

## 行业研究

## 钠电池负极从零到一，硬碳材料突出重围

## ——钠电池研究报告之四

## 要点

**无定形碳将取代传统石墨适配钠离子电池负极。**传统的石墨在钠离子电池中由于层间距太小以及无法与石墨形成热稳定的插层化合物而使应用受到相当大的限制。无定形碳包含硬碳和软碳：软碳的低有序度更有利于储钠，也拥有更便宜的前驱体成本；硬碳的复杂分子水平结构造就了其多种类型的储钠活性位点，优化改性后能超过锂电石墨的理论比容量。

**硬碳 VS 石墨：更高比容量潜力。**硬碳普遍比容量可以达到 300-350mAh/g，优化改性后可以达到 400mAh/g，将超过锂电石墨的理论比容量（372mAh/g）。硬碳具有更多的无序结构、更高的缺陷浓度、更高的杂原子含量和更大的石墨层之间的距离，以及更封闭的孔隙结构。这有利于为 Na<sup>+</sup>离子提供更多的储存点和扩散途径。

**硬碳 VS 软碳：更优异的性能，更大的降本空间。**硬碳通常是指经过高温处理（2800°C以上）也难以完全石墨化的碳，在高温下其无序结构难以消除，亦称难石墨化碳。软碳则与之相反，在高温下表现出石墨化的特点。硬碳相较软碳有更高的克容量、首效以及电位平稳性，但硬碳的经济性相对软碳略差，具有更大的降本空间。

**前驱体：种类繁多，各有优劣。**有机高分子类前驱体的分子结构相对简单、可控，能够根据需要设计相关的分子结构。酚醛树脂材料（RF）是目前研究较为成熟的有机聚合物，是一种优异的制备碳材料的前驱体；生物质类前驱体品种丰富，具有可持续使用、低成本的特点。将生物质转化为硬碳的方法很简单，如直接碳化、水热碳化（HTC）、物理或化学活化等。香蕉皮、泥炭苔、稻壳、棉花、葡萄糖、蛋白质和纤维素纳米晶体等生物质都可以被用作钠离子电池的负极材料，并显示出良好的电化学性能。

**预测 2025 年硬碳负极需求将达到 11.29 万吨，2021 年-2025 年的 CAGR72.8%。**我们预测随着锂电池规模的逐步提升，2025 年锂电池的硬碳需求将达到 3.5 万吨；随着钠电池产业化进程的加速，2025 年钠电池方面的硬碳需求将达到 7.79 万吨；2025 年硬碳负极的需求合计将达到 11.29 万吨，2021 年-2025 年 CAGR 72.8%。

**产业化进程：主流负极企业均在积极布局中。**尽管硬碳仍具有一定产业化痛点如：硬碳结构研究有待深入、低首周库伦效率和循环寿命问题、工艺复杂，存在前驱体缺陷、不可逆容量大等问题。但国内主流负极企业如贝特瑞、杉杉、翔丰华、佰思格、凯金等均在积极布局硬碳产能，部分企业产品已达到量产要求，正在积极建设产线中。

**投资建议：**考虑到钠离子电池产业化的拉动，生产负极材料并布局硬碳材料的企业有望受益。建议关注贝特瑞、璞泰来、杉杉股份以及材料电池一体化的华阳股份。

**风险提示：**硬碳负极材料应用不及预期风险，钠电池产业化不及预期风险，经济不确定性风险。

## 有色金属 增持（维持）

## 作者

分析师：王招华

执业证书编号：S0930515050001

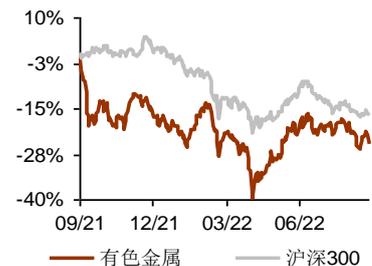
021-52523811

wangzhh@ebsecn.com

联系人：马俊

majun@ebsecn.com

## 行业与沪深 300 指数对比图



资料来源：Wind

# 目 录

<b>1、初窥无定形碳：是为何物？</b>	<b>5</b>
1.1、石墨体系与无定形碳的区别	5
1.2、钠离子电池碳负极材料的选择	5
1.3、硬碳的潜在竞争对手	7
1.3.1、硅基负极材料	7
1.3.2、钛酸锂负极材料	8
1.3.3、锡基负极材料	8
<b>2、再识无定形碳：性能由何决定？</b>	<b>9</b>
2.1、硬碳 vs 软碳	9
2.2、前驱体	10
<b>3、聚焦硬碳：需求几何？</b>	<b>15</b>
3.1、锂电池硬碳需求预测	15
3.2、钠电池硬碳需求预测	18
<b>4、展望未来：产业化进程指日可待</b>	<b>20</b>
4.1、国内硬碳布局企业	20
4.2、硬碳产业化的痛点	20
4.2.1、硬碳在钠离子电池中产业化的痛点及改进措施	20
4.2.2、硬碳在锂离子电池中产业化的痛点及措施	23
<b>5、投资建议</b>	<b>25</b>
<b>6、风险分析</b>	<b>25</b>

## 图目录

图 1: 碱金属与石墨插层化合物的热力图 .....	6
图 2: 硬碳储钠活性位点.....	7
图 3: 硅颗粒充放电循环过程模拟失活示意图.....	7
图 4: 前驱体选择对碳微观结构的影响.....	10
图 5: 不同种类前驱体无定形碳负极材料制备路线 .....	12
图 6: 微孔硬碳的循环性能.....	12
图 7: 大孔硬碳的初始充放电曲线 .....	12
图 8: 生物质类硬碳材料开发情况.....	13
图 9: 沥青改性, 扩大储钠容量.....	14
图 10: 高容量、长寿命的无烟煤基负极材料.....	14
图 11: 无烟煤(阳泉)价格相对较低.....	15
图 12: 2021 年我国锂电池负极产品出货量细分结构.....	16
图 13: 2021-2025 年全球锂电池出货量预测 (Gwh) .....	16
图 14: 钠离子电池理论市场空间测算 (Gwh) .....	18
图 15: 2021-2025 年硬碳负极测算 (万吨) .....	19
图 16: 硬碳储钠四种机制 (左上: 插层-填孔; 右上: 吸附-插层; 左下: 吸附-填孔; 右下: 吸附-插层-填孔) .....	22
图 17: 硬碳 2 种不同电压区域的 3 种与钠的相互作用模式.....	22
图 18: 硬碳与石墨搭配各种方案首次充电 (a)、首次放电 (b) 图 (100%硬碳、100%石墨、90%石墨+10%硬碳、70%石墨+30%硬碳、50%石墨+50%硬碳) .....	24
图 19: 乙烯热解产品与真空热解产品.....	25

## 表目录

表 1: 石墨与无定形碳的区别 .....	5
表 2: 硅基材料目前改进方案 .....	8
表 3: 软碳和硬碳比较 .....	9
表 4: 不同碳前驱体价格及碳产率（价格截至 2020 年 7 月） .....	10
表 5: 部分负极材料技术路线对比 .....	11
表 6: 不同硬碳前驱体负极材料参数 .....	11
表 7: 部分高分子类前驱体制备硬碳的电化学性能对比 .....	13
表 8: 负极材料性价比对比 .....	15
表 9: 硬碳与石墨的优缺点 .....	15
表 10: 锂电池硬碳需求空间预测 .....	17
表 11: 硬碳特点及在钠离子电池相关领域的应用场景 .....	18
表 12: 国内钠离子电池硬碳负极需求 .....	19
表 13: 硬碳负极总需求预测 .....	19
表 14: 国内硬碳布局企业进度 .....	20
表 15: 硬碳结构研究方法、用途与结论 .....	21
表 16: 硬碳各类前驱体的优缺点 .....	21
表 17: 硬碳的首周库伦效率与循环寿命研究 .....	23
表 18: 常温高温循环性能与低温充放电性能对比 .....	24

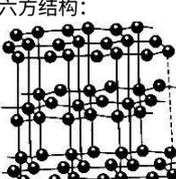
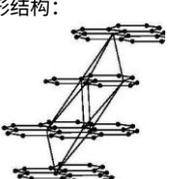
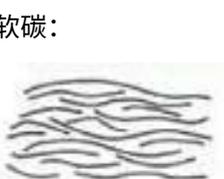
# 1、初窥无定形碳：是何物？

## 1.1、石墨体系与无定形碳的区别

石墨主要有 ABAB 堆积的六方结构（2H 或 $\alpha$ 相）以及 ABCABC 堆积的菱形结构（3R 或 $\beta$ 相），两种相石墨可以相互转换，机械处理等工艺可导致石墨中 $\beta$ 相组成比例增加，高温下退火处理会生成热力学更稳定的 $\alpha$ 相。石墨以其具有的长程有序的堆叠结构与良好的电导性，较高的比容量，较好的循环性能，成为了商业化锂离子电池最常见的负极材料，其原料来源主要是沥青、石油焦和天然石墨，层间距大概在 0.335 到 0.34nm 左右。

无定形碳主要包括有硬碳和软碳，通常由随机分布的石墨化微结构、扭曲的石墨烯纳米片和上述微结构之间的孔隙组成，缺乏有序堆叠结构。其中软碳又称易石墨化碳，在 2800°C 以上的高温下会转变为石墨，晶体类似石墨但有序程度更低，短程有序的石墨化微晶结构有利于插层储钠。硬碳是非石墨化碳，即使加热至 2800°C 都难以石墨化，其结构高度无序，氧化还原电位较低，被认为是较为理想的钠离子电池负极材料。

表 1：石墨与无定形碳的区别

类别	石墨		无定形碳（主要包括软碳、硬碳）	
结构相	六方结构： 	菱形结构： 	硬碳： 	软碳： 
结构特点描述	长程有序的堆叠结构与良好的电导性，较高的比容量，较好的循环性能		缺乏长程有序结构与有序堆叠结构，由随机分布的石墨化微结构、扭曲的石墨烯纳米片和上述微结构之间的孔隙组成	
原料	沥青、石油焦、天然石墨		硬碳： 生物质、合成树脂、碳水化合物	软碳： 煤、石油焦、沥青
层间距	0.335-0.34nm		硬碳： 0.37-0.38nm	软碳： 0.34-0.35nm
储钠容量	扩大石墨层距：5C 倍率下循环 2000 次后比容量为 184mAh/g，容量保持率为 73.92%		普通比容量可达到 300-350mAh/g，未改性容量在 200-220mAh/g；改性	
性能	调节电解液：0.1C 倍率下，醚基电解液中 1000 次循环后无明显衰减，效率 99.87%		库伦优化后如无烟煤为碳源的改进优化的后如介孔软碳当电流密度为 30mA/g 储钠碳材料可达到 382mAh/g 时，可逆容量为 331mAh/g	

资料来源：中国矿业大学 李旭升 《钠离子电池碳负极材料的制备及储钠性能研究》，河南化工 蔡旭萍 《钠离子电池碳负极材料的研究进展》，电极技术 赵宇 《碱金属离子电池软碳负极材料的研究进展》，化学学报 董瑞琪 《钠离子电池硬碳负极储钠机理及优化策略》 光大证券研究所整理

## 1.2、钠离子电池碳负极材料的选择

石墨虽然本身具有较好的储锂比容量（372mAh/g），也在锂离子电池领域发挥了重要作用，但由于钠离子半径较大，阻碍了充放电过程中钠离子的嵌入与脱出，使石墨不能成为钠离子电池合适的负极材料，人们也尝试多种方法来改善石墨的储钠性能，但目前结果都不尽满意。

