

Journal of Electrochemistry

Volume 25
Issue 2 *Special Issue: Electrochemical Analysis
and Sensing (I)*

2019-04-28

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*, 2019 , 25(2): 288-289.

DOI: 10.61558/2993-074X.2563

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss2/14>

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: 电催化·二氧化碳还原·由竞争到协同

W. Ma, S. Xie, X. G. Zhang, F. Sun, J. Kang, Z. Jiang, Q. Zhang, D. Y. Wu, Y. Wang. Promoting Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate via Sulfur-Boosting Water Activation on Indium Surfaces, *Nat. Commun.*, 2019, DOI: 10.1038/s41467-019-08805-x. 由于动力学速率快,析氢反应是 CO₂ 电催化还原的竞争反应,抑制 H₂O 活化是催化剂设计的重要思路.厦门大学王野教授及其合作者合成了一种硫掺杂的铟催化剂(S-In),将 H₂O 分子活化控制在解离吸附生成吸附氢原子 H* 的步骤(即 Volmer 反应),并协同催化 CO₂ 还原. DFT 计算 In 表面的 S²⁻ 通过库仑力形成 S²⁻-K+(H₂O)_n 网络,促使 H₂O 解离吸附生成 H* (速率控制步骤),H* 与 In 表面吸附的 CO₂* 反应生成 HCOO* 中间体,得到一个电子后生成甲酸.在 93% 的选择性下,甲酸生成速率可达 1449 μmol·h⁻¹·cm⁻²,创历史新高.该工作论证了 H₂O 分子活化在 CO₂ 还原中的重要性,且可拓展至硒、碲等氧族元素和铟和锡等 p 区金属.

关键词: 电催化·晶体结构-OER 活性的构效关系

S. Sun, Y. Sun, Y. Zhou, S. Xi, X. Ren, B. Huang, H. Liao, L. P. Wang, Y. Du, Z. J. Xu. Shifting Oxygen Charge Towards Octahedral Metal: A Way To Promote Water Oxidation on Cobalt Spinel Oxides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201902114. 物质结构决定催化活性,但其作用机制具有多样性.新加坡南洋理工大学徐桔川教授团队以 CoAl₂O₄ (CoO 四面体)、ZnCo₂O₄ (CO₂O₃ 八面体) 和 Co₃O₄ (二者兼具) 等具有不同 Co 晶格结构的催化剂进行比较研究,发现八面体晶格中 Co(III)-O 为 σ-σ 相互作用,而四面体晶格中 Co(II)-O 为 π-π 相互作用,从而解释了 Co(III) (即八面体) 具有很好的 OER 活性原因是 Co(III) 具有更强的从吸附氧物种获取电子的能力.作者通过改进合成方法使晶体朝八面体转化或者金属元素掺杂方法增大 Co(III)-O 的 σ-σ 键的极化程度,改善了催化剂的 OER 活性. Co(III) 比 Co(II) 氧化性强并不足为奇,但敏锐觉察到金属催化位点电正性对 OER 活性并提出相应的合成对策,难能可贵.

关键词: 电催化·氧还原反应·贵金属-金属间相

T. Y. Wang, J. S. Liang, Z. L. Zhao, S. Z. Li, G. Lu, Z. C. Xia, C. Wang, J. H. Luo, J. T. Han, C. Ma, Y. H. Huang, Q. Li. Sub-6 nm Fully Ordered L10-Pt-Ni-Co Nanoparticles Enhance Oxygen Reduction via Co

Doping Induced Ferromagnetism Enhancement and Optimized Surface Strain, *Advanced Energy Materials*, 2019, 1803771.

