

自适应超分子电解质

刘凯*

清华大学化工系, liukai2019@tsinghua.edu.cn

摘要: 高能锂电池的倍率性能受制于电解质。我们设计了一类新型自适应超分子电解质材料, 它的特殊分子和超分子结构能够使得碳酸酯电解液具有大的表观给体数 (DN) 和 Li^+ 转移数, 这赋予了其新颖的SEI成膜机制, 产生富无机物种的致密膜结构、高质量的CEI电解质界面层, 因此赋予了高能锂金属电池的高循环性和超快速充电/放电性能。例如使用新型超分子锂盐的电解液可以保障 $\text{Li}||\text{NCM811}$ 全电池在 $5.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的极高电流密度下允许以86.5%的容量保留率进行100次循环, 在工业 $\text{Li}||\text{NCM811}$ 袋式电池同时实现了高能量密度和高放电功率密度。本报告中, 我们将介绍其他一系列新型功能自适应电解质的设计原则及性能和机理研究。同时, 也将介绍其他系列新型高倍率电解液体系的设计和结果。

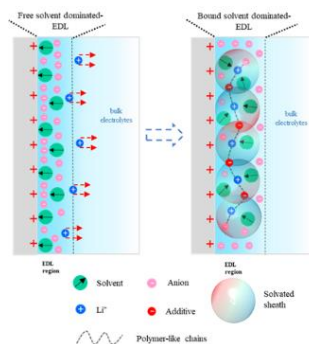


图 1. 自适应电解质界面双电层结构

关键词: 锂电池, 超分子电解质, 低温电池, 高倍率, 电解液

参考文献

1. Xia Y. C.; Liu K. * *et al. Nature Energy*, **2023**, 8, 934.
2. Lu Y.; Liu K. * *et al. Nature Energy*, **2024**, *accepted*.
2. Zhang W.; Lu Y.; Liu K. * *et al. Nature Communications*, **2022**, 13, 2029.
4. Zhou P.; Xia Y.Y.; Liu K. * *et al. Angewandte Chemie International Edition*, **2024**, 63, e202316717.
5. Zhou H. Y.; Liu K. * *et al. Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 62, e202306948.

刘凯 清华大学化工系副教授, 博士生导师

2005-2009 年吉林大学化学学院本科, 2009-2014 年清华大学化学系博士 (导师: 张希教授), 2014-2019 年斯坦福大学博士后 (合作导师: 崔屹教授), 2019 年七月初入职。以通讯作者身份在 *Nature Energy*, *Nature Communications*, *Angew Chem Int Ed*, *Advanced Materials* 等国际知名学术期刊发表论文 20 余篇。研究成果多次被 *Nature Energy* 等 highlight 和报道。总被引两万多次, h 指数为 76。



电化学重构驱动的铋基异质结催化循环构筑高性能锂硫电池

李成福，黄奥，赵汝颖，周学煜，孔令龙*，王璐*

锂硫电池由于具有高理论能量密度 (2600 Wh kg^{-1}) 而极具发展潜力。然而，硫正极缓慢的氧化还原动力学以及可溶性中间产物多硫化锂的“穿梭效应”导致电池的应用性能与实际要求相差较大。设计构筑同时加速 S 还原和 Li_2S 氧化过程的高效双向催化载体，并提高催化位点活性，是解决该问题的有效手段。

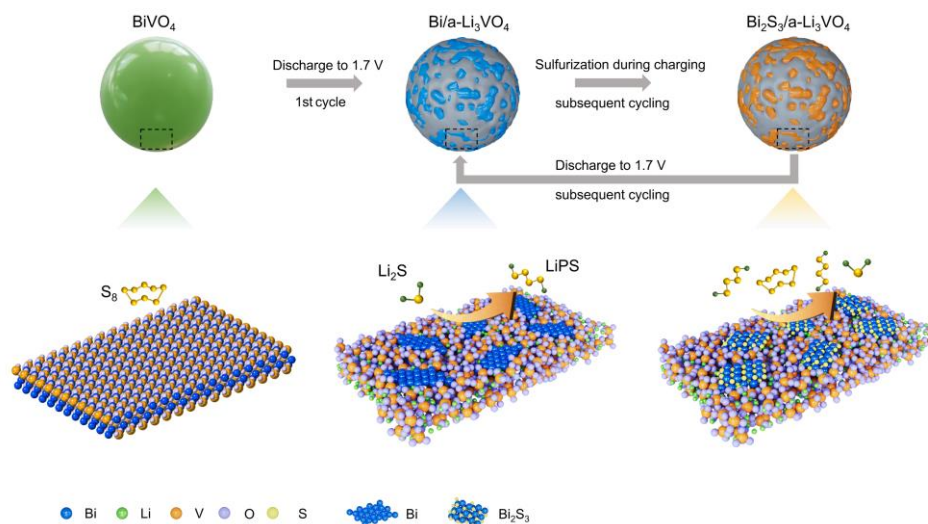


图 1a 基于 BiVO_4 电化学转化反应构筑铋基可逆催化循环体系用于催化硫正极双向反应示意图

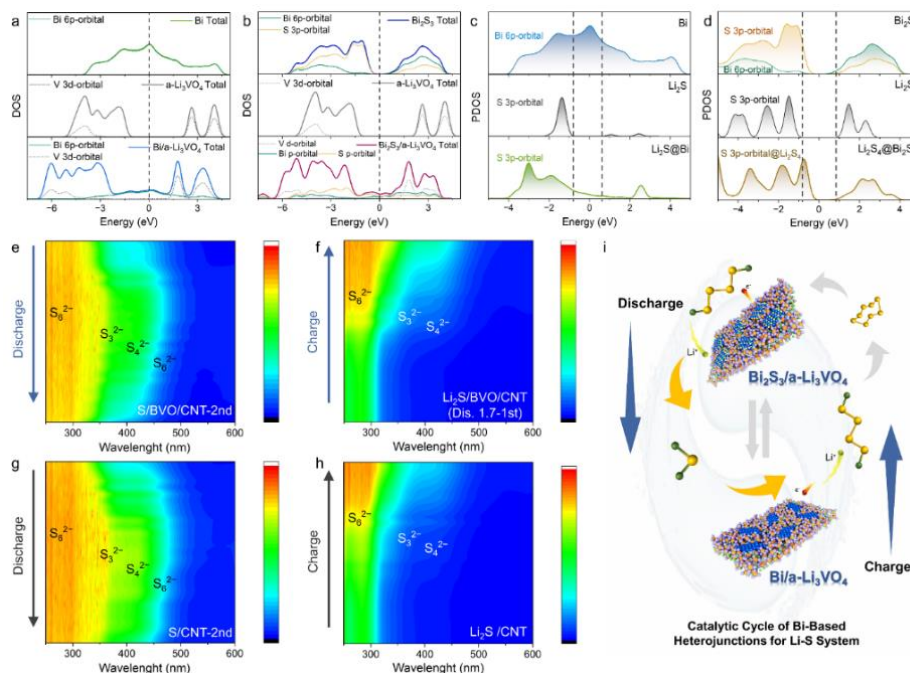


图 1b $\text{Bi/a-Li}_3\text{VO}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{a-Li}_3\text{VO}_4$ 可逆催化循环体系提升硫正极反应动力学机理分析

本研究¹基于催化剂结构重组这一催化反应中的特殊现象，创新性地提出在

硫正极中引入具有合适氧化还原电位的转化型电极材料作为载体,通过电化学驱动的结构重构进一步产生高活性的催化位点,并基于 BiVO_4 的电化学转化反应原位构建了 $\text{Bi}/\text{非晶 Li}_3\text{VO}_4$ ($\text{a-Li}_3\text{VO}_4$)和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{a-Li}_3\text{VO}_4$ 异质结的可逆催化循环体系。该催化体系独特的异质结构和电化学驱动的尺寸限制能够为抑制穿梭效应和促进硫转化提供了丰富的位点,同时 p 区 Bi 和 Bi_2S_3 与硫物种之间有效的 p - p 轨道杂化能够显著降低 Li_2S 和多硫化锂的转化能垒,实现硫正极的高效可逆电化学转化。相应硫正极在 10.3 mg cm^{-2} 的高硫负载量下循环 120 次后仍保有 7.5 mAh cm^{-2} 的高可逆容量,且能够在 3 C 大倍率下稳定循环 500 周,对应的容量衰减率仅为 0.06%/周。

本研究利用电化学诱导的结构重组获得了高性能硫正极催化剂,为高比能锂硫电池的构筑提供了新的视角和思路。

该研究工作得到了国家自然科学基金项目、山东省自然科学基金项目和山东省高等学校青创人才引育计划的资助。

1. Ao Huang,[‡] Linglong Kong,[‡] Bowen Zhang, Xuefan Liu, **Lu Wang***, Lifang Li*, and Jing Xu*. Electrochemical restructuring driven catalytic cycle of Bi-based heterojunctions for high performance lithium–sulfur batteries. ACS Nano, 2024, 18, 12795-12807.

高比能准固态锂-硫电池的构建

高学平¹, 王维坤²

南开大学材料科学与工程学院, 天津, 300350

中国人民解放军军事科学院防化研究院, 北京, 100091

Email: xpgao@nankai.edu.cn

锂-硫电池具有非常高的理论能量密度 (2600 Wh/kg 或者 2800 Wh/L), 是新体系二次电池的重要发展方向。相比于锂离子电池, 体积能量密度是锂-硫电池未来实用化的挑战之一。本工作旨在探索实现准固态锂-硫电池高比能和良好循环稳定性的构建策略, 其中在能量密度方面要兼顾重量能量密度和体积能量密度。

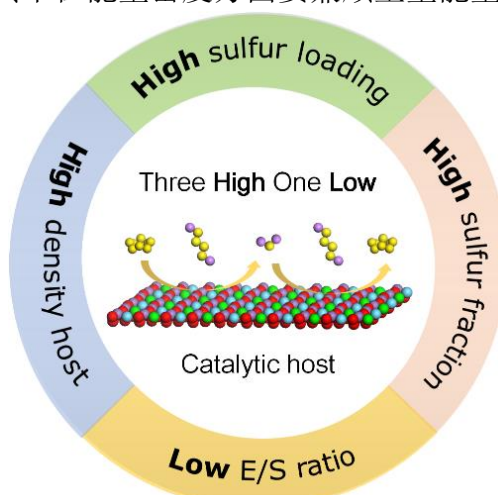


图1 基于“三高一低”和催化反应策略提高锂-硫电池体积能量密度

本工作基于构建高比能锂-硫电池目标出发, 研制出多类型具有高电催化活性和高振实密度的氧化物和合金基质材料, 并以此构建硫基复合材料, 显著提高了硫复合正极的比容量, 同时也抑制了多硫化物的穿梭效应, 提升硫电极的循环稳定性; 基于表面活性剂的特性吸附和合金化策略, 改善了锂负极的均匀化沉积行为, 抑制了金属锂负极的锂枝晶生成和表面严重裂化, 提升了锂负极的循环稳定性; 采用两种技术路线原位聚合制备凝胶电解质, 包括酞菁 InPc 调控和三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)添加剂调控, 制备出高性能凝胶电解质; 研发出不同容量的软包锂-硫电池并验证了软包电池的技术集成技术。经过优化设计, 采用凝胶电解质构建出高比能准固态软包锂-硫电池。

参考文献:

- [1] Y. T. Liu, S. Liu, G. R. Li, X. P. Gao, Strategy of Enhancing the Volumetric Energy Density for Lithium-Sulfur Battery, *Adv. Mater.*, 2021, 33, 2003955.
- [2] Y. Guo, J. H. Lu, Z. Q. Jin, H. R. Chen, W. K. Wang, Y. Q. Huang, A. B. Wang, InPc-modified gel electrolyte based on in situ polymerization in practical high-loading lithium-sulfur batteries, *Chem. Eng. J.*, 2023, 469, 143714.

离子型 COF 全固态复合聚合物电解质用于高性能锂离子电池的研究

张立娜, 段瑞祥, 刘旭*

山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安市, 中国, 271000, E-mail: liuxu@sdau.edu.cn

关键词: 固态电解质, 共价有机框架, 热引发原位聚合, 离子型 COF 复合电解质

摘要:

锂电池(LMBs)因具有能量密度高、循环寿命长、工作电压高以及无记忆效应等优势,是目前应用最广、最有发展前景的电化学储能器件。但常用的基于液态电解质的 LMBs 存在严重的安全隐患,如枝晶生长和火灾爆炸的风险。固态聚合物电解质(SPE)因高安全性被视为下一代锂电池的关键材料,但其离子电导率低($<10^{-5}$ S/cm)、电极/电解质界面阻抗大等问题严重制约应用。传统改性策略(如添加无机填料)难以兼顾离子传输效率与界面相容性。共价有机框架(COFs)具有结构可设计、合成可控制、功能可调节等优点使得 COFs 成为目前材料研究的新领域^[3]。COF 多孔和高结晶性的特点使得其在构筑离子传输通道上有着先天的优势,其较大的比表面积又能提供足够的锂离子结合位点,从而增加自有锂离子的浓度,这些特点使得 COFs 在作为离子导体具有非常大的潜力^[4]。

基于上述思路,本研究提出利用离子共价有机框架(COF)的电荷调控特性,构建具有高效锂离子传输通道的复合固态聚合物电解质体系。在这项工作中,我们通过烯丙基功能化 COF、3-乙基-1-乙炔基咪唑鎓和 PEGDA 的原位热引发聚合,设计制备了一种阳离子型 COF 复合固态聚合物电解质。该电解质中 COF 的刚性孔道上的阳离子基团与聚合物柔性链协同,在电池内部直接形成有序离子通道和自适应界面,促进锂盐的解离与传输,抑制锂枝晶的形成和生长。因此,制备得到的复合固态聚合物电解质膜具有优异的电化学性能。在室温下最高离子电导率为 1×10^{-4} S cm^{-1} ,电化学窗口为 5.4 V,所组装的锂对称电池可以稳定循环 1000 h。并且所组装的磷酸铁锂(LFP)电池具有 160 m Ah g^{-1} 的初始容量,并能够在 0.5C 倍率循环 400 圈后容量仍可保持 135 m Ah g^{-1} ,容量保持率达 85%,表现出了优异的电化学性能,为高安全、长寿命固态锂电池提供理论与技术支撑。

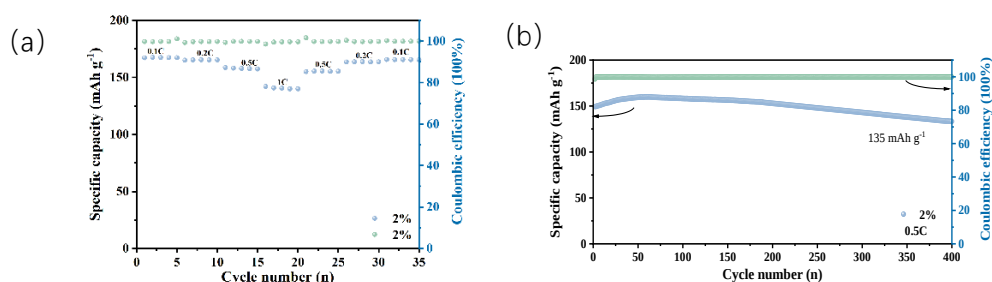


图 (a) 在 60°C 下, 磷酸铁锂电池的倍率性能; (b) 在 60°C 和电流密度 0.5 C 下, 磷酸铁锂电池的长循环性能

参考文献

- [1] B. Hu, J. Xu, Z. Fan, C. Xu, S. Han, J. Zhang, L. Covalent Organic Framework Based Lithium-Sulfur Batteries: Materials, Interfaces, and Solid-State Electrolytes[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(10).
- [2] G. Jiang, W. Zou, W. Zhang, Z. Ou, S. Qi, T. Ma, Z. Cui, Z. Liang, L. Du. Lithium-Ion Accelerated Regulators by Locally-Zwitterionic Covalent Organic Framework

- Nanosheets[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(12).
- [3] W. Gong, Y. Ouyang, S. Guo, Y. Covalent Organic Framework with Multi-Cationic Molecular Chains for Gate Mechanism Controlled Superionic Conduction in All-Solid-State Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(25).
- [4] Z. Gao, Q. Liu, G. Zhao, Y. Sun, H. Guo, J. Covalent organic frameworks for solid-state electrolytes of lithium metal batteries [J]. *Mater. Chem. A*, 2022, 10:7497–7516.

Ionic Covalent Organic Frameworks (COFs) Solid-State Composite Polymer Electrolyte for high-performance lithium-ion batteries

Lina Zhang, Ruixiang Duan, Xu Liu

College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Tai'an City, China, 271000, E-mail: liuxu@sdau.edu.cn

Keywords: Solid-state electrolyte, Covalent organic frameworks, Thermally initiated in-situ polymerization, Ionic COF composite electrolyte

Abstract:

Lithium metal batteries (LMBs) have emerged as the most prominent electrochemical energy storage technology owing to their exceptional energy density, extended cycle life, high operating voltage, and absence of memory effects. Nevertheless, conventional liquid electrolyte-based LMBs face critical safety challenges, particularly lithium dendrite proliferation and flammability risks. Solid polymer electrolytes (SPEs) present a promising alternative for next-generation batteries due to their inherent non-flammability and mechanical stability. However, their practical implementation is hindered by intrinsic limitations including suboptimal ionic conductivity ($<10^{-5}$ S cm $^{-1}$) and significant interfacial impedance at electrode/electrolyte junctions. While traditional modification approaches (e.g., inorganic filler incorporation) have attempted to address these issues, they often compromise interfacial compatibility while attempting to enhance ion transport efficiency.

Covalent organic frameworks (COFs) have recently garnered substantial attention as functional materials due to their precisely designable architectures, controllable synthesis pathways, and tailorable physicochemical properties [3]. The unique combination of crystallinity, permanent porosity, and high surface area in COFs offers distinct advantages for ion conduction applications. Specifically, their ordered nanopores can facilitate directional lithium-ion transport, while abundant surface binding sites may enhance lithium salt dissociation and free ion concentration [4].

Therefore, this study introduces a novel composite solid polymer electrolyte (CSPE) system leveraging the charge-regulation capability of ionic COFs to establish efficient lithium-ion conduction pathways. We developed a cationic COF-incorporated CSPE through in-situ thermal polymerization of allyl-functionalized COF, 3-ethyl-1-vinylimidazolium, and poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA). The synergistic interaction between rigid COF pores bearing cationic groups and flexible polymer chains enables dual functionality: 1) formation of ordered ion transport channels through COF frameworks, and 2) creation of adaptive interfaces at electrode surfaces. This architecture simultaneously promotes Li $^{+}$ dissociation/transport and suppresses dendrite formation.

The optimized CSPE demonstrates remarkable electrochemical performance, achieving a room-temperature ionic conductivity of 1×10^{-4} S cm $^{-1}$ and an electrochemical stability window up to 5.4 V. Lithium symmetric cells employing this electrolyte exhibit stable cycling over 1000 hours. The LFP full cells with the CSPE deliver an

initial capacity of 160 mAh g^{-1} . And the capacity can retain 135 mAh g^{-1} (85% capacity retention) after 400 cycles at 0.5C. These results substantiate the effectiveness of our COF-based CSPE design in addressing critical challenges for high-safety, durable solid-state LMBs, providing both theoretical insights and practical strategies for next-generation energy storage systems.

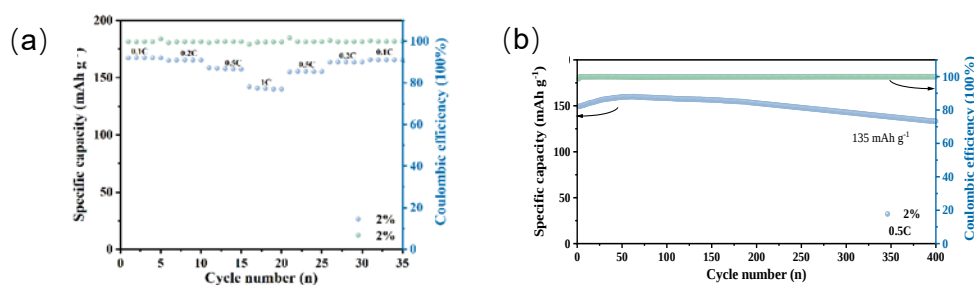


Figure (a) Rate performance of lithium iron phosphate batteries at 60°C ; (b) Long-term cycling performance of lithium iron phosphate batteries at 60°C and a current density of 0.5 C

References

- [1] B. Hu, J. Xu, Z. Fan, C. Xu, S. Han, J. Zhang, L. Covalent Organic Framework Based Lithium–Sulfur Batteries: Materials, Interfaces, and Solid-State Electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(10).
- [2] G. Jiang, W. Zou, W. Zhang, Z. Ou, S. Qi, T. Ma, Z. Cui, Z. Liang, L. Du. Lithium-Ion Accelerated Regulators by Locally-Zwitterionic Covalent Organic Framework Nanosheets[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(12).
- [3] W. Gong, Y. Ouyang, S. Guo, Y. Covalent Organic Framework with Multi-Cationic Molecular Chains for Gate Mechanism Controlled Superionic Conduction in All-Solid-State Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(25).
- [4] Z. Gao, Q. Liu, G. Zhao, Y. Sun, H. Guo, J. Covalent organic frameworks for solid-state electrolytes of lithium metal batteries [J]. *Mater. Chem. A*, 2022, 10:7497–7516.

锂硫电池异质及高载量高活性单原子催化剂

雷达、乔少明、王倩、李永鹏、张凤祥*

大连理工大学

*Email: zhangfx@dlut.edu.cn

以金属锂为负极、单质硫为正极活性物质的锂硫电池理论能量密度高 (2600 Wh/kg)、环境友好、成本低, 是最有发展前景的下一代电化学储能体系之一。但面临的挑战是, 电池放电产生的可溶性多硫化锂透过隔膜向负极扩散并发生副反应(即“穿梭效应”), 导致活性物质利用率低、电池循环稳定性差。采用合理的电极界面和高活性的催化材料有助于锂多硫化物的吸附转化, 抑制穿梭, 提升电池循环稳定性^[1-6]。

我们设计并通过温和条件下 H_2O_2 氧化工艺合成了异质 MoS_2 - MoO_3 /CS 复合材料^[4], MoS_2 和 MoO_3 的协同作用以及异质结构中强的供体-受体相互作用可以提高对多硫化物的吸附能力和催化活性, 电子传导性能的改善和异质结构界面附近的晶体畸变可产生更多活性位点, 促进多硫化物的反应; 采用该催化剂的锂硫电池, 0.2C 放电容量为 1531mAh/g, 1C 循环 600 次容量保持 92%, 每循环容量衰减仅为 0.0135%。采用乙二醇竞争还原法制备氧掺杂 MoS_2 , 氧原子的掺杂可以激活 MoS_2 的基面, 提供丰富的吸附/催化位点, 扩大层间距离, 促进离子的传输并增加多硫化物的吸附能, 提高电催化活性^[5], 所组装的锂硫电池 1 C 下循环 2000 次后容量保持率为 52.6%, 软包电池已用于驱动小型风力车模型。也探索了蒸发-刻蚀耦合策略制备高载量 Mn 单原子催化剂 (SAC)^[6]: 将 Mn-ZIF-8 前驱体在氨氛围中热解使其中锌原子蒸发, N 对热解碳刻蚀掺杂, 协同增大比表面和缺陷, 二次吸附 Mn^{2+} 并热解还原得到锰载量 2.31wt% 的 SAC, 该催化剂具有优异的电子传输、多硫化物吸附和转化能力, 用于锂硫电池隔膜修饰使电池 1C 初始容量接近 950mAh g^{-1} , 充放电 1000 次, 每循环容量衰减仅为 0.045%。

参考文献 (本组发表论文)

- [1] Guo, J.; Du, X.; Zhang, F.; *, et al., *Adv. Mater.* **2017**, **29**, 1700273.
- [2] Lei, D.; Shang, W.; Zhang, F.; *, et al., *ACS Nano* **2021**, **15**, 20478-20488.
- [3] Wang, Q.; Qiao, S.; Zhang, F.; *, et al., *Chem. Eng. J.* **2023**, **477**, 147100.
- [4] Li, Y.; Lei, D.; Zhang, F.; *, et al., *Chem. Eng. J.* **2021**, **426**, 131798.
- [5] Lei, D.; Li, Y.; Zhang, F.; *, et al., *J. Energy Chem.* **2022**, **73**, 26-34.
- [6] Qiao, S.; Lei, D.; Zhang, F.; *, et al., *Chem. Eng. J.* **2022**, **442**, 136258.

锂硫电池中正极反应动力学的调控方法研究

赵梦¹, 李博权², 黄佳琦^{2,*}

¹清华大学化学工程系, 北京市海淀区清华园, 100084

²北京理工大学大学前沿交叉科学研究院, 北京市海淀区北京理工大学, 100081

*Email: jqhuang@bit.edu.cn

摘要正文:

锂硫电池具有 2600 Wh kg^{-1} 的超高理论能量密度, 是极具前景的下一代二次电池体系之一。在充放电过程中, 硫正极发生多相多电子转化反应, 其反应动力学非常缓慢, 使得反应中间体多硫化锂无法及时转化并产生穿梭效应, 导致锂硫电池倍率性能受限、放电容量降低以及容量快速衰减等问题。因此, 加速硫正极的反应动力学是提高锂硫电池性能并取得实际应用的关键所在。引入非均相电催化剂或均相氧化还原介体是提高硫正极反应动力学的有效策略, 然而其在锂硫电池工况条件下的作用机理尚不明确, 制约了高活性动力学促进剂的开发和高性能锂硫电池的构筑[1]。本文揭示了锂硫电池非均相电催化剂的电化学相演化机制, 提出了电催化剂的原位活化新方法提升催化活性; 提出了均相氧化还原辅介导的化学原理构建快动力学反应路径, 开发了高性能的辅介体分子并构筑了高能量密度的软包电池器件, 为深入理解锂硫电池能源化学反应机制并有效推进高能量密度锂硫电池实用化进程提供了新的原理机制与方法策略。

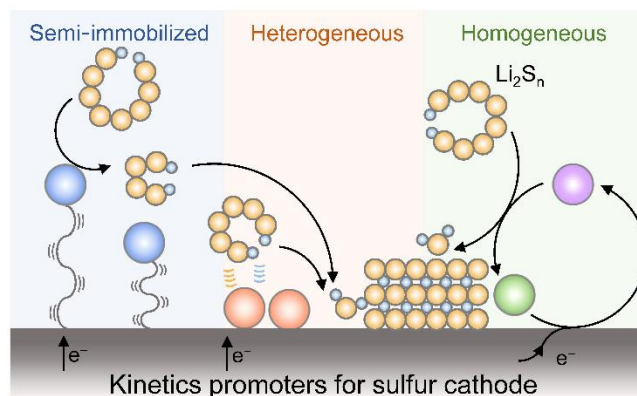


图1 硫正极反应动力学调控策略

关键词: 锂硫电池; 硫正极; 反应动力学; 电催化; 氧化还原介体

参考文献

- [1] M. Zhao, H. J. Peng, B. Q. Li, and J. Q. Huang Kinetic Promoters for Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Accounts of Chemical Research* 2024, 57 (4), 545–557.

硫化物全固态电池界面改性研究

目前，全固态电池已成为高能量密度电化学储能器件最具前景的选择之一。然而，全固态电池中的固-固界面接触差、界面副反应严重以及动力学迟滞等问题严重阻碍其进一步发展。本报告将介绍硫化物全固态电池的界面问题来源及改性思路，重点关注高比容量硅基负极材料和高电位富锂锰/高镍正极材料，具体内容包括：1) 通过在硅基负极材料表面构筑 Li-Al-O 快离子导体，提升其在硫化物全固态电池中的界面稳定性及离子输运动力学；2) 通过在高镍/富锂锰正极材料表面进行“快离子导体表面包覆+近表面体相掺杂”协同优化改性，有效解决高电压正极在全固态体系中的动力学迟缓问题和界面副反应问题。上述研究成果为阐明全固态电池失效机制和探索优化改性策略提供了可借鉴思路。

关键词：全固态电池；硫化物固态电解质；界面问题；动力学；

参考文献：

1. Chemical Society Reviews 2024, DOI: 10.1039/D3CS00741C
2. Advanced Energy Materials 2023, DOI: 10.1002/aenm.202300466
3. Advanced Functional Materials 2023, DOI: 10.1002/adfm.202214775
4. Energy Storage Materials 2022, DOI: 10.1016/j.ensm.2022.11.054
5. Advanced Science 2024, DOI: 10.1002/advs.202310136
6. Chemical Engineering Journal 2024, DOI: 10.1016/j.cej.2024.155029
7. Small 2023, DOI: 10.1002/smll.202302934

黏土矿物复合固态电解质

杨燕飞

中国科学院兰州化学物理研究所, 资源化学与能源材料研究中心, 兰州, 730000

E-mail: yangyf@licp.cas.cn

目前, 高比能、高安全、可规模化的固态锂金属电池的开发非常迫切。在诸多类型的固态电解质中, 聚合物复合固态电解质兼具聚合物电解质和无机电解质的优点, 是最能满足固态锂金属电池商业化的电解质体系。其中, PEO 复合固态电解质具有盐溶解度高、与电极界面相容性良好和易加工等优点, 极具规模化实际应用前景, 但尚需突破低温下离子电导率低的技术瓶颈。我们开发了一系列具有高室温离子电导率的黏土矿物复合固态电解质, 揭示了黏土矿物在复合固态电解质中的作用机制。

为此, 我们系统研究了不同微观结构黏土矿物(蒙脱石、凹凸棒石、硅藻土等)对 PEO 复合固态电解质室温离子电导率的影响规律。结果表明, 蒙脱石(MMT)可明显提高 PEO 复合固态电解质的室温离子电导率, 但其离子电导率仍然较低($0.337 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)。基于 MMT 独特的纳米片层结构, 将 LiTFIS 和丁二腈分子插层到 MMT 纳米片的层间空间中, 制得了一种高离子导体。该离子导体显著提高了 PEO 复合固态电解质的 Li^+ 导电性($1.89 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 30°C)和 Li^+ 迁移数(0.75)。因此, 基于 LiFePO_4 的固态锂金属电池即使在 0°C 下也显示出优越的倍率性能和循环稳定性。在此基础上, 我们借鉴神经元结构及其对信号高效传输、处理和存储的功能, 开发出了具有类似神经元结构的有机硅纳米线@蒙脱石(SNFs@MMT)超疏水纳米填料, 构建了适用于宽温域锂金属电池的 PEO 基复合固态电解质(PEO/SNFs@MMT)。SNFs@MMT 有效提高了 PEO 基复合固态电解质的离子电导率($4.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 30°C)、锂离子迁移数(0.63)和氧化稳定性(5.3 V)。结合分子动力学和 DFT 理论分析, 揭示了锂离子在 PEO/SNFs@MMT 中的传输机制。以基于 Li/LiFePO₄ 或 Li/NCM811 锂金属电池, 在 50°C 至 0°C 的范围内展现了优异的循环稳定性和倍率性能。

Joule Heating-Assisted Tailoring of Porous Biochar to Optimize the Electronic Structure of Pt Single-Atom Sites for Enhanced Hydrogen Evolution

Liqiong Zhang¹, Zhiqi Zhang¹, Rui Xiao^{1*}

¹*Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, PR China*

*Corresponding author(s): ruixiao@seu.edu.cn (R. Xiao)

ABSTRACT: Carbon based Pt single-atom catalysts are regarded as promising for efficient hydrogen evolution reactions (HER), attributed to their unparalleled catalytic activity and ultimate atomic utilization efficiency. However, the preparation of carbon materials with desirable electronic structures as Pt single-atom catalyst supports using low-cost biomass for long-term stable and efficient hydrogen production often requires complex synthesis methods and time-consuming reduction processes. In this work, we developed a biochar material featuring an ultrahigh surface area, distinct worm-like lattice fringes, and a high nitrogen content, synthesized from walnut shell precursors via a novel approach combining rapid joule heating and plasma technology. The fabricated tailored nitrogen-doped micro-mesoporous biochar as support for engineering the electronic structure of Pt single-atom sites via straightforward impregnation approach eliminating the need for reducing agents, where Pt atoms are stabilized on the biochar via initial micropore trapping and optimized nitrogen anchoring. The resulting Pt single-atom catalysts exhibit exceptional HER activity and remarkable stability, outperforming most of state-of-the-art single-atom catalysts. Furthermore, the mechanisms for HER performance enhancement were elucidated by X-ray absorption structure analysis and theoretical simulations. Notably, the Pt single-atom catalysts supported on tailored biochar achieved an ultralow overpotential of 8 mV at 10 mA cm⁻² and demonstrated exceptional stability, exhibiting only a 5 mV increase after 20,000 CV cycles. These results highlight the potential of biochar materials for designing high-performance, cost-effective electrocatalysts for high hydrogen production.

Keywords: Pt single-atom catalysts; biochar; rapid joule heating; micropore trapping; hydrogen evolution reactions

有机硫电池

付永柱*

郑州大学 化学学院，郑州 450001

*E-mail: yfu@zzu.edu.cn

摘要：在室温下，单质硫以 S_8 的环状结构存在，是一种可用于锂电池的高容量正极材料。在放电过程中，硫-硫键逐渐断开，每个硫原子理论上可以结合两个锂离子和两个电子。基于丰富的硫化学衍生了很多种有机多硫化物，而其中含有的硫同样可以作为正极材料的活性点，因此有机多硫化物也是一类高容量正极材料。通常情况下，在放电过程中硫-硫键会断开，而和硫相连的有机官能团会对这些化合物的电化学行为产生很大的影响。本报告将介绍我们课题组在有机硫电池方面的最新研究进展。

报告人介绍：



付永柱，郑州大学化学学院特聘教授、博士生导师，国家高层次人才，化学学院副院长、能源化学研究所所长，河南化学会常务理事，英国皇家化学学会会士，国际先进材料协会会士。于 2000 年获清华大学学士学位，2003 年获大连化学物理研究所硕士学位，2007 年博士毕业于美国德克萨斯大学奥斯汀分校。曾在美国劳伦斯伯克利国家实验室从事博士后研究、

Lynntech 公司从事电化学能源材料与器件研发、德克萨斯大学奥斯汀分校任研究员。2017 年回国前在美国印第安纳大学-普渡大学联合分校任助理教授。兼任 Wiley-郑州大学联合出版的 *Energy & Environmental Materials* 杂志创刊副主编。共同编著了 Wiley 书籍“Organic Rechargeable Batteries”和 Springer Nature 系列丛书 *Modern Aspects of Electrochemistry* 第 59 卷“Advances in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries”。近年来，聚焦小分子有机硫正极材料及其功能化应用研究。先后主持国家自然科学基金委重点/联合重点/面上、国家重点研发计划项目课题等项目。在 *JACS*, *Angew. Chem.*, *Adv. Mater.*, *Nat. Commun.*, *PNAS*, *Joule*, *Acc. Chem. Res.*, *Chem. Soc. Rev.*, *Chem. Rev.* 等权威期刊发表 SCI 论文 200 余篇

MXene 基复合材料的制备及锂电性能研究

山东理工大学 化学化工学院 汪飞

手机：18851830973 964708736@qq.com

二维过渡金属碳/氮化物(MXene)作为新型二维材料，具有优异的电子传导性，较大的层间距和表面积，可调节的表面化学性质以及赝电容储能机制，在作为金属离子存储的快充负极材料方面具有巨大潜力。然而，MXene 的片层易发生堆叠以及易氧化，阻碍了表面活性位点的有效利用和离子的快速输运，从而影响了其比容量和倍率性能。因此，我们主要针对提高 MXene 结构稳定性，抑制 MXene 层堆叠提升其储锂容量来构建了一系列 MXene 基复合材料。

Engineering Lattice Distortion and grain size in α -V₂O₅ for Enhanced Zinc Storage: Correlating Structural Evolution with Three-Stage Electrochemical Behavior in Zinc-Ion Batteries

ABSTRACT

The correlation between structural evolution and electrochemical performance of electrode materials remains a critical challenge in developing high-performance energy storage devices. Using V₂O₅ as a model cathode, we report a facile mechanical grinding approach to prepare G-V₂O₅ with engineered lattice distortion and refined crystal grains. Specifically, we demonstrate that V₂O₅ and G-V₂O₅ show surprising differences in their three-stage cycling behavior (initial capacity increase-stabilization-decay) of V₂O₅-based zinc-ion batteries (ZIBs), as revealed through comprehensive *ex-situ* SEM and XRD analyses. To understand the mechanistic origins of these differences, we systematically investigated their kinetic evolution pathways. Our findings reveal that both materials undergo a distinct transformation: V₂O₅ → H_{0.39}V₂O₅ → Amorphous → Zn₃(OH)₂V₂O₇·2H₂O. Notably, the synergistic effect of lattice distortion and grain refinement in G-V₂O₅ significantly enhances the kinetic transformation process, resulting in superior electrochemical performance. As a result, G-V₂O₅ electrode delivers a maximum reversible capacity of 273 mAh g⁻¹ at 2 A g⁻¹, maintaining 263 and 199 mAh g⁻¹ after 500 and 2000 cycles, respectively. This work demonstrates, for the first time, that mechanical grinding alone can achieve both lattice distortion and grain refinement in V₂O₅, challenging the conventional reliance on chemical modification strategies. These insights into kinetic evolution mechanisms provide new perspectives for rational design of high-performance V₂O₅-based electrodes and expand their potential applications in energy storage systems.

keywords: Vanadium pentoxide, Zinc-ion batteries, Lattice distortion, Grain size, Structural evolution

MS-PAM 复合不对称水凝胶电解质的设计及其储锌性能研究

栾玉涵, 杨凯*

(山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安, 271018)

杨凯, E-mail: yangkai@sda.edu.cn

摘要: 水系锌离子电池 (AZIBs) 因低氧化还原电位 (-0.76 V vs. SHE)、高理论容量 (820 mAh g^{-1}) 和高锌天然丰度成为最具吸引力的替代系统之一, 因此在未来的能源应用中具有很好的前景。然而, 由于锌枝晶生长、析氢、表面钝化等原因导致锌金属不稳定, 进而导致了库仑效率低和循环寿命不足, 阻碍了 AZIBs 的实际应用^[1]。水凝胶电解质具有较高的离子传导能力和良好的界面稳定性, 可满足复杂应用场景对储能器件的形变耐用性的要求, 使其成为水系储能领域的研究重点^[2]。然而, 传统的有机水凝胶电解质存在机械性能不足、离子传导动力学缓慢等问题, 极大的限制了电池的综合性能, 通过将无机纳米填料引入共价交联的水凝胶中, 可显著增强凝胶的机械性能, 有效抵抗锌枝晶的随机生长、重复的物理变形和不可预测的外部应力, 大大提高电池的电化学稳定性^[3,4]。因此, 复合水凝胶是柔性储能器件的理想电解质材料。

基于此, 本文制备了钠型介孔分子筛 (MS) 和 ZnSO_4 电解质盐增塑的 PAM 基复合不对称水凝胶电解质 (G-MS-PAM), 负极侧均匀致密的分子筛层可以实现均匀传输锌离子, 抑制锌沉积不均匀造成的枝晶问题^[5]。同时, 在恰当的孔洞尺寸 (约 0.5 nm) 下, 还可以通过调控溶剂化结构和抑制电解质中水分子的活性来抑制副反应。由于 MS 的刚性结构和丰富的亲水官能团以及高浓度的 ZnSO_4 , 所制备的 G-MS-PAM 水凝胶电解质表现出显著增强的机械性能 (拉伸强度为 0.72 MPa , 拉伸率为 906%) 和 19.8 mS cm^{-1} 的高 Zn^{2+} 电导率。凭借优异的机械性能、电化学稳定性和均匀的离子传输行为, 使用 G-MS-PAM 水凝胶电解质组装的 Zn//Zn 对称电池在 1 mA cm^{-2} 的电流密度和 1 mAh cm^{-2} 的面容量下实现了室温 5800 h 的稳定循环。

关键词: 锌离子电池 (ZIBs); 水凝胶电解质; 分子筛; 无枝晶沉积; 不对称结构

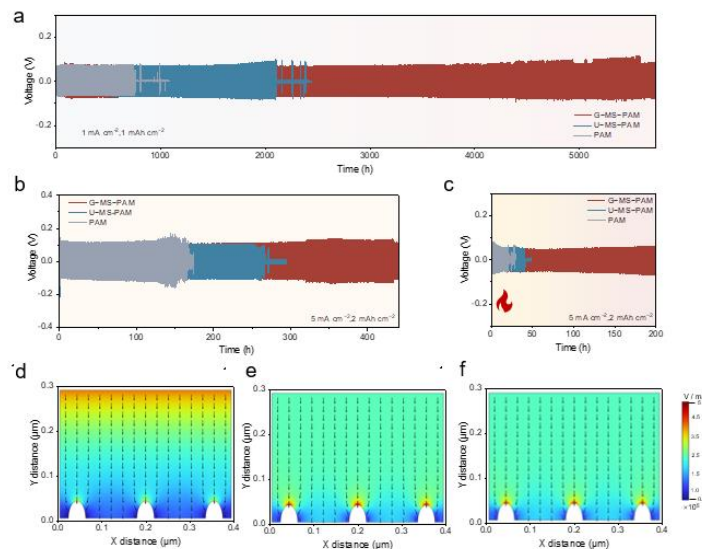


图 1. a) Zn//Zn 对称电池在电流密度为 1 mA cm^{-2} , 面容量为 1 mAh cm^{-2} 循环性能; b) Zn//Zn 对称电池在电流

密度为 5 mA cm^{-2} ，面容量为 2 mAh cm^{-2} 循环性能； a) Zn//Zn 对称电池在 60°C 电流密度为 5 mA cm^{-2} ，面容量为 2 mAh cm^{-2} 循环性能； d-f) 通过有限元模拟研究 G-MS-PAM, U-MS-PAM 和 PAM 中锌电极上的电场分布

参考文献:

- [1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, et al. *Renew. Sustainable Energ. Rev.*, 2018, 89, 292-308.
- [2] H. Dong, J. Li, J. Guo, et al. *Adv. Mater.*, 2021, 33 (20), e2007548.
- [3] S. M. Morozova, A. Gevorgian, E. Kumacheva, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52 (15), 5317-5339.
- [4] P. Shen, Y. Hu, S. Ji, et al. *Surface. A*, 2022, 647, 129195.

Design of MS-PAM composite asymmetric hydrogel electrolyte and its zinc storage performance study

Luan Yuhan, Yang Kai*

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong, 271018)

Yangkai, E-mail: yangkai@sda.edu.cn

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have emerged as one of the most attractive alternative systems due to their low redox potential (-0.76 V vs. SHE), high theoretical capacity (820 mAh g^{-1}), and abundant natural zinc resources, holding great promise for future energy applications. However, the instability of zinc metal, stemming from issues such as zinc dendrite growth, hydrogen evolution, and surface passivation, leads to low Coulombic efficiency and inadequate cycle life, hindering the practical application of AZIBs^[1]. Hydrogel electrolytes, with their high ion conductivity and good interfacial stability, can meet the demand for deformation durability of energy storage devices in complex application scenarios, making them a focal point of research in the field of aqueous energy storage^[2]. Nevertheless, traditional organic hydrogel electrolytes suffer from insufficient mechanical properties and slow ion conduction kinetics, significantly limiting the overall performance of the batteries. By incorporating inorganic nanofillers into covalently cross-linked hydrogels, the mechanical properties of the gels can be significantly enhanced, effectively resisting the random growth of zinc dendrites, repeated physical deformations, and unpredictable external stresses, thereby greatly improving the electrochemical stability of the batteries^[3,4]. Therefore, composite hydrogels are ideal electrolyte materials for flexible energy storage devices.

Based on this, a composite asymmetric hydrogel electrolyte (G-MS-PAM) based on polyacrylamide (PAM), plasticized with sodium-type mesoporous molecular sieves (MS) and ZnSO_4 electrolyte salt, was prepared in this study. A uniform and dense molecular sieve layer on the negative electrode side enables uniform transport of zinc ions, inhibiting the dendrite issue caused by uneven zinc deposition^[5]. Simultaneously, with an appropriate pore size (about 0.5 nm), it is also possible to suppress side reactions by regulating the solvation structure and inhibiting the activity of water molecules in the electrolyte. Owing to the rigid structure and abundant hydrophilic functional groups of MS, as well as the high concentration of ZnSO_4 , the prepared G-

MS-PAM hydrogel electrolyte exhibits significantly enhanced mechanical properties (tensile strength of 0.72 MPa and elongation at break of 906%) and a high Zn^{2+} conductivity of 19.8 mS cm^{-1} . With excellent mechanical properties, electrochemical stability, and uniform ion transport behavior, the Zn//Zn symmetric battery assembled using the G-MS-PAM hydrogel electrolyte achieved stable cycling for 5800 hours at room temperature under a current density of 1 mA cm^{-2} and an areal capacity of 1 mAh cm^{-2} .

Key words: Zinc-ion batteries (ZIBs); hydrogel electrolyte; molecular sieve; dendrite-free deposition; asymmetric structure.

References

- [1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, et al. *Renew. Sustainable Energ. Rev.*, 2018, 89, 292-308.
- [2] H. Dong, J. Li, J. Guo, et al. *Adv. Mater.*, 2021, 33 (20), e2007548.
- [3] S. M. Morozova, A. Gevorgian, E. Kumacheva, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52 (15), 5317-5339.
- [4] P. Shen, Y. Hu, S. Ji, et al. *Surface. A*, 2022, 647, 129195.

电力调频锂离子电容储能

王凯*

中国科学院电工研究所, 北京, 中国, 100190

*北京市海淀区中关村北二条六号

摘要.

超级电容器具有功率密度高、充电时间短、使用寿命长等优点; 在启动电源、工业节能、航空航天等诸多领域具有重要应用前景。但是其能量密度仅为 5-10 Wh/kg, 制约了超级电容器的广泛使用。本报告将结合课题组的最新研究进展, 深入探讨超级电容器关键材料的研制和器件制备, 主要包括: 1) 电极材料设计与制备; 包括石墨烯基多级次正极材料; 磷基负极材料; 2) 高比能器件的开发。通过对器件结构的调控和大容量器件技术的创新, 开发具有超高电化学性能的高能量密度混合型电容器。

参考文献

- [1] K Wang, etc., *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2005531.
- [2] K Wang, etc., *Energy Storage Mater.*, **2023**, 62, 102946。
- [3] K Wang, etc., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13, 2204377.
- [4] K Wang, etc., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33, 2308284.
- [5] K Wang, etc., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14, 230440.

高能量密度水系电池关键材料研究

张誉

化学化工学院，中国海洋大学，山东青岛，266100

摘要：“碳中和”已成为全球共识，高比例清洁能源供电是实现“碳中和”的必由之路。可再生能源发电技术（如风能、太阳能等）存在间歇性、波动性的技术问题，开发高安全、低成本的大规模储能系统是推进清洁电能大规模利用的关键设备之一。兼具高安全、低成本、快充放特性的水系储能系统，例如超级电容器、锌离子电池，极具研究价值和应用潜力，但是该技术仍面临能量密度较低、容量衰减快的技术瓶颈。针对上述问题，我们坚持围绕能源化工材料“表界面化学调控”这个核心方向，在水系电池领域相继开展了系列创新性研究：

（1）创建了异质元素掺杂精准调控晶格结构的新策略，揭示元素掺杂与电子结构、理化性质及储能性能间的规律，大幅提升氧化物正极材料的能量密度与循环寿命；

（2）提出“多功能人工界面层”界面工程新理念，突破锌金属负极界面稳定性差、副反应不可控的技术瓶颈，推动长寿命、高库伦效率锌金属负极的大规模应用；

（3）提出利用全新的非对称电解液设计实现了全电池中“载量-容量-电压”多因素匹配，解决传统设计中正负极不匹配的科学难题，为高能量密度水系电池系统设计提供理论指导。

参考文献：

1. Xiaoqi Liu, **Yu Zhang***, et al. Highly Reversible Dendrite-Free Zinc Anode Enabled by a Bilayered Inorganic-Metal Interface Layer. **ACS Nano**, **2024**, 18, 35325-35335.
2. **Yu Zhang**, et al. Electronic reconstruction via low-degree fluorination for high-performance zinc-ion battery. **Advanced Functional Materials**, **2024**, 34(19), 2310826.
3. **Yu Zhang**, et al. Lithiation-Induced Vacancy Engineering of Co_3O_4 with Improved Faradic Reactivity for High-Performance Supercapacitor. **Advanced Functional Materials**, **2020**, 30(39), 2004172.
4. **Yu Zhang**, et al. Boosting the performance of hybrid supercapacitors through redox electrolyte-mediated capacity balancing. **Nano Energy**, **2020**, 68, 104226.
5. **Yu Zhang**, et al. Facile electrochemically induced vacancy modulation of NiCo_2O_4 cathode toward high-performance aqueous Zn-based battery, **Chemical Engineering Journal**, **2023**, 453, 139736.

报告人简介：张誉，男，博士，硕士生导师，中国海洋大学化学化工学院副教授。主要从事能源化工材料设计、电化学储能机理探究及高安全二次电池系统开发等方向的研究。主持国家自然科学基金青年基金、山东省自然科学基金青年基金等科研项目多项。以第一作者或通讯作者在 *ACS Nano*, *Adv. Funct. Mater.*, *Nano Energy*, *Chem. Eng. J.*, *Nano Res.*等期刊发表 SCI 论文 20 余篇。授权国家发明专利 3 项。获 2022 年中国石化联合会科技进步二等奖、2021 年山东省优秀博士论文。

无析氢水系锌离子电池负极研究

潘争辉^{1,*}, 杨晓伟^{2,*}

¹ 同济大学材料学院与工程学院, 上海市嘉定区曹安公路 4800 号, 201804

² 上海交通大学化学与化工学院, 上海市闵行区东川路 800 号, 200241

Email addresses: zhenghuipan@tongji.edu.cn; yangxw@sjtu.edu.cn

开发高效的电化学储能器件是国家《“十四五”新型储能发展实施方案》战略的重点方向。当前的电化学储能市场被锂离子电池主导, 但长期以来对锂离子电池的安全、成本和循环寿命等问题的担忧, 敦促研究人员研发安全性高、成本低和循环寿命长的超越传统的电池体系^[1-3]。以锌为代表的水系离子二次电池是极具应用前景的一种新型储能器件, 但是溶剂(水)在锌金属负极表面的副反应(枝晶、析氢、腐蚀等)导致不均匀的沉积/剥离行为, 严重阻碍了水系锌离子电池的进一步发展^[4]。其中, 源于锌金属在水系电解质中热力学不稳定性而发生的析氢反应, 不仅会缩短锌离子电池的循环寿命, 甚至会引发电池膨胀, 增加安全风险, 在很大程度上阻碍了水系锌离子电池的大规模实际应用。然而锌金属负极界面的析氢反应受到多种因素的影响, 包括界面均匀性、电解质组分等, 导致其反应机制复杂。因此, 探究锌金属负极界面氢气析出的内在机制是完善锌离子电池体系至关重要的一步。本报告重点针对水系锌离子电池负极的析氢反应展开研究, 并通过电解质调控、界面改性与优化, 来提升水系锌离子电池中锌金属电极的电化学性能, 推动高能量密度水系锌离子电池的发展。

参考文献

- [1] J. Chen, Z. Pan*, X. Yang*, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, e202404825.
- [2] J. Chen, Z. Pan*, X. Yang*, *et al.*, *Energy Storage Mater.*, 2023, 59, 102767.
- [3] C. Ye, Z. Pan*, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2024, 17, 332-343.
- [4] J. Chen, Z. Pan*, X. Yang*, *et al.*, *Adv. Function. Mater.*, 2024, Accepted.

