

Journal of Electrochemistry

Volume 25

Issue 4 *Special Issue: Electrochemical
Reduction of Carbon Dioxide*

2019-08-28

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(4): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3416

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss4/12>

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:CO₂ 转化·工业级电流密度电解器

Z. L. Yin, H. Q. Peng, X. Wei, H. Zhou, J. Gong, M. M. Huai, L. Xiao, G. W. Wang, J. T. Lu, L. Zhuang. An Alkaline Polymer Electrolyte CO₂ Electrolyzer Operated with Pure Water, *Energy Environ. Sci.*, 2019, DOI: 10.1039/c9ee01204d.

利用可再生能源发电,以电化学方式将 CO₂ 转化为液态燃料或高附加值的化学品,是实现可再生能源利用和人工碳循环的重要途径。然而,电化学 CO₂ 还原技术的可行性仍然存在争议。有研究者认为 CO₂ 在水溶液中的溶解度小,会严重限制此项技术的工业化实现。武汉大学庄林-肖丽教授课题组的这一研究报道消除了这种顾虑。该课题组在碱性聚合物电解质(APE)方面开展近 20 年的研究,除了在燃料电池应用上取得系列的突破,近期他们将 APE 应用到 CO₂ 电解技术上,实现了与固态聚合物电解质水电解技术(SPE-WE)类似的、完全不使用液体电解质溶液的 CO₂ 碱性膜电解器。该电解器工作时,阴极通入干 CO₂ 气体,阳极浸没在纯水中产生 O₂,可获得 500 mA·cm⁻²@3 V 的工业级电流密度,将有力推动电化学碳循环技术的发展。

关键词:CO₂ 转化·MOF 双活性位点协同催化

B. An, Z. Li, Y. Song, J. Z. Zhang, L. Z. Zeng, C. Wang, W. B. Lin. Cooperative Copper Centres in a Metal-Organic Framework for Selective Conversion of CO₂ to Ethanol, *Nat. Catal.*, 2019, DOI: 10.1038/s41929-019-0308-5.

铜基催化剂进行 CO₂ 氢化通常得到甲醇,要选择性地得到乙醇的关键是在甲醛中间体被进一步氢化之前发生偶联,形成 C-C 键。厦门大学汪骋-林文斌教授研究团队以 MOF 的锆氧金属团簇节点为支架,在其上构筑了一价铜的催化活性中心,既能活化氢气,又使得加氢能力不像零价铜中心那么强,减缓甲醛中间体的进一步氢化。相临近的 Cu 中心利于 C-C 偶联反应。碱金属平衡了锆氧簇上氧的负电荷,但没有强配位,使得这些氧有足够的碱性拔掉甲醛上的氢,形成甲醛负离子,促进偶联反应。

关键词:单原子催化·CO₂ 转化·FeNC 催化中心

J. Gu, C. S. Hsu, L. C. Bai, H. M. Chen, X. L. Hu. Atomically Dispersed Fe³⁺ Sites Catalyze Efficient CO₂ Electroreduction to CO, *Science*, 2019, 364, 1091.

非贵金属 FeNC 催化剂的催化活性尚未精确证实。瑞士洛桑联邦理工学院与台湾大学研究者报道了一种单原子分散的铁位点组成的 CO₂ 电还原催化

剂,该催化剂能在 80 mV 低过电势下将 CO₂ 还原成 CO。在 340 mV 过电位下电流密度达到 94 mA·cm⁻²。原位 X 射线吸收光谱证实催化活性位点是单分散的 Fe³⁺ 离子。该 Fe³⁺ 与氮掺杂碳载体中的吡咯氮(N)原子配位,在电催化过程中保持其 +3 价氧化状态。电化学测试表明,Fe³⁺ 位点比传统 Fe²⁺ 位点具有更快的 CO₂ 吸附速度和更弱的 CO 吸附能力,从而具有更高的活性。

关键词:单原子催化·析氢反应

Y. Q. Zhao, T. Ling, S. M. Chen, B. Jin, A. Vasileff, Y. Jiao, L. Song, J. Luo, S. Z. Qiao. Non-metal Single Iodine Atom Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201905554.

