

三星固态电池技术取得重大突破！

三星在全固态电池的量产之路上取得了突破性的进展！

日前，三星高等研究院与三星日本研究中心在《自然-能源》（Nature Energy）杂志上发布了一篇名为《通过银碳负极实现高能量密度长续航全固态锂电池》的论文，展示了三星对于困扰全固态电池量产的锂枝晶与充放电效率问题的解决方案。

据了解，这一解决方案将帮助三星的全固态电池实现900Wh/L（区别于Wh/kg的计量单位，因不同材料密度不同，二者不可换算）的能量密度，1000次以上的充放电循环以及99.8%的库伦效率（也可称为充放电效率）。我国目前较为先进的固态电池技术虽然同样也能够实现1000次以上的充放电循环，但在库伦效率方面目前还达不到接近100%的程度。

据论文介绍，三星通过引入银碳复合负极、不锈钢（SUS）集电器、辉石型硫化物电解质以及特殊材料涂层，对固态电池的负极、电解质与正极进行了处理，有效解决了锂枝晶生长、低库伦效率与界面副反应，这三大固态电池量产所面临的核心问题，推动固态电池技术产业化更进一步。

关键技术的突破，意味着固态电池市场卡位赛的开启，包括松下、宁德时代、丰田、宝马在内的一众玩家磨刀霍霍。可以预见，未来五年，固态电池技术将会成为这些公司技术交锋、产业布局的关键所在。

而三星，则会因为率先实现了技术上的突破，在这场竞赛中拥有相当大的领先优势。

全球争夺固态电池新风口 三星率先取得突破

固态电池一度被视为最适合电动汽车的电池技术，但这究竟是一种什么样的技术呢？

单从字面上理解，全固态电池意味着将现有电池体系中的液态电解质，完全替换为固态电解质。但在电池产业的定义中，固态电池有着三大技术特征——固态电解质、兼容高能量的正负极以及轻量化的电池系统。

固态电解质很好理解，区别于传统锂电池中所使用的碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯等液态电解质，固态电解质是一种新型的，作为电池正负极之间离子移动通道的材料，目前主要分为三类——聚合物材料、无机氧化物材料、无机硫化物材料。

与液态电解质对比，固态电解质具有高温下稳定、不易燃的理化特性，同时其机械结构也能抑制锂枝晶生长，避免其刺穿隔膜造成电池短路。

同时，常规液态电解质高压之下易氧化的特点对于固态电解质而言也不复存在，因此固态电池可采用能量密度更高、放电窗口更高、电势差更大的正负极解决方案。

而由于固态电池电芯内部不含液体，可以实现先串联后并联组装的方式，减轻了电池PACK的重量；固态电池性质稳定的特点，也可以省去动力电池内部的温控元件，进一步实现动力电池的减重。

上述三大特征所对应的，正是固态电池对比传统锂电池所具有的技术优势。简单来说，就是更高的能量密度、更大的放电倍率、更长的循环寿命以及更加轻量化的电池系统设计。

这些技术优势决定，固态电池将会是未来十年内最适合电动汽车的动力电池，以动力电池产业内部对固态电池量产进度的研判，到2025年之后，固态电池将逐渐成为动力电池领域的主流产品。

可以说，谁抢下了固态电池，谁就抢下了未来十年内，新能源产业发展的先机。

在这一思想的主导下，丰田、宝马、大众等国际一线车企，松下、三星、宁德时代等动力电池企业，甚至是戴森、NGK|NTK等跨界而来的巨头玩家，纷纷涌入固态电池领域，试图通过投资并购、技术合作、独立研发等手段，在固态电池尚未实现产业化之前完成卡位。

但当这些玩家真正下场布局的时候，固态电池的技术难度远超他们的想象。当下固态电池技术距离量产还需要解决诸多难点，有研究显示，锂枝晶的形成、界面阻抗导致的库伦效率低、固态电解质与正负极产生副反应等问题在固态电池的实验中尤为明显。

