



硬碳是经高温处理后不会石墨化的碳,其内部晶体排列无序、层间距大,这使得硬碳负极在同等体积下可以储存更多的电荷,提高了钠离子电池的能量密度和续航能力。在放电过程中硬碳负极的膨胀收缩更加均匀,增加了其循环稳定性、充放电性能,并延长了钠离子电池的循环使用寿命。

硬碳负极材料成就储能“新秀”?

◎本报记者 李禾

随着太阳能、风能等可再生能源发电量的迅速扩大,储能电池新材料的研究也在不断深入。在第十五届深圳中国国际电池技术展览会上,有企业发布了新一代钠离子电池硬碳负极材料,其首次充放电效率可以达到90%。

我国钠资源丰富,钠离子电池被认为是最适合规模储能的新型电池,并有望缓解因锂资源短缺以及分布不均所引发的储能发展受限等问题。与其他钠离子电池负极材料相比,硬碳材料有何优势?我国硬碳材料产业发展现状如何?距离大规模应用,还有多远的路要走?带着这些问题,科技日报记者采访了相关专家。

硬碳是钠离子电池负极材料的首选

钠离子电池主要由正极、负极、电解液、隔膜等组成,其工作原理与锂离子电池相似。钠离子电池负极材料作为电池储钠的主体,在充放电过程中,实现钠离子的嵌入或脱出,因此电池的容量与负极储存钠离子的能力呈正相关,负极材料的选择对钠离子电池的发展具有决定性作用。

中南大学教授周向阳说,从钠离子电池负极材料分类来看,大致可分为五类。一是碳基负极材料,主要包括石墨类、无定形碳、纳米碳等,其中无定形碳最有可能率先实现产业化;二是合金类负极材料,理论容量高,但电子嵌钠后体积膨胀严重,循环性能差;三是金属氧化物及硫化物基负极材料,理论容量高,但导电性差;四是嵌入型的钛基负极材料,体积变化小但容量低;五是有机类负极材料,成本低,但导电性差且易溶解于电解液。

碳基负极材料具有出色的导电性,同时制备方法灵活、成本低廉、环境友好,成为钠离子电池负极材料的首选。其中,无定形碳中的硬碳、软碳材料被认为是具有潜力的钠离子电池负极材料。软碳是指经高温处理后可以石墨化的碳,通常以低成本的无烟煤作为前驱体加工制造获得,但其储钠比容量低、充电速度较慢、低温性能较差。

硬碳是经高温处理后不会石墨化的碳,其内部晶体排列无序、层间距大,这使得硬碳负极在同等体积下可以储存更多的电荷,提高了电池的能量密度和续航能力。由于硬碳的孔隙结构更大,可以容纳更多钠离子,因此在

放电过程中电极的膨胀收缩更加均匀,增加了硬碳负极的循环稳定性、充放电性能,并延长了钠离子电池的循环使用寿命。

周向阳说,通过对比不同种类的碳负极材料性能可以发现,硬碳是目前钠离子电池商品化应用时,负极材料的首选解决方案,有望率先实现产业化。

生物质成为制备硬碳材料的主流

“硬碳前驱体原材料来源丰富,前驱体选择和工艺技术积累是硬碳负极材料开发的关键因素。”周向阳说。

制备硬碳材料的前驱体常见的有生物质、合成聚合物和化石燃料等,不同前驱体制备的硬碳材料具有显著的性能差异,由于前驱体原料来源不同,硬碳材料成本构成也有显著差别。其中,生物质的原材料来源广泛,如椰壳、果壳、柚子皮、动植物组织等,成本相对较低,成为当前制备硬碳材料的首选。合成聚合物主要包括酚醛树脂、聚丙烯腈等化学合成材料,其电化学性能好、原料可控、产品一致性高,但成本较高。化石燃料主要包括沥青、煤焦油及相关混合物,原料来源广泛成本低,但产品容量较低,由于沥青等含有的挥发性物质较多,在生产过程中需要进行额外的废气、废水处理,因此增加了生产成本。

