

# 锂离子电池高能负极创新与专利报告

| 目录   | 页  |
|--|----|
| <u>执行摘要</u>  | 3  |
| <u>关于作者</u>  | 6  |
| <u>介绍</u>  | 6  |
| • <u>本次报告的重点</u>                                       | 6  |
| • <u>锂离子电池组件</u>                                       | 6  |
| • <u>用高能材料替代石墨</u>                                     | 7  |
| • <u>新型半固态和固态电解质对负极选择的影响</u>                           | 8  |
| <u>高能负极技术决策树</u>                                       | 9  |
| • <u>化学成分（核心）</u>                                      | 9  |
| • <u>SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1)（合成过程）</u>                 | 10 |
| • <u>将锂掺入 SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1)</u>                  | 11 |
| • <u>将杂元素掺入 SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1)</u>                | 12 |
| • <u>SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1) (涂料)</u>                  | 13 |
| • <u>碳包覆 SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1) 的功能化</u>              | 14 |
| • <u>SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1) 复合材料</u>                  | 15 |
| • <u>SiO<sub>x</sub>C</u>                              | 15 |
| • <u>纳米硅（合成工艺）</u>                                     | 16 |
| • <u>碳与硅涂层</u>   | 16 |
| • <u>纳米硅（涂层）</u>                                       | 19 |
| • <u>基于固态硅前体的球形硅碳或硅MXene复合材料</u><br><u>（合成过程 - 核心）</u> | 20 |
| • <u>基于固态硅前体的球形硅碳或硅MXene复合材料</u><br><u>（非硅前体）</u>      | 20 |
| • <u>基于固态硅前体的球形硅碳或硅MXene复合材料</u><br><u>（粘合剂/分散剂）</u>   | 23 |
| • <u>基于固态硅前体的球形硅碳或硅MXene复合材料</u><br><u>（涂料）</u>        | 24 |
| • <u>硅合金/熔体（元素成分/涂层）</u>                               | 25 |

|   |     |
|---|-----|
| <u>负极添加剂</u>  | 26  |
| <u>负极粘合剂</u>  | 28  |
| <u>高能电极设计和制造方法</u>  | 29  |
| <u>用于负极材料的未来电解质类型</u>                                     |     |
| <u>按本次报告中讨论的公司（液体、半固态或固态）</u>                             | 30  |
| <u>与固态或半固态电解质一起使用的负极材料</u>                                | 31  |
| <u>预测（5-10 年时间框架）</u>                                     | 31  |
| <u>基于机器学习的商业相关专利识别</u>                                    | 32  |
| <u>负极材料供应商</u>  | 61  |
| • <u>杉杉 - 中国</u>  | 61  |
| • <u>昭和电工 - 日本</u>  | 67  |
| • <u>凯金-中国</u>  | 74  |
| • <u>BTR / 贝特瑞 - 中国</u>                                   | 76  |
| • <u>中科星城 - 中国</u>  | 83  |
| • <u>翔丰华 - 中国</u>   | 88  |
| • <u>Global Graphene Group / Nanotek Instruments - 美国</u> | 90  |
| • <u>浦项制铁 - 韩国</u>  | 98  |
| • <u>信越 - 日本</u>  | 102 |
| • <u>紫宸 - 中国</u>  | 108 |
| • <u>Nanograf / JNC - 美国 / 日本</u>                         | 112 |
| • <u>大洲电子材料 - 韩国</u>                                      | 116 |
| • <u>瓦克化学 - 德国</u>  | 120 |
| • <u>Nexeon - 英国</u>                                      | 123 |
| • <u>优美科 - 比利时</u>  | 126 |
| • <u>Advano (Nanostar) - 美国</u>                           | 130 |
| • <u>Sila Nanotechnologies - 美国</u>                       | 134 |
| • <u>Paraclete (Kratos) - 美国</u>                          | 145 |
| • <u>Group14 Technologies - 美国</u>                        | 148 |
| • <u>LeydenJar Technologies - 荷兰</u>                      | 152 |
| • <u>埃肯 / Vianode - 挪威</u>                                | 157 |
| • <u>OneD Battery Sciences - 美国</u>                       | 159 |
| <u>锂离子电池电芯或负极供应商、电动汽车生产商</u>                              | 163 |
| • <u>LG 能源解决方案 / LG 化学 - 韩国</u>                           | 164 |
| • <u>丰田 - 日本</u>  | 171 |
| • <u>TDK / 新能源科技 (ATL) - 日本 / 中国</u>                      | 176 |

