

# OER 电催化剂的结构重构及同步辐射研究

刘崇静<sup>1</sup>, 圣蓓蓓<sup>1</sup>, 曹登丰<sup>1,2</sup>, 陈双明<sup>1\*</sup>, 宋礼<sup>1,2</sup>

1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;

2. 合肥综合性国家科学中心能源研究院, 安徽合肥 230071

\* 通讯作者. E-mail: csmp@ustc.edu.cn

**摘要:** 探索高性能电催化析氧反应(OER)催化剂是可再生能源储存和转化的关键. OER 过程中的结构重构被认为是高活性催化剂的关键, 而追踪 OER 过程中催化剂的动态变化及识别真正的活性位点则具有挑战性. 同步辐射技术能够获得材料中具体元素的局域原子配位环境和电子结构信息, 特别是原位测试允许在工况下监测表面氧化状态和局部原子结构转变, 能够促进对反应机理的基本理解. 因此, 在这篇综述中, 我们讨论了重构 OER 电催化剂的最新进展和未来的机遇, 重点综述了 OER 电催化剂重构的诱因及应用、利用原位同步辐射技术追踪重构 OER 电催化剂的动态过程以及识别真正的活性位点. 最后, 我们对重构 OER 电催化剂的发展和推广中存在的挑战和机遇进行了展望, 希望为先进 OER 电催化剂的合理设计提供指导.

**关键词:** OER; 电催化剂; 结构重构; 同步辐射; 原位表征

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

## 1 引言

当前, 整个世界在能源生产和储存方面面临着若干艰巨的挑战, 如使用化石燃料造成的温室气体排放导致的严重气候变化<sup>[1]</sup>. 开发可再生的电催化能量转换和存储技术如电还原小分子( $H_2O$ 、 $CO_2$  和  $N_2$  等)以生产清洁燃料或有价值的化学品, 为解决全球能源短缺和相关的环境问题提供了有前景的解决方案<sup>[2]</sup>. 作为反应过程的一个半反应, 阳极析氧反应(OER)由于其高热力学势和严格的动力学, 极大地抑制了整个反应过程. 因此, 在过去几十年的研究中, OER 作为电解过程的瓶颈问题<sup>[3]</sup>, 已经引起了极大的关注. 令人满意的是, 通过研究人员的不懈努力, 一些催化剂已经达到了工业应用的要求<sup>[4-10]</sup>. 但由于缺乏对动力学反应过程的研究, 基于对 OER 电催化剂催化机制深刻理解的合理定向设计仍是研究者们所追求的最终目标. 另一个不可忽视的事实是, 由于电驱动的动态氧化过程, 大多数催化剂的大多数活性位点将进行结构自重构, 活性位点的重构会导致催化活性的增加或减少以及选择性的改变<sup>[11, 12]</sup>. 与以往简单的观测相比<sup>[13-16]</sup>, 我们更希望能够探索结构重构

过程的本质, 然后通过引入外部因素来有意操纵这个过程, 因此理解催化过程和明确识别活性位点是阐明催化机制和促进先进电催化剂发展的关键<sup>[17, 18]</sup>.

近些年, 国内外都在积极建设同步辐射光源. 利用这一优质的光源可以建立起一系列与光相关的表征技术, 且其高亮度、高准直性、能量连续可调性也使得基于同步辐射的表征技术相对于传统表征技术得到了极大的提升. 基于同步辐射的相关表征技术已经超越了传统的表征技术, 例如晶体结构(SR-XRD)、局域配位/电子结构(X 射线吸收精细结构, XAFS)、电子态(软 X 射线吸收光谱, s-XAS)、表面成分(同步辐射光电子能谱, SR-XPS)、化学吸附物质(同步辐射傅里叶变换红外光谱, SR-FTIR)等. 一般使用的非原位表征并不能说服人们合理地理解催化机制. 相比之下, 原位表征技术可以阐明工况条件下表面活性位点的局域原子结构和电子信息, 如价态变化、金属的配位环境和键合特征<sup>[19, 20]</sup>, 被证明是跟踪自重构、捕获动态结构和分析实时反应产物的有效方法<sup>[21]</sup>, 引起了研究人员广泛的兴趣. 原位同步辐射技术为如今的催化剂构效关系的研究带来了极大的帮助, 已然成为最热门的研究手段之一.

**Citation:** 刘崇静, 圣蓓蓓, 曹登丰, 等. OER 电催化剂的结构重构及同步辐射研究. 中国科学技术大学学报, 2021, 51(11): 787-801.

Liu Chongjing, Sheng Beibei, Cao Dengfeng, et al. Structural self-reconstruction and synchrotron radiation characterization of oxygen evolution reaction electrocatalysts. J. Univ. Sci. Tech. China, 2021, 51(11): 787-801.

因此,我们总结了重构 OER 电催化剂的最新进展,简要介绍了 OER 电催化剂重构的诱因及应用,然后讨论了如何利用同步辐射技术对催化剂的重构现象进行探索和表征,特别是原位表征来监测动态重构的演化和识别真正的活性位点.最后,对重构 OER 电催化剂的发展和推广中存在的挑战和机遇进行了展望.

## 2 OER 电催化剂的结构重构

### 2.1 OER 电催化剂结构重构的诱因

电催化剂的活性中心与电解质界面处热力学和动力学特征对合理设计高性能、耐用的 OER 电催化剂至关重要<sup>[22, 23]</sup>. OER 电催化活性、选择性中间吸附和稳定性主要取决于表面活性位点的性质<sup>[24]</sup>. 在水氧化过程中,电催化剂表面是完全动态的,水的氧化条件(如电解质离子、电势和基底)都可能对催化剂表面活性位点造成改变,从而引发重构<sup>[25]</sup>. 重构将

把电催化剂表面与参与 OER 过程的真正活性位点连接起来<sup>[26]</sup>,表面的重构调节了电催化行为的内在特性,如吸附、活化和解吸,所有这些反过来都影响了 OER 的性能.事实上,具有不同金属离子和双相/层状性质的电催化剂等也表现出不同的重构现象<sup>[27]</sup>.

### 2.2 阴/阳离子

电催化剂的动态表面与外部离子之间的相互作用可调节电催化剂表面的特性,显著地改变电催化剂的表面结构<sup>[28-31]</sup>. 例如, Li 等<sup>[32]</sup> 研究发现引入 F 离子后的 NiFe 金属纳米颗粒比初始的 NiFe 金属预催化剂在 OER 条件下更容易、更快地转化为有缺陷的 Ni(Fe)O<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 纳米片. 表面润湿性和气泡释放行为也得到了很大的提高,使得过电位降低、动力学加快(图 1(a)-(c)).

利用阴离子/阳离子对催化剂重构的影响可以指导预催化剂的合成. 例如, Cordelia Selomulya 等<sup>[33]</sup> 报

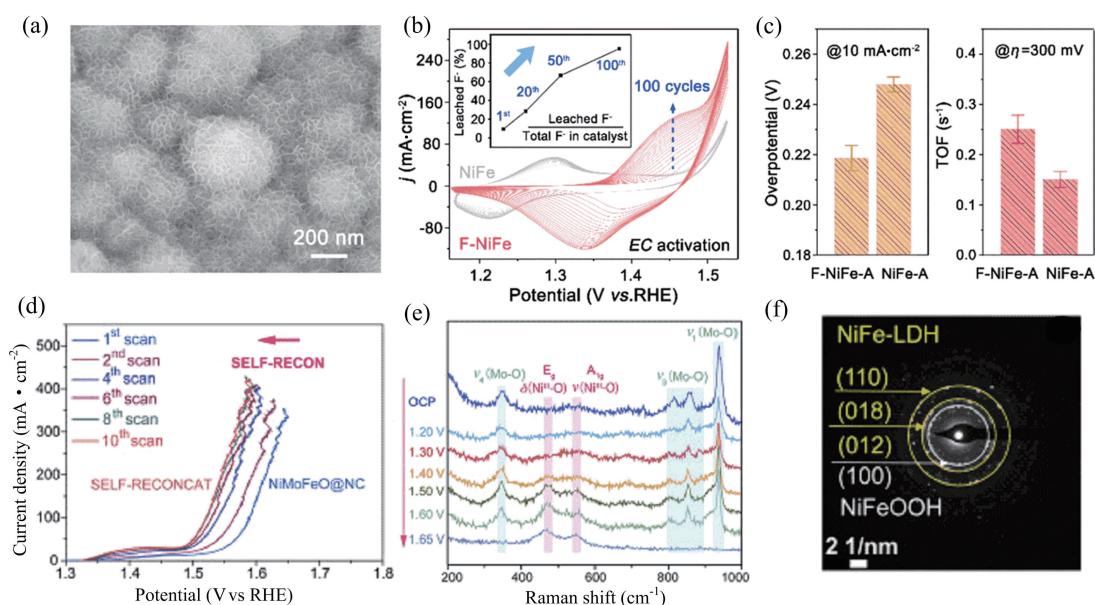


图 1 (a) F-NiFe 的 SEM 图像. (b) 在 1.0 mol/L KOH 中原位 CV 活化 F-NiFe 和 NiFe. 插图显示了从催化剂中浸出的 F<sup>-</sup> 含量占催化剂中 F 总量的百分比. (c) F-NiFe-A 和 NiFe-A 在 10 mA · cm<sup>-2</sup> 的 η 值和和在 η=300 mV 时的 TOF. 经许可转载自文献 [32]. 版权 2020, Elsevier. (d) NiMoFeO@NC 在快速深度自我重构过程中的 LSV 曲线. (e) 在 OER 过程中, NiMoFeO@NC 在 1 mol/L KOH 中不同电势下的原位拉曼光谱. (f) 重构 NiMoFeO@NC 的 SAED 图. 经许可转载自文献 [33]. 版权 2021, American Chemical Society.

Figure 1. (a) SEM images of F-NiFe. (b) In-situ CV activation of the F-NiFe and NiFe in 1.0 mol/L KOH. The inset shows the F<sup>-</sup> content leached from the catalyst as a percentage of the total amount of F in the catalyst. (c) The η values at 10 mA · cm<sup>-2</sup> and the TOF (based on the total number of electrochemically accessible Ni and Fe cations) at η=300 mV of the F-NiFe-A and the NiFe-A. Reproduced with permission from Ref. [32]. Copyright 2020, Elsevier. (d) LSV curves of NiMoFeO@NC during the rapid and deep self-reconstruction. (e) In situ Raman spectra of NiMoFeO@NC measured in 1 mol/L KOH at various potentials versus RHE during the OER process. (f) SAED patterns of the reconstructed NiMoFeO@NC. Reproduced with permission from Ref. [33]. Copyright 2021, American Chemical Society.

