

2020-08-28

Electrochemical Energy Storage and Conversion Based on Organic Electrodes

Jian-hang HUANG

Xiao-li DONG

Zhao-wei GUO

Yuan-yuan MA

Yan-rong WANG

Yong-gang WANG

1. Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Institute of New Energy, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China; ygwang@fudan.edu.cn

Recommended Citation

Jian-hang HUANG, Xiao-li DONG, Zhao-wei GUO, Yuan-yuan MA, Yan-rong WANG, Yong-gang WANG. Electrochemical Energy Storage and Conversion Based on Organic Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(4): 486-494.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200445

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss4/5>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200445

Article ID:1006-3471(2020)04-0486-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(4): 486-494

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于有机物电极的电化学能量存储与转化

黄健航^{1,2}, 董晓丽¹, 郭昭薇¹, 马元元¹, 王艳荣¹, 王永刚^{1*}

(1. 复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 上海 200438;
2. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 由于高安全的特性, 水系二次电池被认为是未来大型储能的有效解决方案之一。然而, 现有水系电池主要以含金属元素的无机化合物为电极活性材料, 其在大型储能中的实际应用仍受到循环寿命、环境问题、原料成本或金属元素丰度的限制。相较于无机电极材料, 部分有机电极材料具有原料丰富、结构丰富、可持续及环境友好等优点。此外, 有机物材料分子内空间大, 能够存储不同价态电荷, 因此近年来被广泛关注。本文综述了课题组近期在有机物电极方面的研究进展, 内容聚焦含羰基有机物通过 C=O/C-O-的可逆转化存储单价金属阳离子(Li⁺, Na⁺)、双价金属阳离子(Zn²⁺)、质子(H⁺)所涉及的电化学反应过程, 及其在水系锂、钠离子电池、水系锌离子电池、质子电池以及分步电解水中的应用。

关键词: 有机物电极; 水系电池; 金属离子电池; 氢离子电池; 分步电解水

中图分类号: O646

文献标识码: A

随着化石能源的消耗, 利用太阳能、风能等可持续能源发电是不可避免的选择。然而, 可持续能源具有间歇性、不稳定性, 这就要求可持续能源在并网过程中需要高效率的能量存储/转换装置进行调谐以保证电网的稳定。水系二次电池具有高安全性, 是非常有竞争力的大规模能量存储/转换体系之一^[1-3]。但是, 目前水系电池存在着循环寿命低, 成本高昂等缺点^[1]。自 1994 年 Dahn 课题组报道了水系锂离子电池后, 基于锂离子嵌入/脱嵌反应的水系锂离子电池得到了广泛的关注^[4]。与此同时, 由于丰富的来源和低廉的价格, 钠离子电池也逐渐成为研究的重点^[5-9]。然而, 水系电解液的稳定电位窗口较窄, 严重限制了电极材料的选择, 导致电池体系能量密度较低^[7]。随后, 基于金属锌电极、近中性水系电解液和嵌入/脱嵌正极的锌离子电池引起了研究人员的兴趣。金属锌电极具有大比容量(820 mAh·g⁻¹)和较低的电极电势, 能够有效提高水系电池的能量密度^[7-8]。然而, 以上的水系电池均涉及到金属离子在无机电极材料中的嵌入/脱嵌过程。尤其是大电荷密度的二价锌离子电池, 在嵌入/脱嵌过程中引起正极材料结构的崩塌, 严重影

响了水系锌离子电池的循环寿命^[9]。

不同于无机物电极材料, 有机物电极材料的储能方式可分为 n 型掺杂、p 型掺杂和 b 型三种电化学反应机理, 其中 n 型掺杂对应有有机物的还原及阳离子的存储, p 型掺杂对应于有机物的氧化及阴离子的存储, b 型掺杂的有机物既可以被还原(n 型掺杂), 也可以被氧化(p 型掺杂)^[10-12]。相较于无机物电极材料, 有机物电极材料具有很多的优势: 其组成元素主要为碳、氮、氧和氢, 不含金属元素, 价格低廉, 且具有丰富的来源, 可降解, 无环境污染; 更重要的是, 有机物电极材料具有优异的结构可调控性, 其反应电势, 活性单元数量都可以进行调控, 有利于高电压高容量电极材料的设计和合成。一般而言, 对于有机物电极材料的选择, 首先无论是充电态或放电态有机物材料都应该在水溶液中化学稳定, 且溶解度要低。其次要有合适的氧化还原电位。再次应该具有较大的充放电容量。除此之外, 有机物材料的可逆性, 动力学等性能都要综合考虑。近些年, 通过烯醇化反应存储锂离子和钠离子(C=O/C-O-Li⁺/Na⁺)的有机物电极材料具有充放电平台稳定, 容量高、反应动力学快、结构多

样且容易调控,环境友好等优点,吸引了研究人员的广泛关注^[13].在有机电解液中,该烯醇化反应可以和金属锂或金属钠负极配对,开发高能量密度的下一代金属电池.相应的,有机化合物也可以在水系电解液中存储金属离子,表现出高容量和大倍率的优点^[14].但是,其锂化的放电产物(C-O-Li⁺)容易被水溶液中的溶解氧氧化,导致严重的自放电^[15].最近研究发现,有机物电极材料存储二价金属离子时比存储锂离子时要稳定,表现出很好的稳定性和放电容量^[16].除此之外,相较于一价离子,二价离子在存储相同的电量时所用的离子数量是一价离子的一半,这就可以大大减小宿主有机物材料的体积变化,提高电极稳定性.因此,近年来有机物电极材料用于二价离子的存储也越来越受到关注.近中性和酸性水系电解液中存在质子,除了金属离子,有机物电极材料也可以用于可逆存储氢离子,发展高性能的水系氢离子电池.此外,有机物电极材料也可以作为离子-电子缓冲体用于分步电解水制氢,实现可持续能源到氢能的有效转化.

