

本科教学案例模板（科研转化）

一、科研项目基本信息介绍

（包括：科研项目、平台或成果名称、主持人项目名称、项目编号、项目获奖等情况）

教学案例依托的科研项目包括

1. 锂硫电池轻质镁系氧化物导电固硫行为与微结构调控研究，陕西省自然科学基金，2020JQ，3 万元，2020.01-2021.12，主持人：段晓波
2. 基于双元功能溶剂与成膜添加剂的锂硫电池电解液体系构建及其抑硫改性机制研究，国家自然科学基金，20 万，2017.01-2019.12，主持人：卢海
3. 基于高导高容氧化物构筑的协同固硫复合材料及其固硫行为研究，国家自然科学基金，51602254，20 万，2017.1-2019.12，主持人：段晓波
4. 钾离子电池金属硫化物量子点/三维 MXene 负极材料研究（国家自然科学基金青年科学基金项目），21805011，27 万，2019.1-2021.12，主持人：刘欢

二、科研促进教学案例

(一) 案例 1

1. 案例名称

锂硫电池电解液溶剂化与离子电导行为

背景知识

锂硫电池被认为是下一代高比能化学电源的候选之一，但其用的醚类电解液对多硫化物中间产物有较高的溶解度，导致产生严重的“穿梭效应”。为降低多硫化锂的溶解度，一种方法是增加 DME/DOL 醚类电解液中的锂盐浓度，形成远超传统电解液锂盐浓度的超浓电解液，利用“同离子效应”来抑制多硫化锂的溶解。研究过程中发现，锂盐浓度与锂离子电导率之间存在较为复杂的关系。随着锂盐浓度的提高，电解液的离子电导率呈现先上升后降低的趋势。这一案例对于学生理解《电化学》课程第一章中电解质导电机理和影响因素有一定帮助，可以加深学生对于相关知识点的理解深度。

案例正文

本案例选取 LiTFSI（双三氟甲基磺酸亚胺锂）和 LiNO_3 这两种在锂硫电池中常见的锂盐，研究其在 DME（乙二醇二甲醚）/DOL（1, 3 二氧戊环）（体积比为 1: 1）的混合有机溶液中锂盐浓度和离子电导率之间的关系。结果如图 1 所示：

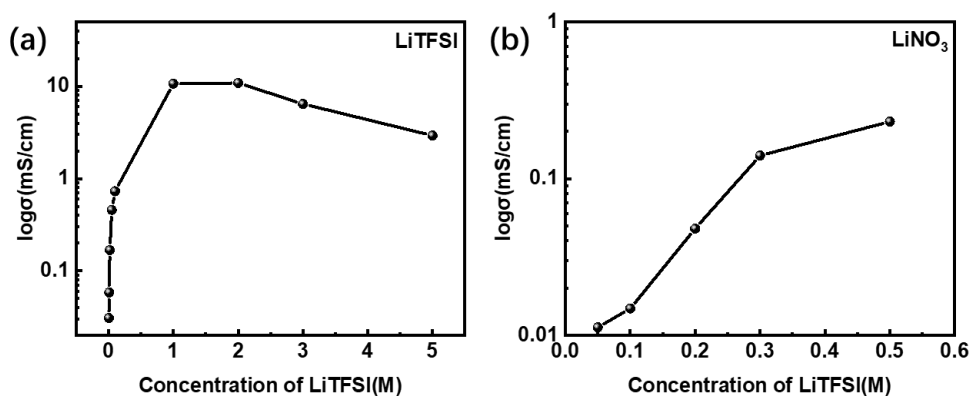


图 1 LiTFSI (a) 和 LiNO_3 (b) 浓度与电解液电导率关系图

使用效果

本案例在第一章中电解质离子导电相关知识点中使用，目的在于配合教科书中相关论述诠释溶质浓度、粘度等因素对离子电导率影响的复杂性。教科书中该部分内容的介绍相对简单，仅通过相关叙述和系酸碱盐等水溶液来叙述溶质浓度与离子电导率之间的关系，属于事实性描述，学生难以理解为什么溶质浓度过高时离子电导率反而会下降。本案例结合高能二次电池研究前沿领域的典型案例，对有机电解液中锂盐浓度对离子电导率等性质的影响规律进行诠释，通过浓度、粘度、离子电导率和溶剂溶质相关作用，让学生理解溶质含量增加，溶质溶剂分子相互作用增强，粘度对离子传输的负面影响会逐渐增大，到一定程度后会抵消溶质增加对离子电导率的正面作用，

从而更加深入地理解溶质浓度与离子电导率之间的关系。

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻, 李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版, 北京: 北京航空航天大学出版社, 2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例, 通过组织学生分组讨论, 加深学生对于相关知识点的消化和吸收, 锻炼学生综合运用电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行: ①本案例在课题中组织学生分组讨论, 请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评; ②以课后大作业的形式进行布置, 教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括非水溶液电解质理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第一章中电解液离子电导概念及影响因素。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念, 具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力; ②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题, 对影响相关科学问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

LiTFSI 是一类大体积阴离子锂盐, 在有机溶剂中具有较高的溶解度和解离度。当有机电解液中 LiTFSI 浓度增大时, 有机溶液中解离的锂离子浓度增高, 因而离子电导率上升。当有机电解液中浓度增加到一定程度, 阴阳离子之间相互作用增强, 溶液的粘度显著增大, 对离子导电带来的负作用超过了离子浓度提升带来的正作用, 电解液离子电导率逐渐下降。对于 LiNO_3 这一类小体积阴离子锂盐, 阴离子电荷集中, 溶解度和解离度都不高, 电解液电导率在达到最大值前锂盐就达到饱和状态, 在整个溶解度范围内电解液电导率是一直上升的。

参考文献

参考资料系未发表数据

(二) 案例 2

锂离子电池电解液迁移数的测定及影响因素

背景知识

在锂离子电池中，锂离子电池电解液的主要作用就是为两侧电极反应传输锂离子，最基本的指标就是离子电导率和锂离子迁移数。准确来讲，通过离子电导仪测出的离子电导率中包含了锂离子和相应阴离子的贡献，但对电极反应真正有效的离子电导率只有锂离子的电导率。此外，锂离子迁移数还与金属锂枝晶的形成也密切相关，因此迁移数是锂离子电池电解液非常重要的一个指标。在电化学课程第一章中引入了迁移数概念，学生往往不能很好理解该概念，与溶质种类、浓度和淌度之间的关系也经常混淆不清。为此，在本案例中选取了锂离子电池电解液迁移数的测量方法，讨论了锂盐浓度等对锂离子电池迁移数等性质的影响供学生展开讨论，目的在于让学生充分理解迁移数的概念和影响因素。

案例正文

测量锂离子电池电解液迁移数需要同时采用交流阻抗和直流极化两种方法。直流极化对所测对称电池施加小而恒定的电势差 ΔV （一般为 10 mV 左右），同时记录电流随时间的变化。初始状态下，电池系统中所有可迁移的例子均对电荷传输有影响，此时 I_0 （初始电流）最大。随着极化的进行，在电池内部逐渐形成稳定的离子浓度梯度，阴离子迁移被抑制，电池体系的电流由阳离子（即锂离子）贡献，记录此时的电流 I_{ss} （稳态电流）。此时的锂离子迁移数可以用以下公式表示：

$$t_+ = I_{ss} / I_0$$

上式未考虑电阻对体系中电流的影响，鉴于此，Bruce 和 Vincent^[1]重新定义了 I_0 和 I_s ，用下面两个公式表示：

$$I_0 = \Delta V / (R_0 + k / \sigma)$$

$$I_{ss} = \Delta V / (R_{ss} + k / t_+ \sigma)$$

其中 k 为和体系有关的常数， σ 为电解液电导率， R_0 和 R_{ss} 分别为极化前后电极/电解质的界面阻抗

具体测试方法为：先组装 Li|电解液|Li 对称电池，然后测量其电化学阻抗谱（一般条件为 100kHz~0.1Hz，电压扰动 10mV），接下来进行直流极化测试，条件为：电压 10mV，时间 300s，完毕后再进行一次交流阻抗测试，锂离子迁移数通过如下公式进行计算：

$$t_+ = I_{ss} (\Delta V - R_0 I_0) / I_0 (\Delta V - R_{ss} I_{ss})$$

其中 R_0 和 R_{ss} 是初始和稳态界面阻抗（由阻抗谱通过等效电路拟合获得）， I_0 和 I_{ss} 是计时电流法中的初始和稳态电流， ΔV 是计时电流法中的电位差。

本案例按照该方法对不同锂盐浓度电解液的锂离子迁移数进行了测量。其中所用锂盐为 LiTFSI/LiTFSI（双三氟甲基磺酸亚胺锂），所用溶剂为 DME（乙二醇二甲醚）/DOL（1,3 二氧戊环）（体积比为 1:1）的混合有机溶液。结果如下：

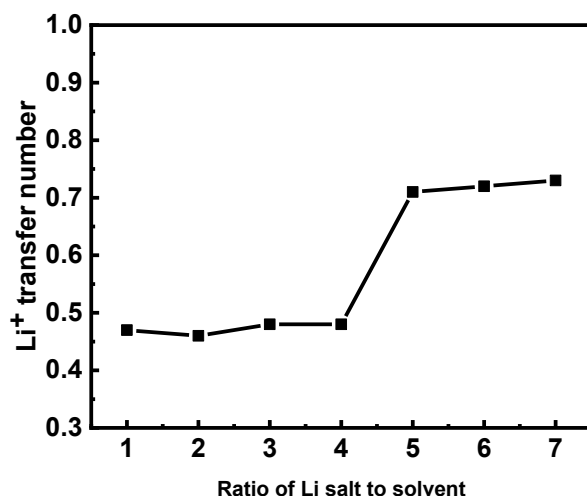


图 1 不同锂盐/溶剂分子比电解液中锂离子迁移数

使用效果

本案例主要应用于电化学课程第一章中迁移数相关知识的讲授中。目的是帮助学生理解迁移数的基本概念、影响因素和在锂离子电池中的应用。原教科书中并未提供相应的案例内容，仅仅以公式的形式给出相关定义并展开影响因素讨论。学生认为内容相对枯燥，缺乏直观理解，难以提升学生的学习兴趣和理解深度。本项目中以锂离子电池电解液迁移数测量及部分影响因素入手，通过课题讨论等形式，使学生深入理解如下要点：①迁移数是一个百分数指标；②浓度、离子淌度等与迁移数之间并无必然联系；③迁移数对于锂离子电池电解液的重要作用。

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识的消化和吸收，锻炼学生综合运用电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括非水溶液电解质理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第一章中迁移数相关知识点。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响科学问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

锂离子迁移数是锂离子电池电解液非常重要的指标，体现真实有效的锂离子传输速率。锂离子迁移数以锂对称电池作为测试装置，利用金属锂电极在直流极化条件下对阴离子的阻塞作用，通过测量直流极化前后的电化学阻抗谱来测量界面阻抗，最终求得锂离子迁移数。在一般的锂离子电池电解液中，由于锂离子极化能力很强，与电解液中有机溶剂分子结合能力较强，产生的溶剂化结构体积较大，传输速率反而不如阴离子，因此迁移数较低。当电解液中锂盐浓度增高到一定程度，有机溶剂分子全部参与溶剂化，仍有较多的锂离子未被溶剂化。由于裸露锂离子体积小，传输速率快于体积较大的阴离子，锂离子迁移数上升。

参考文献

[1] Snyder R L, Choo Y, Gao K W, et al. Improved Li⁺ transport in polyacetal electrolytes: Conductivity and current fraction in a series of polymers[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(5): 1886-1891.

