

Symposium A01

Energy Conversion and Storage Materials

能量转换与存储材料

2017 年 7 月 8-12 日

分会主席:

武英

安泰科技股份有限公司

潘洪革

浙江大学

黄云辉

华中科技大学

李箭

华中科技大学

李海文

Kyushu University, Japan

联系人:

阎有花

安泰科技股份有限公司

电话: 13466678618

邮箱: yanyouhua@atmcn.com

A01. 能量转换与存储材料

分会主席：武英、潘洪革、黄云辉、李箭、李海文

A01-01

Development of highly active and durable bismuth oxide decorated oxygen electrodes for reversible solid oxide cells

Na Ai^{1,2}, Na Li³, Shuai He², Martin Saunders⁴, Kongfa Chen¹, Teng Zhang¹, San Ping Jiang^{2,*}

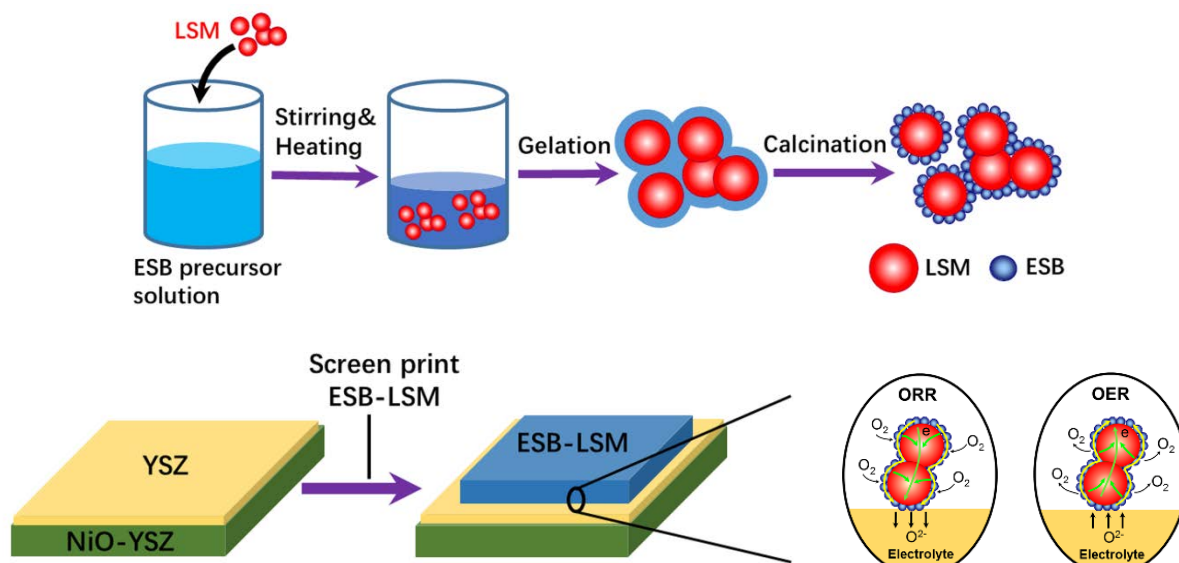
1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

2. Fuels and Energy Technology Institute & Department of Chemical Engineering, Curtin University, Perth, WA 6102, Australia

3. College of Science, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China

4. Centre for Microscopy, Characterisation and Analysis, The University of Western Australia, Perth, WA 6009, Australia

Bismuth based oxide has excellent ionic conductivity and fast oxygen surface kinetics and shows promising potential as highly active electrode materials in solid oxide cells (SOCs) such as solid oxide fuel cells (SOFCs) and solid oxide electrolysis cells (SOECs). However, the low melting temperature and high activity of bismuth based oxides severely limit their wide applications in SOC. Herein, we successfully synthesized 40wt% $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ decorated $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.19}\text{MnO}_{3+\delta}$ (ESB-LSM) electrode via a new gelation method and directly assembled on Ni-yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) cermet supported YSZ electrolyte cell without the conventional high temperature pre-sintering step. ESB decoration substantially enhances the electrocatalytic activity of LSM electrode for the oxygen reduction/evolution reactions (ORR/OER). A YSZ electrolyte cell with directly assembled ESB-LSM electrode exhibits a peak power density of 1.62 W cm^{-2} at 750°C , significantly higher than 0.48 and 0.88 W cm^{-2} obtained on cells with a directly assembled pristine LSM and LSM-YSZ composite electrodes, respectively. Most importantly the cells with the directly assembled ESB-LSM oxygen electrodes show excellent stability under SOFC, SOEC and reversible SOC operation modes for over 200 h. The present study demonstrates a significant advancement in the development of bismuth based oxide decorated high performance and stable oxygen electrodes of reversible SOC.



A01-02

Roles of Oxygen Lattice Defects on the Oxygen Reduction Reaction Kinetics in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes

Xingbo Liu

Mechanical & Aerospace Engineering Department, Benjamin M. Statler College of Engineering & Mineral Resources, West Virginia University, Morgantown WV, 26506-6106

We report our research on the roles of oxygen defects on ORR kinetics of SOFC cathode. For perovskites, we developed a multi-domain 1-D physical model incorporating multi-step charge transfer to examine the competitive behaviors between the paralleled 3PB and 2PB kinetic pathways. Analyses identified the limitation of surface oxygen ion diffusion as the mechanism for 3PB-to-2PB transition. The model also proved surface reactions are driven predominantly by electrochemical forces at the 3PB, while being controlled by oxygen vacancy concentration variation at regions away from 3PB. For Ruddlesden–Popper (R-P) phases, the governing factors of the ORR are identified as oxygen adsorption and incorporation. The incorporation rate is drastically dependent on the amount of interstitial oxygen. Since the unfilled interstitial sites serve to accommodate the adsorbed oxygen during incorporation, more oxygen interstitials would seem to suppress the kinetics of this process. We proposed a physical model to reconcile the discrepancy between the experimental results and intuitive reasoning. This model illustrates a possibility of how oxygen interstitials works to regulate the exchange rate, and how the contradiction between oxygen vacancies and oxygen interstitials is harmonized so that the latter in the R–P structure also positively promotes the incorporation rate in the ORR.

A01-03

二氧化碳转化的固体氧化物电解电池

夏长荣

中国科学技术大学材料系

基于固体氧化物电解电池 (SOEC) 的 CO_2 电催化还原, 可以生成 CO、甲烷等碳基能源。该过程有效地利用温室气体 CO_2 , 还将太阳能、风能等间歇性可再生能源储存到化合物中, 是实现“碳中性循环”的关键。 CO_2 在传统的镍-氧化钇稳定氧化锆 (Ni-YSZ) 阴极上的还原动力学缓慢, 必须在还原性气氛下进行, 防止 Ni 被 CO_2 氧化。本工作报道一种原位制备的合金-钙钛矿氧化物异质结构的阴极材料, 由 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) 基体和纳米 NiFe 合金组成, NiFe 纳米粒子原位生长于非化学计量的 SFM 粒子。以 NiFe-SFM- $\text{Sm}_{0.2}\text{CeO}_2$ 为阴极, YSZ 为电解质, YSZ- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 为阳极, 组成单电池, 电解纯 CO_2 。800 °C 时, 在 1.5 V 的工作电压下, CO_2 电解的电流密度为 2.16 Acm^{-2} , 是目前文献报道的最高数据; 在 1.3V 的电压下进行耐久性测试, 电解池在 500 小时的测试中表现出优异的稳定性。通过 CO_2 程序升温脱附和电导弛豫表征发现, NiFe 合金增强了 CO_2 在电极表面的吸附以及氧在电极表面的交换动力学; 电化学阻抗谱进一步验证了这一机理。结果表明, NiFe 合金对 CO_2 电解产生了明显的增强效应, 主要促进了 CO_2 在电极表面的吸附和电荷转移动力学, 因此合金-钙钛矿氧化物异质结构的阴极在固体氧化物电解电池转化 CO_2 应用中表现出巨大的潜力。

A01-04

La掺杂氧化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 作为固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究

张雷¹, 李小武¹, 张磊磊², 宋昭远²

1. 东北大学材料科学与工程学院材料物理与化学系和材料各向异性与织构教育部重点实验室
2. 辽宁石油化工大学理学院

利用稀土元素 La, 对 ABO_3 型钙钛矿固体氧化物 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 A 位进行掺杂, 以期达到优化阴极

性能的目的，并找到一种最佳的掺杂比例。

采用固相反应法制备了钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SLCSbx, $x = 0.0 - 0.8$), 并以其作为中温固体氧化物燃料电池的阴极材料。主要对该阴极材料的电导率、热膨胀系数和电化学性能进行了表征。

XRD 结果显示所有 SLCSbx 氧化物均为四方结构, 空间群为 $P4/mmm$ 。当掺杂比例为 $x = 0.6$ 和 0.8 时, 样品中出现杂质相 $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 。研究还表明电解质(LSGM)和阴极(SLCSbx, $x = 0.2$ 和 $x = 0.4$)具有良好的高温化学兼容性。XPS 实验表明 SLCSbx 氧化物中 Co 离子的价态为+3 和+4。随着 La 掺杂比例的增大, SLCSbx 氧化物的电导率也随之升高。 850°C 时, SLCSb0.4 的电导率可达到 1637 S cm^{-1} 。温度范围为 $30 - 900^\circ\text{C}$ 时, 随着掺杂比例升高, SLCSbx 氧化物的平均热膨胀系数从 $25.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x=0.0$) 降到 $18.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0.6$)。极化阻抗测试表明, SLCSb0.2 电极的极化阻抗 (R_p) 值最低, 如 700°C 时, $R_p = 0.069 \Omega \text{ cm}^2$ 。以 $300 \mu\text{m}$ 厚的 LSGM 作为电解质, 以 SLCSbx 作为阴极, 以 $\text{NiO-SDC}(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9})$ 作阳极, 制作单电池。在 850°C 时, 以 SLCSb0.2 作阴极的单电池功率输出最大, 最大功率密度可达到 564 mW cm^{-2} , 明显高于未掺杂的 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCSb) 阴极。

综合以上实验结果, SLCSb0.2 氧化物有望作为固体氧化物燃料电池的阴极材料。

A01-05

2H 和 3R 型超堆垛 $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ 贮氢合金的结构和电化学特性

韩树民¹, 赵雨萌², 李媛², 张璐¹

燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学环境与化学工程学院

超堆垛 A_2B_7 型稀土-镁-镍基合金因具有良好的综合电化学性能的优点, 有望作为高容量镍金属氢化物 (Ni/MH) 电池负极材料的新型储氢材料, 但其循环寿命还不够理想, 阻碍了其实际应用。 A_2B_7 型合金超晶格结构的晶胞单元是由一个 $[\text{A}_2\text{B}_4]$ 亚单元与两个 $[\text{AB}_5]$ 亚单元堆垛而成, 而根据 $[\text{A}_2\text{B}_4]$ 亚单元不同构型, 可以分为六角形 (2H) 结构和斜方六面体 (3R) 结构。目前报道的超堆垛 A_2B_7 型稀土-镁-镍基合金一般同时含有 2H 和 3R 两种结构类型。为了深入揭示 2H 和 3R 型超堆垛合金相结构和电化学特性, 制备单一结构的 2H 和 3R 型合金尤为重要。本文采用感应熔炼后退火处理的方法获得了具有单一 2H 型和单一 3R 型结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ 合金, 系统研究了 2H 和 3R 型合金相结构和性能方面的差异。研究表明, 2H 型和 3R 型 $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ 合金最大放电容量分别为 395 和 377 mAh g^{-1} , 200 周容量保持率分别为 78.3% 和 80.1% 。Rietveld 分析结果显示, 3R 型 $\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{0.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.5}$ 合金相结构中的 $[\text{A}_2\text{B}_4]$ 和 $[\text{AB}_5]$ 亚晶胞体积差值较小, 并且充放电循环后的亚晶胞膨胀率差值较低, 从而表现出较好的循环稳定性。

A01-06

高容量钛锆基 AB_2 型合金微观结构和电化学性能研究

万初斌¹, R.V.Denys², V.A.Yartys², 孟宪赫¹, 巨新¹

1. 北京科技大学

2. Institute for Energy Technology, Norway

金属氢化物电池是一种重要的电能存储技术。目前应用在电池负极的材料主要是 AB_5 , A_2B_7 和 AB_2 三类材料。论文针对钛锆基 AB_2 型合金的微观结构和电化学性能进行研究。合金通过电弧熔炼方式获得, 通过改变合金中 La 元素的含量和 Ti/Zr 元素比例值, 获得一系列合金材料, 最后对合金材料进行高温退火。使用 SEM 扫描电镜和 XRD 衍射对材料的微观结构进行表征, 退火后合金呈现 C15 和 C5-II 的两相结构, 且 C15 占居主要成分。随着 La 元素的含量增加, 合金电极材料的活化性能得到明显提升, 且通过 SEM 发现 La 和 LaNi 相出现。随着 Ti/Zr 比值下降, 合金电极的放电容量逐渐降低, 但是循环性能明显增强。中子衍射发现该合金可以形成 $(\text{Ti,Zr,V})(\text{Ni,Mn,Fe,V})_2\text{D}_{2.87}$ 型氢化物, 且 D 原子仅占居 96g 位置。电化学交流阻抗谱发现电极的高倍率放电性能与氢原子扩散常数和表面反应电流有密切关联, 电极的循环性能的恶化与材料的粉化和放电能力的丧失有紧密关系。针对钛锆基 AB_2 型合金的系统研究有助于开发新型金属氢化物电极材料。

A01-07

镁基氢化物储氢材料的纳米化和催化改性

朱云峰, 张纪光, 李慎阳, 马仲亮, 刘雅娜, 林怀俊, 李李泉

南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

镁基氢化物储氢材料作为轻质金属氢化物的典型代表, 因其资源丰富、价格低廉和储氢密度高而受到广泛关注。但是由于该体系吸放氢热力学和动力学性能上的不尽如人意仍无法满足实际应用的要求。本研究以镁镍基氢化物为主要对象, 采用氢化燃烧合成复合机械球磨(Hydriding Combustion Synthesis + Mechanical Milling, HCS+MM)以及氢化化学气相沉积(Hydriding Chemical Vapor Deposition, HCVD)等制备技术, 并借助扫描电子显微分析(SEM)、透射电子显微分析(TEM)、X 射线衍射技术(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)和压力-组分-温度测试技术(PCT)等材料结构和性能表征手段, 探索了镁镍基储氢材料在纳米化以及催化改性研究中存在的问题及其改性机制。研究表明, 催化剂的尺寸和分散状态在很大程度上影响了镁基氢化物的储氢性能。另外, 成功制备了一种具有特殊核壳结构的纳米镁镍基合金氢化物, 不仅具有优异的储氢活性和结构稳定性, 而且拥有良好的气体选择透过性和循环稳定性。

A01-08

AB2型Ti Cr基储氢合金的放氢平台压调控

李吉刚

北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室

采用氩等离子体电弧熔炼 $(\text{TiZr}_{0.1})_x\text{Cr}_{(1.7-y)}\text{Fe}_y\text{Mn}_{0.3}$ 系合金, 并使用 XRD、PCT 等手段研究合金的相结构和储氢性能。结果表明, $(\text{TiZr}_{0.1})_x\text{Cr}_{(1.7-y)}\text{Fe}_y\text{Mn}_{0.3}$ 系合金为 C14 Laves 型相结构, $(\text{TiZr}_{0.1})_x\text{Cr}_{1.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}(1.05 \leq x \leq 1.2)$ 合金的晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积随 TiZr 过计量比的增加而增大, 而 a/c 的值基本不变, 合金的吸氢平台压 (0 °C, 2.2-4.4 MPa) 随着 TiZr 过计量比 (1.05-1.15) 的增加而不断降低, 当 TiZr 过计量比超过 1.15 其放氢平台压变化不明显, 0°C 下该合金的最大储氢容量在 TiZr 过计量比为 1.1 时达到最大值 1.79, 可逆储氢量为 1.45%。 $(\text{TiZr}_{0.1})_{1.1}\text{Cr}_{17-y}\text{Fe}_y\text{Mn}_{0.3}(0.2 \leq y \leq 0.6)$ 合金晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积随 Fe/Cr 比的增加而不断减小, 而合金的放氢平台压 (0 °C, 0.9-3.4 MPa) 随 Fe/Cr 比的增大而不断增大, 最大储氢量随 Fe/Cr 比的增大而不断减小, 0°C, Fe/Cr 比为 0.13 时, 其最大储氢容量为 2.0%, 可逆储氢量为 1.65%。

A01-09

微观组织形貌对钛酸锶钡陶瓷储能性能的影响

黄玉辉, 吴勇军, 陈湘明

浙江大学

本文采用共沉淀法成功制备了粒径在 100 nm 左右的 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷粉末, 通过不同的烧结工艺获得了具有不同微观结构的陶瓷样品, 并研究了微观结构对材料储能性能的影响。结果表明, 放电等离子烧结(SPS)的样品致密度高, 晶粒尺寸小且粒径分布均一, 晶粒在烧结过程中几乎没有长大, 平均晶粒尺寸约为 100 nm; 而传统固相烧结(CM)的样品致密度相对偏低, 晶粒尺寸分布极不均匀, 明显存在部分晶粒过度长大现象, 最大的晶粒粒径超过 20 μm , 晶粒内部和晶粒之间均存在明显的气孔。介电性能分析表明, 传统固相烧结样品表现出明显的铁电体特征, 在居里温度($T_c \approx 200$ K)处, 出现尖锐的铁电相变峰, 而放电等离子烧结样品则呈现弥散相变的特点, 相变峰宽化, 介电峰值约为传统固相烧结样品的 1/2。此外, 高温区域传统固相烧结样品的介电损耗急剧上升, 而放电等离子烧结样品的介电损耗依旧维持在很低水平 ($\tan \delta \approx 0.01$), 这说明传统固相烧结样品中因电导引起的介电损耗较大。储能性能分析表明, 放电等离子烧结样品的击穿强度、储能密度和储能效率相比传统固相烧结样品均有显著的提高, 击穿强度从 180 kV/cm 提高到了 260 kV/cm, 储能效率从 72.6% 提高到 91.6%, 储能密度从 0.61 J/cm³ 提高到 1.20 J/cm³。储能性

能提高的主要原因是放电等离子烧结样品内部几乎没有气孔，因此局域电场分布较为均匀，同时也避免了因气孔产生的内应力对击穿强度的不利影响。

A01-10

磷化物钠离子电池负极材料的结构与性能

尹龙卫

山东大学

金属有机骨架（MOFs）由金属离子和有机配体通过配位键结合形成，经后续处理可以得到具有多孔、大比表面积等特点的衍生物。以金属有机骨架化合物为模板，构筑由 MOFs 衍生的结构独特的磷化物复合材料，是实现过渡族金属磷化物的微结构可控制备的新思路，作为钠离子电池负极材料具有优异的电化学性能。以锡/石墨烯和红磷为原料，用一种简单的溶剂热方法合成了磷化锡/石墨烯纳米复合材料。充分利用锡的高导电性和磷的高容量的优势，将磷化锡纳米粒子均匀地负载在石墨烯纳米片，相互连接形成了三维的介孔结构。石墨烯纳米片不仅提高了导电性，而且缓冲了体积膨胀。磷化锡/石墨烯显示了优异的钠离子储存性能。石墨烯含量为 10.4 wt% 的磷化锡/石墨烯纳米复合材料，在 100 mA g^{-1} 的电流密度下，100 次循环后仍然保持 656 mA h g^{-1} 的高比容量。这种新的负极材料具有优异的长循环寿命，在 1.0 A g^{-1} 的高电流密度下，经过 1500 个循环后，仍然能够保持 362 mA h g^{-1} 的容量。这种新型的磷化锡/石墨烯纳米复合材料，可以作为新型钠离子电池的负极材料。以普鲁士蓝为模板，采用缓慢沉积法在表面均匀生长一层 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒后，再进行 RGO 的包覆，形成了核壳状 RGO/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ /PB，低温磷化后，得到 RGO 串联的 CoP/FeP 核壳状立方体。当该材料作为钠离子电池负极材料时，展现出非常优异的电化学性能。核壳结构的设计，不仅为活性物质提供了体积膨胀的缓冲空间，还缩短了钠离子的扩散路径。高导电的 RGO 以及有机配体转换而来的炭层，提供了高速的电荷传输通道，得到了优异的电化学性能。

A01-11

氧化硅基锂离子电池负极材料

周亮

武汉理工大学

作为一种锂离子电池负极材料，氧化硅（ SiO_x ， $0 < x < 2$ ）具有理论容量高、合成简单、价格低廉、地壳储量丰富等优点。然而， SiO_x 基负极材料的导电性较低，在嵌锂过程中的体积膨胀较大，导致其循环稳定性和倍率特性不佳。将 SiO_x 材料与具有良好导电性的碳材料进行复合可以有效地提高其导电性、缓解其体积膨胀，从而大幅提升其储锂性能。

以乙烯基三烷氧基硅烷为前驱物，间苯二酚/甲醛为碳源，通过溶胶-凝胶过程，我们成功制备了一种 SiO_x/C 单分散复合微球。

该 SiO_x/C 复合微球的粒径在 300-1000 nm 之间可控，碳含量在 20-60 wt.% 之间可调。以该 SiO_x/C 复合微球作为锂离子电池的负极材料，在 100 mA/g 的电流密度下具有 1000 mAh/g 的可逆容量，循环 150 圈后，容量保持在 850 mAh/g 以上。

实验证明，该 SiO_x/C 复合微球是一种极具应用前景的高容量锂离子电池负极材料。

A01-12

High performance anode materials for lithium ion batteries: transition metal sulfides with preferred crystal orientation

Hailei Zhao^{1,2*}, Yongqiang Teng¹, Zijia Zhang², Zhihong Du¹

1. University of Science and Technology Beijing, School of Materials Science and Engineering

2. Beijing Municipal Key Laboratory of New Energy Materials and Technologies

Metal sulfides are promising electrode materials for energy storage devices due to the high specific capacity and abundant resources. They usually show a layered structure with metal ion layer sandwiched in two sulfide layers, forming a highly bonded blocks, which are then connected by Van der Waals forces. There are two distinct surface planes, the basal, perpendicular to the c axis, and the edge surface, parallel to the c axis. The weak bond strength and large space between the basal planes make the lithium/sodium ion diffusion be more preferable along the directions perpendicular to c axis. Therefore, the crystal orientation has a strong impact on the lithium/sodium ion storage reaction kinetics. According to the chemical feature of different planes, with surface inducing growth approaches, we prepared several metal sulfides with exposure planes parallel or closely parallel to c axis, providing plentiful active sites for lithium/sodium ion reaction. The prepared metal sulfides with preferable crystal orientation, such as MoS_2 and SnS_2 , show fast electrode reaction kinetics and deliver high specific capacity and long-term cycling stability. This work highlights the promise of crystal orientation control for enhancements in the electrochemical performance of a variety of structural anisotropic electrode materials for future high performance batteries.

Acknowledgements

This work was financially supported by National Basic Research Program of China (2013CB934003), National Natural Science Foundation of China (U1637202, 51634003, 21273019) Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (B14003).

A01-13

探索新型氟基结构原型和转换反应体系:从锂电池到钠/镁电池

李驰麟, 谢俊杰, 章也, 韩延林, 胡九林, 曹敦平

中国科学院上海硅酸盐研究所

探索固体电极的新型晶体结构原型至关重要, 近来我们通过开框架策略和模块化学思路开发了 pyrochlore、HTB、TTB 和 cubic perovskite(CP)等相的氟基电极材料, 成功构筑了动力学有利的、尺寸或维度增加的锂/钠离子通道, 突破了长期困扰氟基材料的导电性差、掺碳量高、储锂/储钠能量/功率密度小等难题。2016-2017 年, 首次在国际上提出将四方钨青铜 (TTB) 和立方钙钛矿 (CP) 氟基开框架结构应用于钠离子电池的电极材料。TTB 和 CP 相以热稳定性更好的钾离子作为通道填充来取代水分子, 不仅实现了更健壮的开框架相, 使简便的固相合成和原位球磨合成路径成为可能, 其正电荷填料也使铁基氟化物 $\text{K}_{0.6}\text{FeF}_3$ 和 KFeF_3 处于有利于“离子电池”的还原态, 更大尺寸钾离子的预支撑实现了 TTB 和 CP 相近零应力的 (快速) 储钠电化学行为。发现了框架相脱水程度对结构配体空间排布方式及其晶格规整性 (结晶性趋势) 的显著依赖, 提出在微相分离型离子液体中进行离子热氟化成核以实现六方钨青铜 (HTB) 相脱水的策略。

在新型转换反应体系探索中, 发展了一类转换反应发生在分子尺度的稳定团簇型开框架材料体系, 提出锂/钠驱动转换反应的活性和效率高度依赖于反应路径和配线网络演化的观点。提出了针对锂氧电池碳基正极的“各施其职”设计, 通过离子液体薄层保形包覆来愈合碳表面不利缺陷和抑制副反应, 实现了其全充全放模式下的高能量效率 (84%) 和长寿命循环。提出基于 FeS_2 转换反应的高能量密度 (400Wh/kg) 的双盐镁基电池体系, 避免了镁离子缓慢晶格内迁移的问题, 缓和了多硫化物的溶解, 负极在长期循环中没有枝晶形成。在超薄石墨烯上修饰氟化功能基团, 开发出阴离子嵌入激活的无过渡金属镁基电池, 提出反应中心外露以换取动力学改善的观点。

A01-14

碳负极储钠机理研究

曹余良, 艾新平, 杨汉西

武汉大学化学与分子科学学院

发展大规模储能的二次电池不仅需要具有适宜的电化学性能，更需考虑资源成本和环境效益等应用要求。而锂离子电池用于大规模储能可能受到锂资源的制约，因此，从资源与环境方面考虑，具有与锂离子电池相似电化学性能的钠离子电池体系作为储能电池更具应用优势。碳材料是最具应用前景的储钠负极材料，然而，有关硬碳储钠机理仍存在争议。本报告简要分析碳负极嵌钠反应，并针对硬碳不同反应机理进行了讨论，结合前期的实验结果进一步阐明了硬碳嵌钠的反应机制（“吸附-嵌入”机理），为发展高性能的嵌钠硬碳负极提供了设计思路和方向。

A01-15

Nanostructured hydrides for Hydrogen Storage

Yuxue Bin

Department of Materials Science, Fudan University

To implement the hydrogen-based propulsion systems, a viable, high efficient, safe and inexpensive hydrogen storage method is stringently required. The main challenge for hydrogen storage materials to be practical is to release hydrogen at moderate temperature with high contents. Nanotechnology plays an important role in advancing the properties of hydrogen storage materials. In this presentation, we report our latest results on the synthesis, and dehydrogenation properties of a series of hydrogen storage materials that were modified with various nano-templates. These nanoconfined compounds showed favorable dehydrogenation and rehydrogenation performances at ambient temperature,[1-5] significantly advanced over their corresponding bulk substances. The achieved favorable properties of these materials make them promising candidates for advanced hydrogen storage.

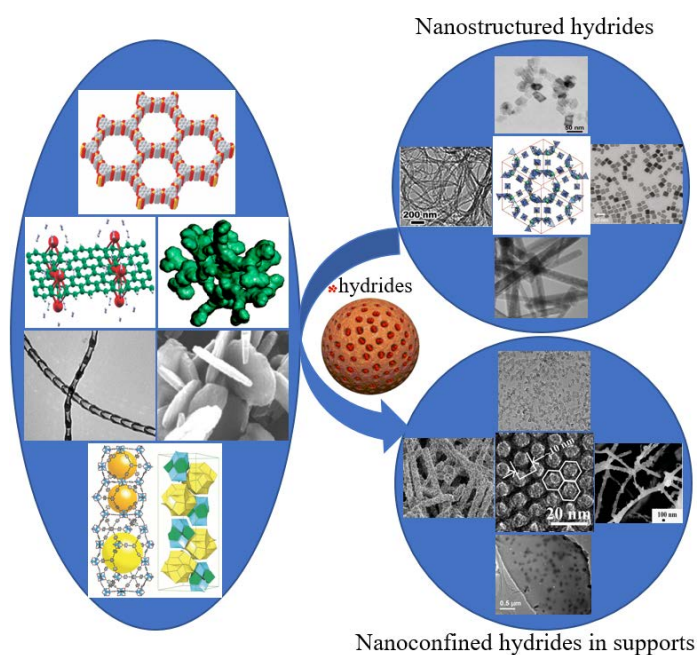


Fig. 1 Scheme of three approaches for nanostructured materials applied for hydrogen storage.

References:

1. Ziwei Tang, Hao Chen, Xiaowei Chen, Limin Wu, Xuebin Yu, Journal of the American Chemical Society 2012, 134, 5464.
2. Guanglin Xia, Dan Li, Xiaowei Chen, Yingbin Tan, Ziwei Tang, Zaiping Guo, Huakun Liu, Zongwen Liu and Xuebin Yu, Advanced Materials 2013, 25, 6238.
3. Guanglin Xia, Yingbin Tan, Xiaowei Chen, Dalin Sun, Zaiping Guo, Huakun Liu, Liuzhang Ouyang, Min Zhu, Xuebin Yu. Advanced Materials 2015. 27, 5981.

4. Guanglin Xia, Yingbin Tan, Feilong Wu, Fang Fang, Dalin Sun, Zaiping Guo, Zhenguo Huang, Xuebin Yu. Nano Energy, 2016, 26, 488.
5. Xuebin Yu, Ziwei Tang, Dalin Sun, Liuzhang Ouyang, Min Zhu. Progress in Materials Science 2017, 88, 1

A01-16

纳米过渡金属化合物催化剂的制备及其催化储氢性能

刘永锋, 张欣, 李由, 高明霞, 潘洪革

浙江大学材料学院金属所

安全、高效、经济的氢储存技术是氢能大规模应用的关键。固态氢储存由于其好的安全性和高的能量密度, 被认为是最有发展前景的一种氢储存技术。为了满足车载氢源系统大于 5wt% 重量储氢密度的要求, 目前发展中的高容量储氢材料主要包括金属铝氢化物、硼氢化物和氮氢化物在内的配位氢化物。但由于金属配位氢化物中存在强的离子键和共价键, 导致其放氢温度偏高, 吸放氢可逆性较差, 不能满足实用化的需要。纳米催化是改善金属配位氢化物储氢材料吸放氢动力学, 降低吸放氢温度的主要方法。通过金属有机框架和金属碳氮化合物作为前驱体, 我们成功制备了一系列超细纳米晶过渡金属催化剂, 显著降低了 MgH_2 和 NaAlH_4 的吸放氢温度。其中添加 9 wt% 超细纳米晶 $\text{TiO}_2@\text{C}$ 催化剂的 NaAlH_4 样品在 140°C, 10min 内即可放出 4.2 wt%, 完全放氢样品可在 50°C、100bar 氢压条件下实现完全氢化, 呈现出目前最好的氢化动力学。添加 5 wt% Ti_3C_2 的样品在 300°C, 1min 内即可放出 6.2 wt% 的氢, 放氢样品在 150 °C、50bar 氢压条件下, 30S 内即可吸收 6.1wt%。

A01-17

One-step approach towards hydrogen production and storage via NaBH_4 regeneration from its hydrolysis byproduct

L.Z. Ouyang, W. Chen, H. Zhong

School of Materials Science and Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials, South China University of Technology, Guangzhou, 510641, People's Republic of China

NaBH_4 is considered as a promising future new energy due to high gravimetric hydrogen density, controllable hydrolysis, high-purity hydrogen, environmentally friendly and recycling of by-product. However, the tough regeneration process and high cost impede its development and practical application. NaBH_4 regeneration methods by using thermochemical and mechanochemical synthesis are not optimistic for high energy consumption, unsafety and complex process. Moreover, thermochemical and mechanochemical synthesis fail to use the real hydrolysis by-product as raw material and to meet practical requirement due to low regeneration rate of NaBH_4 .

This work uses real hydrolysis by-product ($\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) and Mg, Mg_2Ni or MgH_2 as raw materials and deeply investigate NaBH_4 regeneration mechanism and yield via high-energy ball milling. The research shows that not only single reducing agent and oxidizing agent are able to realize the regeneration of NaBH_4 by high-energy ball milling under inert atmosphere, but also the mixture of Mg, Mg_2Ni or MgH_2 and single reducing agent could achieve NaBH_4 regeneration under homologous conditions. The regeneration mechanism is studied using characterization of XRD, FT-IR and NMR. The result shows that the regeneration mechanism had the similar hydrogen transformation process, in which $[\text{OH}]^-$ is replaced by H^- to form intermediate $[\text{BH}_3(\text{OH})]^-$ before NaBH_4 generated. The yield research shows a close relationship between the yield of NaBH_4 and ball milling time, as well as the mole ratio of two reactants. With optimal yield, " $\text{MgH}_2 + \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " system is up to 90% while " $\text{Mg} + \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " system is approaching 70%.

