

洪振生, 郑香珍, 魏明灯*

福州大学新能源材料研究所

* E-mail: wei-mingdeng@fzu.edu.cn, 电话: 0591-83753180;
传真: 0591-83753180

本文介绍了水热法合成多种一维结构的钛酸盐及其衍生物, 包括钛酸盐纳米管、纳米线、锐钛矿 TiO_2 双锥、板钛矿 TiO_2 纳米管, $\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米线和 $\text{Li}_2\text{ZnTi}_2\text{O}_7$ 纳米棒。基于一系列实验结果, 提出了形成纳米结构的可能的模型。进一步深入地研究并考察了这些纳米材料的储锂性能以及在染料敏化太阳能电池中的应用, 以期开发出廉价高效、环境友好型能源转换和储存的新型纳米结构材料。

以钛氧化物或合金为原料, 在强碱条件下水热法合成了钛酸盐纳米材料。这些钛酸盐纳米材料再经过水热处理或离子交换, 可以制备出各种晶相 TiO_2 或 Ti 基多元氧化物纳米材料。以合成的纳米材料为电极, 测定其光电转化效率和电化学性能。

在强碱条件下水热法合成了钛酸盐 ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) 纳米线, 其长度达几微米, 直径约为 30 nm。以钛酸盐纳米线为锂离子电池电极材料, 结果表明其具有良好的快速充放电的特性及循环稳定性。在电流密度为 40 Ag^{-1} 的情况下, 经 200 次循环后其容量仍保持在 100 mAhg^{-1} [1]。

以钛酸盐纳米线/纳米管为前驱体, 通过调节 pH 值, 可以得到锐钛矿型 TiO_2 双锥和板钛矿型 TiO_2 纳米管, 并提出了可能的形成机理 [2, 3]。

钛酸盐纳米管经过离子交换后再进行热处理, 合成了 $\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米线, 其直径约为 30–50 nm。首次以 $\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米线为锂离子电池阳极材料, 研究表明其具有优越的循环性能及较好的快速充放电性能, 同时具有较高的比容量。在电流密度为 0.3 Ag^{-1} 的情况下, 经 50 次循环后其容量仍保持在 280 mAhg^{-1} , 且具有较高的库仑效率 [4]。

以钛酸盐纳米线为前驱体, 再与 Li_2CO_3 和醋酸锌混合后经 $650\text{--}750^\circ\text{C}$ 煅烧得到 $\text{Li}_2\text{ZnTi}_2\text{O}_7$ 纳米棒。首次以 $\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 纳米线为锂离子电池阳极材料, 研究表明其具有优越的循环性能和较高的比容量。在电流密度为 0.1 Ag^{-1} 的情况下, 经 30 次循环后其容量仍保持在 220 mAhg^{-1} [5]。

以钛酸盐纳米管为染料敏化太阳能电池的电极材料, 在 $\text{AM } 1.5$ (100 mWcm^{-2}) 条件下, 其光电转化率超过 7.5%。同时, 我们还考察了钛酸盐纳米管的物理化学特性与光电性能之间的关系 [6]。

研究结果表明, 纳米结构的钛酸盐及其衍生物具有优越的电化学性能。同时, 作为染料敏化太阳能电池的电极材料, 也有较高的光电转化效率。这些结果表面纳米结构的钛酸盐及其衍生物是一种潜在的能源转换和储存的新材料。

参考文献

- [1] M. Wei, K. Wei et al., *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 164-1167.
- [2] Q. Deng, M. Wei,* et al., *Chem. Commun.* **2008**, 3657-3659.
- [3] Q. Deng, M. Wei,* et al., *J. Cry. Growth* **2010**, 312, 213-219.
- [4] Z. Hong, M. Wei,* et al., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 740-742.
- [5] Z. Hong, M. Wei,* et al., *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 720-723.
- [6] M. Wei et al., *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153,

本研究得到了以下资金的支持: 863 计划 (2007AA05Z438)、教育部博士点基金 (200803860004)、福建省自然科学基金 (2008J0332)、留学回国人员基金和福州大学启动基金。

