

电催化有机反应机理的原位拉曼光谱研究进展

李佳杰, 马骁聪, 郑菊芳, 万强, 周小顺*, 王亚浩*

浙江师范大学化学与材料科学学院, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华 321004

摘要: 近年来电催化有机合成愈发受到人们的关注, 其低污染、高原子效率等优点使其较传统有机合成方法具有巨大优势, 符合绿色化学的社会要求。从分子水平去检测电极界面上的反应过程和关键中间体, 对理解反应机理和设计更高效催化剂有着重要的指导意义。拉曼光谱是一种无损、不受水干扰的振动光谱, 特别是表面增强拉曼光谱具有超高表面灵敏度, 它可以提供关于催化剂表面结构、吸附物种以及反应过程中表面中间体等关键信息, 为探索反应机制提供可靠平台。本文综述了近年来利用原位拉曼光谱探究电催化有机反应过程和机理的研究进展, 具体阐述了电催化加氢、C—O键活化、C—X (X = F, Cl, Br, I)键活化、C—H键活化、C—C键活化等几类有机化学反应中, 拉曼光谱揭示的重要中间体、活性物质及其反应途径。通过分析具体案例, 旨在帮助学生了解有机电合成的研究前沿, 激发探究2023年度IUPAC“化学领域十大新兴技术”之一的合成电化学兴趣。

关键词: 拉曼光谱; 有机电化学合成; 电催化; 反应机理;

中图分类号: G64; O6

Recent Advances in *In-Situ* Raman Spectroscopy for Investigating Electrocatalytic Organic Reaction Mechanisms

Jiajie Li, Xiaocong Ma, Jufang Zheng, Qiang Wan, Xiaoshun Zhou*, Yahao Wang*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, China.

Abstract: In recent years, electrocatalytic organic synthesis has attracted increasing attention. Its advantages such as low pollution and high atomic efficiency give it a huge advantage over traditional organic synthesis methods and meet the social requirements of green chemistry. Therefore, detecting the reaction process and key intermediates at the electrode interface from the molecular level has important guiding significance for understanding the reaction mechanism and designing more efficient catalysts. Raman spectroscopy is a type of vibrational spectroscopy that is non-destructive and uninterrupted by water. In particular, surface-enhanced Raman spectroscopy has ultra-high surface sensitivity. It can provide key information on the catalyst surface structure, adsorbed substances and intermediates during the reaction, and provide a reliable platform for exploring the reaction mechanism. This article reviews the recent advances in electrocatalytic organic reaction mechanisms probed by *in-situ* Raman spectroscopy. Specifically, Raman spectroscopy reveals important intermediates, active substances and reaction pathways in electrocatalytic hydrogenation, activations of C—O, C—X (X = F, Cl, Br, I) and C—H bonds. By analyzing specific cases, it aims to help students understand the research frontiers of organic electrosynthesis and stimulate interest in exploring synthetic electrochemistry, one of IUPAC's "Top Ten Emerging Technologies in Chemistry" in 2023.

Key Words: Raman spectroscopy; Organic electrochemical synthesis; Electrocatalysis; Reaction mechanism

收稿: 2024-06-27; 录用: 2024-08-29; 网络发表: 2024-10-24

*通讯作者, Emails: yahaowangl@zjnu.edu.cn (王亚浩); xszhou@zjnu.edu.cn (周小顺)

基金资助: 国家自然科学基金(22102150, 22303085, 22172146, 21872126)

人工合成的有机物在推动人类社会进步方面扮演了关键角色，它们广泛应用于我们日常生活的方方面面，包括农业、工业、医药和卫生等关键领域。然而，众多传统的有机合成方法往往依赖于重金属催化剂、昂贵的氧化剂，以及需要在苛刻条件下进行的多步骤反应，这些因素不仅导致能源和资源的大量消耗，还可能引发严重的环境问题。促使研究者尝试探索一种更加绿色、可持续的有机合成方法，以解决这些缺陷。

电化学合成技术因其在全球可持续性方面的显著潜力，被评为化学领域十大新兴技术之一^[1,2]。这种技术提供了一种经济且环保的途径，用以实现具有高度化学选择性和区域选择性的合成策略，为有机合成领域带来了突破性的变革和挑战，近年来受到广泛的关注。如图1所示，电化学合成通过调节电位来控制反应速率和产物选择性^[3]，具有条件温和、原子经济性高以及对环境友好等优势。此外，电催化剂的加入，不仅显著提高了反应速率和选择性，还降低了所需的能量消耗^[4,5]。这些特性使得有机反应能够在更低的温度和压力下进行，并且还有效提升了产物的产率和选择性。

目前，文献报道的电催化有机反应的应用广泛，它涵盖了能源转换^[6]、药物合成^[7]、有机合成^[8]和环境治理^[9]等众多领域，并在这些领域中发挥着关键作用。例如，在能源领域，电催化技术被用于甲烷重整^[10]和水分解^[11]等关键反应，为可再生能源的开发和利用提供了强有力的支持。在药物合成领域，电催化技术能够促进难以进行的有机分子转化^[12]，加速新药的研发^[13,14]。在环境治理领域，用于处理含有难降解有机物的废水^[15]，如工业废水^[16]、含油废水^[17]、含氮废水等。从机理角度来看，有机电催化反应主要分为两大类：直接电化学反应和间接电化学反应^[4]。在直接电化学反应中，反应物直接在电极表面进行反应生成产物；而在间接电化学反应中，有机物的氧化(还原)反应首先通过常规化学方法进行，随后利用电化学方法在电极表面再生氧化剂(还原剂)，实现其循环使用。在这两种类型的反应过程中，电极界面处催化剂的选择对反应的效率和选择性起着至关重要的作用。因此，从分子层面监测电极界面上的反应过程和关键中间体，对于深入理解反应机理和设计更高效的催化剂具有重要的指导意义。

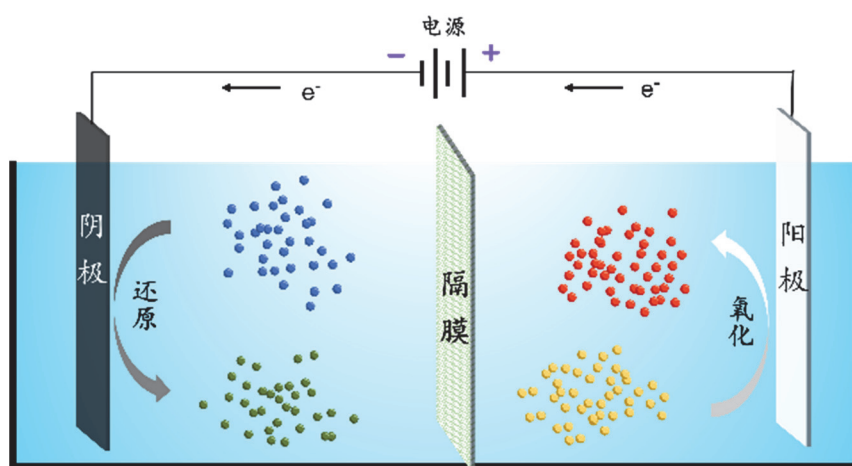


图1 电催化有机化学反应装置示意图

界面电催化反应涉及多样化的反应路径和复杂的反应机理，一直是研究的热点。循环伏安法、交流阻抗法、线性伏安法等传统电化学测试手段，虽然都能提供界面信息，但是它们并不具备化学分辨的能力。相比之下，红外光谱和拉曼光谱技术都是具有极强化学分辨能力的振动光谱技术^[18,19]，能够提供分子振动模式的详细信息^[20,21]，常用于原位监测界面电催化反应。但是红外光谱技术信号非常容易受水的影响，且很难检测含有表面氧化物、表面羟基、氧物种及金属-分子间作用等低波数区域关键信息；而拉曼光谱技术作为一种无损检测技术，受水的干扰较小，对样品和电极材料的要

求较低, 在系统研究电催化有机电化学反应中显示出了其独特的优势, 对于深入理解有机电合成过程中的分子结构变化和反应机理有重要意义。在有机电催化氧化反应中, 拉曼光谱可以检测到催化剂表面吸附的反应中间体, 这对于理解催化剂的活性位点和提高催化效率至关重要^[22-24]。此外, 拉曼光谱技术还可应用于催化剂的表征, 辅助了解催化剂的表面结构和电子状态^[19,25], 为催化剂的设计和 optimization 提供科学依据。随着拉曼光谱技术的发展, 如表面增强拉曼光谱(SERS), 进一步提高了表界面检测的灵敏度, 为有机电化学反应研究提供了更为强大的工具^[26]。

表面增强拉曼光谱(SERS)效应^[20,27]是一种与纳米结构紧密相关的光学现象。普遍认为, 具有一定纳米结构的Au、Ag、Cu等金属表面的电子在入射激光的作用下集体运动, 在特定的频率下可形成表面等离子体共振(SPR)。而表面等离子体共振的产生能极大地增强金属表面的局域光电场, 因而使得处于其中的分子的拉曼信号被极大地增强。基于SERS效应, 拉曼光谱检测灵敏度可以达到单分子水平, 因此拉曼光谱不仅能够捕捉到材料表面的物理化学变化, 还能够探测表界面结构^[28]、吸附物种以及反应过程中中间体等关键信息^[26,29], 为深入探索界面反应机制提供了新的研究思路。

本文对近年来利用原位拉曼光谱(图2)探究电催化有机反应过程和机理的研究进展进行综述, 具体阐述了电催化加氢、C—O键活化、C—X (X = F, Cl, Br, I)键活化、C—H键活化等几类有机化学反应中, 拉曼光谱揭示的重要中间体、活性物质及其反应途径, 并展望SERS技术在有机电催化反应机理研究领域的应用前景。

