

中国材料大会 2024
暨第二届世界材料大会
CMC 2024 & WMC 2024

July 8-11, 2024
Guangzhou, China

D08-纳米多孔金属材料
D08-Nanoporous Metals

Organized by

Chinese Materials Research Society

Website: <https://cmc2024.scimeeting.cn>

D08 纳米多孔金属材料**分会主席：韩久慧、谭勇文、康建立、王智力、刘凌志****D08-01****气相脱合金方法制备纳米多孔材料**陈明伟*¹

1. 南方科技大学

气相脱合金是一种金属合金在气体环境中选择性蒸发，导致一种或多种成分元素浸出的过程。该方法为调控材料结构、成分和形貌提供了独特的机会，已成为制备、加工纳米多孔材料的重要方法。在这个报告中，我将简要地从材料热力学和动力学的角度介绍这个方法的基本原理，探索纳米多孔的形成机理及成孔材料的结构和相演化。通过总结近年来这一领域的重要进展，讨论气相脱合金方法在制备三维多孔催化剂及新型电极材料等领域的应用以及这一方法的未来研究方向和工业应用前景。

关键字：多孔材料，气相脱合金，三维催化材料，电极材料

D08-02**水系锌离子电池负极性能调控**蒋青*¹

1. 吉林大学材料科学与工程学院

水系锌离子电池成本低、安全性高，且有望实现高能量密度，是下一代能源存储有潜力的候选者。然而负极存在的枝晶生长以及副反应等问题严重损害了电池的循环寿命，降低其性能优势。针对负极使用寿命短，库仑效率低等问题，研究了低成本、无毒和可持续的新型可充水性锌离子电池负极及电解液，用于动力电池。多孔合金电极具有大的比表面积及快速物质传输通道，双微量添加剂可以动态调控负极性能，两者均可调控电极/电解液界面的电化学反应。在电解条件(Zn 沉积和剥离)下，具有亲锌壳层与动态反应界面的电极界面反应能垒低，动力学性能优越。弱化了活性水分子引起的电极表面副反应，约束了枝晶生长。制备的对称电池和全电池循环稳定性好、寿命长，库仑效率高，具有应用的潜力。

D08-03**基于物理冶金原理研发高性能合金催化材料**吕昭平*¹

1. 北京科技大学

近年来，基于化学/湿化学法合成的合金纳米催化剂在催化领域取得了巨大成功，其独特的电子结构和化学特性备受瞩目。然而，这些合金催化剂开发应用仍存在一些重要挑战，如调控策略（工艺）复杂以及活性-稳定性矛盾的局限。在这种背景下，物理冶金工艺日渐引起关注，因其在便捷、一体化、宏量制备合金催化材料和电催化性能调控方面的优势。本报告主要介绍采用物理冶金技术制备合金电催化材料的研究进展，聚焦于基于物理冶金原理研发非晶合金、（高熵）固溶体合金、（高熵）金属间化合物催化材料的新进展，重点讨论通过多主元合金化和多尺度（纳米-微米-毫米）结构调控实现对催化材料本征活性和表观活性的调控原理。另外，本报告还将介绍一种突破传统纳米颗粒催化剂活性-稳定矛盾的动态补偿的新机制，使合金催化材料在工业应用条件下实现长期高效、稳定服役。这些基于物理冶金工艺研发合金催化材料的研究成果为开发适于实际电催化应用的高性能结构功能一体化催化剂提供了新思路。

D08-04

高孔隙率纳米碳催化电极的制备与评价方法

孙晓明*¹

1. 北京化工大学

电催化气体消耗反应 (EGCR)，例如燃料电池中的氧还原反应 (ORR)，是电化学装置中重要的半电池反应。金属-氮-碳电催化剂常被应用于此类反应中，但通常存在成本高、合成路线复杂等问题。为此我们开发了一种通过甲酰胺缩合制备原子级分散的的通用方法，制备了高孔隙率纳米碳催化电极。该方法成本极低、普适性高、且更有利于大规模生产。

此外，活性位点的反应性和气体扩散动力学是 EGCR 性能的关键，然而传统的表征技术很难准确评估实际电催化工作条件下气体扩散电极 (GDE) 的气体扩散性能和结构特征。基于这一瓶颈，我们发展了一种气泡泵消耗计时电流法 (BPCC)，用于评估以 ORR 作为探针反应的 GDE 的气体扩散特性。BPCC 方法通过单气泡注射的实时电催化响应来评估 GDE，能够准确提取 GDE 的扩散系数和有效催化位点，为 GDE 提供了一种简便且有前景的评价方法。

参考文献

1. G. Zhang, Y. Jia, C. Zhang, X. Xiong, K. Sun, R. Chen, W. Chen, Y. Kuang, L. Zheng, H. Tang, W. Liu, J. Liu, X. Sun, W.-F. Lin and H. Dai, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 1317–1325.
2. M. Li, W. Xu, D. Zhou, Y. Zhang, Y. Kuang, H. Liu, X. Wang, Y. Zhong, Z. Zhuang, H. Li, L. Luo and X. Sun, *Chem Catalysis*, 2023, 3, 100769.
3. K. Sun, J. Dong, H. Sun, X. Wang, J. Fang, Z. Zhuang, S. Tian and X. Sun, *Nat Catal*, 2023, 6, 1164–1173.
4. L. Yan, P. Li, Q. Zhu, A. Kumar, K. Sun, S. Tian and X. Sun, *Chem*, 2023, 9, 280–342.
5. M. Li, L. Yu, H. Liu, C. Zhang, J. Li, L. Luo and X. Sun, *Nano Res.*, DOI:10.1007/s12274-024-6700-8.

D08-05

多孔金属应用探索：柔性触控、氢电转化、加氢化工

丁轶*¹

1. 天津理工大学

金属材料通常具有良好的导电、催化和机械性能，当制成超薄多孔电极，其还可以拥有柔性透明、比表面积高的特性。这里将重点讨论两类超薄多孔金属电极结构，其厚度均可以控制在百纳米量级。其一是基于溶剂热技术合成的纳米银线，通过适配相应的油墨和电子印刷技术，研发出一系列柔性触控电子元器件。另外一类是基于脱合金和表面修饰技术制得的纳米多孔薄膜电催化剂，可以发展出具有超薄催化层的膜电极，我们将讨论它们在低贵金属载量氢电转换技术中的电催化特性。最后我们也将简要介绍纳米多孔镍催化剂在加氢化工领域的应用潜力。

D08-06

组合高通量方法快速探索纳米多孔材料

鲁振*^{1, 2}、冯祥瑞^{1, 2}

1. 中国科学院物理研究所
2. 中国科学院大学物理学院

多孔材料具有高的比表面积、高电导率、大的孔隙率和三维双连续结构，在催化、燃料电池、传感和能源存储和转化等领域具有重要的应用前景。由于三元及以上多组元合金的成分复杂性和有限可用的相图，

常见多孔材料主要是基于二元合金前驱体制备而成。我们采用了一种高通量方法——超重力离心熔炼，在接近平衡态的条件下快速获取三元 MgZnY 组合材料库。该方法利用金属相之间的密度和熔点差异，其中密度较大、熔点较高的相先凝固并在离心力作用下向底部迁移；而低密度、低熔点的相随着温度降低依次析出，最终在离心方向上形成具有成分和结构梯度的样品库。基于上述块状组合材料库，我们进一步开发了一种高通量气相脱合金技术，该技术通过选择性挥发高饱和蒸汽压的元素，残余的元素通过表面扩散形成多孔结构。通过这种组合高通量方法，我们成功筛选出多种能够构建具有不同形态的纳米多孔 Zn_2Y_1 的前驱体合金成分。基于上述高通量技术探索出的合金成分，我们精确地按筛选出的合金配方制备了目标合金，并成功获得了所需的纳米多孔结构，展示了组合高通量气相脱合金技术的有效性和高效性。这种组合高通量方法显著简化了多孔材料的研发流程，提供一种快速探索可形成多孔材料的合金体系的新方法。

D08-07

稀固溶体体系脱合金过程的一些思考

张忠华^{*1}

1. 山东大学材料科学与工程学院

稀固溶体体系(惰性元素小于 5 at.%)为纳米多孔金属材料的结构/性能调控提供了全新途径，但受到的关注较少。本文以 Al 基、Cu 基、Ni 基稀固溶体体系为例，通过原位与非原位手段结合，研究了稀固溶体体系前驱体脱合金过程的物相、结构演化规律，有以下几点值得关注：1) 脱合金过程大的体积收缩与样品完整性；2) 高孔隙率纳米多孔金属的研制与影响因素；3) 极稀固溶体的脱合金行为；4) 合金/溶液界面处惰性元素的扩散行为。

D08-08

纳米多孔 CoCrFeNiNb 高熵合金催化剂电催化性能的研究

朱胜利^{*1}，林宇涵¹，徐文策¹

1. 天津大学

电解水是制备绿氢的主要方式，贵金属电解水催化剂的催化活性高，但因储量少、生产成本高等缺点制约其大规模应用，开发高效低廉的催化剂是实现大规模电解水制氢的重要前提。纳米多孔高熵合金催化剂因具有灵活的成分设计平台、大的比表面积、优异的力学性能和独特的“鸡尾酒”效应受到广泛关注。本研究设计并制备了自支撑纳米多孔 CoCrFeNiNb (np-CoCrFeNiNb) 高熵合金催化剂，该催化剂具有优异的力学性能，在碱性溶液中析氧反应(OER)催化活性良好，同时展现出优异的长期使用稳定性，可在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下连续工作 100 h 以上。研究表明，纳米多孔结构提供了大的比表面积，增加暴露的活性位点，有利于催化反应过程中的物质传输和电荷转移过程，高熵成分提供了丰富的活性位点，多种元素之间协同作用，共同调节催化剂表面的电子结构，价态多样的金属氧化物、氢氧化物、羟基氧化物可以直接作为 OER 的反应物，克服反应能垒。此外，本研究还通过电化学氧化法改善 np-CoCrFeNiNb 催化剂的 HER 和 OER 催化性能。电化学氧化处理 20 s 的 np-CoCrFeNiNb -20s 催化剂展现出良好的 HER 催化活性和长期使用稳定性。组合的全解水系统 np-100s/np-20s 表现出优异的全解水性能，分别在 1.632 V 和 1.876 V 达到 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 的电流密度。本文为制备高效稳定低廉的电解水催化剂提供了思路，为解决纳米多孔催化剂力学性能不足的缺点提供了办法，为改善过渡金属基催化剂的催化活性提供了方案。

D08-09

纳米多孔 $\text{Co}_2\text{P/CoOOH}$ 硝酸根还原制氨电催化剂

徐文策^{*1}

1. 天津大学

可充电锌-硝酸根电池为可再生能源转化、氨生产及污水处理提供了一种有前景的协同策略。磷化物电催化剂具有良好的硝酸根还原制氨性能，但在锌-硝酸根电池充电过程中，电催化剂的结构演变以及硝酸根

还原反应机制仍不明确。受充电过程中催化剂表面重构的启发，我们通过去合金化及阳极氧化法制备了纳米多孔 $\text{Co}_2\text{P}/\text{CoOOH}$ 材料作为硝酸根还原制氨电催化剂，实现了 $1.94 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 的氨产率，法拉第效率为 92.0%。此外，装配的可充电硝酸根-锌电池具有 31.99 mW cm^{-2} 的功率密度及高的充放电稳定性。原位光谱研究揭示了在硝酸根还原过程中， $\text{Co}_2\text{P}/\text{CoOOH}$ 通过 CoOOH 及 NO_3^- 离子的协同氧化还原反应生成 $\text{Co}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 异质结构，并以此调节 NO_2^- 和 $^*\text{NH}_2$ 的生成过程。此外，在充电过程中 Co_3O_4 会逐渐恢复为 CoOOH ，确保电极材料在充放电过程中的可逆稳定性。密度泛函理论计算进一步证实 $\text{Co}_2\text{P}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 异质结构优化了反应中间体的吸附/脱附行为，降低 $^*\text{NOH}$ 决速步反应能垒。钴基异质结构的独特结构演变和硝酸根激活模式可为高效的可充电硝酸根-锌电池电极材料的设计提供新的见解。

D08-10

纳米多孔金属光学增益特性的研究

张玲*¹

1. 上海理工大学

金属纳米结构在其界面或其纳米结构上的电磁辐射场与金属表面自由电子相互作用形成表面等离子激元。表面等离子激元能够突破衍射极限，在金属纳米结构中具有聚焦增强特性，在一定间隙条件下亦可增强能量相互转换。相较其他纳米结构，多孔金属独特的三维无序结构表现出更多的优势：一方面正负曲率均衡，无序中的均匀态，可在大尺度产生均匀的增强电磁场，另一方面耦合效应使其最佳增益点不局限于金属表面，条带之间孔径中同样具有强的电磁场，是理想的表面等离子激元材料。

这里重点介绍纳米多孔金属对分子光谱及声子光谱的增强特性，以及对低维材料的辐射增强特性。以复合多级纳米多孔金属为表面增强拉曼散射基底，通过拉曼光谱实现单分子探测；以多孔金为表面等离子激元增强基底，可实现对多层过渡金属硫化物层间相互作用的增强，实现对薄层半导体材料的非线性辐射增强等。

