



(超)微电极在能源材料领域中的应用

闫康^①, 孟凡伟^①, 吴锋^{①②}, 陈实^{①③}, 张存中^{①②③*}

① 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

② 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081;

③ 北京市环境科学与工程重点实验室, 北京 100081

* 联系人, E-mail: czzhangchem@bit.edu.cn

2014-04-25 收稿, 2014-06-05 接受, 2014-07-25 网络版发表

北京市科学技术委员会专项基金(Z131100003413001)、国家重点基础研究发展计划(2014CB932300)和动力电池及化学能源材料北京市高等学校工程研究中心开放基金(2014)资助

摘要 简述了超微电极技术的原理、特点以及使用条件. 对比了(超)微电极、大面积多孔电极以及理论模拟等方法研究电池电极材料的结果, 表明(超)微电极的实验结果和理论模拟结果之间具有较高的一致性. 本文从电化学原理的角度论述了常规尺寸电极上得到结果和理论模拟结果之间出现差异和分歧的原因, 并论证了(超)微电极在研究储能材料本征动力学行为和测量物理化学参数方面的重要性和必要性. 介绍了(超)微电极/扫描电化学显微镜在筛选燃料电池氧气还原催化剂领域中的应用及原理. 针对双电解质金属锂电池所面临的问题, 介绍了微纳尺度空心针尖支撑的液液界面上锂离子相转移动力学行为的最新研究结果.

关键词

微电极
锂离子电池
电解质
液液界面
燃料电池

分析和阐明电极材料和电解质的电化学性能以及它们相互作用机理是认识、研究和合理设计化学电源的必要前提, 而获得材料准确的电化学动力学以及热力学行为是沟通材料的本征性能与电源整体表现行为的关键纽带. 明确判断和评估材料的本征性能不仅有助于更清晰地判断表现行为的内在原因, 而且可以提出更有针对性的改进方案. 目前实验中评估材料电化学行为常用的电极尺度往往是厘米级别, 这种尺度电极的扩散层厚且溶液阻抗高, 存在响应慢、信噪比低和灵敏性差等问题^[1-3]. 在对材料的微观动力学行为分析方面, 常规尺度的电极表现出不可避免的局限性, 如大面积多孔电极容易在极化时受溶液电极的未补偿电势降(iR 降)降低导致电势测量出现偏差^[4,5], 大的非法拉第信号使得循环伏安曲线图中法拉第反应行为特征不明显^[4,6-9], 较长的充放电时间使某些评估材料寿命性能的实验难以在大电极上实现^[10,11]. (超)微电极的尺度达到微米数量级甚至更小, 极小的工作面积使得(超)微电极具有响应

快速、灵敏度高以及信噪比高的特点, 其在获取材料的动力学数据方面具有优异表现^[4,6,7,12]. (超)微电极的测量结果同理论模型模拟的结果具有很高吻合程度^[13,14], 因此(超)微电极可以作为验证理论模型合理性的必要实验依据.

研究表明^[10,11,15], 采用(超)微电极有助于对电极材料相内、电极材料/电解质相界面、电解质相内以及电解质之间的电荷转移、离子转移、离子传质过程与行为进行精确分析, 这是认识能源材料的表观动态输出和输入循环过程中的动力学特征^[14,16,17]的基本出发点, 也是提高电池安全性、倍率性能和寿命等重要性能必要的参考依据. 本文结合(超)微电极的基本特点对其在能源领域研究中的应用实例进行介绍, 从电化学原理角度详述了其在研究能源材料本征性能和电化学行为中必要性的重要性.

1 (超)微电极的特点

至少有一个维度足够小的电极(微米数量级)才

引用格式: 闫康, 孟凡伟, 吴锋, 等. (超)微电极及其在能源材料领域中的应用. 科学通报, 2014, 59: 2851-2860

Yan K, Meng F W, Wu F, et al. Application of ultramicroelectrode/microelectrode in fields of energy materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 2851-2860, doi: 10.1360/N972014-00377

能称为(超)微电极,这个尺寸一般为 0.1~50 μm , (超)微电极的工作面积一般为 10^{-14} m^2 , 而常规电极的工作面积超过 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. 微米数量级的尺寸可以使得(超)微电极在电化学分析方面具有常规电极无法比拟的优势^[12]. (超)微电极采用的电极材料有铂、金、钨、碳纤维和碳纳米管等^[18], 实验中比较常见的(超)微电极形式包括微盘电极、微球电极、半微球电极、微带电极和微柱电极^[12]. (超)微电极的特点如下.

1.1 传质速度高易得到稳态

稳态极化曲线包含了从线性弱极化、Tafel 区直至完全浓差极化的所有状态, 可以全面反映所有极化条件下, 电极材料及电解质的电化学性能和它们之间相互作用的实验结果. 以往在大电极上获得稳态极化曲线多借助旋转圆盘电极, 然而由于旋转圆盘电极需要在一定流体条件下工作, 故需要的工作空间较大, 其电解液消耗量一般要数百毫升, 在某些条件下不是理想的研究手段. 由于稳态的建立取决于电极表面扩散层厚度 $((\pi Dt)^{1/2})$ 与电极尺寸(等效半径 r_0)之间的相对大小, 当扩散层厚度显著大于电极尺寸(等效半径)时就可以建立稳态, 反之则不能. (超)微电极等效半径 r_0 非常小, 等效扩散层厚度 $(\pi Dt)^{1/2}$ 很容易超过(超)微电极等效半径, 所以很容易得到稳态. 对比扩散系数 $(D=kT/(6\eta\pi a))$, 其中 k 为波尔兹曼常数, T 为热力学温度, η 为电解质动力黏度, a 为溶剂化离子/分子半径和电极的等效半径 r_0 可知, 只要电极尺寸足够小, 可以在任意高黏度条件下实现稳态. 由此可以看到, (超)微电极在各种黏度的电解质条件下都可以方便地得到稳态极化曲线, 其中稳态极限电流(i_l)与被分析物质的浓度直接相关, 而与时间无关^[19], 这对于测量电解质中活性物种(离子或中性分子)的传质行为和获得动力学参数都非常有利. 微盘电极、微球电极、半微球电极、微带电极和微柱电极中, 前 3 种微电极是最为常用的, 因为实现稳态取决于电极最大尺寸所在维度的扩散行为, 只有当 3 个维度的尺寸都足够小, 电极才能够达到合适的稳态^[12]. 由于受到电极形状的影响, 微带电极和微柱电极表面的扩散层厚, 达到稳定状态需要的时间很长. 所以严格来讲, 只有前 3 种微电极可以得到真正意义上的稳态^[20]. 由表 1 可知, 微带电极和微柱电极的传质系数含时间因子, 所以传质系数受到时间影响, 而微盘电极、半微球电极和微球电极不受时间的影响.

