

DOI: 10.13208/j.electrochem.160563

Artical ID:1006-3471(2016)06-0561-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 561-569

Http://electrochem.xmu.edu.cn

燃料电池电极表面催化氧还原反应的 STM 研究进展

蔡镇锋^{1,2}, 孙 兵^{1,2}, 江文杰^{1,2}, 陈 婷¹, 王 栋^{1*}, 万立骏^{1*}

(1. 中国科学院化学研究所, 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 催化氧还原反应的电催化剂是燃料电池的一个重要组成部分. 从分子尺度研究催化氧还原反应中所涉及的表界面反应机理, 不仅有利于深入理解催化机理, 更有利于指导人们合理地设计新型的电催化剂. 本文结合近年来国内外的研究工作, 概述了通过扫描隧道显微镜研究燃料电池内部催化氧还原反应过程中所涉及的表面形貌变化、单分子结构变化、中间体的观测以及反应产物调控等方面最新进展, 并展望了该研究领域的发展趋势.

关键词: 燃料电池; 氧还原反应; 扫描隧道显微术

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

燃料电池作为一类电化学能量转化系统, 因其本身所具有的高能量转化效率、清洁等优点, 被认为是非常有前景的一类新能源^[1-5]. 从结构上来说, 燃料电池的主要部件包括阳极、阴极与电解质. 燃料分子在阳极发生氧化反应产生电子, 并通过外电路流向阴极; 而氧化剂则在阴极得到电子, 发生还原反应; 反应产生的离子会通过电解质和交换膜在两个分开的半反应电极间迁移. 现有关于燃料电池的研究中, 人们的关注点主要在于如何降低单位电能输出的成本、提高电池的耐用性及能量密度, 以满足日益增加的能源需求. 由于构成燃料电池的几种关键材料在性能和价格上都存在一定的问题, 其进一步商业化应用一直受到限制^[2]. 其中, 电催化剂是制约燃料电池进一步商业化的关键材料之一^[3-6].

燃料电池的电催化剂按是否含 Pt 可直接分为 Pt 基催化剂, 与非 Pt 基催化剂两类. 目前, Pt 基催化剂仍然是燃料电池众多电催化剂中最为实用有效的一类电催化剂. 对于这类催化剂, 研究人员主要关注的是如何通过结构设计、形貌控制^[7-10], 以及合金化^[11-13]等手段, 提高催化效率并降低贵金属 Pt 的使用量, 以期降低电池成本. 在非 Pt 基催化剂方

面, 研究人员们主要致力于开发新型的不含 Pt 的电催化剂, 主要包括 Pd 基催化剂^[14-17]、M-N_x/C (M = Fe, Co, Ni, Mn, etc.)^[6, 18-20]、碳材^[21-23]、过渡金属氧化物和硫族化合物^[24-26]等. 无论是 Pt 基催化剂的性能改善, 亦或是新型非 Pt 基催化剂的开发, 最终的目的都是通过电催化剂的设计来提高阴极电催化氧还原反应的效率, 提高电池的整体性能并降低成本. 通过先进的原位表征手段, 探索燃料电池阴极表面发生的催化氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR), 深入理解电催化剂的催化活性位点、与氧气结合的具体过程等催化机制^[27-28], 完整地理解催化剂的作用机理, 对降低电催化剂的成本, 开发新型高效的电催化剂材料, 有着非常重要的意义.

电催化氧还原反应是一个多电子转移氧化还原过程. 这一过程主要包含了两种可能的途径: 第一种是发生两个 2 电子转移, 先形成 H₂O₂ 或者 HO₂⁻, 再进一步还原成 H₂O 或者 OH⁻; 另一种是直接发生 4 电子转移以 H₂O 或者 OH⁻ 作为产物的 4 电子过程. 对于不同的催化剂, 在不同的 pH 与电解液环境下, 催化氧还原过程所涉及的具体途径, 从氧气在催化活性位点的吸附, 到进一步的还

原,逐步解离,形成过渡态,以及最终产物水,都是非常复杂并且有所区别的.

自 19 世纪 80 年代,扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)的成功研制,开启了人们从原子尺度上研究表面现象的新篇章,极大地推动了纳米科技的发展. STM 技术的基本原理是将原子尺度尖锐的金属针尖与导电的基底作为两个电极,并将两者移动得非常接近(小于数纳米),在电极上施加电压,电子会在外加电场的作用下穿过两个电极形成隧道电流. 根据隧道电流的变化,可以得到样品表面微小的高低起伏变化的信息. 如果同时对 x - y 方向进行扫描,就可以直接得到三维的样品表面形貌图. STM 由于其高分辨率、实时、原位等特点,被广泛应用于表面形貌、分子组装结构的构筑与调控、分子操纵等领域. 近年来,许多科学家利用 STM,并结合其他表界面表征技术,对表界面催化氧化还原反应的过程与机理进行了大量的研究,包括催化氧化还原反应引起的形貌变化、催化氧化还原过程的单分子结构变化、催化氧化还原过程的中间体和催化产物的实时原位观测等.

