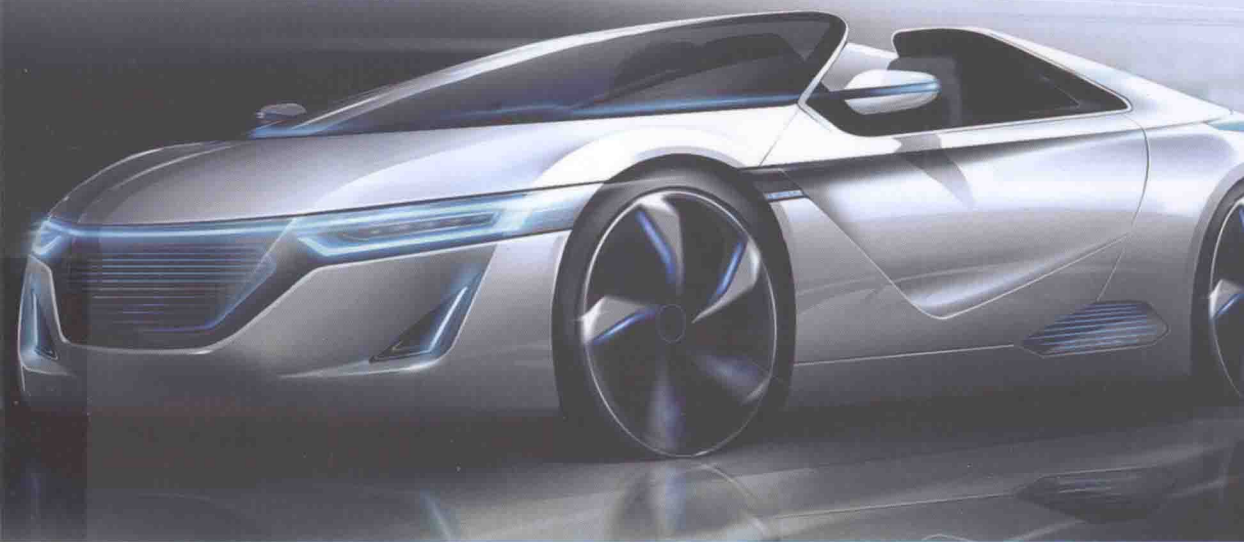


# 动力型锂离子电池 专利分析

谭思明 管泉 王云飞 初志勇 等著



中国海洋大学出版社  
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

# 动力型锂离子电池 专利分析

谭思明 管 泉 王云飞 初志勇 等著

中国海洋大学出版社

· 青岛 ·

### 图书在版编目(CIP)数据

动力型锂离子电池专利分析/谭思明等著. — 青岛:  
中国海洋大学出版社, 2015.6

ISBN 978-7-5670-0885-4

I. ①动… II. ①谭… III. ①锂离子电池—专利—研究—世界 IV. ①TM912②G306.71

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第066062号

出版发行	中国海洋大学出版社	
社 址	青岛市香港东路 23 号	邮政编码 266071
出版人	杨立敏	
网 址	<a href="http://www.ouc-press.com">http://www.ouc-press.com</a>	
电子信箱	dengzhike@sohu.com	
订购电话	0532-82032573 (传真)	
责任编辑	邓志科	电 话 0532-85902495
印 制	日照报业印刷有限公司	
版 次	2015 年 08 月第 1 版	
印 次	2015 年 08 月第 1 次印刷	
成品尺寸	185 mm × 260 mm	
印 张	20.75	
字 数	500 千	
定 价	35.00 元	

# 课题组成员

项目总指导：谭思明

课题负责人：管 泉

成员分工：

谭思明 总体策划、研究设计

管 泉 总体策划、研究设计、审核

王云飞 执笔第1章、第2章、第7章、第8章

初志勇 执笔第3章、第9章，统稿

厉 娜 执笔第4章、第6章

刘 瑾 执笔第5章

# 前 言

锂离子电池是当今国际公认的理想化学能源，已成为电动汽车动力电池的首选，产业发展前景广阔。我国动力型锂电池产业仍处于研究开发和产业化起步阶段，随着国家战略性新兴产业发展规划的实施，动力型锂电池等新能源汽车相关产业将得到进一步发展。青岛市在动力型锂离子电池方面拥有一定的技术基础和产业规模，现已成为国家节能与新能源汽车推广应用试点城市。

