

铂活性位空间结构调控氧还原机理的理论研究^{*}

刘金晶^{†,a} 杨娜^{†,b} 李莉^{*,a} 魏子栋^{*,a}

(^a 重庆大学化学化工学院 重庆 401331)

(^b 电子科技大学材料与能源学院 成都 611731)

摘要 氧还原反应(ORR)的两个主要中间物种(*OH 和*OOH)吸附强度不同且又存在线性比例关系,导致对*OH 和*OOH 吸附强度调节的顾此失彼,即使在最好的 Pt 催化剂上, ORR 理论过电位约有 0.45 V, *OH 脱附为决速步(PDS)。本工作构建了具有三维空间结构的多低指数晶面 Pt(100)-(110)-(111)模型,多晶面交错形成的凹凸结构上,*OH 和*OOH 的吸附不再有线形比例关系,达到同步优化*OH 和*OOH 吸附强度,进而实现降低固有过的目的。密度泛函理论计算结果表明,Pt(111)-(100)晶面交错的“凹点”因配位不饱和度最小,对中间物种的调节最强,吸附最弱;同时还可平衡*OOH 与*OH 吸附强度,使*O 的质子化成为联合机理的 PDS;晶面交错形成的“平点-凹点”双活性位,可催化解离机理的进行,过电位可降低至 0.27 V。该策略有望推广到其它具有类似线性比例关系的反应中,突破顾此失彼的症结,实现催化活性根本性提高。

关键词 铂催化剂; 氧还原; 多晶面活性位; 空间结构; 密度泛函理论

Theoretical Study on the Regulation of Oxygen Reduction Mechanism by Modulating the Spatial Structure of Active Sites on Platinum^{*}

Liu, Jinjing^{†,a} Yang, Na^{†,b} Li, Li^{*,a} Wei, Zidong^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331)

(^b School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731)

Abstract Improving the cathodic oxygen reduction reaction (ORR) activity faces significant challenges due to the linear scaling relationship and disparate adsorption strengths of the intermediate species, *OH and *OOH. This causes the ORR cannot proceed under nearly thermodynamic equilibrium potential, leading to low reaction kinetics compared to the anodic hydrogen oxidation reaction. Even with the use of optimal catalysts like Pt, the theoretical overpotential remains at around 0.45 V, because of the excessively strong *OH adsorption and weak *OOH adsorption, with *OH desorption serving as the potential determining step (PDS). In this study, we aim to enhance the intrinsic catalytic activity of ORR by constructing a three-dimensional spatial geometric structure utilizing a Pt crystalline model with multi-low index surface consisting of (100)-(110)-(111). The density functional theory calculations are employed to investigate the impact of a concave and convex arrangement formed by interlacing polycrystalline surfaces on the adsorption of *OH and *OOH. The results indicate that the investigated spatial configuration can break the linear scaling relationship between *OH and *OOH adsorption and allow for independent optimization of their adsorption strengths, thereby reducing the originally theoretical overpotential. The adsorption of intermediates reveals that the coordination unsaturation of active sites can be utilized as an indicator of the effect of the spatial geometric structure on species adsorption. The adsorption strength of the active site spatial structure follows the order of “concave” < “convex” < “flat”, with the concave sites of Pt(111)-(100) exhibiting the most optimal adsorption strength for both *OH and *OOH. The 4e⁻ associative mechanism on single sites further reveals that the concave active sites located at Pt(111)-(100) play a significant role in independently regulating the adsorption of intermediate species and show higher catalytic activity than Pt model with single-low index surface. This is due to the minimal coordination unsaturation, which allows for a balance of *OOH and *OH adsorption strengths and then regulates the protonation of *O as the PDS. On the other hand, the 4e⁻ dissociative mechanism demonstrates that dual active sites can further enhance intrinsic catalytic activity compared to single active sites. Specifically, the “flat-concave” dual active sites at Pt(111)-(100) are shown to significantly reduce the theoretical overpotential to 0.27 V. This polycrystalline faceted catalyst with a concave-convex spatial structure is highly promising for use in other reactions that require the selective modulation of multispecies adsorption and

^{*} Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

[†] E-mail: liliracial@cqu.edu.cn; zdwei@cqu.edu.cn

Received May 10, 2023; published August 28, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1501000) and the National Natural Science Foundation of China (No. 52021004).

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家重点研发计划(No. 2021YFA1501000)和国家自然科学基金(No. 52021004)资助。

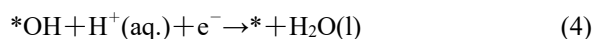
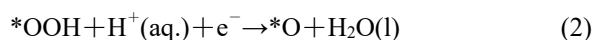
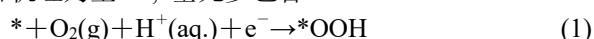
the enhancement of intrinsic catalytic activity, particularly those that exhibit a linear scaling relationship.

Keywords Pt-based catalysts; oxygen reduction reaction; active site on polycrystalline surface; spatial structure; density functional theory

1 引言

氧还原(Oxygen reduction reaction, ORR)是质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)的阴极反应,其反应动力学较阳极氢氧化慢5~6个数量级,需要依赖铂基贵金属进行催化.如何进一步降低铂用量,提高ORR本征催化活性,是目前阴极催化剂研究的焦点与挑战^[1-6].

迄今,已有研究证实铂基催化剂催化以 ORR($4e^-$)联合机理为主^[7-9],基元步包含:



主要特点是在同一活性位上,关键中间体*OH 和*OOH 的自由能存在线性比例关系($\Delta G_{*OOH} = \Delta G_{*OH} + 3.2 \text{ eV}$)^[10],且物种吸附强度与反应过电位(η_{ORR})呈火山关系^[11],该规律为前期筛选高本征活性催化剂提供了重要理论依据.具体可通过优化中间物种的吸附强度,如调控催化剂尺寸^[12-15]、组成^[16-23]、应力^[24]、晶面^[25-29]和形貌^[30-36]等手段来使其催化活性尽可能地接近火山顶.

