



催化材料服役行为的同步辐射原位X射线研究

李然 谢勇 孙瑜 康卓 汪莉 张跃

Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation

LI Ran, XIE Yong, SUN Yu, KANG Zhuo, WANG Li, ZHANG Yue

引用本文:

李然, 谢勇, 孙瑜, 康卓, 汪莉, 张跃. 催化材料服役行为的同步辐射原位X射线研究[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(6): 721–731. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.03.004

LI Ran, XIE Yong, SUN Yu, KANG Zhuo, WANG Li, ZHANG Yue. Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(6): 721–731. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.03.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.03.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

原位合成SiC颗粒增强MoSi₂基复合材料的900℃长期氧化行为

Long-term oxidation behavior of *in situ* synthesized SiC particulate-reinforced MoSi₂ matrix composites at 900°C

工程科学学报. 2019, 41(9): 1168 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.008>

一种高效双功能电催化剂CoP/Co@NPC@rGO的制备

Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

工程科学学报. 2020, 42(1): 91 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002>

钯掺杂 α -MnO₂无溶剂下催化氧化苯甲醇的性能

Catalytic performance of Pd-doped α -MnO₂ for oxidation of benzyl alcohol under solvent-free conditions

工程科学学报. 2019, 41(2): 230 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.010>

微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能

Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance

工程科学学报. 2020, 42(1): 78 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.05.25.003>

交流干扰下X100管线钢及其热影响区在库尔勒土壤模拟液中的腐蚀行为

Corrosion behavior of X100 pipeline steel and its heat-affected zones in simulated Korla soil solution under alternating current interference

工程科学学报. 2020, 42(7): 894 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.21.002>

基于原位观察的H13钢中液析碳化物高温行为研究

In-situ research of high-temperature behavior of primary carbide in H13 steel

工程科学学报. 2017, 39(8): 1174 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.08.006>

催化材料服役行为的同步辐射原位 X 射线研究

李 然¹⁾, 谢 勇^{2,3,4,5)}, 孙 瑜^{2,3,4,5)}, 康 卓^{2,3,4,5)}, 汪 莉^{1)✉}, 张 跃^{2,3,4,5)}

1) 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 3) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083 4) 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083 5) 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083
✉通信作者, E-mail: wangli@ces.ustb.edu.cn

摘 要 介绍了基于同步辐射的原位 X 射线吸收谱、原位 X 射线衍射谱和原位 X 射线光电子能谱的基本原理及功能, 重点综述了原位 X 射线技术在电解水催化材料服役行为动态研究中的应用进展, 列举了多种典型电解水催化剂在反应条件下结构动态变化的研究实例, 为实现催化材料全生命周期动态构效关系的精准构建提供了技术基础。最后, 分析总结了原位 X 射线技术在面临复杂电化学服役环境时所遇到的问题及挑战, 并提出了对先进同步辐射技术及原位 X 射线谱学的未来展望。

关键词 同步辐射; 原位 X 射线技术; 电解水催化剂; 服役行为; 动态构效关系

分类号 TB34

Operando X-ray study of service behavior of catalytic materials based on synchrotron radiation

LI Ran¹⁾, XIE Yong^{2,3,4,5)}, SUN Yu^{2,3,4,5)}, KANG Zhuo^{2,3,4,5)}, WANG Li^{1)✉}, ZHANG Yue^{2,3,4,5)}

1) School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
3) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
4) Beijing Key Laboratory for Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China
5) Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: wangli@ces.ustb.edu.cn

ABSTRACT Considering the energy and environmental issues faced by human society, hydrogen has become increasingly important, and electrocatalytic water splitting is considered to be an ideal way to solve these energy issues. However, although most electrocatalysts will undergo a structural evolution when in service conditions, our understanding of the service behavior of catalysts is limited. To design highly active catalysts, operando characterization techniques must be used to study their dynamic structural evolution. Today, the development of synchrotron radiation devices has reached an important stage. Synchrotron-radiation-based X-ray characterization, which has high energy, large flux, and excellent collimation compared with the ordinary laboratory X-ray source, can capture the precise structure of catalytic materials. In this review, we present the development status of synchrotron radiation devices and the basic principles of operando X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy based on synchrotron radiation. In addition, we highlight studies related to the dynamic service behavior of water-splitting catalysts under real conditions and list a variety of operando studies of typical water-splitting catalysts, including NiFe hydroxide/(oxy)hydroxides, perovskite oxides, spinel oxides, and noble-metal-based catalysts. The use of operando X-ray techniques deepens our understanding of the catalyst reaction mechanism and provides a basis for identifying the dynamic structure–performance correlation of catalysts. We

收稿日期: 2020–11–03

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFA0703503, 2016YFA0202701); 国家自然科学基金资助项目(51991340, 51991342, 51527802, 51702014, 51902021, 51722203, 51672026)

summarize the problems and challenges of operando X-ray-based techniques in complex electrochemical environments and propose the prospect of an advanced synchrotron radiation facility for operando X-ray characterization. With the development of the next-generation synchrotron radiation facility, adequately using this advanced X-ray light source to study the dynamic structure-activity correlation of catalytic materials throughout their life cycle to achieve the precise design and synthesis of complex pre-catalysts will advance the development of this field by enabling greater refinement and control.

KEY WORDS synchrotron radiation; operando X-ray technique; water-splitting catalyst; service behavior; dynamic structure-performance correlation

截至目前同步辐射装置已取得了巨大的发展,在我国,第一代同步辐射装置是位于中国科学院北京高能物理研究所的正负电子对撞机装置,该装置是兼用同步辐射光源,既可以进行高能物理实验也能进行同步辐射研究.随着研究需求的增加,位于合肥中国科学技术大学的第二代专用同步辐射装置应运而生.目前已投入使用的最先进光源是中国上海应用物理研究所的第三代同步辐射光源,同时第四代同步辐射光源——自由电子激光器光源也在计划部署之中.在可预见的将来,同步辐射装置将成为各领域科研工作者们必不可缺的实验手段.相比常规的光源,同步辐射光源具有波段宽、亮度高、高偏振性等无可比拟的优势,因此,基于同步辐射大科学装置发展的先进高通量表征方法和技术是必然的趋势.其中,X射线谱学是同步辐射中最为主要也是应用最广的表征技术.本文主要以电解水催化剂(析氧和析氢)为例来阐述该技术在催化材料中的应用进展与挑战.

电解水反应由两个半反应组成,即阳极的析氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER)^[1].氢气作为一种清洁且高效的能源载体是燃料电池和费托合成等重要工程的原料,在未来能源结构中处于举足轻重的地位.随着人们对环境和能源问题的愈发重视,氢气资源的需求日益增加,而电解水产氢被认为是解决氢气短缺的最理想途径.目前,商用的电解水催化剂主要基于催化性能较好的贵金属催化剂,例如阳极的 IrO_2 和阴极的Pt,但贵金属的不稳定性和稀有性限制了其大规模的应用.基于此,非贵金属电催化剂被广泛研究^[2-6],最终设计高效稳定且低成本的电解水催化剂是研究者们追求的目标.

现阶段对于电解水催化剂在服役条件下动态机理的认识仍很缺乏,人们已经广泛地认识到在催化剂服役过程中,其结构和性能会发生动态的演变^[7-8],因此需要借助原位表征技术结合理论计算分析对催化剂服役过程中的动态构效关系进行深入彻底的研究,从而为设计下一代高性能催化

剂提供理论基础^[9].基于同步辐射的X射线谱学技术为电解水催化剂的动态结构原位研究提供了无限的可能.本文介绍了3种同步辐射X射线谱学——X射线吸收谱(XAS)、X射线衍射谱(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)的基本原理和功能,并重点阐述了在电解水催化剂服役行为动态研究中的应用进展与挑战.

