

破解提高电池容量的科学难题

■本报记者 贡晓丽

让手机等电子产品拥有更长的待机和使用时间,让电动汽车拥有更长的续航里程,让储能装置存储更多的电量……一切应用场景,都在呼唤更高容量的电池。

以锂离子电池为代表的新型二次电池如今已经和每个人的生活密切相关,具有更高容量在锂离子电池和新兴的钠离子电池的主要组成部分中,以过渡金属氧化物为主的正极材料是提高能量密度的主要制约因素。因此,如何提高正极材料的容量是当今科学界、产业界和全社会共同关注的焦点。

近日,东北大学冶金学院副教授代克化与美国劳伦斯伯克利国家实验室的研究人员合作,在影响高容量锂/钠离子电池正极材料循环寿命的关键问题上取得重要理论突破。该项成果于近日在细胞出版社旗下能源领域旗舰期刊 *Joule* 上在线发表,业内评价这一研究将为人们进一步开发高容量、长寿命的新型二次电池正极材料提供方向性理论依据。

关注焦点问题

在电池充放电过程中,随着电流的发生,电池内部也在发生得失电子的氧化还原反应,这些反应是影响电池容量的关键,传统的正极材料,只有金属离子发生这样的反应。近些年的研究则发现,设计新的材料,激活其中的氧元素发生化学反应可以额外获得一倍以上的容量,从而有望大幅提高电池的能量密度。

但是这种新的化学反应上空还漂浮着一朵致命的“乌云”,这就是反应

的可逆性。反应必须高度可逆,电池才能在大幅提高容量的同时拥有长寿命。

此前一些研究学者认为,只有昂贵的钒、铌等元素氧化物才能实现氧的可逆反应,这就必然大幅度提高电池成本;还有一些学者认为氧反应从根本上难以实现可逆,所以应该抑制它来提高正极材料循环寿命。因此,对低造价(不含四五周期金属元素)过渡金属氧化物中晶格氧的氧化还原反应可逆性的确切、可靠、定量的分析成为当下至关重要的焦点问题。

“选择这个课题,就是因为电池的能量密度,是全社会瞩目的焦点,也是电池领域最重要的研究方向。”代克化向《中国科学报》解释称,而提高能量密度的重要途径之一就是研究开发基于新的电子转移机理的材料。

他表示,阴离子(主要是晶格氧)氧化还原是这样的新机理,对其进行方便可靠的定量,是研究其可逆性、调控、演变的基础,是整个领域内的迫切需求。

通力合作获突破

本项研究从开始到发表,花了将近两年的时间,论文长达24页,在这个杂志中属于最长的论文之一。“可以说倾注了我们大量的心血。”代克化表示。

独木难成林,与代克化一同投入研究工作的还有他的两名搭档——美国劳伦斯伯克利国家实验室终身研究员杨万里、刘果。“我们三个人已经有多年合作基础,会不定期开会讨论最新的科研进展和接下来的选题,并

交流分析最新的数据,探究数据背后的科学信息,凝练思想。正如论文最后作者贡献部分写的,我们三个共同领导了本课题,并与其他作者分工合作,共同完成了本项研究。”

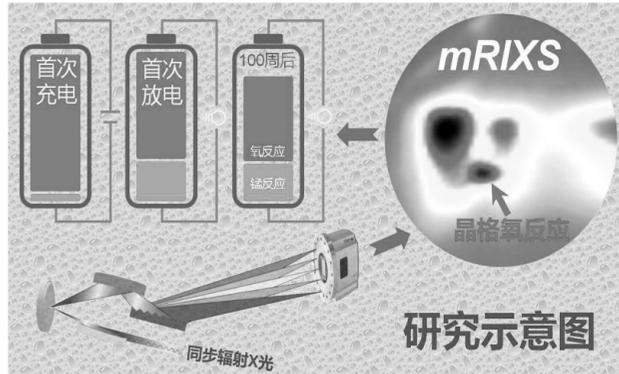
提到研究难点,代克化表示,文章既包括了阴离子氧化还原的定量,也包括了阳离子氧化还原的定量,横跨钠离子电池和锂离子电池两个领域,涉及材料制备、电化学分析、XAS和RIXS两种高能级X射线谱学技术和大量的材料物理化学知识,所以是难度相当大的一项工作。

