

Patent Review

寧德時代在鈉離子電池正極材料之專利布局

宋煒晟撰

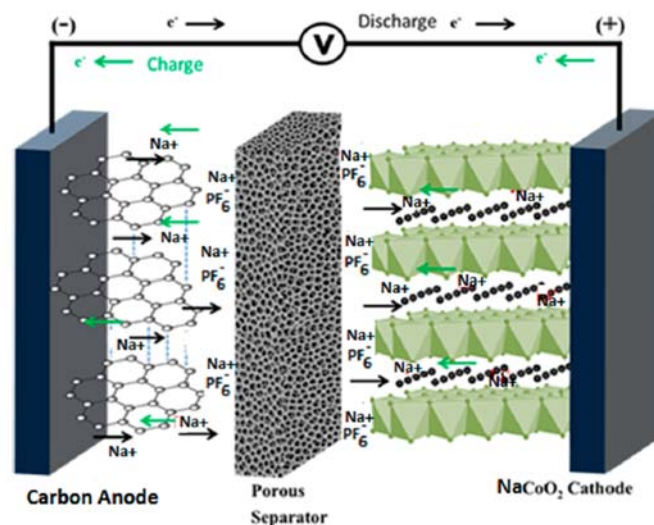
2021 年 12 月 8 日

一、前言

特斯拉(Tesla, TSLA)帶動電動車產業的興起，電動車成為未來汽車行業發展的趨勢，使得車用電池的需求日益擴大。然而，目前主流使用的鋰離子二次電池儲能材料，鋰元素在地殼中約含 0.0065%^[1]，開採量有限且價格昂貴，無法滿足全球電動車及 3C 產品發展的使用量，勢必要尋找新的替代性材料。因此，科學家想到地表含量較為豐富的鈉離子，若能製成鈉離子電池，將可大大降低儲能裝置的成本。

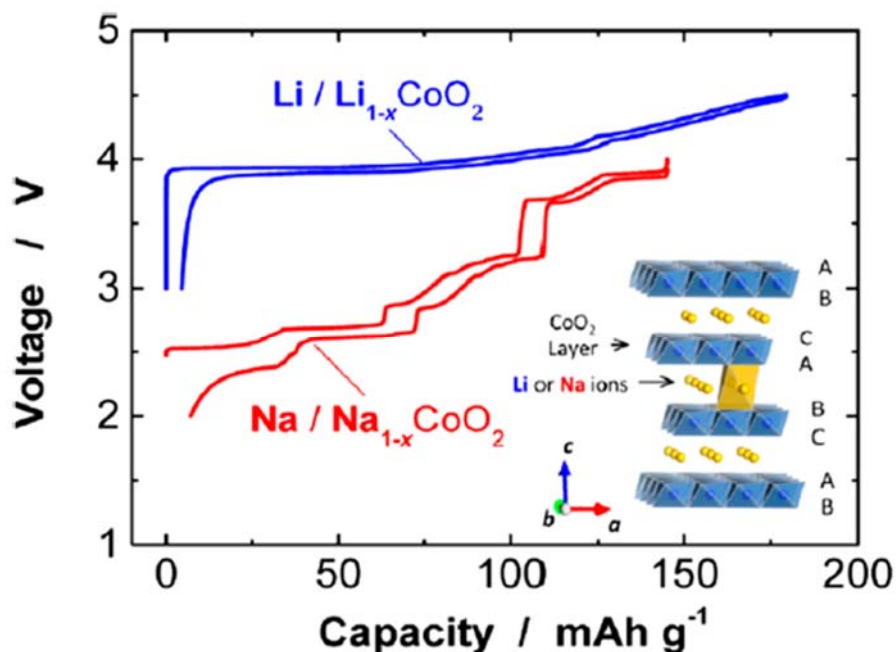
二、鈉離子電池

鈉離子電池的運作方式及結構跟鋰離子電池類似，分為正極、負極、電解液、隔離膜，電極的正極材料及電解液主要是含鈉元素的材料，鈉離子在充放電時會在陰陽兩極間來回移動，如圖一、圖二所示^[2]。



圖一、鈉離子電池示意圖^[2]

Patent Review



圖二、Li/LiCoO₂ 與 Na/NaCoO₂ 半電池之充放電曲線比較圖^[2]

