

## D08.纳米多孔金属材料

分会主席：丁轶、金海军、郎兴友、陈擎

### D08-01

#### 快速离子传导电极材料的设计

蒋青

吉林大学

目前正在开展的许多研究工作主要以同时提高电化学储能器件能量密度和功率密度为目标，这在很大程度上取决于电极中的电子和离子传输动力学。在具有纳米结构的电极中添加合适的导电介质能获得令人满意的电子传输性能。因而电极内部的离子传输成为实现快速充放电和全容量存储的决定性步骤。电极材料中常用的金属氧化物，其隧道间隙可以可逆地传输和容纳离子。然而，隧道尺寸的限制会产生较高的扩散能垒，特别是对于像  $\text{Na}^+$  这类大尺寸离子，将导致较差的倍率性能和较低的容量。为了扩展隧道的尺寸，我们通过氢合金化，调节晶体结构以及构建氧空位的方法设计了具有优化原子结构的钒/锰氧化物。显著增强的离子传输性能经基于 DFT 计算提出的结构所预测，并为实验结果所证实。

### D08-02

#### 液态金属诱导的合金化/脱合金化与纳米多孔结构形成

王祯斌，张忠华

山东大学

材料科学家总是梦想能像画家在画布上作画一样，在金属箔上面“刷涂”纳米金属。在这个工作中，我们第一次通过利用液态金属(镓)作为“染料”实现了这一梦想。利用液态金属镓诱导的刷涂-合金化-脱合金化策略，多达 7 种纳米金属膜(Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Co, Ni) 被成功地“刷涂”到对应的金属箔衬底上。由于液态镓类似于画家用的染料(具有一定的流动性和可操作性)，这一策略可以获得不同图案的纳米金属膜，并且没有形状和尺寸的限制(可达米的数量级)。而且，所获得的纳米金属薄膜具有一些独特的优点，比如纳米多孔结构，具有自支撑性，良好的连续性，柔性(完全取决于金属衬底)和高的比表面积。因此，可以作为自支撑电极而广泛应用于电池，燃料电池，水分解装置，等等。通过与退火、电化学处理相结合，该策略也可用于制备其他自支撑、柔性纳米材料(包括氧化物、氮化物、硫化物、氢氧化物、层状双氢氧化物等等)。

### D08-03

#### 柯肯达尔效应和多孔合金的制备

任伊宾

中国科学院金属研究所

多孔金属材料广泛应用于航空航天、交通运输、建筑工程、机械工程、电化学工程、环境保护工程等领域，其制备方法主要包括熔体发泡法、金属气体共晶凝固法、电沉积法、化学反应法、烧结法、化学脱合金法等等，物理真空脱合金方法是最近两年发展的一种新型多孔合金制备方法，利用均匀的合金或固溶液中的一种或几种元素和基体合金元素之间的扩散速率及蒸汽压在一定温度下的差异，通过柯肯达尔不平衡扩散效应和物理升华现象，在真空环境中使蒸汽压较高的元素逐渐从合金中去除，最终形成均匀的孔洞。柯肯达尔效应是物理脱合金的主要成孔机制，而高蒸汽压元素也是成孔的另一重要主要因素，合适的扩散偶的选择是物理脱合金方法的关键。物理真空脱合金方法制备多孔合金不局限于纯金属，也可以制备多元合金，目前采用物理真空脱合金方法已经成功制备了多孔铜及铜合金，多孔镍及镍合金，多孔不锈钢等。

### D08-04

#### 微/纳米多孔金属膜电极的设计及应用

康建立

天津工业大学

石化、印染等工业排出的污水中通常含有烃类、苯系、醚类、挥发性酚类、胺类及杂环化合物等多种有机物，这些有机物不仅难于生物降解，而且生物毒性强，大大增加了污水处理的难度，对这类有机物的控制已经成为水污染治理中的研究重点，也是环保领域面临的世界性难题。膜分离和高级氧化是两种无污染的污水处理新技术，但膜分离过程中的膜污染和高级氧化的高能耗限制了其在工业中的广泛应用。本研究结合这两种方法的优势，开发电催化膜电极，实现降解-分离一体化。首先，采用粉末冶金法制备多孔 NiAl 合金膜，然后部分脱合金使合金表面形成纳米孔。微米孔保障高的膜通量，而纳米孔

表面形成大量的催化活性位点，从而制得具有高活性和高通量的电催化分离膜电极，采用此电极组装的分离膜反应器可在超低电压（0.8 V）和超高通量（200 L m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> 以上）下完全降解分离偶氮分子。

#### D08-05

##### 纳米多孔钯的储氢性能及同位素效应研究

邵丽华，杨智豪

北京航空航天大学固体力学研究所

氢能源作为一种绿色清洁能源，受到科研人员的广泛关注，但氢能的高效储存问题限制了其应用范围。以钯铝合金 Pd<sub>20</sub>Al<sub>80</sub> (at%) 为前驱体，用脱合金方法制得纳米多孔钯。通过吸氢（氘）动力学曲线以及吸放氢（氘）等温曲线（PCT）来测试纳米多孔钯的氢同位素储存能力。纳米多孔钯吸氢、吸氘平台压存在明显区别，可用于氢同位素分离。通过调控纳米多孔钯的微结构，发现可得到吸氢量稳定、最高可达 0.61(H/Pd)且吸放氢（氘）后结构和比表面积无明显变化的材料。相关研究表明纳米钯存在具备不同吸氢能力的位点，如表层区域同时存在 T 和 O 吸氢位点，而内部区域仅存在 O 吸氢位点。以该理论为基础，我们建立了纳米多孔钯的吸氢模型，分析样品微结构尺寸与吸氢量间的关系，对纳米多孔钯的吸氢机理进行了解释。

#### D08-06

##### 先进多孔金属材料结构与性能调控

王辉，刘雄军，吴渊，吕昭平

北京科技大学

先进多孔金属材料由于其超轻质、高表面积和独特的化学、力学性能，作为功能或结构功能一体化材料在航空航天、催化过滤等工业领域具有广泛的应用前景。近年来，我们课题组对具有多级孔结构的 TiAl 和纳米多孔铜（NPC）展开了研究，本报告将重点介绍多种跨尺度多孔金属材料的结构与性能以及调控方法：

###### 1. 超轻高温隔热 TiAl 合金多孔材料

针对传统粉末冶金烧结法制备多孔 TiAl 合金时存在着原料易氧化和制备条件苛刻等问题，采用 TiH<sub>2</sub> 粉末代替 Ti 粉并利用多种成孔机制，制备出具有毫米和微米的跨尺度孔结构的多孔 TiAl 合金；与纳米气凝胶复合，研发出新型超轻高温隔热的 TiAl 合金多孔复合材料。

###### 2. 合金化元素对纳米多孔铜表面增强拉曼散射性能（SERS）的改善

少量银添加会使非晶合金前驱体脱合金进程变慢且使纳米多孔材料孔系变小，韧带细化；当银添加超过一定量时，将无法形成三维双连续的纳米多孔结构，而是纳米颗粒。采用优化的纳米多孔铜银复合材料作为拉曼基底，可以显著地提高 R6G 探针分子溶液的 SERS 效应（增强因子提高 60 倍）。

###### 3. 离子辐照对纳米多孔铜 SERS 的改善

采用离子辐照对纳米多孔铜结构进行调控，发现随着金离子辐照剂量的增加，韧带尺寸变粗，孔径减小。采用适当剂量金离子辐照后的纳米多孔铜作为拉曼基底，可以将 SERS 增强因子提高 10 倍。

#### D08-07

##### 储氢用金属催化材料

鄢俊敏

吉林大学

能源危机与环境污染是当今世界面临的两大难题。发展氢燃料电池电动车是解决以上两大难题的重要选择。开发高效安全的储/制氢方式是氢燃料电池电动车核心技术难点。甲酸（HCOOH）及氨（NH<sub>3</sub>）因具有较高的储氢含量，且可以安全方便地储存和运输等优点，被公认为是颇具应用前景的储氢材料。开发高性能金属催化剂，是解决该类材料储/制氢动力学缓慢的重点与难点。我们从两种储/制氢材料的反应特性出发，通过调控金属材料的结构组成、尺寸、微观形貌、及衬底来调控其表面能/吸附能，显著地改变了催化剂的表面状态，从而获得了性能优异的甲酸分解制氢及氮气还原合成氨的催化材料，为系统研究金属催化剂结构特征与其功能性奠定了基础。

#### D08-08

##### 3D 打印纳米多孔银材料

肖狄文，陈擎

香港科技大学

分解法 (decomposition) 制备纳米多孔金属材料相比于传统的脱合金法 (dealloy), 使用的前驱体更易制备, 并能制得相似结构。在分解法中, 还原块体金属盐的前驱体即可直接制备相应金属的纳米多孔材料。

化合物前驱体的低熔点也为多孔金属结构的 3D 打印创造了可能性。在本研究中, 我们利用 3D 打印中 HOT-DIW (Direct Ink Writing) 技术, 将化合物前驱体直接打印成特定结构, 从而解除纳米多孔金属宏观形貌的限制。

AgCl 具有低熔点, 高温不分解, 还原速度快, 还原结构稳定的优点, 因此我们选择 AgCl 作为打印的墨水材料, 并以此为基础设计出一套相应的打印系统。由于熔融态的氯化银墨水对金属的强烈腐蚀性, 我们使用石墨作为核心材料。现已完成以石墨喷嘴为核心的加热系统, 控制墨水流出速度的气动压力系统。负责移动的马达系统正在设计当中。

我们相信这种技术能极大地简化分解法中前驱体的结构设计。这将拓宽用分解方法制备纳米多孔银的应用范围, 包括制备带有一定结构的电极材料, 微电池等等。

## D08-09

### 基于 3D 打印和脱合金技术制备纳米多孔金属材料

牛高, 徐习斌

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

超轻的多孔金属材料在隔热、电池电极、催化剂载体和惯性约束核聚变等领域都有需求。我们获得了一种基于周期性空心管微晶格的超轻金属银和纳米多孔金材料。以 3D 打印材料为模板, 采用化学镀的方式在模板上镀覆银层, 最后腐蚀去除模可获得多孔银材料。以此多孔银材料为模板, 化学镀金后合金化再脱合金, 可获得具有框架结构的纳米多孔金材料。这种微晶格金属材料的孔隙率可达 95% 以上。该材料具有可设计的框架结构, 基本单元由厚度约 100 nm 的薄壁空心金属管搭建, 孔结构为微纳尺寸量级的多级孔结构。该结构兼具较大的质量比表面积和足够的溶质传输通道。

## D08-10

### 纳米多孔金属基电极材料的可控设计及其在低温锂离子电池中的应用

刘喜正, 王亚辉, 马文庆, 范玮, 丁轶

天津理工大学

合金负极材料由于具有较高的比容量和适当的反应电位, 被认为是在实现 400Wh/kg 高比能电池最有希望的负极材料之一。然而, 由于这一类材料在充放电过程中出现的严重的体积膨胀-收缩效应导致电极材料的粉化并从集流体上剥落; 同时由于大部分合金负极材料是半导体, 也影响了这一类材料的循环寿命与倍率性能。将金属基电极材料进行纳米多孔化设计是解决这些问题的有效手段之一。

而低温下锂离子电池性能的迅速衰减与存在的安全隐患是限制其更大范围应用的瓶颈之一, 产生这些问题的原因主要包括低温下充电过程中在石墨负极表面锂离子退溶剂化困难, 极化增大导致在负极表面析锂, 以及低温下锂离子在电极材料内部扩散系数降低。合金负极材料在充放电反应过程的电位较高而在一定程度上能够抑制由于低温下极化增大而带来的析锂问题, 因此其在低温锂离子电池中显示了潜在的应用前景。

通过合金化-脱合金的方法设计具有纳米多孔结构的合金负极材料, 具有以下几个方面的优势: 一是纳米多孔结构能够在一定程度上容纳体积膨胀-收缩效应, 放电后体积膨胀部分能够通过孔结构的调控消解其带来的应力增大效应; 二是电解液能够通过纳米多孔更加有效的扩散到电极材料内部, 缩短了离子在材料内部的扩散距离, 有效提高了电极材料的倍率性能; 三是可以通过设计合金材料的组分, 有效调控合金的组分与孔结构, 实现性能的最优化。

本工作中, 我们设计了一系列具有双活性、单活性、具有导电骨架等系列的三维纳米多孔金属基材料与二维层状材料。实现了材料组分与结构的有效调控。将这一系列材料应用到低温锂离子电池中, 其充放电容量和循环寿命得到了显著的提升。以碳包覆的纳米多孔 SnSb 合金为例, 在零下 20 度仍然得到 800 mAh/g 的容量, 循环寿命在 50 圈以上。研究中进一步发现, Ge、Al 等对锂活性元素, 在常温和低温下性能有明显差异, 提高材料中 Ge 的含量, 能够显著提高电池的低温性能。

## D08-11

### 基于格子玻尔兹曼方法的铝熔体泡沫生长模拟

赵炜, 张益, 何思渊, 张运, 戴戈

东南大学九龙湖校区材料楼 B 楼

熔体发泡法是一种重要的泡沫铝制备方法, 熔体泡沫的产生和生长是决定泡沫铝孔结构和性能的关键过程。为了深入理解熔体泡沫的生长过程, 实现对孔结构的预测和精确控制, 本文采用格子玻尔兹曼方法, 在孔尺度上建立了铝熔体泡沫的生

长演变模型。模型中模拟和耦合了铝熔体中气体生成、氢元素扩散、氢气压力、大气压、拉普拉斯附加压力等基本物理参数的相互作用，其中，通过实验测量  $\text{TiH}_2$  的热分解动力学特性以获得产氢速率；气泡内的氢气压可由 Sieverts' law 计算获得；气液相之间氢的物质交换由 Fick 定律决定，由此计算得到气液界面迁移驱动力；根据 NS 方程模拟气泡壁内的液体排液和流动，实现泡沫生长现象的模拟。本文根据上述模型，分析了初始形核率、 $\text{TiH}_2$  热分解特征、 $\text{TiH}_2$  添加量、铝液粘度等重要基本物理性质对铝熔体泡沫孔隙率、孔径分布和孔形貌特征的影响。模拟结果发现：较高的形核率、较多的  $\text{TiH}_2$  添加量、较高的铝液粘度有益于形成均匀的孔结构。

## D08-12

### 锂离子电池三维纳米多孔铜/锡电极的构建及其储锂性能研究

张世超

北京航空航天大学材料科学与工程学院

随着先进电动交通工具和移动电子设备对（后备）电源性能要求的不断提高，研究和开发具有更高能量密度的锂离子电池电极材料迫在眉睫。目前，合金类负极材料（锡、硅等）因具有明显高于传统石墨负极的理论比容量而备受研究者关注，但这类材料在锂离子嵌入与脱出过程中，将发生剧烈的体积与结构变化，由此产生的机械应力会使活性材料发生开裂、粉化并与集流体失去电接触，电极结构遭到严重破坏，最终导致电极失效。