目前,硬碳制备工艺多路并行,不断有硬碳负极材料被开发出来。例如中国科学院山西煤炭化学研究所陈成猛研究员领衔的团队,通过化学反应把淀粉制备成硬碳负极材料,其成果发表在学术期刊《能源存储材料》上。如何把淀粉制备成硬碳?其流程大致可分为三个步骤:首先利用玉米淀粉和马来酞酐制备成富含氧元素的酯化淀粉;然后在反应炉中输入氢气与氦气的混合气体,其与酯化淀粉进行氢气还原反应,反应产物淀粉用作最终产物的前驱体;最后用氦气作为保护气,对淀粉前驱体在1100℃下进行高温碳化反应,完成硬碳材料的制备。

陈成猛团队还通过改变管式炉中的反应温度,调节反应产物前驱体中氧元素含量,实现了对硬碳微观结构的调控,证实了氧元素含量对硬碳负极材料电化学性能的影响等。

陈成猛强调,尽管团队的研究为后续进行高性能硬碳材料的开发奠定了基础,但仍然需要深入探索该材料的微观结构与电化学性质等。

此外,复旦大学夏永姚教授等将果壳类生物质材料依次浸入盐酸醇溶液、硫酸溶液中并搅拌,得到悬浮液;

再将悬浮液在水中分散、过滤干燥得到前驱体。他们将前驱体在惰性气体保护下升温进行预碳化处理,冷却后球磨,得到预碳粉;又将预碳粉在惰性气体保护下升温进行高温碳化处理、冷却,得到高效的钠离子电池用生物质硬碳负极材料。

硬碳负极材料行业市场规模将持续增长

钠离子电池已成为当前国内外研究和产业化的热点。国家发改委、国家能源局等九部门印发的《“十四五”可再生能源发展规划》提出,研发储备钠离子电池、液态金属电池、固态锂离子电池、金属空气电池、锂硫电池等高能量密度储能技术。

周向阳说,目前,研究者对硬碳储钠机制提出了多种模型,但对其储钠机制尚未达成统一认识。因此,还需要进一步研究来揭示硬碳材料与电化学反应机制的构效关系,为提升硬碳性能提供理论指导与科学依据。此外,如粒径、振实密度、质量负载等硬碳材料的物理参数,对电化学性能的影响也有待进一步探讨,以协同提升材料应用于钠离子电池体系时的性能。

北京智研科信咨询有限公司发布的《2023—2029年中国硬碳负极材料行业市场专项调查及投资前景分析报告》指出,随着国家对发展新能源汽车和储能装备的支持,我国硬碳负极材料行业市场规模将进一步增长。据市场预测,2025年,我国硬碳负极材料行业市场规模将达到86.5亿元,硬碳负极材料行业未来5年内年均增速将达到15.3%。

目前,由于国内硬碳负极材料行业发展时间较短,多数企业及研究机构仍处于技术研发和优化阶段,不过,国内各大厂商都在积极布局硬碳负极材料生产。今年4月,广东容钠新能源科技有限公司宣布,年产1万吨硬碳负极材料前驱体生产项目在福建省永安市石墨和石墨烯产业园正式投产,其主要以植物系生物质作为原材料。宁波杉杉股份有限公司则表示,应用于钠离子电池的硬碳负极材料在国内已实现吨级销售,预计今年量产规模将达到千吨级。

中国银行研究院研究员叶银丹认为,钠离子电池在低温、安全、快充等性能指标方面的表现优于锂离子电池,虽然其能量密度、循环寿命等仍有提升空间,但考虑到材料来源丰富,仍具备较大的发展潜力。随着硬碳负极材料等钠离子电池关键技术的突破,储能需求的快速增长,钠离子电池的应用场景和规模也将得到快速发展。

吸收超90%干扰电磁波

铁钴钔三元合金薄膜让通信更稳定

◎本报记者 吴纯新 通讯员 程毓

无线通信需依靠特定的电磁波频段,然而自然界中电磁波频段丰富且互相干扰。通信要稳定,就得屏蔽其他电磁波的干扰。

6月3日,科技日报记者从武汉科技大学获悉,该校材料与冶金学院李享成教授团队研发出新型吸波材料(吸收电磁波的材料),制成铁钴钔三元合金薄膜,用于集成电路可吸收90%以上的干扰电磁波,较好地解决了电磁波干扰难题。相关研究成果日前发表在《合金与化合物》上。

亟须研发新的抗电磁波干扰材料

日常生活中,电磁波无处不在。我们使用的电子产品经常受到电磁波干扰,电视机屏幕出现雪花点、手机听筒传来杂音等现象都可能由电磁波干扰导致。

目前,国内外科学家一直致力研发新型吸波材料——在尽量宽的频率范围内,把干扰信号全部吸收,以减少电磁波干扰。“特别在5G通信大规模应用之后,集成电路工作频率不断提高、带宽不断增