三星日前在《自然-能源》杂志上发表的论文，正式针对这些问题提出了解决方案。

首先，三星通过银碳复合材料与不锈钢（SUS）集电器减少了负极锂离子过量不均匀沉积，并采用锂离子迁移数更高的硫化物固态电解质（一般液态电解质锂离子迁移数为0.5，硫化物固态电解质锂离子迁移数为1），减少了电解质中锂离子的沉积，在负极与电解质两个区域内减少了锂枝晶形成的可能性。

其次，三星对NCM正极层进行了LZO涂层的涂覆处理，使用0.5nm的LZO涂层将正极材料与硫化物固态电解质分隔开，并通过LZO涂层自身良好的电导率实现阻抗的减小，用以提升电池系统的库伦效率。

与此同时，LZO涂层与银碳复合材料层的存在也阻断了硫化物固态电解质与正负极产生副反应的可能，最大限度地保证了固态电池在工作过程中的正常表现与可循环性。

通过这套解决方案，三星的全固态电池实现了900Wh/L的能量密度、1000次以上的充放电循环以及99.8%的库伦效率。

而同样在研究固态电池的丰田、松下团队，目前的固态电池技术虽然能做到更高水平的循环次数，但其能量密度仅为700Wh/L，库伦效率也在90%左右。宁德时代的固态锂电池理论上能够做到1000Wh/L以上的能量密度，但在库伦效率方面，同样要弱三星一筹。

三星的这套解决方案有效地克服了固态电池产业化的技术难点，如果以卡位赛的思路来评价三星在众多对手中的地位，那么三星在固态电池关键技术上的突破，无疑为其赢下了起跑阶段的优势。

三星解决锂枝晶生长问题的三大法门

三星在全固态电池研究过程中遇到的第一个难题就是锂枝晶问题，锂枝晶的形成对于所有的锂电池而言，都是不得不面对的问题。

其生成原理是锂离子在负极与电解液中的不均匀沉积，所形成的树杈状的锂离子结晶体，这些结晶体在放电倍率超过电池设计上限以及长期的充放电循环中均有可能出现。

而锂枝晶一旦出现，则意味着电池内部的锂离子出现了不可逆的减少，同时锂枝晶会不断吸附游离的锂离子实现生长，最终可能会刺破隔膜，导致电池正负极直接产生接触引发短路。

曾有观点认为，固态电解质的力学特性能够抑制锂枝晶的生长，阻止其对隔膜的破坏，但实际上，这样的设想并未实现。

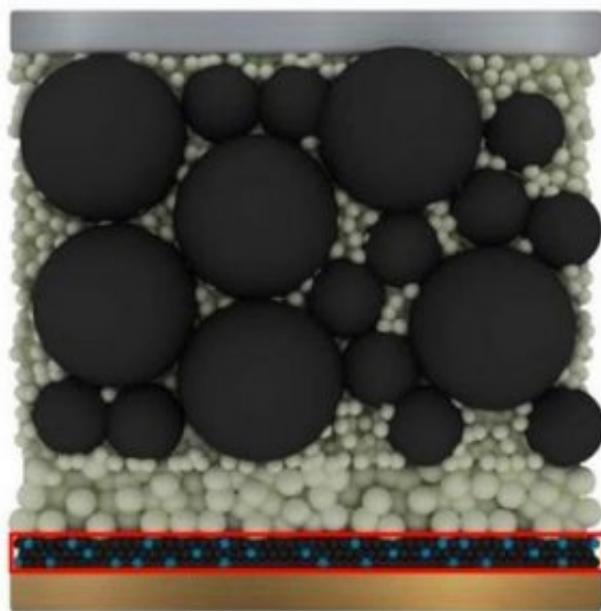
有研究显示，通过固态电解质离子通道的锂离子抵达负极时的位置更不均匀，固态电解质与负极界面之间也存在间隙，因此容易造成锂离子的不规则沉积，从而形成锂枝晶。并且在这种情况下，导致锂枝晶出现的电压甚至低于传统的锂电池。