具有微米级孔径尺寸的三维多孔集流体（如泡沫铜）已被成功用于改善锂离子电池的电化学性能，这主要归因于多孔结构能够有效缓解充放电过程中活性材料的体积变化。近年来，去合金化技术被发现能够通过选择性移除前驱体合金中的活性组分而制备出结构优异的纳米尺寸多孔金属材料。因此，本课题组通过在酸性溶液中对 Al-27 at.% Cu 前驱体合金实施去合金化腐蚀，获得三维纳米多孔铜材料。扫描电镜观察发现该材料具有三维、开放、双连续、相互贯通的多孔网络结构，且孔壁/孔径特征尺寸在严格纳米尺度范围。随后，采用碱性化学沉积技术在纳米多孔铜孔壁表面负载储锂活性物质锡，构建锂离子电池三维纳米多孔铜/锡电极。扫描电镜和透射电镜观察清晰显示该电极完美继承了三维纳米多孔铜载体的典型多孔结构特征，且活性物质锡均匀包裹在孔壁表面。能谱分析进一步表明化学沉积后，锡元素同时存在于三维纳米多孔电极的表面和内部。最后，我们通过组装模拟电池系统研究了该三维纳米多孔铜/锡电极的电化学性能。研究结果显示，在  $150 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度下，该电极的首次可逆容量高达  $1.68 \text{ mAh cm}^{-1}$ ，且 50 周循环后仍具有 ~45% 的容量保持率，远优于传统二维平面铜/锡电极，有望成为未来极具发展前景的高性能候选电极之一。

## D08-13

### 蒸馏脱合金法制备纳米多孔硅材料及电化学应用

冯金奎

山东大学

锂离子电池由于比能量高、自放电小、绿色环保、循环寿命长等优点，已经作为电动汽车最有前景的电源体系。目前锂离子电池常用的负极主要是石墨类材料，其理论容量只有  $372 \text{ mAh/g}$ ，这严重限制了锂电池的性能的整体提高，所以开发新型的比能量高的负极材料尤为重要。

金属硅和锂可以形成硅锂合金 ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )，其理论比容量达到了  $4212 \text{ mAh/g}$ ，并且硅的储量丰富，来源广泛，是一种理想的锂离子电池负极材料。但是硅作为负极材料也有一些缺点：循环过程中的体积膨胀会使硅负极破碎，从而造成极片粉化脱落，导致电池性能衰减；SEI 膜的连续生长会消耗电解液和锂盐，从而造成低的库伦效率和差的循环性等问题。

解决上述问题最有效的方法是将硅多孔化。化学脱合金具有在室温下可进行、操作简便、可大规模生产等优点，因此被用来制备多孔硅。但是在这一过程中会用到一些有污染性的物质。基于上述问题，山东大学冯金奎课题组通过蒸馏脱合金的方法来合成多孔硅，这种方法具有绿色、简单、可大规模生产等优点，多孔硅的孔率可以通过时间和温度来调控，副产物也可以回收利用，将多孔硅用于锂离子电池负极材料时，表现出优异的电化学性能。

## D08-14

### 纳米多孔金属及复合物在锂-氧电池中的应用

郭现伟

北京工业大学

能源短缺与环境污染是当前国际社会面临的两大难题，发展新能源技术是解决的关键。目前，风能和太阳能等都需要经过处理才能并入电网，同时，也需要大规模存储设备。目前，发展电动汽车已经成为国家战略，而电池是其中的关键。目前

广泛采用的锂离子电池，具有比能量高和循环稳定性好等优点，是目前移动式电子设备和电动汽车等的首选。但是，锂离子电池的理论能量密度仅在 360 Wh/kg,这严重限制了其在高比能能量存储体系中的应用前景。锂-氧电池因具有理论比能量高（3600 Wh/kg）而受到大家的广泛关注，也是目前的研究热点。其基本原理是锂离子和氧气在多孔电极的表面发生电化学反应可逆反应  $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ ，能量在此过程中得到存储和释放。因此，多孔电极的结构设计是提高锂-氧电池性能的关键。

三维双连续纳米多孔金属及其复合物，具有纳米尺度孔道，且孔道与骨架连续分布，孔径尺寸和孔隙可调以及自催化等优点，是锂-氧电池空气电极的最佳选择。这类材料用于空气电极时，可以提供大比表面积和高孔隙率，高催化活性，有利于提高锂-氧电池的放电容量。特别是具有自催化特性的多孔金属材料，可以大幅提升电池的能量效率。在前期研究工作中，我们采用两步脱合金的方法，制备了具有分级结构的纳米多孔金属材料，用作空气电极时展现出较高的放电容量和能量效率；同时，基于镍锰合金体系，开发出双连续纳米多孔镍材料；然后以此为模板，制备双连续纳米多孔石墨烯材料，以及元素掺杂和封装纳米催化剂的多孔石墨烯材料等。该类材料用于锂-氧电池，可以显著提高放电容量以及能量效率。双连续纳米多孔材料为锂-氧电池多孔电极的发展提高了新的选择。

#### D08-15

##### Flexible supercapacitor electrodes fabricated by one-step dealloying nanocrystallized Al-Ni-Co-Y-Cu metallic glasses

王军强

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Nanoporous oxides of transition metals are of great potential for applications as super-capacitor electrodes because of their variable valence. However, the low conductance of electrons in oxides and slow transportation of ions in nanopores limit their performance. In this work, NiCo-contained metal/metal-oxide nanoporous composites are fabricated by one-step dealloying nanocrystallized  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_6\text{Co}_3\text{Y}_6\text{Cu}_3$  (at.%) metallic glass ribbons in KOH solutions. The capacitance of the dealloyed nanoporous composites reaches  $3.35 \text{ F cm}^{-2}$  (about  $1522 \text{ F cm}^{-3}$ ), which is 3-10 times higher than that dealloyed from as-spun metallic glass and crystalline precursors. The large capacitance is attributed to the combination of efficient charge transportation rate and high loading amount of active materials. These results demonstrate for the first time that the nanocrystallized metallic glasses are promising easy-processing precursors for fabricating flexible free-standing nanoporous electrodes.

#### D08-16

##### 高性能锂/钠离子电池用多孔金属 Sn/Sb 合金负极材料

刘军

华南理工大学

传统的锂离子电池商用石墨碳负极其理论容量只有 370 mAh/g，而基于新型合金化反应机制的 Si、Ge、Sn、Sb 具有极高的理论储锂容量（分别为 4200、1600、990、660 mAh/g）合适的嵌锂电位，被认为是最有希望取代目前石墨的下一代负极材料。针对上述 Si、Ge、Sn、Sb 负极材料在离子嵌入过程由于体积膨胀和形变大造成的电化学性能急剧下降等问题，我们通过简易的镁热还原自然界丰富的生物质资源-芦苇叶、液相自组装方法、基于刻蚀辅助的奥氏熟化等方法成功制备了一系列多孔结构 Si/C、Ge/C、Sn/C、Sb/C、Sn-Ni、Sb-Ni 合金负极材料。多孔材料内部的空心内腔和三维贯穿多孔通道有效地解决了电极活性物质的体积膨胀问题，同时均匀碳包覆层和非活性金属 Ni 有效地提高了电极的电子导电性，进而获得了具有优异循环稳定性和倍率性能的合金化负极材料。如由生物质芦苇叶获得的多孔 Si 负极材料 10C 下 4000 次循环后，其比容量仍可保持在 420 mAh/g，高于商品石墨负极的理论容量 372 mAh/g。

#### D08-17

##### 酒精灯火焰中镍金属微纳米多孔结构原位形成及其在超级电容器中的应用

王志红<sup>1</sup>，曹丰慧<sup>1</sup>，郭一字<sup>1</sup>，王硕<sup>1,2</sup>，彭志刚<sup>1,2</sup>，吕喆<sup>1</sup>

1.哈尔滨工业大学

2.哈尔滨理工大学

微纳米多孔金属是近十几年来发展起来的一类新型功能材料，它具有高表面积、低密度、高导电性等特点，有望在催化、传感和能源等领域得到广泛应用。现有制备微纳米多孔金属的方法普遍存在着过程复杂，周期长，成本较高等问题。因此，开发新的简单、经济和快速的微纳米多孔结构制备方法是微纳米多孔金属材料发展的一个重要方向。我们从固体氧化物燃料电池研究中的新奇发现为起点，首创了一种利用酒精灯火焰在镍金属表面原位构筑微纳米多孔结构的新策略。研究表明镍金

属在高温混合气体条件下的氧化-还原和原子快速扩散是导致多孔结构形成的主要原因。在整个多孔结构构筑过程中，酒精灯火焰一方面提供了镍金属高温氧化-还原所需要的氧化和还原气体，另一方面提供了混合气体和金属相互作用所需要的温度。整个多孔结构形成过程中无需模板，也不需要第二相金属的进入，具有简单、高效、环境友好、可以对外形复杂金属多孔化加工等优点。利用该方法在 5 min 的时间内就可以在 300  $\mu\text{m}$  粗的镍丝上均匀地构筑一层微纳米多孔结构（平均孔直径为~600 nm）。随后，我们通过电化学沉积法在其表面沉积纳米  $\text{MnO}_2$  活性物质制备了丝状超级电容器电极，电化学测试结果表明形成的多孔结构扩展了活性物质和集流体的接触面积，起到了固定活性物质的作用，不仅可以提高电极的电化学性能，还能提高电极的循环稳定性。更为重要的这个方法提出了一种可以利用气体和固体相互作用直接在金属表面构筑多孔结构的新思路，有望进一步推动微纳米多孔金属材料在新能源领域的广泛应用。

#### D08-18

##### 纳米多孔金属材料在锂硫电池中的引用

何广<sup>1</sup>，乌兰<sup>1</sup>，王志峰<sup>2,1</sup>，张维青<sup>1</sup>

1.天津理工大学

2.河北工业大学

锂硫电池具有能量密度高、成本低廉、无污染等优点，被认为是电动汽车上理想的电源系统。多年来锂硫电池的研究主要集中在正极，即通过结构优化抑制多硫化物穿梭，提高电导率，解决电极的溶胀效应和体积效应等。即便如此，锂硫电池的工程应用方面，特别是利用商业化炭黑实现大载量、高性能的锂硫电池仍然面临重要挑战。为此我们设计了非导电性纳米多孔金属氧化物隔层，配合低成本的炭黑材料以提高电池的实际性能。纳米多孔  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  材料以 Ti-Al 和 Ce-Al 合金为前驱体，通过化学脱合金方法成功制备。将之附着在炭黑/硫电极表面后，其丰富的纳米孔为电解液的输送提供了通道，而溶解的多硫离子通过化学吸附固定在正极，充放电过程中减少了活性材料的损失。通过对电化学性能的对比，我们发现  $\text{CeO}_2$  材料的性能更好。这主要是由于  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  电对窗口与多硫化物还原窗口接近，反应过程中  $\text{CeO}_2$  能高效催化溶解在电解液中的多硫化物。利用 10 微米左右的  $\text{CeO}_2$  隔层，6  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  的高硫载量电池展现出良好的性能，150 次循环后容量稳定在 600  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  左右。以上结果表明脱合金法制备纳米多孔材料在锂硫电池中有着重要的应用前景。通过对多孔材料的结构和组分上进一步优化，有望实现商业化炭黑材料在锂硫电池中的重要工程突破。

#### D08-19

##### 简单燃烧法制备多孔纳米泡沫镍作为锂离子电池集流体

李秀万，张志鑫，刘超群，林志阳

华侨大学

多孔纳米泡沫镍材料由于其多孔结构、较大的比表面积和优异的导电性能在能源储存和转换领域引起了极大的关注。本文采用简便、低成本、一步燃烧法制备多孔纳米泡沫镍与活性物质的复合材料 ( $\text{MnNi}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  nanofoams composites 和  $\text{Si}/\text{Ni}$  nanofoams composites)，通过简单的机械压缩将复合材料直接转化为电极，无需使用集流体，导电剂和粘结剂，简化制造过程。由于纳米泡沫的独特结构和形貌，复合材料电极表现出高容量和优异的循环性能。对于  $\text{MnNi}_3\text{O}_4/\text{Ni}$  纳米泡沫镍复合材料，在 2.32  $\text{mA cm}^{-2}$  大电流密度下，经过 400 次循环，复合电极能够保持平稳的容量。尤其在大活性质量下，在 1.44  $\text{mA cm}^{-2}$  的电流密度下，电极可达到 4.32  $\text{mAh cm}^{-2}$  的高面积比容量。对于  $\text{Si}/\text{Ni}$  纳米泡沫镍复合材料，不仅充分利用了多孔纳米泡沫镍的优势，还利用了金属镍的延展性，有效地缓解了硅材料的体积膨胀。这项工作证明了纳米泡沫结构的优越性，并为能量储存和转换领域构建无粘合剂电极提供了一种新思路。

#### D08-20

##### 纳米多孔金属材料的制备及其电化学应用

司鹏超，罗冰，刁方园

材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室，材料科学与工程学院，山东大学

设计和制备具有特殊应用的优化结构的纳米多孔金属薄膜材料成为当下的热点问题。其中，我们通过银、铜双靶共溅射和一系列的腐蚀方法制备了具有可控厚度和孔尺寸的自支撑的纳米多孔银薄膜材料，并且系统研究了基体材料对薄膜形貌的影响和薄膜厚度控制纳米多孔银薄膜制备。我们使用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、透射电子显微镜、原子力显微镜和原位扫描透射显微镜来表征薄膜的多孔结构和韧带的表面形貌。我们成功的观测到了银原子的排列，并使用厚度大约为~437 纳米的自支撑薄膜作为表面增强拉曼散射基底材料检测  $10^{-7}$  摩尔/升的罗丹明 6G 溶液。实验具有良好的一致性和可重复性，

测试得到的增强因子可达  $5.10 \times 10^5$ ，足够使得纳米多孔银薄膜成为一个便宜和高性能的表面增强拉曼散射基底材料。

纳米多孔镍材料是一个具有三维结构和双连续特点的多功能材料。纳米多孔镍材料的发展在电分析、超级电容器、催化剂等领域发挥着重要的作用。在我们的研究中，我们通过镍、铝共溅射的方式制备了前驱体，并通过在盐酸溶液中进行脱合金制得纳米多孔镍材料。纳米多孔镍材料的结构、形貌、组分和电催化性能通过扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、透射电子显微镜、电化学工作站和气相色谱得到进一步的表征。结果显示它呈现出孔道和韧带双连续、大面积均质的多孔结构，韧带和孔道直径大约在 45 纳米左右。通过电化学测试，我们发现纳米多孔镍的电催化水合肼分解的性能由于商业用泡沫镍，我们将其优越的性能归因于比表面积和活性位点的增加。纳米多孔镍等非贵金属材料的研究显著提高了产氢和储能科技的发展。