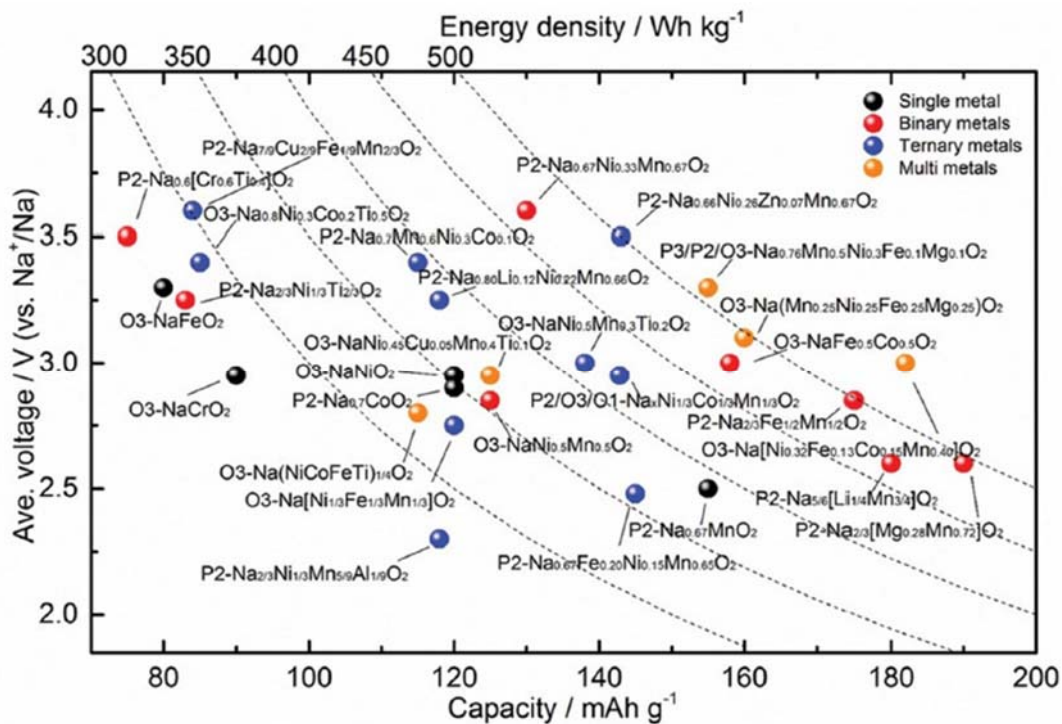
相對於鋰離子電池而言，鈉離子電池具有兩大顯著優勢：

1. 成本低廉：地表鈉鹽儲量豐富、成本低廉、開採方便。相關研究表明，鈉離子電池的原材料成本約為 0.25 元/Wh，僅為磷酸鐵鋰電池成本的 50%-60%。

2. 安全穩定：每到寒冷的冬天，手機中的鋰離子電池隨時可能因低溫而罷工。而鈉離子電池不僅能夠在十幾分鐘內充滿電，在低至-30°C、高至 80°C 的環境中仍然保有良好的放電特性，即使經過針刺、擠壓等極端實驗也不會燃燒爆炸。

而鈉離子電池的缺陷是，鈉離子半徑較大，能量密度相對鋰離子電池較低，續航能力差。因此，目前已有部分專家學者著手在鈉離子電池正極材料進行研究，並整理繪製了具有發展潛力的鈉離子電池正極材料之工作電壓與電容量關係圖，如圖三所示，可作為研究參考對象^{[3][4][5]}。

Patent Review



圖三、具有發展潛力的鈉離子電池正極材料之工作電壓與電容量關係圖^[5]

三、特斯拉電池供應商之鈉離子電池技術研發現況之專利檢索

已知特斯拉電池前三大供應商主要有寧德時代、LG 化學、松下 (Panasonic)^[6]。在電池材料中，正極材料對電池的電化學特性扮演相當重要的角色。因此，本篇的檢索策略將針對這三家供應商的鈉離子電池正極材料進行相關專利調查。該專利調查使用 Derwent Innovation(DI)資料庫，關鍵字 (或同義字)包括：鈉(Na, sodium)、二次電池(secondary battery)、離子(ion)，並限定專利權人為寧德時代、LG 化學和松下，得到檢索結果共 121 個 DWPI 同族專利。

將檢索結果透過人工判讀篩選出與用於鈉離子電池之正極材料相關的專利，發現在鈉離子電池正極材料相關專利中，寧德時代共有 26 個 DWPI 同族專利，LG 化學與松下在鈉離子電池正極材料並未有相關專利布局，依此，後續將以寧德時代的專利進行專利布局分析的探討。

Patent Review

四、寧德時代在鈉離子電池正極材料之布局

將 26 個 DWPI 同族專利取第一申請國的專利號並以優先權日排序，以便於判別專利申請的演進時間，獲得專利列表如表一。從表一的結果顯示寧德時代所申請的 26 篇專利中，12 篇已取得專利權，第一篇專利 CN109565037A 的優先權日期是 2016 年 7 月 18 日開始，可以推知寧德時代早於 2016 年便開始規劃研發鈉離子電池正極材料，至 2016 年開始陸續產出研發結果申請專利，一直到 2021 年每年都有持續投入鈉離子電池材料的相關研發及專利的申請。

表一、寧德時代在中國大陸所請鈉離子電池正極材料專利

NO.	專利號	優先權日	NO.	專利號	優先權日
1	CN109565037A	20160718	14	CN109273682B	20180831
2	CN108946765B	20170518	15	CN110875473B	20180903
3	CN109088068B	20170613	16	CN109244459A	20181017
4	CN109698345B	20171023	17	CN111435741A	20190111
5	CN109728252B	20171030	18	CN111435742A	20190111
6	CN109728296B	20171030	19	CN111525099B	20190202
7	CN109728295A	20171030	20	CN111554919A	20190212
8	CN109728292B	20171030	21	CN112447947A	20190828
9	CN109728251A	20171030	22	CN112670497A	20190927
10	CN109841832B	20171129	23	CN112687944A	20191018
11	CN109841806B	20171129	24	CN111769262A	20200616
12	CN110649261A	20180627	25	CN112259730B	20201208
13	CN110660959A	20180629	26	CN111435742A	20210626

再從上述表一的 26 篇專利中透過人工閱讀，歸納出寧德時代所申請的鈉離子電池正極材料主要為四種結構，分別是層狀結構型、隧道型氧化物材料、聚陰離子型及普魯士藍型材料，以及在過渡金屬元素的相關材料

Patent Review

上布局如下表二。

表二、寧德時代在正極材料四種結構與過渡金屬的布局之案件編號對照表

案件 NO.	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
層狀結構型	1、19、20、23	1、19、20、23	1、19、20、23	1、17、18、19、20、22、23	1、17、18、19、20、22、23	1、19、20、23	1、19、20、22、23	1、17、18、19、20、23	-
隧道型氧化物	1、16	1、16	1、16	1、16	1、16	1、16	1、16	1、16	-
聚陰離子型	12、13、15、21、26	1、10、11、19、24、26	10、11、13、19、24、26	1、12、13、15、19、21、26	1、12、13、15、19、21、26	12、13、15、19、21、26	1、12、13、19、21、26	19、21、26	19、21、26
普魯士藍型	2、3、4、5、6、7、8、9、19	2、3、5、6、7、8、9、10、11、19	2、3、5、6、7、8、9、10、11、19、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、16、19、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、14、16、19、24、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、19、24、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、16、19、24、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、19、24、25	1、2、3、5、6、7、8、9、10、11、19、24、25

