

HF5000 在大化所系列分享之二来啦！

上期我们介绍了 HF5000 原位 STEM 和 SEM 相结合在高热稳定单原子催化剂制备方法以及机理研究方面的应用，本期将通过大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室汪国雄研究员和包信和院士团队在 *Advanced Materials* 杂志上发表的文章进一步介绍 HF5000 原位二次电子的应用，该工作通过原位实验及理论计算等方法揭示了固体氧化物电解池钙钛矿电极可逆溶出/溶解机制。

COMMUNICATION



In Situ Investigation of Reversible Exsolution/Dissolution of CoFe Alloy Nanoparticles in a Co-Doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ Cathode for CO_2 Electrolysis

Houfu Lv, Le Lin, Xiaomin Zhang, Yuefeng Song, Hiroaki Matsumoto, Chaobin Zeng, Na Ta, Wei Liu, Dunfeng Gao, Guoxiong Wang,* and Xinhe Bao

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)通过氧化燃料产生电能，作为重点开发推广的绿色能源技术，大家可能都有所了解。而固态氧化物电解池(Solid oxide electrolysis cell, SOEC)作为固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆过程，整个过程也是绿色可循环的。它可以充分利用可再生能源输出变动而产生的剩余电力，通过电解水和其他气体产生氧气和燃料，例如 CO_2 和 H_2O 就可以通过 SOEC 转化为 CO 、 H_2 、烃类以及 O_2 ，具有高效、洁净和环保等特点。而 SOEC 的核心技术主要是电极和电解质的制备，对于电极，能制备出具有耐久性、催化活性高、并且合成方法简单价格低廉的材料，一直是研究者们追求的目标。

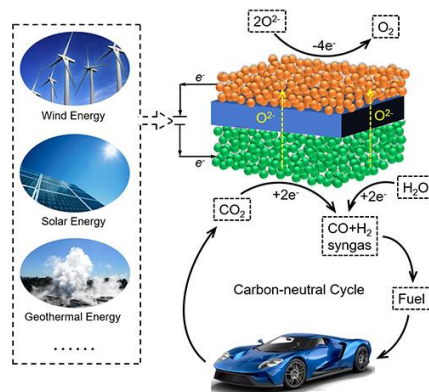


图 1. 固体氧化物电解池中二氧化碳电解碳循环示意图^[1]

在 SOEC 中，钙钛矿被广泛地应用为阴极材料，但是其 CO_2 电解效率较低。研究表明，钙钛矿中金属纳米颗粒的可逆溶出/溶解是提高 CO_2 的电解效率的有效策略。然而金属纳米颗粒在还原和氧化气氛中可逆溶出/溶解的深层机理仍待进一步研究。

为了探究金属纳米颗粒在钙钛矿材料中的可逆溶出/溶解机制，作者使用环境扫描透射电子显微镜等原位技术观察了 CoFe 合金纳米颗粒在 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.35}\text{Mo}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (SFMC) 双钙钛矿中的原位溶出/溶解过程。

下图是使用 HF5000 的二次电子探测器在气氛环境加热实验中拍摄的原位照片。其中图 2a 整体展示了 CoFe 纳米颗粒在还原时出现，然后氧化消失的可逆过程。图 2b 为加热还原气氛下样品的变化情况，将样品以 $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的升温速率加热到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，持续通入 H_2 (压力: 10 Pa)，在双钙钛矿表面逐渐溶出 CoFe 纳米颗粒并生长变大，如黄色区域所示，同时双钙钛矿转变为层状钙钛矿。由于溶出是可逆的，接着原位观察重新氧化的过程，如图 2c 所示，样品加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，持续通入 O_2 (压力: 10 Pa)，CoFe 纳米颗粒快速氧化为 CoFeO_x 片状颗粒；进一步升高温度到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ， CoFeO_x 和钙钛矿之间互相扩散，形貌发生明显变化，这些形状不规则的扁平颗粒溶入钙钛矿母体内部，结构最终重新变回双钙钛矿。形貌在期间发生了明显的变化，并且 CoFeO_x 溶入层状钙钛矿体内，最终结构变回双钙钛矿。