特别是晶格氧的氧化还原定量表征,是公认的难题,“我们经过了多种方案的反复尝试比选,最终才确定了论文中的方案”。代克化表示,同时研究者对结果慎之又慎,和审稿人就每一个细节进行了反复交流,“文章是经历了‘千锤百炼’的”。

目前,该论文已经论证在廉价的第三周期过渡金属氧化物中实现高度可逆且稳定循环的晶格氧反应是可行的,但要实现这类材料的应用,还需要克服的难点有容量衰减、电压衰减、充放电电压滞变、快速充放电以及和负极的匹配等问题,还需要材料和电池领域的研究人员进行大量的工作。对此,代克化满怀信心,“我们已经看到了光明,未来十分有望实现应用”。

不同方向齐发力

因为电池容量问题是产业界和学术界的焦点,研究者也有很多。在2018年初,日本物质材料研究机构(NIMS)公布,他们的一个研究小组成功合成了氧化锰纳米片和石墨烯交替



定量研究揭示晶格氧反应的高度可逆性

重叠的材料,而这种新型负极材料可提高电池容量两倍以上。

据悉,研究小组在溶液中分散氧化锰纳米片并与石墨烯混合,合成了交互多层的层压复合材料,而此次通过把两种物质从分子水平复合得到的复合材料,获得了单独材料难以实现的高特性。

对此,代克化评价道,提高负极容量对于电池整体容量提升也非常重要,以上成果展示了很高的容量和优秀的循环性能,具有重要意义。但是走向实用,还需要克服首次效率太低和堆积密度太低的缺陷。

关于电池材料,还有硅、石墨烯、陶瓷材料等多种材料也不断取得新的研究进展,最具发展前景的研究方向有哪些?

代克化认为,硅、石墨等属于负极材料(阳极材料,Anode materials)。负极材料从比较可能应用的角度看,硅碳复合材料、氧化硅、钛酸锂等材料实用化前景比较明朗。高容量正极材料(阴极材料,Cathode materials)目前正在走向实用化的是高镍三元材料、富锂锰基材料等。全固态电池也是非常具有前景的发展方向,因为可以通过使用金属做负极实现电池的高容量。

“很难说哪个方向最具有前景,因为从历史上看,科技的未来很难准确预测,所以需要不同研究方向的科研人员共同攻关,大家分工合作,共同向更高的目标迈进。”代克化表示,“这种不确定性正是科学的魅力所在。”

相关论文信息:
DOI:10.1016/j.joule.2018.11.014

热词

木素质

近日,上海交通大学研究团队在 *Journal of the American Chemical Society* 杂志以封面论文的形式发表了题为 *A coenzyme-free biocatalyst for the value-added utilization of lignin-derived aromatics* 的研究论文,提出了新的木素质高值化利用的绿色工艺。这是该团队2018年在德国应用化学杂志 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 1214-1217) 发表有关木素质衍生生物温度导向高值生物转化的重要结果之后,在可再生资源利用领域取得的又一重要突破。

该研究开发了一种非辅酶依赖的新型酚酸脱羧酶和芳香酚双加氧酶生物催化剂,结合本研究提出的第二代技术——温度/pH导向策略,使木素质的主要水解单体同时转化为13.3 g/L香草醛和20.5 g/L 4-乙炔基苯酚。该研究成果将提高农业废弃物生物炼制整体效率和经济效益,提供全新的绿色生产技术。

相关论文信息:DOI:10.1021/jacs.8b01877

石墨烯包覆技术

中国科学院金属研究所博士、北京圣盟科技有限公司首席科学家赵金平带领的团队研发的石墨烯包覆技术,能将锂离子电池正极材料比容量提升15%~25%,将循环1000次后的容量保持率提升30%~40%;把负极材料的容量提升40%~45%,将循环1000次后的容量保持率提升35%~50%。

把石墨烯包覆锂离子正、负极材料技术应用到车用动力电池上,有望提升目前三元锂离子电池单体能量密度(约200瓦时/千克),达到《智能汽车关键技术产业化实施方案》提出的2020年车用动力电池能量密度指标300瓦时/千克的目标。

