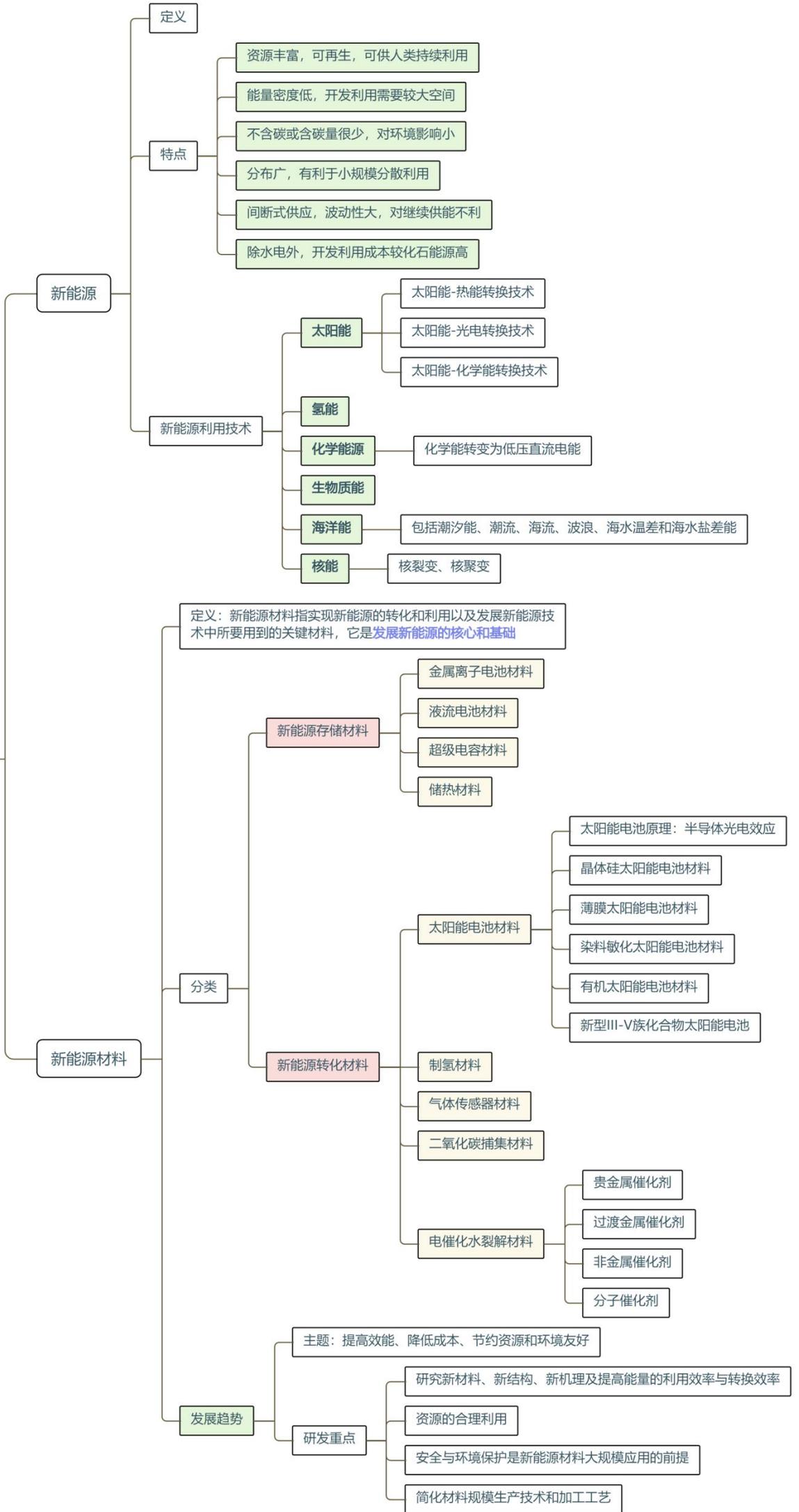


能源材料绪论



超级电容

一、超级电容概述

1. 定义

- 超级电容 (电化学电容/法拉第电容) : 介于传统电容与电池之间的储能元件, 通过**双电层**或**法拉第反应**储能。

2. 储能方式对比

特性	超级电容	静电电容器	电池
能量密度 (Wh/kg)	<0.1	1~10	20~100
功率密度 (W/kg)	>10,000	1000~2000	50~200
循环寿命 (次)	∞	>100,000	500~2000
充放电时间 (秒)	$10^{-6}\sim 10^{-3}$	1~30	3600~18,000

