

锂离子电池要大規模应用,制造费用偏“贵”,因为要考虑到在线维护以及回收处理的问题、电池的使用寿命问题、系统安全问题,以至整个产业的可持续发展。破解这些难题,应该发展兼具低成本、长寿命、高安全、易回收的新型电池技术。

“锂”想很丰满,现实很骨感

■本报见习记者 赵利利



市场对锂电池性能的要求从高能量密度逐步向低成本、高安全发展。 图片来源:IPR DAILY 中文网

锂离子电池因其具有能量密度高、自放电率低、循环效率高等优点而成为新能源汽车动力电池选择中的“香饽饽”。数据显示,2018年上半年,全球新增投运化学储能项目装机规模697.1兆瓦(MW),同比增长133%,相比2017年底增长24%。从技术分布上看,锂离子电池装机规模最大,为690.2MW,占比为99%,同比增长142%。我国新增投运化学储能项目装机规模100.4MW,同比增长127%,锂离子电池的装机规模最大,为94.1MW。

“用锂离子电池来代替传统的柴油发电机,在军事演习、医院抢救、通信、应急的动力牵引等方面有非常丰富的应用场景,有更加灵活便捷的应用。”中国科学院青岛生物能源与过程研究所副研究员董杉木在近期召开的第二届储能电池技术发展方向研讨会上描绘了电动汽车之外的“‘锂’想应用蓝图”。中国化学与物理电源行业协会储能应用分会秘书长刘勇更是直言,随着电动车快速发展,未来3~5年锂离子电池发展潜力巨大。

“‘锂’想听起来似乎特别丰满,但是,随着锂电池产业化发展的深入,一些突出问题也日渐显现,‘现实’开始表现出‘骨感’的一面。董杉木看好锂电池应用前景的同时也表示了对其安全问题的担忧。

中国科学院电工研究所储能技术研究组博士刘昊表示,从便携式电子设备到电动汽车再到大型储能电站,市场对锂电池性能的要求是从高能量密度逐步向低成本以及高安全发展的。

目前,市场上的大电池技术还是由小电池技术发展而来,制造费用偏“贵”。因为没有考虑到在线维护以及回收处理的问题,整个全产业链的成本都比较高昂,电池的使用寿命也受到限制,伴随系统安全问题,造成整个产业发展的不可持续。

如何破解这些“骨感”的难题?“应该发展兼具低成本、长寿命、高安全、易回收的新型电池技术。”刘昊说。

让电解质“刚柔并济”

锂电池最重要的安全隐患来自于电解液,目前选择的液态有机电解液易燃易爆。董杉木表示,用固态电解质代替液态电解液,是业内公认的提升锂电池安全性能最为有效的选择。

“目前固态电池采用的固态电解质普遍存在性能短板,距离高性能锂离子电池系统的要求仍有不小的距离。此外,‘坚固接触界面’的失效行为以及背后的失效机理也亟待阐明。”董杉木认为,构建高性能固态电池需要从两个方面入手,构建高性能的固态电解质、提高界面的兼容性和稳定性。

董杉木介绍了一种“刚柔并济”的设计理念,其中“刚”指的是刚性的聚合物骨架以及刚性的无机颗粒,“柔”指的是柔性的聚合物离子传输材料。通过聚合物和聚合物之间、聚合物和无机颗粒之间的路易斯酸碱相互作用,可以为锂离子传输创造新的通道,并大幅提升电解质的综合性能。此外,他所在的团队也开发了一系列与聚合物电解质相互匹配的锂盐,可以提升电解质的离子迁移数,从而改善固态电解质的离子传输性能。

目前,董杉木所在团队设计的固态电池单体能量密度可达291.6瓦小时/千克,循环850次容量保持率超过85%,可以通过五次穿钉测试,不着火不爆炸,同时,电压在短时间下降后还可以快速恢复。

“基于上述单体技术,我们与中科院深海所合作,成功在马里亚纳海沟进行了固态电池系统‘青能-1’全海深电源(耐受100兆帕)的应用示范,该技术打破国外全海深电源技术封锁,使我国成为继日本之后第二个掌握全海深锂电源技术的国家。”董杉木自豪地说。

从基础设计处突破

锂浆料电池技术的概念由中国科学院电工研究所储能技术研究组在2015年的一项专利中正式提出。锂浆料电池是指电池的全部或部分电极是由浆料态的储锂活性物质、导电剂和电解液构成。锂浆料电池具有超厚浆料电极和可维护再生两大显著技术特征。

“目前锂离子电池采用的连接方式,其厚度一般是100~200微米,如果提升厚度会造成电极片严重破裂,使用过程中电极材料脱落、电池容量下降,以及循环性能衰减。”刘昊表示。

