扫描隧道显微术应用于电极表面催化反应的研究进展

王翔^{1,2}, 蔡镇锋^{1,2}, 王栋^{1*}, 万立骏^{1*}

1. 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: wangd@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn

收稿日期: 2018-06-27; 接受日期: 2018-08-07; 网络版发表日期: 2018-11-20

国家自然科学基金(编号: 21233010, 21373236, 21127901, 21573252)资助项目

摘要 在电化学新能源领域中, 理解电催化反应的机理, 并设计高效的电催化剂是降低应用成本和促进其产业化进程的关键. 从单分子的尺度上研究电极表面的催化反应过程有助于理解催化剂在反应中的作用机制, 从而为催化机理的研究以及电催化剂的设计提供支持. 本文结合国内外近些年的研究工作, 综述了利用扫描隧道显微术研究电极表面催化剂的结构、催化活性位点的数量与分布以及催化反应的原位表征等方面的研究进展, 同时展望了领域内所面临的挑战以及未来的发展方向.

关键词 扫描隧道显微镜, 电催化剂, 电催化反应

1 引言

能量储存与转化技术的进步对解决能源环境问题有着重要的意义. 常用的储能技术可以分为物理储能(机械储能等)、电化学储能与电磁储能(超导储能等), 其中电化学储能技术^[1~3]具有环境友好、原料易得、稳定性高等优点. 利用电化学原理实现的能源转化技术(如电解水制氢^[4,5]等)以及设计出的新型化学电源(如燃料电池^[6,7]、金属-空气电池^[8,9]等)已被广泛研究. 然而, 较高的成本却限制了其进一步的商业化应用. 所以在降低成本的同时提高能量的转换效率^[10]是研究人员一直以来追求的目标. 其中, 深入理解电催化反应的机理^[11,12]是设计高效的电化学反应催化剂^[13,14]的关

键因素.

在电催化反应的研究中, 常用的模型反应包括氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)、析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)、析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)等. ORR作为燃料电池^[15,16]、金属-空气电池^[17,18]的共同阴极反应以及金属腐蚀过程^[19]的主要共轭反应, 其相关研究已经有很长的历史. 电催化HER作为氢能开发中电解水制取分子氢^[20,21]的基本模型反应, 同样被广泛关注. 对于这些反应使用较多的电催化剂是Pt基催化剂. Pt基催化剂是一类以金属Pt为代表的贵金属催化剂的总称^[22], 具有催化性能高、稳定性好、耐腐蚀等优点. 但是, 这类材料高昂的价格以及较低的产量却限制了它们的应用. 为了降

引用格式: Wang X, Cai ZF, Wang D, Wan LJ. Investigation of catalytic reactions on electrode surface by scanning tunneling microscopy. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 470–479, doi: 10.1360/N032018-00154

低成本, 研究人员开发了多种非Pt基催化剂, 包括过渡金属氧化物^[23,24]、氮化物^[25,26]、硫化物^[27,28]及复合材料^[29,30]等. 对于这些催化剂, 研究人员主要通过合理设计催化剂的成分与结构, 从而优化其催化性能, 具体包括提高催化剂的活性位点数量及电子传输能力^[31,32]、增强电化学稳定性^[33,34]等. 除此之外, 对催化剂机理以及催化反应过程的深入研究, 也是非常重要的. 在催化剂表界面上进行的电催化反应的过程与机理往往非常复杂. 以ORR为例, 其反应过程可以分为四电子途径和两电子途径^[35]. 四电子途径是指O₂直接通过一步四电子的转移步骤生成最终产物H₂O或OH⁻; 而两电子途径则是O₂先通过两电子的转移步骤, 生成中间产物H₂O₂或HO₂⁻, 中间产物再进一步被还原生成H₂O或OH⁻. 类似的, OER和HER也都有多种可能的反应途径^[36,37], 需要经过多个步骤的复杂反应过程才能完成. 反应条件中催化剂与溶液酸碱度的改变往往会使反应采取截然不同的路径进行. 基于研究体系的复杂性, 研究人员必须借助一些先进的表征手段才能实现对催化剂的结构、催化反应的过程与机理、催化剂在反应中的变化规律等方面的深入研究.