（三）案例 3

锂硫电池放电电位与电解液类型

背景知识

锂硫电池是未来新一代高比能二次电池，具有能量密度高、绿色环保等优点。其正极反应特点不同于传统锂离子电池的固-固反应，放电时其活性物质固态硫先转换为可溶性的多硫化物溶解在电解液中，随后又还原成为不溶性的硫化锂沉积在正极上。整个电极过程可概括为固-液-固反应，放电曲线也因此表现出典型的高低双平台特征，分别对应反应的固-液和液-固阶段。由于有中间活性物质多硫化锂溶解在电解液中，多硫离子和溶剂分子的相互作用就会影响两个平台的电压高低。

案例正文

本案例通过对不同非质子溶剂中锂硫电池的放电曲线进行对比讨论，结合能斯特方程，促使学生理解电化学反应过程中电解液活性物质项目作用对电极反应电位的影响。采用有机溶剂包括目前最常用的 DME/DOL（v: v=1:1）混合溶剂，DMSO（二甲基亚砜），DMI（1,3-二甲基-2-咪唑啉酮），这几种溶剂的相关特性如表 1 所示。普通硫正极在三种硫电极中的放电曲线如图 1 所示。

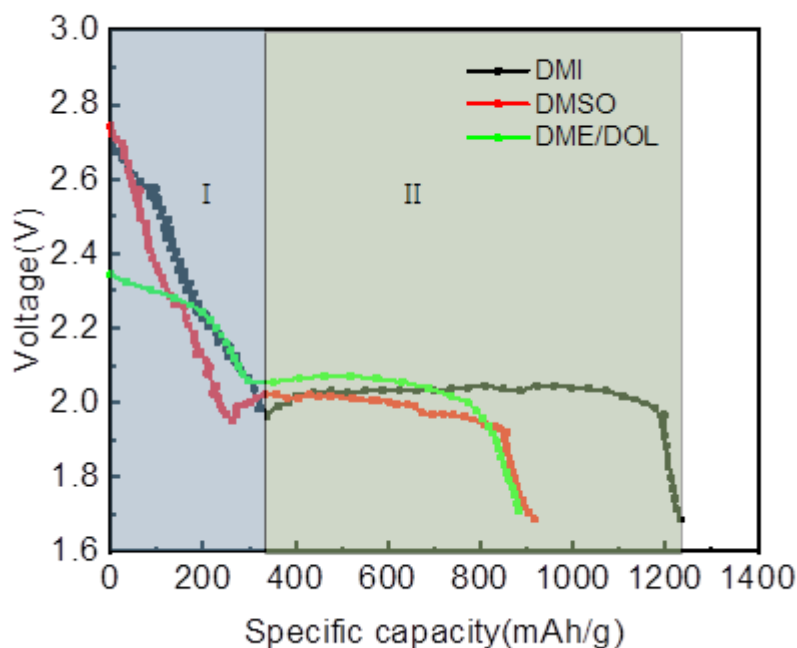


图 1 硫电极在不同溶剂电解液中的放电曲线

表 1 不同电解液溶剂的相关特性^[1, 2]

溶剂	施主数 DN	介电常数 ϵ
DME	24	7.1
DOL	18	7.3
DMSO	29.8	47

使用效果

本案例主要应用在《电化学》第二章影响电极电位的影响因素这一知识点中。原有的知识点中叙述了电解液溶剂对电极电位具有重要的影响，并以表格形式列出部分溶剂中金属氧化还原电位。教科书中的内容仅以叙述事实为主，学生难以理解溶剂类型影响电极电位的内在原因。本案例通过对比锂硫电池正极上两个不同电压平台受溶剂施主数的影响，联系溶剂与中间态活性物质作用强弱，让学生理解如下规律：①溶剂与生成物作用增强时，电极反应平衡电位升高；②溶剂与反应物作用增强时，电极反应平衡电位降低；③溶剂与中间产物作用增强时，电极反应总有效电位不变。经过案例讨论后，可使学生深入理解溶剂对于电化学反应的影响方式和作用机理，对教材中电极体系热力学的应用也有更深刻认识。

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括非水溶液电解质理论和电极过程热力学理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第一章中活度和第二章中的能斯特方程、影响电极的因素等知识点。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

锂硫电池中，硫电极有大量中间产物溶解在电解质中参与反应，由于电解液并非理想溶液，中间产物多硫化锂与溶剂分子之间存在相关作用，中间产物的转化必然受到相互作用的影响。不同施主数和介电常数的有机溶剂对多硫化锂的相互作用程度并不相同，因而对硫电极反应的影响

有也不相同。强极性的有机溶剂，如 DMI、DMSO 等多硫化锂具有较大的相互作用能，相比与弱极性的 DME/DOL 电解液，固态硫转换为多硫化锂的整个过程的 ΔG_1 相对较大，根据能斯特方程，具有较高的平台电压。同时，在这些强极性电解液中，多硫化锂转换为不溶解的 L_2S 过程中多硫化锂重新去溶剂化需要消耗的能量抵消了一部分反应的自由能降低， ΔG_2 相对较小，因此其反应电位也相对较低。从总体来看，电极反应过程是从固态硫到硫化锂的转变，其 $\Delta G_{\text{总}}$ 是恒定的，反应平均不受电解液类型的影响。

参考文献

- [1] Zou Q, Lu Y C. Solvent-dictated lithium sulfur redox reactions: an operando UV-vis spectroscopic study[J]. The journal of physical chemistry letters, 2016, 7(8): 1518-1525.
- [2] Huang Z, Meng J, Zhang W, et al. 1, 3-Dimethyl-2-imidazolidinone: an ideal electrolyte solvent for high-performance Li-O₂ battery with pretreated Li anode[J]. Science Bulletin, 2022, 67(2): 141-150.

（四）案例 4

1. 案例名称

电解液负极成膜剂对硅基负极材料性能的影响

背景知识

锂离子电池电解液是锂离子电池的三大关键材料之一，起到在正负极之间传导锂离子的作用。由于电解液直接和电池正负极接触，因此必须能耐受正极侧高电位带来的氧化和负极侧低电位带来的还原效应，具有足够宽的电化学窗口和对电极材料的兼容性。首次充放电过程中，电极材料会与电解液发生一系列电化学反应，生成了覆盖在电极材料表面的钝化膜。优良的钝化膜薄、均匀、致密，具有良好的电子绝缘性，只允许锂离子自由通过，溶剂分子无法通过，可以阻止电解液与电极材料进一步反应，进而改善电极材料的电化学性能。为在电极表面获得优良的钝化膜，往往需要在电解液中添加能促进成膜的成膜添加剂。根据作用区域的不同，可分为正极型成膜添加剂的不同，可分为正极成膜剂和负极成膜剂。一般都要优先于溶剂分子分解成膜。

硅基材料是锂离子电池一类新兴的负极材料，虽然有比容量大的优势，但也存在体积膨胀大的缺点，造成材料/电解液界面不稳定，需要在电解液中加入合适的负极成膜剂，稳定负极颗粒/电解液界面，减少锂在循环过程中的损耗，提升电池循环稳定性和库伦效率

案例正文

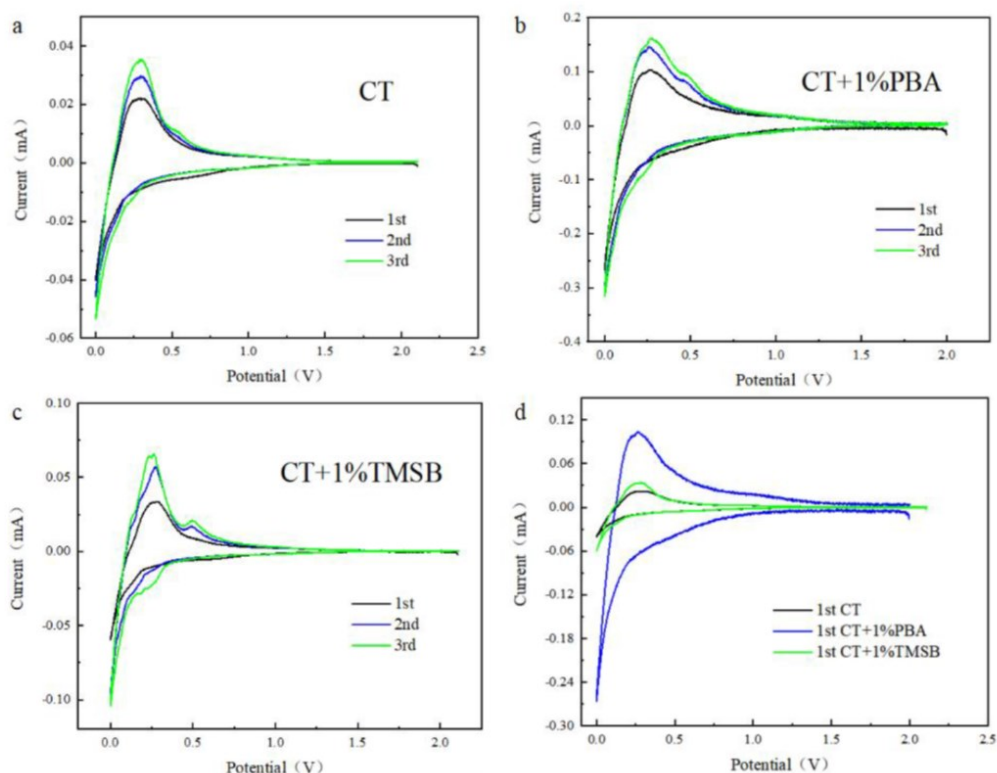


图 1 硅碳复合材料在空白电解液（a）、含 1%PBA（b）、含 1%TMSB 电解液中的 CV 曲线

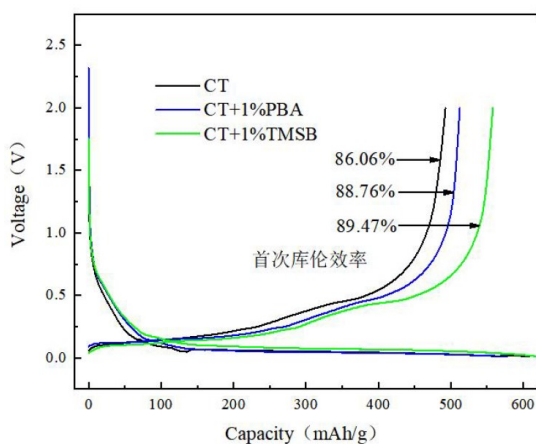


图 2 硅碳复合材料在空白、含 1%PBA 和 1%TMSB 三种电解液中的充放电曲线

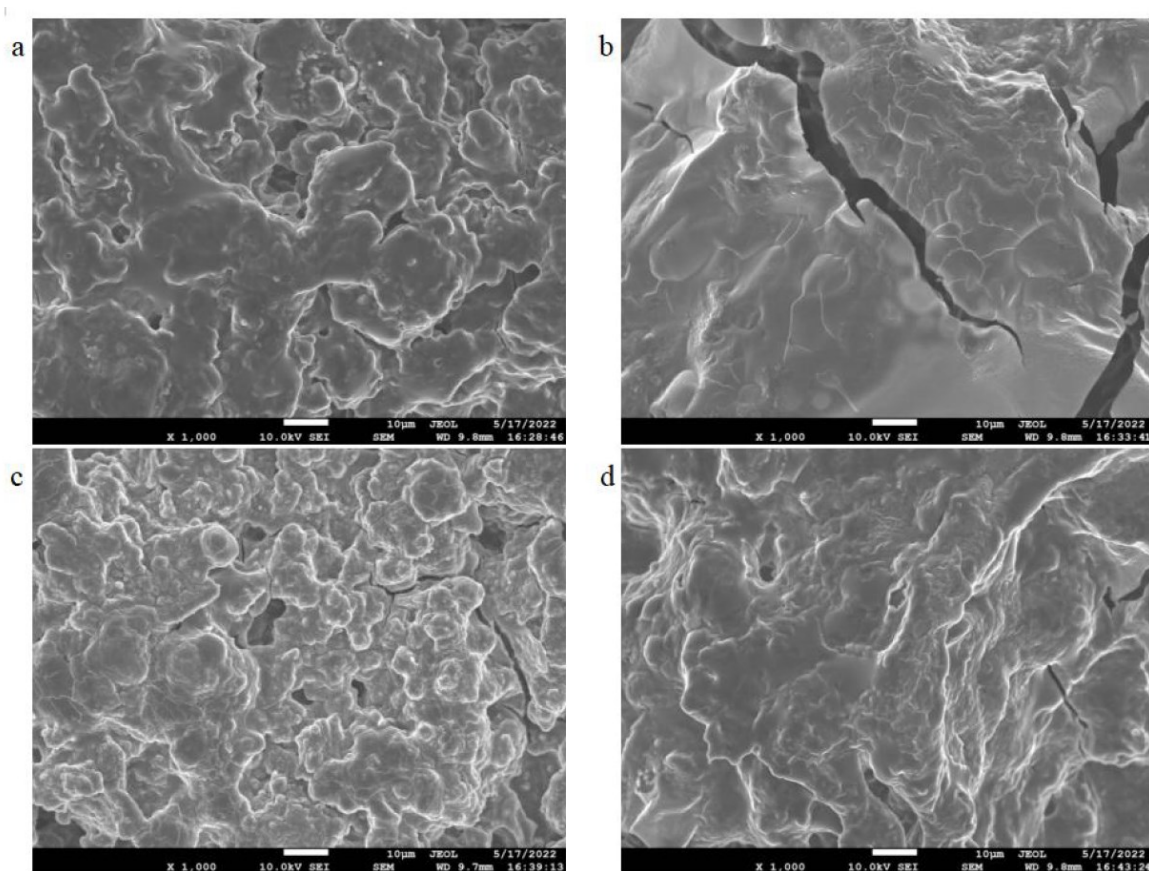


图 3 硅碳复合材料电极（a）及在空白电解液（b）、含 1%PBA（c）、含 1%TMSB(d)电解液循环后表面形貌

使用效果

本案例内容是使用循环伏安曲线）测量锂离子电池电解液中硅负极成膜添加剂实际效果的影响。通过循环伏安曲线，可以观察锂离子电池电解液发生氧化或者还原反应的电位以及反应的剧烈程度，测试成膜添加剂的分解电位和实际效果。本案例在传统的碳酸酯电解液中加入 1%苯硼酸（PBA）和 1%的三（三甲基硅基）硼酸酯（TMSB），以其作为改善硅碳负极材料表面稳定性的硅负极成膜剂，改善硅碳负极的循环稳定性。案例展示的相关数据和图表如图 1-3 所示。