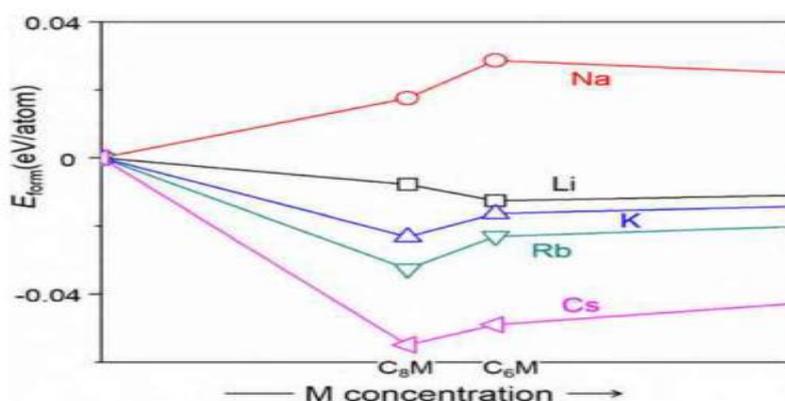
第一个方法是扩大石墨层的间距来提高其储钠性能，研究发现层间距为 0.43nm 的膨胀石墨，在 5C 倍率下循环 2000 次后比容量为 184mAh/g，容量保持率为 73.92%，但从 X 射线衍射谱发现膨胀石墨中的有序结构遭到破坏，实质上是膨胀石墨的无定形化。它可以使更多的 Na<sup>+</sup>可逆的在石墨中脱嵌，但这种还原氧化石墨依旧存在低 ICE 的问题（主要是由于难以避免的电解质分解以及还原氧化石墨片上 Na<sup>+</sup>与含氧官能团之间的不可逆反应导致形成厚的 SEI 膜），同时 Na<sup>+</sup>在还原氧化石墨中的储存机理仍不明确。

另一种方法是通过调节电解液来改善石墨的储钠性能。在试验中发现碳酸酯

电解液中无法形成稳定的钠-石墨插层化合物而限制了石墨的储钠性能，在醚基电解液中，溶剂化的钠离子虽然可以通过共插层形成 Na-溶剂分子-石墨三元插层化合物的方式来间接储钠，但比容量低、储钠电势高、醚基溶剂抗氧化性与稳定性差容易与正极发生反应等问题依旧是石墨作为钠离子电池负极材料在实际应用中较难攻克的难题。

另有研究表明，比 Na 离子半径更大的 K 离子可以在石墨中插层，同时可逆比容量能够达到 270mAh/g，且理论计算结果显示，碱金属（Li、Na、K、Rb、Cs）和石墨形成的插层化合物中只有 Na 不行，反映出石墨的层间距太小并不是钠离子无法在石墨中插层的原因，而是由于钠和石墨无法形成稳定的插层化合物，只有 Na 与石墨形成化合物的形成能为正值，而其他碱金属均为负值，表明 Na-石墨化合物是热力学不稳定的，远不足以支撑其作为钠离子电池负极材料的商业化应用。

图 1：碱金属与石墨插层化合物的热力学图



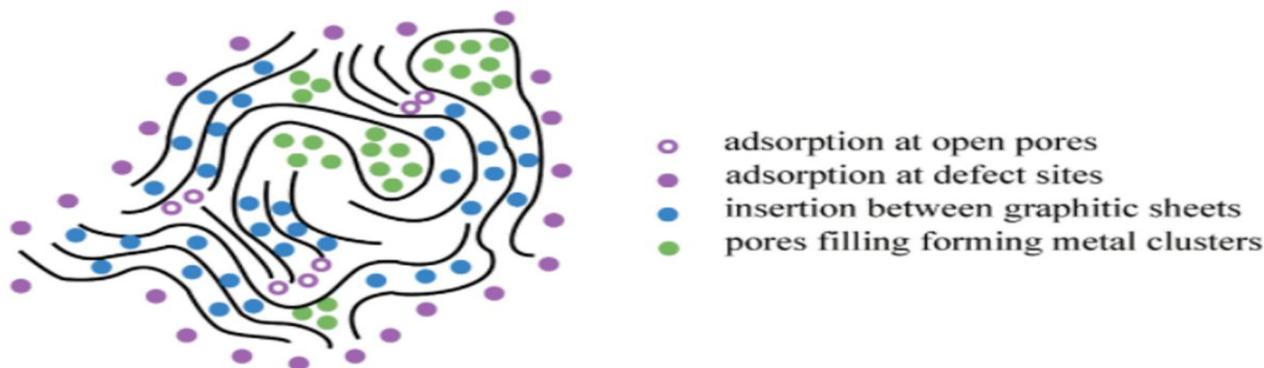
资料来源：PNAS 《Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals》，光大证券研究所

由于无定形碳具有更大的层间距以及无序的微晶结构，更有利于钠离子的嵌入脱出，也被研究者关注而在实际中运用。

就软碳而言，其虽然与石墨有相近结构但有序程度更低，相较于石墨更有利于插层储钠，能够提高小电流密度下的比容量。软碳的比表面积及表面缺陷程度较低，能够减少对酯类电解液的消耗，有助于提高 ICE。从商业化的角度来考虑，软碳前驱体选用价格更便宜的无烟煤烧制，价格较低、碳化收率高，安全性好又具有一定的电化学性能，具备较好的商业化潜力。从应用场景看，未改性容量在 200-220mAh/g，充放电区以斜坡为主，适用于高功率场景。

就硬碳而言，其相比较石墨的长程有序层状结构，在分子水平上的结构更加复杂。图片所示是硬碳储钠的活性位点，可以看出其相对无序的结构更有利于其储钠。硬碳的独特结构决定了其具有多种类型的可逆储钠位点，包括：通过嵌入反应储钠、在闭孔内形成原子团簇储钠、在接触电解液的表面通过电容型吸附储钠、在内部表面与缺陷有关的位点通过赝电容的方式储钠。硬碳充放电区具备斜坡段和平台段，普遍比容量可以达到 300-350mAh/g，优化改性后可以达到 400mAh/g，将超过锂电石墨的理论比容量（372mAh/g）。

图 2：硬碳储钠活性位点



资料来源：《Carbon Energy》，Xiaoyang Chen 《Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes》，光大证券研究所

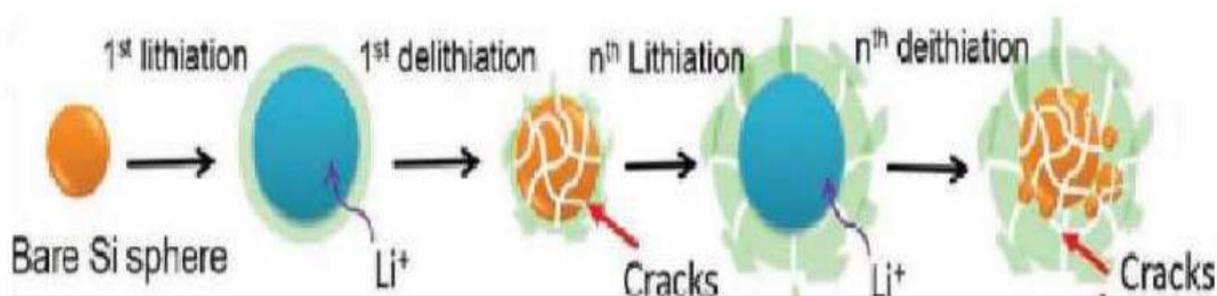
综上所述，石墨作为锂离子电池的重要负极材料，在钠离子电池中由于层间距太小以及无法与石墨形成热稳定的插层化合物而使应用受到相当大的限制，虽然可以通过扩大层间距采用膨胀石墨以及调节电解液的方式来改善该问题，但依旧存在 ICE 低、电解液稳定性差等问题。反观无定形碳，软碳的低有序度更有利于储钠，也拥有更便宜的前驱体成本，硬碳的复杂分子水平结构造就了其多种类型的储钠活性位点，优化改性后能超过锂电石墨的理论比容量，拥有极强的商业化潜力。因此相对而言，钠离子碳负极材料选用无定形碳尤其是硬碳较为合适。

### 1.3、硬碳的潜在竞争对手

#### 1.3.1、硅基负极材料

硅基负极材料的优点在于拥有比较高的理论容量 ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ , 4200mAh/g)；天然的丰度（硅是地球上含量丰富的元素）；以及合适的电化学电势 (0.4V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) ——相比硬碳不容易形成“锂枝晶”。当然其缺点也同样明显：硅材料不可避免的体积变化会导致硅基电极的结构发生破裂或粉化，进而导致 SEI 膜的不可控生长；本身导电性也较差。

图 3：硅颗粒充放电循环过程模拟失活示意图



资料来源：张德庆《锂离子电池硅基负极材料设计与性能研究》，光大证券研究所

图中反映了硅颗粒在充放电循环过程中的模拟失活，在一定次数循环后，过多的 Si 表面重复形成并直接暴露于电解液，使得 SEI 膜不可控生长，进而导致 Si 材料电化学稳定性下降和严重的安全问题。

表 2：硅基材料目前改进方案

材料改进	原理	存在问题
用化学惰性笼包裹 Si 微粒	让 Si 微粒在笼内膨胀断裂而结构不工艺制备复杂且难度大	破坏；化学惰性笼避免 Si 微粒于电解液直接接触，最大限度防止 Li 离子的过度消耗；
纳米尺寸 Si 材料	Si 尺寸越小，其受体积效应的影响	对于抑制 Si 表面 SEI 膜的不断生成越小；纳米尺寸的 Si 能缩短 Li <sup>+</sup> 在电极内部的传输距离
Si/金属复合材料	Ni 等金属的引入使材料具有优异导电性，同时多空的核壳结构能有效吸收缓解 Si 巨大的体积膨胀	首次库伦效率不高
Si/C 复合材料	碳材料的高导电性、柔韧性与高化学稳定性，能提高电子和离子的运输能力，对 Si 结构变化产生一定限制作用	材料成本高

资料来源：唐梦《硅-金属氧化物复合负极材料研究进展》，张德庆《锂离子电池硅基负极材料设计与性能研究》，光大证券研究所

### 1.3.2、钛酸锂负极材料

钛酸锂负极材料也是未来可能的电池负极材料，它的优点有：制备方法简单、充放电平台高、循环稳定、库伦效率高；“零应变”材料，晶体在反应循环中的体积保持稳定范围（有效解决因体积变化产生的电极材料脱落现象）；工作电压稳定，锂离子不会在电极上析出锂枝晶；电极电压平台稳定。缺点也同样存在：电导率和锂离子扩散系数低、高电流密度下电极的工作极化现象严重使得电极的电容量急剧降低、SEI 薄膜的形成使电极与电解质长时间接触产生不良反应。

目前钛酸锂负极材料的改进方案：

- (1) 纳米化：有效减少电极中锂和电子的传播，电极表面上的电荷迁移增大；
- (2) 表面包覆（金属单质 Or 碳材料）：提高负极材料导电性能；隔断钛酸锂材料与电解液直接接触产生副反应；
- (3) 复合物改性：引入良好导电特性的材料；
- (4) 掺杂改性：在钛酸锂离子上施加导电物质（目前使用最多的是各类碳和高导电性的金属单质）。

