

锂离子电池高能负极材料创新与专利报告

目录

<u>内容摘要</u>	3
<u>作者简介</u>	5
<u>引言</u>	5
• <u>本次报告的重点</u>	5
• <u>锂离子电池芯组件</u>	6
• <u>用于液态、半固态和全固态电解质电池的硅基电极 - 机遇、升级现状、挑战和竞争威胁</u>	7
<u>技术决策树及讨论</u>	10
• <u>主要类别</u>	10
• <u>纳米硅（合成工艺）</u>	12
• <u>掺入硅的杂元素</u>	13
• <u>纳米硅（表面处理）</u>	14
• <u>碳与硅的涂层（单硅烷沉积）</u>	16
• <u>硅碳复合材料 - 干法或湿法混合硅/碳 - 合成工艺 - 核心材料</u>	18
• <u>硅碳复合材料 - 干法或湿法混合硅/碳 - 前驱体（硅、粘合剂、分散剂以外的物质）</u>	19
• <u>硅碳复合材料 - 干法或湿法混合硅/碳 - 粘合剂/分散剂</u>	19
• <u>硅碳复合材料 - 干法或湿法混合硅/碳 - 涂层</u>	20
• <u>SiO_x (0.25 ≤ X ≤ 1) (合成工艺)</u>	20
• <u>杂元素掺入 SiO_x (0.25 ≤ X ≤ 1)</u>	21
• <u>将锂掺入 SiO_x (0.25 ≤ X ≤ 1)</u>	21
• <u>SiO_x (0.25 ≤ X ≤ 1) (涂层)</u>	22
• <u>碳包覆 SiO_x 的功能化 (0.25 ≤ X ≤ 1)</u>	22
• <u>负极添加剂</u>	23
• <u>负极粘合剂</u>	24
• <u>高能电极设计与制造方法</u>	25
• <u>摘自《全球固态锂离子电池创新及专利报告》的负极材料</u>	27
<u>预测（5-10 年时间框架）</u>	29

<u>基于人工智能的商业相关专利识别</u>	30
<u>公司评估</u>	37
• <u>Advano – 美国</u>	37
• <u>Alkegen – 美国</u>	42
• <u>安普瑞斯– 美国</u>	47
• <u>Aspen Aerogels – 美国</u>	55
• <u>贝特瑞– 中国</u>	60
• <u>比亚迪 – 中国</u>	65
• <u>宁德时代(CATL) – 中国</u>	69
• <u>大洲电子材料– 韩国</u>	75
• <u>E-magy – 荷兰</u>	80
• <u>Enevate – 美国</u>	84
• <u>Enovix – 美国</u>	90
• <u>Group14 Technologies / Cellforce Group – 美国/ 德国</u>	97
• <u>Ionobell – 美国</u>	104
• <u>LeydenJar Technologies – 荷兰</u>	108
• <u>LG 新能源/ LG 化学 – 韩国</u>	114
• <u>Nanoramic Laboratories – 美国</u>	122
• <u>Neo Battery Materials – 加拿大</u>	126
• <u>Nexeon / 瓦克– 英国/ 德国</u>	129
• <u>OneD Battery Sciences – 美国</u>	136
• <u>松下– 日本</u>	144
• <u>Posco – 韩国</u>	149
• <u>璞泰来/ 紫宸– 中国</u>	154
• <u>力森诺科 – 日本</u>	158
• <u>三星– 韩国</u>	163
• <u>杉杉– 中国</u>	168
• <u>信越化学 – 日本</u>	174
• <u>中科星城– 中国</u>	183
• <u>Sila Nanotechnologies – 美国</u>	187

• StoreDot – 以色列	196
• 特斯拉 – 美国	201
• 丰田 – 日本	206
• 优美科 – 比利时	213
• 致德新能源 – 中国	217
技术竞争方法 –	
深入探讨 – 界面：锂金属电极 - 聚合物电解质	222
• 简介	222
• 离子导电聚合物 – 技术现状评估	222
• 降低对聚合物电解质电化学稳定性的要求	225
• 加入非导电多孔聚合物薄膜	228
• 四轨产品开发法	229
• 无法在实验室规模上轻易识别的电池故障根源	232
• 结论	233
深入探讨 – 界面：硅基负极 – 硫化物电解质（2024 年年内推出）	234
深入探讨 – 界面：硅基负极 – 聚合物和氧化物电解质（2024 年年内推出）	245
专利分析人工智能方法与验证	256
缩略语列表	256

