



中国科大开发出镧系金属卤化物基固态电解质新家族

近日，中国科学技术大学姚宏斌课题组、李震宇课题组与浙江工业大学陶新永课题组合作，设计开发出镧系金属卤化物基固态电解质新家族 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ln}_z\text{Cl}_3$ (Ln为镧系金属元素，M为非镧系金属元素)。得益于镧系金属元素的低电负性，以及金属氯化物良好的耐氧化性和可变形性，镧系金属卤化物基固态电解质可直接与锂金属负极和三元正极匹配，实现无任何电极修饰且室温可运行的全固态锂金属电池。相关研究成果以《A LaCl_3 -based lithium superionic conductor compatible with Li metal》为题，于4月5日发表在《Nature》杂志上。

金属卤化物固态电解质 (Li_xMCl_6 , M为金属元素) 因其宽电化学窗口、良好的室温电导率和不错的可变形性，展现出比氧化物/硫化物固态电解质更好的高电压氧化物正极适配性。2018年以来，基于 Li_3YCl_6 、 Li_3InCl_6 和 Li_3ScCl_6 等金属卤化物固态电解质的全固态锂电池实现了搭载钴酸锂、镍钴锰等4 V级正极的长循环，引起了广泛关注。然而，目前报道的大多数 Li_xMCl_6 金属卤化物固态电解质采用易被还原的金属元素构建传导框架，导致对锂金属不稳定，只能采用高电位的锂合金，限制了高能量密度全固态锂金属电池的开发。同时，传统的 Li_xMCl_6 晶格中氯离子是六方或立方紧密堆积，其空间体积较小，对锂离子的传导有一定限制，使其电导率大多在1 mS/cm。因此，开发对锂金属负极稳定的新型快离子导体框架结构是发展高比能全固态锂金属电池面临的关键挑战。

针对以上问题，团队成员发现，以 LaCl_3 为代表的镧系金属卤化物 LnCl_3 (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm等) 晶格中氯离子呈非紧密堆积形式，天然存在丰富的一维大尺寸孔道，适合锂离子的高速传输，并可通过镧空位形成连续的三维传导。分子动力学的模拟预测表明，具有独特非密堆积氯离子排列方式的 LaCl_3 框架可实现13.8 mS cm^{-1} 的室温离子电导率。团队成员选择高价离子掺杂策略来制造镧空位，得益于大尺寸高速离子通道和相邻通道间超强的交换作用，优化的 $\text{Li}_{0.388}\text{Ta}_{0.438}\text{La}_{0.475}\text{Cl}_3$ 表现出3.02 mS cm^{-1} 的高室温离子电导率和0.197 eV的低活化能，优于传统氧化物和最近报道的卤化物固态电解质，可与部分硫化物电解质相媲美。镧的低电负性和梯度界面层的形成赋予了 LaCl_3 基电解质对锂金属良好的稳定性，组装的锂金属对称电池以0.2 mA cm^{-2} 的电流密度和1 mAh cm^{-2} 的面容量可稳定循环5000小时以上。基于此，组装的全固态锂金属原型电池无需负极垫层和正极包覆等额外的常用界面稳定手段，即可实现室温下百圈以上的循环。此外，团队成员还发现，镧系金属卤化物可容纳大量异种非镧系金属元素，且在此状态下仍能保持快离子传输的 UCl_3 晶型结构特征。这个性质赋予了镧系金属卤化物框架极强的可拓展性，使镧系金属卤化物固态电解质 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ln}_z\text{Cl}_3$ 在未来通过合理的元素设计，具备实现更高界面稳定性、更快离子传导和更廉价原料成本的巨大潜力。具备 UCl_3 晶型特征结构的镧系金属卤化物固态电解质 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ln}_z\text{Cl}_3$ 将成为如硫化物中LGPS结构、氧化物中LLZO结构的一个全新的电解质家族。



研究进展

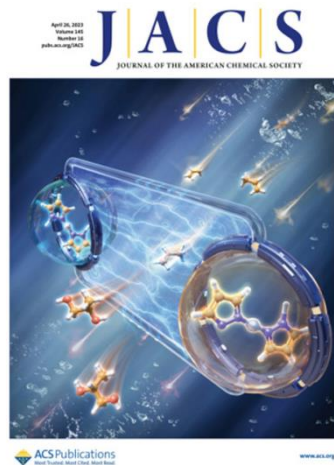
中国科大在低温结晶机理研究中取得新进展

中国科大物理学院、合肥微尺度物质科学国家研究中心徐宁教授研究组与复旦大学物理系谭鹏教授研究组合作，在低温结晶机理的相关研究中取得重要进展，相关成果2023年4月25日在线发表于《物理评论快报》（Physical Review Letters）。

