 重点申请人专利分析.....	106
5.1 SUMITOMO.....	106
5.1.1 专利申请趋势.....	106
5.1.2 专利布局情况.....	107
5.1.3 研发方向分析.....	108
5.1.4 重点专利分析.....	110
5.2 陕西科技大学.....	118
5.2.1 专利申请趋势.....	119
5.2.2 专利维护状况.....	120
5.2.3 专利布局情况.....	121
5.2.4 研发方向分析.....	122
5.2.5 专利运营状况.....	125
5.2.6 重点专利分析.....	126
5.3 小结.....	128

5.3.1 SUMITOMO	128
5.3.2 陕西科技大学.....	128
第6章 学校自有知识产权现状	130
6.1 专利维护状况.....	130
6.2 专利布局现状.....	130
6.3 专利分类评级.....	130
6.4 专利可运营方式.....	131
6.5 小结	132
第7章 建议	134
7.1 技术研发启示.....	134
7.1.1 水系钠离子电池.....	135
7.1.2 碳基电极材料.....	135
7.1.3 电池安全性保护装置.....	136
7.2 技术合作	137
7.2.1 水系钠离子电池.....	137
7.2.2 钠离子电池碳基电极材料.....	138
7.2.3 电池安全性保护装置.....	138
7.3 专利布局策略.....	139
7.3.1 水系钠离子电池.....	139
7.3.2 钠离子电池碳基电极材料.....	139
7.3.3 电池安全性保护装置.....	140
7.4 专利运营策略.....	140
附录：标准化申请人表	142

第1章 项目背景和需求

1.1 项目背景

1.1.1 产业环境

随着太阳能、风能等可再生能源发电并网普及应用和智能电网建设，储能技术成为能源优化利用的核心技术之一。为了顺利接入、充分消纳可再生能源发电，实现能源的优化管理和高效利用，需要集中式储能、分布式储能、直流配电网的协调应用，二次电池因其安全性、经济性、模块化、维护方便在电化学储能技术中脱颖而出

目前，电化学储能电站遵照 GB 51048-2014《电化学储能电站设计规范》，可采用铅酸电池、钠硫电池、全钒液流电池、锂离子电池等多种蓄电池，但上述电池尚不能满足大规模储能需求。铅酸电池使用了重金属铅，其能量密度和使用寿命不能满足储能需要；钠硫电池需要在高温下工作，易发生燃烧事故；全钒液流电池能量密度偏低，关键材料受价格因素制约；锂离子电池在电动汽车动力电源领域展现了良好的发展前景，但单体容量较小，大量单体使用时电池管理技术复杂。同时，地壳中锂的相对丰度低（低于 20×10^{-6} ）、分布不均匀以及日益增长的价格使其难以满足大规模储能需求，此外这些电池所采用的电解液也具有一定的毒性和腐蚀性。

与锂相比，钠资源在地壳中分布广泛，丰度高，具有与锂相似的物理化学性质和工作原理，即均为“摇椅式”二次电池工作原理。

钠离子电池的概念起步于上个世纪 80 年代，与锂离子电池几乎同时起步。

水系钠离子电池作为未来电网储能的重要选择而成为近年来电化学储能技术前沿的研究热点。由于受到水的热力学电化学窗口限制及嵌钠反应的特殊性(例如溶液的 pH 值、氧的溶解等),以及容量、电化学电位、适应性及催化效应等,电极材料选择面临挑战,进而影响水系钠离子电池的应用。因此,电极材料成为水系钠离子电池的研究重点。

水系钠离子电池采用水系电解液,在本征上解决了有机电解液电池存在的安全隐患问题。并且水系电解液价格低廉,水系电池组装过程对湿度要求低生产工艺更加简便,钠元素含量丰富分布广泛。以上优点使得水系钠离子电池在大规模电网储能应用中具有价格低和易于回收再利用的优势。

虽然水系钠离子电池技术面临着诸多挑战,但它仍然为大规模储能提供了一种安全、廉价、清洁和耐久的新体系。现在,越来越多的新材料,新构思和新技术被应用到水系钠离子电池体系的开发中,其综合性能也在不断提升。相信随着研究与开发的不断深入,在不久的将来一定能够实现其在储能上的大规模应用,从而推动以智能电网和可再生能源并网为代表的清洁能源的应用(水系钠离子电池电极材料研究进展)。

1.1.2 政策环境

新能源作为国家战略性新兴产业,中央及地方政府陆续出台了各种扶持培育政策。

4 月 21 日,国家发展改革委、国家能源局发布《关于加快推动新型储能发展的指导意见(征求意见稿)》公开征求意见的公告。征求意见稿提出,到 2025 年实现新型储能从商业化初期向规模化发展转变,低成本、高可靠、长寿命等方面取得长足进步,新型储能装机规模达 3000 万千瓦以上,新型储能能在推动能源领域碳达峰碳中和过

程中发挥显著作用。到 2030 年，实现新型储能全面市场化发展，新型储能装机规模基本满足新型电力系统相应需求，成为能源领域碳达峰碳中和的关键支撑之一。

中信证券(24.940, -0.72, -2.81%)认为，征求意见稿着力推进除抽水蓄能外的新型电储能技术加速发展，进一步明确储能市场主体地位，未来十年将逐步推进实现新型储能的全面市场化发展。未来新型储能有望更大规模地发挥调节和保障作用，支撑新型电力系统建设。

根据 CNESA 全球储能项目库的不完全统计，截至 2020 年年底，中国已投运储能项目累计装机规模 35.6GW，占全球市场总规模的 18.6%，同比增长 9.8%。其中，电化学储能的累计装机规模位列第二，为 3269.2MW，同比增长 91.2%；在各类电化学储能技术中，锂离子电池的累计装机规模最大，为 2902.4MW。

中关村(6.750, -0.14, -2.03%)储能产业技术联盟近日发布的《储能产业研究白皮书 2021》指出，碳达峰和碳中和目标对可再生能源和储能行业都是利好。在较理想的市场发展状态前提下，2021 年市场累计规模将达 6614.8MW，再创新高。“十四五”后期（2024 年-2025 年），将再形成一轮高增长，累计规模分别达到 32.7GW 和 55.9GW，以配合风、光在 2025 年的装机目标。

碳中和背景下，储能是又一个长期高确定、高增长赛道：随着“30-60 碳达峰-碳中和”战略的提出，储能迎来长期发展机遇。其中，电储能是目前的一种主要储能形式，这主要包含抽水储能、压缩空气储能、飞轮储能等机械储能技术，以及铅酸电池、液流电池、钠硫电池、锂离子电池等电化学储能技术。

电化学储能系统的成本构成中，电池是储能系统最重要的组成部分，成本占比 60%；其次是储能逆变器，占比 20%。由于上述两部分

是价值量和壁垒双高的核心环节，国内主要厂商均以此作为切入点以掌握储能产业链话语权。

2021年7月15日，国家发改委、能源局联合发布《关于加快推进新型储能发展的指导意见》中也指出了多元技术发展的必要性：“新型储能是支撑新型电力系统等重要技术和基础装备，在推动能源领域碳达峰碳中和过程中发挥显著作用，要加快飞轮储能、钠离子电池等技术开展规模化试验示范”。

国家层面对钠离子电池的扶持，也从另一角度论证了钠离子电池在风口之上的无限发展空间。

1.1.3 市场环境

随着电动汽车市场规模的不断扩大，锂离子电池的需求一路暴涨，但我国的锂资源高度依赖进口，有必要开发不依赖于稀有资源、成本较低的储能电池技术。与锂离子电池技术最接近的钠离子电池开始崭露头角，近年来，拥有自主知识产权的相关成果不断涌现，以钠离子电池为“心脏”的智能电动自行车、低速电动车、家庭储能柜、储能电站、园区/景区观光电动车等相继问世，很多成果在国际上均为首次发布。

在科技部高技术研究中心近期组织的“2020年度中国科学十大进展”评选中，钠离子电池研究入选30项候选成果。作为新能源的一颗新星，钠离子电池正在产业化的道路上加速向前，或成为我国引领新一轮能源革命的机会。

日前，中国科学院物理研究所孵化的高新技术企业中科海钠科技有限责任公司（以下简称中科海钠）、华阳新材料科技集团有限公司与山西转型综合改革示范区管理委员会签署合约，将在太原建设年产2000吨钠离子电池正负极材料生产线。

我国钠离子电池不论是在材料体系和电池综合性能等技术研发方面，还是在产业化推进速度、示范应用、专利布局以及标准制定等方面均处于国际前列，已具备了先发优势。

据调查，水系钠离子电池平均售价略低于锂离子电池，高于铅酸电池，但在使用寿命上却大大高于铅酸电池，因此，水系钠离子电池具有较好的市场前景，随着技术水平的不断提高，水系钠离子电池的生产成本有望进一步降低，未来水系钠离子电池的售价将更加低廉。若能实现批量生产，未来批量生产售价可低至 150 美元/(kW·h)，即 1.05 元/Wh。

由于水系钠离子电池行业仍处于萌芽期，参考目前锂离子电池和钠离子电池行业的毛利率水平，根据中研普华产业研究院的相关数据统计显示，未来水系钠离子电池行业的毛利率水平将稳定在 34%-50% 区间范围内。

目前，有好多国内外知名企业研究钠离子电池，如日本住友电气工业公司、英国 Faradion 公司、Sharp Laboratories of America (SLA) 以及国内中科院物理所和上海交通大学与相关公司已经开展了有机钠离子电池商业化的前期工作。而美国 Aquion Energy 公司、国内恩力能源科技更将水系钠离子电池推向了市场。其中 Jay F. Whitacre 创办的美国 Aquion Energy 公司是全球第一家批量生产水系钠离子电池的公司，该公司采用水性电解液 Na_2SO_4 和储量十分丰富的钠和锰 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 开发了水系钠离子电池。这种电池成本低廉 (300 美元/kWh)，不到锂离子电池使用成本的三分之一。第三方测试表明，Aquion Energy 的电池可以实现持续 5000 次以上的充放电循环，且效率均在 85% 以上。

2015 年 4 月 16 日，我国第一条拥有自主知识产权的水系离子电池生产线在江苏南通一恩力能源科技(南通)有限公司顺利投

产。这也标志着我国拥有了具有自主知识产权、居世界领先水平的水系离子储能产品和储能系统。恩力第一代 20 MWh 生产线生产出的水系离子电池组成储能系统，可保证每个充电放电循环的成本低于 0.19 美元/度电，相比锂电池系统和铅酸电池系统具有优势，并且低于发达国家电网峰谷电价差额，在电网用电端使用具有经济性（谷电价段存电储能，峰电价段用电）。这种电池循环寿命目前已经达到 3000 次以上；接近 100% 深度放电；可以确保在 10 年内正常使用。

2021 年 7 月 29 日，在宁德时代首场线上发布会上，董事长曾毓群发布了第一代钠离子电池。曾毓群认为，“碳中和”催生了万亿瓦时级的电池需求，新的应用场景不断产生，给了不同技术施展的舞台，多元化的技术路线将是未来电池行业的主旋律。

按照宁德时代规划，完整的钠离子电池产线将在 2023 年前建成投产，第一代钠离子电池单体能量密度为 160 瓦时每千克；第二代钠离子电池能量密度可攀升至 200 瓦时每千克。同时，钠/锂离子电池的混合电池包也将面向商业化，满足更丰富的市场需求。

1.2 技术背景

近年来能源存储装置向电动汽车、手机、智能家居等生活应用领域的快速拓展，社会对低廉、安全的可充电电池需求越来越迫切。储量有限的锂盐在可预见的未来将不能满足市场需求，并导致锂离子电池价格持续走高。因此，亟需发展下一代综合性能优异的高性价比储能电池体系。

与有机系锂离子电池相比，钠离子电池的发展比较缓慢。这主要是由于成功应用于有机系锂离子电池中的正负极材料体系不能简单地移植到钠离子电池中。虽然二者都是以正、负极间离子嵌入/脱出

反应的“摇椅式”机理作为充放电反应机理，可是因为钠的离子半径(0.102nm)比锂离子和质子大许多，使得其嵌入反应困难。而且，负极材料在接受大体积的钠离子的嵌入反应过程中，其晶格容易发生形变甚至坍塌，影响到电池的循环性能。直到近年，在容量利用率和循环寿命方面基本满足要求的有机系钠离子电池用负极材料才被开发出来。

锰酸钠化合物中根据钠含量的不同晶体结构也不同，主要有隧道结构（如 $\text{Na}_{0.35}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 等）和层状结构（如 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ 、 NaMnO_2 等）展现出了电化学储能特性，各类锰酸钠化合物在水系钠离子电池中的应用也正在被越来越多的研究。如以 Na_xMnO_2 ($x=0.70, 0.44$ 或 0.95) 为正极，活性碳、 $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3@C$ 或金属锌为负极构建的水系钠离子电池。然而这些水系钠离子电池的电化学性能还远远不能与目前的锂离子电池相比，还有很大的提升空间。

现阶段开发的锰酸钠电极，虽然通过精确调控设计可以实现其结构的规则性，但由于在发生转换反应时体积变化所导致的结构破坏（John-Teller 效应）和容量的不可逆衰减，以及本征团聚和导电性差所导致的储锂性能不佳等问题，限制了其在钠离子电池上的应用。为了改善锰酸钠的储钠性能，使用具有大比表面积、良好力学性能以及高导电性的材质与其进行复合被证明是增强储能特性的有效方法。

“锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术”正是以合成的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ 等锰酸钠材料为基础，完成锰酸钠@碳纳米管/石墨烯膜的结构调控与制备。

目前，水系钠离子电池面临的主要问题是提高电极材料在水溶液中的循环稳定性并以此提高电池的循环寿命。今后对水系钠离子电池的研究应致力以下方面：(1) 水溶液中电极材料容量衰减的机理；(2) 正负极材料的选取、匹配和配比的优化以及新型水溶液中可嵌/脱钠

离子材料的开发；(3) 电极材料的表面修饰以及掺杂改性，以提高其在水溶液中的稳定性，提高电极过电位；(4) 选择与电极材料相匹配的电解液(合适的 pH 范围、盐的种类和浓度)和电解液添加剂的研究；(5) 选择合适的集流体(优良导电性、较高机械强度、较高析氢、析氧过电位和良好的耐腐蚀性能)。

1.3 学校技术现状

安康学院已积累多年电池电极材料的制备经验，研究工作主要涉及新能源材料及化学电源的基础研究，安康学院在碳材料及碳-金属氧化物复合材料、硫正极复合材料的设计与制备方面开展了系列研究工作，成功制备了多种电极复合材料，并已发表相关SCI 论文多篇。

在前期研究工作中，安康学院对水系锂/钠离子电池正极材料的制备、表征及电化学性能研究 已初见成效，掌握了正极材料制备与表征、水系锂/钠电池制备组装及测试技术，探讨了碳材料改性技术在正极复合材料制备中的应用，取得了满意的结果；开展了水热还原法制备金属化合物、化学气相沉积法制备碳复合材料的研究，制备工艺已基本掌握，这对制备锰酸钠@碳纳米管复合材料奠定了基础。开展了利用以氧化石墨为原料，利用真空抽滤正式版 14/23 法制备石墨烯柔性膜材料的研究，已经掌握了石墨烯柔性膜的制备工艺，这对最终制备锰酸钠@碳纳米管/石墨烯柔性膜提 供了技术支撑。用锰酸锂、磷酸铁锂、锰酸钠为正极构造的新型水系锂/钠离子电池也顺利完成了充放电等各种电化学性能测试，为锰酸钠@碳纳米管/石墨烯柔性膜在水系钠离子电池中的电化学性能研究提供了技术上的可行性。

安康学院及课题组还重点探索了基于碳-硫复合材料的设计与制备，并对其在锂离子电池、水系锂电、锂硫电池上的电化学性能进行了研究；安康学院在金属氧化物纳米材料的制备上也有丰富的研究经验。对水系锂电池正极材料的制备、表征及电化学性能测试有深入的

了解。同时也开展了碳包覆、石墨烯改性正极复合材料的初步研究。

近年来，安康学院对电池材料的相关研究为水系锂/钠离子电池电性能方面的研究奠定了一定的基础，通过前期的大量工作，我们对新型水系锂/钠离子电池的构建及水系锂电池制备组装及测试技术已初见成效，平均输出电压可达1.5 V。

目前，安康学院在电池领域的研究已产生1项发明专利，3项实用新型专利，分别为：《一种制备石墨烯、锰酸钠柔性膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法》、《锂电池负极安全保护结构》、《一种防破坏强的高能锂电池》和《一种公共汽车用节能油电一体混动电池组》，以上专利目前并未实施运营。

1.4 学校项目需求

本次导航项目的需求具体如下：

1) 技术研发启示

针对“锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术”进行专利导航分析，使学校充分了解锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术领域的技术现状，以帮助学校相关课题组找准后续的研发方向、避免盲目研发、提高研发效率和减少研发成本；

2) 专利挖掘布局

基于专利信息分析，对该领域的国内外行业巨头企业、技术集中点进行分析，通过梳理，分析该领域整体的技术分布，充分了解该领域的专利布局情况及技术研发重点和热点，面临的技术问题、他人已布局的专利或者专利组合等信息，从而使安康学院在“锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术”研发过程中的可以针对创新技术更好地规划专利，为学校提供专利挖掘布局方面的策略建议，以使学校更好的保护自身技术，培育高价值专利，提升学校核心竞争力。

3) 研发合作

基于专利信息分析，找出与学校研究方向相同的企业和高校，便于学校后期开展技术合作；

识别竞争对手和合作伙伴：基于专利信息分析，找出与学校研究方向相同的企业和高校，便于学校后期开展技术合作和知识产权转移转化。

4) 知识产权运营

分析“锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术”领域的专利许可转让信息，找出学校可合作的企业，促进学校在此领域知识产权的转移转化。

第2章 项目研究方法

2.1 技术分解

专利技术分解是指依据专利文献的分布,对分析对象按照技术构成、产品类别、工艺方法等进行的划分。确定技术分解表,有助于界定专利分析范围、确定专利检索要素、梳理分析的关键点和理清报告撰写的思路等。

本项目按照行业习惯,结合企业需求,进行技术分解,制作技术分解表及技术定义表,如下表 2-1 和表 2-2。

技术分解表中,一级为项目钠/锂离子电池技术,二级为钠离子电池、水系锂离子电池、石墨烯电池正极材料、电池安全性保护装置,再在二级技术分支的基础上进行下位分解得到三级技术分支。

表 2-1 技术分解表

一级	二级	三级	四级
钠离子电池	水系钠离子 电池	正极	钠-过渡金属氧化物
			钠-过渡金属磷酸盐及变种
			钠-过渡金属硫酸盐
			钠-过渡金属普鲁士蓝类化合物
		隔膜	无机复合隔膜
			有机聚合物无纺布
			聚烯烃复合隔膜
			玻璃纤维滤纸
			Nafion-115 隔膜
			甲壳素纳米纤维膜

		负极	碳类
			合金类
			过渡金属氧化物
			钠-过渡金属磷酸盐
		电解液	钠盐水溶液
	碳基电极材料	石墨烯	
		微孔碳材料	活性炭
			碳化物衍生碳
		介孔碳材料	有序介孔碳
			无序介孔碳
		多级孔碳材料	
	电池安全保护装置	热封闭隔板	PP/PE/PP
		安全阀	
		热熔保险丝	

表 2-2 技术定义表

术语	定义
钠离子电池	是一种充电电池，主要依靠钠离子在正极和负极之间移动来工作，与锂离子电池相似。
水系钠离子电池	基于水系电解液的钠离子电池。
电池安全性保	保护电池安全运行的装置。

护装置	
集成保护电路	保护电池安全运行的集成电路。
正极	正极指电源中电位(电势)较高的一端,与负极相对。
过渡金属氧化物	过渡金属氧化物又称过度金属氧化物,是包括含有过渡金属和氧化物材料。
过渡金属磷酸盐及变种	包括含有过渡金属、磷酸盐及其衍生物的材料。
过渡金属硫酸盐	包括含有过渡金属和硫酸盐的材料。
电解液	电解液是化学电池、电解电容等使用的介质(有一定的腐蚀性),为他们的正常工作提供离子。并保证工作中发生的化学反应是可逆的。
负极	负极指电源中电位(电势)较低的一端。在原电池中,是指起氧化作用的电极,电池反应中写在左边。在电解池中,指起还原作用的电极,区别于原电池。
Nafion-115 隔膜	杜邦质子交换膜
玻璃纤维滤纸	玻璃纤维滤纸由的玻璃纤维制成。玻璃纤维滤纸具有流速高,纳污能力强的特点,并可以过滤细小的颗粒。与其他的纤维材料和人工合成材料相比,玻璃纤维滤纸过滤效率更高,纳污能力更强。
聚阴离子化合物	能够发生离子聚合反应的阴离子化合物。引发聚合反应的单体是阴离子,也就是指在其生长的聚合链末端的反应部分是一个阴离子,该阴离子应是稳定的;必须能够链增长并且该阴离子不能异构化成一稳定结构,阴离子多为共轭单体。

Chevrel 相化合物	Chevrel 相化合物是一种钼基硫族化合物，是由 Mo_6T_8 或 MxMo_6T_8 组成（M 为过渡金属，T 为 S，Se 或 Te）。
安全阀	安全阀是启闭件受外力作用下处于常闭状态，当设备或管道内的介质压力升高超过规定值时，通过向系统外排放介质来防止管道或设备内介质压力超过规定数值的特殊阀门。
碳基电极材料	指可制作成电池中电极的碳基材料，这类材料一般具有较高的比表面积（通常大于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ），颗粒间具有良好的导电性，良好的润湿性，按结构可分为微孔碳、介孔碳、多级孔碳以及石墨烯等。
介孔碳	指孔径分布在介孔范围内（ $2\text{--}50\text{nm}$ ）的碳材料，与微孔碳材料相比，介孔碳具有较大的孔径，有利于电解液离子快速扩散到孔径内部，从而能够使电极展现出优异的功率性能。
石墨烯	石墨烯(Graphene)是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料，具有优异的光学、电学、力学特性。

2.2 数据检索及处理

2.2.1 检索策略

本报告的检索主题是锰酸钠石墨烯膜在水系钠离子电池的储能技术，因此检索的目标文献是所有关于钠离子电池技术领域的专利文献，经过对钠离子电池领域的初步了解与分析，本报告采用总分式的检索策略，先对总体技术主题进行检索，获得与主题相关的总的文献量范围，然后在总体技术主题的检索结果中再根据技术分解表，进行各技术分支的检索，获得各技术点的检索文献量，本报告主要是采用

关键词与分类号相结合的方式检索。

2.2.2 检索工具和检索范围

本报告采用的专利数据库是 Patsnap 智慧芽专利检索平台，并在 Incopat 合享智慧数据库中对委托方和重要申请人进行补充检索。检索数据截止日（专利申请的申请日）为 2021 年 6 月 7 日。

2.2.3 检索要素

根据对初步检索结果的统计和分析，总结得到检索需要的检索要素，并按照检索的需求，对检索要素进行整理，构建下表 2-3 所示的检索要素表：

表 2-3 检索要素表

检索块	关键词	分类号
电池	电池、储能装置、battery、cell、energy storage systems 、accumulation system	H01M
钠离子	钠离子、Na 离子、Na ⁺	
水系	水溶液、水系、无机溶液	
碳基	石墨、碳、炭	
安全保护装置	安全、防护、保护	

2.2.4 检索过程

本报告的检索由初步检索、全面检索和补充检索三个阶段构成，针对中文数据库和外文数据库分别单独进行检索，从而避免由于数据库自身特点造成的检索数据遗漏。

初步检索阶段：初步选择关键词和分类号对该技术主题进行检索，

对检索到的专利文献关键词和分类号进行统计分析,并抽样对相关专利文献进行人工阅读,提炼关键词,初步检索阶段还要进行的就是检索策略的调整、反馈,总结各检索要素在检索策略中所处的位置,在上述工作基础上制定全面检索策略。

全面检索阶段:选定精确关键词、扩展关键词、精确分类号和扩展分类号作为主要检索要素,合理采用检索策略及其搭配,充分利用截词符和算符,同时利用不同数据库的优势进行适时转库检索,对该技术主题在外文和中文数据库进行全面而准确的检索。

补充检索阶段:在前面全面检索的基础上,统计本领域主要申请人,并结合企业关注的申请人,以申请人为入口进行补充检索,保证重要申请人检索数据的全面和完整。

通过本次检索发现,与钠离子电池技术相关的专利总共 7632 篇,其中相关的中文专利总计 2539 篇,国外专利总计 5093 篇。

为了提高检索结果的准确性,需要先对检索结果进行去噪,本报告的数据去噪处理主要采用批量去噪,同时结合人工逐篇阅读去噪的方式。利用检索工具批量去噪时,需要通过数据筛选把涉及锂电池、铅蓄电池、铅酸蓄电池等的文献从检索文献中遴选出来,对清理出来的“噪声数据”再次进行人工分析,找回被误清理的与技术主题相关的有效文献。

数据筛选是保证专利信息分析数据源准确性的重要环节,也决定着分析报告基础的可靠性。

本报告的筛选工作分三个步骤进行:第一步从技术主题以及各技术分支出发筛选中文数据库中相关目标文献;第二步从外文数据库中扣除含有中文数据库中已经检索到的中文数据的专利族数据,从技术主题以及各技术分支出发筛选外文数据库中相关目标文献;第三步在主要申请人补充检索结果中扣除上述中外数据库中所述检索结果之

后筛选相关目标文献。

通过数据筛选发现,与钠离子电池技术相关的专利总共 4372 篇,其中相关的中文专利总计 2299 篇,国外专利总计 2073 篇。

2.2.5 数据查全及查准

数据筛选后,对检索结果进行评估,评估指标是查全率和查准率。

(一) 查全率及评估方式

查全率是指检出的相关文献量与检索系统中相关文献总量的比率,是衡量信息检索系统检出相关文献能力的尺度。

查全率的评估办法是:选择一名重要申请人,一般为该技术领域申请量排名在前 10 位的申请人或者行业内普遍认可的重要申请人,以该申请人为入口检索全部申请,通过人工确认其在本技术领域的申请文献量,形成母样本;在检索结果数据库中以申请人为入口检索其申请文献量,形成子样本;以子样本/母样本 $\times 100\%$ =查全率。

(1) 总样本的查全

本项目主题是钠离子电池,经检索,中国申报钠离子电池技术专利最多的是陕西科技大学、中南大学和武汉理工大学,国外申报钠离子电池技术专利最多的是 sumitomo、hitachi ltd 和 yuasa battery coltd,因此,钠离子电池技术领域的中文文献查全以单独检索出的陕西科技大学、中南大学和武汉理工大学在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本,为 399 件,以本项目钠离子电池技术领域中文总样中这三个申请人的专利申请为子样本,为 383 件,则本项目中文检索数据的查全率= $383/399 \times 100\%=96\%$ 。

钠离子电池技术领域的外文文献查全以单独检索出的 sumitomo、hitachi ltd 和 yuasa battery coltd 在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本,为 344 件,以本项目钠离子电池技术领域中文总样中这三个申请人的专利申请为子样本,为 303 件,则本项目外文检

索数据的查全率=303/344 × 100%=88%。

(2) 关键技术点的数据查全

本项目有3个关键技术点，分别为水系钠离子电池、碳基电极材料、电池安全保护装置，因此，关键技术点的查全分为3个部分。

水系钠离子电池专利数据的查全，中文文献查全以单独检索出的中南大学和陕西科技大学在水系钠离子电池领域的专利申请总数为母样本，以本项目水系钠离子电池领域中文总样中该申请人的专利申请为子样本，则中文检索数据的查全率=32/33 × 100%=97%。外文文献查全以单独检索出的 nippon telegr teleph corp 在水系钠离子电池领域的专利申请总数为母样本，以本项目水系钠离子电池领域外文总样中该申请人的专利申请为子样本，则外文检索数据的查全率=子样本/母样本 × 100%=92%。

碳基电极材料专利数据的查全，中文文献查全以单独检索出的中南大学和陕西科技大学在碳基电极材料领域的专利申请总数为母样本，以本项目碳基电极材料领域中文总样中该申请人的专利申请为子样本，则中文检索数据的查全率=子样本/母样本 × 100%=91%。外文文献查全以单独检索出的 sumitomo 在碳基电极材料领域的专利申请总数为母样本，以本项目碳基电极材料领域外文总样中该申请人的专利申请为子样本，则外文检索数据的查全率=子样本/母样本 × 100%=94%。

电池安全保护装置专利数据的查全，中文文献查全以单独检索出的合肥国轩高科动力能源有限公司和比亚迪股份有限公司在电池安全保护装置领域的专利申请总数为母样本，以本项目电池安全保护装置领域中文总样中该申请人的专利申请为子样本，则中文检索数据的查全率=子样本/母样本 × 100%=90%。外文文献查全以单独检索出的 lg chem ltd 在电池安全保护装置领域的专利申请总数为母样本，以本项目电池安全保护装置领域外文总样中该申请人的专利申请为子

样本，则外文检索数据的查全率=子样本/母样本 $\times 100\%$ =86%。

（3）竞争对手的数据查全

中文文献查全以单独检索出的陕西科技大学在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本，以本项目钠离子电池领域中文总样中该申请人的专利申请为子样本，则中文检索数据的查全率=177/184 $\times 100\%$ =96%。

外文文献查全以单独检索出的 sumitomo 在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本，以本项目钠离子电池技术领域外文总样中该申请人的专利申请为子样本，则外文检索数据的查全率=206/212 $\times 100\%$ =97%。

（二）查准率及评估方式

查准率是指检出的相关文献量与检出文献总量的比率，是衡量信息检索系统检出文献准确度的尺度。

查准率的评估方法是：在结果数据库中随机选取一定数量的专利文献作为母样本；对母样本中的每项专利文献进行阅读，确定其与技术主题的相关性，与技术主题高度相关的专利文献形成子样本；以子样本/母样本 $\times 100\%$ =查准率。

（1）总样本的查准

本项目主题是钠离子电池，经检索，中国申报钠离子电池技术专利最多的是陕西科技大学、中南大学和武汉理工大学，国外申报钠离子电池技术专利最多的是 sumitomo、hitachi ltd 和 ceramatec inc，因此，钠离子电池技术领域的中文文献查准以本项目钠离子电池技术领域中文总样中这三个申请人的专利申请为母样本，为 392 件，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，中文文献的子样本为 365 件，则本项目中文总样本的查准率为 365/392 $\times 100\%$ =93%。

钠离子电池技术领域的外文文献查准以本项目钠离子电池技术

领域外文总样中 sumitomo、hitachi ltd 和 ceramatec inc 的专利申请总数为母样本，为 217 件，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，外文文献的子样本为 177 件，则本项目外文总样本的查准率为 $177/217 \times 100\% = 82\%$ 。

(2) 关键技术点的数据查准

本项目有 3 个关键技术点，分别为水系钠离子电池、碳基电极材料、电池安全保护装置，因此，关键技术点的查准分为 3 个部分。

水系钠离子电池专利数据的查准，中文文献查准以本项目水系钠离子电池技术领域中文总样中的中南大学和陕西科技大学的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则中文检索数据的查准率 = 子样本 / 母样本 $\times 100\% = 91\%$ 。外文文献查准以本项目水系钠离子电池技术领域外文总样中 nippon telegraph corp 的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则外文检索数据的查准率 = 子样本 / 母样本 $\times 100\% = 89\%$ 。

碳基电极材料专利数据的查准，中文文献查准以本项目碳基电极材料领域中文总样中的中南大学和陕西科技大学的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则中文检索数据的查准率 = 子样本 / 母样本 $\times 100\% = 95\%$ 。外文文献查准以本项目碳基电极材料领域外文总样中 sumitomo 的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则外文检索数据的查准率 = 子样本 / 母样本 $\times 100\% = 91\%$ 。

电池安全保护装置专利数据的查准，中文文献查准以本项目电池安全保护装置领域中文总样中合肥国轩高科动力能源有限公司和比亚迪股份有限公司的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则中文检索数据的查准率 = 子样本 /

母样本 $\times 100\% = 93\%$ 。外文文献查准以本项目电池安全保护装置领域外文总样中 lg chem ltd 的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则外文检索数据的查准率 = 子样本 / 母样本 $\times 100\% = 89\%$ 。

(3) 竞争对手的数据查准

中文文献查准以本项目中陕西科技大学在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则中文检索数据的查准率 = $161/177 \times 100\% = 91\%$ 。

外文文献查准以本项目中 sumitomo 在钠离子电池技术领域的专利申请总数为母样本，从中选出与技术主题高度相关的专利文献形成子样本，则外文检索数据的查准率 = $179/206 \times 100\% = 87\%$ 。

本报告的总样本的检索结果和评估结果见表 2-4。

表 2-4 检索结果

数据块	数据类别	检索结果/件	查全率/%	去噪后数据/件	查准率/%
总样本	中文	2539	96	2299	93
	英文	5093	88	2073	82
关键技术点 1 水系钠离子电池	中文	385	97	204	91
	英文	421	92	107	89
关键技术点 2 碳基电极材料	中文	786	91	644	95
	英文	451	94	201	91

关键技术点 3 电池安全保护 装置	中文	2326	90	1734	93
	英文	2460	86	1658	89
重点申请人	中文	201	96	177	91
	英文	235	97	206	87

2.2.6 数据标引

在进行标引之前先进行数据的规范化加工处理，使之具有统一的格式，符合后续的统计分析软件 Excel 要求，并且统一标引标准。数据项规范主要包括年份和日期、公开号、申请人国别、申请人名称等。在申请人规范中主要考虑以下情况：①申请人名称的书写差异；②总公司与子公司，将子公司和母公司合并为一个申请人；③多个申请人的改为联合申请。

本报告主要采用人工阅读手动标引的方法对技术分支和技术功效等进行标引。在标引之前制定统一的标引标准，在标引过程中，和团队工作人员及时进行沟通和交流，以避免由于各分析人员的理解差异造成的标引不一致而引起过多的返工。标引时，根据标引项目的不同选择泛读与精读相结合的方式，提高标引效率。同时，在标引过程当中进行进一步的人工去噪，提高准备率。本报告常规字段的标引采用专利名称和摘要。

第3章 钠离子电池储能技术专利概况

3.1 全球专利概况

3.1.1 专利申请趋势

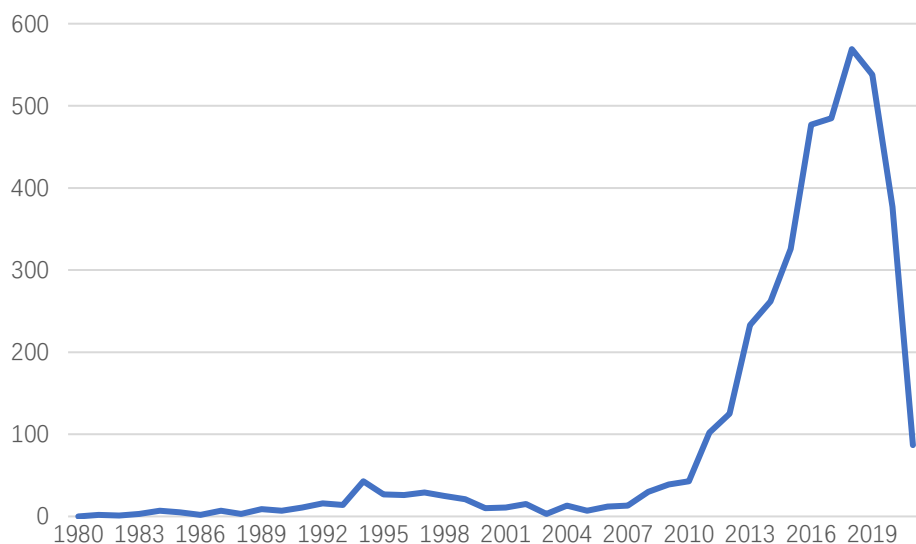


图 3-1 钠离子电池领域全球专利申请趋势

图3-1为钠离子电池领域全球专利申请趋势，从该图中可以看出，钠离子电池领域全球专利申请情况主要分为三个阶段：

第一阶段：萌芽期

1980年-1990年，该阶段为全球钠离子电池技术的起步阶段，结合专利检索结果可知，该阶段每年的总体专利申请量不超过10件，数量较少，说明该阶段钠离子电池技术尚处于技术初探阶段；

