# 西湖大学利用氨基酸实现高储能

苏轼在《饮湖上初晴后雨》中曾描绘江南美景，“ 水光潋滟晴方好，山色空蒙雨亦奇。欲把西湖比西子，淡妆浓抹总相宜 ”。时光荏苒，三秋桂子，十里荷花，烟柳画桥的西湖美景得以延续，依赖于我们对地球家园生态的呵护。随着人口增长，地球资源日渐紧缺，给人类带来日趋严峻的生存挑战；而化石能源的不可再生，迫使我们亟需大力发展清洁的可再生能源。高效地利用可再生能源，有赖于储能技术的发展。使用水作为介质的水系有机液流电池，是具有较高安全性的储能系统。

近日，西湖大学理学院王盼课题组及其合作团队发展了新型仿生设计水溶性吩嗪类化合物，赋予水系有机液流电池体系优异的稳定性（即极低的电池容量衰减）。该研究提供了一种新型高稳定性水系有机分子结构骨架设计策略，为进一步设计构建高性能水系液流电池提供了重要理论依据。近期，这一成果作为封面文章发表于化学顶刊《德国应用化学（Angew. Chem. Int. Ed.）》。王盼课题组 2020级博士研究生庞帅为第一作者、科研助理王昕怡为第二作者。

Wiley Online Library
These are not the final page numbers!
© 2021 Wiley-VCH GmbH
Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 2

**1液流电池趋势：水系有机液流电池**

近年来，储能技术的快速发展极大提高了可再生能源的利用率，使得以风电光伏为代表的可再生能源发电系统的成本快速降低，对减少化石能源使用、减少碳排放量提供了有效途径。然而，由于可再生能源受到地球自转及风天雨雪天气变化的影响，存在间歇波动性（即间断性供应），这对大规模储能调节系统提出了安全、稳定、可靠方面更高的要求。

液流电池可以将电能转化为化学能进行储存，它通过活性物质在电极表面发生的氧化还原反应储存和释放能量。其储存电能的容量由外部储料罐的大小决定，使得电池的能量转化不依赖于电极大小，而是电解液的总量。

水系有机液流电池作为液流电池的一种，它使用水作为介质，是具有较高安全性的储能系统。它的活性材料，来源于自然中储量丰富的碳、氮、氧等元素，这些元素在分子结构上可编辑可调节，能够通过有机官能团得失电子的氧化还原行为，完成化学能与电能的相互转化。有机分子中的多电子转移及其多样的可设计性，赋予了水系有机液流电池独特灵活的优势，使之成为液流电池发展的新趋势。

**2大自然中的氨基酸，能否带来“新希望”？**

在水系液流电池领域，一系列基于蒽醌、紫罗碱、二茂铁、氮杂芳环等有机结构骨架的分子，已展现了较为良好的性能和应用前景。然而，目前绝大部分研究工作都是基于商业可得的已知功能染料分子；基于吩嗪类有机结构骨架的衍生物，在前序报道仅有几个例子，均存在水溶性差和会发生化学分解（即不稳定）等问题，且该类化合物衰减机理尚不明确。

为改进现状，西湖大学的研究人员将目光投向了自然界来源广泛的氨基酸。作为蛋白质的基本单元，氨基酸是正常代谢、维持生命的基础物质，通过折叠组装构成蛋白质特定的分子结构，赋予其生物活性。研究人员创新地使用氨基酸作为功能化基团（即官能团），引入到吩嗪骨架通过简单的一步偶联反应，利用氨基酸的水溶性特点及给电子特性，合成了一系列不同位置不同取代基功能化、具有双电子转移中心的水溶性吩嗪类衍生物（AFP）。