A01-18

稀土镁基合金吸放氢过程的热力学和动力学机理及性能调控

李谦

上海大学

将氢作为组元引入到多元多相稀土镁基合金体系,实现了 Mg-Ni-RE (La, Nd, Ce, Y)-H 体系相结构和相关关系的优化计算,获得了储氢相和氢化相的热力学描述,即体系中与氢平衡的溶体相、金属间化合物及金属氢化物的吉布斯自由能,计算相平衡、相稳定性、反应类型和各物相热力学性质,实现了全局最稳定相边界自动搜索和物性参数等值线高通量计算。根据相平衡时化学势相等原则,预测了 Mg-Ni-RE (La,Nd, Ce, Y)合金的“氢压-成分-温度”曲线和储氢容量,深入阐释了储氢相吸放氢热力学机理。不但有助于快速筛选最佳合金成分,避免大量低价值的实验付出,还有助于预测储氢合金的微观结构以及性能。

推导了一个用时间、温度、压力、粒子半径、合金与其氢化物之间的体积变化来表达合金氢化反应百分数的显函数,提出了“特征吸附时间”新概念(t_{ξ}),实现了各物理参数的定量描述和复杂反应动力学机理的理论预报,不仅能够定量描述我们多个体系的实验工作 (Mg-Ni-R (R=Ag、La、Ni、Y、Nd、Ce)和 $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3 - n\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 等), 而且还能很好地运用到其他研究者的实验体系中 ($\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgH}_2\text{-V}$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{LaNi}_{4.5}\text{T}_{0.5}$ (T= Ni, Fe, Co, Cu)、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 和 $\text{Ho}_{(1-x)}\text{Mm}_x\text{Co}_2$ 等)。在一定范围内,该模型还具有预测合金氢化反应动力学特征的功能,在储氢合金的研究中发挥重要的指导作用,并且很好地推广到铁矿石还原、金属氧化反应、陶瓷氧化等气固相反应的研究中。

A01-19

液态储氢材料研究进展

吴国涛

中国科学院大连化学物理研究所

1) $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{B}_3\text{H}_8$ 的合成和热分解: 盐酸胍与 NaB_3H_8 四氢呋喃中等比例混合,反应生成 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{B}_3\text{H}_8$ 。室温下 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{B}_3\text{H}_8$ 为液体,可与常用有机溶剂互溶。 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{B}_3\text{H}_8$ 在 70°C 开始热分解放氢,在 83.5°C 恒温条件下,5 分钟之内释放 5.5 摩尔量氢气,脱氢量相当于 6.9wt.%,用质谱检测无杂质气体。相同条件下在有机溶剂中 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{B}_3\text{H}_8$ 可释放 4 摩尔量氢气,最终可放出 12.9wt.%的氢气。

2) 氨硼烷水解放氢: 氨硼烷 (NH_3BH_3) 的催化水解可产生 8.0wt.%的氢气。以共价三嗪类骨架材料 (CTF) 为载体的担载型非贵金属钴催化剂,并显示出很高的水解催化活性,2 分钟内释放出 3 摩尔氢气,TOF 达到 $42.3 \text{ molH}_2 \cdot \text{molCo}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。这归因于 CTF 具有 Lewis 碱中心,可向金属提供电子,有利于其对 H_2O 分子的活化,进而加快氨硼烷水解反应速率。通过动力学同位素方法 (KIE),在实验上证实氨硼烷水解反应的速控步为 H_2O 的活化。

3) 氨分解制氢 液氨易于储存和运输、含氢密度高 (储氢容量 17.7 wt%)、能量密度大 (3000 Wh/kg)、分解产物不含 CO 和 CO_2 等特点而被认为是一种具有重要应用前景的氢源载体。亚氨基锂 (Li_2NH) 与 3d 过渡金属或其氮化物 ($\text{TM}(\text{N})$, 不包括钨和锌) 复合形成的氨分解复合催化剂,表现出普遍的、前所未有的氨分解催化活性,其中氮化锰与氨基锂形成的复合催化剂 (MnN-LiNH_2) 在 500°C 时的氨分解制氢速率较氮化锰 (MnN) 高出了约 40 倍,甚至优于高活性的 Ru/CNTs 催化剂。

A01-20

等离子体法合成纳米材料及其储氢储锂性能

李星国

北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室

纳米材料由于其特殊的形貌特征,显示出了与块状材料不同的许多优异性质,近 20 年来一直是材料研究的热点。纳米材料的合成是纳米材料研究的基础,一直是一个备受关注的研究领域,目前已经开发出了很多中合成方法,如固相反应法、机械球磨、气相蒸发、共沉淀、水热法、化学气相沉积、溶胶-凝胶法

等。与这些传统的方法不同，我们一直在探索等离子体在纳米材料合成上的特点和应用，这是一种物理和化学相结合的方法，可以兼有物理法和化学法的长处。

等离子体方法制备纳米材料具备如下一些特性：①物质由原子和离子状态出发，经核生成、颗粒长大，易形成超微细的颗粒；②可以从等离子体的高能状态下进行快速冷却，冷却的速度也易控制，通过活性化化学种晶，可以得到非平衡材料或新物质的纳米材料；③在等离子体状态下，气体纯度高且容易进行精确地控制，适合于制备多组分、高熔点的化合物，如 Si_3N_4 、 SiC 、 $\text{Ti}(\text{N}, \text{C})$ 等的形成。我们利用直流电弧等离子体、RF 等离子体以及双等离子体等方法成功的合成了纳米结构的金属及其合金、氧化物、氮化物、碳化物、氢化物。

由于等离子体法合成是在可控的环境下进行，合成的纳米结构物质显示出了一些优异的特性。我们在从事纳米材料的储氢和储锂性质研究，结果表明利用等离子体法合成的纳米材料具有优良的储氢和储锂性能。如图 1 所示利用直流电弧等离子体法合成了 Li_2NH 空心球，与商用 Li_2NH 相比吸氢动力学性质得到了有效提高。图 2 是利用双等离子体合成的 $\text{C}/\text{Si}/\text{C}$ 夹层结构和充放电循环特性，通过纳米复合有效的改善了其充放电循环特性。

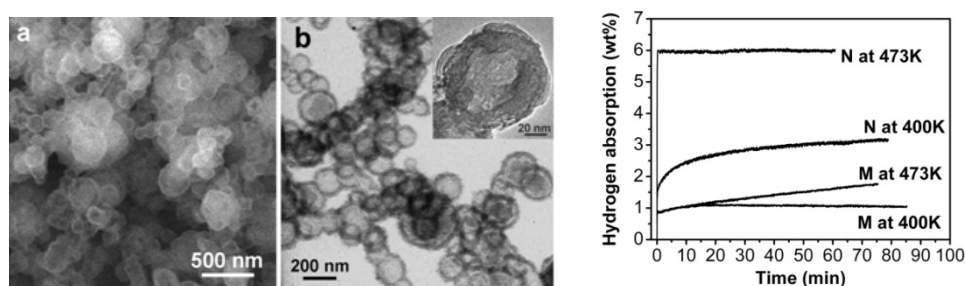


图 1 直流电弧等离子体法合成的 Li_2NH 空心球 SEM(a)和 TEM(b)照片以及吸氢动力学性能(c)

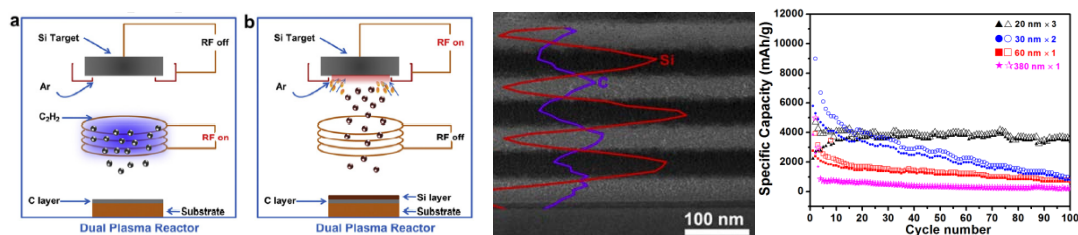


图 2 双等离子体合成 $\text{C}/\text{Si}/\text{C}$ 夹层结构以及形貌和和充放电循环特性

References:

1. X.G. Li*, S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Kikuchi and M. Koishi, *Nano Letters*, 1 (2001) 475.
2. J. Zheng, R. Yang, L. Xie, J.L. Qu, Y. Liu and X.G. Li*, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 1451-1473
3. H. Shao, G.B. Xin, J. Zheng, X.G. Li*, E. Akib, *Nano Energy*, 1 (2012) 590-601.
4. Teng. Wang, Xingguo Li*, et al., *ACS Nano*, 2016, 10, 10397.

A01-21

Mg-Ni-Mm 储氢合金制备及其吸放氢动力学改善

武英

安泰科技股份有限公司

氢能被认为是未来能源结构中最具发展潜力的清洁能源之一，而氢气的储存是氢能使用的关键环节。众多体系的储氢材料中，镁基金属是一类价格低廉，储能密度高的储氢媒介。它通过可逆反应，以氢化物的形式储氢，备受各国关注。为了改善镁基储氢合金的动力学性能，降低吸放氢温度，衍生出一系列添加元素和改善制备工艺的方法。

采用预合金熔炼—感应熔炼的两步制备方法制备了 Mg-Ni-Mm 系镁基储氢合金。研究了不同制备工

艺对储氢性能的影响。 Mg-Ni-Mm 系铸态合金的储氢容量为 5~6wt.%, 主要吸氢相为 Mg 和 Mg_2Ni , MmMg_{12} 相是促进氢分子解离的催化相。 Mm 的加入使铸态合金中出现晶格体积膨胀及非晶化现象, 利于氢化物形核; 均匀分布的氢扩散“通道”为氢的扩散提供了便利条件。 Ni 含量的增加使镁合金中薄片状共晶组织增加, 提供了大量连续边界, 促进了形核和氢扩散。

采用快速凝固法制备的非晶、纳米晶 Mg-Ni-Mm 系镁基储氢合金晶粒尺寸大大减小, 最大不超过 20nm, 且氢化后仍保持 35nm 左右的尺寸。细小的晶粒, 增大了比表面积, 提高了晶界密度, 利于形核和减少氢扩散距离, 合金的吸放氢速度都因此而提高。

A01-22

Development of Metal Boron Hydrides for Multiple Energy Applications

Hai-Wen Li^{1*}, Liqing He³, Hironori Nakajima³, Yaroslav Filinchuk⁴, Torben R. Jensen⁵, Etsuo Akiba¹

1. International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University
2. WPI International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University
3. Department of Mechanical Engineering, Kyushu University
4. Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Universite? catholique de Louvain
5. Department of Chemistry, University of Aarhus

Metal boron hydrides $\text{M}(\text{B}_x\text{H}_y)_n$ have been attracting increasing interest from the viewpoint of energy applications, especially in the context of solid-state hydrogen storage, superionic conductivity and CO_2 conversion. Metal tetrahydroborate $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ like LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, with hydrogen gravimetric density higher than 10 mass%, have been extensively investigated for high density hydrogen storage. Metal dodecaborate $\text{M}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_n$ with a stable icosahedral cage structure, detected as the dehydrogenation intermediate, has been widely regarded as one of the main reasons resulting in the degraded re-hydrogenation. $\text{M}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_n$, on the other hand, favors its potential application as superionic conductor. Recently, we found that the ionic conductivity of a bimetallic dodecaborate $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$ reaches 0.79 S/cm at 550 K above its order-disorder phase transition. This value is 10 times higher than those of its single counterpart of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ at the same temperature. In addition, we found that metal tetrahydroborate KBH_4 is capable of converting CO_2 to methanol and methane in water-free conditions without using catalyst. In this paper, perspectives and challenges of metal boron hydrides for multiple energy applications will be discussed in detail.

A01-23

固态电解质中混合聚阴离子对阳离子传导性能的影响

赵倩¹, 施思齐²

1. 上海大学材料基因组工程研究院
2. 上海大学材料科学与工程学院

通常地, 固态电解质中骨架晶格的扩展会提高离子电导率。但是, 在含有可旋转的聚阴离子组 (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等) 的固态电解质中, 较大尺寸的离子替换使晶格扩展却削弱了阳离子传导性能。为了阐明这一反常现象, 我们重新研究相关有代表性的包含混合聚阴离子的体系 ($\text{Li}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 等), 从中总结规律, 并且, 基于影响离子电导率的主要物理参数, 建立了材料组分与传导性能的关系。同时, 根据这种关系, 对发生在 LMPS ($\text{M}=\text{Si, Ge and Sn}$) 体系中较大尺寸的离子替换, 离子电导率反而降低的情况作出合理的解释。本文这种构-效关系的建立有利于通过合理的调制或设计得到新的固态电解质。

A01-24

SOFC 金属连接体 Cr 挥发毒化阴极效应及其防护研究

蒲健, 池波, 颜冬, 李曦, 李箭
华中科技大学材料科学与工程学院

金属连接体是固体氧化物燃料电池(SOFC)电堆的重要部件之一, 常用的 Fe-Cr 基连接体合金将出现高温 Cr 挥发现象, 导致电池阴极毒化和性能衰减。运用 SEM, XPS 以及三维重构技术对毒化后阴极中 Cr 的沉积位置、沉积形态和元素价态进行分析。发现 Cr 对 LSCF 阴极的毒化反应本质上是化学反应, 而对 LSM 阴极的毒化反应则需要电流驱动; Cr 毒化会使氧在 LSCF 阴极表面吸附解离的难度增大, 降低了其对氧气的催化活性; 通过调控合金成分形成新型 Fe-Cr 基金属连接体, 可以明显减缓 Cr 毒化阴极的程度。

A01-25

煤基固体氧化物燃料电池材料研究

王绍荣, 张广军

我国能源消费的主要特点是依赖于煤炭。尽管由于产业结构的变化, 石油和天然气使用量的增加使得煤炭在一次能源中所占的比例将有所下降, 但是到 2020 年, 预计煤炭比例仍将大于 60%。直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)利用 SOFC 的废热进行碳的重整, 可以实现高的能量转化效率。本研究采用低成本的浆料浸渍共烧结法, 试制成功了 Ni-YSZ 阳极支撑型管式 SOFC 单电池, 电池的直径达到 10mm 长度达到 300mm。以活性碳作为燃料, 重点考察了稀土金属氧化物 CeO_2 和碱土金属氢氧化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为催化剂时 DC-SOFC 的性能。研究发现上述系统可以实现初步的发电, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为催化剂比 CeO_2 作为催化剂的性能好, 在 850 °C 下可以得到高达 192.3mW/cm² 的功率密度。

针对碳基 SOFC 的发电, 高温脱硫是必不可少的技术。本研究利用包裹沉淀法制备出 Mn-Zr-Ce-O 高温脱硫剂。对制备好的脱硫剂进行了脱硫性能的测试。由于 DC-SOFC 的工作温度为 (700-1000°C), 实验的硫化温度为 800°C。由于直接碳燃料电池一般要求气体中硫含量低于 1ppm, 如果燃料电池采用新型抗硫阳极, 也仅可容忍气体中的硫含量提高到 9ppm, 因此本研究中设定当出口 H_2S 浓度大于 5ppm 时, 视为反应终止, 从反应开始到出口 H_2S 浓度达到 5ppm 的时间即为突破时间。实验表明, 不同 Mn 负载量脱硫剂的脱硫精度不同, ZM1 可以将气体中 H_2S 最低脱除到 2ppm 以下, 但是 ZM8 只能将 H_2S 脱除到 5ppm 以下。高度分散的 Mn_2O_3 能够保证和 H_2S 气体的充分接触, 因而表现出优良的脱硫精度。

A01-26

固体氧化物燃料电池抗积碳和硫毒化 Ni、基阳极研究

池波

华中科技大学

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是通过电化学过程将燃料中的化学能直接转化成电能和热能的高效清洁能源转换装置, 它具有广泛的应用前景。目前, SOFC 技术最常用的阳极是 Ni-YSZ 金属陶瓷复合物。但其在碳氢燃料中的积碳问题和硫毒化问题是影响 SOFC 技术的关键所在。因此, 对 Ni-YSZ 进行改性以提高它的抗积碳性能和结构稳定性对于 SOFC 的商业化应用具有重要意义; 同时, 新型阳极材料的开发也是发展的方向之一。本报告通过改进 Ni-YSZ 阳极的制备技术和添加重整催化层的方法分别对 Ni-YSZ 阳极存在的问题进行改善和优化, 同时探讨了新型阳极材料的抗积碳和抗硫毒化性能。

A01-27

基于多电子反应机制的高比能二次电池

罗锐, 黄永鑫, 吴锋, 陈人杰

北京理工大学

随着新能源材料与技术的快速发展, 特别是面向新型便携式通讯、新能源汽车、大规模储能、航空航天、国防军事等领域的巨大技术和市场需求, 高能量密度二次电池新体系的研究开发具有重要的科学意义

和实用价值。现有的二次电池体系，以铅酸、镍镉、金属氢化物-镍和当前重点发展应用的锂离子电池为代表，其活性材料多为重金属元素或过渡金属氧化物，且反应电子数大多 ≤ 1 ；对于电池材料，其理论比容量可由如下公式推算得到：因此，减小反应活性物质的质量（M）、增加电化学反应过程中电子转移的个数（n）即轻元素多电子反应机制是提高电池能量密度的有效方式。

本文从多电子反应机理角度总结分析了四种电池体系：（1）基于一价阳离子电池体系，以锂离子电池、钠离子电池为代表，重点研究磷、锡、金属氧化物、金属氟化物等可实现多电子反应电极材料的结构和电化学稳定特性；（2）多价阳离子电池体系，以二价镁离子电池和三价铝离子电池为代表，重点关注电池体系中正极材料的反应机理并实现新型电解液的相容匹配；（3）金属-空气电池体系，通过阴离子和阳离子共同参与电化学反应过程实现能量密度的显著提升，以锂空气电池为例，氧气在多孔空气电极表面还原成 O^{2-} 或 O_2^{2-} ，与 Li^+ 反应生成 Li_2O 或 Li_2O_2 ，分别对应 $4e^-$ 或 $2e^-$ 的转移，研究难点在于反应可持续性和材料稳定性的技术突破；（4）锂硫电池，是通过环状 S8 分子形成可溶性以及不溶性聚硫化物的电化学反应过程实现两个电子转移的高比能电池体系，研究突破在于多硫化锂飞梭效应的有效控制和材料的优化匹配。

A01-28

一维纳米线储能材料与器件

麦立强

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室

由于一维纳米材料具有奇异的化学、物理效应，在能源领域的研究中发现其具有许多独特的性能。纳米线电极材料具有高的比容量等优点，但容量的快速衰减依然是电化学储能研究中的关键问题。近年来原位表征越来越多地应用于纳米技术中，为进一步研究电极材料容量衰减的本质，本工作设计并组装了可同时用于微纳系统支撑电源及原位检测微纳电池性能的单根纳米线全固态锂离子电池，通过原位表征建立了纳米线的电输运、结构与电极充放电状态的直接联系，发现电导率下降和结构劣化是导致容量衰减的关键因素[1]。从而提出采用预嵌入的方式改善电极材料电导率，进而提高电极材料的循环性能和容量。采用“自组装-取向搭接”技术设计合成了 $MnMoO_4/CoMoO_4$ 分级异质结构纳米线，超级电容器性能测试表明其电容提高 1 个数量级，1000 次循环容量保持率高达 98%[2]。基于梯度静电纺丝法构筑了一系列复杂纳米管材料，如 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Na_{0.7}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 和 Co_3O_4 介孔纳米管等，分别应用在锂离子电池、钠离子电池和超级电容器中，并且显示出优异的电化学性能[3]。最近，我们利用单一 MoS_2 纳米片成功构筑了场调控电催化析氢器件，探索了场效应对材料导电性的影响，进而提升其催化性能[4]。此外，我们利用简单的静电纺丝技术制备了新型的碳包覆 $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 内连接纳米线正极材料，当应用于新型钾离子电池时，该内连接纳米线正极材料在循环 60 次后可保留有 101 mAh g^{-1} 的放电比容量[5]。这些一维纳米材料的设计与合成为高性能储能器件的构筑提供了新思路和新方法。

参考文献：

1. Mai, L. Q.; Dong, Y. J.; Xu, L.; Han, C. H. Nano Lett. 2010, 10, 4273;
2. Mai, L. Q.; Yang, F.; Zhao, Y. L.; Xu, X.; Xu, L.; Luo, Y. Z. Nature Commun. 2011, 2, 381;
3. Niu, C. J.; Meng, J. S.; Wang, X. P.; Han, C. H.; Yan M. Y.; Zhao, K. N.; Xu, X. M.; Ren, W. H.; Zhao, Y. L.; Xu, L.; Zhang, Q. J.; Zhao, D. Y.; Mai, L. Q. Nature Commun. 2015, 6, 7402;
4. J. H. Wang, M. Y. Yan, K. N. Zhao, X. B. Liao, P. Y. Wang, X. L. Pan, W. Yang, L. Q. Mai. Adv. Mater. 2017, DOI: 10.1002/adma.201604464;
5. X. P. Wang, X. M. Xu, C. J. Niu, J. S. Meng, M. Huang, X. Liu, Z. A. Liu, L. Q. Mai. Nano Lett. 2017, 17, 544.

A01-29

锂-氧电池反应原理

彭章泉

中国科学院长春应用化学研究所

非水溶剂锂-氧电池是基于锂-氧反应 ($2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$, $E^\circ = 2.96 \text{ V vs. Li/Li}^+$) 的新型化学电源, 具有极高的理论能量密度^[1]。锂-氧电池中最为关键的基础科学问题是正极中的氧气电极反应。结合经典电化学、现场光/质谱电化学和第一性原理计算, 报告人对锂-氧电池反应原理进行了深入探索: (1) 通过拉曼光谱电化学结合第一性原理计算, 提出了 Li_2O_2 的溶液相和表面相生长路径;^[2,3] (2) 发现锂-氧电池放电终止和充电开始均发生在电极/ Li_2O_2 界面, 并且都受限于电子传输;^[4] (3) 化学合成出高纯度非晶态 Li_2O_2 , 其离子和电子电导率比晶态 Li_2O_2 要高出 2-3 个数量级, 并研究了各种形貌 Li_2O_2 的氧化动力学;^[5] (4) 探究了质子存在条件下非水溶剂中氧还原成 H_2O_2 的反应机理。^[6]

参考文献:

1. Science, 2012, 337, 563-566.
2. J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 3690-3698.
3. Nat. Commun. 2015, 6, 7898
4. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 5201-5205.
5. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 10717-10721.
6. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 8165-8168.

A01-30

表界面结构可控的高性能催化剂的制备

王俊美, 宋玉军
北京科技大学

随着能源危机和环境问题日益严重, 新能源技术如燃料电池成为当前研究的热点。发展高效性能稳定的催化剂是实现这一技术的关键所在。Pt 由于具有空的 d 轨道, 能够与很多带电物种发生吸附作用, 并且强度适中, 形成活性物种而促进反应的进行, 除此以外 Pt 等贵金属具有更好的抗氧化、抗腐蚀、耐高温等特点, 能适应恶劣的反应条件, 因此受到广泛的关注。但纯 Pt 催化剂容易被催化过程中的中间产物毒化而失去活性, 因此我们利用金属 Pt 与过渡金属形成合金来提高催化剂的抗中毒性。我们利用一种高精度可控制备的程序微流体法制备出了在炭黑上高度分散粒径约为 2 nm 的 PtFe 和 PtNi 纳米颗粒, 利用此技术制备的颗粒具有高的表面活性原子数和高指数面以及丰富的棱角和晶面结构; 同时通过原位混炭的方法实现了颗粒和炭黑之间强的键合, 经过高温退火后, 仍然保持高度分散的状态。经过退火以及去合金化处理之后, 该类催化剂具有优异的甲醇氧化 (MOR) 和氧还原 (ORR) 电催化性能。其中所得 FePt 催化剂对 MOR 的单位质量 Pt 的活性 (电流密度) 高达 $1610 \text{ mA mg}^{-1}\text{Pt}$, NiPt 催化剂对 MOR 的单位质量 Pt 的活性也高达 $1393 \text{ mA mg}^{-1}\text{Pt}$, 并具有优良的持久性, 远高于商业 Pt/C 催化剂。

A01-31

自充电电池和自供电嗅觉电子皮肤

薛欣宇
东北大学

近年来, 我们将表面效应和力电效应 (压电或摩擦电) 相耦合开展了创新研究, 即表面力电耦合效应, 发现了压电电化学过程和力电气敏耦合传感过程等新物理现象, 制备了自充电电池和自供电嗅觉电子皮肤等新器件。其中, 自充电电池被英国物理学会评为 2012 年度世界十大物理学突破; 自供电嗅觉电子皮肤被选入 2013 年英国物理学会论文精选集。自充电电池结构分为电极、压电隔膜、外壳和电解质, 当受压力作用时, 压电隔膜形变产生压电电场, 驱动锂离子从正极向负极移动, 使得正、负极材料表面处的化学平衡被打破分别发生脱/嵌锂, 完成一次充电过程。自充电电池同时具有能量转化和存储功能, 通过压电电化学过程把机械能直接转化为化学能存储在电池中, 可利用人的肢体活动或机器振动等自充电, 减少了能

量损耗，提高便携性，为电子皮肤和自供电系统提供一种新的能量源。自供电嗅觉电子皮肤是将小尺寸下的压电/摩擦电输出与外界气氛探测相耦合，力电气敏耦合传感过程提出并证明了表面状态可影响压电效应和摩擦电效应。该新器件的力电信号既是驱动器件的电源也是传感信号，可收集转化人体机械能实现自供电，主动向大脑等神经系统输出仿生电信号，无需外界电源或电池，便携性高。

A01-32

锂硫电池微纳结构电极材料

王诚文，程乙峰，刘斌，刘军，柯曦，施志聪

广东工业大学

锂硫电池理论比能量可达到 $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，是普通商用锂离子电池的 5 倍以上。同时硫又具有来源丰富、无毒、环境友好等特点，被认为是当前最具研究价值的二次电池体系之一。但是，锂硫电池仍面临诸多挑战。第一，单质硫导电性差，并且最终还原产物 Li_2S_2 和 Li_2S 也是电子绝缘体。第二， S_8 在充放电过程中，被氧化还原成长链状中间产物 S_n^{2-} ($3 \leq n \leq 8$)，易溶于有机电解液并扩散至金属锂负极表面，并与之反应，导致电池容量衰减，库仑效率降低。第三， S_8 和 Li_2S 密度不同，硫在锂化过程中有明显的体积膨胀 (约 80% 左右)，充放电过程中反复的膨胀收缩可造成电池电极结构的破坏。第四，金属锂枝晶导致的安全问题仍未解决。针对这些问题，我们设计基于多级孔碳、碳纳米管、石墨烯和泡沫铜的微纳米结构电极材料应用于锂硫电池体系，对克服这些问题具有良好的效果。

A01-33

碳的高温电化学气电联产——原理及其应用

刘江

华南理工大学 环境与能源学院

碳是一种重要的能量元素，在世界上的储量丰富，广泛地存在于煤炭及各种生物质中。碳的能量释放主要以氧化的方式实现，室温和标准状态下，1 mol 的碳完全氧化成二氧化碳可释放出~393 kJ 的热量。传统技术中，碳的氧化主要通过燃烧的方式，存在污染和低效的问题，而通过电化学的方式进行氧化，可将碳的化学能直接而高效地转换成电能。

本文介绍一种通过固体氧化物燃料电池在高温下将碳直接氧化获取电能和一氧化碳气体的新技术，即直接碳固体氧化物燃料电池 (DC-SOFC)。该电池为全固态结构，无需输入气体或液体介质，通过阳极上发生的 CO 电化学氧化与碳燃料上发生的逆向 Boudouard 反应的耦合实现电能的输出，同时产生 CO 和 CO_2 气体。我们分别制备了阳极支撑和电解质支撑的管式 SOFC 单电池及其电池组，采用添加铁催化剂的活性炭为燃料，针对 DC-SOFC 在便携式电源以及气电联产方面的应用开展了研究。

实验结果表明，DC-SOFC 可达到与氢气 SOFC 相比的输出。DC-SOFC 具有很高的体积能量密度，特别适合便携式应用。同时，通过控制电流和催化剂等条件，能够控制产物气体中 CO 的含量，实现气电联产。

对 DC-SOFC 的研究现状和应用前景做了介绍。

A01-34

基于锰基电极材料的锂离子电池

王建淦

西北工业大学材料学院陕西省石墨烯联合实验室

负极材料是制约锂离子电池性能的重要因素，目前商业使用的负极为石墨，其理论比容量只有 372 mAh/g，严重限制了锂离子电池的发展。为了提高锂离子电池的性能，开发高比容量的电极材料迫在眉睫。过渡金属氧化物被认为是一种极具前景的负极材料，其中锰氧化物 (MnO_x) 具有高比容量、成本低廉、

储量丰富等优点，然而，其极低的电子导电率和充放电过程造成的体积膨胀严重影响着电化学性能的发挥。本报告从一种新型的制备策略出发，提出了原位界面聚合的方法制备了碳包覆非常均匀的 MnOx/C 复合电极材料 (J. Mater. Chem. A 2015, 3, 13699; ACS Applied Materials & Interfaces 2015, 7, 9185; Electrochimica Acta 2015, 180, 990)，同时开发了石墨烯/MnOx 柔性复合材料 (ACS Nano 2016, 10, 6227)，用于锂离子电池负极材料时，表现出了高比容量、高倍率性能以及长循环寿命的特点，推动了高性能锂离子电池负极材料的开发。此外，进一步发展了 LiMn2O4 正极材料，获得了低成本高功率长寿命的全锰基锂离子电池 (Nano Energy 2016, 22, 524)，展示出了良好的应用前景。

A01-35

A Hybridized Power Panel to Simultaneously Generate Electricity from Sunlight, Rain Drops and Wind Around the Clock

Li Zheng

Shanghai University of Electric Power

With the solar panels quickly spreading across the rooftops worldwide, solar power has taken off. However, the output of solar cell panels is highly dependent on weather conditions, which makes it rather unstable. Here, we proposed and demonstrated a hybridized power panel that can simultaneously generate power from sunlight, rain drop, and wind, when any or all of them is available in ambient environment. Without compromising the output performance and conversion efficiency of the solar cell itself, the presented hybrid cell can respectively deliver an average output of 86 mW m⁻² from the water drops at a dripping rate of 13.6 ml s⁻¹, and an average output of 8 mW m⁻² from wind at a speed of 2.7 m s⁻¹, which is an innovative energy compensation to the common solar cells, especially in raining seasons or at night. Given the compelling features, such as being cost-effective, greatly expanded working time, the reported hybrid cell renders an innovative way to realize multiple kinds of energy harvesting and as an useful compensation to the currently widely used solar cells. The demonstrated concept here will possibly be adopted in a variety of circumstances and change the traditional way of solar energy harvesting.

A01-36

Investigations on the Large Electrocaloric Effect in Relaxor Ferroelectrics, Antiferroelectrics and Multilayer Ceramic Capacitors

B. Lu, Z. H. Tang, D. D. Li, Y. B. Yao, B. Liang, T. Tao, S. P. Li, and S. G. Lu*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology

Relaxor ferroelectrics possess a glassy polar phase, in which nanosized polar domains are distributed randomly throughout the volume of the material. Thus, the multiple possible orientations of the polar domains might generate an enhanced electrocaloric effect (ECE) according to recent calculation. On the other hand, an antiferroelectric to ferroelectric phase transition will be induced when a large enough electric field is applied. During this process, the reorientation of the two opposite dipoles in a unit cell may lead to a large entropy change. Moreover, a significant ECE is usually associated with the phase transition. Since antiferroelectrics have more types of phase transition than their ferroelectric counterparts, they are also likely to have higher ECEs. In this study, two PLZT compositions (Pb0.89La0.11(Zr0.7Ti0.3)0.9725O3 and Pb0.93La0.07(Zr0.82Ti0.18)0.9825O3) were designed, fabricated and their ECE are characterized directly, and also compared with the Maxwell relation and the Landau-Ginzburg-Devonshire phenomenological theory derived results. Two compositions in this work show relatively large directly measured ECE values, i.e., the electrocaloric strengths ($\Delta T/\Delta E$) are 0.43 and 0.40, which are the largest ones among published data for ceramics. Also, both ECE data are larger than the Maxwell

relation derived results, but comparable with the LGD theory derived ones for relaxor ferroelectrics, and smaller for antiferroelectrics.

In addition, the ECE in multilayer ceramic capacitors (MLCC) of Y5V type was directly measured via a differential scanning calorimetry (DSC) method and a reference resistor was used to calibrate the heat flow due to the heat dissipation. The results are compared with those calculated from Maxwell relations by using the polarization data obtained from polarization – electric field hysteresis loops. The direct method shows a larger ECE temperature change, which is accounted for the electric field application process during the direct measurement approaches an ideal situation, i.e., and change of polarization will be included in terms of the entropy change which is proportional to the square of polarization. For the indirect method using Maxwell relations, however, only the polarization along the electric field was taken into account, which will be less than the randomly distributed real polarizations that contribute to the ECE. The MLCCs exhibit a broad peak of ECE around 80°C, which will be favorite for the practical ECE cooling devices.

A01-37

钛酸锶薄膜电容器的超高能量密度

侯闯明, 黄伟川, 赵文博, 张大龙, 殷月伟, 李晓光*

中国科学技术大学物理系合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)

固态电介质薄膜电容器具有极高的能量存储密度, 可以显著推进现代电子装置和电力系统小型化, 轻量化和高集成化的进程。我们利用磁控溅射技术在(001)取向的 SrTiO_3 (STO) 单晶衬底上制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜作为底电极, 随后在 LSMO 电极上通过射频磁控溅射技术制备了 STO 薄膜, 并利用离子束刻蚀技术将 STO 薄膜刻蚀成不同的厚度, 同时也在商业化的 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上制备了不同厚度的 STO 薄膜作为对比实验。高分辨透射电子显微镜结果显示, 在 STO/LSMO 界面处存在氧空位以及原子的互扩散, 而在 STO/Pt 界面处存在非晶的界面层。STO 薄膜电容器表现出较好的频率稳定性, 同时由于界面低介电常数层的存在, 其介电常数随薄膜厚度的增加而增加。我们发现, 在正向电场的作用下 Au/STO/LSMO 电容器具有较高的击穿场强, 因此其正向电场作用下的能量密度高于负向电场作用下的能量密度, 而且高于 Au/STO/Pt 电容器的能量密度。随着 STO 薄膜厚度的减小, Au/STO(347 nm-643 nm)/Pt 电容器的平均击穿场强为 4.26 MV/cm, 而 Au/STO(410 nm-710 nm)/LSMO 电容器的击穿场强则由 5.5 MV/cm 逐渐升高至 6.8 MV/cm。同时, 我们在 Au/STO/LSMO 电容器中得到的最大能量密度高达 307 J/cm^3 , 效率高达 89%, 这一能量密度远高于目前文献所报道的最高值 154 J/cm^3 。Au/STO/LSMO 电容器的高击穿场强可能来源于 STO/LSMO 界面处离子扩散对局域电场的调制以及氧空位在界面处的迁移。这些结果将有助于设计下一代高密度能量存储器件。

A01-38

Proton-Conductor Steam Electrolysis Cell for Hydrogen Production

Hiroshige Matsumoto

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

Water electrolysis is an important technology for producing renewable hydrogen and work for energy conversion between the electricity and hydrogen in combination with hydrogen fuel cells. Steam electrolysis is characterized by low electrolysis voltage in comparison with other methods, but the drawback is high operation temperature. Proton conduction in metal oxides is less temperature-dependent than oxide ion conduction in zirconia, and this aspect enables us to operate steam electrolysis at intermediate temperatures.

This paper demonstrates conductivity and stability of some perovskite-type proton conducting metal oxides and

the intermediate temperature operation of steam electrolysis. We also discuss several challenges of the proton conductor cells particularly for the electrolysis mode of operation.

Acknowledgement

This work was supported by the Council for Science, Technology and Innovation (CSTI), Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program (SIP), “energy carrier”(Funding agency: JST) and by World Premium International Research Center Initiative (WPI), MEXT Japan.

A01-39

Computational Chemistry for Energy Conversion and Storage Devices

Michihisa Koyama

1. Kyushu University
2. National Institute for Materials Science

In Japan, a residential fuel cell system based on polymer electrolyte fuel cell was commercialized in May 2009 followed by the solid oxide fuel cell-based system in October 2011. Subsequently, fuel cell vehicle is commercialized in December 2014.

Toward the independent hydrogen economy free from the subsidy, research and development is intensively conducted. The systems are already in the market while the many of the key issues for improving the system efficiency are related to materials. In addition, better materials used in hydrogen production, storage, and transport processes also need to be developed.

For this situation, the author's research group has conducted computational chemistry study on energy related functional materials such as fuel cell electrodes, battery electrodes, and hydrogen storage materials. State-of-the-art activities in nanomaterials 1-2) together with the present status of fuel cell market in Japan will be introduced.

A01-40

Time-resolved X-ray absorption spectroscopy for hydrogen storage and advanced energy materials

Daiju Matsumura

Japan Atomic Energy Agency

Objective: We have developed time-resolved X-ray absorption fine structure (XAFS) system in order to reveal the correlation between structure and property during reaction process. XAFS technique is an element specific photon-in photon-out probe and sensitive to local structure. These features allow us to observe structural change only around the target element under in situ condition.

Methods: XAFS spectra were taken at beamlines of BL14B1 and BL28B2 of SPring-8, Japan. Time-resolved measurements were achieved by using dispersive optics.

