

脉冲电催化的研究进展及性能强化机制

王金格 周伟* 李佳轶 丁雅妮 高继慧

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院 哈尔滨 150001)

摘要 基于电催化的能源转化、化学品合成及污染物降解技术是解决能源与环境问题的重要方式。一些研究已经证明,通过简单地施加周期性切换电位的脉冲供电策略,将会有效提升电催化性能。本文对脉冲供电策略在电化学高级氧化、电化学二氧化碳还原、有机电合成、电解水制氢等经典电化学体系中的应用及研究进展进行了综述,并具体分析了对各类电催化反应性能的强化机制,这些机制主要包括:通过周期性更新能斯特扩散层的物质浓度以增强催化活性;通过动态调控中间体吸附能以提高催化选择性;通过维持催化剂表面处于非平衡状态,避免催化剂失活以提高催化剂的稳定性。最后,本文展望了脉冲电催化未来所面临的机遇与挑战。

关键词 脉冲电催化; 电化学高级氧化; 电化学二氧化碳还原; 有机电合成; 电解水制氢

Recent Advances and Performance Enhancement Mechanisms of Pulsed Electrocatalysis

Wang, Jinge Zhou, Wei* Li, Jiayi Ding, Yani Gao, Jihui

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract Due to the excessive exploitation and utilization of fossil fuels, we are faced with severe energy and environmental problems. Therefore, it's significant to develop electrocatalytic energy conversion, chemical synthesis and pollutant degradation technologies. In order to achieve high activity, selectivity and stability of electrocatalytic reactions, researchers have made a lot of efforts in catalyst design, interface microenvironment regulation and reactor structure optimization. In fact, there is still a wide space on the power supply side for the regulation of electrocatalytic system. Although most researchers choose to use potentiostatic or galvanostatic power supply strategy, some studies have proven that the pulsed power supply strategy by implementing altering potential periodically can improve electrocatalytic performance to a great extent. Compared with traditional regulating methods mentioned above, the pulsed electrocatalysis is much simpler, efficient and repeatable because it just needs to modulate the output potential or current mode. In addition, it is more favorable to be coupled with smart energy in the future. Therefore, the pulsed electrocatalysis has broad development prospects. In this review, we summarized the application and recent progress of the pulsed power supply strategy in classical electrocatalytic systems include electrochemical advanced oxidation processes, electrochemical carbon dioxide reduction, organic electrochemical synthesis, hydrogen production through water electrolysis. Besides, we analyzed the enhancement mechanisms of pulsed electrocatalysis. These enhancement mechanisms can be generalized as follows: (1) By updating the concentration of substance in Nernst diffusion layer during the implementation of switching potential periodically, the concentration polarization can be prevented. Thus, the electrocatalytic activity can be enhanced. Besides, some side reactions caused by mass transfer restriction can also be suppressed. (2) Through altering the adsorption energy of the reaction intermediate and adjusting the coverage of intermediate on the catalyst surface under oscillating potential periodically, the electrocatalytic selectivity of target reaction can be increased. Furthermore, because the active site of catalyst can be modulated to alternate between ideal states for adsorption of intermediate and desorption of product, the Sabatier's theoretical limit on static catalytic site may be breached and the turnover frequency (TOF) of the catalyst can increase by several orders of magnitude during the pulsed dynamic electrocatalysis process. (3) The catalyst surface can be kept in a non-equilibrium state to avoid the inactivation caused by excessive oxidation or reduction of active site or the deposition of some toxic substances on the surface of a catalyst. Thus, the electrocatalytic stability will be improved. Besides, the dynamic reconfiguration of catalysts during pulsed electrocatalysis will influence the activity and selectivity of reaction. Finally, we prospect for the challenges and opportunities of pulsed electrocatalysis in the future.

Keywords pulsed electrocatalysis; electrochemical advanced oxidation; electrochemical carbon dioxide reduction; organic electrochemical synthesis; electrolysis of water to produce hydrogen

* E-mail: hitzhouw@hit.edu.cn

Received August 3, 2022; published September 19, 2022.

Project supported by Open Project of State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology (QG202229).

项目受哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金(QG202229)资助。

1 引言

随着多年来化石能源的大规模开发利用,我国面临资源紧缺、环境污染等一系列难题.在此背景下,由可再生能源发电驱动的电催化能源转换、化学品合成及污染物降解技术,有望成为我国降低对化石燃料依赖、实现绿色可持续发展的有效方式^[1-2].然而,对于各类电催化技术而言,如何实现高电催化性能(即低过电位和高电流密度($>100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$))、高产物选择性和法拉第效率(Faradaic efficiency, FE, $>90\%$)、高催化稳定性($>100\text{ h}$)^[3],是其从基础研究转向实际应用面临的巨大挑战.

目前,研究者们已经为提高电催化性能进行了很多尝试和努力,相关工作主要集中在催化剂设计、界面微环境调控以及反应器结构优化等方面.一方面,基于多相催化领域经典的 Sabatier 原理^[4],许多研究者通过“试错”性实验结合理论计算和先进表征的方式,设计和制备了具有特定几何结构和电子结构、与表面中间体吸附强度适中的催化剂^[5-7],以此来提高电催化活性.但这些催化剂(尤其是纳米结构催化剂)的稳定性有时不令人满意^[8],同时其高性能也往往因为制备流程的复杂性而难以重复.另一方面,一些研究者通过调节电解液的组成^[9](溶剂、阳离子、阴离子、杂质、添加剂和改性剂等)对电极-电解液的界面微环境进行调控,以通过改变界面电荷分布、调节界面 pH、稳定吸附中间体、诱导表面重构等方式来提升电催化性能^[10],但这种方式有时收效甚微,且其中的作用机制还不够清楚,有待进一步研究.此外,还有部分研究者将关注点放在反应器结构优化上,通过气体扩散电极、流动电解池等的设计来增强传质过程^[11-13],以达到工业要求的高电流密度和法拉第效率.

事实上,除了从催化剂、界面微环境、反应器等角度出发进行研究,对于电催化体系而言,在供电侧还存在巨大的调控空间.虽然大部分研究均采用恒电位或恒电流的供电策略进行,但一些研究已经证明^[14-20],通过实施周期性切换电位的脉冲供电策略,将会对电催化性能产生巨大影响,这种方式称为“脉冲电催化”.脉冲电催化目前在电化学高级氧化^[14,21-23]、电化学二氧化碳还原^[15,24-30]、有机电合成^[16,31-35]、电解水制氢^[17,36-39]、电沉积^[18,40-45]、电催化氧还原合成过氧化氢^[19,46-47]、电化学海水提锂^[20]、电化学修复重金属污染土壤^[48]等领域均有研究.相比上面提到的其它三种传统调控方式,脉冲电催化仅通过调节输出电位或电流的形式,就可实现电催化性能的大幅提升,打破了传统恒电位/恒电流的静态催化模式,具有简单高效、可重复性强的优势.此外,脉冲电催化包含的参数种类繁多(电位/电流、周期/频率、占空比、波形等),增加了电催化体系的调控空间,且在未来也更易与智慧能源、智慧电力等系统进行耦合,如与风、光电力等具有波动性的可再生能源发电系统耦合起来,或通过电力终端智能可编程检测系统来创建一个可以根据用户需求进行调整的电催化响应系统,具有广阔的发展前景.

如图 1 所示,本文主要对脉冲供电策略在电化学高级氧化、电化学二氧化碳还原、有机电合成、电解水制氢等经典电化学体系中的应用及研究进展进行了综述,并具体分析了脉冲供电策略对各电催化反应性能的强化机制,以方便读者理解脉冲在电催化过程中发挥的作用,这些作用主要包括:通过周期性更新能斯特扩散层物质浓度以提升催化活性;通过动态调控中间体吸附能以提高反应选择性;通过维持催化剂表面处于非平衡状态,避免催化剂失活以提高催化剂的稳定性.最后,本文展望了脉冲电催化未来所面临的机遇与挑战.

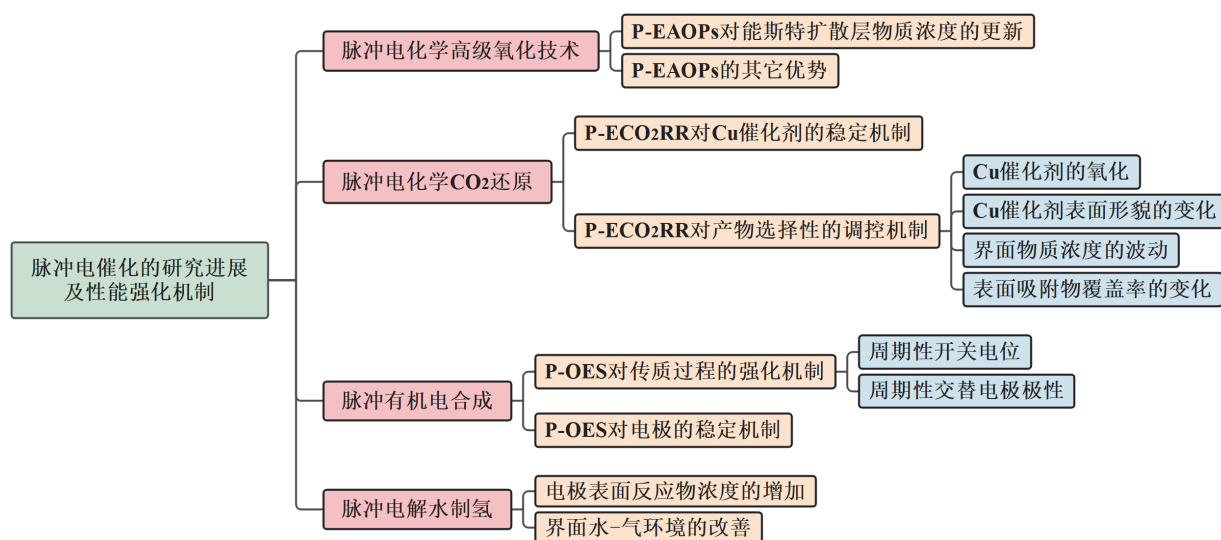


图 1 本文整体框架图

Figure 1 The overall frame diagram of this paper

2 脉冲电化学高级氧化技术

电化学高级氧化技术(Electrochemical advanced oxidation processes, EAOPs)是一种通过阳极的催化作用产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)或其它具有强氧化性的活性基团来氧化废水中有机污染物的技术^[49], 因其具有环境友好、操作简单、易于实现自动化等优点, 近年来在废水处理领域受到广泛关注. 然而, EAOPs 存在电流效率低和电解能耗高等技术瓶颈. 为此, 近年来有研究者采用脉冲供电方式替代传统的恒流供电方式, 发展起了脉冲电化学高级氧化技术(Pulsed-electrochemical advanced oxidation processes, P-EAOPs), 下面将介绍脉冲供电在 EAOPs 中所发挥的优势及作用机制.

2.1 P-EAOPs 对能斯特扩散层物质浓度的更新

如图 2a 所示, P-EAOPs 通过周期性施加阳极电位 E_a (持续时间为 t_a) 和静息电位 E_r (持续时间为 t_r) 的方式进行电解. 其中 t_a 与 t_r 之和为脉冲周期 T , 其倒数 $1/T$ 为脉冲频率, t_a/T 为脉冲占空比. 在恒电位下, 由于 $\cdot\text{OH}$ 的寿命短^[50], 因而 $\cdot\text{OH}$ 只能氧化其产生空间近域的有机污染物分子, 作用时空有限^[51-52]. 而恒电位下建立的较厚的扩散层, 会使得有机污染物分子向阳极表面的传质速率降低, 从而导致 $\cdot\text{OH}$ 利用率低、污染物降解率低. 而通过施加脉冲供电策略, 有机污染物分子可以在 t_r 期间向阳极表面扩散, 对阳极附近污染物浓度进行补充, 从而在电位切换到 E_a 时, 利用产生的 $\cdot\text{OH}$ 降解更多的污染物分子, 提高了 $\cdot\text{OH}$ 的利用率、电流效率和污染物降解率^[14]. 此外, 由于 t_r 期间不进行供电, 因此电解能耗低.

