“电化学界面能源转换电催化反应机理的理论研究”申报湖南省自然科学奖

公示内容

一、项目名称

电化学界面能源转换电催化反应机理的理论研究

二、推荐意见

甲醇/甲酸及氢氧燃料电池与二氧化碳电化学还原技术对解决人类目前面临的环境污染和能源短缺问题至关重要，研究其中所包括的CH3OH/HCOOH氧化和O2/CO2等电催化反应机理及电极过程对理性设计高性能电催化材料具有重要意义。经认真审核提名书材料，该项目针对当前这些与能源转换相关的关键电催化反应机理的研究进展缓慢这一现状，从原子和分子水平层次研究了与CH3OH/HCOOH氧化和O2/CO2还原等能源转换电催化反应有关的各种电极过程的微观机制及其电子结构本质，揭示了溶剂效应、电极电势、合金效应和碱金属吸附等因素对反应活性及路径的影响，实现了对反应机理的系统理解。该项目的研究成果不仅有助于全面、深入地认识能源转换电催化反应过程的微观机理，同时可望为高活性、高稳定性电催化剂的设计提供科学依据。同时，该项目通过在热力学、动力学和电化学等物理化学各个分支学科互相协作以及各种现有计算模拟技术手段的有机融合，可为在现有条件下，如何发挥各自学科的优势为反应机理的研究以及催化剂的设计和反应的调控提供一个借鉴。该项目取得的成果获得了较高的社会关注度及认可度，其中Chem. Rev.,ACS Catal., J. Am. Chem. Soc., PNAS等学科内国际顶尖刊物多次对该研究成果进行了报道。

提名该项目为湖南省自然科学奖三等奖。

三、项目简介

本项目从理论角度研究了电化学界面CH3OH/HCOOH氧化和O2/CO2还原等能源转换电催化反应过程，揭示了溶剂效应、电极电势、合金效应和碱金属吸附等因素对反应活性及路径的影响，实现了对反应机理的系统理解。项目的研究成果不仅有助于全面、深入地认识能源转换电催化反应过程的微观机理，同时可望为高活性、高稳定性电催化剂的设计提供科学依据。具体创新点如下：

**(1) 利用由两个H2O双层结构组成的显性溶剂模型模拟了Pt单晶电极表面CH3OH的电催化氧化机理：**本项目采用显性溶剂模型从热力学和动力学角度确定了电化学界面CH3OH氧化的最佳反应路径和速率控制步骤，并揭示了溶剂效应影响CH3OH电催化氧化路径的微观机制。

**(2) 利用包含显性溶剂模型的类电容器模型研究了Pt单晶电极表面HCOOH的电催化氧化机理：**本项目采用包含显性溶剂模型的类电容器模型，结合密度泛函理论的最小能量路径计算与动力学矩阵分析模拟了实验电势下Pt单晶电极表面HCOOH的电催化氧化路径，阐明了HCOOH的电氧化机理。

**(3) 利用几何构型优化及最小能量路径分析研究了酸性环境下Pt和Pd单晶电极表面O2的电化学还原机理：**本项目采用几何构型优化及最小能量路径分析研究了酸性环境下Pt(111)和Pd(111)表面O2的电化学还原机理，阐明了O2在这两种表面的还原路径，揭示了Pt和Pd的氧还原反应的电催化活性。

**(4) 利用热力学和动力学计算从原子水平角度提出了Cu单晶及合金电极表面CO2的电化学还原机理：**本项目以碳氢化合物CH4、C2H4和CH3OH等产物的形成为核心，通过计算氢电极模型和类电容器模型将CO2电化学还原路径与电极电势相关联，揭示了电极电势、Cu表面原子结构和碱金属吸附影响CO2还原反应路径、反应活性及选择性的微观机制。在此基础上，探寻了Cu基合金催化剂设计的研究思路。

**(5) 利用电子结构计算揭示了溶剂效应、合金效应和碱金属吸附影响电催化反应活性及路径的起源：**本项目通过局域态密度、Löwdin电荷、*d*能带中心、差分电荷密度等方法研究确定了反应过程中溶剂、单晶和合金电极表面与吸附质之间的电荷迁移、轨道相互作用、成键类型等，揭示了溶剂效应存在时各电催化反应路径的本质以及合金效应和碱金属对表面原子电子结构的影响。

