

## 论坛五十九：能源电催化与储能论坛

分论坛主席：麦立强

## 59-01

## 微纳电化学器件

何勇民

湖南大学化学化工学院

基于电催化反应的能源技术，由于污染低、能量利用率高和可控性强等优点受到了各国的广泛关注，同时也是我国新能源产业发展的重要部分。然而，目前常规的电催化测试手段，例如催化剂负载到玻碳电极，是基于大量样品单元的统计平均，无法准确地反映单个样品的微区性质。近年，随着微纳加工技术的成熟，将微纳电子器件与电化学结合，发展芯片电化学为电催化反应的微区、原位和精确定量分析提供了切实可行的研究手段，对高效催化剂的设计具有重要的指导意义。报告重点介绍当前围绕非金属类催化剂电学测量的技术难题，发展了原位电学电化学测量技术，在反应中首次观察到“自门控”效应。研究提供了催化剂的“电学设计”这一新的思路来提前甄别出哪些材料适合哪一类反应，简化了催化剂的筛选过程并大大降低了实验和时间成本。同时解决了目前的经典电化学理论如 Marcus theory 和 Gerischer Model 在处理电极超高导态时存在不足。

## 59-02

低成本水系 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池正极/电解质结构及性能调控

吕玮

华北电力大学

采用无毒、廉价的  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 为原料制备层状结构  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 正极，研究 O 空位和 K 预嵌对正极结构及电化学性能的协同调控作用，正极能量密度达 389.88 Wh kg<sup>-1</sup>，在 1.0 A g<sup>-1</sup> 电流密度下 1500 次循环后容量保持率为 91.9%。进一步研究 NMP 改性 ZnSO<sub>4</sub> 电解液对 K<sup>+</sup> 预嵌  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 电化学性能的影响，结果表明正极比能量密度达 425.66 Wh kg<sup>-1</sup>，1 A g<sup>-1</sup> 下库伦效率接近 99.9%、2000 次充放电循环容量保持率为 95.96%。上述研究提供了一种有希望用于规模储能的水系锌离子电池正极材料及电解质的制备方法。

## 59-03

## 高能量、长循环薄锂软包电池

牛朝江

郑州大学

锂金属因具有“轻质高能”的优势（比容量 3860 mAh/g，质量密度 0.534 g/cm<sup>3</sup>），替代石墨负极（372 mAh/g）后，可大幅提升电池的能量密度，已成为研发新一代高能量密度电池的热门选择之一。虽然目前锂金属电池已取得很多优秀的研究成果，但大多是基于实验室扣式电池测试的结果，与高能量密度电池的实际条件有明显差距。报告人基于产业化标准的安时级软包电池开展了系统研究。2019 年，揭示了锂金属软包电池的容量衰减机制，在 300 Wh/kg、1.0 Ah 锂金属软包电池中实现了 200 次稳定循环。2021 年，提出了高能量密度锂金属电池极限平衡调控机制，首次在 350 Wh/kg、2.0 Ah 软包电池中实现了 600 次长循环。

参考文献：

[1] C. Niu, et al. Nature Nanotechnology, 14 (6), 594-601 (2019).

[2] C. Niu, et al. *Nature Energy*, 4 (7), 551–559 (2019).

[3] C. Niu, et al. *Nature Energy*, 6, 723–732 (2021).

#### 59-04

### 锂电池快充设计原理与技术

闫崇

北京理工大学

发展极快充电 (XFC) 是电池储能的重要关键技术。快充目前对使用碳负极材料的锂离子电池化学体系构成巨大挑战, 原因是碳负极材料的快充理论并不完善, 极速快充条件下引发的析锂预警技术尚未开发成熟。本研究团队从快充电解液的开发和析锂检测两方面入手, 系统研究了三元正极和碳负极相互作用下的电荷转移动力学, 并通过电化学阻抗谱解析高比能量三元软包电池正负极动力学性质, 同时引入一种弱溶剂化电解质 (WSE), 通过降低去溶剂化能垒来促进石墨碳材料/电解质界面的电荷转移。最终开发的电解液能够实现高面密度下 ( $>2.6 \text{ mAh/cm}^2$ ) 软包电池快速充电能力 (10 分钟充 80% 电量) 且不引发电池的析锂, 其性能指标与世界已报道的最先进水平相当。