Results: Pd metal nanoparticles show different hydrogen adsorption property from bulk materials. Hydrogenation reaction of Pd nanoparticles was observed by time-resolved XAFS at a rate of 200 Hz. It was succeeded to observe the change of Pd-Pd interatomic distance within 5 ms and determine the reaction time below 10 ms. Hydrogen removal by water formation reaction is one of the candidates for creating hydrogen safe system. We have observed structural change of Pt metal nanoparticle catalyst during the reaction with existence of poisoning gas of CO. It has shown that the creation of oxidized layer and the decomposition of adsorbed CO on the surface of Pt nanoparticles occur simultaneously together with the start of the water formation reaction.

Conclusion: XAFS is a unique technique for the study of functional systems including hydrogen storage and advanced energy materials. We have observed time-resolved XAFS spectra for several systems in order to understand dynamic structural change under reaction process.

A01-41

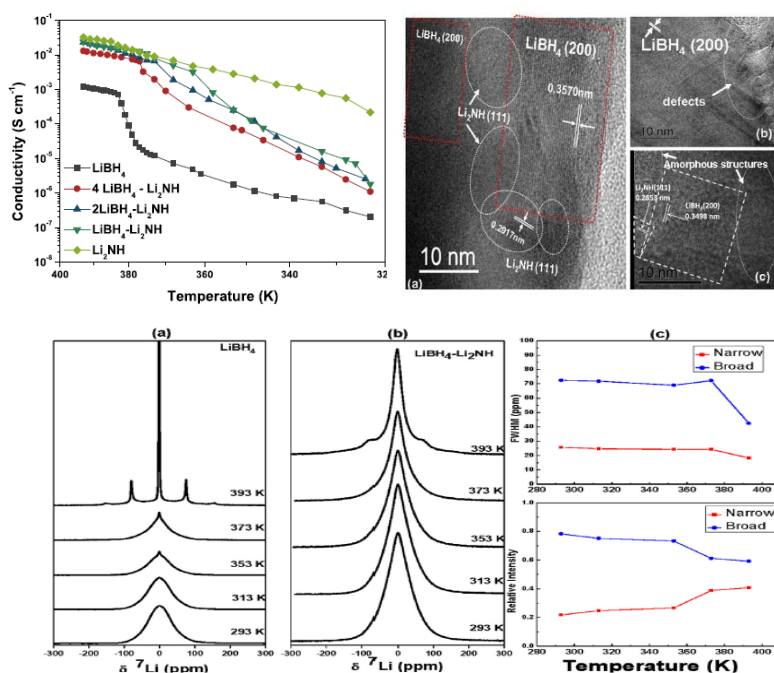
LiBH₄基复合物快离子导体的成分、结构及性能研究

张耀^{1*}, 相梦园, 詹乐宇

东南大学材料科学与工程学院, 江苏省先进金属材料重点实验室

锂离子固体电解质是全固态锂电池材料研究的重点之一, 对锂电池未来的发展起到非常重要的作用。

本研究以 LiBH₄ 为基础, 将其与其他几种化合物 (Li₃N, Li₂NH, MgH₂, NaBH₄) 复合得到多种复合物快离子导体。通过对成分结构分析及电导率特性研究, 发现 LiBH₄ 分别和 Li₃N, Li₂NH, MgH₂, NaBH₄ 复合后, 材料的相转变温度显著降低, 电导率性能也呈 10~100 倍以上的显著提升。与此同时, 结构稳定性和电化学稳定性都得到了较好保持。本研究对性能提升机理进行了阐述, 还对以 LiBH₄ 为代表的锂离子无机固体电解质的发展方向及其改性途径做出展望。



参考文献:

1. A. Unemoto, M. Matsuo, S. Orimo, *Adv. Funct. Mater* 24 (2014) 2267.
2. Y. Zhang, LY Zhan, XY Zhuang, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 2894-2901.
3. Leyu Zhan, Yao Zhang, et al. , *Solid State Ionics*, 10.1016/j.ssi.2017.03.025.
4. Leyu Zhan, Yao Zhang*, et al., *Inorganic Chemistry Communications*, 10.1016/j.inoche.2017.05.010.

A01-42

Hitachis challenges toward high performance battery development

Atsushi Unemoto^{1*}, Shohei Suzuki¹, Jun Kawaji¹, Takefumi Okumura¹, Koji Yoshida², Shin-ichi Orimo²

1. Research & Development Group, Hitachi, Ltd.
2. Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University
3. Institute for Materials Research, Tohoku University

Lithium-ion batteries (LIBs) are now used in wide range of applications including portable devices and mobile bodies. Owing to hitachi's long-year dedication to battery R&D, the developed LIBs have been launched for use in hybrid delivery trucks, hybrid diesel trains, and hybrid electric vehicles (<http://www.hitachi-ve.co.jp/en/product>)

[s/result/index.html](#)). One of issues of the current LIB is its insufficient high-temperature durability. Since decomposition of LiPF_6 takes place in the current LIB at a high temperature, an operating temperature of the conventional LIBs is limited to lower than 60 °C. As a consequence, battery systems require a cooling system that controls temperatures to mitigate degradations of the battery performance and guarantee safety. Introduction of the cooling system, however, leads to cost increase, and compromising an energy and power densities of an overall battery system. Hence, this situation motivated us to develop a high-temperature durable, rechargeable LIB which can be operated at temperatures higher than 100 °C. One of the solutions for increasing upper operation temperature is, we believe, to use solid-state electrolytes that have no volatility and its decomposition.

Complex hydrides, as a new family of solid-state electrolyte, possess preferable properties for use in solid-state batteries: high lithium ionic conductivity, nearly unity lithium transference number, high electrochemical and thermal stabilities, and high deformability. Hence, we tried to incorporate complex hydride electrolyte into all-solid-state battery. We succeed in repeated battery operation at 150 °C. The initial discharge capacity was 114 mAh g⁻¹, and the 10th discharge capacity retention ratio was 71 %. The development of the thermally durable, all-solid-state batteries are made possible by suitable modification of interface between the positive electrode and electrolyte.

A01-43

Semiconductor-ionic materials for energy applications

Wenjing Dong¹, Bin Zhu^{1,2}

1. Faculty of Physics and Electronic Science, Institute of Advanced Energy Materials, Hubei University, Wuhan, Hubei 430062, P.R. China
2. Department of Energy Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, SE-10044, Sweden

Currently two research fields are strongly correlated from semiconductor and ionic materials, semiconductor physics and Ionics, which have created "Three in one" (1) electrolyte-free fuel cell technology and science (2-6). Some semiconductor-ionic materials (SIM) have often induce ionic conducting properties and band structure changes under hydrogen or fuel cell conditions, resulting in superionic conduction. Strongly crosslink approaches from electrons and ions based on extensive experimental discoveries and evidences have made a strong indication for a promising research frontier. A combination of ionic materials and semiconductor materials based on a fact: A large semiconductor materials have been discovered promising applications for energy devices, e.g. electrolyte (layer)-free fuel cell (EFFC).

We are working on both theoretical approaches and experiments to develop and establish a new discipline on semiconductor-ionics for advanced energy applications.

Topoionics or Topotroionics give a new scientific thinking and idea to a combination of topological materials and semiconductor-ionic materials based on a fact: A large topological materials (insulators and semi-metals) have been discovered to be compatible to the semiconductor-ionic devices, e.g. electrolyte (layer)-free fuel cell (EFFC). The basic ideas about topoionics proposal are: based on already discovered topological materials, topoinsulators and toposemi-metals, many of these can be identified to be compatible for energy fuel cell and photocatalysts for solar conversion. Based on existing topological electronic theory, material, we extend them into investigation on their ionic properties and energy band modifications by ion effect, e.g. correlation with ions, H⁺ can be the first target, and electron-ionic correlated transport properties which can facilitate energy, solar and fuel conversions with even higher efficiencies. In other words, Topological scientists' achievements will be borrowed and extended by us for energy applications. They investigate electronic properties and applications, we develop the same materials for energy applications by studying their ionic properties and correlations.

References

1. An editor news from Fuel cells: Three in one, Nat. Nanotechnol. 6, 330 doi:10.1038/nnano.2011.89.
2. B. Zhu et al, Novel fuel cell Nano Energy 19 (2016) 156.
3. Zhu et al, Schottky junction effect on high performance fuel cells based on nanocomposite materials, Adv. Energy Mater. (2015) 1401895.
4. B. Zhu, et al, A new energy conversion technology based on nano-redox and nano-device processes. Nano Energy, 2 (2013) 1179.
5. Zhu, B. Raza, R., Abbas G. and Singh, M. An Electrolyte-Free Fuel Cell Constructed from One Homogenous Layer with Mixed Conductivity. Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 2465.
6. B. Zhu, R. Raza, H. Qin, Q. Liu and L. Fan. Fuel cells based on electrolyte and non-electrolyte separators. Energy Environ. Sci. 4 (2011) 2986.

A01-44

高安全水性高性能镍系蓄电池关键材料与技术

陈云贵^{1,2}, 朱丁², 周万海²

1. 四川大学新能源材料系
2. 四川大学新能源与低碳技术研究院

高比能和高功率蓄电池是实现装备轻量化、高性能化的目标，但安全性是第一需要保障的条件。锂系电池均采用有机电解液，无法彻底解决安全性问题。较差的安全性致使单体容量小、管理难度大且成本高、集成系统后能量偏低。全固态是目前解决锂蓄电池安全性的热点，但制备及使用过程固体界面阻抗是很大的挑战；同时固体电解质离子电导率低，加之界面阻抗的问题，电池往往需要加热环境中使用；此外金属锂的使用，也同样面临安全性问题。

水性电解液具有天然的安全性，水性镍系电池单体容量可做大，对电池与热管理的依赖远不如锂系电池那么严重。本文重点介绍了镍氢、镍铁和镍锌蓄电池的现状与发展趋势。

截止 2017 年 1 月，全球高功率镍氢电池混合动力汽车（HEV）销量已超过 1200 万辆，仅丰田一家就超过 1000 万辆，远超过全球锂离子电池在纯电动和插电式混合汽车上的应用总数。BASF-Ovonic2016 年报道了 145 Wh kg⁻¹ 的高比能镍氢电池[1]，与磷酸铁锂和锰酸锂相当。高性能镍氢电池重点在于正负极材料的开发，如图 1 和图 2 我们部分的研究结果。

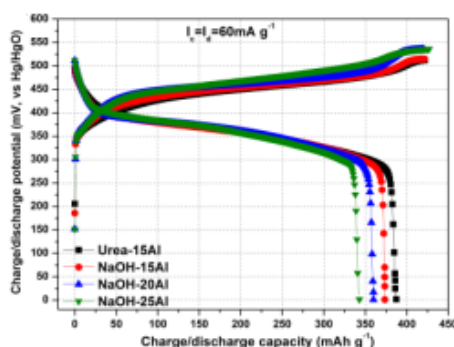


图 1 高比容 α -Ni(OH)₂ 充放电曲线图

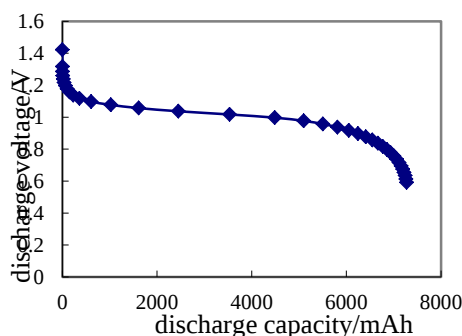


图 2 宽温区镍氢电池的-50℃放电性能

美国海军实验室 2017 年介绍了一种 24 kWh 的高比能量锌镍电池系统[2]。当以 40% DOD 循环，系统比能量达到 109 Wh kg⁻¹，高于全球纯电动汽车销量第一的日产聆风锂离子电池系统（24 kWh，重 294 kg，82 Wh kg⁻¹）；当以 90% DOD 深度循环，该锌镍电池的比能量更是高达 1202 Wh kg⁻¹。铁镍电池有超长寿命和低成本优势，但比能量、动力学及自放电差，通过 Fe₃O₄ 原位 Cu 自组装，明显改善了铁负极比容量与低温性能（图 3）。

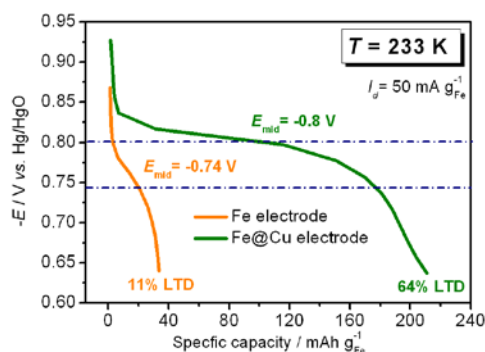


图3 自组装铁复合负极-40℃的放电

致谢：真诚感谢国家自然科学基金（50571072、50971096、21603154）等项目对本工作的大力支持。

参考文献：

1. Young K, Ng K Y, Bendersky L A. A technical report of the robust affordable next generation energy storage system-BASF programJ.. Batteries, 2016, 2(1): 2-15
2. J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, et al, Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion, Science, 2017,356:415-418

A01-45

锂硫电池微纳结构电极材料

王诚文，程乙峰，刘斌，刘军，柯曦，施志聪

广东工业大学

锂硫电池理论比能量可达到 2600 Wh·kg⁻¹，是普通商用锂离子电池的 5 倍以上。同时硫又具有来源丰富、无毒、环境友好等特点，被认为是当前最具研究价值的二次电池体系之一。但是，锂硫电池仍面临诸多挑战。第一，单质硫导电性差，并且最终还原产物 Li₂S₂ 和 Li₂S 也是电子绝缘体。第二，S₈ 在充放电过程中，被氧化还原成长链状中间产物 Sn²⁻（3≤n≤8），易溶于有机电解液并扩散至金属锂负极表面，并与之反应，导致电池容量衰减，库仑效率降低。第三，S₈ 和 Li₂S 密度不同，硫在锂化过程中有明显的体积膨胀(约 80%左右)，充放电过程中反复的膨胀收缩可造成电池电极结构的破坏。第四，金属锂枝晶导致的安全问题仍未解决。针对这些问题，我们设计基于多级孔碳、碳纳米管、石墨烯和泡沫铜的微纳结构电极材料应用于锂硫电池体系，对克服这些问题具有良好的效果。

A01-46

Fabrication of manganese dioxide nanosheets/graphene composite for flexible supercapacitor device application

Zhengchun Yang, Honghao Zhang, Huayi Li, Peng Pan¹, Jun Wei

Tianjin Key Laboratory of Film Electronic & Communication Devices, School of Electrical and Electronic Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin, China, 3003841, Advanced Materials and Printed Electronics Center, School of Electrical and Electronic Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin, China, 3003842

As a kind of energy storage devices with high power density, high efficiency, long life expectancy and environmental friendliness, supercapacitors have received considerable research attention for the past two decades. Moreover, due to the increasing needs of small-scale energy storage units within the micro/nanosystems of electronic devices, the studies about micro-supercapacitors have become focus topics in recent years. In addition, for the development of wearable devices, the functional unit of flexible energy storage devices has been given

more and more attention nowadays. Herein, the design and fabrication of flexible micro-supercapacitor devices are present in this study.

In this work, we use mechanical exfoliation and chemical deposition method to produce high quality MnO_2 nanosheets and the composite of nanosheets/graphene was coated on the carbon current collectors. The PET as substrate provides supercapacitor more flexible and extensive useful. The x-ray diffraction (XRD) profiles confirm that the material is MnO_2 . The field emission scan electron microscope (FESEM) demonstrates that the spherical MnO_2 nanoparticle owns more thin layers structure and it can be sure that the MnO_2 nanosheet has been achieved after mechanical exfoliation and chemical deposition. The supercapacitor with the uniformly nanocomposite has outstanding conductivity and superior electrochemical performance. The electrochemical test is in the 6 mol KOH solution and the voltage range is 0—1 v. All of the electrochemical analysis apply three electrode analysis method by the electrochemical work station. The measurements of cyclic voltammetry (CV) exhibits that the supercapacitor has a large current and the huge spacer between charge and discharge process means that the supercapacitor has perfect capacitive property. The curve of galvanostatic charge and discharge is closed symmetry and the process of discharge has a platform which was caused with the faradaic pseudocapacitance react. At a current density of 0.1 mA/cm^2 , the supercapacitor shows 360 mF/cm^2 specific capacitance. These results suggest that the obtained MnO_2 nanosheets are the better candidate for supercapacitor applications. The method of MnO_2 -based ink synthesis and flexible micro-supercapacitor fabrication could give a potential guidance for the flexible energy storage device fabrication.

A01-47

生物质碳材料的绿色制备和吸附储能

刘应亮, 郑明涛, 肖勇, 董汉武, 梁业如
华南农业大学

碳材料因其多样性的纳米结构以及独特的物理化学性质成为纳米科学最活跃的研究领域之一, 在能源、环境和生物医学等领域有着广阔的应用前景。我们利用丰富的生物质资源通过水热碳化活化方法获得了系列多孔碳材料, 研究了这些碳材料性能与生物质组成、结构的关系, 提出了生物质中灰分、相关有机成分以及微组织或微结构有可能成为碳材料形成的自模板, 从而可以有效调控碳材料的结构和形貌以及性能。在此基础上, 我们详细研究了生物质碳材料的吸附储能和电化学性能。

A01-48

面向无源无线监测系统的高性能超级电容器用电极材料

苏海, 张海涛, 储翔, 黄海超, 杨维清*

无源无线监测系统作为一种实时、不间断、不需要外界供能的一体化集成装置, 可广泛应用于各种信号监测领域, 如高速列车和航空发动机的实时动态监测等。超级电容器作为这个系统的储能单元, 对该系统的正常工作起着至关重要的作用。通常, 超级电容器的功率密度大、充放电速率快, 但其能量密度较小。所以, 研究具有更高能量密度的超级电容器, 是进一步提升无源无线监测系统性能的关键。

利用 KOH 作为活化剂, 在高温下对 PVDF、GO/PTFE 进行活化处理, 获得具有层次孔结构和高比表面积的层次孔碳。利用 Mg 与 CO_2 在高温条件下通过固-气界面发生电子转移, 在柔性基底上生长具有层次结构的管状纳米碳。利用 HF 对具有 MAX 相的 Ti_3AlC_2 纳米层状结构陶瓷进行定向元素刻蚀获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。利用高温卤素元素刻蚀技术对 TiC 进行氯化处理, 获得具有微孔结构的 TiC-CDC。

采用无模板的一步烧结法制备了具有大范围孔径分布、高比表面积的层次孔碳, 在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水系电解液下, 获得了 10.2 Wh kg^{-1} 的能量密度, 并表现出很好的循环稳定性。拥有高比表面积和大孔容的层次孔片状纳米碳在 EMIMBF₄ 离子液体电解液下获得了 51.7 Wh kg^{-1} 的能量密度, 且在 5 A g^{-1} 的电流密度

下拥有了很好的循环稳定性。直接转化 CO_2 所获得的层次结构管状纳米碳呈现了优异的面电容, 达到 320 mF cm^{-2} , 并拥有良好的倍率性能和循环稳定性。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在酸性凝胶电解液下, 呈现了高达 800 mF cm^{-3} 的面电容。 TiC-CDC 在 6 M KOH 电解液下, 获得了 270 F g^{-1} 的比电容。

基于层次孔碳、N 掺杂 TiC-CDC 的扣式超级电容器和基于层次结构的管状纳米碳、MXene 的全固态柔性超级电容器表现了很高的电化学性能, 展现了这些能源材料在无源无线安全监测系统的应用前景。

A01-49

氧化物/碳复合电极材料及其非对称型超级电容器的研究

张海燕*, 秦改, 林迎曦, 沈玉, 田景阳, 陈易明

广东工业大学材料与能源学院

超级电容器可实现大规模储能, 与二次电池相比, 具有功率密度大, 充放电时间短, 温度范围宽, 寿命长等特点, 在功率型的储能领域不论军用还是民用都有广泛的应用前景, 急需高能量密度超级电容器电极材料的研究! 目前, 商用超级电容器电极材料主要基于活性碳, 其能量密度低 ($\sim 10 \text{ Wh/kg}$, 美国 Maxwell 公司) 限制了超级电容器在车用动力和储能上的应用, 如何提高能量密度是超级电容器目前要解决的共性关键问题。本文报告了课题组在各种氧化物/碳复合材料(包括微/纳结构的碳材料、石墨烯与多元金属氧化物或氢氧化物复合材料)的设计制备和电化学性能研究, 及其在复合电极材料在非对称型超级电容器的设计制备及性能研究方面的有特色的工作, 并将所研制的材料制备成超级电容器全电池进行性能测试, 达到能量密度 $30\sim 50 \text{ Wh/kg}$, 为获得高容量超级电容器提供科学依据。

致谢: 国家自然科学基金-广东联合基金重点项目(No.U1401246)资助的课题。

A01-50

超高效率下的平板型固体氧化物燃料电池

官万兵¹, 卜瑶¹, 王建新¹, Kevin Huang², 刘武¹, 仲政³

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 镇海, 宁波, 315201, 中国

2. Department of Mechanical Engineering, University of South Carolina, 541, Main St. Columbia, SC, 29208

3. 理学院, 哈尔滨工业大学(深圳), 南山区

通常, 传统平板式阳极支撑电池受到氧化还原后电池会出现弯曲变形, 进而导致电解质开裂的现象^[1]。研究结果表明, 在电化学氛围中, 当约 5% 的 Ni 被氧化成 NiO 后, SOFC 的阳极基体就会发生破裂^[2-5]。基于对称力学特性, 作者提出并设计了一种全对称双阴极结构电池^[6], 与传统电池相比, 体现出了良好的抗氧化还原与抗破坏载荷特性。这种结构的电池支撑电极能够承受一定的 Ni 被氧化成 NiO 或 NiO 被还原成 Ni。本文应用作者提出的一种中空全对称双阴极结构阳极支撑 Ni-YSZ/YSZ 平板型固体氧化物燃料电池进行了超高效率下的运行操作。结果显示, 电池在燃料利用率 128.8%、电效率 83.1% 下保持了稳定运行。由于结构对称性使得电池具有较强的抗氧化还原特性, 电池阳极中的金属 Ni 作为一种“燃料”直接参与了电化学反应, 进而突破了电池的燃料利用率和电效率, 成为了一种新的兼具传统 SOFC 发电与金属燃料电池的高温固态电池。

本文工作是在国家自然科学基金(编号: 51502316)、中国科学院青年创新促进会优秀会员项目(编号: Y50708WR28)以及浙江省公益基金(编号: 2017C31084)的支持下完成的

参考文献:

1. Sarantaridis D, Atkinson A. ChemInform Abstract: Redox Cycling of Ni-based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review. Fuel Cells, 2008, 39(50):246-258
2. Zhu W Z, Deevi S C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Mater Sci Eng A, 2003, 362(1-2):228-239
3. Simwonis D, Tietz F, Stöver D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. Solid State Ion, 2000, 132(3):241-251

4. Cowin P I, Petit C T G, Lan R, et al. Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Adv Energy Mater*, 2011, 1(3):314–332
5. Holzer L, Iwanschitz B, Hockerc Th, et al. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *J Power Sources*, 2011, 196(3): 1279-1294
6. 官万兵, 王建新, 王泽深, 等. 一种平板型电极支撑的陶瓷电解质电池及其制备方法. 中国专利, CN 106033819-A, 2016-10-19

A01-51

喷雾技术在复合结构储能材料制备中的应用

李洪亮, 杨利娟, 刘金娥, 苑亚楠

青岛大学能源与环境材料研究院, 青岛大学材料科学与工程学院, 青岛市宁夏路 308 号 266071

复合结构能量储存与转换材料, 包括锂离子电池正/负极材料、超级电容器电极材料、光催化材料, 特别是具有优异电化学性能的复合结构微球材料的制备方法和技术, 仍是制约材料规模化应用的瓶颈之一。喷雾干燥技术是工业上应用比较成熟的造粒技术, 但如何将其应用于制备复合结构或复合组分微球材料, 仍需进行探索和尝试。本文中详细介绍了喷雾-凝聚、喷雾-干燥等微球成型方法结合煅烧技术, 制备复合结构电极材料过程中的影响因素与所得产物结构和性能之间的关系。具体制备的体系包括原位碳包覆的磷酸铁锂正极材料、基于介孔碳的锂-硫电池电极材料、 MoS_2 /无定型炭/石墨烯($\text{MoS}_2/\text{C-RGO}$)复合微球锂离子电池负极材料、 ZnO 纳米晶光催化团簇材料。

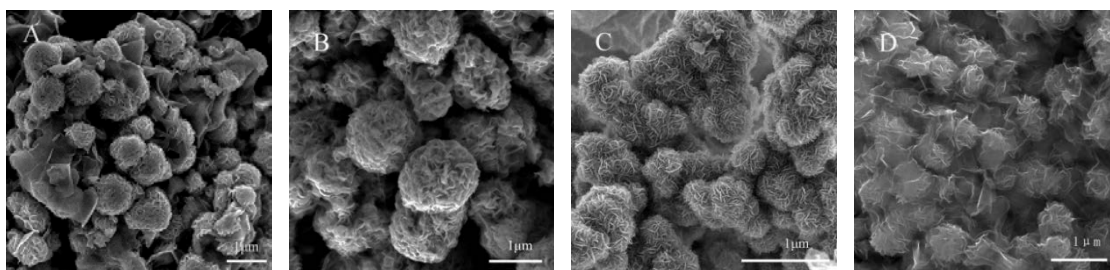


图 1. 喷雾-凝聚技术制备的 $\text{MoS}_2/\text{C-RGO}$ 复合微球负极材料随纤维素碳源的添加形貌变化规律

参考文献:

1. Jine Liu, Aiping Fu, Yiqian Wang, Peizhi Guo, Hongbin Feng, Hongliang Li, and Xiu Song Zhao, Spraying Coagulation - Assisted Hydrothermal Synthesis of MoS_2 /Carbon/Graphene Composite Microspheres for Lithium - Ion Battery Applications, *ChemElectroChem* <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201600769>.
2. Yanan Yuan, Aiping Fu, Yiqian Wang, Peizhi Guo, Guanglei Wu, Hongliang Li, Xiu Song Zhao, Spray-drying Assisted Assembly of ZnO Nanocrystals Using Cellulose as Sacrificial Template and Studies on Their Photoluminescent and Photocatalytic Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017, 522, 73-182.
3. Xinxin Cheng, Aiping Fu, Hongliang Li, Yiqian Wang, Peizhi Guo, Jingquan Liu, Jintao Zhang, and Xiu Song Zhao, Sustainable Preparation of Copper Particles Decorated Carbon Microspheres and Studies on Their Bactericidal Activity and Catalytic Properties, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 2414-2422.
4. Dexian Wang, Aiping Fu, Hongliang Li, Yiqian Wang, Jingquan Liu, Peizhi Guo, Xiu Song Zhao, Mesoporous carbon spheres with controlled porosity for high-performance lithium-sulfur batteries, *Journal of power sources*, 2015, 285, 469-477.

A01-52

Performance analysis and evaluation of large-scale lithium-ion battery energy storage systems

Xiangjun Li

Energy Storage and Electrotechnics Department, State Key Laboratory of Control and Operation of Renewable Energy and Storage Systems, China Electric Power Research Institute (CEPRI)

Large-scale lithium-ion battery energy storage system (BESS) contains a large number of single battery cells. As a result, accurately grasp the operation state of storage battery and the change rule of performance have become an important basis for the maintenance, management and control of BESS. It is also an important guarantee for efficient and safe operation of BESS. The battery monomer number of the ten MW class BESS has reached hundreds of thousands. But there are many problems in the area of massive data management and maintenance technologies for BESS operation. Moreover, the standards for performance evaluation of BESS are still incomplete.

This report first analyzes the data acquisition, storage and management standards for different types of lithium-ion batteries. Then, the construction and implementation methods of massive data storage management platform for large-scale BESS are given. Finally, based on the battery operation data, the characteristics analysis method and quantitative evaluation index of the energy storage battery are discussed. It can be seen that relevant research results provide important methods and theoretical basis for the life cycle management and the maintenance of large-scale lithium-ion BESS.

A01-53

固相球磨法制备氮掺杂 MoS₂ 及其石墨复合材料在锂离子电池中的应用

谭讲, 王青福, 张楚虹

四川大学

目的: 以二硫化钼为代表的二维层状材料由于其优异的物理化学性质引起了科研工作者的广泛兴趣。与石墨烯相比, MoS₂ 层间距较大, 层与层之间的范德华作用力较弱, 有利于锂离子在其层间嵌入迁出, 其理论容量可达 670 mAh/g, 在锂离子电池负极材料领域展现出了巨大的应用潜力。然而, 和大多数层状材料一样, MoS₂ 用作锂离子电池电极材料时存在导电性差、易团聚等问题, 导致其充放电循环稳定性较差, 无法满足使用要求。因此, 如何提高 MoS₂ 的导电性、改善循环稳定性对于其在锂离子电池中的应用十分重要。

方法: 首次采用固相球磨法实现了商品化粉体 MoS₂ 的剥离和氮掺杂, 并通过将制得的氮掺杂 MoS₂ 与石墨共球磨制备复合电极材料, 以提高 MoS₂ 的比容量和循环稳定性。

结果: XRD、SEM、TEM、EDX、XPS 等表征结果表明, 固相球磨法实现了 MoS₂ 粉体的剥离和氮掺杂, 掺杂率可达 5.2%, 放电比容量较未掺杂 MoS₂ 提高约 50%。经过固相球磨, 氮掺杂 MoS₂ 和天然石墨均变成少数层的纳米片, 且石墨纳米片均匀分散在氮掺杂 MoS₂ 纳米片中, 有效阻止了 MoS₂ 纳米片的团聚, 循环 100 周, 比容量保持在初始容量的 80.88%, 循环稳定性远远优于商品化 MoS₂(15.9%)和未复合的氮掺杂 MoS₂(33.4%)。

结论: 利用固相球磨法成功制备出氮掺杂 MoS₂ 及其与石墨复合电极材料, 表现出优异的电化学性能。该方法简便、易行、成本低, 为高性能锂离子电池电极材料的掺杂复合改性提供了新思路。

A01-54

Insight into crystal/interface structure vs. properties of Li-ion batteries

潘锋 (Feng Pan) National 1000-plan Professor

北京大学深圳研究生院新材料学院

School of Advanced Materials, Peking University, Shenzhen Graduate School

Insight into relationship between Crystal/Interface structure and properties of capacity, stability and rate capability are important for developing advanced Li-ion batteries. (Ref. 1-2) Charging/discharging rate is a key battery parameter that dictates how fast energy can be harnessed or released, and is critical for the applications such as vehicle-electrification and renewable energy grids. The rate capability is closely associated with the kinetic of Li-ion diffusion in batteries. Using theoretical calculations combined with experimental in-situ tests, we did extensive studies on the kinetic of Li-ion diffusion for two representative cathode materials: layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC) ($x + y + z = 1$) and LiFePO_4 . We not only focus on the bulk kinetics, but also the kinetics across electrode/electrolyte solid-liquid interface and in the electrolytes. For example, we systematically studied the Li-ion diffusivity properties and first reported how to tune the kinetics of Li-ion diffusion in layered materials. We first proposed that "Janus" solid-liquid interface would facilitate the Li-ion transport in battery and introducing some disordering in non-active cathode materials would activate them for Li-ion storage. We found that the solution intrinsic diffusion coefficient, efficiency porosity, and electrode thickness would play a dominant role in the equivalent diffusion coefficient with the electrode beyond a certain thickness, which determines the whole kinetic process in LIBs. All these finding share helpful guidance to design cathode materials with high rate performance. Finally, we also developed some in-situ technologies for battery studies. For example, using electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), we achieve an in situ experimental investigation of the LiFePO_4 (LFP) and NaFePO_4 (NFP)/electrolyte interfacial kinetics for Li(Na)-batteries. (Ref. 3-11)

With the rapid development of lithium batteries, major concerns are raised over their cycling life, safety, cost, and environmental compatibility. For high energy and power density applications (e.g., EVs), the safety becomes especially important. The safety is usually determined by the thermal stability of the cathode materials, which is reflected by the structure decomposition and phase transformation. We recently did extensive studies on the thermal stability for two representative cathode materials: layered NMC and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Using ab initio calculations combined with experiments, we clarified how the thermal stability of NMC materials can be tuned by the most unstable oxygen, which is determined by the local coordination structure unit (LCSU) of oxygen (TM(Ni, Mn, Co) $_3\text{O-Li}_{3-x}$): each O atom bonds with three of transition metal (TM) from the TM-layer and three to zero of Li from fully discharged to charged states from the Li-layer. Under this model, how the lithium content, valence states of Ni, contents of Ni, Mn, and Co, and Ni/Li disorder to tune the thermal stability of NMC materials by affecting the sites, content, and the release temperature of the most unstable oxygen is proposed. We also found that the optimized Ti(IV) doped in Fe sites for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ can enhance the coupling effect among the tetrahedra by the strong d-orbital hybridization and like "spring" to hold these tetrahedra and prohibit structure fracture. Besides this, we also studied the surface structure stability of cathode materials. For example, we first reported that a prelithiation process to layered NMC materials can form electrolyte interface (SEI) on the surface and activate a structure containing two Li layers near the surface of NMC particles, lead to the protection of NMC particles from Mn(II)-dissolution and the activation of NMC for extra Li storage. We also developed other methods (e.g., ALD technology, aligned Li^+ tunnels in Core-Shell $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2@ \text{LiFePO}_4$) to improve the structure stability of the surface for cathode materials. (Ref. 12-17)

Ref.

1. Jun Lu, Zonghai Chen, Zifeng Ma, **Feng Pan***, Larry Curtiss* and Khalil Amine*, Role of Nanotechnology in Enabling High Power and High Energy Battery Materials for Electrical Vehicle Application, Nature Nanotechnology 2016, 11, 1031-1038 (review article) .
2. J Zheng, J Lu, K Amine*, F Pan*; Depolarization effect to enhance the performance of lithium ions batteries; Nano Energy 2017, 33, 497–507 (review article) .
3. Feng Pan* et al., "Kinetics Tuning of Li-ion Diffusion in Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ", J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 8364-8367.

