评述

分子级光储热材料的研究进展

曹晨, 罗文, 冯奕钰, 秦承群, 封伟*

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072

* E-mail: weifeng@tju.edu.cn

收稿日期: 2016-01-15; 接受日期: 2016-03-21; 网络出版日期: 2016-06-21

国家杰出青年科学基金(批准号: 51425306)资助项目

摘要 太阳能的开发和应用是目前解决能源危机的最具前景的方向. 分子级光储热作为一种新型的太阳能存储与转化技术, 在太阳能存储领域具有大规模应用的发展潜力. 这种技术以有机分子的光致异构化为核心, 在光照的条件下实现分子由低能量的稳态结构转变为高能量的亚稳态结构, 并通过不同结构间固有的能级差达到将光能存储在分子的化学键中, 在合适的条件下以热量的形式释放出来的目的. 本文介绍了分子级光储热材料的储能机理, 关键性能指标, 常见光储热分子以及新型纳米结构的光储热材料, 为研究和开发新型的高能长效的太阳能储热材料提供一定的理论基础.

关键词 光储热, 异构化, 能量密度, 回复半衰期

1 引言

在地球这样一个受约束的体系下, 人类将继续面临新的挑战 and 机遇. 虽然化石燃料对人类社会的进步作出了巨大的贡献, 但化石燃料的燃烧会产生有害气体, 这些气体会污染环境和威胁人类的健康; 而且伴随着化石燃料的逐渐枯竭, 能源危机日趋严重. 开发新能源是应对能源危机和避免生态环境恶化的有效途径^[1]. 目前, 人们研究的新能源包括太阳能、核能、风能、地热能和潮汐能等. 其中, 太阳能由于储量巨大、干净无污染、经济实用等原因得到了最广泛的关注. 但太阳能存在着地域的间歇性、每日或季节的时间性等问题使得需求和供给之间无法匹配. 因此, 高能长效的太阳能吸收、存储和转

化被认为是最具潜力的新能源策略, 被人们寄予厚望^[2].

长久以来, 太阳能储能研究主要集中在电化学生物和太阳能燃料两类^[3]. 前者是将太阳能转化为光电流, 具有易转化、可循环等优点, 但难以实现大规模存储. 后者是目前应用最多的太阳能存储方式, 如光催化分解水分子产生氧气和氢气, 或将水和二氧化碳转化为甲醇和氧气, 或将碳酸锂和过氧化锂转化为锂等的方法^[4], 具有高能量、易运输等优势. 但是这些太阳能燃料是开放的循环体系, 能量的存储或释放过程一般都需要燃烧, 需要从空气中捕捉氧气(某些条件下需要与水反应)始终存在对环境的影响, 容易产生 CO₂ 等温室气体.

近年来, 封闭的循环体系下的分子级光储热材

引用格式: 曹晨, 罗文, 冯奕钰, 等. 分子级光储热材料的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 674–683

Cao C, Luo W, Feng Y Y, et al. Advanced research in molecular solar thermal storage materials (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 674–683, doi: 10.1360/N092016-00045

料逐渐被发现,被认为是极具潜力的太阳能存储策略.不同于传统的太阳能集热器只能用于即时的生活使用,分子级光储热材料不仅能够实现光能的吸收、存储和转化,更兼具便捷运输和可控使用的潜力^[5].

分子级光储热材料利用具有光响应特性的有机分子在光照条件下能够发生异构化,由低能量的稳态结构转变为高能量的亚稳态结构,不同结构间的能级差可用于太阳能的存储.选择合适方式/时间通过可逆的异构化过程将亚稳态结构中存储的能量以热的形式释放出来,有效地实现太阳能存储与转化的可控性和可逆性^[6].与传统的太阳能燃料相比,分子级光储热材料是封闭的循环体系,仅通过分子构型的变化从外部环境吸收、转移和释放能量,避免产生了新的温室气体和对环境的影响,且能够以液体或固体的形式便捷地存储和运输^[7].

目前分子级光储热材料由于其分子本身结构和性能的限制,仍然存在储能密度较低和存储稳定性差的问题.尽管如此,分子级光储热材料仍不失为一种极具前景的能源技术.本文综述了近年来分子级光储热材料的储能机理、关键性能指标、常见分子类型和新型纳米结构光储热材料的研究进展.

2 分子光储热机理

光响应有机分子的异构化行为是光储热材料的核心基础.如图 1 所示,光响应有机分子在常温下处于稳态(S_0 state)结构,在紫外光($h\nu$)等条件激发下从光子中吸收足够的活化自由能($\Delta G_{\text{isom}}^\ddagger$)后发生分子异构化,稳态结构逐渐转变为亚稳态(S_1 state)结构.有机分子在 S_1 态结构下不稳定,又可自发地或在其他条件刺激下克服热回复活化自由能($\Delta G_{\text{rev}}^\ddagger$)逐渐回复到初始的 S_0 态结构,这样就形成了一种有效、可逆光储热循环体系.在回复过程中,以热能的形式所释放的标准自由能(ΔG_{isom}^0)即为光照条件下存储于分子键中的能量.而且, ΔG_{isom}^0 , $\Delta G_{\text{isom}}^\ddagger$ 和 $\Delta G_{\text{rev}}^\ddagger$ 三者符合下式^[6]:

$$\Delta G_{\text{isom}}^0 = \Delta G_{\text{isom}}^\ddagger + RT \ln \frac{h \ln 2}{\tau_{1/2} k_B T} = \Delta G_{\text{isom}}^\ddagger - \Delta G_{\text{rev}}^\ddagger, \quad (1)$$