|  |     |
|--|-----|
| • <u>松下/三洋电机 - 日本</u>                              | 180 |
| • <u>宁德时代新能源科技 (CATL) - 中国</u>                     | 184 |
| • <u>三星 - 韩国</u>                                   | 187 |
| • <u>Enevate - 美国</u>                              | 194 |
| • <u>安普瑞斯 - 美国/中国</u>                              | 199 |
| • <u>比亚迪 - 中国</u>                                  | 206 |
| • <u>StoreDot - 以色列</u>                            | 208 |
| • <u>特斯拉 / Maxwell Technologies / SilLion - 美国</u> | 213 |
| • <u>Enovix - 美国</u>                               | 218 |
| • <u>Nanoramic - 美国</u>                            | 222 |
| <u>专利更新中涵盖的其他公司的专利</u>                             | 225 |
| • <u>Aspen Aerogels - 美国</u>                       | 225 |
| • <u>Cenate - 挪威</u>                               | 225 |
| • <u>CNano - 美国</u>                                | 226 |
| • <u>Livenergy - 韩国</u>                            | 226 |
| • <u>MGIInnovation - 韩国</u>                        | 227 |
| • <u>村田制作所 - 日本</u>                                | 228 |
| • <u>辉能 - 台湾</u>                                   | 228 |
| • <u>SK Innovation - 韩国</u>                        | 228 |
| • <u>万向集团 / A123 / 万向 123 - 中国 / 美国</u>            | 229 |
| • <u>银隆能源 - 中国</u>                                 | 229 |
| <u>深入探讨 - 用于固态和半固态锂离子电池的硅基负极</u>                   | 230 |
| • <u>背景资料</u>                                      | 230 |
| • <u>介绍</u>  | 230 |
| • <u>主要参与者采用的方法</u>                                | 231 |
| • <u>基于有限资金投入的半固态电池设计可能实现有利的工艺成本优势（嵌入式方法）</u>      | 235 |
| • <u>免责声明</u>                                      | 236 |
| • <u>宣布的努力方向可能将来会在专利文献中看到</u>                      | 237 |
| • <u>未充分探索的产品开发方法</u>                              | 238 |
| • <u>附录：预锂化是必要的还是可以避免的？</u>                        | 239 |
| • <u>务实的产品开发方法的重要性</u>                             | 242 |
| <u>专利分析方法与验证</u>                                   | 243 |
| <u>缩略语表</u>  | 243 |
| <u>免责声明</u>  | 248 |

## 执行摘要

本报告讨论了主要锂离子电池行业参与者为合成用于液态、半固态和固态电解质电池的高能负极材料和相应电极而采取的不同技术决策。用于准备本次报告的方法是基于对全球专利申请的机器学习支持分析，并补充了从新闻发布和关键电池会议中获得的信息。

### 用高能材料替代石墨

多年来，石墨一直是锂离子电池的首选负极材料，但其理论容量极限为 372 mAh/g（费用估算 OneD Battery Sciences：约 6.85 美元/千瓦时）。因此，如果要进一步提高能量密度，就必须逐步并最终用更高能量的材料完全替代石墨。

### 新型半固态和固态电解质对负极选择的影响

在未来 5-10 年内，由于能量密度大幅提升的前景（在电池级别  $>1,000$  Wh/L /  $>400$  Wh/kg，用于锂离子电池（包括电动汽车领域）的半固态和固态电解质的积极开发和商业化努力可能会促进富硅负极（ $>1,000$  mAh/g 容量）的大规模应用。与目前的负极相比，预计电动汽车的续航里程将提高约 20%）以及电极生产成本潜在的大幅降低（以 Wh/kg 计）。在液体电解质电池中，在可预见的未来，石墨可能仍然是与  $\text{SiO}_x$  一起大规模应用的主要活性材料成分（ $X = 0.4-1$ ，5-12 质量%，电极容量高达约 650 mAh/g）。出于成本原因，液体电解质电池中的富硅负极（容量为 1,400-3,300 mAh/g）主要用于利基市场（可穿戴设备、无人驾驶和载人航空运输、军用电池组）。

### 硅基负极材料和电极的关键产品定义方法

- $\text{SiO}_x$ 微粒 ( $X \approx 0.4-1$ , 1,300-1,900 mAh/g, 约 6  $\mu\text{m}$  直径)，已被用作容量提升添加剂（5-10 质量%，液态电解质， $\geq 14$  质量%，半固态电解质）与石墨结合以制造高达 650mAh/g 的容量（含液体电解质）用于电子和电动汽车应用（循环数千次）。优势：对体积变化的有利补偿 / 循环稳定性；潜在的缺点：二氧化硅引起的副反应限制了可实现的能量密度。主要参与者：贝特瑞（中国），大洲电子材料（韩国），杉杉（中国），信越（日本）。
- 球状硅碳核壳微粒和 1,400-2,200mAh/g 其中高表面积纳米级硅、碳（例如石墨烯）和空隙体积通过碳壳保护免受液体电解质的进入（对于液体电解质电池，碳壳对于半固态和固态电解质电池是可选的）。可穿戴应用于 2021 年实现商业部署 (Sila Nanotechnologies，液体电解质

- 电池)。优势：高能量密度下的高循环稳定性。潜在劣势：费用。关键人物;主力;重要一员：三星（韩国），Sila Nanotechnologies（美国）。相关方法 - 激光碳化硅碳电极：Enevate（美国）。
- 硅纳米线以及通过甲硅烷气体的化学气相沉积 (CVD) 形成的容量高达 3,300 mAh/g 的其他纳米结构，无论是在碳粉上（极具吸引力的成本）还是在金属集流体箔上（非常高的能量密度），已经在利基航空航天和国防应用中使用。优点：对纳米结构的出色控制允许非常高的能量密度，包括潜在的干电极制造工艺特斯拉（对于碳粉上的硅）。潜在缺点：需要证明 EV 和固定应用具有足够的循环稳定性。主要参与者：碳粉上的硅：Group14 Technologies（美国），Nexeon（英国），OneD Battery Sciences（美国，成本目标：硅碳复合材料 3.25 美元，硅组件 1.67 美元/千瓦时），昭和电工（日本）；电极上的硅：安普瑞斯（美国/中国，电极），LeydenJar（荷兰，电极）。
  - 硅微粒（在某些情况下，采用精心设计的纳米孔隙或锂离子导电聚合物涂层）具有高达 3,300 mAh/g 的容量，例如通过研磨低成本的 Si 前体形成。优势：非常有吸引力的成本——在性能足够的情况下——将使负极材料行业商品化。潜在的缺点：对于电动汽车和固定应用，半固态或固态电池是否能达到足够的循环稳定性并不像其他方法那样明确（使用液体电解质达到足够循环稳定性的机会很低）。主要参与者（电池/电动汽车生产商）：LG能源解决方案（韩国），特斯拉（美国，成本目标：1.2 美元/kWh，根据E-magy，足够纯的冶金硅前驱体的成本：约 USD 3.5-4.5/kg，对应 USD 0.25-0.32/kWh），丰田（日本）。