4. Feng Pan* et al., "Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in Li(NixMnyCoz)O2 Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery", *Adv. Energy Mater.*, 2015, 1501309(1-9).
5. Feng Pan* et al., "Janus Solid-Liquid Interface Enabling Ultrahigh Charging and Discharging Rate for Advanced Lithium-Ion Batteries", *Nano Letters*, 2015, 15 (9), pp 6102–6109.
6. Feng Pan* et al., "Storage and Effective Migration of Li-Ion for Defected β -LiFePO4 Phase Nanocrystals", *Nano Letters*, 2015, 16, 601-608.
7. Feng Pan* et al., "Depolarized and fully active cathode based on Li(Ni0.5Co0.2Mn0.3)O2 embedded in CNT network for advanced batteries", *Nano Letters*, 2014 14 (8), 4700-4706.
8. Feng Pan* et al., "Single-particle performances and properties of LiFePO4 nanocrystals for Li-ion batteries" *Adv. Energy Mater.*, (Front page) 2016, 1601894
9. Feng Pan* et al., "3D-Printed Cathodes of LiMn1-xFexPO4 Nanocrystals Achieve Both Ultrahigh Rate and High Capacity for Advanced Lithium-Ion Battery" *Adv. Energy Mater.* (Front page), 2016, 1600856, DOI: 10.1002/aenm.201600856.
10. Feng Pan* et al., "High-performance NaFePO4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries", *J. Mater. Chem. A*, 2016, 10.1039/c6ta01111j.
11. Feng Pan* et al., "In-situ Study of Solid-liquid Interfacial Kinetics of Li(Na)FePO4 Nanocrystals for Li(Na)-ion Batteries", *Nano Energy* (revised).
12. Feng Pan* et al., "Tuning of Thermal Stability in Layered Li(NixMnyCoz)O2", *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138 (40), 13326–13334,
13. Feng Pan* et al. "Aligned Li+ Tunnels in Core-Shell Li(NixMnyCoz)O2@LiFePO4 Enhances Its High Voltage Cycling Stability as Li-ion Battery Cathode" *Nano Letters* 2016, 16 (10), pp 6357–6363
14. Feng Pan* et al., "Prelithiation Activates Li(Ni0.5Mn0.3Co0.2)O2 for High Capacity and Excellent Cycling Stability", *Nano Letters*, 2015, 15, 5590-5596.
15. Feng Pan* et al., "Pre-lithiation of Li(Ni1-x-yMnxCoy)O2 Materials Enabling to Enhance Performance for Li-Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, DOI: 10.1021/acsami.6b03730.
16. Feng Pan* et al., "Enhancing the High-Voltage Cycling Performance of LiNi0.5Mn0.3Co0.2O2 by Retarding Its Interfacial Reaction with an Electrolyte by Atomic-Layer-Deposited Al2O3", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 25105-25112.
17. Feng Pan* et al., "Tuning structural stability and lithium-storage properties by d-orbital hybridization substitution in full tetrahedron Li2FeSiO4 nanocrystal", *Nano Energy* 2016, 20, 117-125.

A01-55

碳纳米管在锂硫电池领域的应用

王佳平

清华大学物理系

碳纳米管在发展高性能锂硫电池领域具有重要的作用。一方面，碳纳米管与纳米硫复合，可制备高容量锂硫电池电极。利用溶液合成方法制备出具有更高理论比容量的纳米硫-碳纳米管复合正极材料。硫纳米晶均匀分散于碳纳米管导电网络中，有效提高了电极的导电性和单质硫的利用率。碳纳米管多孔网络结构既促进了电解液的浸润，又避免了单质硫及其反应产物的团聚，对反应中间产物提供了有效的束缚，从而获得了高性能的锂硫电池正极材料。进一步将超顺排碳纳米管在空气中氧化处理，得到多孔碳纳米管。相比于原始碳纳米管，多孔碳纳米管表现出更好的分散特性，以及更优异的导电性和机械强度。多孔碳纳米管的高比表面积和表面吸附点利于负载和束缚硫，从而抑制硫电极的容量衰减。含硫量为 60% 和 70% 的电极，在 0.1C 条件下经过 100 次循环管，比容量分别保持在 866 mAh g⁻¹ 和 760 mAh g⁻¹，表现出有效的对多

硫化物溶解的抑制作用。硫—多孔碳纳米管硫电极具有优异的高倍率性能，可广泛应用于高性能锂硫电池。另一方面，可将交叉碳纳米管薄膜用作锂硫电池正极的吸附层和阻挡层材料。碳纳米管薄膜的高导电性、微观上粗糙的表面结构、高柔性和高机械强度，使得硫正极材料在循环过程中与其保持稳定直接的电学接触，从而显著降低了电极的内电阻和极化。碳纳米管薄膜的多孔结构和高比表面积也提供了大量的吸附点，用于固定和限制单质硫，避免活性物质团聚，提高单质硫的利用率。碳纳米管薄膜的轻质和密实的特性不会给电极材料增加多余的质量和体积，从而保持了电池的能量密度。基于这些优点，使用该碳纳米管薄膜作为阻挡层的硫正极材料发挥出优异的循环和倍率性能。该方法也为锂硫电池的大规模生产应用提供了可能性。

A01-56

锂硅合金负极材料微纳结构的设计

侯超，杨科， 王海滨，刘雪梅，宋晓艳
北京工业大学

锂-硫和锂-氧电池由于具有高能量密度和低成本的优势近年来成为能源存储领域的研究热点。为了实现其大规模商业化应用，需要开发高比容量、高安全性的含锂负极材料取代目前的金属锂负极以解决其在循环过程中锂枝晶的形成。锂硅合金由于具有高的理论比容量以及能够避免锂枝晶的形成而成为最具开发潜力的替代金属锂的含锂负极材料。为了实现锂硅合金高性能的电荷存储，本研究组设计制备了具有微纳结构的锂硅合金和碳的复合材料，有效地避免了锂硅纳米结构单元与电解液的接触，同时相界面处良好的原子结合状态确保了颗粒内部电荷的快速传输和循环过程中结构的稳定。因此，具有微纳结构的电极材料不仅表现出 768 mAh g⁻¹ 的预脱锂比容量以及高达 1133 mAh g⁻¹ 和 91% 的首次嵌锂比容量和库伦效率，而且还具有优异的倍率特性和循环稳定性。本研究结果为开发高能量密度、高安全性和低成本的锂离子-硫、氧电池奠定了良好基础。

A01-57

纳米金属和硫化物改性对 VS₄/RGO 储锂性能影响和机理研究

王梨梨，黄云辉，张五星
华中科技大学材料科学与工程学院

过渡金属硫化物（MS）作为锂离子电池电极材料已被广泛研究，具有容量高，成本低和合成简单等优点。MS 在低电位下的电化学过程往往包含 Li/S 电极反应，但 MS 大多能同时在醚类和酯类电解液中稳定循环，这意味着在 MS 的电极过程中，多硫离子在醚类电解液中的溶解、多硫离子与酯类电解液之间的不可逆反应能够被有效抑制，但目前机理仍然不是很明确。

本工作通过液相法合成 VS₄/RGO 前驱体，对其进行 FeS_x 包覆和纳米 Fe 粒子复合，并研究储锂性能。结果表明，VS₄/FeS_x/RGO 能够在醚类电解液中稳定循环，而 VS₄/Fe/RGO 能够在酯类电解液中稳定循环。作为锂离子电池正极，VS₄/FeS_x/RGO 在醚类电解液中的可逆容量约为 480 mAh g⁻¹ (100 cycles)，FeS_x 对活性材料兼具保护和离子输运作用。作为锂离子电极负极，VS₄/Fe/RGO 在酯类电解液中的可逆容量约为 970 mAh g⁻¹ (100 cycles)，纳米金属很可能在低电位下对 Li/S 电极反应起到催化作用。

金属硫化物和纳米金属改性可显著影响 VS₄/RGO 在醚类和酯类电解液中的循环稳定性，该结果可为单质硫和硫化物等电极材料的优化提供新的思路。

A01-58

新型铂-基纳米框架和纳米笼电催化剂的制备与性能研究

沈培康
广西大学 可再生能源材料协同创新中心

首次基于简便的一锅溶剂热法制备出 PtCu 合金八角纳米框架，并实现了多种纳米框架催化剂的可控制备。其 ORR 质量活性相比商业 Pt/C 提高了 20 倍。首次制备自支撑的 PtCu₂ 内凹八角纳米框架作为高效的电氧化反应催化剂。不同的前驱体具有不同的氧化状态和配位环境，导致产物在尺寸、组分和结构上的差别。在甲醇氧化反应中，其质量活性相比商业 Pt/C 提高了 7 倍。首次报道了 Pt-Ni-Cu 三元合金纳米笼的简便制备，纳米笼的平均壁厚为 7 个原子层。多面体 Pt-Ni-Cu 三元纳米笼的 ORR 质量活性是商业 Pt/C 的 9 倍。首次制备了内凹 Pt-Co-Ni-Cu 四元合金纳米笼。Cu 能够促进内凹结构的形成，Ni 原子的引入能够促进 Co 的引入。该工作为纳米笼的组分调控提出了新方向。本文对以上工作进行了讨论和分析，阐述了形成机理及活性和稳定性提高的可能原因。

部分样品已在加拿大巴拉德公司进行表征和评价。

墙展

A01-P01

合成磷化钴空心多面体作为高效的双功能电催化剂应用于析氢和析氧反应

刘梦佳，李景虹

清华大学

本文以 ZIF-67 这种金属有机框架 (MOFs) 作模板，通过低温氧化和磷化煅烧合成了一种空心多面体形的磷化钴材料 (CoP Hollow Polyhedrons) 作为高效的双功能电催化剂应用于析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER)。表面凹陷和空心结构赋予了其较高的比表面积和多孔性，因此其表面的催化活性位点丰富，在酸性和碱性介质中分别对 HER 和 OER 催化表现出了优良的性能，其催化起始电势分别为 35 和 300 mV，可分别在 159 和 400 mV 的过电势处催化 HER 和 OER 达到 10 mA cm⁻² 的电流密度，并且 Tafel 斜率分别为 59 和 57 mV dec⁻¹，这些均显著优于普通颗粒状的 CoP (CoP Particles)，且和商业的贵金属催化剂相当。此外，这种 CoP Hollow Polyhedrons 催化剂在长程操作后仍显示出较强的稳定性，具有很大的实际应用潜力。这种基于 MOFs 模板的合成方法可以被延伸至其他具有不同结构和功能的材料的合成上面。

A01-P02

One-step synthesis of polyaniline /MXene-Ti₃C₂ hybrids by in situ intercalation polymerization and their Enhanced supercapacitive performance

Jianfeng Zhu, Yingying Ren

Shaanxi University of Science and Technology

Polyaniline/Ti₃C₂ nanocomposites were in-situ prepared by using aniline and Ti₃C₂ as raw materials. The structural and morphological characterizations were performed by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The results indicated that PANI nanoparticles were decorated onto the Ti₃C₂ MXene nanosheets. The resulting composites exhibited significantly higher specific capacitance of 164 F g⁻¹ at 2 mV s⁻¹, which was 1.7 times that of pure Ti₃C₂ (93 F g⁻¹). Moreover, PANI-Ti₃C₂ showed excellent cycling stability, retaining ~96% of its initial capacitance after 3000 cycles. Such resultant composite exhibits high special capacitance, together with low electrical resistance and excellent cycling stability attributed to its unique two-dimensional layered structure, high surface area, remarkable chemical stability, and electrical conductivity.

A01-P03

超临界二氧化碳-膨胀乙醇法合成钴酸锌@石墨烯纳米复合材料及其在储能材料中的应用

文豪, 袁若鑫, 谭希, 张楚虹
四川大学

目的: 高能量密度和功率密度的新一代锂离子电池发展急需研发高性能的可替代目前商用石墨的电极材料。钴酸锌 (ZnCo_2O_4) 作为一种钴酸盐化合物, 具有高理论比容量 (900 mAhg^{-1}), 原料来源广、成本低等优势, 被认为是一种极具潜力的锂离子电池负极材料。但是由于其自身较差的导电性和充放电过程中较大的体积变化导致其在锂离子电池中的应用受限。因此, 如何提高 ZnCo_2O_4 电极材料的导电性, 抑制充放电过程中的体积膨胀效应从而改善其循环稳定性具有十分重要的意义。

方法: 利用超临界二氧化碳膨胀乙醇作为溶剂, 以硝酸锌、硝酸钴和氧化石墨烯为原料, 通过水热反应和氩气气氛下热处理制备了 ZnCo_2O_4 @石墨烯纳米复合材料。

结果: XRD、SEM、TEM 等测试结果显示该方法制备的 ZnCo_2O_4 具有较好的结晶性, 形成的纳米颗粒尺寸均一, 且能够均匀、完全覆盖在石墨烯片层表面。相比直接利用乙醇作为溶剂无超临界二氧化碳条件下得到的 ZnCo_2O_4 纳米颗粒团聚现象严重, 且无法均匀分散在石墨烯片层表面。超临界二氧化碳膨胀乙醇法合成的 ZnCo_2O_4 @石墨烯纳米复合材料显示了优异的电化学性能, 在 100 mA/g 的电流密度下经 100 周循环后比无超临界二氧化碳条件下制备的 ZnCo_2O_4 @石墨烯纳米复合材料提高了 30% 左右的可逆比容量。

结论: 利用超临界二氧化碳膨胀乙醇溶剂独特的低粘度、高扩散性和低表面张力的特性, 成功制备了结构独特的 ZnCo_2O_4 @石墨烯纳米复合材料。所制备的复合电极材料表现出良好的电化学性能。

A01-P04

A new member in two-dimensional materials—MXene

Yingying Ren, Jianfeng Zhu

Shaanxi University of Science and Technology

MXene is a new member in two-dimensional materials which are produced by selective etching the A layer of MAX phases. MXene owns lots of excellent performance that similar to graphene. Such as, the outstanding stability, high bending strength and elasticity modulus, good electrical properties and ferromagnetic, while maintaining the characteristics of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase materials, such as the oxidation resistance, high thermal stability. MXene has shown the potential applications in the fields of hydrogen storage, lead adsorption, catalyst, lithium-ion battery as well as supercapacitor. The so-called MAX phases are layered ternary compound with a general formula of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n = 1, 2, 3$), where M represents the early d-block transition metals, A is the main-group element, and X is either C and /or N. Two important etching methods have been observed for removing A layers; one is the low-cost and popular method using HF,^{14,15} the other is a safe and more efficient method using HCl and LiF.¹⁶ The surfaces of MXene are always terminated with other groups, such as -F, -OH, =O. So, the MXene is referred to as $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, where T is the surface groups, and x is the number of terminations. In order to write simply and clearly, the $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ commonly is abbreviated as M_{n+1}X_n , such as Ti_3C_2 , Ti_2C . In our laboratory, two-dimensional Ti_3C_2 nanosheets were synthesized by selective etching of Al layer from ternary carbides Ti_3AlC_2 phase using HF solution.

A01-P05

石墨烯/二氧化锰基非对称同轴纤维超级电容器构筑与性能研究

吴桂青

东华大学

可穿戴设备作为智能终端产业下一个热点已经得到广泛的认同, 然而通常这些柔性智能器件最大的不足是续航能力弱。超级电容器作为一种新型储能器件备受关注, 其具有简单的“三明治”结构、较高的能量

密度以及可靠的循环稳定性和安全性等突出特点，非常适用于柔性电子产品的储能体系。另外一方面，石墨烯纤维作为石墨烯纳米片的一维宏观组装体能够有效地整合其优异的物理化学性能，同时拥有通用纤维柔性、可编织性等特性。

为了给予超级电容器最大程度的柔性，石墨烯基纤维形态超级电容器（GFSC）应运而生。为了提高GFSC的能量密度，本实验构筑了一种石墨烯/二氧化锰基非对称同轴纤维超级电容器。

该超级电容器为三层结构，位于中心的内电极为石墨烯/二氧化锰杂化纤维，包裹在最外层的为纯石墨烯，两层间用磷酸/聚乙烯醇作为电解质隔开，防止内外电极接触发生短路。相比于缠绕结构，同轴结构超级电容器的体积利用率提高了近100%，并且有更易编织和稳定性高等诸多优点。同时非对称的超级电容器具有更高的电压视窗，进一步提高GFSC的能量密度。

因此，该石墨烯/二氧化锰基非对称同轴纤维超级电容器体积能量密度可达 17.2 W h cm^{-3} ，有望在可穿戴和嵌入式的电子器件以及智能织物中得到应用。

A01-P06

自支撑钴锡氧化物纳米片阵列的制备及其应用

王帅¹，胡秀兰^{1,2}

1. 南京工业大学材料科学与工程学院
2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

锂空气电池在实现大容量电化学储能方面有很大的潜力，但是充放电过程中缓慢的动力学过程限制了其实用化。而钴基复合氧化物因具有双功能催化(ORR 和 OER)活性，作为锂空气电池的阴极催化材料，可以显著提高锂空气电池的性能。我们通过设计简单可靠的水热合成线路，实现了对钴基复合材料的组成、结构和形貌的调控，从而制备得到具有特殊结构形貌的、且廉价、稳定、高活性的钴基复合电极材料。其中，我们通过对碳基集流体的预处理以及调控水热合成条件，成功实现在碳基集流体上原位生长三维纳米片阵列结构的钴锡氧三元化合物。电镜结果表明，制备所得的钴锡氧三元化合物纳米片厚度仅有 2 nm，且纳米片阵列与碳纤维之间结合较为牢固，纳米片阵列能很好的包裹住导电碳纤维，该自支撑结构的纳米片阵列为催化活性材料与集流体提供了良好接触、较短的电子运输路径。此外，纳米片阵列之间存在大量的三维空隙，结构较为蓬松，而在如此开放的空间系统，电解液能很好地渗透到电极内部，为氧气传输以及放电产物 Li_2O_2 的存放与堆积提供大量的场所。将自支撑三维钴锡氧三元化合物纳米片阵列@碳纸直接作为锂空气电池的正极材料，电池性能测试结果表明，所组装的锂空气电池表现出了较高的放电容量以及较好的循环稳定性。

A01-P07

多孔钴酸锰作为锂空气电池阴极催化剂

朱法权

1. 南京工业大学材料科学与工程学院
2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

锂空气电池在实现大容量电化学储能方面有很大的潜力，但是充放电过程中缓慢的动力学过程限制了其实用化。空气电极催化剂能加快充放电的氧还原（ORR）和氧析出（OER）动力学过程，但是传统的贵金属催化剂价格昂贵，碳材料催化剂稳定性较差，迫切需要发展高效且价格低廉的催化材料。多孔钴酸锰因为其丰富的孔隙结构能为锂空气电池提供良好的氧气传输通道、暴露更多的活性位点以及更多的放电产物沉积空间，是目前很有应用前景的空气电极催化剂。在充放电过程中，因为锰和钴的协同催化作用，多孔尖晶石类复合氧化物钴酸锰（ MnCo_2O_4 ）能有效催化氧还原（ORR）和氧析出（OER）反应。相对于贵金属和碳材料等催化材料，钴酸锰具有价格便宜、性能稳定等优势。我们利用水热法制备了多孔钴酸锰，通过改变水热条件调控钴酸锰形貌，得到催化性能最优的钴酸锰。我们通过水热法制备了碳纳米管穿插和

包覆的多孔钴酸锰复合材料，作为空气电极催化剂装配的锂空气电池表现了良好的性能，首圈放电容量 8849mAh/g，有效循环超过 60 次（100 mA/g，2-4.5V）。良好的充放电表现归因于钴酸锰优良的催化性和碳纳米管优异的导电性。我们还通过调控水热过程中混合溶剂组分比例，得到了从立方到核壳再到实心球的不同形貌的钴酸锰，装配的锂空气电池测试证明了核壳结构的钴酸锰催化性能最优，归因于核壳结构钴酸锰因为比表面积大而暴露了更多的活性位点。综上所述，多孔钴酸锰是很有前景的锂空气电池空气电极催化剂，钴锰协同作用展现了高效的双催化活性，多孔结构有利于提高电池容量和稳定性。

A01-P08

新型富锂负极材料—纳米 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5/\text{C}$ 复合材料的研究

杨科，侯超，王海滨，刘雪梅，宋晓艳

北京工业大学

电动汽车的发展对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。在正极研究方面，硫等新型电极材料展现出更高的储锂容量，为了与这些不含有锂的正极材料配合使用，需要将锂预嵌入负极中，而开发具有高比容量和高循环稳定性的含锂负极材料对于获得高性能的能量存储具有非常重要的意义。本研究首先制备得到亚微米尺寸的 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 颗粒，再与碳黑混合球磨后利用放电等离子烧结制备得到由 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 和碳构成的复合电极材料。所制备的复合电极材料具有优异的电化学性能，在 0.1A g^{-1} 的电流密度下第一次脱锂比容量为 846mAh g^{-1} ，循环 100 圈后其比容量仍然可以保持在 641mAh g^{-1} ，即使在 1A g^{-1} 的高倍率下其比容量仍然可以稳定在 375mAh g^{-1} 。本研究制备的复合电极材料具有优异电化学性能的原因分析为：首先 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 处于预锂化状态，在后续的循环过程中不会对碳基体产生应力，从而保证了整个电极在循环过程中的完整性；其次碳基体不但可以有效抑制 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 与电解液的副反应，还可以确保循环过程中在颗粒表面形成稳定的 SEI 膜，同时碳基体提供了丰富的锂离子和电子的转移通道。本研究所制备的含锂电极材料有望配合硫等正极材料使用，从而实现兼具高能量密度和安全性的锂离子存储。

A01-P09

单相 Nd-Mg-Ni 系贮氢合金的结构及低自放电性能

韩树民¹，贾泽茹²，张璐¹，赵雨萌²，曹娟²，李媛²

1. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室

2. 燕山大学环境与化学工程学院

自日本三洋公司生产了具有良好低自放电性能的镍氢二次电池以来，从合金微观结构角度分析 Nd-Mg-Ni 系贮氢合金自放电行为的研究受到特别关注。然而，目前相关报道中的研究对象多为具有多相超堆垛结构合金，由于不同相结构之间存在着相互作用和影响，关于合金自放电行为机制的研究尚不够清楚。本文采用粉末烧结的方法制备了 $[\text{RENi}_5]$ 和 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元比例分别为 1:1、2:1 和 3:1 的 PuNi_3 型、 Gd_2Co_7 型和 $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 型 Nd-Mg-Ni 系单相合金，并系统地研究了合金超堆垛结构与电极自放电性能之间的关系。研究表明，随着 $[\text{RENi}_5]$ 和 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元堆垛比例的升高，合金电化学 P-C 曲线放氢平台压升高，合金氢化物稳定性下降，表明电池存储过程中可逆容量损失加剧。同时，研究发现，随着 $[\text{RENi}_5]$ 和 $[\text{REMgNi}_4]$ 亚单元堆垛比例的升高，合金的氧化腐蚀程度降低，表明自放电过程中的不可逆损失减少。通过对合金自放电过程中容量损失的计算表明，可逆容量损失是导致 Nd-Mg-Ni 系单相合金自放电过程中的主要因素。

A01-P10

Mg 对 Ce_2Ni_7 型 La-Sm-Ni 基贮氢合金相结构稳定性及电化学性能的影响

韩树民¹，曹娟²，赵雨萌²，张璐²，贾泽茹²

1. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室

2. 燕山大学环境与化学工程学院

近年来,研究发现 RE-Mg-Ni 基贮氢合金是一类具有高容量和优异电化学特性的镍氢电池新型负极材料,表现出良好的应用前景。与 RE-Ni 基二元合金相比,RE-Mg-Ni 基三元合金具有良好的综合电化学性能,引起人们的广泛关注。其中,金属镁发挥着独特的作用,然而,目前关于 Mg 对 A_2B_7 型合金的结构及电化学性能的影响还不够清晰。本文通过粉末烧结的方法分别制备了 Ce_2Ni_7 型 $La_{0.75}Sm_{0.25}Ni_{3.50}$ 和 $La_{0.55}Sm_{0.25}Mg_{0.20}Ni_{3.50}$ 贮氢合金,系统研究了 Mg 对合金相结构及电化学性能的影响。XRD 和 SEM 测试分析表明,这两种合金均具有 Ce_2Ni_7 型单相超堆垛结构。Rietveld 分析结果显示,与 $La_{0.75}Sm_{0.25}Ni_{3.50}$ 合金相比, $La_{0.55}Sm_{0.25}Mg_{0.20}Ni_{3.50}$ 合金的晶胞体积及组成亚单元 $[A_2B_4]$ 与 $[AB_5]$ 的体积差值较小,说明 Mg 的存在一方面降低了超晶格晶胞的体积。另一方面使超晶格晶胞组成单元匹配性得到提高,从而有利于合金超晶格结构稳定性和电化学循环稳定性的提高。

A01-P11

水性导电粘结剂对二氧化锡负极的电化学性能影响

何敏¹, 袁利霞², 彭顺金¹, 黄云辉²

1. 武汉科技大学
2. 华中科技大学

二氧化锡作为一种新型锂离子电池负极材料,因其具有比容量高(782mAh/g)、嵌锂电势低、能量密度高、安全性好、资源丰富及价格便宜等优点而受到了广泛关注,被认为是很有潜力替代商业化石墨的负极材料之一。但是二氧化锡在充放电过程巨大的体积效应导致电极材料粉化,甚至与集流体脱离,造成其首次不可逆容量损失大、循环稳定性变差。为了缓解这一问题,国内外研究者采取了许多策略:包括引入纳米化技术、制备活性纳米二氧化锡/非活性复合材料以及采用中空或多孔结构,但是循环稳定性问题依然存在。显然,仅仅通过活性材料的结构设计并不足以提高材料的综合性能。近年研究发现,制备电极常用的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂在有机的溶剂(电解液)体系中易于肿胀、凝胶化和溶解,使其粘结性能降低,导致电极颗粒的脱落甚至与集流体剥离,导致容量衰减和循环寿命缩短。为此,新型粘结剂的优化和研究颇为必要。本文采用一种水溶性的导电粘结剂聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐制备多孔二氧化锡负极,与传统的 PVDF 粘结剂制备的 SnO_2 电极相比,该粘结剂能显著改善二氧化锡的库伦效率、循环稳定性、倍率性能和储锂机理,30 周循环后的储锂容量是 PVDF 粘结剂制备电极的 6.87 倍,循环稳定性显著提高。该聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐粘结剂对储锂性能的改善归因于其优异的导电性和良好的柔韧性,这些有利于构筑连续的导电网络并显著提高整个电极的稳定性。

A01-P12

溶胶-凝胶法制备 MnO_2 作为锂离子电池负极材料

宋佳佳

陕西科技大学

目的:随着能源危机的加剧和便携式电子设备及电力汽车的快速增长,目前商业化锂离子电池石墨负极材料已不能满足人们的需求。金属氧化物二氧化锰具有较高的理论比容量(1232 mAh/g),且放电平台较低(约 0.40V),有助于提高电池整体的电压和功率。并且二氧化锰具有多样的晶体结构可供选择(如 α 相, β 相, γ 相, ϵ 相等),多样化的晶体结构单元组装方式更有利于理解电极材料结构与性能的关联。此外,二氧化锰自然储量丰富、价格低廉、环境友好,因此二氧化锰在锂离子电池负极材料应用上具有巨大的潜力。目前二氧化锰用于锂离子电池负极材料商业化存在的主要问题为导电性相对较差、充放电过程中体积效应较大。方法:本实验以乙酸锰为锰源,柠檬酸为络合剂,氧化石墨烯为形貌控制剂,采用溶胶-凝胶法制备出形貌可控的二氧化锰作为锂离子电池负极材料。结果:本方法得到的 MnO_2 为 γ 相 MnO_2 ,且其形貌可通过氧化石墨烯成功控制,从而提高其导电性,缓解体积膨胀。结论:通过溶胶-凝胶法,以氧化石墨烯为形貌控制剂,制备的二氧化锰,具有良好的电化学性能。

A01-P13

高温固相法制备线状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{@C}$ 锂离子电池的正极材料

曹金花

陕西科技大学

目的：为了解决锂离子电池在电动汽车领域存在着可行走距离短且成本较高的问题，在对高能量密度和高输出功率动力电源迫切的需求形式下，正极材料的开发受到人们的密切关注， LiMn_2O_4 由于制备工艺简单，锰资源丰富和低成本并且是环境友好型的正极材料而受到人们的青睐，可是由于 LiMn_2O_4 的比容量较小，循环稳定相差的问题，采用过渡金属 Ni 替代 Mn 的镍锰酸锂可以很好地避免这些缺点。

方法：本实验以氯化钾和硫酸锰为原料，采用熔盐法制备线状的 Mn_2O_3 ，再通过湿化学法复合不同的碳材料作为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{@C}$ 的前驱体，然后以氢氧化锂为锂源，采用高温固相法得到线状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{@C}$ 作为锂离子电池正极材料。

结果：采用熔盐法成功出制备线状的 Mn_2O_3 ，并且成功对其包覆复合不同厚度的碳层，在高温固相法中有效地保护了其线状的形貌，最终成功制备出线状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{@C}$ 锂离子电池正极材料。

结论： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{@C}$ 制备工艺简单，锰资源丰富和低成本并且是环境友好的正极材料，其电压平台在 4.7V 左右，实际比容量高于 LiMn_2O_4 正极材料，是最具有商业化潜力的登记材料之一。

A01-P14

开放体系中高纯度无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的合成

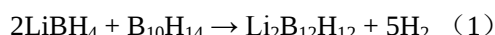
何礼青¹，邵怀宇²，卢周广¹

1. 南方科技大学

2. 澳门大学

目的： $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 作为一种具有高能量密度的 LiBH_4 稳定脱氢中间体引起了广泛的研究兴趣；近年来，无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 及其类似物如 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 和 $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$ 也被报告是潜在的快离子导体材料，可用于下一代锂离子电池。随着对 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 需求的不断增加，一系列的合成方法相继被报道。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 一般是通过液相方法合成，使用三乙胺硼烷 Et_3NBH_3 和氢氧化锂作为原料。合成包含复杂的纯化和脱水的过程，最终从其水合物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中分离得到无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 。本研究的目的在于合成高纯度无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 材料。

方法：为了方便有效地合成出无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ，我们开发出一种简单的固相合成方法，即通过在密闭容器里热处理 LiBH_4 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ，如方程式(1)所示：



虽然这种方法非常有效，但获得的无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 含杂质如 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 和 LiBH_4 等。在密闭体系中受到反应空间的限制，随着反应发生，越来越多的 H_2 生成，使反应(1)不能彻底进行，影响了生成物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的纯度。为了制备高纯度无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ，我们尝试在开放的体系中实现 LiBH_4 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 之间的充分反应。为避免空气的污染，反应体系由纯 Ar 保护。

结果：XRD 及 NMR 实验结果显示，使用过量 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的 $2\text{LiBH}_4 + 1.4\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 组分在开放体系中经过 135°C 3 h 后续 180°C 2 h 的热处理过程，能制备纯度高达 93% 的无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 。而在密闭体系中，在相似条件甚至优化条件下，所制备的无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的纯度最高仅为 62%。

结论：本研究指出开放体系因其不受化学反应平衡的限制，可制备高纯度无水 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ，相较于密闭体系具有显著的优越性，具有很大的应用潜力。

A01-P15

锂离子掺杂对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 正极材料电化学性能的影响

马迪，周英贤，张露露，杨学林

三峡大学

近年来，随着锂离子电池在便携式电子市场的广泛应用，尤其是电动汽车市场的迅速发展，锂资源被

大量消耗并将面临枯竭。因此，以资源丰富、成本低廉、分布广泛的钠为基础原料的钠离子电池受到了人们的广泛关注。聚阴离子型正极材料氟磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$) 具有开放式三维 NASICON 结构，能产生很大的间隙空间适合钠离子快速地迁移，当结构中的两个钠离子可逆脱嵌时其理论容量可达 128 mAh g^{-1} 。但由于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 自身结构带来的导电性差而造成其实际容量远低于理论容量。为提高 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 的导电性，常用的改性方法主要有碳包覆和金属离子掺杂等。本文通过溶胶-凝胶法对氟磷酸钒钠进行锂离子掺杂改性，并对其电化学性能进行研究。测试结果表明：锂离子掺杂复合材料展示出较好的电化学性能，该材料在 50 mA g^{-1} 电流密度下首次放电比容量为 102.4 mAh g^{-1} ，经 100 次循环后仍能释放出 99.9 mAh g^{-1} 的比容量，容量保持率高达 97.6%。通过锂离子掺杂改性，提高了氟磷酸钒钠正极材料的电化学性能，可见，锂离子掺杂是一种提高氟磷酸钒钠正极材料电化学性能的有效方法。

资助项目：国家自然科学基金项目 (No. 51572151) 和湖北省教育厅科技创新团队计划 (No. T201603)。

A01-P16

基于无烟煤的 SiO/碳复合负极材料研究

宋凡，杨学林

三峡大学

目的:锂离子电池因其优异的性能(如工作电压高、比能量高、循环性能好、使用寿命长、工作温度范围宽、无记忆效应、自放电小、无污染等优点)已成为各种电子产品、无线通讯和运输设施等最主要的能源存储设备。目前商品化锂离子电池主要采用石墨类碳材料作为负极活性物质;然而,石墨类负极材料因其比容量(372mAh/g)不高和锂沉积带来的安全性问题使其不能满足电子设备小型化和车用锂离子电池大功率、高容量要求,因此,研发可替代碳材料的高能量密度、高安全性能、长循环寿命的新型负极材料是锂离子电池能否取得突破的一个重要因素。一氧化硅因其理论比容量高(2400mAh/g)而成为锂离子电池负极材料研究的热点。但其在充放电过程中存在的体积膨胀会引起活性颗粒粉化,最终因硅颗粒间以及颗粒与集流体间的电接触丧失而容量大幅度衰减,阻碍了其商业化进程。方法:为解决这一问题,人们已进行了大量的探索性试验,包括减小硅颗粒粒径,制备硅薄膜及构造硅基复合材料等方法。本文以无烟煤作为新型的碳材料原料,其内既有软碳也含有一定量的硬碳。将无烟煤作为碳源进行石墨化处理,再将少量一氧化硅引入到无烟煤碳材料中可以大大提升材料的可逆容量。结果:该复合负极材料显示出了优异的容量性能、循环性能(0.1A/g 电流下循环 100 圈后可逆容量高达 459.2 mAh/g)和倍率性能。结论:该复合负极材料不仅合成方法简单、易于推广、环保无污染,而且显示出优异的电化学性能,为 SiO 负极材料的应用研究提供一种新思路,具有一定的商业推广价值。

A01-P17

Sb₂S₃/ZnS@C 核-双壳多面体材料的新型设计及其在钠离子电池负极材料中的潜在应用

董士花, 尹龙卫

山东大学材料液态结构演变与加工教育部重点实验室

钠离子电池具有价格低廉,储量丰富等优点,在储能领域被认为是锂离子电池的最佳替代品。然而,目前多数负极材料成分单一,结构不稳定,严重的阻碍了其长远发展。本文目的在于研发一种新型组分的具有稳定结构的钠负极材料,以克服体积膨胀和粉化问题,促进钠离子电池的不断发 展。本文以 ZIF-8 为模板,通过简单的硫化/阳离子置换的方法,设计了一种稳定的 $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{ZnS}@C$ 核-双壳多面体。该多面体以 ZnS 为核, $\text{Sb}_2\text{S}_3@C$ 为复合壳,为钠离子不断的嵌入/脱出所引起的体积膨胀提供了充分的有效空间,解决了易粉化问题,展现了优异的电化学性能。此外,为了保证在制备过程中,完整的多面体形貌不被破坏,从而引入具有保护作用的碳壳层。同时该外壳层也大大提高了复合材料的导电性,进一步优化了电池性能,当电流密度为 100 mA g^{-1} 时,循环 120 圈仍可以得到 630 mAh g^{-1} 的高比容量。因此,这种以 MOF 为前驱体,通过引入碳保护层制备金属硫化物的方法,也可以拓展到其他的体系并应用在二次能源电池中,具有极大的应用价值。