式中, $\tau_{1/2}$ 是存储的能量自发损失一半所需要的时间(即回复半衰期); T 为储能温度; k_B , R 和 h 分别波尔兹曼常数、气体常数和普朗克常数.根据已知的条件如 T , $\tau_{1/2}$ 和理论计算出的 $\Delta G_{\text{isom}}^\ddagger$ 即可推算出理论储能值

图 1 (网络版彩图)光储热分子的储能机理^[6]

ΔG_{isom}^0 .

光照条件下反→顺和顺→反异构化达到 100% 才能得到最大的理论储能值,而实际中由于两种分子结构是可逆转换的,难以实现全部转变某种单一结构,从而导致分子中的实际储能值要明显低于其理论值.但是,理论值仍具有一定的参考价值,可以与实验测试结果进行对比和验证.

在光能存储和释放反应的循环中,化学键的重排并没有引起化学组分的改变.所以,光储热材料的储能过程是一个真正封闭的循环体系.相比于开放的循环体系,具有诸多优势:(1) 避免了氧化物的产生,减少对环境的损害;(2) 简单的可循环储能方法,只需将处于稳态结构光储热分子在光照下即可;(3) 较低的成本,提供更多的分子结构和参数的选择性以达到合适的实际生产应用;(4) 有望实现大量长期的光储热存储同时减少热量的自然损失.

由于这些优势,分子级光储热材料在未来太阳能存储领域具有巨大的应用潜力.

3 关键性能指标

3.1 能量密度

能量密度在太阳能热能存储过程中是最主要的性能指标.光储热分子的能量密度体现的是其光存储能力的大小,并由光储热分子 S_0 态和 S_1 态之间的理论能级差(ΔH)决定^[8].能量密度有多种表述方式,包括摩尔能量密度(kJ/mol)、质量能量密度(kJ/kg 或 Wh/kg)或体积能量密度(kJ/L 或 Wh/L)等.

相比于其他光储能材料昂贵的价格、不便携带或运输,不能用于长期存储等缺点,光储热材料显示出了巨大的优势.然而受限于光储热分子本身的物理性质,光储热材料与一次电池、锂离子电池、超级电容器、镍氢电池等目前广泛使用的电化学能量储存设备^[9-11]相比存在着能量密度较低的问题.

因此,如何通过分子和结构设计或引入其他材料或结构,在保持光储热材料良好的可逆异构化储能优势的前提下,进一步提高其能量密度是分子级光储热领域的研究重点.

3.2 回复半衰期

光储热分子的回复半衰期($\tau_{1/2}$)是其另一个重要的性能指标.太阳能存储在亚稳态结构的分子键中,即使不受外界因素激发,亚稳态结构也会自发地向稳态结构转变,这个回复的过程快慢直接影响光储热材料储能的损失程度,受单个光储热分子 S_1 态热回复为 S_0 态中需克服的理论热势垒(ΔE_a)影响^[12].

一般来说,光储能材料在常温下的 $\tau_{1/2}$ 一般小于 7 天^[1],能量会在短时间内自发地损失,无法实现长期的能量存储.而分子级光储热材料经过分子结构调控有效地提高其回复热势垒,得到较长的半衰期(常温下数十天到数百天)^[13-15],结合其本身的光致异构化特性,可用于长期的太阳能储热.

3.3 稳定性

光储热分子的稳定性包括光照稳定性以及循环稳定性,涉及分子在光照下或可逆循环过程中是否会发生降解,影响其可逆循环使用.

光储热分子之所以会发生降解原因^[6]很多,常见的有:(1)光致异构化过程中处于激发态的单分子副反应(如光致褪色);(2)与使用的敏化剂之间发生反应(如降冰片二烯);(3)与周围空气中的氧气或水分子发生反应(如对称二苯代乙烯).

许多的光储热分子本身具有良好的稳定性,在光照下循环大于 10000 次而不发生降解,如甲基取代的联苯八氟环戊烯^[16]、蒽^[17]和部分偶氮苯类分子^[18].这些分子良好的稳定性为其在光储热领域应用提供了良好的材料基础.

光储热分子的能量密度、回复半衰期以及稳定性均受分子本身的结构和物理性能所影响,即由分子本身的能级差、回复热势垒和结构稳定性所决定.因

此,通过分子设计,得到具有优异的光致异构化特性、高能量密度、长半衰期和可逆循环性稳定性的光储热分子是未来太阳能存储领域中极具潜力和实际价值的研究热点^[8].