作者简介

Pirmin Ulmann 博士与联合创始人共同创建了 b-science.net，使其成为一家用户遍布美洲、亚洲和欧洲的公司，其中既有初创企业，也有《财富》全球 500 强企业，还有学术/政府附属机构和投资者。他于 2004 年获得瑞士苏黎世联邦理工学院的化学硕士文凭，2009 年获得美国西北大学的博士学位。此后，他担任日本东京大学 ERATO 学术工业项目中的 JSPS 外籍研究员。2010 年至 2016 年，他在瑞士一家大型电池材料制造商工作期间，是 7 项与锂离子电池有关的专利族的共同发明人。他还负责与保罗-舍勒研究所（Paul Scherrer Institute）的合作。他拥有斯坦福认证项目经理（SCPM）证书，与人合作撰写的科学论文被引用超过 1900 次。

介绍

本次报告的重点

本报告专为参与新型硅基负极材料和推出相应的锂离子电池的研发人员、知识产权人员、产品管理经理、业务开发人员及风险投资的决策者而设计。截至 2022 年，35-45% 的高科技产品发布都失败了，在这一领域，使用能改进决策的工具是非常明智的。以下公司章节中讨论的几家主要公司都已订阅了 b-science.net。

基于独特的人工智能支持方法，本报告重点介绍了在每年发布的超 10 万份电池专利文件中发现的商业相关的技术和专利信息。关键行业参与者所采取的不同技术决策也将直观地呈现出来。

专利按照以下类别进行分类：

- A) 活性材料 - 化学成分
- B) 活性材料 - 纳米和微结构、复合材料
- C) 活性材料 - 表面和涂层
- D) 大规模制造、可靠性
- E1) 使用液态碳酸盐电解质的负极
- E2) 使用半固态电解质电池的负极
- E3) 使用全固态电解质电池的负极

将专利组合与会议及新闻报道中有关下一代产品特点和升级时间表的公开技术声明进行比较。

对于具有前瞻性商业相关性评分的定制专利检索，编写本报告所使用的人工智能模型可在 b-science.net 上供用户使用。

技术决策树及讨论

下文的技术决策树不应被视为全面的技术决策树，因为要从每周公布的≈3k 项电池专利中挑选出数量有限的“商业相关”专利，需要对技术决策树进行大量“修剪”（修剪掉过于小众的或需要“放大”才能识别商业相关性的分支）。