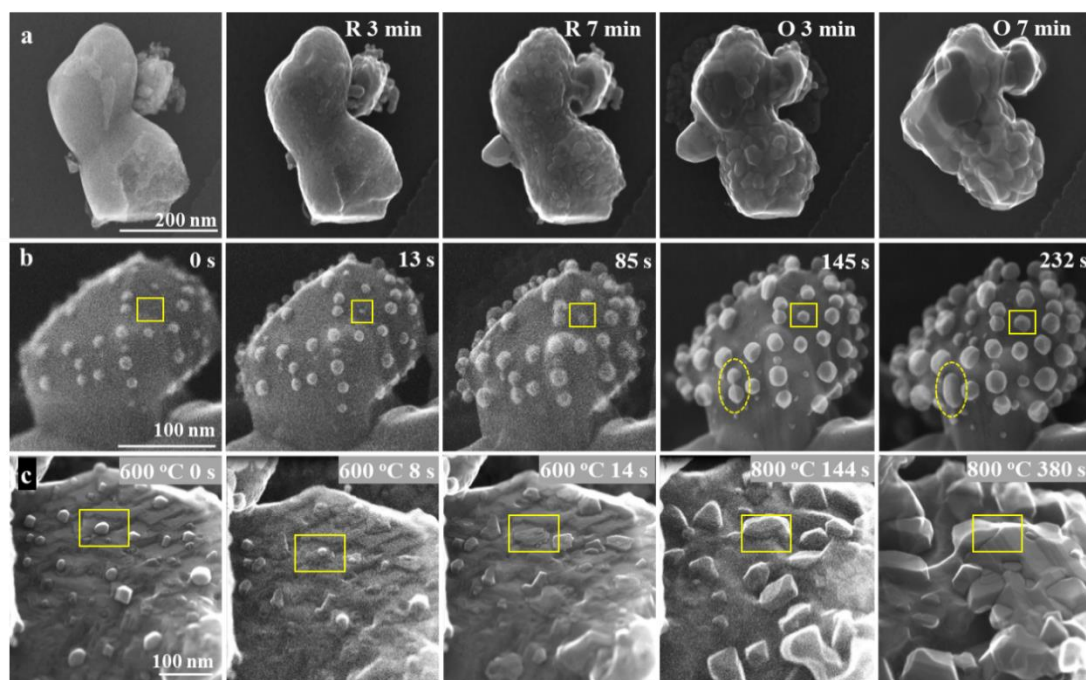
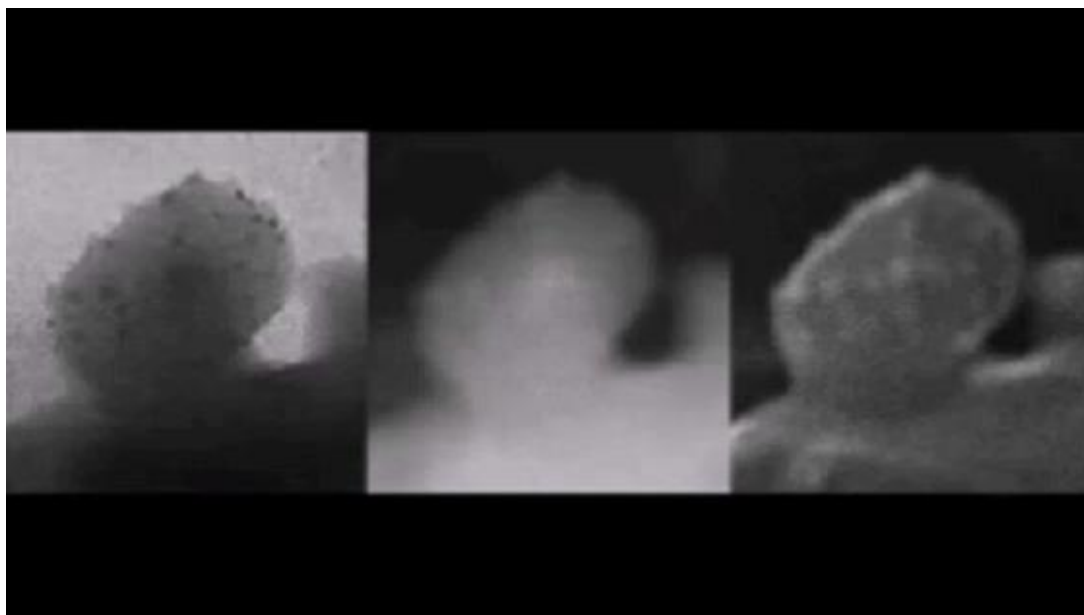
