面向电化学储能与转化的表界面工程

于乐^{1,*}, 黄小青², 张桥保³, 张志成⁴

¹ 北京化工大学, 有机无机复合国家重点实验室, 化学工程学院, 北京 100029

² 厦门大学, 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005

³ 厦门大学, 材料学院, 福建 厦门 361005

⁴ 天津大学, 天津市分子光电科学重点实验室, 理学院化学系, 天津 300072

Surface and Interface Engineering for Electrochemical Energy Storage and Conversion

Le Yu^{1,*}, Xiaoqing Huang², Qiaobao Zhang³, Zhicheng Zhang⁴

¹ State Key Lab of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

² State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005, Fujian Province, China.

³ College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

⁴ Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China.

Email: yule@mail.buct.edu.cn

Published online: September 13, 2021.

随着不可再生化石燃料的枯竭和人类能源需求的快速增长, 能源利用正从传统化石能源主体逐渐转向低碳可再生能源。2020年9月, 习近平总书记在第75届联合国大会上提出: “中国将在未来几十年里, 采取一系列方法、政策和措施, CO₂排放力争于2030年前达到峰值, 争取在2060年前实现碳中和。”当前, “碳达峰、碳中和”显然已成为社会各界热议的焦点, 高效的能源转换和储存已被视为最重要的全球挑战之一。

电化学能源转换技术可以完成电能和化学能间的互相转化, 是实现清洁能源存储、转运及应用的一项关键技术, 如电池、电容与电催化等。其中, 电催化更是电化学能源转化和存储、绿色合成, 环境和电化学工程的核心基础, 其反应都发生在催化剂表面, 涉及反应物, 反应中间体与催化剂表面的相互作用, 同时电催化反应也涉及到电子、离子和分子的转移¹。一方面, 活性位点大多在催化剂表面, 尺寸、结构、形貌、缺陷等状态将强烈影响催化剂的催化活性; 另一方面, 反应三相界面间的质量和电荷传递速率也关系着催化剂活性高低。

电极材料的表面和界面可以暴露活性位点的数目、电荷转移的效率、中间体的吸附能力的强弱, 均成为电催化性能调控的重要切入点。此外, 对于电池和超级电容器的性能研究也均与电极表面、电极-电解液界面和催化剂表面的物化性质息息相关。

由于表界面电化学行为涉及界面处化学/电化学反应、结构/组分影响、热力学/动力学等相关行为, 使得深入理解表界面化学反应的内在机理以及限制因素, 并设计合理的表面功能化方法, 有助于实现从本质上对电极材料性能的调控和提升, 对优化电极整体电化学性质有着重要的指导意义。对此许多科研人员已研发出了一系列的表面功能化方法, 如表面缺陷调控、轨道调控、元素掺杂、异质结设计、表面保护、以及界面工程等, 并系统研究了其在电催化材料及储能材料等中的关键作用。

基于此, 本特刊专辑邀请了国内部分从事电化学储能与转化的学者团队, 介绍他们近年来在面向电化学储能及转化的表界面工程方面的重要

研究进展和综述。下面对这些研究和总结进行扼要介绍。

氢气是一种清洁高效的能源载体,通过海水电解规模化制备氢气能够为应对全球能源挑战提供新的机遇。邓意达和胡文彬等²重点总结了具有高选择性和强耐腐蚀性电极材料的设计合成与作用机制,详细介绍了如多金属氧化物、Ni/Fe/Co基复合材料、氧化锰包覆异质结构等对氧气生成选择性的研究进展及各种材料的抗腐蚀工程研究成果。

微生物在自然界中广泛存在,具有结构、组成和代谢丰富的特点,可作为电催化剂的模板以及碳、磷、硫等非金属元素以及金属元素的来源,已成为电催化剂制备的新趋势。刘宏和王海青等³综述了微生物“智能”引导制备电催化剂的发展及在电催化析氢(HER)、电催化析氧(OER)、氧还原反应(ORR)、二氧化碳还原(CO₂RR)、锂电池(LBs)等领域的应用现状。

邵明飞和谢文富等⁴从电极角度出发对电催化二氧化碳还原反应(E-CO₂RR)领域中一体化电极(包括一体化金属基、一体化金属化合物基和一体化金属单原子基)的应用进行了综述。详细介绍了不同一体化电极的设计思路,以及结构和表界面调控对E-CO₂RR性能的影响规律,重点探讨了一体化电极对E-CO₂RR的构效关系及性能提升机制等。

氧化亚硅(SiO)作为锂离子电池负极材料,具有较高的理论比容量(~2043 mAh·g⁻¹)以及合适的脱锂电位(<0.5 V),且原料储量丰富、制备成本较低、对环境友好,被认为是下一代高能量密度锂离子电池负极极具潜力的候选材料之一。张桥保和张力等⁵综述了近几年来SiO负极结构和界面优化的研究工作,并从纯SiO的结构优化、SiO/C复合和SiO/金属复合等三方面进行详细阐述,并分别就其方法特征、电化学性能及存在问题等进行了总结与讨论。

席聘贤等⁶提出使用有机配体用以表面改性NiCo₂O₄纳米线,并通过x射线光电子能谱分析表明,Co²⁺/Co³⁺比值的增加是其在碱性介质中用作水分裂双功能催化剂电化学性能优异的主要原因,进而使得整体效率明显提高。

