

HF5000 在大连化学物理研究所系列分享之一

电镜圈熟悉日立的小伙伴们都知道日立高新公司推出了一款球差校正透射电镜 HF5000, 特点在于简单又稳定高效的气氛原位功能和原子分辨率的二次电子表面像, 并且 2018 年的时候与大化所合作在那安装了一台, 这一年半的时间为所内所外多个研究单位做了很多的气氛环境原位实验, 但究竟获得了哪些成果呢? 经过这段时间的积累酝酿, 多篇重量级的成果已经在途, 即将派送啦!



今天我们就带来系列分享之一, 近日由张涛院士课题组在 Nature Communications 上发表的关于高热稳定单原子催化剂制备方法的文章。

ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14984-9>

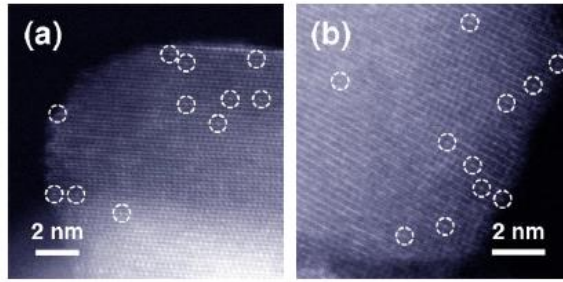
OPEN

Check for updates

Strong metal-support interaction promoted scalable production of thermally stable single-atom catalysts

Kaipeng Liu^{1,2,9}, Xintian Zhao^{3,9}, Guoqing Ren^{1,2}, Tao Yang³, Yujing Ren^{1,2}, Adam Fraser Lee⁴, Yang Su¹, Xiaoli Pan¹, Jingcai Zhang¹, Zhiqiang Chen¹, Jingyi Yang^{1,2}, Xiaoyan Liu¹, Tong Zhou⁵, Wei Xi⁵, Jun Luo⁵, Chaobin Zeng⁶, Hiroaki Matsumoto⁶, Wei Liu⁷, Qike Jiang⁷, Karen Wilson⁴, Aiqin Wang^{1,7}, Botao Qiao^{1,8}, Weizhen Li^{1,8} & Tao Zhang^{1,2,7}

单原子催化剂已被证明在大量的多相反应中具有优异的催化性能, 然而制备热稳定的单原子催化剂的方法, 尤其是采用简单并可规模化应用的方法仍然是一项巨大的挑战。论文作者选取几百纳米大小的商业 RuO₂ 粉末作为 Ru 源, MAFO 尖晶石作为载体, 通过简单的物理混合方法, 经高温焙烧制备得到高热稳定的 Ru 单原子催化剂。下面 HF5000 拍摄的非原位分散后的 HAADF 单原子图像证明了 Ru 单原子在 MAFO 尖晶石载体上高密度均匀分散。通过设计对照实验对形成单原子催化剂的机理进行探究, 发现不同于传统的高温气相原子捕获机制, 本体系中呈现反 Ostwald 过程。



Supplementary Figure 30. AC-HAADF-STEM images of Ru/MAFO-900-1h sample.

AC-HAADF-STEM images of Ru/MAFO-900-1h sample with relatively high magnifications (a, b).

为了说明形成机理,作者进一步采用日立原位球差电镜 HF5000 对 RuO_2 粉末变为 Ru 原子的分散过程进行直接观察,在初始 RuO_2 +MAFO 物理混合物中随机选择较大的 RuO_2 聚集体在焙烧过程期间实时跟踪观察,设计温度分别为 600、800 和 900 $^\circ\text{C}$,气氛环境为 O_2 (流量 2mL min^{-1} , 气压 3.5Pa)。如论文中图 4 及补充动态视频所示,观察发现 900 $^\circ\text{C}$ 以下 RuO_2 聚集体的尺寸形貌没有改变,而在 900 $^\circ\text{C}$ 时发生类似于熔化的现象,900 $^\circ\text{C}$ 保持 100s 后 RuO_2 聚集体的尺寸形貌没有改变,而在 900 $^\circ\text{C}$ 时发生类似于熔化的现象,900 $^\circ\text{C}$ 保持 100s 后 RuO_2 聚集体在各个方向上收缩约 50%。注意 HF5000 二次电子 (SE) 图像提供的表面信息揭示 RuO_2 聚集体部分嵌入粒状 MAFO 载体中,并且在加热过程中没有移动,这帮助作者提出了对应的分散机理。

