

科技创新 / 造福人类

锂离子电池硅基负极专利分析报告



Report on Patenting Activity of Si Anodes
for Lithium-ion Batteries

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

锂离子电池硅基负极 专利分析报告

作者: 王国华, 裴晓英, 夏永高, 刘兆平

Report on Patenting Activity of Si Anodes for Lithium-ion Batteries

Prepared by WANG Guohua, PEI Xiaoying, XIA Yonggao, LIU Zhaoping

特别感谢:

李 泓 中国科学院物理研究所

唐 炜 中国科学院科技促进发展局知识产权管理处

周俊旭 中国科学院科技促进发展局知识产权管理处

徐鹏景 中国科学院宁波材料技术与工程研究所技术转移与知识产权部

王 慧 中国科学院宁波材料技术与工程研究所技术转移与知识产权部

赵慧敏 中国科学院文献情报中心北京中心

马廷灿 中国科学院文献情报中心武汉分中心

目录

1、前言	1
1.1 研究内容及思路.....	1
1.2 数据来源及研究方法.....	2
2、概述	3
3、硅基负极技术整体专利态势分析	4
3.1 硅基负极技术国际专利申请态势.....	4
3.2 硅基负极专利技术生命周期分析.....	5
3.3 硅基负极技术国际专利申请的技术布局.....	8
3.4 硅基负极技术专利国家/地区分布分析	11
3.4.1 受理量国家/地区分布.....	11
3.4.2 主要国家/地区专利申请活跃度分析.....	12
3.4.3 主要国家/地区的技术布局.....	12
3.5 硅基负极技术重要专利申请人分析	14
3.5.1 重要专利申请人.....	14
3.5.2 重要专利申请人合作关系.....	16
3.5.3 重要申请人专利申请保护区域分布.....	25
3.5.4 重要申请人专利申请活跃度及技术影响力分析.....	27
3.5.5 重要申请人硅基负极各技术分支申请量变化情况.....	28
3.6 硅负极重点专利技术追踪分析	29
3.6.1 WO2004086539-A1.....	29
3.6.2 US2002164479-A1.....	35
3.6.3 US2003118905-A1.....	42
3.6.4 WO2004097962-A1.....	44
3.6.5 US2006228626-A1.....	46
3.6.6 WO2008126800-A1.....	51
3.6.7 US2004058240-A1.....	56
3.6.8 WO2006030681-A1.....	61
3.7 小结.....	65
4、硅基负极技术全球重要专利申请人分析	67
4.1 索尼公司全球专利申请及其技术演进.....	67
4.2 松下公司全球专利申请及其技术演进.....	69
4.3 三星公司全球专利申请及其技术演进.....	71
4.4 三洋电机全球专利申请及其技术演进.....	73
4.5 日本电气全球专利申请及其技术演进.....	75

4.6 日本信越全球专利申请及其技术演进.....	77
4.7 韩国 LG 化学全球专利申请及其技术演进.....	79
4.8 日立麦克赛尔全球专利申请及其技术演进.....	81
4.9 三菱化学全球专利申请及其技术演进.....	83
4.10 丰田自动织机株式会社全球专利申请及其技术演进.....	85
4.5 小结.....	87
5、硅基负极技术中国区域重点分析.....	89
5.1 硅基负极中国区域专利数量年度分布分析.....	89
5.2 硅基负极中国区域专利技术类型分布分析.....	90
5.3 硅基负极中国区域专利申请来源地分析.....	91
5.4 硅基负极中国区域专利申请法律状态分析.....	92
5.5 大学、企业、研究机构等各单元对比分析.....	93
5.5.1 中国区域专利申请人概况分析.....	93
5.5.2 中国区域专利申请人类型及申请数量分析.....	94
5.6 中国区域重要专利申请人分析.....	95
5.7 重要专利申请人中国区域专利布局分析.....	97
5.7.1 松下.....	97
5.7.2 三洋电机.....	100
5.7.3 信越.....	102
5.7.4 索尼.....	104
5.7.5 韩国三星.....	106
5.7.6 LG 化学.....	109
5.7.7 比亚迪.....	110
5.7.8 贝特瑞.....	112
5.7.9 杉杉.....	113
5.7.10 ATL.....	114
5.7.11 中科院.....	115
5.8 我国硅基负极技术研究的潜在知识产权风险分析.....	118
5.9 小结.....	118
6、启示.....	121
附录.....	122
附录 1 国家/地区代码说明.....	122
附录 2 重点专利收录表.....	123

1、前言

1.1 研究内容及思路

(1) 研究内容

本研究报告以硅基负极相关技术为研究对象，在文献资料调研和专家咨询的基础上，利用 DII 等权威专利数据库，采用由浅到深的分析思路对硅基负极技术的整体发展态势、重要申请人专利布局和重点技术进行了分析，以期客观展现硅基负极技术领域的专利保护现状，为我国硅基负极技术领域的科研创新提供支撑。

本报告的主要研究内容包括：

硅基负极技术领域国际总体研发态势；

硅基负极技术领域全球重要专利申请人的专利布局策略；

国外公司在中国的专利布局分析；

我国在硅基负极技术研究中的优/劣势分析；

我国发展硅基负极相关技术的潜在风险。

(2) 研究思路与报告结构

本研究报告从全球硅基负极技术研发背景的调研入手，分析全球硅基负极技术的整体专利态势，相关技术领域的布局，主要的竞争区域和申请人；在整体态势分析的基础上，对全球几个重要申请人的专利布局进行重点分析；然后对国外公司在我国的专利申请和布局进行重点深入分析，对我国在硅基负极技术领域面临的知识产权风险进行揭示。

基于上述研究和分析思路，本报告主要包括以下部分：

1) 硅基负极技术整体专利分析

包括国际专利申请态势分析、专利技术生命周期分析、技术研发布局分析、主要国家/地区对比分析、主要专利申请人对比分析等。

2) 硅基负极技术全球重要申请人分析

包括年度申请趋势分析、主要申请来源国家/地区分析、重要申请人的专利布局及技术演进分析。

3) 硅基负极技术中国区域重点分析

包括年度分布分析、技术类型分布分析、法律状态分析、申请来源地分析和大学、企业、中科院等各单元对比分析等概况分析，以及重要申请人在我国的专利布局及技术演进分析。

1.2 数据来源及研究方法

本研究报告主要分析了全球硅基负极技术的发展态势，有助于国内了解全球在硅基负极专利技术领域的发展全貌。本研究报告采用汤森路透集团的德温特创新索引（DII）专利数据库作为检索来源。DII 收录来自世界 40 多个专利机构的 1 千多万件基本发明专利，3 千多万件专利，数据可回溯至 1963 年，并且所有的专利文献都以专利家族为单位进行组织的，可以对世界主要国家/地区进行比较全面的对比分析。针对中国专利进行深度分析时，则采用了宁波市知识产权服务平台专利数据库。整个研究报告完成过程中使用过的分析工具包括：TDA、Aureka、Thomson Innovation 和 Excel 等。

2、概述

与传统石墨负极相比，硅具有超高的理论比容量（4200 mAh/g）和较低的嵌脱锂电位（ $<0.5V$ ），且硅的电压平台略高于石墨，在充电时难以引起表面析锂，安全性能更好。并且，我国硅原料丰富、性价比高，因此，硅成为锂离子电池碳基负极材料升级换代富有潜力的选择之一。

但硅作为锂离子电池负极材料时缺点也非常明显。首先，硅是半导体材料，自身的电导率较低；其次，在电化学循环过程中，锂离子的嵌入和脱出会使硅基材料体积发生 300% 以上的膨胀与收缩，由此产生的机械作用力会使硅基材料逐渐粉化，造成结构坍塌，最终导致电极活性物质与集流体脱离，丧失电接触，进而使得锂离子电池的循环性能大大降低。此外，由于这种体积效应，硅基材料在电解液中难以形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜。伴随着电极结构的坍塌和破坏，暴露出的硅表面会不断形成新的 SEI 膜，进一步加剧硅的腐蚀和锂离子电池容量的衰减。

要解决首次充放电效率和循环稳定性的问题，就需要采用各种改性方法，利用纳米化、合金化或者碳包覆等手段来缓冲硅的体积变化，尽量不让电极表面生成的 SEI 膜受到破坏，在循环过程中不造成新的表面裸露，减少不可逆容量的损失。另外，为了推动硅基负极材料在锂离子电池中的应用，还需要加速开发与材料特性相匹配的电解液、粘结剂和集流体等。

近年来，围绕硅基负极技术的专利申请在全球范围内呈现出高速增长态势，已成为一个活跃的新兴热点领域。本报告以硅基负极技术相关专利为研究对象，旨在通过对硅基负极技术领域的专利分析，揭示该领域当前的专利活动特点，为我国在该领域的科技创新和产业化提供参考。报告从全球硅基负极技术研发背景的调研入手，从国际专利申请数量年度分布、专利技术生命周期、技术研发布局、主要竞争国家/地区、主要专利申请人等方面，分析了全球硅基负极技术的整体专利态势；在此基础上，对世界范围内的重要申请人以及在华重要申请人的专利布局和技术路线进行了重点深入分析。基于上述分析结果，报告最后就我国未来的硅基负极的技术研发和专利申请与保护工作提出了一些建议。

3、硅基负极技术整体专利态势分析

3.1 硅基负极技术国际专利申请态势

本章揭示了硅基负极技术的全球专利态势及区域分布，并重点从专利申请趋势、区域分布、申请人等多个维度对硅基负极技术的全球专利进行总体分析，并试图揭示该领域专利申请的发展历程。

通过对 DII 专利数据库进行检索，截止到 2014 年 7 月 20 日，共检索到硅基负极相关专利（族）2648 件，涉及到硅基负极材料、电解液、粘结剂和集流体。

图 3-1-1 给出了硅基负极相关专利数量的年度（基于专利申请年）变化趋势。从图 3-1-1 可以看出，硅负极相关专利的申请在上世纪末就已出现，但随后发展较为缓慢。2004~2010 年，专利申请数量开始出现较平稳的增长，属于稳定增长阶段。进入 2011 年以后，硅基负极专利申请数量增长较快，表明硅基负极相关专利技术进入快速发展轨道。

图 3-1-2 给出了硅基负极专利申请技术类型构成，其中涉及硅基负极材料 2113 件，电解液 351 件，粘结剂 196 件，集流体 44 件。从图 3-1-3 可以看出，集流体在 2007~2008 年申请量较多，此后申请量大幅下降，说明该领域的技术相对比较成熟。而电解液、粘结剂专利申请量与硅基负极材料技术的发展趋势基本保持同步。

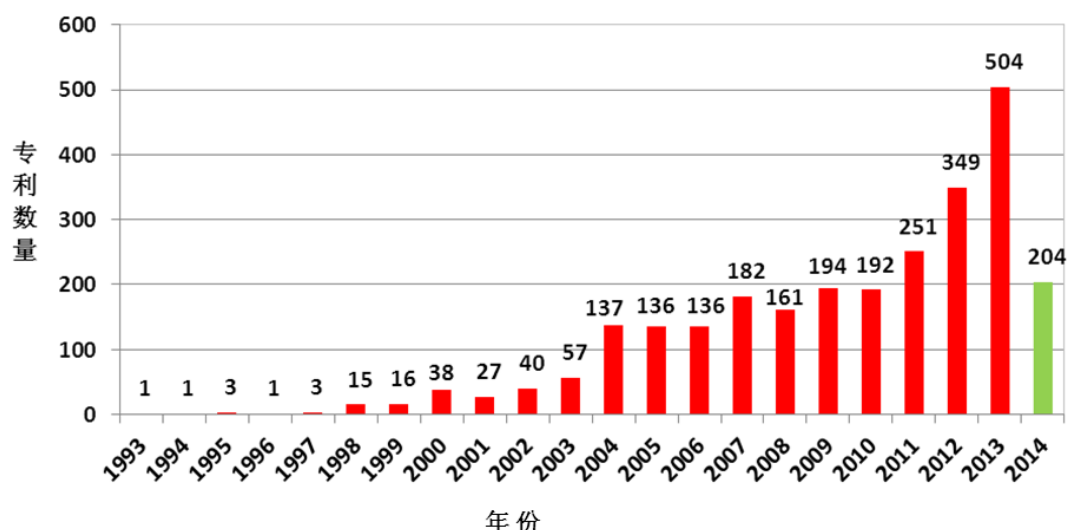


图3-1-1 硅基负极专利申请数量的年度分布

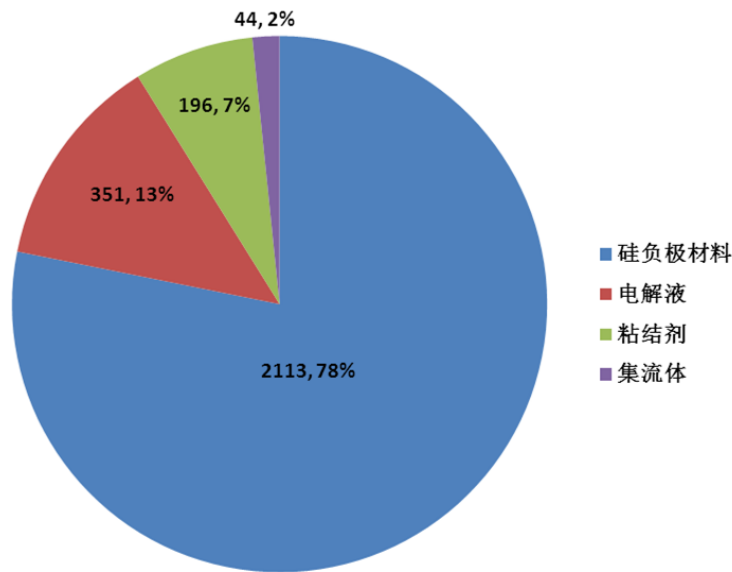


图3-1-2 硅基负极专利申请技术类型构成

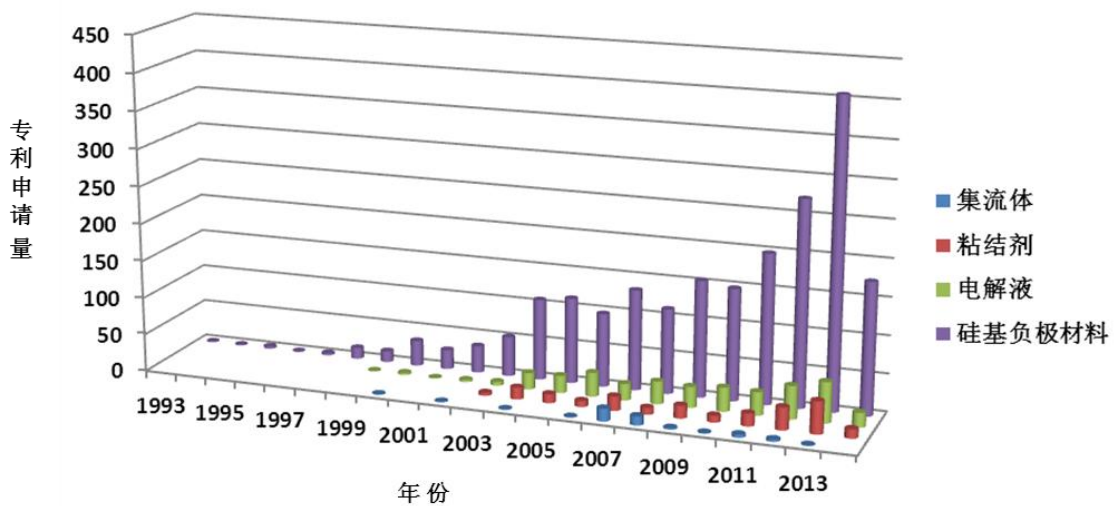


图3-1-3 硅基负极相关专利申请数量年度分布

3.2 硅基负极专利技术生命周期分析

一种技术的生命周期通常由萌芽（产生）、成长（发展）、成熟、瓶颈（衰退）几个阶段构成（参见表 3-2-1）。通过分析一种技术的专利申请数量及专利申请人数量的年度变化趋势，可以分析该技术处于生命周期的何种阶段，进而可为研发、生产、投资等提供决策参考。

表3-2-1 技术生命周期主要阶段简介

阶段	阶段名称	代表意义
----	------	------

第一阶段	技术萌芽	社会投入意愿低，专利申请数量与专利权人数量都很少
第二阶段	技术成长	产业技术有了一定突破或厂商对于市场价值有了认知，竞相投入发展，专利申请数量与专利权人数量呈现快速上升
第三阶段	技术成熟	厂商投资于研发的资源不再扩张，且其他厂商进入此市场意愿低，专利申请数量与专利权人数量逐渐减缓或趋于平稳
第四阶段	技术瓶颈	相关产业已过于成熟，或产业技术研发遇到瓶颈难以有新的突破，专利申请数量与专利权人数量呈现负增长

基于硅基负极相关专利的历年申请数量和申请人数量，图 3-2-1 绘出了硅基负极相关专利技术的发展历程。结合文献调研和图 3-1-1、图 3-1-3，我们可以认为：2003 年之前为硅基负极相关专利技术的萌芽阶段，这一阶段申请数量较少但已经开始逐年上升；2004~2010 年为硅基负极相关技术的调整期，这一阶段，专利申请数量一直比较稳定，每年的申请数量基本维持在 100~200 件之间，该阶段由于硅基负极材料成本较高以及研发方面存在的问题，市场上的负极材料仍以石墨类为主导；从 2011 年开始，受到国家对电动汽车以及动力锂电池扶持政策的影响，硅基负极相关专利技术开发进入技术成长阶段，专利申请数量增速较快，尤其是与硅基负极材料相匹配的电解液、粘结剂等技术在该阶段的研发也开始加速。目前，已有部分企业开始硅基负极技术在动力锂电池中的产业化开发。这些都说明近几年硅基负极技术有望进入技术成熟阶段。

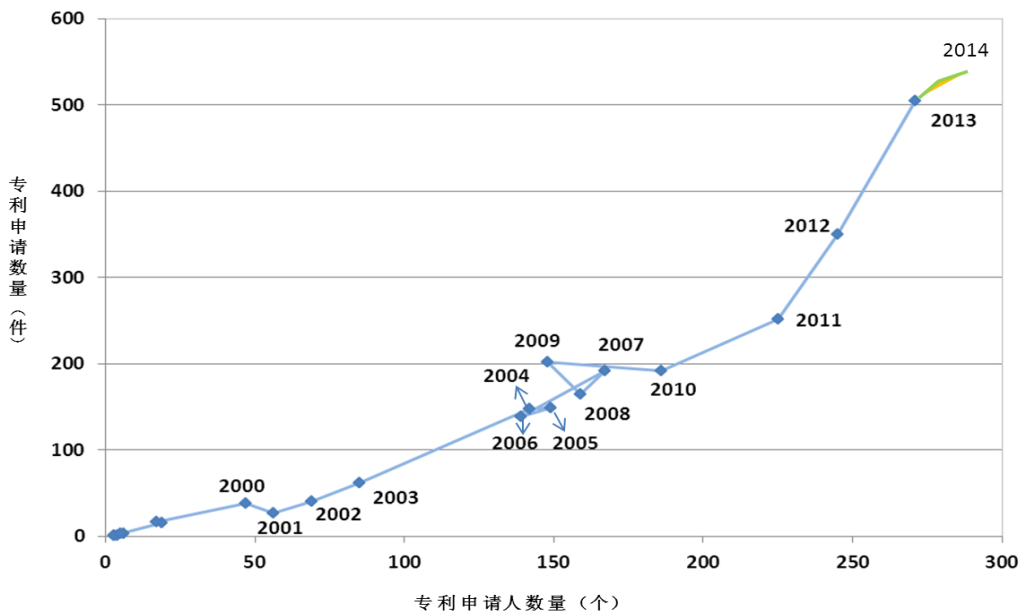


图3-2-1 硅基负极专利技术生命周期图

图 3-2-2、图 3-2-3 分别给出了硅基负极专利技术发明人及相关技术条目（基

于 IPC 大组¹⁾ 的年度变化情况²⁾。从图 3-2-2 可以看出，从 2004 年开始，每年都有大量新增发明人进入硅基负极相关技术领域；从图 3-2-3 可以看出，近年来，该领域每年都有新技术条目涌现。这说明硅基负极相关技术正在处于技术成长阶段，全球相关技术研发投入在快速增长，推动硅基负极技术应用范围不断扩大。因此，结合图 3-2-1，可以预测，在未来几年中，全球硅基负极专利申请数量将呈继续稳定增长态势。

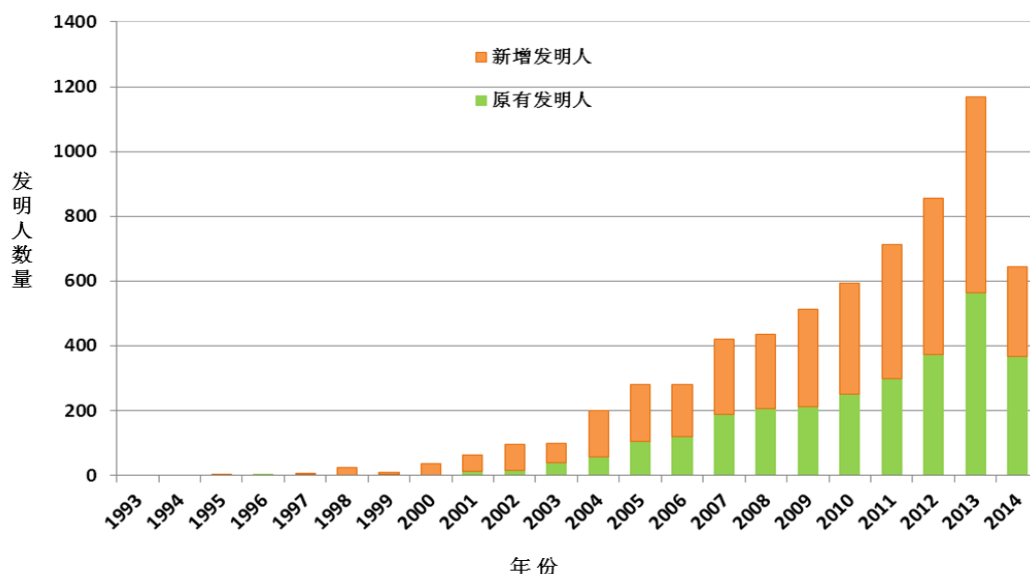


图3-2-2 硅基负极专利新发明人的时序分布

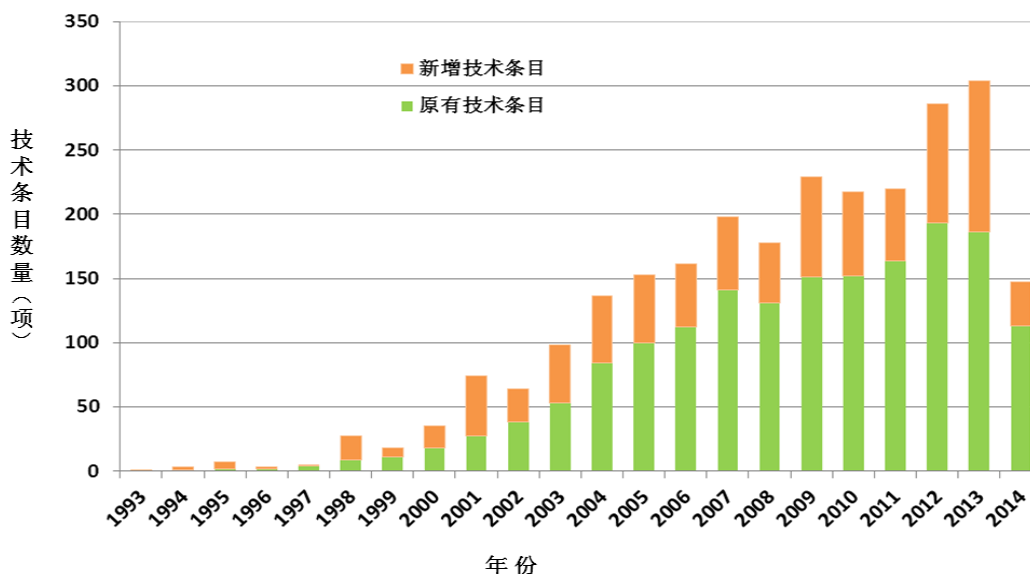


图3-2-3 硅基负极专利新技术条目的时序分布

¹⁾国际专利分类号体系的等级结构为：部（1位，字母）大类（2位，数字）小类（1位，字母）-大组（3位，数字）/小组（2-3位，数字），例如 A01B-063/10、A01B-063/111 等。

²⁾由于专利从申请到公开，到数据库收录，会有一定的时间延迟，图中近两年的数据会小于实际数据，仅供参考。

3.3 硅基负极技术国际专利申请的技术布局

国际专利分类号（IPC）包含了专利的技术信息，通过对硅基负极相关专利进行基于 IPC 的统计分析，可以了解、分析硅基负极专利主要涉及的技术领域和技术重点等。

表 3-3-1 列出了硅基负极专利申请量前 34 位专利技术领域（基于 IPC 大组）及其申请情况。可以看出，硅基负极专利技术主要集中在以下几个方向：（1）硅基负极材料，例如硅合金材料、无机氧化物、硅/碳复合材料、纳米材料等，主要分类号包括：H01M-4/38、H01M-10/40、H01M-4/02、H01M-4/58、H01M-4/48、H01M-4/134、H01M-4/13、H01M-4/1395、H01M-4/133、H01M-4/583、H01M-4/131、H01M-4/40、B82Y-30/00 等；（2）电解液，主要分类号包括：H01M-4/36、H01M-10/569、H01M-10/566、H01M-10/568、H01M-10/567 等；（3）粘结剂，主要分类号包括：H01M-4/62 等；（4）集流体，主要分类号包括：H01M-4/64；（5）锂离子电池，主要分类号包括：H01M-10/052、H01M-10/525、H01M-10/00、H01M-10/05、H01M-10/58 等。

从近三年申请量占比来看，近三年来申请人在硅合金材料、硅/碳复合材料、无机氧化物材料、电解液以及锂离子电池等技术领域比较活跃。

表3-3-1 硅基负极专利申请量居前17位的技术领域及其申请情况

IPC 分类 (大组)	申请 量 (件)	技术领域	涉及年份	近 3 ³ 年申 请量占总 量百分比
H01M-4/38	1498	用合金合成物作为活性材料	1998 - 2014	44.5%
H01M-4/02	1065	由活性材料组成或包括活性材料的电极	1993 - 2014	3.75%
H01M-4/36	930	作为活性物质、活性体、活性液体的材料的选择	1995 - 2014	52.4%
H01M-10/40	836	基于碱金属的合金	1993 - 2014	0.2%
H01M-4/58	817	除氧化物或氢氧化物以外的无机化合物的	1996 - 2014	18.6%
H01M-4/62	797	在活性物质中非活性材料成分的选择，例如胶合剂、填料	1993 - 2014	49.7%
H01M-4/48	758	无机氧化物或氢氧化物的	1997 - 2014	50.1%
H01M-10/052	717	锂蓄电池	1998 - 2014	62.5%
H01M-10/36	652	组 H01M10/05 至 H01M10/34 中不包括的蓄电池	1995 - 2012	1%

³ “近 3 年” 指的是 “2011-2013”，后同。

H01M-4/134	648	基于金属、硅或合金的电极	2000 - 2014	60.3%
H01M-4/04	559	一般制造方法	1996 - 2014	19.5%
H01M-4/13	402	非水电解质蓄电池的电极	2003 - 2014	57.5%
H01M-10/525	400	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	1999 - 2014	76.5%
H01M-4/1395	353	基于金属、硅或合金的电极的	2000 - 2014	57.8%
H01M-4/66	275	材料的选择	1993 - 2014	35%
H01M-10/567	267	以添加剂为特征的	2002 - 2014	54.7%
H01M-4/587	252	用于插入或嵌入轻金属的	2000 - 2014	64.7%
H01M-10/569	214	根据溶剂为特征的	2003 - 2014	52.8%
H01M-4/139	213	制造方法	2003 - 2014	62.4%
H01M-4/133	196	基于碳材料的电极, 例如石墨层间化合物或 CF _x	2003 - 2014	74%
H01M-4/583	195	碳质材料, 例如石墨层间化合物或 CF _x	2003 - 2014	84.1%
H01M-10/00	183	二次电池: 及其制造	1998 - 2013	3.3%
H01M-10/05	168	非水电解质蓄电池 (H01M-010/39 优先)	2000 - 2014	38.7%
H01M-4/64	151	载体或集电器	1999 - 2014	33.1%
H01M-10/566	144	液体材料	2002 - 2014	70.1%
H01M-4/131	141	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	2003 - 2014	70.2%
H01M-10/568	137	以溶质为特征的	2001 - 2014	40.1%
H01M-4/485	133	插入或嵌入轻金属的混合氧化物或氢氧化物的	2003 - 2014	75.2%
H01M-4/40	131	基于碱金属的合金	2000 - 2014	16%
H01M-4/70	127	按其外形或式样区分的	2002 - 2014	30.7%
H01M-4/525	126	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	2003 - 2014	70.6%
H01M-10/58	124	构造或制造是	2001 - 2014	69.4%
H01M-4/505	116	插入或嵌入轻金属且含锰的混合氧化物或氢氧化物	2004 - 2014	72.4%
B82Y-30/00	101	用于材料和表面科学的纳米技术	2007 - 2014	90.1%

利用 Aureka 平台的 Thememap 功能，对硅基负极专利技术的整体研发布局以及硅基负极材料进行了分析（图 3-3-1 和图 3-3-2）。从图 3-3-1 可以看出，硅基负极专利的热点技术领域包括：（1）硅复合材料的制备；（2）硅氧化物的制备；（3）硅合金的制备；（4）集流体表面处理及制备；（5）电解质；（6）树脂粘结剂等。

从图 3-3-2 可以看出，硅基负极材料的热点领域主要包括：（1）硅/锡化合物；（2）金属合金复合物；（3）硅氧化物粉末/颗粒制备、改性；（4）粉末混合物的制备；（5）石墨烯复合；（6）提高负极材料导电性等。

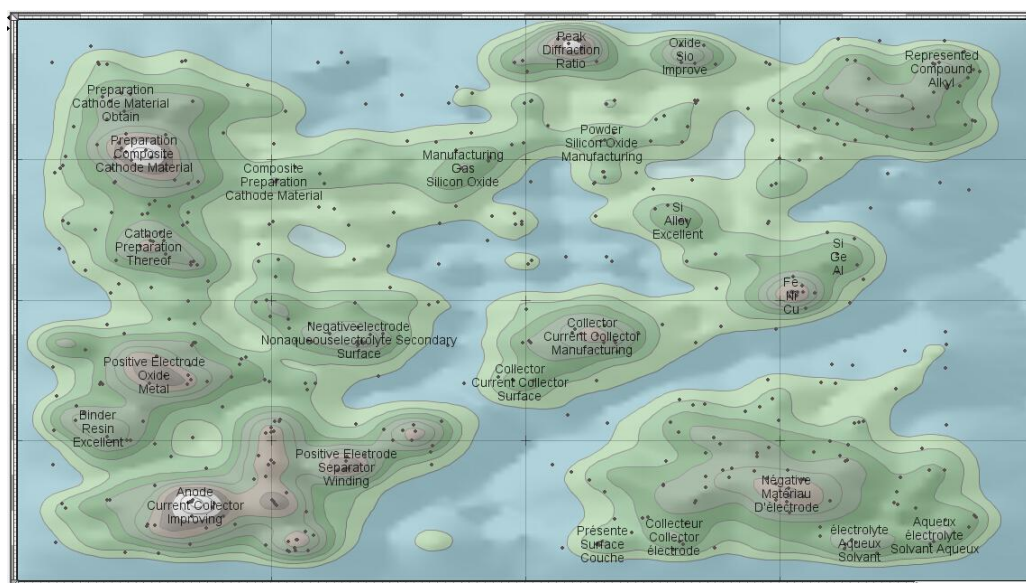


图3-3-1 硅基负极专利技术总体研发布局

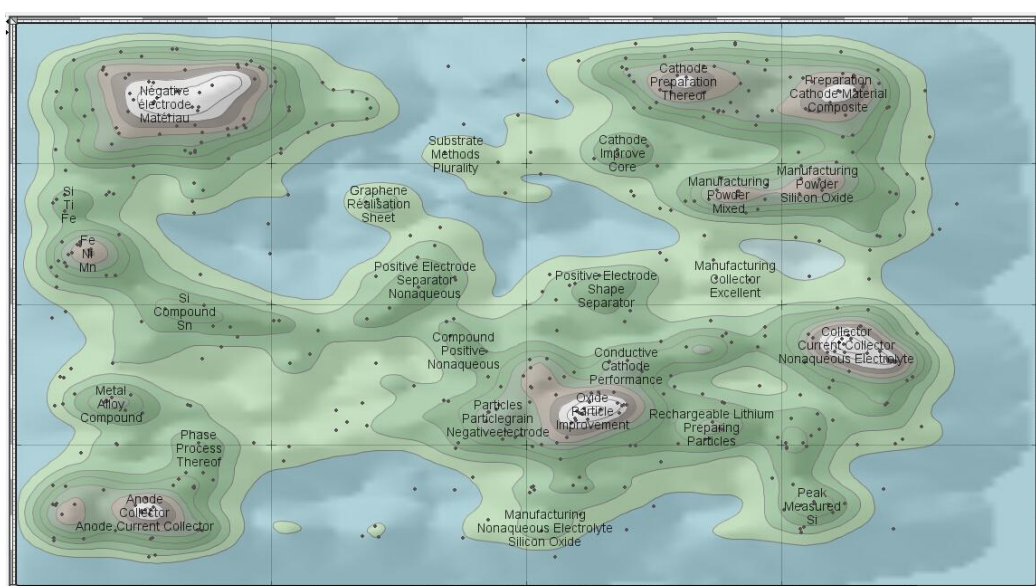


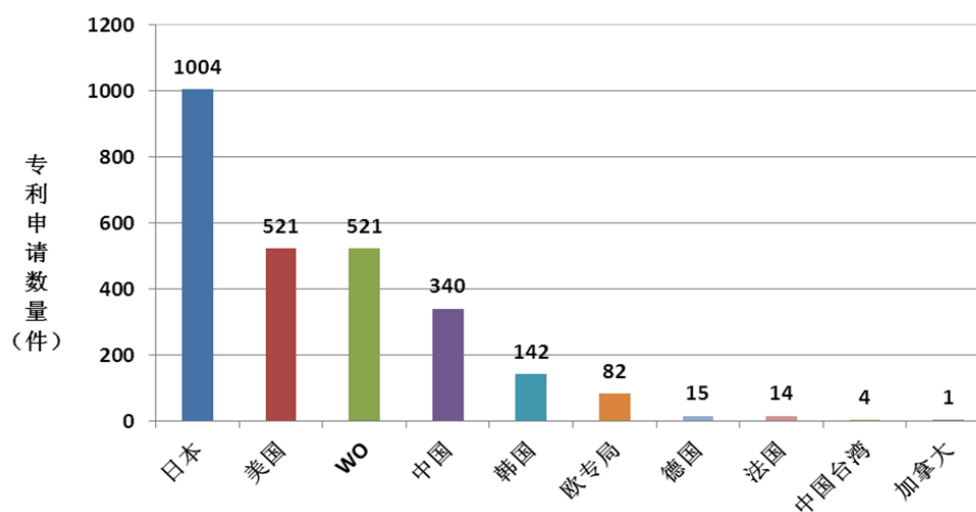
图3-3-2 硅基负极材料专利技术研发布局

3.4 硅基负极技术专利国家/地区分布分析

3.4.1 受理量国家/地区分布

图 3-4-1 给出了硅基负极相关专利受理数量排名前 10 位国家/地区（专利受理机构，基于同族专利国）的排名情况。可以看出，硅基负极相关专利受理数量最多的国家/地区依次是：日本、美国、WO、中国、韩国以及欧专局。而这些国家/地区也是硅基负极相关专利的主要申请国家/地区。尤其是日本，其专利受理数量大幅领先于随后其他国家/地区。

图 3-4-2 给出了硅基负极相关专利受理量居前 10 位国家/地区（基于同族专利国）的专利数量的年度分布情况。结合图 3-4-1 可以看出，日本和美国的专利申请量一直在稳步增长，近三年来，中国、韩国的专利申请量以及通过 WO 途径申请的专利数量也开始快速增长。近三年来通过 PCT 途径申请的专利有 344 件，即近三年硅基负极专利申请中采用 PCT 申请途径的占到了 26.3%，这也从一定程度上说明硅基负极专利技术的相关申请人尤其是日本的申请人正在积极进行全球布局⁴。



3-4-1 硅基负极专利受理量居前10的国家/地区

⁴ 《专利合作条约》（Patent Cooperation Treaty, PCT）是《巴黎公约》之下的一个有关国际专利申请的专门条约，目前已有 142 个成员国。PCT 专利申请量和拥有量是衡量一个国家/地区、企业自主创新能力和国际市场竞争力的重要指标，能够反映出一个国家或地区经济运行的质量和国际竞争力。因此，发达国家/地区和跨国公司都把 PCT 专利申请看作其知识产权体系下全球战略的重要组成部分。

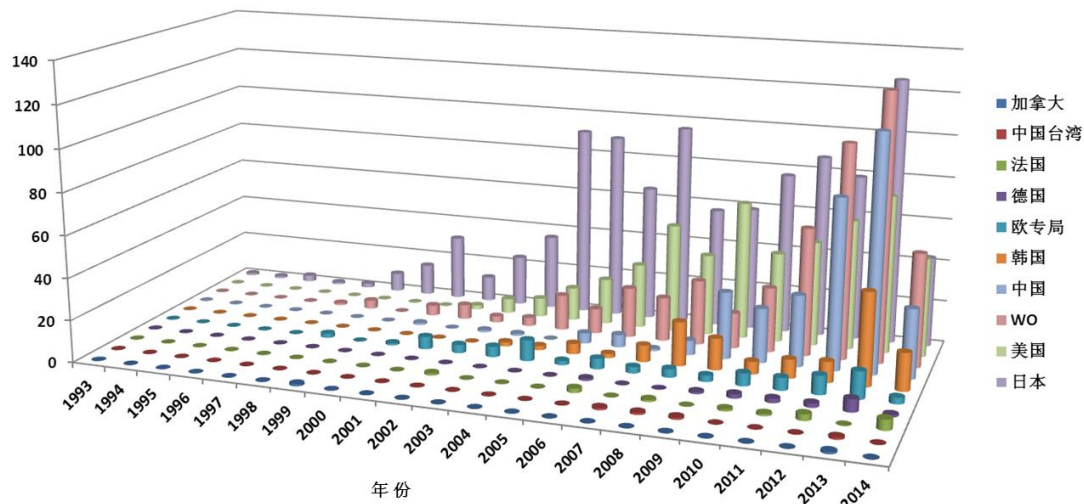


图3-4-2 硅基负极专利受理量居前10的国家/地区受理量年度分布

3.4.2 主要国家/地区专利申请活跃度分析

硅基负极专利技术研发最为活跃的国家/地区包括：日本、美国、中国、韩国、WO 和欧专局，其近 3 年专利申请占比分别为 33.4%、45%、76.5%、57%、66% 和 37.8%（表 3-4-1），其中，中国和通过 WO 途径申请活跃度非常高，这说明，受近几年电动汽车热潮的影响，硅基负极领域的申请人纷纷在全球以及中国积极进行专利申请和布局。

表3-4-1主要国家/地区硅基负极专利申请活跃度

国家/地区		日本	美国	中国	韩国	WO	欧专局
专利总量（件）		1004	521	340	142	521	82
申请活跃度	近3年受理量	335	234	260	81	344	31
	近3年专利占比	33.4%	45%	76.5%	57%	66%	37.8%

3.4.3 主要国家/地区的技术布局

图 3-4-3、表 3-4-1 给出了硅基负极优先权专利数量排名前 9 的国家/地区（日本、美国、WO、中国、韩国、欧专局、德国、法国、中国台湾，基于优先权国）在硅基负极领域的技术布局情况（IPC 代码含义见表 3-3-1）。可以看出，主要国家/地区技术构成相似度较高，专利大都分布在 H01M4/134、H01M10/36、H01M10/052、H01M4/48、H01M4/62、H01M4/58、H01M010/40、H01M4/36、

H01M4/02、H01M4/38 等领域，即硅合金材料、无机氧化物材料、电解液以及锂离子电池等技术领域。

具体来看，日本、美国、WO、中国和韩国 4 个最重要国家/地区的技术布局如下：

(1) 日本、美国和 WO 在硅基负极技术领域的布局比较全面，主要集中在 H01M4/134、H01M10/36、H01M10/052、H01M4/48、H01M4/62、H01M4/58、H01M010/40、H01M4/36、H01M4/02、H01M4/38 等领域。尤其是日本，其在硅合金材料以及锂离子电池制备技术领域具有重要优势；

(2) 相比日本和美国，中国和韩国属于后发国家，在硅基负极领域的专利申请数量相对较少，中国主要集中在 H01M4/38、H01M4/36、H01M4/62 等领域，即硅合金材料以及粘结剂，但是申请数量相对美日仍有较大差距；韩国主要集中在 H01M4/38、H01M10/52 等领域，即硅合金材料以及锂离子电池。另外欧专局受理的专利申请涉及的技术领域也比较全面，但是相对美国和日本而言，总体数量仍然不具有优势。

