

# Symposium D11

## Nanoporous Metal Materials

### 纳米多孔金属材料

2017年7月8-12日

**分会主席:**

丁轶

天津理工大学

金海军

中国科学院金属研究所

郎兴友

吉林大学

**联系人:**

王建

天津理工大学

电话: 18522722730

邮箱: wangjian2730@tjut.edu.cn

## D-11. 纳米多孔金属材料

分会主席：丁轶、金海军、郎兴友

### D11-01

#### 呼吸式三维多级结构电极的高容量和高稳定锂储存

蒋青, 郎兴友

材料科学与工程学院, 吉林大学

由于其锂存储的高理论容量, 过渡金属氧化物在取代锂(钠)离子电池当前碳基负极材料, 进一步提升其能量存储密度满足日益增长需求具有重要的应用前景。然而, 它们在反复的充放电过程中通常会遭遇巨大的体积变化, 致使在材料层面以及电极层面出现很多问题, 如材料粉碎、固体-电解液界膜 (SEI) 的不稳定和电极的破坏。在本次报告中, 我们提出了以具有三维多级结构的可呼吸锂离子复合电极来解决所有这些关键问题。该复合电极基于一种典型的转换型过渡金属氧化物——四氧化三铁, 其纳米颗粒构架于三维镍纳米管阵列集流体上, 表面并被  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  包覆 ( $\text{Ni}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ )。  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  包覆层通过可逆的形貌转变调节内部  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的锂离子插入/脱出, 保护它们防止粉碎和从镍纳米管阵列集流体上剥落, 保证电极完整和离子/电子的有效传输。在容量贡献方面,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  包覆层不仅可以通过自身的插入机理容纳额外的锂离子, 还可以有效捕捉电解液  $\text{LiPF}_6$  在首圈放电过程中分解形成的高容量产物  $\text{LiF}$  而为系统提供额外的容量。得益于以上这些优点,  $\text{Ni}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$  电极展现出优越的循环稳定性和高容量的储锂能力, 在放电速率为 1 C 时循环 1000 次后容量保持在  $1450 \text{ mAh g}^{-1}$ , 为初始容量的~96%。

### D11-02

#### 基于纳米多孔金膜表面等离子体共振特性的高灵敏度生化传感器

祁志美, 王丽, 逯丹凤, 高然, 程进

中国科学院电子学研究所

优化光电薄膜器件性能的关键技术之一是精确控制薄膜厚度。虽然纳米多孔金膜(NPGF)具有独特的光电特性, 是一种古老而现代的先进功能材料, 其在光电薄膜器件上的应用寥寥无几, 究其原因主要是传统的 NPGF 制备方法与现代光电薄膜器件工艺不兼容, 不能调控 NPGF 厚度。我们在前期工作中利用“溅射沉积-低温脱合金”两步法制备出厚度精确可控的大面积均匀的 NPGF, 进而利用 NPGF 实现超灵敏表面等离子体共振(SPR)传感器。我们按照理论指导, 将 NPGF 厚度控制在 60nm, 以优化其 SPR 传感特性。实验采用 Kretschmann 棱镜耦合结构观测到 NPGF 在空气中具有明显的 SPR 吸收峰, 理论与实验的拟合结果指出 NPGF 孔隙率约为 0.38。利用 NPGF-SPR 传感器很容易实现 nM 量级的化学小分子的非特异性探测, 其灵敏度比常规 SPR 传感器高数倍。通过利用成熟的硫-金表面化学对 NPGF 进行抗体修饰, 实现了对水中 pM 量级苯并芘的免疫探测。实验还利用 SPR 耦合发射技术观测到基于 NPGF 的定向拉曼光谱, 并对文献报道的 NPGF 较低的 SERS 增强因子进行了合理解释, 更多结果将在会议报告中展示。

### D11-03

#### 多孔金属在痕量物质检测中的应用

张玲

上海理工大学

以多孔金属为基底材料, 采用表面增强拉曼散射光谱和表面增强荧光散射光谱实现了痕量物质检测。通过物理和化学方法控制和改变纳米多孔金的形貌, 得到密集“hot spots” SERS 基底, 有效地提高了多孔金对吸附其表面的分子拉曼信号的增强活性, 实现了染料分子和 DNA 分子的单分子检测。基于多孔金的纳米结构材料, 设计和制作了多种适用于重金属离子灵敏检测的光学芯片。其中, 采用标的 Aptamer 修

饰纳米金属基底，利用增强拉曼光谱，实现了对重金属汞离子的筛选和检测，检测极限高达 sub-ppt(该方法将 Aptamer 与 SERS 技术相结合，解决了拉曼光谱不能直接检测到重金属离子的问题，使该技术兼具高灵敏度、高区分度等优点；采用染料分子修饰过的多孔金基底，利用增强荧光光谱，同样实现了对汞离子灵敏检测，且基底抗干扰能力，对有机汞和无机汞都有很好的响应，并可循环使用。相较于其他纳米结构材料，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。

#### **D11-04**

##### **纳米多孔金属的表面等离子激元及应用**

钱立华，杨文朋

华中科技大学

由三维连续空隙和纳米韧带组成的纳米多孔金属，不仅兼具纳米材料、多孔材料和金属材料的优良特性，而且多孔金属在光场作用下表面自由电子相互作用能够产生表面等离子激元。由于表面等离子激元具有独特的光学特性，在数据存储、超分辨成像、光准直、光催化、太阳能电池、生物化学传感器以及负折射率材料等方面具有广阔的应用前景，成为众多国内外学者重视的热点研究领域之一。表面等离子激元强烈地依赖于金属纳米结构的形状、尺寸、材料及周围介质环境。通过采用纳米多孔金薄膜可以提高等离子体共振传感器的灵敏度。然而，由于纳米多孔金膜表面等离子体共振电场较弱，限制了其在表面拉曼增强、等离子体催化等领域应用。本文通过合成纳米多孔金壳结构，探究了其表面等离子体增强、折射率传感及催化性能，研究发现纳米多孔金壳结构可以显著增强等离子体电场，从而表现出优异的等离子体催化性能，与金纳米颗粒相比，纳米多孔金壳结构使得催化反应的动力学参数提高 100 倍。

#### **D11-05**

##### **三维可视化纳米多孔金催化剂表面低配位原子**

刘攀<sup>1</sup>，管鹏飞<sup>2</sup>，陈明伟<sup>1</sup>

1. 上海交通大学材料科学与工程学院

2. 中科院北京计算科学研究中心

纳米多孔金属内部存在相互连通的三维纳米孔洞，其具有很大的比表面积和很高的表面能，可用于基于材料自身的催化领域或基于负载的能源存储领域。一直以来，研究纳米金催化剂在氧化反应中（醇类、胺类、一氧化碳等的氧化）的起源，在化学界一直是个热门而富有争议的话题。纳米金的本征催化活性来源研究极大程度受载体的影响，如金纳米颗粒和氧化物之间的电荷传递效应、晶格失配诱导的应变效应、氧气溢出效应等。而无需支撑的单片纳米多孔金属在相对大的特征尺寸范围（大于 30 纳米），能展现出与临界尺寸仅为 5 纳米的金颗粒相似的催化活性，从而提供了一个优异的模型体系去探索氧化反应潜在的催化机理。通过利用传统的电子显微镜表征术，广泛的研究认为纳米金的催化活性与表面低配位原子有密切联系。但是，仍然缺乏对纳米多孔金的催化活性与表面低配位原子数目的内在关联性研究。对于纳米金颗粒催化剂，一般以规则的多面体以及凸曲面的形式存在，与其相比，纳米多孔金属则拥有复杂的三维架构以及凹凸曲面。定量化研究表面原子组态是理解纳米多孔金属催化活性以及纳米金催化机理的关键。利用球差矫正扫描透射电镜定量化分析纳米多孔金的二维原子序数衬度像照片，再结合离散三维重建技术，从原子尺度测量三维纳米多孔金的几何形貌和纳米多孔金表面的低配位数原子分布。

#### **D11-06**

##### **原子分辨的表面成分表征在纳米多孔金属研究中的应用**

罗俊, 丁轶

天津理工大学电镜中心&天津市先进多孔功能材料重点实验室

材料中元素的分布及其演化是材料结构的基本信息之一,也是材料性能的根源之一。因此,对这些基本信息的精细表征和理解是阐释材料构效关系的根本环节之一。鉴于以上目的,国内外学术界已经能够在球差校正扫描透射电子显微术(STEM)中通过具备高束流密度的电子束和先进能谱仪系统清楚表征材料的元素成分在每个原子柱上的分布。这种方法已被成功用于揭示材料内部元素成分的精细分布及其演化,取得了巨大进展<sup>[1,2]</sup>。

我们最近也将上述方法成功用于数种纳米多孔金属催化剂表面的元素成分表征上,不仅清楚阐明了催化剂表面上的每种元素的单一晶格结构及其相互之间的外延生长结构,而且在原子分辨的尺度上揭示了这些表面结构在电化学过程中的演变,并获得同时具备高催化活性和高稳定性的催化剂表面结构。这些工作为调控纳米多孔金属催化剂的表面结构及其电催化性能提供了一定的数据基础。

参考文献

[1] Jiang, Y., Wang, Y., Sagendorf, J., West, D., Kou, X. F., Wei, X., He, L., Wang, K. L., Zhang, S. B. & Zhang, Z. *Nano Lett.* 13, 2851 - 2856 (2013).

[2] Kothleitner, G., Neish, M. J., Lugg, N. R., Findlay, S. D., Grogger, W., Hofer, F. & Allen, L. J. *Phys. Rev. Lett.* 112, 085501 (2014).

