

高温气/固电化学界面调控研究进展

苏虹阳^{1,2}, 陈迪^{1*}

1. 清华大学未来实验室, 北京 100084

2. 清华大学美术学院, 北京 100084

摘要 在高温固体氧化物燃料电池等器件中, 气/固界面对电极反应性能及器件寿命有显著影响。因此, 高温气/固电化学界面的精准调控和原位表征是新能源器件中材料研究与开发的一个核心方向。回顾了应用于高温电化学基础研究及器件领域中的高温气/固界面的制备调控的发展历程, 总结了发展高温气/固界面原位动态表征的必要性及近年来原位表征的发展现状, 指出了更精细的高温气/固界面研发的挑战。结合当前多学科发展方向, 建议在未来的研究中提升界面调控的精确度至原子尺度, 研发更多适用于高温气/固界面的原位表征方法, 并结合运用机器学习等新的数据科学研究方法等。

关键词 界面研究; 超精度制备; 原位表征

“界面”是指不同物质占据的2个空间或者同种物质的不同相之间的交界处。物体和环境之间的能量交换、物质信息的交换均需要通过界面完成。图1列出了不同的物理化学现象发生的几何尺度, 可以看到大量的物理化学现象均发生在物体表面的100 nm范围之内, 也就是物体和环境的界面上, 这大概相当于300个原子层的厚度。因此, 界面是非常活跃的部位。在以固体氧化物电池(SOC)等为代表的高温新能源器件中, 高温电化学

气/固界面是电子转移和物质交换的关键位点, 对气/固界面的精确调控能显著影响器件的性能与寿命^[1-4]。因此, 从原子的尺度去理解界面现象, 有着重要的科学和实用价值, 可以指导新能源器件设计与开发。本文从高温气/固电化学领域中的界面精确调控、气/固界面表征测试及其对新能源应用的启发等方面讲述界面研究的前沿进展, 并探讨如何用研究结果来指导实际应用。

收稿日期: 2022-03-09; 修回日期: 2022-11-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFA0718900); 国家自然科学基金项目(NSFC52102137); 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放课题(KF202101)

作者简介: 苏虹阳, 博士后, 研究方向为高温气/固界面上的电化学反应, 电子信箱: hysu2021@mail.tsinghua.edu.cn; 陈迪(通信作者), 副研究员, 研究方向为电化学界面的物理化学性质, 电子信箱: dichen@tsinghua.edu.cn

引用格式: 苏虹阳, 陈迪. 高温气/固电化学界面调控研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(8): 120-131; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.08.012

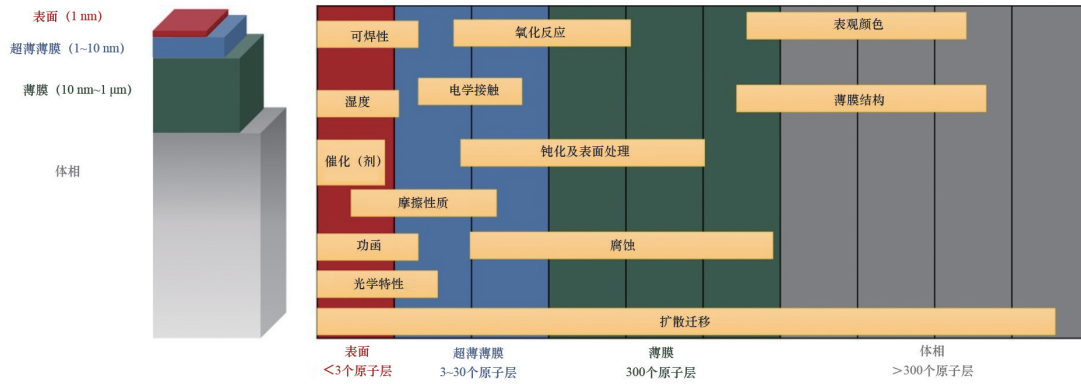


图1 材料中不同的物理化学现象发生的几何尺度

1 界面的精确制备技术

在工业应用中,电极材料往往需要保证疏松多孔形式,以最大程度提高样品表面积并促进气体分子在电极中的流动传质,进而提升电池性能。用于研究的模型体系既需要能够涵盖工业用催化剂的

复杂性,又要保证在结构和成分上的精确性和可控性。此类体系能极大程度简化研究模型,实现对表面的基元反应进行定性定量的分析,进一步为设计出更好的电化学器件提供指导。图2展示了数十年来,用于固体氧化物燃料电池(SOFC)研究中的电极材料界面的演化过程^[5-7]。

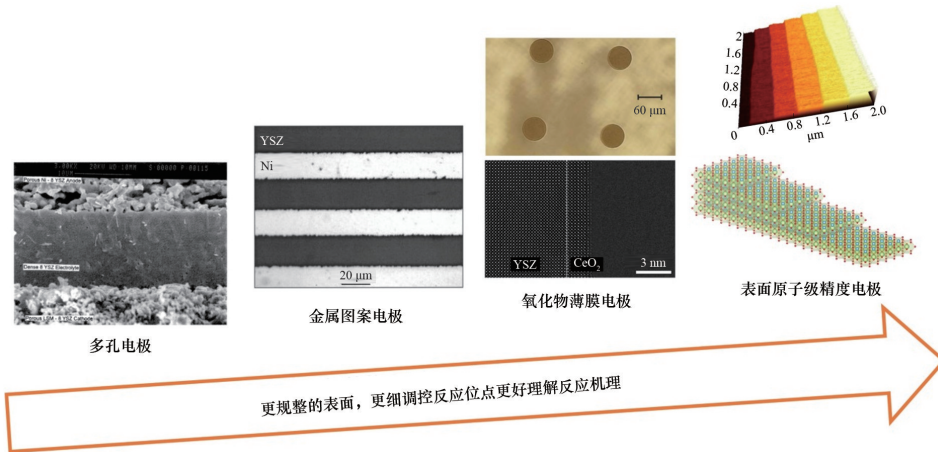


图2 高温氧化物电极界面制备技术的发展

1.1 多孔电极

在早期的基础研究当中,学界多采用工业生产中常用的制备方法,如流延法等,进行模型电池制备。这类制备方法得到的样品能最大程度模拟实际操作中应用的电池结构设计,提高电极性能评估的可靠性,但同时也存在明显的局限性。样品中存在大量不均匀的孔道,孔道内部的组分、形貌及整个材料表面积难以精确定义^[5]。对于更复杂的异