D08-11

A review of open-cell metal foams with controllable micro-nano pores in their applications of electronic cooling and new energy

胡凯龙*

1. 哈尔滨工业大学（深圳）

氢气是一种清洁、高效的二次能源，有望为我国在 2060 年实现“碳中和”发挥重要作用。随着质子交换膜电解水制氢、海水电解制氢等技术的发展，质子（ H^+ ）以及氯离子（ Cl^- ）等对金属催化剂的腐蚀不容忽视。利用化学稳定的石墨烯包覆多孔金属，作为耐酸耐氯腐蚀的阴极析氢催化剂替代铂，是一种降低制氢成本的新兴策略。目前，石墨烯包覆型催化剂面临着活性偏低、耐蚀机理不明确等问题。因此，揭示其在酸性电解液以及海水电解液中的析氢反应机理，对发展耐酸耐氯腐蚀的非贵金属催化剂有着重要意义。本工作构筑了多孔 NiMo /石墨烯界面，研究了质子和氯离子在界面处的穿透行为与静电排斥行为，揭示了质子和氯离子对析氢电催化剂活性与稳定性的重要影响，提出了适用于包覆型催化剂的析氢反应机理，制备了兼具耐腐蚀与高活性的石墨烯包覆 NiMo 催化剂，为开发在各类苛性环境下工作的非贵金属催化剂提供了新思路。

D08-12

溶解制造多孔多功能非晶合金催化剂

阮文清¹，曾圣浩¹，马将*¹

1. 深圳大学

追求更高能量效率和能源存储与转换技术的进步密不可分。多功能催化剂在缓解许多催化反应固有的

缓慢动力学过程中发挥着关键作用。然而，这类催化剂的复杂合成和定制设计也带来了显著挑战。为解决这一问题，我们采用新型的溶解制造（DM）策略，设计了自支撑的纳米多孔多功能电催化剂，提供了按需定制催化功能的可能。结合不同种类的催化剂以及金属胶水的特性，制备了在碱性介质中表现出色的 NPMG@RuO₂ 电催化剂。该催化剂展现出卓越的电催化活性，氢析出反应（HER）的过电位低至 41.50 mV，并在 10 mA/cm 的电流密度下电解水仅需 1.498 V 的电解电压，同时在 620 小时内保持了持久的稳定性。这些成就归因于独特的纳米多孔结构，确保了高密度的催化位点和机械强度，并得益于 Ru 和 Pt-MG 之间的协同作用，能为纳米多孔多功能催化剂的开发提供了一个新的模式。

D08-13

纳米多孔金属催化剂电化学粗粒化的研究

李亚伟^{*1}, Joshua Snyder²

1. 山西大学

2. Drexel University

纳米多孔金属材料由于其高比表面积，在电化学储能和转化技术中具有优势。然而，在长期电化学环境下，多孔金属结构呈现出固有的亚稳态形态，即孔隙度粗粒化过程。在这项研究中，我们探索了纳米多孔合金 PtNi 纳米颗粒的粗粒化行为，并突出了在电化学循环和热退火过程中控制表面积和晶面比变化的限制原子过程。通过实验和计算模拟相结合，我们证明具有高还原电位的表面掺杂剂比表面迁移速度慢的表面掺杂剂更有效，并且可以在加速耐久性测试中将总电化学活性表面积损失大幅度减少。这项工作将促进高活性与稳定性的纳米多孔金属催化剂在电化学能量转化和储存设备中的应用推广。

D08-14

自支撑纳米多孔铜基复合结构的制备及性能研究

张弛^{*1}, 林坚彬¹, 张欣欣¹, 王杰¹

1. 五邑大学

脱合金技术作为制备具有纳米结构金属的高效方法已经获得了广泛的应用，然而开发具有自支撑能力的纳米结构金属仍面临挑战。本研究通过在金属箔表面生成合金层，然后通过脱合金处理在金属箔表面生成纳米结构。利用金属箔的固有柔韧性和延展性，不仅确保了纳米结构的自支撑特性，还可通过调控表面合金层的相组成和厚度来定制脱合金后纳米结构的形态和组成。以铜（Cu）为例，我们通过镁（Mg）的热蒸发沉积和随后的退火处理在铜箔表面形成 Mg-Cu 合金层，再通过脱合金处理成功制备出自支撑的纳米结构 Cu 箔。通过调整退火时间和温度，控制合金层的相组成和厚度，进而影响脱合金后纳米多孔结构的特性。此外，我们还探索了在 Cu 箔表面刷涂液态金属镓（Ga）并热蒸发沉积银（Ag）的方法，制备了 GaCuAg 合金前驱体，通过脱合金处理得到了纳米多孔 Cu-Ag 基复合材料。通过对上述纳米金属箔的进一步阳极氧化处理，在多孔铜表面生长出 Cu₂O 纳米线，电化学葡萄糖传感和光催化降解的研究发现材料具有较好的电化学葡萄糖传感灵敏度、宽广的线性范围和良好的稳定性，以及对罗丹明 B 溶液的高效降解效率。这种基于表面合金化-脱合金的策略为制备自支撑纳米多孔金属结构提供了新的设计思路。

D08-15

非对称电解海水制氢

刘利峰^{*1}

1. 松山湖材料实验室

电解海水制氢是目前非常有前景的制氢方式之一，但是长期以来面临严峻的技术挑战。阳极的析氯反应（CER）不仅会与析氧反应（OER）发生竞争，降低法拉第效率，而且在高电压大电流密度下产生的氯气或含氯物质还会严重腐蚀电解槽的材料和部件，导致电解槽寿命缩短。非对称海水电解因能较好地解决

上述难题最近引起了研究人员的关注[1]。非对称海水电解利用小分子电氧化反应 (small molecule oxidation reaction – SMOR) 来取代阳极的 OER 反应, 其与阴极的析氢反应 (HER) 耦合, 可以在制氢的同时生成具有高附加值的产物或者进行工业污染物的处理, 大大增加了海水电解的经济可行性。同时, SMOR 一般可在较低的阳极电压下进行, 致使非对称海水电解的能耗显著地降低, 而且能够完全避免析氯反应的发生, 使海水电解能够在较大电流密度下进行。报告人将介绍其课题组最近在非对称海水电解制氢方面一些尝试, 包括利用甲醇氧化反应 (MOR) [2]、尿素氧化反应 (UOR) [3]、碘氧化反应 (IOR) [4]、水合肼氧化反应 (HzOR) [5, 6]、硫离子氧化反应 (SOR) [7] 等来辅助海水电解制氢。除了在常规溶液模型体系 (aqueous model system) 的测试, 报告人还将展示电极材料在原型电解池中的电解制氢性能, 用以验证非对称海水电解制氢在实际应用中的可行性。

参考文献

- [1] Yu, Z. P.; Liu, L. *Adv. Mater.* 2023, 2308647.
- [2] Xu, K. Y.; Liang, L. C.; Li, T.; Bao, M. J.; Yu, Z. P.; Wang, J. W.; Thalluri, S. M.; Lin, F.; Liu, Q. B.; Cui, Z. M.; Song, S. Q.; Liu, L. *Adv. Mater.* 2024, in revision.
- [3] Yu, Z.; Li, Y.; Martin-Diaconescu, V.; Simonelli, L.; Esquiús, J. R.; Amorim, I.; Araujo, A.; Meng, L.; Faria, J. L.; Liu, L. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32: 2206138.
- [4] Tan, H.; Yu, Z.; LaGrow, A. P.; Ma, S.; Wang, J.; Li, H.; Xiong, D.; Liu, L. *J. Mater. Chem. A* 2023, 11: 26152.
- [5] Yu, Z.; Xu, J.; Meng, L.; Liu, L. *J. Mater. Chem. A* 2021, 9: 22248.
- [6] Yu, Z.; D'Olimpio, G.; Huang, H.; Kuo, C. N.; Lue, C. S.; Nicotra, G.; Lin, F.; Boukhvalov, D. W.; Politano, A.; Liu, L. *Adv. Funct. Mater.* 2024, DOI: 10.1002/adfm.202403099
- [7] Tan, H.; Yu, Z.; Lin, F.; Ma, S.; Huang, H.; Li, H.; Zhang, L.; Xiong, D.; Liu, L. unpublished

D08-16

A review of open-cell metal foams with controllable micro-nano pores in their applications of electronic cooling and new energy

Zhongliang Shi^{*1}, Ning Jia¹, Tingrui Zhao¹, Haidong Zhang¹, Jerzy Szpura^{1,2}

1. 微通新材料科学研究 (江苏) 有限公司

2. Department of Mechanical Engineering, University of Saskatchewan

Open-cell metal foams with micro-nano pores has both structural and functional applications, which directly determine the development of high-tech industries. So far, it is similar progress in all over the world. As well-known, electroplating process is usually used to manufacture copper or nickel foam with high porosity (95% above) based on polyurethane sponge carrier, and powder metallurgy process is to prepare porous materials with relatively low porosity (less than 40%). However, we have invented a series of environmentally friendly processes to fabricate metal foams having micro-nano pores in controllable porosity and pore size, and have conducted in-depth research and industrial services on their wider engineering applications. Nowadays, our copper foam and nickel foam with micro-nano pores have already been applied on the core components of electronic thermal management in a large scale and they will be large used in the field of new energy, especially in hydrogen energy and solid state battery as well.

This review mainly summaries the applications of copper foam and nickel foam built by our process in the fields of electronic thermal management and hydrogen energy. For example, our copper foam and nickel foam being thermal interface materials can be used as carriers with high thermal conductivity because of their

continuity and structural controllability. They have great advantages in the wick design and performance of key components such as vapor chambers, heat pipes and 3D vapor chambers and their special-structure thermal components, because being wick structure they have very good capillary characteristics and ensure the rapid and efficient circulation of the medium after gas-liquid phase change, and show extremely high heat conduction, temperature equalization and heat dissipation characteristics. With the development of hydrogen energy, the nickel foam including titanium foam with micro-nano pores, has five major applications, such as hydrogen generation, hydrogen storage, hydrogen transport (catalytic conversion), hydrogen fuel cell and hydrogen sensing. In the meantime each application requires the demonstration of high performance of open-cell nickel foam with micro-nano pores. Therefore, the achievements of research and development of our metal foams with controllable micro-nano pores are summarized and shared.

D08-17

超高强度仿调幅分解结构纳米金属及其结构稳定性

关怀¹, 金海军^{*2}

1. 辽宁材料实验室
2. 中国科学院金属研究所

调幅分解可以使单相固溶体自发转变为晶体结构相同、成分在纳米尺度波动的双连续双相结构。但受制于热力学与动力学条件, 该转变的适用合金体系极为有限, 其成分调制幅度和界面形态结构也难以控制与优化。本研究利用脱合金腐蚀和电化学沉积结合, 实现纳米多孔金的全致密填充, 形成仿调幅分解结构纳米金属材料。研究发现, 新材料两相晶体结构相同且取向一致, 且相界为(半)共格界面。仿调幅分解结构 Cu/Au 合金的强度随尺寸减小而持续升高, 直至接近其理论强度, 同时表现出粗晶材料的变形行为特征。该材料在退火初期出现强度先升后降的暂态强化“异常”现象。分析表明, 这和界面扩散层内的固溶强化有关; 且不同于传统认识, 该扩散层并非作为相而是作为界面参与强化。仿调幅分解结构纳米金属不仅具有优异力学性能, 展现出综合力学和物理性能优化的巨大空间, 也因其界面易于表征和变化可控而成为界面强化研究的模型材料。

D08-18

动态补偿机制赋予多孔高熵合金优异的电解水析氧性能

刘雄军^{*1}, 李志斌¹, 吕昭平¹

1. 北京科技大学

发展清洁和可再生能源是实现全球碳中和目标的有效途径。氢能被认为是 21 世纪理想的可持续能源, 特别是通过电解水产生的绿氢。然而, 由于电解水析氧(OER)催化剂在高电压、碱性环境、大电流密度下活性元素会发生溶解, 难以维持高稳定性。因此, 电解水制氢反应的效率较低、工业应用受到严重限制。为此, 本报告报道了一种韧带具有两层纳米结构且不含贵金属的多孔高熵合金催化剂, 这种催化剂在碱性环境下兼具优异的 OER 活性和稳定性。其中, 外层的非晶态高熵氧化物层具有优异的 OER 活性, 而内层非晶态 NbOx 在长期的 OER 过程中向外扩散补充外层 Nb 元素的溶解来保证外层催化剂的高活性, 在 500 mA cm⁻² 下稳定工作超 1600 小时。而且, 催化剂可以很容易地通过电化学处理重新形成下层的 NbOx 从而恢复催化剂的活性, 从而大幅延长其使用寿命并降低成本。这种动态补充机制不仅可用于开发其他具有巨大工业应用潜力的高性价比催化剂, 还为打破电催化剂活性-稳定性间的矛盾提供了一种新思路。

D08-19

无序合金多尺度微结构调控电催化性能及机理研究

李睿*¹

1. 西北工业大学

电解水制氢是一种绿色环保、可持续获取绿色氢能的有效途径。开发高效低成本催化剂是电解水制氢规模化的关键。目前纳米结构化电解水催化剂普遍存在的活性与稳定性之间的矛盾问题，本研究以开发低成本、高活性、高稳定催化材料为目的，基于物理冶金思路，围绕无序合金（高熵合金、非晶合金）展开一系列有关结构功能一体化电解水多孔金属催化电极的开发和特性研究工作，相关研究和成果为促进电解水绿氢制备技术进一步工业化应用提供了新策略。