加,原有的一些抗电磁波干扰材料在宽频率范围内,吸收电磁波的能力变差。”李享成说,研发新的抗电磁波干扰材料,成为国内外科学家研究的新热点。

5年前,李享成团队师生阅读文献时,注意到科学家们发现了一种新的金属元素——钔,其四方结构具有室温铁磁性。

于是,他们尝试将钔和铁、钴这两种常见的磁性元素,按照一定比例混合均匀、熔炼,以提高吸波材料的性能。

团队成员、研三学生鄂园园说,他们将钔、铁、钴混合,制成磁粉薄膜,测算其吸波性能。

该团队经多次计算模拟与实验验证发现,钔的掺杂比例在1%左右就能形成独特的合金晶体结构,此时磁粉薄膜吸收电磁波的效率最高,可以达到97%。

由于电磁波以一定的角度发射,该团队测算,当磁粉实现分层平行排列,电磁波通过薄膜时,其吸波效果最好。

不断优化原材料和制作工艺

“把钔和铁、钴结合制作薄膜并实现产业化,有两个难点。”李享成介绍,一是要通过理论计算获得钔的最佳掺杂比例;



国际上的吸波材料在整个5G通信频段内能吸收80%的干扰电磁波。我们研发的新型吸波材料,在这个频段的吸波效率平均可达90%。

李享成 武汉科技大学材料与冶金学院教授

二是要通过装置改进与工艺优化,实现高密度高取向薄膜的均质生产。

经历上万次的设计和验证,反复做实验来调整和改进,2023年春节前,李享成团队终于做出了新型吸波材料。

该团队最新研发的磁性吸波材料——铁钴钔三元合金薄膜,放在一个成人手掌大小的电路板上,磁粉薄膜厚度仅200微米。

“在电子显微镜下,它有13层薄膜,磁粉不是颗粒状的粉末,而是片片状。”鄂园

园介绍,磁粉薄膜由三元合金磁粉和树脂材料黏合而成,若没有技术干预,磁粉在树脂中无序排列,东倒西歪,会降低电磁波的吸收效率。

为了让磁粉实现层堆叠、有序排列,该团队推导铁钴钔片状磁粉的磁场取向,首创“磁场下的扭矩模型”,通过旋转磁场干预,让磁粉呈现平行定向排列,平行分布在树脂中,以达到最优吸波效果。

该团队还研发了相关装置,在磁粉薄膜生产中实时监测磁场分布,保证均质生产——随意切下一块,都能达到同等级的吸波性能。在提高抗电磁波干扰能力的同时,团队不断优化原材料和制作工艺,把成本控制在合理范围内,为成果转化、大规模生产奠定了基础。

“国际上的吸波材料在整个5G通信频段内能吸收80%的干扰电磁波。我们研发的新型吸波材料,在这个频段的吸波效率平均可达90%。”李享成自豪地说,在某些使用频率较高的频段,他们研发的新型吸波材料吸波效率可以达到95%以上,能更好地解决电磁波干扰难题,且成本比国外降低30%左右。

目前,该吸波材料依托科研平台已完成实验室制备,并进入工厂中试。已有3家企业正在和团队对接合作转化。

寻材问料

我科研人员提出新型三维锂负极框架构型

科技日报讯(记者 颜满斌)6月3日,科技日报记者从中国科学院近代物理研究所获悉,该所材料研究中心科研人员与北京航空航天大学合作者利用核径迹技术提出了一种新型三维锂负极框架构型。相关研究成果近日发表在《先进能源材料》上。

“探究高性能电池负极材料的理想框架构型是当前国际上的一个前沿科学问题。锂金属负极被认为是下一代锂电池的理想负极材料,然而循环过程中产生枝晶等问题阻碍了其商业化应用。”该所纳米材料室主任、研究员段敬来告诉记者,因此寻找兼具高能量密度、高功率密度和高循环稳定性的锂负极框架构型,对于研发高性能锂离子电池具有重要意义。

