

近期热点文章 Latest and Hot Papers

关键词 针尖增强拉曼·纳米空间分辨的电催化
H. S. Su, X. G. Zhang, J. J. Sun, X. Jin, D. Y. Wu, X. B. Lian, J. H. Zhong, B. Ren. Real-Space Observation of Atomic Site-Specific Electronic Properties of A Pt Nanoisland/Au(111) Bimetallic Surface by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, DOI: 10.1002/anie.201807778.

在原子尺度和分子水平表征催化剂表界面的电子性质和催化性能有助于更加合理地设计异相催化剂。厦门大学任斌教授课题组通过电化学方法制备了结构明确的 Pt 纳米岛/Au(111)双金属结构,采用针尖增强 Raman 技术 (TERS),测定了对基底电子性质敏感的对氯异氰苯分子的 N≡C 键 Raman 谱峰频率的位移量,实现了对尺寸约为 10nm 的含有单原子层和双原子层的 Pt 岛的化学成像,获得了优于 2.5 nm 的空间分辨率。研究发现,表面位点的配位数越低,吸附分子的 N≡C 键频率越高;由于 Au 与 Pt 的晶格失配,Au(111)表面 Pt 原子间距增大,导致该分子采取顶位吸附,不同于 Pt(111)表面的穴位吸附;这种双金属效应在双层 Pt 上减弱,导致 Pt 双层上 N≡C 键相对于 Pt 单层红移。该工作表明 TERS 具有超高空间分辨率和对不同配位环境表面原子的化学灵敏度,有望用于表征小尺寸纳米颗粒 (< 10 nm) 的表面与催化性质,甚至研究单原子催化反应性质。

关键词 表面电子结构·CO 吸附·SHINERS
Y. H. Wang, M. M. Liang, Y. J. Zhang, S. Chen, P. Radjenovic, H. Zhang, Z. L. Yang, X. S. Zhou, Z. Q. Tian, J. F. Li. Probing Interfacial Electronic and Catalytic Properties on Well-Defined Surfaces Using In Situ Raman Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, DOI: 10.1002/anie.201805464

多相催化剂的表界面结构决定其催化性能。在原子、分子层面上开展表界面结构的构造、表征和构效关系的研究,极具挑战性。厦门大学李剑锋教授课题组在具有确定表面状态和电子结构的 Au (111)、Au(100)及 Au(110)单晶表面上构建了不同层数的 Pd/Au 和 Pt/Au 异质结构,以异氰苯作为探针分子,采用 SHINERS 技术分析了双金属模型界面的电子结构,并利用原位电化学 SHINERS 技术监测了双金属 Pt/Au、Pd/Au 及三金属 Pt/Pd/Au 模型界面上电催化氧化反应过程;发现缺电子状态的单层 Pt、Pd 表面可削弱 Pt-C、Pd-C 作用,降低了 CO 毒化作用,显著提升了催化性能。该工作表明 SHINERS 可作为表界面电子结构分析新方法,为

揭示电化学表面反应机理提供直接证据。

关键词 催化剂表-体相结构优化·乙醇选择性氧化
J. Zhang, J. Ye, Q. Fan, Y. Jiang, Y. Zhu, H. Li, Z. Cao, Q. Kuang, J. Cheng, J. Zheng, Z. Xie. Cyclic Penta-Twinned Rhodium Nanobranches as Superior Catalysts for Ethanol Electro-oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 11232.

针对直接乙醇燃料电池中乙醇氧化成 CO₂ 选择性差、稳定性低等问题,厦门大学谢兆雄教授课题组通过溶剂热法成功合成了一种五重孪晶枝状结构的 Rh 纳米晶,不仅具有高比例 {100} 裸露面、比表面积大、孪晶缺陷位密度/活性高,而且具有放射状开放结构,可有效避免由团聚或熟化现象导致的催化活性位点的损失,而且具有高效的 CO₂ 选择性。原位红外光谱研究表明在 -0.15 V (vs. Hg/HgO) 时,该电催化剂对乙醇氧化为 CO₂ 的选择性高达 14.5±1.1%。密度泛函理论计算表明开放的 Rh (100) 表面可以大幅提高乙醇电催化氧化的活性和选择性,而 Rh(100) 表面上额外的晶格应力会增强乙醇的吸附、降低乙醇脱氢的位垒,进而提高催化活性。

关键词 表界面异质化·高效 HER 催化剂
Z. Zhao, H. Liu, W. Gao, W. Xue, Z. Liu, J. Huang, X. Pan, Y. Huang. Surface-Engineered PtNiO Nanostructure with Record-High Performance for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 9046.