析氢抑制双功能电解液添加剂助力高性能亚铁离子电池

李涯皓*, 崔振国, 杨学林

三峡大学电气与新能源学院, 宜昌, 443002

*E-mail: liyahao@ctgu.edu.cn

亚铁离子电池在规模化储能领域具有极大潜力。然而, 水系亚铁离子电池严重的析氢副反应导致库伦效率大幅降低, 循环寿命缩短, 严重限制了其应用。本研究采用双功能抗坏血酸 (VC) 作为电解液添加剂, 一边调控铁电极的 d 带中心, 强力吸附活性氢离子, 另一边调控亚铁离子的溶剂化结构, 减少活性水分子的数量, 双管齐下抑制析氢。使用 VC 改性电解液的 Fe||Fe 对称电池实现了 1300 小时的超长稳定循环, 平均库伦效率超 94%。

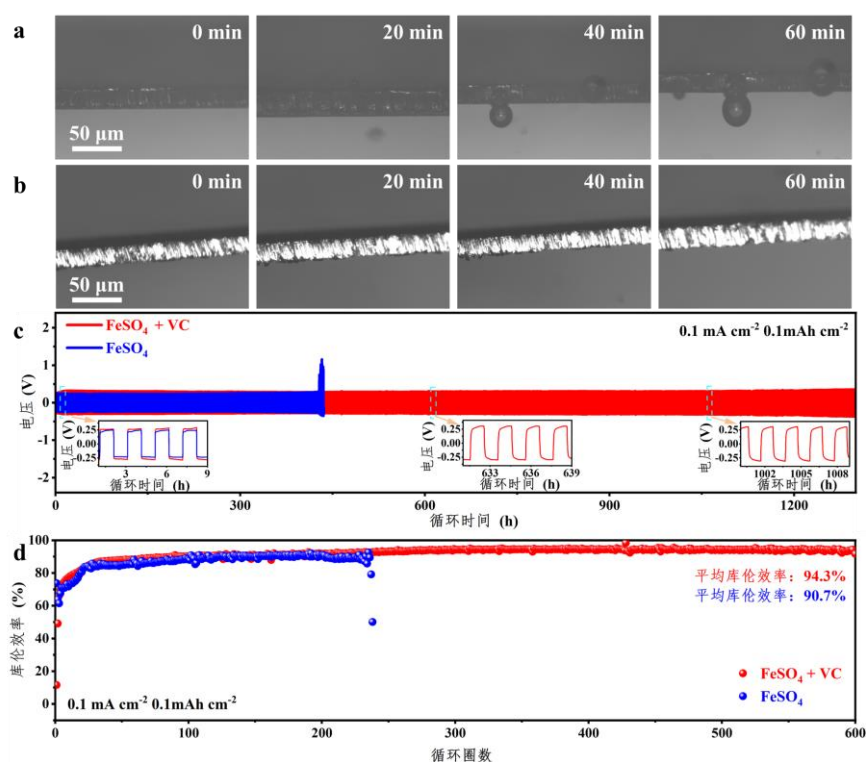


图 1. 0.5 mA cm^{-2} 充电电流密度下铁负极在(a) FeSO_4 和(b) $\text{FeSO}_4 + \text{VC}$ 电解液中的光学图像。(c) 0.1 mA cm^{-2} 、 0.1 mAh cm^{-2} 下 Fe//Fe 对称电池在 FeSO_4 和 $\text{FeSO}_4 + \text{VC}$ 电解液中的充放电曲线。(d) 0.1 mA cm^{-2} 、 0.1 mAh cm^{-2} 下 Fe//Cu 半电池的循环稳定性及库伦效率。

关键词: 亚铁离子电池, 析氢抑制, 电解液添加剂

新型储能用锌电池体系探索

冯金奎

山东省济南市山东大学 jinkui@sdu.edu.cn

现代社会对于能源的需求日益增长,而化石燃料的有限性及其衍生的环境污染等问题使得人类迫切需要清洁、安全、高效的能量转化和储存技术。由于其高理论容量、适当的工作电位、丰富的储量和本质安全性,水系锌离子电池被认为是新一代储能系统的选择之一。在水系锌离子电池的实际应用中,存在严重的枝晶生长、持续的副反应和电解液泄漏等问题。针对这些问题,我们开发了无负极锌电池,其具有能量密度高、安全性好、成本低、加工工艺简单等优点,是一种极具前途的储能系统。然而,原位形成的锌金属阳极与电解液之间的副反应导致容量迅速下降,阻碍了其实际应用。设计了通过调节电解质形成稳定电极界面的水系无负极锌电池。通过将多功能氟化锌(ZnF_2)添加剂引入电解质,形成了稳定的富氟界面层。该界面层不仅可以调节锌晶体的生长方向,还可以作为惰性保护层,防止产生 H_2 等副反应。基于这些协同效应,锌的沉积/溶解表现出高可逆性。鉴于摇椅电池在离子电池中的成功,我们证实了锑作为水系锌离子电池合金化锌存储材料的可行性。此外,锑的工作电位略高于锌沉积电位,可有效避免有害的锌枝晶形成。为了理解锌的存储机制,通过非原位 XRD 和 XPS 分析了不同电化学状态下的演变,结果表明了 $\text{Zn}_x\text{Sb}_{1-x}$ 金属间相的形成。可以作为新型的摇椅锌电池。作为柔性可穿戴设备的解决方案,固体锌离子电池有望解决这些问题。然而,由于高粘度、低流动性以及有机填料官能团和电解质离子之间的相互作用,凝胶电解质往往具有较低的离子电导率。凝胶电解质和液体电解质的离子电导率之间的巨大差距限制了凝胶电解质的实际应用。通过一步水热反应,由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TxMXene}$ 成功制备了 TiO_2 纳米片作为凝胶聚合物电解质的添加剂。探讨了合成条件对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TxMXene-TiO}_2$ 组成和结构的影响。所得 TiO_2 纳米片用作 PVA 基凝胶聚合物电解质的添加剂。探讨了不同 TiO_2 添加量的凝胶电解质的离子电导率和机械性能的演变。具有适当 TiO_2 掺杂量的凝胶电解质具有优异的机械性能、高离子电导率和自愈合能力,可用作锌离子电池的电解质。

参考文献: 略

氧化钨电极材料在超级电容器中电化学性能的研究

超级电容器以其高功率密度、长寿命、快速充放电等特性著称，但其能量密度较低。通过一步水热法合成氧化钨电极材料，利用结构导向剂调控晶体生长方向，形成规整结构，促进电荷转移和离子扩散，提升比容量。电化学测试显示，该材料在碱性环境下作为超级电容器负极，具有高可逆性，1 A/g 电流密度下质量比容量达 455.1 F/g，有效提高了能量密度。

关键词：超级电容器；氧化钨；结构导向剂

有机无机杂化阴极材料 PANI-MnV₁₁ 的合成及其在水系锌离子电池中的应用

王映雪, 杨凯*

(山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安, 271018)

*E-mail: yangkai@sdaa.edu.cn

摘要: 水系锌离子电池因其低成本、高安全性和高理论容量等优势成为储能体系中最具优势的候选者之一, 但阴极材料结构的不稳定性极大影响了水系锌离子电池的实际应用。多金属氧簇是由高价过渡金属离子 (Mo、W、V、Nb、Ta 等) 通过氧原子连接形成的一类有显著结构特点的无机单分子纳米材料, 其中 V 由于具有 +2 和 +5 之间灵活的氧化态在储能领域受到广泛关注^[1]。本工作通过简单的溶剂热的方法合成了多金属氧酸盐 K₅MnV₁₁O₃₂ (MnV₁₁), 将其溶解后与聚苯胺 (PANI) 结合, 利用苯胺聚合过程中产生的带正电荷的位点来进行掺杂^[2-4], 生成有机无机杂化阴极材料 PANI-MnV₁₁, 通过 PANI 将 MnV₁₁ 中的活性位点掺杂到其聚合物链中, 缓解了 MnV₁₁ 本身易于溶解的缺陷, 表现出较好的结构和电化学稳定性, 实现了良好的电化学性能。通过这两种有机无机材料的协同作用, PANI-MnV₁₁ 材料在 0.2 A g⁻¹ 下展现了高的比容量 429.95 mAh g⁻¹, 在 3 A g⁻¹ 下比容量为 293.48 mAh g⁻¹, 循环 1000 圈容量保持率为 90.1%, 有着较好的循环性能。并且材料在不同电流充放电下展现了优异的倍率性能。除此之外, 该阴极材料在低温下仍能稳定运行, -30℃ 下仍保持较高比容量为 174.48 mAh g⁻¹, 循环 500 圈容量保持率为 92.2%。

关键词: 水系锌离子电池; PANI-MnV₁₁; 低温

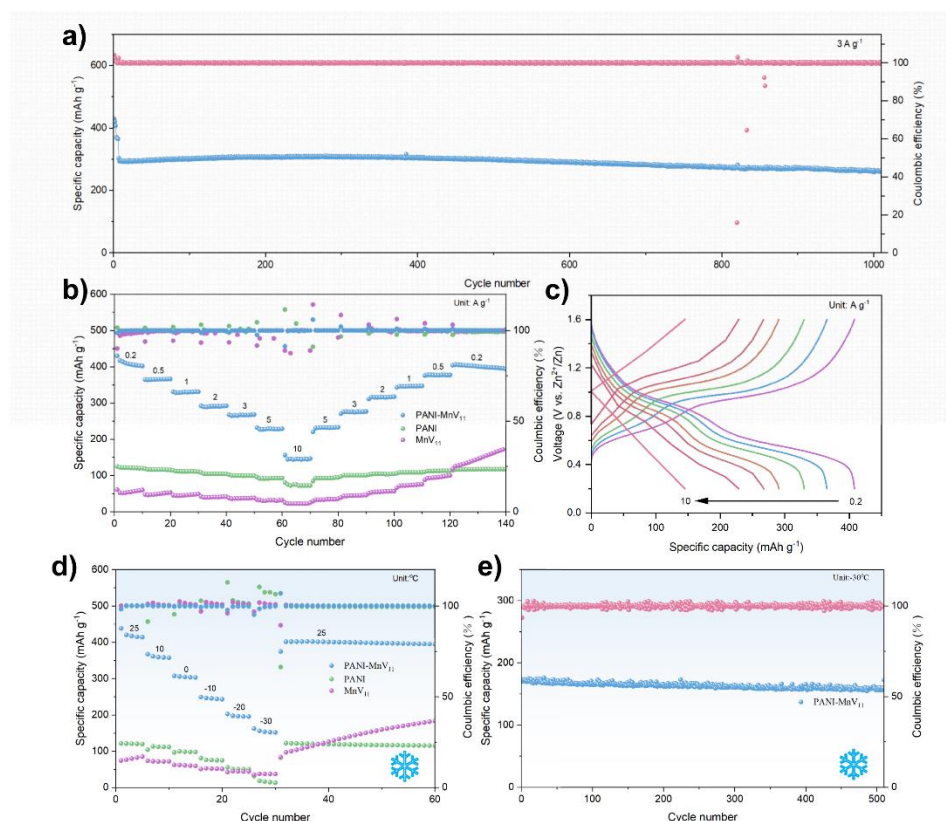


图 a. PANI-MnV₁₁ 材料在 3 A g⁻¹ 充放电曲线。b.和 c. 倍率性能测试。d.和 e. 低温性能测试

参考文献:

- [1] An, S., Liu, J.C., Zhang, H., et al. Sci. China Chem. 2019, 62: 159–161.
- [2] Liang, X., Yang, Y., Di, W., et al. Chem. Eng. J. 2024, 495: 153255.
- [3] Zhang, Y., Song, Y., Mu, X., et al. Small. 2022, 18: 2107689.
- [4] Zhang, M., Nautiyal, A., Du, H., Electrochim. Acta. 2021, 376: 138037.

Synthesis of organic inorganic hybrid cathode material PANI-MnV₁₁ and its application in aqueous zinc-ion batteries

Wang Yingxue, Yang Kai*

*College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University,
Tai'an, 271018*

*E-mail: yangkai@sdaa.edu.cn

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries have become one of the most advantageous candidates in the energy storage system due to their advantages such as low cost, high safety, and high theoretical capacity. However, the instability of the cathode material structure has greatly affected the practical application of aqueous zinc-ion batteries. Polyoxometalates are a class of inorganic single molecule nanomaterials with remarkable structural characteristics, formed by high valent transition metal ions (such as Mo, W, V, Nb, Ta, etc.) connected through oxygen atoms. Among them, V has attracted extensive attention in the field of energy storage due to its flexible oxidation states between +2 and +5. In this work, the polyoxometalate K₅MnV₁₁O₃₂ (MnV₁₁) was synthesized by a simple solvothermal method. After being dissolved, it was combined with polyaniline (PANI). The positively charged sites generated during the aniline polymerization process were used for doping to form the organic inorganic hybrid cathode material PANI-MnV₁₁. Through PANI, the active sites in MnV₁₁ were doped into its polymer chains, which alleviated the defect that MnV₁₁ itself was easy to dissolve, showed good structural and electrochemical stability, and achieved good electrochemical performance. Through the synergistic effect of these two organic-inorganic materials, the PANI-MnV₁₁ material exhibits a high specific capacity of 429.95 mAh g⁻¹ at 0.2 A g⁻¹, and a specific capacity of 293.48 mAh g⁻¹ at 3 A g⁻¹. After 1000 cycles, the capacity retention rate is 90.1%, showing good cycling performance. Moreover, the material exhibits excellent rate performance under different current charge discharge conditions. In addition, this cathode material can still operate stably at low temperatures. At -30°C, it still maintains a relatively high specific capacity of 174.48 mAh g⁻¹, and after 500 cycles, the capacity retention rate is 92.2%.

Key words: aqueous zinc-ion batteries; PANI-MnV₁₁; low temperature

References

- [1] An, S., Liu, J.C., Zhang, H., et al. *Sci. China Chem.* 2019, 62: 159–161.
- [2] Liang, X., Yang, Y., Di, W., et al. *Chem. Eng. J.* 2024, 495: 153255.
- [3] Zhang, Y., Song, Y., Mu, X., et al. *Small.* 2022, 18: 2107689.
- [4] Zhang, M., Nautiyal, A., Du, H., *Electrochim. Acta.* 2021, 376: 138037.

液态空气储能关键技术研究

报告摘要: 为了应对全球气候变化,世界各国相继出台了“净零碳排放”政策,我国提出了“努力争取 2060 年前实现碳中和”的战略目标,核心是大力发展可再生能源。然而,可再生能源具有间歇性和波动性,导致能量供需存在时间和空间上的不匹配,储能是一种有效的解决手段。液态空气储能是一种新型的大规模储能技术:用电低谷期,环境空气经过净化、压缩、冷却和膨胀后,制取液态空气,电能以常压低温状态的液态空气存储;用电高峰期,液态空气经过加压、蒸发汽化、进一步加热后,进入透平膨胀发电。液态空气储能具有储能密度大(120Wh/L)、选址灵活、安全性高、使用寿命长(30-40 年)等优势。本报告以液态空气储能为主线,首先介绍其原理与发展历史,其次介绍热电联供、分子筛吸附、储冷填充床等关键技术研发,最后分享液态空气储能在新能源消纳、火电深度调峰、工商业储能等领域的应用前景。

深海重力储能技术研究

程晓亮¹

摘要: 现有的深海重力储能技术没有考虑到水下海流和内波对设备和系统运行的破坏作用,也没有提出便宜有效的控制浮体水平方向位置的方法,水下重物定位的方法,以及防止绳索在水下相互纠缠的方法等。这一切导致深海重力储能方法目前远没有形成一个成熟的概念。为了推动这个方法的实用化,本文探讨了制约深海重力储能技术发展的一系列问题,并提出了相应的解决方法,包括:浮体的位置控制;防止风浪对系统运作的不利影响;重物在浮体上的储存方法;重物在储存处和升降装置之间的转移和交接;重物在水下的定位;防止各种绳索之间相互缠绕;防腐蚀以及选择适合深海重力储能的海区等。

关键词: 海; 洋; 重力; 储能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2019.0186

中图分类号: TM 912 文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2025)

Study of Deep Sea Gravity Energy Storage Technology

CHENG Xiaoliang¹,

Abstract: The deep-sea gravity energy

电动汽车和算力需求的增长可能会导致电力需求的大幅增加。由于风电和光伏都不够稳定,为了电网的稳定,需要有大规模储能电站来储存风电和光伏所发出的多余的电,以便在缺乏阳光和风能的时候供给电网使用。抽水储能电站和压缩空气储能是目前成熟可靠的长时储能技术,但需要特定的地形地质条件,而且它们的能量转化率也不太高。理想的目标应该是光伏或风电的成本加上储能的成本不高于火电的成本。因此,有必要发展其他便宜可靠,能量转化率高,可快速建造的电网级长时储能

storage methods proposed so far did not consider many influence factors which can cause equipment damage or operation interruption, such as: the hazardous effect of under-water current and internal wave, method to control the horizontal position of floating vassal, under-water position locating of weight, prevention of the entanglement of wires and cables. As a result, deep-sea gravity energy storage is still a very preliminary idea. To make this concept more practical, this paper investigated the potential problems limiting the application of this method, and proposed potential solutions, including: position control of the floating vessel, uninterrupted operation in stormy sea, weight storage method under floating vessel, weight transportation between storage place and hoisting system, position measurement of weight in deep sea, entanglement prevention of wires and cables, corrosion protection, selection of suitable sea areas for gravity energy storage.

Keywords: Ocean; Sea; Gravity; Energy Storage

技术。

利用海洋进行储能已经被提出过。¹⁻⁵ 其中,深海重力储能可能有潜力成为一种有竞争力的大规模长时储能技术。^{4, 5} 为了减小海面风浪对浮体的影响,国外有人提出建造悬浮于水下一定深度的浮体,因为海面的波浪会随着水深的增加迅速衰减。⁴ 但是,深海的水下往往有海流甚至内波。它们可以破坏水下不太坚固的设备和浮体。中国发明专利CN103867409B公开了一种利用深海海面与海底落差的重力储能系统,⁵通过设置的多组电动提升装

收稿日期: 2025-01-xxx; 修改稿日期: 2025-xx-xxx。

基金项目: 无

第一作者兼通信作者: 程晓亮(1968—),男,博士,研究方向为储能,

节能和减碳技术, E-mail: xcyq787@gmail.com; xiaolcheng@yahoo.com
电话: 1-9055725193

置将重物从海底提升至大型浮体上进行储能，当重物从水面下沉至海底时发电。

但该大型浮体的水面水平位置的控制是通过海底的锚碇系统来实现的。考虑到深海的大深度和所需浮体水面位置的控制精度，用海底锚碇来控制浮体位置不仅施工成本极高，而且控制效果也不好。此外，该专利没有提到重物的定位系统与数字地图系统。重物需要通过海底机器人进行盲目搜寻，因此效率极低。在水下海流或内波的作用下，水下的多个升降重物的绳索相互之间可能缠绕在一起，影响系统的正常工作。

本文针对上述问题提出了相应的解决方法并积极寻求合作以期能够将该技术实用化。本文的内容已经申请了发明专利。

1 浮体的位置控制

1.1 浮体类型的选择

中国周边的深海海域只有南海，而南海北部有着世界上所有海区中最强大且频繁的内波。水下不坚固的设备，例如水下悬浮的浮体，很容易被内波摧毁。因此只有水面的浮体才适合在南海运作。

水下的重物和绳索由于很坚固，而且受力面积小，不太可能被内波破坏。由于内波的传播速度不是很快，设立水下内波监控和早期预警系统也会有助于降低内波的不利影响。

1.2 浮体水平方向的位置控制

风浪会改变水面浮体的位置，用海底锚碇系统控制浮体的位置不仅难度大，成本高，而且在深海使用的效果也不好，本文认为可以使用安装在浮体侧面的电动螺旋桨对浮体的位置进行动态调节。浮体的位置在重物被放在海底时以及挂钩在海底钩住重物时需要控制的比较准确。当浮体在海底与水面之间升降时，浮体稍微偏离预定的位置应该并不会妨碍系统的正常运行。这可以有助于降低螺旋桨平时的能量消耗。

1.3 强风浪对水面浮体的影响

由于该水面浮体不需要考虑航行阻力，因此可以造的很宽，这有助于增加浮体在风浪中的稳定性，

不易翻覆。浮体的强度必须足够强以防止在涌浪时折断。太长的浮体会增加对强度的需求。这两点可能会导致浮体的大小有一个最佳值。

当需要在有限的水域面积内部署尽可能多的浮体时，在强风浪情况下浮体之间的相撞就是需要避免的问题。这种情况下，除了浮体本身的螺旋桨的推力之外，浮体之间也可以有缆绳相连接。缆绳的长度和拉力可以通过电动绞盘来调节。浮体外表面也可以安装防撞缓冲设备，这些措施可以避免某些浮体在风浪中相撞。

2 重物的储存与转移

2.1 重物的材质和储存

当使用便宜的材料，例如石头，沙子，或建筑垃圾等制造重物时，由于其密度在水的 2 到 3 倍之间，其在水中的有效重量（重力减去受到的浮力）只比水的密度大一点。这种情况下，如果重物是悬挂储存在浮体底部的水中，那么浮体需要承担的重物的向下的力会比重物在浮体内或浮体上（空气中）时小很多，因此浮体也就可以造的更小，成本更低。

重物应该比较均匀地分布在浮体下方，以避免浮体受力不均匀。重物的储存可以是吊挂在浮体底部的水中。当水面风浪较大时，由于浮体的摇动，底部的重物也会跟着晃动。为了避免重物之间相互碰撞造成破坏，重物之间可以用水下机器人从安全的位置安装连杆。

2.2 重物在储存处和升降装置之间的转移

重物的升降装置可以由浮体上的电动卷扬机和绳索等组成。卷扬机负责提升重物。重物储存处和升降装置之间可以有滑轨联通。例如每隔几排储存的重物就可以有一条滑轨。在放电阶段，重物从储存处被交接给滑轨上的电动滑车。随后滑车可以悬挂着重物沿着滑轨运行至升降装置处，然后把重物

交接给升降装置下的挂钩。充电过程与之相反。

2.3 重物在不同挂钩之间的交接

重物在不同挂钩之间交接时，有一个承受力的逐渐转换过程，即重物从由挂钩 A 承重，挂钩 B 挂在重物上但不承受重量，逐渐转为完全由挂钩 B 承重。这个过程通过调节挂钩的高度来实现。在交接过程中，两个挂钩中的至少一个需要可以升降。升降装置上的重物挂钩当然是可以升降的。重物储存处的挂钩和滑车下的挂钩是否需要有能力升降重物要根据储存处的设计而定。

3 重物的水下定位

当系统需要充电时，会从海底提拉重物并把重物升到水面附近。为了系统能够高效的运行，系统应该事先知道重物和挂钩的位置，以避免盲目的寻找耽误时间。一个简单的办法是在挂钩上部的绳索上或在 4.1 中提到的框架上设置声纳接受装置和深度测量装置，并在海底设置一些能够发射声纳信号的基准点（例如长基线水下定位系统）。框架上的接收声纳根据从信号发射到接收的时间差来计算声波传输的距离，也就是接收声纳距离不同声纳信标的距离。

每个重物在被放在海底之前都会由挂钩和框架系统上附设的定位系统进行水下定位，并将该坐标记录在数字海底地图系统中。这样当需要抓取该重物时，挂钩就可以根据该坐标以及随时可以测量得到的挂钩的自身位置准确接近重物。

挂钩上还可以安装有探照灯，摄像头和螺旋桨等，以便可以像水下无人机一样机动到重物附近，并钩住重物。每个升降重物的绳索和挂钩应该同时附带有电缆和信号传输线缆。海底数字地图系统可以跟水面的 GPS 系统联合使用。

4 防止绳索相互缠绕

对于一个重物来说，更高的升降速度可以提高

充放电功率，但速度太高会导致很多能量被消耗在水的阻力上，降低了能量转化率。所以对于一个浮体平台来说，为了提高充放电功率，就需要同时升降多个重物，也就是一组重物，这样重物的升降速度可以较慢。

另外，无论是充电还是放电，挂钩在升降过程中都有一半的路程没有重物。如果保持一个浮体的充电或放电电流的大体连续性，则可以同时有一组挂钩上升，一组下降。

此外，如果要在有限的深海区域内容纳更多的浮体，浮体之间的距离就需要比较近。

因此，当有水下暗流或内波时，悬挂重物或挂钩的各种绳索就可能相互纠缠在一起。为了防止这些纠缠，如图 1 和图 2 所示，可以采用以下的方法：

4.1 同一组内的绳索

为了防止同一组内的悬挂重物或挂钩的绳索相互缠绕在一起，每一组重物或挂钩都可以配一个框架结构框住紧邻重物或挂钩处的每一根绳索或线缆。虽然重物的重量可以很大，但重力只作用在竖直方向。影响重物水平方向运动的力只来自于水下暗流或内波。考虑到重物的密度和横截面积，对重物造成的水平方向的力应该不是特别强大，可以被框架结构框住。这些框架自身可以用绳索悬挂在浮体上，并由卷扬机来控制高度。

4.2 相邻的两组绳索

为了防止同一个浮体下的两组重物所对应的绳索之间相互纠缠，可以用一个大框架同时框住相邻两组框架的所有绳索，并隔开这两组绳索，如图 2 中的大框架所示。该大框架同样由绳索悬挂在浮体上，并由卷扬机控制高度。该大框架的高度应该始终位于相邻的两组重物中位置相对较高的一组上方。

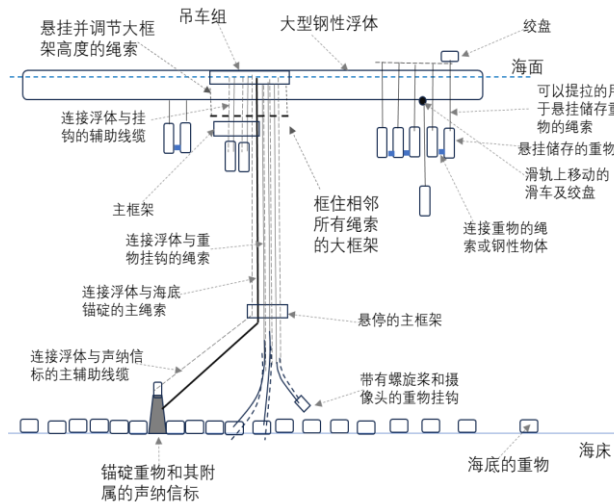


图 1 深海重力储能系统的概念侧视图

Fig. 1 The side view of the deep-sea gravity energy storage system

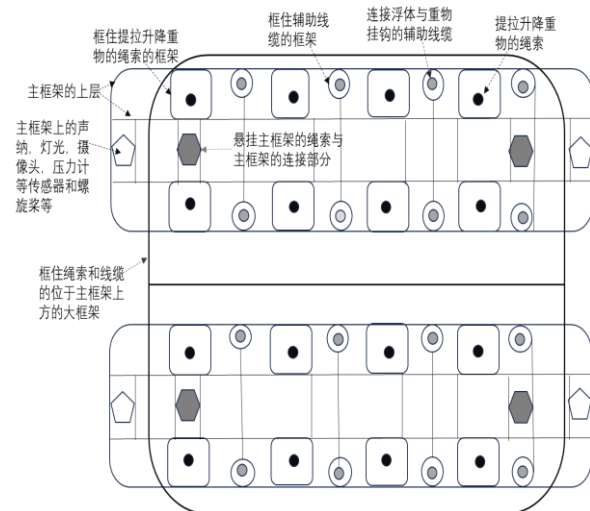


图 2 防止浮体下各种绳索相互纠缠的框架系统的俯视概念图

Fig. 2 The top view of the frames to prevent the entanglement of wires and cables under floating vessel

4.3 不同浮体的绳索

为了防止相邻的两个浮体下面的绳索相互缠绕在一起，每个浮体可以有一条或多条绳索连接到海底的一个或多个锚碇上。每组重物的框架可以套在

这条绳索上进行上下移动。这个锚碇的作用并不是控制浮体的位置，而只是防止框架和绳索被海流吹得偏离预定位置太远以至于跟其他浮体的绳索发生纠缠。由于这个水平方向上的力并不是很大，因此这个锚碇不需要非常坚固，甚至可能几个在海底的重物即可起到这种锚碇的作用。

5 浮体防腐蚀

热带海洋环境中的防腐蚀是个大问题，尤其是考虑到系统的经济性，浮体最好可以不需要像船舶那样经常进行船体除锈，最好是长时间不需要对船体进行维护。与船舶不同的是，该浮体的使用目的和要求与船舶完全不同。很多不适合在船舶防腐上使用的方法却适合用在这种浮体上。

例如，对于外电流阴极防护，在船舶上，即难于大量安装，也难以监控是否个别电极失效。但对该浮体来说，则应该易于安装和维护，因为浮体内部不需要装货物，内部的设计可以完全不受船舶设计的诸多限制。

浮体可以像一些海上混凝土浮船坞一样使用适合海洋环境的钢筋混凝土制造，这也可以增加浮体的寿命并减少维护需求。

有研究发现有些船体表面的海洋生物实际上可以降低腐蚀速度，因为它们可以降低反应物和腐蚀产物在金属表面与海水之间的传输速度。^{6,7} 当然船体的海洋生物会增大船体阻力，但这对本文所讨论的浮体并不是问题。如果选择性的播种和培养合适的海洋生物，并维持这样一个生物保护层，可能可以起到降低腐蚀的作用。

船舶用钢材的总体腐蚀速度并不是非常高，尤其是在有外加电流阴极防护的情况下。但是腐蚀往往不均匀。孔蚀可以导致船舶漏水，这个问题对需要装货的船舶来说不容易解决。但本文的浮体由于内部不需要装货，考虑到孔蚀应该不会破坏大面积的钢板强度，只是导致局部漏水，那么应该可以找到针对性解决孔蚀造成的漏水问题的方法。

6 适合进行深海重力储能的海区

理想的用于深海重力储能的海区应该尽量距离电力生产或消费地区比较近，海水深度合适，没有太多过往船只，海区在本国控制范围之内且跟邻国没有纠纷等。

中国周边缺乏临近大陆的，在经济专属区范围内的深海海区。但是台湾西南角与东沙群岛之间有一片深海区域不在菲律宾所要求的经济专属区范围之内，距离中国海岸的距离小于 200 海里。按照联合国海洋法公约，中国应该可以没有国际争议地把这片海区画为自己的经济专属区。由于台湾地方政府没有资格签署联合国海洋法公约，也就没有资格根据联合国海洋法公约划定能得到联合国承认的 200 海里经济专属区。因此中国应该可以在完全符合国际法的情况下利用这片海区进行经济活动。过往船只也很容易绕行该海域。该海域距离耗电量很大的珠江三角洲也不太远。

从国际上看，靠近北朝鲜的日本海，法国南部的地中海海域，印度周边以及美国的东海岸是适合深海重力储能的理想海域。

7 总结与讨论

深海重力储能技术目前没有可预见的技术障碍，所使用的技术都是成熟的低成本技术。影响其实用性和竞争力的关键是总体的建造和运营成本以及可靠性，这需要相关行业的投资与合作来实现。

参 考 文 献

- [1] R. Cazzaniga, M. Cicu, T. Marrana, M. Rosa-Clot, P. Rosa-Clot, G.M. Tina, DOGES: Deep ocean gravitational energy storage, *Journal of Energy Storage*, Volume 14, Part 2, Dec 2017, Pages 264-270 ,
- [2] Miguel Lamas-Pardo, Gregorio Iglesias, Luis Carral, A review of Very Large Floating Structures (VLFS) for coastal and offshore uses , *Ocean Engineering* , Volume 109, 15 November 2015, Pages 677-690,
- [3] Zhiwen Wang, Rupp Carriveau, David S.-K. Ting, Wei Xiong, Zuwen Wang, A review of marine renewable energy storage,

- International Journal of Energy Research, March 201943 (2)
- [4] Fabian Huguet, Ocean Energy Storage, SlideShare – Sink flat solutions ogres 20160427-V3, May8 2016
- [5] 罗振军, 田永利, 黄磊, 杨帆, 李博, 利用海洋深度落差的重力储能系统, 天津大学, 中国专利申请号: 201410111241.3. 中国专利授权专利号 CN103867409B. LUO zhengjun, TIAN yongli, HUANG lei, YANG liu, LI bo, Utilize the gravity force energy storage system of ocean depth drop, Chinese patent, CN103867409B.
- [6] My Hanh Bui, Shu Hui Hiew, Teddy Salim, Wan Geok Saw, Richard D. Webster, Gerhard Grüber, Yuguang Mu & Ali Miserez, Barnacle cement protein as an efficient bioinspired corrosion inhibitor, *Communications Materials* volume 5, Article number: 11 (2024)
- [7] Peichang Deng, Juyu Shangguan, Jiezheng Hu, Baoyu Geng and Peilin Wang, Effect of Barnacles on the Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel, *Metals* 2023, 13(10), 1649

人工智能助力铁/铬液流电池关键材料和结构设计

*Email: zhouth@cup.edu.cn

摘要正文：化工领域中，传统机器学习模型在处理复杂分子结构时面临挑战，难以精准预测分子性质。而推理模型思维链（CoT）的出现为解决这些问题带来新契机。本研究将传统代理模型（如高斯过程、随机森林）与大语言模型（如 DeepSeek-R1）结合，构建了 LLM-CoT 和 ML-LLM-CoT 两种模型。结果显示，ML-LLM-CoT 构建效率更高，在预测不同结构分子溶解度时，能更好地控制高偏差分子数量、优化平均偏差，溶解度判断成功率也更高。从传统机器学习模型迈向推理模型思维链，为化工数据处理和预测提供了更可靠的方法，突破传统局限，展现出在化工快速性质预测和过程优化中的巨大潜力，推动 AI 在化工领域的深入应用与发展。展望未来，随着更大规模模型的部署，CoT 模型有望更精准地捕捉 “三传一反” 中的复杂关系，优化化学反应过程、改进传质传热操作条件，且能更好地处理和保护化工领域的隐私数据，减少人工干预，为 “三传一反” 的研究和应用开辟新的道路，推动化工行业向智能化、高效化发展。

关键词：人工智能、绿电化工、智慧化工、低碳

热化学储能特性分析与性能优化方法

Guene Lougou Bachirou

黑龙江省哈尔滨市南岗区尔滨工业大学西大直街 92 号 150001

lougou@hit.edu.cn

摘要：热化学储能（TCES）是解决可再生能源间歇性问题和提高能源系统效率的变革性解决技术。本报告将深入探讨 TCES 系统的基本特性，重点关注多物理场耦合、能量与质量传递、储能密度、反应动力学、热稳定性和长期循环性等关键参数。通过分析材料特性与系统性能之间的相互作用，强调优化 TCES 技术在实际应用中的挑战与机遇。同时还将深入探讨性能调控的先进方法，包括创新材料设计、工艺优化和反应器系统集成策略。将通过案例研究和实验结果展示这些方法如何显著提高储能容量、改善热效率并延长 TCES 系统的运行寿命。这些见解将凸显 TCES 在全球向可持续能源转型中的重要作用。此外，还将介绍计算建模和机器学习在加速先进 TCES 材料及反应器系统开发中的日益重要的作用。这些前沿工具使研究人员能够预测材料行为、优化系统设计并缩短开发时间，从而为下一代储能解决方案铺平道路。

关键词：热化学储能；储能材料；多物理场耦合；热化学反应；储能密度。

全钒液流电池规模放大过程中的传质强化与浓度补偿机制研究

张任重, 杨卫卫*, 屈治国

(西安交通大学, 热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 陕西西安, 710049)

摘要: 在全钒液流电池 (VRFB) 的研究中, 流场结构对于提高液流电池功率密度起着至关重要的作用。但是流场结构的应用往往停留于实验室规模的液流电池研究, 流场结构的规模放大方式对于大尺寸液流电池内部的传质强化具有至关重要的作用。因此本文先通过对比不同流场结构的放大方式, 发现多并行的流场结构放大方式相较于直接几何放大和分区域放大具有更好的电化学性能。因此, 本文选择了三并行流场结构的方式进行规模放大, 结合多物理场等效网络模型开发高性能流场结构并放大对比, 发现先前开发的回转蛇形流场以及高性能流场结构经过三并行放大后依旧相较于三并行蛇形流场结构有着明显的性能优势, 在电极内具有更好的反应物均匀性, 具有更有效的传质方式, 促进了电极内的电化学反应。放大前, 高性能流场相较于蛇形流场提高了 2.5% 的电压效率, 经过三并行放大, 高性能流场相较于蛇形流场电压效率提高了 2%。并且随着流场结构的规模放大, 流动损失在系统效率中的占比提高, 需要更多的设计考虑。此外, 本文还分析了大面积流场结构强化传质的机理, 为大尺寸流场结构设计提供了参考。

关键词: 全钒液流电池; 规模放大; 传质强化; 流场设计; 反应物补偿

参考文献:

- [1] Q. Xu, T.S. Zhao, P.K. Leung, Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries, *Applied Energy*, 105 (2013) 47-56.
- [2] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 10737-10747.
- [3] M.-Y. Lu, Y.-M. Deng, W.-W. Yang, M. Ye, Y.-H. Jiao, Q. Xu, A novel rotary serpentine flow field with improved electrolyte penetration and species distribution for vanadium redox flow battery, *Electrochimica Acta*, 361 (2020).
- [4] W.-W. Yang, R.-Z. Zhang, M.-Y. Lu, Y.-W. Lin, L.-X. Liang, Q. Xu, Novel flow field design for redox flow battery using algorithmic channel generation and self-adaptive network model and experimental verification, *Chemical Engineering Journal*, 499 (2024).
- [5] R. Su, Z. Wang, Y. Cai, J. Ying, H. Li, T. Zhao, H. Jiang, Scaling up flow fields from lab-scale to stack-scale for redox flow batteries, *Chemical Engineering Journal*, 486 (2024).
- [6] S. Wan, H. Jiang, Z. Guo, C. He, X. Liang, N. Djilali, T. Zhao, Machine learning-assisted design of flow fields for redox flow batteries, *Energy & Environmental Science*, 15 (2022) 2874-2888.

耦合乙烯工艺余热余冷的新型液态压缩二氧化碳储能

张晓海¹, 司钱欣², 孟子硕¹, 赵浩岚¹, 黄丹极¹, 符悦¹, 杨巍¹, 楚攀¹

(¹中石油深圳新能源研究院有限公司, 广东 深圳 518105; ²浙江大学, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 高比例高波动可再生电力并网的新型电力系统面临严峻的源荷匹配失衡挑战, 亟待推进大规模长时储能建设。压缩二氧化碳储能不仅具备灵活的长时储能潜力, 还为二氧化碳的综合利用提供了有力抓手, 是高碳排与高能耗炼化企业与新能源融合发展的重要支撑。为突破现有绝热压缩二氧化碳储能系统的热能利用瓶颈约束, 本文提出了耦合乙烯工艺余热余冷的液态压缩二氧化碳储能系统, 解决了压储系统高压侧液态二氧化碳的气化热源和低压侧气态二氧化碳的液化冷源问题, 并进一步实现了压缩热在工业蒸汽生产和二氧化碳过热间的弹性分配。针对广东地区工商业电价的研究结果表明, 该方案的循环效率较绝热压缩二氧化碳储能系统提高 14%以上, 具备技术可行性与先进性; 同时, 该方案有效降低了建设面积和初投资, 提高了电力与蒸汽运营收益, 使其内部收益率提升至 9.73%, 全生命周期平准化度电成本低于 0.3 元/kWh, 显著优于绝热压缩二氧化碳储能系统, 具备市场化应用的经济可行性。

关键词: 液态压缩二氧化碳储能; 余能利用; 乙烯工艺; 技术经济性分析

锂辉石矿渣基三元硫酸盐复合相变材料的强化研究

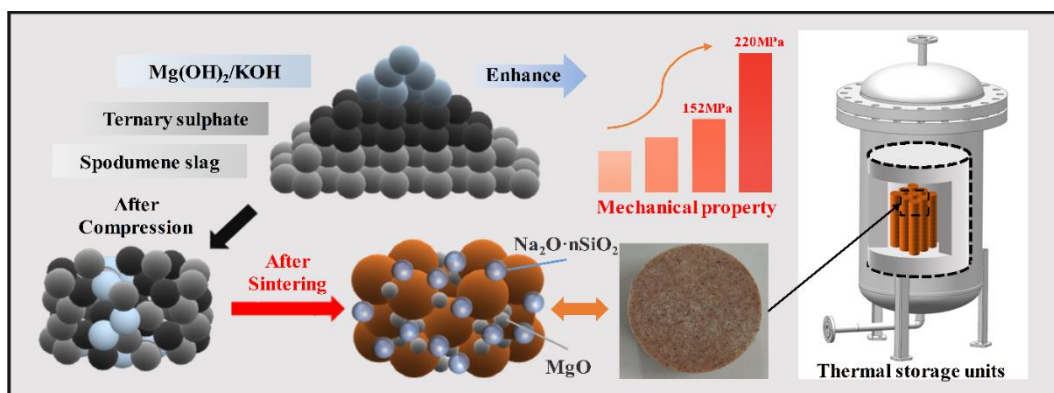
赵彦琦^{1,2}, 陈亚辉², 凌祥¹

(¹南京工业大学能源科学与工程学院, 江苏 南京 211816; ²江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 新能源汽车的发展带来了锂离子电池产量的爆炸式增长, 上游能源密集型锂矿开采和冶炼的不断增加造成二氧化碳排放增加, 并产生了大量固废锂辉石矿渣, 急需实现提锂行业的节能减排与锂辉石矿渣消纳问题, 而相变储热技术可以为此提供解决方案。本研究使用锂辉石矿渣为骨架材料制备了一种高温复合相变材料, 可应用于提锂环节的高温余热回收。本研究从制备工艺优化和添加辅助试剂两个方面, 实现锂辉石矿渣基三元硫酸盐复合相变材料热-力性能强化。一是在混合冷压热烧结法工艺中添加了烧结前干燥和烧结时加湿两个环节, 通过优化烧结工艺提高材料致密性, 达到强化力学性能目的。二是通过添加氢氧化物, 控制烧结过程中硅酸钠生成提供更好的粘结性。结果表明, 添加的氢氧化镁在高温烧结时分解成氧化镁并生成水, 使得锂辉石矿渣基三元硫酸盐复合相变材料在蒸汽氛围下其内部与外部的水分子溶解软化了锂辉石矿渣颗粒的尖锐边缘, 在高温烧结冷却后三元硫酸盐与锂辉石矿渣获得更好的结合性, 而氧化镁的生成则填充了复合材料内部存在的大孔, 致使复合相变材料的致密性得到提升, 从而提升力学性能, 抗压强度最终超过了 200 MPa。此外, 复合相变材料在 800 °C 下进行了 50 次热循环后, 观察到的质量损失最大为 0.61 wt%。在 800 °C 下, 样品的导热系数高达 2.616 W/(m·K), 比热容为 2.481 J/(g·K), 较原有材料性能, 均获得了一定提升。在 100-800 °C 的温度范围内, 锂辉石矿渣基三元硫酸盐复合相变材料储热密度高达 1106.7 J/g, 相比原有配方提升了约 28%。锂辉石矿渣基三元硫酸盐复合相变材料实现了高热效率的热能储存, 是锂辉石矿渣资源回收的有效方案, 其复合材料制备方案简便, 能同时从固废利用、基于储热余热回收两个角度攻克锂离子电池全生命周期的碳排放问题。

关键词: 复合相变材料、储热、热-力性能强化、矿渣利用、余热利用

图例摘要:



基于新戊二醇的高导热压卡制冷剂的制备与导热性能研究

塑性晶体新戊二醇 (NPG) 表现出庞压卡效应和高熵变。然而, 它的应用受到热导率低、过冷效应大、回弹性能差等方面的限制。在这项工作中, 选择具有超高导热率的碳材料膨胀石墨 (EG) 和碳纤维 (CF) 来增强NPG的导热性能。NPG与EG、CF最佳混合比确定为20wt%, 测量结果表明, 复合材料的导热系数比纯NPG提高了近100倍, 显著减少了压卡制冷循环期间的热交换时间。因此, 本文提供了一种简单可行的方法来增强具有庞压卡效应的塑料晶体的热导率, 并有望加速这些材料在固态制冷技术中的应用。

关键词: 压卡制冷; 新戊二醇; 膨胀石墨; 碳纤维; 导热性能

参考文献

- [1] Li B., Kawakita Y., Ohira-Kawamura S., et al., Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567(7749): 506–510.
- [2] Dai Z., She X., Wang C., et al., Thermodynamic analysis on the performance of barocaloric refrigeration systems using Neopentyl Glycol as the refrigerant. *Journal of Thermal Science*, 2023, 32(3): 1063–1073.
- [3] Dai Z., She X., Shao B., et al. Plastic crystal neopentyl glycol/multiwall carbon nanotubes composites for highly efficient barocaloric refrigeration system. *Journal of Thermal Science*, 2024, 33(1): 383-393.

Investigation of the Preparation and Thermal Conductivity of High-Thermal-Conductivity Barocaloric Refrigerants Using Neopentyl Glycol

Plastic crystal neopentyl glycol (NPG) demonstrates notable barocaloric effects and high entropy changes. However, its application is constrained by low thermal conductivity, substantial undercooling, and poor rebound performance. In this study, carbon materials with ultra-high thermal conductivity, including expanded graphite (EG) and carbon fiber (CF), were utilized to improve NPG's thermal conductivity. The optimal mixing ratio of NPG with EG and CF was found to be 20 wt%. Measurements revealed that the composite material's thermal conductivity was 100 times greater than that of pure NPG, greatly reducing heat exchange time during the barocaloric refrigeration cycle. This study presents a straightforward and effective method to improve the thermal conductivity of plastic crystals with notable barocaloric effects, potentially accelerating their use in solid-state refrigeration technology.

Keywords: barocaloric refrigeration, neopentyl glycol, EG, CF, thermal conductivity

海底规模化恒压储气研究进展与关键技术

王志文

大连海事大学, wzv@dlnu.edu.cn

摘要:

储能是缓解风光可再生能源波动性、间歇性和随机性的重要解决方案,随着可再生能源在能源结构中渗透率的急剧上升,规模化长时储能将成为重要的支撑技术。与抽水储能、压缩空气储能、电池储能、重力储能、热储能等长时储能技术相比,氢储能在能量密度、容量规模灵活性、应用场景多样性方面具有较大优势。绿氢与绿电的融合协同被认为是实现双碳目标的重要途径。

据全球风能理事会(Global Wind Energy Council)统计,全球约 80%的海上风能资源位于水深超过 60 米的深水海域。全球海上风电产业正从浅近海走向深远海。就深远海浮式风电而言,低成本和高效率的能源传输是目前面临的重大挑战,绿氢的生产和运输被认为是传统高成本高压交流输电和高压直流输电的潜在替代方案。氢气存储是其中必不可少的一环。通常,海上储氢可以分为浮式/平台储氢和海底储氢。与浮式/平台储氢相比,海底储氢可以有效规避海面恶劣环境载荷威胁、减小对昂贵平台空间的依赖、以及降低火灾和爆炸的风险。因此,在水下压缩空气储能技术的基础上,我们进一步开发了水下恒压储氢的概念,利用深水静压力实现压缩氢气的等压和等温储存,从而实现比传统的压力容器储氢的几点优势。

在本报告中,我们将全面地介绍海底恒压储气的发展历程、学界与业界研究进展与诸多关键技术,特别是海底恒压储氢技术潜在的应用模式、系统及关键装置的设计与研究、技术经济性评估等。

如图 1 所示为一种面向深远海漂浮式风电制氢的海底恒压储氢的潜在应用模式。毫无疑问,未来海上存在大量潜在的应用场景,如海洋平台、海底空间站、海底采矿、海底数据中心、海底观测网、海上能源站等。图 2 所示了一种适用于软质海底地质结构的大型水下恒压储氢容器的概念模型。我们对其从静力学、结构强度与疲劳、柔性气囊、吸力基础等各方面对该模型进行了全面的研究和优化,从理论上证明了该技术的可行性。图 3 给出了按周充放循环率计算的海底恒压储氢系统的全生命周期技术经济性,海底等压储氢的平准化成本比传统的高压储氢罐储氢更具吸引力,尤其是在深水条件下。

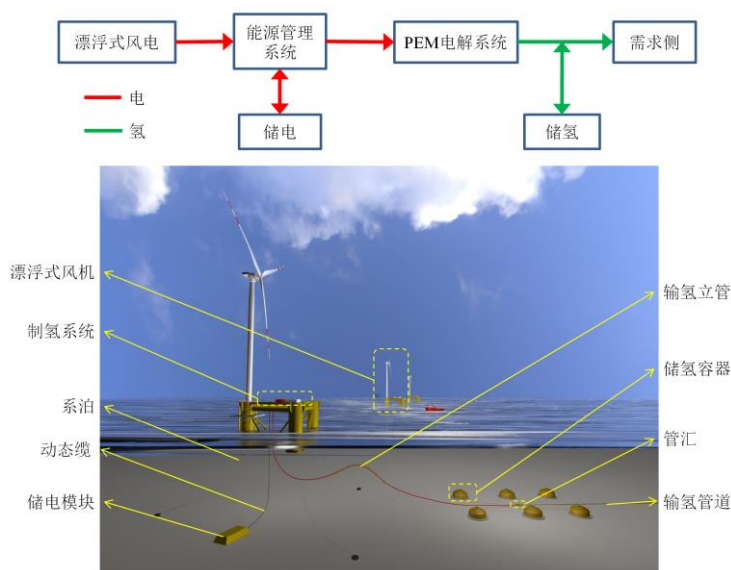


图 1 一种面向深远海漂浮式风电制氢的海底恒压储氢的潜在应用模式

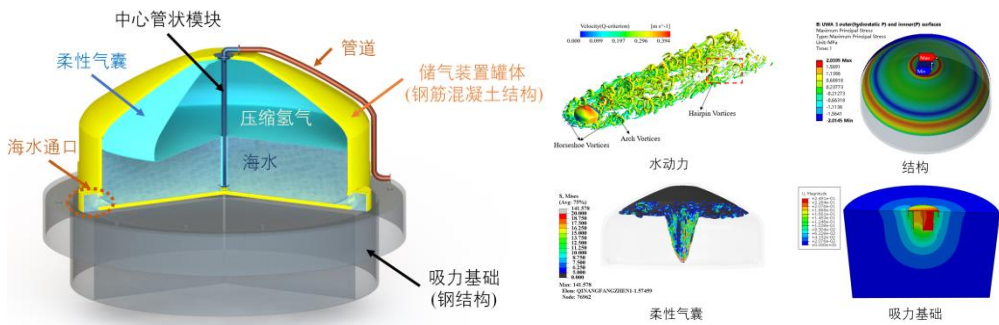


图 2 一种适用于软质海底地质结构的大型水下恒压储氢容器的概念模型

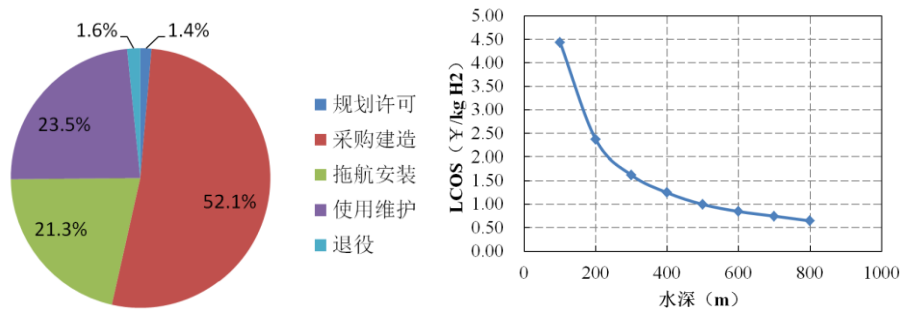


图 3 海底恒压储氢系统的全生命周期技术经济性

高比能靶向液流电池电位匹配及调控研究

纪亚*

中英国际低碳学院，上海交通大学，上海市浦东新区银莲路 3 号，上海 201306

*Email: jiya@sjtu.edu.cn

水系氧化还原液流电池作为具有前景的长时储能系统，但由于液体电解质的固有特性，能量密度较低。氧化还原靶向 (RT) 反应耦合固相储能材料与氧化还原介质，为此提供了一种解决思路。然而，靶向体系的固相材料和氧化还原介质匹配仍然是一个复杂且耗时的难题。因此，本研究对固相材料提出了一种定向调控策略改变其氧化还原电位，精准匹配氧化还原介质分子，研究氧化还原电位与靶向反应的定量关系及其在液流电池中的靶向反应机理。

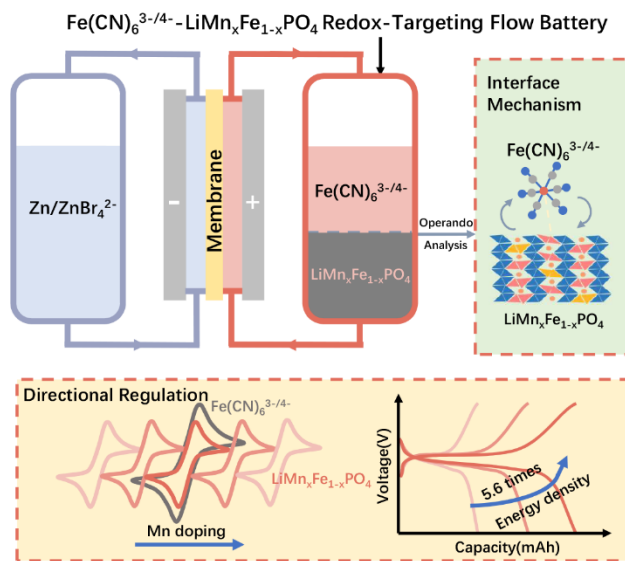


Fig. 1 Schematic of redox-targeting flow battery system with potential tuning

参考文献

- [1] Cai, Y., Zhang, H., Wang, T., Xi, S., Song, Y., Rong, S., Ma, J., Han, Z., Low, C., Wang, Q., Ji, Y. *Joule*. 2025, 9(1):101768.
- [2] Rong, S., Ma, J., Zhang, H., Yu, J., Wang, T., Cai, Y., Han, Z., Ji, Y. *Energy Storage Mater.* 2024, 69:103389.
- [3] Wang, T., Cai, Y., Ma, J., Han, Z., Rong, S., Ye, Q., and Ji, Y. *Journal of Energy Storage*. 2024, 99:113318.
- [4] Han, Z., Wang, T., Cai, Y., Rong, S., Ma, J., Hou, L., Ji, Y. *Carbon*. 2024, 222:118969.

