

---

# 原子尺度下气固液三相反应的机制研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19042.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！**

近日，中国科学院上海高等研究院（上海光源科学中心）副研究员陈济舸与华东理工大学教授方海平团队、东南大学教授孙立涛团队、美国劳伦斯伯克利国家实验室教授郑海梅团队等合作，在原子尺度下三相反应的机制研究中取得进展。相关研究成果以Solid – liquid – gas reaction accelerated by gas molecule tunnelling-like effect ( DOI : 10.1038/s41563-022-01261-x ) 为题，发表在《自然-材料》（ Nature Materials ）上。

固-液-气三相反应在自然界和工业界广泛存在，涉及大气腐蚀、生物有氧呼吸、光催化、燃料电池等领域。在纳米尺度追踪单个颗粒以及三相界面的演变颇为困难，因而关于反应动力学的定量分析和对三相界面处气体涉及的传输机制缺乏准确理解。

孙立涛团队利用电子束辐解水产生氧气气泡，首次构建并实时观察了溴化氢水溶液中氧气气泡刻蚀金纳米棒的固-液-气三相反应（图1）。实验观测发现，当金纳米棒周围没有纳米气泡时，该纳米棒逐渐被氧化刻蚀演变成表面光滑的椭球形并最终消失；而当金纳米棒周围存在纳米气泡时，靠近纳米气泡的位置的纳米棒被加速刻蚀，并演变成局部凹陷的结构。当发生局部凹陷时，纳米棒和纳米气泡并非直接接触的，二者之间存在超薄液膜（图2）。大量实验结果定量分析可知，仅当纳米气泡与固体之间的距离小于临界尺寸（~1 nm）时，刻蚀速率才显著提升（一个量级以上）；否则，刻蚀速率几乎不变。

陈济舸与方海平团队等利用经典分子动力学和第一性原理分子动力学模拟提出，纳米气泡的存在未影响溴离子在金纳米棒的表面的吸附位置，而纳米气泡中释放的氧气分子在金纳米棒表面吸附是加速反应的关键。当纳米气泡与金纳米棒表面之间液层的厚度大于~1 nm时，纳米气泡所释放的氧气分子通过浓度梯度主导的扩散穿过液层到达金纳米棒表面，且此过程速度较慢。而当纳米气泡与金纳米棒表面之间液层的厚度减小到~1nm以内时，氧气分子的运输过程具有“类隧穿”效应，氧气分子以极高速度穿过液层吸附到金纳米棒表面，从而加速了刻蚀反应。

陈济舸等利用分子动力学首次在原子尺度揭示了完整的固-液-气反应路径：当液层厚度大于临界值时，氧气分子在液层中经历浓度梯度主导的扩散；当液层厚度小于临界值时，氧气分子在范德华力作用下迅速吸附在固体表面上；氧气分子在固体表面参与化学反应（图3）。该成果使湿法刻蚀技术在刻蚀方向、尺寸的可控性大幅提升成为可能，并可发展为未来微纳加工领域的新技术。此外，研究提出了几种适用于不同场景提升三相反应的方法，对未来调控涉及固-液-气三相的微纳加工、多相催化等过程具有重要意义。孙立涛团队还在溴化氢水溶液中探究了氧气气泡对钽纳米立方块的刻蚀，验证了这一机理的普适性。

纳米气泡参与刻蚀反应并存在临界距离，这一成果不同于“气泡越靠近固体反应物反应越快”的

传统认知。

研究工作得到国家杰出青年科学基金项目、国家重大科研仪器设备研制专项项目、国家自然科学基金国际（地区）合作研究与交流项目、国家自然科学基金面上项目、上海市自然科学基金等以及上海超算、上海光源的支持。