### 1.3.3、锡基负极材料

锡基负极材料现在也引起了学者与企业家的广泛关注。其优势在于：资源丰富（截至 2019 年中国锡矿探明储量 216 万吨，全球占比 39.27%，位列世界第一）；理论容量高（Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> 产生约为 994mAh/g 的总理论容量，Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> 产生 847mAh/g 的理论容量）；嵌锂电位高于锂析出电位，高倍率下能避免锂沉积；堆积密度大（75.46mol/L, 接近锂的堆积密度 73.36mol/L）。缺点在于循环过程中 Sn 的体积膨胀率分别达到 259%（锂离子电池）和 423%（钠离子电池），严重影响循环性能。

目前的改进措施：

- (1) 将 Sn 粒径减小到纳米级：可能存在不均匀的粒径和团聚现象、未能展现 Sn 高容量的优点；
- (2) 锡基合金材料：锂离子电池负极材料 进入稳定发展阶段——锡基合金与异质组分大多仅为物理复合、较弱的界面作用力不利于复合效应的发挥；钠离子电池负极材料在探索之中；

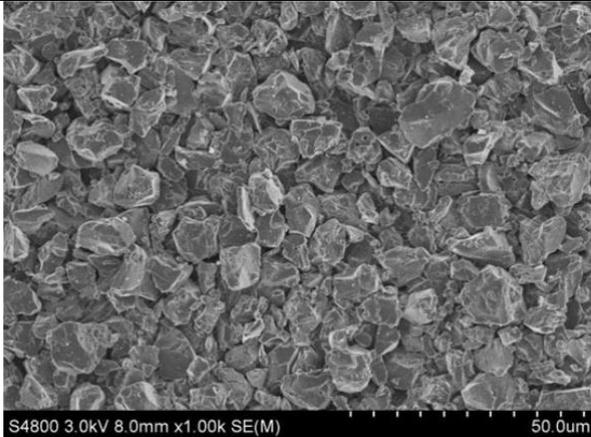
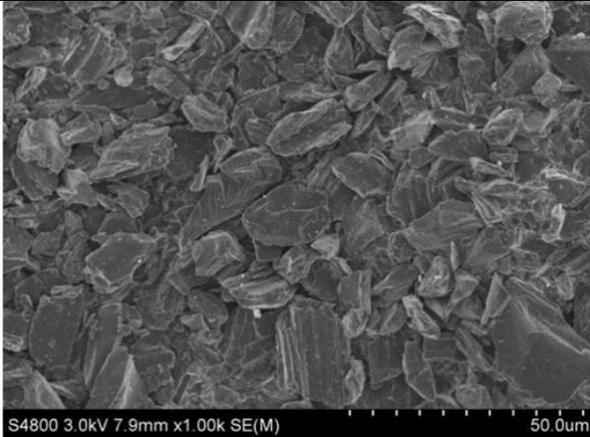
(3) 锡基/碳复合材料：有弹性碳壳包裹下的 Sn 合金颗粒能够稳定完成嵌脱锂过程。

## 2、再识无定形碳：性能由何决定？

### 2.1、硬碳 vs 软碳

按照石墨化难易程度，可以将无定形碳材料划分为硬碳和软碳。软碳通常是指经过高温处理(2800°C以上)可以石墨化的碳材料，无序结构很容易被消除，亦称易石墨化碳。硬碳通常是指经过高温处理（2800°C以上）也难以完全石墨化的碳，在高温下其无序结构难以消除，亦称难石墨化碳。在中低温（1000-1600°C）处理下，软碳和硬碳在结构上没有明显的界限，可以将其统一称为无定形碳。

表 3：软碳和硬碳比较

类别	硬碳	软碳
SEM 图		
结构	<p>湍层无序结构，小范围的堆积有序，纳米尺寸的芳香片在堆垛方向上的数量不超过几层，形成了随机取向的微观结构。由此形成的大量孔隙，导致其 X 射线衍射强度在低角度时会向上翘。</p>	无定形结构、湍层无序结构、石墨结构
产品	<p>树脂碳：酚醛树脂、环氧树脂和聚糠醇 PFA-C 等 有机聚合物热解碳：PFA、PVC、PVDF、PAN 等 炭黑：乙炔黑 生物质碳：葡萄糖、纤维素、柚子皮等</p>	石油焦、针状焦、碳纤维、碳微球
储钠机理	“插层-填孔”机理，“吸附-插层”机理，“吸附-填孔”机理，“吸附-插层-吸附”机理	容量主要来自于钠离子在活性表面和缺陷位置的吸附
改性方法	无机材料包覆硬碳改性、降低蔗糖热裂解前除水温度的方法、CVD 法包覆硬碳改性	表面氧化处理、包覆、掺杂处理
应用	目前市场上应用较成熟的硬碳材料产品的生产厂家是日本的可乐丽和住友电木,吴羽化学最早将硬碳投放市场。	软碳是制造人造石墨的原料，或者作为掺杂、包覆材料改性天然石墨、合金等负极材料。
性能比较	<p>放电容量：硬碳 &gt; 软碳 首次充放电效率：硬碳 &gt; 软碳 电位平稳性：硬碳 &gt; 软碳</p> <p>硬碳的结晶度（石墨化度）低，晶粒尺寸小，与电解液的相容性好 硬碳均具有很高的可逆比容量（一般为 500-700mAh/g，甚至可高达 1000mAh/G 以上）、快速充放电性能好、与 PC 基电解液相容性好、成本低廉 硬碳作为电极材料首次不可逆容量太高、电压滞后、密度低、空气敏感等 软碳作为电极材料首次充放电的不可逆容量较高，输出电压较低，无明显的充放电平台。</p>	

资料来源：中国科学院大学 孟庆施 《钠离子电池无定形碳负极材料研究》，光大证券研究所

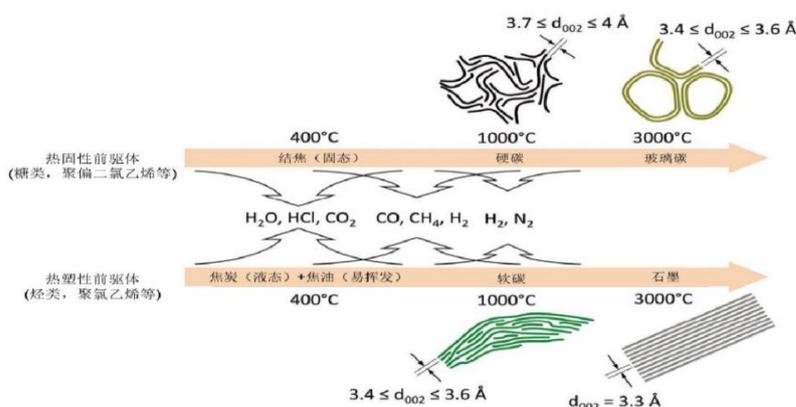
软碳材料虽然有较高容量值，但其快的衰减速度造成实际应用的障碍；硬碳材料较易制备，循环寿命较高，已获得部分实际应用。与软碳相比，硬碳具有更多的无序结构、更高的缺陷浓度、更高的杂原子含量和更大的石墨层之间的距

离，以及更封闭的孔隙结构。这有利于为 Na<sup>+</sup>离子提供更多的储存点和扩散途径。但硬碳的经济性相较于软碳略差。其中钠离子电池中，硬碳以其优势为当前应用的主流。此外，低成本、可持续性和制备更简单的特性也为硬碳材料实现商业化提供更多的可能性。

## 2.2、前驱体

**软碳和硬碳主要取决于前驱体的性质。**在炭化过程中，前驱体能够在较宽的温度范围内出现熔合状态是最终碳(焦炭)能够石墨化的必要条件。这种熔合状态允许碳层重排，形成长程有序的层状结构，热分解产生的气体容易逸出，同时残留物的碳含量和密度有所增加。无定形碳通常由有机前驱体在 500-1500°C 温度下热解产生。热解后的最终产物是硬碳还是软碳，主要取决于前驱体的性质。

图 4：前驱体选择对碳微观结构的影响



资料来源：Advanced Energy Materials，光大证券研究所

前驱体主要分为生物质基、高分子类、树脂类和煤基类炭材料。生物质前驱体主要是指植物的根茎叶等(例如:香蕉皮、泥煤苔、花生壳、树叶、苹果皮、柚子皮、杨木和棉花等)。高分子类通常指碳水化合物前驱体主要包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素和木质素等通过生物质提取而来的化工产品。树脂前驱体主要包括酚醛树脂、聚苯胺和聚丙烯腈等。

用于生产硬碳的主要为生物质、树脂类和高分子类前驱体，制备软碳材料的前驱体主要包括石油化工原料及其下游产品，如煤、沥青、石油焦等，但是直接碳化的软碳材料在钠离子电池中表现出较低的可逆容量。

表 4：不同碳前驱体价格及碳产率（价格截至 2020 年 7 月）

前驱体	类别	价格 (美元/吨)	碳产率
沥青	软碳	300	56%
无烟煤	软碳	50-200	90%
树脂	硬碳	2000	~40%
纤维素	硬碳	1000	<10%
蔗糖	硬碳	400	<10%
淀粉	硬碳	500	<10%
木质素	硬碳	450	43%
碳氢化合物	硬碳	300	~10%

资料来源：《Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond》，光大证券研究所整理

无定形碳均具有可逆容量和循环性能优良的特点，控制成本后有望实现商业

化。硬碳材料克容量高，但成本高昂；软碳材料克容量低，但具有性价比优势。钠离子电池负极材料其核心在于如何降低它的成本。

表 5：部分负极材料技术路线对比

技术参数	软碳	树脂基硬碳	生物质基硬碳
可逆容量 (mah/g)	200	300~350	360
工作电位	高 (0.5v)	低 (0.1v)	低 (0.1v)
首次库伦效率	~70%	65%~80%	~80%
成本	低	高 (2022 年 7 月价格 > 20 万/吨, 规模化后可能低 (量产后 4-5 万元/吨) 在 8-10 万元/吨)	
产业化难度	低	低	低

资料来源：唐有根《钠离子电池材料与全电池研发进展》，光大证券研究所

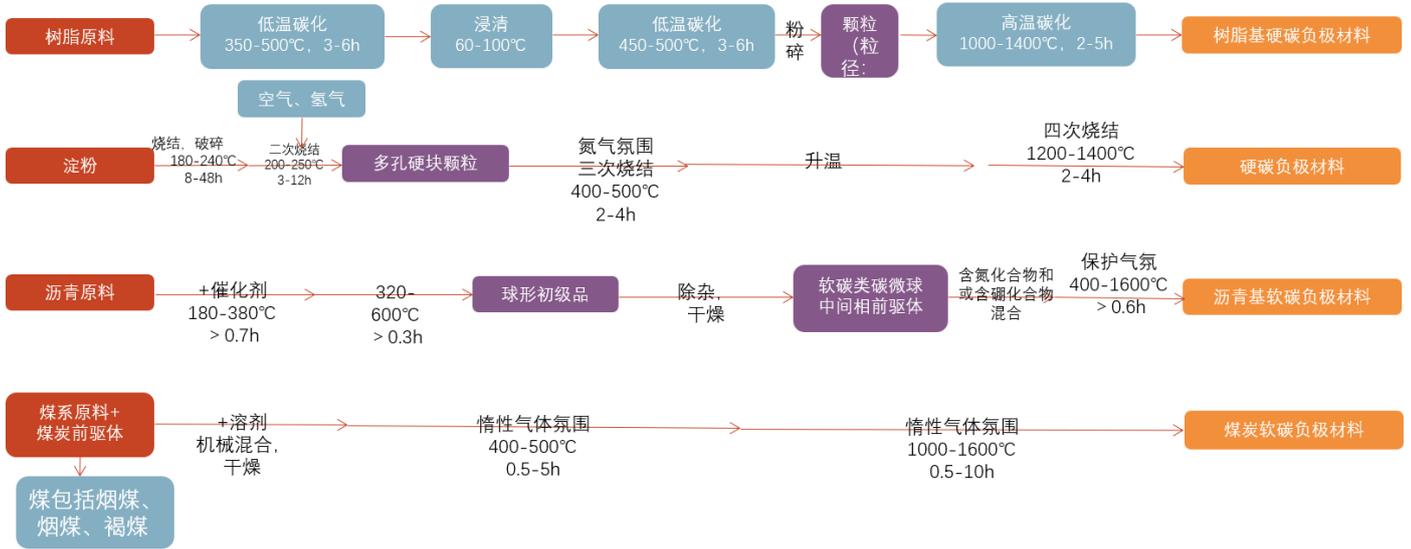
硬碳制备的核心技术路线包括原材料选取与预处理、交联固化、碳化及纯化等。不同种类的前驱体在硬碳负极材料制备过程中也存在工艺上的差别。中间步骤的温度控制，气体氛围、加热时长等影响着负极材料孔径大小、纯度、氧含量、比表面积等。也间接影响电池的首次效率、能量密度、安全性等因素。