1 原位 X 射线吸收谱

X射线吸收谱(XAS)的测量模式主要有2种——透射模式和荧光模式,可以根据所研究样品的情况选择合适的测量模式.透射模式对于样品的质量要求较高,得到的谱图质量也较高,而荧光模式对于那些低掺杂量的样品具有较好的探测效果.原位的XAS能够在真实反应环境下探测所选元素氧化态和配位环境的动态信息.需要说明的是,XAS得到的是材料整体的平均信息,而催化反应往往发生在表面,因此对于大块样品,其表面元素信息会被体相所中和从而导致催化研究的困难.目前有2种解决方法:一是将催化剂做成较小的纳米尺寸,以确保表面的信息不被体相所中和;二是当研究的元素只分布在材料表面时,此时得到的元素信号即是表面的信号^[10].基于以上特点,原位XAS非常适合用来研究纳米级催化材料在服役过程中的动态信息.

X射线吸收谱主要分为2个部分——X射线吸收近边结构谱(XANES)和扩展边X射线吸收精细结构谱(EXAFS),分别富含有不同的结构信息.常规的X射线吸收谱装置如图1(a)所示,测量模式主要分为透射模式和荧光模式,通过单色器对入射的X射线能量进行筛选.透射模式通过比较入射的X射线强度 I_0 和与透过样品的强度 I_T 得到样品信息,荧光模式通过比较 I_0 与样品反射的X射线强度 I_F 来得到样品信息,最后的参比样品 I_{ref} 用来校正数据.图1(b)为定制的用于原位XAS测试的电化学池,其中CE、RE和WE分别为对电极、参比电极和工作电极.如图1(c)所示,XANES

位于谱图吸收峰附近, 可以提供吸收原子氧化态和局部对称性的信息, 其原理是原子吸收 X 射线导致内层电子向外层跃迁. 该区域之后是 EXAFS, 该区域的震荡反映了吸收原子产生的电子波与近邻配位原子的相互作用, 其可到 1000 eV 左右的范

围. EXAFS 区域受电子结构细节的影响要小得多, 它主要受吸收原子最近邻原子的空间排列的影响, 所以可以表征所选元素的配位数、键长和无序度等信息. 因此, 吸收光谱中 XANES 和 EXAFS 这两部分分别提供了材料结构高度互补的信息.

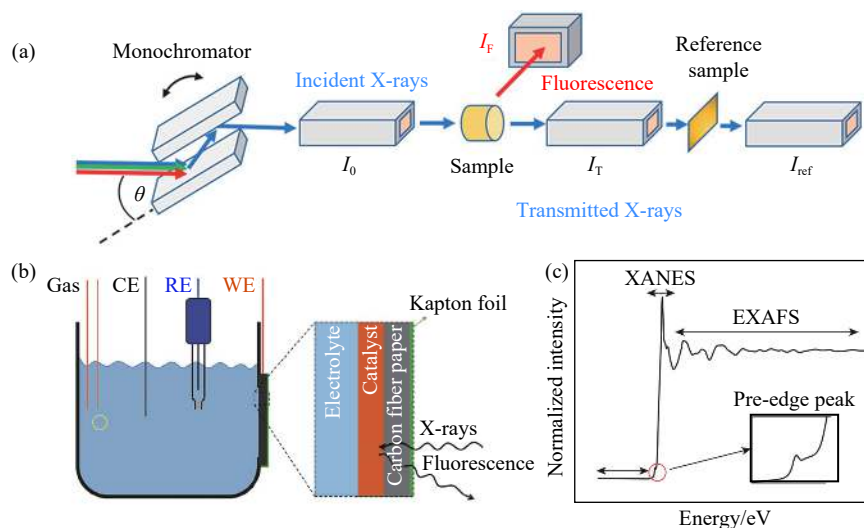


图 1 (a) XAS 装置示意图^[11]; (b) 原位 XAS 电化学反应池装置示意图; (c) XAS 的图谱包括吸收前峰, X 射线吸收近边结构和扩展边 X 射线吸收精细结构^[12]

Fig.1 (a) Schematic of a common setup for X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements^[11]; (b) the structure of the electrochemical cell used in operando XAS setup experiments; (c) XAS spectra, including the pre-edge, XANES, and EXAFS regions^[12]

NiFe 层状双金属氢氧化物/(羟基)氧化物具有优异的碱性 OER 性能, 且地球含量丰富, 但其真正的活性位点和反应机理一直存在争议^[13-14]. 基于此, 大量的同步辐射原位 XAS 实验对其进行了研究. Friebe 等^[15]的研究发现随着施加电位的增大, Ni 和 Fe 金属-氧键长均会发生收缩(图 2(a)), 其中 FT 为傅里叶变换; $X(k)$ 为光电子与周围配位环境的作用函数; k 为波矢), 其中 Ni 的氧化态会升高, 从 Ni^{2+} 变为 Ni^{3+} , 而 Fe 氧化态并没有观察到明显的变化, 始终保持在 +3 价. 结合 DFT 计算, 作者发现收缩的 Fe-O 键优化了 Fe 位点的吸附能, 较 Ni 位点具有更低的过电势, 并认为 Fe 为该体系的活性位点. Bates 等^[16]的研究也支持了该论点, 他们通过原位 XAS 研究了 Ni-Co-Fe 混合氧化物. 结果进一步表明, Co 的存在有效地收缩了 Ni 和 Fe 的局部几何结构, 从而优化了 Fe-OH/OOH 的结合强度. Wang 等^[17]却观察到了与以上不同的原位 XAS 结果, 发现随着施加电势增加, Ni 和 Fe 的氧化态均增加, 作者认为应当将 OER 活性位点归因于 Fe 和 Ni 双位点的协同作用. Görlin 等^[18]的准原位 XAS 结果表明, 在 OER 电位下, Ni 原子的氧化态高度依赖于 Fe 含量, 当 Fe 的含量较低时

(原子分数小于 4%), Ni 呈现较高的氧化态(Ni^{4+}); 相反, 当 Fe 的含量较高时, Ni 的氧化态较低. 他们在施加不同的电位后没有观察到 Fe 氧化态的变化, 但是能检测到 Fe-O 键的收缩(图 2(c)). 他们认为在 OER 过程中随着 O-O 键的形成, Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 会分别被氧化成 Ni^{4+} 和 Fe^{4+} , 之后随着 O_2 的析出, 金属位点又可逆的回到原始的状态. 因此他们认为, 虽然这种机会会形成高价的金属位点, 但快速可逆的氧化态转变会抑制高价态金属的积累. 最近, Zheng 等^[19]合成了一种多元掺杂的 $(\text{NiCoFeP})\text{OOH}$, 该掺杂实现了高价态 Ni^{4+} 的快速形成, 最终导致超高的 OER 活性. 总之, 对于 NiFe 层状双金属氢氧化物/(羟基)氧化物的 OER 机理研究目前仍在路上, 未来需要借助多种不同的原位表征技术并结合理论计算手段来对其进行更为深入全面的研究.