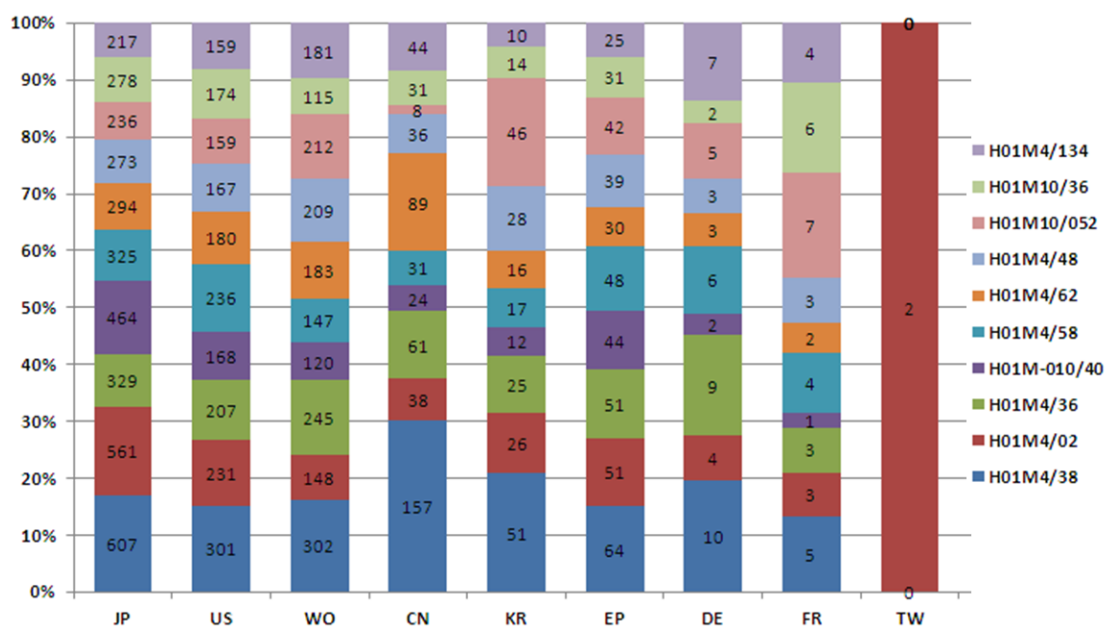


图3-4-3 主要国家/地区在硅基负极领域的技术布局

表3-4-1 主要国家/地区在硅基负极领域的技术布局

	日本	美国	WO	中国	韩国	欧专局	德国	法国	中国台湾
H01M4/134	217	159	181	44	10	25	7	4	0
H01M10/36	278	174	115	31	14	31	2	6	0

H01M10/52	236	159	212	8	46	42	5	7	0
H01M4/48	273	167	209	36	28	39	3	3	0
H01M4/62	294	180	183	89	16	30	3	2	0
H01M4/58	325	236	147	31	17	48	6	4	0
H01M010/40	464	168	120	24	12	44	2	1	0
H01M4/36	329	207	245	61	25	51	9	3	0
H01M4/02	561	231	148	38	26	51	4	3	2
H01M4/38	607	301	302	157	51	64	10	5	0

3.5 硅基负极技术重要专利申请人分析

3.5.1 重要专利申请人

图 3-5-1 给出了专利申请数量不少于 20 件的前 36 个申请人，其中，17 家企业来自日本，分别是日本索尼、松下、三洋电机、日本电气、日本信越、日立麦克赛尔、三菱化学、丰田自动织布机工厂、三井矿业冶炼公司、日本宇部、日本东芝、丰田自动车、古河电气工业、半导体能源研究所、日立化学、日产自动车、日本独立行政法人产业技术所；另外还有 5 位个人申请人，分别是 YAMAZAKI S（山田将之）、FUKUOKA H（福岡宏文）、KAWAMOTO Y（川本佑太）、MATSUTA S（松山贵洋）、TAKAMI N（高见则雄）。

4 家来自中国，分别是比亚迪、宁德新能源、东莞新能源和上海利物盛企业集团有限公司。

韩国有两家公司，分别是三星和 LG 化学；5 个人申请人，分别是 PARK C H、KIM J Y、CHOI B H、LEE S 和 KIM S。

表 3-5-1 给出了集流体、粘结剂、电解液主要专利申请人及专利申请数量，结合图 3-1-3，可以看出，尽管集流体、粘结剂和电解液的申请数量不多，但是仍然以来自日本和韩国的申请人为主。

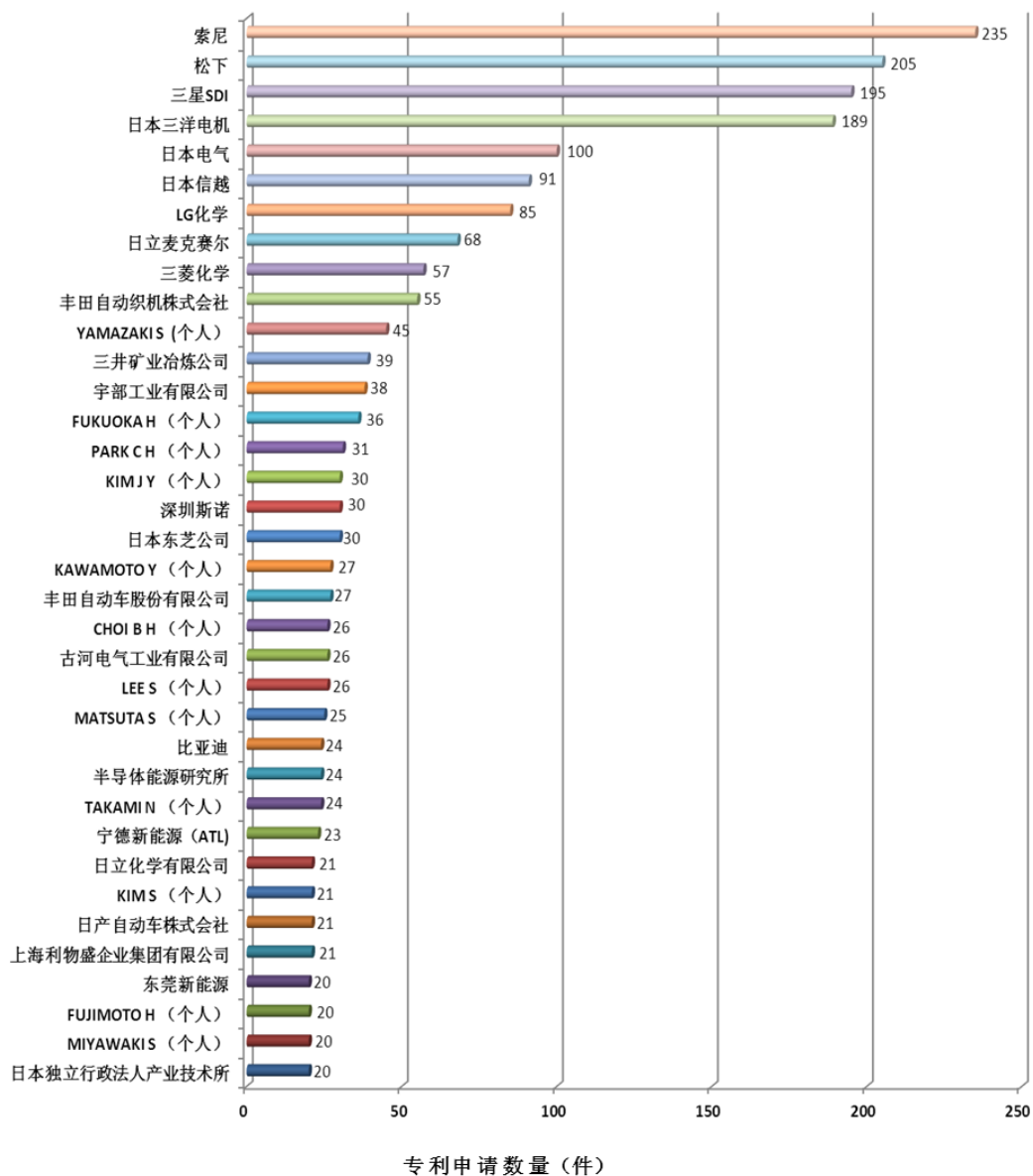


图3-5-1 硅基负极技术重要专利申请人

表 3-5-1 集流体、粘结剂、电解液重要专利申请人及专利申请数量

技术领域	申请人	专利申请数量
集流体	日本松下电器产业株式会社	15
	索尼	10
	三洋电机	4
粘结剂	三洋电机	35
	三星 SDI	15
	丰田自动织机株式会社	15

	日本松下电器产业株式会社	14
	韩国 LG 化学	13
	日本电气	11
	日本信越	9
	日立制作所	7
	索尼	6
电解液	索尼	92
	三洋电机	40
	日本松下电器产业株式会社	32
	日本电气	27
	三星 SDI	21
	韩国 LG 化学	16
	日立麦克赛尔	13
	日本松下电器产业株式会社	12
	日本三井化学	12

3.5.2 重要专利申请人合作关系

图 3-5-2 和表 3-5-2 给出了硅基负极技术专利申请数量不少于 15 件的前 60 个申请人之间合作申请关系。

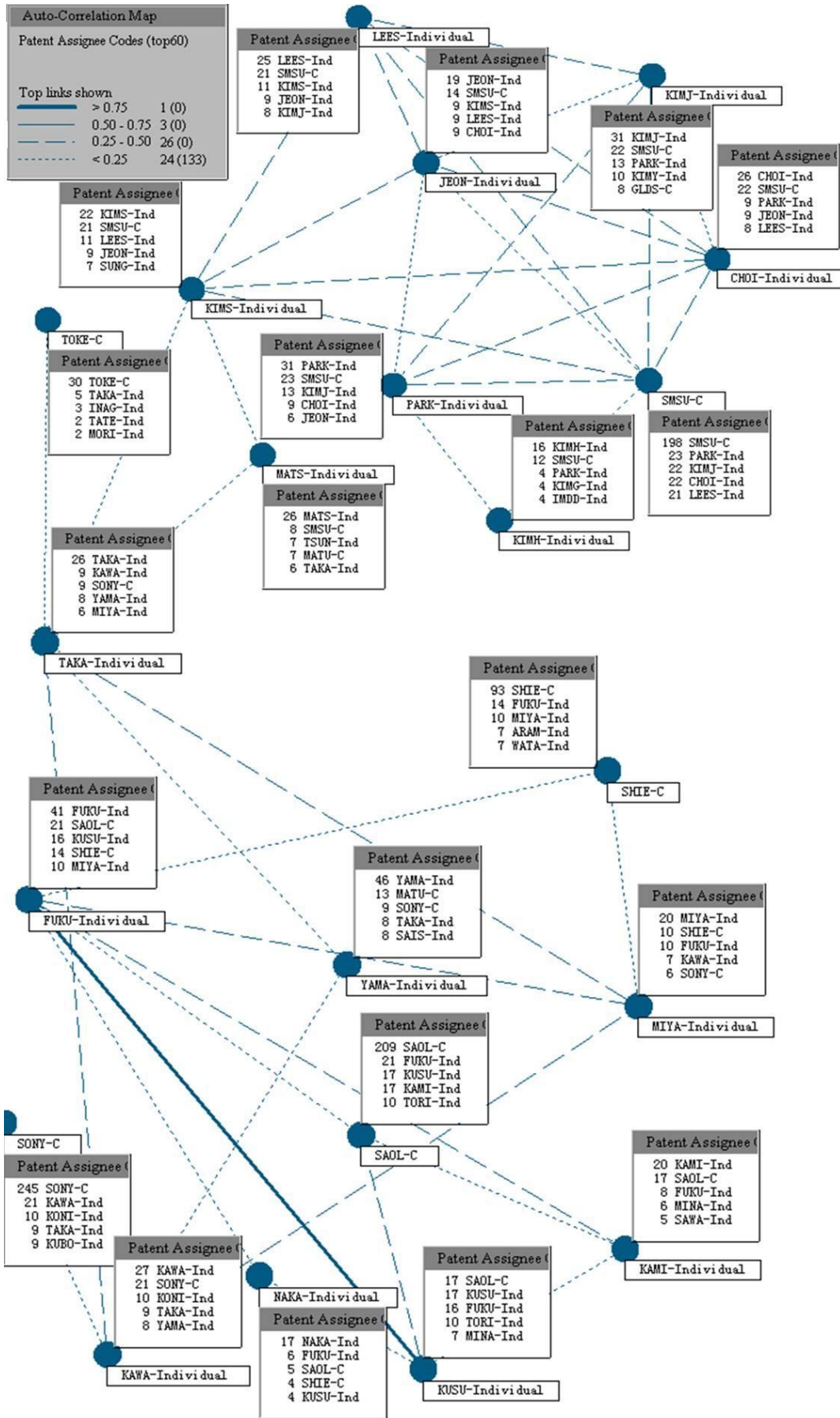
(1) 韩国三星、LG 化学以及日本的东芝、信越、三洋电机、索尼主要是跟个人之间有很密切的合作关系。

(2) 日本的 SUMITOMO TITANIUM CORP 公司分别与大阪钛业科技公司、SUMITOMO SITIX AMASAKI KK 之间有 13 件和 9 件合作专利；丰田自动织机株式会社分别与日本独立行政法人产业技术所、丰田自动车股份有限公司之间有 7 件和 3 件合作专利；SUMITOMO SITIX AMASAKI KK 公司分别与大阪钛业科技公司、株式会社大阪钛技术和日本独立行政法人产业技术所之间有 9 件、9 件和 1 件合作专利； TOKIN CORP 公司与日本电气、昭和电工株式会社之间分别有 13 件和 1 件合作专利。

(3) 中国的宁德新能源分别于东莞新能源、上海利物盛企业集团有限公司

之间有 9 件和 5 件合作专利；上海利物盛企业集团有限公司与上海交通大学之间有 1 件合作专利。

总体来看，硅基负极专利技术主要申请人之间的合作关系非常活跃，主要集中在韩国公司与个人之间，日本公司与个人之间以及日本公司和公司之间。中国申请人之间的合作关系和合作申请的专利都很少。



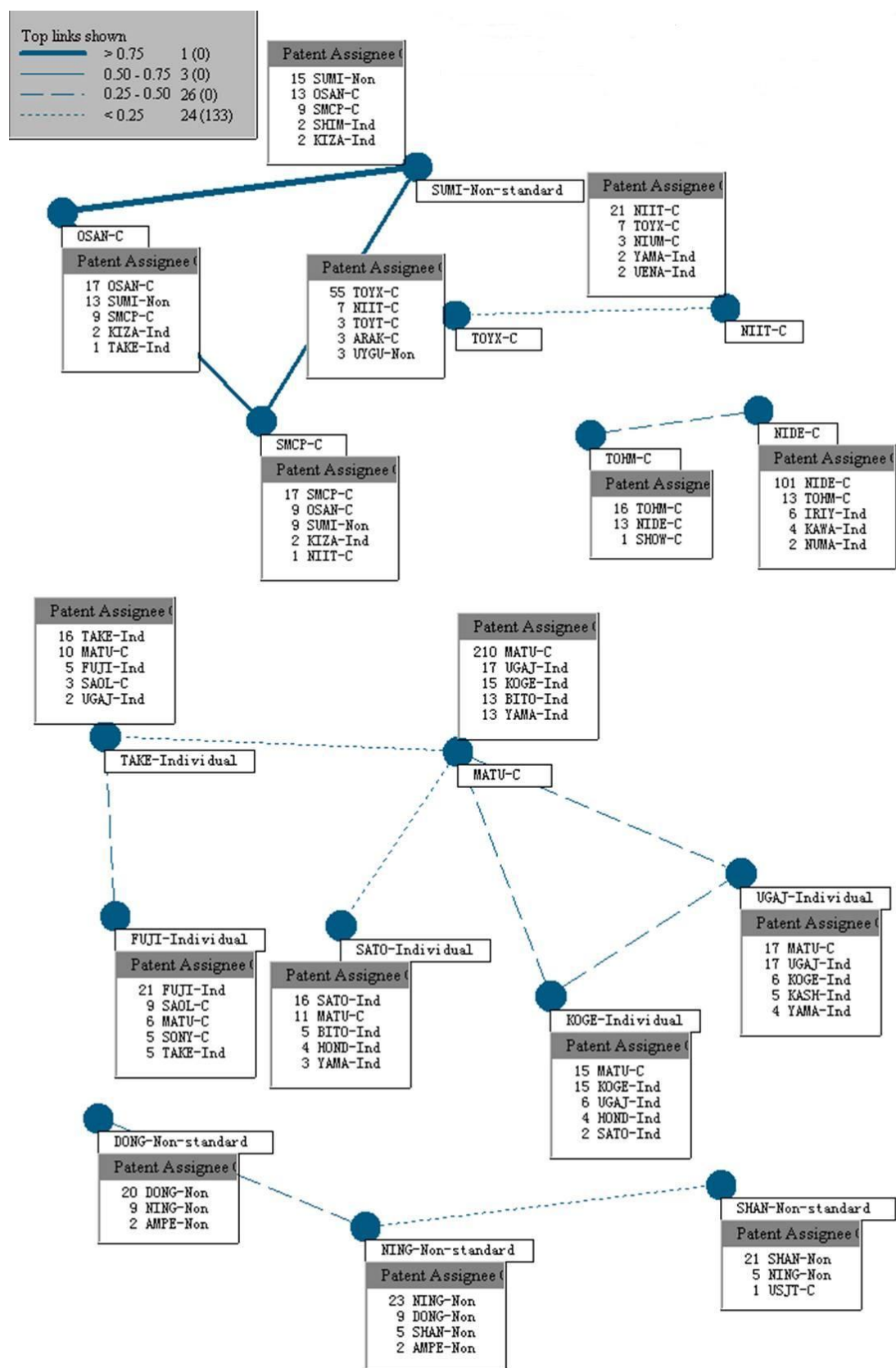


图3-5-2 硅基负极技术重要专利申请人合作申请关系

表3-5-2 硅基负极技术重要专利申请人合作申请关系

申请人	合 作 专 利 数	合 作 者 数 量	主要合作者及次数统计	
			合作者	合作次数
LEES-I 韩国 (25)	49	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	21
			三星 SDI (195)	
			KIMS-I 韩国 (21)	11
			JEON-I 韩国 (19)	9
JONE-I 韩国 (19)	41	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	14
			三星 SDI (195)	
			KIMS-I 韩国 (21)	9
			LEES-I 韩国 (26)	9
KIMJ-I 韩国 (31)	53	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	22
			三星 SDI (195)	
			PARK-I 韩国 (31)	13
			KIMY-I 韩国 (13)	10
CHOI-I 韩国 (26)	48	4	LG CHEM LTD (GLDS-C) 韩国 LG 化学 (85)	8
			SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	22
			三星 SDI (195)	
			PARK-I (31)	9
KIMS-I (22)	48	4	三星 SDI (195)	
			三星 SDI (195)	
			LEES-I (26)	11
			JEON-I (19)	9

			SUNG-I (9)	7
TOKE-C 东芝公司 (30)	12	4	TAKA-I (24)	5
			INAG-I	3
			TATE-I	2
			MORI-I	2
PARK-I (31)	51	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	23
			三星 SDI (195)	
			KIMJ-I (30)	13
			CHOI-I (26)	9
			JEON-I (19)	6
KIMH-I (16)	24	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	12
			三星 SDI (195)	
			PARK-I (31)	4
			KIMG-I	4
			IMDD-I	4
SMSU-C 三星 SDI (198)	88	4	PARK-I (31)	23
			KIMJ-I (30)	22
			CHOI-I (26)	22
			LEES-I (26)	21
MATS-I (26)	28	4	SAMSUNG SDI CO LTD (SMSU-C)	8
			三星 SDI (195)	
			TSUN-I	7
			MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C)	7
			松下 (205)	
			TAKA-I (24)	6
TAKA-I (26)	32	4	KAWA-I (27)	9
			SONY CORP (SONY-C)	9
			索尼 (235)	
			YAMA-I (45)	8
			MIYA-I (20)	6

SHIE-C 日本信越 (93)	38	4	FUKU-I (36)	14
			MIYA-I (20)	10
			ARAM-I	7
			WATA-I (10)	7
FUKU-I 福岡宏文 (41)	60	4	SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL-C) 日本三洋电机 (189)	21
			KUSU-I (32)	16
			SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE-C) 日本信越 (91)	14
			MIYA-I (20)	10
YAMA-I (46)	38	4	MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	13
			SONY CORP (SONY-C) 索尼 (235)	9
			TAKA-I (24)	8
			SAIS-I	8
MIYA-I (20)	33	4	SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE-C) 日本信越 (91)	10
			FUKU-I (36)	10
			KAWA-I (27)	7
			SONY CORP (SONY-C) 索尼 (235)	6
SAOL-C 三洋电机 (209)	65	4	FUKU-I (36)	21
			KUSU-I (13)	17
			KAMI-I (18)	17
			TORI-I	10
SONY-C 索尼公司 (245)	49	4	KAWA-I (27)	21
			KONI-I (10)	10
			TAKA-I (24)	9
			KUBO-I	9

KAMI-I (20)	36	4	SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL-C) 日本三洋电机 (189)	17
			FUKU-I (36)	8
			MINA-I	6
			SAWA-I	5
KAWA-I (27)	48	4	SONY CORP (SONY-C) 索尼 (235)	21
			KONI-I (10)	10
			TAKA-I (24)	9
			YAMA-I (45)	8
NAKA-I (17)	19	4	FUKU-I (36)	6
			SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL-C) 日本三洋电机 (189)	5
			SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE-C) 日本信越 (91)	4
			KUSU-I (13)	4
KUSU-I (17)	50	4	SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL-C) 日本三洋电机 (189)	17
			FUKU-I (36)	16
			TORI-I	10
			MINA-I	7
SUMI-N SUMITOMO TITANIUM CORP (15)	22	2	OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO LTD (OSAN-C) 大阪钛业科技公司 (18)	13
			SUMITOMO SITIX AMASAKI KK (SMCP-C) (18)	9
TOYX-C 丰田自动织机株式会社 (55)	10	2	DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO (NIIT-C) 日本独立行政法人产业技术所 (20)	7
			TOYOTA JIDOSHA KK (TOYT-C) 丰田自动车股份有限公司 (27)	3

SMCP-C SUMITOMO SITIX AMASAKI KK (17)	19	3	OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO LTD (OSAN-C) 大阪钛业科技公司 (18)	9
			SUMITOMO TITANIUM CORP (SUMI-N) 株式会社大阪钛技术 (15)	9
			DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO (NIIT-C) 日本独立行政法人产业技术所 (20)	1
TOHM-C TOKIN CORP (16)	14	2	NEC CORP (NIDE-C) 日本电气 (100)	13
			SHOWA DENKO KK (SHOW-C) 昭和电工株式会社 (11)	1
TAKE-I (16)	20	4	MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	10
			FUJI-I (20)	5
			OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO LTD (OSAN-C) 大阪钛业科技公司 (18)	3
			UGAJ-I (16)	2
MATU-C 松下 (210)	58	4	UGAJ-I (16)	17
			KOGE-I (14)	15
			BITO-I (13)	13
			YAMA-I (45)	13
FUJI-I (21)	25	4	SANYO ELECTRIC CO LTD (SAOL-C) 日本三洋电机 (189)	9
			MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	6
			SONY CORP (SONY-C) 索尼 (235)	5
			TAKE-I (16)	5
SATO-I (16)	23	4	MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	11

			BITO-I (13)	5
			BITO-I (13)	4
			YAMA-I (45)	3
KOGE-I (15)	27	4	MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	15
			UGAJ-I (16)	6
			HOND-I (14)	4
			SATO-I (16)	2
UGAJ-I (17)	32	4	MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU-C) 松下 (205)	17
			KOGE-I (14)	6
			KASH-I (13)	5
			YAMA-I (45)	4
宁德新能源 (23)	16	3	东莞新能源 (20)	9
			上海利物盛企业集团有限公司 (21)	5
上海利物盛 (21)	6	2	宁德新能源 (23)	5
			上海交通大学 (16)	1

3.5.3 重要申请人专利申请保护区域分布

表 3-5-3 给出了硅基负极重要申请人（申请数量大于 20 件）专利申请的保护区域分布情况。可以看出，日本索尼公司、日本松下公司、韩国三星公司、日本三洋电机、日本电气、日本信越、韩国 LG 化学等跨国公司不仅在专利申请数量上具有优势，而且在世界其他主要国家都对其硅基负极专利申请了专利保护。而我国申请人不仅在专利申请数量较少，而且基本上都以国内申请为主，只有极少数的硅基负极专利申请了国外保护。

表3-5-3 重要申请人专利申请的保护区域分布

	US	WO	CN	JP	KR	EP	DE	TW	IN	CA	GB
日本索尼	105	8	98	232	70	18	1	19	3	0	0

日本松下	101	58	72	192	48	30	6	0	0	0	0
韩国三星 SDI	171	0	74	92	180	51	7	0	0	0	0
日本三洋电机	78	35	46	172	35	14	1	0	0	1	0
日本电气	30	54	15	67	2	4	0	2	0	0	0
日本信越	49	2	40	87	42	17	4	24	7	2	0
韩国 LG 化学	49	43	30	25	82	22	0	12	2	3	0
日立麦克赛尔	10	11	12	63	11	1	0	2	0	0	0
日本三菱化学	19	18	13	55	13	14	1	0	0	0	0
丰田自动织机株式会社	8	25	6	44	5	6	0	0	0	0	0
YAMAZAKI S (山田将之)	45	20	34	41	29	11	1	6	1	0	0
日本三井矿业冶炼公司	8	23	6	38	3	4	1	2	2	0	0
宇部工业有限公司	6	11	5	31	7	5	0	3	3	1	0
FUKUOKA H (福冈宏文)	35	6	22	35	22	12	5	8	0	1	0
PARK C H (韩国)	31	6	21	21	28	15	0	0	0	0	0
KIM J Y (韩国)	30	7	20	20	29	15	1	1	0	0	0
深圳斯诺	1	2	30	0	0	1	0	0	0	0	0
日本东芝公司	11	4	7	22	2	2	0	0	0	0	0
KAWAMOTO Y (川本佑太)	27	4	26	24	21	6	0	10	0	0	0
丰田自动车股份有限公司	12	9	11	26	6	4	0	0	0	0	0
CHOI B H (韩国)	26	1	17	17	24	14	3	0	0	0	0
古河电气工业有限公司	4	10	9	25	9	1	0	9	0	0	0
LEE S (韩国)	25	4	16	18	24	11	2	2	2	3	0
MATSUTA S (松山贵洋)	25	7	15	19	17	3	0	1	2	0	0
中国比亚迪股份有限公司	2	2	24	1	1	2	0	0	0	0	0
半导体能源研究所	21	3	12	23	7	0	1	5	0	0	0
TAKAMIN (高见则雄)	24	3	14	18	13	5	1	3	0	0	0
宁德新能源 (ATL)	0	1	23	0	0	0	0	0	0	0	0
日立化学有限公司	1	3	1	19	1	1	0	1	0	0	0

KIM S (韩国)	21	1	11	14	19	8	2	1	0	0	0
日本日产自动车株式会社	6	10	6	21	6	6	0	5	4	0	0
上海利物盛企业集团有限公司	0	1	21	0	1	0	0	0	0	0	0

注：表中国家/地区代码对应如下：US-美国；WO-世界知识产权组织；CN-中国；JP-日本；KR-韩国；EP-欧专局；DE-德国；TW-中国台湾；CA-加拿大；FR-法国；IN-印度；GB-英国

3.5.4 重要申请人专利申请活跃度及技术影响力分析

从表 3-5-4 近三年专利占比数据可以看出，硅基负极专利技术研发最为活跃的申请人主要集中在日本、韩国、美国等国家，包括：韩国三星、日本电气、日本信越、韩国 LG 化学、日立麦克赛尔、丰田自动织机株式会社、PARK C H（韩国）、KIM J Y（韩国）、深圳斯诺、丰田自动车股份有限公司、古河电气工业有限公司、半导体能源研究所、宁德新能源（ATL）、日本日产自动车株式会社和上海利物盛企业集团有限公司等；专利平均被引频次的数据分析表明，日本松下、韩国三星、日本三洋、日本信越、日本三菱化学、YAMAZAKI S（山田将之）、日本三井矿业冶炼公司、FUKUOKA H（福冈宏文）、KAWAMOTO Y（川本佑太）、CHOI B H（韩国）、LEE S（韩国）、TAKAMI N（高见则雄）和 KIM S（韩国）等申请人的专利影响力较高。

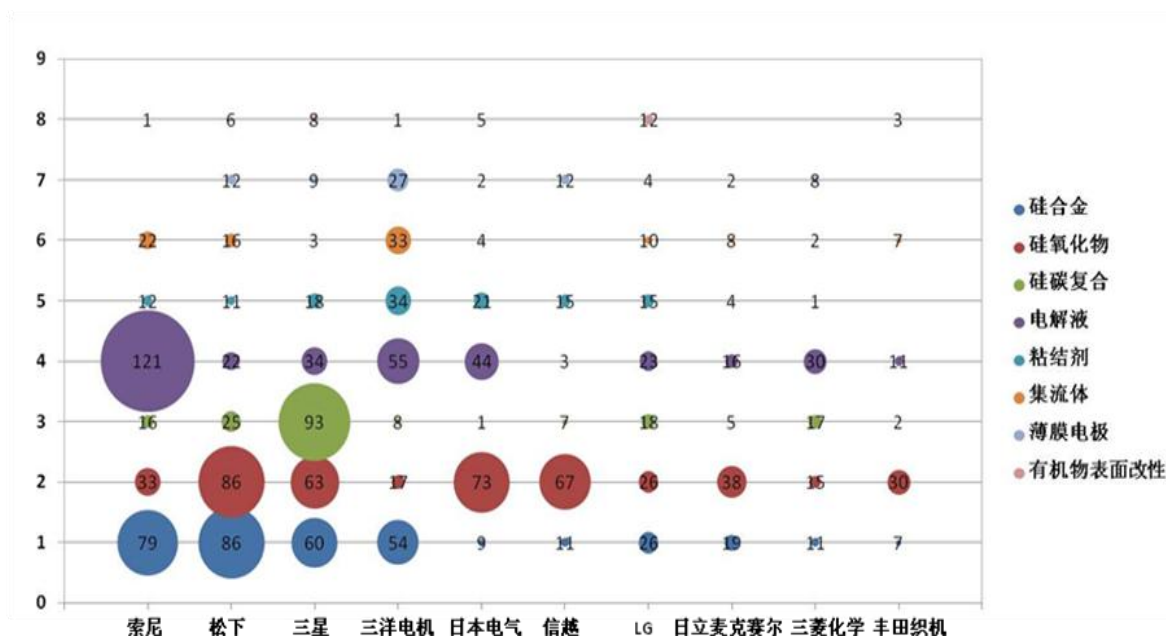
表3-5-4 重要专利申请人专利申请活跃度及影响力

公司	专利总量	申请活跃度		技术影响力	
		近3年受理量	近3年专利占比	专利总被引频次	专利平均被引频次
日本索尼	235	42	17.9%	638	2.71
日本松下	205	32	15.6%	806	3.93
韩国三星	195	83	42.6%	644	3.30
日本三洋电机	189	44	23.3%	565	2.99
日本电气	100	63	63%	181	1.81
日本信越	91	41	45.1%	371	4.08
韩国LG	85	55	64.7%	138	1.62
日立麦克赛尔	68	34	50%	179	2.63
日本三菱化学	57	18	31.6%	247	4.33
丰田自动织机株式会社	55	52	94.5%	21	0.38
YAMAZAKI S（山田将之）	45	12	26.7%	211	4.69

日本三井矿业冶炼公司	39	7	17.9%	129	3.31
宇部工业有限公司	38	13	34.2%	198	5.21
FUKUOKA H (福冈宏文)	36	4	11.1%	356	9.89
PARK C H (韩国)	31	18	58.1%	83	2.68
KIM J Y (韩国)	30	17	56.7%	84	2.8
深圳斯诺	30	27	90%	3	0.1
日本东芝	30	11	36.7%	71	2.37
KAWAMOTO Y (川本佑太)	27	4	14.8%	191	7.07
丰田自动车股份有限公司	27	11	40.7%	33	1.22
CHOI B H (韩国)	26	9	34.6%	125	4.81
古河电气工业有限公司	26	19	73.1%	25	0.96
LEE S (韩国)	25	6	24%	165	6.6
MATSUTA S (松山贵洋)	25	4	16%	200	8
中国比亚迪	24	5	20.8%	18	0.75
半导体能源研究所	24	23	95.8%	7	0.29
TAKAMI N (高见则雄)	24	4	16.7%	160	6.67
宁德新能源 (ATL)	23	23	100%	1	0.04
日立化学有限公司	21	12	57.1%	41	1.95
KIM S (韩国)	21	1	4.76%	137	6.52
日本日产自动车株式会社	21	13	61.9%	7	0.33
上海利物盛企业集团有限公司	21	15	71.4%	9	0.43

3.5.5 重要申请人硅基负极各技术分支申请量变化情况

从表 3-5-5 可以看出，全球排名前十的专利申请人在硅基负极各技术的研发各有侧重。索尼公司的研发重点在电解液、硅合金以及硅氧化物；松下公司则在硅合金和硅氧化物；三星公司集中在硅碳复合材料、硅氧化物、硅合金以及电解液等技术领域；三洋电机的研发热点在硅合金、电解液、粘合剂、集流体和薄膜电极等技术领域；日本电气主要集中在硅氧化物、电解液和粘结剂；信越公司则集中在硅氧化物、电解液和薄膜电极等技术领域；LG 化学公司集中在硅合金、硅氧化物、硅碳复合、电解液、粘结剂、集流体和有机物表现改性等技术领域；日立麦克赛尔集中在硅氧化物、硅合金和电解液等技术领域；三菱化学集中在电解液、硅碳复合和硅氧化物等技术领域；丰田织机集中在硅氧化物和电解液等技术领域。



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件
图3-5-5 全球排名前十申请人硅基负极各技术分支申请量变化情况

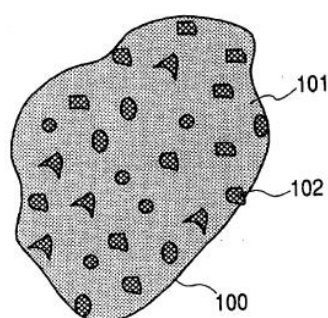
3.6 硅负极重点专利技术追踪分析

通过对从 DII 数据库中检索到的 2648 件专利的统计分析，综合考虑被引次数、申请保护区域、是否为 PCT 申请或三方专利以及对标题和摘要信息的判读，筛选出了 37 件重点专利（专利列表详见“附录 2 重点专利收录表”）。通过对专利信息进一步解读，从中选取八件专利技术，利用 Aureka 和 Thomson Innovation 的引证分析功能，对它们进行技术追踪分析，揭示它们的技术发展脉络和演进方向（基于 Thomson Innovation 的数据，检索时间为 2014 年 10 月 20 日）。

3.6.1 WO2004086539-A1

WO2004086539-A1 (Electrode material for lithium secondary battery and electrode structure having the electrode material) 是日本佳能株式会社于 2004 年 3 月 24 日申请的一件专利，该专利还通过 PCT 途径在日本 (JP2004311429-A)、欧专局 (EP1604415-A1)、台湾 (TW200425569-A)、美国 (US2006040182-A1)、韩国 (KR2005114698-A)、中国 (CN1765024-A) 申请了保护。其中，在台湾 (TW235517-B1, 公告日 2005 年 7 月 1 日)、韩国 (KR721500-B1, 公告日 2007 年 5 月 17 日)、日本 (JP4464173-B2, 公告日 2010 年 5 月 19 日)、欧专局 (EP2302720-B1, 公告日 2012 年 6 月 27 日)、中国 (CN101179126-B, 公告日 2011 年 9 月 28 日) 的申请已经授权。

该技术主要是关于锂二次电池的电极材料和具有该电极材料的电极结构。该电极材料具有硅作为主要成分的固态合金的颗粒，其中固态合金的颗粒具有微晶或非晶材料，这种材料包括分散在微晶硅或非晶硅中的除了硅之外的元素。固态合金包含纯金属或固溶体。合金由硅和至少第一元素 A 构成，第一元素 A 选自锡、铟、镓、铜、铝、银、锌和钛中的至少一种元素。合金中还可以包含第二元素 E，第二元素 E 选自铜、锌、钛、铝、钒、锆和硼中的至少一种元素，第一元素和第二元素彼此不同，所述合金具有 50 重量%~95 重量%的硅含量。



粘结剂选自水溶性的聚乙烯醇、乙烯基醇聚合物、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙二醇、羧甲基纤维素钠和羟乙基纤维素；氟碳树脂比如聚偏氟乙烯和亚乙烯基六氟丙烯聚合物；聚烯烃比如聚乙烯和聚丙烯；苯乙烯-丁二烯橡胶、聚酰亚胺、聚酰胺酸和聚酰胺酰亚胺，优选具有 100 至 400Mpa 的抗拉强度、40 至 100% 延伸率的材料作为粘合剂。正极材料选自锂过渡金属（络合）氧化物、锂过渡金属（络合）硫化物、锂过渡金属（络合）氮化物、锂过渡金属（络合）磷酸盐。

该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过 PCT 途径申请的公开公告文献（WO2004086539-A1）用于专利技术追踪分析。

（1）技术追踪分析

图 3-6-1-1 是 WO2004086539-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了汤浅蓄电池、松下电器、三菱化工、索尼公司、三洋电机等机构的 13 件在先专利，同时被松下电器、索尼、三星、3M 创新有限公司、LG 化学等机构的 25 件专利引用（详见表 3-6-1）。

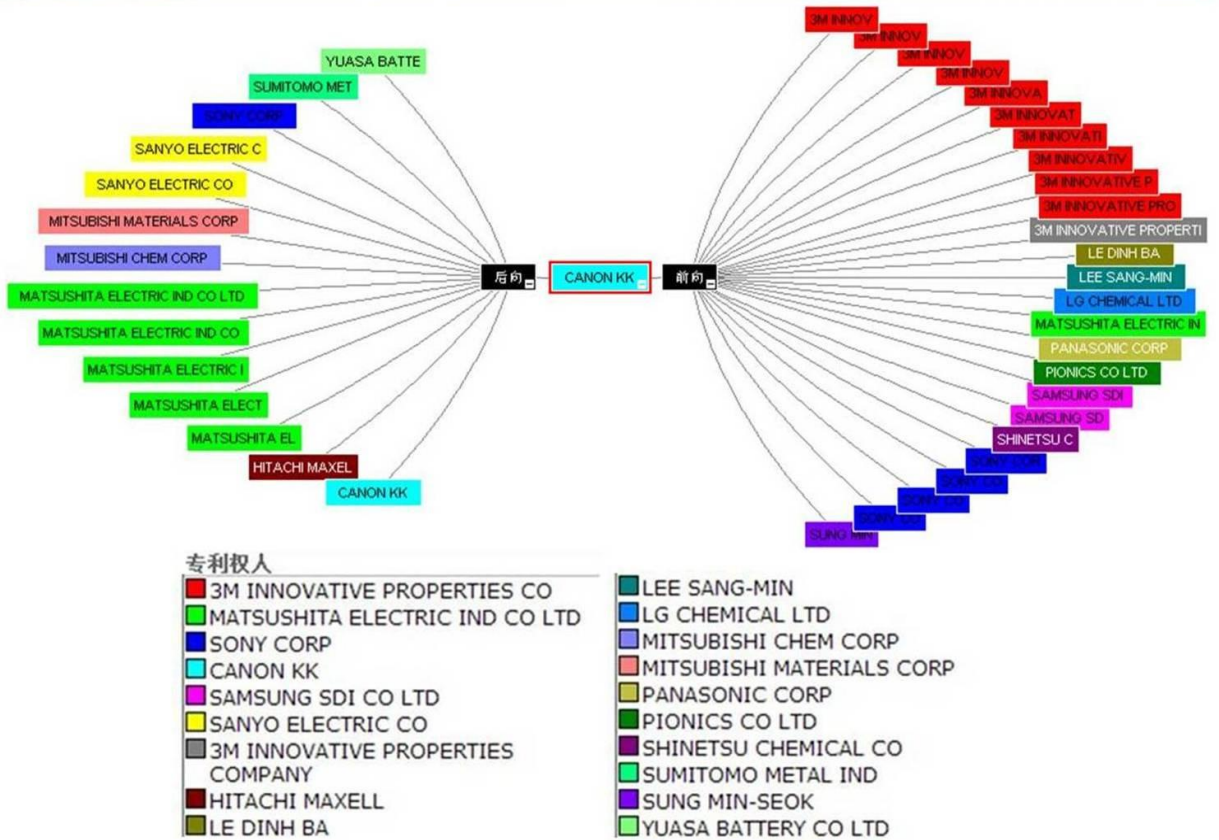


图3-6-1-1 WO2004086539-A1的前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图3-6-1-2是WO2004086539-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）。可以看出，3M公司和索尼公司大量引用了这件专利，围绕该专利进行了大量的外围专利申请，技术方案主要涉及硅合金及其制备，粘结剂、电解液以及在锂电池中的应用等；另外，该专利还引用了松下电器和三洋等公司的专利文献，技术方案主要涉及非水电解液、锂离子电池等。

