

固态电池：“替补”何时成“主力”

■本报见习记者 田瑞颖

“固态锂电池要大干快上,引领电动中国。”近日,中国工程院院士陈立泉在第七届中国电动汽车百人会论坛上喊出这样的口号。

陈立泉表示,液态锂电池容易引发安全忧虑,300瓦时/公斤能量密度也已到达极限。下一步要发展固态电池,或者逐渐过渡到全固态锂电池。

“传统的液态锂电池已无法满足行业更高需求,在全固态锂电池技术尚未获得突破的情况下,混合固液电池有望兼容液态锂电池大部分材料、设备和工艺,综合平衡安全性、能量密度、功率密度、循环寿命、高低温性等性能,可率先实现商业化,逐步替代液态锂电池。”中国科学院物理研究所(简称物理所)研究员李泓在接受《中国科学报》采访时说。

混合固液电池是必要的过渡

随着固态技术的发展和产业化进程,近年来,国内外固态电池公司如雨后春笋般涌现。

“固态电池的负极材料可以是纳米硅和石墨的复合负极,正极可以是锰酸锂、富锂锰基材料或不含锂的正极材料,电解质是固体电解质,能量密度可达300~450瓦时/公斤。”陈立泉表示。

前瞻产业研究院公布的《2020年中国固态电池行业研究报告》显示,目前全球约有50多家制造业、初创公司和高校科研院所致力于固态电池技术,但固态电池尚未实现大规模商业化。

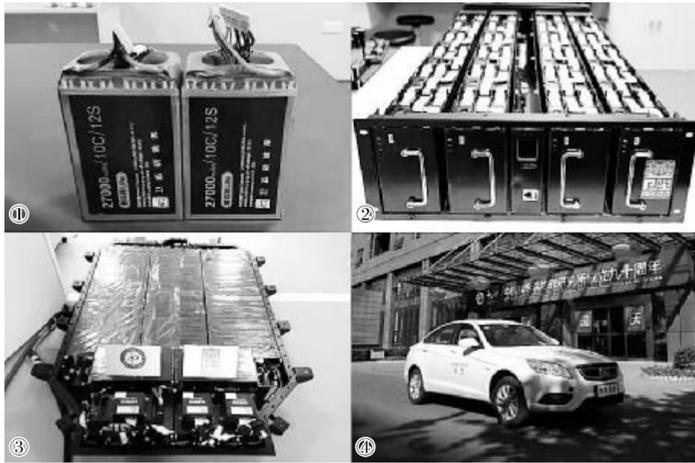
“近年来,作为下一代动力电池的重要技术路线,固态电池被寄予厚望。但总体而言,固态电池在世界范围内尚处于研发阶段,目前还没有企业展示综合性能及成本都能与液态锂电池相媲美的大容量固态动力电池。”李泓坦言。

值得注意的是,“固态”锂电池和“全固态”锂电池的概念常被混淆。对此,李泓解释,根据电解质的不同,锂离子电池可以分为液态锂电池、混合固液锂电池和全固态锂电池三大类。实际上,半固态锂电池、准固态锂电池、固态锂电池均属于“混合固液锂电池”范畴,只是液体电解质与固体电解质比例不同。

“两者的区别在于,混合固液锂电池仍然含有一定量液体电解质,而全固态锂电池只含有固态电解质,不包含任何液体电解质。”李泓说。

在他看来,理论上,相较于混合固液锂电池,全固态锂电池最主要优点是更不容易发生热失控。此外,由于使用更高容量的负极和更高能量密度的正极,能量密度有望达到更高水平。

李泓还指出,由于全固态锂电池目前尚未完全解决循环过程中固相界面接触及



① 高能量、长寿命无人机电池组
② 高功率智能储能电柜
③ 高能量混合固液动力电池系统
④ 混合固液动力电池装车示范
李泓团队供图

体积膨胀问题,材料体系、生产工艺、应用技术因此也不成熟,并未形成供应链,得到充分验证,短期内无法实现大规模量产——预计还需约5年时间。

在他看来,市场对于高能量密度、本质安全、高充电速率、低成本的电池一直有着持续改进的需求。“目前看,混合固液动力电池是液态锂离子电池性能提升的重要可行技术路径。”