表 1 不同微电极上的传质系数^[20]

微带 ^{a)}	微柱 ^{a)}	微盘	半微球	微球
$\frac{2\pi D}{w \ln \left(\frac{64Dt}{w^2} \right)}$	$\frac{2D}{r_0 \ln \tau}$	$\frac{4D}{\pi r_0}$	$\frac{D}{r_0}$	$\frac{D}{r_0}$

a) 时间限制的半稳态. $\tau = 4Dt/r_0^2$, t 表示时间, D 表示扩散系数, r_0 表示微电极半径

(超)微电极除了容易得到稳态极化曲线, 其计时电流行为还包括了丰富的瞬态和稳态信息^[21,22]. 微盘电极上瞬态电流与稳态电流之间存在如下关系^[22]:

$$i = \frac{4nFAD_0C_0^*}{\pi r_0} f(\tau) \quad (\text{其中}, f(\tau) = 1 + 0.7183\tau^{(-1/2)} + 0.0563\tau^{(-3/2)} - 0.0065\tau^{(-5/2)} - 0.0224\tau^{(-7/2)} + 0.0444\tau^{(-9/2)}, \tau = 4D_0t/r_0^2).$$

由 $f(\tau)$ 可以在不知道电化学活性物质浓度的前提下得到活性物质的扩散系数, 并为获得浓度和电荷转移数目提供极为有价值的依据^[23,24]. (超)微电极可以在狭小空间下获得稳态极化曲线和实验材料全面的电化学信息, 这对于昂贵实验材料来讲有很重要的实际意义.

1.2 iR 降小

以微盘电极为例, 电极的未补偿电阻表达式^[20]

为 $R_u = \frac{1}{4\pi\sigma r_0} \left(\frac{x}{x+r_0} \right)$ (其中, σ 为电解质的电导率, x

为鲁金毛细管尖端到电极表面的距离, r_0 为微电极半径). 对微电极来说, $x \gg r_0$, 所以微盘电极的未补偿

电势降可以表示为 $iR_u = j \frac{\pi r_0^2}{4\pi\sigma r_0} = jr_0/4\sigma$ (其中, i 为

微盘电极上的总电流强度, j 为电极上的电流密度).

上式说明, 微盘电极上的未补偿电势降 iR 与电极半径 r_0 呈正比, 只要电极尺寸足够小(微米级), 总的 iR 降就可以很低, 所以(超)微电极非常适合用于研究低电导率电解质中的各种电化学过程和相关机理. 另外, 由于微电极的工作面积很小, 即使电路中的总电流很小, 工作电极上的极化电流密度依然较大, 这样就可以在避免电解质干扰的前提下获得各种极化状态下电极材料的行为. 常规电极为了达到同等极化程度需要更大电流, 因而伴随较大的 iR 降并导致极化曲线的扭曲, 电解质的电导率较低时这种倾向更为明显^[12], 这样就不能准确反映电极体系电化学反应本征行为.

1.3 响应快速

(超)微电极的时间常数表达式^[20]为 $R_u C_d = \frac{r_0 C_d^0}{4\sigma}$ (其中, C_d 为双电层电容, C_d^0 为微分比电容). 可以看出微电极的电极尺寸小, 其时间常数也很小, 一般认为电化学测量的时间窗口下限为 $10 R_u C_d$, 所以采用微电极和超微电极, 可以实现对短时间内发生的快速电化学反应进行测量.

1.4 信噪比高

(超)微电极的电容电流 i_{nf} 也非常小, i_{nf} 与时间 t 存在如下关系^[20]: $i_{nf} = \nu C_d [1 - \exp(-t/R_s C_d)]$ (其中, ν 为扫描速率, R_s 为电池等效电阻). 上式表明, i_{nf} 随着时间的延长而增大并最终达到一个极限值, 但由于微电极的 C_d 很小^[20], 所以 i_{nf} 对 i_f 的影响有限, (超)微电极仍可以在较短的时间内得到信噪比(i_f/i_{nf})很高的信号. 相比之下, 常规尺寸电极上的电容电流较大导致信噪比受限, 并且 i_{nf} 随扫描速率 ν 增大而增大, 因此其不适合于快速电化学测量.

1.5 装置简便

实验中, 与(超)微电极构成电流回路的对电极面积通常远远大于工作电极((超)微电极)面积, 两者的面积一般相差 $10^4 \sim 10^5$ 倍. 所以对电极上电流密度极低, 这种条件下对电极几乎不发生极化, 对电极可以同时作为参比电极来使用, 即可以采用二电极体系来代替三电极体系, 从而简化实验装置. 这样的二电极体系中, 电化学装置的槽压与(超)微电极的电极电势之间有准确的相关性, 而且实验数据具有明确物理化学意义(与理论模拟中所采用的电极电势含义相同). 微电极的实验结果不仅利于非电化学领域研究人员理解和接受, 而且便于不同专业领域(理论模拟、电化学分析、材料设计等)研究人员间的沟通.

1.6 存在的弊端

由于使用的材料尺寸极小, 所以(超)微电极的制备难度大, 制备成本也较高. (超)微电极上得到的电流信号很低(一般为 10^{-8} A), 这要求检测设备具有更低的信号检测限. 极低的信号也易于受环境干扰, 这对实验条件和操作人员技术水平要求比常规电极要高. 随着精细加工技术和电子技术的进步, 现在这

些问题基本得到了较好解决.