为了更好地服务于青岛市及区域新能源汽车相关产业发展的需要，青岛市知识产权局下达了2013年度专利分析研究专项——《动力型锂离子电池专利分析》（2013Z-07），青岛市科学技术信息研究所、青岛市科学技术发展战略研究所组建研究团队开展了动力型锂离子电池专利分析研究，本书是该研究专项的研究成果。

本专项研究基于汤森路透Thomson Innovation、IncoPat、Orbit、CNIPR专利数据库，采用科技文献调研、市场文献调研、国内外专利地图绘制、文献计量分析以及SWOT分析等方法，并借助TDA、Dialog Innography等软件对动力型锂离子电池进行了专利分析，包括动力型锂离子电池技术俯览，国内外技术发展政策研究，市场现状与预测，技术总体发展态势以及关键技术发展态势研究，申请人和发明人分析等，专利数据涉及的范围分为三个层次，分别为全球专利、国内专利及青岛专利。

研究结果显示，全球专利产业研发处于高速发展时期，日本引领产业技术，美、韩、中、德紧随其后，日本厂商为行业创新和竞争主体，韩国厂商发展迅猛；中国专利申请起步晚，发展速度快，电极技术占据主导地位，国外企业重视在华专利布局，来华专利逐年递增，广东技术领先全国，中国厂商数量多但分散；青岛专利规模小，起步晚，电极技术占据主导，隔膜技术突出，中科院青岛生物能源与过程研究所与青岛海霸能源集

团为主要申请人。最后结合青岛市的产业实际，提出了青岛市发展动力型锂离子电池产业的对策建议。

中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊研究员和张传健博士对本课题的研究给予了热情的技术指导和帮助，在此表示由衷的感谢。

因作者水平所限，书中难免有不妥和疏漏之处，欢迎广大读者批评指正。

青岛市科学技术信息研究所  
青岛市科学技术发展战略研究所  
动力型锂离子电池专利分析课题组  
2015年5月

# 目录

<b>第一章 研究概况</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究对象和方法.....	24
<b>第二章 动力型锂离子电池总体专利分析</b> .....	<b>28</b>
2.1 全球专利分析.....	28
2.2 国内专利分析.....	45
2.3 本章小结.....	60
<b>第三章 动力型锂离子电池电极专利分析</b> .....	<b>63</b>
3.1 动力型锂离子电池电极专利总体状态分析.....	64
3.2 电极活性材料.....	76
3.3 电极添加剂.....	96
3.4 电极集电体专利分析.....	112
3.5 本章小结.....	126
<b>第四章 动力型锂离子电池隔膜专利分析</b> .....	<b>128</b>
4.1 全球专利分析.....	129
4.2 中国专利分析.....	137

4.3 重点机构分析·····	142
4.4 本章小结·····	158
<b>第五章 动力型锂离子电池电解质专利分析·····</b>	<b>160</b>
5.1 全球专利分析·····	160
5.2 中国专利分析·····	168
5.3 重点机构分析·····	173
5.4 本章小结·····	209
<b>第六章 动力型锂离子电池单体专利分析·····</b>	<b>211</b>
6.1 全球专利分析·····	211
6.2 中国专利分析·····	220
6.3 重点机构分析·····	226
6.4 本章小结·····	241
<b>第七章 锂离子电池组专利分析·····</b>	<b>243</b>
7.1 全球专利分析·····	244
7.2 中国专利分析·····	274
7.3 本章小结·····	284
<b>第八章 青岛锂离子电池专利情况分析·····</b>	<b>286</b>
8.1 专利发展趋势·····	286
8.2 专利技术分布·····	287
8.3 专利权人分析·····	288
8.4 主要研发机构和企业·····	290



8.5 专利概况	292
8.6 本章小结	297
<b>第九章 主要研究结论</b>	<b>299</b>
9.1 全球专利申请处于高速发展时期，技术处于成长期	299
9.2 国内专利技术起步晚，处于快速发展期	300
9.3 技术发展以电极和电池单体为主	301
9.4 日本是全球专利主要来源国，通过全球专利布局争夺市场	302
9.5 广东省专利申请量全国居前，来华专利逐年递增	303
9.6 日本企业是全球动力型锂电池的行业创新和竞争主体	304
9.7 中国专利申请人由大学科研院所和企业共同组成创新主体	305
9.8 重要专利分析	306
<b>参考文献</b>	<b>308</b>
附录1 图索引	312
附录2 表索引	319

