

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

电化学储能过程中的界面传递^{*}

赵晓莉¹ 赵婉玉¹ 李瑞敏³ 杨晓伟^{2**}

1. 同济大学材料科学与工程学院,上海 201804
2. 上海交通大学化学化工学院,上海 200240
3. 太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024

[摘要] 界面传递,尤其是溶剂化离子的传递机制及其过程强化是高能量密度电化学储能器件的关键科学问题之一。本文首先介绍了界面电化学理论的发展历程和界面表征方法,然后总结了溶剂化离子界面传递的研究进展,重点关注了其对电极结构稳定性、储能机理和电极反应动力学的影响机制,介绍了界面传递的计算模拟和表征手段以及液流电池变革型储能技术,并对碳达峰碳中和背景下的界面传递研究方向提出建议。

[关键词] 电化学储能;界面传递;溶剂化离子;固体电解质界面

随着全球经济规模的持续增长,能源使用量也在不断增加,这导致全球能源和环境问题日益严重。习近平总书记在第75届联合国大会上郑重承诺,力争到2030年前实现二氧化碳排放峰值,并于2060年前实现碳中和。已有超过140个国家将碳中和视为提高国际政治影响、增强经济竞争力、实现绿色复苏等方面的重要抓手。全面脱碳是一个巨大的经济和社会工程,必然面临着巨大的社会和技术挑战。为此,科技部等九个部门在2022年发布了《科技支撑碳达峰碳中和实施方案(2022—2030年)》通知,旨在加快推进经济社会绿色转型。其中,在能源绿色低碳转型支持技术专栏中提出了对储能技术的迫切需求。发展变革性高效储能技术对于我国智慧能源网络的建设和实现双碳目标具有至关重要的意义。

为此,2022年8月4日至5日国家自然科学基金委员会化学科学部、工程与材料科学部、数学物理科学部以及计划与政策局联合召开了第311期双清论坛,邀请了40余位多学科领域的专家代表参会。会议将电化学储能技术作为能源科技革命的前沿热点之一,对其技术特点、研究进展、发展趋势以及重要科学问题进行了探讨,并对电化学储能技术基础



引1500余次。

杨晓伟 上海交通大学化学化工学院化工系教授,国家杰出青年科学基金获得者,获得国家自然科学基金面上/青年项目、科技部青年973计划项目资助。主要研究方向为电化学储能,以第一/通讯作者在*Science*、*Advanced Materials*等高水平期刊发表90多篇学术论文,最高单篇他



多篇学术论文。

赵晓莉 同济大学材料科学与工程学院高分子系助理教授,获得国家自然科学基金青年项目和上海市科委扬帆计划项目资助。主要研究方向为二维材料结构功能设计、电化学储能。以第一/通讯作者在*Advanced Materials*、*ACS Nano*、*ACS Energy Letters*等高水平期刊发表20多

研究的关键问题进行了概述。

电化学储能过程中的界面传递是高能量密度电化学储能器件的关键科学问题之一。研究电化学储能过程中的界面传递对于电化学储能器件的设计、制备和应用具有重要意义。通过深入研究电化学储能过程中的界面传递,可以优化电化学储能器件的性能。界面传递的阻抗和反应速率等参数直接影响着电化学储能器件的能量转换效率、功率密度和循

收稿日期:2023-03-31;修回日期:2023-04-12

* 本文根据第311期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email: yangxw@sjtu.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(22178217,22142021,22225801)的资助。

环寿命等性能指标。因此,深入研究界面传递的机理和调控方法,可以为优化电化学储能器件的性能提供理论和实践基础。界面传递涉及到电化学反应动力学、物质扩散和迁移等复杂过程。通过对这些过程的研究,可以深入了解电化学储能器件的反应动力学规律,为设计和制备高性能的电化学储能器件提供理论指导。此外,界面传递的研究还可以为探索新型电化学储能器件提供思路 and 方向,扩展电化学储能器件的应用范围,满足不同领域的能量储存需求。因此,深入研究界面传递的机理和调控方法,是未来优化电化学储能器件性能和开发新型电化学储能器件的重要方向之一。

本文旨在介绍界面电化学理论的发展历程和界面表征方法,以及溶剂化离子界面传递的研究进展,重点关注溶剂化离子界面传递对电极结构稳定性和储能机理的影响机制,介绍了界面传递研究涉及的计算模拟和表征手段以及液流电池变革型储能技术,并对界面传递研究方向提出了建议。

