

Journal of Electrochemistry

Volume 26
Issue 5 Memorial Special Issue for Professor
Chuansin Cha

2020-10-28

Latest and Hot Papers

Recommended Citation

. Latest and Hot Papers[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(5): 772-774.

DOI: 10.61558/2993-074X.1060

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss5/2>

This Latest and Hot Paper is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

近期热点文章 Latest and Hot Papers

关键词: 针尖增强拉曼光谱·表面等离激元光电催化·热载流子空间分布

S.-C. Huang, X. Wang, Q.-Q. Zhao, J.-F. Zhu, C.-W. Li, Y.-H. He, S. Hu, M. M. Sartin, S. Yan, B. Ren. Probing Nanoscale Spatial Distribution of Plasmonically Excited Hot Carriers, *Nat. Commun.*, 2020, 11, 4211.

表面等离激元(SP)效应可产生远高于热平衡态费米能级能量的热电子-空穴对(热载流子),引发相关光/电催化过程.发展先进的仪器方法,测定 SP 热载流子的空间分布及其运输距离,对于揭示 SP 调控光/电催化的反应机制至关重要.厦门大学任斌/王翔教授课题组,设计并制备具有 SP 效应的原位电化学针尖增强拉曼光谱(EC-TERS)针尖,同步激发光电催化反应和增强表面反应物种的拉曼信号,不仅从实验上测定了有效热载流子的运输距离,而且实现了其空间分布的三维可视化成像,并证明了热载流子能量越高,其运输距离越短,进而建立了 SP 热载流子催化反应效率的调控机制.这种实时共位、高时空分辨、外场调控和多模检测集成的原位电化学技术正悄然形成电化学研究的新范式.

关键词: 锂离子电池·阳离子无序岩盐结构·快速锂离子传导

H.D. Liu, Z. Zhu, Q. Yan, S. Yu, X. He, Y. Chen, R. Zhang, L. Ma, T. Liu, M. Li, R. Lin, Y. Chen, Y. Li, X. Xing, Y. Choi, L. Gao, H.S. Cho, K. An, J. Feng, R. Kostecki, K. Amine, T. Wu, J. Lu, H.L. Xin, S.P. Ong, P. Liu. A Disordered Rock Salt Anode for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries, *Nature*, 2020, 585, 63-67.

锂基电池快速充电是电动汽车的关键技术之一.而传统锂离子电池负极材料嵌锂动力学受限,须在能量密度和安全性能上有所取舍.加州大学圣地亚哥分校 Prof. Liu 及其合作者发现无序岩盐氧化物 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_2\text{O}_5$ 在 0.6 V(vs. Li)下可实现两个锂离子的可逆循环,并有效抑制在快充条件下电极表面的金属锂沉积以及由此引发的电池短路及热失效.尽管其电势比现有石墨负极高,但比钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 低、比容量高,与常用正极匹配组成全电池后具有更高

的能量密度.其优异的快充性能源自于该材料中锂离子 <四面体位-四面体位>间的直接跃迁传输机制,为快充活性材料的设计具有重要借鉴意义.

关键词: 锂离子电池·高镍层状正极·深度放电循环稳定性

U. Kim, G. Park, Y. K. Sun, et al. Heuristic Solution For Achieving Long-Term Cycle Stability for Ni-rich Layered Cathodes at Full Depth of Discharge, *Nat. Energy*, DOI: 10.1038/s41560-020-00693-6.

深度放电循环稳定性是动力电池的重要指标之一.韩国汉阳大学 Prof. Sun 和 Prof. Yoon 合作,在正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}]\text{O}_2$ 中掺杂 Ta 元素,在 730 °C 下制备的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.09}\text{Ta}_{0.01}]\text{O}_2$ 具有最优的微观结构稳定性,在 100%深度放电条件下 2000 次循环后容量保持率为 90%,能量密度高于 $850 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.该材料的径向对齐(003)晶相结构,能有效消除深度脱锂态时产生的内部应力;而采用高价态(> 3+)离子取代 Ni^{3+} 可诱导后者有序占据 Li 层,稳定其脱嵌态结构.该策略提升了高镍层状正极材料的结构稳定性,有利于提升动力锂离子电池的能量密度.