面对这一难题，三星提出了一种三合一的解决方案：

1、银碳复合材料层

三星在硫化物固态电解质与负极材料之间，添加了一层银碳复合材料层。

其充电过程中的工作原理，是在锂离子通过电解质抵达负极最终沉积的过程中，使锂离子与银碳材料层中间的银离子实现结合，降低锂离子的成核能（可简单理解为聚集在一起的能力），从而使锂离子均匀地沉积在负极材料上。



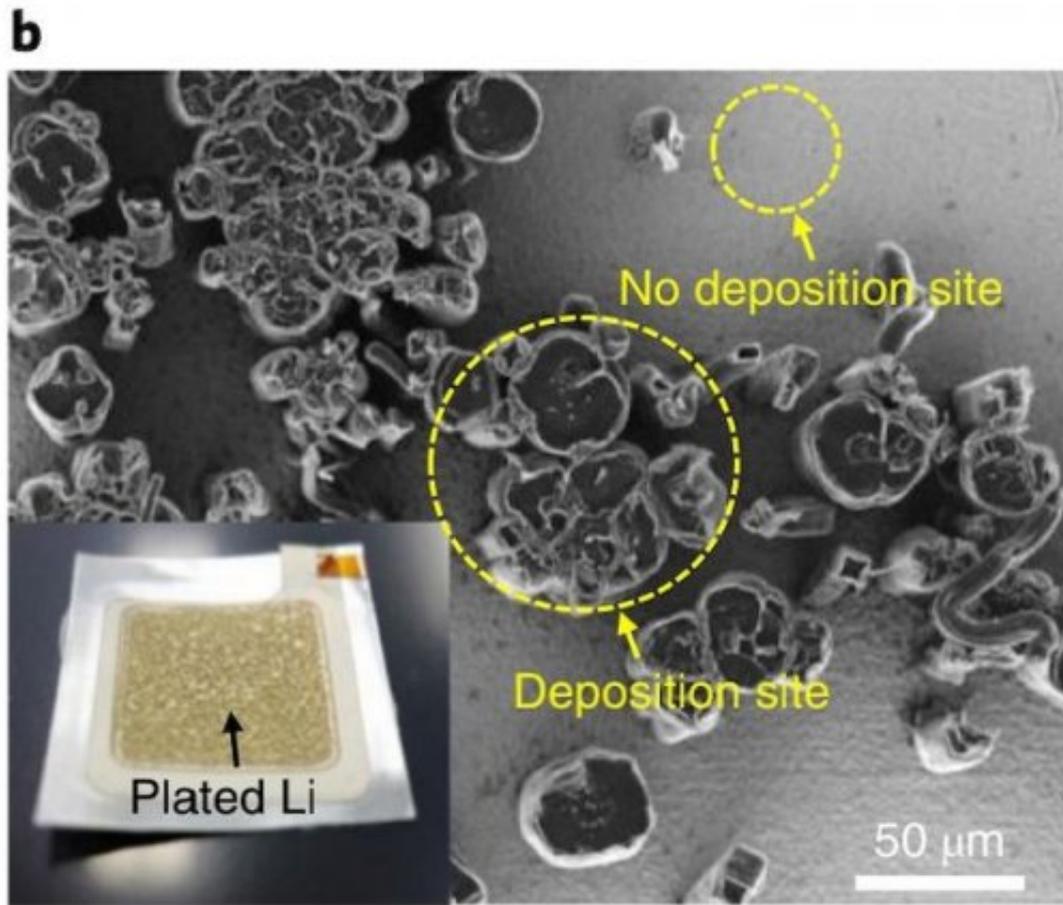