然而,当催化剂表面 ΔG_{*OOH} 与 ΔG_{*OH} 差值为3.2 eV时,总存在一个固有理论过电位值, η_{ORR} 为0.37 V(按 $1/2O_2$ 还原计算)^[37],导致 ORR 无法在近热力学平衡电位1.23 V下发生.而*OH在铂基催化剂上过强的吸附,致使 η_{ORR} 高达0.45 V,*OH的脱附为速控步^[10-11].

如果要消除 ORR 固有理论过电位,使其在近热力学平衡电位下发生,则须打破 ΔG_{*OOH} 和 ΔG_{*OH} 间原有的线性比例关系,优化平衡*OOH 与*OH 吸附强度.即减小 ΔG_{*OOH} 和 ΔG_{*OH} 间的差值,接近2.46 eV(为平衡电位的2倍),并调控 ΔG_{*OH} 尽可能接近1.23 eV.如Norskov等^[38]构建了双层金属卟啉基 MOFs 材料模型,试图通过形成氢键来稳定*OOH.他们研究发现,可以通过调整活性位、亲氧辅助基团和 MOF 拓扑结构调变质子与*OOH 距离,优化*OOH 结合能,最高的理论极限电位可达1.07 V. Song 等^[39]在过渡金属对苯二甲酸酯催化剂中利用聚吡咯作为质子供体,来增强 OOH 的吸附,计算发现 Co 掺杂时理论过电位可接近0 V.此外,还可通过构建双活性位点促使*OOH 解离,提高催化活性.如:Rossmeyl 等^[40]构建了双卟啉分子,通过调控双活性位的几何和电子结构强化*OOH 吸附并诱导O—O键断裂, η_{ORR} 可小于0.30 V. Lu 等^[41]研究发现具有双金属位点的 M_1M_2NC-i ($i=3,4$)碳基催化剂,可以催化 ORR 按解离

路径进行,其中 FeFeNC-4 碳基催化剂的 η_{ORR} 最低为0.15 V.上述策略主要适用于单原子或双原子分散的掺杂碳基催化剂,此类催化剂活性位孤立、分散,易实现差异化调变.然而,对金属催化剂而言,因表面活性位密度大、活性差异小,如何调变活性位优化平衡*OOH 与*OH 中间物种吸附,是此类催化剂理性设计的难点和面临的挑战.

据此,本文构建了 Pt 稳定低指数(100)、(110)、(111)晶面交错形成的凹凸空间结构模型(图 1a),利用空间结构调变活性位差异,打破*OH 和*OOH 吸附强度的线性比例关系,达到同步优化*OH 和*OOH 吸附,进而实现降低固有理论过电位的目的.首先,研究了凹凸空间结构表面活性位的吸附特点,揭示空间结构、晶面组合与中间体吸附能的构效关系.其次,通过探究单/双活性位 ORR 机理,确定具有较低理论过电位的活性位结构,明确凹凸结构对催化活性的调控机制,进而为设计原子结构精确的铂基催化剂提供理论依据.

2 结果与讨论

2.1 活性位结构与物种吸附

2.1.1 多晶面结构在应力作用下,对物种吸附的影响

我们前期对 Pt 低指数晶面(Pt(111)、(110)和(100))上应变与*O 的自由能关系的研究发现^[42],对 Pt 表面施加不同程度的应力,可精细调节其 d 轨道状态,进而选择性地改变催化剂的表面性质.鉴于此,我们优先考察了施加应力前后(+3%, 0, -3%;从拉应力到压应力),多晶面 Pt 不同活性位上 ORR 关键中间物种吸附自由能之间的关系(具体计算方法见第4部分).

图 1a 中各位点按晶面结构可划分为类纯晶面和交错晶面.其中,类纯晶面 Pt(100)上有 site 1, Pt(111)上是 site 3, Pt(110)则是 site 5, 6 和 7;而交错晶面 Pt(111)-(100)则对应 site 2 和 9, Pt(111)-(110)对应 site 4 和 8.此外,考虑空间结构,site 1, 3, 5, 6, 7 属于“平点”,site 2, 4 则是“凸点”,site 8, 9 对应“凹点”.

如图 1b 显示,施加平面双轴(x 和 y 轴方向)应力前后,多晶面 Pt 催化剂各活性位上*OOH 和*OH 的自由能的关系近似为 $\Delta G_{*OOH} = 0.69\Delta G_{*OH} + 3.25 \text{ eV}$,其线性相关系数 $R^2 = 0.62$,表明其线性关系的相关性显著降低.与文献给出的比例关系相比(黑色虚线)^[10],大部分活性位数据落于虚线以下的区域,即 ΔG_{*OOH} 与 ΔG_{*OH} 差值小于3.2 eV.同时,site 9 和 3 不施加应力以及 site 3 施加-3%应力时(黄色区域位点), ΔG_{*OH} 分别为0.97, 0.90, 1.01 eV,均接近1.23 eV,说明这些位点上*OH 和*OOH