表 6：不同硬碳前驱体负极材料参数

前驱体	碳化温度 (°C)	首周库伦效率	比容量 (mah/g)	剩余容量 (%) / 循环次数
再生棉	1300	83%	315	97% (100 次)
聚苯胺	1150	51.6%	270	77% (500 次)
核桃壳	1000	71%	257	70.8% (300 次)
橡树	1000	74.8%	360	90% (200 次)
樱花瓣	1000	67.3%	310.2	89.8% (500 次)
海带	1300	64.1%	334	93% (200 次)
木质素	1100	68%	299	98% (300 次)
蜂窝煤	900	59.8%	221.5	91.6% (200 次)
柚皮	700	27%	314.5	99.3% (220 次)
莲藕茎	1400	70%	351	94% (330 次)
甲壳胺	800	32.3%	245	63.3% (100 次)
卤虫囊壳	850	32%	325	53.3% (200 次)
蛋壳膜	1300	89%	310	99% (200 次)
动植物组织	1300	91.2%	338.2	93% (100 次)
软木	1600	81%	358	87% (200 次)
苯酚甲醛	1400	84%	410	96% (40 次)
聚乙烯吡咯烷酮	1000	89%	393.4	97.2% (100 次)
氧化石墨烯	1000	57.3%	417	83% (100 次)
滤纸沥青	1000	80%	282	74% (100 次)
木糖	1200	93%	363.8	92.6% (400 次)

资料来源：殷秀平 赵玉峰 张久俊《钠离子电池硬碳基负极材料的研究进展》，光大证券研究所整理

图 5：不同种类前驱体无定形碳负极材料制备路线

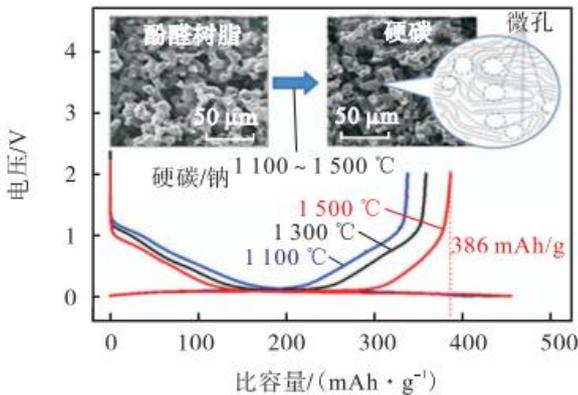


资料来源：侯文杰《一种树脂基硬碳负极材料的制备方法》，郑爽《硬碳负极材料的制备方法和应用》，岳敏《一种锂离子电池软碳负极材料及其制备方法》，胡勇胜《一种钠离子二次电池负极材料及其制备方法》，光大证券研究所

有机高分子类前驱体的分子结构相对简单、可控，能够根据需要设计相关的分子结构，因而是一种优异的制备碳材料的前驱体，并受到人们的广泛关注。有机高分子聚合物由有机小分子单体经催化剂催化聚合制备得到，因具有可以得到规则形貌的硬碳结构且合成工艺简单的优点，这对于未来硬碳材料的大规模生产和应用具有较高的研究价值。

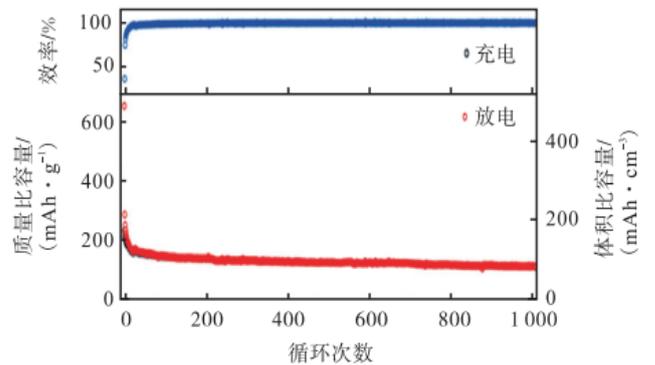
酚醛树脂材料（RF）是目前研究较为成熟的有机聚合物，因具有较高的残碳率，形成硬碳后结构稳定性优良而受到广泛关注。研究发现聚合所需时间取决于所用的溶剂，而产率取决于交联度，可以通过调节热聚合温度来控制。硬碳的结构主要随碳化温度不同而变化，并且随着温度的升高层间距和无序度都降低，从而影响材料的储钠性能。并且通过调控硬碳孔结构的形成有利于改善电化学性能。国外 Kamiyama 团队研究发现随着热处理温度升高，层间距离减小，比表面积减小，内部孔隙增大。独特的大孔酚醛树脂提高了内部孔的总体积，从而提高钠离子容纳量。

图 6：微孔硬碳的循环性能



资料来源：李瑛等《合成聚合物衍生硬碳在钠离子电池中的研究进展》，光大证券研究所

图 7：大孔硬碳的初始充放电曲线



资料来源：李瑛等《合成聚合物衍生硬碳在钠离子电池中的研究进展》，光大证券研究所

表 7：部分高分子类前驱体制备硬碳的电化学性能对比

前驱体	碳化温度 (°C)	斜坡区容量 (>0.1V)		平台区容量 (0-0.1V)		首圈库伦效率 /%	比容量保持率 /%	电流密度/(A/g)	循环次数
		可逆比容量/(mAh/g)	电流密度/(mA/g)	可逆比容量/(mAh/g)	电流密度/(mA/g)				
酚醛树脂	1250	140	20	171	20	60.2	80.0	0.10	100
酚醛树脂	800	245	100	-	-	33.0	63.3	0.10	100
聚丙烯腈	600	233	50	-	-	58.2	97.7	0.20	200
聚丙烯腈	1250	110	20	161	20	72.0	-	-	-
聚丙烯腈	2200	130	50	200	50	-	-	-	-
聚乙烯吡咯烷酮	1000	200	20	71	20	-	94.0	0.02	100
聚苯胺颗粒	1150	130	-	140	-	50.7	77.0	0.50	500
聚丙烯酸钠	1100	231	50	110	50	80.0	50.2	4.00	3000
聚氯乙烯	700	271	12	-	-	69.9	77.9	0.0012	150
聚酰胺酸	650	377	200	-	-	35.5	99.1	5.00	7000
三段嵌共聚物	750	473	50	-	-	79.6	71.9	1.00	500

资料来源：李瑀等《合成聚合物衍生硬碳在钠离子电池中的研究进展》，光大证券研究所

生物质类前驱体品种丰富，具有可持续使用、低成本的特点。通常含有大量的 C，并含有一些 O、H，甚至一些其他的杂原子，如 N、S、P 等。生物质是生产低成本和高性能的硬碳阳极材料的可再生和可持续前体一个很好的选择。将生物质转化为硬碳的方法很简单，如直接碳化、水热碳化（HTC）、物理或化学活化等。

香蕉皮、泥炭苔、稻壳、棉花、葡萄糖、蛋白质和纤维素纳米晶体等生物质都被用作钠离子电池的负极材料，显示出良好的电化学性能。珈钠能源布局的第三代高端定制生物质硬碳负极材料，比容量可达 400mAh/g 左右。这表明生物质在促进钠离子电池阳极发展方面具有巨大潜力。然而，另一方面，来自自然界的生物质通常含有一些杂质，需要在将其应用到钠离子电池之前去除。大多数报道的生物质衍生硬碳阳极可以提供高达 300mAh/g 的可逆容量，而 ICE（首周库伦）低于 85%，这仍然不能与商业锂电池中的石墨阳极竞争。尽管生物质具有可持续性和丰富性，但总体成本仍高于石墨和软碳。

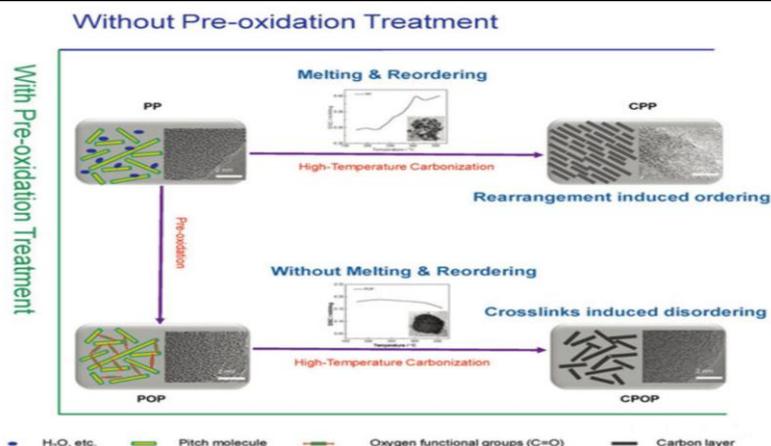
图 8：生物质类硬碳材料开发情况

企业机构	生产原料	性能特点
 日本可乐丽		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 工艺简单</li> <li>■ 日本垄断东南亚低灰椰壳</li> </ul>
 煤化所+美锦		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 纯度高、天然类球形结构</li> <li>■ 易活化（低碱耗量）</li> </ul>
 韩国PCT		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 高炭收率、高电导率</li> <li>■ 国产石油焦批次稳定性不高</li> </ul>
 美国enerG2		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 纯度高、结构易调控</li> <li>■ 成本太高（已停产）</li> </ul>

资料来源：中科院山西煤化所研究员 陈成锰《超级电容器用多孔碳材料的研究开发》，光大证券研究所

沥青作为一种低成本的石化副产品，由于成本低、碳含量高目前广为使用。但沥青基在高温裂解过程中很容易形成有序的结构，所以它的储纳容量非常低，不到 100mAh/g。目前中国科学院通过将作为软碳前驱体的沥青和作为硬碳前驱体的树脂类进行复合，进行改性，将储钠容量提升至 300mAh/g。