关键词: 钠金属电池·电化学原位核磁共振成像·固体电解质膜

Y.-Y. Xiang, G.-R. Zheng, Z.-T. Liang, Y.-T. Jin, X. -S. Liu, S.-J. Chen, K. Zhou, J.-P. Zhu, M. Lin, H.-J. He, J.-J. Wan, S.-S. Yu, G.-M. Zhong, R.-Q. Fu, Y. -X. Li, Y. Yang. Visualizing the Growth Process of Sodium Microstructures in Sodium Batteries by *in-Situ* ^{23}Na MRI and NMR Spectroscopy, *Nature Nanotech.*, 2020, DOI: 10.1038/s41565-020-0749-7.

表征钠金属表面微结构以及界面固体电解质膜是理解钠金属电池失效机制的关键.厦门大学杨勇教授团队发展了电化学原位固体核磁共振成像技术,测定了钠金属微结构在电池运行中的生长和演化过程.通过沉积过电位和钠金属微结构的关联,发现不断增长的钠金属微结构会导致过电位线性增加至 0.15 V 的“过渡电压”.此时电解液发生剧烈的电化学分解,导致生成比表面积更大的钠金属微结构并使电池快速失效.此外,魔角旋转核磁共振谱

首次确认了钠金属界面固体电解质膜中 NaH 的存在. 该工作为理解电池失效机理提供了有效技术方案.

关键词: 锂电池 SEI 膜·AFM 力曲线·电池性能预测机制

W.-W. Wang, Y. Gu, H. Yan, S. Li, J.-W. He, H.-Y. Xu, Q.-H. Wu, J.-W. Yan, B.-W. Mao. Evaluating Solid-Electrolyte Interphases for Lithium and Lithium-Free Anodes from Nanoindentation Features, *Chem.*, DOI: org/10.1016/j.chempr.2020.07.014.

锂负极在充放电过程中易形成枝晶且 SEI 膜稳定性差, 阻碍了锂电池的商业化应用. 厦门大学毛秉伟/颜佳伟教授课题组, 通过在锂表面构筑力学性质典型差异的硬质、中度和软质三种单层 SEI 膜以及结构确定的双层和多层 SEI 膜, 采用原子力显微镜 (AFM) 力曲线技术, 系统分析其力曲线特征、模量和厚度等信息, 建立了快速评判 SEI 膜性能优劣的标准. 将该方法应用于实际电池体系, 发现锂表面化成 SEI 膜和 Cu 表面 SEI 膜的力学性质与电化学性能均具有良好的关联性, 进而建立了电池循环性能预测机制.

关键词: 电催化氧还原·酸性介质非贵金属催化剂·M/MN₄ 复合活性位

S.-H. Yin, J. Yang, Y. Han, G. Li, L.-Y. Wan, Y.-H. Chen, C. Chen, X.-M. Qu, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun. Construction of Highly Active Metal-Containing Nanoparticles & FeCo-N₄ Composite Sites for Acid Oxygen Reduction Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, DOI: 10.1002/ange.202010013.

设计和制备高活性、高稳定性非贵金属电催化剂意义重大. 厦门大学孙世刚/姜艳霞教授课题组通过调控 Zn-ZIF 和 Fe 或 Co 盐前驱体, 构筑了高 ORR 活性和稳定性的 M/MN₄ 复合活性位点. 研究结果表明, 电子由 Fe 纳米粒子转移至 FeN₄, 使 FeN₄ 局域电子密度升高, 增强了 O₂ 及反应中间体的吸附; 由于 O₂ 的诱导作用, FeN₄ 位点中 Fe 原子由低自旋变为高自旋态, O₂ 从端吸附方式变为侧吸附方式, O-O 键长由 1.282 Å 拉长至 1.422 Å, O₂ 解离能降低至 0.64 eV, Fe/FeN₄ 复合活性位上发生直接四电子还原, 有效抑制了过氧化氢等物种的生成, 提高了催化剂的稳定性. 该工作首次构筑了酸性介质中高 ORR 活性和稳定性的 M/MN₄ 复合活性位, 揭示了纳米粒子与单原子位点之间的相互作用, 为设计高效 ORR 电催化剂提供了新思路.

关键词: 光催化 CO₂ 还原·钴卟啉 COF 催化剂·自旋态调控催化活性

Y.-N. Gong, W. Zhong, Y. Li, Y. Qiu, L. Zheng, J. Jiang, H.-L. Jiang, Regulating Photocatalysis by Spin-State Manipulation of Cobalt in Covalent Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c07206.