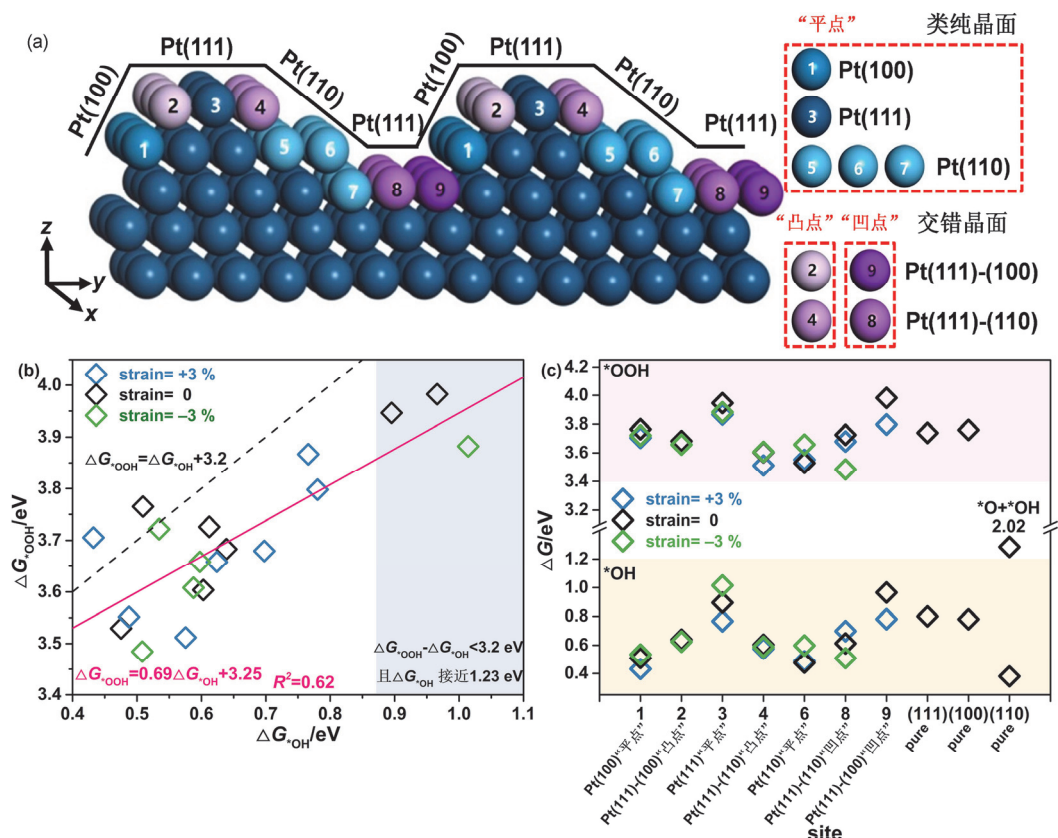


图 1 (a) Pt 多低指数晶面模型结构与活性位点分类示意图; 施加应力前后(+3%, 0 和 -3%)(b)*OOH 和*OH 自由能间的线性关系图; (c)各类活性位与单一低指数晶面(111)、(100)、(110)上*OOH 和*OH 自由能分布

Figure 1 (a) Schematic diagram of Pt polycrystalline model and the classification of active sites; (b) the relationship between the ΔG_{OOH}^* and ΔG_{OH}^* , and (c) the distribution of ΔG_{OOH}^* and ΔG_{OH}^* on the Pt active sites of polycrystalline model with and without strain (+3%, 0 and -3%), compared to the single active site on the pure Pt(111), (100) and (110)

吸附强度都比较适中, 有望平衡*OOH 与*OH 吸附强度, 降低 η_{ORR} .

图 1c 显示应力作用对表面活性位上关键中间体*OOH 和*OH 自由能的影响. 对大多数位点, -3%和+3%应力可分别轻微抑制和增强物种吸附, 但 ΔG_{OOH}^* 与 ΔG_{OH}^* 之间差值未有显著的变化趋势. 具体分析发现: 对类纯 Pt(100)和(111)晶面的“平点”活性位 site 1 和 3, 施加-3%应力仅对*OH 有明显弱化作用, *OOH 变化十分微弱; 对类纯 Pt(110)晶面的“平点”活性位 site 6, *OOH 和*OH 的吸附强度随着应力值的减小略微减弱, 推测侧棱边的(110)晶面能够抵御一部分应力的影响. site 2 和 4 分别为 Pt(111)-(100)和 Pt(111)-(110)交错晶面的“凸点”活性位, 其*OOH 和*OH 的吸附强度基本不随应力值的变化而变化. 位于 Pt(111)-(110)和 Pt(111)-(100)交错晶面的“凹点”活性位, 如 site 8 和 9, 其物种吸附随应变呈现相反的反应趋势. 随着应力值的减小, site 8 上*OOH 和*OH 的吸附增强. 相反地, site 9 上随应力值的减小, *OOH 和*OH 的吸附强度明显变弱, 当施加-3%应力时, 相应吸附会更弱. 主要源于组成晶面(100)和(110)不同的原子密度所致. 相比于“凸点”和“平

点”活性位, 应力对“凹点”活性位上物种吸附强度的调节更明显, 且物种吸附自由能变化在 ± 0.2 eV 范围内. 据此, 可以认为, 多晶面 Pt 特有的凹凸空间结构以及活性位对应力不同的响应程度, 促使物种吸附呈现非一致性的调节作用, 由此降低甚至破坏了 ΔG_{OOH}^* 和 ΔG_{OH}^* 原有的线性比例关系.

2.1.2 活性位结构与物种吸附强度关系

为探究多晶面 Pt 催化剂对物种吸附强度调节的本质原因, 进一步计算了各活性位电子结构-d 带中心(ϵ_d), 以分析活性位结构与应力分别对 d 带中心的影响规律. 如图 2a, 未施加应力时, “平点”活性位 site 1, 3, 6 和“凸点”活性位 site 2, 4 的 d 带中心均在 $-2.18 \sim -2.08$ eV 的范围; 而“凹点”活性位 site 8 和 9 的 d 带中心分别为 -2.26 和 -2.49 eV, 均低于其它活性位. 对于大部分活性位, +3%和-3%应力分别会引起该位点上 d 带中心值上移和下移. 其中, 随着应力的变化(+3%到-3%), “凹点”活性位 site 8 和 9 的 d 带中心变化值(分别为 0.17 eV 和 0.29 eV)大于其余“平点”和“凸点”活性位的 d 带中心变化(约 $-0.12 \sim -0.10$ eV), 证实了应力变化对“凹点”活性位的改变相对其它活性位更强.