本文介绍了近年来利用 STM 等现代表界面表征技术研究表界面催化氧化还原反应过程与机理的重要进展,并进一步分析、展望了该领域的发展趋势. 最后,对电催化氧化还原过程的表征进行总结与展望,以期研究催化氧化还原机理的研究工作提供借鉴.

1 催化氧化还原反应引起的形貌变化

由于 STM 具有纳米级高空间分辨的特点,STM 是一个非常强有力的工具,可以用于表征燃料电池电催化剂表界面催化 ORR 过程所发生的形貌变化. Subbaraman 等^[29]通过 STM 结合循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)对 Pt 表界面催化 ORR 过程进行研究. 他们发现,在催化氧化还原过程,过渡金属离子容易在 Pt 表面上形成一些氢氧化物种,阻碍了 Pt 表面催化 ORR 反应的进行,从而降低 Pt 催化剂的催化活性. 他们分别研究了在含有 Co^{2+} 以及不含 Co^{2+} 的电解液中 CV 与 STM 的变化. 如图 1(a, b)所示,在掺入 Co^{2+} 离子,并重复扫描 25 圈 CV 后, Pt 表面上会无规吸附上很多团簇状物种,通过进一步验证,可以将这些物种归属为过渡金属离子在 Pt 表面在催化 ORR 过程中所形成的氢氧化物种.

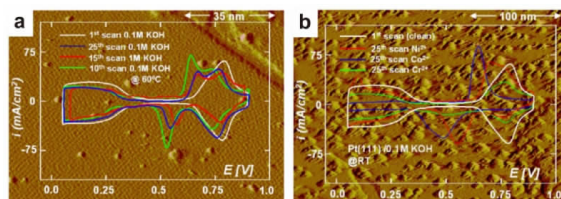


图 1 (a) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中, Pt(111)面在循环一圈后的 STM 图像以及对应的循环伏安图; 图 a 同时显示了 Pt(111)面分别在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中室温扫描 25 圈、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中 60°C 扫描 10 圈以及在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中室温扫描 15 圈后的循环伏安图; (b) 在含有 25 ppm Co^{2+} 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中, Pt(111) 在循环一圈后的 STM 图像以及对应的循环伏安图; 图 b 同时显示了 Pt (111) 电极分别在含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$, Co^{2+} 以及 Cr^{2+} 的 KOH 溶液中室温扫描 25 圈后的循环伏安图.

Fig. 1 CV curves and STM images. (a) The as-prepared Pt (111) surface after the first and 25th sweeps in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ at room temperature (RT), and 10th sweeps in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ at 60°C , as well as 15th sweeps in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ at RT. (b) The Pt(111) electrode after the first sweep in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ containing 25 ppm of Co^{2+} and after the 25th sweeps in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solutions containing Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cr^{2+} , respectively, at RT

氧化还原反应对催化剂的结构非常敏感, 改变电催化剂的表面结构能够明显的影响其催化 ORR 活性. 因此, 探索电催化剂表面结构与催化活性之间的关系具有重要的意义. Li 等^[30]发现, 对于新制备的 Pt(111)面(图 2a)以及 Pt(100)面(图 2b), Pt(111)面的催化 ORR 活性要稍高于 Pt(100)面. 当 CV 循环的电位提高至 1.3 V 时, Pt(111)面(图 2d)以及 Pt(111)面(图 2e)两种表面都会随着氢离子以及氧化物种的欠电位沉积(图 2c, 2f), 逐渐出现越来越多的“台阶边缘”活性位点, 并变得越来越粗糙. 而这种表面结构的变化所形成的台阶边缘活性位点, 最终使 Pt(100)面与 Pt(111)面的催化活性趋于接近.

除了 Pt 催化剂, 人们通过合金化等方法, 使贵金属 Pt 与其他非贵金属形成合金, 以降低电池的成本. 对于这类 Pt 基合金催化剂在催化过程的形貌演化与活性位点, 同样引起人们的关注. Wan 等^[31]最早通过原位的电化学 STM, 研究了 Pt-Fe 合金薄膜在反应前后的表面形貌以及成分变化. 如图 3