## D11-07

### 纳米多孔金属的“力电转换”性能研究

邵丽华<sup>1</sup>, Joerg Weissmueller<sup>2</sup>

1. 北京航空航天大学

2. Hamburg University of Technology

通过控制电荷和表面应力,使得纳米多孔金属的“表面应力诱发伸缩效应”是三维块体多孔金属的一个非常独特的功能应用。随着电极电位变化导致的表面应力变化,纳米多孔金属/碳会发生可逆的膨胀、收缩,并能将电能转化为机械能。据此,纳米多孔金属曾被报道可作为一种新型致动器,甚至可作为“人造肌肉”应用。

纳米多孔金属致动器是将电信号转变为机械运动;通过理论研究发现,如果在纳米多孔金属上作用往复变化的外力,应该也会有电信号输出。通过力-电-化学耦合原位实验装置,使用动态机械分析仪在纳米多孔金样品上施加具有不同频率变化的外力,测得样品的输出电流/电压也按外力的频率变化,且振幅稳定,与理论预测能够很好的吻合。证明纳米多孔金具有将机械运动信号转变为电信号的“力电转换”性能,使其在力或振动传感器方面有着潜在的应用价值。

## D11-08

### 基于规则纳米多孔的强电子关联氧化物电极具有超高功率密度赅的电容器

刘博天

吉林大学

赅电容器是一种通过在赅电容材料固体电极/电解液界面处发生氧化/还原反应而实现电荷存储/释放的超级电容器,比静电吸附/脱附的双电层电容器具有更高的能量存储密度。由于其具有充放电时间短、功率和能量密度高、使用寿命长、安全稳定性高等特点,在移动通讯、信息技术等领域有着重要的应用前景。其常规的氧化物、氢氧化物等赅电容材料以其原料绿色无毒、储量丰富、电荷存储密度高等特性受到广泛关注。然而,这些材料通常导电性差,难以满足在快速充放电所需求的快速电子运输能力等缺点,限制了其能量存储服役性能。虽然在广泛的研究中纳米结构碳材料常被作为导电介质引入到赅电容材料以增强其导电性能,但宏观电极中的电子运输仍受限于赅电容材料/碳界面和包裹绝缘赅电容材料的碳导体间的高接

触电阻。因此，基于这类复合材料电极的赝电容器仅表现出有限的增强性能。然而，金属氧化物  $V_2O_3$  在  $\sim 160K$  发生绝缘体-金属转变使其在室温下不仅能通过表面氧化还原反应实现高密度的电荷存储，而且具有  $\sim 10^3 S cm^{-1}$  的导电率，有利于快速充放电的电子输运。基于聚苯乙烯微球模板，制备了三维多孔结构的  $V_2O_3$  框架，并在此基础上构建了  $V_2O_3/MnO_2$  三维异质结构。在  $V_2O_3/MnO_2$  共格界面处形成的 V-O-Mn 键使高电阻率的金属氧化物  $MnO_2$  ( $\sim 10^{-5}-10^{-6} S cm^{-1}$ ) 在界面附近呈金属态，降低了界面接触电阻。该三维异质结构具有高速电子( $V_2O_3$  框架)和离子(孔道)输运网络，能迅速将  $MnO_2$  表面层氧化还原反应所产生的电荷经 V-O-Mn 界面转移，使  $MnO_2$  的比容量达到其理论值的  $\sim 95\%$  ( $\sim 1300 F g^{-1}$ )。基于该三维异质结构的赝电容器比功率和比能量密度分别达到了  $422 W cm^{-3}$  和  $94 mWh cm^{-3}$ ，且经过 15000 次循环测试后，其比容量仍保持  $\sim 86\%$ 。 $V_2O_3$  框架  $V_2O_3$  框架

## D11-09

### 低致密度纳米多孔金反常的电化学驱动性能

刘枫<sup>1,2</sup>，叶兴龙<sup>1</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(联合)实验室
2. 中国科学院大学

对于纤维状的固体来说，表面应力在轴向产生的应变远大于径向的应变。所以可以推测，在纳米多孔金中，表面应力变化导致的纳米多孔金尺寸变化应该会随致密度降低而增大；或者说会随纤维状孔棱(相对于类似球状的孔棱节点来说)所占比例的升高而增大。我们研究了一系列结构尺寸相同致密度不同纳米多孔金样品的电化学驱动性能，发现在电位循环扫描过程中，由表面充放电引起表面应力改变导致的样品尺寸变化随致密度降低而减小。这与推测的结果是相反的。而且进一步的实验结果，排除了以下因素造成这个反常现象的可能性，包括样品吸附氧的表面状态，金的弹性模量对于所处电位和自身尺寸的依赖性，由电解腐蚀速率差异导致的不同致密度样品的结构差异，以及实验中测量样品尺寸变化时施加的外力。这个反常现象的解释还需重构纳米多孔金结构并定量标征样品对表面应力改变的弹性响应。尽管上述机理仍不清楚，但本工作的发现不仅有助于发展高性能纳米多孔金属驱动器，而且对于提高纳米多孔金属电极在使用中的稳定性也是有益的。

## D11-10

### 基于非晶合金的纳米多孔金属及其复合材料的制备和性能研究

吕昭平

北京科技大学新金属国家重点实验室

纳米多孔金属是近年来发展起来的一类新型纳米结构材料，在催化、传感和能源等领域具有广泛的应用前景。目前主要采用晶态合金作为前驱体来制备纳米多孔金属，使用非晶合金的研究甚少。但单一均匀且成分可调的非晶合金前驱体，有利于获得均匀、易于调控的纳米孔结构和性能。因此，本课题组采用不同非晶合金系作为前驱体，通过脱合金化制备出一系列具有优异结构和功能特性的新型纳米多孔金属及其复合材料，并对其微结构演变和性能进行了系统研究。本报告涵盖以下内容：

#### (1) 纳米多孔 Ag 和 Cu 材料的制备和孔结构调控

分别以 Ag-Mg-Ca 和 Cu-Zr-Al 非晶合金体系作为前驱体制备出一系列微结构可控的、厚度可控的三维均匀纳米多孔银和铜材料。在系统研究工艺条件和成分与纳米多孔微结构之间的内在联系，探讨了纳米多孔材料的形成机理。

#### (2) 纳米多孔银的应用

使用纳米多孔银作为拉曼散射基底，表面增强拉曼散射局部增强因子达到了单分子检测水平，同时孔径越小，SERS 性能越强。使用纳米多孔银作为超级电容器电极材料的基底和集流体，制备得到具有三维双连续多孔壳/核结构的纳米多孔银/ $MnO_2$  复合电极材料， $MnO_2$  的比电容达理论值的  $\sim 80\%$ ，具有作为电化

学超级电容器电极材料的应用潜力。

### (3) 纳米多孔铜的应用

以纳米多孔铜薄膜作为基底，制备具有“三明治”分层结构的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米线/纳米多孔铜复合材料，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葡萄糖的活性，在人体血糖检测方面具有很大的应用潜力。

以纳米多孔铜作为衬底，制备得到具有高比表面积  $\text{CuO}$  纳米线/纳米多孔氧化铜复合材料，该复合电极表现出良好的葡萄糖催化氧化活性，同时也可以应用于亚甲基蓝染料的氧化降解，有效克服了传统  $\text{CuO}$  纳米颗粒容易团聚和吸附能力小的缺陷，表现出更强的氧化降解活性和良好的循环稳定性。

## D11-11

### 非晶态合金在纳米多孔催化材料合成方面的应用

朱胜利<sup>1,2</sup>，徐文策<sup>1</sup>，崔振铎<sup>1</sup>，杨贤金<sup>1</sup>，井上明久<sup>1</sup>

1. 天津大学材料学院
2. 天津市材料复合与功能化重点实验室

本文以非晶态合金作为起始材料，采用脱合金的方法合成具有纳米多孔结构的金属、金属氧化物、金属硫化物以及复合的催化材料，主要考察其光催化降解有机小分子、电催化醇类的氧化、电解制氢以及氧还原、超级电容器性能等等，可应用于染料敏化太阳能电池电极、污水处理、电解水制氢、醇类燃料电池电极、能源存储等多个领域。目前已经开展的研究包括：纳米多孔结构的  $\text{TiO}_2$  及其在光催化、光电转换方面的应用；纳米多孔  $\text{CuS}$  及其在光催化方面的应用；纳米多孔  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$  复合材料及其在电解制氢方面的应用；纳米多孔  $\text{PdCuS}$  合金及其在电解制氢方面的应用；纳米多孔  $\text{Pd}/\text{CuO}-\text{TiO}_2$  复合材料及其在催化醇类氧化方面的应用；纳米多孔  $\text{FeCoP}$  合金及其在超级电容器方面的应用

## D11-12

### 基于非晶合金制备纳米多孔金属材料

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，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，我们设计研制了多体系非晶合金先驱体材料，通过组分筛选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和纳米多孔非晶合金材料）。研究表明，该类纳米多孔材料在催化、降解、储能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，可在制备微纳米多孔材料领域有着广阔的应用前景。

## D11-13

### 先驱体非晶合金的优化设计和纳米多孔金属性能的调控

秦春玲，王志峰，祝江赛，王晗，赵维民

河北工业大学

近年来，纳米多孔金属材料以其独特的结构特征和一系列新颖的物理化学特性已成为新材料与纳米技术领域广受关注的研究热点，该材料在分离过滤、电催化、生物医学传感器及新能源技术等众多领域有着巨大的应用前景。脱合金法法是制备纳米多孔金属的简捷、高效方法之一。

目前采用脱合金技术制备纳米多孔金属大多集中于几种被人们所熟悉的二元或少数三元固溶体合金、单相及双相金属间化合物。前驱体合金成分的设计和微观组织结构对脱合金化产物的形成、孔洞/韧带结构、多孔材料的柔韧性及其性能有着重要的影响。与传统晶态合金相比，多组元非晶合金没有晶界等缺陷、成分范围较宽、组元可调，便于通过合金成分设计实现纳米多孔金属微观结构和性能的调控。

该项研究中，我们以铜基、镍基非晶合金作为初始合金，通过优化设计非晶合金的成分及控制脱合金工艺，制备出一系列具有独特孔洞结构和优异性能的纳米多孔铜、纳米多孔镍及纳米多孔铜银双金属合金。采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜及电化学法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电化学储能特性和抗菌性能。

## D11-14

### 脱合金化制备纳米多孔金属及其催化性能研究

秦凤香<sup>1</sup>，淡振华<sup>2</sup>，季川<sup>1</sup>

1. 南京理工大学 材料科学与工程学院

2. 南京工业大学 材料科学与工程学院

铁基纳米晶软磁合金由于其内部独特的纳米晶体  $\alpha$ -Fe 相和残存非晶连续相的共存实现了饱和磁密度的增加和矫顽力的降低，实现了低铁损，NANOMET®将成为新一代的铁基软磁材料。但  $\alpha$ -Fe 晶体相和残存的非晶相的电化学稳定性上存在一定差异将导致选择性溶解反应发生。纳米晶可以成为一种制备非晶多孔材料的前驱体合金。

通过室温下在酸性溶液中进行脱合金化处理后，去除活性相，实现纳米多孔材料的制备。通过 SEM、TEM 表征后发现纳米多孔结构形状和尺寸上都与前驱体铁基纳米晶合金中的  $\alpha$ -Fe 的特征存在相似性。通过纯电电极和非晶条带的电化学测定发现 Fe 在酸液中活性高于非晶条带。实验结果也证明在酸性溶液中  $\alpha$ -Fe 晶体相发生了优先溶解并逐渐溶出，而其周边的残存非晶连续相在相同条件下具有更高的电化学稳定性，得以保留，最终形成纳米多孔结构。