2 (超)微电极在锂(离子)电池中的应用

2.1 微盘电极

微盘电极是实验室中最常见和最常用的一种微电极形式. 锂电池出现不久, 微盘电极就开始应用于 Li^+/Li 电对动力学行为的研究, 这也是微电极在能源研究领域中的应用实例^[25-27]. 近年来, 高能量密度的 Li/S 和 Li/O_2 (空气)电池得到关注, 因此 Li^+/Li 电对动力学行为研究重新得到重视. 理论模型^[28-30]以及实验事实^[31-35]证明, 电解质中锂离子的传质动力学参数、 Li^+/Li 电对电荷转移动力学参数、沉积动力学行为、金属锂在电解质中的稳定性(腐蚀速度)对于 Li/S 电池和 Li/O_2 (空气)电池的整体性能有至关重要的影响. 金属锂电极的电化学行为、循环容量和反应速度等对整体电池的安全性和循环效率有直接影响. 由于 Li^+/Li 电对的电化学氧化还原过程包括许多步骤, 是一个非常复杂的电极过程, 需要阐明其中各个基本步骤的动力学行为和规律. 微电极具有传质速度快和时间常数小等特点, 所以可以选择性地突出电荷转移过程以及随后步骤, 这非常有利于解析 Li^+/Li 电对的电化学氧化还原复杂过程中单个步骤的动力学行为. Pletcher 课题组^[25-27]、Nishina 课题组^[36]和 Kato 等人^[37]借助微电极 iR 降非常低以及电解液中锂离子传质速度非常大的特点, 选择性地研究了电荷转移步骤动力学行为, 得到了不同条件下 Li^+/Li 电对的交换电流密度. Vincent 课题组^[38]和 Pletcher 课题组^[25,26]借助超微电极高信噪比的特性, 研究了金属锂在不同电势下的沉积动力学行为、金属锂沉积层在不同电解液中的腐蚀过程和 SEI 膜生长的动力学行为. Akolkar^[31]建立了 Li 沉积的数学模型, 模型证明具有高阳离子迁移数的电解质更容易生成枝晶, 这与 Crowther 等人^[39]的研究结果一致. Crowther 等人^[39]的实验在 Cu 盘微电极上进行, 对 Li 的枝晶生长行为进行了分析, 结果表明, 枝晶开始生长后 Li 的沉积过程主要受到迁移过程控制.

在研究电解质中离子和分子传质过程动力学行为方面, 本课题组^[40]采用超微盘电极研究了氧气在高黏度聚合物电解质中的扩散动力学和溶解度, 证明了高黏度聚合物电解质具备较高的隔水和隔氧性能, 这为双电解质锂电池的发展拓宽了选择范围. 基

于聚合物电解质的这种特性,本课题组^[40]设计了一种基于柔软电解质界面的双电解质锂电池. Verbrugge 等人^[41]和 Vincent 课题组^[17]借助超微电极的高速传质特点得到了聚合物电解质中锂离子的稳态极限传质电流. 他们^[17]进一步还得到了锂离子的电迁移数和扩散系数. 以上研究结果为阐明金属锂电池的输出极限特征给出了定量参照依据,并为阐明锂离子传质方式与电池安全性能之间的因果关系提供了有价值的电化学数据.

2.2 粉末微电极

Cha 等人^[42]首先报道了粉末微电极技术. 粉末微电极不仅具备快速响应特征,而且具有极化均匀、不受导电剂和黏结剂影响、制备简便等特点,其对表征、选择电极材料和优化制备条件具有促进作用.

Vivier 等人采用粉末微电极考察了聚苯胺^[10]和 V_2O_5 ^[11]的寿命,结果表明,这两种材料分别历经 4 万周和 1500 周的循环后仍保持高度的可逆性,容量保持率非常高. 这样的长周期实验若采用常规大面积电极(厘米级)往往需要数月,而采用粉末微电极只需要若干小时~1 d. 粉末微电极极大地提高了工作效率,被证明是评价材料高倍率性能和长寿命性能的重要工具. Come 等人^[43]采用粉末微电极对 $LiFePO_4$ 进行了详细分析. 他们发现,在慢速氧化/还原(低倍率充/放电)条件下, $LiFePO_4$ 氧化还原过程的速度限制步骤是 Li^+ 在 $LiFePO_4/FePO_4$ 相界面移动步骤;在中等速率氧化/还原(低倍率充/放电)条件下,速度限制步骤为 Li^+ 在固相中的扩散步骤;而在高速率氧化/还原(高倍率充/放电)条件下, Li^+ 在 $LiFePO_4/FePO_4$ 相界面上发生快速移动. 由于常规大面积电极存在巨大的非法拉第电流(i_{nf}),上述这些细致的行为无法用常规电极观察到,微电极促进了对材料动态过程的认识. 本课题组^[44]采用粉末微电极技术考察了 Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ 和 $NaFeO_2$ 发生电化学氧化生成高铁酸盐的行为. 结果表明,三者生成高铁酸盐的活性和选择性顺序为 $NaFeO_2 > Fe(OH)_3 > Fe_2O_3$,这与紫外/可见分光光谱技术分析结果一致. 由此可知,粉末微电极是研究电极材料动力学行为的一种便捷高效的手段,也是深入全面认识电极材料行为特征的有力工具.

2.3 单颗粒超微电极

Bursell 等人^[45]最早研究了单个碳颗粒的电化学

行为,随后 Uchida 课题组^[46-50]大力发展了这项技术,奠定了单颗粒超微电极技术在能源材料研究领域的基础. Uchida 课题组采用碳纤维^[46,47]、Mo 微丝^[48]、Pt 微丝^[49]等作为集流体,微丝侧面采用化学惰性且绝缘的聚合物包覆,而尖端暴露并制作成“微针”形状,将电极活性的材料颗粒“戳”在“微针”尖端,从而构成单颗粒超微电极. 除了不受导电剂和黏结剂的影响之外,这种电极几乎完全消除了多孔结构的影响,在测量材料的电动力学行为和物理化学参数方面比粉末微电极又有进步.

Kim 等人^[7]采用单颗粒技术对 MH/Ni 电池正极($Ni(OH)_2/NiOOH$ 电对)电化学氧化还原行为进行研究. 结果表明, $Ni(OH)_2/NiOOH$ 的电化学反应电势范围与氧气析出的电势范围存在显著差别,而采用大面积多孔电极进行测量则无法发现这个差别. 另外,单颗粒电极研究结果表明, $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电对电化学反应可逆程度非常高($E_{ox,peak} - E_{red,peak}$ 很小),然而大面积多孔电极却表明, $Ni(OH)_2/NiOOH$ 电对电化学反应可逆程度比较差. 这一事实说明,电池在充电过程中出现的析氧行为不是由于材料本身所导致的,应归因于极片的制备条件以及极片的多孔结构. 该研究澄清了电极材料本征性能和极片制备的影响,便于我们针对性地解决材料、极片制备、黏结剂和导电剂等问题. 这些工作对改进电池的宏观性能(倍率性能、可逆性能和充放电截止电压等)有很大帮助.