A01-P18

高性能钠离子电池无粘结剂负极材料 NiS@Ni 的研究

陈启长, 倪世兵, 唐俊, 杨学林

三峡大学材料与化工学院

锂离子电池具有的高比能量、低自放电、长寿命、无记忆效应、对环境友好等优点, 在目前的储能市场中占主导地位。随着锂离子电池的大量应用, 市场对锂离子电池的性能提出了更高的要求, 与此同时, 锂元素在地壳中的储量也成为其更大规模应用的限制因素。鉴于此, 寻找锂离子电池代替物是目前工作热点。钠与锂属于同族元素, 和锂具有相似的物化性质, 钠离子电池与锂离子电池具有相似的工作原理。相对于锂, 钠元素资源更丰富、成本更低, 更能够符合规模化储能应用要求, 因而可作为锂离子电池代替物。过渡金属硫化物作为钠离子电池负极理论容量较高, 兼具环境友好、价格低廉等优点。其中, NiS 具有较高的理论容量 (592mAh/g), 极具研究价值。然而, 其导电性较差, 且循环过程中会出现结构破坏, 导致其电化学性能不理想。本文通过低温干法硫化方法在泡沫镍表面原位生长 NiS, 所制备的 NiS@Ni 作为钠离子电池负极显示了明显的充、放电平台及优异的循环性能: 在 0.45mA/g 恒定电流密度下循环 160 次之后, 充、放电容量保持在 363 和 370mAh/g。泡沫镍具有三维多孔结构, 作为复合基体能显著增强材料的导电性和结构稳定性, 从而提升电化学性能。

A01-P19

核壳结构的颗粒状 Ni₂P@无定形碳负载的三维石墨烯气凝胶结构的制备及储钠性能研究

苗显光, 尹龙卫

山东大学材料液态结构演变与加工教育部重点实验室

目的: 为了改善过渡金属磷化物作为钠离子电池电极材料时表现出的体积膨胀和动力学性能不佳的问题, 展现良好的储钠性能。

方法: 水热法, 溶胶凝胶法, 高温磷化法。

结果: 首次合成了核壳结构的颗粒状 Ni₂P@无定形碳负载的超轻三维石墨烯气凝胶结构 (Ni₂P@AC/GA), 其中无定形碳包裹在 Ni₂P 颗粒表面, 形成核壳结构并均匀附着在石墨烯气凝胶的片层上。将其作为钠离子电池负极材料时, 展现出优异的循环稳定性, 良好的倍率性能和稳定的长循环性能。在 0.1 A g⁻¹ 的电流密度下, 循环 100 圈能保持 253.6 mAh g⁻¹ 的比容量; 在 1 A g⁻¹ 的大电流密度下循环 2000 圈, 仍能稳定保持 124.5 mAh g⁻¹ 的比容量。

结论: 独特的核壳结构的颗粒状 Ni₂P@无定形碳负载的超轻三维石墨烯气凝胶结构展现了良好的储钠性能, 主要得益于无定形碳壳层与三维连通石墨烯气凝胶结构的协同作用: 二者都可以很大程度上缓解 Ni₂P 在循环过程中的体积膨胀, 防止团聚、极化等问题, 增加结构稳定性; 二者都可以提高导电性, 改善电极的动力学性能; 石墨烯气凝胶特有的超轻密度、多孔特性、三维连通骨架结构可以缩短钠离子传输路径, 减少体积膨胀对粘合剂等造成的冲击应力。

A01-P20

碳纳米管缠绕羟基氟化物修饰的 3D 导电网络用于锂-硫电池

李彩霞, 尹龙卫

山东大学 材料液态结构演变与加工教育部重点实验室

锂-硫电池(LSBs)发展迅猛, 但其实际应用受到导电性差、穿梭效应和体积变化大的限制。为了提升其性能, 解决循环过程基本科学问题设计了碳纳米管缠绕的三维导电碳网络/硫复合材料 (CNTs/MOFs-C/Al₂(OH)_{2.76}F_{3.24}/S) 用于 LSBs 正极材料。浓硫酸处理过的碳纳米管(CNTs)因羟基、羧基的存在表面带有负电荷; Al-MOFs 衍生的海绵状的多孔碳具有丰富的分级孔道结构, 适量的 HF 处理之后使得 Al³⁺转化成羟基氟化铝; 阳离子表面修饰剂 (PDDA) 修饰后多孔碳表面带有正电荷。通过静电作用合成 3D 导电网络。原位生成的 Al₂(OH)_{2.76}F_{3.24} 纳米颗粒具有羟基可以和多硫化物发生反应起到化学固硫的作

用, 强极性的 Al-F 键与极性的多硫化物具有化学亲和作用, 可有效防止活性物质的流失。3D 连通的 CNTs 有效改善电子的传输, 提升电化学循环过程中的动力学。XPS 表明 $\text{Al}_2(\text{OH})_{2.76}\text{F}_{3.24}$ 纳米颗粒与多硫化物形成很强的化学结合, 拆开循环后的电池检测到硫代硫酸盐、连带硫酸盐, 说明羟基可对多硫化物起到化学键合作用; 另外在 Al 的精细谱中可观测到向低结合能偏移的现象, 证明多硫化物被极性的 Al-F 键所吸引, 进而引起了峰位置偏移。通过对比不同正极材料的 CV 曲线可以发现, CNTs 的缠绕显著改善了电化学反应速率并减小电极之间的极化现象, 电子的传输得到了有效改善, 并且反应动力学因此得到提升。通过这种设计, LSBs 性能得到提升, 在 2 Ag^{-1} 电流密度下, 循环寿命高达 2000 次, 并保持容量高达 719 mAh g^{-1} , 单圈容量衰减率 0.02%, 库伦效率接近 100%。性能的提升可归因于羟基的化学固定作用, 极性键的化学吸附以及 CNTs 提供的 3D 电子传输通道, 三者之间协同作用, 有效提升了反应动力学, 解决了 LSBs 穿梭效应、电子传输能力差的问题, 为推动 LSBs 的发展提供了思路。

A01-P21

生长在三维网状石墨烯表面的 ZIF-67 衍生核壳结构 CoP@C 的制备及储钠性能

葛晓丽, 尹龙卫

山东大学

金属有机骨架化合物 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 由金属离子和有机配体通过配位键结合形成。以 MOFs 为前驱体制备的衍生物通常具有多孔性、大比表面积等特点, 经磷化获得的金属磷化物比容量高, 是极具潜力的钠离子电池电极材料。但磷化物导电性能差, 可与导电性好的材料复合, 进行电化学性能研究。

本文利用静电吸附作用, 在泡沫镍表面均匀包覆还原氧化石墨烯(RGO), 形成三维网状 RGO 结构。利用 RGO 和金属离子的化学键和, 在三维网状 RGO 表面均匀生长 ZIF-67。经低温磷化, 获得核壳结构的 CoP@C -RGO-NF。作为自支撑负极材料, 进行钠离子电池性能测试时, 展现出优异的循环稳定性和良好的倍率性能。在 100 mA g^{-1} 的电流密度下, 循环 100 圈, 仍能保持 $473.1 \text{ mA h g}^{-1}$ 的比容量。CoP@C 独特的核壳结构, 可提供丰富的活性位点和快速充放电通道, 减轻脱/嵌钠过程带来的结构变化; 原位生成的碳层可提高复合物的导电性, 阻止 CoP 颗粒的团聚和分解, 缓解充放电过程中带来的体积膨胀; 三维网状 RGO 结构可有效提高活性物质 CoP@C 的负载量, 连接分散的 CoP@C 颗粒, 提高导电性。该方法制备出自支撑三维网状结构, 其上均匀生长的 ZIF-67 经低温磷化获得核壳结构的 CoP@C, 展现出优异的储钠性能。两步法低温制备 CoP@C 的方法, 以及石墨烯和泡沫镍复合所利用的静电吸附可推广至其他电化学材料的制备中。

A01-P22

硅酸盐 $\text{Sr}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{Si}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ge,Ga,Al,Ti) 的合成及其离子导电性

李妍, 蔡嘉玮

北京石油化工学院

离子导电材料可以应用到燃料电池或者传感器等领域中, 得到了人们的广泛研究。在硅酸盐母体 SrSiO_3 中进行 Sr 位的碱金属掺杂, 可以使该体系在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内具有良好的离子导电性。本文通过固相反应法合成了一系列 Si 位掺杂的化合物 $\text{Sr}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{Si}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ge,Ga,Al,Ti)。X 射线衍射谱图显示 Al 元素的掺杂, 完全无法得到单一物相。当 Ga, Ti 元素的掺杂量小于 0.1 时, 可以获得与 $\text{Sr}_{0.55}\text{Na}_{0.45}\text{SiO}_3$ 相同的衍射曲线, 而 Ge 元素掺杂量达到 0.2 时, 仍然保持母相结构。采用内标法, 确定各合成化合物中的无定形玻璃相 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的含量。通过交流阻抗测试分析材料的离子电导率, 结果表明随着无定形物质含量的增加, 样品的离子电导率提高。

A01-P23

高能量密度镁基氢化物储热系统的开发

周承商¹, Zhigang Zak Fang², 刘咏¹

1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室

2. Metallurgy Engineering, University of Utah

金属氢化物具有高能量密度、吸放氢反应可逆性好等优点,是一种非常有潜力的热化学储热介质。为解决电动汽车的空调系统能耗较大的问题,提出了一种基于金属氢化物的电动汽车车载储热系统。通过对多种金属氢化物的热力学和动力学性能进行优选,储热系统采用了镁基氢化物和 TiMn₂ 系氢化物作为储能介质。开发了一个储热原型机并进行实验,结果表明:氢化物储热系统有效提供制冷和制热效果,并能够实现充能-放能循环。氢化物作为储热材料具有较好的潜力,基于氢化物的储热系统能够满足车载储热/空调的要求。

A01-P24

高性能锂离子电池负极材料 MoS_{2-x}O_x/石墨烯/碳的研究

张亚琼, 陶华超, 杜少林, 杨学林

三峡大学材料与化工学院

目前商业化的锂离子电池负极材料主要是以石墨类碳材料为主,但其容量较低。二硫化钼是一种具有层状结构的过渡金属硫化物,具有典型的层状结构,这种结构的特征便于锂离子在活性物质中快速的扩散而不引起明显的体积变化,虽然层状的结构有利于锂离子的插入和输出,具有较高的储锂能力(比容量为 670mAh/g),但循环稳定性仍旧令人不满意。石墨烯具有很高的电子传导性能、大比表面积、物理化学稳定性,在锂离子电池电极材料上有重要的研究和应用意义。

本文使用一种涂覆有氧化石墨烯的湿纸巾与钼酸钠和硫脲置于水热釜中,在 200℃温度下水热 24h,制备成 MoS_{2-x}O_x/石墨烯/碳负极材料,经过高温煅烧提高材料的结晶性,然后在氧气中低温煅烧形成 MoS_{2-x}O_x/石墨烯/碳负极材料。

该 MoS_{2-x}O_x/石墨烯/碳负极材料材料在 100mA/g 的电流密度循环 25 圈后仍可达到 837 mAh/g 的放电比容量。

在低温煅烧过程中氧原子部分取代硫原子,造成 MoS₂ 晶格缺陷,改善材料的电导率,提高材料的稳定性。该复合材料作为锂离子电池负极材料表现出了优良的性能,也为其它锂离子电池负极材料的制备提供了实验思路和方法。

A01-P25

以工业含铁废酸制备磷酸铁锂正极材料

王吉青, 孙华斌, 张露露, 杨学林, 徐凤

三峡大学材料与化工学院

目的:自 1997 年 Goodenough 等人发现橄榄石结构磷酸铁锂(LiFePO₄)可用作锂离子电池正极材料以来, LiFePO₄ 便因其安全、环保、比容量高、循环性能优异、高温特性好等优点,被誉为最具发展前景的锂离子电池正极材料。目前,磷酸铁锂的合成工艺主要有草酸亚铁工艺、铁红工艺和磷酸铁工艺。相较于前两种工艺,磷酸铁工艺不仅制备过程简单,而且容量性能和倍率性能也极具优势,而且磷酸铁工艺物质利用率高,但其成本也较高,仅磷酸铁一项就达到了原材料成本的 50%以上。所以,降低磷酸铁合成成本是该路线成为磷酸铁锂主流合成路线的关键。目前,磷酸铁合成工艺中的铁源主要是铁盐,使得其合成成本很难降下来。方法:本研究以工业含铁废酸为铁源,首先在低温下合成电池级磷酸铁,再通过固相烧结得到磷酸铁锂正极材料。结果:由废酸制备的电池级磷酸铁为纯相二水磷酸铁,不含任何杂质,其铁磷比在 0.95~1.03 范围内,满足电池级磷酸铁的商业化要求。由该磷酸铁合成的磷酸铁锂正极材料在 1C 时的放电比容量可达 132.3 mAh g⁻¹。结论:这种利用工业含铁废酸先制备磷酸铁再合成磷酸铁锂的工艺,不仅大大降低了磷酸铁锂的合成成本,而且还最大化地降低了工业废酸的污染,有着广泛的市场价值和应用前

景。

资助项目：国家自然科学基金项目（No. 51572151）和湖北省教育厅科技创新团队计划（No. T201603）。

A01-P26

退火温度对(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ 陶瓷的铁电、压电性能的影响

蒋艳平

广东工业大学

本文用传统的固相反应法钙钛矿只制备了 (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ (BCZT) 陶瓷，对样品进行了不同温度（1200，1230，1250，1270 and 1300°C for 24 h）下的退火，用 XRD 对样品进行了微观结构的表征，发现样品都具有单相的钙钛矿结构。并对其介电、铁电、压电、储能特性进行了测试与研究。用 Curie-Weiss 定律和修正的居里-外斯定律分析了介电性能，发现 BCZT 陶瓷在温度从 523 冷却到 298 K 时，存在扩散相变，居里-外斯指数都大于 1.5。经 1270 °C 退火的样品的 $\epsilon_m = 7950$ ， $T_c = 357$ K， $C = 1.16 \times 10^5$ K，压电系数高达 291 pC/N。根据电滞回线计算分析了样品的储能效率。所有的实验结果表明 BCZT 是一种有应用前景的无铅友好材料。

A01-P27 石墨烯基柔性电极材料的研究

陶华超，杨学林

石墨烯因其优异的性能和独特的二维结构成为材料领域研究热点。三维石墨烯基复合材料由于其优异的导电性、可调节的孔隙率和独特的机械特性，在能量存储领域引起了越来越多的关注。二氧化锡具有高的理论容量 790 mAh g⁻¹，但循环性能较差，而石墨烯泡沫具有三维多孔的导电网络可以有效地缓解 SnO₂ 在充放电过程产生的体积效应，改善材料的循环性能。采用一步水热法和冷冻干燥技术合成了碳包覆二氧化锡/氧化石墨烯泡沫。该泡沫作为自支撑锂离子电池负极材料表现出较高的比容量和良好的循环稳定性，在电流密度为 100 mA g⁻¹ 下循环 130 圈后比容量可达 717 mAh g⁻¹。三聚氰胺泡沫具有高的含氮量，通过高温热解可以得到氮掺杂碳泡沫，氮掺杂碳泡沫有效地提高了材料的电化学性能。通过廉价的三聚氰胺泡沫碳化制备三维柔性的氮掺杂碳泡沫，再将 Si/聚乙烯醇/氧化石墨烯涂覆在三聚氰胺泡沫上，通过高温热解制备了三维的还原氧化石墨烯/硅/氮掺杂碳泡沫。该泡沫作为锂离子电池负极材料表现出优异的电化学性能，在电流密度为 100 mA g⁻¹ 下循环 100 圈后比容量可达 749 mAh g⁻¹。由于三聚氰胺具有较高的含氮量，可以在热解过程中形成 NC 泡沫，氮原子的存在可以在碳材料中产生更多的缺陷，为锂离子的存储提供更多的活性位点。

A01-P28

锂含量对海水激活电池用 Mg-3 wt.% Al 合金腐蚀电化学行为的影响

李起¹，王日初¹，王乃光²，彭超群¹，冯艳¹

1. 中南大学

2. 广东工业大学

采用真空熔炼法制备 Mg-Al-Li 系合金，研究锂含量对 Mg-3 wt.% Al 合金腐蚀电化学行为的影响。通过电化学技术结合显微组织表征系统地研究添加不同含量 Li 的 Mg-3 wt.% Al 合金在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为。结果表明，添加 8 wt.% Li 可以使合金在放电过程中电位负移，且能抑制自腐蚀，具有最高的阳极利用率。原因在于此合金含 α -Mg 和 β -Li 双相，能通过自剥落使其腐蚀产物脱落并促进放电过程中的均匀溶解。添加 4 wt.% 的 Li 使合金在开路电位和小电流密度下自腐蚀较严重，而添加 12 wt.% Li 不利于合金放电过程中腐蚀产物的剥落。因此，Mg-3 wt.% Al-8 wt.% Li 合金适合作为阳极用于海水激活电池。

A01-P29

通过干燥工艺调控颗粒团聚并探究其对电化学性能的影响:以非晶 MnO_2/C 复合材料为例

崔芒伟

太原理工大学材料科学与工程学院

氧化物/氢氧化物类赝电容材料比电容远高于碳材料,是目前超级电容器电极研究的热点之一。然而值得注意的是,即使具有相同的化学组成,不同研究者所得氧化物/氢氧化物电极材料的循环稳定性依然存在很大差别。这表明,材料结构(如比表面积、孔结构、团聚性等)不仅影响电化学反应动力学行为,而且也影响其电化学循环稳定性。以非晶 MnO_2/C 复合材料为例,利用常规干燥、冷冻干燥两种方式获得具有不同团聚特性的对比样品,系统考查了颗粒团聚特性对样品电化学性能的影响。冷冻干燥样品在 1 A/g 的电流密度下比容量可达 492 F/g, 5000 次循环容量保持率为 60.7%; 常规干燥样品在 1 A/g 的电流密度下比容量为 440.5 F/g, 5000 次循环容量保持率为 70.9%。研究表明,颗粒间的团聚从一正一负两个方面影响材料电化学性能:(1) 团聚减小了材料比表面积和孔隙率,降低比电容;(2) 团聚增加了颗粒间的强合力,提高了材料在循环过程中的结构稳定性。这一研究表明,对于氧化物/氢氧化物类赝电容材料,合理调节材料颗粒间的结合力/结合方式对于同步实现高比电容与高循环稳定性至关重要。

A01-P30

(2-吡啶)-噻唑取代卟啉衍生物配合物光敏染料的设计与理论研究

赵剑英, 陈胜天

淮阴师范学院

用密度泛函理论(DFT)以及含时密度泛函理论(TDDFT)方法,研究了 2-(4-(3,6-二羧基-9H-吡啶)对苯基)-4-(2-吡啶)-噻唑配体的 Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Ag(I) , Ru(II) 及 Cd(II) 配合物染料分子的几何和电子结构、吸收光谱、电子注入寿命及染料吸附于 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 后导带能级的移动等性质。计算结果表明 Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , 和 Ru(II) 在可见光区的吸收蓝移, 光谱响应增强。配合物通过两个 Ti-O 键几乎垂直地吸附在 $(\text{TiO}_2)_{38}$ 团簇的表面, 二面角在 $77.4-82.6^\circ$ 之间, 这样的结构有利于电子的注入。激发态电子的注入导带的时间在飞秒量级, 展现出超快的电子注入速率, 且随金属离子的变化不大。染料吸附之后所引起的 TiO_2 半导体导带能级移动在 0.16-0.27 eV 之间, 有利于开路电压的提高。 Fe(II) , Co(II) 和 Ru(II) 配合物吸附具有较高的电子复合速率, 这将具有更高的短路电流、开路电压和效率, 将成为染料敏化太阳能电池领域中具有潜力的光敏化剂。

A01-P31

咪唑[4,5-f][1,10]邻菲罗啉-卟啉配体配合物染料的合成与光伏性能研究

张宇, 赵剑英, 谢渊

淮阴师范学院

染料敏化太阳能电池具有成本低、制备工艺简单和相对较高的光电转换效率, 成为太阳能电池领域的研究热点。本课题组设计合成了 2-((9-对苯甲酰基-3, 6-二(咪唑)[4,5-f][1,10]邻菲罗啉-卟啉配体, 并得到了基于此配体的铜(II)、钴(II)、镍(II)和锰(II)配合物, 对配合物进行了红外、紫外-可见、荧光及循环伏安及稳定性表征。配合物负载于纳米 TiO_2 , I_3 为电解质, 由这些染料敏化的电极制得的电池短路电流 11.27-14.06 mA/cm², 开路电压 0.53-0.64 V, 光电转化效率 2.77-3.43%。用密度泛函理论(DFT)及含时密度泛函理论(TD-DFT)对染料的几何结构、电子结构、吸收光谱、电化学性质、电子复合以及前线轨道等进行了研究。

A01-P32

脉冲激光诱发 Al/PTFE 含能多层膜反应实验研究

孙秀娟
化工材料研究所

亚稳态分子间复合物 (Metastable Intermolecular Coposite, MIC) 是一种新型的复合含能材料, 一般为两种或多种可以发生放热反应的材料颗粒、粉末混合物或者二维/三维有序结构的复合薄膜。MIC 具有诸多优异性能, 近年来相关研究很多。本文针对一种二维有序结构的 MIC 材料, 即 Al/PTFE 叠层薄膜, 进行了单脉冲激光加载实验, 研究层状复合薄膜的结构参数对响应结果的影响。

实验所用样品为磁控溅射沉积的不同厚度、调制周期、调制比的 Al/PTFE 叠层薄膜。使用波长为 1064nm 的 Nd: YAG 激光器, 选用相同功率、不同脉冲宽度的激光单脉冲对样品进行了加载实验, 表征实验前后的样品的状态并分析。

单脉冲激光加载可以诱发 Al/PTFE 叠层薄膜的反应, 但是在本实验条件下未达到持续传播, 而只形成了皇冠状烧蚀斑, 因此根据烧蚀斑的反应区范围来衡量反应程度。结果显示在相同激光参数下, 调制周期小、调制比接近平衡的样品反应区面积更大, 说明燃料/氧化剂比例接近平衡且精细的结构对于激光诱发反应是有利的。

A01-P33

第一性原理研究过渡金属 (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, V) 掺杂对 Mg_7TiH_{16} 稳定性和放氢性能的影响

陈雨莹, 代建红, 宋岩
哈尔滨工业大学 (威海)

Mg_7TiH_{16} 的与 MgH_2 具有相近的储氢容量和氢解吸速率 (7wt.% 和 5.5 wt.%), 但是放氢温度比 MgH_2 低 130K, 因此成为最具有潜力的储氢材料之一。然而, 强烈的 Ti-H 键合不利于氢的解离。选择适宜的过渡族金属 (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, V) 掺杂削弱 Ti-H 键能够有效改善体系的放氢性能。本文运用第一性原理计算方法研究过渡族金属掺杂对 Mg_7TiH_{16} 稳定性以及氢解离的影响。我们发现替代掺杂使体系晶胞随着替代原子半径的变化放大或者缩小, 这种变化在晶格的三个方向是相同的; 然而, 间隙掺杂导致晶格的三个方向发生不同程度的畸变。除 Sc, V 外, 其他原子很难替代 Ti 原子; 过渡族金属原子更可能存在于体系的间隙中。掺杂使体系结构发生扭曲, 降低了体系的稳定性, 过渡族金属与 H 原子的作用削弱了 Ti-H 间的键合, 从而促进氢的解离。在所有的元素中 Sc 和 V 具有较低的占位能 (替代和间隙掺杂) 以及较小的放氢能, 因而是最适合改善 Mg_7TiH_{16} 放氢性能的元素。

A01-P34

具有分级孔结构的碱式硝酸镍 ($Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$) 羽毛状纳米结构的高效合成及在高负载量下的电化学性能

史明杰, 康利涛
太原理工大学

在开放环境下通过一步加热硝酸镍和尿素的混合溶液, 获得了纯相的碱式硝酸镍电极材料。其中, 碱式硝酸镍材料现片状, 并堆叠形成羽毛状结构; 纳米片上分布有微孔, 片与片之间堆叠形成介孔, 从而使这种材料具有分孔结构。通过氮气吸附脱附测试可知, 材料比表面积为 $51.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。将该材料用作超级电容器的电极材料, 在 1 A/g 的电流密度下比容量可达 1579 F/g , 在 10 A/g 的电流密度下容量保持率为 71.7% (比容量为 1132 F/g)。为了研究材料负载量的影响, 将材料在集流体上的负载量增大到 17.55 mg/cm^2 时, 该材料的质量比容量仍然高达 1094 F/g , 面积比容量高达 19.2 F/cm^2 。此外, 利用这种硝酸镍羽毛状纳米结构作为正极材料, 商用活性炭作为负极材料组装了非对称超级电容器。该超级电容器在功率密度为 120.7 W/kg 时, 能量密度达到 21 Wh/kg (基于正负两个极片上的活性材料, 粘结剂, 导电剂的总质量)。本实验表明, 这种材料及制备方法在规模化生产高倍率性能电极材料上具有潜在的应用前景。

A01-P35

(Co,Fe)3O4/Co3O4/rGO 三元复合材料的制备及储锂性能

王丹, 陈坚, 徐晖

东南大学

二元过渡金属氧化物因其高的电化学活性和比容量而成为理想的锂离子电池负极材料,但在充放电过程中仍存在体积膨胀大、导电性差的问题。研究表明石墨烯具有良好的导电性和柔性,为了提高二元过渡金属氧化物的导电性和电化学性能,本文采用石墨烯作为承载基体,制备了三维结构的复合材料。以钴、铁的氢氧化物为二元金属氧化物前驱体,氧化石墨烯(GO)为还原氧化石墨烯(rGO)的前驱体,利用一步水热法制备了石墨烯负载二元金属氧化物((Co,Fe)₃O₄/Co₃O₄/rGO)的复合材料。通过X射线衍射分析(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)确定了产物的物相组成与化学成分。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)结果表明,(Co,Fe)₃O₄与Co₃O₄相分别呈现纳米颗粒和纳米线形态,且镶嵌于石墨烯片层中。将复合材料作为锂电池负极对其进行扣式电池组装,恒电流充放电和循环伏安法测试,结果显示该复合材料在具有极其优秀的储锂性能,1A·g⁻¹电流密度下循环300次后容量保持在1310.5 mA·h·g⁻¹,在5 A·g⁻¹的电流密度下首次放电比容量为1254.2 mA·h·g⁻¹,循环1500次后放电比容量仍有305.1 mA·h·g⁻¹。该复合材料的电化学性能较复合前有很大的提升主要归因于:(1)石墨烯基底缓冲了(Co,Fe)₃O₄、Co₃O₄在充放电过程中的体积变化并提供了导电网络;(2)多孔纳米线状的Co₃O₄提高了材料比表面积,促进了电解液的渗透和锂离子的扩散。(3)(Co,Fe)₃O₄纳米颗粒预防了石墨烯片层的堆叠,增大了与电解液的接触面积,提高了动力学性能。

A01-P36

多级孔结构的C-SnO₂@石墨烯锂电负极材料的研究

徐晖, 陈坚, 王丹

东南大学

二氧化锡(SnO₂)因其高的理论容量(782 mAh/g),低的生产成本,广泛的来源以及无毒无害等优势被认为是最有应用潜力的锂离子电池负极材料之一。然而,SnO₂在充放电过程中产生巨大的体积膨胀,导致电极粉化,容量迅速下降以及不稳定的固态电解质(SEI)膜,这严重地限制了它的实际应用。为了克服SnO₂体积膨胀,我们设计了一种多级孔结构的C-SnO₂@石墨烯泡沫复合材料来提高其电化学性能。

首先,我们用羧甲基纤维素钠(Na-CMC)对纳米SnO₂进行表面修饰,这将增强它与石墨烯之间的结合力,然后通过冷冻干燥法构建了CMC-SnO₂@氧化石墨烯泡沫结构,最后将这些泡沫在氩气中进行热处理得到多级孔结构的C-SnO₂@石墨烯泡沫复合材料。

该复合材料展示出许多有利的结构特征,如多级孔,互联的石墨烯网络,电解液阻挡层以及丰富的内部空间等。当作为锂离子电池负极时,该材料展示出优异的倍率性能和循环性能,在8 A/g的电流密度下拥有427.9 mAh/g的容量,在1 A/g的电流密度下,经700次循环后,容量依然保持在1458.8 mAh/g。

该材料突出的电化学性能主要归功于以下因素:(1)多级孔、丰富的内部空间以及柔韧的石墨烯泡沫有效地缓解了SnO₂的体积膨胀;(2)内部互联的石墨烯网络提供了连续的导电通路;(3)石墨烯作为电解液阻挡层避免了SnO₂直接暴露在电解液中,稳定了SEI膜。

A01-P37

Zn-doped-Ni-MOF 基超级电容器电极材料的制备及其电化学性能

陈元勋, 蔡克峰

同济大学 材料科学与工程学院 上海市金属功能材料开发应用重点实验室

为制得性能优异的超级电容器电极材料,在酸性溶液条件下,通过溶剂热的方法成功制备了金属有机框架化合物(Zn-Doped-Ni-MOF),并将其应用于超级电容器的电极材料中。通过X射线衍射(XRD)、

场发射扫描电子显微镜（FESEM）、透射电子显微镜（TEM）等手段分析了该材料的结构及形貌，同时通过循环伏安法、恒流充放电法、电化学阻抗法研究了其电化学性能；研究表明，在酸性溶液中，由于 Zn 掺杂的作用，花状多孔微球结构体促进电解质离子扩散的同时，也有效抑制了晶体的塌陷，掺杂试样在电流密度为 1 A/g 时，比容量高达 1740 F/g，比纯的 Ni-MOF 电极材料的性能提高了 22 %。因此，本文所制备的材料可作为一种性能优异的超级电容器电极材料。

A01-P38

微波辅助法合成硒化锡超级电容器电极材料

倪丹，陈元勋，蔡克峰

同济大学 材料科学与工程学院 上海市金属功能材料开发应用重点实验室，上海

硒化锡（SnSe）作为一种重要的二元 IV-VI 族层状硫属半导体化合物，具有特殊的电子和光电性质，已经被广泛应用于能量储存和光伏设备中。然而，关于 SnSe 作为超级电容器电极材料的研究报道却很稀少。为了提高 SnSe 合成的效率，并将其应用于超级电容器中。本文，我们首次用一种简单、快速并且高产的方法——微波辅助法成功合成了 SnSe 纳米结构。采用微波加热时间分别为 6min、10min 和 15min 合成了三种不同的样品（分别标记为 S-1、S-2 和 S-3）。XRD 分析表明，随着加热时间的延长，SnSe 合成反应更加完全。其中，样品 S-3 具有最佳的比电容和倍率性能（5 mV/s 时为 533.33 F/g，100 mV/s 时为 282.67 F/g），以及最佳的循环稳定性。因此，我们认为微波辅助法是合成 SnSe 电极材料非常有潜力的方法。

A01-P39

锂离子电池石墨负极-电解液界面膜的形成及表征

刘勇，谢凯，盘毅，郑春满

国防科学技术大学航天科学与工程学院

锂离子电池石墨负极-电解液界面膜（SEI 膜）是石墨在脱嵌锂过程中在其表面形成的一层过渡保护层，其主要可能组份是电解液分解而生成的 RCOOLi，ROLi，ROCOOLi，Li₂CO₃，LiF，Li_xPF_yO_z 等。SEI 膜主要在石墨的首次脱嵌锂过程中形成，并在其后的循环或存储过程中趋于稳定，其对锂离子电池的倍率性能、循环寿命、存储寿命等电化学性能具有较大的影响。为消除粘结剂对 SEI 膜表征的影响，本文以纯石墨为负极，以 1.2 M LiPF₆ EC:EMC 3:7 (vol%) 为电解液，制备石墨/锂半电池。利用电化学阻抗谱研究石墨在首次脱嵌锂过程中阻抗变化，同时，采用透射电镜（TEM）和透射扫描电镜（STEM）对首次循环后石墨表面的形貌进行分析，分析表明，石墨表面 SEI 膜主要是在石墨首次脱锂过程中，嵌锂量由 100% 将至 70%，对锂电位约 0.1 V 时形成。其最终形成的 SEI 厚度约为 10~20 nm。X 射线光电子能谱和红外分析表明，其表面组分主要是 RCOOLi、Li₂CO₃ 和 LiF 三种组份。

A01-P40

多功能复合正极材料的制备及其锂-硫电池研究

吴刚，朱召彦，王玉忠

四川大学 化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室

在诸多新一代电池体系中，锂-硫电池具有高的理论比容量和能量密度，且作为主要正极材料的硫单质具有无毒、便宜和天然丰度高等特点。尽管，上述优点赋予了锂-硫电池成为低成本、环境友好、高能量密度的新一代电池系统的可能性，然而在实际的充放电循环中其寿命短，容量衰减十分显著，从而使得锂-硫电池要实现真正的商业化还面临巨大的挑战。在此，我们通过多级结构和多种功能设计、多硫化物的化学与物理协同吸附绑定，采用化学修饰或物理共混以及相结合的方法制备了各种含硫的复合正极材料。通过多种分析测试手段研究了复合正极材料的结构和性能。进一步，将复合正极材料组装成锂-硫电池，研究其电化学性能、充放电行为等。结果表明：所获得的复合正极材料具有高的载硫率、显著的多硫吸附绑定

效果；对于自支撑的正极膜材料，还表现出良好的导电性和力学性能；基于上述复合正极材料的锂-硫电池具有较高的比容量、较好的稳定性和较长的循环寿命。该研究可能为其他二次电池体系的设计研究提供方法和理论借鉴，为新一代锂-硫电池，尤其是锂-硫电池的商业化探索奠定一定的科学基础。

A01-P41

多孔碳/Fe₃O₄ 纳米纤维锂离子电池负极材料的制备与研究

赵树元^{1,2,3}，孙显强^{1,2,3}，王利丹^{1,2,3}，何建新^{1,2,3}

1. 中原工学院
2. 河南省纺织服装协同创新中心
3. 河南省功能性纺织材料重点实验室

采用一种简易的静电纺丝原位合成和后续的热处理制备多孔碳/四氧化三铁（Meso-C/Fe₃O₄）纳米纤维用于高性能锂离子电池负极材料。含有乙酰丙酮铁的聚丙烯腈/聚甲基丙烯酸甲酯混合溶液被直接用作静电纺丝前驱液。Meso-C/Fe₃O₄ 纳米纤维呈现多孔的结构和凹凸不平的形貌。Meso-C/Fe₃O₄ 纳米纤维的比表面积和孔体积分别为 303.2 m²/g，孔体积为 0.317 cm³/g 明显高于 C/Fe₃O₄。多孔-C/Fe₃O₄ 纳米纤维电极在电流密度为 100mA/g 时初始放电比容量高达 1380mAh/g，循环 100 次后，稳定比容量为 641mAh/g。这种电极材料表现出优良的倍率性能，在电流密度为 5A/g 时，其可逆比容量仍维持在 334mAh/g。Meso-C/Fe₃O₄ 优秀的电化学性能主要是由于其独特的结构，一个较高比表面积的微孔结构为 Li⁺的插入提供了更多的活性位点，缩短了 Li⁺的传输距离，缓冲了体积变化。

A01-P42

Fe 掺杂 Pr_{1.3}Sr_{0.7}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+δ} 透氧膜材料的制备与性能研究