本文主要综述了含有羰基的有机物电极材料在水系电解液中能量存储及转化方面的应用,包括作为电极材料储存Li⁺、Na⁺、K⁺、Zn²⁺和水合氢离子的水系有机物电池,以及作为氧化还原缓冲体进行分步电解水.对有机物电极材料在水系离子电池及分步电解水中的挑战和前景进行了讨论和展望.

1 基于有机物电极的水系单价金属离子电池

2008年,Tarascon等提出包含有羰基的共轭有机物能够在有机电解液中可逆存储锂离子^[17].从此,锂离子电池电极材料从无机物拓展到了有机物.2014年,Zhou等以聚酰亚胺为负极储锂材料,以LiCoO₂为正极材料,LiNO₃水溶液为电解液构建了水系锂离子电池^[18].Yao等以聚芘-4,5,9,10-四酮(PPTO)为负极材料,LiMn₂O₄为正极材料构建了能量密度高达92 Wh·kg⁻¹的水系锂离子电池^[19].最近,Hu等以聚酰亚胺衍生物为负极,普鲁士蓝为正极,采用“盐包水”电解液构建了水系钾离子电池,2000圈循环后仍能保持73%的容量^[20].

然而,上述水系有机物离子电池正极材料均为传统的锂离子嵌入/脱嵌无机物电极材料,其循环寿命和动力学过程受到锂离子在电极材料晶格

中扩散速率的制约.为了解决这一问题,作者课题组首次提出一种不包含嵌入化合物电极的锂离子(钠离子)电池体系,由含有碘离子、锂离子/钠离子的液态水溶液正极,固态有机聚合物负极,以及将液态正极和固态负极分隔开的聚合物离子交换膜组成(图1A),对应的电极反应过程如图1B所示^[21].所组成的锂离子电池体系在电流密度为1A·g⁻¹(图1C,对应5.5C倍率)时放电容量为157 mAh·g⁻¹.在高倍率110C(20A·g⁻¹)情况下,电池表现出90 mAh·g⁻¹的容量.在550C的超高倍率时,电池在6.6s时间内就能完成充电或者放电,电池仍能放出25 mAh·g⁻¹的容量,表现出与超级电容器相媲美的极优异的倍率特性,表明电池的正极(I/I₃溶液)和负极(聚酰亚胺固态)电极反应均不受离子扩散或者相变过程的控制.电池在电流密度为10A·g⁻¹循环50000圈后容量保持率约为70%,且保持库仑效率为接近100%(图1D).高库仑效率表明液态正极中的碘离子(I⁻)或者碘三负离子(I₃⁻)的穿梭是可以忽略不计的,这样优异的循环性能得益于正负极电极材料良好的电化学可逆性和电极结构稳定性.电极反应机制研究表明,电化学性能不受阳离子种类的影响,因此所组成的钠离子电池表现出同样优异的倍率和循环性能.水系锂离子电池的能量密度为65.3Wh·kg⁻¹,水系钠离子电池的能量密度为63.8Wh·kg⁻¹.这与目前用于大型储能的水系电池体系能量密度接近.

为进一步利用有机物电极材料结构多样、性能优异、资源丰富、环境友好等优点.作者课题组又建立了一种基于全有机物的水系电池,其正负极材料均为有机聚合物,分别为聚三苯胺和聚酰亚胺^[22].电池充放电过程中,正极材料聚三苯胺进行阴离子的可逆吸附/脱附,负极材料聚酰亚胺发生羰基上的可逆烯醇化反应,即(C=O)_n→(C-O-Li)_n,电池最大工作电压达2.1V.所使用的水系电解液为“盐包水”结构,能够有效地束缚“自由”水分子,抑制了水分解副反应的发生,从而保证了电极材料在水溶液中电化学反应的高度可逆性.所得到的电池能够输出的最大能量密度达52.8Wh·kg⁻¹,与多数使用有机电解液的全有机电池接近.对正负极电极反应动力学进行研究,结果表明正负极的动力学过程均不受扩散控制,这就使得电池的功率密度高达32000W·kg⁻¹,表现出类似电容器的高功率特性.同时,该电池还具有较长的循环寿