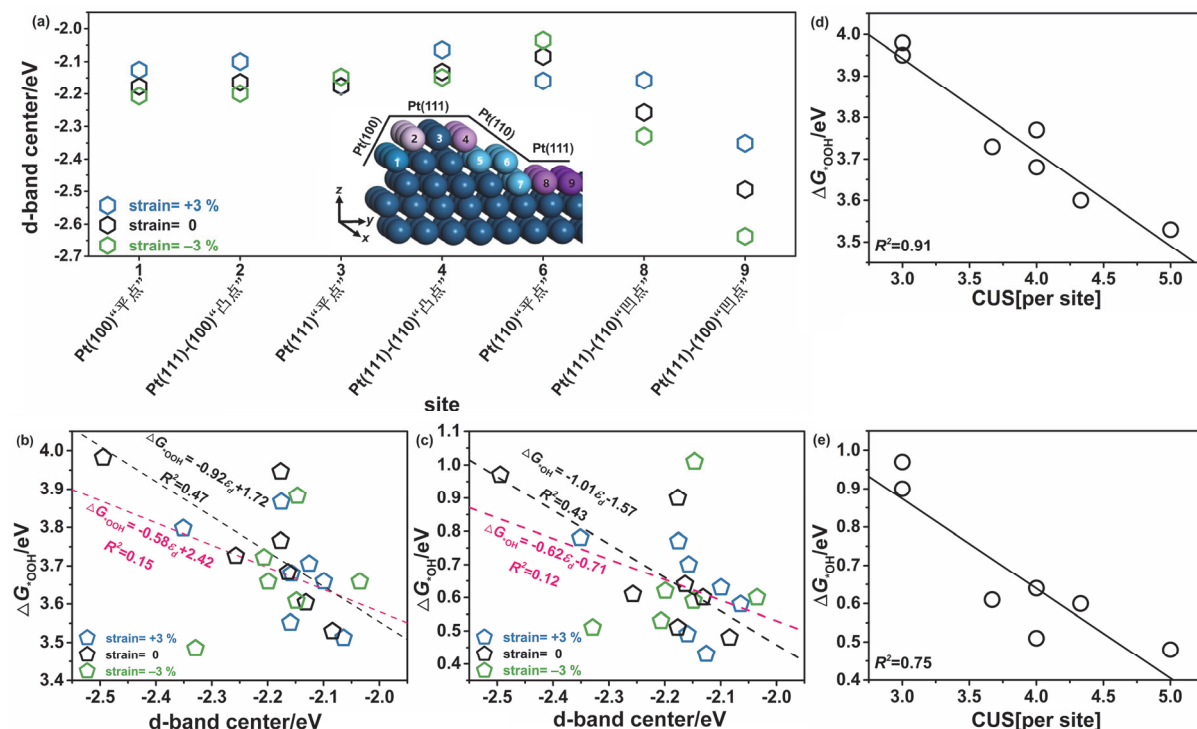


图2 施加应力(+3%, 0, -3%)前后各活性位的(a) d带中心分布图; d带中心与(b) ΔG^*_{OOH} 和(c) ΔG^*_{OH} 的关系图; CUS[per site]与(d) ΔG^*_{OOH} 和(e) ΔG^*_{OH} 的关系图

Figure 2 (a) The d-band center (ϵ_d); the relationship between the ϵ_d and (b) ΔG^*_{OOH} and (c) ΔG^*_{OH} ; the relationship between the CUS[per site] and (d) ΔG^*_{OOH} and (e) ΔG^*_{OH} of the active sites with and without strain (+3%, 0 and -3%)

表1 活性位结构类型与对应的 CUS、*OOH 和*OH 的自由能

Table 1 The spatial structure of active sites and corresponding CUS, ΔG^*_{OOH} and ΔG^*_{OH}

活性位空间结构	活性位晶面结构	site	CUS[本征]	CUS[交错晶面]	CUS[per site]	$\Delta G^*_{\text{OOH}}/\text{eV}$	$\Delta G^*_{\text{OH}}/\text{eV}$
平面	Pt(111)	—	3	—	3	3.74	0.80
	Pt(100)	1	4	—	4	3.77	0.51
“平点”	Pt(111)	3	3	—	3	3.95	0.90
	Pt(110)	6	5	—	5	3.53	0.48
“凸点”	Pt(111)-(100)	2	5	4 (100) 3 (111)	4	3.68	0.64
	Pt(111)-(110)	4	5	3 (111) 5 (110)	4.33	3.60	0.60
“凹点”	Pt(111)-(110)	8	3	5 (110) 3 (111)	3.67	3.73	0.61
	Pt(111)-(100)	9	2	3 (111) 4 (100)	3	3.98	0.97

值得注意的是, “平点”活性位 site 3 因其相邻位均为“凸点”活性位, 分散了应力的影响, 导致 site 3 的 d 带中心值几乎不随应力的变化而变化. “平点”活性位 site 6 的 d 带中心值随着应力值减小而略微上移, 其源于纯 Pt(110)晶面, d 带中心的移动和应力值变化成反比, 该结果与我们组之前的报道一致^[42].

图 2b 和 2c 分别给出了活性位 d 带中心值与*OOH 和*OH 自由能的关系. 结果表明, 多晶面 Pt 不同活性位的 d 带中心值与*OOH 和*OH 自由能值无明显依赖关系, 线性相关系数仅为 0.47 和 0.43, 施加应力后相关系

数还降低至 0.15 和 0.12, 说明该类结构活性位对物种吸附的调节, 由除 d 带中心外的其他因素影响决定.

随后, 计算了活性位的配位不饱和度(Coordination unsaturation, CUS), 分析活性位的空间结构对物种的吸附影响. 由于应力的施加并不改变活性位的 CUS, 此处重点讨论无应力时活性位 CUS 与中间体吸附自由能的关系. 同时考虑活性位本征配位结构与晶面组成的影响, 如表 1 所示, 对 CUS[本征]和 CUS[交错晶面]求和后平均到单个活性位(per site), 得到归一化 CUS[per site]与吸附自由能的关系. 图 2d 显示 ΔG^*_{OOH} 与 CUS[per site]

呈反比, 且具有高度相关的线性关系($R^2=0.91$). 图 2c 显示 ΔG_{*OH} 与 CUS[per site]也呈反比, 但因 $*OH$ 在部分位点是双位点桥式吸附, 使其线性相关性下降($R^2=0.75$). 总体而言, 相比于 d 带中心值, CUS[per site]与 $*OOH$ 和 $*OH$ 自由能间的线性相关性更强, 说明催化剂空间结构和晶面引起的 CUS 变化对中间体的吸附调控占主导作用, CUS[per site]越小, 中间体的吸附越弱. 物种吸附强度的大致表现为“凹点” $<$ “凸点” $\leq$ “平点”, 且 Pt(111)-(100)“凹点”活性位对物种的弱化作用更显著.

