

在金属卤化物钙钛矿导锂层稳定锂电池方面 中国科大取得重要进展

本报讯 4月12日,中国科大化学与材料学院姚宏斌课题组与张国桢副研究员和PHI CHINA南京表面分析实验室鞠焕鑫博士合作,在金属卤化物钙钛矿导锂层构建,并用于稳定锂电池的研究中取得重要进展。课题组充分利用氯基金属卤化物钙钛矿宽带隙、成膜性好、制备简单等优势,开发出基于金属卤化物钙钛矿的梯度导锂层,实现了金属锂负极与电解液的隔离,大幅度提升了锂电池的循环稳定性。相关成果发表在Nature旗下综合性期刊《自然·通讯》上。

研究人员发现,利用旋涂法制备的金属氯基钙钛矿(MASnCl₃和MAPbCl₃)具有容纳和传输锂离子的特性。

进一步地,研究人员发展了方便的固相转印方法,将旋涂法制备的高质量氯基钙钛矿(MASnCl₃和MAPbCl₃)薄膜原位地转移到在锂箔表面,形成具有梯度结构的导锂层。该金属卤化物钙钛矿导锂层可以改善电解液与锂金属的界面问题,实现致密的锂金属沉积和脱出,避免了锂枝晶生长和锂金属电极的粉化)。最终的锂金属全电池电化学循环测试表明,在金属卤化物钙钛矿导锂层的保护下,即使在贫锂(50 μm)和有限电解液(20 μl mAh⁻¹)以及2.8 mAh cm⁻²面容量的严格条件下循环100圈后容量仍保持

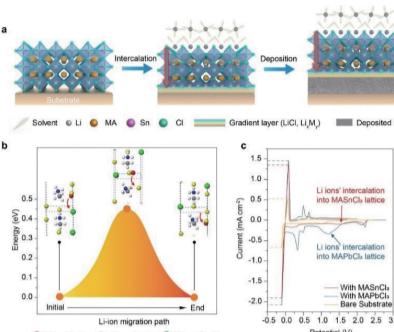


图1 金属卤化物钙钛矿框架的离子传导特性机理探究。a. 锂离子在金属卤化物钙钛矿晶格中的迁移并均匀沉积在基底的示意图。b. 锂离子在金属卤化物钙钛矿MASnCl₃晶格中的迁移能垒计算。c. 旋涂有金属卤化物钙钛矿薄膜电极的循环伏安曲线。

在80%以上,而没有保护层的锂电池在循环50圈后容量已降低到初始的40%。

该工作是金属卤化物钙钛矿材料在锂金属负极界面导锂层应用的首次尝试,并且给出了金属卤化物钙钛矿材料高锂离子传导性能的有力证据。审稿人评价说:此工作是首

我校研制纳米尺度“富集效应” 增强二氧化碳电还原性能的高效催化剂

论文的共同第一作者是中国科大博士生高飞跃和胡少进。

研究人员使用简单的微波热合成,通过反应参数调节,成功制备了三种具有不同尖端曲率半径的硫化镉纳米结构。有限元模拟表明这种半导体材料尖端曲率半径减小会引起尖端附近的电场强度增大,从而增强钾离子在电极附近的富集。有趣的是,对于多针尖结构的硫化镉,研究人员发现随着针尖之间距离的逐渐减小,钾离子富集会不断增强。流动电解池测试表明,这种多纳米针尖硫化镉催化剂由于“近邻富集效应”,最终实现了95.5%的CO法拉第效率和212 mA cm⁻²的CO电流密度,其性能大大优于其它过渡金属硫化物电催化剂。

除了利用纳米多针尖的“近邻效应”实现对目标离子的富集外,高敏锐课题组和俞书宏院士团队进一步提出利用纳米空腔的“限域效应”来富集反应中间体,实现CO₂到多碳燃料的高效率转化。该研究成果在线发表在《德国应用化学》上。论文的共同第

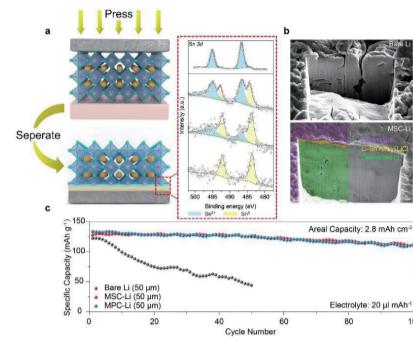


图2 金属卤化物钙钛矿金属保护层制备与特性。a. 固相转印过程及成分的梯度变化。b. 金属卤化物钙钛矿保护层实现锂金属的致密沉积。c. 贫锂和有限电解液的测试条件下的Li⁺ | LCO全电池的容量保持曲线。