1982年, 国际商业仪器公司(IBM)的科学家们成功研制了世界上第一台扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM), 使人们能够在三维实空间内对单个原子或分子在物质表面的排列状态以及与表面电子行为有关的性质进行研究, 极大地推动了表面科学领域的发展. 由于STM具有空间分辨率高、工作环境多样化等优点, 已经被广泛应用于表面科学研究的各个领域. 其中, 能够在电解质溶液中工作的电化学STM可被用于研究金属表面或有机分子的电化学性质, 包括在特定电位下形成的表面结构以及在电催化反应中的原位变化过程等. 而对于在超高真空中工作的STM而言, 其工作环境扰动小, 因此可以观察到物质表面或吸附物种的精细结构, 便于对不同的结构进行准确的归属. 在电催化方面, 研究人员利用STM技术与其他电化学表征手段对催化剂的表面结构以及催化反应的机理进行了深入的研究. 通过这些研究, 人们更好地理解电催化剂的作用机制, 从而为高效催化剂的设计开辟了新的思路.

本文介绍了近些年利用STM及相关表征技术研究电催化剂和电极表面催化反应的有关进展, 主要包括不同类型催化剂的表面结构, 催化剂表面活性位点

的分布规律以及催化反应过程的原位表征等. 在此基础上进一步探讨了相关方向所面临的挑战以及未来的发展趋势. 通过对电催化领域中STM技术的应用进行分析与总结, 以期对催化机理的研究以及电催化剂的设计提供一定的借鉴.

2 催化剂表面结构的观察

基于STM可以从原子尺度上对催化剂进行实时原位观察的特点, 以及能够在多种环境中工作的优势, 研究人员将其应用于观察电催化剂的表面结构以及电催化反应前后催化剂形貌的演化过程.

铂作为一种重要的电催化剂, 在许多电催化反应中都有着难以替代的作用. 铂的催化活性高度依赖于其表面结构, 通过STM表征技术可以在原子尺度上对其氧化还原反应前后表面形貌和结构的变化进行直接观察. Subbaraman等^[38]利用STM技术, 并结合电化学中的循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)对Pt催化ORR前后表面形貌的变化进行了研究, 他们通过观察反应过程中Pt表面吸附的金属氢氧化物团簇在不同条件下的区别揭示了催化剂在碱性环境中活性变化的内在因素. Jacobse等^[39]同样利用STM技术与循环伏安法, 对经过反复氧化和还原循环后Pt(111)表面结构的演变以及与电化学信号的关系进行了研究. 他们发现在连续的氧化还原反应过程中, Pt(111)表面的粗糙度会逐渐增加, 生成大量的岛状结构, 而不同阶段的表面结构对电化学信号的贡献是有所区别的. 如图1(a)所示, 经过清洗和退火处理后的Pt(111)表面整体上比较平整, 可以看到有极少量的岛状结构存在. 而在经历了8圈CV重复扫描后(图1(b)), 表面上的岛状结构明显增多, 在这个过程中岛状结构的生长以横向尺寸的增加为主, 高度并没有明显的变化; 在持续扫描31圈后(图1(c)), 表面基本被生成的岛状结构所覆盖; 而在扫描170圈后(图1(d)), 岛状结构仍然在持续生长, 此时的生长模式以高度的增加为主. 他们将前期以横向生长为主的阶段称为“成核与早期生长”阶段, 而将后期以纵向生长为主的阶段称为“后期生长”阶段. 实验发现, 在成核与早期生长阶段, STM中观察到的表面粗糙度的增加并不会引起CV中的电化学信号强度的变化, 这说明这些新增加的台阶位点对电化学信号没有贡献. 而在后期生长阶段, 表面粗糙度的变化与电化学信号强

图 1 经过不同圈数的CV扫描后得到的Pt(111)表面的STM图像, 扫描圈数: (a) 初始; (b) 8圈; (c) 31圈; (d) 170圈; 扫描范围: 230 nm×230 nm (网络版彩图)

Figure 1 STM images of Pt(111) surface after different numbers of CV cycles. Numbers of cycles: (a) initial; (b) 8; (c) 31; (d) 170. Scan size: 230 nm×230 nm (color online).

度成线性相关. 因此可以认为在这个阶段中新生成的台阶位点对电化学信号有着显著的贡献.