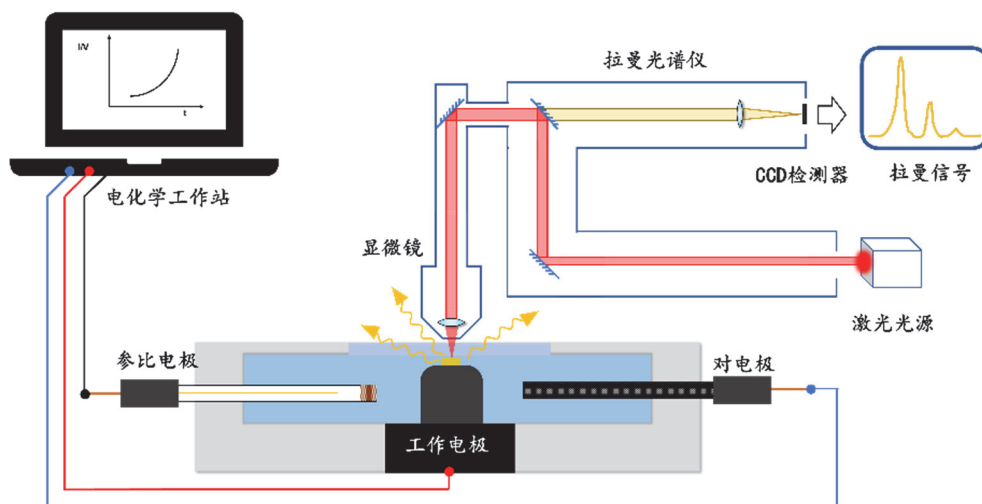


图2 原位拉曼光谱探究界面电化学反应示意图

1 C—O键活化

有机反应中的碳氧键活化是有机合成领域中重要的反应类型, 它涉及对分子中碳氧键的化学性质进行调整, 以促进其与其他分子或原子团的反应。这种活化通常通过催化剂的作用实现, 可以是酸、碱或金属催化剂^[30]。碳氧键的活化在有机合成中尤为重要, 因为它允许对醇、酚、羧酸和酯等含氧官能团进行选择性的转化。例如, 醇可以通过催化氧化转化为醛或酮, 进一步转化为羧酸; 酚可以转化为芳香族羧酸; 酯可以通过水解转化为醇和羧酸。这些转化对于合成药物、香料、塑料和其他化学品至关重要^[31]。此外, 碳氧键活化还广泛应用于生物化学领域, 如酶催化反应中的底物转化。通过精确控制碳氧键的活化, 可以实现对复杂分子的精细修饰, 为有机化学提供了强大的合成工具。因此实现电催化C—O键活化反应, 研究其反应机理对拓展电催化有机化学领域的反应类型具有重要意义^[32]。

电催化醇氧化为生产有价值的化学品和促进耦合制氢提供了一条很有前途的途径^[28,33,34]。如在

2020年, Huang等人成功在泡沫镍基底上制备了一种由无定形的Ni和Co氢氧化物纳米片(A-Ni-Co-H/NF)催化剂, 可以高效用于电催化苯甲醇的氧化反应(图3a) [35]。实现了在不发生析氧反应(OER)的情况下超过 $400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的工业级电流密度, 常温常压反应15 min, Ph-COOH的产率接近100%。进一步该研究团队采用了原位拉曼光谱技术来监测催化剂在反应过程中的组成和结构变化。通过实验观察, A-Ni-Co-H/NF催化剂随着电位增加, 谱峰会发生一定转变。在经过一轮催化反应后, 随着电位逐渐降低, 其拉曼光谱图谱能够恢复到初始状态, 谱峰的转变规律表明该催化剂具有良好的可逆的结构, 显示出优异的结构恢复能力(图3b)。与此同时, 原位拉曼光谱技术还成功捕捉到了含Co的羟基氧化镍(Co-NiOOH)物种的存在, 从而确认了这一物种为催化过程中的活性物质。这一发现不仅为理解催化剂的催化原理提供了新的视角, 也为设计和优化高效、稳定的电催化剂提供了重要的科学依据。

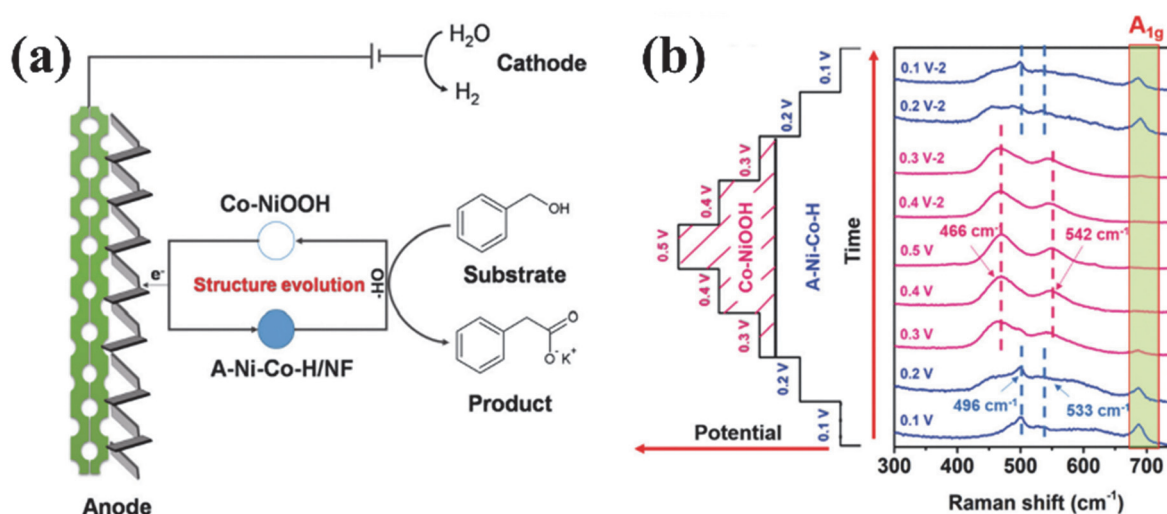


图3 (a) A-Ni-Co-H/NF电催化氧化苯甲醇机理示意图; (b) A-Ni-Co-H/NF电氧化苯甲醇的原位拉曼光谱

Copyright 2020, RSC.

甘油作为生物柴油和生物乙醇的副产物, 在工业生产中具有极大的产能过剩, 同时电催化甘油氧化反应需要的理论氧化电位(0.003 V vs. RHE)明显低于析氧反应(1.23 V vs. RHE)更适合作为工业化制氢反应中的阴极反应[36]。因此将甘油转化为高附加值的精细化学品是过剩甘油高效转化利用的重要途径。在2022年, Chiang等人基于无定形钴氧化物开发了一种新型的高效催化剂, 可将甘油部分电氧化为二羟基丙酮, 同时在阴极产生氢气。该反应在大于 $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 具有45%的选择性和 $9.6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高反应速率[37]。该团队利用原位拉曼光谱技术, 成功监测到了关键的催化活性物质CoOOH, 这为理解催化过程提供了直接证据。基于这一发现, 他们提出了两种可能的催化机理(图4): 第一种机理涉及间接电子转移, 其中电极表面的CoOOH活性物质在催化氧化甘油的过程中被消耗; 第二种机理则涉及直接电子转移, 甘油分子在钴氢氧化物表面吸附并结合, 随后直接被表面的OH⁻离子氧化, 而这一过程中CoOOH活性物质得以保留。该课题组利用原位拉曼光谱揭示了现实工作条件下催化反应的活性位点, 并认为这种方法可以推广到研究大多数电催化生物质反应过程中去。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种生物基化学品, 在当前绿色环保的全球大背景下具有广泛的应用前景[38,39]。目前已知的FDCA合成方案中通过葡萄糖或果糖中提取的5-羟甲基糠醛(HMF)氧化合成法最受重视, 也是最有望实现工业生产的合成方案。因此了解电催化氧化HMF的反应机制对进一步提升FDCA的生产效率有重要意义。在2022年, Zhou等人利用原位SERS技术(图5a), 在电解液中引入

Fe^{3+} 作为活性位点的探针,利用 Fe^{3+} 与电催化剂活性位点之间的强相互作用导致的电荷转移会增加极化率,从而改变拉曼散射的大小。利用SERS可以捕捉到 Fe^{3+} 掺入引起的活性位点变化,从而将活性位点的性质与催化活性和产物选择性联系起来(图5b)^[40]。在对一系列催化剂进行测试后,Ni和Cu纳米粒子(NPs)电极在HMF氧化性能上表现出色。其中在1.47 V的电势下,从Cu NPs电极上可以获得高达94%的FDCA产率和98%的HMF转化率。该研究团队发现Ni NPs电极上氧化HMF的活性物质是 NiOOH ,加入的 Fe^{3+} 抑制了 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 的氧化过程,从拉曼谱图中发现加入 Fe^{3+} 之后,关于 NiOOH 的峰强度明显降低,从而导致催化性能下降。在Cu NPs电极上发现氧化HMF的活性物质是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,加入 Fe^{3+} 之后可以在拉曼谱图中看到关于 Cu^{III} 的谱峰强度的增长,而 Cu^{III} 被认为是一种高效的水氧化活性位点,因此它降低HMF氧化能力的同时提升了水氧化性能。进一步地监测到了Cu NPs电极电催化HMF过程中关于醛氧化路径的拉曼谱峰,这一发现证实了Cu NPs电催化HMF氧化是通过醛氧化途径。

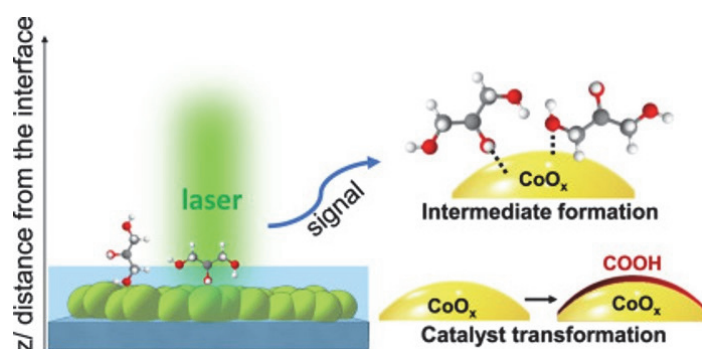


图4 无定型氧化钴电催化氧化甘油机理示意图

Copyright 2022, Elsevier.