基于上述分析, 研究者对 P-EAOPs 进行了大量研究^[14,53-57]. Pei 等^[14]采用 P-EAOPs 技术对废水中的苯酚进行处理. 结果表明, 脉冲电流模式下苯酚氧化的速率常数为 1.48 h^{-1} , 比直流模式下的 0.97 h^{-1} 要高 52.5%,

且能耗降低了 57.1%. Jiang 等^[55]采用 P-EAOPs 对城市固体废弃物的生物处理渗滤液(BTL)进行降解. 结果表明, 在最佳工艺条件下化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)和总氮(TN)的去除率分别可以达到 80%、30%和 80%, 且电解能耗较恒流方式降低了 69.72%.

另外, 还有很多研究者研究了脉冲参数(占空比、频率、波形等)对污染物降解的影响, 并对参数进行了优化^[21,58-61]. 通常, 脉冲占空比不宜过高也不宜过低, 过高的占空比将削弱脉冲 E_r 期间的优势, 产生与恒流电解类似的效果; 而过低的占空比则会因为反应时间太短而导致降解效率过低. 与占空比类似, 脉冲频率也不宜过高或过低. 因为如果脉冲频率过高, 意味着 t_a 较短, 一方面该时间段内产生的 $\cdot\text{OH}$ 较少, 无法与污染物分子进行充分反应, 使得降解效率下降; 另一方面, 由于从 E_r 切换到 E_a 时, 电极-电解液界面会先进行双电层充电的非法拉第过程, 因此如果 t_a 很短, 则电极-电解液界面可能还未来得及进行电化学氧化的法拉第反应, 电位就被切换回 E_r , 整个反应过程都在进行双电层充放电的无效电能消耗, 因此脉冲频率不宜过高. 而如果脉冲频率过低, 则意味着 t_a 较长, 如果该时间长到使得浓差极化建立、污染物分子向电极表面的扩散过程受阻, 则此时单个脉冲期间的电化学反应与恒电位时类似, 失去了脉冲电催化的优势, 因此脉冲频率不宜过低.

Diao 等^[61]以 PbO_2 为阳极采用 P-EAOPs 降解孔雀绿(MG), 结果表明, 在脉冲频率为 10 Hz、占空比为 60%、电流密度为 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最佳条件下反应 90 min 后, MG 去除率可达 99.6%. 雷等^[22]采用 Ti/PbO_2 -PVDF 作为阳极对亚甲基蓝(MB)模拟的染料废水进行脉冲电解. 结果表明, 当脉冲电压为 5.5 V、频率为 1500 Hz、占空比为 50%、MB 初始浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、NaCl 浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 脉冲电化学氧化降解 MB 的效果最好. 此外, 考虑到脉冲的基本参数与电化学特性尤其是双电

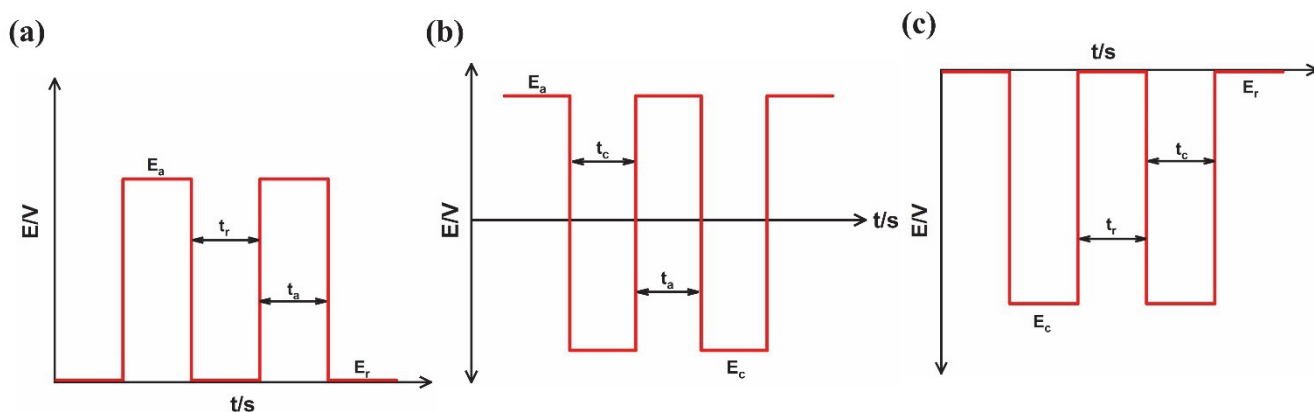


图 2 周期性切换电位的脉冲供电模式: (a) 交替施加阳极电位和静息电位的阳极单脉冲模式; (b) 交替施加阴极电位和静息电位的阴极单脉冲模式; (c) 交替施加阳极电位和阴极电位的双脉冲模式

Figure 2 Pulse power supply mode with periodic switching potential: (a) anode single pulse power supply mode with alternating anodic potential and rest potential; (b) cathode single pulse power supply mode with alternating cathodic potential and rest potential; (c) double pulse power supply mode with alternating anodic and cathodic potentials

层性质密切相关, Marks 等^[21]最近利用电化学分析方法确定了 P-EAOPs 降解全氟辛酸(PFOA)的最佳操作参数. 通过循环伏安法和阻抗谱分析确定了脉冲“通电”时间为 100~300 ms; 由计时电流法获取了电极过程在 10^{-6} ~ 10^2 s 范围内的时域信息, 并确定脉冲的“断电”时间至少为 100 ms.

2.2 P-EAOPs 的其它优势

除了通过及时更新能斯特扩散层物质浓度来提高污染物降解率、降低电解能耗之外, 研究者还发现 P-EAOPs 具有改变降解产物种类和数量、增加电极稳定性等作用.

Jiang 等^[55]发现经脉冲电解后 BTL 中有机物的种类可从原来的 53 种减少为 11 种, 远低于恒流电解工艺的 29 种, 他们推测这是由于脉冲电解相比于恒流电解过程, 产生了更高浓度的活性氯物种($\text{Cl}_2/\text{OCl}^\cdot$), 并通过间接氧化过程促进了更多有机污染物的矿化. Zhan 等^[62]采用低压 P-EAOPs 对靛蓝胭脂红(IC)废水进行降解. 结果发现, 脉冲电化学氧化技术不仅具有较强的矿化作用, 而且还能将某些难降解的有机物转化为可生物降解的物质, 这提高了废水的可生化性, 方便后续与生物降解技术相结合以降低废水的处理成本. Lu 等^[63]采用 P-EAOPs 去除废水中的硫化物. 通过 EDS 表征发现, 脉冲电解后电极上硫含量为 0.21%, 远低于恒流电解条件下的 1.05%, P-EAOPs 可以通过间歇性供电抑制硫沉积导致的阳极钝化, 这表明 P-EAOPs 对于电解系统的长期稳定运行是有益的.

3 脉冲电化学 CO_2 还原

电化学 CO_2 还原反应(Electrochemical CO_2 reduction reaction, ECO_2RR)可以将温室气体 CO_2 转化为高值化学品和燃料(CO 、 CH_4 、 HCOOH 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等), 具有很高的经济和环境效益^[64]. 金属 Cu 因其与 ECO_2RR 过程中的关键中间体 CO^* 具有适当的结合能^[65], 是目前已知的唯一能以较高活性将 CO_2 转化为高阶碳氢化合物的单金属催化剂. 但这种反应的高活性是以低产物选择性为代价的, 因为 Cu 上进行的 ECO_2RR 涉及多质子耦合电子转移过程, 且析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)也会对其产生竞争作用^[66]. 此外, Cu 基催化剂在反应过程中很容易失活, 这也限制了它的工业使用.

为了解决上述矛盾, 目前很多研究工作都集中在催化剂、电解质和反应器的设计方面^[11,66-72], 而近年来脉冲供电策略作为一种简便高效的手段, 在提升 ECO_2RR 反应性能方面展示出了巨大潜力. 具体的供电策略如图 2c 所示, 在持续施加 t_c 时间的阴极电位 E_c 后, 再施加 t_a 时间比 E_c 更正的阴极电位 E_a , 通常称之为阳极电位. 下面将介绍脉冲电化学 CO_2 还原(Pulsed-electrochemical CO_2 reduction reaction, P- ECO_2RR)在提高 Cu 催化剂稳

定性和调控 ECO_2RR 产物选择性方面所发挥的作用, 并对其中的机理进行解释.

3.1 P- ECO_2RR 对 Cu 催化剂的稳定机制

早期的 P- ECO_2RR 研究主要采用“长”脉冲(t_c 在秒或百秒级)的方式进行, 以避免 Cu 催化剂中毒失活. 因为当采用恒电位方式进行电还原时, 催化剂上会出现由反应中间体(主要是甲酸和甲酸盐)还原形成的石墨沉积层, 这会导致催化剂中毒失活、产物的 FE 急剧下降. 而当采用脉冲方式进行电解时, 通过周期性施加氧化电位 E_a , 可以避免石墨沉积层的形成, 从而提高了催化剂的稳定性^[73-75].

为了证实 P- ECO_2RR 过程中 Cu 电极活性的稳定原理和效果, Lee 和 Tak^[76]采用原位电化学石英晶体微量天平(EQCM)和非原位扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、俄歇电子能谱(AES)等技术进行了研究. 他们发现, 在恒电位模式下, Cu 电极质量有所增加且表面有无定形的石墨沉积层, 同时观察到碳氢产物的 FE 下降; 而在脉冲电位模式下, Cu 电极发生了溶解、表面生成了 Cu_2O , 并无石墨沉积层存在, 且电解过程中甲烷产率恒定. 上述实验结果表明, Cu 电极的失活与其表面的石墨沉积层有关. 而 Friebe 等^[77]采用微分电化学质谱(DEMS)也发现了 Cu 表面固态的石墨沉积层, 且他们发现通过施加脉冲电位或向电解液中添加 Cu^{2+} , 可以提高 Cu 电极的稳定性. Engelbrecht 等^[78]通过优化脉冲参数, 最终在 $t_c=25$ s, $t_a=5$ s, $E_c=-1.6$ V, $E_a=-0.18$ V 的条件下, 采用蠕动泵式电解液循环系统, 实现了长达 95 h 的稳定电解. 除了 Cu 电极以外, 研究者也将 P- ECO_2RR 技术拓展到了 Au、Ag、Pb、Cu-Ag 合金等其它金属电极上^[79-82], 并取得了类似的稳定效果.

3.2 P- ECO_2RR 对产物选择性的调控机制

除了提高催化剂的稳定性以外, P- ECO_2RR 的另一个关键作用就是调控产物的选择性. 通常认为脉冲电位的施加会导致 HER 受到抑制、 C_2 产物的选择性得到提高^[28-29,83-86]. 而对于这种作用的内在机制, 目前尚无完全统一的解释, 但大体上可以从 Cu 催化剂的氧化、表面形貌的改变、界面物质浓度的波动、表面吸附物覆盖率的变化等四方面来考虑, 下面将分别进行介绍.