除Pt基催化剂外, 过渡金属卟啉与酞菁类分子也是非常重要的一类电催化剂^[40,41]. 在不同的外界条件

下, 它们吸附于基底表面所形成的组装结构也截然不同^[42], 而电催化剂的电催化活性又与其组装结构存在联系. 因此, 观察催化剂分子在表面形成的不同组装结构并研究其催化活性就变得尤为重要. Sedona等^[43]利用超高真空下的STM技术对铁酞菁(FePc)分子在Ag(110)表面形成的多种组装结构进行了直接观察, 同时通过不同气氛下的实验验证了处于不同组装结构下的分子在ORR反应中与O₂结合能力的差异. 如图2所示, 在表面分子覆盖度较低的条件下, FePc可以在表面形成一种低密度的组装结构(图2(a)), 称为R1/R2-LD; 而在表面覆盖度增加之后, 这种低密度的组装结构会转化为一种密度更高的排列方式, 称为O-HD (图2(e)). 从STM图像中可以看出, 对于R1/R2-LD结构, 在无氧条件下FePc分子均处于高对比度状态(图2(a)); 而在通入一定氧气后, 分子则分别处于高低两种不同对比度的状态中(图2(b)). 通过密度泛函理论(density functional theory)的计算, 他们将通入氧气后形成的低对比度状态归属为O₂进入FePc下方, 与基底和分子三者共同作用的结果. 在对样品进行退火处理除去氧气后, 分子又恢复了高对比度的状态(图2(c)). 通过观察FePc分子在不同状态下的高分辨STM图像(图2(d))可以清楚地看出其不同对比度的区别. 而对于另外一种组装结构O-HD而言, 在加入氧气前后, FePc分子的对

图 2 FePc分子在Ag(110)表面形成的R1/R2-LD结构的STM图像. (a) 直接吸附; (b) 氧气氛围; (c) 退火后; (d) FePc分子的高分辨STM图像. FePc分子在Ag(110)表面形成的O-HD结构的STM图像; (e) 直接吸附; (f) 氧气氛围; 扫描范围: 30 nm×30 nm (网络版彩图)

Figure 2 STM images of R1/R2-LD FePc/Ag(110). (a) As-deposited; (b) oxygen-dosed; (c) annealed; (d) high-resolution STM images of FePc molecules. STM images of O-HD FePc/Ag(110): (e) as-deposited; (f) oxygen-dosed. Scan size: 30 nm×30 nm (color online).

比度没有明显变化(图2(e, f)). 这说明在表面形成O-HD结构的分子与氧气结合的能力要远逊于R1/R2-LD结构, 因此对于催化ORR而言, R1/R2-LD结构无疑具有更高的活性.

在现有电催化剂的基础之上根据其特点设计新型的复合催化剂是研究人员一直非常关注的方向^[44,45], STM技术也被应用于新型复合催化剂的结构表征之中. Wurster等^[46]设计了一种基于过渡金属卟啉的双金属异质催化剂, 并将其应用于催化OER反应. 研究发现, 与普通的单组分过渡金属卟啉相比, 复合催化剂催化OER的活性有着明显的提升. 如图3(a)所示, 具有吡啶基团取代的卟啉分子为第二种金属的引入提供了良好的配位环境, 通过配位键的连接可以在表面构筑大面积有序的二维组装结构, 同时他们认为这种连接方式可能有助于两种金属之间发生电子的协同作用, 从而对催化活性的提高起到一定的促进作用. 从图3(b)中可以看出, 分子间配位金属的引入改变了卟啉分子原有的密排方式, 在表面形成了如预期的四方网格

图 3 (a) 5,10,15,20-四-(4-吡啶基)金属卟啉的结构模型以及双金属催化剂的大范围组装结构模型; (b) CoTPyP-Co催化剂在Au(111)表面形成的组装单层的STM图像; 内图: CoTPyP-Fe催化剂的高分辨图像; (c) CoTPyP-Co催化剂在经过催化OER后的STM图像 (网络版彩图)

Figure 3 (a) Chemical structure of metal-5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphyrine (M¹-TPyP), and model of the extended bimetallic catalyst. (b) STM image of monolayer of the CoTPyP-Co catalyst on Au(111). Inset: High-resolution image of CoTPyP-Fe. (c) STM image of CoTPyP-Co active catalyst after OER (color online).

状结构. 图3(c)是经过电催化反应后基底表面的STM图像, 可以看出部分组装结构已被破坏, 但图中较高对比度的部分是在反应中得以保存的催化活性区域. 结合X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)的表征可以证实催化活性中心在反应前后保持稳定.

