

储能技术经济性分析



全固态锂电池技术发展趋势与创新能力分析

汤 匀^{1,2}, 岳 芳^{1,2}, 郭楷模^{1,2}, 李岚春^{1,2}, 柯旺松⁴, 陈 伟^{1,2,3}

(¹中国科学院武汉文献情报中心, 湖北 武汉 430071; ²科技大数据湖北省重点实验室,

湖北 武汉 430071; ³中国科学院大学经济与管理学院, 北京 100190;

⁴国网湖北省电力有限公司信息通信公司, 湖北 武汉 430077)

摘 要: 科技创新加速推进全球能源格局朝向绿色、低碳、清洁、高效、智慧、多元方向转变, 而高能量密度的储能器件是实现可再生能源消纳、促进终端应用电气化的关键。全固态锂电池作为下一代高能量密度主流技术方案受到业界广泛关注。本文综述了全固态锂电池中固态电解质研究现状, 分析并提出了该技术面临的主要挑战和未来发展趋势。结合文献计量和专利计量方法对全固态锂电池创新能力进行系统分析, 结果显示, 我国全固态锂电池研发创新能力整体较强。在该技术领域发表超过 1000 篇论文, 位居全球首位。其中, 中国科学院以 241 篇相关论文占据榜首。从专利成果统计结果来看, 2015 年起该技术呈现井喷式发展, 技术主题主要集中在二次电池的开发与制造、电极的开发、导电材料的研发、一次电池的开发与制造、生产导电材料专用设备的研发等方面。日本在该技术领域公开专利数量最多, 处于遥遥领先地位。基于此, 我国今后应强化该技术知识产权保护, 推进专利市场化应用, 早日实现全固态锂电池商业化量产, 为推动我国能源格局朝向清洁高效发展, 实现“双碳”目标发挥更大的作用。

关键词: 储能; 全固态锂电池; 文献计量; 专利计量; 碳中和

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0350

中图分类号: G 340

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2022) 01-359-11

Analysis of the development trend and the innovation ability of an all-solid-state lithium battery technology

TANG Yun^{1,2}, YUE Fang^{1,2}, GUO Kaimo^{1,2}, LI Lanchun^{1,2}, KE Wangsong⁴, CHEN Wei^{1,2,3}

(¹Wuhan Literature and Information Center, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, Hubei, China;

²Hubei Key Laboratory of Big Data in Science and Technology, Wuhan 430071, Hubei, China; ³School of Economics and Management, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ⁴State Grid Hubei Information and Communication Company, Wuhan 430077, Hubei, China)

Abstract: Scientific and technological innovation accelerates the transformation of the global energy pattern toward green, low-carbon, clean, efficient, intelligent, and diversified directions. High-energy density energy storage devices are the key to realizing renewable energy consumption and promoting the electrification of terminal applications. As a next-generation high-energy density mainstream technology scheme in the industry, the all-solid-state lithium battery has attracted wide attention. This study reviews the research status of the solid electrolyte in all-solid-state lithium batteries, analyzes the main challenges faced by this kind

收稿日期: 2021-07-16; 修改稿日期: 2021-08-11。

基金项目: 中国科学院变革性洁净能源关键技术与示范战略性先导科技专项战略研究课题 (XDA21010103), 中国科学院文献情报能力建设专项经费 (E0290001), 中国科学院青年创新促进会项目 (2017221), 中国科学院武汉文献情报中心 2020 年度自主部署项目-前瞻性课题

(E0ZG281), 中国科学院特别研究助理项目 (E1KZ141001)。

第一作者: 汤匀 (1990—), 女, 理学博士, 助理研究员, 从事能源战略情报研究, E-mail: tangy@mail.whlib.ac.cn; 通信作者: 陈伟, 研究馆员, 从事能源战略情报研究, E-mail: chenw@whlib.ac.cn。

of battery, and proposes the future development trends of this technology. Combined with literature and patent metrology, the innovation ability of an all-solid-state lithium battery is systematically analyzed herein. The results show that the R&D innovation ability of the all-solid-state lithium batteries in China is strong. In fact, more than 1000 related papers have been published, placing China on top of the rankings in this field. The Chinese Academy of Sciences topped the list with 241 papers. The statistical results of the patent results since 2015 indicate that the technology has shown a blowout development. The technical themes are mainly focused on the development and manufacturing of secondary batteries, electrode development, research and development of conductive materials, development and manufacturing of primary batteries, and research and development of special equipment for manufacturing conductive materials, among others. By far, Japan is leading in terms of the number of published patents in this field. As a suggestion, China should strengthen the protection of the intellectual property rights of this technology in the future, promote the market application of patents, and realize the commercial mass production of all solid-state lithium batteries as soon as possible to play a greater role in promoting its clean and efficient energy pattern and realizing the "double carbon" goal.

Key words: energy storage; all-solid-state lithium batteries; bibliometrics; patent analysis; carbon neutral

当前世界面临资源短缺、气候变化、环境污染、能源贫瘠等一系列重大挑战,其根本原因是人类对化石能源的大量消耗和严重依赖^[1]。因此,全球能源格局迫切需要从化石能源绝对主导向绿色、低碳、清洁、高效、智慧、多元方向转变,而储能技术因对风电、光伏等波动性清洁能源具有直接或间接的调控能力,确保能源生产与消费平衡,提升能源系统整体经济性水平,降低用能成本,因而受到业界高度关注。而电化学储能技术因具有不受地理环境限制,效率高、响应快,能将电能直接存储和释放的优势,主要作为功率型储能技术,引起新

兴市场和科研领域的广泛关注。

经过多年的探索,目前电化学储能主要代表技术及其发展现状^[2]如图1所示,铅酸电池和液态锂离子电池均已进入商业应用成熟阶段。但目前商业化的锂电池均采用液态电解质或半固态电解质,当环境温度过低时,锂离子活性降低、电池容量衰退、输出功率下降;而当环境温度过高时,电池内化学平衡将受到破坏,导致副反应发生,因此该类电池受环境温度变化影响较大,已不能完全满足大规模商业应用所要求的性能、成本、安全性和其它扩展目标。解决锂电池安全性问题、降低成本和/