此类纳米多孔材料的形成主要是受到纳米晶相与非晶相之间形成的微观耦合单元作用下，形成结构上具有一定遗传性的纳米多孔非晶特殊结构。

## D11-15

### 非晶和晶态材料脱合金对纳米多孔结构演变的影响比较

曾宇乔，莫丹，张旭海，蒋建清

东南大学

脱合金法是一种选择性的腐蚀行为，其产生的纳米多孔金属（NPM）在催化和传感等领域性能突出，使得传统的电化学现象与纳米材料、燃料电池等尖端高科技联系在了一起，引起了学术界的广泛重视。如今，脱合金法已被运用到多种晶态合金体系中制备 NPM，如 Ag-Au、Al-Ni、Ni-Pt 和 Mn-Cu 等。在这类金属体系的脱合金过程中，NPM 的结构演变主要取决于金属-电解液界面上惰性元素的扩散和活泼金属元素溶解之间的竞争和平衡，最终形成的金属韧带晶体取向与母合金保持一致。近年来由于非晶前驱体可以为 NPM 提供更广阔的成分设计区间、具有更均匀的前驱体结构等优点，被广泛使用于脱合金制备 NPM。非晶没有晶界，而脱合金后形成的金属韧带则为晶态，这使得纳米多孔结构的形成和演变过程相对传统的 Ag-Au 等体系更加复杂。目前相关的研究工作主要集中在 Au-Ag 晶态和金和 Au-Ag 基非晶合金脱合金产物结构的比较。但由于脱合金母相成分不同，纳米多孔结构的差异很难仅归因于晶态或非晶态的影响。鉴于此，本研究采用晶态  $\text{CuTi}$  和非晶  $\text{CuTi}_2$  为脱合金母相材料，观察和比较了这两个体系在脱合金过程中金属韧带尺寸和形态、晶态尺寸和取向随脱合金温度和时间变化的演变规律。研究表明，非晶态在纳米多孔结构形成的初期与晶态材料相似，取决于金属-电解液界面上惰性元素的扩散和活泼金属元素溶解之间的竞争，但在中后期韧带粗化过程中，表现出更高的粗化驱动力，且结构表现出更显著的温度敏感性。

这可能归因于非晶态和金脱合金后韧带中产生的大量纳米晶晶界，这些晶界可为原子扩散提供快速通道，从而使得体扩散在后期粗化过程中的作用变得不可忽略。

#### D11-16

##### 纳米多孔材料研究及在锂离子电池中的应用

张世超

北京航空航天大学材料科学与工程学院

多孔材料由于具有三维结构、比表面积高、质量轻等特点在锂离子电池中可作为电极活性材料载体或集流体。三维多孔集流体能够提供良好的导电网络、减小电极极化现象、缓解高比容量材料的“体积效应”等。课题组开发了一系列的三维集流体及三维电极材料，包括三维纳米多孔、三维纳米阵列、三维纳米网络结构。基于去合金化法，分别以 Al-Cu、Mn-Cu、Al-Cu-Sn 合金作为前驱体，制备了具有三维纳米多孔结构、分级多孔结构等金属铜基集流体及其复合电极。分析了前驱体合金相组成、相结构、去合金化条件对产物组成、形貌等影响，并尝试分析了去合金化机理及过程。基于三维纳米多孔铜基的复合电极，相对于平面电极，具有更高的单位面积容量、更好的循环稳定性。

#### D11-17

##### 纳米多孔金属材料在选择性催化加氢反应中的应用研究

包明<sup>1</sup>，卢焯<sup>1</sup>，冯秀娟<sup>1</sup>，张伟<sup>1,2</sup>，金铁男<sup>1,3</sup>，山本嘉则<sup>1,3</sup>

1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室
2. 大连理工大学材料科学与工程学院
3. 日本东北大学原子分子材料高等研究所

催化加氢反应广泛应用于医药、农药及功能材料分子的创制，开发催化剂可回收的选择性催化加氢反应研究，推动可持续化学的发展，是催化及有机合成化学的研究热点问题之一。

本文系统研究了纳米多孔金属材料作为催化剂，在有机合成反应中的应用研究。例如，我们研究发现纳米多孔金属材料不仅可应用与氧化反应及还原反应，如醇和胺的氧化反应、含不饱和键化合物（炔烃、亚胺和  $\alpha,\beta$ -不饱和醛）的加氢还原反应，而且还可以应用于炔基芳香醛与炔烃的成环反应、氧化脱氢偶联构筑新 C-C 键反应和 C-X (X = B、Si) 键的反应中。

首次揭示了残留银的量对纳米多孔金 (AuNPore) 材料的微观结构、物理化学性质和催化选择性的影响。扫描电镜照片显示纳米多孔金属材料 Au<sub>>99</sub>Ag<sub>1</sub>NPore 的孔径大小为 25-40 nm，而残留银含量多的 Au<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub>NPore 具有较大的韧带尺寸 (50-75 nm)，这意味着其催化反应活性低。X-射线光电子能谱测试结果表明，与 Au<sub>>99</sub>Ag<sub>1</sub>NPore 相比较，在 Au<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub>NPore 中，金原子带有部分正电荷，而银原子带有部分负电荷。催化反应研究结果表明，在氧化反应中，Au<sub>90</sub>Ag<sub>10</sub>NPore 的催化活性要优于 Au<sub>>99</sub>Ag<sub>1</sub>NPore，而在还原反应中，催化活性正好相反。

我们的初步研究结果表明，可将纳米多孔金属材料用作纳米骨架催化剂，应用于有机合成化学领域，这是一种完全不同于传统纳米粒子催化剂的新一代结构型纳米催化剂，仍有许多未解之谜，值得深入系统研究。

#### D11-18

##### 柔性自支撑多级纳米多孔合金高效催化产氢性能研究

康建立，张国良

天津工业大学

氢能作为当前最有望解决能源危机和环境污染的新型能源之一已被广泛关注。但传统的电解水制氢的槽电压远高于水的理论分解电压 (1.23 V)，且铂等贵金属催化剂成本太高，无法规模化应用。因此，迫切



需要开发新型高效的非贵金属催化剂。本文通过铜辊快淬法制备双相四元 (NiFeMoMn) 固溶母合金, 然后采用脱合金化法制得一种新型柔性自支撑多级纳米多孔合金催化剂。XRD、SEM 和 TEM 等表征发现母合金由贫钼区和富钼区的两个固溶 FCC 相组成。由于贫 Mo 相具有更低的化学势, 在脱合金化过程中贫钼相中的 Mn 首先析出, 形成纳米多孔结构 (2-4nm); 而富 Mo 区未完全腐蚀起到三维连续自支撑骨架作用, 同时在贫 Mo 相和富 Mo 相之间形成大量孔径在 150nm 左右的大孔, 从而形成具有机械强度的自支撑多级纳米多孔合金催化剂。电化学性能测试表明: 在 1M KOH 溶液中, 电流密度为 100mA/cm<sup>2</sup> 和 200mA/cm<sup>2</sup> 时, 合金电极的过电位分别为 133mV 和 211mV, 远小于纯铂片 (359mV 和 502mV), 且其塔菲尔斜率值仅为 35mV/dec, 从而表现出优异的催化动力学。由于合金具有良好的机械性能, 可使催化剂在大电流下保持稳定, 满足工业大电流生产需要。实验证明, 在大电流密度 1250mA/cm<sup>2</sup> 下进行 10 小时稳定性测试, 发现材料不变形且活性基本不衰减。

同时, 此新型纳米多孔合金电极进行简单极化处理后亦可作为高效的产氧催化剂, 在 OER 反应中, 电流密度为 10mA/cm<sup>2</sup> 和 100mA/cm<sup>2</sup> 时, 过电位仅为 265mV 和 367mV, 这与文献报道的大部分高效产氧催化剂相当。因此, 本文制备的柔性自支撑多级纳米多孔合金作为双功能催化剂, 可在很大程度上简化电解槽结构, 降低成本, 从而有利于工业化应用。

## D11-19

### 纳米多孔金属在氢能源领域的应用

杨春成

吉林大学

纳米多孔金属独特的三维双连接相互贯通的网络结构使其具有超高的电导、较大的比表面积和超短的离子扩散距离, 在超级电容器、锂离子电池等领域已经展现出优异的电化学能量存储和转化性能。最近, 我们将纳米多孔金属扩展应用于氢能源领域, 开展了高性能储氢合金复合电极和氢析出反应催化剂的设计开发与电化学性能的研究。

为了提高储氢合金的高倍率放电性能, 我们设计了一种纳米多孔镍/储氢合金复合电极材料, 并结合水热法和热还原法实现了其可控制备。该复合材料表现出优异的倍率性能, 在放电电流密度为 3000 mA/g 时, 其容量保留率高达 44.6%, 是单独储氢合金(18.8%)的 2.4 倍。

二硫化钼是一种有潜力的氢析出反应的非贵金属催化剂。但是, 活性位置较少以及导电性不好限制了其广泛应用。通过与高导电性的纳米多孔镍和石墨烯进行复合, 我们发展了提高二硫化钼催化性能的新策略。该复合材料的起始过电势为 85 mV, 塔菲尔斜率为 71 mV/dec, 并且具有优良的循环稳定性。

## D11-20

### 三维纳米多孔结构金属化合物的设计, 制备及其电催化分解水性能研究

谭勇文

湖南大学材料科学与工程学院

脱合金方法常应用于制备具有高效催化特性的纳米多孔金属材料, 然而过渡金属化合物具有稳定的离子或者共价键和高的形成能, 故在脱合金的过程中难以实现原子扩散, 因此常规的脱合金法不适合用来制备纳米多孔金属化合物。在这里我们将介绍一种新颖的选择电化学刻蚀方法来制备纳米多孔金属化合物, 通过选择性电化学刻蚀金属-金属化合物合金中活泼的金属相, 而相对稳定的金属化合物相仍然能够保留了其纳米多孔结构的骨架。受益于大的电催化活性面积以及连续的三维多孔的结构, 这类具有可调控孔隙尺寸和孔隙度的纳米多孔金属化合物表现出优异的多功能电催化特性。

## D11-21

## 铂肤 Cu-Pt 催化剂氧还原反应活性的表面应变调控机理

邓磊<sup>1</sup>, 刘迅林<sup>1</sup>, 宋明可<sup>1</sup>, 张兴明<sup>1</sup>, 邓辉球<sup>2</sup>, 胡望宇<sup>2</sup>, 汤剑锋<sup>1</sup>

1. 湖南农业大学
2. 湖南大学

表面 Pt 覆盖的核壳、多孔、框架结构等 Pt 肤纳米催化剂呈现出优异的氧还原反应 (ORR) 活性。通常认为 Pt (111) 面是 ORR 的活性位点, 而精巧设计的实验和理论计算表明, 通过应变工程使得 Pt{111} 表面处于较小压应变可使表面铂 d 带中心下降, 减弱含氧基团吸附能力, 从而提高本征 ORR 活性。

本工作针对 Cu-Pt 催化剂, 利用 DFT 方法计算了 4% 压应变到 3% 拉应变下 Pt-Cu-Pt(111) 面的 ORR 反应物吸附能和分反应势垒, 考察了表面弹性应变对吸附能、势垒以及反应路径的影响; 进一步计算了 {111} 面主导的八面体单晶和二十面体多重孪晶 Pt、Cu@Pt 与 Pt@Cu@Pt 核壳结构纳米粒子表面应变和氧原子吸附能。