3 催化剂表面活性位点的分辨

在异相催化中, 催化剂表面活性位点的数量、分布和电子状态直接影响着催化剂与反应物及反应中间体的结合, 从而决定了催化剂的性能. 活性位点的分布与催化剂的表面结构和形貌特征又是息息相关的, 因此STM技术就成为一种从分子水平上研究催化剂表面活性位点的数量与分布规律的重要手段.

基于STM技术对催化剂表面形貌的有力表征, 再结合其他电化学技术, 就可以判断催化剂的活性位点在其表面的分布规律. Jaramillo等^[47]在Au(111)表面上制备了不同尺寸的二硫化钼纳米颗粒, 并研究了MoS₂催化HER的活性位点在其表面的分布情况. 随着样品在硫化氢气氛中退火时间的延长, MoS₂的尺寸逐渐增加, 表面覆盖度也在变大, 图4(a, b)分别是低覆盖度和

图 4 MoS₂纳米颗粒在Au(111)表面上的STM图像. (a) 低覆盖度; (b) 高覆盖度; (c) 原子级分辨率; (d) 不同的MoS₂样品以及空白样品的极化曲线; (e) 交换电流密度与MoS₂边缘长度关系图. 扫描范围: (a, b) 47 nm×47 nm; (c) 6 nm×6 nm (网络版彩图)

Figure 4 STM images of MoS₂ nanoparticles on Au(111). (a) Low coverage; (b) high coverage; (c) atomically resolved. (d) Polarization curves for different MoS₂ samples as well as a blank sample. (e) Plot of exchange current density versus MoS₂ edge length. Scan size: (a, b) 47 nm×47 nm; (c) 6 nm×6 nm (color online).

高覆盖度条件下 MoS_2 纳米颗粒在 $\text{Au}(111)$ 表面的STM图像。通过比较不同尺寸的样品在析氢电位下的电流密度大小就可以得知其催化活性的高低(图4(d))。他们将不同样品的交换电流密度分别对 MoS_2 颗粒的表面积与边缘长度作图,发现电流密度与 MoS_2 颗粒的边缘长度呈线性关系(图4(e)),而与表面积无明显关系。这说明具有催化HER活性的 MoS_2 主要分布在纳米颗粒的边缘部分而非中心区域,他们将这种分布规律归因于边缘部分的台阶结构更容易吸附活性氢,因而具有更高的催化活性。

STM技术可以用于直接观察活性位点在催化剂表面的分布。Pfisterer等^[48]利用STM成像过程中隧穿电流噪音信号的变化,直接观察并分辨了催化剂的表面活性位点,并区分出不同活性位点对整体催化活性的

贡献。其原理如图5(a, b)所示,他们通过基底电位的调控使得电催化反应在催化剂表面进行,当STM针尖在反应程度较弱的表面进行扫描时,其检测到的电流比较稳定,变化较小,统计分布也较为集中;反之当扫描至反应较为激烈的表面处时,由于反应所导致的针尖与基底之间的隧道势垒不断变化,其检测到的隧道电流也随之变化,会产生相对较高的电流噪音信号,因此统计分布的范围也比较宽,通过比较不同位置电流噪音信号的大小就可以得知相应区域催化活性的高低。为验证方法的可靠性,他们选取了不同类型的反应体系进行了尝试。图5(c)是 $\text{Pt}(111)$ 表面催化HER的电流噪音图,可以看出,发生反应的红色区域的电流噪音明显高于未发生反应蓝色区域。同时,台阶处的噪音强度和密度也显著高于平台区域,这说明对整体催化活性

图5 (a, b) 电流噪音技术示意图; (c) $\text{Pt}(111)$ 表面在0.1 M HClO_4 溶液中的线扫描STM图像; (d) $\text{Pt}(111)$ 电极在ORR条件下的线扫描STM图像; (e) Pt表面的电流噪音统计直方图(网络版彩图)

Figure 5 (a, b) A scheme of tunneling current noises analysis technique. (c) STM line scans obtained over a $\text{Pt}(111)$ surface in 0.1 M HClO_4 . (d) STM line scans at the surface of a $\text{Pt}(111)$ electrode under ORR conditions. (e) Histograms characterizing the tunneling-current noise over the surface of Pt (color online).

