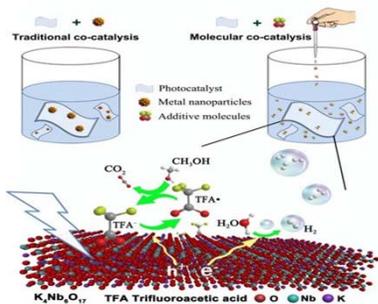


## 研究进展

中国科大光催化产氢新型助催化剂  
研究取得重要进展

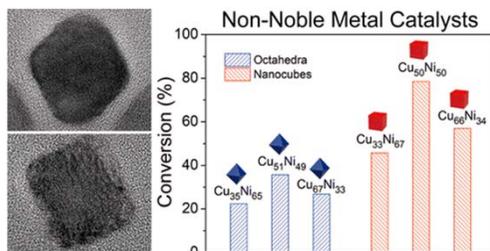
近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室谢毅教授团队吴长征教授研究组,与罗毅教授团队张群教授研究组合作,发展出全新水溶性小分子助催化剂以加速光生空穴转移,实现了光催化产氢性能的大幅提升,从而为摆脱目前广泛使用的贵金属助催化剂提出了新的解决途径。相关研究成果10月21日在线发表于《自然·通讯》(Nature Comm. 2015, 6, 8647)。

研究组突破了传统观点认为高效助催化剂大多集中于固相贵金属的局限,首次发现水溶性小分子三氟乙酸(TFA)是一类全新、高效的分子助催化剂。他们创新性地发现TFA存在可逆氧化还原电对,并且在光催化环境中表现出高度的可逆性,这为传递光生载流子提供了新的思路。分子助催化剂TFA通过自身氧化还原电对实现了分子间快速的自由基反应,加速了空穴的快速转移。在铌酸钾二维纳米材料高比表面积优势的基础上,成功将光催化产氢性能提高了32倍。核磁共振、元素分析、原位电子自旋共振等系列表征证实了铌酸钾价带的光生空穴与吸附的TFA阴离子反应能产生高活性的TFA自由基;同时TFA自由基转移空穴至甲醇分子,从而实现铌酸钾二维纳米材料催化体系中电子-空穴对的高效分离。其合作者张群教授研究组研究生张雷采用超快瞬态吸收光谱和稳态/瞬态荧光光谱等测量手段,刻画了该模型体系中与空穴陷阱态和电子陷阱态密切相关的光生载流子动力学行为和机制,从而证实了水溶性小分子助催化剂策略的合理性和有效性。超快动力学分析表明TFA添加后铌酸钾纳米片光生电子的寿命提高了近3倍,揭示出小分子助催化剂诱导的高效空穴转移和电子-空穴对分离是该体系光催化性能大幅提高的根本原因。小分子助催化剂策略的提出,有望摆脱传统贵金属助催化剂体系,为设计廉价、高效的光催化体系开辟新途径。

非贵金属纳米催化剂的研制  
取得重要进展

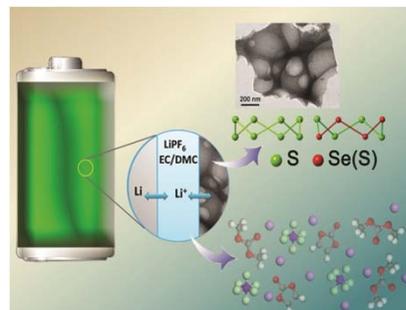
近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室和化学与材料科学学院的曾杰教授课题组在非贵金属纳米催化剂CuNi合金纳米晶研制上取得重要进展。研究人员通过一步合成法中使用吗啉硼烷作为还原剂,成功制备了CuNi合金八面体和立方体,并在A<sup>3</sup>偶联反应中研究了CuNi合金晶面和组分与其催化性能之间的构效关系,实验结果表明Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>立方体的催化活性明显高于其它晶面和组分的CuNi合金纳米晶。结合理论计算,研究人员发现Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>立方体的高活性源于表面能和催化活性位点的竞争机制。该成果以“Ratio-Controlled Synthesis of CuNi Octahedra and Nanocubes with Enhanced Catalytic Activity”为题发表在《美国化学会志》杂志上[J. Am. Chem. Soc. 2015, 137 (44), pp 14027–14030]。

