

2020-06-28

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(3): 441-442.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200001

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss3/2>

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: 电化学发光波导·单晶分子线·光输运

W. Guo, H. Ding, P. Zhou, Y. Wang, B. Su. Electrochemiluminescence Waveguide in Single Crystalline Molecular Wires, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 6745-6749.

将电极表面局域电化学发光扩展至非导电区是实现电化学发光单细胞无电扰动分析的关键. 浙江大学苏彬教授课题组制备了一种铟金属配合物单晶分子线, 能够沿着分子线长轴方向传导其自身产生的电化学发光信号. 以微区刻蚀电极为基底, 实现了电化学发光的局域定点激发和定向输运, 以及光信号在相互接触的分子线之间的长程接力传导, 传导距离可达 100 μm . 该方法为发展非接触电化学发光成像与测量提供了全新的技术方案.

关键词: 单晶/溶液界面吸附结构·电化学原位红外光谱·光谱电化学计算方法

Y. Fang, S. Y. Ding, M. Zhang, S. N. Steinmann, R. Hu, B. W. Mao, J. M. Feliu, Z. Q. Tian. Revisiting the Atomistic Structures at the Interface of Au(111) Electrode-Sulfuric Acid Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c02639.

M(111)单晶电极/ H_2SO_4 溶液界面体系($\text{M}=\text{Au}, \text{Pt}, \text{Rh}, \text{Cu}, \text{Ir}, \text{Pd}$)是揭示电化学表界面结构、吸附状态和反应动力学的模式体系. 由于电化学红外光谱和电化学扫描隧道显微镜图像精准指认困难, 原子分辨的共吸附结构是电化学和表面科学领域的未解难题. 厦门大学丁松园副教授、毛秉伟教授和西班牙 Juan M. Feliu 教授合作, 发展单晶电化学振动光谱理论计算方法 (*Chem. Sci.*, 2020, 11, 1425-1430), 结合电化学扫描隧道显微镜、电化学拉曼光谱和红外光谱仪器方法, 揭示了 $\text{Au}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{7})-(\text{SO}_4\cdots\text{w}_2)$ 有序吸附结构单胞中含有一个 SO_4^{2-} 离子与两个 H_2O 分子(w)氢键结构 $[\text{w}\cdots\text{SO}_4\cdots\text{w}]_n$, 并和水分子之间的 zig-zag 氢键 $[\text{w}\cdots\text{w}\cdots]_n$ 组成氢键网络; 电化学反应自由能相图揭示了 SO_4^{2-} 离子亲和能和电势能的竞争作用是低电位下 $(\text{HSO}_4\cdots\text{w})^*$ 向高电位下 $(\text{SO}_4\cdots\text{w}_2)^*$ 去质子化转变的内在驱动力.

关键词: 电化学原位表面增强红外光谱·铂氢结合能·析氢反应活性

S. Zhu, X. Qin, Y. Yao, M. Shao. pH-Dependent Hydrogen and Water Binding Energies on Platinum Surfaces as Directly Probed through Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, DOI: 10.1021/jacs.0c01104.

铂表面析氢(HER)和氢氧化(HOR)反应动力学的 pH 相关性是电催化领域的基础科学问题. 香港科技大学邵敏华教授采用电化学原位表面增强红外光谱技术研究该问题, 通过对界面水的结构变化、Pt-H 键的强度和阴阳离子的影响的测定, 发现随着 pH 值升高, 铂表面氢结合能单调下降, 以及铂-水相互作用的减弱, 是导致 HER 反应活性下降的原因, 而氢结合能是界面电场、吸附氢覆盖度、铂-水和吸附氢-水相互作用等因素协同作用的结果. 表面增强红外光谱在电化学反应机理研究中将发挥重要作用.

关键词: 等离激元辅助光化学反应·表面增强拉曼光谱·超微电极

Y. F. Huang, W. Wang, H. Y. Guo, C. Zhan, S. Duan, D. Zhan, D. Y. Wu, B. Ren, Z. Q. Tian. Microphotoelectrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Toward Bridging Hot-Electron Transfer with a Molecular Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 8483-8489.

表征和关联热电子与分子反应过程可以从微观本质上理解等离激元辅助的光化学反应, 帮助理性设计催化剂和反应条件. 上海科技大学黄逸凡助理教授和厦门大学田中群教授合作, 发展了一种基于超微电极的表面增强拉曼光谱技术, 可以同时获得并严格关联具有超高信噪比的光电流和超高灵敏度的表面增强拉曼光谱. 通过分析热电子转移的光电流和分子反应的关联性, 发现热电子活化了氧分子, 促进了对巯基苯胺等分子的转化. 该方法可普适地应用于分子水平上的光电化学反应机理研究.

关键词: 有机电合成·光-电协同·Minisci 脱羧反应

X. L. Lai, X. M. Shu, J. S. Song, H. C. Xu. Electrophotocatalytic Decarboxylative C-H Functionalization of Heteroarenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, DOI: 10.1002/anie.202002900.

尽管 Minisci 脱羧反应早在 1971 年就被报道, 迄今仍须使用当量甚至过量的氧化试剂, 且单纯的光催化或电化学难以实现高效的 Minisci 脱羧反应. 厦门大学徐海超教授提出光-电化学协同机制, 一方面通过光催化脱羧形成碳自由基从而避免自由基的过度氧化; 另一方面通过电化学实现光催化剂的循环与析氢进而避免使用氧化试剂, 实现了高效的光电催化 Minisci 脱羧烷基化和氨基甲酰化反应.

