

# Journal of Electrochemistry

---

Volume 26

Issue 1 *Special Issue: Experimental and Computational Methods for Electrochemical Interface and Reactions*

---

2020-02-28

## Latest and Hot Papers

Dong-ping ZHAN

*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,, dpzhan@xmu.edu.cn*

---

### Recommended Citation

Dong-ping ZHAN. Latest and Hot Papers[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 156-158.

DOI: 10.61558/2993-074X.1001

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/2>

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:**有机电合成·自由基电化学·杂环化合物

P. Xiong, H. C. Xu. Chemistry with Electrochemically Generated N-Centered Radicals. *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52, 3339-3350.

有机电合成是电化学的重要分支科学,电生自由基反应已成为合成杂环化合物的重要途径.相比于碳自由基化学,氮自由化学研究相对缺乏,主要是缺少便捷、通用的氮自由基形成方法.厦门大学徐海超教授课题组以稳定易得的 N-H 键为氮自由基前驱体,采用电氧化反应高效可控地生成氮自由基,利用该活性中间体实现了系列传统方法难以进行的高选择性电氧化偶联反应,为多种重要杂环结构提供高效、绿色合成新路线.该综述对电生氮自由基反应研究进行了系统总结,阐释了电氧化形成氮自由基的原理、方法及其在合成化学中的应用.

**关键词:**电荷传输机理·钙钛矿量子点·量子干涉

H. Zheng, S. Hou, C. Xin, Q. Wu, F. Jiang, Z. Tan, L. Lin, W. He, Q. Li, J. Zheng, L. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Shi, X. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, C. Lambert, W. Hong. Room-temperature Quantum Interference in Single Perovskite Quantum Dot Junctions, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 5458.

研究纳米尺度下钙钛矿材料电子运输的独特效应,对设计高性能钙钛矿器件具有重要指导意义.然而,在单个晶胞层面上研究钙钛矿材料的量子效应仍存在挑战.厦门大学洪文晶教授团队依托自主研发的具有皮米级位移调控精度的科学仪器,实现了钙钛矿单个晶胞上距离仅 5 埃米的不同连接点之间的电荷运输测试,并观测到接近一个量级的电导增强现象,该现象源于电荷运输经由纳米尺度钙钛矿材料时发生的量子干涉效应.该研究工作将量子干涉研究体系拓展至钙钛矿材料领域,并开辟基于量子效应的新型钙钛矿光电器件的全新研究领域.

**关键词:**二维材料·边缘缺陷·针尖增强拉曼光谱

T. X. Huang, X. Cong, S. S. Wu, K. Q. Lin, X. Yao, Y. H. He, J. B. Wu, Y. F. Bao, S. C. Huang, X. Wang, P. H. Tan, B. Ren. Probing the Edge-Related Properties of Atomically Thin MoS<sub>2</sub> at Nanoscale, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 5544.

二维材料中尺度仅为数纳米甚至单原子的缺陷会极大地改变材料的结构和电子性质,从而影响其应用.在大气下高空间分辨地表征缺陷的晶格结构与电子性质,有助于获取明确的构效关系,对有效地

进行缺陷工程化,并优化应用具有重要意义.厦门大学任斌教授和中科院半导体研究所谭平恒研究员紧密合作,通过针尖增强拉曼光谱(TERS)对薄层 MoS<sub>2</sub> 一维缺陷(边缘、台阶和褶皱等)进行高空间分辨的成像,获得了互相关联的 AFM 形貌与 TERS 光谱信息,系统研究了不同缺陷位的结构与电子性质.通过 TERS 成像获得边缘缺陷导致的晶格及能带重构范围.利用对缺陷结构和电子性质敏感的拉曼振动模的谱峰位移,发展出可以区分不同类型的 MoS<sub>2</sub> 边缘(zigzag 和 armchair)的方法.该工作可以进一步推广到其他二维材料,从而有效地指导缺陷设计和材料应用.

**关键词:**壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱·ORR 反应机理·高指数 Pt(hkl)单晶

J. C. Dong, M. Su, V. Briega-Martos, L. Li, J. B. Le, P. Radjenovic, X. S. Zhou, J. M. Feliu, Z. Q. Tian, J. F. Li. Direct *in Situ* Raman Spectroscopic Evidence of Oxygen Reduction Reaction Intermediates at High-Index Pt(hkl) Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 715-719.