4 常见分子类型

早在 20 世纪初,科学家们通过研究蒽的光二聚发现其可逆的光致异构化性能可用于太阳能存储^[19].20 世纪 70 年代后,封闭的循环体系下的光储热研究主要集中在碳碳双键(C=C)和碳碳单键(C-C)^[20]的协同转换(也称电环化转换),氮氮双键(N=N)^[21]和 C=C^[22]的反顺异构化以及某些有机金属光致变色化合物^[23].下面分别从以上几种类型来介绍光储热分子.

4.1 协同转换型

目前用于研究协同转换型储能过程最广泛的分子是降冰片二烯(简称 NBD),其光致转换为四环庚烷(简称 QC).值得注意的是,虽然 S_1 态的 NBD 是存在的,但不能直接通过光子吸收产生^[24].NBD 在 213 和 236 nm 处吸收光子能量后,在 500 fs 内通过 S_1/S_0 的锥形交叉然后快速松弛形成了高能态的 QC.如图 2(a)所示,无取代的 QC 热回复为 NBD 过程中的 ΔG_{isom}^0 为 89 kJ/mol,与 QC 的能量密度相一致高达 1 MJ/kg,但相对应的 $\tau_{1/2}$ 只有 14 h^[25,26].

加入敏化剂后,NBD 到 QC 的光转化效率明显快于直接转换^[20].此时 NBD 存在一个单-三态能量差,达到至少 257 kJ/mol(相当于 475 nm 光子的能量).但是单-三态能量差的形成条件相当严苛,当能量差大于 280 kJ/mol 后会产生 NBD 阳离子自由基,导致其分解.目前已报道中,某类铜复合物^[27]是波长最长(405 nm)的保护 NBD 光致转化的敏化剂,但其转化

图 2 NBD 和 QC 的光致转换

(a) 无取代; (b) 吸电子-供电子取代

效率也只有 1% 且加入敏化剂后易发生降解.

此外, 将 NBD 引入共轭体系或者通过吸电子基团/供电子基团取代可提高其吸收波长^[20,28]. 虽然会降低 QC 热回复到 NBD 过程中的能量密度和量子产率, 但能有效地提高其光稳定性. 如图 2(b)所示, 取代的 NBD 在 510 nm 照射下转变为 QC 构型, 在常温下 $\tau_{1/2}$ 长达 9000 h 且能稳定循环 1000 次以上^[29].

除了 NBD/QC 体系, 六甲基苯(简称 HMB)转换为六甲基萘烷(简称 HMP)或六甲基杜瓦苯(简称 HMDB)是另一个研究较多的协同转化分子体系, 如图 3 所示. HMB 的稀溶液用 204 nm 光照^[30], 在氧化的敏化剂存在下(保护异构化过程不分解), 通过协同转化产生 HMP 和 HMDB. 在这个过程中 HMP^[31]和 HMDB^[32]的吸热分别为 250 kJ/mol 和大于 380 kJ/mol, 相当于能量密度为 1.5 和 2.3 MJ/kg.

当然, 在不存在敏化剂时, HMB 同样是经过 S_1/S_0 锥形交叉然后松弛的机理形成高能量的 HMP 和 HMDB. 但是 HMP 和 HMDB 热回复为 HMB 的过程机理并不确定, 如图 3 所示有多种可能. 其中, HMP 转化为 HMDB, 然后 HMDB 转化为 HMB 是第一顺序的. 此外, 在 HMDB 热回复为 HMB 时, 中间的 C-C 有可能会经过旋转产生一种类似于反式结构的新的 C=C 键^[33].

尽管 QC 到 NBD 以及 HMP/HMDB 到 HMB 的异构化过程具有独特的高标准焓变(89~380 kJ/mol), 使得它们具有高能量密度和热回复势垒的潜力, 但是这类分子在实际的太阳能存储应用仍然存在诸多问题^[34], 如引入敏化剂、易降解、调节吸收或增加标准焓变的分子合成困难等, 极大地限制了其实际

应用.

4.2 反顺异构化型

基于 C=C 双键和 N=N 双键的光致反顺异构化的分子是另一大类可用于太阳能存储的光储热分子. 其中, 最具潜力的是偶氮苯类分子(azobenzenes)^[35]. 偶氮苯中间含有一个偶氮基团(-N=N-), 两边的氢原子分别被两个苯环所取代, 具有反式(*trans*)和顺式(*cis*)两种构型^[36].

如图 4 所示, 以无取代的偶氮苯(AB)为例, 常温下 AB 处于稳定的反式结构, 在紫外光等外界因素刺激下发生异构化行为, 由稳态的反式结构变为亚稳态的顺式结构, 而顺式结构又会在黑暗中自发地或在可见光、热等条件下回复为稳态的反式结构^[37,38]. 相比于前面提到的协同转换型储能分子, 偶氮苯的光致异构化机理更加复杂, 可大致分为三类^[39]: 通过偶氮苯中 -N=N- 的旋转、N=N-C 键角的面内反转和 N=N-C 键角的协同反转进行异构化. 如图 5, 以无取代的反式偶氮苯(TAB)为例. N=N 旋转^[40]具体包括破坏 N=N 键, 在保持 N-N-C 键角不变(仍为 120°)的情况下, 通过 N-N 键自由旋转改变 C-N-N-C 二面角; N=N-C 面内反转^[37]是指将偶氮苯分子通过平面内的反转来进行异构化过程; N=N-C 协同反转机理^[41]是指两个 N=N-C 键角都增加到 180°, 此时会产生一个

