

目录

全固态电池趋势明确，硫化物路线潜力值得关注	5
硫化物固态电池材料与工艺详解.....	8
硫化物电解质分类	8
硫化物电解质制备工艺及难点	9
硫化锂：电解质关键原料，合成难度大	12
硫化物固态电池价值链拆解：硫化锂为核心降本点	15
市场空间：2030 年全固态电池需求预计达 85GWh	17
硫化物固态电池相关公司	19
电池企业	19
宁德时代	19
比亚迪	20
恩力动力	20
高能时代	22
马车动力	23
材料企业	24
容百科技	24
恩捷股份	24
天齐锂业	25
上海屹锂	26
有研新材	26
投资建议	27
风险提示	28

图表目录

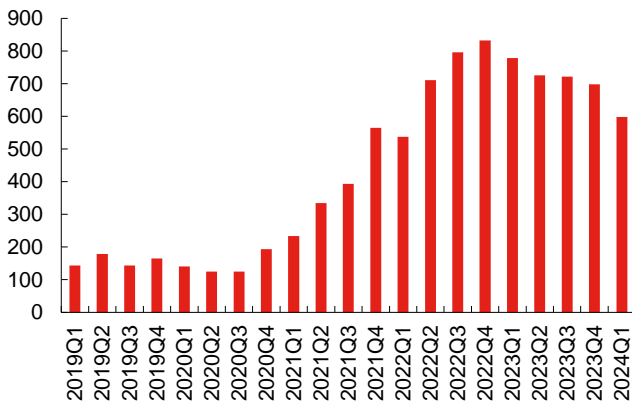
图 1：锂电池产业链上市公司资本开支（单位：亿元）	5
图 2：锂电中游产业链季度归母净利润（单位：亿元）	5
图 3：2024 年国内半固态电池装机（单位：MWh）	5
图 4：固态电解质对比	6
图 5：全球固态电池企业技术路线	7
图 6：硫化物全固态电池在过去十年中的重要工业进展	7
图 7：欧阳明高院士团队高安全高比能固态电池研发技术路线图	7
图 8：三种晶态硫化物固态电解质结构	8
图 9：固相法制备硫化物固态电解质工艺流程	9
图 10：固态电解质膜湿法制备工艺流程	11
图 11：固态电解质膜干法制备工艺流程	12
图 12：硫化锂晶体结构	12
图 13：机械球磨法工艺流程	13
图 14：高温还原法工艺流程	14
图 15：溶剂法工艺流程	14
图 16：硫化物固态电池材料成本拆分	15
图 17：普通三元电池材料成本拆分	15
图 18：硫化锂价格对硫化物固态电解质与固态电池的成本影响	15
图 19：硫化物固态电池降本路径	16
图 20：全球主要企业固态电池规划情况	17
图 21：宁德时代全固态电池技术和制造成熟度时间表	19
图 22：弗迪电池固态电池发展阶段	20
图 23：恩力动力固态电池推广路径：IoT→无人机→EV	21
图 24：恩力动力全固态电池	21
图 25：高能时代硫化锂产品规格	22
图 26：马车动力硅基全固态电芯体结构及电芯化成曲线	23
图 27：硫化物固态电解质产品矩阵	23
图 28：上海屹锂产品迭代历程	26
表 1：硫化物电解质的分类与对比	9
表 2：硫化物固态电解质原材料理化性质	10
表 3：全球固态电池出货量预测（单位：GWh）	17
表 4：湖南恩捷研发平台布局	24
表 5：湖南恩捷产品布局	25

表 6：天齐锂业研发投入	25
表 7：有研新材硫化固态电解质相关专利申请	26

全固态电池趋势明确，硫化物路线潜力值得关注

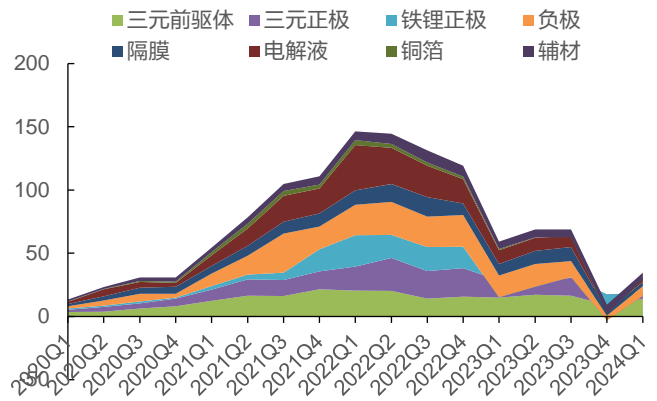
锂电产业链逐步走向复苏，新技术有望强化增长趋势。2020年以来随着新能源汽车高速增长，产业链各个环节出现供不应求情况，锂电产业链各环节产能随之大幅增长，这也导致产能过剩现象日益凸显，价格出现剧烈波动，最终导致锂电产业链进入产能过剩困境，全产业链盈利大幅恶化。而随着下游新能源车销量持续增长以及相关企业变得更为理性，企业资本开支有所收缩，产能过剩情况将开始得到缓解。而从盈利趋势看，经过前期价格竞争后，价格及盈利已经处于历史底部，随着供需格局改善叠加优质产品脱颖而出，产业链整体盈利有望在 Q2 迎来趋势性拐点。在行业走出底部趋势向上的过程中，新技术方向更容易受到关注，与行业反弹叠加，强化增长趋势。