质多元催化剂,由于表面的非均一性,整个表面成分、形貌更加难以确定,极大限制了对于电极本身以及电极表界面物理化学过程的深入理解。

1.2 金属图案电极

为了获得更为规则的表界面结构,研究者借鉴了半导体工业微纳加工的制备技术和研究方法,把钕稳定的氧化锆负载的金属镍(Ni-YSZ)这一常用的电极材料中的金属镍(Ni)加工成了具有特定形

状的图案^[6],显著提升了电化学反应三相界面的规整性,促进了三相界面上反应机制的研究。借助于显微技术的快速发展,更规整的金属图案也能协助理解在高温条件下金属在电极表面的运动轨迹及状态变化。然而,对于机理研究而言,金属图案电极的表面复杂程度依然很高,进一步简化模型成为了学界的迫切需求。

1.3 氧化物薄膜电极

研究者进一步发现,在将金属图案埋藏在氧化物薄膜样品内部时,电极表面依然可以发生电极反应,并且针对于特定的“离子-电子”混合导体而言,三相界面与两相界面上的反应速率没有显著差异,因此可以进一步将研究模型从三相界面简化到两相界面^[1,2,8-11]。表面平整的薄膜样品能规避掉传质等多种电极内部的物理传输过程,极大地简化了整个界面模型,将研究重心着眼于提升材料表面的反应性能。研究人员能利用可控制备方法得到金属-氧化物/氧化物-氧化物的界面^[11-12],并通过简单的表征测试方法得到界面的相关性质,有力地促进了电极反应过程中界面的研究,产出了许多有意义的结果^[13-14]。

1.4 表面原子级精度薄膜电极

随着半导体制备工艺和表征技术的飞速发展,对材料表界面上的特定原子结构的调控成为了学界和产业界最为关注的问题之一。目前许多研究

已开始着眼于观察在原子尺度上不同材料的相关性质,这对薄膜制备工艺提出了更高的要求。近年来有课题组开始进一步开发精度更高,表界面原子结构精确可调的下一代薄膜制备方法,目前出现了少量的表面原子级精度薄膜的制备方法报道^[15-16]。原子精度可调的薄膜电极能协助理解最表层原子结构对于材料性能的影响,之后必将更多的应用于高温气/固界面的研究当中。

2 高温气/固电化学界面的现场原位研究

20世纪60年代,原位(*in situ*)表征方法被引入表面科学,为整个研究领域提供了很多独特视角^[17]。受限于技术参数,这些表征方法主要适用于超高真空(UHV)环境。科学界很早就意识到,在超高真空中的实验结果无法完全揭示真实压力下的物理化学过程。其原因是超高真空与实际过程之间的“压力壁垒”(pressure gap)。超高真空通常是指 10^{-9} mbar以下的气压条件,而真实工业应用的压强则接近甚至超过大气压(1 atm)。例如,在使用氢气的质子传导膜燃料电池中氢气、空气的压力是1 atm^[18],工业合成氨反应的Haber-Bosch过程中的压力需要高达500 atm^[19]。其压力条件要比超高真空的环境高12~14个数量级。图3展示了常