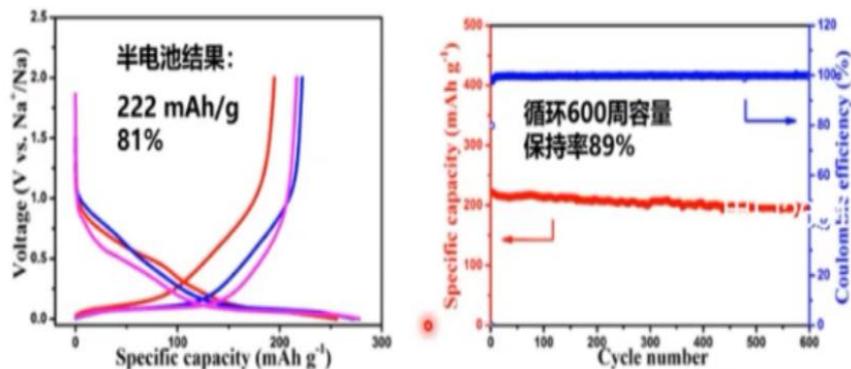
图 9：沥青改性，扩大储钠容量



资料来源：《Advanced Energy Materials》，光大证券研究所

无烟煤基前驱体性价比较高，市场应用前景广阔。中国科学院物理研究所采用无烟煤作为前驱体，通过简单的粉碎和一步碳化得到一种具有优异储钠性能的碳负极材料。裂解无烟煤得到的软碳材料，在 1600℃ 以下仍具有较高的无序度，产碳率高达 90%，储钠容量达到 220mAh/g，循环稳定性优异，性能优于来自于沥青的软碳材料。

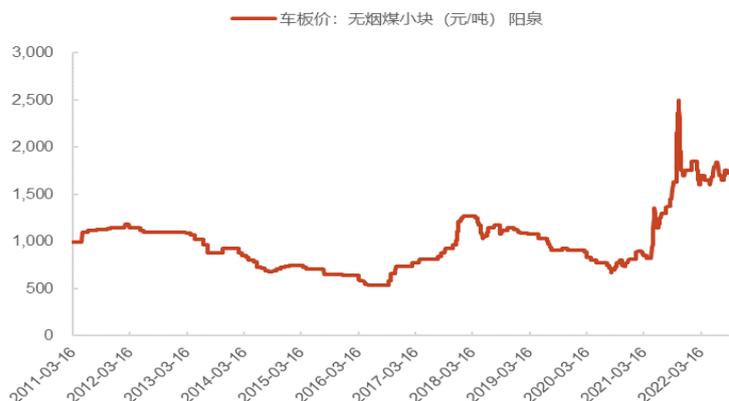
图 10：高容量、长寿命的无烟煤基负极材料



资料来源：《Energy Storage Materials》，光大证券研究所

中科海钠也通过对碳源前驱体进行调研，发现无烟煤的成本低，用无烟煤制备无定形碳负极材料将有利于大幅降低电池成本，并通过实验，最终研制出了无烟煤基钠离子电池负极材料。以无烟煤为前驱体可达到 150-300Ah/元，较其他前驱体有显著的性价比优势。

图 11：无烟煤（阳泉）价格相对较低



资料来源：IFIND，光大证券研究所，截至 2022 年 11 月 10 日

表 8：负极材料性价比对比

前驱体	负极材料类型	性价比 (Ah/元)
生物质	硬碳	15
沥青	软碳	25
沥青&酚醛树脂	活化、预氧化“软硬复合”	20
沥青&木质素	活化、预氧化“软硬复合”	60
沥青&KOH	活化、预氧化“软硬复合”	80
无烟煤	软碳	150-300

资料来源：胡勇胜《钠离子电池创新与工程化实践》，光大证券研究所

### 3、聚焦硬碳：需求几何？

#### 3.1、锂电池硬碳需求预测

##### 硬碳在锂离子电池领域的应用

目前，国内大部分布局硬碳的企业将其应用于锂离子电池，并取得了较为丰富的成果与实践。而在锂离子电池的负极材料选用中，石墨成为了主要的原料。石墨负极存在结构缺陷限制了其作为锂离子电池负极材料的循环稳定性和充放电效率，而硬碳所具有的各向同性结构特征，更大的层间距，充放电时锂离子扩散速度快而具有的良好倍率性能，使硬碳在锂离子电池领域有了较好的应用。

表 9：硬碳与石墨的优缺点

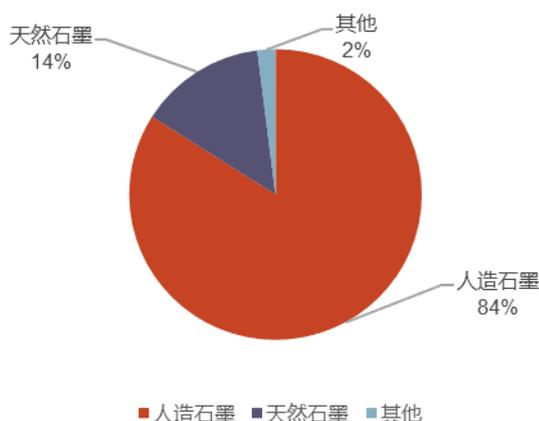
	优点	缺点
石墨	嵌锂电位较低 (<1.0V vs. Li/Li+); 嵌锂容量高; 导电性好; 安全性高; 价格相对便宜	结构缺陷导致与电解液匹配较差; 充放电时易于电解液发生共嵌入反映导致结构破坏, 影响电池循环稳定性和充放电效率; 各向异性结构影响了锂离子在石墨结构中的扩散方向, 限制比容量的发挥
硬碳	各向同性结构特征, 层间距较石墨类大; 充放电时锂离子扩散速度快, 具有良好的倍率性能	电极电位更高; 首次充放电时容易出现不可逆容量等

资料来源：苏广州《硬碳负极材料在锂离子电池中的应用研究》，光大证券研究所

如前文所述，硬碳是钠离子电池的重要负极材料，其优异的比容量以及较低的价格是其在众多负极材料中脱颖而出重要优势。而同为“摇椅电池”的锂离

子电池,因其与钠电池原理的高相似性,其实也可以使用硬碳作为其负极原材料。在锂离子电池的负极材料中,天然石墨与人造石墨一直占据着绝大比重,但是随着未来人们对于电池能量密度的要求逐渐提升,石墨比容量的理论上限 372mah/g 将不再满足需求,届时硅负极材料以及同样能够达到更高比容量的硬碳材料将会有更大的表现舞台。目前,硅负极材料尚未实现完全的电池应用,但是硬碳材料已经在锂电池负极材料中占据一定的比重。

图 12: 2021 年我国锂电池负极产品出货量细分结构

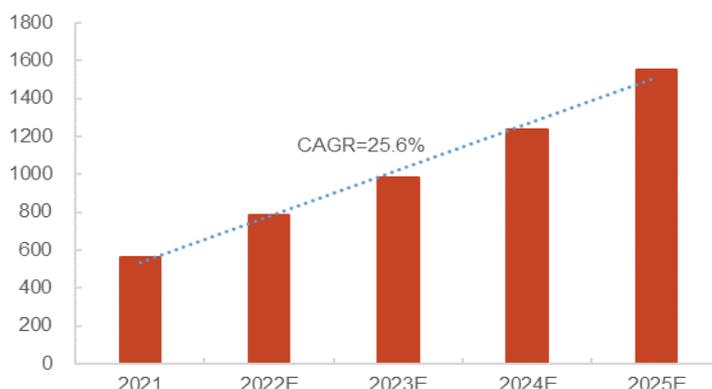


资料来源: GGII, 光大证券研究所

2021 年我国锂电池负极产品的出货量结构仍以人造石墨为绝对主流, 占比达到 84%; 天然石墨是第二大的细分负极产品, 占比达到 14%; 其余负极材料为 2%。而在其他部分中, 硬碳与软碳材料是主要部分, 根据钜大锂电数据, 2015 年全球锂电池负极材料的出货量中, 软碳和硬碳材料占比达到 1.7%。近些年硬碳材料在锂电池上的应用也取得了一定的产业化进步, 因此我们预测在未来几年内, 硬碳材料将会是锂电池负极的一种应用材料, 占比在 2%左右。

而锂电池的未来出货量则呈现一路走高的态势。随着全球新能源汽车渗透率的持续提升以及双碳目标的逐步推进, 动力电池和储能电池的需求量将持续以较高速度增长, 而 2030 年之前, 其他电池体系仍难以大规模产业化发展, 锂离子电池仍将是主流技术路线。EVTank 预测 2030 年之前全球锂离子电池出货量的年复合增长率将达到 25.6%。2021 年全球锂电池出货量达到 562.4Gwh, 依据此年复合增长率进行测算, 2025 年预计全球锂电池出货量将达到 1554.6Gwh 左右。

图 13: 2021-2025 年全球锂电池出货量预测 (Gwh)



资料来源: EVtank 测算, 光大证券研究所

由于硬碳在锂电池负极材料中的占比不高，锂电对于硬碳材料的拉动将较小。若按照硬碳 300mah/g 容量，3.2V 电压平台测算，1GWh 锂电池消耗硬碳约 1125 吨，我们预计到 2025 年将会有 3.5 万吨左右的硬碳材料用于锂电池负极材料的制作。

**表 10：锂电池硬碳需求空间预测**

	2021	2022E	2023E	2024E	2025E
全球锂电池装机量 (Gwh)	562.4	784.6	985.5	1237.7	1554.6
硬碳在锂电负极中的占比	2%	2%	2%	2%	2%
使用硬碳负极的锂电池装机量 (Gwh)	11.25	15.69	19.71	24.75	31.09
每 Gwh 锂电池消耗硬碳负极材料 (吨)	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
锂电池硬碳负极材料消耗量 (万吨)	1.27	1.77	2.22	2.78	3.50

资料来源：璞泰来公司公告，EVTank，钜大锂电，GGII，光大证券研究所测算（以上为理论测算值，可能与实际生产有偏差）

### 3.2、 钠电池硬碳需求预测

#### 硬碳的特点与在钠离子电池中的应用场景：

近期，《面向硬碳负极材料的储钠性能强化：通过低温氢气还原反应调控前驱体氧元素含量》（Towards enhanced sodium storage of hard carbon anodes: Regulating the oxygen content in precursor by low-temperature hydrogen reduction）发表在 Energy Storage Materials 期刊，研究团队在测试硬碳材料的电化学性能时，发现其作为钠离子电池的负极材料时，某样品呈现 369.8mAh/g 的高比容量；南方科大卢周广课题组研究发现，硬碳具有较低的氧化还原电位（0.1-1.0V）。由于硬碳前驱体生物质相关前驱体的广泛使用，也是硬碳成为了绿色环保的电池负极材料选择。

总结而言，在钠离子电池应用领域，硬碳相比较石墨层间距更大且能够与钠形成热力稳定的插层化合物、相比较软碳储钠容量更大，在钠离子电池电极、钠离子电容器电极、钠基双离子电池电极这些钠离子电池相关领域具有较好的应用场景，目前也已经被贝特瑞、杉杉新能源等公司研究并投入应用。

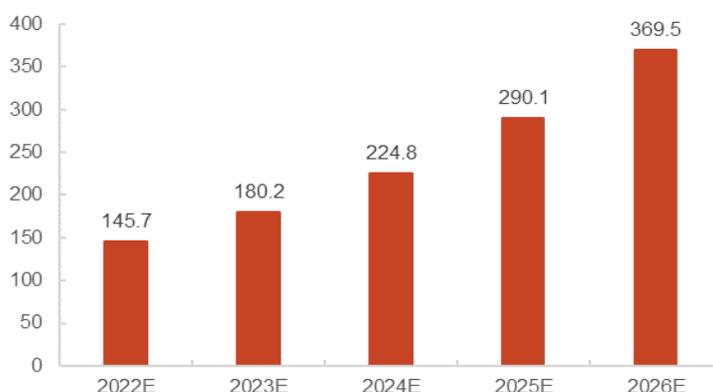
表 11：硬碳特点及在钠离子电池相关领域的应用场景

硬碳特点	硬碳应用场景
容量大	钠离子电池电极
电子、离子导电率高	钠离子电容器电极
结构稳定	电极主机
可持续性高	钠基双离子电池电极

资料来源：Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry Materials Today Volume 23 March 2019、《Hard carbon for sodium-ion batteries and beyond》 Progress in Energy，光大证券研究所