Pt 基纳米合金非 Pt 组分的腐蚀溶出导致其氧还原反应催化活性降低,限制了其实际应用.华中科技大学李箐教授及其合作者,以 Pt/NiCoO_x 核壳结构为前驱体,经过高温相变可得到有序 L10-Pt-Ni-Co,其 Pt 5d 轨道和 Ni/Co 3d 轨道间的强相互作用提高了抗腐蚀能力.少量 Co 的引入显著提高了 L10-Pt-Ni 纳米颗粒的磁性和有序程度,进而提高了其 ORR 催化稳定性.理论计算表明,通过引入 Co 和进行有序相转化,Pt-Ni-Co 纳米晶的表面应力得到了调控,其中 L10-PtNi_{0.8}Co_{0.2} 纳米颗粒的表面 Pt 层表现出了对于氧还原反应电催化最优的表面应力,使得其表面 Pt-O 键更容易断裂,从而加速了 ORR 的进程.以上研究结果为设计稳定高效氧还原反应催化剂提供了重要理论和实验基础.

关键词: 电催化·单原子分散金属-氮催化剂

L. Zhao, Y. Zhang, L. B. Huang, X. Z. Liu, Q. H. Zhang, C. He, Z. Y. Wu, L. J. Zhang, J. P. Wu, W. L. Yang, L. Gu, J. S. Hu, L. J. Wan. Cascade Anchoring Strategy for General Mass Production of High-Loading Single-Atomic Metal-Nitrogen Catalysts, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 1278.

低成本宏量制备具有高密度单原子催化活性位点的单原子催化剂面临挑战.中国科学院化学研究所胡劲松研究员及其合作者提出级联锚定策略,使用络合剂(如葡萄糖)与金属离子形成络合物在原子尺度上锚定并隔离金属源,在通过表面工程将金属络合物及过量络合剂高密度锚定在载体上,最后通过热裂解方法将单原子催化剂原位锚定在所形成的三维多孔碳网络上,不仅提高了载量及活性暴露位点,而且避免了团聚,为低成本宏量制备高载量高性能单原子分散 M-N_x 类催化剂提供了新思路.

关键词: 单颗粒电化学·微纳电极·生物酶催化

M. E. Hafez, H. Ma, W. Ma, Y. T. Long. Unveiling the Intrinsic Catalytic Activities of Single Gold Nanoparticle-Based Enzyme Mimetics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, doi.org/10.1002/anie.201901384.

华东理工大学龙亿涛教授和马巍副教授,利用自主搭建的高分辨弱电流电化学检测装置,以单个纳米酶颗粒作为独立的纳米电极实现瞬态电化学检测,通过单颗粒电化学大数据特征分析获取的高分辨

电化学信号,有效区分单个纳米粒子之间的酶催化活性差异性,消除溶液体系中的平均效应,获取单个纳米酶催化过程的准确信息,为构建和筛选具有高效模拟酶活性的纳米材料提供了新的表征方法.通过稳态电流扩散方程得到单个 AuNPs 作为类葡萄糖酶和单个 Ag-Au 纳米复合体作为类过氧化物酶的催化反应动力学信息,研究单个纳米酶的催化动力学反应控制过程以及和微电极界面之间协同催化机制,从而阐明纳米酶催化反应机理.

关键词:扫描电化学显微镜·微流控·基因表达分析
L. Zhao, M. Shi, Y. Liu, X. Zheng, J. Xiu, Y. Liu, Lu Tian, H. Wang, M. Zhang, X. Zhang. Systematic Analysis of Different Cell Spheroids with a Microfluidic Device Using Scanning Electrochemical Microscopy and Gene Expression Profiling, *Anal. Chem.*, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b00376.

三维细胞团块是当前研究肿瘤生物学新的有力工具,能够更好地重构体内的肿瘤形态和生理环境.北京科技大学张美芹研究员与合作者,将扫描电化学显微镜(SECM)与微流控技术相结合,提出了研究异种细胞团块中细胞上蛋白活性与基因表达关系、非荧光标记的电化学成像分析方法.利用双模态多次扫描有效消除底面形貌对团块电化学信号的影响,发现碱性磷酸酯酶在乳腺癌团块上酶活性较高,而在成纤维细胞团上酶活性相对较低.精准挑选成像中感兴趣的团簇,通过对各自种类单个细胞团块的基因表达分析,证实了 ALP 在癌细胞中表达上调.相比成纤维细胞,其他基因如多能性相关 Sox2, 上皮标志基因 MUC1, EPCAM 等也在三维肿瘤团块中显著表达.这是 SECM 成像研究的重要进展,为肿瘤细胞和下游精准基因调控分析架起了新的桥梁.