表三、寧德時代在正極材料四種結構與過渡金屬的布局之專利案數統計表

材料	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
層狀結構型	4	4	4	7	7	4	5	6	0
隧道型氧化物	2	2	2	2	2	2	2	2	0
聚陰離子型	5	6	6	7	7	6	6	3	3
普魯士藍型	9	10	11	13	15	13	14	13	13

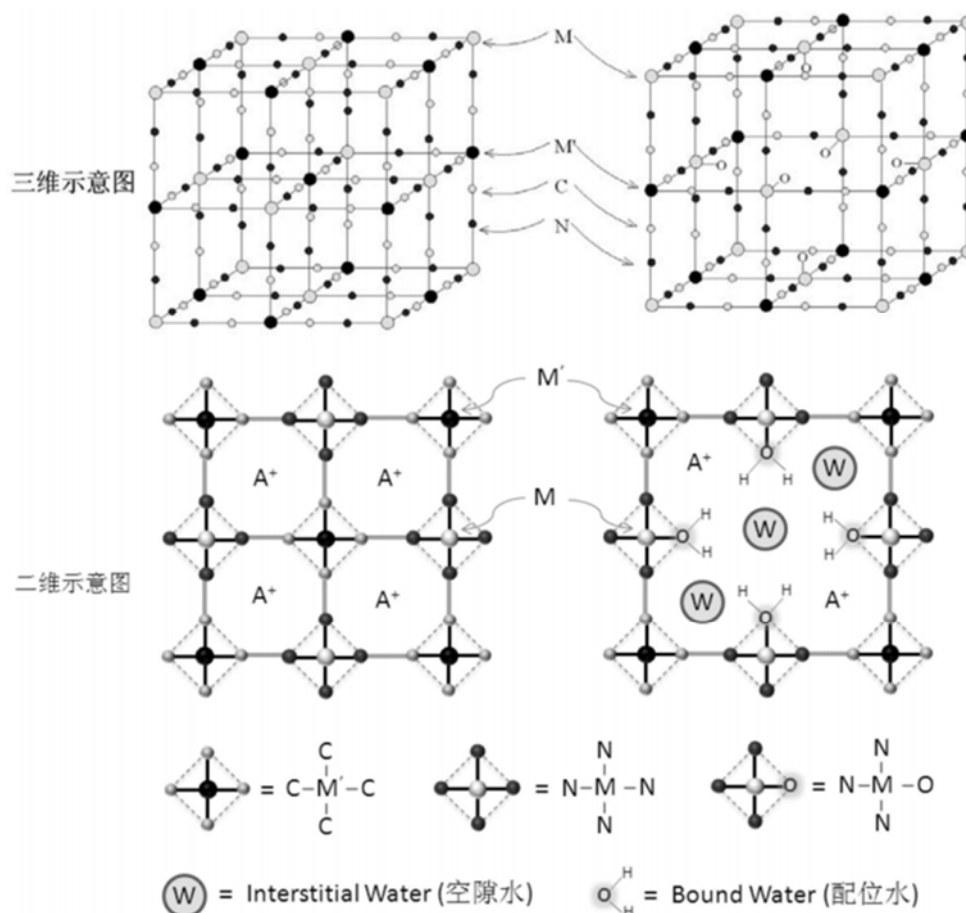
由表二、表三可知，寧德時代鈉離子電池主要布局重點是在普魯士藍型結構的正極材料，在普魯士藍類正極材料的過渡金屬元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 相關材料均有申請專利保護，其中又以 Fe、Ni、Co、Mn、Cu、Zn 為主要使用的過渡金屬元素材料。

Patent Review

以下將挑選寧德時代在普魯士藍型結構的正極材料的重要專利技術進行詳細解析。

1、CN108946765B 普魯士藍類正極材料及其製備方法、電化學儲能裝置

普魯士藍類正極材料通常是通過將一種過渡金屬氰化物陰離子 ($M'(CN)_6^{m-}$) 與一種過渡金屬陽離子 (M^{n+}) 在水溶液中共沉澱而得。氰根中的碳配體與過渡金屬 M' 絡合成六配位的八面體結構 $M'(CN)_6$ ， $M'(CN)_6$ 八面體中的未配位的氮配體與過渡金屬 M 也絡合成六配位的八面體結構 $M(NC)_6$ ，因此 $M'(CN)_6$ 八面體與 $M(NC)_6$ 八面體相互交替相連而形成三維的骨架晶體結構(如圖四的左圖所示)。同時出於電荷平衡的緣故，普魯士藍類正極材料晶體中極易產生 $M'(CN)_6$ 空穴(如圖四的右圖所示)。



圖四、普魯士藍類正極材料晶體結構

Patent Review

當普魯士藍類正極材料晶體結構中有鹼金屬或鹼土金屬陽離子的存在時，由於氫根不與這些金屬陽離子配位，所以鹼金屬或鹼土金屬陽離子可以起到平衡電荷的作用，從而降低普魯士藍類正極材料晶體結構中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例。即使如此， $M'(CN)_6$ 八面體中的未配位的氮配體與過渡金屬 M 的絡合能力非常強，產物在水溶液中的溶度積常數(K_{sp})非常小，因此當過渡金屬氰化物陰離子($M'(CN)_6^{m-}$)與過渡金屬陽離子(M^{n+})一混合立即就生成沉澱，致使普魯士藍類正極材料晶體結構中 $M'(CN)_6$ 空穴的比例仍然會很高。

如圖四的右圖所示，在有 $M'(CN)_6$ 空穴存在的單元中，過渡金屬 M 只有五個相鄰的氮配體與之配位，剩下的一個配位由水取代(稱為配位水，boundwater)，形成 MN_5O 八面體結構。這樣，每個 $M'(CN)_6$ 空穴周圍就產生六個含配位水的 MN_5O 八面體；如果 $M'(CN)_6$ 空穴比例繼續增多的話，還有可能出現 MN_4O_2 八面體。同時在普魯士藍類正極材料晶體結構的孔道中還存在結晶水(lattice water，又稱空隙水，interstitial water)，空隙水不參與 M 的配位，可以單獨存在於孔道中，也可以和配位水形成氫鍵。