科研人员基于兰州重离子研究装置,利用核径迹技术构建了一种新型三维多孔复合框架结构。该结构由三维纳米铜骨架和均匀分布的亲锂位点构成。当将其与锂金属复合作为锂离子电池负极时,该复合框架结构表现出超过2000小时的长循环寿命和高速率能力。即使在高压容量和高电流密度下,复合负极在运行600小时后仍表现出稳定的循环性能。

与同种材料的其他框架结构相比,该三维多孔复合框架结构显著提升了锂离子电池的电化学性能。进一步的研究表明,该复合框架结构的更好力学强度、高孔隙率和低孔隙迂曲度是电池性能提升的主要因素。

段敬来介绍,该工作将核径迹技术引入电极材料领域,提出了一种新型金属锂负极框架构型,对于探寻高性能负极材料具有重要意义,有利于研究理想负极框架结构的具体形态,引发研究者对锂负极框架构型的更多讨论与思考,将有助于锂金属负极关键问题的解决和储能领域的发展。

仿生超疏液涂层可解决5G天线罩“雨衰效应”

◎本报记者 颜满斌

6月4日,科技日报记者从中国科学院兰州化学物理研究所获悉,该所环境材料与生态化学研究发展中心硅基功能材料组与山东鑫纳超疏新材料有限公司合作,研发出了兼具优异耐压性、机械稳定性和耐候性的5G天线罩、雷达罩超疏液防雨衰涂层,能有效解决5G信号在降雨时的“雨衰效应”。相关研究论文近日发表于《自然·通讯》。

5G天线罩是5G基站的重要组成部分,用来保护天线系统免受外界复杂环境干扰,提高天线精度和使用寿命。但是,雨水会在5G天线罩表面形成水滴或水膜产生“雨衰效应”,即水的介电常数很高,会吸收、反射大量电磁波,导致5G信号严重衰减。

“避免雨水在5G天线罩表面形成水滴或水膜是解决‘雨衰效应’的关键。”中国科学院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学研究发展中心副主任、研究员张俊平介绍,仿生超疏液涂层(超疏水、超双疏涂层)具有液滴接触角高(大于150°)、滚动角低(小于10°)等特点,液滴易从表面滚落,在自清洁表面、抗液体黏附、防液体铺展等领域具有广阔的应用前景,有望用于5G天线罩表面,解决其“雨衰效应”。然而,采用仿生超疏液涂层解决5G天线罩“雨衰效应”尚需突破涂层不能同时具有优异的耐压性、机械稳定性和耐候性的技术瓶颈。

张俊平团队与山东鑫纳超疏新材料有限公司合作,研发了一种兼具优异耐压性、机械稳定性和耐候性的5G天线罩、雷达罩超疏液防雨衰涂层,该涂层能够有效避免雨水在5G天线罩、雷达罩表面黏附,有效解决了其“雨衰效应”,并在全多地5G天线罩、雷达罩上进行了实际应用。

张俊平介绍,黏结剂的引入虽然能够提升涂层的机械稳定性,但也同时将低表面能纳米粒子包埋,导致涂层具有较高的表面能,进而使得涂层的超疏水性和耐压性较差。通过调研大量文献,并结合此前的研究经验,该团队对涂层进行了系统设计,成功制得兼具优异耐压性、机械稳定性和耐候性的仿生超疏液涂层。

“首先,涂层的三级微/纳/微米结构以及致密的纳米结构,使其具有优异的耐压性。其次,涂层的近似各向同性结构及黏结剂的黏结作用,使其具有优异的机械稳定性。同时,我们选用具有化学惰性的原材料制备涂层,使其具有优异的耐候性。”张俊平说。

此外,5G天线罩、雷达罩基材大多为ABS塑料。“这类基材具有较低的表面能,导致涂层与基材的黏结强度较弱。”张俊平说,团队通过对黏结剂的种类进行优化,筛选出与ABS等基材具有优异黏结强度的黏结剂来制备涂层,成功克服了涂层与ABS等基材黏结强度弱的缺陷。

经过3年的研发、产业化和规模化应用,该涂层性能已取得大幅提升。张俊平告诉记者,未来,团队将探索更多仿生超疏液涂层的潜在应用领域,实现其在高压输电线路、桥梁、隧道防结冰,5G天线罩、雷达罩防雨衰,抗危化液体黏附,电子产品防水防油膜,自清洁市政工程等方面的工程化应用。



在5G基站,工作人员正在调测天线。

本版图片由视觉中国提供