# 第一章 研究概况

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 技术简介

#### (1) 工作原理

锂离子电池一般是使用锂合金金属氧化物为正极材料、石墨为负极材料、使用非水电解质的电池。锂离子电池的充放电过程，就是锂离子的嵌入和脱嵌过程。在锂离子的嵌入和脱嵌过程中，同时伴随着与锂离子等当量电子的嵌入和脱嵌（习惯上正极用嵌入或脱嵌表示，负极用插入或脱插表示）。在充放电过程中，锂离子在正、负极之间往返嵌入/脱嵌和插入/脱插，被形象地称为“摇椅电池”。

当对电池进行充电时，电池的正极上有锂离子生成，生成的锂离子经过电解质（电解液）运动到负极。而作为负极的碳呈层状结构，具有很多微孔，达到负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中，嵌入的锂离子越多，充电容量越高。同理，当对电池进行放电时（即电池使用过程），嵌在负极碳层中的锂离子脱出，又运动回正极。回正极的锂离子越多，放电容量越高。

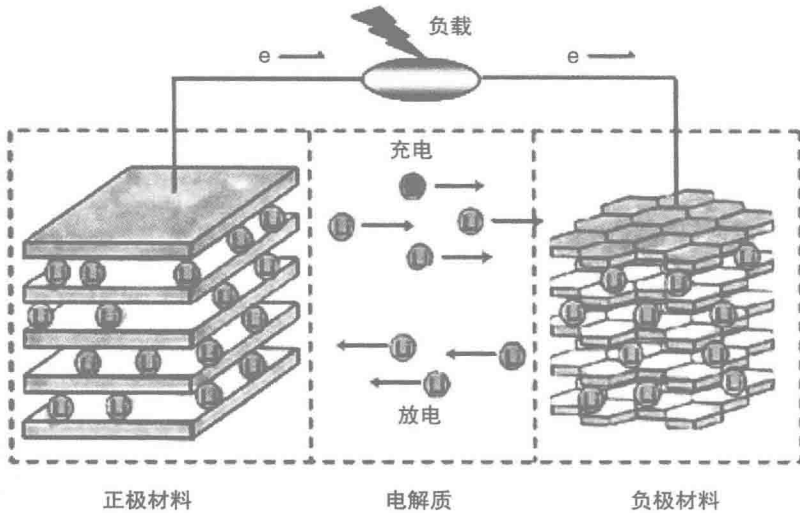


图1-1 锂离子电池工作原理

### (2) 电池构成

锂离子电池一般由正极、负极、电解质（电解液）、隔膜和外壳等构成，其常见材料及占成本比例详见表1-1。

表1-1 锂离子电池主要部件、常见材料及成本构成

主要部件	常见材料	材料实例	占总成本比例
正极	嵌锂过渡金属氧化物	钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元素复合材料、磷酸铁锂	40%~46%
负极	电位接近锂电位的可嵌入锂化合物	人造石墨、天然石墨、石墨化碳材料，石墨化中间相碳微珠和金属氧化物	5%~15%
电解质（电解液）	LiPF <sub>6</sub> 的烷基碳酸酯搭配高分子材料	乙烯碳酸酯（EC），丙烯碳酸酯（PC）和低黏度二乙基碳酸酯（DEC）等	5%~11%
隔膜	聚烯微多孔膜	PE,PP 或它们的复合膜，PP/PE/PP 三层隔膜	10%~14%
外壳	金属	钢、铝	18%~36%