在 EVTank 联合伊维经济研究院共同发布的《中国钠离子电池行业发展白皮书（2022 年）》中，在综合对比分析了钠离子电池、磷酸铁锂电池、三元电池和铅酸电池在能量密度、循环寿命、平均电压、安全性、倍率性能和快充性能、高低温性能等方面的特点之后，认为钠离子电池在电动二轮车、低速电动车、储能、启停等应用场景具备较好的前景。Evtank 认为，在理论上钠离子电池在 100%渗透的情况下在 2026 年的市场空间可达到 369.5GWh，其理论市场规模或将达到 1500 亿元。

图 14：钠离子电池理论市场空间测算（Gwh）



资料来源：EVTank 测算，光大证券研究所

假设 2023 年-2025 年钠电池替代比例分别为 5%，15%，25%，则对应钠电池装机量为 9GWh，33.7GWh，72.5GWh。若按照硬碳 300mah/g 容量，3.4V 电压平台测算，1GWh 钠电池消耗硬碳约 1075 吨，我们预计 2023-2025 年钠电

池对应硬碳需求量为 0.97 万吨，3.62 万吨，7.79 万吨。

表 12：国内钠离子电池硬碳负极需求

	2022E	2023E	2024E	2025E
钠电池理论市场空间测算 (GWh)	145.7	180.2	224.8	290.1
钠电池替代比例	0	5%	15%	25%
钠电池装机规模预测 (GWh)	0	9.0	33.7	72.5
每 1Gwh 所需硬碳 (吨)	1,075	1,075	1,075	1,075
钠电池所需硬碳规模 (万吨)	0.00	0.97	3.62	7.79

资料来源：EVTank，中科海钠官网，传艺科技官网，振华新材公司公告，中南大学-唐有根教授《钠离子电池材料与全电池研究开发》，光大证券研究所测算（以上为理论测算值，可能与实际生产有偏差）

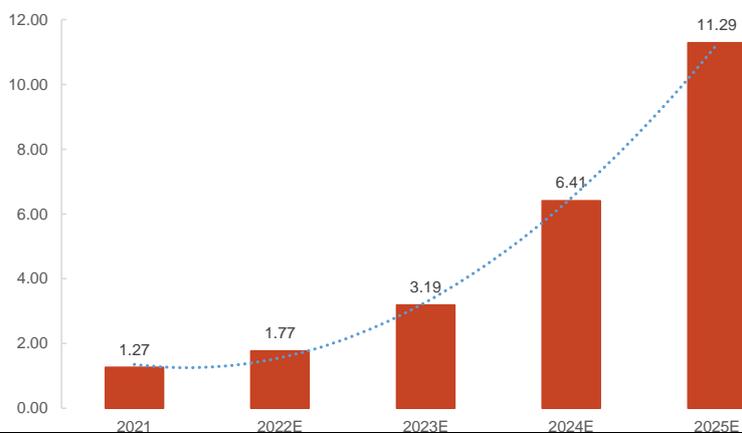
汇总两部分的硬碳需求，我们测算 2021 年的硬碳总需求约为 1.27 万吨，而 2025 年的硬碳总需求预计将大幅增长至 11.29 万吨左右，年复合增长率达到 72.8%。

表 13：硬碳负极总需求预测

	2021	2022E	2023E	2024E	2025E
锂电硬碳需求 (万吨)	1.27	1.77	2.22	2.78	3.50
钠电硬碳需求 (万吨)	0	0.00	0.97	3.62	7.79
硬碳总需求 (万吨)	1.27	1.77	3.19	6.41	11.29

资料来源：璞泰来公司公告，EVTank，钜大锂电，GGII，光大证券研究所已外发研报《从无烟煤龙头到钠电池材料龙头——华阳股份（600348.SH）投资价值分析报告》，光大证券研究所测算

图 15：2021-2025 年硬碳负极测算（万吨）



资料来源：璞泰来公司公告，EVTank，钜大锂电，GGII，光大证券研究所已外发研报《从无烟煤龙头到钠电池材料龙头——华阳股份（600348.SH）投资价值分析报告》，光大证券研究所测算

## 4、展望未来：产业化进程指日可待

### 4.1、国内硬碳布局企业

从国内企业布局硬碳的情况来看，较多企业选择在锂离子电池领域使用硬碳来增强性能，根据公司的发明专利信息，锂离子电池采用硬碳负极材料后充放电可逆容量能达到 450mAh/g 以上，且首效均能超过 50%。而以翔丰华为例，钠电池的首次放电量能够达到 230-260mAh/g，且首效也能达到 90%左右，同时还有更多的企业在电池负极材料中布局硬碳。

表 14：国内硬碳布局企业进度

公司名称	前驱体	性能	产品规划
贝特瑞	树脂、生物质	提供的硬碳负极材料在提高了容量的同时降低了 开发的硬碳负极产品各项性能指标均已达到量产吸附性，同时循环性能好，其首次脱锂容量可达到要求，正在建设产线 499.4mAh/g，首次库伦效率可达到 85.2%，1000 次循环容量保持率可达 92.5%，在空气中放置 30 天后的可逆容量可达 490.6mAh/g，在空气中放置 30 天后的首次库伦效率可达 84.7%。	
杉杉新材料	石油沥青、煤沥青	制备得到的锂离子电池的比表面积 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$ ，放重点开发高容量高首效硬碳 电容量 $\geq 460\text{mAh/g}$ ，首次放电效率 $\geq 83\%$ ，0.8V 以下容量占比 $\geq 75\%$ ，电池的性能优异，电压滞后不明显，0.8V 以下容量占比最高可达 79.1%；且放电容量高，最高可达 486.2mAh/g；首次放电效率高，最高可达 85.7%。	
星城石墨	酚醛树脂、糠醛树脂、环氧树脂、葡萄糖、蔗糖、环糊精、淀粉、丁苯橡胶中的一种或几种	葡萄可逆容量高于 500mAh/g，极片压实可达 1.55g/cc，首次效率高于 80%，5C 充放循环寿命超过 2000 周，常规电池体系下，30C 充电容量为 1C 充电容量的 85%以上，30C 放电容量为 1C 放电容量 90%以上	暂无
翔丰华	生物质材料软木为酒瓶塞、羽毛球托、公告板和墙板中的一种或一种以上	首次放电容量在 230-260mAh/g，首次效率达到 87-92% (钠电)	正在相关客户测试中
凯金能源	底甘油渣	在首次充放电循环后的放电比容量最高可达 910mAh/g，首次充放电效率最高为 91.4%，经过 100 次循环后，容量保持率为 80%以上	搭建了多种硬碳开发小试平台，开发储高容量沥青基硬碳和倍率型生物质硬碳两种工艺路线，目前公司已开始向 ATL、宁德时代等下游锂电池客户提供定制化样品评估，部分客户处于持续测评合作中
佰思格	生物质	比容量能够达到 300-420mAh/g，首次效率能够达到 88%-93%，循环寿命能够达到 1500-3000 次，1C1C 循环 300 次容量保持率 96%以上，可满足动力钠离子电池的需求。	新厂区计划布局 8 条生产线，先期布局 2 条，实现 5000 吨钠离子电池硬碳负极材料量产。全线达产后，产能将达到 20000 吨。
万润新能	沥青	扣电 0.1C 放电比容量大于等于 280mAh/g，首次小试阶段库伦效率大于等于 85%，5C 保持率大于等于 80% (钠电)	

资料来源：贝特瑞专利《一种硬碳负极材料及其制备方法和包含其的极片以及锂离子电池》，杉杉新材料专利《改性硬碳负极材料及制备方法、锂离子电池及其负极材料》，星城石墨专利《一种动力锂离子电池用硬碳负极材料及其制备方法》，翔丰华专利《采用多孔材料制备钠离子电池用硬碳负极材料的方法》，凯金能源《一种硬碳基负极材料的制备方法》，佰思格专利《一种负极材料、制备方法及钠离子电池》，万润新能招股说明书，光大证券研究所

### 4.2、硬碳产业化的痛点

#### 4.2.1、硬碳在钠离子电池中产业化的痛点及改进措施

##### (1) 硬碳结构研究有待深入

性能良好的硬碳需要具有较低的外表面积，以最小化与 SEI 形成相关的第一次循环不可逆电荷损失，并具有高浓度的内部微孔隙，以最大化比电荷存储。其中气体吸附的研究方法智能探测开放的微孔隙，而对内部微孔隙则相对不敏感，相应的 HR-TEM、X 射线衍射相关测量、PXRD 的 PDF 分析、小角度 X 射线散射等方法对于硬碳结构的研究仍然具有不确定性与难度，也需要在硬碳测量相关配件、角度修正等方面作进一步的完善，这也一定程度上妨碍了对于硬碳储钠机理的探究，进一步影响硬碳在钠离子电池产业化的应用。

表 15：硬碳结构研究方法、用途与结论

研究方法	研究用途	研究结论
气体吸附/解吸	硬碳的孔隙率与比表面积	松下公司研究发现，气体吸附/解吸中的“闭合气孔”对于低电位下钠的储存性能有非常大的影响测得的孔隙率应当谨慎用于硬碳的电化学研究
高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM)	硬碳纳米级结构	研究发现高度无序的结构并不是石墨烯边缘，而是碳-碳链
X 射线衍射相关测量	无定形碳的区分以及是硬碳石墨化的能力	研究发现，硬碳的 XRD 结构衍射特征的宽度非常大，对于背景的敏感性较强，因此样本夹的选择以及所选仪器集合形状与角度修正的应用
PXRD 数据的对分布函数分析	硬碳高度无序、局部各向异性的细化程序分析	目前研究在分析硬碳结构以及储钠机理上有了一定的进展
小角度 X 射线散射	硬碳的低角度散射	研究发现，硬碳低角度上升背景源于细结构微孔隙率

资料来源：美国专利 US9755237.Pdf, US009755237B2,2017, Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry Materials Today Volume 23 March 2019, 光大证券研究所

### (2) 硬碳工艺复杂，存在前驱体缺陷等问题

硬碳材料的结构依赖于前驱体的状态以及相对应的碳化工艺。首先，生物质前驱体虽然具有低成本的优势，但是其含有较多分布不均匀的杂原子，较为严重地影响了大规模制备高品质硬碳这一产业化过程。其次，硬碳的合成工艺较为复杂，极大增加了硬碳的制造成本，影响了大规模的生产。硬碳生产工艺主要从原料入手进行预处理，随后经过交联固化、中温炭化、深度碳化、表面改性、高温炭化，最终形成硬碳。再次，硬碳相比较软碳而言产碳率较低。

此外，硬碳各种前驱体都存在着一些优劣势。沥青类材料虽然残碳率高且原料来源广泛，但是其本身组成复杂，且在制备过程中批次间容易出现质量不均一的情况，同时沥青在处理过程中还需要完善对尾气的处理工艺；生物质虽然是优质碳的来源，但其本身为大分子，难以从分子层面对材料进行设计，同时生物质材料受到季节和环境的制约，来源不稳定。有机高分子聚合物生产成本较高，规模化制备仍存在一定困难。