Munakata 等人^[14]采用单颗粒技术对 $LiFePO_4$ 材料的扩散系数进行表征,结果表明, $LiFePO_4$ 材料中 Li^+ 有较高的扩散系数和较好的大倍率性能. 该结果与传统方式制作的大面积多孔电极极片的研究结果存在较大差异,而与第一性原理的理论模拟结果^[13]比较吻合. 这是因为第一性原理在模拟 $LiFePO_4$ 嵌脱锂过程时只考虑 $LiFePO_4$ 单纯物质,但在使用大面积极片进行测量时,极片并不是单一的 $LiFePO_4$ 单纯物质(还包括黏结剂和导电剂等成分,颗粒之间也不连续),因此大面积电极实验条件与理论模拟前提之间存在显著差别. 而单颗粒电极研究将黏结剂、导电剂和多孔结构全部消除,这样研究前提就与第一性原理模拟前提基本相同. 从电化学角度看,大面积电极中 $LiFePO_4$ 颗粒间存在相互干扰(扩散场交叠),锂离子在多孔电极颗粒微细缝隙的电解液中存在扩散以及相关的浓度梯度,这些因素远比第一性原理模拟所采用的前提复杂. 因此,不同研究方法(理论模拟、

单颗粒电极和大面积电极)的结果出现显著差异也就很自然了. Zhang 等人^[51]通过建立模型研究了 LiMn_2O_4 材料上的嵌脱锂行为, 模型的基础是 Butler-Volmer 方程和菲克扩散定律. 为了验证模型的正确性, 他们运用单颗粒电极技术对 LiMn_2O_4 的反应过程进行分析, 发现实验结果和理论模型具有很好的一致性.

Dokko 等人^[15]将一粒中间相碳微球(MCMB)截在 Ni 丝顶端制成单颗粒微电极(图 1), 同时借助光学显微镜, 观察探究了含锂碳颗粒脱锂过程中的电化学行为. 研究发现, 富含锂的碳微粒在有机电解质中表现出极高的脱锂速率和很高的脱出容量(98%), 结果同时证明了 MCMB 具有很好的可逆性和很小的 iR 降. Jebaraj 和 Scherson^[52]对单颗粒技术的研究成果进行了系统评论, 文中通过大量事实证实了各种电极材料以单颗粒形式存在时可以表现出非常好的电化学可逆性以及高倍率性. 文章还表明, 单颗粒电极的电化学反应电势区间与拉曼光谱响应的电势区间有很好的一致性, 这充分证明单颗粒技术是反映材料本征行为的准确研究方法. 武汉大学和厦门大学的研究组^[53-55]分别采用单颗粒微电极对储氢材料的吸/放氢电化学行为进行了研究, 结果发现, 扩散系数与电极材料中质子移动产生的空穴数量有关, 而且粉末材料的粒径对氢原子的表观扩散系数也有影响(即“尺寸效应”), 并给出了简化定量数学关系($\ln i \sim D/r^2$).

单颗粒电极虽然可以得到材料精确的本征动力学行为和参数, 但是由于 $\ln i \sim D/r^2$ 关系的限制, 得到的活性离子(H^+ , Li^+)在固体材料中的表观扩散系数也受到“尺寸效应”的影响. 因此, 为了得到材料有代表性的平均扩散系数, 就需要对粉末材料中不同粒径的颗粒进行多次测量, 而且要注意符合原始样品中颗粒的粒径分布. 对于单颗粒电极来讲, 如何一次性得到有代表性的扩散系数是一项复杂艰巨的工作.

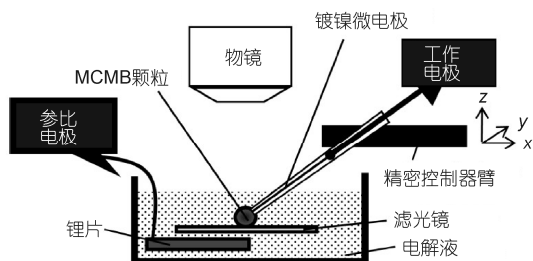


图1 包含单颗粒装置的电解槽示意图^[15]

2.4 准随机组合式单颗粒电极

单颗粒超微电极和粉末微电极都可以对活性材料进行精密和快速测量, 然而在实际应用过程中遇到诸多问题, 如操作困难(颗粒固定和粉末填装)、涉及的仪器精密而复杂(复杂的显微操作系统)、电流信号微弱(纳安级电流)等, 这些情况对于初学者和常规实验室的操作者是不利的, 因此上述两种微电极技术都无法大规模普及应用. 如果在兼顾微电极准确和快速等优点的基础上, 发展一种适于初学者和工业实验室大规模应用的微电极技术模式, 将具有非常重要的意义. 基于这种需求和考虑, 本课题组^[6]提出了一种适合于组装在扣式电池中的准随机组合式单颗粒微电极(quasi-random assembled single particle electrode, QRASPE).