银碳复合层（红线部分）在电池结构中的示意图

而放电过程中，原本沉积在负极材料上的银-锂金属镀层中，锂离子完全消失，返回正极，银离子则会分布在负极材料与银碳复合材料层之间，等待下一次充电过程中锂离子的到来。

针对银碳复合材料层是否在锂离子沉积过程中产生了效果，三星团队进行了对照实验。

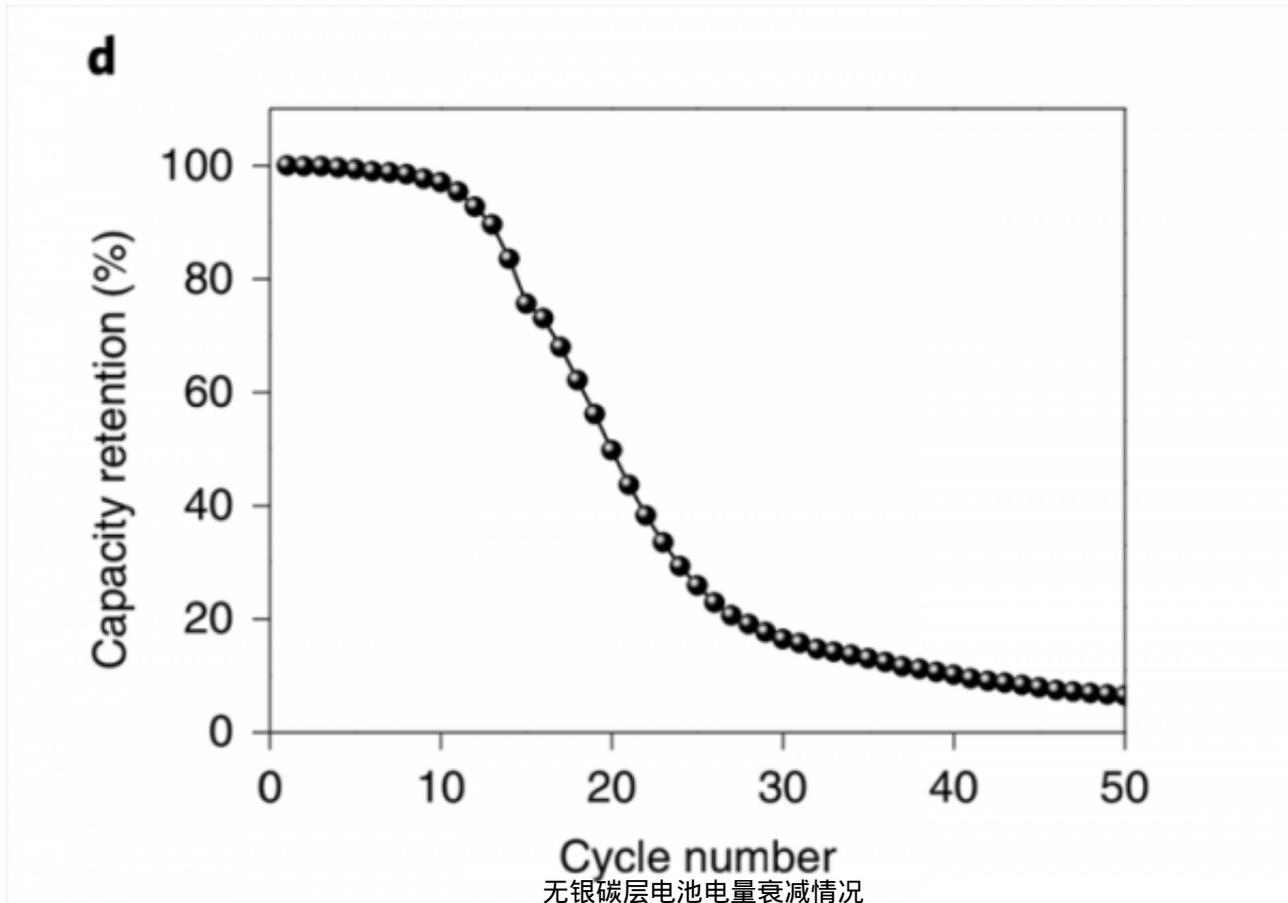
首先，该团队研究了无银碳复合材料层，负极直接与硫化物固态电解质接触的情况。