### (3) 关键技术

动力型锂离子电池上游关键技术涉及电池正极、负极、电解液和隔膜，中游关键技术涉及电池单体和电池组技术。图1-2给出了锂离子电池技术体系分布及相应的实现效果及用途。

## 1) 正极

锂离子动力电池充放电过程中，正极材料不仅提供正负极嵌锂化合物往复嵌入、脱出

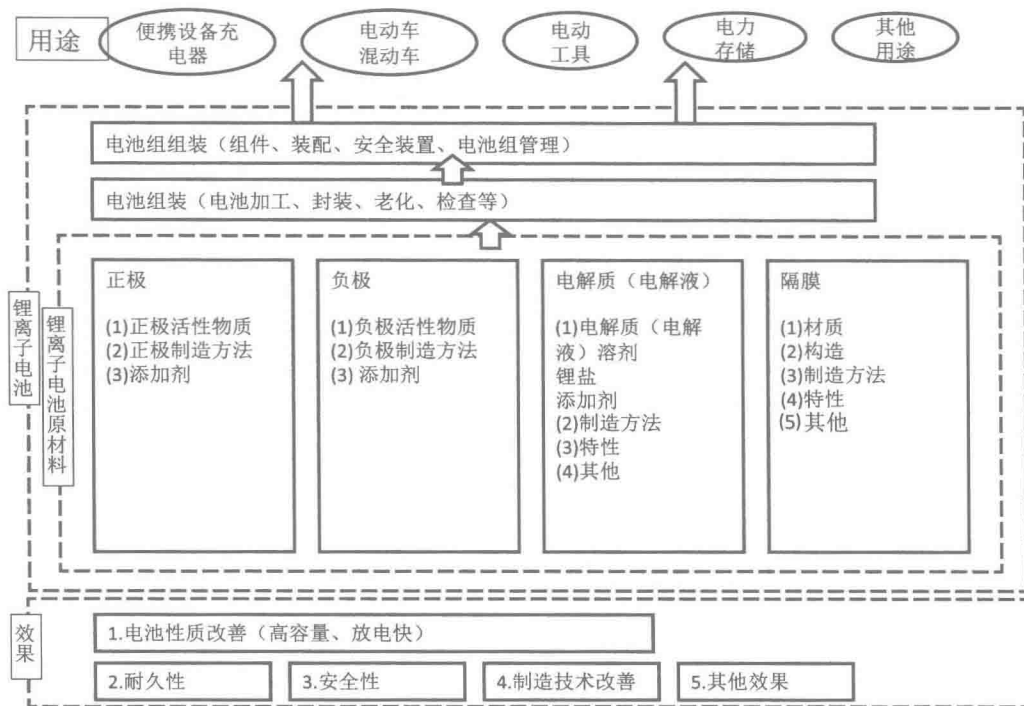


图1-2 锂离子电池技术体系图

所需要的锂，而且还负担负极材料表面形成固体电解质（电解液）界面膜（简称SEI膜）所需的锂。目前所用正极材料主要包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸亚铁锂以及镍钴锰三元素材料等。

钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）是层状岩盐结构正极材料，虽然存在资源稀少以及热稳定性差等缺点，但由于其电化学性能稳定、生产工艺可靠性高，目前依然是小型锂离子二次电池中主要应用的正极材料。钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）的合成方法主要有固相反应法、溶胶凝胶法、水热法、沉淀法等。用不同方法合成的钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）材料在物理性能和电化学性能上存在显著的差异。目前商品化钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）材料主要是通过高温固相反应法合成。

镍酸锂（ $\text{LiNiO}_2$ ）在结构上与钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）相似，有较高的理论容量，价格便宜，储量多以及对环境无污染，但其内在结构导致制备条件非常苛刻，循环容量衰减较快，其实用化进程一直比较缓慢。利用少量其他金属离子替代部分镍以稳定其结构是近年来人们改善该材料性能的方向之一，主要掺杂钴（Co）、镁（Mg）和铝（Al）等元素。镍酸锂（ $\text{LiNiO}_2$ ）的合成方法主要是高温固相反应法。

锰酸锂（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）是尖晶石结构的正极材料，价格便宜、无污染，但其在高温下容量

衰减严重，并且在充放电过程中锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 结构不稳定，由于发生Jahn-Teller效应导致应用范围存在一定的限制。锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 的传统合成方法主要有固相反应法和液相反应法两大类。目前也有人利用微波加热法、脉冲激光沉积法、等离子体提升化学气相沉淀法以及射频磁旋喷射法等制备锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )。

磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 是橄榄石形正极材料，属于正交晶系，有较高的理论容量，热稳定性好，在常温下充放电循环性能也十分优越，因此在特定的领域有着良好的应用前景。但由于目前材料的能量密度低、离子导电和电子导电率低导致的倍率性能差、低温性能差以及合成复杂等，因此该材料用于动力型锂离子电池，还需要做大量的工作。目前磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 的合成方法主要有高温固相合成法、微波烧结法以及溶胶—凝胶法等。

