

· 科学论坛 ·

电化学能源核心技术的关键科学问题^{*}

程俊¹ 黄蕊¹ 雷惊雷^{2, 3**} 陈军⁴
成会明⁵ 张兴伟⁶ 孙世刚^{1**} 高飞雪²

1. 厦门大学 化学化工学院, 厦门 361005
2. 国家自然科学基金委员会 化学科学部, 北京 100085
3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044
4. 南开大学 化学学院, 天津 300071
5. 中国科学院 沈阳金属研究所, 沈阳 110016
6. 国家自然科学基金委员会 政策局, 北京 100085

[摘要] 第218期双清论坛“电化学能源”针对二次电池和特种电化学能源、燃料电池、超级电容器、电化学能源方法与基础等方面, 聚焦电化学能源核心技术和关键科学问题, 分析了基础前沿和国家重大需求, 总结了我国电化学能源体系中的“卡脖子技术”及其背后的关键科学问题, 提出了解决这些关键科学问题的思路、举措和保障机制, 以及未来5~10年的重要研究方向。

[关键词] 电化学能源; 核心技术; 关键科学问题; 新方法新理论; 多学科交叉

2018年12月8~10日, 国家自然科学基金委员会第218期双清论坛“电化学能源”在厦门召开。来自全国35所高校、科研院所以及8家能源相关行业知名企业的从事电化学能源相关研究的80余位专家, 就二次电池、燃料电池、超级电容器、特种电化学能源和电化学能源研究方法与基础五个主题, 聚焦电化学能源核心技术和关键科学问题, 从基础前



孙世刚 1982年厦门大学化学系77级本科毕业, 1986年获法国巴黎居里大学授予国家博士学位, 厦门大学化学化工学院教授。中国科学院院士、国际电化学会会士、英国皇家化学会会士。现任固体表面物理化学国家重点实验室学术委员会主任、中国化学会副理事长。长期从事电化学、表界面科学和能源电化学研究。在 *Science*, *JACS*, *JPC*, *Electrochimica Acta*, 中国科学等学术期刊发表论文600余篇, 获授权发明专利16项。获首届“中国电化学贡献奖”、“中国光谱成就奖”、国际电化学会“Brian Conway”奖章、国家自然科学基金二等奖等奖项。担任 *Electrochimica Acta*、《化学学报》、《化学教育》等学术期刊副主编, 《电化学》主编。



雷惊雷 博士, 重庆大学化学化工学院教授。长期从事电化学, 特别电化学能源相关领域的教学科研工作。2017—2019年期间担任国家自然科学基金委员会化学科学部流动编制项目主任。



程俊 2002、2005年分别获得上海交通大学化学化工学院学士和硕士学位。2008年在英国贝尔法斯特女王大学获得博士学位。之后在剑桥大学化学系从事博士后研究, 2010年获得剑桥大学 Emmanuel 学院 Junior Research Fellow 职位开始独立研究工作。2013年获聘英国阿伯丁大学永久教职。2015年在国家青年“千人计划”的资助下, 全职回厦门大学担任闽江特聘教授。主要研究方向为计算电化学和理论催化, 在 *Nature Mater*、*Nature Catal*、*Nature Commun*、*Sci. Adv.*、*PRL*、*ACIE*、*JACS* 等国际知名期刊上发表文章约80篇。

收稿日期: 2019-02-28; 修回日期: 2019-06-20

* 本文根据第218期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者, Email: sgsun@xmu.edu.cn, leijl@nsfc.gov.cn

沿、国家重大需求等方面开展深入研讨,分析和初步总结了我国电化学能源体系中的瓶颈技术问题和关键科学问题,指出未来 5~10 年的重要研究方向,并提出电化学能源“突破极限、引领发展”的目标。

1 电化学能源的发展背景、研究现状和核心技术分析

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础,能源及其利用方式的变革贯穿人类社会文明发展的历史。当前,世界能源的发展面临化石燃料资源短缺和传统能源利用方式引发的气候、环境危机,同时伴随着国际政治格局变化和大国科技实力竞争的日益加剧。发展化石能源高效清洁利用新技术、开发可再生能源是解决能源问题的根本途径,其中以锂离子电池、超级电容器以及燃料电池等新能源体系为代表的电化学能源将发挥重要作用。