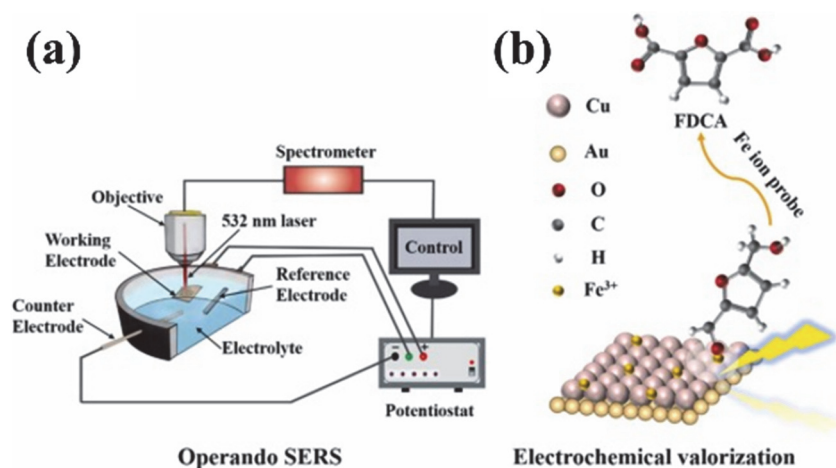


图5 (a) 原位电化学拉曼装置示意图; (b) Fe^{3+} 作为HMF电氧化过程中活性位点探针的示意图

Copyright 2022, Elsevier.

在2020年,Zhou等人通过电化学阻抗谱、X射线吸收光谱、X射线光电子能谱、和原位拉曼光谱,对 Ni_3N 催化剂电催化HMF转化过程中的活性来源进行了深入研究^[41]。研究发现,在进行析氧反应(OER)时,当施加的电位超过1.35 V, $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 这一活性物种开始形成。同样,在HMF氧化反应过程中,也检测到了 $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 的形成峰,确认了它是HMF氧化过程的活性组分。然而,HMF的存在对 $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 的形成具有抑制作用,导致该活性物质的谱峰出现电位升高至1.45 V。进一步的在不同碱性条件下对比实验表明,中间物种的生成数量存在显著差异。在较弱碱性 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$

溶液中, $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 物种的信号几乎无法检测, 这表明中间物种的生成受到了限制。相反, 在强碱性 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中, 更有利于 $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 物种的生成。成功获得了HMF电催化氧化机理与产物选择性的内在联系(图6): 在强碱性环境下, 活性物质 $\text{Ni}^{2+\delta}\text{N}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 的数量增加, 增强了对HMF的吸附能力, 促进了HMF的转化。这一反应途径更有利于醛基的氧化。在弱碱性环境下, 由于活性物质形成受限, 对HMF的吸附较弱, 导致反应途径更倾向于羟基的氧化。这项研究不仅阐明了 Ni_3N 电催化剂在不同碱性条件下催化HMF转化的机理, 而且为设计和优化电催化剂提供了重要的指导, 有助于推动电催化技术在生物质转化和能源转换领域的应用。

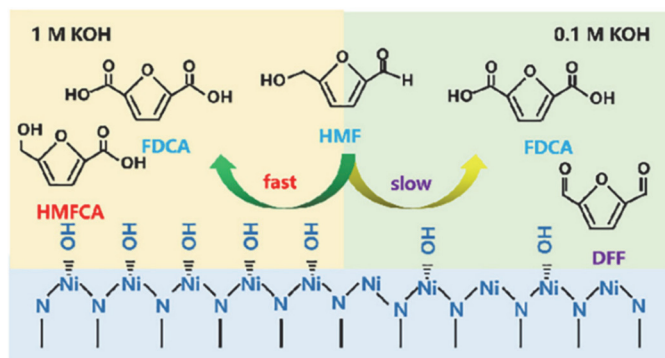


图6 Ni_3N 电氧化HMF产物选择性示意图

Copyright 2020, Elsevier.

与“HMF”路线相比, 通过2,5-双(羟甲基)呋喃(BHMF)合成FDAC具有其独有的优势。BHMF熔点较高, 无需低温存储, 运输成本更低。HMF结构中含有的不对称的羟基和醛基官能团在氧化反应中会发生竞争反应, 致使反应副产物较多, 容易产生优先氧化的中间体5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFA)。但由于HMFA结构中羧基官能团的存在使得羟基进一步氧化较为困难, 通常需要增加碱浓度、提升温度或压力, 使反应条件变得苛刻, 而BHMF具有对称的羟甲基结构, 不存在这种现象, 因此通过BHMF合成FDAC也是可行的合成方向^[42]。在2024年, Liu等人运用SERS技术, 深入探索了NiCu合金催化剂的协同催化BHMF氧化反应中的机理^[43]。研究揭示了 Ni^{3+} 在BHMF氧化过程中扮演的关键活性位点角色。拉曼光谱的分析结果表明, 在反应过程中, 表面氧化铜的存在对于维持 Ni^{3+} 的高价态至关重要。实验观察到, 在 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BHMF存在的条件下, Ni^{3+} 物种能够在Ni催化剂上持续稳定存在, 尽管伴随着一些由于还原作用引起的拉曼信号衰减(图7a)。然而, 当BHMF的浓度增至 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni^{3+} 的生成速率无法跟上BHMF的还原速率, 导致 Ni^{3+} 的拉曼信号显著衰减, 几乎无法被检测到。与此相反, 对于 Ni_7Cu_3 合金催化剂, 即使在 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BHMF的条件下, Ni^{3+} 物种的信号依然保持稳定, 没有明显下降(图7b)。这一现象表明, Cu组分的存在有助于生成足够数量的 Ni^{3+} , 以抵抗BHMF氧化过程中对 Ni^{3+} 的还原性消耗。此外, 对于Cu催化剂, 其原位拉曼光谱在相同的电氧化条件下并未显示出明显变化, 表明在所研究的电位范围内铜并不直接参与催化作用。这项研究明确指出BHMF在 Ni_7Cu_3 合金催化剂上的作用机制为间接催化。其中, Ni^{3+} 作为活性位点, 而Cu氧化物则充当氧化剂, 不仅维持了Ni的高价态, 还优化了Ni位点的电子结构。同时, Cu的导电性优于Ni, 进一步促进了电子的传输效率。

在2022年, Cui等人用多晶铜(Cu)作为模型电催化剂, 乙醛作为模型分子, 以深入探究酮、醛的烯醇式互变异构体在电还原过程中的作用机制^[44]。该课题组运用了原位拉曼光谱技术, 对乙醛在Cu上的电还原反应生成乙醇、乙烯和乙烷的机理进行了深入分析。实验结果显示, 在 0.3 V 的电位下, 拉曼光谱中并未观察到显著的特征峰, 这表明在铜表面没有大量的吸附物质。然而, 当电位降低至 0.07 V 时, 拉曼光谱中出现了与吸附在乙氧基中间体($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$)上的甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基

($-\text{CH}_2-$)的对称伸缩振动相对应的特征峰(图8a)。这一发现与实验观察和理论计算的结果相吻合,证实了在乙醛电还原为乙醇的过程中,吸附的乙氧基是铜表面上最稳定的吸附中间体。进一步的研究还发现,当电位减低至0.04 V时,拉曼光谱中出现了新的特征峰,这被归因于含 π 键的反应中间体上亚甲基($-\text{CH}_2-$)的拉伸振动模式,证明了乙烯醇在铜表面的吸附,符合理论计算的结果,乙烯醇对Cu(100)和Cu(211)的吸附在热力学上更有利。该研究证明在乙醛的电还原过程中,至少存在两种吸附态中间体(图8b): 乙烯醇和乙氧基中间体。结合理论计算,该课题组进一步推断出了乙醛的烯醇式互变异构体在电催化还原反应中的作用,乙烯醇可以在Cu上还原成乙醇的同时,也可以活化C—O键还原为乙烯和乙烷,两者存在竞争关系。这项研究表明烯醇可以在Cu表面电催化还原为相应的烷烃和烯烃,不仅丰富了人们对 CO_2 到C2和C3产物的电化学转化途径的理解,而且还为在水溶液条件下从醛直接电合成末端烯烃开辟了新途径。

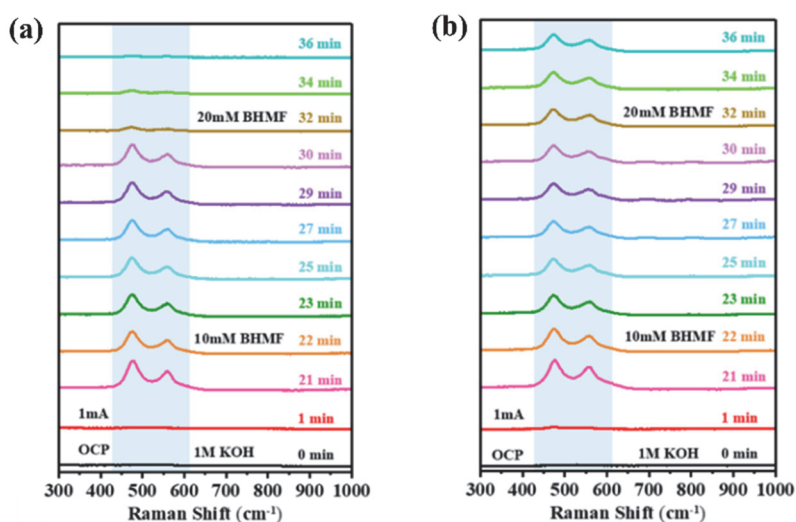


图7 (a) Ni催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中还原BHMf的原位拉曼光谱;
(b) NiCu催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中还原BHMf的原位拉曼光谱

Copyright 2024, RSC.