图 1：锂电池产业链上市公司资本开支（单位：亿元）



数据来源：Wind，东方证券研究所
注：据 57 家锂电上市公司数据统计

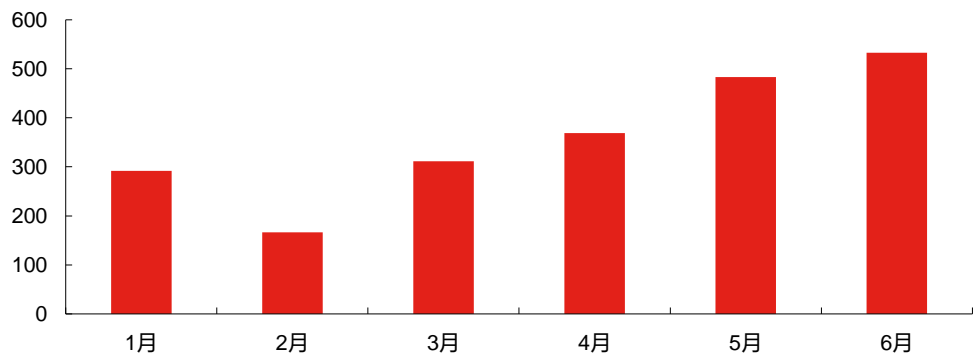
图 2：锂电中游产业链季度归母净利润（单位：亿元）



数据来源：Wind，东方证券研究所

固态电池是被产业和政策选定的锂电新技术方向。产业端，年初以来国内半固态电池产业化进展连连，以上汽、广汽为代表的车企成为推动半固态电池装车的中坚力量，2024 年上半年半固态电池实现装车量 2.15GWh；锂电产业链主流企业加速入场，电池厂或披露研发进展，或发布固态新品，材料厂布局电解质开发，积极送样配套供货。从车企到电池、材料，全产业链形成合力，大大提高了固态电池新技术趋势的确定性。政策端，一方面工信部行业新规范引导企业加强技术创新、提高产品质量，另一方面有官媒消息称国家将投入约 60 亿元用于全固态电池研发，项目会由相关部委牵头实施，六家企业或获得政府资金支持；全球化竞争下，为巩固和维系我国在锂电池领域的优势地位，发展固态电池具有很高的战略意义，有望获得国家层面的鼓励与支持。

图 3：2024 年国内半固态电池装机（单位：MWh）



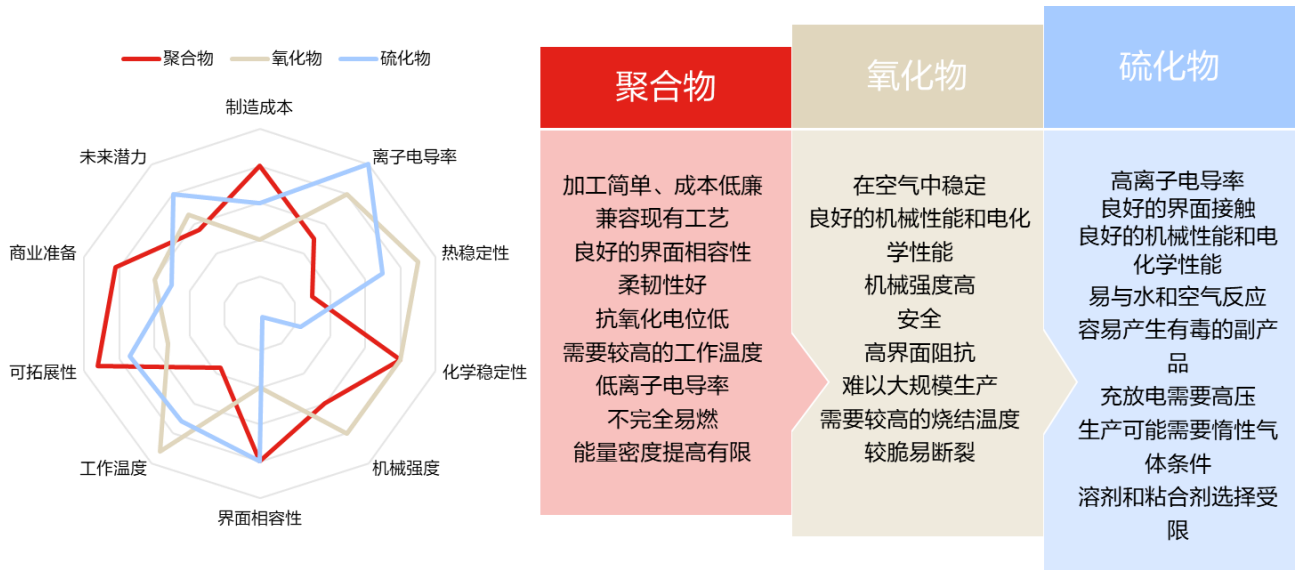
数据来源：中国动力电池产业创新联盟，东方证券研究所

有关分析师的申明，见本报告最后部分。其他重要信息披露见分析师申明之后部分，或请与您的投资代表联系。并请阅读本证券研究报告最后一页的免责声明。

目前，主流的固态电解质分为聚合物、氧化物、硫化物三大路线。其中，聚合物固态电解质具有良好的成膜性，但室温下离子电导率过低，单独使用无法满足需求。氧化物固态电解质对水氧不敏感且电导率适中，过去在热稳定性与电化学窗口高、而材料价格低的优势加持下，成为国内团队的主流选择，并搭载半固态电池实现率先上车。但其与电极材料的界面接触问题成为不可忽视的短板，离子电导率也对电池快充性能构成较大限制，如上汽清陶推出的第一代半固态电池即是一款 2C 快充电池，通过在电解质中保留 5-10% 的液体含量、在氧化物电解质中添加聚合物形成复合电解质，将纳米化的复合固态电解质膜涂覆在电极片上，最终达到提高离子电导率的目的。在传统液态电池开始向 6C 突破的当下，氧化物电解质的发展路径尚不明朗。