《电化学》课程第三章中讲授极化曲线知识点时，讲解了极化曲线的基本概念、特点，但涉及的具体应用较少，本案例主要介绍循环伏安曲线（近似极化曲线）对于测量锂离子电池电解液电化学窗口中的应用。通过测量加入负极成膜剂电解液电化学体系的极化曲线，揭示极化曲线表征锂离子电池电解液负极成膜剂方面的应用，帮助学生更好的理解极化曲线的基本概念和用途。

案例思考题

电解液中成膜剂和溶剂分子分解电位应该服从什么关系？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用相应电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括电极反应动力学理论和溶液溶剂化理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第四章电极过程极化曲线相关知识点。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

传统的碳酸酯电解液成膜性较差，在体积膨胀较大的硅碳复合材料表面不容易形成稳定的SEI膜。加入PBA和TMSB含硼有机物后，优先在电极表面形成机械性能较好的SEI膜，均匀覆盖在硅碳复合材料表面，有利于减缓体积膨胀带来的电极损伤，改善硅碳复合材料的电化学性能。

参考文献

[1] Synergistic Effect of Fluorinated Solvents for Improving High Voltage Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(12):120534

（五）案例 5

金属粉末电极电化学反应面积的电容法测量

背景知识

化学电源中的电极大多数采用粉末多孔电极(如铅酸蓄电池的正、负极，锌银电池的锌电极和银电极)。大多数商业电池的电极都将颗粒状活性材料和导电剂等其它组分通过粘结剂、模压等方式形成粉末多孔电极。粉末多孔电极是由粉末和骨架构成的，它可以具有很高的空隙率和比表面积，因此在相同的表观面积下，电极的实际工作电流密度大大降低，进而可以降低电化学极化，使化学电源的性能大大改善。与一般的平面电极不同，粉末多孔电极的反应面积难以通过几何尺寸测定。

案例正文

与《电化学》课程内容中电极微分电容的知识相配合，本案例介绍了一种在水性电池领域近似测量金属粉末电极的方法。本案例的基本思想是认为同材质电极在同电解液中具有相同的单面面积电容。通过测量抛光规则平面电极的电容可推算出该材质电极的单位面积电容，再通过测量粉末电极的电极电容即可测得粉末金属电极的总反应面积。本案例旨在加深学生对于电极表面电容的印象，展示电极电容测量在新能源电池领域的应用。利用该方法测试电极反应面积的原理和过程主要如下：

恒电位阶跃暂态过程的特征在于，在暂态实验开始之前极化电流为零，研究电极处于开路电位(平衡电位或稳定电位)，实验开始时，研究电极电位突然跃至某一指定的恒定值，直到实验结束，同时记录极化电流随时间的变化规律。测量信号的波形如图 2-7 所示。

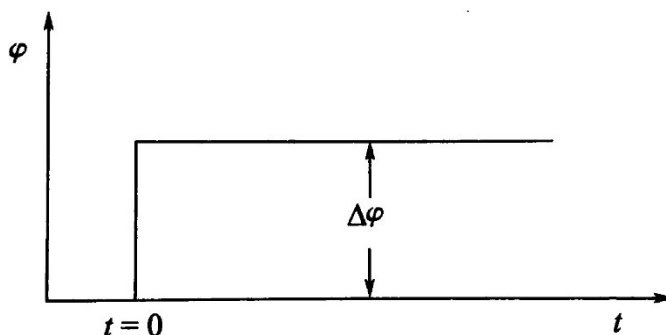


图 1 电位阶跃法中所施加的电位波形^[1]

若对处于平衡电位或稳定电位的电极突然施加一小幅度电位阶跃信号，且持续时间不太长，使电极电位在平衡电位附近波动，此时可认为电化学反应的 R_r 及双层电容 C_d 为常数，浓度极化的影响可以忽略，所以电极的等效电路如图 2 所示。要测定电极的双层电容，就应创造条件使体系处于理想极化电极，即在所控制的电位范围内，电极基本不发生电化学反应 ($R_r \rightarrow$ 无穷大)，于是图 2 的等效电路可简化为图 3。当 $R_r \rightarrow$ 无穷大， $i_r \rightarrow 0$ ，此时极化电流 i 就是双层充电电流 i_c ，响应波形如图 3 所示。

$$C_d = \Delta Q / \Delta \Phi$$

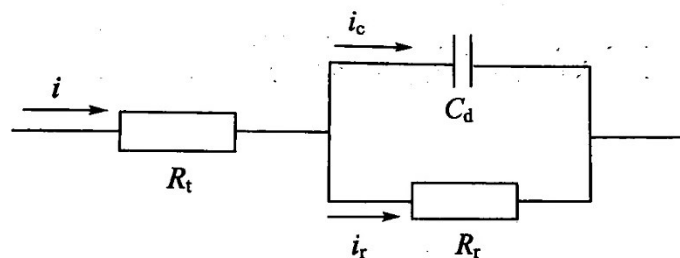


图 3 无浓差极化时过程的等效电路^[1]

由图 5 计算出双层充电电量 Δq 的大小，即可计算出研究电极的双层电容 C_d 。

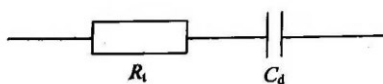


图 4 无浓差极化及电化学反应时的等效电路^[1]

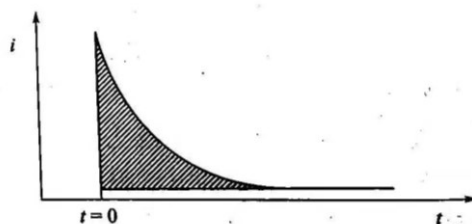


图 5 电位阶跃法中所记录的电流波形^[1]

电极的双层电容 C_d 与电极的真实表面积 S 成正比。比如纯汞的表面最光滑，所以可认为纯汞的表观面积就等于它的真实表面积。已知汞电极的双层电容值为 $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，以它为标准，记作 C_N ，表示单位真实表面积的电容值。将测得的电极的电容值 C_d 被 C_N 除，便可计算出该电极的真实表面积 S 。

$$S = C_d / C_N$$

由于电极的反应面积和电极的电容大小呈现正相关，所以通过测量电极的电容来计算电极的反应面积。一般将同材质电极切割成规则尺寸，经过切割、镶嵌、抛光后制成电极，在不发生电化学反应的电解质溶液中采用计时电流法测量 $i-t$ 曲线，经过积分计算出单位面积电量，随后在相同条件下测量同材质粉末电极储存电量，即可计算出电极的反应面积。

本案例测试的金属镍粉末电极是使用电动压力机采用专用模具将金属镍粉在泡沫镍上压制而成。采用金属镍片经过裁剪、镶嵌制成电极后进行抛光，放入 1 M KOH 溶液中进行计时电流法测试，获得电流-时间曲线，积分后获得单位面积镍表面储存的电量，计算出 C_N 。随后对压制好的金属粉末电极进行计时电流法测试。

使用效果

本案例内容是配合《电化学》第三章中电极电容的相关知识点教学。教科书中主要是讲授电极电容的基本概念和原理，对电极电容作用的具体介绍较少，更缺乏系统介绍电极电容在新能源

领域应用的内容。学生认为学习内容枯燥，不清楚学习该知识点的意义，缺乏学习兴趣。本案例选择金属粉末电极反应面积测试这一科学研究中的典型案例，体现电极电容在新能源电池科研中的作用，可以让学生了解电极电容在新能源电池研究方面的典型应用，学习目的更加清晰，增强了学习兴趣。

案例思考题

本案例中该方法用来测试金属粉末电极的反应面积误差较大，试着分析误差来源。

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括电极双电层理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第三章中电极/溶液界面的结构与性质。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

利用电极电容测试金属粉末电极的反应面积是一种常用的方法。由于不同材质的电极电容不同，因此需要提前制备同材质的标准电极测量电极的单位面积电容。先对抛光后 Ni 片电极的电流-时间曲线进行积分，除以 Ni 片电极的面积，可得到单位面积电容。随后将粉末电极的电流-时间曲线进行积分获得总电容，即可计算得到粉末电极的反应面积。该方法具有一定误差，主要来源是：①标准电极即使经过仔细抛光后实际反应面积和几何面积仍有较大误差；②仔细抛光后的 Ni 片与细镍粉在表面结构上可能有一定的不同。

参考文献

[1]马玉林编. 电化学综合实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2019.

（六）案例 6

超级电容器的电极充放电过程分析

背景知识

在一般的化学储能电池中，电极的电容较小，主要以活性物质的化学反应储能为主，储能密度较高但功率密度较低。有一类电极以电极电容作为主要储能方式，基本不发生电化学反应，储能密度相对较低但功率密度可以达到非常高的水平，成为超级电容器。超级电容器介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置，它既具有电容器快速充放电的特性，同时又具有电池的储能特性。

与蓄电池和传统物理电容器相比，超级电容器的特点主要体现在：

- (1)功率密度高。可达 $10^2 \sim 10^4 \text{ kW/kg}$ ，远高于蓄电池的功率密度水平。
- (2)循环寿命长。在几秒钟的高速深度充放电循环 50 万次至 100 万次后，超级电容器的特性变化很小，容量和内阻仅降低 10%~20%。
- (3)工作温限宽。由于在低温状态下超级电容器中离子的吸附和脱附速度变化不大，因此其容量变化远小于蓄电池。商业化超级电容器的工作温度范围可达 $-40^\circ\text{C} \sim +80^\circ\text{C}$ 。
- (4)免维护。超级电容器充放电效率高，对过充电和过放电有一定的承受能力，可稳定地反复充放电，在理论上是不需要进行维护的。
- (5)绿色环保。超级电容器在生产过程中不使用重金属和其他有害的化学物质，且自身寿命较长，因而是一种新型的绿色环保电源。

案例正文

本项目通过展示超级电容器的典型充放电曲线和充放电示意图，旨在让学生充分理解电极双电层微观结构和电位变化的全过程，让学生理解电极电容在新能源领域的应用。本案例以活性炭和苯胺单体为原料，采用在活性炭表面单体聚合聚苯胺的方法制备活性炭/聚苯胺复合材料，研究组成配比等因素对复合材料电容性能的影响。所得其充放电曲线和比电容/比电流关系如图 1 所示。