## 关于作者

Pirmin Ulmann 于2004 年获得了苏黎世联邦理工学院（瑞士）的化学硕士文凭，2009 年获得了西北大学（美国）博士学位。此后，他在东京大学（日本）的 ERATO 学术工业项目中担任 JSPS 外籍研究员。2010 年至 2016 年，在瑞士一家大型电池材料制造商工作期间，他是 7 个与锂离子电池相关的专利族的共同发明人。他还负责与 Paul Scherrer 研究所的合作，为企业战略部门评估外部技术，并进行客户访问，包括访问东亚、北美和欧洲的主要电池制造商。他拥有斯坦福认证项目经理 (SCPM) 证书，并与其他人合着了超过 1,700 次引文的科学论文。

## 介绍

### 本次报告的重点

本报告讨论了主要锂离子电池行业参与者为合成用于液态、半固态和固态电解质电池的高能负极材料和相应电极而采取的不同技术决策。用于准备本次报告的方法是基于对全球专利申请的机器学习支持分析，并补充了从新闻发布和关键电池会议中获得的信息。

该报告支持锂离子电池社区了解已评估的不同技术途径（决策树）。了解高能负极最先进技术有助于确定尚未探索的有前景的产品开发和商业化方向。

主要参与者的专利按以下类别分类：A) 化学成分；B) 粒子纳米和微结构、复合材料；C) 表面和涂层；D) 大规模制造，可靠性；E) 负极配方（用于液体电解质）；F) 固态或半固态锂离子电池的活性材料。

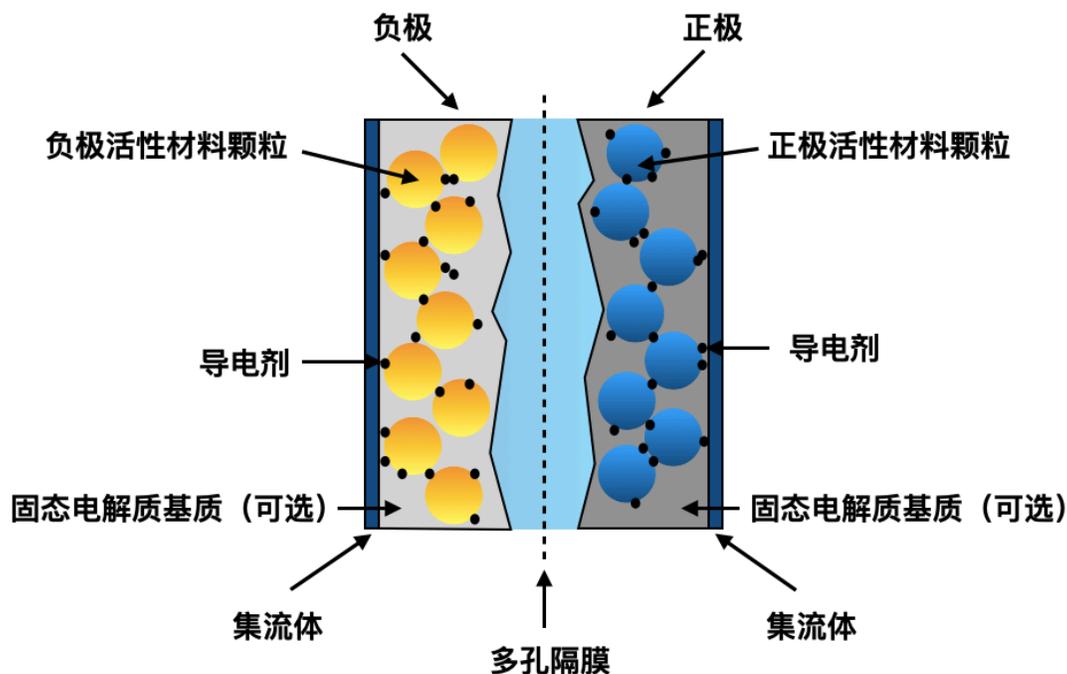
用于准备本次报告的机器学习模型，用户也可以在**[b-science.net](https://b-science.net)**量身定制的专利检索（商业相关性评分）里找到。

### 锂离子电池组件

锂离子电池的不同组件如下图 1 所示。每个电池单元包含一个负电极或阳极、一个正电极或阴极，以及一个将这两个电极分开的锂离子导电、电隔离区域，该区域由一个浸有液体、锂离子导电电解质的多孔隔膜组成，或者固态电解质层。

负极由涂有负极活性材料颗粒层的集流体（通常基于铜）组成，还包括（在大多数情况下）导电碳添加剂和粘合剂（在某些情况下碳化）。

图 1：锂离子申池组件



根据专利申请，多家公司采用的有趣方法是在负极和正极中部署固态电解质基质，以防止液体电解质和电极活性材料之间的接触（防止过度反应，尤其是在高温下），而液体电解质填充的隔膜仍然可以确保有利的 Li-电极之间的离子电导率。