硫化物固态电解质由于其具有很好的加工性能以及极高的离子电导率，被认为是全固态锂电池中的有利竞争者。与氧化物固态电解质相比，硫化物固态电解质合成温度较低，杨氏模量低，更易加工和致密化，与正负极材料的界面接触性更好，粉末冷压成片后便能获得较高的离子电导率。不过，硫化物电解质也面临着在空气中不稳定、合成成本高的问题。由于硫化物遇空气会迅速水解生成毒性气体，因此电解质合成需在惰性气氛环境下进行，造成研发、制造、运输及储存成本高昂。

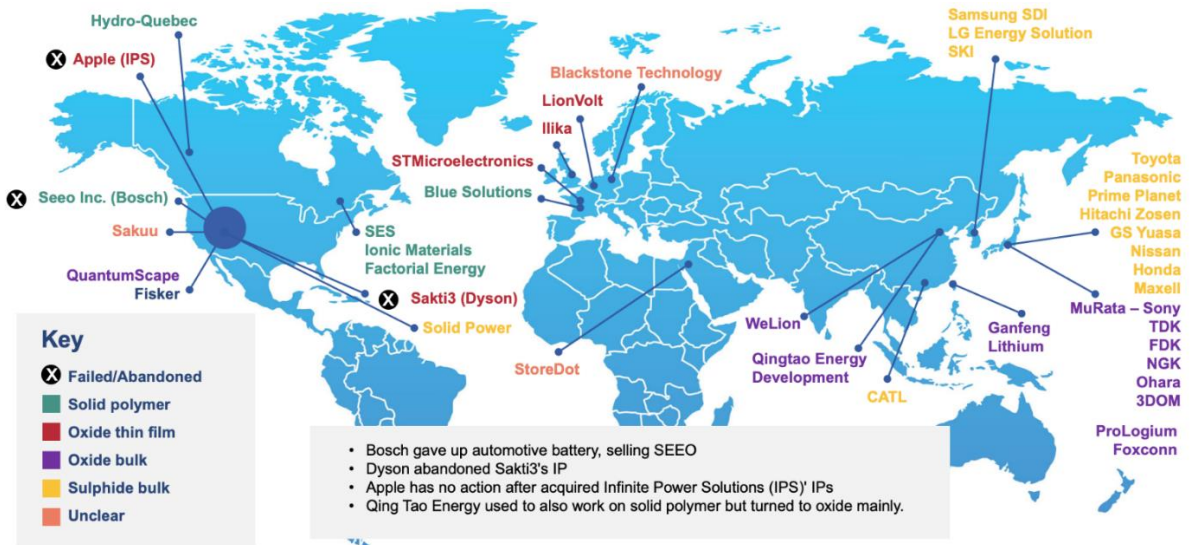
图 4：固态电解质对比



数据来源：IDTechEx，东方证券研究所

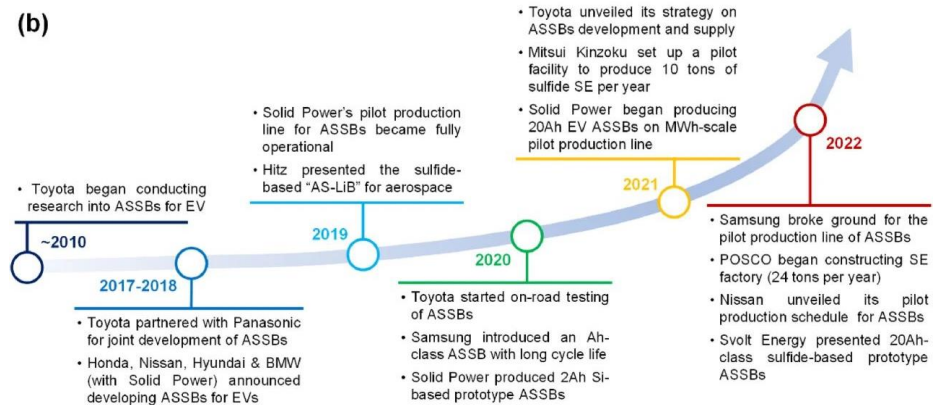
离子电导率优势突出，龙头路线向硫化物倾斜。2024 年 4 月 28 日，宁德时代首席科学家吴凯在 CIBF2024 先进电池前沿技术研讨会上首次详细公布了其全固态电池的研发进展，采用硫化物固态电解质。在此之前，硫化物路线主要为海外企业所青睐，既包括丰田、三星等日韩企业，也包括部分欧美企业，如 Solid Power 和 Svolt Energy，已成功制造了 20 Ah 硫化物全固态电池，Solid Power、Samsung 和 Nissan 已开始建设硫化物全固态电池试制线。同时，硫化物路线同样受到学界关注，四川新能源汽车创新中心背靠欧阳明高院士团队，走在全固态电池的研发前沿，也将硫化物全固态电池作为下一代电池的技术方向。

图 5：全球固态电池企业技术路线



数据来源：IDTechEx，东方证券研究所

图 6：硫化物全固态电池在过去十年中的重要工业进展



数据来源：Challenges and Opportunities of Practical Sulfide-based All-Solid-State Batteries，东方证券研究所