3. 结构组成

- 电极**: 活性材料 (碳基/金属氧化物/导电聚合物) + 导电剂 + 粘结剂
- 电解液**: 水系 ($H_2SO_4/KOH/Na_2SO_4$)、有机系 (ACN/DMC)、离子液体、固态
- 隔膜**: 聚丙烯/无纺布, 需高离子通透性、电绝缘性、化学稳定性
- 集流体**: 金属 (Al/Ni/Cu)、高导电碳或聚合物

4. 性能指标

- 比电容**: $C_m = \frac{Q}{mU}, C_V = \frac{Q}{VU}$
- 能量密度**: $E_m = \frac{1}{2}C_m U^2, E_V = \frac{1}{2}C_V U^2$
- 功率密度**: $P_m = \frac{U^2}{4mR}, P_V = \frac{U^2}{4VR}$
- 循环寿命**: 充放电次数, 超级电容可达 10^6 次以上。

5. 应用领域

- 新能源交通 (制动能量回收)、太阳能发电 (削峰填谷)、智能电网、军事国防 (电磁弹射)、柔性电子等。

二、超级电容原理

1. 双电层电容 (EDLC)

- 机制**: 电极/电解液界面电荷物理吸附, 无氧化还原反应。
- 理论模型**:
 - Helmholtz模型**: 紧密双电层
 - Gouy-Chapman模型**: 扩散双电层
 - Stern模型**: 紧密层+扩散层 ($\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$)
- 新型模型**: EDCC (圆柱双电层)、EWCC (微孔线芯电容)、三明治模型 (狭缝孔)。

2. 赝电容 (法拉第过程)

- 机制**: 表面/近表面快速可逆氧化还原反应。
- 类型**:
 - 欠电位沉积** (如Au吸附 Pb^{2+})
 - 氧化还原反应** (如 RuO_2 的 Ru^{4+}/Ru^{3+} 转换)
 - 插层赝电容** (如 Li^+ 嵌入 Nb_2O_5)。

3. 混合型超级电容

- **结构**：一极EDLC电极（碳基）+另一极电池型电极（如 LiCoO_2 ）。
- **优势**：兼顾高功率密度与高能量密度。

三、双电层电容材料

1. 活性炭 (AC)

- **特点**：高比表面积 ($1000\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$)、低成本。
- **原料**：椰壳、石油焦、酚醛树脂。
- **制备**：碳化（去杂质）+活化（ KOH/CO_2 造孔）。

2. 碳纳米管 (CNT)

- **优势**：中孔结构 ($1\sim 60\text{ nm}$)、高导电性、柔性。
- **制备**：电弧法、CVD法、激光蒸发法。

3. 石墨烯

- **特性**：超高导电性、比表面积（理论 $2630\text{ m}^2/\text{g}$ ）。
- **问题**：易堆叠→解决方案：三维多孔结构、掺杂（N/S）。

4. 其他材料

- **碳化物衍生碳 (CDC)**：窄孔径分布、高比表面积 ($>2000\text{ m}^2/\text{g}$)。
- **洋葱炭 (OLC)**：无孔结构、高导电性。

四、赝电容材料

1. 金属氧化物

- **RuO_2** ：理论比电容 1300 F/g （无定形水合态更优）。
- **MnO_2** ：环保、理论 1370 F/g （ $\alpha/\beta/\delta$ 晶型）。
- **$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$** ：高理论电容（ $3560/2584/2120\text{ F/g}$ ）。