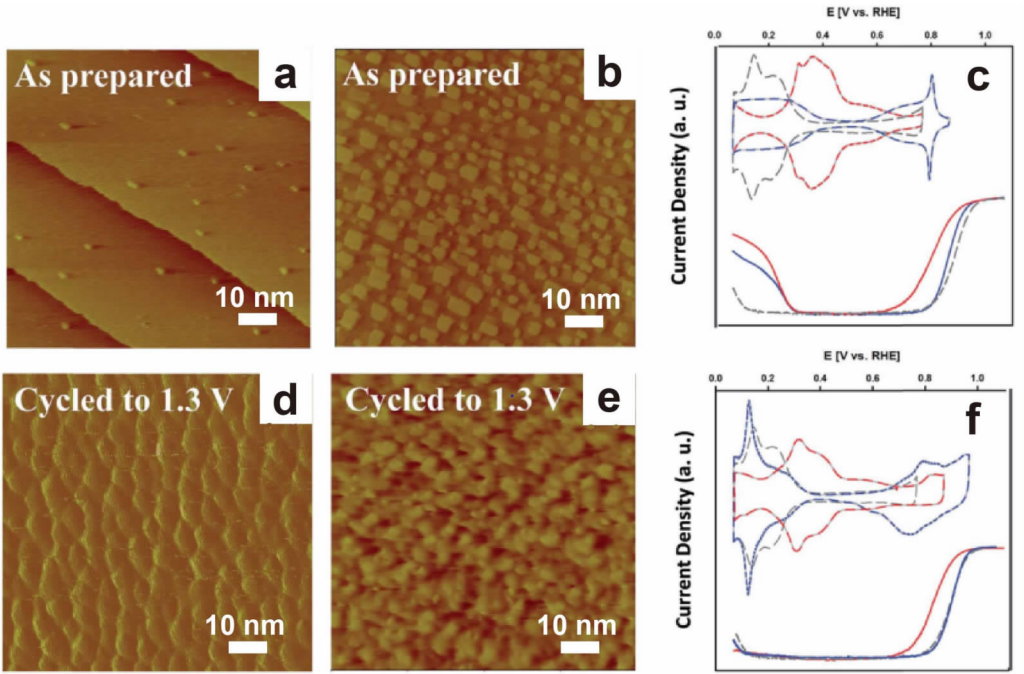


图 2 Pt(111)面(a, d)与 Pt(100)面(b, e)在电化学循环至 1.3 V 前后的 STM 图像以及 Pt(111)面(蓝线),Pt(110)面(灰线)与 Pt(100)面(红线)的循环伏安图与 ORR 极化曲线(c, f).

Fig. 2 STM images of Pt(111) surface (a, d) and Pt(100) surface (b, e) monitored before and after cycled to 1.3 V(c, f). Cyclic voltammograms and the corresponding ORR polarization curves of as-prepared Pt(100) (red line), Pt(110) (grey line) and Pt(111) (blue line)

(a, b)所示,新制的 Pt-Fe 合金薄膜表面呈台阶状,拥有良好结晶性,而在加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液并保持 5 min 后,薄膜表面会有与 Fe 原子的溶出而转变为粗糙的菜花状.从图 3(c-e)则可以看出,这种粗糙的表面结构在 0.05 V 到 0.95 V 之间随着 CV 循环圈数的增加,会加剧表层 Fe 原子的溶出以及 Pt 原子的重排,从而使得薄膜表面逐渐重构有序化,形成平整有序的结晶台阶.高分辨的原子像(图 3(f))表明最终形成的平整表面为 Pt(111)面.这项工作揭示了 Pt-Fe 合金催化剂在进行催化反应的过程中,在薄膜表面会优先发生 Fe 原子的溶出与 Pt 原子的重排,最终形成表层为 Pt(111)保护层,中心为 Pt-Fe 合金的壳核结构.Todoroki 等^[32]用 STM 结合 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 研究了 Pt-Ni 合金催化剂催化 ORR 前后的表面形貌、成分变化,并进一步通过催化 ORR 活性的变化阐明合金的不同成分对催化活性的不同贡献.

2 催化氧化还原过程的单分子结构变化

M-N_x/C (M = Fe, Co, Ni, Mn, etc) 类化合物对催化氧化还原反应表现出较高的 ORR 活性,且具有

成本低、寿命长和环境友好等特点,受到人们的关注.Yoshimoto 等^[33]选了一个具有催化 ORR 活性的铁卟啉分子 FeOEP,并用 CV 表征确认了其在氧气饱和电解液中的催化活性及催化的电位区间,如图 4(a)所示.在此基础上,通过变电位实验,在原位条件下研究了 FeOEP 在 Au(111)上形成的有序畴区在催化 ORR 发生前后的成像变化.他们发现,当基底电位调整到 0.2 V 时,FeOEP 分子在表面上会发生明显的结构转变,由原来的有序组装结构转变为无序结构,如图 4(b, c)所示.结果表明,FeOEP 分子在 Au(111)面上分子结构的稳定性对其催化 ORR 性能有重要的影响.Grumelli 等^[34]通过在两个有机分子 1,3,5- 苯三酸(TMA)、5,5- 二(4- 吡啶基)(2,2- 联嘧啶)(PBP) 的表面二维自组装结构中,引入具有催化活性的过渡金属原子 Fe, Mn,并用 STM 结合电化学表征,在催化 ORR 前后同样发现局部畴区会发生类似的有序 - 无序转变现象.

