固态/半固态锂离子电池创新与专利报告

目录

页

内容提要 4
作者简介 5
导言 5
- 本报告的重点 5
- 固态/半固态锂离子电池组件 6
- 当今的固态/半固态锂离子电池市场 7
- （预计）市场发布 - 固态/半固态锂离子电池电动汽车 9

基于机器学习的商业相关专利识别 12
- 自 2019 年以来商业相关专利族/实用新型的数量 12

技术决策树 30
- 固态电解质 - 类型 - 上市或接近上市 31
- 固态电解质 - 类型 - 基于专利申请 32
- 固态电解质 - 概念 33
- 固态电解质 - 不含磷的氧化物 - （可能）结晶 34
- 固态电解质 - 磷酸盐/含磷氧化物 - （可能）结晶 35
- 固态电解质 - 氧化物/磷酸盐 - （可能）玻璃 35
- 固态电解质 - 氢氧化物 36
- 固态电解质 - 硫化物 37
- 固态电解质 - 减少硫化氢排放 38
- 固态电解质 - 有机聚合物 39
- 固态电解质 - 卤化物/氧卤化物 40
- 薄膜电池的固态电解质 40
- 固态电解质 - 硼烷 41
- 锂（钠）盐 41
- 增塑剂 42
- 液体电解质成分/液体添加剂 42

- 不含锂的固态电解质添加剂/支持和填充材料 44
- 固态电解质粘合剂 44
- 负极活性材料 45
- 正极活性材料 46
- 负极添加剂 47
- 正极添加剂 48
- 负极粘合剂 49
- 正极粘合剂 49
- 电池设计 50
- 电池设计 - 概念 50
- 模块工艺 51
- 可靠性 51
- 应用 52
- 电解质薄膜沉积工艺 53

基准测试和产品发布风险因素 - 液体电池与半固态电池与固态电解质电池 54

- 固有安全性 - 关键风险因素 54
- 能量密度 - 正负极活性材料选择 55
- 功率密度 - 固态/半固态电解质的离子电导率 57
- 长寿 - 裂纹形成和化学不稳定的风险 65
- 电池大小 66
- 原材料和制造工艺 66

预测（至 2026 年） 68

公司评估 70

- 丰田 70
- 松下 83
- 三星 89
- LG 能源解决方案/LG 化学 96
- 卫蓝 102
- SVOLT Energy Technology / 蜂巢能源 / Honeycomb Energy 107
- 村田制作所 110
- TDK 114

- 麦克赛尔 118
- 三井金属矿业 / 三井金属 122
- 通用汽车 125
- 太阳诱电 128
- 出光兴产 130
- 比亚迪 132
- 辉能科技 134
- 赣锋锂业 / 浙江锋锂 / Zhejiang Funlithium 143
- JX 日矿金属/ 引能仕 147
- 康宁 149
- PolyPlus 153
- 宁德时代新能源 (CATL) 158
- 东芝 163
- Solid Power 166
- FDK / 富士通 174
- TeraWatt Technology 177
- 清陶(昆山)新能源材料/苏州清陶新能源科技/宜春清陶能源科技 180
- Blue Current 185
- 巴斯夫 188
- SES Holdings 193
- 日本碍子 197
- Hydro Québec 201
- Blue Solutions 208
- Ilika Technologies 214
- Foxconn (鸿海精密工业) / SolidEdge Solution 220
- Sakuú 223
- Factorial Energy 228
- 小原 233
- BrightVolt 235
- Ampcera 240
- Soelect 242
- Piersica 246
- QuantumScape 248
- ION Storage Systems 255
- 恩力动力 261

深入探讨 – 用于固态和半固态锂离子电池的锂金属负极 276
深入探讨 – 卤化物电解质的选择与权衡（版本：2024-02-03） 288
深入探讨 – 界面： 锂金属电极 – 聚合物电解质 （版本：2024-05-06） 303
深入探讨 – 正极的选项和抉择 （版本：2024-06-17） 314
深入探讨 – 硅基负极 – 硫化物电解质 （版本：2024-12-10） 326
深入探讨 – 硅基负极 – 聚合物和氧化物电解质 （版本：2025-02-03） 342
专利分析方法与验证 352
缩略语列表 353
免责声明 355

