

证券研究报告•行业深度报告

电池科技前瞻系列报告之十七: 锂硫电池, 仰望星空到脚踏实地

锂硫电池, 一种载流子与一个主反应

锂硫电池是除固态电池(概念有交叉,不失一般性)外的热门细分路径。该电池有极高的正负极理论容量(1672mAh/g,3860mAh/g)和理论质量能量密度(2510Wh/kg),远高于当前插层式正极-石墨负极的理论质量能量密度上限。

对硫正极而言,较低的离子电导和电子电导,较高的体积变化的负面影响较大;对锂金属而言,强还原性,枝晶生长,较高的体积变化等问题也是阻碍其实际应用的长年"拦路虎"。

质量能量密度"第一性"开始,锂硫电池的学术研究进展

除电极的问题之外,不同类型的电解质也面临着不同类型的待解 决体相/界面问题。液态电解质锂硫电池的主要问题是多硫化物 "穿梭效应";固态电解质则需解决固体电解质的体相与电解质 电极界面问题。总体而言,质量能量密度在 300Wh/kg 或更高的 锂硫电池已有若干学术报道,和理论性能相比效果差强人意。 另一方面,锂硫电池的循环寿命、倍率性能,尤其是体积能量密 度,和现有液态锂离子电池相比,仍然存在一定差距。

锂硫电池专利布局: 这次的领头羊是 LG

LG 系公司专利数量遥遥领先,各类发明及实用新型专利规模达到600个。另据报道,韩国高空长航时太阳能无人机使用了 LG 化学提供的锂硫电池。我们对相关专利内容进行了分析:在材料体系和工艺上,LG 对正极、电解液和隔膜均有优化;优化手段涵盖掺杂、包覆乃至宏观结构构建,但没有优秀的全电池性能出现。

四、满足需求&创造需求,再看技术供给

评价一个储能技术是否先进,一方面要认识主要指标,包括能量、倍率、效率、寿命、规模、成本、安全性和环境影响等另一方面,还要对其应用领域的需求理解深入。锂硫电池质量能量密度有提升空间,但循环寿命、自放率、体积能量密度的问题都比较严重。所以将锂硫电池和"质量敏感"场合如无人机需求结合更理性。

投资评价和建议

鉴于锂硫电池应用的特殊性,实际专利布局情况以及 LG 新能源即将上市的契机,我们建议投资者关注其供应商:中伟股份,恩捷股份,星源材质,璞泰来,新宙邦等(锂硫电池应用并不会影响应用于动力电池的正极前驱体、正极、负极供应商,相反会进一步提升市场关注度)。同时,持续建议投资者关注 LG 新能源的最大竞争对手、全球动力电池巨擘宁德时代,及其供应商。另外,锂等电池资源相关标的也应得到合理配置。

风险分析

技术进步不及预期,新能源汽车产销规模不及预期,资源品涨价 超预期,新能源汽车安全性风险,政策风险。

电气设备

维持

强于大市

张亦弛

zhangyichi@csc.com.cn 010-85159272

SAC 执证编号: S1440520040001

万炜

wanwei@csc.com.cn

021-68821600

SAC 执证编号: S1440514080001

SFC 中央编号: ASH820

任佳玮

renjiawei@csc.com.cn 021-68821600

SAC 执证编号: S1440520070012

发布日期: 2021年07月08日

市场表现



相关研究报告



目录

一、锂斪	1电池,一种载流于与一个王反应	I
二、质量	:能量密度"第一性"开始,锂硫电池的学术研究进展	4
1, 5	如果是液体电解质? 和"穿梭效应"的斗争	4
2, 5	如果是固体电解质?界面性能和体性能的需求	6
3、4	理硫电池质量能量密度和体积能量密度的"横向 pk"	7
	电池专利布局: 这次的领头羊是 LG	
1, 4	里硫电池专利规模	10
2, I	_G 做了什么?典型专利内容浅析	10
四、满足	需求&创造需求,再看技术供给	16
投资评价	·和建议	20
风险分析		21
	周丰口크	
	图表目录 	
图表 1:	"下一代电池"分类示意*	
图表 2:	锂硫电池不同阶段反应产物和正极容量电压曲线	1
图表 3:	不同类型电解质锂硫电池示意	
图表 4:	部分学者认为固态锂硫电池、固态锂空气电池是锂电池的"终极形态"	
图表 5:	锂硫电池材料的化学改性手段(正极侧为主)	
图表 6:	锂枝晶的形成及表面保护示意	3
图表 7:	液态锂硫电池基本结构及多硫化物"穿梭效应"示意	
图表 8:	典型电池对应正极的放电容量-循环性能	
图表 9:	硫化锌纳米粒子、钴-氮-碳单原子催化剂协同作用硫正极电池的基本性能	
图表 10:	典型的聚氧化乙烯-锂镧锆氧化物复合固态锂硫电池及正极容量、循环寿命和库伦效率	
图表 11:	固态锂硫电池的发展愿景	
图表 12:	比亚迪"刀片电池"对应电池包的结构和实施例性能表现	
图表 13:	锂硫电池的质量/体积能量密度和其他锂电技术路线对比	
图表 14:	锂硫电池主要设计参数和体积能量密度关系	
图表 15:		
图表 16:		
图表 17:		
图表 18:		
图表 19:		
图表 20:	不同 $\text{Li}_2\mathbf{S}_6$ 添加量对正极容量的影响	
图表 21:		
图表 22:		
图表 23:		
图表 24:		
图表 25.	碳纤维阻挡层的显微形貌	13





行	上深,	度报	芒
---	-----	----	---

图表 26:	碳纤维阻挡层对正极容量的影响	14
图表 27:	实验组和对照组的库伦效率对比	14
图表 28:	聚乙烯吡咯烷酮包覆对倍率性能的影响	
图表 29:	聚乙烯吡咯烷酮包覆对容量保持的影响	14
图表 30:	不同样品的容量电压曲线	15
图表 31:	不同样品的容量保持率	15
图表 32:	电池储能技术横评*	16
图表 33:	2016-2019年,全球动力电池企业出货规模(GWh)	16
图表 34:	宁德时代 CTP 电池包	17
图表 35:	比亚迪刀片电池产线	17
图表 36:	2020 年全球动力电池出货规模(GWh)	17
图表 37:	2021 年 1-4 月全球动力电池出货规模(GWh)	17
图表 38:	2020 年以来我国新能源汽车销量结构	18
图表 39:	北汽 arcfox αS	
图表 40:	吉利极氪 001	18
图表 41:	高能量密度动力电池体系汇总与时间表估计	19

一、锂硫电池,一种载流子与一个主反应

如本系列报告开篇《电池科技前瞻系列报告之一:巨匠扛鼎,后继不竭》所述,"下一代电池"概念宽泛且概念间有交叉,但回归本质,多立足某一种载流子,对相应的正负极、电解质等进行革新。详见下表。