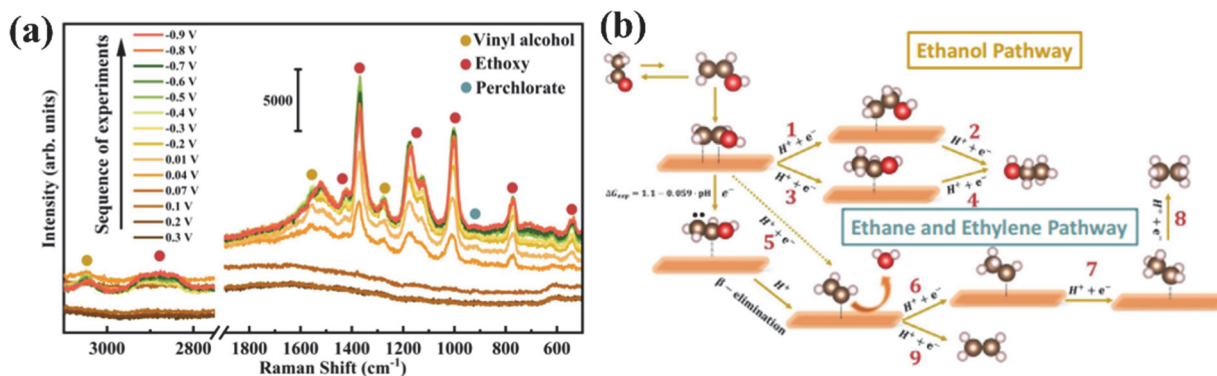


图8 (a) 多晶铜电还原乙醛的原位拉曼光谱; (b) 乙醛的电催化还原机理示意图

Copyright 2022, Nature Portfolio.

综上,我们可以发现有机电催化C—O键氧化反应通常是一种间接的电化学过程,这一过程常常依赖于催化剂提供的过氧中间体作为反应介质。为了实现高效的催化过程,反应物需要迅速吸附到

电极界面上，而反应产物则需要迅速脱附。因此，过氧物种的生成速率和反应的选择性在整个催化氧化过程中扮演着至关重要的角色。调节催化剂对反应物和产物的吸附与脱附能力也就成为了优化催化剂性能的关键所在。通过合金化、构建异质结构或掺杂非金属元素等方法^[45]，可以有效地调整催化剂表面的电子结构，从而提升催化剂的催化效能。在这个过程中，拉曼光谱技术发挥了其独特的优势，利用其极高的检测灵敏度对反应过程中产生的过氧物种中间体和分子的吸附构型进行检测，

2 催化加氢

催化加氢反应是一种通过催化剂促进有机化合物中的双键或三键与氢气发生加成反应生成饱和化合物的过程。这种反应在有机化学领域扮演着至关重要的角色，广泛应用于多种有机化合物的转化。催化加氢反应能够有效地将炔烃转化为烯烃或饱和烃，可以在有机分子中引入特定的官能团，从而优化药物的属性和效能。此外，该反应还能将芳香化合物转化为环烷化合物，进一步拓宽了有机合成的可能性。催化加氢工艺在环境保护领域同样发挥着重要作用，工业生产中产生的有机废气，如苯、甲苯等，可通过加氢反应转化为无害物质。此外，该工艺还能将有机废物转化为燃料或化学品，实现废物的资源化利用，推进绿色化学发展。总体而言，催化加氢反应不仅在有机化学合成领域具有广泛的应用，而且在工业生产和环境保护等多个方面都扮演着关键角色。电催化加氢工艺具有低能耗、低排放和操作简单等优点，展现出了取代高能耗和高污染的传统热催化加氢技术的巨大潜力，有望实现在更温和的反应环境下获得更高效的反应过程。

木质素是自然界最常见的可再生芳香族资源，通过对木质素加氢生成高价值化学品，对社会绿色可持续发展具有重要意义^[46]。在2021年，Peng等人开发了一种三元PtRhAu电催化剂，在邻甲氧基苯酚(木质素单体)的选择性氢化和抑制脱甲氧基方面表现出优异的性能，PtRhAu电催化剂在200 mA·cm⁻²下把邻甲氧基苯酚转化为2-甲氧基环己醇(图9a)，实现了目前已有文献报道中最高法拉第效率58%^[47]。通过X射线吸收光谱和原位拉曼光谱技术，该团队揭示了Rh和Au对Pt电子结构的调节，从而改变了电催化剂表面的中间态能量，促进了木质素单体的氢化反应并抑制C—OCH₃键的裂解。原位拉曼光谱分析显示(图9b)，PtRhAu催化剂表面出现了与邻甲氧基苯酚的吸附(在930、1069和1597 cm⁻¹处的峰)以及氢化反应(在1250–1500 cm⁻¹范围内的峰)有关的拉曼谱峰，这表明邻甲氧基苯酚在PtRhAu催化剂表面具有优良的吸附和催化性能。与纯Pt催化剂相比，PtRhAu催化剂在-0.09 V到-0.18 V的电位范围内，997 cm⁻¹处关于苯酚的峰强度微弱证明了C—OCH₃键解离受到抑制。而Pt催化剂在-0.06 V至-0.14 V之间，997 cm⁻¹处则显示出一个明显的峰，表明PtRhAu合金在上述电位范围内能够有效抑制C—OCH₃的解离。通过原位拉曼光谱技术揭示的反应中间体指纹信息变化，直接证实了Rh和Au在促进邻甲基苯酚加氢和抑制脱甲氧基化过程中的关键作用。这项研究不仅为生物质转化为高附加值的甲氧基化环己烷衍生物提供了一种新方法，也为设计和优化电催化剂提供了重要的理论依据和实验数据，有望推动生物质资源化利用技术的发展。

电催化有机加氢反应的一个显著优势在于其能够通过电解水持续产生氢源，使用水作为原料，从而不再需要额外氢源^[48]。在2022年，Kong等人报道了一种创新的方法：使用不同石墨化程度的碳纤维作为载体，负载商业铂碳Pt/C电极，在不依赖外部氢气的情况下，通过电催化加氢过程将苯甲酸(BA)高选择性地转化为环己烷羧酸(图10a)^[49]。该课题组监测了BA在溶液体相和电极界面处的原位拉曼光谱(图10b)。他们发现在碳纤维纸电极表面，与苯环相关的拉曼谱峰相较于溶液中的体相出现了较大的蓝移，而与羧酸相关的拉曼谱峰几乎没有位移。这一现象证实了BA分子主要是通过苯环端吸附在电极表面。相比之下，在碳纤维布电极上，与羧酸和苯环相关的拉曼特征峰都出现了明显的位移，表明BA分子在碳纤维布电极上的吸附较为无序，这可能是导致碳纤维布电极催化选择性较低的原因。通过拉曼光谱的深入分析，该课题组不仅获得了直接证据来解释分子吸附构型与反应选择性之间的内在联系，而且为后续密度泛函理论(DFT)计算提供了建模的基础，为反应机理的阐释提供了直接的实验依据。

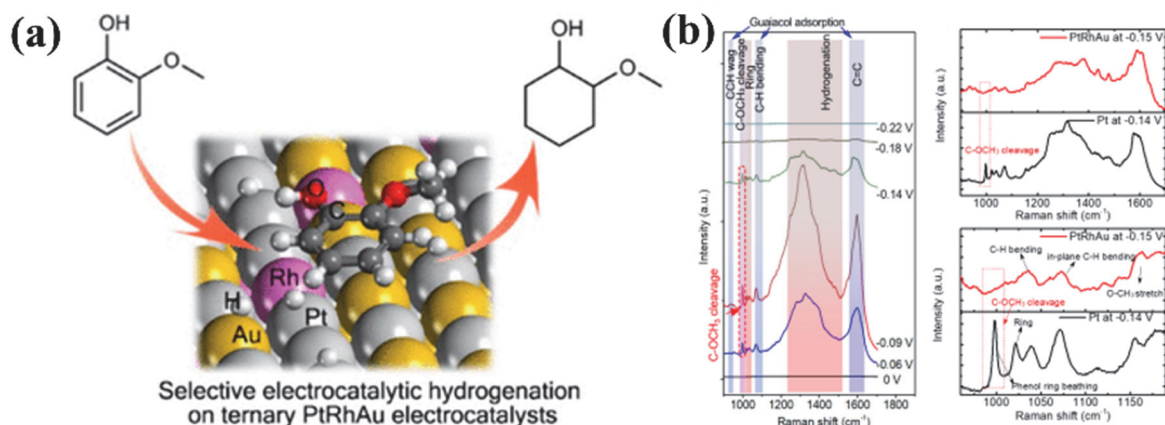


图9 (a) PtRhAu三元催化剂催化邻甲氧基苯酚加氢示意图; (b) 三元催化剂和Pt催化剂催化邻甲氧基苯酚加氢反应的原位拉曼光谱

Copyright 2021, ACS.