3.2.1 Cu 催化剂的氧化

研究表明, 当施加的阳极电位较高($E_a>0.6$ V vs. RHE)时, Cu 会从 0 价被氧化为 +1 价或 +2 价, 变成 Cu_2O 或 CuO ^[28], 这将会对产物的选择性造成影响. 在 Shiratsuchi 等^[73]和 Nogami 等^[74]最开始进行相关研究时, 他们采用非原位 XRD 和 X 射线光电子能谱(XPS)表征手段发现在 P- ECO_2RR 期间 Cu 电极上会形成 Cu_2O 薄层, 并认为这将有利的 C_2 产物的生成. Yano 等^[87]后来分别采用 Cu 电极和 Cu_2O 电极进行脉冲 ECO_2RR 研究, 并发现 Cu_2O 相比 Cu 电极对乙烯具有更高选择性. 但是,

这种非原位实验结论受到了一些争议. 一些研究者认为, Cu 在被转移表征的过程中可能会被空气氧化^[88-89], 或者在水系电解液中自发被氧化^[90]. 还有研究者质疑 Cu₂O 不可能持续存在, 认为 Cu₂O 在 E_c 期间反应前可能已经被还原回 Cu. 这些争议表明在真空条件下采用动态现场原位技术探索脉冲条件下 Cu 催化剂的演变是必要的.

最近, 一系列原位脉冲 ECO₂RR 研究揭示了 Cu 表面氧化态和产物选择性之间的联系^[15,29,85-86]. 如图 3 所示, Timoshenko 等^[29]最近通过调整脉冲电位($E_c = -1.0$ V vs. RHE, $E_a = +0.6$ V vs. RHE)的施加时间 t_a 和 t_c 来对 Cu 纳米晶(Nanocrystals, NCs)的氧化态进行调节, 并采用动态现场原位亚秒时间分辨 X 射线吸收光谱(XAS)和 XRD 技术探究了 Cu 的氧化态和产物选择性之间的关联. 结果表明, 当 $t_c \gg t_a$ 时, 阳极脉冲期间形成的氧化态 Cu 在阴极脉冲期间几乎被完全还原, 因此催化剂表面呈 Cu(0)金属态, 产物与 Cu 在恒电位下的反应结果类似, 以 C₂H₄ 的 FE 最大; 当 $t_c \ll t_a$ 时, 阳极脉冲期间 Cu 表面几乎完全被氧化, 然后在阴极脉冲期间被部分还原, 催化剂表面主要呈 Cu₂O 氧化态, 产物与 Cu₂O 在恒电位下的反应结果类似, 以 CO 和 CH₄ 为主; 而当 $t_a < 1$ s, $t_c = 4$ s 时, Cu 表面呈现氧化态 Cu(I)、Cu(II)与还原态 Cu(0)的共存状态, 此时产物中乙醇的 FE 增加了两倍. 这可以通过过去的一些研究观点^[91-92]来解释: Cu(0)表面有利于形成桥位吸附 CO_{ads,bridge} 中间体, Cu(I)

表面有利于形成顶位吸附 CO_{ads,atop} 中间体, 而在 Cu(0)与 Cu(I)共存的表面, 由于 CO_{ads,atop} 和 CO_{ads,bridge} 吸附能的差异, 将有利于 CO_{ads} 中间体进行二聚化, 从而促进 C₂ 产物的形成.

类似地, Lin 等^[85]利用动态现场原位时间分辨 XAS 技术和密度泛函理论(DFT)计算发现, 脉冲 ECO₂RR 过程中形成的 Cu(0)-Cu(I)共存表面有利于形成不对称的 OCCO 中间体, 然后通过边界 OH 物种的羧基稳定机制来阻止烃类末端氧位的质子化, 从而提高了乙醇的选择性. Tang 等^[86]还发现可以通过调节温度来控制 Cu(I)的还原动力学, 进而影响 C₂ 产物的选择性. 当温度较低时(5 °C 和 15 °C), Cu(I)的还原动力学较慢, C₂ 产物以 C₂H₅OH 为主; 当温度较高时(25 °C), Cu(I)的还原动力学较快, Cu(I)被还原为 Cu, C₂ 产物以 C₂H₄ 为主.

3.2.2 Cu 催化剂表面形貌的变化

事实上, 在 P-ECO₂RR 过程中, 催化剂形貌也会发生不可逆的变化, 包括粗糙度的增加和晶界的出现等. 通常这些变化与施加电位的大小及时间关系密切, 有可能对 ECO₂RR 的选择性产生影响^[26,93-96]. 一方面, 由于施加了阳极脉冲, Cu 不断氧化与还原(溶解/再沉积)会使得催化剂表面粗糙度增加^[97], 增加反应的活性位点. 需指出的是, 在“短”脉冲条件下或低阳极电位下电化学活性面积的变化基本可以忽略^[15], 所以表面粗糙度的变化很难作为反应选择性差异的解释依据. 另一方面,

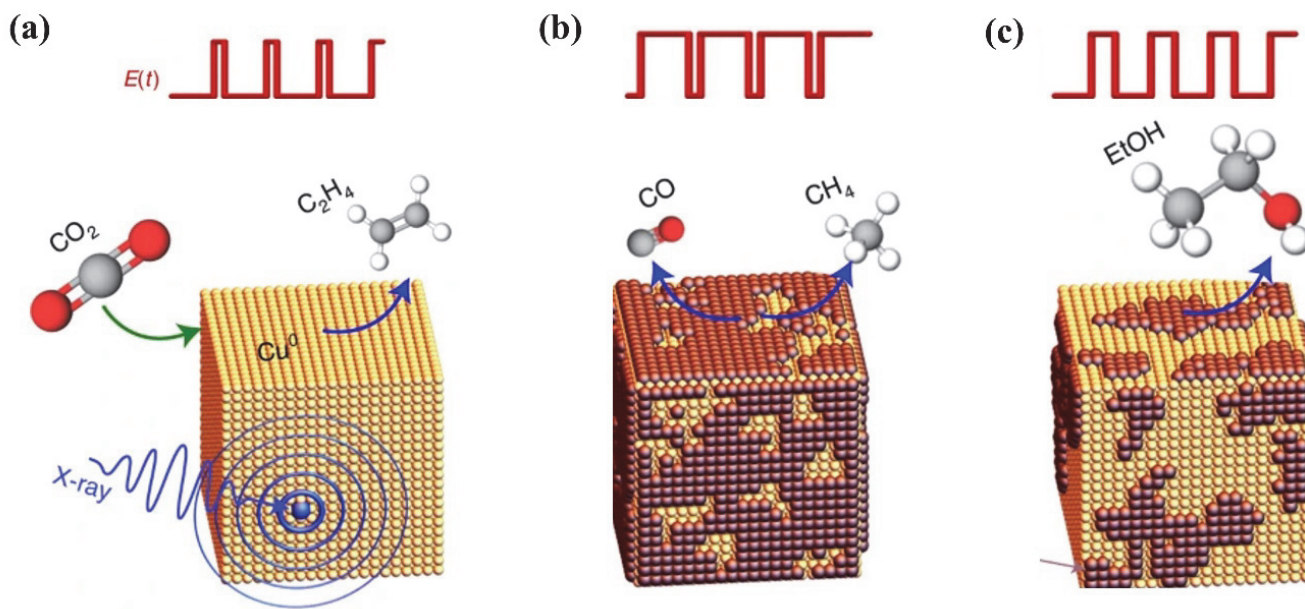


图 3 在不同阳极脉冲时间 t_a 和阴极脉冲时间 t_c 组合($E_c = -1.0$ V vs. RHE, $E_a = +0.6$ V vs. RHE)下 Cu NCs 催化剂的表面氧化态及对应的产物选择性^[29]: (a) 在 $t_c \gg t_a$ 时, 催化剂表面几乎完全呈金属态, 并且 P-ECO₂RR 的产物中 C₂H₄ 的 FE 最大; (b) 在 $t_c \ll t_a$ 时, 催化剂表面形成了较厚的 Cu₂O 壳层, 这促进了 CO 和 CH₄ 的生成; (c) 在 t_a 值较低且 t_c 值中等时, 催化剂表面氧化态和还原态铜物种的平衡促进了乙醇的生成

Figure 3 Surface oxidation state and product selectivity of Cu NCs catalyst at different combinations of anode pulse time t_a and cathode pulse time t_c ($E_c = -1.0$ V vs. RHE, $E_a = +0.6$ V vs. RHE)^[29]: (a) at $t_c \gg t_a$, the surface of the catalyst is almost completely metallic and C₂H₄ has the largest FE in the products of P-ECO₂RR; (b) at $t_c \ll t_a$, the formation of a thicker Cu₂O shell on the catalyst surface results in an enhanced CO and CH₄ formation; (c) at low t_a and intermediate t_c values, the balance between oxidized and reduced copper species on the catalyst surface results in an enhanced ethanol formation. Adapted with permission from Ref. [29]. Copyright 2022, Nature Publishing Group.

Cu 氧化和还原的循环进行会促进晶界的形成, 增加台阶/边缘的数量^[15,78], 而通常认为在这些台阶/边缘位置, 会增加 CO_{ads} 中间体的吸附, 并促进相邻 CO_{ads} 发生 C—C 偶联反应, 从而对 HER 产生抑制, 并促进 C_2 产物选择性的提高^[98].

Engelbrecht 等^[78]研究了阳极脉冲电位 E_a 对铜片电极表面形态的影响. 如图 4 所示, 他们发现当 E_a 较负(如 $E_a = -0.88$ V)时, 可以使电极表面形态保持不变; 当 E_a 较正(如 $E_a = -0.38$ V)时, 电极表面会发生部分重排; 而随着阳极电位的升高(如 $E_a = -0.18$ V), 电极表面会发生晶粒的完全重组. 最终在 $t_c = 25$ s, $t_a = 5$ s, $E_c = -1.6$ V, $E_a = -0.18$ V 时, 可以保证整个电解过程中碳氢产物的 FE 维持在较高水平(CO 、 CH_4 和 C_2H_4 的 FE 约为 40%), 而使 HER 得到显著抑制(H_2 的 FE 约为 20%).

Arán-Ais 等^[15]采用原子力显微镜发现在 P- ECO_2RR 过程中 Cu(100)催化剂的表面会发生重构. 在恒电位下反应时, 初始平坦的 Cu(100)表面会变成“颗粒状”. 而在脉冲条件下反应时, 由于 Cu 的周期性氧化/还原(溶解/再沉积), 将会出现由晶界产生的立方体结构, 并且相比低阳极电位, 这种现象在高阳极电位下更为显著. 不过这种缺陷结构在继续施加恒电位反应一段时间后会出现一定程度的愈合. 最终他们发现这种结构对 C_2H_4 选择性的增加是有利的.

Jeon 等^[26]发现在阳极电位 $E_a = 0.9$ V vs. RHE 时, Cu NCs 催化剂的形态发生了不可逆的变化, 产生了具有高度缺陷的界面和晶面, 并导致了 C_2 产物的选择性增强. Timoshenko 等^[29]采用透射电子显微镜(TEM)和电化学显微镜发现, P- ECO_2RR 过程中 Cu_2O NCs 的立方体结构会逐渐丧失并形成一种颗粒结构, 这使得 C_2H_4 和 CH_4 选择性较恒电位下分别有所下降和提升. 而且当重新施加恒电位时, 催化剂形貌的不可逆改变将会使得 C_2H_4 和 CH_4 仍然保持脉冲条件下的选择性不变, 这证实了催化剂形貌与产物选择性之间存在关联.

3.2.3 界面物质浓度的波动

产物选择性的改善不仅是催化剂组成和结构变化的结果, 界面物质浓度的变化也是影响因素^[24,83,99-101]. 目前大多数 ECO_2RR 研究都在液相中进行, CO_2 在溶液中的低溶解度使得其扩散传质过程很容易成为反应的限速步骤. 而在 P- ECO_2RR 过程中, 只有 E_c 期间才会消耗 CO_2 , E_a 期间 CO_2 浓度会得到补充. 此外, 脉冲作用期间, 界面附近溶液中的 H^+/OH^- 浓度也在变化, 因此, 具有不同质子供体能力的电解质溶液类型将会对实验结果产生影响.