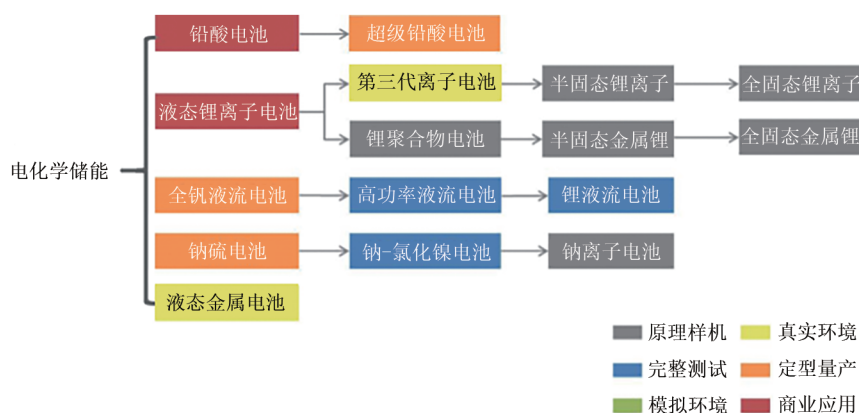


图1 电化学储能技术及其发展现状

Fig. 1 Electrochemical energy storage technology and its development status

或增加能量密度的需求以及对自然资源的日益关注,加速了对全固态锂电池技术的研究。而固态锂电池(包括固态锂离子电池和固态锂金属电池)尚处于原理样机开发阶段,将固态电解质取代传统液态或半固态电解质的全固态锂电池被视为储能向中大型应用领域发展的机会。

本文将全固态锂电池中的固态电解质发展现状、全固态锂电池面临的挑战以及未来发展趋势进行梳理分析,并结合文献计量和专利计量方法,对全固态锂电池技术全球创新能力进行分析,寻找当前全固态锂电池研究热点、发展趋势和国际竞争力机构等重要信息,为今后我国在该领域技术与全球合作做出重要支撑。

1 全固态锂电池技术发展趋势

传统锂离子电池一般采用有机电解液作为电解质,但存在易燃问题,用于大容量存储时有较大的安全隐患。固态电解质具有阻燃、易封装等优点,且具有较宽的电化学稳定窗口,可与高电压的电极材料配合使用,提高电池的能量密度。此外,固态电解质具备较高的机械强度,能够有效抑制液态锂金属电池在循环过程中锂枝晶刺穿,使开发具有高能量密度的锂金属电池成为可能。因此,全固态锂电池是锂离子电池的理想发展方向。

1.1 全固态锂电池中的固态电解质

按化学组成成分,固态电解质可分为无机型、聚合物型和有机-无机复合型三种。无机固态电解质通常有钙钛矿型、石榴石型(Garnet)、NASICON型等固体氧化物电解质和硫化物固体电解质等^[3]。美国德克萨斯大学奥斯汀分校 Goodenough 教授团队^[4]制备的 $\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.44}\text{Ta}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_{2.95}\text{F}_{0.05}$ 钙钛矿固态电解质离子电导率较高,表现出优异的界面性能,其组装的全固态 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池循环稳定性有明显提升。NASICON 型材料适用于高压固态电解质电池,通过离子掺杂能够显著提高 NASICON 型固态电解质的离子电导率^[5]。在各种石榴石型固态电解质中, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 固态电解质具有高离子电导率和宽电压窗口,对空气有较好稳定性,不与金属锂反应,是全固态锂电池的理想电解质材料^[6],而近日,苏黎世联邦理工学院 Kravchuk 等^[7]全面评估了锂石榴石 SSB 的重量和体积能量密度,建议将研究重点放在厚度为 20~50 μm 的 LLZO 膜上,

以尽快实现商业化应用。与氧化物电解质相比,硫化物型固态电解质具有高离子电导率、低晶界电阻和高氧化电位^[8]。而聚合物型固态电解质(SPE)主要是将锂盐包埋入聚合物基体中,两种物质之间通过共混^[9]、交联^[10]等反应形成 Li-极性基团配位,离子电导率已提高到 10^{-4} S/cm 以上。近日,弗吉尼亚理工学院暨州立大学 Madsen 课题组^[11]提出了一种模块化材料制造方式,制备了一种刚性双螺旋磺化芳香族聚酰胺,与离子液体($\text{C}_3\text{mpyrFSI}$)和锂盐相结合的一种新型的锂负载固态电解质材料,显示出较低的界面电阻($32 \Omega/\text{cm}^2$)和过电位(在 1 mA/cm^2 时 $\leq 120 \text{ mV}$)。有机-无机复合固态电解质结合了无机固态电解质和聚合物固态电解质的优点,既具有聚合物组件的灵活性和放大加工性,又因为聚合物和无机相之间的协同作用,可获得更强的离子导电性和稳定性^[12]。近年来,具有高性能的有机-无机硫银锗矿型固态电解质受到关注^[13],其中三星高等研究院研究人员^[14]首次利用一种独特的银-碳(Ag-C)复合负极替代锂金属负极,制备了软包的全固态电池,电池放电比容量高达 $5870 \text{ mA}\cdot\text{h}$,能量密度高达 $942 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$,平均库仑效率达 99.8%,且稳定循环超过 1000 余次。此外,中国科学院过程研究所的张锁江团队^[15]采用原位偶联反应的方法,将无机固态电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 与聚合物固态电解质 PEO 通过化学键有效结合,巧妙设计制备出性能优异的柔性有机/无机复合固态电解质,该电解质膜厚度为 65 μm ,且电解质具有较高的电导率($>0.9 \text{ mS}$,室温)、良好的空气稳定性和较高的锂离子迁移数(0.68)。在确保电池性能的同时,为进一步降低电解质膜厚度,中国科学院宁波材料技术与工程研究所的姚霞银团队^[16]通过低速球磨-加热辊压的机械化方法制备出了厚度 30 μm 、室温电导率为 8.4 mS/cm 的硫化物电解质薄膜,该全固态锂电池具有稳定的循环性能,放电比容量高达 $135.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