2. 导电聚合物

- **PANI**：高比电容（ 750 F/g ）、酸性腐蚀问题。
- **PPy**：柔性好、比电容低（ $100\sim 500\text{ F/g}$ ）。
- **PEDOT**：高稳定性、宽电压窗口（ 1.2 V ）。

3. 新型材料

- **MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)**：层状结构、高导电性、插层赝电容。
 - **MoS_2/WS_2** ：二维结构，1T相（金属性）更优。
-

五、发展前沿

1. 新型电极材料

- **MOFs**: 超高比表面积、有序孔道→需复合导电材料 (如石墨烯)。
- **垂直取向石墨烯 (VGs)**: 避免堆叠、开放离子通道。

2. 自修复超级电容

- **机制**: 动态键 (氢键/配位键) 或微胶囊修复剂。
- **应用**: 柔性可穿戴设备。

3. 热敏性超级电容

- **温度响应电解液**: 高温凝胶化阻断离子传输, 保护电路。

4. 挑战

- **石墨烯规模化**: 化学法污染大, CVD法成本高。
 - **MOFs稳定性**: 导电性差、孔道易塌缩。
-

六、关键公式速查

- **比电容**: $C = \frac{Q}{U}$
 - **能量密度**: $E = \frac{1}{2}CU^2$
 - **功率密度**: $P = \frac{U^2}{4R}$
 - **循环伏安积分法**: $C_s = \frac{1}{m(V_1 - V_2)v} \int I dV$
-

金属离子电池储能材料

1. 锂离子电池概论

工作原理

- 反应式：
 - 正极: $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
 - 负极: $x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$
- 充放电过程：
 - 充电时, Li^+ 从正极脱出, 嵌入石墨负极; 电子经外电路流动。
 - 放电时, Li^+ 从石墨脱出, 返回正极。

基本概念

- 电池容量 (C) : 理论容量公式。
- 能量密度: 单位质量/体积的储能能力 (Wh/kg 或 Wh/L) 。
- 库伦效率: $\text{CE} = \frac{\text{放电容量}}{\text{充电容量}} \times 100\%$, 受SEI膜形成和电解质分解影响。

2. 锂离子电池正极材料

材料类型	代表材料	优点	缺点
层状氧化物	LiCoO_2	高振实密度、高体积比容量	钴资源稀缺、循环性能差
尖晶石型	LiMn_2O_4	成本低、三维结构	容量衰减快、高温性能差
橄榄石型	LiFePO_4	安全性高、循环稳定	导电性差、需碳包覆改性
三元材料	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	高容量、成本可控 (调节 Ni/Co/Mn)	热稳定性差、高镍材料易结构坍塌

关键问题与解决方案

- LiCoO_2 容量衰减: 高电压下 Li^+ 过度脱嵌导致结构崩塌 → 表面包覆 (Al_2O_3) 。
- LiFePO_4 导电性差: 纳米化、碳包覆。
- 三元材料热失控: 掺杂Al/Mg、优化Ni/Co/Mn比例。

3. 锂离子电池负极材料

材料类型	代表材料	优点	缺点
碳基材料	石墨	高库伦效率、稳定性	理论容量低 (372 mAh/g)
硅基材料	Si/SiOx	超高容量 (4200 mAh/g)	体积膨胀大 (~400%)、SEI膜不稳定
合金材料	Sn、Sb	高容量、低电位	体积膨胀、循环寿命短

硅基材料改进方法

- **纳米结构**: 纳米线、核壳结构缓解体积膨胀。
- **复合碳材料**: 石墨烯/碳纳米管包覆提高导电性。
- **新型粘合剂**: 海藻酸钠、聚丙烯酸增强电极结合力。

4. 钠离子电池

与锂离子电池对比

特性	钠离子电池	锂离子电池
资源	地壳含量2.83%，成本低	地壳含量0.0065%，资源紧张
集流体	正负极均可用铝箔	负极需铜箔（防锂合金化）
能量密度	较低（~160 Wh/kg）	较高（~250 Wh/kg）
电解质	可选水系或有机系	主要有机系