第二阶段：低速发展期

1991年-2009年，该阶段为全球钠离子电池技术的初步发展阶段，结合专利检索结果可知，1991年，全球钠离子电池技术专利申请量为11件，2009年为39件，说明该阶段的钠离子电池技术研究已取得一定的成果，正处于发展初期；

第三阶段：高速发展期

2010年至今,该阶段为全球钠离子电池技术的高速发展阶段,结合专利检索结果可知,在该阶段,全球钠离子电池技术专利申请数量呈逐年快速增长的趋势,2010年的专利申请量为43件,2018年的专利申请量为569件,年增长率为65件/年,说明该阶段的全球钠离子电池技术获得了明显的技术突破,促进了相关专利的申请,2019年的专利申请量为538件,2020年的专利申请量为377件,因专利公开的滞后性,此处2020-2021年的专利申请数量仅供参考。

以上分析结果表明,全球钠离子电池技术正处于高速发展阶段,因此建议安康学院紧跟市场需求,加大对钠离子电池技术的研发,争取早日取得技术突破。

3.1.2 专利申请区域分布

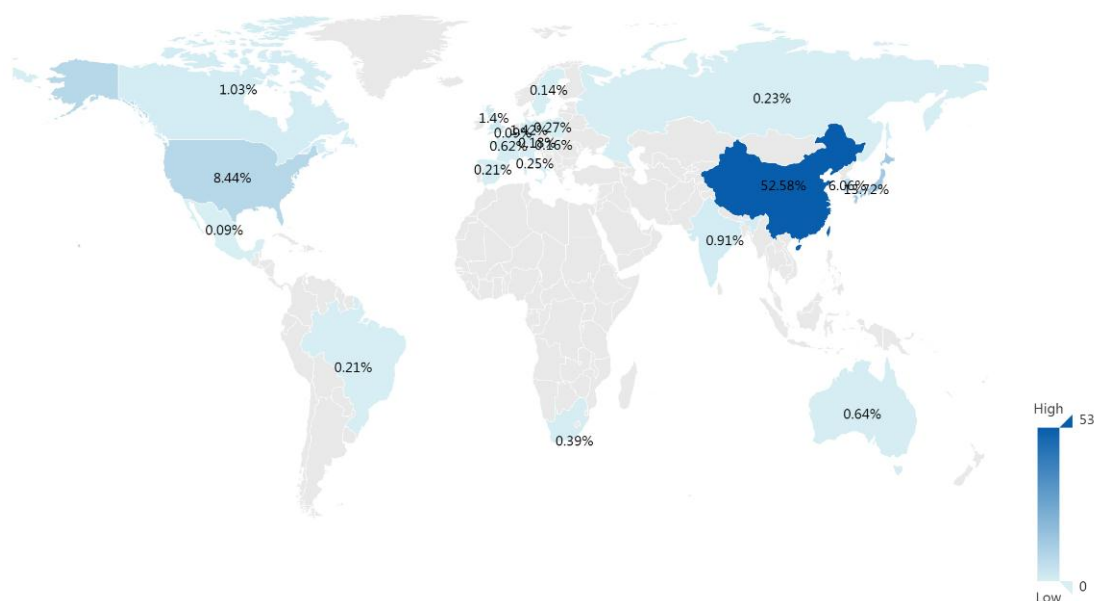


图 3-2 钠离子电池领域全球专利申请区域分布

图 3-2 为钠离子电池领域全球专利申请区域分布图,从该图中可看出,中国在钠离子电池领域的专利申请数量为总量的 52.58%,位居第一,位居第二的是日本,其在钠离子电池领域的专利申请数量为总量的 15.72%,位居第三的是美国,其在钠离子电池领域的专利申请数量为总量的 8.44%。其他国家在钠离子电池领域的专利申请相对

较少，例如韩国、德国、英国、加拿大、印度、澳大利亚和法国。

从各国近二十年专利总量占总体专利量的百分比看，中国在钠离子电池领域的专利申请主要集中在 2016–2020 年，日本在钠离子电池领域的专利申请主要集中在 2012–2017 年，美国在钠离子电池领域的专利申请主要集中在 2013–2016 年，表明日本和美国对钠离子电池技术的研究时间几乎在同一时期，中国在此领域的研究相对较晚，但研究力度较大，取得的技术成果也相对较多。

3.1.3 专利申请人排名

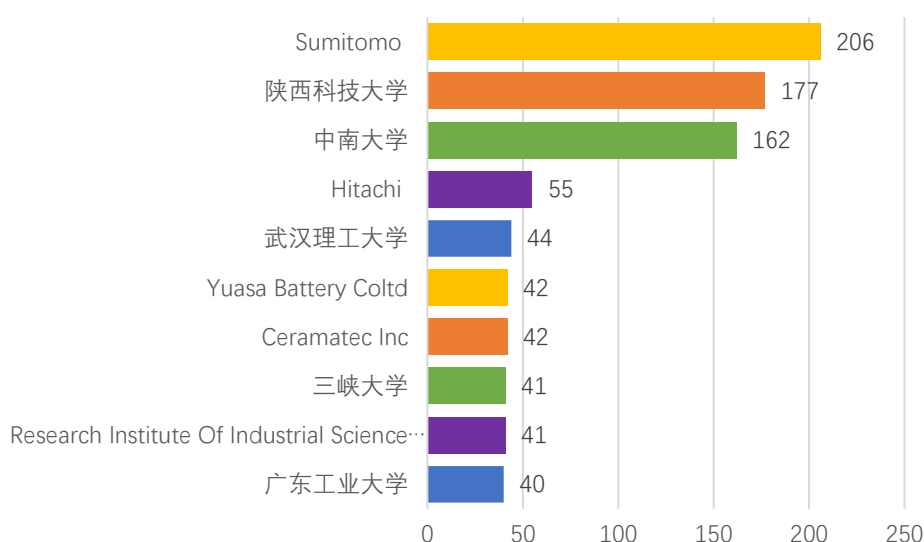


图 3-3 钠离子电池领域全球专利申请人排名

图 3-3 列出了全球申请钠离子电池领域专利较多的前十个申请人，排名第一的是 Sumitomo（住友公司），专利申请量为 206 件，排名第二的是陕西科技大学，专利申请量为 177 件，排名第三的是中南大学，专利申请量为 162 件，排名第四的是 Hitachi（日立公司），专利申请量为 55 件，排名第五的是武汉理工大学，专利申请量为 44 件，Yuasa Battery Coltd（汤浅公司）和 Ceramatec Inc（塞拉曼技术公司）并列排名第六，专利申请量均为 42 件，三峡大学和韩国的 Research Institute Of Industrial Science Technology（浦

项产业科学研究院)并列排名第八,专利申请量均为41件,排名第十的是广东工业大学,专利申请量为40件。

全球前10个申请人,中国占5个,其余为日本、韩国和美国申请人,中国的申请人均为大专院校,其他国家的申请人均为企业或研究院,表明中国目前在钠离子电池领域的大部分技术还处于实验室研发阶段,投入实际生产的较少,国外的技术大多已进入实际应用生产中。

安康学院在后期研发钠离子电池技术时,应该尽量避免研发与住友公司、陕西科技大学、中南大学技术方向相同的技术,以降低自身的侵权风险。

3.1.4 专利技术构成分析

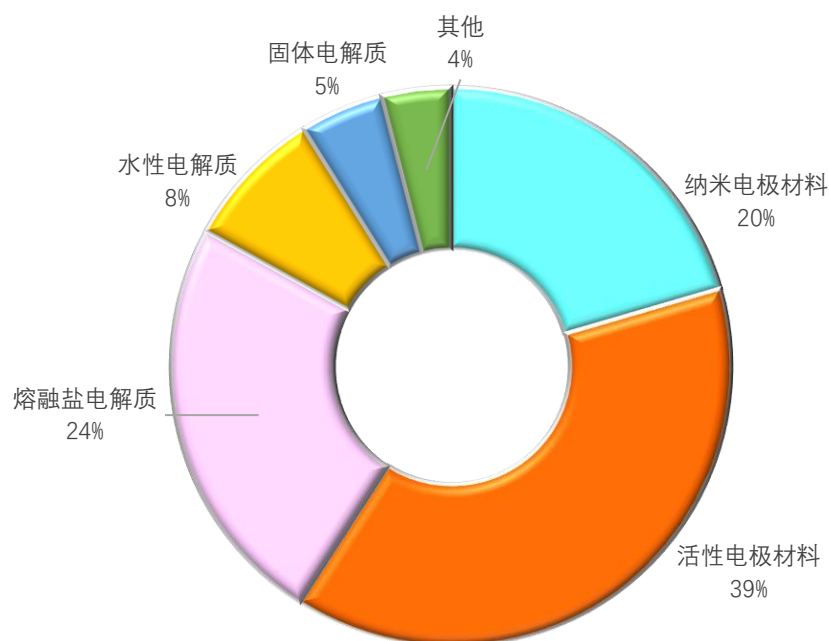


图 3-4 全球钠离子电池领域专利的技术构成

图 3-4 列出了全球钠离子电池领域专利的主要技术构成,从该图中可看出,全球钠离子电池领域专利保护的技术主要是活性电极材料,相关专利占总量的39%,活性电极材料包括活性正极材料和活性负极

材料，其次是熔融盐电解质，相关专利占总量的 24%，保护纳米电极材料的专利申请也较多，占总量的 20%，保护水性电解质、固体电解质和其他钠离子电池技术的专利申请相对较少，占比均在 10% 以内。

以上分析结果表明，目前，钠离子电池技术重点在电极材料和电解质，电极材料方面技术属于研发热点，特别是活性电极材料和纳米电极材料，水性电解质和固体电解质技术相对较少，因此建议学校在后续的研发中可侧重于研发水性电解质或固体电解质方面技术，专利壁垒较低。

3.1.5 技术功效矩阵分析

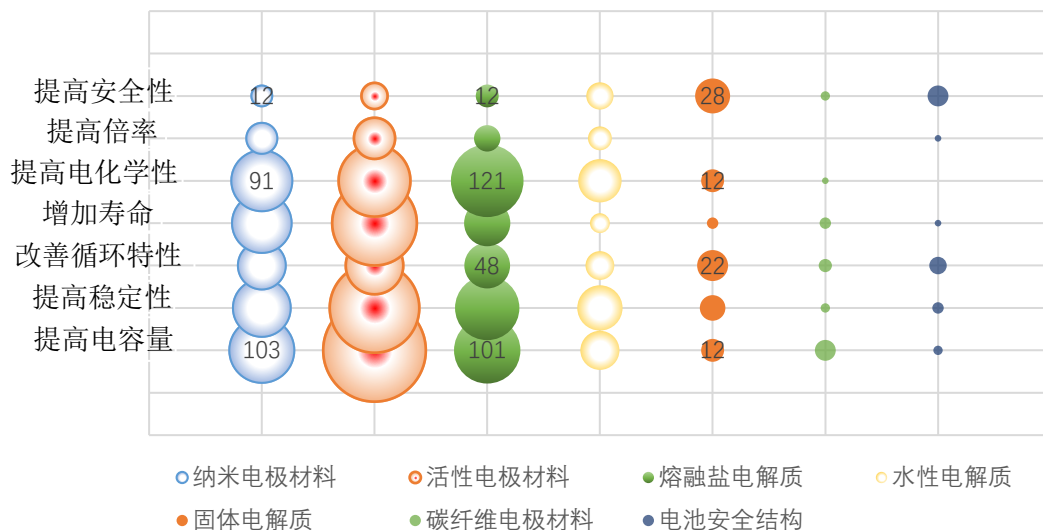


图 3-5 全球钠离子电池的技术功效矩阵图

图 3-5 为全球钠离子电池的技术功效矩阵图，图中气泡越大代表的专利申请量越集中，表明针对该技术分支的改进是解决相应技术需求的主要技术手段。钠离子电池的功效主要有提高电容量、提高稳定性、改善循环特性、提高电化学性、提高倍率、增加寿命与提高安全性。

由图 3-5 可以看出，钠离子电池专利申请涉及最多的提高电容量，其主要解决手段是采用活性电极材料、纳米电极材料和熔融盐电解质；

其次是改善循环特性，主要采用的技术手段也是采用活性电极材料、纳米电极材料和熔融盐电解质，通过水性电解质、固体电解质和碳纤维电极材料也能改善循环特性，只是目前的研究成果较少，提高稳定性是钠离子电池应用于实际生活的前提条件，电池只有保持稳定，不会因输送、应用环境的改变而改变，才能应用于实际生活中，提高电化学性和提高倍率也是钠离子电池的主要技术功效，电池只有具有良好的电化学性和倍率，才能重复使用；对于活性电极材料、纳米电极材料、熔融盐电解质和水性电解质，提高电池稳定性和电化学性的同时，即提高电池寿命和安全性，因此，虽然提高安全性和增加寿命对于活性电极材料、纳米电极材料、熔融盐电解质和水性电解质而言是空白点，但是实际上并不应该是研发热点。

3.2 中国专利概况

3.2.1 专利申请趋势

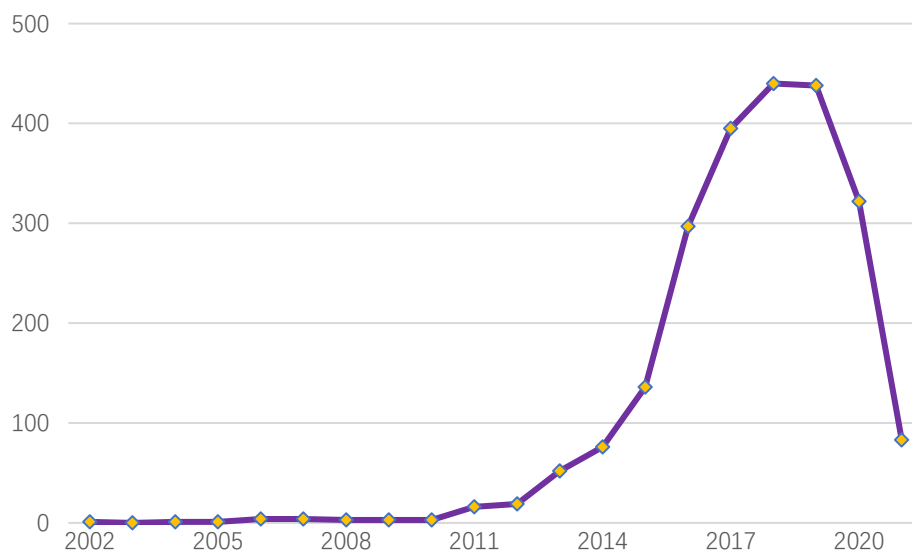


图 3-6 钠离子电池技术领域中国专利申请趋势图

图 3-6 是中国在钠离子电池技术领域的专利申请趋势图，结合图 3-1 可知，在全球范围内，中国钠离子电池技术发展的相对较晚，21 世纪初才开始，但发展较快，2010 年至今，中国在此领域的技术发

展与全球发展趋势基本吻合，可分为三个阶段，具体如下：

第一阶段：萌芽期

2002-2010 年，这一时期，中国在钠离子电池技术领域的专利申请量比较少，年申请量都在 10 件以内，表明此时期，我国对钠离子电池技术领域的技术研究还处于初级阶段，获得的研究成果较少；

第二阶段：低速增长期

2011-2014 年，这一时期内，中国在钠离子电池技术领域的专利申请逐年呈小幅度增长，2011 年的专利申请量为 16 件，2014 年的专利申请量为 76 件，年增长率约为 20 件/年，说明该时期中国的钠离子电池技术正处于成长期，成长速度较慢；

第三阶段：高速增长期

2015 年至今，这一时期内，中国在钠离子电池技术领域的专利申请逐年呈高速增长趋势，2015 年，我国在钠离子电池技术领域的专利申请为 136 件，2019 年，我国在钠离子电池技术领域的专利申请高达 438 件，年增长率约为 75 件/年。

以上分析结果表明，目前，我国的钠离子电池技术正处于高速发展阶段，学校应该抓住机遇，紧跟市场需求，加大在该领域的技术研发。

3.2.2 专利申请区域分布

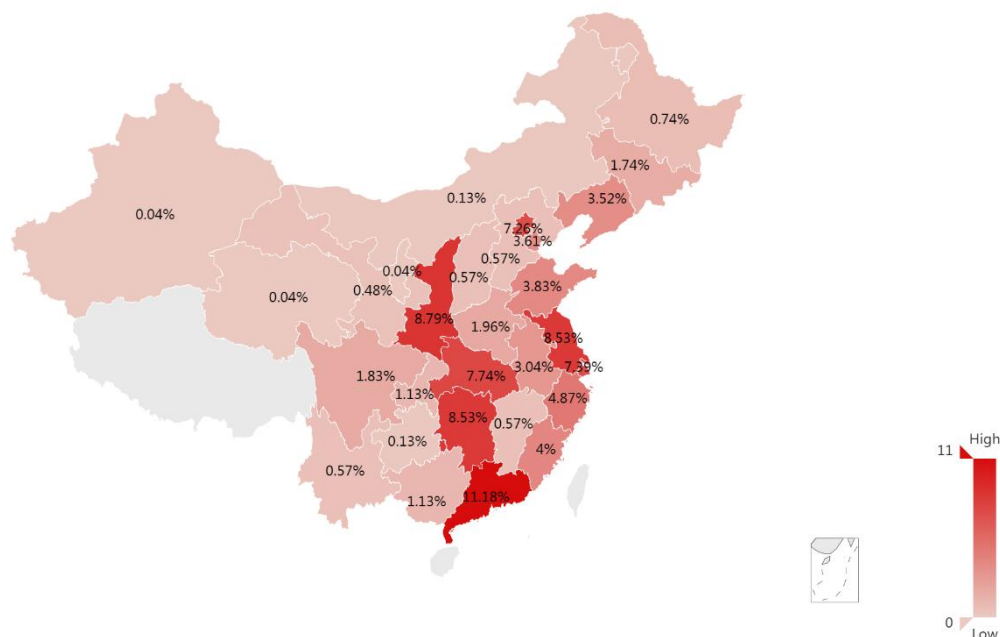


图 3-7 中国钠离子电池技术领域的专利申请省市分布

图 3-7 是我国在钠离子电池技术领域的专利申请省市分布，结合图 3-7 可知，我国在钠离子电池技术领域的专利申请最多的是广东省，其申请的相关专利占总量的 11.18%，其次是陕西省，其申请的相关专利占总量的 8.79%，江苏省位居第三，其申请的相关专利占总量的 8.53%，排在第四位的是湖南省，其申请的相关专利占总量的 8.53%，湖北省排在第五位，其申请的相关专利占总量的 7.74%，其他地区，例如上海、北京、浙江、福建、山东、天津、辽宁、安徽、河南、四川、吉林、广西、重庆等也申报了钠离子电池技术领域专利，只是申报的专利数量相对较少，在全国总量的占比都在 7.5% 以内。

以上分析结果表明，我国研究钠离子电池技术较多的地区主要集中在中部和东南部地区，这些地区分布的大专院校较多，大专院校科研资源丰富，产生的专利申请也较多。

3.2.3 专利申请人类型

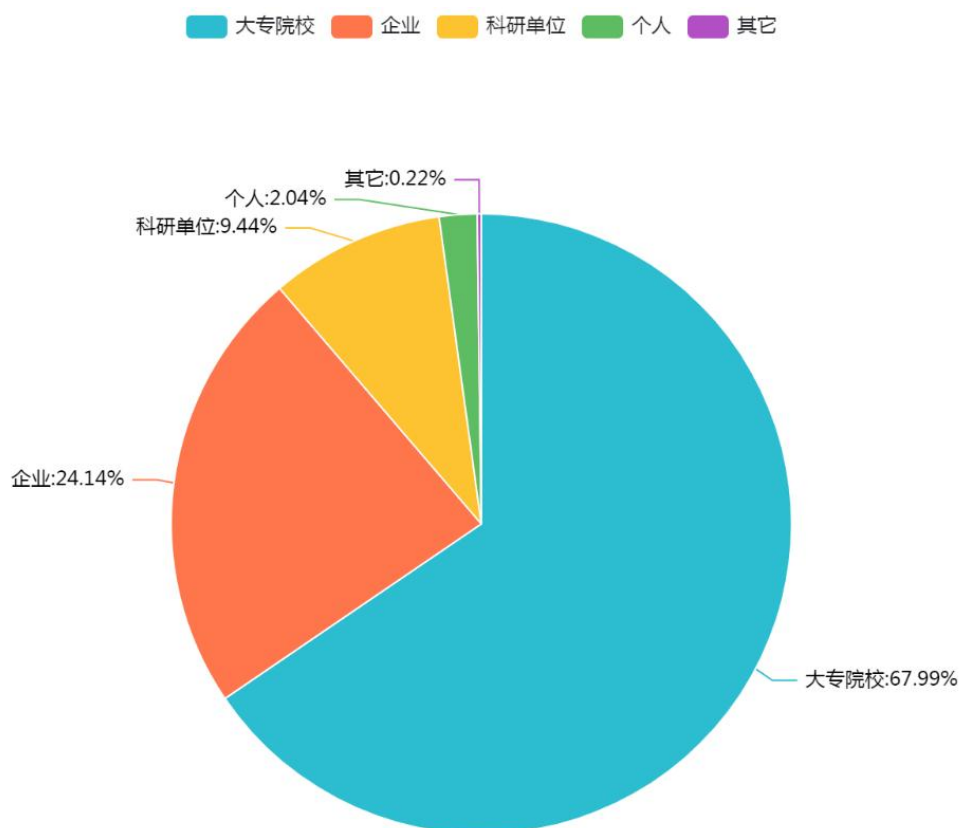


图 3-8 中国钠离子电池技术领域专利申请人类型构成

图 3-8 示出了中国钠离子电池技术领域专利申请人类型构成，从该图中可看出，中国在钠离子电池技术领域的专利以大专院校申请为主，占总量的 67.99%，其次是企业申请，占总量的 24.14%，排名第三的是科研单位申请，占总量的 9.44%，个人申请和机关团体申请较少。

以上分析结果表明我国的钠离子电池技术大多还处于实验室研发试验阶段，投入生产的较少，说明该技术目前还存在技术瓶颈，需要进一步研究。

3.2.4 专利申请人排名

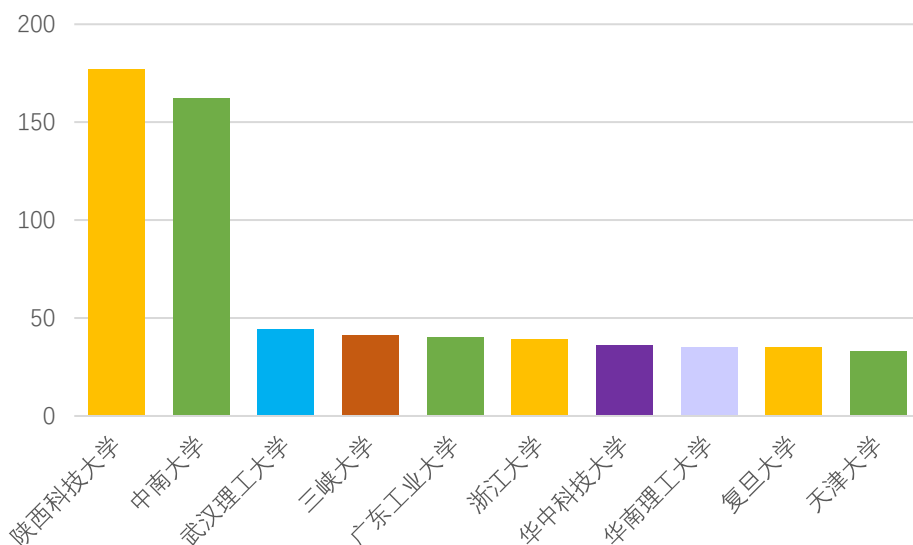


图 3-9 中国钠离子电池技术领域专利申请人排名

图 3-9 示出了中国钠离子电池技术领域前十个专利申请人，排在第一位的是陕西科技大学，其相关申请量为 177 件；其次是中南大学，其申请量都是 162 件；排名第三的是武汉理工大学，其相关申请量为 44 件；排名第四的是三峡大学，其相关申请量为 41 件；广东工业大学排在第五位，其申请量为 40 件；排名第六的是浙江大学，其相关申请量为 39 件；排名第七的是华中科技大学，其相关申请量为 36 件；华南理工大学和复旦大学并列排在第八位，其相关申请量均为 35 件；排名第十的是天津大学，其相关申请量为 33 件。

以上分析结果显示出我国在钠离子电池技术领域的主要专利申请人均为大专院校，究其原因可知，适用于钠离子电池的电极材料要求较高，现有的电极材料电化学性能不理想，因此使钠离子电池技术发展缓慢。

3.2.5 专利发明人排名

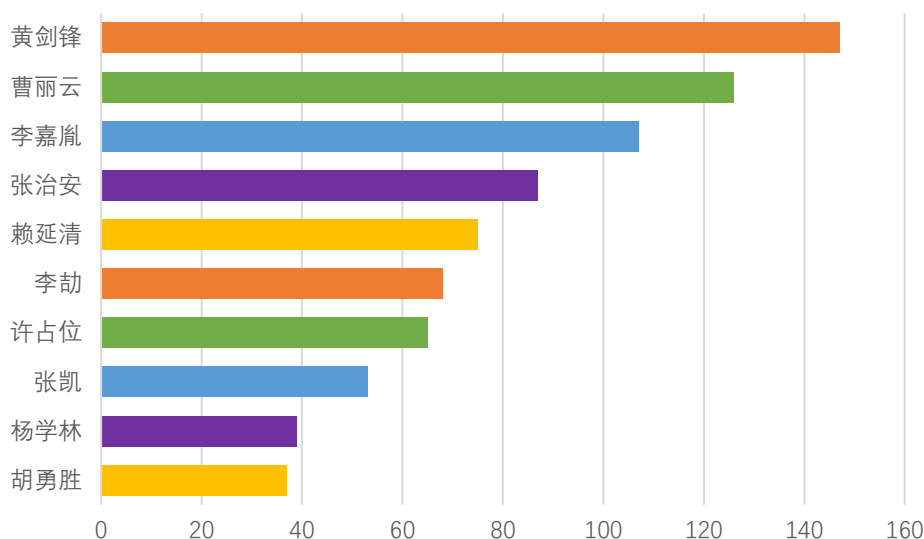


图 3-10 中国钠离子电池技术领域专利发明人排名

图 3-10 列出了中国在钠离子电池技术领域的前十个专利发明人，依次为黄剑锋、曹丽云、李嘉胤、张治安、赖延清、李劼、许占位、张凯、杨学林和胡勇胜，分析其相应专利的申请人可知，黄剑锋、曹丽云、李嘉胤和许占位均为陕西科技大学同一个课题组的老师，他们研发的技术侧重于钠离子电池负极材料，包括一维 WS₂ 纳米管、纤维状 WS₂、SnO₂/热解碳、氧化亚锡等，而且他们已有 8 件相关专利进行了转让，受让人为安徽翰邦科技咨询有限公司和怀远县翰邦科技咨询有限公司，张治安、赖延清、李劼和张凯为中南大学同一个课题组的老师，他们研发的技术也侧重于钠离子电池负极材料，包括硒化锡/氧化石墨烯负极复合材料、锑/掺氮碳纳米片负极复合材料、磷化锡/石墨烯负极复合材料、硒化铋/碳纳米纤维负极复合材料等，胡勇胜为中国科学院物理研究所的技术人员，其研究的技术主要是钠离子电池负极活性物质，如层状钛酸盐活性物质，杨学林是三峡大学的教授，研发的技术侧重于钠离子电池电极材料，包括 CuS/Cu 钠离子电池负极材料、聚苯胺改性磷酸钒钠正极材料、磷酸钒钠/碳复合正极材料、

NaVP04F/C 钠离子复合正极材料。

学校可根据以上分析,结合自身研发方向和研发进展,与相应学校老师开展技术研讨,争取早日取得技术突破。

3.2.6 专利转让许可分析

(一) 专利转让

通过检索发现,目前,中国有 53 件钠离子电池领域专利进行了转让,具体如下:

(1) 转让趋势

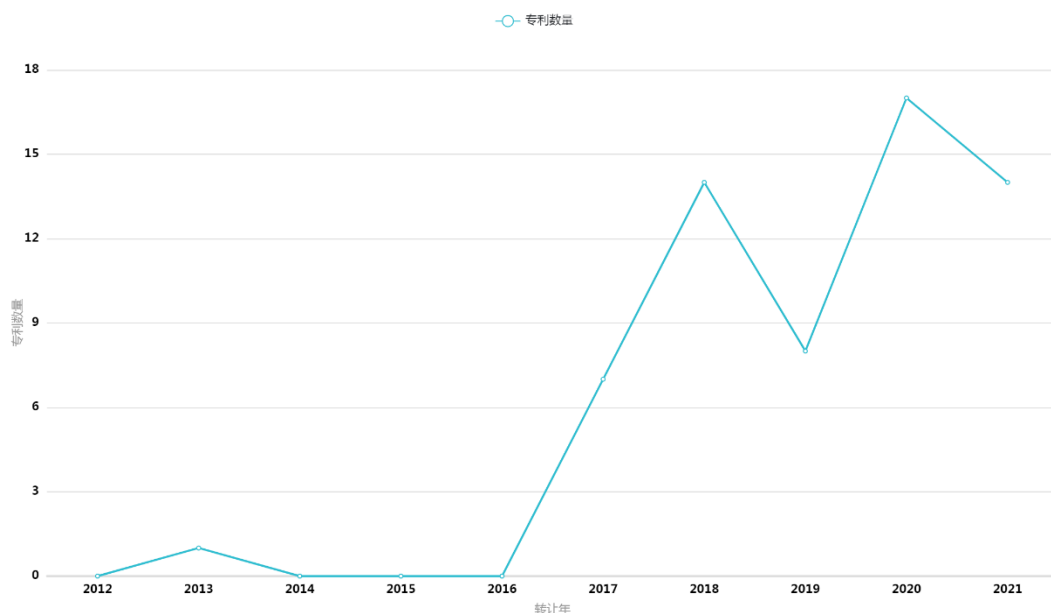


图 3-11 中国钠离子电池技术专利转让趋势

图 3-11 为中国钠离子电池技术专利转让趋势,从该图中可知,中国自 2013 年开始转让该领域专利,2013 年转让的专利数量为 1 件,2014-2016 年没有相应专利的转让,2017-2018 年逐年增加,2018 年为 14 件,2019 下降至 8 件,2020 年最多,为 17 件,2021 年的数据仅供参考,以上分析表明我国的钠离子电池技术专利转让总体呈上升的趋势。

根据以上分析可知,目前,我国的钠离子电池技术专利转让正处于活跃期,结合该领域专利申请趋势可知,钠离子电池技术研究正处

于高速发展的阶段，市场对该领域技术需求较大。

(2) 转让人

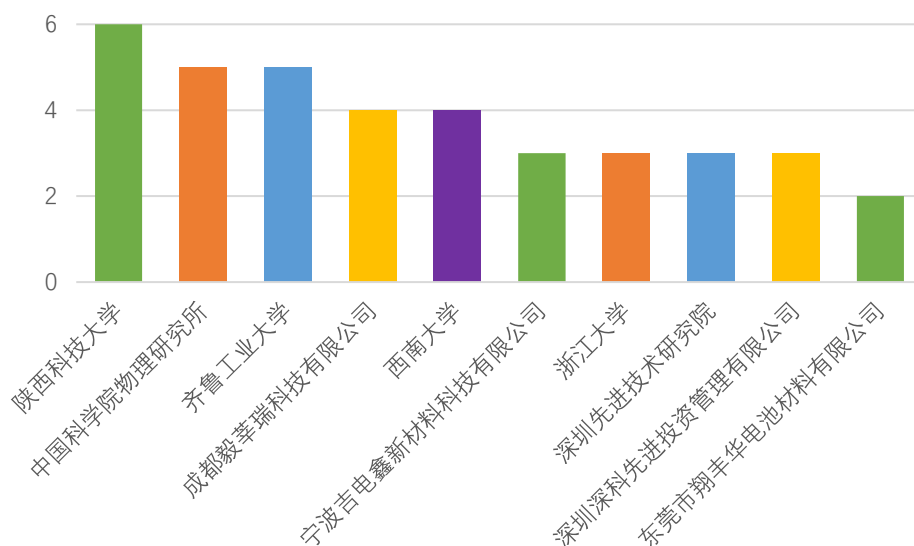


图 3-12 钠离子电池技术专利转让人排名

图 3-12 为钠离子电池技术专利转让人排名，从该图中可以看出，陕西科技大学转让的专利最多，为 6 件，其次是中国科学院物理研究所和齐鲁工业大学，转让的专利各为 5 件，成都毅莘瑞科技有限公司和西南大学各转让了 4 件，宁波吉电鑫新材料科技有限公司、浙江大学、深圳先进技术研究院和深圳深科先进投资管理有限公司各自转让了 3 件，东莞市翔丰华电池材料有限公司转让了 2 件。

根据以上分析可知，钠离子电池技术专利转让人以大专院校为主，大专院校重在研发，企业与其合作，将其研发的技术转为产品，节约了企业的研发时间，提高了大专院校的研发收益，达到共赢，这是未来的大趋势。

(3) 受让人

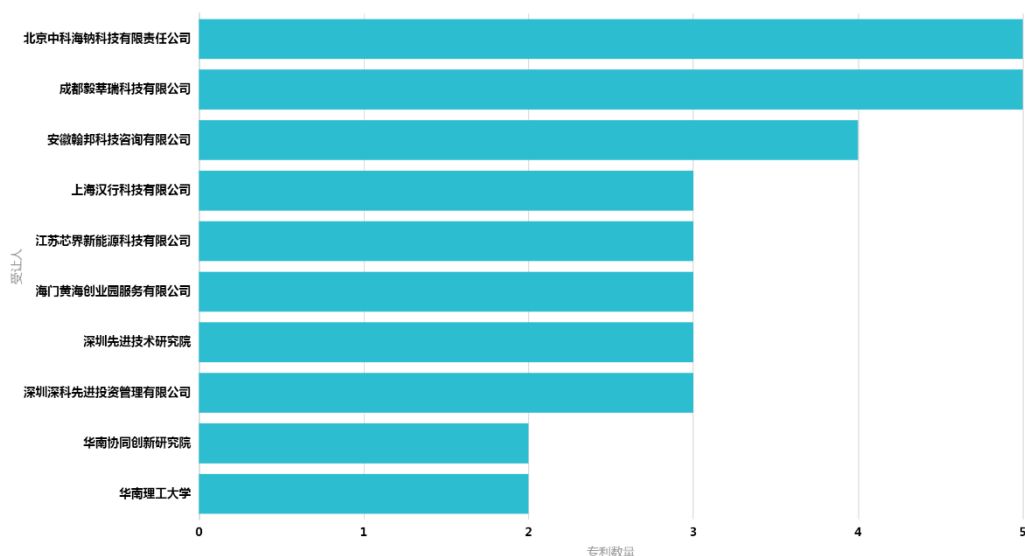


图 3-13 钠离子电池技术专利受让人排名

图 3-13 为钠离子电池技术专利受让人排名，从该图中可以看出，北京中科海钠科技有限责任公司和成都毅莘瑞科技有限公司受让的专利最多，为 5 件，其次是安徽翰邦科技咨询有限公司，为 4 件，上海汉行科技有限公司、江苏芯界新能源科技有限公司、海门黄海创业园服务有限公司、深圳先进技术研究院和深圳深科先进投资管理有限公司各自受让了 3 件，华南协同创新研究院和华南理工大学各自受让了 2 件相应专利申请。