## 用高能材料替代石墨

长期以来，人造石墨和天然石墨一直是首选的负极材料，因为：

- 石墨具有 340-370 mAh/g 的高可逆容量（相比之下，NMC/NCA 正极材料的容量约为 200 mAh/g）。
- 锂化石墨的电位非常低，0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li。
- 石墨表现出高库仑效率，尤其是具有低 BET SSA (1.5-3 m<sup>2</sup>/g) 的碳涂层石墨（沥青或 CVD）。
- 石墨与液体电解质形成稳定的 SEI（固态电解质界面）层。
- Li 嵌入石墨中仅发生约 10% 的体积变化，没有拓扑重排。
- 以可接受的成本大规模制造石墨是可行的（由 OneD Battery Sciences 做的调查：石墨活性材料的成本为 8.9 美元/公斤，换算成每千瓦时 6.85 美元的成本）。

石墨的理论容量极限为 372 mAh/g。因此，如果要进一步提高能量密度，就必须逐步并最终用更高能量的材料完全替代石墨。

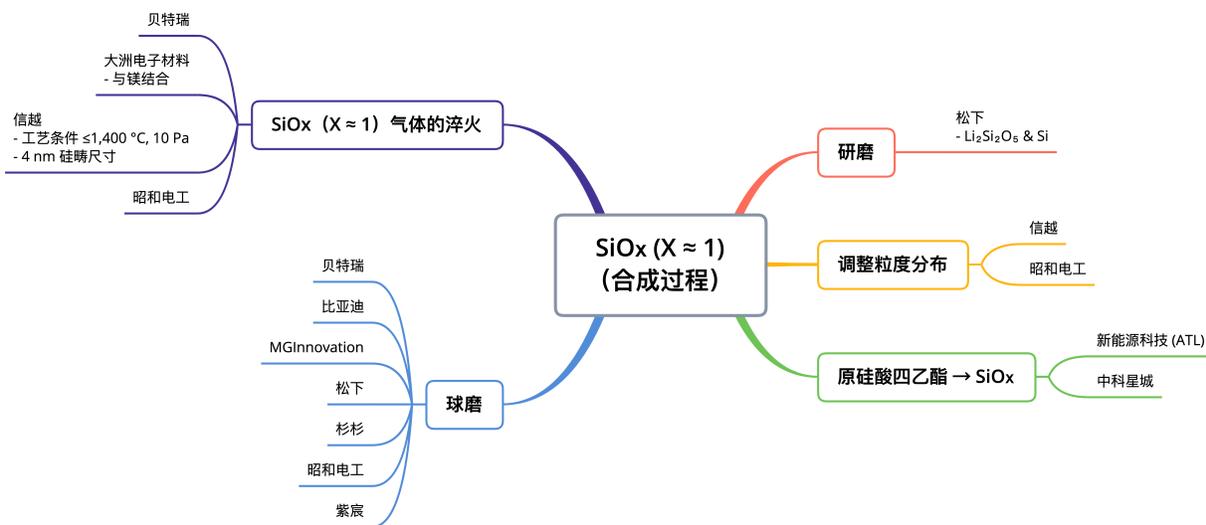
## 新型半固态和固态电解质对负极选择的影响

对锂离子电池（包括电动汽车领域）半固态和固态电解质的热切开发和商业化努力,可能会在未来 5 -10 年内推动富硅 (>1,000 mAh/g 容量) 负极的大规模应用，特别是如果无法快速解决与锂金属负极中锂枝晶形成（短路风险）相关的持续挑战。在液体电解质电池中，在可预见的未来，石墨可能会与  $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 1, 5-12$  质量%) 一起成为大规模应用中的主要活性材料成分。出于成本原因，液体电解质电池中的富硅负极主要用于利基应用（无人驾驶和载人航空运输、可穿戴设备）。

## 高能负极技术决策树

下面的技术决策树不应被认为是全面的，因为大部分仅涵盖最近公布的专利家族，但希望作为新发明的灵感来源和识别“未充分探索”的技术方法。与 2020版报告相比添加/更改的部分以红色显示。可以查阅 2020 年和 2019 年的先前报告以获得更广泛的发布时间框架。

图 3：决策树 -  $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 1$ )（合成过程）



气淬基 $\text{SiO}_x$ 制造业（贝特瑞,大洲电子材料,信越,昭和电工）和球磨（贝特瑞,比亚迪,MG创新,松下,杉杉,昭和电工,紫宸）/ 研磨（松下）两者都继续受到热烈追捧。主要参与者同时采用这两种方法

(贝特瑞,昭和电工)。可以假设,与真空气体淬火工艺相比,大规模球磨/研磨工艺的成本较低(没有真空,可能能量输入较低,尽管高冲击球磨/研磨也可能消耗大量能量)。这种可能的工艺成本差异似乎只导致了有限的竞争压力,至少在专利申请优先权方面,这可能是因为气淬工艺允许精确、自下而上制备 Si 纳米域,在 SiO<sub>2</sub> 基体中分布更均匀。自上而下的方法,以及通过在淬火步骤之前将异质元素和锂引入气相来均匀分布异质元素和锂的可能性(图 4、5)。最近,从 TEOS 液相合成 SiO<sub>x</sub> 似乎被视为不太有吸引力的工艺选择,可能是出于成本竞争力的原因(TEOS 的合成通过四氯化硅发生,它又是由硅和氯气产生的)。

## 基于机器学习的商业相关专利识别

b-science.net 开发了一种有监督的机器学习方法来评估专利的商业相关性,并结合了一个自动翻译框架,以确保识别非英语专利。该方法被验证为如下图。通过这种方法,我们全面识别和分类了活跃于锂离子电池负极商业研发的公司的专利。