QRASPE 的制作过程与一般极片的制备过程基本相同, 唯一的区别在于显著提高了导电剂与电活性材料的比例. 以 LiFePO_4 材料为例, 在制备 QRASPE 电极时, 导电剂(Super-P)与 LiFePO_4 的比例大致为 (60~100)/1. 由于显著降低了电活性材料的比例, QRASPE 总的电流强度基本为微安级, 基于 Li^+/Li 电对交换电流密度^[12,20,31,32], 相同几何面积的金属锂对电极(与扣式电池极片几何面积基本相等)几乎不被极化. 从内部结构特点来看, 在 QRASPE 电极中, LiFePO_4 颗粒之间的距离远大于颗粒本身的粒径(8~9倍), 可完全忽略颗粒之间的短程相互作用(扩散场)与长程相互作用(电力线屏蔽), 所以每一个 LiFePO_4 颗粒就相当于单颗粒电极. 而且粉末颗粒的尺寸远远小于极片之间的距离, 这样金属锂电极上的电流分布不仅很均匀而且电流密度非常低, 对电极也就可以充当参比电极. 不仅如此, QRASPE 极片中虽然每个 LiFePO_4 颗粒是单颗粒电极, 但是在 QRASPE 中单颗粒电极数量较大, 所以 QRASPE 的信号远大于一个单颗粒上的信号(接近微安级), 这样在测量上也有更显著优势. 这样的电极在制备时采用的粉末样品粒径分布与原料粉末粒径分布完全一致, 所以测量结果(如扩散系数)具有代表性. 研究表明, QRASPE 与常规大面积多孔电极有明显差异, 常规大面积多孔电极上的氧化还原峰比较宽, QRASPE 展示很尖锐的氧化/还原峰, 而且 QRASPE 得到的峰电势之差($E_{p,ox} - E_{p,red}$)更小, 这些都与单颗粒技术的结果非常接近^[6]. 从一般测量原则来看, 尖锐的峰意味着更高的分辨率, 说明 QRASPE 对于辨别材料之间的

微小差异具有更大优势, 这都表明 QRASPE 具备单颗粒超微电极和粉末微电极的优点.

QRASPE 的这个特点便于将其用于扣式电池装置(图2), 这符合普通操作者和工业实验室的思维习惯和常规操作. 由于 QRASPE 上总的电流强度与粉末微电极相当, 远大于单颗粒电极上的电流强度高, QRASPE 在工业实验室中进行测量时有较好的抗干扰优势, 便于大规模实施. 本课题组^[6]在 $-40\sim 40^{\circ}\text{C}$ 范围对 LiFePO_4 进行了分析, 结果表明, 在低温和快速氧化还原条件下, 氧化峰和还原峰依然比较尖锐, 这对于快速预测材料的低温性能是非常有利的.

2.5 锂(离子)电池中(超)微电极的应用合理性分析

上述事实表明, 在锂离子电池材料研究中, (超)微电极的研究结果同理论模型的吻合性很好, 因此可以用作理论模型的检验依据, 并为提高理论模型的准确性和合理性提高可靠的实验依据; 同时, (超)微电极上得到的实验结果具有很高的准确性, 这为认识材料的宏观性能和动力学特征的内在关系提供了指导, 对新型能源材料和装置整体性能的提高具有很大帮助.

通过对比实验结果还发现, 在表征电极材料的本征电化学行为和测量物理化学参数的研究中, 单颗粒技术的测量结果^[51,56]与粉末微单电极的测量结果^[57-59]以及 QRASPE 的测量结果^[6]比较相似, 而常规大面积多孔电极极片的研究结果^[60-65]与上述 3 种微电极技术得到的结果有明显差异. 我们认为, 常规极片电极在表征材料的电化学性能时受到很多干扰, 一方面是导电剂和黏结剂的影响, 另一方面是长期被忽视的电化学装置本身——扣式电池. 扣式电池是两电极体系, 这种装置中金属锂电极同时充当对电极和参比电极, 这意味着我们默认锂对电极的

电势数值在通过电流时仍能保持恒定. 而事实上, 扣式电池的总电流强度大约为毫安级或亚毫安级, 折算成电流密度后, 锂对电极上的电流密度往往明显超过 Li^+/Li 电对的交换电流密度^[27,38,66], 测量过程中锂对电极很容易发生极化而产生电势偏差. 然而目前大多数研究均将电池电压(槽压)作为电极电势来使用, 一方面物理化学意义不同, 与理论模拟的研究前提不一致; 另一方面槽压与电极电势之间存在明显差异, 所以导致诸多误差. 庄全超等人^[67]采用三电极体系和两电极体系对石墨负极进行研究, 对出现的误差给出了明确解释. 由于没有采用热力学基准系统标准, 扣式电池直接测量得到是电池槽压而非电极电势, 这不能准确表征被测材料发生电化学反应时的电极电势(极化曲线). 而单颗粒电极和粉末微电极技术等微电极技术, 能够严格遵照物理化学基本准则, 所以能很好地避免锂对电极的极化和电势数值偏差, 这不仅有利于得到材料准确的本征参数, 而且与热力学基准系统下得到的理论模拟结果更具有可比性.

3 (超)微电极在氧气正极材料研究中的应用

空气正极是燃料电池的关键部分, 电极材料对氧气电化学还原反应的催化活性是正极的关键因素, 因此如何准确判断并快速寻找廉价和高催化性能的氧气还原催化剂, 一直是燃料电池正极研究领域的焦点.

Bard 课题组^[68]将不同组分盐溶液(Pt , Pd , Fe , Cr 和 Ni 的盐溶液)用微量点样系统(piezo-dispenser MicroJet AB-01 60)按一定规则滴在惰性基底材料(玻璃碳)表面形成阵列, 然后在管式炉中烧结, 这些微液滴就形成微盘电极(每个微电极直径 $\sim 100\ \mu\text{m}$)阵列. 他们用这些微盘电极作为工作电极, 结合扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)技术中的探针捕获模式来测量微盘电极上氧气电化学还原的中间产物, 从而选择出对氧气电化学还原有最高活性的金属组分和最佳配比条件. 采用这种测量方式对 30 余种组分和配比条件的催化剂进行筛选, 大约只需要一天的时间, 极大提高了氧气正极催化剂的筛选速度, 也大大节约了贵重试剂(Pt 或 Pd 盐)的使用量.

Chen 等人^[69]采用 Pt 的微粒颗粒和纳米颗粒制成超微电极, 考察了空气电极催化剂的催化效果. 结果表明, 当 Pt 颗粒粒径 $>5\ \mu\text{m}$ 时, 产物几乎都为 H_2O ,

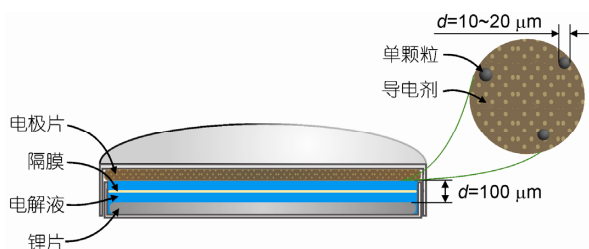


图2 (网络版彩色)使用准随机组合式单颗粒微电极的扣式电池示意图

右边为准随机组合式单颗粒微电极表面局部放大示意图

即氧气还原过程为 $4e^-$ 过程; 当 Pt 颗粒粒径 $< 50\text{ nm}$ 时, 产物主要是 H_2O_2 , 即氧气还原过程为 $2e^-$ 过程. 这说明, 微电极表面的传质过程和电极表面微观结构与颗粒粒径存在显著相关性, 并且电极表面微观结构的差异最终导致了不同的反应机理和反应产物. 值得说明的是, 无论是微米级颗粒还是纳米级颗粒, 氧气在电极表面都可以获得极高的传质速度^[69]. 这样的实验现象在常规尺寸电极上是无法发现的, 即传统旋转圆盘电极无法发现催化剂颗粒在催化时出现的“尺寸效应”. 微电极得到的结果不仅印证了理论预测, 也为选择和制备高效氧气还原催化剂提供了非常有价值的依据.

