

# 3D 打印石墨泡沫革新电极材料

■本报记者 崔雪芹

为制造高效的能量存储设备,3D 打印正被广泛应用于电化学领域。近日,西北工业大学团队和新加坡国立大学增材制造实验室合作的一项新成果,着实让业界“眼前一亮”。

联合团队利用数字光处理和化学气相沉积两种现代工业技术,研制的一种独特的 3D 中空石墨泡沫(HGF),具有周期性多孔结构和良好力学性能,成功实现了电极高机械强度和超高活性材料负载量。相关论文已发表于《探索》。

“该成果不仅为制备优秀机械强度和电化学性能的电极材料提供了一种新方法,也为先进能源存储设备的规模化应用提供了一条新路径。”论文通讯作者、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对《中国科学报》说。

## 3D 打印电极广受关注

随着社会的高速发展以及人们对能源需求的不断增加,寻找一种可循环再生的绿色能源成为当下热点。由于 3D 打印技术可以快速成型且成本相对较低,其在绿色能源领域的应用广受关注。

3D 打印技术包括熔融沉积建模、喷墨打印、选择激光熔融和立体光刻等。过去几年,使用 3D 打印技术创建电化学能量转换和存储的电极/设备的相关研究大量涌现,科学家在该领域也取得了不少成绩,但仍然面临很多挑战与技术缺陷。

自 2018 年起,西北工业大学团队便致力于开发具有更高精度和独特结构设计的新型 3D 打印电极。

“自团队成立以来,通过 3D 打印技术实现高性能电极的定制化和产业化,一直是我们的奋斗目标。通过选择不同的打印技术、结构设计和打印材料,实现电极材料多样化的定制。”论文通讯作者、西北工业大学柔性电子研究院教授官操对《中国科学报》介绍说。

由于 3D 打印电极可以提供更高的活性材料负载量,从而实现了更高的能量密度和功率密度。近年来,该技术在金属离子电池、金属空气电池和超级电容器等能源存储领域的应用研究逐渐火热起来。

多年来,作为导电介质中输入或导出电流的组件,科学家不断调整组成电极,以期获得更好的电池性能。目前,常用的电极材料包括金属、金属氧化物、金属碳化物、金属硫化物、碳基材料、导电聚合物、金属



电极材料机械性能展示

有机框架材料及其复合材料等。

其中碳基材料,如石墨烯和碳纳米管是柔性透明导电电极最常用的电极材料之一,拥有优异的电学、光学和机械性能。高质量的石墨烯凭借导电性好、机械柔韧性强和光学透明度高、化学稳定性好等优势,被广泛应用于柔性透明导电电极制备。

不过,论文作者、新加坡国立大学团队带头人丁军教授也表示,目前针对 3D 打印技术在碳基材料的实际应用,依旧存在一定局限。

## 机械稳定性压倒一切

目前,3D 打印技术制备薄膜电极主要有挤出式和喷墨式两种方法。这两种方法的工作原理尽管较为类似,但所用墨水的性质却有较大差异。

3D 打印石墨/石墨烯电极材料的制备大多采用直写墨水打印方法(挤出式)。然而,由于该技术分辨率较低,因此只能实现打印某些简单的 3D 结构,如网格、叉指结构等,这也限制了该技术的进一步应用。此外,对于包装和运输而言,3D 打印碳材料具有优良的机械性能是必不可缺的,然而之前的研究却较

少关注这一问题。

开发出怎样的电极更具前途,并将带来优秀的机械性能和电化学性能?官操给出的答案是“具有更高精度和独特结构设计的新型 3D 打印电极”。在数字光处理和化学气相沉积的帮助下,该团队设计了一种结构简单、多孔性好的轻质 HGF。

“有限元分析和压缩试验证明,采用回转体多孔结构的多孔 HGF 可以有效防止应力集中引起的结构失效,从而保持机械稳定性。”官操对记者说,“机械的稳定性可以压倒一切。”