1.1 二次电池

二次电池又称为充电电池,是指在电池放电后可通过充电的方式激活活性物质而继续使用的电池,其典型应用场景是用作电动汽车动力电源和大规模储能电源。

发展电动汽车是国际社会重点支持的战略方向,对于保障能源安全、节能减排、促进汽车工业的可持续发展具有重要意义。在政策支持下,我国 2015 年超越美国成为全球最大电动汽车产销国,2016 年销售 50.7 万辆,2017 年 77.7 万辆,预计 2020 年、2025 年我国新能源汽车保有量将分别达到 500 万辆和 2 000 万辆。在新能源汽车产业的拉动下,国内动力电池市场需求旺盛,2016 年超过 30 GWh(1 G=10 亿),2017 接近 40 GWh,预计 2020 年国内动力电池市场年需求有望超过 90 GWh。巨大的市场需求给车用动力电池产业提供了千载难逢的发展机遇的同时,也带来了巨大的挑战。为推动动力电池技术的发展,国际上主要动力电池研发和生产国均出台了动力电池的发展规划,包括美国的 Battery500、USABC,日本的 Rising 计划,中国的中国制造 2025、科技部新能源汽车重点专项等。目前普遍达成共识的规划目标为:近期(2020 年)电池比能量 >300 Wh/kg,中期(2025 年)比能量 >400 Wh/kg,远期(2030 年)比能量 >500 Wh/kg。当前基于三元正极/石墨负极的锂离子电池比能量达到了 220~250 Wh/kg,正在开发的高镍三元正极/硅碳负极锂离子电池有望突破 300 Wh/kg 并于 2020 年前后量产。如何率先突破下一代动力电池技术实现

规划目标,是关乎我国动力电池行业可持续发展的重要问题。另外,我国动力电池产品质量在一致性、安全可靠等方面与国际先进水平相比仍存在一定差距。随着财政补贴的取消、“双积分”的推行以及国外动力电池厂商的大举进入,我国动力电池产业在即将到来的开放性市场竞争中将面临前所未有的竞争压力。

大规模储能技术是实现可再生能源普及应用的核心技术之一,急需大规模储能电源作为支撑。传统化石能源的日益匮乏与环境的日趋恶化,促使水电、核电、风电、太阳能发电等可再生能源迅速发展。预计到 2030 年,在整个能源结构中,可再生能源将会占主导。我国在“十三五”规划中提出的能源革命和能源结构调整战略方针是:到 2020 年,我国风能发电装机容量达到 2.5 亿千瓦,光伏发电达 1.5 亿千瓦,光热发电达 500 万千瓦。但风能、太阳能等新能源具有不稳定、不连续的特性,导致我国近年来弃风、弃光、弃水率居高不下,仅 2016 年全年弃能总量就高达 1 100 亿千瓦时,超过三峡电站全年发电量。为平衡发电和用电,确保电网稳定,实现安全、稳定供电,需要发展大规模储能技术。

大规模储能技术应用场景包括可再生能源并网、电网电力辅助、基站备用电源、分布式智能微网、家庭储能系统、电动汽车充换电站等。电化学储能是应用范围最广泛的大规模储能技术,最受关注的包括锂离子电池^[1](目前累计装机占比最大,比重达 58%)、全钒液流电池^[2]、高温钠硫电池^[3]和铅蓄电池等储能体系。储能电池的主要技术要求包括安全性高、寿命长、成本低、响应快、环境影响小、维护和回收便捷,但目前还没有电池体系能够满足综合要求。水系储能电池安全性高,维护方便,但整体能量密度偏低;非水体系储能电池具有能量密度和功率密度优势,但受到安全性和成本限制^[4]。不同电池体系中,电极反应机制与关键科学问题不同。例如液流电池基于反应离子的选择性传输与氧化还原机制,关键问题是离子在集流体上的电荷交换和在隔膜中的选择性传输^[3];锂离子电池、钠离子电池^[5]和其他多价离子电池基于离子脱嵌反应,关键问题是电极/电解质界面电荷传递和稳定性、电极材料微观结构与循环寿命和容量的构效关系;钠硫、锌电池、铅酸等金属基电池是基于金属/金属离子的可逆溶解/沉积反应,关键问题是金属/金属离子的沉积/析出反应所涉及的相变、形变和循环稳定性,以及析氢、析氧等副反应的作用机制。由于大容量、高功率

等特点,储能电池所面临的挑战还包括电池成组、集成、管理技术,如何合理设计电池管理系统(BMS)和换流系统(PCS)等,实现电能高效安全的储存与释放以及长生命周期的稳定服役,也是储能电池的关键技术。