在生物燃料电池领域,具有生物电催化活性的过渡金属生物酶由于成本低的特点,同样引起

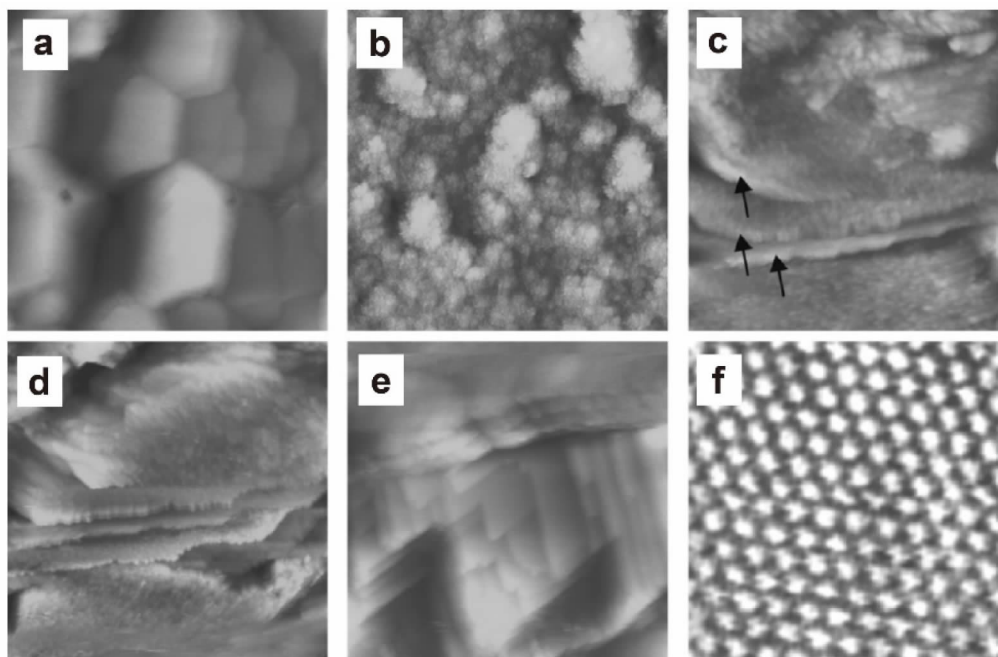


图 3 (a) 新制的 Pt-Fe 合金薄膜与(b) 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液后的 Pt-Fe 合金薄膜的表面形貌;(c-e) Pt-Fe 合金薄膜在循环 10 圈的过程中的表面形貌变化;(f) 最终形成的薄膜的原子像;扫描范围:(a-d) $300 \times 300 \text{ nm}^2$; (e) $68 \times 68 \text{ nm}^2$; (f) $3 \times 3 \text{ nm}^2$

Fig. 3 Surface morphologies of (a) fresh Pt-Fe film in nitrogen-saturated ambient conditions and (b) Pt-Fe film immersed for 5 min. in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ at 0.5 V before the potential cycle. Images showing the surface changes (c,d,e) on Pt-Fe films during 10 cycles at 0.5 V. Atomic image acquired at the terrace area of (e). Scan area: (a - d) $300 \times 300 \text{ nm}^2$; (e) $68 \times 68 \text{ nm}^2$; (f) $3 \times 3 \text{ nm}^2$

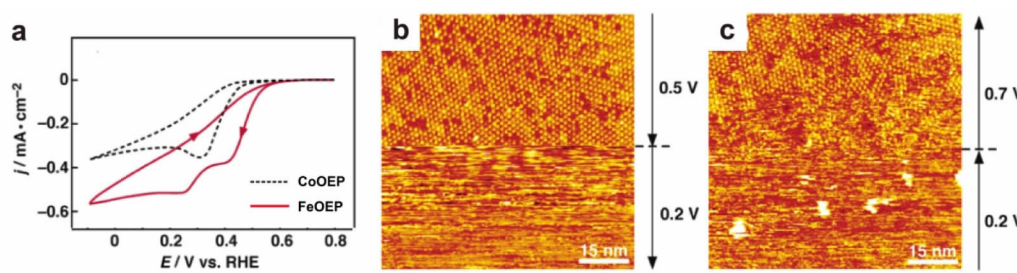


图 4 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4/\text{Au}(111)$ 界面下,FeOEP 单分子层修饰的 Au(111)单晶电极的循环伏安图(a)以及 FeOEP 在变电位条件下的 STM 图像(b, c).

Fig. 4 Cyclic voltammograms of CoOEP-modified (dashed line) and FeOEP-modified (solid line) Au (111) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ at an O_2 atmosphere (a); Composite STM images of the FeOEP adlayer on a Au(111) surface in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ acquired at 0.2 V, after stepping the potential from 0.5 V (b) to 0.7 V (c)

人们的注意. Climent 等^[39]选用了一种具有催化氧还原活性的含铜氧化酶 CueO, 通过 STM 联合电化学表征的方法,研究了 CueO 在催化氧还原过程的单分子成像变化.从图 5(a)可以看出,在氧气饱和的磷酸盐缓冲溶液中,CueO 在不同分子修饰的 Au(111)电极上都出现了明显的氧还原电流.而在

发生催化 ORR 前后,CueO 分子同样存在明显的对比度差异,如图 5(b, c). 在氧气饱和的电解液中,CueO 分子呈现出高对比度的亮态;而当电解液用氩气饱和后,亮态物种会全部消失;这种亮暗变化随着饱和气体的调整可以可逆的变化.结合拉曼表征结果,作者将这种亮暗变化归属为 CueO 分子