Gupta 等^[84]于 2006 年提出了一个计算 ECO_2RR 过程中催化剂表面物质浓度的数学模型, 并发现脉冲电解会导致催化剂表面局部 pH 值和 CO_2 浓度发生波动. Kim 等^[27]采用该模型模拟了 P- ECO_2RR 过程中阴极表面 CO_2 浓度和电解液 pH 随时间的变化情况. 结果表明, 阳极脉冲($E_a = -0.8$ V vs. RHE, $t_a = 10$ s)期间催化剂表面 CO_2 浓度($31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)约为阴极脉冲($E_c = -1.15$ V vs. RHE, $t_c = 25$ s)期间 CO_2 浓度($13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的 2 倍, 由于阳极电位较负, 不会引起催化剂组成结构的变化. 另外, 他们通过 DEMS 发现脉冲电解条件下 CO/H_2 的浓度比恒电位更高, 而 CO_2 的还原速率与阴极表面 CO_2 浓度成正比, CO 和 H_2 的解吸速率与吸附 CO 和 H 的覆盖面积成正比, 因此他们推测脉冲 ECO_2RR 过程中催化剂表面 CO_2 浓度的提高、吸附 CO/H 比率的增加导致了 C_2 选择性的提高和 H_2 选择性的降低.

后来, Bui 等^[24]建立了一个脉冲电还原 CO_2 的多物理场模型对 Kim 等^[27]的工作进行补充, 如图 5 所示. 他们认为除了局部 CO_2 浓度提高, 表面 pH 的增加也导致了 C_2 产物选择性的提高. 此外, Casebolt 等^[83]和 Bui 等^[24]分别采用 KHCO_3 和 CsHCO_3 作为电解质, 并发现随着浓度的提高, 由于电解液缓冲能力增强、质子供体数量增多, 导致 C_2 选择性显著降低, 而 CH_4 的选择性却得到改善.

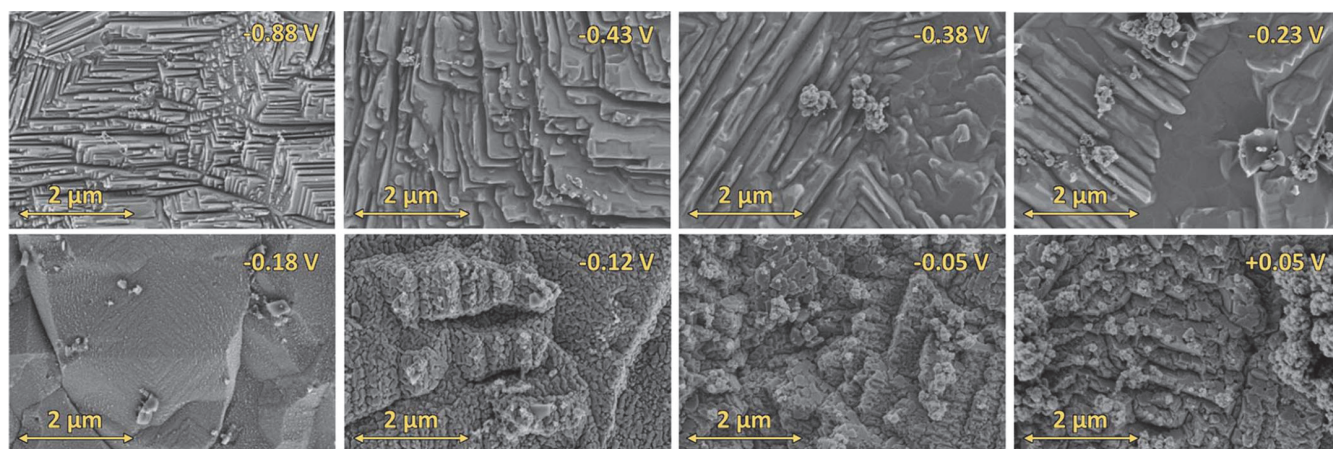


图 4 在 $t_c = 25$ s, $t_a = 5$ s, $E_c = -1.6$ V, E_a 如图中注明的脉冲条件下电解 16 h 后, 铜片电极表面的扫描电子显微镜图像(放大倍数为 $20000\times$)^[78]
Figure 4 SEM images of copper sheet electrode surfaces after 16 h electrolysis with $t_c = 25$ s, $t_a = 5$ s, $E_c = -1.6$ V, and E_a as noted in each image (magnification $20000\times$)^[78]

Adapted with permission from Ref. [78]. Copyright 2018, IOP Publishing Ltd.

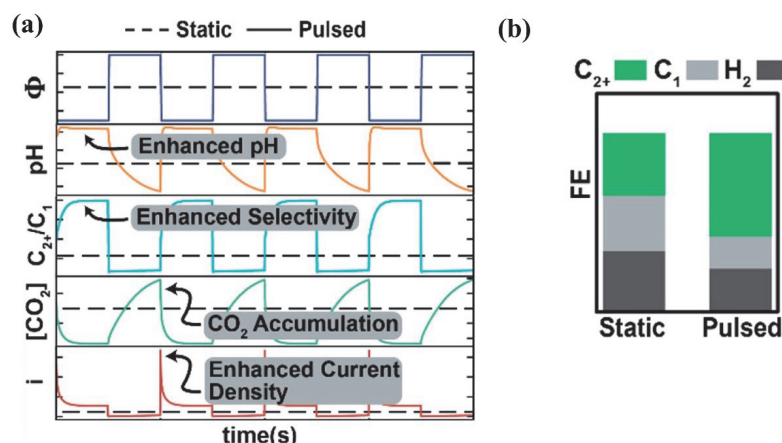


图5 pH 的增加和 CO_2 浓度的积累对 C_{2+} 产物选择性提高的促进作用^[27]: (a) 在 0.1 mol/L CsHCO_3 溶液中 Cu 上进行的 P- ECO_2RR 的时间依赖连续模型的模拟结果; (b) 脉冲与恒电位条件下产物选择性的比较

Figure 5 The enhanced pH and the accumulation of CO_2 concentration promoted the selectivity of C_{2+} products^[27]: (a) the results of the time-dependent continuum model of P- ECO_2RR simulation on Cu in 0.1 mol/L CsHCO_3 ; (b) comparison of product selectivity under pulsed and potentiostatic condition. Adapted with permission from Ref. [27]. Copyright 2020, American Chemical Society

如前所述, 目前大部分研究通常采用模拟的方式来获取电极表面的物质浓度信息, 这可能与真实条件存在差异. 因此, 发展实验表征手段获取脉冲电催化期间电极表面附近物质浓度的时空分布是必要的. 值得一提的是, 最近 Xin 等^[102]将微加工电解池与激光扫描共聚焦显微镜结合, 可以在高空间分辨率下观察电极-溶液界面发生的动态过程. 他们发现, 当电压恒定时, 扩散层会由于反应物的消耗和产物的富集而在电极-溶液界面形成浓度梯度; 而当施加脉冲电压时, 则可以通过促进界面离子扩散来有效地更新扩散层. 这项工作首次直观地展示了恒电压和脉冲电压对传质和浓差极化的影响, 并为获取电极-溶液界面物质浓度分布以及研究脉冲电催化的基本机制提供了新的思路.

3.2.4 表面吸附物覆盖率的变化

在 P- ECO_2RR 过程中, 一方面, 催化剂组成和结构的变化将会引起其表面吸附中间体(如 $\text{CO}_{\text{ads,bridge}}$ 和 $\text{CO}_{\text{ads,top}}$)吸附能的变化^[85]. 另一方面, 受反应过程中传质作用的限制, 催化剂表面局部 pH 会有所升高, 这将对中间体 H_{ads} 和 OH_{ads} 的吸附产生影响. 此外, 在脉冲尤其是“短”脉冲的施加过程中, 由于电极表面双电层的瞬态充放电过程, 会导致催化剂表面出现不稳定的局部电场, 也会对中间体的吸附与解吸附动力学产生影响^[97]. 这些因素会导致表面吸附物的覆盖率发生变化, 最终对产物的选择性产生较大影响.

目前, 研究中主要针对 ECO_2RR 中涉及的关键中间体 CO_{ads} 及其竞争反应 HER 所涉及的中间体 H_{ads} 展开讨论. 研究者们对此已逐渐达成共识, 即认为在 P- ECO_2RR 过程中 CO_{ads} 表面覆盖率会增加, 而竞争吸附的 H_{ads} 则会在 E_a 期间优先发生解吸, 最终使得 HER 受到抑制^[27-28,81,103]. 此外, 研究还认为 OH_{ads} 覆盖率的增加将促进 C—C 偶联作用的增强^[24,28,84,104], 并使得 C_2

产物选择性得到提高.

Kimura 等^[28]首先在较低的 E_a (0.4 V vs. RHE) 下, 通过原位 X 射线近边吸收谱(XANES)确保在 P- ECO_2RR 期间 Cu 保持原始的金属状态, 然后利用半经验四元 Langmuir 等温线模型(只考虑 H_{ads} 、 OH_{ads} 、 $\text{CO}_{\text{ads,bridge}}$ 和 $\text{CO}_{\text{ads,top}}$)来研究催化剂界面处吸附中间体的动态竞争机制. 结果如图 6 所示, 在 E_a 期间, 带正电荷的催化剂表面将对 H^+ 产生排斥作用, H_{ads} 被 OH_{ads} 置换. 同时, 与 Iijima 等^[105]的研究结果类似, 他们还发现 OH_{ads} 可以通过近邻耦合效应阻止桥式 $\text{CO}_{\text{ads,bridge}}$ 的惰性吸附, 促进 $\text{CO}_{\text{ads,top}}$ 的顶位吸附, 最终导致 HER 受到抑制, ECO_2RR 过程增强. Casebolt 等^[83]分别以 KHCO_3 和 KCl 作为电解质进行 P- ECO_2RR 实验, 发现在高浓度 KCl 电解液中, 由于 KCl 不具备 KHCO_3 的缓冲能力, 所以随着反应过程中电极表面局部 OH^- 浓度的增加, OH_{ads} 的覆盖率增加, 防止了惰性物种 $\text{CO}_{\text{ads,bridge}}$ 的形成, 同时, 由于 KCl 也无法作为质子的供体, 这使得相邻的 CO_{ads} 在被质子化之前更容易发生 C—C 偶联、形成 C_2 产物.