关键材料

- **正极**: 层状氧化物 (NaFeO_2)、聚阴离子化合物 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)、普鲁士蓝类似物。
- **负极**: 硬碳 (300 mAh/g)、合金材料 (Sn、Sb)。

挑战

- **动力学阻碍**: Na^+ 半径大导致扩散慢 → 纳米化材料。
- **负极选择**: 石墨不适用 → 开发硬碳/合金材料。

5. 金属离子电池的应用与发展前沿

应用领域

- **锂电**: 消费电子、电动汽车（特斯拉）、储能电站。
- **钠电**: 低速电动车、电网储能（成本敏感场景）。

新兴电池类型

类型	优势	挑战
钾离子电池	资源丰富、高电压	离子半径大、材料结构易破坏
镁离子电池	高体积容量、安全性	电解质钝化、正极材料开发困难
锌离子电池	水系电解液安全环保	正极材料容量低、循环性能差

电催化水裂解材料

1. 电催化水裂解应用概述

• 氢能优势:

- 高热值 (143 MJ/kg, 是甲烷的2.8倍) ;
- 绿色无污染, 产物为H₂和O₂;
- 原料水储量丰富, 可持续利用。

• 制氢方法对比:

方法	优点	缺点
化石燃料制氢	工艺成熟, 产量高	污染大, 不可持续
生物制氢	能耗低, 污染小	稳定性差
水裂解制氢	无污染, 高效	大规模应用难度大

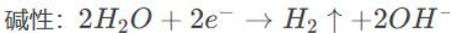
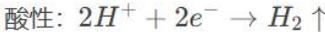
• 政策支持:

- 国家973计划、“十三五”规划、《中国制造2025》均列为重点研发方向。

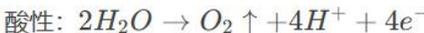
2. 电催化水裂解工作原理

• 基本反应:

◦ 阴极 (HER) :



◦ 阳极 (OER) :



• 总反应: $H_2O \rightarrow H_2 \uparrow + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$

• 效率瓶颈:

OER因四电子转移过程复杂, 动力学缓慢, 需高效催化剂降低过电势。

3. 性能评价参数

参数	定义与意义	测试方法
过电势 (η)	实际电压与理论值 (1.23 V) 的差值, 反映催化剂活性	LSV、循环伏安法 (CV)
塔菲尔斜率	描述电流密度与过电势的关系, 斜率越小催化活性越高	Tafel图 ($\log(j)$ vs. η)
电流密度	单位面积电流, 衡量反应速率	LSV
法拉第效率	实际产气量与理论值的比值	气体收集法、旋转环盘电极 (RRDE)
稳定性	催化剂在长时间反应中的性能保持能力	计时电流法、循环伏安法 (高扫描速度)
TOF	单位活性位点的反应速率, 反映催化剂本征活性	$TOF = \frac{jA}{nFm}$

4. 阴极析氢电催化材料 (HER)

- **贵金属基:**
 - **Pt基:** 活性最高, 但储量少、成本高; 研究方向为低Pt负载 (如Pt-Co合金)。
 - **Ru、Ir:** 高活性, 稳定性较差。
 - **过渡金属基:**
 - **Fe、Ni、Co:** 储量丰富, 成本低; 需改性提升活性 (如磷化物、硫化物)。
 - **Mo基:** MoS₂、MoP等, 具有高机械强度和耐腐蚀性。
 - **非金属基:**
 - **碳基材料:** N/P/S掺杂石墨烯、碳纳米管, 通过杂原子调节电子结构。
-

5. 阳极析氧电催化材料 (OER)

- **贵金属基:**
 - **IrO₂、RuO₂:** 酸性条件下高效, 但成本高。
 - **研究方向:** 合金化 (如Ir-Ni) 以降低成本。
 - **非贵金属基:**
 - **Ni/Co氧化物:** 尖晶石结构 (如NiFe-LDH), 碱性环境中稳定。
 - **过渡金属磷化物:** P原子调节表面电荷, 增强中间体吸附。
 - **其他材料:**
 - **MOFs:** 高比表面积, 但导电性差;
 - **钙钛矿 (ABO₃):** 低成本, 结构可调。
-