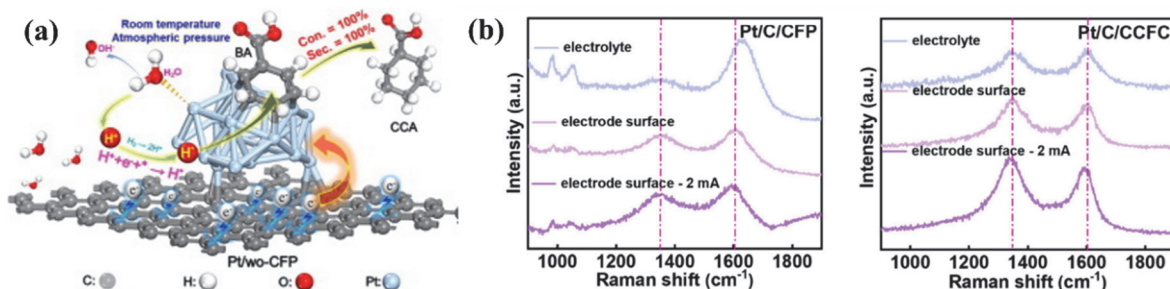


图10 (a) 苯甲酸电催化加氢机理示意图; (b) 碳纤维纸、碳纤维布载Pt/C催化剂后电催化加氢苯甲酸的原位拉曼光谱

Copyright 2022, Elsevier.

同年, Ma等人创新性地设计了一种Ni掺杂的PtNi合金催化剂, 成功实现了以水作为氢源, 将硝基苯(NB)催化还原为苯胺(AN)(图11), 在该反应路径中, 形成了更低自由能的中间体同时有效避免了不良中间体和副产物的产生^[50]。该课题组巧妙地将SERS技术与旋转圆盘电极相结合, 以捕获电子转移过程中中间体的直接光谱证据。实验发现在高电位区间, NB通过通过硝基(-NO₂)吸附在Pt上形成了Ph-NO₂^{*}中间体。随着电位的降低, -NO₂发生了还原变成了亚硝基(-NO), 从而可以看到归属于Ph-NO^{*}中间体的拉曼特征峰。当电位进一步降低时, 研究者们在Pt和PtNi两种催化剂上分别观察到了不同的中间产物羟基苯胺和亚硝基苯的拉曼特征峰。这一现象揭示了Ni掺杂后催化反应中间体的变化。结合动力学同位素效应和pH依赖性结果, 研究表明Ni掺杂优化了催化剂的结构性质, 减弱了对硝基苯的吸附能力, 促进了以水为氢源的质子优先转移, 进而促进了随后的电子转移, 提高了反应动力学, 减少了剧毒中间体生成。这项工作不仅展示了电催化技术在环境友好型合成中的应用潜力, 也体现了催化剂设计在提高反应效率和选择性方面的重要性。

在催化加氢反应中, 选择合适的氢源对整个催化过程至关重要。传统上, 氢源的选择主要包括氢气、金属氢化物, 以及在特定条件下能够分解生成氢气的化合物, 如水和醇类。然而, 这些氢源可能存在一定的危险性, 或者需要在特殊的反应条件下才能安全使用。相比之下, 电催化加氢方法提供了一种更为安全和环保的替代方案。通过直接电催化产生氢气, 这种方法不仅避免了传统氢源的潜在风险, 还具有操作简便、环境友好等优点。在电催化产氢过程中, 生成的含氢活性自由基可

以作为高效的反应介质，参与到反应中，从而进一步提高催化反应的效率和性能^[48]。在此过程中，原位拉曼光谱的高表面检测灵敏度使得它能够监测到复杂外场条件下反应过程的微小变化，探明催化剂与底物分子的相互作用，及分子的吸附和解吸过程，从而帮助理解催化活性位点的电子结构和反应机理，这对于优化催化剂的设计和提高催化效率至关重要同时对于研究反应动力学和机理具有重要意义。

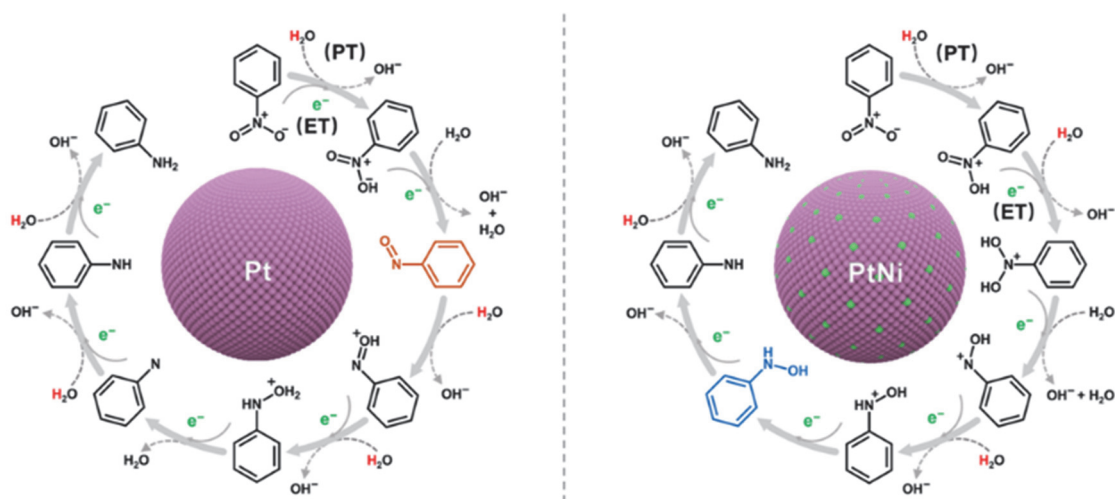


图11 PtNi合金催化剂电催化硝基苯加氢机理示意图

Copyright 2022, ACS.

3 C—X键活化

碳卤键，是一类具有显著极性的共价键，其在化学分类上可以根据所结合的烃基类型被细分为烷烃类、烯烃类以及芳烃类等。这类化合物在我们的日常生活和工业生产中扮演着不可或缺的角色，广泛应用于塑料制品的制造、农业害虫的防治、电机工厂的绝缘油、化学工厂的热载体和润滑油，以及船舶的耐腐蚀涂料等众多领域。然而，随着对环境问题认识的深入，人们逐渐意识到含有碳卤键的有机化合物在自然环境中难以降解，这不仅对环境构成潜在的威胁，也可能对人类和生物体的健康产生不利影响^[51]。鉴于此，我国已经开始采取行动，禁止或限制某些具有环境毒性的有机卤化物的生产与使用。同时为了解决这一问题，科研人员正致力于通过电化学还原催化的方式活化碳卤键，以期达到消除环境污染的目的，甚至能够转化这些污染物为有价值的产品。这一研究方向不仅具有重要的环保意义，也为化学合成领域带来了新的机遇和挑战。

在2020年，Liu等人采取了创新的研究方法，选择8-溴腺苷(8-BrAd)作为热电子探针分子，深入探究了电极电位、激光波长和功率对银纳米粒子修饰的银电极上等离子体介导的化学反应动力学的影响^[52]。研究者利用原位SERS技术(图12a)，细致研究了8-溴腺苷中C—Br键在等离激元产生的热电子介导下的解离过程，以及电极界面反应物的变化。成功监测到了8-溴腺苷向腺嘌呤转变的光谱信号，并通过记录反应物和生成物随时间变化的EC-SERS强度(图12b)，从动力学模型中计算得到了表观速率常数 k_0 。这些实验数据为后续的DFT计算提供了直接的实验证据。最终通过实验和理论结果的综合分析，明确指出可以通过外加电位、激光波长和功率对等离激元产生的热电子的能量进行调控，从而满足特定反应能量需求，为探索光电化学界面中与热载子相关的反应动力学控制开辟了新的途径。

电化学脱氯反应是一种有前景、环境友好、经济实惠的氯化有机污染物处理技术^[53]。研究其反应机理对设计高稳定性、低成本的电催化剂有极其重要的意义。在2010年，Wang等人在乙腈(CH_3CN)

中对Ag电极上电化学还原苄基氯(PhCH_2Cl)进行了开创性的SERS-DFT研究^[54]。这项研究不仅首次利用原位SERS技术对银电极催化过程中可能产生的关键表面中间体进行了表征,而且通过深入分析不同电极电位区域的表面物质,揭示了电化学还原过程中的复杂动态。在电位下降至 -1.2 V 的过程中,SERS光谱显示出与游离 PhCH_2Cl 相似的特征,但一些显著的变化暗示了氯化苄与银表面之间可能存在的弱相互作用(图13b)。当阴极电位保持在约 -1.2 V 时,SERS光谱发生了显著变化,约为 330 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处出现了新的谱峰,这表明在电化学还原反应开始发生,新的物种在(或接近)表面形成。进一步降低电位至 -1.4 V 时,这些谱峰达到最大强度。当电位降低至 -1.6 V 时,SERS光谱发生了第二次剧烈变化, 330 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处谱峰消失,同时在约 450 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} 和 2250 cm^{-1} 处出现新的谱峰。这些新谱峰强度在 -1.8 V 处达到最大,与CV曲线中还原峰电位相一致。通过密度泛函理论计算对比分析,该课题组发现第一次谱峰变化与电催化还原过程产生的苯基自由基及其阴离子中间体有关;而第二次谱峰变化与苄基氯的最终还原产物有关。这一发现表明,苄基氯在Ag电极表面的还原机理并非文献认为的Concerted机理或Stepwise机理,由于还原电子在银电极表面部分布居,还原的苄基氯分子的碳氯键并未立即断裂,而是形成苄基氯阴离子的瞬态结构。

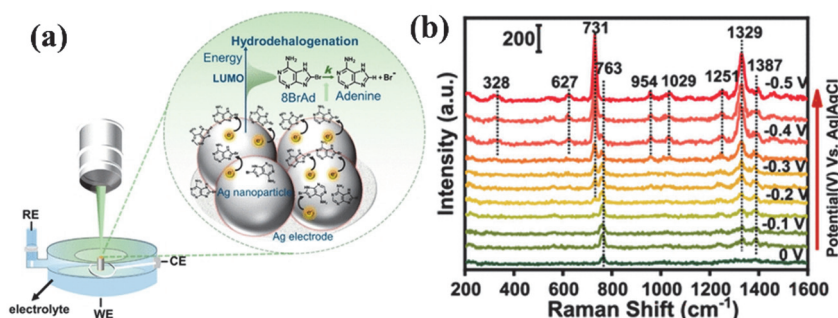


图12 (a) 吸附在Ag纳米粒子上的8-BrAd中碳-溴键的等离子体介导断裂过程的原位拉曼光谱检测示意图;
(b) Ag NPs@Ag电极催化8-BrAd脱卤过程的原位拉曼光谱

Copyright 2020, ACS.