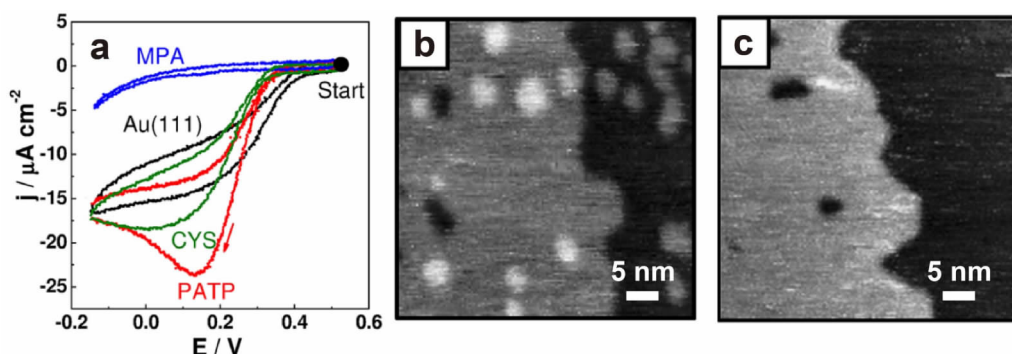


图 5 在氧气饱和的磷酸盐缓冲溶液中, Au(111)面、巯基丙酸(MPA)修饰的 Au(111)面、半胱氨酸(CYS)修饰的 Au(111)面、与吸附有 CueO 分子的 CYS 修饰的 Au(111)面的循环伏安图(a), 以及发生 ORR 前(b)后(c)CueO 分子的 STM 图像

Fig. 5 (a) Cyclic voltammograms of ORR recorded in the STM cell for Au(111) and Au(111) modified with monolayers of MPA, CYS, and pATP with immobilized CueO in O_2 -saturated phosphate buffer. The STM images of CueO molecules recorded before (b) and after (c) ORR process

在催化 ORR 过程中发生的结构转变所引起的电子结构变化.

3 观测催化氧还原反应过程的中间体和产物

燃料电池中, 对于电催化 ORR 过程中所存在的中间体, 一直是该领域研究的争议所在. 这一部分的研究现在主要是基于理论模拟得到的信息^[36-37], 同样缺乏实时原位的实验证据. Hulsken 等人^[38]最早利用 STM 成功在固液界面实现对催化还原过程进行单分子成像. 通过气氛控制, 结合理论模拟等方法, 观测到了一种 Mn 卟啉衍生物在催化氧化反应过程形成的中间体. Sedona 等人^[28]同样发现, 在超高真空环境下, FePc 单分子的 STM 图像在不同气氛条件下会呈现出不同的形状, 如图 6 (a, b)所示. 在引入氧气气氛的环境中, Ag(110)面上

FePc 分子中心呈现亮暗两种不同的对比度状态, 且各占约 50%, 如图 6(a). 他们进一步在真空环境中引入离子化的氢 ($H^+/H^{2+}/H^{3+}$) 以消除腔体内氧气, 并观察分子对比度的变化. 结果发现, 畴区内约 95%的 FePc 又重新呈现出高对比度的亮态. 在结合 DFT 计算之后, 他们将亮态的物种归属为吸附在 Ag(110)面上的 FePc 分子, 而暗态物种则归属为 O_2 与 FePc、Ag(110)面相互作用后形成的 FePc- (η^2-O_2) -Ag 中间体, 如图 6(c, d)所示.

Mn 卟啉作为一类具有催化氧还原活性的催化剂, 已经被广泛的用作研究催化氧还原反应的模型体系. 借助 STM 对分子外围电子特性细微差异的敏感性, 以及其较高的横向分辨率, Boer 等人^[39]以一种 Mn 卟啉衍生物 Mn1Cl 作为模型体系, 在固液界面下成功观测到了 Mn1Cl 在催化氧还原过程

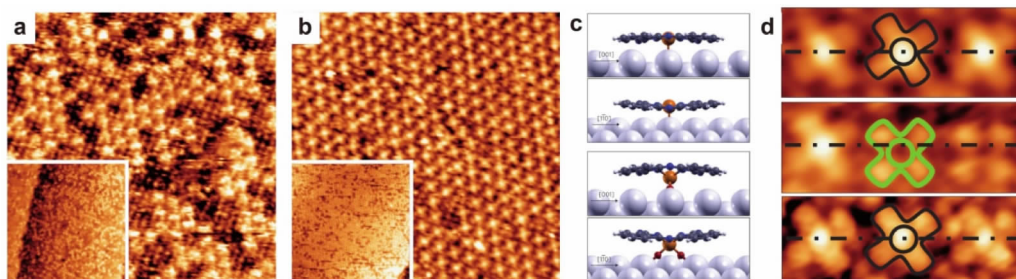


图 6 (a) 氧气气氛下, FePc 分子在 Ag(110)面上的 STM 图像; (b) 加入氢离子后, FePc 分子在 Ag(110)面上的 STM 图像; (c) FePc 与 FePc- (η^2-O_2) -Ag 中间体的理论模拟构型; (d) FePc 分子的高分辨 STM 图像. 扫描范围: (a) $28 \times 28 \text{ nm}^2$; (b) $28 \times 28 \text{ nm}^2$