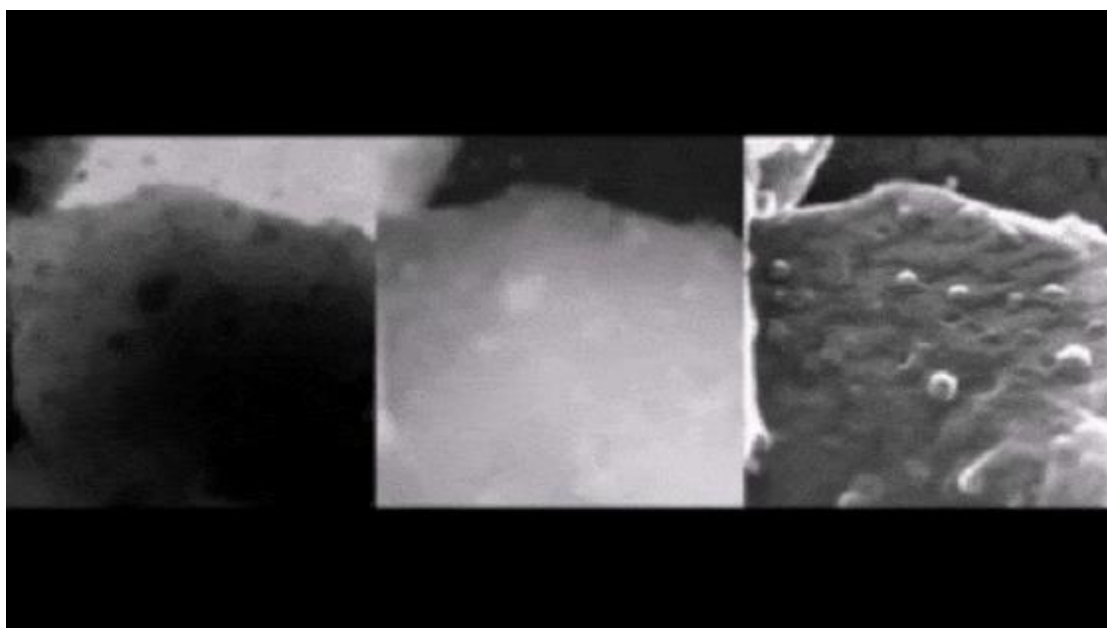