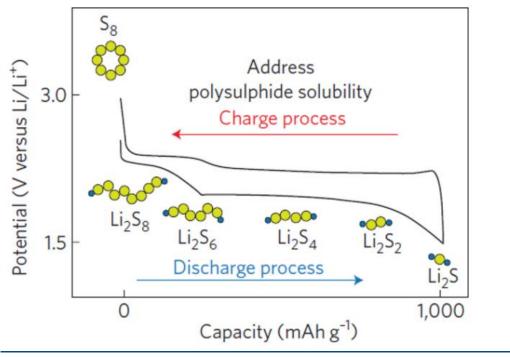
图表1: "下一代电池"分类示意*

载流子	正极	负极	电解质
E	富锂锰基材料: 富锂锰基电池	-	-
	硫系材料: 锂硫电池	锂	-
	氟化物/氯化物/氟氧化物材料等:	氟化物/氯化物/	
	氟氧化物锂电池		
	空气: 锂空气电池	鋰	-
	-	硅负极等: 硅负极锂电池	-
	-	锂金属/合金: 锂金属/锂合金电池	-
	-	-	固体电解质:固态锂电池
他金属 M	M 离子电池		

资料来源:中信建投;*分类以关键组元定义,并非穷举

锂硫电池是除固态电池(概念事实上有交叉,不失一般性)外的另一个热门细分路径。载流子和负极的"圣杯"——锂,较强的氧化剂——硫,带来了极高的正负极理论容量(1672mAh/g,3860mAh/g)和电池理论能量密度(2.51Wh/g 或 2510Wh/kg),理论质量能量密度远高于当前插层式正极-石墨负极的理论质量能量密度上限。

图表2: 锂硫电池不同阶段反应产物和正极容量电压曲线

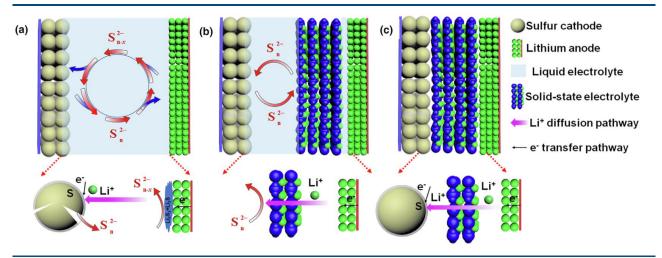


资料来源: Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries, 中信建投

而且,硫相比于过渡金属钴、镍,在自然界储量也相当丰富。

事实上, 锂硫电池在循环过程中对应一系列多硫化锂的转变, 需要经历一系列反应; 电解质可能有液态、 半固态和全固态等多种选择。

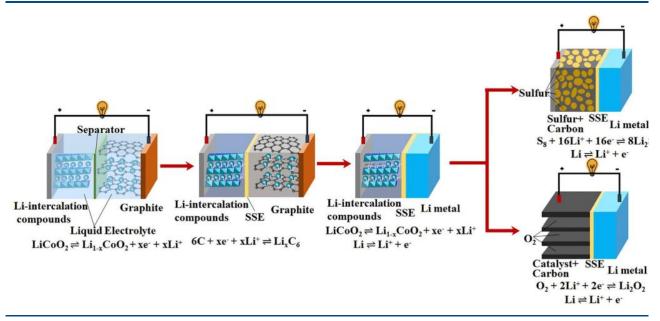
图表3: 不同类型电解质锂硫电池示意



资料来源: Solid-state lithium-sulfur batteries: Advances, challenges and perspectives, 中信建投

有部分学者认为,从常规液态锂离子电池开始,历经电解质更换为固态电解质-负极更换为锂金属-正极更换为硫或空气,得到固态锂硫电池或固态锂空气电池,二者共同组成锂电池的所谓"终极形态"。

图表4: 部分学者认为固态锂硫电池、固态锂空气电池是锂电池的"终极形态"



资料来源: Solid state lithium-sulfur (Li-S) batteries based on solid electrolytes- a brief review,中信建投

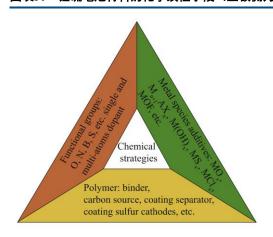
理论能量密度的高企是锂硫电池受到学术界和产业界欣赏的根本原因。同时,硫正极和锂负极也不同程度 上存在相当"不利"的应用条件。

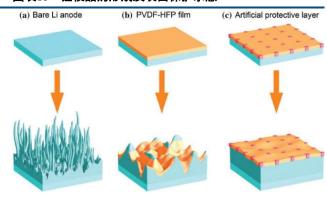


对硫正极而言,较低的离子电导和电子电导,较高的体积变化的负面影响较大;对锂金属而言,强还原性, 枝晶生长,较高的体积变化等问题也是阻碍其实际应用的长年"拦路虎"。

图表5: 锂硫电池材料的化学改性手段(正极侧为主)

图表6: 锂枝晶的形成及表面保护示意





资料来源: Advanced chemical strategies for lithium-sulfur batteries: A review,中信建投

资料来源: High-capacity lithium sulfur battery and beyond: a review of metal anode protection layers and perspective of solid-state electrolytes, 中信建投

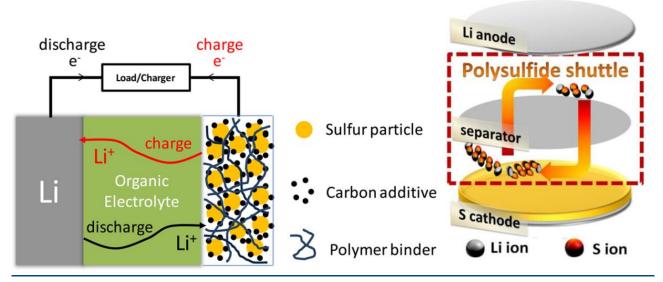
除电极的问题之外,不同类型的电解质也面临着不同类型的待解决体相/界面问题。所以接下来我们依托质量能量密度"第一性",分别对"液体电解质锂硫电池"和"固体电解质锂硫电池"加以讨论,并引入体积能量密度的重要性与提升指引。

二、质量能量密度"第一性"开始, 锂硫电池的学术研究进展

1、如果是液体电解质?和"穿梭效应"的斗争

单质硫的低电导、高体积变化率相当程度上可以通过构建复合材料体系(如和碳材料复合,并添加粘接剂) 牺牲一部分容量密度基本解决。但是,在电解液导锂的条件下,硫正极还面临着更严峻的问题,所谓的"穿梭效应"。