表 2 列出了 447 家公司(不包括锂金属负极)自 2017 年以来公开的商业相关负极专利族的数量。

最后,下表 2 未考虑早期专利,即使典型的 20 年专利有效期从知识产权的角度来看可能非常重要,与之对应的最先进技术和技术准备水平已经很高。

表 3 包含与负极(不含锂金属电极)和半固态或固态电解质相关的专利申请,这些专利是在两个相应的机器学习模型的帮助下确定的。

表 2: 2017 年 1 月至 2017 年间商业相关的锂离子电池负极专利家族/实用新型数量 2021 年 11 月 18 日(第一个家族成员发表,不包括锂金属负极)

SSB: 与固态或半固态锂离子电池相关的专利申请

紫色: 电池供应商/开发商和汽车供应商

蓝色: 负极材料供应商

黑色: 未详细讨论的公司(在少数情况下,仅讨论单个专利)

| 公司                                      | 国家 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 (至 18.11) | 2018-2021  | 联合专利申请                                 |
|---|----|------|------|------|------|----------------|------------|--|
| <a href="#">LG 能源解决方案 / LG 化学 (SSB)</a> | 韩国 | 91   | 79   | 111  | 80   | 57             | <b>327</b> | - GS Energy<br>- SJ Advanced Materials |

| 公司                                       | 国家 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 (至 18.11) | 2018-2021 | 联合专利申请 |
|--|----|------|------|------|------|----------------|-----------|--------|
| 在表2中，列出了自2017年以来445家公司发布的与商业相关的负极专利家族数量。 |    |      |      |      |      |                |           |        |

## 负极材料供应商

在深棕色中，描述了为什么——在作者看来——专利申请可能包含的商业相关发明，或者目前还有什么限制。

杉杉 - 中国

组织简介

杉杉科技 (<http://www.shanshantech.com>) 是负极和正极材料 (NMC 和 LCO) 以及电解质的供应商。其负极材料组合涵盖合成石墨, 天然石墨, 软/硬碳, 硅基材料。

独特的能力：制备具有多层壳结构的 $\text{SiO}_{0.9}$ ，可选地作为与石墨的复合材料。

信仰之跃：尚未确定固态电解质的专利。这可能表明杉杉预计其材料可以很容易地用于固态电池，从某种意义上说，这可能是一种合理的方法，例如 辉能 针对具有高  $\text{SiO}_x$  含量的负极。

未来负极材料（液体电解质电池）的可能组成

- 具有 3 层壳的  $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 0.9$ ):
  - 层 1)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,
  - 第 2 层) 碳 (10 nm, 可能带有氧表面基团),
  - 层 3)  $\text{MgO}$  (5 nm)。
- 可选用石墨和石油沥青形成复合材料 (图 8)。

## 测试电极组成

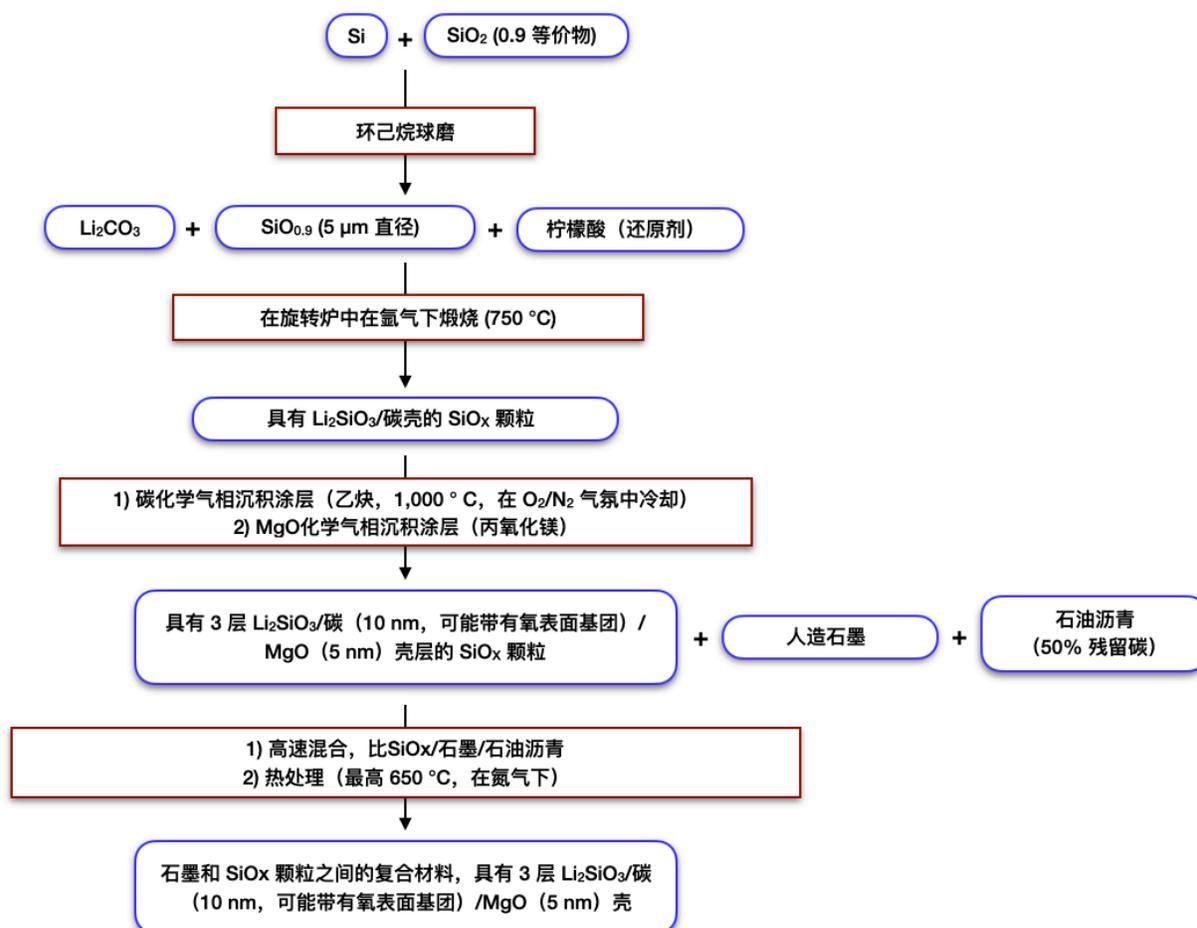
- 碳添加剂：Super P 导电炭黑（益瑞石石墨和碳）。
- 粘合剂：CMC/SBR。