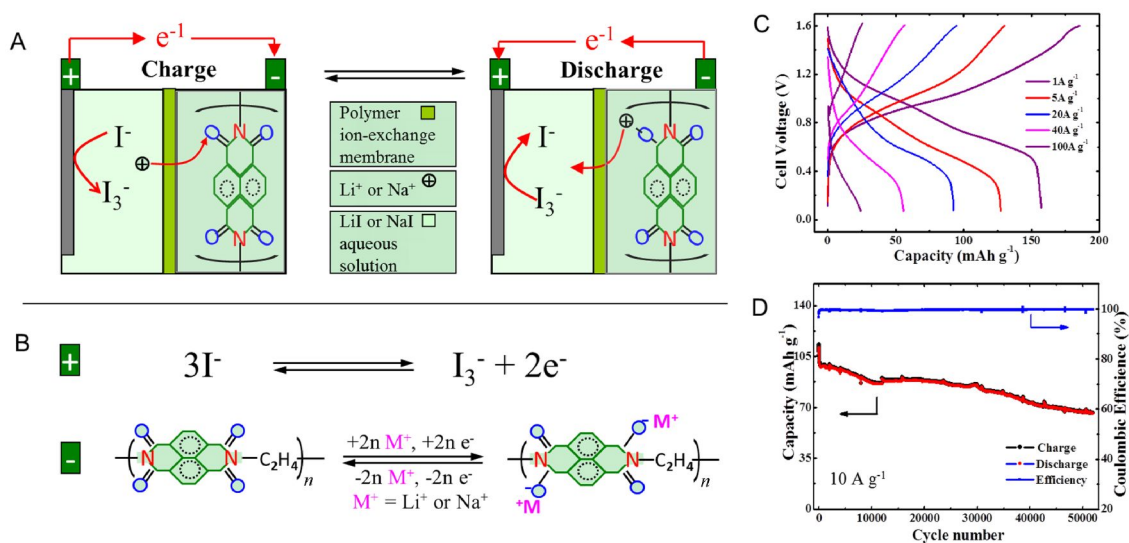


图 1 (A) I//聚酰亚胺电池原理图;(B)正负极反应方程式;(C)电池的倍率性能;(D)电池的循环性能^[21]

Fig. 1 (A) Working principle of I//polyimide battery; (B) Cathode and anode reactions; (C) Rate performance of the battery; (D) Cycle performance of the battery^[21]

命,在 700 圈循环后仍然有 85%的容量保持率.该电池具有电池级的能量密度和电容器级的长寿命高功率特性及超长的循环稳定性,而且电池的所有组分(包括正负极电极材料和电解液)都是环境友好无污染的,这种基于有机物电极的水系电池体系为用于大型储能系统的高安全低成本结构设计提供了一种新的可能性.

2 基于有机物电极的水系锌离子电池

在相同的充放电容量下,有机物电极材料存储的二价离子数量是一价离子数量的一半,这有利于缓解有机物电极材料的体积膨胀,延长电极寿命.另一方面,有机物电极材料存储单价金属离子形成的放电产物(如 C-O-Li⁺)容易被电解液中的溶解氧氧化,造成严重的自放电^[15].因此有机物电极材料存储二价金属离子的研究吸引了人们的关注^[23].尤其是有机物电极材料用于锌离子电池,由于金属锌是唯一能够直接作为水系电池负极材料的金属电极,具有低成本,高安全,高比容量(820 mAh·g⁻¹)以及低电位(~ -0.7 V)的优点,非常适合于大规模储能应用.2018年,Chen等采用杯[4]醌(C4Q)作为储锌正极材料,展现出 335 mAh·g⁻¹的放电容量^[24].然而其放电产物易溶于水系电解液.作者课题组以醌类化合物芘-4,5,9,10-四酮(PTO)和金属锌分别作为电池的正、负极材料,采用温和的硫酸锌水溶液作为电解液,构建了高安

全的水系锌电池体系(图 2A)^[16].芘-4,5,9,10-四酮及其放电产物均不溶于水,可以使用玻璃纤维滤膜直接作为隔膜.电池的各组分都具有低毒/无毒的特点,不会带来环境负担.非原位红外光谱表征揭示了芘-4,5,9,10-四酮正极的工作机理,如图 2B 所示,羰基对应的红外吸收峰在电极充放电过程中发生了可逆变化,放电时强度逐渐减弱,充电时强度逐渐增强,恢复至原始状态.这表明羰基是芘-4,5,9,10-四酮氧化还原反应的活性基团.电池在放电时,金属锌负极上发生氧化反应,锌原子被氧化为锌离子,进入电解液中.芘-4,5,9,10-四酮正极发生羰基的可逆烯醇化反应,电解液中的锌离子与烯醇化羰基的氧原子配位被储存(图 2A).电池的充电过程与放电相反,过程完全可逆.该水系锌电池在小电流密度下表现出 336 mAh·g⁻¹的高比容量和优异的倍率性能,在 20 秒内完全充电或放电时(电流密度 20 A·g⁻¹)比容量仍有 113 mAh·g⁻¹(图 2C).电池的能量密度可达 186.7 Wh·kg⁻¹,与基于 MnO₂ 和 V₂O₅ 正极的水系锌电池体系相当,远高于传统的水系电池.并且,表现出类似电容器的高功率密度(15.3 kW·kg⁻¹)(图 2D),具有 1000 圈的长循环寿命.