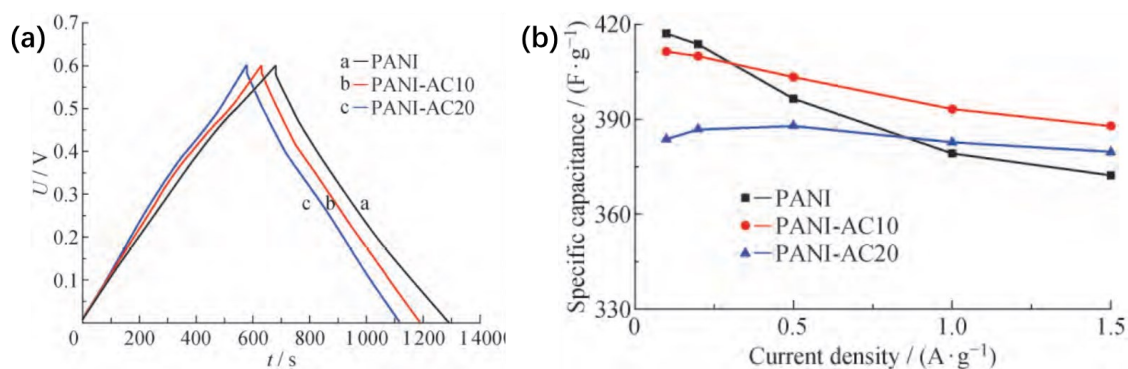


图 1 聚苯胺/活性炭复合材料充放电曲线图 (a) 和比电容-比电流关系图 (b) [1]

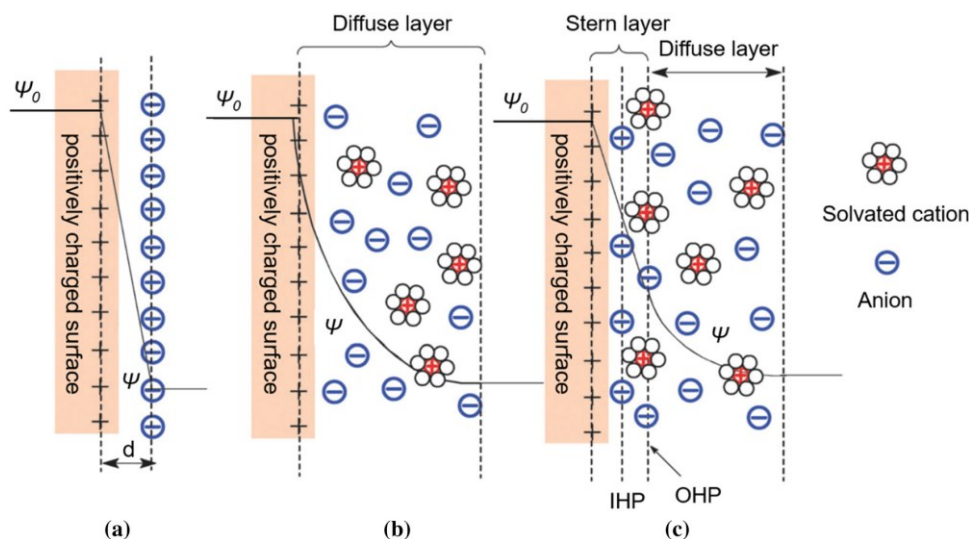


图 2 超级电容器电极表面双电层结构示意图^[2]。(a) Helmholtz 模型；(b) Gouy-Chapman 模型；(c) Stern 模型

使用效果

本案例主要服务于《电化学》课程第三章中电极电容内容的相关讲授，教科书中只对电极电容的基本概念和基本原理进行了事实性阐述，如电极无电化学反应的情况下所有电荷都用来形成双电层，但对于具体双电层的形成过程和对应电压变化，一直缺乏直观认识，内容相对枯燥，学生缺乏学习兴趣，对其内部的具体过程也认识较为模糊。本案例选用活性炭/聚苯胺复合超级电容器作为电极电容的展示案例，通过双电层示意图和对应电压变化曲线，可以让学生在脑海中深刻建立起电极表面双电层结构和电极电位变化的联系，形象直观，有利提升学生兴趣和对该部分知识点的认识深度。

案例思考题

为什么超级电容器经常使用比表面积较大的材料？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括电极双电层理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第三章中电极/溶液界面的结构与性质。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

本案例中充放电曲线呈近似三角对称形态，表明电极材料具有良好的充放电可逆性。但是电压随时间的变化并非良好的线性，体现了法拉第赝电容特性。随着活性炭用量的增加，曲线的线性对称关系有所改善，这是双电层电容的贡献增加所致。随着电流密度的增加，各材料比电容出现下降趋势，但是复合材料的下降幅度小于 PANI 的：当电流密度从 0.2A/g 提升至 1.5A/g 时，PANI、PANI-AC10、PANI-AC20 的比电容分别下降了 44.8、23.8、4.2F/g。整体上，虽然低电流密度下复合材料的比电容低于纯 PANI，但是在较高的电流密度下复合材料展现了性能优势。这一方面与活性炭增强了材料的导电性、减少了电容器内阻有关，另一方面由于活性炭改善了材料的多孔形貌，促进了电解液的渗透，因此提高了材料的快速响应能力。

参考文献

[1]卢海, 王金磊, 杜慧玲, 易大伟, 白锋.快速混合法制备超级电容器用聚苯胺-活性炭复合材料[J].功能高分子学报,2017,30(04):471-474.

[2]Wang Y, Zhang L, Hou H, et al. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(1): 173-200.

（七）案例 7

锂硫电池硫正极电极过程与极化因素分析

背景信息

锂硫电池以硫作为正极活性物质，具有能量密度高、绿色环保、成本低等诸多优势。硫电极的还原放电过程可分为两个阶段：第一阶是固态硫还原成为多硫化锂，溶解在电解液中形成液相；第二阶段是溶解的多硫化锂进一步还原形成不溶的硫化锂，沉积在电极表面，造成电极钝化。

案例正文

本案例选取锂硫电池硫正极典型充放电过程，展示锂硫电池不同电流充放电曲线和对应过程示意图，对第一阶段和第二阶段的电极过程进行分析，分析不同阶段的极化大小，同时结合物理化学中相律分析电压平台倾斜程度，目的在于验证补充教科书中相关极化的基础概念和规律，包括：①电流流过电极时，电极电位会偏离平衡电位，产生极化；②通过电流越大，电极的极化也就越大；③不同电极反应在同一电流下的极化有可能不相同。本案例中使用普通升华硫粉制造硫电极，电解液为 1M LiTFSI/DME/DOL 电解液，案例展示的数据和图片如下：

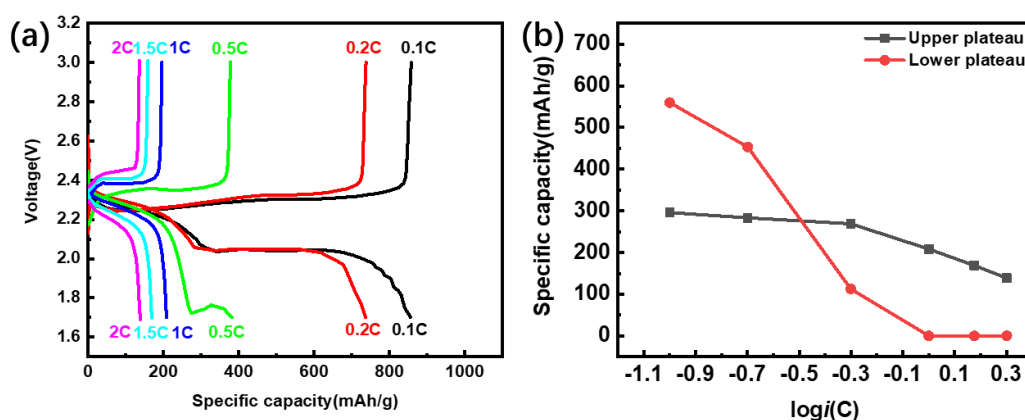


图 1 普通硫正极不同倍率下放电曲线（a）和容量对比（b）^[1]

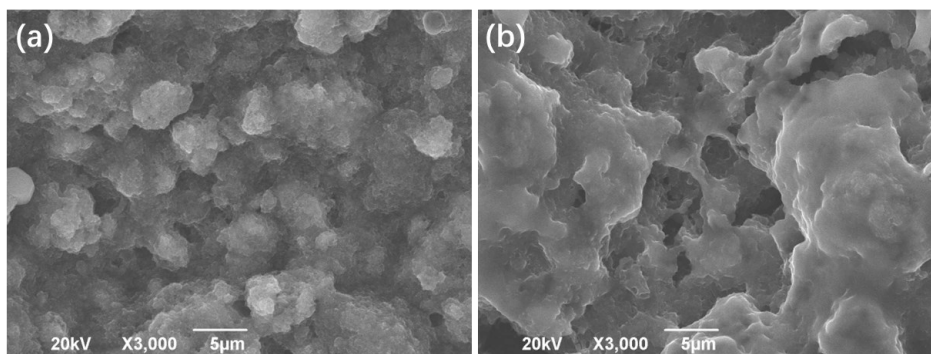


图 2 普通硫正极充电态（a）和放电态（b）表面微观形貌

使用效果

本案例主要应用于《电化学》课程第四章中电极极化知识点的讲授过程中。原有的教科书主

要以讲授极化的概念和产生原因，概念性、事实性陈述较多，相对枯燥，学生对相应知识点消化不足，了解深度不够。本案例选择锂硫电池这一前沿领域，针对硫电极充放电过程的极化问题组织学生展开讨论，帮助学生消化电极极化的基本概念和原理，加深印象。利用硫电极放电双平台极化特性不一样的特点，结合硫电极反应图示，可以让学生自然而然得出不同电极即使在同一电流下极化也不一样的结论。

案例思考题

同一电极的极化特性是否相同？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括电极过程动力学理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第四章中电极极化及电极过程的基本步骤知识点。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

锂硫电池硫电极的放电曲线一般认为由两个平台组成，包括 2.3V 的高电压平台，实质是溶解的单质硫 S_8 放电转换为可溶性的高阶多硫化锂如 Li_2S_8 、 Li_2S_6 和 Li_2S_4 的过程。由于反应物和生成物均溶解在电解液中，只有一相，因此电压平台倾斜，反应过程中电压发生变化。由于反应物和生成物在电解液中均有较高的溶解度和扩散速度，该反应具有较高的反应动力学性质，其电位和容量受电流影响较小；2.1V 左右的平台是可溶性的多硫化物 Li_2S_4 还原成为不溶性的 Li_2S_2 或者 Li_2S ，反应体系存在固液双相，因此反应过程中热力学电位保持恒定。由于反应过程中电极表面

逐渐被绝缘产物覆盖而钝化，导电能力下降，因此反应动力学性质不如前者，电位和容量等受电流影响较大。

参考文献

[1]Zhao Z, Duan X, Zhang L, et al. Elevated electrochemical performances enabled by a core-shell titanium hydride coated separator in lithium-sulphur batteries[J]. RSC advances, 2021, 11(49): 30755-30762.