以上分析表明，北京中科海钠科技有限责任公司、成都毅莘瑞科技有限公司和安徽翰邦科技咨询有限公司对钠离子电池技术专利需求较大，因此建议学校与这些企业取得联系，可将自身专利转让给他们，实现自身专利技术的转化。

(二) 专利许可

通过检索发现，目前，中国只有 2 件钠离子电池领域专利进行了许可，其中一件的专利名称为“以溶胶凝胶法制备用于钠离子电池的氟磷酸亚铁钠的方法”，申请号为 CN200610096873.2，许可人为南

京航空航天大学，被许可人是江苏科捷锂电池有限公司，另外一件的专利名称为“以模板法制备用于钠离子电池的氟磷酸亚铁钠纳米线的方法”，申请号为 CN200610096872.8，许可人为南京航空航天大学，被许可人是江苏科捷锂电池有限公司和江苏环能通环保科技有限公司，这两件专利均已失效。

3.2.7 专利技术构成

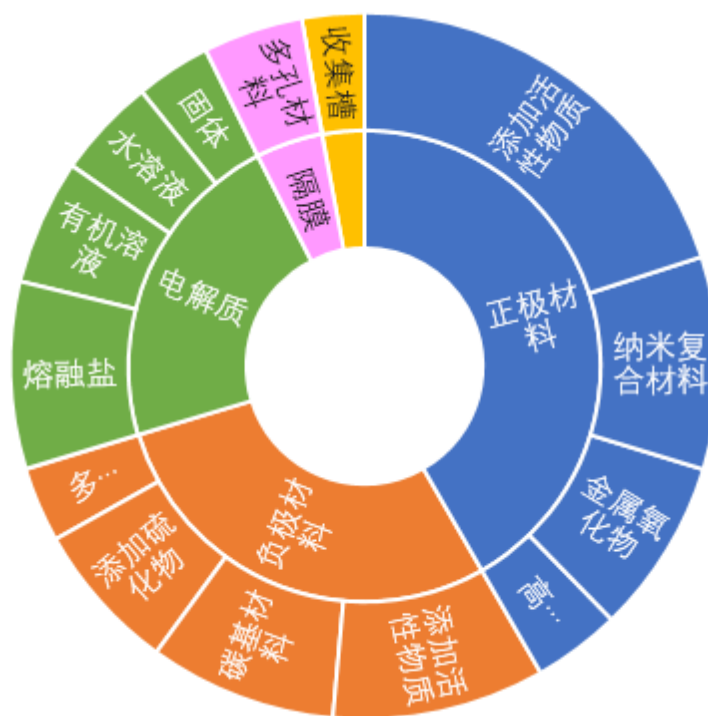


图 3-14 中国钠离子电池领域专利的技术构成

图 3-14 列出了中国钠离子电池领域专利的主要技术构成，从该图中可看出，目前，中国的钠离子电池专利技术以正极材料、负极材料为主，其次是电解质，关于电池结构和隔膜材料的技术专利占比较少。

正极材料以添加活性物质为主，其次还有纳米复合材料、高分子材料和金属氧化物正极材料；负极材料也以添加活性物质为主，另外还包括碳基材料、添加硫化物和多元合金；电解质主要是熔融盐电解质和有机溶液，其次是水溶液和固体电解质；电池结构包括在电池壳

体内设置收集槽，可收集脱落的电极材料，提高电池的稳定性，隔膜主要包括多孔隔膜材料。

根据以上分析可知，在电极材料中添加活性物质、纳米复合正极材料和碳基负极材料为我国钠离子电池领域的技术热点，水溶液、固体电解质和多孔隔膜材料为本领域的技术空白点，但是固体电解质的电导率较低，使用过程中升温较快，因此研究的较少，不是未来的研发方向，故建议学校加大在水电解质和多孔隔膜材料领域的研发。

3.2.8 技术路线分析

本报告所指的技术路线图分析是基于专利文献信息分析描绘中国钠离子电池技术领域的主要技术发展路径和关键技术节点。无论对于国家层面、行业层面、企业和研究机构层面来说，还是对于一个技术领域的主流专利技术发展状况来说，技术路线分析具有很好的认知功能，技术路线分析能够从技术链的完整视野提供较为全面的决策信息，具有不可替代的决策功能；技术路线图可以清晰直观地展现技术发展路径和关键技术节点，具体有以下作用：

（1）帮助学校厘清技术的发展主流，专利技术路线分析可以将技术发展的主要路径和关键技术节点可视化地展现出来，相当于一个巨大的“透视镜”，因此可以帮助学校抓住技术发展的主要矛盾，认清自身所处的实际位置，优化研发资源配置，以便迅速进入技术发展的主要路径这一“快车道”，加之对关键技术节点的研究分析，使得实现“弯道超车”成为可能。

（2）帮助学校获取更多的竞争情报，专利技术路线图相当于“作战地图”，一个技术领域的技术发展主要路径和关键技术节点就像是主要交通线和战略要地，通过对主要技术发展路径和关键技术节点的专利布局情况的掌握，可以更为准确地了解竞争对手的技术实力和研发动向，进而判断竞争对手的技术研发思路和专利布局策略，最终制

定适合自身发展的研发策略。

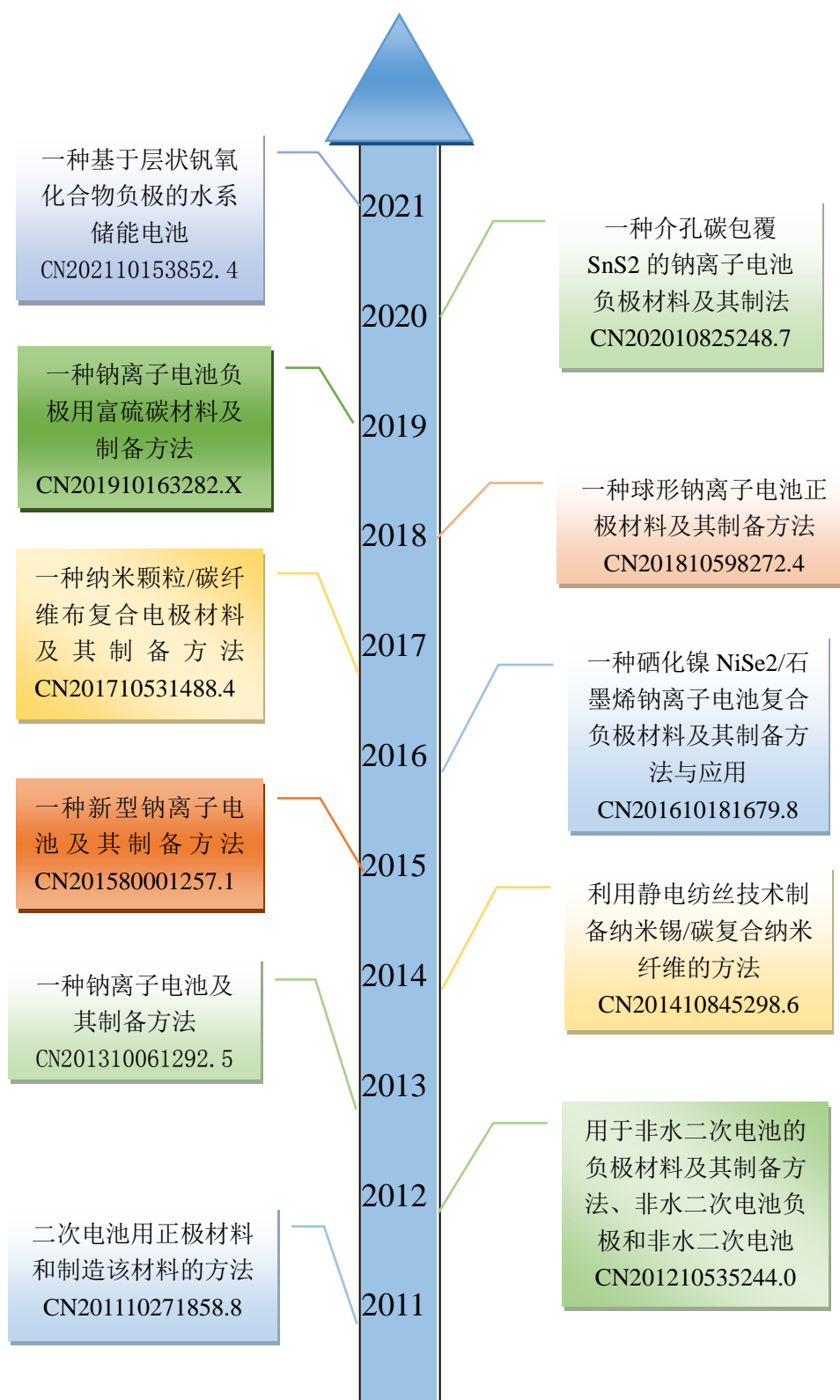


图 3-15 中国钠离子电池技术路线图

(3) 帮助学校把握技术未来发展方向，专利技术路线图能够帮

助学校发现自身技术相对于先进技术的真实差距,把握技术研发方向,就像航海时指南针的作用一样。同时,专利技术路线分析还可以进行短期的技术预见,学校可以使用这一“望远镜”进行超前布局,实现自身技术的跨越式发展。

从上节分析的钠离子电池领域技术构成可知,该领域技术主要涉及正电极材料和负电极材料,因此,下面将从这两个方向来分析其技术路线:

图 3-15 为中国近十年的钠离子电池技术路线图,从该图中可看出,钠离子电池正极材料的改进主要集中在提高电极电化学性能和比容量等性能上,2011 年,现代自动车株式会社和电子部品研究院申请了“二次电池用正极材料和制造该方法的方法”,申请号为 CN201110271858.8,其中提出使用含有锂或钠的氟磷酸锰作为锂/钠电池用正极材料,其中由粒子的纳米化引起的锂扩散距离变短,使得钠/锂的嵌入/脱嵌成为可能。

2015 年,深圳先进技术研究院申请了“一种新型钠离子电池及其制备方法”,申请号为 CN201580001257.1,提出采用能容许组成钠盐的阴离子嵌入的材料作为正极活性材料,且不含负极活性材料,环境友好且成本低,并显著降低了电池自重和成本,提升了电池能量密度。

2018 年,华南理工大学提出“一种球形钠离子电池正极材料及其制备方法”,申请号 CN201810598272.4,提出球形钠离子电池正极材料比容量较传统块状材料有显著提升。

钠离子负极材料的改进主要集中在提高循环特性、提高倍率、降低成本方面,2012 年,苏州大学申请了“用于非水二次电池的负极材料及其制备方法、非水二次电池负极和非水二次电池”专利,申请号 CN201210535244.0,提出负极材料为具有介孔结构的碳包覆锡酸

锰材料,降低了材料成本,还能有效地改善锡基负极的循环性能差等不足。

2013 年,华为技术有限公司申请了“一种钠离子电池及其制备方法”,申请号 CN201310061292.5,提出负极极片包括负极活性材料和集流体,负极活性材料为 MoS_2 ,该钠离子电池克服了现有钠离子电池难以同时兼顾高嵌钠容量和良好的动力学特性的缺陷,在保持高容量的同时也具有很好的循环稳定性,安全性能良好。

2014 年,南开大学申请了“利用静电纺丝技术制备纳米锡/碳复合纳米纤维的方法”申请号为 CN201410845298.6,提出利用静电纺丝技术制备成纳米锡/碳复合纳米纤维,呈现纳米纤维交织而成的三维网络结构,无需粘结剂便可直接用作钠离子电池的负极,不仅具有很高的电化学储钠可逆容量,而且具有优异的倍率性能和循环稳定性。

2017 年,南京理工大学申请了“一种纳米颗粒/碳纤维布复合电极材料及其制备方法”,申请号为 CN201710531488.4,提出纳米颗粒/碳纤维布复合电极材料具有优异的电化学性能,能够应用在超级电容器、锂/钠离子电池以及电催化等能量储存与转化领域。

2020 年,嵊州市芝草科技有限公司提出“一种介孔碳包覆 SnS_2 的钠离子电池负极材料及其制法”,申请号为 CN202010825248.7,提出一种介孔碳包覆 SnS_2 的钠离子电池负极材料,包括三聚氰胺、对二苯甲醛、表面活性剂、硼酸、 SnS_2 负载氧化石墨烯,硼掺杂介孔碳增加了表面上的缺陷和活性位点,在内部形成丰富的孔隙结构,为钠离子的传输提供了传输通道,同时避免了 SnS_2 以及产生多硫化物溶解到电解液中。

2021 年,江苏警官学院申请了“一种基于层状钒氧化合物负极的水系储能电池”,申请号为 CN202110153852.4,提出采用可脱嵌锂(钠)离子、低成本的 $(\text{NH}_4)_0.6\text{V}_2\text{O}_5$ 层状化合物作为负极活性材料应

用于水系电池中,采用循环稳定性好的锰酸锂化合物作为水系电池的正极,构建了一种新型的水系储能电池体系;该体系具有较高的比容量和良好的循环稳定性,具有安全、低成本的特点,可以为大规模储能提供一种价格低廉、安全的电化学储能体系。

3.3 小结

(1) 专利申请趋势

1990 年以前,全球钠离子电池领域专利申请较少,年申请量均不超过 10 件,1991 年-2009 年,该领域技术专利申请数量随时间呈低速增长的趋势,2010 年至今,全球钠离子电池技术专利的年增长率约为 65 件/年,表明全球钠离子电池技术正处于高速发展阶段。

中国钠离子电池技术发展的相对较晚,21 世纪初才开始申请相关专利,2002-2010 年,中国在此领域的专利申请量比较少,2011-2014 年,中国在此领域的专利申请增长率约为 20 件/年,2015 年至今,中国在此领域的专利申请增长率约为 75 件/年,说明目前我国的钠离子电池技术正处于高速发展阶段,建议安康学院紧跟市场需求,加大对钠离子电池技术的研发。

(2) 专利申请区域

全球钠离子电池领域专利申请,中国申请最多,占总量的 52.58%,其次是日本、美国。中国在此领域的专利申请主要集中在 2016-2020 年。中国在钠离子电池技术领域的专利申请主要集中在广东省,其次是陕西省、江苏省、湖南省、湖北省,来源于其他地区的相对较少。

(3) 专利申请人

全球申请钠离子电池领域专利最多的是 sumitomo (住友),其次是陕西科技大学、中南大学、hitachi ltd (日立)、武汉理工大学、yuasa battery coltd (汤浅蓄电池有限公司)、ceramatec inc (塞拉曼技术公司)、三峡大学、韩国的 research institute of

industrial science technology (工业科学技术研究所)、广东工业大学。

中国在钠离子电池技术领域的专利以大专院校申请为主,占总量的 67.99%, 其次是企业申请、科研单位申请, 个人申请和机关团体申请较少。中国申请钠离子电池技术专利最多的是陕西科技大学, 其次是中南大学、武汉理工大学、三峡大学、广东工业大学、浙江大学、华中科技大学、华南理工大学、复旦大学、天津大学。陕西科技大学侧重研发的是钠离子电池负极材料, 包括一维 WS₂ 纳米管、纤维状 WS₂、SnO₂/热解碳、氧化亚锡等; 中南大学也侧重于研发钠离子电池负极材料, 包括硒化锡/氧化石墨烯负极复合材料、锑/掺氮碳纳米片负极复合材料、磷化锡/石墨烯负极复合材料、硒化铋/碳纳米纤维负极复合材料等; 三峡大学偏向于钠离子电池正极材料, 包括聚苯胺改性磷酸钒钠正极材料、磷酸钒钠/碳复合正极材料、NaVP_{0.4}F/C 钠离子复合正极材料等。

(4) 专利布局

目前, 全球钠离子电池领域专利涉及的技术主要是活性电极材料, 包括活性正极材料和活性负极材料, 其次是熔融盐电解质、纳米电极材料, 涉及水性电解质、固体电解质和其他钠离子电池技术的专利申请相对较少, 专利壁垒较低。

中国的钠离子电池专利技术以正极材料、负极材料为主, 其次是电解质, 关于电池结构和隔膜材料的技术专利占比较少。正极材料以添加活性物质为主, 其次还有纳米复合材料、高分子材料和金属氧化物正极材料; 负极材料也以添加活性物质为主, 另外还包括碳基材料、添加硫化物和多元合金; 电解质主要是熔融盐电解质和有机溶液, 其次是水溶液和固体电解质。

(5) 专利技术功效

钠离子电池的功效主要是提高电容量、提高稳定性、改善循环特性、增加寿命、提高电化学性、提高倍率、增加寿命与提高安全性，提高电容量，主要解决手段是采用活性电极材料、纳米电极材料和熔融盐电解质；改善循环特性，主要采用的技术手段也是采用活性电极材料、纳米电极材料和熔融盐电解质，通过水性电解质、固体电解质和碳纤维电极材料也能改善循环特性，只是目前的研究成果较少，对于活性电极材料、纳米电极材料、熔融盐电解质和水性电解质，提高电池稳定性和电化学性的同时，即提高电池寿命和安全性，因此，虽然提高安全性和增加寿命对于活性电极材料、纳米电极材料、熔融盐电解质和水性电解质而言是空白点，但是实际上并不应该是研发热点。

（6）技术路线

钠离子电池领域技术主要涉及正电极材料和负电极材料，正极材料的改进主要集中在提高电极电化学性能和比容量等性能上，采用的技术手段先是在锂或钠中添加氟磷酸锰，由粒子纳米化引起锂扩散距离变短，使得钠/锂的嵌入/脱嵌成为可能。再是采用活性材料，提升电池能量密度；最近几年提出采用球形材料，提高比容量。负极材料的改进主要集中在提高循环特性、提高倍率、降低成本方面，采用的先是介孔结构的碳包覆锡酸锰材料，改善锡基负极的循环性能；然后是活性材料和三维网络结构材料，在保持高容量的同时也具有很好的循环稳定性和安全性能；最近几年提出介孔碳包覆 SnS_2 钠离子电池负极材料，硼掺杂介孔碳增加了表面上的缺陷和活性位点，在内部形成丰富的孔隙结构，为钠离子的传输提供了传输通道，同时避免了 SnS_2 以及产生多硫化物溶解到电解液中；也有人提出采用可脱嵌锂（钠）离子、低成本的 $(\text{NH}_4)_0.6\text{V}_2\text{O}_5$ 层状化合物作为负极活性材料应用于水系电池中，采用循环稳定性好的锰酸锂化合物作为水系电池的正极，形成的水系储能电池体系具有较高的比容量和良好的循环稳定

性,具有安全、低成本的特点,可以为大规模储能提供一种价格低廉、安全的电化学储能体系。

(7) 专利运营

目前,中国有 53 件钠离子电池领域专利进行了转让,转让时间主要集中在 2018 以后,2020 年最多,共转让了 17 件。只有 2 件钠离子电池领域专利进行了许可。

钠离子电池技术专利转让人主要包括陕西科技大学、中国科学院物理研究所、齐鲁工业大学、成都毅莘瑞科技有限公司、西南大学、宁波吉电鑫新材料科技有限公司、浙江大学、深圳先进技术研究院和深圳深科先进投资管理有限公司和东莞市翔丰华电池材料有限公司。

钠离子电池技术专利受让人主要包括北京中科海钠科技有限责任公司、成都毅莘瑞科技有限公司、安徽翰邦科技咨询有限公司、上海汉行科技有限公司、江苏芯界新能源科技有限公司、海门黄海创业园服务有限公司、深圳先进技术研究院和深圳深科先进投资管理有限公司。

钠离子电池技术专利许可人只有南京航空航天大学,被许可人是江苏科捷锂电池有限公司和江苏环能通环保科技有限公司。

第4章 关键技术点专利分析

4.1 水系钠离子电池

4.1.1 专利申请趋势分析

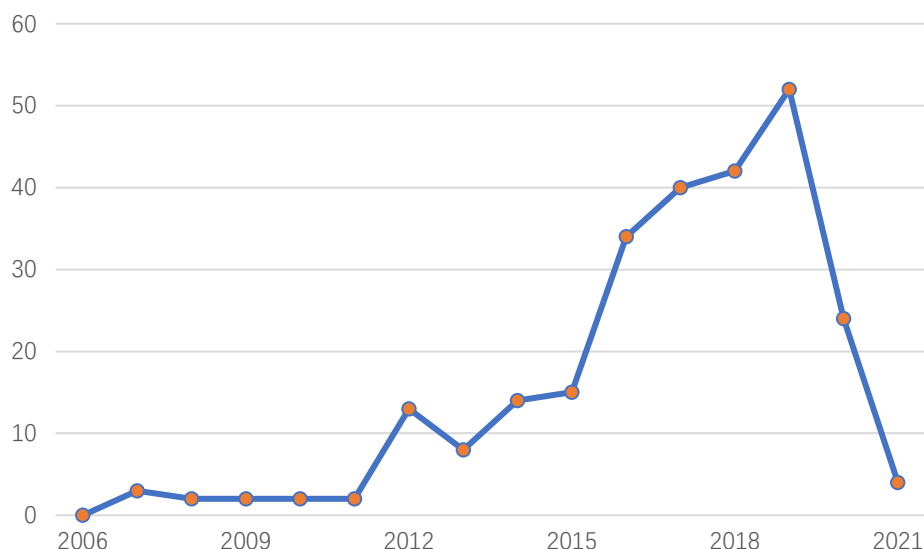


图 4-1 全球水系钠离子电池领域专利的申请趋势

图 4-1 为全球水系钠离子电池领域专利的申请趋势，从图中可以看出，水系钠离子电池专利自 2007 年开始出现，最早由复旦大学申请，专利名称为一种水溶液可充钠离子电池，电解液采用含钠化合物的水溶液，具有长的循环寿命，能量密度和功率密度都比较高。2011 年以前，全球关于水系钠离子电池的专利申请较少，年申请量在 3 件以内，2012 年至今，该领域总体呈逐年递增的趋势，2019 年的最多，年申请量高达 52 件。

水系钠离子电池属于新兴技术，目前正处于初步研发阶段，专利申请较少，但从图 4-1 中可以看出，该技术专利申请逐年上升，表明其研发前景较好。

4.1.2 专利申请人排名

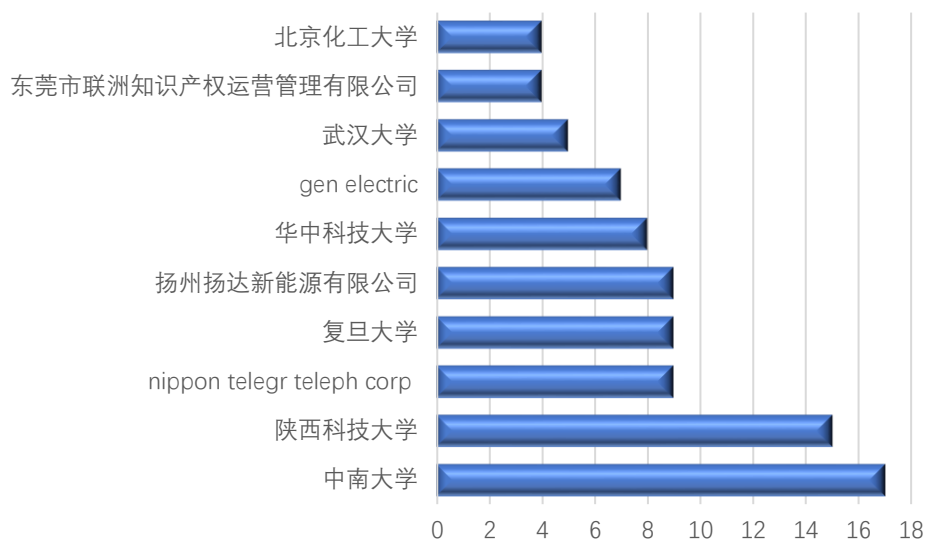


图 4-2 水系钠离子电池领域专利申请人排名

图 4-2 给出了水系钠离子电池领域前十个专利申请人排名，从该图中可以看出，中南大学申请的该领域专利最多，为 17 件，其次是陕西科技大学，申请量为 15 件，nippon teleggr teleph corp（日本电信电话株式会社）、复旦大学和扬州扬达新能源有限公司并列排名第三，他们各申请了 9 件水系钠离子电池专利，排名第六的是华中科技大学，其申请了 8 件相应专利，排名第七的是 gen electric（通用电气），其申请了 7 件相应专利，排名第八的是武汉大学，其申请了 5 件相应专利，东莞市联洲知识产权运营管理有限公司和北京化工大学并列排名第九，他们各申请了 4 件水系钠离子电池专利。

根据以上分析可知，中国申请水系钠离子电池专利较多的大多为大专院校，国外申请水系钠离子电池专利较多的大多为制造型企业。

4.1.3 专利转让许可分析

目前，中国在水系钠离子电池领域只有 1 件专利发生了转让，没有专利许可，发生转让的专利名称为“一种钠锰氧化物的制备方法”，申请号为 CN201210579593.2，该专利由北京汉能创昱科技有限公司

于2012年申请，2017年进行了权利人变更，变为北京创昱科技有限公司，2020年进行了专利权的转移，受让人为深圳市永盛隆科技有限公司，2021年进行了二次专利权转移，受让人为紫石能源有限公司。

该专利保护了一种钠锰氧化物的制备方法，具体涉及一种层状水钠锰矿型钠锰氧化物的制备方法。该制备方法是将二价锰盐和氢氧化钠在水相中反应，得到含有 $Mn(OH)_2$ 沉淀和/或 $MnOOH$ 沉淀的悬浮液，之后通过溶剂蒸发，得到含有 $MnOOH$ 沉淀和/或 $Mn(OH)_2$ 沉淀的混合物；然后该混合物经研磨、600–1200℃下烧结得到烧结产物；再进行洗涤-固液分离若干次，最后干燥得到最终产物。本发明的制备方法通过溶液化学反应的方法实现了锰的氢氧化物与钠盐在分子水平上的混合，有助于促进下一步的固相反应的发生，并有助于提高产物纯度；制备的钠锰化合物可以用于以水溶液作为电解液的钠离子电池，并有助于提高电池的充放电性能。

4.1.4 专利技术构成分析

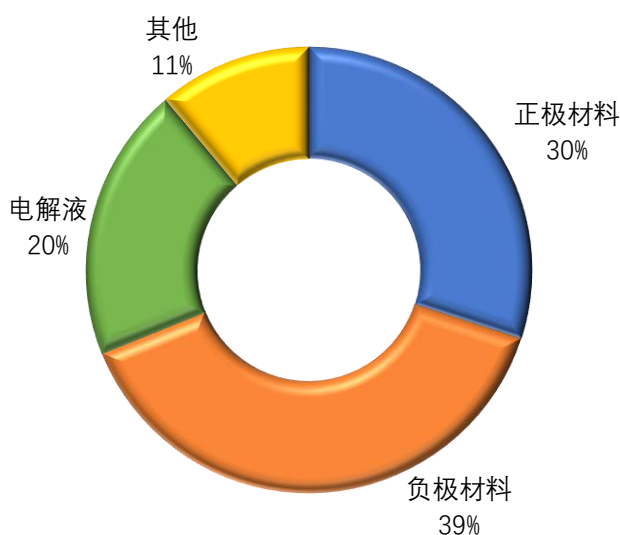


图 4-3 水系钠离子电池专利的技术构成

图 4-3 给出了水系钠离子电池专利的技术构成，从该图中可以看出，水系钠离子电池领域技术专利主要涉及电池负极材料、电池正极

材料和电解质技术，另外还涉及电池结构等其他技术，涉及电池负极材料的占总量的 39%，涉及正极材料的占总量的 30%，涉及电解液的占总量的 20%，其他技术占总量的 11%。

以上分析表明，电极材料是水系钠离子电池领域的研发热点，特别是电池负极材料。

4.1.5 重点申请人专利布局

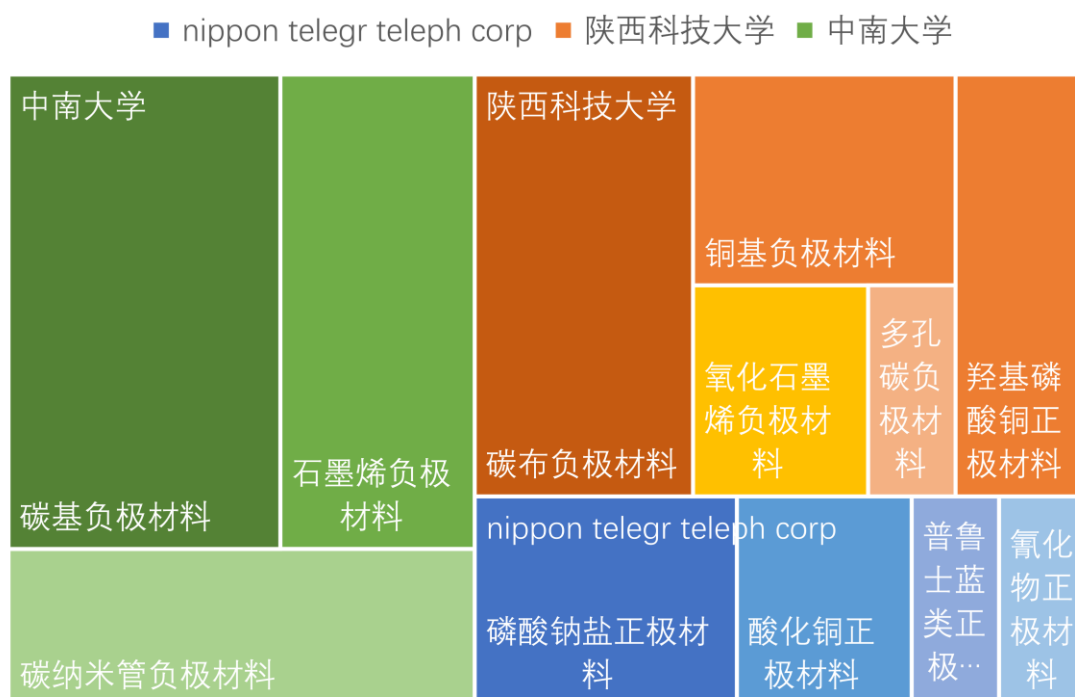


图 4-4 水系钠离子电池领域重点申请人专利布局

图 4-4 为水系钠离子电池领域重点申请人专利布局图，此处列举了申请水系钠离子电池专利较多的前三个申请人，分别为中南大学、陕西科技大学和 nippon teleggr teleph corp（日本电信电话株式会社），从该图中可以看出，中南大学的专利技术主要集中在电池负极材料上，包括石墨烯、碳纳米管、碳复合材料等，陕西科技大学的专利技术主要也集中在电池负极材料上，包括碳布柔性材料、铜基复合材料（花状 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ /泡沫铜复合材料）、氧化石墨烯、多孔碳，另外还包括羟基磷酸铜正极材料，nippon teleggr teleph corp（日本

电信电话株式会社)的专利技术主要集中在电池正极材料上,包括磷酸钠类、普鲁士蓝类、氰化物类和酸化铜类材料。

以上分析结果表明,目前,水系钠离子电池领域申请人主要研究的是电极材料,正极材料以钠盐类技术为主,负极材料以碳类材料为主。

4.1.6 技术路线分析

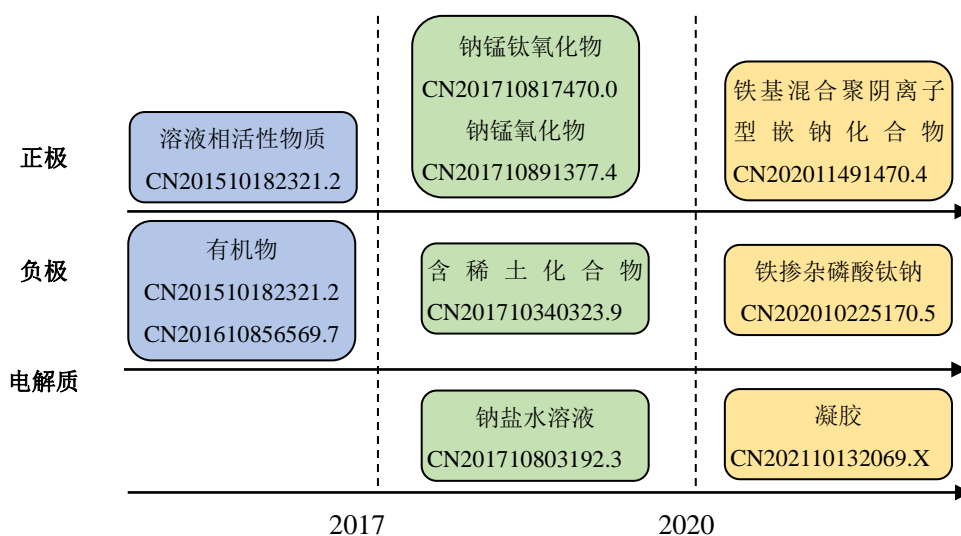


图 4-5 水系钠离子电池专利的技术路线图

图 4-5 为水系钠离子电池专利的技术路线图,从该图中可以看出,水系钠离子电池专利技术主要包括三个方向的,分别为正极材料、负极材料和电解质,电解质从钠盐水溶液向凝胶状物质发展。

正极材料逐渐从添加活性物质转向过渡金属氧化物,最近几年以聚阴离子型嵌钠化合物为主,如复旦大学申请的 CN201510182321.2 中公开了一种基于碘离子溶液正极和有机物负极的水系锂离子/钠离子电池,采用溶液相活性物质作为水系钠离子电池的正极材料,并与不含任何金属元素的有机物负极构成了水系钠离子电池体系,组装的水系电池具有超长的循环寿命,较高的比能量以及功率大。肇庆市华师大光电产业研究院申请 CN201710891377.4 中公开了在 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 中掺入还原氧化石墨烯和碳纳米管,得到用于水系钠离子电池正极复

合材料；华中科技大学申请的 CN201710817470.0 中公开了采用碳酸钠 (Na_2CO_3)、二氧化锰 (MnO_2) 和二氧化钛 (TiO_2) 制成 $\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$ ，作为水系钠离子电池用正极材料；武汉大学申请的 CN202011491470.4 中公开了水溶液钠离子电池中正极活性材料为铁基混合聚阴离子型嵌钠化合物，其相比现有的过渡金属氧化物、普鲁士蓝类化合物和钒基聚阴离子型化合物正极材料，不仅成本低，电容量和循环稳定性更好，而且不含有 CN^- 或 V 有害离子，不会对环境造成影响。

负极材料从有机物向无机物发展，如复旦大学申请的 CN201510182321.2 中公开了一种基于碘离子溶液正极和有机物负极的水系锂离子/钠离子电池，其负极为能够可逆储存锂离子或钠离子的含有醌或者杂环醌或者共轭 π 键及碳氧双键的有机化合物单体或有机聚合物，合肥国轩电池材料有限公司申请的 CN202010225170.5 中公开了一种以铁掺杂磷酸钛钠作为负极活性材料的水系锂/钠离子电池，已有研究表明水系锂电池充放电效率之所以很低，其主要原因是水溶液的分解，即析氢析氧反应；本发明采用铁掺杂 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 作负极活性物质，避免碳材料的引入（碳材料作为导电剂添加，其具有较高的比表面积，增加了负极材料和电解液的接触及氢离子接受电子析氢的机率），可以显著降低析氢反应。铁掺杂 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 表面较为光滑，有效降低了与水接触的面积，能够提高材料稳定性以及倍率性能，具有较长的使用寿命和较好的循环性能。