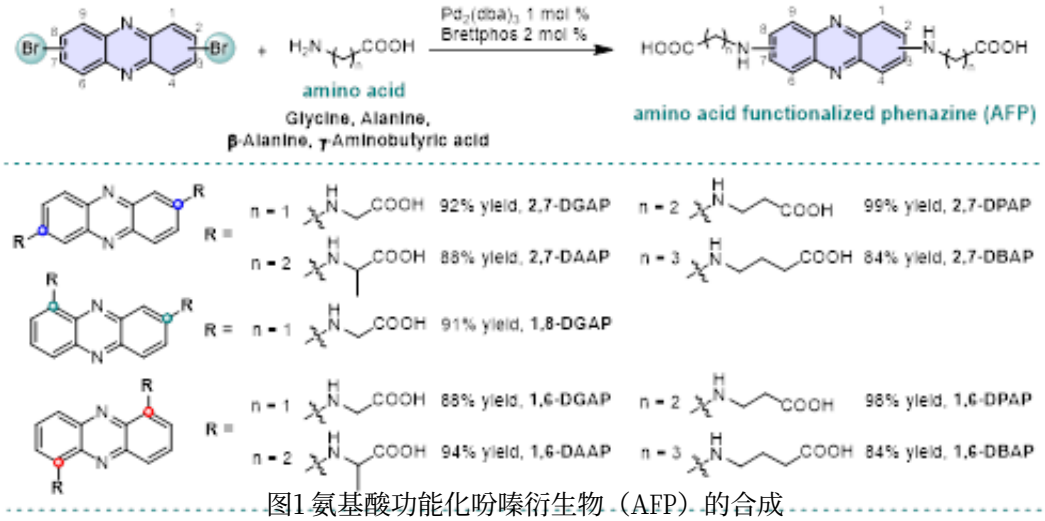

图1 氨基酸功能化吩嗪衍生物（AFP）的合成

**3 1,6-AFP：造就年衰减仅0.5%的水系液流电池**

氨基酸的给电子特性，降低了电池氧化还原的电势，拓宽液流电池的工作电压范围；而氨基酸的天然水溶性特点，进一步提高了液流电池的能量密度。

课题组系统地探究了吩嗪衍生物“AFP家族”的不同“成员”（即不同支链及不同位置的氨基酸），对水系液流电池性能的影响。结合核磁、高分辨质谱、CV测试等分析手段，他们考察了该类化合物在氧化/还原状态下的稳定性。

图2“简版”的水系液流电池系统

研究表明，1,6-AFP具有稳定的氧化态和还原态；尽管1,8-AFP、2,7-AFP同样具有稳定的氧化态，但其还原态易于发生氢的互变异构，失去氧化还原活性并进一步降解，在电池测试中其容量迅速衰减。研究人员通过密度泛函理论（DFT）计算，结合实验结果，对该类化合物的衰减机制做了详尽分析，同时对其他不同氨基酸和取代位做了系统的总结与预测。

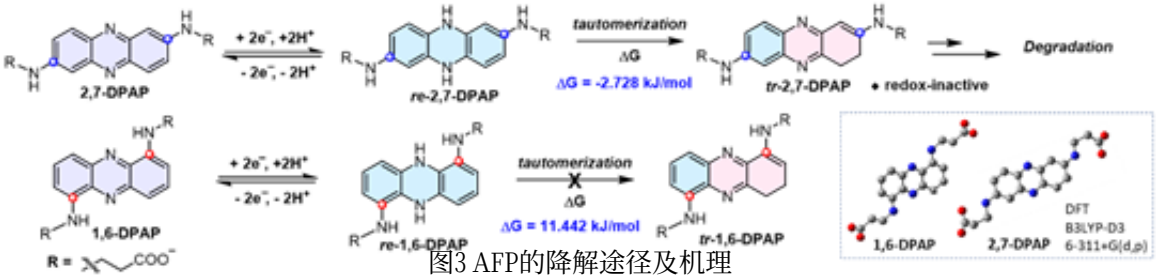


图3 AFP的降解途径及机理

明星分子1,6-AFP在pH8,1M电子浓度下，在水系液流电池的长时间的恒压充放循环过程中表现优异。在实验测试了99天之后，通过核磁及电化学手段并没有观察到任何化学分解。该液流电池具有极低的容量衰减（0.000002%每圈, 0.0015%每天），在长时间充放电的状态下，仅表现出每年0.5%的衰减——这是目前所有报道中，有机液流电池低衰减的新纪录保持者，在水系储能系统中具有强大的应用价值。