水系锌离子电池电解液中氢离子的存在是不可避免的.因此,H⁺可以同时或者在储存 Zn²⁺之前和有机物的羰基发生反应,这可能导致有机物在

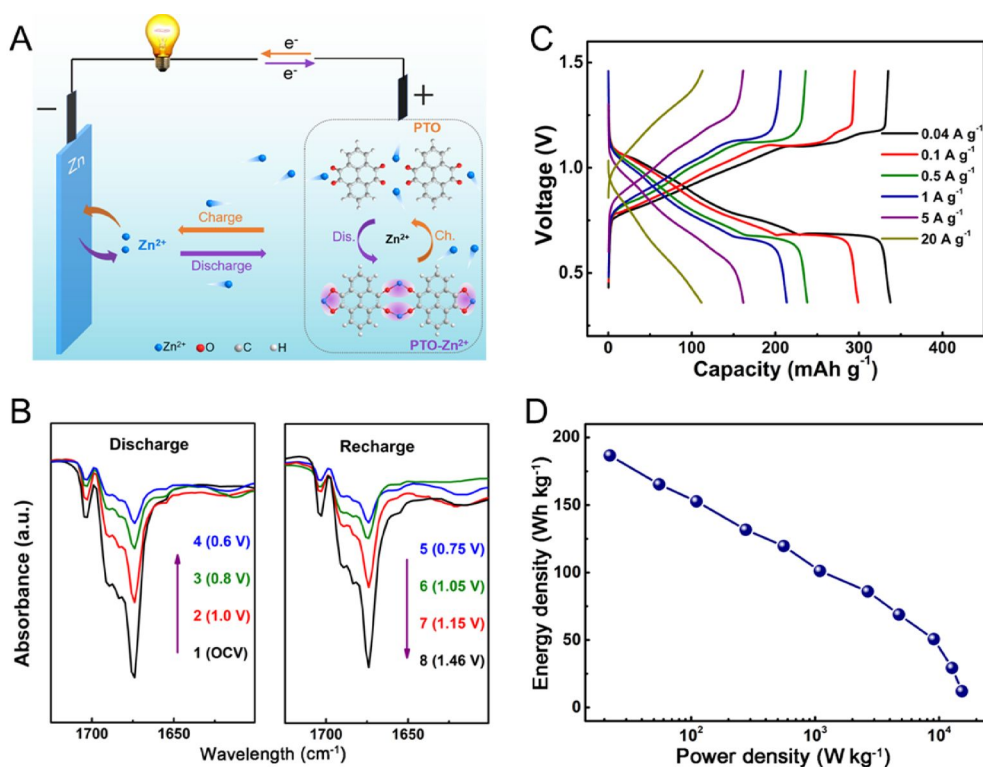


图 2 (A) PTO//Zn 电池的的工作原理;(B)充放电过程中红外光谱的变化;(C)不同充放电电流下的充放电曲线;(D)电池的 Ragone 曲线^[16]

Fig. 2 (A) Working principle of PTO//Zn battery; (B) *Ex-situ* FTIR monitored on PTO at various states of the charge; (C) Charge/discharge profiles of the battery at various current densities; (D) Ragone plot of the battery^[16]

电解液中的不稳定性或溶解,从而加剧电池循环寿命的衰减.因此,阐明 H^+/Zn^{2+} 在近中性水溶液电解液中与羰基的共同反应机制,对于寻找高稳定性的有机物正极材料构建锌-有机物电池具有重要意义.最近,作者课题组采用二苯并[b, i]噻吩醌-5,7,12,14-四酮(DTT)为正极有机物材料,锌箔为负极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液作为电解液构建了 DTT//Zn 电池^[25].该电池的工作基于正极有机物的 Zn^{2+}/H^+ 配位反应和负极 Zn 的沉积/溶解反应,并伴随着 Zn^{2+} 和 H^+ 在正负极间的转移(图 3A).该电池具有 $210.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{DTT}}^{-1}$ 的高比容量和快速的电荷存储动力学响应(图 3B).实验和计算结果表明,DTT 确实可以同时存储 Zn^{2+} 和 H^+ ,对应的放电产物可能的结构为 $\text{DTT}_2(\text{H}^+)_4(\text{Zn}^{2+})$,其中两个相邻的 DTT 分子通过一个 Zn^{2+} 结合,提高了该电极的稳定性.由于 DTT 固有的不溶性和相关放电产物固有的低溶解度和高稳定性,DTT 可作为锌-有机物电池稳定的正极材料.采用厚隔膜以防止锌枝晶诱发电池短路,所组装的 DTT//Zn 全电池可以循环超

过 23000 次(图 3C),远远优于以往报道的水系锌电池.另外,组装的柔性 DTT//Zn 带状电池,在不同弯折角度下仍具有稳定的循环性能(图 3D),阐明了其作为可穿戴电子器件电源方面的应用潜力.

3 基于有机物电极的水系质子电池

如上所述,在近中性或酸性水溶液中存在水合质子.质子是自然界中资源最丰富且质量最小的阳离子.以质子作为电荷载体可以构建低成本、可持续的电池体系,符合未来储能体系的发展趋势.质子的水合能很高(11.66 eV),在水溶液中难以发生脱溶剂过程($\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$),以水合氢离子的形式直接作为电荷载体参与储能反应.由于水合氢离子(H_3O^+)的半径较大,与裸露的钠离子相当,缺乏合适的可储存水合氢离子的电极材料,目前关于水合氢离子电池的研究报道很少.2017 年, Ji 等通过 XRD 和理论计算表明 3,4,9,10-萘四羧酸二酐(PTCDA)能够可逆存储水合质子^[26].随后,作者课题组以 PTO 作为负极材料,沉积二氧化锰的石墨毡($\text{MnO}_2@\text{GF}$)作为正极,含锰的硫酸混