4.1.7 重点专利分析

本报告所指的重点专利是一个相对的概念，相对于一般专利而言，是属于取得技术突破或重大改进的关键技术节点的专利，或者是为行业内重点关注的、涉及技术标准以及诉讼的专利。重点专利对于借鉴创新思路、修正产品方案、梳理所属技术领域的技术发展路线和发

展方向、规避诉讼风险，甚至是制定专利交易谈判策略、许可费率计算等方面都具有重要意义。

本报告的重点专利衡量指标分为专利内部衡量指标和专利外部衡量指标。

一、专利内部衡量指标

专利内部衡量指标是指可直接通过著录项目或者大数据分析获得的专利各类自身特征指标，包括：

（1）权利要求数量：权利要求是专利保护范围的设定，在大多数国家，专利申请人需要为超过规定数量的权利要求支付额外的费用。因此，通常一件专利的权利要求数量不仅在一定程度上能反映该专利保护的技术方案应用广度，而且在某种程度上也表征了申请人构建的技术方案保护梯度和保护层级，在被无效过程中对于维持专利有效具有较大意义。

（2）引用的先前技术文献：通常一件专利引用的前案所分布的技术领域越宽，表明这件专利组合了更加多样化的知识，即其更具有原创性；前案申请目的时间跨度也可以在一定程度上用来衡量该专利的参考现有技术的广度；一件专利引用了目标公司所申请的多件专利，则表明该专利和目标公司的技术关联性较高；一件专利所引用的先前技术文献大量引用学术文献，则表明该专利的科学关联性较强。

（3）专利被引用次数：如果一件专利被引用次数越多，则一定程度上可说明该专利对后来的技术发展影响越大；如果一件专利其后引用专利的技术领域较宽，则代表该专利的一般性较高；此外，如果一件专利被目标公司所申请的多件专利引用，则表明该专利与分析目标公司的技术关联度较高。

（4）专利家族情况：专利家族不仅可以反映专利权人针对该专利的地域布局情况，亦可反映专利权人对该专利的后续改进情况，以

及对后续改进专利的地域布局情况。

对于特定申请人来说,同族专利数量可以作为该专利家族市场期许参考值的重要专利指标。此外,还可以对专利同族中各所属国家进行进一步的分析,根据专利同族中在目标区域是否存在同族专利计算关联市场期许参考值,例如针对中国企业,可根据专利同族中在美国、欧洲、日本是否存在同族专利计算三方重要市场参考值;根据专利同族中在中国是否存在同族专利分别计算本地市场参考值。

(5) 专利申请时程:指专利从申请日起至公开日或授权目的时间跨度。由于高关注度专利通常会遭遇竞争对手公司通过公众意见等手段,组织该专利获得授权,而专利申请人也会更加严谨地处理每次审查意见的答复,因此专利申请时程是专利关注度的重要参考指标。有研究表明,大样本数据中的专利申请时程与专利权的稳定性具有一定的正相关性。

(6) 申请人信息:通过分析专利的申请人信息可以获得专利和分析目标公司的关系,比如分析人员可以根据并购、合作等新闻信息,确定申请人关联值。

(7) 发明人信息:通常根据发明人是否为该领域的著名技术人员、发明人在申请公司的职务情况、发明人其他专利情况以及发明人的职业发展情况进行综合评估,获得发明人参考值。

(8) 专利年龄:是指专利授权后至今已消耗的保护时间,通常专利年龄为1-11年的专利涉案率较高。因此,通过统计专利年龄是否处于上述区间作为专利涉案概率正向指标之一。专利年龄也表征了专利的维持年限,一般情况下,专利维持年限越长,说明专利权人越重视该专利。

二、专利外部衡量指标

专利外部衡量指标是指可获得的专利与各类外部事件的相关性

的指标。常用的专利外部衡量指标及其指标特征包括：

（1）技术生命曲线位置：一般根据一项专利在整个技术生命曲线中的位置，可以判定该专利是属于技术萌芽期、成长期、成熟期还是衰退期，即可确定该项专利在该技术中的技术趋势参考值。

（2）行业标准相关性：包括是否属于基础专利、专利权人和发明人是否和基础专利存在重合等。根据一项专利和行业标准的相关性确定该专利的标准属性参考值。

（3）竞争对手相关性：包括专利权人是否为竞争对手公司、是否为针对竞争对手的规避专利、是否涉及竞争对手的相关诉讼、发明人是否在竞争对手公司供职、是否引证或被引证竞争对手专利、是否被竞争对手异议或者无效等。根据一项专利和竞争对手公司的相关性确定该专利的竞争属性参考值。

（4）技术领导者相关性：包括专利权人是否为技术领导者、是否为针对技术领导者的规避专利、是否涉及技术领导者相关的诉讼、发明人是否在技术领导者公司供职、是否引证或者被引证技术领导者专利、是否被技术领导者异议或者无效等。根据一项专利和技术领导者公司的相关性确定该专利的技术领导者属性参考值。

（5）产品供货及销售情况：专利所涉及产品的上游供货商以及下游销售商都是重要的专利外部指标，根据其是否和分析目标公司存在重合确定专利的供应参考值。

（6）权利人变更：专利权利人的变更一般都伴随着专利的转让或者企业的并购，通过分析专利权人的变更、结合专利的转让或者企业的并购信息，可以评估专利的研发重要性。

（7）合作行为相关性：如果至少两家公司存在某一技术领域（或者某一特定产品）的合作，则需要评估根据该技术领域（或者该特定产品）所涉及的专利的合作相关性。

(8) 许可行为相关性：通常专利权人通过主张自己的权利收取过权利金的专利，权利人再次通过主张自己的权利收取权利金的概率大大增加。因此，根据专利涉及的许可行为可以作为专利涉案概率正向指标之一。

(9) 热卖产品相关性：与热卖产品相关的专利，往往容易通过经济利益的驱使而发生诉讼或者许可。而在市场销售量不高的产品，则考虑到诉讼成本的因素，权利人通常不再主张自己的权利。因此，专利是否和热卖产品相关也是作为专利涉案概率正向指标之一。

(10) 其他相关性：包括金融信息、国家政策、典型判例等。例如，特斯拉公司宣布开放其专利技术就会对电动汽车其他相关专利的部分外部衡量指标产生影响。

(I) Sodium ion secondary battery

目前，非水电解质锂离子电池被广泛用作具有高能量密度的二次电池，在这样的非水电解质二次电池中，正极一般使用具有镍酸锂 (LiNiO_2)、钴酸锂 (LiCoO_2) 等层状结构的锂过渡金属复合氧化物，负极使用能够吸纳和放出锂的碳材料、锂金属、锂合金等 (例如，参照日本特开 2003-151549 号公报)。通过使用上述非水电解质二次电池，可以得到 $150 \sim 180\text{mAh/g}$ 的放电容量、约 4V 电位和约 260mAh/g 的理论容量。

但是，现有锂离子非水电解质二次电池中，因为主要使用钴 (Co) 或镍 (Ni) 的氧化物作为其正极，所以资源有限。此外，在该非水电解质二次电池中，若从镍酸锂或钴酸锂放出全部的锂离子，镍酸锂或钴酸锂的结晶结构会被破坏。从镍酸锂或钴酸锂放出氧，其安全性成为问题。因此，不能进一步提高上述的放电容量。

另一方面，也有使用资源丰富的锰 (Mn) 取代镍或钴的情况，但此时非水电解质二次电池的容量会减半。此外，在使用锰的情况下，难

以制作具有用于使锂离子移动性提高的层状结构的锰酸锂 (LiMnO_2)。由此, 通常可以使用具有尖晶石结构的锰酸锂 (LiMn_2O_4)。在上述 LiMn_2O_4 中, 即使锂离子被全部放出、也仍然维持 MnO_2 的状态。因为锰在 4 价状态是稳定的, 所以不放出氧, 安全性优异。

但是, 在使用 LiMn_2O_4 的情况下, 虽然可以得到 4V 的电位, 但只能得到 100 ~ 120mAh/g 的放电容量。

此外, 完成了具有层状结构的 LiMnO_2 地制作试验, 使电位变得低至 3V 左右, 同时反复进行充放电循环, 上述 LiMnO_2 变为尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。其中, 层状结构的 LiMnO_2 化学不稳定是因为锂离子半径小的缘故。

为了解决以上问题, 三洋电机株式会社提出一种能够稳定地得到高放电容量密度的钠离子二次电池, 申请号为 US11723386, 由含有钠和过渡金属的氧化物构成的正极、负极和非水电解质, 过渡金属包含选自锰、铁、钴和镍中的 2 种以上, 非水电解质含有钠盐。

(1) 在该钠离子二次电池中, 正极由含有钠和过渡金属的氧化物构成, 通过钠离子在正极和负极之间移动进行充电和放电。

在氧化物中所含的过渡金属, 含有选自锰、铁、钴和镍中的 2 种以上, 因此能够稳定的形成氧化物的层状结构。由此, 在正极中钠离子被充分地吸纳和放出, 可以稳定地得到高放电容量密度。此外, 通过使用资源丰富的钠, 能够实现更低的成本。再者, 与锂离子相比, 钠离子从溶剂中溶离需要的能量更小, 因此非水电解质含有钠盐, 能够抑制离子插入时正极的劣化。因此, 能够维持良好的循环特性。

(2) 氧化物含有 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_{2\pm\alpha}$, M 包含选自铁、钴和镍中的 1 种以上, a 是 0.6 以上 1.1 以下, b 是 0 以上 0.5 以下, x 和 y 之和是 0.9 以上 1.1 以下, α 是 0 以上 0.1 以下。

此时，氧化物含有锰，能够以高电位进行氧化和还原。因此，能够使钠离子二次电池的能密度增加，并可以维持良好的循环特性。并且锰资源量丰富而廉价。因此，能够以低成本增加钠离子二次电池的能密度并维持良好的循环特性。

此外， a 为 0.6 以上，能够吸纳和放出的钠离子充分存在，能够得到高放电容量。并且 a 为 1.1 以下，能够防止钠氧化物和钠氢氧化物的过量生成，防止由此造成水分进入钠离子二次电池内。因此，能够防止电池特性的下降。

此外， x 和 y 之和是 0.9 以上 1.1 以下，氧化物的基本骨架稳定化，因此能够维持高能密度和良好的循环特性。

此外， α 是 0 以上 0.1 以下，由此能够维持高能密度和良好的循环特性。

(3) 氧化物含有 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Mn}_x\text{Co}_c\text{O}_{2\pm\alpha}$ ， a 是 0.6 以上 1.1 以下， b 是 0 以上 0.5 以下， x 和 c 是大于 0 并在 1 以下， x 和 c 之和是 0.9 以上 1.1 以下， α 是 0 以上 0.1 以下。

此时，氧化物含有锰和钴比单独含有锰或钴时氧化物的结晶结构稳定。并且，含有铬比单独含有锰时，能够以更高电位进行氧化和还原。因此，能够使钠离子二次电池的能密度增加，并能够维持良好的循环特性。

此外， a 是 0.6 以上，能够吸纳和放出的钠离子充分存在，可以得到高放电容量。再者， a 是 1.1 以下，能够防止过量生成钠氧化物和钠氢氧化物，防止由此造成水分进入钠离子二次电池内。因此，能够防止电池特性的下降。

此外， x 和 c 之和是 0.9 以上 1.1 以下，氧化物的基本骨架稳定化，因此能够维持高能密度和良好的循环特性。

此外, α 是 0 以上 0.1 以下, 因此能够维持高能密度和良好的循环特性。

(4) b 也可以大于 0, 这种情况下, 通过添加锂, 易于制作氧化物。

(5) 非水电解质可以含有六氟磷酸钠, 这种情况下, 六氟磷酸钠热稳定性优异。因此, 能够确保钠离子二次电池使用时的安全性。

(II) 一种钠离子电池及其制备方法

在众多的储能技术中, 锂离子电池由于具有能量密度大、循环寿命长、重量轻、无污染等优点, 已被广泛的用于数码相机、智能手机、笔记本电脑等方面。然而, 锂资源的储量是有限的, 且分布不均匀, 这成为大规模发展储能电池需要面对的一个问题。

钠元素与锂元素处于同一主族, 具有相似的物理化学性质和储存机制, 并且钠的资源丰富, 在地壳中有 2.74% 的储量, 分布广泛, 提炼成本低。钠离子电池通常使用钠基正极(例如含钠过渡金属氧化物)和碳负极(例如硬碳), 由非水有机电解质在正负极之间传输钠离子从而进行充放电, 基于钠离子传导的钠离子单体能量密度高, 无毒可回收, 相比锂离子电池具有更大的竞争优势。但是, 现有的钠离子电池难以同时兼顾高嵌钠容量和良好的动力学特性。因此, 开发新的钠离子电池已经成为目前二次电池领域的研究热点。从研究进展来看, 开发钠离子电池最大的挑战是没有合适的负极活性材料, 虽然硬碳材料显示了比较好的综合性能, 可逆容量达到 200mAh/g, 首周库仑效率 80% 以上, 循环也很稳定, 但是硬碳储钠电位接近 0V, 在快速充电过程中, 可能会导致钠在硬碳表面的沉积和钠枝晶的生长, 从而带来安全隐患。

为了解决以上问题, 华为技术有限公司提出了一种钠离子电池及其制备方法, 专利申请号为 CN201310061292.5, 用以解决现有技术

中钠离子电池难以同时兼顾高嵌钠容量和良好的动力学特性的问题,在保持高容量的同时也具有很好的循环稳定性,安全性能良好。

本发明提供了一种钠离子电池,包括:正积极片,包括正极活性材料和集流体,正极活性材料为 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 、 Na_xTiS_2 、 $\text{Na}_x\text{NbS}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_{3-x}$ 、 $\text{Na}_x\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$ 、无定形 Na_xMoS_3 或 Na_xTaS_2 ,各式中 $0 < X < 0.5$,或者,正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 NaVPO_4F 或 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$;

负积极片,包括负极活性材料和集流体,负极活性材料为 MoS_2 ,非水有机电解液,包括钠盐和有机溶剂,以及隔膜。

其中,负极活性材料为 MoS_2 , MoS_2 属于六方晶系,其 Mo-S 棱面相当多,比表面积大,钼原子与硫原子通过共价键结合形成了 S-Mo-S 的三层夹心结构, S-Mo-S 单层通过范德华力堆积起来形成了层状的 MoS_2 , MoS_2 层间相互作用弱,允许其他原子或分子通过插层引入进来。 MoS_2 的高比表面积和活性材料间的良好连通性等特性使得 MoS_2 具有良好的可逆钠离子脱嵌性能,具有较高的可逆容量和较好的循环性能。

MoS_2 呈卷曲的纳米片层状,具有绒毛形边界结构。负积极片和正积极片除了包括活性材料和集流体,通常还包括粘结剂和导电剂。

正极活性材料可以为含钠过渡金属氧化物,例如 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 或 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$,也可以为过渡金属氟磷酸钠盐,例如 NaVPO_4F 或 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$,还可以为其他钠基活性材料。正极活性材料为 Na_xMnO_2 , X 的值为 0.33 或 0.44。

与锂离子二次电池相似,用于钠离子电池的非水有机电解液包括钠盐和有机溶剂。钠盐可以为但不限于 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaAlCl_4 、 NaSO_3CF_3 、 NaBF_4 、 NaBCl_4 、 NaNO_3 、 NaPOF_4 、 NaSCN 、 NaCN 、 NaAsF_6 、 NaCF_3CO_2 、 NaSbF_6 、 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 NaHSO_4 或 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 。有机溶剂可以为但不限于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC), 1,2-二甲氧基乙烷(DME), 四氢呋喃(THF)或 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)。

钠离子在非水有机电解液中的摩尔浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ mol/L}$ ，优选为 1 mol/L 。隔膜无特殊限定，可以为常规锂离子电池中使用的隔膜。

本发明还提供了的一种钠离子电池的制备方法，包括以下步骤：

取正极活性材料、导电剂、粘结剂和有机溶剂，混合、搅拌，制得正极浆料，将正极浆料涂布在集流体上，烘干、辊压后制得正极极片，正极活性材料为 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 、 Na_xTiS_2 、 $\text{Na}_x\text{NbS}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_{3-x}$ 、 $\text{Na}_x\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$ 、无定形 Na_xMoS_3 或 Na_xTaS_2 ，各式中 $0 < x < 0.5$ ，或者，正极活性材料为 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{NaVP}_4\text{O}_{13}\text{F}$ 或 $\text{Na}_2\text{FeP}_4\text{O}_{13}\text{F}$ ；取负极活性材料、导电剂、粘结剂和有机溶剂，混合、搅拌，制得负极浆料，将负极浆料涂布在集流体上，烘干、辊压后制得负极极片，负极活性材料为 MoS_2 ；

将正极极片、负极极片以及隔膜依次用卷绕机层叠卷绕成卷状的电芯，将得到的电芯放入一端开口的壳体中，注入非水有机电解液，密封后制成钠离子电池。

其中，负极活性材料为 MoS_2 ， MoS_2 属于六方晶系，其 Mo-S 棱面相当多，比表面积大，钼原子与硫原子通过共价键结合形成了 S-Mo-S 的三层夹心结构，S-Mo-S 单层通过范德华力堆积起来形成了层状的 MoS_2 。 MoS_2 层间相互作用弱，允许其他原子或分子通过插层引入进来。 MoS_2 的高比表面积和活性材料间的良好连通性等特性使得 MoS_2 具有良好的可逆钠离子脱嵌性能，具有较高的可逆容量和较好的循环性能。

MoS_2 呈卷曲的纳米片层状，具有绒毛形边界结构。

负极极片和正极极片除了包括活性材料和集流体，通常还包括粘结剂和导电剂。

正极活性材料可以为含钠过渡金属氧化物，例如 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 或 $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ，各式中 $0 < x < 0.5$ ，也可以为过渡金属氟磷酸钠盐，例如 $\text{NaVP}_4\text{O}_{13}\text{F}$ 或 $\text{Na}_2\text{FeP}_4\text{O}_{13}\text{F}$ ，还可以为其他钠基活性材料。

正极活性材料为 Na_xMnO_2 , x 的值为 0.33 或 0.44。

与锂离子二次电池相似,用于钠离子电池的非水有机电解液包括钠盐和有机溶剂。所述钠盐可以为但不限于 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaAlCl_4 、 NaSO_3CF_3 、 NaBF_4 、 NaBCl_4 、 NaNO_3 、 NaPOF_4 、 NaSCN 、 NaCN 、 NaAsF_6 、 NaCF_3CO_2 、 NaSbF_6 、 $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、 NaHSO_4 或 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 。有机溶剂可以为但不限于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、四氢呋喃(THF)或 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)。钠离子在非水有机电解液中的摩尔浓度为 $0.5\sim 2\text{mol/L}$, 优选为 1mol/L 。

隔膜无特殊限定,可以为常规锂离子电池中使用的隔膜。

本发明提供的钠离子电池的制备方法简单易行,原料丰富,成本低廉,制得的钠离子电池在具有高容量的同时也具有很好的循环稳定性,安全性能良好。

4.1.7.3 一种对称型水系钠离子电池

现有的钠离子电池都是非对称型电池,其中的电解液溶剂通常选用的都是有机溶剂,此类电池虽然能量密度较高,但是由于有机溶剂易燃易爆,在生产使用过程中会造成爆燃事故,有安全性问题的缺陷,且由于有机溶剂电解液通常有毒,故也容易对环境造成污染,不利于环境保护。

若采用水作为电解液的溶剂,则可以解决有机溶剂易燃易爆的问题,但是由于水的电化学窗口的限制,大大制约了电极材料的选择,目前也有研究者报道了对称型水系钠离子电池,他们采用 $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 等材料进行研究,正负极分别利用 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 的氧化还原反应实现电能的储存和利用,经过检测此二者的能量密度分别为 30Wh/kg 和 40Wh/kg ,可见,对称型水系钠离子电池具有一定的发展前景,但是

由于对成型水系钠离子电池的电极材料需要具备较宽的电压平台和合适的电化学窗口，因此可供选择的电极材料并不多见。

为了解决现有技术中的水系对称型钠离子电池中由于水的电化学窗口的限制，导致可供用作水系钠离子电池的电极材料的选择性较小的缺陷，全球能源互联网研究院有限公司和国家电网有限公司共同提出了一种对称型水系钠离子电池，专利申请号为 WOCN20097375，其中的技术方案为：

一种对称型水系钠离子电池，电池的正极电极材料层与负极电极材料层所使用的电极材料均为 Na_xMnO_2 ($x = 0.22-0.66$)。

电池的正极电极材料层与负极电极材料层均由包括电极材料、导电剂以及粘接剂的材料组成。

电极材料、导电剂以及粘接剂的混合比例为按质量比为 8:1:1。

导电剂为导电炭 (super P)、导电石墨、碳纳米管中的至少一种。

粘接剂为聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯酸钠 (PAAS)、海藻酸钠中的至少一种。

电池包括：正极电极片，其包括正极集流体以及涂覆在所述正极集流体上的正极电极材料层；以及负极电极片，其包括负极集流体以及涂覆在所述负极集流体上的负极电极材料层；正极电极片与负极电极片之间灌注有电解液。

电池的电解液为钠盐的水溶液，电解液中钠离子浓度为 $0.5-6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。钠盐为硫酸钠、氢氧化钠、氯化钠或硝酸钠中的至少一种。

本申请技术方案，具有如下优点：

1. 本申请提供的对称型水系钠离子电池， Na_xMnO_2 具有多种晶体形态、结构和物理性能，故 Na_xMnO_2 具有优异的稳定性和电化学性能，且此类嵌钠化合物具有较宽的工作电压区间和多个充放电电压平台，

其中的 Na 含量可调节度高 (x 为 0.22-0.66), 不同钠丰度的 Na_xMnO_2 具有不同的电势, 故通过选用 Na_xMnO_2 构建水系对称型钠离子电池, 在充放电过程中, 锰与其氧化态和还原态之间转化时会产生几个高电压和低电压平台, 从而使得位于正负极的 Na_xMnO_2 会分别形成贫钠态 Na_xMnO_2 ($0.22 \leq x \leq 0.44$) 和富钠态 Na_xMnO_2 ($0.66 \leq x \leq 0.44$), 进而可以利用贫钠态 Na_xMnO_2 ($0.22 \leq x \leq 0.44$) 和富钠态 Na_xMnO_2 ($0.66 \leq x \leq 0.44$) 之间的电势差来成功构建水系对称型钠离子电池, 本申请选择 Na_xMnO_2 ($x = 0.22-0.66$) 构建完全对称的水系钠离子电池, 扩展了对称型水系钠离子电池的电极材料的选择多样性。

2. 本申请提供的对称型水系钠离子电池, 在水系钠离子电池中, 由于水的电化学窗口较窄, 仅为 1.23V, 且在水系中存在诸多副反应, 如水析氢、电极材料的分解、材料与水和水中氧气发生副反应等, 都会直接影响到电池的能量密度, 本申请通过将电解液中的钠离子浓度设置为 $0.5-6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过电解液中钠盐浓度的提高从而降低水的电化学活性, 从而可以扩宽水的电化学稳定窗口, 进而提高电极材料在水溶液中的电化学性能以及电池的能量密度, 另外, 钠盐浓度的提高也会带来电解液电导率的提升, 从而提高电池的功率输出性能, 故本申请通过选用 Na_xMnO_2 作为电极材料, 并将电解液中的钠离子浓度设置为 $0.5-6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 从而使得本申请设置的对称型水系钠离子电池具有较高的能量密度, 以及较高的长周期循环容量保持率。

3. 本申请提供的对称型水系钠离子电池, 由于正负极电极材料为同种材料, 故在制备时只需制备一种电极片即可, 制备工艺简单, 易于实现大规模的生产, 此外, 相比于传统的有机系电池, 本申请所采用的电解液为水系电解液, 具有成本低、清洁高效、安全性高等显著优点; 相比于目前已报道的同体系电池, 本申请具有原材料价格低廉、

能量密度高等显著优势,本申请提供了一种新型的储能方式和一类对称型水系钠离子电池电极材料,为未来大规模储能的开发和利用提供参考。

4. 本申请提供的对称型水系钠离子电池,其中导电剂以及粘接剂均选用的是较为常见的材料,故其来源较为广泛,容易得到,从而可以在一定程度上降低制备对称型水系钠离子电池的成本。

4.2 碳基电极材料

4.2.1 专利申请趋势分析

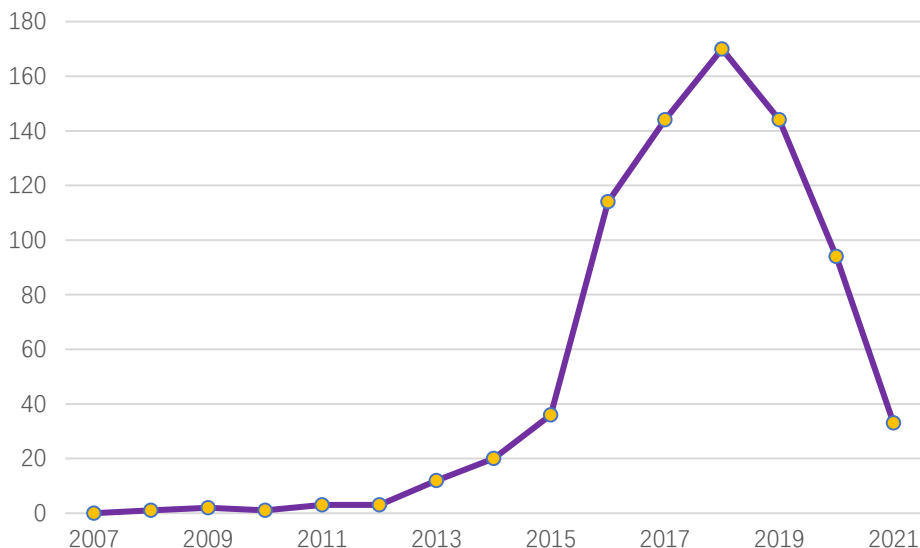


图 4-6 全球钠离子电池碳基电极材料专利的申请趋势

图 4-6 为全球钠离子电池碳基电极材料专利的申请趋势，从图中可以看出，2012 年以前，全球关于钠离子电池碳基电极材料的专利申请较少，年申请量在 5 件以内，2013 年-2018 年，关于钠离子电池碳基电极材料的专利申请总体呈逐年递增的趋势，2018 年的最多，年申请量高达 170 件，专利年增长率约为 31 件/年，2019 年至今出现回落，2020 年的专利申请量为 94 件。

根据以上分析可知，钠离子电池碳基电极材料技术专利申请呈下降的趋势，说明该技术目前遇到了难以克服的技术瓶颈，阻挡其技术的进一步研发，或是趋于成熟，可再研发的技术较少，难以产生新的专利。

4.2.2 专利申请人排名

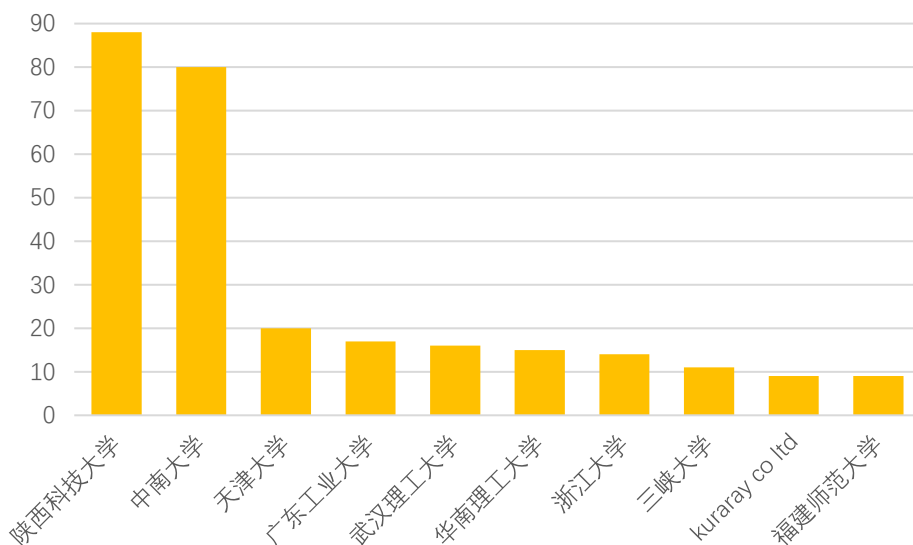


图 4-7 钠离子电池碳基电极材料专利申请人排名

图 4-7 给出了钠离子电池碳基电极材料领域前十个专利申请人排名，从该图中可以看出，陕西科技大学申请的该领域专利最多，为 88 件，其次是中南大学，申请量为 80 件，天津大学排名第三，申请了 20 件钠离子电池中碳基电极材料专利，排名第四的是广东工业大学，其申请了 17 件相应专利，排名第五的是武汉理工大学，其申请了 16 件相应专利，排名第六的是华南理工大学，其申请了 15 件相应专利，排名第七的是浙江大学，其申请了 14 件相应专利，排名第八的是三峡大学，其申请了 11 件相应专利，kuraray coltd(可乐丽公司)、福建师范大学并列排名第九，他们各申请了 9 件钠离子电池碳基电极材料专利。

根据以上分析可知，全球申请钠离子电池碳基电极材料专利较多的大多数为中国的大专院校，说明该技术还处于实验室研发试验阶段，转化为产品还需要投入更多的研发时间。

4.2.3 专利转让许可分析

根据检索统计，目前，中国有 15 件钠离子电池碳基电极材料专利发生了转让，没有专利许可，专利转让时间主要集中在 2016 年，

有 7 件，2015 和 2018 年各有 3 件，2017 和 2019 年各有 2 件。

表 4-1 钠离子电池碳基电极材料专利主要转让人和受让人

转让人	转让 专利 数量	受让人	受让 专利 数量
浙江大学	2	上海汉行科技有限 公司	2
东莞市翔丰华电池材料 有限公司	2	深圳市翔丰华科技 股份有限公司	2
深圳市翔丰华科技股份 有限公司	2	福建翔丰华新能源 材料有限公司	2
福建翔丰华新能源材料 有限公司	2		
陕西科技大学	2		

表 4-1 列出了钠离子电池碳基电极材料专利主要转让人和受让人，从上表中可知，转让该领域专利较多的有浙江大学、东莞市翔丰华电池材料有限公司、深圳市翔丰华科技股份有限公司、福建翔丰华新能源材料有限公司、陕西科技大学，受让该领域专利较多的为上海汉行科技有限公司、深圳市翔丰华科技股份有限公司、福建翔丰华新能源材料有限公司。

通过分析各转让人转让的专利技术，可知，浙江大学转让的专利技术都是三维石墨烯复合电极材料，受让人都是上海汉行科技有限公司；陕西科技大学转让的专利技术有制备钠离子电池负极材料碳包覆锑纳米管材料的制备方法及其应用、钠离子电池负极用 SnO_2 /热解碳电极材料的制备方法，第一件专利的受让人为北京博雅合众环保科技有限公司，第二件专利的受让人为安徽翰邦科技咨询有限公司，深圳

市翔丰华科技股份有限公司、东莞市翔丰华电池材料有限公司和福建翔丰华新能源材料有限公司为同一件专利的共同申请人，他们专利的受让人都是深圳市翔丰华科技股份有限公司和福建翔丰华新能源材料有限公司。

4.2.4 技术构成分析

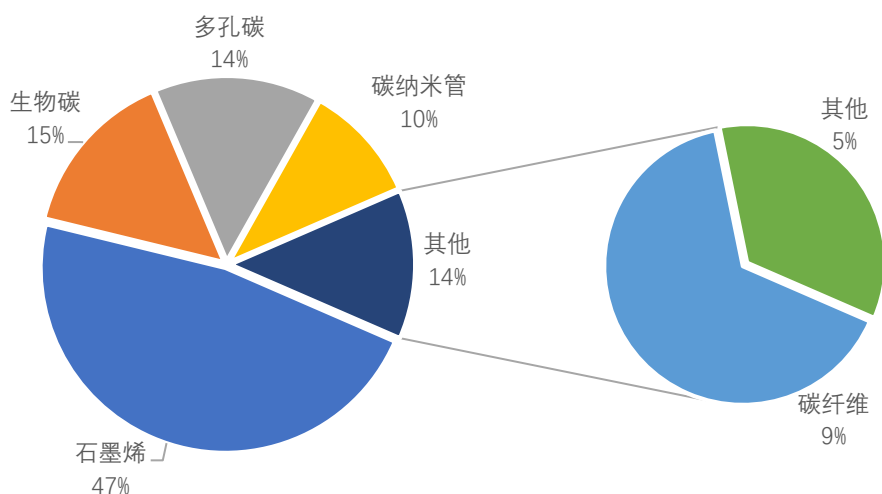


图 4-8 钠离子电池碳基电极材料专利的技术构成

图 4-8 给出了全球钠离子电池碳基电极材料专利的技术构成，从该图中可以看出，钠离子电池碳基电极材料专利保护的技术主要有石墨烯电极材料、生物碳电极材料、多孔碳电极材料、碳纳米管电极材料和碳纤维电极材料，石墨烯电极材料相关专利占总量的 47%，生物碳电极材料相关专利占总量的 15%，多孔碳电极材料相关专利占总量的 14%，碳纳米管电极材料相关专利占总量的 10%，碳纤维电极材料相关专利占总量的 9%，另外还有一些其他技术，例如活性炭电极材料、炭气凝胶电极材料等。

以上分析表明，石墨烯电极材料、生物碳电极材料和多孔碳电极材料技术为钠离子电池碳基电极材料领域的技术热点，技术壁垒较高，活性炭电极材料和炭气凝胶电极材料为该领域的技术空白点，容易取

得技术突破。

4.2.5 重点申请人的专利布局分析



图 4-9 钠离子电池碳基电极材料领域重点申请人的专利布局

图 4-9 为钠离子电池碳基电极材料领域重点申请人的专利布局，此处主要列举了该领域申请专利最多的前三个申请人，分别是陕西科技大学、中南大学和天津大学。

从图 4-9 可以看出，陕西科技大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是碳布电极材料、石墨烯电极材料和多孔碳电极材料技术，其次还包括少量的碳纳米管电极材料、碳纤维电极材料、衍生碳电极材料、硬碳电极材料和碳纳米片电极材料技术。中南大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料和掺氮碳球电极材料技术，其次是碳纳米管电极材料和多孔碳电极材料技术。天津大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料技术，另外还包括少量的多孔碳电极材料、碳纳米管电极材料和碳纤维电极材料技术。

4.2.6 专利技术路线分析

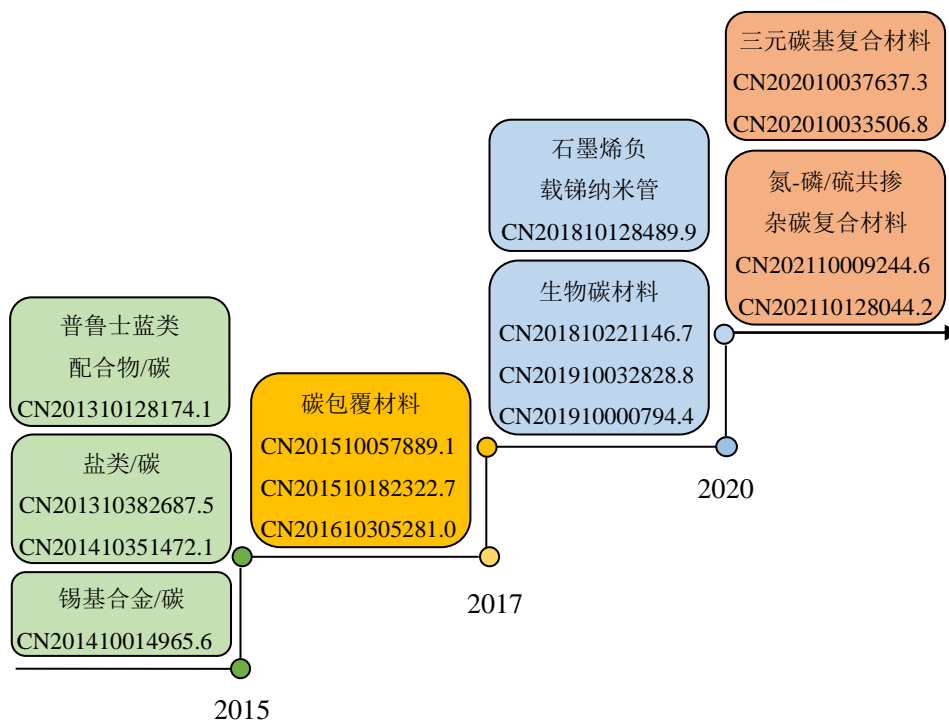


图 4-10 钠离子电池碳基电极材料专利技术路线图

图 4-10 为钠离子电池碳基电极材料专利技术路线图，从该图中可看出，钠离子电池碳基电极材料领域专利保护的技术先是普鲁士蓝类配合物、磷酸盐类或锡基合金与碳形成的二元复合材料，再是碳包覆材料，继而是石墨烯、生物碳材料，三元碳基复合材料以及氮-磷/硫共掺杂碳复合材料是目前研究的重点技术。