次报道使用金属卤化物钙钛矿作为锂金属负极的保护层。金属卤化物丰富的结构和稳定的框架将为新型固态电解质设计和高性能锂电池构筑提供更多可行性思路。

论文共同第一作者是化学与材料学院博士生殷逸臣、硕士生王茜和少年班学院本科生杨竞天。化学与材料科学学院姚宏斌教授、张国桢副研究员、PHI CHINA南京表面分析实验室的鞠焕鑫博士为论文的共同通讯作者。

(化学与材料科学学院 合肥微尺度物质科学国家研究中心)

我校研制纳米尺度“富集效应” 增强二氧化碳电还原性能的高效催化剂

论文的共同第一作者是中国科大博士生高飞跃和博士生张晓隆、高飞跃。

研究人员首先合成了多孔、实心和破碎形貌的三种氧化亚铜纳米结构。有限元模拟分析结果表明多孔氧化亚铜生成C₂⁺产物与C₁产物法拉第效率之比为6.4,分别为实心氧化亚铜和破碎氧化亚铜的8倍和7倍。另外,在一定范围内,多孔氧化亚铜生成C₂⁺产物与C₁产物法拉第效率之比随着孔腔数量的增加而增加,说明多孔腔结构能够通过限域效应来富集电催化CO₂至多碳产物的反应中间体(如吸附CO),从而高效促进多碳产物的生成。

以上研究表明CO₂电还原反应中催化剂纳米结构设计对催化性能的重要影响,纳米尺度“富集效应”可有效增强关键中间体的吸附,从而推动反应高效率运行。这种新的设计理念为今后相关电催化剂的设计和高附加值碳基燃料的合成提供了新的思路。

(合肥微尺度物质科学国家研究中心 化学与材料科学学院 科研部)

本报讯 4月10日,我校陆亚林教授、翟晓芳副教授联合上海纽约大学陈航晖副教授等团队,在界面调控研究方面取得新发现,研究成果在线发表在《科学·进展》上。自然界中存在的材料非常丰富,人类在日常生活中充分享受了各种各样的馈赠,比如钻石、玛瑙、石油、煤矿、金属矿产等等。世界上还有另一类材料,它们靠人工合成实现,当我们想到各种各样的材料时,通常不会想起它们,但这不代表它们不重要。薄膜就是这样的一类材料,早期人们为了节省成本,把大块单晶用微米甚至纳米厚度的薄膜来代替,大大节省了成本,同时也提高了效率,这就是芯片的来源。

我校界面调控研究取得新发现 单层氧化物薄膜的新型磁各向异性

本报讯 4月10日,我校陆亚林教授、翟晓芳副教授联合上海纽约大学陈航晖副教授等团队,在界面调控研究方面取得新发现,研究成果在线发表在《科学·进展》上。

自然界中存在的材料非常丰富,人类在日常生活中充分享受了各种各样的馈赠,比如钻石、玛瑙、石油、煤矿、金属矿产等等。世界上还有另一类材料,它们靠人工合成实现,当我们想到各种各样的材料时,通常不会想起它们,但这不代表它们不重要。薄膜就是这样的一类材料,早期人们为了节省成本,把大块单晶用微米甚至纳米厚度的薄膜来代替,大大节省了成本,同时也提高了效率,这就是芯片的来源。

现在有一种新的研究,专门用于开发新材料,不同于一般的薄膜制备,这种研究通过人为选择薄膜中的每一层原子或者分子层,像搭乐高一样做出跟自然材料完全不同的新结构,这一类研究有一个专门的名词,叫做界面调控。

以过渡金属氧化物为代表的关联电子体系,由于复杂而密切的多体相互作用,是新兴量子材料研究的重要前沿领域。而在关联氧化物量子态和量子态调控研究中,界面由

于空间反演和平移对称性破缺,能够产生块体中无法实现的层展物性,因此具有很大的空间用以发展新型量子材料,不仅是基础科学产生突破性进展的重要平台,也是处于萌芽状态的关联体系电子学的基础,具有广阔的应用前景。

德国马普所Jochen Mannhart等曾指出:“把量子材料堆叠、放置在量子阱中,通过界面紧密联系,或者通过控制应力、电场等参数,前所未有的量子效应就成为可能”。以往放置在量子阱中的大都是多分子层,对于这些多层界面,近邻磁性层之间存在电子、自旋的交换和耦合相互作用。

一个新的科学问题是:在量子阱中的单层磁性层,不存在以上层间耦合作用时,界面磁性层中的强关联电子是否会衍生新的磁性量子态?另一方面,关于二维铁磁材料的研究方兴未艾。在二维材料中能够稳定住长程磁序的必要条件是磁各向异性。磁性氧化物单层是否会有跟普通二维材料不一样的磁各向异性?