1 界面电化学理论

当电极与液体电解质接触时,它们之间形成的电化学界面称之为双电层。该界面由两个平行电荷层组成:第一层是表面电荷层,其中电荷来源于电极材料得/失电子或牢固吸附的离子;第二层是由通过库仑力吸引到表面的离子组成的,这些离子在静电作用和热运动的共同作用下在液相中运动。Helmholtz 最初于 1853 年提出了这一模型。这一模型预测的双电层电容与实验结果在数量级上相符。Gouy 于 1909 年首次描述了电极表面附近离子物种的不均匀分布;同一时期,Chapman 则应用泊松-玻尔兹曼理论提出了离子分布的数学模型。

Stern 在 Gouy-Chapman 理论的基础上将电解质区域划分为溶剂化离子半径限定的内层(又称 Stern 层)和其外的扩散层。Stern 层中离子所处的位置又可分为内亥姆霍兹面和外亥姆霍兹面:内亥姆霍兹面存在离子特异性吸附,而处于外亥姆霍兹面的离子与电极间有溶剂相隔^[1, 2]。Gouy-Chapman-Stern 模型成为了现今广为采用的描述双电层结构的模型(图 1)。除了泊松-玻尔兹曼方程,近年来经典密度泛函理论也成为了解析界面上双电层结构的另一种基本方法^[3]。最新的研究表明,界面上的离子和溶剂在表面电场作用下可发生电荷转移、分层排布、过屏蔽等现象。在实际用于储能的电极微孔内,双电层的结构和性质更为复杂。除了上述对应于平面的非经典双电层行为外,孔径大小、形状和表面化学等因素也会对双电层结构产生影响。

电极界面反应动力学的经验公式最早由 Tafel 于 1905 年提出。随后,Butler 和 Volmer 根据阿伦尼乌斯公式推导得到了描述电流与过电位之间关系的方程。这些理论将反应物种进行了质点化处理,忽略了溶剂化结构对于反应动力学的影响。然而,随着量子力学和表征技术的发展,人们逐渐揭示了界面上离子的溶剂化结构,它对反应动力学的影响也逐渐被重视。1956 年, Marcus 讨论了溶剂环境对于电子转移过程的意义,提出:氧化剂和还原剂之间并未发生强烈的耦合,电子转移可以跨越溶剂,氧化或还原物种的外层溶剂和溶剂鞘(或者配体)通过重排为电子转移创造几何上的有利条件。Marcus 的溶剂理论引导人们将溶剂效应引入活化能的计算,推动了相关领域的研究。

双电层是电化学界面的重要组成部分,其结构和性质对电化学能量储存器的性能有着重要影响。

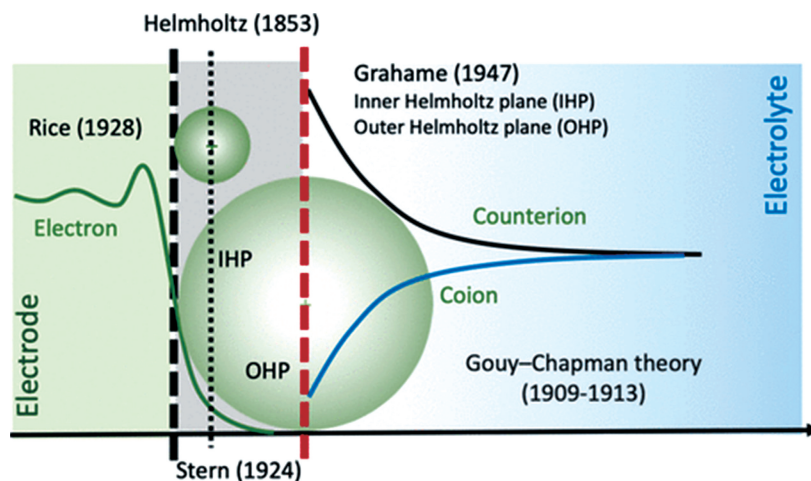


图 1 双电层的经典模型^[3]

随着研究的不断深入,双电层的分子机制和动力学过程也将逐渐清晰,这将进一步推动电化学储能技术的发展和应

2 溶剂化离子界面传递的研究现状

界面离子/溶剂传递对于电化学能量存储和转化的动力学性质和热力学性质都会产生显著的影响。以下分别从界面离子/溶剂传递对于电极结构稳定性、储能机制的影响、表征与计算模拟以及变革型储能技术四个方面进行介绍。