图 7：欧阳明高院士团队高安全高比能固态电池研发技术路线图



数据来源：四川新能源汽车创新中心，东方证券研究所

有关分析师的申明，见本报告最后部分。其他重要信息披露见分析师申明之后部分，或请与您的投资代表联系。并阅读本证券研究报告最后一页的免责声明。

硫化物固态电池材料与工艺详解

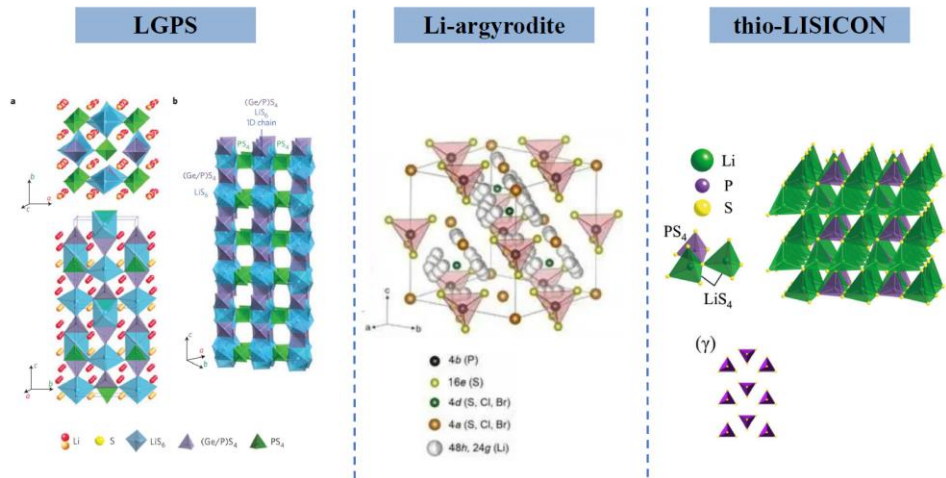
硫化物电解质分类

硫化物固态电解质通常以晶体结构划分为玻璃态、玻璃陶瓷态和晶态，其中， $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$ 属于 thio-LISICON 型硫化物固态电解质， $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) 属于 Li-argyrodite 型固态电解质， $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 属于 LGPS 型固态电解质。

玻璃态硫化物固态电解质通过机械球磨或高温熔融后快速冷却的方法获得，在 XRD 表征下没有明显的峰。玻璃陶瓷类硫化物固态电解质通常为球磨后经过一步低温烧结后获得，属于玻璃态和晶态混合的亚稳相，在 XRD 表征下有少量的峰。研究表明，玻璃态固态电解质主要由正硫代磷酸盐，焦磷酸盐，偏硫代磷酸盐，次硫代磷酸盐四类微小晶体构成，其传导离子的机理尚不十分明确。

晶态的硫化物固态电解质通常经过高能球磨后高温烧结获得，也有部分研究采用高能球磨、研磨后烧结及液相法制备得到。晶态的硫化物固态电解质按晶体结构主要分为 thio-LISICON 型、Li-argyrodite 型和 LGPS 型。这三种类型的电解质都有具体的晶体结构和锂离子传输通道，其结构组成和离子迁移机理都较为明确。

图 8：三种晶态硫化物固态电解质结构



数据来源：A lithium superionic conductor, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li+ Mobility, Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 , 东方证券研究所

LPSCI 型硫化物电解质低成本量产潜力相对较大。在晶态硫化物固态电解质中，thio-LISICON 型硫化物固态电解质的离子电导率相对较低，通常被认为较难实现商业化应用。LGPS 型电解质具有很高的离子电导率，但由于含有贵金属锗，规模化应用受到限制；有部分研究尝试用硅或者钛对锗进行替代，可以实现超越电解液的离子电导率，但其电化学稳定性差，同样难以应用。而硫银锗矿型电解质 LPSCI 具有优异的力学延展性和较高的离子导电性，同时规避了贵金属的使用从而更具成本竞争力，综合热安全特性、成本、工艺成熟度等因素来看，是硫化物全固态电池较好的技术路线选择。

表 1：硫化物电解质的分类与对比

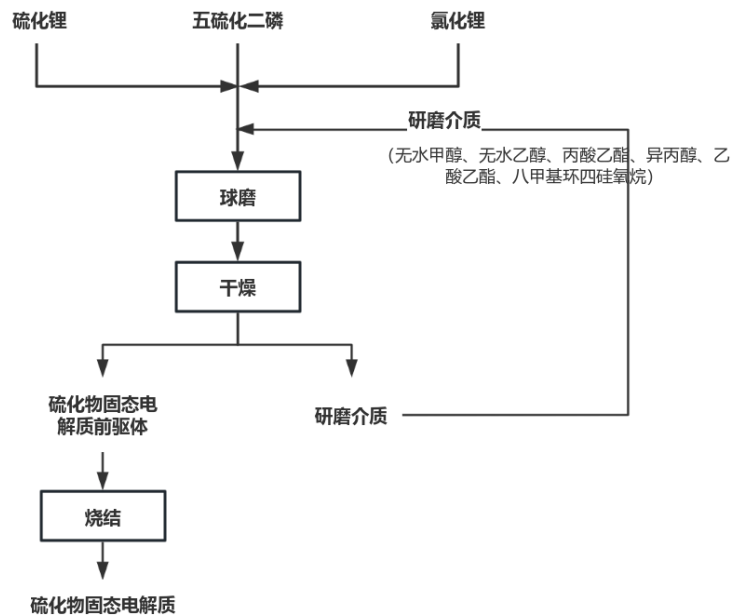
晶体结构	类型	典型材料	离子电导率	优点	缺点	市场前景
玻璃态、玻璃陶瓷	LPS 型	75:25 LPS, Li ₇ P ₃ S ₁₁	0.28mS/cm, 17mS/cm	成本低、热稳定性好、电化学窗口宽	电导率较低、空气中不稳定	中
	Thio-LISICONs 型	Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.2mS/cm	电化学稳定性好、电化学窗口宽	离子电导率较低、成本高	低
晶态	LGPS 型	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	12mS/cm	电导率高、与液态相当	对锂金属不稳定、成本高	中
	硫银锗矿型	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	12mS/cm	热稳定性好、成本低	电化学窗口窄、空气中不稳定	高