多循环稳定工况下低温储冷填充床性能优化

折晓会¹, 张子澳¹, 王星宇¹, 韩鹏¹, 王晨¹

(¹石家庄铁道大学, 河北省 石家庄市 050047)

摘要: 大规模长时储能技术是实现双碳目标的重要路径之一。其中, 液态空气储能 (LAES) 因能量密度高、不受地理条件限制、寿命长和对环境友好等优势而备受关注。低温储冷填充床是 LAES 提效的关键部件, 然而其存在循环焓效率低下的难题, 且以往的研究多聚焦于单循环低温储冷填充床性能, 对稳定多循环研究较少。本研究对多循环稳定工况下低温储冷填充床进行分析, 对其高径比、体积、充释冷入口流量进行了分析讨论。

关键词: 填充床; 多循环; 焓效率

Performance optimization of multi-cycle low-temperature cold storage packed bed

SHE Xiaohui¹, ZHANG Ziao¹, WANG Xingyu¹, HAN Peng¹, Wang Chen¹

(¹Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050047, Hebei, China)

Abstract: Large-scale long-duration energy storage technology is one of the important paths to achieve the dual-carbon goal. Among them, liquid air energy storage (LAES) has attracted much attention due to the advantages of high energy density, no geographical limitation, long lifetime and environmental friendliness. The cryogenic storage and cooling bed is the key component of LAES, however, it has the problem of low cycling efficiency, and most of the previous researches focus on the performance of single-cycle cryogenic storage and cooling bed, and there are fewer researches on the stabilized multi-cycle. In this study, we analyzed the cryogenic storage and cooling packed bed under the stable multi-cycle condition, and analyzed and discussed its height-to-diameter ratio, volume, and inlet flow rate of the charge and release cold.

Key words: Packed bed; Multi-cycle; Exergy efficiency

当今世界正面临着持续提升的能源需求与减少温室气体排放及提升能源效率两大问题, 可再生能源的利用是破解问题的关键点^{错误!未找到引用源。}。然而, 可再生能源(如风能、太阳能等)具有间歇性和不可预测性, 这会导致供给侧和需求侧的不平衡, 给电网的安全带来极大的隐患^{错误!未找到引用源。}。储能在解决此问题上展现出了巨大的应用前景和发展潜力^{错误!未找到引用源。}。

液态空气储能 (LAES) 作为一种热机械储能系统, 近年来因其在大规模储能技术中展现出的不受地理条件限制、环境友好及高度安全等特性而备受瞩目^{错误!未找到引用源。}。Morgan 等^{错误!未找到引用源。}通过对液态空气储能系统中各组件的分析表明, 想要往返效率大于 50%, 冷量的回收、储存并利用是关键点。当 LAES 系统缺乏储冷与储热装置时, 其循环效率显著下降, 仅约为 27%^{错误!未找到引用源。}。因此, 储冷系统是影响 LAES 系统循环

效率的关键点，储冷系统的性能对 LAES 系统的实用性具有重要影响。

目前，LAES 系统主要采用固体介质蓄冷和液体介质蓄冷两种蓄冷方式，它们均属于显热存储类型，在实际应用中较为普遍^{错误!未找到引用源。}。在液体蓄冷方式中，丙烷和甲醇由于其价格昂贵、存在安全隐患的问题，还停留在理论研究阶段^{错误!未找到引用源。}。固体蓄冷方式中的岩石填充床蓄冷技术，凭借其易于获取、出色的热稳定性、低廉的成本以及直接传热的高效性等优点，表现出了更为突出的应用潜力^{错误!未找到引用源。}。因此，采用岩石作为填充床的储冷材料，被视为最有利于推动 LAES 技术产业化进程的一种选择。

近几年，对低温储冷填充床的研究不断发展，Sciacovelli 等^{错误!未找到引用源。}首次对 LAES 装置进行了动态研究，揭示了岩石作为填充床冷热储存的可行性。She^[9]等提出一种新优化方法，可将焓效率提高至 64.53%。Rusin 等^[10]通过改变填充床几何尺寸获得了最高 69%的焓效率。Al-Azawii 等^[11]使用氧化铝作为蓄热材料进行填充床性能研究，研究表明，随着入口流量的增加，焓效率提高至 51.6%。以上文章存在着焓效率低下的问题，且均对填充床进行单循环充、储和释冷，但实际应用过程中，往往是以多循环为主要应用场景。

因此需要对储冷填充床进行多循环充冷、储冷和释冷，对稳定工况下的性能进行研究，研究结果可为填充床的长期使用提供参考和依据，进一步加快 LAES 产业化的进程。

1 填充床数值模拟

1.1 模型介绍

填充床模型可分为单相模型^[12]、舒曼模型^[13]、连续固相模型^[14]和考虑颗粒内热梯度的模型^[15]四种，其中单相模型虽然计算速度快，但其应用条件受限，主要适用于高导热、高比热容以及颗粒较小的相变材料；舒曼模型假设为一维传热，忽略了流体和固体相之间的热量交换，这大大简化了求解的复杂性，但也限制了模型的应用范围和准确性；连续固相模型将储能材料看作具有孔隙结构的连续介质，考虑了轴向（一维模型）和径向（二维模型）上的热传导；考虑颗粒内热梯度的模型与舒曼模型相比由于考虑了更多的热传递机制，因此计算量更大。综上所述，本研究选择连续固相模型进行模拟。

低温储冷填充床的物理模型如图 1 所示。

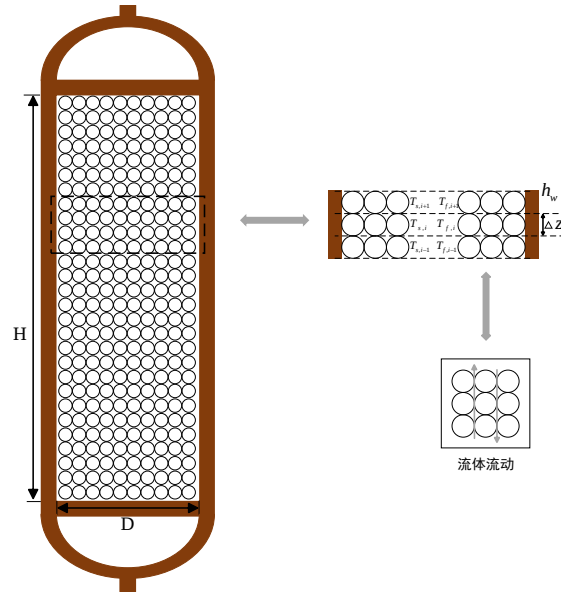


图 1 低温储冷填充床的物理模型

Fig. 1 Physical model of low-temperature cold storage packed bed

低温储冷填充床的循环过程如图 2 所示，充冷阶段冷空气由底部进入填充床，与填充床内部储冷材料进行热量交换，后由顶部出口流出。储冷阶段没有空气流入填充床内部，储冷材料与环境换热并进行轴向热传导。释冷阶段常温空气由顶部进入填充床，与填充床内部储冷材料进行热量交换，最终由底部流出。

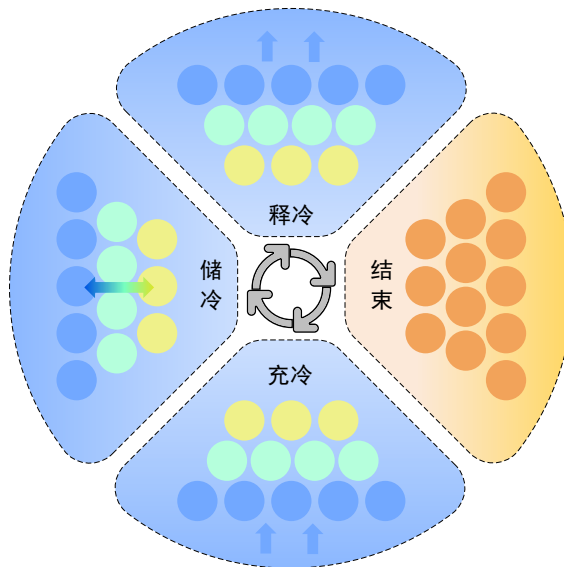


图 2 低温储冷填充床的循环过程

Fig. 2 Cyclic process of a low-temperature cold storage packed bed

低温储冷填充床的性能优化方法为基于现有的参数，利用能量平衡方程计算出标准体积。在确定了标准体积之后，通过调整填充床的高径比来探究其对充冷效率、热效率、焓效率以及温度分布等关键性能参数的影响。通过对比分析得到标准体积下最佳高径比。基于已经确定的最佳高径比，进一步调整填充床的体积倍数，以寻找在最佳体积下的最佳高径比。在完成体积和高径比的优化后，调整放冷时间和放冷流量等关键操作参数，进一步提升填充床的整体效率。

1.2 填充床数学模型

填充床充放冷包含三个过程，充冷过程、储冷过程及释冷过程。填充床的传热流体与固体颗粒的温度方程使用连续固相模型^{错误!未找到引用源。}。

对于传热固体，能量平衡方程如下：

$$(1-\varepsilon_b)\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot q_s = h_{s,f} (T_f - T_s) \quad (1)$$

$$q_s = -(1-\varepsilon_b)\lambda_s \nabla T_s \quad (2)$$

对于传热流体，能量平衡方程如下：

$$\varepsilon_p \rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_{p,f} u \cdot \nabla T_f + \nabla \cdot q_f = h_{s,f} (T_s - T_f) + h_w (T_w - T_f) \quad (3)$$

$$q_f = -\varepsilon_p \lambda_f \nabla T_f \quad (4)$$

式中 s, f 下标分别代表固体颗粒与传热流体， ε_p 为孔隙率， $C_{p,s}$ 和 $C_{p,f}$ 分别为固体与流体定压热容。 q_s 和 q_f 分别为固体和流体的导热热流量， λ_s 和 λ_f 分别为固体和流体的热导率， Q_s 和 Q_f 分别为固体和流体热源。 u 为流体速度， T 为温度， t 为时间。 $h_{s,f}$ 为固体颗粒与流体之间对流换热系数，其计算公式^{错误!未找到引用源。}为：

$$h_{s,f} = S_b h^* \quad (5)$$

对于填充平均直径 d_{pe} 的球形颗粒，比表面积由下式计算：

$$S_b = \frac{6\theta_s}{d_{pe}} \quad (6)$$

间隙传热系数 h^* ^{错误!未找到引用源。} 满足如下关系式：

$$\frac{1}{h^*} = \frac{d_{pe}}{\lambda_f Nu} + \frac{d_{pe}}{\beta k_s} \quad (7)$$

对于 $\beta=10$ 的球形颗粒， Nu 推导^{错误!未找到引用源。} 如下：

$$Nu = 2 + 1.1 Pr^{1/3} Re_p^{0.6} \quad (8)$$

Pr 和 Re 的定义如下：

$$\text{Pr} = \frac{\mu C_{p,f}}{\lambda_f} \quad (9)$$

$$\text{Re}_p = \frac{d_{pe} \rho_f \|u\|}{\mu} \quad (10)$$

式中 μ 为流体粘度。

1.3 填充床性能评价指标

充冷效率、释冷效率、焓效率以及热效率是非常重要的评价填充床性能的指标，选取环境温度 T_{amb} 为环境温度，充冷效率^{错误!未找到引用源。} 定义为：

$$\eta_{ch} = \frac{m_s \int_{T_{ch}}^{T_{amb}} c_s dT}{\dot{m}_{a,ch} \int_0^{t_{ch}} (h_{amb} - h_{ch,in}) dt} \quad (11)$$

分子可以由此式计算：

$$m_s \int_{T_{ch}}^{T_{amb}} c_s dT = \dot{m}_{a,ch} \int_0^{t_{ch}} (h_{ch,out} - h_{ch,in}) dt - Q_{ch,w} \quad (12)$$

释冷效率^{错误!未找到引用源。} 定义为：

$$\eta_{dis} = \frac{\dot{m}_{a,dis} \int_0^{t_{dis}} (h_{dis,in} - h_{dis,out}) dt}{m_s \int_{T_{ch}}^{T_{amb}} c_s dT - m_s \int_{T_{ch}}^{T_{st}} c_s dT} \quad (13)$$

分母可以由此式计算：

$$m_s \int_{T_{ch}}^{T_{amb}} c_s dT - m_s \int_{T_{ch}}^{T_{st}} c_s dT = \dot{m}_{a,ch} \int_0^{t_{ch}} (h_{ch,out} - h_{ch,in}) dt - Q_{ch,w} - Q_{st,w} \quad (14)$$

热效率^{错误!未找到引用源。} 定义为：

$$\eta_t = \frac{\dot{m}_{a,dis} \int_0^{t_{dis}} (h_{dis,in} - h_{dis,out}) dt}{\dot{m}_{a,ch} \int_0^{t_{ch}} (h_{ch,out} - h_{ch,in}) dt} \quad (15)$$

焓效率^{错误!未找到引用源。} 定义为：

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_{a,dis} \int_0^{t_{dis}} (e_{dis,out} - e_{dis,in}) dt}{\dot{m}_{a,ch} \int_0^{t_{ch}} (e_{ch,in} - e_{ch,out}) dt} \quad (16)$$

其中 $\dot{m}_a$ 为空气的质量流量， m_s 为填充床固体颗粒质量， h 为比焓， e 是比焓， t_{ch} 为充冷时间， t_{dis} 为释冷时间，下标 ch ， dis 分别表示充冷、释冷过程，下标 in ， out 分别表示进口、出口，下标 st 表示存储过

程, $Q_{ch,w}$ 是充冷阶段向外界放冷量, $Q_{st,w}$ 是储存阶段向外界放冷量。

2 模型验证

使用 COMSOL Multiphysics^{错误!未找到引用源。} 有限元求解方法, 对低温储冷填充床进行仿真。由于文献中缺少对低温储冷填充床的实验结果, 而储冷与储热填充床的主要区别是由于流体和固体在不同温度范围内的热物性不同而导致的换热系数的差异, 因此储热填充床的实验结果可以被使用来去预测储冷填充床模型。

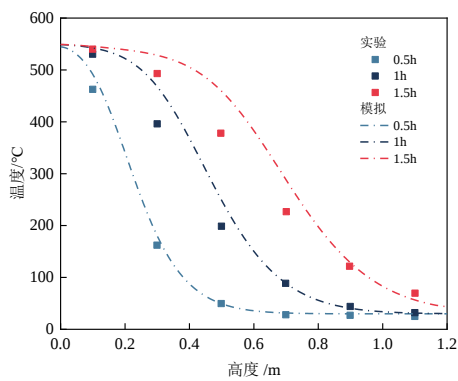


图 3 填充床模型验证

Fig.3 Packed bed model validation

为了准确比较, 床体默认参数与参考文献^{错误!未找到引用源。} 完全一致, 填充床直径 0.15 m, 填充床高度 1.2 m; 进气质量流量为 0.004 kg/s, 温度为 303 K。模型验证结果如图 3 所示, 可以看出, 模拟结果与现有的文献结果非常吻合。

3 结果与讨论

3.1 设计工况

本文主要探讨了在稳定工况下储冷填充床的特性。稳定工况是指与前一个循环相比, 释冷时间差不超过半分钟。使用能量平衡方程计算出标准体积, 填充床的基准体积为标准体积的三倍。石英岩作为填充床的蓄冷材料, 石英岩的比热容、密度和热导率分别用差示扫描量热法(DSC)、激光闪射仪(LFA)和液体密度计来检测。填充床的基准工况参数、储冷材料的性能参数由表 1 给出。

表 1 填充床的基准工况参数

Table 1 Base operating parameters of packed bed

名称	数值
----	----

充/释冷过程空气流量(kg/s)	2/2
充/释冷过程空气进口温度(K)	111/304
充/释冷压力(kPa)	800/800
充冷时间(h)	2
孔隙率	0.4
粒径(m)	0.02
储冷时间(h)	2
环境温度(K)	304
蓄冷材料热导率(W/(m*K))	23-8
蓄冷材料比热容(J/(kg*K))	398-1014

3.2 多循环动态特性

在给定的运行条件下，进行多循环充冷、储冷和释冷，截止温度作为循环释冷结束的标志。图 4 给出循环次数对效率的影响。随着循环的进行，循环次数增加，充冷阶段出口冷量增多，充冷效率减小。焓效率与热效率随着循环次数的增加而增加，循环到达 10 次以后，效率增加量趋于稳定，且可明显看出，稳定后的焓效率与热效率与单循环或少量循环比有显著提升。

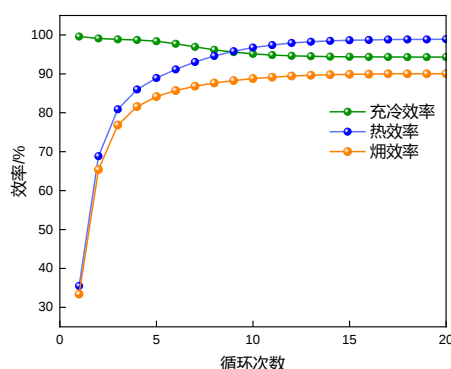


图 4 循环次数对效率的影响

Fig. 4 The impact of cycle times on efficiency

3.3 高径比

在给定的运行条件下，将高径比作为变量，图 5 是通过改变高径比所得到了不同种类效率变化图，图 5(a)展示了随着高径比的增加，释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况。可以看出，随着高径比逐步增加，释冷过程结束时温跃层体积减小，这表明其传热效率高。从图 5(b)可以看出，当低温储冷填充床高径比由 0.5 提升到 15 时，随着半径减小导致流速增大，增大间隙换热系数，使得填充床内部储冷量增加，充冷效率由 73.91%升高到 97.81%，焓效率由 71.00%升高到 89.47%。但高度的增加导致外表面积增大，增强了与环境的冷量传递，导致热效率由 98.87%降低到 94.39%，焓效率由 89.47%降低到 89.15%。当高径比由 3 再增加时充冷效率、焓效率增加并不显著，且过高的床高在工程上不易制作，因此 3 为最佳高径比。

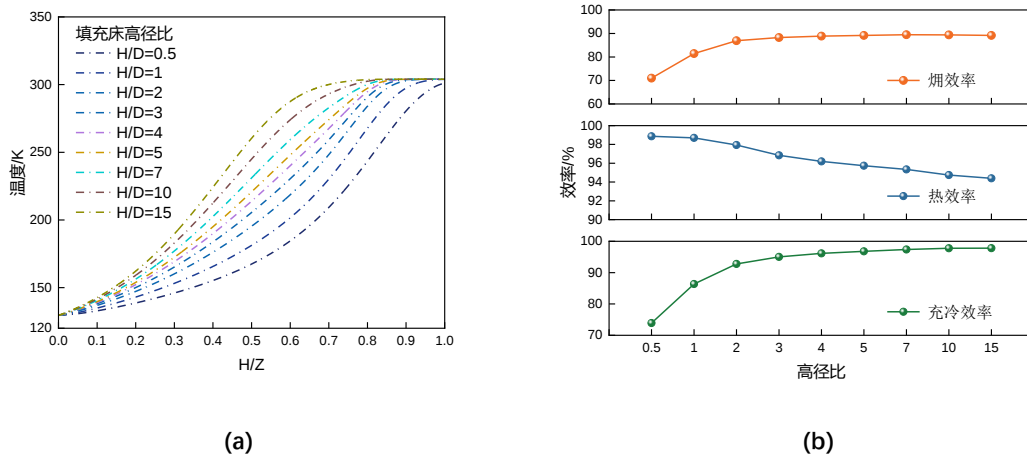


图 5 (a) 释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况 (b) 高径比对效率影响

Fig. 5 (a) Temperature distribution at dimensionless positions in the packed bed at the end of the cold release process (b) The effect of height-diameter ratio on efficiency

3.3 基准体积对性能的影响

在选定高径比后，将体积作为变量，图 6(a)是随低温储冷填充床体积变化所得到的不同种类效率变化图，当床体积倍数增加时，床体体积增大，使得内部储冷量增加，充冷效率由 77.36%升高到 97.52%，焓效率由 82.32%升高到 88.56%，但体积的增加导致外表面积增大，增强了与环境的冷量传递，导致热效率由 98.41%降低到 94.26%，焓效率由 88.56%降低到 87.75%。图 6(b)展示了随着填充床体积倍数的改变，释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况。可以看出，当体积高于基准体积时，温度曲线相比较下过于陡峭，表明填充床内部温度分布未达到稳定状态，会影响未来储冷阶段的冷量保存。综合考虑，取焓效率极值处为最佳填充床体积。

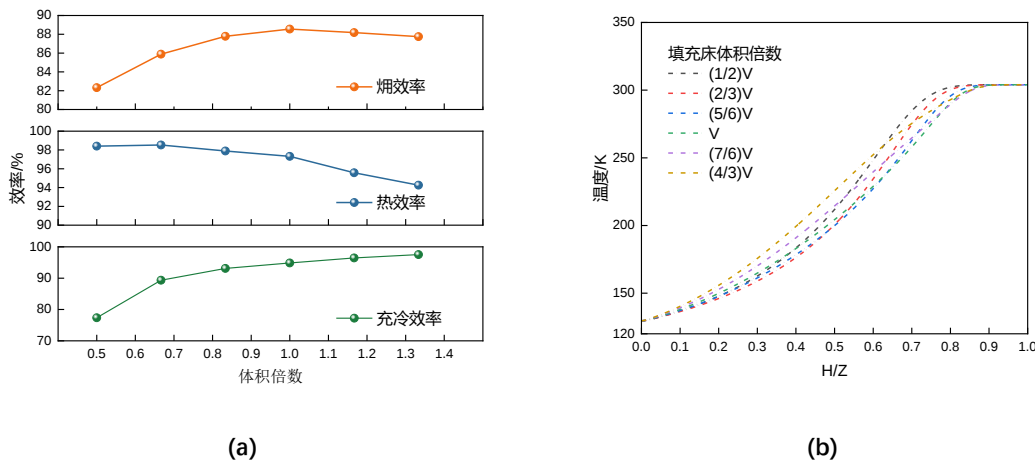


图 6 (a) 体积倍数对效率影响 (b) 释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况

Fig. 6 (a) The effect of volume ratio on efficiency (b) Temperature distribution at dimensionless positions in the packed bed at the end of the cold release process

3.4 释冷流量对性能影响

确定高径比与体积后，将释冷阶段的入口流量作为变量，图 7(a)展示了随着填充床释冷阶段入口质量流量的改变，释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况。可以看出当释冷阶段入口流量增加时，释冷阶段结束时温跃层体积减小，这主要是由于流速增大致使间隙对流换热系数增加。图 7(b)是随低温储冷填充床释冷阶段的入口流量变化所得到的不同种类效率变化图，当流量增加时，释冷阶段时间降低，填充床内部冷量传递减小，使得内部储冷量减小，充冷效率由 91.82%升高到 95.71%，随着流速进一步提高，导致时间进一步降低，使得填充床内部储冷量增加，充冷效率由 95.71%降低到 95.58%。热效率先升高是因为当流量过低时，释冷时间较长，提高了与环境的冷量传递，降低了放冷量。后是由于释冷阶段释放冷量多，导致充冷阶段充冷量增加，综合作用下使得热效率先降低，再升高。焓效率在释冷流量小时较低是由于床内部进行长时间冷量传递，使得焓损失较多，随着释冷时间减少，影响逐步弱化，当释冷流量很大时，填充床内部一直进行大温差换热，焓损失增加，致使焓效率减小。综合考虑，取焓效率极值时流量为最佳释冷流量。

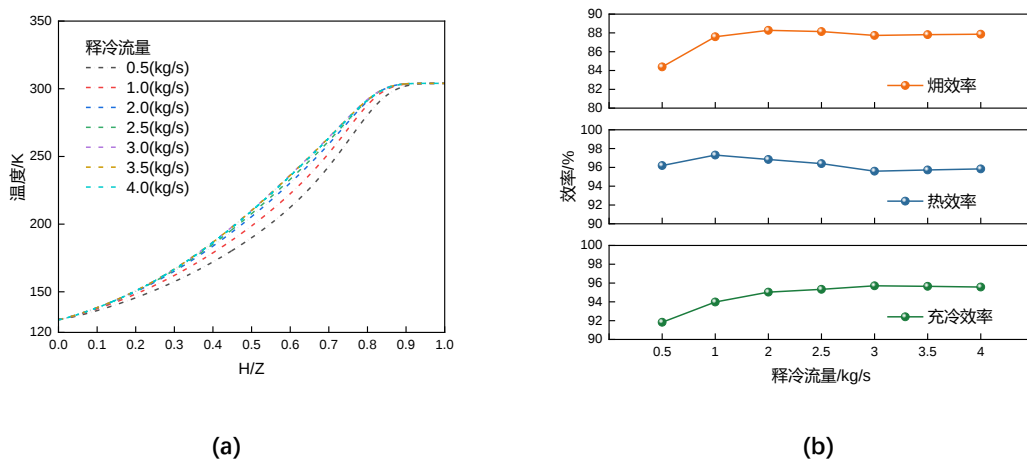


图 7 (a) 释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况 (b) 释冷入口流量对效率影响

Fig. 7 (a) Temperature distribution at dimensionless positions in the packed bed at the end of the cold release process (b) The effect of cold release inlet flow rate on efficiency

3.5 充冷流量对性能影响

确定高径比与体积后，将充冷阶段的入口流量作为变量，图 8(a)展示了随着填充床充冷阶段入口质量流量的改变，释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况。可以看出，在充冷流量很小时，填充床冷量释放并不完全。图 8(b)是随低温储冷填充床充冷阶段的入口流量变化所得到的不同种类效率变化图，当流量增加时，充冷流速增加，流速增大导致间隙换热系数增大，与此同时充冷时间减少也会降低此时间内与外界的热量交换，综合结果使得充冷效率提高。充冷流量过大会导致出口冷量变多，降低充冷效率增

加率，充冷效率由 88.34% 升高到 96.12%。热效率升高是因为充冷时间过长引起的冷量耗散严重使得放冷量低，后续热效率提升速率降低是由于出口冷量增加使得部分冷量未被利用。焓效率先升高是因为充冷时间过长引起的冷量耗散严重使得出口焓低，再降低是因为充冷出口焓增多，随后再次升高是因为充冷流量过大使得出口焓变多引起的留在填充床内部焓减小综合引起的焓效率上升。综合考虑，取去除掉高流量时焓效率极值时的流量为最佳充冷流量。

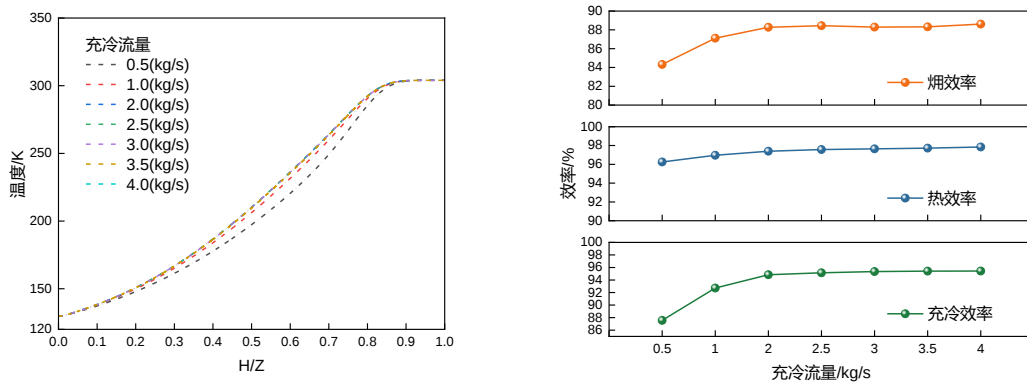


图 8 (a) 释冷过程结束时填充床无量纲位置的温度分布情况 (b) 充冷入口流量对效率影响

Fig. 8 (a) Temperature distribution at dimensionless positions in the packed bed at the end of the cold release process (b) Effect of inlet charge flow rate on efficiency

4 结 论

作为液态空气储能系统中重要的组成部分，低温储冷填充床的效率直接影响储能系统的性能，本文对多循环低温储冷填充床进行了分析，包括多个完整的充冷、储冷、释冷过程对储冷填充床性能的影响。主要结论如下：

1) 单循环及非稳定状态下循环下的焓效率及热效率低，造成较大的能量损失，在实际使用中应避免这种运行方式，而是需要采取多循环稳定态的工作方式。

2) 提升高径比能有效增加充冷效率与焓效率，但更大高径比使得表面积增加，不利于储冷以及加工。综合考虑，高径比选择 3 最为合适，热效率、充冷效率、焓效率分别为 96.84%、95.04%、88.27%。

3) 在高径比相同的情况下，体积过小会出现充冷阶段浪费冷量现象，体积过大不利于储冷，选择焓效率极值处的体积作为最佳体积，最佳体积为标准体积的 3 倍，此时热效率、充冷效率、焓效率分别为 97.31%、94.86%、88.56%。

4) 在最佳体积、高径比情况下，多循环情况下过小的释冷流量导致上一循环释冷时间过长，使得耗散增加，过高的流量会导致填充床内部大温差换热，使得冷量损耗增加；充冷流量过高或过低均会导致出口冷量较高，充冷流量过低时会导致充冷时间过长增加冷量散失。

参考文献

- [1] Li L, Lin J, Wu N, et al. Review and outlook on the international renewable energy development[J]. Energy and Built Environment, 2022, 3(2): 139-157.
- [2] Gür T M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(10): 2696-2767.
- [3] 姜竹, 邹博杨, 丛琳, 等. 储热技术研究进展与展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2746.
- [4] Tafone A, Romagnoli A. A novel liquid air energy storage system integrated with a cascaded latent heat cold thermal energy storage[J]. Energy, 2023, 281: 128203.
- [5] Morgan R, Nelmes S, Gibson E, et al. An analysis of a large-scale liquid air energy storage system[J]. Proceedings of the institution of civil engineers-energy, 2015, 168(2): 135-144.
- [6] Chen J, An B, Yang L, et al. Construction and optimization of the cold storage process based on phase change materials used for liquid air energy storage system[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 41: 102873.
- [7] She X, Li Y, Peng X, et al. Theoretical analysis on performance enhancement of stand-alone liquid air energy storage from perspective of energy storage and heat transfer[J]. Energy Procedia, 2017, 142: 3498-3504.
- [8] Sciacovelli A, Vecchi A, Ding Y. Liquid air energy storage (LAES) with packed bed cold thermal storage—From component to system level performance through dynamic modelling[J]. Applied energy, 2017, 190: 84-98.
- [9] She X, Wang X, Han P, et al. Enhancement of efficiencies of cryogenic energy storage packed bed using a novel Referred-Standard-Volume optimization method[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2024, 224: 125367.
- [10] Rusin K, Ochmann J, Bartela Ł, et al. Influence of geometrical dimensions and particle diameter on exergy performance of packed-bed thermal energy storage[J]. Energy, 2022, 260: 125204.
- [11] Al-Azawii M M S, Alhamdi S F H, Braun S, et al. Experimental study on packed-bed thermal energy storage using recycled ceramic as filler materials[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 44: 103375.
- [12] Calderón-Vásquez I, Cortés E, García J, et al. Review on modeling approaches for packed-bed thermal storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 143: 110902.
- [13] Xie B, Baudin N, Soto J, et al. Wall impact on efficiency of packed-bed thermocline thermal energy

- storage system[J]. Energy, 2022, 247: 123503.
- [14] Wang C, Zhang X, You Z, et al. The effect of air purification on liquid air energy storage—An analysis from molecular to systematic modelling[J]. Applied Energy, 2021, 300: 117349.
- [15] Elouali A, Kousksou T, El Rhafiki T, et al. Physical models for packed bed: Sensible heat storage systems[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 23: 69-78.
- [16] Wang M, Bu S, Zhou B, et al. Pore-scale simulation on flow and heat transfer characteristics in packed beds with internal heat sources at low Reynolds numbers[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 213: 124325.
- [17] Nield D A, Bejan A. Convection in porous media[M]. New York: springer, 2006.
- [18] Zanganeh G, Pedretti A, Haselbacher A, et al. Design of packed bed thermal energy storage systems for high-temperature industrial process heat[J]. Applied energy, 2015, 137: 812-822.
- [19] Tan H, Ding Z, Wen N. Numerical study on the thermodynamic performance of a packed bed cryogenic energy storage system[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 214: 118903.
- [20] COMSOL Multiphysics(R); <<https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>>. [J].
- [21] Meier A, Winkler C, Wuillemin D. Experiment for modelling high temperature rock bed storage[J]. Solar energy materials, 1991, 24(1-4): 255-264.

低温显热储能材料热物性对填充床性能的影响研究

王星宇¹ 王晨^{1,2} 张子澳¹ 折晓会^{1,2*}

(1 石家庄铁道大学机械工程学院, 低温能量转换、存储与输运研究中心, 河北 石家庄 050043;

2 河北省储能产业技术研究院, 河北 石家庄 050000;)

摘 要: 低温显热填充床热能储存作为高效储存能量的新型储能形式, 广泛的应用于液态空气储能、压缩空气储能等储能技术。以往对低温显热储能材料热物性的研究较少且不够全面。为了填补这部分空白, 研究详细探究了低温显热储能材料热物性对填充床性能的影响。结果表明: 低温显热储能材料温度平均热导率推荐数值为 $1.42 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 体积热容对性能影响较小; 本研究可为低温显热填充床的选材及材料耦合优化提供参考和指导。

关键词: 低温; 储能材料; 热物性; 显热填充床

0 前言

为缓解全球能源短缺和环境问题, 可再生能源发电量逐年升高^[1]。然而, 可再生能源发电是间歇性的, 会导致能源的供需失衡, 这给电网的安全性和稳定性带来了巨大的隐患。储能技术是缓解乃至解决上述问题的有力方案^[2]。低温显热填充床热能储存作为高效储存能量的新型储能形式, 近些年受到众多的关注。它广泛的应用于液态空气储能、压缩空气储能等储能技术, 以提高其系统性能和竞争能力。国内外的学者为提高低温显热填充床性能进行了大量的优化研究, 多集中于床体尺寸、结构、和运行参数等方面。折等^[3]提出了并使用一种名为“参考标准体积法”的新型高效优化方法对低温岩石填充床进行了优化, 其放冷效率、热效率和焓效率较优化前提升幅度分别为 2.08%、2.03%和 3.65%。Tan 等^[4]研究了氮气入口温度和床层孔隙率对低温岩石填充床性能的影响。他们发现, 其焓效率对工作流体入口温度的变化更为敏感, 而床层孔隙率的变化所产生的影响相对较小。Lin 等^[5]对应用于超临界压缩空气储能系统中的填充床进行了优化, 提出了新型级联结构并对系统进行了热力学分析。结果表明, 该新型超临界压缩空气储能系统具有高达 65%的往返效率。Qu 等^[6]利用级联填充床储存在不同范围的低温能量, 因此可以分配不同比热容下的流体流速, 降低流体之间的温差, 从而提高了其能量效率和焓效率。储能材料作为低温显热填充床重要组成, 其热物性显著影响填充床的热工性能。Hüttermann 等^[7]应用九种显热储能材料, 分析了低温下热容的影响, 总结了关键数据的一般公式。并得出聚丙烯、聚乙烯、氯化钠和石英是存储效率、可行性和成本的最佳选择。

综上所述, 填充床的优化多集中于床体尺寸、结构、和运行参数方面。储能材料热物性相关研究较少, 且都着重于不同材料的比较优化, 难以系统阐明热物性变化对填充床性能的影响。为填补这部分空白, 研究通过数值模拟的手段, 应用控制变量法对多循环稳定工况下低温显热储能材料的热导率、比热容和体积热容如何影响填充床性能进行了深入的探究和分析, 结果从能量和效率的角度进行了展示, 并给出了选材热物性的推荐值。

1 方法

1.1 系统描述²

低温显热填充床的构造如图 1 所示。它包括一个低温存储罐，入口和出口位于其两端，被沿着垂直墙的绝缘材料包围。圆柱形罐的顶部分流和底部收集被设计为使进出口流体均匀流动。一个完整的填充床循环包括充冷、储冷和放冷三个流程：

充冷阶段，低温空气由填充床底部流入，在床中进行与鹅卵石进行换热，最后自顶部排出；

储冷阶段，无空气进出，填充床内部进行热量交换；

放冷阶段，常温空气由填充床顶部进入，在床中进行与鹅卵石进行换热，最后自底部排出。

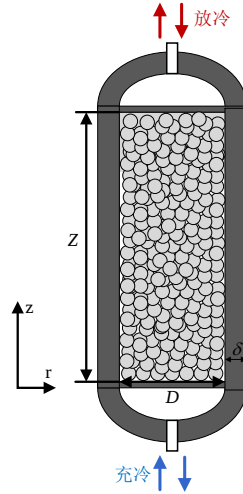


图 1 低温显热填充床构造简图

1.2 数值模型

填充床内部可视为一个多孔介质区域，使用连续固相模型进行模拟。为简化计算，研究做了如下假设：

- 1) 一维牛顿塞流；
- 2) 固体颗粒直径相同，且各向同性，填充床内孔隙度均匀；
- 3) 低温填充床顶部和底部不发生热损失，忽略辐射传热；
- 4) 床内流体流动是单向的，忽略粘性应力和动能项。

对于传热流体，能量平衡方程为^[8]：

$$\varepsilon_b \rho_f c_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f c_{p,f} \mathbf{u} \cdot \nabla T_f + \nabla \cdot (-\varepsilon_b \lambda_f \nabla T_f) = h^* S_b (T_s - T_f) + h_w (T_w - T_f) \quad (1)$$

对于固体颗粒，能量平衡的计算公式为：

$$(1 - \varepsilon_b) \rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot [-(1 - \varepsilon_b) \lambda_s \nabla T_s] = h^* S_b (T_f - T_s) \quad (2)$$

其中，下标 f 和 s 分别表示传热流体和固体颗粒， ε_b 为床层孔隙率， c_p 是比热容， $\mathbf{u}$ 是速

² 河北省教育厅青年拔尖人才项目（BJK2022056）

度矢量, T 是温度, t 是时间, λ 是导热系数, h_w 是穿过壁的体积传热系数, S_b 是填充床比表面积, 由颗粒平均直径 d_p 计算得到:

$$S_b = \frac{6(1 - \varepsilon_b)}{d_p} \quad (3)$$

修正后的间隙换热系数 h^* 同样适用于高 Biot 情况下的计算^[9]:

$$\frac{1}{h^*} = \frac{d_p}{\lambda_f Nu} + \frac{d_p}{\beta \lambda_s} \quad (4)$$

1.3 评价指标

材料的热物性与温度有着依赖关系, 为了更好的叙述规律研究提出了温度平均参数的概念。其中储能材料温度平均热导率 $\lambda_{s,T-ave}$ 定义为储能材料热导率在温度变化范围内对温度积分与温度变化量之比, 其计算公式为:

$$\lambda_{s,T-ave} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \lambda_s dT}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

储能材料温度平均比热容 $c_{p,s,T-ave}$ 定义为储能材料比热容在温度变化范围内对温度积分与温度变化量之比, 其计算公式为:

$$c_{p,s,T-ave} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_{p,s} dT}{T_2 - T_1} \quad (6)$$

储能材料温度平均体积热容 $c_{vol,s,T-ave}$ 定义为储能材料温度平均比热容乘以储能材料密度 (恒定), 其计算公式为:

$$c_{vol,s,T-ave} = c_{p,s,T-ave} \times \rho_s \quad (7)$$

其中下标 vol 和 T-ave 分别表示体积和温度平均, T_1 和 T_2 分别表示储能材料变化温度的下限温度 (111 K) 和上限温度 (304 K)。

除此之外, 为了评判低温显热填充床的热工性能的优劣, 研究引入了放冷量、充冷效率和焓效率四个评价标准。其中放冷量 Q_{dis} 定义为放冷阶段出口放出冷量, 其计算公式为:

$$Q_{dis} = \dot{m}_{a,dis} \times \int_0^{t_{dis}} (h_{amb} - h_{dis,out}) dt \quad (8)$$

冷效率 η_{ch} 定义为充冷阶段留在床中冷量比上充冷阶段入口进入冷量, 其计算公式为:

$$\eta_{ch} = \frac{\dot{m}_{a,ch} \times \int_0^{t_{ch}} (h_{ch,out} - h_{ch,in}) dt - Q_{ch,w}}{\dot{m}_{a,ch} \times \int_0^{t_{ch}} (h_{amb} - h_{ch,in}) dt} \quad (9)$$

焓效率 η_{ex} 定义为放冷过程中进出口焓差比上充冷过程中进出口焓差, 其计算公式为:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_{a,dis} \times \int_0^{t_{dis}} (e_{dis,out} - e_{dis,in}) dt}{\dot{m}_{a,ch} \times \int_0^{t_{ch}} (e_{ch,in} - e_{ch,out}) dt} \quad (10)$$

其中 $\dot{m}_a$ 为空气质量流量, h 为比焓, e 为比焓, 下标 ch 和 dis 分别表示充放冷过程, 下标 in 和 out 分别表示入口和出口, 下标 amb 表示环境, $Q_{ch,w}$ 为充冷过程床体通过壁面的热耗散量。

1.4 模型验证

采用 COMSOL Multiphysics^[10] 有限元求解方法, 对填充床进行仿真验证。为了准确比较, 床层的默认参数与文献^[11]保持一致。填充床直径 0.15 m, 填充床高度 1.2 m; 进气质量流量为 0.004 kg/s, 温度为 303 K。模型的验证如图 2 所示, 与现有的储热填充床文献结果非常

吻合。特别值得注意的是，用于模拟非定常换热的数值模型储冷/热填充床是相似的。两种填充床的主要区别是由于固体和流体在不同温度范围内的热物性不同而导致的换热系数的差异。因此，储热填充床模型可以用来进行储冷填充床的模拟。

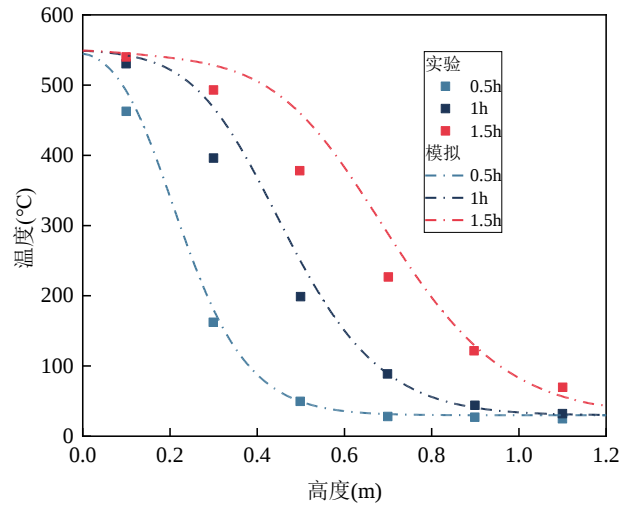


图2 填充床的模型验证

2 结果和讨论

研究对一座计划建设的液态空气储能(LAES)发电厂进行设计优化，提议使用低温显热填充床（111 K-304 K）在系统中储存和回收冷能。为了优化低温显热填充床，探索储能材料的热物性对低温填充床性能的影响是必要的。

2.1 运行参数和变量的设置

储能材料是填充床的重要组成部分之一，其热物性显著影响着低温显热填充床的热工性能。为了能够公平比较不同热物性下性能，填充床的总蓄冷量一致，但体积随不同材料的比热容而变化（其直径保持不变，高度发生改变用于直观地对比）。本研究所采取的基本体积（鹅卵石的性质）是热平衡体积的3倍。热平衡体积的计算方程如下：

$$\dot{m}_a t_{ch} \Delta h = (1 - \varepsilon_b) V \rho_s \int_{T_1}^{T_2} c_s dT + \varepsilon_b V \rho_a \Delta h \quad (11)$$

其中 $\dot{m}_a$ 为空气质量流量， t_{ch} 为充冷时间， Δh 为空气变化前后的焓差（111 K-304 K）， ε_b 为填充床的床孔隙率， V 为填充床体积， ρ_s 为鹅卵石密度（恒定值）， c_s 为鹅卵石的比热容， T_1 、 T_2 分别为填充床冷却前后的温度， ρ_a 为环境温度下的空气密度。

低温显热填充床的默认运行条件如表1所示：

表1 低温显热填充床默认运行条件

性质	数值	单位
时间 $t_{ch}=t_{st}$	7200	s
工作流体	空气	-
质量流量 $\dot{m}_{ch}=\dot{m}_{dis}$	2	kg/s
工作压力	0.8	MPa
孔隙率	0.4	-

充冷入口温度 $T_{ch, in}$	111	K
放冷入口温度 $T_{dis, in}$	304	K
环境温度 T_{amb}	304	K
粒径 d_p	20	mm
放冷结束出口温度条件 $T_{dis, end}$	130	K
基本体积	41.4	m ³

所考虑的变量参数范围是基于潜在的显热储存材料确定的, 例如玻璃钢的热导率大致为 0.4 W/(m·K),而金属的热导率则可达到几百。为了体现热物性和温度的依赖关系, 鹅卵石的热物性^[3]被用作数值模拟的基本参数。以鹅卵石热物性的不同倍数的数值作为变量用于研究低温填充床的性能, 变量设置如表 2:

表 2 研究变量设置

Case	描述	温度平均数值(111 K-304 K)
Case1	热导率为参考材料的 0.01 倍	0.142 W/(m·K)
Case2	热导率为参考材料的 0.1 倍	1.42 W/(m·K)
Case3	热导率为参考材料的 1 倍	14.2 W/(m·K)
Case4	热导率为参考材料的 10 倍	142 W/(m·K)
Case5	热导率为参考材料的 20 倍	284 W/(m·K)
CaseA	比热容为参考材料的 0.5 倍	367 J/(kg·K)
CaseB	比热容为参考材料的 0.7 倍	514 J/(kg·K)
CaseC	比热容为参考材料的 1 倍	735 J/(kg·K)
CaseD	比热容为参考材料的 1.3 倍	954 J/(kg·K)
CaseE	比热容为参考材料的 1.5 倍	1102 J/(kg·K)

2.2 导热系数的结果

研究采用控制变量法进行研究。因此, 首先分析了热导率的结果。低温显热填充床中的热传导速度会受到储能材料导热系数数值的影响。它从两个方面进行体现, 一为颗粒自身由外到内的热传导; 二为颗粒之间的热传导, 也可以称之为轴向热传导。

经过多个循环周期, 低温显热填充床达到稳定状态。图 3 显示了在填充温度平均比热容为 734.5 J/(kg·K)储能材料的条件下, 稳定循环中填充床不同阶段的温度曲线。充冷阶段开始, 储能材料温度平均热导率为 1.42 W/(m·K)的温度曲线平均温度最高, 其填充床在充冷阶段结束和储存阶段结束具有最小的温跃层。经过放冷阶段放冷, 储能材料温度平均热导率为 1.42 W/(m·K)的温度曲线再次具有最高的平均温度。在其它比热容下, 其温度曲线与趋势与此相同。

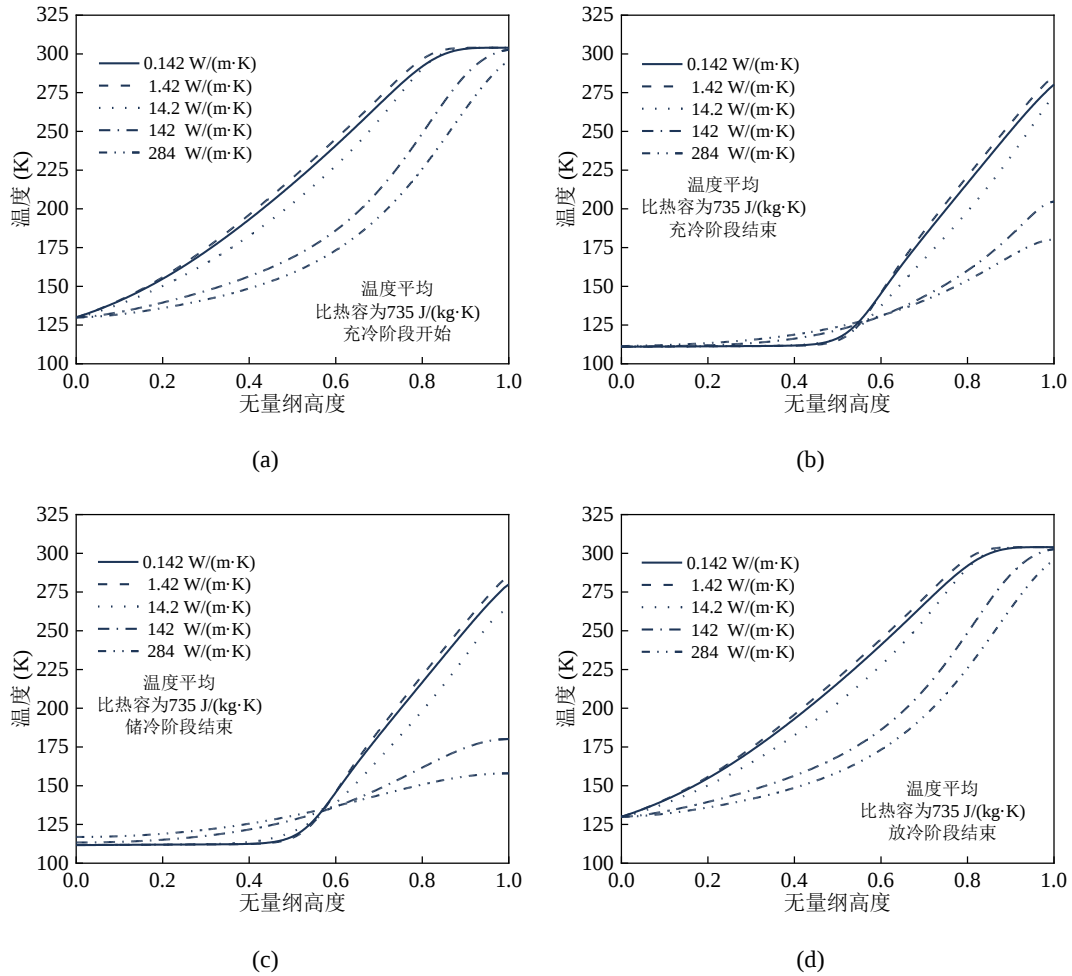


图 3 稳定循环中不同储能材料温度平均热导率下充冷阶段开始(a)充冷阶段结束(b)储冷阶段结束(c)放冷阶段结束(d)轴线温度随无量纲高度的变化

图 4 显示了在填充不同温度平均比热容、温度平均热导率储能材料的填充床的能量和效率变化情况。在图 3(a)中，填充储能材料温度平均热导率为 1.42 W/(m·K) 储能材料的填充床平均温度最高，这使得鹅卵石和空气之间具有较大的换热温差，会获得更大的换热量。因此，填充温度平均热导率为 1.42 W/(m·K) 储能材料的填充床在不同比热容下都取得最大的充冷效率。热导率增大会加速颗粒自身的导热，增加换热的总量；但同样会导致更大的轴向热传导，导致鹅卵石和空气的换热温差减小，减少换热的总量。因此。在两者的综合影响下，填充温度平均热导率为 1.42 W/(m·K) 储能材料的填充床也取得了最大的放冷量和焓效率。