石墨烯包覆改性锂离子电池正负极材料技术的重大突破将进一步推动国内动力电池的高能量密度化,而正负极材料龙头企业拥有技术及资金优势,或将快速推动该项技术的产业化。(王剑整理)

百叶窗

新型有机太阳能电池问世

日前,美国莱斯大学、休斯敦社区大学和布鲁克海文国家实验室的科学家团队已经研发出一种柔软的有机太阳能电池,这种太阳能电池能够在电量十分匮乏的地区发挥巨大作用。相关研究已经发表在《材料化学》杂志上。

有机太阳能电池借助的是聚合物或碳基材料来捕获阳光并转换成电流。与有机材料相对的就是硅等坚硬的无机材料,但是有机材料具有纤薄、重量轻、半透明和廉价的特点。目前流行的硅基太阳能电池的能效大约为22%,有机太阳能电池的极限能效为15%左右。

团队负责人、莱斯大学化学与生物分子工程系兼材料科学与

纳米工程系研究员 Rafael Verduzco 博士称:“这些装置的能效已经得到提升,但它们的机械性能也不可忽视。如果你拉伸或者弯曲它们时,活动层就会出现破裂,导致它们失效。改善它们这种易损特性的方法之一就是找到天生就非常柔软的聚合物或者其他有机半导体。”

但该研究团队并未从上述方法入手,而是另辟蹊径。

“我们使用了一种应用了20多年的成熟材料来黏合它们,同时还要找到合适的方式来提升它们的机械性能。”Verduzco 博士和他的同事将半导体聚合物与硫磺醇酯试剂混合在一起。这些试剂分子与聚合物混合并且彼此交叉,从

而获得了柔韧性。

这个过程并不简单,因为硫磺醇酯太少会让聚合物容易在压力下破裂,太多又会抑制聚合物的能效。Verduzco 博士称:“如果我们使用这种结构取代50%的活动层,有机太阳能电池板的重量将降低50%,但是它产生的电流会减弱。因此我们仍需要确定多少硫磺醇酯才能防止破裂,以及不影响其性能的最大混合比例。”

实验中,研究团队发现,硫磺醇酯含量在20%左右时,有机太阳能电池不仅保留了它们的能效而且获得了柔韧性。Verduzco 博士说:“纯有机材料在拉伸6%左右时就会开始破裂,但是当增加10%的硫磺醇酯时,其拉伸长度可以从6%增



研究人员研发出一种新型有机太阳能电池

加到14%。而这大约20%的添加本质上不会造成电流损失,这似乎就是最佳配比。”(邱成刚)

相关论文信息:DOI:10.1021/acs.chemmater.8b03791

黄金表层能在室温下熔化

黄金物体表面能在室温下熔化吗?瑞典查尔姆斯理工大学物理系 Ludvig de Knoop 和芬兰于韦斯屈莱大学理论家 Mikael Juhani Kuisma 合作研究给出了肯定答案。他们将一小块黄金放置在电子显微镜下观察,在最大放大倍数下,逐步增加电场至最高等级,当研究人员通过显微镜记录的原子结构时,看到了令人兴奋的结果——黄金表层竟然在室温下熔化了。

“这项发现让我震惊了,它是一个非同寻常的现象,为我们提供了有关黄金的最新基本知识。”

Ludvig de Knoop 说,原本他就是想观察在特定条件下黄金原子是如何变化的,却不想观察到上述结果。

结果显示,黄金原子被激活了,在电场作用下,它们突然失去了有序结构,释放了几乎所有的相互连接。在进一步的实验中,研究人员发现固体和熔融结构之间转换也是可能发生的。

这项关于黄金原子如何改变原子结构的最新发现不仅令人关注,而且在科学领域具有开创性。最新研究结果发表在《物理评论材料》杂

志上。

通过理论计算,研究人员解释黄金可以在室温下熔化,很可能这种表面熔化现象可作为一种所谓的低维相变。在这种情况下,这一发现与拓扑学研究领域有关,2016年,拓扑学领域领军人物 David Thouless、Duncan Haldane 和 Michael Kosterlitz 获得了诺贝尔物理学奖,他们使用先进的数学方法来解释异乎寻常的物质状态,比如超导体、超流体或者薄层磁性物质中的奇特属性。目前 Mikael Juhani Kuisma 带领研究人员正在研究这