尖晶石氧化物作为 OER 催化剂家族中重要的一员近年来也受到了广泛的研究. Bergmann 等^[20]利用原位 XAS 研究了 OER 反应过程中结晶 Co_3O_4 电催化剂的结构可逆演变. 在 OER 电位下, Co_3O_4 的亚纳米壳层被转化为非晶态的 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, 与不可逆的非晶化不同, 这里所形成的表面非晶层能够随着施加电位的变化从而实现可逆的转变. Wu

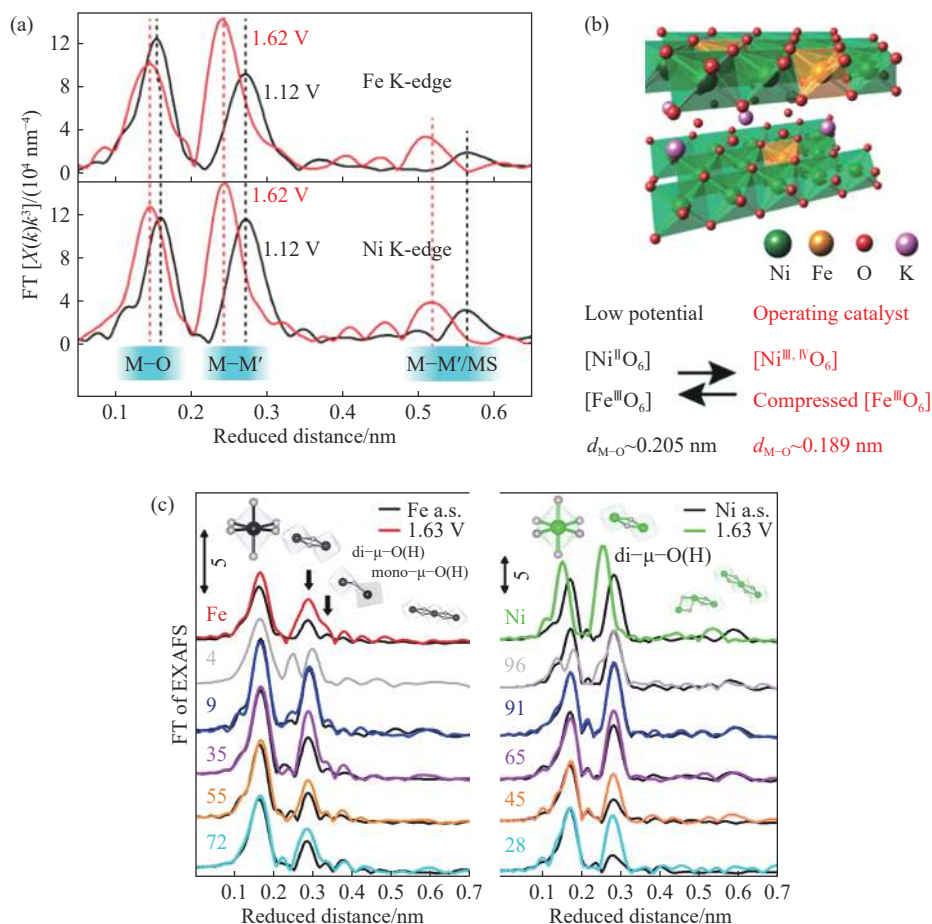


图 2 (a) Ni 和 Fe 的原位傅里叶转换 EXAFS 谱图; (b) Fe 掺杂 γ -NiOOH 的结构模型^[15]; (c) 不同 Fe 掺杂量下 Ni 和 Fe 位点 K 边的傅里叶转换 EXAFS 谱图^[18]

Fig. 2 (a) Operando Fourier transform-extended X-ray absorption fine structure (FT-EXAFS) results of Fe and Ni sites; (b) structure model of Fe doped γ -NiOOH^[15]; (c) Ni K-edge and Fe K-edge FT-EXAFS with different Fe contents^[18]

等^[21]报告了一种使用 Fe 掺杂的策略,使原本惰性的尖晶石 CoAl_2O_4 实现了超高 OER 活性(图 3(a) ~ 3(d)). 在 OER 条件下, Fe 掺杂有助于尖晶石 CoAl_2O_4 进行表面重构形成高活性的 CoOOH 相. 此外 Fe 还激活了重构的羟基氧化物上的去质子化过程,从而显著增强了 CoAl_2O_4 的 OER 活性. 此外,由于 O 2p 能级的升高,体系的结构灵活性增加,促进了 Co 的预氧化,图 3(c) 与图 3(d) 中的 x 均为掺杂 Fe 相较于 Al 的原子比例. 此外, Xiao 等^[22]研究了氧空位缺陷对于尖晶石 Co_3O_4 在 OER 动态过程中的影响. 他们构建了纯尖晶石 Co_3O_4 (pure Co_3O_4) 和富氧空位的 Co_3O_4 (V_O - Co_3O_4) 作为模型催化剂,并通过原位 XAS 等一系列原位表征手段研究了电催化 OER 过程中缺陷位点的动态行为. 结果(图 3(e) ~ 3(g))表明,在较低的电位下氧空位可以促进低价 Co 的预氧化,证实了氧空位可以在 OER 过程发生前引起 V_O - Co_3O_4 的表面重构. 可以发现,随着对尖晶石体系催化剂活性相动态过程的深入理解,已经可以初步实现对其催化剂

活性相动态过程的精确调控,而原位 XAS 技术在其中起了巨大的推动作用.

钙钛矿氧化物因其高的本征活性和结构灵活性已成为一种经典的 OER 催化剂^[23-24]. 在 2012 年, May 等^[25]发现 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 具有高的 OER 活性并会在过程中伴随着表面的非晶化重构, Song 等^[26]设计了一种特殊的核壳结构,如图 4(a ~ c),以钙钛矿 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 为前驱体,通过原位的电化学改性,使其在表面形成具有不饱和配位的非晶 (Co/Fe)OOH 层,从而实现高的 OER 活性. 为了研究钙钛矿表面重构的机理, Fabbri 等^[27]利用原位的 XAS 研究了 BSCF 在 OER 过程中的表面自重构过程,发现随着 OER 电位的增加,Co 的氧化态会逐渐升高(图 4(d ~ f)),并将表面重构所生成的物质确定为 CoOOH ,作者认为这种表面的自重构过程是实现 OER 高活性的关键. 此外,该组继续深入研究了 B 位 Fe 的掺杂对于 B 位 Co 活性相重构过程的影响^[28],原位 XAS 的结果说明了 Fe 的存在能优化钙钛矿本体