例如 CN201310382687.5 中公开的一种磷酸盐/单壁碳纳米管复合材料，CN201410339847.2 公开的一种 WS₂ 带孔纳米片/石墨烯电化学贮钠复合电极，CN201510057889.1 公开的同轴碳包覆束状磷酸钒钾纳米线，CN201510182322.7 公开的钠离子电池的炭包覆氧化石墨/Sn 复合负极材料，CN201610305281.0 公开的三维分级碳包覆 NaTi₂(PO₄)₃/C 微米花电极材料及其制备方法和应用，CN201810221146.7 公开的多元素掺杂、高比表面积、纤维状生物碳材料，CN201910032828.8 公开的一种以果渣制成的三维中空多孔碳，

CN202010033506.8 公开的一种金属相钒/二硫化钼/碳布钠离子电池负极材料, CN202010037637.3 公开的一种二硫化铁/氧化石墨烯/氮掺杂多壁碳纳米管复合材料, CN202110009244.6 公开的金属氧化物/氮-磷共掺杂碳复合材料, CN202110128044.2 公开的 MoS₂ 准量子点/氮硫共掺杂生物质碳复合纳米材料。

4.2.7 重点专利分析

(1) 一种石墨烯基钠离子电池

近年来,随着电子设备、电动工具、小功率电动汽车等迅猛发展,研究高效能、资源丰富以及环境友好的储能材料及器件是人类社会实现可持续发展的必要条件。目前主要的储能器件为锂离子电池,随着锂离子电池应用领域从便携式电子设备向电动汽车、大规模储能装置的快速扩展,对锂的需求量会急剧增大,但有限的锂资源和较高的价格限制了其在智能电网和可再生能源等大规模储能体系的应用。

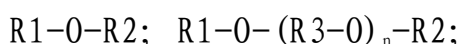
钠是地球上储量较为丰富的元素之一,其与锂的化学性质类似。因此钠离子电池与锂离子电池相类似,也是一种很有应用前景的电池材料。与锂离子电池相比,钠离子电池具有成本低、安全性能好等突出优势,因此有望在未来取代锂离子电池而被广泛应用。石墨烯具有丰富的表面活性位以及较高的理论比容量,极具成为实用化和商业化钠离子电池负极的潜力。但是,当采用锂电商业化的酯类溶剂时,溶剂的还原分解较严重,且与石墨烯表面的大量缺陷发生不可逆的反应,造成首次放电时钠离子消耗严重,而反应生成的固态电解质界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)也不稳定,因此首圈库伦效率极低且循环稳定性不佳,直接阻碍了钠离子电池的商业化应用。

针对现有技术的不足,清华大学深圳研究生院提出了一种能够有效降低电解液与石墨烯类粉体材料的不可逆反应且进一步优化综合

电化学性能的钠离子电池，专利申请号为 WOCN16109899，本发明采用如下技术方案：

一种石墨烯基钠离子电池，包括正极片、负极片、设置于正极片和负极片之间的隔膜和电解液，负极片包括负极集流体和设置于负极集流体上的负极涂层，负极涂层包括负极活性物质；

电解液包括非水系溶剂和溶解于所述非水系溶剂中的钠盐，非水系溶剂包括至少一种通式(1)或者通式(2)所述的醚类化合物：



R1 和 R2 相互独立地为直链或支链的 C1 至 C6 的烷基以及直链或支链的 C1 至 C6 的羟烷基，R3 为直链或支链的 C1-C5 的亚烷基，并且 n 为 1-4 的整数；负极活性物质包括石墨烯类粉体材料。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，非水系溶剂为二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚以及和四乙二醇二甲醚中的至少一种或几种的混合。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，电解液还包括添加剂，所述添加剂与非水系溶剂的质量比值为 (0.1-20): 100。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，添加剂为亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、碳酸亚乙烯酯 (VC) 和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 中的至少一种。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，电解液中的钠盐的摩尔浓度介于 0.2mol/L-5mol/L 之间。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，钠盐为高氯酸钠 ($NaClO_4$)、六氟磷酸钠 ($NaPF_6$) 和三氟甲基磺酸钠 ($NaCF_3SO_3$) 中的至少一种或几种的组合。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进，石墨烯为纯石墨烯、还原氧化石墨烯或掺杂石墨烯 (如氮掺杂石墨烯、硼掺杂石墨烯)。当

采用还原氧化石墨烯时,因其制备过程中向石墨烯引入一些缺陷,这些缺陷会具有一定的电化学活性,所以可逆比容量相比纯石墨烯会有所提升。此外,掺杂石墨烯会改变石墨烯的电子结构,提升导电性并提供一些额外的电化学活性位,改善综合电化学性能。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进,化成后,在负极涂层表面形成有SEI膜,SEI膜包括外层膜和内层膜;外层膜为一层致密、均匀的有机层,成分为醚类溶剂的分解产物聚醚以及分解产物与钠离子形成的化合物 $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{Na}$,外层膜在整个SEI膜中的含量在5-40%之间;内层膜为一层致密、均匀分布的有机和无机混合层,包括1-10wt.%的有机物、1-15wt.%的NaF、1-15wt.%的C-F、1-15wt.%的 Na_2SO_3 和1-5wt.%的 RSO_2OR ,有机物包括聚醚和 $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{Na}$,可以促进钠离子的传导,提升循环的稳定性。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进,石墨烯类粉体的比表面积为 $100-3000\text{m}^2/\text{g}$,比表面积不大时,可以适当提供有效的电化学活性位,提升可逆比容量;当比表面积太大时,会造成电解液的大量不可逆分解,降低可逆比容量。

作为本发明石墨烯基钠离子电池的一种改进,石墨烯类粉体含有0.1-30wt.%的含氧官能团,含氧官能团数量不多时,可以增加可逆比容量;太多时会影响导电性,降低比容量。

本发明提供的钠离子电池电解液采用醚类化合物作为非水性溶剂,能够大幅度提高石墨烯基钠离子电池的首圈充放电库伦效率、充放电比容量、循环稳定性能以及倍率性能。

使用线状醚类作为溶剂时,由于“螯合”作用钠离子极易与线性醚类分子进行溶剂化,结合很紧密。所以当电压低于0.6-0.8V时,溶剂分解导致的不可逆反应很小;而若是酯类则会发生显著的溶剂分解,在首圈发生极大的不可逆反应,这是造成首次库伦效率存在巨大

差异的主要原因。此外，石墨烯储钠主要是基于表面双电层和赝电容机理。以醚类作为溶剂的电解液前几圈充放电结束后形成的固态电解质界面更致密、更均匀且离子导电性更好，更有利于钠离子的扩散和反应，这是造成循环稳定性和倍率性能显著提升的主要原因。最后，醚类电解液与石墨烯表面缺陷的可逆反应活性更高，而酯类电解液更易与表面缺陷发生不可逆反应，这是造成充放电比容量存在较大差异的主要原因。

本发明提供的钠离子电池电解液采用醚类化合物作为非水性溶剂，能够大幅度提高石墨烯基钠离子电池的首圈充放电库伦效率、充放电比容量、循环稳定性能以及倍率。

(II) Boron-doped graphene sheet as sodium-ion battery anode

基于钠的电池的概念与锂离子电池的概念相似，因为钠离子电池还涉及由离子 Na 的可逆传输所携带的能量。 Na^+ 在正电极和负电极之间。然而，钠离子电池中的反应机理可能与锂离子电池中的机理明显不同。实际上，钠离子电池中特定材料的实际性能可能不同于其在锂对应物中的性能。例如，石墨，锂离子电池中的商业阳极活性材料，不能适应 Na 插入到高于 Na 的浓度 0.0625C_6 并且是电化学不可逆的。结果，石墨不适合用作钠离子电池阳极。锂电池和钠电池之间的这种性能差异可以通过锂和钠之间的根本差异来解释。例如，钠的质量是锂的 3 倍以上； Na^+ 比 Li^+ 大约 0.3⁺；钠的标准还原电位比锂高约 300mV。尽管钠离子电池和锂离子电池之间具有相似性，但是这些根本的差别表明不可能简单地将为锂离子电池开发的知识和技术应用于钠离子电池。需要为钠离子电池开发可用于实际系统中的合适的电极和电解质材料。

由于最初为锂离子电池开发的技术，已经报道了多种成功的用于钠离子电池的阴极活性材料。相反，用于钠离子电池的合适的阳极活

性材料的识别是与锂对应物的类似物最不适用的区域。实验室测试中钠离子电池正极的首选为硬碳，其容量 (300mAh/g) 略低于锂离子电池中石墨正极的容量。然而，硬碳的低钠化电压 (0.01V 对 Na/Na⁺) 由于在钠金属形成期间在阳极表面上形成枝晶而引起安全问题。合金阳极如 Sn 和 Sb 显示出良好的 Na 插入能力。但是由于钠插入时体积膨胀大而导致的粉碎可能会损害它们的长循环性能。据报道，诸如钛酸锂和钛酸钠的插层材料的 Na 插入电位相对于 Na/Na⁺ 低至 0.3V⁺ 然而，这些插层材料的容量通常小于 300mAh/g；并且它们的可循环性在实际应用中仍然是一个挑战。还有待开发一种提供高能量密度，良好循环性，良好倍率性能和适当的钠化电压以避免枝晶形成的良好钠离子电池阳极活性材料。

鉴于以上这些问题，Toyota Motor Engineering Manufacturing North America Inc 提出 Boron-doped graphene sheet as sodium-ion battery anode (钠离子电池正极用硼掺杂石墨烯片)，申请号为 US16447168，该钠离子电池正极用硼掺杂石墨烯片具有高电子迁移率和 Na 迁移率，具有高能量密度，在循环过程中其体积几乎不变，具有比硬碳阳极更高的钠化电压，从而使电池具有更少的安全问题。

本发明钠离子电池阳极，包括由式 B 表示的硼掺杂石墨烯片， $\text{C}_{3.5}$ ；阴极；以及包含钠盐的电解质；其中阴极包括选自 NaFePO_4 的钠离子活性材料， NaVPO_4F ， $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ， $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ， $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ； Na_xCOO_2 其中 x 在 0.4 至 1 的范围内变化；正交钠 $\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$ ， NaFeO_2 ，珍珠母，层状纳米粒 $\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ， $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 纳米棒， Na_xTIS_2 ；钙钛矿过渡金属氟化物 Na^+ 与超离子导体 (NASICON) 相关的化合物及其混合物。

钠吸附发生在硼掺杂石墨烯片的单面或双面。若钠吸附发生在硼掺杂石墨烯片的单面上，硼掺杂石墨烯片单面吸附的钠的最大浓度为 $\text{Na}_{0.625}(\text{b})_{0.5}\text{C}_{3.5}$ 。

钠吸附发生在硼掺杂石墨烯片的两侧,硼掺杂石墨烯片两面吸附的钠的最大浓度为 $\text{Na}_{0.75}(\text{b})_{0.5}\text{C}_{3.5}$ 。

硼掺杂石墨烯片包括预吸附的钠离子,预吸附的钠离子吸附在硼掺杂石墨烯片的单面或双面。预吸附的钠离子的浓度等于或大于硼的浓度。

预吸附的钠离子吸附在硼掺杂石墨烯片的单面上,硼掺杂石墨烯片单面预吸附的钠离子的最大浓度为 $\text{Na}_{0.625}(\text{b})_{0.5}\text{C}_{3.5}$ 。

预吸附的钠离子吸附在硼掺杂石墨烯片的两侧,预吸附在硼掺杂石墨烯片两侧的钠离子的最大浓度为 $\text{Na}_{0.75}(\text{b})_{0.5}\text{C}_{3.5}$ 。

本发明的钠离子电池的正极材料包括硼掺杂的石墨烯片,石墨烯片材由于其广泛可接近的表面积而对于用作可再充电电池的电极材料是有吸引力的。然而,由于Na和石墨烯表面之间的结合太弱而不能充分吸附钠,所以原始石墨烯片相对不具有活性。在对可用作钠离子电池阳极活性材料的石墨烯基材料的各种组成进行大规模研究和评估之后,本发明人已经意外地发现,掺硼石墨烯片材是可再充电钠离子电池的有希望的阳极活性材料,因为掺硼石墨烯片材具有高能量密度,良好的循环性能,良好的倍率性能和适当的钠化电压。

(III) 一种钠离子二次电池负极材料及其制备方法和用途

随着化石燃料的耗竭,太阳能、风能等可再生能源的利用越来越受到人们的重视,但是这些可再生能源的间歇性致使其不能持续稳定的对电网供电,所以储能系统的发展对于可再生能源的利用至关重要。钠离子电池由于钠的储量丰富、分布广而具有潜在的低成本优势;更为重要的是,利用钠离子作为载体,发现新的电化学反应机理和新材料,从而达到进一步降低成本的目的,例如:钠不与铝发生合金化反应从而使铝箔可以作为钠离子电池负极的集流体(由于锂与铝有合金化反应,因此锂离子电池负极的集流体不能用铝箔。),有效避免了

电池过放电引起的集流体氧化，导致钠离子电池没有过放电的问题，便于电池的储存和运输。

高性能、低成本负极材料的开发与应用是钠离子电池走向商业化的重要一步。目前，商业化的锂离子电池应用的主流负极为石墨材料，但由于热力学原因，钠离子难以嵌入到石墨材料层间，不能作为钠离子电池的负极。

在众多被研究的钠离子电池负极材料中，硬碳材料由于具有高的比容量、低的储钠电位等优点成为钠离子电池最有应用前景的负极材料。制备硬碳材料的前驱体主要包括纤维素、糖类、呋喃树脂、酚醛树脂和聚偏二氯乙烯等，由于这些前驱体材料的价格高、产碳率低，导致硬碳的价格较高，并且很多报道的硬碳材料的制备过程复杂，这些缺点限制了硬碳材料的大规模应用。

为了解决以上问题，中国科学院物理研究所提出了一种钠离子二次电池负极材料及其制备方法和用途，申请号为 CN201510708632.8，以廉价的煤炭为主要原料制备了一种无序度可调、制备方法简单、原材料易得、成本低廉、产碳率高的非晶碳材料，该材料特别适合作为钠离子二次电池的负极材料。

本发明实施例1提供了一种钠离子二次电池负极材料，为非晶碳材料，以煤炭和硬碳前驱体为原材料，加入溶剂后搅拌混合，干燥，然后在惰性气氛下经交联、固化、裂解制备而成。材料为颗粒状，颗粒的平均粒径为 $1-50\ \mu\text{m}$ ； d_{002} 值在 $0.35-0.42\text{nm}$ 之间， L_c 值在 $1-4\text{nm}$ 之间， L_a 值在 $3-5\text{nm}$ 之间；材料的表面具有包覆层。

煤炭包括无烟煤、烟煤和褐煤中的一种或任意几种混合物；硬碳前驱体包括葡萄糖、蔗糖、木质素、纤维素、淀粉、酚醛树脂、聚丙烯腈和环氧树脂中的一种或任意几种的混合物。

本发明实施例2提供了一种钠离子二次电池负极材料,材料为非晶碳材料,以煤炭为原料,在惰性气氛下裂解而成。材料为颗粒状,颗粒的平均粒径为 $1-50\mu\text{m}$; d_{002} 值在 $0.35-0.42\text{nm}$ 之间, L_c 值在 $1-4\text{nm}$ 之间, L_a 值在 $3-5\text{nm}$ 之间。材料的表面具有包覆层。煤炭包括无烟煤、烟煤和褐煤中的一种或任意几种混合物。

本发明实施例3提供了一种钠离子二次电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将煤炭和硬碳前驱体按 $1:(0-0.99)$ 的质量比加入溶剂后进行机械混合,得到浆料;

(2) 将所述浆料在烘箱中直接干燥或喷雾干燥成球;

(3) 在惰性气氛下升温至 $400^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$, 反应 $0.5-5\text{h}$;

(4) 在惰性气氛下升温至 $1000^{\circ}\text{C}-1600^{\circ}\text{C}$, 反应 $0.5-10\text{h}$;

(5) 冷却后, 得到钠离子二次电池负极材料;

其中, 步骤(1)中的煤炭和硬碳前驱体质量比为 $1:0$ 时, 直接进行步骤(3)-(5)。

步骤(3)-(4)中升温的速率为 $0.5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

机械混合包括球磨、搅拌和超声分散中的任意一种或多种。

所述方法还包括:

在步骤(4)反应过程中通入流量为 $0.5-200\text{mL}/\text{min}$ 含碳氢化合物的气体, 用于进行表面包覆;

含碳氢化合物的气体包括: 天然气、甲烷、乙烷、甲苯、乙烯、乙炔和丙炔中的任一种或多种。

本发明实施例4提供了一种二次电池的负极极片, 负极极片包括: 集流体, 涂覆于集流体之上的粘结剂和如上述第一方面所述的钠离子二次电池负极材料。

二次电池用于移动设备、电动车，以及太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

本发明提供的钠离子二次电池负极材料制备方法简单、原材料易得且成本极其低廉、生产效率高，适用于产业化生产。应用本发明材料作为负极材料的钠离子二次电池，具有较高的工作电压、循环稳定、安全性能好，不仅可以用于移动设备和电动汽车的电源，还可以用于太阳能发电、风力发电、智能电网调峰、分布电站、后备电源或通信基站的大规模储能设备。

4.3 电池安全性保护装置

4.3.1 专利申请趋势分析

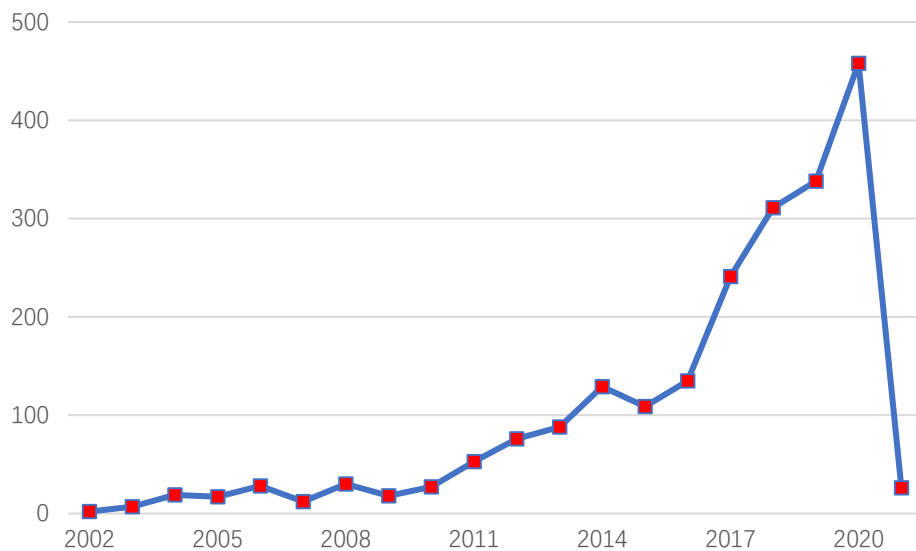


图 4-11 电池安全性保护装置领域有效专利申请趋势图

图 4-11 为全球电池安全性保护装置领域有效专利申请趋势图，从该图中可看出，2009 年以前，全球电池安全性保护装置领域有效专利申请量比较平稳，年申请量都在 15 件左右，2010 年至今，该领域有效专利呈递增的趋势，2010 年的申请量为 27 件，2020 年的申请量为 458 件，增长率为 43 件/年。

以上分析结果说明电池安全性保护装置技术正处于高速发展中，学校应该抓住机遇，加大在此领域的技术研发。

4.3.2 专利申请人排名

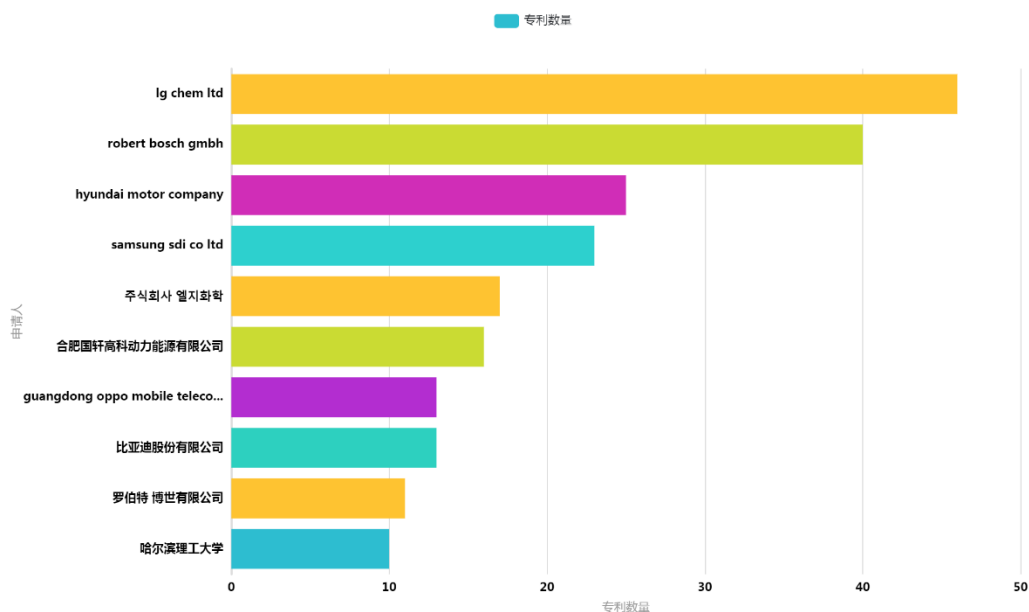


图 4-12 电池安全性保护装置领域有效专利的申请人排名

图 4-12 列出了电池安全性保护装置领域有效专利的前十个申请人，从该图中可知，lg chem ltd（乐金集团）在此领域的有效专利最多，为 46 件，其次是 robert bosch gmbh（罗伯特 博世有限公司），其相应专利申请为 40 件，排名第三的是 hyundai motor company（现代自动车株式会社），其相应专利申请为 25 件，samsung sdi coltd（三星）排名第四，相应专利申请为 23 件，排名第五的是주식회사 엘지화학（乐金集团），其相应专利申请为 17 件，排名第六的是合肥国轩高科动力能源有限公司，其相应专利申请为 16 件，guangdong oppo mobile telecommunications corpltd（oppo 移动）和比亚迪股份有限公司并列排名第七，其相应专利申请均为 13 件，罗伯特 博世有限公司排名第九，相应专利申请为 11 件，排名第六的是哈尔滨理工大学，其相应专利申请为 10 件。

根据以上分析可知，全球申请电池安全性保护装置领域有效专利较多的是德国和韩国企业，如德国的 robert bosch gmbh，韩国的 hyundai motor company、samsung sdi coltd 和주식회사 엘지화학，

其次是中国企业，中国有效专利的申请人主要是能源类和电子类生产制造型企业。

4.3.3 专利转让许可分析

（一）专利转让

经统计，目前，中国总共有 115 件电池安全性保护装置领域有效专利发生了转让，下面是对其进行的分析：

（1）转让趋势

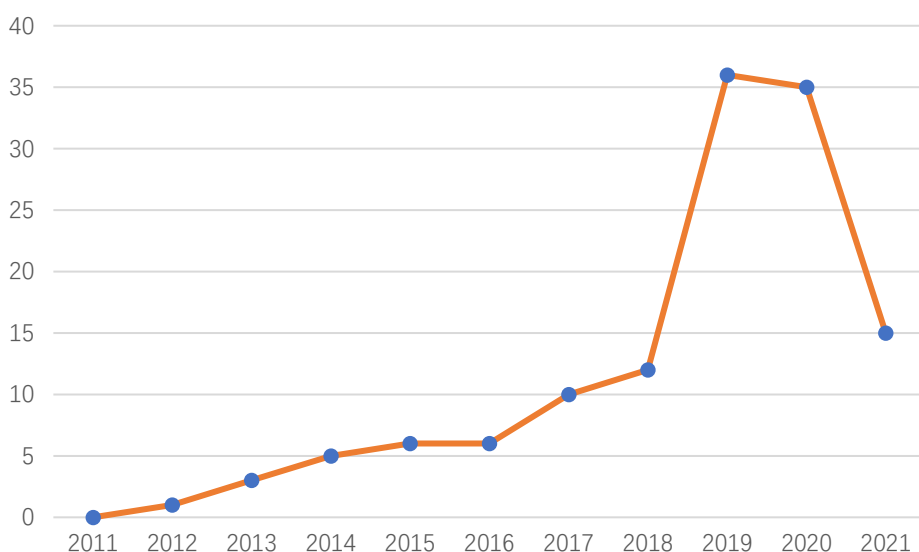


图 4-13 中国电池安全性保护装置领域有效专利转让趋势

图 4-13 给出了中国电池安全性保护装置领域有效专利的转让趋势，从该图中可看出，中国自 2012 年开始转让电池安全性保护装置领域有效专利，首年转让了 1 件，随后逐年递增，2019 年转让的专利数量最多，为 36 件，2020 年转让了 35 件，2021 年转让了 15 件，此处 2021 年的数据仅供参考。

以上分析结果表明中国电池安全性保护装置领域有效专利转让越来越多，说明市场对此领域技术需求较大。

（2）转让人/受让人

表 4-2 中国电池安全性保护装置领域有效专利转让人和受让人

转让人	专利数量	受让人	专利数量
上海电气钠硫储能技术有限公司	5	上海电气企业发展有限公司	3
比亚迪股份有限公司	3	佛山市威思通电动力系统有限公司	2
中国电子科技集团公司第十八研究所	2	北京世纪东方通讯设备有限公司	2
北京世纪东方国铁科技股份有限公司	2	华东电力试验研究院有限公司	2
北汽福田汽车股份有限公司	2	嘉兴奈斯科技有限公司	2
广州力柏能源科技有限公司	2	天津空间电源科技有限公司	2
广州市竞驰实业有限公司	2	广州力柏电动科技有限公司	2
建德希傅电子科技有限公司	2	广西锂霸新能源科技有限公司	2
江门市钧崴电子科技有限公司苏州分公司	2	江门市钧崴电子科技有限公司	2
河南省东雷锂电有限公司	2	泸州京瑞电子科技有限公司	2

表 4-2 列出了中国电池安全性保护装置领域有效专利转让的主要转让人和受让人,从该表中可知,该领域专利转让人主要有上海电气钠硫储能技术有限公司、比亚迪股份有限公司、中国电子科技集团公司第十八研究所、北京世纪东方国铁科技股份有限公司、北汽福田

汽车股份有限公司、广州力柏能源科技有限公司、广州市竞驰实业有限公司、建德希傅电子科技有限公司、江门市钧崴电子科技有限公司苏州分公司和河南省东雷锂电有限公司。

电池安全性保护装置领域专利受让人主要有上海电气企业发展有限公司、佛山市威思通电力动力系统有限公司、北京世纪东方通讯设备有限公司、华东电力试验研究院有限公司、嘉兴奈斯科技有限公司、天津空间电源科技有限公司、广州力柏电动科技有限公司、广西锂霸新能源科技有限公司、江门市钧崴电子科技有限公司、泸州京瑞电子科技有限公司。

以上分析表明，中国电池安全性保护装置领域有效专利的主要转让人和受让人都是生产制造型企业，说明此领域技术大多已能投入生产，学校也可以将自身专利转让给以上转让人，实现自身专利技术的转移转化。

（二）专利许可

据统计，目前，中国有5件电池安全性保护装置领域有效专利进行了许可，具体如下表：

表 4-3 中国电池安全性保护装置领域许可专利

序号	标题	申请号	许可人	被许可人
1	一种动力电池组的安全结构	CN201110223748.4	深圳市沃特玛电池有限公司	临汾市沃特玛电池有限公司；唐山市沃特玛电池有限公司；十堰市沃特玛电池有限公司；铜陵市沃特玛电池有限公司
2	一种动力电池组的	CN201110283291.6	深圳市沃特玛电池	临汾市沃特玛电池有限公司；唐山市沃特玛电

	安全结构		有限公司	池有限公司；十堰市沃特玛电池有限公司；铜陵市沃特玛电池有限公司
3	一种电池片拉力测试保护装置	CN201220214017.3	中节能太阳能科技有限公司	中节能太阳能科技(镇江)有限公司
4	一种方便焊接且具有安全拉断装置的电池	CN201320543520.8	徐敖奎	中天储能科技有限公司
5	电池组连接板的安全结构	CN201520456498.2	深圳市沃特玛电池有限公司	铜陵市沃特玛电池有限公司；唐山市沃特玛电池有限公司；十堰市沃特玛电池有限公司；临汾市沃特玛电池有限公司

表 4-3 列出了中国电池安全性保护装置领域的许可专利，许可人有深圳市沃特玛电池有限公司、中节能太阳能科技有限公司和徐敖奎，深圳市沃特玛电池有限公司的专利受让人为铜陵市沃特玛电池有限公司；唐山市沃特玛电池有限公司；十堰市沃特玛电池有限公司和临汾市沃特玛电池有限公司，这些企业与深圳市沃特玛电池有限公司属于同一个集团公司，中节能太阳能科技有限公司的专利受让人为中节能太阳能科技(镇江)有限公司，其属于许可人旗下的一个子公司，

徐敖奎专利的受让人为中天储能科技有限公司。

根据以上分析可知，中国在电池安全性保护装置领域的许可专利主要还是内部许可，由同一集团的一个子公司许可给其他子公司。

4.3.4 技术构成分析

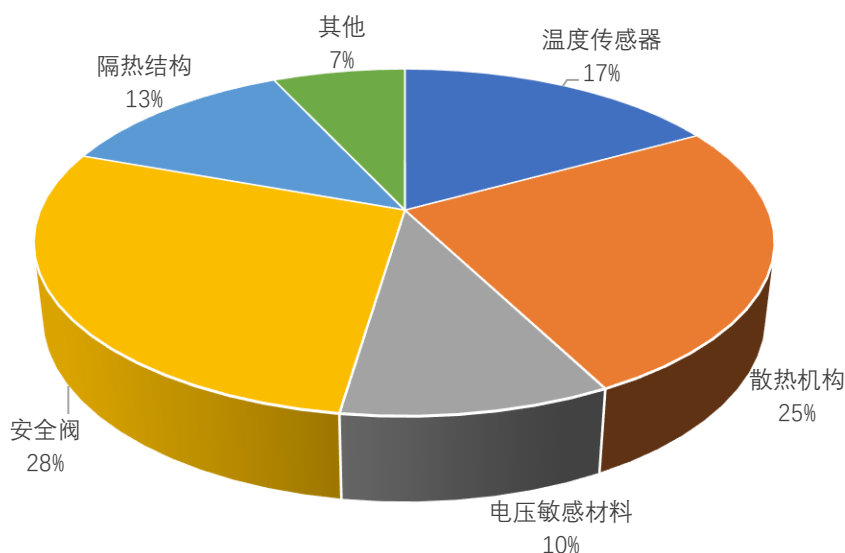


图 4-14 电池安全性保护装置领域有效专利技术构成

图 4-14 为全球电池安全性保护装置领域有效专利的技术构成，从该图中可以看出，全球电池安全性保护装置领域有效专利技术主要包括在电池中设置安全阀、散热机构或温度传感器，设置安全阀的专利占总量的 30%，设置散热机构的专利占总量的 27%，设置温度传感器的专利占总量的 18%，其次是在电池中应用电压敏感材料和隔热材料的专利技术，数量相对较少。

从上述分析可知，在电池中设置安全阀、散热机构或温度传感器，这些技术属于本领域的热点技术，专利申请量较多，技术壁垒和侵权风险较高，在电池中采用电压敏感或采用隔热结构来提高安全性的技术专利较少，便于取得技术突破。

4.3.5 技术功效矩阵分析

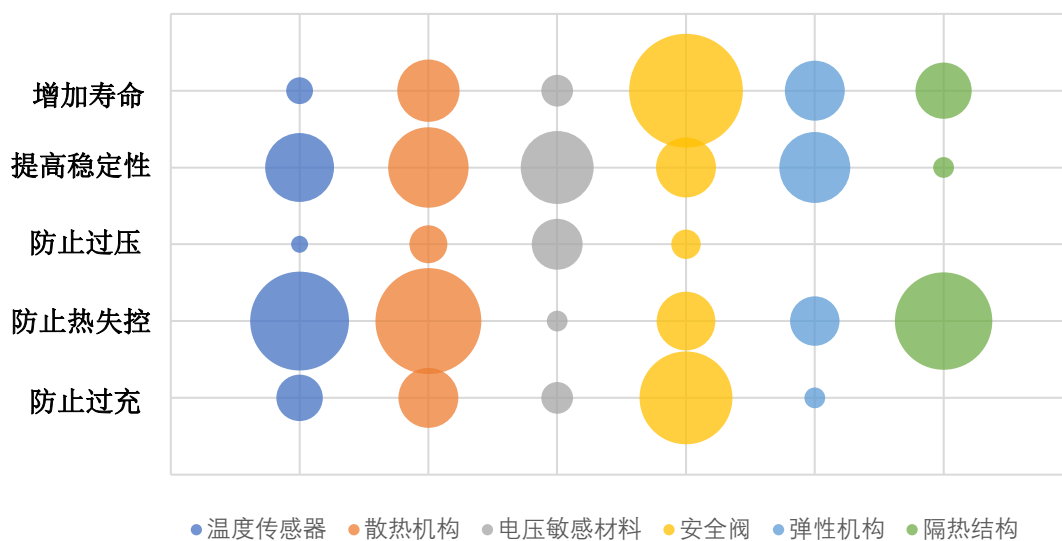


图 4-15 电池安全性保护装置领域有效专利技术功效图

图 4-15 为电池安全性保护装置领域有效专利技术功效图，电池安全性保护装置领域专利技术主要有 6 点，在电池中设置温度传感器、设置散热机构、设置安全阀、设置隔热结构和采用电压敏感材料，技术功效主要有 5 个方面，包括防止过充、防止过压、防止热失控、提高稳定性和增加寿命。

从图 4-10 中可看出，电池安全性保护装置领域技术主要是通过 在电池中设置温度传感器、散热机构或隔热结构来防止电池内部热失控，通过在电池中设置安全阀防止过充，增加电池寿命，通过在电池中设置温度传感器、散热机构或采用电压敏感材料来提高电池的稳定性，通过在电池中设置温度传感器、安全阀、弹性机构、散热机构或采用电压敏感材料来防止过压的专利技术较少。