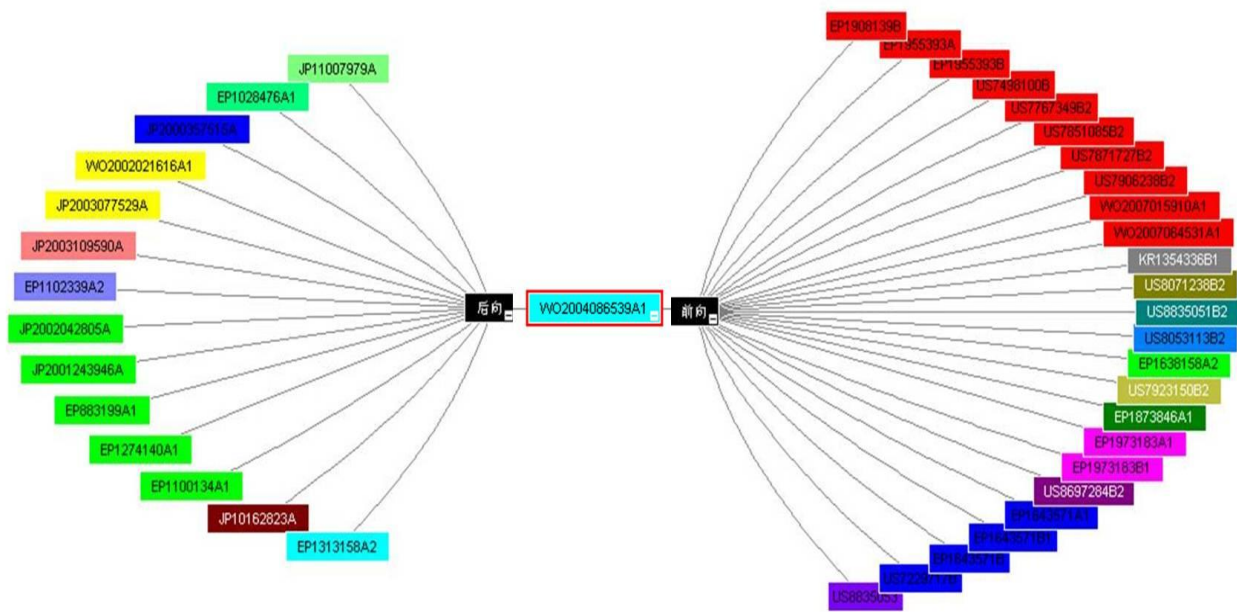


图3-6-1-2 WO2004086539-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-1 WO2004086539-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 WO2004086539-A1 的专利文献）		
EP1638158A2	Nonaqueous electrolyte secondary battery and method for producing same	松下电器
EP1643571A1	Anode active material and battery using it	索尼
EP1643571B1	Anode active material and battery using it	索尼
EP1643571B9	Anode active material and battery using it	索尼
EP1873846A1	Negative electrode active material particle for lithium secondary battery, negative electrode and methods for producing those	Pionics co ltd
EP1908139B1	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M
EP1955393A1	Electrode compositions based on an amorphous alloy having a high silicon content	3M
EP1955393B1	Electrodecompositions based on an amorphous alloy having a high silicon	3M

	content	
EP1973183A1	Negative active material for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery	三星
EP1973183B1	Negative active material for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery	三星
KR1354336B1	Electrode compositions based on an amorphous alloy having a high silicon content	3M
US7229717B2	Anode active material and battery using it	索尼
US7498100B2	Multi-phase, silicon-containing electrode for a lithium-ion battery	3M
US7767349B2	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M 创新
US7851085B2	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M
US7871727B2	Alloy composition for lithium ion batteries	3M
US7906238B2	Silicon-containing alloys useful as electrodes for lithium-ion batteries	3M 创新有限公司
US7923150B2	Non-aqueous electrolyte secondary battery	松下
US8053113B2	Composite binder containing carbon nanotube and lithium secondary battery employing the same	LG 化学
US8071238B2	Silicon-containing alloys useful as electrodes for lithium-ion batteries	Le dinh ba
US8697284B2	Negative electrode material for lithium ion batteries	信越化工
US8835051B2	Negative active material for rechargeable lithium battery, method for preparing same,	Jeong goo-jin

	and rechargeable lithium battery including same	
US8835053B2	Negative active material containing an intermetallic compound of silicon and a first metal and a metal matrix containing copper and aluminum for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery containing the negative active material	Sung min-seok
WO2007015910A1	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M
WO2007064531A1	Electrode compositions based on an amorphous alloy having a high silicon content	3M

后引专利（被 WO2004086539-A1 引用的专利文献）

JP11007979A	Non-aqueous electrolyte battery	汤浅蓄电池
JP2001243946A	Nonaqueous electrolyte secondary cell	松下电器
EP1100134A1	Nonaqueous electrolyte secondary cell and its negative plate	松下电器
EP1102339A2	Negative electrode material for non-aqueous lithium secondary battery, method for manufacturing the same, and non-aqueous lithium secondary battery using the same	三菱化工股份有限公司
JP2000357515A	Negative electrode material and nonaqueous electrolyte battery using the same	索尼
EP1274140A1	Nonaqueous electrolyte secondary cell	松下电器
JP2002042805A	Non-aqueous electrolyte secondary battery	松下电器
EP1028476A1	Negative electrode material for nonaqueous electrode secondary battery and method for producing the same	住友金属工业

EP883199A1	Negative Electrode Materials For Non-Aqueous Electrolyte Secondary Batteries And Said Batteries Employing The Same Materials	松下电器
WO2002021616A1	Negative electrode for lithium secondary cell and method for producing the same	三洋电机株式会社
EP1313158A2	Electrode material for rechargeable lithium battery, electrode comprising said electrode material, rechargeable lithium battery having said electrode, and process for the production thereof	佳能株式会社
JP2003077529A	Lithium battery and lithium secondary battery	三洋电机株式会社
JP2003109590A	Negative electrode material and negative electrode using the same, nonaqueous electrolyte lithium secondary battery and lithium ion polymer secondary battery using the negative electrode	三菱综合材料

3.6.2 US2002164479-A1

US2002164479-A1 (Carbonaceous material and lithium secondary batteries comprising same) 是三星 SDI 株式会社于 2002 年 4 月 1 日申请的一件专利, 该专利还在日本(JP2002255529-A)、韩国(KR2002070762-A)、中国(CN1374712-A) 申请了专利保护。其中, 在美国 (US6733922-B2, 公告日 2004 年 5 月 11 日)、韩国 (KR424636-B, 公告日 2004 年 4 月 24 日)、日本 (JP4104829-B2, 公告日 2008 年 6 月 18 日) 的申请已经获得授权。

该技术主要涉及一种复合材料, 包含硅颗粒、配置和分布在硅颗粒表面附近的导电碳材料以及涂布在硅颗粒和导电碳材料上的硬质碳材料层, 硅颗粒由结晶硅相构成。所述结晶硅相中沉积有选在 SiO₂ 相、SiC 相和 SiB₄ 相中的至少一种, 硅和碳的质量比为 0.1:99.9~50:50。石墨颗粒的尺寸为 2~70 μ m, 该复合颗粒的尺寸不小于 50nm 且不大于 2 μ m, 非晶碳层的厚度不小于 50nm 且不大于 5 μ m。

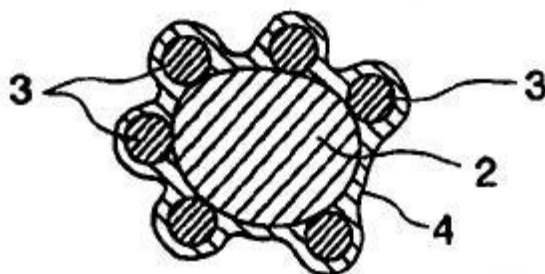
硅的颗粒大小不小于 10nm 且不大于 $2\mu\text{m}$ 。

制备含碳材料的方法：在碳坩埚中，于 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 下，煅烧结晶硅相构成的硅颗粒，以在结晶硅相中沉积 SiO_2 相和 SiC 相；

将导电碳材料加到硅颗粒中；将聚合物材料涂布溶液施用于硅颗粒，形成复合颗粒前体；

煅烧复合颗粒前体，使聚合物材料形成硬质碳层，以得到复合颗粒；

将复合颗粒加到石墨颗粒中；将聚合物材料涂布于石墨颗粒，以形成含碳材料前体；煅烧含碳材料前体，使聚合物材料形成非晶碳层，以得到含碳材料。



该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过美国申请的公开公告文献（US2002164479-A1）用于专利技术追踪分析。

（1）技术追踪分析

图 3-6-2-1 是 US2002164479-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了三星、汤浅蓄电池、三洋电机、丰田等机构的 5 件在先专利，同时被 LG 化学、比亚迪、上海杉杉科技、三星、3M 等机构的 40 件专利引用（详见表 3-6-2）。

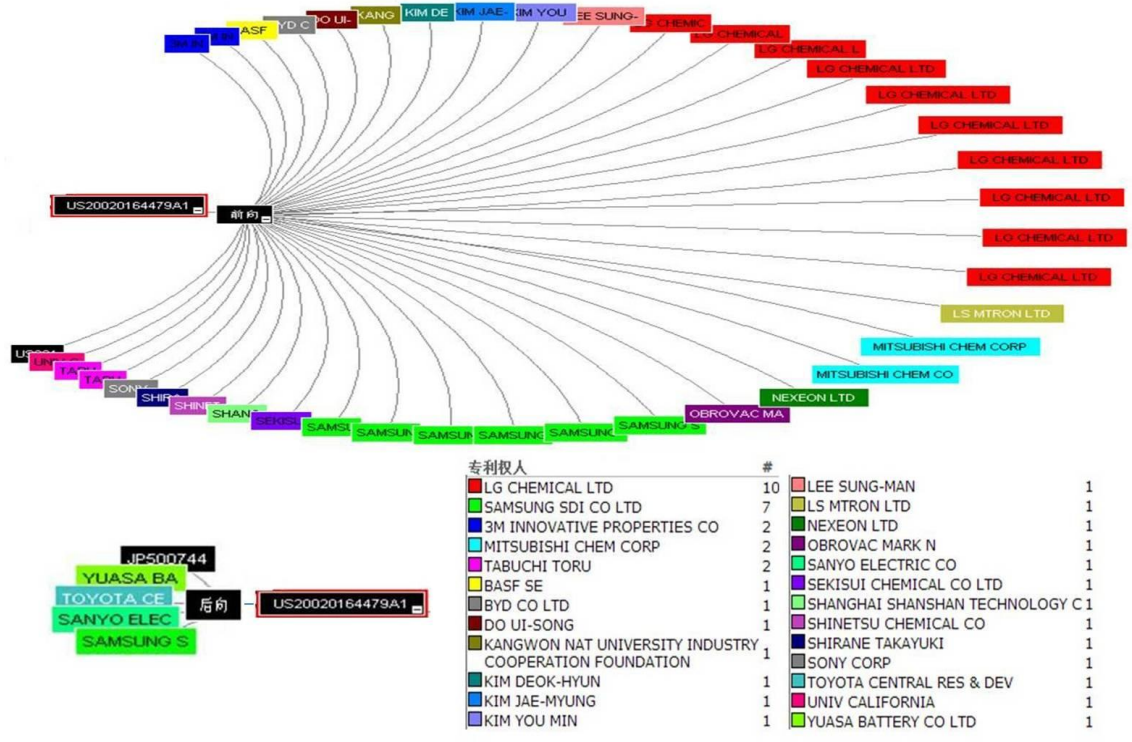


图3-6-2-1 US2002164479-A1的前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图3-6-2-2是US2002164479-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）。可以看出，三星和LG化学大围绕该专利进行了大量的外围专利申请，技术方案主要涉及锂二次电池、负极活性材料、导电性硅复合材料、硅碳复合材料等。

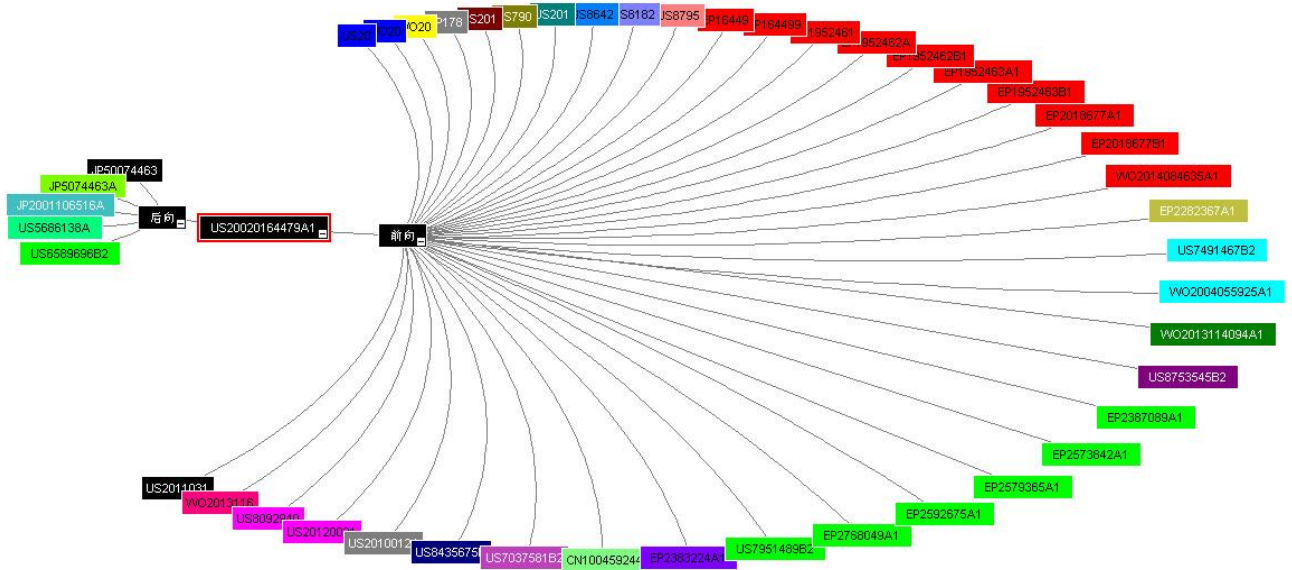


图3-6-2-2 US2002164479-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-2 US2002164479-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 US2002164479-A1 的专利文献）		
CN100459244C	Charcoal negative electrode material and its preparation method	上海杉杉科技
EP1644999A1	Anode material for lithium secondary cell with high capacity	LG 化学
EP1644999B1	Anode material for lithium secondary cell with high capacity	LG 化学
EP1782492A1	Materials for negative electrodes of lithium ion batteries	比亚迪有限公司
EP1952461A1	Electrode active material for secondary battery	LG 化学
EP1952462A1	Electrode active material for secondary battery	LG 化学
EP1952462B1	Electrode active material for secondary battery	LG 化学
EP1952463A1	High-capacity electrode active material for secondary battery	LG 化学
EP1952463B1	High-capacity electrode active material for secondary battery	LG 化学
EP2018677A1	Electrode active material with high capacity	LG 化学
EP2018677B1	Electrode active material with high capacity	LG 化学
EP2282367A1	Negative electrode active material for lithium secondary battery, preparation method of the same, and lithium secondary	Ls mtron ltd

	battery containing the same	
EP2383224A1	Process for producing carbon particles for electrode, carbon particles for electrode, and negative-electrode material for lithium-ion secondary battery	积水化学
EP2387089A1	Negative active material for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery including same	三星
EP2573842A1	Negative active material for rechargeable lithium battery, method preparing the same and rechargeable lithium battery including the same	三星
EP2579365A1	Negative active material and lithium battery containing the negative active material	三星
EP2592675A1	Negative active material, method of preparing the negative active material, electrode including the negative active material, and lithium battery including the electrode	三星
EP2768049A1	Negative active material, and negative electrode and lithium battery each including the negative active material	三星
US20100124707A1	Secondary battery and anode	索尼
US20110215280A1	Composite negative electrode materials	3M
US20110311873A1	Intercalation of silicon and/or tin into porous carbon substrates	
US20120021286A1	Non-aqueous electrolyte secondary battery	Tabuchi toru
US20130115517A1	Negative active material, method of preparing the negative active material,	Kim deok-hyun

	electrode including the negative active material, and lithium battery including the electrode	
US20130209881A1	Negative active material and lithium battery including negative active material	Do ui-song
US7037581B2	Conductive silicon composite, preparation thereof, and negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary cell	信越化工
US7491467B2	Negative electrode for nonaqueous electrolyte secondary battery and nonaqueous electrolyte secondary battery using the same	三菱化工股份有限公司
US7906236B2	Anode active material for lithium secondary battery and a method for preparing the same	LG 化学
US7951489B2	Anode active material, method of preparing the same, and anode and lithium battery employing the same	三星
US8092940B2	Non-aqueous electrolyte secondary battery	Tabuchi toru
US8182939B2	Anode material for lithium secondary cell with high capacity	Kim you min
US8435675B2	Non-aqueous electrolyte secondary battery with high capacity and good life characteristics	Shirane takayuki
US8642215B2	Negative active material for rechargeable lithium battery, method of preparing the same and rechargeable lithium battery including the same	Kim jae-myung
US8753545B2	Composite negative electrode materials	Obrovac mark n

US8795890B2	Negative active material containing silicon particles for a lithium secondary battery and a method for preparing the same	Lee sung-man
WO2004055925A1	Nonaqueous electrolyte secondary battery-use cathode and nonaqueous electrolyte secondary battery	三菱化工股份有限公司
WO2010112580A1	Electroactive material, and use thereof in anodes for lithium-ion cells	巴斯夫
WO2011109328A1	Composite negative electrode materials	3M
WO2013114094A1	Composition of si/c electro active material	Nexeon ltd
WO2013116711A1	Nanoparticles composite and current collectors for lithium ion negative electrode	Univ california conductive polymer coated si
WO2014084635A1	Anode material for lithium secondary battery, method for manufacturing same, and lithium secondary battery comprising same	LG 化学

后引专利（被 US2002164479-A1 引用的专利文献）

US6589696B2	Negative active material for rechargeable lithium battery and method of preparing same	三星
JP5074463A	Secondary battery	汤浅蓄电池
US5686138A	Lithium secondary battery	三洋电机
JP50074463A		
JP2001106516A	Hydrogen occluding material	丰田

3.6.3 US2003118905-A1

US2003118905-A1 (Conductive silicon oxide powder, preparation thereof, and negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary cell) 是日本信越化学工业株式会社于 2002 年 9 月 9 日申请的一件专利, 该专利还在欧专局 (EP1323783-A2)、中国 (CN1428880-A)、韩国 (KR2003055091-A)、日本 (JP2004063433-A)、台湾 (TW593141-A)、德国 (DE60236401-E) 申请了专利保护。其中, 在韩国 (KR812302-B1, 公告日 2008 年 3 月 13 日)、欧专局 (EP1323783-B1, 公告日 2010 年 5 月 19 日) 的申请已经获得授权。

该专利技术主要涉及一种导电氧化硅粉末, 具有通式为 SiO_x 、其中 $1 \leq x < 1.6$, 氧化硅颗粒具有 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的重均粒径 D_{50} 。通过化学气相沉积处理在这些氧化硅颗粒的表面上覆盖导电碳涂层, 涂覆的碳量是导电氧化硅粉末重量的 $5\% \sim 70\%$ 。

原始氧化硅的制备, 将摩尔比 1:1 的二氧化硅粉末 (BET 表面积 = $200\text{m}^2/\text{g}$) 个陶瓷级金属粉末 (BET 表面积 = $4\text{m}^2/\text{g}$) 的粉末混合物在 1350°C 的真空气氛下处理, 产生的一氧化硅气体沉淀在水冷的不锈钢衬底上, 收集沉淀物, 在己烷中球磨 5 小时, 制得氧化硅粉末 (SiO_x)。

导电氧化硅粉末的制备, 在 $500^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下, 非氧气氛下, 含有有机气体或蒸汽的气氛中, 热处理氧化硅颗粒, 有机气体或蒸汽在 $500^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下热解生成石墨。

该专利在多个国家地区申请了保护, 本文选择美国申请的公开公告文献 (US2003118905-A1) 用于专利技术追踪分析。

(1) 技术追踪分析

图 3-6-3-1 是 US2003118905-A1 的前引和后引情况 (基于专利申请人)。可以看出, 该专利被胜华科技公司、鸿海实业公司、清华大学等机构引用。

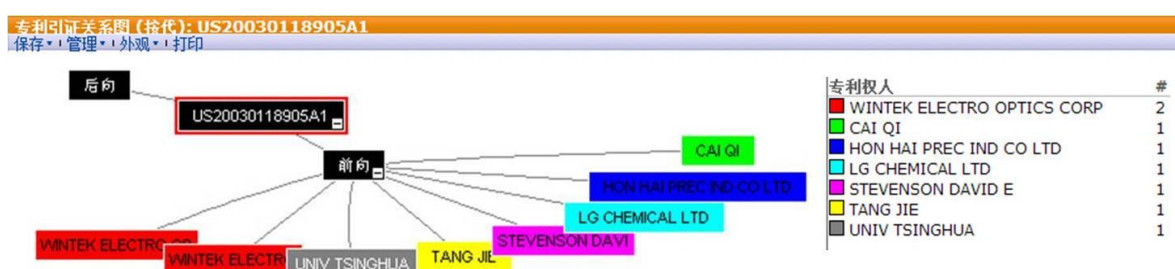
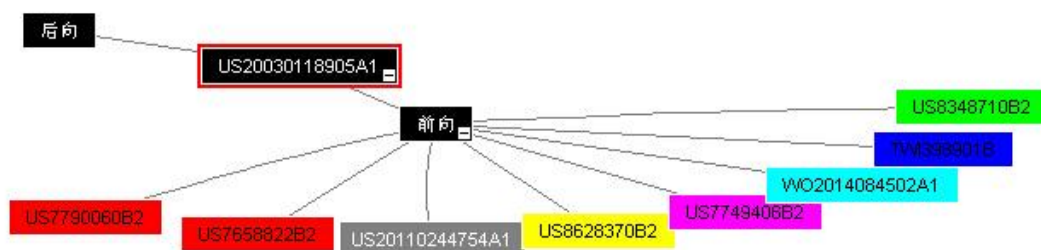


图3-6-3-1 US2003118905-A1的前引和后引情况 (基于专利申请人)

(2) 技术演进分析

图 3-6-3-2 是 US2003118905-A1 的前引和后引情况（基于专利申请号），从专利的技术方案来看，后续施引专利的技术领域主要集中在关于硅/硅氧化物复合材料以及制备方法、氧化硅/碳复合材料等（详见表 3-6-3）。



3-6-3-2 US2003118905-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-3 引用US2003118905-A1的专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
US7790060B2	SiOx:Si composite material compositions and methods of making same	胜华科技
US7749406B2	SiOx:Si sputtering targets and method of making and using such targets	Stevenson david e
US7658822B2	SiOx:Si composite articles and methods of making same	胜华科技
US20110244754A1	Methodfor making cathode slurry	清华大学
US20030118905A1	Conductive silicon oxide powder, preparation thereof, and negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary cell	
WO2014084502A1	Silicon-based composite and method for manufacturing same	LG 化学
TWI398901B	Method for making cathode slurry	鸿海实业

3.6.4 WO2004097962-A1

WO2004097962-A1 (Cathode for lithium secondary battery, has thin silicon oxide film formed on surface of collector, by vacuum deposition or sputtering method) 是住友钛株式会社于 2004 年 4 月 16 日申请的一件专利, 该专利还通过 PCT 途径在日本 (JP2004349237-A)、欧专局 (EP1622215-A1)、韩国 (KR2005119214-A)、中国 (CN1781200-A)、美国 (US2007059601-A1) 申请了专利保护。其中, 在日本 (JP3927527-B2, 公告日 2007 年 6 月 13 日)、韩国 (KR1118933-B1, 公告日 2012 年 3 月 13 日) 获得授权。

该技术主要是涉及通过真空蒸镀或溅射的方式在集流体上形成氧化硅的薄膜, 氧化硅为 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x < 1.0)$, 膜厚在 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内, 第十次放电的容量保持率在 98% 或以上。

该专利在多个国家地区申请了保护, 本文选择通过 PCT 途径申请的公开公告文献 (WO2004097962-A1) 用于专利技术追踪分析。

(1) 技术追踪分析

图 3-6-4-1 是 WO2004097962-A1 的前引和后引情况 (基于专利申请人)。可以看出, 该专利引用了信越化工、三洋电机等机构的 5 件在先专利, 同时被松下、索尼等机构的 6 件专利引用 (详见表 3-6-4)。

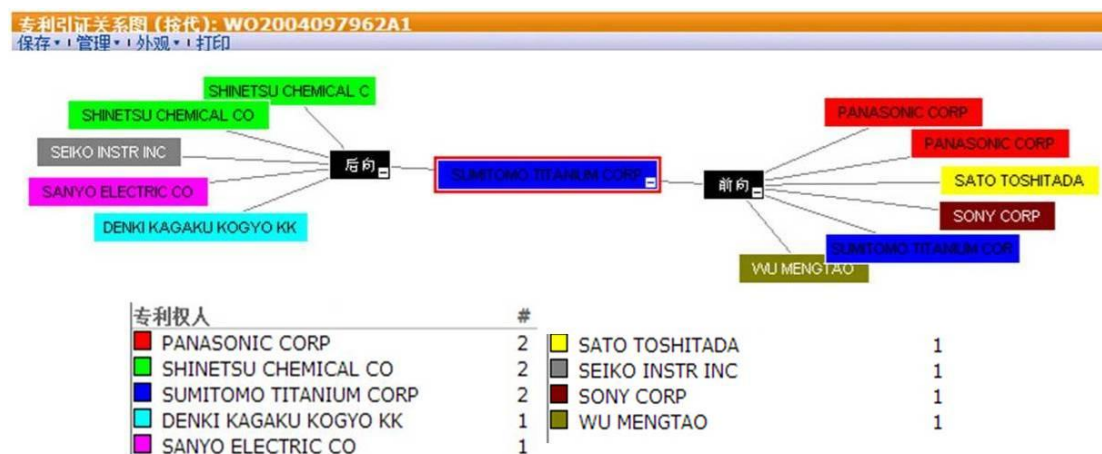
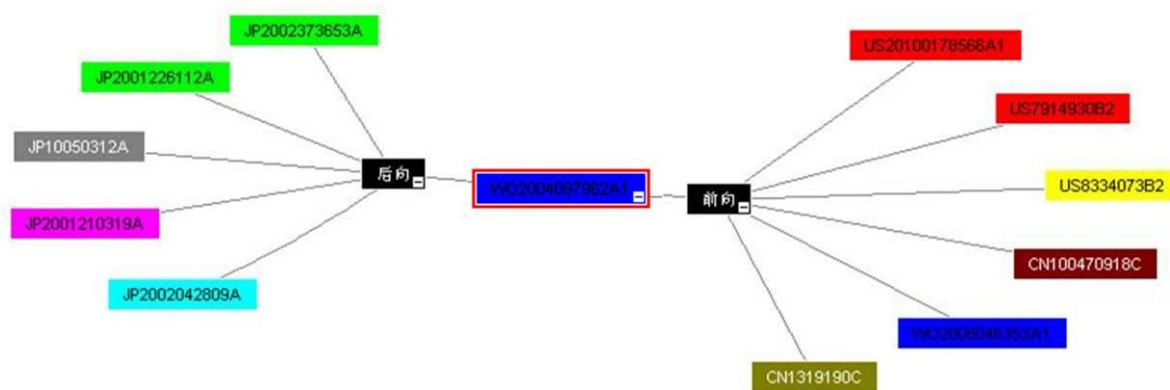


图3-6-4-1 WO2004097962-A1的前引和后引情况 (基于专利申请人)

(2) 技术演进分析

图 3-6-4-2 是 WO2004097962-A1 的前引和后引情况 (基于专利申请号), 从专利的技术方案来看, 后续施引专利的技术领域主要集中在关于硅/硅氧化物复合材料以及制备方法、氧化硅/碳复合材料等 (详见表 3-6-3)。



3-6-4-2 WO2004097962-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-4 WO2004097962-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 WO2004097962-A1 的专利文献）		
CN100470918C	Battery and manufacturing method thereof	索尼
CN1319190C	Secondary battery negative pole (anode) and making method	Wu mengtao
US20100178566A1	Method of producing silicon oxide, negative electrode active material for lithium ion secondary battery and lithium ion secondary battery using the same	松下
US7914930B2	Method for producing non-aqueous electrolyte secondary battery	松下
US8334073B2	Non-aqueous electrolyte secondary battery and method of manufacturing negative electrode thereof	SATO TOSHITADA
WO2006046353A1	Method for producing negative electrode for lithium secondary battery	住友钛股份有限公司
后引专利（被 WO2004097962-A1 引用的专利文献）		
JP2002373653A	Negative electrode material for nonaqueous electrolyte secondary battery	信越化工

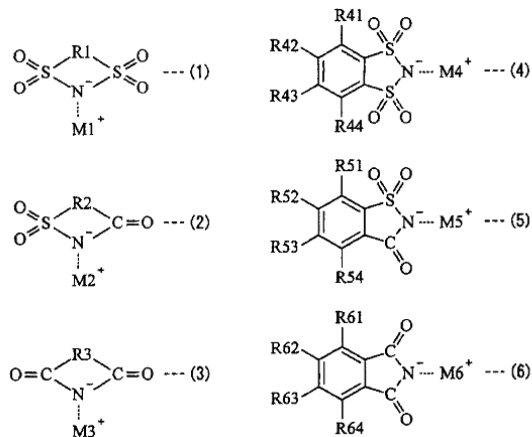
JP2001226112A	Highly active silicon oxide powder and its manufacturing method	信越化工
JP2001210319A	Manufacturing method of electrode for lithium ion secondary battery	三洋电机株式会社
JP10050312A	Nonaqueous electrolyte secondary battery	Seiko instr inc
JP2002042809A	Non-aqueous secondary battery	Denki kagaku kogyo kk

3.6.5 US2006228626-A1

US2006228626-A1 (Electrolytic solution and battery) 是索尼株式会社于 2006 年 4 月 7 日申请的一件专利，该专利还在日本 (JP2006318888-A)、韩国 (KR2006107410-A)、中国 (CN1862871-A) 申请了专利保护。其中，在日本 (JP5067522-B2, 公告日 2012 年 11 月 7 日)、韩国 (KR1315528-B1, 公告日 2013 年 10 月 8 日) 获得授权。

该技术主要涉及电解液和电池。电解液包括具有卤素原子的环状碳酸酯衍生物例如 4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮或 4-氯-1, 3-二氧戊环-2-酮，以及环状酰亚胺盐例如 1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙烷-1, 3-二磺酰亚胺锂。由此，可以抑制电解液的分解反应，并且可以改善循环特性。

该电池包括正极、负极和电解液。其中，电解液包含环状酰亚胺盐和具有卤素原子的环状碳酸酯衍生物。其中，酰亚胺盐的含量在 0.1 重量% 至 31 重量% 的范围内，包括端点。所述的酰亚胺盐，包括选自化学式 (1) 至 (6) 所示的化合物的至少一种：



其中 M1、M2、M3、M4、M5 和 M6 各自代表碱金属，R1、R2 和 R3 各自代表具有 2-5 个碳原子的直链或支链的亚烷基或其中上述亚烷基中部分氢被氟取代的基团，R41、R42、R43、R44、R51、R52、R53、R54、R61、R62、R63 和 R64 各自代表氢、具有 1 至 4 个碳原子的烷基或其中上述烷基中部分氢被氟取代的基团。

所述的碳酸酯衍生物，包含 4-氟-1, 3-二氧戊环-2-酮和 4-氯-1, 3-二氧戊环-2-酮中的至少一种。

该电解液还包含选自具有不饱和键的环状碳酸酯和磺内酯的至少 1 种。其中，具有不饱和键的环状碳酸酯的含量在在 0.05 重量%至 20 重量%的范围内，包括端点；磺内酯的含量在 0.01 重量%至 5 重量%的范围内，包括端点。

该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过美国申请的公开公告文献（US2006228626-A1）用于专利技术追踪分析。

(1) 技术追踪分析

图 3-6-5-1 是 US2006228626-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了三菱化工等机构的 2 件在先专利，同时被索尼、三星、LG 化学等机构的 29 件专利引用（详见表 3-6-5）。

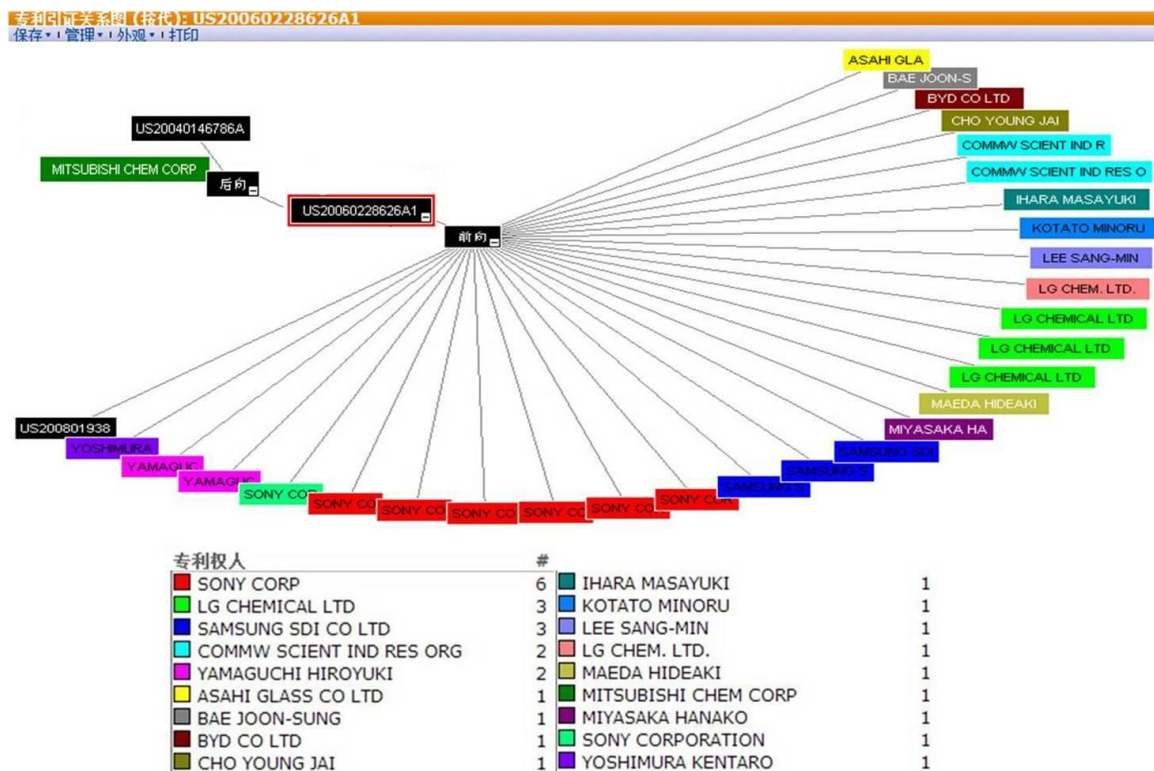


图3-6-5-1 US2006228626-A1的前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图 3-6-5-2 是 US2006228626-A1 的前引和后引情况（基于专利申请号），从专利的技术方案来看，后续施引专利的技术领域主要集中在关于锂离子二次电池和电解液等（详见表 3-6-3）。

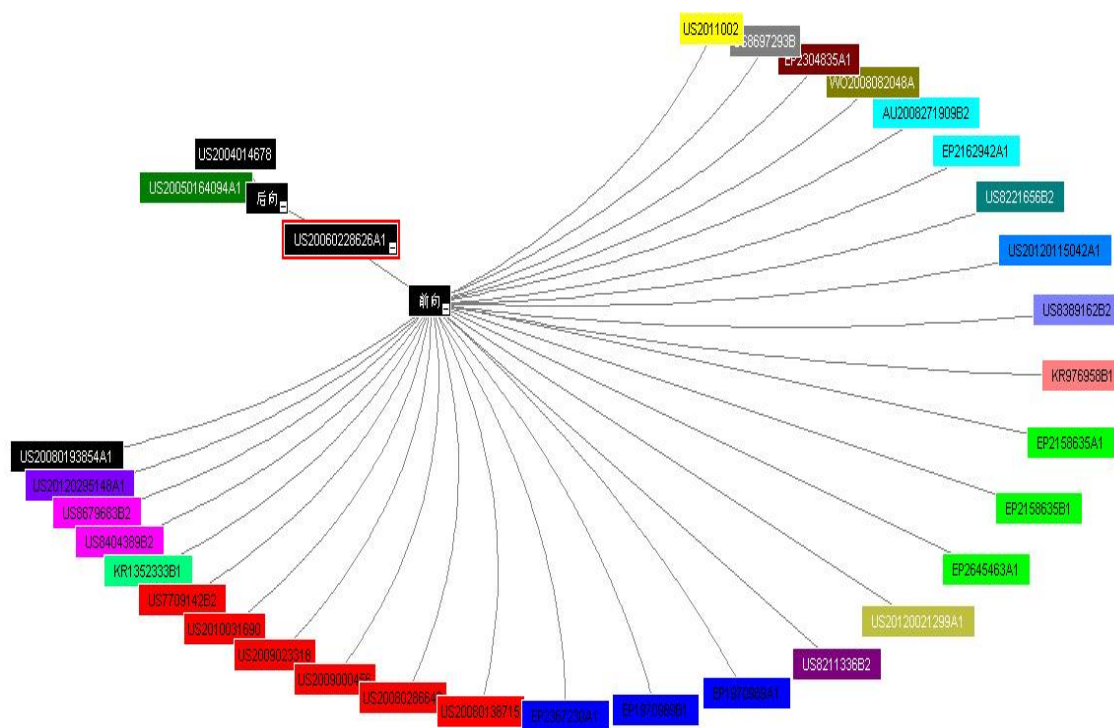


图3-6-5-2 US2006228626-A1的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-5 US2006228626-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 US2006228626-A1 的专利文献）		
AU2008271909B2	Lithium energy storage device	Commw scient ind res org
EP1970989A1	Electrolyte for lithium ion rechargeable battery and lithium ion rechargeable battery including the same	三星
EP1970989B1	Electrolyte for lithium ion rechargeable battery and lithium ion rechargeable battery including the same	三星

EP2158635A1	Non-aqueous electrolyte and secondary battery comprising the same	LG 化学
EP2158635B1	Non-aqueous electrolyte and secondary battery comprising the same	LG 化学
EP2162942A1	Lithium energy storage device	Commw scient ind res org
EP2304835A1	Electrolyte for lithium batteries, lithium batteries and method for producing the same	比亚迪有限公司
EP2367230A1	Electrolyte solution for rechargeable lithium battery, and rechargeable lithium battery including the same	三星
EP2645463A1	Non-aqueous electrolyte and secondary battery comprising the same	LG 化学
KR1352333B1	Electrolytic solution and battery	索尼
KR976958B1	Non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery comprising a eutectic mixture and a sultone-based compound and a lithium secondary battery comprising the same	LG 化学
US20080138715A1	Electrolytic solution and battery	索尼
US20080193854A1	Electrolytic solution and battery	
US20080286648A1	Electrolytic solution and battery	索尼
US20090004568A1	Anode and battery	索尼
US20090233180A1	Secondary battery	索尼
US20100316908A1	Battery	索尼
US20110020700A1	Nonaqueous electrolyte for secondary cell, and secondary cell	Asahi glass co ltd

US20120021299A1	Solid lithium ion secondary battery and electrode therefor	Maeda hideaki
US20120115042A1	Nonaqueous electrolytic solutions and nonaqueous-electrolyte batteries	Kotato minoru
US20120295148A1	Electrolytic solution for secondary battery, secondary battery, electronic appliance, power tool, electric vehicle, and electric power storage system	Yoshimura kentaro
US7709142B2	Electrolytic solution containing 4-fluoro-1,3-dioxolane-2-one solvent	索尼
US8211336B2	Method for producing nonaqueous electrolyte secondary battery	Miyasaka hanako
US8221656B2	Secondary battery	Ihara masayuki
US8389162B2	Electrolyte for rechargeable lithium battery including additives, and rechargeable lithium battery including the same	Hwang duck-chul
US8404389B2	Electrolytic solution and battery	Ihara masayuki
US8679683B2	Electrolyte solution containing a cyclic imide salt and light metal salt and battery	Yamaguchi akira
US8697293B2	Non-aqueous electrolyte solution for lithium secondary battery and lithium secondary battery having the same	Park so-young
WO2008082048A1	Nonaqueous electrolyte for li-secondary battery and li secondary battery thereby	Cheil ind inc

后引专利（被 US2006228626-A1 引用的专利）

US20050164094A1	Nonaqueous electrolytic solution and lithium secondary battery	三菱化工股份有限公司
US20040146786A1	Nonaqueous electrolytic solution, composition for polymer gel electrolyte,	

	polymer gel electrolyte, secondary cell, and electric double-layer capacitor	
--	--	--

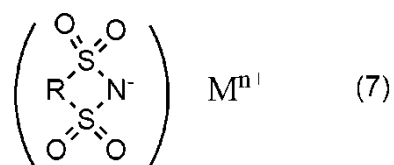
3.6.6 WO2008126800-A1

WO2008126800-A1 (Nonaqueous electrolyte for rechargeable battery, and rechargeable battery with nonaqueous electrolyte) 是三菱化学株式会社于 2008 年 4 月 4 日申请的一件专利, 该专利还通过 PCT 途径在日本 (JP2008269979-A)、欧专局 (EP2144321-A1)、韩国 (KR2010014725-A)、中国 (CN101652894-A)、美国 (US2010119956-A1) 申请了专利保护。其中, 在日本 (JP5268016-B2, 公告日 2013 年 8 月 21 日) 获得授权。

该专利主要涉及一种非水电解液及非水电解质二次电池, 所述非水电解液具有优异的放电负载特性, 且高温保存特性、循环特性、高容量、连续充电特性、保存特性、连续充电时抑制气体产生特性、高电流密度下的充放电特性、放电负载特性等优异。本发明通过使用含有单氟磷酸盐和/或二氟磷酸盐、并含有具有特定化学结构或特定物性的化合物的非水电解液, 解决了上述课题。