道了一种新的 OER 预催化剂,它可以通过快速和深度的自重构来实现高活性的 OER 物种生成(图 1(d)).核壳结构的预催化剂包括  $\text{NiMoO}_4$  (核)和  $\text{NiFe/NiFeO}_x$  纳米颗粒(壳)(用  $\text{NiMoFeO@NC}$  表示),可以同时实现  $\text{MoO}_4^{2-}$  的快速溶解和 Fe 掺入  $\text{NiOOH}$  的快速形成.电化学测试、原位拉曼光谱和电子显微镜表明,重构后获得的  $\text{NiFeOOH/NiFe-LDH}$  的真实活性物种优于  $\text{NiMoFeO@NC}$ ,具有超低过电位和优异稳定性(图 1(e)-(f)).类似地,Zhang 等<sup>[34]</sup>在含有氯化镍和硝酸盐混合物的乙烯基深共晶溶剂(DES)体系中使用表面电位电沉积方法制备了  $\text{Ni/Ni(O)OH}$  混合薄膜,硝酸盐离子的增加驱动了缺陷前驱体的生成,提供了结构无序,提高了催化剂的内在活性.

### 2.3 电势

从热力学的角度来看,发生 OER 反应所需要的电位为 1.23V(相对于可逆氢电极),但在实际的电催化过程中,由于非理想反应条件和大动力学势垒,需要更高的电位驱动反应的发生,其中高出的电势称为过电势<sup>[35,36]</sup>.研究人员发现,驱动 OER 的实际电位与所用电催化剂的氧化还原电位存在一定重叠,特别是对于过渡金属基催化剂<sup>[37,38]</sup>.相关工作表明,在 OER 条件下,电催化剂的自重构会伴随着表面金属原子的原位氧化,且电催化剂表面金属氧化态的增加已被确定为与活性增强相关的关键活性描述符<sup>[39-44]</sup>.

例如,Sun 等<sup>[45]</sup>合成了一种新型多孔镍( $\text{h-NiS}_x$ ),表现出了出色的 OER 催化性能和强大的稳定性(图 2(a)).在电势诱导下重构后的  $\text{h-NiS}_x$  的 SEM 和相应的 mapping 图像显示其主要由 Ni 和 S 组成,但出现了很大浓度的 O(图 2(b)).另一方面,OER 后  $\text{h-NiS}_x$  样品的  $\text{Ni } 2p^{3/2}$  的 XPS 光谱在 852.6eV 的峰强度降低(对应  $\text{NiS}_x$  中的  $\text{Ni}^{\delta+}$ ),而在 855.2eV 处的峰强度增加(对应于 Ni 的氧化物种类)(图 2(c)),S 2p 和 O 1s 的 XPS 光谱中氧化的硫物种峰值的强度增加也揭示了这种氧化现象.

电势除了会诱导单金属化合物发生重构外,对双金属化合物也有类似的重构现象.Tomas Edvinsson 等<sup>[46]</sup>报道了一种具有双功能的自重构  $\text{NiFe}$  层状双氢氧化物(LDH)纳米片.一方面,Fe 的存在可抑制 Ni 的自氧化,并且形成的  $\text{FeOOH}$  和  $\text{H}_{\text{ad}}\text{-Ni}^{\delta+}$  物种能促进 HER 反应;另一方面,重构形成的  $\gamma\text{-NiOOH}$  和高价 Ni 促进 OER 反应(图 2(f)-(h)).

此外,对电催化剂施加不同的电压会诱导发生不

同的重构结果.Huang 等<sup>[47]</sup>通过探究发现, $\text{IrTe}_2$  中空纳米梭( $\text{IrTe}_2$  HNSs)在 OER 的中电位和高电位条件下分别重构形成以 Ir 为壳的  $\text{D-IrTe}_2$  HNSs 和以  $\text{IrO}_x$  为壳的  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs(图 2(i)-(j)),高角度环形暗场像(HAADF)分析表明,这种电化学重构在  $\text{D-IrTe}_2$  HNSs 和  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs 中产生了大量的缺陷(图 2(k,l)).

### 2.4 基底

催化剂和基底之间的相互作用对于催化剂电子结构的调节有着十分重要的作用.本课题组研究了碳基底在重构过程中的影响,直接将单壁碳纳米管(SWCNT)中的剩余铁物种原位转化为三氧化二铁,从而构建  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CNT}$  作为模型催化剂<sup>[48]</sup>.如图 3(a)所示,SWCNT 在催化过程中由晶态转变为了无定形态,从而诱发了重构.软 X 射线吸收光谱(s-XAS)分析和理论计算相应表明,自重构在 SWCNT 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子之间产生更强的相互作用,其中电子从三氧化二铁迁移到重构后的 SWCNT,这种极化将产生一个正电荷中心,从而提高 OER 活性(图 3(b)-(d)).

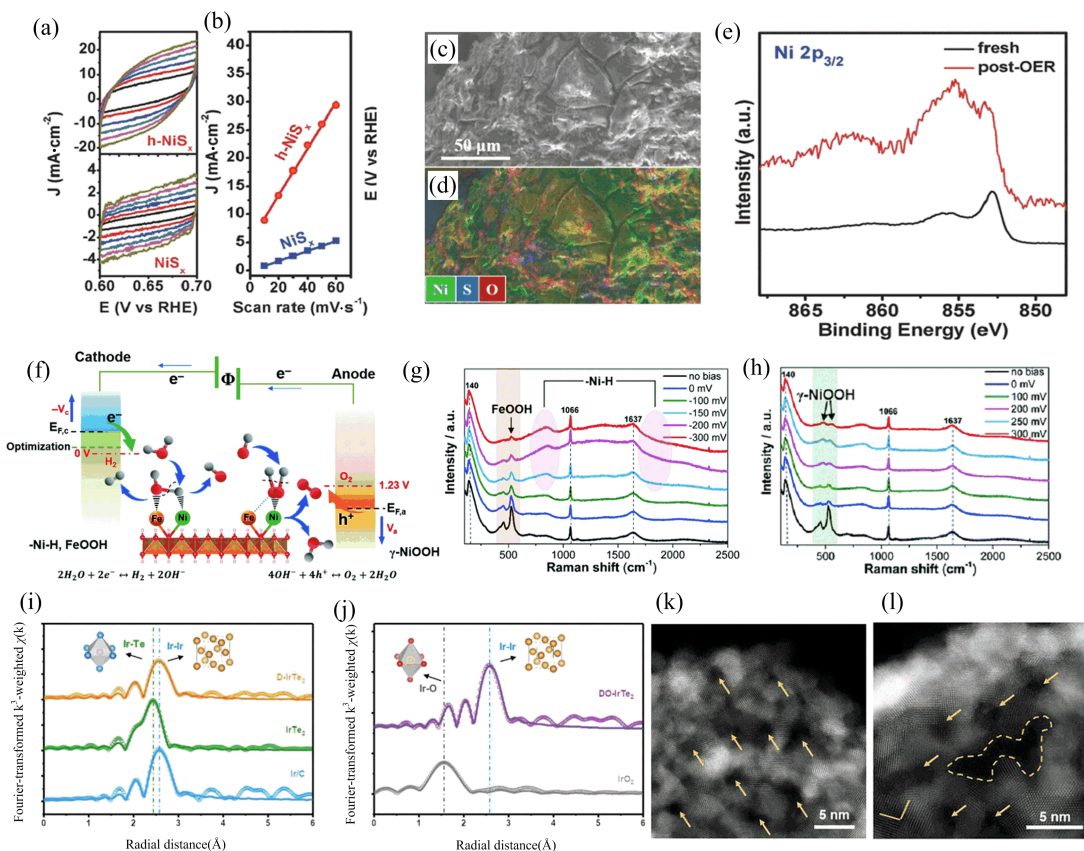
此外,本课题组进一步通过理论预测发现,碳基载体可以通过抑制特定的相变来实现催化剂的相调控<sup>[49]</sup>.以单壁碳纳米管(SWCNT)为典型的载体,结合计算的 E-pH(Pourbaix)图和先进的基于同步辐射的表征技术,表明了硒化钴在有无载体的情况下会产生不同的活性相,证明了利用载体效应调节潜在有利催化剂的可行性(图 3(e,f)).

除了常见的碳基底外,Wang 等<sup>[50]</sup>通过将晶体  $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$  纳米颗粒嵌入非晶型磷酸三金属( $\text{triMPO}_4$ )基质中,制备了一种新型玻璃陶瓷( $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn@triMPO}_4$ ).与对照样品相比,这种双相玻璃陶瓷在表面重构后明显降低了过电位(图 3(g)).这种独特的晶体-非晶态纳米结构协同加速了活性  $\text{Ni(Fe)OOH}$  的表面重构,剩余的  $\text{PO}_4^{3-}$  和固有的氧空位(Vo)诱导电子态的重新分配,从而优化了  $\text{OH}^*$  和  $\text{OOH}^*$  中间体在金属羟基氧化物上的吸附,促进 OER 活性(图 3(h,i)).

### 2.5 OER 电催化剂结构重构的应用

综上所述,重构后的催化剂通常表现出显著提高的催化活性.因此,相对于以往的简单观测,我们更希望能够探究结构重构过程的本质,然后通过引入外部因素来可控调节这一过程,从而实现理想的结构和高性能,进一步应用于合成具有特定结构的目标材料,用于未来的各种实际应用.





**图 2** (a)  $\text{h-NiS}_x$  和  $\text{NiS}_x$  的循环伏安曲线. (b) 0.65 V 下  $\text{NiS}_x$  和  $\text{h-NiS}_x$  的电流密度与扫描速率的关系. (c, d)  $\text{h-NiS}_x$  经过 10 h OER 稳定性测试后的 SEM 和相应的 mapping 图像. (e)  $\text{h-NiS}_x$  OER 前后的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  XPS 谱. 经许可转载自文献[45]. 版权 2016, Wiley-VCH. (f) 碱性介质中  $\text{NiFe-LDH}$  电催化生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的示意图.  $\text{FeOOH}$  和  $\text{Ni-H}$  是 HER 过程中形成的表面吸附中间体, 而  $\gamma\text{-NiOOH}$  是 OER 过程中观察到的表面吸附中间体. (g, h)  $\text{NiFe-LDH}$  在 1 mol/L KOH 中 HER 和 OER 过程中的原位拉曼光谱. 经许可转载自文献[46]. 版权 2019, Royal Society of Chemistry. (i, j)  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs 和  $\text{D-IrTe}_2$  HNSs 的  $k^3$  加权傅里叶变换 EXAFS 图. (k, l)  $\text{D-IrTe}_2$  和  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs 的原子分辨率 HAADF-STEM 图像. 黄色箭头和虚线/实线突出缺陷. 经许可转载自文献[47]. 版权 2020, Wiley-VCH.