## D08-21

### 还原诱导分解法制备双连续结构纳米多孔金属

王聪诚，陈擎

The Hong Kong University of Science and Technology

脱合金是制备具有双连续结构的纳米多孔金属的重要方法。近年来，对于脱合金机理的研究不断深入，新的脱合金方法也逐渐发展起来，液态金属脱合金和气相脱合金等新手段丰富了制造纳米多孔金属的方法。但是通过脱合金方法制备纳米多孔金属需要提前制备好均匀的单相的合金前驱体，这在一定程度上限制了脱合金和多孔金属材料的应用。

在这个工作中，我们用化合物代替合金作为前驱体，通过化合物分解来制备纳米多孔金属。这种选择性溶解我们称其为还原诱导分解 (RID)。以氯化银为例，我们用化学方法还原氯化银前驱体，得到了大块的均匀的双连续结构纳米多孔银。制备出来的多孔银结构类似于通过脱合金法得到的多孔银结构，它具有 72 nm 左右的平均纤维粗细和  $7.57 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面积。通过用钠离子代替氯化银中的部分银离子，我们可以在一定范围内 (57%至 87%) 调整多孔银孔隙率，而且这种三元离子化合物的分解还可以进一步制备出多级结构。多级结构的多孔银可以被用作高容量的银/氧化银电极，实验结果表明它具有相对稳定的循环性能。还原诱导分解不仅提供了一种更方便的纳米多孔金属材料合成的方法，还拓宽了纳米多孔材料的设计空间，使其可以满足应用中的各种需求。

## D08-22

### 金属纳米孔形成的熔体脆性遏制

边秀房，刘帅

山东大学

纳米多孔金属材料在电化学催化、能源开发、光电转换、生物传感等领域具有广泛应用前景和美好未来，是当今材料领域的新秀，备受关注。纳米多孔金属材料的制备方法很多，其中应用较广泛的是去合金法，即铸造前驱体合金，用腐蚀去合金的方法制备纳米多孔金属。如何设计和高效选取纳米多孔金属的前驱体合金是新材料研究的重要挑战。本研究根据前驱体合金制备前的熔体脆性概念，提出了不同合金类型的熔体脆性参数对前驱体多孔性的影响规律，依据熔体同类原子团簇与异类原子团簇对多孔性的贡献差异，预测了前驱体合金的多孔可制备性，制备了形貌结构可控的纳米多孔锑，建立了 Al-Sb 合金熔体脆性与去合金化后纳米孔形貌的关系，发现珊瑚状纳米多孔锑作为钠离子电池负极具有优异的循环性、高的比容量和倍率性能，电流密度为  $100 \text{ mA g}^{-1}$  循环 200 周后依然可以保持  $573.8 \text{ mAh g}^{-1}$  的高容量。并根据实验结果，揭示了熔体脆性对多孔金属制备的遏制作用的原子结构根源，为材料制备的理性设计开辟了新路。

## D08-23

### 永磁性 Fe-Pt 纳米多孔合金的制备及其结构和性能

张伟

大连科技大学

纳米多孔金属具有许多新奇的功能特性，在能源、化工、生物医疗等领域具有广阔的应用前景。其中，磁性纳米多孔金属可作为分离材料应用于纳米生物技术领域。面心四方结构的有序 Fe-Pt 相 ( $L1_0 \text{ FePt}$ ) 具有高磁晶各向异性，使用面心立方的 Fe-Pt 纳米粒子以模板法结合热处理可合成  $L1_0 \text{ FePt}$  纳米多孔材料。但这种方法工艺复杂，制备出的纳米多孔合金的矫顽力不高。脱合金化法是制备纳米多孔金属的有效方法，近年使用非晶合金进行脱合金化，制备出了 Au、Pd、Cu 等许多新型纳米多孔金属。因此，利用 Fe-Pt 系非晶合金的脱合金化制备出 Fe-Pt 纳米多孔，进而通过热处理调控其相变反应有望获得含  $L1_0 \text{ FePt}$  的纳米多孔永磁体。

本工作中，我们以液态急冷 Fe-Pt-B 合金作为前驱体进行脱合金化并结合热处理，制备出了含  $L1_0 \text{ FePt}$  的纳米多孔合金。

这种纳米多孔合金显示出强永磁特性，其矫顽力超过 10 kOe。我们对前驱体合金的化学成分和组织结构、热处理工艺与多孔合金的形成、相结构及磁性能的关系也进行了探讨。此外，还评价了 Fe-Pt 纳米多孔合金的甲醇电催化性能。

#### D08-24

##### 纳米多孔金属压缩平台应力

金海军

中国科学院金属研究所

常规高空隙率泡沫金属在压缩应力-应变曲线上往往出现一个平台，亦即在近似恒定的应力下可实现巨大的压缩变形。这使得泡沫金属具备良好的吸能抗冲击能力。通过脱合金方法制备的纳米多孔金属材料具有开孔和高孔隙率特征，同时具有纳米尺度的孔棱尺寸。一般认为，由于尺寸效应，纳米多孔金属上可以获得高应力水平下的压缩平台从而在压缩下吸收更大能量。但此前的所有实验结果表明，纳米多孔金属压缩过程中流变应力随着应变的增大而持续升高，因而缺乏平台应力或坪应力。这可能是由于纳米多孔金属材料宏观上的均匀变形，以及孔棱之间的致密化和弯曲变形引起的加工硬化所致。近期我们研究发现在纳米多孔金属上也可以实现压缩平台。通过对中等致密度纳米多孔金属样品进行结构调控，我们发现该材料表现出完美的压缩平台。该材料的变形行为也有别于此前纳米多孔金属和普通泡沫金属。该现象与纳米多孔结构演变以及纳米孔棱的变形特征有关。

#### D08-25

##### 纳米多孔金属材料性能的表面原子结构起源

刘攀<sup>1</sup>，王智力<sup>2</sup>，谭勇文<sup>3</sup>，陈明伟<sup>1,4</sup>

1.上海交通大学

2.吉林大学

3.湖南大学

4.约翰霍普金斯大学

纳米多孔金 (NPG) 的三维表面原子结构重建给我们展示了一个真实的表面原子家庭。对于 CO 低温催化氧化反应，起决定作用的主要是表面低配位原子占总表面原子的比率。对于甲醇氧化反应和氧还原反应，起主要催化作用的分别是表面特定的晶面 (111) 面和 (100) 面。进一步，我们利用 NPG 三维连通及高曲率的特性，构筑得到 NPG/MoS<sub>2</sub> 复合材料，表界面原子结构表征展示出弯曲状态 MoS<sub>2</sub> 的原子结构畸变。这种畸变不仅能增强 MoS<sub>2</sub> 最外层硫原子电荷密度分布，而且使其从半导体 2H 到金属 1T 相的转变，电催化水分解反应效率得到增强。通过原位电镜手段，研究 NPG 在外场作用下 (温度、气氛、应力等) 的表面结构失稳，给我们展示了 NPG 工作状态下的表面原子结构演变导致的多孔结构粗化、催化剂退化效应、脆性的产生等。

#### D08-26

##### 纳米多孔钯的制备及其氢致电化学驱动性能

史珊<sup>1</sup>，Jürgen Markmann<sup>1,2</sup>，Jörg Weissmüller<sup>1,2</sup>

1. Institute of Materials Research, Materials Mechanics, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Germany

2. Institute of Materials Physics and Technology, Hamburg University of Technology, Germany

纳米多孔金属通常具有开放的多孔结构、大的比表面积和可控的结构尺寸被认为是很有前景的功能材料。例如纳米多孔金以均匀的微观结构和高度的重复性著称，常在以脱合金腐蚀方法制备纳米金属材料的研究中被广泛认为模型体系。除此之外，纳米多孔金可以被制备成毫米甚至厘米级别的块体，表现出优异的力学性能，所以也常被认为纳米力学研究中的模型材料。

在这里，我们报道了一种制备高品质纳米多孔钯块体材料的方法：电化学脱合金腐蚀单相铜钯合金 (Cu<sub>85</sub>Pd<sub>15</sub>)。电解质是 1 mol/L 硫酸水溶液；施加的电压是 790 mV (相对于标准氢电极)；脱合金温度是 60 °C。值得注意的是仅通过一次脱合金过程，我们得到了多层次孔结构的纳米多孔钯，其具有均匀的结构和成分分布、无宏观裂纹并且具有很好的重复性。多层次孔结构的纳米多孔钯具有两种明确的韧带尺寸：高层次的韧带尺寸约 35 nm，低层次的韧带尺寸低于 10 nm。通过对其进行进一步的热处理，材料的结构进行粗化并转变为经典的单层次纳米多孔材料。有趣的是，通过调节热处理的温度，纳米多孔钯的韧带的尺寸可以被调为几十纳米到几百纳米。因此，该材料可以作为纳米多孔金的替代物用于纳米力学或功能材料的模型系统。除此之外，我们进一步探索了其电化学控制的氢吸附/脱附行为所引起的优异驱动性能。结果表明最大驱动应变振幅可达 4.0%，并且经过 1000 个循环后，材料仍维持较好的性能。此外，该氢致电化学驱动表现出了快速响应性能。



## D08-27

### 纳米多孔非晶合金高性能析氧催化电极材料研究

张涛

北京航空航天大学

高性能析氧析氢催化电极材料是制约电解水制氢的关键材料,由于非晶合金中原子处于亚稳状态提供更多的催化活性位点,非晶合金在许多化学反应中均表现出优异的催化性能;具有高的内比表面、高孔隙率和均匀的纳米孔的金属材料表现出物理化学效应,在催化材料等方面有着很好的应用前景。制备非晶纳米多孔合金利用非晶合金及纳米多孔金属两方面的催化特性是提升析氧催化性能的一大重要途径。近来,我们开展了 Fe、Co、Ni 基非晶/纳米晶合金前驱体的成分设计,通过控制析出相与非晶基体的比例、耐蚀性以及析出相成分、数量、分布和尺寸;利用化学和电化学腐蚀方法制备纳米多孔表面 Fe、Co、Ni 基非晶合金。通过成分设计和纳米多孔表面非晶合金的制备及改性,获得了更高的析氧催化活性。所制备的电极析氧过电位降及 Tafel 斜率降大幅度降低,这将非晶合金析氧催化电极更具有实际工业应用前景。

## D08-28

### 纳米多孔金属的应变调控和 CO<sub>2</sub> 电还原性能

钱立华

华中科技大学

用金属催化剂进行电化学催化二氧化碳,产物的催化过程会受到析氢作用的竞争,同时催化剂对产物的选择性不仅与选定的过电位有关,还可能跟此过电位下催化剂的应变作用,内部晶面,表面形貌有关。于此,我们精妙地设计纳米多孔金-锡这种固溶体,使得锡原子能够固溶在金的晶格中,来说明固溶应变对催化性能的影响,同时排除其他作用的影响。我们用应变大概为 4%的纳米多孔金-锡进行的电化学催化二氧化碳的测试,产生一氧化碳的法拉第效率在 83%左右,相比于纯多孔金有着明显的提高,提高了 20%。纳米多孔金-锡的材料设计提供了一种抑制析氢的新思路,就是引起催化剂在-0.2V~-0.5V 的比电流密度的特殊变化。纳米多孔金-锡发孔道可以抑制质子的动力学传输也已经被实验证实。这种独特的选择性不仅是因为二氧化碳分子被良好的活化和适合的表面吸附能,也是因为裂解的氢原子吸附到了受到应变作用的晶格。我们这项工作展示了应变效应对催化剂的影响,同时也提供了一种全新的固溶体设计策略来提高催化剂的催化活性,调控催化剂对我们感兴趣的产物的高效选择性,同时降低催化反应的过电位。

## D08-29

### 三维纳米多孔金属材料的表面结构调控及其催化特性

王智力

1.吉林大学材料科学与工程学院

2.WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

近年来,三维纳米多孔金属材料因其独特的物理化学性质和广泛的应用前景受到了人们广泛的关注。研究表明,纳米多孔金属材料的催化性质与其表面结构具有很大的关系。因此,提高三维纳米多孔金属材料的催化性质可以通过调控其表面结构实现。遗憾的是,到目前为止,调控三维纳米多孔金属材料的表面结构还没有取得成功。在本研究中,我们以去合金化法制备三维纳米多孔金属材料为基础,在去合金化过程中分别引入邻苯三酚和柠檬酸三钠作为晶面导向剂并优化去合金化条件(腐蚀时间、腐蚀溶液浓度和晶面导向剂的浓度),成功制备了两种分别富含{111}面和{100}面的三维纳米多孔金。邻苯三酚修饰的三维纳米多孔金的{111}面的比例达到 50%而柠檬酸三钠修饰的三维纳米多孔金的{100}面的比例达到 10.5%,分别是常规三维纳米多孔金的 1.6 和 5.0 倍。此外,催化研究表明,富含{111}面的三维纳米多孔金在电催化甲醇氧化反应中表现出比常规的三维纳米多孔金更高的活性。该结果首次实现了对三维纳米多孔金属材料的表面结构调控,为开发表面结构可调控的三维纳米多孔金属材料奠定了基础。本研究成果对开发表面结构可调控的三维纳米多孔金属材料具有重要参考意义,为探索提升纳米多孔金属材料的催化能力提供了新的思路。

## D08-30

### 铜基高性能表面增强拉曼散射(SERS)基底的制备

宋瑞瑞<sup>1,2</sup>, 李维<sup>2</sup>, 朱凡<sup>3</sup>, 陈彬<sup>3</sup>, 陈明伟<sup>3</sup>, 张玲<sup>2,4</sup>, 潘登<sup>6,4,5</sup>

1.上海理工大学材料学院

2.上海理工大学光电信息与计算机工程学院

- 3.上海交通大学
- 4.浙江清华长三角研究院
- 5.上海大学
- 6.上海理工大学

拉曼光谱法分辨率高,重现性好,简单快捷。散射光谱信息丰富可对有机物及无机物进行定性分析,谱峰清晰尖锐适合定量研究、数据库搜索以及运用差异分析进行定性研究。限制拉曼光谱技术应用的主要瓶颈是灵敏度问题,表面增强拉曼散射(SERS)可提供 $10^4$ - $10^8$ 的增强因子,与共振拉曼散射相结合的表面增强共振拉曼光谱(SERRS),检出极限可达 $10^{-9}$ - $10^{-12}$  mol/L ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  mg/L)甚至达到单分子检测水平。因此,高性能SERS基底是拉曼光谱技术普及推广的关键。