1.2 燃料电池

燃料电池(FC)系高能量密度的新能源,是影响国家经济繁荣与安全的尖端高新技术,是《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》重点发展方向。

聚合物电解质膜氢-氧/空燃料电池(PEMFC)具有零排放、无污染、工作温度低、启动快及功率密度和能量密度高等优越性,已成为未来新能源交通首选的长续航动力电源之一,应用前景十分广阔且国家需求极为迫切^[6]。在质子交换膜燃料电池核心技术方面,日本、美国、欧洲等发达国家一直处于世界领先地位并已成功开始商业化,但目前燃料电池成本与寿命仍是制约其大规模商业化的主要瓶颈。我国质子交换膜燃料电池经过多年的发展,虽已取得了显著的成果,但距离商业化还有一定的差距,在核心关键材料与技术方面亟需重大突破。在碱性阴离子交换膜燃料电池方面,国内在非贵金属催化剂与碱性阴离子交换膜的基础研究方面与国外主流科研机构差距不大,但目前国内外的研究都离商业化还有较大差距。我国 PEMFC 商业化所面临的核心关键材料与瓶颈技术包括:(1) 基于全电池评价的高活性、高稳定性的超低铂/非铂催化剂的低成本宏量制备及高性能长寿命膜电极构造;(2) 具有自主知识产权的高机械强度、长寿命的超薄复合离子交换膜,特别是高温质子交换膜,以及高温高湿强碱环境下长寿命的碱性阴离子交换膜;(3) 基于微流场设计的高比能、高一致性和高安全性的电池电堆;(4) 工况环境下电堆衰减机制分析与系统控制策略;(5) 催化剂、关键材料与部件及电堆的快速评价机制;(6) 铂利用率和电池性能提升的极限;(7) 满足 PEMFC 应用需求的清洁氢规模化获取、纯化及储运等技术。

固体氧化物燃料电池(SOFC)可以直接使用各种含碳燃料,与现有能源供应系统兼容,模块化运行,发电效率高,在大型电站、分布式发电及家用热电联供、调峰储能乃至军事安全等领域均具有非常广阔的应用前景^[7,8]。在 SOFC 核心技术方面,美国、欧洲、日本等发达国家一直处于世界领先地位。他们自 20 世纪 80 年代开始,经过几十年的

技术研发和攻关,已经基本实现了 SOFC 技术的商业化运行,发展和建立起多家具有自主 SOFC 核心技术的大型企业,如美国 Bloom Energy、Fuel Cell Energy,日本三菱重工、大阪燃气,英国 Ceres Power 等。中国在 SOFC 领域开展了很好的基础研究工作,培养了有实力和经验丰富的科研团队,目前迫切需要实现从基础理论到关键技术的突破。SOFC 领域的核心瓶颈技术包括:碳基燃料处理及利用技术、中低温高性能长寿命电池技术、陶瓷-金属异相封接材料及技术、高温抗氧化金属连接体及其致密化涂层技术、发电模块多场耦合及组装技术、BOP 部件开发以及系统热电平衡控制技术、长期性能评价及衰减快速评测技术、与可再生能源耦合的转化与储存技术等。在基础材料研究方面,中国迫切需要具备研发电解质、电极材料新体系的能力。

1.3 超级电容器

超级电容器又名电化学电容器,是一种介于传统电容器与电池之间的电源,具有功率密度高、充放电时间短、循环寿命长、工作温度范围宽等优势,在工业、军事、交通、消费类电子产品等领域得到了越来越广泛的应用。超级电容器自面市以来,受到世界各国的广泛关注^[9]。我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006—2020年)以及“十三五”规划中,都将超级电容器列入能源领域中长期发展的重要前沿技术。

超级电容器按照其储荷机制的不同,可分为双电层电容器、赝电容器以及新型混合电容器。双电层电容器作为传统的高功率型超级电容器,其质量比功率可以达到 $14\sim 18\text{ kW/kg}$ ^[10]。但由于多孔碳材料的储荷能力和电解液的电压窗口等限制性因素,双电层电容器的能量密度往往小于 10 Wh/kg 。目前的研究重点在于探究影响双电层储荷机制的关键因素,优化多孔碳电极材料的结构设计,发展高稳定性的电解质体系,拓宽双电层电容器的电位窗口,从而进一步提升其功率密度和能量密度,满足军事和航空航天等特殊需求。赝电容器因材料的高电活性和较高的比电容优势($2\ 200\text{ F/g}$),具有较大的研究前景。但赝电容的表面反应机制不清晰,且应用成本较高,限制了其商业化应用。新型混合电容器主要分为内串型(离子电容器)和内并型(电池电容)两类,其主要工作机制是结合嵌入型电池材料和电容材料,实现器件容量和功率性能的均衡。锂离子电容器通过正负极合理匹配,已逐步实现商业化,其能量密度可达到 60 Wh/kg 。其关键技术瓶