作者简介

Pirmin Ulmann 于 2004 年获得苏黎世联邦理工学院（瑞士）化学文凭，并于 2009 年获得西北大学（美国）博士学位。此后，他是东京大学（日本）ERATO 学术工业项目的 JSPS 外国研究员。从 2010 年到 2016 年，在瑞士一家大型电池材料制造商工作期间，他是 7 个锂离子电池相关专利家族的共同发明人。他还负责与 Paul Scherrer Institute（瑞士保罗谢尔研究所）的合作，评估企业战略的外部技术，并拜访东亚，北美和欧洲的电池制造商。他拥有斯坦福大学认证项目经理 （SCPM） 证书，合著的论文有超过 2，000 次引用。

介绍

本报告的重点

在这篇报告中，讨论了主要固态/半固态锂离子电池公司正在评估的技术选项，以推出用于各种应用的商业产品，特别是电子产品和电动汽车。该分析基于一种独特的机器学习支持的筛选方法，用于识别具有高度潜在商业相关性的专利申请，并将其与公开声明（包括在会议上）进行比较。

理解固态/半固态锂离子电池技术决策树可以确定尚未探索的有前途的产品开发方向。

主要商业参与者的专利组合分为 6 类:

- 级别 1）电解质和电极专利
- 级别 2）电池专利
- 级别 3A）模块/外形/封装专利
- 级别 3B）应用专利
- 级别 3C）可靠性专利
- 级别 3D）制造专利

涵盖所有这些类别的专利组合通常反映了大量的产品开发工作，解决了成功发布所需的所有方面。对于 丰田来说，还讨论了与硫化物电解液电池回收相关的关键专利。

与 2021 年版相比，2023 年版评论版中新添加或修改的部分标记为红色。

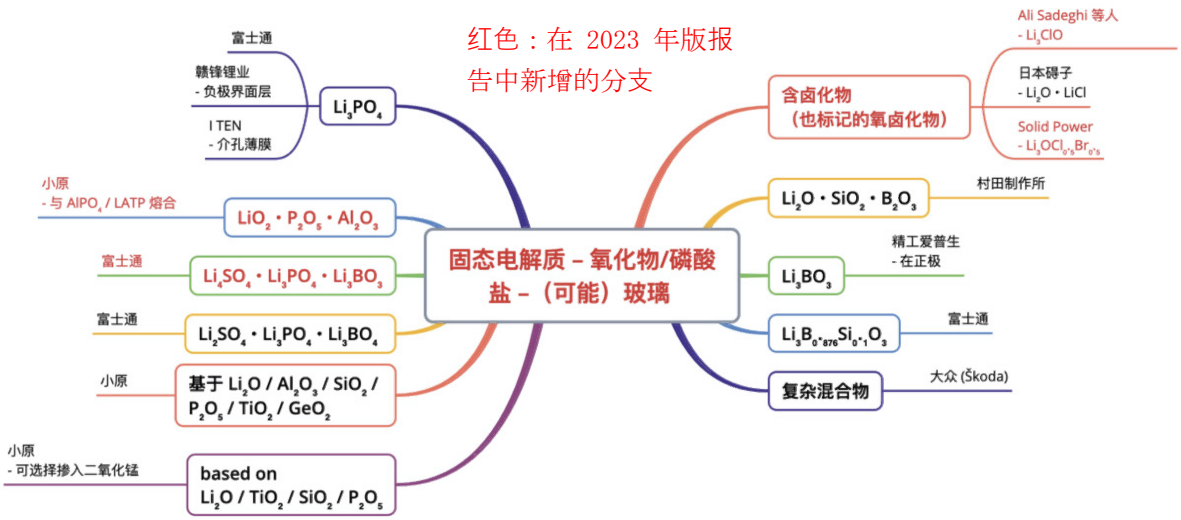
对于量身定制的专利检索，用于准备本报告的机器学习模型可供 b-science.net 上的用户使用。

基于机器学习的商业相关专利识别

b-science.net 开发了一种监督机器学习方法来评估专利的商业相关性，并结合自动翻译框架，确保非英语专利也被识别出来。通过这种方法，我们可以全面识别和分类活跃在商业固态锂离子电池研发中的组织。在这项研究中，重点是商业/私人公司，包括公共/私人合作。