在普魯士藍類正極材料中，每個空穴的存在，產生六個配位水，使正極材料的吸水性大大增強了。且在普魯士藍類正極材料晶體結構的孔道中的空隙水由於易和配位水形成氫鍵，從而增加了去除空隙水的難度。如果空隙水沒有除盡，這些空隙水會佔據普魯士藍類正極材料晶體結構的孔道中的部分空間，阻礙了鹼金屬或鹼土金屬離子(例如 Na^+ 或 Li^+)的傳輸。且這些空隙水還會游離到電解液中，並與之發生副反應，引起電解液消耗、負極鈍化膜(SEI 膜)不穩定、阻抗增大，導致電化學儲能裝置出現容量衰減、脹氣等不良後果。由此，如何去除空隙水是合成普魯士藍類正極材料的主要難題之一。

去除空隙水通常是將普魯士藍類正極材料粉料或由其製備的電極片放置在真空乾燥箱中，並長時間抽真空加熱。但是由於這類材料的吸水性很強，普魯士藍類正極材料粉料或由其製備的電極片從真空乾燥箱取出後也非常

Patent Review

容易重新吸附空氣中的水分。如果將電極片的製造工藝放置在乾燥房內進行，會極大地增加製造成本，無法進行大規模生產。

本篇專利揭示透過中性配體(例如 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)參與過渡金屬的配位，部分或完全取代配位水，從而降低甚至去除配位水的含量，因此所述普魯士藍類正極材料的吸水性能顯著降低，進而能明顯改善電化學儲能裝置的性能。

案號	CN108946765B
技術問題	普魯士藍類正極材料的配位水易和水形成氫鍵，因此吸水性強大，易造成電池的不良後果。
解決方案	透過中性配體(例如 CH_3CN 、 NH_3 、 CO 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)參與過渡金屬的配位，部分或完全取代配位水，能顯著降低吸水性，改善電池性能

2、CN109728252B 正極片及其製備方法及鈉離子電池

普魯士藍類材料本身具有強吸濕性和較高的比表面積，在正極漿料和正極片的製備過程中會大量吸附環境中的水分子。水分子在鈉離子電池充放電的過程中可能被電解為氫氣，使鈉離子電池因脹氣而無法進行正常充放電。水分子還可能會與電解液發生副反應，一方面產生的固體副反應產物可能會沉積到正、負極片表面，導致鈉離子脫嵌困難，使鈉離子電池的容量變低，循環性能變差；另一方面產生氣體副反應產物如 HF ，會腐蝕正、負極片表面的鈍化膜，腐蝕正、負極活性材料，使正、負極活性材料裸露並不斷地與電解液發生反應，形成新的鈍化膜，導致鈉離子不斷被消耗，降低鈉離子電池的容量，影響鈉離子電池的循環性能。但普魯士藍類材料本身含有的配位水對其晶體結構支撐起到重要作用，若正極活性材料層中完全不含水或含水量過少，則會導致普魯士藍類材料晶體結構中的配位水脫出，普魯士藍類材料的晶體結構可能發生崩塌，導致在充放電過程中供鈉離子嵌入

Patent Review

脫出的活性位點減少，從而影響鈉離子電池的容量及循環性能。因此將正極活性材料層的水含量控制在適合的範圍內(100 μ g/g-5000 μ g/g)時，既可以保證在充放電過程中水不被電解，且水與電解液發生副反應的概率較低，使鈉離子電池在充放電過程中不發生嚴重的脹氣，可以進行正常的充放電，又可以避免因普魯士藍類材料晶體結構中的配位水被烘出而導致結構崩塌，使鈉離子電池兼具良好的充放電性能和循環性能。

正極極片在真空乾燥的溫度過低，即使進行長時間乾燥，也無法有效地控制正極活性材料層中的水含量，尤其是無法烘出吸附在普魯士藍類材料顆粒表面以及顆粒與顆粒之間的吸附水；真空乾燥的溫度過高，則可能導致正極片中的黏結劑部分失效，造成正極片的不可逆損傷，從而影響鈉離子電池的性能。本篇專利揭示優選真空乾燥的溫度為 85 $^{\circ}$ C-220 $^{\circ}$ C。

若真空乾燥的真空度較小，則被烘出的水分子可能被普魯士藍類材料重新吸附，無法有效地減少正極活性材料層中的水含量，或需要進行長時間的真空乾燥工藝，增加生產成本。本篇專利揭示優選真空乾燥的真空度小於等於-0.07MPa。

案號	CN109728252B
技術問題	普魯士藍類材料具有強吸濕性和較高的比表面積，在正極漿料和正極片的製備過程中會大量吸附環境中的水分子，造成電池性能不佳。
解決方案	透過真空乾燥的方式除水，真空乾燥的溫度為 85 $^{\circ}$ C-220 $^{\circ}$ C，真空度小於等於-0.07MPa，將水含量控制在 100 μ g/g-5000 μ g/g。

3、CN109728296B 普魯士藍類正極材料及其製備方法及電化學儲能裝置

$A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ 普魯士藍類正極材料，其中，A 為鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽離子、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 中的一種或幾種，M 為過渡金屬離子，M' 為過渡金屬離子， $0 < x \leq 2$ ， $0.8 \leq y < 1$ ， $0 < z \leq 20$ ，若普魯士藍類正極材料的比表面積