Fig. 6 STM image of (a) oxygen-dosed and (b) hydrogen ion-bombarded FePc/Ag(110); (c) DFT results of the FePc and FePc- (η^2-O_2) -Ag intermediates; (d) High-resolution STM image of FePc molecules. Scan area: (a) $28 \times 28 \text{ nm}^2$; (b) $28 \times 28 \text{ nm}^2$

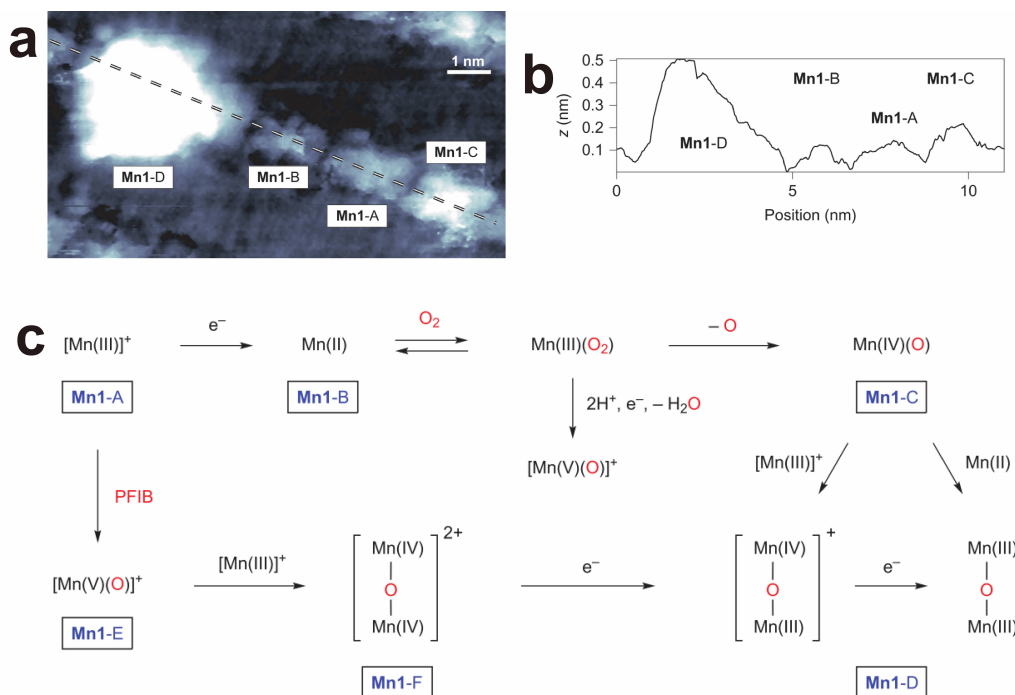


图 7 辛酸/HOPG 界面下, Mn1Cl 分子在大气环境下的 STM 图像(a)与高度分析(b), 以及对应这一过程的机理示意图(c).
Fig. 7 STM topographic image (a) and cross-section analysis (b) of Mn1Cl at the HOPG/1-octanoic acid interface under ambient conditions; (c) Possible pathways and states of the manganese centre of Mn-porphyrins during their reaction with O_2

中产生的几种中间体. 如图 7(a, b)所示, 辛酸 / 高定向裂解石墨(HOPG)界面下, Mn1Cl 分子呈现出对比度明显不同的四种状态, 分别标记为 Mn1-A 、 Mn1-B 、 Mn1-C 和 Mn1-D , 这四个物种在纵向的高度分析上同样对应四个不同的高度. 这些对比度不同的物种在成像过程中能稳定存在几分钟, 甚至几个小时. 通过进一步的气氛控制实验, 以及统计分析, 作者将 Mn1-A 归属为反应物 Mn1Cl , 把 Mn1-B 、 Mn1-C 、 Mn1-D 分别归属为不同的反应中间体, 并给出了这一过程的反应机理示意图, 如图 7(c)所示. 考虑到 STM 无法定性分析吸附物种的种类, 这种中间体的归属还需要更进一步的表面表征数据与理论模拟结果的支持.

STM 不仅能用于获取表界面原子水平空间结构信息, STM 针尖还能被用于诱导表界面反应, 为表界面反应过程的探索提供单分子反应信息. Li 等^[40]人通过 STM 针尖, 对一种具有催化氧化还原活性的 Mn 卟啉衍生物 Mn(III)-PP 施加一个电压脉冲, 诱导了 Mn(III)-PP 与 O_2 发生氧化还原反应, 并实时原位地观测到了反应产生的产物. 如图 8(a)所示, 绿色交叉图标显示的是电压脉冲施加的位置, 而黄色线显示的则是, 在电压脉冲作用后, 畴区中

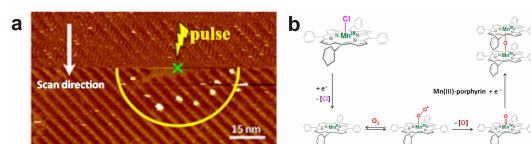


图 8 (a) 辛酸/HOPG 界面下, Mn(III)PP 分子在电压脉冲作用后的 STM 图像; (b) 这一对应过程的机理示意图

Fig. 8 (a) STM image with bright spots in Mn(III)PP monolayer, resulting from a single pulse; (b) Formation of a Mn-porphyrin μ -oxo dimer via a multistep reaction.