4.3.6 技术路线分析

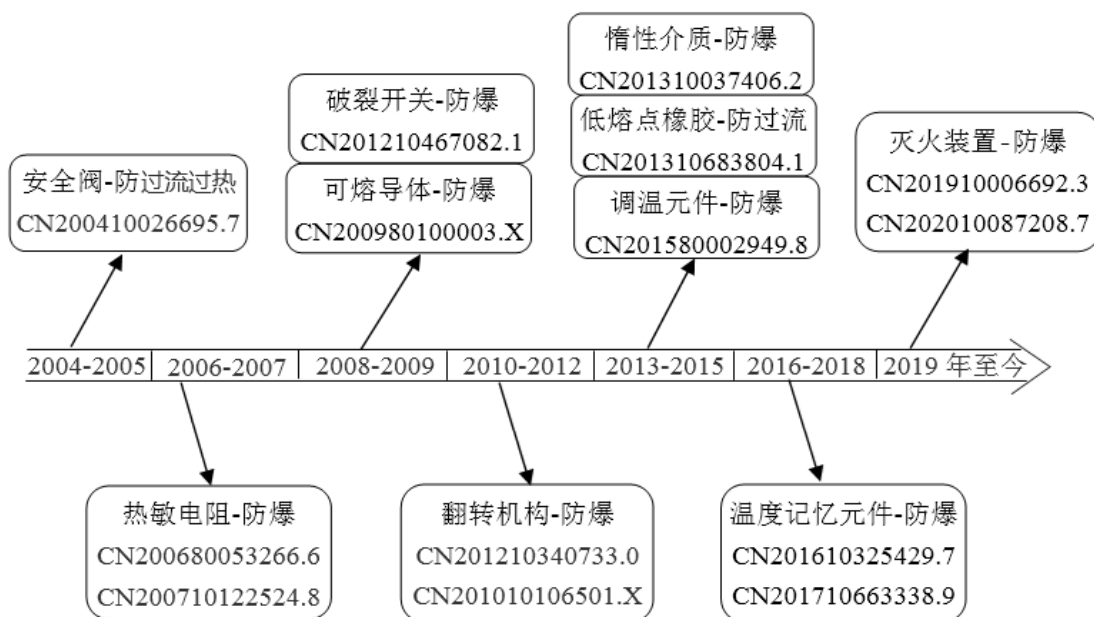


图 4-16 电池安全性保护装置专利技术路线图

图 4-16 是电池安全性保护装置领域专利技术路线图，从该图中可看出，电池安全性保护装置最开始是在电池中安装安全阀防止过热过流，再到后面的防爆，防爆采用的技术先是在电池中设置热敏电阻，然后是在电池中设置破裂开关、可熔导体、翻转机构，再是在电池中设置惰性介质、低熔点橡胶或调温元件，最近几年申请的专利中技术以在电池中设置温度记忆元件或灭火装置为主。

在电池中设置安全阀防过热过流，如 2004 年深圳市创明电池技术有限公司申请的 CN200410026695.7 中公开了在锂离子电池中设置可恢复安全阀，基于被密封圈封固在电池壳上部的正极焊接片，正极焊接片通过过流过热保护元件 PTC 与顶盖连接，顶盖设有顶盖卸压孔。

在电池中设置热敏电阻防爆，例如 2006 年 SK 能源株式会社申请的 CN200680053266.6 中公开了一种用于大功率电池短路时的安全装置，在大功率电池的极耳中集成有 PTC（热敏电阻）功能，用于应对大功率电池短路的安全装置。2007 年联想（北京）有限公司和上海联想电子有限公司共同申请的 CN200710122524.8 中公开了利用嵌入式

控制器监控电池的温度，如果电池的温度达到 T_{p2} ，则根据电池所处的充、放电状态及电子产品所处的状态来采取降温措施或者报警措施。

在电池中设置破裂开关防爆，例如 2008 年 SK 新技术株式会社申请的 CN201210467082.1 中提出，当蓄电池由于不正常的使用，例如对大容量锂聚合物电池的过量充电、短路、反向连接和热暴露，而膨胀时，如果蓄电池的膨胀度达到了预定值，可使用破裂开关来防止蓄电池的爆炸和着火。

在电池中设置可熔导体防爆，例如 2009 年迪睿合电子材料有限公司申请的 CN200980100003.X 中公开了一种保护元件及使用该保护元件的充电电池装置，能够将可熔导体上的助熔剂稳定地保持于既定位置，在异常时能够将可熔导体确实地熔断。

在电池中设置翻转机构防爆，例如 2010 年深圳市比克电池有限公司与比克国际(天津)有限公司共同申请的 CN201010106501.X 中公开了一种电池保护装置，包括固定在顶盖与连接片之间导电的翻转片，翻转片能够在电池内部气压的作用下与连接片相互脱离，有效避免电池爆炸。2012 年宁波世捷新能源科技有限公司申请的 CN201210340733.0 中公开了一种用于锂离子电池化成容时的安全装置，使用电池仓旋转轴的结构，使电池在静置阶段可以进行多角度翻转(提高电解液浸润效果)，电池仓具有很高的防爆能力，避免使用人工一个一个对电池手工翻转，车间生产效率大大提高。

在电池中设置惰性介质、低熔点橡胶或调温元件防爆，例如 2013 年中国海洋石油总公司和中海油田服务股份有限公司申请的 CN201310037406.2 中公开了一种锂电池的保护结构，在外壳与电池架之间形成一个封闭腔体，封闭腔体内填充有惰性介质，在锂电池外壳发生破裂时，金属锂会被惰性介质包围，从而将金属锂与空气或水等外部环境相隔离，因此有效地降低锂电池爆炸的强度或者阻止爆炸

发生。株式会社杰士汤浅国际申请的 CN201310683804.1 中公开了一种可应用在密闭型电池中的橡胶制阀体，橡胶制阀体由含有 20 质量 % 以上的树脂及无机物的橡胶组合物构成，树脂的熔点在 $100 \sim 165^{\circ}\text{C}$ 的范围。2015 年深圳市大疆创新科技有限公司申请的 CN201580002949.8 中公开了在电池中设置调温元件，用于调节电芯容置部内的环境温度，能够实时监测电池状态，有效阻止电池燃烧。

在电池中设置温度记忆元件来防爆，例如 2016 年比亚迪股份有限公司申请的 CN201610325429.7 中提供了一种电池保护装置，包括盖板本体及温度记忆元件，温度记忆元件具有低温记忆形态及高温记忆形态，温度记忆元件能够在电池内部温度高于预设温控阈值时由低温记忆形态变形至高温记忆形态，当电池内部温度超过温度记忆元件的预设温度阈值时，在第一电极端子与第二电极端子之间形成短路，利用盖板本体及温度记忆元件等结构的阻抗消耗电池残余能量，降低电池起火或爆炸的风险。2017 年歌尔股份有限公司申请的 CN201710663338.9 中公开了一种电池保护装置，包括壳体，壳体内侧设有导电片、弹片和金属丝，金属丝为记忆合金制成，电池发热后使记忆合金变形，使电池正极与电池正极输出导线断开，电池正极短路；当电池降温后记忆合金还原，电池正极与电池正极输出导线接通，电池正极投入使用，有效的保护了电池。

在电池中设置灭活装置来防爆，例如 2019 年深圳市保国特卫机器人科技有限公司申请的 CN201910006692.3 中公开的一种用于电池充电安全的灭火装置，箱体内具有灭火液舱、电池舱和释放装置，灭火液舱中装有灭火液，电池舱用于容纳被充电的电池；释放装置可受控在保持状态与释放状态间切换，释放状态下，电池舱内的电池被灭火液浸没，可及时将电池浸没在灭火液中，防止其爆炸或在其爆炸后可及时灭火。2020 年东阳坪洲电动车科技有限公司申请的

CN202010087208.7 中公开了一种电动车电池保护装置,包括箱体以及设置于箱体内的断电装置、动力装置和灭火装置,灭火装置包括设于箱体顶部端面的干粉腔,在电动车电池在充电时发生意外时第一时间处理意外情况,减少此类事件发生时的意外损失,保护人员的安全,本装置采用机械的结构,可以保证在使用时的安全性,减少燃烧甚至爆炸的波及可以在各电动车售后企业中进行推广。

4.3.7 重点专利分析

(1) 一种外置双保险保护装置的电池盖板

目前市场上的可充电电池,尤其是新能源行业动力型方形电池或储能型方形电池,其结构的安全性能设计上仍存在着一些不足,以及在组合成串并联大容量电池组时也有些不方便的地方。市场上带翻转片主动短路设计的可充电电池,当电池出现异常,容器内的电解质出现气化,产生高压气体,使电池容器内部压力累积升高达到翻转压力设计值时,翻转片动作,翻转后的中心部分会从凹陷状态翻转变成为凸起状态,其功能相当于一个机械压力开关,其中心部分的触点紧紧接触到电池极柱的导电连接板上,令其导通短路,使电池的正极和负极间,通过盖板本身及翻转片本身而形成导电的短路回路,由于电池短路回路的内阻极小,从而在回路中产生极大的短路电流,而目前国内市场上的电池大都是通过对电池容器内部与极柱相连接的软连接进行薄弱设计,这样可使软连接片在承受极大短路电流冲击时,产生过载电流而发热熔断;也就是在电池可能出现内部压力继续升高,可能升高到防爆片动作而泄压,或有可能发生爆炸及着火隐患前,让翻转片动作,主动短路导通该异常电池或与其相并联的整个并联电池组,利用其极大的短路电流,熔断异常电池与该异常电池相并联的全部电池的内部软连接,使该异常电池或与其相并联的整个并联电池组停止充放电工作。这样做以后,至少还存在如下几点问题:

其一，带有翻转片主动短路保护功能的防爆盖板，虽说可以在防爆片爆破前，利用异常电池容器内压力，先使翻转片动作产生短路，形成极大的短路电流，熔断内置于电池容器内部的软连接片，实现断开异常电池的充放电功能；但是这种方式还是存在一些问题，比如利用在电池容器内部的软连接片做短路保护体，或在电池容器内部安装专业的保险体，当其短路熔断或经过极大充放电电流时，一定会在软连接片上产生高温，并且熔断时有可能产生高温金属渣，这种高温及高温金属渣一定会导致电池容器内温度升高，有可能加速高活性电解质的气化，产生不可预计的风险；另外，当有很多个这种电池，组成大容量并联电池组应用时，其中一个电池出现异常，翻转片主动短路动作后，与其并联回路中的所有单体电池容器内部的软连接片都将因承受极大电流而高温熔断；但其实际上真正有问题的异常电池只有一个，其他相并联的被熔断的电池本身是没有问题的，因为电池容器内部软连接片被熔断后，所有电池都将无法恢复，只能彻底报废，这样就造成了极大的资源浪费。

其二，这种通过内压力升高使翻转片短路的设计，不太适合用于先串联后并联的高容量电池组，因为当单体电池先串联的情况下，一串中的一个电池出现问题，翻转片动作将电池短路并继续搭桥接通以后，另外一个或多个与之串联的电池将分担整串电池的电压而变成高电压充放电状态，这种高电压的充放电对电池损伤利害，容易使这些高电压状态的电池快速发热而造成依次损坏；因为我们目前行业中正大量应用的可再充电电池，其特点都是不能接受耐高电压，但可耐大电流。

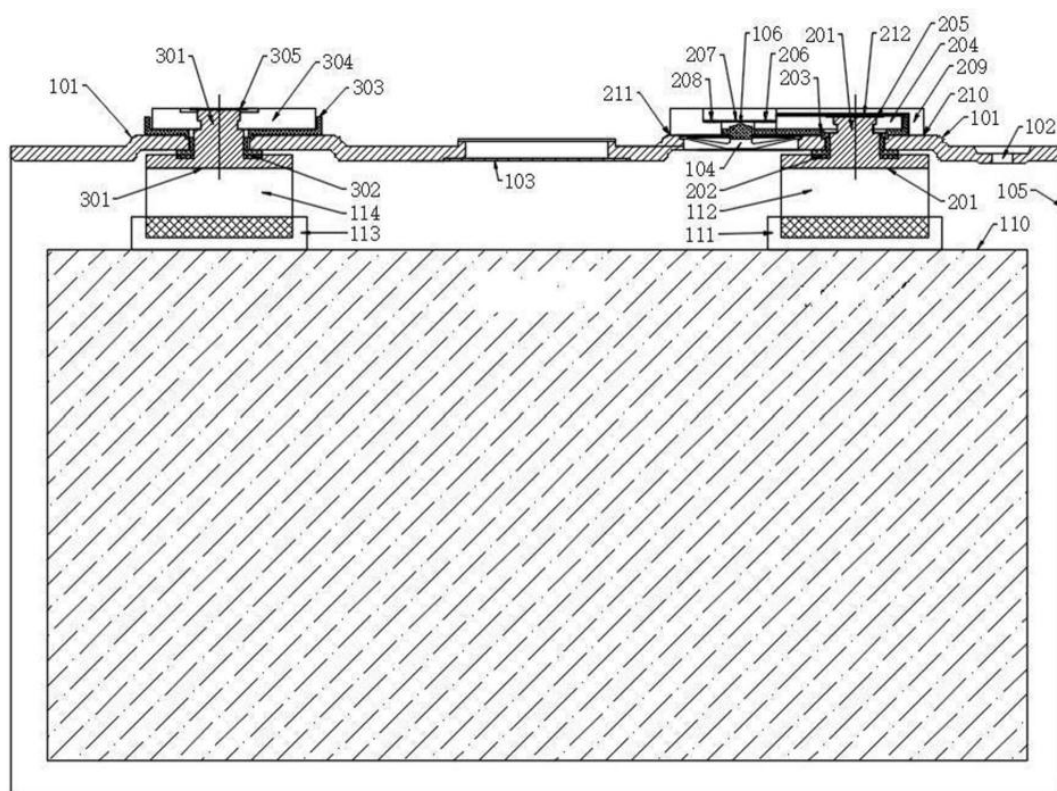


图 4-17

针对上述问题中存在的不足之处,长沙锂安能电子科技有限公司提出一种外置双保险保护装置的电池盖板,其申请号为CN201721004845.3,具体结构参见图17,包括电池芯体110、电池盖板101、注液孔102、防爆片103、压力顶断装置104、电池外壳体105、顶断刀体106;其电池芯体110装置于电池外壳体105内部,其正极极耳111及负极极耳113,分别由正极软连接片112及负极软连接片114,引向正极柱201底部及负极柱301底部,正极柱201与负极柱301分别经过正极绝缘密封圈202、负极绝缘密封圈302,正极绝缘垫203、负极绝缘垫303与盖板101绝缘,然后分别通过第一正极连接块204与负极连接块304紧紧铆接在一起,然后分别在正极柱201、负极柱301的铆焊位置205、305处用激光加以焊接,即可将正极柱201、负极柱301牢牢的固定在电池盖板101的正、负极柱安装孔上,为防止第一正极连接块204与第二正极连接块209产生变

形而短路,特在第一正极连接块 204 与第二正极连接块 209 之间加装正极高温绝缘垫 212 及正极绝缘垫 203,完全确保了电池正极柱 201、第一正极连接块 204、保险 207、第二正极连接块 209 等与电池盖板 101 间的密封性能及安装可靠性。

在电池盖板 101 的外部,正极柱 201 的引出端设置与外部电路相连接的第二正极连接块 209,在第二正极连接块 209 上设置第二保险安装平台 208,在第一正极连接块 204 上设置第一保险安装平台 206,在第一保险安装平台 206 与第二保险安装平台 208 上铆接或焊接一个保险 207;在保险 207 的正下方的盖板 101 上,安装压力顶断装置 104,及顶断刀体 106;为了使保险 207 具备强大导电流功能的同时,也具有容易被压力顶断装置 104 顶断的功能,这种保险采用多层较薄的,或多条较细小易撕裂易顶断的,中间熔断部位带狭径孔位设计的合金金属片也可使用银、铜、铝、锡等各种常用金属,或多条细薄的合金金属丝并列连接组成;如图示,通过保险 207 可以把正极电路从第一正极连接块 204,导通到第二正极连接块 209,通过第二正极连接块 209 将电路导通到外部的连接母线排上;同时由于第二正极连接块 209 与电池盖板 101,通过在右第二正极连接块安装位置 210 及左第二正极连接块安装位置 211 上实施铆接或焊接,使电池芯体 110 的正极电路通过第二正极连接块 209 对外导通连接,当电池外部短路或充放电回路电流达到保险 207 本身的熔断设定值时,保险就会熔断实现断路保护;或当电池出现过充电或过放电或其他异常原因,造成电池容器内部压力过大(且会造成体积增大),达到压力顶断装置 104 的设计压力值时,压力顶断装置 104 从初始的凹陷状态翻转成凸起状态,使安装在压力顶断装置 104 上的尖锐形顶断刀体 106 顶出,直穿保险 207 中间部位的狭径孔,此时保险 207 狭径孔位置受到顶断刀体 106 的强力穿刺,产生变形而撕裂,从而断开了电池的充放电回路,同时

电池管理系统会收到电池充放电回路被切断的异常信号，简单地实现了限电流与限电池容器内压升高的双保护功能；有效防止电池进一步恶化而导致电池发生着火或内压持续升高造成爆炸事故；既可实现限电流保险保护功能，又可以实现电池异常内部压力升高时，断开电池其本身的充放电回路，同时这处断开后又不会影响高容量电池组内其他电池的充放电工作。

（II）一种具有安全保护结构的锂离子电池

锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物作为正极材料的电池的总成。当对电池进行充电时，电池的正极上有锂离子生成，生成的锂离子经过电解液运动到负极，当对电池进行放电时，嵌在负极碳层中的锂离子脱出，又运动回正极。

锂离子电池在工作时，电流越大，充放电越快，但同时发热也越大，在电流超过临界值时，锂离子电池发热量过大容易诱发爆炸等安全问题，锂离子电池在过载、过充、短路等情况下容易引起严重的发热问题，存在一定的安全隐患。

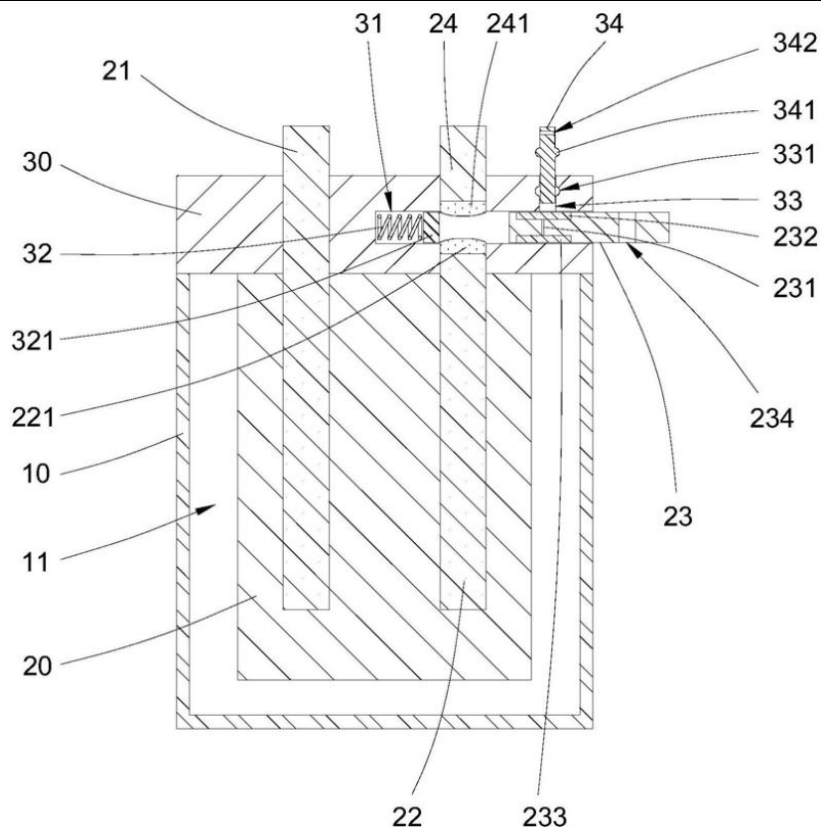


图 4-18

为了解决上述问题，广东安电能源科技有限公司提出一种具有安全保护结构的锂离子电池，申请号为 CN202020553730.5，其结构参见图 4-18，包括外壳 10，外壳 10 内填充有电解液 11，外壳 10 内还设有电芯 20，外壳 10 的开口处固定有绝缘密封盖 30，绝缘密封盖 30 与电芯 20 固定连接；电芯 20 连接有第一电极耳 21 和第二电极耳 22，第一电极耳 21 远离电芯 20 的一端穿过并凸出于绝缘密封盖 30 外，第一电极耳 21 与绝缘密封盖 30 固定密封连接，第二电极耳 22 远离电芯 20 的一端依次连接有绝缘插板 23 和外电极耳 24，第二电极与绝缘密封盖 30 固定密封连接，外电极耳 24 凸出于绝缘密封盖 30 外，外电极耳 24 与绝缘密封盖 30 固定密封连接；绝缘插板 23 内设有熔断丝 231，熔断丝 231 的上下分别连接有第一导电触片 232 和第二导电触片 233，第一导电触片 232 和第二导电触片 233 分别位于绝缘插板 23 的上下表面，优选地，第一导电触片 232 和第二导电触

片 233 均为金属铜片，第一导电触片 232 与外电极耳 24 的底端接触连接，第二导电触片 233 与第二电极耳 22 的顶端接触连接，绝缘插板 23 中还设有限位插孔 234。

绝缘密封盖 30 中设有贯穿其侧壁的插板通道 31，绝缘插板 23 滑动连接于插板通道 31 中，插板通道 31 的上下分别连接外电极耳 24 和第二电极耳 22，绝缘插板 23 靠近第一电极耳 21 的一端设有被压缩的弹簧 32，弹簧 32 的两端分别连接插板通道 31 的端壁和绝缘插板 23，弹簧 32 可以用于对绝缘插板 23 实现弹出，绝缘密封盖 30 上设有定位孔 33，定位孔 33 的底部与插板通道 31 连通，定位孔 33 中接插有定位柱 34，定位柱 34 的底端插入设于限位插孔 234 中，定位孔 33 的外围绕有卡位凹槽 331，定位柱 34 外围绕有卡位凸环 341，卡位凸环 341 位于卡位凹槽 331 中，能够有效确保定位柱 34 不会轻易脱离定位孔 33，环形的卡位凸环 341 和卡位凹槽 331 能够方便定位柱 34 的插入动作，定位柱 34 无需旋转对位再插入，优选地，卡位凸环 341 和卡位凹槽 331 的表面均为圆弧结构，能够有效提高定位柱 34 实现拔插动作的顺畅度。

应用时，一旦锂离子电池发生短路时，经过熔断丝 231 的电流过大，熔断丝 231 因产生大量热量而熔断，从而断开外电极耳 24 和第二电极耳 22，从而实现电路保护的功能，避免电解液 11 气化而导致锂离子电池发生鼓包甚至爆炸，安全性能好。在排除锂离子电池本身出现故障的情况下，即短路问题出现在用电器时，锂离子电池本身是没有故障的，将定位柱 34 向上抽离限位插孔 234 后，被压缩的弹簧 32 将绝缘插板 23 推离插板通道 31，抽离熔断丝 231 已被熔断的报废绝缘插板 23 后，向插板通道 31 插入新的绝缘插板 23，并将定位柱 34 重新向下插入限位插孔 234 中对绝缘插板 23 实现定位，第一导电触片 232 和第二导电触片 233 配合熔断丝 231 配合实现外电极耳 24

和第二电极耳 22 的连通，锂离子电池能够继续投入使用，资源的利用率高，符合环保减排的理念。

4.3.7.3 基于外加超声场提升锂金属电池稳定性及安全性的辅助装置及方法

为提高锂金属电池的稳定性和安全性，近年来研究者们提出了多种策略来提高锂金属负极的稳定性和安全性。如在电解液中添加氟代碳酸亚乙酯 (FEC)，双(草酸)硼酸锂 (LiB₂O₄) 和硝酸锂 (LiNO₃) 等电解液添加剂。这些添加剂易于在电极表面形成富含 LiF 的更稳定的固体电解质中间相 (SEI) 层，能有效抑制电解液与锂金属的副反应和枝晶生长，从而极大地提高锂金属负极的稳定性。然而由于此类电解液添加剂会随着电池的循环不断被消耗，因而并不能持续有效的改善金属锂的性能。通过对金属锂负极的电极结构进行优化设计也是提高金属锂负极的稳定性的有效策略。如采用三维结构的铜箔，石墨烯基材料等作为锂的宿主材料，可以有效缓解金属锂循环过程中的体积膨胀。同时，所构建的基体结构拥有更大的比表面积，从而降低电流密度，有效抑制锂枝晶的生长。然而此类方法在降低电流密度的同时，也增加了金属锂与电解液反应的活性位点，会导致活性物质的进一步的损耗。采用固态电解质取代液态电解质也可以提升金属锂的安全性。与液态电解质相比，固态电解质因其高安全性、宽电压窗口和高剪切模量等优势吸引了越来越多的关注。但是固态电解质存在室温离子电导低，界面稳定性差等问题，严重制约了其产业化发展。通过在锂金属负极表面构筑理想的固体电解质中间相 (SEI) 层也是一种有效的改性策略。通过在金属锂负极表面构筑一层具有优良机械性能和良好离子电导的人工 SEI 层可以有效抑制电解液与金属锂负极的副反应，缓解锂枝晶生长。然而此类策略的规模化生产和长期有效性还有待提高。

综上所述, 锂金属电池的循环稳定性和安全性主要取决于金属锂负极表面锂离子沉积和溶解的均匀性, 当电解质中锂离子的浓度梯度变大, 金属锂负极表面发生不均匀的锂离子的沉积和溶解, 会导致锂枝晶的生长, 引发电池库伦效率降低, 容量衰减, 甚至还存在锂枝晶刺穿隔膜的风险, 引发电池的热失控甚至起火爆炸。传统的抑制锂枝晶, 提升锂金属电池稳定性和安全性的方法具有工艺复杂, 成本高, 难规模化生产等缺点。因而开发一种对现有锂离子电池生产线友好, 成本低廉, 可规模化生产的新策略具有重要意义。

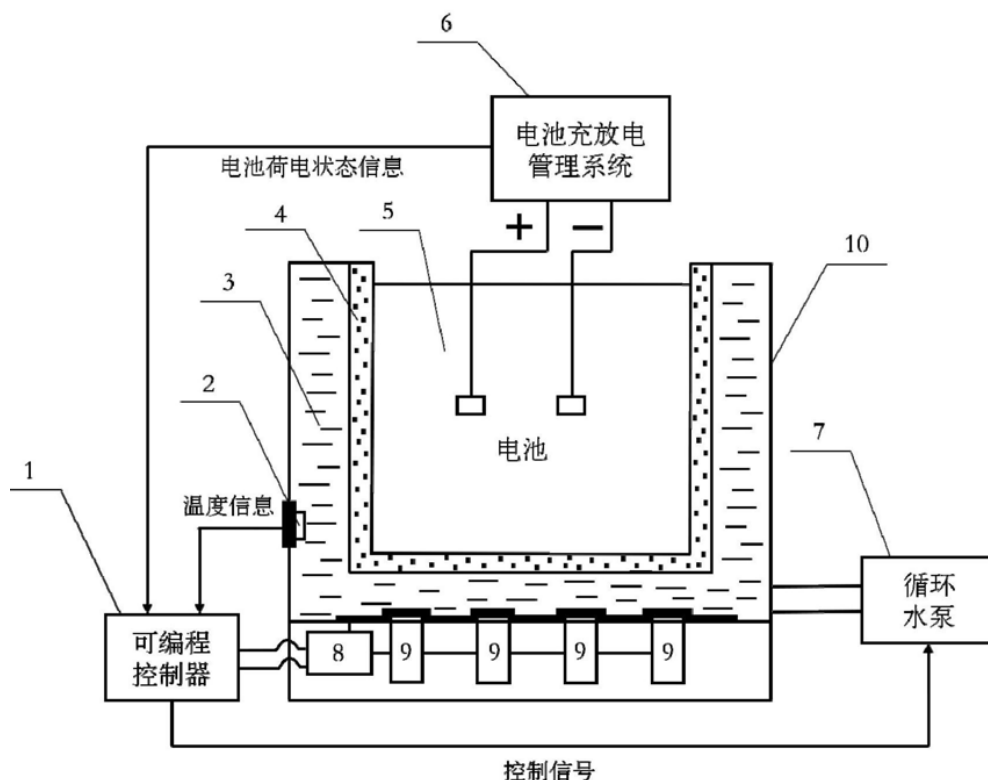


图 4-19

针对现有技术的以上缺陷或改进需求, 江苏集萃华科智能装备科技有限公司提出一种基于外加超声场提升锂金属电池稳定性及安全性的辅助装置, 申请号为 CN202011010988.1, 具体结构参见图 4-19, 其包括电池充电箱 10、电池充放电管理系统 6、控制器 1、超声激励信号发射器 8 和超声换能装置 9, 还包括与控制器 1 连接的循环水泵 7, 控制器 1 优选采用可编程控制器 1, 其中:

电池充电箱 10 为一封闭的箱体结构,该电池充电箱 10 内充满冷却液 3,并且该电池充电箱 10 具有用于容纳锂金属电池 5 的缺口槽;所述缺口槽内还设置有助于与所述锂金属电池 5 的多个外表面接触的柔性介质层 4,所述超声纵波在该柔性介质层 4 的透过衰减率低于 30%;锂金属电池 5 放置在缺口槽内,并且锂金属电池 5 的任意一个表面均不超出所述柔性介质层 4,也即锂金属电池 5 被柔性介质层 4 包裹,锂金属电池 5 整体没有突出柔性介质层 4。

电池充放电管理系统 6 与所述控制器 1 连接,以用于与所述缺口槽内的锂金属电池 5 连接并让锂金属电池 5 充放电;

控制器 1 通过所述超声激励信号发射器 8 与所述超声换能装置 9 连接,并且所述超声换能装置 9 安装在所述电池充电箱 10 的上,以用于在锂金属电池 5 充电时施加超声纵波在所述锂金属电池 5 的多个外表面并穿过所述锂金属电池 5,并且超声纵波穿过所述电池充电箱 10(当然也穿过电池充电箱 10 内的所述冷却液 3)和柔性介质层 4 后达到锂金属电池 5 的多个外表面。柔性介质层 4 自身能产生弹性变形,其可以选用橡胶层。冷却液 3 可以作为超声纵波的传播介质,使超声换能装置 9 产生的超声纵波在无衰减的情况下通过冷却液 3 均匀传递到柔性介质层 4,并通过柔性介质层 4 均匀传递到锂金属电池 5,从而使得超声纵波信号从锂金属电池 5 的多个表面均匀射入锂金属电池 5,实现了多角度的超声纵波的射入,从而避免了单一入射超声纵波在电池内部因多次反射、折射而衰减的现象,提升了超声纵波在电池中的传播效率,提高了锂离子在电解液中的迁移速率与分布均匀性,使超声纵波信号能够覆盖锂金属电池 5 的整个内部区域,并且保证超声纵波信号不随锂金属电池 5 的老化而衰减,保证了该超声辅助装置对提升各类健康状态的锂金属电池 5 的性能的有效性,实现了超声效率的最大化。与从单一表面射入超声信号相比,通过以冷却液 3 作为

传播介质,还可以降低超声换能装置9的能耗。本发明的用于容纳锂金属电池5的缺口槽,起到固定锂金属电池5的作用,保证了即使是在复杂的工况下仍能使超声换能装置9产生的超声纵波在无衰减的情况下穿透锂金属电池5,拓宽了该辅助装置的应用场景,如车载充电等移动式充电方式。同时,该缺口槽可以根据商用电池的具体尺寸来调节大小,满足各类硬壳电池和软包电池的充电需求,如电动汽车用动力电池,手机和笔记本用消费类电池。

缺口槽柔性介质层4可以实现与电池的紧密贴合,避免超声波在接触界面处的衰减。同时,柔性介质层4与锂金属电池5间的良好面接触提升了超声纵波的入射面积,使超声纵波的入射范围更加均匀,实现了超声纵波信号能够覆盖锂金属电池5的整个内部区域,保证了锂金属电池5整个内部超声环境的一致性,更利于提升锂金属电池5的安全性。由于超声纵波在介质中传播时,超声纵波会出现散射衰减,而散射衰减和传播物体的材质有关,固体介质中的颗粒界面会导致超声纵波不能再沿着原来的方向传播,使超声纵波在介质中传播时造成质点间的内摩擦,导致部分声能转化为热能,导致声能的损耗,当超声纵波的衰减率大于30%时,会导致超声纵波无法穿透锂金属电池5,使锂金属电池5内部的超声信号不足以覆盖整个锂金属电池5的内部区域,让锂金属电池5内部的超声信号分布不均匀,会加剧锂金属电池5内部锂离子分布的不均匀性,恶化锂金属电池5性能,因而本申请选用橡胶材质作为柔性介质层4,可以有效降低超声波的衰减率。

循环水泵7的进水管和出水管均伸入所述电池充电箱10内,以用于让电池充电箱10内的冷却液3循环流动。通过循环水泵7带动冷却液3循环流动,将锂金属电池5在充电过程中产生的热量带走,可以防止锂金属电池5在大电流充电过程中温度过高,避免电池热失控的发生,极大提升了锂金属电池5快充时的安全性。在电池充电箱

10 上还安装了温度传感器 2, 以获得电池充电箱 10 的温度, 温度传感器 2 与控制器 1 连接。

本发明运用超声的手段改善锂离子在电解质中的扩散速率, 从而达到辅助提升锂金属电池稳定性和安全性的目的, 通过冷却液的引入, 实现了超声纵波对锂金属电池的多角度入射, 增大了超声纵波的入射面积, 从而避免了单一入射超声波在电池内部因多次反射、折射而衰减的现象, 提升了超声波在电池中的传播效率, 提高了锂离子在电解液中的迁移速率与分布均匀性, 使超声信号能够覆盖电池的整个内部区域, 并且保证超声信号不随电池的老化而衰减, 保证了该超声辅助充电装置对提升各类健康状态的金属锂电池性能的有效性, 实现了超声效率的最大化。作为一个辅助装置能安装于绝大多数现有硬壳锂金属电池上, 在 3C 电子、电动汽车、储能电站、电动自行车等领域有广阔的应用前景。

4.4 小结

4.4.1 水系钠离子电池

水系钠离子电池属于新兴技术, 目前正处于初步研发阶段, 相关专利自 2007 年开始出现, 最早由复旦大学申请, 2012 年至今, 该领域专利申请总体呈逐年递增的趋势, 2019 年的最多, 为 52 件。

中南大学申请的水系钠离子电池专利最多, 为 17 件, 其次是陕西科技大学、nippon teleg r teleph corp(日本电信电话株式会社)、复旦大学、扬州扬达新能源有限公司、武汉大学。中南大学的专利技术主要集中在电池负极材料上, 包括石墨烯、碳纳米管、碳复合材料等, 陕西科技大学的专利技术主要也集中在电池负极材料上, 包括碳布柔性材料、铜基复合材料(花状 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ /泡沫铜复合材料)、氧化石墨烯、多孔碳, 另外还包括羟基磷酸铜正极材料, nippon teleg r teleph corp(日本电信电话株式会社)的专利技术主要集中在电池

正极材料上,包括磷酸钠类、普鲁士蓝类、氰化物类和酸化铜类材料。

目前,中国在水系钠离子电池领域只有1件专利发生了转让,没有专利许可,发生转让的专利名称为“一种钠锰氧化物的制备方法”,申请号为CN201210579593.2,该专利由北京汉能创昱科技有限公司于2012年申请,2020年进行了专利权的转移,受让人为深圳市永盛隆科技有限公司,2021年进行了二次专利权转移,受让人为紫石能源有限公司。

水系钠离子电池领域技术专利主要涉及电池负极材料、电池正极材料和电解质技术,正极材料从添加活性物质向过渡金属氧化物,再向聚阴离子型化合物发展,负极材料从有机物向无机物发展,电解质从钠盐水溶液向凝胶状物质发展。