4 脉冲有机电合成

有机合成在化工行业中占有很大比重, 但传统工艺流程复杂、副反应多、环境污染严重. 因此, 被称为“绿色合成”工艺的有机电合成(organic electrochemical synthesis, OES)技术逐渐受到人们的重视^[106-107]. 目前, 已经有少部分的有机电合成反应实现了工业化应用. 早在 20 世纪 60 年代, 孟山都公司就利用阴极还原丙烯腈的电合成方法实现了己二腈的工业化生产; 后来, 3M、Clariant 等公司实现了全氟烷烃化合物的工业化生产; 巴斯夫公司利用成对电解的策略, 实现了铃兰醛前体化合物以及苯酚的工业合成^[108]. 虽然已知的有机电合成反应已经有数百种, 但是受限于传质过程缓慢、反应选

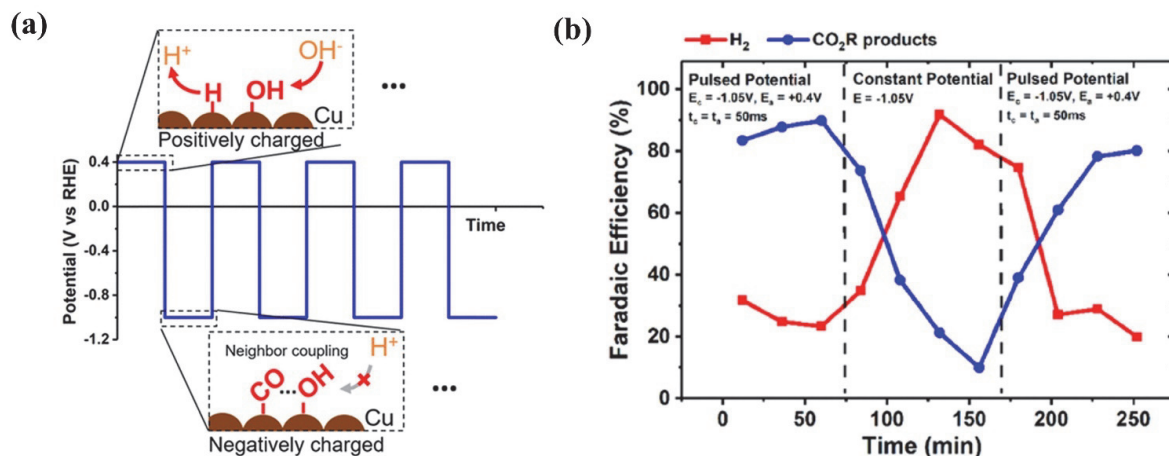


图6 P- ECO_2RR 期间Cu表面 OH_{ads} 吸附中间体覆盖率的增加对 C_2 产物选择性的增强作用^[28]: (a)在阳极脉冲期间,Cu表面的质子受到排斥作用并被氢氧化物置换,表面残留的氢氧化物与邻近的CO发生偶联作用,有利于生成 C_2 产物;(b)先在脉冲电位($E_c = -1.05V, E_a = +0.4V, t_c = t_a = 50ms$)下电解,再切换到恒电位($E = -1.05V$)持续电解1.5h,最后切换回起始脉冲电位电解时, CO_2 还原的主产物(蓝色)和 H_2 (红色)的FE随时间的变化情况

Figure 6 The increased coverage of OH_{ads} adsorption intermediates on Cu surface during P- ECO_2RR enhanced the selectivity of C_2 products^[28]: (a) the surface protons will be repelled and displaced by hydroxides during the anodic pulse and the remaining surface hydroxides will induce near neighbor coupling with CO, favoring C_2 products during the cathodic potential; (b) FE of major ECO_2RR reduction products (blue) and H_2 (red) over time, starting with a pulsed potential ($E_c = -1.05V, E_a = +0.4V, t_c = t_a = 50ms$), then switching to a constant potential ($E = -1.05V$) for 1.5 h and finally switching back to the starting pulsed potential

Adapted with permission from Ref. [28]. Copyright 2020, American Chemical Society

择性低、电极易钝化等问题,能进行工业应用的反应还相对较少^[16]。近年来,脉冲有机电合成(Pulsed-OES, P-OES)技术发挥了其独特的作用^[16,31-35,109-113],这些作用主要包括改善扩散传质过程及避免电极失活两方面,并且在底物普适性研究中也多次被证明是有效的^[32-34,110]。下面将对这两个作用及其机制进行具体分析。

4.1 P-OES对传质过程的强化机制

目前,脉冲供电策略在OES领域的一个重要作用就是改善反应的传质过程。一方面,通过周期性开关电位的方式,可以更新反应物、中间体和产物等在电极附近的浓度分布,最终降低了副反应发生的概率、提高了目标产物的选择性。另一方面,通过交替电极极性的方式,可以避免一些短寿命中间体在间距较长的电极间的传质过程,促进了中间体的选择性转化。

4.1.1 周期性开关电位

通过采用周期性开关电位的脉冲方式^[16,35],可以在电位关闭期间对能斯特扩散层的物质浓度进行更新,使得在电位开启之前,反应物能扩散到电极表面被利用,提高了反应活性;同时产物能及时扩散到体相溶液中,避免进一步转化为副产物,提高了反应选择性。

Wattanakit等^[35]利用手性编码的介孔铂电极在脉冲电位下实现了苯乙酮的高选择性合成。如图7所示,在反应过程中,苯乙酮(黄点)需要先扩散到带有手性信息的介孔Pt电极内,然后再通过立体选择性加氢(绿点)进行对映体的选择性合成。然而,在恒电位下反应时,受

扩散步骤的限制,苯乙酮大多在不具选择性的电极外表面被还原为包含(S)型苯乙醇(红点)和(R)型苯乙醇(蓝点)的外消旋体混合物。而当采用脉冲策略时,苯乙酮会在120 s的静息电位期间充分扩散到介孔内部,接着在2 s的还原电位下选择性地被还原为(S)型苯乙醇,选择性可由恒电位下的13%大幅提升至91%。

Blanco等^[16]采用脉冲策略,对工业应用较广的有机电合成工艺——丙烯腈(AN)电解二聚合成己二腈(ADN)进行了研究。结合人工神经网络(ANN),他们对脉冲参数进行了优化,最终在 $t_c = 120ms, t_r = 5ms, E_c = -3.5V, E_r = 0V$ 的条件下,与恒电位相比,将ADN的产率提高了30%,相对选择性提高了325%。

4.1.2 周期性交替电极极性

除了上面提到的周期性开关电位的脉冲方式,在P-OES领域另一种常用的脉冲方式是周期性交替电极极性,也称为交流电解方式^[34,110,112]。对于一些有机电合成反应来说(如配对电解反应),如图8a所示,底物需要在—端电极上被氧化/还原,然后生成的中间体再迁移到另一端电极上再被还原/氧化,才能生成目标产物^[34,110];或者如图8b所示,两端电极同时进行氧化和还原反应生成两种中间体,这两种中间体再分别迁移至溶液内部,然后结合生成目标产物^[112]。

不管对于上述哪种方式,都涉及到中间体的缓慢传质过程,这将大大降低反应速率。此外,如果中间体不稳定,则其很容易在传质过程中转化为副产物,从而降低反应的选择性。而采用交流电解的方式,则可以使中

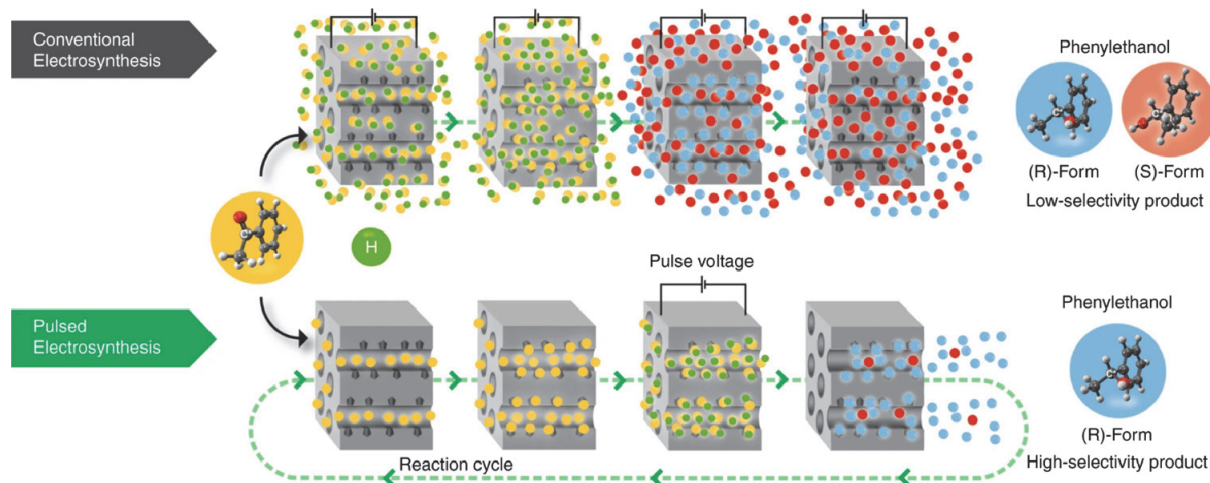


图7 传统手性电合成与脉冲手性电合成的比较^[35]: 在使用手性编码铂电极的传统与脉冲不对称电合成过程中, 通过立体选择性加氢(绿色点)将非手性苯乙酮(黄色点)转化为(R)-和(S)-PE(蓝色点和红色点)

Figure 7 Comparison of conventional and pulsed chiral electrosynthesis^[35]: conversion of achiral acetophenone (yellow dots) into (R)- and (S)-PE (blue and red dots, respectively) by stereoselective addition of hydrogen (green dots) during conventional and pulsed asymmetric electrosynthesis using chiral-encoded Pt electrodes

Adapted with permission from Ref. [35]. Copyright 2017, Nature Publishing Group

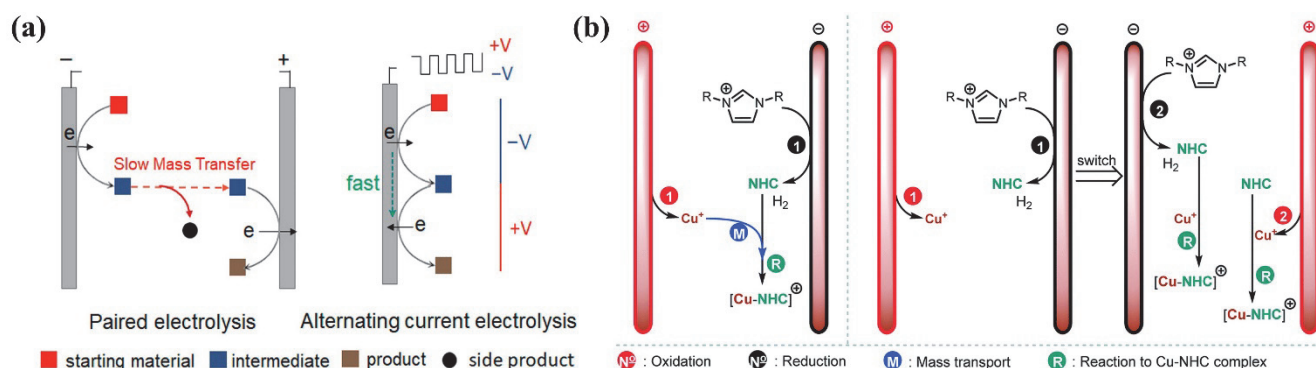


图8 交替电极极性的脉冲策略对有机电合成传质过程的影响^[110,112]: (a) 配对电解(左)和用于包括两个相反氧化还原步骤的连续反应的交替电极极性的脉冲电解(右); (b) 依赖物质运输的常规电解(左)和通过在两个电极上形成中间体来避免物质运输限制的脉冲电解(右)

Figure 8 Effect of pulsed strategy by alternating electrode polarity on mass transfer in OES^[110-112]: (a) paired electrolysis (left) and pulsed electrolysis of alternating electrode polarity for a sequential reaction that includes two redox-opposite steps (right); (b) normal electrolysis dependent on mass transport (left) and pulsed electrolysis avoiding the limit of mass transport by forming intermediates on both electrodes (right)

(a) Adapted with permission from Ref. [110]. Copyright 2020, American Chemical Society. (b) Adapted with permission from Ref. [112]. Copyright 2021, the Royal Society of Chemistry

间体在电极极性发生反转时就立刻被反应掉, 缩短了传质距离, 使得氧化和还原反应在同一电极上发生, 提高了反应的活性和选择性。

此外, 大多数研究表明, 交流电解的频率会对反应有较大影响^[34,110,112-113], 通常认为高频不利于反应的进行。因为在高频情况下反应物可能来不及迁移到电极附近, 或者反应来不及正常进行就发生了电极极性的反转, 因此反应基本处于停滞状态, 且高频条件下的电流主要用于双电层充电而非进行电合成反应, 因而导致了产量的下降。

Rodrigo 等^[110]以杂环芳烃的三氟甲基化作为模型反应进行了交流电解实验。结果表明, 在方波电位为 4.4 V、频率为 100 Hz 时, 产率从恒电位电解的 13% 提高到了 84%。此外, 他们还发现方波的频率对产率及产物选