颈在于电池材料的预锂化技术,调控器件电位,并有效利用电极容量。电池电容通过将多孔活性炭与嵌锂材料按照不同比例制成复合电极,构建新型储能体系,满足不同的应用需求。国内已开展此类器件研究,在功率密度 $1\sim 2\text{ kW/kg}$ 条件下,最多可实现 117 Wh/kg 的能量密度。但因能量存储过程涉及化学反应,导致其功率密度较低;电极材料结构变化及锂枝晶的存在,导致其循环寿命较差;电解液在低温下电导率低,限制了其低温应用。

目前,超级电容器面临着发展高容量、高倍率、低成本的材料制备技术,以及高电压、高电导率、高安全性的电解液与电极匹配技术;更为关键的是,当前超级电容器储荷机制和失效机制的分析技术较为匮乏,无法有效判断电容型材料的发展方向。结合新型原位表征手段,深入分析超电容体系的问题与挑战,建立材料和电解液体系的有效筛选和匹配机制,对发展新型超级电容器体系显得尤为重要^[9]。

1.4 特种电化学电源

特种电化学电源为武器装备提供动力和信息化能源,是武器装备非常重要的组成部分,主要包括锂电池、贮备电池、特种燃料电池和电化学电容器等电源类型。特种电源对比能量、功率、寿命等指标有与民用电源相同的要求,同时由于装备和应用环境的特殊需求,对电源的耐高低温、长期贮存、绝对安全、超高比能量和比功率等指标提出了更严格的要求。

空间电源是各类航天器配备的电源,化学储能电源是空间电源的重要组成部分,高安全性、高可靠性是空间化学电源的绝对要求。根据飞行器飞行目的的不同,对空间化学电源有不同的要求,例如新一代卫星要求电化学电源具有高比能量、长寿命,需要研究微重力下长期贮存和循环后的蓄电池衰减机制及寿命预测模型;在临近空间领域的飞行器要求电化学电源具有超高比能量、较好耐久性,需要解决发电储能装置的模块化设置、结构化设计问题,突破高低温适应关键技术。但目前空间化学电源使用的电池很难满足上述综合要求,空间化学电源的安全性评估方法和使用寿命预测等问题也有待研究解决。

军用电源在智能单兵及机器人应用方面,要求比能量高、可结构化、模块化、可智能重组的电化学电源技术。在新型战略威慑领域,需要超大功率输出、超长贮备、安全可靠电化学电源。特别是长期处于备战状态的军用化学电源,针对贮存期间和任务执行期间对产品都有不同于常规化学电源的需求。针对严酷环境条件和贮存条件,特别是新材料体系

研发、长期贮备过程中表界面变化及其对快激活过程影响、一次性产品性能评估和无损检测方面面临许多新的挑战。特别需要关注化学电源的微型化设计、新材料体系研发、长期贮备过程中表界面变化及其对快激活过程的影响、一次性产品性能评估和无损检测等方面。

深海特种电源对于深海战略具有重大意义,新一代无人潜航器(UUV)、舰船需要高比能锂电池和燃料电池的新型电化学电源,要求能够提供足够的续航能力和短时高功率输出能力。我国蛟龙号深潜器采用银锌电池,能量密度低,而美国、日本在深海电源中应用先进锂离子电池提高续航时间,但技术对我国封锁。目前的液态锂离子电池,存在安全隐患,而且不能满足耐压的要求。深海电源对电源的深水耐压性能、高能量密度、高安全可靠性以及耐海水腐蚀等方面都提出了新的挑战。