4.4.2 碳基电极材料

2012年以前,全球关于钠离子电池碳基电极材料的专利申请较少,年申请量在5件以内,2013年-2018年,该领域专利申请总体呈逐年递增的趋势,2018年高达170件,专利年增长率约为31件/年,2019年出现回落,2020年的专利申请量为94件。

钠离子电池碳基电极材料专利保护的技术主要有石墨烯电极材料、生物碳电极材料、多孔碳电极材料、碳纳米管电极材料和碳纤维电极材料,这些属于该领域技术热点,技术壁垒较高,活性炭电极材料和炭气凝胶电极材料为该领域的技术空白点,容易取得技术突破。

根据钠离子电池碳基电极材料专利技术路线图可知,钠离子电池碳基电极材料先采用的是普鲁士蓝类配合物、磷酸盐类或锡基合金与碳形成的二元复合材料,再是碳包覆材料,继而是石墨烯、生物碳材料,三元碳基复合材料以及氮-磷/硫共掺杂碳复合材料是目前研究的重点技术。

陕西科技大学申请的钠离子电池碳基电极材料领域专利最多,为

88 件, 其次是中南大学、天津大学、广东工业大学、武汉理工大学、华南理工大学、浙江大学, 陕西科技大学在该领域的专利技术主要是碳布电极材料、石墨烯电极材料和多孔碳电极材料, 中南大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料和掺氮碳球电极材料, 天津大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料。

目前, 中国有 15 件钠离子电池碳基电极材料专利发生了转让, 没有许可, 专利转让时间主要集中在 2016 年, 有 7 件, 转让该领域专利较多的有浙江大学、东莞市翔丰华电池材料有限公司、深圳市翔丰华科技股份有限公司、福建翔丰华新能源材料有限公司、陕西科技大学, 受让该领域专利较多的为上海汉行科技有限公司、深圳市翔丰华科技股份有限公司、福建翔丰华新能源材料有限公司。

4.4.3 电池安全性保护装置

2010 年至今, 电池安全性保护装置领域有效专利呈递增的趋势, 增长率约为 43 件/年, 说明该技术正处于高速发展中, 建议学校抓住机遇, 加大在此领域的技术研发。

全球申请电池安全性保护装置专利最多的是 lg chem ltd, 其次是 robert bosch gmbh、hyundai motor company、samsung sdi coltd、주식회사 엘지화학、合肥国轩高科动力能源有限公司、guangdong oppo mobile telecommunications corpltd 和比亚迪股份有限公司、罗伯特 博世有限公司和哈尔滨理工大学。

电池安全性保护装置主要包括在电池中设置安全阀、散热机构或温度传感器, 这些技术属于本领域的热点技术, 专利申请量较多, 技术壁垒和侵权风险较高, 在电池中采用电压敏感或采用隔热结构来提高安全性的技术专利较少, 便于取得技术突破。

在电池中设置安全性保护装置, 其目的是为了预防过充、防止过

压、防止热失控、提高稳定性和增加寿命，目前，防止过充主要是通过设置安全阀，防止过压主要是通过设置电压敏感材料，防止热失控主要是通过设置温度传感器、散热机构或隔热结构，提高稳定性是通过设置温度传感器、散热机构、电压敏感材料或弹性机构，增加寿命主要是通过设置安全阀。

从电池安全性保护装置专利技术路线图中可看出，最开始是在电池中安装安全阀防止过热过流，然后是防爆，在电池中设置热敏电阻，设置破裂开关、可熔导体、翻转机构，或是设置惰性介质、低熔点橡胶或调温元件，最近几年申请的专利中技术以在电池中设置温度记忆元件或灭火装置为主。

目前，中国总共有 115 件电池安全性保护装置领域有效专利发生了转让，2019 年转让的专利数量最多，为 36 件，其次是 2020 年，转让了 35 件，转让人主要有上海电气钠硫储能技术有限公司、比亚迪股份有限公司，受让人主要是上海电气企业发展有限公司、佛山市威思通电力系统有限公司、北京世纪东方通讯设备有限公司、华东电力试验研究院有限公司、嘉兴奈斯科技有限公司、天津空间电源科技有限公司、广州力柏电动科技有限公司、广西锂霸新能源科技有限公司、江门市钧崴电子科技有限公司、泸州京瑞电子科技有限公司。

目前，中国有 5 件电池安全性保护装置领域有效专利进行了许可，几乎同个集团公司内部的许可。

第5章 重点申请人专利分析

5.1 SUMITOMO

SUMITOMO, 中文名称为“住友”, 日本住友是日本住友集团旗下的建设机械厂家, 是日本最古老的企业集团之一, 拥有 400 多年历史, 在世界范围享有盛誉。

住友旗下设置有多家研发生产电池的单位, 如住友电气工业株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD)、住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL CO) 和住友电气工业股份有限公司等。

目前, SUMITOMO 总共申请了 206 件钠离子电池领域的专利。

5.1.1 专利申请趋势



图 5-1 SUMITOMO 在钠离子电池领域的专利申请趋势

图 5-1 给出了 SUMITOMO 在钠离子电池领域的专利申请趋势图, 从该图中可以看出, SUMITOMO 自 2007 年开始申请钠离子电池专利, 2007-2009 年, 相关专利申请数量逐年增加, 2009 年为 19 件, 2010 年出现回落, 为 14 件, 2011 年, SUMITOMO 申请的钠离子电池专利最多, 高达 42 件, 2012 年出现回落, 为 20 件, 2013-2015 年, 该领域

专利申请数量逐年增长，2015 年为 33 件，2016 年至今，相关专利申请数量逐年减少。

根据以上分析可知，SUMITOMO 最近几年没有申请钠离子电池专利，表明其没有在钠离子电池技术研发上取得进一步的进展。

5.1.2 专利布局情况

(1) 申请区域布局

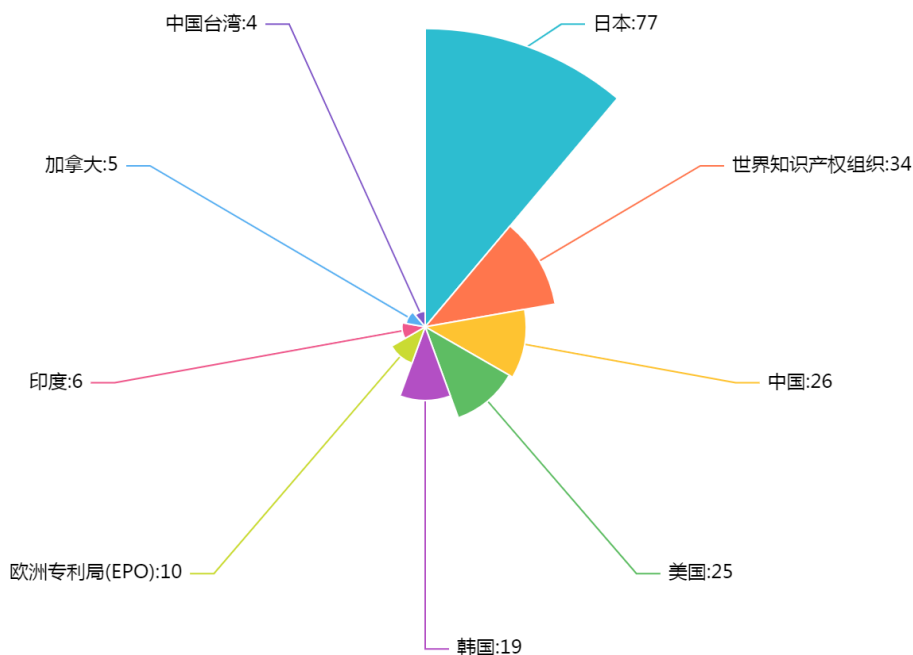


图 5-2 SUMITOMO 的钠离子电池专利申请区域分布

图 5-2 示出了 SUMITOMO 的钠离子电池专利申请区域分布，从该图中可以看出，SUMITOMO 在多个国家布局了钠离子电池专利，主要包括日本、中国、美国和韩国，其次还有欧洲、印度、加拿大和中国台湾。

以上分析表明，SUMITOMO 的钠离子电池市场或预期市场主要是日本、中国、美国和韩国，其在这些国家布局了大量的专利申请。

(2) 专利技术布局



图 5-3 SUMITOMO 的钠离子电池专利技术构成

图 5-3 给出了 SUMITOMO 在钠离子电池领域的专利技术构成，从该图中可看出，SUMITOMO 在钠离子电池领域的专利，涉及的技术主要是活性电极材料、碳基电极材料和熔融盐电解质，其次还涉及少量的有机电解质技术。

以上分析结果表明，SUMITOMO 侧重研究的是活性电极材料、碳基电极材料和熔融盐电解，因此学校后期在研发钠离子电池技术时，应该尽可能避开 SUMITOMO 在这些技术点上的中国专利壁垒。

5.1.3 研发方向分析

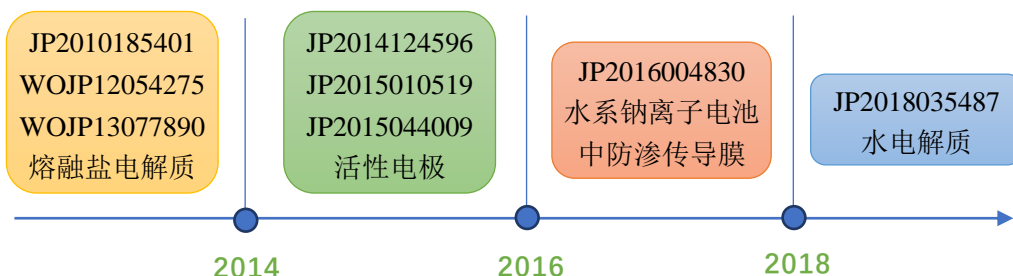


图 5-4 SUMITOMO 的钠离子电池专利技术路线

图 5-4 给出了 SUMITOMO 的钠离子电池专利技术路线图, 从该图中可知, 2014 年以前, SUMITOMO 的钠离子电池专利主要保护的是熔融盐电解质技术, 2014-2015 年, 其申请的钠离子电池专利主要保护的是活性电极技术, 2016-2017 年, 其申请的钠离子电池专利保护的主要是水系钠离子电池中防渗传导膜技术, 2018 年至今, 其申请钠离子电池专利保护的主要是水溶液电解质。

由以上分析结果可知, 2016 年至今, SUMITOMO 在钠离子电池领域侧重研发的是水系钠离子电池技术, 包括水溶液电解质和防渗传导膜技术等。

图 5-4 中专利的具体技术如下:

2010 年, Sumitomo Electric Industries Ltd2130 申请的 JP2010185401 中公开了一种电池, 以颗粒状 NaCrO_2 作为正电极活性材料, 以熔融盐作为电解质, NaCrO_2 由 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与 NaOH 反应生成, 充电时, 钠离子迅速扩散, 侵入正电极颗粒中, 从而提高放电率、放电容量。

2012 年, SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD、KYOTO UNIVERSITY、NITTA Koji、INAZAWA Shinji、SAKAI Shoichiro、FUKUNAGA Atsushi、NOHIRA Toshiyuki 和 HAGIWARA Rika 申请的 WOJP12054275 中公开了以熔融盐作为电解质的一种电池, 该熔融盐中含有碱金属或碱土类金属阳离子, 如钠离子, 还含有 SO_2 等阴离子, 阴极活性材料是一种金属氧化物 $\text{Na}_x\text{M}_1\text{yM}_21-\text{yO}_2$ (其中 M_1 是 Fe 或 Ni, M_2 是 Mn 或 Ti, $0 < x \leq 1$, 和 $0 < y < 1$)。该电解质是非易失性和非-可燃性, 具有良好的安全性。

2013, SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD 申请的 WOJP13077890 中公开了一种熔融盐电池, 包括一种熔融盐电解质、一正电极、一个负电极、一分离器, 其被插入正电极和负电极之间, 熔融盐至少含有

钠离子，熔融盐中水含量(wel)是 300ppm 或更少。

2014 年，SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 申请的 JP2014124596 中公开了一种钠离子二次电池，包括正电极包含正电极活性材料，负极含有负极活性材料，一种隔板，其介于正极和负极之间，正电极活性材料含有钠过渡金属氧化物，用于可逆地吸收和释放钠离子，在完全充电状态，所述 (Na/K MT) 上的钠原子相对于过渡金属原子，满足 $NA/MT \leq 0.3$ ，和比 (碳纳米管/CPT) 的总 (碳纳米管) 的可逆容量和负极的不可逆容量，相对于总 (Cpt) 的可逆容量和正极的不可逆容量满足 $1 \leq \text{碳纳米管/CPT}$ 。

2015 年，SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 申请的 JP2015010519 中公开了一种钠离子二次电池用负极，包括负极活性材料，负极活性材料层与锡可以形成共晶合金，形成钠和金属合金。SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 和 KYOTO UNIV 申请的 JP2015044009 中公开了一种钠二次电池，正极活性物质为含有磷酸钠成分的含钒化合物，钠离子传导性电解质含有 20% 或更多的离子液体，包括钠离子，该钠二次电池使用时具有高容量的特点。

2016 年，SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 申请的 JP2016004830 中公开了一种水系钠离子电池用防渗钠离子传导膜，为脂族烃化合物，具有挡水的作用。

2018 年，SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 申请的 JP2018035487 中公开了一种水系钠离子电池，包括插入在钠离子水溶液中的正极和负极。

5.1.4 重点专利分析

(I) Sodium ion secondary battery

作为安全性高的电解质，使用阻燃性及灭火性优异的水溶液的锂离子二次电池和钠离子二次电池的研究近年来受到关注。1994 年，

在达尔哈乌塞大学的 Dawn 等人的研究中，开发出了具备使用的水溶液电解质锂离子电池，其中 LiMn_2O_4 作为正极， VO_2 作为负极。但是，由于水的电位窗的限制，存在水溶液电解质中的电动势限制在 1.2 V 左右的问题。

具有水溶液电解质的二次电池，以下称为水溶液电解质二次电池。作为特殊例子，铅蓄电池被广泛使用。标准氢电极上的二氧化铅 (PbO_2) 和铅 (Pb) 在硫酸水溶液中的电位分别为 1.8 V 和 -0.3 V，难以得到 2V 以上的电压，理论上，铅产生的电位比氢产生电位高。

利用资源量丰富的钠离子二次电池，由于原料便宜，有望成为代替铅蓄电池的水溶液电解质二次电池。

在 pH=7 的水溶液中，相对于标准氢电极的氧发生电位约为 0.82 V，氢发生电位约为 -0.41 V。因此，在利用钠的水溶液电解质二次电池中，充电时水的电解反应产生氢气是一个很大的课题。

为了抑制水的电解，理论上必须选择在标准氢电极基准下具有 0.82 V ~ -0.41 V 氧化还原电位的活性物质。钠的电位在标准氢电极标准下为 -2.7 V，可以认为很难抑制氢气的产生。

为了解决以上这些技术难题，SUMITOMO ELECTRIC IND LTD 提出 Sodium ion secondary battery (钠离子二次电池)，申请号为 JP2018035487，包括正极，负极，包括介于正极和负电极之间的钠离子的水溶液电解质，以及介于水溶液电解质和负电极之间的离子液体，负电极包括通过钠离子参与的反应表达电容的负极活性物质，离子液体包括钠离子和阳离子具有疏水性的有机阳离子，可以在使用水溶液电解质的钠离子二次电池充电时抑制水的电解。

本发明的一个实施例包括水溶液电解质 (包括正极，负电极和介于正极和负电极之间的钠离子)，以及介于水溶液电解质和负电极之间的离子液体，负电极包括通过钠离子参与的反应表达电容的负极活

性物质，离子液体包括具有疏水性的有机阳离子。该钠离子二次电池在充电时抑制水的电解的同时，还表达了例如 2V 以上甚至 2.5 V 以上的高电动势。

例如，4 级烷基铵阳离子可用于具有疏水性的有机阳离子。4 级烷基铵阳离子具有多个疏水性烷基链，因此可以提高离子液体的疏水性。含有季烷基铵阳离子的盐具有高电离度和低粘度。

负极活性材料例如包括能够形成钠合金的金属或半金属。金属或半金属的氢发生过电压一般较大，例如，对于标准氢电极，氢发生反应不会进行到低于 -1.0 V 的电压。因此，金属或半金属适合用作水溶液电解质二次电池的负极活性材料。

负极活性材料优选包括选自例如 Zn, Sn, Si, Bi, Sb 和 Al 中的至少一种。由于这些金属或半金属的氢产生过电压大，再加上疏水性强，因此水的电气分解变得非常困难。

电解质离子液体含有具有疏水性的有机阳离子。具有钠离子传导性的固体氧化物层介于负极活性材料和离子液体之间。具有疏水性的离子液体例如包括具有烷基链的有机阳离子。有机阳离子可以通过烷基链呈现疏水性。由于有机阳离子的疏水性，离子液体整体呈现适度的疏水性。具有适当疏水性的离子液体具有屏蔽负极与水的作用。

离子液体的疏水性只要适度就可以，例如不需要氟树脂那样的高度疏水性。例如，在空气中放置 1 小时以质量标准测定的含水率在 100ppm 以下的离子液体时，如果放置后的含水率在 50000ppm 以下，则疏水性适度，如果在 20000ppm 以下，则可以说具有高度的疏水性。

假如只有具有疏水性的离子液体介入水溶液电解质和负极之间，那么抑制水的电解将变得非常困难。离子液体是由阴离子和阳离子

构成的，因此很难维持微量的含水率，作为活性物质的钠离子在充电时朝向负极游泳时，水处于钠离子配位的状态。

即使当固体电解质层介于水溶液电解质和负极或负极活性物质之间时，也很难抑制水的电解。在离子液体中游泳的水大部分处于与阳离子配位的状态，因此活性小，不会像自由水那样被电解。但是，用固体电解质层完全覆盖负极或负极活性物质的表面是很困难的，即使完全覆盖，也很难长期抑制固体电解质层的龟裂，脱落等的破损。

另一方面，在同时使用具有疏水性的离子液体和固体电解质层时，由于能够到达固体电解质层的自由水分子是微量的，因此水分子接触固体电解质层缺损部位的概率非常小。也就是说，实现了水的电气分解难以稳定进行的环境。当负极活性物质具有适当的疏水性或负极活性物质的氢产生过电压大时，水的电解可以在非常高的水平上受到抑制。

由于具有本实施方式所涉及的水溶液电解质的钠离子二次电池抑制了水的电解的进行，因此可以表达例如 1.2 V 以上，甚至 2.0 V 以上或者 2.5 V 以上的电动势。另外，可以认为，在实用上，能够容许与铅蓄电池同等程度的氢气产生。另外，对于正极或正极活性物质，考虑到氧发生过电压，可以不一定要遮蔽水。

复合电解质：在本实施例中，使用离子液体和水溶液的复合电解质。例如，含有具有烷基链的有机阳离子的离子液体具有疏水性，因此，通过选择离子液体的组成，可以容易地与水溶液电解质分离。由于离子液体的比重大于水，因此可以通过重量的作用将离子液体和水溶液电解质自然地上下分离为两层。但是，具有钠离子透射性的多孔隔膜或隔膜可以设置在水溶液电解质和离子液体之间。由此，可以更可靠地分离水溶液电解质和离子液体。从宏观上看，不需要形成

仅由离子液体构成的区域。例如，可以在隔膜或隔板中浸渍离子液体，并用隔膜或隔板覆盖负极表面。

作为隔膜或隔板，例如，可以使用由树脂制成的微孔膜、非织造织物等。形成非织造织物的纤维或微多孔膜中含有的树脂例如可以是聚烯烃树脂，聚苯硫醚树脂，聚酰胺树脂（例如芳族聚酰胺树脂），聚酰亚胺树脂等。隔板可以包括无机填料，例如陶瓷颗粒。

水溶液电解质：钠盐水溶液可用于含有钠离子的水溶液电解质。钠盐可以是有机盐或无机盐。有机盐有草酸钠，琥珀酸钠，双（三氟甲基磺酰）酰胺钠，醋酸钠等，但没有特别的限制。无机盐包括硝酸钠，硫酸钠，氯化钠，双（氟磺酰）酰胺钠，四氟硼酸钠，六氟磷酸钠等，可以单独使用，也可以组合使用两种以上。水溶液电解质中的钠离子浓度，例如 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \sim 10 \text{ mol/dm}^3$ 即可。其中优选使用各盐的饱和水溶液。饱和水溶液是因为在溶剂化中使用了水，所以自由水少，水的活性大大降低。

离子液体：含有钠离子的离子液体优选含有作为第一盐的钠盐和作为第二盐具有疏水性的有机阳离子盐。离子液体中的钠离子浓度，例如 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ 即可。

离子液体与熔融盐同义，原则上是指仅由阴离子和阳离子构成的盐构成的液体离子性物质。另外，不妨碍向离子液体中添加盐以外的添加剂和杂质。但是，从确保充分的离子传导性的观点出发，希望能够添加到离子液体中的盐以外的成分对于离子液体的质量在 10 % 以下。

作为第一种盐的钠盐可以使用可用于水溶液电解质的有机盐或无机盐，但从提高离子液体的疏水性的观点来看，第一种盐，90%以上优选为钠和双（磺酰基）酰胺阴离子的盐。

作为双（磺酰基）酰胺阴离子，双（氟磺酰）酰胺阴离子（以下称为 FSA 阴离子），双（三氟甲基磺酰基）酰胺阴离子（以下也称为 TFSA 阴离子）。（氟磺酰）（三氟甲基磺酰基）酰胺阴离子，双（五氟乙基磺酰基）酰胺阴离子等。

第二种盐，例如可以从已经示例的钠盐所具有的阴离子中任意选择，但从提高离子液体的疏水性的观点来看，第二种盐的 90% 以上优选为有机阳离子和双（磺酰基）酰胺阴离子之间的盐。

有机阳离子：作为具有疏水性的有机阳离子，可以使用具有烷基链的有机阳离子。有机阳离子通过具有高疏水性的烷基链呈现高疏水性，烷基链可以是链，环，直链或分支结构。通过这种有机阳离子的高疏水性，可以容易地赋予离子液体适当的疏水性。

作为具有烷基链的有机阳离子，优选具有非常高疏水性的季烷基铵阳离子。4 级烷基铵阳离子包括咪唑安定类，吡啶类，铵类，哌啶类，吡唑安定类，吡唑安定类等。

负极：负极含有负极活性物质，其通过与钠离子相关的反应表达电容。具体可以举出与钠可逆的合金化材料，插入和脱离钠的材料等。与钠可逆地合金化的材料有钛，锌，铟，锡，硅等金属或其合金或化合物。作为插入和脱离钠的材料，可以举出碳质材料，钛酸锂，钛酸钠等。作为碳材料，优选易石墨化碳（软碳）或难石墨化碳（硬碳）。负极活性物质可以单独使用一种，也可以组合使用两种或多种。对于负极活性物质，可以根据需要预掺杂钠离子。

其中，通过与钠离子相关的变换反应表达容量的负极活性物质具有疏水性高，且氢发生过电压大的倾向。通过用离子液体将这种负极活性物质与水屏蔽，进而用具有钠离子传导性的固体电解质层或含有金属氧化物的表层与水屏蔽，水的电气分解得到了显著的抑制。

通过转化反应表达电容的负极活性材料例如包括能够形成钠合金的金属或半金属。作为此类金属或半金属,可以使用选自例如 Zn, Sn, Si, Ti, Bi, Sb 和 Al 的组中的至少一种。这些金属或半金属具有高氢产生过电压和高疏水性。

由于金属或半金属可以加工成板状,棒状等各种形状,因此容易制造负极。其中,由板状或片状负极活性物质形成的板状或片状负极是容易被固体电解质层覆盖的形态。

负极包括负极集电器和由负极集电器承载的负极活性材料层。负极活性材料层可以包括例如粉末状负极活性材料以及导电助剂,粘合剂等。

粘合剂包括氟树脂,聚烯烃,聚酰胺,聚酰亚胺,聚酰胺酰亚胺,羧基甲基纤维素或其盐,丁二烯橡胶等橡胶状聚合物。

作为导电助剂,例如,可以使用炭黑,石墨,非晶碳,碳纤维,碳纳米管等。

负极集电体可以使用由铝,铁,硅,钒,镓,钛,镍,镁,锌,铅,锆等形成的金属箔,金属多孔体等。对于金属多孔体,可以使用具有金属纤维无纺布,三维网状骨骼(特别是中空骨骼)的材料等。

正极:正极含有正极活性物质,其通过与钠离子相关的反应表达电容。作为正极活性物质,例如形成钠离子和层间化合物,优选具有型层状结构的化合物或聚阴离子型化合物。具体包括含钠过渡金属氧化物或含钠过渡金属磷酸盐,正极活性物质颗粒的平均粒径优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 或更高,更优选为 $2\ \mu\text{m}$ 或更低。

作为含钠过渡金属氧化物或磷酸盐,亚铬酸钠(NaCrO_2),镍锰酸钠($\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1/2}$ 等),铁钴酸钠($\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等),铁锰酸钠($\text{Na}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_{1/2}$ 等), NaFePO_4 , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaVPO_4F , NaCoPO_4 , NaNiPO_4 , NaMnPO_4 等。

正极可以包括正极集电器和由正极集电器承载的正极活性材料层。正极活性材料层可以包括例如粉末状正极活性材料以及导电助剂，粘合剂等，例如可以使用铝或铝合金作为正极集电体。

5.2 陕西科技大学

陕西科技大学是我国西部地区唯一一所轻工为特色的多科性大学，是国家“中西部高校基础能力建设工程”建设高校，是“十二五”期间陕西省重点建设的高水平大学，是陕西省“国内一流大学建设高校”，是陕西省人民政府与中国轻工业联合会、中国轻工集团公司共同建设的重点高校。

目前，学校设有轻工科学与工程学院、材料科学与工程学院、环境科学与工程学院、食品与生物工程学院、机电工程学院、电气与控制工程学院、电子信息与人工智能学院、经济与管理学院、化学与化工学院、设计与艺术学院、数学与数据科学学院、文理学院、教育学院（继续教育学院、职业技术学院）、马克思主义学院、阿尔斯特学院和体育部等16个学院（部）。材料科学、化学、工程学3个学科位列ESI全球排名前1%（其中材料科学学科进入全球排名前5‰），迈入国际一流学科行列。

陕西科技大学的材料学科在古陶瓷物理化学及其复仿制、无机非金属材料、传统硅酸盐及功能薄膜与涂层材料等领域有较强的竞争力，该学科的无机非金属材料工程属省级名牌专业。近年来该学科点承担20余项国家级项目，50余项省部级及厅局级项目，发表论文300余篇，被SCI、EI收录60余篇，出版专著教材25部；转让成果60余项，取得了显著的经济和社会效益。

目前，陕西科技大学共申请钠离子电池专利177件，这些专利的发明人都是材料科学与工程的老师，主要有黄剑锋、曹丽云、李嘉胤，这些专利均为中国发明专利，其中94件已经被授予专利权，其他正处于审中。

5.2.1 专利申请趋势

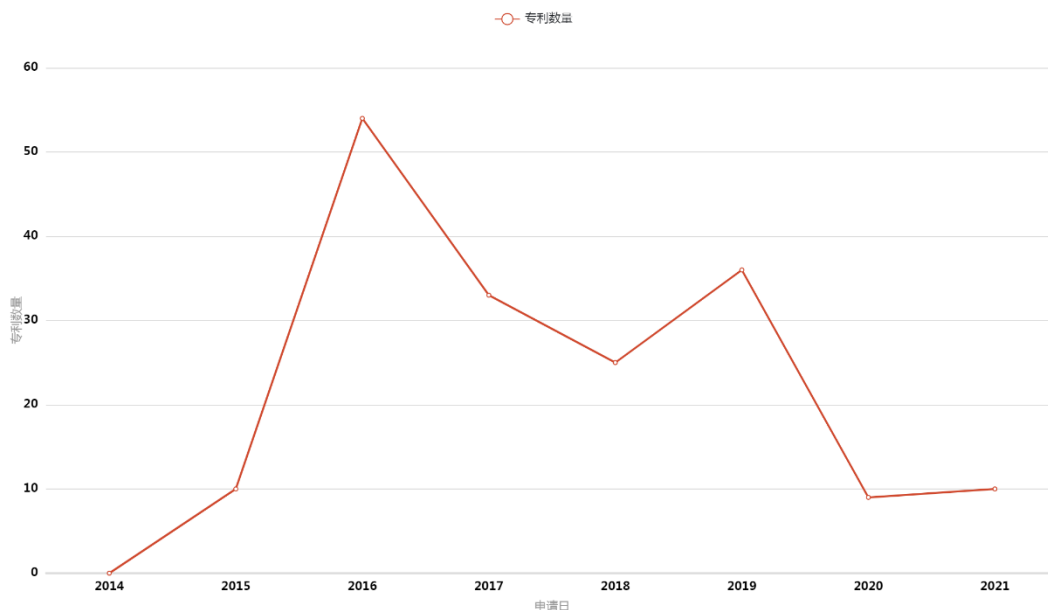


图 5-5 陕西科技大学在钠离子电池领域的专利申请趋势

图 5-5 示出了陕西科技大学在钠离子电池领域的专利申请趋势，从该图中可以看出，陕西科技大学自 2015 年开始申请钠离子电池专利，2015 年的专利申请数量为 10 件，2016 年申请的最多，为 53 件，2017 年至今，陕西科技大学在钠离子电池领域的专利申请总体呈下降的趋势，2019 年的相关专利申请为 37 件，2020 年的相关专利申请为 9 件。

以上分析表明，最近几年，陕西科技大学对钠离子电池技术的研究逐渐减少，或是遇到了技术瓶颈，因而取得的技术成果较少。

5.2.2 专利维护状况

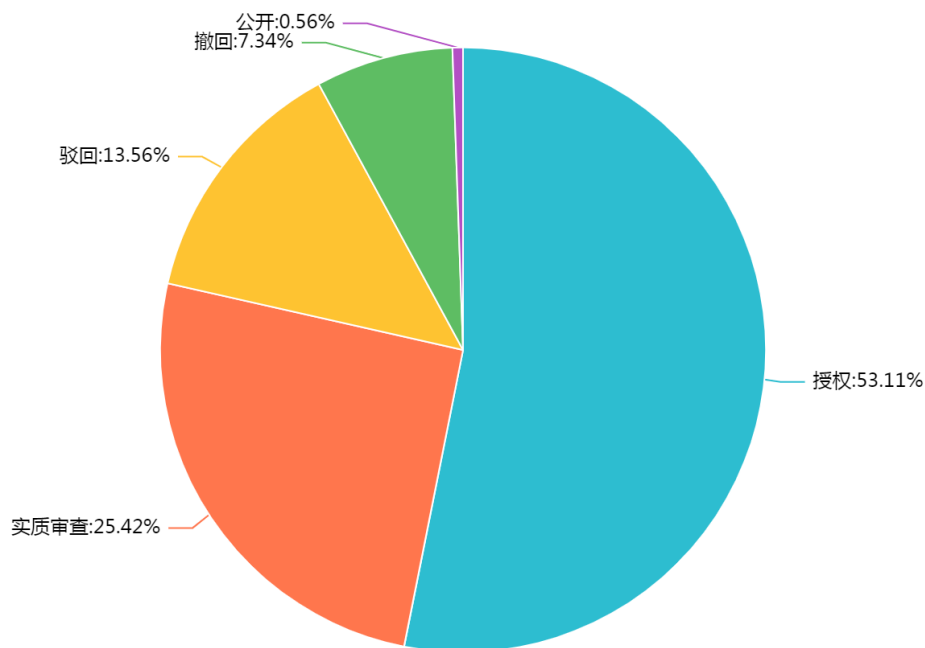


图 5-6 陕西科技大学在钠离子电池领域的专利法律状态

图 5-6 是陕西科技大学在钠离子电池领域的专利法律状态分布图，从该图中可以看出，陕西科技大学的钠离子电池专利以授权专利为主，占总体的 53.11%，其次是处于实质审查中的专利，占总量的 25.42%，驳回专利占总量的 13.56%，撤回专利占总量的 7.34%，公开未进入实审的占总量的 0.56%。

以上分析结果表明，陕西科技大学对钠离子电池领域专利维护的较为良好，大多数是授权有效状态。

5.2.3 专利布局情况



图 5-7 陕西科技大学在钠离子电池领域的专利技术构成

图 5-7 是陕西科技大学在钠离子电池领域的专利技术构成图，从该图中可以看出，陕西科技大学在钠离子电池领域的专利保护的技术都是电极材料，主要有碳基电极材料，金属氧化物复合材料、硫化物复合材料，碳基电极材料以生物碳为主，其原料包括冬青、蒲公英、松针叶、海藻等，另外还有碳布、石墨烯、碳纳米管，金属氧化物复合材料中氧化物为氧化亚锡、氧化钼、氧化钛，硫化物复合材料中硫化物为硫化锡、硫化钒、硫化钼或硫化锑。

根据以上分析可知，陕西科技大学在钠离子电池领域研究的重点是碳基电极材料，特别是生物质电极材料，其在该技术点上布局了大量的专利申请，安康学院在后期研发钠离子电池技术时，应该尽可能避开对生物质电极材料的研发，以避免侵犯陕西科技大学的专利权。

5.2.4 研发方向分析

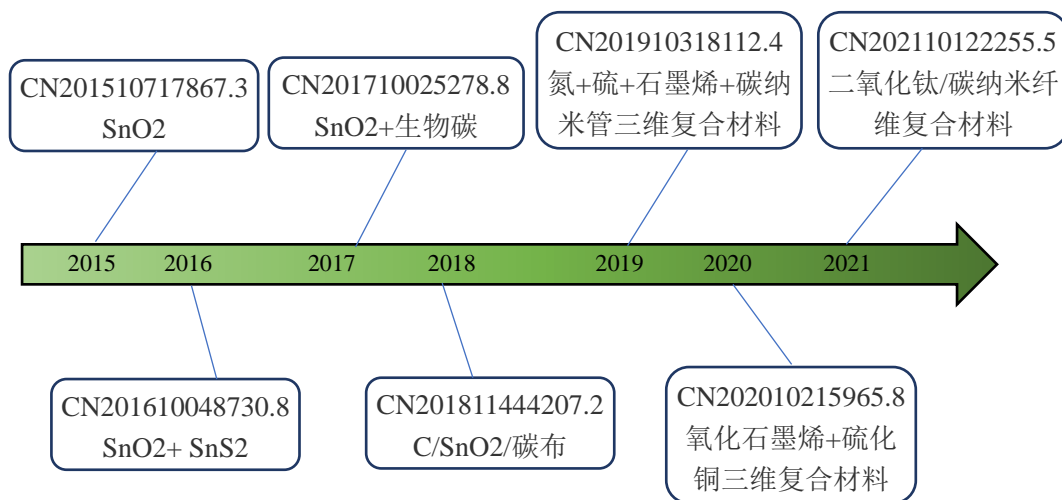


图 5-8 陕西科技大学在钠离子电池领域的专利技术路线

图 5-8 给出了陕西科技大学在钠离子电池领域的专利技术路线图，从该图中可以看出，陕西科技大学在钠离子电池领域的专利技术先是氧化亚锡电极，再是 SnO₂/SnS₂ 复合电极，然后是氧化亚锡与其他材料形成的复合电极，例如、SnO₂+生物碳复合电极、C/SnO₂/碳布，最后是氧化亚锡与碳基材料形成的复合电极，最后是碳基材料与其他材料形成的三维复合电极，如氮+硫+石墨烯+碳纳米管三维复合材料、氧化石墨烯+硫化铜三维复合材料、二氧化钛/碳纳米纤维复合材料。