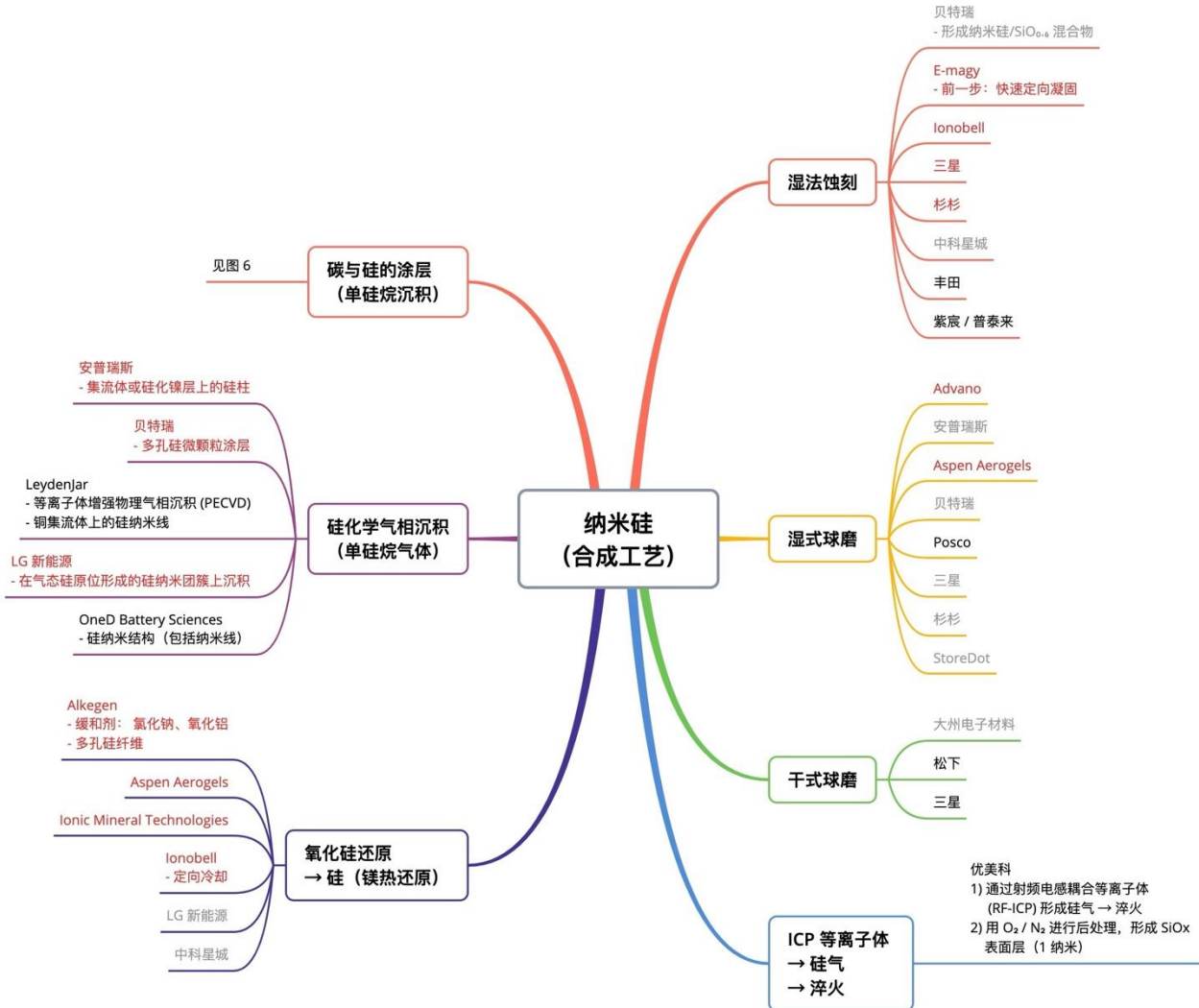
不过，下面的技术决策树旨在为新发明提供灵感来源，并在适当的“缩放比例”上确定迄今为止“探索不足”的技术方法。

图 2-19 采用了以下着色方案。与 2022 年版报告相比：

- 已添加/更改的分支显示为红色。
- 未更改的分支显示为黑色。

- 当前报告版本中已删除相关专利讨论的分支显示为灰色。这些专利讨论在 2022 年版报告中有。

图 3：技术决策树 - 纳米硅（合成工艺）



自 2022 年版报告出版以来，几种纳米硅的合成方法吸引了越来越多的商业参与者（图 3）：

- CVD（单硅烷）沉积**，包括在碳支架上（结合图 6 进一步讨论）、硅纳米或微颗粒上（贝特瑞，LG 新能源）、铜集流体箔上（安普瑞斯，LeydenJar）以及各种基底上（OneD Battery Sciences）。

独特能力：合成硅域尺寸小于 50 纳米的各种纳米结构，超大结构极其有限。

信仰之跃：只有通过单硅烷 CVD 沉积，而不是通过对低成本冶金硅先驱体进行低成本改性，才能获得上述结构和足够的相应电池性能。

关于 安普瑞斯 和 LeydenJar，信仰之跃还包括这样一个假设，即硅沉积的速度足够快（理想情况下大于 100 米/分钟，如果以电动汽车应用为目标的话），从而证明在当前的集流体箔上采用卷对卷硅沉积工艺是合理的。

17 个额外的决策树和进一步的讨论会包含在完整版报告里

基于人工智能的商业相关专利识别

b-science.net 开发了一种有监督的人工智能方法来评估专利的商业相关性，并结合自动翻译框架确保非英语专利得到识别。该方法已通过验证，如下所示。通过这种方法，我们对活跃在锂离子电池负极商业研发领域的公司的专利进行了全面识别和分类。