**Figure 2.** (a) Cyclic voltammograms of  $\text{h-NiS}_x$  and  $\text{NiS}_x$ . (b) Scan rate dependence of the current densities for  $\text{NiS}_x$  and  $\text{h-NiS}_x$  at 0.65 V versus RHE. (c, d) SEM and the corresponding elemental mapping images of  $\text{h-NiS}_x$  after a 10 h OER stability test. (e)  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  XPS spectra for the fresh and post-OER  $\text{h-NiS}_x$  catalysts. Reproduced with permission from Ref. [45]. Copyright 2016, Wiley-VCH. (f) Schematic representation of the electrocatalytic generation of  $\text{H}_2$  in alkaline media.  $\text{FeOOH}$  and  $\text{Ni-H}$  are the formed surface adsorbed intermediates during the HER process, while,  $\gamma\text{-NiOOH}$  is the observed surface intermediate under the OER process. (g, h) In situ Raman spectra collected in a large wavenumber region from  $\text{NiFe LDH}$  during the HER and OER process in 1 mol/L KOH at various overpotentials vs. RHE. Reproduced with permission from Ref. [46]. Copyright 2021, Royal Society of Chemistry. (i, j)  $k^3$ -weighted Fourier transforms of EXAFS profiles of  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs and  $\text{D-IrTe}_2$  HNSs. (k, l) Atomic-resolution HAADF-STEM images of  $\text{D-IrTe}_2$  and  $\text{DO-IrTe}_2$  HNSs. The yellow arrows and dashed/solid lines highlight different defects. Reproduced with permission from Ref. [47]. Copyright 2020, Wiley-VCH.

例如, Mai 等<sup>[51]</sup> 提出了一种深度重构策略, 以实现高质量活性催化. 他们通过深度重构策略获得了由亚 5 纳米颗粒相互连接的多层纳米片结构的  $\text{DR-NiOOH}$ , 与未重构  $\text{Ni@NiOOH}$  相比, 具有丰富的活性物种, 使其具有更高的质量活性和更好的稳定性 (>10

d). 此外, Mai 等人进一步研究了钨酸盐水合物在氧化电位下的动态重构, 包括几何/物相. 他们强调, 完成重构的关键是多组分共浸出诱导的松散重构层, 有利于溶液渗透和传质过程. 这种独特的结构避免了催化过程中的颗粒团聚, 且催化剂表现出 1350h 的高稳定性,



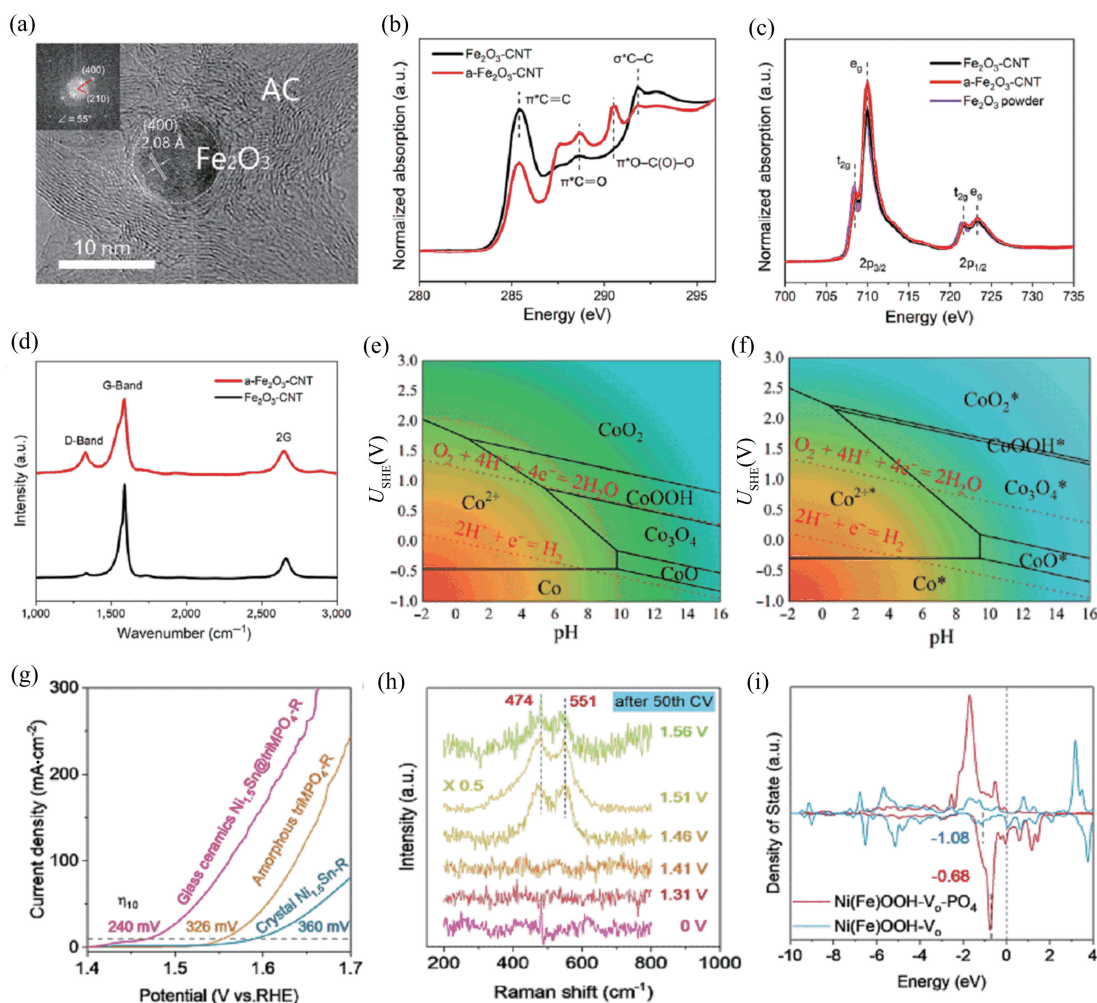


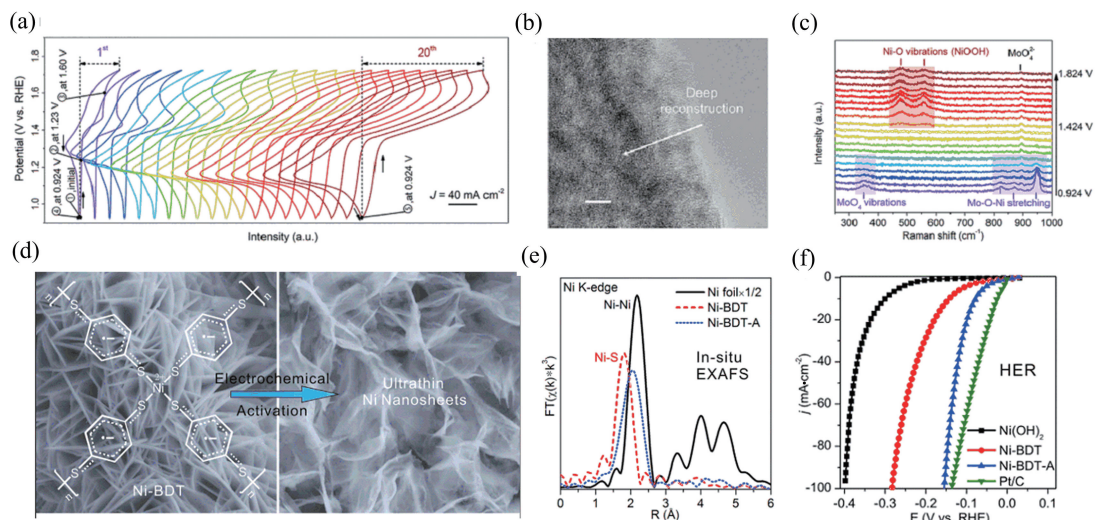
图 3 (a) a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT 的 HRTEM 图像. (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT 和 a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT 的 C 的 K 边和 (c) Fe 的 L 边软 X 射线吸收光谱. (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT 和 a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT 的拉曼光谱. 经许可转载自文献[48]. 版权 2021, Springer Nature. (e) 块体 Co 及其化合物的 Pourbaix 图. (f) 有基底的 Co 及其化合物的 Pourbaix 图. 经许可转载自文献[49]. 版权 2021, Springer Nature. (g) 活化后 Ni<sub>1.5</sub>Sn@triMPO<sub>4</sub>, triMPO<sub>4</sub> 和 Ni<sub>1.5</sub>Sn 的 LSV 极化曲线. (h) 50 次电化学活化后 Ni<sub>1.5</sub>Sn@triMPO<sub>4</sub> 催化剂的原位拉曼光谱. (i) Ni(Fe)OOH-Vo-PO<sub>4</sub> 和 Ni(Fe)OOH-Vo 中 Ni 三维轨道的态密度 (DOS). 经许可转载自文献[50]. 版权 2020, Wiley-VCH.

**Figure 3.** (a) HRTEM images of a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT. (b) C K-edge and (c) Fe L-edge soft X-ray absorption spectra for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT and a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT as a contrast. (d) Raman spectrum of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT compared with a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT. Reproduced with permission from Ref. [48]. Copyright 2021, Springer Nature. (e) The Pourbaix diagram for bulk Co and its compounds. (f) The Pourbaix diagram for Co and its compounds with support. Reproduced with permission from Ref. [49]. Copyright 2021, Springer Nature. (g) The LSV polarization curves for Ni<sub>1.5</sub>Sn@triMPO<sub>4</sub>, triMPO<sub>4</sub>, and Ni<sub>1.5</sub>Sn after activation. (h) In situ Raman spectroscopy measurements of Ni<sub>1.5</sub>Sn@triMPO<sub>4</sub> catalysts after 50th electrochemical activation. (i) Density of states (DOS) of Ni 3d orbitals in Ni(Fe)OOH-Vo-PO<sub>4</sub> and Ni(Fe)OOH-Vo, respectively. Reproduced with permission from Ref. [50]. Copyright 2020, Wiley-VCH.

在实际工业应用上有一定的潜力(图 4(a)-(c))<sup>[52]</sup>.