2.1 溶剂化离子传递与反应对于电极界面稳定性的影响

固体电解质界面相(Solid Electrolyte Interphase, SEI)是以色列希伯来大学 Peled 教授^[4]于 1979 年提出的概念,它是由电解质在初始阶段发生的化学反应和电化学反应形成的。SEI 的性质极大地影响了电池的安全性、功率和寿命。在 SEI 覆盖的电极上的电荷转移反应至少包括三个步骤:(1) 在 SEI/电解质界面的金属离子脱溶剂(或是部分脱溶剂),(2) 金属离子穿过 SEI 层,以及(3) 在 SEI/电极界面或在电极活性层/集流体界面的电子转移^[5](图 2)。SEI 的结构早期被认为由外层有机孔隙层和内层无机致密层构成。Harris 等人^[6]通过理论模拟和实验提出了金属离子在界面的传输机制:脱溶剂化过程发生在外层的孔隙扩散阶段;离子在内层的传输机制为敲除机制,而不是通常认为的跳跃机制;敲除机制下金属离子的配位数更多,因此传输能垒更低。1997 年 Peled 又提出了马赛克模型,强调了 SEI 是由微相粒子组合而成的。近年来断层扫描和冷冻电子显微镜的应用加深了研究者对于 SEI 的精细结构及其在电化学过程中演变的

认识。

由于 SEI 对于脱溶剂化、离子传输和电子绝缘具有重要作用,因此调节 SEI 性质是优化电池性能的重要手段。对于锂金属负极,传统的液体电解质形成的 SEI 在电化学过程易受应力应变影响而破裂,导致枝晶和“死锂”。鲍哲南等人提出了锂金属负极人工 SEI 的三个关键设计原则^[7],即:(1) 具有机械稳定性,可以是高强度或适应性;(2) 能够实现均匀且快速的 Li^+ 传输和高的锂离子迁移数;(3) 能够良好地隔绝电解液和电子,以减轻电解副反应。金属在电解质中形成的双电层会极大地影响生成 SEI 的界面化学。黄佳琦等人^[8]通过调控内亥姆霍兹面内离子种类,定制了具有较低脱溶剂化能垒的 SEI 组分。对于镁金属负极,界面稳定性问题更为严峻。杨晓伟等人在镁金属负极上电沉积了一种无缺陷的人工 SEI,它由金属有机框架构成,其通道尺寸小于溶剂但大于镁离子,因而镁离子可选择性通过 SEI,从而抑制了溶剂还原反应导致的界面严重钝化^[9]。此外,为解决镁金属负极原生 SEI 电子电导率高的问题,杨晓伟等人在 SEI 中引入了氟化镁组分,提高其电子绝缘性,同样抑制了溶剂的还原反应^[10]。

在以上工作中,电极性能的提高主要归结于构筑了优质的 SEI。然而,电极界面上的内亥姆霍兹面性质是否会直接影响电极的电荷存储能力?潘锋等人的研究表明,水系磷酸铁锂正极与电解质形成的双电层中内亥姆霍兹面内的阴离子吸附层会影响锂离子的传输。溶液中阴离子的几何性质、配位强度和电解质的解离程度同样会影响电化学行为和界面动力学性质^[11]。此外,明军等人提出,电解质中锂离子溶剂化结构可能是石墨电极性能的主导因素,而不是电极表面是否形成优质的 SEI。他们通

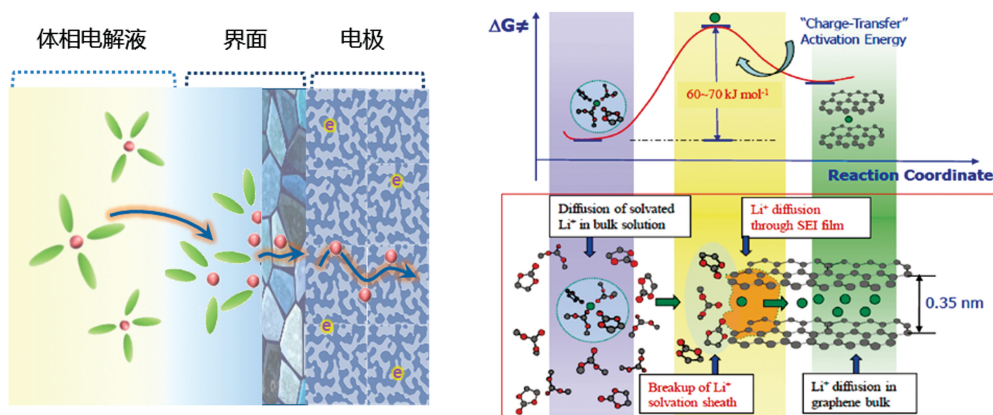


图 2 溶剂化离子穿过 SEI 进入电极内部,发生法拉第反应(右图为锂离子电池石墨负极充电过程中的电荷转移历程)^[5]