表 2：与商业相关的高能量锂离子电池正极专利族/实用新型的数量（公布的第一个专利族成员，不包括锂金属电极，不包括学术机构的专利申请）

蓝绿色：有章节讨论的企业

公司	国家	2022	2023	2024 (到 8 月 21 号为止)	2022- 2024 联合专利申请
LG 化学 / LG 新能源	韩国	57	131	146	334

完整版报告包含 100 家公司、并附有一个 Excel 文件，其中包含超过 5k 项与商业相关的专利列表。

公司评估

下文各公司章节讨论了与商业相关的主要专利申请和公开技术声明，由此作者以工业上可行的制造工艺的形式预测了新型硅基活性材料的合成（还列出了预期活性材料的特征）。

在以下各章中，上一个版本（2022 年 2 月）未涉及的专利族用红色显示。

作者评论用褐红色显示。

公司章节示例 - 优美科 - 比利时

组织概况

优美科 (<http://www.umicore.com/>) 是市场领先的 NMC 正极材料供应商，同时也活跃于过渡金属回收领域。

独特的能力：涉及射频感应耦合等离子体（RF-ICP）的硅碳复合材料形成工艺。

信仰之跃：正如所声称的那样，可以快速、低成本地扩大生产规模（可能涉及基于射频-ICP 的硅挥发和硅纳米颗粒的形成），实现足够小的硅颗粒尺寸，以达到足够的循环稳定性。据笔者所知，目前 RF-ICP 并未用于锂离子电池行业所用材料的商业生产。为处理城市固体废弃物，已建成了日处理能力大于 500 吨的热等离子气化厂，这可视为在成本敏感性相当高的应用（废物处理）中对相关工艺进行的工业规模验证。