刘梦，程继贵，王语

合肥工业大学材料科学与工程学院

具有 K₂NiF₄ 结构的混合离子-电子导体复合氧化物（A₂BO₄）因具有较高的电化学性能、热稳定性以及氧化、还原催化活性等，在氧分离和 IT-SOFC 阴极材料等方面具有良好的应用前景。虽然 K₂NiF₄ 型结构的透氧膜材料具有高的结构稳定性，但与钙钛矿材料相比，其透氧量仍然相对较低。研究表明，通过对 A、B 位进行缺陷处理、过渡金属离子取代和共掺杂 Ga³⁺等，可以增加其结构中氧空位和间隙氧浓度，从而提高其透氧率。本文以具有 K₂NiF₄ 结构，并具有较高电导率的 Pr_{1.3}Sr_{0.7}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+δ} 材料为基体，尝试在 Ni 位掺杂高价态 Fe³⁺，以改善提高其透氧率，以获得综合性能更为优异的新型透氧膜材料。实验中，以甘氨酸-硝酸盐法（GNP）制备前驱体，经煅烧后获得 Pr_{1.3}Sr_{0.7}Ni_{0.7-y}Fe_yCu_{0.3}O_{4+δ}（y=0、0.025、0.05、0.1）粉体，经压制成形、烧结后得到烧结体样品。XRD 分析表明所得烧结体在室温下都具有单一的四方相类钙钛矿结构，且随着掺杂量增加，衍射峰向小角度偏移，这说明 Feⁿ⁺成功掺入晶格中。通过 EDS 能谱分析发现，样品的元素比例与理论相符，表明该材料具有较好的成分稳定性。同时，烧结体的致密度采用阿基米德排水法测得，均在 95%以上。通过直流四端子法考察其电导率，发现 Pr_{1.3}Sr_{0.7}Ni_{0.7-y}Cu_{0.3}Fe_{0.025}O_{4+δ} 具有最高的电导率，在 573K-1223K 温度范围内，其电导率最高达 260S·cm⁻¹，且随着 Fe 含量增加，电导率逐渐下降。本实验用自制的透氧测试装置测试了不同 Fe 含量在不同温度下的透氧速率。结果表明，随温度升高透氧速率逐渐增加，当掺杂量 y=0.05 时，透氧量最高，950℃下（厚 0.5mm，air/He）透氧速率为 12μmol min⁻¹cm²，为未掺杂的 2~3 倍。

A01-P43

金属支撑体微观结构调控与 CH₄ 原位重整性能的构-效关系研究

李凯，张卫旋，何志

西安石油大学

金属支撑固体氧化物燃料电池 (MS-SOFC) 是一种不同于传统金属陶瓷阳极支撑的新型燃料电池, 具有成本低廉, 结构强度高, 抗热震性好等优点。SOFC 的 CH_4 原位重整金属支撑体需要具备良好的催化重整活性和抗积碳性能。本文将负载型催化剂 (Ni-TiO_2) 与金属支撑体 (Ni-Fe) 相结合, 精确调控微观结构, 实现金属支撑体重整性和抗积碳性的双重优化。以 NiO 和 Fe_2O_3 为原料, 采用流延-丝网印刷-共烧结工艺制备 Ni-Fe 合金支撑固体氧化物燃料电池, 通过溶液注入法在三维网络 Ni-Fe 合金骨架表面包覆 Ni-TiO_2 复合颗粒。在此基础上, 结合理论模拟计算, 阐明 Ni-TiO_2 界面强相互作用及其抗积碳机理, 探究 Ni-Fe 合金支撑体微观结构调控规律, 明晰金属支撑体成分和结构对 CH_4 重整性能和 MS-SOFC 电化学稳定性的影响规律。研究将为基于碳氢燃料的 MS-SOFC 阳极材料组成和微观结构设计提供实验和理论依据。

A01-P44

Sep/CNT/S@PANI 复合正极材料的制备及其在锂硫电池中的应用

袁国龙¹, 潘俊安¹, 柴二亚¹, 程豪¹, 谢淑红²

1. 湘潭大学 材料科学与工程学院 薄膜材料及器件湖南省重点实验室

2. 湘潭大学 低维材料及其应用技术教育部重点实验室

以天然海泡石(Sep)、碳纳米管(CNT)和单质硫(S)为原料, 采用真空熔融法制备了 Sep/CNT/S 复合材料, 再通过化学氧化聚合法对其进行聚苯胺(PANI)包覆, 制得 Sep/CNT/S@PANI 作为锂硫电池正极材料。利用海泡石具有疏松多孔以及较大的比表面积, 能够作为载体负载硫, 且海泡石中富含的 Si-O 键对多硫化物有吸附性, 有利于抑制“穿梭效应”; 另一方面, CNT 和 PANI 可以提高材料的导电性, 且 PANI 包覆层对硫具有固化作用, 从而使得 Sep/CNT/S@PANI 复合材料表现出优异的电化学性能。实验测试结果显示 Sep/CNT/S@PANI 复合材料在 0.5 C (1 C=1675 mAh/g) 倍率下, 首次放电比容量高达 1480 mAh/g, 循环 300 次后, 容量仍可保持在 950.6 mAh/g, 库伦效率在 85%以上; 在 2 C 倍率下, 首次放电比容量为 1195 mAh/g, 循环 500 次后容量保持在 500 mAh/g 左右, 库伦效率保持在 86%以上, 表现出较好的充放电循环性能。

A01-P45

高电导率/长期稳定性的 SOFC 阳极材料: A_2FeMoO_6 (A=Ca, Sr, Ba)

李翊宁, 魏涛

济南大学材料科学与工程学院

清洁、节约, 高效的新型能源与装置显然是全人类努力的目标和方向。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环保的发电装置。本摘要主要研究氧离子/电子混合导体(MIEC) A_2FeMoO_6 (AFMO, A = Ca, Sr, Ba)作为固体氧化物燃料电池的阳极材料的氧离子传导机制。通过溶胶凝胶法制备所需 AFMO 材料, 经单电池测试, AFMO 在中温固体氧化物燃料电池中作为阳极材料, 表现出其优异的性能。在阳极气氛下, 尽管 SFMO 表现出非线性的阿累尼乌斯行为, 但具有优异导电性以及燃料气催化活性, BFMO 和 SFMO 在阳极严苛环境中也显示出极好的相稳定性。AFMO 阳极性能随着 (Ca < Ba < sr < span="" >) 的顺序而降低, 这主要归因于在还原气氛下材料氧空位含量的影响。随着可移动氧空位含量的增加, 阳极材料的极化电阻减小, 也可以明显降低电池的过电位。在中温固体氧化物燃料电池的应用中, AFMO 由于具有高的电子/氧离子电导率和氧离子渗透能力, 是一个具有应用前景的阳极材料。

A01-P46

基于气相沉积原位聚合法制备 PEDOT-MnO₂ 超级电容器电极

高雪, 周竞博, 胡静, 邹德春

北京大学化学学院

新能源领域一直是发展中研究的热点, 超级电容器因高的功率密度、长的循环寿命和较快的充放电速

率而受到广泛关注。在储能器件中, 电极一般包括三个部分: 活性材料、导电剂和粘结剂, 但是导电剂和粘结剂会影响活性材料多孔的表面, 而且也没有贡献容量, 从而降低了电极的比电容。因此提出一种新的方法简化电极组分将会是一个很好的解决方案, 既充分利用了活性材料的储能容量, 也降低了成本简化了制备过程。

导电高分子 PEDOT 因其较高的导电率、优异的电化学活性及一定的比容量, 可以用于超级电容器的电极材料。在真空下 60℃ 的环境中单体 DBEDOT 可以气相沉积到基底上, 然后原位固相聚合生成 PEDOT。通过简单的旋涂法制备 MnO_2 颗粒膜层, 然后真空下气相沉积并原位固相聚合生成 PEDOT 薄膜, 制备得到基于 PEDOT/ MnO_2 复合薄膜的超级电容器电极。

该方法可以实现多孔 MnO_2 颗粒膜层表面均匀覆盖一层 PEDOT 薄膜, 而且气相法优异的渗透性避免了多孔表面孔隙渗透不足的问题, PEDOT 均匀的包覆住并渗入 MnO_2 颗粒, 除了提供一定的比容量更是起到导电剂和粘结剂的作用, 最终制备的超级电容器电极比电容达 573.5F/g, 相比活性材料只有二氧化锰的电极, 其循环稳定性也大幅提高。该方法也可以用于柔性领域, 基于柔性基底的 PEDOT/ MnO_2 复合电极比电容也达到了 352.9F/g。

通过创新引入气相沉积原位聚合制备 PEDOT 的技术, 为制备导电高分子材料 PEDOT 与 MnO_2 纳米颗粒复合薄膜提供了一种新的策略。这种方法条件温和, 制备的复合薄膜能够在保持 MnO_2 优良电容性质的同时, 利用 PEDOT 的良好特性, 采用低温工艺便可以制备出性能优异稳定的超级电容器电极, 而且这种气相沉积原位合成 PEDOT 的方法可以应用于更多领域, 制备出更多性能优异的 PEDOT 复合材料。

A01-P47

镁-空气电池用 Mg-Al-Pb-Ce-Y 阳极材料的电化学性能

王乃光¹, 李起², 施志聪¹

1. 广东工业大学材料与能源学院
2. 中南大学材料科学与工程学院

开发高性能阳极材料是提高镁-空气电池放电性能的关键。Mg-Al-Pb 系列阳极材料活性强、大电流密度下阳极利用率高, 但在开路电位和小电流密度下该阳极材料自腐蚀严重, 难以成功应用于镁-空气电池。基于此, 本论文往 Mg-Al-Pb 中引入微量 Ce 和 Y 提高其综合电化学性能, 并探讨该阳极材料在放电过程中的溶解机制。

利用感应熔炼通氩气保护制备 Mg-Al-Pb-Ce-Y 阳极材料, 采用恒电流放电、动电位极化扫描和交流阻抗法研究 Mg-Al-Pb-Ce-Y 在 3.5 wt.% 氯化钠溶液中的电化学行为, 并与纯镁、AZ31 镁合金和 Mg-Al-Pb 阳极进行对比。

结果表明 Mg-Al-Pb-Ce-Y 阳极在开路电位下具有较强的耐蚀性, 当组装成镁-空气电池后表现出比纯镁、AZ31 镁合金和 Mg-Al-Pb 阳极更好的电化学性能。以 Mg-Al-Pb-Ce-Y 作为阳极的镁-空气电池其电压比以 Mg-Li 作为阳极的镁-空气电池高, 在 10 mA cm⁻² 电流密度下 Mg-Al-Pb-Ce-Y 的阳极利用率可达 (60.5±0.2)%, 高于商用 AZ 和 AM 系列镁合金阳极材料。

Mg-Al-Pb-Ce-Y 阳极较好的综合电化学性能取决于其细小的树枝晶、均匀的镁基体成分、趋于圆形的 β 相和弥散分布的稀土相, 该组织模式能减小镁阳极的自腐蚀、促进镁基体均匀溶解并加速放电过程中氧化产物剥落。因此, Mg-Al-Pb-Ce-Y 是一种理想的镁-空气电池用阳极材料。

A01-P48

聚乙烯吡咯烷酮纳米限域透氢抗氧镁基储氢材料分步湿法球磨制备及其性能研究

姚凌隆^{1,2}, 韩会会^{1,2}, 刘雅娜^{1,2}, 林怀俊^{1,2}, 朱云峰^{1,2}, 李李泉^{1,2}

1. 南京工业大学材料科学与工程学院
2. 江苏先进无机功能复合材料协同创新中心

机械球磨法制备纳米储氢合金过程中有机添加剂能有效提高球磨效率，聚合物的包覆作用可维持纳米材料的结构稳定性。

本文通过氢化燃烧合成(HCS) $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 镁基储氢合金，以四氢呋喃（THF）和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂，采用分步湿法球磨制备 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ -PVP(聚乙烯吡咯烷酮)纳米复合储氢材料。

PVP 作为分散剂，大大提高了球磨过程中 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 的分散性和球磨效率。DSC 结果显示， $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ -7 wt.%PVP 纳米复合储氢材料的脱氢峰值温度为 243.3 °C，与未球磨以及未加入助剂球磨的 HCS 制备 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 相比，分别下降了 153 °C 和 110 °C。FT-IR 结果表明球磨过程中 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 与 PVP 之间具有良好的化学相容性。SEM 和 XRD 结果表明，材料的颗粒和晶粒尺寸细化程度均显著提高。

纳米限域结构 TEM 观察，表观活化能 DSC 分析，复合材料透氢抗氧性能，及 $\text{Mg}_{95}\text{Ni}_5$ 与 PVP 界面物理化学相容性，有待深入探讨。

A01-P49

基于棉花的多孔碳纤维的合成及其电化学性能研究

金宏¹，李世伟^{1,2}，王小兰^{1,2}，吴世超^{1,2}，徐慧^{1,2}

1. 西安交通大学苏州研究院
2. 西安交通大学材料学院

多孔碳纤维材料因其优异的储能特性而受到关注。这里我们以棉花独特的纤维结构作为天然植物模板，同时将其作为多孔碳纤维的前驱体。首先通过将棉花与硫酸铜热解预处理获取铜/碳材料，再将所获碳基体与一定比例的氯化铁催化活化处理，最终获得的多孔碳纤维材料比表面积高达 1800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。该方法避免了传统大比表面碳材料制备过程中强腐蚀性 KOH 等化学试剂的使用。通过扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、拉曼光谱技术（Raman）和 X 射线衍射技术（XRD）等测试手段进行分析发现，该材料具有多孔碳纤维结构和较高的石墨化度，因此是一种比较优异的电极材料。采用交流阻抗谱、循环伏安技术和恒流充放电等电化学方法对所获得电极进行分析，发现该材料所制备的电极具有电子与电荷传输阻力较小，电化学稳定性优异的特性。因此，这种简单易行的制备多孔碳纤维的方法具有商业化应用前景。

A01-P50

高压下陶瓷质子导体的质子传输性能研究

陈倩栎

1. 上海交通大学
2. 瑞士联邦材料研究所(Empa)

钙钛矿型质子导体有希望作为中温燃料电池等能源器件的电解质材料。然而，对质子传输过程的基础理解并不完善，成为制约质子电导率提高的瓶颈。例如，在更大的晶格中质子传导活化能势垒更小，这个现象似乎有悖于目前公认的质子在氧离子间跃迁的传输机制。只有从本质上理解质子传输的机理，才能提升质子电导率。

我们采用施加高压方法，在 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体中引入晶格应变，使用交流阻抗谱与准弹性中子散射等实验方法，研究了高压应变对质子电导率和质子扩散系数的影响。

实验结果表明，钙钛矿型质子导体在高压引起晶格体积减小的同时，质子传导活化能势垒增加。这个现象说明声子对质子传输起辅助作用。我们通过系统研究晶格体积、应变与活化能之间的联系，初步阐释了声子振动模式、振动频率对质子传输的影响，建立了初步的质子声子耦合的理论模型。中子散射对质子与晶格动力学的定量分析揭示了质子与声子的耦合作用，满足极化子模型。质子跃迁频率符合 Ce-O 伸缩振动模式的极化子模型，因此 Ce-O 振动模式可促进质子传导。本研究证实了极化子并非仅存在于电子，而是一个广泛存在于电荷载流子中的传输过程。从我们的研究中可推断，拉伸应变下薄膜的质子电导率可

能比无应变状态下具有更小的活化能，从而提高质子电导率，降低质子导体的工作温度，为质子导体器件的发展开辟新途径。

A01-P51

质子型可逆固体氧化物电池新型空气极材料的研究

彭冉冉，宦道明，陆亚林

中国科学技术大学

将可再生能源(如太阳能、风能等)产生的富余电能及时转化为化学能储存，是解决可再生能源时间或地域不持续性的行之有效的方法。可逆固体氧化物电池的工作模式可在燃料电池与电解池间自由切换，可直接实现可再生能源的电能调峰，为高效解决可再生能源（如太阳能、风能）等的不持续性提供了新的途径。与传统的氧离子型可逆固体氧化物电池相比，质子型可逆固体氧化物电池有其独特的优点：1）电解时由于 H_2O 是进入空气极，因此，电解制得的氢气为纯氢，更适合于大规模纯氢的制备；2）质子导体电解质具有较低的电导活化能（ $0.4\sim 0.6eV$ ）以及较高的离子电导率和离子迁移数，有利于电池性能的提高；3）适宜于中温（ $500-800^{\circ}C$ ）下运行，有利于提高匹配材料的选择性和寿命。然而，目前有关质子型可逆固体氧化物电池的研究并不多，这主要是因为其空气极材料需要暴露于高水分环境下，易与水反应生成杂相。本工作中，我们提出了以 R-P 型结构材料 $Sr_3Fe_2O_7$ 为基体，通过掺杂调控材料碱性，得到在高水分环境下稳定的空气极材料。以此为基础制备的质子型 RSOC，在 $700^{\circ}C$ 、 $1.5V$ 的条件下，其电流密度能达到 $2.06 Acm^{-2}$ 在电解模式下稳定工作了 230 个小时。同时，利用 DRT 方法对电极反应机理进行分析，得到了不同工作条件下的速控步骤。这一工作为质子型可逆固体氧化物电池的实际应用提供了实验基础和理论指导。

A01-P52

轻金属基氢化物储能材料的第一性原理研究

钱钊¹，Rajeev Ahuja²

1. 山东大学材料科学与工程学院

2. 瑞典乌普萨拉大学 Ångström 实验室

轻金属或轻元素基氢化物因其较高的质量容量密度和体积容量密度在储氢等能源存储领域得到了人们的广泛关注。通过基于密度泛函理论的第一性原理方法，我们对几种 complex hydrides 及 chemical hydrides 体系进行了研究。发现外加碳纳米纤维可用作 $NaAlH_4$ 轻金属基储氢材料的有效催化剂，并从原子、电子的理论角度研究了其微观机理。研究了富勒烯对轻金属氨基 $LiNH_2$ 储氢材料的催化作用。揭示了具有优异储氢性能的 Hydrazine Borane 材料的结构及释氢机理。此外，我们还对金属氢化物在二次锂离子电池中的应用进行了理论研究，预测了该材料用作能量存储锂离子电池负极时的电化学性能，并筛选出理想的轻金属及过渡金属掺杂元素。

A01-P53

树枝状银钯纳米片的制备及其应用

程丝，康小林，徐澄

苏州大学材料与化学化工学部

本文介绍一种树枝状钯银（PdAg）纳米片的水相合成方法，并研究其作为碱性燃料电池的电极催化剂时的应用效果。研究表明，在室温下，利用特定的长碳链表面活性剂作稳定剂，通过水相还原 Pd 和 Ag 前驱体可得到树枝状 PdAg 纳米片。该纳米片的厚度约 7-8nm，直径约 60 nm。通过调节表面活性剂的碳链长度，纳米粒子形貌可从 3D 向 2D 结构进行转变。所得到的 PdAg 纳米片与碳纳米管复合后，表现出优异的电催化乙醇氧化性能，且催化剂的稳定性显著提高。合成所得到的钯银纳米片的优异电催化乙醇氧化

性能为其在碱性直接燃料电池的电极催化剂实际应用提供了可能。

A01-P54

高电压尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备及电化学性能研究

李刚炎, 郑春满

国防科技大学

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 是基于 LiMn_2O_4 发展起来的一种新型材料, 具有和 LiMn_2O_4 相同的尖晶石结构。由于具有高的工作电压和功率密度、安全性能好、低廉的价格等优点, 被认为是非常有应用前景的锂离子正极材料之一, 然而循环衰减快、高倍率性能较差等缺点一直限制其商业化应用。本论文通过共沉淀法制备球形多孔化 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 并采用 XRD、ICP-AES、SEM 等测试手段对前驱体和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的结构、成分和形貌进行表征。研究表明, 多孔球状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 由规则的纳米多面体颗粒构成, 且具有纯相尖晶石结构, 电化学性能测试表明, 制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有优异的电化学性能, 在 3.0 V-4.9 V 的电压范围内, 0.2 C 倍率下电池的放电容量达到 127 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率在 95% 以上, 且材料具有较好的倍率性能, 10 C 放电容量达到 108 mAh/g。

A01-P55

NiO_x/Pt 多层纳米线的电致阻变效应及其对磁性的调制

王兰芳, 李小丽, 薛武红, 许小红

山西师范大学

近年来, 基于电致阻变效应的阻变存储器作为一种新型非易失性存储器受到了人们的广泛关注。电致阻变现象的产生往往与导电丝的形成和断开有关, 但导电丝形成的随机性较大, 一维纳米线阻变存储器由于电子在受到空间制约的通道内传输, 有望减小导电丝形成的随机性, 然而其阻变过程的能耗一般很高。与此同时, 电致阻变效应和磁性共存的多功能材料近年来也备受关注。基于此, 高稳定性、低能耗、多功能的纳米线阻变存储器急需研究。本文采用电化学沉积法在多孔阳极氧化铝模板内沉积了 Ni/Pt 多层纳米线阵列, 并将其部分氧化得到了 NiO_x/Pt ($x < 1$) 多层纳米线器件。利用透射电镜、Keithley 表、超导量子干涉仪、综合物性测量系统等分别测试了其微观结构、电输运性质、磁性和磁电阻效应。通过优化氧化条件, 我们得到了不需要激励电压、操作电压仅 1 伏左右、数据保持性很好的具有双极性电致阻变性能的 NiO_x/Pt 多层纳米线阵列, 这一方面可能是由于纳米线结构的器件设计降低了导电丝形成的随机性; 另一方面也可能与部分氧化后 NiO_x/Pt 纳米线中含有少量 Ni 纳米颗粒以及 Pt 插层有关。进一步分析表明, 电致阻变效应可能源于加电过程中氧离子迁移引起 Ni 氧化还原导致的 Ni 导电丝的形成与断开。由于 Ni 和 NiO 分别显示铁磁性和反铁磁性, Ni 导电丝的形成与断开势必会伴随着样品磁性的变化。我们发现, 样品在高、低阻态下的饱和磁化强度、磁电阻效应等都发生了一定的变化, 从而进一步验证了电致阻变效应可能与 Ni 导电丝的形成与断开有关。本文设计的部分氧化的 NiO_x/Pt 多层纳米线作为电致阻变功能层不仅可以减小导电丝形成随机性、降低能耗, 还能对器件的磁学性能进行有效调制。因此, 该多功能器件可以同时实现磁性能的存储和电性能的存储, 从而为进一步拓宽随机存储器的应用提供重要参考。

A01-P56

石墨烯/二硫化钼纳米纤维复合材料的制备及其电化学性能研究

李佳慧^{1,2}, 李耀刚^{1,2}, 王宏志^{1,2}

1. 纤维材料改性国家重点实验室

2. 东华大学

随着可穿戴电子设备的普及, 开发能够高效地实现能量存储的高强度纤维状能源器件至关重要。石墨烯及石墨烯基复合材料具有比表面积大、导电率高、稳定性好等优点, 常被用于储能器件。

基于此, 我们通过液相剥离法首先制备出具有优异电化学性能及比表面的超薄二硫化钼纳米片, 结合湿法纺丝技术设计并构筑了具有优越的电导率、强度及高能量密度的石墨烯/二硫化钼纳米纤维复合材料。使用 XRD、Raman、SEM 和 EDS 对复合纤维材料的晶体结构、形貌尺寸及元素成分进行了表征; 使用三电极体系对复合纤维材料的电化学性能进行表征。同时, 为了提高其实用性, 我们成功组装了纤维状全固态超级电容器, 并借助电化学工作站对其电化学性能及循环、弯折稳定性进行了进一步的表征。

结果表明, 液相剥离的二硫化钼纳米片的引入不仅能够有效阻止微观结构上石墨烯片层间的紧密团聚、重叠, 而且二硫化钼纳米片在不增加其体积的基础上, 均匀分散在石墨烯片层间的孔隙中, 利于电解液离子的传输, 从而提高复合材料的电化学性能。石墨烯/二硫化钼复合纤维超级电容器在电流密度为 10 mA/cm 下的长度比电容和质量比电容分别高达 3.76 mF/cm 及 54.57 mF/g。此外, 该石墨烯/二硫化钼复合纤维超级电容器在循环 5000 次后, 还能保持初始电容的 96.82%, 甚至弯曲至 180°时, 比电容基本不发生变化。将其编织到手套中弯曲 100 次后, 电容性能仅下降 7.30 %。

基于以上表征及结论, 表明该石墨烯/二硫化钼复合纤维电极材料内部结构稳定, 力学性能优良, 具有较高长度及质量比电容及循环稳定性, 因此在柔性超级电容器中具有良好的应用前景。

A01-P57

煅烧温度对 PrBaCo₂O_{5+δ} (PBC)性能的研究

胡业, 杨广明, 邵宗平

南京工业大学

固体氧化物燃料电池(SOFC)由于具有高效, 低污染排放和灵活的燃料选择性, 成为具有潜力的清洁能源技术之一。过去该技术由于需要较高的工作温度(>800 °C)而带来了密封难和高温下电池各部件可能发生相互反应等问题, 阻碍其市场应用。经过近几十年来科研工作者的研究开发, 如今可以将 SOFC 的运行温度降低到中低温范围(600-800 °C)。然而随着反应温度的降低, 阴极的氧离子扩散和氧还原活性随之降低, 导致阴极的极化阻抗增加而影响工作效率。因此, 开发在中低温操作范围内具有较高的氧离子扩散和氧还原活性的阴极材料成为发展固体氧化物燃料电池的重要研究方向。

本实验采用 EDTA-CA 法合成双钙钛矿材料 PrBaCo₂O_{5+δ} (PBC), 研究 PBC 阴极材料的煅烧温度对其结构和性能的影响。将合成后的 PBC 前驱体分别在 800, 900, 1000 和 1100 °C(PBC-800, PBC-900, PBC-1000 和 PBC-1100) 四个不同温度下煅烧 5 h 对比其相结构和性能的差异。

发现低温烧结的 PBC-900 未成钙钛矿相, 存在 Pr、Ba 和 Co 的氧化物, 并且具有合适的粒径与较大的比表面积。通过 EIS 和 I-V-P 测试后发现, PBC-900 在 600 °C 下的极化阻抗仅为 0.068 Ω cm²; 采用阳极支撑型单电池进行测试, 在 750 °C 下具有 2317 mW cm⁻² 的输出功率, 并且在中低温下具有良好的稳定性。

低温烧结的 PBC-900 在降低制备成本的同时可以提高其电化学性能, 适合作为中低温固体氧化物燃料电池阴极材料。

A01-P58

无定形氧化钡和纳米镍颗粒共修饰的吸水型、具有分层结构的燃料电池抗硫中毒阳极的合理设计

宋羽飞, 王伟, 周崑, 邵宗平

南京工业大学

固体氧化物燃料电池直接将化学能转化为电能, 具有高转化率、燃料多样性和低排放的优点。然而, 传统的 Ni 基金属陶瓷阳极极易被燃料气中的 H₂S 污染导致 Ni 催化剂失活, 因此开发抗硫中毒阳极材料是燃料电池应用中的一个巨大的挑战。

这里我们提出了一种通过浸渍和特定类型转换反应来开发一种高活性抗硫中毒燃料电池阳极。我们设计了一种组成为 Ba(Zr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2})_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} 的质子导体然后浸渍到 SDC 骨架, 并在还原气氛下发生特定类型转换反应。结果形成由纳米 Ni 颗粒、无定形 BaO 和吸水型 BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} 钙钛矿组成的介孔阳极层。

$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质支撑的纳米 Ni 颗粒和 BZCY 修饰的单电池在 800°C 、 H_2 -200 ppm H_2S 燃料气的情况下取得了和 H_2 相近的功率输出, 约 561 mW cm^{-2} 。并且在以 100 和 200 ppm H_2S - H_2 为燃料气时下, 相比于 Ni 浸渍的阳极具有优越的电池稳定性。

本研究表明, BZCYN 钙钛矿原位析出形成 Ni 纳米颗粒和无定形 BaO 修饰的 BZCY 复合阳极, 在含 H_2S 燃料气中具有高活性和良好的稳定性。

A01-P59

掺氮碳凝胶的制备、结构及电化学储能性能

卢骋, 吴勇军, 程继鹏, 陈湘明

浙江大学材料科学与工程学院材料物理研究所

目的: 系统研究三聚氰胺使用量对掺氮碳凝胶的结构、N 含量、元素状态和电化学性能的影响。

方法: 使用溶胶凝胶法, 调整间苯二酚 (R) 和三聚氰胺 (M) 摩尔比, ($\text{R}:\text{M}=10:0; 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7$), 并控制与甲醛 (F) 的比例, $\text{R}+\text{M}:\text{F}=1:2$, 制备了有机湿凝胶, 然后通过常压干燥、碳化获得一系列碳凝胶, 标记为 RM-X-Y, 其中 X-Y 为 R/M 比例。通过 SEM 观察了样品的表面形貌; 使用氮吸附/脱附测试获得了样品的比表面积信息; 采用拉曼光谱和 XPS 表征了样品的元素状态和晶体结构变化; 利用循环伏安法、恒电流充放电和电化学阻抗谱测试了样品的电化学性能。

结果: 随着三聚氰胺使用量的增加, 碳凝胶颗粒及间隙逐渐增大, 当 $\text{R}:\text{M}=5:5$ 时, 凝胶网络由颗粒间连接变成枝状连接; 随着三聚氰胺的进一步增加, 凝胶通道和凝胶壁均急剧增大; 少量添加三聚氰胺可以有效提升样品比表面积, 而随着三聚氰胺的进一步添加比表面积逐渐下降, 当 $\text{R}:\text{M}$ 超过 5:5 后, 比表面积快速减少; 拉曼光谱中 $\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$ 随三聚氰胺的增加逐渐上升; 基于 XPS 结果, 随着三聚氰胺的增加, 碳凝胶中 N 含量逐渐增加, 通过对 $\text{N}1\text{s}$ 的拟合, 发现位于晶格边缘的吡啶型 N 和吡咯型 N 比例随着三聚氰胺的增加而增加, 相应的位于晶格内部的石墨型 N 比例快速下降; 所有样品均体现了良好的电容特性, 样品比电容随着三聚氰胺的增加首先上升, RM-6-4 具有最大的比电容 139F/g , 且在 10000 次循环后仍保留有 95% 的比电容, 之后逐渐下降, 并在 $\text{R}:\text{M}$ 大于 4:6 后急剧减小。

结论: 通过在间苯二酚-甲醛体系中添加三聚氰胺, 可以有效调控碳凝胶的微观孔道结构和样品比表面积; 三聚氰胺的加入在一定程度上会使碳凝胶的缺陷增加, 降低其石墨化程度, 但是也会引入具有电化学活性的吡啶型 N 和吡咯型 N; 在 $\text{R}:\text{M}=6:4$ 时, 最终样品具有最大比电容, 并在 10000 次循环后保有 95% 的电容。

A01-P60

聚吡咯/二氧化锰/泡沫镍一体化柔性电极材料的制备及电化学测试

王福蕾, 郝青丽

南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室

本文设计并且制备了一种聚吡咯/二氧化锰/泡沫镍一体化复合超级电容器电极材料, 超薄二氧化锰纳米片阵列有序排列在三维泡沫镍基底上, 具有良好导电性的聚吡咯均匀并且牢固的包覆在二氧化锰片层上。

二氧化锰是通过一步水热法合成的, 聚吡咯是通过原位氧化合成的。

这种精心设计的高度灵活的电极具有很高的比容量(电流密度为 1mA cm^{-2} 时的比容量为 282 mF cm^{-2}), 很好的循环稳定性(充放电循环 6000 圈容量保持 95%)。我们用聚吡咯/二氧化锰/泡沫镍电极组成了一种纽扣式对称超级电容器器件, 它在 1M 硫酸钠水溶液中测试时电位窗可以达到 1.6V。这种对称超级电容器器件具有很高的能量密度, 功率密度, 优异的循环稳定性。

我们认为这种优异的电化学性能归功于这种一体化电极材料具有大量的活性位点，很高的离子电子传输速率，良好的应变调节能力。这种电极材料具有的优异电化学性能以及其低廉的价格使其在实际应用中存在巨大的潜力。

A01-P61

水热法制备 BiCuSeO 纳米片及用作锂离子电池负极的研究

金玉强¹，秦成杰¹，马文强¹，原浩成¹，钱玲芝¹，兰金叻^{1,2}，于运花^{1,2}，杨小平^{1,2}

1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室
2. 北京化工大学 常州先进材料研究院

BiCuSeO 是一种禁带宽度为 0.8eV 的层状半导体，主要利用固相反应法制备且广泛被用作热电材料进行研究。然而固相反应法无法得到具有良好形貌的材料，所以本实验尝试利用水热法制备 BiCuSeO 纳米材料，同时近些年很多热电材料被用作电极材料，因此首次探究了将 BiCuSeO 用作锂离子电池负极的性能。本实验创新性的采用水热法制备并对其生长机理进行探究。随后首次将 BiCuSeO 纳米片用作锂离子电池负极进行研究，探究了电化学反应过程，同时完成了循环与倍率性能的测试。由于铋基材料的体积膨胀都比较大，所以利用高能球磨法将石墨与 BiCuSeO 纳米片复合，得到具有较好电化学性能的复合电极材料。水热法制备出的 BiCuSeO 是纯相的纳米片结构且厚度约为 100nm，其生长机理为成核生长机理。电化学测试发现 BiCuSeO 的电化学反应与氧化铋类似，在 200 mA g⁻¹ 的电流密度时，BiCuSeO 的首次放电比容量可达 651 mAh g⁻¹。而利用球磨法与石墨进行复合后，在 60 次循环以后其容量稳定在 510mAh g⁻¹，当电流密度达到 1A g⁻¹ 时，容量仍有 301 mAh g⁻¹ 总之，本实验证明水热法可以用于合成纳米结构的纯相 BiCuSeO，且其可以展示出较好的电化学性能。本实验对 BiCuSeO 的工业化生产具有很好的意义，同时证明 BiCuSeO 可以作为锂离子电池的一种潜在选择。

A01-P62

氢气气氛下球磨制备(Mg_{88.7}Ni_{11.3})₉₅Y₅ 储氢合金及其放氢行为研究

宋文杰¹，黄柯¹，王江潘¹，南宏强²

1. 陕西科技大学
2. 金川镍合金有限公司

本文以 Mg 粉、Ni 粉和 Y 粉为原料，采用机械合金化的方法分别在氩气和氢气气氛下进行机械球磨，制备出了(Mg_{88.7}Ni_{11.3})₉₅Y₅ 储氢合金。利用 XRD 分析了不同气氛下球磨获得镁基储氢合金的相组成，采用 SEM/EDS 分析合金粉末的微观形貌及成分分布，结合 TEM 分析了机械球磨和 Y 元素的添加对组成相晶格结构的影响。采用 DSC/TG 分析了氢气气氛球磨下合金的放氢行为，通过 Kissinger 方程计算了合金放氢活化能。通过合金放氢前后相组成的对比分析，研究了合金在放氢过程中相变以及 Y 元素的添加在合金放氢过程的作用。

A01-P63

Electrospun metal oxide-graphene oxide-carbon nanofiber mats as negative electrodes for large-scale electrochemical energy storage

Bi Fu¹, Junxi Yu¹, Shuhong Xie¹, Jiangyu Li^{1,2}

1. Shenzhen Key Laboratory of Nanobiomechanics, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China
2. Department of Mechanical Engineering, University of Washington, Seattle, WA 98195-2600, USA

Purpose: Sodium-ion battery (SIB) is one of the most promising candidates to replace lithium-ion battery (LIB) for large-scale electrochemical energy storage, because of their similar electrochemical properties, and the

natural abundance of sodium raw material. Until now, metal oxides (MOs) have been demonstrated superior electrochemical performance as anode material for LIB. However, the relatively large size of sodium ion leads to the pulverization of electrode and a few of nano-scale precipitate during electrochemical redox, resulting specific capacity fade and limited redox electrochemical activity in SIBs. Moreover, their low electric conductivity limit the electron and ion transport properties. Based on this, search for the appropriate nanostructure that can accommodate structure change during the insertion and extraction of sodium ions is facing great challenges. In this study, we propose to design advanced graphene oxides-carbon nanofiber (GO-CNF) mat to improve the electric conductivity of metal oxide and prevent the pulverization of GO-CNF mat.