（八）案例 8

金属锂电极电化学过程分析

背景信息

金属锂负极具有电位低、比容量大等优势,被认为是未来最具潜力的负极材料,是当前高比能锂电池研究的热点。金属锂在锂离子电池中主要经历还原沉积和氧化溶解过程,对应金属的电化学阴极和阳极过程。金属锂负极商业化应用的主要障碍是:锂枝晶生长、低的库伦效率和不稳定的固态电解质膜。锂负极在充放电循环的溶解沉积过程中,枝晶会不断形成和断裂,断开的枝晶变成“死锂”不再贡献容量,而刺穿隔膜的枝晶会引起电池短路甚至引发电池爆炸。锂枝晶还会增加负极的表面积,导致新暴露的锂不断与电解液反应,从而降低电池的库伦效率。另外,锂与电解液反应生成的固态电解质膜稳定性差,极易破裂使得内部新鲜锂又暴露在电解液中,持续消耗电解质,缩短电池循环寿命和降低电池的库伦效率。锂金属电池低的库伦效率可以通过增加锂的用量来解决,但锂金属在循环过程中的枝晶生长问题依然没有得到解决,因此,平稳锂的沉积、抑制锂的枝晶生长是可充电锂金属电池研究的关键问题。

案例正文

本案例以金属锂负极为研究对象,主要内容是系统分析金属锂在锂离子电池过程中的溶解/沉积过程,要求学生结合着两章内容,分析讨论金属锂应用的一系列问题,如 SEI 膜的形成和破裂,枝晶生长与粉化等问题,帮助学生消化巩固金属阳极过程和阴极过程这两章知识的能力,锻炼学生综合运用所学知识分析电池前沿问题的能力。本案例采用金属锂对称电池,电解液采用醚基电解液,讨论电流密度对于金属锂沉积形态的影响。主要结果如图 1~2 所示:

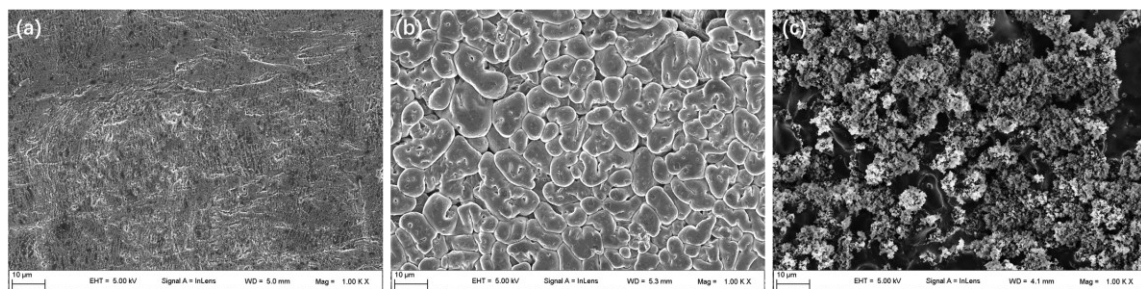


图 1 金属锂负极在不同电流密度下的沉积形貌。电流密度(a)<(b)<(c)

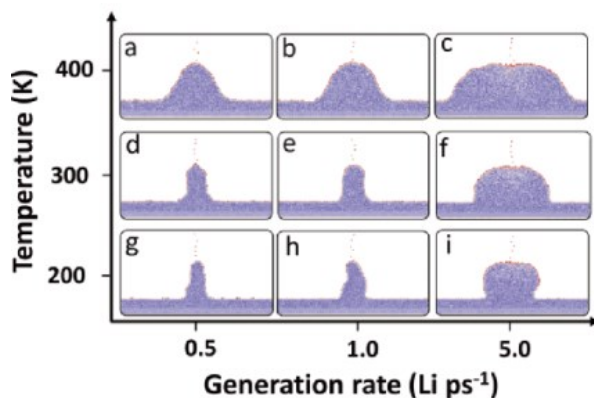


图 2 金属锂沉积速率、温度和沉积形态的关系^[1]

使用效果

本案例主要应用于电化学课程第八章金属的阳极过程和第九章金属的阴极过程中。教科书中在这两章中主要以理论讲授为主，零散穿插部分电镀、冶金方面的案例，但都仅仅一两句话提到，不够系统，缺乏新能源领域的案例分析。本案例选择的金属锂负极案例是当前锂离子电池领域最热门的课题之一，同时糅合了金属阳极过程和阴极过程的知识，作为本科教学案例，可以很好锻炼学生综合运用不同章节知识分析和解决专业问题的能力，为学生日后从事相关研究提供一定基础。

案例思考题

电流大小如何影响金属锂沉积的形态？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括电极过程动力学理论和金属电化学还原理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第九章中的金属阴极还原过程和电结晶过程。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

锂枝晶的生长是一个复杂电化学问题，涉及到许多因素，因此很难用单一的模型或者理论来描述。但是，对于锂枝晶成核与生长的理论模型的研究与探索仍然在继续。枝晶的形成可以分为两个控制因素：一个动力学因素，例如电流密度、离子迁移速度、电场分布和电荷交换等因素；另一个则是热力学因素，例如表面能、吸附能、温度等。与其它大多数金属一样，当电流较大时候。

形成锂枝晶的倾向增加，沉积锂的形态会逐渐由近似球形转变为纤维或者树枝状。随着扩散能力的下降，锂离子便难以通过 SEI(表示为慢速 SEI)，容易导致 SEI 下方的锂离子稀缺，从而优先聚集在尖端。因此当沉积受到扩散控制时，SEI 下方稀缺的锂离子会形成枝晶形貌的锂沉积。当 SEI 中的锂离子扩散速率增加(表示为快速 SEI)时，锂离子更快地迁移到阳极表面，使锂沉积的速控步骤变为反应控制， Li^+ 到 Li 原子的转化可以在 Li 成核凸起上均匀地发生，导致球形锂沉积。球形锂沉积具有明确的形态，表面光滑，没有任何尖锐的尖端，从而避免了枝晶形貌带来的严重安全隐患。其次，锂球在所有其他形态中单位体积的表面积最小，新鲜的锂和电解质之间的反应形成的固体电解质界面(SEI)更少，意味着具有更高的库仑效率和更长的循环寿命

参考文献

[1] Jiao J, Lai G, Zhao L, et al. Self - Healing Mechanism of Lithium in Lithium Metal[J]. Advanced Science, 2022, 9(12): 2105574.

(九) 案例 9

锂硫电池库伦效率与多硫化物的扩散

背景信息

锂硫电池被认为是未来最具希望的高能电池之一，但硫电极中间反应产物多硫化锂极易溶于电解液，造成严重的穿梭效应，显著降低电池的循环寿命和库伦效率等指标，严重阻碍了锂硫电池的商用化。所以，科学家一直致力于如何阻挡多硫离子的扩散，进而改善锂硫电池的综合电化学性能。

锂硫电池的硫电极在放电时会生成高阶的多硫化锂，大量溶解于电解液，是典型固—液—固反应路径。多硫化锂溶解于电解液后，会产生所谓“穿梭效应”，严重降低锂硫电池的库伦效率，甚至在小电流下电池无法正常充电。所谓穿梭效应，指的是充电时，在正极侧氧化形成的高阶多硫离子又扩散到负极被还原为低阶多硫离子，低阶多硫离子又扩散到正极被氧化。这样中间态氧化物质在正负极之间穿梭循环，相当于发生内部微短路，充入的电能有一部分不断转换为内能，严重时可导致电池始终无法完成充电第二阶段的液-固转化。

案例正文

本案例主要涉及《电化学》课题第五章液相传质动力学中电迁移、扩散和浓差极化等知识点，主要展示内容为锂硫电池穿梭效应示意图、锂硫电池不同电流充电曲线图等。案例主要内容是通过组织学生讨论锂硫电池充放电过程中，正极和负极侧电迁移、扩散等液相传质方法对电池电化学行为的影响，锻炼学生综合运用所学知识分解解决复杂问题的能力。本案例中使用的硫正极由普通升华硫粉和导电碳黑等制成，电解液使用醚类电解液。不同主要展示的案例数据和图表如下所示：

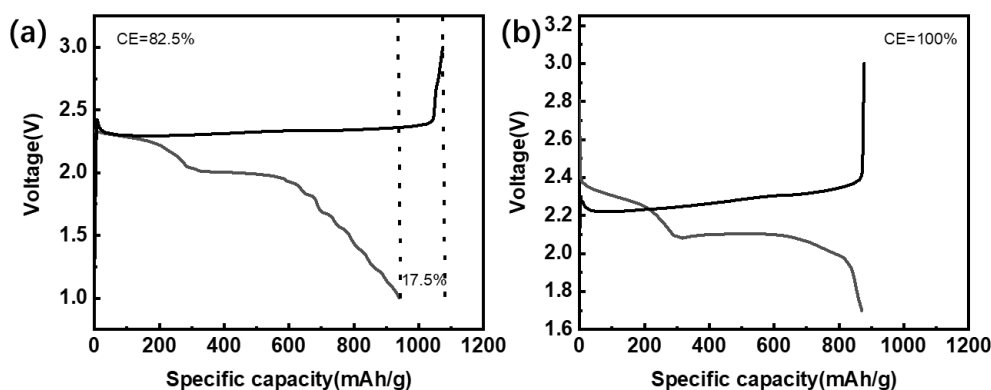


图 1 普通硫正极在中未加硝酸锂 (a) 和加入硝酸锂 (b) 电解液中的充放电曲线

使用效果

原有教科书中也简单叙述过部分六价铬等部分电冶金案例，但仅仅一两句话，叙述较为简单，学生不清楚知识应用的具体背景，更缺乏新能源领域应用电化学体系液相传质知识的具体案例，对学生综合运用知识的能力锻炼不足。本案选自锂硫电池这一新能源前沿领域，系统讨论锂硫电池“穿梭效应”过程，帮助学生消化所学内容，提高综合应用知识解决实际问题的能力。

案例思考题

“穿梭效应”为什么会降低锂硫电池库伦效率降低？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括活性物质的液相传递理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第五章液相传质步骤动力学中的稳态扩散和电迁移知识点。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

“穿梭效应”是锂硫电池中比较独特的一个现象，来自正极中间产物多硫化锂在正极之间的反复穿梭和反应。如果电池内部多硫离子穿梭严重或者电池充电电流较小时，充电时电流有很大一部分要用来抵消穿梭效应，导致充电电量大于放电电量。放电时，多硫离子作为阴离子在正极上生成，同时进一步发生还原反应，主要扩散方向与电迁移方向相反。充电时，生成的中间产物多硫离子在正极上发生氧化反应，主要扩散方向与电迁移方向相同。当采用硝酸锂的钝化剂在金属锂表面生成一层电子绝缘的钝化层后，多硫化锂无法直接在负极表面还原，相当于实现了正负极之间的电子绝缘，消除了微短路，提高了库伦效率。当电池充电电流较大时，充电过程很快，多硫化锂来不及扩散，也可以提高电池的库伦效率。

参考文献

本案例相关数据未发表。

(十) 案例 10

氢化物涂敷隔膜在锂硫电池中的阻硫效应

背景信息

锂硫电池被认为是未来最具希望的高能电池之一，但硫电极中间反应产物多硫化锂极易溶于电解液，造成严重的穿梭效应，显著降低电池的循环寿命和库伦效率等指标，严重阻碍了锂硫电池的商用化。所以，科学家一直致力于如何阻挡多硫离子的扩散，进而改善锂硫电池的综合电化学性能。

案例正文

在锂硫电池多孔隔膜上涂敷具有较高导电性的极性化合物是锂硫电池中阻挡多硫化物、缓减穿梭效应常见的方法。过渡族金属氢化物具有导电性好、脆性大，易粉碎等特点，具有用作锂硫电池隔膜涂敷材料的潜力。本案例先以球磨法制备钛氢化物粉末并在普通 Celgard 多孔隔膜上涂敷钛氢化物粉末，通过物理阻隔和化学吸附作用来阻挡多硫化锂向负极侧的扩散，同时，钛氢化物高导电的特性还可以改善硫电极的动力学性质。本案例主要展示内容为使用不同隔膜的电化学曲线，隔膜微结构，隔膜阻硫和吸附性能等图片。主要结果如图 1~5 所示：

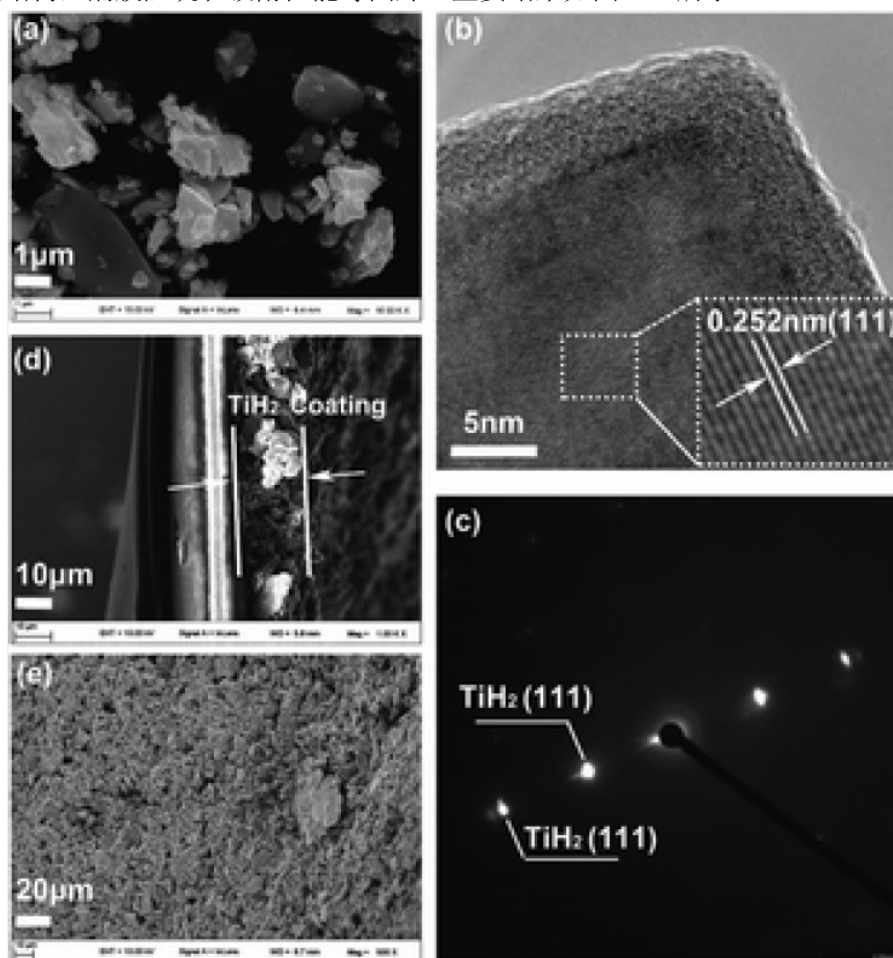


图 1 球磨法制备钛氢化物及隔膜微观形貌^[1]