据介绍,他们团队通过在石墨泡沫上进一步包覆 MnO<sub>2</sub> 纳米片,将石墨泡沫直接用作超级电容器的电极材料,且不需要额外的黏合剂和集流体。而受益于独特的中空多孔结构,该材料不仅可以实现活性物质的高质量负载,还具有显著的高面积和高体积电容。

有限元分析结果证实,预先设计的螺旋状多孔结构可提供均匀的应力区域,并减轻应力集中引起的潜在结构破坏趋势。实验结果显示,在较低的材料密度下,通过 3D 打印技术制备的石墨泡沫可以实现较高的机械强度。

研究人员表示,当石墨泡沫表面覆盖超高载量的 MnO<sub>2</sub> 时,MnO<sub>2</sub>/HGF 可以同时实现较高的面积、体积和质量比容量。此外,组装的准固态不对称超级电容器同样显示出优秀的机械性能和电化学性能。这种具有良好力学和电化学性能的三维多孔和坚固材料的研发策略,将为先进储能器件的实际应用铺平道路。

## 仍将不断探索

谈及之后的科研计划,黄维说,“今后将研发多功能电极 3D 打印技术,开发适合的 3D 打印材料体系,实现能源存储器件的一步打印,这也是我们不断探索的课题。”

“探讨最合适的打印工艺参数和结构参数,推动能源存储器件技术与产业的发展,实现新型能源存储器件的工业化和产业化是我们最终的目标。”黄维进一步介绍说,“在电极材料制造的同时,对研发高比容量和高功率的能源存储器件的要求也会越来越高。同时,低成本、制造程序简单的工艺方法也能够帮助 3D 打印电池生产企业在市场上占有一席之地。”

目前,与工业相关、坚固耐用的金属电极仍然是大多数原型设备的首选材料。但与传统方法相比,一些 3D 打印原型设备显示出更好的性能,从独特的电极结构(例如表面孔隙率和粗糙度)到与打印能力相关的电化学电池设计,都有所体现。

然而,专家坦言,对于不同类型的 3D 打印电极和不同打印技术的器件之间的性能,我国至今还没有系统研究过,在这方面的知识储备也较为欠缺。目前,关于传统系统和工业系统的比较数据也很有限。

官操认为,随着“中国制造 2025”发展战略的提出,制造技术将面临提档升级与更新换代的巨大历史机遇。3D 打印技术是对传统加工技术的有效补充,是一项具有划时代意义的战略技术。目前,3D 打印技术在能源存储领域的成果已初见端倪,多种技术和材料不断尝试用于 3D 打印技术中,这将为该技术在能源存储领域的发展带来机遇。

“可以相信,随着打印技术和材料的不断发展,未来具有良好耐久性、优异安全性以及更高能量密度和功率密度的 3D 打印电池,最终将在更多领域中得到广泛应用。”官操说。

相关论文信息:  
<https://doi.org/10.34133/2020/7304767>

## 视点

垃圾焚烧发电是社会刚需,也是建设“无废城市”、解决垃圾围城的重要手段。但是,该行业一直备受争议,一方面,大城市焚烧需求迫切;另一方面,公众对焚烧厂避之不及。不过,经过生态环境部多年的专项整治,这种紧张的关系开始逐步缓和。

中国社会科学院环境与可持续发展中心近日发布的《垃圾焚烧发电行业专项整治效果评估报告》(以下简称《报告》)显示,通过专项整治,企业对焚烧炉膛温度的控制能力提升,烟尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、氯化氢 5 项污染物排放超标次数显著下降。2020 年前 9 个月,全部焚烧炉炉温 5 分钟均值达标率、5 项污染物排放小时均值和日均值达标率均达到 99.99% 以上。

目前,垃圾焚烧发电行业开始从注重规模向注重质量转变,企业开始不断开拓业务领域,提高发电效率。随着环保监管日趋严格以及国家补贴退坡,“如何走出舒适区”也成为整个行业思考的问题。

对此,E20 研究院执行院长薛涛在“2020 第十四届固废战略论坛”上给出的答案是,一要开源,二要节流。开源方面,企业需拓展服务范围,开拓新市场或升级新模式;节流方面,企业需研究各种技术提高发电效率。