多孔金属独特的三维无序结构表现出更多的优势:正负曲率均衡,无序中的均匀态,耦合效应使其最佳增益点不局限于金属表面,即适合于直接探测又适合于间接捕获检测;此外,大的比表面积和高密度活性点,能有效的增加与待测物质的接触几率,进一步提高了探测灵敏度,未来在痕量物质的检测中有着广阔的应用前景。团队采用一步去合金法,以铜镁合金为前驱体,制备了具有分级孔几何结构的自支撑铜纳米材料,通过在初级孔径结构中嵌套次级孔,大大提高了基底活性位点的密度。多级结构之间的强电磁耦合效应使多孔铜具有高的SERS活性,平均增强因子接近 $10^{10}$ ,检测限约 $10^{-12}$  M。在此基础上,通过前驱体材料的调控,构建了多种多级结构铜基SERS基底,均表现出优异的增强特性。

#### D08-31

##### 纳米多孔铜复合材料的制备及其催化氧化葡萄糖性能

刘雄军,李睿,王辉,吴渊,吕昭平

北京科技大学

纳米多孔金属作为一种新兴的纳米金属功能材料,其结构特征是内部具有大量连通的纳米孔隙,它具有高比表面积、低密度、高通透性、高导电热率和结构灵活可调等特点,在电催化剂方面的应用尤其引人注目。本报告将主要介绍近来我们课题组在纳米多孔铜复合材料的制备及其在催化氧化葡萄糖方面的应用:(1)以纳米多孔铜作为衬底,通过高温直接热氧化处理,成功制备得到CuO纳米线/纳米多孔Cu<sub>2</sub>O复合材料,该复合材料断面同样呈现出类似三明治的分层结构,包括内部的纳米多孔Cu<sub>2</sub>O层和两端的CuO纳米线阵列。CuO纳米线/纳米多孔Cu<sub>2</sub>O复合电极材料表现出良好的葡萄糖催化氧化活性:灵敏度达 $\sim 1.95$  mA cm<sup>-2</sup>·mM<sup>-1</sup>,线性响应范围为0.1~6 mM,检测限低至1 μm,同时也具有良好的循环稳定性,在人体血糖检测方面具有一定的应用潜力。(2)采用脱合金法和碱性氧化法相结合的制备工艺制备得到了一种能实现超灵敏的和选择性的非酶葡萄糖传感的Cu(OH)<sub>2</sub>纳米线/纳米多孔铜复合电极材料。该纳米复合材料具有“三明治”的分层结构:Cu(OH)<sub>2</sub>纳米线团簇均匀致密地分布在纳米多孔铜薄膜基底两侧,具有方向性,且形貌均匀,内部比表面积高,可直接用于非酶葡萄糖传感器的电极材料,表现出超高的电催化活性表现出超高的电催化活性:线性响应范围为0.2~9 mM,检测灵敏度为 $\sim 2.09$  mA cm<sup>-2</sup>·mM<sup>-1</sup>,检测极限为197 nM (S/N=3),电流响应时间<1 s,其综合性能优异,可用于人体血糖检测快速检测。

#### D08-32

##### 金属基多孔催化剂的设计构筑及水、CO<sub>2</sub>催化转化性能研究

赵云峰,曹祯,王恒,马瑞真,丁轶

天津理工大学

通过电催化、光催化等温和反应将水和二氧化碳转化为H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、甲酸等产物,可为开发可持续能源和综合利用温室气体提供一条有效的解决途径。金属基多孔材料具有比表面积高、孔隙率大、组分可调节性强等特点,经过优化设计能够从本征活性、活性位点数量及传质等方面保证催化剂的催化性能。在本报告中,我们以金属有机框架(MOFs)衍生化、选择性脱合金、表面纳米阵列化等多种手段构筑金属基多孔催化剂,研究金属成分、表面纳米结构、异质结、多级孔等诸多因素对氢析出、氧析出及CO<sub>2</sub>电还原等电催化行为的影响。此外,还通过构筑锌空电池、水全分解器件等手段进一步研究金属基多孔催化剂在能源领域的应用潜能。

#### D08-33

##### 多孔Au薄膜制备及其表面拉曼增强性能研究

胡立威<sup>1</sup>,威力<sup>1</sup>,刘学<sup>2</sup>

1.燕山大学材料科学与工程学院

2.中国工程物理研究院材料研究所

多孔 Au 薄膜因其优异的表面拉曼增强 (SERS) 性能而受到广泛关注。本工作利用 Au-Ag 预合金靶直接在硅片上溅射制备 Au-Ag 涂层, 相比于常见的共溅射方法, 无需退火即可直接通过脱合金制备可控多孔 Au 薄膜, 有效的缩短了制备流程。制备的 Au-Ag 薄膜厚度为 200 nm, 通过调整腐蚀时间, 实现了多孔 Au 中孔径和韧带直径的有效调制, 可稳定获得平均孔径为 5 nm~50 nm 的多孔 Au 薄膜。制备的多孔 Au 薄膜表现出优异的表面拉曼增强性能, 以罗丹明 B 作为检测分子, 极限检测浓度可达  $10^{-7}$  mol/L。

#### D08-34

##### 一种超薄凹面 Ag 纳米片的合成及用于电化学生物检测 $H_2O_2$ 的非酶生物传感器

鲁文婧, 马波, 杨志懋

西安交通大学

$H_2O_2$  作为一种广泛存在于多个生物进程中的活性氧物质, 用电化学法检测其在细胞中的浓度, 可以作为生理活动健康的有效指标。二维材料因其具有较大的比表面积, 可以使得表面电子快速传导, 然而现有方法中大多需要添加表面活性剂, 使得表面传感性能大大降低, 因此, 构建一种无表面活性剂的二维纳米片材料具有重要意义。本文在不添加任何表面活性剂的条件下, 通过空心微米 Cu 颗粒与  $AgNO_3$  的置换反应得到了一种具有凹面结构的 Ag 纳米片, 其厚度大约 10 nm。将该纳米片用于电化学检测  $H_2O_2$ , 其检测灵敏度高达  $320.3 \text{ uAmM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , 且在  $5 \sim 6000 \text{ }\mu\text{m}$  线性范围内最低检测极限为  $0.17 \text{ }\mu\text{m}$ , 展示出优良的  $H_2O_2$  检测性能。此外, 成功的通过实时检测 HeLa 细胞和 SH-SY5Y 细胞产生的  $H_2O_2$ , 为银纳米片在监测临床病理的动态变化方面提供了潜在的应用前景。

#### D08-35

##### 超低密度多孔金泡沫材料的三维骨架结构分析

张继成, 李兆国, 谭秀兰

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

超低密度多孔贵金属泡沫材料在催化、传感、储能等领域有广泛的应用。在实际应用中, 多孔贵金属泡沫材料的孔结构、孔骨架、比表面积等微观结构对其性能至关重要。但目前低密度泡沫金属材料结构、成份分布均基于二维表面进行分析, 材料内部的骨架结构、三维空间分布等关键信息尚不清楚。金属泡沫材料中孔结构的三维空间分布情况是材料合成、性能分析人员十分关注的问题。

高分辨 X 射线层析技术为分析材料内部的空间三维结构提供了有力的手段, 可达到微米甚至纳米尺度的空间分辨率, 且对样品没有破坏。本报告在简要介绍 Nano XCT 基本原理的基础上, 以超低密度金泡沫材料为例, 结合 FIB 研磨制样技术, 应用 Nano XCT 对超低密度金泡沫材料内部的三维微观骨架结构分布等进行分析。经过图像处理和三维重构获得金泡沫材料不同空间分辨率下的三维立体分布图。该方法可以在不破坏样品的前提下, 实现对泡沫材料空间结构分布情况的直接观测。做为一种先进的高精度无损分析技术, 期待在相关低密度功能材料研发中发挥重要的作用。

#### D08-36

##### 金属间化合物多孔材料做替代湿法冶金 Pb 阳极

贺跃辉

中南大学

#### D08-37

##### 纳米多孔多元金属化合物高效电催化分解水性能研究

谭勇文

湖南大学

氢能被认为是最具前途的清洁能源之一, 其中电催化分解水为制取高纯氢的主要有效途径之一。金属化合物合金化是一种可有效提升催化剂活性, 实现多相催化剂新功能的重要方法。然而现有方法难以获得多元金属化合物。为此, 结合传统冶金技术, 采用选择电化学刻蚀法制备纳米多孔多元金属化合物, 根据电催化分解水的机理, 选择最优的初始合金组分对纳米多孔金属化合物进行阴阳离子共掺杂, 获得具有大规模应用前景的新型电催化析氢催化剂。探索纳米多孔金属化合物体系制备过程中的结晶、组分控制、缺陷、掺杂等基础科学问题, 研究纳米多孔金属化合物电催化分解水机理及结构——性能之间的耦合关系, 找出具有最优电催化分解水性能的组分及构型的选择判据。以此建立一条可调控、稳定、环境友好的纳米多孔多元金属化合物制备的技术路线, 实现其高效、稳定、低成本电催化分解水的可行性, 为设计和构筑多功能高效非贵金属电催化剂提供了一个新的思路和途径。

## D08-38

### 纳米多孔过渡金属磷化物制备及其催化性能研究

朱胜利, 徐文策

天津大学

近年来, 过渡金属磷化物以其优秀的电化学活性被广泛的应用于新能源等诸多领域。与常规磷化物的制备工艺相比, 使用脱合金法制备纳米多孔磷化物材料省去了前驱体磷化的过程, 使得制备工艺更加简单安全。通过脱合金法制备的纳米多孔材料本身具有着双连续纳米多孔结构, 这种结构本身就具有着大的比表面积和独特的物质-电子传输通道, 使其成为理想的电极材料。此外, 通过对前驱体合金成分的控制, 可以简单有效的调节脱合金产物的成分, 实现金属、非金属元素的高效掺杂。本报告介绍了使用脱合金法制备的纳米多孔磷化物材料, 通过对前驱体合金中金属及非金属元素掺杂, 获得了具有高活性及高稳定性电解水催化剂及超级电容器电极材料。其中, 纳米多孔 Ni-Co-P 材料作为超级电容器电极材料, 在  $2.5 \text{ A g}^{-1}$  的电流密度下比电容达到了  $3095.5 \text{ F g}^{-1}$ , 并在 20000 次充放电循环测试后保持了 85.3% 的性能。纳米多孔 Ni-Fe-P 材料作为电解水催化剂材料, 在电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时对析氢及析氧过电位分别为 120 mV 及 245 mV。纳米多孔  $\text{Co}_2\text{P-C}$  材料作为析氢电催化剂, 其在碱性条件下电流密度为  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  时过电位仅为 28 mV。

## D08-39

### 泡沫金属的制备及其应用

杨东辉

河海大学

具有毫米级孔洞结构的泡沫金属实现了金属材料的轻质多功能化, 在诸多领域有着广泛的应用前景。根据孔洞在基体金属中的存在形式, 可将泡沫金属分为两类: 一类是孔洞之间相互连通的多孔金属, 另一类是孔洞之间相互隔离的胞状金属。不同孔洞结构的泡沫金属有不同的制备方法。有制备多孔金属的渗流法、粉末烧结法、沉积法和熔模铸造法等, 有制备胞状金属的熔体发泡法、吹气发、粉末冶金法和制备具有藕状孔结构的固/气共晶法等。报告首先介绍这些方法的制备原理, 然后重点介绍渗流法中制备工艺参数对多孔铝孔结构的影响, 熔体发泡法和粉末冶金法制备胞状铝时, 发泡剂氢化钛分解动力学及其应用, 熔体发泡法和粉末冶金法制备胞状镁基泡沫的研究进展。最后, 简要介绍泡沫金属的应用。

## D08-40

### 三维分级泡沫金属的制备及电化学应用

柯曦, 程乙峰, 施志聪

广东工业大学材料与能源学院新能源材料与器件系

传统多孔泡沫金属是一类具有独特性能的结构和功能材料, 已广泛应用于航空航天、汽车、石油化工等传统工业; 新型纳米/亚微米多孔金属用于燃料电池、超级电容器、锂电池等能源存储与转换领域的研究也已取得了突破。但是, 关于将以上两种类型的多孔金属进行复合(分级泡沫)的制备与应用研究却比较缺乏。我们通过结合采用金-锡合金共沉积与化学去合金法, 实现了商品化泡沫镍与纳米多孔金的复合; 通过结合采用聚苯乙烯(PS)微球自组装、铜电沉积与热处理等过程, 实现了商品化泡沫铜与亚微米多孔铜的复合。研究表明, 基于其所具有的独特三维分级双连续多孔结构, 以上两种三维分级泡沫金属材料在电催化、电化学传感、超级电容器以及锂离子电池等领域中均表现出优异的电化学性能。开展三维分级泡沫金属材料的可控制备, 研究其结构与性能之间的相互关系, 对于多孔金属材料的发展及其应用拓展都具有重要意义。

## D08-41

### 脱合金法制备双层纳米多孔铜薄膜

付恩刚<sup>1,2</sup>, 胡召一<sup>1,2</sup>, 王佩佩<sup>1,2</sup>, 王兴军<sup>3</sup>

1. 北京大学物理学院, 北京, 100871

2. 北京大学核物理与核技术国家重点实验室, 北京, 100871

3. 北京大学区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室, 北京, 100871

纳米多孔金属作为一种新型功能材料, 其面对的一项挑战就是如何与微/纳米制造技术相兼容, 薄膜技术无疑是一个绝佳的选择。通过磁控溅射结合脱合金的方法制备纳米多孔金属薄膜可以精确控制膜厚; 此外, 磁控溅射法可以制备双层乃至多层的合金前驱体薄膜, 其中每层的合金成分均可调控。

本文通过磁控共溅射法在单晶硅基片上沉积了不同成分配比的铜铝合金前驱体薄膜,研究了腐蚀液与前驱体种类对最终形成的纳米多孔铜(Nanoporous copper, NPC)薄膜形貌的影响。在相同腐蚀条件下,不同前驱体薄膜脱合金后会分别形成各向同性与各向异性的纳米多孔形貌,研究发现,前驱体对NPC形貌的影响是合金相成分与晶粒结构的协同效应。在此基础上,我们通过腐蚀新型设计的单层铜铝比例不同的双层铜铝合金前驱体薄膜,制备出具有分层形貌的双层NPC薄膜。此外,在硫酸溶液腐蚀NPC薄膜的过程中,我们直接观测到了腐蚀前端的演化过程,包括从表面向薄膜内部的均匀纵向渗透与由晶界处向两边扩散的横向渗透。本文的研究不仅有助于更深入理解铜基合金薄膜的脱合金反应进程,同时首次提出了一种制备分层NPC薄膜的新方法,这将为制备其他新型纳米多孔金属材料提供启示。