1.2 全固态锂电池面临的挑战

全固态锂电池面临三大方面的挑战^[17]: ①材料科学方面。锂金属负极的缺陷、与金属锂接触的固体电解质界面失效以及活性正极材料和固态复合正极材料机械稳定性较差; ②加工科学方面。在开发新材料和改良材料时耗费大量时间和精力; ③设计工程方面。利用 3D 模板增加界面面积、减低界面局部电流密度的设计很有前景,但在大规模生产过

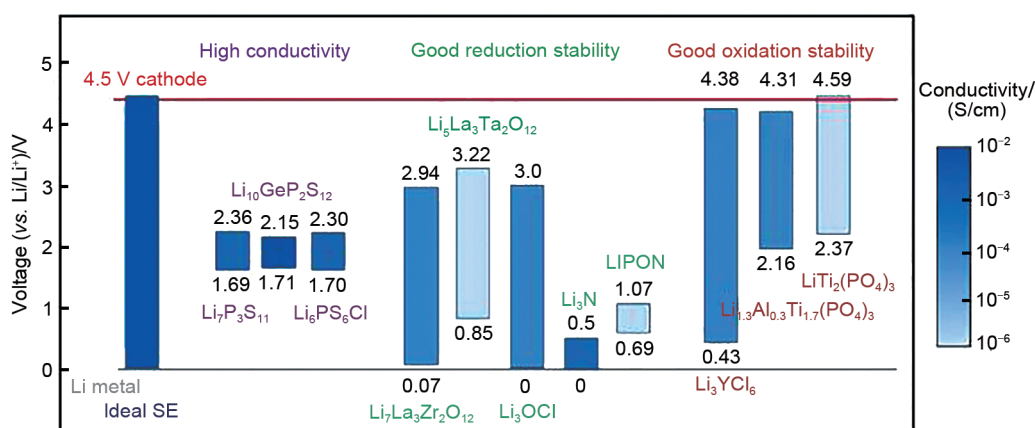


图2 典型电解质的离子电导率及计算的氧化还原极限

Fig. 2 Ionic conductivity of typical electrolytes and calculated REDOX limits

程中将面临成本问题。

其中电解质界面稳定性对全固态锂电池长循环寿命至关重要。不同电解质氧化和还原极限如图2所示。目前还没有一种电解质材料既具有高氧化极限又具有低还原极限^[18]。

此外,对于采用锂金属作为负极的全固态锂电池来说,需考虑电池内锂枝晶生长问题。有研究表明,在一些具有超高机械强度的固态电解质中,枝晶生长刺穿电解质的速度比在液态电池中更快^[19]。在固态电解质中的枝晶生长较液态电解液中更为复杂和多样化,混合了不同的物理和化学环境,其具体机制目前还不确定。一种可能的机制是Li枝晶首先在电解质粗糙表面成核,然后沿晶界面或通过电解质中孔隙或预先存在的微裂纹传播。例如,2017年,Sakamoto等^[20]观察到沿LLZO晶界面将会优先沉积锂枝晶。而最近,在监测不同锂浓度电解质中电子电导率的动态分布变化之后,提出了另一种机制^[21],即电子电导率变化导致LLZO和LPS颗粒内部Li生长,沉积在空隙或晶界中的Li金属相互接触后将导致电池短路。

1.3 全固态锂电池未来发展趋势

全固态锂电池未来发展方向包括:①不断提高电池安全性能和体积能量密度;②在提高离子电导率的同时,不断加强电池界面化学和力学性能稳定性;③探究电导率、固体电解质膜微观结构等其他因素对锂枝晶形成的机理,并探索抑制锂枝晶生长的方法;④在全固态锂电池制造过程中,开发保持界面紧密接触的制造方法,特别是针对具有较强力学性能的石榴石型氧化物固态电解质。

2 全固态锂电池技术创新能力分析

科技论文和专利信息能够从一定程度上反映领域的主要技术主题和研发态势,利用科学计量的方法,以全固态锂电池技术为主题,通过Web of Science数据库和德温特创新索引数据库(DI)收录的相关论文和专利进行分析,以期能够从计量角度揭示出全固态锂电池技术发展现状、特征和发展趋势。

2.1 基于文献计量分析全固态锂电池技术

本次分析利用Web of Science数据库检索获得了全球全固态锂电池技术相关文献数据集,Web of Science数据库采集时间段为1900—2021年,共得到相关文献数量3120篇。

2.1.1 整体发展态势

以“all-solid-state lithium batteries”或“all-solid-state lithium-ion batteries”或“all-solid-state Li-ion batteries”为检索式通过Web of Science数据库,截至2021年6月,相关论文发表情况如图3所示,数据显示全固态锂电池相关文论发表情况大概分为三个阶段。