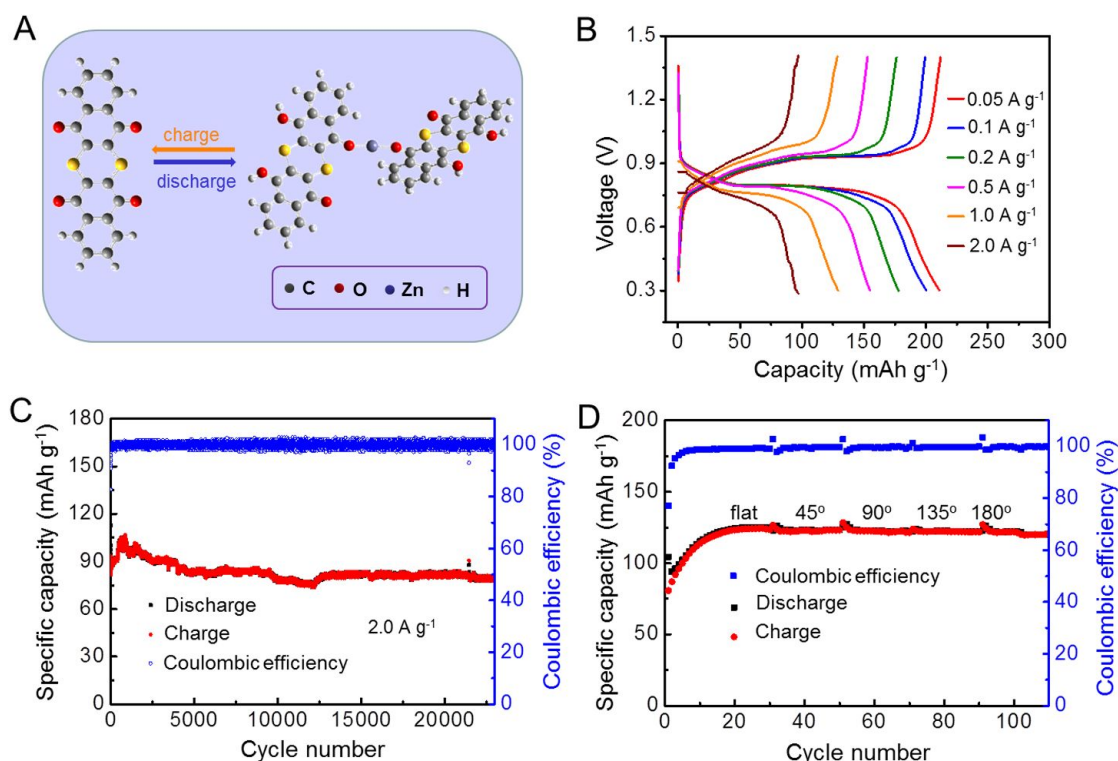


图 3 (A) DTT 在充放电过程中存储/释放锌离子和氢离子的示意图;(B)不同充放电电流密度下的充放电曲线;(C)电池的循环性能;(D)不同弯折角度时柔性电池的性能^[25]

Fig. 3 (A) Scheme of storage/release of Zn²⁺/H⁺ for DTT material during charge/discharge process; (B) Charge/discharge profiles of the battery at various current densities; (C) Cycle performance of the battery; (D) Electrochemical performance of battery under different bending angles^[25]

合溶液 (2 mol·L⁻¹ MnSO₄ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄) 作为电解液, 获得了水合氢离子电池 (图 4A)^[27]. 通过一系列非原位表征技术和电化学研究方法, 揭示了电池的工作机理. 石墨毡正极上发生的是 Mn²⁺/MnO₂ 转化反应, 苾-4,5,9,10-四酮负极上则发生羰基可逆烯醇化反应. 电池充电时, 锰离子被氧化为二氧化锰, 沉积在石墨毡正极上, 伴随水合氢离子的产生; 与此同时, 电解液中的水合氢离子与苾-4,5,9,10-四酮负极上烯醇化的羰基结合, 被储存起来 (图 4A). 电池放电过程与充电过程相反. 该水合氢离子电池表现出 132.6 Wh·kg⁻¹ 的能量密度和 30.8 kW·kg⁻¹ 超高的功率密度, 并且具有 5,000 圈的长循环寿命 (图 4B). 得益于水合氢离子在储能过程中不发生脱溶剂过程, 并且电极氧化还原反应具有快速的动力学, 该电池能够在 -40 °C 以下的温度下工作, 此时电解液已成结冰状态 (图 4C). -70 °C 时, 电池仍然能够表现出良好的倍率性能, 在 0.4 mA·cm⁻² 和 2 mA·cm⁻² 电流密度下 (分别相

当于 0.5 C 和 2.5 C 倍率), 表现出 110 mAh·g⁻¹ 和 89 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量 (图 4D). 在 0.8 mA·cm⁻² 电流密度 (1 C 倍率) 下循环 100 圈, 电池容量不发生衰减.

4 基于有机物电极的分步电解水制氢

传统的电解水体系由析氢电极、析氧电极、隔膜和电解槽构成, 其制氢速率受析氢反应和析氧反应的动力学过程、过电势和膜阻的限制, 表现出高能耗的特点, 并且两个电极反应动力学的差异及传统电解槽的设计方式限制了不稳定可再生能源 (如太阳能、风能等) 的直接使用^[28-30]. 针对上述问题, Cronin 首先提出了采用电子-质子耦合缓冲体 (杂多酸水溶液) 解耦电解水, 实现电解水的分步进行, 大大提高了可再生能源直接制氢的可操作性^[31]. 然而, 大部分报道的缓冲体为水溶液体系, 需要采用离子选择性膜将缓冲电对溶液和制氢制氧电解液隔离开来, 增加了体系的成本和内阻^[32].