该非水电解液二次电池含有非水电解液和能够吸留和放出锂离子的负极和正极, 其中负极活性物质选自碳质材料和/或 Si 原子、Sn 原子及 Pb 原子中的至少 1 种原子。

该非水电解液主要由电解质和溶解该电解质的非水溶剂构成。其中电解质为通式 (7) 表示的环状二磺酰亚胺盐, 其在全非水电解液中的浓度为 0.001~0.5mol/L。还含有电解质单氟磷酸盐和/或二氟磷酸盐, 其的总量相对于非水电解液总量为 0.001 质量%~5 质量%, 优选为 0.01 质量%~5 质量%。

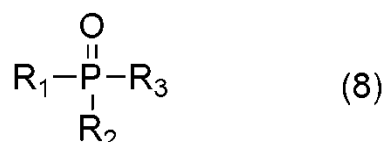


该非水溶剂包括: 占非水溶剂总量 30~90 体积%的在 25℃下的粘性系数在 1.5mPa·s 以下的化合物、占非水溶剂总量 10~70 体积%的环状砜化合物, 并且含有选自具有不饱和键的碳酸酯、具有卤原子的碳酸酯、单氟磷酸盐及二氟磷酸盐中的至少 1 种化合物。其中, 所述在 25℃下的粘性系数在 1.5mPa·s 以下的化合物为选自链状碳酸酯、链状羧酸酯、链状醚及环状醚中的至少 1 种化合物; 所述

环状砜化合物为环丁砜和/或环丁砜衍生物；所述具有不饱和键的碳酸酯为碳酸亚乙烯酯或乙烯基碳酸亚乙酯；所述具有卤原子的碳酸酯选自含卤素的环状或链状碳酸酯。

该非水电解液还含有下述化合物：所述化合物在 25℃下为液体，且介电常数在 5 以上、粘性系数在 0.6 cP 以下，并具有形成含杂原子的骨架的基团，所述杂原子的骨架不包括羰基骨架。其中，具有形成含杂原子的骨架的基团的化合物为具有醚骨架和/或腈骨架而形成的化合物、具有卤素取代基和/或“不具有除了卤原子以外的取代基的饱和脂肪烃取代基”。

该非水电解液还含有选自下述通式（8）表示的化合物、腈化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、二磺酸酯化合物、硫醚化合物、二硫醚化合物、酸酐、 α 位具有取代基的内酯化合物、以及具有碳-碳三键的化合物中的至少 1 种化合物，其的总含量占非水电解液总量的 0.01 质量%~25 质量%。



在通式（1）中，R1、R2 及 R3 各自独立地表示氟原子、任选被氟原子取代的碳原子数 1~12 的烷基、或任选被氟原子取代的碳原子数 1~12 的烷氧基。

该非水电解液还含有环状多胺化合物和/或环状聚酰胺化合物，占电解液总量的 0.001 质量%~5 质量%。

该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过 PCT 途径申请的公开公告文献（WO2008126800-A1）用于专利技术追踪分析。

（1）技术追踪分析

图 3-6-6-1 是 WO2008126800-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了三菱化工、三洋电机、索尼、富士电化学等机构的 12 件在先专利，同时被中央玻璃有限公司、三星、三菱化工、三洋电机等机构的 21 件专利引用（详见表 3-6-6）。

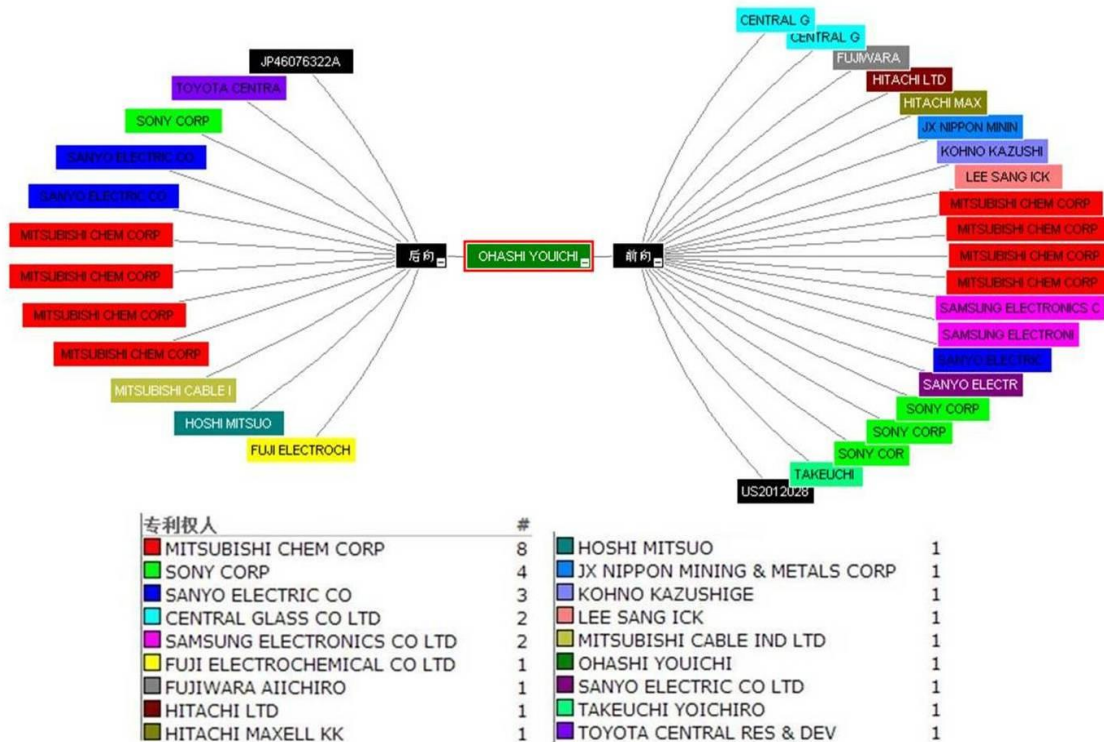


图3-6-6-1 WO2008126800-A1前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图3-6-6-2是WO2008126800-A1的前引和后引情况（基于专利申请号），可以看出，三星、三洋电机、索尼、中央玻璃有限公司等公司围绕该专利进行了大量的外围专利申请，技术方案主要涉及非水电解质和锂离子二次电池等。

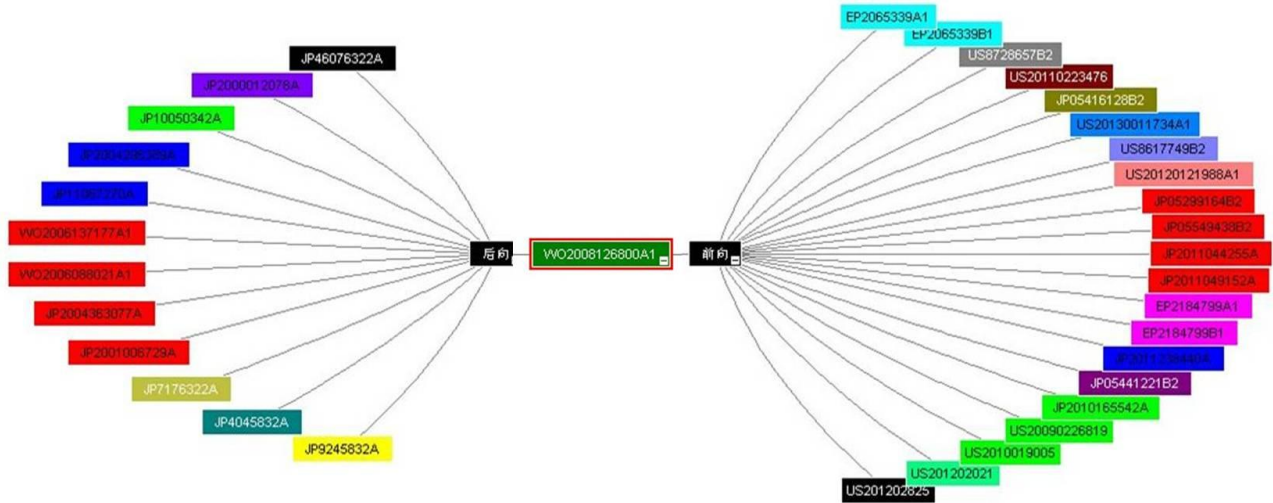


图3-6-6-2 WO2008126800-A1前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-6 WO2008126800-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 WO2008126800-A1 的专利文献）		
EP2065339A1	Method for producing lithium difluorophosphate and nonaqueous electrolyte battery using the same	中央玻璃有限公司
EP2065339B1	Method for producing lithium difluorophosphate and nonaqueous electrolyte battery using the same	中央玻璃有限公司
EP2184799A1	Polymer electrolyte, lithium battery comprising the polymer electrolyte, method of preparing the polymer electrolyte, and method of preparing the lithium battery	三星电子
EP2184799B1	Polymer electrolyte, lithium battery comprising the polymer electrolyte, method of preparing the polymer electrolyte, and method of preparing the lithium battery	三星电子
JP05299164B2		三菱化工
JP05416128B2		日立麦克赛尔
JP05441221B2		三洋电机
JP05549438B2		三菱化工
JP2010165542A	Electrolyte and secondary battery	索尼
JP2011044255A	Nonaqueous electrolyte, and nonaqueous electrolyte battery	三菱化工
JP2011049152A	Nonaqueous electrolyte, and nonaqueous electrolyte secondary battery using the same	三菱化工
JP2011238440A	Nonaqueous electrolyte secondary battery and nonaqueous electrolyte for the same	三洋电机

US20090226819A1	Electrolytic solution and secondary battery	索尼
US20100190054A1	Battery	索尼
US20110223476A1	Non-aqueous electrolyte and lithium secondary battery using the same	日立
US20120121988A1	Negative active material for rechargeable lithium battery, method of manufacturing the same and rechargeable lithium battery having the same	Lee sang ick
US20120202110A1	Secondary battery cell and a battery pack	Takeuchi yoichiro
US20120282531A1	Electrolyte for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery including the same	
US20130011734A1	Jx nippon mining & metals corp copper foil for negative electrode current collector of secondary battery	
US8617749B2	Non-aqueous electrolyte and lithium secondary battery using the same	Kobayashi toshiyuki
US8728657B2	Method for producing lithium difluorophosphate and nonaqueous electrolyte battery using the same	Tsujioka shoichi

后引专利（被 WO2008126800-A1 引用的专利文献）

JP2001006729A	Nonaqueous electrolyte secondary battery	三菱化工
WO2006137177A1	Method for producing difluorophosphate, non-aqueous electrolyte for secondary cell and non-aqueous electrolyte secondary cell	三菱化工
JP9245832A	Non-aqueous electrolytic liquid	富士电化学
JP4045832A	Device for preventing water hammer in jet	Hoshi mitsuo

	mixer	
JP2004363077A	Nonaqueous electrolytic solution and nonaqueous electrolytic solution secondary battery using it	三菱化工
JP2000012078A	Nonaqueous electrolyte secondary battery	丰田
JP2004296389A	Nonaqueous electrolyte solution secondary battery	三洋电机
JP46076322A		
WO2006088021A1	Test equipment and its utilization	三菱化工
JP11067270A	Nonaqueous electrolyte secondary battery	三洋电机
JP10050342A	Non-aqueous electrolyte secondary battery	索尼
JP7176322A	Electrolytic solution for li secondary battery	三菱

3.6.7 US2004058240-A1

US2004058240-A1 (Anode compositions having an elastomeric binder and an adhesion promoter) 是 3M 创新有限公司 2002 年 9 月 20 日申请的一件专利, 该专利还通过 PCT 途径在澳大利亚(AU2003258306-A1)、欧专局(EP1547171-A2)、日本 (JP2006500738-W)、台湾 (TW200419837-A)、中国 (CN1682393-A)、韩国 (KR2005057430-A)、德国 (DE60332253-E) 申请了专利保护。其中, 在美国 (US7341804-B2, 公告日 2008 年 3 月 11 日)、欧专局 (EP1547171-B1, 公告日 2010 年 4 月 21 日)、韩国 (KR1062090-B1, 公告日 2011 年 9 月 2 日)、日本 (JP4860922-B2, 公告日 2012 年 1 月 25 日)、台湾 (TW332285-B1, 公告日 2010 年 10 月 21 日) 获得授权。

该专利主要涉及一种阳极组合物, 它包括含氟弹性聚合物粘合剂, 分散在粘合剂中的金属颗粒和导电稀释剂, 以及促进金属颗粒、导电稀释剂和粘合剂之间粘合的增粘剂。还形成以由这些组合物制得的阳极为特征的锂离子电池。

金属颗粒选自具有的电化学活性的硅、锡、银、铝等以及非电化学活性的铁、铜、钼、铌等; 含氟弹性聚合物粘合剂选自烯烃、含氟烯烃、全氟烯烃、全氟烷基乙烯基醚、全氟烷氧基乙烯基醚、1,1-二氟乙烯、六氟丙烯、乙烯、丙烯以及

它们的组合；增粘剂选自硅烷、钛酸酯、磷酸酯以及它们的组合；导电稀释剂选自碳材料、金属、金属氮化物、金属碳化物、金属硅化物和金属硼化物；电解质可以是固体电解质或液体电解质。固体电解质包括聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、含氟共聚物以及它们的组合；液体电解质包括碳酸乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸丙二酯以及它们的组合；电解质选用 LiPF₄、LiBF₄ 和 LiClO₄；用于液体电解质的电池的阴极组合物包括 LiCoO₂、LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂ 和 LiMn₂O₄；用于含有固体电解质的电池的阴极组合物包括 LiV₃O₈ 和 LiV₂O₅。

该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过美国申请的公开公告文献（US2004058240-A1）用于专利技术追踪分析。

(1) 技术追踪分析

图 3-6-7-1 是 US2004058240-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了三菱化工、富士胶片、富士电化学、松下电器、住友化工等机构的 18 件在先专利，同时被 3M 创新有限公司、Accumulateurs fixes、Saft groupe sa 等机构的 16 件专利引用（详见表 3-6-7）。

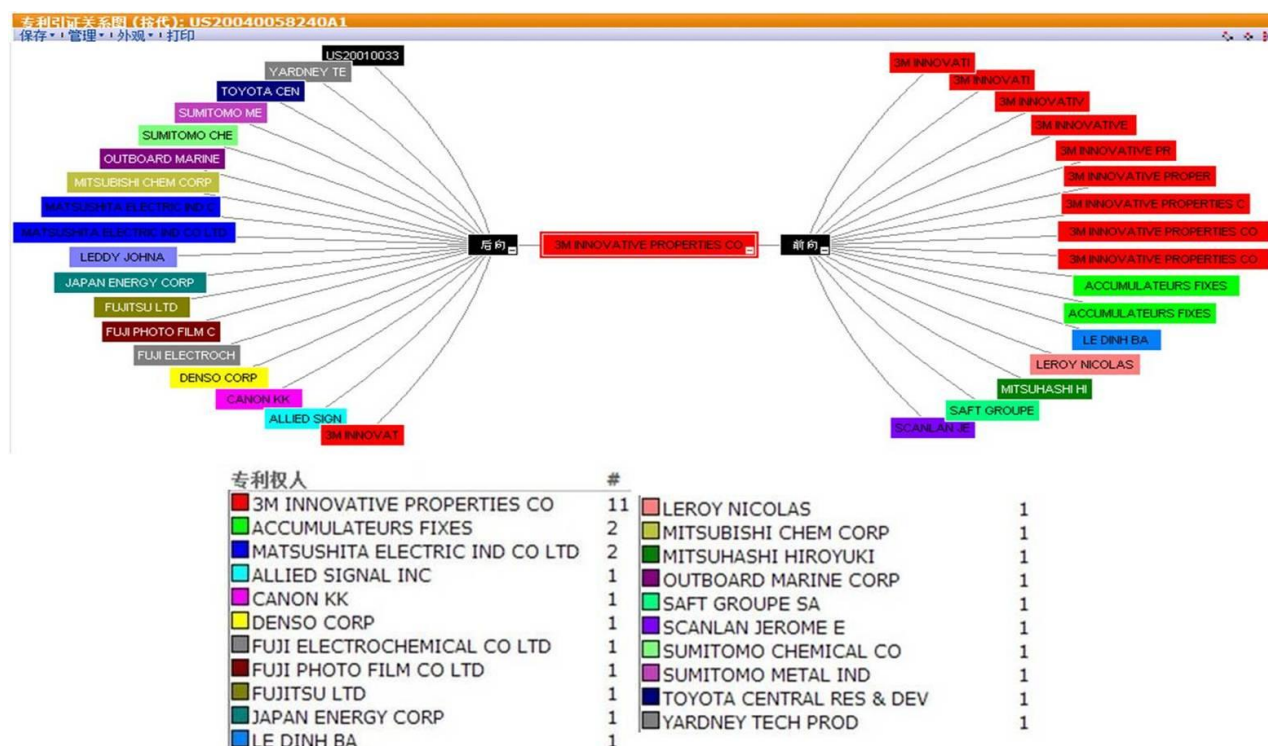


图3-6-7-1 US2004058240-A1前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图3-6-7-2是US2004058240-A1的前引和后引情况（基于专利申请号），可以

看出，3M创新有限公司围绕该专利进行了大量的外围专利申请，技术方案主要涉及硅合金，粘结剂、电极组合物等。

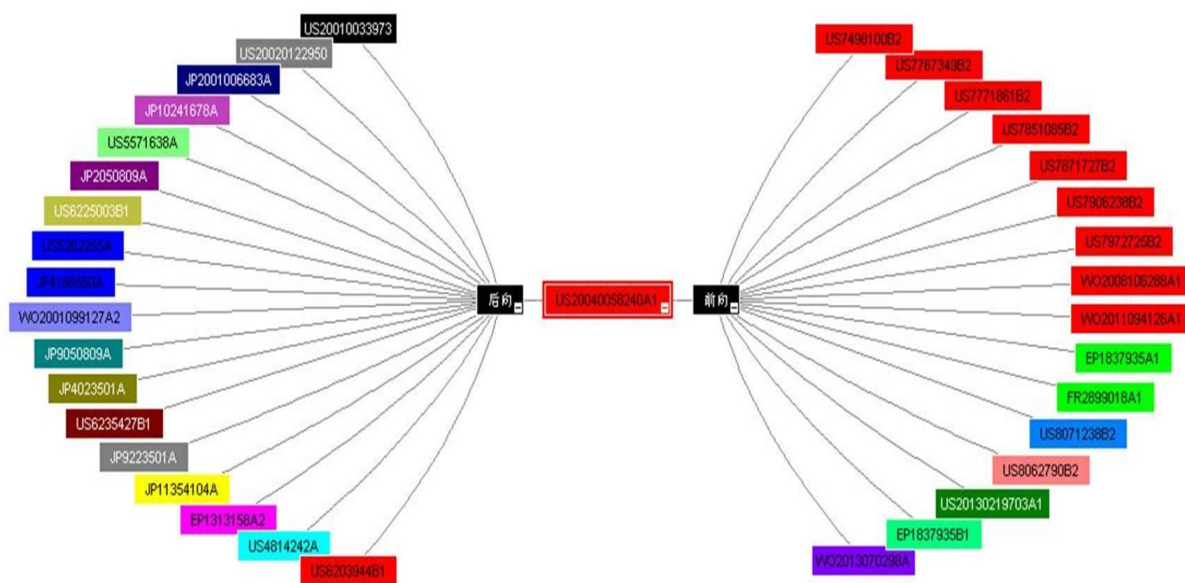


图3-6-7-2 US2004058240-A1前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-7 US2004058240-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 US2004058240-A1 的专利文件）		
EP1837935A1	Plasticized electrode for alkaline storage battery	Accumulateurs fixes
EP1837935B1	Plasticized electrode for alkaline storage battery	Saft groupe sa
FR2899018A1	Electrode plastifiée pour accumulateur alcalin	Accumulateurs fixes
US20130219703A1	Method for producing composition for forming positive electrode material mixture layer and method for producing lithium ion secondary battery	Mitsubishi hiroyuki
US7498100B2	Multi-phase, silicon-containing electrode for a lithium-ion battery	3M 创新有限公司

US7767349B2	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M
US7771861B2	Method of using an electrochemical cell	3M
US7851085B2	Alloy compositions for lithium ion batteries	3M
US7871727B2	Alloy composition for lithium ion batteries	3M
US7906238B2	Silicon-containing alloys useful as electrodes for lithium-ion batteries	3M
US7972725B2	Polyimide electrode binders	3M
US8062790B2	Plasticized electrode for an alkaline battery	Bernard patrick
US8071238B2	Silicon-containing alloys useful as electrodes for lithium-ion batteries	Le dinh ba
WO2008106288A1	Electrolytes, electrode compositions and electrochemical cells made therefrom	3M
WO2011094126A1	High capacity lithium-ion electrochemical cells	3M
WO2013070298A2	High capacity positive electrodes for use in lithium-ion electrochemical cells and methods of making same	3M

后引专利（被 US2004058240-A1 引用的专利文献）

US6203944B1	Electrode for a lithium battery	3M
JP2050809A	Die member for forming lost foam pattern	Outboard marine corp
US6225003B1	Electrode materials having an elastomer binder and associated electrochemical and fabrication process	三菱化工
US6235427B1	Nonaqueous secondary battery containing silicic material	富士胶片
US20010033973A1	Electrode compositions having improved	

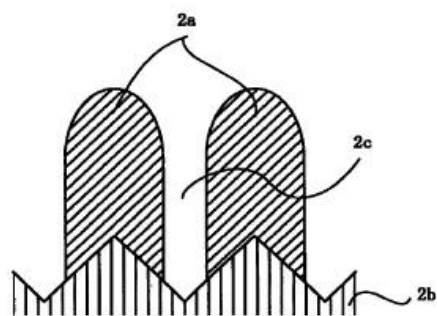
	cycling behavior	
JP9223501A	Sheet-like electrode for battery	富士电化学
JP4188560A	Manufacture of negative electrode for non-aqueous electrolyte secondary battery	松下电器
US4814242A	Elastomeric binders for battery electrodes	Allied signal inc
JP9050809A	Lithium secondary battery	日本能源
JP10241678A	Manufacture of electrode hydrogen-storage alloy powder and hydrogen-storage alloy electrode	住友金属工业
JP2001006683A	Active material for lithium battery	丰田
JP4023501A	Dielectric tem resonator	富士通
US5262255A	Negative electrode for non-aqueous electrolyte secondary battery	松下电器
US5571638A	Lithium secondary battery	住友化工
US20020122950A1	Polymeric binder for adherent coatings	Yardney tech prod
EP1313158A2	Electrode material for rechargeable lithium battery, electrode comprising said electrode material, rechargeable lithium battery having said electrode, and process for the production thereof	佳能株式会社
JP11354104A	Nonaqueous electrolyte secondary battery and manufacture for electrode	Denso corp
WO2001099127A2	New magnetic materials, metallic particles and method of making same	Univ iowa res found

3.6.8 WO2006030681-A1

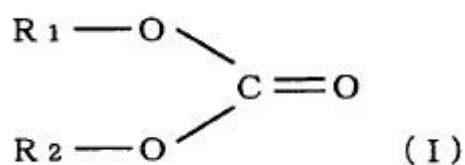
WO2006030681-A1 (Non-aqueous electrolyte secondary battery and non-aqueous electrolyte) 是三洋电机株式会社和三菱化学株式会社于 2005 年 9 月 8 日申请的一件专利, 该专利还通过 PCT 途径在日本 (JP2006086058-A)、欧专局 (EP1806806-A1)、美国 (US2007178379-A1)、中国 (CN1981406-A)、韩国 (KR2007054629-A) 申请了专利保护。其中, 在日本 (JP4921702-B2, 公告日 2012 年 4 月 25 日)、韩国 (KR1272434-B1, 公告日 2013 年 6 月 7 日) 获得授权。

该技术主要涉及在集电体上形成柱状的金属活性物质薄膜, 2a 为硅及其合金、锡及其合金, 2c 为柱状金属颗粒间的孔隙, 2b 为 0.01 μ m 以上的集流体。

集流体和金属活性物质间形成混合相, 该混合相可以使金属间化合物也可以是固溶体。



非水电解液含有下述通式(I)所示的化合物,



式中, R1、R2 表示无取代或具有各种取代基的烷基, R1、R2 的至少一方的基团结合有 1 个以上的氟, R1、R2 可以是相同的基团也可以是不同的基团, R1、R2 可以是独立的基团, 也可以相互结合形成环。在电解液中的含量为 0.1%~质量 10%。

电解液中的溶剂选自总碳数为 3~9 范围内的内酯化合物、环状碳酸酯、连撞碳酸酯、链状羧酸酯以及醚的 1 中以上的溶剂, 在电解液中的含量为 90 质量%以上, 其中链状碳酸酯和内酯化合物合计量为 20 质量%以上; 电解液中的锂盐选自 LiBF₄ 以及 LiPF₆ 的一种。

该专利在多个国家地区申请了保护，本文选择通过 PCT 途径申请的公开公告文献（WO2006030681-A1）用于专利技术追踪分析。

(1) 技术追踪分析

图 3-6-8-1 是 WO2006030681-A1 的前引和后引情况（基于专利申请人）。可以看出，该专利引用了三洋、索尼、三井等机构的 10 件在先专利，同时被松下、索尼、三洋等机构的 18 件专利引用（详见表 3-6-8）。

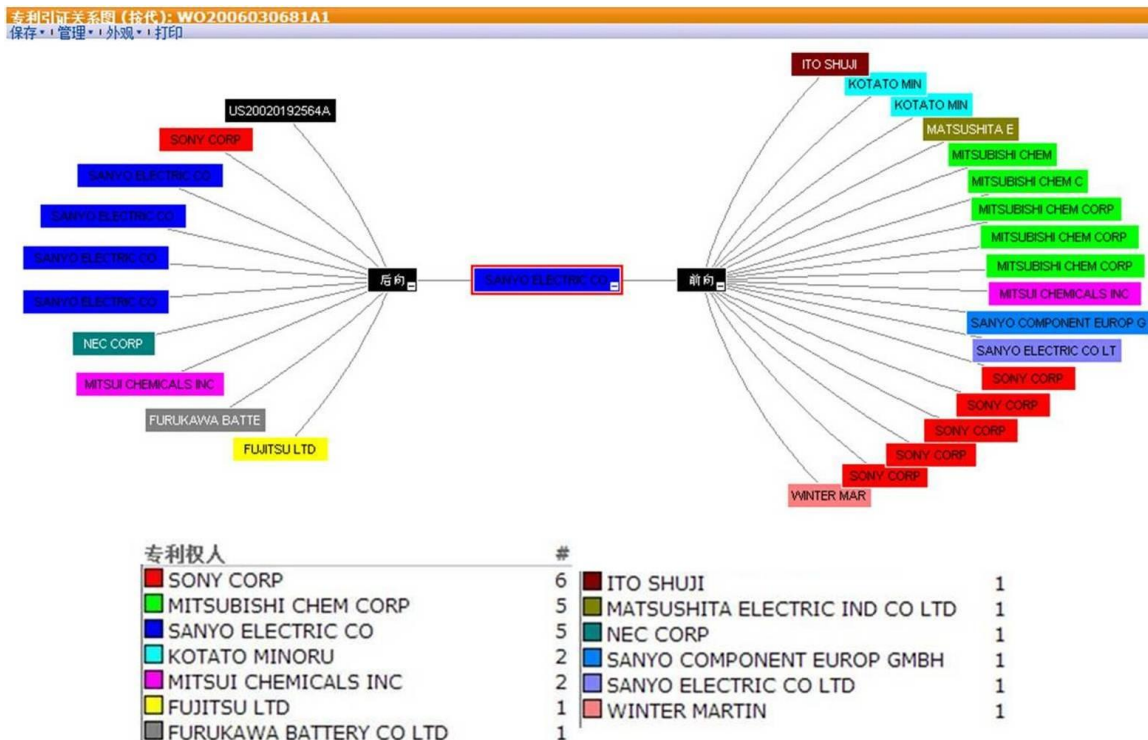


图3-6-8-1 WO2006030681-A1前引和后引情况（基于专利申请人）

(2) 技术演进分析

图3-6-8-2是WO2006030681-A1的前引和后引情况（基于专利申请号），可以看出，三菱和三洋公司围绕该专利进行了大量的外围专利申请，技术方案主要涉及电解液和电池等。

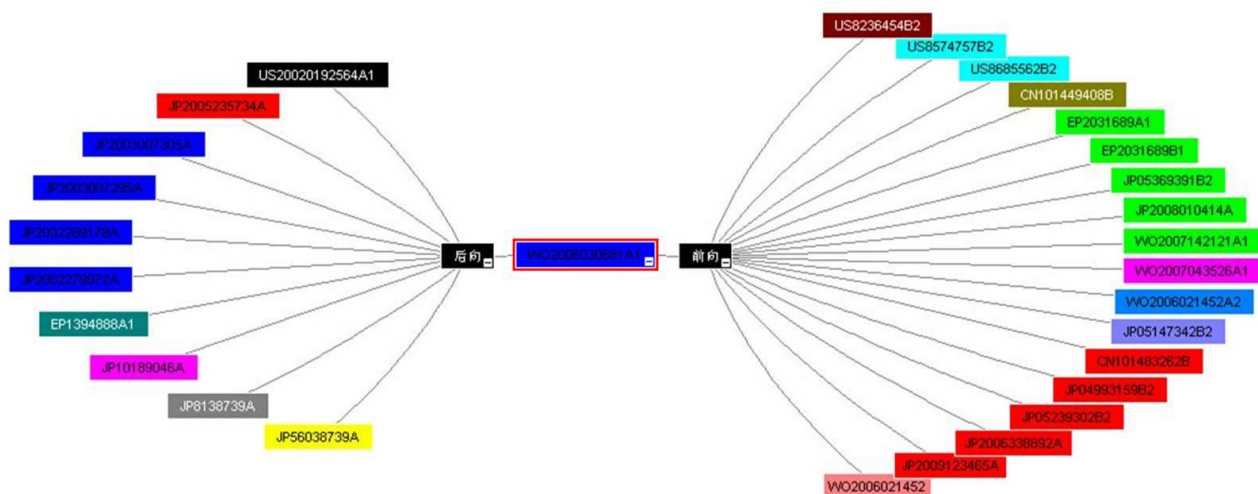


图3-6-8-2 WO2006030681-A1前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-8 WO2006030681-A1前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 WO2006030681-A1 的专利文件）		
CN101449408B	Negative electrode for lithium secondary battery and lithium secondary battery containing the same	松下
CN101483262B	Battery	索尼
EP2031689A1	Nonaqueous electrolyte solution and nonaqueous electrolyte battery	三菱
EP2031689B1	Nonaqueous electrolyte solution and nonaqueous electrolyte battery	三菱
JP04993159B2		索尼
JP05147342B2		三洋电极
JP05239302B2		索尼
JP05369391B2		三菱
JP2006338892A	Battery	索尼

JP2008010414A	Non-aqueous electrolytic solution and non-aqueous electrolyte battery	三菱
JP2009123465A	Lithium ion secondary battery	索尼
US8236454B2	Negative electrode for lithium ion secondary battery and lithium ion secondary battery including the same	Kogetsu yasutaka
US8574757B2	Nonaqueous electrolytic solution and nonaqueous electrolyte battery	Kotato minoru
US8685562B2	Nonaqueous electrolytic solution and nonaqueous electrolyte battery	Kotato minoru
WO2006021452A2	Lithium secondary battery	三洋电机
WO2006021452A3	Lithium secondary battery	三洋电机
WO2007043526A1	Nonaqueous electrolyte solution and lithium secondary battery using same	三井化学
WO2007142121A1	Nonaqueous electrolyte solution and nonaqueous electrolyte battery	三菱

后引专利（被 WO2006030681-A1 引用的专利文献）

JP2002279972A	Electrode for lithium secondary battery, and the lithium secondary battery	三洋电机
EP1394888A1	Electrolyte solution for secondary battery and secondary battery using the same	NEC CORP
JP8138739A	Lithium secondary battery	古河电池
JP2002289178A	Lithium secondary battery and electrode for it	三洋电机
US20020192564A1	Lithium secondary battery	
JP2005235734A	Battery, its charge and discharge method,	索尼

	and its charge and discharge control element	
JP2003007295A	Electrode for lithium secondary battery, and the lithium secondary battery	三洋电机
JP2003007305A	Electrode for secondary lithium battery and secondary lithium battery	三洋电机
JP56038739A	Self shift gas discharge panel	富士通
JP10189046A	Nonaqueous electrolyte and nonaqueous electrolytic secondary battery	三井化学

3.7 小结

本章基于 DII 专利数据，对硅基负极技术整体专利态势进行了分析。通过本章的分析，可以看出：

硅基负极相关专利的申请在上世纪末就已出现，但随后发展较为缓慢。2004 年~2010 年申请数量一直比较稳定，直到 2011 年后，专利申请数量才开始出现较大幅度的增长。从硅基负极专利技术发明人及相关技术条目的年度变化情况来看，该领域每年都有大量新增发明人和新技术条目出现。这也进一步证实硅基负极正在处于快速发展阶段。

从硅负极专利申请的类型来看，涉及硅基负极材料的最多，占比近 80%。针对硅基负极材料申请的电解液、集流体、粘结剂专利虽然总数量不多，但近三年一直保持平稳的增长，这也从一定程度上说明硅负极材料在锂离子电池中的应用开始逐步向实用化的方向发展。

通过对硅基负极相关专利进行基于 IPC 的统计分析，可以看出，近三年来申请人在硅合金材料、硅/碳复合材料、无机氧化物材料、电解液以及锂离子电池等技术领域比较活跃。从基于国际专利分类号和文本聚类的分析来看，硅基负极技术的热点领域包括：（1）硅复合材料的制备；（2）硅氧化物的制备；（3）硅合金的制备；（4）集流体表面处理及制备；（5）电解质；（6）树脂粘结剂等。硅基负极材料的热点领域主要包括：（1）硅/锡化合物；（2）金属合金复合物；（3）硅氧化物粉末/颗粒制备、改性；（4）粉末混合物的制备；（5）石墨烯复合；（6）提高负极材料导电性等。

目前，硅基负极相关专利受理数量最多的国家/地区依次是：日本、美国、

WO、中国、韩国以及欧专局。而这些国家地区也是硅基负极相关专利的主要申请国家/地区。尤其是日本，其专利受理数量大幅领先于随后其他国家/地区。从专利保护区域分布来看，日本的重要申请人不仅在专利申请数量上具有优势，而且在世界其他主要国家都对其硅基负极专利申请了专利保护。而我国机构虽然近几年在专利申请数量上增长较快，但基本上以国内申请为主，很少对其硅基负极专利申请国外保护。

从重要专利申请人的国别分布情况来看，专利申请数量不少于 20 件的共有 36 个申请人，来自日本的申请人最多，高达 17 个，4 个申请人来自中国，6 个申请人来自韩国。

从硅基负极技术重要专利申请人之间的合作关系来看，日本公司与个人之间以及韩国公司和个人之间的合作特别活跃，其中韩国的主导机构是韩国三星电子和韩国 LG 化学；日本的主导机构是东芝、信越、三洋电机和索尼等跨国公司。中国申请人之间的合作关系相对较少。

从硅基负极技术重要专利申请人专利申请保护区域和专利研发活跃度来看，日本索尼公司、日本松下公司、韩国三星公司、日本三洋电机、日本电气、日本信越、韩国 LG 化学、日立麦克赛尔、丰田自动织机株式会社等跨国公司申请最为活跃，不仅在世界其他主要国家都对其硅基负极专利申请了专利保护而且专利平均被引频次也非常高。而我国申请人中目前只有深圳斯诺、宁德新能源（ATL）和上海利物盛企业集团有限公司相对比较活跃。但是专利申请数量仍然较少，而且基本上都以国内申请为主，只有极少数的硅基负极专利申请了国外保护。

4、硅基负极技术全球重要专利申请人分析

某技术领域中的重要专利申请人往往在该领域中扮演技术领先者和市场主要控制者的角色。为了研究硅基负极技术领域重要申请人的研究热点、及其专利保护策略，通过对 DII 专利数据库检索到的 2648 件专利（族）进行专利权人代码精炼处理，从中选出专利申请数量大于 50 件的前 10 个重要申请人，分别从年度分布、技术构成等方面进行分析。

前 10 个申请人中有 8 个为日本企业，剩下两个分别为韩国三星和 LG 化学，结合第三章的分析，上述十个申请人在世界主要国家/地区都在积极进行专利布局，并且技术影响力也非常高，这与上述企业在该技术领域研发时间较长以及重视知识产权保护和管理工作有关。

4.1 索尼公司全球专利申请及其技术演进

索尼公司在全球共申请 235 件硅基负极相关专利，图 4-1-1 给出了索尼公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，索尼公司的专利申请主要集中在 2004~2011 年，2008 年出现短暂的回落，2012 年开始，申请数量开始下降。

从图 4-1-2 可以看出，索尼公司在硅基负极各技术分支的布局比较均衡，在 2004~2011 年，索尼公司在硅氧化物、硅合金、电解液、集流体领域的专利申请数量较多，在粘结剂、硅碳复合材料方面也有少量专利申请。这说明，索尼公司在硅氧化物、硅合金以及与其相匹配器的电解液和集流体方面研究比较多。但整体来说索尼公司在上述各技术分支的专利申请数量呈下降趋势。

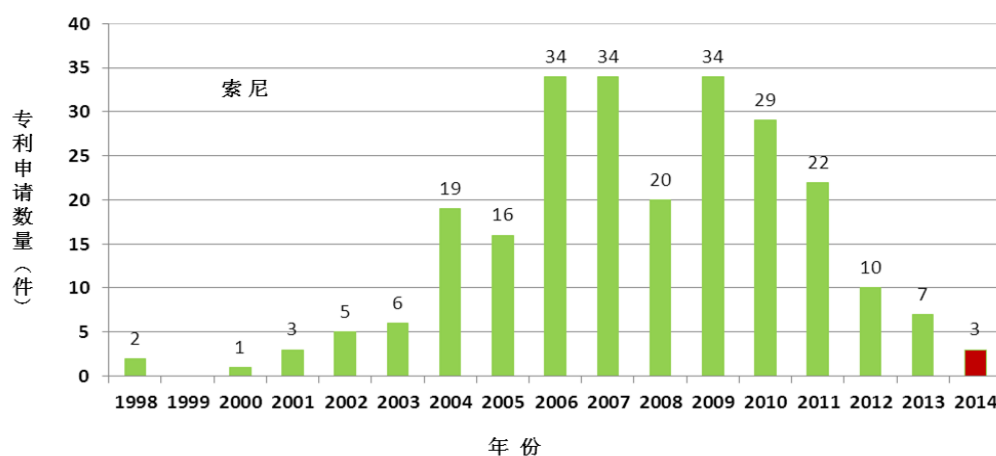
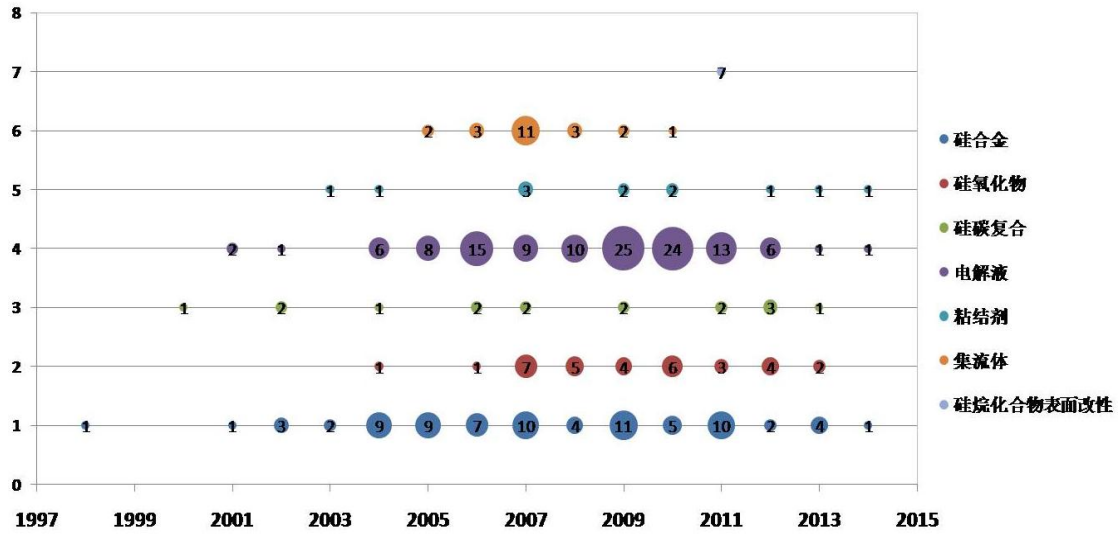


图4-1-1 索尼公司硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-1-2 索尼硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-1-1 索尼重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	EP820110-A	1997	35	EP;JP;KR;MX;US;TW;CN	电极包括负极（硅与可掺杂/脱掺杂的金属离子）、正极、电解液
2	JP2005235734-A	2005	26	JP;US;CN;KR;TW	正极、电解液（卤素取代或不饱和和环状羧酸酯）、负极（硅/锂组成）
3	US2006228626-A1	2006	17	US;JP;KR;CN	电解液含环状酰亚胺盐和卤素取代的环状碳酸酯衍生物
4	WO2007136046-A1	2007	16	WO;JP;CN;US	正极包括硅（锡）、硅（锡）氧化物
5	US2007122701-A1	2007	16	US;JP;CN;K R	负极为硅或锡以及包覆在其表面上的金属氧化物； 电解液为氟代碳酸酯
6	JP2004171874-A	2004	13	JP;US;KR;CN	负极：集流体、活性材料层和硅氧化物层
7	JP2004063432-A	2004	13	JP	电解液含 EC、VC、VEC、FEC、ES
8	JP2006134762-A	2006	12	JP	正极含金属元素和半金属元素； 集流体
9	EP1134831-A2	2001	12	EP;JP;HU;CN;US;MX	电解液通过加压方式注入

