

固态锂电池技术 发展白皮书

联合编著

重庆太蓝新能源有限公司

长安汽车

中关村新型电池技术创新联盟

真锂研究

固态锂电池技术发展白皮书

重庆太蓝新能源有限公司

长安汽车

中关村新型电池技术创新联盟

真锂研究

CONTENTS

目录

第一章 固态电池技术概述

1.1 术语和定义	01
1.2 固态电池技术起源及发展历程沿革	02
1.2.1 半固态电池技术起源	02
1.2.2 半固态电池技术发展历程沿革	03
1.2.3 全固态电池技术起源	04
1.2.4 全固态电池技术发展历程沿革	04
1.3 技术背景，风险与挑战，行业痛点	05
1.3.1 技术背景	05
1.3.2 风险与挑战	06
1.3.3 行业痛点	10

第二章 半固态电池技术

2.1 半固态电池技术路线	14
2.2 国内外半固态电池领域典型企业技术及进展	14
2.2.1 国内半固态电池制造商技术及进展	14
2.2.2 国内车企半固态电池技术及进展	16
2.2.3 国外半固态电池技术及进展	17
2.3 半固态电池技术趋势及前景预测	18
2.3.1 半固态电池技术发展趋势	18
2.3.2 半固态电池前景预测	20
2.4 技术与思维框架突破	23
2.4.1 技术突破	23
2.4.2 其他维度突破	24

第三章 全固态电池技术

3.1 全固态电池技术路线	25
3.1.1 氧化物电解质固态技术发展路线	25
3.1.2 硫化物电解质固态技术发展路线	27
3.1.3 聚合物电解质固态技术发展路线	31
3.1.4 卤化物电解质固态技术发展路线	32
3.2 国内外全固态电池领域典型企业技术及进展	35
3.2.1 氧化物固态电解质体系	35
3.2.2 硫化物固态电解质体系	36
3.2.3 聚合物固态电解质体系	38
3.2.4 卤化物固态电解质体系	40
3.3 全固态电池技术趋势及前景预测	41
3.3.1 氧化物固态技术体系	41
3.3.2 硫化物固态技术体系	42
3.3.3 聚合物固态技术体系	43
3.3.4 卤化物固态技术体系	43
3.4 全固态电池量产挑战与量产时间预测	44
3.4.1 量产挑战	46
3.4.2 量产时间预测	47

第四章 国内外固态电池技术发展路线图

4.1 中国	48
4.2 日本	49
4.3 韩国	49
4.4 欧洲	50
4.5 美国	50

“ 第一章 固态电池技术概述 ”

1.1 术语和定义

1.1.1 电池单体

CELL

直接将化学能转变为电能的基本装置和基本单位，也被称为电芯。^[1]

1.1.2 固态锂电池

SOLID-STATE LITHIUM BATTERY

包括固态锂离子电池和固态锂金属电池，在后文中简称为固态电池。固态电池包括半固态电池和全固态电池。

1.1.3 锂离子电池

LITHIUM-ION BATTERY

利用可发生锂离子嵌入/脱嵌反应的活性物质材料制作电池的正极和负极，使用无机或有机的锂盐为电解质形成有机电解液的电池，是一种二次电池。工作原理为，充电过程中锂离子在外电场驱动下由正极穿越隔膜到达负极的过程，表现为电能转化为化学能，相应地，放电为化学势驱动下锂离子由负极转移至正极的过程，表现为化学能转化为电能。

1.1.4 半固态锂离子电池

SEMI-SOLID-STATE LITHIUM-ION BATTERY

锂离子电池中电解质为固液混合形态，其中有机液体电解质质量占比低于10%，既保留了液态锂电池的高离子电导率特征，又具备了固态锂电池的高安全性和结构稳定性优势。

1.1.5 凝胶聚合物锂离子电池

GEL POLYMER LITHIUM-ION BATTERY

采用凝胶聚合物电解质作为离子传导介质的锂离子电池。凝胶聚合物电解质是由聚合物与盐的混合物构成，并可能加入一种或几种增塑剂等添加剂以提高离子电导率，这种电解质可以呈现“干态”或“胶态”。^[2]

1.1.6 全固态锂离子电池

ALL-SOLID-STATE LITHIUM-ION BATTERY

指锂离子电池的电极(正极和负极)和电解质均呈固态的锂离子电池。电池由正极材料、固态电解质和负极材料三部分组成，不含任何液态组份。

1.1.7 全固态锂金属电池

ALL-SOLID-STATE LITHIUM-METAL BATTERY

指锂离子电池的正极和电解质均呈固态，负极采用锂金属的锂电池。

1.1.8 固态电解质

SOLID-STATE ELECTROLYTE

固态电解质是一种导离子物质，具有与传统液态电解质相同的功能，在一定温度范围内具有能与液态电解质相比拟的离子电导率，但其固有的形态是固态。

1.1.9 硫化物固态电解质

SULFIDE SOLID-STATE ELECTROLYTE

硫化物固态电解质是一类以硫化物为主要成分的固态电解质材料，具有较高的离子导电性和较好的化学稳定性，是固态电池领域的研究热点之一。

1.1.10 氧化物固态电解质

OXIDE SOLID-STATE ELECTROLYTE

氧化物固态电解质是另一类常见的固态电解质材料，主要由氧化物组成，如氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 等。这类电解质具有较高的离子导电性和良好的机械强度。

1.1.11 聚合物固态电解质

POLYMER SOLID-STATE ELECTROLYTE

聚合物固态电解质是一种基于聚合物的固态电解质材料，通过引入离子导电基团或盐类来实现离子导电。这类电解质材料具有良好的柔韧性和加工性，但离子导电性相对较低。

1.1.12 离子电导率

IONIC CONDUCTIVITY

指电解质中的离子在外电场作用下会发生定向运动而形成电流，离子电导率高低用以衡量电流发生或者离子移动的难易程度。

1.1.13 额定容量

RATED CAPACITY

以制造商规定的条件测得并由制造商声明的电池单体、模块或电池包的容量值。^[1]

1.1.14 热失控

THERMAL RUNAWAY

单体电池发热连锁反应引起电池温度不可控上升的现象。^[1]

1.2 固态电池技术起源及发展历程沿革

1.2.1 半固态电池技术起源

半固态电池技术最早可追溯到 2011 年，由美国麻省理工学院的科学家 Yet-Ming Chiang 研制而成。当时电动汽车的发展受电池技术制约，存在电池体积大、成本高、空间利用率低等问题。其提出“液流电池”概念，用带有细微颗粒的悬浮液作为电极，通过泵送的方式在电池中循环，这是半固态电池技术的重要起源。在这种半固态电池中，电极是由微小的锂化合物粒子与液态电解液混合而成的泥浆状物质构成。^[3]

商业化的锂离子电池在历经三十多年的发展后，电池的循环性能、能量密度、安全性能相比其诞生之初均有大幅提升。当前，锂离子电池已经广泛应用于数码 3C、动力、储能等领域，在国民经济、高科技以及关键技术领域等方面发挥着越来越重要的作用，相应地也对锂离子电池的关键性能指标提出了更严谨、更苛刻的要求。

传统液态电解质中，有机溶剂具有高腐蚀、易燃、抗氧化性较差的特点，且无法应对锂枝晶等问题，导致液态锂离子电池安全性能和能量密度性能进一步提升面临诸多障碍：(1) 安全性：锂枝晶生长及其他因素可能造成的热失控会由于有机溶剂的易燃特性更加不可控；(2) 能量密度：液态电解质中溶剂、锂盐的氧化还原窗口窄，极大地限制了高电压正极、锂金属负极等高能量材料的使用；除此之外，液态电解质锂离子电池中使用的有机高分子隔膜的热稳定性差和机械强度低的固有缺陷分别严重限制了锂离子电池的工作温度范围和应对机械滥用下的安全性能。

相比之下，半固态技术可大幅减少液态电解质的使用，此外，如太蓝新能源发布的第二代半固态无隔膜技术在锂离子电池产品端的量产应用，更是可以移除耐高温性能差的高分子隔膜，实现了安全性能、工作高温上限及能量密度的多方位提升。

1.2.2 半固态电池技术发展历程沿革

作为全固态电池技术成熟前的可产业化方案，半固态电池技术具有高安全性、与现有液态电池产线兼容性高、工艺简单、成本较低等优势。其发展经历多个阶段：

萌芽期

半固态电池的概念最早可以追溯到20世纪70年代^[4]；

启动期(2012-2016年)

21世纪后3C数码、新能源汽车和可穿戴设备等市场的兴起，使得半固态电池的高安全性和高能量密度优势受到学术界和产业界的共同密切关注，2012-2016年期间，半固态电池技术处于实验室研究和初步探索阶段，科研团队主要致力于改进电池的能量密度和循环寿命等性能，为半固态电池技术的进一步发展奠定了基础；

高速发展初期(2017-2022年)

(a)材料研发取得进展：在这一阶段，固态电解质材料的研发取得了重要突破。氧化物、聚合物等固态电解质材料不断被持续探索和改进，其离子电导率、稳定性等方面的性能得到逐渐提升，为半固态电池的发展提供了关键的材料支持；(b)电池性能提升：半固态电池的能量密度、安全性等性能指标被不断优化提升，最显著性能提升集中于在安全性方面，归因于固态电解质的引入，降低了电池发生热失控的风险；(c)企业布局加快：众多电池企业和车企开始关注并布局半固态电池技术。例如，赣锋锂业等企业加大了对半固态电池的研发投入，部分车企也积极与电池企业合作，推动半固态电池在电动汽车上的应用；半固态技术的快速发展主要体现在国内宁德时代、卫蓝新能源、清陶能源、太蓝新能源等企业在半固态电池领域取得了重要突破，并实现了小批量装车；

商业化前夕(2023年以来)

(a)量产进程推进：2023年被广泛认为是半固态电池的产业化加速元年，多家电池企业宣布半固态电池达到量产状态或取得重要的产业化进展。如卫蓝新能源的半固态电池产品实现交付，清陶能源完成了与上汽联合开发的第一代半固态电池装车试验，太蓝新能源在半固态小动力电池方面实现量产出货等；(b)应用领域拓展：半固态电池不仅在新能源汽车领域得到应用，还开始向储能、消费电子等领域拓展。其高安全性、高能量密度和较好的经济性等特点，使其在这些领域具有广阔的应用前景；(c)技术持续改进：企业和科研机构继续对半固态电池的技术进行改进和优化，如提高固态电解质的离子电导率、改善电极与电解质的界面相容性等，以进一步改善电池的电性能和安全性。利用半固态技术替代当前广泛商业化的液态电池技术，有望在短期内有效提升锂电池的安全性，并在中长期内实现锂电池能量密度的进一步提升，在消费者需求和行业高质量发展的双重背景下，半固态电池技术正在进入产业化、以及进一步商业化的关键节点。

1.2.3 全固态电池技术起源

固态电池的历史源远流长，其概念绝非新近诞生之物。早在19世纪早期，得益于迈克尔·法拉第等杰出科学家的不懈探索，硫化银、氟化铅等一系列固态电解质材料得以被发现。这些发现不仅为固态离子学领域奠定了坚实而深厚的理论基础，更为固态电池技术的后续蓬勃发展铺设了一条至关重要的道路，极大地激发了广大科研人员对固态电池技术的浓厚兴趣与持续研究热情。英国科学家约瑟夫·汤姆逊 (Joseph Thomson) 在19世纪末期更是以前瞻性的眼光，大胆地提出了利用固态电解质来替代液体电解质，以期实现更为稳定可靠的电池循环的设想。^[5]然而，遗憾的是，由于当时材料科学与加工技术的种种局限，这一极具创新性的理念并未能迅速转化为实际应用，但其无疑为固态电池技术的发展指明了方向。

1.2.4 全固态电池技术发展历程沿革

自20世纪中叶以来，随着固态物理学和无机化学等领域研究的不断深化，全固态电池技术开始受到科研界的关注。1992年，美国橡树岭国家实验室开发了一种无机固态电解质 (LiPON)，并成功组装固态电池，^[6]这一成就标志着全固态电池技术发展的重要转折点。

随后，科研人员陆续发现了多种固态电解质材料，包括氧化物、卤化物等。这些新型材料在离子传导效率和化学稳定性等方面展现出卓越的性能，极大地拓展了全固态电池技术的应用前景。

随着21世纪的到来，电动汽车市场的迅猛扩张以及对安全性更高、能量密度更大的电池需求的不断上升，全固态电池技术的研究迎来了前所未有的发展机遇。科研工作者在电解质材料、电极材料以及界面工程等领域取得了显著的进展，这些成果为全固态电池技术的快速进步提供了强有力的支撑。

日本在硫化物全固态电池领域投入巨大，丰田公司在这一领域拥有深厚的研发积累，并已经宣布了量产的时间表。韩国也在积极推进硫化物全固态电池的开发，三星等公司已经宣布建设全固态电池生产线。欧洲则更早地推进了聚合物固态电池的产业化，但后来转向了以投资为主。美国则以初创公司为主，这些公司通常以创新为主导，提出了多种不同的技术路线。在中国，全固态电池的研发同样活跃。中国科学院物理研究所在锂离子导体材料研究方面取得了一系列成果，包括固溶体离子导体、非晶态快离子导体和加成化合物离子导体的研究。^[7]此外，中国科学技术大学的研究团队报道了一种新型的固态电解质材料 Li_2ZrCl_6 ，^[8]这种材料在成本和电化学性能上都显示出了显著的优势，被认为是全固态电池商业化的重要推动力。

1.3 技术背景, 风险与挑战, 行业痛点

1.3.1 技术背景

1、半固态电池技术背景

半固态电池技术主要涉及到锂电池的安全性能、锂电池的能量密度指标、固态电解质材料和固态电解质/锂电池的工艺技术等方面, 随着技术的不断进步和市场需求的不断增长, 半固态电池有望在新能源汽车等领域得到广泛应用。

安全性

(1)热稳定性: 半固态电池的液态电解质质量分数小于10%, 且固态电解质具有不易燃、不挥发、热稳定性优等特征, 显著提高了电池的热稳定性并可大幅降低热失控风险; (2)锂枝晶问题: 在快充/低温等苛刻条件下, 锂离子电池内容易产生锂枝晶, 存在刺穿隔膜并引发热失控风险, 通过引入固态电解质, 可以有效抑制锂枝晶生长。

能量密度

通过引入新型负极材料(硅碳、金属锂等)及正极材料(高压镍锰酸锂、层状富锂锰等), 可以实现锂电池更高的能量密度。此外, 进一步减薄固态电解质厚度或减薄高分子隔膜的厚度甚至取消高分子隔膜也可以提升半固态电池的能量密度。

电解质材料

固态电解质分为聚合物、硫化物、氧化物电解质三大类。其中, 聚合物电解质抗还原性能优, 且与活性材料物理接触较好, 但是电导率差; 硫化物电导率高, 但稳定性差、价格昂贵, 距离实际量产应用仍有较远路程; 氧化物电解质热稳定性能优, 通过改性优化的氧化物电解质电导率能够达到相当优异的水平, 且氧化物电解质成本较低。单一固态电解质材料方面, 氧化物固态电解质因材料稳定性及成本优势, 其规模化应用预期进展较快, 但需结合这类材料在锂电池应用中的弊端进行灵巧设计优化, 如太蓝新能源发展的“高性能氧化物固态电解质界面柔性层材料合成技术”、“氧化物聚合物复合固态电解质合成技术”在氧化物固态电解质量产规模放大和锂电池应用中具有非常显著的成本和良率优势。^[9]

工艺技术

“原位聚合工艺”在当前聚合物电解质半固态电池方向应用最广, 通过加入少量液态电解质和可聚合有机分子, 利用化学或电化学反应进行原位聚合, 使液态电解质部分转化为固体电解质, 解决部分活性材料与电解质的界面问题; 采用氧化物与电极复合的“原位亚微米工业制膜技术 (ISFD)”路线已经在太蓝新能源得到了量产推进, 此路线兼具氧化物的稳定性及优良界面接触优势, 是当前半固态电池技术的重要发展方向之一。

2、全固态电池技术背景

全固态电池技术的发展背景是追求更高的能量密度、更高的安全性以及更宽的工作温度范围。随着电动汽车、大规模储能和微型器件等领域的发展, 对电池性能提出了更高的要求。全固态电池通过使用固态电解质代替传统锂离子电池中的液态电解质, 有望极大提高安全性能, 并提供更高的能量密度和功率密度。

关键材料

全固态电池的核心在于固态电解质 (SSE) 材料, 主要分为聚合物、氧化物和硫化物三大类。聚合物电解质具有良好的柔韧性和相对较高的室温离子电导率, 但电化学窗口较窄, 耐高温性能有限。氧化物电解质则具有更高的电导率和更宽的电化学窗口, 但通常较脆且加工难度大。硫化物电解质因其高离子电导率而受到青睐, 但化学稳定性和成本问题仍是挑战。

电池性能

全固态电池展现出高安全性、高能量密度、高功率特性以及良好的温度适应性。固态电解质提高了电池的热稳定性, 从而增加了安全空间。同时, 固态电解质允许更紧密的电池设计, 有助于提升能量密度。此外, 固态电解质中的锂离子传输机制为跳跃模式, 有望显著提高电池的充电速度。

生产工艺

全固态电池的生产工艺包括固态电解质的制备、电极的涂覆、电池的组装等步骤。聚合物电解质通常采用流延-干燥法或单体聚合法, 而氧化物和硫化物电解质则可能采用浆料浇铸、挤压或流延技术。硫化物电解质基电池的装配需要较高的压力。

1.3.2 风险与挑战

尽管半/全固态电池技术的应用已经有了丰富经验, 且有非常广阔的应用前景, 然而其发展也面临着诸多风险与挑战。主要集中于技术成熟度、安全问题、成本问题、市场接受度、产业链协同和政策支持等方面。

技术成熟度

当前半/全固态电池技术的发展仍面临多种技术路线并行, 不同锂电厂商的电池性能优势各有侧重, 主要归于技术成熟度不高, 仍未摸索出电池重要性指标全面提升且成本可控的技术路线。当前技术层面问题集中于:

(a) 固态电解质性能风险: 聚合物电解质因其具有优异的加工性能而具有很高的商业前景, 然而其具有较低的电化学窗口($< 4.2\text{ V}$), 典型的聚合物电解质如PEO, 通常采用低压的LFP作为正极。当引入NCM高压正极时, 由于PEO分子链的醚氧键中的不稳定孤对电子, 聚合物基体将被氧化。Pan等^[10]通过制备基于 LiCoO_2 的固态电池系统地说明了失效机理, 以进一步理解分解机理。首先, 作为PEO分子成分的羟基(-OH)失去电子, 形成一个单一的原子团(-O)。然后, PEO中的C-O键断裂, 生成两种长链聚合物。其中一种聚合物含有O基团, 另一种含有 CH_2 。

之后，具有不稳定的-CH₂基团的聚合物将转化成另一种具有-CH-CH₃基团的聚合物，然后不稳定的-O基团与-CH-CH₃基团反应并产生具有O-C-O基团的新聚合物。随着氧化反应的进行，它会生成一种带有O-C=O基团的新型聚合物。该机理表明PEO在聚合物链和阴离子之间的复杂反应中降解。此外，高压正极的分解也是PEO基电池失效的关键。Chen的小组^[11]研究了降解机制，并采用PEO聚合物作为电解质，LiCoO₂作为正极。他们发现充电状态(4.2 V)下LiCoO₂的晶格氧是氧化性的，这也可以加速PEO的分解。

硫化物电解质因其高离子电导率和优异的可塑性而被广泛研究，这使其成为最有希望工业化的固态电解质。然而，硫化物电解质的电化学窗口很窄。理论计算表明，因为P⁵⁺的成分很容易被还原，而S²⁻会被氧化，该窗口为≈1.6-2.3 V相对于Li⁺/Li。^[12]当将其与高压正极匹配时，高度氧化的金属离子(如Ni⁴⁺、Co⁴⁺和Mn⁴⁺)容易与还原性S²⁻反应，导致硫化物电解质基ASSLB的性能迅速下降。离子传输还取决于晶体结构、不同晶体位点之间的锂分布和空位浓度。Li₇La₃Zr₂O₁₂的晶格中引入Ta制备Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂，在锂离子浓度变低的同时，其晶体结构从导电性较低的四边形对称变为导电性较高的立方体，离子的输运功能仍然良好。

(b)界面相容性问题：固态电解质与正负极材料之间的界面接触不如液态电解质紧密，界面电阻较大，容易在充放电过程中产生较大的能量损耗和发热现象，影响电池的循环寿命和安全性；全固态电池中存在多种固体-固体界面和有限的接触面积，锂离子不能在固态电解质和正极材料之间很好地转移。

此外，正极材料通常在循环过程中经历结构转变，伴随着体积膨胀/收缩，这种体积变化将活性材料与接触良好的固体界面分开，反复充放电过程中的应力积累导致正极颗粒严重开裂，最终导致机械失效。贝斯利等人的实验结果表明，在PEO电池中运行的NCA粒子仅在20次循环后就经历了严重的晶体开裂现象，NCA二次粒子的晶体裂纹起源于粒子的核心区域，并逐渐扩展到粒子表面。这一演化过程不仅增加了电子和离子传导路径的长度，而且导致了NCA正极次级粒子中心区域的隔离和失活。

另外，部分接触良好的颗粒局部电流密度会增加，导致锂离子嵌入/脱嵌不均匀，进一步加速晶粒开裂。Han等^[13]研究了富镍层状氧化物和硫化物固态电解质(Li₆PS₅Cl_{0.5}Br_{0.5})的力学破坏机理，NCA粒子在第一次充电时严重破裂，源于硫化物固态电解质副反应引起的额外的局部体积变化。

(c)电极材料适配性：现有的高镍正极材料在与固态电解质搭配时，可能会发生结构变化和化学稳定性问题，导致容量衰减较快。典型的例子是硫化物固态电解质和正极材料之间产生空间电荷层的问题以及氧化物电解质和正极之间的元素扩散问题。当硫化物固态电解质与正极接触时，由于正极较高的化学势和固态电解质中Li-S弱化学键，锂离子从硫化物电解质向正极迁移，直到界面达到电荷平衡，因此，界面处形成了低离子浓度区(空间电荷层，SCL)。空间电荷层SCL广泛存在于不同类型的全固态电池中，由SCL引起的低电荷载流子浓度限制了离子的有效传输，并被认为是界面阻抗增加的来源。然而，高温可能导致固态电解质和正极之间的相互元素扩散和结构重组。Park等^[14]研究了LCO/LLZO界面的性质，发现在烧结过程中氧化物固态电解质和LCO之间的相互元素扩散不可避免地发生。

结果表明，Co扩散到LLZO中，Zr/La扩散到LiCoO₂中，立方相的LLZO转变为具有较低离子电导率的四方相LLZO。因此，尽管高温有助于改善电解质和正极的接触性能，同时也恶化了全固态电池的电化学性能。硅基负极材料具有较高的比容量，但在充放电过程中会发生较大的体积膨胀和收缩，容易导致电极结构破坏和固态电解质膜破裂，影响电池的循环性能。因此，寻找合适的正极材料以及适配的高容量负极材料以匹配半/全固态电池的高能量密度和高安全性要求也是一个挑战。

当前，太蓝新能源采用的“氧聚复合固态电解质”路线能够实现固态电解质层与活性物质之间柔性界面形成，固态电池在提高安全性和能量密度的同时，快充能力也得到了有效提升，或是未来固态电池技术的重要路线之一。

安全性问题

半固态电池中仍保留有部分液态电解质，在应对热滥用、机械滥用、电滥用等苛刻测试条件下，安全性能指标提升幅度有限，仍无法满足市场/消费者对于锂电池极高安全性能的预期。

(a)热管理问题：导热性能方面固态电解质低于传统液体电解质，因此半固态电池的热管理难度更大，需要开发高效的热管理系统，确保电池在工作过程中的温度保持在安全范围内；

(b)内部短路风险：尽管半固态电池的安全性相比液态锂电池有所提高，但在生产过程中，如果固态电解质与电极之间的界面结合不良，或者电池受到外部冲击和挤压，仍然可能导致内部短路，引发电池起火、爆炸等安全事故。太蓝新能源开发的“无隔膜技术”因移除了有机高分子隔膜，在有效控制内短引起的热失控方面具有得天独厚的优势，主要缘于苛刻条件下的锂枝晶生长刺穿高分子隔膜和高温下高分子隔膜热收缩引起的内短路风险都能够得到有效控制。

成本问题

(a)半固态电池的产线与液态电池兼容性极高，但是固态电解质的成本比液态电解质高，不可避免带来成本增加；(b)由于半/全固态电池的生产工艺复杂，需要使用专门的生产设备和仪器，这些设备的投资成本较高。例如，固态电解质的涂布设备、电极与固态电解质的复合设备、电池封装设备等都需要具备高精度和高稳定性，其价格通常高于传统液态锂电池的生产设备；(c)半/全固态电池的生产工艺涉及到固态电解质的制造工艺，需要精确控制温度、压力等参数，以确保其结构和性能的稳定；电极与固态电解质的复合过程需要解决界面接触不良的问题，对工艺控制提出了更高的要求。因此，锂电厂商采取不同技术路线解决固态电解质制备及应用中面临的界面问题，也会造成制造/工艺/设备方面的多样性选择，进而引起半/全固态电池制造成本差异较大。相比之下，太蓝新能源在半固态电池的量产制造方面具有优异的成本优势，得益于其独创的固态导入材料/设备/工艺端的自主研发优势。

市场接受度

一方面，当前市场/消费者对于半固态电池的认知程度有限，而一直作为液态电池向全固态电池过渡的半固态电池技术/产品，更使得消费者对于其接受程度较低与观望情绪加重。另一方面，当前全世界范围内新能源技术百花齐放，技术迭代更新较快，一些新技术如液流电池、燃料电池、氢能等的发展也极有可能对半固态电池市场造成冲击。全固态电池正处于研发阶段，实现量产仍需要较长时间，现阶段市场接受度更低。

产业链协同

半/全固态电池的发展需要产业链上下游齐步合作，包括固态电解质原材料的供应、制造和升级迭代，电池的结构设计、技术升级和产业化等环节。此外，较高的技术和制造(设备、工艺等)壁垒，需要产学研紧密结合，共同推进技术进步和产业化进程。(a)上游原材料供应不稳定：半/全固态电池的发展需要稳定的原材料供应，但目前上游原材料供应商的生产规模和产能还无法满足市场需求。例如，固态电解质材料的生产企业数量较少，产能有限，导致原材料的供应不稳定，价格波动较大，给电池的生产和成本控制带来很大的挑战；(b)下游应用市场需求不明确：半/全固态电池的应用市场还处于培育阶段，下游车企和消费者对其性能和可靠性的认知度和接受度还不高。同时，不同车企对于半/全固态电池的技术要求和规格标准也存在差异，给电池企业的产品研发和市场推广带来了一定的困难。

政策支持

半/全固态技术相比液态电池在安全性、能量密度方面的提升尽管是市场需求推动而生，然而当前世界格局变化形势复杂，各种新能源技术飞速发展，半/全固态技术的发展仍需要政府部门予以坚定的政策支持，以尽快打通产学研、产业链协同，保持我国在锂电池领域的技术领先优势。半/全固态电池的有序、健康发展还需要政府引导尽快建立行业标准，以规范市场秩序和把控产品质量，保障产业良性发展、公平竞争、产业链稳固，为半/全固态技术保驾护航。

半/全固态电池技术的发展虽然面临诸多风险与挑战，但随着技术的不断进步，市场的逐步规范，产品质量的持续提升，这些风险有望逐一得到解决。

1.3.3行业痛点

当前锂电池行业对于半固态技术布局正在发生重大、深刻的巨变，部分头部企业更是已经进入试量产、量产或装车阶段。而全固态电池行业作为近年来备受瞩目的新兴产业，仍处于发展初期。然而，集中于原材料、技术、工艺、成本、产业链、市场认知度、政策支持等诸多方面的行业痛点仍显突出。

原材料供应不足

当前广泛使用的固态电解质包含锂镧锆氧(Li₇La₃Zr₂O₁₂, LLZO)、锂镧钛氧(LiLaTiO₄, LLTO)、磷酸锆铝锂(Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃, LAGP)、硫代磷酸锆铝锂(Li₁₀GeP₂S₁₂, LGPS硫化物)等均含有贵金属元素。

(1)国内锆资源储量少，进口依赖度甚至超过90%，国内锆制品供应主要为硝酸锆、碳酸锆、氯化锆、氟化锆和电熔氧化锆等等，其中前三者为制备氧化物电解质LLZO的主要原材料，这些原料的供应商主要为东方锆业(产能为0.94万吨/年二氧化锆、5万吨/年氯化锆)、三祥新材(产能2万吨/年氯化锆)、盛和资源等。

(2)国内具有丰富的稀土金属元素镧的资源储备，产量达到全球的70%，氧化物固态电解质LLZO、LLTO的原材料包括氧化镧、硝酸镧、氢氧化镧等，供应商主要为北方稀土和盛和资源等。

(3)我国作为最大的锆产出国(占全球产出的68%)，储量占比达全球的41%，但锆元素在全球的储量处于极低水平。氧化物电解质LAGP、硫化物电解质LGPS原材料主要包括二氧化锆、硫化锆等，主要由云南锆业(年产能60吨，约50%国内产能)供应。

(4)国内钛精矿储量全球第一(占比29%)，国内钛矿产品以钒钛铁精矿为主，氧化物电解质LLTO、LATP的原材料包括二氧化钛、焦磷酸钛等，主要由龙佰集团(二氧化钛产能60万吨/年)和中核钛白供应。依据当前锂电池领域半固态技术布局及发展规模预估，镧、锆、钛等稀有金属元素的产能将远远无法满足固态电解质的生产需求。

技术瓶颈难以突破

(1)电芯性能方面，固态电解质与电极材料之间的物理接触以及循环后电极材料体系膨胀/收缩引起的界面问题的解决，能够实现半/全固态电池安全性提升、循环寿命延长、能量密度提高、甚至快充能力提升的目的；

(2)工艺方面，半固态技术涉及复杂的固态导入及生产工艺问题，如原位固化不均一易导致锂电池安全性提升有限，残余未聚合单体易造成电池性能劣化，氧化物固体电解质与电极材料接触差等问题，全固态技术中还面临高压制备电解质及电芯的工艺实现问题；

(3)离子电导率方面，聚合物电解质和氧化物电解质的离子电导率较低，需要经过巧妙的设计、精细的结构调控以及材料匹配、工艺优化才能够满足当前锂电池对于电解质的离子电导率要求。

生产成本 居高不下

(1)材料成本，固态电解质本身由于原材料限制及生产规模的限制而成本较高，半/全固态电池在生产过程中需要用到大量的固态电解质和其他高性能聚合物等材料，同时匹配的固态导入技术及生产工序增加，使得半/全固态电池的成本居高不下。

从固态电解质原料的角度，传统硫化物固态电解质成本普遍超过1000元/公斤，远高于实现商业化所能接受的成本；^[15]氯化锆锂50微米厚度的原材料成本约10元/平方米；^[6]氧氯化锆锂原材料成本约80元/公斤，^[16]相比之下氧化物固态电解质的成本远低于硫化物固态电解质。然而氧化物固态电解质通常需要高温烧结（过程复杂，且能耗高）来提高电导率和减少孔隙率，经过此制备工艺后，氧化物固态电解质的生产成本将继续上升。气相沉积、喷雾沉积法等多种薄膜制备工艺虽然可降低能耗，但在实际生产时将面临规模化加工的挑战。此外，高性能固态电解质材料对湿度的稳定性不佳，需要在极低湿度环境中制备和储存，如传统硫化物固态电解质需要在露点不超过-40℃的环境下制备和储存，带来的制造成本增加也会传导至电池成品。

(2)制造工艺复杂性，全固态电池的制造工艺相对复杂，需要精密的设备和技​​术，导致生产过程中的成本上升。目前，尚未实现大规模、经济高效的全固态电池生产，生产线投资大，增加了进入壁垒。

产业链 协同不足

(1)半/全固态技术的产学研路线并未完全打通，部分头部企业尽管已经试量产或量产或装车半固态电池，然而技术成熟度普遍较低，且半固态电池的性能相比液态电池提升幅度仍有待市场检验，高校/研究院等学术研究机构的研究成果与企业研发/产业化之间还未形成合作规模；

(2)下游需求未放量，半固态电池量产目前仍处于极小规模阶段，主要还是源于半固态电池的成本劣势显著，而安全性、能量密度提升幅度有限；

(3)上游原材料供应未成型，当前电池企业的固态电解质供应部分源于自研、部分源于代工，且固态电解质路线多样，使得固态电解质上游供应商无法在短期内完成供应链建设；

(4)全固态电池技术的引入需要对现有的锂电池供应链进行重塑，这涉及到原材料采购、生产设备更新、制造工艺改进等多个环节，目前全固态电池部分原材料未实现量产，供应链尚不完善，增加了生产的不确定性和风险。

市场 认知度不高

(1)尽管半固态电池在性能上有诸多优势，但下游车企、储能商户/个体等大批量客户对半固态电池认知不足，对于半固态电池供应商加快提高半固态电池性能带来了更大的挑战；

(2)半固态电池企业目前多属于“锂电新势力”，品牌影响力及知名度不足，一定程度上限制了市场快速推进的步伐，尽管有部分传统头部锂电企业在半固态电池领域步伐较快，投入慢或投入少或转型慢的问题仍较为突出；

(3)全固态电池的高成本和技术成熟度不足，市场对其接受度有限，消费者和企业在选择电池产品时，会综合考虑成本、性能、安全性等因素，而全固态电池在这些方面仍需进一步提升才能赢得市场认可。

政策 支持力度不够

在中国，国家自然科学基金委员会发布了《关于发布超越传统的电池体系重大研究计划2024年度项目指南的通告》，明确指出将重点支持高比能长寿命高安全的固态电池等项目，旨在通过关键材料和技术的创新，推动固态电池技术突破，表明国家对于固态电池技术发展的高度重视。

在美国，美国政府在2021年发布了《国家锂电发展蓝图2021-2030》，并宣布拨款2.1亿美元支持相关技术研究，美国能源部还启动了多个与固态电池相关的研发项目，如Battery500计划等。

在欧洲，推出了《电池2030+》及《2030电池创新路线图》，并批准了欧洲固态电池投资专项计划，由欧盟多国共同出资32亿欧元用于发展固态电池。

在日本和韩国，也分别出台了多项政策支持固态电池的发展，日本经济产业省发布了《蓄电池产业战略》，目标是在2030年实现全固态电池的正式商业化应用，韩国公布了《K-Battery Development Strategy》，提供税收优惠，并在2025年推动锂硫电池和2027年全固态电池的实际商业化应用。

世界范围内主流能源国家或地区对于固态电池技术的政府支持力度在不断加大，为保障我国在新能源技术领域的技术领先和确保“双碳”目标的按期实现，政府在半/全固态电池技术这一细分领域的政策支持力度有待进一步加强，较为直接的支持方式包含税收、财政支持、研发资金等方面。同时，加快制定行业规范、原材料、产品性能准入标准，及时驱逐恶性竞争，促进半/全固态电池的行业健康及快速发展。

参考来源

- 01 电动汽车用动力蓄电池安全要求, GB 38031-2020.
- 02 《锂离子电池电解质》, 化学工业出版社, 2006, 9, ISBN 978-7-5025-9448-0.
- 03 Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery, Adv. Energy Mater. 2011, 1, 4, 511-516.
- 04 Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide), Polymer 1973, 14, 589.
- 05 Ion Exchange Properties of and Rates of Ionic Diffusion in Beta-Alumina, J. Inorg. Nucl. 1967, 29 (9), 2453-2475.
- 06 Sputtering of Lithium Compounds for Preparation of Electrolyte Thin Films, Solid State Ion 1992, 53, 655-661.
- 07 Air Stability of Sulfide Solid-State Batteries and Electrolytes, Electrochem. Energy Rev. 2022, 5, 3.
- 08 A Cost-Effective and Humidity-Tolerant Chloride Solid Electrolyte for Lithium Batteries, Nat. Commun. 2021, 12, 4410.
- 09 WIPO《绿色技术手册》第二版, WIPO, COP28, 2023.
- 10 Insights into the Interfacial Degradation of High-Voltage All-Solid-State Lithium Batteries, Nano-Micro Lett 2022, 14, 191.
- 11 Increasing Poly(Ethylene Oxide) Stability to 4.5 V by Surface Coating of the Cathode, Acs Energy Lett. 2020, 5, 826-832.
- 12 Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, Acs Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 23685-23693.
- 13 Single- or Poly-Crystalline Ni-Rich Layered Cathode, Sulfide or Halide Solid Electrolyte: Which Will Be the Winners for All-Solid-State Batteries? Adv. Energy Mater. 2021, 11, 2100126.
- 14 Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface Between LiCoO₂ and Garnet-Li₇La₃Zr₂O₁₂, Chem. Mater. 2016, 28, 8051-8059.
- 15 A Cost-Effective Sulfide Solid Electrolyte Li₇P₃S_{7.5}O_{3.5} With Low Density and Excellent Anode Compatibility, Angew. Chemie 2024, 136, E202407892.
- 16 Li₃TiCl₆ as Ionic Conductive and Compressible Positive Electrode Active Material for All-Solid-State Lithium-Based Batteries, Nat. Commun. 2023, 14, 1396.