催化剂的重构在其他催化领域中也具有十分重要的意义. 例如, Zheng 等<sup>[38]</sup>以导电碳布上生长的二维 Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片 (NSs) 为模板, 以 1,4-苯二硫醇为配体, 成功合成了 Ni-S 配位聚合物的纳米片. 原位 X 射线吸收光谱结果显示, 所制备的催化剂在碱性还

原条件下完全转化为超薄的 Ni NSs, 原位生成的催化剂对氢气生成反应 (HER) 具有优越的活性(图 4(d)-(f)). 研究表明, 大面积超薄 Ni NSs 作为 H<sub>2</sub> 生成的活性位点, 吸附在镍表面的微量硫促进了水的解离. 我们课题组通过直接磷化原始的单壁碳纳米管薄膜也合成了一种强大的 HER 催化剂<sup>[53]</sup>, 在中性条件



**图 4** (a)  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  NMs/NF 在 0.924 ~ 1.724 V (相对于 RHE) 下的 CV 曲线. (b)  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  在 0.924 V 下 1 个循环后的 HRTEM 图像. (c) 在 1 mol/L KOH 中,  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  在 0.924 ~ 1.824 V (相对于 RHE) 下的原位拉曼光谱,  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  逐渐重建为 CR-NiOOH. 经许可转载自文献[52]. 版权 2020, Elsevier. (d) 电化学活化后 Ni-BDT 和 Ni NSs 的 SEM 图像. Ni-BDT-A 和其他对比样品的 (e) 原位 EXAFS 和 (f) LSV 曲线. 经许可转载自文献[38]. 版权 2017, Elsevier.

**Figure 4.** (a) CV curves of  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  NMs/NF measured at 0.924–1.724 V (vs RHE) at  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . (b) HRTEM images of  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  at 0.924 V after 1 cycle. (c) Potential-dependent in situ Raman spectra of  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  at 0.924–1.824 V (vs RHE) with the interval voltage of 50 mV in 1 mol/L KOH, showing that  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  gradually reconstructs to CR-NiOOH. Reproduced with permission from Ref. [52]. Copyright 2020, Elsevier. (d) SEM of the Ni-BDT and Ni NSs formed after electrochemical activation. (e) In-situ EXAFS and (f) LSV curves of Ni-BDT-A and other contrast samples. Reproduced with permission from Ref. [38]. Copyright 2017, Elsevier.

下电流密度可达到  $125 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 即使在一周的连续电解过程中, 也没有观察到明显的衰退. 同步辐射表征和理论计算共同表明, 该催化剂在不同 pH 值的电解质中可以自重构为 O- $\text{FeP}_x$ -SWCNT、P- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -SWCNT 或 P- $\text{FeOOH}$ -SWCNT.

二氧化碳还原反应 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) 是缓解温室效应和能源问题的潜在方法. Idan Hod 等<sup>[54]</sup> 描述了一种新的电化学驱动的阳离子交换 (ED-CE) 方法, 该方法能够将预先设计的  $\text{CoS}_2$  模板转化为  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化剂硫化亚铜. 通过 ED-CE, 最终的硫化亚铜催化剂继承了  $\text{CoS}_2$  的原始三维形态, 并保持了其高密度的晶界. 此外, 氧还原反应 (ORR) 是各种电化学能量转换装置 (如燃料电池和金属空气电池) 的关键过程. Liu 等<sup>[55]</sup> 报道了一种尖晶石型氧化物催化剂 ( $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ), 其中  $\text{Zn}^{2+}$  的氧化还原行为协同其物理孔隙结构, 增加了催化剂表面活性物种的形成.

### 3 利用原位同步辐射技术追踪 OER 过程中的动态结构变化

综上所述, 在阳极氧化过程中, 所制备的 OER 电

催化剂表面发生了自重构使其转化为氧化、氢氧化物或羟基氧化物, 在大多数情况下, 重构的活性组分表现出比通过直接化学途径合成的对应物更好的 OER 性能<sup>[25]</sup>. 然而, 由于重构结构的复杂性, 仍然很难对潜在的机制有更深入的理解. 因此, 迫切需要捕捉催化剂的实际工作状态, 并了解它们构效关系, 以优化其催化活性.

为了深入地探究和了解重构过程的动态变化、识别真正的催化活性位点, 研究者们不断探索和发展了各种各样的原位技术. 得益于同步辐射 (SR) 光源高亮度、高准直性、能量连续可调性的优点, 许多同步辐射表征方法被用来研究各种领域的材料的结构和能量储存转换机制, 包括 X 射线吸收谱 (XAS)、同步辐射傅里叶变换红外光谱 (SR-FTIR)、同步辐射 X 射线衍射 (SR-XRD)、同步辐射 X 射线光电子能谱 (SR-XPS) 等. 原位表征技术允许在实际工作条件下监测表面氧化状态和局部原子结构转变, 能够探测活性位点和促进对这些体系的反应机理的基本理解. 因此同步辐射原位表征技术对于追踪 OER 重构过程中活性位点的结构演化有着十分重要的意义.

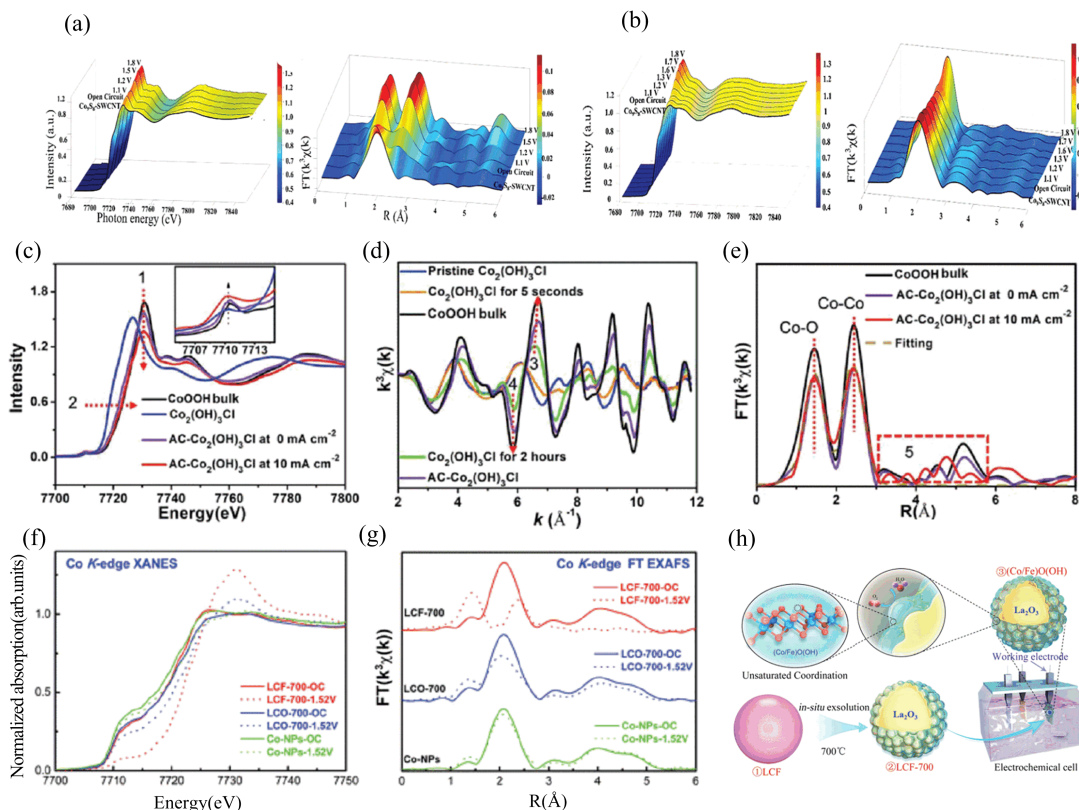


图 5 (a,b) 原位 XAFS 可视化显示  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -SWCNT 在碱性和中性 OER 过程中的结构重构. 经许可转载自文献 [13]. 版权 2020, Royal Society of Chemistry. (c)  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  和  $\text{AC-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  以及  $\beta\text{-CoOOH}$  的归一化 Co K 边 XANES 光谱. 插图: 边缘前峰值约 7710 eV. (d) Co K 边 XAFS  $k^3(\chi(k))$  曲线. (e)  $\text{AC-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  的 Co K 边 EXAFS 傅里叶变换谱及拟合曲线. 经许可转载自文献 [58]. 版权 2019, Wiley-VCH. (f) 0.1 mol/L KOH 中 LCF-700、LCO-700 和 30nm Co NPs 在开路和 1.52 V (vs. RHE) 下的 Co K 边 XANES. (g) LCF-700、LCO-700 和 30 nm Co NPs 在 0.1 mol/L KOH 中开路和 1.52 V (vs. RHE) 时的 FT-EXAFS. (h) (Co/Fe)O(OH) 形成过程示意图. 经许可转载自文献 [59]. 版权 2018, Royal Society of Chemistry.

**Figure 5.** (a,b) Operando XAFS visualizing structural self-optimization on  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -SWCNT during the alkaline and neutral OER process. Reproduced with permission from Ref. [13]. Copyright 2020, Royal Society of Chemistry. (c) Normalized Co K-edge XANES spectra of the  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  and  $\text{AC-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  under realistic OER and non-OER conditions as well as the  $\beta\text{-CoOOH}$  bulk. Inset: The pre-edge peak at about 7710 eV. (d) Co K-edge XAFS  $k^3(\chi(k))$  oscillation curves of the  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  subjected to corresponding activation time. (e) Fourier-transformed Co K-edge EXAFS spectra and corresponding fitting curves for the  $\text{AC-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Reproduced with permission from Ref. [58]. Copyright 2019, Wiley-VCH. (f) Co K-edge XANES of LCF-700, LCO-700 and 30nm Co NPs at open circuit and 1.52 V (vs. RHE) in 0.1 mol/L KOH. (g) FT-EXAFS of LCF-700, LCO-700 and 30 nm Co NPs at open circuit and 1.52 V (vs. RHE) in 0.1 mol/L KOH. (h) Schematic illustration of the formation process of (Co/Fe)O(OH). Reproduced with permission from Ref. [59]. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry.

### 3.1 原位 X 射线吸收谱

XAS 包括软 X 射线吸收谱 (s-XAS) 和 X 射线吸收精细结构 (XAFS). s-XAS 是研究低光子能量下的元素结构的有效表征手段, 相对光子能量通常低于 1000 eV, s-XAS 涉及电子从核心能级到部分占据和未占据的激发状态. XAFS 由于其高灵敏度和元素特异性, 在检测固相和液相中原子与周围原子之间的相互作用方面具有突出的优势, 被广泛应用于测定晶

体、非晶态和无序材料等纳米材料的局部结构和电子结构, 这在 TEM、XRD 和 XPS 等传统表征中是困难的<sup>[56]</sup>. XAFS 可以分为 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展边 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 两个区域. XANES 在由光电子的多散射过程引起的吸收边缘 30 ~ 50 eV 范围内, 对氧化态具有敏感性. 因此, 通过分析吸收边缘的位置和形状, 可以得到材料中的原子价态. EXAFS 的范围在 30 ~ 1000 eV, 这



是由光电子与相邻原子的单次散射过程引起的. 因此, 它可以表示活性原子的局部结构, 包括键的长度和配位数<sup>[57]</sup>. 这在 OER 重构电催化剂的研究和开发中是不可或缺的.