本项目共发表SCI学术论文近20篇，出版学术专著1部。该项目取得的成果获得了较高的学术关注度及认可度，8篇代表作及论文被Chem. Rev., ACS Catal., J. Am. Chem. Soc., PNAS等学科内国际SCI顶尖刊物他引67次，单篇SCI他引最高为26次。本项目通过在物理化学各个分支学科互相协作以及各种现有计算模拟技术手段的有机融合，可为在现有条件下，如何发挥各自学科的优势为反应机理的研究以及催化剂的设计和反应的调控提供一个借鉴。

四、客观评价

**(一) 科学发现点Ⅰ“Pt单晶电极表面CH3OH的电催化氧化机理理论研究”的客观评价：**

***ACS Catal*. (2020, 10: 6299-6308)**对本项目代表作1选择CH3OH电催化氧化机理作为研究对象的重要性进行了评价，该论文指出：“Comparisons of the various catalysts for dehydrogenation in the presence of ammonia were performed with methanol reactant, which was chosen because methanol is the simplest alcohol and usually employed for evaluations of the dehydrogenation activity”。 ***Front. Chem. Sci. Eng.* (2020, https://doi.org/10.1007/s11705-019-1908-y)**对本项目代表作1提出的CH3OH电催化氧化机理进行了引用，并以此为基础，研究了Pd电极表面的CH3OH解离路径。***App. Surf. Sci*. (2019, 481: 1327-1334)**对本项目CH3OH电催化氧化机理的研究进行了报道，并在Pt(111)表面CH3OH非电化学解离路径的研究中，引用了本项目的研究方法及表面模型，参考了本项目提出的CH3OH初始的C-H和O-H键解离路径，进一步完善了CH3OH的氧化机理。***App. Surf. Sci*. (2019, 498: 143784)**对本项目报道的CH3OH氧化路径中的HCHO解离途径进行了引用，研究了不同表面HCHO解离形成CO2的路径，认为某些表面CH2O2解离能垒的增加归因于本项目提出的HCOO物种与表面的排斥相互作用。***Ionics* (2020, 26: 1325-1336)**引用了本项目报道的CH3OH电催化氧化机理中的均裂和异裂路径，研究了Pt表面的CH3OH氧化机理，获得了与本项目研究一致的结论。Elsevier出版的学术专著***Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* (Nanomaterials for Electrical Energy Storage, 2019, 5: 165-206)**对本项目提出的CH3OH电催化氧化机理中CO的氧化过程进行了报道和引用。

**(二) 科学发现点Ⅱ“电化学界面Pt单晶电极表面HCOOH的电催化氧化机理研究”的客观评价：**

***Phys. Chem. Chem. Phys*. (2019, 21, 22598-22610)**对本项目代表作2提出的HCOOH电催化氧化机理进行了报道和引用，并采用本项目构建的由两个H2O双层结构组成的显性溶剂模型研究了Pd-Ag合金表面HCOOH氧化的电催化活性及机理，进一步提出了HCOOH电氧化催化剂的设计策略。***J. Power Sources* (2020, 451: 220831)**报道了本项目代表作2提出的HCOOH电催化氧化路径，引用了“HCOOH的初始氧化路径经历C-H或O-H键的解离”这一结论，以此为基础，进一步预测了Pd基双金属合金表面HCOOH的电催化氧化机理，并提出了设计Pd基合金催化剂的描述符。***Chinese J. Catal*. (2020, 41: 415-425)**对本项目代表作2提出的Pt电极表面HCOOH电催化氧化形成CO2这一结论进行了报道和引用，并从理论上研究了WC负载的单分子层Pd催化剂表面HCOOH的分解机理。

**(三) 科学发现点Ⅲ“酸性环境下Pt和Pd单晶电极表面O2的电化学还原机理研究” 的客观评价：**

纳米电化学家陈爱成教授在***Chem. Rev*. (2015, 115: 11999-12044)**以较大篇幅引用和评述了本项目代表作3提出Pt和Pd单晶电极表面的氧还原机理及结论。他们指出：“Given that the adsorption and dissociation processes of O2 molecules occur more easily on Pt(111) surfaces, the rds can explain why Pt may better serve as an ORR electrocatalyst”。 ***Catal. Sci. Technol*. (2019, 9: 4835-4863)**的一篇综述对本项目代表作3提出的Pt单晶电极表面氧还原反应的决速步骤进行了报道和引用，并认为其支持当前的实验研究结果。***Chem. Rev*. (2016, 116: 3594-3657)**对本项目代表作3提出的Pd单晶电极表面提出的氧还原反应机理进行了报道和引用。