当储能材料平均热导率为 142 W/(m·K) 和 284 W/(m·K) 时各评价标准数值较低。因此，不推荐高热导率的储能材料。

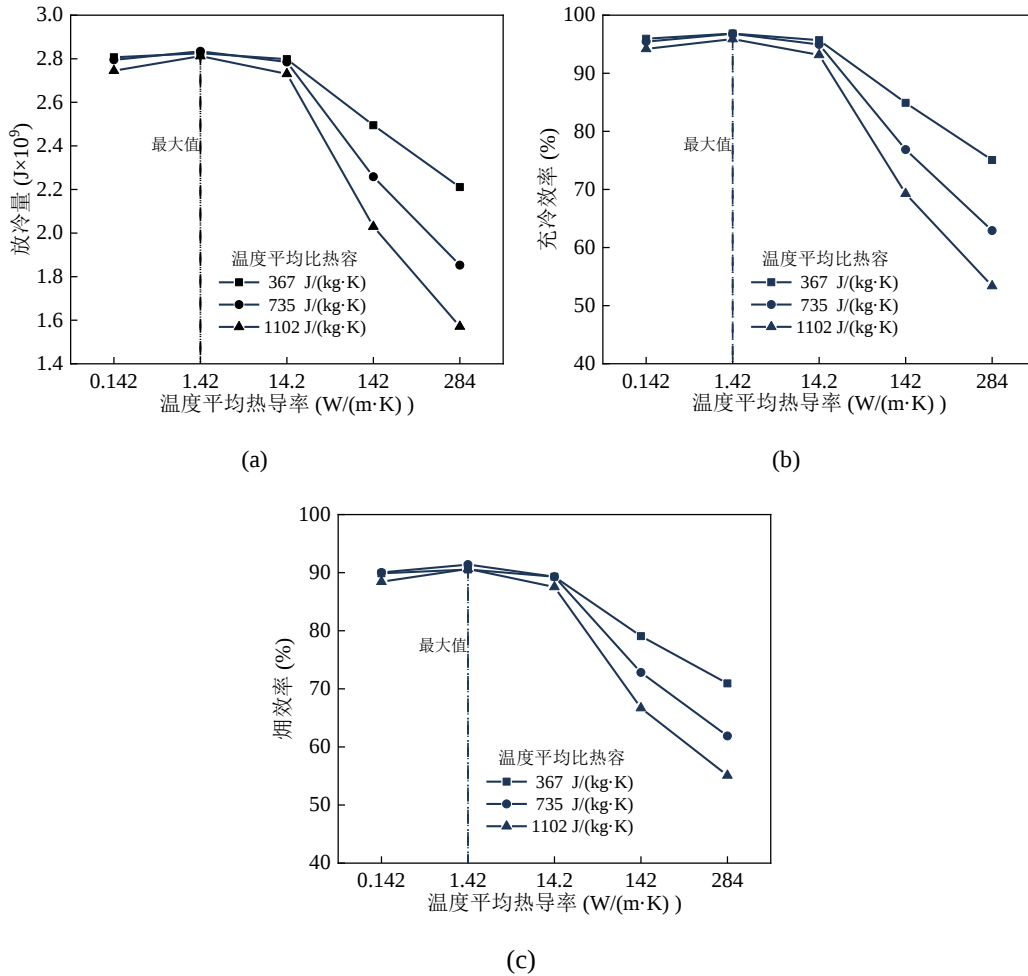


图 4 稳定循环不同储能材料温度平均比热容下放冷量(a)、充冷效率(b)、焓效率(c)随储能材料温度平均热导率的变化

2.3 比热容的结果

材料的比热容同样是储能材料重要的热物性之一,显著影响着低温显热填充床的热工性能。为了在本研究的前提下进行公平比较,填充床体积会随着比热容的改变而改变,但体积的改变只在高度上进行体现。

填充床经过多次的循环之后进入稳定工况。图 5 展示了填充温度平均热导率为 14.2 W/(m·K)储能材料的填充床在不同温度平均比热容下各阶段的轴线温度。可以看出,填充温度平均比热容为 367.25 J/(kg·K)储能材料的填充床在充冷阶段开始时拥有最高的平均温度,这有利于鹅卵石和空气之间的换热。充冷阶段结束时所有情况下的温跃层大致都在填充床的一半高度开始出现。充冷阶段结束,填充温度平均比热容为 367.25 J/(kg·K)储能材料的填充床再次具有最高的平均温度。

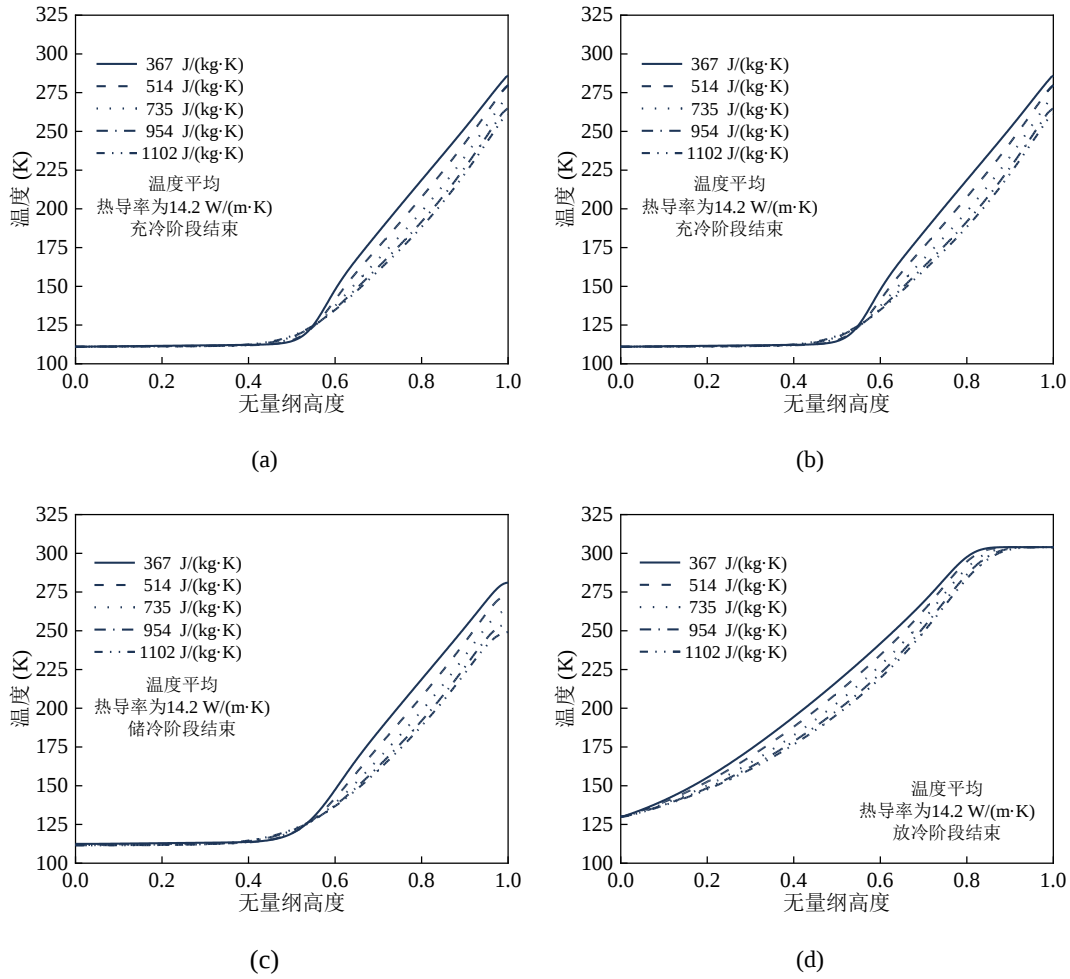


图 5 稳定循环中不同储能材料温度平均比热容下充冷阶段开始(a)充冷阶段结束(b)储冷阶段结束(c)放冷阶段结束(d)轴线温度随无量纲高度的变化

图 6 展示了稳定循环中填充床放冷量、充冷效率和焓效率在填充不同温度平均比热容储能材料下的变化情况。储能材料热导率为 0.142 W/(m·K)和 14.2 W/(m·K)时，稳定循环充冷开始阶段，填充温度平均比热容为 367.25 J/(kg·K)储能材料的填充床平均温度最高，但相比于其他相差不大，因此，鹅卵石与空气的换热量相差不大。由于填充温度平均比热容为 367.25 J/(kg·K)储能材料的填充床床体散热面积较大，致使热耗散较大，因此填充温度平均比热容为 514 (kg·K)储能材料的填充床取得最大的充冷效率。在储能材料热导率为 284 W/(m·K)时，填充床的轴向热传导较大，填充床高度的增加，有效的减小了轴向的温度传播的无量纲速度。相较于大比热容，小比热容的床体平均温度更高，可以获得更大的换热量，以至于填充温度平均比热容为 367.25 J/(kg·K)储能材料的填充床取得最大的充冷效率。在鹅卵石和空气之间的换热量以及床体热耗散的综合影响下，储能材料热导率为 0.142 W/(m·K)和 14.2 W/(m·K)时，填充温度平均比热容为 514 J/(kg·K)储能材料的填充床取得最大的放冷量和焓效率；储能材料热导率为 284 W/(m·K)时，比热容的减小有效的遏制了床体的轴向热传导，所以填充温度平均比热容为 367 J/(kg·K)储能材料的填充床取得最大的放冷量和焓效率。

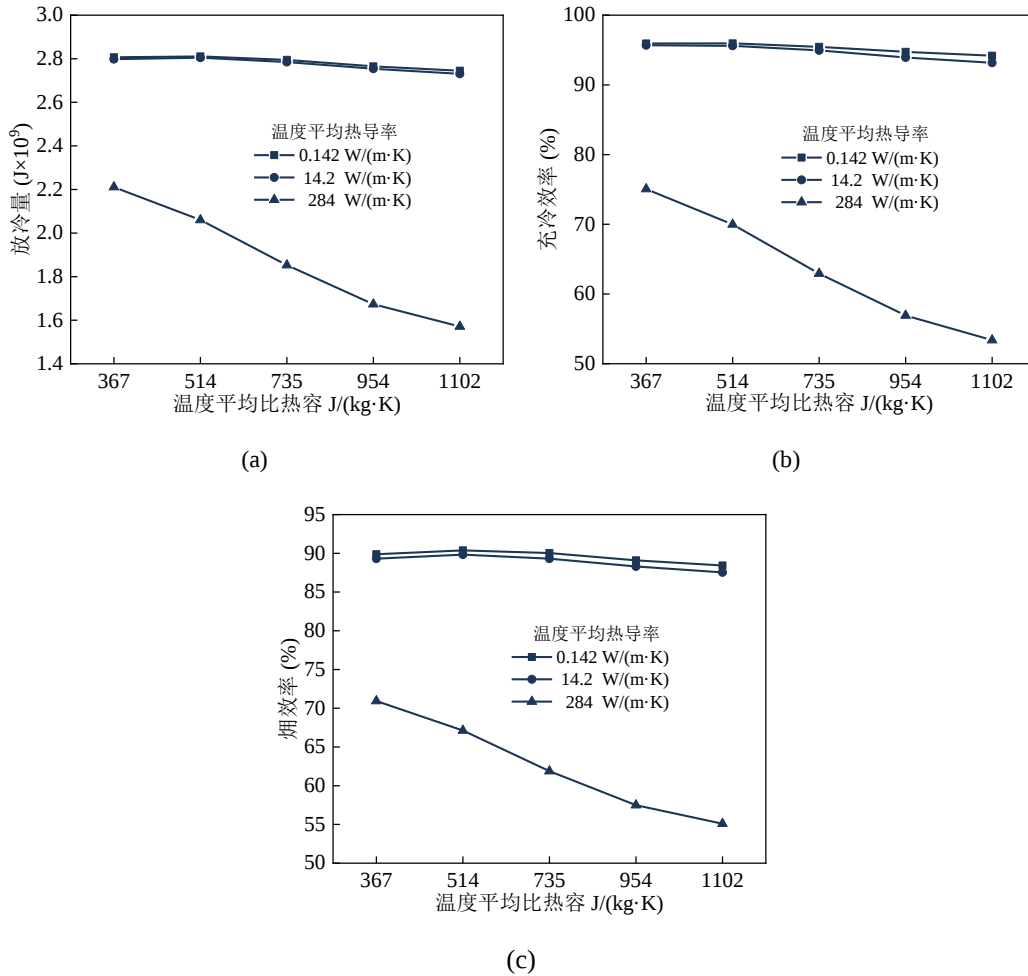


图 6 稳定循环不同储能材料温度平均热导率下放冷量(a)、充冷效率(b)、焓效率(c)随储能材料温度平均比热容的变化

2.4 综合分析

图 7 展示了稳定循环中放冷量、充冷效率和焓效率随储能材料温度平均热导率、温度平均比热容变化热图。很明显的可以看出，当储能材料温度平均热导率为 142 W/(m·K)和 284 W/(m·K)时各评价标准数值都较低，所以较高热导率的储能材料是不推荐的。储能材料平均热导率为 0.142 W/(m·K)、1.42 W/(m·K)和 14.2 W/(m·K)各评价标准数值差别不大，但都在储能材料温度平均热导率 1.42 W/(m·K)处取得最大值。

储能材料平均热导率为 0.142 W/(m·K)、1.42 W/(m·K)和 14.2 W/(m·K)时，温度平均比热容的变化对三种评价指标影响较小，在鹅卵石和空气之间的换热量和床体热耗散的综合影响下，储能材料温度平均比热容为 514 J/(kg·K)时放冷量和焓效率都最大。

密度和比热容可以归结为一类变量，规律相同，可以由体积热容进行综合的表述。研究中鹅卵石的密度恒为 2548.3 kg/m³，当温度平均比热容为 514 J/(kg·K)时，温度平均体积热容为 1.31 MJ/(m³·K)。

综合对比下，填充温度平均热导率为 1.42 W/(m·K)和温度平均积热容为 1.31 MJ/(m³·K)储能材料的低温填充床有着最高的放冷量、充冷效率和焓效率。其充冷效率和焓效率分别为 96.96%和 91.41%。

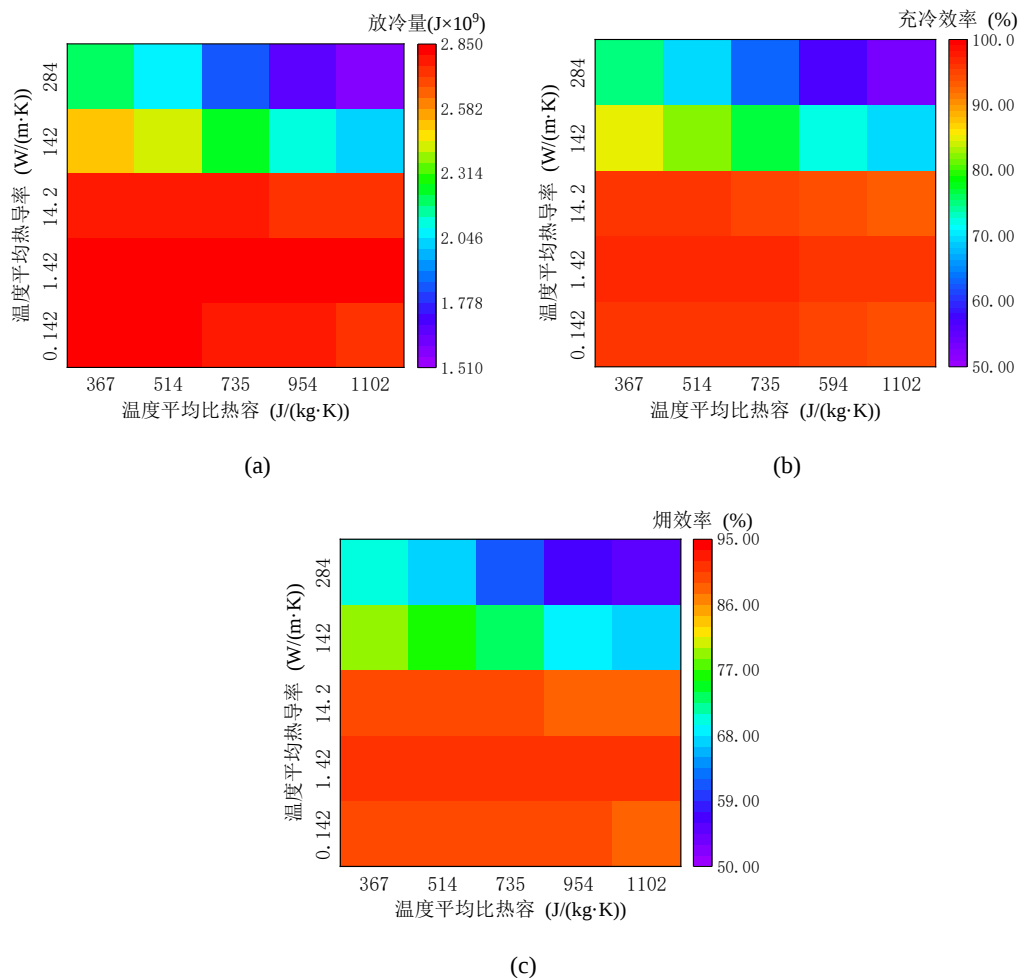


图 7 稳定循环中放冷量(a)、充冷效率(b)和焓效率(c)随储能材料温度平均热导率、温度平均比热容变化热图

3 结 论

储能材料参数显著影响着低温填充床的热工性能。研究基于改进了间隙换热系数的连续固相模型开展数值模拟研究,综合考虑了显热储冷材料热物性(热导率、比热容、体积热容)对颗粒内部导热、轴向热扩散、围护结构热耗散等的影响,观测场内温度分布规律,放冷量、充冷效率、焓效率等指标进行性能评价。得出结论如下:

- 1) 根据指定充储放冷运行工况,储冷材料的热导率存在最优值。填充平均热导率为 $1.42 W/(m \cdot K)$ 的低温填充床在第一次循环全阶段温跃层最小;稳定循环中,在充冷阶段和储冷阶段温跃层最小。不同比热容情况下,填充平均热导率为 $1.42 W/(m \cdot K)$ 的低温填充床均具有最优的热工性能。当储能材料温度平均热导率为 $142 W/(m \cdot K)$ 和 $284 W/(m \cdot K)$ 时各评价标准数值都较低,所以不推荐高热导率的储能材料。
- 2) 在材料导热率不高的前提下,储冷材料的比热容对填充床的热工性能影响较小。但鹅卵石与空气之间换热量以及床体热耗散的综合影响下,推荐温度平均体积热容为 $1.31 MJ/(m^3 \cdot K)$ 的储热材料。
- 3) 当储能材料的温度平均热导率为 $1.42 W/(m \cdot K)$ 和温度平均体积热容为 $1.31 MJ/(m^3 \cdot K)$

时，低温填充床在运行工况下有着最好的热工性能，其充冷效率和焓效率分别为 96.96%和 91.41%。

本研究揭示了显热储冷材料的热物性对填充床热工性能的影响，其结论可以用作低温显热填充床储冷介质的选材依据，并且对储热材料的耦合装填研究有一定的指导作用。

参考文献

- [1] WANG C, BIAN Y, YOU Z, et al. Dynamic analysis of a novel standalone liquid air energy storage system for industrial applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 245(114537).
- [2] 黄思远, 王晨, 梁婷, et al. 液态空气储能耦合综合能源系统热电联储联供优化配置研究 [J]. *储能科学与技术*, 1-13.
- [3] SHE X, WANG X, HAN P, et al. Enhancement of efficiencies of cryogenic energy storage packed bed using a novel Referred-Standard-Volume optimization method [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 224(
- [4] TAN H, WEN N. Numerical study on the thermodynamic performance of a packed bed cryogenic energy storage system [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 214(118903).
- [5] LIN X, WANG L, XIE N, et al. Thermodynamic analysis of the cascaded packed bed cryogenic storage based supercritical air energy storage system [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158(5079-85).
- [6] QU Y, LIN X, WANG L, et al. Cryogenic energy storage characteristics in cascaded packed beds [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73(
- [7] HÜTTERMANN L, SPAN R. Influence of the heat capacity of the storage material on the efficiency of thermal regenerators in liquid air energy storage systems [J]. *Energy*, 2019, 174(236-45).
- [8] DONALD A. NIELD, ADRIAN BEJAN. *Convection in Porous Media* [M]. Springer, New York, NY.
- [9] YANG B, BAI F, WANG Y, et al. Study on standby process of an air-based solid packed bed for flexible high-temperature heat storage: Experimental results and modelling [J]. *Applied Energy*, 2019, 238(135-46).
- [10] COMSOL Multiphysics(R); <<https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>>. [J].
- [11] ANTON M, CHRISTIAN W, DANIEL W. Experiment for modelling high temperature rock bed storage [J]. *Solar Energy Materials*, 1991, 1-4): 255-64.

地下空间储能技术发展现状及趋势

糜利栋 刘华

1 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院

摘 要 储能产业进入发展快车道，特别是地下空间储能对于新型储能产业的发展有着至关重要的作用。枯竭油气藏、盐穴、含水层等地下空间储能方面已取得了重要成果，形成了枯竭油气藏、盐穴、含水层等天然气地下储气库（简称“储气库”）配套技术，盐穴压缩空气储能、储氢技术，油气藏、含水层混合气（掺氢）储存等技术。地下空间分布广、空间大、安全性高、经济性好，是大规模长时储能的首选，特别是油气藏地下空间资源优势更加明显。地下空间储能将重点在枯竭油气藏储氢、储气库掺氢储存、储气库垫底气替换协同 CO₂ 封存、天然气藏储氢协同天然气开发机理及先导实验、油气藏储能协同 CO₂ 封存以及储氢库非氢气垫底气替换等新技术等。

关键词 地下空间；新型储能；油气藏；碳利用与封存；垫底气替换

NASICON 基固态电解质的结构调控与电化学性能研究

李子琛, 杨乃涛*

山东理工大学, 山东省淄博市张店区新村西路 266 号

1942825867@qq.com

摘要: 由于地球上钠资源丰富且价格低廉, 钠金属基固态电池在下一代电池中具有巨大潜力。然而, 室温下较低的离子电导率阻碍了 NASICON 基电解质的实际应用。基于此, 本工作通过 Sc 和 Zn 共掺杂同时实现了晶粒和晶界电导率的改善。Sc³⁺掺杂可以扩大钠离子的迁移瓶颈, Zn²⁺的掺杂则能降低菱形相 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ 的烧结温度。同时, 低价态的 Sc/Zn 掺杂, 可以产生更多的 Na 离子空位, 为了维持电解质体系的电荷平衡, 可以引入更多的 Na 离子, 这种双掺杂的协同效应显著提升了电解质的离子电导率, 并降低离子迁移活化能^[1,2]。这使得 NASICON 基电解质在室温下实现 $2.41 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的高离子电导率, 0.9 mA cm^{-1} 的临界电流密度和 4.9 V 的宽电化学窗口。此外, Na₃V₂(PO₄)₃/NASICON/Na 固态钠电池在 400 次循环中提供 105.7 mAh g^{-1} 的高初始容量和 88.40% 的出色容量保持率。

关键词: 钠离子电池; 固态钠电池; 固态电解质; NASICON;

参考文献:

[1] Jaschin P W, Tang C R, Wachsman E D. High-rate cycling in 3D dual-doped NASICON architectures toward room-temperature

sodium-metal-anode solid-state batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(2): 727-737.

[2] Ran L, Baktash A, Li M, et al. Sc, Ge co-doping NASICON boosts solid-state sodium ion batteries' performance[J]. Energy

Storage Materials, 2021, 40: 282-291.

基于有机框架固态电解质的结构设计及钠离子电池性能研究

闫迎春*

钠离子电池因钠资源丰富、成本低廉，且与锂具有相似的物理化学性质，在规模化储能领域展现出显著优势。然而，液态钠电体系仍面临两大核心挑战：能量密度低且面临易燃易爆风险。固态电解质的引入为电池技术开辟了“安全-能量”协同提升的新路径，通过消除有机电解液的可燃性，大幅提升了电池的安全性能。利用有机框架材料的可加工特性对电解质进行结构设计及界面调控^[1-2]，能有效降低界面阻抗、构建连续的离子传输网络，有望实现稳定的电极/电解质界面。

参考文献：

- [1] Yingchun Yan; Zheng Liu; Ting Wan; Weining Li; Zhipeng Qiu; Chunlei Chi; Chao Huangfu; Guanwen Wang; Bin Qi; Youguo Yan; Tong Wei; Zhuangjun Fan ; Bioinspired design of Na-ion conduction channels in covalent organic frameworks for quasi-solid-state sodium batteries, *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3066.
- [2] Yingchun Yan; Zheng Liu; Weining Li; Fan Feng; Xinhou Yang; Bin Qi; Min Gong; Zhiyuan Li; Changqing Wang; Tong Wei; Zhuangjun Fan ; Bioinspired design of vascularized glassy metal-organic frameworks electrolyte for quasi-solid-state sodium batteries, *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103892.

个人简介：



闫迎春，山东理工大学化学化工学院，讲师，博士毕业于中国石油大学（华东），导师，范壮军教授（国家万人）。参与发表 SCI 论文 20 余篇，申请国家发明专利 6 项，以第一作者及通讯作者在 *Nat. Commun.*, *Energy Storage Mater.*, *J. Colloid Interface Sci.*, *Chem. Sci.*, *Small* 等期刊共发表学术论文 7 篇。

可调控的碳重排与缺陷程度提升硬碳在钠离子电池中的可逆容量

张云龙，毕晓蕾，王世强
中石化青岛安全工程研究院

摘要

本研究通过激光和等离子体改性技术，精准调控硬碳材料的碳重排和缺陷浓度，显著提升了其在钠离子电池中的可逆容量。研究发现，经过激光和等离子体联合处理的硬碳材料（LOHC）表现出最优的电化学性能，其放电比容量达到 335 mAh/g，且具有较小的阻抗、快速的离子扩散速率和优异的循环稳定性。通过拉曼光谱、EPR、XRD 等表征手段，揭示了 LOHC 材料的结构特征，包括石墨微晶尺寸的调控、缺陷浓度的优化以及闭孔结构的改善。这些结构参数的优化有助于增强钠离子的吸附、插层和准金属团簇的形成，从而提升电池的倍率性能和循环稳定性。研究结果为高性能钠离子电池负极材料的设计提供了新的思路。

关键词：钠离子电池；硬碳；碳重排；缺陷调控

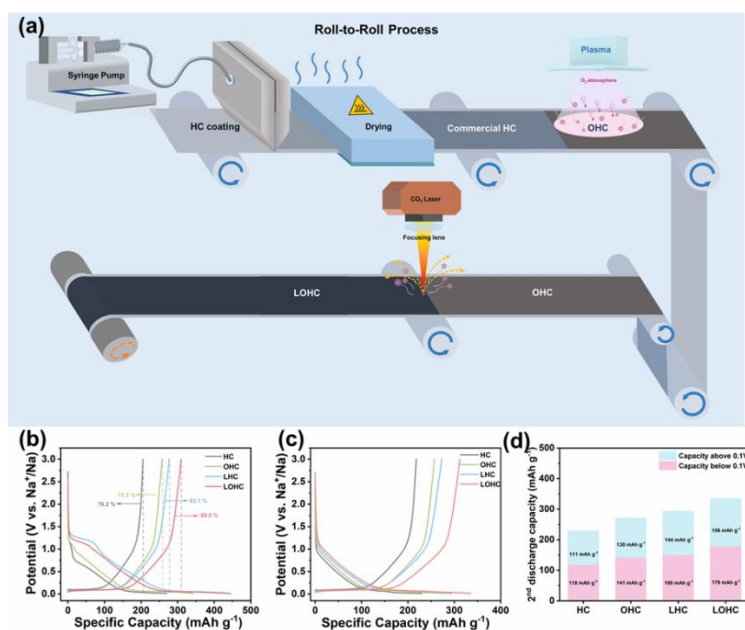


Figure 1 Laser/plasma modification of hard carbon materials for sodium ion batteries.

参考文献

[1] Bin Wang, Yazhen Yao, Wanli Wang, Yujie Xu, Yi Sun, Qiang Li, Han Hu and Mingbo Wu. Identifying the plateau sodium storage behavior of hard carbon through the spin state, Chemical Engineering Journal, 2024, 488, 151055.

面向钛基与锡基负极的高能量密度钠离子电池设计策略与优化机制

王春婷*

在钠离子电池中，高稳定的钛基负极受限于其较差的传质能力，而高容量的锡基负极受限于其严重的体积膨胀。作者使用超声与煅烧两步简单方法成功制备碳管复合的硫掺杂 TiO_2 分级微米片来构筑超厚电极，利用碳管优异的导电性和结构支撑作用，克服厚电极制备过程中的结构不稳定性，改善电极循环过程中的离子传输动力学，从而实现长距离快速传质与其作为钠离子电池负极材料的优异性能^[1]；使用相转化法实现高氟聚合物 PVdF-HFP 表面修饰，稳定微米级 Sn 负极在首次循环过程中的结构形变，原位衍生高稳定固体电解质中间相界面。这些面向微米级材料的改性策略均对提升电池能量密度具有一定的参考价值。

参考文献：

[1] Chunting Wang, Qian Yao, Mingyue Wang, et al. Highly Conductive Hierarchical TiO_2 Micro-sheet Enables Thick Electrodes in Sodium Storage. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33, 2301996.

个人简介：

王春婷，山东理工大学化学化工学院，讲师。山东省优秀毕业生。博士毕业于山东大学，研究方向为钠离子电池新型负极材料设计与制备与钠离子电池新型电解液、粘结剂开发及其相关界面化学。近年来，申请人以第一作者或共同第一作者身份在 *Adv. Funct. Mater.*、*J. Energy Chem.*、*J. Mater. Chem. A* 等期刊上发表论文 4 篇。



钠离子电池层状正极材料设计与储钠机理

袁涛，李鹏志，仇健，郑时有*

上海理工大学，上海，200093

*E-mail: syzheng@usst.edu.cn

钠离子电池（SIBs）因其原材料成本低且环境友好已成为经济实惠且安全的大规模能量储存替代技术。在 SIBs 的发展过程中，寻找合适的正极材料至关重要，以确保其具有较高的能量密度、快速电化学反应能力和长循环寿命，这对于 SIBs 的实际应用具有关键意义。在候选材料中，基于钠的层状过渡金属氧化物正极（NTMOs）由于其高理论容量和与锂离子电池（LIBs）层状正极材料相当的储能机制而显示出巨大的应用潜力。然而，NTMOs 在充放电过程中面临着相变复杂、多次循环导致颗粒开裂、高电位下晶格氧损失以及潮湿环境下的稳定性等挑战，这些问题直接影响了 NTMOs 正极材料的实际应用^[1]。我们团队通过优化制备方法、形貌控制、离子掺杂以及界面调节等技术，成功制备了一系列高性能的 NTMOs 正极材料。同时，我们提出了材料结构稳定化的机制，为提升 NTMOs 正极材料的电化学性能提供了指导和建议。

例如，我们考察了高价态离子如 Ta^{5+} 、 Sb^{5+} 在 NTMOs 结构和价态上的影响，发现其增加了 Ni、Fe 和 Mn 等元素低氧化态的比例，并且掺杂离子与氧的强结合能力提升了材料的结构稳定性，并增加了 Na^+ 扩散效率，有效提高了 NTMOs 的电化学性能^[2,3]。此外，我们提出一种称为“原子刀”的新技术，涉及在 NTMOs 晶格中引入较大半径的离子，如 La^{3+} ，利用结构应变阻碍晶界运动以获得纳米级 NTMOs 材料，进而提升钠离子扩散性能。我们同时发现相结构的竞争机制导致 La 与 Mn 易形成异质相结晶。这种异质相作为一层保护层，能够防止材料受到潮湿环境和电解质的侵害^[4]。另外，为获得界面保护和 Na 位掺杂的双重改性，我们采用湿化学法，使得 K^+ 引起原子表面重组形成了 K_3PO_4 和 $K_2Mn_4O_8$ 双层保护层，同时， K^+ 替代 Na 位点引入体相结构中，不仅可以扩大钠层晶格间距有利于 Na^+ 扩散，强的 K-O 键还可以作为“铆钉”来抑制循环过程中晶粒开裂^[5]。

通过我们课题组针对 NTMOs 的一系列改性机制研究，希望能为高性能钠离子电池及其更多领域的设计提供启示。

关键词：钠离子电池；层状氧化物正极材料；结构设计；储钠机制

参考文献

- [1] Li P, Yuan T, Qiu J, et al. A comprehensive review of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives[J]. Materials Science & Engineering R, 2025, 163: 100902.
- [2] Huang S, Sun Y, Yuan T, et al. Mitigating voltage decay of $O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ layered oxide cathode for sodium-ion batteries by incorporation of 5d metal tantalum[J]. Carbon Neutralization, 2024, DOI: 10.1002/cnl2.136.
- [3] Yuan T, Li S, Sun Y, et al. A High-Rate, Durable Cathode for Sodium-Ion Batteries: Sb-Doped $O3$ -Type Ni/Mn-Based Layered Oxides[J]. ACS Nano, 2022, 16(11): 18058-70.
- [4] Yuan T, Li P, Sun Y, et al. Refining $O3$ -Type Ni/Mn-Based Sodium-Ion Battery Cathodes via “Atomic Knife” Achieving High Capacity and Stability[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35: 2414627.
- [5] Yuan T, Sun Y, Li S, et al. Moisture stable and ultrahigh-rate Ni/Mn-based sodium-ion battery cathodes via K^+ decoration[J]. Nano Research, 2023, 16(5): 6890-6902.

国家自然科学基金(22379096)、国家重点研发计划(2023YFB250400)

无负极钠电池关键技术进展

王海燕*

单位：中南大学化学化工学院，湖南长沙 * wanghy419@csu.edu.cn

报告摘要/Abstract:

相比锂离子电池，钠离子电池在资源、成本、安全、功率性能、低温性能等方面都具有较大优势，且生产工艺兼容，可与锂离子电池形成互补，在两轮车、短程动力、混合动力、储能领域、工程装备领域应用前景广阔。但是钠离子电池能量密度偏低，为了开拓更广阔的应用空间，开发高比能钠电池是目前学术界和产业界关注的热点。因石墨和硅碳不能作为储钠负极，且主流硬碳材料仍面临成本较高，首次库伦效率和动力学性能较低，电芯胀气等问题，负极被认为是目前制约钠电产业发展的关键瓶颈。采用钠金属负极可构建高比能钠电池，但目前缺乏成熟的超薄钠箔生产工艺及相关电池制造技术，传统钠金属电池不具备商业前景。无负极钠电池直接使用改性的集流体，不需要负极活性材料，钠在集流体上直接沉积剥离，该技术可解决传统钠金属电池的痛点，能量密度更高，安全性更好，是非常有潜力的下一代电池技术[1]。然而，无负极钠电池负极界面存在严重的钠枝晶生长、死钠残留和不可逆SEI形成等问题，导致容量快速衰减。构建稳固的亲钠负极界面有望解决无负极电池存在的低沉积/剥离效率和钠枝晶等难题。我们团队近年来围绕集流体界面和电解液调控，致力于长寿命高比能无负极钠电池的开发。采用磁控溅射技术构建了亲钠且稳定的合金化界面，深入探究了亲钠界面的合金化程度、可逆性和体积变化等因素对钠沉积/剥离过程的影响规律，表征了合金化亲钠界面衍生的SEI膜的化学组分、微观结构和空间分布信息，建立了亲钠界面层结构-钠沉积行为及其衍生的SEI之间的相互关系，揭示了无负极钠电极集流体界面的稳定化机制[2,3]。

报告人简介/Biography（附个人照片）：



王海燕，中南大学化学化工学院教授，博士生导师，国家级青年学者，国际先进材料协会会员，香江学者，湖南省科技创新领军人才。近年来一直从事新能源材料、电池器件及资源绿色循环研究。目前以第一或通讯作者在 Nat. Commun., Angew. Chem. Int. Ed., Adv. Mater. 等国际知名期刊发表论文 180 余篇，论文已被他引 1.6 万余次，H 指数为 69。获授权国家发明专利 20 余项。获湖南省自然科学二等奖，重庆市科技进步一等奖等。曾获评中国高被引学者，中国化工学会侯德榜科技青年奖，全球华人化工学会“未来化工学者”奖，湖南省首届“我最喜爱的青年教师”等荣誉。

参考文献/Reference:

- [1] C Xie, H Wu, H Wang*, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 240036.
- [2] C Xie, H Wu, H Wang*, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2024**, 17, 4228-4237.
- [3] C Xie, K Liang, H Wang*, et al. *Adv Energy Mater.*, **2025**, DOI:10.1002/aenm.202500351.

Unveiling Solid-solid Contact States in All-Solid-State Lithium Batteries: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Viewpoint

Jin-Liang Li¹, Liang Shen¹, Zi-Ning Cheng¹, Chen-Zi Zhao¹, Xiang Chen¹, Rui Zhang^{2,*}, and Qiang Zhang^{1,*}

¹ Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China.

E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn (Q. Zhang); zr@hrl.ac.cn (R. Zhang)

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy; All-solid-state lithium batteries; Solid-solid contacts; Finite element method; Equivalent circuit model; Distribution of relaxation times

Highlights

All-solid-state lithium batteries (ASSLBs) are strongly considered as the next-generation energy storage devices for their high energy density and intrinsic safety. The solid-solid contact between lithium metal and solid electrolyte (SE) plays a vital role in the performance of working ASSLBs, which is challenging to investigate quantitatively by experimental approach. This work proposed a quantitative model based on the finite element method (FEM) for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) simulation of different solid-solid contact states in ASSLBs. With the assistance of an equivalent circuit model and distribution of relaxation times, it is discovered that as the number of voids increase, the contact resistance R_c grows and ultimately dominates the battery impedance. Through accurate fitting, inverse proportional relations between contact resistance R_c and $(1 - \text{porosity})$ was disclosed. This contribution affords a fresh insight into clarifying solid-solid contact states in ASSLBs.

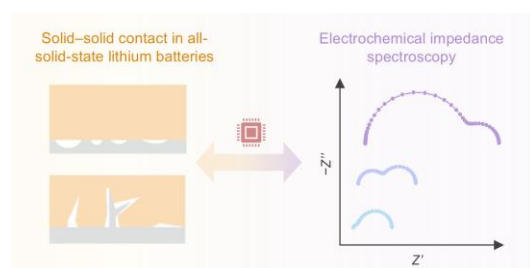


Fig. 1 Scheme of the correlation between solid-solid contact states and EIS simulation in ASSLBs.

Results and discussions

The full-cell EIS of the typical ASSLB Li|Li₆PS₅Cl|NCM811 was simulated through FEM (Fig. 2a) and compared with the experimentally measured EIS (Fig. 2b). Both the Nyquist plots of simulation and experiment comprise three parts: a small semicircle at high-frequency region that corresponds to the interfacial contact, a large semicircle at medium and low-frequency region that corresponds to the charge transfer process, and a low-frequency region line that corresponds to the diffusion process. The simulated and experimental Nyquist plots are in good agreement, especially at the high-frequency region.

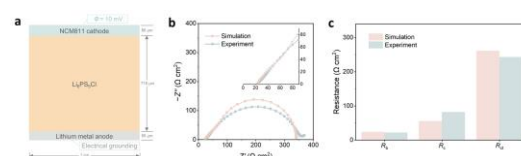


Fig. 2 The finite element method model of electrochemical impedance spectroscopy for all-solid-state lithium batteries. (a) The scheme of the constituent and boundary state of the model; (b) the Nyquist plot of simulated and experimental results; (c) ECM fitting of the bulk resistance, contact resistance, and charge transfer resistance for simulated and experimental EIS.

The resistances of bulk, contact, and charge transfer for simulation and experiment are contrasted in Fig. 2c. The R_b values are both in the range of 20–25 $\Omega \text{ cm}^2$, R_c in the range of 55–85 $\Omega \text{ cm}^2$, and R_{ct} in the range of 240–270 $\Omega \text{ cm}^2$ for simulation and experiment. The three resistance values of simulation and experiment exhibit good match, which confirms that the model can accurately reflect the impedance of Li|Li₆PS₅Cl|NCM811 and can be applied to explore the relationship between solid-solid contact states and EIS.

The EIS of different void porosities was simulated by the model. As the lithium void porosity increases, the semicircle representing the contact in EIS Nyquist plots is enlarged and the contact resistance R_c is increased (Fig. 3a). Furthermore, the DRT analysis of porosity between 0% and 100% was performed. As the porosity increases, the peaks of R_b and $R_{\text{diffusion}}$ show no significant change but the peak of R_c increases remarkably especially when the porosity is >60% (Fig. 3b).

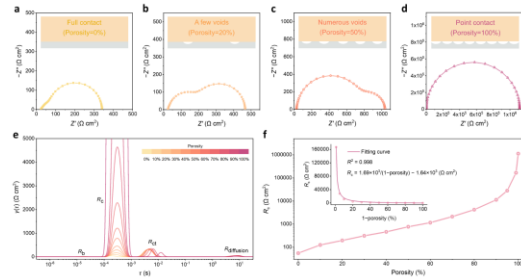


Fig. 3 The simulation of EIS and the related DRT and ECM analyses for different void porosities. (a–d) Schemes and Nyquist plots of four typical scenarios at Li|SE interface: full contact (porosity = 0%), a few voids (porosity = 20%), numerous voids (porosity = 50%), and point contact (porosity = 100%); (e) the DRT plots of different porosities ranging from 0% to 100%; (f) the relationship between contact resistance R_c and porosity. The inset represents the result of the inverse proportion function fitting.

Additionally, ECM fittings were conducted. When the extreme case point of porosity=100% is removed, and the R^2 of fitting reaches R_c exhibits an inverse

proportional function with (1–porosity) 0.998. The empirical fitting expression can be expressed as $R_c = 1.69 \times 10^3 / (1 - \text{porosity}) - 1.64 \times 10^3$ (Fig. 3c).

Conclusions

A 2D simulating model based on the finite element method for EIS simulation of different solid-solid contact states in ASSLBs has been proposed. We simulated the EIS of Li|Li₆PS₅Cl|NCM811 ASSLB, which corresponds well with the experimental results. Based on this model, EIS of different solid-solid contact states can be reproduced through simulation. With the aid of ECM and DRT, correspondence between contact states at the Li|SE interface and EIS was established. A relationship between R_c and (1 – porosity) obeys the inverse proportional relation after fitting. This contribution affords a fresh approach to clarifying solid-solid contact states in ASSLBs. With these proposed quantitative rules, researchers can infer and diagnose the actual solid-solid contact states in ASSLBs from their EIS results. It is expected to inspire more attempts using simulation and computational tools to investigate interfacial problems of ASSLBs and give helpful guidance to design advanced ASSLBs with expected performance.

* *Supplementary materials can be available from the authors.*

电极在电化学离子脱嵌过程中的化学应变表征与分析

李锴锴

哈尔滨工业大学（深圳）

E-mail: likaikai@hit.edu.cn

通过搭建一套自制的原位测量装置，我们测量了石墨电极在锂离子嵌入-脱嵌过程中的化学应变，以及 CNT/VOOH 电极在锌离子嵌入-脱嵌过程中的化学应变。结合电化学-力学模型，确定了 Li^+ 或 Zn^{2+} 的在电极中的偏摩尔体积。结果表明，在相同的名义荷电状态下，提高测试温度会降低化学应变；同时，由于 CNT 的引入，锌离子嵌入引起的化学应变得到了有效缓解，从而使 CNT/VOOH 具有优异的循环稳定性。

References

- [1] Zeyu Xu, Xiuling Shi, Xiaoqiang Zhuang, Zihan Wang, Sheng Sun, Kaikai Li*, Tong-Yi Zhang*. Chemical Strain of Graphite-Based Anode during Lithiation and Delithiation at Various Temperatures. Research 2021, 2021, DOI:10.34133/2021/9842391.
- [2] Xiuling Shi, Yuchuan Sun, Yibo Weng, Xiaoying Long, Tongxing Lei, Jianli Zhou, Deping Li, Jin Zhang, Yan Huang*, Lijie Ci, Kaikai Li*, Tong-Yi Zhang*. Operando chemical strain analysis of CNT/VOOH during zinc insertion in Zn-ion batteries. Energy & Environmental Science 2023, 16: 4670-4678.

基于双向长短时记忆网络的锂离子电池健康状态预测研究

张云龙, 毕晓蕾, 王世强
中石化青岛安全工程研究院

摘要

随着可再生能源的快速发展, 锂离子电池在能量存储系统中的重要性日益增加。然而, 电池的容量衰减及性能退化等问题, 给储能系统的安全性与可靠性带来了挑战。本研究采用随机森林 (RF)、长短期记忆网络 (LSTM) 及双向 LSTM (Bi-LSTM) 模型, 进行锂离子电池的健康状态 (SOH) 预测, 旨在为电池健康管理提供精确的预测工具。通过对电池单体、电池模块及考虑环境因素的多重数据预处理, Bi-LSTM 模型在精度上表现最佳, 能够有效捕捉时间序列数据中的长期依赖关系, 提升预测的准确性。此外, 研究还探讨了充放电速率和平台电压等关键影响因素的引入, 进一步优化了模型性能。本研究的结果为未来电池健康监测和储能系统的安全保障提供了科学依据, 有望推动储能安全领域的技术进步。

关键词: 锂离子电池; 健康状态; 双向长短时记忆网络

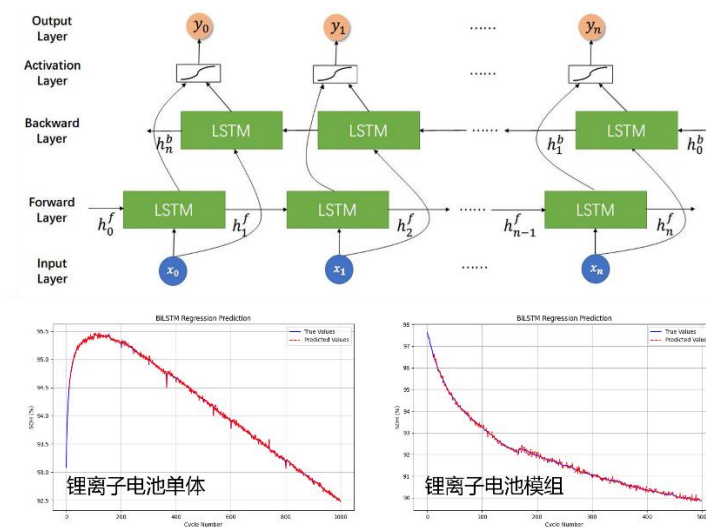


Figure 1 State of Health Estimation for Lithium-ion Batteries and Modules Based on Bidirectional Long Short-Term Memory Networks.

参考文献

[1] Yongzhi Zhang, Xinhong Feng, Mingyuan Zhao and Rui Xiong, In-situ battery life prognostics amid mixed operation conditions using physics-driven machine learning. Journal of Power Sources, 2023, 577, 233246.

金属离子电池材料理论设计与模拟

方国勇*

温州大学化学与材料工程学院，温州，325035

*Email: fanggy@wzu.edu.cn

摘要：金属离子电池作为一种高效、便捷的能量存储装置，被广泛应用于电子设备、电动汽车等领域。报告主要包括 NaRhO_2 正极材料和 $\text{Ta}_{n+1}\text{C}_n$ MXene 负极材料的结构、掺杂与储能机理。研究结果对钠离子电池正极材料和金属离子电池负极材料的设计和开发具有一定的指导意义。

锂电池局部高浓度电解液及其与电极界面多尺度模拟

吴其胜*

苏州实验室, 江苏省苏州市, 215123

*Email: qisheng_wu@foxmail.com

局部高浓度电解液 (LHCE) 作为一种新型锂电池电解液, 对于高容量电极材料 (如锂金属、高压三元正极等) 展现出优异的循环性能。LHCE 由在高浓度电解液 (HCE) 中添加低粘度的非溶剂化稀释剂 (non-solvating diluent) 获得。作者通过分子动力学模拟等计算及实验手段发现 LHCE 展现出一种特殊的类胶束结构 (micelle-like structures), 这不同于传统的低浓度电解液 (LCE) 和 HCE 中均匀分布的离子传输介质。^[1]

作者发现, 在 LHCE 的类胶束结构中, 溶剂分子扮演锂盐和非溶剂化稀释剂之间表面活性剂的角色。溶剂与非溶剂化稀释剂之间的互溶性以及锂盐在溶剂中的可溶性导致 LHCE 形成类胶束结构。在该结构中, 锂盐-溶剂团簇结构和非溶剂化稀释剂之间形成一个界面层, 并且在锂盐-溶剂团簇结构的中间区域比边缘区域有着相对更高的局部锂盐浓度。锂盐、溶剂和非溶剂化稀释剂形成的组分可以由一个三元相图来描述, 锂盐-溶剂、锂盐-稀释剂和溶剂-稀释剂之间的相互作用共同决定了 LHCE 的溶剂化结构。

类胶束结构只形成于特定的浓度区间 (临界胶束浓度, CMC) 并决定了 LHCE 的结构和电导率。锂盐、溶剂和稀释剂之间的相互作用依赖于温度, 使得一类特殊的 LHCE 在室温下相比于较低温和较高温有着更高的局部锂盐浓度。

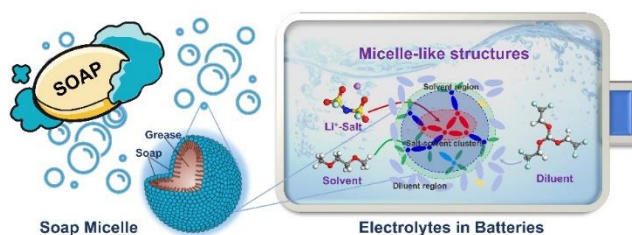


Fig. 1 Micelle-like structures in localized high-concentration electrolytes (LHCE)

此外, 作者研究了 LCE, HCE 和 LHCE 在电极表面形成的电双层 (EDL) 结构及其对固体电解质界面 (SEI 膜) 形成的影响。研究发现, 传统的一维 Stern 双电层模型 (包含吸附阳离子层及由离子、溶剂和稀释剂组成的扩散层) 未能准确描述 LHCE 的异质性特征。LHCE 中固有的类胶束结构在双电层内得以保留, 可划分为富 Li^+ 的盐-溶剂团簇区域和贫 Li^+ 的稀释剂区域。值得注意的是, 虽然稀释剂区域在双电层内仍含有少量 Li^+ , 但在 LHCE 体相中该区域完全不含 Li^+ 。这是由于 TFEO 在体相电解液中因空间位阻效应无法形成完整的溶剂化壳层, 而在电极表面附近仅需部分溶剂化壳层。稀释剂区域 Li^+ 的出现对双电层构建十分必要, 因为 TFEO 分子自身无法有效屏蔽带电表面的电荷。同时, 双电层中 Li^+ 的结合作用会提高 TFEO 的还原电位, 这突显了异质双电层结构对 SEI 形成的重要影响。本工作不仅拓展了双电层理论的发展, 也为设计用于高性能可充电电池的新型 LHCE 提供了理论指导。^[2,3]

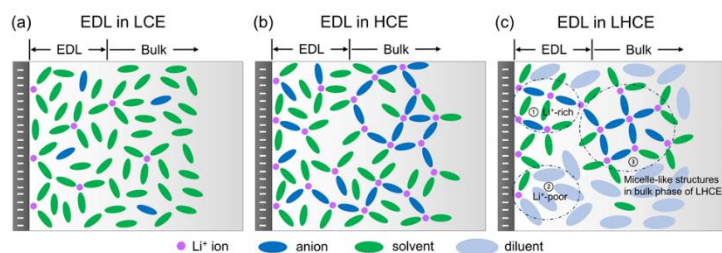


Fig. 2 Schematics of EDL structures in LCE (a), HCE (b), and LHCE (c) near the negatively charged electrode.

关键词： 锂电池；局部高浓度电解液；双电层；固体电解质界面；多尺度模拟

参考文献

- [1] Corey Efaw, Qisheng Wu, Ningshengjie Gao, et al. *Nat. Mater.* **2023**, **22**: 1531.
- [2] Qisheng Wu, Matthew T. McDowell, Yue Qi. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, **145**(4): 2473.
- [3] Qisheng Wu and Yue Qi. *Energy Environ. Sci.* **2025**, under revision.