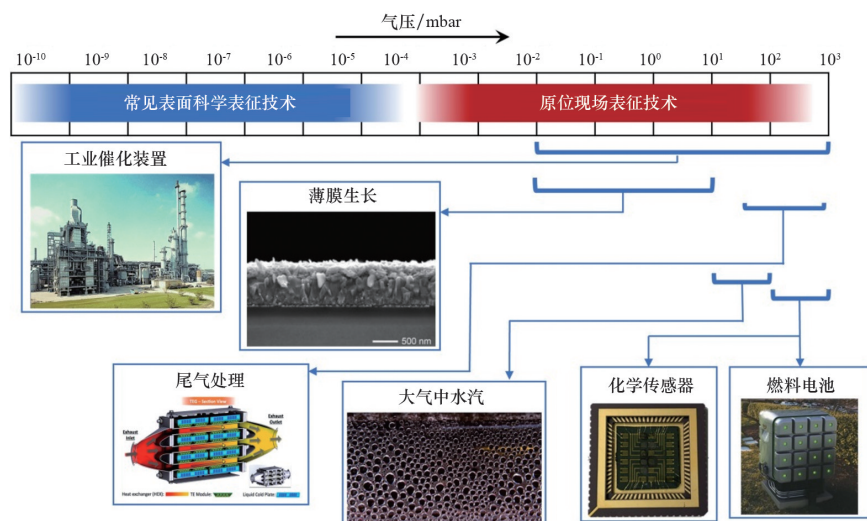


图3 表面科学研究中的表征方法和实际工业应用中气压的适用范围

见表面科学表征技术和实际工业应用中气压差距^[20-25]。巨大的压力壁垒促使学界不断研发在真实反应气压下的新表征技术。

2002年,“原位现场”(operando)一词出现在表面科学研究文献中。原位现场表征技术可以克服超高真空和各种器件真实运行环境之间的压力差^[26-28]。这些新技术包括高压扫描隧道显微镜(HP-STM)^[29]、表面增强红外反射吸收谱(SEIRAS)^[30]、表面增强拉曼谱(SERAMAN)^[31]、高精度表面电子能量损失谱(HREELS)^[32]、漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFT)^[33]、环境电镜(E-TEM)^[34]、开尔文探针力显微镜(KPFM)^[35]、环境原子力显微镜(E-AFM)^[36]、近常压X射线光电子能谱(APXPS)^[37]、X射线吸收谱(XAS)^[38]和程序升温脱附(TPD)^[39]等。这些方法能在反应条件下实现对各种表界面的原位实时分析,确定运行过程中表界面上的物种信息,从而揭示材料性质及相关应用过程和作用机理。原位现场方法率先被应用于多相催化领域的机理研究,之后被引入其他领域探测材料在工作条件下的特征性质,如电化学、凝聚态物理以及环境科学领域,其在固体/气体界面,固体/液体界面和气体/液体界面都得到了应用。这方面已经有了一系列的综述^[40-45]。在实验当中需要控制的参数包括温度、气体环境、电势、材料体系、几何维度、时间尺度和成像等。

在高温气/固电化学的原位表征中,一个理想的原位测试需要在工作条件(高温、气氛、极化)下研究一个工业中实际使用的电化学器件,揭示电化学习面上的物种变化。为了实现原位反应探测,目前的研究重点集中在以下方面:气体环境(压力、气体成分、杂质)、温度、电压、结构(表面分辨率,深度分辨率,异质结构)、时间(纳秒到年)。下面将针对以上几方面分别进行说明。

2.1 气体环境

表面科学领域已经发展出了大量的技术手段,用于制备清洁、精确定义的表面,从而可以在较高的化学、结构和几何分辨率的情况下在原子尺度上展开研究。一般来说,这些技术都要求超高真空环境。因为从材料学的角度来说,超高真空是控制表

面的清洁度和分子的吸附所必需的。从技术的表面来说,在表面科学发展的早期阶段,大量的表面敏感技术(如光电子能谱、俄歇电子光谱、低能电子衍射等)需要在超高真空环境下进行。

然而,材料的工作状态在非原位(*ex situ*)情况下与原位情况下差距很大。水、氧和其他分子的存在可以完全的改变表面的结构、成分和各种物理化学性质^[46]。为了解决这个问题,过去十几年中逐步开发了多种可以在原位操作条件下运行的先进技术设备。比如利用更小的探头和多级差抽分子泵实现的近常压X射线光电子能谱^[47],其检测腔内气压可以达到几十mbar^[48]。如果进一步采用石墨薄膜或将石墨薄膜沉积在一系列孔洞上,这类薄膜可以允许部分电子通过而气体分子无法通过,进而检测室内的气压可以升高到1 atm^[47,49-50]。但现阶段下,石墨薄膜加工良率低,成本高,且薄膜自身稳定性不够,多数近常压X射线光电子能谱系统都是采用多级差抽装置来进行实验研究。研究人员还利用Si₃N₄薄膜制备了可以用于固体/液体界面研究的原位操作电化学流动池,并将其应用于X射线吸收谱、X射线发射谱和共振非弹性X射线散射当中探测电化学过程中界面处的变化^[51-52]。目前已利用原位表征技术对多种气体进行了研究,包括CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、O₂、H₂、H₂O等。实验中气体种类和压力的详细情况已经在相关综述中进行了归纳总结^[53]。例如,Zhang等^[1]发现,如果在湿润的合成空气中测试电极材料(La_{0.5}Sr_{0.5})FeO₃(LSF),对应的氧交换面电阻性能(ASR)会发生明显的衰减,他们利用近常压X射线光电子能谱装置发现传统观点中的表面Sr元素聚集过程并不一定伴随性能衰减的发生。在该体系中,水蒸汽会与表面的Sr元素反应形成一层致密的氢氧化物隔绝层,这个不可逆的反应过程是导致材料表面的氧交换性能发生衰减的本质原因(图4)^[1]。

2.2 温度

在常温下,大部分固体中的离子交换和传输的速率都较慢,因此在气/固界面上的电极反应需要在高温条件下发生。这就要求样品台能将样品加热到高温并保持温度稳定。目前普遍使用的高温

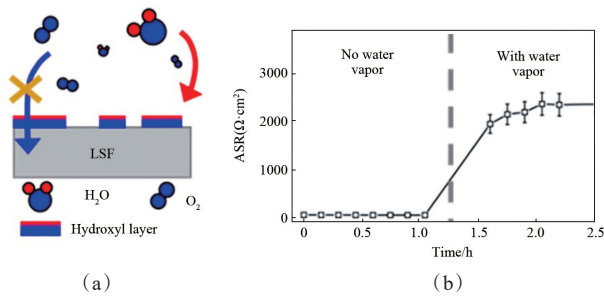


图4 在湿润的合成空气中,LSF表面发生氧交换的过程示意(a)及在无水和水环境下LSF表面氧交换的面电阻性能变化(b)

样品台可以分为2类:接触式和非接触式。在接触式加热台中常采用电阻加热,加热电阻丝多数为埋在陶瓷中的铂铑合金丝。这种加热台能在市场上直接买到^[39]。然而,该加热台在测试条件下可以产生其他问题,比如电阻丝的表面在加热过程中可能和环境中的气体反应,而且加热过程中的高电流可能会导致样品架上有微小的电流通过,干扰某些X射线吸收谱测试。为了解决这些问题,研究人员已

经开发了非接触式加热器,如激光加热样品台^[54-55]。主要利用激光对样品背面进行加热,优势主要是加热效率更快、温度控制更好、样品温度分布更均匀。

温度标定是高温气/固界面原位表征一个关键技术问题。由于加热器的热质量较小,样品放置方式就会使固体/气体界面上的温度产生剧烈的变化。常用的热电偶标定法不能准确反映测试样品的实际温度。在最近的研究工作中,Chen等^[56]使用了一种更加准确的温度测量方式,即采用样品的本征性质来标定样品温度。最常使用的是通过电化学测试,得到电解质YSZ的电导率^[57-58]或者电极材料的化学电容^[2,59],如图5所示。YSZ的电导与温度成特定关系,且不随氧分压的变化而发生变动,利用该性质与温度的关联性可准确推算出样品实际温度。通过对不同材料的标定,该方法还能应用在更多的体系当中。