过电解质交换实验发现,在乙烯酯为溶剂的电解质中形成性能良好的 SEI 后,石墨电极仍无法在丙烯碳酸酯为溶剂的电解质中稳定地进行充放电。然而,加入电解质添加剂却能提高石墨电极的稳定性。他们认为,这是由于添加剂削弱了锂离子与溶剂的配位作用,减少了溶剂共嵌入^[12]。

另一方面,内亥姆霍兹面离子的溶剂化状态决定了溶剂的分子轨道能级。杨晓伟等人发现,在传统溶剂电解质中,镁离子与溶剂间的配位作用降低了溶剂的最高未占有分子轨道能级,使得其易于发生还原而产生低离子导电的钝化层。为了解决这个问题,他们加入对镁离子具有强配位作用的有机磷添加剂,削弱了镁离子与溶剂分子之间的配位作用,恢复了溶剂化结构中溶剂分子的稳定性,抑制了溶剂分解导致的表面钝化(如图 3 所示),从而显著提高了镁金属负极的电化学性能^[13]。

2.2 限域效应对双电层储能的强化机制

储能电极的电化学界面涉及多孔和层状材料,这种结构会产生不同程度的限域作用。限域条件对界面溶剂化离子的传递起着决定性作用,因此是该领域的研究热点。接下来着重介绍限域条件对双电层电容容量和赝电容过程两方面的影响。

近年来,对于多孔碳电极中电荷储存机制的研究日益深入。2006 年的一项研究表明,通过优化碳电极的孔径可以增加其电容。在实验中,当碳孔径缩小到 1 纳米以下时,观察到电容的反常增加。这一结果挑战了比溶剂化离子小的孔对电容的贡献不大的观点。研究者们认为,在小孔中,离子发生脱溶

剂化,这使电极—电解质界面上的电荷中心更接近,从而增加了电容。然而,离子液体的实验和理论研究中也观察到电容随孔径减小而增加。甚至有研究表明,随着孔隙宽度的变化,电容以振荡的方式变化。这些研究结果表明,限域条件下的电容行为是一个复杂的问题,不能仅从溶剂化角度进行解释^[14]。一种可能的机制是微孔中的镜像力减小了通道内同号离子间的库伦排斥作用,使电极微孔内能容纳更多的反离子。X 射线散射表征结果证实了限域通道中存在同号离子相邻排列的超离子态^[15],这为发展孔径与离子尺寸相当的高性能电化学储能材料提供了指导。

限域条件对于赝电容行为的影响则可能主要是来源于溶剂化效应。电化学电容通常被分为两种不同的类型:静电作用导致的双电层电容(又称非法拉第电容),以及发生电荷转移的法拉第赝电容。插层型赝电容材料是主要的一类赝电容材料,然而,对于插层赝电容的特征或是双电层电容与插层赝电容的边界问题,一直以来存在争议。判断是否为赝电容的主要依据是宿主材料是否发生晶型变化或原子的价态变化。有趣的是,这种特性的赝电容材料在其它一些研究中却可能表现为双电层电容储能。Augustyn 等人^[16]提出:限域条件可能是储能机理变化的关键;当限域环境变化时,双电层电容可连续变化为法拉第插层赝电容。在限域条件下,孔道中的溶剂会影响离子与宿主材料之间发生电荷转移的可能性。他们认为,随着限域通道内溶剂排布或者限域环境的逐渐变化,电荷转移的程度可发生连续