Patent Review

過大，則其吸附能力較強，電化學儲能裝置在充放電過程中所產生的副反應產物易富集到普魯士藍類正極材料表面並發生進一步的氧化反應，進而生成的產物會覆蓋普魯士藍類正極材料表面，增大了正極極化，使部分普魯士藍類正極材料失去活性，造成普魯士藍類正極材料能量損失，從而使電化學儲能裝置的容量衰減較快，循環性能快速下降；若所述普魯士藍類正極材料的比表面積過小，離子擴散的路徑延長，電化學儲能裝置的倍率性能會下降，此外普魯士藍類正極材料的比表面積過小，則其與電解液接觸的面積較小，導致電子轉移阻抗增大，表現為電化學儲能裝置的內阻較大，同時循環性能也會明顯下降。因此，本篇專利揭示普魯士藍類正極材料的比表面積優選地為 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ 。合適的比表面積可確保普魯士藍類正極材料的顆粒與顆粒之間不會發生嚴重的團聚，可以有效地縮短離子擴散的路徑，在不影響電化學儲能裝置循環性能的前提下使電化學儲能裝置還具有較好的倍率性能。

若普魯士藍類正極材料的平均粒徑過小，其更容易吸附充放電過程中所產生的副反應產物，從而使電化學儲能裝置的循環性能變差，且過小的平均粒徑使其易發生團聚而形成二次顆粒，在增大了離子擴散路徑的同時還會降低普魯士藍類正極材料顆粒與顆粒之間的緊密程度，使電化學儲能裝置的倍率性能也較差；若所述普魯士藍類正極材料的平均粒徑過大，離子擴散的路徑延長，導致電化學儲能裝置的倍率性能明顯下降。本篇專利揭示普魯士藍類正極材料的平均粒徑優選 D50 為 $1.5\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 。

案號	CN109728296B
技術問題	欲尋找 $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ 普魯士藍類材料合適的比表面積範圍及平均粒徑範圍，以優化電池性能。
解決方案	$A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ 普魯士藍類正極材料的比表面積優選為 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ ；平均粒徑優選 D50 為 $1.5\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 。

Patent Review

4、CN109728292B 鈉離子電池用普魯士藍類正極材料及其製備方法及鈉離子電池

鈉離子電池用 $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 普魯士藍類正極材料作為電極，其中 M 為過渡金屬，M' 為過渡金屬， $0 < x \leq 2$ ， $0.8 \leq y < 1$ ， $0 < z \leq 20$ ，若所述鈉離子電池用普魯士藍類正極材料的比表面積過大，則其吸附能力較強，鈉離子電池在充放電過程中所產生的副反應產物易富集到鈉離子電池用普魯士藍類正極材料表面並發生進一步的氧化反應，生成的產物會覆蓋鈉離子電池用普魯士藍類正極材料表面，增大了正極的極化，使部分鈉離子電池用普魯士藍類正極材料失去活性，造成鈉離子電池用普魯士藍類正極材料能量損失，從而使鈉離子電池的容量衰減較快，循環性能快速下降；若所述鈉離子電池用普魯士藍類正極材料的比表面積過小，則其與電解液接觸的面積減小，電荷轉移阻抗增大，表現為電池的內阻較大，鈉離子電池的循環性能也會明顯下降。為進一步提高鈉離子電池的循環性能，本篇專利揭示鈉離子電池用普魯士藍類正極材料的比表面積優選為 $5\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

案號	CN109728292B
技術問題	欲尋找普魯士藍類材料 $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 合適的比表面積範圍，以優化電池性能。
解決方案	普魯士藍類正極材料 $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的比表面積優選為 $5\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

5、CN109728251A 正極片及鈉離子電池

將不同粒徑的正極材料顆粒混合使用，可顯著提高鈉離子電池的倍率性能。主要是因為在正極片製備過程中，若僅使用粒徑較大的第一顆粒，因 $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 材料本身的電子導電性能較差，且第一顆粒與第一顆粒之間往往具有較大的空隙，顆粒與顆粒之間的接觸不夠緊密，離子和電子

Patent Review

的傳輸路徑還會變長，在較大電流下進行充放電時，鈉離子來不及擴散到材料內部即完成了充放電過程，電子來不及傳輸至正極材料表面已經完成充放電過程，故鈉離子電池的倍率性能較差。若僅使用粒徑較小的第二顆粒，一方面，漿料製備過程就可能存在較大的難度，原因在於較小粒徑的第二顆粒往往吸液量比較大，需要加入大量的溶劑，因此會造成漿料的固含量較低或者黏度太小而無法進行塗佈；另一方面，僅使用粒徑較小的第二顆粒很難得到壓實密度較大的正極膜片，且粒徑較小的第二顆粒反應活性太高，與電解液發生過多的副反應，副反應的產物會覆蓋在正極片表面降低電子導電性和離子導電性，也會影響鈉離子電池的倍率性能。而當粒徑較大的第一顆粒與粒徑較小的第二顆粒聯合使用時，粒徑較小的第二顆粒可以填補進入第一顆粒與第一顆粒之間形成的空隙，使正極材料的顆粒與顆粒之間的接觸變得更緊密，離子傳輸路徑變得更短，電子導電性變得更好，從而可以使鈉離子電池具有更好的倍率性能，同時也能明顯提升正極膜片的壓實密度，提高鈉離子電池的能量密度。因此，本篇專利揭示透過將普魯士藍類材料採用大粒徑顆粒與小粒徑顆粒配合的方式，第一顆粒的粒徑 D50 為 $1\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ ，第二顆粒的粒徑 D50 為 $0.02\mu\text{m}-0.8\mu\text{m}$ ，可以使正極膜片具有較高的壓實密度，同時使鈉離子電池具有較好的倍率性能。

案號	CN109728251A
技術問題	僅使用粒徑較大的第一顆粒，大顆粒之間具有較大的空隙，使 $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 材料的電子導電性較差，而僅使用粒徑小的第二顆粒製備的正極膜片壓實密度太小。
解決方案	採用大粒徑顆粒與小粒徑顆粒配合的方式，第一顆粒的粒徑 D50 為 $1\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ ，第二顆粒的粒徑 D50 為 $0.02\mu\text{m}-0.8\mu\text{m}$ ，可使正極膜片具有較高的壓實密度，同時兼具較好的粒子間導電性。