#### D08-42

##### 异常偏高的铜铈体系脱合金分离极限的研究

刘枫<sup>1,2</sup>, 金海军<sup>1</sup>

- 1.中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心
- 2.中国科学院大学

脱合金是一种制备纳米多孔金属的重要方法,对于二元金属固溶体,脱合金如果要持续进行,除满足两组元活泼性差异足够大条件之外,活泼组元的成分还必须高于分离极限。本工作对铜铈合金脱合金研究发现,该体系铜含量低于77 at.%时,脱合金就已经无法持续进行。77 at.%远高于脱合金渗流模型确定的分离极限,也高于我们已知二元体系的分离极限。为了解释这个现象,我们系统测试了不同成分铜铈合金的阳极极化曲线,并分析了不同成分铜铈合金脱合金腐蚀行为。发现,随着铈含量的增加,铜铈合金开始出现钝化现象,XPS结果也证实在钝化区间表面有氧化膜的形成,此时脱合金的持续进行需要发生过钝化,发生过钝化所需电位显著高于脱合金本身所需临界电位,脱合金可持续进行电位实际上由过钝化电位决定。铈含量超过20 at.%时,过钝化电位急剧升高。铈含量超过23 at.%时,已无法发生过钝化,脱合金也无法持续进行。因此铜铈合金可以脱合金的极限成分远低于已知体系的分离极限是钝化导致。本工作阐明了钝化对于铜铈体系脱合金行为的影响,对于理解有钝化现象体系的脱合金行为是有帮助的。

#### D08-43

##### 比表面积依赖的纳米多孔铜热坍塌机制

王亮<sup>1</sup>, 张兴明<sup>1</sup>, 邓磊<sup>1</sup>, 汤剑锋<sup>1</sup>, 肖时芳<sup>3</sup>, 邓辉球<sup>3</sup>, 胡望宇<sup>2</sup>

- 1.湖南农业大学理学院
- 2.湖南大学材料科学与工程学院
- 3.湖南大学物理与微电子科学学院

随着脱合金法等制备方法的发展与成熟,纳米多孔金属材料的新奇结构与独特性能被逐步发现,引起了学术界与产业界的高度重视。纳米多孔铜呈现良好的承载、传热、减振、吸能、催化、吸附等特性,兼具结构和功能材料的双重属性。对于具有纳米级三维双连续孔洞的多孔铜,超高比例表面的存在将激发表面重构或粗糙化、韧带尺寸粗化、孔洞闭合或坍塌等结构失稳问题,因此,研究其结构失稳规律对推动多孔金属材料的实用化具有重要意义。目前,结构均一样品的低成本制备与原子级动态结构表征存在困难,难于揭示各微结构因素对结构稳定性的定量影响。已有的表面扩散、网络重构粗化等模型不足以解释高温下的结构坍塌。

本文构建了具有一定孔隙率但不同比表面积的开放式纳米多孔铜样品,利用分子动力学方法模拟了热退火条件下的动态结构演化过程,分析了表面扩散系数、表面配位数、全局有序参数、表面预熔温度等,提出表面预熔—坍塌和表面预熔+重结晶—坍塌两种新机制。结果表明,表面熔化温度随比表面积的增加线性降低,从而:当比表面积低于 $2.4\text{nm}^{-1}$ 时,表面预熔发端于表面重构激发的局部无序,并直接引起结构坍塌;反之,由于表面预熔温度低于过冷点,液体不稳定并迅速晶化,重结晶过程加速了孔洞的湮灭与韧带的脱落并最终导致结构坍塌。本文提出的纳米多孔金属坍塌新机理为开展相关实验研究其高温结构稳定性提供了理论依据。

#### D08-44

##### 纳米多孔金中晶界尺寸效应及其行为的原位电子显微学研究

王春阳<sup>1,2</sup>, 宋克鹏<sup>1</sup>, 叶兴龙<sup>1</sup>, 齐璐<sup>1</sup>, 何素云<sup>1</sup>, 汤代明<sup>1</sup>, 鲁宁<sup>1</sup>, 金海军<sup>1</sup>, 李峰<sup>1</sup>, 叶恒强<sup>1</sup>, 杜奎<sup>1</sup>

- 1.中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心
- 2.中国科学院大学

晶界作为晶体材料中一种重要的缺陷,对纳米线等小尺寸材料及其性能有显著影响。随着硅晶体管等的尺寸向10纳米以下的尺寸发展,互连线的性能已经成为纳米器件的主要限制因素之一。特别是,当纳米线的直径达到10 nm以下时,其大

量的表面与晶界可能会产生显著的相互作用，从而影响晶界结构及其行为。在本研究中，我们利用原子分辨率的原位像差校正高分辨透射电镜（AC-HRTEM），研究了纳米多孔金中尺寸小于 10 纳米的金纳米线中的晶界结构及其行为。为了探究晶界的表面效应，我们利用 LADIA 应变分析软件对晶界的像差校正高分辨像进行了定量应变分析，从而确定了晶界的应变状态。在应变分析中，两个基本向量之间的特征角被用来定义整个晶界的晶格。在剪切应变下，面心立方晶体中的特征角会随晶格畸变发生变化。在定量应变分析的基础上，我们在尺寸小于 10 纳米的金纳米线中发现了晶界结构存在尺寸效应。此外，为了探索晶界尺寸效应对其性能的影响，我们进一步对原位变形过程中形成的不同类型的晶界进行了原位导电性研究。结果表明，该尺寸效应能有效地提高尺寸小于 10 纳米的纳米线的力学和导电稳定性。

#### D08-45

##### 温度诱导纳米多孔铜韧带表面重构与界面结构演化研究

刘文博<sup>1,2</sup>，张世超<sup>3</sup>，石三强<sup>2</sup>

1. 四川大学

2. 香港理工大学

3. 北京航空航天大学

近年来，纳米多孔金属材料因其在催化、传感、驱动、热交换、能量存储与转化等诸多领域广阔的应用前景而吸引了越来越多研究学者的关注。毋庸置疑，上述潜在应用都与其独特的多孔结构、超大的比表面积、大量的活性位点以及快速的传质过程紧密相关。显然，纳米多孔金属材料韧带表面的微形貌与原子排布对调控界面结构稳定性以及反应动力学过程（沉积物形核与生长、表面活性、结合强度、功能性等）至关重要。就我们所知，相关专题研究目前鲜有报道，但其对于深入理解纳米多孔金属材料的内在特性与本质却十分有益。因此，近期我们基于系统性的实验观察与理论计算，对温度诱导纳米多孔铜韧带表面重构与界面结构演化开展了详细研究并提供了具有启发性的科学理解。研究表明，随去合金化温度升高，纳米多孔铜韧带表面依次经历平整、不规则、均一压缩半球到弥散单晶纳米颗粒的微形貌演化过程，同时伴随界面由共格、半共格到非共格的显著变化。从热力学观点上，这能够被简要解释为界面能与组态能相互竞争导致体系能量降低的结果。这一工作对于仅通过同质原子表面自修饰而非异质原子外部引入（可能引起中毒等意料之外的副反应发生而导致使用寿命大幅缩短）来实现多孔材料多功能性与反应活性提高具有重要指导意义。

#### D08-46

##### 多孔氧化铜纳米复合材料的制备及性能调控

陈芳，邵博，翟薇，马晓燕，魏炳波

西北工业大学

去合金法制备多孔纳米金属是近十年发展起来的新型功能纳米材料制备技术，其制备出的多孔纳米金属具有高导电、导热性及结构可调等特点，在催化、分离及能源领域显示出巨大的应用潜力。于此同时，功率超声由于其能量大，在液相中传播时能够产生显著的非线性效应，而成为制备结构和功能型复合材料的有效途径。

本文主要采用去合金法和超声化学方法制备不同结构的多孔铜基纳米复合材料，并对其葡萄糖传感性能进行了研究。首先，采用单辊急冷法制备出了具有双连续相结构的 Al-33.33%Cu 合金，通过去合金化制备出具有不同纳米结构的多孔 Cu 复合材料，探索了腐蚀时间、腐蚀后氧化工艺及后退火条件对纳米多孔 CuO 结构的影响规律，制备出了一系列具有不同结构与形貌的 CuO 多孔纳米材料，并研究了其与葡萄糖传感性能的内在联系。发现具有纳米“鞭炮”状的多孔 CuO 的葡萄糖传感器性能最优，其灵敏度为  $1109.4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ ，线性范围为  $2\mu\text{M} - 5.53\text{mM}$ ，检出限为  $0.66 \mu\text{M}$ 。进一步，以该鞭炮状多孔 CuO 为基底，采用超声化学法制备出了 CuO@PNIPAM 无机/有机纳米复合材料。在超声合成过程中，创新性采用  $\text{N}_2$  对反应液相体系进行间歇式曝气，大量  $\text{N}_2$  在 CuO 表面的吸附既可以作为空化泡的形核点，又能降低液相的表面张力，从而有效扩大了超声空化效应的作用范围，制备出了具有良好无机/有机界面性能的 CuO@PNIPAM 纳米复合材料。该复合材料可作为温度响应性葡萄糖传感器，实现温度触发的葡萄糖传感过程。

#### D08-47

##### 基于纳米多孔金属的低铂燃料电池催化剂

丁轶

天津理工大学

## D08-48

### 基于高活性非晶合金制备纳米多孔金属材料及其性能评估

李然, 张涛

北京航空航天大学材料科学与工程学院

相比于传统的晶态合金材料, 非晶合金具有结构均一(各向同性、无位错晶界等缺陷)、化学成分均匀(单相、无成分偏析)、组元固溶度高(可大幅调控组元的种类和含量)、组织可控性好(可通过选择结晶化控制析出相的种类和形态)等独特优点, 是一类理想的先驱体材料, 可用于制备组织结构特殊、物理化学性能优异的纳米多孔金属材料。近期, 我们设计研制了多种高活性非晶合金先驱体材料, 通过组分控制和电化学腐蚀条件优化, 获得了多种纳米多孔金属材料(包括: 纳米多孔单金属材料、纳米多孔双金属材料 and 纳米多孔复合材料)。研究表明, 该类纳米多孔材料在催化、降解、储能和抑菌等领域具有优异的功能特性。进一步, 通过对纳米多孔结构的生长动力学行为研究, 揭示了非晶合金先驱体中腐蚀条件对其多孔形貌特征的影响规律。相关研究表明非晶合金先驱体材料凭借其独特的化学特性, 可在可控制备纳米多孔材料领域有着广阔的应用前景。

## D08-49

### 长周期循环伏安模式下铁基非晶纳米晶合金上纳米多孔结构演化及其 Redox 特性

淡振华<sup>1</sup>, 付超群<sup>1</sup>, 秦凤香<sup>2</sup>, 常辉<sup>1</sup>

1. 南京工业大学

2. 南京理工大学

脱合金法(Dealloying)制备纳米多孔金属材料并研究其在力学、光学、催化等方向的应用是纳米材料研究的新兴领域和方向。经过快速升温热处理后, Fe-Si-B-P-Cu 非晶合金可形成非晶纳米晶软磁合金, 其基体内部存在两类微观结构相:  $\alpha$ -Fe 相和周围连续存在的非晶残存相。基于铁基非晶纳米晶合金的微观组织特征, 将脱合金法应用于 Fe-Si-B-P-Cu 合金体系, 制备铁基纳米多孔功能材料可行性高且意义深远。

用活性元素 Co 部分置换  $\text{Fe}_{83.3-x}\text{Co}_x\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  ( $x=0, 1, 4, 10$  和  $20$  at.%) 中的 Fe, 在  $0.5$  M KOH 碱性溶液中通过短周期和长周期 CV 循环研究 Co 的置换对其非晶/纳米多孔合金的 Redox 性能和活性的影响。在 CV 循环过程中生成的叶片状 FeOOH、CoOOH、Fe 的氧化物和 Co 氧化物。在经过 3000 次长周期循环之后, 非晶  $\text{Fe}_{79.3}\text{Co}_4\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  合金仍然表现出优异 Redox 性能, 其氧化峰电流密度增大了两倍。长周期 CV 循环后的氧化还原峰电流密度提高了 200 倍以上, 这得益于长周期循环的过程中在电极表面形成了晶体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为主要成分的铁氧八面体产物, 为 Redox 反应提供了高的活性反应面积及反应稳定性。将纳米晶化的  $\text{Fe}_{83.3-x}\text{Co}_x\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  ( $x=0, 1, 4, 10$  和  $20$  at.%) 合金在  $0.1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  脱合金化使  $\alpha$ -Fe(Co) 纳米晶优先溶解形成 FeCo 基纳米多孔金属。研究发现, 活性元素 Co 的置换和纳米多孔结构的双向调控, 在增大比表面积的同时, 进一步提高活性位点和电极的催化能力。相对于对应的非晶态电极, 纳米多孔结构的峰电流密度在 10 个 CV 循环后提升了 4~5 倍。

以 Fe-Si-B-P-Cu 合金体系为基础体系, 通过结构调控(纳米多孔化)和成分优化(Co 元素置换部分 Fe), 制备结构可控、氧化还原(Redox)性能表现优异的 Fe(Co)基纳米多孔金属材料。总而言之, 4 at.% Co 置换量和纳米多孔结构对  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.3}$  合金起到了双管齐下的作用, 从成分和结构两方面提升了其 Redox 性能。FeCo 基纳米多孔合金由于其多孔结构、高分布的活性位点和优异的 Redox 性能, 可应用于铁空气电池的负极材料。

## D08-50

### 金属多孔材料的制备及其表面纳米化

王建忠, 李亚宁, 敖庆波, 马军, 汤慧萍\*

西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室

金属多孔材料是一类非常重要的结构功能一体化材料, 具有孔隙率和孔径可控的特点, 其孔隙率最高可达 98%, 孔径最小可达纳米级。金属多孔材料还兼具高渗透性、高比表面积、高比刚度、高比强度、易加工、易焊接等优点, 在过滤分离、流体分布、催化剂载体、高效换热、电磁屏蔽、减振降噪等领域具有广阔的应用前景, 可广泛应用于冶金机械、石油化工、能源环保、国防军工、生物制药等行业。本文简要介绍了金属多孔材料的种类、制备方法及其特点, 重点分析了脱合金法和阳极氧化法在金属多孔材料表面制备纳米多孔薄膜的工艺参数与微观组织, 讨论了纳米多孔薄膜对金属多孔材料的吸声性能和生物相容性的影响规律。

## D08-51

### 纳米多孔金属基电极材料的可控设计及其在低温锂离子电池中的应用

刘喜正, 王亚辉, 马文庆, 范玮, 丁轶

天津理工大学

合金负极材料由于具有较高的比容量和适当的反应电位, 被认为是在实现 400Wh/kg 高比能电池最有希望的负极材料之一。然而, 由于这一类材料在充放电过程中出现的严重的体积膨胀-收缩效应导致电极材料的粉化并从集流体上剥落; 同时由于大部分合金负极材料是半导体, 也影响了这一类材料的循环寿命与倍率性能。将金属基电极材料进行纳米多孔化设计是解决这些问题的有效手段之一。