金属单原子催化剂因其独特的性质而备受关注,非金属单原子催化剂却鲜见报道。阿德莱德大学研究者们报道了一种具有原子分散的单原子碘化镍(SAN-I)电催化剂。通过简单的煅烧和循环伏安法活化制备了 SAN-I,并通过高角环形暗场扫描透射电子显微镜和同步辐射 X 射线吸收谱对单原子 I 及 SAN-I 的结构进行表征。实验发现, SAN-I 中单原子碘被氧原子所分离,且具有良好的结构稳定性和优异的 HER 活性。原位拉曼光谱研究表明,氢原子(H_{ads})被单原子碘吸附,形成 I-H_{ads} 中间体,促进了 HER 过程。

关键词:空位化学·普鲁士蓝·析氧反应

Z. Y. Yu, Y. Duan, J. D. Liu, Y. Chen, X. K. Liu, W. Liu, T. Ma, Y. Li, X. S. Zheng, T. Yao. Unconventional CN Vacancies Suppress Iron-Leaching in Prussian Blue Analogue Pre-Catalyst For Boosted Oxygen Evolution Catalysis, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 2799.

在功能材料中引入空位缺陷可以大幅度地提高其催化性能,但构筑空位缺陷仍缺乏有效手段。中国科技大学俞书宏-高敏锐研究团队采用电离氮等离子体破坏镍铁普鲁士蓝中的铁-碳-氮-镍键,形成非常规的碳-氮空位,能够高效催化析氧反应。碱性介质中 10 mA·cm⁻² 电流密度下,析氧过电位仅 283 mV,远低于普鲁士蓝化合物和先前报道空穴 OER 催化剂。研究发现, OER 性能提高的原因是该材料在反应过程中原位生成了镍铁氧(氢氧化物)活性层。该工作提供了使纳米材料产生空位缺陷新方法。

关键词:冰电解质·离子电导率·电化学沉积

Z. L. Guo, T. S. Wang, H. H. Wei, Y. Z. Long, C. Yang,

D. Wang, J. L. Lang, K. Huang, N. Hussain, C. X. Song, B. Guan, B. H. Ge, Q. F. Zhang, H. Wu. Ice as Solid Electrolyte to Conduct Various Kinds of Ions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, DOI: 10.1002/anie.201907832.

如何以最简单的方法合成固态电解质?清华大学伍晖课题组通过超快速冷冻水溶液,开发了一系列新型低温固态离子导电冰(ICI).在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,冷冻含有不同阳离子的硫酸盐(Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , CO_3^{2-} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+}),并测定ICI离子电导率范围为 $10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Zn^{2+})~ $10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Li^+);在 $-40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内测试了系列基于硝酸盐和氯化物ICI的离子导电率;使用含有 CuSO_4 的ICI实现了金属Cu的电化学沉积.

关键词:分子电子学·化学反应·定向外部电场催化
X.Y. Huang, C. Tang, J.Q. Li, L.C. Chen, J.T. Zheng, P. Zhang, J.B. Le, R.H. Li, X.H. Li, J.Y. Liu, Y. Yang, J. Shi, Z.B. Chen, M.D. Bai, H.L. Zhang, H.P. Xia, J. Cheng, Z.Q. Tian, W.J. Hong. Electric Field-Induced Selective Catalysis of Single-Molecule Reaction, *Sci. Adv.*, 2019, 5, eaaw3072.

在单分子尺度上实时监测和调控化学反应的活性和选择性是化学领域长期以来的目标和挑战.厦门大学洪文晶教授和程俊教授合作,在高达 $10^{8-9}\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 定向电场的两个电极之间定向构筑了单个有机分子并对其电学性质的测量,通过电学性质的差异对发生化学反应的分子进行计数,实现了对一个两步连续反应的基元反应速率的精确测量,发现施加的高强度定向电场对反应轴与电场正交的化学反应没有影响,而对反应轴与电场方向存在夹角的化学反应,其速率具有超过一个数量级的显著提升.理论计算的结果证实了定向电场可以有效地稳定化学反应的过渡态,从而降低了反应能垒.这一发现直接证实了定向电场方向对化学反应的选择性调控作用.