择性的影响很大。在频率为 1000 Hz 时, 产率为 0, 即不发生反应; 在频率为 100 Hz 时, 产物以单氟产物为主, 而在频率为 10 Hz 时, 产物以双氟产物为主。Schotten 等^[112]采用交流电解策略, 以 Cu 电极作为金属源、IMes·HCl 作为反应底物进行了 N-杂环卡宾-金属配合物的电化学合成, 并发现在电位为 1.8 V、频率为 1/60 Hz 的最佳值时, 反应的转化率可达 100%。类似地, Wang 等^[34]采用 5 V 的交流电解策略成功实现了 C—O/O—H 复分解反应, 高选择性地合成了一系列 4-烷氧基苯胺类化合物, 并发现当交流电频率为 50 Hz 时反应效果最佳。

4.2 P-OES 对电极的稳定机制

脉冲供电策略在有机电合成领域的作用除了改善

扩散传质过程以外, 还可以通过防止电极结晶短路、防止催化剂不可逆地氧化失活以及动态去除催化剂表面有毒吸附物质等方式来避免电极失活^[32-33,111-113], 从而提高反应的稳定性。

Schotten 等^[112]在合成金属-NHC 络合物时发现, 恒电位条件下阳极形成的 Cu(I) 中间体除了用来合成 Cu(I)-NHC 之外, 还会有一部分迁移并沉积在阴极上并慢慢形成枝晶, 最终引起短路。而交替电极极性则避免了电极短路问题, 可以保证 7 h 的稳定电解。同样地, Vehrenberg 等^[113]在采用交替电极极性的方式进行 HKUST-1 的电化学合成时, 也发现这种策略可以避免阴极和阳极之间形成导电的沉淀桥, 防止电极表面钝化, 并最终将电极的单位表面产率从直流合成法的 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升到 $1.83 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

Kim 等^[32]在以 Pt/C 为催化剂进行山梨醇的电化学氧化时发现, 恒电位条件下 Pt 纳米颗粒很快会被氧化成稳定、低活性 PtO_x , 所以反应以 $<100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的低活性将山梨醇氧化为醛糖。而当采用电位循环法和方波脉冲电位时, Pt 表面可以维持非平衡、高氧化活性的 Pt-O_{ads} , 反应的电流密度高达几 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并且这种非平衡 Pt 表面有利于仲醇的氧化, 最终可将酮糖/醛糖的产率比提高 6 倍以上。基于 Kim 等^[32]的工作, Li 等^[33]采用周期性开关电位的方式避免了催化剂 Au 在反应过程中因被氧化成 AuO_x 而失活, 从而可以在高电流密度下稳定实现苯甲醇电化学耦合产氢。

Román 等^[111]对正弦波电位(频率为 10 Hz、电位为

$0.7 \pm 0.6 \text{ V}$)下甲酸的电化学氧化进行了研究, 发现与 0.7 V 的恒电位相比反应活性将提高约 30 倍。他们采用微动力学模型发现, 这主要是由于电位的周期性变化, 清除了催化剂表面由甲酸间接氧化途径生成的强吸附有毒物质 CO_{ads} , 为甲酸的直接氧化途径提供了更多的活性位点, 避免了催化剂在反应过程中的 CO 中毒问题, 从而使得活性大幅增加。而 Gopeesingh 等^[31]则采用相反的思路, 以强化甲酸间接氧化途径为目的开展研究。如图 9 所示, 他们通过施加方波电位来改变 CO_{ads} 的吸附能及吸附与解吸速率。在反应过程中, HCOOH 首先在有利于 CO_{ads} 吸附的电位($E_{\text{r}}=0 \text{ V vs. NHE}$)下通过脱 H_2O 反应在催化剂表面生成 CO_{ads} 强吸附质, 接着电位切换到有利于 CO_{ads} 解吸的电位($E_{\text{a}}=0.8 \text{ V vs. NHE}$)下, CO_{ads} 被氧化并解吸为 CO_2 。最终在频率为 100 Hz 时将催化剂的转化频率(turnover frequency, TOF)提高到了约 20^{-1} , 比恒电位下最佳的 TOF 高了近 20 倍, 打破了静态催化下的 Sabatier 极限, 在实验上证明了动态催化共振概念^[31,114-116]。

5 脉冲电解水制氢

脉冲电解水制氢很早就被发现是一种提高电解水效率、降低生产成本的方法^[117-118], 并陆续有研究者对该技术进行探究^[119-120]。主要采用图 2b 所示的脉冲供电策略。目前认为, 脉冲在电解水制氢过程中主要发挥两方面的作用, 一是增加电极表面反应物浓度^[37,39,121-124], 二是改善界面水-气环境^[38,125-128]。

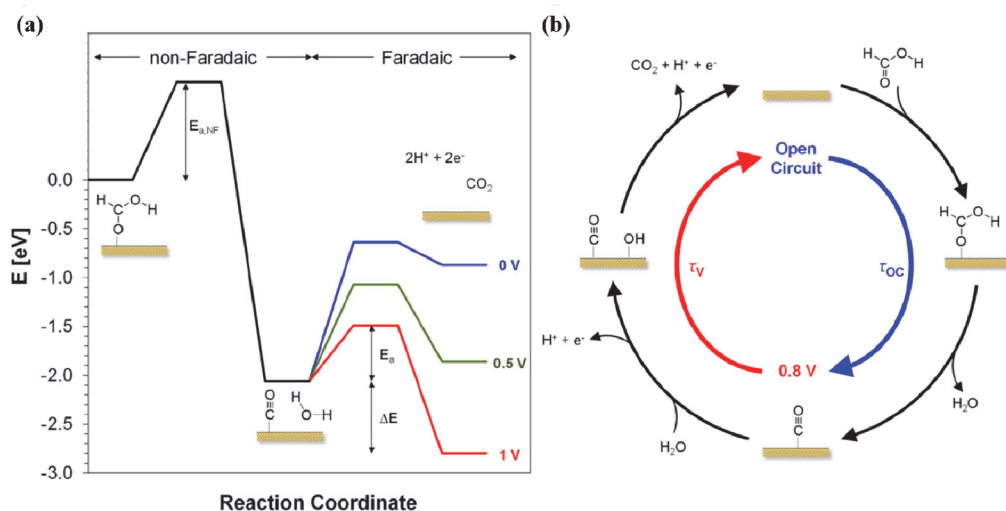


图 9 甲酸在 Pt 上动态电催化分解的反应能及反应途径^[31]: (a) 甲酸在铂上的分解通过初始的非法拉第分解进行热力学下坡过程, 生成水和吸附态 CO^* ($\Delta E = -2 \text{ eV}$), 随后 CO^* 氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的法拉第过程通过放出能量或吸收能量的可调节活化能的途径进行, 活化能依赖于施加电位; (b) 施加的电位在有利于非法拉第过程中甲酸分解的开路电位和有利于吸附态 CO^* 的电催化氧化的电位(0.8 V)之间动态振荡, 从而提高了催化循环的速率

Figure 9 Reaction energies and pathways of dynamic formic acid electrocatalytic decomposition on Pt^[31]: (a) the decomposition of formic acid on Pt proceeds thermodynamically downhill through an initial nonfaradaic decomposition to water and adsorbed CO^* ($\Delta E = -2 \text{ eV}$). The subsequent faradaic oxidation of CO^* to $\text{CO}_2(\text{g})$ proceeds via exergonic or endergonic pathways with tunable activation energy dependent on the applied potential; (b) the catalytic cycle proceeds at enhanced rates via dynamic oscillation of the applied potential between open circuit, which is favorable to nonfaradaic formic acid decomposition, and 0.8 V, which is favorable for electrocatalytic oxidation of adsorbed CO^*

Adapted with permission from Ref. [31]. Copyright 2020, American Chemical Society

5.1 电极表面反应物浓度的增加

Shimizu 等^[121]提出了超短感应脉冲电解水技术,并研究了宽度为 300 ns 的感应脉冲对电解水的影响,发现在电压为 7.9 V、频率为 17 kHz 时,相同输入功率下脉冲电解的效率和产氢率均高于直流电解. 作者认为,由于脉冲的持续时间(300 ns)低于扩散层的建立时间(3 μ s),所以超短脉冲电解水不像恒流电解那样会受到扩散过程限制,电解过程电子可以快速转移到 H^+ 或 H_2O 上,从而提高了产氢效率. 但是,由于存在不产氢气的静息阶段,所以高产氢效率是以牺牲产氢速率为代价的. 对此,还需要不断调整脉冲参数(如频率和占空比等),直至寻找到一个优化的脉冲电解条件,使得电流密度的增加足以对电位断开期间缺失反应的阶段进行补偿,这样脉冲电解不仅在电位开启阶段具有较高的产氢效率,同时在整个电解阶段内也具有比恒电位条件下更佳的产氢速率.

另外,考虑到脉冲对电解水过程传质作用的影响,近年来,研究人员将脉冲技术与三维电极耦合以共同提高制氢性能. Vincent 等^[124]采用三维 MnO_2 作为氧化还原介质,将碱性电解水中的产氢和产氧过程解耦,并施加频率为 0.05~500 Hz 的脉冲电流进行电解. 结果表明,随着脉冲频率的增加,扩散层厚度逐渐减小,使得在下次施加电流之前,电极表面的反应物浓度可以恢复到原来的值,最终析氢和析氧循环性能均增加. de Radigues 等^[37]研究了脉冲电压、3D 电极和强制对流技术对碱性电解水的强化作用. 结果表明,在脉冲宽度为 2 ms、3D 电极的孔径为 450 μ m、雷诺数为 1200 时,三种技术对电解水性能的提升具有很强的协同效应,与直流操作和自然对流条件下的 2D 电极相比,可使得电流增加 5 倍.

5.2 界面水-气环境的改善

由于电解水过程中产生的气泡会使系统电阻率增大,降低电解效率,所以一些研究者针对脉冲对电解过程中气泡的影响进行了研究.

Khosla 等^[125]采用脉冲电流电解水,发现电流的频繁中断会加速气泡从电极上的脱离,且脉冲占空比较低、电流密度较高时会导致气泡尺寸的减小和气泡通量的增加. Martin^[126]等研究了磁场耦合脉冲电位对电解水制氢的影响,发现当洛伦兹力和浮力都向上时, H_2 气泡在产生后能更快地从电极区域逸出,从而降低了欧姆极化. 最终在脉冲占空比为 10%、导通时间为 10 ms 时,电流密度和电解能耗相比直流电解分别增加和降低了 680 $mA \cdot cm^{-2}$ 及 88%. Yang 等^[128]探讨了脉冲电解对多孔电极中气泡的去除及电解性能的影响. 他们先向三种多孔镍电极施加 500 $mA \cdot cm^{-2}$ 的脉冲电流,再停止施加电流 5 min,依次循环,发现低频脉冲提高了气泡去除效率.

6 总结与展望

脉冲供电是在催化剂设计、界面微环境调控和反应器结构优化之外,另一种可提升电催化性能且简便高效的策略. 本文对脉冲供电策略在电化学高级氧化、电化学二氧化碳还原、有机电合成、电解水制氢等经典电化学体系中的应用及研究进展进行了综述,并具体分析了其对各类电催化反应性能的强化机制. 这些强化机制可以概括为以下三点: (1)通过周期性开关电位对能斯特扩散层物质浓度进行更新,防止浓差极化出现使反应速率受限,从而提高催化活性,同时避免因传质限制引起的副反应. (2)通过切换电位的方式强制改变反应中间体的吸附能、调控吸附物在催化剂表面的覆盖率,提高了目标反应的选择性. 此外,还可能通过这种动态催化的方式,使得单一的活性位点交替处于有利于中间体吸附和解吸的两种状态,从而突破静态催化的 Sabatier 理论极限,使得催化剂的 TOF 提升几个数量级. (3)通过电位的周期性改变,使得催化剂表面处于非平衡状态,避免催化剂的活性位点在反应过程中发生不可逆的失活转变,同时也可防止一些有毒物质长时间地沉积或吸附于催化剂表面,从而提高了催化稳定性. 此外,在一定的脉冲电位下,催化剂的组成和结构将发生动态重构并改变反应的活性和选择性.