锂键与 AI 赋能电池材料开发

Qiang Zhang*

*Beijing Key Laboratory of Complex Solid State Batteries,
Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification (CCEE),
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*
zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

Lithium bonds, analogous to hydrogen bonds, exhibit unique properties due to lithium's weak metallic nature, offering exciting potential for lithium battery applications. This talk will delve into the concept of lithium bonds, exploring their underlying chemistry and how they can be harnessed to design new battery material combining with emerging artificial intelligence and further improve battery performances. Specifically, solid electrolytes combined with high-voltage Li-rich Mn-based cathodes and anode-free cell designs hold significant promise for high-energy-density and high-safety systems. However, challenges such as interfacial oxygen escape and unstable anode morphology continue to hinder their widespread applications. To address these issues, we have developed a fluoropolyether-based solid polymer electrolyte featuring a novel anion-rich solvation structure, which stabilizes the interface and enhances cycling stability. The resulting pouch cell demonstrates an ultra-high energy density (604 Wh/kg, 1027 Wh/L) and excellent safety under a nail penetration at a full charge condition, advancing solid-state battery technology and paving the way for safer, higher-energy systems.



Prof. Qiang Zhang is a full professor at Tsinghua University. He held the Newton Advanced Fellowship from Royal Society, UK and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars. He is the dean of Department of Chemical Engineering, Tsinghua University. He is selected as highly cited researchers at 2017-2024 by Clarivate Analytics. His current research interests are advanced energy materials and energy chemistry, including dendrite-free lithium metal anode, lithium sulfur batteries, and electrolyte, especially the structure design and full demonstration of advanced

energy materials in working devices. His h-index is 166 now. He is the Editor-in-Chief of EES Batteries, Advisor Editor of Angew. Chem., Associate Editor of J Energy Chem. He is sitting on the advisory board of Joule, Chem Soc Rev, Matter, Adv Funct Mater, ChemSusChem, J Mater Chem A, Chem Commun, Energy & Fuels, and so on. He is the deputy head of the expert group on energy storage and smart grid of the national key research and development plan. He has won the first prize of Natural Science of the Ministry of Education, the first prize of Fundamental Science of the Chemical Engineering Society.

人工智能驱动的固态电池材料研究

侯廷政^{1,*}

¹清华大学深圳国际研究生院, 材料研究院, 广东省深圳市南山区, 518055, 中国

*Email: tingzhenghou@sz.tsinghua.edu.cn

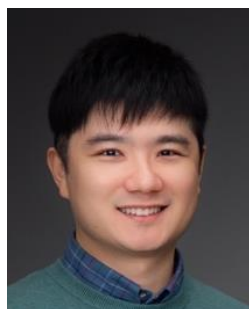
摘要: 发展先进的固态电解质材料有望推动高能量密度、高安全固态锂金属电池的实际应用。传统的无机和聚合物固态电解质存在界面兼容性差、电化学稳定性差和离子导电率低等难以克服的问题。因此, 研究界面和有机无机混合相的离子输运机制对于设计新型固态电解质材料至关重要。通过实验手段对材料进行原位微观表征技术较为困难、成本较高。因此, 我们采用先进的理论和数据驱动的方法开展系统性离子输运机理和材料筛选设计研究。首先, 通过发展固态电解质多尺度模拟和高通量计算方法, 揭示了有机无机混合相中“溶剂辅助跳跃”离子输运新机理, 提出了构筑和调控局域不饱和金属位点的材料设计新策略。其次, 通过发展无机晶体材料界面结构生成和优化方法, 实现了任意固态界面低能量稳态结构的高效搜索, 为理论研究界面离子输运行为和稳定性提供了重要基础。最近, 我们建立了固态电池材料电化学稳定数据库, 运用先进的人工智能方法, 推动固态电池材料的准确性质预测和新材料结构生成。

关键词: 固态电池; 离子输运; 材料界面; 高通量计算; 人工智能

参考文献

- [1] **Hou, T.***; Xu, W.[‡]; Pei, X.; Jiang, L.; Yaghi, O. M.*; Persson, K. A.* Ionic Conduction Mechanism and Design of Metal–Organic Frameworks Based Quasi-Solid-State Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, *144*, 13446–13450.
- [2] Guo, S.[‡]; Tan, S.[‡]; Ma, J.; Chen, L.; Yang, K.; Zhu, Q.; Ma, Y.; Shi, P.; Wei, Y.; An, X.; Ren, Q.; Huang, Y.; Zhu, Y.; Cheng, Y.; Lv, W.; **Hou, T.***; Liu, M.*; He, Y.*; Yang, Q.; Kang, F.* Dissociation mechanism of lithium salt by BaTiO₃ with spontaneous polarization. *Energy Environ. Sci.* 2024, *17*, 3797–3806.
- [3] Zhu, Y.[‡]; Lao, Z.[‡]; Zhang, M.[‡]; **Hou, T.***; Xiao, X.; Piao, Z.; Lu, G.; Han, Z.; Gao, R.; Nie, L.; Wu, X.; Song, Y.; Ji, C.; Wang, J.; Zhou, G.* A locally solvent-tethered polymer electrolyte for ultra-long-life lithium metal batteries. *Nat. Commun.* 2024, *15*, 3914.

报告人简介:



侯廷政, 清华大学深圳国际研究生院助理教授、特别研究员、博士生导师。长期致力于能源材料理论计算与设计、高通量计算和人工智能在材料科学中的应用研究, 近年来共发表相关领域学术论文 40 余篇, 其中(共同)通讯及第一作者论文 17 篇, 包括 Nat.

Commun.、J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.、Adv.

Mater.、Energy Environ. Sci.等高水平国际期刊, 论文总被引 7,800 余次, ESI 高被引论文 10 篇, h 因子 22。曾获 2019 年教育部自然科学奖一等奖、2018 年英国物理学会中国高被引作者奖和 2022 年

度国家优秀自费留学生奖学金。现主持国家自然科学基金、广东省自然科学基金、深圳市自然科学基金、深圳市高等院校稳定支持计划等项目。担任 Energy Mater. Devices、MGE Advances 期刊青年编委和 Nat. Catal.、Nat. Commun.、J. Am. Chem. Soc.、Adv. Funct. Mater.等国际期刊审稿人。长期担任美国材料基因组计划龙头项目 Materials Project 核心开发者, 贡献核心代码 8 万余行。

数据驱动的锂电池电解液设计

摘要

在众多储能技术中，锂电池由于具有能量密度高的优势而被广泛使用。随着社会的发展和应用场景的拓宽，人们对锂电池的要求也逐渐提高，期望其能够具有更高能量密度、更快充电速度、更宽使用温域和更长使用寿命等。电解液是电池的核心组成部分，如同“血液”般发挥连接正、负极和传输锂离子的重要作用，直接决定体相离子传输性质和电极-电解液界面性质等，从而显著影响电池的实际能量密度、倍率性能、工作温度和循环稳定性。因此，设计先进电解液是构建下一代锂电池的重要途径。然而电解液的设计开发面临着化学规律复杂、备选分子空间维度高、多组分强耦合优化难的极大挑战，迫切需要新的研究方法以实现理性、高效的电解液设计。

本工作结合多尺度模拟计算、人工智能技术和实验表征方法，从构效理解、性质评估、分子设计三个方面进行数据驱动的锂电池电解液设计。首先解析电解液结构和性质的关系，明确制约性质的关键结构因素^[1, 2]；进一步开发高通量计算电解液性质的方法，为电解液设计提供评价指标^[3]；最后运用高通量计算方法构建电解液物性数据库，在此基础上针对快充电解液添加剂分子设计目标，采用人工智能生成模型反向设计的方法，推荐潜在分子用于实验验证，实现理性、高效的电解液设计。

参考文献：

- [1] X. Chen, N. Yao, B.-S. Zeng, Q. Zhang, *Fundam. Res.* **2021**, *1*, 393 – 398.
- [2] N. Yao, S.-Y. Sun, X. Chen, X.-Q. Zhang, X. Shen, Z.-H. Fu, R. Zhang, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210859.
- [3] N. Yao, L. Yu, Z.-H. Fu, X. Shen, T.-Z. Hou, X. Liu, Y.-C. Gao, R. Zhang, C.-Z. Zhao, X. Chen, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305331.

【个人简介】

姚楠，本科毕业于苏州大学，现为清华大学化学工程系博士研究生，主要研究方向为采用多尺度模拟与人工智能方法研究电解液微观化学机制和设计电解液分子。目前已在 *Chem. Rev.*, *Angew. Chem.*, *Chem* 等期刊发表多篇 SCI 论文。

【研究方向】

锂电池电解液分子设计

水系离子电池电极及界面的虚拟开发与改性研究

郑玉杰¹

1 重庆大学能源与动力工程学院, 重庆, 400044

* E-mail: zhengyujie@cqu.edu.cn

摘要: 随着化石能源的日益枯竭和“碳达峰”、“碳中和”的双碳战略目标持续推进, 全球能源格局正在发生由依赖传统化石能源向追求清洁高效能源的深刻转变。储能技术是促进我国乃至全球能源结构调整的核心支撑技术。作为近年来新兴的储能器件, 以水系锌离子电池为代表的水系离子电池因具有高能量密度、低成本、绿色环保、价格低廉、安全无污染和安全性好等特性吸引了极大研究兴趣, 被认为是最具前景的下一代电池候选者之一。然而, 传统的开发模式涉及包括材料合成、物理表征、器件组装和电化学测试等环节, 整个研发过程耗时、耗力、效率较低。数据驱动研究方式的出现为储能机制的认识和寻找有潜力的新型水系离子关键材料提供了新的机遇。本报告将汇报本组基于数据驱动、密度泛函理论等计算方法对水系离子电极及其界面筛选及其结构稳定性、储能反应机理、离子输运动力学等物性研究的一些初步探索, 为候选开发新型高性能水系离子关键材料提供理论参考。

关键词: 第一性原理计算、机器学习、二维材料、固液界面、离子电池

用于高性能固态电解质高效设计的多模态计算工具包

张俊东¹, 张睿², 李凌萱^{3,4}, 李锦梁^{1,5}, 兰东英¹, 陈翔¹, 赵辰孜¹, 黄佳琦^{3,4}, 张强*,
1

¹ Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification (CCEE), Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.

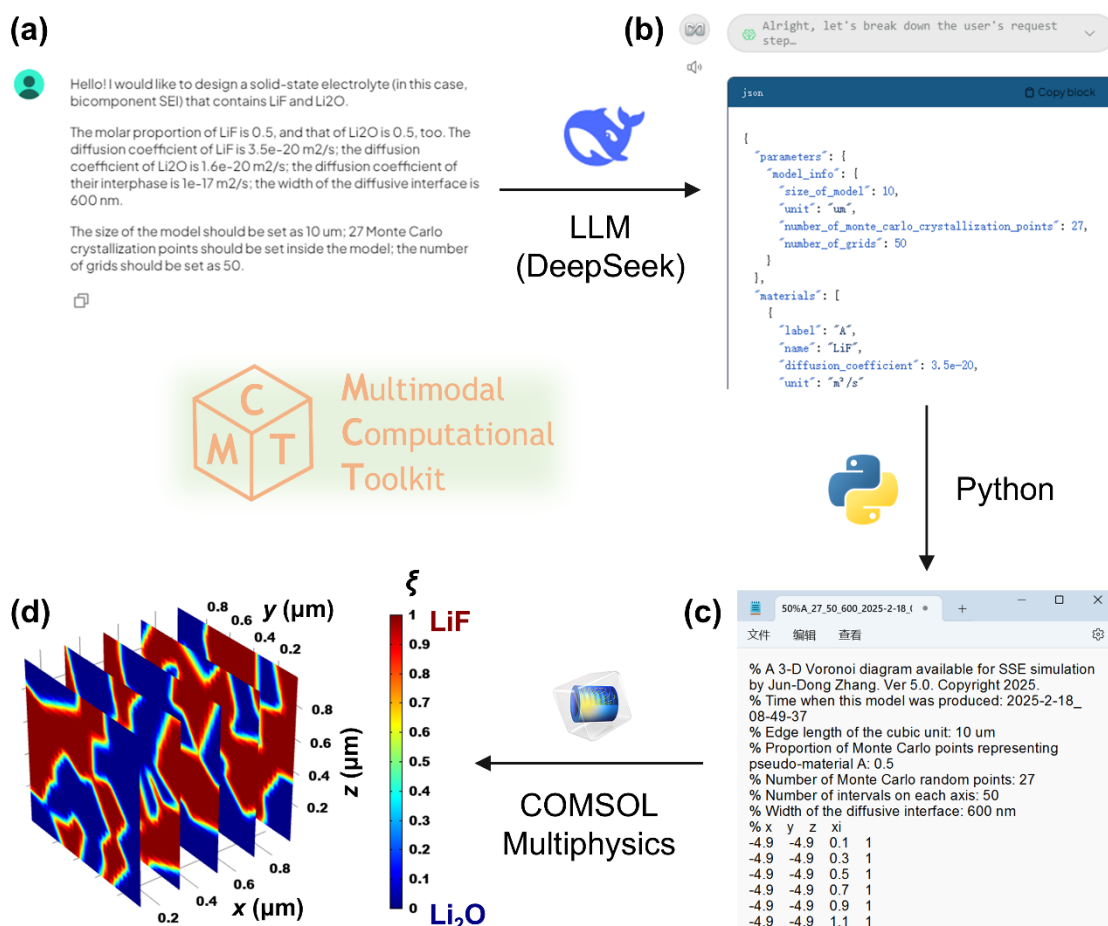
² Huairou Laboratory, Beijing, China.

³ School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China.

⁴ Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, China.

⁵ Tanwei College, Tsinghua University, Beijing, China.

*通讯作者: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn



摘 要

开发高性能固态电解质对于克服固态电池实用化面临的挑战至关重要。本工作设计了一套多模态、跨平台、自动化的计算工具包，该工具包集成了多种工具，形成了高效设计具有所需特性固态电解质的完整工作流。利用该工具包，研究者可以从使用自然语言叙述的设计需求出发，便利地预测不同固态电解质配方的性能；通过大语言模型、计算程序和有限元仿真平台的接续运行，可以成功提出相应设计策略。随着理论计算和人

人工智能技术的迅猛发展，该工具包将不断更新，以满足先进电池设计的最新需求。

关键词： 固态电解质；扩散系数；大语言模型；有限元法；多模态计算

A Multimodal Computational Toolkit for Efficient Design of High-Performance Solid-State Electrolytes

Jun-Dong Zhang¹, Rui Zhang², Ling-Xuan Li^{3, 4}, Jin-Liang Li^{1, 5}, Dong-Ying Lan¹,
Xiang Chen¹, Chen-Zi Zhao¹, Jia-Qi Huang^{3, 4}, Qiang Zhang^{*, 1}

¹ *Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification (CCEE), Beijing
Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology,
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China.*

² *Huairou Laboratory, Beijing, China.*

³ *School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology,
Beijing, China.*

⁴ *Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of
Technology, Beijing, China.*

⁵ *Tanwei College, Tsinghua University, Beijing, China.*

*Corresponding author: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

Abstract

High-performance solid-state electrolytes are indispensable for overcoming the grand challenges that hinder the practical application of solid-state batteries. In this contribution, a multimodal, automated, and cross-platform computational toolkit which has integrated multiple tools to form a complete workflow is presented for efficient design of solid-state electrolytes with desired properties. Taking advantage of the toolkit, predicted properties of different solid-state electrolyte recipes can be conveniently acquired starting from the requirement narrated in natural language by the researcher. With the consecutive operations of the large language model, the computation program, and the finite-element simulation platform, the corresponding design strategy can be successfully proposed. With rapid and profound development of theoretical computation and artificial intelligence techniques, this toolkit is expected to evolve continually to meet the up-to-date demands of advanced battery design.

Keywords: solid-state electrolyte, diffusion coefficient, large language model, finite-element method, multimodal computation

知识与数据双驱动的人工智能模型预测电池电解液性质

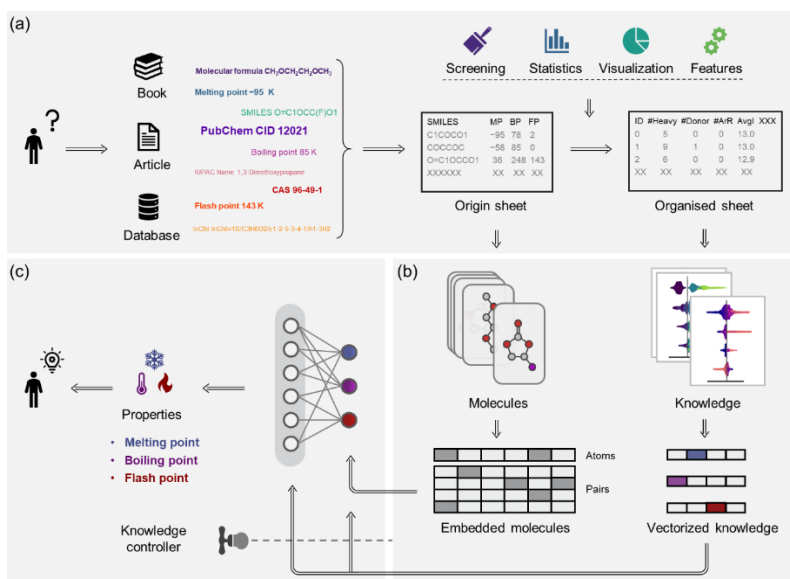
高宇辰 工作单位：清华大学
gyc22@mails.tsinghua.edu.cn

摘要：

随着科技的发展，电池已广泛应用于电动汽车、智能手机和笔记本电脑等领域，成为现代社会不可或缺的能源储存设备。电池的核心部分包括电解液，其物理化学性质直接影响电池性能。然而，电解液分子种类繁多，传统的试错研究方法效率低下，亟需突破。人工智能为此提供了有效工具，能够高效预测电解液性质，加速新分子的筛选与发现。

对于开发宽温域电解液而言，高通量获取电解液分子的熔点、沸点和闪点等关键物性至关重要。然而，模拟相变过程通常需要耗费大量时间和计算资源，且准确捕捉体系的平衡状态存在一定难度，从而影响了预测的精度。对于闪点而说，其预测不仅需要模拟物质的蒸发过程，还需考虑其与空气形成可燃混合物的温度，复杂性极高。当前对于熔点、沸点和闪点等物性的高效预测方法尚显不足，因此亟需开发更加高效且精确的预测模型。

我们开发了一种知识与数据双驱动的二次电池电解液分子性质预测框架——KPI（Knowledge-based electrolyte Property prediction Integration Framework，基于知识的电解液性质预测集成框架）。该框架不仅精确预测了电解液分子的关键性质，还深化了对分子构效关系的理解，为人工智能与领域知识的深度融合提供了新路径。KPI 框架首先收集并整理了大量电解液分子的结构和性质数据，自动整理成结构化数据集。通过可解释的机器学习算法，框架从微观角度探索了分子的构效关系，并将这些发现的知识嵌入到最终的预测模型中。KPI 框架在熔点、沸点和闪点的预测中分别实现了 10.4、4.6 和 4.8 K 的低平均绝对误差（MAE）。此外，KPI 在 20 个测试数据集中的 18 个达到了先进的预测结果。通过分子近邻搜索和高通量筛选，团队还成功预测了 29 个潜在适用于宽温域和高安全性的电池场景下的分子，其中一些分子已被文献证实具有优异性能，为电解液分子智能设计提供重要指导。



知识和数据双驱动的二次电池电解液分子性质预测框架

参考文献

- (1) Gao, Y.-C.; Yao, N.; Chen, X.; Yu, L.; Zhang, R.; Zhang, Q. Data-Driven Insight into the Reductive Stability of Ion–Solvent Complexes in Lithium Battery Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23764–23770.
- (2) Gao, Y.-C.; Yuan, Y.-H.; Huang, S.; Yao, N.; Yu, L.; Chen, Y.-P.; Zhang, Q.; Chen, X. A Knowledge–Data Dual-Driven Framework for Predicting the Molecular Properties of Rechargeable Battery Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, DOI: 10.1002/anie.202416506.

CO₂介导的铁-空气跨季节长时储能系统

史和邦¹, 张会刚^{1,2}, 朱庆山^{1,2,*}, 范运淼^{1,2}

¹中国科学院过程工程研究所介科学与工程全国重点实验室, 北京市海淀区中关村北二街 1 号,

100190

²中国科学院大学化学工程学院, 北京市怀柔区怀北镇怀北庄 380 号, 101408

摘 要: 根据中国电力科学研究院对国内未来光伏风电占比的发展预测, 预计 2035 年即会出现明显的季节性波动, 冬季最长连续缺电时间大于 100 h, 因此应该发展大规模的储能策略, 配合现有储能手段, 适应这种变化。通过对不同储能手段的经济性和储量进行核算后可知, 化学储能是最有前景的方案之一, 而作为当今世界应用规模最大的金属, 铁不仅具有良好的资源性, 同时也具有良好的能源性, 体积能量密度与汽油媲美。当前对铁能源的利用研究主要有三类, 液流电池、空气电池和金属液流混合电池, 但目前尚无可行性较高的绿铁长时储能策略。基于全流程原子守恒, 我们提出了一种以 CO₂ 为介导的 Fe-空气电池系统, 兼具大规模部署和分布式储能的优点, 为跨季节长时储能提供了新的思路。

关键词: 跨季节储能; 铁-空气电池; CO₂介导

*通讯作者: 朱庆山, 研究员, 主要从事流态化科学原理, 矿产资源利用等领域研究, 邮箱: qszhu@ipe.ac.cn

电解精炼高纯铁

杨埔衡*, 乔玉龙

(中国科学院过程工程研究所, 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190)

摘要: 由于其优异的磁性能、高机械加工性能、出色的耐腐蚀性以及生物相容性好等特点, 高纯铁 (纯度 $\geq 4\text{N}$) 在电磁材料、航空航天、生物医疗以及汽车制造领域有着广阔的应用前景。在氢气还原法、电解精炼法、真空熔炼法、区域熔炼法等众多提纯方法中, 水溶液电解铁精炼法具有能耗低、高效除杂、环境友好等优势。但电解液中 Fe^{2+} 容易被氧化为 Fe^{3+} , 同时析氢副反应(HER)会导致电解液局部 pH 升高, Fe^{3+} 形成的沉淀会附着在沉积铁表面造成杂质夹带。本文从电解液结构调控的角度出发, 通过在电解液中引入析氢抑制剂, 破坏电解液中氢键网络, 改变 Fe^{2+} 络合环境, 促进了阴极铁的均匀生长, 有效抑制了阴极沉积铁过程中的 HER 副反应, 电流效率可达 98.7%, 成功制备出了 4N 级高纯铁。

关键词: 高纯铁、电解精炼、析氢抑制

含氮化合物的催化合成及其性能研究

于锋^{1,2}¹石河子大学 化学化工学院 兵团化工绿色过程重点实验室, 石河子 832003²石河子大学 兵团工业技术研究院, 石河子 832003

E-mail: yufeng05@mail.ipc.ac.cn (F. Yu)

摘要: 针对传统哈伯-博施法合成氨能耗高、污染大的问题, 提出了一种低温常压下一氧化氮加氢催化合成氨的新方法。研究发现, 以 NO 为氮源, 采用 H₂ 作为还原剂, FeCu/TiO₂ 催化剂在 350 °C 和常压下表现出优异的 NO 转化率 (80.0%) 和 NH₃ 选择性 (97.7%), 为合成氨工业的可持续发展提供了新思路。此外, 开发了 CuNi_{0.75}-MOF/NF 电极材料作为 NO₃RR 高效催化剂, 在 -1.0V (vs.RHE) 条件下, 该催化剂展现出 95.88% 的法拉第效率和 51.78 mg h⁻¹ cm⁻² 的氨产率。通过 15N 同位素标记实验、1H 核磁共振法和比色法定量分析, 以及原位 FTIR、DEMS 和 DFT 计算等手段, 揭示了 NO₃RR 反应途径及催化剂的协同催化作用机制, 为 NF 上原位生长 MOF 材料催化剂应用于 NO₃RR 领域提供了新思路。

关键词: 合成氨; 一氧化氮氨气; 氮还原反应; 电化学催化

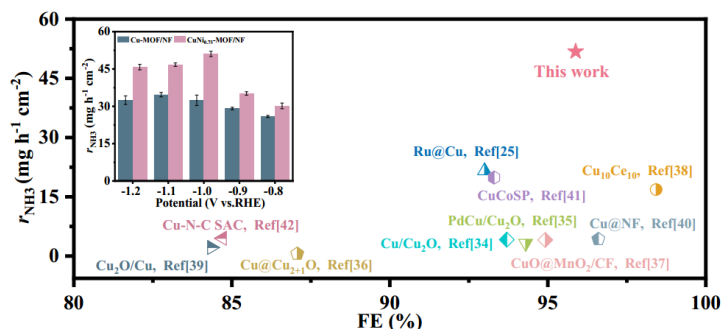


图 1 不同催化剂的电化学性能对比图。

参考文献:

- [1] F. Yu., et al., Journal of Hazardous Materials, 2024, 480, 136036.
- [2] F. Yu., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 61, 1043-1046.
- [3] F. Yu., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 67, 251-258.
- [4] F. Yu., et al., Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2023, 17, 1973-1985.
- [5] F. Yu., et al., Applied Catalysis B: Environment & Energy, 2024, 346, 123706.



于锋: 男, 博士, 教授, 博士生导师, 国家级海外高层次人才。2010 年毕业于中科院理化所, 先后在 NTU 和 A*STAR 做博士后研究工作。主要从事“固定源烟气处理与资源化利用”的基础和应用研究工作, 主持了国家 863 计划课题子任务、国家自然科学基金等各类项目 10 余项, 提出了“N1 Chemistry (氮一化学)”的理念, 在 JC、ACB、ACS Cat.等期刊发表 SCI 科研论文等 200 余篇, 引用 8000 余次, H 因子 51。兼任《化工进展》编委、CCL 和 FCSE 期刊青年编委、中国感光学会青年理事、北京市国际科技合作基地特聘专家等。荣获了新疆兵团技术发明奖一等奖、兵团科技进步奖二等奖 (2 项)、中国发明协会发明创新创业奖二等奖、新疆化学会杰出青年科技奖、侯德榜化工科学技术奖青年奖等荣誉称号。

铁矿石光伏能源柔性电解制铁

杨海涛^{1,2,*}, 王鑫¹, 朱庆山^{1,2}, 邵圆康¹, 汪青山¹, 傅国辉^{3,4}

¹中国科学院过程工程研究所介科学与工程全国重点实验室, 北京市海淀区中关村北二街 1 号, 100190

²中国科学院大学化学工程学院, 北京市怀柔区怀北镇怀北庄 380 号, 101408

³鞍钢集团矿业有限公司, 鞍山市铁东区二一九路 39 号, 114001

⁴鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京市昌平区北京未来科学城北区, 102200

摘 要: 钢铁工业是国民经济的支柱产业, 也是二氧化碳排放大户。着眼于未来可再生电力与钢铁减碳需求, 本文探索了绿电直接(柔性)电解铁工艺。实验分别采用恒电流、脉冲电流、模拟光伏电流、真实光伏电流等条件进行, 获得了平滑光亮的电解铁, 纯度 $\geq 99.9\%$, 能耗 $3.5\text{--}4.0\text{ kWh/kg-Fe}$; 揭示了非线性电沉积铁的微观形貌及物相变化规律。绿电低温电解铁为钢铁低碳转型提供了一个多元化的技术路线。

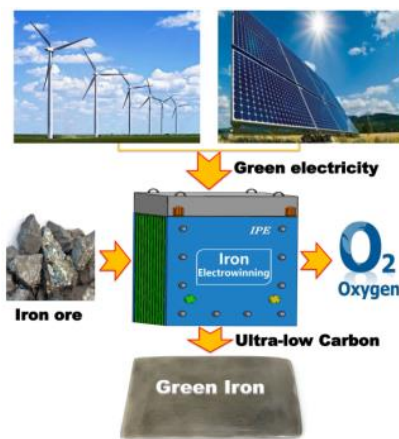


图1 绿电低温电解铁

关键词: 绿电低温电解铁; 柔性电还原炼铁; 低碳钢铁; 光伏电解铁; 绿色纯铁

参考文献

- [1] 朱庆山, 化工进展, 2022, 41(03): 1391-1398
- [2] H. T. Yang, H. G. Zhang, Q. S. Zhu et al., Current Opinion in Chemical Engineering, 2023, 41:100949.
- [3] J. X. Cheng, H. T. Yang*, X. Wang et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183:113487.
- [4] X. Wang, H. T. Yang*, X. H. Yu et al., Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53: 1521-1536.
- [5] Y. H. Tan, H. T. Yang*, G. C. Tian et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(90): 38134-38154.

*通讯作者: 杨海涛, 研究员, 主要从事超低碳制铁, 电解铁等领域研究, 邮箱: yhtao@ipe.ac.cn

Design and fabrication of finger-like nickel-based anodes and their application in direct carbon solid oxide fuel cells

Fangyong Yu*, Naitao Yang

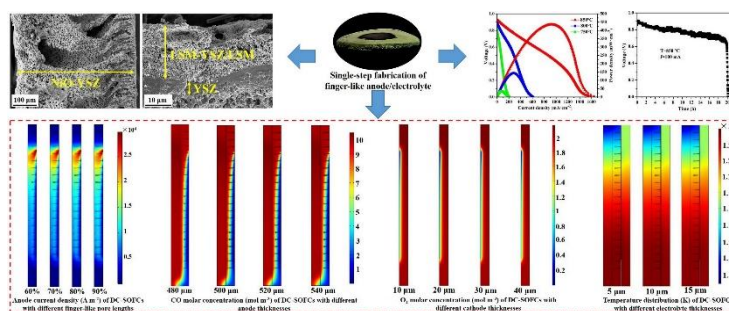
School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo 255000, P.R. China

*Corresponding authors; E-mail addresses: yfy316@sdut.edu.cn

Abstract

Cell preparation techniques and design parameters have significant impacts on the electrochemical performance of direct carbon solid oxide fuel cells (DC-SOFCs). In this work, a finger-like nickel-based anode/electrolyte has been successfully fabricated in a single step via the tape-casting combined phase-inversion and co-sintering technique, which simplified the preparation process and reduced the fabrication cost. The finger-like anode/electrolyte exhibited identical microstructure and exceptional adhesion, ensuring the absence of any cracks during the co-sintering process. As a result, the corresponding single cell delivered a very competitive output of 436 mW cm⁻² at 850 °C using activated carbon as fuel. Moreover, it operated stably for 20.1 h under 100 mA with a high fuel utilization of 22.5% at 850 °C. Model verification was also performed by comparative analysis of the effects of the finger-like pore length, anode thickness, cathode thickness, and electrolyte thickness on the cell performance using numerical simulation, which generated the resultant two-dimensional distributions of CO molar concentration, current density, O₂ molar concentration, and temperature as well as the power output of the cell. Simulation results verified the experimental findings that DC-SOFC performance was enhanced with increases in the finger-like pore length and cathode thickness, and with decreases in the anode and electrolyte thicknesses. This work provides valuable insights into further optimizing the cell design and manufacturing process, paving the way for the development of high-performance DC-SOFCs.

Keywords: Direct carbon solid oxide fuel cell, Finger-like anode, Electrolyte, Co-sintering, Multi-physical field model, Design parameters



References

- [1] T. Han, Y. Xie, L. Li, K. Miao, et al. Chem Eng J 2023;465:124948.
- [2] F. Yu, T. Han, Z. Wang, Y. Xie, Y. Wu, Y. Jin, et al. Int J Hydrogen Energ 2021;46:4283–300.

Microscale design and preparation of highly efficient electrocatalysts

Shenlong Zhao^{1,*}

¹*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing, China*

*Corresponding author: zhaoshl@nanoctr.cn

Abstract

The development of efficient and cost-effective catalysts is essential for enhancing the performance of new energy technologies and optimizing the production processes of critical chemicals. Transition metal-organic-inorganic carbon materials, characterized by high specific surface area, tunable pore structure, adjustable composition, and well-defined architecture, demonstrate significant potential as high-performance catalytic materials. However, their application in electrocatalytic small-molecule reactions is limited by the poor electrical conductivity and the risk of active site encapsulation. To address these challenges, we have developed a novel strategy of coordination micro-environment modulation, which significantly enhances the activity and selectivity of catalytic reactions through precise control of the active site geometry and electronic structure. Building on the charge transfer design principle, we propose an innovative catalytic system based on interfacial charge distribution, which substantially improves the efficiency and rate of energy conversion in catalytic reactions. By integrating in-situ spectroscopy and theoretical calculation, we have elucidated the origins of catalytic activity, the intrinsic structure-efficiency relationship, and enhancement mechanisms at atomic-level. These findings not only enable the candidate of traditional precious metals (e.g., platinum, ruthenium, iridium) with transition metal-organic/inorganic carbon catalysts, but also reduce energy consumption through enhancing the selectivity and stability of electrocatalytic reactions (e.g., hydrogen/oxygen/chlorine evolution reactions, oxygen/carbon dioxide reduction reactions, etc.).

References

- [1] S. Zhao, Y. Wang, et al. *Nature Energy*. **2016**, 1: 16184.
- [2] S. Zhao, C. Tan, et al. *Nature Energy*, **2020**, 5 (11):881-890.
- [3] Z. Pei et al. *Nature Communications*, **2023**, 14, 818.

催化层梯度设计对质子交换膜燃料电池稳态和瞬态特性影响分析

刘照, 杨卫卫*, 屈治国

(西安交通大学, 热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 陕西西安, 710049)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 作为一种高效、清洁的能源转换装置, 近年来在交通运输、便携式电源和分布式发电等领域得到了广泛应用。然而, PEMFC 的性能和耐久性仍然面临诸多挑战, 特别是在高电流密度和动态负载条件下。深入研究质子交换膜燃料电池稳态和动态性能对加速其大尺度商业化应用至关重要。催化层作为 PEMFC 的核心组件, 其结构和组成对电池的性能具有重要影响。铂催化剂载量和离聚物梯度分布设计是增强输出性能的可行方式之一。本研究构建了一个三维、两相、非等温、瞬态 PEMFC 多物理场耦合模型, 并在阴极催化剂层中采用团聚物子模型, 旨在系统研究阴极催化层中铂载量梯度分布对燃料电池稳态输出性能及动态响应特性的影响机制。研究发现: 随着铂载量降低, 稳态性能在中高电流密度区域出现明显的下降, 在加载条件下电压下冲幅度逐渐增加。此外, 相较于均匀的铂载量分布结构, 在靠近质子膜侧、流道出口侧及双梯度分布三种梯度方案中, 在高电流密度区域峰值功率密度均有明显的提升, 且双梯度铂负载分布在整个运行区间电流密度均匀性优于靠近质子膜侧分布。在动态工况下, 当负载突然增加时, 电压均出现明显的下冲, 靠近膜侧梯度与双梯度配置电压下冲幅度略低于其他梯度分布, 有利于提升电压稳定性。此外, 双梯度铂分布方案在负载突变后的局部电流密度均匀性优于靠近膜侧梯度布置, 表明阴极催化层双梯度铂载量设计在增强 PEMFC 动态响应性能方面具有显著优势。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 催化层设计; 瞬态响应特性; 电流密度均匀性;

参考文献:

- [1] Ayoub M, Böhm T, Bierling M, Thiele S, Brodt M. Review—Graded Catalyst Layers in Hydrogen Fuel Cells - A Pathway to Application-Tailored Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2024;171:094503.
- [2] Ye L, Qiu D, Ni M, Peng L. Insight into the mechanisms and in-plane reaction heterogeneity of the dynamic response of proton exchange membrane fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2024;498:155772.
- [3] Meng K, Zhou H, Yang G, Chen W, Chen B. Local performance response behavior during liquid water transport of a hydrogen-oxygen proton exchange membrane fuel cell: An experimental investigation. *Energy Conversion and Management*. 2023;293:117510.
- [4] Zhu K-Q, Ding Q, Xu J-H, Yang Y-R, Yang C, Zhang J, et al. Optimization of gas diffusion layer thickness for proton exchange membrane fuel cells under steady-state and load-varying conditions. *Energy Conversion and Management*. 2022;267:115915.
- [5] Xing L, Shi W, Su H, Xu Q, Das PK, Mao B, et al. Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells: A review of functional graded design and optimization. *Energy*. 2019;177:445-64.
- [7] Yu R, Guo H, Ye F, Chen H. Study of optimal step-wise distributions of platinum and carbon loading in cathode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2023;469:143220.
- [8] Lei H, Xing L, Jiang H, Wang Y, Bin Xu B, Xuan J, et al. Designing graded fuel cell electrodes for proton exchange membrane (PEM) fuel cells with recurrent neural network (RNN) approaches. *Chemical Engineering Science*. 2023;267:118350.

Improving commercial-scale alkaline water electrolysis systems for fluctuating renewable energy: unsteady-state thermodynamic analysis and optimization

Ziqiang Zhong¹, Yetian Ding², Youxiao Chen³, Peng Liao³, Qian Chen^{1,*}

1. *Institute for Ocean Engineering, Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China*
2. *College of Intelligent Systems Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*
3. *CIMC OFFSHORE CO., LTD, Shenzhen 518055, China*

*Corresponding author, email: qian.chen@sz.tsinghua.edu.cn

Abstract: Storing renewable electricity as hydrogen through water electrolysis is a pivotal strategy for achieving global energy transitions and net-zero emissions. However, the intermittency and fluctuation of renewable energy pose challenges on the operation of the water electrolysis systems, underscoring the need for in-depth analysis and optimization of their dynamic performance. This study evaluates the unsteady-state thermodynamic performance of a commercial-scale alkaline water electrolysis (ALK) system for integration with renewable energy sources. A mechanism-based model rooted in electrochemical principles and the laws of heat and mass transfer is firstly developed, which predicts the voltage and temperature within maximum discrepancies of 3% and 5%, respectively. The model is then employed to evaluate the dynamic performance of ALK under different system configurations, heat dissipation rates, startup frequencies and operation durations. Results reveal that integrating a heat storage tank and minimizing heat dissipation can reduce ALK's cold start-up time by 25%, favoring the integration with renewable energy. Additionally, sustaining a high stack temperature of 365 K boosts the overall energy efficiency by 2.4%, which can be achieved by using the model predictive control (MPC) method. These findings highlight the importance of thermal management and control optimization in improving the performance of large-scale ALK systems when driven by renewable energy sources.

Keywords: Renewable hydrogen production; Alkaline water electrolysis (ALK); Unsteady-state modeling; Thermodynamic analysis; Thermal management

固体氧化物燃料电池三维管堆的物理场模拟及结构优化

杨乃涛

(山东理工大学化学化工学院, 淄博 255049, E-mail: naitao@sdut.edu.cn)

摘要: 固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 能量转化效率高 (60–90%)、催化剂廉价 (非贵金属)、燃料适用范围广 (非纯氢、烃类、醇类燃料)、清洁低排放而被关注。其中微型 SOFCs 具有广阔的商业和军事应用潜力, 可用作旅行车、助力车、无人机的便携和移动电源, 也可用作军方高性能不间断电源和监视器电源。但 SOFC 电堆制备过程复杂, 制备周期长, 性能有待进一步提高一直是制约 SOFC 产业化的一个重要因素。3D 打印技术可一体化成型 SOFC 电堆支撑体, 不经单电池组装一体化直接制备电堆, 突破了现有制备方法导致的周期长、性能不佳、稳定性差和寿命短等问题; 同时 3D 打印可轻松实现电池表面结构设计与制造, 增加电解质-电极有效接触面积, 减小欧姆和极化阻抗, 进而提高电池性能。本研究成功开发了光固化 3D 打印小批量制备 SOFC 致密电解质的工艺, 电池性能较传统制法更高; 通过优化光固化 3D 打印浆料与热处理工艺, 成功制备了形貌完整具有独立立体通道的一体化列管式微管电解质支撑 SOFCs, 比传统平面电池性能提高 46%, 成功实现了电池的高性能稳定输出。同时利用有限元分析方法, 通过数字模拟技术, 对微型 SOFC 管堆的流体流动、电化学、传热等多物理进行模拟优化, 获得微管的最优长度、直径、进气流速、和最佳的进出口设计。研究结果对 3D 打印技术在 SOFC 领域的应用以及 SOFC 在新能源领域的发展提出诸多新思路。

混合导体催化剂的表面氧还原活性的测试新方法

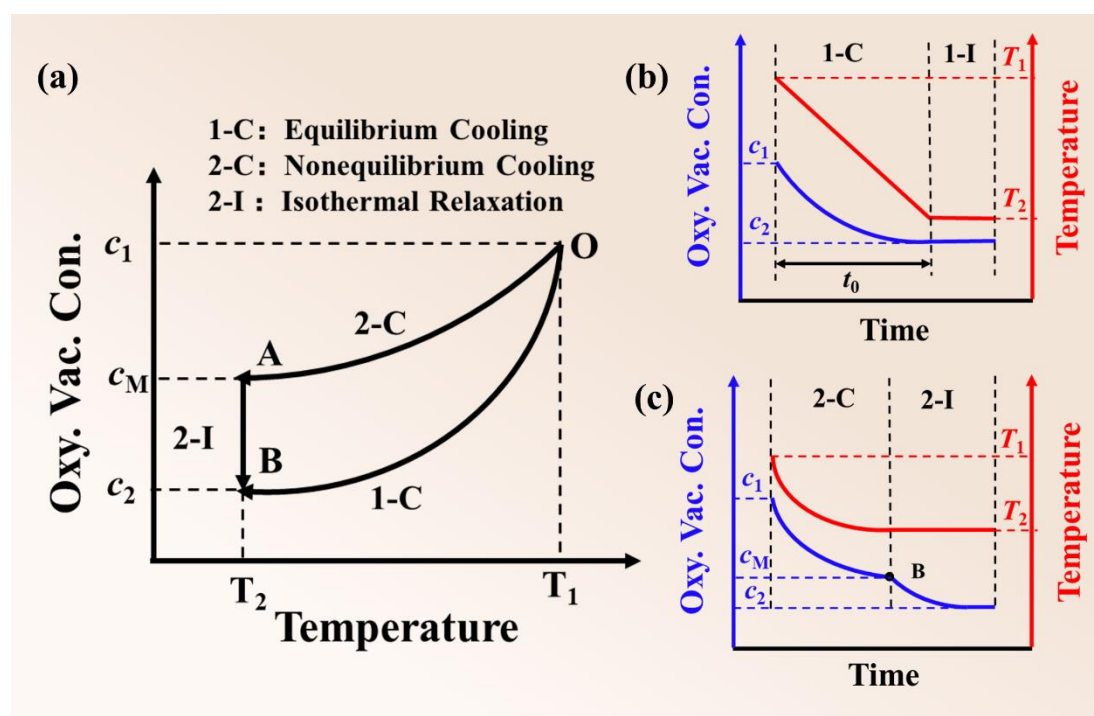
变温弛豫法

韩海瑞, 夏长荣*

中国科学技术大学 材料科学与工程系, 安徽 合肥, 230026

xiacr@ustc.edu.cn

空气极的氧还原反应 (ORR) 动力学决定固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的高温电化学性能, 包括表示表面催化能力的表面交换系数 (k , cm s^{-1}) 和体相传输速率的体相扩散系数 (D , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)。电导弛豫法 (ECR) 凭借其高精度、低成本、操作简单等优点成为广泛欢迎表征 k 和 D 的方法。但是 ECR 的弛豫是变压导致的, 存在诸多不确定性, 为此, 本工作发展一种新的测试方法, 即变温弛豫法。



变温弛豫法原理示意图

关键词: 固体氧化物燃料电池; 氧还原; 钙钛矿氧化物; 表面氧交换系数; 变温弛豫

致谢: 国家重点研发计划(2021YFB4001401)资助

基于多维调控策略的电催化剂设计与反应机制解析

宋二红

中国科学院上海硅酸盐研究所

ehsong@mail.sic.ac.cn

摘要:

报告人围绕高效电催化剂的设计,依托高通量计算驱动的策略,取得了三方面重要进展。首先,通过基于高通量计算优化了 VS_2 -VS 异维度 (2D-1D) 超晶格的电子结构,预测硫空位的引入可显著提升电子局域化和电荷分离效率,从而增强析氢反应 (HER) 活性,理论结果指导的实验验证达成了优异性能 ($\Delta G_{\text{H}^*} = -0.06 \text{ eV}$, 过电位 46 mV), 超越商用 Pt/C。其次,通过高通量计算筛选过渡金属-贵金属 (MT-MN) 双原子催化剂,揭示异核活性位点的电子调控规律与中间体吸附行为的关键机制,并提出 $\Delta G_{\text{OOH}^*} - \Delta G_{\text{OH}^*}$ 作为性能描述符,显著提高析氧反应 (OER) 催化剂的设计效率。最后,通过计算解析了磷化还原工艺对 Ir 分离型 SrIrO_3 催化剂界面结构的调控机制,揭示 Ir-5d 与 O-2p 轨道杂化对氢吸附自由能的优化作用及其对 HER 活性的促进效应。

个人简介:

宋二红副研究员,中国科学院特聘骨干,入选上海市高层次人才计划,荣获 2024 年度材料基因工程青年科学家奖。主要从事计算电化学储能与材料设计研究领域。通过人工智能机器学习研究材料表面/界面的微观结构设计及性能研究,设计筛选高活性、循环稳定性优异和选择性的电催化剂材料。近五年发表代表作国际顶尖期刊 Nat. Commun., Angew. Chem. Int. Edit., Adv. Mater., Adv. Energy Mater., Adv. Funct. Mater., Adv. Sci., Appl. Catal. B-Environ 等,SCI 引用次数 2753 次, h 指数 27, ESI 全球 1% 高引用论文 3 篇。作为项目负责人主持国家级项目: JWKJW 国防科技 173 计划技术领域基础项目,国家重点研发项目子课题;上海市自然科学基金面上项目;以及高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室科技创新主任基金等若干项目。



金属纳米团簇在电催化中的应用研究

王立开

1 山东理工大学化学化工学院能源化工系，淄博，邮编 255049

*Email: lkwangchem@sdut.edu.cn

传统电催化剂的结构组成和活性位点配位环境的不明确且易发生不可控的原位重构而导致其性能的变化，大大限制了催化剂构效关系的深入研究；能否利用具有原子级精确的结构催化剂在原子水平上揭示催化剂结构-性能关系？这对于能否实现高效电催化剂的开发设计至关重要。我们利用具有原子精度结构的金属纳米团簇，运用有机配体分子修饰分级多孔载体的纳米空腔纳米限域铜纳米团簇的方法构筑“纳米反应器”。精准设计金属纳米团簇的结构和表面性质，通过精准调控团簇电荷状态、表面配体、掺杂异质金属和结构工程的方法，改变金属纳米团簇催化剂的微环境，改善其催化活性、选择性和稳定性。电化学过程测试下运用原位的材料表征研究方法探究金属纳米团簇的结构变化及价态信息，确认其催化活性位点，深入探究微环境调控催化性能影响机制。结合实验和理论计算相结合的方法，系统地深入探究微环境调控对金属纳米团簇催化性能的影响机制，确认催化活性位点，揭示常见的电催化反应机理，在原子水平上揭示催化剂结构-性能关系。

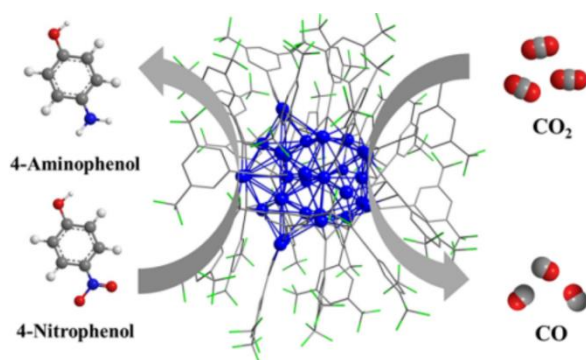


Fig. 1 Ag₃₂ for CO₂RR

参考文献：

1. Han, Bao-Liang, Lan-Cheng Zhao, Zhi-Rui Yuan, Zhi Wang, Qun Yu, Geng-Geng Luo, **Li-Kai Wang**,* Chen-Ho Tung, and Di Sun.* Dipropyne-Modified N-Heterocyclic Carbene Stabilized Atomically Precise Copper (I) Nanocluster Catalysts for CO₂ Electroreduction, *Advanced Functional Materials*:2025, 2500149.
2. Chen, Yuping, Xia Zhou, Xunying Liu, Zhenghua Tang,* **Likai Wang**,* and Qing Tang.* Understanding the Role of Potential and Cation Effect on Electrocatalytic CO₂ Reduction in All-Alkynyl-Protected Ag₁₅ Nanoclusters, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147, 3, 2699–2713
3. Mu, Wen-Lei, Lanyan Li, Xu-Zi Cong, Xinyu Chen, Pengkun Xia, Qingyi Liu, **Likai Wang**,* Jun Yan,* and Chao Liu.* "Hierarchical Assembly of High-Nuclearity Copper (I) Alkynide Nanoclusters: Highly Effective CO₂ Electroreduction Catalyst toward Hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146,(41): 28131-28140.

氢电混合储能系统能量管理策略研究

杨恒昭

研究员，博士生导师

上海科技大学

摘要：本报告将介绍我们上海科技大学储能实验室（ESL）在氢电混合储能系统能量管理策略方面的一些最新研究进展，应用场景主要包括可再生能源系统和电气化交通系统，主要内容有二。第一，针对应用于可再生能源系统的碱性/PEM电解槽构成的混合制氢系统以及氢电混合储能系统，我们提出了基于虚拟人工势场（APF）的能量管理策略。第二，针对电动汽车、卡车、客车中的氢燃料电池/超级电容和氢燃料电池/锂离子电池混合动力系统，我们提出了基于粒子群优化（PSO）和模型预测控制（MPC）的容量配置和功率分配算法。



杨恒昭，上海科技大学信息科学与技术学院研究员，博士生导师，储能实验室（ESL）负责人。研究方向为新型储能技术（氢能、电池、超级电容）在可再生能源系统和电气化交通系统中的应用，研究兴趣包括建模仿真，控制优化，电路设计等。主持多项由美国国家科学基金（NSF），美国国家航空航天局（NASA），美国国立卫生研究院（NIH），上海空间电源研究所等机构资助的研究项目。上海市领军人才（海外）。自2019年起连续入选斯坦福大学发布的世界前2%科学家名单（年度名单和职业生涯名单）。IEEE高级会员，IEEE Transactions on Industry Applications副主编，IEEE APEC, ECCE, IECON, PEDG, ITEC等国际会议分会主席。发表SCI/EI论文80多篇，申请/授权专利50余项。中国电工技术学会“超级电容器与储能技术专业委员会”委员，中国电源学会“国际交流工作委员会”委员。

学校主页：<https://sist.shanghaitech.edu.cn/hzyang/main.htm>

个人主页：<https://esl.sist.shanghaitech.edu.cn/>

氢电混合储能系统能量管理策略相关论文：

- [1] Yuzhen Tang#, Qian Xun, Zhuoqun Zheng, Fanqi Min, Chengwei Deng, Jingying Xie, and **Hengzhao Yang***, "An optimization framework for component sizing and energy management in electric-hydrogen hybrid energy storage systems," *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, in press.
- [2] Yuzhen Tang#, Fanqi Min, Zhuoqun Zheng, Chengwei Deng, Jingying Xie, and **Hengzhao Yang***, "A two-stage energy management framework for minimizing degradation and equivalent hydrogen consumption of electric-hydrogen hybrid energy storage systems in islanded microgrids," *IEEE Internet of Things Journal*, in press.
- [3] Yuzhen Tang#, Zhuoqun Zheng, Fanqi Min, Jingying Xie, and **Hengzhao Yang***, "An optimization framework for component sizing and energy management of hybrid electrolyzer systems considering physical characteristics of alkaline electrolyzers and proton exchange membrane electrolyzers," *Renewable Energy*, vol. 243, pp. 122555:1-122555:12, 2025.
- [4] Yuzhen Tang#, Qian Xun, Marco Liserre, and **Hengzhao Yang***, "Energy management of electric-hydrogen hybrid energy storage systems in photovoltaic microgrids," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 80, pp. 1-10, 2024.