				;CN	
10	EP1562250-A2	2005	11	EP;JP;US;CN;KR;TW	活性层为硅、锗、锡的合金，且碳酸锂附着在其表面
11	US2005079421-A1	2005	11	US;JP;KR;CN;TW	负极包括集流体和负极活性层，其中负极活性材料与集流体部分发生合金化
12	EP1469537-A2	2004	11	EP;JP;US;KR;CN	负极活性材料为金属与非金属元素的合金
13	EP1102340-A	2000	11	EP;JP;US;DE	负极为硅和硅氧化物
14	JP2006294519-A	2006	10	JP	电解液含溶剂和锂盐； 溶剂包括卤素取代环状碳酸酯衍生物、至少有一种含硫的化合物
15	JP2004171877-A	2004	10	JP;US;KR;CN	正极中的活性材料与集流体发生部分合金化； 电解液含不饱和键环状碳酸酯和锂盐

4.2 松下公司全球专利申请及其技术演进

松下公司在全球共申请 205 件硅基负极相关专利，图 4-2-1 给出了松下公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，松下公司的专利申请主要集中在 2004~2011 年，2012 年大幅下降，2013 年申请数量又开始增长。

从图 4-2-2 可以看出，在 2004~2011 年，松下公司在硅氧化物、硅碳复合材料、硅合金、集流体、粘结剂、薄膜电极领域的专利申请数量较多。2013 年的专利申请主则要集中在硅氧化物、电解液以及薄膜电极。但整体来说松下公司在上述各技术分支的专利申请数量呈下降趋势。

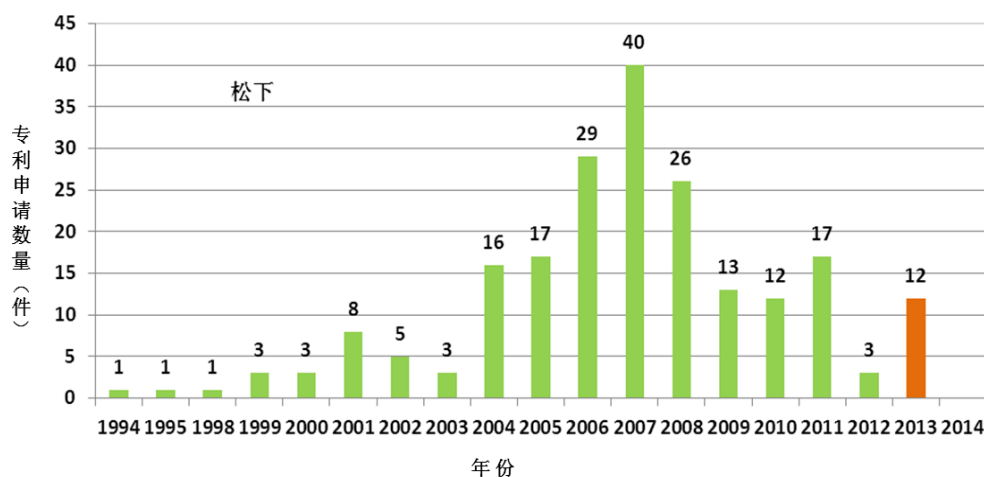
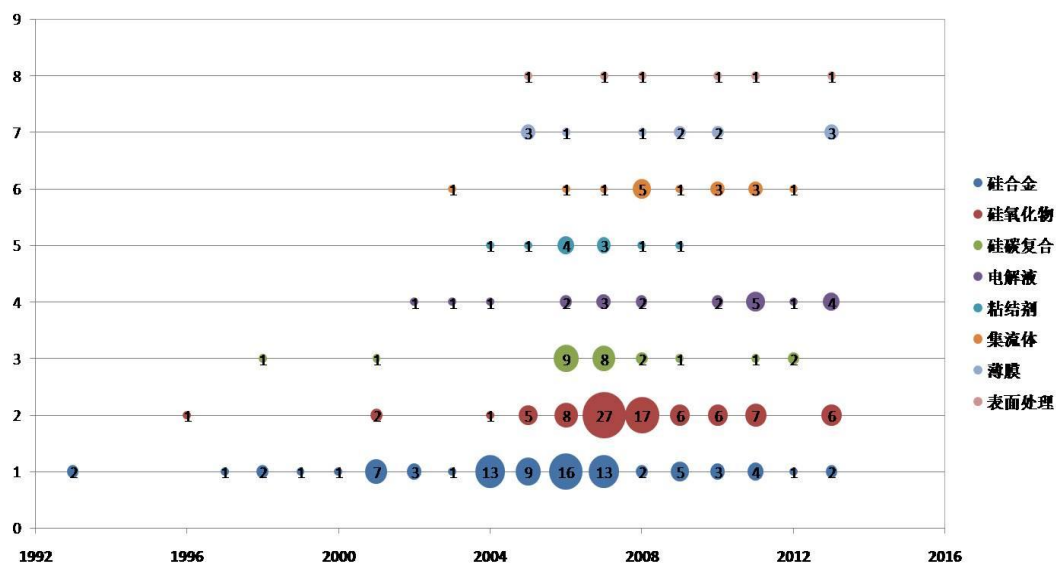


图4-2-1 松下公司硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-2-2 松下公司硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-2-1 松下公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	EP1028476-A	2000	57	EP;WO;JP;CN;KR;US	硅合金周围为硅与 2A、3B、4B 族元素形成的固溶体组成
2	WO2007015419-A1	2007	29	WO;US;EP;JP;CN;KR;DE	活性材料为含硅元素的柱状颗粒
3	EP1102339-A2	2001	28	EP;JP;US;D	活性材料由 A（含硅）和 B（硅与其他元素形成的固溶体或中间金属化合物）组成
4	US2005064291-A1	2005	23	US;JP;CN	负极由活性层和凸起的集流体组成
5	JP2004319469-A	2004	23	JP;US	活性材料由内层硅（或锡）合金、外层硅（或锡）氧化物组成
6	US2006134518-A1	2006	22	US;JP;CN;KR	活性层有两层，第一层为硅或少量氧化的硅氧化物，第二层为大量氧化的硅氧化物
7	EP1511100-A2	2004	21	EP;US;JP;CN;KR	硅氧化物沉积在集流体上
8	JP2001297757-A	2001	21	JP	负极材料为 A-C 结构
9	WO2004105152-A2	2004	19	WO;JP;EP;US;KR;CN	正极、负极（硅合金，金属键）、

					电解液
10	WO2007010915-A1	2007	18	WO;JP;CN; KR;US	电解液中含添加剂 A(选自乙烯亚硫酸盐, 亚硫酸丙烯和丙烷磺内酯)和添加剂 B (选自马来酸酐、VC、VEC、LiBF ₄)
11	WO2006022254-A1	2006	17	WO;JP;KR; CN;US	硅碳复合材料
12	WO200178167-A	2001	16	WO;JP;EP; US;KR;CN	负极材料由核固相 A 和壳固相 B 组成
13	JP2006339092-A	2006	14	JP;CN;US; KR	正极颗粒由催化剂 (2) 作用得到的碳纳米纤维 (3) 通过粘结剂 (4) 键合作用附着在活性材料表面 (1)
14	WO2006106782-A1	2006	14	WO;EP;KR ;CN;US;JP	隔膜: 聚烯烃多孔层 (I) +耐热树脂多孔层 (II)
15	EP1657769-A1	2005	14	EP;US;CN; JP;KR	AB 元素组成的硅合金

4.3 三星公司全球专利申请及其技术演进

三星公司在全球共申请 195 件硅基负极相关专利, 图 4-3-1 给出了三星公司 (基于申请年) 硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出, 三星公司的专利申请数量略有起伏, 但整体保持稳定。

从图 4-3-2 可以看出, 三星公司在硅基负极各技术分支的专利布局比较全面, 涉及负极材料制备、电解液、粘结剂、集流体等方面, 尤其在硅碳复合材料、硅氧化物、硅合金领域的专利申请最为活跃并具有连续性。另外, 三星公司在电解液和粘结剂方面的申请也比较积极, 薄膜电极在 2008 年之前申请较多, 之后则放弃了该技术领域的研发。整体来说三星公司在上述各技术分支的专利申请数量呈上升趋势。

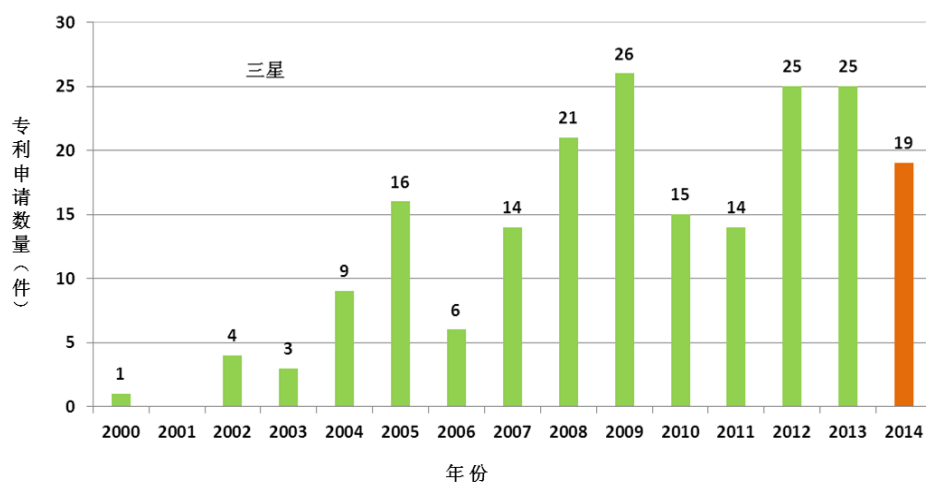
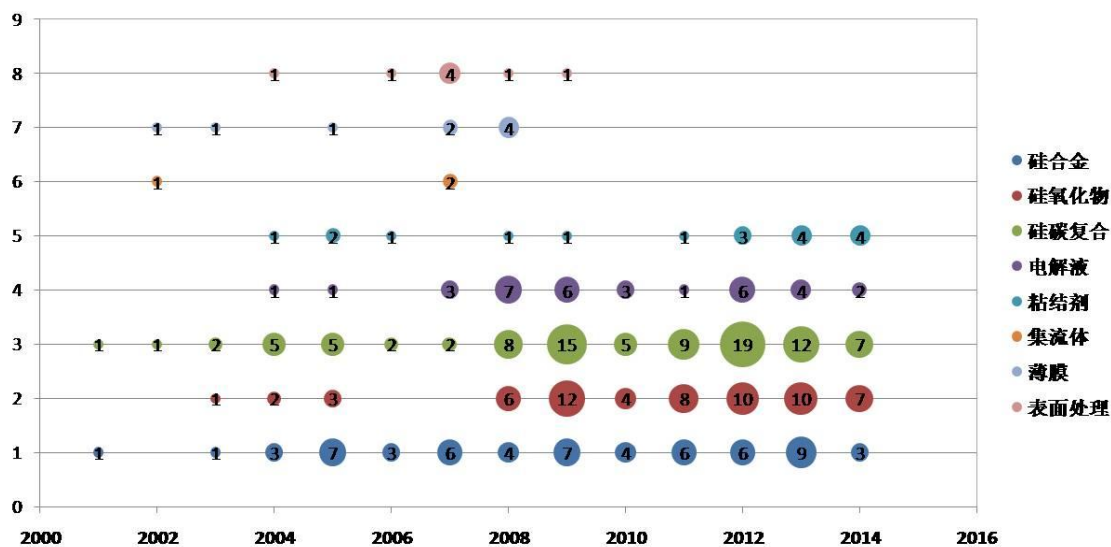


图4-3-1 三星公司硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-3-2 三星公司硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-3-1 三星公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	US6733922-B1	2002	53	US;JP;KR;CN	硅碳复合材料
2	JP2005259697-A	2005	26	JP;US;CN;KR	硅基复合材料包括硅氧化物、硼、锂、锗、铝和或钒以及碳
3	EP1489673-A1	2004	25	EP;US;JP;KR;CN;DE	负极包括负极活性材料、合成橡胶粘结剂、纤维素基分散剂和水溶性阴离子型聚电解质
4	US2006134516-A1	2006	21	US;JP;CN;KR	三层结构：从里向外依次为石墨、硅微米颗粒、碳纤维
5	US2009029256-A1	2009	19	US;JP;KR;CN	硅碳复合材料：碳分散在硅纳米颗粒中
6	US2007037063-A1	2007	19	US;JP;KR	电解液：EC、溶剂和锂盐； 正极：硅合金； 负极
7	US2004234859-A1	2004	19	US;JP;KR;CN	硅碳复合材料
8	EP1289045-A	2003	18	EP;US;JP;KR;DE	活性材料层位多层薄膜组成：银层、硅合金层

9	EP1207566-A	2001	17	EP;KR;US; JP;DE	负极薄膜多层：硅层+银层
10	US2002197537-A1	2002	15	US;JP;KR; CN	电解液
11	US2007077490-A1	2007	14	US;JP;CN; KR	硅和石墨形成的活性复合材料表面无定形碳层包覆
12	US2006008706-A1	2006	13	US;JP;KR	正极、负极（石墨和硅复合）、电解液（溶剂、锂盐、聚烷氧基醚改性的硅油）
13	US2005158624-A1	2005	12	US;JP; CN;KR	粘结剂：复合橡胶乳化剂、纤维素基增稠剂和丙烯酰胺基水溶性聚合物
14	US2008193831-A1	2008	11	US;JP;KR; CN	硅氧化物
15	US2008118834-A1	2008	11	US;EP;JP; CN;KR	核壳结构：内层活性材料、包覆层位网状结构（含烷基、卤代烷基、取代芳基的有机官能团接在金属表面）

4.4 三洋电机全球专利申请及其技术演进

三洋公司在全球共申请 189 件硅基负极相关专利，图 4-4-1 给出了三洋公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，三洋公司的专利申请主要集中在 2004~2007 年，2008~2013 年申请数量较少，但是比较稳定，2014 年又开始回升。

从图 4-4-2 可以看出，三洋公司虽然在硅基负极各技术分支的专利申请较为均衡，但是波动比较大。在 2004~2007 年，三洋公司在硅合金、电解液、硅氧化物、薄膜电极、粘结剂和集流体方面的专利申请数量较多，之后除了在硅合金和粘结剂领域外，三洋公司在薄膜电极和电解液领域的申请数量大幅下降。2014 年的研发热点主要集中在硅氧化物、电解液和粘结剂领域。

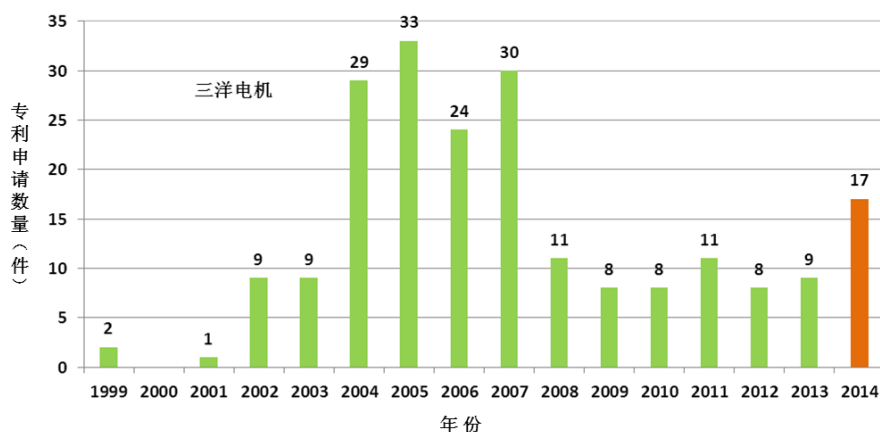
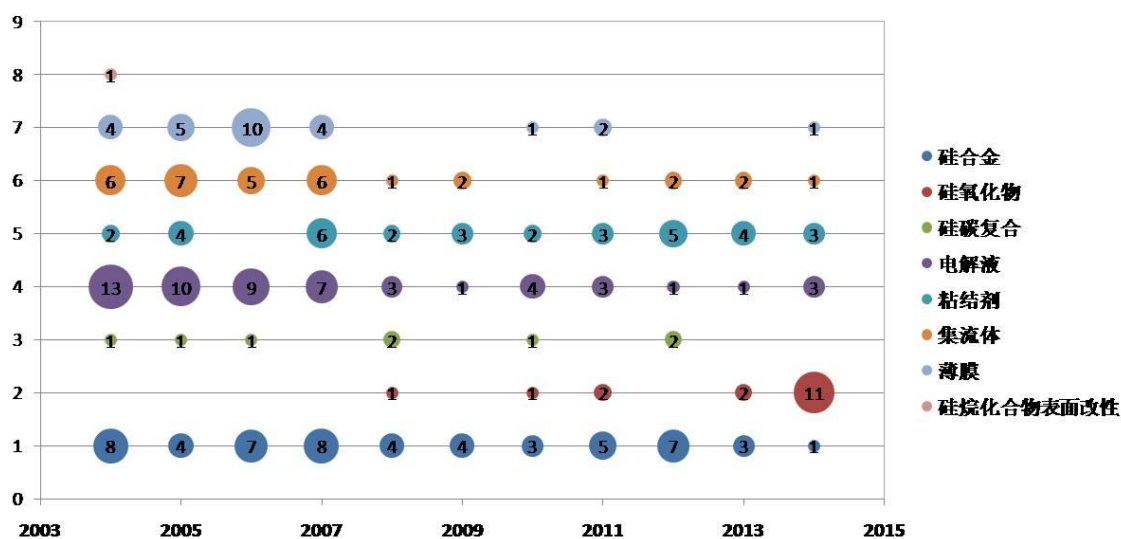


图4-4-1 三洋电机硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-4-2 三洋电机硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-4-1 三洋电机重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO200221616-A	2002	53	WO;JP;AU;KR;EP;CN;CA;US	硅或硅合金和导电金属粉末作为活性材料涂在集流体表面
2	US2002177044-A1	2002	23	US;JP	电极包括集流体、中间层、薄膜活性层
3	WO2006030681-A1	2006	22	WO;JP;EP;US;CN;KR;	电池包括正极、负极（硅或硅合金薄膜）、电解液（特定碳酸酯）
4	US2004072067-A1	2004	18	US;JP	电极包括活性层、集流体； 固态电解质
5	WO2004004031-A1	2004	18	WO;A U;EP; KR;US ;JP;CN	负极包括（硅或硅合金薄膜）、集流体； 粘结剂
6	US2003148185-A1	2003	16	US;JP	负极：硅、导电碳材料、粘结剂树脂； 集流体
7	WO2004086549-A1	2004	15	WO;JP;US;KR;CN	电解液含琥珀酸酐化合物； 活性层薄膜

8	JP2008034352-A	2008	14	JP;CN;US;KR	硅合金；粘结剂；集流体
9	WO2004114453-A1	2004	13	WO;JP;US;EP;CN;KR	硅或硅合金；粘结剂；集流体；溶有二氧化碳的电解液
10	WO2008081839-A1	2008	11	WO;KR;CN;EP;JP;US	负极活性材料包括 A、B 氧化物层
11	US2006110660-A1	2006	11	US;JP;CN	负极；集流体
12	JP2004288520-A	2004	11	JP	负极：导电中间层、复合层、集流体层
13	EP1463133-A2	2004	11	EP;US;JP;CN;KR;DE	负极
14	US2009087731-A1	2009	10	US;JP	正极
15	JP2006073212-A	2006	10	JP	硅薄膜

4.5 日本电气全球专利申请及其技术演进

日本电器公司在全球共申请 100 件硅基负极相关专利，图 4-5-1 给出了日本电气公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，日本电气的专利申请主要集中在 2012 年以后。

从图 4-5-2 可以看出，日本电气公司的专利申请主要集中在硅氧化物、电解液和粘结剂领域。

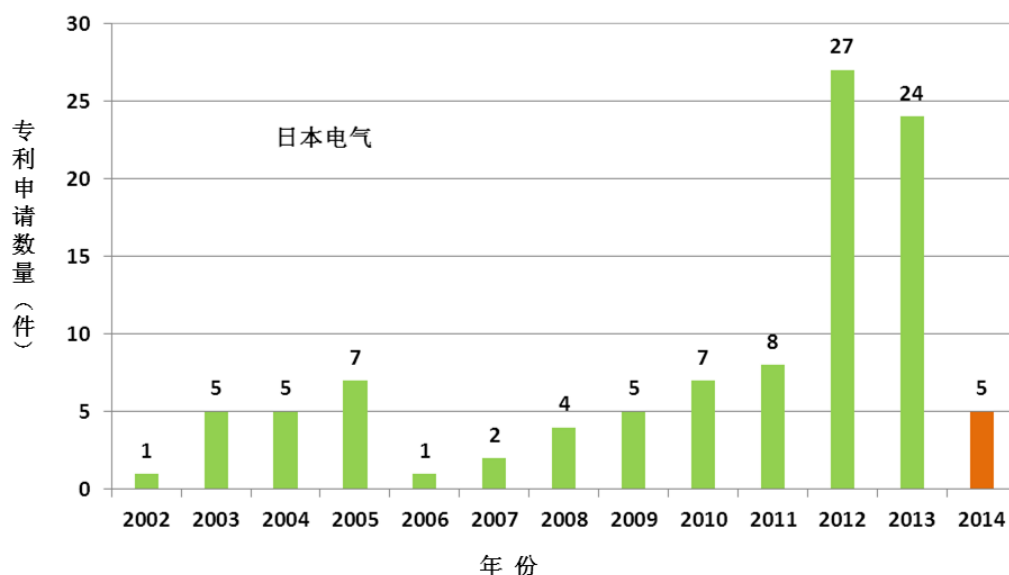
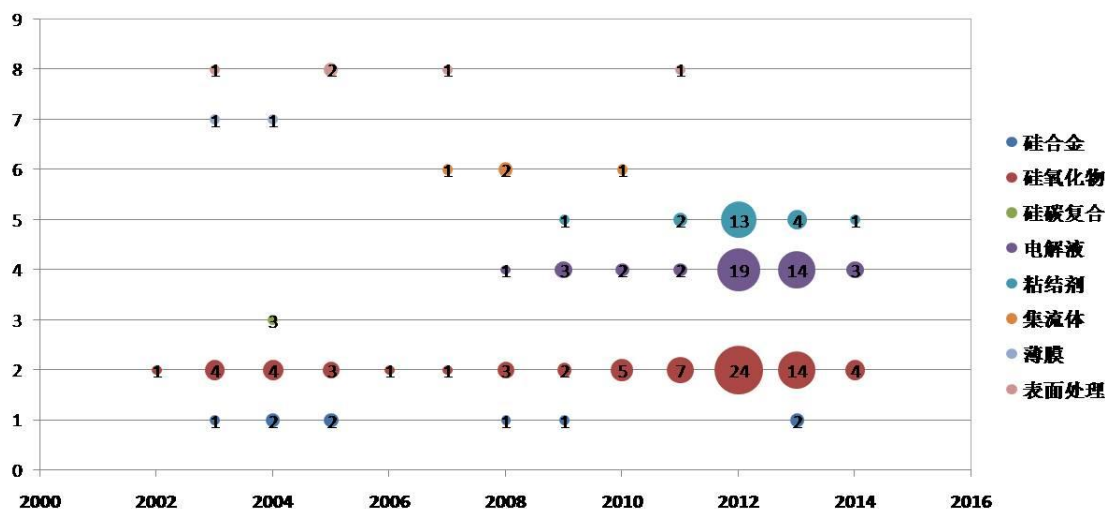


图4-5-1 日本电气硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-5-2 日本电气硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-5-1 日本电气重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	FR2823013-A1	2002	25	FR;JP;KR;CN;US;TW	负极为多层及结构，第一层主要为碳，第二层为嵌脱锂层
2	JP2003077461-A	2003	17	JP;KR;US;CN	硅或其氧化物为活性材料；活性层表面有一薄层碳
3	JP2003123740-A	2003	15	JP	活性层包含碳颗粒和金属颗粒
4	JP2005197080-A	2005	9	JP	正极材料包括理论容量高于碳材料的组分 A 和不能储锂的组分 B
5	JP2008153117-A	2008	8	JP	活性材料包括硅、硅氧化物和碳；粘结剂为热固性树脂
6	WO2005078831-A1	2005	8	WO;JP;US	负极含硝酰聚合物
7	WO2003063270-A	2003	8	WO;JP;US;CN	负极至少有一层包括合金或氧化物
8	JP2005294079-A	2005	7	JP	活性层附着在集流体上；活性层包括无机材料如二氧化硅包覆的碳复合颗粒
9	JP2010135111-A	2010	6	JP	电池制备工艺；负极活性层含硅和热固性树脂
10	JP2007165054-A	2007	6	JP	负极含硝酰聚合物

11	JP2005294078-A	2005	6	JP	活性层包括无机复合颗粒、碳颗粒
12	JP2005183264-A	2005	6	JP	负极为硅氧化物
13	JP2004349164-A	2004	6	JP	负极为碳和可嵌脱锂的组分
14	JP2008192488-A	2008	5	JP	电解液含砒类； 正极包括硅、硅氧化物、碳、热固性树脂； 粘结剂为热固性树脂
15	WO2003085756-A	2003	5	WO;JP;US; CN	负极为多层结构

4.6 日本信越全球专利申请及其技术演进

日本信越公司在全世界共申请 91 件硅基负极相关专利，图 4-6-1 给出了日本信越公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，日本信越公司的专利申请数量起伏较大，在 2009 年以后，申请数量相对稳定。

从图 4-6-2 可以看出，信越公司在硅氧化物、表面处理、薄膜电极和粘结剂等方面的专利申请数量较多。

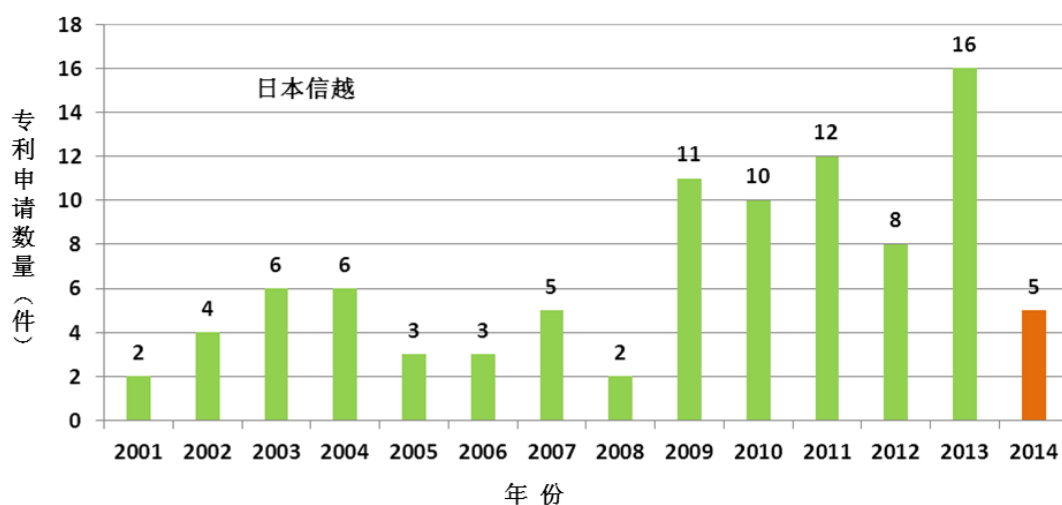
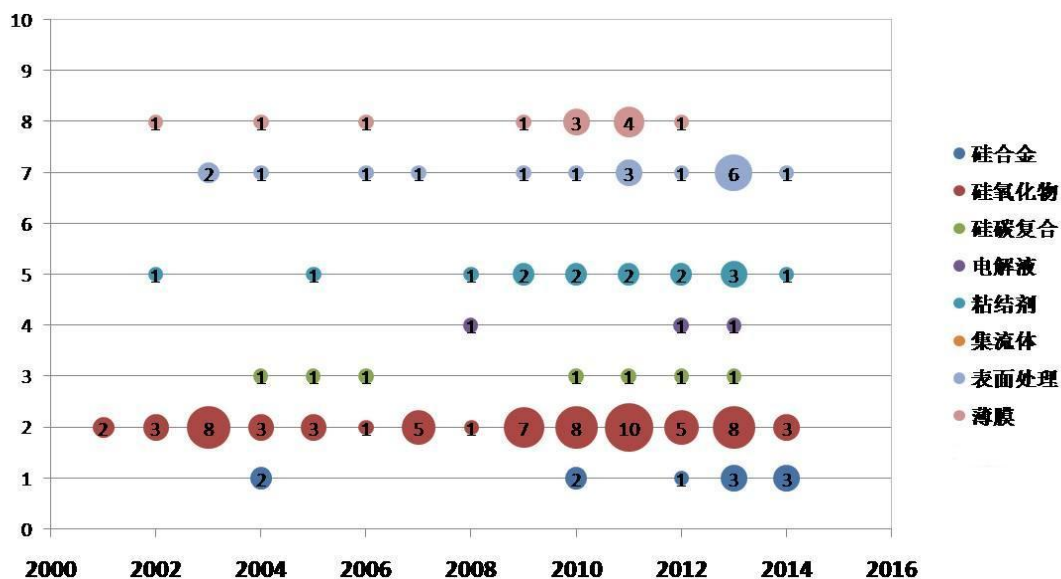


图4-6-1 日本信越硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

4-6-2 日本信越硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-6-1 日本信越重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	EP1363341-A	2003	51	EP;US;KR;JP;CN;TE;DE	硅分散在二氧化硅中，外层碳包覆
2	US2003118905-A1	2003	27	US;EP;CN;KR;JP;TW;DE	硅氧化物表面通过气相沉积法沉积导电层
3	US2005214644-A1	2005	21	US;JP;CN;KR;TW	复合材料由硅（合金）或含有有机硅化合物的硅氧化物煅烧得到的
4	KR2004047621-Y1	2004	20	KR;US;JP;CN;TW	表面处理：有机硅化合物
5	US2007224508-A1	2007	19	US;JP;CN;KR;TW	硅-硅氧化物-锂复合材料
6	EP2104175-A2	2009	16	EP;JP;KR;US;CN;	负极材料：硅氧化物、多晶硅、聚亚酰胺树脂粘结剂
7	JP2002373653-A	2002	14	JP	硅氧化物表面包覆导电材料
8	EP1291321-A	2002	13	EP;US;CN;JP;KR;TW;DE	含锂的硅氧化物粉末
9	US2006051670-A1	2006	11	US;JP;CN;KR;TW	硅粉末经过还原处理得到

10	JP2004327190-A	2004	11	JP	硅碳复合材料
11	US2003104131-A1	2003	10	US;JP	碳-硅氧化物复合材料
12	JP2001216961-A	2001	10	JP	硅氧化物
13	US2005031958-A1	2005	9	US;JP;CN; KR;TW	核壳结构: 内层硅合金, 外层为惰性材料
14	EP1236682-A	2002	9	EP;US;JP;D E	硅氧化物
15	JP2009076372-A	2009	8	JP	锂掺杂硅氧化合物

4.7 韩国 LG 化学全球专利申请及其技术演进

LG 化学公司在全球共申请 85 件硅基负极相关专利，图 4-7-1 给出了 LG 化学公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，该公司专利申请较晚，在 2012 年之前申请数量相对较少，2013 年开始大幅增长。

从图 4-7-2 可以看出，在 2013 年前后，LG 化学公司的研发热点主要集中在硅氧化物、硅合金、电解液、粘结剂、表面处理和集流体等领域。

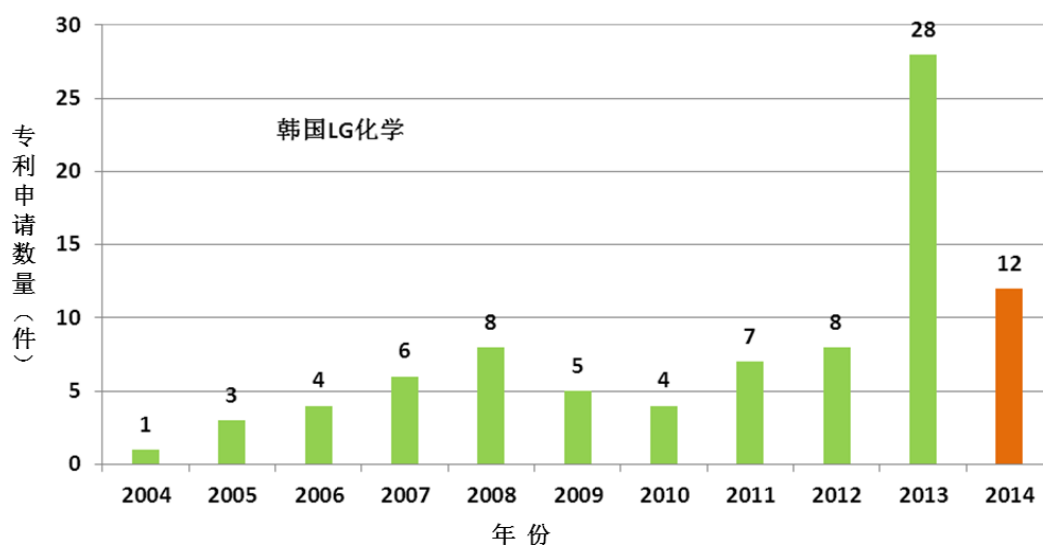
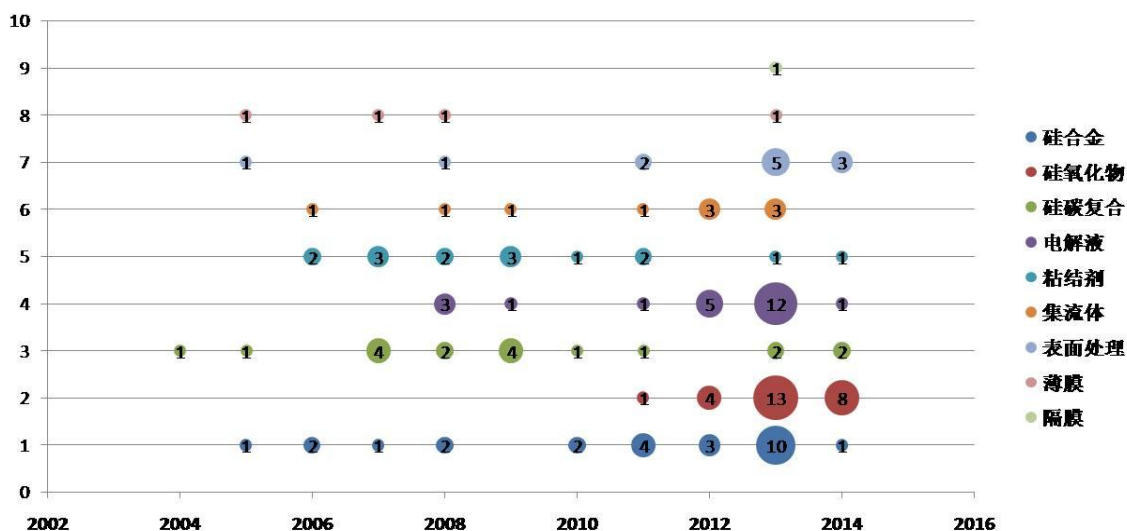


图4-7-1 韩国LG化学硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

4-7-2 韩国LG化学硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-7-1 韩国LG化学重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2005011030-A1	2005	30	WO;KR;EP;BR;CN;JP;US;IN;RU;CA	负极活性材料包括超细硅颗粒、硅氧化物外层和碳
2	WO2004114439-A1	2004	20	WO;KR;EP;BR;US;CN;IN;JP;TW;RU;CA	负极材料为三层结构，从里向外依次为可充放电金属、无定形碳、结晶性碳
3	WO2007029934-A1	2007	18	WO;KR;US;CN;JP;TW	负极中含碳纳米管分散在光或热聚合材料或聚合物中的粘结剂
4	WO2011096655-A2	2011	11	WO;KR;WO;US;CN;JP;EP	电极制备工艺
5	WO2006028316-A1	2006	9	WO;KR;US;BR;TW;JP;RU;CA	硅基负极的集流体表面处理
6	WO2008013409-A1	2008	8	WO;KR;TW;CN;JP;US	电解液：低共熔混合物+较高还原电位的另一溶剂
7	WO2007083896-A1	2007	7	WO;US;KR;CN;TW	粘结剂 PVA 聚乙烯醇
8	KR2008038806-A	2008	4	KR	导电材料(臭氧处理,选择 VGCF、天然石墨、人造石墨、碳纳米管等)

9	WO2008088167-A1	2008	4	WO;KR;TW; CN;JP;US	电解液为含 N-位供电子基取代的酰胺类化合物、锂盐
10	WO2008030001-A1	2008	4	WO;KR;CN; US;JP	粘结剂: PVA 和聚乙烯吡咯烷酮
11	WO2007083874-A1	2007	3	WO;US;KR; TW	粘结剂: 聚亚氨酯交联的 PVA
12	WO2011112042-A2	2011	2	WO;KR;US; EP;CN;JP	有机聚合物-硅复合物: 硅分散在聚合物中, 外层为金属包覆层
13	WO2011093660-A2	2011	2	WO;KR;US; CN;EP;JP	电池制备工艺
14	WO2010147404-A2	2010	2	WO;KR;US; EP;JP;CN	硅-碳纳米管复合材料
15	WO2008023895-A1	2008	2	WO;KR;CN; US	粘结剂

4.8 日立麦克赛尔全球专利申请及其技术演进

日立麦克赛尔公司在全球共申请 68 件硅基负极相关专利, 图 4-8-1 给出了日立麦克赛尔公司(基于申请年)硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出, 该公司的专利申请数量一直波动较大, 2012 年增长较快。

从图 4-8-2 可以看出, 2005 年之前, 该公司在硅合金方面的专利申请较多, 然后在 2005 年之后出现停顿, 有可能在该技术领域的研发遇到瓶颈。2012~2013 年, 该公司的研发热点主要集中在硅氧化物和电解液的开发方面, 在粘结剂、集流体、硅碳复合材料领域也有少量涉及。

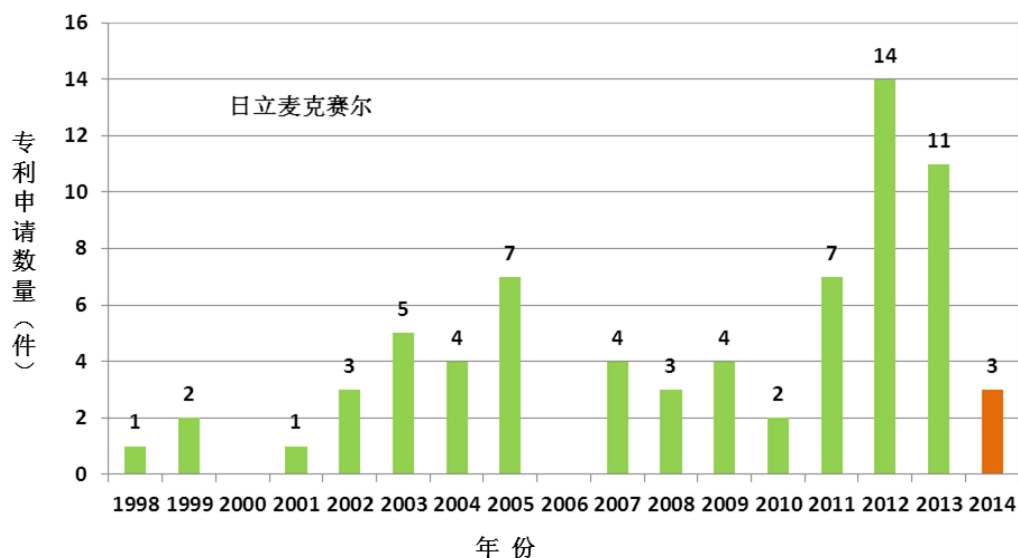
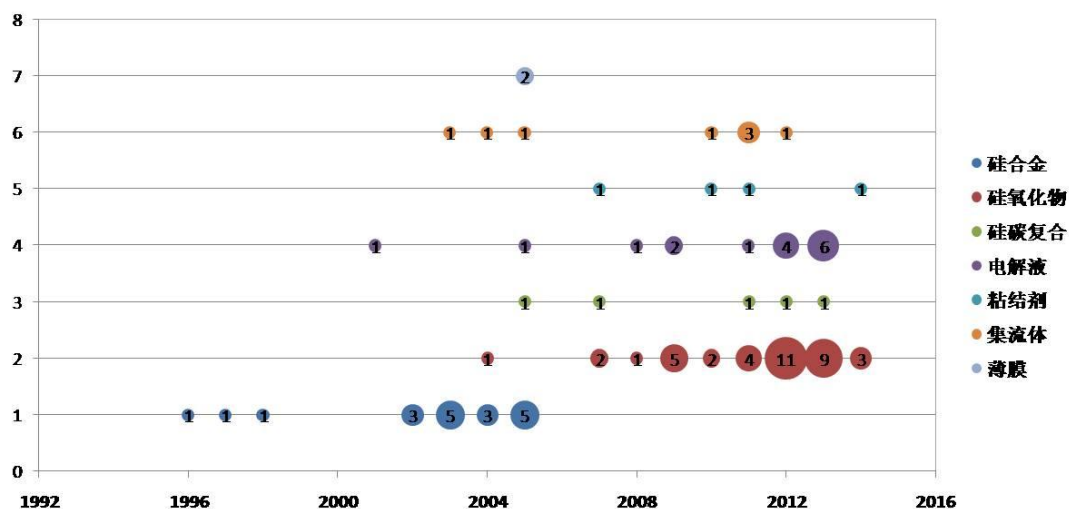