作者课题组提出了基于固态有机物电极

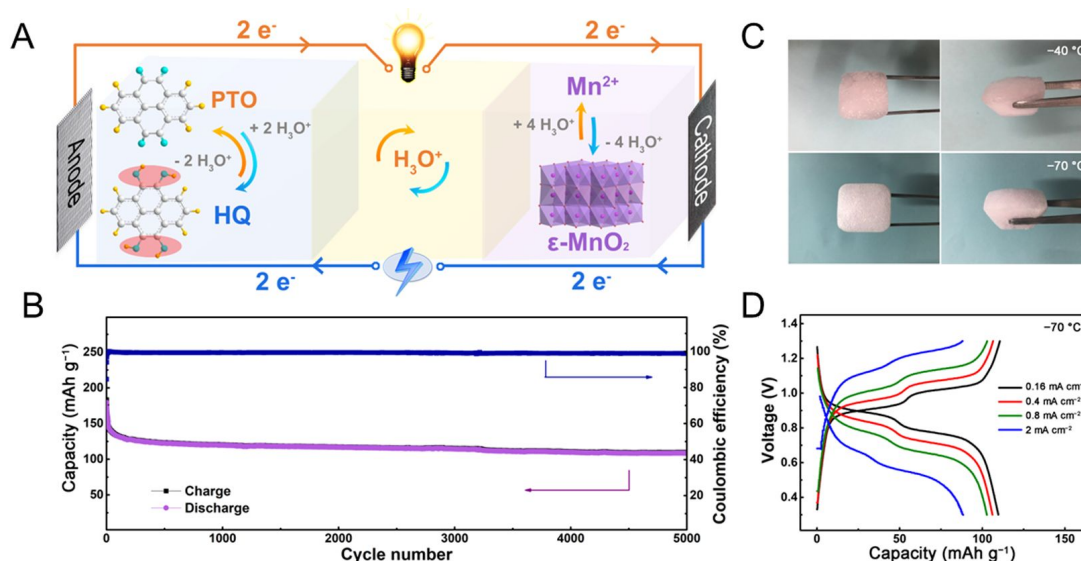


图 4 (A) PTO/Mn²⁺ 电池的工作原理;(B)电池的循环性能;(C)电解液在不同温度下的状态;(D)电池在 -70 °C 下的倍率性能^[27]

Fig. 4 (A) Working principle of PTO/Mn²⁺ battery;(B) Cycle performance;(C) Photographs showing the hybrid electrolyte (2 mol·L⁻¹ MnSO₄ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄) after remaining at -40 °C (above) and -70 °C (below) for several hours;(D) Rate performance at -70 °C^[27]

的分步法电解水制氢技术,不需要隔膜即能进行分步电解水,大大降低了分步制氢成本^[33]。在酸性条件下的电解水制氢具有产氢效率高、工作电流大、可快速启停等特点。作者课题组采用基于可逆烯醇化反应的 PTO 作为氧化还原电对应用到酸性分步电解水体系中,PTO 储存电荷的原理如图 5A 所示。由图 5B 可以看出,PTO 的氧化还原电位位于析氢电位和析氧电位之间,可以作为电子-质子耦合缓存体来缓解酸性电解水。基于 PTO 电极的分步电解制氢体系包括两个步骤(图 5C),即制氧步骤和制氢步骤,其制氧步骤(即步骤 1)包括阳极的析氧反应($2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$)和阴极 PTO 电极的还原反应($\text{PTO} + 4\text{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{PTO-4H}$);随后的制氢步骤(即步骤 2)包括阳极 PTO-4H 的氧化反应($\text{PTO-4H} - 4\text{e} \rightarrow \text{PTO} + 4\text{H}^+$)和阴极的析氢反应($4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2$)。步骤 1 和步骤 2 交替进行,实现了无膜条件下氢气和氧气的分时、分地制备。该分步电解体系能够在不同的电流下工作,且循环 300 圈后电解体系的库仑效率仍能保持 100%,表明该体系能够很好地适应可再生能源的不稳定性。

此外,作者课题组还采用基于 p 型掺杂反应的聚三苯胺(PTPAn)作为氧化还原电对,同样实现了酸性条件下氢气和氧气的分步制备^[34]。将这种酸

性分步电解制氢体系与商业化的光伏板相结合,构建无膜的太阳能电解装置,可以实现太阳能向氢能的直接转化。

5 总结和展望

本文总结了含羰基有机物材料在水系电化学能量存储与转化中的应用进展。基于可逆烯醇化反应的有机物电极材料不仅可以作为水系电池体系(包括一价、二价金属离子电池和质子电池)的电极材料,也可以作为氧化还原缓冲电对进行分步电解水,其优点总结如下:1)不同于无机电极材料中必须以金属元素作为氧化还原中心,有机物电极材料不含金属元素,来源广泛,可持续性高,且不会造成环境污染。2)基于配位反应的有机物电极材料具有很快的反应动力学,且有机物较大的分子内空间有利于客体离子的存储,表现出高倍率性能及稳定的循环性能。3)得益于反应机理和分子结构,有机物电极材料对存储离子的敏感性低,很多有机物电极材料表现出对多种离子的存储能力。4)有机物材料的结构可调控性,不同的功能化可以调控其电极电势,稳定性,溶解度等性能,有利于构建高性能水系电池。5)有机物材料本身的柔韧性非常适合作为柔性电子产品及可穿戴电子产品的电源电极材料。