结果表明, 对于 Pt-Cu-Pt(111) 表面, 随着应变从 -4% 压应变逐渐演变为 3% 拉应变, 表面铂 d 带中心随应变线性升高, 从而吸附能 (绝对值) 与活化能垒随应变线性增加, O 原子的增加趋势最明显, 但最终产物 H<sub>2</sub>O 对应变不敏感。弹性应变对分反应势垒的影响也是线性的, 但氢化分反应势垒与氧解离分反应趋势相反。于是, 不同的应变范围对于三条 ORR 分反应路径有高度选择性。纳米粒子的计算结果表明, 表面配位环境的不均匀性, 导致表面原子应变和吸附能均存在不均匀性。顶角和棱边原子具有相对于径向向内弛豫的趋势, 平台面原子相反, 且沿面内有收缩趋势, 其体应变呈现微弱拉应变的平均效果。这种不同位置以及不同方向的应变不均匀性导致吸附能在表面呈现有趣的分布。以 O 原子吸附能为描述子, 发现 Pt@Cu@Pt 表面中心位置吸附能低于 Pt(111) 面约 0.2eV, 对应于文献中火山曲线顶点, 即最优 ORR 活性位。通过对平整表面和规则形貌等模型催化剂的 ORR 反应机理的深入研究, 可望为通过构筑合金核、多层铂壳、多重孪晶形貌纳米催化剂, 实现 ORR 活性的表面应变调控提供理论指导。

## D11-22

### 高电催化活性的纳米多孔(Pt<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al/Pt (TM=Fe,Co,Ni)金属间化合物

姚瑞琪  
吉林大学

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 商业化的巨大需求引起了对更高效的氧还原反应 (ORR) 催化剂的广泛研究。铂基过渡族金属合金催化剂凭借他们的高催化活性显示出真正的潜力去推广应用于汽车的低温燃料电池。然而, 他们在实际应用中, 存在结构的稳定性不足和铂-过渡金属合金低形成热引起的耐久性不足等问题。这里我们报道通过去合金化方法制备具有核壳结构的纳米多孔三元合金金属间化合物 NP (Pt<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al (TM=Fe, Co, Ni)。通过配体效应和应力效应引起的 d 带中心下移改变了 Pt 表面的电子结构从而调整对中间产物 OOH\* 的吸附能, 以此显著提高了其在电压为 0.9V (相对于 RHE) 时的特征催化活性以及质量活性。同时, 由于 Pt-Al 和 TM-Al 键高的负生成热抑制各成分的演变和内部 TM、Al 原子的进一步溶解, 使得此类催化剂具有良好的稳定性。

## D11-23

### 铁基纳米晶软磁材料中晶体相的选择溶解行为

淡振华<sup>1</sup>, 秦凤香<sup>2</sup>, Nobuyoshi Hara<sup>3</sup>

1. 南京工业大学材料科学与工程学院
2. 南京理工大学材料科学与工程学院
3. Department of Materials Science, Tohoku University

纳米多孔金属因其优异的性能, 如高比表面积、低密度、高导电率和高导热率等特点, 受到广大研究者的关注, 并有望在能源及催化等领域得到广泛应用。本文主要目的是对脱合金化获得的纳米多孔结构进

行调控,并对不同体系纳米多孔金属的催化性能进行研究。具体研究方法采用化学脱合金化法和电化学脱合金化法,在不同溶液中对不同体系非晶合金前驱体进行脱合金化处理,利用 SEM, TEM 及 XPS 等方法对脱合金化结构进行形貌观察和元素分析,并利用 UV 光谱分析对样品的光催化性能进行研究。研究结果表明,在非晶合金前驱体中添加微量低表面扩散元素(Au, Ag, Pd, Pt 等)及溶液中添加有机大分子,可抑制脱合金化过程中元素的扩散,降低纳米多孔孔径;纳米多孔结构在进一步的化学处理中可获得的纳米多孔/氧化物复合结构,其异质结构有效抑制光生电子与空穴的复合,提高其光催化效率。

结论如下:通过前驱体合金中添加低表面扩散元素及脱合金化过程中有机物的添加抑制元素表面扩散过程,进而可调控纳米多孔的结构特征,获得具有优异催化性能的纳米多孔金属及其复合结构的催化剂。

#### **D11-24**

##### **纳米多孔 Fe 基非晶合金的制备及其性能研究**

靳宇,左磊,徐洪杰,张涛\*

北京航空航天大学

非晶合金具有长程无序、短程有序的原子排列结构,显示出不同于晶态合金的特殊物理和化学性质;纳米多孔金属由纳米尺度的细孔和系带构成,具有极大的比表面积,表现出与块状金属完全不同的物理化学性质。非晶合金和纳米多孔金属都得到广泛的研究与应用。最近,我们根据 Fe 基非晶合金纳米晶析出相成分、结构可调的特点,提出了一种选择性腐蚀的方法,制备成了纳米多孔 Fe 基非晶合金层。通过对前驱体成分、冷却速度、腐蚀条件等影响因素的研究,在快速凝固薄带合金的表面制备纳米多孔 Fe 基非晶合金层,其纳米多孔分布均匀,孔径尺寸约为 120nm,系带尺寸约为 50nm,深度约为 300nm。对纳米多孔 Fe 基非晶合金的电解水析氧性能进行了研究。Ni、Co、Fe 元素的协同作用会使纳米多孔 Fe 基非晶合金具有优异的析氧催化活性,具有非常好的工业应用前景。

#### **D11-25**

##### **选择性溶解与双连续纳米多孔金属**

陈擎,王聪诚

香港科技大学

纳米多孔金属和选择性溶解的对应关系不仅存在于脱合金,更可以被扩展至化合物的选择性溶解。此报告会先从脱合金的机理出发,对脱合金研究的历史进行简要的综述,概括并讨论渗透溶解、表面扩散、体扩散等对脱合金尤其是其形貌演变的影响。接着,我会将讨论的主题扩大至金属化合物的选择性溶解(即还原剂所引发的化合物分解),阐释其与脱合金过程机理上的相似之处,并用实验结果证明这一相似性。以氯化银的选择性溶解过程为例,我会通过电子显微镜、基于 UPD 的表面积表征、小角 X 光散射等的结果来全面地展示化合物分解所产生的多孔金属的尺度及其与表面扩散速率的关联、结构的双连续性和此过程对反应物形貌的维持。此外,我还会讨论分解过程与脱合金的不同之处,包括化合物溶解和金属重结晶对于形貌的影响。

#### **D11-26**

##### **前驱体合金设计与选择性腐蚀过程中的遗传效应**

张忠华

山东大学

选择性腐蚀是当前纳米结构材料制备的重要方法之一,受到广泛关注。在选择性腐蚀过程中,前驱体合金的成分设计与结构控制对其选择性腐蚀过程及纳米结构的形成、演化具有重要影响,而且,前驱体合金的组织结构与选择性腐蚀产物的形态结构之间存在着遗传联系,即前驱体合金的某些结构信息可以遗传至腐蚀产物中。同时,对于双多相前驱体合金的选择性腐蚀而言,可能存在选择性相腐蚀与脱合金化

(dealloying)形成纳米多孔结构的过程。例如,共晶反应是凝固过程中常见的冶金反应之一,通过快速凝固可以控制前驱体合金中共晶相的形态、尺寸、结构,进一步控制选择性腐蚀过程,可使共晶相的形态、尺寸等结构信息遗传至腐蚀产物中。通过前驱体合金设计并利用腐蚀遗传效应,结合选择性相腐蚀与脱合金化过程,为设计、制备纳米结构材料并调控其结构、性能提供了新的途径。

#### D11-27

##### 固相脱合金法制备纳米多孔钛与钛合金及其应用探索

张法明,王利利,李萍,刘苏丽,赵佩佩,刘腾飞

东南大学材料科学与工程学院江苏省先进金属材料与高技术重点实验室

纳米多孔钛由于其双连续开放性微纳米孔的存在具有很多优异的特性,在生物传感器件,生物催化器件,生物医药用超滤乃至纳滤介质,气体传感器,超级电容器的电极,气体吸附存储等领域具有巨大的潜在应用价值和广泛的应用前景。因此,对纳米多孔钛的制备工艺,组织结构与性能及其在能源与生物领域的应用进行研究意义重大。

本文采用镁粉包覆的固态脱合金法,运用放电等离子烧结技术(SPS)成功地制备了三维微纳米多孔 $\alpha$ -Ti。结果表明,当SPS烧结温度为1053 K,保温30 min,烧结压力为80 MPa时,母合金的致密度已达99.54%。 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 母合金薄片Cu原子的残余量随着烧结温度的提高与保温时间的延长而逐渐减少。镁粉包覆薄片在873 K氩气保护无压烧结下,保温5-30 min,即可得到三维微纳米多孔 $\alpha$ -Ti。对纳米多孔 $\alpha$ -Ti的脱合金过程及孔粗化动力学机理进行了研究。结果表明:Mg粉包覆着 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 薄片烧结时,扩散过程中中间相的转变:致密的 $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$ 相——多孔TiCu相——多孔 $\alpha$ -Ti相,从而逐渐形成三维纳米多孔结构。接着,采用机械合金化与SPS工艺制备了致密均匀的 $(\text{TiMo})_{1-x}\text{Cu}_x$ 母合金体系,研究了Mg粉包覆无压SPS固态脱合金法制备纳米多孔钛钼合金的工艺与机制。研究结果表明: $(\text{TiMo})_{1-x}\text{Cu}_x$ 母合金的最佳的SPS烧结温度为830℃压力50 MPa保温时间为10 min。采用Mg粉包覆SPS无压烧结在600℃下保温30min可以将母合金中的Cu脱出到Mg粉中去,在稀硝酸中短时腐蚀后即可得到微纳米多孔的 $\beta$ -TiMo合金。最后,对纳米多孔钛的纳米力学性能进行了研究,并对其作为电极材料与生物医用植入材料进行了探索性的研究。

#### D11-28

##### 海绵状超细纳米多孔金属的一般制备方法:柠檬酸去合金化

徐洪杰,逢淑杰,靳宇,张涛

北京航空航天大学

纳米多孔金属由于具有大的比表面积,高的物理化学活性,被认为是一种能用于传感、催化、储能的理想功能材料。非晶合金由于具有良好的结构、化学均匀性,且能在较大范围内含有超过饱和固溶度的溶质原子,是一种优异的去合金化前驱体。现有的绝大多数纳米多孔材料均表现出一种类似脑沟回状的结构,其结构粗大,孔隙率低,表面积不大。本文提出了一种制备具有新型海绵状形貌、高孔隙率和高比表面积的超细纳米多孔铜、银、镍的一般方法。该方法通过将 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ ,  $\text{Mg}_{65}\text{Ag}_{25}\text{Y}_{10}$ ,  $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{25}\text{Y}_{10}$ 非晶合金条带在1g/L, 0.5g/L和2g/L的柠檬酸中分别去合金化10min, 30min和60min。去合金化后得到的系带尺寸低至5.0nm,孔隙率高至79%,比表面积达到73m<sup>2</sup>/g。柠檬酸由于其覆盖效应,能降低金属表面原子的扩散,在整个过程中起主要作用。为了计算孔隙率和比表面积,文中提出了一个与海绵状形貌相吻合的结构模型。本文揭示了柠檬酸中的去合金化机理,包括系带形成和粗化两个过程。该机理能够解释去合金化的实验现象,特别是去合金化时海绵状结构的演变过程。基于海绵状纳米多孔铜,本研究组装了一种具有高检测上限、高灵敏度的葡萄糖传感器,有望用于医用高精度实时血糖检测仪。