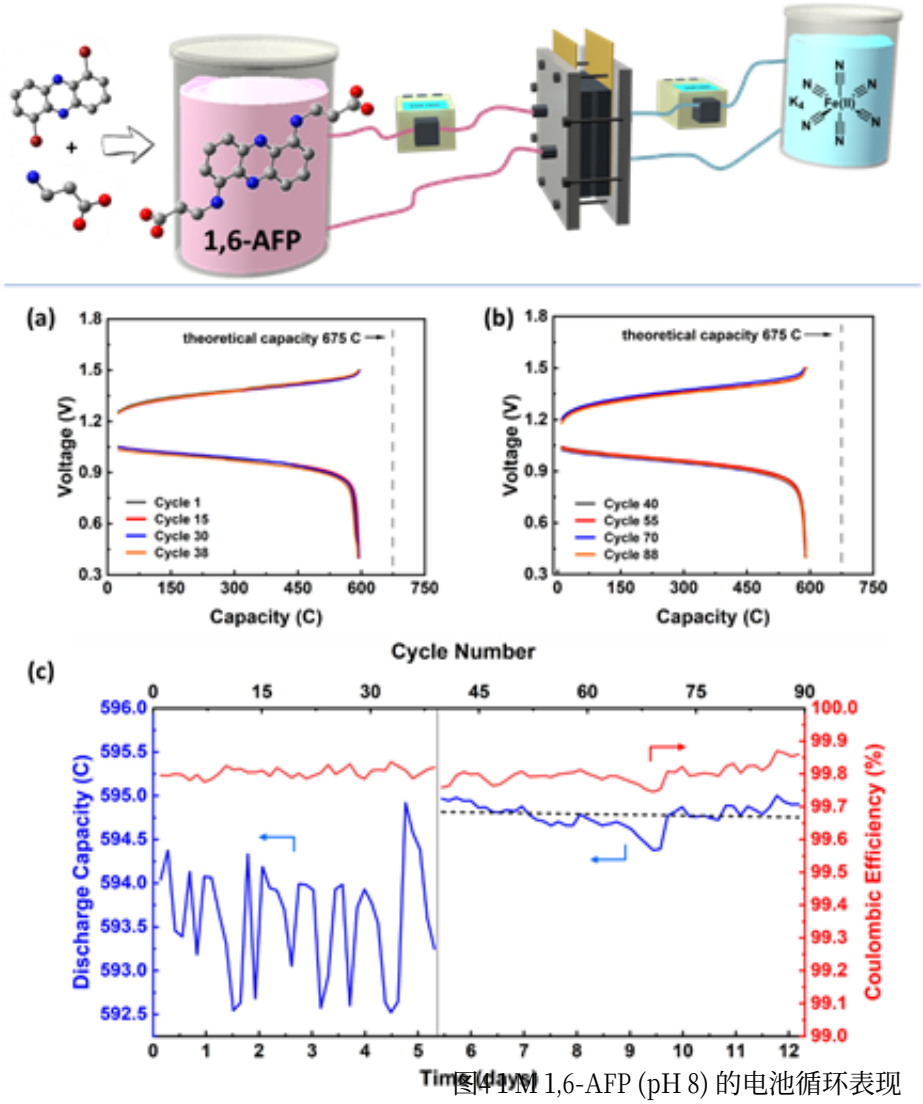


图4 1M 1,6-AFP (pH 8) 的电池循环表现

**4有机高分子材料实验室：瞄准“新材料”**

本项研究是西湖大学理学院特聘研究员王盼，带领有机高分子材料实验室取得的第一个课题成果。

事实上，在西湖大学，王盼正在带领团队“闯”入一片片对她自己而言也十分崭新的领域。在2019年11月加入西湖大学理学院、成为博导之前，王盼主要做的是金属有机化学研究，即利用金属有机催化剂研究手性化合物的合成，面向新药、新材料的开发——在麻省理工学院从事博士后期间，王盼接触到了更多具有不同结构和功能的有机新材料，这段工作也为现在的科研“打开了视野”。