在电解水析氧过程中, 电催化剂表面是完全动态的, 水的氧化条件(如电解质离子、电势和基底)都可能会在一定程度上影响重构. 因此本课题组制备了一种单壁碳纳米管硫化钴催化剂( $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-SWCNT}$ ), 对中性/碱性条件下的 OER 性能进行了综合研究<sup>[13]</sup>. 如图 5(a) 所示, 在碱性条件下, Co K 边的 XANES 光谱表明  $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-SWCNT}$  的重构从开路电压开始, 当电压升至 1.2V (vs RHE) 时,  $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-SWCNT}$  的吸收边能量随着电压的增加向高能方向移动, 逐渐转变为 S-CoOOH-SWCNT, 最终达到稳定状态. 随后, 傅里叶变换的 Co K 边的 EXAFS 光谱显示随着电势的增加, Co-S 键逐渐消失, Co-O 和 Co-Co 键开始出现, 最终形成了 S-CoOOH-SWCNT. 在中性条件下, 同样的, 随着电压的升高,  $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-SWCNT}$  逐渐被氧化, 结合 XANES 和 EXAFS, 我们认为催化剂经历重构变成了 O-CoS-SWCNT(图 5(b)). 这种在不同的 pH 下发生不同的重构现象的行为类似于变色龙现象.

此外, 本课题组进一步研究证明了氯化钴( $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) 由于晶格阴离子的刻蚀, 可以在 OER 过程中逐步进行重构, 提高了 OER 性能<sup>[58]</sup>. 重构衍生的成分在碱性和中性电解质中都具有显著的性能. 基于原位同步辐射的 X 射线光谱表征结合密度泛函理论计算, 揭示了晶格  $\text{Cl}^-$  的刻蚀是触发原子配位不饱和和位点的重构和提高催化性能的关键(图 5(c) ~ (e)).

钙钛矿是一种很有前途的 OER 电催化剂. Wang 等<sup>[59]</sup> 提出了一种针对典型  $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  钙钛矿的原位萃解方法, 获得了一种新型镧锚定的 CoFe 催化剂(LCF-700). 在 OER 反应过程中, LCF-700 的 Co K 边 XANES 光谱的吸收边位置变化最大(图 5(f)), 此外, LCF-700 的 FT-EXAFS 在 1.52V (vs RHE) 时表现出明显的 Co-O 和 Co-Co 配位结构. 而 Co NPs 的 Co K 吸收边位置和 FT-EXAFS 基本没有变化(图 5(g)). 因此, 我们得出结论,  $\text{La}_2\text{O}_3$  和 Fe 通过促进表面重建形成(氧)氢氧化物层来改善 OER 活性(图 5(h)).

一些常见的催化剂调节策略如引入空位、取代原子、缩小金属尺寸形成单原子等也会影响重构的发生, 了解这些策略与重构之间的关系对于设计高性能的重构 OER 电催化剂具有十分重要的意义. 例如, 研

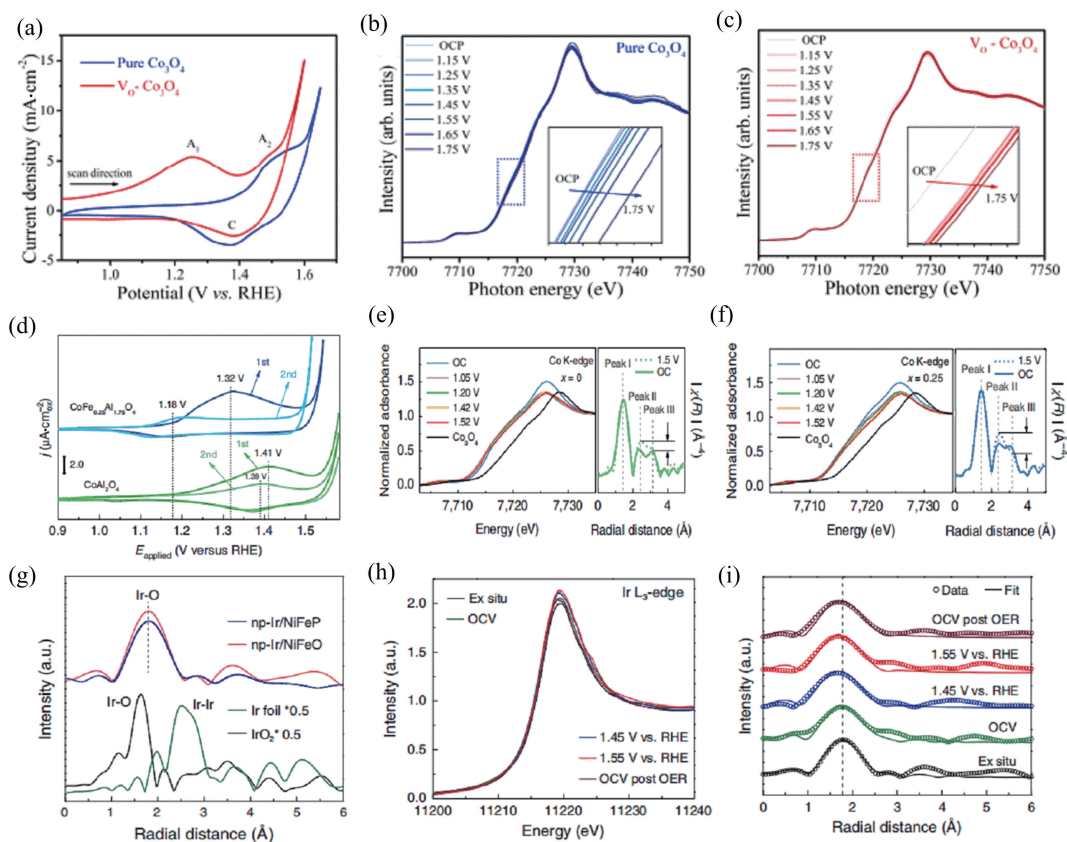
究缺陷电催化剂在工况下的构效关系对于理解其内在的反应机制和缺陷位点的动态行为至关重要. Wang 等<sup>[60]</sup> 构建纯尖晶石  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和富含 O 空位( $\text{V}_\text{O}$ )的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为模型催化剂, 通过各种原位表征研究电催化 OER 过程中缺陷位点的动态行为. 首先, 循环伏安曲线(CV)表明,  $\text{V}_\text{O}$  可以在相对较低的应用电位下促进低价 Co( $\text{Co}^{2+}$ , 部分由  $\text{V}_\text{O}$  诱导以平衡电荷)的预氧化(图 6(a)). 原位 X 射线吸收精细结构(XAFS)结果进一步表明, 在生成氧气之前, 与纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中 Co 离子的价态缓慢上升相比,  $\text{V}_\text{O}\text{-Co}_3\text{O}_4$  中 Co 离子的价态具有更快的氧化过程, 促进了 CoOOH 的重构(图 6(b, c)).

取代是另一种常用的催化剂优化策略. Xu 等<sup>[61]</sup> 报道了一种使用铁取代的策略, 使非活性尖晶石  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  变得高活性. 循环伏安曲线(CV)表明, 铁取代对  $\text{Co}^{2+}$  的预氧化有更明显的促进作用, 促进后续活性氢氧化物的形成(图 6(d)). 图 6(e, f) 是  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的原位 XANES 光谱. 结果表明吸收边均向高能方向移动, 意味着 Co 在 OER 过程中被氧化. 值得注意的是, 两个独立的峰——分别在 2.4 Å 和 3.1 Å 的峰 II 和 III——分别为  $\text{Co}_{\text{oh}}$  (八面体 Co) 和  $\text{Co}_{\text{Td}}$  (四面体 Co) 与相邻金属原子的径向距离. 与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  相比,  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  的峰 II 与峰 III 的比例要高得多, 峰值 II 的这种增加表明 Co 原子在边缘共享八面体配位中的积累, 这归因于 Co 氢氧化物的形成, 表明  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  的氢氧化物重构更彻底.

设计高效单原子电催化剂(SACs)对也 OER 至关重要. 然而, 在 OER 过程中, 独立的活性位点的重构不仅影响了催化活性, 而且限制了对构效关系的理解. Tan 等<sup>[62]</sup> 制备了一种铱单原子催化剂. 如图 6(g) 所示, 没有观察到典型的 Ir-Ir 峰, 揭示了 Ir 以单原子的形式存在. 与 np-Ir/NiFeP 相比, np-Ir/NiFeO 的 EXAFS 谱中 Ir-O 壳强度增加(图 6(h)), 表明分离的 Ir 原子在表面自重构后转变为更稳定的价态和更多的氧配体. 此外, 由图 6(i) 可以看出, Ir 在 OER 过程中没有团聚, 依然作为孤立的原子存在.

### 3.2 原位同步辐射红外光谱

在分子水平上研究电催化反应和过程对电催化剂的发展至关重要. 为了控制反应和抑制副产物的形成, 了解复杂电催化过程的详细途径和机制是十分必要的. 原位同步辐射傅里叶变换红外谱(SR-FTIR)基于其指纹和表面选择规则, 是实时获取吸附物化学性质和电化学反应溶液种类信息的有力方法. 这些独特



**图 6** (a) 在 1 mol/L KOH 中测量纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Vo-Co}_3\text{O}_4$  的首次循环 CV 曲线. (b, c) 纯  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Vo-Co}_3\text{O}_4$  的 Co K 边的原位 XAFS. 插图分别显示了虚线框的详细视图. 经许可转载自文献 [60]. 版权 2020, American Chemical Society. (d)  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的前两圈 CV 赝电容行为. (e, f) 以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为参考, 在 1.05、1.20、1.42 和 1.52 V (相对于 RHE) 下的原位 Co K 边 XANES 分析 (左轴), 以及在开路 (OC) 和 1.5 V (相对于 RHE) 下的原位 FT  $k^3\chi(R)$  Co K 边 EXAFS (右轴):  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (e) 和  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  (f). FT-EXAFS 图中的 I、II 和 III 峰分别对应于 M-O,  $\text{M}_{\text{Oh}}-\text{M}_{\text{Oh}}$  和  $\text{M}_{\text{Oh}}-\text{M}_{\text{Td}}$  径向距离. 经许可转载自文献 [61]. 版权 2019, Springer Nature. (g) Ir、 $\text{IrO}_2$ 、np-Ir/NiFeP 和 np-Ir/NiFeO 的 FT-EXAFS 光谱. (h) np-Ir/NiFeO 在 1.0 mol/L KOH 中, 在不同 OCV 到 1.55 V (相对于 RHE) 的电压下, Ir-Ir/NiFeO 在 Ir L3 边的原位 XANES 光谱. (i) np-Ir/NiFeO FT-EXAFS 光谱和对应的第一壳层 (Ir-O) 拟合. 经许可转载自文献 [62]. 版权 2020, Springer Nature.