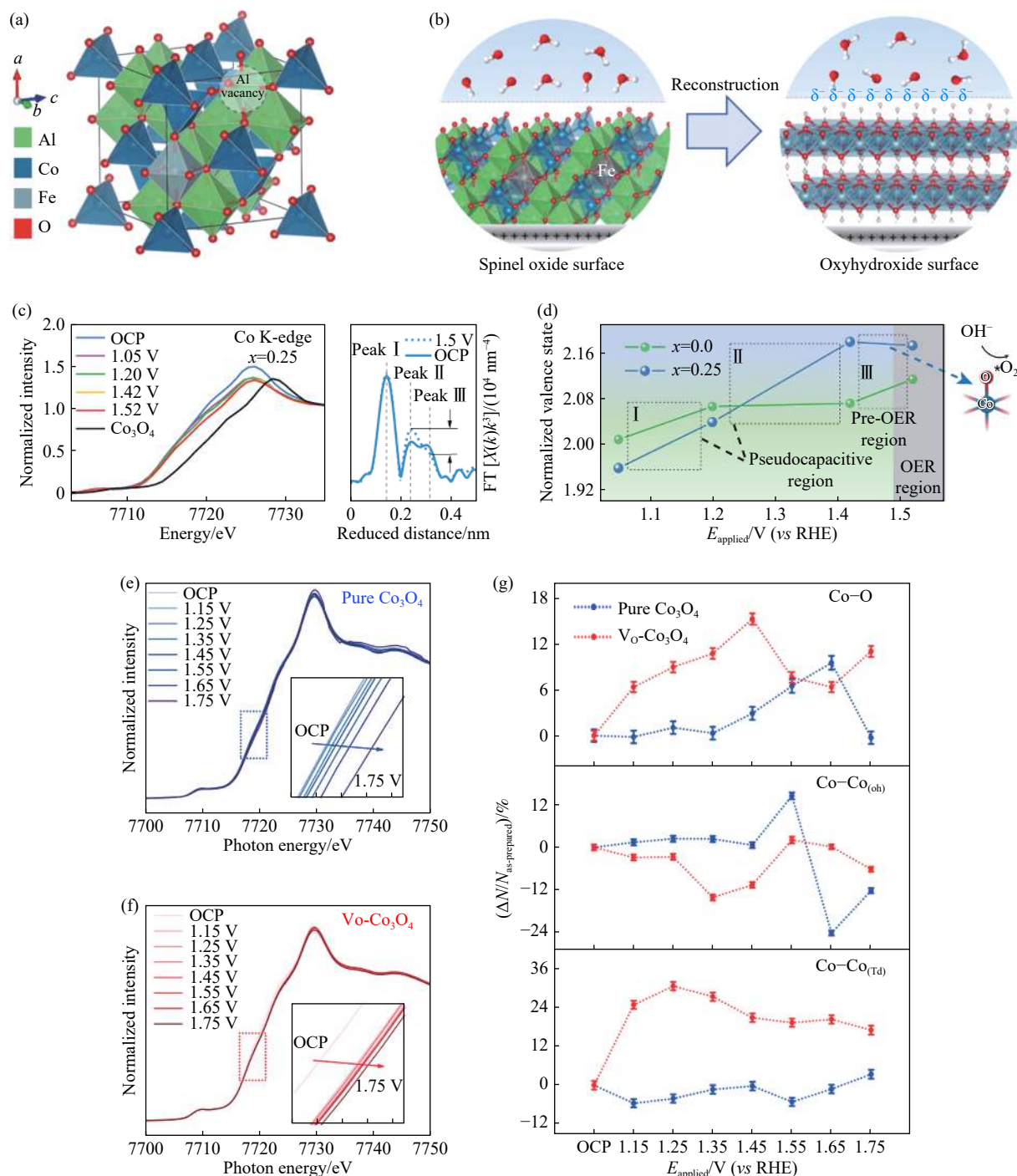


图 3 (a)带有 Al 空位的 $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 结构模型; (b) $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 转变为 CoOOH 的过程示意图; (c) $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 中 Co 位点 K 边原位的 XANES(左)和傅里叶转换 EXAFS(右)谱图(OCP 为开路电压); (d) $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ 和 CoAl_2O_4 中 Co 的氧化态随施加电压(E_{applied})的原位变化^[21]; (e, f) Co_3O_4 和富氧空位 Co_3O_4 中 Co 位点 K 边原位的 XAFS 谱图; (g)Co 位点配位数相对变化 $\Delta N/N$ 随外加电势的变化^[22]

Fig.3 (a) Model of $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ after Al^{3+} leaching; (b) reconstruction process from spinel $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ into oxyhydroxide; (c) operando Co K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) analysis (left axis) and *in-situ* fourier transforms of Co K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) (right axis) of $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ (OCP is the open circuit potential); (d) operando Co oxidation state of $\text{CoFe}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{O}_4$ and CoAl_2O_4 at different potentials applied potentials (E_{applied})^[21]; (e, f) operando XAFS of Co K-edge of pure Co_3O_4 and $\text{V}_0\text{-Co}_3\text{O}_4$ from OCP to 1.75V; (g) structural coherence change in the EXAFS coordination number of Co ions ($\Delta N/N$) under an applied potential^[22]

从而更好地形成这种表面高活性相,并最终实现更高的 OER 活性. 这种在原位条件下的结构演变为电催化剂新型结构的设计提供了一种新的有效思路.

2 原位 X 射线衍射谱

X 射线衍射(XRD)是为最常见的表征材料晶体结构的技术手段. 基本原理为布拉格公式:

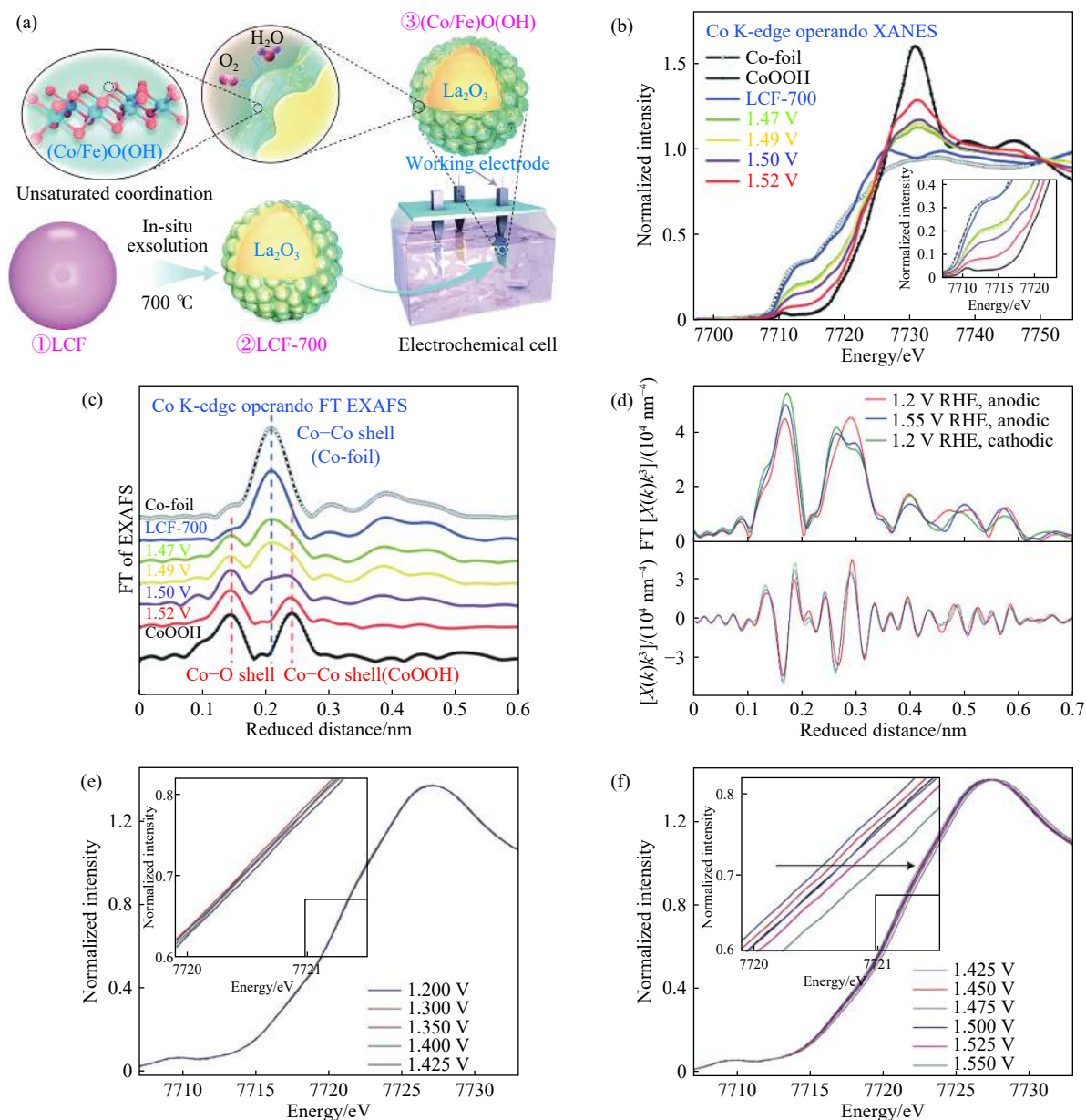


图 4 (a)形成 (Co/Fe)O(OH) 过程示意图; (b, c)LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 中 Co 位点 K 边原位的 XANES 图谱和傅里叶转换 EXAFS 谱图^[26]; (d)Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 催化剂中 Co 位点 K 边原位的傅里叶转换 EXAFS 谱图; (e, f)催化剂 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 中 Co 位点 K 边原位的 XANES 谱图^[28]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, d 为两个晶面之间的间距, θ 和 λ 分别为 X 射线束的入射角和波长, n 是整数. 通过测量入射 X 射线的角度和衍射 X 射线的强度, 最后绘制出强度与散射角 (2θ) 的关系曲线, 结合 PDF 卡片就可以确定样品的晶体结构. 基于同步辐射的 X 射线衍射装置可以设计反应池来进行原位 XRD 表征, 用来探究晶体结构和微晶粒径的演变, 对于那些在反应过程中整体结构发生变化的体系, 原位 XRD 具有较好的效果.