图 2. a. 原位氧化还原整个反应过程的表面形貌变化；b. $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，氢气还原气氛下，样品的形貌变化；c. $600\text{ }^\circ\text{C}$ - $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，氧气氧化气氛下，样品的形貌变化.

HF5000 在此实验中主要作为一台冷场 200kV 聚光镜球差校正的原位 SEM 使用，获取 CoFe 纳米颗粒在钙钛矿表面溶出/溶解的动态变化信息，而原位 STEM 无论是 BF 还是 DF 像由于是内部和表面信息叠加的二维投影图，都无法如二次电子图像一样清晰地表征样品表面形貌的动态变化，TEM 同理也是如此。具体对比可参考下面的原位视频，左边是明场像，中间是暗场像，右侧就是二次电子表面像。可见 HF5000 的二次电子探测器可在催化剂等异质结构材料的原位动态表征中发挥着极大的作用，同时它的分辨率不限于此，可达原子级别。



视频 1 600°C，氢气还原气氛下 CoFe 纳米颗粒动态溶出



视频 2 600°C-800°C，氧气氧化气氛下 CoFe 纳米颗粒动态溶解

作者进一步使用 HF5000 对已还原 2 小时的 SFMC 在室温下空气中重新氧化之后的样品进行高分辨观察，如图 3 所示基体的晶面间距是 0.286nm，对应于层状钙钛矿的 (105) 晶面；而纳米颗粒的晶面间距是 0.202nm，对应于 CoFe 合金相的 (110) 晶面；同时纳米颗粒表面氧化，被一层氧化物包裹覆盖。因此结合原位 XRD 等结果判断 CoFe 纳米颗粒经由 CoFeO_x (可能是 CoFe_2O_4) 再并入钙钛矿母体。

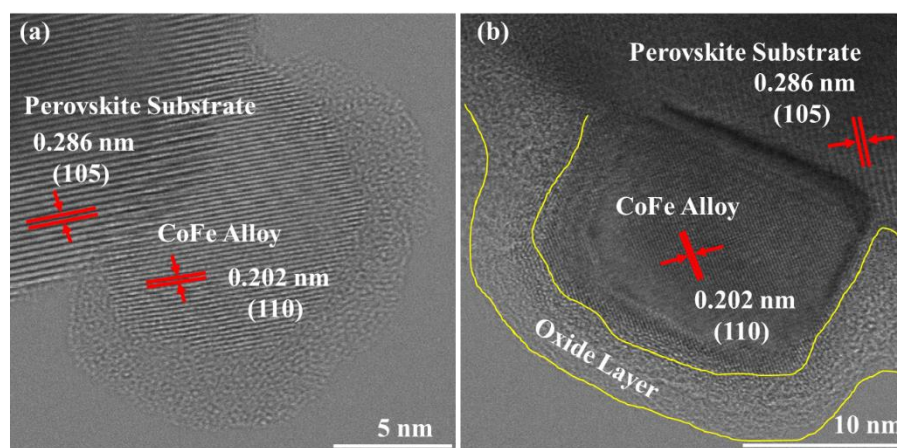


图 3. (a-b)已还原 2 小时的 SFMC 在室温空气中重新氧化后的 HRTEM 图

还原后，在溶出的 CoFe 合金纳米颗粒和带有氧空位的钙钛矿基体之间构建了大量的金属-氧化物界面。通过测试，具有金属-氧化物界面的阴极的 CO_2 电解最大电流密度提高了 50%，而测量 CO 产率 and 对应法拉第效率的实验结果也证明溶出 CoFe 合金纳米颗粒的阴极具有更强的电解性能，稳定性同样因此显著增加。同时使用该阴极进行的 12 个氧化还原循环都显示出良好的重现性，证实其具有优异的氧化还原可逆性，是进行 CO_2 电解的理想阴极。此外，还进行密度泛函理论计算来解读 CO_2 电解的机制，总而言之这篇文章真是干货满满！

非常荣幸，日立高新公司的松本弘昭先生和曾超斌工程师也是这篇文章的合著者，在此特别感谢汪国雄研究员与日立高新公司合作，让我们参与到这项工作之中，展现日立 HF5000 原位功能与二次电子探测器相结合的强大能力！

详细信息请参考原文：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201906193>

DOI: 10.1002/adma.201906193

[1] Song Y, Zhang X, Xie K, et al. [J]. Advanced Materials, 2019:1902033.