第一阶段(1997—2001年):每一年的论文达标数量均小于10篇,论文年度发表数量变化较缓慢,表明该阶段领域发展处于萌芽期。

第二阶段(2002—2009年):年度论文发表数量出现增长,表明该阶段领域逐渐发展。

第三阶段(2010—2020年):年度论文发表数量开始大幅增长,表明全固态锂电池技术成为研发重点,得到世界各国研究人员的广泛关注。

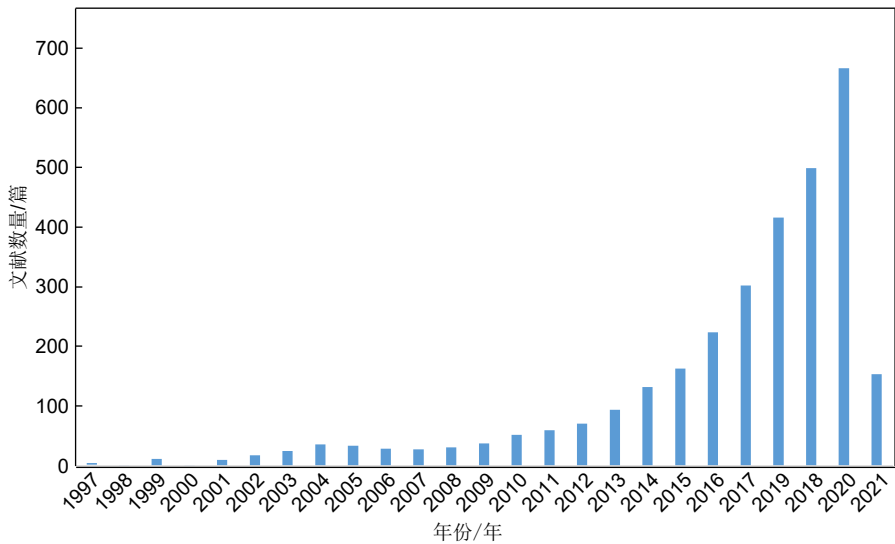


图3 全固态锂电池技术论文年度发表情况

Fig. 3 Years distribution (1997~2021) of the publications of all-solid-state lithium battery technology

2.1.2 主要国家/地区分析

基于 Web of Science 数据库文献检索结果，图4显示了当前世界主要国家历年全固态锂电池技术论文发表数量对比情况，论文发表量前10位的国家分别为中国、日本、美国、韩国、德国、加拿大、法国、印度、新加坡和澳大利亚。排名第一位的中国在该领域的论文发表量高达1086篇，约占全球该领域总论文发表量的1/3，远远高于排名第二位的日本(749篇)和第三位的美国(528篇)，说明中国在全固态锂电池技术领域基础研究热度最高，应用潜力较大。排名第四位和第五位的分别是韩国和德国，在全固态锂电池技术领域发文量较为接近分别为287篇和261篇。其余国家/地区的历年论文发表总数均在200篇以下，远远低于上述排名靠前的国家。

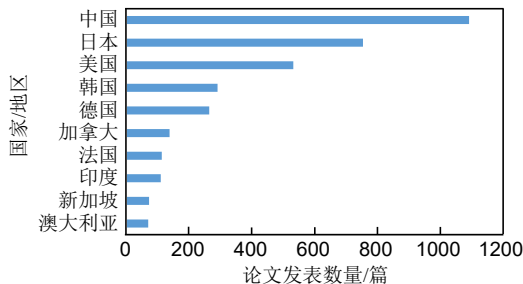


图4 全球全固态锂电池技术论文发表量前十的国家/地区

Fig. 4 Top 10 countries/regions in the world based on the all-solid-state lithium battery technology publications

2.1.3 主要机构分析

基于 Web of Science 数据库的文献检索，对全球全固态锂电池技术领域发文量排名前二十的研究机构进行了统计(表1)。结果显示全球前二十的

表1 全固态锂电池技术领域发文量前二十机构情况

Table 1 Top 20 research institutions in the world based on the all-solid-state lithium battery technology publications

排序	机构	国家	发文量/篇	发文量占比/%
1	中国科学院	中国	241	7.72
2	大阪府立大学	日本	204	6.54
3	中国科学院大学	中国	116	3.72
4	清华大学	中国	85	2.72
5	日本东北大学	日本	72	2.31
6	马里兰大学	美国	70	2.24
7	日本产业技术综合研究所	日本	69	2.21
8	东京工业大学	日本	61	1.96
9	复旦大学	中国	59	1.89
10	京都大学	日本	55	1.76
11	新加坡国立大学	新加坡	54	1.73
12	汉阳大学	韩国	52	1.67
13	吉森大学	德国	48	1.54
14	首尔大学	韩国	48	1.54
15	韦仕敦大学	加拿大	48	1.54
16	东京都立大学	日本	46	1.47
17	尤利希研究中心	德国	45	1.44
18	得克萨斯大学奥斯汀分校	美国	45	1.44
19	丰田汽车	日本	44	1.41
20	上海交通大学	中国	39	1.25

研究机构中,隶属于中国的有5所,占25%,而全球前十的研究机构中,隶属于中国的有4所,占比高达40%,其中中国科学院、中国科学院大学、清华大学和复旦大学分别位列该领域全球排名第一、第三、第四和第九。而日本在全球前五的研究机构数量有2所,仅次于中国,但该领域全球前二十的研究机构中有7所来自日本,包括大阪府立大学、日本东北大学、日本产业技术综合研究所、东京工业大学、京都大学、东京都立大学和丰田汽车公司。其中丰田汽车作为唯一一家企业性质的单位入围全球该领域发文量前二十的研究机构,说明全固态锂电技术在日本具有较广泛的研究热度,涵盖了高校、科研院所、企业等众多机构。此外,美国、韩国和德国均有两所科研院校入选全固态锂电池技术领域发文量前二十机构。而新加坡和加拿大均只有一所科研院校入选全固态锂电池技术领域发文量前二十机构。

2.2 基于专利分析全固态锂电池技术

本次分析通过德温特创新索引数据库(DII),获得了全球全固态锂电池技术相关专利数据集,数据采集时间段为1963—2021年,共得到相关专利2841项。利用德温特数据分析器(derwent data analytics, DDA)进行专利数据挖掘和分析。

2.2.1 整体发展态势

从全固态锂电池技术专利申请数量的年度变化情况来看(图5),全球的全固态锂电池技术专利申

请可大致分为以下几个阶段。

1987—2004年,这段时期相关专利申请处于起步阶段,全球年均申请量在1~10项。全固态锂电池不同于固态电池,其电池内部完全不含液态电解液,电池将取消隔膜设计。1987年中国科技部将固态锂电池列为第一个“863”计划重大专题,我国在固态电池领域的研究才开始进入正轨。从已有的专利申请来看,全球第一项全固态锂电池技术相关专利申请于1987年。

2005—2015年,全固态锂电池技术进入发展期,全固态锂电池技术不断发展、完善,相关专利技术申请量稳步上涨。该时期的专利申请量从2005年的15项逐步上升到2015年的190项,截至2015年,专利申请量达到981项。