对于纳米尺寸的薄膜样品, 往往普通 XRD 的信号很弱, 而掠入射 XRD 可以用来增强材料表面的结构信息. Tung 等^[29] 利用掠角 X 射线衍射研究了尖晶石氧化物单晶 Co₃O₄ 纳米立方在 OER 过程中表层结构演变(图 5(a), 其中 q 为 $\sin\theta$ 与波长 λ 比值的 4π 倍). 发现其表面包覆的 CoO 薄层会发生可逆的结构转变, 形成 CoOOH 相, 新形成的相被认为是活性的来源. 图 5(b) 所示, 这种表层 CoO 的结构可逆转变对内层的单晶 Co₃O₄ 起到了保护作用, 使得体系的整体结构

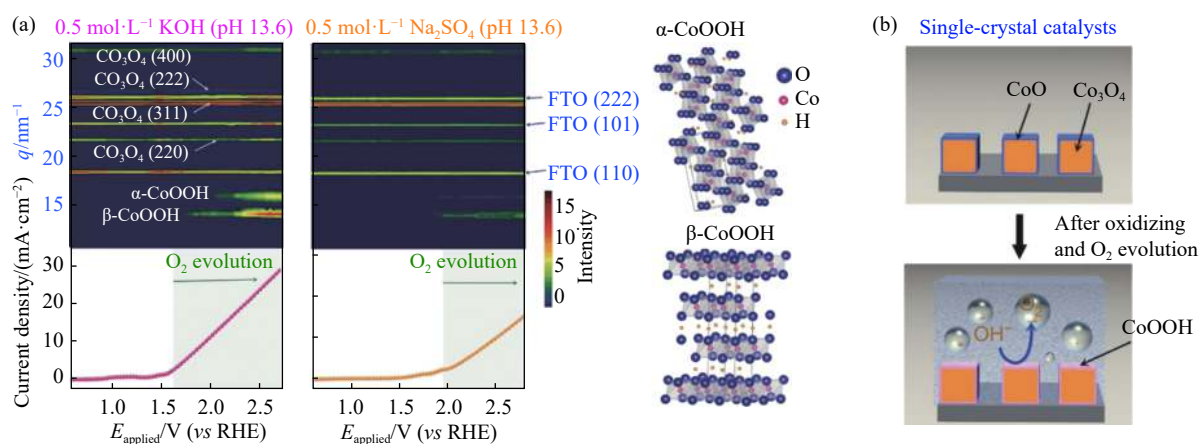


图5 (a) 单晶 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ 催化剂在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH (pH 13.6) 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 (pH 6.5) 溶液中的原位掠入射 X 射线衍射谱图; (b) 单晶 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ 催化剂在 OER 条件下结构转变的示意图^[29]

Fig.5 (a) Contour plots of *in-situ* grazing-angle X-ray diffraction signals of a $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ in an aqueous solution containing $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH (pH 13.6) and $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 (pH 6.5); (b) schematic representation of structural transformation within $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ single-crystal electrocatalysts^[29]

不被破坏, 实现了超高的 OER 稳定性, 在经历 1000 h ($8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 后性能没有明显衰退。随后 Wang 等^[30] 也将此原位 XRD 技术继续应用到 Co_3O_4 的结构

表征中 (图 6(a)), 配合原位的 Raman 和 XAS 揭示了 Co_3O_4 预氧化峰的起源和表面吸附中间体的氧化作用。

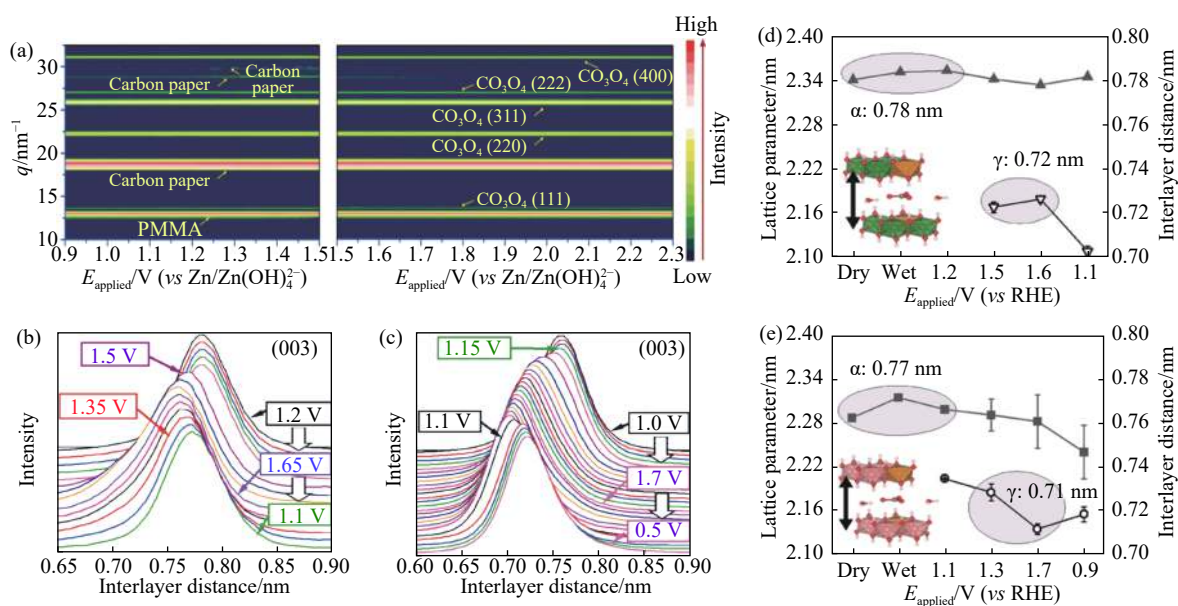


图6 (a) Co_3O_4 的原位 XRD 谱图^[30]; (b, c) NiFe 和 CoFe 层状双氢氧化物的 (003) 衍射峰随着施加电压的变化; (d, e) NiFe 和 CoFe 层状双氢氧化物的层间距随着施加电压的变化^[31]

Fig.6 (a) Operando X-ray diffraction patterns of Co_3O_4 ^[30]; (b, c) evolution of (003) peaks of NiFe LDH and CoFe LDH at different potentials; (d, e) evolution of interlayer distances in NiFe LDH and CoFe LDH at different potentials^[31]

对于层状材料来说, 原位 XRD 可以很好地表征材料层间距的变化。Dionigi 等^[31] 利用原位的 X 射线衍射发现了在 OER 反应中 CoFe 和 NiCo 层状双氢氧化物的层间距和面间距均发生了一定的收缩, 如图 6(b~e) 所示, 即从最初的 α 相转变为具有 OER 活性的 γ 相, 并且插层离子发生了改变, 这种原位的原子尺度探测为后续反应机理的研究

提供了基础。

3 原位 X 射线光电子能谱

当样品被能量大于样品功函数的 X 射线束照射时, 一些入射的 X 射线光子将被原子的内部电子吸收, 并伴随着光电子的发射。通过测量射出的光电子的动能, 我们能够在知道入射 X 射线能量的情况下

计算电子结合能, 最终得到所发射的光电子强度与结合能的关系图, 即 X 射线光电子能谱 (XPS). XPS 不仅可以用于识别样品的元素组成, 还可以用于确定元素的氧化态. 需要指出的是, 由于常压下光电子的短的非弹性平均自由程, XPS 通常需要在超高真空的环境下进行, 这使固液界面的原位电化学分析极为困难. 为了原位追踪电极电解质界面的信息, 早在 20 世纪 70 年代起人们就开始研究近常压的 XPS^[32-34], 最初是使用实验室的 X 射线光源, 2000 年之后同步辐射装置的迅速普及, 为近常压 X 射线光电子能谱 (APXPS) 的发展提供了新的机

遇^[35-36]. 同步辐射源可提供高亮度的 X 射线, 并且其能量可在较宽的范围内自由调节, 这为 XPS 的表面研究提供了较大的灵活性^[37-39]. 通过将样品室和电子分析仪分开, 可以实现样品室内维持一定的大气压^[32], 同时可以将电化学装置放在样品室内进行原位测量(图 7(a))^[40], 即使如此, 电解质层也必须足够薄(< 30 nm)才能进行有意义的测量^[41]. 电化学原位表征时采用“浸入-拉出”方法, 即将电极浸入电解液后拿出^[42], 其表面会形成几十纳米的超薄电解质层, 随后将探测器紧贴工作电极并施加电压进行测量(图 7(b)).