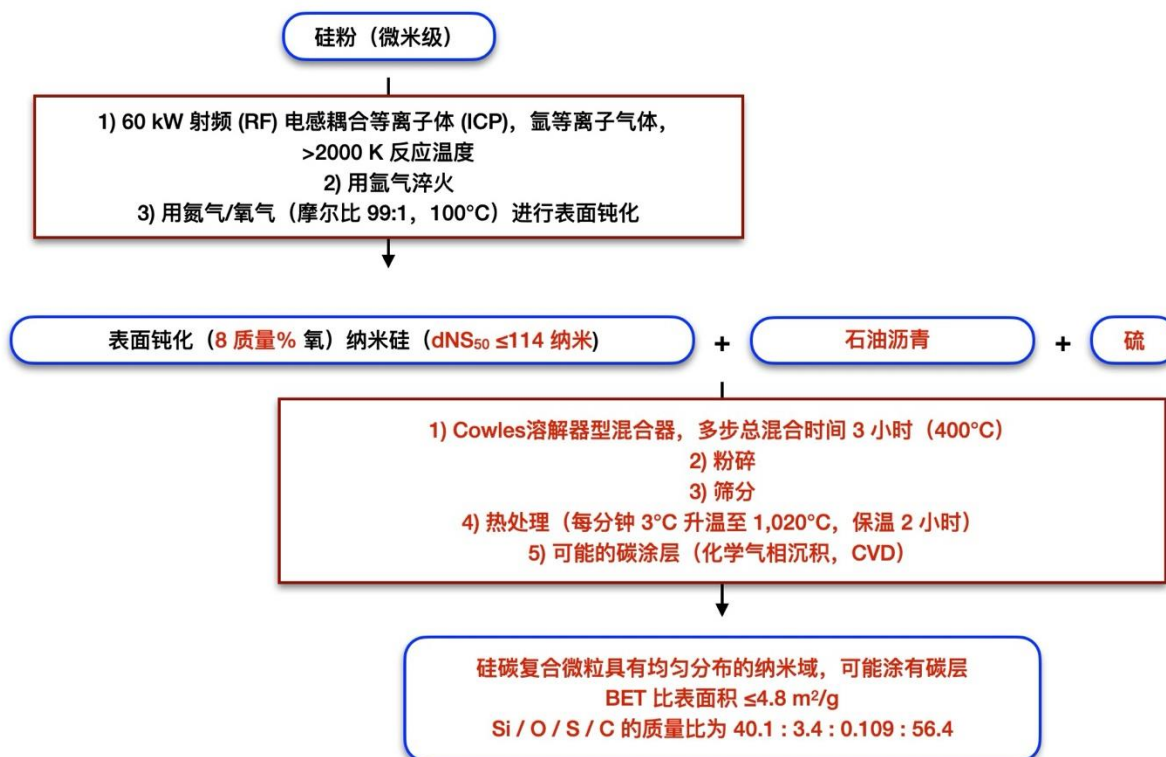
与 2022 年版报告相比的主要区别

- 优美科宣布其计划 “成为欧洲第一家大规模硅负极企业”。
- 根据专利组合分析，优美科可能会将 RF-ICP 挥发和硅纳米颗粒沉积到含硫碳基质（不使用单硅烷气体）中，从而获得性能全面的负极材料。

未来硅基负极活性材料的可能构成(用于液态碳酸盐、半固态或固态电解质电池)

- 根据 2023 年欧洲电池展（The Battery Show Europe 2023）演讲中的一张 SEM 图像（第 11 张幻灯片），活性材料似乎由微粒子组成，这些微粒子包含均匀混合的硅碳纳米域（无空隙或有少量空隙），并与石墨片混合在一起。
- BET SSA 为 4.8 m²/g（可通过碳涂层或聚合物涂层进一步降低，但近期未发现这方面的专利文献）。
- Si / O / S / C 的质量比为 40.1 : 3.4 : 0.109 : 56.4
- 硅纳米颗粒的粒度分布：dNS₁₀ = 59 nm, dNS₅₀ = 114 nm, dNS₉₀ = 192 nm。可以推测，随着硅纳米颗粒尺寸的进一步减小，硅碳复合材料的容量和硅含量也会越来越高。
- Si 纳米粒子的氧含量：7.8 质量%。

图 U1：优美科预计的硅碳复合活性材料制造工艺（红色：与 2022 年版报告相比的变化，量产可能有所不同）



公开技术声明和报告

在 2023 年 6 月的欧洲电池展上，负极项目经理 Jean-Sébastien Bridel 说道：

- 他们的目标是成为欧洲第一家大规模硅负极企业。
- 到 2029 年，硅碳复合活性材料在电池中的使用量将超过 SiO_x 。
- 他们正在推出非硅烷气体生产的硅碳复合材料。
- 在知识产权方面，硅碳复合材料领域的运作自由度要高于 SiO_x 领域（关键知识产权由少数几个主要企业控制）。
- 他们拥有 39 个专利族（200 多项专利）的负极相关知识产权组合。
- 一些电动汽车客户（电池制造商和原始设备制造商）证实了其硅碳活性材料的良好和均衡性能（活性材料以吨为单位交付给这些客户）。
- 它们利用丰富的原材料实现了最佳成本（美元/千瓦时），并可在易于获取的设备基础上扩大量产规模。

- 其 UM1500XX 和 UM1650XX 等级的容量为 1,500-1,650 mAh/g。
- 其 UM1300MG 级电池的容量 \approx 1,300 mAh/g，循环 1,000 次后容量保持率 \approx 87%（充电/放电 1 C，正极采用 NMC811）。循环后的扫描电子显微镜图像（[幻灯片 11](#)）显示，硅碳复合微粒保持完好无损，硅和碳纳米域在其中均匀分布。由于硅碳界面的设计和碳基质对硅体积变化的补偿，因此具有良好的稳定性。
- 其硅材料在循环过程中不会发生相变。
- 无需进行预结石。

专利组合的一般特征

自 2022 年以来，优美科公布了 7 项与高能锂离子电池负极（无锂金属阳极）相关的新专利族，并且公布了 3 个新的锂金属阳极专利族。

专利组合示例

活性材料 - A) 化学成分；B) 纳米和微结构、复合材料；C) 表面和涂层

- [图 U1-A 中的工艺](#)— [一种用于电池负极的粉末、一种制备这种粉末的方法和一种包含这种粉末的电池](#) (2023 年公布，专利更新中涉及)：将微米大小的硅粉末注入射频-ICP（200 g/h，60 kW，反应温度大于 2,000 K），使其完全气化，然后在氩气流（20 Nm³/h，<1,600 K）中沉积，接着是钝化步骤（100° C，5 分钟，100 L/h，N₂/O₂ = 99 : 1 摩尔比）。