## 有什么最新进展？

2021年8月，杉杉宣布了一项 12.4亿美元的投资计划，在其 10 万吨/年的石墨负极材料生产产能工厂的基础上，再增加 20 万吨/年负极材料的生产产能。

2021年7月，孚能科技宣布将从杉杉采购2.5万吨石墨。

图 23：石墨-SiO<sub>x</sub> (X ≈ 0.9) 复合活性材料的预计制造工艺，最终工艺步骤是可选的（杉杉）



杉杉的产品页面是在 2020 年版报告的基础上更新的。一种产品简介包含6种硅氧（高首次循环效率）和硅碳（高功率）活性材料，容量高达600 mAh/g。每种材料都表现出  $<3 \text{ m}^2/\text{g}$  BET SSA，这说明了大多数液体电解质电池生产商可能需要非常低的 BET SSA。产品页面上显示的第一个循环电压图表明石墨存在于每种硅基材料中。杉杉可能还为大电池生产商生产定制材料。

仍然相关的早期技术信息

杉杉在三个方向追求负极材料创新：

- 方向 1：在正在进行的大批量合成石墨制造背景下改进工艺（主要是成本）（没有实质性进一步的能量密度改进，但该领域最近公布的专利申请数量仍然很大）。
- 方向 2：产品和工艺改进，以提高  $\text{SiO}_x$  中的能量密度 ( $X \approx 0.9$ )，允许使用增加的量与石墨结合使用并降低  $X$ ，同时优化工艺成本。
- 方向3：产品开发 高能Si-碳复合材料（Si代替 $\text{SiO}_x$ ）。虽然杉杉在其产品页面上提到了硅碳复合材料，作者假设杉杉目前的商业产品仍然基于 $\text{SiO}_x$ -碳混合物（例如，因为产品页面上显示的SEM图像不是非常球形并且没有显示纳米颗粒）。

杉杉在不处理锂金属的情况下实现了部分锂化的 3 层  $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 0.9$ ) 的生产（图 23）。碳层顶部的  $\text{MgO}$  层可以在没有过多不可逆容量损失的情况下形成稳健的 SEI，这与杉杉网站上描述的产品特性一致（页面已删除）。从其产品组合中选择合适的石墨与 $\text{SiO}_x$ 很好地结合是杉杉的进一步优势。

杉杉基于选择具有合适孔隙率和机械柔韧性的碳前体，评估了许多具有调谐内部空隙空间的硅碳复合材料的替代概念。

最近公布的专利申请

杉杉继续在上述三个方向申请专利：

- 在气体沉积过程中将 Mg 和 Li 掺入到  $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 1$ ) 中。该工艺可能适用于高温处理价格可承受的高能量/高性能材料。
- $\text{SiO}_x$  ( $X \approx 1$ )、石墨和石油沥青的造粒，然后进行高温处理，以提高循环稳定性（并且可能还提高功率特性）。

- MXene-Si 复合材料的合成。
- 合成石墨制造，利用低成本的废石墨生产活性材料。

### 一般专利组合特征

自 2018 年以来，杉杉发布了 132 项与锂离子电池负极相关的新专利家族。与华为（新专利家族的最新发布时间：2021）和山东威能环保电源（新专利家族的最新发布时间：2019）联合申请。

### 专利组合示例

#### A) 化学成分

- 二次掺杂硅基负极材料及其制备方法(2021, 涵盖在专利更新中): Si, SiO<sub>2</sub>, Mg (1 : 1 : 0.1 按质量计) 混合并加热 (1,000-1,400 °C, 0.01-5 Pa), 然后在 700-800 °C 下沉淀和球磨 (1,200 rpm, 4 h), 然后在旋转炉中用丙醇气体 (900 °C, 氮气气氛) 处理以形成碳涂层 (约 5 质量%)。将该材料与 LiOH (5 质量%) 混合, 然后进行热处理 (600 °C, 氩气气氛), 然后筛分 (200 目) 以获得掺杂有 Li 和 Mg 的氧化硅材料 (直径 5.2 μm)。该材料的可逆容量为 1,414 mAh/g, 第 1 次循环效率为 91.3%, 50 次循环后的容量保持率为 98% (半电池)。

这项工作表明, 杉杉在 SiO<sub>x</sub> (X ≈ 1) 活性材料中使用镁来提高第一次循环效率和容量保持率。然而, 杉杉通过与 LiOH 反应将部分镁替换为锂。