图表7: 液态锂硫电池基本结构及多硫化物"穿梭效应"示意



资料来源: Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries,中信建投

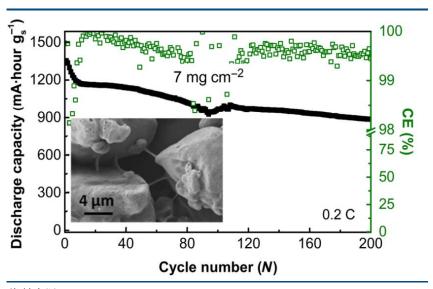
锂硫电池放电过程中,硫化锂并非一次形成,而会产生多种 Li2S_x中间产物。这些多硫化锂在电解液中会"穿梭"到负极侧,直接氧化锂金属;随后,被还原的多硫化锂还会再"穿梭"回负极侧,还原硫正极。最终,造成电池容量损失、库伦效率低下、自放率高。鉴于此,通用的手段包括在溶剂中添加消耗性的硝酸锂,多种成分、结构、形貌调控手段甚至构建物理阻挡层等手段都被研究者考虑用于抑制穿梭效应。

在报告《电池科技前瞻系列报告之三:高容量/活性物质载量硫系正极》中,我们分析了论文 Expansion-tolerant architectures for stable cycling of ultrahigh-loading sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries 里研究者制备的,对体积膨胀具有高容忍度、循环寿命相对很高的硫系正极材料(70%胶状硫、20%碳材料和10%羧甲基纤维素)。

该正极材料具有超过 1200mAh/g 的容量,在较低倍率(0.2C)下可循环超过 200 次。该正极以干法工艺制备并经过润湿;电解液体系是 1,3-二氧戊烷、1,2-二甲氧基乙烷协同双三氟甲基磺酰亚胺锂、硝酸锂;电解液和硫正极的物料比是 3:1~5:1 微升/毫克。负极使用过量锂箔,厚度为 200 微米。

该研究取得正极的容量高,循环寿命差强人意,但整体能量密度受限于较高的电解液和负极用量,并不能面对现有液态锂离子电池取得优势。

图表8: 典型电池对应正极的放电容量-循环性能

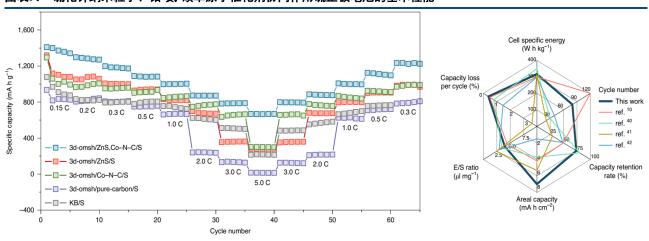


资料来源: Expansion-tolerant architectures for stable cycling of ultrahigh-loading sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries, 中信建投

更精细的"构建与调控"工作可能取得综合性能更优的研究成果。香港科技大学研究者 Chen Zhao、Tianshou Zhao 等通过构建硫化锌纳米粒子、钴-氮-碳协同作用的硫正极材料体系,辅之以 N/P=1 的适度过量锂金属负极,以及由 LiTFSI、硝酸锂、二戊茂烷、乙二醇二甲醚组成的,电解液正极物料比 7:1 微升/毫克的电解液,取得了 1Ah、300Wh/kg、95%以上库伦效率、80 次循环的软包电池。研究结果 A high-energy and long-cycling lithium-sulfur pouch cell via a macroporous catalytic cathode with double-end binding sites 2021 年发表在 Nature nanotechnology 上。

研究者认为,上述复合结构成功地"锁住"了硫,抑制了多硫化物的溶解与穿梭。和各个对比组相比较,研究工作的电池综合性能最佳。

图表9: 硫化锌纳米粒子、钴-氮-碳单原子催化剂协同作用硫正极电池的基本性能



资料来源: A high-energy and long-cycling lithium-sulfur pouch cell via a macroporous catalytic cathode with double-end binding sites,中信建投

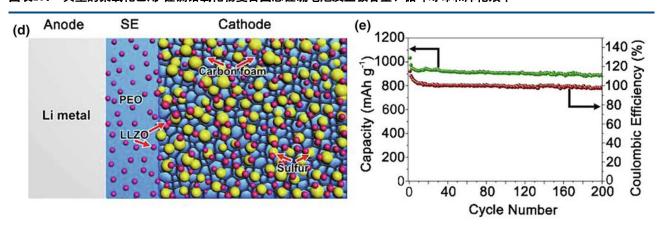
2、如果是固体电解质?界面性能和体性能的需求

既然严重劣化锂硫电池性能的多硫化物的穿梭效应需要液态电解质,那么很自然的想法就是以导锂的固体电解质进行替代(通常,以少量电解液润湿界面仍然是必要的)。自上世纪 70 年代 NASICON 结构固体电解质被发现以来,聚氧化乙烯、LISICON、锂锗磷硫等多个体系逐步进入研究者视野,且彼此之间的研究与应用竞争远未结束(不仅对固态锂硫电池是如此,对"常规"固态锂离子电池来说,固体电解质的遴选与实用化时至今日也是实用化的核心因素之一)。

南京大学研究者 Bing Ding 等人综述了当前固态锂硫电池的研究成果,论文 Solid-state lithium - sulfur batteries: Advances, challenges and perspectives 2020 年发表在 Materials Today 上。

研究者认为,液态锂硫电池虽然可以利用构建正极基体、构建阻挡层、构建芯壳结构、采用高浓度电解液、优化添加剂等方式一定程度上削弱材料体系的负面作用,但是总体效果,尤其是高载量条件下的效果仍然不尽如人意,而且电解液的安全性也会受到诟病。但是相比之下,应用固体电解质后穿梭效应被充分抑制,电池安全性有所提升,且电解质和锂负极的相容性也更好(事实上固体电解质和锂负极的相容性存在相当程度争议)。

以典型的聚氧化乙烯-锂镧锆氧复合固体电解质体系为例,200次循环还可以保持正极容量在800mAh/g以上,和前述液态体系可比。



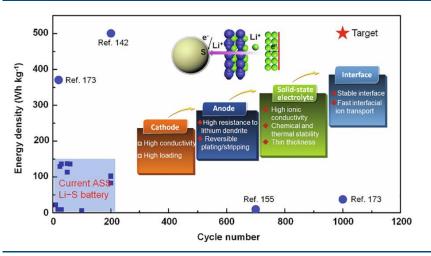
图表10: 典型的聚氢化乙烯-锂镧锆氢化物复合固态锂硫电池及正极容量、循环寿命和库伦效率

资料来源: Solid-state lithium-sulfur batteries: Advances, challenges and perspectives,中信建投

同时,固态锂硫电池也存在着界面退化、阻抗偏高、固体电解质厚重等方面问题。综述所列举的研究工作 多限于正极容量-循环曲线,而未给出全电池数据。

研究者也归纳,固态锂硫电池可能同时需要若干种不同的优化手段:正极的纳米化、离子取代方式的本征电导强化、包覆掺杂;负极的锂金属合金化与结构设计;固体电解质的薄层化、复合化与新体系开发。甚至可以说,固态锂硫电池几乎需要将各个组元重新设计,以取得事实上的最佳效果:高电导、高硫载量正极;稳定、循环性能好的锂金属负极;高离子电导,化学稳定性、热稳定性高,薄层固体电解质;稳定、阻抗低的物相界面。