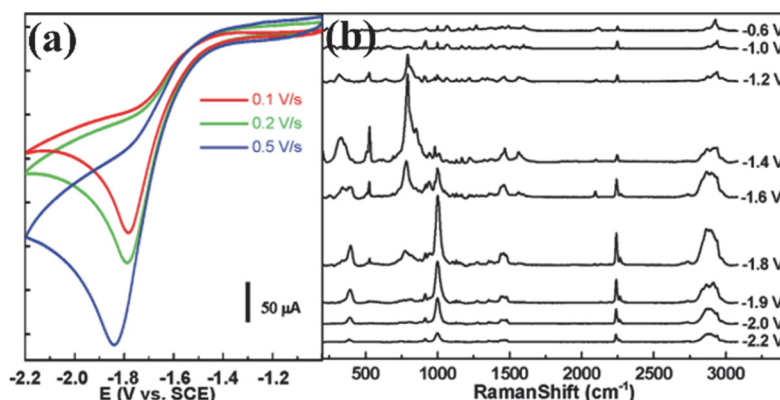


图13 (a)不同扫速下苄基氯电化学还原的伏安曲线;(b) Ag电极上的原位表面增强拉曼光谱

Copyright 2010, ACS.

在2022年, Jiang等人则通过原位电化学壳层隔离纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)技术,在不同pH值的水溶液中,对光滑Au电极上芳基卤化物与巯基的电还原脱卤过程进行了深入研究^[55]。通过获取的电位依赖原位拉曼光谱数据,直接揭示了4-氯噻吩和4-溴噻吩在不同反应条件下还原产物4,4'-

联苯二硫醇(BPDT)和噻吩(TP)的反应倾向(图14a)。在中性条件下(pH = 7), C—Cl键和C—Br键的转化率分别为37%和55%, 而在酸性条件下(pH = 1), 4-氯噻吩(CTP)的转化率为17%, 4-溴噻吩(BTP)的转化率为37%。此外, 课题组对 $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ 、 $\nu(\text{C}-\text{Br})$ 以及芳香族 $\nu(\text{CC})$ 拉伸模式的强度变化进行了定量分析(图14b) [56], 成功获得了噻吩(TP)与苯自由基中间体在负电位下发生C—C交叉偶联的分子证据。这一发现表明, 电还原脱卤过程可以通过直接电子转移还原和电催化加氢脱卤两种方式进行, 最终导致联苯产物的选择性显著增加。这项工作不仅证明了SHINERS技术在探测电化学还原过程中的高效性和敏感性, 而且为电催化芳香卤化物脱卤机理的研究提供了分子水平的深刻见解。

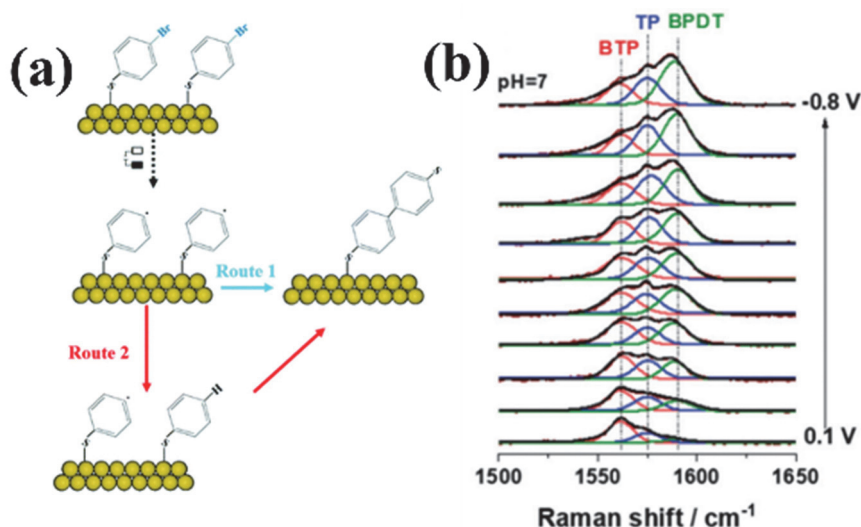


图14 (a) Au电催化4-溴噻吩脱卤后偶联机理示意图; (b) 电催化脱卤产物的拉曼光谱分峰拟合

Copyright 2022, RSC.

碳卤键活化是许多有机合成反应的关键步骤, 而拉曼光谱能够提供这些反应过程中的详细分子振动信息。通过拉曼光谱的分析, 研究者可以监测碳卤键的断裂和形成过程, 以及伴随的电子转移和结构重排事件。拉曼光谱的高分辨率和选择性使其能够区分不同的碳卤键, 即使是在复杂的有机分子中。这为研究者提供了一种有效的方法来识别和追踪特定反应路径, 从而优化反应条件和提高产物选择性。此外, 拉曼光谱的非破坏性特点也意味着它可以在不干扰反应体系的情况下进行实时监测, 这对于理解反应机理和动力学尤为重要。

4 C—H键活化

碳氢键活化反应是一种在特定条件下, 针对有机化合物中特定类型的碳氢键进行定向活化的化学过程。这一策略因其在合成化学中的重要性而广受科研人员的青睐。碳氢键活化一度被称为有机化学中的“圣杯”。碳氢键是一种非常常见的化学键, 由于碳元素与氢元素的电负性又很接近, 因而碳氢键的极性很小, 导致碳氢键的键能非常高, 这些因素使其具有很强的惰性。因此在温和条件下将碳氢键活化并断裂是有机合成中最具挑战性的反应之一。在有机分子中, 存在着多种性质各异的碳氢键, 而选择性地活化其中某一种特定的碳氢键, 同时保持其他碳氢键性质的稳定, 是一个关键的科学问题[57-59]。科研工作者们面临的主要挑战是如何实现这种选择性的活化, 以及在化学反应过程中如何控制其选择性。因此, 应用拉曼光谱技术深入研究电催化有机反应中碳氢键活化的机理, 对于解决这一问题具有极其重要的意义。这种研究不仅有助于揭示碳氢键活化的微观过程, 还能为开发新型催化剂和优化反应条件提供理论基础, 推动合成化学的进步。

在2024年, Liu等人设计了一种新型的Ru-Ni₂P纳米阵列, 能够有效地电氧化苯胺生成高附加值

的苯腈并同时制氢,可获得约96.3%的高法拉第效率^[60]。课题组利用原位拉曼光谱技术,对比了有无苯胺反应物存在时电极界面中间物种的差异(图15b)。研究发现,在含有苯胺的溶液中,生成高价态Ni物种(NiOOH)所需的电位更高,这表明NiOOH与氧化苯胺的反应路径密切相关。在稳定状态下,几乎所有的Ni位点都以非活性的Ni(OH)₂形式存在。Ni(OH)₂向活性NiOOH的氧化可能是控制苯胺氧化速率的主要步骤。Ru掺杂后, Ni²⁺氧化峰的正移表明Ru能够促进Ni²⁺的氧化(图15a),从而加快了反应的决速步,这直接导致了催化剂性能的显著提升。基于这些发现,该课题组提出了提升催化性能的方案:通过增强稳定状态下具有高催化活性的NiOOH的比例,可以提高Ni(OH)₂向NiOOH的转化速率,进而提高催化剂的整体性能。

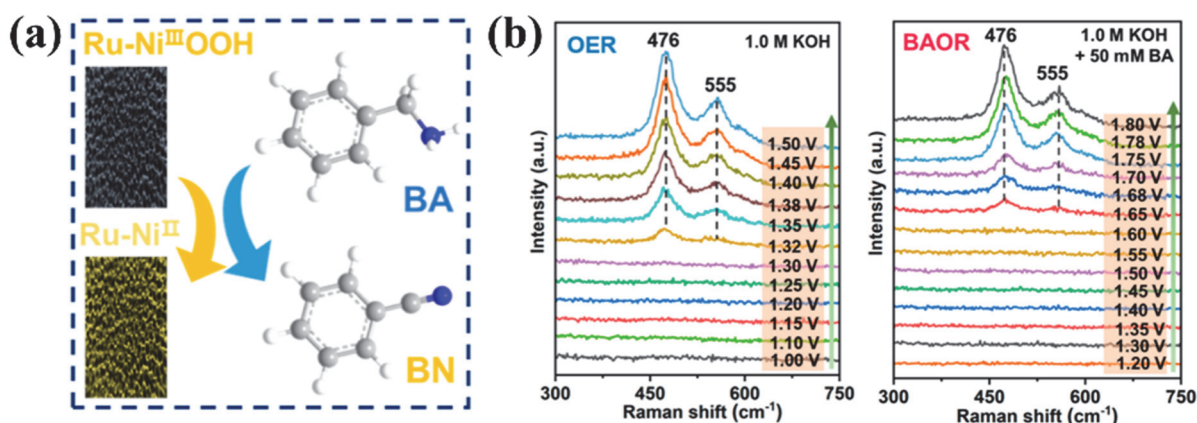


图15 (a) 苯胺电氧化示意图; (b) 有或无反应物的情况下的原位拉曼光谱

Copyright 2024, ACS.