I-26

上海光源 XAFS 线站及在材料化学中的应用

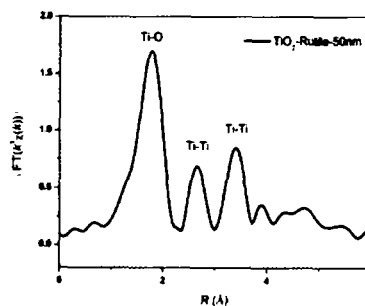
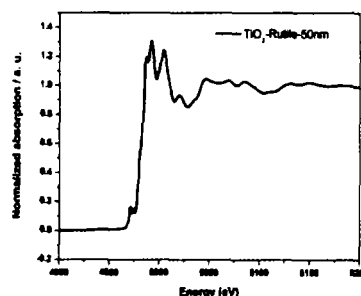
王建强, 张硕, 姜政, 魏向军, 邹扬, 林鹤, 李丽娜, 高倩, 顾颂琦, 黄宇营

中国科学院上海应用物理研究所, 上海光源

中国上海市浦东新区张衡路 239 号

* E-mail: wangjianqiang@sinap.ac.cn, 电话: 021-33933212;
传真: 021-33933212

X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 是随着同步辐射装置的发展而逐渐成熟并用途广泛的一项实验技术, 是研究物质结构非常重要的方法之一。^[1] 该技术研究原子 (或离子) 的近邻结构和电子结构具有其它分析技术无法替代的优势。例如, XAFS 可以获得用衍射方法所不能得到的和化学键有关的几何与电子结构信息, 如氧化态、自旋态、共价键等, XAFS 方法对样品的形态要求不高, 可测样品广泛, 包括晶体、粉末、薄膜、溶液等, 这些特点使得 XAFS 成为材料化学研究中最有效的工具之一。作为国内唯一的第三代同步辐射光源—上海光源 (SSRF) 是基于性能更高的同步辐射专用储存环的专用机, 其电子束能量为 3.5 GeV, 可以开展与化学、物理、材料、生物、医学等相关的众多科学研究。^[2] 上海光源 (SSRF) 的首条 XAFS 光束线站 BL14W1 是一个基于多极 wiggler 光源 (MPW) 的通用、高性能 X 射线吸收光谱实验装置, 主要用于高能量分辨、高光谱纯度和高信噪比的 X 射线吸收精细结构谱学研究。BL14W1 可以分析原子序数大于 19 (K) 以上的绝大部分元素, 除了常规的 XAFS 应用以外, 通过对实验参数及实验方法的合理选择, 可以实现更低浓度样品的分析, 对样品中元素含量的检测限可接近 1 ppm (32 元 Ge 固体探测器)。而在首条 XAFS 专用光束线建成并投入使用之后, 新的更多功能、更高性能的 XAFS 专用光束线也即将开始建设。



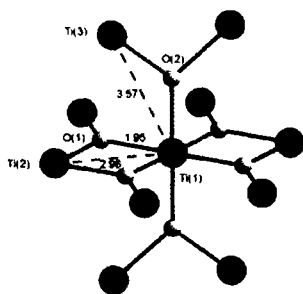


图1. 金红石相结构二氧化钛 (50nm) X射线吸收谱

参考文献

- [1] 渡边诚, 佐藤繁. 同步辐射科学基础, 上海交通大学, 上海, 2010
 [2] <http://ssrf.sinap.ac.cn/>

I-27

Supramolecular Frameworks Based on Copper(I) Iodides and Related Aggregates

Dan Li* (李丹)

Department of Chemistry, Shantou University, Guangdong 515063, P. R. China

* E-mail: dli@stu.edu.cn, Tel.: +86-754-82903154

Hydro(solvo)thermal techniques have proved to provide a promising method to prepare highly stable infinite metal-ligand frameworks accompanied by many interesting phenomena such as metal redox, ligand oxidative coupling, hydrolysis and substitution. The reactivity of some organic compounds under hydro(solvo)thermal conditions can be reinforced by catalysis from solvent molecules.