2016—2019年,全固态锂电池技术呈现“井喷式”发展趋势,2019年达到历史高峰期(487项),专利申请总量达到2554项,全球的市场需求迅速扩大。2018年6月,日本经济产业省与日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)宣布启动新一代高效电池“全固态电池”核心技术的开发。该项目预计总投资100亿日元(约合5.8亿元人民币),计划到2022年全面掌握全固态电池相关技术。

2.2.2 技术主题分析

国际专利分类(IPC)是国际通用的、标准化的专利技术分类体系,蕴含着丰富的专利技术信息。

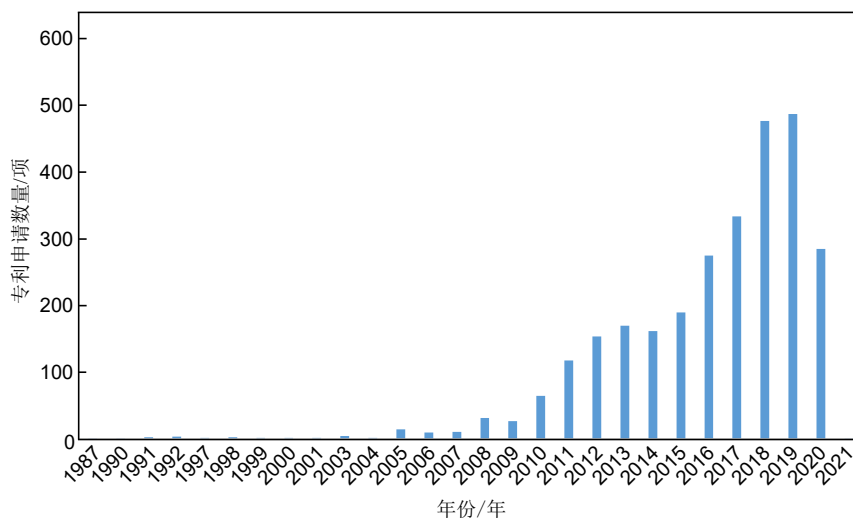


图5 全固态锂电池技术专利申请年度分布

Fig. 5 The quantity of patent application in the field of all-solid-state lithium battery technology from the year 1987 to 2021

通过对全固态锂电池技术专利的 IPC 进行统计分析,可以准确、及时地获取该领域涉及的主要技术主题和研发重点。本次分析的 2841 项专利中共涉及 838 个 IPC 分类号。全固态锂电池技术专利申请量大于 100 项的 IPC 分类号及其申请情况(如表 2 所示),可以看出,分布式能源技术专利申请主要集中在以下方面。

- (1) 直接将化学能转变成电能的方法和装置;二次电池;及其制造(H01M-0010/0562、H01M-0010/0525、H01M-0010/052、H01M-0010/058、H01M-0010/0565、H01M-0010/0585、H01M-0010/056 等)。
- (2) 直接将化学能转变成电能的方法和装置;电极(H01M-0004/62、H01M-0004/36、H01M-

0004/525、H01M-0004/13、H01M-0004/04、H01M-0004/58、H01M-0004/131、H01M-0004/38、H01M-0004/485、H01M-0004/139、H01M-0004/66、H01M-0004/1391、H01M-0004/134、H01M-0004/02、H01M-0004/136 等)。

(3) 按导电材料特性区分的导体或导电物体;用作导体的材料选择,按材料特性区分的超导或高导体、电缆或传输线入(包括 H01B-0001/06 等)。

(4) 直接将化学能转变成电能的方法和装置;一次电池;及其制造(包括 H01M-0006/18 等)。

(5) 按导电材料特性区分的导体或导电物体;制造导体或电缆制造的专用设备或方法(包括 H01B-0013/00 等)。

表 2 全固态锂电池技术主题布局及专利申请情况

Table 2 The IPC classifications and the patent application in the field of all-solid-state lithium battery technology

IPC	专利申请数量/项	分类号含义	近三年申请量占总量的比例
H01M-0010/0562	1603	由无机材料构成的固体电解质	43.04%
H01M-0010/0525	1104	摇椅式电池,即其两个电极均插入或嵌入有锂的电池:锂离子电池	52.99%
H01M-0010/052	819	锂蓄电池	42.25%
H01M-0004/62	575	在活性物质中非活性材料成分的选择,如胶合剂、填料	47.48%
H01M-0010/058	476	构造或制造是	46.85%
H01M-0004/36	435	作为活性物质、活性体、活性溶液的材料的材料的选择	48.05%
H01M-0010/0565	385	高分子材料,例如凝胶型或固体型	51.17%
H01M-0010/0585	357	只具有板条结构元件的,即板条式正极、板条式负极和板条式隔离件的蓄电池	44.54%
H01M-0004/525	307	插入或嵌入轻金属且含铁、钴或镍的混合氧化物或氢氧化物的	48.86%
H01M-0004/13	286	非水电解质蓄电池的电极	39.51%
H01M-0004/04	268	一般制造方法	35.82%
H01M-0004/505	257	插入或嵌入轻金属且含锰的混合氧化物或氢氧化物	51.36%
H01M-0004/58	252	除氧化物或氢氧化物以外的无机化合物的	36.90%
H01B-0001/06	248	由其他非金属物质组成的导电材料	36.29%
H01M-0004/131	234	基于混合氧化物或氢氧化物、或氧化物或氢氧化物的混合物的电极	32.05%
H01M-0004/38	205	用合金合成物作为活性材料	59.02%
H01M-0004/485	205	插入或嵌入轻金属的混合氧化物或氢氧化物的	39.02%
H01M-0004/139	179	制造方法	36.87%
H01M-0004/66	165	材料的选择	41.21%
H01M-0010/056	156	非水电解质材料制造过程或方法	53.85%
H01M-0004/1391	150	基于混合氧化物或氢氧化物、或氧化物或氢氧化物的混合物的电极的制备方法	34.67%
H01M-0004/134	143	基于金属、硅或合金的电极	60.14%
H01M-0004/02	123	由活性材料组成或包括活性材料的电极	37.40%
H01M-0006/18	107	固态电解质制造流程或方法	24.30%
H01B-0013/00	103	制造导体或电缆制造的专用设备或方法	30.10%
H01M-0004/136	102	基于除氧化物或氢氧化物以外的无机化合物的电极	34.31%