图 4 (网络版彩图)无取代的偶氮苯分子的反式和顺式结构

图 3 HMB 和 HMP/HMDB 的光致转换^[6]

图 5 (网络版彩图)无取代的反式偶氮苯的光致异构化机理: 旋转、反转和协同反转^[39]

线性偶极矩的过渡态。

实际过程中偶氮苯的异构化要更加复杂。TAB 的在 450 nm 左右(可见光)和 320 nm 左右(紫外光)的吸收峰分别附属于 S_1 态($n \rightarrow \pi^*$)的激发和 S_2 态($\pi \rightarrow \pi^*$)的激发。Bortolus 和 Monti^[40]发现这两种激发的量子产率差别显著,表明 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发的异构化机理不同。Rau 和 Lueddecke^[37]等提出偶氮苯的 $n \rightarrow \pi^*$ 激发是通过 $N=N-C$ 面内反转而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发则通过 $C-N=N$ -旋转进行异构化,但此理论并不适用于所有情况。Cattaneo 和 Persico^[42], Ishikawa 等人^[43]采用完全活性空间自洽场方法(CASSCF)证明了偶氮苯分子在 S_1 激发态的异构化理应由旋转机理主导,与 Rau 的观点相矛盾。直到 2004 年, Diau^[41]等研究偶氮苯的旋转通道因化学结构或溶剂环境的改变而受限时提出了过协同反转机理(同时改变两个 $N=N-C$ 角),可同时解释大部分实验结果。

所以,单一的异构化机理无法完全解释偶氮苯的异构化过程。但深入地了解偶氮苯的异构化机理,可以为偶氮苯的分子设计提供一定理论基础。

由于其优异的光响应性和循环稳定性,偶氮苯类分子在近年来逐渐成为光储热领域的热点^[7]。但传统的偶氮苯分子存在以下问题^[44]: (1) ΔH 较小(AB 的能量密度小于 200 kJ/kg); (2) ΔE_a 偏低($\tau_{1/2}$ 大多只有数分钟到数小时)。许多科学家从分子设计角度出发,引入不同的原子、取代基团或结构以期得到高性能的储能分子。

Woolley 团队首先报道了四邻位取代的方法(图 6),引入供电子的甲氧基,利用氧原子和 $N=N$ 上的孤对电子在反式和顺式结构中的相互作用不同调控分子的能级,实现了仅用可见光(不再局限于紫外光)就可进行异构化的突破,同时 $\tau_{1/2}$ 也达到了 14 天^[13,45,46]。

Bleger^[47]等在此基础上,引入四邻位氟取代,强

图 6 四邻位甲氧基取代的偶氮苯光储热分子^[46]

吸电子的氟原子降低相邻的 $N=N$ 的能级,不仅实现了可见光激发异构化,还显著提高了其回复热势垒,半衰期长达 2 年,有利于长期的太阳能储热。

然而,无论是引入供电子基团或者吸电子基团,偶氮苯分子的能量密度均降低了,即偶氮苯分子的 ΔH 均降低了。这方面结果也通过最高占据分子轨道理论得到了验证。

因此,仅仅通过分子设计很难同时提高偶氮苯分子的能量密度和回复半衰期。

4.3 有机金属化合物型

近年来,科学家们对有机金属化合物的光响应性的研究拓展了之前光储热分子的范围。

如图 7 所示, Grossman 课题组报道了一系列富瓦烯金属化合物用于光储热研究^[48]。用 350 nm 的紫外光(或太阳光)照射,这些溶于四氢呋喃中富瓦烯金属化合物会发生异构化,转变为高能量的亚稳态结构,此时光能即被存储于分子内,在热或催化剂作用下亚稳态结构回复为初始的稳态结构。在回复过程中存储的能量又被以热的形式释放出来。随后, Karl 等人^[49]对富瓦烯进行了一系列的取代,并对新的富瓦烯金属化合物的光储热性能进行了研究。

相比于富瓦烯铁(或钌)化合物,富瓦烯钌化合物具有最高的能量密度(200 kJ/kg),与锂离子电池的能量密度可以相媲美^[48]。而且,在循环 1000 次以下也无衰减。

但是富瓦烯钌化合物在光储热领域的实际应用受到极大的限制。一方面是因为其昂贵的价格不利于大规模生产应用,另一方面是钌的摩尔质量高达 420 g/mol 会显著降低其质量能量密度。即便如此,关于富瓦烯金属化合物的研究表明有机金属化合物也能作为一类有潜力的光储热分子^[49,50]。在此基础上,设计和开发出其他更合适的有机金属化合物成为光储热材料研究中的一种思路。

图 7 富瓦烯金属化合物的异构化机理^[47]

综上所述, 无论是哪一种光储热分子, 都有其自身的优势和劣势: 协同转换型分子虽然能量密度较高, 但因为使用了敏化剂易发生降解; 偶氮苯类分子具有优异的光照/循环稳定性和可调控的回复半衰期, 但其本身能量密度较低; 有机金属化合物分子同样具有优异的稳定性, 但分子量较大导致其能量密度偏低且价格昂贵不利于实际应用。