而低温下锂离子电池性能的迅速衰减与存在的安全隐患是限制其更大范围应用的瓶颈之一, 产生这些问题的原因主要包括低温下充电过程中在石墨负极表面锂离子退溶剂化困难, 极化增大导致在负极表面析锂, 以及低温下锂离子在电极材料内部扩散系数降低。合金负极材料在充放电反应过程的电位较高而在一定程度上能够抑制由于低温下极化增大而带来的析锂问题, 因此其在低温锂离子电池中显示了潜在的应用前景。

通过合金化-脱合金的方法设计具有纳米多孔结构的合金负极材料, 具有以下几个方面的优势: 一是纳米多孔结构能够在一定程度上容纳体积膨胀-收缩效应, 放电后体积膨胀部分能够通过孔结构的调控消解其带来的应力增大效应; 二是电解液能够通过纳米多孔更加有效的扩散到电极材料内部, 缩短了离子在材料内部的扩散距离, 有效提高了电极材料的倍率性能; 三是可以通过设计合金材料的组分, 有效调控合金的组分与孔结构, 实现性能的最优化。

本工作中, 我们设计了一系列具有双活性、单活性、具有导电骨架等系列的三维纳米多孔金属基材料与二维层状材料。实现了材料组分与结构的有效调控。将这一系列材料应用到低温锂离子电池中, 其充放电容量和循环寿命得到了显著的提升。以碳包覆的纳米多孔 SnSb 合金为例, 在零下 20 度仍然得到 800 mAh/g 的容量, 循环寿命在 50 圈以上。研究中进一步发现, Ge、Al 等对锂活性元素, 在常温和低温下性能有明显差异, 提高材料中 Ge 的含量, 能够显著提高电池的低温性能。

## D08-52

### 微-纳米级孔隙的制备及腐蚀因素对多孔 $TiAl_3$ 材料孔结构的影响

焦欣洋<sup>1,2</sup>, 冯培忠<sup>1</sup>

1.中国矿业大学 材料科学与工程学院

2.中国矿业大学 化工学院

采用 Ti 和 Al 粉热爆合成微米级多孔  $TiAl_3$  金属间化合物, 并研究了去合金化中腐蚀液浓度和腐蚀时间对纳米级孔结构及形貌的影响。XRD、SEM 用于分析样品的相组成和微观孔结构。结果表明: 当炉温达到 670 °C 左右时, 试样的温度在几秒内迅速升高至 1123 °C, 表明发生了明显而剧烈的热爆反应; 相组成为纯的  $TiAl_3$  相, 烧结坯的孔隙率达 57.3%, 微米级 (100  $\mu\text{m}$ ) 孔隙均匀地分布骨架之间。在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中自由腐蚀 24 h 时可得到均匀的纳米孔结构, 平均孔径在 60 nm 左右, 并且可以观察到纳米多孔层均匀有序地排列在  $TiAl_3$  骨架上, 随着腐蚀时间的延长, 孔壁和孔结构会有显著变化, 腐蚀 120 h 后孔壁变厚, 孔径变大, 腐蚀出了明显的晶界; 随着腐蚀液浓度增加至 3 mol/L, 在纳米多孔层上腐蚀出许多无规则排列的纳米线, 纳米孔隙明显较少。制备出具有微-纳米级孔隙的多孔  $TiAl_3$  金属间化合物由于其孔径可控、抗氧化性较好、大的比表面积能有效地应用于过滤、隔热及催化等领域, 并将继续探索其电化学性能及孔隙形成机理。

## D08-53

### 多孔金属材料的电沉积制备及性能研究

李星吾, 阮莹, 魏炳波

陕西西安西北工业大学理学院

多孔金属材料因具有高孔隙率、高比表面积以及良好的通透性和导电性等, 被广泛应用于航空航天、建筑工程、电化学工程和环境工程等领域。以聚氨酯海绵为基体, 采用金属电沉积法制备了三维网状多孔铜以及多孔铜镍复合材料, 研究了不同工艺参数对材料表面形貌、结构和力学性能的影响规律。实验表明, 在电沉积铜的过程中, 选择较低的主盐浓度和溶液温度时, 溶液具有较强的阴极极化作用。控制电流密度和沉积时间对多孔铜材料的表面形貌、孔隙率和表观密度具有调控作用, 而多孔铜镍复合材料的结构参数主要受到沉积层数的影响。相比于多孔铜, 多孔铜镍复合材料的孔隙率降低 5%, 表观密度增大 23%。多孔铜和多孔铜镍复合材料的应力-应变曲线可见明显的线性弹性区、脆性破坏区和致密化区。在 36 A/m<sup>2</sup> 电流密度下将沉积时间从 3 h 增加至 5 h, 多孔铜材料的压缩强度可提升 53%。多孔铜镍复合材料的力学性能较多孔铜有明显提升, 压缩强度可达 0.174 MPa, 杨氏模量达 19.02 MPa。



## D08-54

### 负载单原子助剂的纳米金属催化剂材料的研究与应用

史琦

有研粉末新材料（北京）有限公司

近几年来，负载单原子的纳米尺度金属催化剂材料以其优异的催化性能得到越来越多的重视和研究。如有机反应中，利用  $\text{TiO}_2$  载体上锚定单原子  $\text{Sn}/\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ni}$ ) 催化硝基苯的氢化反应；无机反应中，在  $\text{TiO}_2$  纳米材料的孔洞中锚定单原子  $\text{Au}$  并形成  $\text{Ti-Au-Ti}$  的结构因反应能垒降低而似的  $\text{CO}$  的氧化反应更易发生。

因此，本文基于对以上纳米金属材料的研究和分析，提出了一种利用简单水热法在氧化铜纳米薄片上锚定单原子  $\text{Sn}$  助剂的催化剂，将其应用在有机硅合成反应中并得到了很高的活性，其中主产物二甲基二氯硅烷的选择性高达 93%。因此我们相信可以在更多的纳米金属及其氧化物的空穴上锚定单原子助剂，从而设计出稳定性和活性更加优异的催化材料。

## D08-55

### 纳晶纳米多孔金属及纳米多孔复合材料力学性能仿真

李杰杰，钱跃辉，夏热

武汉大学动力与机械学院

纳米多孔金属及纳米多孔复合材料因其独特的物理、化学特性，在化学催化、燃料电池、传感激励、能量吸收、结构设计优化等领域极具应用潜力。基于现存纳米多孔金属仿真模型均为单晶结构，而纳米多孔铂等以多晶形式存在，本研究模拟调幅分解过程、运用泰森多边形思想，首次建立了纳晶纳米多孔结构模型，借助于分子动力学模拟，仿真了其单轴拉伸力学性能。以铂为模型材料，对比了单/多晶结构力学性能差异，研究了晶粒尺寸与孔棱直径相近下相对密度对其力学性能的影响。结果表明，多晶结构由于晶粒、晶界影响强度较单晶结构降低，塑性增强，多晶结构极限强度、屈服应力与相对密度呈线性关系，杨氏模量与相对密度呈线性或指数关系。以金为模型材料，研究了名义晶粒尺寸对其力学性能的影响。研究发现，流变应力与晶粒尺寸呈反 Hall-Petch 关系，杨氏模量与晶粒尺寸呈线性关系，主要变形机理为晶粒内位错运动、晶粒旋转与晶界滑移三者相互作用。基于随机双联结构全原子模型，创建了纳米多孔结构几何模型，通过空洞相填充复合材料，构建了纳米多孔复合材料的有限元模型，仿真了压缩、冲击等力学性能，初步探讨了能量吸收机理，旨在为新型结构设计、功能化应用提供依据和指导。

## 墙展

### D08-P01

#### 一步去合金法制备分级纳米多孔铜用于超灵敏表面增强拉曼检测

宋瑞瑞<sup>1</sup>，李维<sup>1</sup>，朱凡<sup>2</sup>，陈彬<sup>2</sup>，陈明伟<sup>2</sup>，曾和平<sup>1</sup>，张玲<sup>1,3</sup>，潘登<sup>1,3,4</sup>

1.上海理工大学

2.上海交通大学

3.浙江清华长三角研究院

4.上海大学

几何结构可调的纳米材料具有大量等离子体共振结构，利用其表面增强拉曼散射(SERS)活性可以实现包括污染物、毒品在内的痕量检测。然而，在基底材料中构筑高密度“热点”（电磁场）结构仍然是一个挑战。我们通过对前驱体合金的选择与设计，选择双相镁铜合金条带为前驱体材料，提出一步去合金法制备具有分级几何结构的分级纳米多孔铜（Hierarchical Nanoporous Copper, HNPC）材料，该材料具有高密度的固有“热点”——位于三维韧带上的次级孔附近。这种分级纳米多孔铜具有高密度的活性“热点”，诱导产生强烈的电磁场耦合效应，从而表现出优异的 SERS 活性，其平均增强因子约  $6.4 \times 10^9$ 。这种通过双相合金的一步去合金反应实现对材料多级结构的构筑，制备效率高、成本低，为实现超灵敏 SERS 检测提供了更多可能性。

### D08-P02

#### 纳米多孔金的晶界调控和 $\text{CO}_2$ 还原的电化学催化性能

于天水, 肖恒博  
华中科技大学

电化学催化 CO<sub>2</sub> 可以生成甲酸、甲醇、甲烷等一系列资源。像金、铜、锡还有其他的一些金属都可以高效地催化 CO<sub>2</sub>, 生成多种多样的产物。纳米多孔金属相比纯金有着更高的比表面积因此, 有着更高的催化效率, 同时它还有更加专一的选择性, 便于我们得到我们想要的产物, 也从侧面提高了催化效率。通过改变金属的结构特性可以增加金属表面的催化活性面, 从而提高金属对于 CO<sub>2</sub> 的电化学催化性能。通过增加晶界在表面的占比可以增加纳米多孔金的催化性能, 这为增加纳米多孔金属高能面和研究动力学传质提供了一种新的思路。通过方波电压法我们制备了具有多晶界的纳米多孔金, 晶界的密度由方波电压的高低和处理时间的长短来决定。方波电压法处理后的纳米多孔金对 CO 的法拉第效率有着较为明显的提升, 约提升 15%。这项工作也为研究晶界在催化过程中的作用提供了一种新的思路。

#### D08-P03

##### 三维纳米多孔复合结构的冷焊: 分子动力学研究

周鸿剑<sup>1,2</sup>, 夏热<sup>1,2</sup>

- 1.水力机械过渡过程教育部重点实验室(武汉大学)
- 2.水射流理论与新技术湖北省重点实验室(武汉大学)

近年来, 纳米多孔金属(Nanoporous Metals, NPMs) 作为一类新型纳米材料, 在许多领域都有潜在应用。冷焊(Cold-welding) 具有包括低温和低应力的优点, 因此成为纳米焊接和纳米装配技术的主要候选者。本文通过有限差分与离散的方法建立了 NPMs 的模型, 通过分子动力学的大规模数值模拟, 在不同的焊接条件(温度, 速度) 和不同的材料(不同金属间) 或结构(晶向, 孔棱尺寸, 晶粒尺寸) 间下对 NPMs 进行了研究, 以获得其冷焊行为的原子级描述。通过分析焊接结构的力学性能, 揭示和识别焊接质量与焊接变量之间的关系。研究表明, 可以将两种纳米多孔金属冷焊在一起以形成新型复合材料。本文研究了在 300-900K 范围的温度参数对冷焊的影响, 发现随着温度的升高, 纳米多孔结构的焊接应力和机械强度显著降低, 观察到的杂乱程度增加。此外, 焊接后结构中的缺陷的数量可以通过改变冷焊速度来控制。这种比较研究将对未来纳米多孔金属自下而上的机械加工和复合纳米结构组装起着非常重要的作用。

#### D08-P04

##### 选择性腐蚀制备自支撑且柔性的纳米多孔银薄膜及其在表面增强拉曼光谱方面的应用

刁方园, 司鹏超

山东大学材料科学与工程学院

设计和制备具有特殊应用的优化结构的纳米多孔金属薄膜材料成为当下的热点问题。其中, 我们通过银、铜双靶共溅射和一系列的腐蚀方法制备了具有可控厚度和孔尺寸的自支撑的纳米多孔银薄膜材料, 并且系统研究了基体材料对薄膜形貌的影响和薄膜厚度控制纳米多孔银薄膜制备。我们使用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、透射电子显微镜、原子力显微镜和原位扫描隧道显微镜来表征薄膜的多孔结构和韧带的表面形貌。成功的观测到了银原子的排列, 并使用厚度大约为~437 nm 的自支撑纳米多孔银薄膜作表面增强拉曼散射基底检测  $10^{-7}$  M 的罗丹明 6G 溶液。实验证明, 材料具有良好的均匀性和可重复性, 测试得到的增强因子可达  $5.10 \times 10^5$ , 使得纳米多孔银薄膜可以成为一个价格低廉和性能优良的表面增强拉曼散射基底材料之一。

#### D08-P05

##### 双连续相 Nb/Cu 断裂韧性研究

邵军超, 金海军

中国科学院金属研究所

采用液态金属熔体去合金化法制备的互贯穿双金属连续相材料是一种具有全新的相结构和晶粒结构特征的材料。在该类材料中, 不仅去合金化过程中生成的多孔相和凝固后的熔体相之间相互贯穿, 而且多孔相的晶粒与熔体相晶粒之间也相互穿插、部分重叠。这种既两相互锁又晶粒互锁的特殊的双互锁结构意味着该材料可能具有较高的韧性。文献报道对采用该方法制备的 Ta/Cu 互贯穿双连续相材料进行了初步力学性能测试, 发现该材料虽然显示出较好的压缩性能, 但是拉伸塑性很差。该材料塑性差的主要原因是由于制备的 Ta/Cu 材料中的多孔 Ta 相的晶界分层导致。为了能够正确反映这种双互锁结构对材料力学性能的影响, 我们成功制备出无晶界分层的 Nb/Cu 互贯穿双连续相材料, 解决了该材料界面的问题, 并发现该材料的拉伸强塑性显著提高。同时基于该材料, 我们还将重点介绍该材料在断裂韧性方面的实验结果。

## D08-P06

### 多级孔纳米多孔铜负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料的制备及其光催化降解性能的研究

李曼, 张倩, 秦春玲, 王志峰, 赵维民

河北工业大学

近年来由于工业化和人口增加, 各种环境问题特别是水生生物系统污染已经成为国际上亟待解决的问题。先进的氧化工艺(AOP)可以快速降解污水中各种难溶性有机物质。AOP 包括臭氧氧化, 光催化和 Fenton 方法。光催化是一个相对较新的跨学科领域。半导体光催化作为成本效益和绿色技术为环境净化和太阳能转换提供了一种新途径, 已在光催化降解有机染料方面展现出巨大的应用潜力。

氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 是一种 p 型窄带隙(2.17 eV)半导体材料, 具有活性电子-空穴对系统, 因此表现出良好的催化活性。众所周知, 催化剂的降解性能往往取决于其有效的表面积和孔隙率。因此纳米化与多孔化, 是提高氧化亚铜光催化降解性能的有效方法。

该项研究中, 我们以铜基非晶合金作为脱合金的前驱体, 通过调控脱合金工艺参数, 制备出韧带尺寸/孔洞结构可控的纳米多孔铜(NPC), 利用简单的阳极氧化工艺制备一种具有新颖多级孔洞结构的超细  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米线/纳米片复合材料。并以此材料来研究光催化降解性能。采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜等手段研究了其组织结构、成分和形貌特征, 并研究了其相关性能。研究表明, 这些多孔材料分别呈现出良好的光催化降解性能。

## D08-P07

### 多级结构纳米多孔银: 制备及力学性能

胡文凯<sup>1,2</sup>, 邵军超<sup>1</sup>, 金海军<sup>1</sup>

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

我们通过对 AgTi 合金进行脱合金腐蚀, 成功制备出新型的多级结构纳米多孔银。目前文献报道的多级结构纳米多孔银的结构特征多为在微米尺度的多孔银的孔壁上分布着纳米尺度的多孔银。相比之下, 我们制备的多级结构纳米多孔银的结构特征为, 微米尺度银在三维空间连续分布构成微米尺度框架, 在微米尺度的银的框架内部生长着纳米尺度的多孔银。同时, 通过合理改变工艺参数, 我们能够轻松调节微米尺度银的尺寸和体积分数, 进而改变纳米尺度多孔银的分布并实现该材料的可控制备。同先前报道的单级或多级结构纳米多孔银相比, 我们制备的多级结构纳米多孔银中由于作为钝化相的微米尺度银的存在, 使得该材料具有更好的强韧性, 结构也更稳定, 因而具有更加优异的服役性能。

## D08-P08

### 纳米多孔金属异常长大行为研究

张烨元<sup>1,2</sup>, 刘凌志<sup>1</sup>, 金海军<sup>1</sup>

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

纳米多孔金是一类具有纳米级双连续孔洞和高比表面积的新型材料, 具有特殊的力学、热学、光学、电学和化学性能, 使其在驱动、传感、催化等多个领域中拥有广泛的前景。纳米多孔金属结构决定其性能, 其热稳定性和结构演变规律对该材料力学性能和功能应用探索至关重要。在表面能的驱动下, 纳米多孔金属的粗化一般通过表面扩散方式进行, 且结构粗化或长大为连续过程。我们发现, 通过限制表面扩散, 不仅可提高纳米多孔金属的热稳定性, 而且观察到“异常长大”或不连续粗化现象, 亦即在细小纳米结构基体上通过“形核-长大”产生更为粗大的纳米多孔结构。基于此, 我们采用脱合金腐蚀的方法, 制备了纳米多孔 Au-Ag (Pt), 通过粗化并对该材料的微观结构进行表征, 借助 SEM 和 TEM 对该材料的孔壁结构进行分析, 采用 EBSD 对该材料的晶粒和晶界结构进行表征, 研究这一过程中的动力学反应。通过对孔壁结构不连续粗化的微观结构表征, 可以使我们对这类材料的结构特征有更清晰的认识, 并为该类材料的性能探索提供了指导。

## D08-P09

### 层片增强多孔金属复合结构材料

项一侯, 邵军超, 金海军

中国科学院金属研究所 中国科学技术大学

液态金属去合金化法 (LMD) 是一种新型的制备多孔材料及互贯穿双连续相材料的方法。基于该方法, 我们采用共晶成分的 Mg-Ni 合金熔体腐蚀 Fe-Ni 合金, 制备出 Fe-Mg<sub>2</sub>Ni-Mg 三相复合结构材料。在该材料中, 微米尺度的 Fe 相和 Mg 相各自连续并相互贯穿于整个材料, 大量厚度一两微米而宽度几十微米的层片状 Mg<sub>2</sub>Ni 镶嵌其中。我们采用化学或电化学的方法可将 Mg 相除去而保留其他两相, 最后得到一种层片状的 Mg<sub>2</sub>Ni 嵌在多孔 Fe 上的类墨鱼骨的新型复合结构材料。这种类墨鱼骨的复合结构材料目前尚未有人报道, 因此我们有必要对该材料进行结构表征和力学性能探索分析。基于此, 我们对该复合结构材料进行了 X 射线三维重构, 加深对该材料微观结构的认识, 并对该材料的弹性模量和压缩性能进行了测试, 探讨了层片状 Mg<sub>2</sub>Ni 的加入对材料力学性能的影响。

#### D08-P10

##### 磁场对镍铝合金在碱性溶液中脱合金过程的影响

张海霞, 邓齐波

天津理工大学

在过去的十多年, 纳米多孔金属材料因特殊的结构和性质, 在催化、电催化、能量储存与转换、力学等领域显示了其重要的价值与意义, 在材料、催化、能源等领域展现了其重要的应用潜质。脱合金是制备纳米多孔金属材料常用的一种方法, 外加磁场对材料电化学过程的作用也一直备受科研人员关注, 关于磁场对材料的生长/沉积的影响被广泛研究, 然而其于脱合金过程影响的研究甚少。通过对镍铝合金在碱性溶液中脱合金过程施加外在磁场, 我们研究了磁场对脱合金过程的影响, 发现磁场主要影响镍的重组过程, 并且影响不是单一的。实验结果表明我们通过磁场强度来调控材料脱合金的过程, 得到更为完美的纳米多孔磁性材料。

#### D08-P11

##### 纳米多孔镍基材料的制备及其在电催化方面的应用

罗冰, 刁方园, 司鹏超

山东大学材料科学与工程学院

纳米多孔镍材料是一个具有三维结构和双连续特点的多功能材料。纳米多孔镍材料的发展在电分析、超级电容器、催化剂等领域发挥着重要的作用。在我们的研究中, 我们通过镍、铝共溅射的方式制备了前驱体, 并通过在盐酸溶液中进行脱合金制得纳米多孔镍材料。纳米多孔镍材料的结构、形貌、组分和电催化性能通过扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、透射电子显微镜、电化学工作站和气相色谱得到进一步的表征。结果显示它呈现出孔道和韧带双连续、大面积均质的多孔结构, 韧带和孔道直径大约在 45 纳米左右。通过电化学测试, 我们发现纳米多孔镍的电催化水合肼分解的性能由于商业用泡沫镍, 我们将其优越的性能归因于比表面积和活性位点的增加。并且我们通过 DFT 模拟, 研究了水合肼分子在镍 (111) 和 (110) 面的不同分解过程, 构建了纳米多孔镍电催化水合肼分解制氢的理论模型和催化机制, 进一步阐释了电催化分解的作用机理和构效关系。纳米多孔镍等非贵金属材料的研究显著提高了产氢和储能科技的发展。

#### D08-P12

##### 纳米多孔金属表面应变对其外延生长 Pt 层 ORR 活性的影响

印会鸣

天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院

利用纳米多孔金 (NPG) 的晶胞参数随着孔径尺寸的减小而收缩的现象, 讨论纳米多孔金表面应变对 Pt 催化氧还原反应 (ORR) 活性的影响。首先是采用 Cu 欠电位沉积技术, 分别在 Au 盘、孔径分别为 15 nm 和 30 nm 的 NPG 表面沉积单原子层 Pt, 然后是采用旋转圆盘技术采集上述三种材料和 Pt 盘、Pt/C 的 ORR 数据。XRD 数据表明, Au 盘、NPG30nm、NPG15nm 的晶胞参数分别为 4.078、4.004 和 3.992 埃, 晶格收缩达 2%; CV 原子分辨 HADDF 照片、STEM 照片结合空白溶液中 CV 曲线证明 Pt 单原子层的完全覆盖。比较 Au<sub>disk</sub>-Pt、Pt<sub>disk</sub>、Pt/C 的 ORR 性能可知, 尺寸的纳米化显著降低 Pt 的 ORR 活性, Pt/C 催化剂的本征活性仅是 Pt<sub>disk</sub> 的 20% 不到; 虽然 Au 盘表面 Pt 层的晶格拉伸明显 (4%), Au<sub>disk</sub>-Pt 的 ORR 活性是 Pt<sub>disk</sub> 的 1.26 倍, 说明 Au-Pt 之间电子效应带来的 ORR 性能的增强高于 Pt 晶格拉伸带来的 ORR 活性的减弱作用。比较 NPG<sub>15nm</sub>-Pt、NPG<sub>30nm</sub>-Pt 和 Pt/C 可知, 与 Au<sub>disk</sub>-Pt 相比, NPG-Pt 的本征活性有所降低; 与 Pt/C 相比, NPG-Pt 表面 ORR 反应显著加快, NPG<sub>15nm</sub>-Pt 本征活性和质量活性分别是 Pt/C 的 4.6 和 14 倍; ORR 本征活性随着 NPG 尺寸的减小而提高, NPG<sub>15nm</sub>-Pt 本征活性是 NPG<sub>30nm</sub>-Pt 的 1.23 倍, 说明 Pt 的 ORR 活性随着 NPG 表面收缩应变的增大而提高。

## D08-P13

### 金离子辐照对纳米多孔铜的微观结构和表面增强拉曼散射性能的影响

王晶<sup>1</sup>, 胡召一<sup>2</sup>, 李睿<sup>1</sup>, 刘雄军<sup>1</sup>, 徐川<sup>2</sup>, 王辉<sup>1</sup>, 吴渊<sup>1</sup>, 付恩刚<sup>2</sup>, 吕昭平<sup>1</sup>

1.北京科技大学

2.北京大学

纳米多孔铜具有优异的表面增强拉曼散射性能且成本较低,近年来受到广泛关注,但其相对较低的拉曼散射增强因子限制了其应用。因此,提高纳米多孔铜的表面增强拉曼散射性能非常重要。本文系统研究了金离子辐照对纳米多孔铜(NPC)的微观结构和表面增强拉曼散射(SERS)性能的影响。研究发现 NPC 的微观结构可以通过金离子辐照剂量来调整,即:随着辐照剂量的增加,韧带尺寸变粗,孔径减小。此外,采用适当剂量金离子辐照后的纳米多孔铜作为拉曼基底,可以显著改善 R6G 探针分子溶液的 SERS 效应,增强因子可提高 10 倍。该结果表明辐照是一种调控纳米多孔铜的孔结构及改善其 SERS 性能的有效方法,为调控纳米多孔金属的微观结构及性能提供了一种新的思路。

## D08-14

### 氢化钛脱氢粉末冶金制备多孔钛铝合金的力学性能

王思佳, 王辉, 吴渊, 刘雄军, 吕昭平

北京科技大学

多孔 TiAl 合金由于超轻质、耐腐蚀和优异的高温力学性能在航空航天、化工过滤等工业领域具有广泛的应用前景。针对传统粉末冶金烧结法制备多孔 TiAl 合金时存在着原料易氧化和制备条件苛刻等问题,研究采用 TiH<sub>2</sub> 粉末代替 Ti 粉并利用多种成孔机制,以 TiH<sub>2</sub> 脱氢反应动力学计算结果确定升温速率等关键工艺参数,结合低温还原性气氛烧结和高温脱氢过程制备出具有毫米和微米的跨尺度孔结构的多孔 TiAl 合金,研究了多孔 TiAl 与气凝胶复合体的隔热性能以及 TiH<sub>2</sub> 的含量和脱氢过程对多孔 TiAl 的密度、孔结构、相结构演变以及高温力学性能的影响。结果表明:1) 新型多孔 TiAl 合金具有孔径量级相差 1000 倍的毫米/微米以及纳米复合的多尺度孔结构特征,具有超低流阻的特性;2) 添加 TiH<sub>2</sub> 粉末明显提高微米级孔结构的多孔 TiAl 合金密度和高温力学性能;3) 多种成孔机制为制备具有多尺度孔结构的高孔隙率多孔钛铝合金提供了一种低成本和简化工艺的粉末冶金新方法。

## D08-P15

### 开孔锌铝合金泡沫的压缩性能研究

瞿庆祥, 刘家安

吉林大学

采用渗流法制备了开孔 Zn-27Al-2Cu 泡沫,研究了锌铝合金泡沫的物相组成,测试了室温及高温环境下锌铝合金泡沫的准静态压缩性能,观察锌铝合金泡沫孔棱的变形形态并分析其变形机理。研究表明:在室温下,开孔锌铝合金泡沫的压缩屈服强度和能量吸收能力会随着孔隙率的降低而提高,但其能量吸收效率却无明显规律性变化。当测试温度升高时,开孔锌铝合金泡沫的压缩屈服强度表现出一定程度的降低。泡沫孔棱的变形也随着测试温度的提高,由脆性断裂转变成弯曲或屈曲等形式。

## D08-P16

### 三维双连续 NiMn@NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnO 用于自支撑锂离子电池负极性能研究

张少飞<sup>1,2</sup>, 张志佳<sup>1,2</sup>, 康建立<sup>1,2</sup>

1.天津工业大学

2.分离膜与膜过程国家重点实验室/分离膜科学与技术国际联合研究中心

过渡族金属氧化物因为具有导电性差的缺陷成为限制其在锂离子电池负极中应用的缺陷。设计并开发新型具有微/纳结构的自支撑金属@金属氧化物电极可在缓冲体积膨胀的同时提高电子/离子的界面传输效率,在锂/钠离子电池中应用前景广阔。本课题组通过简单的脱合金化法与表面热处理工艺相结合,成功制备出三维双连续多孔 NiMn@NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnO 负极。采用脱合金化法制备的纳米多孔 NiMn 金属具有连通性好、比表面积高、导电性好的优势。将其作为自支撑基底时,本课题组通过热处理工艺,在高温条件下促进晶粒粗化从而得到孔径分布在 200-600 nm 之间的柔性多孔 NiMn 基底,有利于负载活性物质并作柔性器件应用。对晶粒粗化后的多孔 NiMn 进行氧化处理后可成功制备出 NiMn@NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnO 电极。电化

学性能测试分析发现：在电流密度为 100 mA/时，氧化两小时制备的 NiMn@ NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnO 负极在半电池中具有 960 mAh/g 的可逆容量，并且在相同的电流密度下循环 230 圈后仍能保持 607mAh/g。倍率性能测试中电流密度由 100 mA/g 提高到 1 A/g 后，容量仍可保持 600 mAh/g，具有优秀的倍率稳定性。这种电极因为具有三维双连续结构，其互通空间可缓冲循环过程中体积膨胀/收缩导致的机械应力，进而提高循环稳定性和倍率性能。另一方面，通过牺牲表面部分金属自生长氧化物的方法制备出的核壳结构有利于提供高效的电子传输通道，降低锂离子在电解液和电极表面的传输路径。本研究中提出的方案可应用于制备其他新型合金@氧化物复合薄膜电极并在锂/钠离子电池中展现出广阔应用前景。