当充电率（SOC）50%，且充电速率为0.05C（0.34mAh/cm²）时，尽管锂离子在负极的沉积并不致密，但其沉积物较厚且形状随机，具备生成锂枝晶的可能性。



无银碳层时锂离子在负极的沉积情况

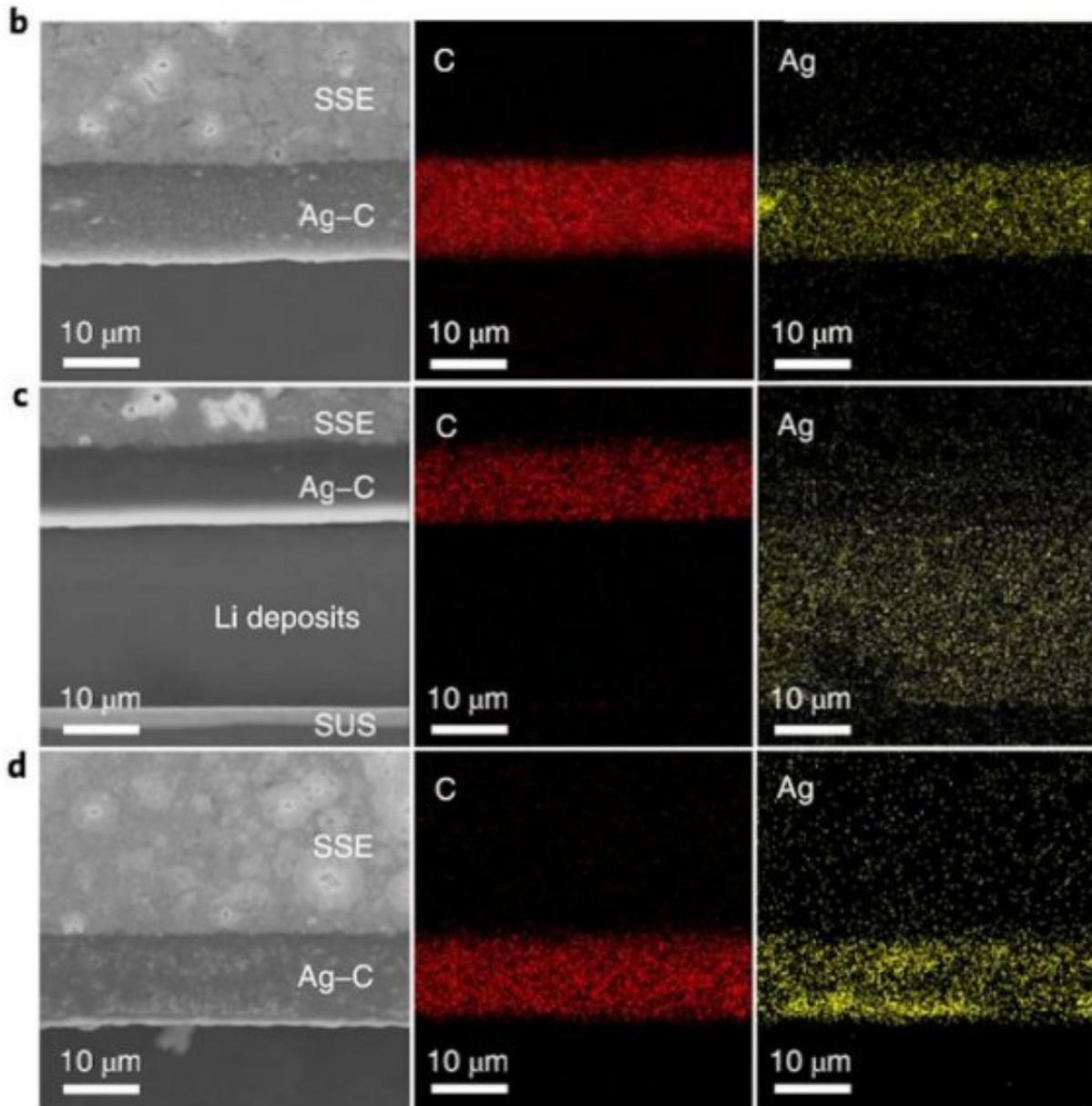
并且，在10次完整充放电循环之后，该电池容量与初始容量对比出现了大幅下滑，大约在经历了25次充放电循环之后，电池的容量已经下降至初始容量的20%左右。



