

## 近期热点文章 Latest and Hot Papers

**关键词:** 钠离子电池·层状过渡金属氧化物·空气稳定性

W. Zuo, J. Qiu, X. Liu, F. Ren, H. Liu, H. He, C. Luo, J. Li, G. F. Ortiz, H. Duan, J. Liu, M. Wang, Y. Li, R. Fu, Y. Yang. The Stability of P2-Layered Sodium Transition Metal Oxides in Ambient Atmospheres, *Nat. Commun.*, 2020, 11, 3544.

充放电过程中材料结构的不可逆相变、电极/电解液界面的不稳定性、空气中材料的结构和化学性质变化是钠离子电池层状过渡金属氧化物正极材料亟待解决的三大难题。针对材料在空气中的不稳定性问题,厦门大学杨勇教授课题组采用谱学和电镜表征方法,结合 DFT 计算,得到了 P2 型层状氧化物  $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$  和  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  在潮湿气氛中发生的结构和化学变化过程,并通过数十种正极材料的分析与评估,首次提出并论证了以首圈充电反应电位作为层状钠离子氧化物空气稳定性的判据,为层状钠离子过渡金属氧化物和固体电解质空气稳定性研究提供了重要仪器方法与解决思路。

**关键词:** 固体电解质·离子输运特性·机器学习

L. Zhang, B. He, Q. Zhao, Z. Zou, S. Chi, P. Mi, A. Ye, Y. Li, D. Wang, M. Avdeev, S. Adams, S. Shi. A Database of Ionic Transport Characteristics for Over 29000 Inorganic Compounds, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, DOI: 10.1002/adfm.202003087.

离子传输特性是评估离子导体的关键指标。尽管第一性原理-轻推弹性带方法为当前通用的电化学储能材料离子输运算法,但其复杂的预处理使得自动化计算仍存在挑战。上海大学施思齐教授课题组自主开发了几何构型分析和键价(BVSE)计算融合方法,构建了包括  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  等 29000 余种无机化合物的运输特性数据库,包括离子移动最大自由球半径, BVSE 激活能及其路径能量分布。计算工作是在固体电解质筛选平台 SPSE 框架内进行的(Scientific Data 2020, 7, 151),建立了目前最大的数据库。通过数据库实现数据整合,加速了快离子导体筛选,积累了可用于机器学习的描述符,为大规模研究无机材料中的离子迁移性能铺平了道路。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池·固体电解质离子导电率·场效应加速质子输运

Y. Wu, B. Zhu, M. Huang, L. Liu, Q. Shi, M. Akbar, C. Chen, J. Wei, J. F. Li, L. R. Zheng, J. S. Kim, H.

B. Song. Proton Transport Enabled by a Field-Induced Metallic State in a Semiconductor Heterostructure, *Science*, 2020, 369, 184-188.

固体电解质的离子电导率是决定固体氧化物燃料电池性能的关键因素。中国地质大学(武汉)朱斌教授和宋怀兵副研究员合作的团队利用 p 型半导体  $\text{Na}_2\text{CoO}_2$  和 n 型半导体  $\text{CeO}_2$  构建半导体异质结,通过其整流效应加速质子迁移,使质子电导率较传统钇稳定二氧化锆电解质材料提升了约 3 个数量级。所研制的质子陶瓷燃料电池, 520 °C 时质子电导率达  $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 输出功率达  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时,提高固体电解质的离子电导率,可望降低此类燃料电池的工作温度。

**关键词:** 界面双电层·电场分布·亚纳米级空间分辨率

B. Y. Wen, J. S. Lin, Y. J. Zhang, P. M. Radjenovic, X. G. Zhang, Z. Q. Tian, J. F. Li. Probing Electric Field Distributions in the Double Layer of a Single-Crystal Electrode with Angstrom Spatial Resolution using Raman Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 27, 11698-11702.

双电层结构及其内部电场分布是表界面电化学的基础科学问题。厦门大学李剑锋教授课题组在原子级平整的 Au(111)单晶电极表面自组装系列含有 4,4'-联吡啶信号基团和具有氧化还原活性紫精的分子,根据电化学原位测定信号基团的共振拉曼光谱强度反推界面电场强度;通过精确调控信号基团距离单晶电极表面的位置,得到纵向电场分布。由于信号基团在该系列分子中的步长仅为  $\sim 2 \text{ \AA}$ ,所测得的双电层内电场分布的空间分辨率达到了亚纳米尺度,为深入研究双电层结构提供了全新的研究方法。

**关键词:** 单颗粒电化学·原位暗场光谱·欠电势沉积

S. Hu, J. Yi, Y. J. Zhang, K. Q. Lin, B. J. Liu, L. Chen, C. Zhan, Z. C. Lei, J. J. Sun, C. Zong, J. F. Li, B. Ren. Observing Atomic Layer Electrodeposition on Single Nanocrystals Surface by Dark Field Spectroscopy, *Nat. Commun.*, 2020, DOI: 10.1038/s41467-020-16405-3.

从单颗粒纳米晶水平研究单原子层或亚单原子层的欠电位沉积行为,对于调控金属表面电子结构、制备高效电催化剂至关重要。厦门大学任斌教授课题组发展了高灵敏、高空间分辨率的电化学原

位暗场散射光谱仪器方法,原位表征了单颗粒纳米八面体{111}和纳米立方体{100}基础晶面的欠电位沉积过程,获得了纳米晶单晶面的表面电势分布;根据所测定的散射光谱重构单颗粒电化循环伏安行为,有效排除了双电层充电电流及氧还原等过程的背景干扰,突破了传统电化学方法的测量局限,为深入理解单颗粒纳米晶面上的欠电位沉积机理及其精确调控提供了重要实验支撑.该方法可推广至复杂晶面单颗粒纳米晶,并通过重构伏安行为精准定量不同晶面的面积比.该方法为单颗粒纳米晶层面的电催化基础研究提供了重要研究方法.