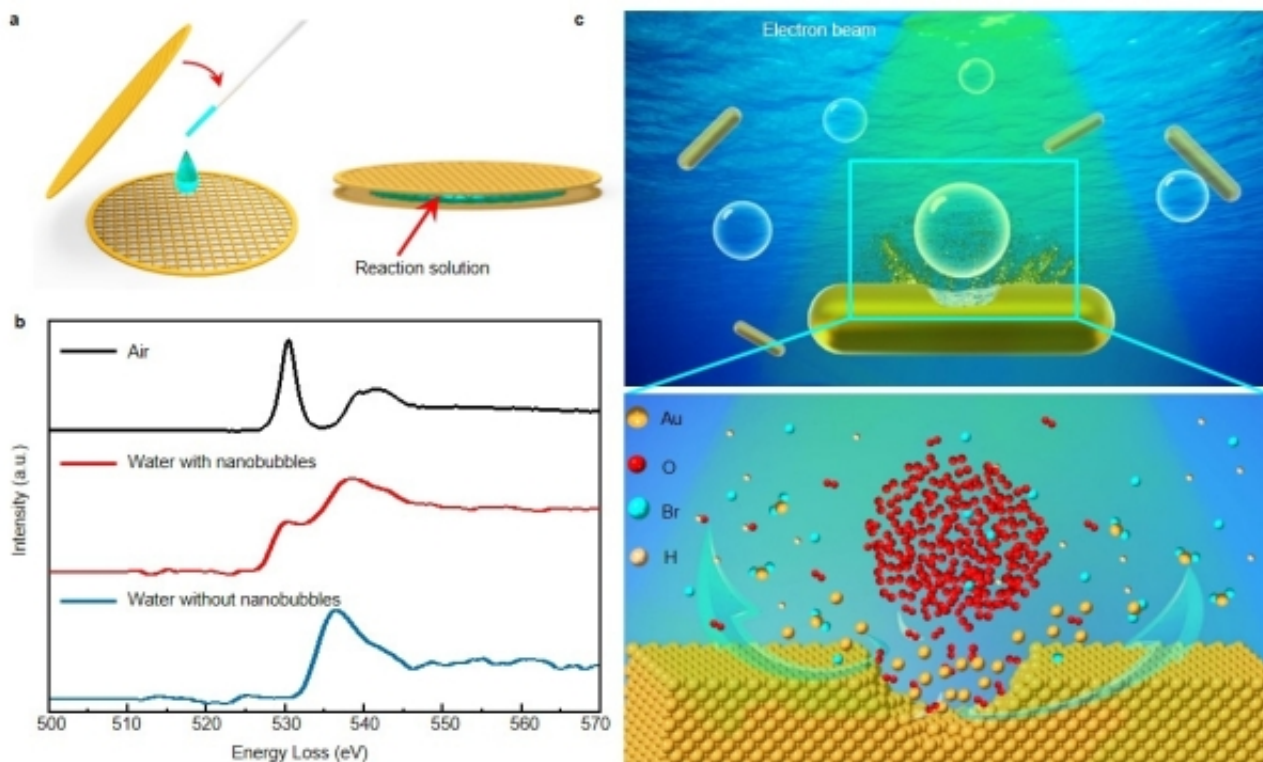


图1.液体池内建立的固-液-气反应示意图

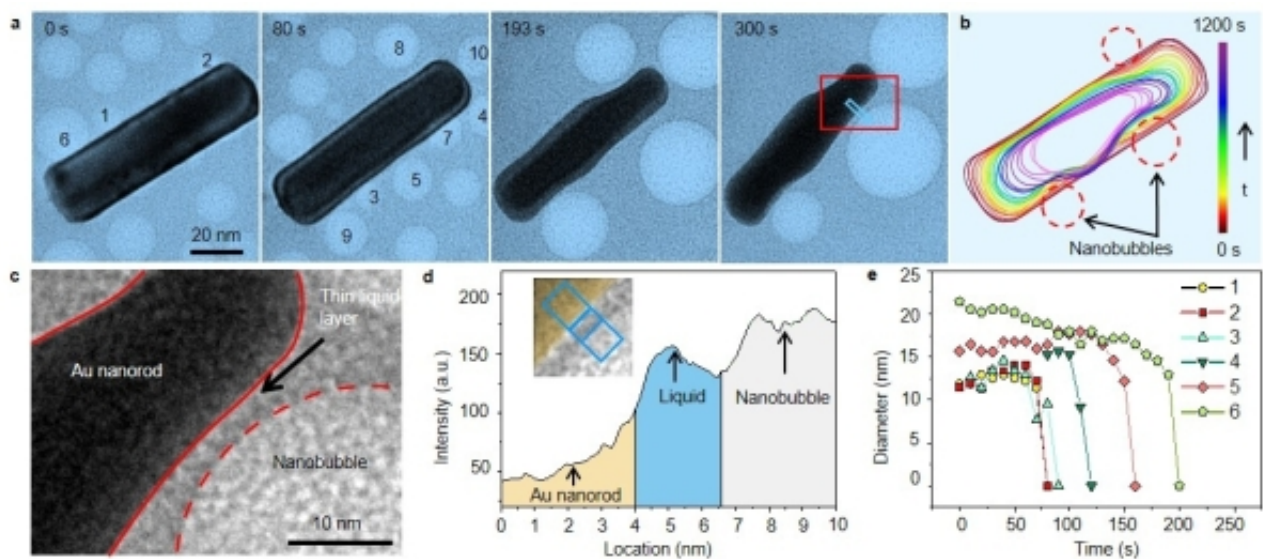


图2.存在氧气纳米气泡时金纳米棒的刻蚀过程