对于节流,瀚蓝环境股份有限公司总裁金锋建议,要推进新技术的创新和应用,不断提升垃圾发电效率和垃圾焚烧炉的运营稳定性,缩短焚烧炉的停炉时间,降低故障发生率,以此降低运营成本。

“未来一段时间,垃圾焚烧发电行业的高速增长可能要‘踩刹车’。”绿色动力环保集团股份有限公司

总裁乔德卫说,“垃圾分类对现有焚烧技术工艺和装备提出了新挑战,综合我国补贴政策的调整以及各地垃圾焚烧项目的规划,垃圾焚烧发电行业可能会进入一个缓慢增长的阶段。”

值得关注的是,国补退坡落地也将进一步加速行业洗牌。随着环保标准的提高,部分小型企业因环保要求被相继淘汰,而规模大的企业受益于技术和规模效率提升,其市场占有率将进一步提升。

为加强环保监管,《报告》认为,专项整治推出的自动监测数据用作执法证据和环境信息公开等创新举措具有较强的推广价值。《报告》指出,“十四五”期间,我国还应进一步做好环境信息公开工作,在自动监测数据公开网站增加二噁英类、重金属以及飞灰等危废的信息公开项目。此外,应聚焦行业监管薄弱环节,将环境监管重点转向中西部和中小城市、飞灰和炉渣等污染物。

## 垃圾焚烧发电步入深度整合期

■莫英奇

## 国内首个「黑黄金」48K 大丝束碳纤维项目开建

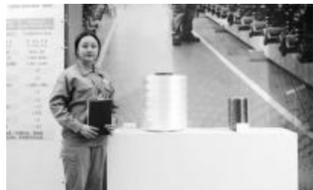
本报讯(记者计红梅)1月5日,《中国科学报》从中国石化新闻办获悉,中国石化上海石化“1.2万吨/年 48K 大丝束碳纤维”项目正式开工建设。这标志着我国大丝束碳纤维从研发试产成功走上规模化生产之路,达到国际先进水平。中国石化所属上海石化成为国内第一家率先突破 48K 大丝束碳纤维产业化技术的企业。

据介绍,碳纤维行业将每束碳纤维处于 0.1 万根~1.2 万根的称为小丝束碳纤维,而将每束碳纤维根数大于 4.8 万根(简称 48K)的称为大丝束碳纤维。48K 大丝束最大的优势就是在相同的生产条件下,可大幅度提高碳纤维单线产能和质量性能。

上海石化研发试产的大丝束碳纤维破炉而出时一身黑亮,是一种含碳量在 95% 以上的高强度新型纤维材料。其力学性能优异,比重不到钢的 1/4,强度却是钢的 7~9 倍,并且具有耐腐蚀特性,被称为“新材料之王”“黑黄金”,可应用于飞机部件、轨道交通原材料、车身等,在多个行业应用前景广阔。

该项目包括 1.2 万吨/年 48K 大丝束碳纤维、2.4 万吨/年原丝等,总投资达 35 亿元,是上海市重大产业项目,计划至 2024 年全部完成。项目投产后,将改变我国大丝束碳纤维全部依赖进口、长期供不应求的局面,有力推动国产碳纤维产业发展,助力中国制造。

据悉,碳纤维技术有森严的技术壁垒,迄今只日本、美国等少数发达国家拥有并掌握。上海石化会同上海石油化学研究院、上海工程公司等,在上海市的支持下,联合复旦大学等 10 余家高校、科研院所、企业,走出了一条以企业为主体的“产学研用”相结合的协同创新之路,于 2018 年取得重大突破,成功试制出 48K 大丝束碳纤维,并贯通工艺全流程。截至 2020 年,上海石化共获得碳纤维相关专利 165 项。经过十余年努力,我国碳纤维实现了从 12K 到 48K 的重大突破,成功实现研发生产技术从量变到质变的飞跃。



碳纤维原丝及大丝束碳纤维

## 一线

# 光伏驶入“异质结”新赛道

■本报记者 李惠钰

提升电池转化效率、降低发电成本一直是光伏企业的必修课。不久前,爱康科技长兴基地第一片异质结电池试样生产正式下线,电池片转换效率达 24.59%,高于目前光伏主流技术产品 PERC(发射极和背面钝化电池)近 2 个百分点。