- 图 23 中的过程: 二次电池用硅基负极材料及其制备方法、二次电池(2020, 涵盖在专利更新中): SiO<sub>0.9</sub> (5 μm 直径, 1 kg), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (476.8 g), 柠檬酸 (5 g) 在 Ar 下在旋转炉中于 750 °C 下煅烧, 产生颗粒具有 SiO<sub>x</sub> 核和 Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/碳壳。这些颗粒在 600 °C 下进一步涂有导电石墨/沥青。所得材料表现出 1,430 mAh/g 的可逆容量、89% 的首次循环效率和 88% 的 500 周后容量保持率。

这项工作可以在保持性能的同时降低高容量负极材料的成本。

- 图 23 中的过程: 含氧量可控的 SiO<sub>x</sub> 正极材料、制备方法及锂离子电池(2019): Si (中位直径 3 μm) 和 SiO<sub>2</sub> (中位直径 5 μm) (摩尔比 1:1) 在环己烷中球磨至 1 μm 粒径。加入沥青粘合剂并将混合物捏合。碳化至 550 °C, 粉碎至 4 μm, 热处理至 1,050 °C。初始循环效率约为 78%, 这表明需要额外的步骤 (例如锂化) 来改进材料。

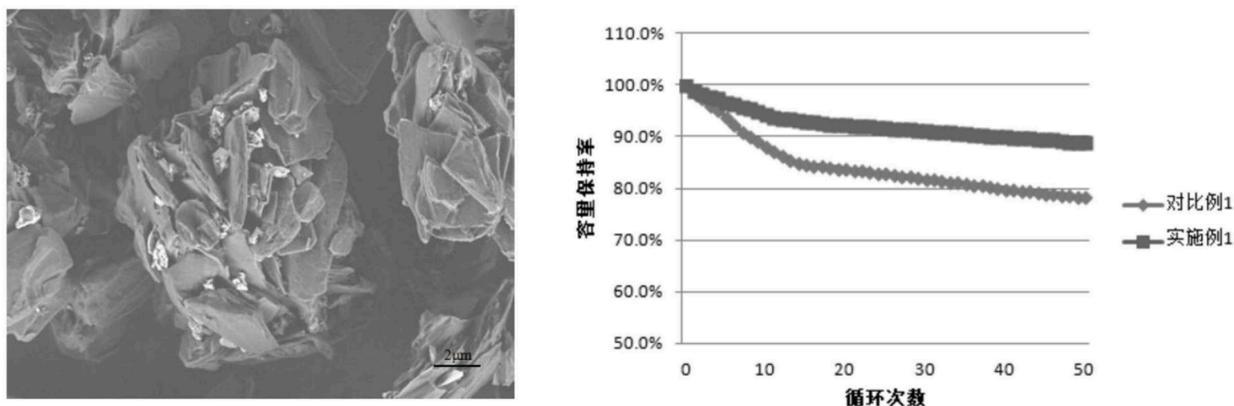
#### B) 粒子纳米和微结构、复合材料

- 图 23 中的过程: 预锂一氧化硅-石墨复合负极材料、制备方法和应用(2021): 为了改善 SiO<sub>x</sub> 和石墨之间的颗粒-颗粒接触 (对电极的导电性很重要), 对预锂化 SiO<sub>x</sub> (放电容量: 1,404

mAh/g, 第一次循环效率: 84.2%, 筛分: 300目) 进行了处理在高速混合器中与人造石墨 (D50: 14  $\mu\text{m}$ , 放电容量: 355 mAh/g, 第一次循环效率: 93%) 和石油沥青 (50% 残留碳,  $\text{SiO}_x$  / 石墨 / 石油沥青比: 1 : 10 : 0.4 质量)。然后将混合物在旋转炉中热处理 (以  $5^\circ\text{C} / \text{min}$  升温至  $300^\circ\text{C}$ , 保持稳定4小时, 以  $3^\circ\text{C} / \text{min}$  升温至  $650^\circ\text{C}$ , 保持稳定4小时, 在氮气下)。如图 24 所示, 观察到  $\text{SiO}_x$  和石墨颗粒之间的紧密接触, 与在没有石油沥青/热处理的情况下混合  $\text{SiO}_x$  和石墨的电极相比, 半电池具有良好的循环稳定性。还观察到振实密度得到改善, 这可能会节省工艺成本并增加电极密度。

这项工作说明了与在电极中混合材料相比, 在循环稳定性方面制造  $\text{SiO}_x$ /石墨复合材料的好处。由于相当各向同性的次级粒子的形成, 功率特性也可能得到改善 (图 24)。

图 24:  $\text{SiO}_x$ /石墨复合材料的 SEM 图像 (左) 和与  $\text{SiO}_x$ /石墨粉末混合物 (杉杉) 相比具有出色的循环稳定性



- MXene-硅复合负极材料、含有MXene-硅复合负极材料的电池、MXene-硅复合负极材料的制备方法和应用(2021): 将干燥的 MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  暴露于超声波处理 (250 W, 30 分钟), 然后分散在甲基氢氧化铵中 (水中 1 质量%, 相对于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  为 30 质量%) 并进一步超声处理 (200 W, 30 分钟)。将纳米 Si (50 nm 粒径) 超声 (200 W, 2 h) 分散在乙醇/水/聚 (二烯丙基二甲基氯化铵) (PDDA, 相对于液体的 1 质量%, 相对于 Si 的 30 质量%) 中。将纳米硅悬浮液逐滴添加到 MXene 悬浮液中, 然后进行超声波处理 (200 W, 2 小时), 这导致了静电组装过程。将悬浮液离心并冷冻干燥 ( $-80^\circ\text{C}$  3天) 以获得MXene-硅复合活性材料。在半电池中, 观察到 66% 的第一次循环效率。在半电池中循环 100 次后, 可逆容量从 1,407 mAh/g 下降到 928 mAh/g。