关键词:电化学发光·电容显微镜·生物分子检测
J. J. Zhang, R. Jin, D. C. Jiang, H.Y. Chen. Electrochemiluminescence-Based Capacitance Microscopy for Label-Free Imaging of Antigens on the Cellular Plasma Membrane, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 10294-10299.

南京大学江德臣教授团队建立了一种基于电化学发光(ECL)的电容显微镜,可以实现对电极表面和细胞膜上的物种进行无标记成像.其原理是当物种与电极表面或细胞膜结合时,局部电容下降,同时诱导产生较大的电位降,进而在结合位点实现ECL增强.实验结果证明,频率为 1.5 kHz 的方波电压可以很好地识别局部ECL信号.基于这种新的检测原理的电容显微镜可以很好地观察到低至 1 pg 的癌胚抗原(CEA),并可以通过抗原抗体复合物

形成后的电容变化来直接成像MCF-7单细胞上的CEA抗原.这一工作为利用ECL进行高敏感度的生物分子检测提供了一种新的方法.

关键词:钙钛矿电池·离子液体·稳定性

S. Bai, P.M. Da, C. Li, Z.P. Wang, Z.C. Yuan, F. Fu, M. Kawecki, X.J. Liu, N. Sakai, J.T.W. Wang, S. Huettner, S. Buecheler, M. Fahlman, F. Gao, H.J. Snaith. Planar Perovskite Solar Cells with Long-Term Stability Using Ionic Liquid Additives, *Nature*, 2019, 571, 245-250.

基于金属卤化物钙钛矿的太阳能电池是最具前景的光伏技术之一,而钙钛矿活性层中的离子迁移(特别是光照下)是难题之一.牛津大学的Henry J. Snaith等将离子液体加入到钙钛矿薄膜中,从而形成“正-本征-负”异质结光伏器件,可显著提高器件的长期稳定性.在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 模拟全光谱太阳光照射下,连续运行超过 1800 h 后,最稳定的封装器件的性能仅下降了5%左右,估计器件下降到其峰值性能的80%所需的时间约是 5200 h .该研究展示,钙钛矿太阳能电池长期运行稳定,向实用化迈出了关键一步.

关键词:摩擦起电载流子的争议·静电化学

J. Y. Zhang, F. J. M. Rogers, N. Darwish, V. R. Goncales, Y. B. Vogel, F. Wang, J. J. Gooding, M. C. R. Peiris, G. H. Jia, J. P. Veder, M. L. Coote, S. Ciampi. Electrochemistry on Tribocharged Polymers Is Governed by the Stability of Surface Charges Rather than Charging Magnitude, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 5863.

S. Q. Lin, L. Xu, L. P. Zhu, X. Y. Chen, Z. L. Wang. Electron Transfer in Nanoscale Contact Electrification: Photon Excitation Effect, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1901418.

摩擦生电不仅可以作为电源,而且可以诱导界面电荷转移反应.对于摩擦生电的载流子是离子还是电子,上述两篇论文根据各自的实验数据给出了不同的解释. Ciampi等根据 Ag^+ 在摩擦带电的全氟PVC表面还原成Ag纳米颗粒,认为载流子是摩擦使聚合物表面电离所生成的全氟PVC阴离子; Wang等根据摩擦电荷在光照下的衰减规律,认为载流子是电子.笔者认为,不论是固/液界面(Ciampi)还是在固/气界面(Wang)转移的电荷必然是电子,而电子的载体则既可以是自由电子(比如热电子),也可以是离子.而且不限于阴离子,也有可能是还原态的阳离子.静电化学的反应机制还有待深入研究.

詹东平

(厦门大学化学化工学院)
编于2019年8月10日