注:由于专利公开需要一定的时间,所以本次统计结果中的近三年申请量占比为 2017 年、2018 年和 2019 年统计结果。

2.2.3 主要国家/地区分析

全球全固态锂电池技术主要优先权国家或地区(世界知识产权组织和欧专局)分布情况如图6所示。一般来说,专利申请人会首先在其所在国家或地区申请专利,然后在一年内利用优先权在其它国家或地区申请专利。因此,优先权国家或地区的专利申请量在一定程度上可以用来衡量一个国家或地区在相关技术上的开发水平和研发实力。从图中可以看出,全球全固态锂电池技术相关专利的研发主要集中在日本、中国、美国、韩国、法国、德国、瑞典、印度等国家以及世界知识产权组织和欧专局两个机构。全球优先权专利数量分三个阵营,日本和中国遥遥领先其他国家,为第一阵营;美国为第二阵营;韩国、法国、德国等为第三阵营。其中,日本优先权专利数量共计1142项,占全球全固态锂电池技术优先权专利总量的40.20%左右。随后中国、美国、韩国三个国家的优先权专利数量分别为1027项、397项和79项,分别占全球优先权专利总量的36.15%、13.97%和2.78%。可见,日本、中国和美国在全固态锂电池技术领域的研发能力和自主创新能力较强,是该领域的主要研发国家。而中国在该领域的专利申请量在1000项以上,具有较强的研发实力。

主要国家全固态锂电池技术专利申请年度分布情况如图7所示。总体看来,日本全固态锂电池技

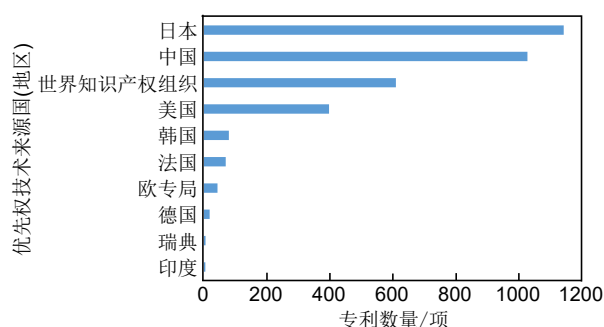


图6 全球全固态锂电池技术主要优先权国家或地区分布
Fig. 6 Distribution of applying countries for all-solid-state lithium battery technology patents

术起步较早,从20世纪80年代就开始申请相关专利,一直持续至今。2016—2018年,日本专利申请量急剧增长,在2018年达到顶峰,年专利申请量达到210项,但随后专利申请量减少,可能原因是由于专利申请公开年限推迟所致。而中国专利年申请量从2006年开始进入萌芽期,直达2016年开始迅速发展,专利申请量逐年增加,到2019年底实现全固态锂电池专利申请量全球第一,达到217项。美国与日本专利年申请趋势一致,但2016年后全固态锂电池技术专利申请量开始减少。韩国在2012年才首次申请全固态锂电池技术相关专利,随后一直稳步发展,该技术专利年申请量为10~20项。法国、德国等国家从21世纪初开始申请全固态锂电池技术相关专利,但是相比其他几个国家,后期的相关的专利申请呈较慢发展趋势。

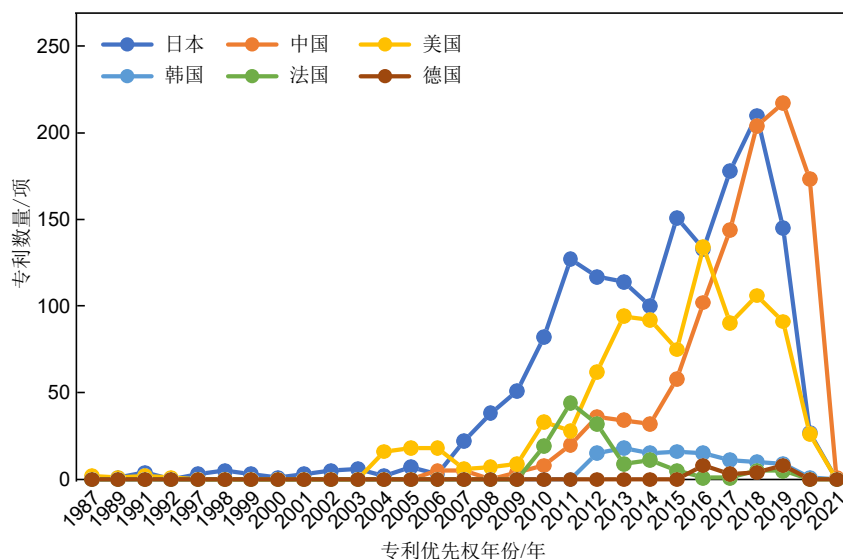


图7 全球全固态锂电池技术主要优先权国家或地区发展趋势

Fig. 7 The development trend of the main priority countries or regions in the world for all solid state lithium battery technology

2.2.4 主要申请人分析

全球全固态锂电池专利申请不少于 20 项的机构及其专利申请的时间分布情况如表 3 所示。主要全固态锂电池技术专利权人的专利技术区域保护情况如表 4 所示。

从机构类型来看，专利权人主要分为企业和高校两大类，而龙头研发机构是企业。其中，丰田汽车作为全球知名的日本跨国汽车制造商，在全固态锂电池技术领域，该公司专利申请总量达 480 项，占全球前 25 专利权人申请总量的 32% 以上。