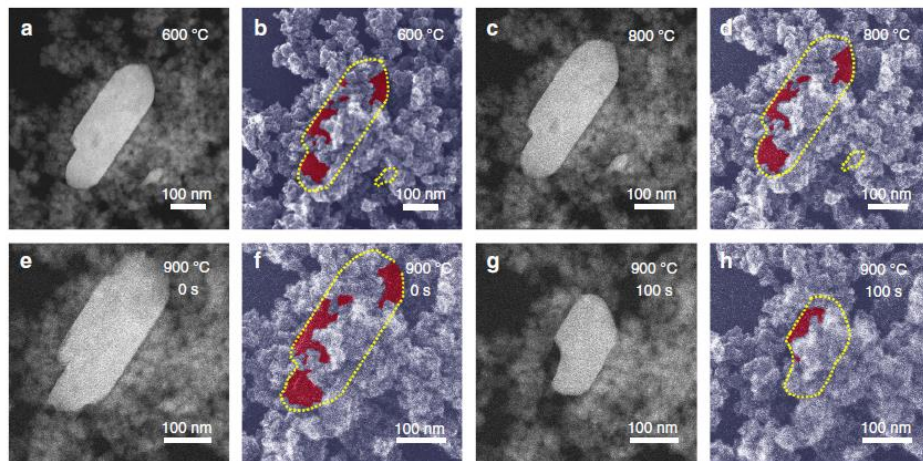
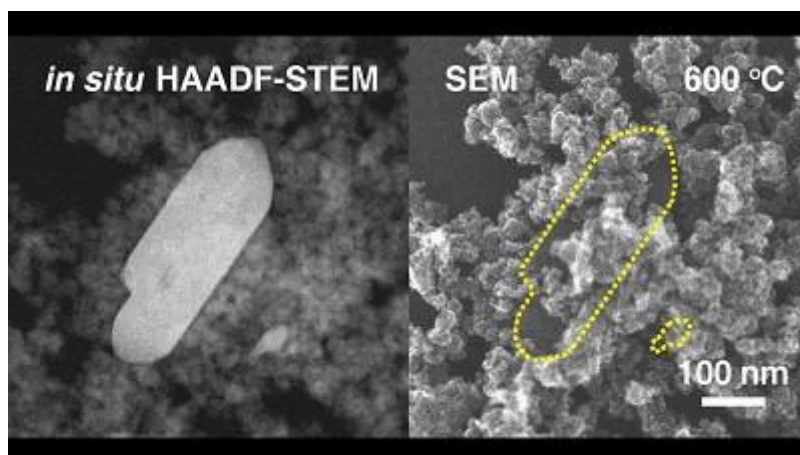


Fig. 4 In situ characterization of RuO_2 dispersion. a, c, e, g In situ AC-HAADF-STEM images and b, d, f, h corresponding SE images of a RuO_2 +MAFO physical mixture after calcination at 600, 800, and 900 $^\circ\text{C}$ (0 s, 100 s) under flowing O_2 (2mL min^{-1} and 3.5 Pa). Yellow dashed lines in the SE images silhouette the RuO_2 aggregate, and red regions indicate exposed RuO_2 surfaces.



原位电子显微术虽然还没有直接记录到该条件下单个原子在催化剂上的移动,然而这些图像使作者得出结论,例如 RuO_2 聚集体遍及 MAFO 基体的布朗运动等分散过程将 Ru 原子/ RuO_2 亚单元散布开。因此唯一合理的分散模型是反 Ostwald 熟化过程,其中 Ru 原子/ RuO_2 亚单元从静态 RuO_2 聚集体脱离,并且横穿 MAFO 表面扩散,直到被强共价金属-载体相互作用捕捉。

研究表明强共价金属-载体相互作用可促进单原子的生成,并且该方法简单,通用,环境友好并且可大规模拓展,为热稳定单原子催化剂在工业应用中的大规模生产奠定了基础。

最后我们的重点来啦,论文中的原位球差校正 HAADF-STEM/SEM 实验在日立的场发射扫描透射显微镜 HF5000 上完成,同时采用日立高新加拿大公司制造的 MEMS 加热杆, RuO_2 /MAFO-UC 样品支撑在 50nm 厚的 Si_3N_4 薄膜上,原位反应气体由 HF5000 特别设计的镜筒内气体喷嘴直接注入样品区域。

很荣幸,日立高新公司的松本弘昭先生和曾超斌工程师也名列其上,是这篇文章的合著者。在此特别感谢乔波涛研究员与日立高新公司合作,选择日立 HF5000 承担这项开创性的工作!

详细信息请参考原文: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-14984-9>

DOI: [10.1038/s41467-020-14984-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-14984-9)