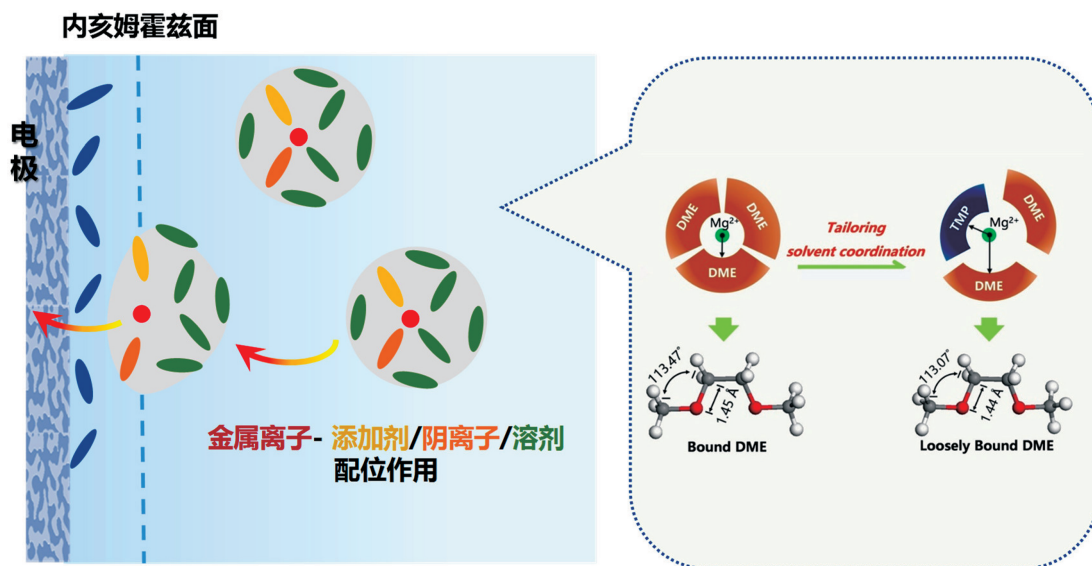


图 3 镁离子由体相迁移至界面时的配位结构变化(通过调控镁离子的溶剂化结构影响其热力学稳定性和脱溶剂化能等性质)

变化,即双电层电容与赝电容之间可发生连续转变^[17, 18]。换言之,离子在电化学界面上的溶剂化结构是决定离子与电极的相互作用的重要因素。在强溶剂化作用的情况下,离子与宿主间的相互作用将主要是相对较弱的静电作用;当溶剂化作用较弱时,裸离子或溶剂化不完全的离子可以进入内亥姆霍兹面,与电极发生化学键合(离子键或是共价键)。在多孔和层状材料的微孔限域条件下,电子可在离子和宿主之间转移,同时不产生相变和大的应变,因此多孔或层状材料有望同时具有电池的能量密度与双电层电容的功率密度和长寿命。

Gogotsi 等人^[17]的研究表明,通过简单改变电解质系统中的溶剂,可以极大地影响二维碳化钛(MXene)的赝电容电荷存储行为。该研究采用了原位 X 射线衍射技术和分子动力学模拟(图 4),研究不同溶剂种类对锂离子在碳化钛纳米片层间嵌入的

影响。实验结果表明,当使用丙烯酸酯作为溶剂时,锂离子的嵌入并不会引起层间距的变化。这表明锂离子是以裸离子的形式嵌入到层间,并且其与宿主材料之间的电荷转移作用得到了增强。研究人员还指出,电解质溶剂的化学性质对层状 MXene 中分子/离子的排列有着深刻的影响。

2.3 界面传递的表征与模拟

传统的电化学方法可以提供电极反应的宏观信息,但难以展示分子尺度的结构和微观机理。在实验上对双电层及充放电动力学进行准确表征,是加深对电化学现象理解的关键。近年来,原位电化学表征方法取得了巨大的进步。这些原位表征方法包括:扫描电化学显微镜、原位扫描探针显微镜、原位光学和光谱(红外光谱/拉曼光谱/紫外可见光谱)、原位核磁共振谱、原位 X 射线衍射谱、原位 X 射线光电子能谱、原位 X 射线断层扫描、原位石英晶体