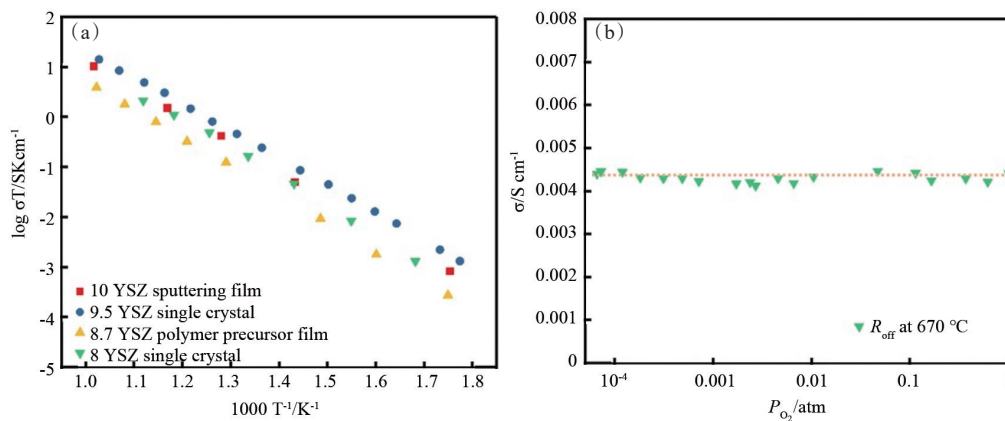


图5 YSZ的电导与温度(a)及氧分压(b)的关系

2.3 电势

电势是电化学研究中最基本的实验参数之一,如何准确标定施加电势差始终是一个难题。金属电极内阻足够小,因而表面电势分布均匀,不足以产生表面电势差。然而在固体氧化物这类离子电子混合导体电极体系中,电极材料内阻、表面吸附物和带电离子带来的表面电势差不能被忽略,因此不能简单认为施加电位是真实测试条件下电极表面的电位。与温度标定类似,通过电极材料的某些

本征性质来标定其电势差是一种更准确的方法。Chen等^[58]还通过采集电化学系统的阻抗谱,分析PCO薄膜材料本身的电阻、化学电容等本征性质来标定实际施加电势差(图6)。特别是化学电容法,当体系中的缺陷模型一定时,材料的化学电容与其中的氧空位浓度一一对应。图6(c)展示了实际施加电势差与化学电容计算出的氧空位浓度之间的直接关联。

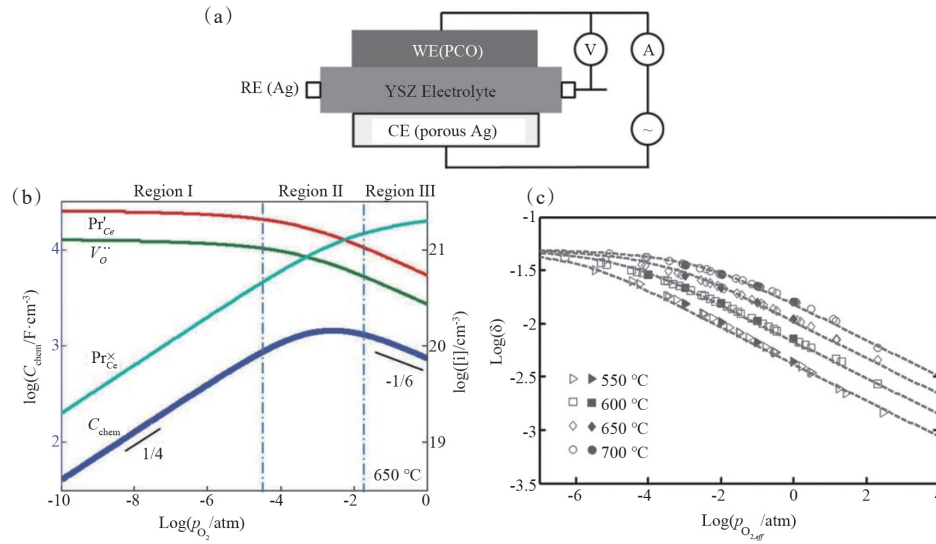


图6 (a) 样品结构示意图;(b) PCO 薄膜的化学电容与缺陷浓度的对应关系;
(c) 通过偏压精确调控了PDC薄膜的氧空位浓度

除了施加电压造成的电势差外,材料表面的表面电势也会影响材料表面的性质,利用近常压X射线光电子能谱测试方法可以精确判断薄膜表面是否存在表面电势分布。Chen 等针对 PCO 薄膜测试了在不同偏压下氧化物中晶格氧、气体氧等物种的结合能位移,发现晶格氧物种和气体氧物种在施加偏压的过程中结合能位移与偏压之间存在 -1 eV/V

的线性关系(图 7(a)),这说明在 O_2 气氛中,PCO 薄膜表面并不存在表面电势(图 7(b))^[1]。Feng 等^[60]发现氧化铈表面的表面电势分布与材料表面的吸附物种有关,例如当表面有 OH^- 物质时,表面电势与 OH^- 的覆盖度及施加过电位呈线性关联,如果表面没有吸附物或仅为 CO_3^{2-} 时,那么表面电势与施加过电位无关。