新路径深根“固”本

“全固态锂电池是革命性技术,未来10年是固态电池破壁的关键时期。”物理所研究员黄学杰在第七届中国电动汽车百人会论坛上表示。

然而,从“液态”转向“固态”,每一步都十分艰难。“电解质是锂离子传输的重要媒介,对电池性能至关重要。传统锂电池电解质是电解液,具有浸润效果,可以充分浸润正负极材料表面,因此易于与正负极活性材料保持良好接触。”李泓解释道。

相反,固态锂电池使用了固态电解质,简单引入不易发生体积变化的固态电解质材料后,与正负极活性材料由原来的持续柔性面接触变为更多硬的点接触,因此直接在电芯中引入固态电解质往往会带来固固界面接触不良的问题。

李泓告诉《中国科学报》,目前,传统固态

电池的开发主要是聚合物固态电池、薄膜固态电池、硫化物固态电池、氧化物固态电池4种技术路线,“这些技术路线基于不同种类的固态电解质材料,各具优势和挑战性”。

其中,薄膜固态电池和氧化物固态电池难以研制大容量动力或储能电池;聚合物固态电池受限于现有PEO(聚氧化乙烯)材料体系,无法在室温下工作且难以兼容高压正极;硫化物固态电池则面临电解质对空气敏感、制造条件苛刻、原材料昂贵、规模化生产技术不成熟等问题。

究竟选择怎样的固化体系?面对传统路径的瓶颈,李泓团队陷入深思:“从液态到全固态,中间应该通过一个‘固液混合’电池实现过渡。”

2013年,李泓和物理所团队一起,结合液态锂离子电池与全固态锂电池积累的知识、材料体系 and 设计理念,另辟蹊径提出了基于“原位固态化”混合固液电解质锂电池的构想。

“原位固态化路径之一是在电芯制造过程中引入可以发生聚合反应的液体,先通过注液保持液体与电极材料之间良好的物理接触,再通过化学或电化学反应,将液体全部或部分转化为固体电解质,实现良好的电解质与电极材料接触,综合平衡高电压、安全性、高倍率等性能。”李泓解释道。

在他看来,相较于现有技术路线,原位固态化技术一方面易于解决固固界面接触

的关键问题,另一方面有望兼容现有液态锂电池的大部分制备工艺,易于更快实现规模化量产。

经过两年攻坚克难,李泓团队使用原位固态化技术有效抑制了锂枝晶生长。随即,庞大的“亲友团”合力把原位固态化技术推上了应用“快车道”。

物理所通过对固化体系进行计算提供理论指导,北京卫蓝公司进行实验验证和工程化放大,怀柔团队进行固态电池失效分析……从机理提出,到实验验证、工程化放大,再到后期失效分析的全流程,在“大家庭”的支持下快速完成。

“固态电池研发的每一个问题都是难题,每一个难题都需要团队协作,我们团队始终秉持尊重科学、原始创新、深度思考、极致执行、兼收并蓄、一往无前的精神,永葆初心、牢记使命,坚信一定能实现锂离子电池技术进步和固态电池落地。”李泓感言。

以应用为导向持续研究

眼里有星辰大海,脚下有丘壑万千。面对固态电池的“火热”,李泓认为,固态电池研究需要持续优化并解决关键材料和技术因素。

他指出,目前,固态电池还缺乏综合性优良的单一固态电解质材料。固态电解质是固态电池的核心组件,其综合性能和产业化水平是影响固态电池产业化进程的关键因素。

“目前开发的固态电解质材料都存在各自的缺陷或短板,在固态电解质选择、电芯设计上还需要寻求综合解决方案,扬长避短。”李泓直言。

除了固态电解质材料,为了兼顾高能量密度、高安全、长寿命等综合性能,固态电池还需要匹配高比能的正负极材料,如高镍三元正极、硅碳负极、金属锂负极等。“这些高比能正负极材料的引入也为研制固态电池带来了一系列挑战,仍需要不断提出综合优化的解决方案。”李泓说。

此外,新技术和新工艺的导入会对固态电池生产制造工艺提出更高要求,需要引入数值模拟仿真技术和数字化智能制造技术,克服工程放大和生产制造过程中的难题,实现精准可控可追溯。