D08-20

纳米多孔非晶合金的制备方法研究

李然*¹，喻学谦¹，张涛

1. 北京航空航天大学

非晶合金是一类具有独特长程无序短程有序原子排列特点的金属材料。相比于传统晶态合金，其具有高强度、高硬度、大弹性变形能力、高催化特性、组分大幅可调、组织可控性好等独特物理化学特征，是一类结构功能一体化的先进金属材料。虽然目前已经可以通过多种快速凝固方法制备获得从微米至厘米级的宏观尺寸非晶合金样品（如薄膜、条带、棒材、板材等），然而，受非晶合金材料亚稳态的本质和传统快速制备方法的局限，纳米尺度的非晶合金材料极少获得，其相关性能也少有人研究。近期，我们系统研究了多种类非晶合金的电化学腐蚀行为，发展了基于选择性相腐蚀、可控点蚀和去合金化三种非晶态纳米多孔合金材料的制备方法，并成功获得了多种类纳米多孔非晶合金材料。通过前驱体合金组分和工艺设计调控，实现了该类纳米多孔合金材料的组织形貌大范围调节，并详细揭示了该类非晶合金多孔形貌的形成过程和演化规律。这类新型纳米尺度的非晶合金材料在催化、传感领域具有优异的功能特性，为非晶合金材料研究打开了一扇全新的大门。

D08-21

脱合金诱导构筑多孔合金催化剂及其电催化性能研究

王孝广*¹

1. 太原理工大学

脱合金法被广泛用于构筑纳米多孔合金催化剂。在本工作中，我们采用脱合金策略构筑了一系列 Al-Mn-Bi-S 和 Al-Ni-Co 合金材料，并分别用作电化学氮还原（NRR）和析氢反应（HER）的电催化剂。结果表明，采用脱合金法构筑的催化剂具有多孔结构和大的比表面积（ $23.44 \sim 91.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ），各种元素分布均匀。作为 NRR 和 HER 的电催化剂，其催化性能随着 Bi/Co 组分的引入而极大地被改善。当 Al-Mn-Bi-S 中 Bi 的添加量为 7.5 at% 时，Al-Ni-Co 中 Co 的添加量为 3 at% 时，其分别具有最佳的 NRR 和 HER 性能。而且，制备的 NRR 和 HER 电催化剂具有良好的稳定性，在不同的电位/电流下，可以长时间稳定运行，更重要的是，经过长时间稳定性测试后，催化剂的成分和形貌几乎没有任何变化。本工作中采用脱合金的策略，为构筑具有良好活性、稳定性、低成本且高效的多孔合金电催化剂提供了新的前景。

D08-22

三维多孔电极到三维电池的设计、构筑与性能研究

刘喜正^{*1}, 刘欣宇¹, 关炜烨¹, 吕阳¹, 张清旭¹, 丁轶¹

1. 天津理工大学

锂离子电池中离子与电子的快速传输与稳定存储是实现电池高倍率与长循环稳定的基础。伴随电池充电, 锂离子经历正极材料内部扩散、电解液中扩散以及负极材料内部扩散。锂离子在电极内扩散系数较电解液中低 5 个以上数量级, 因此从离子扩散全路径考虑, 构筑电极内部离子传输通道, 缩短正负极之间与正负极内部离子扩散距离, 是实现电池内离子快速传输的重要途径。报告人课题组在近十年的研究中, 聚焦于多孔材料与多孔电极制造技术, 实现了从纳米多孔金属电极材料, 多孔金属电极的设计与制造到三维电池构筑。电极材料中多孔结构, 有效提升了离子在电极内部扩散, 并维持充放电过程中材料结构稳定性; 而多级梯度孔电极结构设计, 诱导锂离子自下而上的均匀致密沉积, 同时解决了高比能金属电池离子扩散速率低、异常热点沉积与枝晶产生以及电极整体体积膨胀等问题; 进一步基于金属泡沫镍基材料, 设计了非周期结构三维电池, 实现了高活性物质负载条件下正负极在微米尺度上的充分接触, 解决了高活性负载电池中离子扩散问题, 同时实现了高面容量与高功率。而基于泡沫镍三维框架的基础结构可方便进行加工并于芯片等其他用电组件进行连接, 有望在物联网等领域得到应用。

D08-23

多组元纳米多孔高熵合金的设计制备及其催化应用

邱华军^{*1}

1. 哈尔滨工业大学(深圳)

通过设计制备 Mn 基的多组元单相前体合金, 例如 MnNiCoFeMo, 结合去合金化的方法制备组成不同的纳米多孔多组元高熵合金。该纳米多孔高熵合金具有三维连通的孔道结构, 大的比表面积, 和可调控的表面化学组成。作为自支撑电极/催化剂, 可用于电解水产氢, 金属空气电池, 燃料电池等。另外也可以作为多孔模板/催化剂, 用来催化生长化学掺杂可调控的三维纳米多孔石墨烯材料。

D08-24

纳米多孔金属基复合电极材料析氧反应电催化性能调控

郎兴友^{*1}

1. 吉林大学材料科学与工程学院

碱水电解池是水电解制氢的重要装置, 其碱性工作环境为探索非贵金属析氧反应(OER)催化材料替代贵金属、降低电解池成本提供了先决条件。OER 发生于电极系统中的固-液-气三相界面, 不仅涉及电解液/气体分子传质和电子输运过程, 而且表面 4 电子反应过程动力学缓慢, 是水电解制氢的控制反应。因此, 水电解池的工作效率主要取决于电极系统的电子输运与传质能力(传输动力学)和催化活性相的本征催化活性(反应动力学)。本报告基于高丰度元素发展自支撑纳米多孔金属基复合电催化材料。该类材料由层状纳米多孔 FeCo 合金和纳米多孔 CeO₂-xN_x 交替组成。三维互连互通的双(多)模式纳米多孔结构有助于改善电解液和反应物的传质动力学, 有效增加表面催化活性位及其与电解液的接触; 互连的金属韧带增强电子输运能力, 降低电极系统内阻。另一方面, FeCo/CeO₂-xN_x 界面有效调控含氧中间态吸附能, 改变水氧化反应动力学。以上特性使纳米多孔金属基复合电极材料在水电解制氢中展现出优良 OER 催化活性和长循环寿命。只需 300 mV 过电位即可驱动 1.2 A/cm² 的电流密度, 且在 1.9 A/cm² 的高电流密度下稳定工作超过 1000 小时。

参考文献:

[1] S.P. Zeng, H. Shi, T.Y. Dai, Y. Liu, Z. Wen, W. Zhang, G.F. Han, T.H. Wang, X.Y. Lang*, W.T. Zheng, Q.

Jiang*, Nat. Commun. 14 (2023) 1811.

[2] H. Shi, X.Y. Sun, Y. Liu, S.P. Zeng, Q.H. Zhang, L. Gu, T.H. Wang, G.F. Han, Z. Wen, Q.R. Fang, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, Adv. Funct. Mater. 33 (2023) 2214412.

[3] H. Shi, X.Y. Sun, Y. Liu, S.P. Zeng, Q.H. Zhang, L. Gu, T.H. Wang, G.F. Han, Z. Wen, Q.R. Fang, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, Small Struct. 4 (2023) 2300042.

[4] R.Q. Yao, Y.T. Zhou, H. Shi, W.B. Wan, Q.H. Zhang, L. Gu, Y.F. Zhu, Z. Wen, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, Adv. Funct. Mater. 31 (2021) 2009613.

[5] H. Shi, T.Y. Dai, W.B. Wan, Z. Wen, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, Adv. Funct. Mater. 31 (2021) 2102285.

[6] H. Shi, Y.T. Zhou, R.Q. Yao, W.B. Wan, W. Zhang, Z. Wen, X.Y. Lang*, W.T. Zheng, Q. Jiang*, Nat. Commun. 11 (2020) 2940.

[7] R.Q. Yao, H. Shi, W.B. Wan, Z. Wen, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, Adv. Mater. 32 (2020) 1907214.

[8] R.Q. Yao, Y.T. Zhou, H. Shi, Q.H. Zhang, L. Gu, Z. Wen, X.Y. Lang*, Q. Jiang*, ACS Energy Lett. 4 (2019) 1379-1386.

D08-25

气相脱合金机理及应用

刘攀*¹, 王鑫垚¹, 张棋雯¹, 吴灏斐¹

1. 上海交通大学

气相脱合金是制造纳米多孔金属的新兴方法, 利用不同金属元素之间的饱和蒸汽压差, 选择性地去除前驱体合金中较高蒸汽压的组分以制备具有三维双连通结构的纳米多孔金属。与其他脱合金方法相比具有低成本、可收集蒸发成分降低污染、有较广泛适用范围等优势。目前气相脱合金过程中相的形成和孔的演变机制仍是未知。纳米多孔金属作为一种结构功能一体化材料, 具有三维双连通开放多孔结构和高比表面积, 有利于内部多孔通道内的质量传输, 已被应用于电催化领域, 且作为复合材料基底可与其他活性物种结合, 能够精确控制负载量和界面结构, 进一步提高催化性能。基于此, 我们研究了气相脱合金技术的物理参数对纳米多孔钴基材料特征韧带尺寸的影响。衍生的纳米多孔复合催化剂在 10 mA cm^{-2} 时具有 198 mV 的超低过电位, 在 500 mA cm^{-2} 大电流密度下保持良好的耐久性。卓越的 OER 活性和快速的反应动力学归因于通过界面上的 Co-O-Ru 键耦合进行的电荷转移及优异的纳米多孔双连通结构, 而耐久性则源于高度稳定的 CoO/RuO₂ 界面。该工作对韧带大小和界面活性物种的精准调节为气相脱合金应用的功能化提供了强有力的支持。

D08-26

无序合金序构化增强电解水催化性能研究

贾喆*¹

1. 东南大学

能源短缺、气候变化、环境污染是世界关注焦点, 发展低成本、高活性、高稳定性催化材料, 实现低耗电电解水绿氢制备是构建低碳经济重要环节。无序合金, 即“结构无序”非晶合金与“化学无序”高熵合金, 是解决上述问题关键绿色节能材料。然而, 无序合金高催化活性原子及电子结构起源尚待进一步厘清, 新合金体系尚待进一步探索。本报告采用脱合金表面处理方法构筑纳米多孔无序合金, 详细探讨了三种有序结构调控策略优化催化性能机制: (1) 缺陷工程构建策略, 提出全新缺陷构建策略制备(FeCoNiB_{0.75})₉₇Pt₃高熵金属玻璃, 实现 1000 mA/cm^2 安培级电流密度超低碱性析氢 (104 mV)、析氧 (301 mV) 过电位, 在阴离子膜电解水器件 (AEM) 测试中保持 200 小时长期耐久性 (100 mA/cm^2)。晶格畸变、堆垛层错等缺陷结构有助于优化原子配位构型、调节电子相互作用, 增强电解水催化性能[1]。(2) 化学短程序调控, 采用化学短程有序“序构化”设计策略制备 FeCoNiCuAl 多主元合金, 实现优于商业贵金属催化材料 4 倍的双功能电解水活性。合金中化学短程序独特的原子局部排布稳定了氢离子吸附/解吸过程, 降低析氧反应能量

阻力，加速了水分解过程[2]。(3) 应变工程策略，通过空位诱导高熵合金薄膜产生晶格微观应变场，调控电荷分布与 d 带中心结构，实现安培级电流密度过电势 104 mV (碱性) 和 106 mV (酸性)，在阴离子交换膜电解池稳定运行近 500 小时，寿命是商用 Pt/C || IrO₂ 体系的 40 倍[3]。

参考文献:

[1] Defect Engineering of a High-Entropy Metallic Glass Surface for High-Performance Overall Water Splitting at Ampere-Level Current Densities; *Advanced Materials*, 35 (2023) 2303439.

[2] Chemical Short-range Order in Multi-principal Element Alloy with Ordering Effects on Water Electrolysis Performance; *Materials Today*, 72 (2024) 112-123.

[3] Vacancy induced microstrain in high-entropy alloy film for sustainable hydrogen production under universal pH conditions; *Energy & Environmental Science*, DOI: 10.1039/D4EE01139B

D08-27

Core-shell nanoporous heterostructure catalyst for large-current and pH-universal overall water splitting

Yongzheng Zhang^{*1}, Qiuyu Zhao

1. Qufu Normal University

Balancing high catalyst activity and durability poses a significant challenge due to the harsh conditions of practical electrolytic water. Although nanoporous metals serve as high-activity self-supported catalysts, long-term electrochemical corrosion remains a persistent challenge. Here, we develop a mild two-step dealloying strategy that enhances the thickness of passivation layer of the noble metal (NM) during dealloying, and enables precise control of the nanoporous surface microstructure at the atomic level by utilizing the chemical activity and atomic enthalpy of the different metals. Consequently, a series of bicontinuous noble metal (NM)-rich core-shell nanoporous heterostructure (NP-NM_{Ni}@NM) is constructed. Notably, NP-IrNi@Ir exhibits ultra-low overpotentials of 256 mV and 331 mV in acidic and alkaline conditions at the current density up to 1 A cm⁻² for industrial hydrogen production. Besides, NP-IrNi@Ir presents superior overall water splitting performance at the current density of 10 mA cm⁻² with only 1.45 V, 1.50 V and 1.47 V in acidic, neutral and alkaline electrolytes, respectively. The NP-IrNi@Ir catalyst coupled with a monolithic perovskite-silicon tandem solar cells, exhibits an impressive solar to hydrogen conversion efficiency of 22.4% in the electrolysis of alkaline seawater, locating in a world-leading level. Notably, no significant decay is observed during long-term electrolytic water stability tests at various pH electrolytes and even seawater, which can be attributed to the Ir-rich shell acting as armor to prevent the Ni atoms from oxidation and dissolution during long-term high-voltage operation.