**Figure 6.** (a) First cyclic CVs measured for pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Vo-Co}_3\text{O}_4$  in 1 mol/L KOH. (b, c) Operando XAFS for Co K-edge of pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Vo-Co}_3\text{O}_4$ . The insets show a detailed view of the dotted boxes, respectively. Reproduced with permission from Ref. [60]. Copyright 2020, American Chemical Society. (d) Pseudocapacitive behaviour in the first and second cycles of  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  during CV cycling. (e, f) Normalized in situ Co K-edge XANES analysis (left axis) under 1.05, 1.20, 1.42 and 1.52 V (versus RHE) with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as reference, as well as the in situ FT  $k^3\chi(R)$  Co K-edge EXAFS (right axis) under open circuit (OC) and 1.5 V (versus RHE):  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (e) and  $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$  (f). Peaks I, II and III in the FT-EXAFS plots are assigned to M-O,  $\text{M}_{\text{Oh}}-\text{M}_{\text{Oh}}$  and  $\text{M}_{\text{Oh}}-\text{M}_{\text{Td}}$  radial distances, respectively. Reproduced with permission from Ref. [61]. Copyright 2019, Springer Nature. (g) FT-EXAFS spectra of Ir foil,  $\text{IrO}_2$ , np-Ir/NiFeP, and np-Ir/NiFeO. (h) Operando XANES spectra of np-Ir/NiFeO recorded at Ir L3-edge under different applied voltages from OCV to 1.55 V versus RHE in 1.0 mol/L KOH. (i) Corresponding first-shell (Ir-O) fitting of FT-EXAFS spectra for np-Ir/NiFeO. Reproduced with permission from Ref. [62]. Copyright 2020, Springer Nature.

的特点使该技术广泛地应用于电催化反应<sup>[63]</sup>.

例如,本课题组合成了一个模型催化剂 s-Ni(OH)<sub>2</sub> 来跟踪催化剂在电化学过程中的阴离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 行为<sup>[16]</sup>. 从图 7(a) 可以看出,除了略微向高能方向移动

外, OER 后 s-Ni(OH)<sub>2</sub> 的吸收边没有明显变化. 此外, 我们进行了差分 X 射线吸收精细结构 ( $\Delta$ -XAFS) 的表征, 然后发现未活化的 s-Ni(OH)<sub>2</sub> 没有 Ni-S 键 (图 7 (b)). 原位 SR-FTIR 清楚地表明, 在约 1.0 V (vs

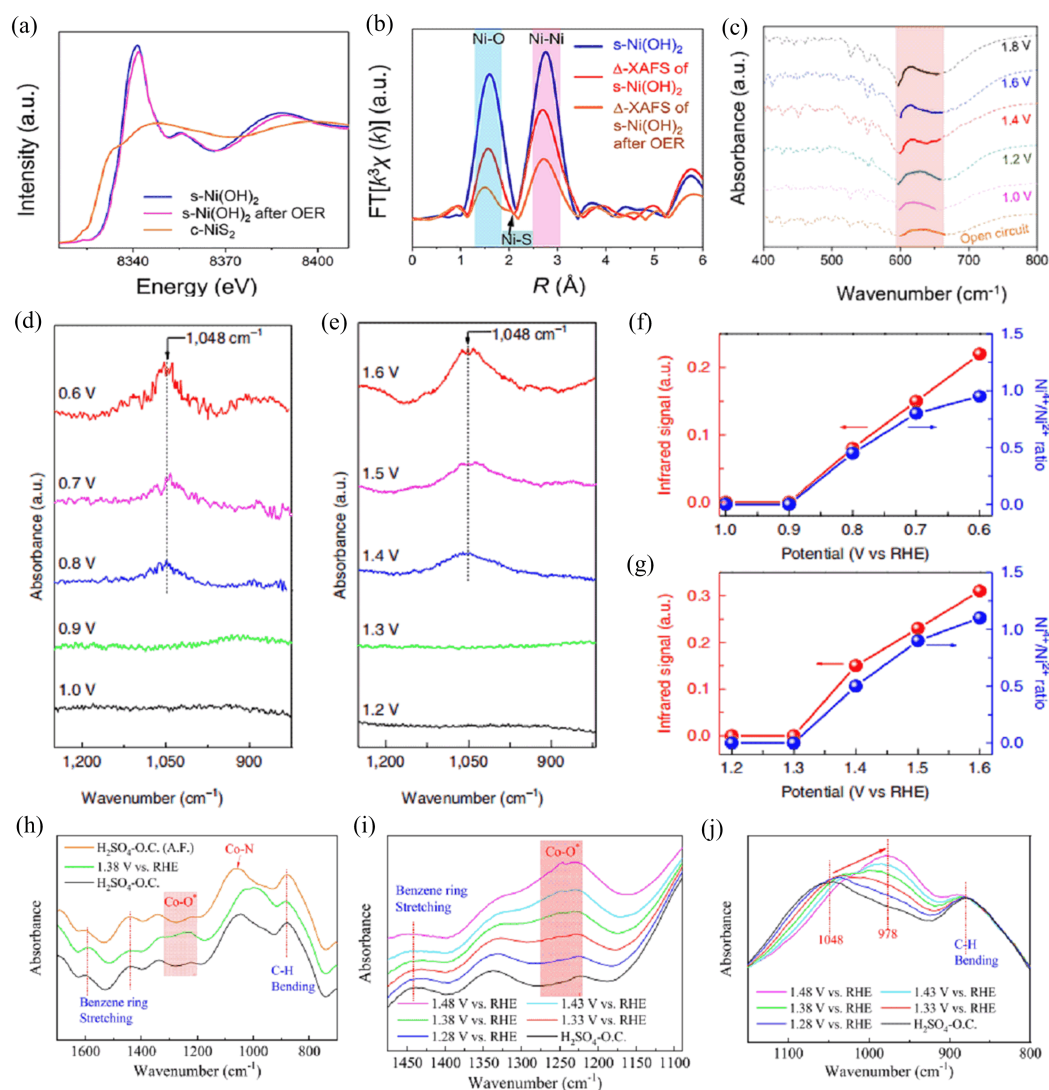


图 7 (a,b) s-Ni(OH)<sub>2</sub> OER 前后 Ni K 边归一化 XANES 和 Δ-XAFS 光谱. (c) OER 过程中 s-Ni(OH)<sub>2</sub> 的原位 SR-FTIR 光谱. 经许可转载自文献[16]. 版权 2021, Elsevier. (d,e) ORR 和 OER 过程中 4.3%-MOF 在不同电位下的原位 SR-FTIR 测量. (f,g) ORR 和 OER 过程中 4.3%-MOF 的 1048 cm<sup>-1</sup> 红外信号和 Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 比值与电势的关系. f 和 g 中的所有势都是相对于 RHE. 经许可转载自文献[64]. 版权 2019, Springer Nature. (h) 原位 SR-FTIR 光谱测量. OER 过程中 HNC-Co 不同电位下的红外信号; (i) 1100 ~ 1500 cm<sup>-1</sup> 范围内. (j) 800 ~ 1200 cm<sup>-1</sup> 范围内. 经许可转载自文献[65]. 版权 2019, American Chemical Society.

**Figure 7.** (a,b) Ni K-edge normalized XANES and Δ-XAFS spectra of s-Ni(OH)<sub>2</sub> and after OER. (c) operando SR-FTIR spectrum of s-Ni(OH)<sub>2</sub> during the OER process. Reproduced with permission from Ref. [16]. Copyright 2021, Elsevier. (d,e) Operando SR-FTIR measurements under various potentials for the 4.3%-MOF during the ORR and OER processes. (f,g) Infrared signal at 1048 cm<sup>-1</sup> and Ni<sup>4+</sup>/Ni<sup>2+</sup> ratio versus potential for the 4.3%-MOF during the ORR and OER processes. All potentials in (f) and (g) are normalized to referred RHE. Reproduced with permission from Ref. [64]. 2019, Springer Nature. (h) Operando SR-FTIR spectroscopy measurements. (i) IR signal in the range of 1100–1500 cm<sup>-1</sup>, and (j) IR signal in the range of 800–1200 cm<sup>-1</sup> under various potentials for HNC-Co during the OER processes. Reproduced with permission from Ref. [65]. Copyright 2019, American Chemical Society.

RHE) 的电位下, 在约 600 cm<sup>-1</sup> 的振动频率区域, 没有出现明显的吸收带, 这低于 OER 的理论起始电位, 表明在 OER 之前没有建立 Ni-S 键. 然而, 当电压增加到 1.4 V 时, 出现了一个可见的吸收带, 然后随着电压的增加, 峰值增加并最终稳定(图 7(c)). 随后, 优化衍生

的电催化性能, 如活性和稳定性等, 与参考催化剂 Ni(OH)<sub>2</sub> 相比显著提高.

金属有机框架(MOFs)由于其独特的结构和性质被广泛研究. Liu 等<sup>[64]</sup>合成了一种晶格应变 NiFe-MOF, 实现了强大的双功能活性(OER 和 ORR). 从图



7(d,e)可以看出晶格应变 MOF 在 0.8 V 的电势下开始出现在  $\sim 1050\text{cm}^{-1}$  处的吸收振动带(对应于超氧化物( $-\text{O}-\text{O}-$ )的拉伸振动),并随着施加电势的降低而逐渐增强,巧合的是,从晶格应变 MOF 中  $\sim 856\text{ eV}$  和  $\sim 859\text{ eV}$  的双峰特征得到的相应的  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  比值从 0 增加到 0.95. 同样,对于 OER,在 1.4 V 的起始电位下,同时观察到超氧化物的振动带和  $\text{Ni}^{4+}$  的特征峰,并在大于 1.4 V 的电位下强度增加(图 7(f,g)). 这些结果证实了在 ORR 和 OER 过程中表面超氧化物中间体的产生与晶格应变 MOF 中  $\text{Ni}^{4+}$  的出现密切相关,这两者在高效的四电子 OER 电催化中都起着关键作用.

此外,Liu 等<sup>[65]</sup>还提出了一种新型的 N 配位 Co 单位点催化剂(HNC-Co),其活性中心与异吡啶和氨基 N 配体结合,作为酸性介质中高效的 OER 电催化剂. 原子分散的 HNC-Co 电催化剂相比商业  $\text{IrO}_2$  性能表现出了极大的优化. 利用原位同步辐射红外光谱,在 OER 过程中首次观察到  $\text{H}_2\text{N}-(^*\text{O}-\text{Co})-\text{N}_4$  的电位驱动活性位点演化(图 7h-j),这极大地促进了催化剂表面 OER 物种的转化.