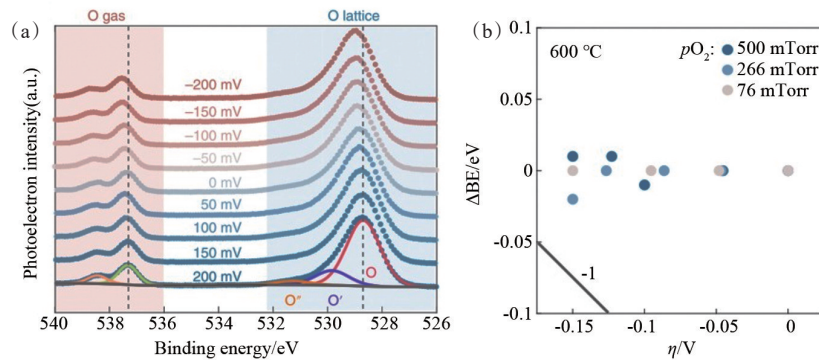


图7 (a) 不同偏压下 PCO 薄膜的 O 1s XPS 谱,其中 O、O' 和 O'' 分别代表晶格氧物种、杂质 SiO_x 以及表面吸附氧物种;
(b) 在 600 °C,不同氧分压条件下,PCO 表面电势与施加偏压之间的关系

2.4 结构

表征技术手段研究的最终目的是更清楚地揭示材料宏观及微观结构。学界对于材料结构表征的关注点主要在于表征技术的分辨率以及对多元

结构的解析。在涉及到电极材料的表征中,需要关注表征技术在高维度上的分辨率,包含表面二维空间分辨率和深度方向分辨率。目前常见用于高温气/固电化界面研究的表征技术主要如图 8 所示,

光谱能谱技术(IR、Raman、XPS、XAS等)主要是对材料表面或体相内微米尺度内的化学成分进行分析,而利用电子束成像的扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等常规电子显微镜可以达到纳米级分辨率,而扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等探针显微技术和高分辨的TEM则可以将分辨率进一步下沉到埃(Å)的量级^[61-62]。在这些技术手段的支持下,可以观察到原子尺度上的材料结构特征。在材料深度方向的结构表征中,常用的表征手段是XPS,通过利用表面处理技术(如氩离子刻蚀等)暴露出样品不同深度的表面来

进行XPS测试,也可以通过同步辐射提供的不同能量的光子来实现对不同深度的探测^[63],除此之外,角分辨光电子能谱(ARPES)和X射线驻波技术(X-ray standing wave)也常用于材料成分结构的深度探测^[64-65]。在电镜领域,通常可以利用SEM对截面切片的材料表界面进行表征。而AFM则可以直接表征出样品表面不同高度信息,直接给出表面三维图像。深度方向上的探测对于整个材料结构的表征具有重大意义,特别是实际应用的材料很多情况下是多元异质结构,深度探测可以给出更多的材料结构信息。

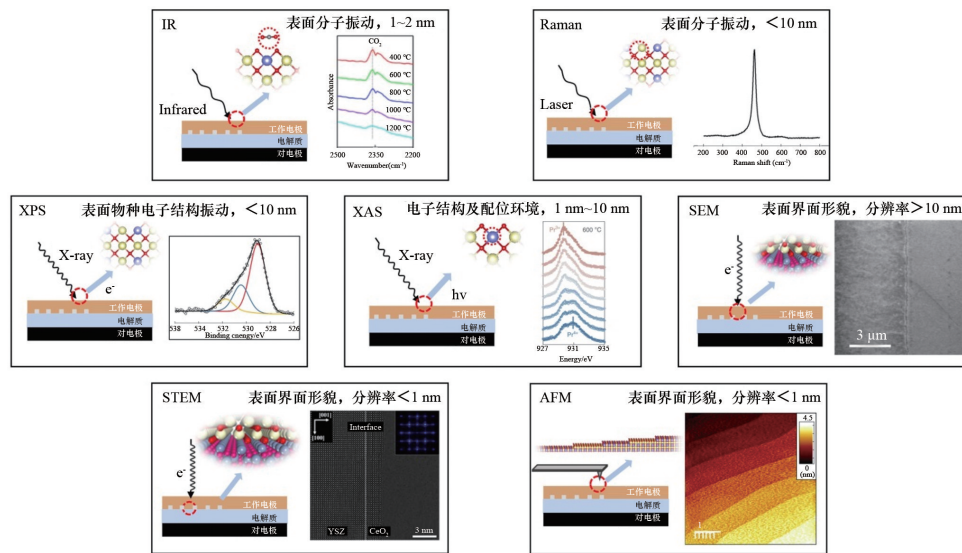


图8 固体氧化物燃料电池中气/固界面研究中的常用的表征手段

2.5 时间尺度

界面上的物理化学现象在时间尺度上可以跨越数个数量级。表界面上的物理化学反应通常在飞秒量级的时间内完成,而材料老化的时间跨度则以年为单位。如何开发对应如此大时间尺度上的测量方法,并将不同时间尺度上的测量结果统一起来,是界面研究的一个热门方向。近年来已有研究者利用基于超快激光测量飞秒级的光催化反应^[66],而最近开发的新一代光源技术自由电子激光也为超快过程的研究提供了技术支持^[67]。对于长时间尺度的退化研究,则往往通过提高温度的方法,来加速退化的过程。该方法虽然简易,但其准确性受

到一定质疑。近年来,随着计算机科学及大数据科学的发展,一个新的发展方向是采用机器学习的方法来归纳总结大量物理化学过程,进而用短期的测试结果对长期的寿命做出预测。在锂电池界面老化中,该方法展现了很好的准确性^[68]。目前,机器学习对于催化、医药筛选、材料基因组等方向的适用性都在进一步研究中^[69-71]。