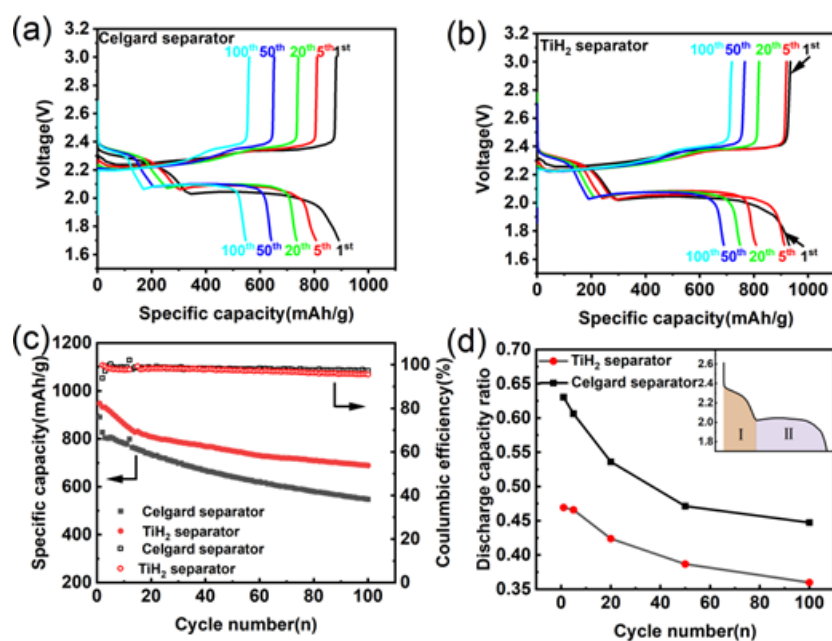


图 2 TiH_2 涂敷隔膜与普通隔膜硫正极的循环性能对比^[1]

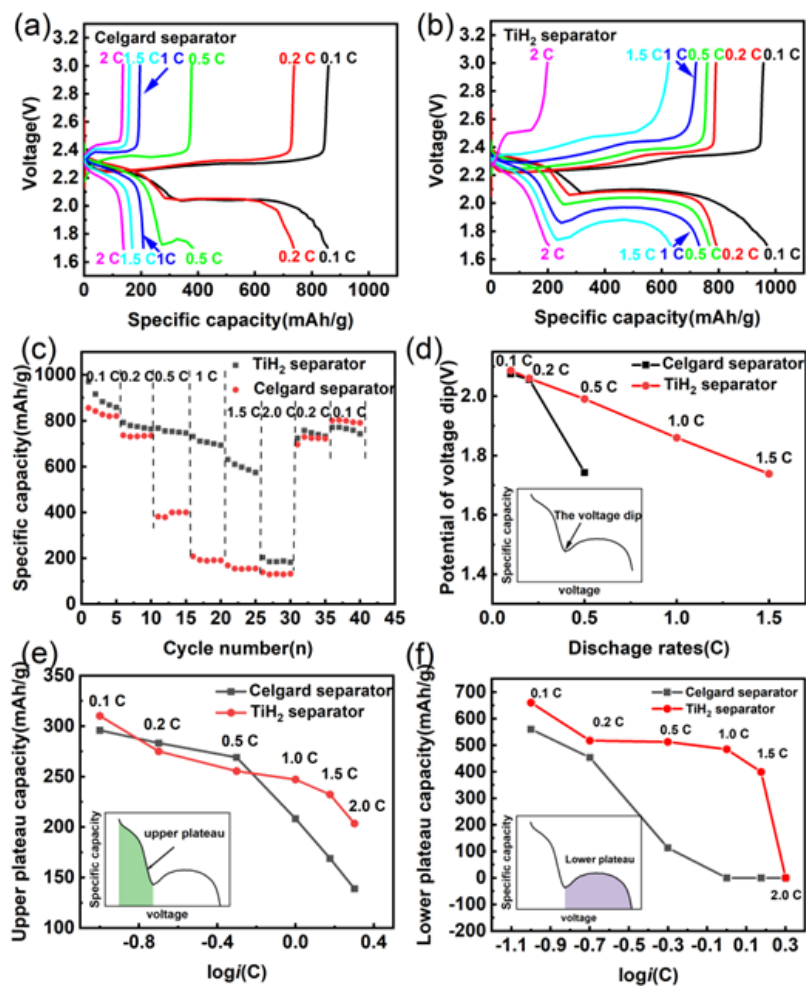


图 3 TiH_2 涂敷隔膜与普通隔膜硫正极的倍率性能对比^[1]

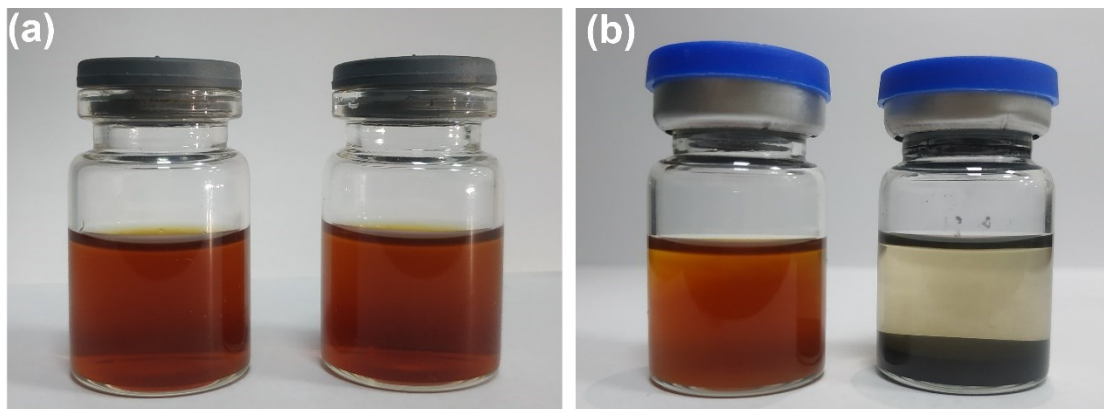


图 4 TiH_2 和普通碳黑的多硫化物吸附性能对比^[1]

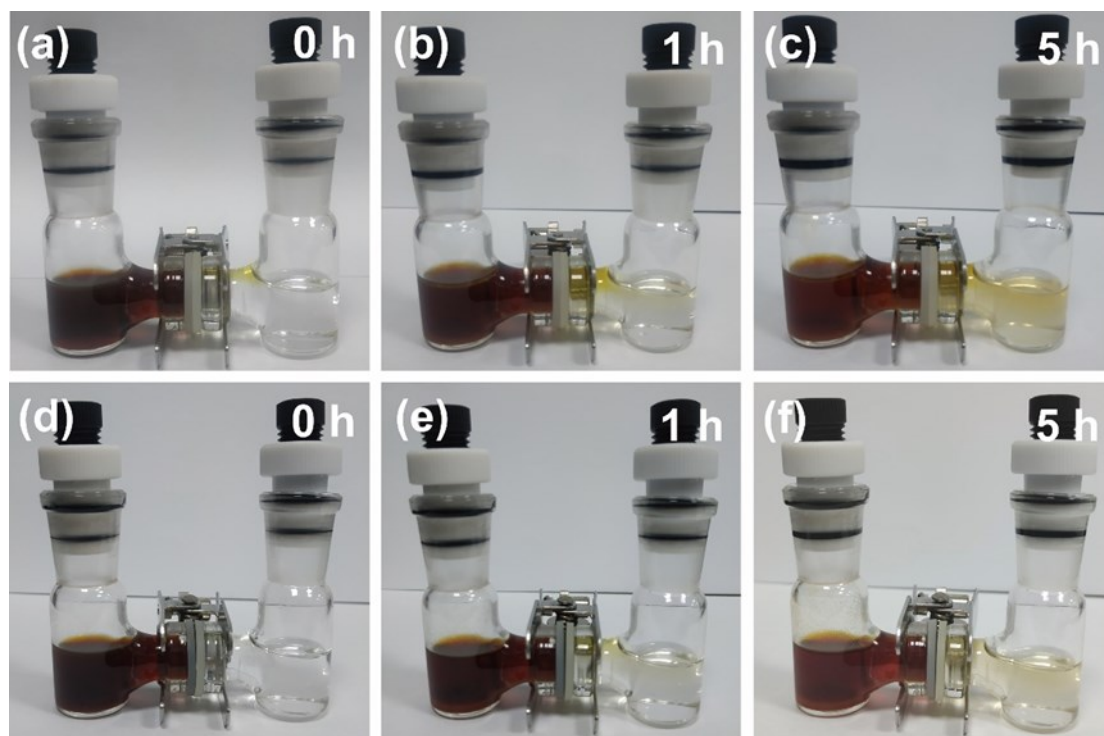


图 5 TiH_2 涂敷隔膜与普通隔膜阻硫性能对比^[1]

使用效果

本案例主要服务于电极过程动力学内容，学生学习第五章液相传质动力学和电子转移步骤动力学后可应用本案例开展综合性讨论。原有教科书中在第五章和第六章的电极过程动力学内容讲授中主要以概念、原理和数学规律的讲授为主，涉及的具体事例较少。本专业学生普遍认为内容艰深难懂，难以激发学生学习兴趣。本案例内容选取锂硫电池这一前沿新兴领域，案例内容涉及电极过程动力学中液相传质和电子迁移两方面的内容，综合性强，信息丰富，通过深入讨论，激发了学生主动学习的兴趣，可以让学生重新温习、反刍电极过程动力学相关内容，帮助学生掌握运用所学知识进行分析科学问题的能力。

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻, 李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版, 北京: 北京航空航天大学出版社, 2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例, 通过组织学生分组讨论, 加深学生对于相关知识点的消化和吸收, 锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行: ①本案例在课题中组织学生分组讨论, 请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评; ②以课后大作业的形式进行布置, 教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括多硫化物扩散与吸附理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第五章液相传质步骤动力学和第六章的电子转移步骤动力学。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念, 具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力; ②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题, 对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

采用涂敷隔膜后, 硫电极的循环性能和倍率性能得到显著改善。对于涂敷隔膜对多硫化物的阻碍作用, 一般从两个方面进行分析。首先分析涂敷材料的导电性。如果材料具有较高的导电性, 那么就可以增强硫正极/电解液界面上电子的传递, 有助于提升硫正极的动力学性质; 其次, 如果涂敷材料还具有吸附多硫化锂的能力, 在隔膜上能够阻挡多硫化物的扩散, 那么就可以减缓“穿梭效应”, 提升锂硫电池的循环性能。所以首先从涂敷材料的微观结构、导电性和隔膜的离子电导率等方面入手开展相关检测。此外, 还需要开展多硫化物吸附和扩散实验来证明涂敷隔膜的阻硫作用。综合分析以上结果, 即可解释涂敷隔膜对硫电极电化学性能的改善作用。

参考文献

[1]Zhao Z, Duan X, Zhang L, et al. Elevated electrochemical performances enabled by a core-shell titanium hydride coated separator in lithium-sulphur batteries[J]. RSC advances, 2021, 11(49): 30755-30762.