6. 发展前沿

- **贵金属基:**
 - 单原子催化剂 (SACs)、超薄纳米片, 降低用量并保持活性。
 - **过渡金属基:**
 - 优化表面吸附自由能 (如缺陷工程、杂原子掺杂);
 - 开发酸性稳定催化剂 (如Co₃O₄@C)。
 - **碳基非金属:**
 - 杂原子共掺杂 (N/P/B)、拓扑缺陷设计;
 - 解决稳定性问题 (如碳包覆保护层)。
-

气体传感器材料

一、气体传感器概述

1. 定义

- 传感器：将被测量（物理/化学量）转换为可测信号的装置，由**敏感元件**（直接感知）和**转换元件**（信号转换）组成。

2. 基本特性

- 静态特性**：灵敏度、线性度、重复性、稳定性、分辨力、迟滞、漂移。
- 动态特性**：输入信号随时间变化的响应特性。

3. 发展历程

- 三阶段**：结构型 → 固体传感器（半导体、陶瓷等） → 智能传感器（自诊断、数据处理）。
-

二、化学类气体传感器

1. 接触燃烧式

- 原理**：可燃气体在催化剂表面无焰燃烧，热量使铂丝电阻变化，电桥失衡输出信号。
- 核心材料**：
 - 金属氧化物**： $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ （甲烷）、 $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ （甲烷）、 Co_3O_4 （甲烷）、 SnO_2 （氢气）。
 - 贵金属复合物**： Au/VO_x （甲烷）、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$ （CO）、 $\text{Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ZnO}$ （CO）。
- 优点**：线性输出、成本低、抗环境干扰。
- 缺点**：选择性差、催化剂易中毒、有爆炸风险。

2. 半导体电阻式

- 原理**：气体吸附导致半导体电导率变化（N型：还原气体↑电导；P型：氧化气体↑电导）。
- 核心材料**：
 - 金属氧化物**： SnO_2 （ NO_2 、CO）、ZnO（ H_2S 、乙醇）、 WO_3 （丙酮）。
 - 碳材料**：石墨烯（ NO_2 、 NH_3 ）、碳纳米管（ H_2 、 NH_3 ）。
 - 新型材料**：过渡金属硫族化合物（ MoS_2 、 WS_2 ）、黑磷烯（ NO_2 、 NH_3 ）。
- 优点**：灵敏度高、成本低、寿命长。
- 缺点**：易受温湿度影响、高浓度易饱和。

3. 电化学式

- 原理**：气体在电极发生氧化/还原反应，产生电流信号。
 - 核心材料**：
 - 电极材料**：碳纳米管、石墨烯、贵金属（Pt、Au）。
 - 电解质**：酸性溶液（ H_2SO_4 、 H_3PO_4 ）。
 - 优点**：体积小、灵敏度高、适用宽温范围（ $-40\sim 50^\circ\text{C}$ ）。
 - 缺点**：本底电流干扰、选择性有限。
-

三、材料对比与典型应用

传感器类型	敏感材料	检测气体	优点	缺点
接触燃烧式	Rh ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 、Pt	甲烷、氢气	线性输出、抗干扰	选择性差、催化剂中毒
半导体式	SnO ₂ 、石墨烯	NO ₂ 、CO、NH ₃	高灵敏度、低成本	温湿度敏感、高浓度饱和
电化学式	Pt/C、石墨烯复合材料	CO、H ₂ S、SO ₂	低功耗、宽温适用	本底电流、交叉干扰