3 高温气/固电化学界面基础研究对实际应用的启发

将基础研究的结果应用于实际器件需要解决

几何维度的适用性问题。界面的科学研究得到的结果往往在纳米到微米尺度,而实际器件中的长度尺度则会到达米的量级。固体氧化物燃料电池是一类可将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能电化学装置,是通过电化学反应而不是通过燃烧过程来发电的,因此比常规的发电过程更加高效且对环境无害。固体氧化物燃料电池中有多个界面来进行物质和能量的传递,因此界面研究是SOFC研究的核心之一。图9以常见的固体氧化物燃料电池研究体系为例,充分展示了从基础研究到真实器件的尺度跨度。

如图9左侧所示,实际应用中的固体氧化物燃料电池设备的几何尺度从毫米到米,尺寸上从小到大分别是纽扣电池、单电池、电池堆和电池系统,对于它们的研究主要注重利用电学测试了解其运行性能(如输出功率、操作条件、运行寿命等)。而在基础科学中(如图9右侧所示),受限于样品的制备和测试设备,样品的尺寸往往在毫米以下。基础研究中更关注其性能背后的机理与微观过程,因此对于材料的微观结构表征多在纳米到微米量级:例如利用原子力显微镜对薄膜电极表面进行厚度及平

整度分析;利用基于同步辐射的X射线吸收谱、X射线光电子能谱、X射线衍射等各种技术表征各类界面配位环境、化学环境、及物相等性质。同步辐射装置可以提供能量连续可调的X射线,即从“软”X射线(soft X-ray, <1 keV)、“韧”X射线(tender X-ray, 2~5 keV)到“硬”X射线(hard X-ray, >5 keV)^[72-73]。在XPS检测中这些能量对应于不同的探测深度。“软”X射线对于表面最为敏感,适用于固体/气体界面上的物种信息;“硬”X射线能够穿透几十纳米的深度,实现对部分固体/液体界面的探测。而“硬”X射线可以研究更深的界面如有较厚液体层的固体/液体界面或者固体材料中的固/固界面等^[38]。为了从原子尺度深入的理解界面反应,精确了解反应活性位点,研究者需要在纳米量级控制界面的结构,这样才能对表面反应过程进行更准确的定性定量分析。可以看出,基础研究中表征得到的结论往往只能代表微纳米量级区域内的材料特性,如何保证如此微观尺度的科学结论能够支撑宏观的应用背景,是弥合基础科学和实际应用鸿沟的一个重要挑战,是科学界的一个难点和重点。

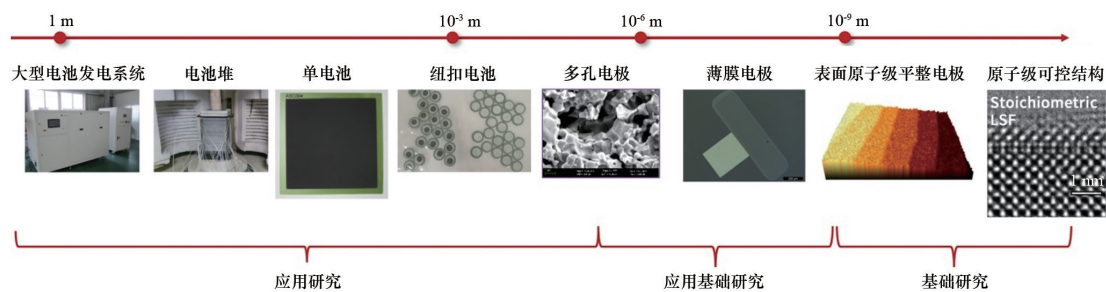


图9 固体氧化物燃料电池界面研究中的几何尺度

4 结论

界面是材料和外部环境进行物质、能量和信息交换最活跃的部位。回顾了界面的制备和表征的研究进展。未来界面的研究将着重于界面的原子级精确制备及在“真实环境”展开表征测试。研究人员通过开发下一代的原子精度界面制备技术,不

仅可以准确定义表面的原子排布,还可以进行界面的现场原位研究,将研究重点放在表面不同位点的原子,更有利于了解电化学界面反应的本征特性。得益于新一代同步辐射光源技术,本课题组正在开发更先进的测试表征技术,进行“真实环境”下的测试,并利用在基础研究中的结果驱动实体电化学器件的开发。除材料学科外,清华大学未来实验室还

将充分利用其多学科交叉的优势,将物理、化学、计算机等学科深度融合,通过高通量数据采集技术,利用机器学习等先进技术来指导和推进界面研究^[74]。

参考文献 (References)