锂浆料本身具有一个动态的接触导电网络,不存在脱落风险,电极厚度可以达到毫米级,是普通锂离子电池的10~50倍,因此锂浆料电池可能更适合于提供大容量的储能速率输出。锂浆料电池做了一些结构上的设计,结合浆料电极的特性,十分便于补液、换液以及换浆操作。

“电池使用一段时间性能下降后,可以对电池内部界面进行修复再生,重新提升电池活力,延长使用寿命。另外,当电池报废后,浆料还非常便于回收,材料经过再生处理之后可以用于新电池的生产。”刘昊解释道。

刘昊所在研究团队对锂浆料电池及其工艺的评价分为三个阶段。第一个阶段是“60分”阶段,主要是证实锂浆料电池性能可行性以及工艺可行性,目前,该阶段已经完成;第二阶段为“80分”阶段,进一步提高电池能量密度,使它常态工

作倍率达到0.2以上,瞬态倍率能够到0.5,预计今年年底实现;2019~2020年达到“90分”阶段,这一阶段,产品性能趋于稳定并逐步提升,主要工作是提高生产技术,以及后期的在线维护、回收再生等。

做好原材料回收

“如果从锂电池全生命周期来观察,降低电池材料成本需要从原材料入手进行研发。”北京理工大学教授李丽表示,“原材料回收可以在一定程度上降低电池领域或者其他材料领域对于全国原矿的压力。”

目前,电池回收技术主要包括预处理过程、活法和湿法等方面。近年来,很多企业和研究院对预处理环节越来越重视。李丽介绍道,拆解和破碎过程主要释放电解液的挥发物。此外,前期的密度筛分会对后期各种金属的浸出率产生直接的影响。

李丽表示,锂电池活法回收技术中一项重要工作是分析磷酸铁锂的失效机制,“我们希望对每种材料,最好是采用不同的方式,就像病人看病一样对症下药。磷酸铁锂结构非常稳定,锂的位置在充过电以后会出现缺失,所以,经过元素分析可以看到在失效或上千次循环以后的磷酸铁锂材料功能”。

“磷酸铁以及铁的氧化物等材料导致磷酸铁性能容量直接下降。基于这种失效机制,在后期材料的混合物中进行‘补锂’,可以补碳酸盐形式,或者氢氧化铝形式,进行高温煅烧,材料性能就会有一定的恢复。”李丽说。

此外,传统湿法技术主要是用酸的混合液对材料金属元素从固相到液相进行分离,多为正极材料,负极和电解液的回收在过去几十年为人们所忽视。

“可能因为负极石墨很便宜,所以大家觉得不值得补充。”李丽表达了自己的看法,“目前来讲,我们希望对不同的部件进行全方位再生和资源化。负极材料回收以后可以生成石墨烯材料,而在电池领域或其他领域,石墨烯高导电性的吸引力是非常大的。”

电解液的回收也有技术可行性。采用二氧化碳的连接萃取方式,使电解液重新进行匹配以后,其电导率可以达到目前商业化的要求。

不过,如何保证电池中有价金属的高浸出效率、高经济性和环境性?其实最初的材料设计非常关键。是不是可以从源头进行一个最早的设计,使得材料在设计之初就是可降解的?

“希望在未来几年有一些突破。”李丽最后说。

前沿点击

在一项新的研究中,日本东京大学的研究人员通过利用计算机图像分析和现代电子显微镜成像揭示了一种至关重要的称为免疫球蛋白M(IgM)的结构,从而为未来开发出针对从癌症到神经系统疾病的一系列疾病的更加有效的药物提供了可能性。相关研究结果发表在2018年10月10日的《科学—进展》期刊上,论文通讯作者为东京大学的Toru Miyazaki和Satoko Arai。

IgM是免疫系统的一个重要组成部分。研究人员利用IgM的人类版本和小鼠版本对天然IgM的结构进行了验证,他们认为IgM如今应当被理解为形状像不完整的六边形,或者像是有楔形缺口的五边形。“我们将不得不改写教科书。”Miyazaki表示。

IgM是人类胎儿体内最早产生的免疫系统蛋白,并且是一生中始终最先对病原体入侵作出反应的蛋白分子。IgM的结构于1969年首次被确定为“五角星形状的桌子”,并于2009年更新为五面圆顶或“蘑菇形帽”。

Miyazaki说,“最初IgM结构模型是通过低分辨率显微镜观察几个IgM分子构建出来的。如今,我们有了更清晰的图片,而且计算机能够研究成千上万个IgM分子。”在Miyazaki还是一名医学博士时,他就研究了一种称为巨噬细胞凋亡抑制因子(AIM)的不同蛋白。