高指数单晶表面往往具有不同程度的台阶和平台原子密度,具有更为优异的氧还原活性.在分子水平实时揭示模型单晶表面电催化反应机理对高效催化剂的设计具有重大意义.厦门大学李剑锋教授和西班牙阿里坎特大学 Juan Feliu 教授课题组合作,利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)技术,原位获得高指数 Pt(211)和 Pt(311)两个晶面上的 ORR 反应关键中间物种 OOH 和 OH 的直接拉曼光谱证据,并通过相应的氘代以及氧 18 同位素取代实验确认谱峰.结合 DFT 理论分析,找到了 Pt(311)的 ORR 活性弱于 Pt(211)晶面的原因在于 OOH 物种在 Pt(311)表面相对较高的吸附能,这将为高活性 ORR 催化剂的设计提供指导.

**关键词:**纳米孔电化学·DNA 单碱基损伤检测·单分子界面·限域空间

J. Wang, M. Y. Li, J. Yang, Y. Q. Wang, X. Y. Wu, J. Huang, Y. L. Ying, Y. T. Long. Direct Quantification of Damaged Nucleotides in Oligonucleotides Using an Aerolysin Single Molecule Interface, *ACS Cent. Sci.*, 2020, DOI: 10.1021/acscentsci.9b01129.

纳米孔电化学(nanopore electrochemistry)通过纳米孔道界面,如自组装构建的单分子界面,对单个分析物实现电化学精准识别与检测.目前,借助工具酶,纳米孔电化学已实现对单链 DNA(ssDNA)

的测序工作,然而对单个碱基损伤和修饰的非标记、无酶测量仍缺乏有效方法.南京大学龙亿涛教授团队通过设计 Aerolysin 纳米孔测量界面,仅改变该单分子界面上 238 点位的赖氨酸(K)为谷氨酰胺(Q),构建了目前碱基分辨性能最优的 K238Q 纳米孔界面,将纳米孔道空间限域作用增强了两个数量级,实现在无需标记的条件下对混合样品中单个随机 DNA 序列上三种损伤碱基(I, °G, °C)的单分子精准分辨和定量测定,准确率高达 100%. 该纳米孔道界面具有一定的普适性,为设计突破测量极限的高灵敏新型纳米孔道界面提供了新思路.

**关键词:** 电化学发光·光学干涉·纵向空间分辨

Y. Wang, W. Guo, Q. Yang, B. Su. Electrochemiluminescence Self-Interference Spectroscopy with Vertical Nanoscale Resolution, *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/jacs.9b12833.

纵向空间分辨对于研究电化学发光(ECL)的机理和发展基于 ECL 的免疫分析技术具有非常重要的意义.浙江大学苏彬课题组报道了一种电化学发光自干涉光谱技术(ECLIS),这种方法具有纳米级的纵向空间分辨率.对于固定在电极表面的 ECL 单分子层,ECLIS 可以测量单分子层与电极之间的距离,具有几个纳米的纵向空间分辨率.而对于溶液相的 ECL,ECLIS 则可以测量电极表面发光层的厚度,能够分辨出不同反应路径 ECL 发光层厚度的差异.该工作为 ECL 纵向空间分辨的研究提供了一种新途径.

**关键词:** 电催化氢氧化·碱性电解液·氮杂镍纳米晶

T. Wang, M. Wang, H. Yang, M. Xu, C. Zuo, K. Feng, M. Xie, J. Deng, J. Zhong, W. Zhou, T. Cheng, Y. Li. Weakening Hydrogen Adsorption on Nickel via Interstitial Nitrogen Doping Promotes Bifunctional Hydrogen Electrocatalysis in Alkaline Solution, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 64, 3522-3529.

碱性电解液中非贵金属基氢氧化(HOR)电催化材料的匮乏严重制约了碱性燃料电池的发展.镍是目前唯一一种有效的非贵金属基 HOR 电催化材料,但它对反应中间体  $H^*$  的吸附过强,性能并不理想.苏州大学李彦光教授和程涛教授合作,通过将氮元素可控地引入到六方金属镍晶格的间隙位中,削弱催化剂表面对  $H^*$  的吸附能,降低  $H^*$  和  $OH^*$  结合生成水的反应能垒,在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 中实现了几乎可以和 Pt/C 媲美的优异氢氧化电催化性能,同时展现出良好的 CO 耐受性.该工作为碱性电解液中非贵金属基 HOR 电催化材料的设计提供一种新思路.

**关键词:** CO 电催化还原·高选择性制乙烯

R. X. Chen, H. Y. Su, D. Y. Liu, R. Huang, X. G. Meng, X. J. Cui, Z. Q. Tian, D. H. Zhang, D. H. Deng. Highly Selective Production of Ethylene by

Electroreduction of Carbon Monoxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 154-160.