- [1] Zhang D, Machala M L, Chen D, et al. Hydroxylation and cation segregation in $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{3-\delta}$ electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(7): 2926–2934.
- [2] Chen D, Guan Z, Zhang D, et al. Constructing a pathway for mixed ion and electron transfer reactions for O_2 incorporation in $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(2): 116–124.
- [3] Zhang C, Yu Y, Grass M E, et al. Mechanistic studies of water electrolysis and hydrogen electro-oxidation on high temperature ceria-based solid oxide electrochemical cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (31): 11572–11579.
- [4] Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C, et al. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15014.
- [5] Tanner C W, Fung K, Virkar A V. The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance: I. theoretical analysis[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(1): 21–30.
- [6] Bieberle A, Meier L P, Gauckler L J. The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(6): A646–A656.
- [7] Baumann F S, Fleig J, Habermeier H U, et al. Impedance spectroscopic study on well-defined (La, Sr) $(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ model electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(11–12): 1071–1081.
- [8] Feng Z A, Machala M L, Chueh W C. Surface electrochemistry of CO_2 reduction and CO oxidation on Sm-doped CeO_{2-x} : Coupling between Ce^{3+} and carbonate adsorbates.[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17 (18): 12273–12281.
- [9] Chueh W C, McDaniel A H, Grass M E, et al. Highly enhanced concentration and stability of reactive Ce^{3+} on doped CeO_2 surface revealed in operando[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(10): 1876–1882.
- [10] Chen D, Bishop S R S, Tuller H L. Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics[J]. *Journal of Electroceramics*, 2012, 28 (1): 62–69.
- [11] Mueller D N, Machala M L, Bluhm H, et al. Redox activity of surface oxygen anions in oxygen-deficient perovskite oxides during electrochemical reactions[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6097.
- [12] Shi Y, Lee S C, Monti M, et al. Growth of highly strained CeO_2 ultrathin films[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 9938–9947.
- [13] Chueh W C, Hao Y, Jung W et al. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(2): 155–161.
- [14] Zhu Y, He Z, Choi Y M, et al. Tuning proton-coupled electron transfer by crystal orientation for efficient water oxidation on double perovskite oxides[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4299.
- [15] Shi Y. Oxide surface and bulk atomic structures studied by real space and reciprocal space probes[D]. Stanford: Stanford University, 2015.
- [16] Guan Z. Probing and tuning far-from-equilibrium oxygen exchange kinetics on electrochemical solid-gas interfaces[D]. Stanford: Stanford University, 2018.
- [17] Mckee C. Surface science: The first thirty years[J]. *Applied Catalysis A: General*, North-Holland, 1994, 111 (1): vii–viii.
- [18] Jiang P, Bao X, Salmeron M. Catalytic reaction processes revealed by scanning probe microscopy[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(5): 1524–1531.
- [19] Soloveichik G. Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber–Bosch process[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 377–380.
- [20] Wiederoder M S, Nallon E C, Weiss M, et al. Graphene nanoplatelet-polymer chemiresistive sensor arrays for the detection and discrimination of chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(11): 1669–1678.
- [21] Schlögl R. Catalytic synthesis of ammonia—A never-ending story?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(18): 2004–2008.
- [22] Zhang Y. Thermoelectric advances to capture waste heat in automobiles[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1523–1524.

- [23] Kim H, Rao S R, Kapustin E A et al. Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1191.
- [24] Qiu L, He S, Jiang Y, et al. Hybrid chemical vapor deposition enables scalable and stable Cs-FA mixed cation perovskite solar modules with a designated area of 91.8 cm² approaching 10% efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 6920–6929.
- [25] Lemmon J P. Energy: Reimagine fuel cells[J]. *Nature*, 2015, 525(7570): 447–449.
- [26] Bañares M A, Wachs I E. Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 33(5): 359–380.
- [27] Bañares M A, Guerrero-Pérez M O, Fierro J L G, et al. Raman spectroscopy during catalytic operations with on-line activity measurement (operando spectroscopy): A method for understanding the active centres of cations supported on porous materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(11): 3337–3342.
- [28] Weckhuysen B M. Snapshots of a working catalyst: Possibilities and limitations of in situ spectroscopy in the field of heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Communications*, 2002, 2: 97–110.
- [29] Wu C H, Eren B, Salmeron M B. Structure and dynamics of reactant coadsorption on single crystal model catalysts by HP-STM and AP-XPS: A mini review[J]. *Topics in Catalysis*, 2016, 59(5–7): 405–419.
- [30] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5110–5145.
- [31] Liu M, Lynch M E, Blinn K, et al. Rational SOFC material design: New advances and tools[J]. *Materials Today*, 2011, 14(11): 534–546.
- [32] Janbroers S, Crozier P A, Zandbergen H W, et al. A model study on the carburization process of iron-based Fischer-Tropsch catalysts using in situ TEM-EELS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3–4): 521–527.
- [33] Starr D E, Liu Z, Hävecker M, et al. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(13): 5833–5857.
- [34] Taheri M L, Stach E A, Arslan I, et al. Current status and future directions for *in situ* transmission electron microscopy[J]. *Ultramicroscopy*, 2016, 170: 86–95.
- [35] Zhang Y, Pluchery O, Caillard L, et al. Sensing the charge state of single gold nanoparticles *via* work function measurements[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 51–55.
- [36] Yin N N, Buyanin A, Riechers S L, et al. *In situ* and real-time atomic force microscopy studies of the stability of oligothiophene langmuir-blodgett monolayers in liquid [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(11): 5789–5795.
- [37] Trotochaud L, Head A R, Karshoğlu O, et al. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: Practical considerations and experimental frontiers[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29(5): 053002.
- [38] Crumlin E J, Liu Z, Bluhm H, et al. X-ray spectroscopy of energy materials under in situ/operando conditions[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2015, 200: 264–273.
- [39] Whaley J A, McDaniel A H, El Gabaly F, et al. Note: fixture for characterizing electrochemical devices in-operando in traditional vacuum systems[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, 81(8): 086104.
- [40] Chakrabarti A, Ford M E, Gregory D, et al. A decade+ of operando spectroscopy studies[J]. *Catalysis Today*, 2017, 283: 27–53.
- [41] Zhang Y, Fu D, Xu X et al. Application of operando spectroscopy on catalytic reactions[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2016, 12: 1–7.
- [42] Urakawa A, Bürgi T, Baiker A. Sensitivity enhancement and dynamic behavior analysis by modulation excitation spectroscopy: Principle and application in heterogeneous catalysis[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(20): 4902–4909.
- [43] Gonzalez-Jimenez I D, Cats K, Davidian T, et al. Hard X-ray nanotomography of catalytic solids at work[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(48): 11986–11990.
- [44] Newton M A, van Beek W. Combining synchrotron-based X-ray techniques with vibrational spectroscopies for the in situ study of heterogeneous catalysts: A view from a bridge[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(12): 4845–4863.
- [45] Bentrup U. Combining in situ characterization methods in one set-up: Looking with more eyes into the intricate chemistry of the synthesis and working of heterogeneous catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(12): 4718–4730.
- [46] Nguyen L, Tao F F, Tang Y, et al. Understanding cata-