Method: Electrospun NFs with diameters ranging from the nanoscale to the microscale are widely used as anode material for electrochemistry energy storage, because of the unique physical and chemical properties originated from their one-dimensional nanostructure. In this study, we use hummer's method to synthesis GO aqueous solution. Then, MO-GO-CNF mat was obtained by carbonizing electrospun MO-GO composite precursor NF mat. The cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge tests were performed to investigate electrochemistry sodium storage properties.

Results: MO-GO-CNF mats were synthesized through a sol-gel electrospinning and subsequent carbonization process. This kind of flexible fiber mat can be directly used as negative electrode for SIBs without current collector. We also prospect that MO-GO-CNF mat should exhibit high specific capacity with excellent cycling stability.

Discussion: The ultralong and continuous MO-GO-CNF mats are composed of tiny MO particles with a three-dimensional network structure, which could improve the electric conductivity and prevent the pulverization of MO. The electrospun MOs-GO-CNF mats deliver superior electrochemical performance, making them enable a viable and low-cost SIB for upcoming power and energy conversion and storage electrochemical system.

Acknowledgements

This material is based in part upon work supported by National Key Research and Development Program of China (2016YFA0201001), National Natural Science Foundation of China (11627801 and 11472236), 2016 Excellent Youth Fund of Shenzhen Institutes of Advanced Technology (Y6G0051001), and the State of Washington through the University of Washington Clean Energy Institute and via funding from the Washington Research Foundation.

A01-P64

合理构建空心多孔 CoSe₂ 纳米阵列应用于能量存储及转化

陈甜, 李颂战, 温建, 方国家
武汉大学物理科学与技术学院

目的: 过渡金属硒化物是一种重要的硫族金属化合物, 其拥有突出的导电性和电化学活性, 表明其在电化学能量存储及电催化领域有着重要的应用前景。

方法: 一种生长在碳布上的空心多孔 CoSe₂ 纳米阵列被合成, 通过简单的水热硒化 CoO 纳米线。再者, 在电化学能量存储中, CoSe₂ 作为一种新型的正极电极材料, 其电化学机制没得到有效的研究。因此, 通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 X-射线光电子能谱 (XPS) 进一步的揭示了 CoSe₂ 作为电极正极材料的电化学反应过程。

结果: 相比传统的 CoO, 合成的空心多孔 CoSe₂ 具有较大的比表面积 ($37.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和良好的导电性。与此同时, 电化学测试结果表明空心多孔 CoSe₂ 拥有 759.5 F/g 的比电容在 1 mA/cm^2 的充放电电流下, 是传统 CoO 的两倍多 (319.5 F/g)。同时, 再者, CoSe₂ 在电催化析氧方面也展现了优异的电化学性能。在 1 M KOH 的溶液和 2 mV/s 的线性扫速率下, 空心多孔 CoSe₂ 实现了 1.35 V (vs RHE) 的开启电压, 并且在 1.37 V (vs RHE) 的电压下能实现 10 mA/cm^2 的电流。

结论：空心多孔的 CoSe_2 纳米阵列在电化学能量存储及转化展现了优异的电化学性能，在多功能材料方面有着较大的应用前景。

A01-P65

同轴纺丝法制备 $\text{TiO}_x\text{@C}$ 骨架支撑 $\text{SnO}_x\text{@CNFs}$ 用作锂离子电池负极材料

原浩成，宁宇，兰金叻，于运花，杨小平

北京化工大学，有机无机复合材料国家重点实验室

为了进一步提高锂离子电池的功率密度与能量密度，寻找合适的负极材料从而提升电池的循环性能与倍率性能是电池研究的重要部分。锡-钛-碳三元复合体系由于其在充放电过程中的协同效应，在近年来引起了广泛的关注。然而，具有一定结构的锡-钛-碳三元复合体系通常需要两步以上的制备过程，从而限制了其实际应用。

考虑到锡-钛-碳作为锂离子电池负极时的充放电特性，本实验采用同轴静电纺丝法和后续的热处理工艺制备了一种具有 $\text{TiO}_x\text{@C}$ 骨架支撑的 $\text{SnO}_x\text{@CNFs}$ 的纳米纤维薄膜。

$\text{TiO}_x\text{@C}$ 作为骨架不但可以很好的缓解 SnO_x 在充放电过程中的体积膨胀，还可以提升电导率和锂离子扩散系数。所制备的 $\text{TiO}_x\text{@C/SnO}_x\text{@CNFs}$ 在 100 mA g^{-1} 的电流密度下经过 100 次循环后容量保持为 550 mAh g^{-1} ，在 2 A g^{-1} 的大电流下容量依然保持在 270 mAh g^{-1} 。

优异的电化学性能归因于特殊的结构。梯度分布的 TiO_x 作为骨架，缓解纤维中轴处最大的体积膨胀应力，超细的 SnO_x 作为活性物质提供较高的容量，碳纳米纤维包覆所有的金属氧化物，为其提供一维导电通路，使得各个组分的性能都能得到发挥。

A01-P66

MnO@C 盒子的制备及其电化学性能的研究

党锋，张子栋，钱磊

新一代锂离子电池需要大容量的大容量、高性能的电极材料。本研究利用生物凝胶碳化的方法制备了具有双层碳包覆的 MnO@C 盒子粒子并得到了优异的电化学性能。

MnCl_2 加入寒天水溶液中加热搅拌至沸腾，冷却后得到寒天凝胶。在凝胶上添加 NH_3HCO_3 水溶液常温静置 48 小时后，将凝胶冻干获得 MnCO_3 前驱体。在不同温度下碳化得到 MnO@C 盒子粒子。

微米级的 MnO 粒子团聚体被包裹在厚度为 200 nm 的无定型碳的碳壳中。在碳盒子内部， MnO 粒子之间由类石墨烯结构碳颗粒连接形成海绵结构。外部的碳壳保证了大颗粒 MnO 粒子的在充放电过程中不会因为可逆反应产生的体积变化而发生碎裂，内部的海绵状结构保证了 MnO 在充放电过程中的导电性。作为锂离子电池的负极材料，这种结构赋予了 MnO 优异的循环与倍率性能。750 度碳化制备的 MnO@C 粒子在 0.1 A/g 的电流密度下循环 200 圈，获得了 1200 mAh/g 的比容量，在 1.0 A/g 的大电流密度下循环 1500 圈获得了 800 mAh/g 的比容量。粒子的电化学性能随碳化温度的升高而升高。在碳化温度为 900 度时获得最好的电化学性能。但是在碳化温度为 1100 度时，粒子的电化学性能出现了下降。这是由于在高温碳化过程中 MnO@C 盒子粒子发生了破裂，从而影响了其电化学性能。

本研究中通过双层碳包覆的 MnO@C 盒子结构，实现了微米级 MnO 粒子的高循环与倍率性能。而且本研究中使用的合成方法具有成本低可以大量合成的优点，也可以用于其他氧化物与碳复合材料的制备，具有实际应用的可能。

A01-P67

二硫化钼纳米片/储氢合金复合材料高倍率放电性能的研究

陈丽新

吉林大学

镍金属氢化物(Ni-MH)电池具有良好的安全性、一致性、温度适应性和环境友好性,已经在多个领域得到了广泛应用。但是较低的功率密度限制了其在高功率领域的应用,比如新能源汽车、电动工具、军事装备等。Ni-MH 电池的功率密度是由其负极材料(储氢合金)的高倍率放电性能决定的。因此,储氢合金的倍率性能亟需提高。

最近,我们设计了一种二硫化钼纳米片/储氢合金复合材料,并通过超声剥离法和机械研磨法实现了其可控制备。该复合材料表现出优异的倍率性能,在放电电流密度为 3000 mA g^{-1} 时,其容量保留率高达 50.5%,是单独储氢合金(18.4%)的 2.7 倍。通过密度泛函理论模拟揭示了其内在机理:二硫化钼纳米片可以调控电极/电解液界面处的离子浓度:(1)较高的 OH^- 浓度加速了电极表面的电化学反应;(2)较低的 H^+ 浓度导致电极/电解液界面处和合金内部具有较大的浓度梯度,有利于放电过程中氢的扩散。

A01-P68

石墨烯/储氢合金:一种有效提高倍率性能的复合电极

李苗苗

吉林大学

二维层状材料石墨烯具有高的电导和大的比表面积,已广泛应用于锂离子电池、超级电容器等能量存储和转化器件中。这里我们将石墨烯与储氢合金进行复合,开发了还原氧化石墨烯/储氢合金复合材料作为镍氢电池的负极。该复合材料表现出优异的倍率性能,在放电电流密度为 3000 mA g^{-1} 时的容量保留率高达 51.3%,几乎是单独储氢合金电极(13.5%)的 4 倍。这主要源于石墨烯不仅可以加速电极的电化学反应速率以及电子/离子传输速率,还可以充当连接活性粒子的桥梁,极大地减小了活性材料的内阻和极化。我们制备的这种复合电极在高功率镍氢电池方面具有极大的应用潜力。

A01-P69

金属调制孔性碳/硫复合锂-硫电池正极材料

郑时有

上海理工大学

针对锂-硫电池存在活性物质硫的电导率低、放电过程中多硫化物的溶解以及充电过程中硫电极的体积膨胀等关键技术问题,研究中在纳米孔性碳材料对硫的物理限制作用的基础上,通过适宜的方法引入过渡金属(Cu、Ti、Ni)颗粒,即利用过渡金属对硫的辅助稳定作用,在微观尺度上构筑出新颖的过渡金属调制下的孔性碳/硫复合电极材料。如采用真空反应法制得的 TiNi-微孔碳/硫复合材料,作为锂-硫电池的正极材料,具有非常优异的电化学性能;而通过液相浸渍还原制备的纳米铜-多孔碳/硫复合正极材料,硫含量达 50%以上,在锂-硫电池中显示出非常好的循环稳定性和突出的倍率特性。这种新颖的结构设计为稳定化硫和提高新型高容量二次电池硫正极材料的电化学性能提供了一种新的思路。

A01-P70

基于硫族化合物的钠固体电解质

张隆,张德超,王宁

燕山大学

化学储能技术是目前储能技术中最具有工业化推广前景的技术之一,例如目前应用广泛的锂离子电池具有重量轻、比能高、无记忆性等优点,在手机、笔记本电脑、电动自行车等小型储能领域得到广泛应用。相比于锂,钠具有价格低、资源丰富的优点;且钠在二次电池中的工作机理与锂类似。因此,发展钠离子电池对于未来的储能领域,特别是大型储能方面具有十分重要的意义。目前应用于电池中的商用液态电解液存在着易泄露、易腐蚀、安全性差与可靠性低等问题。采用固体电解质代替电解液发展全固态电池是解决电池安全问题最有效的途径,而其中无机固体电解质材料具有机械强度高,抗温度性能好,容易实现大

规模制备以满足大尺寸电池的需要，是最具前景的固态电解质之一。目前室温下性能最好的 β -氧化铝、NASICON 型的陶瓷以及硫代-NASICON 型的立方- Na_3PS_4 ，其离子电导率都低于 1mS/cm ，较难满足实际应用。提高钠固态电解质材料室温电导率成为发展全固态电池的首要 and 关键。我们通过固相烧结法合成了 Na_3SbS_4 、 Na_3PSe_4 钠固体电解质并采用交流阻抗法研究其离子传导性质。我们发现该化合物是一种四方相结构，其中的 Na2 位置具有很高的空位浓度，有利于钠离子的传导。该材料的离子电导率达 3mS/cm ，在全固态电池的测试中表现出了良好的循环特性。此外，我们通过引入原子半径较大的 Se 来替代原子半径较小的 S 元素，扩大钠离子传递通道用类似方法制备出立方- Na_3PSe_4 化合物。并对其进行了结构解析和电化学性能测试，发现其具有比 Na_3PS_4 高一个数量级的离子电导率，且其为单一离子电导类型的纯离子导体。由这两种快离子导体作为电解质的钠全固态电池表现了较好的比容量和循环性能。这两种快离子导体均有望应用于全固态钠电池。

A01-P71

Ar 离子辐照多孔 Si 的合成与电催化产氢的研究

吴亮¹，任峰^{1,2}，蔡光旭¹，邢卓¹，吴恒毅¹，郑旭东¹，王雪凝¹，蒋昌忠¹

1. 武汉大学
2. 武汉大学苏州研究所

氢气 (H_2) 因其清洁、能量密度高、可循环利用等优点成为了未来最有前景的清洁能源之一。而电催化产氢 (HER) 技术是最近研究较多的产氢技术之一。提高材料的电导率、增大比表面积都能显著提高材料的电催化性能。通过离子辐照技术及之后的高温热退火能够形成纳米多孔结构，这种结构能极大提高材料比表面积，提供更多反应活性点，从而极大提高材料的电催化性能。

本文以 Ar 离子辐照单晶硅与高温热退火合成了多孔 Si，辐照能量为 90keV ，剂量为 $0.5, 1, 2 \times 10^{17}\text{ions/cm}^2$ ，退火条件为真空条件下 700°C 保温 5h 来消除离子辐照过程中产生的各种缺陷，从而提高材料的整体电导率。并通过 SEM 表征了其形貌变化，通过非法拉第区的伏安曲线得到了材料的比表面积信息，并通过线扫描极化曲线、Tafel slope 和交换电流密度表征了其 HER 性能。最后通过磁控溅射在多孔 Si 表面生长一层 Ni 薄膜，进一步提高了材料的电催化性能。通过 SEM 可得到，辐照退火之后材料表面变成多孔结构，这种结构极大提高了材料的比表面积。通过循环伏安法测试，可以得到辐照退火后的材料比表面积约提高了 5 倍，这极大增加了反应活性点。通过极化曲线、Tafel slope 以及交换电流密度的计算可知，辐照退火后的材料电催化性能有了极大的提高，这主要是由于比表面积增加带来的更多的反应活性点和多孔结构促进了产生的 H_2 气泡快速释放，从而维持了固液接触面。最后多孔 Si 生长 Ni 也比平面 Si 生长 Ni 的样品 HER 性能有极大提高，这一结果进一步提高了 HER 性能，并证明了多孔结构能极大提高材料的 HER 性能。通过离子辐照和退火过程，我们极大提高了材料的比表面积，这种大的比表面积能够提供更多电催化反应位点，并能极大促进产生的 H_2 气泡的释放，从而极大提高材料的 HER 性能。由于这种技术成本低、能大规模生产等优点，其必将在电催化材料改性中发挥越来越大的作用。

A01-P72

电极压实密度对锂离子电池性能的影响

杨固长，刘波，闫军

中国工程物理研究院电子工程研究所

固定负极压实密度，分别以压实密度为 3.21g/cm^3 、 3.53g/cm^3 、 3.75g/cm^3 的正极装配三组锂离子电池，标识为电池 a、电池 b 和电池 c，电池 a、电池 b 和电池 c 常温容量分别为 5.94Ah 、 6.04Ah 、 6.03Ah ，均达到或接近设计值，说明正极压实密度对电池常温容量的影响很小，但 -40°C 低温容量电池 a、电池 b 和电池 c 分别为 4.39Ah 、 4.90Ah 、 4.61Ah ，最高低温容量与最低低温容量之间相差达到 0.51Ah ，说明正极压实密度对电池低温容量的影响很显著。固定正极压实密度，分别以压实密度为 1.41g/cm^3 、 1.53g/cm^3 ，

1.58g/cm³的负极装配三组锂离子电池，标识为电池 d、电池 e 和电池 f，常温容量分别为 5.92Ah、6.04 Ah、5.76 Ah，电池 d、电池 e 达到或接近设计值，而电池 f 的常温容量偏离设计值，可能是负极的过高压实密度导致负极碳活性材料结构的破坏。电池 d、电池 e、电池 f 的-40℃低温容量分别为 4.85Ah、4.90Ah、4.78Ah，最高低温容量与最低低温容量之间相差为 0.12Ah，差值较小，说明负极压实密度对电池低温容量的影响较小。采用具有最优压实密度工艺参数的正极、负极所制备的锂离子电池具有最好的低温性能，0.2I_A 低温放电容量达到常温容量的 85.2%，具有较好的低温性能；电池以 0.2I_A 常温循环 400 次，容量保持率达到初始容量的 92%，具有较好的循环性能。

A01-P73

基于 MOF 结构的锂硫电池正极复合材料的制备

赵锦成，曹勇，杨固长，刘效疆

中国工程物理研究院电子工程研究所

为了进一步优化和改善锂硫电池正极电化学性能，制备了 MOF 结构的锂硫电池正极复合材料。利用溶剂热法制备了金属-有机框架材料（MOF）的 ZIF-8 晶体，随后将 2wt.%的氧化镧、35wt.%的硫和 63wt.%ZIF-8 晶体进行混合球磨，再将此正极复合材料放入玻璃管内并密封，在烘箱中 155℃加热 12h 得到氧化镧@ZIF-8/S 的正极复合材料。

以此正极材料制备锂硫电池进行电性能测试，在 0.2C 放电倍率下，首周放电比容量为 1214.9 mAh/g，经过 100 循环后，放电比容量为 897.2 mAh/g，容量保持率为 73.8%。在 0.3C 放电倍率下，首周放电比容量为 1110.3 mAh/g，经过 100 循环后，放电比容量为 750.2 mAh/g，容量保持率为 67.5%。

结果表明具有小窗口、大空洞的金属-有机框架材料（MOF）的 ZIF-8 作为硫载体，能够有效提高锂硫电池的倍率性能，氧化镧有效的提高了锂硫电池的循环性能。此复合正极材料在锂硫电池领域的具有良好的应用前景。

A01-P74

Performance of Al-0.1In-0.1Ga-0.1Sn-3.0Pb as anode for Al-air battery in KOH solutions

Qiong Yu

中国兵器科学研究院宁波分院

In this research, metal-air battery based on Al, Al-0.1In-0.1Ga, Al-0.1In-0.1Ga-0.1Sn, Al-0.1In-0.1Ga-3.0Pb, Al-0.1In-0.1Ga-0.1Sn-3.0Pb (wt%) is prepared and the battery performance is investigated by constant current discharge test in 4mol /L KOH solutions. The characteristics of the anodes after discharge are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and self-corrosion rate measurement. The results show that Al-0.1In-0.1Ga-0.1Sn-3.0Pb has higher electrochemical performance and lower self-corrosion rate. Using Al-0.1In-0.1Ga-0.1Sn-3.0Pb as anode could improve the performance of Al-air battery, and solve the problem of severe self-corrosion and passivation.

A01-P75

锂离子电池硅碳负极材料的合成与电化学性能研究

符冬菊，陈建军，张维丽，檀满林

深圳清华大学研究院

分别通过热解酚醛树脂和蔗糖包覆纳米硅和微米硅制备微孔碳包覆硅的硅碳复合材料。研究了不同碳源、硅的直径大小、硅碳比例等参数对硅碳复合材料形貌结构和循环稳定性能的影响，利用扫描电子显微镜和 XRD 衍射仪等手段对硅碳负极材料形貌与结构进行观察和分析，并对循环稳定性进行了测试。实验结果表明，以 20%的含碳比例，酚醛树脂包覆纳米硅制备的硅碳负极材料性能最佳，在 100mA/g 电流密度

下循环 50 周后，容量在 450mAh/g 左右。

A01-P76

过渡金属磷硅化物 FeSi_4P_4 的简单合成以其作为钠离子电池负极材料的性能和机理研究

刘清^{1*}，薛丽红¹，张五星^{1,2}

1. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成型与模具技术国家重点实验室，武汉 中国；
2. 华中科技大学 深圳研究院，深圳 中国

采用高能球磨的方法合成了一种纯相的过渡金属磷硅化物 FeSi_4P_4 并研究了将这种磷硅化物作为钠离子电池负极时的电化学性能。这种磷硅化物作为钠离子电池负极，在 100mA/g 的充放电电流密度下首次放电容量可达到 250mAh/g，首次充电容量达到 180mAh/g，对应一个较高的首次库伦效率，后续循环的库伦效率均保持在 98%以上。同时，在 100mA/g 电流密度下循环 100 圈后， FeSi_4P_4 负极仍然可以保持 180mAh/g 的比容量。在 4A/g 的较高电流密度下， FeSi_4P_4 负极材料依然可以保持 50mAh/g 的比容量，具有优异的倍率性能。另一方面，我们通过非原位的 XPS 和 XRD 的表征测试结合第一性原理计算发现， FeSi_4P_4 是通过一种钠离子嵌入与脱出的方式来提供较稳定的电化学性能。我们的研究表明过渡金属磷硅化物有希望作为一种新型的钠离子电池负极材料。

关键词： FeSi_4P_4 ，钠离子电池，负极，嵌入/脱出反应

致谢：感谢“十一五”国家科技支撑计划（2016YFB0100302），深圳研究院重点基础研究项目（JCYY20150616144425387）以及国家自然科学基金(No. 51272079, 51002054 和 60306011)对本工作的支持。感谢材料成型与模具技术国家重点实验室和华中科技大学分析测试中心为本工作提供的 XRD，SEM 等一系列的表征测试支持。

A01-P77

High power supercapacitors based on hierarchically porous sheet-like nanocarbons with ionic liquid electrolytes

Hai Su, Haitao Zhang, Weiqing Yang*

Supercapacitors with ionic liquid (IL) electrolytes can reach high work voltage and accompanied high energy density, which are the critical parameters for supercapacitors' rapid development. However, supercapacitors with IL electrolytes usually suffer from low power density due to low conductivity, large ionic size and high viscosity of the electrolytes. Herein we reported hierarchically porous sheet-like nanocarbons (HPSNCs) prepared by direct activation of graphene oxide and polytetrafluoroethylene (PTFE) polymer are promising electrode materials for high power supercapacitors with also high energy density. During the activation process, the PTFE particles as a spacer that can effectively hinder the restack of graphene oxide and simultaneously transformed into sheet-like nanocarbons at high temperatures.

As a result, the as-prepared samples exhibit highest surface area of $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and largest pore volume of $1.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Benefit from hierarchically porous structure from micro-to-macro-pores, which largely shorten the diffusion distance of electrolyte ions, the HPSNC electrodes show a high energy density of 51.7 Wh kg^{-1} at a power density of 35 kW kg^{-1} in symmetric supercapacitors with IL electrolyte. In addition, the HPSNC-based supercapacitors also possess an excellent cycling stability with 88% capacitance retention after 5000 cycles. Unambiguously, this work demonstrated the potential of HPSNCs for high power supercapacitors with high energy density and application in integrated energy management electronics.

A01-P78

S_2C 作为具有高迁移率和高容量电池负极材料的应用潜力：第一性原理研究

吕兴帅¹，魏巍¹，孙启龙¹，俞琳¹，黄柏标²，戴瑛¹

1. 山东大学物理学院
2. 山东大学国家重点实验室晶体材料研究所

目的：作为 MXenes 的一个例子，二维 Sc_2C 材料由于它们独特的性能和在能量存储方面的巨大应用潜力吸引了广泛的关注。因此，本文着力于预测 Sc_2C 作为锂离子和钠离子电池负极材料的应用潜力。

方法：密度泛函理论

结果：原始的和吸附原子后的 Sc_2C 都保持了金属性的特征，保证了良好的导电性，表明了二维 Sc_2C 材料应用在锂离子和钠离子电池上的一项优势。研究发现锂/钠和 Sc_2C 之间有明显的电荷转移，方向是由锂/钠到 Sc_2C ，表明吸附原子的阳离子态的特征。另外，我们得到锂/钠在 Sc_2C 表面的低迁移势垒，分别是 0.018 和 0.012 电子伏特，说明锂/钠在 Sc_2C 表面比较好的迁移特性和循环性能。特别地，每个化学式单位的 Sc_2C 最多可以吸附两个锂/钠原子，对应的理论存储容量分别是 462/362 毫安时/克。最后我们计算得到比较低的平均电极势，分别为 0.32 和 0.24 伏，使得 Sc_2C 在电池整体电压性能方面变得很吸引人。

结论：我们的结果表明 Sc_2C 可以成为有潜力的锂离子和钠离子电池负极材料。

A01-P79

高倍率下具有超长循环寿命的 CNTs/LiFePO₄ 锂离子电池纳米复合电极材料

乔玉卿，冯卫良，李静，贾鹏，杨婷婷，沈同德

河北省秦皇岛市燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室

采用冷冻-融解-干燥方法，制备了无缠绕和无折断的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)全包覆碳纳米管(CNTs)，实现了碳纳米管在水系和有机溶剂体系中的高度分散性，并进一步通过球磨技术制备 CNTs/LiFePO₄ 纳米复合材料。利用单分散碳纳米管，在材料本体构建高效的三维电子-离子传输网络，同步提升了锂离子迁移速率和电子导电率。作为锂离子电池电极材料，CNTs/LiFePO₄ 纳米复合材料表现出优异的循环稳定性和高倍率放电性能：在 10C 放电条件下，其容量达 123 mAh g⁻¹。经 1000 周次充电-放电循环后，放电容量维持在 121 mAh g⁻¹，容量衰减率仅为 1.6%。经 3400 周次充电-放电循环后，容量仍维持在 80%，放电容量高达 100 mAh g⁻¹，其容量衰减率相对于迄今为止文献报道的数据，降低了约 4-8 倍。该高倍率下超长循环寿命的电极材料有望在开发长寿命车载电池方面获得应用。

A01-P80

三维多孔碳纳米管海绵体及其在超级电容器中的应用

桂许春，郑永嘉，莫子超，林志强

中山大学电子与信息工程学院，中山大学光电材料与技术国家重点实验室

碳纳米管海绵体是由多壁碳纳米管互相缠绕而织构形成的多孔网络状结构，具有轻质、多孔、导电和结构稳定等特性。本报告将介绍我们团队在碳纳米管海绵体制备和储能应用方面的最新成果，特别是基于碳纳米管海绵体形成的自支撑薄膜结构。碳纳米管海绵体可直接用作超级电容器的电极材料，其表现出较好的性能；其也可作为三维导电骨架和基底，与其它赝电容材料复合，形成复合电极材料。基于碳纳米管海绵体的可压缩力学特性，碳纳米管海绵体与氧化铁纳米颗粒复合后，可用作可压缩超级电容器的电极材料，其比电容达到 300 F/g。在压缩 70% 的形变时，其仍能保持无形变状态的 90% 以上的比电容。在压缩应变为 50% 条件下，循环压缩 1000 次后，样品的电化学性能仍保持稳定。将碳纳米管海绵体形成的薄膜与 NiCo₂O₄ 复合形成杂化薄膜后，比容量高达到 1752.3 F/g；经过 8000 次的循环依然能够保持 90% 以上的电容量，表示出稳定的电化学性能。将碳纳米管/NiCo₂O₄ 杂化薄膜电极组装成薄膜超级电容器后，器件能展现出良好的电化学性能，其最大能量密度可达 1.17 mWh/cm³，同时功率密度达 2273mW/cm³ (0.1mA/cm²)；当器件受到 180° 的弯曲变形时，仍能保持原有的良好电化学性能。

仅发表论文

A01-PO01

金属 1T 相 MoS₂ 单层纳米片的制备及其超级电容器性能

郑春蕊

河北地质大学

采用两步溶剂热法成功地合成了 MoS₂ 超薄单层纳米片，纳米片样品中主要成分为金属 1T-MoS₂，1T 相的浓度为 60%。所制备的 MoS₂ 纳米片显示出高的结晶性和良好的导电性。MoS₂ 纳米片电极在 1, 2, 4 和 8 A g⁻¹ 电流密度下对应的比电容分别是 388.8, 305, 271.3 和 230 F g⁻¹。良好的结晶性和导电性有助于电解液离子更好的扩散和传输，导致高的比电容。金属 1T-MoS₂ 良好的导电性也导致高稳定性，MoS₂ 纳米片比电容的保持在 1 A g⁻¹ 电流密度下充放电 2000 次循环后为 97.1%。MoS₂ 纳米片电极高的比电容和良好的循环稳定性归因于金属 1T-MoS₂ 良好的结晶性和导电性。

A01-PO02

浇注-冷冻干燥法制备多孔固态电解质 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 薄膜的研究

朱宇豪

国防科技大学

全固态锂电池在充放电时锂负极与固态电解质界面接触问题是目前研究者急需解决的问题，其中一种解决的方案是将金属锂与多孔固态电解质复合来增大接触面积。本文提出了一种浇注-冷冻干燥法制备多孔固态电解质 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP)。通过分析发现其孔径分布主要在 2-3μm 间，扫描电镜下观察发现孔径分布较为均匀，电导率为 10⁻⁶ S/cm。

A01-PO03

硫掺杂提高 CoO 催化氧析出反应性能的机理研究

何宇¹，韩晓鹏¹，邓意达¹，胡文彬¹

1. 天津大学材料学院

2. 天津市复合材料与功能化重点实验室

在能源转换与存储技术中起关键作用的氧气析出反应 (oxygen evolution reaction, OER) 由于动力学速率缓慢而阻碍了相关技术的应用和发展。因此，开发低成本、高效率、储量丰富的过渡金属基催化剂成为了必然途径。然而，氧析出反应催化机制尚不明确，改善催化性能的方法没有一定的理论指导，从而影响了催化剂发展进程。长期以来的研究表明金属阳离子是催化反应中的活性位点，同时阴离子也能对催化性能产生影响。因而，本工作旨在通过调控催化剂中阴离子种类及比例得到具有规律性的催化性能，从而证明阴离子可通过影响阳离子的电子结构以及对含氧基团的吸附能达到改善催化性能的目的，进而为高效催化剂的发展提供改性的新途径。

本工作以 CoO 纳米棒为前驱体，通过热硫化的方法得到表面不同 S 掺杂量的 CoO_{1-x}S_x 多孔纳米棒，并测试了其相应的氧析出催化性能。通过 TEM 等物相结构表征手段以及相关的模拟计算结果进一步分析表面 S 掺杂对样品的电子结构及对含氧官能团的吸附能力的影响，阐明 S 掺杂对 CoO 电催化氧析出促进作用的内在机制。

研究结果表明，在保持形貌物相不发生改变的前提下，氧析出催化性能随着表面 S 掺杂量的增多呈现出先增加后减小的趋势，最优化 S 掺杂量样品相对于纯 CoO 的起始过电位减小 60 mV 左右，动力学反应速率得到明显提高。

通过 TEM、HADDF、XPS 等物相结构表征手段以及相关的模拟计算结果验证了 S 的掺杂改变了钴离子表面的电子结构，从而改善了其对含氧官能团的吸附能力，达到减小起始过电位，提高催化剂导电性，

增大了催化反应的动力学速率的目的。本工作验证了阴离子对 CoO 催化 OER 反应的影响机制的假设，为过渡金属基氧析出催化剂的改性提供了一定的理论支撑。

A01-PO04

纳米 MnO₂/碳复合材料制备及其超级电容器性能

黎阳, 李靖, 谢华清, 朱宽, 孙俐俐

上海第二工业大学

超级电容器具有功率密度高、充电时间短、比能量大等特点, 从基础工业到航空航天等高端的领域均有应用, 并展现出良好的发展前景。二氧化锰作为一种应用于超级电容器中过渡金属氧化物, 由于其分布广、价格低廉、对环境无污染、化学活性高等特性受到了科学界的关注。然而, 二氧化锰作为超级电容器电极材料的循环寿命和比电容都不理想, 开发新的复合电极材料将是未来的趋势。

本文将纳米 MnO₂ 与氧化石墨烯(GO)、碳气凝胶和碳纤维三种碳材料进行复合, 并对所制备的复合材料进行 SEM、XRD、FTIR 分析和超级电容器电化学性能测试, 对超级电容器复合材料体系进行评价。结果表明: 在中性 Na₂SO₄ 电解液中, 电流密度为 100mA/g 时, MnO₂/碳气凝胶复合电极的超级电容器性能最佳, 比电容达到 247F/g; 在 KOH 碱性电解液中的超级电容器比电容为 289.6F/g, 比同浓度的 Na₂SO₄ 电解液比电容高出 17.2%, 在高浓度 6M KOH 溶液中, 比电容达到了 335.0F/g, 并具有较好的循环性能。

A01-PO05

Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料的固相法制备及其电化学性能研究

张喻, 张梦琦, 朱秀芳, 钟雯秋, 张军

湖北汽车工业学院

Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料的固相法制备受煅烧温度和煅烧时间影响。本文主要研究煅烧温度和煅烧时间对 Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料的制备以及电化学性能的影响。

通过正交实验分析得出制备该材料的最佳反应条件。通过红外光谱、SEM 和 XRD 等手段对其形貌、结构和组成成分进行了表征, 通过恒流充放电测试和循环性能测试对其电化学性能进行了分析。

结果表明: 煅烧温度 800℃, 煅烧时间 10h 时可以制备出性能良好的 Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料。制备出的 Li₄Ti₅O₁₂ 样品具有最大的首次充放电比容量, 约为 145mAh/g。在 1~2.5V 条件下进行充放电实验, 电容量在 0.2C 和 0.5C 条件下循环 20 次后, 稳定在 165mAh/g 和 155mAh/g, 说明循环性能良好。

A01-PO06

增稠剂对芒硝基相变储能材料性能的影响

李秀丽, 铁生年

青海大学

本文利用 25℃、15℃、10℃的芒硝(Na₂SO₄·10H₂O)基相变储能材料为基体, 添加不同含量的硅藻土、白炭黑、羧甲基纤维素钠、黄原胶以及海藻酸钠为增稠剂, 制备复合相变储能材料, 旨在解决相分层问题。本文采用温度数据采集仪、高低温试验箱、热常数分析仪、流变仪以及差示扫描量热仪分别对 5 种不同相变体系的过冷度、相循环、导热系数、粘度以及热焓值进行表征分析, 探讨不同粘稠剂对不同相变温度储能材料相分层、导热性、放热性、循环寿命的影响。

A01-PO07

机械合金化 AlCuFe 合金的性能测试研究

兰泉, 姜训勇, 孙占豪

天津理工大学

相较于负极碳的应用, Al 具有较高的储锂容量。但是其循环性能较差。本课题研究了 AlCuFe 三元合金的电化学储锂性能。采用机械合金化方法, 以纯度为 99.9% 的 Al, Cu, Fe 粉末为起始材料, 制备了 $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23.5}\text{Fe}_{12.5}$ 合金。通过 X 射线衍射, 扫描和透射等各种表征方法研究了不同球磨速度和球磨时间及后续退火对合金微观结构和相组成的影响。XRD 结果显示, 随着研磨时间的增加, 单质相的峰变宽, 在 75h 左右出现新相, 同时发现随着球磨的进行, 新合金的形成, 合金粉末的铁磁性减弱。将不同球磨时间的合金应用于锂电池负极。涂片, 装电池等一系列工艺之后经过对各种电池的充放电测试发现电压可以达到 2V, $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23.5}\text{Fe}_{12.5}$ 合金的储锂性能较好。