关键词:金属电极过程·钠金属负极·亲钠合金界面
S. Tang, Y. Y. Zhang, X. G. Zhang, J. T. Li, X. Y. Wang, J. W. Yan, D. Y. Wu, M. S. Zheng, Q. F. Dong, B. W. Mao. Stable Na Plating and Stripping Electrochemistry Promoted by *in Situ* Construction of an Alloy-Based Sodiophilic Interphase, *Adv. Mater.*, 2019, 1807495.

金属钠电沉积和溶出可逆性低,电沉积时产生钠枝晶,导致钠离子电池失效.针对这一问题,厦门大学毛秉伟教授及其合作者通过“亲钠”界面结构设计、电化学特性和电位控制,在电化学反应过程中,Sn 和 Sb 与 Na 形成 Na-Sn 和 Na-Sb 合金“亲钠”界面,降低了 Na⁺ 的成核势垒,得到了形貌平整均匀的金属 Na 镀层,提高了钠电沉积和溶出的可逆

性;把 Sn 和 Sb 颗粒用粘结剂固定在 Cu 箔表面,控制钠溶出的上限电位,避免了电沉积和溶出时反复地合金化和去合金化反应,有效避免了合金亲钠界面的脱落,显著延长了钠镀层的循环寿命.以上研究结果为钠电池的商业化奠定了重要基础.

关键词:金属电极过程动力学·金属锂沉积

R. Tao, X. Bi, S. Li, Y. Yao, F. Wu, Q. Wang, C. Zhang, J. Lu. Kinetics Tuning the Electrochemistry of Lithium Dendrites Formation in Lithium Batteries through Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 7003.

从电化学反应动力学的角度来设计和筛选电解液,可以避免传统试错法所带来的巨大工作量.北京理工大学张存中教授及其合作者采用咪唑类电解液和碳酸酯类电解液,考察了金属锂电化学沉积过程的动力学机理,揭示了传质步骤、电荷转移步骤的动力学参数与金属锂的沉积效率之间的内在关系.在传质步骤中,增大锂离子迁移数、降低锂离子扩散系数,可以减小扩散层不均匀程度,有利于提高电沉积金属锂的库仑效率;而降低界面电荷转移的交换电流密度也可以改善金属锂沉积效率.

关键词:Li-CO₂ 电池·表面增强拉曼·放电机制

Z. Zhao, Y. Su, Z. Peng, Probing Lithium Carbonate Formation in Trace-O₂-Assisted Aprotic Li-CO₂ Batteries Using *in Situ* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 322.

放电产物 Li₂CO₃ 的形成机制是非水溶剂 Li-CO₂ 电池悬而未决的科学问题.中国科学院长春应用化学研究所彭章泉教授及其合作者,发现常温、无催化剂条件下 CO₂ 不能在电解液稳定窗口内被电还原,但是微量氧气的引入可大幅改善 Li-CO₂ 电池放电性能.原位电化学表面增强拉曼光谱结果表明:在高 DN 值溶剂中,电池放电反应主要通过“电化学反应溶液相路径”,以 C₂O₄²⁻ 作为关键中间体;在低 DN 值溶剂中, Li₂CO₃ 形成通过 Li₂O₂ 和 CO₂ 在正极表面的化学反应,即“化学表面路径”.微量 O₂ 在高 DN 溶剂中扮演“准催化剂”角色去激活并在本体溶液中键合了 CO₂, 减少了正极钝化,因此改善了电池放电性能.此机制的理解将有助于优化电解液来改变电池反应路径,提高 Li-CO₂ 电池放电性能.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)

编于 2019 年 4 月 3 日