数据来源：《Solid State Battery Roadmap 2035+》，东方证券研究所

硫化物电解质制备工艺及难点

硫化物固态电解质可采用固相法或液相法进行合成。其中，固相法以高能球磨后热处理的方法为主，主要工艺流程包括：（1）球磨：将硫化锂、五硫化二磷、氯化锂按照一定的比例混入球磨介质中，将混料加入到球磨机中机械研磨后得到浆料；（2）干燥：将球磨后得到的浆料在保护气氛中干燥，得到硫化物固态电解质前驱体；（3）烧结：将硫化物固态电解质前驱体置于惰性气体保护下的烧结炉中，高温烧结得到硫化物固态电解质；（4）破碎：将硫化物固态电解质加入到气流粉碎机中经过气流破碎，得到所需粒度的硫化物固态电解质，气流粉碎机单独置于手套箱内，全程密闭运行。球磨过程中原材料的化学键被打断，实现原子级别的混合，因此制备的材料可实现较高的离子电导率。但是高能球磨本身设备要求高、研磨时间长、产率低，仍需要改进以适用大规模生产。

图 9：固相法制备硫化物固态电解质工艺流程



数据来源：湖南恩捷环评，东方证券研究所

液相法通过将材料放入极性有机溶剂中搅拌，之后对溶剂蒸干、热处理得到固态电解质，可减少生产成本。但由于 Li_2S 、 P_2S_5 等原料较难溶解，往往需要较长反应时间来得到沉淀；并且所得沉淀为含有溶剂分子的结晶物，在热处理过程中溶剂挥发及结晶溶剂分子的分解逸出，会在电解质颗粒内部产生多孔结构，从而降低离子电导率。

稳定性为制约硫化物固态电解质规模应用的重要瓶颈。晶态的硫化物固态电解质拥有很高的离子电导率，赶上甚至超过液态电解液，因此对于硫化物电解质来说，离子电导率不再是应用于固态电池的关键制约因素，空气稳定性和电化学稳定性才是制约其规模应用的瓶颈。如合成硫化物电解质的原材料 Li_2S 和 P_2S_5 ，均存在空气稳定性较差的问题，需要在充满惰性气体、无水无氧的环境中生产，设备要求大幅提升。此外，生产过程中将产生有毒的硫化氢，必须进行回收处理，以防止泄漏造成安全风险。

表 2：硫化物固态电解质原材料理化性质

原材料名称	分子式	外观性状	燃烧爆炸性	毒性毒理
硫化锂	Li_2S	白色至黄色晶体。具有反萤石结构，在空气中极易潮解。易溶于水，可溶于乙醇，溶于酸，不溶于碱	不燃	LD50: 240mg/kg(大鼠经口)
五硫化二磷	P_2S_5	淡黄或黄绿色晶体。有似硫化氢臭味，有毒。干燥时稳定，但是遇水水解成磷酸和硫化氢故在空气中有臭鸡蛋味道。	遇湿易燃，有害燃烧产物：硫化氢、氧化硫等	LD50: 389mg/kg(大鼠经口)
氯化锂	LiCl	白色立方结晶或粉末，易潮解，溶于水、乙醇、丙酮、氨水。	不燃	LD50: 526mg/kg(大鼠经口)