对于未来固态电池的研发,李泓提出几点建议:一是以应用和市场需求为导向,完善材料和性能评价体系,持续进行基础研究积累;二是重视技术路线选择和工艺开发;三是重视电芯设计和工艺验证;四是重视材料本身的放大,打通关键材料供应链;五是重视智能装备开发和设备自动化;六是建立标准化生产制造体系,建立和完善固态电池相关标准,逐步从混合固液锂离子电池向全固态金属锂电池发展。

■视点

“从我国低碳化、数字化能源发展方向来看,能源系统将由集中式向分布式转变,分布式能源优势会进一步凸显。”日前,中国城市燃气协会分布式能源专业委员会主任方建平在第二届分布式能源生态论坛上强调,未来,分布式能源将为解决韧性能源扮演重要角色,成为新兴产业群。

在他看来,打造安全可靠、绿色低碳、高效经济的韧性能源应是分布式能源与智慧能源的战略使命。未来,我国分布式能源发展应把握数字化、智能化核心,向低碳化、数字化的综合智慧能源不断演进,为建设城市能源大脑提供基础应急安全保障能力。

当前,各国都提出了雄心勃勃的脱碳计划。为加快能源转型、提高能源安全以及减少对化石能源的依赖,各国均主要集中于发展太阳能、风能等生物质能,这与目前我国提出的能源战略不谋而合。

方建平表示,我国能源发展方向主要表现在:一是靠近终端的智慧化;二是低碳化。

在终端智慧化方面,由于政策要求逐渐趋严、能源供应多样化及技术装备不断进步,靠近终端的能源供需成本将不断降低,管理将趋于精细化,为分布式能源这种新型能源利用模式提供了广阔舞台。

而在低碳化方面,未来10年,伴随我国能源结构发生巨变及新型能源体系向绿色、韧性转型,其催生的绿色能源投资将达到现有GDP的4%,约4万亿元。在此过程中,能源行业特征与市场格局有望得到重塑,能源政策、标准、行业协会、媒介等支持与服务体系将同步发生巨变。

方建平等称,从低碳化、数字化能源发展方向看,能源系统由集中式向分布式转变,大网与小网相结合是大势所趋。分布式能源也应把握“新基建”数字化、智能化的核心,向低碳化、数字化的综合智慧能源演进。

“智慧化的核心是贴近用户侧能源供应,重视用户体验。以物联网、互联网、大数据为核心推手的智慧能源,有望极大创新天然气的终端应用模式与商业模式。”方建平等称,建筑物过去只是用能主体,按照新经济理论,未来其不仅是用能单位,还将是创造能源的单位,耗能和产能要进一步结合,从而推动能源企业由供应资源向提供服务转变。

截至目前,我国已构建完

打造韧性能源是分布式能源使命

■本报记者 李惠钰

中国城市燃气协会分布式能源专业委员会主任方建平

成基本的能源保障体系。方建平表示,伴随着能源结构低碳化与城市管理终端化、精细化发展,分布式能源技术借助可控可靠、启动快速的优势,有望在解决韧性能源系统建设方面扮演重要角色,成为解决城市能源供应与管理痛点和难点的重要“抓手”,在城市能源大脑建设过程中提供基础应急安全保障。

此外,方建平认为,在国家能耗总量与排放控制要求下,可再生能源势必大规模发展。而助推城市能源绿色韧性转型,还应进一步推动传统能源与可再生能源有机结合,创新技术和商业解决方案。

“比如将富含可再生能源,首先通过电解,使氢气与沼气的二氧化碳结合,形成代用天然气(人工甲烷),再注入到天然气管网。这方面欧盟已有广泛实践,我国也应该开展这方面的技术储备。”方建平等说。

■资讯

国家发改委将继续加强能源保供工作

本报讯 近日,国家发展改革委(简称国家发改委)举行1月份新闻发布会。会上,国家发改委秘书长赵辰昕表示,国家发改委将会同有关方面,继续做好能源保供相关工作。

一方面,加强能源供需形势监测预警,统筹煤炭、电力和天然气供应,组织风光水火核等电源多元化生产,加强跨地区、行业和部门的协调调度,健全完善有序用能方案;另一方面,科学研判“十四五”能源需求走势,持续加强能源产供储销体系建设,深化电力