Patent Review

6、CN109841832B 正極片及電化學電池

當正極膜片的孔隙率較大時，電解液可以對普魯士藍類材料顆粒進行充分的浸潤，有利電性能池的發揮。但孔隙率過大時，在電池的長期循環過程中，更多的普魯士藍類材料顆粒表面直接暴露在電解液中，增大與電解液發生副反應的概率，導致電池的循環性能較差。且正極膜片的孔隙率過大時，電池的體積能量密度較低，且材料顆粒間的接觸不緊密，電子在材料顆粒之間的傳導受阻，對導電性造成不良影響。但若孔隙率過小，一方面，電解液對材料顆粒的浸潤性變差，離子在正極片中傳輸受阻，會導致電池的循環性能下降；另一方面，孔隙率過小時，正極片在冷壓過程中通常需要較大壓力，正極片可能因過壓導致在電池生產過程的捲繞工序中或在電池充放電過程中在摺痕處發生斷裂，從而對電池的性能造成惡化。正極膜片的孔隙率可以通過調節極片製備過程中的冷壓壓力、活性材料的粒徑及含量等來控制。

當材料的粒徑較小時，電解液可以對其進行充分浸潤，同時離子也可以自由脫嵌。但粒徑過小，材料顆粒之間的堆疊空隙較大，導致正極膜片的孔隙率較大，一方面會降低體積能量密度，另一方面還會使材料顆粒之間的接觸不緊密，同時因普魯士藍類材料本身導電性差，會造成材料顆粒之間難以形成良好的導電網絡，從而影響電池的容量發揮。而增大材料的粒徑可以減小正極膜片的孔隙率，使材料顆粒之間的接觸更緊密，增加體積能量密度，同時還有利於在材料顆粒之間建立良好的導電網絡，從而有利於顆粒之間的電子傳導，使電池具有較好的循環性能。但材料的粒徑過大，離子在其中的擴散路徑延長，不利於離子的脫嵌，導致電池的性能下降。因此，本篇專利揭示普魯士藍類材料優選正極膜片的孔隙率為 15%-35%，優選普魯士藍類材料的粒徑 D50 為 500nm-5 μ m。

正極膜片的壓實密度過低會造成電化學電池的體積能量密度過低，不利於產品的整體設計且難以滿足實際使用需求，正極膜片的壓實密度過大，則造成正極片被過壓，影響電解液對普魯士藍類材料的浸潤。本篇專利揭示

Patent Review

正極膜片優選的壓實密度為 1.0g/cm^3 - 1.5g/cm^3 。

案號	CN109841832B
技術問題	欲尋找普魯士藍類材料製備正極膜片較佳的孔隙率、粒徑、壓實密度範圍。
解決方案	普魯士藍類材料正極膜片的孔隙率為 15%-35%，優選普魯士藍類材料的粒徑 D50 為 500nm- $5\mu\text{m}$ 。優選的壓實密度為 1.0g/cm^3 - 1.5g/cm^3 。

7、CN109841806B 正極片及電化學電池

在普魯士藍類材料的合成過程中，過快的反應速率使得到的普魯士藍類材料的粒徑較小，而小粒徑的一次顆粒極易發生團聚形成二次顆粒，常規的導電劑，例如 Super-P、乙炔黑等，通常為顆粒狀，分散在普魯士藍類材料中後，常規的導電劑顆粒與普魯士藍類材料顆粒之間的接觸為點接觸，對普魯士藍類材料導電性的改善有限，同時常規的導電劑顆粒也無法進入到團聚的二次顆粒形式的普魯士藍類材料內部，導致得到的正極膜片的局部位置出現“死區”，位於該“死區”內的普魯士藍類材料由於自身的導電性差而使容量無法充分發揮出來，導致電池的初始容量較低，循環性能也較差。覆蓋在普魯士藍類材料顆粒的表面的導電碳材料，若一維碳奈米材料的直徑過小，一方面，材料較難製備，成本較高，不適用於商業化生產，另一方面，其機械強度通常較小，在機械攪拌的作用下容易纏繞在一起而無法較好的分散在普魯士藍類材料的表面，多數會堆積在普魯士藍類材料顆粒與顆粒的縫隙間，從而不利於導電網絡的建立。若一維碳奈米材料的直徑太大，其機械強度通常較大，無法很好的附著在普魯士藍類材料表面，同樣不利於導電網絡的建立。而本篇添加直徑為 5nm-100nm 的一維碳奈米材料做為導電劑，其具有良好的柔韌性，與普魯士藍類材料混合後可以覆蓋在普魯士藍類材料顆粒的表面(包括一次顆粒的表面和二次顆粒的表面)，同時還可以進入到團聚的二次顆粒形式的普魯士藍類材料內部，從而在普魯士藍類正極材

Patent Review

料顆粒的表面和二次顆粒的內部均形成良好的導電網絡，可以達到提高正極片的導電性，降低正極片內阻的目的。一維碳奈米材料本身因呈現鏈狀一般會纏繞在一起，若其長度過短，則很難在顆粒與顆粒之間形成較好的導電網絡，對電池性能改善的效果較差，因此，本篇專利揭示一維碳奈米材料的長度優選大於等於 500nm，長度介於 500nm-30 μ m。一維碳奈米材料在普魯士藍類材料顆粒的表面和二次顆粒的內部均能形成良好的導電網絡，以達到降低正極片的電阻，使正極片具有良好的導電性的目的，同時使電池具有較高的初始容量和良好的循環性能。

案號	CN109841806B
技術問題	普魯士藍類材料的導電性差。
解決方案	添加直徑為 5nm-100nm，長度介於 500nm-30 μ m 的一維碳奈米材料做為導電劑，覆蓋在普魯士藍類材料顆粒的表面(包括一次顆粒的表面和二次顆粒的表面)，或可以進入到團聚的二次顆粒形式的普魯士藍類材料內部，從而在普魯士藍類正極材料顆粒的表面和二次顆粒的內部均形成良好的導電網絡。