从国别来看，全固态锂电池技术主要相关专利权人中，来自日本的机构数量最多，多达 15 家。其次是中国有 8 家研究机构，美国和韩国分别有 1 家。

表 3 全固态锂电池技术专利权人(机构)及其专利申请时间分布情况

Table 3 The distribution of patent holders and patent application time of major all-solid-state lithium battery technologies

专利权人(机构)	总量	专利申请数量/项		
		2016— 2020 年	2005— 2015 年	2004 年 以前
丰田汽车(日本)	480	317	268	0
中国科学院(中国)	113	94	29	1
出光兴产株式会社(日本)	76	22	84	2
宁波大学(中国)	75	29	46	0
日本矿业金属株式会社(日本)	58	65	8	0
NGK 公司(日本)	56	48	54	0
古河机械金属株式会社(日本)	52	26	26	0
比亚迪(中国)	42	44	8	0
三星电子(韩国)	38	19	38	0
精工爱普生(日本)	36	1	40	0
中南大学(中国)	35	23	12	0
三井矿业(日本)	33	12	46	0
密歇根大学(美国)	33	55	36	0
住友电气(日本)	32	0	59	0
哈尔滨工业大学(中国)	31	21	10	0
日本学习院(日本)	27	0	40	0
日本东保钛业(日本)	26	1	38	0
青岛昆山能源发展有限公司(中国)	25	25	0	0
昭和电工株式会社(日本)	24	37	0	1
东京工业大学(日本)	24	28	20	0
桂林市电力装备科学研究院(中国)	23	23	0	0
松下知识产权管理有限公司(日本)	23	14	14	0
日立(日本)	22	2	22	1
小原株式会社(日本)	21	0	25	0
清华大学(中国)	20	13	8	0

表 4 全固态锂电池技术专利权人(机构)的专利技术区域保护情况

Table 4 The patent protection of the main all-solid-state lithium battery technology patentees

专利权人(机构)	在其他国家/地区专利申请数量/项				
	日本	中国	WIPO	美国	韩国
丰田汽车(日本)	173	71	20	154	25
中国科学院(中国)	1	102	2	2	2
出光兴产株式会社(日本)	41	10	7	7	3
宁波大学(中国)	0	75	0	0	0
日本矿业金属株式会社(日本)	36	4	2	5	5
NGK 公司(日本)	13	2	9	20	10
古河机械金属株式会社(日本)	52	0	0	0	0
比亚迪(中国)	1	34	3	1	0
三星电子(韩国)	2	1	0	22	11
精工爱普生(日本)	5	8	0	16	0
中南大学(中国)	0	35	0	0	0
三井矿业(日本)	9	8	6	2	3
密西根大学(美国)	2	1	2	22	2
住友电气(日本)	4	3	1	12	4
哈尔滨工业大学(中国)	0	31	0	0	0
日本学习院(日本)	11	2	2	6	3
日本东保钛业(日本)	11	2	2	4	3
青岛昆山能源发展有限公司(中国)	0	23	0	2	0
昭和电工株式会社(日本)	6	1	8	1	2
东京工业大学(日本)	2	1	2	8	1
桂林市电力装备科学研究院(中国)	0	23	0	0	0
松下知识产权管理有限公司(日本)	6	4	4	6	0
日立(日本)	6	0	9	6	1
小原株式会社(日本)	21	0	0	0	0
清华大学(中国)	0	20	0	0	0

具体来看，日本全固态锂电池技术专利申请量较多的机构包括丰田汽车、出光兴产株式会社、日本矿业金属株式会社、NGK 公司和古河机械金属株式会社，其专利申请量接近全球前 25 专利权人申请总量的一半。其次是精工爱普生、三井矿业、住友电气、日本学习院、日本东保钛业、昭和电工株式会社、东京工业大学、松下知识产权管理有限公司、日立和小原株式会社共 10 所机构。从时间上看，丰田汽车从 2008 年起就开始大规模申请全固态锂电池技术的相关专利，而日本其他主要专利权人的专利申请时间集中在 2016—2020 年。日本几乎所有的企业对专利技术进行全球化保护，除在本国申请专利保护之外，还在全球其他主要国家/地区如中国、美国、韩国及世界知识产权组织进行专利保护。

中国是全固态锂电池技术领域第二大申请国,其中申请机构主要包括中国科学院、宁波大学、比亚迪汽车、中南大学、哈尔滨工业大学、青岛昆山能源发展有限公司、桂林市电力装备科学研究院、清华大学等8家机构。与日本申请的机构类型不同,中国科研院所申请专利数量最多,作为中国顶尖的研究机构,中国科学院在该领域申请的专利数多达113项,仅次于丰田汽车位列世界第二。随后是宁波大学,以75项专利申请数位居该领域专利申请数全球第四,主要研究领域包括各种结构的固态电解质的制备和全固态薄膜锂电池的制备。而比亚迪公司,近年来在3C电池、动力电池、储能电池等领域形成了完整的电池产业链,在全固态锂电池这一新兴技术领域以42项专利申请量位居该领域专利申请量全球第八。从专利保护区来看,只有中国科学院和比亚迪公司在中国以外的主要国家和世界知识产权组织有部分专利进行保护,其他几所科研机构几乎均只在中国进行相关专利的保护。

韩国和美国分别有一家机构拥有超过20项全固态锂电池技术相关专利。其中韩国的三星电子在该领域全球排名第九,隶属于三星电子的三星综合技术研究院以开发未来增长引擎的种子技术为目标,宣布在两年后有望实现全固态锂电池的商业化量产。而美国的密西根大学同样在全固态锂电池技术领域拥有较高产的专利数量,这主要因为密西根大学位于美国汽车装配工业第一州,是美国各大汽车制造公司如通用汽车公司、福特汽车公司、克莱斯勒汽车公司所在地,并与通用汽车和福特汽车通力合作开发现代电动车,同时密西根大学研究团队也成立了诸如Sakti3、Elegus Technologies等科技公司用于研究新型固态电池技术。

