
电化学合成过氧化氢过程中碳边缘结构的贡献值

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18142.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

电化学合成过氧化氢过程中碳边缘结构的贡献值。2022年4月28日，中国科学院福建物质结构研究所林扬明团队在Matter期刊上发表了一篇题为Disclosing the natures of carbon edges with gradient nanocarbons for electrochemical hydrogen peroxide production的新研究。

课题组通过引入梯度式纳米碳基分子，揭示了碳材料边缘结构（无杂原子）在电化学合成H₂O₂过程中的真实贡献值，构建了边缘结构与电合成H₂O₂性能之间的二维精准构效关系，监测识别了关键中间产物及其时间分辨反应动力学行为。论文唯一通讯作者是林扬明。

利用两电子途径，实现电催化氧气还原反应（ORR）是目前合成过氧化氢（H₂O₂）的绿色新方法。经过多年的报道，掺杂型碳材料在H₂O₂电合成中已被证实具有较好的潜在应用，通过各种实验表征和理论计算表明碳材料边缘的杂原子（如O原子）是主要的活性位点。考虑到碳材料表面的复杂性，例如碳材料边缘往往吸附着不同的杂原子，因此对于单独的碳材料边缘（无杂原子）在电催化合成H₂O₂过程中的真实贡献一直缺乏实验证明。

近日，中国科学院福建物质结构研究所林扬明研究员团队利用具有明确拓扑边缘和不同尺寸的梯度纳米碳（PAHs）作为模型催化剂，尝试在分子水平上研究不同边缘结构的特定功能。通过使用梯度式PAHs模型纳米碳来揭示常见扶手形和锯齿形边缘的固有性质，实验观察电化学产生H₂O₂过程中碳边缘发生的关键中间体的动态行为，为研究其他电催化反应带来了新的契机。

二维精准构效关系的建立。通过实验证明了扶手形和锯齿形边缘对H₂O₂合成都具有积极的作用，其选择性达到~90%，并具有相似的起始电位，通过精确控制PAHs的纬向和纵向延伸，在分子水平上建立了扶手形或锯齿形边缘的大小/数量/面积与活性之间的构效关系。与此同时，通过有效分散梯度模型纳米碳分子，其质量活性接近5500A/g。通过搭建micro-flow cell也发现碳分子具有较好的实用价值。