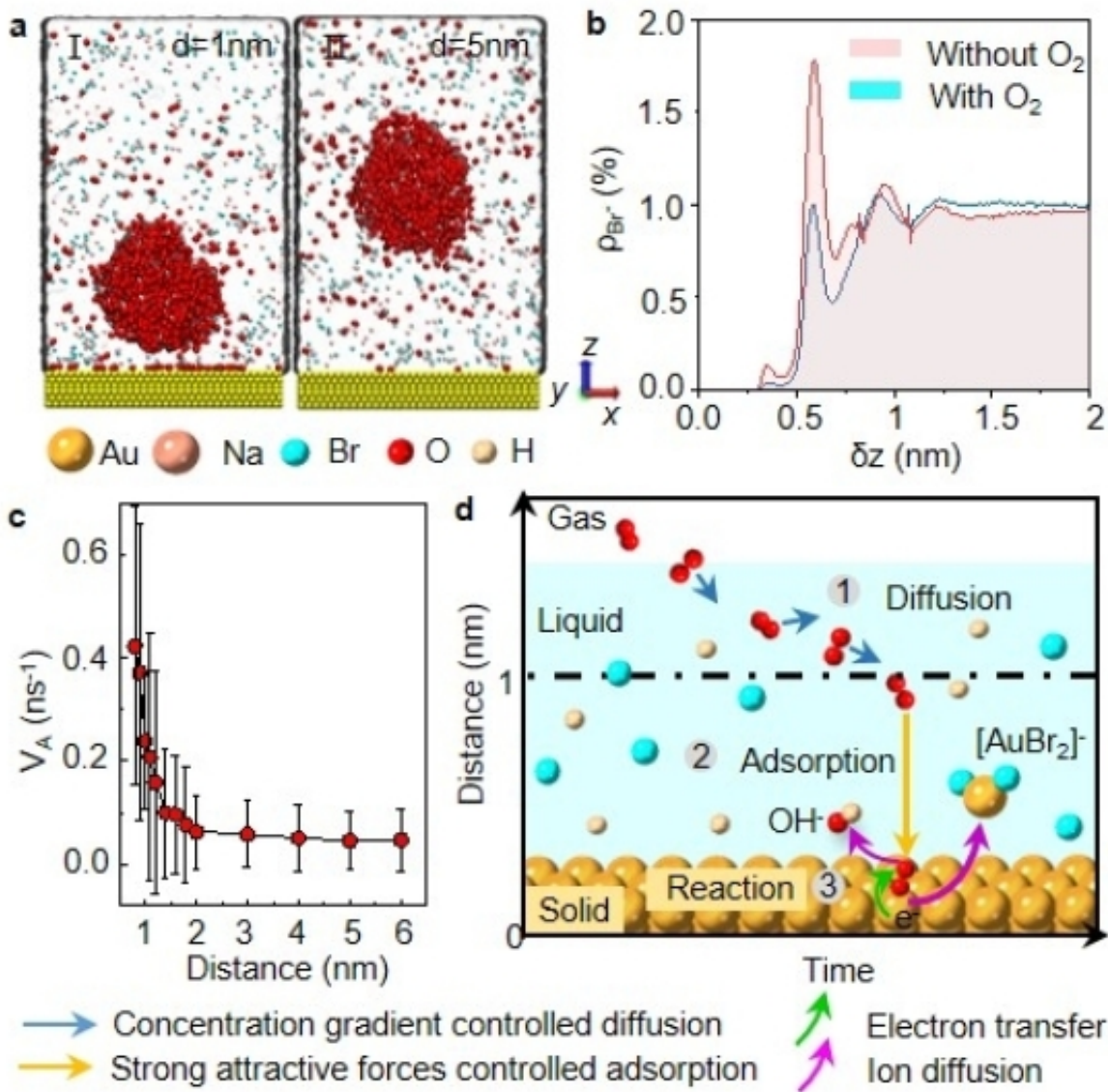


图3.金纳米棒的固-液-气刻蚀机理

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](http://www.iikx.com)转发