D08-28

Pt 负载非晶合金电催化剂的设计及析氢性能研究

霍军涛^{*1}, 潘梦琪¹, 王军强¹

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

以非晶合金为前驱体，通过脱合金的方法获得了表面具有纳米多孔形貌且多孔层负载有 Pt 纳米晶的 Pt 负载非晶合金催化剂 (Pt/MG)。制备的 Pt/MG 样品具有优异的析氢催化性能，其中 Pt3/MG 和 Pt5/MG 在电流密度为 1000 mA cm⁻² 时，过电位仅为 102 mV 和 181 mV。此外，Pt3/MG 催化剂具有将近 100% 的法拉第效率以及高的活性面积和转换频率 (TOF 值)。这主要是因为非晶合金载体可以通过强的金属-载体相互作用调节 Pt 活性位点的电子结构，优化其吸附行为。此外，脱合金后形成的纳米多孔结构具有高的孔隙率，暴露了大量的 Pt 位点，使催化剂拥有优秀的催化活性。与常用的碳负载相比，非晶合金负载具有更好的机械稳定性、更高的导电性、更大的比表面积和特殊的化学稳定性，可以有效地抗氧化。Pt3/MG 在 500 mA cm⁻² 的电流密度下进行 250 小时的稳定性测试，样品性能几乎未出现衰减，且 Pt 纳米晶粒保持了

原结构, 没有出现聚集与长大, 这都说明了样品优异的稳定性。此外, 还对纳米多孔条带以及非晶合金前驱体磁场优化析氢性能进行了探究, 结果表明磁场可以显著提高纳米多孔条带大电流密度下的催化活性。

D08-29

界面处局域微环境对 Co_3Mo 析氢性能影响的研究

钱立华^{*1}

1. 华中科技大学

阴离子交换膜 (AEM) 电解槽在碱性电解液中析氢反应动力学较低, 电催化剂耐久性较差。在析氢反应过程中, Co_3Mo 合金中的 Mo 原子在碱性电解液中会溶解产生 MoO_4^{2-} 阴离子, 并在高过电位下可进一步二聚成 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子。通过在电解液中额外添加 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子来调节界面微环境, 进而调控 Co_3Mo 合金的催化性能。当催化剂界面处 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子的最佳比例为 94%, 电解液中 MoO_4^{2-} 浓度为 $\sim 13.4 \text{ mM}$ 时催化活性达到最佳, 电流密度在 10 mA cm^{-2} 处的过电位为 10 mV vs RHE 。催化性能的提升来源于 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 在催化剂界面的吸附调节了表面活性原子 (Co 原子) 的电子结构, 从而降低了析氢反应所需的吉布斯自由能。以 RuO_2 为阳极、 Co_3Mo 为阴极装配的 AEM 电解槽, 电流密度为 2.0 A cm^{-2} , 电解槽电压低至 1.88 V 。在 0.5 A cm^{-2} 的电流密度下, 运行 325 小时后电解槽的电压几乎没有增加。本研究为钼基合金工业电解槽的发展提供了一条战略性的科学路线。

D08-30

多孔金属的热学应用

牛高^{*1}

1. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心

多孔金属因其巨大的比表面积、骨架结构和微纳米表面, 在催化、储能、光学和热学领域都有重要的应用。

多孔金属的孔道可以作为液体和气体的通道, 巨大的比表面积可以作为高效热交换的界面, 金属骨架可以作为导热通道; 多孔金属材料在很多场合可以直接作为换热和传热的热管理器件使用, 合理选择材质、设计孔结构可以兼顾流阻、热交换速率、传热速度的综合性能。

多孔金属的孔径和韧带结构在纳米到毫米尺度范围内可调, 其结构尺度与常用的光波长重合度高。可通过设计和制备获得光学超黑材料, 能对特定波长或波长范围的光进行近全吸收并转化为热, 避免光的有害反射。

相变材料在储热领域有重要的应用, 但是通常情况下相变材料的热导率极低, 影响储热效率。工程上一般是将相变材料与多孔材料组成复合相变材料使用。低热导率高相变焓的相变材料主要负责储热, 高热导率的多孔金属材料主要负责导热和力学支撑。通过对多孔金属的结构进行梯度设计或分级设计, 可以获得综合性能最优的复合相变材料。

D08-31

一体式纳米多孔高熵合金电极的设计、制备及其电解水性能研究

康建立^{*1}, 师荣荣¹

1. 天津大学

随着能源危机和环境污染问题的加剧, 开发清洁可再生能源成为当今社会发展的当务之急。利用风/光等可再生能源电解水制氢是实现“双碳”目标的核心技术之一。其中, 阳极析氧反应 (OER) 能垒较高, 需要使用贵金属氧化物作为电催化剂。然而, 丰度低、成本高等缺点显著限制其实际应用。而过渡金属拥有丰富的价态变化且价格低廉、来源广泛, 成为理想的催化剂候选者之一。然而, 目前绝大部分过渡金属基催化剂活性较低, 稳定性较差, 并且缺乏明确的设计准则和指导。因此, 研究过渡金属基电催化剂新工

艺及合金元素设计新标准，对获得活性和稳定性兼得的多元金属基 OER 电催化剂材料具有重要意义。本工作以多元合金体系 MnCoNi 为基础，使用电化学脱合金方法，合成了一系列具有纳米多孔结构的自支撑一体式电催化电极。系统研究了纳米多孔多元过渡金属基电催化剂的组成、制备工艺与催化剂 OER 反应路径及活性中心的关系及其作用机理。同时，制备的平米级电极不仅具有优异的催化活性，且在 500mA/cm² 的电流密度下稳定运行超 5000h，表现出巨大的工业化应用前景。

D08-32

冶金碳循环中的关键催化材料

李松*¹

1. 东北大学

作为耗能大户，钢铁行业节能减排升级对推动我国实现“碳达峰”和“碳中和”目标起至关重要的作用。目前的关键是开发新的流程工艺以有序提升太阳能、风能等可持续洁净能源的使用比例并降低 CO₂ 的净排放。以洁净能源电力驱动 CO₂ 转化为 CO、甲烷等易为高炉消耗的燃料分子，以碳循环方式提升炼铁过程中洁净能源能耗占比、减少 CO₂ 排放，是冶炼过程绿色化、电气化的有前景技术路线。风能和光伏转换为电能的技术高度成熟，转换后的电能可作为驱动 CO₂ 转化的能量，通过电催化技术能将其还原为甲烷、一氧化碳和乙醇等高附加值化学品，并伴随产生氢气。气体产物直接喷入高炉以减少焦炭用量，实现以碳元素在冶金过程中的循环利用；液相产物可作为生产其他化工品的原料。随着绿电成本的不断降低，绿电驱动的 CO₂ 转化有望在可预期的将来规模化部署，本文报告我们实验室目前发展的溶液电催化及电热催化材料，并介绍在冶金过程中的应用前景。

D08-33

纳米多孔材料限域电催化

李翠玲*¹

1. 中国科学院理化技术研究所

纳米多孔材料是一类由相互贯通的纳米孔洞构成的网络结构材料，具有明确可调控的孔结构、优良的物质传输通道等结构优势，同时，“负曲率”孔道表面独特的原子结构赋予了大量、可设计的活性位点，为开发兼顾活性位点和传质功能的电催化剂提供了新的契机。我们聚焦于纳米多孔金属材料的功能导向制备及其限域孔道电催化机制中的关键科学问题，提出了胶束自组合法、分子栅栏封装等策略，成功制备了系列孔结构灵活多变、孔尺寸精准可调的多孔材料，拓展了多孔材料的结构调变的可能和材料种类；针对电催化 CO₂ 还原制备多碳产物的目标，揭示了多孔结构对关键反应中间体的空间限域吸附增强作用，促进了碳-碳成键，实现了由 CO₂ 到多碳产物的高选择性电化学转化；构筑了疏水性可调的多孔铜基催化剂材料，通过表面电浸润效应，建立了稳定的三相电催化反应界面，实现了安培级电流密度、高选择性的多碳产物的制备。

D08-34

多位点纳米多孔金属电催化硝酸盐还原合成氨

王智力*¹

1. 吉林大学作者

氨是化肥、制药和化学制品等领域不可或缺的原材料之一，也是一种具有巨大潜力的液态储氢材料。Haber-Bosch 法合成氨存在转化率低、能耗大、环境污染严重等缺点。电催化硝酸盐还原反应是一种有望替代 Haber-Bosch 法的合成氨新方法。如何有效抑制副反应，提高选择性与活性成为关键。我们设计了一系列多位点纳米多孔金属，通过不同位点的协同作用调控关键中间体吸附，促进活性氢供应，显著提高了电催化硝酸盐还原反应的性能，并使用 DFT 计算阐明了催化材料的微观作用机制。

D08-35

Pt-Fe-Al Trimetallic Nanoporous Catalyst for Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes包明*¹

1. 大连理工大学

The transition-metal-catalyzed selective hydrogenation of unsaturated organic compounds, such as α,β -unsaturated aldehydes[1], has great importance in organic synthesis. The products allyl alcohols are important intermediates for the synthesis of bioactive natural products and pharmaceutical reagents[2-4]. Thus, developing convenient and efficient methods for synthesizing allyl alcohols attracts considerable attention. To date, great efforts have been made to explore efficient catalysts for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes into allyl alcohols[5-6]. However, it's more easier to reduce C=C bond than the C=O bond by approximately 35 kJ mol⁻¹ from a thermodynamic perspective⁶, there still remains greatly challenging for hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols.

In this study, a new type of Pt-based trimetallic catalyst, unsupported nanoporous PtFeAlNPore, was developed by a two-step chemical dealloying method. By modulating the content of Fe, the PtFeAlNPore catalyst with Pt₁₀Fe₁₀Al₈₀, denoted as PtFeAlNPore-2 in this work, exhibited very high activity and selectivity for the hydrogenation reaction of α,β -unsaturated aldehydes. High yields of allyl alcohols were obtained with excellent selectivities under relatively low H₂ pressure (0.1 MPa) and low temperature (room temperature). Systematic studies demonstrated that the suitable electronic density of Pt, nanoporous structure, Lewis acidity, and intimate hetero-interfaces of PtFeAlNPore-2 resulted in high catalytic activity and high chemoselectivity. Due to its robust structure, PtFeAlNPore-2 can be recovered by an external magnetic field and reused several times without any activity loss. The unique features of PtFeAlNPore-2 (high chemoselectivity, high stability, and no leaching) rendered it as a promising catalyst.

D08-36

多孔硅基材料的可控制备及电化学性能研究冯金奎*¹

1. 山东大学

硅作为锂离子电池的负极材料之一,具有低的工作电压(0.2 V-0.3 V),高的理论比容量(3579 mAh g⁻¹),并且储量丰富。但是,存在的几个问题限制了它的商业化。充放电过程中产生巨大的体积膨胀(>400%)使硅负极粉化和破碎,从而导致集流体和活性材料之间的接触性变差,并且在硅负极和电解液之间伴随有副反应的发生。此外,连续生长的固态电解质膜会消耗电解液和锂离子,导致快速的容量损失、低的库伦效率,表现出差的电化学性能。

多孔材料可以有效的缓冲体积变化并缩短离子传输路径,提高硅负极的电化学性能。我们开发了一系列绿色简易的技术从商业化的硅合金中制备出多孔硅基材料。可以为硅负极的商业化提供了新途径,也为纳米多孔材料的合成提供了新的思路。

D08-37

面向液氨储氢的纳米多孔金属基材料谭勇文*¹

1. 湖南大学

氨作为一种基础工农业原料和易储存运输的氢能载体,是未来绿色发展的关键。但传统哈伯法合成氨存在反应条件苛刻、流程长、能耗高等问题。本研究将传统哈伯法合成氨技术变革为反应条件温和的电催

化技术，将氮气/亚硝酸盐-氢新原料变革为供给体系，形成可再生能源驱动的绿色合成氨关键技术。针对纳米多孔合金的可控构筑、动态演变识别及表界面结构对中间体的含氮物种吸附活化，活化、质子传递与产氨速率等重大科学技术问题，开发组分和孔结构可调的纳米多孔合金催化剂及其宏量制备技术，发展高时空分辨现场原位表征和高通量动态模拟技术，揭示电耦合条件下电极活性位点的动态变化规律及孔道限域的催化作用原理，阐明电催化合成氨过程的反应动力学行为。