镍钴锰三元材料 ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ) 具有优良的充放电循环稳定性和较好的安全性能，因此成为可能替代钴酸锂的又一种正极材料。其中，以 $x=1/3$ 的产物综合电化学性能表现最好，也是目前被研究最多，进展最快的材料。目前镍钴锰三元材料 ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ) 主要通过液相中首先实现Ni、Co、Mn离子水平的混合后，再用沉淀法制备高温反应前的反应物，此外，还可以采用碳酸盐沉淀法来合成该材料。各类正极材料发展现状如表1-2所示。

表1-2 主流动力型锂离子电池性能比较<sup>1</sup>

性能指标	钴酸锂	锰酸锂	三元材料	磷酸铁锂
商品化时间 (年)	1992	1997	1999	2004
工作电压 (V)	3.7	3.7	3.6	3.2
体积能量密度 (Wh/L)	266	285	310	255
重量能量密度 (Wh/kg)	167	100	150	120
比能量 (Wh/kg)	602	480	588	549
循环寿命 (单体电池)	>500	>500	>1000	>2000
使用寿命 (年)	2	2	2	5~6
能量效率	90%	90%	90%	95%

<sup>1</sup>上述指标值均为单体电池。工作电压，指电池在某负载下实际的放电电压；比能量是指电池单位质量或单位体积所能输出的电能，即体积能量密度或质量能量密度；比功率指电池单位质量在单位时间内所放出的能量 (W/kg)；循环寿命是指在一定放电条件下，电池容量降至80%时，电池所经受的循环次数；自放电率为单位时间内容量减少的百分比，用于衡量电池贮存性能；记忆效应是指未完全放电的电池，在下次充电时所能充电的百分比，无记忆效应则无需在充电前先完全放电。

(续表)

性能指标	钴酸锂	锰酸锂	三元材料	磷酸铁锂
所需充电时间 (h)	2~4	2~4	2~4	0.5~1
自放电率	10%	10%	10%	8%
安全性	差	尚可	优	优
是否为绿色产品	是	是	是	是
适应高温性能	尚可	极差	佳	佳
记忆效应	否	否	否	否
最近报价 (万元/吨)	23~26	7~10	15~19	10~15

目前主流正极材料有钴酸锂、锰酸锂、三元材料（镍钴锰酸锂）和磷酸铁锂，其性能比较详见表1-2。其中，技术最成熟、应用最广泛的锂离子电池正极材料是钴酸锂，但由于成本较高，且作为动力电池，其安全性存在问题，因此各国动力型锂离子电池研发的重点集中在锰酸锂、三元材料和磷酸铁锂：锰酸锂系技术较为成熟，其缺点是单体电池寿命短，耐高温性能差；三元材料是已有材料的改性，更多的是关注工艺参数；磷酸铁锂因其超长的循环寿命，极好的安全性能，较好的高温性能，极其低廉的价格而被看好，但也存在导电性不好、耐低温性能差、倍率性能差、材料批次一致性控制困难等缺点。

## 2) 负极

负极作为锂离子电池主要部件之一，其材料活性成分和活性颗粒尺度、形貌以及电极构成形式等直接影响和限制着电池系统的电化学性能和应用范围。目前锂离子电池使用的负极材料有碳材料（石墨类碳材料、非石墨类碳材料）负极和非碳材料（合金负极和金属氧化物）负极。非石墨类负极材料主要包括硅（Si）基材料、钛酸锂（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）和锡（Sn）基材料等。

碳/石墨材料具有较高的理论比能量（372mAh/g），且价廉易得、制备工艺成熟，因而得到广泛使用。但碳/石墨负极首次充电会在碳颗粒表面形成固体电解质膜（SEI），造成电池容量损失，且固体电解质膜（SEI）生成量随充电放电循环次数的增加而增加，同时电池内阻抗加大，比能量和功率性能降低。石墨负极材料的改性方法包括表面氧化、表面包覆、元素掺杂等。根据包覆原料类型，表面包覆包括表面碳包覆、金属及其氧化物包覆、聚合物包覆等。碳包覆包括软碳包覆和硬碳包覆（树脂包覆）。