技术决策树

图 7：技术决策树 - 固态电解质 - 氧化物/磷酸盐 - （可能）玻璃



基准测试和产品发布风险因素 – 液体、半固态和固态电解质电池

如果任何性能和安全特性或成本不符合相应应用的要求，电池就会在商业上失效。某一方面的优异性能通常也无法弥补其最大的弱点。

表 5：固有安全风险

公司	可能影响安全的组件	风险
10 个新增条目		

表 6：目标能量密度

公司 （具有近似电池容量）	近似体积/重量能量密度（对于 >1 Ah 电池，除非另有说明）	正极	负极
10 个新增条目			

表 7：固态电解质的离子电导率（在专利申请、公开声明或参考学术出版物中确定）； 颜色标签：深蓝色：氧化物/磷酸盐基电解质（可能含有聚合物，可能含有少量卤化物）； 深棕色：硫化物基电解质（可能含有卤化物、聚合物）；蓝绿色：卤化物基电解质（不含硫，可能含有氧气）； 黑紫色：聚合物基电解质（主要成分）

公司	可能的电解质	25° C 时的近似锂离子电 导率，除非另有说明
121 个新增条目		

表 10：可能影响成本的原材料/工艺方面

公司	关键原料或工艺方面
18 个新增条目	

公司评估

与上一版（截止日期：2021-06-02）相比，下面列出的新纳入本综述的专利族与其他新添加或修改的部分一起标记为红色（如果标题标记为红色，则整个相应部分是新添加或大幅修订的）。 作者评论以栗色显示。

宁德时代新能源科技 （CATL） - 中国

组织简介

宁德时代新能源科技股份有限公司（宁德时代，https://www.catl.com/）是全球最大的锂离子电池生产商。宁德时代于 2011 年在中国宁德成立。2017 年，宁德时代完成了与母公司 ATL/TDK 的拆分。 商用钠离子电池于 2021 年推出。宁德时代 与邦普循环科技（子公司）和德方纳米（上市，>60%浮动股票）共同开发正极活性材料。 和 Dynanonic（上市，>60%浮动股票）共同开发正极活性材料。 宁德时代最近推出了基于 LMFP 的 M3P 液体电解质锂离子电池以及麒麟电池组（“电池到电池组”架构）。

独特的功能：超分子离子液体/聚合物/锂盐电解质，具有非常有利的离子电导率（高达 2.4×10-3 S/cm）和高沸点（>438° C），以及带有锂金属负极的相应电池。

信仰之跃：含三亚苯电解质的毒性是可以接受的。

评论：这项工作最终可以使锂金属负极在室温及以下具有良好的快速充电/放电特性（以及有利的能量密度）运行，而无需在电解质中使用稀缺元素（锂除外）。使用含三亚苯基的离子液体需要在制造、操作和回收过程中有足够严格的协议，以避免 PAH（多环芳烃）污染。

可能的材料/电池/工艺特性（根据公开信息估算）

- 电解质：具有三亚苯基核和（可选氟化）环氧乙烷低聚物/磺酸锂基团的超分子离子液体（图 71，顶部）表现出高达 6.5×10-3 S/cm 的离子电导率（左侧为 R1 / R2 基团）。将这种离子液体与（PEO / PVDF）和 LiTFSI（10-80：100：5-40 质量，100 对应于组合质量 PEO / PVDF）结合形成离子电导率为 2.4×10-3S/cm 的电解质膜（25μm 厚度）。沸点>438° C。
- 负极： 锂金属。虽然宁德时代已经申请了锂金属加工专利，但采用“无阳极”电池设计也是可能的。
- 正极：NMC9½½ 或 NMC811/导电碳/PVDF（96：2：2 质量），参见《锂离子电池高能正极材料创新与专利报告》。
- 设计： 堆叠多层方形电池。
- 工艺：

1. 混合电解质成分。
2. 热压（1-20MPa，50-100° C）生产电解质膜。
3. 真空退火（60-80° C，1-8 小时）。
4. 通过冷压（250MPa，25° C，2 分钟）层压电极和电解质层以获得 10 层电池。
5. 封装在方形或软包电池外壳内。

有什么最新动态？

2023 年 4 月，宁德时代推出了用于电动飞机和电动汽车的 500 Wh/kg “浓缩电池”（附加文章）。 所公开的有限技术细节与本章描述的超分子离子液体基锂金属电池的描述一致。

2022 年 12 月，据报道，宁德时代和 CALB 公司就锂离子电池知识产权（与固态电池无关）相互提起诉讼。

2022 年 8 月，据报道，宁德时代计划在 2023 年推出“浓缩电池”，据一些专家称，通过实现“超流体状态、超导状态、稳定性和优越的传导性”，提供良好的安全性、可靠性和循环寿命。