#### D08-P17

##### 纳米多孔金催化有机硅酯的绿色制备

李志文，赵德润，鲁小莉

泰山医学院

有机硅化合物是一类重要的亲核试剂，也是硅基高分子材料的不可缺少的组成部分，在诸多领域有着广泛的应用。常用的有机硅化合物包括硅醇、硅醚以及硅酯等。相比硅醇、硅醚，硅酯的制备较为困难。传统的制备方法需要使用昂贵的硅烷化试剂，或者使用容易造成污染的有机氯硅烷。因此研究者希望找到合适的绿色体系来实现这一反应。在过渡金属催化剂的作用下，利用含有硅氢键的有机硅烷直接与羧酸反应，与之前的反应体系相比，反应条件温和，唯一的副产物是氢气，是一种绿色的过程。但这一体系也存在催化效率不高，反应底物有限的问题。寻找适合的催化剂是解决这些问题的有效途径。脱合金腐蚀制备的纳米多孔金属作为一类新型的催化剂材料，在诸多反应中具有高活性、高选择性和高重复利用性的特点，在有机硅醇的制备过程中也发挥了重要的作用。因此，本文尝试使用纳米多孔金（nanoporous gold）作为催化剂，进行有机硅烷与羧酸直接反应制备有机硅酯的研究。我们利用对金银合金进行脱合金腐蚀的方法，制备了纳米多孔金，并对材料进行了相应的表征。我们以二甲基苯基硅烷和甲酸作为反应底物，对纳米多孔金对该反应的催化活性进行了研究。研究发现，纳米多孔金在室温下可以很好的催化这一反应的实现。同时我们对反应条件进行了优化，获得了纳米多孔金催化这一反应的最优条件。在反应过程中我们发现水的存在会影响这一反应的发生，因此我们对水与甲酸在这一反应中的竞争性进行了研究，考虑到硅烷可以与水、醇、酸等含羟基的化合物均发生类似的反应，我们对纳米多孔金催化此类反应的选择性进行了对比，发现与水的反应最容易发生。接下来我们研究了纳米多孔金对不同底物催化活性的影响，多种硅烷（苯基硅烷、二苯基硅烷、二苯基甲基硅烷等）和羧酸（乙酸、丙酸、苯甲酸等）都被应用于该反应，纳米多孔金也表现出了优良的催化活性。我们对反应后溶液进行了 ICP-MS 测试，发现金在反应过程中并未溶出。同时循环稳定性测试发现，纳米多孔金重复使用 9 次以上仍然具有很高的活性。利用非均相催化剂制备有机硅化合物，在硅醇的制备中应用较多，硅酯的研究相对较少。纳米多孔金催化制备具有可循环性的硅酯，不仅为有机硅酯的制备提供了一种新的方法，而且对于进一步开发纳米多孔金属的进一步应用具有重要的意义。

#### D08-P18

##### 超低密度，高纯度多级孔泡沫金块体及柱腔的研制

谭秀兰

中物院激光聚变研究中心

本文以二氧化硅微球为模板，建立了模板沉积-去合金化法制备超低密度泡沫金套筒的新工艺，获得了超低密度、高纯度的泡沫金块体及套筒样品。样品的密度低至 0.16 g/cm<sup>3</sup>，纯度高达 99.37%。研究表明：该方法不仅分离了烧结成型和模版去除两个工艺的相互影响，可以明显降低泡沫 Au 块体材料中的杂质含量，而且还可以降低空心微球的径向收缩率，有利于泡沫 Au 材料密度的进一步降低。采用自行设计的柱腔成型模具成型，通过调节模具的尺寸，可以获得不同高度、不同低密度层厚度的泡沫金套筒。并且套筒样品完整地保留了超低密度泡沫金的微观结构，由自支撑结构的单个金空心球壳组成，其球壳层为均匀的纳米多孔结构组成，为典型的多级孔泡沫材料。物理实验结果表明：高纯度低密度泡沫金材料在抑制等离子体运动和作为黑腔腔壁材料提高腔壁再发射率，具有非常良好的实验结果。

#### D08-P19

##### 基于 NIPS 原理的三维连续纳米多孔铜膜集流体的可控设计及高密度复合储能研究

张志佳，关新新，康建立

天津工业大学

缩短锂离子和电子在集流体与活性材料之间的输运路径、提高活性材料在电极中的负载量是纳米电极材料规模化应用的

关键。本项目以铜集流体为研究对象，通过研究非溶剂致相分离（NIPS）原理并结合烧结技术，实现高强度、高孔容三维连续多孔铜膜集流体的可控制备，并通过负载纳米活性材料结合轧制技术获得高密度复合储能电极。重点研究有机-金属复合膜三维结构成型机制和铜膜成型的结构继承机制；探究实验参数对集流体和复合储能电极的孔容、表面特性、塑性变形及界面结合强度的调控机制；建立材料结构与电化学性能间的构效模型；阐明三维连续多孔集流体对提高电极储能密度的机理。所获得的复合储能电极可实现 90 度弯折，其体积能量密度可达到 500 mAh/cm<sup>3</sup>（0.1C 电流密度下，循环 150 次后），150 次循环后与第二次放电容量相比容量保持率大于 95%。采用该三维连续多孔铜膜集流体有望获得兼具短的锂离子/电子输运路径、高空间利用率和活性材料负载量、良好的力学性能和导电性的高密度复合储能电极，为发展超长续航能力的高密度储能电源提供借鉴和参考。

#### D08-P20

##### 非贵金属 Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni 纳米晶无缝集成在自支持的双模式纳米多孔铜上用于电化学析氢

孙杰松，文子，韩丽萍，陈志文，郎兴友，蒋青

吉林大学

由于对通过电解水的方式生产可再生能源氢气的迫切需求，我们需要发展非贵金属基催化剂来进行电催化析氢。这里，我们通过去合金化的方法制备了一种具有催化活性的 Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni 的核壳结构纳米晶无缝集成在三维双模式纳米多孔自支持 Cu 骨架上的 Cu-Ni-Al 的复合电极（Bi-NP Cu/Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni）用于碱性电解液中电化学析氢。其中，双模式纳米多孔 Cu 骨架（Bi-NP Cu）不仅提供了电子和电解液的传输路径，而且依靠其大比表面积来充分暴露更多具有催化活性的 Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni 的核壳结构纳米晶。Bi-NP Cu/Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni@Cu<sub>4</sub>Ni 在 0.1M KOH 电解液中展现了低的起始过电位（60 mV）和电流密度达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电位（139 mV）。小的 Tafel 斜率（110 mV /dec）和高的电化学稳定性使其有望成为碱性电解水装置中的阴极材料。

#### D08-P21

##### 基于纳米多孔金属的电催化剂设计

张维青

天津理工大学

纳米多孔金属材料具有高导电率、高比表面、洁净表面、无负载等优异性能已经在包括电催化领域展露头角。与许多拥有特定形貌的纳米颗粒相比，纳米多孔金属的三维互相贯通的孔道分布属于宏观均匀，微观无序的海绵状结构，尤其是它们的韧带表面结构在形成过程中留下的高密度的台阶缺陷。由于大量台阶缺陷的存在，相比与纳米颗粒，纳米多孔金属表面具有更高比例的低配位原子和高配位原子。理论计算结合实验结果表明在 CO<sub>2</sub> 电还原（CO<sub>2</sub>RR）和 N<sub>2</sub> 电还原（NRR）过程中低配位原子可以提高反应中间产物的吸附能，从而表现出高的反应活性。对于氧还原（ORR）过程，由于低配位数原子对中间产物的吸附能过强，低配位原子在 ORR 过程中成为无效活性位点。纳米多孔金的三维重构实验结果表明纳米多孔金属表面具有 20~30% 的高配位原子，这是传统纳米颗粒几乎不具备的。理论计算表明位于台阶底部的高配位原子可以降低反应中间产物的吸附能，如\*OH 的吸附能为~-0.1-0.15 V，远远低于在 Pt（111）晶面的吸附能，因而高配位数原子成为 ORR 的反应活性位。除此之外，利用纳米多孔金属的三维连续孔结构、自支撑、表面洁净等优点，可以在纳米多孔金属表面原位生长半导体，如 CdS、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，制备核壳型纳米多孔金属-半导体复合光电极用于氢析出光电催化研究。这类结构有望结合贵金属的表面等离子体共振（Surface Plasmon Resonance SPR）、三维电子传输通道、以及金属-半导体界面相互作用，加强光生电子-空穴对的生成速率和分离效率，从而保证半导体的光电催化性能的最大程度发挥。

#### D08-P22

##### 纳米多孔金光谱特性等效介质模型的建立

周帆，邵丽华

北京航空航天大学固体力学研究所

纳米多孔金（Nanoporous gold, NPG）有三维连续的韧带和孔洞结构，孔隙率和比表面积较大，因此在可见光范围内有独特的透射性能，即在 550 纳米波长附近处出现透射光谱的谷值。本工作利用有限元方法把纳米多孔金简化成圆柱构成的立方阵列结构，建立纳米多孔金的简化的光谱特性等效模型。计算结果表明，该模型的结果与文献相比可以更好拟合纳米多孔金的实验测量的透射光谱。模型可以很好地解释 550 纳米左右波长处透射光谱的谷值，在此波长处，结构的等效介电常数的实部和虚部基本同时为最大值，使得结构在该波长处的欧姆损耗较大，而且趋肤深度较小，因此透射光谱表现为谷值特征。550 纳米左右波长处透射光

谱谷值的明显程度与纳米多孔金镶嵌介质密切相关，随着纳米多孔金镶嵌介质介电常数的增大，透射光谱谷值越来越明显，与实验结果吻合。该模型也可以很好的解释纳米多孔金表面原子层溅射金属氧化物之后透射光谱谷值红移的现象。

仅发表论文

**D08-PO-01**

**气相水热法构建的二氧化钛纳米纤维-纳米管分级结构及其光电性能研究**

张苗

安徽大学

利用氢氟酸体系的气相水热法，在表面均匀平整的二氧化钛纳米管阵列基底上形成纳米纤维-纳米管状的分级纳米结构。反应时间分别为 1, 2, 4 小时。扫描电镜结果显示，经过合适的反应时间后（两小时），均匀的二氧化钛纳米纤维整齐地分布在纳米管上，形成分级结构。XRD 结果显示，气相水热两小时的样品，经过相同的退火条件后，其晶粒尺寸更小。所有样品的带隙在 3.2 电子伏特附近，接近锐钛矿标准带隙。在三电极系统中测试其光电响应能力，在间歇可见光照明 1000 W/m<sup>2</sup> 条件下，分级结构可以达到 12.75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，几乎是纯二氧化钛纳米管阵列的两倍之多。更重要的是，二氧化钛纳米纤维-纳米管的分级结构使得其光电流响应时间最短，比纯二氧化钛纳米管阵列结构要短得多。本研究表明，该方法可能是获得新分级结构的一种重要手段

**D08-PO-02**

**基于重组蛋白表达的微生物传感器构建及其对环境污染物硫化物的检测**

王霞

山东大学

微生物传感器是由微生物细胞与电化学装置结合而生成的生物传感器，具有稳定性好，使用寿命长等优势，近年来被广泛应用于各类污染物的检测中。将活体微生物作为生物传感器识别元件可以为多种酶促反应提供天然的内环境稳态，有助于提升酶促反应效率。

本课题组利用异源表达有硫化物：醌氧化还原酶（SQR）的大肠杆菌 BL21 细胞为生物识别元件，以具有高生物相容性且对硫化物具有催化活性的纳米多孔金（NPG）为固定化载体，制备了 *E. coli* BL21-SQR/NPG/GCE 微生物复合电极。电化学检测表明，*E. coli* BL21-SQR/NPG/GCE 对硫化钠具有宽的线性响应范围（50  $\mu\text{M}$ –5 mM），灵敏度为 18.35  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、检测限低至 2.55  $\mu\text{M}$ 。抗干扰实验表明，该电极对废水中可能存在的多种物质具有较强的抗干扰能力。利用该电极对废水中的硫化物进行测定，其测定结果与分光光度法测得的结果基本一致。所构建的 *E. coli* BL21-SQR/NPG/GCE 微生物传感器为环境中硫化物的检测提供了新思路。

对污水中硫化物的检测中，传感器的灵敏度至关重要。因而本课题组在 *E. coli* BL21-SQR/NPG/GCE 微生物复合电极的基础上，结合具有高效电子传递效率和优异导电性的还原氧化石墨烯（rGO）构建 *E. coli* BL21-SQR/rGO/NPG/GCE 电极，进一步提升对硫化物监测的灵敏度。所构建的 *E. coli* BL21-SQR/rGO/NPG/GCE 电极对同等浓度硫化物的检测信号是前文 *E. coli* BL21-SQR/NPG/GCE 的三倍，最低检测浓度低至 20  $\mu\text{M}$ ，灵敏度提升至 23.5  $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、检测限降低至 0.85  $\mu\text{M}$ ，证明 rGO 在电极表面的负载极大的提升了电极的传感性能。同时，*E. coli* BL21-SQR/rGO/NPG/GCE 电极也展现出了较好的稳定性、重现性和抗干扰能力。

综上，以微生物细胞作为传感器的识别元件既结合了酶对底物的催化效率以及良好的选择性，同时具备了微生物传感器稳定性较好、制备简便且成本低等优势。同时，将上述重组微生物细胞与兼具结构和功能双重属性的纳米材料结合构建复合电极兼具非生物电化学传感器、酶传感器和微生物传感器的优势。利用异源表达有重组蛋白的微生物细胞和纳米材料的协同作用可实现对环境污染物的特异、高效和灵敏性检测。

**D08-PO-03**

**纳米结构在 CO<sub>2</sub> 催化还原中增强选择性**

杨文朋，钱立华

物理学院

本研究用化学还原法合成了约 100 nm 大小的金银合金壳颗粒并在 0 °C 70% 的硝酸中腐蚀 5 min 得到多孔金银合金壳。



多孔金银合金壳在适当的过电位下相对于氢进化有较高的  $\text{CO}_2$  还原效率和活性。将多孔金银合金壳滴在玻碳电极上，随着厚度增加，析氢活性和 CO 活性明显改变，这是由于扩散梯度的影响，扩散限制可以抑制氢的进化和  $\text{CO}_2$  还原。这些结果说明  $\text{CO}_2$  还原选择性的改变不能完全归因于表面活性位点的固有选择性。表面结构、电极纳米结构和电解质成分之间的复杂相互作用可以影响实验的选择性。多孔纳米结构是调节  $\text{CO}_2$  还原催化选择性的有力工具，具有与微米结构不同的性质。