#### D11-29

## 微纳米尺度双金属连续相复合材料的微观结构特征

邵军超, 金海军

中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室

结构和性能是材料科学研究的基本要素, 材料的微观结构是决定材料的性能的重要因素。微纳米尺度双金属连续相复合材料是一种具有特殊微观结构的新型复合材料, 该类材料的相结构尺寸在几十纳米到十几微米, 两相在空间中形成各自连续并相互贯穿的三维网络互锁结构。尽管目前已经有人对该类复合材料的力学性能进行了一些初步实验, 但对该类材料微观结构特征的研究依然很少, 这严重阻碍了该类材料的性能探索和应用开发。基于此, 我们采用液态金属去合金化(LMD)的方法, 制备了Nb/Cu双连续相复合材料, 并对该材料的微观结构进行了表征。我们采用XRD对该材料的相结构进行分析, 采用EBSD对该材料的晶粒和晶界结构进行表征, 采用三维X射线技术(3DXRD)对该材料进行三维重构, 并借助TEM对该材料中Nb/Cu两相的界面状态进行研究。通过对该复合材料的微观结构表征, 使得我们对该类复合材料的结构特征有更清晰的认识, 并为该类复合材料的性能探索提供了指导。

### D11-30

#### 纳米多孔钨的制备及其成分结构调控

侯超, 王海滨, 刘雪梅, 宋晓艳

北京工业大学

纳米多孔金属由于具有高比表面积、丰富的活性位点以及优良的导电性等特点而被广泛应用于能量存储、催化、传感等领域。脱合金化技术是一种有效的制备纳米多孔金属材料的方法之一, 通过该技术已经成功制备出金、铂、钯和铜等金属的纳米多孔结构。难熔金属具有高熔点和高强度的特点, 作为在高温服役下的结构和功能部件具有广泛的应用前景。目前对于制备难熔金属的纳米多孔结构还面临巨大挑战, 采用液态金属脱合金化技术虽然能够获得三维连续的难熔金属韧带结构, 但由于该技术在高温液态金属中进行, 因此所制备的组织结构不可避免地发生粗化, 不利于获得纳米结构。本课题组以难熔金属钨为例, 通过机械合金化和在室温水溶液环境中的脱合金化技术, 成功制备出了韧带和孔道尺寸为20-30 nm的纳米多孔钨。通过调整脱合金化和热处理等工艺条件, 其合金元素成分和特征尺寸分别能够在0-70 at%和20-500 nm范围内可控调节。该研究结果将为设计制备钨基纳米复合材料以及开发其力学与功能特性方面具有重要意义。

### D11-31

#### CeO<sub>2</sub> 纳米棒支撑骨架孔结构负载过渡族金属氧化物及其催化氧化CO性能

段栋, 魏彩花, 张小龙, 孙占波

西安交通大学

采用熔体快淬法制备了Al-Ce、Al-Ce-Ni和Al-Ce-Mn前驱体合金, 将合金带在20%的NaOH水溶液中脱合金并在空气中进行了煅烧; 测定了上述脱合金产物CO的催化氧化活性。结果表明, Al-Ce合金快淬带脱合金并煅烧后, 可得到新颖的CeO<sub>2</sub>纳米棒支撑骨架孔结构; 而三元Al-Ce-Ni和Al-Ce-Mn前驱合金则会得到CeO<sub>2</sub>纳米棒支撑骨架上负载NiO或MnO<sub>2</sub>的复合氧化物催化材料。CeO<sub>2</sub>纳米棒支撑骨架孔结构催化CO氧化50%的温度约为290°C, 而CeO<sub>2</sub>/NiO或CeO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>复合材料则分别降低至约147°C和136°C。分析显示, 合金中的Ce在脱合金中释放出来后, 首先氧化成Ce(OH)<sub>3</sub>, 由于Ce(OH)<sub>3</sub>的结晶有强的各向异性, 形成纳米棒; 纳米棒相互支撑, 形成骨架结构。煅烧过程中, Ce(OH)<sub>3</sub>进一步氧化并脱水, 形成CeO<sub>2</sub>。脱合金过程中, Ni、Mn负载在Ce基化合物表面, 煅烧后形成CeO<sub>2</sub>骨架上负载NiO或MnO<sub>2</sub>的复合材料。复合材料由于可以提供大量的活性位, 导致催化性能显著提升; 同时CeO<sub>2</sub>与NiO、MnO<sub>2</sub>的协同作用、氧化物间的界面效应、煅烧对复合材料的氧空位浓度的增加作用、对复合材料催化性能的提升都有重要作用。

### D11-32

#### 化学脱合金法制备多孔金属及其在高比能电池体系的应用研究

冯金奎

山东大学

硅、锗、铟、铋等金属由于具有高的能量密度被认为是锂钠电池非常具有应用前景的负极材料体系。然而其与锂/钠合金/去合金化的过程中会产生较大的体积变化，导致电极导电网络的破坏和活性物质的脱落。去合金法是一种新型的制备多孔金属材料的方法，通过除去合金中一种或多种组分来获得多孔金属结构。该方法具有成本低、可大规模制备等优点。我们通过去合金法制备了一系列的多孔金属材料（硅、锗、铟和铋等）并且将其分别应用于锂和钠电池体系中。研究发现，多孔金属的空隙可以缓冲充放电过程中的体积效应，并有助于缩短离子的扩散具体，显著提高了金属电化学性能。我们进而发现，通过改变前驱体合金的组成，我们可以调控多空金属的空隙结构，进一步提高多空金属的电化学性能。该工作有可能为金属基储能材料的应用提供新的思路和方法。

### D11-33

#### 基于导电金属复合的纳米多孔硅基合金材料的制备及储锂性能研究

徐彩霞

济南大学

开发比容量高循环性能好的负极材料是当前锂离子电池研究领域的热点之一。硅因其具有最高的理论比容量和较低的脱嵌锂电压(并且安全性高，来源丰富，价格便宜。然而硅在充放电过程中存在严重的体积效应和差的导电性，导致电极材料的粉化和活性物质从集流体上脱落，从而严重影响硅电极材料的循环稳定性。针对硅基负极材料目前存在的问题，本实验从材料结构设计出发，通过设计“Si-X-Al”(X: Ag, Cu)三元合金的组分，采用一步简单高效的“去合金化”方法选择性腐蚀 Al 制备出具有三维多孔网状结构的 SiAg 和 SiCu 复合物。研究发现 Si<sub>80</sub>Ag<sub>20</sub> 在 1A g<sup>-1</sup> 下循环 200 次保留了~1000 mA h g<sup>-1</sup> 的容量，保持率为 89.2%；Si<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> 在类似的测试条件下剩余 820 mA h g<sup>-1</sup> 的容量，保持率为 73.9%；腐蚀 Si<sub>10</sub>Al<sub>90</sub> 合金制备的纳米多孔硅只保留了 240 mA h g<sup>-1</sup> 的容量，保持率仅为 24%，Ag 或 Cu 的引入显著提高了多孔硅的循环性能。而且不同含量的金属对多孔硅的储锂性能也有影响。纳米多孔 Si<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub> 复合物在 200 mA g<sup>-1</sup> 下循环 150 圈后的保持率为 55.6%而相同条件下 Si<sub>92</sub>Cu<sub>8</sub> 的保持率仅为 44.2%，这表明合适的金属含量有利于改善多孔硅的循环稳定性。由于拥有高的孔隙率和与高导电性金属材料的结合，纳米多孔硅基复合物作为锂离子电池的负极材料表现出了潜在的应用潜能。

### D11-34

#### 利用 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 混合气体在镍金属表面制备多层次孔结构及其在超级电容器中的应用

王志红, 吕喆, 严英明, 陈义夫, 韩文乔

哈尔滨工业大学

目的:

我们提出了高温条件下 (750 °C), CH<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 混合气体在镍金属表面原位制备微米多孔结构新方法。该方法在制备的过程中无需模板, 也不需要第二相金属的引入和其他特殊的后期处理工艺, 具有工艺简单、制备方便、无污染和可在成型的复杂金属器件上进行二次加工等优点。利用该方法在商业化多孔泡沫镍十几微米宽骨架上制备了微米多孔结构, 形成了一个具有独特多层次孔结构的泡沫金属材料 (MPNF), 并在此基底表面利用电沉积法制备了超级电容器 MnO<sub>2</sub> 电极, 测试了其电化学性能。

方法:

将购买的泡沫镍金属材料放置在石英管内, 在惰性气体的保护下升温到为 750°C。将 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 按照一定的比例混合后通入到放置金属材料的石英管内, 使得金属材料暴露在混合气体中, 处理 1-5 小时, 完成

多孔镍骨架泡沫镍金属 (MPNF) 的制备。以 MPNF 为基底利用阳极电沉积制备 MnO<sub>2</sub> 薄膜电极, 利用三电极测试体系, 在 0.1MNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中测试了 MPNF-MnO<sub>2</sub> 电极电化学性能和稳定性。

结果:

该方法主要巧妙地利用了 Ni 金属在还原性气体(CH<sub>4</sub> 以及 CH<sub>4</sub> 部分氧化产生的 H<sub>2</sub>、CO)和氧气(O<sub>2</sub>)共存的条件下, 会发生快速、持续的氧化-还原, 而这种氧化-还原会导致其体积改变和原子自发性扩散和富集, 最终原位在 Ni 金属表面形成了孔径~1 μm 的多孔结构。MPNF-MnO<sub>2</sub> 电极与普通泡沫镍为基底的 NF-MnO<sub>2</sub> 电极相比, 在各个扫描速度下都体现出了更好的赝电容特性, 并且 MPNF-MnO<sub>2</sub> 电极还表现出了很好的循环稳定性。

结论:

提出了一种高温条件下, 利用 CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 混合气体制备多孔镍基金属的新方法, 该方法以泡沫镍为原材料, 在其表面成功制备了多层次孔结构, 并以此金属材料作为超级电容器电极 MnO<sub>2</sub> 的基底。研究表明该独特结构不仅提高了 MnO<sub>2</sub> 电极比电容还提高了电极稳定性。另外, 该多孔结构还有望广泛应用于传感器, 催化和能量转换等领域。

## D11-35

### 枝晶状纳米多孔钯银薄膜制备及其催化性能研究

郭快乐, 连利仙, 刘颖, 陈静, 刘朝清

四川大学

直接燃料电池 (DMFC) 的发展对能源及环境都是至关重要的。寻找合适的催化剂材料作为解决燃料电池应用的核心问题之一, 一直以来备受新能源领域研究者的广泛关注。相比铂而言, 钯因成本较低可作为铂催化剂的有效替代品而受到广泛研究, 且合金元素的添加在降低成本的同时能进一步提高其催化性能。