总结来看，钠电池电极材料结构要求一致性，由于硬碳生物质前驱体存在杂原子、产碳率较低且硬碳工艺复杂，使得硬碳作为钠电池材料的制造成本居高不下，造成硬碳在钠离子电池领域产业化存在限制。

表 16：硬碳各类前驱体的优缺点

	优点	缺点
沥青基前驱体	残碳率高；原料来源广泛	组成复杂；产品质量不均一；产生污染性气体
生物质类前驱体	优质碳来源	难以从分子层面进行材料设计，具有一定随机性；容易受到季节和环境的制约，来源不稳定
有机高分子聚合物类前驱体	组成单一；原料成分可控；便于对材料结构的精准调控	生产成本较高

资料来源：李玉龙《锂离子电池硬碳负极材料的研究进展》，光大证券研究所整理

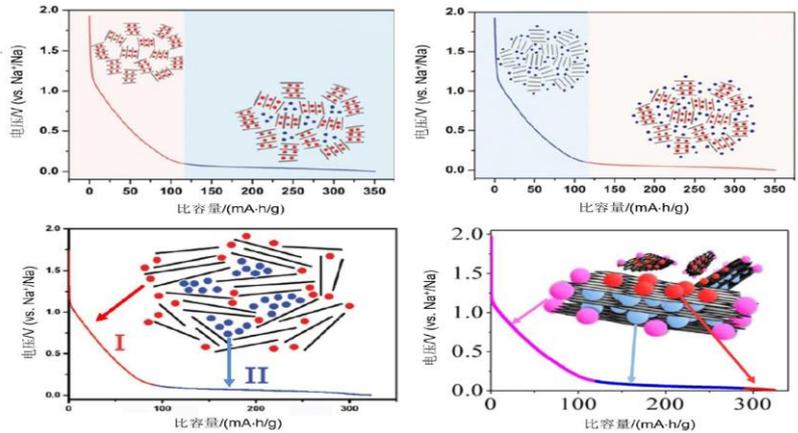
由于硬碳前驱体的制作成本较高，其中一种可能合理的解决方法是将合适材料与硬碳前驱体进行混合，共同制备钠电池的负极材料。中科院物理所在《一种钠离子电池负极用碳材料及其制备方法以及钠离子电池负极极片和钠离子电池》专利中发明了一种以廉价煤炭为主要原料，与硬碳前驱体混合来制备非晶碳材料，以无烟煤、木质素（1:0.1）且有碳包覆层的实验结果为例，该材料具有 229mAh/g 的比容量，首周库伦效率为 88%，且无烟煤的残炭率能够达到 90%，其作为制备简单、原材料易得、成本低廉、产碳率高的非晶碳材料，比较适合应用于钠离子二次电池的负极材料。

### (3) 低电压平台应用场景占比较低，且钠沉积影响性能

近年来研究者研究了不同 Na<sup>+</sup>的存储机制，基于符合各自实验的现象，将储钠机制分为“插层-填孔”机制，“吸附-插层”机制，“吸附-填孔”机制，“吸附-插层-填孔”机制。研究表明，通过扩散系数、非原位 XRD 和钠沉积实验结果分析可知，在斜坡区域的存储机制属于 Na<sup>+</sup>的吸附，而在低电压平台区域的储存机制是由于 Na<sup>+</sup>的插层和少量的 Na<sup>+</sup>在孔表面吸附。钠储存机制在不同电压区域的分配虽存在争议，但总体可以将放电过程分为两部分，即 0.1V 以上的斜坡部分与 0.1V 以下的平台部分；3 种相应钠与硬碳的相互作用模式，即表面活性位的吸附、石墨层间的嵌入和孔填充。

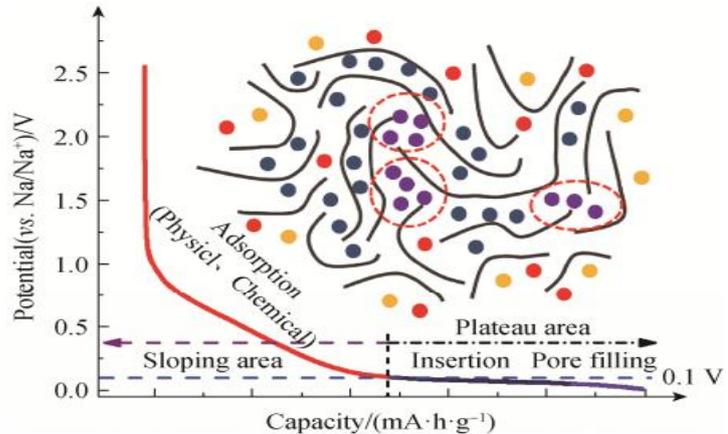
进一步研究发现，硬碳储钠存在明显平台区，即储钠电位在 0.1V 以下，且具有储钠长平台的硬碳负极更能够提升电池的平均工作电压和能量密度。但 0.1V 以下的平台电位接近钠沉积的电位，Britton 等利用核磁共振光谱发现了金属 Na 和准金属 Na 在充电循环中的发展变化，且与硬碳电极中的嵌钠有关。硬碳表面是否会因为金属钠沉积进一步形成钠枝晶，钠枝晶是否会刺穿隔膜造成电池安全问题，这些都有待于进一步的检测研究，并使硬碳在钠电池领域的应用受到电池安全方面的影响与掣肘。

图 16：硬碳储钠四种机制（左上：插层-填孔；右上：吸附-插层；左下：吸附-填孔；右下：吸附-插层-填孔）



资料来源：孟庆施《钠离子电池无定形碳负极材料研究》，光大证券研究所

图 17：硬碳 2 种不同电压区域的 3 种与钠的相互作用模式



资料来源：冯鑫《硬碳材料的功能化设计及其在钠离子电池负极中的应用》，光大证券研究所整理

#### (4) 硬碳低首周库伦效率和循环寿命问题

在目前的报道与研究中，硬碳负极首周库伦效率通常较低，在酯基电解液中通常在 50%-80%，少数超过 80%；在醚基电解液中通常在 80%-90%，最高达到了 93%；而反观商用锂离子电池石墨负极的首周库伦效率通常能够超过 95%，硬碳在钠离子电池领域的应用受到限制。

此外，硬碳负极的循环稳定性也有待提升，表中不同的实验也说明了这个问题。其中 Hu 等在研究中证明了硬碳充放电循环过程中的容量损失不是由于微观结构的不可逆破坏；Younesi 等发现钠离子中硬碳表面形成的 SEI 膜大部分会溶解，稳定性较锂离子电池中形成的 SEI 膜更差，硬碳电极表面的钝化也不够充分。

表 17：硬碳的首周库伦效率与循环寿命研究

首周库伦效率		
	酯基电解液	醚基电解液
首周库伦效率	50%—80%	80%—90%
—最高（报道记录）	少数超过 80%	93%
循环寿命		
研究内容	研究结论	
循环后的硬碳电极加入新的电解液	硬碳充电/放电循环中的容量损失不是由于微观结构的不可逆破坏	
基于同步辐射的 X 射线光电子能谱测试，研究硬碳表面 SEI 组分在酯电解质中的溶解度	钠离子电池硬碳表面形成的 SEI 膜大部分会发生溶解	

资料来源：Zheng, Y. H.; Lu, Y. X.; Qi, X. G.; Wang, Y. S.; Mu, L. Q.; Li, Y. M.; Ma, Q.; Li, J.; Hu, Y. S. Energy Storage Mater. 2019, 18, 269; Mogensen, R.; Brandell, D.; Younesi, R. ACS Energy Lett. 2016, 1, 1173; 董瑞琪《钠离子电池硬碳负极储钠机理及优化策略》、光大证券研究所

在预钠化过程中，如何避免繁琐且耗时长的问题，且尽可能抑制电解液在碳表面的分解副反应，是预钠化策略的研究重点之一。Zheng 等选择高倍率、低首效的还原氧化石墨烯（rGO）作为模型碳材料，萘钠（Na-Nt）作为预钠化剂，10s 内实现快速预钠化，使 ICE 从 78%提升至 96.8%。在此过程中形成了稳定的人工 SEI，有效避免了电解液的持续分解与 Na+的不可逆消耗，此外也展现出了 5A/g 大电流下比容量 200mAh/g 的储钠容量以及 0.5A/g 电流密度下 1000 次循环后容量保持率为 68.4%的循环稳定性。该研究对硬碳材料的预钠化具有启示意义。

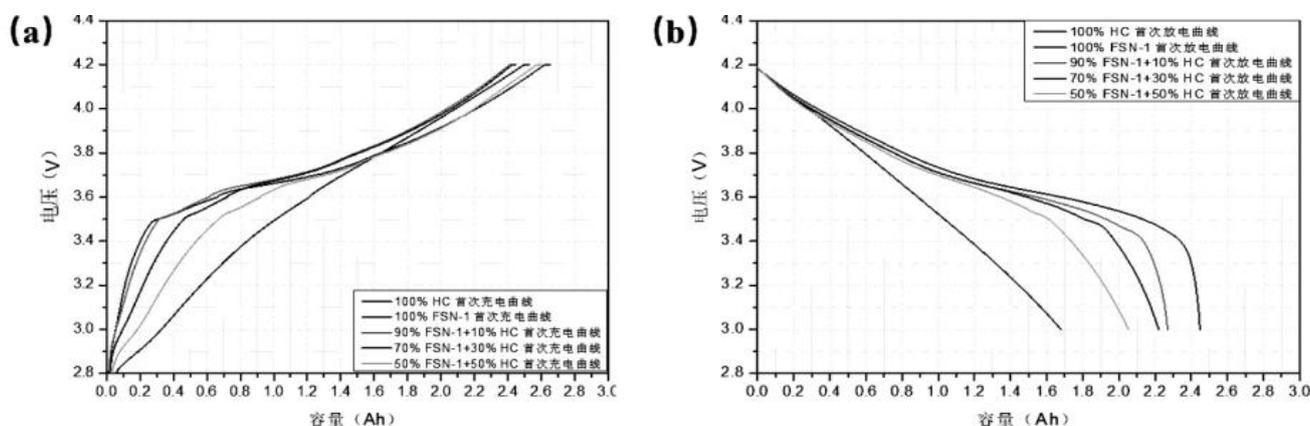
根据不同的硬碳储存形式，可以通过：扩大石墨的层间距以允许大半径的 Na+插入；优化孔网络以便于 Na+的运输或储存；将杂原子或缺陷引入碳晶格来诱导吸附与反应。而对于提升其电化学性能，可以通过杂原子掺杂和高升温速率等方法扩大间距提升平台容量、通过采用 S、P、B、N、F 掺杂或共掺杂碳以及本体五元环、七元环等本征缺陷来提升硬碳材料的斜坡容量及倍率性能、采用低升温速率、包覆、预钠化等手段减少缺陷提高材料首效。

#### 4.2.2、硬碳在锂离子电池中产业化的痛点及措施

##### (1) 首次放电效率低

硬碳自身相较于石墨的比表面积更大，相应的负极界面与电解液接触的面积越大，界面发生化学反应的可能更大，会形成更多的 SEI 膜，而因此消耗的锂离子更多，则用于迁移的锂便减少，同时 Buell 等研究发现锂还参与吸附在硬碳纳米微孔中的杂质反应也消耗了锂，从而降低了硬碳材料的首次放电效率。