A01-PO08

石墨烯量子点掺杂 PEDOT 及其电催化氧气还原性能

高翔宇, 马金福, 俞刚然

北方民族大学材料科学与工程学院

为了探索可用于燃料电池阴极的 Metal-free 氧电极催化剂。采用热还原法在 200°C 下制备了石墨烯量子点 (GQDs)。研究了量子点掺杂聚 3,4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 氧电极, 通过 CV、RDE、EIS、SECM 及 CA 等方法对其 ORR 催化活性及稳定性进行测试。结果表明: 量子点掺杂后氧气的还原峰电流密度明显增加; 通过 K-L 方程计算得出, 在 -0.6V 电位下的转移电子数由 2.66 增加到了 3.57, 接近 4 电子的理论转移电子数; EIS 结果得出掺杂后氧电极电子传输电阻明显减小, 更有利于 ORR 的进行; CA 测试结果说明掺杂后的稳定电流密度有所提高, 且展现了较好的稳定性。通过以上结果可以说明量子点掺杂 PEDOT 氧电极对 ORR 的催化活性显著提高。

A01-PO09

混合金属 MIL-53 作前驱物合成具有氧还原催化活性的钴锰复合氧化物纳米颗粒

姚丽丽¹, 田龙¹, 刘丹³, 王成³

1. 中国科学院长春应用化学研究所

2. 中国科学院大学

3. 天津理工大学

目的: 用混合金属 MOF 作前驱物得到钴锰复合氧化物, 并探究不同钴锰比例的产物的氧还原催化性能, 以得出活性最高的组成。

方法: 以徐国海等人合成的单一金属 MIL-53 结构为基础, 以四种物质的量比 (Co/Mn 分别为 2、1、0.5 和 0.25) 同时投入钴和锰两种金属, 合成了四种不同金属比例的 MOF, 再经过煅烧, 得到了对应的四种钴锰氧化物的纳米颗粒。之后将四种氧化物作为催化剂用于碱性条件下的氧还原反应, 测定催化活性和稳定性。

结果: 通过 XRD、SEM、EDX、ICP-OES、FTIR 方法确定了前驱物的 MIL-53 结构和各自的钴锰比例。SEM、TEM 结果表明煅烧得到的四种氧化物相均为几十纳米的颗粒; XRD、ICP-OES 确定了四种氧化物的相; XPS 结果证明各氧化物中的钴和锰为 +2、+3 价共存; 氮气吸脱附测定四种氧化物的比表面积为 19-30 m^2/g 。对电化学测试, 各物质的极化曲线显示 Co/Mn 为 2: 1 投料的氧化物 (MnCo_2O_4) 显示了较高的电催化活性, 其半波电位只比商业化铂碳低约 37 mV, 且极限扩散电流密度高于商业化铂碳。以 MnCo_2O_4 为代表样品, 得到在 0.4-0.9 V 范围内电子转移数为 3.8-3.9, 说明电极反应为一四电子过程。此外, 反应 3000 圈后的极化曲线显示其半波电位比原来负移约 26 mV, 说明产物具有一定的稳定性。

结论: 以上结果说明用 MOF 作前驱物合成具有一定氧还原电催化活性的复合金属氧化物是一种行之有效的办法。

A01-PO10

MXene-TiO₂ 增强 NaAlH₄ 吸放氢性能及机理

刘宝忠, 范燕平, 袁振洛

河南理工大学

通过醇热法合成了二维 MXene-TiO₂ 材料, 测试了 NaAlH₄ + x wt% MXene-TiO₂ 的储氢性能, 结果表明, 随着添加量的增加, 体系的初始放氢温度和放氢容量逐渐下降, 其中添加 10 wt% MXene-TiO₂ 的 NaAlH₄ 具有最佳的综合储氢性能, 其在 100℃时 100 min 的放氢容量可达 3.25 wt.%, 140℃时在 100 min 即可达到最大放氢容量 4.89 wt.%, 同时其具有较好的循环稳定性, 5 周内的放氢曲线变化很小。10 wt% MXene-TiO₂ 的 NaAlH₄ 放氢性能明显优于添加 MXene、A-TiO₂、R-TiO₂、Ti₂O₃、TiO、TiC 的储氢性能, 这表明 MXene-TiO₂ 具有更好的催化效果, 这主要是由于均匀分散的 TiC 和 TiH₂ 协同作用。

A01-PO11

前驱体分子原子比对纳米材料粒径与形貌的显著影响研究

马欢, 张博, 刘启勇

青岛大学

目的: 研究纳米材料制备过程中前驱体原子比对纳米材料粒径和形貌的影响。讨论反应物配分子原子比对纳米材料粒径和结构的深度影响。并提出制备不同尺寸纯相纳米材料的调控方法。

方法: 以 BiFeO₃ 纳米材料的制备为参考, 在晶体的原子级别进行建模分析, 讨论具有更显著纳米效应的晶体颗粒模型, 并分析其实际的原子配比与理论化学式原子配比的差异。进而通过水热法合成 BiFeO₃ 纳米材料对所得理论结果进行验证。

结果: 通过原子级别建模分析发现, 在考虑 BiFeO₃ 纳米材料微小粒径、高比表面积的特征和其准确的原子结构时, 其 Fe、Bi 原子配比与理想无穷大 BiFeO₃ 单晶的配比 (Fe: Bi = 1:1) 不再一致。原子消耗不一致的结果同时解释了制备 BiFeO₃ 纳米材料时杂相出现的原因。通过实验也进一步验证了原子比对所制备 BiFeO₃ 纳米材料的形貌和纯度的影响。

结论: 通过建模和实验验证, 提出了当前纳米材料研究领域中对控制材料形貌和纯度时常常被忽视的条件。解释了纳米材料制备过程中粒径过大和杂相出现的部分原因。

A01-PO12

三维类 Koch 形貌的 FeBiO₃ 纳米材料制备及光电特性研究

张博, 刘启勇, 马欢, 叶万能

青岛大学

目的: 采用水热法制备 FeBiO₃ 多铁纳米材料, 在更低要求的实验条件下合成特殊表面结构的纳米颗粒, 研究其光电转换特性。

方法: 直接将 Bi(NO₃)₃、FeCl₃ 溶于去离子水, 以 NaOH 为沉淀剂, 用水热法合成了 BiFeO₃ 纳米立方块和纳米球, 用 X 射线衍射方法确定其物相; 扫描电镜和透射电镜观察其微观形貌; 紫外可见光度计测量其可见紫外光吸收特性; 电化学工作站测量其光电转换特性。

结果: 研究表明, NaOH 浓度显著影响 BiFeO₃ 纳米材料的形貌, 反应温度和反应时间影响纳米材料的结晶。经优化工艺, 得到了形貌规则具有较高单分散性的 BiFeO₃ 纳米立方块和纳米球。X 射线衍射结果证实其为正交结构的 BiFeO₃。扫描电镜和透射电镜观察表明, 纳米颗粒尺寸在微米量级, 单个颗粒表现出三维类 Koch 结构, 考虑增强了材料的小尺寸效应。紫外可见吸收谱结果显示, 该纳米材料在可见光区有较好吸收, 其带隙为 2.2~2.7 eV。光电测试结果表明, 在模拟日光和可见光的照射下, BiFeO₃ 纳米方块的光电流密度分别为 50 mA/cm² 和 40 mA/cm², BiFeO₃ 纳米球的光电流密度分别为 53 mA/cm² 和 45 mA/cm², 其性能高于同种光滑表面结构的 BiFeO₃ 纳米晶。

结论：采用水热法成功制备出了纯相 BiFeO_3 纳米立方环和纳米球，其特殊的表面结构增强了比表面积，显示优良的光电转换特性。另外制备方案和实验条件简化，在光催化、光生电、光解水制氢等领域有诱人的应用前景。

A01-PO13

水热法合成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米柱及其光电特性研究

刘启勇，马欢，张博

青岛大学

目的：采用水热法制备 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米材料，研究其光电转换特性。

方法：以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3 为原料， NaOH 为沉淀剂，用水热法合成了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米柱。用 X 射线衍射方法确定其物相；扫描电镜和透射电镜观察其微观形貌；紫外可见光度计测量其可见紫外光吸收特性；电化学工作站测量其光电转换特性。

结果：研究表明， NaOH 浓度、反应温度和反应时间显著影响 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米材料的形貌。经优化工艺，得到了形貌规则的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米柱。X 射线衍射结果证实其为正交结构的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。扫描电镜和透射电镜观察表明，纳米柱尺寸在 1 微米左右。紫外可见吸收谱结果显示，该纳米柱在可见光区有较好吸收，其带隙为 2.1 eV。光电测试结果表明，在模拟日光和可见光的照射下， $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米柱的光电流密度分别为 56 mA/cm^2 和 45 mA/cm^2 ，其可见光光电流密度高于已报道的用相同方法测量的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米晶。

结论：采用水热法成功制备出了纯相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 纳米柱，该纳米柱显示优良的光电转换特性，在太阳能电池光电极、光解水制氢等方面有诱人的应用前景。

A01-PO14

石墨烯/ SnO_2 复合材料在锂离子电池中的应用

候志前

成都理工大学

传统锂离子电池中电解质存在成本高、实际比容量低、安全性能不佳等问题，严重阻碍锂离子电池的进一步发展。有必要开发出一种成本低、安全性能高同时具有优良性能的电池材料以满足对不同行业的需求。而石墨烯/ SnO_2 复合材料所具备的高循环性能和高倍率性能等优点，同时不需要添加导电剂、粘合剂和集流体，正是用作锂离子电池中的最佳负极材料。本文主要通过原位合成石墨烯/ SnO_2 复合材料，对其研究分析得出。同样 100 次循环后，石墨烯/ SnO_2 复合材料的放电容量高于单纯石墨烯和 SnO_2 的相应容量。在大电流密度下，这种复合材料仍然具有较高的倍率性能。这说明石墨烯/ SnO_2 复合材料在这两方面已经展现出优异的电化学性能，随着对这种复合材料研究的不断深入，其应用前景将更加广阔。

A01-PO15

无镁 A_2B_7 型稀土储氢合金制备和性能研究

郭淼，苑慧萍，蒋利军

北京有色金属研究总院

本文以不含 Mg 的 La-Y-Ni 系 A_2B_7 型储氢合金为研究对象，对 A 侧用 Sm 替代 Y 和 B 侧用 Mn、Al 替代镍进行成分优化，同时在不同温度下进行热处理，采用 XRD、SEM、PCT 及电化学性能测试方法，研究元素替代和热处理工艺对该体系合金相结构及性能的影响规律，以期开发出一种高性能、低成本的 A_2B_7 型镍氢电池用稀土储氢合金。

以合金成分 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{10.5}$ 为基础，研究热处理工艺对材料结构和性能的影响。研究发现，热处理可以提高材料的最高容量、循环寿命、高倍率性能自放电性能等电化学性能，降低材料的储氢平台压，增加储氢量。

本文还进一步研究了热处理时间的影响，在 1223K 热处理温度下延长热处理时间，合金主相 Ce_2Ni_7 相相丰度增加，对合金的循环稳定性有一定的改善，结合能源成本考虑，热处理时间为 24H。经过 1223K 下热处理 24 小时后的 $\text{LaY}_2\text{Ni}_{9.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.3}$ 合金，最高容量达到 377 mAhg^{-1} ，HRD₉₀₀ 达到 84.7%，100 周后的容量保持率为 93.65%。

A01-PO16

High performance and durability of graphene-layered double hydroxide composite supported Pt catalyst for DMFCs

Leilei Lu

Xian University of Technology

Graphene is a kind of planar thin film material. It is a typical two-dimensional material with excellent conductivity, mechanical performance and stability. Graphene has a large specific surface area, leading to a better dispersion of catalyst particles. Therefore, it is an outstanding support for fuel cell catalysts. Layered double hydroxides (LDHs) are lamellar crystals with positively charged brucite-like host layers and weakly bound anions to compensate the charge. The transition metal ions and the hydroxyl group of LDHs are supposed to be beneficial for the catalytic activity and anti-poisoning ability of electrocatalysts. Therefore, coupling a single layer of LDHs with a single layer of graphene sheet can be a promising candidate as fuel cell catalyst support. At present, the research on the composite of LDH and graphene is still in its infancy, thus study on the preparation and performance of the composite is of great importance.

In this work, graphite oxide (GO) and LDHs were synthesized by modified Hummers' method and precipitation method, respectively, Graphene-layered double hydroxide composite (rGO-LDH) was obtained by self-assembly method. Pt/rGO-LDH catalysts were prepared with ethylene glycol reduction method. The as-prepared supports and catalysts were characterized by XRD, FTIR and TEM analysis. The catalytic performances of catalysts were studied by electrochemical measurements. It is found that the catalyst with a rGO-LDH ratio of 2:1 presents the highest electrocatalytic activity for methanol in alkaline system, which is much higher than that of Pt/rGO catalysts prepared under the same conditions. Meanwhile, the I_F/I_R value of Pt/rGO-LDH was 4.434, demonstrating a great anti-poisoning ability. Moreover, chronoamperometry curves showed a much higher current density of the Pt/rGO-LDH catalyst, indicating improved stability for methanol electrooxidation. This study put forward a new kind of catalyst support with high co-catalytic activity and stability for fuel cells.

A01-PO17

LiBH_4 @OMC 纳米复合材料的制备及其储氢性能

王家盛¹，霍全²，韩树民¹，马明臻¹

1. 燕山大学 亚稳材料国家重点实验室
2. 燕山大学 环境与化学工程学院

本研究目的为通过纳米限域的方法实现 LiBH_4 颗粒尺寸纳米化，得到一种 LiBH_4 @OMC (有序介孔碳) 纳米复合材料，并提高 LiBH_4 的储氢性能。

本文选用 KIT-6 分子筛为模板，通过反相复制的方法得到了碳分子筛 CMK-8，再以碳分子筛作为载体，高温下熔融实现 LiBH_4 和载体的相互作用，得到 LiBH_4 @OMC 复合材料，实现了 LiBH_4 颗粒尺寸纳米化的目标。

通过 DSC 测试拟合放氢反应的活化能，与纯 LiBH_4 放氢反应的活化能 (189 kJ/mol) 相比，限域后活化能减小为 141 kJ/mol。纳米限域后 LiBH_4 的动力学性能也得到明显提高，实现了在较低温度下的快速放氢。350 °C 下，在 3000 s 内， LiBH_4 @OMC 的最大放氢量达到了 2.4 wt.%，而同等条件下纯 LiBH_4 仅为 1.0

wt.%；此外，LiBH₄的可逆再吸氢性能得到了一定程度的提升：400 °C下，在 3000 s 内，LiBH₄@OMC 的最大吸氢量达到了 4.2 wt.%，而纯 LiBH₄ 小于 1.0 wt.%。

显然，通过 OMC 对 LiBH₄ 纳米限域后，材料的吸放氢热力学、动力学和可逆性都得到了明显提高。这主要是因为通过实现 LiBH₄ 纳米化，储氢材料和孔道的相互作用改善了材料的储氢性能。

A01-PO18

不同化学还原方法还原氧化石墨烯自支撑柔性膜的润湿性及电化学行为

姜丽丽¹，鲁雄²，王梦豪²

1. 西华大学
2. 西南交通大学

本文件采用 Hummer's 氧化法制备氧化石墨烯（GO），再利用氧化石墨烯的成膜性及其片层间的 π - π 堆叠作用制备氧化石墨烯自支撑柔性薄膜材料。使用 6 种还原方法（HI，H₂SO₄，HI+H₂SO₄，NaOH，N₂H₄ 及 NaBH₄ 还原）对氧化石墨烯自支撑柔性薄膜材料进行还原，比较还原后还原氧化石墨烯薄膜（RGO）的膜结构的完整性、还原程度、电导率及润湿性，结合各膜的循环伏安曲线测试，研究各还原方法对所得到的 RGO 自支撑柔性薄膜在电化学反应的影响。结果表明各还原方法均可还原氧化石墨烯自支撑柔性薄膜材料。其中 HI 还原的 RGO 自支撑薄膜材料膜结构保持完整，且电导率远高于其他方法还原的 RGO 薄膜，达到 $2227 \pm 3.5 \text{ S m}^{-1}$ 。H₂SO₄ 及 NaOH 还原的 RGO 自支撑薄膜结构卷曲；N₂H₄ 及 NaBH₄ 还原的 RGO 自支撑薄膜由于还原过程中反应较剧烈而不能保持 RGO 自支撑薄膜完整的膜结构，不能满足后续的研究要求。通过润湿性测试，得到 HI+H₂SO₄ 还原的 RGO 自支撑柔性薄膜具有最好的润湿性，同时 XPS 测试表明 HI+H₂SO₄ 还原的 RGO 自支撑柔性薄膜的还原程度最高，但是循环伏安测试结果表明，HI 还原的 RGO 自支撑柔性薄膜具有最好的电化学反应性能。因此，当该薄膜做为电极材料时，电导率的影响大于材料表面润湿性对电化学反应性能的影响，同时 RGO 表面剩余含氧基团对电化学反应具有一定影响。

A01-PO19

MnO₂/石墨烯催化剂的制备及其在锂空气电池中的应用

胡安俊，龙剑平
成都理工大学

目的：本文工作的主要目的是寻找合适的催化剂，有效地降低空气电极反应过电位，减小极化，提高阴极氧化还原反应速率，进而改善电池的容量、能量利用效率、倍率性能及循环稳定性等。

方法：通过水热法合成了纳米线形貌的 MnO₂/石墨烯复合催化剂材料，探讨了水热法的反应温度、时间、原料配比、碳含量以及热处理温度对催化剂的影响，通过线性扫描伏安测试表征了催化剂的催化活性，确定了催化剂的最有合成工艺条件。

结果：随着高锰酸钾和硫酸锰的摩尔比从 1:1 到 5:2 以及石墨烯的质量从 5mg 增加到 100mg 的过程中，MnO₂/石墨烯的结构和形貌几乎没有受到影响，但比表面积和电导率却明显增大。当它们的摩尔比为 5:2 时，MnO₂/石墨烯的比表面积为 $81.34 \text{ m}^2/\text{g}$ ，电导率为 12.83 S/m ，此时催化剂的催化活性也较大。当石墨烯质量为 100mg 时，MnO₂/石墨烯的比表面积高达 $130.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ，电导率为 46.70 S/m ，而且此时 MnO₂/石墨烯的催化活性最高，空气电极的极化最小。

结论：MnO₂/石墨烯作为锂空气电池的复合催化剂，能够有效地减小极化，提高催化活性，进而改善锂空气电池的性能，MnO₂/石墨烯可以作为锂空气电池正极的有效催化剂之一。

A01-PO20

全氟磺酸双氧氨锂离子交换膜的改性以及应用研究

魏延超，洪晓斌，许静

锂硫电池具有高的比容量, 环境友好, 资源丰富等优点使得其成为最具有前景的新一代二次电池的替代者, 但是飞梭效应是抑制锂硫电池商业化应用的主要障碍之一, 单离子选择透过性隔膜是解决这一问题的主要手段。全氟磺酸双氰胺锂 (Li-PFSD) 单离子膜具有较高的离子电导率 ($2.12 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$), 离子电导率为 0.96, 但是也存在机械强度低, 微溶于电解液, 原料昂贵等特点。

本实验选择在已经商业化的 Ceglard 隔膜上, 再形成一层很薄的 (12 微米) Li-PFSD, PVDF 和 10%SiO₂ 混合的隔膜, 用来提高膜的强度, 减少用量, 克服微溶解的问题, 通过 SEM, XRD, ICP-OES, 热重以及红外分析混膜的结构以及在电解液中的溶解性, 通过电化学交流阻抗, 充放电测试, 稳态电流法等研究膜的电化学性能。

结果表明, 复合膜浸泡电解液后没有检测到溶解, 复合膜的离子电导率为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 锂离子迁移数为 0.86, 在不使用硝酸锂为添加剂的 1M LiTFSI 1:1DOL/DME 电解液中, 电池以 0.1C 进行循环, 首次放电容量为 996mAh/g, 50 次循环后容量保持在 818mAh/g, 容量保留率为 82.1%, 循环效率维持在 85% 以上。

本论文使用很少量的 Li-PFSD 溶液, 且在 Ceglard 上成膜, 降低了成本, 提高了机械性能, 同时在没有硝酸锂添加剂存在的情况下复合膜仍然能够有效的抑制飞梭效应。

A01-PO21

铈基锂离子电池负极材料的研究

金钰, 魏鹏, 韩建涛

华中科技大学

由于化石能源的使用带来一定的环境问题, 使得锂离子电池得到了越来越多的重视。寻找高比容量的电极材料一直是锂离子电池研究领域的工作重点。

铈基材料是合金机制负极材料的典型代表。每个铈原子在充放过程中最多可以结合 3 个锂原子, 具有较高的质量比容量和体积比容量。但是在充放电过程中铈金属也会发生明显的体积膨胀效应, 目前解决的途径中较为有效的是进行碳复合。

本文研究了树脂碳复合铈基锂电负极材料, 600℃ 热解得到均匀的球形形貌, 且铈颗粒分布在碳结构内部, 可以有效限制铈颗粒在充放过程中的体积膨胀。在 30 mA g⁻¹ 电流下容量有 671 mAh g⁻¹。

让铈单质均匀分散在三维的碳块中, 这样制备的材料使得活性物质分散, 同时能够有效的提高材料的比容量。

A01-PO22

Co 掺杂对 Fe₁₇Dy₂ 化合物的结构、磁性能和吸氢性能的影响

郭永斌¹, 马垒¹, 王岛¹, 周鑫¹

1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院

2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室

采用真空氩弧熔炼的方法制备了 Fe₁₇Dy₂Co_x (x=0.0-0.15) 系列样品, 并在 800℃ 下进行热处理 100h。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、振动样品磁强计 (VSM) 和气体吸收分析仪 (PCT) 等测试方法研究了 Co 掺杂对 Fe₁₇Dy₂ 化合物的结构、磁性能和吸氢性能的影响。研究结果表明, 随着 Co 掺杂量的增加, Fe₁₇Dy₂Co_x (x=0.0-0.15) 系列化合物仍保持 Th₂Ni₁₇ 六方晶体结构, Fe₁₇Dy₂Co_x 化合物的晶胞体积和晶胞参数 a、b、c 先增加后减小, 整体呈减小趋势, 但始终保持 Th₂Ni₁₇ 六方晶体结构不变。Fe₁₇Dy₂Co_x 系列化合物始终保持了铁磁性, 由于 Co 掺杂使得铁磁间相互作用增强导致了饱和磁化强度 (M_s) 随着 Co 添加量的增加而增大, 饱和磁化强度可在 63.0-85.0 Am²/kg 之间自由调控。吸氢性能测试表明, 铁磁性的 Fe₁₇Dy₂Co_x (x=0.0, 0.05) 化合物显示了新颖的吸氢能力, 吸氢量分别为 0.14 wt.%, 0.03 wt.%, 说明 Co 的添加对该化合物的吸氢性能有非常重要的影响。有关 Fe₁₇Dy₂Co_x 的磁性能与吸氢性能的内在关联性正在深入的研究中。

A01-PO23

溶液燃烧合成制备纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合物作为锂离子电池负极材料

王炫力, 秦明礼, 方飞, 贾宝瑞, 吴昊阳, 曲选辉

北京科技大学

Fe_3O_4 具有理论比容量高、资源丰富、成本低廉、环境友好等优点,是极具发展前景和应用潜力的锂离子电池负极材料,但其在脱嵌锂过程中存在着严重的体积效应,导致电池容量的不可逆损失,循环稳定性较差。目前,针对该问题的解决手段主要集中在控制材料颗粒尺寸(纳米化)和制备复合材料(碳复合)两个方面。纳米化可以提供额外空间,缓解体积变化,同时可以增加活性位点,缩短锂离子传输距离;碳复合不仅可以缓解体积膨胀的应力,防止材料粉化团聚,还可以提高材料的导电性,降低电池内阻。因此,制备纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合物是十分必要的。本工作采用溶液燃烧合成的方法,以硝酸铁为铁源、甘氨酸为燃料、葡萄糖为碳源,制备出纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 复合前驱物,然后通过碳热还原的方法,在 500°C 下惰性气氛中还原 1 小时,原位生成纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合产物。该纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合物具有纳米片状形貌,即尺寸约为 $10\sim 20\text{nm}$ 的纳米 Fe_3O_4 颗粒均匀分散地嵌在厚度约为 $80\sim 100\text{nm}$ 的纳米碳片上。这种独特的纳米结构赋予该纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合物较高的可逆比容量和较好的循环稳定性,其在 100mA/g 的电流密度下,初始放电比容量高达 1852mAh/g ,初始库伦效率为 67.3% ,而经过 50 次循环后,可逆比容量依然稳定在 1038mAh/g ,库伦效率始终稳定在 $99\sim 100\%$ 之间,该数据明显优于同方法制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒以及商用 Fe_3O_4 颗粒。

A01-PO24

镍锰复合物的共沉淀制备及其电化学性能

任欢, 王忠阳, 李乾乾, 刘尧

山东大学材料学院

通过以 NaCO_3 为沉淀剂,以镍盐、锰盐为 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 的来源,利用共沉淀法制备出不同 Ni/Mn 比的镍锰氧化物复合物。产品是氧化镍,氧化锰的复合物。用 XRD、SEM 等手段来分析其物相组成及微观结构,利用 GCD、CV、EIS 来测试分析其电化学性能。通过物相、形貌、电化学性能的对比分析,找出影响镍锰氧化物复合物电极的主要因素,确定电化学性能最佳的 Ni/Mn 比,使用于电荷存储的电极材料利用率最大化。发现在 Ni/Mn 为 3/1 时样品拥有最优良的电化学性能。

A01-PO25

电沉积制备聚苯胺纳米线/氮功能化石墨烯纳米复合超级电容器电极材料

李靖, 谢华清, 黎阳, 何雨云, 叶晓梦

上海第二工业大学

与二次电池和传统电容器相比,超级电容器具有高功率密度、低维护成本、长循环寿命等优点,作为很有前途的高效能源存储设备受到了广泛的研究。

本文通过水热法以氨水对石墨烯进行功能化改性,在泡沫镍上制备氮功能化改性的还原石墨烯(NFG)。利用电化学沉积技术在 NFG 表面电沉积苯胺制备导电聚苯胺纳米线/氮功能化石墨烯纳米复合材料(PANI/NFG)。

扫描电镜结果表明聚苯胺纳米线的直径大约 100nm ,长度几个微米。利用电化学循环伏安法和恒电流充放电测试技术对合成的材料进行了超级电容器性能研究。PANI/NFG 纳米复合材料显示了优异的电化学性能,在放电电流密度为 0.5A g^{-1} 时比电容为 1220F g^{-1} ,当放电电流密度高达 10A g^{-1} 时,比电容仅下降 14% 。以 H_2SO_4 作为电解质组装 PANI/NFG 对称电容器,制备的器件呈现了良好的能量密度和功率密度,体现了导电聚苯胺和氮功能化石墨烯两组分的协同效应,既具有聚苯胺的法拉第赝电容,又呈现了石墨烯的双电层电容。该器件具有长时间循环寿命,连续充放电 3000 次(放电电流密度 1A g^{-1})后,比电容仅下降 6% 。

本文实验结果表明该方法能够为制备高性能超级电容器电极材料提供新思路和新技术。

A01-PO26

Cu 掺杂 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 基固体氧化物燃料电池阴极材料的制备及电化学性能

李晓芳¹, 程继贵¹, 陈振浩¹, 李明明¹, 徐晨曦¹

1. 合肥工业大学
2. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室

随着固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 工作温度的中低温化, 导致阴极极化电阻增加, 电池性能降低。通过制备新型阴极材料以及制备复合阴极, 可以有效降低阴极的极化电阻。 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) 作为混合离子电子导体, 不仅具有较高的电导率, 同时具有较高的表面氧交换系数和氧扩散系数。本文为获得高性能的无 Co 阴极材料, 对 SFM 的 B 位进行 Cu 元素掺杂, 并对其电化学性能进行系统考察。

实验中通过柠檬酸法制备出 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Cu}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) (SFC_xM) 粉体, 并通过压制烧结获得烧结体。系统考察了 Cu 元素掺杂量对 SFM 材料的物相、电导率、热膨胀系数及电化学性能等的影响。XRD 表明, SFC_xM 粉体均展现出立方型钙钛矿结构, 材料的晶胞随着 Cu 元素含量的增加逐渐膨胀。热膨胀性能测试表明随着 Cu 元素掺杂量的增加, SFC_xM 材料的热膨胀系数逐渐增加, 稳定介于 $14.5\text{--}16.1\text{K}^{-1}$ 之间。随着 Cu 元素掺杂量的增加, SFC_xM 材料的电导率先增加后减小, 当掺杂量 $x=0.1$ 时, $\text{SFC}_{0.1}\text{M}$ 材料在 450°C 下的电导率可以达到 $49.3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 是未掺杂 Cu 的 SFM 材料电导率的 2.5 倍, 并表现出较好的电化学性能和低的极化电阻, 其在 800°C 下极化电阻达 $0.26\Omega\cdot\text{cm}^2$, 为 SFM 材料极化电阻的 40%, 将 $\text{SFC}_{0.1}\text{M}$ 与 SDC 按质量比 60:40 制备复合阴极时, 极化电阻进一步降低至 $0.15\Omega\cdot\text{cm}^2$, 以 $\text{SFC}_{0.1}\text{M}/\text{SDC}$ 为阴极制备单电池, 单电池的输出功率在 750°C 可达 $135\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

A01-PO27

高功率密度的 Pb Bi 共掺 SrTiO_3 陶瓷储能性能研究

晁明明, 刘敬松

西南科技大学

钛酸锶以其较低的介电损耗和高的击穿场强可用于脉冲储能, 本文采用 Pb Bi 共同掺杂钛酸锶的方式, 在加入低温烧结助剂 (1.8wt%), 获得了低温烧结性能良好的陶瓷体系材料。在相对较低的烧结温度, 1110°C , $50\text{kv}/\text{cm}$ 场强下, 极化强度为 $10.02\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化为 $0.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的陶瓷材料。储能密度达到 $0.23\text{J}/\text{cm}^3$, 其功率密度高于 93%, 对其进行放电性能测试中, 在放电时间为 200 ns 时, 第一放电峰占可释放电量的 20%。

A01-PO28

铌酸镍掺杂的钛酸钡陶瓷介电特性及储能表现

曾梦诗, 刘敬松

西南科技大学材料科学与工程学院

本文系统性地研究了固相法制备 $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{--BaTiO}_3$ 陶瓷, 以及 NiNb_2O_6 作为掺杂剂对于 BaTiO_3 陶瓷介电特性和储能特性的影响。XRD 分析显示, 制得的 $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{--BaTiO}_3$ 陶瓷具有单一的钙钛矿结构。 NiNb_2O_6 的掺杂会提高陶瓷的储能效率, 并且将陶瓷的介电损耗降低到 1% 以下。此外, 在掺杂 1.0 mol% NiNb_2O_6 时, BaTiO_3 陶瓷具有最佳的性能表现且满足 X7R 的规格。 NiNb_2O_6 的掺杂稳定了晶格畸变, 也因此增强了 BaTiO_3 陶瓷的温度稳定性。

A01-PO29

十八酸/二氧化硅定形相变材料的制备及性能研究

付真金¹, 李波²

1. 西南科技大学材料科学与工程学院

2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心

相变材料在相变过程中会吸收或释放大量的热而不发生化学变化, 因此相变材料又作为储能材料受到广泛的关注。本文以二氧化硅作为载体, 十八酸为相变材料, 通过溶胶-凝胶法制备了十八酸/二氧化硅定形相变材料, 考察不同含量相变材料对二氧化硅结构及材料性能的影响。采用红外、X 射线衍射、差示扫描量热仪等技术对定形相变材料的结晶性及热性能进行研究, 采用 N₂ 物理吸附脱附法和扫描电镜对二氧化硅基体材料的微观结构进行研究。结果发现十八酸与二氧化硅只是物理混合, 没有发生化学反应。十八酸含量低于 50% 时, 定形相变材料的有效相变含量大大低于实际混合量; 十八酸含量为 60% 时, 定形相变材料的有效相变为 58%, 接近实际混合量。随着十八酸含量的增加, 十八酸在定形相变材料中的结晶性增强。十八酸定形相变材料中的二氧化硅基体含有大孔 (50 nm~150 nm) 及介孔 (20 nm), 十八酸主要负载在这些孔中。

A01-PO30

静电纺丝氧化钛纳米纤维/磺化聚醚醚酮质子交换膜的制备及性能研究

董翠翠, 郝志敏

中国石油大学 (北京)

目的: 制备高性能及价格低廉的应用于燃料电池的质子交换膜。

方法: 本文将聚丙烯腈与乙酰丙酮氧化钛共混后通过静电纺丝的方法制备了直径为 260 nm 的纳米纤维。在管式炉中通空气对纳米纤维进行 550 °C 的高温热处理。聚合物高温分解后制备出直径为 150 nm 的氧化钛纳米纤维。将不同量的氧化钛纳米纤维与磺化聚醚醚酮基体共混后, 制备出了高性能的质子交换膜。

结果: 具有高长径比的纳米纤维的加入, 将磺化聚醚醚酮中的质子传输通道, 尤其是末端封闭通道 (dead-end channels) 相互贯通, 提高了复合膜的质子电导率。当纳米纤维的掺杂量为 1.0 wt% 时, 复合膜的电导率是纯磺化聚醚醚酮膜的 1.4 倍。不仅如此, 无机纳米填料的加入使得甲醇传输通道曲折, 从而降低了复合膜的甲醇渗透率。我们检测了这种复合膜的吸水率、尺寸变化率、电导率、甲醇渗透率、选择性和机械性能。评估和证明了这种复合膜作为质子交换膜, 应用于直接甲醇燃料电池的巨大潜力。

结论: 这种制备工艺制得的质子交换膜有望取代 Nafion, 普及应用于燃料电池。

A01-PO31

Si-Ni alloy as anode materials for lithium ion batteries: a first-principles study

Zhaowen Huang¹, wenping Xiao¹, Jingyang Li¹, Shejun Hu², Xianhua Hou²

1. College of Electronic and Information Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528300, China

2. Guangdong Engineering Technology Research Center of Efficient Green Energy and Environmental Protection Materials, Guangzhou 510006, China

Adding the second component to synthesize Si-M systems is considered as useful way to decrease the volume expansion ratio of Si-based anode materials. In this paper, based on first-principle plane wave method, Si-Ni alloy phases was studied as anode materials for lithium ion batteries. The results show that, the addition of Ni can reduce the volume expansion ratio of Si to some extent. And the volume expansion ratio of LiSiNi₂ and LiSiNi₃ among Li-Si-Ni alloy phases is the smallest, 32.4506% and 32.7533% respectively. Based on the two key parameters, the volume expansion ratio and the lithium intercalation formation energy, SiNi₃ is the best one among the Si-Ni alloy phases. The Li-Si covalent bonds are the main source of reversible capacity among the Li-Si-Ni alloy phases.