D08-38

金属中的纳米孔强韧化效应

陈家骥^{1, 2}, 金海军^{1, 2}

1. 中国科学院金属研究所
2. 沈阳材料科学国家研究中心

与晶界等其他二维缺陷一样，表面可与位错发生交互作用，并有可能对材料力学行为产生影响。但常规结构材料的表面积极低，其对材料强度的贡献几可忽略。在材料内部引入孔洞可提高比表面积，但孔洞的存在往往导致应力集中，进而急剧降低材料力学性能。本研究将孔洞尺寸减小至亚微米甚至纳米尺度，在不改变孔洞体积分量的同时，大幅提高表面的面积，促进表面-位错交互作用。发现当孔尺寸降低至临界尺寸一下，引入孔洞不仅不会降低材料力学性能，还会同时提高材料强度和塑性。该研究为发展低密度高性能金属材料提供新思路。

D08-39

一维/三维跨尺度杂化多孔合金催化电极设计及析氢机制研究

张少飞^{*1}

1. 河北科技大学 材料科学与工程学院

纳米多孔合金电子结构的灵活调变为电解水制氢提供了重要思路。然而，其连续迂曲的三维结构严重阻碍大电流密度 ($>1000 \text{ mA cm}^{-2}$) 析氢过程中的气体传质，导致催化效率和催化稳定性降低。本研究受木材衍生取向结构启发，以 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{30-x}\text{Mn}_{70}$ 合金为研究对象，采用累积叠轧-激光打孔和脱合金化相结合的方法制备了具有高强韧、三明治结构“一维阵列-三维双连通”跨尺度杂化多孔 $\text{NiCu}/\text{Ni}/\text{NiCu}$ 复合合金催化剂。其中累积叠轧可以实现合金/金属层间冶金结合，即使上下二层脱合金化形成纳米多孔结构，亦能通过中间柔性支撑层来保证其完整性和良好的机械强度；激光打孔可以在复合合金中引入微米级定向大孔，其与气泡浮力相平行，有效地提高了气体扩散效率、抑制气泡的面内侵入并使内部压力最小化，另外，气体在一维孔道内的定向传输会起到搅拌溶液的作用，由此产生的横向剪切力会进一步促进黏附在电极表面的气泡分离；脱合金化形成的三维双连通纳米多孔可以提供更多的催化活性位点。该一维/三维跨尺度杂化多孔 NiCu 合金催化电极在 1000 mA cm^{-2} 大电流下持续析氢 200 h，过电位增大率仅为 0.025 mV h^{-1} (初始 $\eta_{1000}=256 \text{ mV}$ ；200 h 后 $\eta_{1000}=261 \text{ mV}$)。DFT 计算表明，相较于 Ni ， Ni-Cu 合金化可降低 d 带中心，具有最优的氢吸附能垒 ($\Delta G^*\text{H}$)。本研究可改善气泡阻塞效应，为纳米多孔合金的大电流电解水工业化应用提供思路。

关键词：NiCu 合金；激光加工-脱合金化；跨尺度杂化多孔；气体传质；析氢催化

D08-40

RuCu 单原子合金高效电合成甲酰胺

蓝蛟¹, 谭勇文^{*1}

1. 湖南大学

通过环境条件下的电化学 C-N 偶联反应生产高附加值的有机氮化物，被视为一种实现碳中和及有害物质高价值化利用的可持续发展战略。在此，我们报告一种在环境条件下利用 RuCu 单原子合金催化剂将

CO 和 NO₂⁻ 高选择性 (FE 高达 45.65 ± 0.76%) 转化为甲酰胺的电化学过程。原位 X 射线吸收光谱、原位拉曼光谱和密度泛函理论计算结果表明: 相邻的 Ru-Cu 双活性位点可以自发耦合 *CO 和 *NH₂ 中间体, 实现关键的 C-N 偶联反应, 从而实现甲酰胺的高性能电合成。这项作为环境条件下通过耦合 CO 和 NO₂⁻ 实现高附加值甲酰胺电合成开辟了一条新途径, 为合成各种高附加值化学产品提供了一种新见解。

D08-41

纳米多孔 Cu/高分子复合材料的制备和性能研究

王力¹, 解辉¹, 金海军^{*1}

1. 中国科学院金属研究所

脱合金法制备的纳米多孔金属是一类宏观尺度的纳米结构功能材料, 具有大比表面积、三维双连续开孔的独特结构。因其良好的催化活性、导电导热性、传质过程等功能优势, 在催化、传感、驱动等领域有着广阔的应用前景, 然而, 多孔金属经常在弯曲或拉伸时发生灾难性的断裂, 呈现显著的脆性, 不利于其应用, 针对这一问题, 我们通过脱合金和高分子真空浸渍的方法, 制备出了具有高比表面积的纳米多孔 Cu/高分子复合材料, 结果表明, 纳米多孔 Cu/高分子复合材料在拉伸和弯曲中均表现出较好的变形能力, 其断裂延伸率从<1%提升至约 50%, 良好的电化学驱动性能表明, 其拥有高的比表面积, 这为改善纳米多孔金属的力学性能进而推动其广泛应用提供了一种新思路。

D08-42

Unveiling the phase-evolution-mediated formation of cobalt ligament in vapor phase dealloying

Xinyao Wang¹, Yanying Li¹, Pan Liu^{*1}

1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University

Elucidating the structural and chemical evolution of ligaments from an atomic-scale perspective is critical to controllably fabricating nanoporous structures and extending their functionalities. Without the need for liquid etching medium, which can severely limit the increase in spatial resolution for in situ investigation, vapor phase dealloying (VPD) provides the possibility to unveil the process of dealloying from atom to atom in transmission electron microscope (TEM). Here, for the first time, we present an overall sub-angstrom-scale evolution from the precursor into dealloyed products via performing VPD of the Co-Zn system inside the aberration-corrected high-resolution/scanning TEM. Our observation reveals that a metastable transient phase (referred to as “CoZnx”) with fewer Zn atoms and less chemically ordered structure forms from the γ -CoZn precursor. The subsequent phase transformation to α -Co from CoZnx is initiated through atom reconstruction and lattice relaxation. Unlike the classical self-organization manner, the ligament nucleation and growth mechanism via in situ phase transformation brings new insights into dealloying theory and sheds light on the rational design of nanoporous structures based on VPD.

D08-43

分级纳米多孔 Cu 上原位构筑金属间化合物 Cu₁₁In₉ 用于高选择性 CO₂ 电还原

万武彬², 代天一¹, 时航¹, 曾书培¹, 文子¹, 张伟¹, 郎兴友^{*1}, 蒋青¹

1. 吉林大学

2. 湖北汽车工业学院

利用清洁可再生的电力驱动, 在温和条件下将 CO₂ 转化为高附加值的燃料或化学品是碳循环能量转化领域的研究热点, 但目前报道的催化剂本征活性、选择性和稳定性均有所不足, 电极的传质能力较差阻碍了反应的动力学。本文通过合金/去合金化, 将金属间化合物 Cu₁₁In₉ 原位无缝集成在双连续纳米多孔 Cu 骨架上(Cu₁₁In₉/Cu), 形成自支撑的一体化电极, 用作高效的 CO₂RR 电催化剂。独特的分级多孔 Cu 骨架同

时促进电子转移和质量传输，并为充分利用电活性 $\text{Cu-In(OH)}_x/\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 位点提供了较大的比表面积，纳米多孔 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9/\text{Cu}$ 复合电极在过电位为 0.49 V 时表现出优异的电催化 CO_2 转化为 CO 的性能，其偏电流密度高达 $\sim 12.6 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{geo}}$ ，法拉第效率高达 92.8%。由于 In 原子的强亲氧性，单斜金属间化合物 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 上发生自发羟基化生成 Cu-In(OH)_x 异质表面。其中，羟基化的 In 原子显著削弱了 $^*\text{CO}$ 和 H^* 中间体在 Cu 原子表面的吸附能，使 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 对 CO 产物具有较高的选择性和电催化活性。 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 的本征活性高达 $\sim 32.8 \text{ mA cm}^{-2}$ ，是纳米多孔 Cu ($\sim 0.09 \text{ mA cm}^{-2}$) 的 360 倍以上。由于 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9/\text{Cu}$ 稳定的金属间化合物/金属界面以及 Cu-In 之间强的相互作用，显著抑制了电活性 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 纳米粒子中 Cu、In 原子的演化，使纳米多孔 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9/\text{Cu}$ 复合电极在 240 小时 CO_2 电还原过程中表现出良好的稳定性。

D08-44

宏观应变工程调控脱合金纳米多孔催化剂的电催化活性

李启特^{1,2}，崔振铎¹，朱胜利¹，陈明伟^{*3,4}

1. 天津大学
2. 日本东北大学
3. 约翰-霍普金斯大学
4. 南方科技大学

应变工程是通过调控 d 带中心从而调节催化剂与反应中间产物的吸附能来提高过渡金属催化剂的催化活性的一种有效策略。然而，由于大多数多相催化剂都是纳米颗粒，晶格应变一般只能通过核壳结构或晶格缺陷间接施加，因此定量应用应变调节来调控催化剂的催化活性在技术上具有挑战性。在此，我们通过直接对块状脱合金纳米多孔金（NPG）施加宏观应变，报告了 NPG 的宏观应变与其电催化析氢反应（HER）活性之间的定量关系。块状纳米多孔结构的 NPG 催化剂具有很高的应变灵敏度，在 HER 电流密度为 5 mA/cm^2 时，反应电流变化因子约为 1.4，因此可用于实验测量起始电位-宏观应变的定量关系。实验发现，宏观压缩应变降低了 NPG 的 HER 活性，而宏观拉伸应变则提高了 NPG 的 HER 催化活性，这与 d 带中心模型相符。在宏观应变为 $\pm 0.704\%$ 的范围内，NPG 的 HER 的过电位和起始电位与施加的宏观应变呈近似线性关系，表明从压缩到拉伸，每 0.1% 的晶格应变会使结合能降低 $\sim 2.9 \text{ meV}$ 。本研究建立的高应变敏感性电催化方法为高精度研究应变依赖性电催化问题开辟了新的途径，并为纳米多孔催化剂的催化活性工程化提供了一种前景广阔的方法。

D08-45

脱合金腐蚀副产物及其在锂离子电池中的应用

王志峰^{*1}

1. 河北工业大学

脱合金已成为纳米多孔金属材料、过渡金属氧化物材料及各种复合物的流行制备技术，脱合金产物在能源存储与转化、催化、驱动、传感、表面增强拉曼散射、生物医学等领域发挥着越来越重要的作用。传统脱合金利用组元间的电位差，选择性去除相对电位较低的更活性元素，留下相对贵金属成分自组装为三维结构产物。被刻蚀掉的贱金属成分进入腐蚀溶液，一般被废弃，形成一种不够绿色环保的材料制备流程。脱合金领域长期研究中，很少关注被刻蚀掉的贱金属在形成新产物方面的工作。本研究即以此为出发点，对被刻蚀掉的贱金属成分进行巧妙利用，合成了具有新型结构的腐蚀产物，报告简要介绍了这些脱合金副产物在锂离子电池中的应用。相关合成方法有助于我们拓展思路，为合成更多新型纳米材料提供参考。

D08-46

超声悬浮下 ZIF-67 纳米颗粒的合成及吸附性能

马瑶¹，阮莹^{*1}

1. 西北工业大学

ZIFs 因其优异的热稳定性和多孔结构广泛应用于催化、气体捕获、吸附与药物递送等领域。常规合成方法中，容器与物质的接触导致容器表面的非均相成核会影响纳米材料的成核和生长，超声悬浮对样品的物化性质没有特殊要求并提供了超声场下超洁净的条件。选取 ZIF-67 纳米颗粒作为研究对象，研究超声悬浮条件对纳米颗粒形貌特征及吸附性能的作用。超声悬浮利用声场产生的声辐射力平衡自身重力实现了液滴的悬浮状态，在化学合成过程中避免溶液与器壁的碰撞从而减少异质成核，有助于 ZIF-67 纳米颗粒的均相成核。超声悬浮条件下声流加速了液滴内部溶质的扩散，同时超声波空化效应促进 Co^{2+} 与吡啶 N 之间的配位，这加快了 ZIF-67 晶体的成核与生长，实现了 ZIF-67 纳米颗粒的细化和分散，其平均粒径为常规条件下的 68.5%。尺寸细小的纳米颗粒具有更大的比表面积和更多的吸附位点从而表现出优异的吸附性能。对比分析了不同条件下制得的 ZIF-67 纳米颗粒吸附甲基橙的性能，与常规条件相比，超声悬浮条件下合成的 ZIF-67 纳米颗粒的吸附速率提升了 2 倍、饱和吸附容量提高了 21.8%。

D08-47

脱合金诱导形成的纳米孔 Cu_2TiSn 哈斯勒合金电催化硝酸盐还原制氨研究

彭鸣*¹，谭勇文¹

1. 湖南大学

哈斯勒（Heusler）合金是一系列具有 X_2YZ 或 XYZ 型组成和特定晶格结构的金属间化合物，常被用于自旋电子学、磁学、拓扑学、热电等领域，由于其原子有序排列结构和多元素取代的电子结构优化等特点，被认为是潜在的催化剂。该类材料通常通过气相沉积、高温熔融与长时间退火才能获得较好的结晶，但表面积较小限制了其应用，在制备哈斯勒合金的同时创造大量微纳结构，是此类材料催化应用的一个关键。本研究通过脱合金法诱导形成 Cu_2TiSn 哈斯勒合金，腐蚀过程中金属原子重排，形成三元金属间化合物相的同时产生纳米多孔结构。纳米多孔 Cu_2TiSn 材料在中性条件下表现出突出的电催化硝酸盐还原性能，稳定性达 100 小时。实验和理论计算表明，Cu 位点的电子结构受到周围 Ti 和 Sn 原子的配体效应调节，增强 NO_3^- 的吸附，降低反应能垒，促进电化学硝酸盐还原制氨反应。在此基础上，研究将还原产物铵盐沉淀转化为磷钼酸铵， NH_4^+ 收集效率达~83%，为硝酸盐转化为铵盐产品提供了一种可行的方法。

