

近期热点文章 Latest and Hot Papers

关键词 固/液界面吸附能·分子电子学测量

C. Zhan, G. Wang, X. G. Zhang, Z. H. Li, J. Y. Wei, Y. Si, Y. Yang, W. Hong, Z. Q. Tian. Single-Molecule Measurement of Adsorption Free Energy at the Solid-Liquid Interface, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, DoI: 10.1002/anie.201907966.

在单分子尺度下测量分子在固/液界面的吸附能是表面科学领域长期以来的目标与挑战. 厦门大学洪文晶教授和杨杨副教授合作, 从分子电子学的视角发展了一种新的测量方法. 研究者们运用自主研发的单分子电学测量仪器, 在研究固/液界面分子吸附行为的过程中, 采用“单分子计数”的实验思路测量了三个模型分子在一系列梯度浓度下的成结概率, 发现不同浓度下的成结概率遵循经典的 Langmuir 模型, 由此提出了可以通过成结概率的测量得到吸附能的新方法. 研究者们利用该方法, 得到了三个分子在固-液界面的吸附能数值, 其结果与理论计算所的吸附能数值高度一致.

关键词 固/液界面·特性吸附·SEI 膜

C. Yan, H. R. Li, X. Chen, X. Q. Zhang, X. B. Cheng, R. Xu, J. Q. Huang, Q. Zhang. Regulating the Inner Helmholtz Plane for Stable Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 9422-9429.

通常认为锂离子溶剂化结构是影响 SEI 膜的关键因素. 北京理工大学黄佳琦教授团队则从锂/溶液界面双电层内亥姆霍兹层中离子特性吸附的角度审视 SEI 膜的形成机制及其对锂离子输运动力学的影响. 结果表明, 硝酸根的特性吸附使其在阴极极化时优先发生还原分解, 生成氮氧掺杂的 SEI 膜, 诱导金属锂的球状生长; 而氟离子或双氟亚胺离子的特性吸附生成的氟掺杂 SEI 膜, 诱导金属锂枝晶的生长.

关键词 固/液界面·锂-氧电池·聚离子液体

Z. Liu, J. Huang, Y. Zhang, B. Tong, F. Guo, J. Wang, Y. Shi, R. Wen, Z. Zhou, L. Guo, Z. Peng. Taming Interfacial Instability in Lithium-Oxygen Batteries: A Polymeric Ionic Liquid Electrolyte Solution, *Adv. Energy Mater.*, 2019, 1901967.

电极/溶液界面稳定性是决定非水溶剂锂-氧电池性能的关键因素. 针对氧气氛围下金属锂负极和电解液间的副反应和锂枝晶生长问题, 长春应用化学所彭章泉课题组在醚类电解液基础上引入聚离子液体, 在金属锂负极表面形成均匀致密离子导电率

高的 SEI 膜, 具有抑制锂枝晶生长所需的力学性能; 同时, 该电解液具有更高的 O_2 溶解度和更强的抗氧化能力, 有利于正极上 O_2 的电化学反应. 该功能性电解液提高了锂-氧电池的电化学可逆性和循环稳定性, 为下一代锂-氧电池研发提供了新视角.

关键词 固/固界面·固态锂离子电池·接触内阻

F. Li, J. Li, F. Zhu, T. Liu, B. Xu, T. H. Kim, M. J. Kramer, C. Ma, L. Zhou, C. W. Nan. Atomically Intimate Contact between Solid Electrolytes and Electrodes for Li Batteries, *Matter*, 2019, 1, 1001-1016.

全固态电解质是锂离子电池安全性的重要解决方案, 然而固/固界面的接触内阻是电池性能的瓶颈. 中国科学技术大学马骋教授及其合作者, 首先通过球差校正透射电镜发现电极材料与固态电解质 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 间存在具有层状结构微量第二相 $0.54Li_2TiO_3-0.46LiTiO_2$, 然后通过外延生长的方法实现了二者之间在原子尺度上充分的固/固接触, 降低了接触内阻, 提高了复合电极的压实密度, 大幅提升了电池性能. 该工作为解决固态电池中电极/固态电解质的接触问题提供了新思路.

关键词 单分子荧光显微镜·缺陷石墨烯·电子转移

Y. Xiao, Y. Su, X. D. Liu, W. L. Xu. Defect-Driven Heterogeneous Electron Transfer between an Individual Graphene Sheet and Electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 5402-5407.

针对晶格缺陷对石墨烯与电极之间电子转移动力学的影响机制问题, 基于单层石墨烯氧化还原导致的自身荧光可逆变化行为, 长春应用化学研究所徐维林课题组在单颗粒水平上实现对缺陷石墨烯与电极之间的电子转移过程进行无标记研究. 结果表明, 中等缺陷密度的石墨烯具有最快的电子转移速率, 且在石墨烯面内不同区域(中间和边缘)表现出较大的电子转移差异性. 利用缺陷密度优化的石墨烯作为氧气传感器材料, 获得了具有高响应性能、低成本电化学氧气传感器. 该工作证实了石墨烯异相电子转移动力学的构效关系, 为石墨烯的优化利用提供了有效思路.

关键词 原位和频共振光谱·生物质电催化机理

N. Zhang, Y. Zou, L. Tao, W. Chen, L. Zhou, Z. Liu, B. Zhou, G. Huang, H. Lin, S. Wang. Electrochemical Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural on Nickel Nitride/Carbon Nanosheets: Identified Pathway by *In Situ* Sum Frequency Generation Vibrational Spec-

troscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201908722.