- [5] Jinyuan Zhang#, Qian Xun, Marco Liserre, and **Hengzhao Yang***, "Health-aware bi-level optimization of component sizing and real-time energy management in fuel cell hybrid electric trucks," IEEE Transactions on Industry Applications, vol. 60, no. 5, pp. 7279-7290, 2024.
- [6] Qian Xun, Qiuyu Li#, and **Hengzhao Yang***, "A learning model predictive controller for energy management in fuel cell hybrid electric vehicles," in Proceedings of the 2024 IEEE Transportation Electrification Conference and Exposition (ITEC 2024), pp. 1-6, 2024.
- [7] Qian Xun, Qiuyu Li#, and **Hengzhao Yang***, "A model predictive controller with adaptive tuning weights for energy management in fuel cell hybrid electric vehicles," in Proceedings of the 2024 IEEE Transportation Electrification Conference and Exposition (ITEC 2024), pp. 1-5, 2024.
- [8] Qiuyu Li# and **Hengzhao Yang***, "Evaluation of two model predictive control schemes with different error compensation strategies for power management in fuel cell hybrid electric buses," Journal of Energy Storage, vol. 72, pp. 108148:1-108148:8, 2023.
- [9] Jinyuan Zhang#, **Hengzhao Yang***, and Qian Xun, "Bi-level optimization of component sizing and energy management in fuel cell hybrid electric trucks," in Proceedings of the 2023 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE 2023), pp. 202-207, 2023.
- [10] Yuzhen Tang#, **Hengzhao Yang***, Qian Xun, and Marco Liserre, "An energy management framework with two-stage power allocation strategies for electric-hydrogen energy storage systems," in Proceedings of the 2023 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE 2023), pp. 216-221, 2023.
- [11] Qiuyu Li#, **Hengzhao Yang***, Qian Xun, and Marco Liserre, "Model predictive control with adaptive compensation for power management in fuel cell hybrid electric vehicles," in Proceedings of the 2023 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM 2023), pp. 1-5, 2023.
- [12] Qiuyu Li# and **Hengzhao Yang***, "Model predictive control with Gaussian process regression compensation for power management in fuel cell hybrid electric buses," in Proceedings of the 2023 IEEE 14th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG 2023), pp. 886-890, 2023.
- [13] Yuzhen Tang# and **Hengzhao Yang***, "A hierarchical energy management framework for power and hydrogen flows in photovoltaic microgrids with hybrid energy storage systems," in Proceedings of the 2023 IEEE 14th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation Systems (PEDG 2023), pp. 871-875, 2023.
- [14] Qiuyu Li#, **Hengzhao Yang***, and Qian Xun, "Adaptive power allocation with real-time monitoring and optimization for fuel cell/supercapacitor hybrid energy storage systems," in Proceedings of the 48th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 2022), pp. 1-6, 2022.
- [15] Qian Xun, Yujing Liu, and **Hengzhao Yang***, "Sizing and management of fuel cell based powertrains for city ferry applications," in Proceedings of the 48th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 2022), pp. 1-6, 2022.

先进能源材料的构筑及应用

章根强

中国科学技术大学化学与材料科学学院

gqzhangmse@ustc.edu.cn

无机材料的功能集成是提高能源转换效率的关键。围绕功能复合无机材料的精准制备、性能调控及其应用研究，以发展低能耗制氢技术为目标，开展了一系列工作。本报告中主要将汇报以下三个方面：1) 发展了多元过渡金属基催化剂材料的室温宏量制备方法，建立构效关系并获得性能优化策略；在此基础上，提出同步实现胼废水处理与低能耗制氢新原理，基于过渡金属基电催化剂构建制氢原型器件，并实现 2.1kWh/m^3 超低能耗制氢；2) 提出复合结构中双活性位点设计新原理，解决海水电解制氢中 Cl^- 腐蚀这一关键挑战，将能耗降低至 2.65kWh/m^3 ；3) 基于开发的无机催化材料，实现了安培级工业电流密度下丙三醇氧化辅助电解制氢，在获得高附加值化学品的基础上降低制氢能耗，表明实际应用潜力。

1. Partially Exposed RuP_2 Surface in Hybrid Structure Endows Its Bifunctionality for Hydrazine Oxidation and Hydrogen Evolution Catalysis. *Sci. Adv.* **2020**, 6, eabb4197,
2. Manipulating dehydrogenation kinetics through dual-doping Co_3N electrode enables highly efficient hydrazine oxidation assisting self-powered H_2 production. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1853,
3. Defect-induced Triple Synergistic Modulation in Copper for Superior Electrochemical Ammonia Production Across Broad Nitrate Concentrations. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 2816,
4. Low-coordinated Copper Facilitates the $\ast\text{CH}_2\text{CO}$ Affinity at Enhanced Rectifying Interface of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ for Efficient CO_2 -to-multicarbon Alcohols Conversion. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 5172,
5. Arming Ru with Oxygen Vacancy Enriched RuO_2 Sub-nanometer Skin Activates Superior Bifunctionality for pH-Universal Overall Water Splitting. *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2206351,
6. Electrochemical Biomass Upgrading Coupled with Hydrogen Production under Industrial-level Current Density. *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2300935

用于燃料电池和电解制氢的高性能碱性膜设计制备

巩守涛¹, 韩龙¹, 张凤祥^{1*}

¹大连理工大学化工海洋与生命学院, 辽宁省盘锦市辽东湾新区大工路2号, 124221

*通讯作者 zhangfx@dlut.edu.cn

以碱性阴离子交换膜(AEM)为电解质的燃料电池(AEMFC)阴极反应动力学快, 可使用非贵金属电催化剂, 相比于传统的质子交换膜燃料电池具有显著成本优势, 具有广阔的应用前景。但目前 AEM 稳定性和电导率还存在严重的 trade-off, 不能满足实用化要求。

本文提出四臂星形大分子 AEM 结构, 该结构可降低链堆积密度, 在膜内产生合适的自由体积, 形成离子通道, 所得的膜材料表现出高氢氧根离子电导率(80°C, 142.7 mS cm⁻¹)和高稳定性(在 80°C 的 1M NaOH 中处理 3000 小时后, 电导率保持 86.5%)。所组装的氢氧燃料电池 80°C 峰值功率密度达到 1.37 W cm⁻², 可以在恒电流下实现 150 小时的阶段稳定性。进一步通过自由体积和侧链调控促进微相分离和离子通道形成, 所制备的 AEM 电导率超 160 mS cm⁻¹, 氢氧 AEMFC 功率 2.07 W cm⁻², 电池在 200 mA cm⁻² 电流密度下运行 400 小时后, 电压维持稳定(图 1)。

基于大体积单元的四臂星型支化膜电解水性能: 电流密度 3A@2V, (80°C 1M 碱)(图 2)

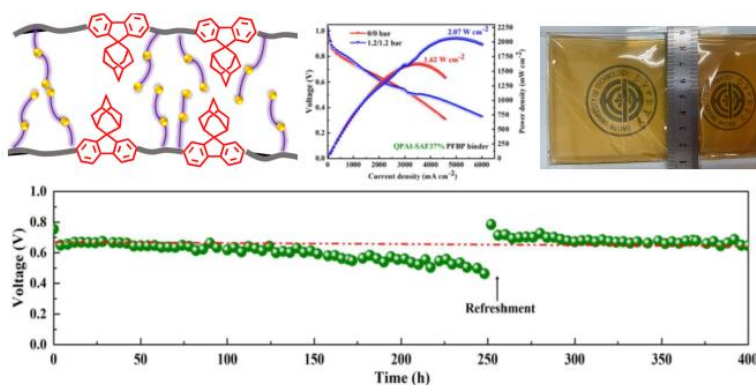


图 1 自由体积和侧链调控的 AEM 结构及其燃料电池性能

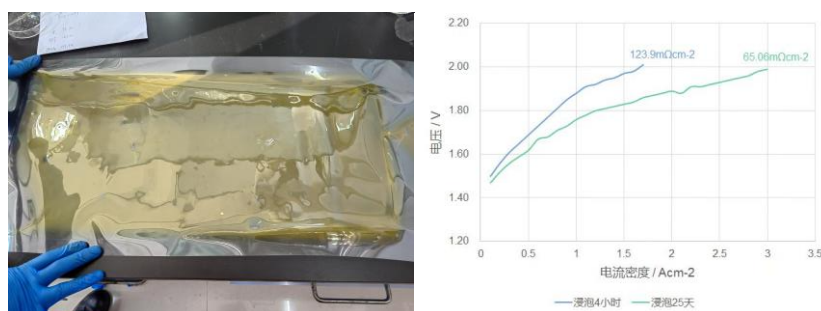


图 2 基于大体积单元的四臂星型支化膜及其电解水性能

参考文献:

- [1] L. Han, S.T. Gong, X.L. Zhang, M. Yang, X.M. Yan, G.H. He and F.X. Zhang*, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 6341 - 6350.
- [2] S.T. Gong, L. Han, X.L. Zhang, Q. Jin, G.H. He and F.X. Zhang*, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 4184-4194.
- [3] S.T. Gong, L. Han, X.L. Zhang, Q. Jin, X.M. Yan, G.H. He, A.M. Liu,* F.X. Zhang,* *Chemical Engineering Journal* 504 (2025) 158978

整体式固体氧化物燃料电池堆模块 3D 打印构筑策略与性能研究

庞雪宁, 张津津*, 杨乃涛*

(山东理工大学化学化工学院, 淄博, 255000)

* 通讯联系人: 张津津, zhjj2007.happy@163.com; 杨乃涛, naitaoyang@126.com

摘要:

固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 因其能量转化效率高 (60-90%)、催化剂廉价、燃料适用范围广、清洁低排放而被关注。其中微型 SOFCs 具有广阔的商业和军事应用潜力, 可用作旅行车、助力车、无人机的便携和移动电源, 也可用作军方高性能不间断电源和监视器电源。但 SOFC 电堆制备过程复杂, 制备周期长, 性能有待进一步提高一直是制约 SOFC 产业化的一个重要因素。3D 打印技术可制备整体型 SOFC 电堆支撑体, 不经单电池组装一体化直接制备电堆, 突破了现有制备方法导致的周期长、性能不佳、稳定性差和寿命短等问题。本研究成功开发了光固化 3D 打印小批量制备 SOFC 致密电解质的工艺, 电解质支撑电池输出性能达 176 mW/cm^2 , 与传统干压法制备的电池性能相当; 通过优化光固化 3D 打印浆料与热处理工艺, 成功制备了形貌完整具有独立立体通道的列管式微管电解质支撑 SOFCs, 微管电堆模块最大输出功率密度达 283 mW/cm^2 ; 开发了整体式 SOFC 电堆 3D 打印多孔惰性支撑体制备工艺, 在其上制备的电堆模块最大功率密度达 683 mW/cm^2 。研究结果表明 3D 打印用于 SOFC 领域的可行性, 也拓宽了 3D 打印在新能源领域的应用。

关键词:

固体氧化物燃料电池; 3D 打印; 整体式电堆; 结构设计; 惰性支撑体

大型数据中心储能系统方案探讨

摘要:

随着云计算、大数据以及人工智能等前沿技术的迅猛发展,全球数据中心的能耗需求呈指数级增长,如何确保数据中心在高效运行的同时兼具可持续性与安全可靠,已成为学术界与产业界共同关注的核心议题。应对电力成本上升、峰值负荷冲击以及电力供应不确定性等多重挑战,储能技术正逐渐成为数据中心基础设施规划与运营中不可或缺的一环。本文聚焦数据中心储能系统的关键功能、主要技术路径、典型实践案例和未来发展方向,重点探讨铅酸电池、锂电池、储氢、压缩空气及热化学储能等多种方案,并从经济可行性与环境效益角度分析各自的优势与局限性,以期构建兼具绿色化与高效化特征的数据中心提供理论参考。

一、引言

典型的大型数据中心年用电量可达数亿千瓦时,相当于一个中等城市的用电量。以一个 100MW 的超大规模数据中心为例,其年耗电量约为 8.76 亿千瓦时,峰值负载可达 90-95MW。在这种高能耗、高负载的情况下,储能系统的必要性日益凸显。首先,储能可以提供关键的备用电源,确保在电网故障时数据中心的持续运行,避免因断电造成的巨大经济损失。其次,通过削峰填谷,储能系统可以帮助数据中心优化电力使用,降低高峰时段的用电成本,每年可节省 10-15% 的电费支出。再者,随着可再生能源的广泛应用,储能系统能够平滑间歇性能源的输出,提高清洁能源的利用效率。此外,参与电网调频和需求响应等辅助服务,大型储能系统还能为数据中心创造额外收益,如 300MW/1200MWh 的储能项目每年可产生约 2000 万美元的收入。因此,在能源成本、供电可靠性和环境可持续性等多重压力下,储能技术正成为大型数据中心不可或缺的基础设施。

这些创新的大规模储能解决方案正在推动数据中心向更高效、更可靠、更环保的方向发展。随着技术的不断进步和规模效应的显现,预计未来 5-10 年内,大型数据中心的储能系统将进一步向大容量、智能化和多功能方向演进,为数字经济的可持续发展提供坚实的能源保障。

二、大型数据中心储能技术

(1) 铅酸电池储能

案例分析:某国内通信运营商在一线城市的多个小型机房采用了铅酸电池组作为应急电源。以一个典型的 10kW 负载的小型机房为例,配置了 48V/500Ah 的铅酸蓄电池组,可提供约 4 小时的备用时间。这种配置能够满足短时电网故障下的供电需求,且便于运维团队的集中管理。

铅酸电池储能技术在数据中心应用中具有成本低(约 0.9-1.0 元/瓦时)和安全性高的优势,是唯一不受国际消防准则(IFC2018)严格限制的常用电化学储能电池。然而,其能量密度低(约 30-50Wh/kg)和循环寿命短(约 500-1000 次)是主要劣势。尽管在低负载和成本敏感的环境中仍有市场,且技术改进如铅炭电池可将循环寿命提升至 2500 次以上,但面临着锂电池等新兴技术的强烈竞争,预计到 2025 年其市场份额将持续萎缩。

(2) 锂电池储能

案例分析:微软在亚洲数据中心园区采用磷酸铁锂电池,结合光伏发电进行

削峰填谷。该项目采用了 364 个锂电池模块，构成 26 个电池簇，组成 4 个电池系统，总储能容量达 2MWh，输出功率为 1MW。这一系统显著降低了公共电网峰值负载和用电成本，同时仅占地不到 70 平方米，比同等功率容量铅酸电池节省至少 1/2 机房面积。

锂电池储能技术凭借高能量密度(约 100-265Wh/kg)、长循环寿命(可达 3000-7000 次)和低维护需求等优势，在数据中心应用中占据主导地位。尽管初始投资较高且仍存在一定安全风险，但其成本正在迅速下降。随着全球对绿色数据中心的关注度上升，预计到 2025 年中国储能锂电池市场规模将增长至 3023.1 亿元。然而，原材料供应风险和价格波动可能影响其成本优势，同时也面临其他新兴储能技术的竞争。

(3) 储氢技术

案例分析：微软在美国华盛顿州昆西的数据中心完成了 MW 级氢燃料电池为数据中心供电的项目建设。该项目运行功率达到了 3MW，已经能够满足部分数据中心的备用电源需求[27][31]。项目采用质子交换膜(PEM)燃料电池技术，通过化学反应将氢和氧结合起来，产生电能、热能和水，不燃烧、不产生颗粒物和碳排放。

储氢技术作为一种潜在的零碳排放解决方案，为数据中心实现碳中和提供了新的可能性。微软在美国华盛顿州的 3MW 氢燃料电池项目展示了其在备用电源方面的潜力。然而，高昂的制氢、储氢和燃料电池成本（2021 年全球储氢罐市场规模达 158.3 亿美元）以及基础设施不足是主要挑战。尽管如此，随着“绿氢”概念兴起，预计到 2030 年全球储氢罐市场将达 252 亿美元，年复合增长率为 5.2%，为该技术的发展带来机遇。

(4) 压缩空气储能（CAES）

案例分析：虽然目前压缩空气储能在数据中心的实际应用相对有限，但某些地区正在探索大规模 CAES 项目。例如，中国华能集团在江苏金坛建设的 60MW/300MWh 压缩空气储能项目。该项目如果与区域数据中心形成联合调度，则有助于平抑电网波动，为数据中心提供长时储能支持。

压缩空气储能(CAES)技术适合大规模、长时储能，使用寿命长达 40-50 年，运行成本相对较低。中国华能集团在江苏金坛建设的 60MW/300MWh 项目展示了其潜力。然而，CAES 对地质条件要求高，初期投资大，技术复杂度高，这限制了其广泛应用。尽管如此，随着大型数据中心对长时电力保障需求的增加，以及可再生能源整合的需要，CAES 技术仍有发展空间，如 100MW/400MWh 的项目可支持风电、光伏与数据中心的联合运行。

(5) 热化学储能

案例分析：瑞典某数据中心与当地热力公司合作，将机房余热通过热化学方式存储在特定的蓄热介质中。这种热化学储热技术的能量密度可达到每立方米约 500 千瓦时每小时，是传统显热储能的 10 倍[8]。该系统在夜间向城市供暖系统输送热能，同时在冷却需求高峰时以辅助空调系统，从而实现整体能效的提升。

热化学储能技术在数据中心应用中展现出独特优势，能够有效结合冷却需求实现热能回收与再利用。其储热密度高，可达到 1656.8 千焦/公斤，是锂电池的 2-3 倍。瑞典某数据中心的案例显示，每立方米可储存约 500 千瓦时每小时的能量，是传统显热储能的 10 倍。然而，高昂的技术成本和配套设施投入，以及储热介质稳定性的不确定性是主要挑战。随着能量转换材料与工艺的进步，以及某些地区对余热利用和碳减排政策的强化，热化学储能技术有望在数据中心能效管

理中发挥更大作用。

三、 储能技术在数据中心中的成本效益分析

储能技术在数据中心中的应用正在显示出显著的成本效益,主要体现在以下几个方面:

(1) 降低电力成本

1. 削峰填谷:储能系统可以在电价低谷时充电,高峰时放电,从而降低用电成本。例如,某跨国科技公司在亚太地区的数据中心采用 10MW/40MWh 锂离子电池系统,每年可节省约 15%的电力成本。
2. 需求响应:通过参与电网需求响应项目,数据中心可以获得额外收益。某云计算公司在北美的 300MW/1200MWh 电池储能项目每年可创造约 2000 万美元的额外收益。
3. 能源套利:利用峰谷电价差,储能系统可以显著降低数据中心的运营成本。

(2) 提高能源效率

1. 冷却系统优化:结合地热储能等技术,可以显著降低数据中心冷却系统的能耗,而冷却系统占数据中心总能耗的 40%左右。
2. 可再生能源整合:储能系统可以提高太阳能等可再生能源的利用效率,进一步降低能源成本。

(3) 增强电力可靠性

1. 备用电源:高性能储能系统可以替代传统柴油发电机,提供更可靠的备用电源。
2. 电网稳定性:通过平滑电力波动,储能系统可以保护敏感设备,提高数据中心的整体性能。

(4) 成本效益分析

根据美国能源部的分析,到 2030 年,多种储能技术有望实现低于 0.05 美元/kWh 的平准化储能成本(LCOS)。其中:

- 抽水蓄能、压缩空气和液流电池有望达到这一目标;
- 锂离子电池、铅酸电池和锌电池的 LCOS 有望降至 0.10 美元/kWh 以下;
- 钠离子电池和铅酸电池的成本降幅最大,可达 0.31 美元/kWh;

具体到数据中心应用,不同规模和应用场景的成本效益会有所不同:

- 对于单一用户的数据中心,每降低 1%的总拥有成本(TCO),一个 10MW 的数据中心每月可节省约 27000 美元;
- 对于多租户数据中心,每降低 1%的峰值功率预算,同样规模的数据中心每月可节省约 3700 美元。

四、 储能技术在数据中心中的可靠性分析

(1) 主要储能技术的可靠性

1. 铅酸电池:技术成熟,安全性高,但循环寿命短,需要频繁更换。
2. 锂离子电池:能量密度高,循环寿命长,但存在一定安全风险,如过度充放电

可能导致热失控。

(2) 可靠性挑战

1. 电力质量问题:电压波动、瞬变、谐波等可能导致数据中心设备故障或关闭。
2. 人为错误:57%的受访者认为现有备用系统的故障点是人为错误。
3. 高功率需求:随着 AI 等技术的发展,数据中心的功率需求激增,对储能系统的可靠性提出更高要求。

(3) 提高可靠性的措施

1. 混合储能系统:结合锂电池和超级电容器,既能提供长时间备用电力,又能应对瞬时负载变化。
2. 智能管理:利用 AI 优化能源分配和预测性维护,提高整体可靠性。
3. 冗余设计:采用多重备份和多样化能源来源,避免单点故障。
4. 定期测试:对电力备份系统进行定期测试,确保在紧急情况下正常运行。

虽然储能技术在数据中心中的可靠性仍有提升空间,但随着技术进步和管理优化,其可靠性正在不断提高。数据中心运营商需要平衡安全性、成本和可持续性,选择适合自身需求的储能解决方案。

五、某中国移动数据中心储能案例分析

六、总结

在全球范围内,越来越多的数据中心在储能实践上逐步呈现多样化与创新化的格局。随着数据中心规模与算力需求不断提升,储能技术已从单纯的备用电源扩展为兼顾削峰填谷、调度可再生能源以及促进能源使用效率的综合解决方案。铅酸电池、锂电池、储氢、压缩空气与热化学等多种技术路径分别对应不同的应用需求与发展阶段。锂电池在当前应用中占据主流地位,储氢与压缩空气储能则在长时储能与未来可持续技术方向上展现潜力,而热化学储能可为机房制冷与能量回收提供新的思路。随着储能技术与可再生能源发电技术共同演进,数据中心将能够实现更高层次的能效管理与环境友好型运营,为全球数字经济的持续高速发展奠定坚实基础。

高比能、长循环锂电池负极/电解液界面稳定机制

张学强

北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京, 100081

Email: zhangxq@bit.edu.cn

摘要:

面向碳达峰碳中和的目标, 清洁、便携的生产生活方式成为社会的共同追求, 便携式电子产品、电动汽车、特种设备等对新一代高比能、长寿命、高安全非水体系二次电池的需求愈加迫切。然而, 不同于水系电池中离子输运主导的界面过程, 负极/非水电解液界面化学反应与离子输运强耦合, 导致界面稳定性差和电池寿命短, 是众多高比能电池体系的共性问题。电解液还原稳定性差、负极电位低和充放电过程中体积膨胀的特性, 导致从热力学上极难构筑稳定的负极/电解液界面, 负极/电解液界面反复破坏、再生, 持续消耗活性锂和电解液, 限制电池循环寿命。因此, 调控负极/电解液界面稳定性, 减缓活性锂和电解液的消耗速率, 是提升锂电池循环稳定性的必然选择。金属锂电池能量密度超过 400 Wh/kg, 突破现有锂离子电池 350 Wh/kg 能量密度的上限, 是具有吸引力的下一代高比能电池体系。本报告将介绍研究金属锂负极/电解液界面反应的定量核磁共振研究方法、界面稳定机制以及高比能锂电池的研究进展。

高性能电极与隔膜材料的研究

Yuanyuan Li

Institute of Zhejiang University-Quzhou

Abstract

By employing electrospinning techniques, polyimide films can be prepared and utilized as separators in lithium-sulfur batteries. Coupling these separators with CNT/MoO₃ catalysts effectively mitigates the shuttle effect of polysulfides, resulting in superior performance compared to commercial separators. Moreover, employing an electrochemical exfoliation method enables the in situ exfoliation of graphitized polyimide-based carbon materials, forming vertically aligned graphene layers onto which MnO₂ can be deposited. Subsequently, these materials can be employed as electrode materials to achieve prolonged charge-discharge efficiency in supercapacitors. the practical application of sodium-ion battery is limited by a low capacity at lower voltages and severe phase transitions at higher voltage. We report the cathode Na_{0.6}Ni_{0.3}Mn_{0.7}O₂-OVs (NNMO-OVs) with significantly slowed phase transitions at high voltage by introducing oxygen vacancies OV into the P2/P3 mixed phase cathode Na_{0.6}Ni_{0.3}Mn_{0.7}O₂ (NNMO). Such a modification effectively broadens the Na⁺ diffusion pathways and enhances anionic redox reactions (ARR). As a result, an improved capacity of 173 mAh·g⁻¹ at 1C is obtained by the desirable cathode within a voltage range of 1.5–4.3 V.

Biography

Yuanyuan Li is a research associate professor in the Institute of Zhejiang University-Quzhou. She obtained her Ph.D. degree in 2023 at Zhejiang University. Later, she joined the Institute of Zhejiang University-Quzhou in 2023. Her research primarily centers on catalytic materials for lithium-sulfur batteries and cathodes in batteries.

过渡金属碳化物插层化学及应用

Kun Liang *

Zhejiang Key Laboratory of Data-Driven High-Safety Energy Materials and Applications,

Ningbo Key Laboratory of Special Energy Materials and Chemistry,

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,

Chinese Academy of Sciences

*邮箱地址/E-Mail:kliang@nimte.ac.cn

报告摘要/Abstract:

Two-dimensional transition metal carbides (MXenes), especially their few-layered nanosheets, have triggered burgeoning research attentions owing to their superiorities including extraordinary conductivity, accessible active surface, and adjustable processability. Molten salts etching route further achieves their controllable surface chemistry. However, the method encounters challenges in achieving few-layer structures due to more complex delamination behaviors. Herein, we present an efficient strategy to fabricate Cl- or Br-terminated MXene nanoflakes with few-layers, achieved by electrochemical intercalation of Li ions and concomitant solvent molecules in the electrolyte solution, with gaseous scissors (propylene molecules) to break up interlayer forces. By controlling cut-off voltages, the optimal protocol results in nanosheets with an ultrahigh yield (~93%) and preserved surface chemistry. The resultant MXenes dispersions were employed as lubricants to enhance tribovoltaic nanogenerators, where $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ displayed superior electrical output. These findings facilitate the understanding of MXenes' intrinsic physical properties and enable the nanoengineering of advanced electronic devices.

报告人简介/Biography (附个人照片):

梁坤，博士，国家级青年人才，现任中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员，博士生导师。2015年毕业于电子科技大学，获得材料科学与工程博士学位。2016年1月至2021年7月在University of Central Florida和Tulane University从事博士后研究工作。梁坤研究员的研究方向集中在二维层状材料的结构调控和功能应用，包括二维过渡金属硫族化物和新型过渡金属碳化物、氮化物的制备、结构调控和插层化学，及其在能源存储和催化中的应用。近年来在Science, Adv. Mater., Angew. Chem. Int. Ed.,等材料领域顶级学术期刊发表高水平论文60余篇，引用次数超过4000次，h因子为35。授权美国专利两项，中国发明专利三项。

参考文献/Reference:

- [1] *Science* 2023, 379, 1130-1135;
- [2] *Science* 2021, 372, eabf1581.

Designing interfaces between solid polymer electrolytes and Li metal anodes

Chen-Zi Zhao

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
zcz@mail.tsinghua.edu.cn

Solid-state polymer lithium metal batteries are an important strategy for achieving high safety and high energy density. However, the issue of Li dendrites and inherent inferior interface greatly restricts practical application. Herein, this study introduces tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphate solvent with moderate solvation ability, which can not only complex with Li^+ to promote the in-situ ring-opening polymerization of 1,3-dioxolane (DOL), but also build solvated structure models to explore the effect of different solvation structures in the polymer electrolyte. Therein, it is dominated by the contact ion pair solvated structure with pDOL chain segments forming less lithium bonds, exhibiting faster kinetic process and constructing a robust anion-derived inorganic-rich interphase, which significantly improves the utilization rate of active Li and the high-voltage resistance of pDOL. As a result, it exhibits stable cycling at ultra-high areal capacity of 20 mAh cm^{-2} in half cells. Furthermore, matched with $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode, the capacity retention after 60 cycles is as high as 96.8% at N/P value of 3.33. Remarkably, $0.7 \text{ Ah Li}||\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ pouch cell with an energy density of 461 Wh kg^{-1} can be stably cycled at 100% depth of discharge.

References

- [1] Pan Xu, Yu-Chen Gao, Yu-Xin Huang, Zong-Yao Shuang, Wei-Jing Kong, Xue-Yan Huang, Wen-Ze Huang, Nan Yao, Xiang Chen, Hong Yuan, Chen-Zi Zhao*, Jia-Qi Huang, Qiang Zhang*. *Adv. Mater.* **2024**, **36**, 2409489.
- [2] Zi-You Wang, Chen-Zi Zhao*, Nan Yao, Yang Lu, Zhou-Qing Xue, Xue-Yan Huang, Pan Xu, Wen-Ze Huang, Zi-Xuan Wang, Jia-Qi Huang*, and Qiang Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, **64**, e202414524.
- [3] Shuo Sun, Chen-Zi Zhao*, Hong Yuan, Zhong-Heng Fu, Xiang Chen, Yang Lu, Yun-Fan Li, Jiang-Kui Hu, Juncui Dong, Jia-Qi Huang, Minggao Ouyang, Qiang Zhang*. *Sci. Adv.* **2022**, **8**, eadd5189.
- [4] Wei-Jin Kong, Chen-Zi Zhao*, Liang Shen, Shuo Sun, Xue-Yan Huang, Pan Xu, Yang Lu, Wen-Ze Huang, Jin-Liang Li, Jia-Qi Huang, and Qiang Zhang*. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, **146**, 28190.

摘要

金属锂因其极高的理论比容量与极低的氧化还原电势成为了下一代高比能量二次电池的理想负极材料之一。然而，金属锂负极在充放电过程中存在着体积变化与不可控的枝晶状生长等问题，其带来的不均匀内应力会进一步造成固态电解质膜（SEI）失效和死锂形成等连锁效应，最终使得电池的库伦效率降低、循环寿命缩短。阐明金属锂负极在充放电过程中的力-电化学动态耦合机制，进而从根源上解决以上问题，是推动金属锂负极实用化的关键。

针对金属锂电池中力-电化学动态耦合过程缺乏深入理解的问题，本研究基于应力耦合电化学反应动力学、离子输运、电荷守恒与力平衡等基础物理场理论，利用基于变形网格的

有限元与相场法追踪锂沉积/脱出界面，提出了金属锂负极中的力-电化学模型，为金属锂负极的理论研究提供了新的工具。

针对锂的液固转化反应与枝晶形貌带来的内应力问题，本研究探究了不同锂枝晶形貌的形成机制，确定了电流密度的提高会使得离散状锂枝晶转向不利的团聚状锂枝晶；探究了 SEI 的动态稳定性影响机制，确定了结构均匀性为其关键影响因素，并提出 3.0 GPa 模量的机械强度设计要求；基于以上理论指导，设计了可容纳体积变化、降低真实电流密度并具有稳定 SEI 的复合金属锂负极，其优异的性能证明了理论策略的可行性。

面向电池的实用化，针对充放电过程中的外压力管理问题，本研究确定了锂沉积/脱出过程中外压力在不同电流密度、电解质模量下对于电化学性能、枝晶形貌、死锂量的影响机制，进而为外压力的优化提供了定量控制策略。

综上所述，本论文构建了金属锂负极中的力-电化学动态耦合模型，揭示了金属锂负极在电化学反应过程中的内应力影响机制与外压力调控机制，进而提出了高性能金属锂负极的材料设计策略与电池系统的外压力、充放电管理准则。这为基于金属锂负极的下一代二次电池的实际应用提供了多尺度、多维度的解决策略。

水系锂离子电池负极界面调控与设计

周安行^{1,2}, 张锦凯³, 冯光^{3*}, 索鏊敏^{1,2*}

1 中国科学院物理研究所, 北京, 100190

2 长三角物理研究中心有限公司, 溧阳, 213300

3 华中科技大学, 武汉, 430074

*Email: gfeng@hust.edu.cn, suoliumin@iphy.ac.cn

由于水分子独特的物理化学性质, 使得水系锂离子电池中负极界面存在较大的挑战, 水分子易在电场的作用下聚集在负极的界面, 从而引起析氢副反应 (HER)。为了解决水系电解液的负极界面问题, 高浓度水系电解液 (Water-in-salt) 的概念被提出。通过高浓度水系电解液调控锂离子的溶解化结构, 使得更多阴离子能够进入锂离子的溶剂化层, 有利于阴离子的分解在负极界面形成固态电解质层 (SEI), 从而阻止水分子在负极界面的分解。但是高盐浓度的电解液不可避免的会带来高成本, 高粘度的问题, 从而极大限制水系锂离子电池的实用化进程。如何平衡水系电解液的电化学窗口、成本、动力学性能是实现水系电池实用化的关键。相较于高浓度的电解液 (大于 20 m), 我们在相对较低的电解液浓度中 (13.8 m) 加入了少量的含有疏水阳离子的添加剂后能够取得和高盐电解液相近的电化学窗口, 并且具有更好的动力学性能和更低的成本。加入的疏水阳离子能够在负极界面形成的疏水阳离子分子筛, 并且随着负极的电势越负, 负极界面聚集的疏水阳离子会更多, 界面被排出的水分子会越多, 呈现电场增强的效应。该电场增强疏水阳离子筛能够抑制水分子在负极界面发生反应。当水系电解液的浓度降低后, 能够为水系电池的实用化带来很多明显的优势, 例如低成本、优良的动力学性能和低温性能。

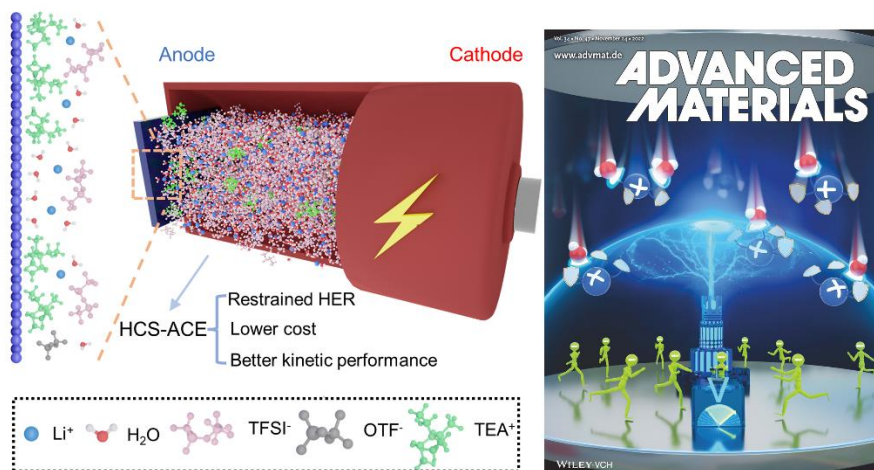


Fig. 1 Electric-field-reinforced hydrophobic cationic sieve

参考文献

- [1] A. Zhou, J. Zhang, M. Chen, J. Yue, T. Lv, B. Liu, X. Zhu, K. Qin, G. Feng, L. Suo. *Advanced Materials* **2022**, *34*, 2207040.

500 Wh kg⁻¹ 锂硫软包电池循环失效机制

陈子贤，李博权*，黄佳琦*

北京理工大学前沿交叉科学研究院，北京，100081

jqhuang@bit.edu.cn

锂硫电池是最接近实用化的下一代高比能二次电池之一。但目前对 500 Wh kg⁻¹ 锂硫软包电池的失效机制缺乏明确认识，难以构筑长循环高比能的锂硫电池。本工作对 500 Wh kg⁻¹ 锂硫电池进行了系统定量地失效分析以明确其失效的关键因素。本研究聚焦于电解液耗尽导致的容量“跳水”行为。将电解液耗尽因素系统解耦为正极、隔膜和负极的孔隙浸润以及负极对电解液的化学消耗，并提出了系统的电解液消耗定量分析方法。最终指认不可逆的体积膨胀导致硫正极浸润不充分是 500 Wh kg⁻¹ 锂硫电池失效的关键因素。通过调控正极孔结构，本工作构筑了大孔孔隙的硫正极以抑制正极体积膨胀行为。使用大孔正极的锂硫软包电池循环寿命提升 1.4 倍。本工作证明了在 500 Wh kg⁻¹ 的高比能条件下，循环过程中硫正极浸润状态的演变决定了锂硫电池的循环寿命，为长循环高比能锂硫电池的策略设计提供了指导。

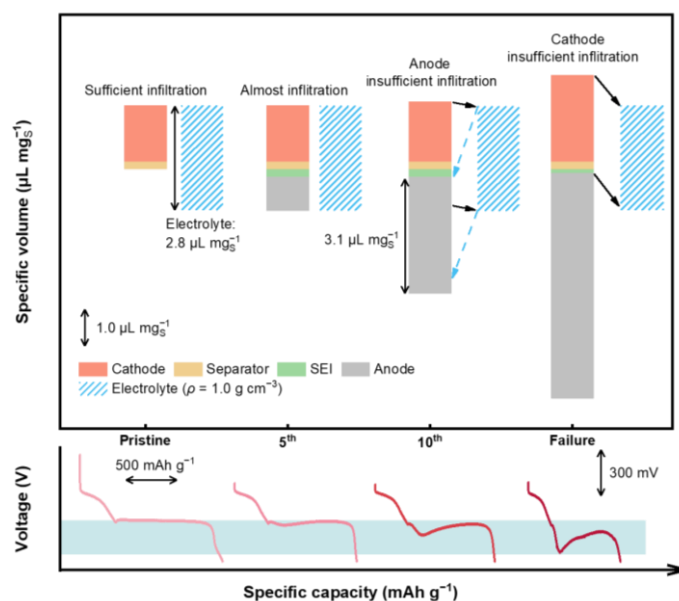


Fig. 1 500 Wh kg⁻¹ 级别锂硫软包电池电解液耗尽分析

关键词： 锂硫电池，失效分析，高比能，软包电池，正极浸润

Q345r 碳钢在 Hitec 熔盐中静态腐蚀行为研究

魏旭光^{1, 2}, 张灿灿^{1, 2*}

(1 传热与能量转换北京市重点实验室, 北京 100124)

(2 北京工业大学, 北京 100124)

*Email:zcc@bjut.cn

摘要: 以硝酸盐为主的 Hitec 熔盐因与火电机组蒸汽参数 (540–560℃) 高度匹配, 被广泛应用于耦合改造中, 通过削弱“炉机耦合”刚性关系, 实现深度调峰与热电解耦。然而系统中的熔盐因高温环境具有较强的腐蚀性。当前太阳能热发电技术中 Q345R 被选作为低温储罐材料, 而太阳能热发电低温熔盐罐熔盐温度一般在 290℃以下, 而对于 Q345R 在 400℃以上的腐蚀性研究鲜见报道。因此本文以 Hitec 熔盐作为腐蚀介质, 分析 Q345R 在 400℃静态环境下熔盐中的腐蚀规律。分别在 300h、500h、700h、1000h 进行取样, 并采用失重法对实验后的试样进行宏观分析, 通过 SEM、EDS、XRD 等技术手段对其腐蚀后形貌及产物进行系统分析, 得到相应的腐蚀规律。

关键词: Hitec 熔盐; Q345r 低合金钢; 腐蚀

Study of Dynamic Corrosion Behavior of Q345r Carbon Steel in Hitec Molten Salt

Wei Xuguang^{1,2}, Zhang Cancan^{1,2*}

(1 Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing, China 100124)

(2 Beijing University of Technology, Beijing, China 100124)

*Email:zcc@bjut.cn

Abstract: Nitrate-based Hitec molten salts are widely used in coupling retrofits to achieve deep peaking and thermoelectric decoupling by weakening the rigidity of the “furnace-machine coupling” relationship due to the high matching of the steam parameters of the thermal power units (540-560℃). However, the molten salt in the system is highly corrosive due to the high temperature environment. The current solar thermal power generation technology Q345R was selected as a low-temperature storage tank materials, and solar thermal power generation of low-temperature molten salt tank molten salt temperature is generally below 290 °C, and for the corrosion of Q345R in the 400 °C or more corrosive research is rarely reported. Therefore, in this paper, Hitec molten salt is used as the corrosion medium to analyze the corrosion law of Q345R in molten salt at 400℃ static environment. The samples were taken at 300h, 500h, 700h and 1000h respectively, and the macroscopic analysis of the experimental specimens was carried out by weight loss method, and the post-corrosion morphology and products were systematically analyzed by SEM, EDS, XRD and other technological means, so as to obtain the corresponding corrosion law.

Keywords: Hitec molten salt; Q345r low alloy steel; corrosion

Suppressing Li voids in all-solid-state lithium metal batteries through Li diffusion regulation

Zi-Xuan Wang,^{1,2,4} Yang Lu,^{3,4} Chen-Zi Zhao,^{3*} Wen-Ze Huang,³ Xue-Yan Huang,³ Wei-Jin Kong,³ Ling-Xuan Li,^{1,2} Zi-You Wang,^{1,2} Hong Yuan,^{1,2*} Jia-Qi Huang,^{1,2} and Qiang Zhang^{3,5*}

¹*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China*

²*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, China*

³*Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification (CCEE), Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China*

⁴*These authors contributed equally*

*Correspondence: zcz@mail.tsinghua.edu.cn, zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

Abstract

Lithium (Li) void formation at the anode/solid-state electrolyte (SSE) interface in all-solid-state Li metal batteries (ASSLMBs) leads to interfacial degradation and battery failure. A ternary composite anode (LM₅G₅₀: Li_{0.95}Mg_{0.05}-50 wt% graphite) is developed to regulate Li diffusion kinetics. The LiMg alloy stabilizes Li transport pathways, while graphite accelerates bulk Li diffusion. Material characterizations (XRD, SEM, CT) confirmed uniform component distribution. Electrochemical tests revealed a Li diffusion coefficient of 3.41×10^{-10} cm²/s for LM₅G₅₀, enabling 94.2% interfacial contact retention and a critical delithiation capacity of 14.2 mAh/cm² (85% Li utilization). This strategy suppresses Li voids and dendrites, demonstrating durable ASSLMBs with scalable potential.

Keywords: all-solid-state lithium metal batteries, lithium voids, ternary composite anode, lithium diffusion

Introduction

In the all-solid-state lithium metal batteries (ASSLMBs), a stable electrochemical interface is essential. However, due to the limited intrinsic Li diffusion rate of Li metal anode ($<10^{-11}$ cm² s⁻¹), the Li vacancies formed during Li stripping will accumulate and transform into Li voids at the interface. With an increase in the cycle number or under high-capacity and high-current density conditions, even a perfectly established interfacial solid-solid contact will be degraded gradually. Therefore, anode Li diffusion regulation is an effective strategy to suppress the growth of Li voids and improve the stability of dynamic contact at the anodic interface during cycling.

Experimental and Numerical Methods

Material characterizations used XRD (Bruker D8 Advanced), SEM (JSM-7401F), EDS (Bruker XFlash 6/30), and X-ray CT (Zeiss Xradia 620 Versa). Batteries were assembled in an Ar-filled glovebox (<0.01 ppm H₂O/O₂) with LiP₆S₅Cl electrolyte pressed at 360 MPa. Electrochemical tests employed a LAND tester and Solartron 1470E for cycling and EIS (1 MHz–0.1 Hz).

Li diffusion coefficients (D_{eff}) were calculated via Sand's equation:

$$\frac{1}{\sqrt{t_0}} = \frac{2}{c_0 F \sqrt{\pi D_{\text{eff}}}} i$$

Results and Discussion

The study developed a ternary composite anode LM₅G₅₀ where the LiMg alloy substrate established stable Li diffusion pathways, while graphite accelerated Li diffusion rates (Figure 1). Material characterizations (XRD, SEM-EDS) confirmed uniform graphite dispersion and β-LiMg alloy formation. Electrochemical tests revealed a Li diffusion coefficient of 3.41×10^{-10} cm²/s for LM₅G₅₀, significantly higher than pure Li (4.77×10^{-11} cm²/s)^[1], achieving a critical delithiation capacity of 14.2 mAh/cm² (85% Li utilization) (Figure 2). EIS and DRT analyses demonstrated stable interfacial impedance with 94.2% contact retention (Figure 3). Symmetric cells cycled for 1,500 hours without short circuits, while full cells retained stable capacity over 300 cycles. Cross-sectional SEM validated minimal void formation and preserved interface integrity, highlighting the anode's dynamic contact stability under high current densities.

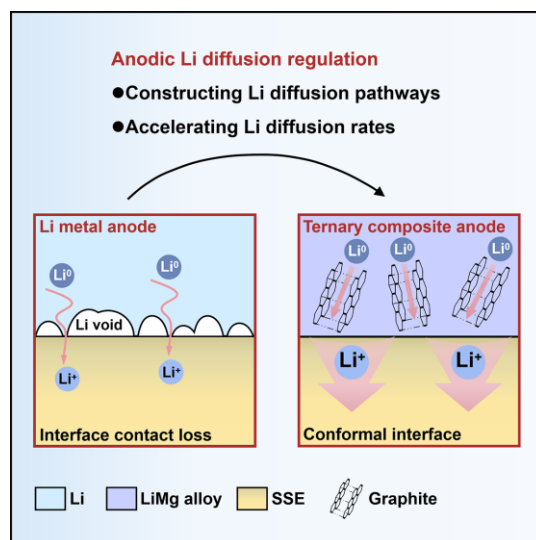


Figure 1: The evolution of solid-solid interfaces with different anodes during Li stripping

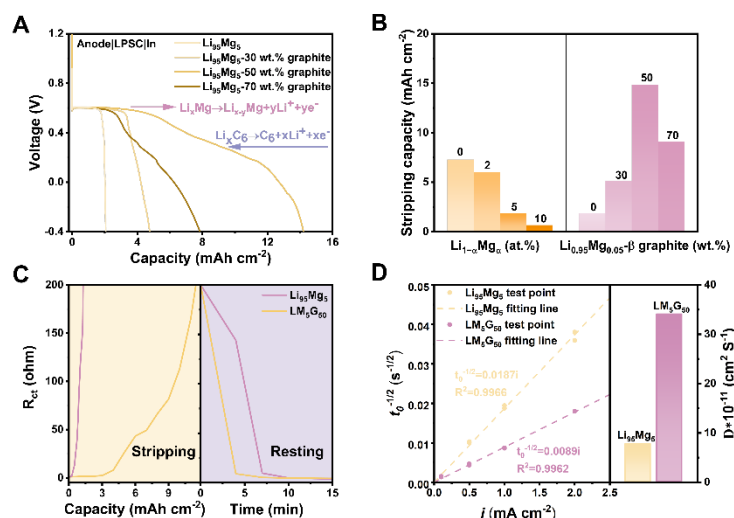
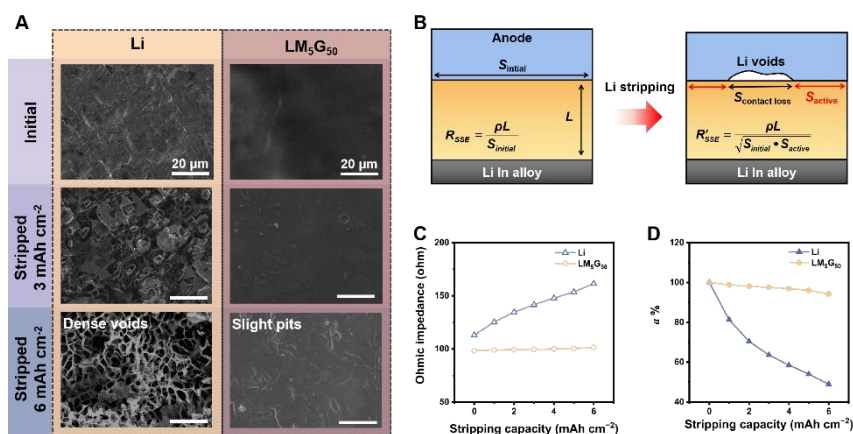


Figure 2. Li diffusion rate evaluations of the lithium composite anodes


 Figure 3. Interface contact evolution of Li and LM_5G_{50}

Conclusions

The LM_5G_{50} composite anode suppresses Li void formation via a LiMg alloy framework (stabilizing diffusion paths) and graphite-enhanced Li kinetics (diffusion coefficient: $3.41 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$). It maintains 94.2% interfacial contact retention. This strategy addresses dynamic interfacial degradation in all-solid-state Li metal batteries, offering high energy density, safety, and scalability. The work provides critical insights into anode design for durable solid-state batteries, demonstrating practical potential in pouch-cell configurations.

Acknowledgments

This work was supported by National Natural Science Foundation of China.

References

- [1] Krauskopf, T., Mogwitz, B., Rosenbach, C., Zeier, W. G., Janek, J., *Diffusion limitation of lithium metal and Li-Mg alloy anodes on LLZO type solid electrolytes as a function of temperature and pressure*. Adv. Energy Mater. **2019**, 9, 1902568.

Unveiling Solid-solid Contact States in All-Solid-State Lithium Batteries: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Viewpoint

Jin-Liang Li¹, Liang Shen¹, Zi-Ning Cheng¹, Chen-Zi Zhao¹, Xiang Chen¹, Rui Zhang^{2,*}, and Qiang Zhang^{1,*}

¹ Tsinghua Center for Green Chemical Engineering Electrification, Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China.

E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn (Q. Zhang); zr@hrl.ac.cn (R. Zhang)

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy; All-solid-state lithium batteries; Solid-solid contacts; Finite element method; Equivalent circuit model; Distribution of relaxation times

Highlights

All-solid-state lithium batteries (ASSLBs) are strongly considered as the next-generation energy storage devices for their high energy density and intrinsic safety. The solid-solid contact between lithium metal and solid electrolyte (SE) plays a vital role in the performance of working ASSLBs, which is challenging to investigate quantitatively by experimental approach. This work proposed a quantitative model based on the finite element method (FEM) for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) simulation of different solid-solid contact states in ASSLBs. With the assistance of an equivalent circuit model and distribution of relaxation times, it is discovered that as the number of voids increase, the contact resistance R_c grows and ultimately dominates the battery impedance. Through accurate fitting, inverse proportional relations between contact resistance R_c and $(1 - \text{porosity})$ was disclosed. This contribution affords a fresh insight into clarifying solid-solid contact states in ASSLBs.

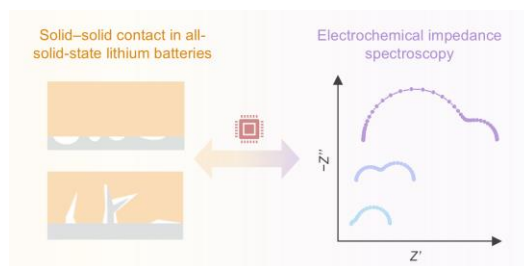


Fig. 1 Scheme of the correlation between solid-solid contact states and EIS simulation in ASSLBs.

Results and discussions

The full-cell EIS of the typical ASSLB $\text{Li}|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{NCM811}$ was simulated through FEM (Fig. 2a) and compared with the experimentally measured EIS (Fig. 2b). Both the Nyquist plots of simulation and experiment comprise three parts: a small semicircle at high-frequency region that corresponds to the interfacial contact, a large semicircle at medium and low-frequency region that corresponds to the charge transfer process, and a low-frequency region line that corresponds to the diffusion process. The simulated and experimental Nyquist plots are in good agreement, especially at the high-frequency region.

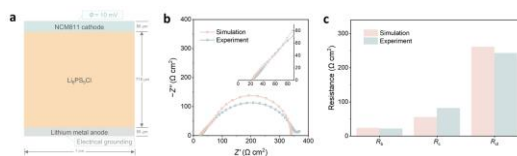


Fig. 2 The finite element method model of electrochemical impedance spectroscopy for all-solid-state lithium batteries. (a) The scheme of the constituent and boundary state of the model; (b) the Nyquist plot of simulated and experimental results; (c) ECM fitting of the bulk resistance, contact resistance, and charge transfer resistance for simulated and experimental EIS.

The resistances of bulk, contact, and charge transfer for simulation and experiment are contrasted in Fig. 2c. The R_b values are both in the range of 20–25 $\Omega \text{ cm}^2$, R_c in the range of 55–85 $\Omega \text{ cm}^2$, and R_{ct} in the range of 240–270 $\Omega \text{ cm}^2$ for simulation and experiment. The three resistance values of simulation and experiment exhibit good match, which confirms that the model can accurately reflect the impedance of $\text{Li}|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{NCM811}$ and can be applied to explore the relationship between solid-solid contact states and EIS.

The EIS of different void porosities was simulated by the model. As the lithium void porosity increases, the semicircle representing the contact in EIS Nyquist plots is enlarged and the contact resistance R_c is increased (Fig. 3a). Furthermore, the DRT analysis of porosity between 0% and 100% was performed. As the porosity increases, the peaks of R_b and $R_{\text{diffusion}}$ show no significant change but the peak of R_c increases remarkably especially when the porosity is >60% (Fig. 3b).