贡献较多的位点主要分布在表面上的台阶区域, 这与我们的一般认知和理论模拟的结果是吻合的. 但溶液中的HER进行较快, 反应物浓度也比较高, 为了进一步推广方法的普适性, 他们又利用同样的方法对动力学比较慢同时底物浓度较小的ORR进行了尝试. 如图5(d)所示, 在Pt(111)表面平面交汇处的台阶上, 噪音信号的强度要远高于其他区域, 这说明Pt对ORR的催化活性同样主要来源于台阶位点的贡献. 同时, 在反应进行的过程中, 可以观察到噪音电流的分布基本不随时间变化(图5(e)), 这说明该方法在一定时间内具有比较好的稳定性. 需要指出, 由于该方法所检测的噪音电流数值较小, 所以文中讨论并排除了环境中其他易产生干扰的电流对实验结果的影响. 将电流噪音分析技术应用于更加接近实际情况的复杂催化体系中还面临着一定的挑战. 首先, 如何选取具有明确结构的模型催化剂从而使其提供的信息与电催化过程直接关联是非常重要的难题. 另外, 从电流噪音分析技术本身的特点而言, 其空间分辨率的进一步提高也极具挑战性.

4 催化反应过程的原位研究

对电催化反应进行原位实时的观察与表征是研究人员一直以来追求的目标, STM技术的出现提供了一种在单分子尺度上原位研究反应过程与机理的手段. 通过不同条件下STM的原位成像, 可以直接观察到催化剂分子在反应过程中的变化, 再结合理论模拟等方法就可以对反应中间产物与反应机理进行合理的判断.

Yoshimoto等^[49]利用成像过程中控制基底电位的方法调控ORR的进行与停止, 并观察到了催化剂分子在反应开启前后的变化. 他们选取了具有催化ORR活性的八乙基铁卟啉(FeOEP)分子, 并利用电化学STM进行了原位的变电位实验. 实验结果表明, 当ORR发生时, FeOEP分子有序的组装结构会转变为无序结构, 他们认为这是由于在发生反应的状态下分子在表面的活动性有所变化, 反映在成像上所体现出来的结果. 当ORR停止时, FeOEP分子在表面又重新形成了有序结构, 这说明其表面结构的变化是可逆的. 他们对这种表面结构的转变进行了解释, 认为无序结构的生成对应于中间产物进一步转化的过程.

在电催化反应进行的过程中, 随着电位的变化, 催化剂首先与底物结合, 然后发生反应生成产物. 其中, 催化剂与底物的结合与解离过程以及生成的复合物结构都直接影响着催化剂的效率与催化反应的进行. 所以研究人员尝试了利用STM技术对催化剂与底物的结合以及后续的反应过程进行原位的研究.

Gu等^[50]利用电化学STM对铁酞菁(FePc)分子在不同气氛下的对比度差异进行了研究, 并原位观察到FePc在与O₂结合以及ORR发生前后对比度的变化, 同时结合DFT模拟对不同对比度的物种进行了归属. 他们分别在氧气、空气与惰性气体饱和的电解液中对FePc分子进行成像, 发现其中呈现高对比度的物种的比例呈逐渐下降趋势, 同时结合其他文献的报道推测出高对比度的物种可能是FePc与O₂结合形成的FePc-O₂复合结构. 为原位观察FePc-O₂复合物在ORR前后的变化, 他们又根据CV确定的ORR进行的电位范围(图6(a))在O₂饱和的电解液中进行原位的变电位实验. 从图6(b, c)中可以看出, 在未发生反应的电位(350 mV)下, FePc分子主要以高对比度的复合物形式存在, 而当电位降至可以发生反应处时(50 mV), 分子的对比度明显降低, 这可能是由于O₂在催化剂上发生还原反应后产物与催化剂分子解离所导致的. 当电位恢复至350 mV时, 分子又转变为高对比度状态, 这说明FePc与FePc-O₂复合物之间的转变是可逆的. 通过对不同电位下同一位置的截面高度曲线进行分析(图6(e, f))可以清楚地看出两个不同物种的高度差异及其变化规律. 利用DFT对不同对比度的两个物种进行理论模拟, 结果表明FePc-O₂复合物的电子云态密度(图6(d, g))要高于FePc分子, 这也与实验中观察到的高低对比度的差异完全匹配. 由于STM图像是样品表面高度与电子云态密度的综合反映, 所以观察图像中分子的对比度变化就可以了解关于反应物转化与反应进行的相关信息, 这种方法已经被广泛应用于电极表面催化反应的研究中.