关键词:可逆电浸润·二甲基硅油·碳纳米管阵列

M. Wang, L. Zhou, Y. Q. Hou, W. He, W. Liu, F. Wu, X. Hou. Dynamic and Reversible Electrowetting with Low Voltage on the Dimethicone Infused Carbon Nanotube Array in Air, *Chin. Chem. Lett.*, 2020, DOI: 10.1016/j.ccllet.2020.04.059.

电润湿可以控制纳米结构表面的润湿性,但由于电化学损伤,在空气中实现碳纳米管(CNT)阵列表面可逆电润湿是一个挑战性的课题.厦门大学侯旭教授课题组将适量二甲基硅油注入CNT阵列中,用液体介质代替空气介质来形成液/液/固三相体系,在防止CNT阵列电化学损伤的同时,有效地降低了能量输入.在施加2.0 V的电压下,在空气中的三个位置实现了4个以上的原位可逆电润湿循环.与纯CNT阵列接触角 148.1° 相比,注入二甲基硅油的CNT阵列表面在4个循环后仍可保持疏水性,接触角为 145.6° .该工作为空气中纳米结构表面的动态可逆电润湿提供了新思路.

关键词:规模化太阳能分解水制氢·氢农场

Y. Zhao, C. M. Ding, J. Zhu, W. Qin, X. P. Tao, F. T. Fan, R. G. Li, C. Li. A Hydrogen Farm Strategy for Scalable Solar Hydrogen Production with Particulate Photocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, DOI: 10.1002/ange.202001438.

太阳能光催化分解水制氢是科学家们长期以来的梦想,但面临太阳能制氢效率低、氢气氧气分离难及逆反应等问题.受自然光合作用原理启发,中国科学院大连化学物理研究所李灿院士团队提出并验证了光催化剂太阳能分解水制氢的“氢农场”新策略,将分解水反应中的水氧化反应与质子还原反应在空间上分离,有效规避了产物分离和逆反应等问题,原理上解决了大规模应用的技术瓶颈.通过精确调控钨酸铋光催化剂氧化和还原反应晶面的暴露比例,光催化水氧化量子效率达到60%以上,“氢农场”体系的太阳能到氢能转化效率超过1.8%,是目前国际上报道的基于粉末纳米颗粒光催化分解水体系的最高值.

关键词:CO₂还原·氟修饰铜催化剂·乙烯乙醇

W. Ma, S. Xie, T. Liu, Q. Fan, J. Ye, F. Sun, Z. Jiang, Q. Zhang, J. Cheng, Y. Wang. Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Ethylene and Ethanol through Hydrogen-Assisted C-C Coupling over Fluorine-Modified Copper, *Nature Catal.*, 2020, DOI: 10.1038/s41929-020-0450-0.

电催化还原CO₂中,催化剂的高活性与高选择性常难以兼顾.厦门大学王野教授和程俊教授团队通过适当提高催化剂的水活化能力促进CO₂还原

活性的研究思路,设计合成氟修饰的铜(F-Cu)催化剂,在高电流密度($1.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)条件下获取以乙烯、乙醇为主的C²⁺产物,法拉第效率达到80%.原位谱学结合理论计算揭示了氢助碳-碳偶联的新机理,即氟修饰促进了水活化、CO吸附以及吸附CO的氢加成反应,进而生成易于C-C偶联的*CHO中间体.该研究为高效CO₂电催化还原催化剂的设计提供了新思路.

关键词:CO₂还原·催化剂配位机构·动态演化机制

Y. Hu, F. Zhan, Q. Wang, Y. Sun, C. Yu, X. Zhao, H. Wang, R. Long, G. Zhang, C. Gao, W. Zhang, J. Jiang, Y. Tao, Y. Xiong. Tracking Mechanistic Pathway of Photocatalytic CO₂ Reaction at Ni Sites Using Operando Time-Resolved Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 5618-5626.

催化活性位点配位结构和电子结构的动态演化机制,是理性设计CO₂还原反应催化剂的关键所在.中国科学技术大学熊宇杰教授团队与中国科学院高能物理研究所陶冶研究员、北京师范大学张文凯教授合作,以三联吡啶镍(II)配合物为模型催化剂,采用原位pump-probe时间分辨同步辐射X射线吸收谱及瞬态吸收光谱,成功捕捉到光催化CO₂还原过程中催化位点结构的动态演化和电荷转移过程.即[Ni(tpy)₂]²⁺催化剂分子中的一个三联吡啶配体脱离,中心Ni(II)离子与CO₂和CH₃CN发生配位,形成非中心对称的五配位扭曲四面体几何结构.激发态的光敏剂[Ni(tpy)₂]^{*2+}通过电子供体BIH猝灭向[Ni(tpy)₂]²⁺高效转移电子,形成还原态的Ni(I)中间体,催化CO₂还原为CO.该工作可为研究催化反应机理提供方法借鉴.

关键词:电解水·仿生电极·气体定向输运和分离

Z. Long, Y. Zhao, C. Zhang, Y. Zhang, C. Yu, Y. Wu, J. Ma, M. Cao, L. Jiang. A Multi-Bioinspired Dual-Gradient Electrode for Microbubble Manipulation toward Controllable Water Splitting, *Adv. Mater.*, 2020, DOI: 10.1002/adma.201908099.

哈尔滨工业大学马军教授团队与中科院理化所江雷教授及天津大学曹墨源教授团队合作,构筑了一种具有浸润性和形状双重梯度的三维电极仿生材料,可使电解产物自发地三维输运和定向富集,实现氢气与氧气的原位分离与收集,为电解水产物的分离提供了一种新方案.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)

编于2020年5月15日