



- 要闻
- 科研进展
- 通知公告
- 工作动态
- 媒体聚焦
- 科技动态
- 专家视野
- 区域新政

首页 > 科研进展

《自然-材料》报道上海高等研究院在原子尺度下气固液三相反应的机制上取得进展

文章来源：上海高等研究院 | 发布时间：2022-07-02 | 【打印】 【关闭】

近日，中国科学院上海高等研究院（上海光源科学中心）的陈济刚副研究员在原子尺度下三相反应的机制上取得进展。陈济刚副研究员作为理论部分第一作者，与华东理工方海平教授团队、东南大学孙立涛教授团队、美国劳伦斯伯克利国家实验室郑海梅教授团队合作，以“Solid-liquid-gas reaction accelerated by gas molecule tunnelling-like effect”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。由于在纳米尺度追踪单个颗粒以及三相界面的演变非常困难，所以一直缺乏对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的准确理解。

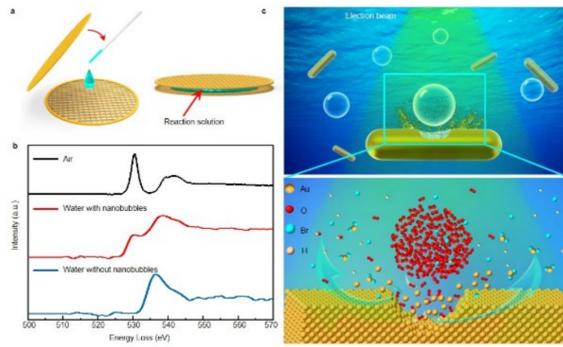


图1：液体池内建立的固-液-气反应示意图。

孙立涛教授团队利用电子束辐解水产生氢气气泡，首次构建并实时观察了氯化氢水溶液中氢气气泡刻蚀金纳米棒的固-液-气三相反应（如图1所示）。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；但当金纳米棒周围存在纳米气泡时，靠近纳米气泡位置的纳米棒会被加速刻蚀，并演变成局部凹陷的结构。值得指出的是，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（如图2所示）。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。

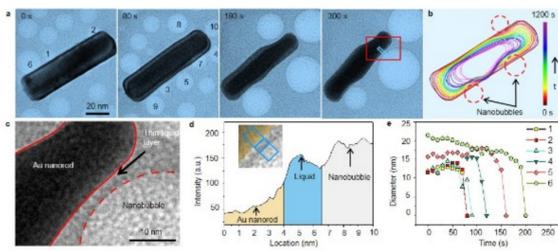


图2：存在氢气纳米气泡时金纳米棒的刻蚀过程。

陈济刚副研究员和方海平教授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指出，纳米气泡的存在并未影响氯离子在金纳米棒的表面的吸附位置，而纳米气泡中释放的氯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，纳米气泡所释放的氯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，此过程速度较慢。但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，氯气分子的运输过程具有“类隧穿”效应，氯气分子以极高速度穿过液层吸附到金纳米棒表面，从而极大地加速了刻蚀反应。

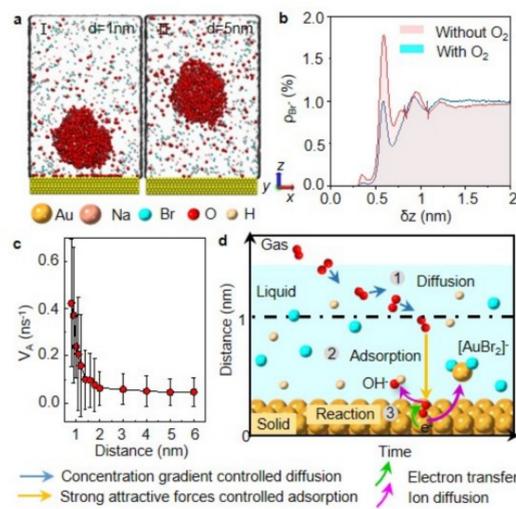


图3：金纳米棒的固-液-气刻蚀机理。

陈济刚副研究员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：（1）当液层厚度大于临界值时，氯气分子在液层中经历浓度梯度主导的扩散；（2）当液层厚度小于临界值时，氯气分子在范德华力作用下迅速吸附在固体表面上；（3）氯气分子在固体表面参与化学反应。（如图3所示）。该成果使得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，也极有可能发展为未来微纳加工领域的新技术。此外，研究人员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。孙立涛教授团队还在氯化氢水溶液中研究了氢气气泡对把纳米立方块的刻蚀，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的这一发现，颠覆了一般认为“气泡越靠近固体反应物反应越快”的传统认知。

该工作得到了国家杰出青年基金项目、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合作项目、国家自然科学基金面上项目、上海市自然科学基金等项目以及上海超算和上海光源的支持。

原文链接：DOI: 10.1038/s41563-022-01261-x