四、发展前沿

1. 光学式传感器

- 类型：红外（气体吸收光谱）、紫外荧光（SO₂）、化学发光（NO_x）。
- 优势：高灵敏度、非接触检测。

2. MEMS技术

- 特点：微型化、低功耗、易集成。
- 应用：智能穿戴、环境监测。

3. 未来趋势

- 材料：开发高选择性、稳定性的纳米复合材料（如石墨烯/MoS₂）。
- 技术：标准化、智能化（电子鼻、物联网集成）。

太阳能电池储能材料

1. 光伏原理概述

1. 太阳光谱与太阳常数

- **太阳常数:** $R_{sc} = 1367 \text{ W/m}^2$ (大气层外垂直入射)。
- **地面接收:** 约43%的太阳辐射到达地面 (直接辐射+漫射辐射)。

2. 半导体光吸收

- **光吸收公式:** $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, 其中 α 为吸收系数。
- **本征吸收:** 光子能量 $h\nu \geq E_g$ (禁带宽度), 产生电子-空穴对。
- **直接 vs 间接带隙:**
 - **直接带隙** (GaAs, CdTe): 高吸收系数 ($\alpha \sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$)。
 - **间接带隙** (晶体硅): 需声子参与, 吸收系数低 ($\alpha \sim 1 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$)。

3. 光生伏特效应 (PN结)

- **核心过程:** 光照产生电子-空穴对 → 扩散至势垒区 → 内建电场分离电荷 → 形成光电压 V_{oc} 和光电流 I_{sc} 。
- **关键公式:**
 - 总电流: $I = I_L - I_S [\exp(\frac{eV}{kT}) - 1]$
 - 开路电压: $V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln(\frac{I_L}{I_S} + 1)$
 - 效率: $\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \times 100\%$

2. 晶体硅太阳能电池

1. 材料特性

- **禁带宽度:** $E_g = 1.1 \text{ eV}$ (间接带隙, 需厚材料吸收光)。
- **表面处理:** 减反射膜 (如 Si_3N_4 , TiO_2) 和陷光结构 (倒金字塔) 降低反射率至5%以下。

2. 关键设计优化

- **掺杂:** P型 (硼)、N型 (磷); 浅能级杂质减少复合。
- **结构优化:**
 - 发射区薄 (减少表面复合), 基区厚 (充分吸收光)。
 - 背表面场 (BSF) 减少背表面复合。

3. 效率影响因素

- **少子寿命:** 长寿命提高载流子收集效率。
 - **寄生电阻:** 串联电阻 R_s 降低填充因子 FF , 并联电阻 R_{sh} 影响漏电流。
-

3. 染料敏化太阳能电池 (DSC)

1. 结构组成

- 核心组件: 介孔TiO₂电极 (锐钛矿结构)、染料 (Ru络合物)、电解质 (I⁻/I₃⁻)、对电极 (Pt或碳)。

2. 工作原理

- 染料吸光 → 激发态电子注入TiO₂导带 → 电解质再生染料 → 对电极催化还原。

3. 效率提升方向

- 染料优化: 宽光谱吸收 (可见至近红外), 强锚定基团 (-COOH)。
- 电解质改进: 低电势损失 (如钴基氧化还原对)。
- 界面钝化: 减少电子-电解质复合。

4. 最高效率: 12.3% (实验室), 目标15%。

4. 有机太阳能电池 (OPV)

1. 器件组成

- 活性层: P型给体 (如共轭聚合物) + N型受体 (如富勒烯衍生物)。
- 结构类型: 双层异质结、本体异质结 (主流)。

2. 工作机理

- 激子产生 → 扩散至界面分离 → 电荷传输至电极。
- 关键参数:
 - V_{oc} 由给体HOMO与受体LUMO能级差决定。
 - 激子扩散长度 ($L_D \sim 10$ nm) 限制活性层厚度。

3. 性能优化

- 材料选择: 宽光谱吸收、高迁移率、能级匹配。
- 形态控制: 纳米级相分离 (互穿网络)。
- 阴极缓冲层: 溶液可处理材料 (替代真空沉积金属)。

4. 最高效率: 17.4% (实验室), 模组11.7%。

5. 对比总结

类型	优点	缺点	效率 (实验室)
晶体硅	高稳定性、成熟工艺	间接带隙 (需厚材料)、成本高	25%
染料敏化	低成本、弱光响应好	电解质泄漏、长期稳定性差	12.3%
有机 (OPV)	柔性、轻质、可溶液加工	低寿命、效率衰减快	17.4%