出现的对比度明显大于正常分子的“亮点”的分布情况. 由于亮点的形貌与高度接近于沿垂直方向堆叠的卟啉二聚结构, 综合气氛控制实验等结果, 作者将这种高对比度产物归属为氧气络合的 Mn(III)-PP 二聚体, 提出 Mn(III)-PP 在针尖作用下, 如何从单体出发, 并在氧气与电压脉冲的作用下发生催化氧化还原反应, 最终产生氧气络合产物的机理, 如图 8(b)所示.

4 结论与展望

研究表界面催化氧化还原反应的过程与机理, 深入了解电催化剂作用的结构与功能之间的关系, 进

而合理地设计与开发新型燃料电池电催化剂,降低燃料电池的成本,是进一步推广燃料电池商业化应用的前提。如本文所介绍的,利用 STM 结合其他表面表征技术,人们已经实现了对催化氧还原反应引起的形貌变化、单分子结构变化、以及形成的反应中间体和催化产物的实时原位观测。除了借助 STM 之外,还有很多其他的实验表征手段可以用于研究催化氧还原反应的机理,如原位电化学荧光光谱^[41],X 射线近边吸收谱(XANES)^[42-43],原子力显微镜(AFM)^[44-45]等。这些手段能通过荧光信号、反应体系形貌、能量变化等得到对应的反应信息,并进一步推出催化氧还原过程的机理。由于篇幅关系,具体内容在此不展开讨论。

STM 以及相关技术将会在这一领域的研究中继续发挥重要的作用。未来燃料电池电催化剂催化氧还原反应的进一步研究,在研究对象方面,将会强调设计更多合适的更贴近于实际反应条件的模型体系,以期实现对一些复杂的电催化剂如热解型非贵金属氧还原催化剂在催化过程所涉及的整体形貌、成分变化的表征;而对于 STM 技术本身,将会在原有技术的基础上进一步强调对温度、电位、气氛等因素的同时控制,以实现催化氧还原反应过程的模拟与调控;另外,对于表征手段联用方面,也将更加强调多种原位表征技术的联用表征,实现催化氧还原过程的可控制性与可观测性。燃料电池电催化 ORR 过程还需要进一步的研究和发展,尤其是在单分子水平上观测电催化剂作用的活性位点,以及催化氧还原过程所产生的反应中间体与产物等。

参考文献 (References):

- [1] Sharaf O Z, Orhan, M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 810-853.
- [2] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-352.
- [3] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486(7401): 43-51.
- [4] Badwal S, Giddey S, Kulkarni A, et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications-A comprehensive review[J]. Applied Energy, 2015, 145: 80-103.
- [5] Wang W, Su C, Wu Y Z, et al. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 8104-8151.
- [6] Wu G, More, K L, Johnston C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. Science, 2011, 332(6028): 443-447.
- [7] Cui C, Gan L, Heggen M, et al. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis[J]. Nature Materials, 2013, 12(8): 765-771.
- [8] Yu W T, Porosoff M D, Chen J G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 5780-5817.
- [9] Wang D, Xin H L, Hovden R, et al. Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. Nature Materials, 2013, 12(1): 81-87.
- [10] Sasaki K, Naohara H, Cai Y, et al. Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(46): 8602-8607.
- [11] Wang G W, Huang B, Xiao L, et al. Pt skin on AuCu intermetallic substrate: A strategy to maximize Pt utilization for fuel cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(27): 9643-9649.
- [12] Chen C, Kang Y J, Huo Z Y, et al. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces[J]. Science, 2014, 343(6177): 1339-1343.
- [13] Holewinski A, Idrobo J C, Linic S. High-performance Ag-Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction [J]. Nature Chemistry, 2014, 6(9): 828-834.
- [14] Kuttitziel K A, Sasaki K, Su D, et al. Gold-promoted structurally ordered intermetallic palladium cobalt nanoparticles for the oxygen reduction reaction[J]. Nature Communications, 2014, 5: 8.
- [15] Lu Y Z, Jiang Y Y, Gao X H, et al. Strongly coupled Pd nanotetrahedron/tungsten oxide nanosheet hybrids with enhanced catalytic activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(33): 11687-11697.
- [16] Savadogo O, Lee K, Oishi K, et al. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(2): 105-109.
- [17] Wang X, Choi S I, Roling L T et al. Palladium-platinum core-shell icosahedra with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7594.