**(四) 科学发现点Ⅳ“Cu单晶及合金电极表面CO2的电化学还原机理研究”的客观评价：**

***ACS Catal*. (2018, 8: 4873-4892)**对本项目代表作4关于“Cu(111)表面CO2的直接解离具有较大的动力学能垒和在能量上不被支持”这一结论进行了引用和报道。***Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018, 20: 5756-5765)**对本项目代表作4首次从理论角度确定的CO2电化学还原初始阶段包括了CO2阴离子自由基的形成这一结论进行了评价和引用，并以此作为重要的参考依据，研究了Cu电极表面CO2阴离子自由基电化学还原所需过电势的起源。著名纳米科学家杨培东教授团队在***Chem. Rev*. (2020, 120: 1184-1249)**高度评价了本项目代表作5关于CO二聚化作用形成C2产物的一篇论文。他们指出：“Alternative pathways after \*CO dimerization have been proposed as well. It mainly differs by the protonation site on a \*C2O2− to result in a (x) \*COCHO”。***ACS Catal*. (2018, 8: 1490-1499)**引用和报道了本项目代表作5提出的CO二聚化作用机理，并通过实验和理论研究证实了本项目的结论。***ACS Appl. Mater. Interfaces* (2020, 12: 11890-11897)**引用和报道了本项目论文6关于过渡金属掺杂影响CO2还原路径这一结论，并且通过实验研究表明掺杂确实会对CO2电催化还原路径产生显著的影响。***ACS Appl. Energy Mater.* (2020, 12: 11890-11897)**引用和评述了本项目论文6阐述的过渡金属掺杂改变表面原子电子结构这一结论：“The surface segregation of Cu alters the electronic structure of the catalyst and suppresses the formation of carbon via increasing the dissociation energy of the −CH intermediate”。***PNAS* (2018, 115: E9261-E9270)**引用和报道了本项目论文7提出的碱金属促进的Cu(111)表面CO2分子的活化机制，并认为本项目得出的表面功函降低这一结论促进了CO2的活化。***J. Am. Chem. Soc*. (2019, 141: 4438-4444)**也对本项目论文7提出的CO2分子的活化机制进行了引用和评述，并认为由于电子结构的改变，吸附的碱金属能促进CO2分子的活化。