本文采用氢气泡动态模板法电沉积制备出了三维多孔 Pd-Ag 合金薄膜, 进一步结合脱合金化技术部分腐蚀银, 获得纳米多孔钯银枝晶结构薄膜。研究了电化学工艺参数、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、AgNO<sub>3</sub> 浓度及配比对钯银枝晶纳米结构的影响, 探讨了其催化性能及合金成分和孔结构对催化性能的影响规律与机理。

结果表明枝晶状纳米多孔钯银薄膜由微米级 (5~20 μm) 的大孔及纳米级 (~50nm) 的小孔复合而成, 有利于提供传质通道且具有较高的比表面积。循环伏安测试表明钯银多孔枝晶结构对乙醇有优良的催化效果, 其催化效果与 Pd/Ag 原子比例相关。银元素的添加可提高钯有效活性面积、使 d 带中心转移, 通过几何效应和电荷效应增强其催化性能。在 1M KOH 和 1M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的混合电解液中, 随着钯含量的降低, 氧化峰先降低后增加, 单位钯含量 Pd<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub> 多孔枝晶结构薄膜的催化电流密度是纯 Pd 的 1.75 倍。

这种三维多孔枝晶结构的钯银合金催化剂对乙醇具有优良的催化效果, 可有效降低燃料电池催化剂成本, 对推动直接燃料电池的应用具有重要意义。

## D11-36

### 纳米多孔金属力学性能研究进展: 争议与挑战

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)

近十年来, 纳米多孔金属 (Nanoporous Metals, NPMs) 因其独特的力、电、热、光、化、生物特性受到了国内外的广泛关注, 在催化、传热、燃料电池、生物工程、传感激励等领域极具应用潜力。然而, 由于缺乏清晰的理论认知和确定的实验结论, 力学行为无疑是 NPMs 各种性能中最有争议的研究对象。研究中面临的困难和挑战, 也成为 NPMs 功能化应用进程中亟待解决的重点和难点。本文回顾了 NPMs 力学性能的实验及理论研究中突出的、目前悬而未决的问题和有争议的结果以及分析方法。主要涉及: (1) NPMs 的特征参数 (孔棱直径、孔隙率) 对其基本性能的定量分析至关重要, 如何方便、快捷、准确地获取 NPMs

关键的微结构/形貌参数；(2) 晶粒结构表征及实验测量结果存在显著差异，明晰差异产生的真正原因以及有效地解决这些差异；(3) 尺寸效应和表面应力是纳米材料的研究热点，尤其是 NPMs 显著的尺寸效应大大增加了其潜在应用领域，值得我们更多的关注和应对；(4) NPMs 制备及其微观结构的改进对材料性能优化有重要意义。此外，力学性能与新型微结构（如多级结构）间的联系也需深入探讨；(5) 不同的理论体系已用于预测评估 NPMs 的力学性能，尤其是弹性模量和屈服强度的孔棱尺寸依赖特性，但理论体系之间仍需详尽的比较，及进一步的发展和完善。基于这些争议问题或结论差异的提炼，可以使我们明晰力学特性研究目前面临的难点与重点，而如何有效地面对这些机遇与挑战将成为 NPMs 功能化应用征途中的关键所在。

## D11-37

### 纳米多孔金强度和弹性模量与结构联接性的关系

刘凌志<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（联合）实验室

2. 中国科学院大学

传统低密度开孔结构多孔材料的强度和弹性模量等力学性能与其相对密度及固相材料的力学性能有关，一般可用 Gibson-Ashby 关系式表示。脱合金腐蚀方法制备的纳米多孔金具有纳米尺度的多孔结构尺寸和宏观尺度的样品尺寸。由于尺寸效应，纳米多孔金中的纳米棱柱可获得 GPa 以上的高强度，甚至接近理论强度；因此，纳米多孔金强度有可能比相同致密度常规多孔金属高一个数量级以上。然而，对宏观样品的压缩等力学性能测试表明纳米多孔金不仅强度远未达到预期，其弹性模量也远低于理论预测值。为了解释纳米多孔金属的异常力学行为，我们提出有效相对密度的概念对 Gibson-Ashby 关系式进行修正。纳米多孔金中部分孔棱并非完全联接，无法传递载荷。能有效传递载荷的孔棱在材料中的体积分量即为有效相对密度。有效相对密度和真实相对密度的比值则用来表征材料的结构联接性。实验结果表明，修正后的 Gibson-Ashby 公式可完美描述纳米多孔金的强度和弹性模量及其与结构变化的关系。研究还发现，结构粗化过程中的部分孔棱发生断裂是有效相对密度和结构联接性降低，进而导致纳米多孔金属强度和弹性模量降低的主要原因。据此我们提出，制备高强度、高弹性模量纳米多孔金属的关键是减小孔棱尺寸提高孔棱强度的同时，保持多孔结构较高的有效相对密度和结构联接性，亦即提高固相材料有效传递载荷的能力。

## D11-38

### 纳米多孔金/高分子复合材料

王珂

上海理工大学材料科学与工程学院

通过脱合金法可以制备出宏观尺寸在 mm 或 cm 级别的纳米多孔金属，它是由均匀分布的纳米级别的孔洞和金属“韧带”相互交错而成的网络状开放式多孔结构。其孔洞和金属结构尺寸均匀，有良好的结构可调性，可以控制在 10nm 以下，其力学强度随着尺寸的减小而增加。这里，我们探讨了一种新的材料设计策略，将这种高强度和结构均匀的纳米金属网络结构与高分子材料相结合以获得高力学性能的复合材料。

本文通过脱合金的方法得到不同孔径结构的纳米多孔金，然后通过真空渗入的方法成功将环氧树脂、聚氨酯等高分子材料与纳米多孔金属结合，制备出新型纳米复合材料。通过拉伸和压缩测试，以及四点弯曲测试系统地研究了这种复合材料的拉伸延展性和塑性形变的力学行为，并与其组成材料纳米多孔金和高分子材料进行比较。

力学测试表明，这种复合材料具有各向同性的微观结构，在拉伸和压缩过程中具有较好的延展性。其力学性能明显优于其组成相，并且复合材料的力学强度随着纳米金属结构单元尺寸的减小而显著增强。该研究验证了一种新型材料的设计策略：通过将纳米多孔金属作为增强材料并入大体积复合材料中，可以利用金属纳米结构中“越小越强”的特殊小尺寸优势制备高强度的复合材料。



## D11-39

### 纳米多孔金强度的“表面效应”

武鹏<sup>1,2</sup>, 叶兴龙<sup>1</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. 中国科学院大学

表面在小尺寸晶体材料中起着重要的作用。微米或纳米尺度材料强度的尺寸效应,亦即在强度随样品尺寸减小而升高的现象,实际反映的是表面的存在和多少(用比表面积表征)对材料强度的影响。研究表面状态和表面性质对材料性能的影响有助于深入理解小尺寸材料的变形行为。此类研究在小尺寸样品上实验难度极高。本文在电化学环境下对纳米多孔金进行原位压缩实验,发现随着表面氧吸附/脱附过程材料强度发生往复变化。用此宏观尺度测试方法即可定量研究表面状态对纳米尺度晶体材料(纳米棱柱)的力学性能的影响。研究发现,单层氧吸附会提高纳米多孔金的流变应力。表面吸附导致的流变应力变化幅度随着结构尺寸的减小而增大:在 100-200 纳米以下和 1-2 微米以上分别呈现两个明显的平台区。这两个流变应力比值的平台区分别对应于位错与表面作用控制的变形行为和材料内部位错交互作用控制的变形行为;在 100-200 纳米与 1-2 微米之间为两种变形机制转换的过渡区域。这一结果对于分离小尺度晶体变形的尺寸效应和表面效应,理解其变形机制具有重要意义。

## D11-40

### 微结构与纳米多孔金属力学响应关系的研究

李杰杰<sup>1</sup>, 钱跃辉<sup>1</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)

纳米多孔金属(Nanoporous Metals, NPMs)因其独特的物理、化学、生物作用特性,在化学催化、燃料电池、微纳器件、生物组织、传感激励等领域有着广泛的应用前景。

本文通过分子动力学的大规模数值模拟,研究了几种典型结构 NPMs 的力学行为,旨在为其结构优化设计提供依据和参考。

通过有限差分与离散的方法建立了四种 NPMs 模型——立方体结构、螺旋体结构、金刚石结构和随机双连续结构,利用单轴拉伸模拟获得了弹性模量、极限强度等力学参数。结果表明:弹性模量、极限强度随相对密度的增加而增加,弹性模量与孔棱直径关系较小,极限强度随孔棱直径的减小而增大。通过对比仿真结果和实验结果,分析了微结构对其力学性能的影响,发现四种结构模量值均较实验值偏大,随机双连续结构的模量值与实验值最为接近。

基于现存模型均为单晶结构,而纳米多孔铂等以多晶形式存在,开拓性建立了纳米多孔多晶模型,研究了单/多晶结构对其力学性能和变形特征的影响。结果表明:多晶结构的存​​在导致 NPMs 强度降低,其高应力平台持续时间久,没有出现类似单晶结构快速的颈缩断裂过程,且颈缩断裂过程中伴随着晶粒转动、晶界滑移与晶粒破裂现象。

## 墙展

## D11-P01

### 磷掺杂纳米多孔镍/钴的制备及其表征

王美<sup>1</sup>, 王孝广<sup>1,2</sup>

1. 太原理工大学 材料科学与工程学院
2. 太原理工大学 气体能源高效利用山西省重点实验室

随着环境污染日趋严重、能源危机不断加剧，氢能以其热值高、无污染、可再生等优点逐渐引起世界各国的关注，其中电解水制氢是目前常用的一种制氢方法。近年来，采用脱合金法制备的纳米多孔金属，具有高比表面积和三维通孔结构，在电催化领域展现出广阔的应用前景，为了进一步提高其催化性能，增加其比表面积及活性位点数是最为直接的途径。

本研究采用真空感应熔炼炉制备出  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$  和  $\text{Al}_{80}\text{Co}_{20}$  棒状合金锭 ( $\Phi=10\text{mm}$ )；均匀地切割成厚度为  $1\text{mm}$  的薄片，表面打磨至光亮；放入  $6\text{M NaOH}$  溶液中进行脱合金处理，待反应至  $20\text{min}$  时，取出合金片，并不断冲洗，直至表面没有气泡产生为止；然后，将制备所得的纳米多孔前驱体置于管式炉中，并通入氩气，红磷气氛下  $500^\circ\text{C}$  进行反应，最终表面生成纳米多孔  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  的磷化物。采用 XRD、SEM 等测试手段分析纳米多孔  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及其磷化物的相组成和微观形貌，通过电化学工作站研究磷掺杂对纳米多孔  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  析氢性能的影响。