为了研究单分子界面层的磁性,研究人员选择自旋轨道耦合(SOC)较强的氧化物SrRuO₃。SrRuO₃具有很稳定的长程铁磁

序,和较高的磁转变温度(160 K)。他们通过脉冲激光沉积(PLD)制备了SrRuO₃/(SrTiO₃)_N超晶格, N为原子层数,最小为1,最大为5。结构分析发现氧八面体沿着面内方向旋转的角度远小于沿着面外方向旋转角,但旋转角均不为零。磁光克尔效应(MOKE)、极化中子反射(PNR)等磁性测试证明了铁磁性仅存在于单分子层SrRuO₃中。通过各向异性磁阻测试,发现当SrTiO₃的厚度大于3层时,单层SrRuO₃的磁各向异性从沿着<001>方向的2重变为沿着<111>方向的8重,自旋能够实现以前未知的71度和109度翻转。

通过第一性原理计算,发现在SrRuO₃/(SrTiO₃)_N超晶格中,随着SrTiO₃的厚度N从1层变到5层,SrRuO₃面外耦合减小,导致关联效应增强。其结果是当SrTiO₃的厚度大于3层时,SrRuO₃单层中各个轨道上的电子分布发生改变,导致能隙打开。SrRuO₃单层从原本的金属态,转变到半导体态。更重要的是,轨道上电子的重新分布,会进一步影响SrRuO₃单层的自旋轨道相互作用,最终导致磁各向性的改变。

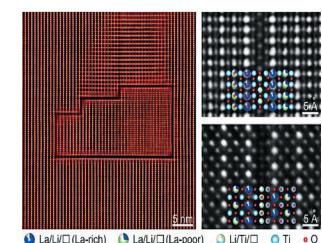
该工作合作者包括美国阿贡国家实验室周华、劳伦斯·伯克利国家实验室Jinghua Guo和Padraic Shafer、美国国家标准与技术局Alexander Grutter、加州大学尔湾分校夏晶等人。论文通讯作者为翟晓芳和陈航晖,第一作者为我校博士后崔璋璋。(合肥微尺度物质科学国家研究中心 中科院量子信息与量子科技创新研究院)

本报讯 4月15日,中国科大马骋教授课题组在锂电池固态电解质的离子传输机理上取得重要成果。研究者用球差校正透射电镜直接观测到了一种奇特的非周期性机构,其结构尽管只有一个原子层厚,但却能对锂离子的传输产生显著影响,从而成为除了晶界、点缺陷以外的又一类需要受到固态锂电池研究者密切关注的非周期性结构。该研究成果近日发表在国际著名学术期刊《自然·通讯》上。

全固态锂电池因兼具安全性和高能量密度成为当前电池研究的热点,而成功构筑这一电池的关键在于找到合适的固态电解质。为了有针对性的设计具备高离子电导率的固态电解质,研究者必须先充分理解其中锂离子的传输机理。对固态电解质而言,扰动理想晶体结构的“非周期性结构”可以对离子电导率带来数量级的改变,因此它们对于理解离子传输机理至关重要。以往的研究中,受到普遍关注的非周期性结构主要包括晶界和点缺陷这两类,而上述工作则发现了一类新的可以剧烈影响离子传输的非周期性结构。通过球差校正透射电镜对经典固态电解质Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃的观测,研究者发现了大量单原子层缺陷,并且这些缺陷相互之间会形成闭环回路。显微学和理论计算的综合分析表明,尽管这些缺陷只有一个原子层厚,它的特殊原子构型却可以彻底阻止锂离子穿过。当这些缺陷相互结合形成闭环时,被封闭体积中的锂离子将无法逃离,而其外部的锂离子也无法进入,从而使得这部分材料实质上无法参与离子传输。电镜观测已证实该现象在样品中大量存在,而且Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃的离子电导率将因此下降约1-2个数量级。研究者把这种独特的非周期性结构命名为“单壁锂阱”。这一发现为离子传输机理的研究和材料设计优化提出了新的方向。

《自然·通讯》审稿人对该工作给予高度肯定,认为“这篇文章读起来激动人心,报道了一个非常新奇的观测结果”,并且认为“它将在固态电解质/固态电池领域,甚至更普遍的在材料科学和电子显微学共同体内激起广泛讨论”。

论文第一单位为中国科大,共同第一作者依次为我校博士生朱峰、美国马里兰大学博士生Md Shafiqul Islam、美国Ames Laboratory的Lin Zhou博士,共同通讯作者为马里兰大学莫一非教授和我校马骋教授。



(化学与材料科学学院 科研部)