异质界面工程对纳米催化剂表面进行改性是提高起催化氢能的有效途径。加州大学洛杉矶分校黄昱教授及其合作者,在空气对铂-镍双金属催化剂进行退火处理,使部分 Ni 发生氧化成 NiO,制备 PtNi-O/C 纳米催化剂。在电化学测试中,PtNi 双金属表面的 NiO 转化为 Ni(OH)₂,Ni(OH)₂/Pt {111} 界面促进水的裂解,从而提高了 HER 的反应效率。

关键词 理论电化学·热力学和动力学的深度耦合
J. Chen, Y. Chen, P. Li, Z. Wen, S. Chen. Energetic Span as Rate-Determining Term for Electrocatalytic Volcanos, *ACS Catal.*, 2018, DOI: 10.1021/acscatal.8b03008

热力学研究化学反应的方向,动力学研究化学反应的速率。基于量子化学的理论电化学多论证体系的热力学性质,缺乏与唯象反应动力学的关联。针对电催化研究普遍基于控制步骤的思想构建势能曲

线(“火山”)关系的局限性,武汉大学陈胜利教授及其合作者另辟蹊径,提出以反应路径中的最大能量跨度作为速率决定项,构建火山关系,从而可以对处于火山顶点区域的优异催化剂进行更准确的设计和了解,并获得关于催化过程中表面物种及伏安行为的深入认识.该方法将理论电化学的热力学和反应动力学关联起来,或成为未来理论电化学的新方向,对于理解催化过程与催化本质、设计与筛选催化剂具有重要意义.

关键词 深度思考·Pt 基催化剂 ORR 反应过电位
W. Chen, J. Huang, J. Wei, D. Zhou, J. Cai, Z. D. He, Y. X. Chen. Origins of high onset overpotential of oxygen reduction reaction at Pt-based electrocatalysts: A mini review, *Electrochem. Commun.* 96, 2018, 71.
为什么 Pt 基催化剂上氧还原反应的过电位很高?在 1.0 V 到热力学平衡电位 1.23 V (vs. SHE) 这个区间内,是否还有尚待突破的空间,还是理论上就无法达到的催化极限?针对这一问题,中国科学技术大学陈艳霞教授与中南大学化学化工学院黄俊副教授合作,系统总结并分析了近半世纪以来解释氧还原反应起始超电势起源的三种学说:1)混合电位学说;2)表面毒化学说;3)电势决定步骤学说.围绕“Pt 基催化剂上氧还原起始超电势起源的争论”这一主题,作者从动力学和热力学的视角出发,详细分析讨论了这些理论的应用实例和适用条件,总结了其对 Pt 基电催化剂制备的指导,以及对电催化基本理论发展的启示;通过理论推导与实例分析相结合的方式,向读者展现了电催化体系在以下方面的复杂性:1)多反应多通道同时进行且相互影响制约;2)除了催化剂构效关系外,受界面电荷分布、pH 值等因素影响;3)动力学因素与热力学因素相互纠缠.在材料科学日益发展的今天,对基础问题的深度思考是极其重要的.

关键词 电子密度调控·氮杂金属硫化物催化析氢
Y. Wu, X. Liu, D. Han, X. Song, L. Shi, Y. Song, S. Niu, Y. Xie, J. Cai, S. Wu, J. Kang, J. Zhou, Z. Chen, X. Zheng, X. Xiao, G. Wang. Electron density modulation of NiCo₂S₄ nanowires by nitrogen incorporation for highly efficient hydrogen evolution catalysis, *Nat. Commun.*, 2018, DOI: 10.1038/s41467-018-03858-w
非贵金属析氢催化剂是当前研究热点.中国科学技

术大学王功名教授、武汉大学肖湘衡教授和中国科学技术大学郑旭升博士合作,通过在 NiCo₂S₄ 晶格中引入 N 元素取代 S 位点,利用二者电负性的差异,调控催化剂表面的电子态密度,降低吸附氢原子与 S 位点的相互作用,提高电解水析氢速率.

关键词 有机电合成·电生自由基·脱氢环化反应
C. Y. Cai, H. C. Xu. Dehydrogenative reagent-free annulation of alkenes with diols for the synthesis of saturated “O-heterocycles”, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3551

高效、安全和环保的氧化方法是解决氧化反应在有机合成中应用的瓶颈.厦门大学徐海超教授课题组采用电化学氧化结合均相溶液氧化还原催化将烯烃转化为合成上有价值的自由基正离子,以此作为中间体,实现了简单烯烃和二醇类化合物的电氧化脱氢环化反应.该反应具有很好的官能团兼容性,能够利用简单易得的原料合成各种 1,4-dioxane 和 1,4-dioxepane 等重要杂环化合物.

关键词 表面等离子激元效应介导表面电化学反应
C. Zhan, X. J. Chen, J. Yi, J. F. Li, D. Y. Wu, Z. Q. Tia. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, 2, 216.

表面等离子激元效应可以在时间和空间上实现光子、电子和热能的重新分配,进而介导表面化学反应.厦门大学田中群教授课题组系统介绍了表面等离子激元效应、表面等离子激元增强分子光谱和表面等离子激元介导化学反应的背景和基础理论,并与传统热化学、光化学和光催化进行对比,归纳出表面等离子激元介导化学反应的独特科学内涵,展示了较完整的表面等离子激元介导化学反应的物理化学图像,系统深入地分析了表面等离子激元介导化学反应的特色和优势、影响因素及其之间的关联性,讨论了高效利用表面等离子激元来介导化学反应的策略,并展望了该领域的未来发展趋势.

詹东平
(厦门大学化学化工学院)
编于 2018 年 10 月 10 日