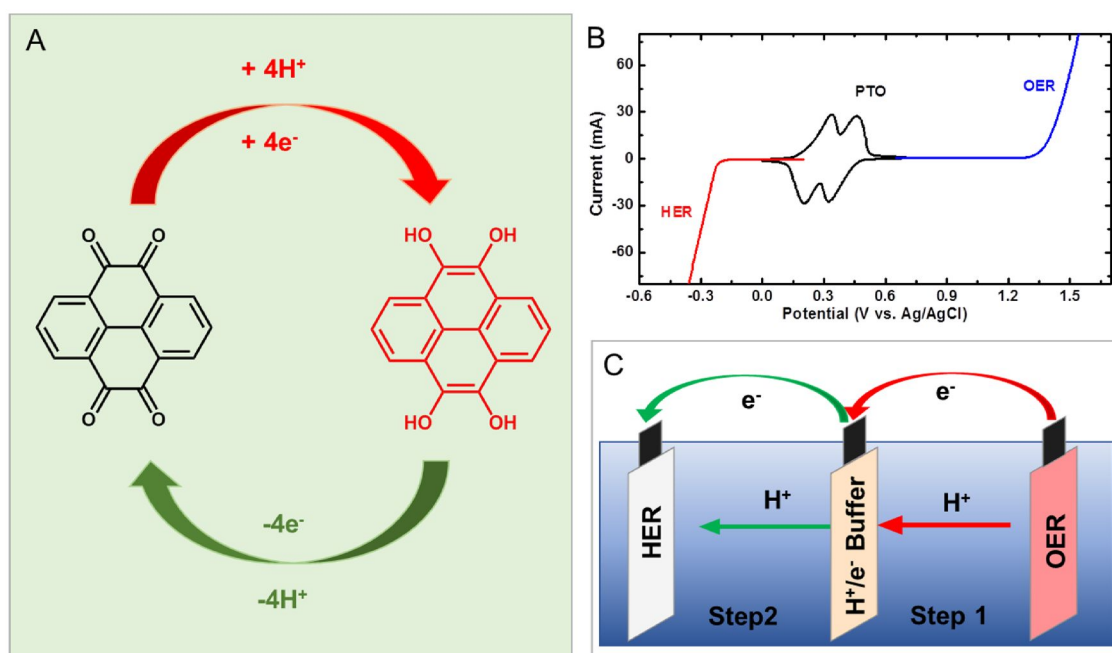


图 5 (A) PTO 的氧化还原示意图; (B) PTO 的循环伏安曲线及电解液的析氢析氧线性扫描伏安曲线; (C) 采用氧化还原电对缓冲体进行分步电解水的工作示意图^[33]

Fig. 5 (A) Redox reaction of PTO; (B) CV curve of PTO, and LSV curves for hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER); (C) Working principle of decoupled water electrolysis using electron-coupled-proton buffer^[33]

虽然近些年对有机物电极材料的研究大大促进了其在电化学储能方面的发展,但是有机物电极材料的研究仍然处于初级阶段. 羰基有机物材料对于不同阳离子(一价金属离子,二价金属离子,质子)的存储具有普适性,但是具体地还是会有不同,如存储一价离子和二价离子时某些羰基有机物的稳定性,容量和氧化还原电位会发生一定变化,其反应机理还需要进一步研究. 对于多数羰基有机物电极材料,其在水中的溶解度会影响固态电极的循环寿命. 而该溶解度又不足以大到能够作为液流电池活性物质. 所以无论是固体电极还是液流电池活性材料,都需要进一步改性得到合适的溶解度(对于固体电极要减小溶解度,对于液流电池要增大溶解度). 目前抑制其溶解主要采用聚合手段形成聚合物,或采用高浓度电解液等方法. 有机物电极材料电子导电性差,导致其较大的内阻. 且其密度低,大大限制了其面容量及体积能量密度. 目前的报道中,有机物电极制备过程中往往加入大量的导电剂(> 20%),远远大于目前商业化锂离子电池正极材料的导电剂用量(< 5%). 另一方面,虽然有机物电极材料在存储离子过程

中具有很高的可逆性,电化学反应过程对活性基团的破坏小,有利于长循环寿命,但是其充放电产物的化学稳定性有待提高. 如烯醇化充电产物的化学稳定性差,容易被水系电解液中的溶解氧化,造成严重的自放电. 除此之外,其他副反应,如有有机物材料的析氢反应,溶解反应等,都会影响电池的性能. 因此,未来的研究中科研工作者必须针对这些缺点,找到可行的解决办法,为有机物电极材料的实际应用铺平道路.