纳米多孔  $\text{Ni}$  在  $500^\circ\text{C}$  下磷化处理，表面主要生成  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  相，还有少量  $\text{Ni}_2\text{P}$  相和  $\text{AlP}$  相，孔洞侧壁及电极上表层均呈现出规律的沟壑状，且夹杂有部分片状结构。通过线性扫描伏安 (LSV) 测试发现，纳米多孔  $\text{Ni}$  磷化后在酸性溶液中于不同析氢电流密度 ( $10$ 、 $20$ 、 $100\text{mA cm}^{-2}$ ) 下的过电位分别达到  $195$ 、 $212$ 、 $269\text{mV}$ ，远低于同等条件下的  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{28}$  合金和纳米多孔  $\text{Ni}$ 。而纳米多孔  $\text{Co}$  磷化后，表面生成大量  $\text{CoP}$  相，以及少量  $\text{CoP}_4$  相和  $\text{AlP}$  相，孔洞侧壁及其表面长出微/纳米颗粒，且在  $10$ 、 $20$ 、 $100\text{mA cm}^{-2}$  电流密度下的过电位为  $173$ 、 $192$ 、 $245\text{mV}$ 。

综上所述，磷掺杂可促使纳米多孔  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  表面发生微/纳米结构转变，比表面积显著增大，同时生成过渡金属磷化物相，析氢活性随之增强。

#### D11-P02

##### 脱合金法制备多孔锌及其抑菌特性研究

李学全，李学全，计羽，杨智豪，周帆，赵博轩，邵丽华  
北京航空航天大学

通过选择性腐蚀的方式，人们已经能够制备众多多孔金属。目前为止，活泼金属纳米多孔材料制备依然存在众多难度与挑战。锌作为一种较活泼金属，存在易腐蚀、易氧化等特点，制备多孔锌存在较大困难。这里我们将介绍一种多孔锌的制备方法。以锌镁合金作为前驱体，在有机溶剂中通过电化学腐蚀，选择性腐蚀除去金属镁，成功制备出多孔锌。说明通过该方法能够制备多孔锌，同时该方法可能为制备较活泼多孔金属提供借鉴。在此基础上，考察了所制备多孔锌的抑菌效果，表明其具有较好的抑菌效果。

#### D11-P03

##### 纳米多孔 $\text{Au-SnO}_x$ $\text{CO}_2$ 电化学还原和析氢的动力学竞争机理研究

吕湘龙，钱立华  
华中科技大学

$\text{CO}_2$  电化学还原生成  $\text{CO}$  和碳氢化合物等能源小分子是缓解全球变暖，促进全球碳循环的关键环节。该反应是多质子、多电子参与的催化过程，澄清析氢反应和  $\text{CO}_2$  还原的动力学竞争机理，成为降低过电位、提高选择性的关键途径之一。本工作采用不同温度脱合金方法制备双相多孔  $\text{Au-SnO}_x$  电极，调节合金成分、孔径、氧化物价态等结构参数来精细调控关键中间产物的吸附能，并研究表面氧化状态和纳米孔道对质子传输动力学的影响。结合过电位、 $\text{pH}$  值、气体分压的测试参数来测量生产物的法拉第效率、分电流密度和塔菲尔斜率，并计算电化学析氢和  $\text{CO}_2$  还原的动力学参数，从而揭示纳米多孔金属  $\text{CO}_2$  电化学还原过程中两者的动力学竞争机理以及与结构参数的本征关联性。

#### D11-P04

##### 超薄纳米多孔金属-半导体异质结光阳极用于可见光水分解

张维青  
天津理工大学

金属的局域表面等离子体共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 在光电催化领域中发挥着重要作用。因为 SPR 可以通过光捕获和等离子激元诱导共振能量转移的方式来增加光生载流子的生成、分离和迁移, 所以贵金属-半导体异质结作为新兴的光电催化剂引起了科研工作者的极大兴趣。和传统金属纳米颗粒相同, 纳米多孔金属也具有 LSPR 现象。同时还具有高比表面积、高导电特性、三维连续孔结构、以及洁净表面等优点。最近, 我们利用 100 纳米厚的多孔 Au 作为内核, 通过原位电化学沉积法成功制备了纳米多孔 Au/CdS 核壳异质结构, 该结构具有三维孔结构, 透光性好, 表现出优异的光电分解水产氢速率和稳定性。光电性能提高的主要原因为: 1) 纳米多孔 Au 的 LSPR 增强 CdS 光吸收, 以及 Au 与 CdS 之间强的等离子-激子耦合作用, 有助于光生电子-空穴对的产生和分离; 2) 纳米多孔金与 CdS 之间的紧密界面有利于光生载流子的分离与传输; 3) 三维连续金属通道有利于光生电子传输。该研究工作为实现新一代柔性光电极以及具有实际应用价值的高性能光电催化剂的设计提供实验和理论指导。

#### D11-P05

##### Synthesis of Nanoporous Gold Structures via Dealloying of AuCu<sub>3</sub> Films in three acids

Yaning Li, Huiping Tang, Jian Wang, Ye Li, Xinting Kang, Guangzhong Li

Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research

We studied the synthesis of nanoporous gold (NPG) films using AuCu<sub>3</sub> as a precursor for dealloying. Potentiostatic dealloying of AuCu<sub>3</sub> intermetallics in three different acids resulted in different resulting nanoporous Au structures. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to evaluate the microstructure and morphology of NPG films. In aqueous HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the morphology and pore structure of NPG after dealloying was similar, but in aqueous HClO<sub>4</sub>, the morphology and pore structure of NPG after dealloying was two scales. In strong oxidizing acid (HClO<sub>4</sub>), the Cu is ascribing to passivation; the anodic dissolution rate of Cu is very slow and even termination. In weak oxidizing acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), copper metal will ionize and dissolve quickly in HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at all potentials; however, the dissolution rate of Cu can be tuned by applied acid solution and the copper ions readily dissolve into the electrolyte to form complex ions, which benefits the surface diffusion of Au at the solid/liquid interfaces.

#### D11-P06

##### 纳米多孔铜及其高分子复合材料的力学性能研究

计羽, 李学全, 周帆, 杨智豪, 邵丽华

北京航空航天大学

纳米多孔材料凭借其高比表面积, 低密度等特性, 在众多领域都具有潜在的发展空间, 因此受到人们的广泛关注。本文主要研究了块体纳米多孔铜及纳米多孔铜与环氧树脂复合材料的制备及其力学性能, 探究腐蚀温度、合金组分含量、宏观尺寸以及腐蚀时间这四个因素对纳米多孔铜的微观形貌的影响, 以及对材料力学性能的影响。

块状纳米多孔铜通过化学去合金化腐蚀方法制备出具有单、双模式等不同结构的样品, 并进行了原理分析。纳米多孔铜及其复合材料的力学性能通过压缩实验测试, 并利用经典纳米多孔材料力学模型进行纳米多孔铜的强度预测。最后, 利用分子动力学模拟纳米多孔铜与环氧树脂复合材料的力学性能。

#### D11-P07

## 纳米多孔 Ni/NiO 负极材料的脱合金制备与储锂性能研究

王志峰<sup>1,2</sup>, 费鹏扬<sup>1,2</sup>, 范玮<sup>1,2</sup>, 刘喜正<sup>1</sup>, 丁轶<sup>1</sup>

1. 天津理工大学新能源材料与低碳技术研究院
2. 河北工业大学材料科学与工程学院

脱合金是一种选择性腐蚀方法,近年来被开发成为了一种广泛使用的、用以制备纳米多孔金属材料的重要方法。在过去的十几年间,包括多孔金、银、铜、铂、钯、金银、铂铁等在内的纳米多孔金属与合金被不断的开发出来,这些纳米多孔材料在催化、感应、光学、能源存储等领域展现出迷人的应用潜质。利用脱合金方法,将活性材料制成多孔结构,能够缓解材料在锂化/去锂化循环过程中的体积膨胀/收缩问题,提高电池的循环稳定性。

本文利用脱合金技术制备出双峰纳米多孔镍骨架结构,该材料韧带表面发生自氧化包覆了一层氧化镍,从而形成了以金属骨架为支撑的核壳型负极材料。在此基础上,本文考查了硅元素的掺杂对多孔结构和电池储锂性能的影响。研究发现,适量硅元素的添加可显著细化多孔韧带结构,提高电池的比容量,但当硅元素添加量过多时,纳米多孔韧带结构无法得以保存,电池虽具有更高的初始容量,但在循环过程中快速衰减。本文的研究表明负极材料多孔结构的保持对电池容量的稳定起到了重要作用。同时,本文为新型锂离子电池负极材料的结构设计提供了借鉴经验。

### D11-P08

#### 微米尺度 Ni/Ag 双连续相复合材料的力学性能探索

项一侯<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 沈阳材料科学(联合)国家实验室
2. 中国科学技术大学

微纳米尺度双金属连续相复合材料是一种具有新颖结构的复合材料。在该复合材料中,两相具有独立开孔的微结构,并且各自在三维尺度上互贯穿于整个材料,形成既完整统一又相互独立的拓扑均匀组织。这种具有结构尺寸微纳米化、两相互贯穿成网络状结构特征的新型复合材料,必将具有一些新奇的力学性能,值得我们探索和研究。基于此,我们采用液态金属去合金化(LMD)的方法,制备了 Ni/Ag 双连续相复合材料。该复合材料中 Ni 和 Ag 两相互贯穿均匀分布,结构尺寸在 5-10  $\mu\text{m}$ ,相界面结合良好。针对不同成分的 Ni/Ag 双连续相复合材料,采用敲击共振法对该复合材料的弹性模量进行分析,并进行静载荷拉伸和压缩实验,探讨结构和成分对该复合材料力学性能的影响。

### D11-P09

#### 单晶和多晶纳米多孔金属的表面结构及对催化性能的影响

何佳

天津理工大学

纳米多孔金属作为一种纳米结构化的宏观材料,由于其特殊的物理化学性质,使得其在催化、过滤、传感器、热交换和药物运输等领域有着广阔的应用前景。然而由于其结构的复杂性,使得现有的分析手段很难对其三维原子结构进行表征,进而对其相应的性质进行分析。近几年,理论计算,尤其是分子动力学模拟和蒙特卡洛模拟,对单晶纳米多孔金属的力学性能等性质进行了大量的研究。然而由于制备方法的差异,多晶纳米多孔金属也经常能够被观测到。这种多晶纳米多孔金属的整体结构和表面结构以及对催化性能的影响至今研究很少。本文以纳米多孔金为例,利用分子动力学模拟研究构建了单晶和多晶纳米多孔金的模型,并对其表面原子的配位数进行了分析,发现纳米多孔金属,尤其是多晶纳米多孔金属表面存在一定比例的高配位数原子,这与传统的纳米颗粒形成了鲜明的对比,因为后者表面几乎不存在该类原子。而大量的理论计算结果表明高配位数的原子可以降低中间物的吸附能,这表明对于反应性过强的催化反应体系,纳米多孔金属可以有效地提高反应的活性