根据以上分析结果可知，最近几年，陕西科技大学在钠离子电池领域的技术研发偏向于碳基材料与其他材料形成的复合电极材料方向，特别是氧化石墨烯、碳纳米管与金属氧化物或金属硫化物形成的三维复合材料。

图 5-8 中的专利技术具体如下：

CN201510717867.3 中公开了一种贝壳状结构的氧化亚锡材料的制备方法：以 SnCl₂·2H₂O 作为锡源，柠檬酸等作为还原剂，采用一步水热法制备了粒径为 10~20 μm 的贝壳状结构的氧化亚锡粉体，且贝壳状结构的氧化亚锡均由厚度为 1~2 μm 的片体组成。由于其结构特殊，预计可在锂/钠离子电池负极材料、化学合成催化剂等方面具

有良好的应用。本发明制备周期短，工艺简单，重复性高，反应温度低，能耗低，节约生产成本，适合大规模生产制备。

CN201610048730.8 中公开了一种 $\text{SnS}_2\text{-SnO}_2$ 纳米片状钠离子电池负极复合材料及其制备方法，包括：1) 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中，配制成溶液 A，逐滴加入 NaOH 溶液使 A 溶液中产生白色悬浮液；2) 进行微波水热反应；3) 待反应结束后，取出前驱体，冷冻干燥得到 SnO_2 前驱体；4) 将 SnO_2 前驱体溶于浓硫酸中，后加入去离子水，配制成溶液 B，将 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于等量去离子水中，配制成溶液 C；5) 将 B、C 两种溶液按照元素摩尔比 $n_{\text{Sn}} : n_{\text{S}} = (1.0 \sim 2.5) : (2.0 \sim 4.3)$ 的比例混合得到混合溶液 D；6) 进行水浴反应；7) 待反应结束后，取出前驱体，冷冻干燥得到 $\text{SnS}_2\text{-SnO}_2$ 纳米片状钠离子电池负极复合材料。制备产物在大电流密度下具有较高的容量保持率。

CN201710025278.8 中公开了一种液相自吸附 SnO_2 /生物碳复合材料的制备方法及应用，以绒毛类植物蒲公英为原料，将蒲公英进行硫酸浸泡，高温煅烧处理与不同类型的酸处理的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀，通过微波-紫外-超声法，得到一种生物碳与 SnO_2 复合粉体，该材料应用于钠离子电池具备良好的循环性能。

CN201811444207.2 中公开了一种钠离子电池负极用 C/SnO_2 /碳布复合材料的制备方法，钠离子电池负极用 C/SnO_2 /碳布复合材料的制备方法，1) 对碳布进行预处理，先将碳布裁剪，在水热电泳仪中阳极氧化处理碳布，使碳布表面增加活性位点，更易附着生长金属离子；2) 将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中搅拌均匀得溶液 A1，向溶液 A1 中加入蔗糖，然后超声处理，得溶液 A2，使蔗糖和 Sn^{2+} 充分作用得到均匀的混合液；3) 将步骤 2) 得到的混合液转移至聚四氟乙烯水热釜后将所述聚四氟乙烯水热釜置于均相反应器中，反应结束后自然冷却至室温，然后取出反应得到的碳布；4) 将步骤 3) 得到的碳布放入烧

杯中，用乙醇清洗，去离子水清洗，然后放入烘箱内干燥，自然冷却至室温，得到 C/SnO₂/碳布复合材料。本发明具有可弯曲折叠，组装简单，无需集流体等优点。

CN201910318112.4 中公开了一种氮硫共掺杂石墨烯和碳纳米管复合的多级三维碳纳米材料及其制备方法和应用，以掺杂石墨烯为基体，采用简单可控的金属催化原位生长碳纳米管的方法，得到一种氮掺杂石墨烯和碳纳米管复合的多级结构；解决了碳纳米管团聚和石墨烯重堆叠的问题，实现了碳管的有效分散，另外异原子掺杂还能提高材料的导电性，增加储能活性位点。该多级结构结合掺杂石墨烯和碳纳米管的优异特性，可应用在锂离子电池和钠离子电池负极活性材料以及锂硫电池载硫载体等领域。

CN202010215965.8 中公开了一种制备钠离子电池用铜网原位生长氧化石墨烯复合三维硫化铜负极材料的方法，以一定的电流恒定输出，以石墨为阴极、铜网为阳极、溶液 A 为电解液阳极氧化，去离子水反复冲洗阳极氧化后的铜网并氮气吹干，得到产物 A；将产物 A 置于氧化石墨烯悬浮液中，反复浸渍，并在氩气中退火得到产物 B；直接将产物 B 压片作为扣式电池负极片。通过制备原位生长的负极片舍弃了粘结剂的使用，电极活性物质直接生长在集流体，使得集流体活性物质充分接触且通过复合氧化石墨烯进一步增强电子传输率并减缓循环充放电过程中引起的结构膨胀。该方法不仅降低了电池制作的成本，简化了装电池步骤且有效提高了电池整体能量密度，电子传输效率，大大提高了电池电化学性能。

CN202110122255.5 中公开了一种多级结构二氧化钛/碳纳米纤维负极材料的制备方法，分别称取钛酸四正丁酯和聚乙烯吡咯烷酮溶于无水乙醇中，再加入醋酸溶液，搅拌至完全溶解，得到混合溶液；称取 F127 和原硅酸四乙酯加入混合溶液中，搅拌至完全溶解，得到静

电纺丝前驱液；将静电纺丝前驱液进行静电纺丝，得到纳米纤维；将纳米纤维在惰性气氛中煅烧，得到含 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ 纳米纤维负极材料。本发明通过静电纺丝法制备多级结构 TiO_2/C 纳米纤维，制备工艺简单，形貌均一易调控，与碳复合有效改善了材料的电导率，双晶相协同作用及构筑的多级结构提高了电子和离子的传输速率，表现出优异的储钠性能，是一种具有良好应用前景的钠离子电池负极材料。

5.2.5 专利运营状况

目前，陕西科技大学共转让了 6 件钠离子电池专利，没有许可或质押融资相关专利。

表 5-1 陕西科技大学转让的钠离子电池专利

序号	标题	申请号	受让人
1	一种纤维状 WS_2 纳米负极材料的制备方法	CN201510309938.6	安徽翰邦科技咨询有限公司
2	一种一维 WS_2 纳米管钠离子电池负极材料的制备方法	CN201510312507.5	安徽翰邦科技咨询有限公司
3	钠离子电池负极用 SnO_2 /热解碳电极材料的制备方法	CN201510447614.9	安徽翰邦科技咨询有限公司
4	一种贝壳状结构的氧化亚锡材料的制备方法	CN201510717867.3	安徽翰邦科技咨询有限公司；怀远县翰邦科技咨询有限公司
5	一种钠离子电池负极材料 $\text{C}/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合空心球材料的制备及应用	CN201810128525.1	魏阅文

6	一种制备钠离子电池负极材料碳包覆锡纳米管材料的制备方法及其应用	CN201810129948.5	北京博雅合众环保科技有限公司
---	---------------------------------	------------------	----------------

从表 5-1 中可以看出,陕西科技大学转让的钠离子电池专利,其受让人主要是安徽翰邦科技咨询有限公司,该公司经营范围包括科技信息咨询服务、科技项目申报服务、知识产权代办服务、商标咨询、检索、代理、注册服务、代办企业认证服务,说明是陕西科技大学委托该服务公司来协助转移转化其专利技术,但这些专利技术还未转化成功。

5.2.6 重点专利分析

(I) 钠离子电池负极用碳布/锡柔性电极材料的制备方法

目前,钠离子电池负极主要采用碳石墨化负极材料,但是碳基负极材料的储钠容量不高,并且制备条件复杂。因此,开发新型的具有高容量和高倍率且制备方法简单的负极材料很有意义。在对负极材料的研究中,发现如 Sn、Si、Al、Sb 等可与钠形成合金的金属或合金材料具有远远大于石墨的理论容量,引起了电池材料界的广泛关注。

碳布是一种含碳量在 95% 以上的高强度,可折叠可弯曲的新型纤维材料。它不仅具有碳材料的本身特性,又具有柔软可加工性。作为柔性集流体,取代了传统的集流体,具有质量轻,比表面积大等特性,同时碳布的热膨胀系数小,密度低,非氧化条件下耐高温好,并且具有良好的导电导热以及机械强度高的优点。

传统的负极材料制备中通常将活性物质与导电剂、粘结剂按一定比例混合后涂抹在铜箔上,然而,合金类材料具有很大的体积效应,这会导致在充放电过程中材料从铜箔上粉化脱落,降低了电池的效率和循环性能,极大地影响了这类材料的实际应用。将负极材料纳米化、

与碳基材料复合以及制备自支撑电极等可以一定程度的缓解体积膨胀带来的问题。

为了克服上述现有技术的不足，陕西科技大学提出了一种钠离子电池负极用碳布/锡柔性电极材料的制备方法，申请号为CN201811444215.7，该方法所制备的碳布/锡柔性电极材料相比传统电极具有可弯曲折叠，组装简单，无需集流体等优点，同时由于活性物质占比大，其电化学性能也很优异。

钠离子电池负极用碳布/锡柔性电极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 对碳布进行预处理，先将碳布裁剪成 $(1.5 \sim 5) \times (1.5 \sim 5\text{cm})$ 的尺寸，在水热电泳仪中阳极氧化处理碳布 2-5min，使碳布表面增加活性官能团，更易附着生长金属离子；

2) 将 1.12 ~ 2.24g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 20-100mL 乙醇中得溶液 A1，向溶液 A1 中加入 0.47 ~ 1.91g 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，然后超声处理(使聚乙烯吡咯烷酮分子与 Sn^{2+} 充分作用)得溶液 A2，溶液 A2 中 Sn^{2+} 的浓度为 $0.01\text{--}0.21\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，向溶液 A2 中加入步骤 1) 处理好的碳布，于常温下搅拌 1 ~ 10min，搅拌的转速为 400 ~ 800r/min。

3) 向搅拌后的溶液 A2 中加入 5 ~ 20ml 水合肼，利用所述还原剂将碳布上的 Sn^{2+} 还原为 Sn 单质，然后将得到的碳布在 60°C 下真空干燥 6 ~ 12h 得到碳布/锡柔性电极材料。碳布为亲水性碳布，还原剂为水合肼，还原剂的溶液与溶液 A2 的体积比为 1: 1.25 ~ 5。

预处理为在丙酮，乙醇，去离子水中各超声清洗 30min 两次。

阳极氧化处理中使用的是电解液，电解液为浓度 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢铵。

超声处理的超声功率为 100W，时间为 15 ~ 30min。

本发明以乙醇为溶剂,碳布为基底,PVP 作为模板剂, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为锡源,水合肼为还原剂,直接用还原剂将 Sn^{2+} 还原成锡颗粒,并通过控制 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和水合肼的加入量制备出了能生长在碳布上的锡颗粒,以其作为负极材料组装成钠离子电池,具有优异的电化学性能;由于该材料直接以碳布为基底,无需集流体,仅仅通过自组装就能很好的改善电化学性能,充分利用了碳布的优良导电性以及锡的高容量,大大的提高了负极材料的能量密度,并改善了锡金属在高循环次数下易发生体积膨胀导致的容量衰减问题,具有较好的循环稳定性。另外,本发明制备方法的工艺简单、反应温度低、重复性高、周期短、不需要大型设备、能耗低、节约生产成本,适合大规模生产制备的需要,并在钠离子电池应用方面具有显著的科学意义。

5.3 小结

5.3.1 SUMITOMO

SUMITOMO 总共申请了 206 件钠离子电池领域的专利。其自 2007 年开始申请钠离子电池专利,2011 年,SUMITOMO 申请的钠离子电池专利最多,高达 42 件,2016 年至今,相关专利申请数量逐年减少。

SUMITOMO 已在多个国家布局了钠离子电池专利,主要包括日本、中国、美国和韩国,其次还有欧洲、印度、加拿大和中国台湾。

SUMITOMO 在钠离子电池领域的专利,涉及的技术主要是活性电极材料、碳基电极材料和熔融盐电解质,其次还涉及少量的有机电解质技术,安康学院后期在研发钠离子电池技术时,应该尽可能避开 SUMITOMO 在这些技术点上的中国专利壁垒。

2016 年至今,SUMITOMO 在钠离子电池领域侧重研发的是水系钠离子电池技术,包括水溶液电解质和防渗传导膜技术等。

5.3.2 陕西科技大学

目前,陕西科技大学共申请钠离子电池专利 177 件,均为中国发

明专利,这些专利发明人主要来源于材料科学与工程学院,有黄剑锋、曹丽云和李嘉胤。

陕西科技大学自2015年开始申请钠离子电池专利,2016年申请的最多,为53件,2017年至今,陕西科技大学在钠离子电池领域的专利申请总体呈下降的趋势,2019年的相关专利申请为37件,2020年的相关专利申请为9件。

陕西科技大学的钠离子电池专利以授权专利为主,其次是处于实质审查中的专利,驳回专利、撤回专利和公开未进入实审的占比较低,说明陕西科技大学对钠离子电池领域专利维护的较为良好。

陕西科技大学在钠离子电池领域的专利保护的技术都是电极材料,主要有碳基电极材料,金属氧化物复合材料、硫化物复合材料,碳基电极材料以生物碳为主。

最近几年,陕西科技大学在钠离子电池领域的技术研发偏向于碳基材料与其他材料形成的复合电极材料方向,特别是氧化石墨烯、碳纳米管与金属氧化物或金属硫化物形成的三维复合材料。

目前,陕西科技大学共转让了6件钠离子电池专利,没有许可或质押融资相关专利,转让的钠离子电池专利,其受让人主要是安徽翰邦科技咨询有限公司。

第 6 章 学校自有知识产权现状

6.1 专利维护状况

目前，安康学院总共申请了 324 件专利，其中与本项目钠离子电池技术相关的总共 1 件，专利名称为一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法，专利号为 CN201710320200.9，于 2017 年 5 月 8 日申请，在 2019 年 7 月 5 日被授予专利权，目前为有效状态。

以上分析表明，目前，安康学院在钠离子电池领域布局的专利较少，但布局的专利质量较高，而且维护的较好，因此建议学校后期加大钠离子电池专利的申请，完善在该领域的专利布局。

6.2 专利布局现状

目前，安康学院在钠离子电池领域仅布局了 1 件专利申请，是关于电池正极材料的，具体为石墨烯/锰酸钠柔性薄膜，作为水系钠锌复合电池的正极时可提供一个稳定的放电容量，在 0.1A/g 电流密度下的放电容量为 83mAh/g，在电流密度为 0.2A/g 下循环 300 周后容量保持在 53mAh/g，容量衰减仅为 0.043mAh/周，与传统涂覆法制备的锰酸钠极片相比，本发明制备的石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的导电性能得到很大提升，交流阻抗可减少 2/3。

根据以上分析可知，安康学院在钠离子电池领域布局的专利质量较高，但数量较少，仅布局了核心专利，没有布局外围专利，因此，建议学校后期布局以“石墨烯/锰酸钠柔性薄膜”为基础的外围专利，以更好的保护自身技术，例如采用石墨烯/锰酸钠柔性薄膜制成的电池、与石墨烯/锰酸钠柔性薄膜正极材料相配合的负极材料、与石墨烯/锰酸钠柔性薄膜正极材料相配合的电解质等外围专利。

6.3 专利分类评级

专利分类评级,即将学校专利按照一定规范进行划分,形成等级群,以下将会根据各专利的法律状态、技术情况、市场价值等情况对安康学院钠离子电池专利进行分类评级。

目前,安康学院在钠离子电池领域布局的专利名称为“一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法”,属于有效发明专利。

从法律层面分析,该专利于2017年5月8日申请,按照发明专利20年的保护期限,该专利的有效期还有16年,权利较为稳定。

从技术层面分析,该专利保护的主要技术是石墨烯/锰酸钠柔性薄膜正极材料,棒状锰酸钠均匀的嵌入在层状堆砌的石墨烯片中,纳米棒状锰酸钠的均匀分散和相互卷曲交织的石墨烯片构成一个高导电性和强机械韧性的框架,提高了材料的导电性和电化学性能;具有足够的韧性,可以任意卷曲,可直接裁切作为柔性电极使用,作为水系钠锌复合电池的正极时可提供一个稳定的放电容量,在0.1A/g电流密度下的放电容量为83mAh/g,在电流密度为0.2A/g下循环300周后容量保持在53mAh/g,容量衰减仅为0.043mAh/周,与传统涂覆法制备的锰酸钠极片相比,本发明制备的石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的导电性能得到很大提升,交流阻抗可减少2/3,技术较为先进。

从市场层面分析,近几年,用钠离子电池取代锂离子电池的呼声越来越高,其生产原料易得,成本低,使用寿命高,是电化学领域的核心技术,本发明中石墨烯/锰酸钠柔性薄膜可作为正极材料应用于水系钠离子电池中,具有良好的电化学性能,市场前景广阔。

综合以上分析可知,该专利属于高价值专利。

6.4 专利可运营方式

通过上节分析可知,安康学院在钠离子电池领域的专利“一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的

方法”属于高价值专利，建议学校以专利转让或专利许可的方式来运营该专利技术。

通过第三章第 3.2.5 节对该领域转让专利的分析，钠离子电池领域专利的受让人主要有北京中科海钠科技有限责任公司、成都毅莘瑞科技有限公司、安徽翰邦科技咨询有限公司、上海汉行科技有限公司、江苏芯界新能源科技有限公司、海门黄海创业园服务有限公司、深圳先进技术研究院和深圳深科先进投资管理有限公司，因此建议安康学院可以与这些企业进行联系，将自身专利技术转让给这些单位，以促进自身专利技术的转移转化。

通过第三章第 3.2.5 节对该领域许可专利的分析，钠离子电池领域许可专利较少，被许可人为江苏科捷锂电池有限公司和江苏环能通环保科技有限公司，因此建议安康学院可以与这些企业进行联系，将自身专利技术许可给这些单位，以促进自身专利技术的转移转化。

6.5 小结

目前，安康学院总共申请了 324 件专利，其中与本项目钠离子电池技术相关的总共 1 件，专利名称为一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法，专利号为 CN201710320200.9，于 2017 年 5 月 8 日申请，在 2019 年 7 月 5 日被授予专利权，目前为有效状态。

从法律层面分析，该专利于 2017 年 5 月 8 日申请，按照发明专利 20 年的保护期限，该专利的有效期还有 16 年，权利较为稳定。从技术层面分析，该专利保护的主要技术是石墨烯/锰酸钠柔性薄膜正极材料，作为水系钠锌复合电池的正极时可提供一个稳定的放电容量，与传统涂覆法制备的锰酸钠极片相比，该石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的导电性能得到很大提升，交流阻抗可减少 2/3，技术较为先进。从市场层面分析，近几年，用钠离子电池取代锂离子电池的呼声越来越高，

本专利中石墨烯/锰酸钠柔性薄膜可作为正极材料应用于水系钠离子电池中，具有良好的电化学性能，市场前景广阔，故该专利属于高价值专利。

但目前安康学院在钠离子电池领域布局的专利数量较少，仅布局了核心专利，没有布局外围专利。

第7章 建议

7.1 技术研发启示

钠离子电池作为新能源的一颗新星,或成为我国引领新一轮能源革命的机会。在科技部高技术研究发展中心组织的“2020 年度中国科学十大进展”评选中,钠离子电池研究入选 30 项候选成果。2021 年 7 月 15 日,国家发改委、能源局联合发布《关于加快推动新型储能发展的指导意见》中也指出了多元技术发展的必要性:“新型储能是支撑新型电力系统等重要技术和基础装备,在推动能源领域碳达峰碳中和过程中发挥显著作用,要加快飞轮储能、钠离子电池等技术开展规模化试验示范”。根据以上信息可知,国家正在大力扶持钠离子电池技术的研发,因此建议安康学院跟随国家政策,加大在钠离子电池领域的技术研发。

通过第三章第 3.1.4 节对钠离子电池专利技术布局的分析得出,该领域专利技术主要集中在活性电极材料、纳米电极材料和熔融盐电解质三个方面,活性电极材料专利占该领域专利总量的 39%,熔融盐电解质专利占该领域专利总量的 24%,纳米电极材料专利占该领域专利总量的 20%,说明这些技术属于本领域技术热点,专利壁垒和侵权风险较高;关于水性电解质、固体电解质和其他钠离子电池技术的专利申请较少,相关专利占比均在 10%以内,说明这些技术属于本领域的技术空白点,专利壁垒较低,安康学院研发这些技术空白点,容易取得技术突破。

通过第三章第 3.1.5 节对该领域专利技术功效的分析得出,钠离子电池领域专利的技术手段主要是采用不同电极材料来提高电池的容量、改善循环特性、提高倍率、增加寿命与提高安全性。通过第三章第 3.2.7 节对该领域技术路线的分析得出,钠离子电池正极材料

的改进主要集中在提高电极电化学性能和比容量等性能上,钠离子负极材料的改进主要集中在提高循环特性、提高倍率、降低成本方面,因此建议安康学院后期在研究钠离子电池技术时,正极材料以提高电化学性能和比容量为主,负极材料以提高循环特性、提高倍率、降低成本为主,以市场需求作为导向,早日取得技术突破。

7.1.1 水系钠离子电池

根据第四章第 4.1.4 节对水系钠离子电池技术专利的分析得出,水系钠离子电池领域专利主要涉及电池负极材料和电池正极材料技术,涉及电池负极材料的占总量的 39%,涉及正极材料的占总量的 30%,这两项技术属于本领域的热点技术,水溶液电解质和电池结构技术属于本领域的技术空白点,研究此类技术容易取得技术突破。

根据第四章第 4.1.6 节对水系钠离子电池技术路线的分析得出,水系钠离子电池中正极材料逐渐从添加活性物质转向过渡金属氧化物,最近几年的技术以金属基聚阴离子型嵌钠化合物为主,负极材料逐渐向金属与过渡金属盐形成的复合材料方向发展,能减少水溶液电解质的析氢析氧反应,从而提高电池的稳定性。

根据技术研发的难易程度和技术先进性,建议安康学院后期研发水系钠离子电池技术时,将重心放在金属基聚阴离子型嵌钠化合物正极材料、复合负极材料和水溶液电解质上,以提高电池的电容量和循环稳定性。

7.1.2 碳基电极材料

通过第四章第 4.2.4 节对钠离子电池碳基电极材料专利技术的分析可知,该领域技术主要与石墨烯电极材料相关,相关专利占总量的 47%,说明该技术属于本领域热点技术,技术壁垒较高;关于生物碳电极材料、多孔碳电极材料、碳纳米管电极材料、碳纤维电极材料和炭气凝胶电极材料的专利较少,说明这些技术属于本领域的空白技

术点，专利壁垒和侵权风险较低，研究此类技术容易取得技术突破。

通过第四章第 4.2.5 节对钠离子电池碳基电极材料专利技术路线的分析可知，该领域专利技术最先是普鲁士蓝类配合物、磷酸盐类或锡基合金与碳形成的二元复合材料，再是碳包覆材料，继而是石墨烯、生物碳材料，三元碳基复合材料以及氮-磷/硫共掺杂碳复合材料是目前研究的重点技术。

根据技术研发的难易程度和技术先进性，建议安康学院后期研发钠离子电池碳基电极材料技术时，以研究生物碳、多孔碳、碳纳米管、碳纤维复合多元电极材料为主。

7.1.3 电池安全性保护装置

根据第四章第 4.3.4 节对电池安全性保护装置专利技术的分析得出，该领域技术主要包括在电池中设置安全阀、散热机构或温度传感器，设置安全阀的专利占总量的 30%，设置散热机构的专利占总量的 27%，设置温度传感器的专利占总量的 18%，说明这三项技术属于本领域热点技术，技术壁垒较高。涉及在电池中应用电压敏感材料和隔热材料的专利较少，说明这些技术属于本领域的空白技术点，专利壁垒和侵权风险较低，研究此类技术容易取得技术突破。

根据第四章第 4.3.5 节对该领域专利技术功效矩阵的分析可知，该领域技术主要是通过通过在电池中设置温度传感器、散热机构或隔热结构来防止电池内部热失控，通过在电池中设置安全阀防止过充，增加电池寿命，通过在电池中采用电压敏感材料来提高电池的稳定性。根据第四章第 4.3.6 节对该领域技术路线的分析得出，该领域技术最初用于防止电池过热过流，后面逐渐演变为“防爆”，自 2006 年以来，该领域技术大多是为了防爆，采用的技术手段先是在电池中设置热敏电阻，然后是在电池中设置破裂开关、可熔导体、翻转机构，再是在电池中设置惰性介质、低熔点橡胶或调温元件，最近几年申请的专利

中技术以在电池中设置温度记忆元件或灭火装置为主。

根据技术研发的难易程度和技术先进性,建议安康学院后期研发电池安全性保护装置时,将研发重点放在在电池中应用电压敏感材料和隔热材料来防爆,以及在电池中设置温度记忆元件或灭火装置来防爆的技术上。

7.2 技术合作

7.2.1 水系钠离子电池

通过第四章第 4.1.2 节对水系钠离子电池领域专利申请人的分析可知,中国申请该领域专利最多的是中南大学,其次是陕西科技大学、复旦大学和扬州扬达新能源有限公司和华中科技大学。中南大学的专利技术主要集中在电池负极材料上,包括石墨烯、碳纳米管、碳复合材料等,陕西科技大学的专利技术主要也集中在电池负极材料上,包括碳布柔性材料、铜基复合材料(花状 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ /泡沫铜复合材料)、氧化石墨烯、多孔碳,另外还包括羟基磷酸铜正极材料,复旦大学的专利技术主要集中在电池整体材料上,包括钠离子可以嵌入和脱嵌的具有相对高的嵌/脱电位平台的正极材料、钠离子可以嵌入和脱嵌的具有相对低的嵌/脱电位平台的负极材料,以及含钠化合物水溶液电解质,扬州扬达新能源有限公司的专利技术侧重于电池组结构,例如通过设置减震板、减震弹簧和限位杆来防震;华中科技大学的专利技术以通过凝胶热法制备 NASICON 结构的正极材料和负极材料为主,能够降低水系钠离子电池在充放电过程中的析氢反应。

以上列出了水系钠离子电池领域重点专利申请人及其主要技术,安康学院后期在研究水系钠离子电池技术时,可以根据自身实际需求与以上大专院校或企业合作,以提高自身对水系钠离子电池技术的研发速率。

7.2.2 钠离子电池碳基电极材料

通过第四章第 4.2.2 节对钠离子电池碳基电极材料领域专利申请人的分析得出,申请该领域专利最多的是陕西科技大学,其次是中南大学和天津大学,陕西科技大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是碳布电极材料、石墨烯电极材料和多孔碳电极材料技术,其次还包括少量的碳纳米管电极材料、碳纤维电极材料、衍生碳电极材料、硬碳电极材料和碳纳米片电极材料技术。中南大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料和掺氮碳球电极材料技术,其次是碳纳米管电极材料和多孔碳电极材料技术。天津大学在钠离子电池碳基电极材料领域的专利技术主要是石墨烯电极材料技术,另外还包括少量的多孔碳电极材料、碳纳米管电极材料和碳纤维电极材料技术。

以上列出了钠离子电池碳基电极材料领域重点专利申请人及其主要技术,安康学院后期在研究钠离子电池碳基电极材料时,可以根据自身实际需求与以上大专院校或企业合作,以提高自身对钠离子电池碳基电极材料技术的研发速率。

7.2.3 电池安全性保护装置

通过第四章第 4.3.2 节对电池安全性保护装置领域专利申请人的分析可知,中国申请该领域专利最多的是合肥国轩高科动力能源有限公司,其次是比亚迪股份有限公司和哈尔滨理工大学,合肥国轩高科动力能源有限公司的专利技术主要包括在电池中设置泄压机构或过流保护片,能及时泄压防爆,在电池发生过充时,能及时切断电池回路。比亚迪股份有限公司的专利技术主要涉及在电池中设置翻转片,以其作为断电保护装置来提高电池的安全性。哈尔滨理工大学的专利技术主要是在电池中设置温度传感器,温度传感器与报警器连接,通过监测电池内部温度来提高其安全性。

以上列出了电池安全性保护装置领域重点专利申请人及其主要技术,安康学院后期在研究电池安全性保护装置时,可以根据自身实际需求与以上大专院校或企业合作,以提高自身对电池安全性保护装置技术的研发速率。

7.3 专利布局策略

目前,安康学院在钠离子电池技术领域仅布局了1件专利,专利名称为一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法,属于钠离子电池正极材料。

根据第三章对钠离子电池专利技术构成的分析,可知安康学院还缺少在负极电池、电解质和电池结构技术点上的专利布局,因此建议学校后期挖掘布局钠离子电池负极材料、电解质和电池结构的技术专利。

7.3.1 水系钠离子电池

目前,安康学院已布局的专利“一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法”,其中的石墨烯/锰酸钠柔性薄膜可作为水系钠离子正极材料,故该专利也属于水系钠离子领域专利。结合第四章第4.1节对水系钠离子电池领域专利现状的分析,建议安康学院后期挖掘能与石墨烯/锰酸钠柔性薄膜配合使用的复合负极材料、水溶液电解质和电池结构,增加在这些技术方向的布局专利,构建形成水系钠离子电池产品的专利池。

7.3.2 钠离子电池碳基电极材料

目前,安康学院还没有在钠离子电池碳基电极材料方向布局专利,根据第四章第4.2节对该领域技术的分析得出,该领域技术主要朝向多元复合碳基电极材料方向发展,以提高电池的能量密度和循环性能,因此建议安康学院后期在生物碳、多孔碳、碳纳米管、碳纤维复合多元电极材料方面布局专利。

7.3.3 电池安全性保护装置

目前,安康学院申请了3件电池安全性保护装置,专利名称分别为“锂电池负极安全保护结构”、“一种防破坏强的高能锂电池”、“一种公共汽车用节能油电一体混动电池组”,其技术包括通过设置热电偶传感器和压力传感器来检测电池的异常,或通过设置保护壳来防震,或通过设置绝缘挡板和横竖隔板来提高电池稳定性,从而提高电池的安全性。结合第四章第4.3节对电池安全性保护装置专利技术的分析可知,最近几年,该领域的专利技术以防爆为主,主要通过设置在电池中设置温度记忆元件或灭火装置,因此建议安康学院后期布局通过在电池中设置温度记忆元件或灭火装置来防爆的技术专利。

7.4 专利运营策略

通过第六章对安康学院在钠离子电池领域的专利申请现状的分析得出,目前,安康学院有1件该领域专利,专利名称为“一种制备石墨烯/锰酸钠柔性薄膜的方法及利用其制备水系钠锌复合电池的方法”,属于已授权的高价值度专利。

通过第三章第3.2.5节对钠离子电池领域专利转让许可的分析得出,该领域专利主要以转让的方式实现转移转化,少量通过专利许可的方式来转化,因此建议安康学院通过专利转让或许可的方式来运营自身的专利。

(1) 专利转让

通过第三章第3.2.5节对该领域转让专利的分析,钠离子电池领域专利的受让人主要有北京中科海钠科技有限责任公司、成都毅莘瑞科技有限公司、上海汉行科技有限公司、江苏芯界新能源科技有限公司、海门黄海创业园服务有限公司和深圳先进技术研究院,因此建议安康学院可以与这些企业进行联系,将自身专利技术转让给这些单位,以促进自身专利技术的转移转化。

(2) 专利许可

通过第三章第 3.2.5 节对该领域许可专利的分析, 钠离子电池领域许可专利较少, 被许可人为江苏科捷锂电池有限公司和江苏环能通环保科技有限公司, 因此建议安康学院可以与这些企业进行联系, 将自身专利技术许可给这些单位, 以促进自身专利技术的转移转化。

结合第五章第 5.2.4 节对陕西科技大学钠离子电池专利转让许可情况的分析, 建议安康学校可以将自身专利先转让给专利运营服务机构, 如安徽翰邦科技咨询有限公司、深圳深科先进投资管理有限公司, 通过服务机构来转让自身专利。

附录：标准化申请人列表

标准化申请人（文中名称）	申请人
Sumitomo	SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD OR SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
	SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
	SUMITOMO CHEMICAL CO
	SUMITOMO METAL MINING CO LTD
	SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES
	SUMITOMO CHEMICAL CO LTD
	SUMITOMO METAL MINING CO
	SUMITOMO METAL MINING CO LTD183303
	SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD2130
	住友电气工业株式会社
	住友电气工业股份有限公司
陕西科技大学	陕西科技大学
中南大学	中南大学
Hitachi	HITACHI LTD
	HITACHI MAX ELL
	HITACHI CHEMICAL COMPANY LTD
	HITACHI CHEMICAL CO LTD
	HITACHI SEISAKUSHO KK
	HITACHI ENG CO LTD
	HITACHI CHEM CO LTD
	HITACHI POWDERED METALS
	日立化成株式会社

	日商日立化成股份有限公司
	HITACHI POWDERED METALS CO LTD
	HITACHI VEHICLE ENERGY LTD
	日立化成工业株式会社
武汉理工大学	武汉理工大学
	WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Ceramatec Inc	Ceramatec Inc
	塞拉曼技术公司
Yuasa Battery Coltd	Yuasa Battery Coltd
	YUASA BATTERY CO LTD TAKATSUKI OSAKA JP
	汤浅电池股份有限公司
	株式会社汤浅
	汤浅股份有限公司
	台湾汤浅电池股份有限公司
Research Institute Of Industrial Science Technology	Research Institute Of Industrial Science Technology
	浦项产业科学研究院
三峡大学	三峡大学
广东工业大学	广东工业大学
浙江大学	浙江大学
	ZHEJIANG UNIVERSITY
华南理工大学	华南理工大学
	SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
复旦大学	复旦大学

天津大学	天津大学
nippon telegr teleph corp	nippon telegr teleph corp
	日本电信电话株式会社
扬州扬达新能源有限公司	扬州扬达新能源有限公司
华中科技大学	华中科技大学
	HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY;
gen electric	GEN ELECTRIC
	GEN ELECTRIC CO LTD
	通用电气公司
东莞市联洲知识产权运营 管理有限公司	东莞市联洲知识产权运营管理有限公司
北京化工大学	北京化工大学
kuraray coltd	kuraray coltd
	KURARAY CHEMICAL CO LTD
	KUREHA CORPORATION
	可乐丽股份有限公司
	日商可乐丽股份有限公司
lg chem ltd	LG CHEM LTD
	LG CHEM INVESTMENT LTD
	LG CHEMICAL LTD
	LG ELECTRONICS INC
	株式会社 LG 化学
	LG 化学株式会社
robert bosch gmbh	ROBERT BOSCH GMBH
	ROBERT BOSCH GMBHSTUTT GART 70469

	DESTUTTGART70469DEDE
	罗伯特 博世有限公司
hyundai motor company	HYUNDAI MOTOR COMPANY
	现代自动车株式会社
samsung sdi co ltd	SAMSUNG SDI CO LTD
	SAMSUNG SDI CO., LTD.
	SAMSUNG SDI GERMANY GMBH
	三星 SDI 株式会社
	三星电子株式会社
	南韩商三星 SDI 股份有限公司
	三星 SDI 股份有限公司
주식회사 엘지화학	주식회사 엘지화학
	LG CHEM LTD
	LG CHEMICAL LTD
	LG CHEM INVESTMENT LTD
	LG ELECTRONICS INC
合肥国轩高科动力能源有限公司	合肥国轩高科动力能源有限公司
guangdong oppo mobile telecommunications corp ltd	GUANGDONG OPPO MOBILE TELECOMMUNICATIONS CORP LTD
	OPPO 广东移动通信有限公司
	广东欧珀移动通信有限公司
	大陆商广东欧珀移动通信有限公司
比亚迪股份有限公司	比亚迪股份有限公司
	BYD COMPANY LIMITED
	深圳市比亚迪锂电池有限公司

哈尔滨理工大学	哈尔滨理工大学
---------	---------