针对快充工况下的析锂检测, 研究团队基于对锂离子电池负极电极/电解质界面的理解, 指出电化学活性表面积 (ECSA) 和双电层 (EDL) 电容之间存在紧密关联, 提出一种可应用于电池中的原位实时析锂检测方法, 能无损定量检测析锂。利用三电极技术首先解耦锂嵌入和锂析出过程中负极表面的阻抗演变规律, 基于等效电路分析, 研究发现石墨负极表面 EDL 电容在析锂发生和生长过程中增长, 可用作析锂的定量指标。同时基于上述发现, 摆脱三电极限制提出动态电化学阻抗谱测量 (DCM) 的析锂检测技术, 实现对工作状态下负极表面析锂的实时原位监测和动态预警。

#### 59-05

### 全固态锂金属电池中锂金属蠕变引擎机理研究

陈育明

福建师范大学, 国家青千

全固态锂金属电池在循环过程中, 锂原子会在内部积聚, 从而使其膨胀导致锂金属负极与固体电解质 (SE) 界面接触不好, 锂枝晶生长刺穿 SE 引发电池短路。全固态锂金属电池循环过程中发生的电化学反应在锂金属内部产生的巨大应力 (每  $135 \text{ mV}$  电位约  $1 \text{ G Pa}$ ), 是导致界面不稳定、锂枝晶刺破 SE、电池短路等问题的主因。另外, 大多数 SE 对锂不稳定会产生一层固态电解质界面层 (SEI) 导致锂损失界面电阻增大。针对上述关键科学问题, 申请人开展研究工作以来, 主要聚集“锂金属蠕变引擎”的机制研究来解决固态电池存在的问题, 开发与锂金属化学性质绝对稳定的材料—混合离子电子导体 MIEC, 调控 MIEC 三维多孔结构作为锂金属载体, 使锂金属在精准设计的 MIEC 载体孔道中蠕变爬行, 通过诱导锂金属在多孔 MIEC 孔道里蠕变的方法, 提出的“蠕变型全固态锂金属电池”的概念, 为解决因应力对锂电池带来的不利影响提供整体策略。

#### 59-06

### 硬碳负极的储钠性质研究

方永进

武汉大学

钠离子电池由于资源丰富、价格低廉等特点, 得到储能领域研究者的广泛关注。从成本、容量、电压、首周效率、稳定性、合成方法规模性等方面考虑, 硬碳材料表现出最佳的性能

及成本优势,被认为是钠离子电池大规模应用的理想负极材料。本报告围绕硬碳材料的结构调控,从硬碳材料的储钠机制、材料结构设计和制备、电化学性质研究、匹配电解液优化等方面展开讨论,主要包括:(1)对硬碳材料的结构进行分析,揭示其储钠反应机制,对影响储钠容量的本征原因作出阐述,并从硬碳材料的微纳结构设计入手,实现高容量硬碳材料的构建;(2)探讨了不同合成方法、前驱体、煅烧条件等合成硬碳材料的储钠性能的影响;(3)开展了不同电解液成分对硬碳负极储钠容量、循环稳定性、库伦效率等电化学兼容性研究。