D08-48

脱合金形成直孔纳米多孔金属的结构演变及其原理探索

刘兴源^{1,2}，刘凌志¹，金海军*¹

1. 中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心

2. 中国科学技术大学，材料科学与工程学院

金属间化合物 AuAl_2 在特定脱合金条件（例如磷酸溶液中）下，通过 Al 的腐蚀溶解会形成孔道笔直平行的直孔纳米多孔金。相比于传统的无序双连续纳米多孔金，直孔纳米多孔金在沿与孔道平行方向具有更高的强度和更快的传质速率，在机械承载、储能、驱动等应用上更具优势。但脱合金形成直孔结构的原理尚不甚清楚，而且本团队此前研究显示，直孔纳米多孔金宏观上存在大量裂纹，微观上孔道分叉较多，导致难以大量制备结构十分规则有序的直孔纳米多孔金属。基于上述背景，本工作通过设计系列实验，揭示了直孔纳米多孔金属形成的重要规律：单向直孔结构是低腐蚀速率、低表面扩散率下某些铝元素金属间化合物经脱合金形成的早期形貌，而与腐蚀介质无直接关系；直孔结构保留了化合物前驱体的晶粒组织，并且与前驱体晶体间存在一定取向关系。与此同时，我们通过对脱合金腐蚀工艺的调整，制备出了结构更为规则（分叉更少）和尺寸更细的直孔纳米多孔金，并且首次制备出了直孔纳米多孔铜。上述结果促进了对脱合金形成直孔纳米多孔结构原理的认识，但仍待更进一步对其微观结构的形成和演变行为进行表征和分析，以更完整地揭示相关原理，并最终达到直孔纳米多孔金属的可控制备及性能优化的目的。

D08-49

纳米多孔 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 异质结构催化剂用于电化学氨氧化反应

杨林¹, 徐文策^{*1}, 崔振铎¹、朱胜利¹

1. 天津大学材料科学与工程学院

硝酸盐是重要的化工及农业生产原料, 传统氨氧化法具有高能耗、高污染的缺点, 亟需开发新型硝酸盐制备工艺。电化学氨氧化法具有反应条件温和, 可再生能源适配性强的特点, 是新兴的硝酸盐制备工艺。开发具有高选择性和高产率的氨氧化电催化剂是其主要挑战。在本工作中, 我们通过化学脱合金和退火相结合的方式获得了纳米多孔 CuO/Cu₂O 材料。其在 1 M KOH + 0.1 M NH₄⁺ 的电解液中具有良好的电催化活性, 氮氧化物总法拉第效率为 90.80%, 其中亚硝酸根法拉第效率为 46.85%, 硝酸根法拉第效率为 43.95%, 产率分别为 78.88 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ 及 55.74 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, 相较于纳米多孔 CuO 材料性能提升明显。同时, 该催化剂具有良好的电催化稳定性, 在 10 小时的稳定性测试中氮氧化物总法拉第效率始终保持在 91% 以上。原位光谱及第一性原理计算结果表明, CuO/Cu₂O 异质结构为电催化实际活性物质, 该异质结构的存在使得氨氧化反应的速率控制步骤由 *NH₂ 的脱氢步骤转变为了 *N 的氧化步骤, 并使得反应能垒明显下降。

D08-50

钼改性镍基合金对 1,4-丁炔二醇加氢性能研究

李铭溪^{*1}

1. 天津理工大学

1,4-丁炔二醇(BYD)加氢高选择性合成 1,4-丁二醇(BDO)具有重要的实际应用价值, 可向下游延伸制备一系列高附加值化学品, 但其温和的反应条件与高选择性不可兼得。本文通过化学合金化法制备了 Mo 掺杂纳米多孔 NiAl₃ 金属间化合物催化剂, NAM0.3 催化剂在活性与 BDO 选择性中表现最优, 当反应物在 2MPa H₂, 30°C 下反应 1.5h 时, 原料完全转化且 BDO 选择性可达 99%。实验表明在众多 NiAl 金属间化合物及相同反应条件下, NiAl₃ 合金相表现出最高活性和最优选择性。其中 Mo 是以 MoO_x 状态存在的, 均匀掺杂在 NiAl₃ 合金相中与 Ni 强相互作用, 加强了 Ni 对 H 的吸附能力, 从而提高了 BDO 选择性。其中 NAM0.3 催化剂活化能为 13.9KJ/mol, 低于商业 Raney Ni 催化剂的 19.8KJ/mol。循环反应 8 次后活性和选择性无明显下降, 在其中 NiAl₃ 合金相起到了骨架支撑作用。本文为研究开发 Mo 修饰金属间化合物提供了新的见解和参考, 为如何在较低反应条件开发催化剂奠定了基础。

D08-51

氧化衍生纳米多孔银电极在 CO₂ 电催化过程中的结构演变吕湘龙^{*1}, 杨梦莹¹

1. 桂林理工大学

采用氧化衍生方法(Oxide-Derived, OD)制备的纳米多孔金属在 CO₂ 电化学还原中往往具有优异的催化性能。本工作采用一种简单、经济的电化学氧化还原方法制备得到了 OD-Ag 电极, 并研究了其在长时间 CO₂ 电催化过程中的结构演变。电子背散射衍射(EBSD)分析表明, 在初始 CO₂ 电化学还原阶段(前 30 min), 银表面氧化物还原生成 OD-Ag 的过程中存在明显的晶粒细化现象。实验结果表明催化活性和选择性与电极表面的晶界密度和纳米多孔结构密切相关。长时间催化反应(12 h)后, 表面结构发生明显变化, 表面晶粒粗化, 纳米结构层厚度减小, 导致 OD-Ag 电极活性降低。文中提出了一种催化过程中溶解/再沉积的机制解释了 OD-Ag 电极失活的原因, 并且通过对失活电极再次电化学氧化还原处理, 可使其纳米多孔层厚度和电化学活性面积显著增加, 从而使催化活性再次恢复, 延长催化剂的寿命。

D08-52

高拉伸应变纳米多孔金属的制备及性能研究

吕至杰^{1,2}, 刘凌志¹, 金海军^{*1}

1. 中国科学院金属研究所

2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院

脱合金适用于大量合金体系用于制备各类纳米多孔金属，可以获得孔棱尺寸小至 10 纳米以下的块体材料，纳米多孔金具有抗氧化和非常稳定的特点，是纳米多孔金属的理想模型材料。脱合金制备的纳米多孔金属具有感应、驱动等众多功能特性，并且其金属性赋予了良好的导电导热性能，有可能作为导热介质应用于固态相变制冷技术中，是一种极具潜力的结构-功能一体化材料。但是纳米多孔金属目前普遍表现出脆性，尤其在拉伸和弯曲变形下，其最大应变往往低于 1%，无疑极大限制了其相关应用前景。纳米线网络由于内部纳米线的弯曲弹性变形可表现出极大的拉伸弹性应变，常常作为柔性电极材料。借助类似思路，本工作主要探讨了调控纳米多孔金属内部孔棱的形貌和联接性等结构特征来改善其拉伸变形能力。我们通过调整母合金成分并抑制脱合金过程中的收缩成功制备了低相对密度的纳米多孔金材料（最低可达 0.18）。该类纳米多孔金具有很高的拉伸应变（最高可达 10%）和较低的弹性模量。经分析，低相对密度的纳米多孔金材料以弹性变形为主。对其高拉伸应变相关机制的理解仍需更进一步的实验和分析，相关工作仍在进行中。可拉伸纳米多孔金属的出现可以扩展其力学功能特性，例如驱动，是实现其结构-功能一体化的重要一步。

D08-53

纳米多孔复合电极在可充式锌空电池中的应用研究

王美^{*1}，杜浩¹，王孝广²

1. 中北大学

2. 太原理工大学

可充式锌空电池正极在充放电过程中发生的氧析出反应（OER）和氧还原反应（ORR）均涉及动力学缓慢问题，亟需开发双功能氧电催化剂来降低反应电位差和能垒。基于脱合金产生的纳米多孔材料具有超高比表面积，且富含低配位原子和缺陷，将其作为氧电催化剂有助于吸附和活化氧气分子/含氧中间体。课题组通过改变初始合金组分和脱合金化参数，构筑出多种孔径/韧带尺寸可调、缺陷密度可控的多孔过渡金属化合物，对 OER 和 ORR 表现出优异的电催化活性，**然而其活性的提升是以牺牲稳定性为代价**。为了平衡两者关系，进一步在纳米多孔材料中掺入 B 元素，并利用其缺电子特性和低电负性高效负载贵金属 Pt，**当诱导贵金属和多孔载体之间形成高稳定、低配位 Pt-B 键时，可兼顾双功能活性和稳定性**，进而提升可充式锌空电池的往返效率和循环使用寿命。相关研究工作将为可逆氧电极的设计、制备与优化提供理论和技术基础，有望推动二次锌空电池的规模化应用。

D08-54

面向 AEM 电解水制氢的纳米多孔金属态单原子催化材料

蒋康¹，谭勇文^{*1}

1. 湖南大学材料科学与工程学院

以阴离子交换膜电解水制氢的高性能、长寿命、低成本需求为牵引，发展高效制氢单原子催化剂（SACs）具有重要意义。然而，当前研究还存在以下科学问题：（1）缺乏金属态 SACs 的有效构筑方法。通常，SACs 中单原子由于与载体之间存在强相互作用而表现为高氧化态，其低电荷云密度和较少的 d 带电子难以匹配析氢反应。（2）缺乏工况金属态 SACs 的结构动态演化规律研究。采取动态研究范式能够更好地阐明金属态单原子位点特殊结构所产生的独特催化机制。针对上述问题，我们基于电子转移调控策略，研发通用制备纳米多孔金属化合物负载的金属态 SACs 的普适性方法，解析金属态单原子位点独特的电子和配位结构及其制备机制，可控构筑具有高本征活性、高载量、高传质能力的催化剂电极。使用原位谱学技术揭示金属态单原子位点在工况下的电子和配位结构演化规律及其与性能之间的构效关系以及失效机制，以与理论计算相互印证的方式厘清催化反应机理，反馈指导高效析氢 SACs 的设计并推动能源器件的部署。

D08-55

基于纳米多孔金属显微图像的统计分析与超均匀性研究

耿祥威*¹, 陈擎¹

1. 香港科技大学

纳米多孔金属拥有复杂无序的拓扑结构, 因此准确表征其微观结构并与宏观性质建立定量关系颇具挑战性。本研究采用统计分析方法, 重点研究了多孔银和多孔金样品的双连续结构, 以揭示其微观结构的潜在空间相关性。该研究基于显微图像的二值化数据计算了自协方差函数的方差和谱密度。尽管这些结果没有显示出明显的超均匀特性, 但谱密度的动量空间分布表现出与孔隙取向和孔径的较强相关性。这种统计分析方法为纳米多孔结构的定量描述提供了有价值的见解, 并有助于该领域的进一步研究。

D08-56

In-Situ Formation of Topologically-Close-Packed High Entropy Oxide Nanoparticles for Ultra-efficient and Ampere-Level Hydrogen Production

高翔*¹

1. 香港城市大学

Electrochemical water electrolysis holds great promise for advancing our sustainable economy. However, its progress has been impeded by the lack of cost-effective and durable catalysts. In this study, we present a novel approach to fabricate a porous intermetallic C15 structure with a topologically close atomic packing through electrochemical dealloying of a eutectic multi-principal element alloy. We conducted a comprehensive investigation of the thermodynamics and kinetics involved in the electrochemical dealloying process, resulting in the controlled formation of a three-dimensional bi-continuous porous framework. The subsequent cyclic voltammetry activation enables the in-situ formation of oxide nanoparticles on the resulting ultrafine porous structure, which exhibit remarkable catalytic activity in electrochemical hydrogen evolution (HER) reactions in 1M KOH, surpassing various catalysts reported in the literature. Significantly, our porous intermetallic structure demonstrates exceptional stability during HER, owing to its C15 structure's chemical stability and the mechanical support provided by its self-support architecture. These findings shed light on the advancement of next-generation high entropy oxide nanoparticle catalysts for energy applications.