结晶是复杂的非平衡动力学过程，其中包含了多种局域结构的时空演化。厘清各种结构之间的竞争、探讨促进和阻碍晶体生长的因素一直以来都是备受关注的前沿研究内容。经典成核理论给出了结晶成核的热力学图像，然而，近年来的研究表明，经典成核理论适用于结晶温度至动力学旋节线温度的“高温”区间，成核过程伴随着显著的粒子扩散运动。在动力学旋节线温度以下的“低温”区间，由于粒子扩散运动减慢，与晶体构型不匹配的二十面体结构也参与到了成核过程中，这些都是不利于成核的因素，因此，人们有理由认为晶体生长速率会变慢。然而，研究表明晶体生长速率反倒会在低于动力学旋节线温度的时候达到最大。此外，随着温度进一步降低至玻璃化转变温度附近，玻璃化会强烈阻碍晶体成核生长。因此，扩散、结构阻挫、玻璃化转变等因素的相互作用和竞争使得“低温”区间的结晶更加复杂混乱，缺乏一个清晰的图像。

徐宁教授和谭鹏教授的合作团队运用分子动力学模拟，细致深入地探讨了“低温”区间的早期成核过程，发现了两个特征温度，这两个温度把整个温度区间划分为三个部分。较高的特征温度 T_d 对应于最大的成核速率，在高于该特征温度的温度区间内，成核主要以粒子扩散的模式发展演化。在低于 T_d 的温度区间内，成核以非扩散的模式进行，结晶前驱体（晶体粒子的“前身”，局域结构较有序的粒子）的数量达到饱和，同时，二十面体结构随着温度的下降而增多，当达到较低的特征温度 T_p 的时候，二十面体结构形成逾渗，表明玻璃化开始阻碍成核。在 T_p 和玻璃化温度 T_g 之间，由于玻璃化的阻碍，成核速率随温度降低而快速下降，但是由于粒子的振动仍然能够推动前驱体向晶体演化，结晶依旧可以缓慢进行。在低于 T_g 的温度区间，由于粒子的振动太弱，结晶在可观测的时间范围内几乎不再进行。该工作给出了迄今为止低温结晶最为完整和清晰的图像，表明最大成核速率是二十面体结构与前驱体之间平衡的结果，并且厘清了多种结构和动力学之间相互影响、相互竞争的复杂关系。

中国科大在丙烯电催化氧化制1,2-丙二醇领域取得新进展



图注：2023年J. Am. Chem. Soc. 杂志145卷第16期封面

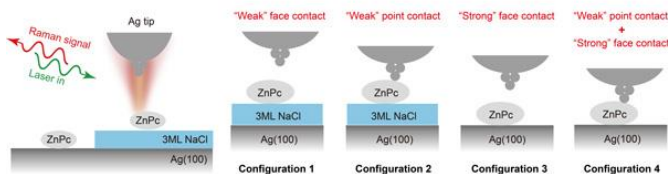
近日，中国科学技术大学耿志刚副教授等人在丙烯电催化氧化制1,2-丙二醇领域取得新进展。研究人员通过构筑一种具有可逆动态互变结构的分子催化剂，打破对关键中间物种的线性标度关系（scaling relationship），实现对丙烯高效电催化氧化制1,2-丙二醇过程。相关成果发表在《美国化学会》期刊（J. Am. Chem. Soc., 2023,145(16), 9104-9111），且被选为当期封面文章。

在本工作中，研究人员设计出一种具有可逆动态互变结构的吡唑银分子催化剂。由于N-H和氧物种 *OH 之间的氢键作用，具有吡咯N-H结构的吡唑银催化剂对氧物种 *OH 具有较强的吸附，促进水解离生成 *OH ；吡咯N-H结构易于发生去质子化，形成H空位导致氢键作用消失。具有H空位结构的吡唑银催化剂对氧物种 *OH 的吸附减弱，进而加速 *OH 与丙烯耦合。随后，H空位与质子氢复合，重新形成具有吡咯N-H结构的吡唑银。吡唑银催化剂结构的动态互变使其具有可变的 *OH 吸附能，进而打破对 *OH 吸附能的线性标度关系，有效提升丙烯电催化氧化制1,2-丙二醇活性。性能评估表明，在施加相对于银/氯化银电极为2.0 V的工作电位下，吡唑银催化剂生成1,2-丙二醇的产率高达 $288.9 \text{ mmol gc}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，比迄今为止报道的最优电催化剂性能高一个数量级。