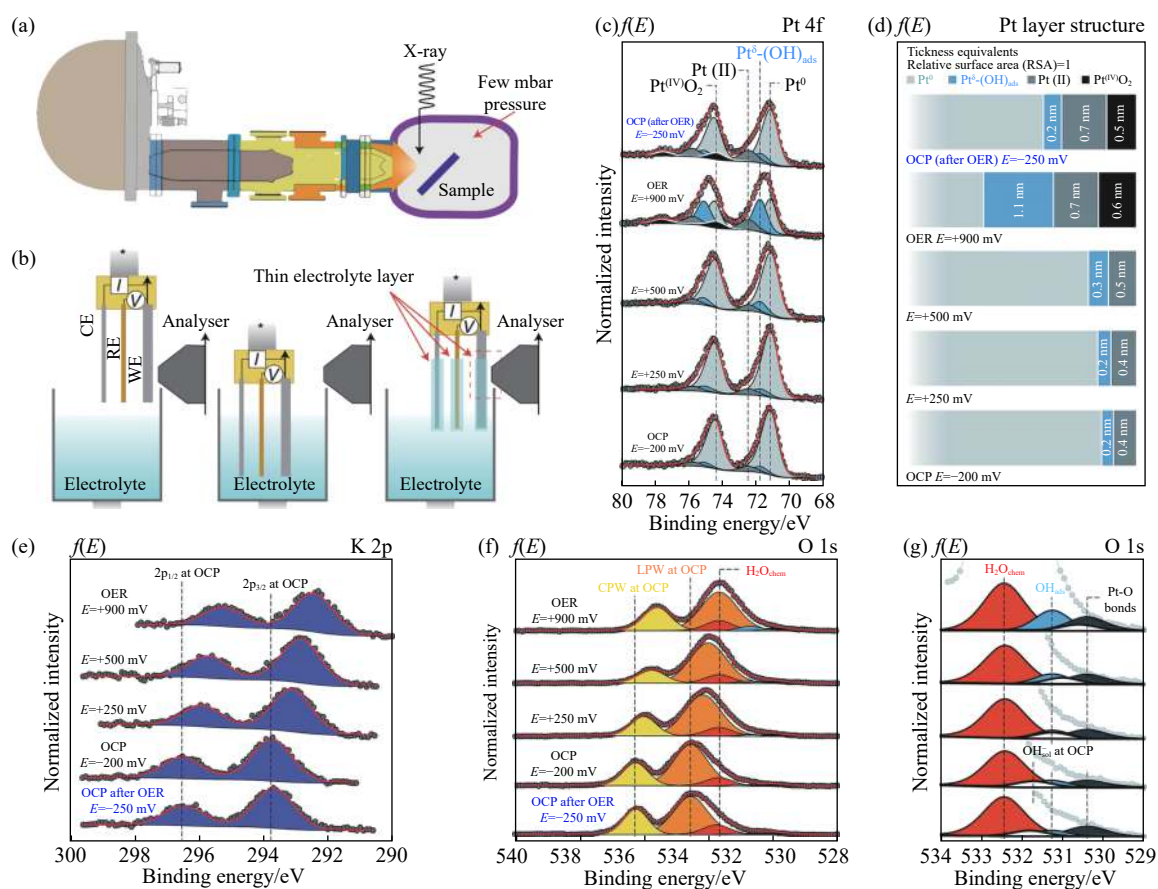


图 7 (a) 近常压 XPS 装置示意图^[40]; (b) “浸入-拉出”方法示意图^[43]; (c) Pt 电极的 4f 信号随着施加电压的变化; (d) Pt 电极表面结构随施加电压的变化; (e) K 2p 信号随着施加电压的变化; (f, g) O 1s 信号随着施加电压的变化及其在低结合能处的放大图(LPW 为液相水; GPW 为气相水)^[44]

Fig.7 (a) Schematic of ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (APXPS) device^[40]; (b) illustration of the dip-and-pull operando XPS strategy^[43]; (c) Pt 4f spectra as a function of the applied potential; (d) evolution of the Pt surface structure as a function of the applied potential; (e) K 2p photoelectron peak as a function of the applied potential; (f, g) O 1s photoelectron peak as a function of the applied potential and magnification of the low-binding-energy spectrum tail (LPW is the liquid phase water; GPW is the gas phase water)^[44]

Pt 和 IrO₂ 作为电解水催化剂的标杆受到了广泛的研究. Axnanda 等^[42] 利用同步辐射 X 射线光源(2 ~ 7 keV)和“浸入-拉出”方法, 成功实现了环境压强高达 15 kPa 的 APXPS, 并用其探测到了 Pt 电极固液界面在 OER 过程中所发生的结构变化. 研究结果初步发现在施加 1.2 V 的 OER 电位

后 Pt 电极界面会发生一定的氧化, 作者将其初步归为 Pt²⁺和 Pt⁴⁺的混合物. 随后, Storzinger 等^[45] 再次证实了 Pt 表面在 OER 过程中存在复杂且显著的表面重构, Pt^δ-OH_{ads}, Pt^(III)O 和 Pt^(IV)O₂ 物种会在 Pt 表面不同深度处形成(图 7(c)和 7(d))(图中 f(E) 为工作电极上施加的电压), 并认为位于内层

表面 $\text{Pt}^\delta\text{-OH}_{\text{ad}}$ 物种的可逆形成才是 OER 活性的来源. 该研究从动态的角度为 Pt 的碱性 OER 过程提出更加深入完整的机理. 此外, 该组^[44]还发现在 OER 后形成的表面 $\text{Pt}^{(\text{II})}\text{O}$ 和 $\text{Pt}^{(\text{IV})}\text{O}_2$ 物种会在 HER 电位下被还原消耗, 而 $\text{Pt}^\delta\text{-OH}_{\text{ad}}$ 仍会存在, 同时会形成新的 Pt-H 物种. 该发现表明在碱性原位条件下, $\text{Pt}^\delta\text{-OH}_{\text{ad}}$ 和 Pt-H 具有独特的氧化还原行为, 这也再次强调了原位 XPS 对于电催化反应机

理研究的重要性. Saveleva 等^[46]通过 APXPS 发现在 OER 电位下阳离子 Ir 主要以 Ir^{IV} 存在(图 8(a) ~ 8(b)), 同时发现了 O^- 中间物种的存在, 并认为 O 阴离子的氧化还原机制才是 OER 的反应机制. 而 Casalongue 等^[47]研究了在 OER 反应条件下的 IrO_2 纳米颗粒行为, 发现了高价 Ir^{V} 中间体的形成(图 8(d) ~ 8(g)), 提出了 OER 过程中 Ir 阳离子的氧化机制.