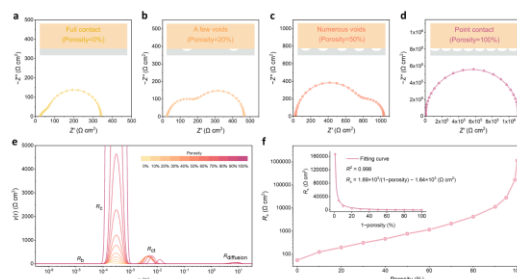


Fig. 3 The simulation of EIS and the related DRT and ECM analyses for different void porosities. (a–d) Schemes and Nyquist plots of four typical scenarios at $\text{Li}|\text{SE}$ interface: full contact (porosity = 0%), a few voids (porosity = 20%), numerous voids (porosity = 50%), and point contact (porosity = 100%); (e) the DRT plots of different porosities ranging from 0% to 100%; (f) the relationship between contact resistance R_c and porosity. The inset represents the result of the inverse proportion function fitting.

Additionally, ECM fittings were conducted. When the extreme case point of porosity=100% is removed, and the R^2 of fitting reaches R_c exhibits an inverse proportional function with $(1 - \text{porosity})$ 0.998. The empirical fitting expression can be expressed as $R_c = 1.69 \times 10^3 / (1 - \text{porosity}) - 1.64 \times 10^3$ (Fig. 3c).

Conclusions

A 2D simulating model based on the finite element method for EIS simulation of different solid-solid contact states in ASSLBs has been proposed. We simulated the EIS of $\text{Li}|\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}|\text{NCM811}$ ASSLB, which corresponds well with the experimental results. Based on this model, EIS of different solid-solid contact states can be reproduced through simulation. With the aid of ECM and DRT, correspondence between contact states at the $\text{Li}|\text{SE}$ interface and EIS was established. A relationship between R_c and $(1 - \text{porosity})$ obeys the inverse proportional relation

after fitting. This contribution affords a fresh approach to clarifying solid-solid contact states in ASSLBs. With these proposed quantitative rules, researchers can infer and diagnose the actual solid-solid contact states in ASSLBs from their EIS results. It is expected to inspire more attempts using simulation and computational tools to investigate interfacial problems of ASSLBs and give helpful guidance to design advanced ASSLBs with expected performance.

** Supplementary materials can be available from the authors.*

不同液滴参数对液滴碰撞金属热表面换热情况的影响摘要

摘要: 为了进一步了解喷雾冷却机理,提高冷却速率,设计并搭建了液滴碰撞金属热表面实验平台,采用可视化方法,利用高速摄像机拍摄膜态沸腾阶段液滴碰撞金属热表面的动态过程,并利用 IPP 软件进行图像分析处理,揭示了四组不同粒径下的微米级液滴动态 Leidenfrost 温度范围为 260~280℃,毫米级液滴为 270~290℃;四组不同碰撞速度下微米级液滴的 Leidenfrost 温度为 260~275℃,毫米级液滴为 260~280℃。并对液滴在高于 Leidenfrost 温度的膜态沸腾状况下的最大铺展因子和液滴驻留时间进行研究分析。最后通过建立液滴传热数学模型计算分析得出适当增大液滴粒径和碰撞速度能提高喷雾冷却的效率。

关键词: 传热学;喷雾冷却;微米级/毫米级液滴;金属热表面;动态 Leidenfrost 温度;最大铺展因子;驻留时间

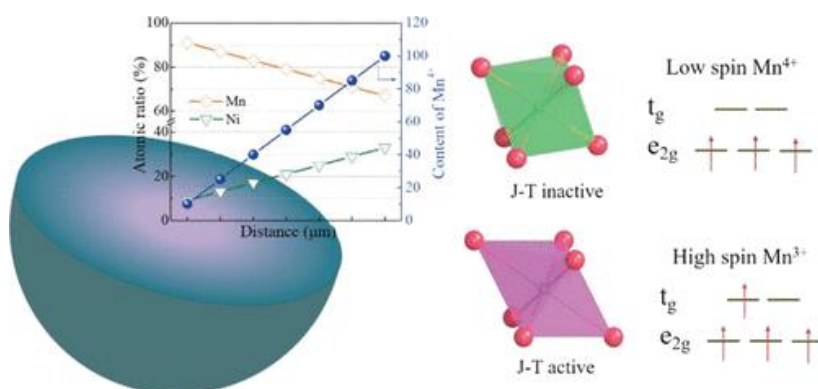
成分梯度设计的 P3 型锰基正极材料在钠离子电池中的电化学性能优化

ABSTRACT: P3-type manganese-based cathodes with high specific capacity and low cost have attracted considerable attention. But the Mn^{3+} with unpaired, e_g^* electron gives rise to the Jahn-Teller distortion and disproportionation reaction, which further leads to the rapid capacity/voltage decay. In this work, we design a compositionally graded P3-type manganese-based oxide, in which the nickel content increases linearly while the manganese fraction decreases gradually from the interior to the surface of a single particle. At the surface, the nickel/manganese solid solution phase is formed when 1/3 of manganese ions are substituted by nickel, in which all manganese ions act as $+4$, suggesting the lowered Jahn-Teller distortion and thus induced structural evolutions. The preferable composition of this solid solution is also expected to reduce the disproportionation of Mn^{3+} ions. Consequently, the stability of the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ redox couple in the P3-type cathode is significantly improved by building a compositionally graded structure. The graded P3-type electrode shows superior cycling stability with a capacity retention of 72.9% even after 400 cycles at 1C. These findings offer new insight into mitigating the Jahn-Teller effect and thus improving the electrochemical properties of manganese-based cathodes for advanced sodium-ion batteries.

KEYWORDS: sodium-ion battery, P3-type cathode, Jahn-Teller distortion, structural design, electrochemical property

摘要: P3 型锰基正极材料因其高比容量和低成本而备受关注。然而， Mn^{3+} 离子具有未配对的 e_g^* 电子，导致了姜-泰勒畸变和歧化反应，这进一步导致容量/电压的快速衰减。在本研究中，我们设计了一种成分梯度 P3 型锰基氧化物，其中镍含量在单个颗粒的内部到表面线性增加，而锰的比例逐渐减少。在表面，当 1/3 的锰离子被镍取代时，形成了镍/锰固溶体相，其中所有锰离子的价态为 $+4$ ，这表明姜-泰勒畸变减小，并由此诱导结构演变。这种固溶体的优选成分也预期能够减少 Mn^{3+} 离子的歧化反应。因此，通过建立成分梯度结构，P3 型正极的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原对的稳定性显著提高。梯度 P3 型电极在 1C 倍率下经过 400 个循环后表现出优越的循环稳定性，容量保持率达到 72.9%。这些发现为减轻姜-泰勒效应以及改善锰基正极在先进钠离子电池中的电化学性能提供了新的见解。

关键词: 钠离子电池，P3 型正极，J-T 效应，结构设计，电化学性能



储热模块的控制调度模型研究

蒋辰宇¹, 李妍², 郑嘉琪², 汪德成², 许波^{1*}

(1.东南大学能源与环境学院 南京 210096; 2.国网江苏省电力有限公司经济技术研究院 南京 210000)

(Tel: 15195976087, Email: xubo@seu.edu.cn)

由于储热模块具有热能损耗、热传输延时的特性, 本文开展储热模块的控制调度模型研究, 针对热管理系统中储热模块的蓄热、放热控制算法进行开发和技术研究。储热模块作为供热系统的重要组成部分, 其蓄热与放热过程的优化调度对于提高能源利用效率、增强系统灵活性以及保障系统安全性具有重要意义。

本文着重研究上层调度与下层控制的目标以及相应的控制模型。在自动控制系统中, 双层优化策略是一种有效的控制方法, 它通过将复杂的优化问题分解为两个或多个层级来处理, 每个层级都有其特定的优化目标和约束条件。上层监测设备的动态性能、系统负荷变化, 以耗功与负荷之间达到最佳的平衡状态为目标, 在上层控制的基础上, 下层以动态性能优化控制为目标, 优化蓄热、放热控制。在热管理系统的背景下, 双层优化策略旨在通过上层调度和下层控制的协同作用, 实现系统整体性能的最优化。

关键词: 储能模块; 热管理; 模型预测控制; 双层控制

储热系统提高高温热泵性能的潜力评估

马旭东, 杜彦君*, 张灿灿, 吴玉庭

(北京工业大学国家能源用户侧储能创新研发中心及传热与能源利用北京市重点实验室,
北京 100124)

摘要: 高温热泵具有显著的升温能力, 为工业脱碳提供了一种前景广阔的替代方案。然而, 现有公开报道研究普遍存在以牺牲系统效率为代价提升输出温度的局限性。针对此问题, 本研究创新性集成储热系统构建性能强化型高温热泵, 通过建立系统变工况调节模型分析影响系统性能的关键参数, 全面评估了低温工况下系统稳定运行的可靠性。基于能量、焓、经济、环境协同优化视角分析对比了储热增强型高温热泵与常规大温升高温热泵的性能表现, 最终提出了使用储热系统提高高温热泵性能的最优路径并进行了可行性评估。

关键词: 高温热泵; 大温升; 储热系统; 蒸汽发生热泵

带电化调节低温锂硫电池多硫化物的转化

张晋豪，孔龙

西北工业大学，西安

imzhangjh@163.com

锂硫电池具有超高的能量密度，是未来非常重要的电池体系之一，但在低温下由于多硫化物团簇的自发形成，严重阻碍了多硫化物的还原^[1]。深刻理解多硫化物和锂盐的溶剂化过程以及探究多硫化物的演化规律，是拓宽锂硫电池应用的基础^[2]。本报告从 LiNO_3 的特殊轨道、反应形式等方面阐述了它在低温锂硫电解液中的作用，并基于去团簇电解液提出了利用多齿配位阳离子加速多硫化锂脱溶和转化的方法。本研究为认识低温下多硫化物的转化提供了新的角度，深化了锂硫电池充放电的基础认识，有望为设计高效的低温锂硫电解液提供新思路。

参考文献：

- [1] Zhang JH, Fan XZ, Zhou XH, et al. *Energy Storage Mater.* 2024, 73, 103786.
- [2] Song YW, Shen L, Yao N, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63(19), e202400343.

报告人简介：



张晋豪，西北工业大学博士生，导师为孔龙教授。研究方向为低温锂硫电池电解液，针对低温下的团簇问题、液固转化反应动力学缓慢的问题，提出采用带电化多硫化物来改善转化反应，提高低温下锂硫电池的循环性能和倍率性能。相关工作发表在 *Energy Storage Mater.*, *Particuology* 等期刊上。

导热增强型水合盐相变凝胶的制备及其在锂离子电池热管理中的应用

伍泽霖¹, 凌子夜^{1,2*}, 张正国^{1,2}, 方晓明^{1,2}

¹ 华南理工大学化学与化工学院

² 华南理工大学广东省高效蓄热与应用工程技术研究中心* 通讯作者: zyling@scut.edu.cn

摘要:

水合盐相变材料因其高相变潜热和适宜的相变温度, 能通过相变吸放热控制锂离子电池的温度。然而, 水合盐存在液漏、导热率低和多孔介质吸附易碎等问题。为此, 本研究开发了高分子基水合盐凝胶, 并引入亲水膨胀石墨制备导热增强型水合盐相变凝胶。其在保持其良好的机械性能的同时显著提升了热导率。在电池测试中, 相变凝胶显著减小了锂离子电池的最高温度和最大温差, 有效提升了电池热管理性能, 为电池安全运行提供了可靠解决方案。

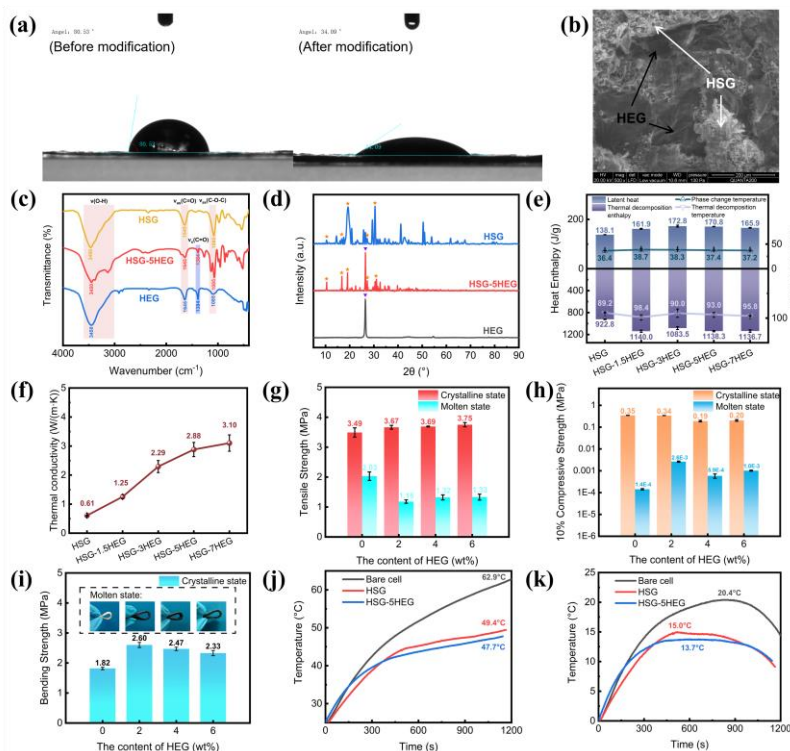


图 1 (a) 改性前 (左) 和改性后 (右) 膨胀石墨的接触角; (b) HSG-5HEG 的 SEM 图像; (c) 各种材料的 FTIR 光谱; (d) 各种材料的 XRD 光谱; 具有不同 HEG 含量的水合盐凝胶的 (e) 热性能, (f) 热导率, (g) 拉伸强度, (h) 压缩强度, (i) 弯曲强度; (j) 30 Ah 软包电池 3 C 放电率电池的最大温度曲线; (k) 30 Ah 软包电池 3 C 放电率电池的最大温差曲线

关键词: 锂离子电池; 相变材料; 水合盐凝胶; 膨胀石墨; 电池热管理

电沉积铁过程理论模型与数值模拟

王鑫¹, 杨海涛^{1,2,*}, 朱庆山^{1,2}, 邵圆康¹, 汪青山¹, 傅国辉^{3,4}

¹中国科学院过程工程研究所介科学与工程全国重点实验室, 北京市海淀区中关村北二街 1 号, 100190

²中国科学院大学化学工程学院, 北京市怀柔区怀北镇怀北庄 380 号, 101408

³鞍钢集团矿业有限公司, 鞍山市铁东区二一九路 39 号, 114001

⁴鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京市昌平区北京未来科学城北区, 102200

摘 要: 钢铁行业是全球碳排放的重要来源, 其低碳转型对实现'双碳'目标具有战略意义。电化学炼铁作为非高炉炼铁的重要低碳方法, 因能耗高、成本高而面临工业化瓶颈, 主要归因于沉积不均匀导致的尖端效应、边缘效应及析氢副反应, 降低了电流和电压效率。本文系统总结了电沉积铁的影响因素, 通过单一模型建模与多物理场耦合, 优化电流分布、气泡行为等参数, 结合实验验证, 旨在提升沉积均匀性并降低能耗, 为电化学炼铁工业化提供理论支撑。

关键词: 电化学炼铁; 非高炉炼铁; 数值模拟; 电流分布; 气泡行为

参考文献

- [1] 朱庆山, 化工进展, 2022, 41(03): 1391-1398.
- [2] X. Wang, H. T. Yang*, X. H. Yu et al., Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53: 1521-1536.
- [3] H. T. Yang, H. G. Zhang, Q. S. Zhu et al., Current Opinion in Chemical Engineering, 2023, 41:100949.
- [4] J. X. Cheng, H. T. Yang*, X. Wang et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183:113487.

*通讯作者: 杨海涛, 研究员, 主要从事超低碳制铁, 电解铁等领域研究, 邮箱: yhtao@ipe.ac.cn

电化学储能系统爆炸的 FLACS 数值模拟

杨榭凡¹, 汪金辉¹, 周健², 肖秋平²

(¹上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海市 201306; ²上海化工研究院, 上海市, 200062)

摘要: 电化学储能系统是新能源产业的核心基础设施, 但其广泛应用的锂离子电池存在热失控引发的火灾与爆炸风险。本文基于 FLACS 构建模型, 通过多点火位置模拟和泄漏-扩散-爆炸耦合分析, 揭示爆炸特性规律。研究表明: 顶部泄爆虽能降低火焰对周边环境的危害, 但导致集装箱两端超压显著高于中部, 形成两端脆弱的危险区; 泄漏终止瞬间, 泄漏源附近可燃气体浓度形成局部富集区, 该区域若被点燃将引发剧烈爆炸。本文为储能系统的安全改进提供数据支持。

关键词: 电化学储能系统, 气体爆炸, 计算机流体模拟

Numerical Simulation of Explosions in Battery Energy Storage Systems Using FLACS

Yang Yunfan¹, Wang Jinhui¹, Zhou Jian², Xiao Qiuping²

(1.College of ocean science and engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai, 201306,China; 2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai, 200062,China)

Abstract: Battery energy storage systems (BESS) are critical infrastructure for the renewable energy industry, yet the widespread use of lithium-ion batteries introduces significant fire and explosion risks due to thermal runaway. This study employs FLACS to construct a numerical model, investigating explosion characteristics through multi-ignition location simulations and coupled leakage-diffusion-explosion analyses. Key findings reveal that while top venting effectively mitigates flame hazards to surrounding environments, it results in significantly higher overpressure at both ends of the container compared to the central region, creating danger zones at both ends. Immediately after leakage cessation, localized gas concentration zones form near the leakage source, which, if ignited, can trigger intense explosions. These findings provide critical data support for enhancing the safety design of energy storage systems.

Keywords: Battery energy storage system, Gas explosion, Computational fluid dynamic

引言

随着光伏、风能等可再生能源产业在国内的迅速增长, 为优化可再生能源的输出, 提高其使用效率, 各类配套的储能系统, 如抽水蓄能、飞轮储能和电化学储能等储能项目也迎来了扩张。在发电厂内部部署储能系统, 可以起到均衡负载、调峰、调频等作用, 从而提高供电质量和可靠性^[1]。除此以外, 储能系统也可帮助一些耗电量巨大的企业及机构实现移峰, 从而利用峰谷电价降低用电成本^[2]。在各类储能系统中, 电化学储能系统可实现输入和输出的灵活切换, 且通常以集装箱形式存在, 便于运输, 因此作为新型储能方式备受业界青睐。

但锂电池易因各种原因触发滥用, 致电池内部各组成部分互相反应, 最终导致电池的热失控, 向外释放热量、可燃气体云等危险因素^[3]。在电化学储能系统中, 大量电池紧密排列, 容易导致热失控的传播^[4], 产生大量可燃气体, 而集装箱储能系统的封闭和拥挤使得这些可燃气体容易在内部集聚^[5], 遇火焰、电火花等点火源则发生火灾甚至爆炸, 造成财产损失及人员伤亡。近年来, 电化学储能系统在全球各地均出现了事故案例, 其安全表现有待提高。

为降低储能系统爆炸的风险和危害, 各国制定了面向电化学储能系统的安全标准, 明

确了基本的要求。例如，北美的 NFPA 855 要求储能系统配备泄爆或通风系统，其安装和维护需符合 NFPA 68 和 NFPA 69 标准^[6]。以 NFPA 68 为例，可满足其要求的泄爆系统应能使容器内爆炸的最大压力降低到一定水平，从而完全防止外壳破损。对此，考虑到储能系统内部布局复杂且容器尺寸不一，如何为不同的储能系统高效地设计可满足要求的泄爆系统依然是业界的一大难题。尽管 NFPA 68 提供了气体泄爆的计算公式，但其在储能系统系统中的直接适用性尚未得到充分验证。

鉴于储能系统的高成本和热失控的不可预测性，开展大规模现场实验以改进安全设计是不现实的。因此，CFD 被越来越多地用于设计过程。例如，FLUENT 可用于通过模拟可燃气体扩散来优化通风设计^[7]。同样，OpenFOAM 和 AutoReaGas 也可用于研究储能系统事故中的气体爆炸特性^[8]。然而，大多数研究集中于储能系统爆炸的外部影响，而对结构效应或 NFPA 68 标准的防护效果关注有限。

本文采用 FLACS 构建储能系统模型并进行模拟，选择不同的点火位置进行模拟以研究储能系统爆炸的特征，并设计了泄漏-扩散-爆炸过程模拟更贴近真实情况的储能系统爆炸过程，从而为提升储能系统安全设计提供计算依据。

1 模型建立

为研究电化学储能系统事故的爆炸特性，本文搭建了一个 20 英尺集装箱式储能系统模型，如图 1 所示。集装箱内部主要分为两个部分：电池单元部分（容纳所有电池模块）和设备部分（包含直流柜和 PCS 柜等关键组件）。

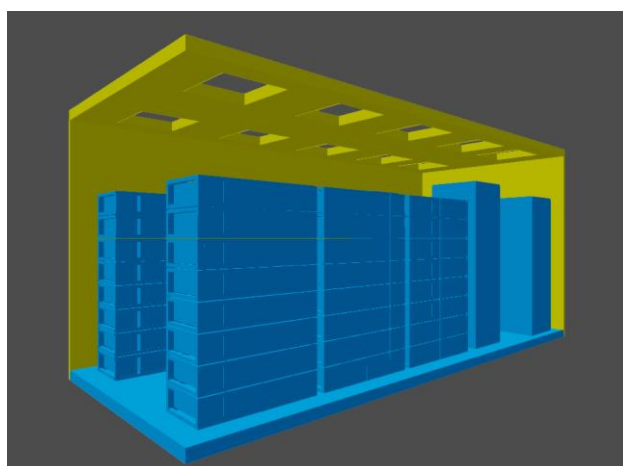


图 2 FLACS 模拟使用的储能系统模型

本文模拟设置的可燃气体各组分含量如下： H_2 : 49.4%， CO_2 : 16.6%， CO : 12.7%， C_2H_4 : 11.3%， CH_4 : 10%，该气体来自大型磷酸铁锂电池，由电滥用引发热失控^[9]。为模拟最坏的情况，设定集装箱内均匀充满可燃气体云，且与空气充分混合，爆炸的威力在此时会最大化。

储能系统爆炸的主要危害包括爆炸超压引起的结构损坏和泄爆过程中向外喷射的高温火焰。研究表明，泄爆火焰长度可超过 5 米，这会对附近物体构成重大风险^[10]。为减少火焰对周围的影响，本文把泄爆板安装在集装箱顶部，从而将火焰向上排出。根据 NFPA 68 公式计算，该储能系统所需的泄爆面积为 $3.6m^2$ 。泄爆系统由十个泄压板组成，每个面积为 0.36 平方米，具体布局如图 2 所示。此外，在集装箱墙壁设置了四个监测板（在 FLACS 中设置为非活动状态，用于记录平均压力曲线而不在压力下启动），以监测爆炸引起的压力变化。

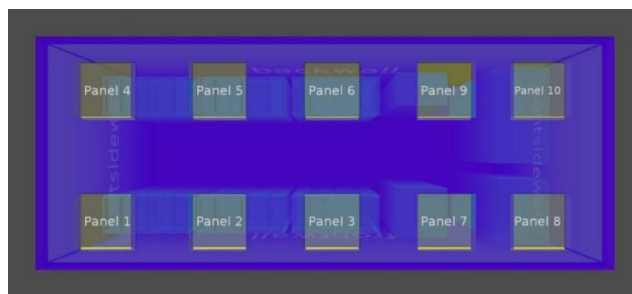


图 3 泄爆板的布局

在储能系统事故中，可燃气体可由多种点火源引燃，例如热失控电池产生的热量和火焰，以及短路产生的火花或电弧，总体而言，点火源更常出现在电池仓周围。为研究障碍物对爆炸传播的影响，沿电池柜一侧选择了九个点火位置进行模拟分析，点火位置如图 3 所示。

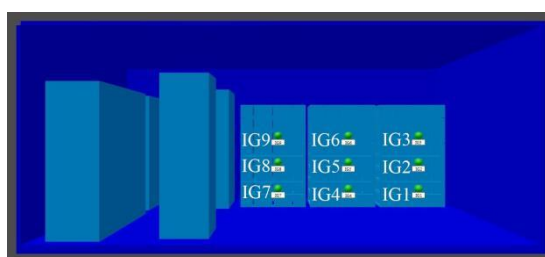


图 4 点火位置

2 模拟结果与讨论

2.1 储能系统爆炸的特征

泄爆系统的防护性能主要通过两个因素来评估：集装箱壁面承受的超压以及向外释放的火焰范围。图 4 展示了火焰随时间的变化，爆炸过程中火焰不会在 2 米以下出现，表明将泄爆板设置在顶部可以有效减小火焰对周围环境的影响。

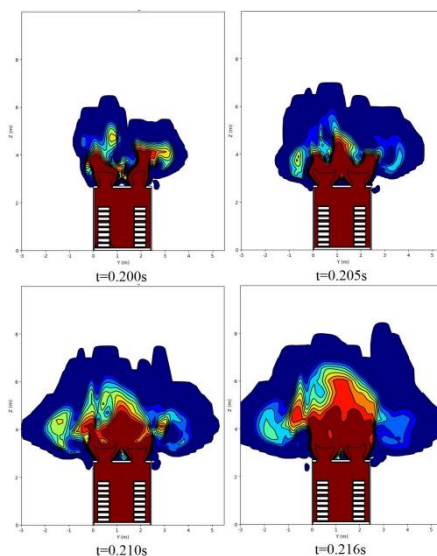


图 5 爆炸过程中火焰随时间的变化

在九个不同的位置分别点火，进行了爆炸模拟，各模拟中集装箱壁承受的压力峰值如表 1 所示。总体而言，距离电池模组最远的侧壁面因火焰传播路径延长而经历最高峰值压

力。当点火位置从中央区域向左偏移时，远离电池仓的侧壁承压大幅上升，而前后壁承压小幅上升。垂直方向上，在电池仓中部点火引发的爆炸最强烈。

表 1 不同模拟的结构承压峰值

点火位置	压力峰值(bar)			
	侧面墙（远离电池仓）	侧面墙（靠近电池仓）	后墙	前墙
IG 1	11.8	6.5	5.1	4.6
IG 2	14.3	7.1	5.7	4.9
IG 3	12.2	6.6	5.4	4.5
IG 4	7.8	5.3	4.6	4.5
IG 5	9.6	6.1	5.1	4.7
IG 6	9.1	5.5	4.7	4.5
IG 7	4.2	3.8	3.5	3.4
IG 8	4.8	4.1	3.7	3.6
IG 9	4.6	4.0	3.6	3.6

在九个模拟中选取爆炸威力最大的 IG2 作深入研究，采集了泄爆板、检测版和监测点的压力曲线，如图 5 所示。泄压板与监测点的压力曲线显示集装箱两端压力峰值显著高于中部区域，与壁面承压的特征一致。泄压板启动后，中部区域压力大幅降低；在未配置泄压系统时，各监测点压力分布均匀，验证了泄压系统的压力再分配能力。

模拟结果揭示出"两端高、中部低"的超压分布特征，该现象由集装箱几何结构与内部设备布局共同驱动。爆炸压力载荷集中于集装箱两端，其中与点火源相对的壁面承受最剧烈的超压冲击。此类特性对基于标准集装箱改造的储能系统构成特殊风险，因其双侧开门设计会削弱侧面的承压能力，导致结构总体承压效率下降。

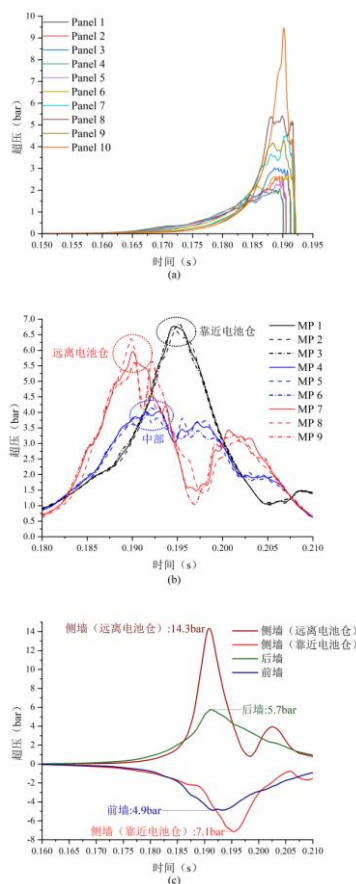


图 6 (a) 泄爆板的压力曲线 (b) 各监测点的压力曲线 (c) 监测板的压力曲线
对此，若要进一步提高储能系统的安全性能，则需要针对储能系统内部爆炸的这一特点

进行改进,例如通过加固侧墙或迁移集装箱门的方式提高侧墙的承压能力,实现抗爆,或在侧墙安装额外的泄爆板以降低承压,但采用该方式时,有必要将火焰泄放效应纳入考量,通过划定危险区,或限制泄爆板开启角度等方式降低外部效应可能造成的损害。

2.2 泄漏-扩散-爆炸模拟

上文仅考虑了可燃气体充满储能系统内部,且和空气完全混合的情形,然而在现实中,可燃气体是从热失控电池的安全阀向外喷射的,且其总释放量几乎不可能实现本文模拟中的完全混合。因此,储能系统实际所面临的爆炸情景很可能是局部爆炸,或者化学计量当量比低于 1 (即未完全混合) 的爆炸,对此,有必要设置泄漏-扩散-点火的储能系统爆炸情景,使得爆炸模拟具有更高的现实意义。

基于对锂电池模组的热失控实验结果^[11]和产气量^[12],将可燃气体释放速度设置为 0.11kg/s,释放过程持续 30 秒。

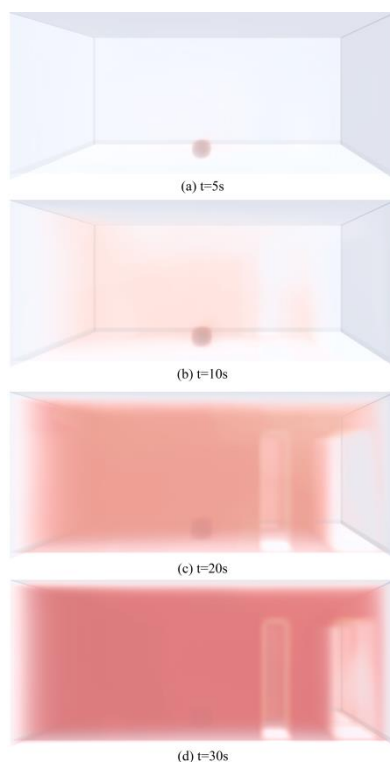


图 7 可燃气体的扩散过程

图 6 为可燃气体在集装箱内的扩散过程,如图所示,泄漏结束时,可燃气体云在集装箱内基本呈均匀分布,浓度在 14%-16%左右,泄漏点设置在其他位置时,泄漏过程中可燃气体的分布会略有不同,但泄漏结束后均近似均匀分布。

在泄漏位置附近设置点火点,点火时间分别设置为 30.05 秒(泄漏刚结束的瞬间)和 35 秒,结果如图 6 所示。将点火时间设为 30.05 秒会导致爆炸压力峰值显著升高,这是由于点火点位于泄漏源附近,泄漏结束时该区域气体浓度仍处于高位,导致爆炸压力升高。相比之下,延迟点火时泄漏点附近气体浓度已恢复至平均水平,爆炸压力随之降低。

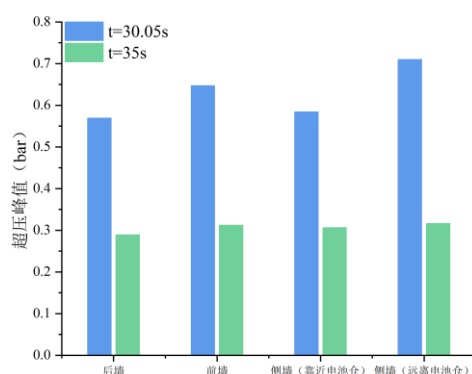


图 8 不同点火时间的爆炸超压峰值

在整个泄漏-扩散-爆炸过程中，最危险的时刻出现在泄漏刚结束时——此时泄漏点附近可燃气体尚未完全扩散仍保持高浓度。此阶段热失控电池可能进入温升加速期，产生点火源从而触发爆炸。因此，有必要提前启动灭火系统，通过消除高温点火源降低爆炸概率，或者加入主动抑爆系统以减小爆炸超压，从而减少事故损失。

3 结论与展望

本文通过使用 FLACS 搭建电化学储能系统模型，并设置了若干点火位置，来考察储能系统内气体爆炸的相关特征，结论表明，顶部泄爆通过引导爆炸向上释放，能有效减轻储能系统爆炸的火焰影响。然而，顶部泄爆对储能系统两端的防护效果不佳，具体表现储能系统爆炸时，不同区域的压力曲线呈现“两端高中部低”的特征，这一特征结合储能系统所采用的集装箱的特征，容易导致储能系统在发生爆炸时，两侧无法承受过大压力而破损，继而使火焰向外泄放造成损害。因此，对储能系统防爆的改进有必要将这一点优先纳入考量，通过优先解决这一问题来提高储能系统总体的抗爆效率。

此外，通过进行泄漏-扩散-爆炸过程的 FLACS 计算，模拟了更接近真实情况的储能系统爆炸过程，结果表明，对 20 英尺集装箱改造的储能系统，热失控产生的气体一经泄漏会很快在储能系统内部均匀扩散。在泄漏-扩散-爆炸过程中，点火时间也会影响爆炸结果：在泄漏刚结束时点燃可燃气体云，产生的爆炸威力会因为气体云局部的高浓度而上升。

本文仅讨论了 20 英尺集装箱式储能系统的爆炸特征。然而，储能系统的具体形态亦可能因其用途而发生改变，例如大型储能系统可能会采用 40 英尺集装箱，对于这类集装箱，一方面长径比的增大有可能会改变储能系统内部爆炸的特征，另一方面，储能系统内部空间的扩大，亦会改变可燃气体云扩散的过程，继而影响爆炸的结果。不同形态的储能系统爆炸的具体特征有待进一步的研究。

4 参考文献

- [1] Rouholamini M, Wang C, Nehrir H, et al. A Review of Modeling, Management, and Applications of Grid-Connected Li-Ion Battery Storage Systems[J]. IEEE Trans. Smart Grid, 2022, 13(6): 4505-4524. <https://doi.org/10.1109/TSG.2022.3188598>
- [2] Chatzigeorgiou N G, Theocharides S, Makrides G, et al. A review on battery energy storage systems: Applications, developments, and research trends of hybrid installations in the end-user sector[J]. J. Energy Storage, 2024, 86: 111192. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111192>
- [3] Wang H, Xu H, Zhang Z, et al. Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study[J]. eTransportation, 2022, 13: 100190. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100190>

- [4] Xu L, Wang S, Li Y, et al. Thermal runaway propagation behavior and gas production characteristics of NCM622 battery modules at different state of charge[J]. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, 185: 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.03.011>
- [5] 陈晔, 李晋, 吴候福, 等. 大容量储能电池模组热失控传播行为与燃爆风险分析[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(08): 2803-2812. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0216.
- [6] National Fire Protection Association. NFPA 855: Standard for the installation of stationary energy storage systems[S]. 2020. <https://www.nfpa.org>
- [7] Kapahi A, Alvarez-Rodriguez A, Kraft S, et al. A CFD based methodology to design an explosion prevention system for Li-ion based battery energy storage system[J]. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2023, 83: 105038. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2023.105038>
- [8] Peng R, Ping P, Wang G, et al. Numerical investigation on explosion hazards of lithium-ion battery vented gases and deflagration venting design in containerized energy storage system[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128782. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128782>
- [9] Xu C, Fan Z, Zhang M, et al. A comparative study of the venting gas of lithium-ion batteries during thermal runaway triggered by various methods[J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2023, 4(12): 101705. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101705>
- [10] Shen X, Hu Q, Zhang Q, et al. An analysis of li-ion induced potential incidents in battery electrical energy storage system by use of computational fluid dynamics modeling and simulations: The Beijing April 2021 case study[J]. *Eng. Fail. Anal.*, 2023, 151: 107384. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107384>
- [11] Barowy A, Schraiber A, Zalosh R. Explosion protection for prompt and delayed deflagrations in containerized lithium-ion battery energy storage systems[J]. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2022, 80: 104893. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104893>
- [12] Jia Z, Wang S, Qin P, et al. Comparative investigation of the thermal runaway and gas venting behaviors of large-format LiFePO4 batteries caused by overcharging and overheating[J]. *J. Energy Storage*, 2023, 61: 106791. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106791>

定速旋转条件下梯度金属泡沫结构对相变蓄热过程影响的数值研究

黄昕宇¹, 杨肖虎^{1*}

1. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 710049, 西安

摘要: 为了改善相变材料在储热过程中的熔化不均匀问题, 本文提出了主动旋转和梯度金属泡沫相结合的方法来增强传热。利用数值方法建立了水平放置单元在定速下的熔化模型, 分析了不同梯度孔隙组合对单元蓄热性能的影响。采用田口设计方法进一步研究了孔隙参数对熔化时间和平均蓄热率的响应。研究表明, 正梯度孔隙结构组合比非梯度和负梯度孔隙结构对熔化时间的影响更为显著。其中, 最佳结构熔化时间分别比非梯度结构和负梯度结构低 13.17% 和 45.95%。

关键词: 相变蓄热; 金属泡沫; 孔隙度梯度; 田口法; 蓄热率

第一作者: 黄昕宇, E-mail: xinyuhuang@stu.xjtu.edu.cn
通讯作者: 杨肖虎, E-mail: xiaohuyang@xjtu.edu.cn
通讯地址: 西安交通大学 邮编: 710049

定向沉淀策略增韧蛋白基凝胶电解质

陈浩然, 王钊*

山东农业大学, 化学与材料科学学院, 泰安市, 中国, 271000

*Corresponding author(s): wangzhao3709@sdaa.edu.cn

关键词: 凝胶电解质; 定向沉淀; 明胶; 超级电容器; 柔性储能

摘要: 蛋白水凝胶具有结构可调、生物相容性好和离子传输通道丰富等特点, 在储能领域展现出独特优势^[1]。然而, 这类水凝胶在工程化应用中面临双重挑战: 一方面, 高度水化的三维网络与松散的交联结构导致其机械强度普遍较低^[2], 难以满足复杂工况下的机械载荷; 另一方面, 当体系中引入具有弱水合阴离子电解质时(如 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 等), 会加剧凝胶网络的溶胀失衡^[3]。常规的改性策略聚焦于聚合物复合(如 PVA 等)和化学交联^[4], 往往会牺牲蛋白凝胶固有的生物相容性。基于此, 本课题组提出一种蛋白定向沉积策略, 首先通过部分酰胺化构筑交联骨架, 随后协同利用植酸氢键和电解质盐的溶剂化效应诱导蛋白沿骨架进行定向沉积, 实现了凝胶从分子水平(0.5–0.6 Å 链间距)到纳米尺度(1.4–18.2 nm)的分级组装。与纯蛋白凝胶相比, 改性凝胶抗压强度可增大 130 倍(2.86 MPa), 拉伸形变可达 700%。得益于蛋白质材料的天然优势, 凝胶在 18 天内即可完全降解。基于此制备的柔性一体化电极表现出优异的离子电导率(11.05 mS cm^{-1}), 并在一系列机械变形下也能保持优异的电化学稳定性。这项工作为高性能蛋白凝胶电解质的设计提供了新的方案, 为环境友好型电子产品的开发提供了新思路。

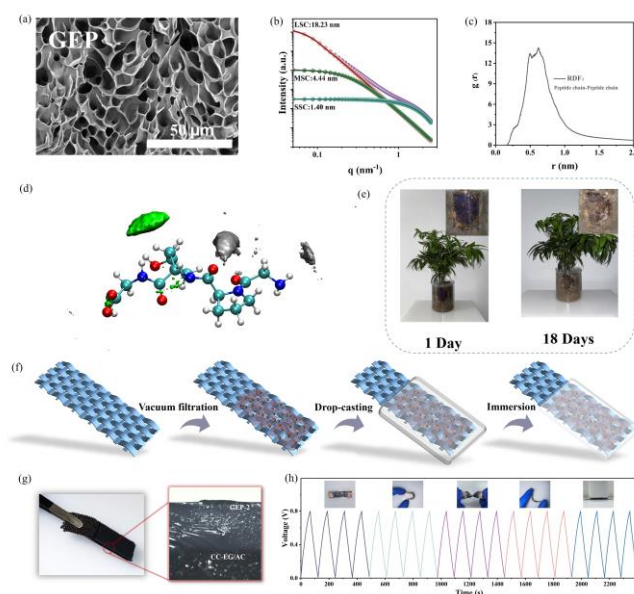


图 1. (a) 改性水凝胶 (GEP) SEM 图像。(b) SAXS 数据分析拟合结果。(c) 肽链之间 RDF 计算结果。(d) 肽链附近 Cl^- (灰) 和 Na^+ (绿) 的动力学拟合结果。(e) 染色水凝胶在天然土壤中的降解过程。(f-g) 柔性一体化电极制造工艺示意图和照片。(h) FSC 在 3 mA cm^{-2} 下承受一系列变形(弯曲和扭转)和压缩(100 g)的 GCD 曲线。

参考文献

- [1] D. Jansen, Y. Yang, P. Jade, H. Yuan, Z. Hua, et al. ACS Energy Lett. **2024**, 9, 1803–1825.
- [2] M. B. Durukan, D. Keskin, Y. Tufan, O. Dincer, et al. Adv. Funct. Mater. **2024**, 34, 2307051
- [3] L. Huan, Y. Dongdi, Z. Qi, et al. Food Hydrocolloids 158, **2025**, 110521
- [4] C. Wei, Z. Yong, Z. Ruijie, M. Qifeng, et al. Adv. Funct. Mater. **2022**, 32, 2204823.

钢渣基化学热储能材料与相变储能材料的协同制备及性能研究

杨臣豪，楚化强*

(安徽工业大学能源与环境学院，安徽 马鞍山 234002)

(Email:hqchust@163.com, Tel:18055504707)

摘要：本研究提出钢渣分级利用策略：先提取氧化钙制备热化学储能材料，转化效率达 79%，储能密度 1800 J/g，循环稳定性优于纯 CaO 体系；剩余残渣制备复合相变材料，实现 40 %石蜡负载率和 61.7 J/g 相变潜热。两种材料分别经 10 次和 100 次循环后性能稳定，验证了技术可靠性。通过协同开发热化学与潜热储能，实现钢渣全组分转化为储热介质，开创“一渣双用”绿色循环模式，为工业固废高值化利用提供新路径。



关键词：钢渣，热化学储能，潜热储能，氧化钙，二氧化碳

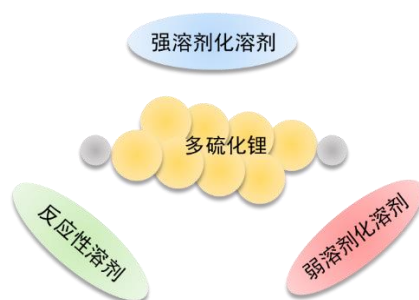
高比能长循环锂硫电池电解液设计

李政 工作单位：清华大学 lizheng22@mails.tsinghua.edu.cn

摘要：

锂硫电池具有高达 2600 Wh/kg 的理论能量密度，是最具有前景的储能器件之一。然而，锂硫电池有限的循环寿命严重阻碍其实用化进程。中间产物多硫化锂与锂金属负极发生强烈的副反应，严重制约了锂硫电池的循环寿命。电解液对于抑制多硫化锂副反应具有重要作用，不仅影响多硫化锂自身溶剂化结构与反应性，也参与 SEI 的形成以保护锂金属负极。

本工作提出了一种由三元溶剂组成的三效电解液设计方案，以实现高比能长循环的锂硫电池。强溶剂化溶剂用于保证多硫化锂溶解度与快速的正极反应动力学，弱溶剂化溶剂用于形成双层溶剂化结构包裹多硫化锂以抑制其与金属锂之间的副反应，反应性溶剂通过参与形成 SEI 用于构筑富含有机组分的 SEI 以促进金属锂均匀沉积。因此，三效电解液的应用实现了高载薄锂锂硫纽扣电池的循环寿命从 54 提升至 135 进一步至 300 圈，以及首圈能量密度 410 Wh/kg 的锂硫软包电池 107 圈的稳定循环。本工作提供了一种有效的锂硫电解液方案以抑制多硫化锂副反应，并指导了高比能长循环锂硫电池电解液的合理设计。



三效电解液设计示意图

参考文献

- [1] L.-P. Hou,⁺ Z. Li,⁺ N. Yao, et al., Weakening the Solvating Power of Solvents to Encapsulate Lithium Polysulfides Enables Long-Cycling Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* 2022, 34, 2205284.
- [2] Z. Li, Y. Li, C.-X. Bi, et al., Construction of Organic-Rich Solid Electrolyte Interphase for Long-Cycling Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2024, 34, 2304541.

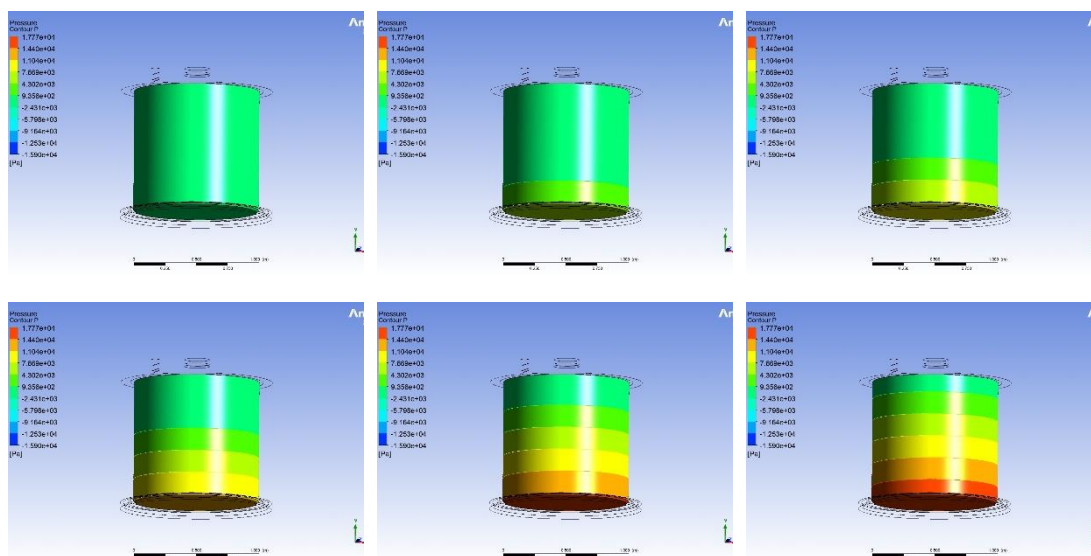
高温熔盐储罐进盐工况下动态特性模拟研究

王茜婷, 张灿灿, 吴玉庭

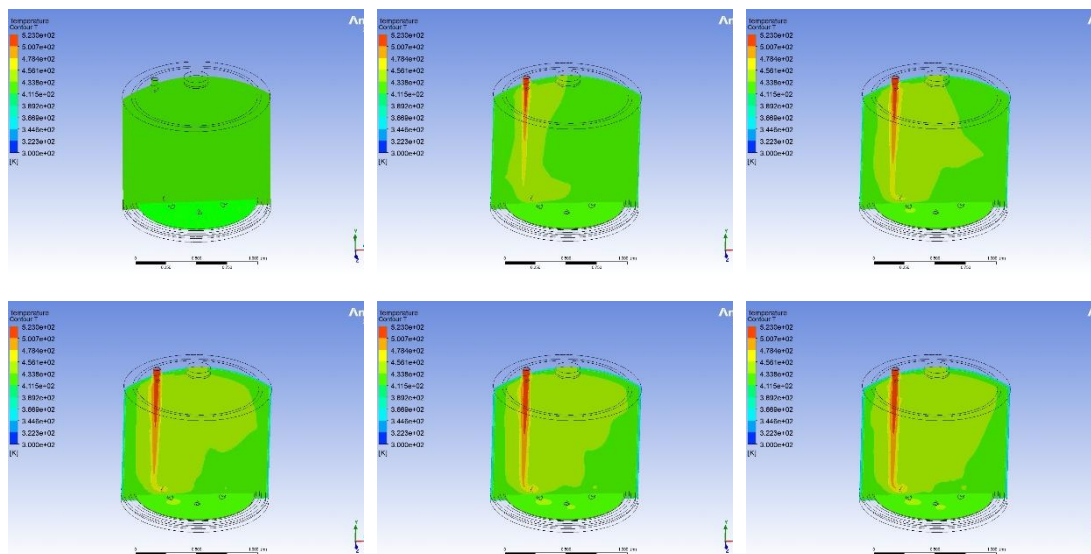
传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京工业大学, 北京 100124

摘要: 高温熔盐储罐作为熔盐蓄热式压缩空气储能系统中的重要装置之一, 通常为确保罐内温度场的均匀, 储罐内会增设环形布液装置, 而目前对这种储罐结构的动态研究较少。本文将基于流固热多场耦合理论, 在ANSYS平台上完成对高温熔盐储罐进盐工况下的动态模拟。计算结果表明, 进盐过程中沿罐高方向存在较大的压力梯度, 温度梯度较小; 对储罐的静力分析表明最大应力出现在在罐壁与罐底连接处。

关键词: 压缩空气储能; 熔盐储罐; CFD; 流固耦合
压力分布



温度分布



高效蓄冷流体—高性能纳米相变乳液的制备与长时间稳定性能研究

郭羽瑶¹, 凌子夜^{1,2*}, 张正国^{1,2}, 方晓明^{1,2}

¹ 华南理工大学化学与化工学院

² 华南理工大学广东省高效蓄热与应用工程技术研究中心

* 通讯作者: zyling@scut.edu.cn

摘要:

作为新型潜热型功能热流体, 纳米相变乳液虽具备优异传热速率和均温特性, 但其固有的过冷现象及稳定性缺陷严重制约了实际应用。目前研究多聚焦短期充放电稳定性, 缺乏乳液在低温剪切耦合工况下的长效稳定性研究。本研究制备了过冷度小于 0.5°C 的高性能相变乳液, 揭示了低温下流动剪切场对乳液稳定性的双重破坏机制: 表面活性剂的凝固与成核剂的干扰。利用高能动态再生技术, 在连续运行条件下实现乳液潜热性能的即时有效恢复。

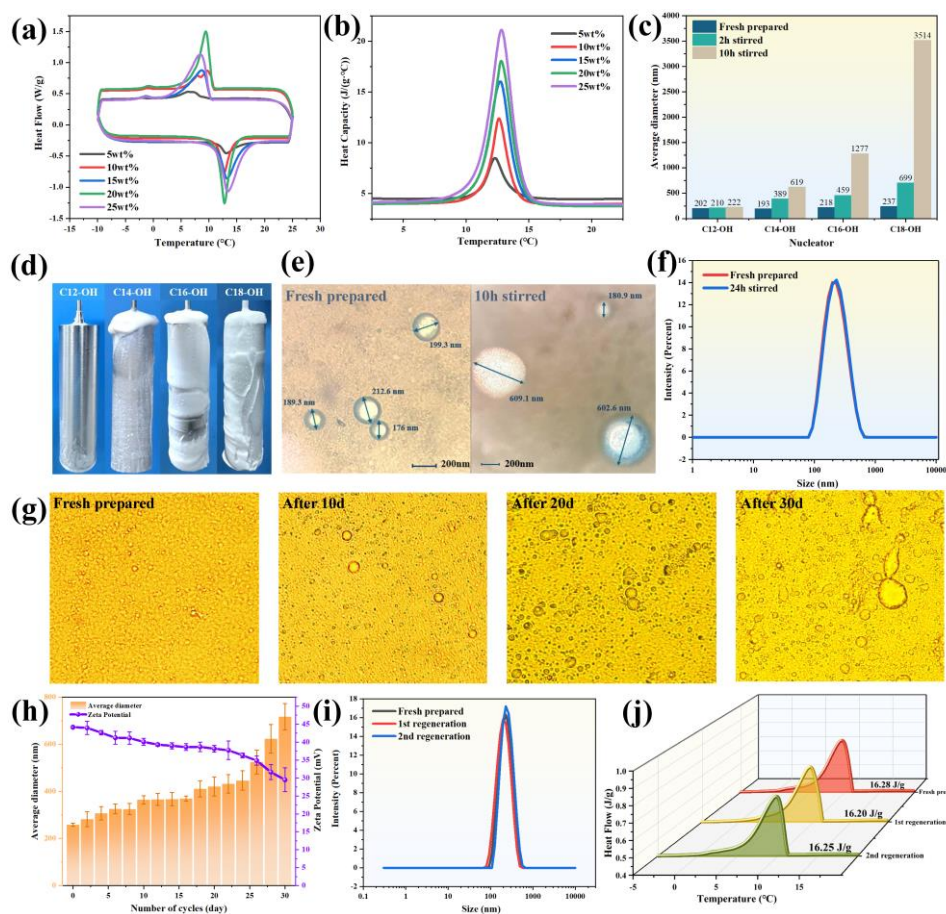


图 9 (a) 不同相变材料含量的相变乳液DSC曲线; (b) 不同相变材料含量的相变乳液比热曲线; (c) 不同成核剂相变乳液粒径随搅拌时间变化图; (d) 不同成核剂乳液在 5°C 下

剪切30 min后转子照片；(e) 十四烷做成核剂时相变乳液刚制备（左）与十小时低温剪切后（右）的冷冻电镜照片；(f) 二十八烷做成核剂时相变乳液粒径分布对比；(g) 不同流动换热时间相变乳液的偏光显微镜图；(h) 不同流动换热时间相变乳液的粒径及Zeta电位变化；(i) 刚制备乳液与流动换热30天后再生及60天后再生乳液的粒径分布对比；(j) 刚制备乳液与流动换热30天后再生及60天后再生乳液的凝固焓对比

关键词：蓄冷流体；相变乳液；低温稳定性；过冷度；高能再生技术

固态金属锂电池中本征安全原位聚合固态电解质设计

杨世杰¹, 姚楠², 胡江奎¹, 袁洪^{1,*}, 黄佳琦^{1,*}

¹北京理工大学材料科学与工程学院, 北京, 100081

²清华大学化学工程系北京市绿色化学反应工程与技术重点实验室, 北京, 100081

*Email: yuanhong@bit.edu.cn; jghuang@bit.edu.cn

摘要:

固态电池因其高能量密度及高安全性能而备受关注, 我们聚焦固态电池中磷酸钛铝锂(LATP)电解质的微观失效机制, 结合原位透射电镜技术揭示界面/晶界动态演变规律。利用原位透射电镜技术, 我们证实, 在 LATP 和锂金属间构筑导电中间层可促进界面相均匀生长, 防止应力集中, 提高电池循环性能。针对晶界锂枝晶渗透难题, 我们创新采用 LiCl 离子导体改性 LATP 晶界, 并利用原位透射电镜技术解析其性能提升机制。

使用固态电解质有希望能解决现有锂电池的安全性问题, 其中原位聚合固态电解质由于具有高锂离子电导率、较好的界面接触和低界面电阻等优点而备受关注。^[1-3]但在高能量密度的金属锂电池中使用原位聚合固态电解质仍会存在锂枝晶、界面恶化和热稳定性差等问题, 导致电池寿命有限且存在严重的安全隐患, 不能满足产业的需求。^[4-5]在此, 我们在一种优异的阻燃交联共聚中心分子的基础上设计了一种原位聚合电解质, 不仅大幅提升了电池的热安全性, 且其与金属锂负极的界面相容性也得到了提升。功能性交联聚合位点提高了电解质的聚合度, 可以实现在极端温度(130°C)下的正常使用。且其独特的成碳机制有利于电池阻燃, 降低电池发生火灾的风险, 实现了金属锂固态电池的本征安全。同时, 其衍生的富无机界面相也可以抑制负极界面副反应, 促进了金属锂的均匀沉积。本工作设计的功能化聚合物为开发高安全性金属锂电池提供了广阔的前景。

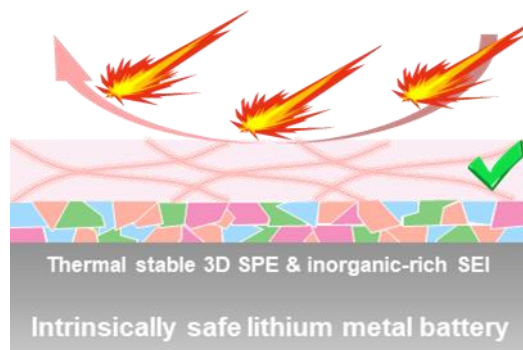


Fig. 1 High thermostable, flame retardant, and electrochemical compatible solid-state electrolytes significantly enhance the intrinsic safety of LMBs.