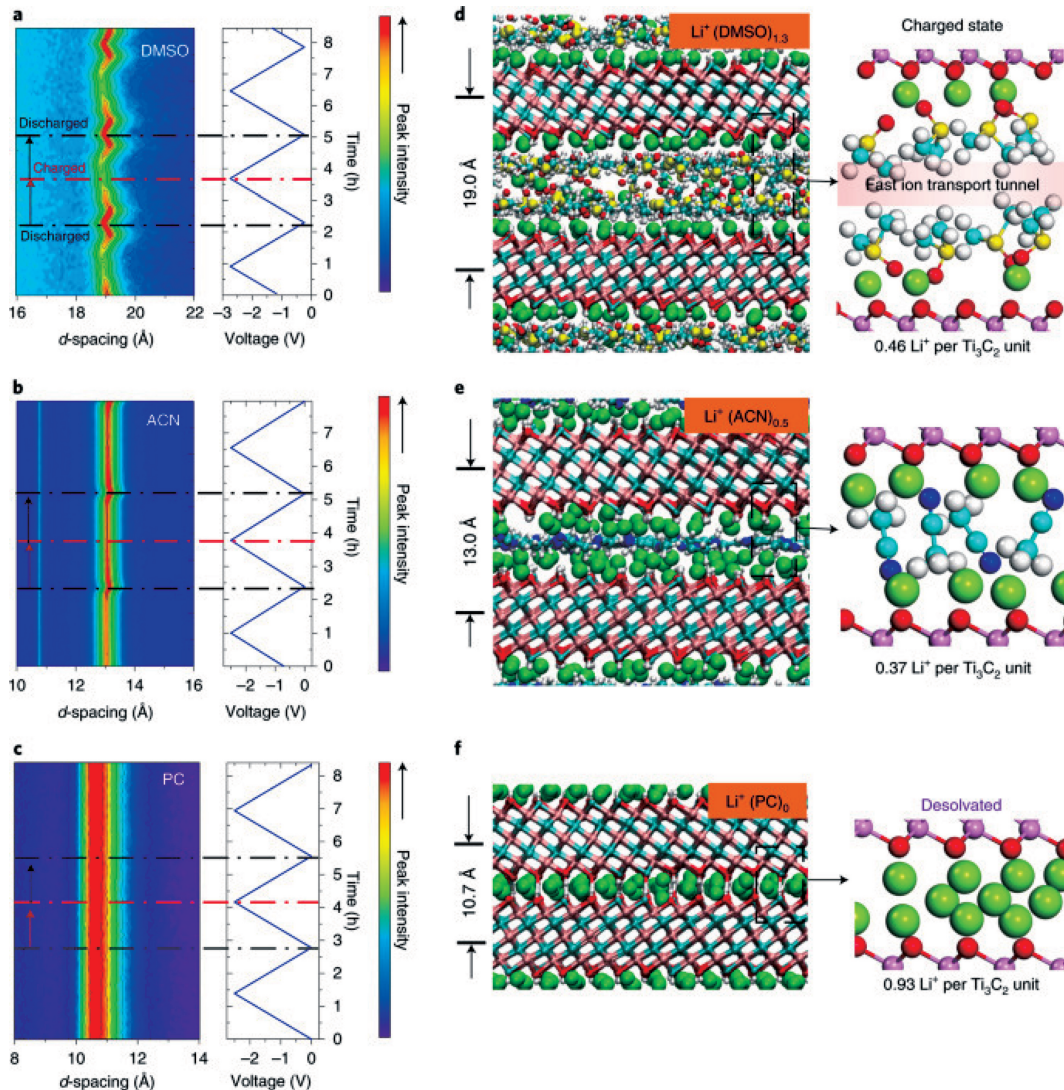


图 4 电解质溶剂的化学性质对于 MXene 电荷存储的影响

微天平、原位膨胀计、原位二次谐波光谱。例如,陈胜利等人^[19]通过结合分子动力学模拟和原位表面增强红外光谱,阐明了 pH 对电化学析氢反应动力学的影响机制。他们提出,界面水的分布和双电层中氢键网络的连续性起着主导作用;原位表面增强红外光谱表明,当采用碱性电解质,界面扩散层中存在空水区域,影响了氢键网络的连续性。Grey 等^[14, 20, 21]则通过核磁和原位脉冲场梯度核磁测定了超级电容器充电过程中电极中的阴阳离子分别的含量和扩散系数,为理解超级电容器充放电动力学提供了直接的实验数据。

分子动力学模拟(Molecular Dynamics Simulation, 简称 MD 模拟)是一种计算机模拟方法,用于研究分子的运动行为。它通过对分子的运动状态进行数值模拟,来模拟分子在特定条件下的行为,如在不同温度、压力等环境下的运动规律和化学反应等。通过分子动力学模拟,可以模拟双电层结构中溶液中离子与电极之间的相互作用、离子的输运行为以及电极电荷等因素,从而揭示界面传递的基本特征,探究电极与电解质溶液之间的复杂相互作用机制。这对于理解电化学反应过程和开发新型电化学储能材料具有重要意义。例如,冯光等^[22]发展了等电势法分子动力学模拟,分析了由导电金属有机框架电极和离子液体组成的超级电容器的双电层结构和充放电动力学,应用传输线模型进一步评估了这类超级电容器在宏观尺度上的电容性能。

2.4 新型界面传递机制及变革型储能技术

液流电池是一种电化学储能设备,其特点是将电解液储存在外部的储液罐中,通过电化学反应在储液罐和电池中的电极之间流动。液流电池可以通过控制电解液的流量来控制电池的充放电,因此可