8、CN109273682B 一種鈉離子電池正極材料及其製備方法

鐵基氟化物和碳源原位包覆工藝，能有效提高鈉離子電池複合材料的儲鈉容量和循環穩定性，同時亦能增加其導電性能。1) 鐵基氟化物晶體本身獨特的開框架結構能提供鈉離子運輸的通道，亦能嵌入脫出鈉離子，從而提高複合正極材料儲存鈉離子的能力，即儲鈉容量，同時亦能提升首效；2) 能有效的在普魯士藍表面原位包覆鐵基氟化物，可以有效減少 SEI 膜在普魯士藍表面形成，減小普魯士藍晶體內鈉離子的損耗和極化，提高複合材料的循環穩定性能；3) 普魯士藍導電性能很差，原位包碳構築的導電網絡能實現其電子的快速運輸，提高複合正極材料導電能力。本篇專利揭示包覆鐵基氟化物後的複合材料在 0.2C 下經 200 次循環後容量保持率為 93.4%。

Patent Review

案號	CN109273682B
技術問題	欲提高鈉離子電池材料的儲鈉容量和循環穩定性，以及提高普魯士藍類材料的導電性。
解決方案	在普魯士藍表面包覆鐵基氟化物，提高複合正極材料導電能力、循環穩定性和電容量。

9、CN109244459A 一種共摻雜柔性鈉離子電池正極材料及其製備方法

一種共摻雜過渡金屬元素合成普魯士藍類似物(HCF)的鈉離子電池柔性複合正極材料及其製備方法。該方法主要是使用共沉澱法將兩種過渡金屬鹽類溶液加入到裝有導電柔性基底的鐵氰酸鈉溶液中，避光條件下小功率超聲混合反應，分離、洗滌、乾燥、輥壓得兩種過渡金屬元素共摻雜的新型普魯士藍類似物 $\text{Na}_2\text{Ni}_m\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 柔性電極。過渡金屬元素 Ni 摻雜後合成的普魯士藍類似物 NiHCF 具有具有很好的循環穩定性，能帶來高的容量保持率，但是其實際儲鈉容量較差；過渡金屬元素 Mn 的成功摻雜形成的普魯士藍類似物 MnHCF 比原普魯士藍材料 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 能額外多提供一個 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 電子轉移，從而能有效提升材料的儲鈉容量，但是其循環穩定性較差；本篇專利揭示共摻雜 Ni 和 Mn 形成的新普魯士藍類似物 MnNiHCF 能有效結合兩者的優勢，使其在擁有穩定的循環性能和庫倫效率的同時，又擁有更高的比容量。

案號	CN109244459A
技術問題	NiHCF 具有具有很好的循環穩定性，有高的容量保持率，但儲鈉容量較差；MnHCF 比原普魯士藍材料 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 能額外多提供一個 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 電子轉移，能提升材料的儲鈉容量，但循環穩定性較差。
解決方案	共摻雜 Ni 和 Mn 形成的新普魯士藍類似物 MnNiHCF 能有效結合兩者的優勢。

Patent Review

10、CN111769262A 一種三明治結構的正極材料及其製備方法和應用

普魯士藍(HCF)具有眾多類似物，把它們統稱為普魯士藍類似物，因為變價過渡金屬配合物的存在，其晶格具有兩個氧化還原活性位點，使得它們的理論比容量可以達到 170mAh/g，而且電化學性能各異，有的放電容量較高，但循環性能較差，有的倍率性能和循環性能較好，但是容量偏低。如：普魯士藍類似物 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 作為鈉離子電池其放電比容量超過 120mAh/g，但是其循環穩定性較差；普魯士藍類似物 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 作為鈉電正極材料具有極好的循環穩定性，循環 500 次後，其容量保持率仍在 97% 左右；普魯士藍類似物 $\text{Na}_{1.72}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 的首次放電容量為 134mAh/g 經過 30 次循環後，容量卻降到了 120mAh/g；普魯士藍類似物 $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}\cdot\Box_{0.06}$ (其中 \Box 代表 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位) 材料的儲鈉容量高達 170mAh/g，且庫倫效率接近 98%，然而容量衰減過快。另外，普魯士藍類似物作為鈉離子電池正極材料導電性能差，常需要對其進行包碳改性。而採用共沉澱法合成 M-HCF@Ni-HCF 核殼結構，所述 M-HCF 為 Fe-HCF、Co-HCF、Ni-HCF、Mn-HCF、Cu-HCF 或 Zn-HCF 中的至少一種，該核殼結構材料分別保留了 M-HCF 和 Ni-HCF 的高儲鈉性能和高循環穩定性的優點，Ni-HCF 殼層能有效隔離電解液，減少電解液與 M-HCF 的副反應，並且 Ni-HCF 殼層本身也具有儲鈉活性。在已經製備核殼結構的基礎上再進行原位聚合形成 M-HCF@Ni-HCF/P 三明治結構，所述 P 為聚吡咯 PPy、聚苯胺 PANI、聚噻吩 PTh、聚乙炔 PA 或聚本撐 PP 中的至少一種，在核殼結構的外圍成功構築了第二層保護層來阻止與電解液的副反應產生，同時 P 高效的導電能力亦可以有效解決該材料低電子電導率的問題。本篇專利揭示 M-HCF@Ni-HCF/P 三明治結構的複合正極材料的雙包覆層都具有大的結構通道，並不會阻礙鈉離子的傳輸，且能有效的發揮三者的協同作用，極大的穩定複合正極材料的儲鈉能力，提高循環穩定性和倍率性能。