李伟等⁷采用了一种“软硬双模板”的策略合成了兼具大孔和介孔的三维碳-碳化钛复合材料。通过多孔结构的合理设计和高导电性TiC纳米颗粒的引入,缓解金属锂充放电过程中的体积膨胀和调控金属锂的成核行为,实现了无枝晶锂金属

负极的构筑。

木士春等⁸以花状NH₂-MIL-125 (Ti)为前驱体和硬模板,合成出具有花状结构的超细纳米TiO₂/多孔氮掺杂碳片复合物(记为FL-TiO₂/NPC)。一方面,二维褶皱纳米片包含TiO₂纳米颗粒可以增大活性物质与电解液的接触面积;另一方面,氮掺杂多孔碳基体可以提高整体复合物的导电性和结构完整性,并表现出优异的电化学性能。

液流电池因为具有高储能效率,低成本,以及可解耦的能源储存和功率输出设计,被广泛认为是适用于大型储能的首选技术。从广涛和卢怡君⁹综述了液流电池的工作机制,以提升非水系有机液流电池的储能密度的策略为重点,总结了非水系液流电池中有机活性材料的研究进展,讨论了这些策略存在的问题和未来的发展方向。

吴锋,赵腾及陈人杰等¹⁰利用化学氧化法以三苯胺(TPA)为原料成功合成了廉价的电压敏感聚合物聚三苯胺(PTPAn),并制备出电压敏感性涂层隔膜(PTPAn/PP)。研究结果表明,当PTPAn浓度为10%时,该功能隔膜(YP-2)具有最优的综合性能,且该隔膜具有优异的多孔结构及连续的导电结构,与电解液具有良好的亲和能力,可有效抑制锂硫电池的过充并对锂硫电池进行充分的保护而不影响其性能。

刘继磊及高鹏等¹¹从离子传输、枝晶形核与生长、及安全性能三个方面详细探讨了隔膜对电池性能影响的关键因素及其改性方法,并系统总结了隔膜结构、物化特性、力学性能、热学性能以及电化学性能表征技术,以期对功能隔膜的合理设计,从而优化锂离子电池性能提供理论和实践指导。

希望《物理化学学报》的广大读者能够喜欢这些文章,阅读愉快,并从中有所启迪。

References

- (1) Wang, C. M.; Bai, S.; Xiong, Y. J. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 1476. doi: 10.1016/S1872-2067(15)60911-1
- (2) Cui, B. H.; Shi, Y.; Li, G.; Chen, Y. N.; Chen, W.; Deng, Y. D.; Hu, W. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2106010. [崔柏桦, 施毅, 李根, 陈亚楠, 陈伟, 邓意达, 胡文彬. 物理化学学报, **2022**, 38, 2106010.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202106010
- (3) Ma, M. J.; Feng, Z. C.; Zhang, X. W.; Sun, C. Y.; Wang, H. Q.; Zhou, W. J.; Liu, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2106003. [马明军, 冯志超, 张小委, 孙超越, 王海青, 周伟家, 刘宏. 物理化学学报, **2022**, 38, 2106003.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202106003
- (4) Song, Y. K.; Xie, W. F.; Shao, M. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38,

2101028. [宋雨珂, 谢文富, 邵明飞. 物理化学学报, **2022**, 38, 2101028.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202101028
- (5) Zhu, S. Y.; Li, H. Y.; Hu, Z. L.; Zhang, Q. B.; Zhao, J. B.; Zhang, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2103052. [朱思颖, 李辉阳, 胡忠利, 张桥保, 赵金保, 张力. 物理化学学报, **2022**, 38, 2103052.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202103052
- (6) Sun, K.; Zhao, Y. Q.; Yin, J.; Jin, J.; Liu, H. W.; Xi, P. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2107005. [孙轲, 赵永青, 殷杰, 靳晶, 刘翰文, 席聘贤. 物理化学学报, **2022**, 38, 2107005.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202107005
- (7) Zhang, W.; Liang, H. C.; Zhu, K. R.; Tian, Y.; Liu, Y.; Chen, J. Y.; Li, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2105024. [张威, 梁海琛, 朱科润, 田泳, 刘瑶, 陈佳音, 李伟. 物理化学学报, **2022**, 38, 2105024.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202105024
- (8) Yang, Y.; Zhu, J. W.; Wang, P. Y.; Liu, H. M.; Zeng, W. H.; Chen, L.; Chen, Z. X.; Mu, S. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2106002. [杨越, 朱加伟, 王鹏彦, 刘海咪, 曾炜豪, 陈磊, 陈志祥, 木士春. 物理化学学报, **2022**, 38, 2106002.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202106002
- (9) Cong, G. T.; Lu, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2106008. [从广涛, 卢怡君. 物理化学学报, **2022**, 38, 2106008.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202106008
- (10) Zhang, N. X.; Wei, Z. Z.; Feng, T.; Wu, F.; Zhao, T.; Chen, R. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2107009. [张楠祥, 魏壮壮, 冯涛, 吴锋, 赵腾, 陈人杰. 物理化学学报, **2022**, 38, 2107009.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202107009
- (11) Mo, Y.; Xiao, K. K.; Wu, J. F.; Liu, H.; Hu, A. P.; Gao, P.; Liu, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, 38, 2107030. [莫英, 肖達達, 吴剑芳, 刘辉, 胡爱平, 高鹏, 刘继磊. 物理化学学报, **2022**, 38, 2107030.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202107030