过渡金属催化活性中心的电子态是决定催化剂性能的关键因素. 中国科学技术大学江海龙/江俊教授团队, 通过钴卟啉 COF (COF-367-Co) 中 Co 的价态调控其电子的自旋状态, 发现低自旋态的 Co^{III} 有利于催化 CO₂ 还原生成 HCOOH, 而高自旋态的 Co^{II} 可促进 HCOOH 进一步还原生成 CO 和 CH₄, 进而优化了其光催化还原 CO₂ 性能.

关键词: 电催化 CO₂ 还原·脉冲电势调控表面吸附态·Faraday 效率

K. W. Kimura, R. Casebolt, J. C. DaSilva, E. Kauffman, J. Kim, T. Dunbar, C. J. Pollock, J. Suntivich, T. Hanrath, Selective Electrochemical CO₂ Reduction during Pulsed Potential Stems from Dynamic Interface, *ACS Catal.*, 2020, 10, 8632-8639.

电催化 CO₂ 还原制备高附加值化学品是能源与环境可持续发展的重要途径, 析氢反应是影响其 Faraday 效率的关键因素. 康奈尔大学 Prof. Hanrath 教授团队采用原位 X-射线近边吸收光谱, 研究了脉冲电势调控下 Cu 电极表面吸附物种及其吸附取向的动态演化, 发现脉冲电势调控可以促进 OH⁻ 在电极表面的吸附, 抑制析氢反应. 同时, 促使 CO₂ 还原的反应中间体 CO 在 Cu 电极表面发生顶位吸附. 二者的协同作用, 提高了 CO₂ 还原的 Faraday 效率. 脉冲电势法的独特魅力值得关注.

关键词: 等离激元热电子介导反应动力学·氢化脱溴·纳米结构银电极

J. Liu, Z.-Y. Cai, W.-X. Sun, J.-Z. Wang, X.-R. Shen, C. Zhan, R. Devasenathipathy, J.-Z. Zhou, D.-Y. Wu, B.-W. Mao, Z.-Q. Tian. Plasmonic Hot Electron-Mediated Hydrodehalogenation Kinetics on Nanostructured Ag Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c07027.

等离激元热电子介导光电化学反应 (PMCR) 的动力学性质研究极具挑战. 厦门大学吴德印教授团队以 8-溴腺嘌呤分子作为热电子诱导脱溴反应的探针分子, 在纳米银颗粒修饰的银电极表面, 采用时间序列电化学表面增强拉曼光谱 (EC-SERS) 方法,

观察到时间序列的原位 PMCR 过程,建立了热电子诱导反应动力学模型.通过研究电极电位、激光波长和功率对 PMCR 动力学性质的影响规律,发现当调控入射激光的能量和电极电位,使其与吸附分子的最低未占用分子轨道(LUMO)匹配时,共振隧穿可将热电子诱导反应的量子效率从 0.1%提高到 0.9%.密度泛函理论计算得到的热电子转移诱导瞬态负离子激发态的解离反应路径,为理解等离子体光电化学反应过程提供了清晰的物理图像.

关键词:电化学微纳制造·扫描电化学显微镜·半导体微纳功能结构器件·电化学三维直写

L. Han, Z. Hu, M. M. Sartin, X. Wang, X. Zhao, Y. Cao, Y. Yan, D. Zhan, Z.-Q. Tian. Direct Nanomachining on Semiconductor Wafer By Scanning Electrochemical Microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, DOI: 10.1002/anie.202008697.

电化学反应进程和复杂轨迹机械运动之间的偶联关系是决定电化学微纳制造精度的关键科学问题.厦门大学詹东平/韩联欢教授团队和哈尔滨工业大

学闫永达教授团队合作,在深入研究田昭武先生“约束刻蚀剂层技术”(CELT)反应体系的热力学和动力学性质的基础之上,揭示了约束反应进程和复杂轨迹机械运动之间的耦合关系,优化电化学反应条件和复杂轨迹机械运动参数,使电化学反应的去除速率在特定运动条件下遵循 Faraday 定律,从而将电化学反应参数作为反馈信号,与复杂轨迹机械运动实现闭环控制,进而将任意型面三维微纳结构转换成空间分布的电势/电流分布,实现了微纳精度的电化学直写加工.该方法不仅适用于砷化镓,还适用于硅和 GaP、InP、GaInP 等晶圆,在半导体器件微纳加工中具有重要应用价值.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)

编于 2020 年 10 月 5 日