## 59-07

### 界面微环境调控实现中性/酸性介质高效率 CO<sub>2</sub> 还原制备乙烯

任晓迪

中国科学技术大学

碳基能源转化利用面临环境可持续发展的重大变革和挑战,其中电催化二氧化碳还原反应作为促进碳中和最有前景的途径之一而备受关注。近期,研究人员发现,在电催化剂的结构与电子效应设计之外,电极-电解液界面微环境对于电催化过程的效率和选择性有极为重要的影响。电催化二氧化碳还原反应通常需要碱性电解液以促进高价值多碳分子(如乙烯)的生成。然而,CO<sub>2</sub>与OH<sup>-</sup>之间的反应会消耗大量的CO<sub>2</sub>/碱,并导致二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub>RR)选择性和稳定性的快速下降。

为此,我们提出了一种在电极-电解液界面对CO<sub>2</sub>RR中产生的OH<sup>-</sup>进行原位静电约束的策略,由此构建的局域化碱性环境改善了中性以及酸性条件(pH=2)下电催化CO<sub>2</sub>还原生成乙烯的效率(中性条件下FE可达70%,500 mA/cm<sup>2</sup>)。原位拉曼测试结果证明乙烯选择性与表面Cu-CO和Cu-OH物种的信号强度之间存在直接相关性,表面富集的OH<sup>-</sup>有利于促进C-C耦合生成乙烯。这种界面微环境设计制备工艺简单,可以适用于不同电催化体系,为高效精确调控电催化界面反应过程提供了新的思路。

## 59-08

### 双连续结构纳米多孔能源材料

韩久慧

天津理工大学

高性能电极材料是发展高效电化学能量转换和存储技术的关键。针对理想电极结构对高速电子和离子混合传导的需求,我们提出了一种双连续结构纳米多孔电极的设计理念。通过金属选择性腐蚀驱动的界面非稳态自组装效应,成功构建了三维双连续开放纳米多孔拓扑结构,利用三维互联穿插的金属韧带和纳米孔道实现了电子传导、离子传导和界面电荷转移效率的全面提升。基于多孔金属基CVD、低温脱合金、液态金属脱合金等材料制备技术的创新,发展了纳米多孔石墨烯、纳米多孔非晶碳、纳米多孔金属间化合物等双连续结构新材料体系,系统探索了这些新型电极的结构特征、独特物化特性和电化学储能/催化行为,进而研发了大容量锂空气电池、超快充锂离子电池、高效制氢电解池等电化学能源器件。这些研究为能源器件领域的进步提供了新的可能性,有望推动电化学能量转换和存储技术的未来发展。

## 59-09

### 原子尺度 M-N-C 电催化材料设计及产业化

寇宗魁

武汉理工大学

低碳富氢不仅是目前能源世界发展的主旋律，而且是实现“碳达峰，碳中和”目标的有效途径。作为低碳富氢技术及相关器件的核心，能源电催化目前亟待解决的关键科学问题是传统纳米电催化材料的催化效率低、选择性差及原子尺度上催化机理不明。我们以在原子底层上理解和研制新的电催化材料为目标，围绕设计电催化 M-N-C 材料的原子水平碳基活性中心、表界面结构和局域配位等方面，通过原子尺度下的结构调控和构效关系研究，深入认识和理解能源电催化的本质，显著提升催化材料器件应用水平并尝试探索其产业化。

## 59-10

### 锂电池的多模式跨尺度成像表征与分析

董康

中国科学院高能物理研究所

锂电池是一个多相、多尺度、非均一的系统。全面、深入的揭示电池内部发生的跨越从原子、微纳尺度、到介观的形貌、结构和化学信息等动态演化，并厘清与宏观电性能发挥和性能衰退之间的联系和因果关系，对于理解新型高比能电池的工作机理和电池性能退化机制，起着决定性和至关重要的作用。报告基于同步辐射 X 射线、电子和中子的成像联用技术，通过采用原位或在线表征模式，时间、空间和化学分辨相结合的方法，揭示锂电池内部，跨越多个尺度的微观形貌、结构和化学信息，加深对新型高比能电池材料（如硅和锂负极）工作机理和在使役状态下的电池失效机制的认识，用于指导电极材料的设计和 optimization，提升电池的综合性能。