据三星研发团队分析，这种情况很可能是电池内部产生了锂枝晶，导致活动的锂离子数量大幅减少，从而减少了电池的放电容量。

而在存在银碳复合层的情况下，首次充电过程（ $0.1C$ ， 0.68mAh/cm^2 ）中，锂离子通过银碳层后，在负极形成了致密且均匀的沉积物。

据三星研发团队推测，银碳层中的银在锂离子经过时，与锂离子进行结合，形成银锂合金，降低了锂离子的成核能，并在抵达负极的过程中形成了固溶体，使锂离子均匀地沉积在负极材料上。



银离子在多次循环后的分布情况

而在随后的放电过程中，电子显微镜下的图像显示，锂离子100%返回了正极材料，并未在负极材料中存在残留，这意味着本次充放电的过程中，锂离子几乎没有发生损失，也没有存留沉积，避免锂枝晶的形成。

2、SUS集电器负极

银碳复合材料层很大程度上解决了锂离子不均匀沉积的问题，但为了尽可能减少锂枝晶的形成，还需要对电池中“过量”的锂进行削减。

提出这一说法的原因，是因为三星发现被盛传适合作为高能量密度（3,860 mAh g⁻¹）负极材料的金属锂，在固态电池中并不适用。

过量的锂在高电压的作用下很可能会自发聚集，形成锂枝晶。

因此，三星在其全固态电池解决方案中使用了不含锂的不锈钢（SUS）集电器作为负极，作为锂离子的沉积载体和电池的结构体而言，SUS材料的机械强度十分可靠。

并且由于负极材料不含锂，也能够抑制锂枝晶的形成。

3、辉石型硫化物固态电解质

锂枝晶形成的另一处位置是电解质，由于传统电解质锂离子迁移数通常为0.5，过量放电造成的大量锂离子迁移会使锂离子沉积在离子通道内，在长期的循环中有可能形成锂枝晶。

而三星在全固态电池解决方案中使用的电解质是锂离子迁移数为1的辉石型硫化物固态电解质，其锂离子迁移数较一般电解质更大，不容易使锂离子沉积其中，因此也能够抑制锂枝晶的形成。

通过上述三种方法，三星的全固态电池解决方案有效避免了锂枝晶的形成，在其数千次的循环试验中，采用这一方案的固态电池没有形成锂枝晶。

特殊涂料解决阻抗问题 库伦效率达99.8%

针对全固态电池研发的另外两个难点——界面阻抗高引起的库伦效率问题、固态电解质与正负极产生副反应的问题，三星也给出了解决方案。

在固态电池中，固态电极与固体电解质之间会形成固-固界面，与传统电池的固-液界面拥有良好的接触性不同，固体与固体之间的直接接触难以做到无缝。即是说，固-固界面的接触面积要比相同规格的固-液界面接触面积小。