参考文献(References):

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] Parker J F, Chervin C N, Pala I R, et al. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion[J]. *Science*, 2017, 356(6336): 415-418.
- [3] Luo J Y, Cui W J, He P, et al. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(9): 760-765.
- [4] Li W, Dahn J R, Wainwright D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous-electrolytes[J]. *Science*, 1994, 264

- (5162): 1115-1118.
- [5] Goodenough J B. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 14-18.
- [6] Zhao C L, Lu Y X, Yue J M, et al. Advanced Na metal anodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(6): 1584-1596.
- [7] Huang J H, Guo Z W, Ma Y Y, et al. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes[J]. *Small Methods*, 2019, 3(1): 1800272.
- [8] Fang G Z, Zhou J, Pan A Q, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [9] Huang J H, Wang Z, Hou M Y, et al. Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2906.
- [10] Lu Y, Chen J. Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(3): 127-142.
- [11] Song Z P, Zhou H S. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2280-2301.
- [12] Liang Y L, Yao Y. Positioning organic electrode materials in the battery landscape[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1690-1706.
- [13] Häupler B, Wild A, Schubert U S. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(11): 1402034.
- [14] Peng H L, Yu Q C, Wang S P, et al. Molecular design strategies for electrochemical behavior of aromatic carbonyl compounds in organic and aqueous electrolytes[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(17): 1900431.
- [15] Chen L, Li W Y, Guo Z W, et al. Aqueous lithium-ion batteries using O₂ self-elimination polyimides electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(10): A1972-A1977.
- [16] Guo Z W, Ma Y Y, Dong X L, et al. An environmentally friendly and flexible aqueous zinc battery using an organic cathode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(36): 11737-11741.
- [17] Armand M, Grugeon S, Vezin H, et al. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(2): 120-125.
- [18] Qin H, Song Z P, Zhan H, et al. Aqueous rechargeable alkali-ion batteries with polyimide anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 367-372.
- [19] Liang Y L, Jing Y, Gheytani S, et al. Universal quinone electrodes for long cycle life aqueous rechargeable batteries[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(8): 841-850.
- [20] Jiang L W, Lu Y X, Zhao C L, et al. Building aqueous K-ion batteries for energy storage[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 495-503.
- [21] Dong X L, Chen L, Liu J Y, et al. Environmentally-friendly aqueous Li(or Na)-ion battery with fast electrode kinetics and super-long life[J]. *Science Advances*, 2016, 2: e1501038.
- [22] Dong X L, Yu H C, Ma Y Y, et al. All-organic rechargeable battery with reversibility supported by "water-in-salt" electrolyte[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2017, 23(11): 2560-2565.
- [23] Xie J, Zhang Q C. Recent progress in multivalent metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and metal-ion rechargeable batteries with organic materials as promising electrodes[J]. *Small*, 2019, 15(15): e1805061.
- [24] Zhao Q, Huang W W, Luo Z Q, et al. High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes[J]. *Science Advances*, 2018, 4(3): eaao1761.
- [25] Wang Y R, Wang C X, Ni Z G, et al. Binding zinc ion by carboxyl groups from adjacent molecules toward long-life aqueous zinc-organic battery[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 2000338.
- [26] Wang X F, Bommier C, Jian Z L, et al. Hydronium-ion batteries with perylenetetra-carboxylic dianhydride crystals as an electrode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(11): 2909-2913.
- [27] Guo Z W, Huang J H, Dong X L, et al. An organic/inorganic electrode-based hydronium-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 959.
- [28] Rausch B, Symes M D, Chisholm G, et al. Decoupled catalytic hydrogen evolution from a molecular metal oxide redox mediator in water splitting[J]. *Science*, 2014, 345(6202): 1326-1330.
- [29] Mallouk T E. Water electrolysis: Divide and conquer[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 362-363.
- [30] Ma Y Y(马元元), Guo Z W(郭昭薇), Wang Y G(王永刚), et al. The new application of battery-electrode reaction: decoupled hydrogen production in water electrolysis[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(5): 41-51.
- [31] Symes M D, Cronin L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 403-409.
- [32] Wallace A G, Symes M D. Decoupling strategies in electrochemical water splitting and beyond[J]. *Joule*, 2018, 2

- (8): 1390-1395.
- [33] Ma Y Y, Guo Z W, Dong X L, et al. Organic proton-buffer electrode to separate hydrogen and oxygen evolution in acid water electrolysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(14): 4622-4626.
- [34] Ma Y Y, Dong X L, Wang Y G, et al. Decoupling hydrogen and oxygen production in acidic water electrolysis using a polytriphenylamine-based battery electrode[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(11): 2904-2908.

Electrochemical Energy Storage and Conversion Based on Organic Electrodes

HUANG Jian-hang^{1,2}, DONG Xiao-li¹, GUO Zhao-wei¹, MA Yuan-yuan¹,
WANG Yan-rong¹, WANG Yong-gang^{1*}

(1. *Department of Chemistry and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Institute of New Energy, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China*)

Abstract: Aqueous batteries have been considered to be a competitive candidate for large-scale energy storage. However, most of aqueous batteries adopt inorganic electrode materials with metallic elements, which are based on the reversible insertion of metal ions, making their application being highly hindered by limited cycle life, environmental issue, high cost and low reserves. On the other hand, organic electrode materials offer the advantages of abundant reserves, tunable structures, renewability and environmental benignity. Furthermore, the wide internal space enables these organics to flexibly store various charge carriers. Organics have been investigated as the alternative to inorganic electrode materials. Herein, we review the progress in organic electrode materials reported by our group, focusing on the reaction chemistry of organics with carbonyls for storing monovalent ions (Li^+ , Na^+), divalent ion (Zn^{2+}) and proton (H^+), and the corresponding application in the field of metal ion batteries, proton batteries and the water electrolysis as redox buffer electrodes.

Key words: organic electrodes; aqueous batteries; metal ion batteries; hydronium batteries; decoupled water electrolysis