所得材料的 BET SSA 为 81 m²/g，氧含量为 7.8 质量%，颗粒数量分布为 dNS10 = 59 nm、dNS50 = 114 nm、dNS90 = 192 nm。

将这种粉末与石油基沥青粉末和硫磺混合（质量比为 100 : 200 : 0.45，400° C，氮气环境下，考尔斯溶解型混合器，多步骤混合共需 3 小时），然后进行粉碎、筛分、热处理（以 3° C/min 的速度加热至 1,020° C，保持 2 小时）、筛分。

所得材料的 BET SSA 为 4.8 m²/g，Si/O/S/C 质量比为 40.1 : 3.4 : 0.109 : 56.4，第一周期放电容量为 1,342 mAh/g。额外加入石墨活性材料的负电极的第一周期放电容量为 847 mAh/g，库仑效率为 90.73%，第 5 至 50 个周期的平均库仑效率为 99.79%（半电池），而使用不含硫的活性材料制备的对比实例的第一周期放电容量为 846 mAh/g，库仑效率为 89.31%，库仑效率为 99.64%。

此外，早期的专利系列采用了类似的基于射频-ICP 的方法来获得硅纳米颗粒，但依赖于不同的碳前驱体，与上述方法相比，显然导致了更差的电化学性能：

- [WO 2022074031 A1 \(Google\)](#): 使用不含硫的石油沥青。

- [WO 2023275223 A1 \(Google\)](#): 使用不含硫的酚醛树脂。

[这项工作说明了少量硫的存在如何改善硅碳复合材料的电化学特性。](#)

这项专利申请有可能涵盖在 2023 年欧洲电池展（Battery Show Europe 2023）上展出的活性材料（[见上文](#)），但不能绝对保证一定如此。

可能与未来商业产品相对应的早期关键专利

活性材料 - B) 纳米和微结构、复合材料； C) 表面和涂层

- **图 U1-A 中的流程** – 一种用于电池负极的粉末、一种制备这种粉末的方法和一种包含这种粉末的电池 (2021 年公布，专利更新中涉及，**由中国授予**)：将 60 kW 射频-ICP 用于微米级硅粉末（氩气作为等离子体和淬火气体，反应温度大于 2,000 K），合成了亚微米级硅粉末（ d_{90} : 205 nm）。在钝化步骤中，用氮/氧混合物（1 mol% 氧，100° C）对粉末进行处理。将这种粉末与铅粉（平均粒径 50-100 纳米）混合，在氩气下进行球磨，然后进行热处理（773 K，2 小时，干氩气，<3 ppm 水，<3 ppm 氧气）。产品颗粒中的氧含量为 8.7 质量%，铅含量 0.1-5 质量%，BET SSA: 约 83 m²/g。通过 XPS 分析，确认铅在表面附近（最深 10 纳米）的氧化态为 +IV。考虑到硅颗粒的高表面积，以及负极中使用了 25 质量%的炭黑、2 质量%的碳纤维和 25 质量%的聚偏二氟乙烯，第一次循环效率达到了 88.15%，这是出乎意料的。这项工作表明，在硅纳米粒子上镀一层 ZrO₂ 可使电池中的电解质/电极界面变得更加有利。

预览 – 技术竞争方法 –

深入探讨 – 界面： 锂金属电极 - 聚合物电解质

简介

如果能在目标应用中克服性能（尤其是使用寿命和快速充电）和安全性方面的差距，聚合物被广泛认为是制造下一代低成本、高能量锂金属负极电池的最佳材料。

这些乐观的观点基于以下观察：利用现有的工业生产基础设施和丰富的原材料，可以大规模生产各种聚合物。大量聚合物还表现出良好的安全性和长寿特性，从回收和可持续发展的角度来看，与其他固态电解质相比，往往具有更多优势。最后，聚合物还具有非常有利的机械特性，可以制造出厚度极低（小于 10 μm 或甚至小于 5 μm）的无缺陷薄膜，目前用于锂离子电池的多孔聚乙烯/聚丙烯聚合物隔膜制造商就证明了这一点。