图表11: 固态锂硫电池的发展愿景



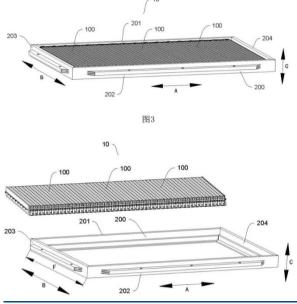
资料来源: Solid-state lithium-sulfur batteries: Advances, challenges and perspectives, 中信建投

至此,我们可以认为,虽然难度不低,锂硫电池的实际质量能量密度有一定潜力继续提升。

3、锂硫电池质量能量密度和体积能量密度的"横向 pk"

如前所述,虽然循环寿命有所不足、倍率性能差强人意、电池容量仍属"秀珍",毕竟锂硫电池可以实现超过 300Wh/kg 的质量能量密度。但是另一方面,在限定体积的应用场合比如新能源汽车,电池的体积能量密度也是非常重要的性能参数。最直观的例子莫过于比亚迪"刀片电池",通过提升成组效率,让磷酸铁锂电池的体积能量密度可以和三元电池一较高下。

图表12: 比亚迪"刀片电池"对应电池包的结构和实施例性能表现



	对比例1	实施例	实施例2	实施例3	对比例2	实施例4	实施例5	对比例3	实施例6	实施例7
单体尺 寸:长、 宽、高 (mm)	208*118 *13.5	435*11 8*13.5	905*118 *13.5	905*118 *13.5	208*118 *13.5	1280*118 *13.5	1280*118 *13.5	208*118 *13.5	2000*11 8*13.5	2500*118 *13.5
数量	352	176	88	92	500	90	93	752	94	94
单体容量 (Ah)	47.5	95	202	202	47.5	286	286	47. 5	448	561
单体电量 (Wh)	152	304	646. 4	646. 4	152	915. 2	915. 2	152	1434	1795
单体体积 (L)	0. 331	0.693	1.442	1.442	0.331	2.039	2.039	0.331	3	4
单体VED (Wh/L)	459	439	448	448	459	449	449	459	450	451
车身在单 体延伸方 向的尺寸	1880	1880	1880	1880	1950	1950	1950	4700	4700	5200
电池包电 量(Wh)	53504	53504	56883. 2	59468.8	76000	82368	85113.6	114304	134758	168748.8
电池包总 体积(L)	213	213	213	213	310	310	310	414	414	508
电池包能 量密度 (Wh/L)	251	252	268	280	245	266	275	276	326	332
单体电池 体积之和 电池包的 体积(%)	54. 76%	57. 39%	59. 70%	62. 41%	53. 49%	59. 25%	61. 23%	60. 23%	72. 39%	73. 66%
单体长度/ 车身单体 延伸方向 的尺寸	44. 26%	46. 28%	48, 14%	48, 14%	42.67%	65, 64%	65. 64%	35, 40%	42. 55%	48. 08%

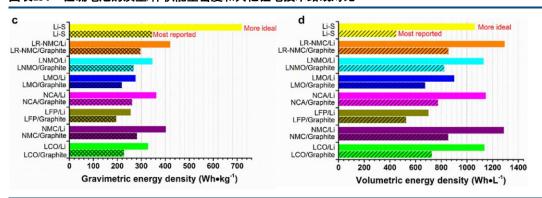
资料来源:CN201389111U,中信建投证券研究发展部

麻省理工学院研究者 Weijiang Xue、Ju Li 等构建了详细的模型,分析液态锂硫电池如何在质量能量密度较

高的预设条件下,将体积能量密度也提升至现有液态锂离子电池水平。研究结果 Gravimetric and volumetric energy densities of lithium-sulfur batteries 2017 年发表在 Sciencedirect 上。

研究者归纳,以锂硫电池研究进展论,300Wh/kg的质量能量密度是最多报道的,且理论能量密度(这里要考虑辅助组元)要高于其余主流体系甚多;但体积能量密度的表现就相当不好,甚至不及磷酸铁锂-石墨负极电池的性能表现。

图表13: 锂硫电池的质量/体积能量密度和其他锂电技术路线对比

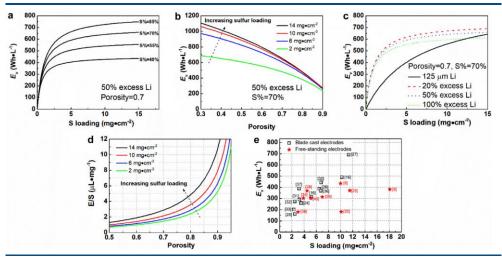


资料来源: Gravimetric and volumetric energy densities of lithium-sulfur batteries, 中信建投

探索提升锂硫电池体积能量密度的模型实验就此展开。

在给定铜箔 4.5 微米,铝箔 7.5 微米,隔膜 15 微米的条件下,研究者归纳了影响锂硫电池体积能量密度的几个设计参数:硫面密度;硫含量;硫孔隙率;锂过量程度;电解液正极物料比。面密度越大,含量越高,孔隙率越低,过量锂越少,电解液越少,则电池的体积能量密度越高。相对理想的锂硫电池体积能量密度——约1017Wh/L,对应 70%硫含量,10 毫克/平方厘米面密度,30%孔隙率,锂过量 50%。当然,事实上体积变化,非活性碳材料,更多的过量锂等都会影响体积能量密度。

图表14: 锂硫电池主要设计参数和体积能量密度关系



资料来源: Gravimetric and volumetric energy densities of lithium-sulfur batteries, 中信建投

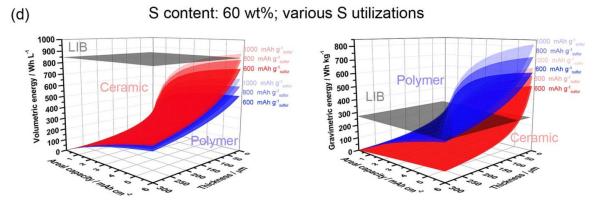
从图中我们还可以进一步看出: 100%过量的锂事实上对体积能量密度影响已经不算大; 5毫克/平方厘米硫

载量,30%孔隙率,100%过量锂对应的电池体积能量密度500mAh/g,接近磷酸铁锂的540mAh/g;进一步的优化就需要在降低孔隙率、提升硫载量。研究者也分析:过高的硫载量较脆,影响电池的倍率性能;如果使用多孔碳材料作为集流体可以提供空间与强化电子电导,再配合自支撑正极可以获得较好的性能。

上述指标中,部分内容同时影响质量能量密度和体积能量密度,如硫面密度;硫含量;锂过量程度;电解液正极物料比等。但是也有如孔隙率这样对质量能量密度并无影响,但是对体积能量密度影响很大的指标。考虑到当前动力电池生产,正负极材料压实密度、振实密度等的重要性,我们就可以理解孔隙率这种双刃剑一样的评价指标。