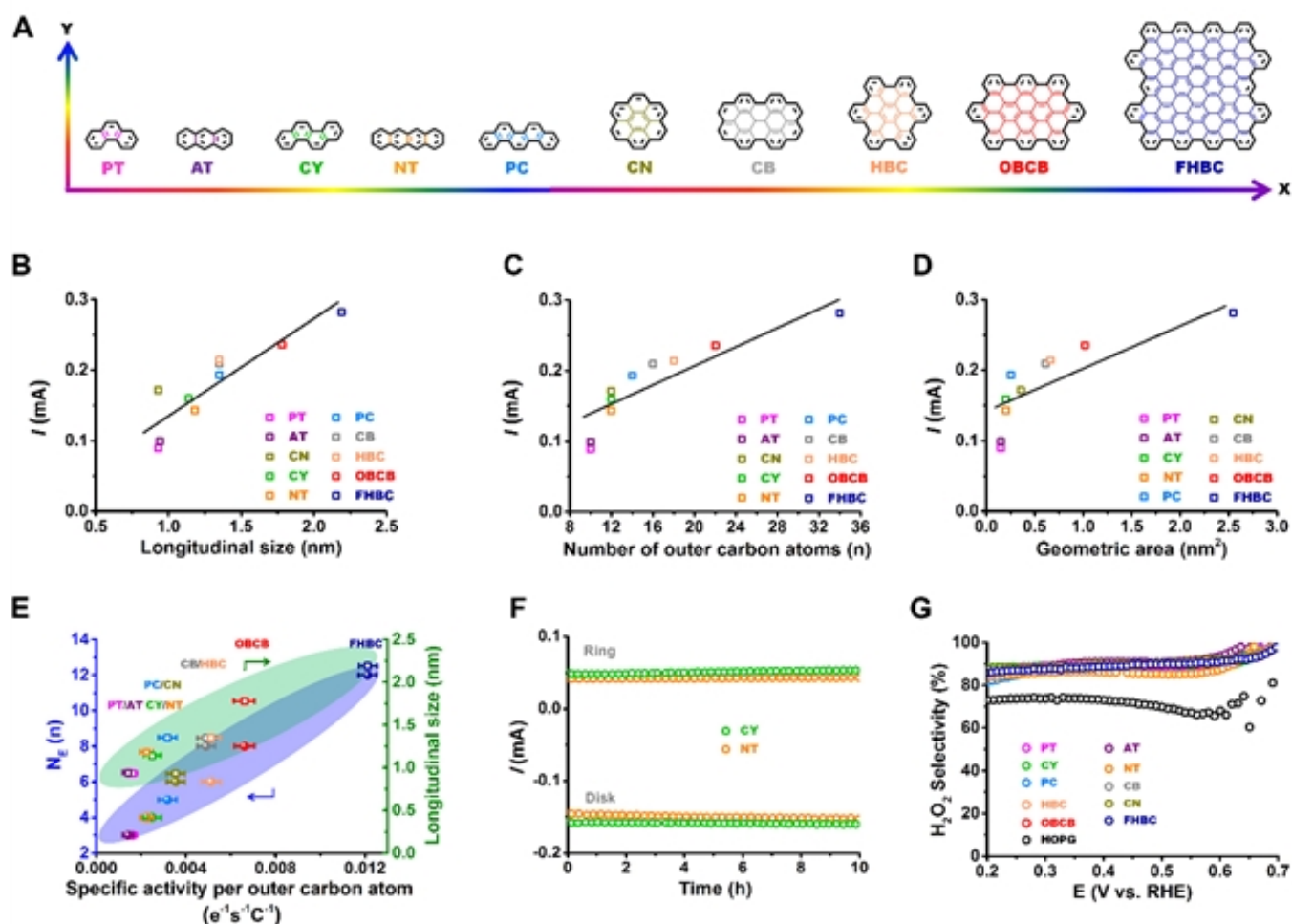


图1：PAHs模型催化剂的构效关系及电化学性能。

活性中间物种的监测与反应动力学研究。利用时间分辨红外光谱、同位素标记和模拟计算监测关键中间产物 $\text{O}_2(\text{ads})$ 和超氧阴离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的动态演化过程和动力学行为，详细讨论了扶手形和锯齿形碳结构上 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的峰位归属，即 1163 cm^{-1} 和 1206 cm^{-1} 分别属于扶手形和锯齿形碳结构上的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。实验角度证明 $\text{O}_2(\text{ads})$ 形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ （即 $\text{O}_2(\text{ads}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ ）是可能的决速步骤。时间分辨结果发现在不同的碳边缘结构中， $\text{O}_2(\text{ads})$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 分别在最初的 7.3 s ~ 10 s 呈现陡增趋势，并在 10 s ~ 13.3 s 达到平衡。但是，锯齿形碳结构上 $\text{O}_2(\text{ads})$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 物种达到动态平衡的时间更短。

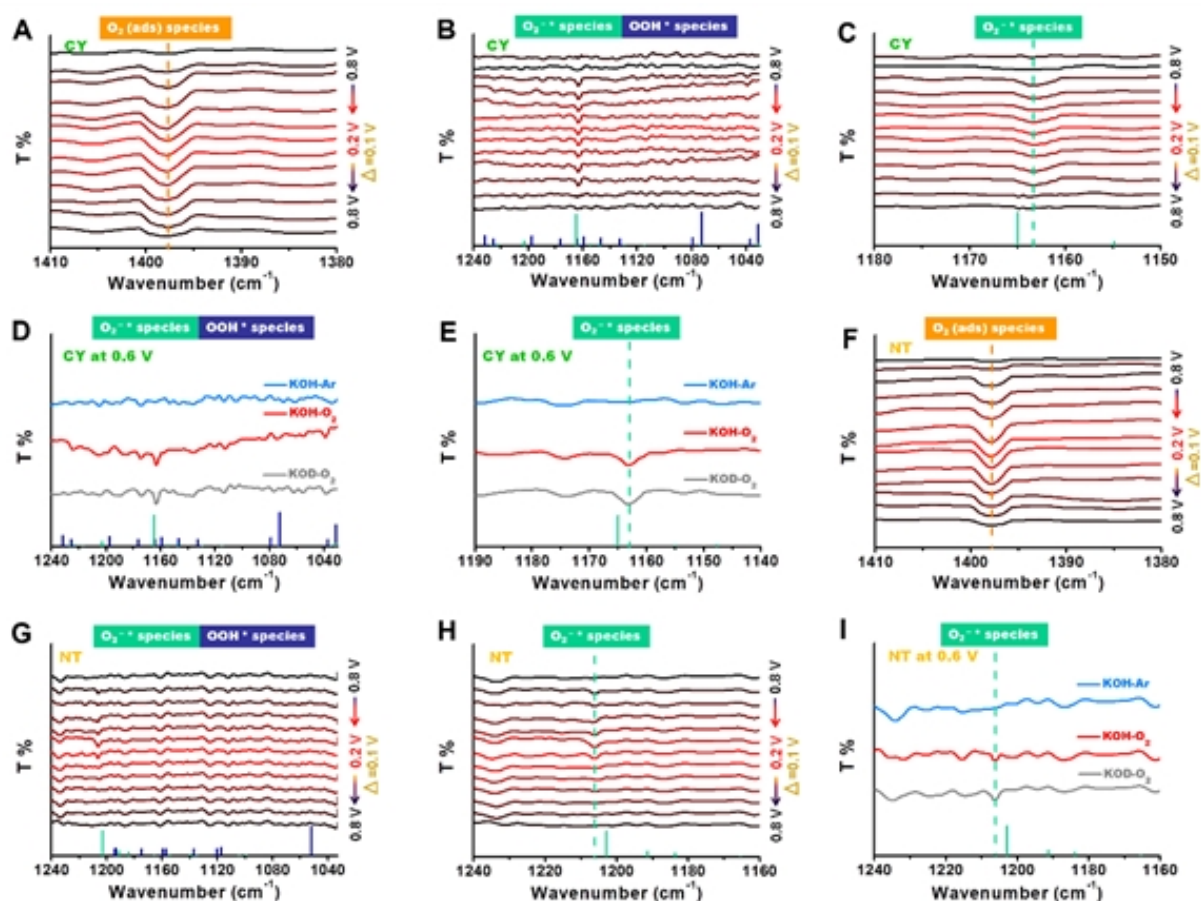


图2：中间产物在不同边缘结构PHAs上的原位红外光谱、同位素标记和模拟计算研究。

图3：O₂(ads)和超氧阴离子O₂^{-•}的时间分辨原位红外光谱。

总之，该研究描述了一种纳米级别PHAs作为模型碳催化剂，进而对碳基电催化反应机制进行研究的有效策略。该方法为揭示扶手形和锯齿形边缘在H₂O₂合成中的真实贡献值提供了实验依据，并且首次通过实验观察到碳边缘在电化学生成H₂O₂过程中关键中间体的实时演变以及反应动态行为，从而为研究其它碳基电催化反应提供了有效的参考。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.010>

作者：林扬明等 来源：《物质》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发