虽然脉冲电催化已经在多个领域取得了一些成果,但在机制研究和实际应用方面仍然有很多问题亟需解决. 在此,本综述提出以下观点:

(1)获取脉冲电催化期间电极表面附近物质浓度的时空分布是重要的. 这可以帮助研究者更好地理解物质浓度的动态变化对电催化性能的影响机制. 目前大部分研究通常采用模拟的方式获取电极表面的物质浓度信息,可能与真实条件存在差异. 因此,如何优化模型或发展实验手段去获取相关信息是必要的. 另外,当脉冲供电策略与流动电解池和气体扩散电极等已经较大程度改善传质过程的装置相结合时,是否仍对电催化性能具有显著提升效果,还需在实验中进行进一步评估.

(2)发展周期性切换电位下的微动力学模型是必要的. 虽然这在模型建立和数据处理上都具有挑战性,但对于预测催化剂表面吸附中间体覆盖率的动态变化、了解脉冲供电策略下反应路径及产物选择性的变化是有帮助的. 此外,由于施加的脉冲频率可能非常高,所以需要发展时间灵敏度更高的原位光谱表征手段,以观察实验过程中催化剂表面吸附物的变化.

(3)原位表征技术对于实时、准确揭示脉冲电催化期间催化剂组成和结构的变化是必要的. 仅靠非原位表征手段获取的信息,并不能代表脉冲动态电催化期间催化剂的状态. 因此,需将原位 XAS、原位 XRD、原位表面增强拉曼光谱、原位表面增强红外光谱、DEMS、EQCM 等技术更多地引入脉冲电催化的研究中.

(4)明确脉冲在电催化反应中的潜在机制是重要的。虽然脉冲及相关参数的引入增强了体系的调控空间,但也使得脉冲作用机制的解耦变得困难。对此,可以通过合理的实验设计来避免一些因素的影响,比如通过强化传质的手段来削弱脉冲对物质输运过程的影响,通过合理的电位设置来防止催化剂的状态发生显著变化。另外,对于这样一个存在复杂相互作用的体系,可以利用机器学习对体系进行优化,避免开展高通量实验。

作者简介



王金格,女,哈尔滨工业大学能源科学与工程学院硕士研究生,主要研究方向为脉冲电催化合成过氧化氢。



周伟,2019年于哈尔滨工业大学获得博士学位,期间于2016~2018年受国家留学基金委资助在美国东北大学进行联合培养。现任哈尔滨工业大学青年拔尖副教授,博士生导师。主要致力于低电耗重质碳辅助电解水制氢、脉冲电催化过氧化氢合成及基于羟基自由基的高级氧化技术等研究。在 *Appl. Catal. B-environ.*, *J. Mater. Chem. A*, *Chem. Eng. J.*, *Adv. Mater. Interfaces* 等学术刊物上发表论文60余篇,相关研究被引用900余次。主持国家自然科学基金青年项目、中国博士后基金特别资助项目、中国博士后基金面上项目、黑龙江省博士后基金(一等)等多项科研项目。



李佳轶,男,哈尔滨工业大学能源科学与工程学院硕士研究生,主要研究方向为木质素辅助电解水制氢。



丁雅妮,女,博士研究生,现就读于哈尔滨工业大学能源科学与工程学院。主要研究方向为脉冲动态电催化、ORR界面能质传递动态调控、杂原子掺杂碳基电催化剂设计及电催化高级氧化技术。以第一作者及共同作者于 *Appl. Catal. B-environ.*, *J. Mater. Chem. A*, *Adv. Mater. Interfaces*, *Chem. Eng. J.*等期刊上发表SCI论文10余篇,被引用次数300余次。



高继慧,哈尔滨工业大学教授,教育部创新创业教育指导委员会委员,获国家技术发明二等奖2项、省部级科技奖励3项;主持及组织完成国家科技部项目5项、自然科学基金重点项目及面上10余项,发表学术论文160余篇,申请及授权国家发明专利60余项。

References

- [1] Papanikolaou, G.; Centi, G.; Perathoner, S.; Lanzafame, P. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2861.
- [2] O'Mullane, A. P.; Escudero-Escribano, M.; Stephens, I. E. L.; Krischer, K. *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2900.
- [3] Feng, C.; Su, H.; Zeng, J. In *Catalysis*, Vol. 33, The Royal Society of Chemistry, **2021**, p. 447.
- [4] Medford, A. J.; Vojvodic, A.; Hummelshøj, J. S.; Voss, J.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T.; Nilsson, A.; Norskov, J. K. *J. Catal.* **2015**, *328*, 36.
- [5] Hu, C. G.; Paul, R.; Dai, Q. B.; Dai, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11785.
- [6] Yang, Y.; Luo, M. C.; Zhang, W. Y.; Sun, Y. J.; Chen, X.; Guo, S. J. *Chem* **2018**, *4*, 2054.
- [7] Zhao, C. X.; Liu, J. N.; Wang, J.; Ren, D.; Li, B. Q.; Zhang, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7745.
- [8] Dai, Y.; Lu, P.; Cao, Z.; Campbell, C. T.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4314.
- [9] Deng, B.; Huang, M.; Zhao, X.; Mou, S.; Dong, F. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 331.
- [10] Sebastian-Pascual, P.; Shao-Horn, Y.; Escudero-Escribano, M. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *32*, 100918.
- [11] Vennekoetter, J.-B.; Sengpiel, R.; Wessling, M. *Chem. Eng. J.* **2019**, *364*, 89.
- [12] Nguyen, T. N.; Dinh, C.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7488.
- [13] Chen, F.-Y.; Wu, Z.-Y.; Adler, Z.; Wang, H. *Joule* **2021**, *5*, 1704.
- [14] Pei, S. Z.; You, S. J.; Zhang, J. N. *ACS ES&T Eng.* **2021**, *1*, 1502.
- [15] Aran-Ais, R. M.; Scholten, F.; Kunze, S.; Rizo, R.; Roldan Cuenya, B. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 317.
- [16] Blanco, D. E.; Lee, B.; Modestino, M. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116*, 17683.
- [17] Rocha, F.; de Radigues, Q.; Thunis, G.; Proost, J. *Electrochim. Acta* **2021**, *377*, 138052.
- [18] Zhu, G.; Pan, C.; Guo, W.; Chen, C.-Y.; Zhou, Y.; Yu, R.; Wang, Z.