1.5 理论基础与研究方法

在电化学基础理论方面,用来描述稀溶液、近平衡、固/液界面等电化学研究对象的传统双电层、电荷传输和转移理论,不能适用于以超浓、限域、远离平衡态、固/固界面、固/液/气三相界面等为特征的新型能源电化学体系。这些新型电化学体系表现出一些新特征:(1)材料和器件尺度及结构的纳米化使得界面的各种特征时空尺度交叠;(2)高功率条件下体系处于高度非稳态和非平衡态,表/界面和体相结构和过程强烈耦合;(3)超高离子浓度使得离子体积效应以及离子与离子之间的非局域相互作用等对界面双电层结构和电荷传输动力学有不可忽视的重要影响,甚至溶剂分子浓度低至难以作为连续介电背景处理,传统电解质解离及离子溶剂化等思想需要革新;(4)纳米限域(指特征空间尺寸如电极间距、孔径等在纳米尺度,如 $<100\text{ nm}$)使一些传统宏观电化学体系不显著的作用和过程变得突出,从而影响界面双电层和电荷转移与传输。这些新特征的描述需要新理论和新方法,同时理论方法的建立对理解当前能源电化学体系的一系列新现象和问题有重要意义,如:(1)water-in-salt体系超宽电化学窗口^[11];(2)电极、电解液和工况对固体电解质界面(SEI)膜构效关系的复杂影响^[12];(3)燃料电池中催化剂-聚合物电解质-水(冰)-孔隙多相界面物质传输、反应活性、稳定性及其在极端工况(零摄氏度下启动)下的演变;(4)限域、超浓电解质体系特殊的双电层结构和电荷传输特征;(5)电化学能源多相反应过程、多物种传输(电子、离子、分子、热能)和多尺度

相互作用等。相关研究可能重塑电化学基础理论。

在理论模拟方面,第一性原理计算和多尺度模拟已经成为电化学研究的一个重要手段,其在结构预测、能量计算、过渡态寻找和谱图模拟等方面已经显示出了强大的功能^[13]。目前,受限于密度泛函理论的计算范式,电化学界面模型在第一性原理计算中通常是在控制整个体系的电子数恒定而非电极电势恒定。为此,需要发展新的适应电化学界面反应的算法和程序^[14]。

另外,电化学体系本身是一个在非平衡态下的动态系统,主要反应位于电极和电解质界面处很薄的双电层区域内(纳米量级)。如何探测电化学界面的微观结构和复杂反应过程,是对表征和探测方法的一大挑战。扫描探针显微学、同步辐射 X 射线方法、电化学拉曼光谱方法、电化学红外光谱、电化学和频光谱等先进表征手段,为电催化界面结构和过程提供了原位微观动态图像,推进了电化学从宏观、集总信息到微观、时空和能量分辨信息的转变,为电化学能源体系的诊断、优化和革新奠定了基础。但是目前存在能量、空间、时间分辨率不够高、局限于固/液界面、局限于近平衡区间、难以实现原位工况下表征、对被表征体系干扰较大等问题。

2 关键科学问题和突破瓶颈途径

2.1 二次电池和特种电化学电源

对于二次电池和特种电源,在基础研究和工程技术应用研究中需要着力解决以下关键科学问题:

一、电化学能源界面和反应方面:电化学能源界面和反应是电化学能源器件的核心,无论二次电池或燃料电池,其电化学性能的发挥都依赖界面的物质传递和反应,包括:电极表面膜的离子传导和稳定化机制,及其组成、结构与电池性能的构效关系;极端条件(深空、深海、极寒、高温高湿、高腐蚀)下的电化学能源器件界面与反应行为;电化学能源器件界面的外场调控和能源化学反应过程的增强策略和机制;固态电池界面物质间的化学和电化学相互作用及其反应机理和动力学的研究;超高比能电池体系新材料和器件电极反应过程、反应动力学和界面调控的基础科学问题;突破电化学能源极限指标的科学研究和新方法。

二、多维、多场、多尺度耦合传输和转化方面:二次电池的发展,遇到了电化学基础严重缺乏的瓶颈(例如缺乏动力电池多孔电极中涉及电子、离子、原子、分子、团簇、粒子的电化学能源过程的耦合模

型和理论)。这难以支撑动力电池产品在均一性、可靠性、安全性方面性能的进一步提高。电化学基础方面需要加强的研究包括:多维、多场、多尺度耦合传输和转化机制;非理想电解质体系中离子输运行为及界面传输机制;多孔电极中液/固、固/固界面上的离子、电子输运的研究方法,电池的机、热、电一体化设计理论与模型^[14]。

三、电化学能量储存新机制和动力学方面:高能量密度和功率密度是电化学储能技术的核心目标,包括:高容量储锂正极材料基于阴离子电荷补偿的新机制;氧、硫等多电子反应电极包含了吸附、活化、电子转移、脱附、扩散等复杂的动力学和热力学问题^[15];表现出异常的氧化还原性质的团簇类、超分子类电极材料中,电子可能具有的局域和域性驻留双重特征的储能新机制。