2022 年 1 月，据报道，宁德时代预计，到 2030 年，能量密度与现有锂离子电池大致相同的第一代固态电池将占据约 1%的市场份额，而采用新型正/负极活性材料的第二代固态锂离子电池预计将在 2030 年之后出现 （附加报告）。

仍然相关的早期技术信息

2021 年 1 月，有报道称宁德时代正在开发锂金属负极固态锂电池，在解决所有技术/工艺问题后，可以实现 400Wh/kg 的能量密度。

一般专利组合特征

自 2021 年以来，已公布了 14 个与半固态或固态锂离子电池相关的新专利族。

专利组合中的示例

1 级）电解质和电极专利，2 级）电池专利

- 超分子离子液体、固态电解质膜、固态锂金属电池和器件（2022 年出版）：半固态电解质层（25 μm）：具有三亚苯基核和（可选氟化）环氧乙烷低聚物和磺酸锂基团的超分子离子液体（图 71）表现出 6.5 × 10^{-3} S/cm 的离子电导率（左侧的 R1 / R2 组）。将这种离子液体与（PEO / PVDF）和 LiTFSI（10-80：100：5-40 质量，100 对应于组合质量 PEO / PVDF）结合形成离子电导率为 2.4 × 10^{-3} S/cm 的电解质膜（25 μm 厚度）。

  负极：锂金属。

  正极：NMC811 /导电碳/PVDF（96：2：2 质量）。

  小角 X 射线散射（SAXS）测量显示 π 堆叠的三亚苯基单元之间的通道尺寸约为 17nm，锂离子

可以通过该通道扩散。

通过热压（1-20MPa，50-100° C）生产电解质层，然后进行真空退火（60-80° C，1-8 小时）。通过冷压（250MPa，25° C，2 分钟）层压电极和电解质层以获得 10 层电池。

在循环测试（0.5 C 充电/放电）中，含有图 71 左上角所示的 R1 / R2 基团的三亚苯基分子的电池表现出 409 个循环（在达到 80%剩余容量截止之前），而含有 R1 / R2 基团的三亚苯基分子的电池如图 71 右上角所示，表现出 1，002 个循环（分子的离子电导率： 4.4×10^{-3} S/cm，PEO / PVDF / LiTFSI 薄膜的离子电导率：1.8×10^{-3} S/cm）。

这项工作说明了在掺入多环芳烃（三亚苯基）时如何实现非常有利的离子电导率和循环特性，该碳氢化合物经过 π 堆积相互作用形成纳米柱。超分子聚集体可能在电解质层中基本不动，同时提供促进锂离子扩散的功能性 PEG 和磺酸锂边缘基团。

由此产生的电解质层显然防止了由于锂枝晶形成而导致的短路，在没有锂枝晶可以生长的裂缝的情况下表现出足够的机械阻力（超分子相互作用的自愈特性）。可能在电解质和锂金属层之间形成的 SEI 层可能由电解质层充分支撑，以便在循环过程中不会破裂（避免过量的 SEI 形成）。