在2022年, Tian等人设计了一种流动电催化膜反应器(ECMR), 利用过硫酸盐(PS)作为电解质和氧化剂, 在温和条件下实现了环己烷(CYH)选择性氧化制备己二酸的高效反应, 获得了高达68.5%的转化率, 和良好的选择性^[61]。课题组深入探讨了CYH氧化的机理, 并提出了CYH氧化为己二酸的反应途径(图16)。利用原位拉曼光谱技术, 成功检测到了电极界面的吸附峰, 并通过观察拉曼谱峰随着反应进行的变化, 揭示了电场和V₂O₅催化剂如何激活PS并产生HO·和SO₄·⁻自由基。这些自由基在电催化氧化CYH生成己二酸(AA)的过程中起到了关键作用。根据实验结果, 课题组提出了ECMR-PS体系的反应途径, 其中PS引入的非自由基和自由基过程能够一步将CYH氧化为AA。这一发现表明, 通过设计结合流动膜反应器与电解系统, 可以实现CYH向AA的直接转化, 从而简化了传统的多步骤合成过程。这项研究在工业应用中也展现出了巨大的潜力。通过优化ECMR的设计和电解条件, 可以提高CYH氧化的效率和选择性, 这对于推动绿色化学合成和可持续能源技术的发展具有深远的影响。

拉曼光谱通过捕捉分子振动的细微变化, 能够直接观察到碳氢键的活化过程。在碳氢键活化反应中, 拉曼光谱能够监测到催化剂与底物分子之间的相互作用, 以及底物分子中碳氢键的断裂和形成。这种监测能力对于理解催化剂的活性位点、反应机理和动力学具有重要意义。拉曼光谱的非破坏性和高灵敏度特性, 使其能够在不干扰反应体系的情况下, 实时跟踪反应进程。拉曼光谱的应用不仅限于定性分析, 还可以通过定量分析来评估反应的效率和选择性。通过对拉曼信号的强度和位置的分析, 可以推断出反应物和产物的浓度变化, 从而为优化反应条件提供数据支持。

5 C—C键活化

碳碳键活化是有机反应中的一种化学反应过程, 它涉及改变碳碳键的电子密度, 使其更易于与其他分子或原子团发生反应。这种活化通常通过催化剂或特定反应条件实现, 如高温、压力或光照。

碳碳键活化在有机合成中极为重要，可用于构建新的碳链或环状结构，这对于合成复杂有机分子和天然产物至关重要。此外，碳碳键活化还广泛应用于药物合成、材料科学和生物化学领域，是现代有机化学中不可或缺的一部分。通过精确控制碳碳键的活化，可以合成具有特定生物活性或物理化学性质的分子，推动科学和工业的发展^[62]。

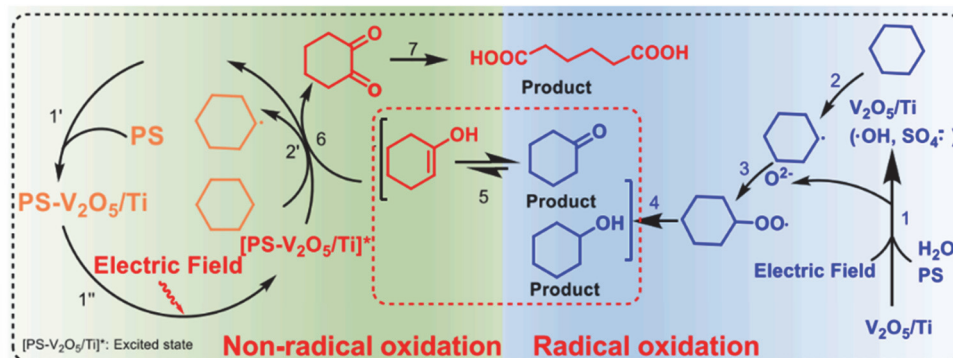


图16 (a) 流动电催化膜反应器中电氧化环己烷机理示意图

Copyright 2022, Elsevier.

在2022年，孙等人制备了单原子电催化剂 $\text{Cr}_1/\text{CoSe}_2$ ，采用串联氧化策略，巧妙地将传统的析氧反应(OER)与苯乙烯氧化的竞争关系转变为一种互利的协同效应^[63]。这一策略不仅提高了催化效率，还为深入理解电催化串联反应的机理提供了新的视角。为了揭示这一电催化过程的详细机理，该课题组采用了原位拉曼光谱技术，对 $\text{Cr}_1/\text{CoSe}_2$ 催化剂在实际反应过程中的中间体进行了实时监测。如图17所示，研究结果表明成功检测到了两种关键的中间态物种： $^*\text{OOH}$ 和 $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$ 。原位拉曼光谱的数据显示，Co位点上的 $^*\text{OOH}$ 和Cr位点的 $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$ 几乎是同步生成的，进一步分析指出，由于 $^*\text{OOH}$ 具有较高的活性，Cr位点上的 $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$ 可能是由邻近Co位点的 $^*\text{OOH}$ 通过迁移作用产生的。为了验证这一假设，他们利用其他Cr基催化剂的电氧化原位拉曼光谱数据进行了对比分析，结果证实了他们的猜测。这一发现表明， $\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$ 是真正起到催化作用的活性物质，而 $^*\text{OOH}$ 则起到了间接活化Cr位点的作用。在无外源氧化试剂的条件下，成功实现了苯乙烯对苯甲醛的高选择性氧化。拉曼光谱技术的应用，为揭示这一催化过程的机理提供了有力的证据和深刻的见解。

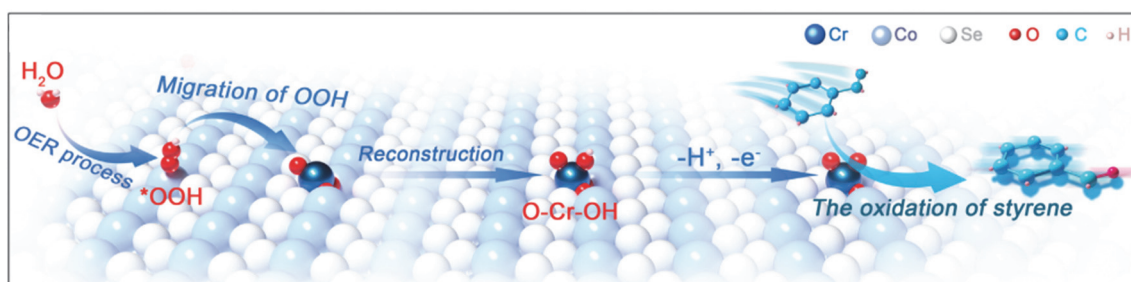


图17 $\text{Cr}_1/\text{CoSe}_2$ 催化剂电催化串联氧化苯乙烯机理示意图

Copyright 2022, Wiley.

6 结语

本文总结了拉曼光谱在电催化有机反应机理研究中的应用进展，重点讨论在不同有机物电催化反应中拉曼光谱对机理探究的应用。综上所述，原位拉曼光谱技术在电化学有机合成机理研究中具

有巨大的潜力,利用原位拉曼光谱技术可以实时监测催化反应过程中的中间态物质、催化活性物质、分子的界面吸附状态和重要中间体,从而在分子层面上促进人们对电催化有机反应机理构型关系和机理的理解。基于拉曼光谱技术的优势,每年都有大量的利用拉曼光谱技术的论文发表,但是在电催化有机反应机理研究领域,相关研究论文数量并不太多,不少研究也仅仅处于探究模型分子的反应机理阶段,主要是由于反应中间体的拉曼本身较弱,很容易被溶液等本体的信号特征峰覆盖,在没有SERS技术辅助的情况下很难获得其信号。但是随着先进的拉曼技术发展,如壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱可有效解决传统SERS基底形貌和材料普适性,拉曼光谱在电催化有机反应机理研究中将必定大放光彩,特别是联合其他先进表征技术,从多角度对电催化有机反应过程进行原位解析,在原子/分子尺度厘清其催化构效关系和机理,从而促进绿色化学的发展。