Cai等^[51]同样利用原位观察分子对比度变化的方法研究了四苯基钴卟啉(CoTPP)分子催化ORR的过程. 在O₂饱和的电解液中进行的原位实验(图7(a~c))可以观察到CoTPP分子的对比度随电位的降低有着明显的由亮变暗的过程, 而在N₂饱和的电解液中(图7(d~f))就观察不到类似的现象, 分子始终处于低对比度的状态. 这说明处于高对比度状态的分子是与O₂结合形成了

图 6 (a) Au(111)电极(黑线)与FePc修饰的Au(111)电极(蓝线)在O₂饱和的0.1 M HClO₄溶液中的循环伏安曲线; (b, c) FePc分子在O₂饱和的0.1 M HClO₄溶液中不同电位下的STM图像; (e, f)为(b, c)图中白色虚线处对应的截面高度曲线图; FePc-O₂复合物的电子云态密度分布图: (d) 俯视图; (g) 侧视图(网络版彩图)

Figure 6 (a) Cyclic voltammograms of bare (black line) and FePc-modified (blue line) Au(111) electrodes in 0.1 M HClO₄ saturated by oxygen. (b, c) Sequential STM images of the FePc monolayer on Au(111) in 0.1 M HClO₄ saturated by oxygen at different potentials. (e, f) Cross-section profiles along the white dotted line in (b, c). Electron density distributions of FePc-O₂: (d) top view and (g) side view (color online).

图 7 (a~c) CoTPP分子在O₂饱和的0.1 M HClO₄溶液中不同电位下的STM图像; (d~f) CoTPP分子在N₂饱和的0.1 M HClO₄溶液中不同电位下的STM图像(网络版彩图)

Figure 7 (a~c) Sequential STM images of the CoTPP monolayer on Au(111) in 0.1 M HClO₄ saturated by oxygen at different potential. (d~f) Sequential STM images of the CoTPP monolayer on Au(111) in 0.1 M HClO₄ saturated by nitrogen at different potential (color online).

复合物, 这也是反应发生的先决步骤, 随着还原反应的完成, 复合物解离, 分子继而转入低对比度状态. 同时他们还发现, 在未发生反应时, 分子的对比度同样可以在一定时间内自由转变, 这说明O₂与CoTPP分子的结合并不是很强, 这也是作为高效催化剂而言必不可少的条件之一.

5 结论与展望

利用具有高空间分辨率的表面表征技术与其他电化学表征手段结合研究电极表面催化反应的过程与机理, 有助于研究人员从分子和纳米尺度上深入理解电催化剂对不同反应的作用机制. 目前, 研究人员已经利用STM技术对催化剂的表面结构、活性位点的数量与分布以及催化反应的原位表征等方面进行了深入的研究. 这些研究将有助于了解催化剂在反应中的形貌变化、不同组装结构的催化活性以及催化剂的构效关系等信息. 除此之外, 还可以利用其他的表面分析技术(如X射线近边吸收谱^[52]、原子力显微镜^[53]等)对电极表面催化反应的很多方面进行研究, 囿于篇幅, 在此不一一详述.

STM技术自发明以来, 已被广泛应用于研究各种类型的表面催化反应, 并取得了一系列研究成果. 但同时, STM技术应用于电极表面催化反应的研究仍然

面临着以下3个方面的挑战. (1) 由于目前电化学反应催化剂的设计正逐渐朝着实用化、多元化、复杂化的方向发展, 所研究的催化反应类型也日益增加, 而电极表面的化学环境又比较复杂, 所以如何寻找合适的模型体系, 从而使通过STM得到的信息更好地与实际反应体系进行关联就显得尤为重要. (2) 对于STM技术自身而言, 更加强调其可以在接近实际反应条件的环境下工作. 这方面的发展可以帮助研究人员更好地从多种角度对反应体系进行研究. 例如, 利用超快扫描STM^[54]研究催化反应的动力学以及通过多种技术区分催化剂表面单原子活性位点等. (3) STM与其他研究

手段的结合也是非常重要的发展方向. 对于目前的STM技术而言, 只能从图像和扫描隧道谱的角度上对催化体系进行表征. 而通过光谱等技术可以得到有关反应体系的化学信息, 因此可以将STM与多种原位表征技术(如电化学光谱^[55]、质谱^[56]等)联用, 从而更好地研究电催化反应进行的过程. 另外, STM技术同样可以与理论研究方法结合, 从而实现某些催化反应参量的定量化表征. 利用STM技术研究电极表面催化反应还存在着一些挑战, 但随着研究的进一步深入和技术的发展, STM技术将在电催化反应机理的研究中起到更加重要的作用.