发展高选择性、条件温和的乙烯制备方法是非常迫切且极具挑战的.中科院大连化物所邓德会研究员团队在优化铜基催化剂的基础上,通过调节电极的疏水性来增加 CO 的扩散速率,有效促进了 CO 分子在铜基催化剂表面的 C-C 偶联过程.利用  $H_2O$  作还原剂,在常温常压温和条件下实现了 CO 高选择性地电催化生成乙烯.CO 电催化还原到乙烯的法拉第效率高达 52.7%. 相比于传统费托合成,该过程没有  $CO_2$  的生成,基于 CO 转化计算,生成乙烯的选择性在 70%左右,这打破了费托合成中  $C_2$  产物 30%的选择性限制.该工作为高选择性、低能耗地通过一氧化碳制备乙烯提供了新思路.

**关键词:** 二氧化碳氢化· $C_2$  产物·金属有机框架

L. Z. Zeng, Z. Y. Wang, Y. K. Wang, J. Wang, Y. Guo, H. H. Hu, X. F. He, C. Wang, W. B. Lin. Photoactivation of Cu Centers in Metal-Organic Frameworks for Selective  $CO_2$  Conversion to Ethanol, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 1, 75-79.

将二氧化碳转换成乙醇一直受到科研界广泛关注但极富挑战.厦门大学汪骋教授课题组在前期工作中发现一价铜可协助产生乙醇(Nature Catalysis, 2019, 2, 709-717),但一价铜在反应条件下难以长期稳定,会逐渐转变为零价铜.他们设计了基于 MOF 载体的具光敏基团的铜中心催化剂,通过光诱导铜中心的单电子转移再生一价铜,用弱光照实现了反应条件下催化剂的稳定.这项工作不仅展示了 MOF 作为载体的优势,同时也为二氧化碳氢化到乙醇带来了新的认识.

**关键词:** 碳基负极储钠机理·多活性位点·相转变

Y. Lu, J. Liang, Y. Hu, Y. Liu, K. Chen, S. Deng, D. Wang. Accurate Control Multiple Active Sites of Carbonaceous Anode for High Performance Sodium Storage: Insights into Capacitive Contribution Mechanism, *Adv. Energy Mater.*, 2020, 1903312.

多活性位点的引入是提升碳基负极材料储钠性能的有效策略之一.然而,储钠过程中所对应的活性位点相转变机理仍然是值得探究的问题.华中科技大学王得丽团队采用一步超交联聚合法获得了噻吩/吡咯微孔共聚物,进而衍生出超高比表面积( $> 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )和 N,S 共掺杂的微孔碳材料.通过精确调控活性位点分布,深入探究了储钠贡献机制.通过不同低截止电位下的 CV 测试发现其储钠机理可细分为高电位(0.8~3.0 V)的法拉第电容贡献,中电位(0.3~0.8 V)的微孔吸附贡献以及低电位(0.01~0.3 V)的碳层嵌入式贡献;利用不同电位下的 ex-EIS 和 ex-XPS 探究了储钠过程中活性位点发生相转变的具体过程,通过拟合不同扫描速率下的 CV 曲线发现其容量贡献机制,解释了其优异的倍率、循环性能.该研究为发展兼具高容量、长循

环的碳基钠离子电池负极提供新的思路。

**关键词:** 钠离子电池·晶相稳定性·离子迁移率

X. Liu, W. Zuo, B. Zheng, Y. Xiang, K. Zhou, Z. Xiao, P. Shan, J. Shi, Q. Li, G. Zhong, R. Fu, Y. Yang. P2-Na<sub>0.67</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: Cost-Effective, Stable and High-Rate Sodium Electrodes by Suppressing Phase Transitions and Enhancing Sodium Cation Mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201911698. Mn<sup>3+</sup> 的 Jahn-Teller 效应导致 P2 型 Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> 材料在充放电过程中发生 P2-P2' 相变, 降低了 Na<sup>+</sup> 迁移率, 并在循环过程中导致颗粒破裂、结构缺陷和材料非晶化等问题. 针对以上问题, 杨勇教授课题组将廉价元素 Al 引入 Na<sub>0.67</sub>MnO<sub>2</sub>, 抑制 Mn<sup>3+</sup>-Jahn-Teller 中心的形成, 发现 Na<sub>0.67</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> 化合物表现出

最优异的电化学性能. 当电流密度为 12 mA·g<sup>-1</sup> 时, 其在 1.5~4.3 和 2.0~4.0 V 电压范围比容量分别达到 193 和 175 mAh·g<sup>-1</sup>, 而且具有优异的循环稳定性. 在 480 mAh·g<sup>-1</sup> 的电流密度下其 200 次的循环容量保持率高达 84%. 同步辐射 XRD 和固态核磁结构表征结果表明, Al 的引入能稳定材料循环过程的晶相结构、防止充放电时多重双相结构转变, 因此表现出优异的电化学性能.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)

编于 2020 年 1 月 21 日