四、协同输运下的离子快速传递机制与新体系方面:未来的高性能电池(特别是高能量密度或高功率密度电池),要求发展离子快速传递的材料和体系。电池储能过程包括离子在电解质中的传输、电极材料与电解质界面的电子与离子的耦合与传递等过程,并且受温度、压力和充放电条件的影响,是协同输运下的离子传递机制,包括离子在不同电解液中(液态、固/液混合态和固态)的快速传输机理;固态电化学器件中空间电荷层/电化学双电层等^[16]。

2.2 燃料电池

PEMFC 和 SOFC 关键材料与技术的突破亟需在如下燃料电池共性关键科学问题的原理性创新:

一、工况环境协同催化与长稳服役机制方面:清晰认知贵金属铂基催化剂催化反应本质及其极限量,据此结合材料基因创新设计原理上可替代、甚至超越铂基贵金属的非贵金属催化剂^[17];明晰工况条件下多相复杂微环境中催化位点的协同催化机制与长期稳定服役机制。结合模型体系的构建、系统理论分析,以及高时空与能量分辨的先进原位表征技术将会明晰催化剂本征活性机制与长期稳定服役机制,并为创立长稳策略奠定基础^[18]。

二、选择性离子的协同输运机制与传输通道控筑的化学新途径:通过电化学原位方法研究在工况环境下的选择性离子快速输运机制、表界面结构演变机制与失效机制,结合高分子化学与物理,强化离子电导率与其他相关物理化学特性,创制协同输运型聚电解质膜新体系^[19]。新型电解质体系的构建,以及工况环境下对电解质界面的原位实时跟踪研究将为解决这一关键问题提供新的思路^[20]。

三、电催化反应过程的理想界面模型、微纳结构仿真模拟与设计制备方面:结合计算机仿真,模拟多物理场下催化反应过程的多相电极界面,提出理想反应界面模型,发展新的化学手段按设计精准制备微纳结构膜电极。

四、复杂多相能量转化体系的高效反应机制、过程方面:多相、多尺度、多维、复杂体系能量转化过程的耦合机制、构效规律、高效传荷与反应机制,提出过程强化策略的电堆结构,结合精密制造技术在FC功率密度、能量转化效率及运行稳定性方面引领国际前沿。

2.3 超级电容器

超级电容器是一种新兴的储能器件,在得到广泛应用前还有很多的问题需要解决,主要体现在以下方面:

一、电极/电解液界面的储能机理研究方面:研究多孔碳电极结构的离子筛选匹配机制,以及有序介孔结构中的电荷及离子传输机制,阐述不同孔道离子吸附和扩散速率的变化规律;探索纳微结构对电子、离子导电网络的影响机制,阐明电容电池协同耦合作用机制对电极反应动力学的作用关系,优化复合材料设计原则^[21]。

二、超级电容器关键组成部分及其匹配机制研究方面:优化电容碳性能一致性问题的解决途径,揭示预锂化负极、纳米化复合电极的微观结构与性能的构效关系;揭示电解液的钝化机制和电压窗口拓宽原理,以及与电极/集流体/隔膜的匹配规律;阐明正负极质量/电荷匹配关系,揭示超电容能量密度的提升因素,以及电极结构演化与循环失效机制,并构筑不同应用场景的超电容体系。通过上述研究,深入认识电极/电解液的协同耦合机制、器件的失效机制,优化电极材料和电解液的设计原则,提升超级电容器性能^[22]。

2.4 电化学能源基础与方法

表/界面和体相结构与过程的设计新原理与新方法方面:针对电化学能源技术的高能量密度、高功率密度和高稳定性的需求,需要从固/液界面为主要的传统研究拓展至固/固和固/液/气等新型电化学界面的研究,需要处理高度非稳态和非平衡态、高度限域条件下表面、界面以及体相结构和过程的重叠和耦合。这些新型电化学界面的微观结构、动态演化和构效关系尚未明晰,是电化学研究、特别是电化学能源发展的重大机遇与挑战。对这些新型电化学界面的研究,可能重塑电化学基础理论,并催生新的研

究技术与方法:面向复杂多元电化学能源体系的第一性原理、多尺度计算方法和双电层理论亟待发展;自洽描述双电层、电子转移和化学吸附是电催化理论的新挑战;适应新型能源电化学体系的多孔电极理论和方法研究等^[23]。