市场化改革,做好“十四五”能源规划编制工作,为经济社会发展民生用能提供坚强支撑。

国家发改委政研室主任袁达表示,为实现碳达峰、碳中和的中长期目标,国家发改委将抓紧研究出台相关政策措施,从大力调整能源结构、加快推动产业结构转型、着力提升能源利用效率、加速低碳技术研发推广、健全绿色低碳发展体制机制、努力增加生态碳汇6方面,积极推动经济绿色低碳转型和可持续发展。(李惠钰)

第二届中国能源行业前沿论坛在沪召开

本报讯 近日,由上海交通大学安泰经济与管理学院、上海交通大学行业研究院主办的第二届中国能源行业前沿论坛在沪举行。本次论坛主题为“中国能源转型战略”,中国工程院院士、上海交通大学副校长黄震就全球气候变暖与温室气体排放控制,我国碳达峰、碳中和面临的挑战,碳达峰、碳中和目标下的能源大趋势等做了演讲。

黄震认为,未来10年碳达峰、40年碳中和是巨大挑战。从技术路线来说,首先是煤炭的达峰,第二个是二氧化碳达峰,第三个是整个能源消费达峰,最后要建绿色低碳的安全可持

续能源体系,然后实现碳中和。黄震把能源大趋势总结为“五化”,供给侧是电力零碳化、燃料零碳化,需求侧是高效化、再电气化、智慧化。上海交通大学产业技术经济学教授杨忠直分析了目前煤炭、石油、天然气三大石化能源现状、消费与排放情况,通过各项数据的生动展示判断中国目前能源消耗及排放同国外相比存在消耗大、排放多的情况,因此发展绿色低碳十分必要。他通过单位GDP的能耗以及单位GDP的二氧化碳排放指标,分析了一些国家近12年的能源发展变化情况。(黄辛 王涵)

“三生万物”重塑电致发光器件

■本报记者 崔雪芹

柔性电子是近年来全球学术界和产业界研究开发热点。其中,电致发光器件起步最早,具有非常广泛的应用前景。然而,电致发光器件大多功能单一,封闭的器件结构导致传感功能难以集成,进而难以满足万物互联时代对发光器件智能化的新要求。

此外,电致发光器件大多采用直流或单相交流电驱动,这也导致电致发光器件无法直接接入三相电网,且需要复杂的后端电路,造成新的能源消耗并增加运行成本。

日前,由中国科学院院士、西北工业大学柔性电子前沿科学中心首席科学家黄维领衔团队联合北京大学深圳研究生院教授孟鸿课题组,创造了全球首个由三相交流电驱动的电致发光器件,同时成功赋予该器件开放式传感接口,可满足多种智能传感功能需要。这一原始创新成果在线发表于《自然—通讯》。

突破瓶颈

传统“三明治”叠层结构给柔性电子带来极富挑战性的本征难题。

应用在柔性电子中的传统光电器件,无论是无机发光、有机发光,还是量子点和钙钛矿发光二极管,都是“三明治”叠层结构,需要在功能层两侧夹两个电极。为了保证发射或吸收光,其中至少一个电极必须透明。

这给行业发展造成瓶颈。论文通讯作者黄维告诉《中国科学报》,“首先,透明电极成本高,是整个器件成本构成的主要部分。其次,人们对电子设备提出可拉伸、可折叠等更高要求,而电极透明性需求会大大缩小电极可选择范围,限制了在未来智能可穿戴应用中的发展。第三,上下电极堆叠形成封闭器件结构,难以直接集成传感模块,实现传感和人机交互功能。”

为解决这一世界性难题,在黄维指导下,孟鸿课题组于2014年成功实现了共平面电极新型电致发光器件结构构思,并于

2015年申请相关国际专利。

孟鸿告诉记者,“这种结构的电致发光器件可采用任何材料作为基底,使用任意稳定导体作为电极,无需使用价格高昂且制备工艺复杂的透明导电电极。此外,这种新型结构不仅工艺简单,利于大规模制造,更重要的是,与传统发光器件相比,一对电极排列的方式不再是相互堆叠而是并排分布。正是这种结构优势,创造了远程遥感发光的发光器件,并有望实现智能发光的广泛应用。”