2.2 单活性位结构与 ORR($4e^-$)联合机理

2.2.1 单活性位催化 ORR($4e^-$)联合机理

首先, 计算了单位点催化 ORR 的联合机理, 如图 3a 和 3b 所示, 所有活性位的 η_{ORR} 值在 0.46~0.75 V 范围内, 具体排序为 site 9 $<$ 2 $<$ 8 $\approx$ 4 $\approx$ 3 $<$ 1 $\approx$ 6, 与物种吸附强度的关系“凹点” $<$ “凸点” $\leq$ “平点”一致, 即吸附越弱, 活性越强. 图 3a 中各活性位与相应纯晶面 Pt(100)、(110)、(111)的 η_{ORR} (0.93、0.89 和 0.43 V)相比, 发现仅有类纯晶面 Pt(111)“平点”活性位 site 3 上 η_{ORR} 值增加到 0.64 V, 其余活性位的 η_{ORR} 值均有所降低. 图 3b 则进一步表明, “凸点”、“凹点”活性位上 η_{ORR} 值比“平点”活性位降低的更多, 证实多晶面交错铂较单一晶面具有更高的本征活性.

反应机理分析表明, 大多数活性位对含氧物种吸附仍较强, 致使 ORR($4e^-$)联合机理的电势决速步

(Potential-determining step, PDS)是 $*OH$ 的脱附步. 然而, 仍有部分活性位, 如“平点”site 3 和“凹点”site 9 因对 $*OOH$ 和 $*OH$ 产生了差异化的调节作用, 减小了 $*OOH$ 的形成自由能与 $*OH$ 脱附自由能之差异, 反而使 $*O$ 的质子化成为 PDS. site 9 上, $*OOH$ 的形成自由能变值为 0.29 eV, $*OH$ 脱附自由能为 0.26 eV, 差值仅 0.03 eV; site 3 上, 上述差值为 0.07 eV, 均远远小于纯 Pt(111)晶面上自由能变差值(>0.3 eV), 实现了 $*OOH$ 与 $*OH$ 的吸附平衡. 尽管 $*O$ 质子化能变分别为 0.43 与 0.64 eV, 但已有计算发现^[43], 溶剂条件下的 $*O$ 的质子化更易发生, 较难成为速控步. 因此该类位点有望打破固有过的电位, 具有更高本征活性. 也进一步证实利用晶面组合形成凹凸结构有望实现中间物种的选择性调节, 提升 Pt 的 ORR 本征活性.

2.2.2 应力对单活性位 ORR($4e^-$)联合机理的影响

前小节发现施加+3%和-3%应力对“凸点”site 8 和“平点”site 3 分别会增强 $*OOH$ 吸附强度, 而削弱 $*OH$. 基于此, 进一步计算上述活性位上施加应力后 ORR($4e^-$)联合机理的吉布斯自由能变. 图 3c 显示 site 8 施加+3%应力后, $*O$ 和 $*OH$ 吸附强度均被明显削弱, 虽 $*OH$ 的脱附仍然是 PDS, 但与 0%应力时相比($\eta_{ORR}=0.62$ V), 其 η_{ORR} 值降到了 0.53 V. 图 3d 显示“平点”site 3 施加-3%应力后, 虽然 $*O$ 质子化仍是 PDS, 且 η_{ORR} 的值为 0.73 V, 但却实现了 $*OOH$ 吸附增强和 $*OH$ 弱化的平衡调节. 其中 $*OOH$ 形成能变与 $*OH$ 脱附能变差值

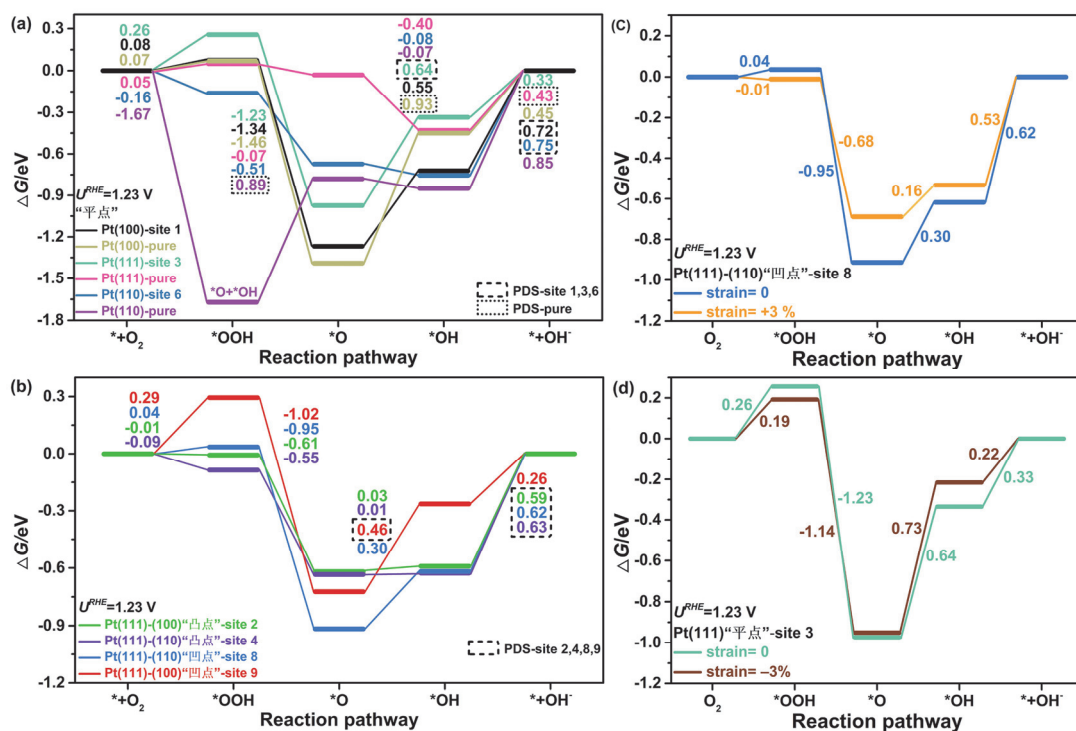


图 3 单活性位催化 ORR($4e^-$)联合机理的吉布斯自由能变图: (a)类纯晶面“平点”活性位; (b)交错晶面“凸点”和“凹点”活性位; (c)施加+3%应力前后的 site 8 和(d)施加-3%应力前后的 site 3