五、代表作及论文目录

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **代表作及论文名称/刊名/作者** | **影响因子** | **年卷页码**  **(xx年xx卷**  **xx页)** | **发表时**  **间(年**  **月 日)** | **通讯作者(含共同)** | **第一作者(含共同)** | **国内作者** | **他引**  **总次**  **数** | **SCI他引**  **次数** | **知识产权是否**  **归国内所有** | **是否代表作** |
| 1 | Theoretical Insights into the Effect of Solvation and Sublayer Ru on Pt-Catalytic CH3OH Oxidation Mechanisms in the Aqueous  Phase/Journal of Physical Chemistry C/Lihui Ou | 4.309 | 2018, 122(26):  14554-14565 | 2018年  07月  05日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利辉 | 1 | 1 | 是 | 是 |
| 2 | Mechanistic Study of  Pt-Catalyzed  Electrooxidation of HCOOH in Acid Medium: Kinetic Considerations on the Effect of  Solvation/Journal of Physical Chemistry C/Lihui Ou, Junxiang Chen, Yuandao Chen, Junling Jin | 4.309 | 2018,  122(43):  24871-24884 | 2018年  11月  01日 | Lihui Ou，Junxiang Chen | Lihui Ou | 欧利  辉，陈俊翔，陈远道，靳俊玲 | 3 | 3 | 是 | 是 |
| 3 | Comparative Study of Oxygen Reduction  Reaction Mechanisms  on the Pd(111) and Pt(111) Surfaces in Acid Medium by  DFT/Journal of Physical Chemistry C/Lihui Ou, Shengli Chen | 4.309 | 2013，117(3): 1342-1349 | 2013年1月2日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利  辉，陈胜利 | 37 | 26 | 是 | 是 |
| 4 | Chemical and Electrochemical  Hydrogenation of CO2 to Hydrocarbons on Cu Single Crystal Surfaces: Insights into  The Mechanism and Selectivity from DFT  Calculations/RSC Advances/Lihui Ou | 3.049 | 2015, 5(71):  57361-57371 | 2015年  06月17日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利  辉 | 18 | 14 | 是 | 是 |
| 5 | New Reduction  Mechanism of CO  Dimer by  Hydrogenation to  C2H4 on a Cu(100)  Surface: Theoretical  Insight into the  Kinetics of the  Elementary Steps/RSC  Advances/Lihui Ou, Wenqi Long, Yuandao Chen, Junling Jin | 3.049 | 2015,  5(117):  96281-96289 | 2015年  10月  27日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利辉，龙文启，陈远  道，靳俊玲 | 9 | 9 | 是 | 是 |
| 6 | Theoretical Insight into Effect of Doping of Transition Metal M (M = Ni, Pd and Pt) on CO2 Reduction  Pathways on Cu(111) and Understanding of  Origin of Electrocatalytic  Activity/RSC Advances  /Lihui Ou, Wenqi Long, Jianxing Huang, Yuandao Chen, Junling Jin | 3.049 | 2017, 7(20):  11938-11950 | 2017年  02月  17日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利辉，龙文启，黄建  兴，陈远道，靳俊玲 | 11 | 8 | 是 | 否 |
| 7 | Theoretical Insights into the Alkaline Metal  M (M = Na and Cs) Promotion  Mechanism for CO2 Activation on the Cu(111) Surface/RSC  Advances/Lihui Ou, Yuandao Chen, Junling Jin | 3.049 | 2016, 6(72):  67866-67874 | 2016年  7月  1日 | Lihui Ou | Lihui Ou | 欧利辉，陈远道，靳俊  玲 | 7 | 6 | 是 | 否 |
| 8 | 电极、溶液界面的 DFT模拟及其在电催化反应机理与催化剂设计研究中的应用/中国原子能出版社  /欧利辉，陈远道 |  | 84-133, 209-  285 | 2018年  03月  01日 | 欧利  辉 | 欧利  辉 | 欧利辉，陈远道 | 0 | 0 | 是 | 否 |
| 合计 | | | | | | | | 86 | 67 |  |  |

六、主要完成人情况

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓 名 | 欧利辉 | 项目排名 | | 1 | | | 职务/职称 | | 副教授 |
| 工作单位 | 湖南文理学院 | | | 完成单位 | | | 湖南文理学院 | | |
| 对本项目的贡献 | 本人完成了重要科学发现中的(1)，(2)，(3)，(4)和(5)项。利用显性溶剂模型模拟了Pt单晶电极表面CH3OH的电催化氧化机理(代表作1)；利用类电容器模型研究了Pt单晶电极表面HCOOH的电催化氧化机理(代表作2)；利用几何构型优化及最小能量路径分析研究了酸性环境下Pt和Pd单晶电极表面O2的电化学还原机理(代表作3)；利用热力学和动力学计算从原子水平角度提出了Cu单晶及合金电极表面CO2的电化学还原机理(代表作4，5，论文6，7)；利用电子结构计算研究了溶剂效应、合金效应和碱金属吸附影响电催化反应活性及路径的起源(代表作1，2，4，5，论文6，7，专著8)。 | | | | | | | | |
| 姓 名 | 陈俊翔 | 项目排名 | | 2 | | | 职务/职称 | | 副研究员 |
| 工作单位 | 中国科学院福建物质结构研究所 | | | 完成单位 | | | 中国科学院福建物质结构研究所 | | |
| 对本项目的贡献 | 作为项目的主要完成人之一，自从参与本项目的研究以来，建立了用于HCOOH电催化氧化机理研究的动力学矩阵模型，研究了HCOOH电催化氧化路径中各反应中间体的吸附覆盖度及各基元反应步骤的速率常数。相应的研究工作对应重要科学发现(2)及代表作2。 | | | | | | | | |
| 姓 名 | 靳俊玲 | 项目排名 | | 3 | | | 职务/职称 | | 讲师 |
| 工作单位 | 湖南文理学院 | | | 完成单位 | | | 湖南文理学院 | | |
| 对本项目的贡献 | 作为项目的主要完成人之一，自从参与本项目的研究以来，利用电子结构计算研究了Cu单晶及Cu基合金催化剂表面CO2电化学还原过程合金效应和碱金属吸附影响电催化反应活性及路径的起源，明确了Cu基催化剂及碱金属吸附的Cu表面CO2电催化反应活性增强的原因。相应的研究工作对应重要科学发现(5)及论文6和7。 | | | | | | | | |
| 姓 名 | 陈远道 | | 项目排名 | | 4 | 职务/职称 | | 副教授 | |
| 工作单位 | 湖南文理学院 | | | | 完成单位 | 湖南文理学院 | | | |
| 对本项目的贡献 | 作为项目的主要完成人之一，自从参与本项目的研究以来，协助本项目第一完成人从动力学角度系统地研究了Cu(100)单晶电极表面CO二聚体还原形成C2H4产物的路径，揭示了CO二聚体电化学还原形成C2H4产物的反应机理。同时协助本项目第一完成人完成了专著第一章(密度泛函理论概述)和第二章(密度泛函理论在电催化反应及催化剂研究中的应用)的撰写。相应的研究工作对应重要科学发现(4)及代表作5和专著8。 | | | | | | | | |