关键词: 固态电池; 金属锂电池; 电解质; 电池安全; 热失控

参考文献

- [1] X. B. Cheng, S. J. Yang, Z. Liu, J. X. Guo, F. N. Jiang, F. Jiang, X. Xiong, W. Bo Tang, H. Yuan, J. Q. Huang, Y. Wu, Q. Zhang, *Adv. Mater.*, **2024**, *36*: 2307370.
- [2] S.-J. Yang, J.-K. Hu, F.-N. Jiang, X.-B. Cheng, S. Sun, H.-J. Hsu, D. Ren, C.-Z. Zhao, H. Yuan, M. Ouyang, L.-Z. Fan, J.-Q. Huang, Q. Zhang, *eTransportation*, **2023**, *18*, 100279.
- [3] S. J. Yang, N. Yao, F. N. Jiang, J. Xie, S. Y. Sun, X. Chen, H. Yuan, X. B. Cheng, J. Q. Huang, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*: e202214545.
- [4] S.-J. Yang, F.-N. Jiang, J.-K. Hu, H. Yuan, X.-B. Cheng, S. Kaskel, Q. Zhang, J.-Q. Huang, *Electron*, **2023**, *1*: e8.
- [5] S. J. Yang, J. K. Hu, F. N. Jiang, H. Yuan, H. S. Park, J. Q. Huang, *InfoMat*, **2023**, *6*: e12512.

基于布雷顿循环的二氧化碳热泵-熔盐储热发电系统热力学 分析与优化

齐迪, 吴玉庭*, 杜彦君, 王轩轩

(北京工业大学 机械与能源工程学院 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

(Tel: 13611221047, Email: wuyuting@bjut.edu.cn)

热泵储电是一种新型的大规模、长时储能技术, 因其高发电效率和布置灵活性, 成为未来能源系统的重要发展方向。然而, 目前基于 CO_2 布雷顿循环的热泵熔盐储热发电系统仍面临工况筛选难、不可逆累积和关键设备焓损高等挑战, 影响了系统的稳定性和能效提升。本文提出了两类可行工况筛选的限定条件: 一是基于系统热力学特性的循环可行性约束, 二是基于熔盐储热特性的热稳定性约束。在此基础上, 研究了包括压缩机压比、入口压力、低温储热罐温度和高温储冷罐温度等六个关键热力参数对系统性能的影响, 并进行了焓分析。结果表明, 在筛选的可行工况下, 往返效率最高可达 65.2%, 确保了系统高效稳定运行。此外, 通过焓分析发现, 低温换热器和空冷器在放电过程中的焓效率较低, 分别为 77% 和 71%, 是系统优化的关键部件。优化换热器传热效率和降低不可逆损失, 有望提升系统往返效率。本研究为 CO_2 布雷顿循环热泵储电系统的工况优化与设计提供了理论指导, 有助于推动该技术的工程应用。

关键词: 热泵储电; CO_2 布雷顿循环; 熔盐储热; 火用分析

基于相变微胶囊的光热转换型仿生换热器的性能研究

周梅梅, 李琦*, 谢会成, 郭嘉俊, 陈程磊, 吴玉庭

(北京工业大学机械与能源工程学院, 传热与能源利用北京市重点实验室, 国家能源用户侧储能创新研发中心, 北京, 100124)

在太阳能储热系统中, 以相变材料为基础的光热储能材料具有应用形式单一, 严重依赖外部组件, 设备结构复杂, 系统整体效率较低的缺陷^[1, 2]。本研究将 SA@SiO₂/CuS 光热相变微胶囊与仿生结构换热器结合, 制备了储放热一体的仿生型光热换热器, 为光热相变材料的应用提供了新选择。实验探究了胶囊掺加浓度和流体速率对换热器储放热性能的影响。结果表明, 2.875 wt%胶囊浓度的换热器放热 250s 时, 出口水温比无胶囊体系高 19.7°C, 相较传统 PCM 真空管太阳能热水系统, 温升幅度提高 68.37%。

关键词: 相变胶囊; 光热转换; 仿生型换热器

Performance Study of Photothermal Heat Transfer Biomimetic

Heat Exchanger Based on Phase Change Microcapsules

Meimei Zhou, Qi Li*, Huicheng Xie, Jiajun Guo, Chenglei Chen, Yuting Wu

(Institute of Mechanical and Energy Engineering, Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Utilization, National Energy User-side Energy Storage Innovation and Research Development Center, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

In solar thermal storage systems, photothermal energy storage materials based on phase change materials (PCMs) exhibit limitations such as monotonous application forms, heavy reliance on external components, complex device structures, and low systemic efficiency^[1, 2]. This study integrates SA@SiO₂/CuS photothermal phase-change microcapsules with a bionic structural heat exchanger to fabricate an integrated bionic photothermal heat exchanger combining heat storage and release, offering a novel alternative for PCM applications. Experimental investigations were conducted to evaluate the effects of microcapsule addition concentration and fluid velocity on the heat storage-release performance of the exchanger. Results demonstrate that at a microcapsule concentration of 2.875wt%, the exchanger exhibited a 19.7°C higher outlet water temperature than the capsule-free system after 250s of heat release, while demonstrating a 68.37% enhancement in temperature rise compared to conventional PCM vacuum tube solar water heating systems.

Keywords: Phase change microcapsules; Photothermal conversion; Biomimetic heat exchanger

参考文献

- [1] Min Li, Shuai Liu. Study on the photothermal conversion enhancement performance and application of the metal-polyphenol phase-change microcapsules modified by molybdenum disulfide. *Chemical Engineering Journal*, 2024. **488**: 150929.
- [2] Kai Jiao, Lin Lu, Tao Wen, Qiuwang Wang. Endowing photothermal materials with latent heat storage: A state-of-art review on photothermal PCMs. *Chemical Engineering Journal*, 2024. **500**: 156498.

基于新戊二醇的高导热压卡制冷剂的制备与导热性能研究

塑性晶体新戊二醇 (NPG) 表现出庞压卡效应和高熵变。然而, 它的应用受到热导率低、过冷效应大、回弹性能差等方面的限制。在这项工作中, 选择具有超高导热率的碳材料膨胀石墨 (EG) 和碳纤维 (CF) 来增强NPG的导热性能。NPG与EG、CF最佳混合比确定为20wt%, 测量结果表明, 复合材料的导热系数比纯NPG提高了近100倍, 显著减少了压卡制冷循环期间的热交换时间。因此, 本文提供了一种简单可行的方法来增强具有庞压卡效应的塑料晶体的热导率, 并有望加速这些材料在固态制冷技术中的应用。

关键词: 压卡制冷; 新戊二醇; 膨胀石墨; 碳纤维; 导热性能

参考文献

- [1] Li B., Kawakita Y., Ohira-Kawamura S., et al., Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567(7749): 506–510.
- [2] Dai Z., She X., Wang C., et al., Thermodynamic analysis on the performance of barocaloric refrigeration systems using Neopentyl Glycol as the refrigerant. *Journal of Thermal Science*, 2023, 32(3): 1063–1073.
- [3] Dai Z., She X., Shao B., et al. Plastic crystal neopentyl glycol/multiwall carbon nanotubes composites for highly efficient barocaloric refrigeration system. *Journal of Thermal Science*, 2024, 33(1): 383-393.

Investigation of the Preparation and Thermal Conductivity of High-Thermal-Conductivity Barocaloric Refrigerants Using Neopentyl Glycol

Plastic crystal neopentyl glycol (NPG) demonstrates notable barocaloric effects and high entropy changes. However, its application is constrained by low thermal conductivity, substantial undercooling, and poor rebound performance. In this study, carbon materials with ultra-high thermal conductivity, including expanded graphite (EG) and carbon fiber (CF), were utilized to improve NPG's thermal conductivity. The optimal mixing ratio of NPG with EG and CF was found to be 20 wt%. Measurements revealed that the composite material's thermal conductivity was 100 times greater than that of pure NPG, greatly reducing heat exchange time during the barocaloric refrigeration cycle. This study presents a straightforward and effective method to improve the thermal conductivity of plastic crystals with notable barocaloric effects, potentially accelerating their use in solid-state refrigeration technology.

Keywords: barocaloric refrigeration, neopentyl glycol, EG, CF, thermal conductivity

精确锂化激活助力固态硅基负极突破倍率性能限制

摘要：硫化物全固态电池因具有高能量密度与高安全性优势，已成为下一代储能及动力电池的重要发展方向。与锂负极相比，硅基负极由于具备成本优势和更高的界面稳定性，有望率先在硫化物全固态电池中实现应用。然而，现有硅基全固态电池普遍存在倍率性能不足的缺陷。本文以微米硅负极为研究对象，系统揭示了全固态硅基负极倍率性能受限的关键机制。首先通过测量不同嵌锂状态下负极的电子电导率与锂扩散系数，证明微米硅负极存在“锂化激活”特性。随后建立包含浓度依赖型参数的电化学反应模型，仿真结果分别阐明了微米硅负极在嵌锂和脱锂过程中的动力学限制因素。最后基于电化学反应模型创新地提出了精准预锂化量设计策略。经实验验证，经过“锂化激活”后的微米硅负极在 2C 倍率下脱锂容量发挥率从 52.7% 提升至 82.0%，显著突破倍率性能瓶颈。本研究从电极传输动力学机理出发，为硫化物全固态硅基负极的设计策略提供了新视角和思路。

锂电池电解液的阴离子化学与还原稳定性研究

姚楠¹, 孙舒宇¹, 陈翔^{1,*}, 张学强², 沈馨¹, 富忠恒¹, 张睿², 张强^{1,*}

¹清华大学化学工程系, 中国北京, 100084

²北京理工大学材料学院, 中国北京, 100081

*Email: xiangchen@mail.tsinghua.edu.cn; zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

以金属锂作为负极材料的锂金属电池具有极高的理论能量密度, 因而成为理想的下一代电池技术。然而, 锂负极与电解液之间显著的界面反应极大限制了锂金属电池的实际应用, 设计先进电解液成为该体系研究的核心问题。目前, 构建高盐浓度电解液已被广泛证明是延长锂金属电池寿命的有效策略, 关键在于盐阴离子能够在锂负极表面分解形成稳定的界面层。然而, 对于阴离子发挥这一作用的机理的认识非常缺乏。

本文结合多尺度模拟和实验表征方法研究了阴离子在调控电解液结构和稳定性方面发挥的作用。最低未占据分子轨道的分析表明, 锂离子溶剂化层中的溶剂和阴离子相比各自自由状态下分别表现出还原稳定性增强和降低的趋势, 与还原电位的计算以及实验结果均相符。本工作揭示了阴离子在调控电解液结构和性质方面的化学机理, 有助于实现先进锂金属电池电解液的理性设计。

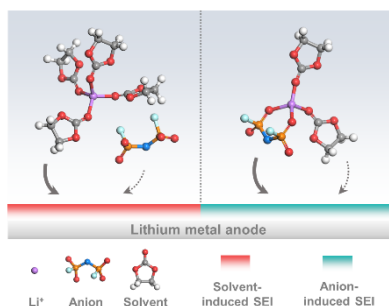


Fig. 1 Schematic illustration of the anion participating in the Li^+ solvation sheath and corresponding effects.

关键词: 阴离子化学; 溶剂化; 电解液稳定性; 锂电池; 多尺度模拟

参考文献

[1] Yao, N.; Sun, S.-Y.; Chen, X.; Zhang, X.-Q.; Shen, X.; Fu, Z.-H.; Zhang, R.; Zhang, Q.

Angew. Chem. Int. Ed. **2022**, *61*(52): e202210859.

锂硫电池中多硫化锂的腐蚀对金属锂沉脱空间行为的影响 机制

毕晨曦，李博权，黄佳琦*

北京理工大学，北京，100081

*jqhuang@bit.edu.cn

锂硫电池在放电过程中产生的多硫化锂会腐蚀金属锂负极，加剧金属锂负极的沉积脱除不均匀，降低金属锂负极循环稳定性。本工作指认了多硫化锂引起的接触腐蚀会造成金属锂选择性沉积和脱除。具体而言，多硫化锂的持续腐蚀会引起金属锂电极电势正移。具有不同电极电势金属锂的电偶合会引起接触腐蚀，引导金属锂选择性沉积。在工作的锂硫电池中，接触腐蚀作用会引起金属锂负极局部利用和形核数目减少，以致金属锂负极的宏观不均匀性。

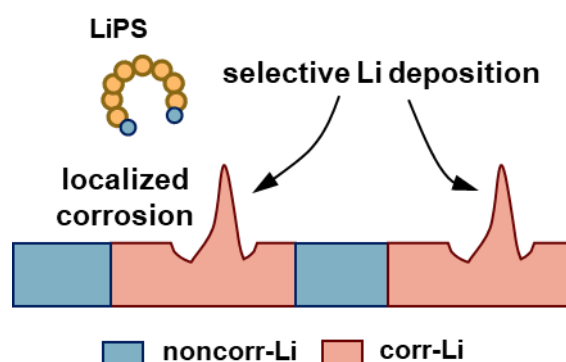


图1. 锂硫电池中接触腐蚀诱导的局部腐蚀和选择性沉积示意图。

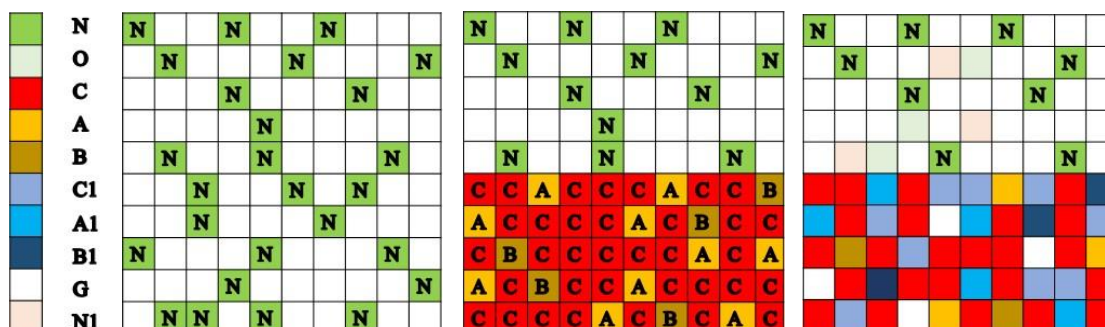
关键词：锂硫电池；金属锂负极；多硫化锂；腐蚀

利用二维元胞自动机模型模拟不锈钢在 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 二元盐中的腐蚀行为

摘要：本文深入研究了 316L 不锈钢在 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 二元盐中的腐蚀行为，这一领域的研究文献相对匮乏，亟待进一步探索。为了填补这一研究空白，本文采用了二维元胞自动机模型进行建模，旨在通过数值模拟方法更全面地揭示太阳盐-不锈钢合金体系的腐蚀机理。通过一组实验来验证模拟模型，验证了模拟模型的准确性和可靠性。实验结果表明，模拟结果与 1000 小时腐蚀实验数据吻合良好，实验和模拟之间的腐蚀速率呈现出一致的下降趋势，误差约为 12%，这一结果充分证实了模型的可靠性。在此基础上，本文进一步对不同温度、单个腐蚀坑的深度和直径以及腐蚀速率进行了广泛的模拟研究。研究结果表明，温度对腐蚀行为具有显著影响，随着温度的升高，腐蚀速率显著增加，腐蚀的深度也随之增大。此外，模拟结果还揭示了腐蚀坑的形貌演变过程，为理解腐蚀机理提供了新的视角。通过这种预测模型，我们能够更准确地预测不锈钢在太阳盐中的长期腐蚀行为，为材料开发和耐腐蚀性能的提高提供了重要的理论依据和实验参考。

关键词：元胞自动机；腐蚀行为；熔盐；不锈钢

元胞自动机模型图：



咪唑离子液体作为低温储能相变材料的过冷抑制及成核机制

谢会成¹, 李琦^{1*}, 周梅梅¹, 郭嘉俊¹, 陈程磊¹, 吴玉庭¹

(1. 北京工业大学机械与能源工程学院, 传热与能源利用北京市重点实验室, 国家能源用户侧储能创新研发中心, 北京, 100124)

离子液体作为近年来新兴的绿色相变储能物质, 为储热技术发展提供了更多选择和可能^[1], 但离子液体存在过冷度大和固液相变易泄漏等问题, 使离子液体的大规模应用受到限制^[2]。本研究将咪唑类离子液体封装制成微胶囊, 制备出以[EMIM][NTf₂]为芯材的粒径均一、形貌规整, 高度单分散的聚脲微胶囊。研究发现, 粒径较小时成核过程由体相均质成核和囊壁异质成核共同作用, 粒径较大时体相和囊壁异质成核占据了主导因素。此外, 实验还发现不同的纳米颗粒对过冷度的调节影响不一, 其中纳米石墨烯的效果最明显, 使离子液体的过冷度降低了 26.9%, 导热系数提高 15%。

关键词: 离子液体; 微胶囊; 过冷度; 低温储能

Supercooling suppression and nucleation mechanisms of imidazolium ionic liquids as novel phase change materials for cryogenic energy storage

Huicheng Xie, Qi Li*, Meimei Zhou, Jiajun Guo, Chenglei Chen, Yuting Wu

(Institute of Mechanical and Energy Engineering, Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Utilization, National Energy User-side Energy Storage Innovation and Research Center, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Ionic liquid, as a newly emerging green phase-change energy storage material in recent years, provides more options and possibilities for the development of heat storage technology^[1]. However, ionic liquid has problems such as large supercooling and easy leakage of solid and liquid phase, which limits the large-scale application of ionic liquid^[2]. In this study, Imidazole ionic liquids were encapsulated into microcapsules, and highly monodisperse polyurea microcapsules with [EMIM][NTf₂] as core material were prepared. It was found that the process of nucleation with small particle size was caused by homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation of capsule wall, while the process of nucleation with large particle size was dominated by heterogeneous nucleation of bulk phase and capsule wall. In addition, the experiment also found that different nanoparticles have different effects on the adjustment of the degree of supercooling, among which the effect of nano-graphene is the most obvious, which reduces the degree of supercooling of ionic liquid by 26.9%, and the thermal conductivity is increased by 15%.

Keywords: Ionic liquids; microcapsules; supercooling; Low temperature energy storage

参考文献

- [1] Ye C, Liu W, Chen Y, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant[J]. Chemical Communications, 2001 (21): 2244-2245.
- [2] Minami I. Ionic liquids in tribology[J]. Molecules, 2009, 14(6): 2286-2305.

钠离子电池用超快充和超稳定的多尺度铋/碳复合负极

开发具有高体积比容量、快速充电和长寿命的微米级合金负极对于提升钠离子电池（SIBs）的运行效率至关重要。然而，这类合金材料（如金属铋）在储钠时存在巨大的体积变化（252%）和缓慢的嵌钠动力学，严重影响其循环稳定性和倍率性能。为解决上述问题，我们提出了一种新颖的空间限域结构设计方案，其特点是将密集堆积的铋均匀嵌入高导电性碳微球中，该铋/碳复合结构具有 2.59 g cm^{-3} 的高振实密度和超过 590 MPa 的显著机械强度，能够有效将体积膨胀限制在 10.9% 以内。该复合负极表现出了高体积比容量（ $908.3 \text{ mAh cm}^{-3}$ ）、超快充电特性（ 200 A g^{-1} ，仅需 5.5 s 即可完全充放电）以及优异的循环性能（超过 12,000 次循环），即使在 -30°C 下也能保持出色的循环稳定性。与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极配对的全电池也表现出优秀的循环性能（在 36°C 下稳定循环 600 次以上，容量保持率超过 80%）和卓越的倍率性能（ 126°C 快充能力，28.6 s 内完全充放电）。我们的综合实验评估和化学力学模拟揭示了复合负极卓越性能的相关机制。这一进展标志着高性能钠离子电池在耐用性和快速充电负极设计方面的重大突破。

J. Am. Chem. Soc. 2025, 147, 4, 3047–3061

全固态锂金属电池负极界面设计

沈乃璐¹，程新兵^{1,2*}

¹东南大学能源与环境学院，南京，211189

²天目湖先进储能技术研究院，溧阳，213300

*Email: chengxb@seu.edu.cn

摘要正文：基于硫化物固态电解质的全固态锂金属电池被视为下一代储能技术的有力候选者，其兼具高能量密度和本征安全性的双重优势。然而，固态电解质与金属锂负极间复杂的固-固界面问题常引发接触不良和锂枝晶生长等挑战。本报告创新性地设计了一种分层结构硅碳界面层用于界面调控。通过硅的原位锂化形成锂硅合金，结合表面纳米碳层构建均匀的电子-离子协同传输网络，成功实现了紧密的界面接触和无枝晶的锂沉积。基于该界面层的全固态电池在0.5C倍率下循环800次后仍保持70.28%的容量保持率。该界面层在高容量正极体系中同样展现出优异的适配性：在3.4 mAh cm⁻²面容量下循环180次后容量保持率达80.9%，即使在6.9 mAh cm⁻²的超高面容量下仍能稳定工作。该报告为理解负极界面设计原理提供了新视角，对实现高安全、长寿命全固态锂金属电池具有重要指导意义。

关键词：全固态电池；锂金属负极；界面设计；硅碳；混合电子-离子导体

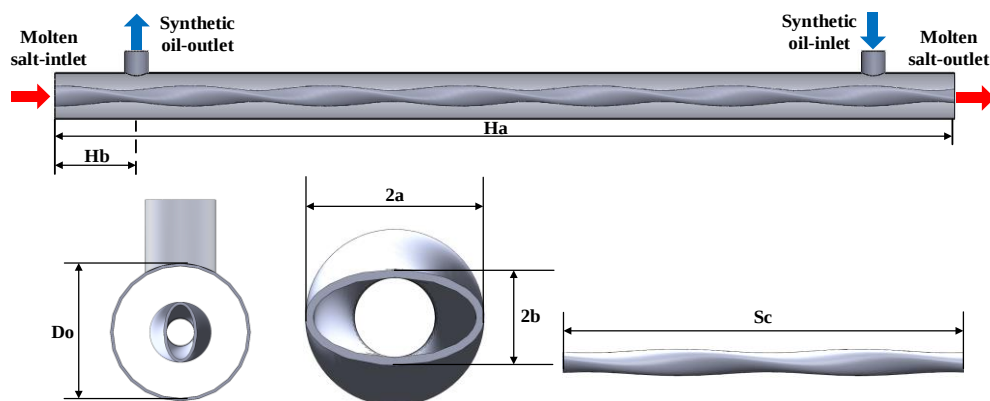
参考文献

- [1] N.-L. Shen, H. Liu, W.-B. Tang, Z. Liu, T. Wang, Y. Ma, Y. Zhong, J. He, Z. Zhu, Y. Wu and X.-B. Cheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62, 15360-15377.
- [2] W. Tang, N. Shen, X. Xiong, H. Liu, X. Sun, J. Guo, F. Jiang, T. Wang, Y. Ma, Y. Zhong, J. He, Z. Zhu, L. Kong, G. Kalimuldina, X. Cheng and Y. Wu, *Energy Material Advances*, 2024, 5, 0084.
- [3] X.-B. Cheng, S.-J. Yang, Z. Liu, J.-X. Guo, F.-N. Jiang, F. Jiang, X. Xiong, W.-B. Tang, H. Yuan, J.-Q. Huang, Y. Wu and Q. Zhang, *Advanced Materials*, 2024, 36, 2307370.

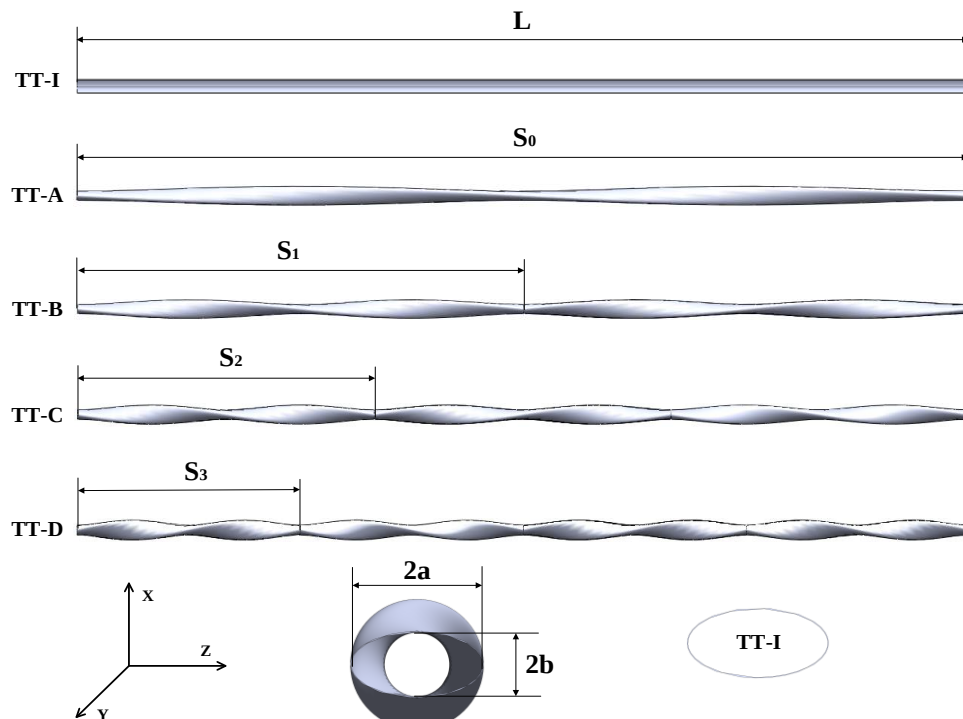
熔盐纳米流体在反向扭曲管中的流动与传热特性研究

摘要：熔盐是常用的高温传热和储热材料。与纯熔盐相比，熔盐纳米流体的热物理性能得到了改善。本研究主要通过实验和数值模拟的方法对熔盐基 SiO_2 纳米流体的传热性能进行分析。结果表明，双向扭曲管内的努塞尔数 (Nu) 比光滑管内的努塞尔数高 20%。在双向扭曲管中，扭管 B (TT-B) 中部区域的场协同角 (θ) 最小，换热效果最好。当 TT-B 的 $\text{Re}=48518$, $\text{Nu}=312.3$, $f=0.033$ 时，传热效果最佳，最高性能评价标准 (PEC) 为 1.13。传热效率和传热熵之间呈反比关系。随着反向扭转次数的增加，换热熵产减小，换热效率提高。当 $\text{Re}=48518$ 时，扭管 D (TT-D) 的换热效率 (ϵ) 最好，但压降 ($|\Delta p|$) 最大。对硝酸/亚硝酸盐熔盐纳米流体的传热相关性进行了拟合，为熔盐纳米流体在扭管中的应用提供了基础的传热数据。

模型建立：



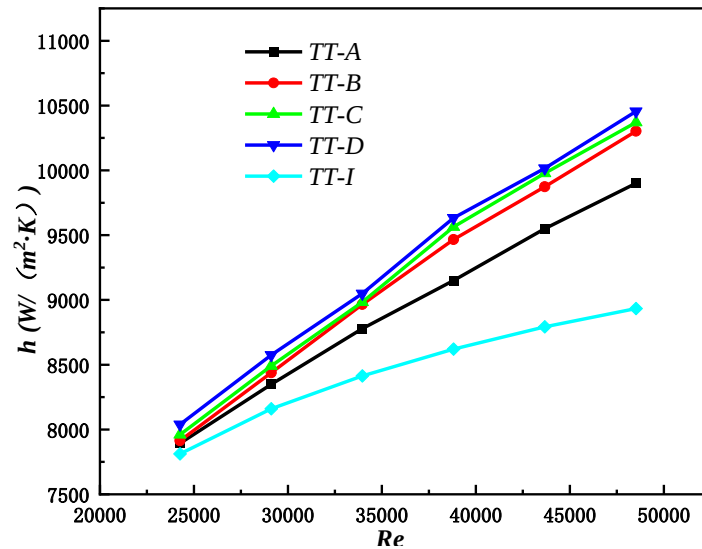
扭曲管换热器物理模型



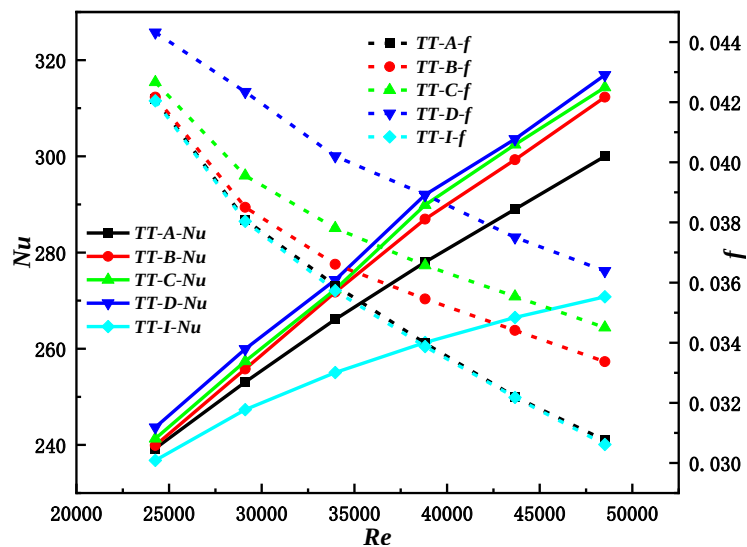
反向扭曲管物理模型

相关参数		
相关参数		
L	管道总长度/mm	1000
S_0	节距/mm	1000
S_1	节距/mm	500
S_2	节距/mm	333
S_3	节距/mm	250
2a	长轴/mm	10.37
2b	短轴/mm	5.185
Ha	实验管道总长度/mm	1000
Hb	熔盐入口距导热油入口距离/mm	100
Sc	节距/mm	300
Do	外管直径/mm	25

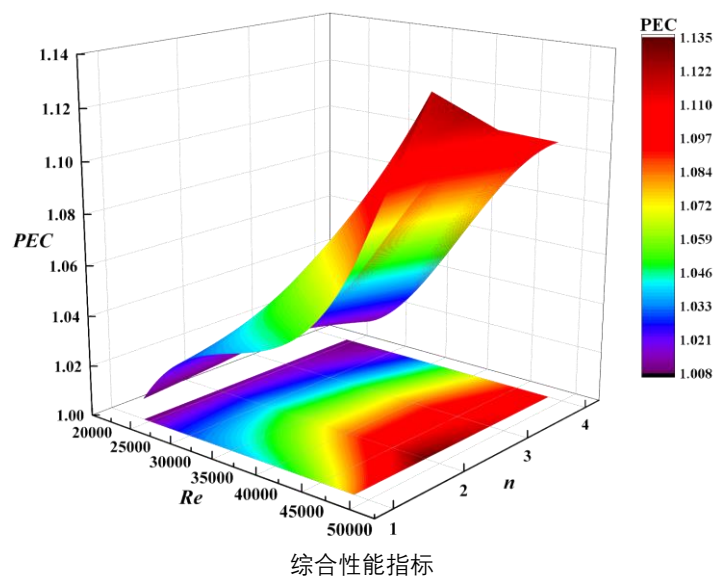
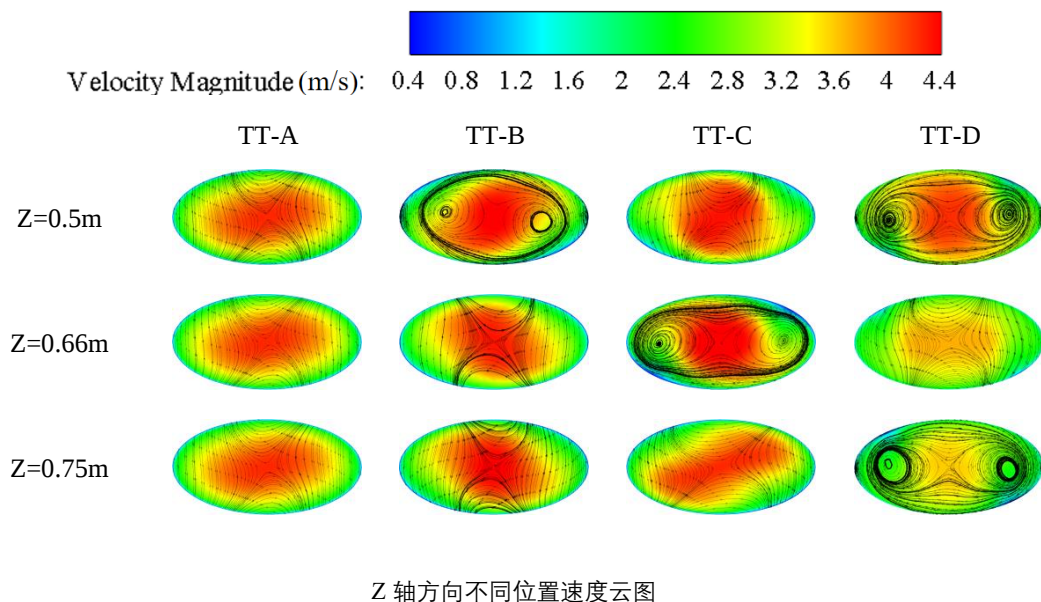
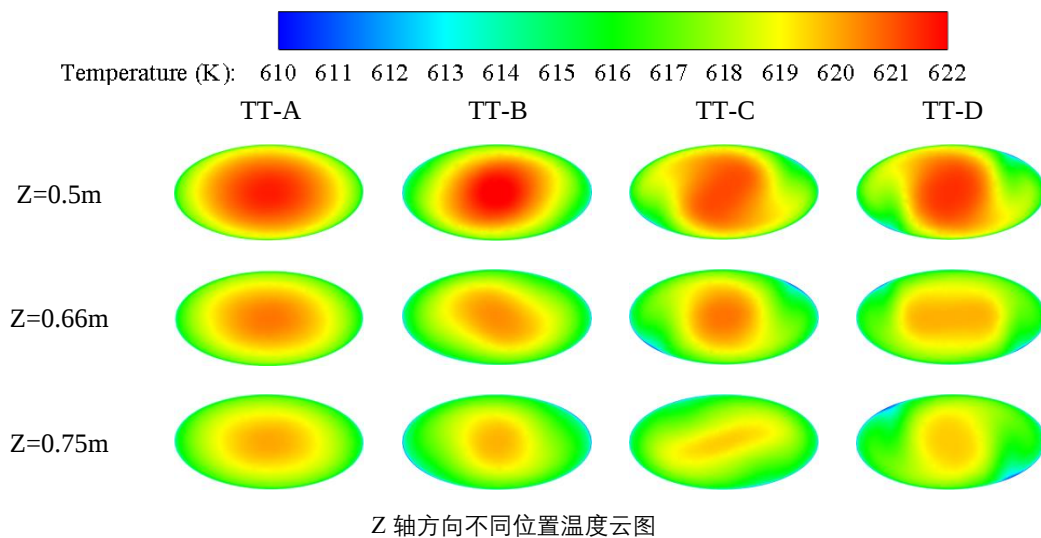
模拟结果:

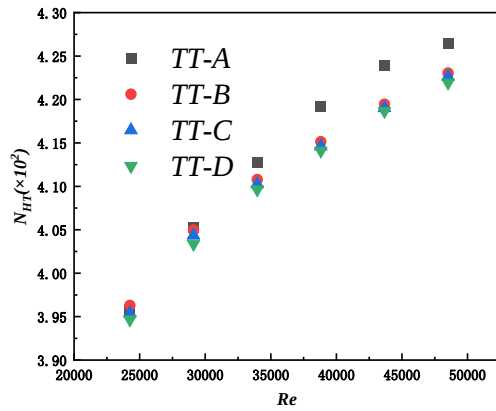
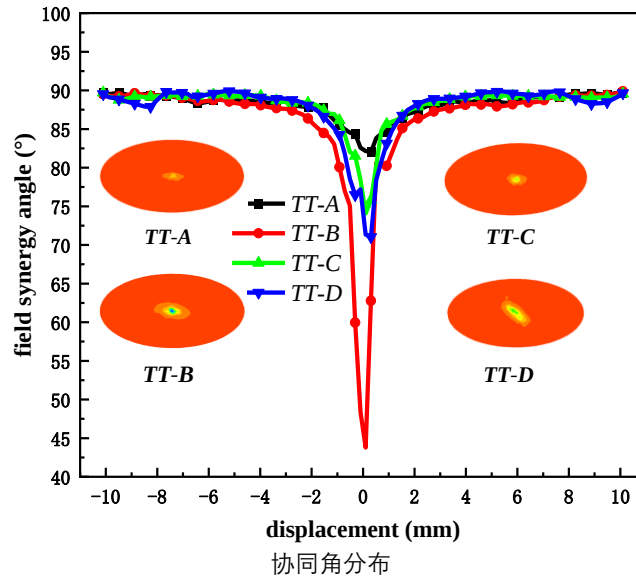


对流换热系数随雷诺数的变化

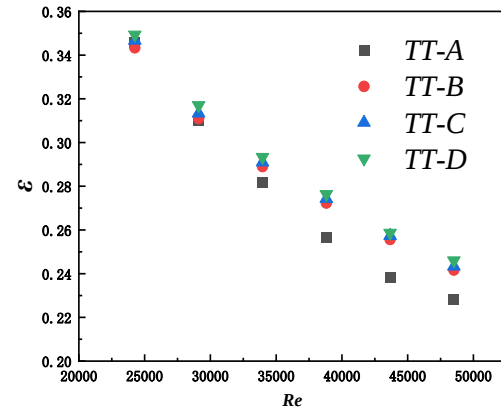


努塞尔数和摩擦阻力系数随雷诺数的变化

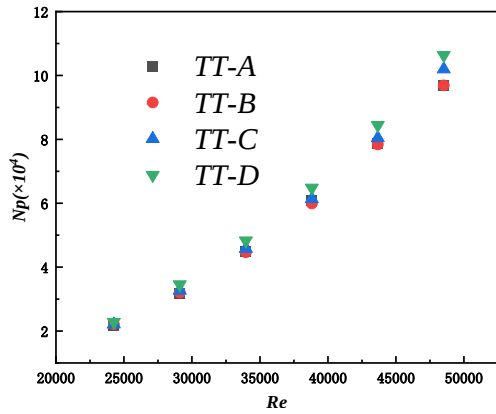




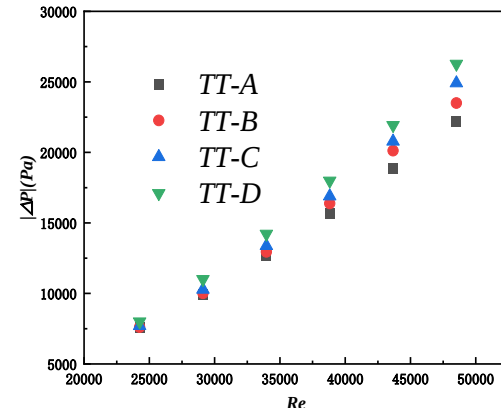
(a)



(b)



(c)



(d)

熵理论分析

渗硼处理对 Q345R 钢在熔盐环境中高温腐蚀行为的影响

摘要: 渗硼技术作为一种高效的表面硬化技术,可显著提升金属材料在高温恶劣环境下的耐腐蚀性和耐磨损性能。Q345R 钢作为广泛应用于压力容器的低合金钢,在高温熔盐环境中易发生严重的腐蚀失效,严重制约其服役寿命。本研究采用渗硼技术对 Q345R 钢进行表面改性,系统探究了渗硼层在熔盐环境中的腐蚀行为及其防护机制。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD),表征了渗硼层的微观组织、物相组成及腐蚀形貌,揭示了渗硼层的形成机理及其对腐蚀行为的影响规律。实验结果表明,经渗硼处理后, Q345R 钢表面形成了致密的 Fe_2B 相硼化物层,其在 450°C 熔盐环境中的腐蚀速率较未处理试样降低了 4 倍。研究证实,渗硼层厚度与致密性是影响材料耐腐蚀性能的关键因素,当渗硼层厚度达到 $80\text{--}100\ \mu\text{m}$ 时,可显著改善 Q345R 钢在高温熔盐环境中的抗腐蚀性能。为提升压力容器用钢在高温熔盐环境中的服役性能提供了理论依据和技术支持。

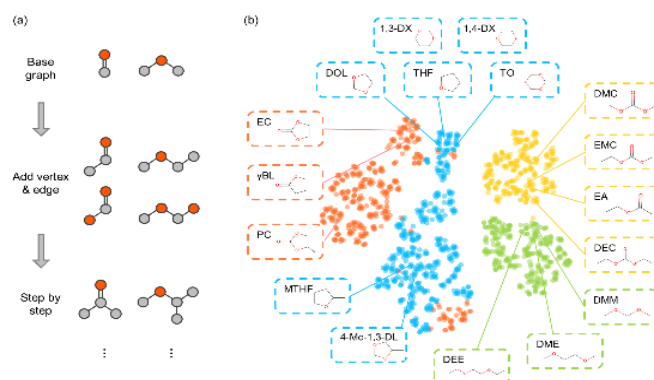
关键词: 渗硼, 熔盐, 腐蚀, 防腐

数据驱动锂电池电解液离子-溶剂化学规律

高宇辰 工作单位：清华大学
gyc22@mails.tsinghua.edu.cn

摘要：锂金属电池具有极高的理论能量密度，是最有前途的储能系统之一。然而，锂金属负极的高反应活性会导致电解液的分解，造成电池容量迅速下降与循环寿命缩减，甚至可能引发严重的安全隐患。深入挖掘电解液溶剂分解背后的原因是锂金属电池电解液研究中极为重要的问题，电解液的离子-溶剂结构模型已经成为一种研究电解液微观化学原理的有利手段。

本工作提出了一种数据驱动方法揭示了离子-溶剂化学理论的普遍规律。首先，研究者基于图论算法建立了一个大型溶剂分子数据库，并对所有分子进行了第一性原理计算。根据前线轨道理论分析，99%与锂离子配位的溶剂呈现出较低的最低未占分子轨道能级，表明形成离子-溶剂结构后，电解液还原稳定性降低。借助沙普利值可解释机器学习分析方法发现分子偶极矩和分子半径是影响电解液溶剂分子还原稳定性的重要描述符。此工作不仅探究了电解液离子-溶剂结构的还原稳定性，还揭示了影响电解液还原稳定性的关键因素，为先进电解液分子设计提供了重要的理论参考。



电解液溶剂分子数据库

参考文献

- (3) Gao, Y.-C.; Yao, N.; Chen, X.; Yu, L.; Zhang, R.; Zhang, Q. Data-Driven Insight into the Reductive Stability of Ion-Solvent Complexes in Lithium Battery Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23764–23770.
- (4) Gao, Y.-C.; Yuan, Y.-H.; Huang, S.; Yao, N.; Yu, L.; Chen, Y.-P.; Zhang, Q.; Chen, X. A Knowledge-Data Dual-Driven Framework for Predicting the Molecular Properties of Rechargeable Battery Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, DOI: 10.1002/anie.202416506.

退役电池中正极材料杂质对其直接再生影响及调控

郭赓 清华大学车辆学院博士生

欧阳明高 刘翔 任东生 卢兰光

锂离子电池在长时间循环后其容量衰减必然面临退役,若随意丢弃退役锂离子电池,内部有机物挥发分解和大量重金属元素溶解,将严重破坏生态环境;相反,电池中有价值材料的回收利用可缓解锂电生产的关键矿产需求。与传统、高污染的电池回收技术路线不同,直接回收技术通过预处理和短流程法修复,以绿色、高效实现锂离子电池关键部件再利用。

考虑到电池组成和价值,待修复正极材料(又称黑粉)是直接再生的主要研究目标,当前工业界中常将退役动力电池拆解、分离进而得到黑粉,然而这些黑粉无法直接使用,性能低下,并且通过固相烧结补充废旧正极中活性锂元素缺失、修复层状结构,也难以恢复其废旧正极材料的初始性能。

因此,本研究基于原位、非原位表征技术揭示了废旧正极材料中关键杂质的赋存状态及其对固相直接再生材料性能的影响机制,发现在充放电循环过程中电解液降解导致杂质积累在阴极表面将显著影响废旧正极的再利用和直接再生,并且在固相烧结再生后仍然残留在正极表面,结合 DFT 热力学和 MD 动力学模拟结果,证实富氟杂质层明显阻碍锂离子在电场和温度场中迁移运动;本研究针对杂质层性质开发了分钟级时长的预处理技术,经固相烧结再生的正极材料初始容量达到新鲜材料水平,而相较于未处理再生正极,充电平均锂扩散率提高了 1.9 倍,200 次循环后的容量保持率提高了 43%,极大提升了直接再生技术应用前景。

硝基锂钠钾二元及三元盐的相图分析

摘要：熔融盐的共晶性能是评估其在储热领域应用潜力的关键指标之一。为快速、准确地预测混合硝酸盐不同组分之间是否能够形成共晶，并进一步确定其共晶组成和最低熔点，本文采用 **Factsage** 热力学模拟软件对五种常见的硝基盐——硝酸锂 (LiNO_3)、硝酸钾 (KNO_3)、硝酸钠 (NaNO_3)、亚硝酸钾 (KNO_2) 和亚硝酸钠 (NaNO_2) 进行了热力学模拟，预测了其二元系和三元系的相图。通过相图预测结果，进一步分析了硝基二元盐和三元体系中阴阳离子对共晶性能的影响。研究发现，不同阴阳离子的组合会显著影响共晶的形成温度和共晶组成。为了验证相图预测的准确性，本文还对具有良好共晶效果的二元盐硝酸 **Li-K** 和三元盐硝酸 **Li-Na-K** 进行了实验验证，测定了它们的熔点和共晶组成。实验结果表明，二元盐硝酸 **Li-K** 和三元盐硝酸 **Li-Na-K** 的熔点和共晶组成与相图预测结果一致，进一步证明了 **Factsage** 软件在熔盐体系相图预测中的有效性和准确性。

关键词：熔融盐；相图计算；共晶；熔点

硝酸钾/提钒尾渣复合相变储热材料的制备及热物性研究

摘要：在碳中和背景下，为促进工业固体废弃物的规模化消纳，避免工业废渣大量堆积对环境造成破坏，提出用提钒尾渣代替传统骨架材料，硝酸钾作为相变材料，采用冷压烧结法制备定型相变储热材料，采用激光导热仪、DSC、XRD 等方法对定型相变储热材料的导热性能、储热性能及化学相容性进行验证。结果表明，提钒尾渣与硝酸钾的质量比为 56:44 时，复合材料各方面的性能最佳，比热容在 450℃ 内最高可达 3290J/(kg·K)。

关键词：工业固废；骨架材料；复合相变储热材料；储热性能；热稳定性

以一种混合三元熔盐作为腐蚀介质，研究了两种常见的碳钢 Q345R、20# 与高温熔盐长期接触后的腐蚀特性，并通过不同的表征手段，结合两种碳钢的成分特性深入分析了其腐蚀机理。结果表明，两者的腐蚀速率都会随时间快速降低，在达到 720h 后基本趋于平缓，且 Q345R 的腐蚀速率在任何时间点都低于 20#；微观表征结果表明，Q345R 有着比 20# 更完整的氧化膜，这与两种碳钢的不同成分密切相关。

应用于热电解耦的阵列式熔盐蓄放热系统性能研究

魏雯珍，吴玉庭，智瑞平

北京工业大学，2789781402@qq.com，北京

北京工业大学，wuyuting@bjut.edu.cn，北京

北京工业大学，zhiruiping@bjut.edu.cn，北京

摘要：为提高热电联产系统的运行灵活性，本研究提出在常规热电联产供热系统中集成熔盐蓄放热系统，实现发电与供热的解耦运行。以某 300MW 火电厂再热蒸汽-抽汽回收为研究对象，设计了一种适用于大规模储热的阵列式熔盐蓄放热系统。基于管侧蒸汽冷凝潜热与显热回收，以及壳侧熔盐熔化潜热与显热利用的耦合传热机理，建立了简化的热力学模型，用于高效预测系统的热性能。通过对系统单元数量与单元管道数量对蒸汽热回收率影响的分析，优化了系统结构。此外，设计了供水缓冲罐，将释热阶段供热温度波动范围稳定控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内，显著提升了系统的供热稳定性。研究表明，当系统单元数为 5、单元管道数量为 3869 时，系统的热回收效率可达 78.69%；缓冲罐容量为 150t、初始水温为 90°C 时，可保障连续稳定供热 12.5h。研究结果为热电联产系统与熔盐储热技术的集成设计提供了理论依据与工程参考。

关键词：热电解耦；熔盐蓄放热；阵列式；热回收效率；稳定供热

系统储热模型：