种可能性。

在任何情况下,以这种方式熔化黄金表层的能力,有助于未来实现各种新的实际应用。查尔姆斯理工大学物理系 Eva Olsson 教授说:“由于我们可以控制和改变表面原子层的属性,这将为不同类型的技术应用开启了大门。比如,这项技术可应用于不同类型的传感器、催化剂和晶体管,也有可能出现在新概念非接触式元件。”(杨艳)

相关论文信息:DOI:10.1103/PhysRevMaterials.2.085006

复旦管理学奖励基金会2019年评奖启动公告

复旦管理学奖励基金会(以下简称基金会)由原中共中央政治局常委、国务院副总理李岚清同志于2005年发起成立。按照《复旦管理学奖励基金会奖励办法》相关规定,2019年评奖工作于2019年1月7日正式启动,有关事项公告如下。

一、奖项设置

2019年复旦管理学奖励基金会设置“复旦管理学杰出贡献奖”“复旦管理学终身成就奖”和“复旦管理学杰出贡献奖”3个奖项。

“复旦管理学杰出贡献奖”用于奖励在管理学领域作出杰出贡献的工作者。该奖项至多奖励3人,每人奖金65万元人民币(税前)。

“复旦管理学终身成就奖”用于奖励我国管

理学学科领域的开拓者或者管理学研究的奠基人。该奖项为荣誉性奖项,至多奖励1人,基金会为获奖人颁发金质奖牌1套。

“复旦管理学杰出贡献奖”用于奖励在中国企业管理实践领域作出杰出贡献的企业家或企业管理者。该奖项为荣誉性奖项,至多奖励1人,基金会为获奖人颁发金质奖牌1套。

二、“复旦管理学杰出贡献奖”奖励领域和申报办法

2019年奖励领域为“工商管理”。

根据基金会的界定,凡是在如下领域作出杰出贡献的中华人民共和国公民均可参与奖项评选。“工商管理”领域是指:以微观组织(包括各行业、各类企事业单位及非营利组织)为研究

对象的管理理论和管理新技术与新方法的基础研究和应用基础研究。包括战略管理、企业理论、创新管理、组织行为学与企业文化、人力资源管理、公司治理与财务管理、会计与审计管理、市场营销、运作管理、生产管理、质量管理与质量工程、物流与供应链管理、服务科学与服务管理、技术管理与技术创新、项目管理、创业与中小企业管理、企业信息管理、电子商务与智能商务、非营利组织管理等分支学科。

申报人请于2019年1月7日起登录复旦管理学奖励基金会网站(www.fpm.org)下载并填写《复旦管理学杰出贡献奖申报表》。表格及附件材料请用A4纸打(复)印,一式6份(至少1份原件),于2019年2月28日前寄送至复旦

管理学奖励基金会评奖办公室,并将电子版发送至邮箱:fpm_po@fudan.edu.cn。所有材料以寄出邮戳日期为准,逾期将不予受理。

凡已参加2017年“公共管理”和2018年“管理科学与工程”领域申报并获得基金会受理的自主申报者,基金会将不再受理其2019年的申报要求。

三、“复旦管理学终身成就奖”和“复旦企业管理杰出贡献奖”的评选

“复旦管理学终身成就奖”和“复旦企业管理杰出贡献奖”的获奖人均由基金会相关评审机构进行推荐、提名、评审产生,不接受申报。

四、联系方式

联系人:王老师

复旦管理学奖励基金会评奖办公室

电话:021-25011460

电子信箱:fpm_po@fudan.edu.cn

地址:上海市国晖路670号李达三楼906室

邮政编码:200433

各奖项的评选活动,时间安排以及其他未尽事宜,请于2019年1月7日起登录复旦管理学奖励基金会网站www.fpm.org下载专区,查阅《复旦管理学奖励基金会奖励办法》(2019年复旦管理学奖励基金会评奖实施细则)或来电垂询。

本公告由复旦管理学奖励基金会秘书处负责解释。

复旦管理学奖励基金会
二〇一九年一月七日