“ 第二章 半固态电池技术 ”

2.1 半固态电池技术路线

半固态电池技术路线是在锂离子电池中引入固态电解质,同时保留少量电解液,正负极为三元/磷酸铁锂/磷酸锰铁锂+石墨/硅碳/锂金属,制备工艺仍主要沿用传统锂离子电池工艺与装配技术。

半固态电池电解质路线主要包含氧化物、聚合物以及复合型电解质技术路线:

电解质类型	氧化物	聚合物
主流技术路线	石榴石型电解质	聚氧化乙烯基电解质
	钙钛矿型电解质	聚碳酸酯基电解质
	NASICON型电解质	聚合物锂单离子导体基体系
	LiPON型电解质	
室温离子电导率	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ S/cm	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵ S/cm

半固态电池正极材料路线,2023年之前以中镍三元与磷酸铁锂应用为主,之后高镍三元凭借其高能量密度成为了半固态电池正极材料的可选项,铁锂技术路线以高压密材料以及磷酸锰铁锂为技术发展趋势,随着半固态电池技术的发展,正极材料的涂层改性和界面优化成为进一步优化方向,旨在提升材料的电子电导率和离子扩散系数,提升电池整体性能。

半固态电池负极材料路线,硅基负极和锂金属负极以其高比容量和低成本潜力成为未来技术发展主要趋势,其中锂金属负极作为半固态电池负极材料的终极形态,其高理论比容量和低电极电位为实现高能量密度半固态电池提供了可能。

2.2 国内外半固态电池领域典型企业技术及进展

2.2.1国内半固态电池制造商技术及进展

中国半固态电池制造商包括宁德时代、亿纬锂能、赣锋锂业、国轩高科、蜂巢能源等锂电巨头,同时还包括太蓝新能源、清陶能源、卫蓝新能源、辉能科技等固态电池企业,侧重方向主要为氧化物路线,据各公司官网或官微等披露,国内固态电池已有/在建/规划产能达数百GWh,国内总体产业化进展趋势较快,各典型企业技术及进展如下:

公司名称	半固态电解质技术路线	技术发展进展	产能 (包含规划产能)
宁德时代	凝胶	<ul style="list-style-type: none"> 2023年4月19日发布凝聚态电池，能量密度500 Wh/kg，2023年内实现量产能力； 2023年7月，与商飞合资设立商飞时代，拟将凝聚态电池用于载人航空； 已推出凝聚态电池的车规级应用版本； 	—
亿纬锂能	聚合物	<ul style="list-style-type: none"> 半固态电池已完成设计定型，并装车验证中； 第一代产品是聚合物类固态电池的研究，目前已初步实现室温下稳定运行，将在微型电子产品中实现应用； 第二代产品将进一步开发固态化界面技术，实现在高端消费类产品的应用； 第三代产品，继续提升界面的稳定性，最终实现动力储能市场的应用； 	—
国轩高科	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 半固态电池，单体能量密360 Wh/kg，配套车型电池包电量160 kWh，续航里程超1000 km； 400 Wh/Kg的三元半固态电池目前在公司实验室已有原型样品； 2022年底已小批量装车； 	—
赣锋锂业	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 正极采用高镍三元，负极采用含锂负极，第一代半固态产品能量密度达260 Wh/kg，第二代产品可达400 Wh/kg； 2023年6月，半固态锂电池在赛力斯SERES-5上正式交付装车； 2023年9月发布半固态新锋电池； 	2 GWh
蜂巢能源	凝胶	<ul style="list-style-type: none"> 2023年12月，发布方形半固态电池即第二代果冻电池 	—
太蓝新能源	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2022年重庆一期建成半固态电池产能0.2 GWh，半固态小动力电池实现量产出货； 2023年重庆二期2 GWh和安徽淮南10 GWh动力电池产业园启动建设； 2023年4月推出4C超快充半固态电池 2024年8月长安汽车战略入股 2024年11月发布无隔膜半固态电池技术 	12.2 GWh
清陶能源	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 第一代半固态电池能量密度在240-420 Wh/kg之间，2021年联合上汽完成装车试验，单体能量密度368 Wh/kg，最大续航里程达到1083 km； 2024年5月搭载清陶半固态电池的上汽智己L6上市； 	27 GWh
卫蓝新能源	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2023年底360 Wh/kg半固态锂电池量产交付蔚来，续航突破1000 km； 2023年下半年量产交付280Ah储能半固态电池，主要为三峡、海博思创、国电投等储能项目供货； 已为多家国内外无人机、机器人、便携电源等客户供货320 Wh/kg小动力半固态电池； 	120 GWh
辉能科技	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 在台湾桃园G1工厂年产能达40 GWh，以消费性电子和穿戴式电子产品为主； G2工厂将生产固态动力电池，2023年底投产大型示范线； 计划投资52亿欧元在法国建设48 GWh固态电池工厂，2024年开工，2026年底开始量产； 	88 GWh
恩力动力	硫化物	<ul style="list-style-type: none"> 2021年第一代半固态产品中试完成； 已成功制造出1.2 Ah/3.6 Ah/10 Ah级软包型和多种圆柱型半固态电池； 2022年半固态电池进入中试，进入新能源车企业A样阶段； 2023年前实现100+ GWh的全球产业基地布局； 	100 GWh

2.2.2国内车企半固态电池技术及进展

国内车企以自主研发或合作方式推进半固态电池陆续装车，布局半固态电池技术的企业包括传统燃油车及新能源汽车巨头，蔚来、赛力斯、上汽等企业纷纷与固态电池厂商展开合作致力于半固态电池的量产装车，如蔚来与卫蓝新能源，赛力斯与赣锋锂业，上汽与清陶能源，长安汽车与太蓝新能源等。

公司名称	半固态电解质技术路线	技术发展进展
蔚来	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2021年1月，蔚来发布150 kWh的半固态电池； 2024年4月，蔚来宣布搭载150 kWh电池包的2024款ET7，实测续航均突破了1000 km。全新ES6、ET7、ES7、ET5、EC7和ET5旅行版共6款车型的手册中都添加了关于150 kWh电池包的详细信息； 蔚来使用的半固态电池，采用硅碳复合负极材料和超高镍正极材料；
赛力斯	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 赛力斯SERES5搭载赣锋锂业第一代固态电池，能量密度为260 Wh/kg，2023年6月已经实现交付；
上汽	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 第一代即今年搭载在智己L6上的半固态电池，其液含量降低到10%； 按计划，2024年10月，搭载上汽光年固态电池的上汽智己L6新车将正式交付用户，新车搭载的电池能量密度超过300 Wh/kg，续航里程超过1000公里；
东风汽车	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2022年1月，由东风公司与赣锋锂业合作开发高比能固态电池，成功在东风E70搭载； 2023年1月13日，东风岚图“追光”量产车型正式下线，搭载82 kWh电池包，采用能量密度为170 Wh/kg的半固态电池；
长安汽车	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2023年11月，长安汽车召开电池规划发布会，介绍长安汽车开展的半固态、固态电池能量密度达到350-500 Wh/kg，将于不晚于2027年逐步量产应用，2030年实现全面普及应用； 2030年，推出液态、半固态、固态等8款自研电芯，电池产能将达到150 GWh以上； 2024年4月，长安汽车表示集团研发的半固态电池将于2026年年底上市；
江淮汽车	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 2024年4月22日，江淮钇为与卫蓝新能源在合肥正式签署固态电池战略合作协议，双方将合作开发4695大圆柱半固态电芯； 4695大圆柱半固态电芯应用的车型将采用原位固态技术，电芯单体容量为34 Ah，能量密度高达300 Wh/kg，实现整车600 km-1000 km的续航水平，并计划于2025年实现批量生产；

2.2.3 国外半固态电池技术及进展

国外固态电池研发与产业化进程方面，日韩集中于硫化物全固态电池方向，除LG外，其他企业在半固态电池领域暂无明确布局计划。欧美各企业固态电池路线各异，主要以新兴固态电池公司为主，代表性公司有Quantum Scape和Solid Power。而在半固态电池领域，目前只有美国的Quantum Scape, Factorial Energy以及24M Technologies企业有明确布局，其他企业均以全固态电池技术路线为主。

公司名称	半固态电解质技术路线	技术发展进展	产能 (包含规划产能)
LG	聚合物	<ul style="list-style-type: none"> 2010年，韩国现代与LG化学共同量产了第一块“半固态”电池，使用凝胶电解质，搭载于现代索纳塔混动版本中，使用的为1.4 kWh的“微型”电池包，现已撤回该技术； LG新能源将原定于2026年聚合物固态电池量产推迟至2030年； 	—
QuantumScape	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 固态电解质以LLZO石榴石型氧化物为主，LGPS硫化物为辅； 电池采用无锂负极设计（取消负极活性材料，采用铜箔集流体作为负极），隔膜材料为一种陶瓷（氧化物）与正极有机凝胶电解质（正极电解液）的结合，电池能量密度可达380-500 Wh/kg，在45°C下可在15分钟充至80%； 目前已向客户交付24层原型固态电池第一批A样，2024年1月样品电池通过大众公司严苛的50万公里耐久性测试； 	40~80 GWh
Factorial Energy	聚合物	<ul style="list-style-type: none"> Factorial Energy展示其专有的FEST电解质配方，可以与锂金属负极兼容，且不改变现有电池的生产方式； 聚合物固态电解质，匹配高电压和高能量密度的电极，实现高安全的电池性能，并增加续航里程20%-50%； 2024年Factorial Energy向其开发合作伙伴梅赛德斯-奔驰提供固态电池B样品。 	—
24M Technologies	氧化物	<ul style="list-style-type: none"> 日本京瓷公司已正式启动其住宅储能系统Enerezza，采用了24M公司新颖的半固态锂电池，半固态电极不使用粘合剂，将电解质与活性材料混合形成具有独特属性的粘土状浆料； 24M Technologies将在2025年开始供应EV用半固态电池，和锂离子电池相比，其制造成本最高可缩减4成，24M将通过技术授权的京瓷(Kyocera)等电池厂商，于2025年在日本、印度、中国量产半固态电池，计划供应给亚洲及欧美车厂使用； 	—

2.3 半固态电池技术趋势及前景预测

2.3.1 半固态电池技术发展趋势

半固态电池技术作为一种新型能源存储技术，近年来在科研领域取得了显著突破，其采用固态电解质替代了部分液态电解质，从而大幅提高了电池的能量密度和安全性。随着对半固态电池技术的不断深入研究，其在循环寿命、成本等方面的性能也得到了持续优化。未来，半固态电池技术的发展趋势主要集中在提高能量密度、降低成本、提高生产效率、增强安全性和改善循环寿命。

II 材料技术发展趋势

固态电解质材料作为半固态电池的核心组成部分，其研发进展直接决定了电池的整体性能，一般来说，理想的电解质应满足以下要求：具有较宽的室温电导率($>10^{-4}$ S/cm)，以提高电池的功率性、可靠性和安全性；锂离子能够通过电解质而电子无法通过；电解质在最正电位与最负电位之间稳定存在，电化学窗口应尽可能宽， >4.5 V以上以满足高电压体系的应用；热稳定性好，机械性能优良；原材料易得，合成工艺简单，成本低，环境友好。

半固态电池电解质技术发展趋势主要以聚合物电解质跟氧化物电解质的发展方向为主，聚合物固态电解质质量轻、粘弹性好、机械加工性能优良，常见的聚合物固态电解质包括聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚环氧丙烷等。然而，由于聚合物电解质中离子传输主要发生在无定形区，而室温条件下未经改性的聚合物结晶度高，导致离子电导率较低，其室温离子电导率通常在 10^{-7} 到 10^{-5} S/cm，影响电池大电流充放电能力，因此在技术研究方向上去降低聚合物结晶度可以进一步提高电导率和离子迁移数，提升动力学性能，另外通过设计和合成新型聚合物电解质，如嵌段共聚物电解质，可以实现更高的离子电导率，例如通过设计聚合物分子结构，采用热引发自由基聚合方法合成的二嵌段共聚物电解质，其室温下的离子电导率达到了 1.05×10^{-4} S/cm，这表明通过特定的化学结构和合成方法，可以显著提高聚合物电解质的离子电导率。

氧化物固态电解质分为晶态和玻璃态两类，晶态固体电解质化学稳定性高，可以在大气环境下稳定存在，有利于固态电池的规模化生产，目前技术研究方向为提高室温离子电导率及其和电极的相容性两方面，氧化物电解质的离子电导率一般在 10^{-6} 至 10^{-3} S/cm之间，提高氧化物电解质材料离子电导率最常见的是元素掺杂策略，包括阳离子掺杂和阴离子掺杂，以期解决其离子电导率远低于液态电解质的限制。

正极方面，高镍三元和富锂锰基材料凭借其高能量密度成为了半固态电池正极材料的优选，高镍三元材料通过提高镍含量，如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ，在截止电压为4.3 V(vs. Li^+/Li)的条件下，可逆比容量超过200 mAh/g。富锂锰基材料以其独特的晶体结构，理论比容量超过250 mAh/g，基于富锂锰基正极材料的化学式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ，其中TM代表镍、锰、钴等元素，当 $x=0.5$ 时，当锂离子全部脱出时，理论比容量计算为378.43 mAh/g。随着半固态电池技术的发展，正极材料的涂层改性和界面优化也成为下一步技术研究的主要热点，旨在进一步提升材料的电子电导率和锂离子扩散系数，减少界面阻抗，提高电池的整体性能。

负极方面，硅基负极和锂金属负极以其高比容量和低成本潜力受到了广泛关注，硅基负极材料理论比容量远高于传统石墨负极，其理论比容量高达4200 mAh/g，但在实际应用中面临着体积膨胀大，在充放电过程中体积膨胀高达300%，进而导致循环稳定性变差，因此缓解体积膨胀，提高循环性能作为硅基负极的主要技术研究方向。锂金属负极因其高理论比容量(3860 mAh/g)、最低的电化学电位(-3.04 V)和较轻的质量(0.534 g/cm^3)为实现高能量密度半固态电池提供了可能，然而锂金属负极的锂枝晶生长、界面不稳定等问题仍是主要的技术研究方向，包括构建人工固态电解质界面(SEI)膜、使用特定材料和结构、以及仿生离子凝胶电解质等方法，通过在电池中引入人工SEI膜，如研究人员通过超声波喷涂方法在聚丙烯集流体上沉积高度均匀的 Li^+ -Nafion薄膜，显著提高了聚丙烯集流体的 Li^+ 转移数，从而抑制了锂枝晶生长，提高了锂电池的循环性能。

通过微球结构来俘获锂，限制其沉积并抑制枝晶生长。用仿生概念设计高性能的金属锂电池，如通过“蚁穴”结构固态电解质抑制锂枝晶的生长。这种电解质具有快速传输锂离子的能力，并在金属锂负极表面自发地形成颗粒富集层，有效抑制锂枝晶的生长。

新型添加剂和界面材料的应用，也是半固态电池未来的主要技术发展趋势，如添加适量的锂盐、聚合物或无机氧化物等添加剂，可以改善电池内部的离子传输速率，以及增强电池的安全性和稳定性。例如，添加双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)这种新型锂盐，因其具有良好的化学稳定性、电化学稳定性和热稳定性，以及对集流体铝箔没有腐蚀作用，能形成钝化膜，具有良好的SEI成膜性能。固态电解质添加包括硅酸盐、磷酸盐、硅氧烷等界面材料，这些材料通过构成一个多相界面层，旨在提高固态电解质和电极的界面接触，促进离子传输和电池性能。

II 生产工艺发展趋势

为提升半固态电池生产效率、降低成本并增强市场竞争力，半固态锂电池的生产工艺需从多个维度进行深度优化。首先，通过技术改造和设备升级提升生产线的兼容性，利用现有成熟的生产基础设施，实现半固态锂电池的灵活生产。另外需要深入研究半固态电池电解质和常规液态电解液在材料特性与过程工艺方面的差异，开发并选择适配性强的生产设备与工艺流程标准。加强生产过程的自动化和智能化，提升生产效率和产品质量，引入先进的自动化设备和智能控制系统，对生产过程进行精准控制来保证高效运行。

此外，自动化生产的环保与可持续发展理念同样需要进一步加强，采用环保材料和绿色生产工艺进行半固态电池的生产，减少生产过程中的污染和废弃物排放，同时完善废旧电池回收体系，推动电池材料的循环利用和可再生资源化。