（十一）案例 11

导电材料对于锂硫电池动力学性能的影响

背景信息

近年来，随着新能源汽车、电网储能和便携电子产品市场的不断发展，社会对高比能电池的需求也在不断增加，传统基于金属氧化物-石墨负极的离子电池已经逼近材料的能量密度极限，很难在能量密度方面有大的提升。锂硫电池被认为是目前最具希望的下一代高比能电源，未来极有可能取代传统锂离子电池。

案例正文

锂硫电池硫电极活性物质氧化态（ S_8 ）和还原态（ Li_2S ）均是绝缘体，加之独特的固-液-固反应路径，导致其对电极导电微结构十分敏感。导电剂作为电极导电网络的主要组分，其电导率、形态等对电极导电网络的形态和效能具有重要影响，因此导电剂对硫电极性能具有重要影响，特别是动力学性能。

本案例以液相超声法制备纳米石墨片替代传统超导炭黑，在电极中组成包裹硫颗粒的大开口三维高导电网络，减缓了大电流条件下电极的钝化，提升了硫电极第二阶段电子传输的效率。本案例通过展示使用高导电纳米石墨片电极微观结构，反应图示和相关电化学曲线，让学生在脑海中建立起电极结构和效能之间的联系，让学生思考电极性能的改善是来自于电极内活性物质扩散速度加快还是导电材料更高的石墨化程度和导电率，这样可以促进学生对电极过程和动力学相关内容的消化吸收，锻炼学生综合运用知识的能力。主要展示的案例图片和数据如下：

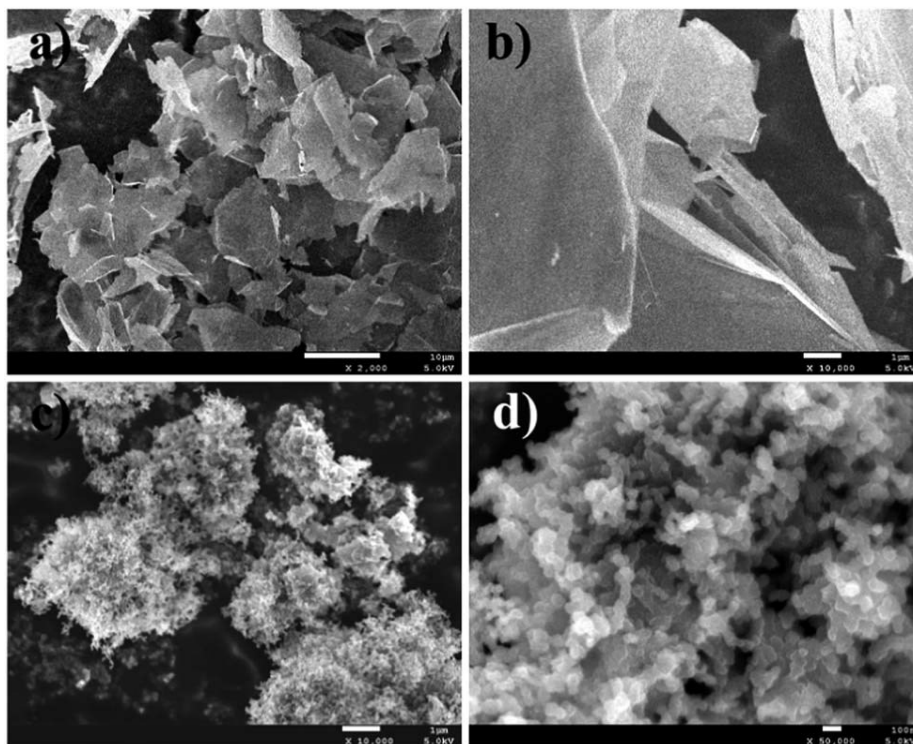


图 1 纳米石墨片与碳黑微观形貌^[1]

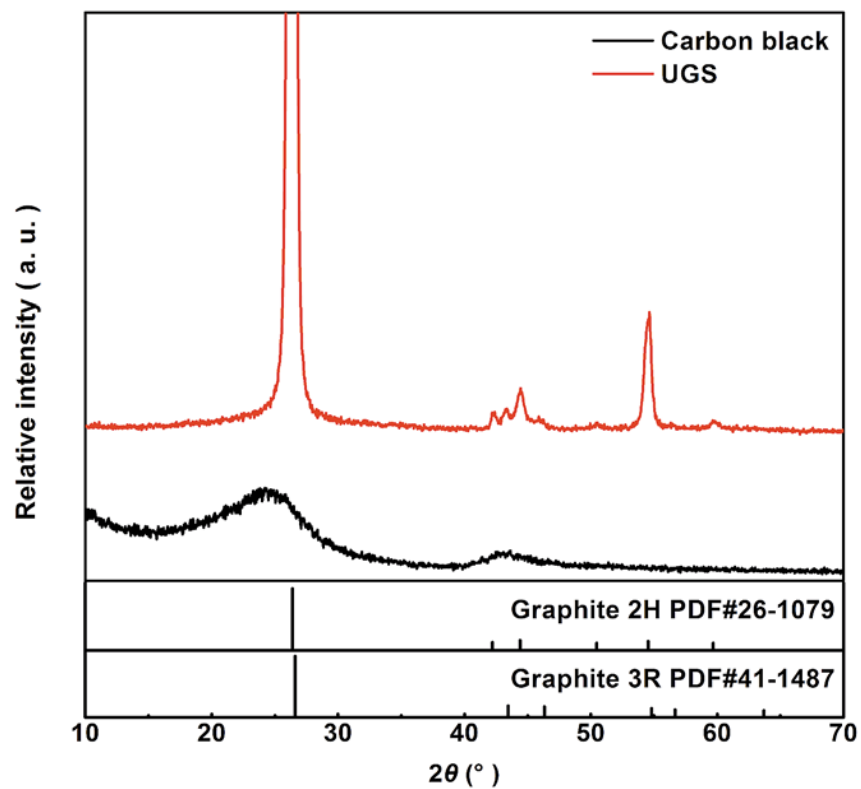


图 2 纳米石墨片与碳黑 XRD 图谱^[1]

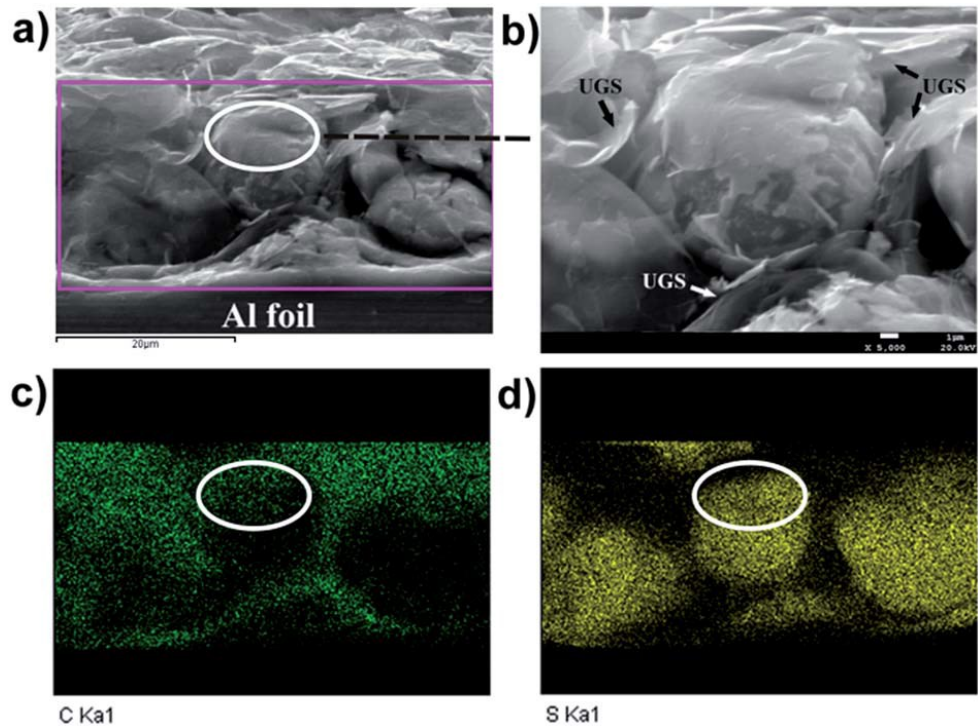


图 3 纳米石墨片正极横截面形貌与元素分布^[1]

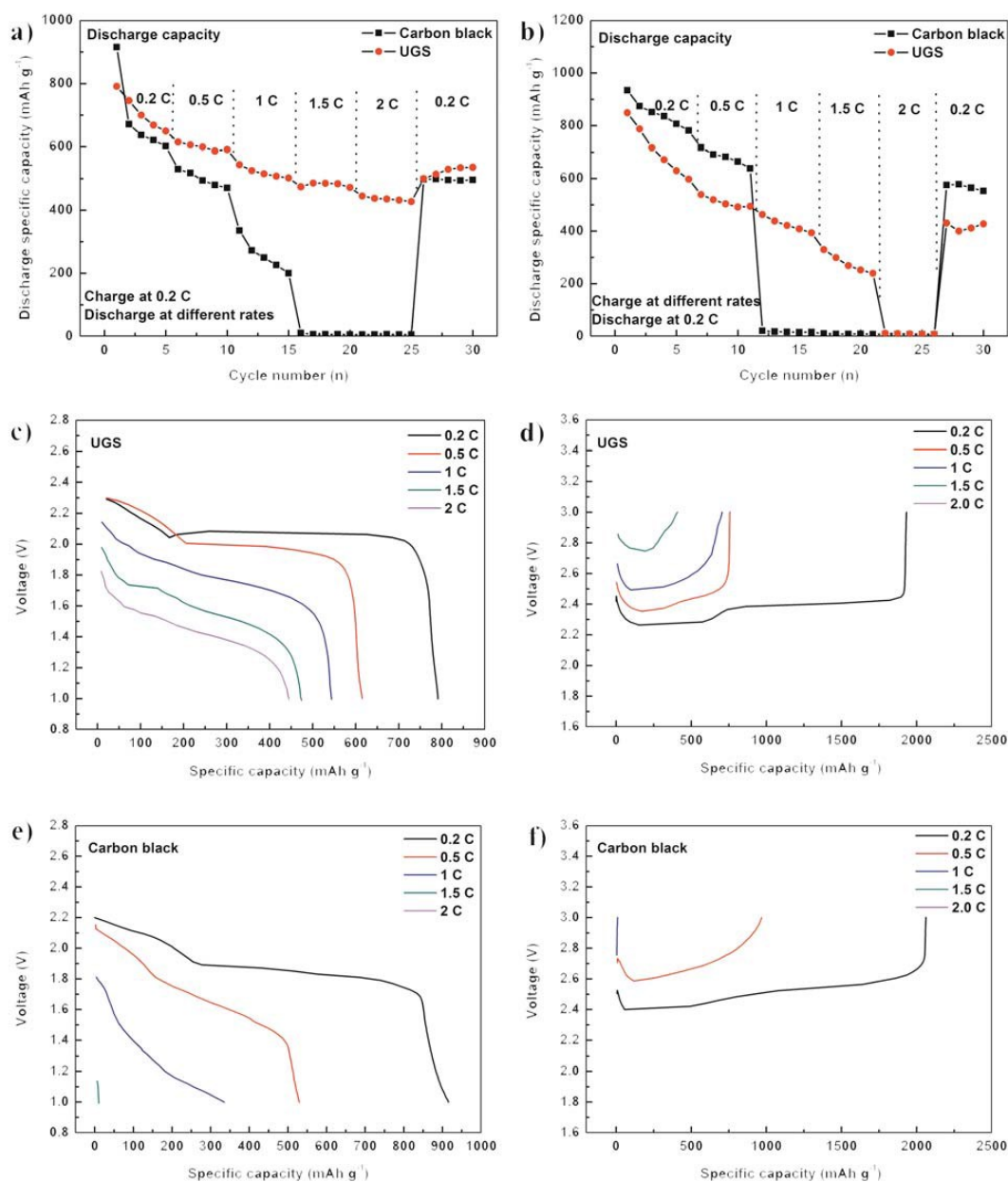


图 4 纳米石墨片正极与碳黑正极的倍率性能^[1]