D08-57

超高孔隙率纳米多孔金的压缩行为

厉宗伟*¹

1. 中国科学院金属研究所

脱合金获得的具有高孔隙率的纳米孔金属在功能和力学上具有广泛的应用前景。然而, 当孔隙率增加到 65 % 以上时, 纳米多孔金属的力学性能会迅速下降。此外, 固相的渗流阈值、脱合金过程中的收缩和开裂, 致使孔隙率大于 90 % 的纳米多孔金属难以制备。本工作, 利用镍的钝化作用和高电位, 减缓脱合金速率, 抑制结构粗化, 成功抑制了 Au-Cu-Ni 双相前驱体合金在脱合金及后续干燥过程中的体积收缩和开裂倾向, 制备出无裂纹的分级纳米多孔金, 样品宏观尺寸为毫米级, 一级孔棱尺寸为~ 4 nm, 孔隙率可高达 93.1 %。由于在每个层级的网络连接良好, 分级纳米结构使刚度和强度得以提高。随相对密度在 6.9 % 到 22 % 之间变化, 杨氏模量接近使用 Gibson-Ashby 标度方程预测的理论值, 屈服强度比所有报道的纳米多孔金在相同相对密度下的屈服强度高一个数量级。这种策略也应该适用于其他合金体系, 并为制造轻质高强的材料提供了一个新思路。

关键词: 超高孔隙率、纳米多孔金、压缩行为

D08-58

多级多孔 RuAl/Ru 异质界面降低 Li-CO₂ 电池反应能垒马文庆*¹

1. 济南大学

Li-CO₂ 电池放电产物 Li₂CO₃ 的高热力学能垒，是获得高可逆性的挑战。钌基纳米材料是一类有前景的正极催化剂，但在降低 Li₂CO₃ 分解热力学能垒方面，其催化活性仍有限。本文基于脱合金化方法构筑了互穿相三峰多孔 RuAl/Ru 异质结(NP-RuAl/Ru)，获得显著优于 Ru 的本征催化活性和耐久性。DFT 理论模拟表明，得益于 RuAl 金属间化合物较高的本征催化活性及其与 Ru 较强的界面耦合作用，RuAl/Ru 异质界面可显著降低 CO₂ 析出反应中锂解离相关中间步能垒。具有丰富纳米异质界面的多级多孔骨架提供了丰富的活性位点、流畅的传质和导电通道和充足的放电产物沉积空间。设计制备的 NP-RuAl/Ru 催化剂，在 200 mA g⁻¹ 可持续稳定地循环 1400 小时，并表现出~1.25 V 的充放电电压差。所提出的基于脱合金化实现相与结构同步重构策略，为高性能 Li-CO₂ 电池和其他能源相关应用的电催化剂设计提供了新思路。

墙报

D08-P01

纳米多孔多组元金属间化合物复合电极用于高效析氢反应

时航¹, 郎兴友*¹

1. 吉林大学材料科学与工程学院

由风能、太阳能等可再生能源产生的电能驱动的电化学水分解制氢是重要的能量转换技术。设计价格低廉、结构坚实、性能优异的电催化剂是实现电化学水分解大规模制氢的关键。在碱性或中性电解液中, 析氢反应速率通常受限于水解离步骤, 因此, 如何设计催化材料同时提高其水解离和对氢中间体的吸/脱附能力, 是改善析氢反应动力学的主要问题。本工作以共晶模板脱合金方法, 可控合成了多组元金属间化合物 $\text{Mo}(\text{NiFeCo})_4$ 纳米颗粒集成在多孔 Ni 网络($\text{Mo}(\text{NiFeCo})_4/\text{Ni}$)。其中, Fe 和 Co 原子随机取代金属间化合物 MoNi_4 中的一部分 Ni 原子, 从而形成高熵 NiFeCo 亚晶格。在碱性析氢反应过程中, Mo 和 NiFeCo 组元分别有利于吸附*H 和*OH 中间体, 促进水解离发生; 而 NiFeCo 由于电荷重新排布而具有适中的*H 中间体的吸附能, 有利于*H 吸/脱附并结合生成氢气。双连续的纳米多孔 Ni 网络能有效促进电子转移和电解液传输, 还增加 $\text{Mo}(\text{NiFeCo})_4$ 活性位点数量。在 1 M KOH 电解液中, 该复合电极的 Tafel 斜率低至 35 mV/dec, 只需要 200 mV 过电位就能实现 2.3 A/cm² 安培级别的高电流密度, 并且在过电位 80 mV 可持续 500 h 维持在 430 mA/cm², 具有优异的长期服役性能。

D08-P02

RuCu 单原子合金高效电催化合成甲酰胺

蓝蛟¹, 谭勇文*¹

1. 湖南大学

通过环境条件下的电化学 C-N 偶联反应生产高附加值的有机氮化物, 被视为一种实现碳中和及有害物质高价值化利用的可持续发展战略。在此, 我们报告一种在环境条件下利用 RuCu 单原子合金催化剂将 CO 和 NO₂⁻高选择性 (FE 高达 45.65 ± 0.76%) 转化为甲酰胺的电化学过程。原位 X 射线吸收光谱、原位拉曼光谱和密度泛函理论计算结果表明: 相邻的 Ru-Cu 双活性位点可以自发耦合 *CO 和 *NH₂ 中间体, 实现关键的 C-N 偶联反应, 从而实现甲酰胺的高性能电合成。这项作为环境条件下通过耦合 CO 和 NO₂⁻ 实现高附加值甲酰胺电合成开辟了一条新途径, 为合成各种高附加值化学产品提供了一种新见解。

D08-P03

3D Metal Aerogels: Materials Synthesis Design

Beibei Weng¹, Ran Du*¹

1. Beijing Institute of Technology

Metal aerogels (MAs) are a new class of materials composed entirely of nanostructured metals with high-speed mass transfer, high electrical conductivity, self-supporting properties, and distinctive optical properties, thus exhibiting excellent performance in electrocatalysis and sensing. However, the differences from classical gel systems in the reactant properties and sol-gel principles limit the on-target design and hinder the diversity and application studies of MAs. To achieve controlled synthesis and performance modulation of a wide range of MAs, we investigated the mechanism of the sol-gel process of various noble metals (Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh, and Os) from the perspectives of precursors, ligands, reductants, initiators, and external fields, and developed various synthesis strategies. Various MAs with adjustable single/alloy composition, ligament size, and morphology were prepared by activating specific ionic effects, ligand modulation strategies, excess reductant directed gelation

strategies, disturbance strategies, and freeze-thawing strategies, respectively, showing excellent electrocatalytic performance. We hope that these efforts can serve as a source of inspiration for enhancing the performance of MAs.

D08-P04

表面-晶界截交线在纳米金属弹性中的作用

柳帆^{1, 2}, 刘凌志^{1, 2}, 金海军^{*1, 2}

1. 中国科学院金属研究所

2. 沈阳材料科学国家研究中心

界面相交形成的截交线是晶体材料中常见的一类缺陷，特别在纳米材料中，这类截交线往往可以占据较大的体积分数，对其性能往往有不可忽视的作用，例如纳米晶材料中的三叉晶界线。但是出于各种困难，对界面截交线具体影响的研究较少。近期本组的研究证明由晶界和表面相交形成的表面-晶界截交线对于纳米晶体的塑性行为具有十分重要的影响。在此基础上，本工作进一步探讨表面-晶界截交线如何影响纳米晶体的弹性性质。通过对比纳米晶纳米多孔金和粗晶纳米多孔金两种样品控制表面状态产生的弹性模量变化，分析了表面-晶界截交线对材料的弹性作用。相关结果表明，表面-晶界截交线处的表面弹性模量异于其它表面处的表面弹性模量，并且随着结构尺寸的减小，其对表现的表面弹性模量影响更大。我们的研究表明表面-晶界截交线对纳米晶体的影响不仅仅局限于基于位错的塑性变形，更延伸到其弹性性质，也提醒我们各种界面截交线在纳米材料弹性和塑性行为中的作用难以忽略。

D08-P05

亲锂梯度型锂金属负极集流体研究

高成林¹, 康建立¹, 赵乃勤^{*1}

1. 天津大学

金属锂因它具有极高的理论容量有望成为下一代高能量密度二次电池负极。然而由于锂枝晶生长不可控，锂金属电池在实际应用中不可避免地存在安全风险。许多研究者构建高比表面积的三维多孔集流体抑制锂枝晶的生成。但是这种均质的三维多孔结构无法引导锂金属在集流体底部沉积，从而产生“顶端效应”。研究者发现，构建具有亲锂梯度的三维多孔集流体是抑制负极锂枝晶生长和提高电池安全性的有效途径。因此，本文构建了具有元素分布梯度和孔径分布梯度的双梯度型 Cu 基锂金属集流体，在双梯度的作用下可以抑制“顶端效应”，有效的引导锂金属的自下而上沉积，使得集流体内部空间得到充分利用，提升锂金属电池的能量密度。同时经过电化学性能测试研究发现，在对称电池中，1mA cm⁻² 的电流密度下可循环 1800 小时，具有极好的循环性能。

D08-P06

Interface engineering of the NiO/CeO₂@NF heterostructure to boost the electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural

Xiu He¹

1. Tianjin University of Technology

The synthesis of furan-based platform chemicals from abundant and renewable biomass-based hexoses plays an important role in the development and utilization of biomass energy. The

electrochemical 5-hydroxymethylfurfural oxidation reaction (HMFOR) represents a promising route for synthesizing the 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) product which is a high value-added biomass-based monomer. Interface engineering is an effective strategy to adjust the electronic structure, optimize the adsorption of intermediates, and expose more active sites, thus attracting extensive attention for designing efficient HMFOR electrocatalysts. Herein, a NiO/CeO₂@NF heterostructure with an abundant interface is designed for boosting the HMFOR performance under alkaline conditions. At 1.475 V vs. RHE, the conversion of HMF is nearly 100%, the selectivity of FDCA is 99.0%, and the faradaic efficiency is as high as 98.96%. The NiO/CeO₂@NF electrocatalyst also exhibits robust stability for HMFOR for 10 cycles. When coupled with the cathode hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium, the yields of FDCA and hydrogen production are 197.92 and 600 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectively. The NiO/CeO₂@NF catalyst is also suitable for the electrocatalytic oxidation of other biomass-derived platform compounds. The abundant interface between NiO and CeO₂, which can regulate the electronic properties of Ce and Ni atoms, improve the oxidation state of Ni species, regulate intermediate adsorption, and promote electron/charge transfer, makes the most contribution to high HMFOR performance. This work will provide a simple route for the design of heterostructured materials and reveal the application prospect of interface engineering for promoting the upgrading of biomass derivatives.

D08-P07

纳米多孔银铜催化剂

潘宏宇¹, 吕湘龙*¹

1. 桂林理工大学

铜是目前已知唯一能将 CO₂ 深度还原为 C₂ 产物的金属, 这个反应过程涉及到多个反应步骤和关键中间产物 (*COOH, *CO 等)。由于这些关键中间产物与 Cu 表面的吸附能存在线性关系, 导致在单一铜位点完成整个 CO₂ 深度还原过程非常困难。

为了提高 C₂ 产物的转化效率, 本文设计了一种多孔 Ag-Cu 串联催化剂。在多孔银基底上采用电化学沉积和氧化还原制备得到了不连续的铜薄膜, 形成了铜原子半包覆在多孔银表面的岛状结构。电化学测试结果表明, Ag-Cu 催化剂随着过电位增加, CO 法拉第效率先上升再下降。在 -1.2 V vs. RHE, H₂ 与 CO 的法拉第效率约 35% 左右, 二氧化碳深度还原产物约占 65%, 气体产物有甲烷 (3%) 与乙烷 (13%), 液体产物 (50%) 有甲酸, 乙醇和乙二醇, 结果表明 Ag-Cu 催化剂具有较好的串联催化效果。在长时间催化过程中, Ag-Cu 催化剂有明显的表面重构现象, 降低了其催化性能和稳定性, 如何提高催化剂的结构稳定性将是下一步的研究重点内容。

D08-P08

基于脱合金技术调节同源温度实现分级多孔结构设计

张敏¹, 韩久慧*¹

1. 天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院

脱合金技术制备的纳米多孔材料因其广泛的应用前景而备受瞩目。然而, 传统脱合金工艺往往只能生成单一尺寸的孔结构, 这在一定程度上限制了材料在催化、传感器、致动器和电化学能源系统等需要高比表面积和高效质量传输兼顾领域的应用潜力。为了突破这一局限, 我们创新性地利用了脱合金过程中材料特征尺寸与同源温度之间的比例关系, 通过精确调控脱合金温度及材料的熔点, 在不同的同源温度条件下进行多步脱合金处理。这一策略成功地制备出了具有双峰多孔结构的镍(Ni)和三峰多孔结构的碳(C)。将这些新型多孔材料应用于电催化制氢和超级电容器的电极, 我们发现其质量传输效率显著提升, 展现出卓越的倍率性能和长循环稳定性。此外, 本研究还突出了同源温度在精确调控脱合金纳米多孔材料特征尺寸中