- lyst surfaces during catalysis through near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 6822–6905.
- [47] Karstl O, Bluhm H. Ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy (APXPS) [M]//*Operando Research in Heterogeneous Catalysis*. Springer, Cham, 2017: 31–57.
- [48] Salmeron M. From surfaces to interfaces: Ambient pressure XPS and beyond[J]. *Topics in Catalysis*, 2018, 61(20): 2044–2051.
- [49] Kolmakov A, Dikin D A, Cote L J, et al. Graphene oxide windows for in situ environmental cell photoelectron spectroscopy[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(10): 651–657.
- [50] Velasco-Vélez J J, Pfeifer V, Hävecker M et al. Atmospheric pressure X-ray photoelectron spectroscopy apparatus: Bridging the pressure gap[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(5): 053121.
- [51] Schwanke C, Xi L, Lange K M. A soft XAS transmission cell for operando studies[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, 23(6): 1390–1394.
- [52] Schwanke C, Gólnak R, Xiao J, et al. Electrochemical flowcell for in-situ investigations by soft X-ray absorption and emission spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(10): 103120.
- [53] Boldrin P, Ruiz-Trejo E, Mermelstein J et al. Strategies for carbon and sulfur tolerant solid oxide fuel cell materials, incorporating lessons from heterogeneous catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(22): 13633–13684.
- [54] Escudero C, Jiang P, Pach E, et al. A reaction cell with sample laser heating for in situ soft X-ray absorption spectroscopy studies under environmental conditions[J]. *Journal of Synchrotron Radiation, International Union of Crystallography*, 2013, 20(3): 504–508.
- [55] Cai J, Dong Q, Han Y, et al. An APXPS endstation for gas-solid and liquid-solid interface studies at SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2019, 30(5): 81.
- [56] Chen D, Bishop S R, Tuller H L. Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics[J]. *Journal of Electroceramics*, 2012, 28: 62–69.
- [57] Feng Z A, El Gabaly F, Ye X et al. Fast vacancy-mediated oxygen ion incorporation across the ceria-gas electrochemical interface[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4374.
- [58] Nenning A, Opitz A K, Rameshan C et al. Ambient pressure XPS study of mixed conducting perovskite-type SOFC cathode and anode materials under well-defined electrochemical polarization[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(3): 1461–1471.
- [59] Chen D, Bishop S R, Tuller H L. Non-stoichiometry in oxide thin films: A chemical capacitance study of the praseodymium-cerium oxide system[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(17): 2168–2174.
- [60] Feng Z A, Balaji Gopal C, Ye X, et al. Origin of overpotential-dependent surface dipole at CeO_2 -gas interface during electrochemical oxygen insertion reactions[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 6233–6242.
- [61] Hauser M, Wojcik M, Kim D, et al. Correlative super-resolution microscopy: New dimensions and new opportunities[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(11): 7428–7456.
- [62] Barth C, Foster A S, Henry C R, et al. Recent trends in surface characterization and chemistry with high-resolution scanning force methods[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(4): 477–501.
- [63] Skafté T L, Guan Z, Machala M L, et al. Selective high-temperature CO_2 electrolysis enabled by oxidized carbon intermediates[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(10): 846–855.
- [64] Lv B, Qian T, Ding H. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials [J]. *Nature Reviews Physics*, 2019, 1(10): 609–626.
- [65] Baeumer C, Li J, Lu Q, et al. Tuning electrochemically driven surface transformation in atomically flat LaNiO_3 thin films for enhanced water electrolysis[J]. *Nature Materials*, 2021, 5(20): 674–682.
- [66] Borgwardt M, Wilke M, Kampen T, et al. Charge transfer dynamics at dye-sensitized ZnO and TiO_2 interfaces studied by ultrafast XUV photoelectron spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 24422.
- [67] Loh Z H, Leone S R. Capturing ultrafast quantum dynamics with femtosecond and attosecond X-ray core-level absorption spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(2): 292–302.
- [68] Severson K A, Attia P M, Jin N, et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(5): 383–391.
- [69] George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys [J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(8): 515–534.
- [70] Réda C, Kaufmann E, Delahaye-Duriez A. Machine learning applications in drug development[J]. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 2020, 18: 241–252.

- [71] Gu G H, Choi C, Lee Y, et al. Progress in computational and machine-learning methods for heterogeneous small-molecule activation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 1907865: 1–29.
- [72] Northrup P, Leri A, Tappero R. Applications of “tender” energy (1–5 keV) X-ray absorption spectroscopy in life sciences[J]. *Protein & Peptide Letters*, 2016, 23(3): 300–308.
- [73] Shi W. Stability analysis of solid oxide fuel cell multi-scale system[D]. Beijing: Tsinghua University, 2020.
- [74] Timoshenko J, Lu D, Lin Y, et al. Supervised machine-learning-based determination of three-dimensional structure of metallic nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(20): 5091–5098.

Research advances in the high temperature gas/solid electrochemical interface regulation

SU Hongyang^{1,2}, CHEN Di^{1*}

1. The Future Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Academy of Arts & Design, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract In devices such as high-temperature solid oxide fuel cells, the gas/solid interface has significant impact on electrode reaction performance and device life. Therefore, the precise regulation and in situ characterization of the high-temperature gas/solid electrochemical interface is a core direction of material research and development in new energy devices. This paper reviews the development process of the preparation and regulation of high-temperature gas/solid interfaces applied to the basic research of high-temperature electrochemistry and device fields, and summarizes the necessity of developing in situ dynamic characterization of high-temperature gas/solid interface and the development status of in situ characterizations in recent years, and points out the challenges of more refined high-temperature gas/solid interface. Combined with the current multidisciplinary development direction, this paper proposes to improve the accuracy of interface control to the atomic scale in future research, develop more in situ characterization methods which are suitable for high-temperature gas/solid interfaces, and combine the use of new data science research methods such as machine learning in the future.

Keywords interface study; ultra-precision preparation; in situ measurement ●



(责任编辑 徐丽娇)