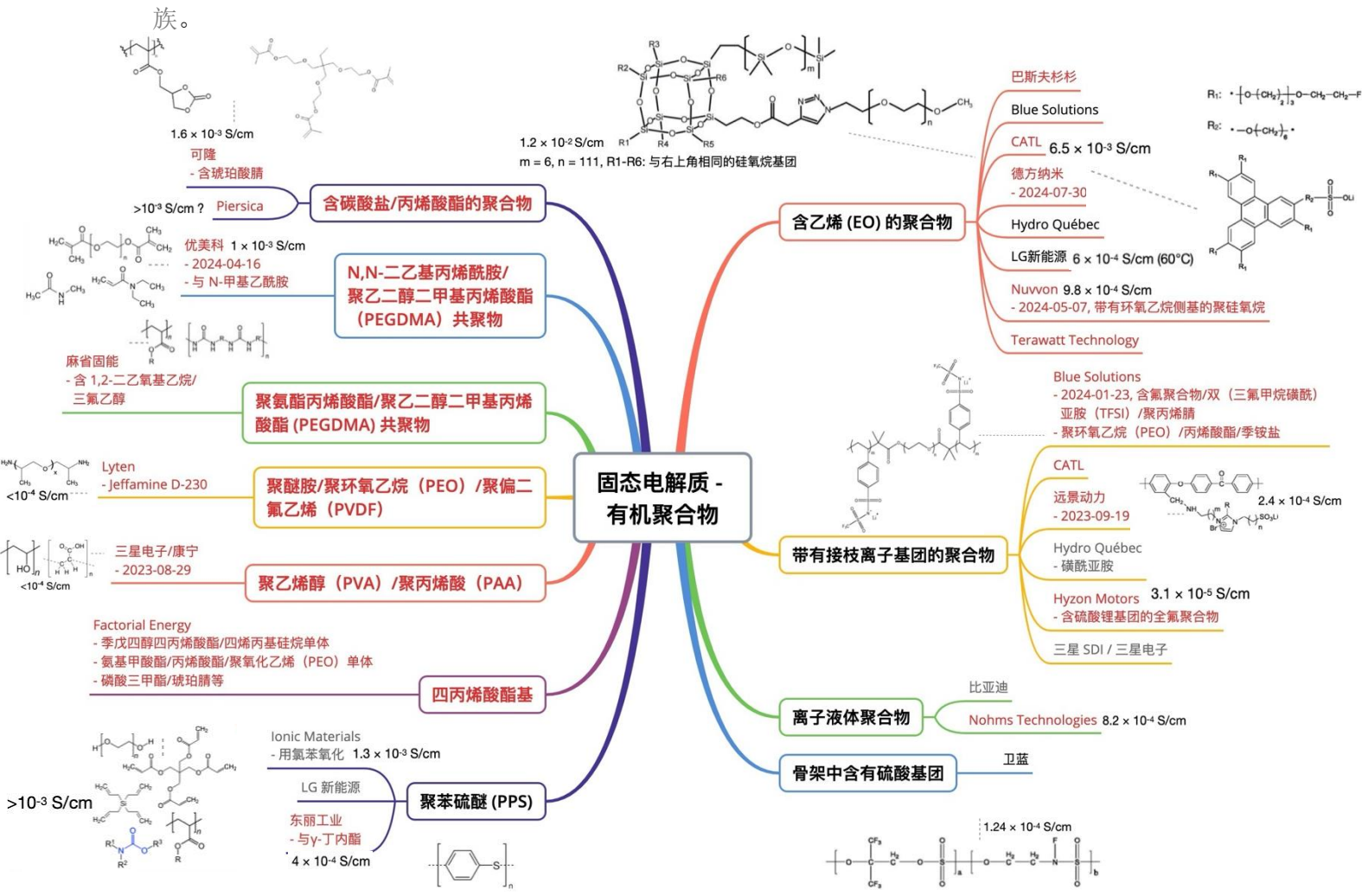
关键的挑战在于确定室温下具有最高离子传导性的聚合物（一般目标：>10⁻³ S/cm，当前的商用液态碳酸盐电解质：≈10⁻² S/cm）。这些聚合物还应表现出足够的其他特性，以便根据目标应用实现全面的电池性能/安全/成本目标。