6. 公式速查

- 光吸收: $I = I_0 \exp(-\alpha x)$
- 开路电压: $V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right)$
- 填充因子: $FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$
- 转换效率: $\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \times 100\%$

液流电池储能材料

1. 液流电池的定义与分类

- 定义:** 氧化还原液流电池 (Redox Flow Battery), 电解液储存在外部储罐, 通过泵循环至电堆进行反应。
- 分类:**
 - 传统电解液:** 全钒液流电池 (VRFB, 最成熟)、锌溴、铁铬等 (水溶液, 电压 $<1.7\text{ V}$, 能量密度低)。
 - 新型电解液:** 非水电解液 (如锂/多硫化物、锂/碘液流电池), 电压高 (3-4 V), 但粘度大、泵损高。
 - 其他类型:** 半固态锂液流电池 (高理论能量密度)、混合液流电池 (如Li/TEMPO)。

2. 应用场景与技术优势

- 应用场景:**
 - 大规模储能: 风光发电调频、削峰填谷、偏远供电。
 - 电动汽车电源、应急电源。
- 技术优势:**
 - 独立调节:** 储能容量 (电解液体积) 与功率 (电堆规模) 可独立设计。
 - 长寿命:** 模块化设计, 部件可单独更换。
 - 安全性高:** 电解液与电堆分离, 无热失控风险。
 - 环保:** 部分体系 (如全钒) 电解液可循环利用。

3. 关键组成元件及功能

元件	功能
电堆	由多个单电池叠加组成, 包含电极、膜、双极板。
储液罐	存储正负极电解液。
泵	循环电解液至电堆。
离子交换膜	允许特定离子通过, 防止电解液交叉污染 (如Nafion膜)。
电极	多孔碳材料 (石墨毡、碳纸), 提供氧化还原反应场所。
双极板	导电隔板, 分隔电解液并传递电流 (常用石墨或碳塑复合材料)。

4. 关键元件材料研究进展

- **电极材料:**
 - **石墨毡/碳毡:** 主流材料, 通过热氧化、杂原子掺杂 (N、P)、多尺度孔隙 (微孔-介孔-纳米孔) 提升催化活性。
 - **碳纸:** 导电性好、接触电阻低, 但亲水性差, 需KOH活化。
 - **碳布:** 柔性好, 适用于有机电解液。
 - **新型处理:** 静电纺丝制备定向纤维, 3D打印优化孔隙结构。
- **电解液:**
 - **水性电解液:** 低成本但电压受限 (全钒、锌溴)。
 - **有机电解液:** 高电压 (4.5 V), 但粘度高、稳定性差 (如TEMPO自由基体系)。
- **双极板:**
 - **石墨材料:** 耐腐蚀但脆性高。
 - **碳塑复合材料:** 兼具导电性与加工性, 但机械强度需优化。
- **膜材料:**
 - **全氟磺酸膜 (Nafion):** 化学稳定性高, 但成本高、选择性低。
 - **非氟膜:** 低成本 (如PVDF接枝膜、无孔丙烯酸膜), 但需提升稳定性。
 - **多孔离子传导膜:** 通过孔径筛分离子, 降低交叉污染。

5. 性能评价标准

- **能量效率 (η_{energy}):**

$$\eta_{energy} = \eta_{coulombic} \cdot \eta_{voltage} \cdot \frac{W_{out} - W_{pump}}{W_{out}}$$

- **库伦效率 ($\eta_{coulombic}$):** 放电电荷/充电电荷 (反映副反应损失)。
- **电压效率 ($\eta_{voltage}$):** 放电电压积分/充电电压积分 (反映极化损失)。
- **泵功损失:** 与电解液粘度、流道设计相关。
- **测试方法:**
 - **循环伏安法 (CV):** 分析反应可逆性 (峰流比、峰电位差)。
 - **极化曲线:** 区分活化、欧姆、浓差极化。
 - **电化学阻抗谱 (EIS):** 量化欧姆电阻、电荷转移电阻。