4 (超)微电极用于研究微液液界面上碱金属离子转移

近年来, 高能量密度锂电池受到广泛关注, Zhou 课题组率先提出高能量密度双电解质 Li/O_2 (空气)电池^[70]以及高能量/高功率混合型双电解质锂电池^[71], 随后, Mithiram 课题组^[72]又报道了高电压双电解质 Li/O_2 (air)电池. 这些电池为了同时保证空气正极和金属锂负极的顺利工作, 均使用固体陶瓷隔膜(LISICON)将水电解质和有机电解质进行分隔. 然而, LISICON 对碱性电解质的耐受性欠佳, 所以双电解质电池新型隔膜的研究一直备受关注. 离子在上述双相电解质体系中运动必然涉及到在电解质相界面的转移, 而该过程相关的动力学过程将直接影响到电池的整体性能. 考虑到这些因素, 本课题组采用超微电极测量了不同聚合物电解质中氧气的扩散系数和溶解度, 在此基础上报道了一种有机聚合物支撑的柔软“互不相溶电解质界面”分隔的双电解质 Li/O_2 (空气)电池和 Li/Cu 电池^[40]以及高功率双电解质 Li/AgO 电池^[73]. 由于上述两种电池的内电路均涉及“互不相溶电解质界面”上 Li^+ 的相间转移, 本课题组与厦门大学 Zhan 课题组^[74]合作, 采用微/纳米尺度玻璃管支撑的“互不相溶电解质微界面”研究了 Li^+ 在碳酸酯促进下在电解质界面上的转移动力学行为. 结

果证明, 在碳酸酯作用下 Li^+ 能轻松地在水电解质相转移到有机电解质相, 相转移推动力是 Li^+ 在两种溶剂(碳酸酯与水)中的溶剂化能差值. 结果也证实了“液/液界面”上 Li^+ 转移的相间阻抗比“固/液界面”(LISICON 与液相电解质界面)上锂离子转移的相间阻抗要低; 而且柔软电解质界面在机械外力的作用下的适应性能更好. 双电解质 Li/AgO 电池具备高功率特征的基本原因在于, 电极/电解液截面电荷转移阻抗和电解质界面阻抗都非常小^[73]. 基于 Li^+ 相间转移的动力学参数和动力学行为可以为解释双电解质锂电池内电路阻抗的动力学行为提供参考依据, 并给双电解质电池的结构与性能改进提供了参考信息, 此外它还为双电解质电源相关热效应的定量研究奠定了基础.

5 总结

尽管能源材料是当今的研究焦点, 但是对这些材料的电化学反应行为认识依然存在许多分歧, 其中很多分歧是由于测量技术存在许多缺陷导致的. 微电极技术有助于将电化学装置设计得更精巧紧凑, 测量结果具有较高的精确度和准确度, 非常适合在能源材料领域研究中实际应用. (超)微电极技术充分借鉴并发展了经典极谱技术的思想, 基于这样的思想设计出的(超)微电极装置不仅在原理上符合严谨的物理化学和电化学热力学基准系统, 而且可满足基础研究规则, 能最大限度避免现行化学电源研究中采用的电化学装置中出现的极化不均匀和电势参照基准漂移的缺陷. (超)微电极技术不仅有利于得到材料真实的本征行为和准确的物理化学参数, 而且对于验证与理论模型相关的化学和物理过程都有积极推进作用. 尽管(超)微电极研究也具有局限性, 如需要涉及专门的微弱电流测量仪器, 抗干扰性能不好, 但是经过合理设计可以有针对性地扬长避短. 基于基本电化学原理发展更多有实用意义的微电极, 是提高能源材料研究工作的针对性、研究效果以及理论指导程度的重要研究方向.

参考文献

- 1 Burlatsky S F, Reinhardt W P. Rate constants and the limiting diffusion flux for reactions on microelectrodes. *J Phys Chem*, 1995, 99: 5518–5524
- 2 Nirmaier H P, Henze G. Characteristic behavior of macro-, semimicro- and microelectrodes in voltammetric and chronoamperometric measurements. *Electroanalysis*, 1997, 9: 619–624