固态锂硫电池也有类似的研究结果。西班牙巴斯克大学研究者 Xabier Judez 等对固态硫电池质量、体积能量密度的研究 Solid Electrolytes for Safe and High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries: Promises and Challenges 2018 年发表于 Journal of the Electrochemical Society 上。从研究者的仿真结果看,固态锂硫电池的质量能量密度总体上更具优势;固态锂硫电池内部,陶瓷电解质体系对体积能量密度有利;聚合物电解质体系对质量能量密度有利。直观的印象也应该如此:陶瓷密度大,聚合物厚。

图表15: 不同条件下, 固态锂硫电池和常规锂离子电池的体积、质量能量密度比较



资料来源: Solid Electrolytes for Safe and High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries: Promises and Challenges,中信建投

总之, 锂硫电池的体积能量密度对标现有(新能源汽车用) 动力电池, 从现有研究结果以及合理外推来看, 与提升质量能量密度相比是一个更难实现的目标。



三、锂硫电池专利布局: 这次的领头羊是 LG

1、锂硫电池专利规模

以 lithium-sulfur battery 为关键词进行检索,2010-2021年,在锂硫电池技术路线上有所布局的公司不乏 LG、三星、索尼、松下等日韩企业,且尤以 LG 系公司专利数量遥遥领先,各类发明及实用新型专利规模达到 600个。(鉴于 LG 化学、LG 新能源等名称问题,本文对 LG 相关内容不作名字的有意区分。)

图表16: 全球范围内,规模居前的布局锂硫电池技术路线的专利申请人

资料来源: patnthub, 中信建投

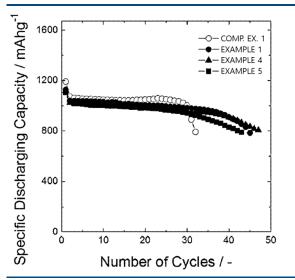
另一方面,据科技日报援引《韩民族》网站报道,韩国航空航天研究院开发的高空长航时太阳能无人机使用了LG化学提供的锂硫电池,在一次试飞中,无人机滞空时间达到13小时零11分钟。其中在高度为12—22公里的平流层飞行7个小时。LG化学计划2025年后批量生产锂硫电池,届时能量密度有望达到现有锂离子电池的2倍以上。鉴于LG新能源上市在即,综合前述信息,从专利角度较深入探究其锂硫电池技术的实际进展也有相当意义。

2、LG 做了什么? 典型专利内容浅析

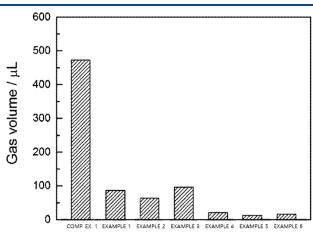
以下,我们概述了LG 近年来,数据相对出色的锂硫电池专利体现的核心内容。

申请于 2017 年,公开于 2020 年的专利 US10770754B2 描述了一种对产气有抑制作用的锂硫电池电解液,及对应电池。电解液包括常规锂盐(进行宽覆盖处理,实施例使用了六氟磷酸锂和 LiTFSI,并加入硝酸锂),以及四氢呋喃及聚醚类电解液 R-O-(CH₂CH₂O)x-C₂H₅。与对照组相比,实验组的循环寿命显著提升至接近 50 次,对应正极容量从约 1000mAh/g 下降至 800mAh/g; 产气量减少 80%以上,有的样品产气量减少 90%以上。

图表17: LG 锂硫电池容量和循环寿命



图表18: LG 锂硫电池产气量

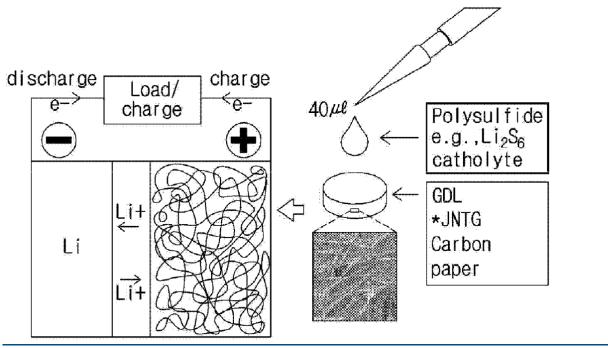


资料来源: US10770754B2, 中信建投

资料来源: US10770754B2, 中信建投

申请于 2015 年,公开于 2017 年的专利 US2017033150A1 描述了通过添加多硫化锂以减少活性物质损失、提升电池容量的方法。

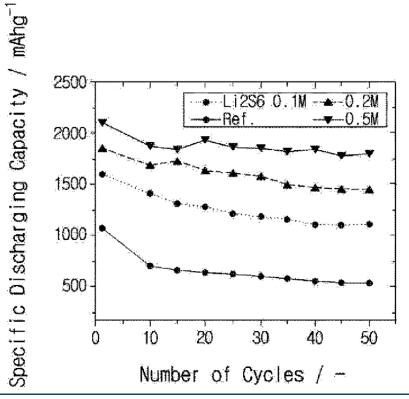
图表19: 在电池体系能添加部分 Li₂S₆ 示意



资料来源: US2017033150A1, 中信建投

电解液体系是 LiTFSI 添加硝酸锂,溶剂包括二甲醚、二恶茂烷等;组间区别在于添加剂 Li_2S_6 含量的多少。由测试结果可见,添加 Li_2S_6 后,在 50 次循环内正极容量有效提升。

图表20: 不同 Li₂S₆添加量对正极容量的影响

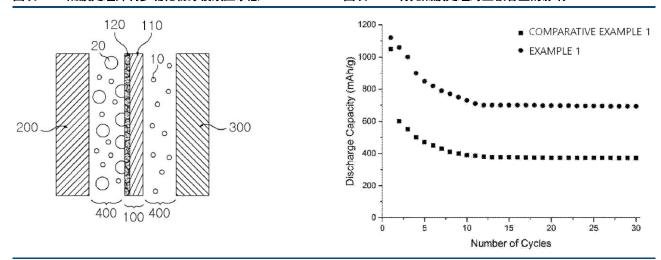


资料来源: US2017033150A1, 中信建投

申请于 2017 年,公开于 2018 年的专利 US20180198156A1 描述了在隔膜表面涂覆特殊涂层,使得多硫化物 扩散通过隔膜的行为受到抑制,从而抑制"穿梭效应"的方法。该涂层为聚多巴胺及导电添加剂,隔膜基体是聚丙烯。其他组分包括乙二醇二甲醚/二恶茂烷溶剂、LiTFSI等。专利显示,在 0.1C/0.1C 充放倍率条件下,30 次循环内隔膜处理组体现出了更高的容量,且容量保持稳定。