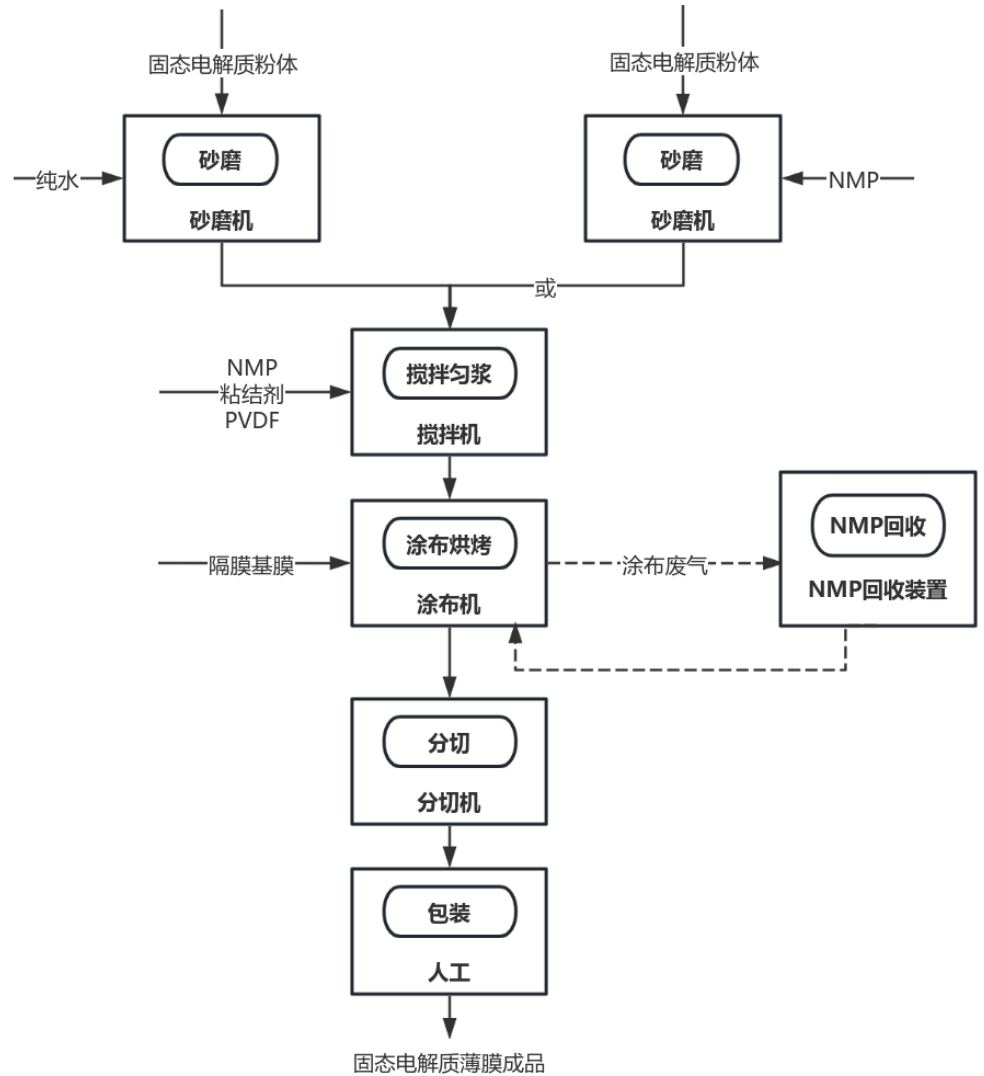
数据来源：蓝固新能源环评，东方证券研究所

固态电解质薄膜制备是提高电池能量密度的关键。固态电解质多以薄膜形态进行制备，而薄膜厚度的控制是核心，瓶颈在于如何在批量制造过程中避免产生裂纹和缺陷，最终达到一定良率的要求。受到电解质材料力学性能受限等的影响，目前业内能够实现的电解质膜厚度为 20-40 微米。若考虑到能量密度的要求，接下来还需要进一步降低。

与极片制备方法类似，硫化物电解质膜的制备方法主要分为干法和湿法两种。

湿法工艺是利用溶剂将粘结剂溶解，添加入固态电解质粉末进行匀浆混合，经过涂布烘干工序形成膜材，其厚度由浆料固含量和涂布缝隙宽度决定。对于湿法涂布，溶剂-粘合剂对和工艺参数对于硫化物电解质膜的离子电导率和可加工性至关重要。

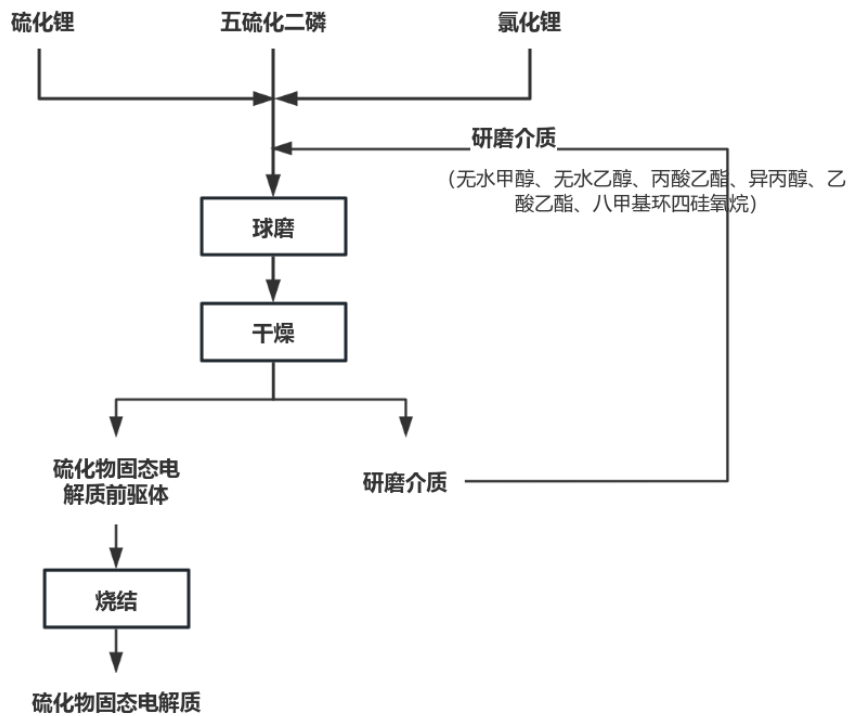
图 10：固态电解质膜湿法制备工艺流程



数据来源：蓝固新能源环评，东方证券研究所

干法工艺主要通过将电解质粉末和粘结剂进行干混和纤维化，然后通过粉体辊压或挤压成膜，膜的厚度由辊压或挤压设备的缝隙宽度决定。干法制膜可以解决溶剂残留的问题、并省去了湿法工艺后烘干的环节，因此具备提高电导率（粘结剂以纤维状态存在，方便电子和离子通过）、降低成本的双重优势，但相较湿法工艺对于设备的工作压力、精度以及均匀度也提出了更高的要求，工艺参数和放大设备有待进一步研究。