Figure 3 The free energy diagram of ORR($4e^-$) associative mechanism on single active sites: (a) plane active sites, (b) convex and concave active sites, (c) site 8 with and without +3% strain and (d) site 3 with and without -3% strain

从施加应力前的 0.07 减小到了 0.03 eV. $^*\text{OOH}$ 与 $^*\text{OH}$ 自由能差值为 2.87 eV, 接近理想 2.46 eV, 同时, $^*\text{OH}$ 自由能值为 1.01 eV (支持信息, 表 S1). 说明施加应力可以进一步适当地优化原有的活性.

2.3 双活性位结构与 ORR($4e^-$)解离机理

2.3.1 同类双活性位上 ORR($4e^-$)解离机理

单活性位组合成双活性后, 可催化 ORR($4e^-$)按解离机理进行. 首先考虑 x 方向相邻的同类双活性位的催化活性. 图 4a 给出了归一化到单个活性位上 ORR($4e^-$)解离机理自由能变图. 可以发现, O_2 在所有活性位均可自发吸附, 且各活性位上 PDS 均为 $^*\text{OH}$ 的脱附, η_{ORR} 值的大小顺序为 site 66 $\approx$ 11 $>$ 88 $\approx$ 44 $\approx$ 22 $>$ 99, 按照结构将其活性进行排序大致为“凹点” $\geq$ “凸点” $\geq$ “平点”, 与单活性位上 ORR($4e^-$)联合机理的规律一致. 此外, 与单活性位相比, η_{ORR} 值低约 0.1 V, 说明双活性位的催化活性较单活性位有进一步提高. 只是由于同类活性位组成的双活性结构具有相同的空间结构和晶面组成, 其对物种的吸附强度也相同, 因此对不同的 ORR($4e^-$)反应机理也呈现出相似的催化活性.

2.3.2 异类双活性位上 ORR($4e^-$)解离机理

因非 x 方向上相邻单活性位的结构环境存在较大差异, 故这类单活性位的组合, 可得到“平点-凸点”或“平点-凹点”结构环境均不相同的异类双活性位结构. 此时, 中间体由于受到不同活性位的“异化”作用, 使其表现出异于同类活性位的催化活性. 图 4b 显示, 异类双活性位上 η_{ORR} 值比同类双活性位进一步降低, 催化活性进一步提升. 其大小顺序为 site 46 $>$ 12 $\approx$ 34 $>$ 68 $\approx$ 23 $>$ 91, 结构活性排序大致为“平点-凹点” $\geq$ “平点-凸点”. 其中, 除 site 46 外, 异类双活性位整体 η_{ORR} 值均低于相应的“凹点”或“凸点”单活性位(表 2), 进一步证实了异类双活性位有更高的本征活性. 并且“平点-凹点”中 site 91 具有最低的 η_{ORR} 值(0.27 V), 是催化活性最佳的异类双活性位结构. 反应机理分析发现, 大部分异类双活性位对物种吸附过强, PDS 仍为 $^*\text{OH}$ 的脱附, 但 site 91 为 $^*\text{O}$ 的质子化. 推测可能是“平点”site 1 活性位吸

附适中, “凹点”site 9 活性位吸附最弱, 二者形成的异类双活性位, 正好可以吸附活化 O_2 , 又不阻碍 $^*\text{OH}$ 的脱附, 从而调变 $^*\text{O}$ 的质子化成为 PDS.

表 2 异类双活性位结构类型与对应的理论过电位 η

Table 2 The spatial structure of heterogeneous dual active sites and corresponding theoretical overpotential η

活性位结构类型	site	$\eta_{\text{双活性位-per site}}/\text{V}$	$\eta_{\text{单活性位}}/\text{V}$			$-\Delta\eta^a/\text{V}$
			“平点”	“凸点”	“凹点”	
“平点-凸点”	12	0.54	0.72	0.59	—	-0.05
	23	0.48	0.64	0.59	—	-0.11
	34	0.51	0.64	0.63	—	-0.12
	46	0.71	0.75	0.63	—	0.08
“平点-凹点”	68	0.49	0.75	—	0.62	-0.13
	91	0.27	0.72	—	0.46	-0.19

^a $\Delta\eta = \eta_{\text{双活性位-per site}} - \eta_{\text{单活性位}}$.

3 结论

本文构建了 Pt(111), (110)和(100)低指数晶面交错的具有凹凸空间结构 Pt 催化剂模型, 利用 $\Delta G_{^*\text{OOH}}$ 和 $\Delta G_{^*\text{OH}}$ 的平衡作为 ORR($4e^-$)活性指标, 通过密度泛函理论(DFT)计算, 揭示了活性位空间结构和晶面组合与中间体吸附的构效关系, 以及不同活性位结构对 ORR($4e^-$)机理的调控. 研究发现: 多晶面铂活性位可破坏 $^*\text{OOH}$ 与 $^*\text{OH}$ 线性比例关系, 且活性位 CUS[per site]较 d 带中心能更好地指示中间物种吸附强度. CUS[per site]越小, 其对中间物种的吸附越弱. 活性位空间结构的吸附强度顺序为“凹点” $<$ “凸点” $\leq$ “平点”, 且 Pt(111)-(100)“凹点”对物种吸附最优. 其次, 单活性位 ORR($4e^-$)联合机理显示“凹点”活性位的活性优于“凸点”和“平点”, Pt(111)-(100)“凹点”可实现 $^*\text{OOH}$ 和 $^*\text{OH}$ 吸附强度最优平衡, 对应基元反应自由能变差值为 0.03 eV, $^*\text{O}$ 质子化为 PDS. 最后, 双活性位 ORR($4e^-$)解离机理显示同类双活性位的活性顺序与单活性位一致, 但本征活性有所提升. 异类双活性位的活性顺序为