自 2012 年以来, Blue Solutions 公司率先采用全固态聚合物电解质(可能是带有接枝离子基团的 PEO)和锂金属电极, 在 80° C 温度下运行租赁电动汽车和电动公交车。由于需要在温度可控的电池组内进行高温操作, 因此该技术的经济可行性仅限于电动公交车(可能还有固定应用), 也就是说, 在法国巴黎和美国印第安纳波利斯运营数年后, 出于经济原因, 租赁电动车已不再运营。

离子导电聚合物 - 技术现状评估

图 D1 展示了根据已公布的专利申请, 与锂金属负极(在没有无机氧化物或硫化物电解质的情况下)结合使用的商业相关企业的离子导电聚合物。

图 D1: 技术决策树 - 在没有无机氧化物或硫化物电解质的情况下, 锂金属负极界面使用的聚合物; 红色: 包含在 2023 年版报告中的专利族(2023 年 8 月之后的会另附专利更新); 黑色: 包含在 2021 年和 2023 年版报告中的专利族; 灰色: 仅包含在 2021 年或 2020 年版报告中的专利族。



德方纳米 (EPO) 从已确定的最高离子电导率入手，声称图 D1 右上方所示结构的离子电导率高达 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。Nuvvon (EPO) 的 PVDF / LiTFSI 薄膜的离子传导率达到了 $9.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，该薄膜含有 5 质量%的聚硅氧烷聚合物和含环氧乙烷的侧基。CATL (EPO) 声称图 A 所示结构的电导率为 $6.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。因此，按照严格的命名法，图 A 中不应该包括这种结构，但这种低聚物结构的潜在聚合物衍生物是否也能表现出良好的离子导电性，也许值得考虑。例如，三亚苯单元可通过交联单元连接形成聚合物。与图 A 中描述的其他聚合物示例相比，这种结构可能会表现出更高的离子传导性，同时可能具有传统聚合物与低聚物相比的优势（例如更有利的拉伸强度/机械加工特性）。



专利分析人工智能方法与验证

本报告的专利信息来源于欧洲专利局 (EPO)，它涵盖了全球 100 多个专利局的专利申请。b-science.net 数据库收录了自 1980 年以来出版的超过 280 万份专利文件，这些文件要么在标题或摘要中包含“电池”或“电池组”字样，要么被归入与储能相关的 CPC (合作专利分类) 或 IPC (国际专利分类) 代码之一：H01M (电池和燃料电池) 或 H01G (电容器)。针对与商业相关的锂离子电池负极 (不含锂金属电极) 定义了一个人工智能模型。专利文件被归入专利族，并根据相应的人工智能模型进行评分。采用的人工智能相关性评分临界值为 40 (100: 非常相关, 0: 不相关)。统计中仅包括私营/商业公司。

该方法通过 LG 新能源 / LG 化学于 2023 年 (截至 11 月 29 日) 公布的专利族进行了验证。129 个专利族被人工分类为相关。其中 123 个专利族的人工智能得分 ≥ 40 (正确的人工智能分类)。1 项人工指数为 84 分的专利被人工分类为不相关 (1 项假阳性)。6 个 AI 分值大于 30 的专利族尽管 AI 分值低于 40，但仍被人工分类为相关 (6 个假阴性)。另有 2,728 个专利族被人工分类为不相关，且 AI 得分低于 40 (正确的 AI 分类)。

免责声明

b-science.net GmbH (LLC) 及其附属公司不承担任何保证和责任，包括但不限于对特定用途的适用性、非侵权性、准确性或完整性的保证。请查阅适用于本文档的[条款和条件](#)以及[隐私政策](#)。

本服务可能包含由谷歌提供的翻译。谷歌对与翻译相关的所有明示或默示保证概不负责，包括对准确性、可靠性的任何保证，以及对适销性、特定用途的适用性和非侵权性的任何默示保证。