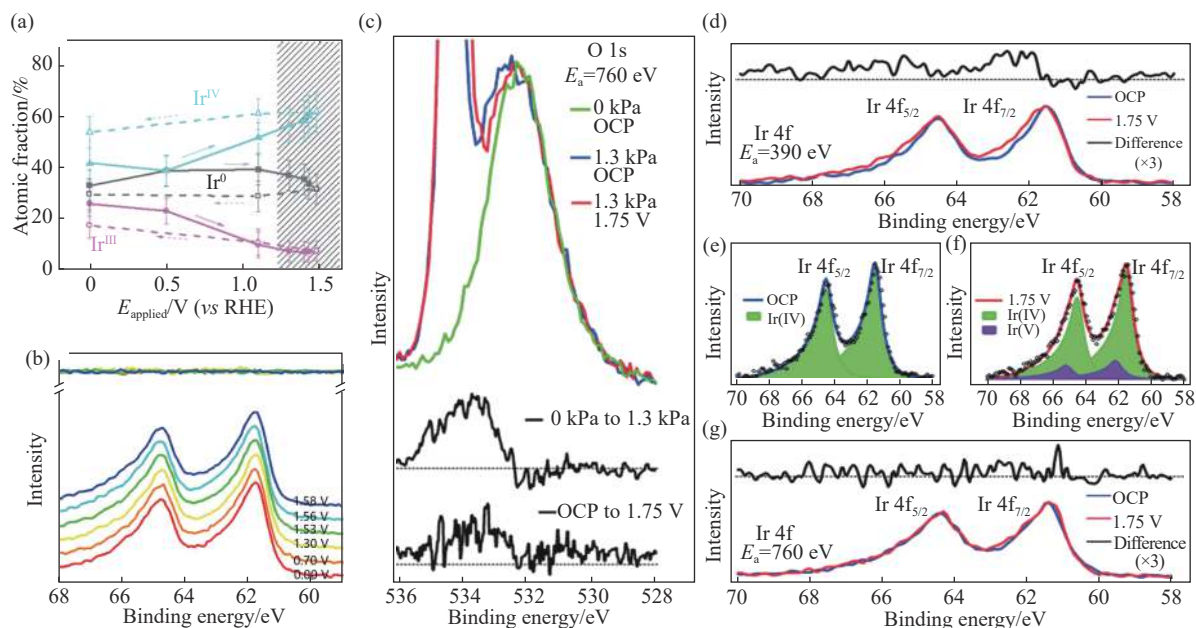


图 8 (a) Ir^0 、 Ir^{III} 和 Ir^{IV} 物种含量随着电压的变化; (b) Ir 4f 信号在不同电压下的位置^[46]; (c) 分别在真空(绿)、1.3 kPa 环境压强(蓝)以及 OER 反应下(红)的 O 1s 信号(E_a 是实验时的入射 X 射线能量); (d-g) IrO_2 纳米颗粒在 1.3 kPa 水环境压强下的 Ir 4f XPS 光谱^[47]

Fig. 8 (a) Evolutions of Ir^0 , Ir^{III} and Ir^{IV} with the applied potential; (b) Ir 4f X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of the IrO_2 anode at different potentials (E -iR): 0 V (red), 0.7 V (orange), 1.3 V (yellow), 1.53 V (green), 1.56 V (cyan), 1.58 V (blue)^[46]; (c) O 1s signal measured under vacuum (green) and under 1.3 kPa water pressure at open circuit voltage (blue) and during oxygen evolution reaction (red). The black lines below correspond to the difference spectra (E_a is the incident X-ray energy during the experiment); (d-g) Ir 4f XPS spectra of IrO_2 nanoparticles under 1.3 kPa water pressure^[47]

对于 NiOOH , 人们发现 Fe 的掺杂能够大幅提升其 OER 活性^[48], 大量基于原位技术的工作对 NiFe 混合体系的 OER 机理进行了研究^[14-15, 49]. 为了进一步探究在 OER 条件下 NiFe 混合体系中各元素价态的动态变化信息, Ali-Löyty 等^[50]利用 APXPS 研究了 Ni-Fe 薄膜在碱性 OER 环境下的状态, 原本金属态的 Fe 和 Ni 会被氧化成高价态的 Fe^{3+} 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, 该结果再一次证实了形成的 FeOOH 和 NiOOH 是 OER 的活性相. 同样地, 在 $(\text{NiFeCoCe})\text{O}_x$ 混合氧化物中也发现了羟基氧化物中的形成^[51], 尽管 CeO_2 在 OER 条件下是惰性的, 但它的存在却能影响 Ni、Fe、Co 物种的氧化还原过程, 从而实现更高的活性. Favaro 等^[52]在 Si 上构造了一种高 OER 活性的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}(\text{OH})_2$ 双相结构, 原位 XPS 结果表明, 催化剂在预催化条件下经

历了结构的转变并形成 CoOOH , 相比单一相的纯的 Co_3O_4 催化剂, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的存在能够促进 CoOOH 的形成从而增强 OER 活性. 综上所述, 基于同步辐射的近 APXPS 为我们提供了一种新的原位表征手段来研究电化学固液界面的动态信息, 让我们对电催化固液界面的反应机理有了崭新的认识.

4 总结与展望

综上所述, 先进的同步辐射原位 X 射线技术为理解催化材料在服役过程中的动态行为提供了巨大帮助. 本文介绍了同步辐射的发展历程和原位 XAS、XRD 和 XPS 的技术原理和功能. 同时, 我们以电解水催化材料为例, 重点阐述了近年来研究者们利用同步辐射原位 X 射线技术在该领域取得的重要进展, 为新型电解水催化材料的设计

调控提供了新思路。

基于同步辐射的高能 X 射线光源, X 射线吸收谱能很好地实现在复杂原位条件下(电场、高温、液体、气体)对催化材料的动态结构进行研究。然而, XAS 所得到的只是催化剂整体的平均信息, 而催化反应往往只发生在表面, 所以对于大块样品的表面信息会被体相所中和导致表面研究的困难。此外高能硬 X 射线可能会对样品产生破坏, 因此需要鉴别所附带的错误信息。原位 XRD 虽然也是表征体相的技术, 但其相比原位 XAS 所能提供的信息十分有限, 只能实现对晶体材料整体结构变化的探测, 并且对样品的条件也比较苛刻, 必须是长程有序的晶体, 对于非晶、分子催化剂、单原子催化剂等无能为力。因此, 原位 XRD 并不是研究催化材料的最常用选择, 但对于某些特殊体系可以用其推断新活性相的出现。相比前两者, 原位 XPS 则是研究材料表面信息的最理想选择。然而所需的高真空条件限制了其原位应用。在复杂电化学反应环境下, 即使使用最先进的同步辐射光源, 近常压 XPS 距离真实的环境压力还是存在一段差距。另外, 基于同步辐射的 X 射线表征依然是较为稀缺的资源, 未来仍需不断发展。

当前, 人类对材料的设计调控已处于原子甚至电子水平, 随着新一代更高亮度、更高准直性和更高通量的同步辐射光源不断发展, 我们提出了利用先进 X 射线光源等原位表征技术研究催化材料全生命周期动态构效关系的学术思想, 以实现复杂预催化剂的精确设计与合成调控, 并将推动该领域向更为精细化和可控化的方向发展。