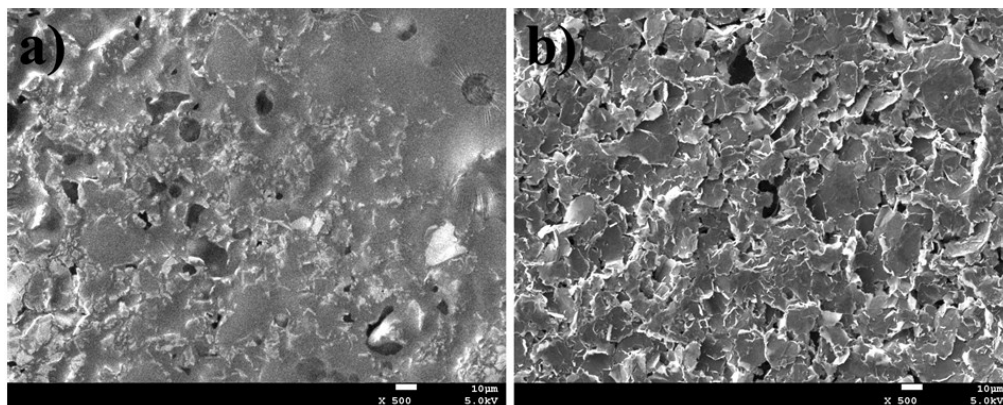


图 5 纳米石墨片硫正极第一次放电 (a) 和充电 (b) 后表面形貌^[1]

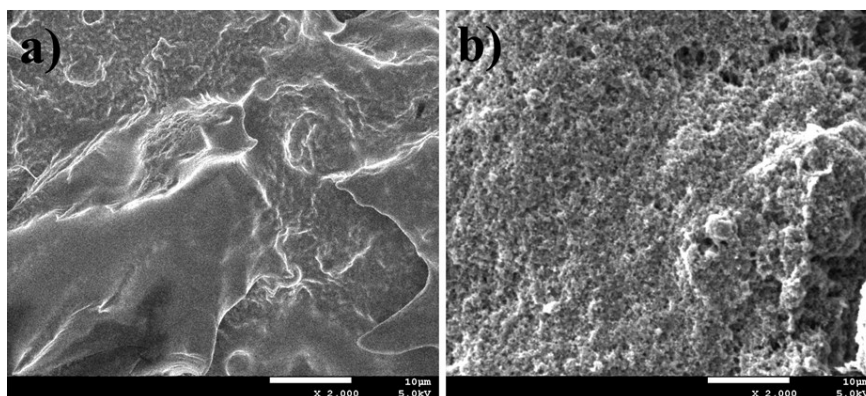


图 6 碳黑硫正极第一次放电（a）和充电（b）后表面形貌^[1]

使用效果

本案例主要服务于电极过程动力学内容，学生学习第五章液相传质动力学和电子转移步骤动力学后可应用本案例开展综合性讨论。原有教科书中在第五章和第六章内容主要以概念、原理和数学规律的讲授为主，极少涉及综合性科学研究或者工程应用案例，学生认为内容艰深枯燥，难以激发学生学习兴趣。本案例内容选自锂硫电池前沿领域，涉及电极过程动力学中液相传质和电子迁移两方面的内容，综合性强，信息丰富，通过深入讨论，可以督促学生重新温习消化电极过程动力学相关内容，帮助学生掌握运用电化学知识进行复杂专业问题分析的能力。

思考题：

电极过程的改善是来自导电材料更高的电子导电率还是导电骨架的大开口结构？如何设计实验证明？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论主要包括硫电极电极过程动力学理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第五章液相传质步骤动力学和第六章的电子转移步骤动力学。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

一般而言，对于电极动力学性能的分析，可以从电极液相传质和电子转移这两个角度进行分析。硫电极的电极反应过程为固-液-固反应路径，与一般的锂离子电池固-固反应不同。由于有活性物质溶解在电解液中，应当更加注重液相传质过程。纳米超薄石墨片在电极中传统碳黑的替代，首先是材质的石墨化程度更高，具有更高的电子导电性，从而加快了电极内电子转移的速度，其次是片状结构可能会带来电极微观结构的改变，从而影响多硫化物在电极内部的传输速度。因此，首先采用 X 射线衍射（XRD）和电导率测试了解不同导电剂的石墨化程度和电导率，其次采用扫描电子显微镜（SEM）对电极不同放电阶段的结构进行观察，探索导电剂与硫颗粒的结合情况以及放电态电极表面的孔隙情况等。根据相关结果，可以发现纳米石墨片的高本征电导率、和硫颗粒形成的特殊包裹结构加快了电极的电子传输能力，而电极中的大孔结构则减缓了电极在放电后期的堵塞钝化，加快了液相中多硫化物的传输，因此显著地提升了硫电极的动力学性质。

参考文献

[1] Xiaobo Duan, Yamiao Han, Liwu Huang, Yanbing Li and Yungui Chen. Improved rate ability of low cost sulfur cathodes by using ultrathin graphite sheets with self-wrapped function as cheap conductive agent[J]. Journal of Materials Chemistry, A. Materials for energy and sustainability, 2015, 3(15):8015-8021.

(十二) 案例 12

Au负载泡沫镍在锂空气电池电催化特性

背景信息

锂空气电池是一种以空气中氧气为正极活性物质，金属锂为负极的新型电池体系，在目前已知的电池体系中具有最高的能量密度。锂空气电池的正极为典型的气体扩散电极，炭黑等导电材料提供电子通道和反应空间，电解液提供离子通道，而电解液中溶解氧则为活性物质参与反应。正极氧在放电时为典型的氧还原反应（ORR），充电时为析氧（OER）反应，与一般水性体系中的氧反应类似，反应动力学性质较差，均存在较大的过电位，降低了能量效率，因此开发具有催化特性的导电材料一直是该领域研究的热点。

案例正文

本案例通过液相法置换还原法在泡沫镍上负载了贵金属 Au 颗粒，对降低锂空气电池的充放电极化表现出显著效果。本案例将对比加入 Au 催化剂前后充放电曲线，展示催化剂形态，放电产物 Li_2O_2 产物形貌等证据，联系电化学课程中相关电子转移步骤动力学理论及气体电极过程知识点，锻炼学生综合应用知识分析、理解和解决科学研究中问题的能力。本案例中主要涉及的展示数据和图片如下所示：

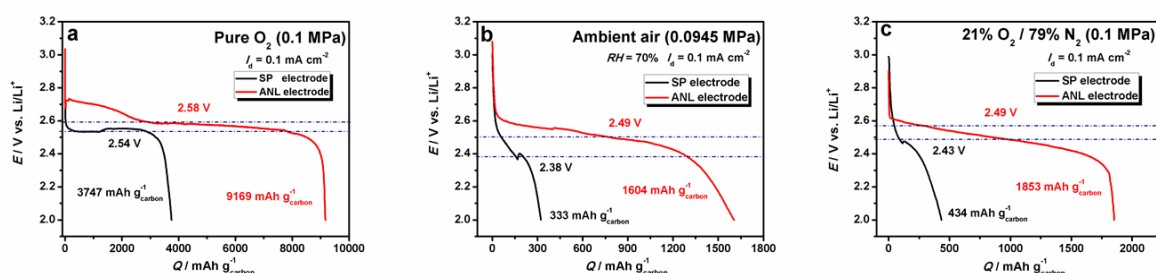


图 1 普通碳黑正极与 Au 负载正极在不同气氛中的放电性能^[1]

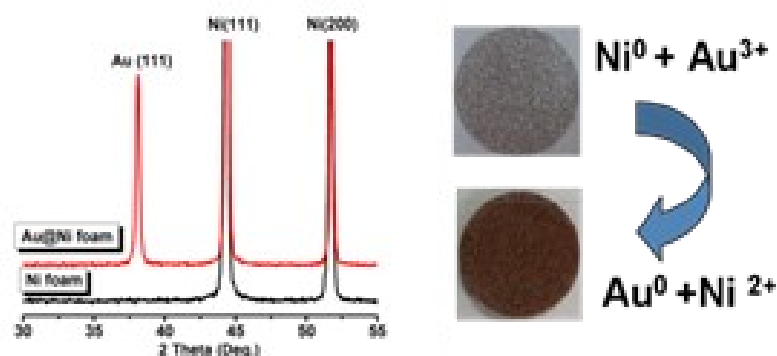


图 2 Au 负载正极的 XRD 图谱和外观形貌图^[1]

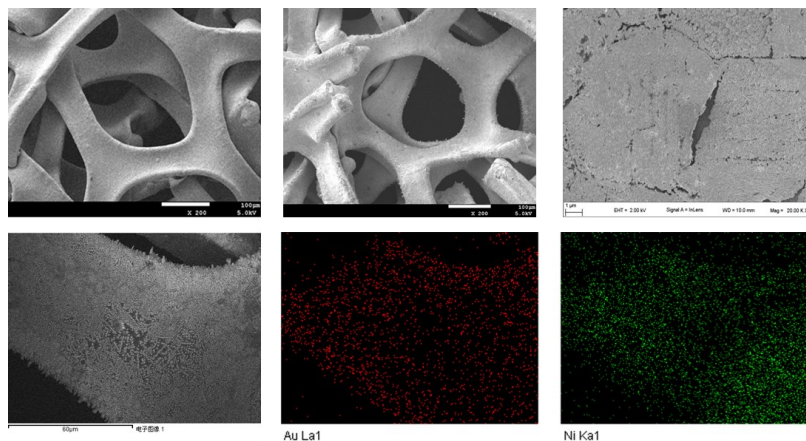


图 3 Au 负载正极的微观形貌和表面元素分布^[1]

使用效果

本案例主要应用于《电化学》课程第 7 章气体电极过程。教科书在这一章中简要介绍了氧电极过程及相关理论，但引入的实例较少且介绍简单，以水性体系为主，讲授也主要以基础理论为主，缺乏完整的案例分析。学生认为内容理论性过强，艰深枯燥，学习兴趣不高。本案例选取了当前新能源锂空气电池研究的热点和难点，基于科研数据，引导学生联系电化学电子转移步骤动力学和气体电极过程相关知识，展开课题讨论，可帮助学生消化吸收已有知识，让学生了解相关知识点的具体应用背景和方式，更好地激发学生学习兴趣，锻炼学习综合应用各部分知识分析、解决实际问题的能力。

案例思考题

金颗粒改善锂空气电池的机理是什么？

案例使用说明

适用范围

本案例适用于新能源材料与器件专业本科生课程《电化学》及其它相似课程中相关内容教学。

配套教材

本案例配套教材为李荻，李松梅等. 电化学原理[M]. 第四版，北京：北京航空航天大学出版社，2021

教学目的

本案例教学目的是在课堂教学过程中引入科学研究相关案例，通过组织学生分组讨论，加深学生对于相关知识点的消化和吸收，锻炼学生综合运用多章节电化学知识理解、分析和表述专业问题的能力。

教学建议

本案例可由两种方式进行：①本案例在课题中组织学生分组讨论，请每组代表分别阐述观点后由教师进行点评；②以课后大作业的形式进行布置，教师予以点评。

推荐阅读

本案例推荐阅读案例配套教材和参考文献。

相关理论

本案例涉及的理论包括氧电催化理论。

关键知识点

本案例涉及知识点包括第六章电子转移步骤动力学和第七章气体电极过程。

关键能力点

本案例涉及的关键能力点包括①理解电化学基本概念，具备专业表述和理解本领域相关专业问题的能力；②能运用专业知识分析电化学工程实践中的相关工程问题，对影响工程问题的因素和内在原因进行研究并得出有效结论。

案例分析思路

氧的阴极和阳极过程是一个多电子反应步骤，涉及多基元和中间产物以及吸附物的反应。Au、Pt 等贵金属及其合金在氧电极中是常用的催化剂材料，可以降低氧还原或者氧化过程中的过电位，主要是通过吸附改变中间产物的电子结构，削弱化学键，降低反应能垒。在锂空气电池中，由于最终产物为固态 Li_2O_2 ，其分析思路难以完全按照传统理论进行。对于催化剂导致过电位降低的原因，可以从电极上固态产物的形态与组成分析入手。一般认为固态产物的颗粒尺寸越小，产物中碳酸锂越小，锂空气电池的充电极化也就越小。通过扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线光电子能谱等数据则证实引入金属 Au 颗粒后，产物中难分解成分碳酸锂减小，颗粒尺寸减小，导致充电极化显著降低。

参考文献

[1]张蕾, 刘清华, 段晓波,等. 原位负载 Au 纳米层在锂空气电池正极中的电催化特性[J]. 高等学校化学学报, 2016, 4, 682-687.