参 考 文 献

- [1] Novaes, L. F. T.; Liu, J.; Shen, Y.; Lu, L.; Meinhardt, J. M.; Lin, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (14), 7941.
- [2] Francke, R. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *36*, 101111.
- [3] Heo, J.; Ahn, H.; Won, J.; Son, J. G.; Shon, H. K.; Lee, T. G.; Han, S. W.; Baik, M.-H. *Science* **2020**, *370* (6513), 214.
- [4] Ma, C.; Fang, P.; Liu, Z.-R.; Xu, S.-S.; Xu, K.; Cheng, X.; Lei, A.; Xu, H.-C.; Zeng, C.; Mei, T.-S. *Sci. Bull.* **2021**, *66* (23), 2412.
- [5] Wu, X.; Wang, Y.; Wu, Z.-S. *Chem* **2022**, *8* (10), 2594.
- [6] Downes, C. A.; Marinescu, S. C. *ChemSusChem* **2017**, *10* (22), 4374.
- [7] Chong, X.; Liu, C.; Huang, Y.; Huang, C.; Zhang, B. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7* (2), 285.
- [8] Li, N.; Pan, C.; Lu, G.; Pan, H.; Han, Y.; Wang, K.; Jin, P.; Liu, Q.; Jiang, J. *Adv. Mater.* **2023**, *36* (5), 2311023.
- [9] Shi, Z.; Chen, J.; Li, K.; Liu, Y.; Tang, Y.; Zhang, L. *Chem. Eng. J.* **2023**, *461*, 141933.
- [10] Drasbæk, D. B.; Welanders, M. M.; Traulsen, M. L.; Sudireddy, B. R.; Holtappels, P.; Walker, R. A. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (10), 5550.
- [11] Xue, H.; Yang, T.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Geng, Z.; He, Y. *Appl. Catal. B.* **2023**, *330*, 122641.
- [12] Pople, J. M. M.; Nicholls, T. P.; Pham, L. N.; Bloch, W. M.; Lisboa, L. S.; Perkins, M. V.; Gibson, C. T.; Coote, M. L.; Jia, Z.; Chalker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (21), 11798.
- [13] Zhang, B.; He, J.; Gao, Y.; Levy, L.; Oderinde, M. S.; Palkowitz, M. D.; Dhar, T. G. M.; Mandler, M. D.; Collins, M. R.; Schmitt, D. C.; *et al.* *Nature* **2023**, *623* (7988), 745.
- [14] Wang, Y.; Zhao, R.; Ackermann, L. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (49), 2300760.
- [15] Gu, Z.; Zhang, Z.; Ni, N.; Hu, C.; Qu, J. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56* (7), 4356.
- [16] Yuan, S.; Xue, Y.; Ma, R.; Ma, Q.; Chen, Y.; Fan, J. *Sci. Total Environ.* **2023**, *866*, 161444.
- [17] Yang, Y.; Wang, H.; Li, J.; He, B.; Wang, T.; Liao, S. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (12), 6815.
- [18] Li, C.-Y.; Tian, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53* (7), 3579.
- [19] Hess, C. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (5), 3519.
- [20] Wang, Y.-H.; Zheng, S.; Yang, W.-M.; Zhou, R.-Y.; He, Q.-F.; Radjenovic, P.; Dong, J.-C.; Li, S.; Zheng, J.; Yang, Z.-L.; *et al.* *Nature* **2021**, *600* (7887), 81.
- [21] Wang, Y.-H.; Wei, J.; Radjenovic, P.; Tian, Z.-Q.; Li, J.-F. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (3), 1675.
- [22] Elliott, A. B. S.; Horvath, R.; Gordon, K. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1929.
- [23] Wang, Y. H.; Wang, X. T.; Ze, H.; Zhang, X. G.; Radjenovic, P. M.; Zhang, Y. J.; Dong, J. C.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (11), 5708.
- [24] Lin, X.-M.; Wang, X.-T.; Deng, Y.-L.; Chen, X.; Chen, H.-N.; Radjenovic, P. M.; Zhang, X.-G.; Wang, Y.-H.; Dong, J.-C.; Tian, Z.-Q.; *et al.* *Nano Lett.* **2022**, *22* (13), 5544.
- [25] 王伟伟, 吴美瑶, 贾春江. *大学化学*, **2023**, *38* (1), 240.
- [26] Keeler, A. J.; Salazar-Banda, G. R.; Russell, A. E. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *17*, 90.

- [27] Wang, Y. H.; Liang, M. M.; Zhang, Y. J.; Chen, S.; Radjenovic, P.; Zhang, H.; Yang, Z. L.; Zhou, X. S.; Tian, Z. Q.; Li, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (35), 11257.
- [28] Xu, J.; Wang, Z. *ChemElectroChem* **2023**, *10* (19), e202300370.
- [29] Li, X.-C.; Wang, B.; Yu, Z.; Wan, Q.; Zheng, J.-F.; Maisonhaute, E.; Zhou, X.-S.; Wang, Y.-H. *Sci. China: Chem.* **2024**, 2224.
- [30] Hie, L.; Fine Nathel, N. F.; Hong, X.; Yang, Y. F.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (8), 2810.
- [31] Liu, C.; Tao, H.; Li, J.; Huang, J.; Zhang, Z.; Niu, Y.; Liu, Y.; Lian, C.; Liu, H. *Chem. Eng. J.* **2024**, *287*, 119804.
- [32] Chong, Y.; Chen, T.; Li, Y.; Lin, J.; Huang, W.-H.; Chen, C.-L.; Jin, X.; Fu, M.; Zhao, Y.; Chen, G.; *et al.* *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57* (14), 5831.
- [33] Qi, Y.; Zhang, Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Zhu, Y.; Jiang, H.; Li, C. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 4602.
- [34] Jahromi, A. F.; Ruiz-López, E.; Dorado, F.; Baranova, E. A.; de Lucas-Consuegra, A. *Renew. Energ.* **2022**, *183*, 515.
- [35] Huang, H.; Yu, C.; Han, X.; Huang, H.; Wei, Q.; Guo, W.; Wang, Z.; Qiu, J. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (12), 4990.
- [36] Hu, X.; Lu, J.; Liu, Y.; Chen, L.; Zhang, X.; Wang, H. *Environ. Chem. Lett.* **2023**, *21* (5), 2825.
- [37] Vo, T.-G.; Ho, P.-Y.; Chiang, C.-Y. *Appl. Catal. B* **2022**, *300*, 120723.
- [38] Cheng, Z.; Hu, J.; Zhou, W.; Deng, W.; Ma, M.; Tan, Y. *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12* (22), 13400.
- [39] Wu, J.; Xie, W.; Zhang, Y.; Ke, X.; Li, T.; Fang, H.; Sun, Y.; Zeng, X.; Lin, L.; Tang, X. *J. Energy Chem.* **2024**, *95*, 670.
- [40] Zhou, Y.; Shen, Y.; Li, H. *Appl. Catal. B* **2022**, *317*, 121776.
- [41] Zhou, B.; Dong, C.-L.; Huang, Y.-C.; Zhang, N.; Wu, Y.; Lu, Y.; Yue, X.; Xiao, Z.; Zou, Y.; Wang, S. *J. Energy Chem.* **2021**, *61*, 179.
- [42] Li, Z.; Huai, L.; Hao, P.; Zhao, X.; Wang, Y.; Zhang, B.; Chen, C.; Zhang, J. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43* (3), 793.
- [43] Liu, P.; Huai, L.; Zhu, B.; Zhong, Y.; Zhang, J.; Chen, C. *Green Chem.* **2024**, *26* (9), 5377.
- [44] Cui, Z.; Dong, X. A.; Cho, S. G.; Tegomoh, M. N.; Dai, W.; Dong, F.; Co, A. C. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 5840.
- [45] Linnemann, J.; Kanokkanchana, K.; Tschulik, K. *ACS Catal.* **2021**, *11* (9), 5318.
- [46] Fang, Z.; Jackson, J. E.; Hegg, E. L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10* (23), 7545.
- [47] Peng, T.; Zhuang, T.; Yan, Y.; Qian, J.; Dick, G. R.; Behaghel de Bueren, J.; Hung, S.-F.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Wicks, J.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (41), 17226.
- [48] Zhang, P.; Sheng, X.; Chen, X.; Fang, Z.; Jiang, J.; Wang, M.; Li, F.; Fan, L.; Ren, Y.; Zhang, B.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (27), 9155.
- [49] Kong, A.; Liu, M.; Zhang, H.; Cao, Z.; Zhang, J.; Li, W.; Han, Y.; Fu, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *445*, 136719.
- [50] Ma, J.; Wang, Z.; Majima, T.; Zhao, G. *ACS Catal.* **2022**, *12* (22), 14062.
- [51] Min, Y.; Mei, S.-C.; Pan, X.-Q.; Chen, J.-J.; Yu, H.-Q.; Xiong, Y. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 5134.
- [52] Liu, J.; Cai, Z.-Y.; Sun, W.-X.; Wang, J.-Z.; Shen, X.-R.; Zhan, C.; Devasenathipathy, R.; Zhou, J.-Z.; Wu, D.-Y.; Mao, B.-W.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (41), 17489.
- [53] Zhuo, Q.; Lu, J.; Niu, J.; Crittenden, J. C.; Yu, G.; Wang, S.; Yang, B.; Chen, Z. *ACS EST Eng.* **2022**, *2* (10), 1756.
- [54] Wang, A.; Huang, Y.-F.; Sur, U. K.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Rondinini, S.; Amatore, C.; Tian, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (28), 9534.
- [55] Jiang, C.-C.; Li, X.-C.; Fan, J.-A.; Fu, J.-Y.; Huang-Fu, X.-N.; Li, J.-J.; Zheng, J.-F.; Zhou, X.-S.; Wang, Y.-H. *Analyst* **2022**, *147* (7), 1341.
- [56] 张天龙, 张容玲, 汤宏胜, 李延, 李华. *大学化学*, **2024**, *39* (6), 1.
- [57] Massignan, L.; Zhu, C.; Hou, X.; Oliveira, J. C. A.; Salamé, A.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2021**, *11* (18), 11639.
- [58] Sauermaun, N.; Meyer, T. H.; Qiu, Y.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 7086.
- [59] Stevens, M. A.; Colebatch, A. L. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (6), 1881.
- [60] Liu, X.; He, X.; Fang, Z.; Gong, S.; Xiong, D.; Chen, W.; Wang, J.; Chen, Z. *Chem. Mater.* **2024**, *36* (2), 968.
- [61] Tian, H.; Zhang, Y.; Yu, D.; Yang, X.; Wang, H.; Matindi, C.; Yin, Z.; Hui, H.; Mamba, B. B.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2022**, *426*, 140796.
- [62] Wang, K.; Guo, Z.; Zhou, M.; Yang, Y.; Li, L.; Li, H.; Luque, R.; Saravanamurugan, S. *J. Energy Chem.* **2024**, *91*, 542.
- [63] Dang, K.; Dong, H.; Wang, L.; Jiang, M.; Jiang, S.; Sun, W.; Wang, D.; Tian, Y. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (27), 2200302.