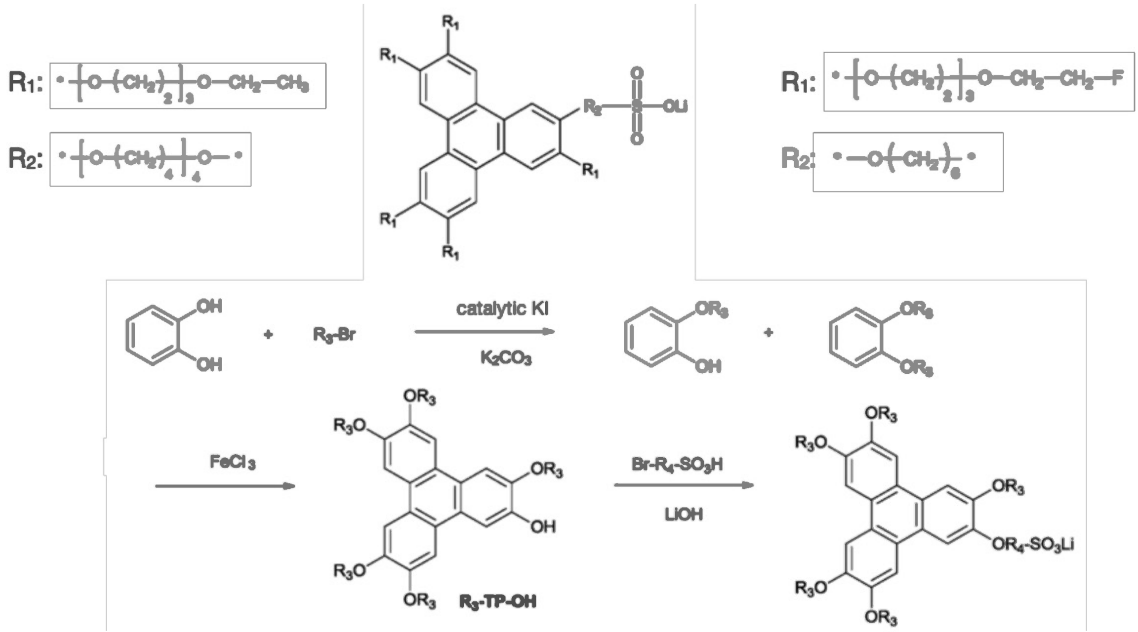
由于三亚苯基（不含其他官能团）的沸点为 438° C，因此与沸点较低的增塑剂相比，该电解质体系的安全特性可能更有利。

一个潜在的缺点与多环芳烃（PAH）的毒性有关。

据推测，NMC811 上部署了涂层，以防止环氧乙烷基团在高压下分解。

图 71（底部）所示的合成工艺表明，在没有过于昂贵的反应物或工艺条件的情况下，大规模化学合成应该是可能的。

图 71：顶部 - 具有（可选氟化）环氧乙烷/磺酸锂基团的两种三亚苯基衍生物。左边的导数表现出特别有利的离子电导率（6.5×10^{-3} S/cm），而右边的导数表现出特别好的循环稳定性，底部合成工艺，OR3 = R1，OR4 = R2 （CATL）



- 固态电解质膜，固态电池和器件（2022 年出版）：固态电解质层（20-30μm）：Li_6PS_5/粘合剂（80：20 质量，粘合剂类型：可能是 SBR，用特定的目数筛选，99 质量%的颗粒表现出 5-20μm 的粒径）。离子电导率：1.2 × 10^{-3} S/cm。

  正极：NMC / Li_6PS_5 / 炭黑（Super P，益瑞石石墨和碳）/ SBR 粘合剂（70：24：3：3 质量比），在铝箔上。

  负极：锂箔，在铜箔上。

  电解质层厚度为 30μm（303Wh / kg 能量密度）的电池表现出 165 次循环，直到达到 50%的容量（0.1° C 充电/放电）。电解质层厚度为 20μm（310Wh / kg 能量密度）的电池在相同条件下表现出 116 次循环。没有电解质层厚度为 30μm 的 SBR 粘合剂的电池在相同条件下表现出 9 个循环。在电解质

  层通过球磨（在甲苯中）的情况下，在通过浆料混合（在 NMP 中）制备电解质层的情况下，制备电解质和电极。这些层与负极层压（按压在 300MPa）。

  有人认为，>50 MPa 的固态电解质层断裂强度支持良好的电化学性能。

  这项工作说明了使用机械柔性粘合剂与硫化物结合使用的重要性。

3A 级）模块/外形/封装专利;3B 级）应用专利;3C 级）可靠性专利

专利分析方法与验证

本报告的专利信息来源是欧洲专利局（EPO），该局涵盖来自全球 100 多个专利局的专利申请。 自 1980 年以来公布的 b-science.net 数据库中包括>250 万专利文件，这些文献要么在标题或摘要中包含“电池”一词，要么被分配到与储能相关的 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）。 EPO 数据库中没有英文版的专利族由谷歌机器翻译（标题、摘要、申请人）。申请人的一些谷歌翻译是手动更正的。为商业相关的锂离子电池固态/半固态/凝胶电解质定义了 ML 模型。专利文献被分组到专利族中，并使用 ML 模型进行评分。应用 ML 相关性分数截止值 40（100：非常相关，0：不相关）。

免責聲明

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 有限公司（LLC）及其附属公司的所有保证和责任均被排除在外。请查看适用于本文档的条款和条件以及隐私政策。

此服务可能包含由谷歌提供支持的翻译。GOOGLE 不承担与翻译相关的任何明示或暗示保证，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暗示保证。