图 18：硬碳与石墨搭配各种方案首次充电 (a)、首次放电 (b) 图 (100%硬碳、100%石墨、90%石墨+10%硬碳、70%石墨+30%硬碳、50%石墨+50%硬碳)



资料来源：苏广州《硬碳负极材料在锂离子电池中的应用研究》，光大证券研究所整理

研究表明，在人造石墨中掺杂 10%的硬碳时，电池在化成时产生的副反应最少、消耗的锂离子较少，不会对电池容量发挥产生影响，同时由于硬碳自身的结构优势，对于低温充放电性能、常温高温循环性能均有较大提升。

表 18：常温高温循环性能与低温充放电性能对比

		循环性能					
		100 周	500 周	1000 周	2000 周	3000 周	4000 周
常温	100%硬碳	93.3%	87.3%	83.8%	80.8%	/	/
	10%硬碳+90%石墨	96.9%	94.9%	92.4%	86.8%	83.1%	81.1%
高温	100%硬碳	100 周	300 周	500 周	800 周	1000 周	1300 周
	10%硬碳+90%石墨	90.1%	86.4%	84.4%	82.3%	80.8%	/
		96.0%	93.4%	90.9%	87.3%	83.7%	80.8%
		低温充放电性能					
		初始容量 (Ah)	25°C	0°C	-20°C	-30°C	
低温充电	100%硬碳	1.823	100%	100.4%	75.8%	56.1%	
	10%硬碳+90%石墨	2.131	100%	94.1%	88.4%	73.4%	
低温放电	100%硬碳	1.814	100%	91.1%	84.6%	74.6%	
	10%硬碳+90%石墨	2.239	100%	92.8%	86.1%	70.7%	

资料来源：苏广州《硬碳负极材料在锂离子电池中的应用研究》，光大证券研究所整理

### (2) 硬碳工艺复杂，存在前驱体缺陷等问题

硬碳前驱体的产碳率低、制备工艺复杂，由此带来高额制备成本相关内容已在钠离子电池领域提及，此处不再赘述。

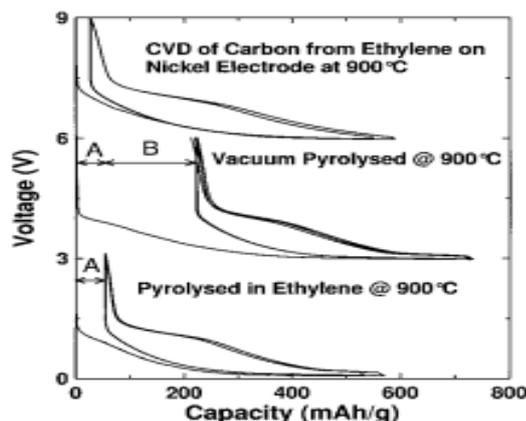
### (3) 硬碳不可逆容量大

以蔗糖为前驱体材料的研究表明，硬碳的不可逆容量形成一般有两个机制：锂与电解质反应形成 SEI 膜消耗了锂；锂与热解后暴露在空气中的表面官能团或吸收分子反应，锂与电解质的反应对不可逆容量的贡献约为 50mAh/g，而第二

部分针对硬碳，能够给不可逆容量贡献 150mAh/g 以上，是制约硬碳产业化的重要因素。

以蔗糖前驱体为例，可以利用乙烯气体在 700 度以上的化学气相沉积，能将 150mAh/g 以上的不可逆容量贡献降低至低于 70mAh/g。如图所示，乙烯热解产品的不可逆容量大大低于真空热解产品（52 mAh/g 对 220 mAh/g），且可逆容量变化不大（516 mAh/g 对 511 mAh/g）。

图 19：乙烯热解产品与真空热解产品



资料来源：《Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries》，光大证券研究所，注：A 表示 SEI 膜的形成，并存在于所有导致 30-50mAh/g 不可逆容量的负极材料中；B 特别针对硬碳，表示其可能带来的 0—150mAh/g 的不可逆容量

#### (4) 电压滞后

硬碳材料的电极电位相对石墨负极高，脱锂电位大于嵌锂电位，容易形成电压滞后。Buiel E 等人认为硬碳充放电过程中出现的电压滞后是由于高温分解残留的小于 0.5% 的氢引起，电压滞后不利于锂离子电池保持充电，影响硬碳材料的实用化进程。

将硬碳材料与石墨材料进行混合使用可以改善电压滞后的问题。Nei P.Dasgupta 通过连续尺度电化学模拟分析，混合后的材料在快充早期会优先锂化，而且硬碳其较好的倍率特性使石墨颗粒上电流降低避免发生析锂，而随着电池 SOC 的增加，锂离子会逐渐嵌入石墨中，从而提升了混合电极的可利用容量、增加能量密度。

## 5、投资建议

钠离子电池依靠其低成本、高安全性能的特点，在“双碳”目标、世界各国都在推进新能源转型且锂资源紧缺的当下崭露头角。我们预计，钠离子电池将在未来几年实现产业化，并在市场上占据一定份额。随着钠离子电池的产业化，上游硬碳负极的生产企业有望充分受益。建议关注电池负极材料生产企业贝特瑞、璞泰来、杉杉股份以及电池材料一体化的华阳股份。

## 6、风险分析

**硬碳负极材料应用不及预期风险。**由于材料结构和反应机理等尚未清晰、工艺相对复杂等多种原因，硬碳材料的商业化应用还存在挑战。

**钠离子电池产业化不及预期风险。**作为硬碳负极最主要的应用场景，钠离子电池仍处在产业化初期阶段，若钠离子电池产业化不及预期，势必影响上游的硬碳负极材料应用。

**经济不确定性风险。**当前世界局势复杂演变，主要经济体经济增速放缓，疫情变化仍然是全球经济复苏的主要扰动因素，在世界疫情冲击下，百年变局加速演进，外部环境更趋复杂严峻和不确定。

## 行业及公司评级体系

评级	说明
买入	未来 6-12 个月的投资收益率领先市场基准指数 15%以上
增持	未来 6-12 个月的投资收益率领先市场基准指数 5%至 15%；
中性	未来 6-12 个月的投资收益率与市场基准指数的变动幅度相差-5%至 5%；
减持	未来 6-12 个月的投资收益率落后市场基准指数 5%至 15%；
卖出	未来 6-12 个月的投资收益率落后市场基准指数 15%以上；
无评级	因无法获取必要的资料，或者公司面临无法预见结果的重大不确定性事件，或者其他原因，致使无法给出明确的投资评级。
<b>基准指数说明：</b>	A 股主板基准为沪深 300 指数；中小盘基准为中小板指；创业板基准为创业板指；新三板基准为新三板指数；港股基准指数为恒生指数。

## 分析、估值方法的局限性说明

本报告所包含的分析基于各种假设，不同假设可能导致分析结果出现重大不同。本报告采用的各种估值方法及模型均有其局限性，估值结果不保证所涉及证券能够在该价格交易。

## 分析师声明

本报告署名分析师具有中国证券业协会授予的证券投资咨询执业资格并注册为证券分析师，以勤勉的职业态度、专业审慎的研究方法，使用合法合规的信息，独立、客观地出具本报告，并对本报告的内容和观点负责。负责准备以及撰写本报告的所有研究人员在此保证，本研究报告中任何关于发行商或证券所发表的观点均如实反映研究人员的个人观点。研究人员获取报酬的评判因素包括研究的质量和准确性、客户反馈、竞争性因素以及光大证券股份有限公司的整体收益。所有研究人员保证他们报酬的任何一部分不曾与，不与，也将不会与本报告中的具体推荐意见或观点有直接或间接的联系。

## 法律主体声明

本报告由光大证券股份有限公司制作，光大证券股份有限公司具有中国证监会许可的证券投资咨询业务资格，负责本报告在中华人民共和国境内（仅为本报告目的，不包括港澳台）的分销。本报告署名分析师所持中国证券业协会授予的证券投资咨询执业资格编号已披露在报告首页。

中国光大证券国际有限公司和 Everbright Securities(UK) Company Limited 是光大证券股份有限公司的关联机构。

## 特别声明

光大证券股份有限公司（以下简称“本公司”）创建于 1996 年，系由中国光大（集团）总公司投资控股的全国性综合类股份制证券公司，是中国证监会批准的首批三家创新试点公司之一。根据中国证监会核发的经营证券期货业务许可，本公司的经营范围包括证券投资咨询业务。

本公司经营范围：证券经纪；证券投资咨询；与证券交易、证券投资活动有关的财务顾问；证券承销与保荐；证券自营；为期货公司提供中间介绍业务；证券投资基金代销；融资融券业务；中国证监会批准的其他业务。此外，本公司还通过全资或控股子公司开展资产管理、直接投资、期货、基金管理以及香港证券业务。

本报告由光大证券股份有限公司研究所（以下简称“光大证券研究所”）编写，以合法获得的我们相信为可靠、准确、完整的信息为基础，但不保证我们所获得的原始信息以及报告所载信息之准确性和完整性。光大证券研究所可能将不时补充、修订或更新有关信息，但不保证及时发布该等更新。

本报告中的资料、意见、预测均反映报告初次发布时光大证券研究所的判断，可能需随时进行调整且不予通知。在任何情况下，本报告中的信息或所表述的意见并不构成对任何人的投资建议。客户应自主作出投资决策并自行承担投资风险。本报告中的信息或所表述的意见并未考虑到个别投资者的具体投资目的、财务状况以及特定需求。投资者应当充分考虑自身特定状况，并完整理解和使用本报告内容，不应视本报告为做出投资决策的唯一因素。对依据或者使用本报告所造成的一切后果，本公司及作者均不承担任何法律责任。

不同时期，本公司可能会撰写并发布与本报告所载信息、建议及预测不一致的报告。本公司的销售人员、交易人员和其他专业人员可能会向客户提供与本报告中观点不同的口头或书面评论或交易策略。本公司的资产管理子公司、自营部门以及其他投资业务板块可能会独立做出与本报告的意见或建议不相一致的投资决策。本公司提醒投资者注意并理解投资证券及投资产品存在的风险，在做出投资决策前，建议投资者务必向专业人士咨询并谨慎抉择。

在法律允许的情况下，本公司及其附属机构可能持有报告中提及的公司所发行证券的头寸并进行交易，也可能为这些公司提供或正在争取提供投资银行、财务顾问或金融产品等相关服务。投资者应当充分考虑本公司及本公司附属机构就报告内容可能存在的利益冲突，勿将本报告作为投资决策的唯一信赖依据。

本报告根据中华人民共和国法律在中华人民共和国境内分发，仅向特定客户传送。本报告的版权仅归本公司所有，未经书面许可，任何机构和个人不得以任何形式、任何目的进行翻版、复制、转载、刊登、发表、篡改或引用。如因侵权行为给本公司造成任何直接或间接的损失，本公司保留追究一切法律责任的权利。所有本报告中使用的商标、服务标记及标记均为本公司的商标、服务标记及标记。

光大证券股份有限公司版权所有。保留一切权利。

## 光大证券研究所

### 上海

静安区南京西路 1266 号  
恒隆广场 1 期办公楼 48 层

### 北京

西城区武定侯街 2 号  
泰康国际大厦 7 层

### 深圳

福田区深南大道 6011 号  
NEO 绿景纪元大厦 A 座 17 楼

## 光大证券股份有限公司关联机构

### 香港

中国光大证券国际有限公司  
香港铜锣湾希慎道 33 号利园一期 28 楼

### 英国

Everbright Securities(UK) Company Limited  
64 Cannon Street, London, United Kingdom EC4N 6AE