这项工作说明了一个独特架构的概念上有趣的组装过程。电化学参数表明需要大量进一步的工

作。目前的过程可能也很昂贵，这表明“概念验证”（可以合成某种架构）是这项工作背后的主要动机。

- 锂离子电池硅碳负极材料及其制备方法(2019): 将活性炭 (D50 = 3 μm, 300 nm 孔径, 基于煤或石油) 与纳米硅浆料 (D50 = 200 nm 的硅颗粒, 在油中进一步球磨) 混合, 然后煤焦油沥青 (软化点35°C) (质量比350:25:150), 在减压搅拌下加热至50°C, 然后在高达1,100°C 的氮气下碳化, 然后粉碎至D50 = 8.5微米。初始放电容量为526mAh/g, 初始放电效率为86.5%。

这项工作表明, 活性炭是杉杉所追求的硅碳复合材料的潜在碳前体材料。

### C) 表面和涂层

- 图 23 中的过程: 硅碳负极材料及其制备方法、应用及制备的锂离子电池(2020, 涵盖在专利更新中): 一氧化硅用乙炔气体进行 CVD 涂层, 在氧/氮气氛 (体积比为 1:9) 中加热至 1,000 °C 并逐渐冷却至 400 °C。所得活性材料表现出改进的锂离子扩散。

这项工作可以改善低温性能 (如低温循环实验所示)。

- 图 23 中的过程: 硅基储锂材料及其制备方法(2020): 将 Si / SiO<sub>2</sub> / Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (摩尔比 5 : 3 : 1) 的混合物在 Ar 下加热至 2,600 °C 并缓慢冷却, 然后沉积碳涂层 (10 nm, CVD, 900 °C, 乙烷/乙醇), 和 MgO 层的沉积 (5 nm, CVD, 丙氧化镁)。

由于促进了坚固的 SEI 层的形成, 这项工作可以提高第一次循环的效率。

### D) 大规模制造, 可靠性

- 锂离子二次电池用负极活性材料、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池及锂离子二次电池负极活性材料的生产方法(2021): 废石墨 (人造石墨生产的副产品) 用机械破碎机破碎 (LHJ-150, 可能来自潍坊正远粉体工程设备), 然后用电磁除铁器处理 (ZR0709, 可能来自潍坊追日磁电) 去除磁性颗粒。所得前体材料的磁性物质含量为 0.4 ppm。将该材料与环氧树脂 (9 质量%) 混合并在熔合机 (ZSJ-600, 供应商未公开) 中处理, 然后碳化 (1,200°C, 5 小时)。所得材料的首次循环效率为 91.5%, 放电容量为 349 mAh/g。

这项工作说明了如何将以前无法用于锂离子电池应用的废石墨转化为用于锂离子电池的人造石墨活性材料。

## 专利分析方法与验证

本次报告的专利信息来源是欧洲专利局 (EPO), b-science.net 的数据库中涵盖了来自全球 100 多个专利局的自 1980 年以来发布的超过220万个专利申请文件, 其标题或摘要中包含“电池”一

词，或分配给与储能相关的 CPC（合作专利分类）或 IPC（国际专利分类）代码：H01M（电池和燃料电池）或 H01G（电容器）。在本次报告中，研究了 2017 年 1 月 1 日至 2021 年 11 月 11 日之间发布的专利家族（最早的专利家族成员的发布日期）。在 EPO 数据库中没有英文的专利家族是谷歌机器翻译的（标题、摘要、申请人）。一些申请人的谷歌翻译是手动更正的。为商业相关的锂离子电池负极（不含锂金属电极）定义了机器学习 (ML) 模型。专利文件被分组到专利家族中，并使用相应的 ML 模型进行评分。应用了 40 的 ML 相关性分数截止值（100：非常相关，0：不相关）。对于上市公司表 2，手动检查 35 到 45 之间的分数，并在必要时纠正假阳性/假阴性。生成表 3，固态/半固态锂离子电池电解质的 ML 模型与锂离子电池负极材料（不含锂金属电极）的 ML 模型结合使用，以识别与这两个类别相关的专利族。统计中仅包括私人/商业公司。

该方法已通过浦项制铁于 2020 年和 2021 年提交的专利家族进行了验证。浦项制铁的 20 个专利家族被手动归类为相关专利。所有这些专利家族的 ML 分数都  $\geq 40$ （高于临界值）。1 项 ML 得分为 44 的专利被手动归类为不相关（假阳性，锂金属电极）。浦项制铁的另外 60 个专利家族被手动归类为不相关，并且表现出 ML 分数  $< 40$ （低于临界值）。

## 免责声明

我们致力于倾听并为储能社区提供高质量的服务，但我们不能保证我们的服务没有错误或中断。b-science.net GmbH (LLC) 及其附属公司的所有保证和责任均不包括在内。请检查我们的[条款和条件](#)和[隐私政策](#)，适用于本文件。

本服务可能包含由 GOOGLE 提供支持的翻译。Google 不提供与翻译相关的所有明示或默示保证，包括对准确性、可靠性的任何保证，以及对适销性、特定用途适用性和不侵权的任何默示保证。