时至今日,电致发光器件已由只有一个发光单元的“三明治”结构拓展到具有两个发光单元的共平面电极型结构。

基于共平面电极的新型电致发光器件结构,是否可以进一步将电致发光器件的发光单元拓展到3个甚至更多,以在照明、显示、传感等多领域实现更多具有独特吸引力的应用?这正是科研人员亟待解决的问题。

以简驭繁

如何用简单方法实现电致发光器件直接由三相交流电驱动呢?黄维团队构筑了一种具有柔性和多功能的三相电驱动电致发光器件(TPEL)。

“这是世界上首次报道由三相交流电直接驱动的电致发光器件。”孟鸿介绍说,该器件结构包括3个独立电极,在每个输入电极顶部均涂有介电层和发光层。它不需要透明导电材料作为电力输入电极,当顶部发光层被极性电桥连接时就会发光。电桥介电常数、偶极矩和透明度均可以影响交流电致发光器件性能。然而,电桥导电性对器件性能并不产生直接影响,甚至可以使用绝缘材料代替昂贵的透明电极。

此外,独特的器件结构和外耦合的极性电桥也使TPEL器件具有多种应用功能。

道生一,一生二,二生三,三生万物。论文第一作者、北京大学硕士生纪君朋进一步介绍说,“古代哲学家老子所说的三生万



黄维(左)、孟鸿(中)和纪君朋在实验室交流项目进展。
北京大学供图

物很适合作用来描述全彩显示领域,因为使用三原色就可以在调色板上创造出任何颜色。由于TPEL器件有3个发光单元,可以设计器件结构使3个发光单元分别发射红光、绿光和蓝光,即一个器件发出3种不同颜色,实现像素功能。

另外,团队将三相电直接驱动的概念扩展到有机发光器件,制备了三相电驱动的有机发光器件。虽然并没有专门针对新型结构进行优化以实现最高器件性能,但与无机TPEL器件相比,所制备的有机器件达到了更高的亮度(最高6601 cd/m²)和电流效率(最高16.2 cd/A),证实了三相电的驱动方法广泛适用于各种发光材料。

未来可期

研究团队还为记者演示了一种多功能柔性TPEL面板。为制备大面积照明面板,他们设计了适用于三相电驱动的特殊叉指电极结构。由三相电直接驱动的大面积发光面板不仅适用于一般固态照明,也可用于交互性显示和传感等。

例如,可交互显示的显示面板:使用蘸水毛笔就可以在面板上任意书写,来自笔刷的水作为极性电桥,只有被墨水覆盖的部分会发光。与其他交互式可重写显示器不同,TPEL面板不仅由三相电源驱动,而且不需要特殊的导电和透明材料,也不需

要复杂的压力传感系统和后端电路。TPEL面板还可以作为传感面板直接连接到220V、50Hz远距离三相电线上。纪君朋介绍说,“几乎所有威胁电力线路安全的因素,如雨、雪、冻雨、冰积或极端潮湿环境,都可以通过连接TPEL面板检测到,并远程发出光报警。当电线出现异常,如相位丢失或三相电压不平衡,TPEL面板也可以作为传感器进行远程光通信。”

谈及未来科研规划,孟鸿表示:“我们也在尝试使用热活化延迟荧光材料、聚合物发光材料、钙钛矿量子点发光材料等更多新兴材料作为共平面电极新型结构器件的发光层材料,使用多样化发光材料体系将给这种新型器件结构带来更加多样化的应用,已经取得的相关研究成果将陆续发表。”

“多样化外耦合极性电桥将给新型电致发光器件结构带来更多潜在应用,例如将脑神经信号施加到开放极性电桥上形成具有传感显示功能的脑机接口。”黄维对该成果的应用充满信心。

“外耦合极性电桥共平面电致发光器件和可穿戴显示技术结合,有望实现人体机能传感和显示器件无缝融合,在智能传感领域拥有更广阔的潜在应用前景。今后课题组也将致力于开发该类型器件的更多应用场景。”黄维说。

相关论文信息: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-20265-2>