所以, 仅从分子本身结构的设计角度出发, 是难以得到高能量密度、长半衰期和优异循环稳定性的光储热分子. 这需要科研人员从其他角度考虑, 通过引入其他结构的材料来调节储能分子本身的物理性质。

5 新型纳米结构光储热材料

单一光储热分子无法达到实际应用中的太阳能储热基本要求: 在保持优异的循环稳定性的同时满足高能量密度(大于 300 kJ/kg)和长半衰期(大于 30 天). 为了得到高性能的光储热材料, 科研人员付出了许多努力致力于开发新型结构的光储热材料, 期望兼顾高能量密度和长半衰期^[51,52].

偶氮苯作为最具潜力的光储热分子其本身在溶液或固体状态下分子间距离较大, 分子间相互作用极小. 2011 年, Kolpak 和 Grossman^[8]提出引入刚性、低质量的碳纳米管作为模板, 有序紧密地承载偶氮苯分子, 在高接枝密度下, 处于纳米模板表面相邻的两个偶氮苯分子间距离明显缩小, 导致分子间作用力显著增大. 增强的分子间相互作用力改变了分子的能级, 提高了其 ΔH 和 ΔE_a , 从而提高了其能量密度和回复半衰期. 如图 8 所示, Grossman 等人通过密度泛函理论计算了高接枝密度下的偶氮苯-碳纳米管杂化材料(1:4~1:8, 1 个偶氮苯分子对应 4~8 个碳原子)的 ΔH 提高了 260%同时 ΔE_a 提高了 20%. 结果表明, 引入碳纳米模板后, 通过多重分子间相互作用力的影响可同时提高了偶氮苯分子的能量密度和回复半衰期. 随后, Kolpak 和 Grossman^[5]通过密度泛函理论证明了一系列的高接枝密度的偶氮苯-碳纳米杂化材料均可提高偶氮苯分子的能量密度和回复半衰期, 在理论上为光储热材料的发展提供了一种有效的思路。

这种新型杂化纳米结构的光储热材料的核心是多重分子间相互作用力, 前提是高接枝密度. 下面分别从多重分子间相互作用和高接枝密度的制备方法

图 8 (网络版彩图)偶氮苯-碳纳米管杂化材料示意图^[8]

两方面进行综述。

5.1 多重分子间相互作用力

高接枝密度偶氮苯-碳纳米管杂化材料除了刚性碳纳米管的支撑和取向作用, 还具有多重分子间相互作用力^[8]包括范德华力、 π - π 相互作用、强极性诱导作用、空间效应以及氢键等. 其中强极性诱导作用和氢键对偶氮苯的 ΔH 和 ΔE_a 影响最大。

强极性诱导作用来自于偶氮苯和共价键之间或者偶氮苯和碳纳米管之间. 当偶氮苯存在邻位取代基时, 其顺式结构的明显较稳定, ΔH 得到了小幅度的提高; 而当偶氮苯存在对位取代基时, 其顺式结构最不稳定, ΔH 得到了大幅度的提高。

氢键是目前已知的影响偶氮苯分子 ΔH 和 ΔE_a 最明显分子间相互作用. 当偶氮苯在反式结构存在越多的氢键, 在顺式结构存在越少的氢键, 其能量密度可以得到显著的提高, 而且如果顺式结构存在氢键有利于进一步提高其稳定性. 此外, 相比于 OH...O 形式的氢键, OH...N 形式的氢键明显更强. 所以, 在碳纳米模板的表面构建具有氢键相互作用的偶氮苯分子是得到高性能光储热材料的有效途径之一。

与碳纳米管类似, 石墨烯由于独特的二维结构及其优良的机械强度和刚度以及高的比表面积和透明度也能够有效地充当模板, 起到支撑和取向的作用, 且不影响偶氮苯对光的吸收^[53-55]. 封伟课题组首次报道^[12]高接枝密度的邻位/对位取代的偶氮苯-

图9 (网络版彩图)多重氢键调控的偶氮苯-石墨烯杂化材料^[56]

石墨烯杂化材料通过氢键调控分子能量密度和半衰期。通过分子内/分子间氢键调控分别得到了长半衰期(5400 h)和较高的能量密度(269.8 kJ/kg)。随后,封伟课题组研究通过多取代基团的分子设计制备多重分子间氢键调控的偶氮苯-石墨烯杂化材料,得到了高能量密度(496.8 kJ/kg)和较长的半衰期(1250 h)^[56]。

5.2 高接枝密度的制备方法

研究发现^[5,8],随着接枝密度的增加,碳纳米模板上的偶氮苯分子间距离逐渐缩小。当达到高接枝密度下,偶氮苯分子间相互距离明显减小,分子间相互作用力显著增强,从而影响分子本身的性能。选择合适的制备方法合成高接枝密度偶氮苯-碳纳米光储热材料是最关键的一步。