研究进展

中国科大揭示针尖增强拉曼光谱中的化学增强效应新机制



图注：单分子TERS实验示意图和四种不同的分子局域接触环境。

近日，中国科学技术大学董振超研究小组在探究针尖增强单分子拉曼光谱的化学增强与猝灭机制方面取得新进展。相关成果作为热点文章发表在《Angew. Chem. Int. Ed.》上。

2013年，董振超研究小组首次在超高真空和液氮温度下展示了亚纳米分辨的单分子拉曼成像技术[Nature 498, 82 (2013)]，通过针尖局域电磁场调控将具有化学识别能力的光学成像空间分辨率提高到了一个纳米以下（~0.5nm）。这一结果在一定程度上颠覆了当时人们对于光学成像分辨率和光场局限性的固有认知，极大推动了针尖增强技术和相关纳米光子学领域的发展。在此基础上，2019年，该研究小组通过发展液氮条件下工作的低温超高真空针尖增强拉曼光谱（tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS）系统，进一步对针尖尖端高度局域的等离激元场进行精细调控，将空间分辨率提高到了1.5 Å的单个化学键识别水平，并基于这项技术提出了一种重构分子化学结构的新方法³⁴埃级分辨的扫描拉曼显微术[National Science Review 6, 1169–1175 (2019)]。

最近，为了深入探究化学效应对拉曼信号的影响机制，该研究小组利用所发展的高分辨TERS技术，通过精心设计和构建四种不同的清晰明确的单分子局域接触环境，探究了单个ZnPc酞菁分子在不同接触环境下的拉曼响应，并结合理论计算揭示了基态电荷转移引起的TERS增强以及界面动态电荷转移诱导的拉曼猝灭的新机制。

该工作不仅为理解化学效应诱导的TERS/SERS增强与猝灭现象提供了新的视角，澄清和深化了人们对化学增强机制的认识，而且展示了一种通过针尖-分子原子级点接触增强拉曼信号的方法，将对本征拉曼信号微弱的分子（例如生物分子）的化学探测和识别具有重要意义。

中国科大在电催化乙炔半加氢研究中取得新进展

近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心和化学物理系曾杰教授研究团队与电子科技大学材料与能源学院夏川教授、郑婷婷研究员团队合作，研发了配位不饱和铜纳米点催化剂，实现了高活性电催化乙炔半加氢制乙烯并用于乙烯纯化。相关成果发表在《自然·通讯》上。

研究人员通过原位电还原的方法合成了铜纳米点作为电化学乙炔半加氢的催化剂，在纯乙炔气流下评估催化剂活性时发现，在较宽的电流密度范围内，配位不饱和铜纳米点催化剂对乙烯的法拉第效率均超过90%，并在-350毫安每平方厘米的电流密度下达到最高值95.6%。随着反应电位的增加，乙烯偏电流密度逐渐增加，在-0.79伏（相对标准氢电极）时，达到峰值-452.1毫安每平方厘米。此外，通过原位电化学微分质谱发现，配位不饱和铜纳米点催化剂具有更正的产乙烯起始电位。

膜电极反应器具有电阻低、能耗低、结构紧凑等优点，在实际气相反应中具有广阔的应用前景。因此，研究人员设计了一种膜电极反应器用于持续制备聚合级乙烯。在电极面积为25平方厘米的膜电极反应器中，在10~50标准立方厘米每分钟的不同气体流速下，配位不饱和铜纳米点催化剂均能将0.5%乙炔杂质完全转化为乙烯。此外，随着流速的增加，乙烯的选择性呈上升趋势，当流速大于20毫升每分钟时，乙烯的选择性保持在90%以上；当流速为50毫升每分钟时，乙烯的选择性达到93.6%。值得注意的是，研究人员成功在50标准立方厘米每分钟的流速下（对应空速 1.35×10^5 毫升每克催化剂每小时）连续纯化粗乙烯合成聚合级乙烯130小时，并且几乎没有性能衰减（剩余乙炔低于百万分之一，全池电压保持在-1.89伏特）。

该工作通过催化剂的开发、反应机理的研究以及反应器的设计，实现了高效率乙炔除杂制备聚合级乙烯，为未来电催化乙烯纯化高纯催化剂的设计带来了启发。