异质结电池全称晶体硅异质结太阳能电池,由于其在晶体硅上沉积了非晶硅薄膜,因此具备晶体硅电池与薄膜电池的双重优势,从而具有较高的转换效率和发电量,被认为是继 PERC 之后的下一代主流技术。

近日,国家能源局公布了第一批能源领域首台(套)重大技术装备项目,异质结太阳能电池生产线被列入其中。业内认为,2021 年将是异质结技术大发展元年。

## 竞争优势明显

当前,PERC 电池转换效率已经逼近 24% 的极限,异质结电池因具备更高转换效率,成为越来越多光伏企业押宝的新赛道。

“爱康科技异质结电池下线具有标志性意义。”在日前召开的首届中国泰兴“太阳谷”异质结国际论坛上,中泰证券分析师王可表示,这意味着异质结电池已经具备了量产条件。他预计,2021 年国内异质结电池产能将达到 15 吉瓦,2022 年扩张至 30 吉瓦,2025 年达到 100 吉瓦。

异质结电池之所以在众多光伏储备技术中脱颖而出,主要因为其具有工艺简单、效率高、发电量大、弱光发电性能好等诸多优势。并且,异质结电池能更好利用结合超薄硅片,还可以与钙钛矿等电池技术形成叠层电池,增大光谱吸收范围,效率有望突破 35%,甚至更高。

“异质结电池是超高效率的发动机引擎,未来超高效率的电池技术,全部建构在异质结电池的基础之上。”捷佳伟创副总经理陈麒麟说。

目前,国内光伏企业不断刷新异质

结电池最高效率。中国科学院电工研究所太阳能电池技术部主任王文静提供的数据显示,截至 2019 年,汉能创造了国际最高效率 25.11%;中智异质结双面电池量产平均效率已达 24.0% 以上,电池效率最高可超 24.3%;均晶硅能源 500 兆瓦异质结生产线实证数据超过 24.1% 平均转换效率;中威新能源异质结电池效率提升至 24.5%。

即使在相同转换率下,异质结电池的发光电效率也明显高于 PERC。根据实测数据,在使用同是 22% 效率的 PERC 电池组件和异质结电池组件的情况下,异质结双面组件发电量比高效单晶 PERC 单面组件发电量高 20%~30%,比高效单晶 PERC 双面组件发电量高 10%。

不仅如此,“异质结技术结合了薄膜与晶体硅技术,具有 N 型双面电池结构,结构对称可使电池的工艺步骤降至四步。同时,其整线采用约 200°C 低温制程工艺,不仅节约能源还能有效降低成本。”晋能科技总经理杨立友介绍说。

而异质结电池完美的对称结构和低温工艺也使其非常适于薄片化。目前 PERC 电池所用硅片主流厚度为 170~180 微米,异质结电池所用硅片厚度则降至 160 微米以下,且仍有较大薄片化空间。

## 啃下“国产化”硬骨头

虽然“炒热”的异质结今年有爆发的趋势,但很多专家对该技术产业化发展仍持谨慎态度。王文静表示,“成本、效率、寿命”构成了异质结发展的三要素,目前效率和寿命异质结均有优势,但成本还需要进一步降低。

据记者了解,与 PERC 电池相比,异质结电池银浆、靶材等材料成本及设备成本都比较高。另外,由于异质结电池尚处于规模化初期,其设备及关键材料也大多依赖进口。虽然异质结电池转化效率高,但目前并未与量产的 PERC 技术拉开较大差距,这也导致其性价比没有太大优势。

国务院原参事石定寰就曾表示,异质结技术发展的薄弱环节是装备国产化程度较低。没有可靠的国产化设备,成本自然很难下降。

目前,异质结生产设备占异质结生产成本的大头。以核心装备 PECVD 为例,一直以来,该设备的主要生产厂家是德国梅耶博格等国外企业,这无疑增加了国内企业推广异质结技术的压力。