### 3.3 其他同步辐射技术

如上所述,原位同步辐射表征显示了在追踪 OER 催化过程中的动态结构变化的应用,包括 XANES、EXAFS、SR-FTIR. 同时,由于 SR 光源的发展和 OER 重构电催化剂领域研究的相应要求,许多其他基于 SR 光的表征,如 SR-XRD、SR-XPS 和基于 SR 的近常压 XPS (APXPS),为各种领域的材料探索做出了贡献. 例如,SR-XRD 和原位 SR-XRD 是确定高水平结构细节的有力工具,包括晶格应变、体相转变. 由于同步辐射高亮度的优点,SR-XPS 具有更快的测量速度和更好的分辨率. 它具有固有的表面灵敏度水平,适合于确定高真空下元素的化学状态. 测试深度也可以通过改变光子能量在 2 ~ 50nm 的大范围内进行调整<sup>[66]</sup>,这为催化剂的无损深度解析分析提供了机会. 基于 SR 的 APXPS 可以进一步帮助我们实现在环境压力或者工况条件下的气-固、液-气和固-液界面的研究,对于研究反应状态下催化剂的表面结构是一种很有前途的方法. 总之,基于 SR 的表征可以在重构 OER 电催化剂的开发中发挥巨大的作用.

## 4 总结与展望

在本文中,我们综述了最近在 OER 反应中电催化剂的结构自重构方面所取得的成就. 自重构过程和重构产物(即真正催化剂)的结构主要由预催化剂的结构特征和反应条件决定,可以利用这一现象设计更高效的 OER 电催化剂并进一步将其应用于其他催化领域.

为了深入地探究和了解重构过程的动态变化、识别真正的活性位点,本文进一步讨论了原位/非原位同步辐射技术在追踪重构 OER 电催化剂的动态过程以及识别真正的活性位点中的应用. 同时,对于 OER 电催化剂重构现象的研究虽然取得了一些进展,但仍存在相当大的挑战 and 新的机遇.

第一,虽然已经使用了各种原位技术来研究 OER 反应过程中的电催化特征,但重构电催化剂的准确结构还未完全确定. 例如,尽管原位 XAS 分析认为过渡金属是增强 OER 活性的活性位点,但其他与电催化 OER 性能直接相关的参数,如应力和结晶度不能同时探测. 值得注意的是,除 XAS 外,许多其他基于 SR 的技术应该被开发并熟练地应用于研究重构 OER 电催化剂. 因此,有必要积极开发基于同步辐射的多技术组合(SRMS)来研究催化剂的重构行为<sup>[13, 16, 53]</sup>,然后探讨影响催化剂自重构过程的外部/内部因素,为理解 OER 电催化剂的重构现象和反应机理提供有力的证据,并有针对性地控制催化剂的结构重构行为,以达到理想的形态、性能及应用.

第二,传统的催化剂发展仍然主要是靠试错法,简单的 DFT 理论计算已经不能满足计算和实验要求,因此通过 DFT 计算模拟真实环境来预测催化剂的构效关系将成为主流. 同时,尽管 DFT 计算成功地合理化了许多 OER 电催化剂被观察到的趋势,但它往往过度简化了现实的 OER 条件. 在描述实际的电催化条件时,应充分考虑电场、电化学双层、电催化剂缺陷、溶剂化等的影响,因此今后需要进一步的研究.

第三,结构重构可以衍生出不同于直接化学合成的独特催化剂,从而可以进一步应用于合成具有特定结构的目标材料,用于未来的各种实际应用. 最近,一些重构的催化剂已经显示出工业级电流密度<sup>[52, 67, 68]</sup>. 然而,对于催化剂在实际工业条件下的结构重构过程的研究还很缺乏,这极大地阻碍了催化剂的实际应用.

总而言之,自重构研究的最终目标是通过有效的动态跟踪和活性位点识别,在预催化剂、重构过程和真正的催化剂之间建立一个有效的相关性,然后揭示潜在的机制并合理设计高效的预催化剂. 我们相信,这一观点将激励更多的研究人员在实际反应条件下进行 OER 电催化剂的结构识别和机制研究.

## 致谢

本文工作得到国家重点研发项目(2020YFA0405800, 2017YFA0303500),国家自然科学基金(U1932201, U2032113, 22075264),中国科学院合肥大科学中心协同创新培育基金项目(2019HSC-CIP002, 2020HSC-

CIP002), 统筹推进世界一流大学和一流学科建设专项资金(YD2310002003), 安徽省高校协同创新计划(GXXT-2020-002)资助, 以及合肥国家综合科学中心能源研究院资助和中国科学院学科交叉创新团队在经济上的支持. 感谢北京光源(1W1B)、合肥光源(MCD-A 和 MCD-B) 和中国科学技术大学微纳米研究与制造中心在表征方面提供的帮助.

## 利益冲突

作者声明本文没有利益冲突.

## 作者信息



**刘崇静**, 硕士研究生, 现就读于中国科学技术大学, 导师是陈双明副研究员. 主要研究方向为纳米材料的电催化应用及机理探究.



**圣蓓蓓**, 博士研究生, 现就读于中国科学技术大学, 导师是宋礼教授. 主要研究方向为电催化剂的合成及其同步辐射表征.



**曹登丰**, 博士研究生, 现就读于中国科学技术大学, 导师是宋礼教授. 主要研究方向为电催化剂的同步辐射表征和机理研究.



**陈双明**(通讯作者), 硕士生导师, 任职于中国科学技术大学. 2009 年本科毕业于中国科学技术大学物理系, 2014 年博士毕业于中国科学技术大学国家同步辐射实验室. 2014~2016 年继续在国家同步辐射实验室

从事博士后工作, 合作导师是宋礼教授. 2017 年转为副研究员. 依托同步辐射大科学装置, 致力于 X-ray 谱学方法和原位表征技术的开发及应用. 近年来, 针对能源材料的动态储能与催化机制, 开发了多种谱学技术联用手段, 设计了多套原位同步辐射在线测试装置, 开

展了一系列创新性探索. 近 5 年来, 以第一/共同第一或通讯作者在 Nature Communications、Advanced Materials、Angewandte Chemie International Edition 等国际知名期刊上发表论文 40 多篇. 迄今为止, 共计发表 SCI 学术论文 120 余篇, 总引用 5000 余次, H 因子 40.



**宋礼**, 中国科学技术大学国家同步辐射实验室教授、博士生导师. 2006 年于中国科学院物理研究所获凝聚态物理博士学位, 师从解思深院士. 2006~2012 年在德国慕尼黑大学、美国莱斯大学和日本信州大学开展科学研究, 历任洪堡学者、博士后和副教授. 曾入选中科院百人计划、科技部中青年科技创新领军人才, 现任中国物理学会同步辐射专业委员会、中国物理学会四刊联合青年编委、Nano Research 青年编委. 长期致力于同步辐射 X-ray 技术开发及应用研究, 近 5 年以通讯作者在 Nature Energy, Advanced Materials, Energy & Environmental Science 等期刊发表 SCI 论文 80 余篇, 迄今论文总引用 23000 余次, H 因子 79, 入选科睿唯安 2019 年和 2020 年全球高被引科学家.

## 参考文献

- [1] Schlögl R. The role of chemistry in the energy challenge. *ChemSusChem*. 2010, 3(2): 209-222.
- [2] Nocera D G. Solar fuels and solar chemicals industry. *Accounts of Chemical Research*. 2017, 50(3): 616-619.
- [3] Hunter B M, Gray H B, Müller A M. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. *Chemical Reviews*. 2016, 116(22): 14120-14136.
- [4] Vukovi M. Oxygen evolution reaction on thermally treated iridium oxide films. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987, 17(4): 737-745.
- [5] Amiri M, Fallahi M, Bezaatpour A, et al. Solution processable Cu(II) macrocycle for the formation of Cu<sub>2</sub>O thin film on indium tin oxide and its application for water oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018, 122(29): 16510-16518.
- [6] Zhang J, Xia Z, Dai L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Science Advances*. 2015, 1(7): e1500564.
- [7] Lee Y, Suntivich J, May K J, et al. Synthesis and activities of rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, 3(3): 399-404.
- [8] Reier T, Oezaslan M, Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative study of nanoparticles and bulk materials. *ACS Catalysis*. 2012, 2(8): 1765-1772.
- [9] Song F, Bai L, Moysiadou A, et al. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: An application-inspired renaissance. *Journal of the American Chemical Society*. 2018, 140