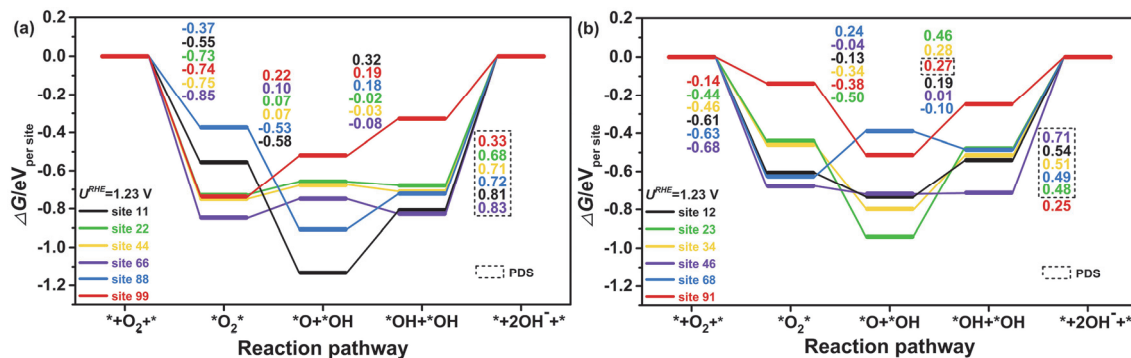


图 4 双活性位催化 ORR($4e^-$)解离机理的吉布斯自由能变图: (a)同类双活性位和(b)异类双活性位

Figure 4 The free energy diagram of ORR($4e^-$) dissociative mechanism on dual active sites: (a) homogeneous dual active sites and (b) heterogeneous dual active sites

“平点-凹点” $\geq$ “平点-凸点”，其中，Pt(111)-(100)组成的“平点-凹点”双活性位 η_{ORR} 进一步降低，仅 0.27 V。

由此证实，催化剂多晶面凹凸空间结构能破坏 ORR 原有的线性比例关系，构建以 Pt(111)-(100)晶面交错为主的凹形空间结构，可以实现中间物种的吸附最优平衡，突破多物种调控顾此失彼症结，进一步降低 ORR 理论过电位，提高催化氧还原的本征活性。此外，对其他也存在线性比例关系的电催化反应，如析氧反应与 CO_2 还原反应等，也有望通过调节催化剂空间几何结构对物种的吸附进行选择性地独立调控，实现本征活性的提升。

4 计算方法

本工作在 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)软件包^[44]中完成。其中，采用 PAW 来描述离子核与价层电子之间的相互作用；GGA-PBE 来计算电子之间的交换相关能。结构优化、能量以及电子结构计算等能量和力的收敛标准分别为 0.02 eV/Å 和 10^{-5} eV，截断能设置为 520 eV，结构优化时所有原子保持弛豫^[42]。考虑到分子间弱相互作用影响，计算时采用 Grimme 的 DFT-D3 方法进行色散校正。由于结构差异，对于 Monkhorst-Pack K 点网格设置，多晶面 Pt 采用 $3 \times 1 \times 1$ ，低指数 Pt(111)和 Pt(100)采用 $3 \times 3 \times 1$ ，Pt(110)采用 $2 \times 3 \times 1$ 。另外，Pt 表面的应力定义为^[42]：

$$\text{Strain} = [(l - l_0)/l_0] \times 100\% \quad (5)$$

其中， l 和 l_0 分别表示施加应力后和前的 Pt 表面晶格长度。

ORR 过程吸附或反应的吉布斯自由能变可表示为：

$$\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S \quad (6)$$

其中 ΔE 可以直接从 DFT 计算得到，其为吸附或反应前后体系的总能量变化^[45-46]； ΔZPE 和 $T\Delta S$ 分别是所有吸附态和气相单质之间的零点能总差和总熵变，由频率计算得到； T 是温度，本工作默认为 298.15 K。本研究所涉物种的吸附自由能数值均列于支持信息表 S1~S3，计算细节见支持信息。