图 11：固态电解质膜干法制备工艺流程

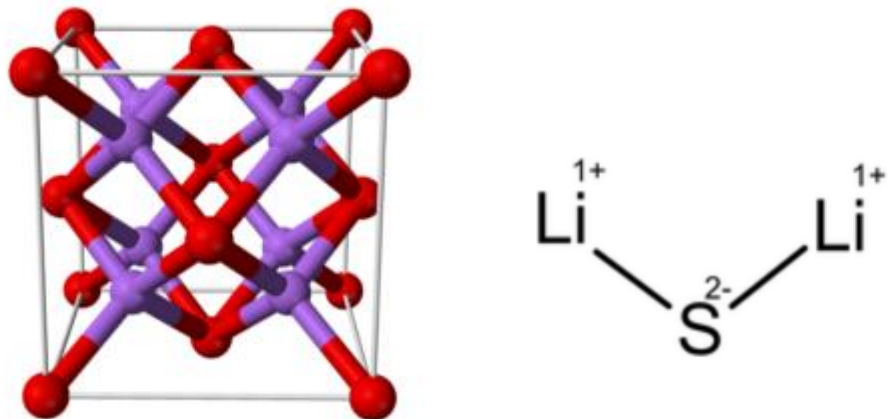


数据来源：蓝固新能源环评，东方证券研究所

硫化锂：电解质关键原料，合成难度大

硫化锂为合成硫化物固体电解质的重要原料。硫化锂是硫化物固体电解质的关键原材料之一，其纯度会直接影响硫化物固体电解质的性能。硫化锂为锂的硫化物，分子式是 Li_2S ，白色至黄色晶体，具有反 CaF_2 型晶体结构，可溶于乙醇，溶于酸，不溶于碱。

图 12：硫化锂晶体结构



数据来源：恩力动力官网，东方证券研究所

有关分析师的申明，见本报告最后部分。其他重要信息披露见分析师申明之后部分，或请与您的投资代表联系。并请阅读本证券研究报告最后一页的免责申明。

目前硫化锂的制备基本上采用下面几种方法：

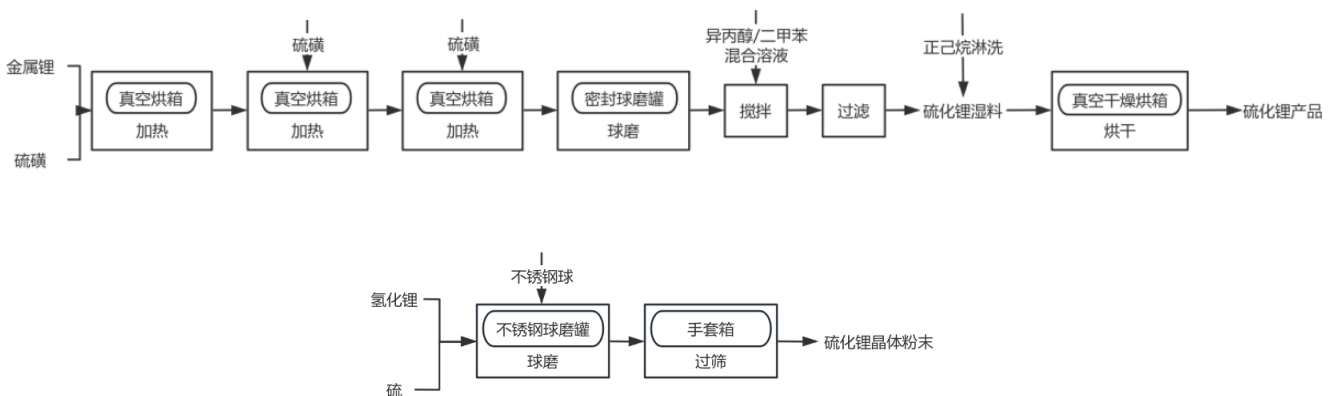
(1) 机械球磨法

机械球磨法是在惰性气氛下，将单质硫和金属锂/氯化锂按比例混合后进行机械球磨反应，最终得到硫化锂产品。

若采用金属锂作为锂源，则需要通过高温高压促使硫单质和锂单质发生化合反应，其反应方程式为 $2\text{Li} + \text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 。制备过程如下：①将金属锂和硫磺按照质量比 1:0.8 加入到惰性高压容器中，将高压容器放入 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 真空烘箱中 2~3h，再加入第一次等量的硫磺保温 2~3h，最后再加入等量的硫磺保温 2~3h。②将高温灼烧得到的硫化锂粗产品放入密封的球磨罐中，室温下在转速为 100~500r/min 条件下球磨 12~24h。③球磨后的硫化锂加入到质量比 1:5 的异丙醇/二甲苯混合溶液中搅拌 1~2h。④将硫化锂浆料过滤，后加入一定量的正己烷淋洗，得到硫化锂湿料，将硫化锂湿料放入 205°C 真空干燥烘箱烘干 8~12h，得到硫化锂产品。该方法的优点是原料便宜且常规，制备过程简单，且不产生任何废气废液。但是这种制备硫化锂的方法成本高昂，生产过程存在高温高压，对设备的选型要求很高，而且工况不易控制，同时也为后续的处理带来了挑战，在经济和工艺上均不易实现规模化的制备。