七、主要完成单位情况

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 湖南文理学院 | 排 名 | 1 |
| 对本项目的贡献 | 本单位全面支持该项目奖项的申报。该项目实施过程中，本单位积极提供科研条件，搭建科研平台，协助课题组研究人员进行科学研究与技术创新，对重要科学发现中(1)~(5)项均做出了创新性的贡献。在本单位的支持下，该课题组关于该项目的研究共发表SCI学术论文近20篇，出版学术专著1部。 | | |
| 单位名称 | 中国科学院福建物质结构研究所 | 排 名 | 2 |
| 对本项目的贡献 | 本单位全面支持该项目奖项的申报。该项目实施过程本单位积极组织参与该项目的科研人员进行科学研究与技术创新，对重要科学发现(2)作出了创新性的贡献。 | | |

八、主要完成人合作关系说明

本项目第一完成人与陈俊翔均曾经在武汉大学电催化课题组学习，从事电催化反应机理的基础理论研究工作，存在非常密切的合作关系。陈俊翔自2016年从武汉大学博士毕业以后进入中国科学院福建物质结构研究所工作。

自2017年1月开始，本人与陈俊翔建立了更为密切的合作关系，对当前电化学界面能源转换电催化反应机理理论研究方面存在的问题进行了多方面的讨论，并围绕HCOOH电催化氧化机理的理论研究进行了实质性的合作。陈俊翔作为项目的主要完成人之一，自从参与本项目的研究以来，建立了用于HCOOH电催化氧化机理研究的动力学矩阵模型，研究了HCOOH电催化氧化路径中各反应中间体的吸附覆盖度及各基元反应步骤的速率常数。该研究对电化学界面HCOOH电催化氧化机理更深入的认识，可为HCOOH氧化电催化及的设计提供理论指导。相应的研究工作对应重要科学发现(2)及代表作2。

靳俊玲在博士阶段主要从事密度泛函相关的理论研究工作，自从2015年1月加入本人课题组以来，参与了本项目关于电催化反应机理的研究工作，利用电子结构计算研究了Cu单晶及Cu基合金催化剂表面CO2电化学还原过程合金效应和碱金属吸附影响电催化反应活性及路径的起源，明确了Cu基合金催化剂及碱金属吸附的Cu表面CO2电催化反应活性增强的原因。相应的研究工作对应重要科学发现(5)及论文6和7。

陈远道主要从事光电催化反应相关的理论研究工作。自从2014年1月加入本人课题组以来，参与了与本项目关于CO2电催化还原机理的研究工作，协助本人从动力学角度系统地研究了Cu(100)单晶电极表面CO二聚体还原形成C2H4产物的路径，揭示了CO二聚体电化学还原形成C2H4产物的反应机理。同时协助本人完成了专著第一章(密度泛函理论概述)和第二章(密度泛函理论在电催化反应及催化剂研究中的应用)的撰写。相应的研究工作对应重要科学发现(4)及代表作5和专著8。