图表21: 隔膜处理抑制多硫化物穿梭效应示意

图表22: 有无隔膜处理对正极容量的影响



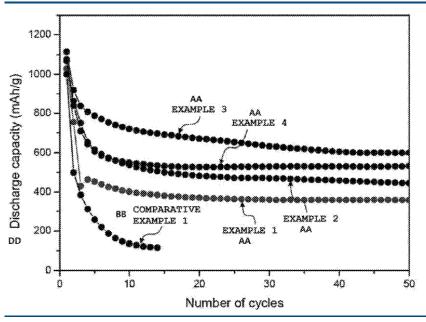
资料来源: US20180198156A1, 中信建投

资料来源: US20180198156A1,中信建投

进一步的工作见专利 US20200280038A1,除聚多巴胺外还增加了聚丙烯酸锂层,样品循环寿命延长至 160 次。

申请于 2017 年,公开于 2018 年的专利 20180331391A1 的思路和前专利相近,区别是将聚多巴胺作为溶剂添加剂。实验结果显示,各个实验组在 50 次循环内的表现均好于对照组。

图表23: 聚多巴胺掺杂入电解液后对正极容量的影响

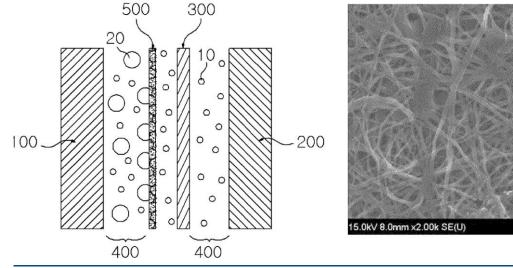


资料来源: US20180331391A1, 中信建投

申请于 2017 年,公开于 2018 年的专利 US20180375088A1 以掺杂氮的碳纤维膜为阻挡层,组建电解液中的 双膜体系。

图表24: 双膜体系示意

图表25: 碳纤维阻挡层的显微形貌



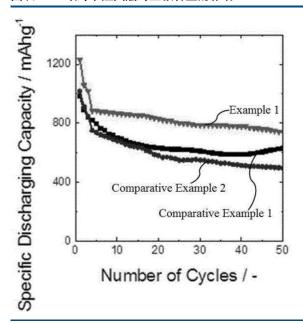
资料来源: US20180375088A1, 中信建投

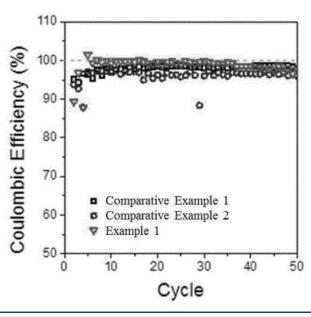
资料来源: US20180375088A1, 中信建投

该体系也改善了电池正极的容量,以及提升了库伦效率(但不知道是不是也影响了锂离子扩散,对倍率性能是不是有不利影响)。

图表26: 碳纤维阻挡层对正极容量的影响

图表27: 实验组和对照组的库伦效率对比





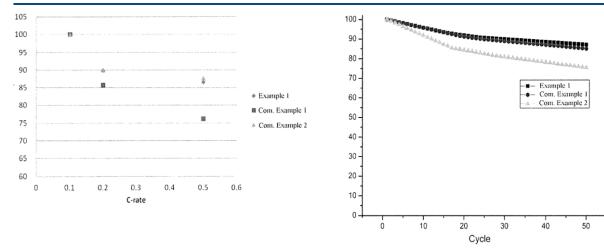
资料来源: US20180375088A1, 中信建投

资料来源: US20180375088A1, 中信建投

申请于 2018 年,公开于 2019 年的专利 US20190097239A1 将抑制穿梭效应的方式选择为正极表面改性,以具备亲水性头部和疏水性尾部的改性分子(实施例中是聚乙烯吡咯烷酮)包覆于正极表面。溶剂体系还是乙二醇二甲醚、LiTFSI。在初始容量均为 1000-1100mAh/g 的条件下,实施例的倍率、容量保持率均优于对照组。

图表28: 聚乙烯吡咯烷酮包覆对倍率性能的影响

图表29: 聚乙烯吡咯烷酮包覆对容量保持的影响



资料来源: US20190097239A1, 中信建投

资料来源: US20190097239A1, 中信建投

申请于 2018 年,公布于 2020 年的专利 US20200203756A1 研究了锂盐类添加剂对正极的正面作用。专利分析了草酸锂、丙二酸锂等添加于正极,或添加于电解液等的不同效果,负极、电解液体系的其余部分和前述体系一脉相承,正极用碳管和硫复合。研究结果表明,在正极容量相近的情况下,草酸锂掺杂显著地改善了电池

的循环寿命,显著的容量衰减发生在100次循环以后。

图表30: 不同样品的容量电压曲线

2.8

Example 4

Comparative Example 3

Example 1

Example 1

Example 1

Example 1

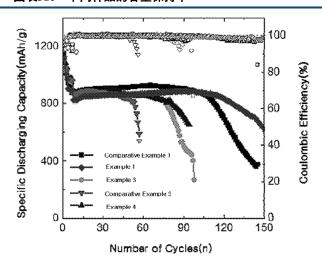
Example 3

Comparative Example 1

Example 1

Specific Capacity (mAh/g)

图表31: 不同样品的容量保持率



资料来源: US20200203756A1, 中信建投

资料来源: US20200203756A1, 中信建投

样品循环寿命更长的结果也有披露,如专利 US20200321579A1,循环 200 次正极容量保持稳定。但此稳定容量仅有不足 400mAh/g,对锂硫电池来说明显偏低。

综合上述专利结果我们可以看出: LG 对正极、电解液和隔膜均有优化; 优化手段涵盖掺杂、包覆乃至宏观结构构建,不可谓不努力。但另一方面,没有优秀的全电池性能,尤其是高倍率、长寿命结果出现。综合前述韩国无人机的测试结果,我们估计,LG 的锂硫电池在质量能量密度方面或已达到相当高度,但其他性能短板较明显的可能性居多。

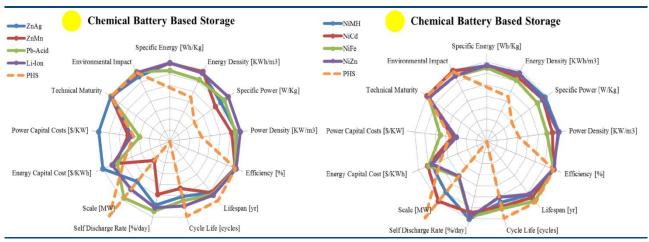
可以说,锂硫电池基本模型是最符合"第一性原理"的。简单优雅的主反应式,反应物轻盈、高化学活性。但是,从主反应式开始,电池材料设计(甚至可以不谈电池制造)就在不断为了各种性能指标的短板进行妥协,最终只获得质量能量密度前景稍好,其他性能不同程度存在缺憾的电池。这也说明,"第一性原理"事实上更多的是一种价值观而非方法论。解决实际问题、走向应用推广的勇气,和看到巨大潜力、广阔前景的睿智同样关键。而主要矛盾是什么,甚至是否存在一个高权重的"主要矛盾",在电池领域极大程度上由需求决定。