根据接触面积影响离子电导率的原理，接触面积越小，界面之间的离子电导率就越低，阻抗也就越大。

而在相同电压下，阻抗越大，电流也就越小，电池的库伦效率就越低。

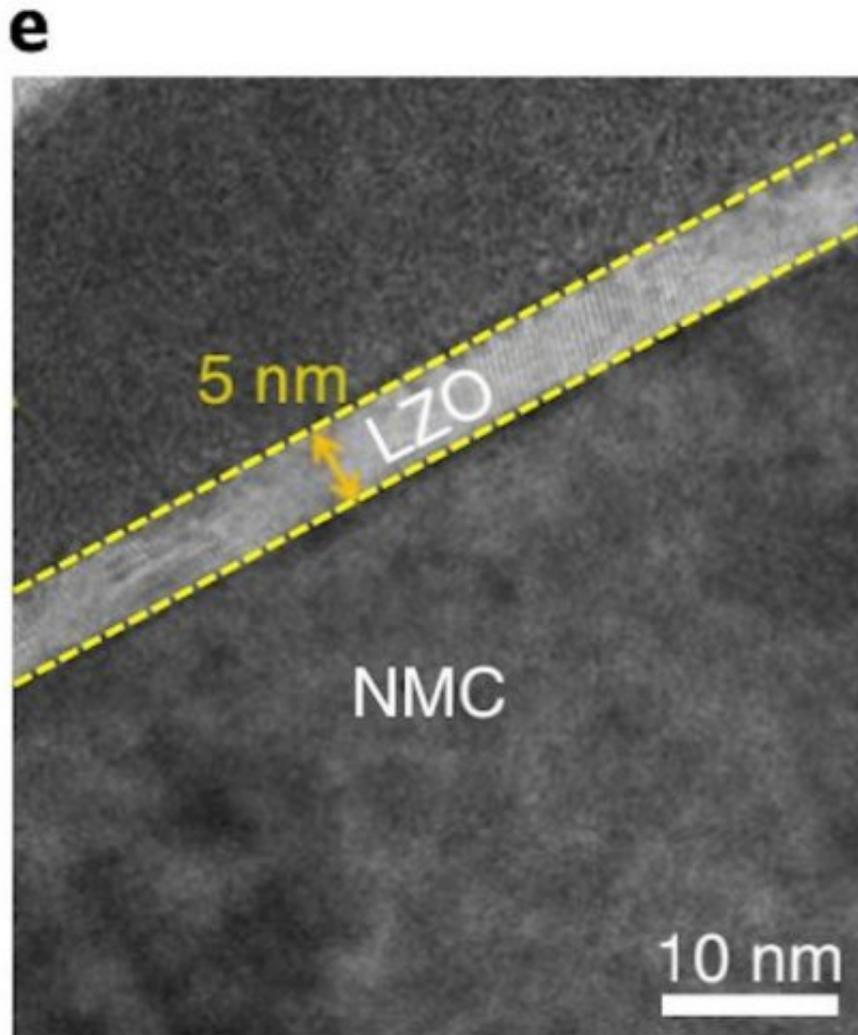
不仅如此，固态电解质在与活性正极材料接触的过程中，也会产生界面副反应。

根据加州大学圣地亚哥分校的研究成果，正极锂离子脱嵌过程中产生的氧将会与硫化物固态电解质中的锂产生强烈的静电作用，电解质与正极材料之间阳离子的互扩散会形成SEI膜（一种覆盖在电极表面的钝化层），并在反复的循环中出现增厚、阻碍离子运输的现象。

这一现象也会导致电池的库伦效率降低。

为应对上述两个问题，三星在正负电极方面均进行了处理。

在正极方面，三星通过对正极NCM材料涂覆一层5nm厚的LZO（Li₂O - ZrO₂）涂层，用来改善正极与电解质固-固界面的阻抗性能。



NCM正极材料外涂覆的LZO涂层

与此同时，涂覆的LZO涂层阻断了正极材料与硫化物固态电解质之间的副反应，这使得二者间不会出现SEI膜，库伦效率得到了提升，放电容量的衰减也同时被大幅减缓。

在负极方面，硫化物固态电解质通过银碳层与负极间接接触，界面阻抗同样得到了改善，银离子还能够帮助锂离子完成在负极的均匀沉积，阻抗进一步减小。

而三星使用SUS集电器作为负极材料的另一个原因也是因为SUS集电器与硫化物几乎不产生反应，也就是说负极与硫化物固态电解质的副反应的可能性也被断绝。

除此之外，三星所选用的辉石型硫化物固态电解质拥有与一般液态电解质相同的离子传导率（1-25ms/cm），因此，该电解质本身的导电能力就很强，对于提升库伦效率也有帮助。