6. 发展前沿

- **新技术:**
 - **半固态锂液流电池:** 高能量密度, 结合锂离子电池与液流电池优势。
 - **MOF催化剂:** 高比表面积, 提升反应活性 (如溴基液流电池)。
 - **垃圾衍生电极材料:** 低成本环保 (如轮胎废料、橘皮制备碳电极)。
 - **笼状多孔碳:** 解决溴扩散问题, 提升溴基电池效率。
 - **制备工艺:**
 - **静电纺丝:** 定向纤维电极, 改善电解液分布。
 - **3D打印:** 复杂结构电极 (双尺度孔隙)。
-

分子动力学模拟

一、基本原理

• 定义:

通过经典势函数计算原子/分子间作用力, 模拟其运动轨迹, 推导宏观性质 (如温度、压力、扩散系数等)。

• 理论基础:

- 牛顿力学 $F = ma$
- Born-Oppenheimer近似 (核与电子运动分离)。

• 核心假设:

- 核质量远大于电子质量, 速度差异显著。
-

三、关键概念

1. 系宗 (Ensemble)

- NVE (微正则): 孤立系统, 粒子数 N 、体积 V 、能量 E 守恒。
- NVT (正则): 恒定 N 、 V 、 T , 用热浴调控温度。
- NPT (等温等压): 恒定 N 、 P 、 T , 调控体积和温度。

2. 势函数与力场

◦ 分子间作用:

- 范德华力 (Lennard-Jones势):

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- 静电力 (库仑定律):

$$V_{chg} = K \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

◦ 分子内作用:

- 键伸缩: $E_s = \frac{1}{2} k_s (l - l_0)^2$
- 键角弯曲: $E_B = \frac{1}{2} k_b (\theta - \theta_0)^2$
- 二面角扭转: $E_T = \sum \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\omega - \gamma)]$

3. 力场选择

- 生物体系: AMBER、CHARMM。
 - 凝聚态材料: COMPASS、PCFF。
 - 通用性: UFF (覆盖周期表所有元素)。
-

四、计算流程

1. 初始化:

- 初始位置 (晶格排列: 简单立方、面心立方等)。
- 初始速度 (麦克斯韦分布):

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2$$

2. 迭代计算:

- 计算力 $F = -\nabla U$ 。
- 更新加速度 $a = F/m$ 。
- 积分算法 (如Verlet) 更新位置和速度。

3. 边界条件:

- **周期性边界 (PBC)**: 消除表面效应, 模拟准无限体系。
- **截断半径**: $r_c \leq \frac{L}{2}$ (L为模拟盒边长)。

4. 调控参数:

- **温度**: 速度标度、Berendsen、Nose-Hoover热浴。
- **压力**: Berendsen、Parrinello-Rahman方法。

5. 能量最小化: 共轭梯度法、最快下降法。

五、时间步长 (Δt)

- **原则**: 不超过体系最快振动周期的1/10 (室温下约1 fs)。
 - **高温或刚性键**: 需缩短步长 (如0.5 fs)。
-

六、应用领域

- **材料科学**: 合金、高分子、纳米材料。
 - **化学**: 反应机理、溶剂化效应。
 - **生物学**: 蛋白质折叠、药物-受体相互作用。
 - **能源材料**: 电池电解质、催化剂设计。
-

七、常见问题速答

1. 为何用周期性边界条件?

消除小体系的边界效应, 模拟宏观性质。

2. Lennard-Jones势的物理意义?

描述分子间排斥 (r^{-12} 项) 与吸引 (r^{-6} 项) 作用。

3. NVT与NVE的区别?

NVT恒定温度 (需热浴调控), NVE孤立系统 (能量守恒)。

4. 如何选择力场?

根据体系类型 (如生物选AMBER, 材料选COMPASS)。