- [18] Miner, E M, Fukushima, T, Sheberla, D et al. Electrochemical oxygen reduction catalysed by Ni-3(hexaimino-triphenylene)(2)[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10942.
- [19] Masa J, Xia W, Muhler M, et al. On the role of metals in nitrogen-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(35): 10102-10120.
- [20] Tang H J, Yin H J, Wang J Y, et al. Molecular architecture of cobalt porphyrin multilayers on reduced graphene oxide sheets for high-performance oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(21): 5585-5589.
- [21] Chung H T, Won J H, Zelenay P. Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 5.
- [22] Zhao, Y, Nakamura, R, Kamiya, K et al. Nitrogen-doped carbon nanomaterials as non-metal electrocatalysts for water oxidation[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1922.
- [23] Feng J, Liang Y Y, Wang H L, et al. Engineering manganese oxide/nanocarbon hybrid materials for oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Nano Research*, 2012, 5(10): 718-725.
- [24] Zhao A Q, Masa J, Xia W, et al. Spinel Mn-Co oxide in N-doped carbon nanotubes as a bifunctional electrocatalyst synthesized by oxidative cutting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(21): 7551-7554.
- [25] Gorlin Y, Jaramillo T F. A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(39): 13612-13614.
- [26] Liang Y T, Li Y G, Wang H L, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10): 780-786.
- [27] Gewirth A A, Thorum M S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(8): 3557-3566.
- [28] Sedona F, Di Marino M, Forrer D, et al. Tuning the catalytic activity of Ag (110)-supported Fe phthalocyanine in the oxygen reduction reaction[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(11): 970-977.
- [29] Subbaraman R, Danilovic N, Lopes P P, et al. Origin of anomalous activities for electrocatalysts in alkaline electrolytes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(42): 22231-22237.
- [30] Li D G, Wang C, Strmcnik D S, et al. Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(12): 4061-4069.
- [31] Wan L J, Moriyama T, Ito M, et al. In situ STM imaging of surface dissolution and rearrangement of a Pt-Fe alloy electrocatalyst in electrolyte solution[J]. *Chemical Communications*, 2002(1): 58-59.
- [32] Todoroki N, Iijima Y, Takahashi R, et al. Structure and electrochemical stability of Pt-enriched Ni/Pt(111) topmost surface prepared by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(6): F591-F596.
- [33] Yoshimoto S, Tada A, Itaya K. In situ scanning tunneling microscopy study of the effect of iron octaethylporphyrin adlayer on the electrocatalytic reduction of O₂ on Au (111) [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(17): 5171-5174.
- [34] Grumelli D, Wurster B, Stepanow S, et al. Bio-inspired nanocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 6.
- [35] Climent V, Fu Y C, Chumillas S, et al. Probing the electrocatalytic oxygen reduction reaction reactivity of immobilized multicopper oxidase CueO[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(29): 15754-15765.
- [36] Sun S R, Jiang N, Xia, D G. Density functional theory study of the oxygen reduction reaction on metalloporphyrins and metallophthalocyanines[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(19): 9511-9517.
- [37] Sun Y, Chen K X, Jia L, et al. Toward understanding macrocycle specificity of iron on the dioxygen-binding ability: A theoretical study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(30): 13800-13808.
- [38] Hulsken B, Van Hameren R, Gerritsen J W, et al. Real-time single-molecule imaging of oxidation catalysis at a liquid-solid interface[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(5): 285-289.
- [39] den Boer D, Li M, Habets T, et al. Detection of different oxidation states of individual manganese porphyrins during their reaction with oxygen at a solid/liquid interface[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(7): 621-627.
- [40] Li M, den Boer D, Iavicoli P, et al. Tip-induced chemical manipulation of metal porphyrins at a liquid/solid interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(50): 17418-17421.
- [41] Nie Y, Li L, Wei Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2168-2201.
- [42] Ramaswamy N, Tylus U, Jia Q Y. et al. Activity descriptor identification for oxygen reduction on nonprecious electrocatalysts: Linking surface science to coordination

- chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(41): 15443-15449.
- [43] Jia Q, Ramaswamy N, Hafiz H, et al. Experimental observation of redox-induced Fe-N switching behavior as a determinant role for oxygen reduction activity[J]. Acs Nano, 2015, 9(12): 12496-12505.
- [44] Strbac S, Srejac I, Smiljanic M, et al. The effect of rhodium nanoislands on the electrocatalytic activity of gold for oxygen reduction in perchloric acid solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 704: 24-31.
- [45] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(2): 390-395.

STM Investigation of Oxygen Reduction Reaction on Solid Interface in Fuel Cell

CAI Zhen-feng^{1,2}, SUN Bing^{1,2}, JIANG Wen-jie^{1,2}, CHEN Ting¹,
WANG Dong^{1*}, WAN Li-jun^{1*}

(1. CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) is an important component for fuel cells. An investigation at interfacial electrochemical reactions toward ORR at a molecular scale benefits mechanistic understanding as well as rational design of catalysts. Scanning tunneling microscopy (STM) has been proven to be a powerful tool to monitor chemical reactions and to provide *in-situ* information about the interfacial electrochemical reactions at a molecular level. This review summarizes the recent STM studies in monitoring the interface processes such as morphological changes, molecular changes, reaction intermediates, and oxidation products. The prospects of future development in this field are outlined.

Key words: fuel cell; oxygen reduction reaction; scanning tunneling microscopy