II 半固态电池性能发展趋势

半固态电池下一步的性能研究提升方向主要集中在提升电池能量密度、增强安全性以及改善循环寿命。通过对固态电解质的优化改善，提高离子电导率，进一步优化半固态电池的性能，确保在高能量密度的同时提高安全性。通过生产设备和检测手段的提升，提高产品的一致性和良率，确保半固态电池的安全性。持续优化半固态电池的循环寿命，通过材料体系和电池结构的创新，提升电池的循环使用寿命，提高经济性。

现有的量产半固态电池经过测试，能量密度达到300 Wh/kg的电池寿命可达900次以上，温度适应范围为-30°C~60°C，长寿命、超宽温度适应范围的半固态电池在未来也将成为主流电池技术。

2.3.2 半固态电池前景预测

半固态电池，作为液态电池与全固态电池之间的一种技术方案，已经引起了业界的广泛关注。其基于高安全性、与现有产线的高兼容性、工艺简单、成本较低等优点，先于全固态电池实现量产。半固态电池的商业化进程正在加速，多家企业和研究机构都在加速布局，抢占先机。

II 半固态电池细分市场的需求分析

消费电子领域方面，作为消费电子市场核心的智能手机与平板电脑，其产品的续航能力一直是用户关注的焦点，半固态电池凭借其高能量密度特性，可以显著提升电池的续航能力从而增加设备的使用时间，显著提升了用户体验，随着智能手机和平板电脑市场的持续扩大，以及各厂商之间的激烈竞争，通过不断的采用新技术成为了提升产品竞争力的核心方式，因此半固态电池的应用也将随之进一步的普及。此外随着无人机和机器人行业快速发展，为半固态电池提供了新的应用市场，无人机和机器人对电池能量密度、安全性要求高，与常规液态电池相比，半固态电池凭借其高能量密度与高安全性能，满足对应的这些需求，因此在此领域的市场需求潜力巨大，未来也有望成为推动行业发展的重要力量。

新能源汽车领域方面，电动汽车市场的繁荣，离不开电池技术的持续进步，半固态锂电池作为下一代电池技术的代表，以其高能量密度、长续航里程和高安全性，成为推动电动汽车行业发展的关键力量。首先是其能量密度的提升，达到了330-360 Wh/kg，高于传统液态电池的约250-300 Wh/kg，这意味着电动汽车能够拥有更长的续航里程。以卫蓝新能源为蔚来打造的150 kWh电池包为例，该电池的能量密度达为360 Wh/kg，终身循环寿命为600次，按照满电实测1044公里来计算，整个寿命周期可累计使用60万公里，可以轻松满足普通消费者的用车需求。随着技术的不断成熟与成本的逐步降低，半固态电池正逐步走向市场，成为电动汽车制造商竞相追逐的焦点，其应用显著提升了电动汽车的续航能力，减少了用户的充电焦虑，增强了电动汽车的市场竞争力。

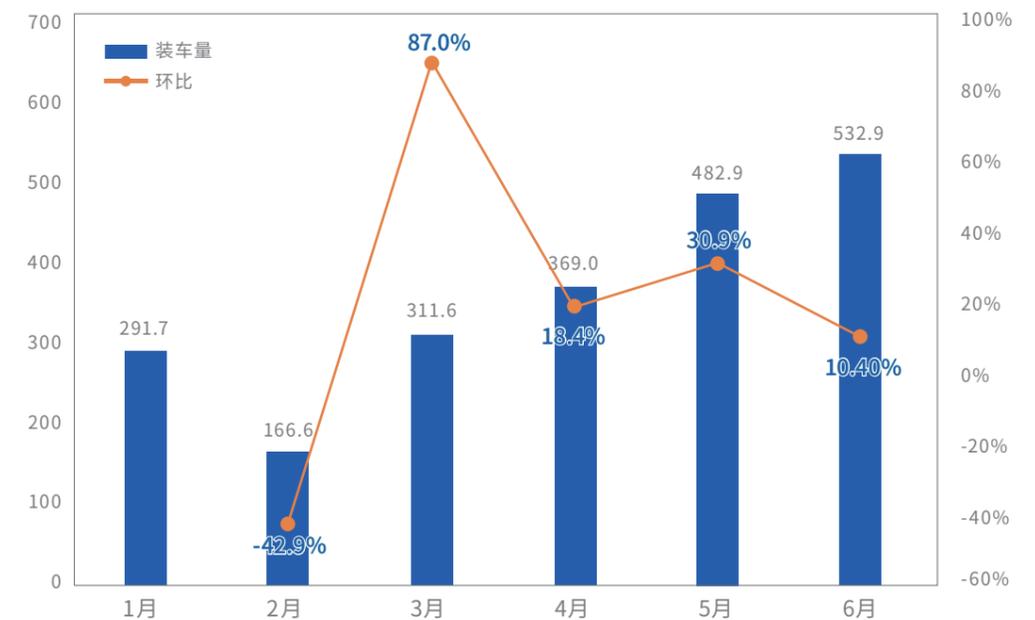
储能系统领域方面，随着可再生能源的快速发展和智能电网的建设，储能系统成为解决能源供需矛盾、提高能源利用率的关键环节，半固态锂电池以其高能量密度、长循环寿命能力，也将成为储能系统的优选电池类型，无论是电网侧的大规模储能项目，还是用户侧的分布式储能系统，半固态电池都能提供稳定可靠的能源支持，推动能源行业的绿色转型和可持续发展。

航空领域的迅速崛起，为半固态电池提供了更广阔的应用范围，宁德时代近期表示：“公司凝聚态电池能量密度最高可达500 Wh/kg，正在进行民用电动载人飞机项目的合作开发，执行航空级的标准与测试，满足航空级的安全与质量要求。”除宁德时代外，多家头部电池企业也都已纷纷开始布局航空领域的半固态电池。此外工信部等四部门联合印发的《绿色航空制造业发展纲要(2023-2035年)》，提出面向城市空运、应急救援、物流运输等应用场景，加快eVTOL(电动垂直起降器)等创新产品应用，打造新经济增长。据Morgan Stanley预计，全球eVTOL行业市场规模在2025年将达到350亿美元，2030年增至3000亿美元，2040年有望超过万亿美元。而eVTOL垂直起飞所需要的动力是地面行驶的10-15倍，需求电池有更高的能量密度，而半固态电池凭借其高能量密度特性，其应用发展也将成为推动此航空领域的关键力量。

II 半固态电池需求量预测

2024年也被视为半固态电池装车元年，目前来看，蔚来、上汽、广汽等车企均已发布半固态电池方案并部分实现装车。通过中国汽车动力电池产业创新联盟统计的数据发现，2024年初以来，我国半固态电池的装车量公布的数据显示，半固态电池6月份的装车量为532.9 MWh，环比增长10.4%；1-6月累计装车量为2154.7 MWh。

2024年1-6月我国半固态电池月度装车量及环比增速（单位：MWh）



资料来源：中国汽车动力电池产业创新联盟

半固态装车产业化进程正在加速进行，各整车企业与电池厂均已开始积极布局相关技术以促进半固态电池的产业化，2021年1月，蔚来在NIO Day上发布150 kWh半固态电池包，2023年，卫蓝新能源、赣锋锂电等企业的固液混合态电池实现批量装车，装车量约0.8 GWh，标志着半固态电池的产业化进程大幅提速。

随着新能源汽车产销量的持续上升，我国半固态电池行业需求规模也在稳定的增长。依据相关机构数据统计，2022年中国半固态电池在新能源汽车领域需求量为0.2 GWh，渗透率为0.1%，随着半固态电池技术不断发展以及新能源汽车需求的不断增加，预计到2026年半固态电池需求量将增长到23.75 GWh，渗透率将接近5%，增长势头迅猛。

半固态电池的前景预测较为乐观，预计将在未来几年内实现大规模商业化应用，半固态电池的能量密度高于传统的液态电池，提供了更长的续航里程，采用不可燃的固态电解质，具有更高的安全性能，大幅提升了电池的安全性，同时半固态电池在高低温环境下能发挥更好的性能优势，相较于传统液态电池具有显著的综合性能优势。半固态电池以其独特的优势和未来技术的不断进步，其在未来的动力电池市场中的将占据重要地位，有望成为新能源汽车产业发展的关键推动力量。

2.4 技术与思维框架突破

2.4.1 技术突破

半固态电池与液态电池相比，其安全性更高，且更适配高比容量正负极材料体系，能量密度高，但电解质电导率相对较低，且与正负极材料接触由固-液界面一部分替换成了固-固界面带来的界面接触问题，均存在尚待解决的问题需要进一步的技术突破。

材料维度

聚合物电解质成本较低、加工性能好、灵活性高，技术相对成熟，已能够实现小规模量产，但离子电导率和氧化电压较低，难以抑制锂枝晶的形成。技术突破方向一是通过增大阴离子半径实现电荷更高度度的离域化，减少离子间的相互作用，从而提高电导率，另外通过与无机固态电解质复合化实现离子电导率与电流电压耐受力的提升，在抑制锂枝晶方面，通过人造SEI膜、制作薄锂电极进行改善。氧化物电解质脆性较大，导致负极充放电中体积变化无法补偿，在外力作用下也更容易破裂，也导致界面问题较为严重。主要技术突破方向是与聚合物复合改善加工性能，使用添加剂或元素掺杂提高材料韧性，另外通过添加剂或元素掺杂并与凝胶电解质混用提高离子电导率。

工艺维度

电解质核心工艺在于成膜，电解质的成膜工艺会影响电解质厚度及相关性能，厚度偏薄，会导致其机械性能相对较差，容易引发破损和内部短路，偏厚则内阻增加，降低电池能量密度。其中湿法成膜工艺核心是粘接剂与溶剂选取，技术主攻方向主要有正极支撑成膜及骨架支撑成膜，正极支撑成膜即将固体电解质溶液直接浇在正极表面，溶剂蒸发后，在正极表面形成固体电解质膜，适用于无机和复合电解质膜。骨架支撑成膜即将电解质溶液注入骨架中，溶剂蒸发后，形成具有骨架支撑的固态电解质膜，能够提升电解质膜的机械强度，适用于复合电解质膜。其他成膜工艺包括化学、物理、电化学气相沉积，以及真空溅射等方法，适合于制备薄膜型固态电解质。太蓝新能源通过采用“原位亚微米工业制膜技术 (ISFD)”路线，其产品开发已经实现了量产，此路线兼具氧化物的稳定性与聚合物的优良界面接触优势。

2.4.2 其他维度突破

半固态电池尽管具备本质安全特性，以及更高的理论能量密度，然而其发展与产业化应用仍然受到成本、工艺、材料等多方面因素影响。

性能维度突破

如半固态电池快充与快放功率性能突破，电解质固态化后，让电芯结构进一步简化，比如去掉隔膜的技术，以及电解质层的厚度优化，电解质层做薄技术上的优化，进一步提升半固态电池的快充与快放特性。

经济性突破

目前半固态电池成本居高，经济性差，通过对半固态电池上下游全产业链方向的布局，完善供应链、扩大下游应用规模，可进一步对成本更加自主的掌控。半固态电池的上游产业链主要包括原材料、生产设备等。其中原材料包括固态电解质、正负极材料、隔膜等，通过与上游原材料供应商建立紧密的合作关系，确保原材料的稳定持续的供应，进一步增强管控半固态电池性能和成本的能力。另外通过不断引进先进的生产设备和技术，提升生产设备的精度和效率，从而提高半固态电池的生产效率和产品质量。固态电池的下游产业链主要包括消费电子设备、无人机、新能源汽车等产品。消费电子设备、无人机等这些产品需要轻便、安全的电池支持，而半固态电池高能量密度高安全的特性符合产品要求，因此可以积极拓展这些市场领域，并尽快实现产品的规模化降低半固态电池的成本。新能源汽车是半固态电池的重要应用领域之一，随着新能源汽车市场的快速发展和政策的支持，半固态电池在新能源汽车领域的应用前景广阔，可以积极与新能源汽车制造商合作，共同研发和生产高性能、高安全性的固态电池产品。

半固态电池回收领域的布局

半固态电池回收可实现资源再利用和可持续发展、降低成本、创造新的收入来源、提高品牌形象。电池中含有丰富的如镍、钴、锂等有价值金属元素，这些金属在地壳中的含量有限，通过回收和再利用可以减少对自然资源的开采，降低环境污染，实现可持续发展。随着全球电动汽车市场的快速发展，废旧电池的数量将持续增加，通过回收和再利用这些废旧电池，可以降低原材料采购成本，从而提升竞争力。将回收的废旧电池进行拆解和再制造，生产出新的电池产品可用于其他领域，为企业创造新的收入来源。随着人们对环保意识的日益增强，企业的环保责任行动也越来越受到消费者的关注，在电池回收领域的布局有助于提高企业的社会责任形象，得到更多消费者和合作伙伴的关注和信任。

“ 第三章 全固态电池技术 ”

3.1 全固态电池技术路线

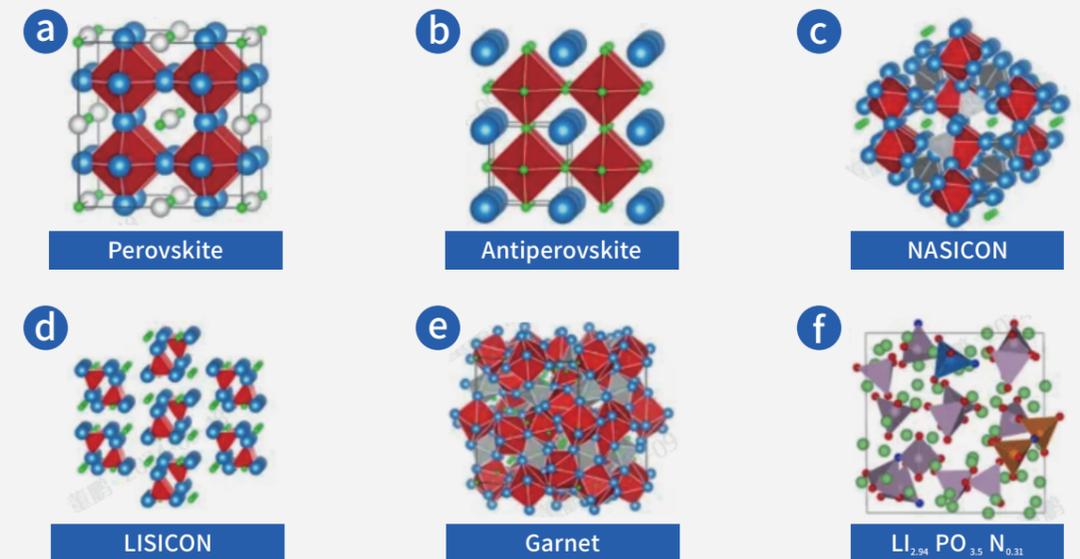
全固态电池基于电解质体系的不同进行分类，可以分为氧化物全固态电池、硫化物全固态电池、聚合物全固态电池；卤化物固态电解质近几年也受到了广泛关注，基于卤化物固态电解质的电池已经成为全固态电池的第四个研发方向。

3.1.1 氧化物电解质固态技术发展路线

氧化物电解质在微观水平上形成结构稳定的锂离子传输通道，其具有离子电导率高、机械强度高、空气稳定性好、电化学窗口宽等优点。

氧化物电解质包括钙钛矿型（图a）、反钙钛矿型（图b）、NASICON型（图c）、LISICON型（图d）、石榴石型（图e）和LiPON（图f），其中钙钛矿型、NASICON型、石榴石型这三种结构类型优势比较明显，受到重点关注。如：钙钛矿型LLTO电解质材料的本征离子电导率较高，但晶界阻抗高、稳定性相对较差；石榴石型LLZO电解质离子电导率较高，稳定性好，受到广泛关注；NASICON结构的LATP的电化学窗口较高，稳定性好，但离子电导率偏低。LiPON作为电解质在与金属锂接触时表现出高稳定性。

图3.1 常见氧化物固态电解质结构示意图^[1]



目前氧化物固体电解质的烧结路径主要分为固相和液相两种方式。固相方式主要通过高温烧结，具有流程简单、易于大批量合成的优点，但存在能耗较高、易于生成第二相的缺点。以石榴石型固体电解质的固相合成路径为例，固相法一般是前驱体按比例机械混合后，在约1000°C下进行高温煅烧后获得LLZTO粉体，然后通过热压获得高致密度的LLZTO陶瓷片，离子电导率可达 1.6×10^{-3} S/cm。

液相合成固体电解质的方法主要为溶胶凝胶法和共沉淀法。以使用溶胶凝胶法合成LLZO为例，将所需前驱体完全溶解在溶液中，通过加热搅拌等方式将溶液凝胶化，最终在高温下进行煅烧以获得LLZO。溶胶凝胶法能够合成粒径较小的LLZO，并且所需温度较固相法更低，但流程比较复杂，并且所需原材料的价格较为昂贵，难以合成大量LLZO，因此不适用于产业化大规模生产。除固相法和溶胶凝胶法外，激光脉冲沉积、磁控溅射等方法也被用来制备LLZO，但是存在制备路径复杂、难以大量制备等问题。喷雾干燥、共沉淀法等也被用于固体电解质的合成，实际需求不同，所采用的合成方法各异。