实际上,偶氮苯-碳纳米杂化材料在最近十几年来一直是光电领域的研究热点^[17,55,57],其制备方法有许多见诸于文献报道,包括非共价和共价的方式。

非共价的功能化方式虽然具有高质量的 π 共轭结构^[48],但此类方法得到的偶氮苯分子无法在碳纳米材料表面形成有序紧密的排列,不适用于光储热材料。相比而言,共价的方式虽然会局部破坏 π 共轭结构,但化学键合方式更容易得到高接枝密度。

目前,常用的共价方法^[51]包括酰胺化或酯化反应、碳纳米材料骨干结构的反应以及化学掺杂等。其中,与纳米材料骨干结构的反应最具潜力。因为一方面偶氮苯可以在碳纳米材料的支撑和诱导作用下形成有序的排列,另一方面骨干结构具有最多的反应基团,容易实现高接枝密度的偶氮苯-碳纳米杂化材料。

如前文所述,在理论计算中高接枝密度下(1:4~1:8),偶氮苯-碳纳米杂化材料中偶氮苯的能量密度和回复半衰期得到了显著的提高^[8]。但在实际的合成中,无法得到如此高接枝密度的偶氮苯-碳纳米杂化

材料。即使是以前报道的诸多合成方法^[52],得到的偶氮苯-碳纳米杂化材料的接枝密度一般也只有1:40~1:80,远远低于需要的理论接枝密度。

2014年,Grossman等人报道了采用多次酰胺化反应制备高接枝密度(1:19)的偶氮苯-碳纳米杂化材料^[3]。在没有氢键调控的情况下,仅通过分子间相互作用和穿插效应(图10)的影响,其能量密度达到200 kJ/kg。

2015年,封伟课题组报道了^[56,58]采用多次重氮盐自由基法合成了多种接枝密度高达1:11~1:19的偶氮苯-石墨烯杂化材料(图11)。在高接枝密度下,偶氮苯分子能够在石墨烯表面形成分子间氢键,提高了顺反异构体的能级差和顺式结构的半衰期,在保持了偶氮苯本身优异的光响应性和循环稳定性的基础上,通过氢键作用得到了高能量密度和高稳定性的偶氮苯-石墨烯杂化材料,远高于在类似接枝密度下氢键调控的偶氮苯-碳纳米管纳米杂化材料。该研究为偶氮苯-石墨烯杂化材料在太阳能光储热领域的应用提供了重要的理论支持和实验依据。

6 总结与展望

太阳能的开发和应用是目前人们解决能源危机的最有前景的方向。目前应用较多的太阳能储能方法(如太阳能燃料)存在对环境的影响,容易产生额外的气体且不易长期存储。分子级光储热材料不同于传统的太阳能储能材料,是真正封闭的循环体系。有机分子在光照下发生异构化,由稳态结构转变为亚

图10 (网络版彩图)偶氮苯-碳纳米管杂化材料的穿插效应^[3]

图 11 (网络版彩图)多次重氮盐自由基法制备偶氮苯-石墨烯杂化材料^[56]

稳态结构, 能极差可用于存储光能. 可逆地异构化过程将存储的能量以热的形式释放出来, 有效实现了太阳能的存储与转化.

但是现有的光储热材料由于自身的结构存在各自的缺陷. 这些缺陷表现在: (1) 特殊官能团的引入虽然在分子本身某些性能方面得到一定提高, 但始终无法同时满足高能量密度、长半衰期和优异稳定性能的储能要求; (2) 目前的能量密度仍然不能媲美现有的很多太阳能燃料或高性能锂离子电池.

针对以上存在的问题, 实现高能长效的太阳能存储和转化, 提出以下潜在的解决方案: (1) 设计和优化分子结构得到更多适用于光储热的新型有机分子; (2) 在分子设计的基础上, 引入纳米材料(如石墨烯、氮化硼、富勒烯等)^[59]为模板, 通过高接枝密度的有序紧密排列, 在分子间相互作用(特别是氢键和强极性诱导作用)和纳米片层间的穿插效应共同作用下提高分子的 ΔH 和 ΔE_a , 得到高能量密度和长半衰期的光响应分子-纳米模板的新材料.

参考文献

- 1 Cook T R, Dogutan D K, Reece S Y, et al. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chem Rev*, 2010, 110: 6474–6502
- 2 Börjesson K, Lennartson A, Moth-Poulsen K. Efficiency limit of molecular solar thermal energy collecting devices. *ACS Sust Chem Eng*, 2013, 1: 585–590
- 3 Kucharski T J, Ferralis N, Kolpak A M, et al. Templated assembly of photoswitches significantly increases the energy-storage capacity of solar thermal fuels. *Nat Chem*, 2014, 6: 441–447
- 4 Pagliaro M, Konstantopoulos A G, Ciriminna R, et al. Solar hydrogen: Fuel of the near future. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 279–287
- 5 Kolpak A M, Grossman J C. Hybrid chromophore/template nanostructures: A customizable platform material for solar energy storage and conversion. *J Chem Phys*, 2013, 138: 034303
- 6 Kucharski T J, Tian Y, Akbulatov S, et al. Chemical solutions for the closed-cycle storage of solar energy. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4449–4472
- 7 Martina C, Anders B, Martyn J, et al. Towards solar energy storage in the photochromic dihydroazulene–vinylheptafulvene system. *Chem Eur J*, 2015, 21: 7454–7461
- 8 Kolpak A M, Grossman J C. Azobenzene-functionalized carbon nanotubes as high-energy density solar thermal fuels. *Nano Lett*, 2011, 11: 3156–3162
- 9 陈昆峰, 薛冬峰. 化学反应和结晶控制的电化学储能电极材料. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45: 36–49
- 10 陈昆峰, 薛冬峰. 胶体离子超级电容器的比容量评价. *应用化学*, 2016, 33: 18–24