理论上，一些可以和锂形成合金的金属或类金属都可作为锂离子电池的负极材料，如Si、Ge、Sn、Pb、Al等，这些材料统称为合金负极材料。与石墨相比，合金负极材料的理论储锂容量大，储锂电位低。硅（Si）的理论容量高达4200mAh/g，远高于石墨等碳类负极材料，是目前所研究的各种合金材料中理论容量最高的；锂嵌入硅的电压低于0.5V，且嵌

入过程中不存在溶剂分子的共嵌入，非常适于作锂离子电池的负极材料。目前硅材料的制备方法主要有化学气相沉积、真空蒸镀、热喷涂以及溅射等，但在工艺的成熟度以及稳定性、可控性、效率与成本方面，磁控溅射技术要优于其他方法。

钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 具有尖晶石结构，作为锂离子电池的负极材料时，体积变化小，结构非常稳定，具有优良的循环性能和平稳的放电电压，具有较高的电极电压，制备的原料比较丰富，且价格便宜。但容量小于碳负极材料，且相对于金属锂电极电位过高。目前钛酸锂 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 的合成方法主要有固相反应法、溶胶凝胶法两种。

表1-3 各类负极材料发展现状对比

产品类别	应用现状	优点	缺点
天然石墨	已批量试用	技术及配套工艺成熟，成本低	比能量已到极限，循环性能及倍率性能较差，安全性能较差
人造石墨	已小批量应用	技术及配套工艺成熟，循环性能好	比能量低，倍率性能较差，安全性能差
中间相炭微球	已批量应用	技术及配套工艺成熟，倍率性能好，循环性能好	比能量低，安全性能较差，成本高
硬碳	已小批量试用	可逆容量高，容量提升空间大，倍率性能好，安全性能好	技术及配套工艺不成熟，首次效率低，成本高，加工性能差
钛酸锂	已小批量试用	倍率性能优异，高低温性能优异，循环性能优异，安全性能优异	技术及配套工艺不成熟，成本高，比能量低
金属合金	开发阶段	可逆容量高，容量提升空间大，安全性能好	技术及配套工艺不成熟，首次效率不高，成本高，加工性能差，循环性能及倍率性能较差

### 3) 电解质 (电解液)

电解质 (电解液) 是锂离子电池的重要组成部分之一。在锂离子电池的工作过程中，电解质溶液充满于正负极中以及与隔膜之间的空间，起着传输锂离子、沟通正负极的作用，电解质溶液对电池的安全性和使用寿命是至关重要的。

常规的电解质 (电解液) 体系中，有机溶剂以碳酸酯为主，锂盐主要是六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ )。其中，碳酸酯主要包括环状碳酸酯 (如碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC 等) 和链状碳酸酯 (如碳酸二甲酯 DMC、碳酸二乙酯 DEC、碳酸甲乙酯 EMC 等)，一般的电解质 (电解液) 都包含 EC 和 DEC 等基本成分。此外，为了提高 SEI 膜的稳定性，常在电解质 (电解液) 中添加 VC、VEC 以及含硫和硼的添加剂；为防止过充电，常加入联苯等添加剂；为提高安全性，加入磷酸酯类阻燃剂和氟取代溶剂。根据功能可以把电解质溶液划分

为高功率型、高温型、低温型、防过充型以及高容量型，都是通过添加相应的添加剂而实现的。

#### 4) 隔膜

在锂离子电池主要原材料中，除正负极材料以及电解质溶液外，隔膜也是非常重要的组成部分。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来，防止正负极接触而短路，此外隔膜还具有能使电解质离子通过的功能。

锂离子电池隔膜材料主要有聚烯烃类、高分子材料、无机材料等。根据原材料特点及加工方法不同，可将锂离子电池隔膜分成聚烯烃隔膜、聚合物隔膜、陶瓷隔膜、纤维隔膜等。

目前聚烯烃隔膜主要以聚乙烯、聚丙烯为主，包括单层聚乙烯（PE）、单层聚丙烯（PP）以及三层PP/PE/PP的复合膜。目前聚烯烃隔膜的制备工艺有干法和湿法两种技术路线。

聚合物膜是目前研究最多的一种隔膜。相对于普通聚烯烃隔膜，聚合物膜的生产工艺要求较低，电化学性能较好，而且聚合物原料丰富，生产成本低。但是，聚合物膜一般机械强度较差，必须增强其机械强度才能适应机械自动化生产。