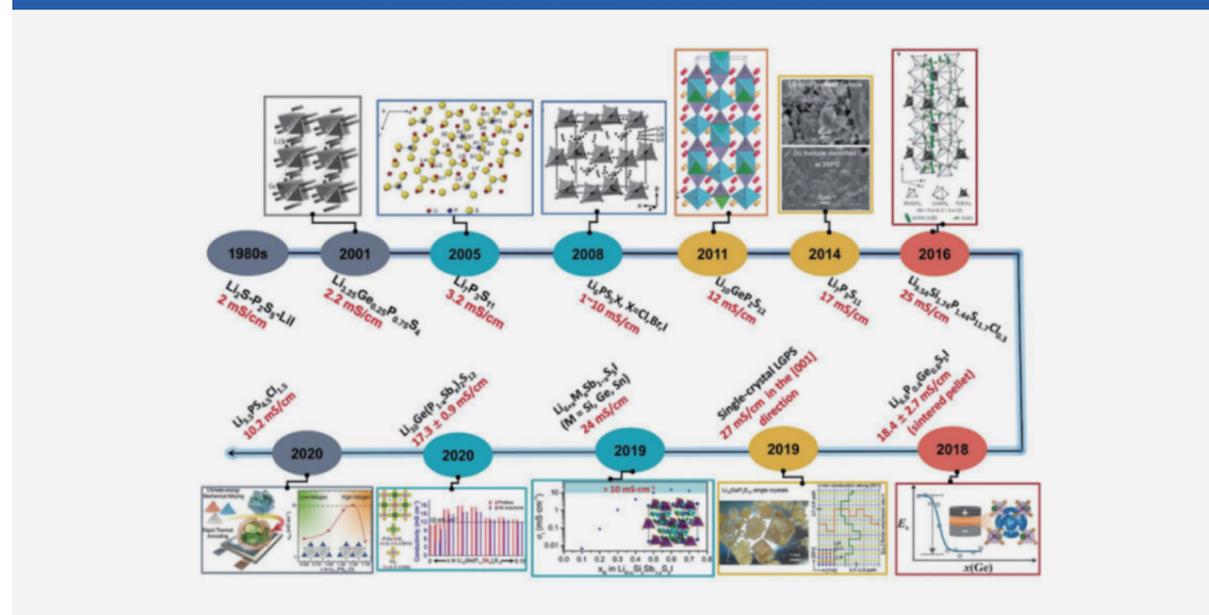
氧化物固体电解质存在刚性强、易碎等缺点，相较于液态电池电极/电解质界面的固-液接触，氧化物基固态电池的固-固界面接触导致接触面积减小，界面阻抗增大，是目前提升固态电池电化学性能的主要障碍。尤其是电极和电解质界面接触能力差，造成循环过程中界面稳定性较差，导致循环过程中界面阻抗迅速增加。此外，界面接触不良还会导致电场分布不均，引发锂枝晶沿缺陷和晶界生长，导致电池短路，引发一系列安全问题。

综合来看，氧化物电解质产业化相对易行，氧化物电解质粉体材料的制备方法相对较为成熟，工艺流程简单，生产成本低，可实现连续化、自动化生产。但在全固态电池中，界面以及电化学性能等问题阻碍了其作为单一电解质的商业化应用。而氧化物固体电解质对聚合物电解质的稳定性较好，因此，将其与聚合物复合的方案被行业广泛采用。

3.1.2 硫化物电解质固态技术发展路线

硫化物固态电解质由于其超高的室温离子电导率和良好的机械加工性能而备受关注。近年来，随着电解质结构和成份的不断优化，硫化物固态电解质的离子电导率已被提高到了与液态电解液相近的水平。上世纪八九十年代，以 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 为代表的玻璃态硫化物固态电解质被开发出来，随后第一个晶态的硫化物固态电解质 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$ 在2001年被东京工业大学的学者发现。2005年，大阪府立大学的学者合成了玻璃陶瓷电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ，2008年德国锡根大学的学者发现使用Li替换硫银锗矿中的Ag，合成的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) 能显著提高材料的稳定性。在2011年，东京工业大学的科研团队成功合成了 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ，显著地将硫化物固态电解质的电导率提升至 $12 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的优异水平，这一突破性成就超越了室温下传统液态电解液的电导率。日本学者在2016年发现的LGPS型固态电解质 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ，其块体离子电导率达到了 $25 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。2023年东京工业大学的学者通过高熵设计，合成了一种 LSiGePSBrO 单相固态电解质，体相离子电导率为 $32 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。

图3.2 硫化物固态电解质的发展趋势^[2]



根据硫化物固态电解质的晶体结构特征，可以将其明确划分为晶态与非晶态两大类。非晶态硫化物固态电解质以LPS型（即硫代磷酸盐）为代表。而晶态硫化物固态电解质则进一步细分为Argyrodite型（又称硫银锗矿型）、LGPS型（锂锗磷硫型）以及Thio-LISICON型（硫代-锂快离子导体型）。在这三类晶态硫化物固态电解质中，锂硫银锗矿型和锂锗磷硫型均以其卓越的离子电导率性能脱颖而出。然而，鉴于锂硫银锗矿型在成本方面相对更为经济，近年来它成为了硫化物固态电解质领域广泛研究与探索的热点。

硫化物固态电解质当前面临多重挑战，包括高昂的成本、不尽如人意的电化学稳定性、以及对空气敏感（遇水易生成 H_2S 气体）等问题，这些缺陷严重制约了其在高能量密度电池（特别是高电压和锂金属电池）中的广泛应用。因此，硫化物固态电解质目前仍处于深入研发与优化的阶段，尚未实现大规模商业化。

在材料选择层面，LPSCL因其成本优势而备受关注，预计其市场定位将侧重于成本敏感型或低端产品领域。相反，LGPS虽然展现出最为全面的优异性能，但由于其原材料成本高昂，预计其市场应用将聚焦于对性能有更高要求的中高端产品线。这种差异化的市场定位策略，旨在根据不同应用场景的需求，灵活选择最适合的硫化物固态电解质材料。

表3.1 硫化物固态电解质的类型及对应性能^[3]

类型	简称	化学式	代表材料	电导率	优势	劣势
Li-P-S型	LPS	Li_xPS_x	Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	10^{-3} S/cm	电化学窗口宽(5V)、热稳定性好、成本低	离子电导率相对低、空气中不稳定
Argyrodite型	LPSCI/LPSI	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br or I)	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	$10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$	离子电导率高、热稳定性好、成本低	电化学窗口窄(<2.2V)、空气中不稳定
LGPS型	LGPS	$\text{Li}_i\text{MP}_x\text{S}_y$ (M=Ge, Sn, Si, Al)	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	10^{-2} S/cm	离子电导率最高、电化学窗口宽(5V)	锂金属不稳定、成本较高
Thio-LISICON型	LGPS (LISICON)	$\text{Li}_i\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{S}_4$ (M=Si, Sn, Zr, M'=P, Al, Zn, Ga)	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	10^{-3} S/cm	电化学窗口宽(5V)、电化学稳定性高	离子电导率相对低、成本较高

硫化物固态电解质的制备方法涵盖了多种技术，如通过高温淬冷法、高能球磨法、液相等。在制备过程中，为了确保材料的稳定性，整个流程需在惰性气体环境中进行保护。当前，业界主要倾向于采用高能球磨法作为核心制备工艺，同时，气相合成法的引入正为实现这一材料的规模化生产提供有力支持。

表3.2 硫化物制备方法对比^[3]

制备方法	原料	成本	制备温度	工艺	制备特性	适合应用
高温淬冷法	$\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{GeS}_2$	中	高温	复杂	压实密度高	非晶态
液相法	$\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{GeS}_2$	较低	加热	简单	结晶可控	薄膜
高能球磨法	$\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{GeS}_2$	高	加热	适中	均匀度高	小规模
气相合成法	Li_2CO_3 、 SnO_2 + CS_2	低	室温	简单	空气稳定	大规模

影响硫化物基全固态电池高性能的影响因素之一就是界面稳定性。正极侧由于离子导和电子导不足，导致活性物质利用率低。由于氧化物颗粒和硫化物颗粒之间较大的电化学势导致空间电荷层的存在，阻碍 Li^+ 在界面的扩散。两者间还会通过化学反应形成低离子导界面层。另外碳材料或充电过程会加速硫化物固态电解质的分解。正极材料在充放电过程中反复的体积变化不可避免的会造成固态电解质和正极材料颗粒间的接触损失，这也会造成界面阻抗的增加和电池容量的损失。负极侧电解质内部和界面处锂枝晶的生长。大部分的硫化物固态电解质对金属锂表现出热力学和动力学不稳定性，导致锂金属和硫化物固态电解质之间发生了严重的界面副反应。此外，锂剥离时界面处形成的空隙会导致电接触损失，锂离子在沉积或剥离过程中巨大的体积变化，也会进一步恶化界面的稳定性。

图3.3 硫化物基全固态锂电池界面问题^[4]

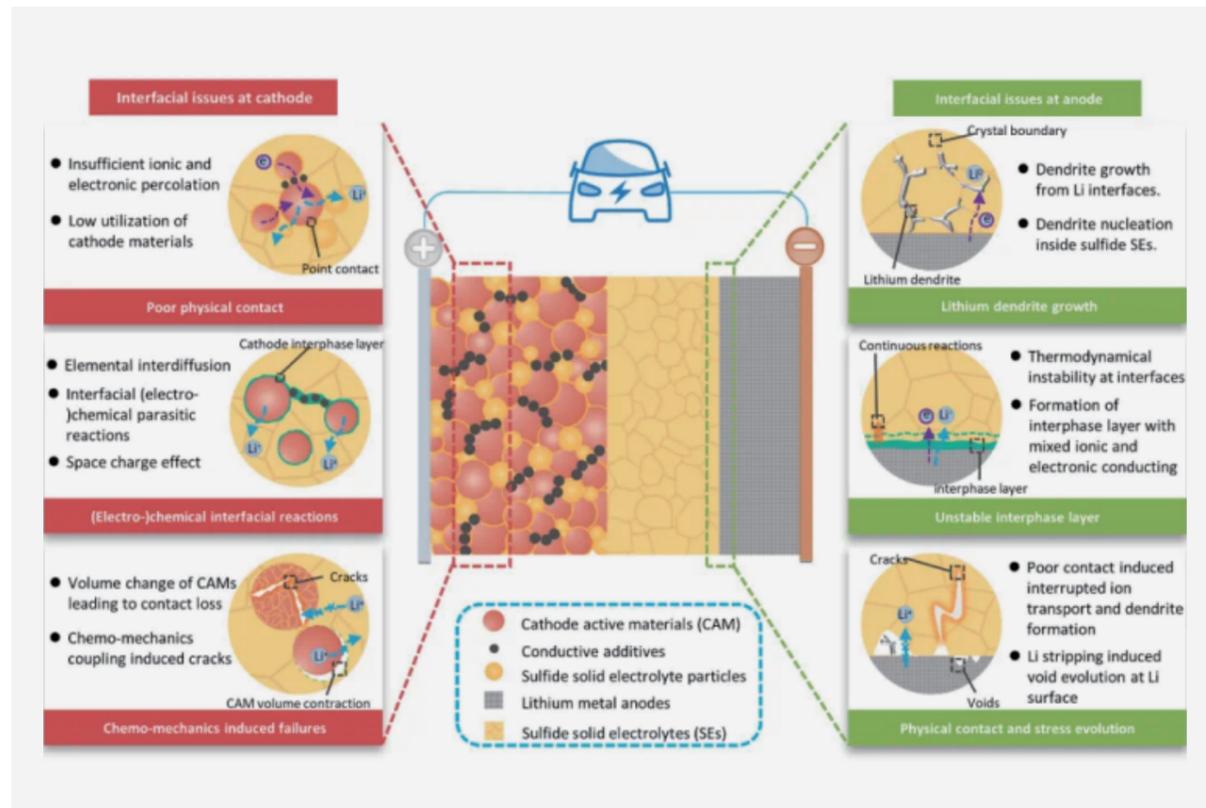
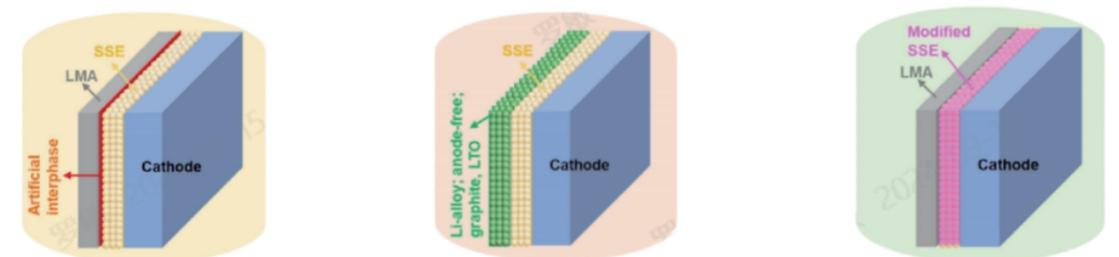


图3.4 硫化物基全固态锂电池正极界面问题解决策略



图3.5 硫化物基全固态锂电池正极界面问题解决策略^[5]



锂金属保护层

- 原位保护层
- 非原位保护层

锂金属替换

- 锂合金
- 无负极
- 其他负极

电解质优化

- 元素掺杂
- 表面包覆
- 电解质复合

因此，构建稳定的电极/固态电解质界面是实现高性能全固态锂电池的关键。正极界面的优化策略包括改善离子导和电子导，选择合适的导电剂或改性电解质（电解质掺杂和形貌控制等策略，优化了本身的离子电导率、电化学窗口、Li⁺化学势），提高正极活性物质的负载和利用率，抑制界面反应（抑制电解质分解；缓解正极和电解质的副反应），改善界面接触。

采用惰性材料包覆正极材料颗粒，用低平台正极材料代替可以缓解正极材料与硫化物固态电解质之间的副反应，降低了电解质的氧化分解，改善了界面接触。纳米化结构，改善了离子和电子的界面传输，降低了界面阻抗。

3.1.3 聚合物电解质固态技术发展路线

聚合物固态电解质是指具有能够传导锂离子的高分子材料。聚合物固态电解质中的重复单元含有特殊官能团，这种官能团能够与锂离子之间具有较强的相互作用，从而能够解离锂盐，通过高分子链段的运动传导锂离子。

聚合物固态电解质起源于1975年，Peter Wright教授提出了聚氧化乙烯（PEO）能够与金属阳离子形成络合物（如图所示），PEO分子链中的醚氧键（-O-）供体数较高（DN=20）可以与金属阳离子形成配合物，而此种结构的晶格能较低，从而能够通过链段的运动将金属阳离子传递至下一个配位点，实现金属阳离子的传导。1983年Michel Armand教授报道了将PEO基聚合物应用于锂电池，聚合物固态电解质概念诞生。

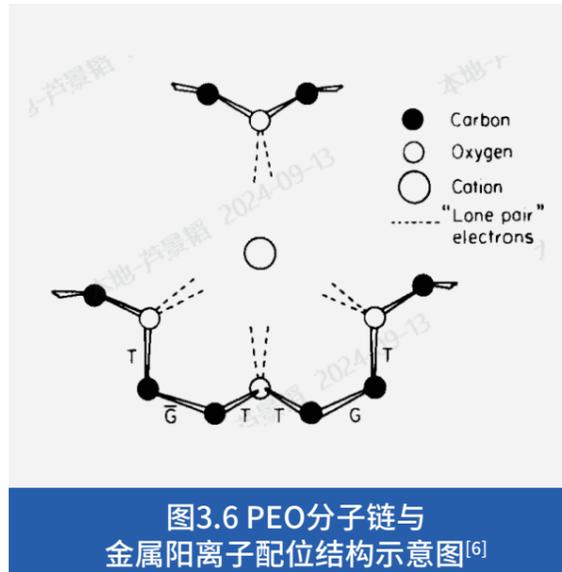


图3.6 PEO分子链与金属阳离子配位结构示意图^[6]

之后聚合物基固态锂电池进入人们的视野，随着人们对动力电池续航里程以及安全性的需求骤增，聚合物基全固态电池的开发日益受到人们的关注，从聚合物固态电解质被发现到现在，已有多数类型的聚合物材料被发现可用于聚合物固态电解质，其分子链中的特征官能团决定了其传导锂离子的能力，经过几十年的发展，多种聚合物材料均可作为聚合物固态电解质。例如聚羧酸酯类、聚碳酸酯类、聚腈类、聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚硫醚类等，如下图所示。

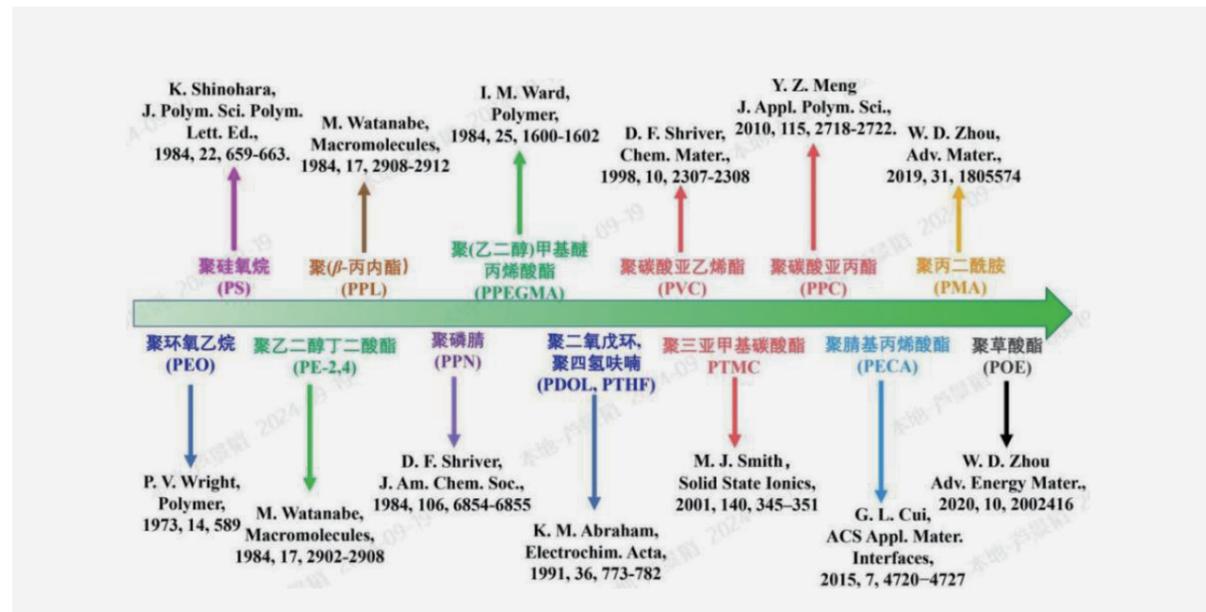


图3.7 聚合物固态电解质研究发展史^[7]