- (25): 7748–7759.
- [10] Ahmed M S, Choi B, Kim Y. Development of highly Active bifunctional electrocatalyst using  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on carbon nanotubes for oxygen reduction and oxygen evolution. *Scientific Reports*. 2018, 8(1): 2543.
- [11] Liu Y, Wu J, Hackenberg K P, et al. Self-optimizing, highly surface-active layered metal dichalcogenide catalysts for hydrogen evolution. *Nature Energy*. 2017, 2(9): 17127.
- [12] Fabbri E, Nachttegaal M, Binninger T, et al. Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nano-electrocatalysts for water splitting. *Nature Materials*. 2017, 16(9): 925–931.
- [13] Cao D, Liu D, Chen S, et al. Operando X-ray spectroscopy visualizing the chameleon-like structural reconstruction on an oxygen evolution electrocatalyst. *Energy & Environmental Science*. 2021, 14(2): 906–915.
- [14] Cao L, Luo Q, Chen J, et al. Dynamic oxygen adsorption on single-atomic Ruthenium catalyst with high performance for acidic oxygen evolution reaction. *Nature Communications*. 2019, 10(1): 4849.
- [15] Zhu Y, Kuo T, Li Y, et al. Emerging dynamic structure of electrocatalysts unveiled by in situ X-ray diffraction/absorption spectroscopy. *Energy & Environmental Science*. 2021, 14(4): 1928–1958.
- [16] Cao D, Moses O A, Sheng B, et al. Anomalous self-optimization of sulfate ions for boosted oxygen evolution reaction. *Science Bulletin*. 2021, 66(6): 553–561.
- [17] Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. *Energy & Environmental Science*. 2015, 8(5): 1404–1427.
- [18] Zhu Y P, Guo C, Zheng Y, et al. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes. *Accounts of Chemical Research*. 2017, 50(4): 915–923.
- [19] Song F, Schenk K, Hu X. A nanoporous oxygen evolution catalyst synthesized by selective electrochemical etching of perovskite hydroxide  $\text{CoSn}(\text{OH})_6$  nanocubes. *Energy & Environmental Science*. 2016, 9(2): 473–477.
- [20] Nam D, Bushuyev O S, Li J, et al. Metal-organic frameworks mediate Cu coordination for selective  $\text{CO}_2$  electroreduction. *Journal of the American Chemical Society*. 2018, 140(36): 11378–11386.
- [21] Fabbri E, Abbott D F, Nachttegaal M, et al. Operando X-ray absorption spectroscopy: A powerful tool toward water splitting catalyst development. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017, 5(1): 20–26.
- [22] May K J, Carlton C E, Stoerzinger K A, et al. Influence of oxygen evolution during water oxidation on the surface of perovskite oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012, 3(22): 3264–3270.
- [23] Wygant B R, Kawashima K, Mullins C B. Catalyst or precatalyst? The effect of oxidation on transition metal carbide, pnictide, and chalcogenide oxygen evolution catalysts. *ACS Energy Letters*. 2018, 3(12): 2956–2966.
- [24] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*. 2017, 355(6321): d4998.
- [25] Jiang H, He Q, Zhang Y, et al. Structural self-reconstruction of catalysts in electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2018, 51(11): 2968–2977.
- [26] Li Y, Du X, Huang J, et al. Recent progress on surface reconstruction of earth-abundant electrocatalysts for water oxidation. *Small*. 2019, 15(35): 1901980.
- [27] Shan J, Zheng Y, Shi B, et al. Regulating electrocatalysts via surface and interface engineering for acidic water electrooxidation. *ACS Energy Letters*. 2019, 4(11): 2719–2730.
- [28] Feng C, Faheem M B, Fu J, et al. Fe-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction: progress and perspectives. *ACS Catalysis*. 2020, 10(7): 4019–4047.
- [29] Dionigi F, Strasser P. NiFe-based (Oxy) hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes. *Advanced Energy Materials*. 2016, 6(23): 1600621.
- [30] Zou S, Burke M S, Kast M G, et al. Fe (Oxy)hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis; Intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution. *Chemistry of Materials*. 2015, 27(23): 8011–8020.
- [31] Smith A M, Trotochaud L, Burke M S, et al. Contributions to activity enhancement via Fe incorporation in Ni-(oxy)hydroxide/borate catalysts for near-neutral pH oxygen evolution. *Chemical Communications*. 2015, 51(25): 5261–5263.
- [32] Xu Q, Jiang H, Duan X, et al. Fluorination-enabled reconstruction of NiFe electrocatalysts for efficient water oxidation. *Nano Letters*. 2021, 21(1): 492–499.
- [33] Wang Y, Zhu Y, Zhao S, et al. Anion etching for accessing rapid and deep self-reconstruction of precatalysts for water oxidation. *Matter*. 2020, 3(6): 2124–2137.
- [34] Gao M Y, Sun C B, Lei H, et al. Nitrate-induced and in situ electrochemical activation synthesis of oxygen deficiencies-rich nickel/nickel (oxy) hydroxide hybrid films for enhanced electrocatalytic water splitting. *Nanoscale*. 2018, 10(37): 17546–17551.
- [35] Gao M, Zheng Y, Jiang J, et al. Pyrite-Type Nanomaterials for advanced electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*. 2017, 50(9): 2194–2204.
- [36] You B, Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting. *Accounts of Chemical Research*. 2018, 51(7): 1571–1580.
- [37] Kuznetsov D A, Han B, Yu Y, et al. Tuning redox transitions via inductive effect in metal oxides and complexes, and implications in oxygen electrocatalysis. *Joule*. 2018, 2(2): 225–244.
- [38] Hu C, Ma Q, Hung S, et al. In Situ Electrochemical production of ultrathin nickel nanosheets for hydrogen evolution electrocatalysis. *Chem*. 2017, 3(1): 122–133.
- [39] Gao J, Xu C, Hung S, et al. Breaking Long-range order in iridium oxide by alkali ion for efficient water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, 141(7): 3014–3023.
- [40] Chen W, Wang H, Li Y, et al. In situ electrochemical oxidation tuning of transition metal disulfides to oxides for enhanced water oxidation. *ACS Central Science*. 2015, 1(5): 244–251.
- [41] Zuo Y, Liu Y, Li J, et al. In situ electrochemical oxidation of  $\text{Cu}_2\text{S}$  into CuO nanowires as a durable and efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction.



- Chemistry of Materials. 2019, 31(18): 7732–7743.
- [42] Selvam N C S, Lee J, Choi G H, et al. MXene supported  $\text{Co}_x\text{A}_y$  (A = OH, P, Se) electrocatalysts for overall water splitting: unveiling the role of anions in intrinsic activity and stability. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, 7(48): 27383–27393.
- [43] Chen W, Liu Y, Li Y, et al. In situ electrochemically derived nanoporous oxides from transition metal dichalcogenides for active oxygen evolution Catalysts. *Nano Letters*. 2016, 16(12): 7588–7596.
- [44] Liu X, Ni K, Wen B, et al. Deep reconstruction of nickel-based precatalysts for water oxidation catalysis. *ACS Energy Letters*. 2019, 4(11): 2585–2592.
- [45] You B, Sun Y. Hierarchically porous nickel sulfide multifunctional superstructures. *Advanced Energy Materials*. 2016, 6(7): 1502333.
- [46] Qiu Z, Tai C, Niklasson G A, et al. Direct observation of active catalyst surface phases and the effect of dynamic self-optimization in NiFe-layered double hydroxides for alkaline water splitting. *Energy & Environmental Science*. 2019, 12(2): 572–581.
- [47] Pi Y, Xu Y, Li L, et al. Selective surface reconstruction of a defective iridium-based catalyst for high-efficiency water splitting. *Advanced Functional Materials*. 2020, 30(43): 2004375.
- [48] Xu W, Cao D, Moses O A, et al. Probing self-optimization of carbon support in oxygen evolution reaction. *Nano Research*. 2021.
- [49] Sheng B, Cao D, Shou H, et al. Support induced phase engineering toward superior electrocatalyst. *Nano Research*. 2021.
- [50] Li S, Li Z, Ma R, et al. A glass-ceramic with accelerated surface reconstruction toward the efficient oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021, 60(7): 3773–3780.
- [51] Liu X, Ni K, Wen B, et al. Deep reconstruction of nickel-based precatalysts for water oxidation catalysis. *ACS Energy Letters*. 2019, 4(11): 2585–2592.
- [52] Liu X, Meng J, Ni K, et al. Complete reconstruction of hydrate pre-catalysts for ultrastable water electrolysis in industrial-concentration alkali media. *Cell Reports Physical Science*. 2020, 1(11): 100241.
- [53] Cao D, Sheng B, Qi Z, et al. Self-optimizing iron phosphorus oxide for stable hydrogen evolution at high current. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021, 298: 120559.
- [54] He W, Liberman I, Rozenberg I, et al. Electrochemically driven cation exchange enables the rational design of active  $\text{CO}_2$  reduction electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020, 59(21): 8262–8269.
- [55] Wang X T, Ouyang T, Wang L, et al. Surface reorganization on electrochemically-induced Zn-Ni-Co spinel oxides for enhanced oxygen electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020, 59(16): 6492–6499.
- [56] Li W, Li M, Hu Y, et al. Synchrotron-based X-ray absorption fine structures, X-ray diffraction, and X-ray microscopy techniques applied in the study of lithium secondary batteries. *Small Methods*. 2018, 2(8): 1700341.
- [57] Sun Z, Liu Q, Yao T, et al. X-ray absorption fine structure spectroscopy in nanomaterials. *Science China Materials*. 2015, 58(4): 313–341.
- [58] Jiang H, He Q, Li X, et al. Tracking structural self-reconstruction and Identifying true active sites toward cobalt oxychloride precatalyst of oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*. 2019, 31(8): 1805127.
- [59] Song S, Zhou J, Su X, et al. Operando X-ray spectroscopic tracking of self-reconstruction for anchored nanoparticles as high-performance electrocatalysts towards oxygen evolution. *Energy & Environmental Science*. 2018, 11(10): 2945–2953.
- [60] Xiao Z, Huang Y, Dong C, et al. Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy-rich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 2020, 142(28): 12087–12095.
- [61] Wu T, Sun S, Song J, et al. Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  with self-termination of surface reconstruction for water oxidation. *Nature Catalysis*. 2019, 2(9): 763–772.
- [62] Jiang K, Luo M, Peng M, et al. Dynamic active-site generation of atomic iridium stabilized on nanoporous metal phosphides for water oxidation. *Nature Communications*. 2020, 11(1).
- [63] Ye J, Jiang Y, Sheng T, et al. In-situ FTIR spectroscopic studies of electrocatalytic reactions and processes. *Nano Energy*. 2016, 29: 414–427.
- [64] Cheng W, Zhao X, Su H, et al. Lattice-strained metal-organic-framework arrays for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Nature Energy*. 2019, 4(2): 115–122.
- [65] Su H, Zhao X, Cheng W, et al. Hetero-N-coordinated Co single sites with high turnover frequency for efficient electrocatalytic oxygen evolution in an acidic medium. *ACS Energy Letters*. 2019, 4(8): 1816–1822.
- [66] Gong Z, Yang Y. The application of synchrotron X-ray techniques to the study of rechargeable batteries. *Journal of Energy Chemistry*. 2018, 27(6): 1566–1583.
- [67] Zhang S, Wang W, Hu F, et al. 2D  $\text{CoOOH}$  sheet-encapsulated  $\text{Ni}_2\text{P}$  into tubular arrays realizing 1000  $\text{mA cm}^{-2}$ -level-current-density hydrogen evolution Over 100 h in neutral water. *Nano-Micro Letters*. 2020, 12(1): 140.
- [68] Liu Y, Liang X, Gu L, et al. Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours. *Nature Communications*. 2018, 9(1): 2609.

## Structural self-reconstruction and synchrotron radiation characterization of oxygen evolution reaction electrocatalysts

LIU Chongjing<sup>1</sup>, SHENG Beibei<sup>1</sup>, CAO Dengfeng<sup>1,2</sup>, CHEN Shuangming<sup>1\*</sup>, SONG Li<sup>1,2</sup>

1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230031

\* Corresponding author. E-mail: csmp@ustc.edu.cn

**Abstract:** Self-reconstruction during oxygen evolution reaction (OER) process is considered to be the key to highly active catalysts, while tracking the dynamic changes of catalysts during OER process and identifying the true active sites are challenging. Synchrotron radiation characterizations can obtain the local atomic coordination environment and electron information of specific elements in materials. In particular, in-situ characterization methods can monitor the dynamic evolution of surface oxidation state and local atomic structure transformation under working conditions, which can promote the fundamental understanding of the reaction mechanism. In this review, we discuss recent advances and propose some perspectives in self-reconstruction of OER electrocatalysts, which mainly summarizes the fundamental origin of self-reconstruction behavior and the application of in-situ synchrotron radiation characterization technology to track the dynamic process of self-reconstruction process and to identify the true active sites. Finally, we put forward some challenges and prospects for the development and promotion of self-reconstruction of OER electrocatalysts, hoping to provide guidance for the rational design of advanced OER electrocatalysts.

**Keywords:** OER; electrocatalyst; structural self-reconstruction; synchrotron radiation; in situ characterizations