参考文献

- 1 Yang Y, Fei H, Ruan G, Tour JM. *Adv Mater*, 2015, 27: 3175–3180
- 2 Wu J, Yang H. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1848–1857
- 3 Wang C, Li H, Zhao J, Zhu Y, Yuan WZ, Zhang Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 13230–13237
- 4 Yan X, Tian L, He M, Chen X. *Nano Lett*, 2015, 15: 6015–6021
- 5 Wang J, Zhong H, Wang Z, Meng F, Zhang X. *ACS Nano*, 2016, 10: 2342–2348
- 6 Vigier F, Coutanceau C, Perrard A, Belgsir EM, Lamy C. *J Appl Electrochem*, 2004, 34: 439–446
- 7 Wang XX, Cullen DA, Pan YT, Hwang S, Wang M, Feng Z, Wang J, Engelhard MH, Zhang H, He Y, Shao Y, Su D, More KL, Spendelow JS, Wu G. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706758
- 8 Wang L, Pan J, Zhang Y, Cheng X, Liu L, Peng H. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704378
- 9 Jia X, Wang C, Zhao C, Ge Y, Wallace GG. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1454–1462
- 10 Steele BCH, Heinzel A. *Nature*, 2001, 414: 345–352
- 11 Virca CN, Lohmolder JR, Tsang JB, Davis MM, McCormick TM. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 3057–3065
- 12 Jiang H, Hou Z, Luo Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15617–15621
- 13 Lin CY, Zhang D, Zhao Z, Xia Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703646
- 14 Vigil JA, Lambert TN, Duay J, Delker CJ, Beechem TE, Swartzentruber BS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 2040–2050
- 15 Chandran P, Ghosh A, Ramaprabhu S. *Sci Rep*, 2018, 8: 3591
- 16 Sui S, Wang X, Zhou X, Su Y, Riffat S, Liu C. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 1808–1825
- 17 Duan D, You X, Ren W, Wei H, Liu H, Liu S. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 10847–10855
- 18 Sharon D, Etacheri V, Garsuch A, Afri M, Frimer AA, Aurbach D. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 127–131
- 19 Tan XH, Wang L, Zahiri B, Kohandehghan A, Karpuzov D, Lotfabad EM, Li Z, Eikerling MH, Mitlin D. *ChemSusChem*, 2015, 8: 361–376
- 20 Ye G, Gong Y, Lin J, Li B, He Y, Pantelides ST, Zhou W, Vajtai R, Ajayan PM. *Nano Lett*, 2016, 16: 1097–1103
- 21 Tavakkoli M, Kallio T, Reynaud O, Nasibulin AG, Johans C, Sainio J, Jiang H, Kauppinen EI, Laasonen K. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 4535–4538
- 22 Zhang L, Li N, Gao F, Hou L, Xu Z. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11326–11329
- 23 Liang Y, Li Y, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. *Nat Mater*, 2011, 10: 780–786
- 24 Ota K, Ohgi Y, Nam KD, Matsuzawa K, Mitsushima S, Ishihara A. *J Power Sources*, 2011, 196: 5256–5263
- 25 Zhong H, Zhang H, Liu G, Liang Y, Hu J, Yi B. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 707–712
- 26 Cao B, Veith GM, Diaz RE, Liu J, Stach EA, Adzic RR, Khalifah PG. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10753–10757
- 27 Wang H, Liang Y, Li Y, Dai H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10969–10972
- 28 Sidik RA, Anderson AB. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 936–941

