

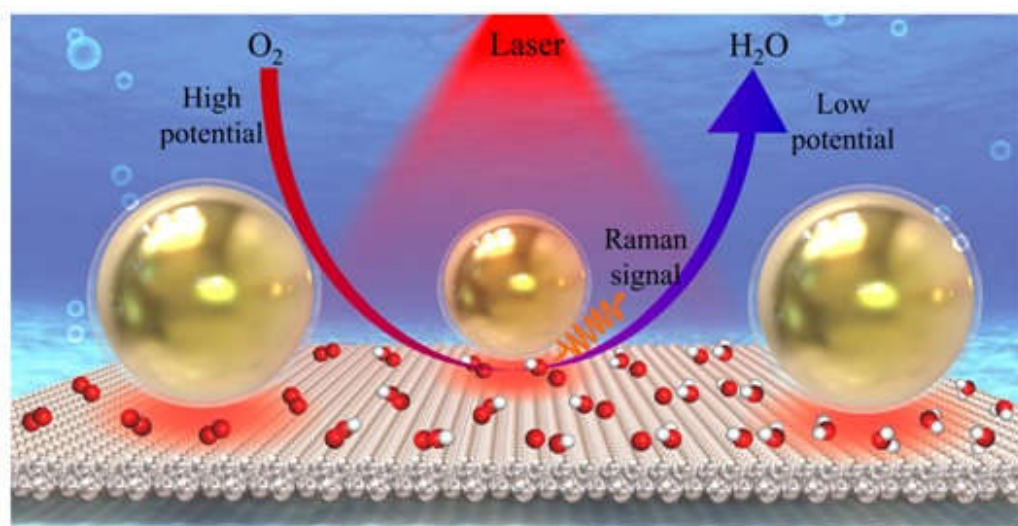
## 化学化工学院李剑锋教授课题组氧还原机理研究成果发表于 《自然-能源》

发布时间: 2018-12-07 浏览次数: 1299

化学化工学院李剑锋教授课题组在铂单晶界面ORR反应机理原位拉曼光谱研究方面取得重大突破。相关研究成果“*In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single crystal surfaces*”于2018年12月03日在线发表于《自然-能源》(Nature Energy, doi:10.1038/s41560-018-0292-z, IF: 46.8)。

The screenshot shows the article page on the Nature Energy website. The article title is "In situ Raman spectroscopic evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single-crystal surfaces". The authors listed are Jin-Chao Dong, Xia-Guang Zhang, Valentín Briega-Martos, Xi Jin, Ji Yang, Shu Chen, Zhi-Lin Yang, De-Yin Wu, Juan Miguel Felu, Christopher T. Williams, Zhong-Qun Tian & Jian-Feng Li. The article was published on 03 December 2018. The abstract is partially visible, starting with "Developing an understanding of structure-activity relationships and reaction mechanisms of catalytic processes is critical to the successful design of highly efficient catalysts. As a fundamental reaction in fuel cells, elucidation of the oxygen reduction reaction (ORR) mechanism at". On the right side, there are navigation options for Citations (0), Altmetric (1), and Article metrics. Below that, there are tabs for Sections, Figures, and References. A list of sections is visible: Abstract, Main, SHINERS enhancement at Pt(hk) surfaces, ORR processes at Pt(hk) surfaces in acidic conditions, ORR processes at Pt(hk) surfaces in alkaline conditions, Mechanisms of the ORR process at Pt(hk) surfaces, Conclusions, Methods, and Data availability.

铂基催化剂表面的氧还原反应 (ORR) 是燃料电池最重要的阴极反应。虽然经过几十年的研究, ORR的具体反应路径并没有真正解析清楚。人们一般认为铂表面的ORR过程可分为两类: 一类是氧分子经过4电子的还原过程最终生成水或OH; 另一类则是氧分子经过2电子的还原过程, 生成过氧化物。但ORR过程在实际铂基催化剂表面的反应路径并未形成共识, 因为该过程牵涉到众多痕量、短寿命的中间物种, 难以被有效地捕获。同时复杂电化学环境也给ORR反应路径和机理的研究带来挑战。虽然原子级平滑的单晶表面具有确定的表面原子排布结构以及表面能级, 是关联实验和理论的理想模型体系。然而原子级光滑的单晶表面难以获得增强的拉曼信号, 无法获得直接的光谱证据, 限制了人们对ORR反应过程的理解并用其指导高活性催化剂的制备。



在本研究中, 李剑锋教授课题组首次利用其发展的电化学壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 技术原位研究了Pt (hk1) 单晶表面的ORR反应过程, 成功捕获到在1150  $\text{cm}^{-1}$ 、1080  $\text{cm}^{-1}$  和732  $\text{cm}^{-1}$  区域 $\text{O}_2^*$ 、 $\text{OH}^*$ 和 $\text{HO}_2^*$ 等重要反应中间物种的直接拉曼光谱证据, 并通过相应的同位素取代实验 (氘和 $\text{O-18}$ 同位素实验) 及DFT理论模拟确认了中间物种的谱峰归属和吸附构型。并提出在酸性条件下, Pt (hk1) 单晶表面的ORR反应机理为:  $\text{O}_2$ 分子先吸附到Pt (hk1) 单晶电极上形成吸附态的 $\text{O}_2^*$ 后, 经过质子电子转移步骤后形成 $\text{HO}_2^*$ 物种。而后 $\text{O-O}$ 键断裂并在邻近铂原子上形成一对吸附态的 $\text{O}^*$ 和 $\text{OH}^*$ , 最后 $\text{OH}^*$ 通过质子电子转移形成 $\text{H}_2\text{O}$ 。由于相同中间物种在不同晶面上的Gibbs自由能和活化能不同, 导致其存在状态和后续ORR反应的难易有别, 因此不同Pt (hk1) 单晶表面上的ORR活性有明显的差异。总的来说, 该项研究首次在Pt (hk1) 单晶表面原位获得ORR反应重要中间物种的直接拉曼光谱证据, 提出合理的ORR反应路径, 加深了人们对ORR反应机理的认识, 也为其他界面催化反应机理的研究提供了一条可行的研究思路。

该研究工作由校内外多个课题组共同努力完成, 化学化工学院李剑锋教授课题组负责相关电化学原位拉曼光谱实验, Alicante大学Juan Feliu教授课题组负责单晶电化学实验, 化学化工学院吴德印教授课题组负责DFT理论模拟, 物理系杨志林教授课题组负责3D-FDTD的理论模拟。该研究工作的第一作者董金超和第二作者张霞光分别为化学化工学院2014级博士生 (已毕业) 和2015级博士生。



该研究工作得到国家自然科学基金委（21522508、21427813、21521004、21533006、21621091和21775127）的大力资助和支持。化学化工学院周志有教授、程俊教授，材料学院张华副教授，英国利物浦大学Gary Attard教授，以及化学化工学院苏敏、王耀辉、卢邦安等博士生和杨晓冬博士对本课题的研究给予了大力的支持和帮助。

文章链接: <https://www.nature.com/articles/s41560-018-0292-z>

责任编辑: 黄伟林