生物质电催化反应机理研究对于有效利用生物质、实现环境可持续发展具有重要意义。湖南大学王双印教授团队发展了电化学原位和频共振光谱技术,研究了碳层包覆的氮化镍催化剂($\text{Ni}_3\text{N}@C$)电催化氧化 5-羟甲基糠醛制备 2,5-呋喃二甲酸的反应机理,观测到了反应中间物 HMFCFA 的特征峰,从实验上证实了以前关于该反应机理的推测。电化学原位和频共振光谱技术有望在双电层结构和电化学反应机理研究中发挥重要作用。

关键词:原位红外光谱·界面电催化·甲酸氧化

W. Chen, A. Yu, Z. J. Sun, B. Q. Zhu, J. Cai, Y. X. Chen. Probing Complex Electrocatalytic Reactions using Electrochemical Infrared Spectroscopy, *Curr. Opin. Chem.*, 2019, 14, 113-123.

电化学原位红外光谱技术是定性定量研究电极/电解质溶液界面性质及其动态变化规律的有效工具。然而,对原位红外光谱数据的错误解读,会造成对反应机理与动力学的错误理解。在该综述中,以甲酸氧化等有机小分子氧化反应为例,中科大陈艳霞教授详细地总结了:(1) 电化学原位红外光谱的定性方法学基础,(2) 根据原位谱学电化学数据解析复杂反应体系特定反应途径的动力学参数,(3) 通过红外光谱数据的定量分析来判断反应机理以及避免相关的数据分析误区,为电化学原位红外光谱定量研究电催化反应机理与动力学提供了借鉴。

关键词:电有机合成·C-H 键活化·氧化膦酰化

Z. J. Wu, F. Su, W. Lin, J. Song, T. B. Wen, H. J. Zhang, H. C. Xu. Scalable Rhodium (III)-Catalyzed Aryl C-H Phosphorylation Enabled by Anodic Oxidation Induced Reductive Elimination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201909951.

由于金属催化剂易被有机膦试剂毒化,过渡金属催化的 C-H 键直接膦酰化反应仍极具挑战性。厦门大学徐海超教授与温庭斌教授、张慧君副教授团队合作发展了一种电化学促进的铑催化 C-H 键膦酰化新方法,实现了 C-H 键与二芳基氧化膦的偶联反应,不仅避免使用过量昂贵银盐,而且具有较好的底物适用范围。研究发现,C-P 键的形成经过了一个铑中间体的阳极氧化诱导还原消除过程,与传统 Rh(III)/Rh(I)的催化循环迥异。该机理为发展新型铑催化剂提供了理论和实验指导。

关键词:OER 反应·p-n 结增强电催化活性

K. He, T. T. Tsega, X. Liu, J. Zai, X. H. Li, X. Liu, W. Li, N. Ali, X. Qian. Utilizing the Space-Charge Region of the FeNi-LDH/CoP p-n Junction to Promote Performance in Oxygen Evolution Electrocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 11903-11909. 功函数不同的半导体接触并达到热力学平衡时,界面处产生内建电场(p-n 结),可调控电催化剂的活性。上海交通大学的钱雪峰教授团队证实了这一理论推断。在柔性碳布上设计并构筑了由 p 型 CoP 阵列和 n 型 FeNi-LDH 纳米片组成的半导体 p-n 结(FeNi-LDH/CoP/CC),发现碱性条件下该异质结表现优异的 OER 催化活性;谱学方法证实 p 型半导体 CoP 一侧荷负电荷,而 n 型半导体 FeNi-LDH 一侧呈正电状态;密度泛函理论计算表明该半导体 p-n 结中带正电的 n 型半导体 FeNi-LDH 可以促进 OH^- 的吸附,提高其对 OER 的催化活性。p-n 结增强电催化活性的现象为高效催化剂的设计和构筑提供了新思路。

关键词:电催化剂·过度金属氧化物·研究范式

A. Bonnefont, A. S. Ryabova, T. Schott, G. Kéran-guéven, S. Y. Istomin, E. V. Antipov, E. R. Savinova, Challenges in the Understanding Oxygen Reduction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides, *Curr. Opin. Chem.*, 2019, 14, 23-31.

以过渡金属氧化物为基础开发的非贵金属氧还原催化剂,有潜力成为碱性燃料电池以及金属-空气电池新一代的阴极反应催化剂。然而,尽管不断有新型过渡金属氧化物用于电催化氧还原与氧析出反应,人们对于这一类催化剂的“构-效”关系仍缺乏足够深刻的认识。在本综述中,作者详细总结了当前研究过渡金属氧化物上氧还原反应机理以及催化剂“构-效”关系方面所遇到的挑战以及亟需解决的科学问题,包括:(1) 正确的反应活性评价标准;(2) 催化剂固有的物理、化学性质对反应活性的影响;(3) 各种测试条件对活性评价的影响;(4) 氧还原与氧析出反应机理的相关研究进展。这篇文章为进一步优化过渡金属氧化物催化剂性能提出了重要参考,也给正确评价反应活性从而正确理解反应制约因素等做出了规范。

詹东平

(厦门大学化学化工学院)

编于 2019 年 9 月 20 日