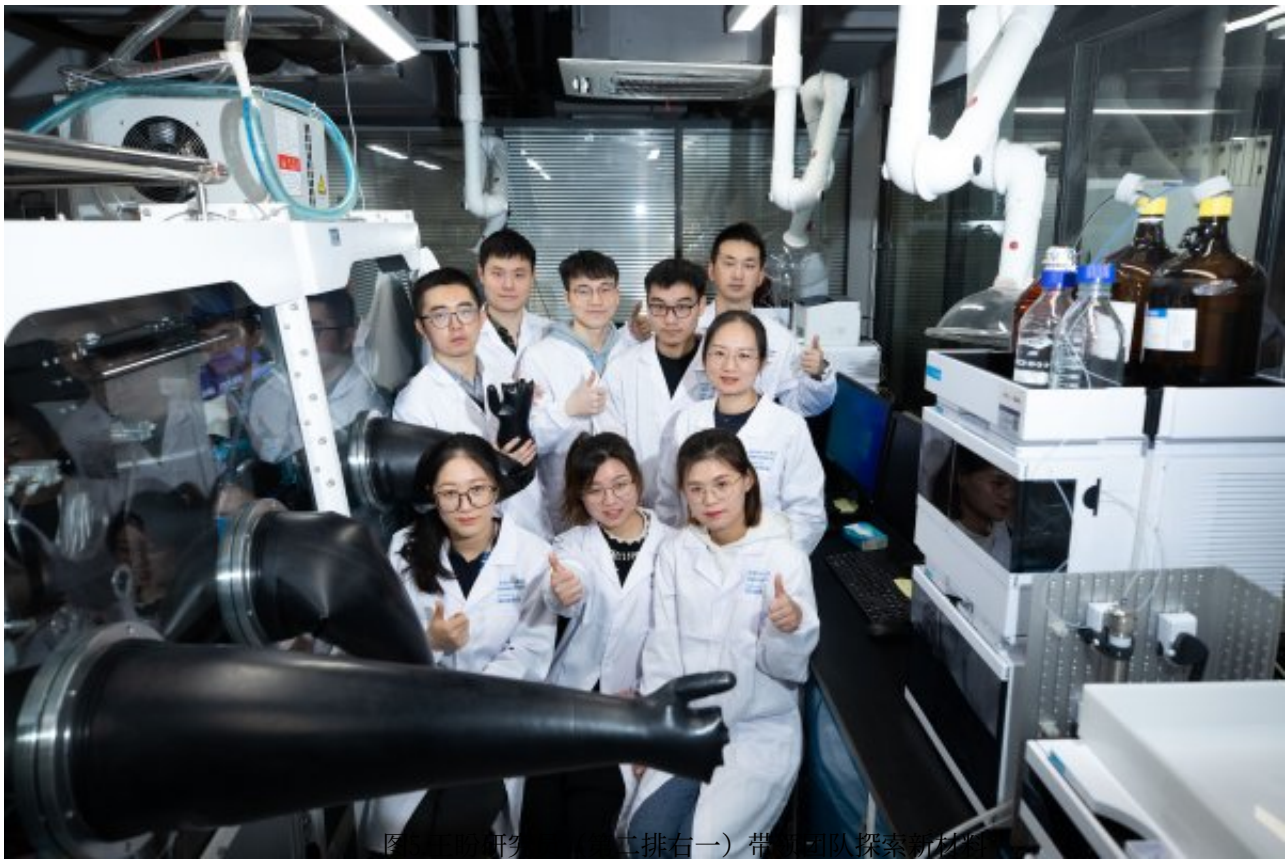

图3：王盼研究[illegible]（左排右一）带领团队探索新材料

现如今，王盼作为实验室的“掌舵者”，基于自己的经验，带领大家驶向了“学科交叉”新方向：“以合成化学为工具，发展新材料，是实验室目前的主要研究方向。”目前，这个实验室正在有机合成化学、能源化学和材料化学交叉领域开展工作，设计和发展新材料，从分子水平对有机材料进行结构修饰及物化性能调控。

在本次合成的新型仿生设计水溶性吩嗪类化合物的课题中，尽管研究恰逢新冠疫情的大背景，遇到了诸如实验设备和器材的零部件难以从海外运输回国的问题，团队依然在仅半年的时间里取得了突破。第一作者、实验室的首位博士生，也是新近加入西湖大学的2020级博士生庞帅回忆，研究中也曾遇到了材料合成困难、产物不稳定、测试装置搭建等方面的难题。专业为有机化学背景的庞帅，同样是第一次接触电化学领域，此时，导师的指导给了他极大的帮助：“包括化学物合成、电池设备设计、测试方面的工作，如果没有老师的指导，是肯定做不出来的。”

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/165761.html