- 11 Chen K F, Xue D F. Rare earth and transitional metal colloidal supercapacitors. *Sci China Tech Sci*, 2015, 58: 1768–177
- 12 Feng Y Y, Liu H P, Luo W, et al. Covalent functionalization of graphene by azobenzene with molecular hydrogen bonds for long-term solar thermal storage. *Sci Rep*, 2013, 3: 3260
- 13 Beharry A A, Sadovski O, Woolley G A. Azobenzene photoswitching without ultraviolet light. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19684–19687
- 14 Knie C, Utecht M, Zhao F, et al. *Ortho*-fluoroazobenzenes: Visible light switches with very long-lived Z isomers. *Chem–A Eur J*, 2014, 20: 16492–16501
- 15 Nagai T, Fujii K, Takahashi I, et al. Trifluoromethyl-substituted donor-acceptor norbornadiene, useful solar energy material. *Bull Chem Soc Jpn*, 2001, 74: 1673–1678
- 16 Irie M, Uchida K. Synthesis and properties of photochromic diarylethenes with heterocyclic aryl groups. *Bull Chem Soc Jpn*, 1998, 71: 985–996
- 17 Bouas-Laurent H, Castellan A, Desvergne J-P, et al. Photodimerization of anthracenes in fluid solutions: (part 2) Mechanistic aspects of the photocycloaddition and of the photochemical and thermal cleavage. *Chem Soc Rev*, 2001, 30: 248–263
- 18 Bandara H M D, Burdette S C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1809–1825
- 19 Anders L, Anna R, Kasper M P. Designing photoswitches for molecular solar thermal energy storage. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56: 1457–1465
- 20 Dubonosov A D, Bren V A, Chernoivanov V A. Norbornadiene-quadracyclane as an abiotic system for the storage of solar energy. *Russ Chem Rev*, 2002, 71: 917–927
- 21 Taoda H, Hayakawa K, Kawase K, et al. Photochemical conversion and storage of solar energy by azobenzene. *J Chem Eng Jpn*, 1987, 20: 265–270
- 22 Pouliquen J, Wintgens V, Toscano V, et al. Photoisomerization of N, N'-disubstituted indigos: A search for energy storage. *Can J Chem*, 1984, 62: 2478–2486
- 23 Kanai Y, Srinivasan V, Meier S K, et al. Mechanism of thermal reversal of the (fulvalene) tetracarbonyldiruthenium photoisomerization: Toward molecular solar-thermal energy storage. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8926–8929
- 24 Fu W, Pushpa K K, Schmid W E, et al. Ultrafast [2+2]-cycloaddition in norbornadiene. *Photochem Photobiol Sci*, 2002, 1: 60–66
- 25 An X W, Xie Y D. Enthalpy of isomerization of quadracyclane to norbornadiene. *Thermochim Acta*, 1993, 220: 17–25
- 26 Hammond G S, Turro N J, Fischer A. Photosensitized cycloaddition reactions. *J Am Chem Soc*, 1961, 83: 4674–4675
- 27 Zou J J, Liu Y, Pan L, et al. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadracyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti–MCM-41. *Appl Catal, B*, 2010, 95: 439–445
- 28 Victor G, Anders L, Phasin R, et al. Diaryl-substituted norbornadienes with red-shifted absorption for molecular solar thermal energy storage. *Chem Comm*, 2014, 50: 5330–5332
- 29 Nagai T, Takahashi I, Shimada M. Trifluoromethyl-substituted norbornadiene, useful solar energy material. *Chem Lett*, 1999, 9: 897–898
- 30 Schafer W, Hellmann H. Hexamethyl (dewar benzene)(hexamethylbicyclo [2.2.0] hexa-2,5-diene). *Angew Chem Int Ed Engl*, 1967, 6: 518–525
- 31 Ferrar L, Mis M, Robello D R. Thermal isomerization of dewarbenzene derivatives. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 4130–4133
- 32 Oth J F M. The kinetics and thermochemistry of the thermal rearrangement of hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene (hexamethyl-dewarbenzene) and of hexamethyltetracyclo[2.2.0,0^{2,6}.0^{3,5}]hexane(hexamethylprismane). *Recl Trav Chim Pays-Bas*, 1968, 87: 1185–1195
- 33 Tamelen E E V. Valence bond isomers of aromatic systems. *Acc Chem Res*, 1972, 5: 186–192
- 34 Scharf H-D, Fleischhauer J, Leismann H, et al. Criteria for the efficiency, stability, and capacity of abiotic photochemical solar energy storage systems. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1979, 18: 652–662
- 35 Hugel T, Holland N B, Cattani A, et al. Single-molecule optomechanical cycle. *Science*, 2002, 296: 1103–1106
- 36 Hartley G S. The cis-form of azobenzene. *Nature*, 1937, 140: 281
- 37 Rau H, Lueddecke E. On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. Experimental proof of inversion. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 1616–1620
- 38 Henzl J, Mehlhorn M, Gawronski H, et al. Reversible *cis*–*trans* Isomerization of a single azobenzene molecule. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 603–606
- 39 王罗新, 王晓工. 偶氮苯顺反异构化机理研究进展. *化学通报*, 2008, 4: 243–248
- 40 Bortolus P, Monti S. *Cis*–*trans* photoisomerization of azobenzene. Solvent and triplet donors effects. *J Phys Chem*, 1979, 83: 648–652
- 41 Diao E W-G. A new *trans*-to-*cis* photoisomerization mechanism of azobenzene on the S1(n,π*) surface. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 950–956