- 3 Lawrence N S, Jiang L, Jones T G J, et al. A thin-layer amperometric sensor for hydrogen sulfide: The use of microelectrodes to achieve a membrane-independent response for Clark-type sensors. *Anal Chem*, 2003, 75: 2499–2503
- 4 Ruiz V, Malmberg H, Blanco C, et al. A study of faradaic phenomena in activated carbon by means of macroelectrodes and single particle electrodes. *J Electroanal Chem*, 2008, 618: 33–38
- 5 Bond A M, Henderson T L E, Mann D R, et al. A fast electron transfer rate for the oxidation of ferrocene in acetonitrile or dichloromethane at platinum disk ultramicroelectrodes. *Anal Chem*, 1988, 60: 1878–1882
- 6 Zhao X, Zhang D, Ren X, et al. Quasi-random assembled single particle electrode and instant electrochemical performance of LiFePO_4 in wide temperature scope. *J Electroanal Chem*, 2014, 712: 113–118
- 7 Kim H S, Itoh T, Nishizawa M, et al. Microvoltammetric study of electrochemical properties of a single spherical nickel hydroxide particle. *Int J Hydrog Energy*, 2002, 27: 295–300
- 8 黄卫华, 张丽瑶, 程伟, 等. 纳米电极时空分辨监测单个 PCl_2 细胞多巴胺量子释放. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 425–427
- 9 何立铭, 段开来, 张晨, 等. 微碳纤电极与细胞量子化分泌的记录方法. *生物物理学报*, 2002, 18: 147–155
- 10 Vivier V, Cachet-Vivier C, Cha C S, et al. Cavity microelectrode for studying battery materials: Application to polyaniline powder. *Electrochem Commun*, 2000, 2: 180–185
- 11 Vivier V, Belair S, Cachet-Vivier C, et al. A rapid evaluation of vanadium oxide and manganese oxide as battery materials with a micro-electrochemistry technique. *J Power Sources*, 2001, 103: 61–66
- 12 Montenegro M I, Montenegro I, Queirós M A, et al. *Microelectrodes: Theory and Applications*. London: Springer, 1991
- 13 Morgan D, Van der Ven A, Ceder G. Li conductivity in Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) olivine materials. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: A30–A32
- 14 Munakata H, Takemura B, Saito T, et al. Evaluation of real performance of LiFePO_4 by using single particle technique. *J Power Sources*, 2012, 217: 444–448
- 15 Dokko K, Nakata N, Suzuki Y, et al. High-rate lithium deintercalation from lithiated graphite single-particle electrode. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 8646–8650
- 16 Christie A M, Vincent C A. The Li/Li^+ couple in propylene carbonate electrolytes and poly(methyl methacrylate) gels. *J Appl Electrochem*, 1996, 26: 255–267
- 17 Christie L, Christie A M, Vincent C A. Measurement of the apparent lithium ion transference number and salt diffusion coefficient in solid polymer electrolytes. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 2909–2913
- 18 郭朝中, 陈昌国. 超微电极技术的发展现状. *化学研究与应用*, 2010, 22: 1479–1485
- 19 丁黎明, 董绍俊, 汪尔康. 高分子电解质中电活性分子扩散的微电极伏安法研究. *电化学*, 1997, 3: 233–242
- 20 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2001. 169–176
- 21 Shoup D, Szabo A. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *J Electroanal Chem Interf Electrochem*, 1982, 140: 237–245
- 22 Basha C A, Rajendran L. Theories of ultramicrodisc electrodes: Review article. *Int J Electrochem Sci*, 2006, 1: 268–282
- 23 Zhang C, Fan F R F, Bard A J. Electrochemistry of oxygen in concentrated NaOH solutions: Solubility, diffusion coefficients, and superoxide formation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 177–181
- 24 Wang K L, Lu J T, Zhuang L. Direct determination of diffusion coefficient for borohydride anions in alkaline solutions using chronoamperometry with spherical Au electrodes. *J Electroanal Chem*, 2005, 585: 191–196
- 25 Hedges W M, Pletcher D, Gosden C. Microelectrode studies of the Li/Li^+ couple in $\text{SOCl}_2/\text{LiAlCl}_4$. *J Electrochem Soc*, 1987, 134: 1334–1340
- 26 Genders J D, Hedges W M, Pletcher D. Application of microelectrodes to the study of the Li/Li^+ couple in ether solvents. Part 1. *J Chem Soc Farad Trans I*, 1984, 80: 3399–3408
- 27 Hedges W M, Pletcher D. Application of microelectrodes to the study of the Li/Li^+ couple in ether solvents. Part 2. Temperature dependence. *J Chem Soc Farad Trans I*, 1986, 82: 179–188
- 28 Monroe C, Newman J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A396–A404
- 29 Monroe C, Newman J. The effect of interfacial deformation on electrodeposition kinetics. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A880–A886
- 30 Monroe C, Newman J. Dendrite growth in lithium/polymer systems: A propagation model for liquid electrolytes under galvanostatic conditions. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1377–A1384
- 31 Akolkar R. Mathematical model of the dendritic growth during lithium electrodeposition. *J Power Sources*, 2013, 232: 23–28
- 32 Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, et al. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 925–929
- 33 Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, et al. *In situ* study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 1569–1574