- 29 Joo SH, Choi SJ, Oh I, Kwak J, Liu Z, Terasaki O, Ryoo R. *Nature*, 2001, 412: 169–172
- 30 Roche I, Chaînet E, Chatenet M, Vondrák J. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1434–1443
- 31 Oh T, Kim M, Park D, Kim J. *Appl Surf Sci*, 2018, 440: 627–636
- 32 Chen X, Chang J, Yan H, Xia D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 28912–28916
- 33 Sasaki K, Naohara H, Choi YM, Cai Y, Chen WF, Liu P, Adzic RR. *Nat Commun*, 2012, 3: 1115
- 34 Hwang SJ, Yoo SJ, Jeon TY, Lee KS, Lim TH, Sung YE, Kim SK. *Chem Commun*, 2010, 46: 8401–8403
- 35 Sun S, Jiang N, Xia D. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 9511–9517
- 36 Liu B, Zhang L, Xiong W, Ma M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6725–6729
- 37 Liang J, Du X, Gibson C, Du XW, Qiao SZ. *Adv Mater*, 2013, 25: 6226–6231
- 38 Subbaraman R, Danilovic N, Lopes PP, Tripkovic D, Strmcnik D, Stamenkovic VR, Markovic NM. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 22231–22237
- 39 Jacobse L, Huang YF, Koper MTM, Rost MJ. *Nat Mater*, 2018, 17: 277–282
- 40 Hu XM, Salmi Z, Lillethorup M, Pedersen EB, Robert M, Pedersen SU, Skrydstrup T, Daasbjerg K. *Chem Commun*, 2016, 52: 5864–5867
- 41 Morlanés N, Takanabe K, Rodionov V. *ACS Catal*, 2016, 6: 3092–3095
- 42 Hipps KW, Mazur U. *Langmuir*, 2018, 34: 3–17
- 43 Sedona F, Di Marino M, Forrer D, Vittadini A, Casarin M, Cossaro A, Floreano L, Verdini A, Sami M. *Nat Mater*, 2012, 11: 970–977
- 44 Duarte MFP, Rocha IM, Figueiredo JL, Freire C, Pereira MFR. *Catal Today*, 2018, 301: 17–24
- 45 Liu W, Du K, Liu L, Zhang J, Zhu Z, Shao Y, Li M. *Nano Energy*, 2017, 38: 576–584
- 46 Wurster B, Grumelli D, Hötger D, Gutzler R, Kern K. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3623–3626
- 47 Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Hørch S, Chorkendorff I. *Science*, 2007, 317: 100–102
- 48 Pfisterer JHK, Liang Y, Schneider O, Bandarenka AS. *Nature*, 2017, 549: 74–77
- 49 Yoshimoto S, Tada A, Itaya K. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5171–5174
- 50 Gu JY, Cai ZF, Wang D, Wan LJ. *ACS Nano*, 2016, 10: 8746–8750
- 51 Cai ZF, Wang X, Wang D, Wan LJ. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 2048–2051
- 52 Ramaswamy N, Tylus U, Jia Q, Mukerjee S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15443–15449
- 53 Sheng ZH, Gao HL, Bao WJ, Wang FB, Xia XH. *J Mater Chem*, 2011, 22: 390–395
- 54 Patera LL, Bianchini F, Africh C, Dri C, Soldano G, Mariscal MM, Peressi M, Comelli G. *Science*, 2018, 359: 1243–1246
- 55 Hoshi N, Kuroda M, Ogawa T, Koga O, Hori Y. *Langmuir*, 2004, 20: 5066–5070
- 56 Pei J, Zhou X, Wang X, Huang G. *Anal Chem*, 2015, 87: 2727–2733

Investigation of catalytic reactions on electrode surface by scanning tunneling microscopy

Xiang Wang^{1,2}, Zhen-Feng Cai^{1,2}, Dong Wang^{1*}, Li-Jun Wan^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: wangd@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn)

Abstract: Understanding the mechanisms of electrocatalytic reactions is essential for development of lower cost, high-efficiency electrocatalysts for electrochemical energy conversion technology. The investigation of structures and reactions of electrocatalysts at electrode surfaces with a single molecular scale resolution benefits mechanism studies as well as catalysts development. This review summarizes recent studies on investigating the structure of electrocatalysts, distribution of catalytic active sites, and *in-situ* monitoring of electrocatalytic processes in reactions by scanning tunneling microscope. The challenge and future development in the field are also outlined.

Keywords: scanning tunneling microscope, electrocatalyst, electrocatalytic reaction

doi: [10.1360/N032018-00154](https://doi.org/10.1360/N032018-00154)