图4-8-1 日立麦克赛尔硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

4-8-2 日立麦克赛尔硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-8-1 日立麦克赛尔重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	JP2003303588-A	2003	20	JP	电极材料包括含锂颗粒 A、与 e 元素形成合金的 B、导电材料 C
2	JP2005135925-A	2005	13	JP	电极材料包括锂与 e 元素形成合金的 A、导电材料 B，通过喷雾干燥法造粒； 电解液选自碳酸酯溶剂
3	US2004219432-A1	2004	13	US;JP;CN	活性材料层包括金属间化合物
4	JP2010212228-A	2010	9	JP	负极为硅氧化合物和石墨
5	JP2003208893-A	2003	9	JP	负极为硅或硅合金
6	JP10162823-A	1996	9	JP	铁或镍与硅的合金为负极
7	JP2007165108-A	2007	8	JP	硅氧化合物表面有碳包覆； 电解液中含 VC
8	JP2008210618-A	2008	7	JP	负极含硅、氧、碳； 电解液中含 FEC/LiBF4/VC
9	US2005058906-A1	2005	7	JP	负极为金属合金
10	JP11176470-A	1998	7	US;JP;CN	负极为硅合金； 电解液为碳酸酯的聚合物或碳酸酯和磷酸三酯

11	JP2009272153-A	2009	6	JP	硅氧化物； 隔膜
12	US2007190416-A1	2007	6	JP	内层硅氧化物，外层碳
13	JP2007179864-A	2007	6	US;JP	硅合金； 粘结剂
14	JP2002352797-A	2002	6	JP	负极为锂硅合金和碳
15	JP2002334697-A	2002	6	JP	碳纳米管中为硅合金

4.9 三菱化学全球专利申请及其技术演进

三菱化学公司在全球共申请 57 件硅基负极相关专利，图 4-9-1 给出了三菱化学公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，该公司的专利申请主要集中在 2004 年，其他年份波动较大。

从图 4-9-2 可以看出，该公司在电解液方面的专利申请较多，2013 年开始在硅碳复合材料和硅氧化物材料方面相对比较活跃。薄膜电极和集流体都有过短暂的开发，但是没有连续性。

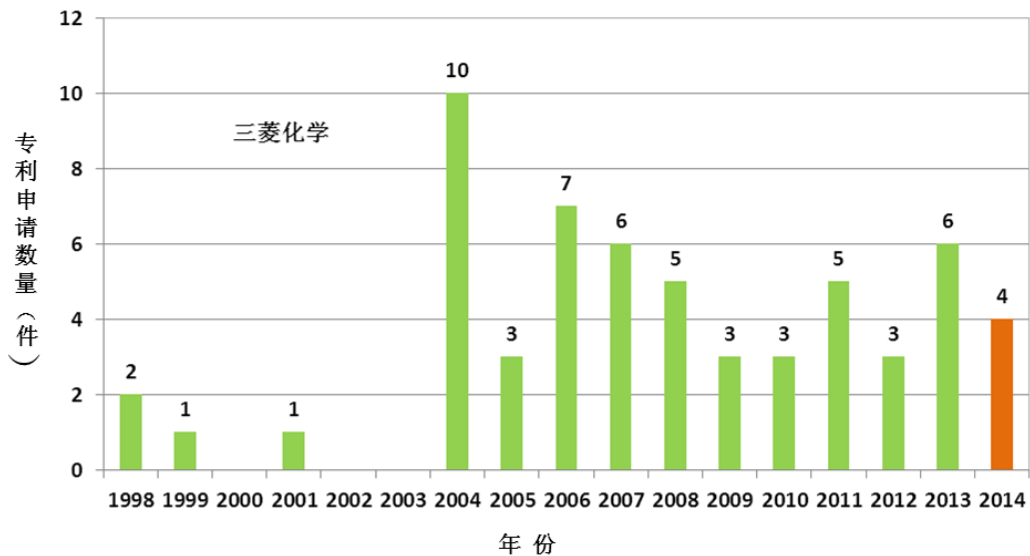
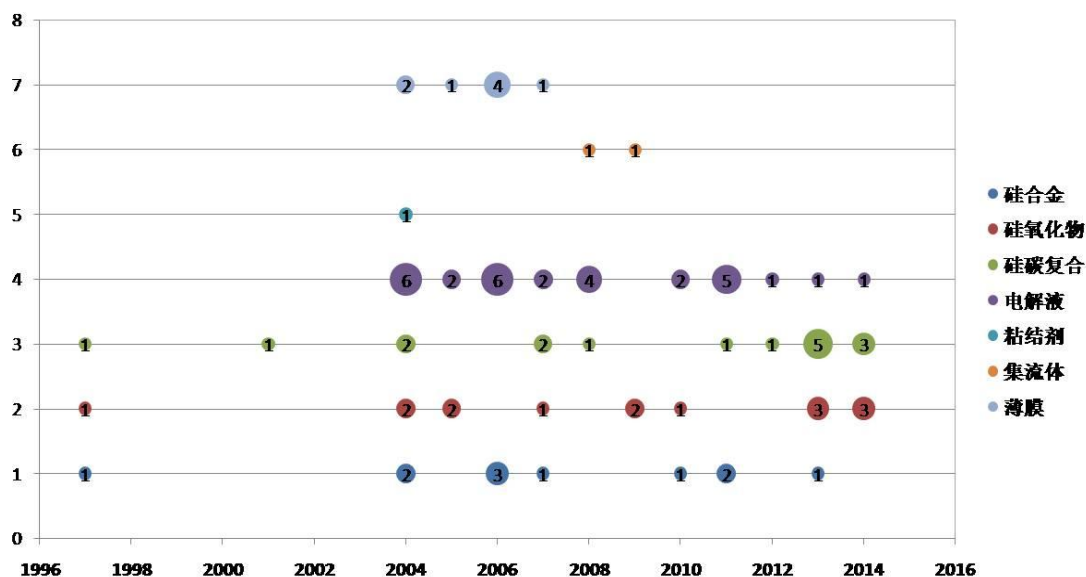


图4-9-1 三菱化学硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-9-2 三菱化学硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-9-1 三菱化学重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2007055087-A1	2007	59	WO;JP;KR;EP;US;CN	分别对正极、负极和电解液部分进行了规定，其中电解液含环硅氧烷、氟硅烷、硅烷化合物（含有一些特殊基团）。
2	EP1102339-A2	2001	28	EP;JP;US;EP;DE	负极为核壳结构，内核为固相A，外层为固相B，其中A为硅，B为含硅的固溶体或金属化合物
3	WO2006030681-A1	2006	22	WO;JP;EP;US;CN;KR	正极为硅或硅合金薄膜； 电解液为特定碳酸酯组成
4	WO2004055925-A1	2004	18	WO;JP;AU;US;EP	正极表面含有金属氧化物颗粒； 粘结剂为共聚物
5	WO2008126800-A1	2008	15	WO;JP;EP;KR;US;CN	电解液：卤素碳酸酯+单（双）氟磷酸盐
6	WO2004086549-A1	2004	15	WO;JP;KR;US;CN	硅薄膜； 电解液含琥珀酸酐化合物

7	WO2008133207-A1	2008	11	WO;JP;KR; CN;EP;US	电解液含单（双）氟磷酸盐
8	WO2009035054-A1	2009	10	WO;JP; EP;KR;US	电解液中含苯环的异氰酸酯
9	WO2006137224-A1	2006	10	WO;JP;EP; US;CN;KR;	电解液含羰基化合物和（或）饱和环状碳酸酯和（或）硅化合物和（或）氮化合物
10	JP2004087459-A	2004	9	JP	电解液中含锂盐和硅化合物
11	WO2004086551-A1	2004	7	WO;JP;US; KR;CN;KR	薄膜：通过化学气相沉积法，溅射法，蒸镀法，火焰喷涂或电镀法；电解液中含有氨基化合物
12	JP2004103433-A	2004	7	JP	电解液：部分氟代的 N-烷基酰胺化合物
13	JP2009158464-A	2009	4	JP	电解液：氰基化合物
14	WO2008069267-A1	2008	4	WO;JP;KR; CN;EP;US	电解液：氰基化合物
15	WO2005124897-A1	2005	4	WO;JP;EP; CN;KR;US	薄膜（合金）

4.10 丰田自动织机株式会社全球专利申请及其技术演进

丰田自动织机株式会社在全球共申请 55 件硅基负极相关专利，图 4-10-1 给出了丰田自动织机株式会社（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，该公司的专利申请较晚，主要集中在 2012~2013 年。

从图 4-10-2 可以看出，近几年该公司在硅氧化物、电解液、粘结剂、和集流体的开发方面比较活跃。

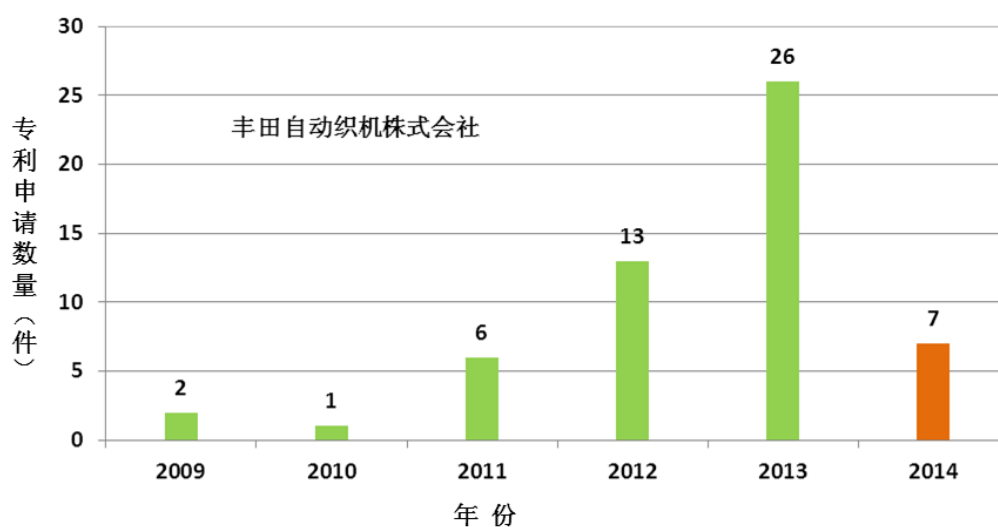
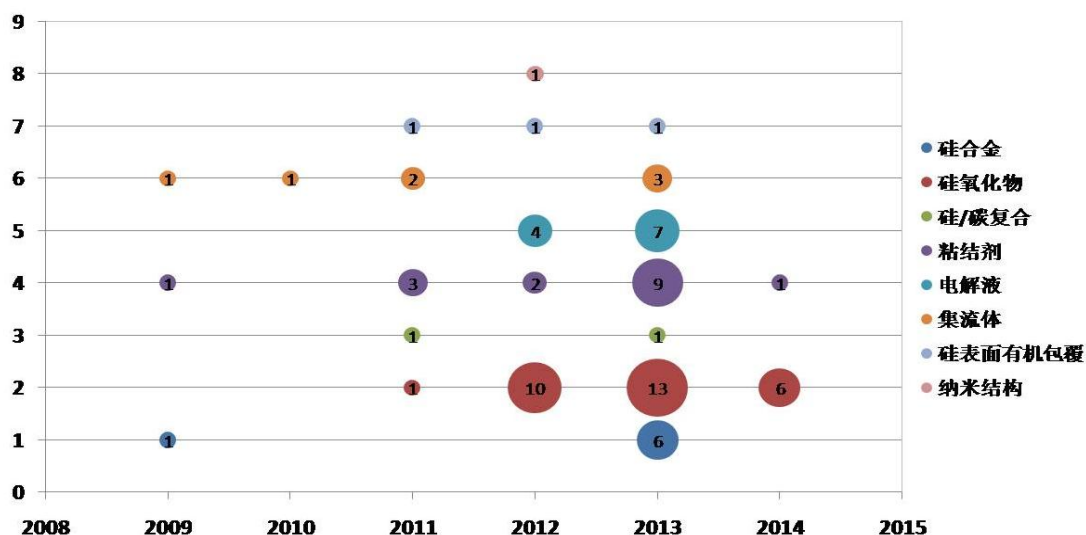


图4-10-1 丰田自动织机株式会社硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-10-2 丰田自动织机株式会社硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-10-1丰田自动织机株式会社重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2009128319-A1	2009	5	WO;JP;KR;EP;US;CN	粘结剂：硅氧烷改性聚酰亚胺树脂
2	WO2011077656-A1	2011	5	WO;JP;KR;US;EP;CN	负极包括集流体+活性层（活性材料、导电剂、硅氧烷改性聚酰亚胺树脂的粘结剂）+表面处理剂
3	JP2011040326-A	2011	3	JP	粘结剂：丙烯酸和二氧化硅杂化的聚酰胺树脂
4	WO2011114724-A1	2011	3	WO;JP	内层为 Si，外层为 Si-C 纤维
5	JP2010182479-A	2010	2	JP	电极制备工艺：负极包括集流体+电极层（粘结剂树脂、活性材料、导电剂）
6	WO2011037013-A1	2011	2	WO;JP;KR;US;EP;CN	负极包括集流体+活性层（活性材料+粘结剂+导电材料+减震层），其中减震层为有机硅复合粉末
7	WO2011077654-A1	2011	2	WO;KR;US;EP;CN;JP	Si 和硅酸盐在惰性气氛中球磨
8	WO2013054481-A1	2013	2	WO;JP	Si 氧化物；粘结剂：聚酰胺，聚酰胺-二氧化硅，聚丙烯酸
9	WO2012111338-A1	2012	1	WO;JP;US	Si 氧化物；电解液：添加剂选自磺酸酯，杂环化合物（噻吩、噻吩衍生物、叔烷基苯、叔烷基苯衍生物、

					N-烷基吡咯、N-烷基吡咯衍生物)
--	--	--	--	--	-------------------

4.5 小结

在硅基负极技术领域排名前 10 的专利申请人主要为日韩企业，上述企业除韩国 LG 化学和丰田自动织机株式会社外，在硅基负极领域的研发时间都比较长，授权专利较多。

从专利数量年度变化趋势来看，松下、索尼、三菱公司整体处于下降趋势，三星、日本电气、LG 化学、日立麦克赛尔和丰田处于上升趋势，而日本信越和三洋电机则波动较大。

从硅基负极各技术分支申请量变化情况来看，排名前 10 的主要申请人在硅基负极各技术分支的专利布局各有侧重，具体如下：

1) 索尼公司在硅基负极各技术分支的布局比较均衡，研发热点主要集中在硅氧化物、硅合金、电解液、集流体领域，粘结剂、硅碳复合材料领域也有少量专利申请。

2) 松下公司的研究热点集中在硅氧化物、硅碳复合材料、硅合金、集流体、粘结剂、薄膜电极领域，电解液以及薄膜电极，其中硅碳复合负极材料和粘结剂的研发缺少连续性，另外表面处理领域也有少量申请。

3) 三星公司在硅基负极各技术分支的专利布局比较全面，涉及负极材料制备、电解液、粘结剂、集流体等方面，尤其在硅碳复合材料、硅氧化物、硅合金领域的专利申请比较活跃。另外，三星公司在电解液和粘结剂方面的申请也比较积极，薄膜电极、表面处理、集流体虽也有少量涉及，但缺少连续性。

4) 三洋公司的研发热点主要集中在硅合金、电解液、硅氧化物、薄膜电极、粘结剂和集流体方面的专利申请数量较多并且具有一定的连续性，另外，硅碳复合材料也有少量申请。2014 年的研发热点主要集中在硅氧化物、电解液和粘结剂领域。

5) 日本电气公司的专利申请主要集中在硅氧化物、电解液和粘结剂领域。

6) 信越公司在硅氧化物、表面处理、薄膜电极和粘结剂等方面的专利申请数量较多。

7) LG 化学公司在硅氧化物、硅合金、电解液、粘结剂、表面处理和集流体等领域的专利申请数量较多。

8) 日立麦克赛尔公司在 2005 年之前，在硅合金方面的专利申请较多，2005 年之后出现停顿。2012~2013 年，该公司的研发热点主要集中在硅氧化物和电解液的开发，在粘结剂、集流体、硅碳复合材料领域也有少量涉及。

9) 三菱化学公司在电解液方面的专利申请较多，2013 年开始在硅碳复合材料和硅氧化物材料方面相对比较活跃。薄膜电极和集流体都有过短暂的开发，但是没有连续性。

10) 丰田自动织机株式会社在硅氧化物、电解液、粘结剂、和集流体的开发上比较活跃。

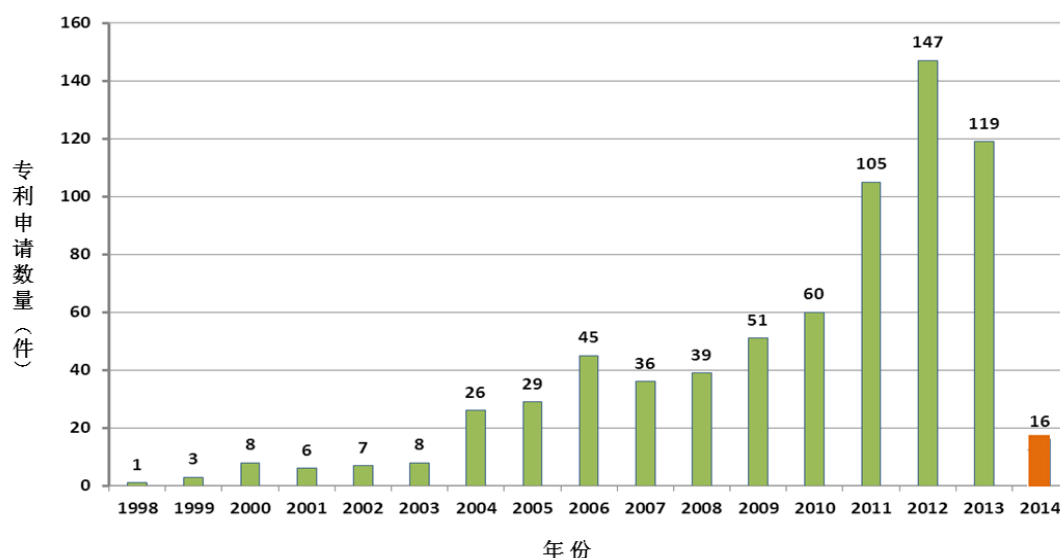
5、硅基负极技术中国区域重点分析

考虑到专利申请的语言问题以及数据收录的及时性等问题，利用宁波市知识产权服务平台在线分析系统对硅基负极技术中国专利进行了重新检索，共检索到硅基负极技术中国专利申请 706 件，发明数量 700 件，实用新型 6 件，数据检索时间为 2014 年 7 月 10 日。

5.1 硅基负极中国区域专利数量年度分布分析

图 5-1-1 给出了我国受理（基于申请年）和公开（基于公开/公告年）的硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，我国硅基负极专利的申请与受理始于本世纪初，2004~2008 年，申请数量处于相对稳定期，自 2009 年起，我国受理硅基负极专利申请数量才开始快速增长，特别是 2011~2012 年，专利申请数量分别达到 105 件、147 件。

结合图 5-1-2 分析，可以看出，近些年来，国外申请人在我国也进行了大量的硅基负极专利方面的布局，尤其是自 2011 年，国外申请人在硅基负极专利申请数量出现了一个高峰，但需要注意的是在 2012 年国外申请人在硅基负极专利申请数量上有所下降。这说明国外专利申请人在中国的专利布局相对已经比较完善，国内申请人将会面临较多的专利壁垒。



5-1-1 我国受理的硅基负极专利数量的年度变化趋势

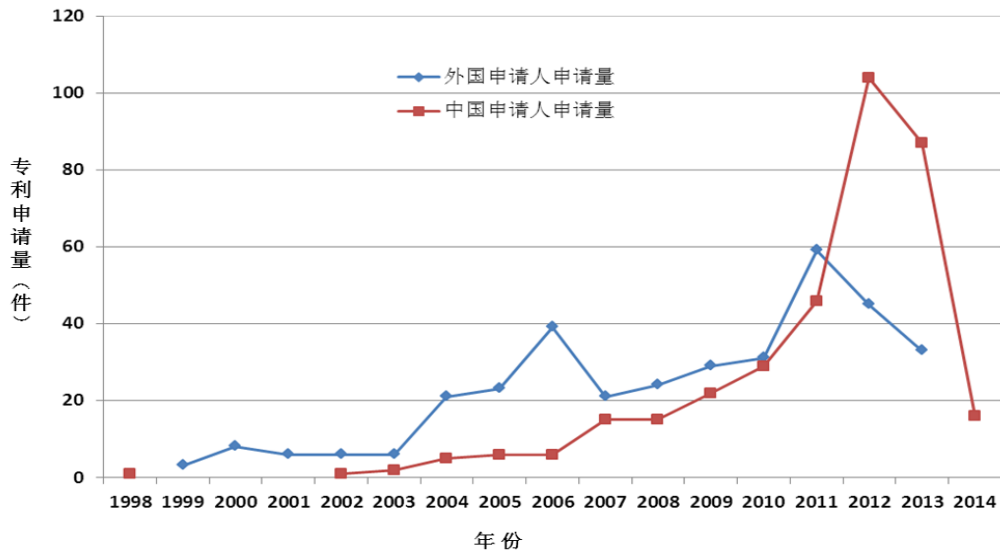


图 5-1-2 国内、国外申请人在我国申请的的硅基负极专利数量年度变化趋势

5.2 硅基负极中国区域专利技术类型分布分析

图 5-1-1 给出了我国受理的硅基负极专利技术类型构成，检索到的 706 件硅基负极中国专利（申请）中，与硅基负极材料相关的专利申请数量为 678 件，占 83.7%；与粘结剂相关专利申请数量为 48 件，占 5.9%；与电解液相关的专利申请数量为 42 件，占 5.2%；与集流体相关的专利申请数量为 28 件，占 3.5%。我国目前受理的硅基负极专利仍然以硅基负极材料为主，结合图 5-2-2 可以看出，2008 年以后，电解液和粘结剂方面的专利也在稳定增长。这也在一定程度上表明，目前硅基负极技术正在向提高电池整体性能的方向发展。

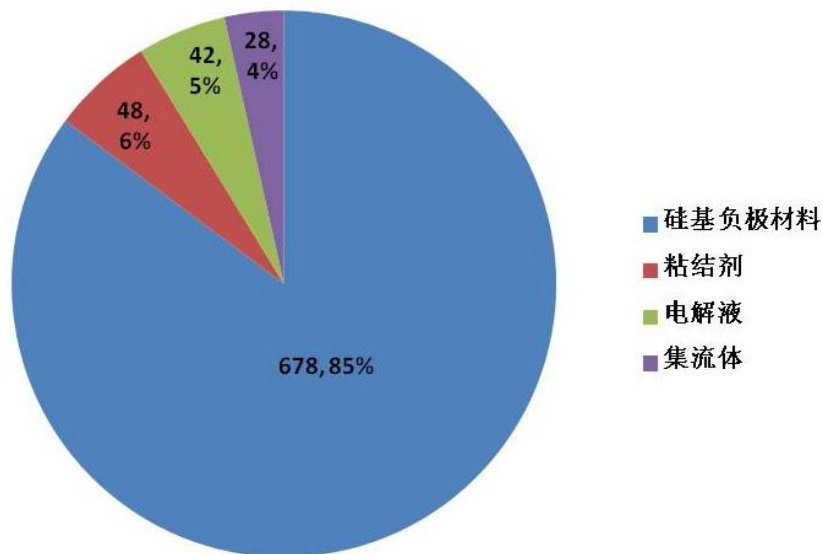


图 5-2-1 硅基负极中国专利申请技术类型构成图

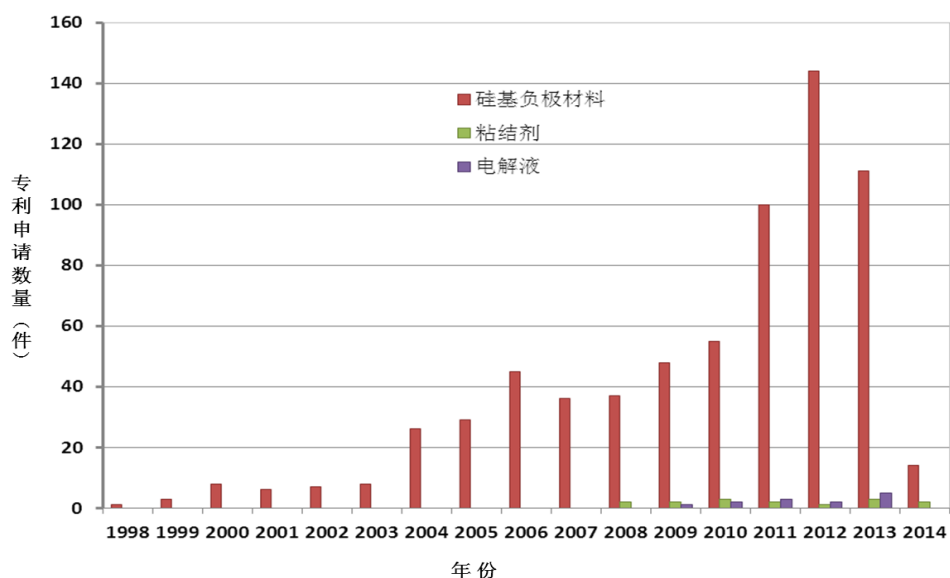


图 5-2-2 我国受理硅基负极专利技术类型年度变化趋势

5.3 硅基负极中国区域专利申请来源地分析

在检索到的 706 件硅基负极中国专利申请中，国内申请 350 件，占 49.6%；其余 356 件为其他国家或地区申请，占 50.4%，主要来源于以下国家/地区：日本（271 件）、韩国（58 件）、美国（14 件）、中国台湾（5 件）、法国（3 件）等（见图 5-4-1）。结合图 5-1-2，在 2007 年之前，申请主要以国外/地区为主。在 2007 年之后，中国申请人才开始在申请数量上迎头赶上。

通过前面的分析可以看出，日本、美国、中国等是全球硅基负极专利数量最多的一些国家，其中日本在我国进行了大量相关专利布局。

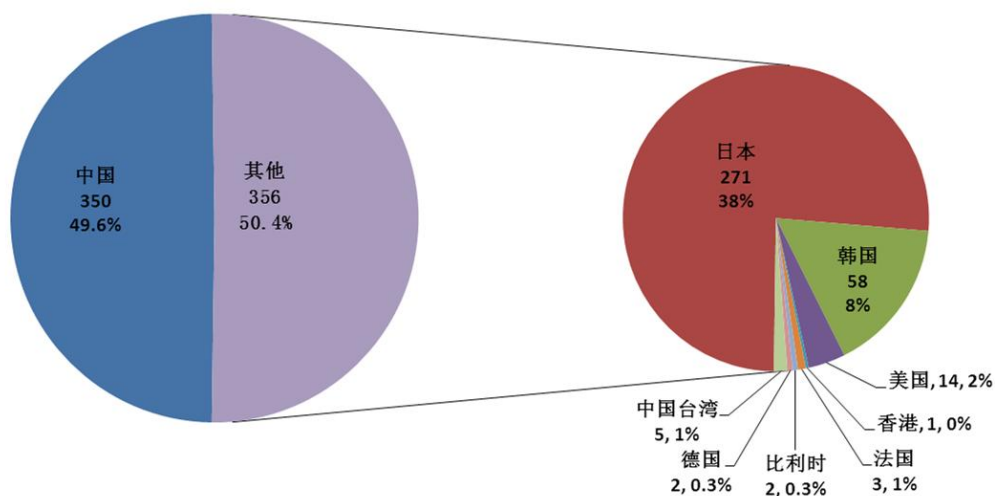


图 5-3-1 硅基负极中国专利申请来源国家/地区构成

5.4 硅基负极中国区域专利申请法律状态分析

表 5-4-1 给出了国家知识产权局受理的 706 件硅基负极专利申请（包含 356 件硅基负极 PCT 专利申请）的法律状态⁵概况。可以看出，未决专利申请占到了 58.4%，授权专利已占到 31.6%，撤回包括无权专利占 10%；表 5-4-2 给出了各国在华硅基负极专利法律状态一览表，从中可以看出硅基负极中国 PCT 专利申请数量占中国专利申请总量的 50%左右，撤回及无权专利有 29 件，占 PCT 专利申请数量的 8.1%，这主要是因为硅基负极技术出现较早，随着新技术的不断产生和发展，导致某些早期专利失去价值，从而促使相关专利持有人选择撤回或放弃某些基础性专利。

表5-4-1 硅基负极中国专利法律状态一览

法律状态	专利数量	所占比例
专利申请尚未授权	409	58.4%
专利授权	221	31.6%
专利缴费未付费终止	16	2.3%
撤回	34	4.9%
驳回	21	3.0%
放弃	5	0.7%

表5-4-2 各国在华硅基负极专利法律状态一览

国家/地区	专利数量	未决申请	撤回专利	授权专利	驳回专利	授权未缴	放弃
中国	350	217	21	85	11	15	
日本	271	148	10	99	9	2	3
韩国	58	34		22	1	1	
美国	14	4	2	8			
台湾	5	2	1	2			
香港	1						
法国	3	1		3			
比利时	2	2					

⁵法律状态检索来自中国国家知识产权局法律状态检索在线系 (<http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/searchflzt.jsp>)，数据检索时间为 2014 年 07 月 20 日。

德国	2	1				
----	---	---	--	--	--	--

5.5 大学、企业、研究机构等各单元对比分析

5.5.1 中国区域专利申请人概况分析

图 5-5-1 给出了中国硅基负极专利技术不同级别的专利申请人的数量及其专利持有量的分布情况。从图中可以看出，专利申请量在>10 件、6-10 件、2-5 件、1 件范围的国内专利申请人的数量及所占比例分别为 7 个（5%）、6 个（5%）、47 个（35%）、73 个（55%），他们的专利持有量所占比例分别为 28%、14%、37%、21%；国外专利申请人的数量及所占比例分别为 7 个（12%）、7 个（12%）、13 个（23%）、30 个（53%），他们的专利持有量所占比例分别为 65%、15%、11%、9%。这说明中国国内的专利申请人比较分散，并且专利持有量较少，而中国国外的专利申请人相对集中，并且专利持有量较多。

这说明硅基负极专利相关技术开始进入技术成熟期阶段，少数大型机构在硅基负极专利技术的申请数量方面开始逐渐具有明显优势。

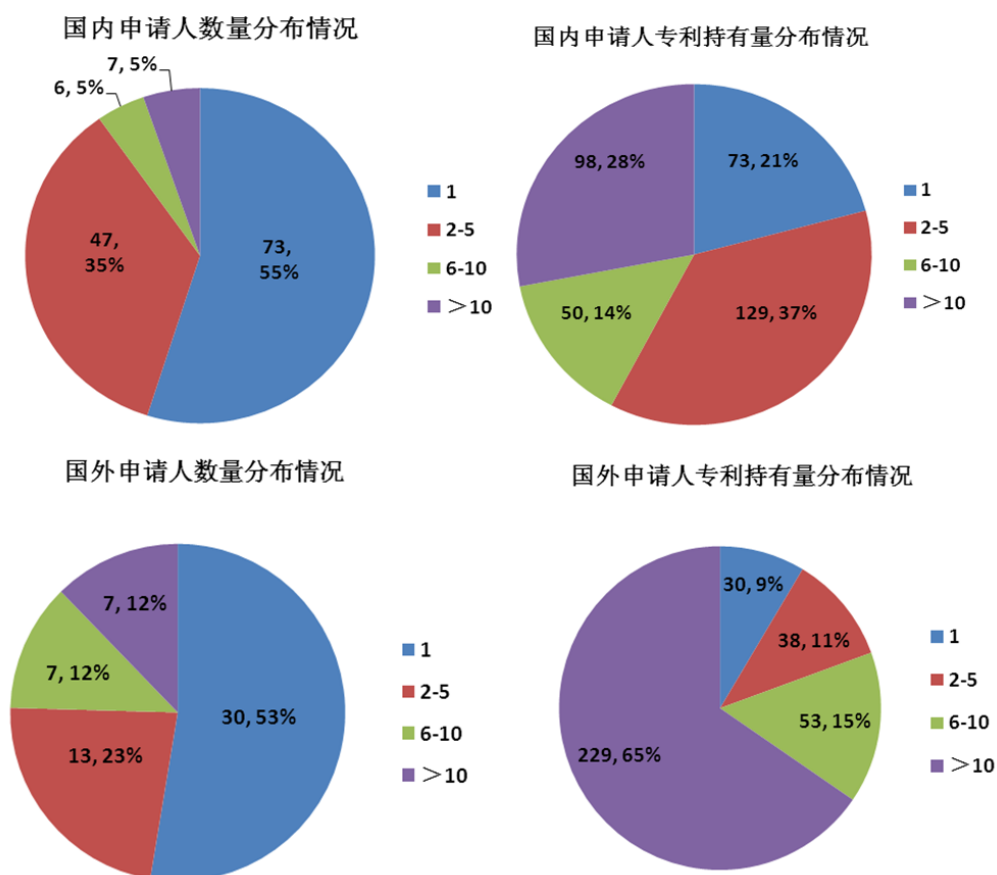


图5-5-1 硅基负极专利申请人数量及其专利持有数量分布

5.5.2 中国区域专利申请人类型及申请数量分析

根据专利申请人性质的不同，可以将专利申请人分为：大学、企业、研究机构、个人等。图 5-5-2 对大学、企业、中国科学院、其他研究机构以及个人等单元的专利申请人数量和专利申请数量进行了对比。可以看出，在我国国内申请人的数量及所占比例分别为：企业 62（47%）、大学 42（31.8%）、中国科学院 10（7.6%）、个人 12（9%）、其他研究机构 6（4.5%），他们的专利持有量所占比例分别为 55.4%、12%、2.9%、3.4%、1.7%；在我国国外申请人的数量及所占比例分别为：企业 48（87.2%）、研究机构 4（7.7%）、大学 3（5.8%），他们的专利持有量所占比例分别为 98%、1.1%、0.9%。

国外申请人当中，企业的申请数量和专利持有量分别占到 87.2% 和 98%；国内申请人当中，企业的申请数量和专利持有量分别占到 47% 和 55.4%，结合图 5-5-1，可以看出，不管是国内还是国外，硅基负极专利的研发都以企业为主，这说明目前该领域正在向产业化方向发展。

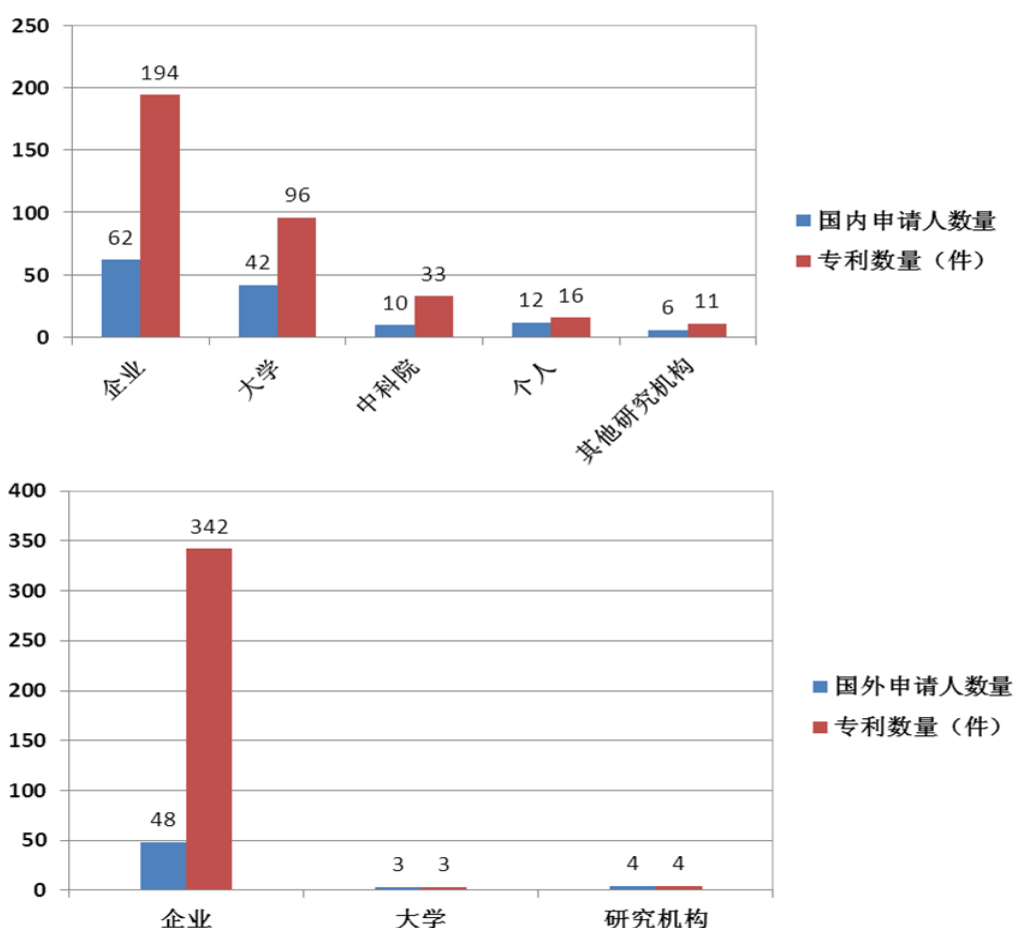


图5-5-2硅基负极专利申请人各单元专利申请人数量、申请数量对比

5.6 中国区域重要专利申请人分析

图 5-6-1 给出了专利申请数量不少于 5 件的前 34 个申请人，其中 16 个申请人来自日本，分别松下、三洋电机、信越、索尼、大阪钛科技、日立麦克赛尔、三菱化学、古河电气、丰田织机株式会社、佳能、TDK、3M、三井金属、日立制作所、东芝、NEC；2 个申请人来自韩国，分别是三星和 LG；16 家来自中国，分别是奇瑞汽车、比亚迪、ATL、贝特瑞、杉杉、上海交通大学、北京科技大学、中科院物理所、华为、中南大学、东方电气、海洋王照明、中科院过程所、海太阳、清华大学、浙江大学。

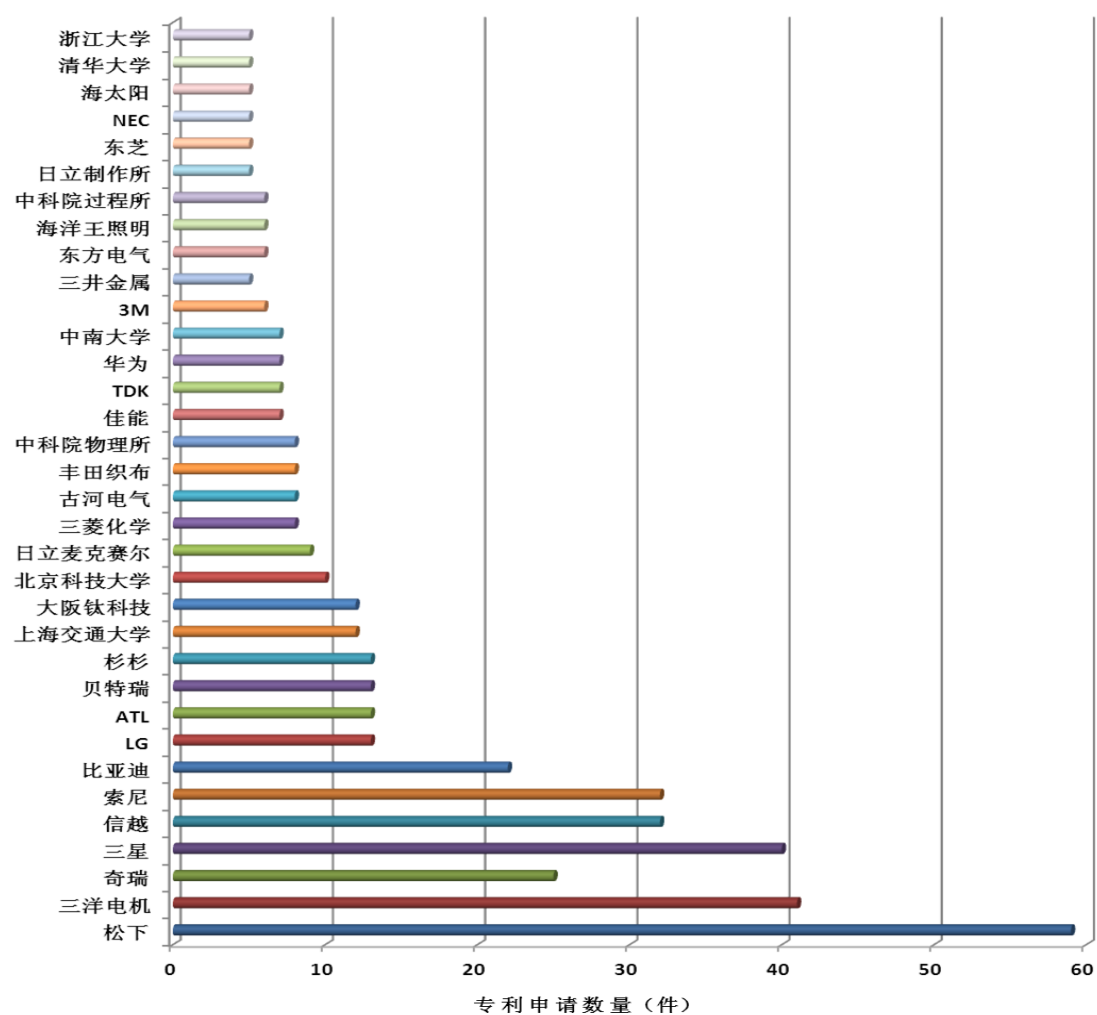


图5-6-1 硅基负极技术中国区域重要专利申请人

如表 5-6-1 所示，该领域的专利技术主要集中在日本和韩国申请人手中，它们是该技术领域中强有力的竞争者。国内申请人当中专利申请数量较多的包括奇瑞汽车、比亚迪、ATL、贝特瑞、杉杉、上海交通大学、北京科技大学、中科院物理所、华为、中南大学等。