以根据需要灵活地调整容量和功率。由于具有长寿命和高安全性等优势,液流电池适用于储能和调节电网负载等应用场景。此外,液流电池技术还在不断发展中,目前已经有一些商业化应用,被认为是锂离子电池的替代品。对于液流电池来说,除了电极电解液界面的传质,电解液中的传质问题对于电池性能也具有重要影响。传统的液流电池中,离子选择性膜是一种重要但昂贵的组件,它能分离氧化性和还原性物种,并允许电荷载体的迁移。离子选择性膜的低选择性通常会引起不可逆的容量衰减,并缩短了电池的循环寿命。因此,探索无需使用离子选择性膜的液流电池是一种极具前景的发展方向。先前的研究探索了引入尺寸筛分聚合物系统,以及采用流体动力学工程方案(即通过层流使得两极电解质的混合最小化)以分隔两极的活性物质。Marcilla 等人^[23]提出了一种新的分离设计,他们采用不混溶两相作为两极的电解质,其间相作为一个“自然”屏障,从而避免活性物种混合(图 5a)。与层流策略不同,这种无膜设计易于放大,并且具有高度的通用性。在此基础上,Chakraborty 等人^[24]提出三相模型电池(图 5b),旨在消除两极电解质界面,从而解决双相系统中的界面自放电问题。这种三相模型电池具有高库仑效率(>99%),充满电 24 小时容量保持率达到 95%。

3 界面溶剂化离子传递的机遇与挑战

分子尺度的双电层结构在 SEI 形成、电化学反应过程中离子溶剂化结构演变等方面具有重要影响。因此,优化设计电解质和电极界面的双电层结构是一个重要的切入点。为了达到这个目的,需要通过谱学、平均场模拟、量子化学计算等手段确定分子尺度

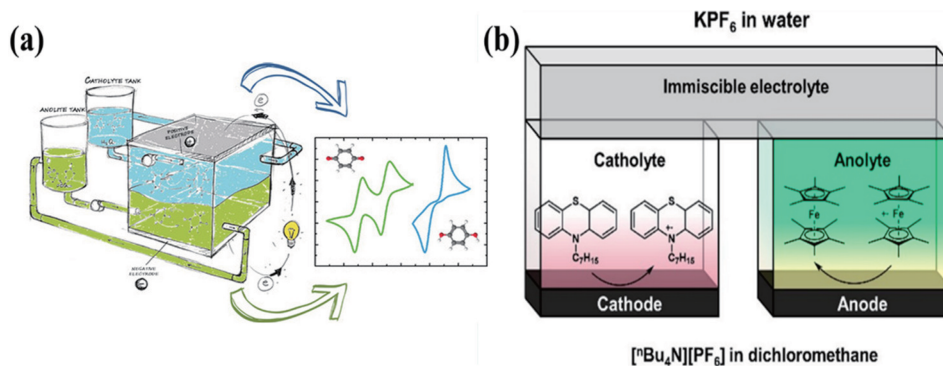


图 5 无膜氧化还原液流电池设计, (a) 两相模式^[23], (b) 三相模式^[24]

的界面结构。然而,双电层是动态的、微观的、甚至是抽象的,因此在分子尺度上进行原位表征,并进一步建立双电层结构对于电极性能的作用机制仍然是一个领域的难点。

电极材料的化学结构和物理结构对于限域通道内溶剂和离子排布的影响机制仍然是未知的。例如,费米能级的状态密度对电极材料的电荷储存能力的作用还没有被充分理解。只有对系统进行深入研究,才能掌握其内在规律。因此,对界面性质和限域条件进行精确定制,将为限域条件下宿主—离子—溶剂相互作用的基础研究创造条件。相对于其他多孔碳材料,层状材料具有更规整的结构,是研究基础问题优良的材料平台。但是需要注意的是,层状材料内的离子通道仍然存在一定的无序性,需要进行精细的界定。目前日益发展的二维材料库、二维材料本身丰富的物理化学性质以及多种多样的传质通道构建手段,为界面性质和限域条件的定制奠定了坚实的基础。

限域条件可以使储能材料性质发生根本性的改变,产生了许多具有前景的研究方向,例如考察其对电化学稳定窗口、电催化性质、反应平衡常数的影响,以及限域条件下溶剂可能发生规则排布,从而影响离子的传输性质。对限域条件下电化学过程中界面传递的深入理解可以为能源技术的发展带来变革型的推动作用。