工况条件下电化学能源体系结构与过程的原位、动态表征方法方面:强调建立原位(工况下)高能量、空间、时间分辨、无侵扰的原位谱学表征技术,依托各类大科学装置显著提升检测灵敏度、分辨率(时间、空间、能量)和精度,原位表征电化学能源体系中电解质侧的分子、电极侧的活性结构和组分、甚至从电极溢流至界面区的电子等^[24]。要实现从简单伏安行为到阻抗检测、从单一暂态或稳态行为到多外界因素影响的强弱不一的暂-稳态交替行为、从近平衡和一般稳态到远离平衡态和远离稳态过程、从单一稳定电极/界面到多变界面甚至有能量和物质输入的全体系等的转变。新兴的仪器表征方法有望在电化学中大有作为:同步辐射光源、自由电子激光、中子散射等技术为研究电化学体系带来新的可能性^[25];原位电镜可以用于高时空分辨测量原子尺度双电层结构和离子、电子迁移过程;单纳米粒子/单分子/单原子电化学、原位扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、石英晶体微天平(EQCM)、微分电化学质谱(DEMS)等方法协同可深入研究复杂界面结构与动力学的方法。

3 未来发展目标及研究重点建议

3.1 二次电池和特种电化学电源

我们急需发展高性能、高稳定性的正负极电极材料和固态电解质;能量密度和功率密度兼顾的电芯技术;深空、深海、极寒、高温高湿、高腐蚀、抗打击特种电源技术;低成本、长寿命、高安全、易回收的大型储能电池技术;智能化和柔性透明电池技术;化学电源均一性和可靠性反应控制技术。

建议的重点研究方向包括:基于大数据的快离子导体构效关系分析;极限工作条件下的新型电化学材料、体系与器件;电极和电解质界面层的构筑及稳定化策略;电化学能源极限指标实现的科学理论和材料/电池体系;先进电化学能源器件多时间、多空间尺度表征新方法;嵌入电极中热、电、力耦合的模拟与仿真、解决电池安全性的反应控制新策略与新技术等。

3.2 燃料电池

燃料电池未来需要发展工况条件下复杂多相界

面的精准调控,以及面向未来交通需求的新一代高性能、长寿命、低成本聚合物电解质膜燃料电池和面向大规模发电和调峰储能需求的固体氧化物燃料电池相关新材料、新方法与新机制。

建议研究的重点研究方向包括:高性能长寿命的超低铂催化剂的批量制备技术;高活性非贵金属催化剂及其稳定性机制;选择性离子的协同输运机制与传输通道控筑的化学新途径;耐久性高离子传输的电解质;超薄高效的膜电极复合体先进制备技术等。

3.3 超级电容器

储能机制方面:联合多种原位表征技术,建立新型超电容理论模型,量化研究电极表界面的储能机理,完善材料筛选和器件性能评价机制。

材料优化和器件匹配研究方面:结合原位监测手段和制备技术,优化预锂化负极、纳米化复合电极的设计与制备,发展新型功能化电解液,建立正负极材料与电解液协同匹配原则,分析器件在超高功率下的失效模式与机理。

高功率双电层电容器研究方面:重点开发高比表面、优孔道结构的活性碳、纳米碳技术,高离子电导电解液和三维铝箔集流体技术,借助“电极平衡技术”开发材料与系统高效发挥的高电压平衡体系。

新型超电容储能体系研究方面:构建电容型与电池型材料复合储能的“内并型”和“内串型”新体系;发展高功率、高能量的超电容关键技术,包括离子电容器、电池电容的关键电极材料,以及宽电压水系、高压离子液体、准固态凝胶系等电解液;发展柔性化、集成化微型超电关键技术。

3.4 电化学能源基础与方法

发展适应新型高性能电化学能源体系的新理论和新方法势在必行,建议的重点研究方向包括:新型电化学界面结构和过程的理论描述、多尺度计算模拟和谱学表征方法;(质子、锂离子等)离子/电子耦合转移与传输理论;工况下高能量、空间、时间分辨,无侵扰的原位谱学技术,依托各类大科学装置显著提升检测灵敏度、分辨率和精度。

3.5 跨学科交叉、产学研结合的创新机制

电化学能源发展亟需重大科学原理突破和关键技术跃进性变革,需要电化学与化学其他学科、数学、物理学、材料科学、机械制造、信息科学和工程科学等学科的深度交叉与融合,需要建立协同创新研究机制,重塑基础研究价值取向,强化基础研究的实效性和原创性,合力解决电化学能源领域的重大科学和技术难题,催生相关原理的创新与新模型、新理