与其他几种固态电解质相比，聚合物具有加工性好、界面相容性好等优势，但是其室温锂离子电导率较低，机械性能较差，这些导致了其应用受到了很大的限制。

影响聚合物固态电解质传导锂离子能力的除了其本身的官能团以外，其分子链的规整性也对其导锂能力影响较大，分子链越规整，聚合物结晶性越强，而处于晶区的分子链由于运动能力受到极大限制，所以导锂能力很差。现阶段，导锂机制一般被认为是非晶区导锂机制，锂离子与非晶区的链段的官能团相互作用，后通过链段的运动进行传导。降低聚合物结晶性常用方法包括聚合物分子设计、聚合物共混发以及添加剂法等。

其中有机/无机复合的固态电解质被认为是最有望实现产业化的聚合物基全固态电池的路线，这种复合体系结合了聚合物的粘弹性以及无机材料刚性的优势，加工性能优势突出，通过引入不同性质的无机填料改变锂离子传输机制，提升聚合物基固态电解质导锂能力，太蓝新能源在聚合物固态电解质方面取得了一定的成果，通过对聚合物分子链设计以及分子链次级结构的控制，制备了高室温离子电导率、高锂离子迁移数以及宽电化学窗口的聚合物固态电解质，目前通过聚合物-无机固态电解质复合实现室温离子电导率 10^{-3} S/cm；同时无机固态电解质的引入可以大大增强聚合物固态电解质材料的刚性，改善电解质的机械性能。

3.1.4 卤化物电解质固态技术发展路线

卤化物固态电解质通式为 Li_aMX_b 。与二价硫或氧阴离子相比，固态电解质结构中一价卤素阴离子与锂离子间存在弱相互作用，理论上有利于锂离子的快速传输。与硫化物固态电解质相比，卤化物固态电解质具有更优的高电压稳定性，可以直接与无包覆的正极材料制备复合正极实现良好的循环性能因此，卤化物固态电解质可以被视为硫化物、氧化物、聚合物固态电解质之外的第四类固态电解质。

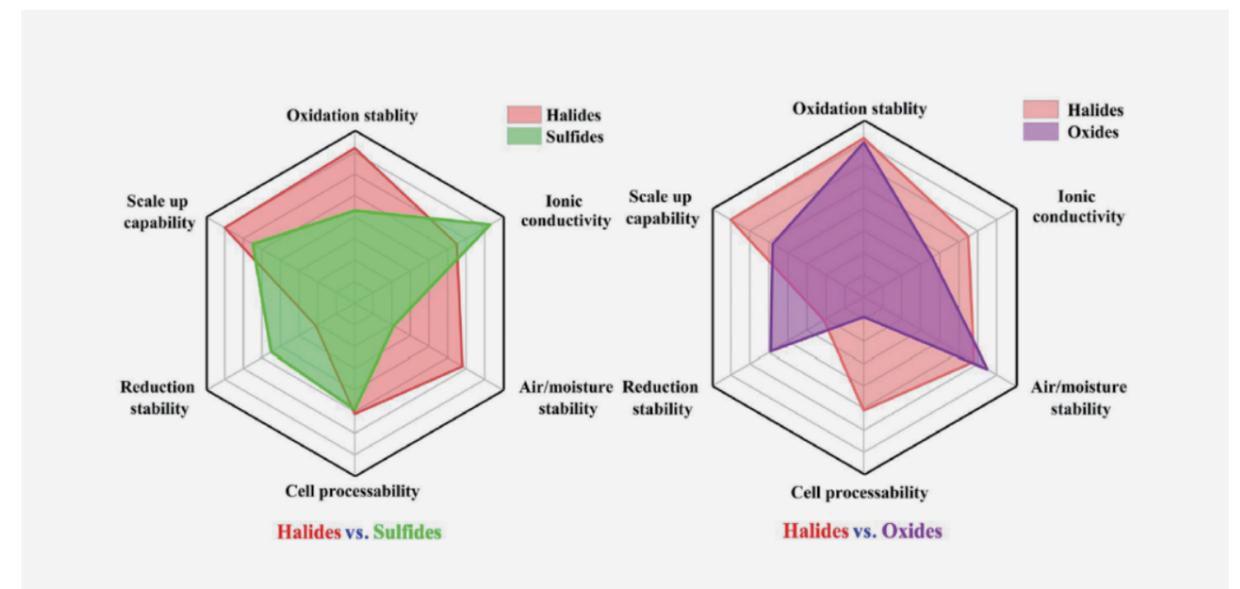


图3.8 卤化物固态电解质与硫化物和氧化物固态电解质对比^[8]

卤化锂作为离子导体被研究始于1930s, 由于室温离子电导率低并未引发广泛的研究, 直到2018年松下公司的Asano等发现 Li_3YBr_6 室温离子电导率可以达到 10^{-3} S/cm , 该研究团队基于卤化物材料进一步开发的氧卤化物固态电解质 LiNbOCl_4 的离子电导率甚至可以超过 10^{-2} S/cm , 使得卤化物固态电解质在固态电池具有良好的应用前景, 卤化物固态电解质的开发逐渐受到关注, 研究人员通过异价替换和等价替换的方式提高卤化物固态电解质的离子电导率, 高离子电导率的卤化物固态电解质主要为氯化物和溴化物。

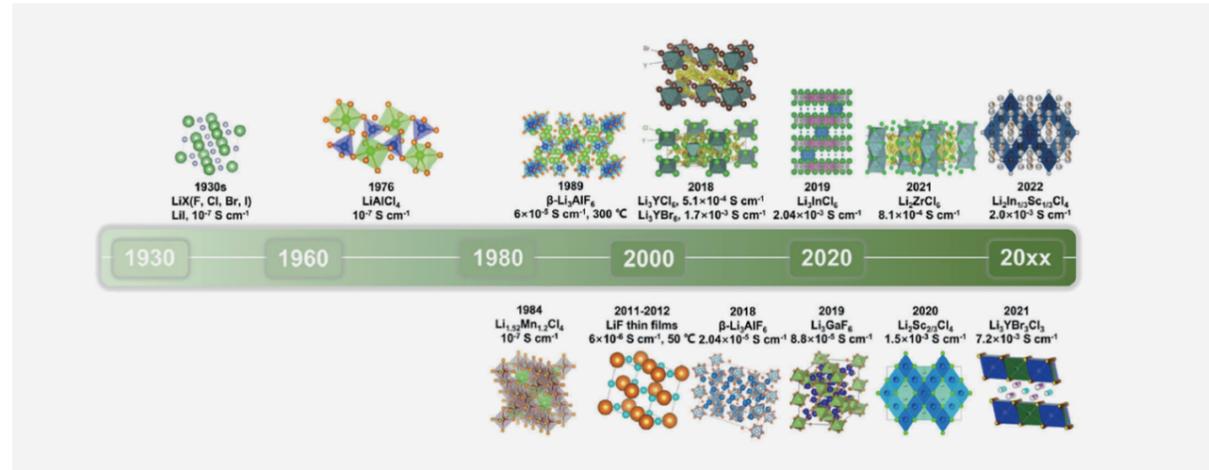


图3.9 卤化物固态电解质的发展历程^[9]

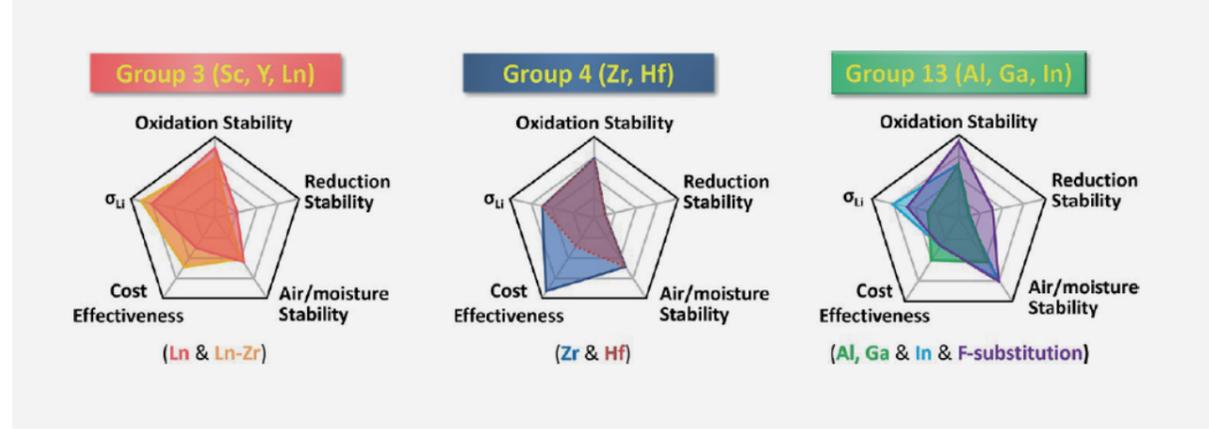


图3.10 卤化物固态电解质分类^[8]

卤化物固态电解质的研究主要分为三类体系, “第3族金属卤化物”由第3族金属如Sc、Y和La-Lu组成的卤化物固态电解质, 具有很好的固有电化学氧化稳定性和不错的离子导电性。“第4族金属卤化物”由Zr和Hf形成的卤化物固态电解质, 代表性材料为 Li_2ZrCl_6 及其衍生物(例如 $\text{Li}_{2-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_6$), 展示了高离子导电性, 最高可达 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。其中, 基于Zr的卤化物固态电解质保持了优异的(电)化学氧化稳定性, 并且在成本上具有优势。“第13族金属卤化物”为含有第13族元素(如Al、Ga和In, 例如 Li_3InCl_6)的卤化物固态电解质, 尤其是In的引入赋予电解质卓越的湿度耐受性和高离子导电性($\geq 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)。具有立方密排阴离子亚晶胞的单斜卤化物固态电解质比具有六方密排的三斜和正交卤化物表现出更高的离子导电性。离子导电性的一般趋势是: 单斜型>正交型>三斜型。卤化物固态电解质电化学稳定窗口的一般趋势为氟化物>氯化物>溴化物>碘化物。

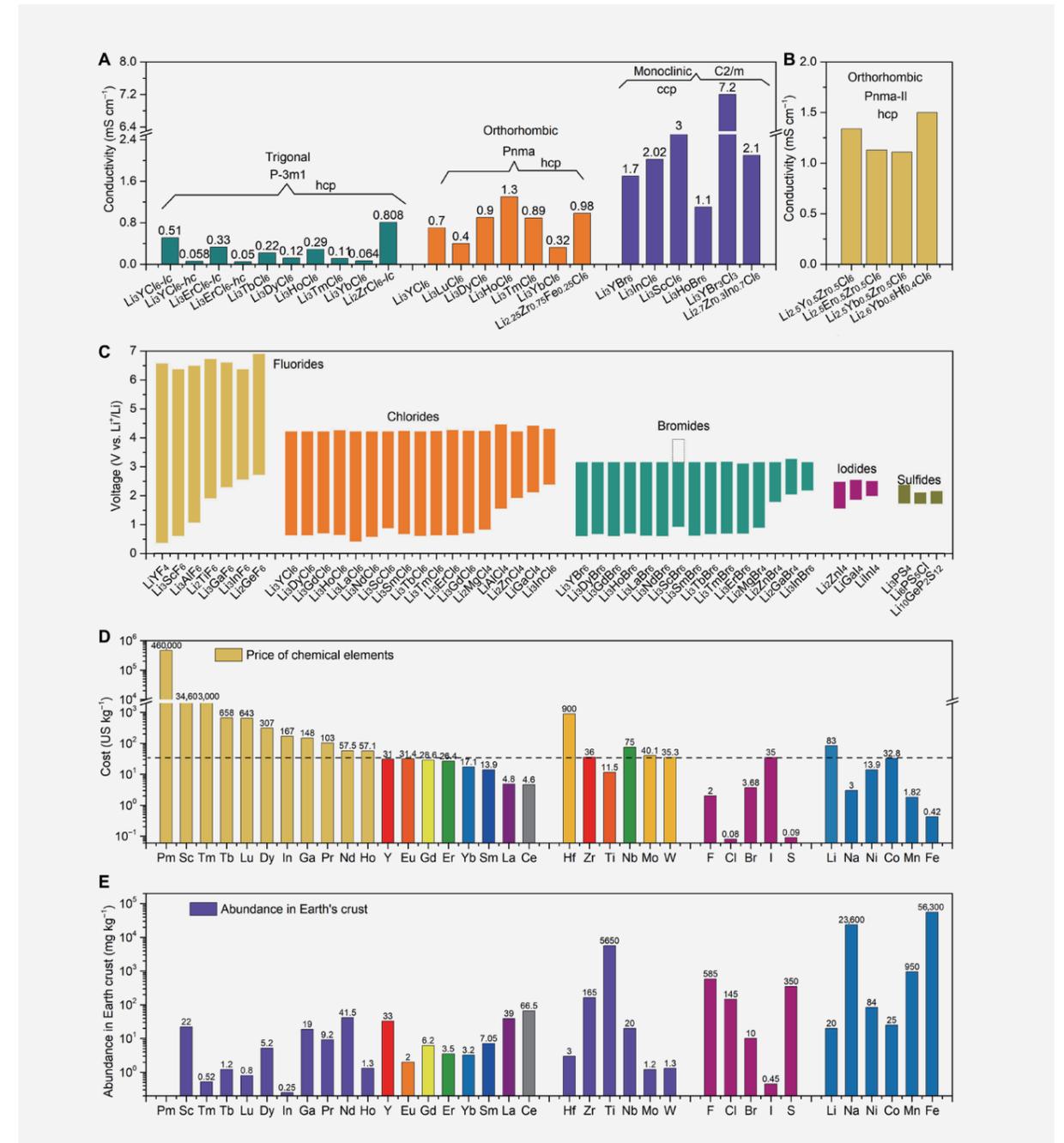


图3.11 卤化物固体电解质的离子电导率、电化学窗口、成本和元素丰度^[10]

卤化物固态电解质有部分指标已经初步满足在全固态电池应用方面的要求, 例如高离子导电性和高电压稳定性。然而, 由于卤化物固态电解质通常由成本较高的金属元素组成, 因此它们的实用性仍然受到质疑。尽管许多卤化物固态电解质由昂贵的金属组成, 但可以通过与廉价金属的等价替代来减轻这一问题, 从而降低成本并增加离子导电性。

现阶段卤化物固态电解质暂未单独使用制备固态电解质膜, 通常被用于固态电池复合正极片的制备, 以及其他类型固态电解质组合制备复合固态电解质膜。

3.2 国内外全固态电池领域典型企业技术及进展

全固态电池是下一代电池技术发展的重要领域，被世界各主要国家和地区列为重要的战略研发方向，如中国、美国、欧盟、日本、韩国等均对固态电池的发展进行了战略规划。本部分同样基于不同固态电解质材料进行分别阐述。

3.2.1 氧化物固态电解质体系

当前氧化物固态电解质商业化技术路线尚未明确，各大公司正不断增加研发投入，氧化物固态电解质规模化的企业主要有天目先导、蓝固新能源、赣锋锂业、上海洗霸等。

表3.3 氧化物固态电解质成熟度分析

氧化物电解质名称	技术成熟度等级	案例
LLZO	6-7	清陶能源、天目先导、赣锋锂业、青岛大学郭向欣团队等已可吨级以上制备石榴石型氧化物固体电解质
LATP	7-8	天目先导、赣锋锂业、青岛大学郭向欣团队等已可吨级以上制备NASICON型氧化物固体电解质
LLTO	6-7	清陶能源可量产LLTO陶瓷粉体，并可与电极材料、隔膜材料复合
LPON	8-9	在1994年获得商业许可，多用于制备薄膜电池



图3.12 太蓝新能源全固态电池样品照片

氧化物固态电解质全固态电池产业链方面，已经有产品发布的电池企业主要有重庆太蓝新能源有限公司、广州鹏辉能源科技股份有限公司等。

太蓝新能源主要技术：界面柔性层材料、电解质超薄膜技术、界面柔化技术。2024年4月，太蓝新能源成功制备出车规级单体容量120 Ah，实测能量密度达到720 Wh/kg的超高能量密度体型化全固态锂电池原型。太蓝新能源此次发布的全固态锂电池原型，其正极采用高克容量富锂锰基材料，负极则采用了超宽、超薄且兼具高循环稳定性和高倍率的复合锂金属基材料。同时，为了解决全固态锂电池的固-固界面阻抗问题，它还搭配了太蓝新能源独有的高性能氧化物复合固态电解质。与此同时，太蓝新能源通过构筑高效离子、电子传输网络，提高正极内部带电粒子的迁移能力，搭配自研界面柔性层材料，有效降低界面阻抗的同时，还提升了界面稳定性，实现了电池综合性能的全面提升，有望从根本上解决传统锂离子电池的续航和安全焦虑问题。

2024年8月，广州鹏辉能源科技股份有限公司发布第一代全固态电池产品，可在-20℃至85℃的宽温域内稳定工作，能量密度达到280 Wh/kg，循环寿命为600次后，容量还能保持在90%以上，安全性和能量密度优于传统锂电池。

3.2.2 硫化物固态电解质体系

全球企业正积极投身于硫化物基全固态电池的开发与推进中，视全固态电池技术为下一代电池技术竞争的核心焦点与战略高地，竞相抢占这一领域的先机。从全球固态电池产业的布局视角审视，中国展现出最为活跃的参与态势，汇聚了众多传统电池巨头、新兴初创企业以及整车制造商等多元化力量。紧随其后的是日本，以其深厚的技术底蕴在固态电池领域占据技术领先地位。美国方面，则以一系列富有创新精神的初创企业为主导力量。欧洲则呈现出车企与美国初创企业紧密合作的特色模式。至于韩国，尽管参与企业数量相对较少，但每一家都展现出强大的竞争力与实力。