参 考 文 献

- [1] Li X, Zhao L L, Yu J Y, et al. Water splitting: From electrode to green energy system. *Nano Micro Lett*, 2020, 12(1): 1
- [2] Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(5): 1404
- [3] Zhu Y P, Guo C X, Zheng Y, et al. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes. *Acc Chem Res*, 2017, 50(4): 915
- [4] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(8): 2060
- [5] Wang X S, Zheng Y, Sheng W C, et al. Strategies for design of electrocatalysts for hydrogen evolution under alkaline conditions. *Mater Today*, 2020, 36: 125
- [6] Huang K, Zhu M T, Zhang F P, et al. Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 91
(黄康, 朱梅婷, 张飞鹏, 等. 一种高效双功能电催化剂 CoP/Co@NPC@rGO 的制备. 工程科学学报, 2020, 42(1): 91)
- [7] Xu Z J. Transition metal oxides for water oxidation: All about oxyhydroxides? *Sci China Mater*, 2020, 63(1): 3
- [8] Jiang H L, He Q, Zhang Y K, et al. Structural self-reconstruction of catalysts in electrocatalysis. *Accounts Chem Res*, 2018, 51(11): 2968
- [9] Zhu Y P, Wang J L, Chu H, et al. *In situ/operando* studies for designing next-generation electrocatalysts. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(4): 1281
- [10] Wei C, Feng Z X, Baisariyev M, et al. Valence change ability and geometrical occupation of substitution cations determine the pseudocapacitance of spinel ferrite XFe_2O_4 ($X = Mn, Co, Ni, Fe$). *Chem Mater*, 2016, 28(12): 4129
- [11] Timoshenko J, Roldan Cuenya B. *In situ/operando* electrocatalyst characterization by X-ray absorption spectroscopy. *Chem Rev*, 2021, 121(2): 882
- [12] Wang M Y, Árnadóttir L, Xu Z J, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopy studies of nanoscale electrocatalysts. *Nano Micro Lett*, 2019, 11(1): 1
- [13] Zhu K Y, Zhu X F, Yang W S. Application of *in situ* techniques for the characterization of NiFe-based oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(5): 1252
- [14] Lee S, Bai L C, Hu X L. Deciphering iron-dependent activity in oxygen evolution catalyzed by nickel-iron layered double hydroxide. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(21): 8072
- [15] Friebe D, Louie M W, Bajdich M, et al. Identification of highly active Fe sites in (Ni, Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(3): 1305
- [16] Bates M K, Jia Q Y, Doan H, et al. Charge-transfer effects in Ni-Fe and Ni-Fe-Co mixed-metal oxides for the alkaline oxygen evolution reaction. *ACS Catal*, 2016, 6(1): 155
- [17] Wang D N, Zhou J G, Hu Y F, et al. *In situ* X-ray absorption near-edge structure study of advanced NiFe(OH)_x electrocatalyst on carbon paper for water oxidation. *J Phys Chem C*, 2015, 119(34): 19573
- [18] Görlin M, Chernev P, Ferreira de Araújo J, et al. Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(17): 5603
- [19] Zheng X L, Zhang B, de Luna P, et al. Theory-driven design of high-valence metal sites for water oxidation confirmed using *in situ* soft X-ray absorption. *Nat Chem*, 2018, 10(2): 149
- [20] Bergmann A, Martinez-Moreno E, Teschner D, et al. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution. *Nat Commun*, 2015, 6: 8625
- [21] Wu T Z, Sun S N, Song J J, et al. Iron-facilitated dynamic active-site generation on spinel CoAl₂O₄ with self-termination of surface reconstruction for water oxidation. *Nat Catal*, 2019, 2(9): 763

- [22] Xiao Z H, Huang Y C, Dong C L, et al. Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy-rich Co_3O_4 for oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(28): 12087
- [23] Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 2011, 334(6061): 1383
- [24] Hwang J, Rao R R, Giordano L, et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 2017, 358(6364): 751
- [25] 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. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(22): 3264
- [26] Song S Z, Zhou J, Su X Z, et al. Operando X-ray spectroscopic tracking of self-reconstruction for anchored nanoparticles as high-performance electrocatalysts towards oxygen evolution. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2945
- [27] Fabbri E, Nachttegaal M, Binninger T, et al. Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nanoelectrocatalysts for water splitting. *Nat Mater*, 2017, 16(9): 925
- [28] Kim B J, Fabbri E, Abbott D F, et al. Functional role of Fe-doping in Co-based perovskite oxide catalysts for oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(13): 5231
- [29] Tung C W, Hsu Y Y, Shen Y P, et al. Reversible adapting layer produces robust single-crystal electrocatalyst for oxygen evolution. *Nat Commun*, 2015, 6: 8106
- [30] Wang H Y, Hung S F, Hsu Y Y, et al. *In situ* spectroscopic identification of μ -OO bridging on spinel Co_3O_4 water oxidation electrocatalyst. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(23): 4847
- [31] Dionigi F, Zeng Z H, Sinev I, et al. *In-situ* structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2522
- [32] Siegbahn H, Siegbahn K. ESCA applied to liquids. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1973, 2(3): 319
- [33] Joyner R W, Roberts M W, Yates K. A “high-pressure” electron spectrometer for surface studies. *Surf Sci*, 1979, 87(2): 501
- [34] Ruppender H J, Grunze M, Kong C W, et al. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy of surfaces at pressures up to 1 mbar. *Surf Interface Anal*, 1990, 15(4): 245
- [35] Ogletree D F, Bluhm H, Hebenstreit E D, et al. Photoelectron spectroscopy under ambient pressure and temperature conditions. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2009, 601(1-2): 151
- [36] Kaya S, Ogasawara H, Näslund L Å, et al. Ambient-pressure photoelectron spectroscopy for heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Catal Today*, 2013, 205: 101
- [37] Ogletree D F, Bluhm H, Lebedev G, et al. A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range. *Rev Sci Instrum*, 2002, 73(11): 3872
- [38] Starr D E, Liu Z, Hävecker M, et al. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(13): 5833
- [39] Fadley C S. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: Fundamental considerations and future possibilities. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2005, 547(1): 24
- [40] Roy K, Artiglia L, van Bokhoven J A. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: Opportunities in catalysis from solids to liquids and introducing time resolution. *Chem Cat Chem*, 2018, 10(4): 666
- [41] Stoerzinger K A, Hong W T, Crumlin E J, et al. Insights into electrochemical reactions from ambient pressure photoelectron spectroscopy. *Acc Chem Res*, 2015, 48(11): 2976
- [42] Axnanda S, Crumlin E J, Mao B H, et al. Using “tender” X-ray ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy as A direct probe of solid-liquid interface. *Sci Rep*, 2015, 5: 9788
- [43] Handoko A D, Wei F X, Jenndy, et al. Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques. *Nat Catal*, 2018, 1(12): 922
- [44] Favaro M, Valero-Vidal C, Eichhorn J, et al. Elucidating the alkaline oxygen evolution reaction mechanism on platinum. *J Mater Chem A*, 2017, 5(23): 11634
- [45] Stoerzinger K A, Favaro M, Ross P N, et al. Probing the surface of platinum during the hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *J Phys Chem B*, 2018, 122(2): 864
- [46] Saveleva V, Wang L, Teschner D, et al. Operando evidence for a universal oxygen evolution mechanism on thermal and electrochemical iridium oxides. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(11): 3154
- [47] Casalongue S H G, Ng M L, Kaya S, et al. *In situ* observation of surface species on iridium oxide nanoparticles during the oxygen evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(28): 7169
- [48] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, et al. Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(18): 6744
- [49] Görlin M, de Araújo J F, Schmies H, et al. Tracking catalyst redox states and reaction dynamics in Ni–Fe oxyhydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysts: The role of catalyst support and electrolyte pH. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(5): 2070
- [50] Ali-Löytty H, Louie M W, Singh M R, et al. Ambient-pressure XPS study of a Ni–Fe electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *J Phys Chem C*, 2016, 120(4): 2247
- [51] Favaro M, Drisdell W S, Marcus M A, et al. An operando investigation of (Ni–Fe–Co–Ce)_x system as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *ACS Catal*, 2017, 7(2): 1248
- [52] Favaro M, Yang J H, Nappini S, et al. Understanding the oxygen evolution reaction mechanism on CoO_x using operando ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(26): 8960