论和新机制的形成,创建能量转换动态过程的原位高时空分辨表征与分析新原理与新方法,实现工况条件下复杂多相界面的精准调控。

致谢 衷心感谢夏永姚、邢巍、张校刚、陈胜利、张强、张新波、孙晖、程方益、胡劲松、杨志宾、崔光磊、吴忠帅、彭章泉、黄俊等对论坛研讨内容进行记录、整理和总结工作。

参 考 文 献

- [1] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243–3262.
- [2] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins RG, et al. New all-vanadium redox flow cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(5): 1057–1058.
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [4] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, et al. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19–29.
- [5] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636–11682.
- [6] Mehta V, Cooper J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(1): 32–53.
- [7] Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(5): 433–455.
- [8] Choudhury A, Chandra H, Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 20: 430–442.
- [9] González A, Goikolea E, Barrena JA, et al. Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1189–1206.
- [10] Zhong C, Deng Y, Hu W, et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7484–7539.
- [11] Suo LM, Borodin O, Gao T, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 2015, 350(6263): 938–943.
- [12] Goodenough JB, Singh P. Solid electrolytes in rechargeable electrochemical cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2387–A2392.
- [13] Li YS, Leung K, Qi Y. Computational exploration of the Li-electrode | electrolyte interface in the presence of a nanometer thick solid-electrolyte interphase layer. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(10): 2363–2370.
- [14] Alejandro AF, Marie LD, Wolfgang GB. Physical multiscale modeling and numerical simulation of electrochemical devices for energy conversion and storage: from theory to engineering to practice. London: Springer, 2016.

- [15] Luo JY, Cui WJ, He P, et al. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2010, 2(9): 760—765.
- [16] Zhang X, Liu T, Zhang SF, et al. Synergistic coupling between $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ and poly(vinylidene fluoride) induces high ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability of solid composite electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13779—13785.
- [17] Lu SF, Pan J, Huang A, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(52): 20611—20614.
- [18] Zhao Q, Yan ZH, Chen CC, et al. Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10121—10211.
- [19] Pan J, Chen C, Li Y, et al. Constructing ionic highway in alkaline polymer electrolytes. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 354—360.
- [20] Wang YC, Lai YJ, Song L, et al. S-doping of an Fe/N/C ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells with high power density. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(34): 9907—9910.
- [21] Wang J, Xu Y, Ding B, et al. Confined self-assembly in two-dimensional interlayer space: monolayered mesoporous carbon nanosheets with in-plane orderly arranged mesopores and a highly graphitized framework. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(11): 2894—2898.
- [22] Zhao JW, Zhang J, Yang WH, et al. “Water-in-deep eutectic solvent” electrolytes enable zinc metal anodes for rechargeable aqueous batteries. *Nano Energy*, 2019, 57: 625—634.
- [23] Le JB, Iannuzzi M, Cuesta A, et al. Determining potentials of zero charge of metal electrodes versus the standard hydrogen electrode from density-functional-theory-based molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 2017, 119(1): 016801.
- [24] Dong JC, Zhang XG, Briega-Martos V, et al. In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single-crystal surfaces. *Nature Energy*, 2019, 4(1): 60—67.
- [25] Favaro M, Jeong B, Ross PN, et al. Unravelling the electrochemical double layer by direct probing of the solid/liquid interface. *Nature Communications*, 2016, 7: 12695.

Key Scientific Questions in the Core Technologies of Electrochemical Energy

Cheng Jun¹ Huang Rui¹ Lei Jinglei^{2, 3*} Chen Jun⁴
Cheng Huiming⁵ Zhang Xingwei⁶ Sun Shigang^{1*} Gao Feixue²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

2. Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044

4. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

5. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

6. Bureau of Policy, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085

Abstract The 218th Shuangqing Forum entitled “Electrochemical Energy” targeted on secondary batteries including electrochemical energy devices for special purposes, fuel cells, supercapacitors, and the methods and fundamentals of electrochemical energy. Focusing on grand challenges in electrochemical energy conversion and storage, experts in the fields analyzed the frontiers of fundamental research as well as the major national needs, and summarized the technological bottlenecks of national electrochemical energy systems and the key scientific questions behind. Furthermore, suggestions were made on promising ideas, measures and insurance mechanisms to resolve these key scientific questions, and major research directions in the next 5~10 years were put forward.

Keywords electrochemical energy; core technologies; key scientific questions; new methods and new theories; multidisciplinary cooperation

(责任编辑 吴妹)

* Corresponding Author, Email: sgsun@xmu.edu.cn, leijl@nsfc.gov.cn