## D11-P10

### 负曲率表面 Pt 单原子层的构筑及其氧还原性能检测

李健, 印会鸣  
天津理工大学

理论研究成果表明, 对于 Pt 基氧还原催化剂, 负曲率表面氧还原活性高于 Pt (111), 正曲率表面与之相反。常规的纳米颗粒催化剂的表面为正曲率表面, 而具有双连续结构且韧带/孔径尺寸可调的纳米多孔金属表面兼具凹、凸曲面。本文将对负曲率表面 Pt 催化剂的制备及其氧还原性能进行研究。

首先采用脱合金化方法制备纳米多孔金 (NPG) 薄膜材料, 然后采用 Cu 欠电位沉积结合原位还原的方法, 在 NPG 薄膜表面外延生长单原子层 Pt, 复制纳米多孔金属材料独特的表面结构, 通过原子尺度 HAADF 和元素 mapping 照片, 对材料的表面结构和组成进行表征, 采用旋转圆盘电极对 NPG 表面分别沉积 1-5 个原子层 Pt 层材料的氧还原活性和稳定性进行评估。

实验结果表明, 采用该方法制备的单原子层 Pt 在 NPG 表面呈均匀分布, 且为外延生长; 随着 Pt 层厚度的增加, 材料的氧还原活性呈火山型变化趋势, 主要原因是 NPG 衬底对外延生长 Pt 层晶格拉伸作用的减弱和 Pt 纳米颗粒的逐渐形成; NPG-Pt3 表现出最好的 ORR 活性和良好的活性稳定性, 其面积活性和质量活性分别是商业 Pt/C 的 9 倍和 10 倍。

综上所述, 选用合适的纳米多孔金属作为衬底材料, 该衬底既拥有高度负曲率表面, 又拥有低于 Pt 的晶格常数, 在其表面外延涂覆一个原子层 Pt, 有望获得性能优异且 100%Pt 利用率的 Pt 基 ORR 催化剂。

## D11-P11

### Ag-Cu 纳米多级多孔电极的 CO<sub>2</sub> 电催化性能

王海玲, 钱立华  
华中科技大学

近年来, 通过对材料进行表、界面原子分子的设计, 实现碳资源小分子向高附加值能源的转化, 对于发展绿色能源、促进全球碳循环、缓解温室效应, 实现全球可持续发展具有非同寻常的科学实用价值。目前, CO<sub>2</sub> 的活化及选择性转化是制备高选择性、高稳定性催化剂面临的巨大挑战。采用双金属电极能够有效改善电极的催化选择性。然而, 对于纳米多孔双金属电极在电催化过程中电极的成分及电子结构的动态重构研究鲜有报道。本研究通过设计 Ag-Al-Cu 合金, 采用脱合金方法制备 Ag-Cu 双金属纳米多孔催化电极, 研究该电极在不同过电位电场下电极的动态重构及其对 CO<sub>2</sub> 的催化选择性。研究发现, 在过电位电场的驱动下, Cu 逐渐向电极表面偏析, 并逐渐改善电极的催化选择性。

## D11-P12

### 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 材料科学与工程学院 新能源材料与低碳技术研究院

外加磁场对材料电化学过程的作用一直备受科研人员关注。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, 然而关于磁场对于脱合金过程影响的研究甚少。我们的工作主要研究了外载磁场对镍铝合金在碱性溶液中脱合金过程的影响。通过对镍铝合金脱合金过程三个不同阶段的研究, 我们发现: 1) 磁场主要影响镍重构的过程; 2) 磁场对脱合金过程的影响并不是单一性的, 而是随着磁场强度的增加, 对其重构过程先延长后缩短。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。

## D11-P13

## 基于纳米多孔铜的高灵敏表面增强拉曼散射基底材料的制备

宋瑞瑞<sup>1</sup>, 张玲<sup>2</sup>, 潘登<sup>3</sup>

1. 上海理工大学材料科学与工程学院
2. 上海理工大学光电信息与计算机工程学院
3. 上海理工大学机械工程学院

贵金属如金, 银, 铜等常被用作表面增强拉曼散射 (SERS) 基底, 本文以 MgCu 合金条带作为前驱体, 通过去合金法得到纳米多孔铜作为 SERS 基底。通过调控腐蚀液的浓度及腐蚀时间可实现对多孔铜孔径尺寸的调控。其中, 孔径~40nm 的多孔铜基底表现出最佳 SERS 活性,以结晶紫 (CV) 作为探针分子, 在 633nm 激光的激发下, 多孔铜基底的检测极限可达  $10^{-12}$  mol/L。以该方法制备的多孔铜是一种价格低廉、灵敏高效的 SERS 基底材料, 在痕量物质检测, 分子诊断领域有很好的应用前景。

### D11-P14

#### 电化学脱合金制备纳米多孔铜及其形貌演变的研究

王锦怡, 杨益, 张明瑞, 杨森  
南京理工大学

纳米多孔金属因其独特的结构特点表现出在催化, 传感等领域的巨大应用潜力。Cu-Mn 合金由于原料成本低, 在制备纳米多孔领域有较大优势。本文旨在研究电化学脱合金过程中外加电压及溶液浓度对脱合金结果的影响。采用真空感应悬浮熔炼及铜模吸铸的方法制备了  $\text{Cu}_{28}\text{Mn}_{72}$  (原子百分比) 合金前驱体, 利用目前较为广泛使用的脱合金方法并结合电化学三电极体系在盐酸溶液中制备纳米多孔铜结构。

结果表明前驱体合金是由均匀单一的  $\text{CuMn}_4$  相组成, 经过不同外加电压的电化学脱合金都产生了三维双连通的纳米多孔结构, 相分析结果显示为面心立方铜。其孔径及骨架尺寸范围分别为 20 ~ 70 nm 及 30 ~ 160 nm。当脱合金溶液的浓度从 0.2 M 增加到 0.5 M, 形成了铜原子聚集的颗粒状结构, 能谱结果检测到有微量的氯元素存在。单相  $\text{Cu}_{28}\text{Mn}_{72}$  前驱体合金在盐酸溶液中经过电化学脱合金可生成三维的骨架/通道纳米多孔铜结构。改变外加电压所生成的孔结构差异不大, 而较高的脱合金盐酸溶液浓度会导致脱合金过程中铜原子与氯离子的络合作用。

### D11-P15

#### Al-Cu-Fe 多孔准晶材料的制备及其催化性能和热电性能

张蕃, 王磊磊, 何战兵  
北京科技大学新金属材料国家重点实验室

30 多年前的准晶发现打破了人们对传统晶体学的认知。虽然准晶在导电导热性, 表面特性等方面表现出一些不同于传统材料的特异性能, 如高电阻率、负的温度系数和低的导热率以及高的 seebeck 系数, 不粘性等, 然而其工业应用一直未有大的突破。因而深入探索新型结构的准晶材料对于开发准晶的性能, 实现其工业应用就显得尤为重要。多孔材料由于大量孔隙的存在而表现出许多优良的特性, 如密度小、比表面积大、能量吸收性好、热导率低、透气透水等, 在催化, 隔热等方面应用广泛。所以将准晶和多孔材料结合到一起, 制备出多孔准晶材料, 有望将两者的优点结合起来, 从而实现拓宽准晶材料的应用领域这一目的。我们利用 Al-Cu-Fe 准晶配比的元素粉, 并添加碳酸氢铵造孔剂的方法, 成功制备出 Al-Cu-Fe 多孔准晶材料。该材料孔壁由微米级的准晶颗粒组成, 大大的增加该类孔材料的比表面积。随后, 我们利用不同浓度的 NaOH 溶液, 将其进行室温脱合金化处理, 进一步制得 Al-Cu-Fe 准晶多孔催化材料, 拟用作甲醇水蒸气重整制氢反应的催化剂。此外, Al-Cu-Fe 准晶多孔材料将准晶的导热导电特性与多孔的隔热耐热特性结合在一起, 我们预测有其可能表现出良好的热电性能, 相关测试正在进行中。

仅发表论文

#### D11-PO01

##### 腐蚀电位对纳米多孔镍的结构性能影响研究

代思月, 单咸康, 张钰, 闫秀玲

伊犁师范学院 化学与环境科学学院

考察了腐蚀电位对材料微观结构和电化学性能的影响。以镍含量为 25% 的 Ni-Mn 合金作为前驱体, 采用脱合金法制备了多孔镍材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对材料表面形貌、微区元素种类、含量以及物相进行了表征和分析。与已报道的材料表面呈现“泥裂”结构不同, 本文制备的材料既保留了多孔骨架结构, 又使材料表面的大裂缝减少小裂缝增多。深入研究发现腐蚀电位决定了多孔材料的形貌结构。这是由于腐蚀电压较大时腐蚀速率较快, 腐蚀程度相应增大; 而随着 Mn 的溶解前驱体合金缺陷增多, 导致内应力增加; 又由于 Ni 的扩散速率较低, 来不及填充 Mn 的空位, 产生了较多的裂纹, 所以裂纹的数量与尺寸呈现明显差别。采用循环伏安及恒电流充放电技术, 对合适电位下所制备的纳米多孔镍电极材料进行电化学性能测试, 结果表明所得材料的面积比电容为  $1.69 \text{ F cm}^{-2}$ , 是已报道的纳米多孔镍材料的 3 倍, 因此本文制备的纳米复合镍是优良的电极电容材料。

#### D11-PO02

##### Mn<sub>75-x</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 5, 10, 15, 20 at.%) 合金薄带脱合金法制备纳米多孔镍的研究

迟浩毅, 王璐瑶, 左敏

济南大学

本文使用单辊旋淬法快速凝固制备了 Mn<sub>75-x</sub>Ni<sub>25</sub>Al<sub>x</sub> (x=0, 5, 10, 15, 20 at.%)合金薄带, 结合 X 射线衍射、电化学测试、扫描电镜等分析方法对其物相组成、耐蚀性及脱合金产物进行了分析。结果表明, 当合金成分中 Al 的含量超过 15 at.%时, 合金表现为非晶态。同时, 基于电化学 Taff 曲线所测数据 (E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>) 发现, 元素 Al 的加入可以提升合金薄带的耐腐蚀性能。对所得合金薄带进行脱合金化处理, 详细研究了脱合金化时间和合金成分对产物微观形貌的影响。在脱合金化过程中, 元素 Al 的增加会显著阻碍脱合金化进程, 这一现象在其含量大于 15 at% 尤其明显。分析其原因, 在于所得非晶态结构对腐蚀(脱合金化过程)产生了阻碍作用。脱合金化时间对腐蚀产物的影响也尤为重要。当脱合金化时间为 90min 时, 其脱合金化仍处于初期阶段, 活泼组元 Mn、Al 仍不能被完全溶解, 然而当时间延长为 1440min 时, 其腐蚀产物的内部孔洞结构则由于惰性元素的扩散作用被破坏, 表面发生明显粗化并最终导致纳米多孔结构的消失。