- L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4960.
- [19] Ding, Y.; Zhou, W.; Xie, L.; Chen, S.; Gao, J.; Sun, F.; Zhao, G.; Qin, Y. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15948.
- [20] Liu, C.; Li, Y.; Lin, D.; Hsu, P.-C.; Liu, B.; Yan, G.; Wu, T.; Cui, Y.; Chu, S. *Joule* **2020**, *4*, 1459.
- [21] Marks, R. G. H.; Kerpen, K.; Diesing, D.; Telgheder, U. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *895*, 115415.
- [22] Lei, J. N.; Li, X. L.; Yuan, M. M.; Xu, H.; Yan, W. *China Environ. Sci.* **2018**, *38*, 1757 (in Chinese). (雷佳妮, 李晓良, 袁孟孟, 徐浩, 延卫, 中国环境科学, **2018**, *38*, 1757.)
- [23] Lei, J. N.; Yuan, M. M.; Guo, H.; Yang, H. H.; Xu, H.; Yang, L. *Industrial Water Treatment*. **2019**, *39*, 7 (in Chinese). (雷佳妮, 袁孟孟, 郭华, 杨鸿辉, 徐浩, 杨柳, 工业水处理, **2019**, *39*, 7.)
- [24] Bui, J. C.; Kim, C.; Weber, A. Z.; Bell, A. T. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 1181.
- [25] DiDomenico, R. C.; Hanrath, T. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 292.
- [26] Jeon, H. S.; Timoshenko, J.; Rettenmaier, C.; Herzog, A.; Yoon, A.; Chee, S. W.; Oener, S.; Hejral, U.; Haase, F. T.; Roldan Cuenya, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7578.
- [27] Kim, C.; Weng, L.-C.; Bell, A. T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12403.
- [28] Kimura, K. W.; Casebolt, R.; DaSilva, J. C.; Kauffman, E.; Kim, J.; Dunbar, T. A.; Pollock, C. J.; Suntivich, J.; Hanrath, T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8632.
- [29] Timoshenko, J.; Bergmann, A.; Rettenmaier, C.; Herzog, A.; Aran-Ais, R. M.; Jeon, H. S.; Haase, F. T.; Hejral, U.; Grosse, P.; Kuehl, S.; Davis, E. M.; Tian, J.; Magnussen, O.; Cuenya, B. R. *Nat. Catal.* **2022**, *5*, 259.
- [30] Casebolt, R.; Levine, K.; Suntivich, J.; Hanrath, T. *Joule* **2021**, *5*, 1987.
- [31] Gopeesingh, J.; Ardagh, M. A.; Shetty, M.; Burke, S. T.; Dauenhauser, P. J.; Abdelrahman, O. A. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9932.
- [32] Kim, D.; Zhou, C.; Zhang, M.; Cargnello, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118*, e2113382118.
- [33] Li, Z.; Yan, Y.; Xu, S.-M.; Zhou, H.; Xu, M.; Ma, L.; Shao, M.; Kong, X.; Wang, B.; Zheng, L.; Duan, H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 147.
- [34] Wang, D.; Jiang, T.; Wan, H.; Chen, Z.; Qi, J.; Yang, A.; Huang, Z.; Yuan, Y.; Lei, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202201543.
- [35] Wattanakit, C.; Yuthalekha, T.; Assavapanumat, S.; Lapeyre, V.; Kuhn, A. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 2087.
- [36] Liu, T.; Wang, J.; Yang, X.; Gong, M. *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 69.
- [37] de Radigues, Q.; Thunis, G.; Proost, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 29432.
- [38] Demir, N.; Kaya, M. F.; Albawabji, M. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 17013.
- [39] Hristova, D.; Betova, I.; Tzvetkoff, T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 8232.
- [40] Beattie, S. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A894.
- [41] Chang, L. M.; An, M. Z.; Guo, H. F.; Shi, S. Y. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2132.
- [42] Fang, Y.; Liu, J.; Yu, D. J.; Wicksted, J. P.; Kalkan, K.; Topal, C. O.; Flanders, B. N.; Wu, J.; Li, J. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 674.
- [43] Natter, H.; Hempelmann, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19525.
- [44] Nielsch, K.; Muller, F.; Li, A. P.; Gosele, U. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 582.
- [45] Zhang, Y.; Li, G. H.; Wu, Y. C.; Zhang, B.; Song, W. H.; Zhang, L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1227.
- [46] Zhou, W.; Ding, Y.; Gao, J.; Kou, K.; Wang, Y.; Meng, X.; Wu, S.; Qin, Y. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 6015.
- [47] Zhou, W.; Gao, J. H.; Ding, Y.; Zhao, H. Q.; Meng, X. X.; Wang, Y.; Kou, K. K.; Xu, Y. Q.; Wu, S. H.; Qin, Y. K. *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 709.
- [48] Xu, J.; Liu, C.; Hsu, P.-C.; Zhao, J.; Wu, T.; Tang, J.; Liu, K.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2440.
- [49] Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillias, E.; Vilar, V. J. P. *Appl. Catal. B* **2017**, *202*, 217.
- [50] Wang, H. J.; Li, J.; Quan, X.; Wu, Y.; Li, G. F. *Spectrosc. Spectr. Anal.* **2007**, 2506 (in Chinese). (王慧娟, 李杰, 全变, 吴彦, 李国锋, 光谱学与光谱分析, **2007**, 2506.)
- [51] Chen, Y.; Zhang, G.; Liu, H.; Qu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8134.
- [52] Zhang, S.; Sun, M.; Hedtke, T.; Deshmukh, A.; Zhou, X.; Weon, S.; Elimelech, M.; Kim, J.-H. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 10868.
- [53] Lei, J. N.; Xu, Z. C.; Xu, H.; Qiao, D.; Liao, Z. W.; Yan, W.; Wang, Y. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103773.
- [54] Ma, X. J.; Yan, Y.; Dai, Q. Z.; Gao, J. X.; Liu, S. J.; Xia, Y. J. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *279*, 119775.
- [55] Jiang, Z. H.; Cheng, Z. L.; Yan, C. Q.; Zhang, X.; Tian, Y. J.; Zhang, X. M.; Quan, X. J. *ACS Omega* **2021**, *6*, 25539.
- [56] Yuan, Y. N.; Tang, J. J.; Tao, C. Y.; Ma, X. X.; Shu, J. C. *Environ. Chem.* **2017**, *36*, 2658 (in Chinese). (袁玉南, 唐金晶, 陶长元, 马小霞, 舒建成, 环境化学, **2017**, *36*, 2658.)
- [57] Wei, J. J.; Gao, X. H.; Hei, L. F.; Askari, J.; Li, C. M. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2013**, *20*, 106.
- [58] Mu'azu, N. D.; Al-Yahya, M.; Al-Haj-Ali, A. M.; Abdel-Magid, I. M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2477.
- [59] Wang, J. D.; Yao, J. C.; Wang, L.; Xue, Q. W.; Hu, Z. T.; Pan, B. J. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *230*, 115851.
- [60] Wei, J. J.; Zhu, X. P.; Ni, J. R. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5310.
- [61] Diao, Y. H.; Wei, F.; Zhang, L. M.; Zhao, Q.; Sun, H. L.; Yao, Y. W. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2022**, *102*, 1126.
- [62] Zhan, W.; Du, Y.; Lan, J.; Lei, R.; Li, R.; Du, D.; Zhang, T. C. *J. Mol. Liq.* **2022**, *348*, 118006.
- [63] Lu, Z. H.; Tang, J. L.; Mendoza, M. D. L.; Chang, D. M.; Cai, L. K.; Zhang, L. H. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *745*, 37.
- [64] Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Cao Thang, D.; Tao, L.; Saur, G.; van de lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. *Joule* **2018**, *2*, 825.
- [65] Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14107.
- [66] Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423.
- [67] Gao, D.; Arán-Ais, R. M.; Jeon, H. S.; Roldan Cuenya, B. *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 198.
- [68] Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631.
- [69] Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaay3111.
- [70] Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horsch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7610.
- [71] Feng, J.; Zeng, S.; Feng, J.; Dong, H.; Zhang, X. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 961.
- [72] Li, Z. Y.; Yang, Y. S.; Wei, M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 199 (in Chinese). (李泽洋, 杨宇森, 卫敏, 化学学报, **2022**, *80*, 199.)
- [73] Shiratsuchi, R.; Aikoh, Y.; Nogami, G. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3479.
- [74] Nogami, G.; Itagaki, H.; Shiratsuchi, R. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1138.
- [75] Janssch, Y.; Leung, J. J.; Haemmerle, M.; Magori, E.; Wiesner-Fleischer, K.; Simon, E.; Fleischer, M.; Moos, R. *Electrochem. Commun.* **2020**, *121*, 106861.
- [76] Lee, J.; Tak, Y. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3015.
- [77] Friebe, P.; Bogdanoff, P.; AlonsoVante, N.; Tributsch, H. *J. Catal.* **1997**, *168*, 374.
- [78] Engelbrecht, A.; Uhlig, C.; Stark, O.; Haemmerle, M.; Schmid, G.; Magori, E.; Wiesner-Fleischer, K.; Fleischer, M.; Moos, R. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, J3059.
- [79] Kedzierzawski, P.; Augustynski, J. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L58.
- [80] Ishimaru, S.; Shiratsuchi, R.; Nogami, G. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1864.
- [81] Shiratsuchi, R.; Nagami, G. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 582.
- [82] Blom, M. J. W.; Smulders, V.; van Swaaij, W. P. M.; Kersten, S. R. A.; Mul, G. *Appl. Catal. B* **2020**, *268*, 118420.
- [83] Casebolt, R.; Kimura, K. W.; Levine, K.; Cimada DaSilva, J. A.; Kim, J.; Dunbar, T. A.; Suntivich, J.; Hanrath, T. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 681.
- [84] Gupta, N.; Gattrell, M.; MacDougall, B. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 161.
- [85] Lin, S.-C.; Chang, C.-C.; Chiu, S.-Y.; Pai, H.-T.; Liao, T.-Y.; Hsu, C.-S.; Chiang, W.-H.; Tsai, M.-K.; Chen, H. M. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3525.
- [86] Tang, Z.; Nishiwaki, E.; Fritz, K. E.; Hanrath, T.; Suntivich, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 14050.
- [87] Yano, J.; Yamasaki, S. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1721.
- [88] Lum, Y.; Ager, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 551.
- [89] Zhao, Y.; Chang, X.; Malkani, A. S.; Yang, X.; Thompson, L.; Jiao, F.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9735.
- [90] Chang, C.-J.; Hung, S.-F.; Hsu, C.-S.; Chen, H.-C.; Lin, S.-C.; Liao, Y.-F.; Chen, H. M. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1998.
- [91] De Luna, P.; Quintero-Bermudez, R.; Cao-Thang, D.; Ross, M. B.; Bushuyev, O. S.; Todorovic, P.; Regier, T.; Kelley, S. O.; Yang, P.

- Sargent, E. H. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 103.
- [92] Chou, T.-C.; Chang, C.-C.; Yu, H.-L.; Yu, W.-Y.; Dong, C.-L.; Velasco-Velez, J. J.; Chuang, C.-H.; Chen, L.-C.; Lee, J.-F.; Chen, J.-M.; Wu, H.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2857.
- [93] Mariano, R. G.; McKelvey, K.; White, H. S.; Kanan, M. W. *Science* **2017**, *358*, 1187.
- [94] Kas, R.; Kortlever, R.; Milbrat, A.; Koper, M. T. M.; Mul, G.; Baltrusaitis, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12194.
- [95] Tang, W.; Peterson, A. A.; Varela, A. S.; Jovanov, Z. P.; Bech, L.; Durand, W. J.; Dahl, S.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 76.
- [96] Simon, G. H.; Kley, C. S.; Roldan Cuenya, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2561.
- [97] Kumar, B.; Brian, J. P.; Atla, V.; Kumari, S.; Bertram, K. A.; White, R. T.; Spurgeon, J. M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4739.
- [98] Lei, Q.; Zhu, H.; Song, K.; Wei, N.; Liu, L.; Zhang, D.; Yin, J.; Dong, X.; Yao, K.; Wang, N.; Li, X.; Davaasuren, B.; Wang, J.; Han, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4213.
- [99] Oguma, T.; Azumi, K. *Electrochemistry* **2020**, *88*, 451.
- [100] Kimura, K. W.; Fritz, K. E.; Kim, J.; Suntivich, J.; Abruna, H. D.; Hanrath, T. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1781.
- [101] Xu, Y.; Edwards, J. P.; Liu, S.; Miao, R. K.; Huang, J. E.; Gabardo, C. M.; O'Brien, C. P.; Li, J.; Sargent, E. H.; Sinton, D. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 809.
- [102] Xin, H.; Wang, H.; Zhang, W.; Chen, Y.; Ji, Q.; Zhang, G.; Liu, H.; Taylor, A. D.; Qu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206236.
- [103] Lim, C. F. C.; Harrington, D. A.; Marshall, A. T. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 133.
- [104] Le Duff, C. S.; Lawrence, M. J.; Rodriguez, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12919.
- [105] Iijima, G.; Inomata, T.; Yamaguchi, H.; Ito, M.; Masuda, H. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6305.
- [106] Xiong, P.; Xu, H.-C. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3339.
- [107] Zhang, H. Y.; Tang, R. P.; Shi, X. L.; Jie, L.; Wu, J. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1837 (in Chinese). (张怀远, 唐蓉萍, 石星丽, 顾林, 伍家卫, 有机化学, **2019**, *39*, 1837.)
- [108] Wang, Z. H.; Ma, C.; Fang, P.; Xu, H. C.; Mei, T. S. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1115 (in Chinese). (王振华, 马聪, 方萍, 徐海超, 梅天胜, 化学学报, **2022**, *80*, 1115.)
- [109] Hayashi, K.; Griffin, J.; Harper, K. C.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5762.
- [110] Rodrigo, S.; Um, C.; Mixdorf, J. C.; Gunasekera, D.; Nguyen, H. M.; Luo, L. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6719.
- [111] Roman, A. M.; Spivey, T. D.; Medlin, J. W.; Holewinski, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 19999.
- [112] Schotten, C.; Taylor, C. J.; Bourne, R. A.; Chamberlain, T. W.; Nguyen, B. N.; Kapur, N.; Willans, C. E. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 147.
- [113] Vehrenberg, J.; Vepsalainen, M.; Macedo, D. S.; Rubio-Martinez, M.; Webster, N. A. S.; Wessling, M. *Microporous Mesoporous Mat.* **2020**, *303*, 110218.
- [114] Ardagh, M. A.; Abdelrahman, O. A.; Dauenhauer, P. J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6929.
- [115] Ardagh, M. A.; Shetty, M.; Kuznetsov, A.; Zhang, Q.; Christopher, P.; Vlachos, D. G.; Abdelrahman, O. A.; Dauenhauer, P. J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3501.
- [116] Shetty, M.; Walton, A.; Gathmann, S. R.; Ardagh, M. A.; Gopeesingh, J.; Resasco, J.; Birol, T.; Zhang, Q.; Tsapatsis, M.; Vlachos, D. G.; Christopher, P.; Frisbie, C. D.; Abdelrahman, O. A.; Dauenhauer, P. J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12666.
- [117] Bockris, J. O. M.; Ammar, I. A.; Huq, A. K. M. S. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 879.
- [118] Bockris, J. O. M.; Pentland, N. *Trans. Faraday Soc.* **1952**, *48*, 833.
- [119] Bockris, J. O.; Dandapani, B.; Cocke, D.; Ghoroghchian, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **1985**, *10*, 179.
- [120] Ghoroghchian, J.; Bockris, J. O. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **1985**, *10*, 101.
- [121] Shimizu, N.; Hotta, S.; Sekiya, T.; Oda, O. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 419.
- [122] Vanags, M.; Kleperis, J.; Bajars, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1316.
- [123] Vanags, M.; Kleperis, J.; Bajars, G. *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **2011**, *48*, 34.
- [124] Vincent, I.; Choi, B.; Nakoji, M.; Ishizuka, M.; Tsutsumi, K.; Tsutsumi, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 10240.
- [125] Khosla, N. K.; Venkatachalam, S.; Somasundaran, P. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 986.
- [126] Martin, M.; Hourng, L. W. *Int. J. Energy Res.* **2014**, *38*, 106.
- [127] Vilasmongkolchai, T.; Songprakorp, R.; Sudaprasert, K. In *3rd International Conference on Mechanics and Mechatronics Research (ICMMR)*, EDP Sciences, Chongqing, China, **2016**, 14001.
- [128] Yang, F. C.; Kim, M. J.; Brown, M.; Wiley, B. J. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001174.

(Cheng, B.)