在2024年世界动力电池大会上，宁德时代与比亚迪披露了它们在全固态电池技术领域的最新研发成果与进展。宁德时代董事长曾毓群在公开场合透露，若以1到9分的标尺来衡量固态电池的技术成熟度与制造完备性，表示当前公司自评4分。据比亚迪锂电池有限公司透露，比亚迪的硫化物全固态电池已锁定目标，预计将于2027年正式步入中高端电动汽车市场，实现小批量的量产应用。中国第一汽车集团已完成“10 Ah全固态电芯的组装工作”。2024年1月17日，恩力动力介绍其科研团队采用了硫化物固态电解质并搭配锂金属负极，研发出半固态电池A样。当前，马车动力已稳定地实现大粒径、中粒径、小粒径以及超小粒径四类电解质材料的批量化生产。屹锂新能源2023年完成了二期中试基地的产线建设，产能150 MWh/年。高能时代聚焦于硫化物全固态技术的研发路径，开发电解质关键材料。2023年7月，蜂巢能源在成功研制出容量为20 Ah的硫系全固态原型电芯，其能量密度350至400 Wh/kg，并且已经顺利通过针刺测试和200℃高温热箱测试。太蓝新能源也在硫化物全固态电池方向有着较深厚积累，已成功开发基于ISFD技术的超薄硫化物全固态电解质膜，为开发具有更高能量密度和安全性的全固态电池提供了重要的基础。



宁德时代、比亚迪、中国一汽、恩力动力、马车动力、屹锂新能源、高能时代、蜂巢能源

图3.13 硫化物基全固态锂电池全球企业布局

丰田汽车公司已明确将硫化物技术路线作为其核心战略，并在此领域积累了超过1000项全固态电池技术的专利，稳居全球领先地位。公司规划在2027年或2028年实现这一前沿技术的商业化应用。三星SDI正致力于研发一款融合了NCA高镍技术与高效硫化物固态电解质的全固态电池，设定了2027年为该款的量产起点，预计其能量密度为900 Wh/L。

Solid Power公司成功研制出能量密度为320 Wh/kg的硫化物基固态电池技术产品，2022年实现了20 Ah固态电池的量产，并已成功向宝马汽车公司交付了固态电池样品。Factorial Energy公司推出基于硫化物的全固态电池，其EUCAR安全等级为2级，并能在超过90°C工作温度下保持稳定。

表3.4 硫化物基全固态电池的产业化进程

企业	能量密度	技术路线	固态电池布局及产业化进程
宁德时代		硫化物	有望在2027年实现固态电池的小批量生产
比亚迪	350-400 Wh/kg	硫化物	2027年将小批量生产固态电池
丰田		硫化物	2027年或2028年大规模量产固态电池
三星		聚合物/硫化物	计划在2027年量产全固态电池
SK On	380-500 Wh/kg	硫化物	2026年生产试验原型，2029年实现商业化
Solid Power	320 Wh/kg	硫化物	2026年开始量产

3.2.3 聚合物固态电解质体系

表3.5 采用（复合）聚合物固态电解质为技术路线的国内外企业

LOGO	企业名称	地域
	重庆太蓝新能源有限公司	中国重庆
	清陶（昆山）能源发展股份有限公司	中国江苏
	北京卫蓝新能源科技股份有限公司	中国北京
	LG Energy Solution	韩国
	Factorial Energy	美国
	Blue Solutions	法国
	Natrion	美国

法国Bolloré子公司Blue Solutions最早将聚合物基全固态电池量产，应用于其母公司Bolloré的共享电动汽车Blue Car，随后在2019年与法国戴姆勒公司签订固态电池PACK开发协议。但由于其全固态电池需要加热至50-60°C时才能够使用，因此难以在乘用车上使用。

该公司在2019年推出了新一代的固态电池（GEN4），该电池预计对续航的增幅将达到40%。在Blue Solutions已有的布列塔尼（Brittany）工厂和未来的阿尔萨斯工厂中均会有该款新一代固态电池的生产。并将在布列塔尼地区建立一条初步的试验线，预计在2030年前在阿尔萨斯实现量产。

根据Blue Solutions的官网介绍以及对其专利的分析，其聚合物固态电解质采用的是PEO基的聚合物，例如将醚氧键（-O-）与其他官能团（例如羧酸酯基）引入到同一个分子中，通过羧酸酯基的引入既能提高聚合物固态电解质的电化学窗口，又能降低分子链规整性，降低其结晶度，增强其锂离子传导的能力；另外与具有单离子导体功能的聚合物（例如碘化聚苯乙烯）共聚以提升其锂离子迁移数。其正极使用的是磷酸铁锂正极，其中加入了闪点较高的醚类小分子材料以解决全固态电池正极内部界面接触问题；而其负极采用了导电聚合物修饰的金属锂。

在生产工艺方面，通过Blue Solutions的优良的挤出技术，将固态电解质膜直接与正极材料复合制备正极片，后经过叠片工艺将正极片与金属锂负极片组装成全固态电池。其中固态电解质膜的厚度最小可以达到2 μm左右。以下为其推出的两款电池包：

据专利分析推测美国固态电池公司Natrion公司的固态电解质为有机/无机复合固态电解质，其中聚合物可能为聚氧化乙烯或者含氟聚合物，例如常见的聚偏氟乙烯，其中的无机填料为活性填料氧化物固态电解质或是惰性填料高岭土，其中含有阻燃性增塑剂，例如磷酸三乙酯。正极兼容钴酸锂、镍钴锰三元正极材料、磷酸铁锂等，负极可以使用金属锂。另外为了解决正极内部界面以及正极与固态电解质之间的界面接触，采用了该公司独创的界面润湿剂M3，该液体为不燃、非碳酸酯型的有机液体。其单片全固态电池测试数据如下图所示：



图3.14 Blue Solutions两款电池包产品^[11]

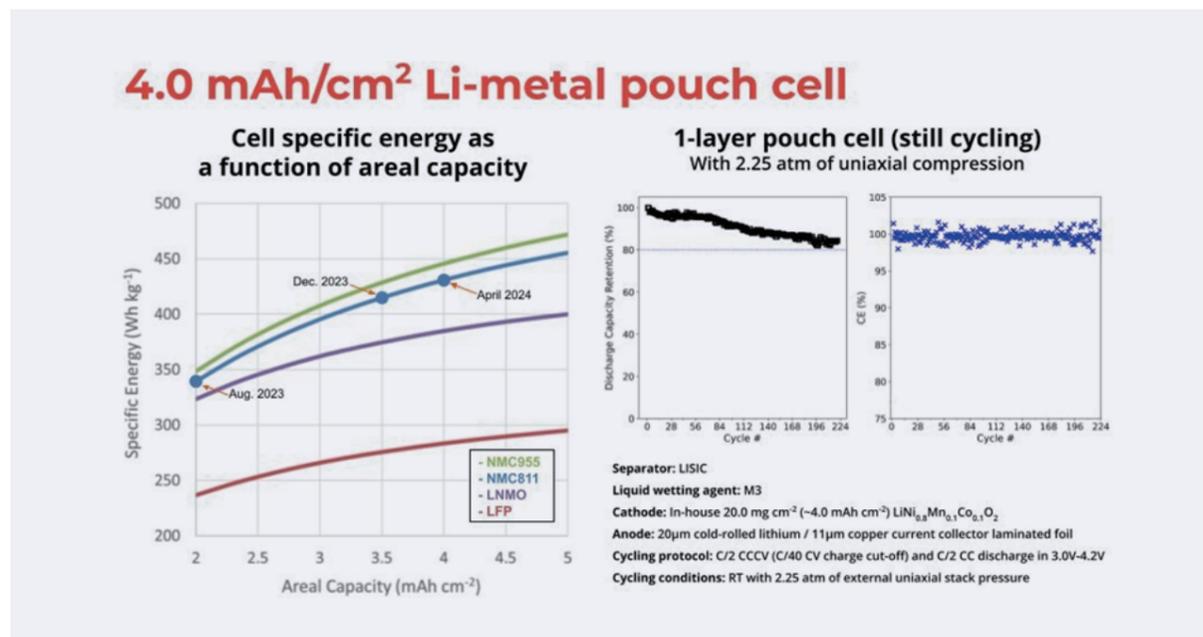


图3.15 Natrion单片全固态电池性能测试^[12]

太蓝新能源开发了氧化物-聚合物复合固态电解质独有制备工艺，通过工艺优化迭代，实现了聚合物固态电解质与氧化物固态电解质的协同作用，制备出超薄复合固态电解质膜，并成功应用于全固态电池的开发，改善了电池的循环性能。

国内卫蓝新能源布局固液混合电池，如无人机电池、储能电池、汽车动力电池等，且以打造核心技术平台为基础，主要集中于原位固态化技术、复合金属锂技术、固态电解质技术等领域的研究。根据其专利分析推测，卫蓝新能源全固态电池技术以有机/无机复合路线为主，通过聚合物固态电解质原位聚合的方法增强正极内部界面接触。

清陶能源以有机/无机复合固态电解质为技术路线，其中无机部分采用氧化物或者卤化物材料，与聚合物材料复合，制备具有较高室温锂离子电导率的复合固态电解质膜材料，根据其专利分析正极采用的是氧化物包覆活性材料方案，其采用的生产工艺为转印法。

3.2.4 卤化物固态电解质体系

表3.6 国内外卤化物固态电解质领域典型企业

LOGO	企业名称	地域
	清陶(昆山)能源发展股份有限公司	中国江苏
	江苏蓝固新能源科技有限公司	中国江苏
	国联汽车动力电池研究院有限责任公司	中国北京
	有研广东院固态电池中心	中国广东
	松下	日本

表3.7 卤化物全固态电池相关企业

LOGO	企业名称	地域
	清陶(昆山)能源发展股份有限公司	中国江苏
	国联汽车动力电池研究院有限责任公司	中国北京
	有研广东院固态电池中心	中国广东
	亿纬锂能	中国广东
	弗迪电池	中国广东
	松下	日本

在固态电池技术领域，有研广东院固态电池研发中心致力于创新与突破，专注于卤化物固态电解质体系和干法成膜技术的研究。该中心成功开发了一系列成本效益高、电压平台高、离子导电性能优异的卤化物电解质材料。通过建设卤化物固态电解质生产线和干法电极中试线，实现了高活性物质含量、高负载干法正负极卷以及超薄卤化物电解质膜的量产。此外，该中心正致力于开发基于卤化物的高能量密度全固态软包电池，具备从5至60 Ah全固态电池软包的制备能力。^[13]

亿纬锂能公司则采取了硫化物和卤化物复合固态电解质的策略，预计到2026年将实现生产工艺的重大突破，并推出新一代全固态电池。该公司的目标是在2028年推出能量密度达到400 Wh/kg的全固态电池。^[14]

弗迪电池公司则从终端用户的实际需求出发，研发了结合硅基负极与硫化物全固态电池的技术方案，旨在实现高能量密度与高安全性能的结合。对于目前存在的技术短板，弗迪电池已经制定了明确的解决方案，显示出一定的商业化潜力。在技术路线的选择上，弗迪电池考虑将卤化物复合电解质作为其技术储备之一。^[15]

3.3 全固态电池技术趋势及前景预测

现阶段全固态电池技术仍未实现量产，不同路线的技术均有公司进行布局开发，不同的技术均有各自的发展前景。

3.3.1 氧化物固态技术体系

固态电池技术迭代基于液态体系，顺序遵循固态电解质-新型负极-新型正极。主流厂商按照半固态到全固态的发展路径布局，核心变化在于引入固态电解质，电解质预计从聚合物+氧化物的半固态路线，向氧化物半/全固态路线，再向氧化物全固态路线迭代。

复合电解质具备优势，未来有望成为主流路线之一，复合电解质能够结合聚合物和氧化物的优点。复合固态电解质一般是由无机填料和聚合物固态电解质复合得到的电解质。复合固态电解质结合了无机固体电解质和有机固体电解质的优点，兼具高锂离子导电率和电化学稳定性。在聚合物固态电解质中加入无机填料后得到的固态电解质综合性能较好。聚合物基体在复合固体电解质中可以发挥以下优点：聚合物的加入可以显著提高固体复合电解质的柔韧性；聚合物的存在有助于减小电极-电解液界面的电阻；聚合物通常比无机陶瓷电解质更容易加工且更具成本效益，有利于大规模制造。无机填料可以发挥以下三方面的作用：一、降低结晶度，增大无定形相区，利于锂离子迁移；二、填料颗粒附近可以形成快速锂离子通道；三、增加聚合物基体的力学性能，使其易于成膜。

复合电解质膜中的无机填料可以分为惰性填料和活性填料。聚合物基体中可以添加纳米无机填料来降低其结晶度，提高链段的运动能力，进而提升电解质的离子电导率。无机填料根据是否具有快速运输锂离子的能力分为惰性填料和活性填料。对于不能传输锂离子的惰性填料，加入聚合物基体后可以提高复合电解质的机械性能，也可以改变聚合物结晶状态来提高聚合物电解质运输锂离子的能力。对于活性填料来讲，其不仅具有上述优点，填料本身在室温下展现出较高的离子电导率，可以直接参与锂离子传输，另外活性填料具有较高的电化学稳定窗口。

太蓝新能源对氧化物固态电解质的组成进行调控，通过工艺条件优化，实现氧化物固态电解质的电导率显著提升，降低氧化物固态电解质表面残碱，同时改善与聚合物固态电解质的相容性，助力复合固态电解质的性能提升。太蓝新能源积极布局复合电解质膜，开发的“超薄膜制备技术”实现了氧化物固态电解质与聚合物的良好协同。

3.3.2 硫化物固态技术体系

硫化物基固态电解质因其出色的离子电导率而备受关注。目前，研发人员正聚焦于通过材料科学的突破性进展，全面提升硫化物基固态电解质在空气环境中的稳定性以及在电化学环境中的耐久性，以此扩展其在能源存储技术中的应用范围。

对于硫化物全固态电池而言，电极与硫化物基固态电解质的界面相容性是当前技术发展的主要障碍。研究人员正通过应用第一性原理计算与尖端的材料表征手段，深化对界面不稳定性机理的认知，并探索创新的解决途径。

在电极设计与材料创新领域，科研工作者正积极开发新型的正极与负极材料，旨在提升电池系统的能量密度与循环寿命。这些前沿材料的系统研究与工程应用，预计将为硫化物全固态电池的性能优化提供显著的推动力。

虽然硫化物全固态电池已在实验室规模展现出潜力，但其向规模化生产过渡仍面临重大挑战，包括对制造环境的精细调控、高压成型技术的创新以及缺乏成熟的量产设备。

最终，硫化物全固态电池的技术开发与产业化进程需要不同学科与行业之间的协同合作。全球学术机构、研究机构、电池制造商以及材料供应商之间的战略联盟对于推动固态电池技术的快速发展具有决定性意义。

3.3.3 聚合物固态技术体系

对于聚合物基的固态电池来说，发展有机/无机复合路线被认为比较具有发展前景的技术路线。

首先，此方法可以有效地将聚合物的粘弹性与无机材料的刚性结合起来，使得复合材料同时具备刚性及弹性，是最适合于加工成型的材料，可以兼顾与正负极之间的界面接触性，同时又可以一定程度上抑制锂枝晶的生长。

再次，通过不同无机填料的加入可以调控锂离子传输机理，增强聚合物基复合固态电解质传导锂离子的能力。

但仍面临较多的问题，选择合适的有机/无机材料格外关键，尤其是聚合物材料。深入研究多相体系中锂离子传导机制、传输动力学至关重要，以及如何构筑高效导锂的复合固态电解质/电极界面也是面临的重要问题。

3.3.4 卤化物固态技术体系

卤化物固态电解质因其独特的晶体结构和化学稳定性而成为研究的前沿。目前，科研工作者正通过材料科学的创新，系统性地提升卤化物固态电解质的离子电导率和机械稳定性，以适应更广泛的能源存储应用需求。

界面稳定性方面，卤化物全固态电池的一个主要挑战是电极与固态电解质之间的界面相容性。通过界面优化策略，如引入缓冲层或改善电解质组分，进一步提升了卤化物与正极材料的界面相容性，从而增强了电池的整体性能。卤化物固态电解质在全固态电池技术的发展中扮演着至关重要的角色，为实现高能量密度和长循环寿命的电池系统提供了可能性。同时，科研人员正在利用先进的表征技术，来深入理解界面问题，并探索可能的解决方案，以提高界面相容性和电池性能。

当前，卤化物固态电解质的开发仍处于实验室研发阶段。为了满足中试规模的要求，包括离子电导率、电化学稳定窗口、环境稳定性等性质，需要继续优化固态电解质的稳定合成工艺，提升电解质的批次稳定性。

3.4 全固态电池量产挑战与量产时间预测

在全球范围内，各国政府正采取一系列积极措施，包括政策导向、资金补贴以及促进产业链各环节之间的协同合作，以加速固态电池技术的产业化步伐。当前，固态电池技术的全球进展主要停留于研发探索与中试的深化阶段。在这一关键领域内，中国、日本及韩国凭借卓越的技术创新能力，稳坐技术领头羊的位置，下一代动力电池的商业化生产已被正式纳入发展规划之中，预示着其产业化进程即将加速推进。近年来，我国政府相关部门出台了一系列政策，支持固态电池产业的发展。

2020年10月，国务院通过《新能源汽车产业发展规划（2021-2035年）》这一里程碑式文件，首次将固态电池明确为新能源汽车产业的重点发展方向，并强调了加速其研发与产业化进程的重要性。

紧接着，在2023年1月，由工信部等六部门携手制定的《关于推动能源电子产业发展的指导意见》中，又进一步细化了对固态电池标准体系研究的强化要求。这一系列政策举措不仅为固态电池行业描绘了清晰且充满机遇的市场蓝图，更为企业营造了一个有利于技术创新与生产经营的优越环境，极大地促进了该行业的蓬勃发展。

表3.8 中国固态电池行业最新政策汇总^[16]