表5-6-1 中国区域重要专利申请人

机构名称	专利数量 (件)	百分比 (%)
日本重要申请人		
松下	59	8.4%
三洋电机	41	5.8%
日本信越	32	4.5%
索尼	32	4.5%
大阪钛科技	12	1.7%
日立麦克赛尔	9	1.3%
三菱化学	8	1.1%
古河电气	8	1.1%
丰田织机株式会社	8	1.1%
佳能	7	1.0%
韩国重要申请人		
三星	40	5.7%
LG 化学	13	1.4%
中国企业重要申请人		
贝特瑞	13	1.8%
比亚迪	22	3.1%
ATL	13	1.8%
杉杉	13	1.8%
华为	7	1.0%
东方电气	6	0.85%
海洋王照明	6	0.85%
上海锦众	4	0.56%
深圳斯诺	4	0.56%
中信国安	4	0.56%
中国高校重要申请人		
上海交通大学	12	1.6%

北京科技大学	10	1.4%
中南大学	7	1.0%
清华大学	5	0.71%
浙江大学	5	0.71%
中科院重要申请人		
中科院物理研究所	8	1.1%
中科院过程工程研究所	6	0.85%
中科院宁波材料所	4	0.56%
中科院金属研究所	3	0.42%
中科院上海硅酸盐研究所	3	0.42%
中科院上海微系统与信息技术研究所	3	0.42%

5.7 重要专利申请人中国区域专利布局分析

在前面分析的基础上，我们将对日本的松下、三洋电机、日本信越、索尼、韩国三星以及中科院等重要专利申请人在中国的专利申请进行逐件解读，深入研究上述重要申请人在中国的专利布局情况。

5.7.1 松下

日本松下公司在中国共申请 59 件硅基负极相关专利，其中授权 41 件，视撤 2 件，驳回 3 件，授权后放弃 3 件，授权后未交费权利终止 4 件。

图 5-7-1-1 给出了松下公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，专利申请主要集中在 2005~2008 年，2008 年之后申请数量开始逐年下滑。

从图 5-7-1-2 可以看出，在 2005~2008 年，松下公司在华的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和集流体领域。粘结剂、电解液、薄膜电极等也有少量申请，但是没有连续性。

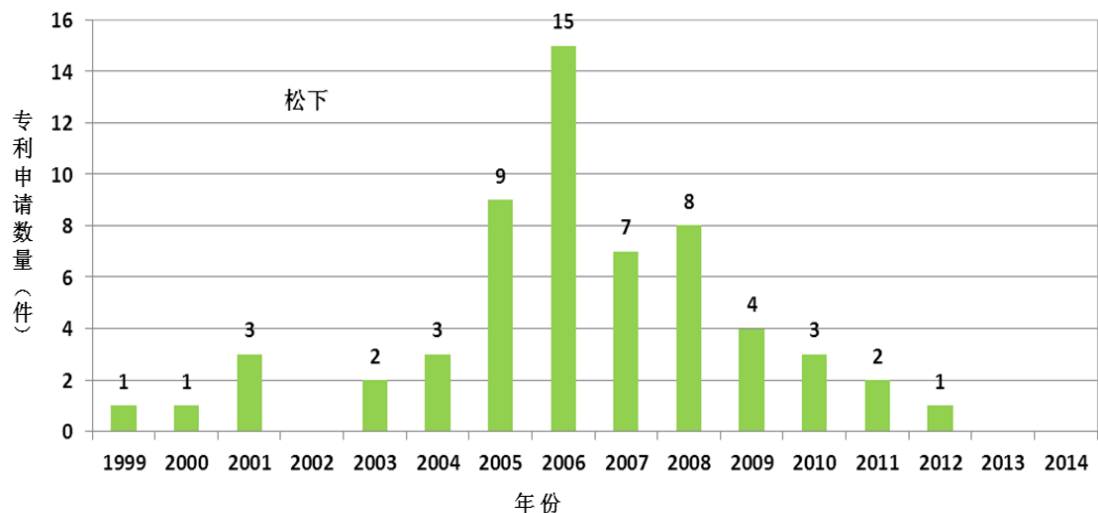
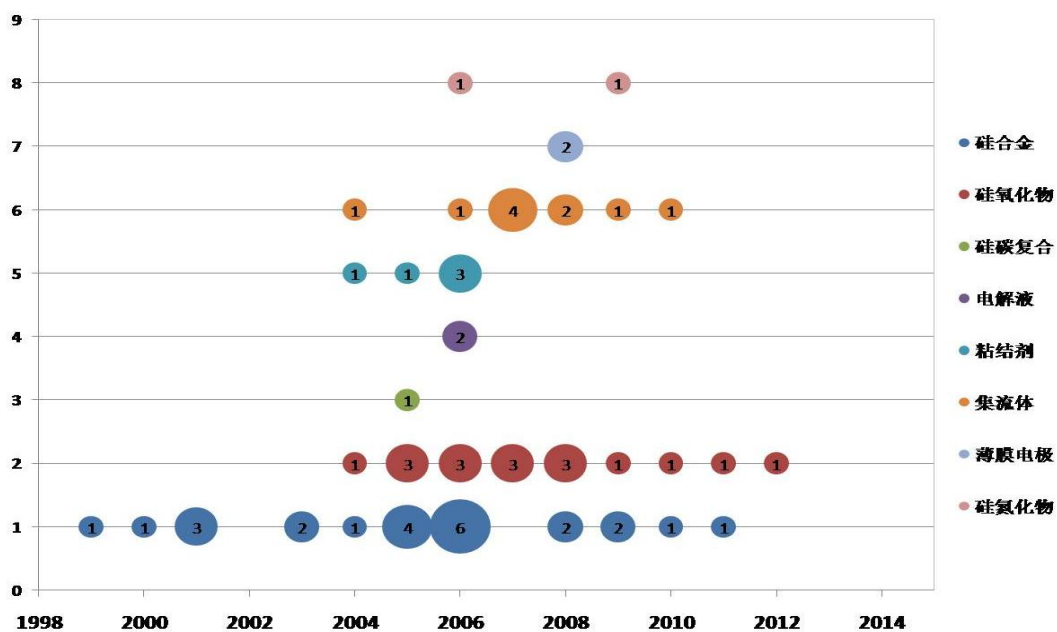


图5-7-1-1 日本松下硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-7-1-2 日本松下硅基负极各技术分支申请量变化情况

表5-7-1日本松下重要授权专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN00801212.1	2004	固溶体：Li _x M ₁ yM ₂ z，M ₁ 选自Ti、Zr、Mn、Co、Ni、Cu、和Fe中的一种；M ₂ 选自Si和Sn；粒径0.6~2.3μm。
2	CN01806150.8	2005	硅钛合金。
3	CN03157008.9	2009	过渡元素、第IIA族、第IIB族元素等包覆硅，硅尺寸5nm~100nm。

4	CN03806506.1	2007	铜硅合金或铜锡合金分散在硅颗粒中。
5	CN200410064497.X	2008	SiO _x , 极片不含粘结剂。
6	CN200480008500.4	2007	硅合金, 包括 Sn、In、Ga、Pb、Bi 种的至少一种。
7	CN200510120188.4	2008	包括主要有 Si 组成的 A 相和包括至少一种过渡金属元素和 Si 的金属间化合物的 B 相, A 相和 B 相至少一种包括微晶区或非晶区。
8	CN200510120391.1	2008	SiO _x , 在活性材料层的厚度方向上, 从不与所述集电体接触的一侧至与所述集电体接触的一侧, 所述氧比连续地增加。
9	CN200510136944.2	2009	第一层含有硅或硅和少量氧, 第二层含有硅和第一层更多量的氧。
10	CN200580046570.3	2011	硅、锡和过渡金属合金, 粘结剂选自乙稀-丙烯酸共聚物和乙稀-甲基丙烯酸共聚物。
11	CN200610068076.3	2009	活性层包括硅和不能与锂形成合金的元素 M, 在所述活性材料层的厚度方向, 元素 M 在所述集电体接触的一面中的比例高于其在与所述第一面相对的第二面中的比例。
12	CN200610093236.X	2008	SiN _x 。
13	CN200610093747.1	2009	电解液中含有不高于 5% 重量比的双 (1, 2-草酸 (2-) -O, O) 硼酸根离子。
14	CN200610108060.0	2009	粘结剂含未交联的聚丙烯酸。
15	CN200610121290.0	2008	粘结剂包含聚酰亚胺和聚丙烯酸。
16	CN200610121460.5	2009	硅合金, 硅和过渡金属摩尔比未 67:33~98:2.
17	CN200680000036.3	2009	以硅为主体的 A 相、或者由过渡金属元素与硅的金属间化合物所构成的 B 相与 A 相得混合相中的任意一个, 该母材料子表面一部分附着碳材料, 残余的表面形成含有硅氧化物的覆膜。
18	CN200680001121.1	2009	硅粒子表面粘附碳纳米纤维, 粘合剂由含丙烯基高分子和粘性橡胶粒子。
19	CN200680002961.X	2009	包含硅第一相和含过渡金属硅化物的第二相, 所述第一相和第二相中至少一相是无定形的或低结晶的, 平均粒径 0.5~20μ m。
20	CN200680028388.X	2010	活性物质层含有柱状粒子, 柱状粒子含有硅, 柱状粒子与所述集电体的法线方向构成的角为 10° ~80° 。
21	CN200680045353.7	2010	硅氧化物

22	CN200710002075.3	2009	硅柱状颗粒至少一部分相对于激流涕法线方向倾斜生长。
23	CN200710152710.6	2010	多孔铜集流体，硅柱状粒子相对于集流体表面法线方向倾斜生长。
24	CN200780001436.0	2010	二氧化硅包覆 SiO_x ，包覆厚度 1~10nm。
25	CN200780001704.9	2012	第一活性层 SiO_x ， $0 \leq X < 1.2$ ；第二活性层， SiO_y ， $1.0 \leq Y < 2.0$ ， $Y > X$ 。活性物质粒子生长方向相对于所述集流体的法线方向倾斜。
26	CN200780046722.9	2012	$\text{Si}a\text{M}b\text{P}c$ ， $0 < a < 1$ ， $0 \leq b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $a+b+c=1$ ，M 选自锰，钴，镍，锡，铁以及他们的混合物。
27	CN200810090052.7	2010	硅氧化物，与集流体接触一侧的氧比大于不与所述集流体接触一侧的氧比。
28	CN200810184362.5	2011	固相 A 表面完全或部分被固相 B 覆盖，固相 A 选自硅、锡和锌，固相 B 包括：固相 A 中含有的上述至少一种元素，以及至少一种选自第 IIA 族元素、过渡元素、第 IIB 族元素、第 IVB 族元素。
29	CN200880000190.X	2012	薄膜电极， SiFeyOx 。
30	CN200880008051.1	2013	表面具有多个凸部的集流体，活性物质 SiO_x ，活性物质粒子生长方向相对于集流体法线方向倾斜。
31	CN200910166629.2	2012	集流体表面设置凸凹部。
32	CN200910178208.1	2013	集流体表面粗糙度 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，在氧气或氮气气氛下，将硅从与所述集流体法线方向构成角的方向入射并沉积在集流体表面。

5.7.2 三洋电机

日本三洋公司在中国共申请 41 件硅基负极相关专利，其中授权 16 件，视撤 6 件，驳回 4 件。

图 5-7-2-1 给出了三洋公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况，可以看出，三洋公司在华专利申请集中度不高，每年的专利申请数量波动较大，从图 5-7-2-2 可以看出，三洋公司在华的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和集流体领域。近三年则主要集中在硅合金和粘结剂。

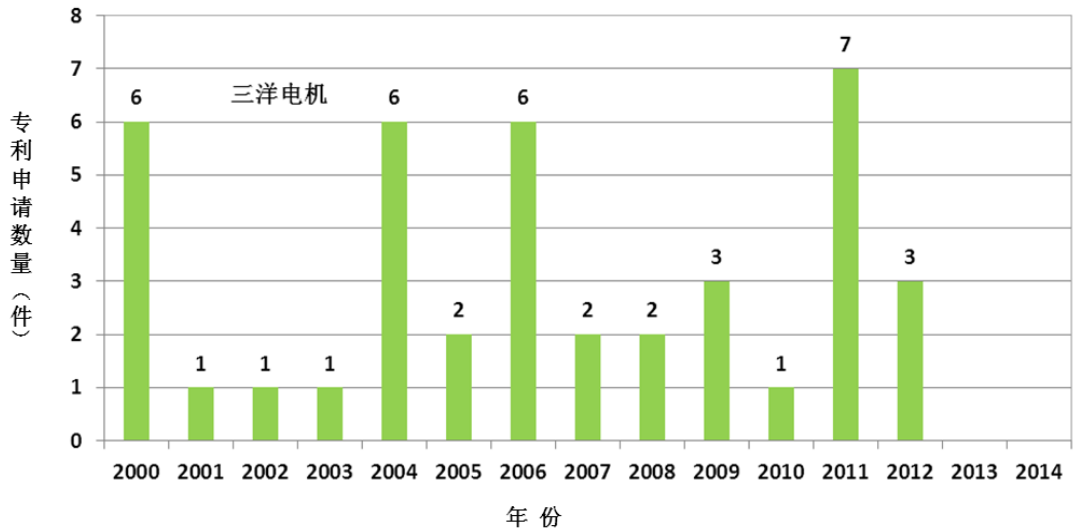
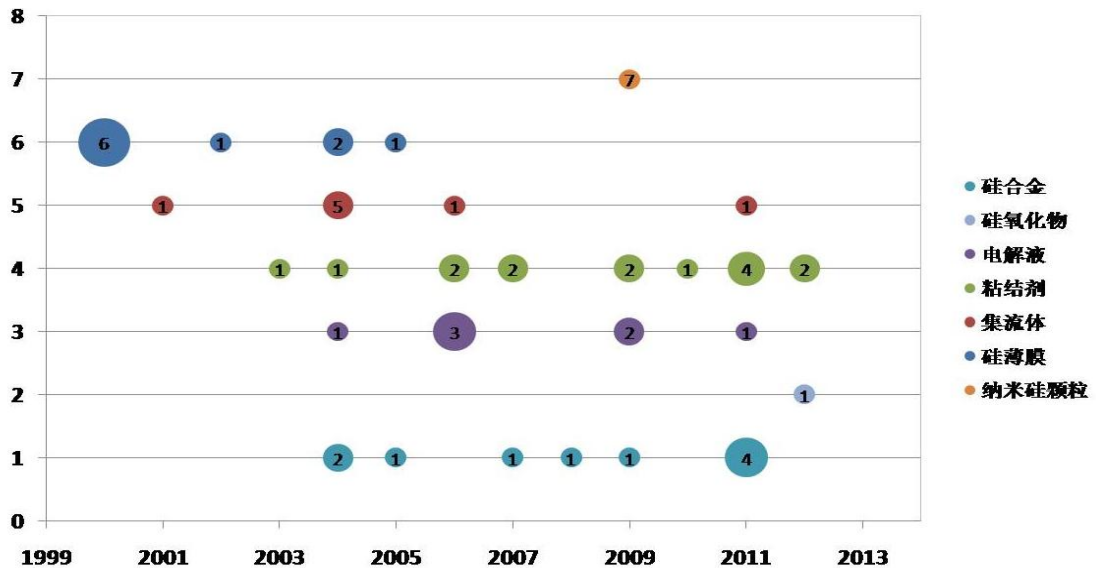


图5-7-2-1 日本三洋电机硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-7-2-2 日本三洋电机硅基负极各技术分支申请量变化情况

表5-7-2 日本三洋电机重要授权专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN00814645.4	2006	微晶硅薄膜或无定形硅薄膜，薄膜元素包括 IIB、IIIB、IVB、VB 族元素，以及从周期表的周期 4、周期 5 和周期 6 过渡金属元素的氧化物和硫化物；集流体表面粗糙度 0.01~1 μ m。
2	CN00817738.4	2006	集流体表面凹凸不平，表面粗糙度 0.001~1 μ m，活性薄膜是硅、锗或硅-锗合金薄膜。
3	CN00817739.2	2006	活性材料是微晶或无定形硅、锗或硅-锗合金，扩散的集流体成分与活性材料薄膜成分形成固溶体。

4	CN00817742.2	2006	活性材料是微晶或无定形硅、锗或硅-锗合金，集流体表面上凸凹不平的凸出部分具有实质上锥形的形状。
5	CN01814825.5	2006	在非氧化气氛中烧结集流体表面上含有硅和/或硅合金的活性材料颗粒与导电金属粉末的混合物，导电金属粉末中的金属组分扩散入所述的活性材料颗粒中，导电金属粉末含有铜或铜合金。
6	CN02803157.1	2005	以硅为主体的薄膜，硅表面至少含有一种 IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII、IB、IIB 族的第四、第五和第六周期元素，但是铜除外，上述元素与硅形成非平衡态固溶体。
7	CN03814951.6	2013	粘结剂：聚酰亚胺，在高于粘合剂的玻璃化转变温度下进行烧结处理。
8	CN200410007856.8	2006	将包含硅和/或硅合金的活性物质粒子和粘结剂层在非氧化气氛下在金属集流体表面上烧结，集流体表面形成凸凹，凸出的至少一部分侧面具有随着靠近顶端向外侧扩展的弯曲形状，粘结剂进入到该弯曲部分的空间内。
9	CN200410083106.9	2008	微晶硅薄膜或无定形硅薄膜，集流体成分扩散在薄膜中。
10	CN200480001535.5	2007	非水电解质含有溶解于其中的二氧化碳，二氧化碳的量至为 0.001wt%~0.1wt%。
11	CN200480001815.6	2008	通过在集流体表面烧结含硅和/或硅合金的活性材料颗粒和粘结剂的混合物层而制造，烧结在非氧化性气氛中进行，非水电解液中二氧化碳的含量为 0.001wt%~0.1wt%。
12	CN200510107396.0	2009	硅-钴合金薄膜。
13	CN200610141056.4	2010	非水电解液含有氟代碳酸亚乙酯。
14	CN200710109513.6	2012	包含硅粒子及/或硅合金粒子和粘结剂，粘结剂为聚酰亚胺树脂，所述硅粒子及硅合金粒子平均粒径在 5 μ m 以上。
15	CN200880115739.X	2014	多晶硅颗粒，粒径为 20~100nm，粘结剂为聚酰亚胺树脂。多晶硅颗粒通过在流化床中热解硅烷气体制成，含有少量硼、磷和砷的掺杂。
16	CN200910130149.0	2013	粘结剂，分子量不足 10 万的树脂部分与分子量不足 10 万以上且不足 20 万的树脂部分的重量比为 50:50~90:10。

5.7.3 信越

信越公司在中国共申请 32 件硅基负极相关专利，其中 11 件授权，1 件视为撤回。

图 5-7-3-1 和图 5-7-3-2 可以看出，该公司在华专利申请主要集中在硅氧化物方面，其他如硅碳复合材料，硅合金材料，电解液，粘结剂等都有少量申请。

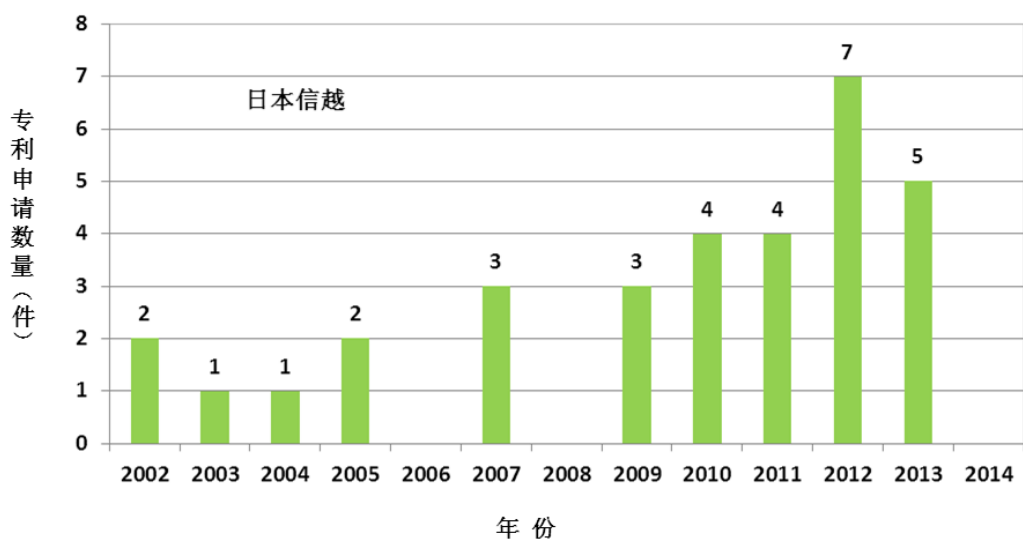
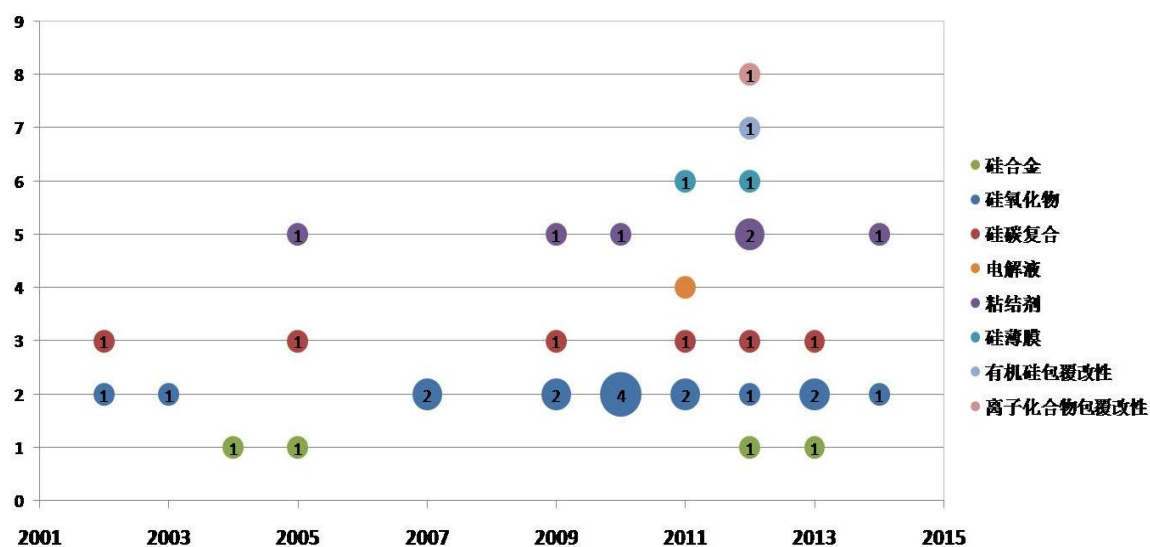


图5-7-3-1 日本信越硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-7-3-2 日本信越硅基负极各技术分支申请量变化情况

表5-7-3 日本信越重要授权专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN02132399.2	2009	导电氧化硅粉末，通式为 SiO_x 、其中 $1 \leq x < 1.6$ ，通过化学气象沉积在氧化硅颗粒表面上涂覆导电涂层。
2	CN02155814.0	2007	具有硅微晶分散在硅化物中的结构的颗粒的表面涂覆碳，硅化物为二氧化硅，且颗粒表面至少部分融合了碳。

3	CN200310124624	2006	有机硅表面处理硅或硅氧化物 (SiO_x 、其中 $1 \leq x < 1.6$)，并用导电碳涂层涂覆。
4	CN200410056243.3	2009	金属硅核覆盖有一种对锂离子的吸收和解吸附没有影响的惰性材料，且表面覆盖传导性碳涂层，惰性材料是二氧化硅、碳化硅或氮氧化硅。
5	CN200510059470.6	2009	通过一起烧结硅、硅合金或氧化硅的初级微粒以及有机硅化合物或其混合物来制备硅的复合颗粒。
6	CN200510099816.5	2009	金属硅粉制备，平均颗粒尺寸为 $50\mu\text{m}$ ，通过 CVD 表面包覆碳层。
7	CN200710088439.4	2011	用锂掺杂的硅-硅氧化物复合材料，尺寸为 $0.5\sim 50\text{nm}$ ，在等于或者低于 1300°C 的温度下，使用金属锂和/或有机锂化合物作为锂化剂，用锂掺杂氧化硅。
8	CN200910147495.X	2014	提供了一种导电粉末，该导电粉末中的颗粒具有分散在硅化合物中的硅微晶，且所述颗粒的表面涂覆有碳，硅化物为二氧化硅。
9	CN200910166676.7	2014	包含硅、氧化硅和氧化铝的 Si-O-Al 复合物，在惰性气体中于 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 的温度下对氧化硅和铝的混合物进行热处理使氧化硅与铝发生反应。
10	CN200910203907.7	2013	包含活性材料和 1~20% 的聚酰亚胺树脂粘结剂，该活性材料包含氧化硅颗粒和 1~50% 的硅颗粒。

5.7.4 索尼

索尼公司在中国共申请 32 件硅基负极相关专利，其中 13 件授权，驳回 1 件。

图 5-7-4-1 给出了索尼公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，2009 年专利申请数量最多。

从图 5-7-4-2 可以看出，索尼公司在中国的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和电解液方面。

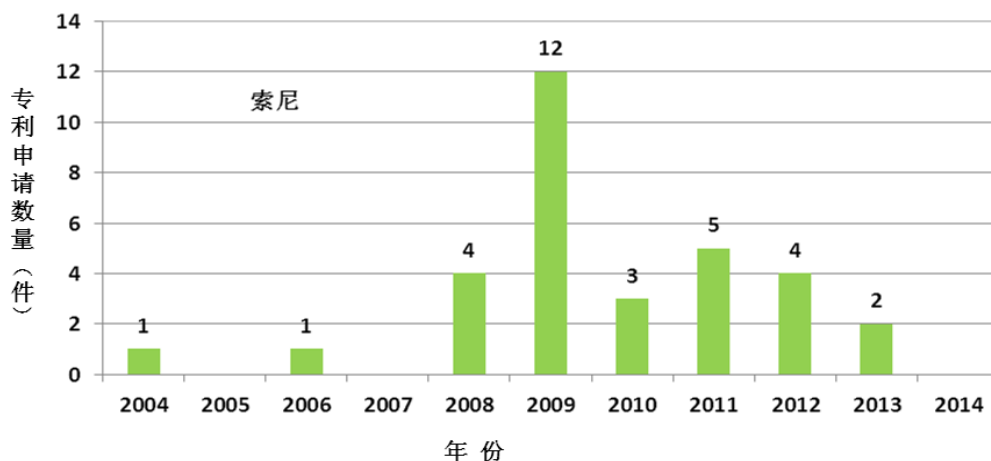
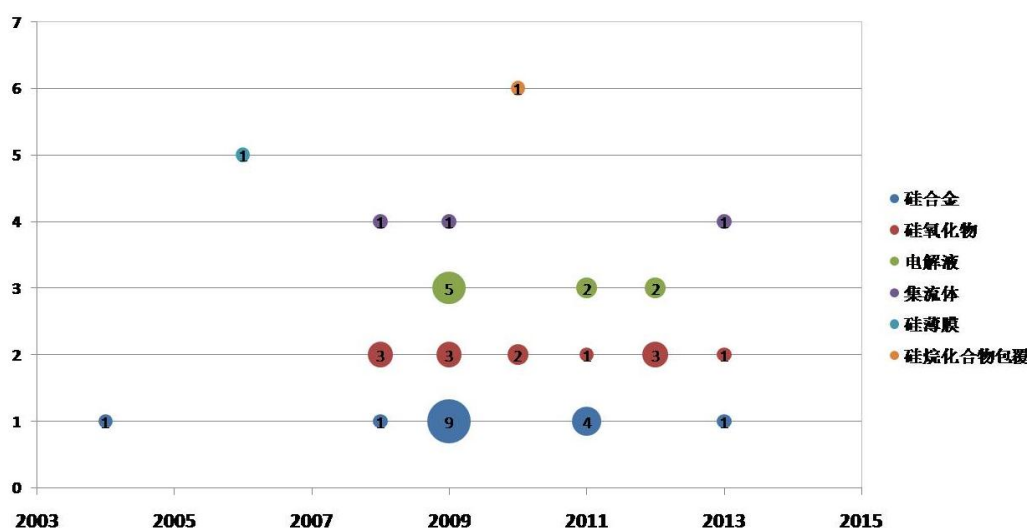


图5-7-4-1 日本索尼硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-7-4-2 日本索尼硅基负极各技术分支申请量变化情况

表4-1 日本索尼重要授权专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200480000470.2	2009	合金材料，包含选自金属元素和类金属元素的、能与锂形成合金的元素 M 和选自原子序数为 20 或者更小的元素中的至少一种元素 R（氢、锂和惰性气体除外）。
2	CN200610087664.1	2010	负极活性材料层通过气象沉积法形成，且包含硅作为构成元素。在负极活性材料层中，有在厚度方向上生长的多个一次粒子，该一次粒子聚集并形成多个二次粒子，至少一些一次粒子具有在厚度方向上在横截面上相对负极集流体以相同方向弯曲的形状。
3	CN200810094948.2	2011	负极活性物质层中的硅具有非晶结构，且利用气象法/和焙烧法形成，负极活性层构成元素包含 3~45 原子数%的

			氧。
4	CN200810171229.6	2012	负极活性物质层具有多个包含硅单质、硅化合物、锡单质和锡化合物中的至少一种的负极活性物质颗粒，并且在所述负极活性物质层颗粒的表面的至少一部分中具有包含含氧酸盐的涂层，负极活性物质颗粒是具有硅单质作为主体的材料或含 SnCoC 的材料构成。
5	CN200910126088.0	2011	电解液含有一种溶剂，该溶剂含有具有包括吸电子基团部分的有机酸。
6	CN200910126089.5	2012	电解液包含异氰酸酯化合物。
7	CN200910133677.1	2014	负极包含形成三维网络结构的多条金属纤维以及具有硅的多个负极活性物质颗粒，所述多个负极活性物质颗粒的至少一部分容纳在由所述多条金属纤维形成的所述三维网络结构中。
8	CN200910143040.0	2013	硅、碳以及氧作为负极活性物质，其中碳含量为 0.2%~10% 原子数，氧含量为 0.5%~40% 原子数，并且包含在所述负极活性物质中的硅的 0.1%~17.29% 以及 Si-C 键存在。
9	CN200910149034.6	2013	负极活性物质层，形成在所示负极集流体上，并且包含硅作为元素的负极活性物质；以及涂层，形成在所述负极活性物质层上，并且具有三维网络的整体结构。，所述涂层包含绝缘材料，且该涂层通过喷涂法形成。
10	CN200910150261.0	2012	包含硅、硼、碳以及选自有钴、钛和铁组成的组中的一种或多种金属元素作为构成元素。
11	CN200910261102.8	2013	多层结构中含有硅，各层厚度为 50nm~1050nm，集流体表面粗糙度轮廓 Rz 的十点高度为 1.5 μ m~6.5 μ m，电解液包含 1, 3-亚丙基磺酸内酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊-2-酮。
12	CN201010541888.1	2014	硅具有非晶结构，集流体和负极活性物质层在两者的界面上至少一部分进行了合金化，负极活性物质层中含有 3~45 原子数%的氧。

5.7.5 韩国三星

三星公司在中国共申请 40 件硅基负极相关专利，其中 17 件授权，驳回 1 件。

图 5-7-5-1 给出了三星公司（基于申请年）硅基负极专利申请数量的年度分布情况。可以看出，2012 年和 2009 年专利申请数量最多。

从图 5-7-5-2 可以看出，三星公司在中国的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和硅碳复合材料方面。

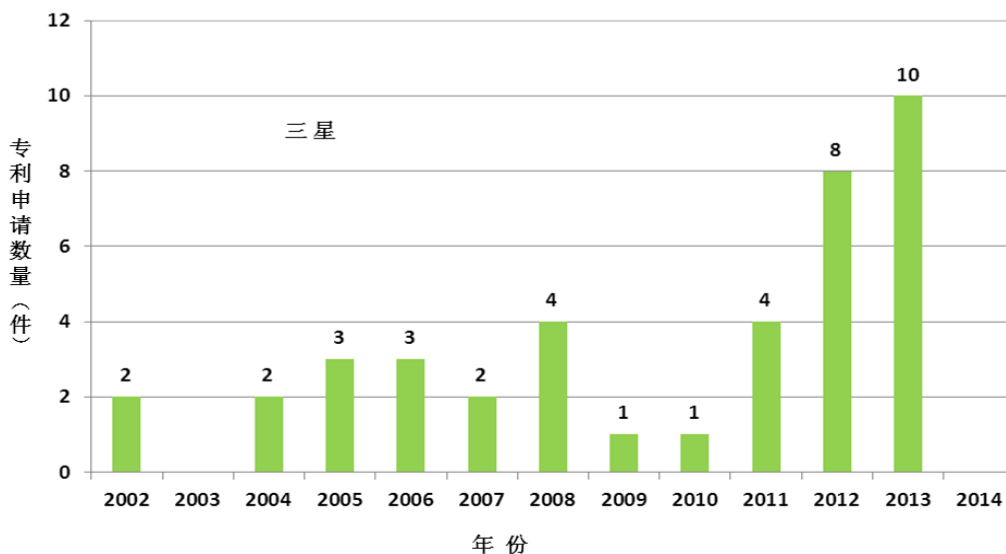
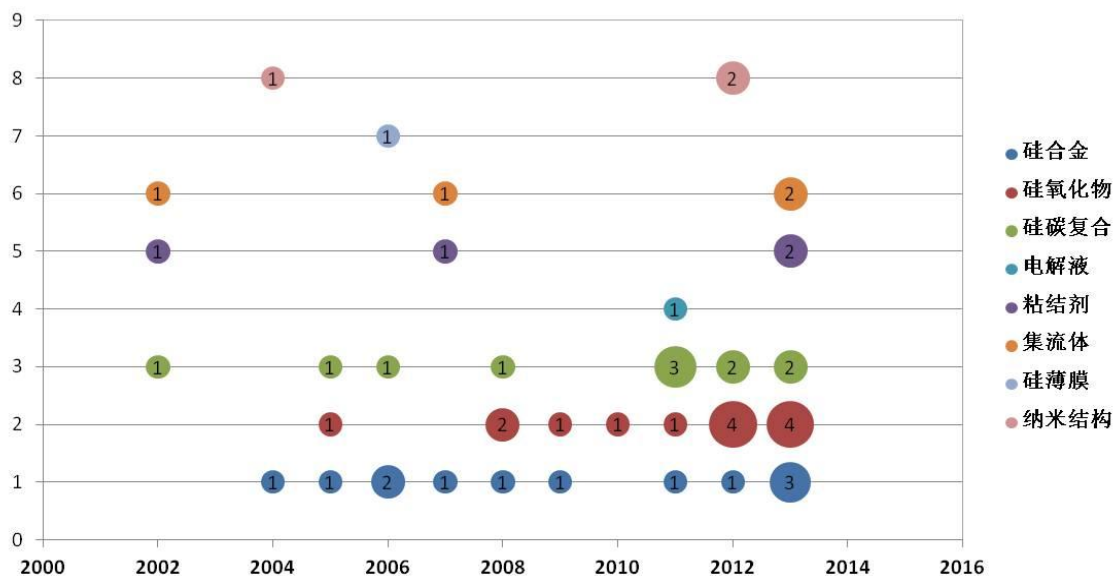


图5-7-5-1 韩国三星硅基负极专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-7-5-2 韩国三星硅基负极各技术分支专利申请量变化情况

表 5-1 韩国三星重要授权专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN02105845.8	2005	复合颗粒包含硅颗粒、配置和分布在硅颗粒表面附近的导电碳涂层以及涂布在硅颗粒和导电碳层上而使他们结合在

			一起的硬质碳材料层, 所述硅颗粒由结晶硅构成, 所述结晶硅相中沉积有 SiO ₂ 相、SiC 相和 SiB ₄ 相中的至少一种。
2	CN02139964.6	2007	含有氟化聚合物和其中均有混有中间相 SiO ₂ 颗粒的复合粘结剂, 其中二氧化硅颗粒的平均粒度是 50nm~10 μ m。
3	CN200410005090.X	2009	硅多孔颗粒的集合体, 该多孔颗粒中形成多个孔隙, 孔隙平均直径为 1nm~10 μ m, 集合体平均颗粒尺寸为 1 μ m~100 μ m。
4	CN200410084951.8	2007	包括 Si 相、SiM 相及 X 相和 SiX 相中的至少之一, 其中各相的晶粒尺寸在 100nm~500nm 之间, 元素 M 是沸点比元素 X 沸点高的元素; 通过机械合金化工艺, 合金化硅和元素 M, 以得到 SiM 合金, 其中 M 选自镍、钴、铜、铬、铜、铁、锰、钛、钇及其组合。
5	CN200510056569.0	2008	硅基化合物: Si (1-y) MyO _{1+x} , 其中 0<y<1, -0.5 \leq x \leq 0.5。
6	CN200510064093.5	2009	硅基复合物, 该硅基复合物包含至少一种元素, 及硅氧化物 (SiO _x , X \leq 1.5), 所述元素选自硼、磷、锂、锆、铝、钒及其混合物以及碳质材料。
7	CN200510098015.7	2008	石墨芯和形成在石墨芯表面的第一涂层和第二涂层, 其中该第一涂层含有硅微粒以及第二涂层含有碳纤维, 其中第二涂层覆盖在第一涂层上, 第一涂层的硅微粒存在于石墨芯的表面上。
8	CN200610064190.9	2010	硅和/或锡活性金属颗粒及金属基质, 其包含至少两种不与所述活性金属颗粒反应的金属元素, 且该金属基质按照围绕该活性金属颗粒的形式配制, 该金属基质包含铜和铝, 还至少包含锌、镁、锰、铬、钛及锆中的元素。
9	CN200610149435.8	2010	硅晶薄膜。
10	CN200610159507.7	2009	包含硅和石墨的复合颗粒材料; 覆盖在给复合材料颗粒表面的碳层; 以及在该复合材料颗粒和碳层之间形成的硅-金属合金。
11	CN200710193475.7	2010	硅活性颗粒和三至七组分金属基体, 其包围该活性颗粒而不与该硅活性颗粒化学反应, 该金属基体为固溶体合金, 该金属基体包括铜、铝和锌、镓、铟、锡、银等添加金属。
12	CN200810001626.9	2012	在惰性气氛中在约 900~1300 $^{\circ}$ C 下烧结氢硅倍半氧烷, 形成 SiO _x , 其中 0<X<2。
13	CN200810005625.1	2013	包含 SiO _x 、Sn、SnO _x 、Ge、GeO _x 、Pb、PbO _x 、Ag、Mg、Zn、ZnO _x 、Ga、In、Sb、Bi、碳。
14	CN200810086769.4	2010	硅与第一金属的金属间化合物; 含有铜和铝的金属基体, 金属间化合物的第一金属包括能够改变包括硅、铜和铝的

			合金的低共熔点金属，第一金属由 Ca、Cr、Co、Fe、Mn、Ni、Ti、Zr 及他们的组合物。
15	CN200810128848.7	2013	一种硅碳复合物具有分散在多孔硅粒子中的碳，多孔硅粒子直径约为 0.01~100 μ m。
16	CN200910135286.3	2012	包含硅、硅氧化物和硅合金构成的组中选择的至少一种硅材料。
17	CN201110282183.7	2014	SiC _x ，其中 0.05 \leq X \leq 1.5。

5.7.6 LG 化学

韩国 LG 公司在中国共申请 13 件硅基负极相关专利，其中 5 件授权。

表 5-7-6 可以看出，韩国 LG 公司在中国的专利申请主要集中在粘结剂，硅合金和硅氧化物方面。

表 5-7-6 韩国LG化学重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200480021656.6	2010	超细硅相粒子和包围该粒子氧化物组成的复合物和碳。
2	CN200610071901.5	2008	粘结剂选自光可聚合材料，环氧衍生物，聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯，或其低聚物或聚合物。
3	CN200610073215.1	2008	环氧基热固性材料和固化剂的混合物作为粘结剂，在小于 200 $^{\circ}$ C 的温度下热固化。
4	CN200780039970.0	2011	含有具有大于 3000 的聚合度和大于 80% 的皂化度的聚乙烯醇与聚乙烯吡咯烷酮的混合物作为粘结剂。
5	CN200980153607.0	2014	含硅和硅-金属合金的晶体相；含硅和硅-金属的非晶相。
6	CN201080035217.6		碳纳米管外壁包含硅、锆和钨中至少一种非碳质材料，以及所示纳米管的外壁上形成厚度为 5nm 以下的无定形碳。
7	CN201080041356.X		硅合金，所述硅合金中不与锂发生反应的非活性区的体积为活性材料的全部体积的 50%~75%。
8	CN201180013510.7		聚合物-硅复合粒子，包含分散在聚合物基体中的硅粒子和在所述硅粒子的表面上形成的金属包覆层。聚合物基体选自聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩中的至少一种，有机硅烷化合物结合到所述硅粒子表面。
9	CN201180028576.3		硅合金，具有 5nm~20nm 的硅相晶粒度。SixAyBz，其中 A 和 B 各自独立的为 Ti、La、Ce、V、Mn、Zr、或 Ni，A 和 B 互不相同。