**关键词:** 表面电化学·单晶/溶液界面 CO 吸附氧化·电化学原位 video-STM

J. Wei, Y. X. Chen, O. M. Magnussen. Vacancy Dynamics on CO-Covered Pt(111) Electrodes, *Chem. Comm.*, 2020, 56, 8309-8312.

在微观尺度上认识电催化原位环境下 Pt 表面空位缺陷在电极重构过程中的作用,对理性设计与合成高效、高稳定性 Pt 基催化剂具有重要指导意义.中国科技大学陈艳霞教授与德国基尔大学 Olaf Magnuseen 教授合作,采用原位高速扫描隧道显微镜(video-STM),在毫秒时间尺度上首次观测到在电化学环境中 Pt 电极表面的空位缺陷及其动态行为,发现缺陷通常在 Pt 台阶边缘产生,并与表层吸附的高迁移率的 CO 共同作用,在移动和固定两种动力学状态之间以一定速率切换.结果表明, Pt 能与吸附的 CO 发生复杂的动态相互作用,即使在非常温和的条件下, CO 的存在也会引起 Pt(111)单晶面发生一定程度上的结构降解.

**关键词:** 量子点·电化学发光·光谱分辨

Z. Cao, Y. Shu, H. Qin, B. S. X. Peng. Quantum Dots with Highly Efficient, Stable, and Multicolor Electrochemiluminescence, *ACS Cent. Sci.*, 2020, 6, 1129-1137.

电化学发光是目前最先进的体外诊断技术之一,提高电化学发光的效率和信号辨识能力是实现多种疾病标志物同时检测和疾病精准、快速诊断的关键.浙江大学苏彬教授与彭笑刚教授合作,通过对量子点结构和电化学发光条件的优化,实现了 CdSe/CdS/ZnS 核/壳/壳量子点的高效、本征态电化学发光.该量子点的电化学发光效率是相同条件下三联吡啶钌( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ )的 69 万倍.通过调节量子点的尺寸,在 300 nm 的光谱范围内即可实现绿、黄、红三种不同发光波长的量子点的电化学发光光谱和电位分辨.该工作为实现高灵敏、多靶标电化学发光检测提供了极具优势的发光探针.

**关键词:** 胞外电子传递·甲烷氧化·矿物界面

Y. Zheng, H. Wang, Y. Liu, B. L. Zhu, J. H. Li, Y. Y. Yang, W. Qin, L. F. Chen, X. E. Wu, L. Chistoserdova, F. Zhao. Methane-Dependent Mineral Reduction by Aerobic Methanotrophs under Hypoxia, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2020, DOI: 10.1021/acs.estlett.0c00436.

微生物的能量代谢方式与其所处氧化还原环境息息相关.百年来,变形菌门甲烷氧化细菌被认为是一类经典的好氧微生物.近期环境调查却发现它们在缺氧环境中大量存在,然而其能量代谢策略尚不明.基于两类甲烷氧化菌(*Methylomonas* 和 *Methylosinus*),中国科学院城市环境研究所赵峰和郑越研究团队等发现铁矿可以作为替代氧气的电子受体,驱动在缺氧条件下的甲烷氧化过程,并且不同类型铁矿(水铁矿、赤铁矿、磁铁矿)的电子传递驱动能力不同.该研究从电化学的角度解析了“铁矿驱动型甲烷氧化”的电子流过程,揭示了甲烷氧化菌能量代谢新策略.

**关键词:** 有机电合成·C-H 官能团化·光电协同效应

P. Xu, P. Y. Chen, H. C. Xu. Scalable Photoelectrochemical Dehydrogenative Cross-Coupling of Heteroarenes with Aliphatic C-H Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, DOI: 10.1002/anie.202005724.

C-H/C-H 脱氢偶联是合成杂芳烃类药物、天然产物和功能材料的重要途径,但需要过量氧化试剂,且底物范围较窄.厦门大学徐海超课题组将有机光化学与电化学合成相结合,通过光电协同效应将氯离子转化为氯自由基,氯自由基与  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  发生氢原子转移反应将后者转化为烷基自由基,最终通过自由基取代反应实现杂芳烃与  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  的交叉偶联.该光电合成方法不仅避免使用氧化剂,而且适用于多种杂芳烃和具有不同键解离能的  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ,为杂芳烃的官能团化提供了绿色、高效新方法.

**关键词:** 有机电合成·微流控反应器·阴阳极产物偶联反应

Y. Mo, Z. Lu, G. Rughoobur, P. Patil, N. Gershenfeld, A. I. Akinwande, S. L. Buchwald, K. F. Jensen. Microfluidic Electrochemistry for Single-Electron Transfer Redox-Neutral Reactions, *Science*, 2020, 368, 1352-1357.

美国麻省理工学院的 K. F. Jensen 教授和 S. L. Buchwald 教授合作,设计了微流控电化学微反应器,缩短了电生自由基的扩散路径,使得阴阳两极的光生自由基能够进一步产生自由基-自由基交叉偶联反应,从而得到目标产物,克服了传统单一激发电基反应的不足.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)  
编于 2020 年 7 月 27 日