
上海高研院等实现纳米材料界面的原位精准原子级调控

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/12567.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！

表界面结构是决定纳米材料性能的关键因素，以负载型催化材料为例，金属颗粒与氧化物载体之间形成的界面在一些重要反应中起关键性作用，但如何调控这一活性界面，具有挑战性。金属颗粒在负载过程中与基底形成的界面具有随机性，目前，负载完成以后亦缺乏有效手段对界面进行“精修”，这使得精确调控颗粒与氧化物间的活性催化界面成了一个“不可能的任务”。

浙江大学、中国科学院上海高等研究院、丹麦科技大学的研究团队经过长期合作，利用环境透射电子显微镜的原位表征和第一性原理计算，对原子尺度下一氧化碳催化氧化过程中观察到的催化剂界面活性位点的可逆变化进行解析，理解了活性界面与反应环境之间的动态原位相关关系，提出并首次实现了界面活性位点的原子级别精准原位调控。相关研究成果发表在《科学》上，该研究对如何从机制出发，自下而上的实现材料、器件结构和功能的精准调控和设计具有重要意义。

负载在二氧化钛表面的金颗粒是将一氧化碳转化为二氧化碳的重要催化剂，也是工业催化研究中的常见组合。浙江大学依托原位环境电镜开展催化反应实验，通过原子层面的原位表征，首次发现两种现象：看到催化反应时金颗粒发生面内（外延）转动（约 9.5° ），首次通过可视化实验直观证明了活性位点位于界面；发现停止通入一氧化碳催化时，金颗粒转回到原来的位置。为了完全确认转动现象，实验团队从侧视与俯视两个角度，进行了精细审慎的表征。之所以如此慎重，是因为此次看到的催化剂旋转现象，通常被认为是不可能发生的现象：因为金颗粒和二氧化钛结合在一起时，形成了新的化学键，“焊接”牢固（有外延关系），即便是被高能量的电子束轰击，也岿然不动。

是什么让“不可能”成了“可能”？实验观察到的现象背后的机制是什么？这是否可以被利用来实现催化剂界面精确调控的梦想？上海高研院理论团队根据实验结果，猜测诱导颗粒转动的“元凶”是界面吸附的氧，并就此推测，进行了系列的第一性原理及纳米尺度热力学计算。结果显示，界面缺氧状态下的颗粒在与二氧化钛载体紧密结合的同时丧失了一定的吸氧能力，转动了一个小的角度之后的颗粒界面则能够提供多且好的吸附氧活性位点。为了能够更好地与吸附氧结合，适应高氧环境，颗粒转动由此发生。然而，在界面氧被活化与一氧化碳反应之后，颗粒又回到了原有位置，以便与载体紧密结合。

基于上述理论认识，研究人员进一步提出通过改变反应环境（更换气体环境与控制温度）以精确调控界面的设计思路，并最终在原位电镜实验中实现。

上海高研院博士朱倍恩指出：“固体晶体通常被认为是一种稳固的材料，对固体晶体材料的调控

必须从其生长过程着手，一旦材料成型再进行调控，这是不容易的。就像乐高玩具，如果我们想要重塑其结构，必须进行拆解才能够再构。但近年来的原位研究显示，纳米固体晶体材料没有大家想的那么“硬”，而是更像橡皮泥一样具有较强的原位可塑性。”这些原位实验现象昭示了一种革命性的原位“智造”纳米材料的可能性，但这一切的前提是研究人员能够合理预测其变化。

近年来，上海高研院研究员高崑团队致力于原位理论新模型“从0到1”的建设，通过发展一系列理论模型，论证了纳米材料从平衡结构到非平衡结构演化过程的可预测性（Phys. Rev. Lett. 2014, 112, 206101；Nano Lett. 2016, 16, 2628；Nature Commun. 2016, 7, 13574；Phys. Rev. Lett. 2019, 122, 096101；Phys. Rev. Lett. 2020, 124,

06

6101

）；在实验合作中，展现了理论模拟对原位实验现象从理解到设计所起到的重要作用（Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 6464；Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 16827；Proc. Natl. Acad. Soc. 2018, 115, E3888；Nano Lett. 2019, 19, 4205；Nature Catal. 2020, 3, 411；Nature Commun. 2020, 11, 3349），并分别于2018年和2020年在《化学研究报告》和《德国应用化学》发表综述，总结了该团队的理论模型及在实验中的广泛应用（Acc. Chem. Res. 2018, 51, 2739；Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 2171）。在2020年初的《科学》上，研究人员合作利用原位环境电镜和基于第一性原理的热力学研究，证明了二氧化钛表面水分子结构在不同反应环境中的可逆变化，为理解氧化物表面在真实条件下的催化机制提供了原子尺度的基本认识（Science 2020, 367, 428）。该研究中，研究人员再次证明了利用反应环境原位精准调控材料功能表面与界面的可行性和广阔未来。

浙江大学博士袁文涛、上海高研院博士朱倍恩和浙江大学博士研究生方珂为论文的共同第一作者；浙江大学材料科学与工程学院/浙江大学电镜中心教授王勇、上海高研院研究员高崑、丹麦科技大学教授Wagner和博士Hansen为论文的共同通讯作者；中科院院士、浙江大学教授张泽，浙江大学教授杨杭生和博士研究生欧阳，中科院上海应用物理研究所博士研究生李小艳参与了该研究。研究工作得到国家自然科学基金委、浙江省自然科学基金、教育部、中科院青年创新促进会、国家超级计算广州中心、上海超算中心、中国博士后基金、硅材料国家重点实验室的共同资助和支持。

[论文链接](#)

图2.温度和压力进行的Au-TiO₂界面操控 (图片来源于Science)

研究团队单位：上海高等研究院

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