中银国际证券此前在研报中指出,异质结电池效率进步和降本速度、辅材与设备降本进度不达预期将成为推进该技术产业化面临的风险。同时,单晶 PERC 电池效率进步或降本速度超出预期,也将给异质结技术产业化带来影响。

因此,啃下设备国产化的“硬骨头”,就成为降本的关键突破口。近几年,国内设备厂家陆续对整个电池产线生态加大研发投入,促进异质结电池的技术发展。

本次论坛期间,爱康科技就先后发布了 iCell 高效电池和 iPower 高效组件。该公司异质结电池项目负责人易治凯表示,随着异质结设备成本、非硅成本快速下降,电池成本在未来 3 年可降至 0.8 元/瓦,产品效率大幅提升,将凭借更高性价比赢得更高市场份额。

“异质结电池生产成本会伴随规模增长逐步下降。以 100 兆瓦产线和 1 吉瓦产线为例,按照现在的技术、价格水平,后者的非硅成本只要 0.38 元/瓦,比前者低 0.11 元/瓦;电池成本只要 0.93 元/瓦,比前者低 0.13 元/瓦。”易治凯表示,随着设备国产化的推进,今年异质结电池产线设备成本可降至 4.8 亿元/吉瓦,到 2025 年有望降至 4 亿元/吉瓦。

“目前,异质结电池银浆耗量大约是传统电池的 3 倍,因此,降低银浆成本变得尤为重要。”杨立友建议,首先引入多主栅技术降低银浆的使用量;其次从推动银浆的国产化入手,促进银浆价格降低,同时还可以开发贱金属混合浆料,进一步降低银浆价格。预计未来银浆价格降幅可达 50%~70%。

## 资讯

### 冶金行业水系统精细化节能技术论坛召开

本报讯 1月8日,由中国节能协会冶金工业节能专业委员会主办、上海凯泉泵业(集团)有限公司承办的“冶金行业水系统精细化节能技术论坛”在上海召开。会上,冶金工业规划研究院总工程师李新创从控规模、转流程、调结构、推技术、抓管理、优布局、促重组、提装备、配政策九个方面,针对“十四五”期间冶金行业节能低碳发展路径提出建议。

李新创表示,钢铁行业是水泵使用大户,但高效节能水泵的使用比例有待提高,水泵系统精细化管理水平较低,需实现大量绿色化改造共建。他希望本次论坛能够为冶金企业提高水泵系统精细化管理水

平、促进水泵节能改造交流合作搭建平台,推动全行业实现绿色低碳发展。

上海市能效中心技术总监秦宏波分析国家节能低碳政策导向及后续发展形势后指出,冶金行业作为高载能、高耗水行业,加强行业节能节水工作、推动先进技术与产品的推广应用尤为重要。水系统节能是冶金行业节能工作的重要组成部分,也是冶金企业加快绿色转型的主要抓手,通过智慧节能手段实现精细化管理是冶金行业加快绿色化发展的未来方向。他希望各方能够凝心聚力,共同推进我国冶金行业“十四五”节能低碳工作再上新台阶。(李惠钰)

### 《碳排放权交易管理办法(试行)》正式出台

本报讯 1月5日,生态环境部官网正式公布《碳排放权交易管理办法(试行)》(以下简称《办法》),对全国碳排放权交易及相关活动进行规范管理,《办法》自 2 月 1 日起施行。这标志着中国碳排放权交易体系正式投入运行。

《办法》明确,全国碳排放权交易市场的交易产品为碳排放配额,温室气体重点排放单位以及符合国家标准排放配额的机构和个人,是全国碳排放权交易市场的交易主体。《办法》指出,生态环境

部按照国家有关规定,组织建立全国碳排放权注册登记机构和全国碳排放权交易机构,组织建设全国碳排放权注册登记系统和全国碳排放权交易系统。

《办法》还规定了温室气体重点排放单位应当控制温室气体排放,报告碳排放数据,清缴碳排放配额,公开交易及相关活动信息,并接受生态环境主管部门的监督管理。《办法》还特别强调,碳排放配额分配以免费分配为主,可以根据国家有关政策适时引入有偿分配。(盛夏)