由于确定了IgM的正确形状,研究人员如今了解到没有活性的AIM位于IgM的不完整六边形的空隙内。IgM和AIM之间的结构关联性意味着具有调节AIM释放能力的药物可能被用来开发基于AIM的疾病治疗方法。当其他的分子激活免疫系统时,IgM会释放AIM。尺寸较小的AIM蛋白在体内循环,以便清除受损的细胞和阻止疾病产生。

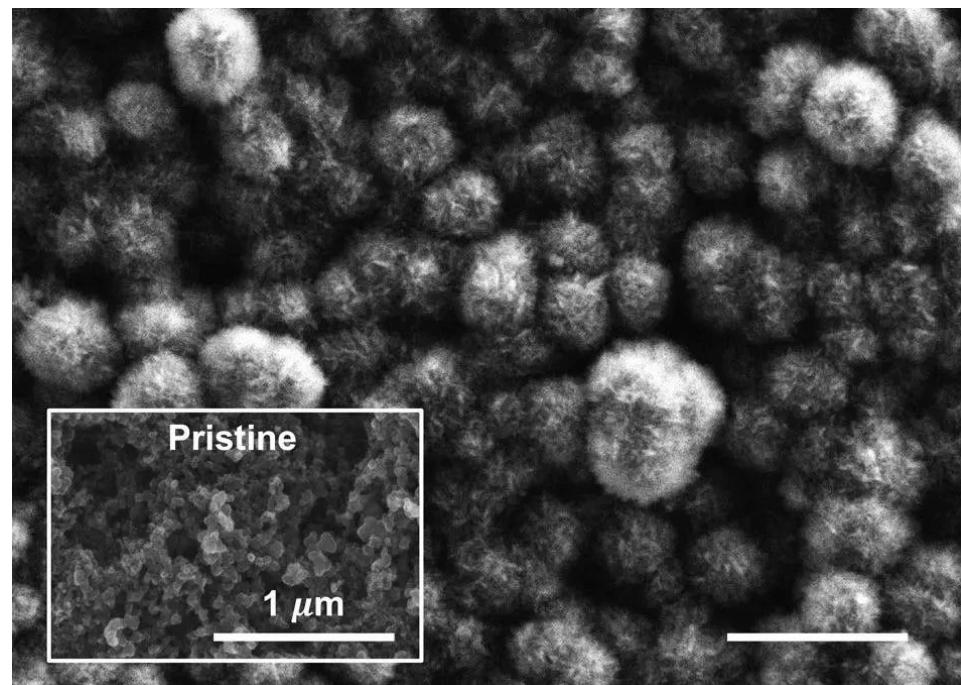
1999年,Miyazaki在瑞士巴塞尔免疫学研究所工作时就已鉴定出AIM。它的小尺寸意味着AIM很容易通过肾脏从体内排出并进入尿液中,因此与较大的IgM结合在一起可保护AIM在需要之前不被清除。

AIM是血液中的一种常见的分子,但是它仅在身体发病时才是有活性的。已知AIM在预防肥胖、脂肪肝疾病、肝细胞癌、多发性硬化症、真菌诱导性腹膜炎和急性肾损伤中起着重要的作用。

这种不完整的六边形结构仍然只是对IgM结构的二维理解。Miyazaki和他的团队将做进一步的分析,并希望尽快报道IgM的三维结构。

相关论文信息:DOI:10.1126/sciadv.aau1199

酷技术



锂—二氧化碳电池还处于概念验证状态,实现商用还需要几年时间。

锂—二氧化碳电池供电又环保

池中。

“这种技术可以激活二氧化碳,从而实现更轻松的电化学,”该研究的负责人Betar Gallant说,“这两种化学物质——含水胺和非水电池电解质——通常不能一起使用,但当我们发现它们的组合带来了新的有趣的行为,可以增加放电电压并允许持续转化二氧化碳。”

这种电池不仅提供与现有锂电池相当的电力,而且当电池放电时,它将电解液中的二氧化碳转化为固体矿物碳酸盐形式。与大多数其他技术相比,这是将二氧化碳从气体转化为固体的更有效方式,然后固体形式可用于其他目的,包括为未来的电池制造碳阴极。

然而,目前这种电池仅仅处于一个概念验证的状态,研究人员表示商用锂—二氧化碳电池的实现还需要几年的时间。与此同时,还需要解决其他几个问题,例如充电重复次数,目前,电池只能运行大约10个充电周期。(贡晓丽整理)

中科院院士郑志明:

建立国家主权区块链基础平台迫在眉睫

■本报见习记者 赵利利

今年5月,国家主席习近平在两院院士大会上将区块链列为五个待突破的新一代信息技术之一。区块链技术在构建下一代价值互联网中的重要地位不言而喻。

去年以来,在政策利好和资本驱动等多重因素影响下,区块链的发展可谓突飞猛进,但也产生了一系列因“唱太早”而“嚼不烂”的问题。在近日召开的2018可信区块链峰会上,中国科学院院士郑志明就区块链技术目前的发展及面临的问题进行了详细阐述。

“块”和“链”还都是“很难做”的技术难题

“区块链可以看成一个实体账本,一个区块相当于一个账本的一页,这里面记载的信息就是这一页上面交易的内容,按照时间顺序,把一页页账单钉起来形成一个账本。”郑志明说。

通过链式结构来验证和存储数据;通过分布式方式、共识算法来生成和更新数据;通过密码方法来保证数据的传输和访问的安全;通过智能合约来编程和操作数据,这是区块链的基本运作方式。

“区块链本质上是希望通过分布式方法来建立可信机制,企图通过这样一种机制的建立重新建立社会的信任关系。这样的信任模式可以从传统的人和人之间的信任模式转化为对机器的信任模式。”郑志明表示。

基于此,区块链让社会价值的转移渠道从目前介于中介的高成本通道转变为基于区块链的低成本安全通道,同时,也可以实现行业基础可信环境的建立,实现个人和机构的商业、社会信用数据的跨行业融合。

目前,各个区块及其之间的连接方式都还是“很难做”的技术难题。

“实际上就是把一块块(区块)连接起来。如果描述题,这就是区块链的全景图。”郑志明进一步解释道,“每建立一个新建筑交易,要把交易告诉区块链的所有人,通过一段时间把所有的交易记录下来;通过竞选的方式,让一个记得又好又快的人把记账加到链里去,在这个过程中形成了信任机制。”

不是“没有中心”,是多中心的分布体系

区块链起源于比特币,事实上,把区块链技

术从比特币抽离出来后,

其技术特点远远超出了数据资产的应用范围。在信息技术里,分布式很早就有提及,软件系统、硬件系统都发展了建立分布式系统的理论和方法。

“很多人讲区块链都喜欢讲去中心化,其实我觉得分布式比去中心化更能诠释区块链与产业的结合。”郑志明表示,在目前的环境中,去中心化是不现实的,多中心的分布体系更适合目前的行业管理现状。

“这几年,区块链技术在私有链、联盟链的应用方面已经有了初步进展,但不是‘没有中心’,而是有中心的,只是一种分布式的方式。”郑志明说。

郑志明认为,随着近年来区块链应用场景的快速发展,为了解决性能、协同匹配及融合等问题,也发展出各种形态的链结构,形成了各种各样的链式模式。

总的来讲,基于区块链的生态环境特征有四点:开放共识、分布式与去信任、隐私与监管、智能合约。

郑志明解释道,开放共识是希望共同维护数据安全,保证它的不可篡改;现阶段还是去物理设备的中心化,并不等于去管理的中心化;传统的人与人之间的信任转化为对机器的信任;数据本身由于不存在第三方平台而加密存放在区块链上,从而实现隐私保护和授权共享;智能合约是基于区块链合约规则的法治,通过顶层治理节点来制定智能。

国内极少数单位有能力做底层架构

“区块链的运行规则中,我们一直担心的是监管问题,由于数据对授权节点是公开透明的,通过区块链技术非常有利于对数字的穿透式监管。”郑志明表示。

区块链现在正进入2.0到3.0的过渡阶段。



目前,区块链各个区块及其之间的连接方式都还是“很难做”的技术难题。

1.0以数字货币为典型特征,2.0时代以智能合约为典型特征。3.0时代是以基于规则的可信智能社会治理体系为典型特征,是全体系的。

当前,市场上很多企业都宣称在做“底层架构”,“用国家给的密码标准或者安全标准”,郑志明认为这是“错误的”,他表示,底层架构并不容易做好,“区块链概念,平台是很低的,但要做好,台阶是很高的”。

“区块链从科学和技术角度来讲,实际上就是解决三元悖论,可扩展性、分布式和安全性。”郑志明表示,“下一代区块链底层技术的核心是三元平衡寻优问题。”

这其实是全系统寻优,涉及到很多技术。而怎么在这些技术里寻优,关乎数学、安全性、计算机信息科学等领域的很多问题,这是做底层架构的基础。

郑志明表示,国内做底层架构的单位并不多,极少数有这个能力。

那么,目前,国内外关于区块链都在做什么?郑志明表示,“国外以区块链基础技术平台或操作系统的研发为主,国内以区块链的应用开发为主。”

郑志明特别强调“一个是研发,一个是开发”,因此,他认为建立我国的国家主权区块链基础设施平台迫在眉睫。