的关键作用，为未来材料的结构设计和功能化开发提供了新的视角和方法。

D08-P09

异质层状结构纳米多孔双金属铁钴合金/氮氧化铈电极作为稳定的析氧催化剂

曾书培¹, 郎兴友*¹, 蒋青¹

1. 吉林大学

对于电化学分解水制备氢能，由于阳极 OER 动力学缓慢，导致电化学水分解的能量效率很低，阻碍了其广泛应用。此外，在大规模工业生产中，又要求在<300 mV 的低过电势下，实现>500 mA cm⁻² 的高电流密度。因此发展高效、稳定的非贵金属基 OER 电催化材料十分重要。为了解决这些问题，本工作制备了一种具有独特结构的纳米多孔异质层状催化剂，其结构由层状 FeCo 和 CeO_{2-x}N_x 交替分布组成。由于独特的多孔层状结构，提供了丰富的活性位点（FeCo/CeO_{2-x}N_x 界面）、促进了电子转移和物质传输，并且调节了对中间体的吸附能，这些都使得该电极具有优异的 OER 催化性能（~186 mV 的起始过电势、~33 mV dec⁻¹ 的 Tafel 斜率以及~1.3Ω 的电荷转移电阻）。此外，该电极一体化的优势，使其具备足够的机械性能来承受大电流密度下（>3900 mA cm⁻²）剧烈的 O₂ 释放带来的冲击，并使得其稳定性优于大多数催化剂（在~1900 mA cm⁻² 电流密度下稳定工作超 1000 小时）。

D08-P10

CrMo 协同调控纳米多孔高熵合金用于高稳定性碱性电化学析氧反应

陈露沂¹, 康建立*¹

1. 天津大学

高熵析氧反应电催化剂具备活性与稳定性的兼容性，这使其在碱性环境电解水中得到广泛的关注。但通过高价金属提高析氧反应活性的同时，金属阳离子溶解析出导致了稳定性下降。此研究中，设计了以 CrMo 掺杂的纳米多孔 MnFeCoNiOOH 作为超长稳定碱性 OER 的非贵金属电催化剂。纳米多孔 MnFeCoNiCrMoOOH 展示出更高的活性和稳定性。在 10mA cm⁻² 和 100mAcm⁻² 的电流密度下的过电位为 265mV 和 310mV，该催化剂在 500mA cm⁻² 下连续反应 400h 后仍保持良好的稳定性。这种增强主要归因于 Cr 和 Mo 对于表面原子重构过程和电子结构的调控。这项工作将有助于开发高耐久性高熵析氧反应电催化剂。

D08-P11

应用于宽温域锂空气电池的小分子原位凝胶电解质研究

张清旭¹, 丁轶¹, 刘喜正*¹

1. 天津理工大学

可充电锂空气电池具有约 3500 Wh kg⁻¹ 的高理论能量密度，已经成为近来最有前途的电池候选之一，在极端空气环境条件下需要满足更长的循环寿命是实现锂空气电池实际应用的先决条件。然而，在低温环境中电解质粘度的增加导致离子电导率的降低，并且缓慢的 ORR/OER 动力学和物质传输限制了锂空气电池在低温环境下的应用。室温环境下电解液的挥发、锂负极的腐蚀和副产物的积累导致电池的突然失效缩短了循环寿命，半开放式的电池结构导致高温环境下电解液的快速挥发和发生严重的副反应。因此，开发

稳定高效的电解质是实现锂空气电池在极端环境下稳定运行的有效途径。

在此，我们报道了一种原位凝胶电解质的制备策略，通过金属锂与极性、低熔点有机溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的反应原位形成聚合交联子，并与四乙二醇二甲醚(G4)分子之间形成 Li-O 键的相互作用形成凝胶电解质。这种制备的半固态凝胶电解质能够有效抑制室温（25 ℃）和高温（55 ℃）环境下锂枝晶的形成和电解液的挥发，阻隔空气中复杂气氛对锂负极的腐蚀，分别实现超过 145 圈和 125 圈的稳定循环。同时，凝胶电解质促进了溶剂化反应路径的发生，降低了放电和充电极化，以及低温环境下离子电导率的提升实现了锂空气电池超过 800h 的循环寿命。此外，电解质的原位形成增强了电解质和电极之间的界面接触，所组装的软包锂空气电池可以在反复弯曲、折叠甚至刺穿或剪切的过程中点亮蓝色 LED 显示器。这项工作展示了适用于宽温度范围内工作的柔性锂空气电池的原位凝胶电解质设计。

D08-P12

高比能多孔硅负极材料的合成设计与性能研究

田康晴¹，韩久慧*¹

1. 天津理工大学

基于传统嵌入式负极的锂离子电池已达到理论极限（372 mAh/g），硅负极优于具有较高能量密度(4200 mAh/g)而备受关注，但硅负极在循环过程中会发生约 400%的体积膨胀，极大地限制了其商业化应用。本课题采用气相脱合金与化学气相沉积技术结合，通过构建多孔结构来缓解体积膨胀，并通过表面碳包覆来提高电子电导，初步实现了 2100 mA/g 下循环 200 周，比容量保持 1000 mAh/g 以上。本工作有望通过结构设计推动硅负极在液态电池和固态电池的应用。

D08-P13

Self-limited formation of nanoporous nickel heterostructure catalyst for electrochemical hydrogen production

Kaiyue Zhang¹，Jiuhui Han*¹

1. Tianjin University of Technology

Nickel has risen as a viable and cost-effective substitute to noble metal catalysts in electrochemical hydrogen production, yet developing air-stable and highly efficient nanostructured nickel-based catalysts remains a significant challenge. Here a facile method for creating nanoporous Ni/NiO heterostructure catalysts for electrocatalytic hydrogen production is reported. The protocol employs chemical dealloying to establish a 3D bicontinuous nanoporous structure, followed by a controlled oxidation process to in situ generate uniform NiO surface layers atop the metallic nickel matrix in a self-limiting manner. This approach not only yields highly active nickel-based catalysts through a simple and controlled procedure but also effectively mitigates the auto-ignition issue inherent in nanosized Ni, thereby enhancing air stability. By leveraging the synergistic interaction between Ni-NiO co-catalysis and improved access to intensified active sites, the electrocatalysts exhibit superior performance in the hydrogen evolution reaction, markedly outperforming noble Pt/C catalysts, and high stability in alkaline environments. The exploration of self-limiting oxidation in nanostructured transition metals opens new avenues for developing advanced metal/oxide heterostructure catalysts for diverse energy applications.

D08-P14**富锂铁基氧化物正极预锂化剂研究**李翔宇¹, 刘喜正^{*1}, 李俊杰¹, 周生壮¹

1. 天津理工大学

传统的锂离子电池正在接近其能量密度极限, 难以满足对高能量密度电池日益增长的需求。因此, 开发高容量电极材料有望有效提高锂离子电池的能量密度, 拓展锂离子电池的应用场景。然而, 低库仑效率和快速容量衰减仍然阻碍了这些高容量电极的实际应用, 可充电锂离子电池在运行过程中, 电极上形成固体电解质层, 电极与电解液之间发生不可逆的副反应, 造成活性锂的不可逆损失, 是电池性能衰减的主要原因。本论文提出一种通过添加富锂铁基氧化物 (LFO) 的阴极预锂化方法, 应用于补偿 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) 电池中的锂损失。该策略有效地补偿了初始循环期间的活性锂损失, 并缓解了正极材料中 Li/Ni 混排的不可逆结构变化, 从而在循环过程中保持更集成的富镍正极结构。本研究为补偿活性锂损失和提高可充电锂离子电池循环稳定性提供了一种高效的解决方案。

D08-P15**铜基双连续纳米结构材料的制备及力学性能**金伟^{1,2}, 邵军超¹, 金海军^{*1}

1. 中科院沈阳金属研究所

2. 中国科学技术大学

双金属连续相材料是一类具有巨大应用前景的复合材料。液态金属脱合金法是近些年发展起来的一种该类材料的新型制备工艺。但由于液态脱合金是在金属熔体中进行的, 一般反应温度高, 往往导致生成的双连续相材料结构尺寸在微米尺度, 相对比较粗大。为了能够制备出结构尺寸更加细小的双连续纳米结构材料, 本工作主要研究多组元母合金体系中 W 元素的添加对于抑制脱合金组织结构粗化的重要作用。并以此为基础, 通过向熔体中添加元素形成合金降低熔点的方式进一步降低了材料的结构尺寸, 制备出了结构尺寸低于 200nm 的 WTa-CuLa 双连续相材料。初步力学性能测试结果显示, 该材料室温压缩强度达到 1.3GPa, 压缩变形量可达 25%。并且该材料具有出色的抗粗化能力, 延长五倍反应时间至 4h, 其结构尺寸未发生明显改变, 显示该材料在高温应用领域具有极大的潜能。

D08-P16**用于高能量密度宽温域 Li/Cr₈O₂₁ 一次电池的电解质设计**周生壮¹, 纪伟伟², 高鹏², 刘喜正^{*1}

1. 天津理工大学

2. 中国电子科技集团公司第十八研究所

Li/Cr₈O₂₁ 一次电池因其理论高能量密度 (1210Wh kg⁻¹)、高理论比容量 (642mAh g⁻¹) 和高工作电压 (3.0V vs Li⁺/Li) 而受到特别关注。电解液在低温下粘度增加, 阻碍离子迁移和电极润湿性, 导致电池极化严重和内阻增加; 而高温会加速电解液/电极界面处的副反应, 并易引起热失控。此外, 一次电池的高开路电压会引起自放电和日历寿命的严重衰退。报告人提出了一种共溶剂混合电解质策略, 通过溶剂和共溶剂分子之间偶极-偶极相互作用可抑制有机溶剂的分解, 促进锂盐的解离, 实现了锂阳极界面稳定和锂离子快速转移动力学, 改善了一次电池在极端环境下 (-40°C~60°C) 的电化学性能。同时, 该策略抑制了电解液的持续分解以及在高压下的副反应, 实现了一次电池的长寿命储存。

D08-P17**锂-空气电池有序多孔电极设计与电池性能研究**

李俊杰¹, 姚崇燕¹, 张清旭¹, 周生壮¹, 李翔宇¹, 刘喜正*¹

1. 天津理工大学

锂空气电池 (LABs) 因其极高的理论能量密度 (3500Wh/Kg) 成为了下一代储能电池的强有力候选者。然而, 目前报道的大多数研究都是在有限的活性材料负载 ($<1 \text{ mg/cm}^2$) 下进行的。具有高面容量的厚电极有望满足实际应用的需求, 但常规厚电极存在离子传输动力学迟缓、浓差极化大等问题。构筑多孔电极能有效缓解离子传输阻力, 促进空气扩散, 提供放电产物存储空间, 提升锂空气电池长循环及全放电性能。因此, 本研究利用碳酸氢铵作为造孔剂, 热蒸发技术进行脱模板造孔。调控热源方向实现宏观有序孔电极制备。结果表明, 有序多孔厚电极相对于无孔电极, 全放电容量提升了 8 mAh/cm^2 , 首圈充放电过电位降低 0.25 V 。此外, 多孔厚电极在 0.3 mA/cm^2 - 3 mAh/cm^2 条件下, 循环寿命达 600h, 而常规厚电极仅为 280h。因此, 有序多孔电极的构筑有效缩短离子传输路径、促进氧气在电极内扩散, 提供更多放电产物存储位点从而提升电池性能。

D08-P18**Nanocatalyst with H₂O₂ Self-Supply and Glutathione Depletion Ability for Enhanced Chemodynamic-Triggered Ferroptosis-Like Cancer Cell Death**Fenglan Li*¹

1. Fujian Police College

Chemodynamic therapy (CDT) based on the Fenton/Fenton-like reactions is a potential anti-cancer strategy. However, insufficient H₂O₂ and overexpression of glutathione (GSH) in tumor cells limit the efficacy of CDT. Based on this, we construct a ZIF@CuO₂ nanocatalytic platform with pH responsiveness, H₂O₂ self-supply and GSH consumption capacity, which enhances ferroptosis and cell apoptosis through autophagy inhibition and CDT. Specifically, the CuO₂ component of the nanoparticles release H₂O₂ and Cu²⁺ in an acidic tumor environment, Cu²⁺ react with local GSH for inducing GSH consumption and reducing Cu²⁺ to Cu⁺. Subsequently, abundant hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) is achieved by Cu⁺-mediated Fenton-like catalytic reactions. The depletion of endogenous GSH indirectly leads to the inhibition of glutathione peroxidase 4 (GPX4), thereby increasing lipid peroxidation (LPO) levels leading to ferroptosis. At the same time, ZIF degradation release Zn²⁺, which stimulates ROS production and further consumes GSH, improving CDT and ferroptosis. It is worth noting that CuO₂ inhibit pro-survival autophagy induced by ZIF by inhibiting the production of autophagosomes and destroying lysosomal membrane integrity to obstruct autophagy flux, thereby promoting cell apoptosis.

D08-P19**双层纳米结构的高熵纳米多孔大电流密度下高效析氧**李志斌¹, 刘雄军¹, 吕昭平*¹

1. 北京科技大学

发展低碳、清洁可再生能源是实现双碳目标的有效途径。电解水产生的绿氢被认为是 21 世纪理想的绿色能源。然而, 由于电解水制氢的析氧 (OER) 催化剂是一个四电子步骤, 其效率较低且需要在高电压、碱性环境、大电流密度下长时间运行, 难以维持催化剂的高活性。因此, 电解水制氢反应的整体效率较低、工业应用受到严重限制。为此, 本报告报道了一种自制撑、且具有两层纳米结构的超细韧带、不含贵金属的多孔高熵合金催化剂 (纳米多孔 (FeCoNi)₂Zr), 这种催化剂在碱性环境下兼具优异的 OER 活性和稳定性。这种多孔高熵合金催化剂不仅可用于开发其他具有巨大工业应用潜力的高性价比催化剂, 还为设计高性能电催化剂提供了一种新思路。