References

- [1] Fan, J.; Chen, M.; Zhao, Z.; Zhang, Z.; Ye, S.; Xu, S.; Wang, H.; Li, H. *Nat. Energy* **2021**, 6, 475.
- [2] Jiao, K.; Xuan, J.; Du, Q.; Bao, Z.; Xie, B.; Wang, B.; Zhao, Y.; Fan, L.; Wang, H.; Hou, Z.; Huo, S.; Brandon, N. P.; Yin, Y.; Guiver, M. D. *Nature* **2021**, 595, 361.
- [3] Majlan, E. H.; Rohendi, D.; Daud, W. R. W.; Husaini, T.; Haque, M. A. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, 89, 117.
- [4] Yan, S.; Jiao, L.; He, C.; Jiang, H. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 1084 (in Chinese). (闫绍兵, 焦龙, 何传新, 江海龙, 化学学报, **2022**, 80, 1084.)
- [5] Geng, Y.; Lin, X.; Sun, Y.; Li, H.; Qin, Y.; Li, C. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 748 (in Chinese). (耿元昊, 林小秋, 孙亚昕, 李惠雨, 秦悦, 李从举, 化学学报, **2022**, 80, 748.)
- [6] Wang, J.; Ding, W.; Wei, Z. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2021**, 37, 2009094 (in Chinese). (王健, 丁炜, 魏子栋, 物理化学学报, **2021**, 37, 2009094.)
- [7] Antoine, O.; Bultel, Y.; Durand, R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 499, 85.
- [8] Dong, J.-C.; Zhang, X.-G.; Briega Martos, V.; Jin, X.; Yang, J.; Chen, S.; Yang, Z.-L.; Wu, D.-Y.; Feliu, J. M.; Williams, C. T.; Tian, Z.-Q.; Li, J. F. *Nat. Energy* **2018**, 4, 60.
- [9] Eslamibidgoli, M. J.; Huang, J.; Kadyk, T.; Malek, A.; Eikerling, M. *Nano Energy* **2016**, 29, 334.
- [10] Kulkarni, A.; Siahrostami, S.; Patel, A.; Nørskov, J. K. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 2302.
- [11] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17886.
- [12] Bu, L.; Ding, J.; Guo, S.; Zhang, X.; Su, D.; Zhu, X.; Yao, J.; Guo, J.; Lu, G.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 7204.
- [13] Luo, M.; Sun, Y.; Zhang, X.; Qin, Y.; Li, M.; Li, Y.; Li, C.; Yang, Y.; Wang, L.; Gao, P.; Lu, G.; Guo, S. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1705515.
- [14] Wang, X. X.; Sokolowski, J.; Liu, H.; Wu, G. *Chin. J. Catal.* **2020**, 41, 739.
- [15] Yao, Z.; Yuan, Y.; Cheng, T.; Gao, L.; Sun, T.; Lu, Y.; Zhou, Y. G.; Galindo, P. L.; Yang, Z.; Xu, L.; Yang, H.; Huang, H. *Nano Lett.* **2021**, 21, 9354.
- [16] Hu, Y.; Guo, X.; Shen, T.; Zhu, Y.; Wang, D. *ACS Catal.* **2022**, 12, 5380.
- [17] Li, Z.; Li, B.; Hu, Y.; Wang, S.; Yu, C. *Mater. Adv.* **2022**, 3, 779.
- [18] Stamenkovic, V.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; Rossmeisl, J.; Greeley, J.; Nørskov, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2897.
- [19] Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 241.
- [20] Wang, S.; Xu, W.; Zhu, Y.; Luo, Q.; Zhang, C.; Tang, S.; Du, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 13, 827.
- [21] Wang, Z.; Yao, X.; Kang, Y.; Miao, L.; Xia, D.; Gan, L. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 19029.
- [22] Zeng, W.-J.; Wang, C.; Yan, Q.-Q.; Yin, P.; Tong, L.; Liang, H.-W. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 7654.
- [23] Li, J.; Feng, X.; Wei, Z. *J. Electrochem.* **2018**, 24, 589 (in Chinese). (李静, 冯欣, 魏子栋, 电化学, **2018**, 24, 589.)
- [24] He, T.; Wang, W.; Shi, F.; Yang, X.; Li, X.; Wu, J.; Yin, Y.; Jin, M. *Nature* **2021**, 598, 76.
- [25] Gamboaaldecio, M. E.; Herrero, E.; Zelenay, P. S.; Wieckowski, A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 348, 451.
- [26] Markovic, N. M.; Adzic, R. R.; Cahan, B. D.; Yeager, E. B. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 377, 249.
- [27] Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. *Science* **2017**, 355, 146.
- [28] Wang, C.; Daimon, H.; Lee, Y.; Kim, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6974.
- [29] Yu, T.; Kim, D. Y.; Zhang, H.; Xia, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 2773.
- [30] Corona, B.; Howard, M.; Zhang, L.; Henkelman, G. *J. Chem. Phys.* **2016**, 145, 244708.
- [31] Dang, D.; Zhang, L.; Zeng, X.-Y.; Tian, X.-L.; Qu, C.; Nan, H. X.; Shu, T.; Hou, S. Y.; Yang, L. J.; Zeng, J. H.; Liao, S. J. *J. Power Sources* **2017**, 355, 83.
- [32] Pan, Y. T.; Li, D. G.; Sharma, S.; Wang, C. Y.; Zachman, M. J.; Wegener, E. C.; Kropf, A. J.; Kim, Y. S.; Myers, D. J.; Peterson, A. A.; Cullen, D. A.; Spendlow, J. S. *Chem. Catal.* **2022**, 2, 3559.
- [33] Wang, D.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, H.; Yu, Y.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D. *Nat. Mater.* **2013**, 12, 81.
- [34] Zhang, G.; Shao, Z. G.; Lu, W.; Li, G.; Liu, F.; Yi, B. *Electrochem. Commun.* **2012**, 22, 145.
- [35] Chang, Q.-W.; Xiao, F.; Xu, Y.; Shao, M.-H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, 33, 9 (in Chinese). (常乔婉, 肖菲, 徐源, 邵敏华, 物理化学学报, **2017**, 33, 9.)
- [36] Zhu, H.; Luo, M.-C.; Cai, Y.-Z.; Sun, Z.-N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 2462 (in Chinese). (朱红, 骆明川, 蔡业政, 孙照楠, 物理化学学报, **2016**, 32, 2462.)
- [37] Liu, J.; Liu, H.; Chen, H.; Du, X.; Wang, W. *Adv. Sci.* **2019**, 7, 1901614.
- [38] Sours, T.; Patel, A.; Nørskov, J.; Siahrostami, S.; Kulkarni, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 10029.
- [39] Lee, D. G.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Shin, S.; Lee, J.; Joo, S. H.; Lee, Y.; Kwak, S. K.; Song, H. K. *ACS Catal.* **2021**, 11, 12712.
- [40] Wan, H.; Østergaard, T. M.; Arnarson, L.; Rossmeisl, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 7, 611.

- [41] Zou, W.; Lu, R.; Liu, X.; Xiao, G.; Liao, X.; Wang, Z.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 9150.
- [42] Zheng, X.; Li, L.; Li, J.; Wei, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3242.
- [43] Zhang, Q.; Asthagiri, A. *Catal. Today* **2019**, *323*, 35.
- [44] Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I. B.; Nor-skov, J. K.; Jaramillo, T. F. *Science* **2017**, *355*, 1.
- [45] Xu, H.-X.; Cheng, D.-J.; Cao, D.-P.; Zeng, X.-C. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 339.
- [46] Zhou, Y.-Z.; Lu, R.-H.; Tao, X.-F.; Qiu, Z.-J.; Chen, G.-B.; Yang, J.; Zhao, Y.; Feng, X.-L.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3647.

(Cheng, F.)