- 34 Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, et al. Concentration measurements in lithium/polymer-electrolyte/lithium cells during cycling. *J Power Sources*, 2001, 94: 212–218
- 35 Rosso M, Gobron T, Brissot C, et al. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 804–806
- 36 Wang X M, Iyoda M, Nishina T, et al. Microelectrode investigation of the lithium redox behavior in plasticized polymer electrolytes. *J Power Sources*, 1997, 68: 487–491
- 37 Kato Y, Ishihara T, Uchimoto Y, et al. Charge-transfer reaction rate of Li/Li^+ couple in poly(ethylene glycol) dimethyl ether based electrolytes. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4794–4798
- 38 Christie A M, Lisowska-Oleksiak A, Vincent C A. The lithium/polymer electrolyte interface. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 2405–2411
- 39 Crowther O, West A C. Effect of electrolyte composition on lithium dendrite growth. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A806–A811
- 40 Wu B, Chen X, Zhang C, et al. Lithium-air and lithium-copper batteries based on a polymer stabilized interface between two immiscible electrolytic solutions (ITIES). *New J Chem*, 2012, 36: 2140–2145
- 41 Verbrugge M W, Koch B J. Microelectrode study of the lithium/propylene carbonate interface: Temperature and concentration dependence of physicochemical parameters. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 3053–3059
- 42 Cha C S, Li C M, Yang H X, et al. Powder microelectrodes. *J Electroanal Chem*, 1994, 368: 47–54
- 43 Come J, Taberna P L, Hamelet S, et al. Electrochemical kinetic study of LiFePO_4 using cavity microelectrode. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1090–A1093
- 44 Zhang C Z, Deng H, Zhao T, et al. Electrochemical behavior of Fe(VI)-Fe(III) system in concentrated NaOH solution. *Ferrates*, 2008, 985: 81–93
- 45 Bursell M, Björnbom P. A method for studying microelectrodes by means of micromanipulators as applied to carbon agglomerates from oxygen reduction electrode catalyst. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 363–364
- 46 Ura H, Nishina T, Uchida I. Electrochemical measurements of single particles of Pd and LaNi_5 with a microelectrode technique. *J Electroanal Chem*, 1995, 396: 169–173
- 47 Kim H S, Nishizawa M, Uchida I. Single particle electrochemistry for hydrogen storage alloys, $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 483–488
- 48 Nishizawa M, Hashitani R, Itoh T, et al. Measurements of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads using a microelectrode. *Electrochem Solid-State Lett*, 1998, 1: 10–12
- 49 Dokko K, Mohamedi M, Fujita Y, et al. Kinetic characterization of single particles of LiCoO_2 by AC impedance and potential step methods. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A422–A426
- 50 Dokko K, Horikoshi S, Itoh T, et al. Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: Electrochemical stability of single particles. *J Power Sources*, 2000, 90: 109–115
- 51 Zhang D, Popov B N, White R E. Modeling lithium intercalation of a single spinel particle under potentiodynamic control. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 831–838
- 52 Jebaraj A J J, Scherson D A. Microparticle electrodes and single particle microbatteries: Electrochemical and *in situ* microraman spectroscopic studies. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1192–1205
- 53 Gao F, Yang Y, Liu J, et al. Single-particle investigation on the activation process of a hydrogen storage alloy. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 1273–1279
- 54 刘军, 杨毅夫, 邵惠霞, 等. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 单颗粒微电极电化学行为的研究. *高等学校化学学报*, 2006, 27: 1962–1964
- 55 Xiao L, Lu J T, Liu P F, et al. Proton diffusion determination and dual structure model for nickel hydroxide based on potential step measurements on single spherical beads. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 3860–3867
- 56 Uchida I, Mohamedi M, Dokko K, et al. Recent investigations on thin films and single particles of transition metal oxides for lithium batteries. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 518–524
- 57 吕东生, 李伟善. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 溶液界面电化学研究. *无机材料学报*, 2004, 19: 801–808
- 58 吕东生, 李伟善. 尖晶石锂锰氧化物锂离子嵌脱过程的交流阻抗谱研究. *化学学报*, 2003, 61: 225–229
- 59 Totir D A, Cahan B D, Scherson D A. Electrochemical characterization of lithiated transition metal oxide cathode particles in the absence of carbon, binders and other additives. *Electrochim Acta*, 1999, 45: 161–166
- 60 许杰, 姚万浩, 姚宜稳, 等. 添加剂氟代碳酸乙烯酯对锂离子电池性能的影响. *物理化学学报*, 2009, 25: 201–206
- 61 陶颖, 陈振华, 祝宝军, 等. 软溶胶-凝胶法制备 LiCoO_2 薄膜电极. *无机材料学报*, 2003, 18: 500–504
- 62 Chung K Y, Kim K B. Investigation of structural fatigue in spinel electrodes using *in situ* laser probe beam deflection technique. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A79–A85
- 63 Rao M, Liebenow C, Jayalakshmi M, et al. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 for lithium-ion secondary batteries. *J Solid State Electrochem*, 2001, 5: 348–354

- 64 Zhang D, Popov B N, White R E. Electrochemical investigation of $\text{CrO}_{2.65}$ doped LiMn_2O_4 as a cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1998, 76: 81–90
- 65 Yamamura S, Koshika H, Nishizawa M, et al. *In situ* conductivity measurements of LiMn_2O_4 thin films during lithium insertion/extraction by using interdigitated microarray electrodes. *J Solid State Electrochem*, 1998, 2: 211–215
- 66 Kato Y, Ishihara T, Ikuta H, et al. A high electrode-reaction rate for high-power-density lithium-ion secondary batteries by the addition of a Lewis acid. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1966–1969
- 67 庄全超, 田雷雷, 魏国祯, 等. 石墨电极首次阴极极化过程的两电极和三电极电化学阻抗谱研究. *科学通报*, 2009, 54: 1233–1237
- 68 Fernández J L, Walsh D A, Bard A J. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy M-Co (M: Pd, Ag, Au). *J Am Chem Soc*, 2004, 127: 357–365
- 69 Chen S, Kucernak A. Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: Oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 3262–3276
- 70 Wang Y, Zhou H. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy. *J Power Sources*, 2010, 195: 358–361
- 71 Wang Y, He P, Zhou H. A lithium-air capacitor-battery based on a hybrid electrolyte. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4994–4999
- 72 Li L, Zhao X, Manthiram A. A dual-electrolyte rechargeable Li-air battery with phosphate buffer catholyte. *Electrochem Commun*, 2012, 14: 78–81
- 73 Zhang D, Yan K, Wu F, et al. A high power density dual-electrolyte lithium-silver battery with Celgard® 2325 separator. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 429–433
- 74 Nestor U, Wen H, Girma G, et al. Facilitated Li^+ ion transfer across the water/1,2-dichloroethane interface by the solvation effect. *Chem Commun*, 2014, 50: 1015–1017

Application of ultramicroelectrode/microelectrode in fields of energy materials

YAN Kang¹, MENG FanWei¹, WU Feng^{1,2}, CHEN Shi^{1,3} & ZHANG CunZhong^{1,2,3}

¹School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

²National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081, China;

³Beijing Key Laboratory of Environment Science and Engineering, Beijing 100081, China

Primary types and merits of (ultra-)microelectrodes and microelectrode are introduced. Application examples of different types of (ultra-)microelectrodes in the investigation on the instinct electrochemical performance of electrode materials of power sources are exhibited and discussed. The electrochemical performance of different materials, exhibited on (ultra-)microelectrode, classical large area composition electrode and theoretical simulation, respectively, shows that the obvious discrepancy between results acquired on large area composition electrode and (ultra-)microelectrodes and high consistency between results acquired on (ultra-)microelectrodes and theoretical simulation. The reasons are discussed by electrochemical principle in detail. In addition, advantage and disadvantage of each type of (ultra-)microelectrodes are also compared carefully. Moreover, the essentiality and necessity of application (ultra-)microelectrodes in the investigation of instinct electrochemical performance are also analyzed by electrochemical principle. In order to matching the rapid development of fuel cell, scanning electrochemical microscopy is also introduced as smart method for the selection and evolution of electrochemical performance of catalyst of fuel cell. Based on update hybrid electrolyte lithium metal base batteries, the application of micro/nano-ITIES (interface between two immiscible electrolyte solutions), supported by micro/nano- pipette, in the investigation of dynamic performance of Li-ion interface transfer is also introduced as essential method for the evolution on the inner impedance of hybrid electrolyte batteries.

ultramicroelectrode, Li-ion battery, electrolytes, ITIES, fuel cell

doi: 10.1360/N972014-00377