也可采用氯化锂和单质硫球磨反应，其反应方程式为 $\text{LiH} + \text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2 \uparrow$ 。其制备过程如下：①将 LiH 和 S 按照摩尔比 2:1 装入带泄气阀的不锈钢球磨罐中，再加入适量直径为 10mm 的不锈钢球，球料比 20:1 螺钉固定密封后在行星式球磨机中进行球磨 2.5 小时。②在手套箱中放出氢气，过筛 200 目，即可获得硫化锂晶体粉末。该方法同样具备工艺简单、无废液产生的优点，但由于反应放热剧烈，球磨罐容易炸裂，而且容易产生局部的高、低温，高温部生成结晶性的硫化锂、多硫化锂，而低温部生成非晶质的硫化锂和含有未反应的原料，结果得不到纯度高、结晶性好的硫化锂材料。

图 13：机械球磨法工艺流程



数据来源：马车动力专利，东方证券研究所

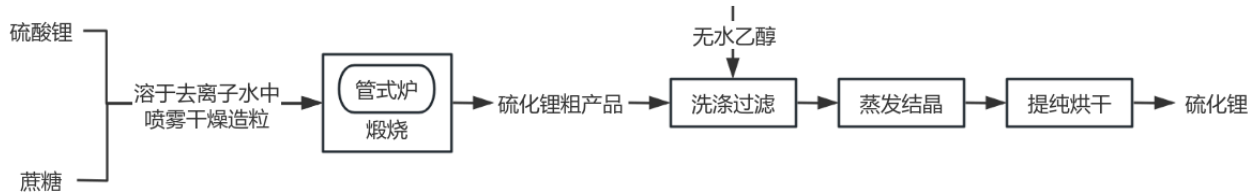
(2) 高温还原法

该方法的主要思路为将含硫锂盐和还原剂混合后高温烧制制备硫化锂，又可以称为固相烧结法。含硫锂盐通常为硫酸锂，还原剂可选蔗糖，反应方程式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow 12\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ 。其制备过程如下：①将硫酸锂和蔗糖按比例溶于去离子水中，然后喷雾干燥造粒；②造粒得到的粉末在管式炉中 750°C 煅烧 15h，得到硫化锂粗产品；③硫化锂粗产品用无水乙醇洗

有关分析师的申明，见本报告最后部分。其他重要信息披露见分析师申明之后部分，或请与您的投资代表联系。并请阅读本证券研究报告最后一页的免责申明。

涤过滤不溶的硫酸锂和碳粉，然后将滤液蒸发结晶提纯后烘干，即得到硫化锂，纯度 99.4%。该方法所采用的原材料便宜且常规，工艺流程简单，无有害气体产生，且有效利用了高温高压密闭反应的优势，避免有害溶剂泄漏。但高温高压同样增加了工况控制和设备选型的难度，并且在生产过程中会有大量的副产物 Li_2O 产生，导致 Li_2S 产品不纯，最终影响使用 Li_2S 的硫化物固态电解质的性能。

图 14：高温还原法工艺流程



数据来源：马车动力专利，东方证券研究所

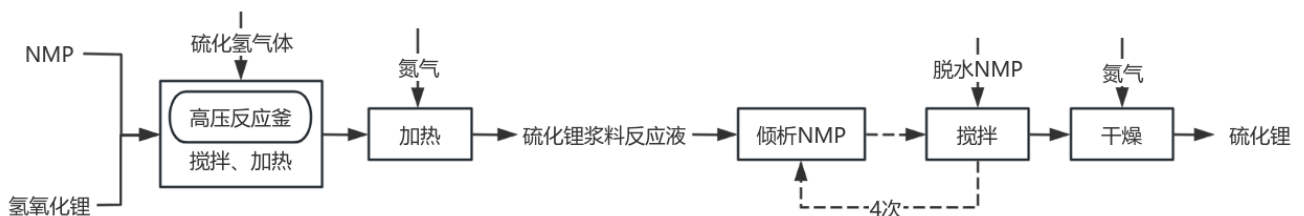
（3）溶剂法

溶剂法是将锂盐混合在有机溶剂中，同时通入硫化氢气体，在加热状态下反应后除杂得到高纯硫化锂，又可以称为液相法，其反应方程式为 $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 。有机溶剂多选用脂肪烃、芳香烃或醚溶剂等，比如乙醇、己烷、甲苯、乙醚、四氢呋喃、氮甲基吡咯烷酮等。

其制备过程如下：①在具有搅拌桨的高压反应釜中加入 NMP 和氢氧化锂，边搅拌边升温到 130°C ，向液体中通入恒定流速的硫化氢气体。接着该反应液在氮气流下升温去除多余的硫化氢。随着升温，反应的副产物水开始蒸发排到系统外。到达 180°C 时停止升温，保持恒温，制备得到硫化锂浆料反应液。②将硫化锂浆料反应液中的 NMP 倾析后，加入脱水的 NMP 在 105°C 搅拌 1 小时，在该温度下将 NMP 倾析，重复相同的操作共计 4 次。③倾析结束后，在氮气流下在 230°C 下将硫化锂在常压下干燥 3 小时得到硫化锂。

该方法中液相反应充分完全，不易残留杂质，产品提纯容易；避免了高温的烧结过程，可减少能耗；工艺相对简单，适合大规模连续制备。但是由于使用了易燃、易爆、易挥发的有机溶剂，反应中也用到了有毒的硫化氢气体，不论是有机溶剂还是硫化氢的泄露都容易造成环境污染和人员伤亡，提高了工况的危险性，增加了设备选型和后续回收处理的难度。

图 15：溶剂法工艺流程



数据来源：马车动力专利，东方证券研究所

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/515231102114011304>