SEPARION隔膜，是以PET无纺布为有机支撑体，在其表面负荷了一层无机陶瓷氧化物涂层，组成的陶瓷多孔膜，该隔膜具有良好的热稳定性。与聚烯烃膜相比，安全性能有很大改进，但是隔膜的穿刺强度还有待提高。

纳米纤维隔膜采用静电纺丝法制备，是一种新型隔膜材料的制备方法和制备工艺。该方法是在高压电场的作用下，高分子材料溶液在喷丝头的尖端分裂成无数纳米射流并固化而形成聚合物纳米纤维隔膜。该隔膜热稳定性好，但产业化较为复杂，目前这种工艺还不是很成熟，尚未实现商品化。

#### 5) 电池单体

电池单体的生产流程如图1-3所示，首先，用专门的溶剂和黏结剂分别与粉末状的正负极活性物质混合，经搅拌均匀后，制成浆状的正负极物质。然后，通过自动涂布机将正负极浆料分别均匀地涂覆在金属箔表面，经自动烘干后自动剪切制成正负极极片。其次，按正极片—隔膜—负极片—隔膜自上而下的顺序经卷绕注入电解液，封口、正负极耳焊接等工艺过程，完成电池的装配过程，制成成品电池单体。最后，将成品电池放置在测试柜进行充放电测试和老化，筛选出合格的成品电池。



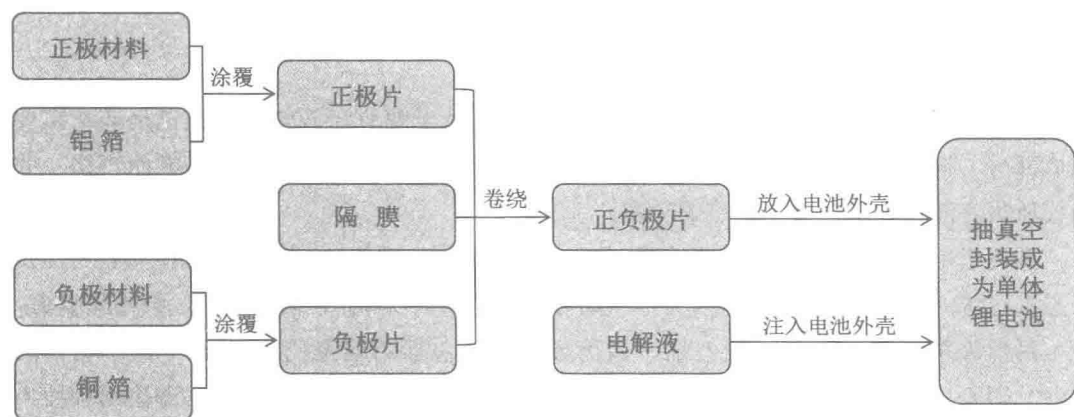


图1-3 单体锂电池生产流程图

## 6) 电池组

电池组的工作电压很高，必须串联多节锂离子电池以达到汽车电池的工作电压。目前电动汽车采用锂离子电池作为动力源，这就涉及锂离子电池组的组装、结构、设计以及电池组的管理。

随着锂离子电池越来越多地应用于大功率设备，串、并联的电池数量也越来越大，会增加电池管理系统的复杂度，所以有必要提高管理系统的集成度。由于不同类型电池的特性是有差异的，研究更具有通用性的电池管理系统（BMS）已经成为电动汽车的关键技术之一。近年来，BMS已经有很大的提高，但有些部分仍然不够完善，尤其是在采集数据的可靠性、剩余电荷估算（SOC）精度、电池的快速充电、均衡电路和安全管理等方面都有待进一步改进和提高。

目前，国外一些大的汽车生产商和电池供应商针对各种电池作了大量研究和实验，开发出了许多电池管理系统并装在车上试用。比较有代表性的是德国B. Hauck设计的BATTMAN系统、美国通用汽车公司生产的电动汽车EVI上的电池管理系统、美国Aerovironment公司开发的Smart Guard系统，等等。

## 7) 锂离子电池分类（按应用领域）

锂离子电池产业为储能产业，广泛应用于通信电源、电动汽车、兆瓦级储能电源（如风能、太阳能、智能电网）等领域。按应用领域不同，锂离子电池可以分为电器类电池、储能电池、动力电池和微型电池，详见表1-4。