研究人员利用富氢试剂吗啉硼烷在分解过程中快速产氢的特性,通过调节反应动力学分别合成了CuNi合金八面体和立方体纳米晶。在A<sup>3</sup>偶联反应中,暴露出{100}晶面的CuNi合金立方体催化活性高于暴露出{111}晶面的八面体,且催化活性对于合金组分呈现出火山模型。结合密度泛函理论,研究人员发现在同一组分下,{100}晶面的表面能高于{111}晶面的表面能,导致立方体的催化活性高于八面体。在相同晶面下,纳米晶的表面能随Cu比例的降低而升高,并且表面能与催化活性成正相关关系;然而在催化过程中,由于Cu提供A<sup>3</sup>偶联反应的催化活性位点,当Cu比例过低时,催化剂中活性位点大大减少,导致催化活性的降低。因此火山模型的形成是由于合金纳米晶催化剂表面能与催化活性位点竞争的结果。该项研究对设计和开发表面晶面和组分可控的非贵金属纳米晶具有指导意义。



不同组分CuNi八面体和立方体纳米晶在A<sup>3</sup>偶联反应中的催化性能

## 硒硫固溶体在锂硫电池应用取得新进展



中国科学技术大学钱逸泰、朱永春课题组发展了一种新型的锂硫电池正极材料--硒硫固溶体。研究人员从价格低廉的商业硫粉、硒粉出发,基于两者的二元相图,将其与实验组前期制备的多孔碳复合,得到比例不同的富硫S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>/C(x ≈ 0.1, 0.08, 0.06, 0.05)复合物。研究表明,所制备的S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>/C复合材料在碳酸酯电解液中仍表现出优异循环稳定性及倍率性能:在0.5 A g<sup>-1</sup>电流密度下循环500圈,比容量仍保持在1105 mA h g<sup>-1</sup>;即使在20 A g<sup>-1</sup>高电流密度下,比容量达到617 mA h g<sup>-1</sup>。通过液相拉曼以及X-射线光电子能谱发现, S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>/C复合材料在循环前后都存在有稳定的硒-硫键。此项研究工作不仅揭示了硒硫固溶体的稳定机制,而且为后续研究开拓其他新型锂硫电池正极材料。相关研究论文以“Amorphous S-rich

S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>/C(x ≤ 0.1) composites promise better lithium-sulfur batteries in a carbonate-based electrolyte”为题发表在《能源环境科学》(Energy Environ. Sci., 2015, DOI: 10.1039/C5EE01470K),并被选为该杂志2015年第11期的内插图(inside front cover)。

另一方面,与硫同族的硒正极材料近年来也备受关注。研究人员发展了一种新的盐焗法将硒灌入到多孔碳中,避免了惰性气体或者真空气氛保护,一定程度上避免在加热过程中的温度波动,利于将熔融的硒灌入到多孔碳中,使Se/C复合材料中活性Se的比例从以往报道的36–54%提高到72%。所制备的Se/C复合材料表现出优异的储锂性能:在1 C条件循环1000圈,容量保持率达95.7%。在Na-Se电池测试中,Se/C复合材料仍表现出较好的循环稳定性。该课题组提出的盐焗法,不但可以作为一种的普适方法将其他低熔点材料灌入到多孔碳基底材料中,而且该方法简单易行,利于扩大化生产,有望推动Li-Se、Na-Se等相关电池的进一步发展。相关结果发表在《先进功能材料》上(Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 5229),并被Wiley旗下的“Materials View China”选为亮点研究报道。此外,该课题组也发展了冰浴法制备性能优异的石墨烯包覆的硒/聚苯胺核壳结构纳米线,首次打破了以往多把Se熔融灌入到多孔碳中的思想,结合了石墨烯的高导电性、独特的导电聚苯胺壳层以及硒纳米线一维结构三者的共同作用,使得该复合材料表现出较好的电化学性能。相关结果发表在《纳米能源》上(Nano energy 2015,13, 592–600)。

钱逸泰教授、田志刚教授  
荣获2015年度何梁何利基金科学与技术进步奖

2015年度何梁何利基金颁奖大会11月4日下午在京举行。合肥微尺度物质科学国家实验室钱逸泰教授、田志刚教授因在各自领域的杰出贡献,荣获“何梁何利基金科学与技术进步奖”。

鉴于钱逸泰教授为无机材料化学学科发展做出的重要贡献,何梁何利基金授予他“何梁何利基金科学与技术进步奖(化学奖)”。

鉴于田志刚教授在肝脏免疫前沿领域做出的重要贡献,何梁何利基金授予他“何梁何利基金科学与技术进步奖(医学药理学)”。

1994年3月,香港爱国金融实业家何善衡、梁鍬琛、何添、利国伟捐资创立何梁何利基金并设奖。20多年来,何梁何利基金共表彰和奖励了1147位杰出科技工作者,其宗旨是通过奖励取得杰出成就的中国科技工作者,倡导尊重知识、尊重人才、崇尚科学的良好社会风尚,激励科技工作者不断攀登科学技术高峰,加速国家现代化建设进程。