- 42 Cattaneo P, Persico M. An abinitio study of the photochemistry of azobenzene. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 4739–4743
- 43 Ishikawa T, Noro T, Shoda T. Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene. *J Chem Phys*, 2001, 115: 7503–7512
- 44 Durgun E, Grossman J C. Photo switchable molecular rings for solar-thermal energy storage. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 854–860
- 45 Samanta S, Beharry A A, Sadvovskii O, et al. Photoswitching azo compounds in vivo with red light. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9777–9784
- 46 Samanta S, McCormick T M, Schmidt S K, et al. Robust visible light photoswitching with ortho-thiol substituted azobenzenes. *Chem Commun*, 2013, 49: 10314–10316
- 47 Bléger D, Schwarz J, Brouwer A M, et al. *O*-fluoroazobenzenes as readily synthesized photoswitches offering nearly quantitative two-way isomerization with visible light. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20597–20600
- 48 Kanai Y, Srinivasan V, Meier S K, et al. Mechanism of thermal reversal of the (fulvalene)tetracarbonyldiruthenium photoisomerization: Toward molecular solar-thermal energy storage. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8926–8929
- 49 Karl B, Dusan C, Victor G, et al. Exploring the potential of fulvalene dimetals as platforms for molecular solar thermal energy storage: Computations, syntheses, structures, kinetics, and catalysis. *Chem Eur J*, 2014, 20: 15587–15604
- 50 Hou Z R, Nguyen S C, Lomont J P, et al. Switching from Ru to Fe: Picosecond IR spectroscopic investigation of the potential of the (fulvalene)-tetracarbonyldiiron frame for molecular solar-thermal storage. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7466–7469
- 51 Renner C, Moroder L. Azobenzene as conformational switch in model peptides. *ChemBiochem*, 2006, 7: 868–878
- 52 Feng W, Luo W, Feng Y. Photo-responsive carbon nanomaterials functionalized by azobenzene moieties: Structures, properties and application. *Nanoscale*, 2012, 4: 6118–6134
- 53 Liu F, Xue D F. Electrochemical energy storage applications of “pristine” graphene produced by non-oxidative routes. *Sci China Tech Sci*, 2015, 58: 1841–1850
- 54 Chen K F, Song S Y, Liu F. Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage devices. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6230–6257
- 55 Chen K F, Song S Y, Xue D F. Beyond graphene: Materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2441–2453
- 56 Luo W, Feng Y Y, Qin C Q, et al. High-energy, stable and recycled molecular solar thermal storage materials using azo/graphene hybrids by optimizing hydrogen bonds. *Nanoscale*, 2015, 7: 16214–16221
- 57 Tamai N, Miyasaka H. Ultrafast dynamics of photochromic systems. *Chem Rev*, 2000, 100: 1875–1890
- 58 Luo W, Feng Y Y, Qin C Q, et al. High-energy, stable and recycled molecular solar thermal storage materials using azo/graphene hybrids by optimizing hydrogen bonds. *Nanoscale*, 2015, 7: 16214–16221
- 59 Neale N R. Solar energy: Packing heat. *Nat Chem*, 2014, 6: 385–386

Advanced research in molecular solar thermal storage materials

CAO Chen, LUO Wen, FENG YiYu, QIN ChengQun & FENG Wei

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Development and application of solar energy is the most promising strategy to solve the problem of energy crisis. Molecular solar thermal storage which is a novel technology of solar energy conversion shows the great potential for large-scale application in the field of solar storage. This conversion based on isomerization realizes the transformation from the stable state with lower energy to the higher-energy metastable state under the light irradiation, storing solar energy in the chemical bonds due to the energy level gap and releasing energy as heat under the appropriate conditions. This paper reviews the thermal storage mechanism and key performance indexes of the molecular solar thermal storage materials as well as the common molecules and the particular materials with novel nano-structures, providing certain theoretical basis for studying and developing new solar thermal storage materials with high densities of thermal storage and long-term half-lives.

solar thermal storage, isomerization, density of thermal storage, half-life

doi: 10.1360/N092016-00045