Patent Review

案號	CN111769262A
技術問題	Na ₂ CoFe(CN) ₆ 放電比容量超過 120mAh/g，但是其循環穩定性較差；Na ₂ NiFe(CN) ₆ 具有極好的循環穩定性；Na _{1.72} MnFe(CN) ₆ 的首次放電容量高，但循環穩定性較差；Na _{0.61} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.94} ·□ _{0.06} (其中 □ 代表 Fe(CN) ₆ 空位) 材料的儲鈉容量高達 170mAh/g，且庫倫效率接近 98%，但容量衰減過快。普魯士藍類正極材料導電性能差，需要對其進行包碳改性。
解決方案	用共沉澱法合成 M-HCF@Ni-HCF 核殼結構，保留了 M-HCF 和 Ni-HCF 的高儲鈉性能和高循環穩定性的優點，Ni-HCF 殼層能有效隔離電解液，減少副反應，並具有儲鈉活性。在核殼結構上再進行原位聚合形成 M-HCF@Ni-HCF/P 三明治結構，外圍構築了第二層保護層來阻止與電解液的副反應產生，同時 P 亦能增加導電性。

11、CN112259730B 普魯士藍類過渡金屬氰化物及其製備方法與應用

透過共沉澱法合成普魯士藍類過渡金屬氰化物包括多個球型或類球形貌的一次顆粒聚集成二次顆粒，可以增大粒子顆粒度和粉體壓實密度，還能提高正極極片的壓實密度，同時改善正極極片的活性離子傳輸性能和電子導電性，從而可以提高採用其的二次電池的能量密度和倍率性能。本篇專利揭示普魯士藍類過渡金屬氰化物的二次顆粒中，一次顆粒曲率半徑 $\geq 0.2\mu\text{m}$ ；可選地為 $0.5\mu\text{m}-100\mu\text{m}$ 、或 $0.8\mu\text{m}-50\mu\text{m}$ ；體積平均粒徑 $D_{v50} \geq 1\mu\text{m}$ ；可選地為 $2\mu\text{m}-50\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 。適當的粒徑範圍利於極片壓實密度的提高，因此有助於電池能量密度與倍率性能的提升。

案號	CN112259730B
技術問題	欲增大粒子顆粒度和粉體壓實密度，改善正極極片的活性離子傳輸性能和電子導電性。
解決方案	透過共沉澱法合成普魯士藍類過渡金屬氰化物包括多個球型或類球形貌的一次顆粒聚集成二次顆粒，一次顆粒曲率半徑 $0.8\mu\text{m}-50\mu\text{m}$ ，體積平均粒徑 $D_{v50} \geq 2\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 。

Patent Review

三、結語

由前述專利布局的內容得知，特斯拉車用電池前三大供應商寧德時代、LG 化學、松下(Panasonic)中，LG 化學和松下在鈉離子電池的正極材料尚未有專利布局，而寧德時代自 2016 年起在鈉離子電池正極材料的層狀結構型、隧道型氧化物材料、聚陰離子型及普魯士藍型材料皆有進行專利布局，其中又以普魯士藍型材料為重點發展項目，在普魯士藍類正極材料的過渡金屬元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 相關材料均有申請專利保護，其中又以 Fe、Ni、Co、Mn、Cu、Zn 為主要使用的過渡金屬元素材料。

寧德時代的專利技術改善鈉離子電池中的普魯士藍類正極材料的技術困難點如下：

1. 改善材料空隙水與吸水性，可將水含量控制在 $100 \mu\text{g/g}$ - $5000 \mu\text{g/g}$ 。
2. 尋找出粉體比表面積合適範圍優選為 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 平均粒徑合適範圍 D50 為 $1.5\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ ，或可混合兩種粒徑的材料提升電化學性能，第一顆粒的粒徑 D50 為 $1 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ ，第二顆粒的粒徑 D50 為 $0.02 \mu\text{m}$ - $0.8 \mu\text{m}$ 。
4. 添加一維碳奈米材料做為導電劑，改善粒子之間的導電性，其直徑為 5nm - 100nm ，長度介於 500nm - $30\mu\text{m}$ 。
5. 在普魯士藍表面原位包覆鐵基氟化物或核殼結構，可阻止正極材料與電解液的副反應產生，有效減少普魯士藍表面 SEI 膜形成。
6. 共摻雜 Ni 和 Mn 形成的新普魯士藍類似物 MnNiHCF ，可擁有穩定的循環性能和庫倫效率，同時又擁有更高的比容量。
7. 正極極片合適的壓實密度為 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。
8. 透過共沉澱法製備球型化材料可增大粒子顆粒度和粉體壓實密度，也改善正極極片的活性離子傳輸性能和電子導電性。

Patent Review

綠能建設為我國的「前瞻基礎建設計畫」重點項目，以節能、儲能、創能及系統整合為 4 大主軸推動，其中大型儲能設備、電動車及再生能源的電力儲存需求很大，市場對儲能裝置具有相當高的需求，而鈉離子電池的技術逐漸成熟，材料成本也較鋰離子電池低，為具有相當高潛力的儲能裝置，將是未來可投入研究發展的選項。

四、參考文獻

- [1] 維基百科：“鋰”，網址：<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E9%94%82>，最後修訂於 2021 年 9 月 18 日。
- [2] K. M. Abraham：“How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts?”，ACS Energy Lett. Vol 5, No.11, 20201023, pages 3544–3547.
- [3] Daisy Chuang：“寧德時代將推出商用鈉離子電池，充電 15 分鐘電量達 80%”，網址：<https://technews.tw/2021/08/02/catl-commercial-salt-based-battery/>，2021 年 8 月 02 日。
- [4] 曹瀾：“十幾分鐘充好電，鈉離子電池來了！”，網址：<http://kpzg.people.com.cn/BIG5/n1/2021/0908/c437610-32221283.html>，2021 年 09 月 08 日。
- [5] Nuria Tapia-Ruiz ETAL：“2021 roadmap for sodium-ion batteries”，JPhys Energy, Vol 3, 031503, 20210726, pages 1-89.
- [6] 陳建鈞：“特斯拉打下中國市場的幕後功臣，寧德時代怎麼十年內坐上世界第一電池供應商？”，網址：<https://www.bnext.com.tw/article/61220/catl-battery-electric-vehicle-china>，2021 年 2 月 1 日。