Copper complexes and clusters have been fascinating chemists for centuries, mostly because of the unique role this species plays in both physical and biological research and application. Among several systems, copper(I) halide aggregates represent a prominent and well-investigated family which currently lies at the forefront of both coordination chemistry and crystal engineering. Generally, the copper(I) halide aggregates, whose formula is $Cu_xX_yL_z$ (where X = Cl, Br or I; L = N, S or P based organic ligand, if available), could exist as discrete compounds or as CuX -based building blocks embedded in coordination polymers.

This account reports some recent progresses of hydro(solvo)thermal synthesis of some supramolecular frameworks based on CuI and related aggregates in our group. Synthetic routes, structural diversity and personal perspectives are highlighted.

The work was financially supported by NSFC (Nos. 20571050 and 20771072) and NSFC for Distinguished Young Scholars (No. 20825102).

References

- [1] Li, D.* *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(1-2), 1 (Invited Review). Li, D.* *Chem. Commun.*, **2008**, 3390; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7948; *CrystEngComm*, **2008**, 10, 778; **2008**, 10, 590.
 [3] Li, D.* *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 568; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4027; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4035. Li, D.* *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7825; **2005**, 44, 3907; *CrystEngComm*, **2005**, 7, 595; **2005**, 7, 514.

I-28

分子动力学模拟凝聚相中的化学反应

孙准

上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240, huaisun@sjtu.edu.cn

大多数化学反应是在凝聚相(气、液、固相)中进行, 涉及大量的、有相互作用的原子。反应的过程和平衡产物的分布不仅取决于分子和原子间的相互作用, 更取决于分子和原子在坐标空间及速度空间(相空间)的分布。因此热力学条件(温度、压力)影响化学反应的机理和平衡产物的分布。传统的用量子化学方法计算反应势能面一般只能用于含少量原子的体系, 不能反映热力学条件对反应机理和平衡产物的影响, 不能真正地预测凝聚相化学反应的过程和机理。研究凝聚相中化学反应必须运用统计力学原理, 对计算的能量变化做系综平均从而充分考察熵的贡献。本文讨论我们近年来应用第一性原理(CPMD)和反应力场(ReaxFF)分子动力学方法研究凝聚相化学反应的工作, 涉及的反应类型包括爆炸、燃烧、溶液中聚合和沸石中的催化反应。通过模拟可以获得大量的、用实验手段难以测得的动力学数据和中间产物, 对研究化学反应机理有重要意义。但由于模拟时间尺度的限制, 尚难以预测反应的平衡产物。

I-29

Materials Designing of Metal Borohydrides for Hydrogen Storage

Hai-Wen Li^{a*}, Yigang Yan^a, Mitsuru Matsumoto^b, Kazutoshi Miwa^b,

Shin-ichi Towata^b, Shin-ichi Orimo^a

^a Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

^b Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

* E-mail: lihw@imr.tohoku.ac.jp, Tel.: +81-22-2152094, Fax: +81-22-2152091

With increasing interest in the realization of a hydrogen economy, the development of advanced hydrogen storage materials has attracted considerable attention. In particular, in order to develop onboard storage systems, such materials should have high hydrogen densities, moderate operation temperatures, and high dehydrogenation and rehydrogenation rates [1].

Metal borohydrides $M(BH_4)_n$ (n indicates the valence of metal M) have been attracting significant attention as a candidate hydrogen storage material, because of their high gravimetric hydrogen densities [1]. In this system, the charge compensation by M^{n+} is a key feature for the stabilities of the internal bonding of BH_4 anions. It was expected that selecting metals M having larger electronegativity χ_p is effective for lowering the dehydrogenation temperature [2]. Furthermore, combination of appropriate cations with different electronegativities was proved to be an effective method to adjust the thermodynamical stabilities of metal borohydrides [3], similar to the conventional "alloying" method for hydrogen storage alloys. Another key feature in this system is the formation of an intermediate compound, such as $M_nB_{12}H_{12}$ [4-7], which is considered to be a large barrier for both dehydrogenation and rehydrogenation reactions [7,8]. In the