发布时间	政策名称	主要内容
2024年2月	《锂电池行业规范条件(2024年本)》	增加固态单体电池产品性能要求:单体电池能量密度≥300 Wh/kg, 电池组能量密度≥260 Wh/kg。循环寿命≥1000次,容量保持率≥80%。
2023年12月	《关于加强新能源汽车与电网融合互动的实施意见》	加大动力电池关键技术攻关,在不明显增加成本基础上将动力电池循环寿命提升至3000次及以上,攻克高频度双向充放电工况下的电池安全防护技术。
2023年1月	《关于推动能源电子产业发展的指导意见》	加强新型储能电池产业化技术攻关,推进先进储能技术及产品规模化应用,加快研发固态电池、钠离子电池、氢储能/燃料电池等新型电池。
2022年6月	《科技支撑碳达峰碳中和实施方案(2022-2030)》	研发压缩空气储能、飞轮储能、液态和固态锂离子电池储能,钠离子电池储能、液流电池储能等高效储能技术;研发梯级电站大型储能等新型储能应用技术以及相关储能安全技术,
2022年1月	《“十四五”新型储能发展实施方案》	开展钠离子电池、新型锂离子电池、铅炭电池、液流电池、压缩空气、氢(氨)储能、热(冷)储能等关键核心技术、装备和集成优化设计研究,集中攻关超导、超级电容等储能技术,研发储备液态金属电池、固态锂离子电池、金属空气电池等新一代高能量密度储能技术。
2021年10月	《2030年前碳达峰行动方案》	聚焦化石能源绿色智能开发和清洁低碳利用、可再生能源大规模利用、新型电力系统、节能、氢能、储能、动力电池、二氧化碳捕获利用与封存等重点,深化应用基础研究。
2020年10月	《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》	开展正负极材料、电解液、隔膜、膜电极等关键核心技术研究,加强高强度、轻量化、高安全、低成本、长寿命的动力电池和燃料电池系统短板技术攻关,加快固态动力电池技术研发及产业化。

近年来,在新能源汽车市场的推动下,全球固态电池出货量正持续增长。2023年全球固态电池出货量约为1 GWh,主要以半固态电池为主。在全固态电池实现规模化量产之前,半固态电池的渐进式路线将率先走向商业化。由于短期内材料与成本依然较高,我们预计车规领域一些高端或特定需求的电动车型会接受一定溢价,搭载(半)固态电池,到2030年动力电池中国固态电池渗透率达到10%,其中主要为半固态电池;而在消费电子、航空航天等领域,下游市场对价格的敏感度较低,能够包容较高的新技术溢价,因此预计固态电池的渗透率提升将快于车用市场,2030年固态电池渗透率达到20%,其中全固态电池渗透率为10%。中商产业研究院分析师预测,2024年全球固态电池出货量将达到3.3 GWh,2030年出货量将增长至614.1 GWh。尽管目前我国固态电池行业正处于起步阶段,随着技术进步,固态电池有望实现大规模商业化应用。2023年中国固态电池的市场空间达到约10亿元。中商产业研究院分析师预测,2024年中国固态电池市场空间将达到17亿元,2030年将增至200亿元。

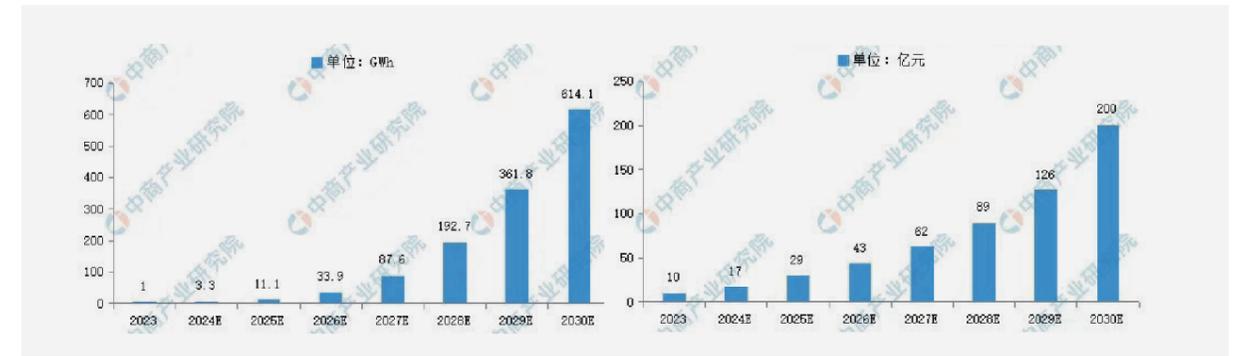


图3.16 全固态电池全球出货量预测趋势图及2023-2030年中国固态电池市场空间预测趋势图^[16]

3.4.1 量产挑战

- 01 固态电解质膜的离子电导率提升以满足电池的功率要求,超薄高离子电导率电解质膜的制备工艺;
- 02 固态电池内部固态颗粒间的界面接触及稳定性;
- 03 固态电池关键材料制备工艺及成本,低成本高负载电极片的制备技术;
- 04 固态电池的制造工艺不成熟,如何通过合适的工艺,有效地提升固态电解质与正负极之间的接触性。

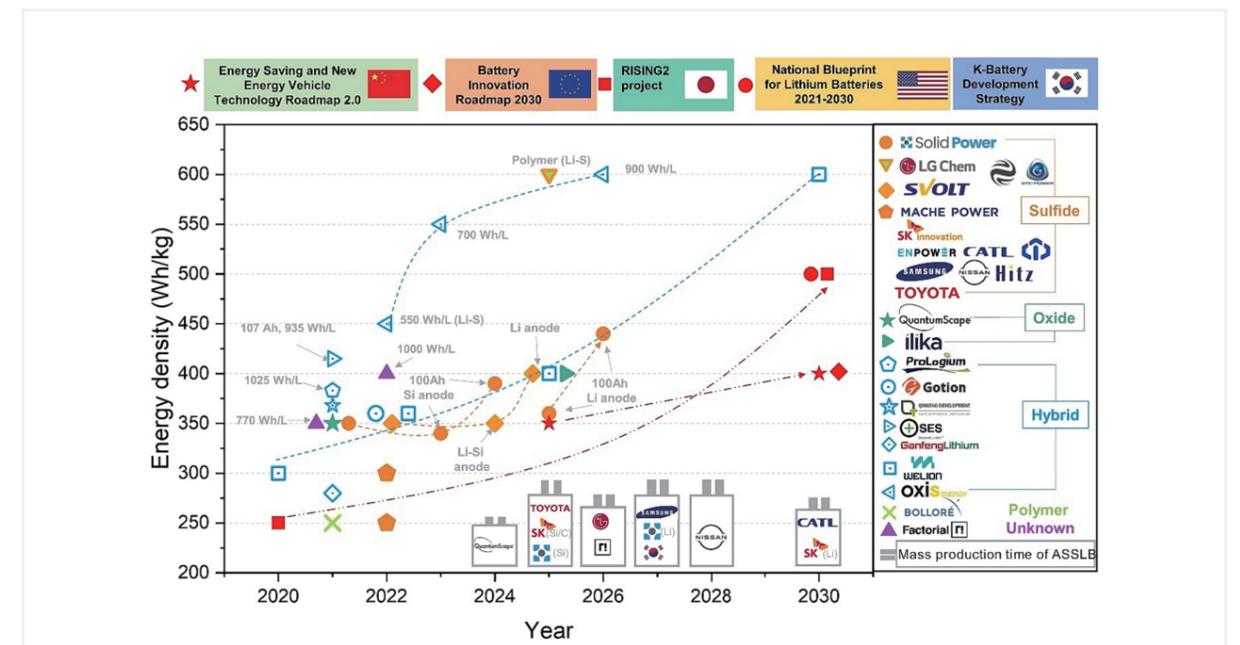


图3.17 部分国家/地区政策和固态锂电池公司研发现状及未来计划^[1]

3.4.2 量产时间预测

固态电池何时量产上车?这不仅代表了当前新能源汽车行业的发展趋势和核心追求,同时也引起了消费者的广泛关注和浓厚兴趣。近两个月以来,包括宁德时代、比亚迪在内的国内龙头企业纷纷透露其在全固态电池领域的进展和规划,日韩方面也有相关进展披露,整体而言,整个产业正朝着“2027年左右上车、2030年实现大规模产业化”的目标规划全固态电池的商业化进程。

综合各国政策及相关企业的公开信息,全固态电池在2027年前后开始进行示范性装车应用,2030年后全固态电池开始进入商业化应用阶段。

2026-2028年为国内车企固态电池集中量产期,根据相关企业规划,2026年期间广汽昊铂、东风汽车将实现全固态电池量产装车,2027年长安新能源汽车将实现全固态电池逐步起量,2028年东风汽车规划实现全固态车型量产上市。2026-2028年有望成为国产新能源汽车全固态电池搭载集中上市窗口。

参考来源

- 01 Solid-State Lithium Batteries-from Fundamental Research to Industrial Progress, Progress in Materials Science, 2023, 139, 101182.
- 02 All-Solid-State Lithium Batteries Enabled by Sulfide Electrolytes: From Fundamental Research to Practical Engineering Design, Energy Environ. Sci. 2021, 14, 2577-2619.
- 03 <https://mp.weixin.qq.com/s/inrxpux88z4l-ssgzj6nda>.
- 04 Challenges, Interface Engineering, and Processing Strategies Toward Practical Sulfide-Based All-Solid-State Lithium Batteries, Infomat. 2022, 4, E12292.
- 05 Li Metal Anode Interface in Sulfide-Based All-Solid-State Li Batteries. Ecomat. 2023, 5, E12383.
- 06 Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly(Ethylene Oxide). Br. Polym. J, 1975, 7, 319-327.
- 07 Recent Progress of Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries. Acs Sustainable Chem. Eng. 2023, 11, 1253-1277.
- 08 Emerging Halide Superionic Conductors for All-Solid-State Batteries: Design, Synthesis, and Practical Applications. Acs Energy Lett. 2022, 7, 1776-1805.
- 09 Halide-Based Solid Electrolytes: The History, Progress, and Challenges. Interdisciplinary Materials. 2023, 2, 365-389.
- 10 Prospects of Halide-Based All-Solid-State Batteries: From Material Design to Practical Application. Sci. Adv. 2022, 8, Eadc9516.
- 11 <https://www.blue-solutions.com/en/the-transport-sector/#our-markets>.
- 12 <https://www.natrimon.co/news/natrimon-named-2024-edison-award-gold-winner>.
- 13 赵昌泰, 干法电极&卤化物电解质赋能高比能全固态电池.
- 14 <https://www.escn.com.cn/20240621/0be332072e7f4231aea568c52c2c8892/c.html>.
- 15 <https://www.voltaplus-consulting.com/?lm1/79.html>.
- 16 <https://c.m.163.com/news/a/IU9BKTT505198SOQ.html>.

“ 第四章 国内外固态电池技术发展路线图 ”

4.1 中国

中国半固态电池技术发展路线图主要遵循使用氧化物电解质、聚合物电解质、复合电解质以及凝胶电解质的技术路线,与传统液态电池相比核心变化在于引入固态电解质,旨在提高电池的安全性和能量密度。

技术发展路线方面,半固态电池电解质技术路线主要集中在氧化物电解质,同时发展与聚合物电解质进行复合的电解质路线,电解质室温电导率均 $>10^{-4}$ S/cm。负极材料也从石墨向硅基负极、预锂化负极、最终向金属锂负极路线升级。正极材料则从高镍三元向高电压高镍三元、超高镍三元,再向尖晶石镍锰酸锂、层状富锂锰基等新型正极材料迭代。

性能发展路线方面,现阶段半固态电池能量密度可达到300 Wh/kg以上,并且循环寿命目标满足1000次以上,到2030年,比能量逐步提升至400 Wh/kg以上,寿命目标为大于1500次,电芯成本在实现半固态电池规模化应用后成本目标小于0.4元/Wh。

产业链方面,电池端企业主要有宁德时代、亿纬锂能、赣锋锂业、国轩高科、蜂巢能源等锂电巨头,固态电解质企业包括太蓝新能源、清陶能源、卫蓝新能源、辉能科技等固态电池企业等,负极企业有兰溪致德、贝特瑞等;正极企业有容百科技、当升科技等。半固态电池在国内率先量产,2023年开始小批量装车,2024年实现规模放量,目前也已在新能源汽车、高端无人机、航天、军工等高端领域实现应用。

中国全固态电池在氧化物、聚合物和硫化物技术路线上均有企业/研究院所进行布局,对固态电池技术的发展进行了全面技术储备,并且固态电池关键材料的研究上不断取得进展,包括氧化物、硫化物和聚合物固态电解质。中国科学院青岛生物能源与过程研究所研发出用于全固态锂硫电池的新型硫化锂正极材料,能量密度超过600 Wh/kg。太蓝新能源搭配独有的高性能复合固态电解质,开发出能量密度达到720 Wh/kg的全固态原型电池。

中国企业如宁德时代和比亚迪等在提高全固态电池的能量密度、循环稳定性和安全性方面投入巨大研发资源。宁德时代的目标是到2027年技术成熟度达到7-8分的水平,意味着届时可以小批量生产全固态电池。

中国全固态电池的研发目标是实现高能量密度、快速充电、长循环寿命和高安全性的电池产品,中国企业的目标是在2027-2030年间实现全固态电池的商业化生产。

4.2 日本

从日本各大电池企业发布的最新技术动态看，日本在半固态电池领域的技术路线暂不明确，企业在全固态电池技术的研发路径上与中国企业采取了不同的策略，试图直接跳过传统液态和半固态电池阶段，加速全固态电池的商业化进程。

日本主要集中于硫化物全固态电池的研发，在固态电池研发领域具有深厚的技术积累，其中丰田、本田、日产等车企本身具有强大的固态电池研发实力，对于固态电池应用于整车方面具有优势。日本设定了明确的目标，计划到2030年前实现全固态电池的实用化，并在成本、尺寸上减半，充电10分钟，续航可达1200公里。

丰田汽车公司与出光兴产株式会社合作，致力于开发更高效的硫化物固态电解质，以支持丰田在2027年推出一款续航里程达到960公里、充电时间仅需10分钟的纯电动汽车的计划。他们还计划在2027-2028年间实现该技术的商业化和大规模生产。

固态电池产业链中的其他企业，如TDK正在专注于开发具有高能量密度的全固态电池，已经成功开发了新一代的采用锂合金负极和氧化物固态电解质的CeraCharge全固态电池；三井金属公司已完成固态电解质的量产试验，计划进一步扩产；日立造船公司开发了宽温域全固态电池，可应用于人造卫星和工业机械等多种应用场景。松下集团计划于2025年至2029年期间量产一种可应用于无人机的小型全固态电池，并逐步扩大到新能源汽车领域。

4.3 韩国

韩国政府提出了“K-电池发展战略”，将于2023年至2028年大力投入推进固态电池的商业化，其国内企业对硫化物技术路线进行了重点布局，同时保持对聚合物固态电解质的开发，LG、三星SDI等电池企业均选择布局硫化物固态电池；现代通过投资美国电池企业Solid Power等进行固态电池技术开发。三星集团计划2027年全面投产全固态电池，实现量产和装车应用。

4.4 欧洲

欧洲最早将聚合物固态电池，进行了商业化应用，鉴于聚合物固态电解质的局限，续航能力差，未能广泛推广应用。欧洲各国在固态电池技术路径选择上各有差异，固态电池技术的发展路径包括聚合物固态电池、氧化物固态电池和硫化物固态电池三大主流技术路线，技术路线图主要围绕在全固态电池的发展。

欧洲车企主要通过美国的电池初创企业进行合作开发全固态电池技术。梅赛德斯-奔驰与美国初创电池公司Factorial Energy合作开发的固态电池，预计将在2030年前实现量产。此外，大众集团也计划在欧洲自主生产固态电池，目标是在2024年至2025年间开始批量生产。宝马集团与Solid Power合作开发预计2025年推出固态电池，2030年实现量产固态电池车型。欧洲企业的固态电池的装车用预计集中在2026至2030年。

法国Blue Solutions从2011年起，就确定了固态锂金属聚合物电池(LMP)技术路线，不含液体或凝胶，拥有620项专利，在固态电池技术中选择了聚合物电解质。初期主要应用在其母公司Bolloré的共享电动(one way ride)汽车Blue Car上。随后Blus Solutions的固态电池技术开始迭代，应用范围开始扩大，并在2019年与戴姆勒签署了固态电池Pack的开发协议。据悉，戴姆勒旗下大巴eCitaro、eCitaro G均搭载Blus Solutions的固态电池。

英国Ilika公司固态电池技术路线为氧化物，Ilika公司通过将电解质减薄来弥补氧化物电导率较低的缺点，并采用丝网印刷技术来生产全固态电池。Ilika公司的全固态电池正极材料采用三元材料，能量密度可达到300 Wh/kg至350 Wh/kg，并计划通过采用811正极材料进一步提高能量密度，目标是达到480 Wh/kg，并最终在2025年达到550 Wh/kg。24年3月，Ilika宣布将与英国电池材料制造商Nexeon、宝马公司合作开发用于电动汽车的硅基固态电池。

4.5 美国

美国半固态电池目前只有Quantum Scape, Factorial Energy以及24M Technologies企业有相关布局研究，三家技术发展路线以新型电池为主。

如24M Technologies半固态电极不使用粘合剂，将电解质与活性材料混合形成具有独特属性的粘土状浆料，和锂离子电池相比、其制造成本最高可缩减4成。Quantum Scape固态电解质以LLZO石榴石型氧化物为主，LGPS硫化物为辅；电池采用无锂负极设计(取消负极活性材料，采用铜箔集流体作为负极)，隔膜材料为一种陶瓷(氧化物)与正极有机凝胶电解质(正极电解液)的结合，电池能量密度可达380-500 Wh/kg。

美国的全固态电池技术主要由各初创电池企业推动，在聚合物、氧化物和硫化物固态电池方面均有布局。如Solid Power技术路线为硫化物全固态电池，ION Storage Systems为氧化物全固态电池，Ionic Materials为聚合物全固态电池。

美国初创公司通过与大众、宝马、奔驰等车企进行深度合作推动固态电池的研发。例如Factorial Energy宣布推出Solstice™，这是一款与梅赛德斯-奔驰共同开发的硫化物全固态电池，预计2030年投放市场。