10	CN201180060689.1		负极活性材料包含核，所述核包含结晶性碳基材料；和复合涂层，所述复合涂层包含选自低结晶性碳和无定形碳中的一种或多种材料，以及能够嵌入和脱出锂离子的硅氧化物（ SiO_x , $0.1 < X < 1.5$ ）。
11	CN201210276140.2		多孔氧化硅基复合物具有分散在其中的锂和包覆在其表面的碳，多孔硅基复合物包含硅相、 SiO_x 相和二氧化硅相（ SiO_x , $0 < X < 2$ ）。
12	CN201280052328.7		在包含硅氧化物粒子的核的表面上形成作为包含碳材料的涂层的壳，将上述硅氧化物-碳复合物与含氧锂盐混合，然后进行热处理以制造硅氧化物-锂合金。
13	CN201380002953.5		负极活性材料包含 SiO_x ($0 < X \leq 1$) 和表面被无定形碳涂布的碳材料。

5.7.7 比亚迪

比亚迪公司在中国共申请 22 件硅基负极相关专利，其中 15 件授权。

表 5-7-7 可以看出，比亚迪公司在中国的专利申请主要集中在薄膜电极，硅合金和硅碳复合材料方面。

表 5-7-7 比亚迪重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200710130072.8	2011	通过电子束真空蒸镀方式，将硅蒸镀在集流体上。
2	CN200710140647.4	2012	所述硅负极包括导电基体和负载于该导电基体表面的材料层，所述材料层包括至少一个锂合金层和至少一个硅层，所述锂合金层附着在导电集流体上，并且所述锂合金层和硅层间隔排列。
3	CN200710145809.3	2010	导电材料层为导电粘结剂，所述导电粘结剂为具有交替的单键、双键共轭结构的导电高分子材料。所述具有交替的单键、双键共轭结构的导电高分子材料选自顺式聚乙炔、聚烷基乙炔、脱氯化氢聚氯乙烯、反式聚乙炔、聚苯撑、聚丙苯、热解聚丙烯腈、聚苯硫醚、聚萘、聚吡咯和聚噻吩。
4	CN200710145836.0	2010	将组分 A 和组分 B 的负极材料颗粒作为蒸发源，通过电子束真空蒸镀方式，将负极材料蒸镀在集流体上。
5	CN200710164009.6	2012	硅基复合材料含有组分 A 和组分 B，所述组分 A 为单质硅；所述组分 B 为铜、钛、铝、铁、锌和钴中的两种或两种以上的金属，其中组分 A 和所述组分 B 的重量比为 1:0.5~2。

6	CN200710165471.8	2011	硅基复合材料含有组分 A 和组分 B, 所述组分 A 为单质硅; 所述组分 B 为铜、钛、铝、铁、锌和钴中的两种或两种以上的金属, 其中组分 A 和所述组分 B 的重量比为 1:0.5~3. 负极材料层为多孔结构, 多孔结构的孔隙率为 10~50%。
7	CN200710187182.8	2013	复合材料含纳米硅/碳纳米管复合颗粒和无定形碳, 所述无定形碳包覆在所述复合颗粒表面。
8	CN200710188356.2	2011	将硅粉、石墨、热裂解炭前驱体和溶剂混合后进行烧结。
9	CN200810179247.9	2012	硅负极包括导电基体和附着于该导电基体表面的材料层, 所述材料层包括含硅的材料层和氮化钛层, 所述含硅的材料层附着于导电基体上, 氮化钛层附着于含硅的材料层上。含硅的材料层的厚度为 40~50 μ m, 氮化钛层的厚度为 10~20 μ m。
10	CN200810217716.1	2012	粘结剂包括第一聚合物、第二聚合物和第三聚合物, 所述第一聚合物为含氟聚合物; 所述第二聚合物为含丙烯腈单元、甲基丙烯腈单元、丙烯酸酯单元和甲基丙烯酸酯单元中的至少一种的聚合物; 所述第三聚合物选自聚乙烯吡咯烷酮、聚(亚烷基)二醇、丙烯酰胺、聚乙二醇中的一种或几种。
11	CN200810217840.8	2012	负极活性材料, 包括分散载体以及分散载体中的复合材料, 所述分散载体包括硅纤维和碳纤维, 所述复合材料为硅/金属合金。
12	CN200910050543.3	2013	硅薄膜。
13	CN200910104890.X	2012	活性物质包覆或部分包覆在体积缓冲剂的颗粒的表面, 所述活性物质为硅, 所述体积缓冲剂为二氧化硅, 负极材料的平均粒径为 5~20 μ m, 活性物质的包覆厚度为 1~8 μ m。
14	CN200910106442.3	2012	集流体两个表面中的至少一个表面沉积有至少两层总厚度不超过 20 μ m 的硅薄膜, 所述硅薄膜为非晶硅薄膜。
15	CN201010141014.7	2013	将硅粉和活泼金属粉末混合, 并在保护气体条件下加热, 使活泼金属粉熔化, 并包覆在硅粉表面。
16	CN201110078105.5		电解液中含有焦碳酸二烯基酯。
17	CN201110298747.6		热固性聚合物前驱体在低于 1400 $^{\circ}$ C 的温度下碳化得到, 所述热固性聚合物前驱体选自有机硅氧聚合物、有机硅氮聚合物、掺杂有机硅聚合物或掺杂有机硅氮聚合物。
18	CN201210467455.5		靠近集流体侧的第一层由碳材料和第一材料组成, 远离集流体侧的第二层由第一材料和第二材料组成, 所述第一材料选自硅单质、含硅化合物中的至少一种, 所述第二材料

			为 NASICON 型固态电解质。
19	CN200710152117.1		材料层由一个碳材料层和一个硅层组成，所述碳材料层附着在导电基体上，所述硅层附着在碳材料层上，所述硅层厚度为 1-5 μ m，碳材料层厚度 50-100 μ m。
20	CN200710196576.X		硅颗粒的表层为多孔层，所述多孔层中的孔的平均直径为 50nm~1 μ m。

5.7.8 贝特瑞

贝特瑞公司在中国共申请 13 件硅基负极相关专利，其中 3 件授权。

表 5-7-8 可以看出，贝特瑞公司在中国的专利申请主要集中在硅碳复合材料方面。

表 5-7-8 贝特瑞重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200610062255.6	2010	硅碳复合材料以硅相粒子和碳相粒子的复合颗粒为基体，基体呈球形或类球形，基体外包覆有碳包覆层，所述碳包覆层含有导电碳，所述碳包覆层表面含有锂化合物。
2	CN201110378719.5	2013	将纳米硅粉分散在有机溶液中，形成均匀的纳米硅悬浮液，将硅烷偶联剂加入到纳米硅悬浮液中，碳包覆，热处理。
3	CN201110378735.4	2013	硅碳复合材料由碳纳米管和/或碳纳米纤维沉积到纳米硅粉颗粒表面和/或嵌入到纳米硅粉颗粒之间形成核，在核的表面包覆有碳层。
4	CN201210169022.1		硅碳复合材料，石墨 85~75%，硅颗粒 15~25%，纳米硅颗粒分散在石墨载体上形成核壳结构，粒度为 5~16 μ m。
5	CN201210553245.8		硅氧化物/碳负极材料是具有核-壳结构的三层复合材料，采用石墨材料为内核，多孔硅氧化物为中间层，有机热解碳为最外层。
6	CN201310073878.3		含氧硅碳复合材料和石墨粉体混合，其中，含氧硅碳复合材料由含氧硅基材料分散于石墨粉体和有机物裂解碳中构成。硅颗粒均匀分散在 SiO _x 中构成含氧硅基材料，形成第一层缓冲层，含氧硅基材料均匀分散在有机物裂解碳和石墨粉体中，形成第二层膨胀缓冲层。
7	CN201310103828.5		由 10%~30% 复合颗粒材料与 70%~90% 天然石墨或人造石墨组成，复合颗粒材料未包覆有碳纳米管和无定型碳包覆层的一氧化硅。

8	CN201310294027.1		包括纳米硅、石墨聚合体和有机物裂解碳，石墨聚合体由颗粒状石墨组成，纳米硅嵌颗粒石墨孔隙之间或附着在颗粒石墨的表面，有机物裂解碳包覆纳米硅/石墨聚合体。
9	CN201310359739.7		所述硅碳复合负极材料由内至外依次包括纳米硅/石墨颗粒、第一碳包覆层和有机裂解碳层。
10	CN201310467646.6		氧化亚硅复合负极材料，包括氧化亚硅基体、均匀沉积在氧化亚硅基体上的纳米硅材料及氧化亚硅/纳米硅表面的纳米导电材料包覆层。
11	CN201310703654.6		硅基复合负极材料，内嵌复合核-壳结构，内核为纳米硅颗粒内嵌在空心化石墨的内层孔隙形成的结构，外壳为非石墨碳结构。
12	CN201410089030.4		SiO _x 基复合材料，包含 SiO _x /C 材料，所述 SiO _x /C 材料包含 SiO _x 纳米颗粒、有机物裂解碳、纳米导电颗粒和非晶态导电碳层，所述 SiO _x 纳米颗粒、有机物裂解碳、纳米导电颗粒包裹于非晶态导电碳层内。
13	CN201110378258.1		硅碳合金负极材料以粒度 20~250nm 的硅粉颗粒为基体，基体表面包裹有碳纳米管和无定型碳，碳纳米管和无定型碳的厚度为 100~300nm，碳纳米管和无定型碳为短线状、块状和层状中空结构裂解碳。

5.7.9 杉杉

杉杉公司在中国共申请 13 件硅基负极相关专利，其中 1 件授权。

表 5-7-9 可以看出，杉杉公司在中国的专利申请主要集中在硅氧化物和硅碳复合材料方面。

表 5-7-9 杉杉重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200910200589.9	2013	将有机氮源与聚硅烷按照重量比 10:90~90~10 混合，在惰性气氛中于 200~500℃ 下热处理，在惰性气体气氛中裂解，粉碎，过筛。
2	CN201010118185.8		将导电碳与聚硅氧烷混合，在惰性气体下裂解碳化，研磨，过筛后，得混合物 I，将混合物 I 与含锂化合物混合，得混合物 II，在惰性气氛下，加热分解所述混合物，冷却，研磨，过筛即可。
3	CN201010232969.3		将球形天然石墨和无定型碳混合，在 800~1500℃ 进行表面碳化处理 2~6 小时，和添加剂混合，所述添加剂为硅，铁，锡等，进行催化石墨化。

4	CN201110280469.1		将聚丙烯腈有机溶液和石墨,以及倍半氧硅氢化物 HSQ 溶液混合,然后烘干,在 900~1000℃焙烧后用氢氟酸蚀得到多孔固体粉末,将该固体粉末加入到聚丙烯腈的有机溶液中,将所得溶液在气氛 800~900℃焙烧碳化,粉碎。
5	CN201110369016.6		将平均粒径为 300~500nm 的石墨、正硅酸乙酯、聚乙烯吡咯烷酮、乙醇和水混合后烘干,在 500~600℃热解得到黑色粉末,将柠檬酸的乙醇溶液与上述黑色粉末混合,在 450~550℃热解,得到 SiO/C 复合负极材料。
6	CN201110374350.0		将硅粉、石墨。分散剂与水混合形成浆料喷雾造粒。
7	CN201110414949.2		将平均粒径为 300~330nm 的硅粉在粗化液中处理,将处理过的硅粉与银氨溶液,分散剂和葡萄糖混合,于 60~80℃进行银镜反应,最后碳化处理。
8	CN201110415070.X		在亚微米级金属粉末的存在下,用过氧化物引发反应原料,聚碳硅烷和/或聚硅氧烷进行交联聚合反应得交联固化产物,聚碳硅烷或聚硅氧烷的分子量为 800~5000g/mol。将所述交联固化产物于 600~1000℃焙烧得到中间材料,将所述中间材料、石墨以及粘结剂混合并喷雾干燥。
9	CN201110451498.X		将硅和/或一氧化硅进行湿法球磨至平均粒径为纳米尺寸,激昂上述物料与石墨和溶剂混合均匀后与稳定剂混合得到浆料,将浆料喷雾干燥。
10	CN201210126511.9		将泡沫铜/镍浸渍在含有单质硅或单质硅与金属 M 的混合物的浆料中,然后热处理得到三维多孔硅基复合材料。
11	CN201210127121.3		以磁控溅射方法在泡沫铜或泡沫镍上形成一层硅薄膜或硅-金属复合薄膜。
12	CN201210303878.3		将硅粉、氧化亚硅、有机碳源混合,喷雾干燥后热处理。
13	CN201210594097.4		硅-氧化硅-碳复合材料,所述硅-氧化硅-碳复合材料沿球径方向依次包括硬碳颗粒和第二无定型碳层;所述硬碳颗粒内部分散在有第一无定型碳层包覆的一次颗粒,所述的一次颗粒为氧化硅颗粒、且内部分散有单质硅颗粒。

5.7.10 ATL

ATL 公司在中国共申请 12 件硅基负极相关专利,目前尚未有授权专利。

表 5-7-10 可以看出,ATL 公司在中国的专利申请主要集中在硅碳复合材料、集流体、电解液等方面。

表 5-7-10 ATL重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201110068006.9		负极材料包括石墨，及在其上生长的纳米硅线，及在纳米硅线上包覆的无定型碳层。
2	CN201110184099.1		负极活性物质包括第一负极活性物质和第二负极活性物质，第一负极活性物质为石墨或钛酸锂，第二负极活性物质为硬碳、软碳或硅碳合金中的至少一种，第一与第二活性物质的质量比为（99~80）：（1~20）。
3	CN201210005051.4		负极活性物质由 A、B 两层组成，其中 A 层为无定形硅活性层，B 层为涂覆在 A 层之上的石墨活性层，所述 A 层与集流体直接接触，其厚度限制为 0.1~1.5 μ m。
4	CN201210191929.8		集流体设置有孔，孔内填充有锂金属颗粒。
5	CN201210204924.4		集流体和设置在集流体表面的底层膜片（活性物质为石墨），以及设置在所述底层膜片表面的顶层膜片（活性物质为硅，硅合金和锡合金中的至少一种）。
6	CN201210294046.X		集流体表面的第一涂层和设置在第一涂层表面的第二涂层，第二涂层的活性物质为石墨、硅、硅合金和锡合金中的至少一种。
7	CN201210387258.2		将硅基材料和膨胀石墨混合后经超声处理，使得硅基材料分散在膨胀石墨的孔隙中。
8	CN201310391947.5		硅基材料表面包覆有网络结构的聚合物。
9	CN201310557205.5		电解液含有不饱和支链的氟化环磷腈衍生物。
10	CN201310565779.7		粘结剂包括聚丙烯腈类、聚丙烯酸及其盐类、聚酰亚胺类或聚酰胺酰亚胺中的至少一种，所述粘结剂经过 100~400 $^{\circ}$ C 热处理。
11	CN201410110152.7		具有可交联集团的单体交联聚合而成的导电聚合物。

5.7.11 中科院

中科院系统中申请数量较多的单位主要有中科院物理所、中科院过程所、中科院宁波材料所等。

表 5-7-11 可以看出，中科院物理所在中国的专利申请较早，并且体系完整，具有自身特色，目前在国内各研究机构中处于领先地位，技术领域主要涉及纳米弥散相复合材料、核壳结构、有机物表面改性、硅基薄膜材料及表面包覆改性、粘结剂等方面；中科院过程所则主要集中在硅碳复合材料和构建纳米结构等方

面；中科院宁波材料所侧重于核壳结构和石墨烯改性。

表 5-7-11 中科院重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
中科院物理所			
1	CN98117759.X	视撤	弥散相纳米硅基复合阳极活性材料由活性物质和弥散相组成，活性物质包括纳米硅或无定形硅，纳米硅的粒度为 5nm~100nm，弥散相包括其导电及分散作用的导电添加剂和其粘合并分散作用的粘合剂。
2	CN200410030990.X	2007	核壳结构，核由复合颗粒组成，包括活性物质和导电添加剂，活性物质选自硅和过渡金属氧化物如 VO、V2O3、CrO、MnO 等中的一种或几种混合物。外壳为碳层。
3	CN200810226025.8	2013	聚合物包覆于活性材料表面，聚合物为含氮的五元杂环、含氮的五元杂环衍生物、含氮的六元杂环、含氮的六元杂环衍生物、含硫的五元杂环、含硫的五元杂环衍生物等。
4	CN200910235699.9	2013	有机化合物和活性物质形成的配合物，所述配位数为 2~8，所述有机化合物为含碳的烯烃、炔烃、含碳的五元环、六元环及其衍生物等。
5	CN201010034008.1		具有核壳结构的复合粒子、导电添加剂和酰胺类耐高温粘结剂，核壳结构的复合粒子包括含有硅基活性材料的内核和含有无机包覆材料的外壳层，无机包覆层为 C、Cu、Fe、Ni、Cr、Al2O3 等中的一种或多种。
6	CN201210185907.0		包括导电衬底层和硅基薄膜材料层，所述硅基薄膜材料层包含选自硅单质、SiOx 和硅合金的一种或多种成分，其中， $0 < X \leq 2$ 。
7	CN201210310718.1		片状层硅基活性材料的外表面包覆有锂离子导通材料和电子电导材料，包覆形式为：片状硅基活性材料与锂离子导通材料和电子电导材料分别直接接触，且锂离子导通材料暴露于外界。
中科院过程所			
1	CN201110268147.5	2013	以多孔结构的硅材料为基体，CuOx 颗粒嵌入基体的孔内，不同形态的碳均匀分布于基体材料的表面和孔壁上。
2	CN201210103692.3	2014	一种制备有机硅单体甲基氯硅烷过程中产生的多孔硅基复合废触体作为锂电池负极材料的用途。
3	CN201210105566.1		包含硅复合层和碳材料基体，通过将硅碳有机物先驱体气相沉积于碳材料基体上得到。
4	CN201210407835.X		包括由钛酸锂包覆纳米硅构成的复合颗粒和复合在该复合

			颗粒表面的碳纳米管。
5	CN201310187529.4		包括导电衬底材料层和化学气相沉积在导电衬底材料层上的硅/碳复合活性材料层。

中科院宁波材料所

1	CN201110132767.6		高分子溶液、石墨和硅粉混合后冷冻干燥。
2	CN201310272311.9		核壳结构，内核为硅碳颗粒，中间层为碳泡沫层，外壳为无定形碳。
3	CN201310272353.2		核壳结构，内核为硅碳复合材料，外壳为碳材料，外壳与内壳之间为空心层。
4	CN201310272360.2		纳米硅颗粒分布于石墨烯层状结构之间，在石墨烯片层和纳米硅颗粒之间还分布有网状碳材料。

中科院金属所

1	CN200410020606.8	2007	一维纳米碳材料与炭质、锡基、硅基材料复合，一维纳米碳材料直径范围在 1nm~500nm 之间，对活性材料层进行金属与非金属间隔多层包覆处理，金属采用锡、铜、银、铬，非金属采用碳、硅、硼。
2	CN200410021395.X	2008	负极材料由平均直径范围在 1nm~500nm 的准一维纳米碳材料改性而成。
3	CN200510045769.6	2009	通过化学反应在活性材料表面原位生长纳米碳纤维/碳管。

中科院上海硅酸盐研究所

1	CN200510029574.2	2007	将预先分散好的硅/碳前驱体中氢和氧以水的形式，室温下用浓硫酸进行原位脱除，直接得到硅/碳复合材料。
2	CN200510030785.8	2008	将硅、石墨颗粒和无定形碳高能球磨。
3	CN200610026195.2	2008	将一氧化硅和金属锂进行球磨处理。

中科院上海微系统与信息技术研究所

1	CN02112180.X	2005 未交年费 专利权终止	含硅类储锂材料存在于复合材料中，以及具有储锂性能的碳作为分散载体，复合材料通式为 Si-C-X，活性物质与分散载体高温固相反应后含硅活性材料的含量为 10%~50% (wt)。
2	CN03116070.0	2006 未交年费 专利权终止	硅铝合金/碳复合材料，以碳为分散载体，其中，硅、铝合金中硅/铝比例再 1:1~5:1 之间，高温固相反应后硅铝活性材料在复合材料中的含量为 10~50wt%。分散载体的碳和石墨粉体分散于裂解碳形成的碳基体，石墨粉体与硅铝合金粉体的质量比为 2:3。

3	CN200410024774.4	2007 未交年费	将硅粉、氮化硅或二氧化硅与氮化锂球磨。
---	------------------	--------------	---------------------

5.8 我国硅基负极技术研究的潜在知识产权风险分析

本部分对日本、韩国和国内申请人在我国申请的硅基负极专利分布状况进行对比，分析了我国在硅基负极技术领域存在的潜在知识产权风险⁶。

从表 5-8-1 可以看出，我国在硅合金、硅氧化物、电解液领域的知识产权风险处于中等，在硅碳复合材料、薄膜电极、纳米结构和有机物包覆改性领域具有一定的优势，在粘结剂和集流体领域风险较高。

表5-8-1 我国硅基负极技术领域潜在知识产权风险分析

技术分支		硅负极材料						电解液	粘结剂	集流体
		硅合金	硅氧化物	硅碳复合	薄膜电极	纳米结构	有机物包覆			
日本	申请数量（件）	83	86	19	20	3	6	31	32	22
韩国	申请数量（件）	17	18	18	1	4	1	1	7	1
国内	申请数量（件）	55	31	200	20	30	6	10	9	5
我国知识产权风险情况		中等	中等	较低	较低	较低	较低	中等	较高	较高

5.9 小结

本章基于宁波市知识产权服务平台在线分析系统和中国国家知识产权局法律状态检索在线系统的数据，对在我国申请的硅基负极专利进行了重点深入分析。

从专利数量的年度分布情况来看，我国硅基负极专利申请数量从 2009 年开始快速增长，尤其是 2011 和 2012 年，硅基负极专利申请数量增长较快增长，2013 年专利申请数量略微下降。

从国内、国外申请人的年度变化情况来看，国外申请人在我国进行了大量的专利布局；尤其是自 2011 年，国外申请人在硅基负极专利申请数量出现了一个高峰，从专利技术类型来看，截至目前，我国受理的硅基负极专利申请一直是以

⁶由于主要是分析了在华专利，所以将风险等级分为：较高风险、中等风险和较低风险三个等级。

硅基负极材料专利为主；2008 年以后，电解液和粘结剂方面的专利也在稳定增长。这也在一定程度上表明，目前硅基负极技术正在在向提高电池整体性能的方向发展。

从来源国来看，49.6%的专利申请来自国内，高达 50.4%的专利申请来自国外专利申请人，主要来自日本和韩国；从法律状态来看，未决专利申请占到了 58.4%，已取得授权的专利仅占 31.6%，表明该技术领域的技术研发时间相对较长。

从专利申请人类型来看，企业和大学目前是我国硅基负极专利申请的主力军。企业单元的申请人数量占全部的 47%，专利申请数量占全部的 55.4%；大学单元的申请人数量占比 31.8%，专利申请数量占全部的 12%；中国科学院的申请人数量和专利申请数量所占比例分别为 7.6%和 2.9%；中国国内申请人相对分散，难以形成集中优势。来华申请人以企业为主，企业的申请数量和专利持有量分别占到 87.2%和 98%。并且多以日韩的跨国公司为主。

从中国区域重要专利申请人专利布局分析来看，日韩企业来华申请时间较早，授权数量较多。(1)松下公司在华的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和集流体领域；三洋公司在华的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和集流体领域。近三年则主要集中在硅合金和粘结剂；信越公司在华专利申请主要集中在硅氧化物方面，其他如硅碳复合材料，硅合金材料，电解液，粘结剂等都有少量申请；索尼公司在中国的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和电解液方面。

(2)韩国三星公司在中国的专利申请主要集中在硅合金、硅氧化物和硅碳复合材料方面；韩国 LG 公司在中国的专利申请主要集中在粘结剂，硅合金和硅氧化物方面。(3)比亚迪公司在中国的专利申请主要集中在薄膜电极，硅合金和硅碳复合材料方面；贝特瑞公司在中国的专利申请主要集中在硅碳复合材料方面；杉杉公司在中国的专利申请主要集中在硅氧化物和硅碳复合材料方面；ATL 公司在中国的专利申请主要集中在硅碳复合材料、集流体、电解液等方面；中科院物理所在中国的专利申请主要集中在纳米弥散相复合材料、核壳结构、有机物表面改性、硅基薄膜材料及表面包覆改性、粘结剂等方面。中科院过程所则主要集中在硅碳复合材料和构建纳米结构等方面；中科院宁波材料所侧重于核壳结构和石墨烯改性。

通过以上分析，从专利申请主体来说，国外来华的主要申请人主要是日本的松下、三洋、信越、索尼和韩国的三星、LG 化学。上述公司都非常重视在中国的专利申请和布局，围绕硅合金、硅氧化物、电解液和粘结剂等技术分支在中国申请了大量的专利，无论是专利申请还是从授权有效的专利来看，国外申请人均

占主导地位；中国的申请人起步较晚，近几年在硅碳复合负极材料方面的研发具有一定的优势，其中比亚迪、贝特瑞以及中科院物理所的技术研发实力相对较强。

从知识产权风险来看，我国在硅合金、硅氧化物、电解液领域的知识产权风险处于中等，在硅碳复合材料、薄膜电极、纳米结构和有机物包覆改性领域具有一定的优势，在粘结剂和集流体领域风险较高。

6、启示

从前文多个角度的分析可以看出，硅基负极材料技术领域仍然是国内外相关企业的研发重点，也是产出专利申请较多的领域。同时，与负极材料相匹配的电解液、粘结剂以及集流体的研发近几年也在逐步升温。硅基负极相关技术正逐步从科学研究向产业化方向迈进。

从全球范围来看，在硅基负极技术领域不管是专利申请数量还是专利布局，日本和韩国的大型跨国公司都具有优势地位；中国申请人的相关专利申请虽然近几年一直处于上升趋势，但是申请人相对分散，还没有形成有规模的专利申请布局。

从中国区域来看，虽然国内专利申请数量较多，并且申请人基本以企业和高校为主，但是申请人比较分散且相互间缺乏合作关系。在国外申请人中，日本和韩国的申请人在中国申请专利时间较早，并且授权数量也比较多，有可能对我国在硅基负极技术领域的发展产生不利影响。从技术领域来看，我国在硅合金、硅氧化物、电解液领域的知识产权风险处于中等，在粘结剂和集流体领域风险较高，在硅碳复合材料、薄膜电极、纳米结构和有机物包覆改性领域具有一定的优势。

国内专利申请人应进一步加强专利分析工作，密切跟踪相关技术领域重要专利申请人研发动态和专利申请策略。针对对自身的优势技术领域，应进一步加强研发投入，从而保证自身的竞争优势。针对相关技术领域的基础专利，可以制定一个申请包围该基础专利的从属专利计划，申请若干从属专利，以获得交叉许可的条件。总之，国内相关专利申请人应该积极参与到硅基负极技术领域的专利布局中，避免核心技术完全被他人掌握。

附录

附录 1 国家/地区代码说明

国家代码	对应国家/地区	国家代码	对应国家/地区
AR	阿根廷	JP	日本
AU	澳大利亚	KR	韩国
AT	奥地利	LU	卢森堡
BE	比利时	MX	墨西哥
BR	巴西	NL	荷兰
CA	加拿大	NZ	新西兰
CN	中国	NO	挪威
CZ	捷克共和国	WO	专利合作协定
CS	捷克和斯洛伐克	PH	菲律宾
DK	丹麦	PT	葡萄牙
EP	欧洲专利	RO	罗马尼亚
FI	芬兰	RU	俄罗斯联邦
FR	法国	SG	新加坡
DD	东德	SK	斯洛伐克
DE	德国	ZA	南非
HU	匈牙利	SU	前苏联
IN	印度	ES	西班牙
TP	国际技术公告	SE	瑞典
IE	爱尔兰	CH	瑞士
IL	以色列	TW	中国台湾
IT	意大利	GB	英国

附录 2 重点专利收录表

发明名称	来源国/组织	专利权人	美国专利公开公告号	被引次数	保护区域	PCT申请或三方专利	IPC 小类数量
Semiconductor device using grapheme and method of manufacturing the same	WO	NEC CORP	2010102292	20	WO;US;JP	PCT	14
Lithium secondary battery for computer, has electrolyte liquid contains cyclosiloxane compound, fluorosilane compound, silicon compound, compound having sulfur-fluorine bond, and specific salt	WO	MITSUBISHI CHEM CORP	2010015514	59	WO;JP;EP;KR;CN; US	PCT + 三方	37
Negative electrode material for nonaqueous electrode secondary battery comprises grains of silicon phase and surrounding at least a part of each, a solid solution of an intermetallic compound of silicon with another element	EP	SUMITOMO METAL IND LTD	2003175589	57	EP;WO;JP;CN;KR; US	PCT + 三方	6
Electrode material, for rechargeable lithium batteries, comprises fine powder of silicon-based material	EP	CANON KK	2003157407	54	EP;US;KR;CN;JP; TW	三方	19
Carbonaceous material as negative electrode material for lithium secondary battery, comprises complex particle comprising rigid carbon material layer coated on silicon particulate and conductive carbon material	US	MATSUBARA K	6733922	53	US;JP;KR;CN	三方	11
Cathode production, for lithium secondary cell, involves providing conductive metal foil with minimum surface roughness, onto which is sintered mixture of active material particles and conductive	WO	SANYO ELECTRIC CO LTD	2004043294	52	WO;JP;AU;KR;EP; CN;US	三方	15

metal powder							
Conductive silicon composite for negative electrode of non-aqueous electrolyte secondary cell comprises particles surface-coated with carbon and having structure in which crystallites of silicon are dispersed in silicon compound	EP	SHINETSU CHEM CO LTD	2003215711	51	EP;US;KR;JP;CN; TW;DE	三方	16
Electrode material for lithium secondary battery in electric vehicles and portable electrical equipment e.g. computer, video camera comprises solid state alloy of non-silicon element dispersed in microcrystalline/amorphous silicon	WO	CANON KK	2006040182	46	WO;JP;EP;TW;US; CN;KR	三方	18
Cathode for non-aqueous electrolyte secondary battery, comprises active material structure having specific electroconductive material, and preset amount of specific active material particles, on surface(s) of collector	WO	MITSUI MINING & SMELTING CO	2005208379	46	WO;JP;AU;EP;BR; US;CN;KR;RU;IN	PCT + 三方	23
Non-aqueouselectrolyte secondary cell comprises anode, cathode comprising negative active material comprising specific composite particles, and non-aqueous electrolyte	WO	JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD	2006166098-A1	40	US;KR;JP;CN;US	三方 专利	14
Nano-scaled graphene platelet-based composite composition useful as an anode of lithium secondary battery, has micron- or nanometer-scaled particles or coating, nano-scaled graphene platelets, a conductive additive, and an amorphous carbon	US	ZHAMU A	2009117467-A1	35	JP;US;KR;WO;CN	PCT + 三方 专利	15
Negative electrode material for non-aqueous liquid electrolyte secondary cell - composed of silicon and capable of	EP	SONY CORP	6042969-A	35	US;EP;KR;JP;CN; TW;MX	三方 专利	8

doping/undoping light metal ions							
Anode composition for secondary lithium batteries, includes adhesion promoter that promotes adhesion among electrochemically active metal particles, electrically conductive diluent, and elastomeric polymer binder	US	3M INNOVATIVE PROPERTIES CO	2004058240-A1	33	US;WO;AU;EP;JP;TW;CN;AU;KR;DE	PCT + 三方专利	12
Electrode materials as an anode for secondary lithium batteries	WO	MINNESOTA MINING & MFG CO ;3M INNOVATIVE PROPERTIES CO ;	6255017-B1	33	WO;EP;AU;US;CN;KR;TW;JP;DE;MY	PCT + 三方	7
Anode active material for lithium secondary battery, comprises complex comprising ultra-fine silicon phase particles and oxide surrounding silicon phase particles, and carbon material	WO	LG CHEM LTD ;UNIV KANGWON NAT IND COOP FOUND ;KNU IND COOP FOUND	2007190413-A1	30	US;WO;KR;EP;JP;IN;CN;BR;RU;CA	PCT + 三方	12
Manufacture of negative electrode for secondary battery - involves applying slurry containing binder and solvent on foil or mesh and baking foil in non-oxidising atmosphere after removing solvent	EP	KAO KK ;KAO CORP	6432579-B1	30	WO;EP;KR;JP;DE;US;CN	PCT + 三方	9
Negative electrode for mobile phone, has active material layer with columnar particles that are inclined to normal of collector	WO	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD ;	2007031733-A1	29	US;WO;EP;JP;CN;KR;DE	PCT + 三方	24
Electroconductive material useful as negative electrode in lithium ion secondary battery has particle containing silicon and tin, and vapor grown fibrous carbon	WO	SHOWA DENKO KK	2006035149-A1	28	WO;US;JP;AU;EP;CN;KR	PCT + 三方	17
Cathode material for lithium battery, contains carbonaceous cathode active substance, binder formed of styrene-butadiene rubber and carbon fiber of preset properties	WO	SHOWA DENKO KK	2007275302-A1	27	WO;KR;CN;JP;US	PCT + 三方	14

Electrode composition for lithium-ion battery, comprises particles containing electrochemically active phase having elemental silicon, and electrochemically inactive phase having at least two metal elements, that share common phase boundary	US	3M INNOVATIVE PROPERTIES CO	2005031957-A1	27	US;WO;KR;CN;JP;EP;SG	PCT + 三方	11
Conductive silicon oxide powder for non-aqueous electrolyte secondary cell, in which particles of silicon oxide, are covered on their surfaces with conductive coating by chemical vapor deposition treatment	US	FUKUOKA H	2003118905-A1	27	US;KR;EP;CN;JP;TW;DE	三方	15
Cathode active material for lithium secondary batteries, contains silicon group composite material containing silicon oxide and boron, phosphorus, lithium, germanium, aluminum and/or vanadium, and carbon substance	JP	SAMSUNG DENKAN KK	2005233213-A1	26	JP;US;CN;KR	三方	12
Electrode material for electrode structure for negative electrode of electrical storage device used for portable equipment, comprises amorphous surface layer containing metal oxide, and primary particles of silicon or tin	WO	CANON KK	2009162750-A1	25	WO;US;JP;KR;EP;CN;TW	PCT + 三方	15
Anode composition useful for lithium battery in portable electronic devices, e.g. cellular phones, comprises anode material, synthetic rubber binder, cellulose-based dispersing agent, and water-soluble anionic polyelectrolyte	EP	SAMSUNG SDI CO LTD	2004258991-A1	25	EP;US;JP;KR;CN;DE	三方	6
Cathode for lithium secondary battery, has thin silicon oxide film formed on surface of collector, by vacuum deposition or sputtering	WO	SUMITOMO TITANIUM CORP	2007059601-A1	25	WO;JP;EP;KR;CN;US	PCT + 三方	9

method							
Anode for a secondary cell comprises a first layer consisting of carbon and a second thin layer comprising a material that absorbs and liberates lithium	FR	NEC CORP	2003054249-A1	25	FR;JP;KR;CN;US; TW	三方	16
Glassy silicon tin oxynitride composition for lithium ion battery anode - giving lithium ion batteries that can withstand temperatures of at least 250 degrees Centigrade in use and do not require handling in a glove box during fabrication	WO	LOCKHEED MARTIN ENERGY SYSTEMS INC	6242132-B1	25	WO;AU;US	PCT	2
Electrode material for negative pole of lithium secondary cell comprises silicon, germanium, and-or magnesium, transition metal element and optional component	EP	CANON KK	6730434-B1	23	EP;WO;JP;US;CA; DE	PCT	12
Non-aqueous electrolyte secondary battery has cathode consisting of cathode active material-thin film separated into columnar shapes by cut line formed in thickness direction, anode and electrolyte containing specific carbonate compound	WO	SANYO ELECTRIC CO LTD	2007178379-A1	22	WO;JP;EP;US;CN; KR	PCT + 三方	11
Battery-associated apparatus, i.e. battery in which ions are moved, comprises substrate, and nanowires, each being growth-rooted from substrate and having outer surface with molecules that interact with ions	US	CUI Y(CUIY-Individual)	2009042102-A1	21	US ;WO ;EP ;KR ; CN ;JP	PCT + 三方	17
Negative electrode for lithium ion secondary battery for driving electronic equipment, includes current collector and active material layer comprising two layers containing silicon and oxygen	US	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	2006134518-A1	21	US;JP;CN;KR	三方	16

Composite particles for making negative electrode material for non-aqueous electrolyte secondary cell, is prepared by sintering primary fine particles of silicon (alloy), or silicon oxide with organosilicon compound(s)	US	SHINETSU CHEM CO LTD	2005214644-A1	21	US;JP;CN;KR;TW	三方	19
Production of coated silicon/carbon particles used as electrode active material in electrical storage cell, by coating particles of carbonaceous material with carbon residue forming material, and subjecting to oxidation reaction	US	MAO Z(MAOZ-Individual)	2005136330-A1	21	US;WO;EP;KR;CN ;IN;TW;ES;CA	PCT + 三方	23
Negative electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery used in cell phones comprises an active metal layer containing silicon oxide directly deposited on current collector sheet without a binder	EP	MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	2005048369-A1	20	EP;US;JP;CN;KR	三方	13
Anode material for lithium secondary cell, includes metal core layer, amorphous carbon layer, and crystalline carbon layer	WO	LG CHEM LTD	2006234127-A1	20	WO;KR;EP;BR;US ;CN;IN;JP;TW;RU; CA	PCT + 三方	15
Electrode material useful for non-aqueous electrolyte secondary batteries comprises a negative electrode active material containing a lithium ion-occluding and releasing material treated with organosilicon base surface treating agent	KR	FUKUOKA H	2004106040-A1	20	KR;US;CN;JP;TW	三方	9
Silicon/carbon composite having carbon dispersed in porous silicon particles, useful to form anode active material, which is useful in lithium battery	US	SAMSUNG SDI CO LTD	2009029256-A1	19	US;JP;KR;CN	三方	20

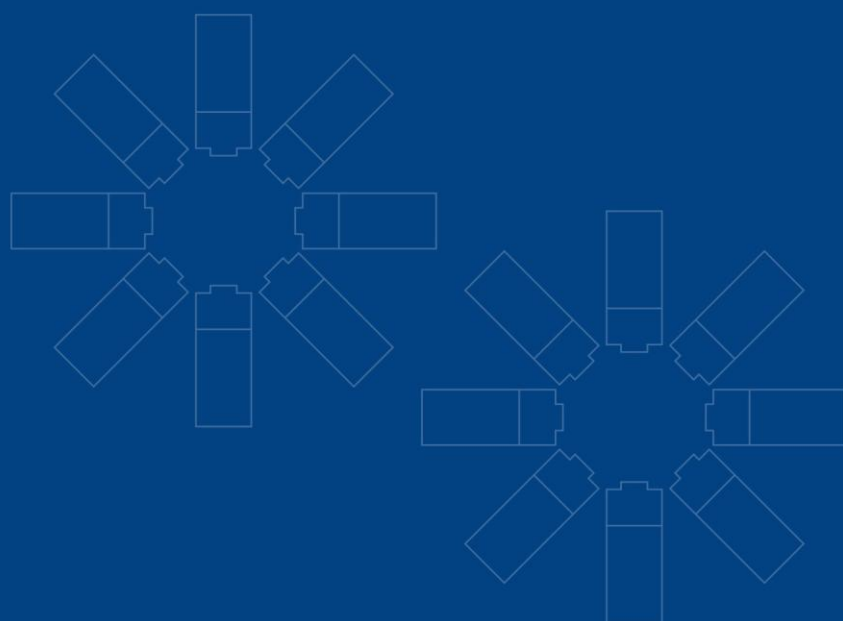
后记

本报告由中国科学院宁波材料技术与工程研究所动力锂电池工程实验室专业从事硅基负极材料技术研究的数位科研人员经过近四个月的努力独立完成。王国华和裴晓英负责了专利数据检索、分析以及全文初稿撰写工作。本报告得到了中国科学院科技促进发展局知识产权管理处的大力指导,也得到了中国科学院宁波材料技术与工程研究所知识产权部和中国科学院国家科学图书馆相关人士的热心帮助。特别感谢硅基负极材料研发小组成员夏兰博士、刘鹏、李志虎、季晶晶等的大力支持。在此,本报告作者对关心和支持过本报告撰写领导、同事、朋友和社会各界表示诚挚的感谢。

本报告虽然是建立在大量现有硅基负极技术专利数据基础上而形成的,但由于作者经验不足以及专业能力所限,对专利数据的梳理、分类、分析和总结归纳上,难免出现疏漏和不准确的描述。此外,由于硅基负极技术发展迅猛,有众多相关专利正在申请、审查中,因此本文所依据现有专利数据得出的相关结论难免出现片面和与现有真实的硅基负极技术进展出现一定的偏差。在此,本报告作者敬请大家谅解。

作者

2014年11月



中国科学院

宁波材料技术与工程研究所

科技创新/造福人类