参 考 文 献

- [1] Malik R. Aqueous Li-ion batteries: now in striking distance. *Joule*, 2017, 1(1): 17—19.
- [2] Wang F, Borodin O, Ding MS, et al. Hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte for safe and high-energy Li-ion batteries. *Joule*, 2018, 2(5): 927—937.
- [3] Wu JZ. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10821—10859.
- [4] Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(12): 2047—2051.
- [5] Xu K, von Cresce A, Lee U. Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li⁺ desolvation at electrolyte/graphite interface. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11538—11543.
- [6] Shi SQ, Lu P, Liu ZY, et al. Direct calculation of Li-ion transport in the solid electrolyte interphase. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(37): 15476—15487.
- [7] Yu ZA, Cui Y, Bao ZN. Design principles of artificial solid electrolyte interphases for lithium-metal anodes. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(7): 100119.
- [8] Yan C, Li HR, Chen X, et al. Regulating the inner Helmholtz plane for stable solid electrolyte interphase on lithium metal anodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(23): 9422—9429.
- [9] Zhang YJ, Li J, Zhao WY, et al. Defect-free metal-organic framework membrane for precise ion/solvent separation toward highly stable magnesium metal anode. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2022, 34(6): e2108114.
- [10] Dou HL, Zhao XL, Zhang YJ, et al. Revisiting the degradation of solid/electrolyte interfaces of magnesium metal anodes: decisive role of interfacial composition. *Nano Energy*, 2021, 86: 106087.
- [11] Hu JT, Ren WJ, Chen X, et al. The role of anions on the Helmholtz Plane for the solid-liquid interface in aqueous rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 2020, 74: 104864.
- [12] Li Q, Cao Z, Wahyudi W, et al. Unraveling the new role of an ethylene carbonate solvation shell in rechargeable metal ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(1): 69—78.
- [13] Zhao WY, Pan ZH, Zhang YJ, et al. Tailoring coordination in conventional ether-based electrolytes for reversible magnesium-metal anodes. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(30): e202205187.
- [14] Forse AC, Merlet C, Griffin JM, et al. New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5731—5744.
- [15] Futamura R, Iiyama T, Takasaki Y, et al. Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores. *Nature Materials*, 2017, 16(12): 1225—1232.
- [16] Fleischmann S, Zhang Y, Wang XP, et al. Continuous transition from double-layer to Faradaic charge storage in confined electrolytes. *Nature Energy*, 2022, 7(3): 222—228.
- [17] Wang XH, Mathis TS, Li K, et al. Influences from solvents on charge storage in titanium carbide MXenes. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 241—248.
- [18] Boyd S, Ganeshan K, Tsai WY, et al. Effects of interlayer confinement and hydration on capacitive charge storage in birnessite. *Nature Materials*, 2021, 20(12): 1689—1694.
- [19] Li P, Jiang YL, Hu YC, et al. Hydrogen bond network connectivity in the electric double layer dominates the kinetic pH effect in hydrogen electrocatalysis on Pt. *Nature Catalysis*, 2022, 5(10): 900—911.
- [20] Griffin JM, Forse AC, Tsai WY, et al. *In situ* NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors. *Nature Materials*, 2015, 14(8): 812—819.

- [21] Forse AC, Griffin JM, Merlet C, et al. Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using *in situ* diffusion NMR spectroscopy. *Nature Energy*, 2017, 2(3): 1—7.
- [22] Bi S, Banda H, Chen M, et al. Molecular understanding of charge storage and charging dynamics in supercapacitors with MOF electrodes and ionic liquid electrolytes. *Nature Materials*, 2020, 19(5): 552—558.
- [23] Navalpotro P, Palma J, Anderson M, et al. A membrane-free redox flow battery with two immiscible redox electrolytes. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2017, 56(41): 12460—12465.
- [24] Chakraborty A, Bock R, Green R, et al. Split biphasic electrochemical cells: toward membrane-less redox flow batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(2): 605—610.

Interfacial Transfer in Electrochemical Energy Storage Processes

Xiaoli Zhao¹ Wanyu Zhao¹ Ruimin Li³ Xiaowei Yang^{2*}

1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240

3. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024

Abstract Interfacial transfer, especially the transfer mechanism of solvated ions and its process enhancement, is one of the key scientific issues in high energy density electrochemical energy storage devices. This review firstly introduces the development of interfacial electrochemical theory and interfacial characterization methods, then summarizes the research progress of interfacial transfer of solvated ions, focusing on its influence mechanism on the stability of electrode structure, energy storage mechanism and electrode reaction kinetics, introduces the computational simulation and characterization techniques of interfacial transfer as well as the transformative energy storage technology of liquid flow battery, and suggests the research direction of interfacial transfer in the context of carbon neutralization.

Keywords electrochemical energy storage; interfacial transfer; solvated ions; solid electrolyte interfaces

(责任编辑 崔国增 姜钧译)

* Corresponding Author, Email: yangxw@sjtu.edu.cn