四、满足需求&创造需求,再看技术供给

在明确了锂硫电池的基本性能(实用化水平的估计质量能量密度 300Wh/kg, 倍率性能通常 1C 以内,循环寿命 200 次以内,体积能量密度不及现有液态锂离子电池)后,我们再次回到本系列报告开篇时给出的电池/储能技术评价体系。

图表32: 电池储能技术横评*



资料来源: A Numerical and Graphical Review of Energy Storage Technologies,中信建投;*锂电池和其他技术差距持续拉大

储能技术本身千差万别,仅二次电池就有铅酸、镍镉、镍氢等非常成熟的技术,常规锂电等走向成熟的技术,还有新型锂电、钠离子电池等等尚未乃至远未成熟的技术。评价一个储能技术是否先进,一方面要对其主要指标,包括能量、倍率、效率、寿命、规模、成本、安全性和环境影响等,有一个基础性的认识;另一方面,还要对其应用领域的需求认识深入。

以新能源汽车为例。2019年及以前,我国新能源汽车产业是在动力电池有基础但相对弱小的背景下,依托合适的补贴政策以及市场准入条件发展起来的,但是锂离子电池在质量能量密度(以及体积能量密度)、倍率性能、循环寿命和成本方面体现出来的综合竞争优势使得主要企业努力的预期回报高(所谓的"赛道好")。

图表33: 2016-2019 年, 全球动力电池企业出货规模(GWh)



资料来源: SNE Research, 中信建投

具备了技术实力与大规模复制能力后,锂离子电池技术由中国、由中国企业发扬光大,细分技术路线在更 偏向于"科学"(如三元正极高镍化、单晶高压化等)和更偏向于"工程"(如宁德时代的 CTP、CTC 高集成度 技术,比亚迪刀片电池及电池包等)的不同层面都有相当程度发展,在某些方面已经开始引领全球,并且使得 新能源汽车动力电池系统的设计、制造优化程度越来越高,成本总体快速走低。

图表34: 宁德时代 CTP 电池包



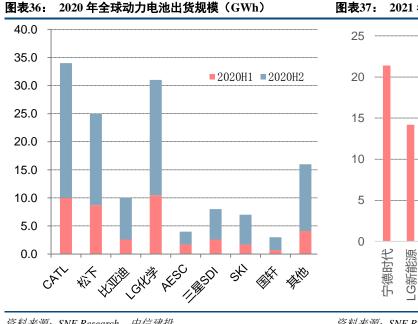
图表35: 比亚迪刀片电池产线



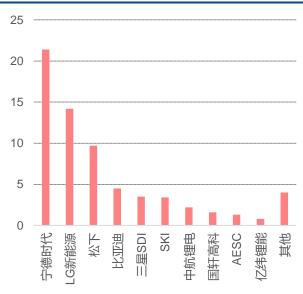
资料来源: 蔚来, 太平洋汽车, 中信建投

资料来源: 比亚迪, 中信建投

这样,即使 2020 年及以后市场竞争加剧,我国动力电池企业仍然显现出了极强的全球竞争力。2020 年宁 德时代险胜 LG 新能源, 2021 年以来更是优势明显。



图表37: 2021 年 1-4 月全球动力电池出货规模(GWh)



资料来源: SNE Research, 中信建投

资料来源: SNE Research, 中信建投

优质的动力电池持续赋能整车。新能源汽车销量方面,除去 2019 下半年-2020 上半年的销量低谷,更长的 时间维度里我国新能源汽车产销高增速,规模基本占据全球半壁江山。尤其在2020年之后,搭载宁德时代动力 电池的特斯拉 Model 3 和若干新势力主力产品,搭载比亚迪刀片电池的比亚迪汉 EV 及其他插电混动产品持续 放量,使得中国市场既是全球高销量基数、高销量增速的新能源汽车市场,也是最具市场化特征的新能源汽车 市场。合适的技术路线选择与投入,获得了持续性的优质回报。

图表38: 2020 年以来我国新能源汽车销量结构



资料来源: 中汽协, 中信建投

以 2021 年上海车展为例,多款自主车型搭载依托高镍正极、硅碳负极等高能量密度电池材料的"常规"锂电池,相当程度上成为自主新能源整车进一步具备全球竞争力的具体体现。

图表39: 北汽 arcfox αS



资料来源: 北汽新能源, 中信建投

图表40: 吉利极氪 001



资料来源: 吉利, 中信建投

"下一代"电池技术同样要满足实际应用的需求,必须和现有电池技术在相应应用场景下进行竞争并体现出综合优势:动力电池的"需求矩阵"极其全面,消费者"既要又要还要"倾向明显;储能电池的"需求矩阵"则向长寿命、低成本方向倾斜,对能量密度的要求可以适当放松。

对于固态(锂离子)电池,质量能量密度有所提升,安全性也有改进,如希望规模化应用于动力电池领域,其倍率、循环寿命、低温等性能以及成本控制能力需要进一步明确(对日后的 V2G 潜在需求来说,循环寿命重要性会有所提升);如希望用于储能领域,则需要重点考虑寿命与成本参数。

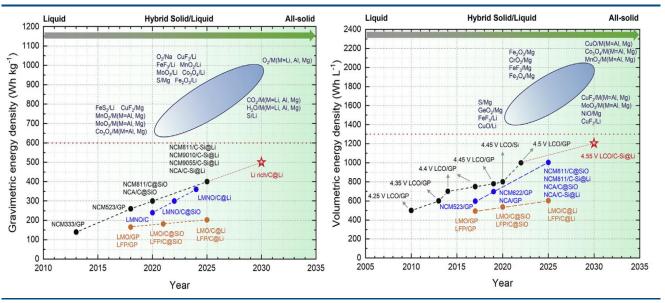
对于钠离子电池,钠的荷质比限制了性能上限,所以低成本的电池材料体系构建方式,和储能、两轮电动车、低速电动车等应用领域是非常合适的。

对于锂硫电池,质量能量密度有提升空间,但综合性能距离目前的液态锂离子电池差距明显,循环寿命、自放率、体积能量密度的问题都比较严重。所以,充分利用质量能量密度的前景,将锂硫电池和"质量敏感"场合如无人机需求结合,是理性的做法;而试图用锂硫电池做动力电池,相当程度上勉为其难。



接着我们回到中科院物理所对电池材料体系的估计(可参见研究报告:《电池科技前瞻系列报告之九:踏浪航远,云之彼端》):虽然理论上的高能量密度体系有很多,但是可操作性强的体系,尤其是适合作为车用动力电池的体系,还是在现有体系基础上逐步改进更合理。