在三星研究团队1000次的充放电循环中，该套电池解决方案的平均库伦效率大于99.8%。而在去年7月，我国中科院物理所发表的固态电池解决方案中，其电池的库伦效率大约为93.8%。

三星领先一步 其他玩家仍有五年窗口期

三星的全固态电池解决方案，在一定程度上解决了当下固态电池产业化的三大技术难点。关键技术被攻克，意味着固态电池离产业化更进一步，电动汽车能用上固态电池的日子，也变得更近了。

三星研究团队在论文中直言：“我们研发的全固态电池拥有900Wh/L以上的能量密度与1000次以上的充放电循环寿命，出色的性能使得这套解决方案成为固态电池领域的关键性突破，很可能助推全固态电池成为未来电动汽车高能量密度与高安全性电池的选择。”

但需要注意的是，当一家企业宣布完成前瞻性技术关键难点突破的同时，也意味着该企业的技术壁垒正在建立，其他企业的机会则相应缩小。尤其是在电池这类技术优势大过天的产业中，技术壁垒的突破难度不言而喻。

此前，日本锂电材料商日立化成完成碳基负极技术研发，对我国材料企业的封锁时长达到30年之久。

而三星、LG化学、SKI等企业更是早早布局电池上游的隔膜、电解液、电极等领域，培养了自己的供应商体系的同时，将大量专利收入手中，形成了对其他电池企业的封锁之势。

此次三星率先突破固态电池技术难点，势必也会对其他电池企业进行专利封锁，中日韩等动力电池企业突破固态电池难点的技术路径又少了一条。

这就是三星在固态电池卡位赛中，取得先发优势的结果。

但对于三星而言，先发优势并不意味着胜券在握。固态电池的量产对于三星来说，仍有许多难点。

首先，硫化物固态电解质对生产过程的要求极高，暴露在空气中容易发生氧化，遇水易产生H₂S等有害气体，生产过程需隔绝水分和氧气。

其次，银碳层的规模化投产需要规模不小的贵金属银的采购，成本颇高。

对于近年来盈利状况不佳的三星电池业务而言，新建产线采购贵金属的成本与固态电池量产后的市场之间形成的投入产出比，值得衡量。

因此，在固态电池的风口还未到来之前（业内认为会在2025年小规模量产），其他动力电池企业仍然拥有一段市场与技术的窗口期，固态电池的第一把交椅目前仍然虚位以待。

在日本，松下已经与丰田结盟，在两年之前拿出了700Wh/L能量密度的固态电池解决方案。

国内宁德时代近日公布的专利则显示，其全固态锂金属电池的能量密度理论上能够超过1000Wh/L，中科院物理所也完成了能将固态电池库伦效率提升至93%以上的材料研发。

美国动力电池初创公司Solid Power得到了现代、宝马、福特等车企的投资，宣布将在2026年量产能够用于电动汽车的固态电池。

可以预见的是，未来五年内，动力电池产业将围绕固态电池这一关键技术打响一场暗战。中、日、美、韩的动力电池企业均已入场布局，准备在固态电池风口到来之时，争抢该领域的龙头位置。

结语：固态电池难点被三星攻克

在此前的固态电池研发中，锂枝晶问题、库伦效率问题与界面副反应问题难倒了众多电池领域的研发团队。

但此次三星通过银碳复合材料与SUS集电器负极，有效解决了锂枝晶形成的问题，LZO涂层对正极的包覆也使得电池系统的库伦效率达到了99.8%。

可以认为，固态电池技术的关键难点已被三星攻克，固态电池产品距离量产又近了一步。

这一现象意味着在未来五年的时间里，布局固态电池领域的车企、动力电池供应商以及跨界玩家都将顺着这一思路进行研究，推动固态电池领域实现从研发到量产的突破。

综合入局玩家体量、资本助推以及电动汽车产业的需求三点来看，固态动力电池产业的风口或许很快就会到来。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/153661.html>