3 结 语

近年来,得益于材料合成技术、精密制造技术和能量存储技术的快速发展,全球新型高效全固态锂电池研发处于快速发展阶段。

从全球全固态锂电池技术论文发表情况来看,中国、日本和美国是论文发表最多的国家,其中,中国以超过1000篇相关论文,远高于排名第二位的和第三位的日本和美国,约占该领域全球总论文发表量的1/3。并且,中国科学院和大阪府立大学以

超过200篇相关文献位列全球全固态锂电池技术领域发文量排名第一和第二的研究机构。以上数据显示中国在全固态锂电池技术领域基础研究热度最高,应用潜力较大。

从全球全固态锂电池技术专利申请情况来看,日本进入全固态锂电池技术领域较早,专利申请量遥遥领先于其他国家,早期是全球最大的全固态锂电池技术领域专利申请国和受理国,其中丰田汽车专利申请量占据世界首位。中国是全固态电池技术领域专利申请量排名第二的国家,并在2019年新增专利申请量超过日本,成为该领域全球第一大专利申请国,其中,中国科学院专利申请量排名世界第二。在该领域全球前十大专利权人中,中国占据四席,拥有较强的技术研发能力。根据考察专利主题分布情况得出,全固态锂电池技术专利申请主要集中在以下几个方向:①二次电池的开发与制造;②电极的开发;③导电材料的研发;④一次电池的开发与制造;⑤生产导电材料专用设备的研发。

总之,随着全固态锂电池电解质材料性能的不断优化,新能源汽车以及智能电网等储能设备对全固态锂电池需求的愈发迫切,未来,高能量密度、低成本、安全稳定的全固态锂电池技术对清洁能源转型必将发挥重要支撑作用。通过对全球固态锂电池技术论文计量发现,我国在该领域的基础研究产出较多,这将有利于该技术在 Global 范围内传播、分享并引发交流与讨论;但通过专利计量分析结果发现,我国对该领域相关技术知识产权保护意识还比较薄弱,不利于我国相关科研机构和企业团体在该领域市场竞争中掌握核心竞争力。因此,未来我国全固态锂电池技术领域应在注重知识产权保护的同时,进一步加快理论技术市场化应用,加快推进全固态锂电池商业化量产,在增强市场竞争力的同时,助力实现我国“双碳”目标。

参 考 文 献

- [1] 李永峰,李巧燕,程国玲.基础环境科学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2015.
- [2] 张志强.国际科学技术前沿报告—2019[M].北京:科学出版社,2020.
- [3] FAMPRIKIS T, CANEPA P, DAWSON J A, et al. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries[J]. Nature Materials, 2019, 18(12): 1278-1291.
- [4] LI Y T, XU H H, CHIEN P H, et al. A perovskite electrolyte that is stable in moist air for lithium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(28): 8587-8591.

- [5] 刘鲁静, 贾志军, 郭强, 等. 全固态锂离子电池技术进展及现状[J]. 过程工程学报, 2019, 19(5): 900-909.
LIU L J, JIA Z J, GUO Q, et al. Research progress and current status of all-solid-state lithium battery[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(5): 900-909.
- [6] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21-34.
CHEN L, CHI S S, DONG Y, et al. Research progress of key materials for all-solid-state lithium batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(1): 21-34.
- [7] KRAVCHYK K V, OKUR F, KOVALENKO M V. Break-even analysis of all-solid-state batteries with Li-garnet solid electrolytes[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(6): 2202-2207.
- [8] 吕璐, 周雷, TUFAIL M K, 等. 高离子电导率硫化物固态电解质的空气稳定性研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(9): 1031-1044.
LU L, ZHOU L, TUFAIL M K, et al. Advances in air stability of sulfide solid electrolytes with high ion conductivity[J]. Scientia Sinica (Chimica), 2020, 50(9): 1031-1044.
- [9] CUI Y, WAN J, YE Y, et al. A fireproof, lightweight, polymer-polymer solid-state electrolyte for safe lithium batteries[J]. Nano Letters, 2020, 20(3): 1686-1692.
- [10] TANG S, LAN Q, XU L, et al. A novel cross-linked nanocomposite solid-state electrolyte with super flexibility and performance for lithium metal battery[J]. Nano Energy, 2020, 71: doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104600.
- [11] WANG Y, ZANELOTTI C J, WANG X, et al. Solid-state rigid-rod polymer composite electrolytes with nanocrystalline lithium ion pathways[J]. Nature Materials, 2021, 20(9): 1255-1263.
- [12] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(11): 1003-1019.
- [13] KIM D H, LEE Y H, SONG Y B, et al. Thin and flexible solid electrolyte membranes with ultrahigh thermal stability derived from solution-processable Li argyrodites for all-solid-state Li-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(3): 718-727.
- [14] LEE Y G, FUJIKI S, JUNG C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes[J]. Nature Energy, 2020, 5(4): 299-308.
- [15] PAN K, ZHANG L, QIAN W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(17): doi:10.1002/adma.202000399.
- [16] ZHANG Z H, WU L P, ZHOU D, et al. Flexible sulfide electrolyte thin membrane with ultrahigh ionic conductivity for all-solid-state lithium batteries[J]. Nano Letters, 2021, 21(12): 5233-5239.
- [17] ALBERTUS P, ANANDAN V, BAN C M, et al. Challenges for and pathways toward Li-metal-based all-solid-state batteries[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(4): 1399-1404.
- [18] TIAN Y, ZENG G, RUTT A, et al. Promises and challenges of next-generation "beyond Li-ion" batteries for electric vehicles and grid decarbonization[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(3): 1623-1669.
- [19] CAO D X, SUN X, LI Q, et al. Lithium dendrite in all-solid-state batteries: Growth mechanisms, suppression strategies, and characterizations[J]. Matter, 2020, 3(1): 57-94.
- [20] CHENG E J, SHARAFI A, SAKAMOTO J. Intergranular Li metal propagation through polycrystalline $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2017, 223: 85-91.
- [21] HAN F D, WESTOVER A S, YUE J, et al. High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes[J]. Nature Energy, 2019, 4(3): 187-196.