图表41: 高能量密度动力电池体系汇总与时间表估计



资料来源: Batteries with high theoretical energy densities,中信建投

最后,锂金属负极确实也是高能量密度电池呼声很高的负极材料。搭配硫正极作为车用动力电池的可能性很小,但是搭配常规高镍三元正极仍具有相当可能性。在电解质选择方面,固体电解质+锂金属的组合已为很多人所知,事实上,电解液+锂金属也有相当不错的研究进展。

星空璀璨, 道路漫长。电池科技, 远未现终局。



投资评价和建议

鉴于锂硫电池应用的特殊性,实际专利布局情况以及 LG 新能源即将上市的契机,我们建议投资者关注其供应商:中伟股份,恩捷股份,星源材质,璞泰来,新宙邦等(锂硫电池应用并不会影响应用于动力电池的正极前驱体、正极、负极供应商,相反会进一步提升市场关注度)。同时,持续建议投资者关注 LG 新能源的最大竞争对手、全球动力电池巨擘宁德时代,及其供应商。另外,锂资源相关标的也应得到合理配置。



风险分析

技术进步不及预期,新能源汽车产销规模不及预期,资源品涨价超预期,新能源汽车安全性风险,政策风险。



分析师介绍

张亦弛:清华大学工学学士、博士,2年能源材料领域实业工作,2年清华大学下属研究院研究经验,储能技术与产业政策专家。在学及就业期间发表多篇 SCI 及中文核心论文,申请多项国家专利并获得授权。历任中信建投证券汽车、电新行业研究员,2018/19年万得金牌分析师、2019年金麒麟新锐分析师团队成员。

万炜: CFA, 华中科技大学经济学硕士。2014 年加入中信建投证券研究发展部,2015-2016 年新财富煤炭行业最佳分析师第二名团队核心成员, 2017-2020 年新财富电力公用事业入围,2018-2020 年金牛奖电力公用最佳行业分析师,2019-2020 年 WIND最佳电力公用分析师第一、水晶球前五。还曾获得过《第一财经》最佳公共事业分析师第一,《财经》公用事业最佳选股分析师等奖项。

任佳玮: 南京大学经济学学士,复旦大学金融硕士,2018年加入中信建投证券,现任公用环保行业研究助理。



评级说明

投资评级标准		评级	说明
报告中投资建议涉及的评级标准为报告发布日后6		买入	相对涨幅 15%以上
个月内的相对市场表现,也即报告发布日后的6个	股票评级	增持	相对涨幅 5%—15%
月内公司股价(或行业指数)相对同期相关证券市		中性	相对涨幅-5%—5%之间
场代表性指数的涨跌幅作为基准。A股市场以沪深		减持	相对跌幅 5%—15%
300指数作为基准;新三板市场以三板成指为基准;		卖出	相对跌幅 15%以上
香港市场以恒生指数作为基准;美国市场以标普	行业评级	强于大市	相对涨幅 10%以上
500 指数为基准。		中性	相对涨幅-10-10%之间
		弱于大市	相对跌幅 10%以上

分析师声明

本报告署名分析师在此声明: (i) 以勤勉的职业态度、专业审慎的研究方法,使用合法合规的信息,独立、客观地出具本报告,结论不受任何第三方的授意或影响。(ii) 本人不曾因,不因,也将不会因本报告中的具体推荐意见或观点而直接或间接收到任何形式的补偿。

法律主体说明

本报告由中信建投证券股份有限公司及/或其附属机构(以下合称"中信建投")制作,由中信建投证券股份有限公司在中华人民共和国(仅为本报告目的,不包括香港、澳门、台湾)提供。中信建投证券股份有限公司具有中国证监会许可的投资咨询业务资格,本报告署名分析师所持中国证券业协会授予的证券投资咨询执业资格证书编号已披露在报告首页。

本报告由中信建投(国际)证券有限公司在香港提供。本报告作者所持香港证监会牌照的中央编号已披露在报告首页。

一般性声明

本报告由中信建投制作。发送本报告不构成任何合同或承诺的基础,不因接收者收到本报告而视其为中信建投客户。

本报告的信息均来源于中信建投认为可靠的公开资料,但中信建投对这些信息的准确性及完整性不作任何保证。本报告所载观点、评估和预测仅反映本报告出具日该分析师的判断,该等观点、评估和预测可能在不发出通知的情况下有所变更,亦有可能因使用不同假设和标准或者采用不同分析方法而与中信建投其他部门、人员口头或书面表达的意见不同或相反。本报告所引证券或其他金融工具的过往业绩不代表其未来表现。报告中所含任何具有预测性质的内容皆基于相应的假设条件,而任何假设条件都可能随时发生变化并影响实际投资收益。中信建投不承诺、不保证本报告所含具有预测性质的内容必然得以实现。

本报告内容的全部或部分均不构成投资建议。本报告所包含的观点、建议并未考虑报告接收人在财务状况、投资目的、风险偏好等方面的具体情况,报告接收者应当独立评估本报告所含信息,基于自身投资目标、需求、市场机会、风险及其他因素自主做出决策并自行承担投资风险。中信建投建议所有投资者应就任何潜在投资向其税务、会计或法律顾问咨询。不论报告接收者是否根据本报告做出投资决策,中信建投都不对该等投资决策提供任何形式的担保,亦不以任何形式分享投资收益或者分担投资损失。中信建投不对使用本报告所产生的任何直接或间接损失承担责任。

在法律法规及监管规定允许的范围内,中信建投可能持有并交易本报告中所提公司的股份或其他财产权益,也可能在过去 12 个月、目前或者将来为本报告中所提公司提供或者争取为其提供投资银行、做市交易、财务顾问或其他金融服务。本报告内容真实、准确、完整地反映了署名分析师的观点,分析师的薪酬无论过去、现在或未来都不会直接或间接与其所撰写报告中的具体观点相联系,分析师亦不会因撰写本报告而获取不当利益。

本报告为中信建投所有。未经中信建投事先书面许可,任何机构和/或个人不得以任何形式转发、翻版、复制、发布或引用本报告全部 或部分内容,亦不得从未经中信建投书面授权的任何机构、个人或其运营的媒体平台接收、翻版、复制或引用本报告全部或部分内容。版 权所有,违者必究。

中信建投证券研究发展部

北京 东城区朝内大街2号凯恒中心B 座12层

电话: (8610) 8513-0588 联系人: 李祉瑶

邮箱: lizhiyao@csc.com.cn

上海

上海浦东新区浦东南路 528 号南塔 2106 室

电话: (8621) 6882-1600

联系人: 翁起帆 邮箱: wengqifan@csc.com.cn 深圳

福田区益田路 6003 号荣超商务 中心 B座 22层

电话: (86755) 8252-1369 联系人: 曹莹

邮箱: caoying@csc.com.cn

中信建投(国际)

香港

中环交易广场 2 期 18 楼

电话: (852) 3465-5600

联系人: 刘泓麟

邮箱: charleneliu@csci.hk