

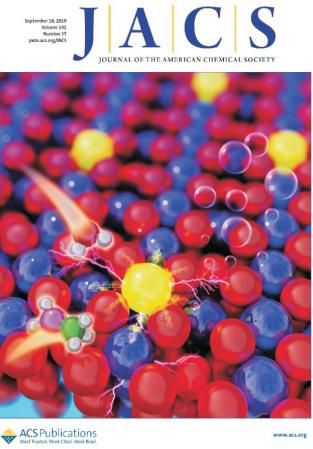


2019年第9期



研究进展

中国科大在高活性、高稳定性单原子催化剂设计方面取得重要进展



中国科学技术大学路军岭教授课题组与韦世强教授、张文华副教授合作，通过利用金属-载体之间的电子相互作用（Electronic metal-support interactions, EMSIs），调控金属单原子的d轨道能级，设计出了高活性和高稳定性的单原子催化剂。研究成果以“Highly Active and Stable Metal Single-Atom Catalysts Achieved by Strong Electronic Metal-Support Interactions”为题，发表在国际权威期刊J. Am. Chem. Soc.杂志上（J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 37, 14515-14519），并被选为当期封面。

在该工作中，研究人员首先利用ALD在 Co_3O_4 、 CeO_2 、 ZrO_2 以及石墨烯四种不同的载体上制备出Pt单原子催化剂。随后结合X-射线吸收谱(XAFS)、光电子能谱(XPS)、漫反射红外CO吸收谱(DRIFTS)对四种单原子催化剂进行电子结构表征，发现 $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中的Pt单原子具有更大程度的未占据5d电子轨道状态，这表明Pt单原子和 Co_3O_4 之间存在强EMSIs。

在氨硼烷水解制氢反应中，作者发现EMSIs对其活性和稳定性有着重要影响。发现 $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 单原子催化剂表现出来的活性和稳定性均远高于其他三个Pt单原子催化剂。张文华副教授课题组通过密度泛函理论对Pt 5d轨道进行了密度态分析，发现 $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中Pt的5d电子轨道状态得到了调制，使得氨硼烷分子在Pt单原子上的吸附适中，而且对氢气的吸附大大弱化，进而促进了其催化活性的提高。这种通过EMSIs同时提升催化剂活性和稳定性的思路，同样可以推广至 $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 单原子催化剂以及其他催化反应中，例如加氢反应。因此，该工作为人们提出了一种新的制备高活性、高稳定单原子催化剂的普适方法。

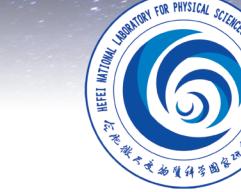
合肥微尺度物质科学国家研究中心简报

中德合作研究发现氢气在氧化物表面活化的新模式

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心黄伟新教授与德国马普学会 Fritz-Haber 研究所 Hans-Joachim Freund 教授合作，在 H_2 与氧化物相互作用体系取得重要进展，发现了 H_2 在具有氧缺陷的二氧化铈(CeO_{2-x})表面发生均裂生成 H^+ ，同时氧化 CeO_{2-x} 的新活化模式。研究成果“Oxidation of Reduced Ceria by Incorporation of Hydrogen”以全文形式在线发表在Angew. Chem. Int. Ed. DOI: 10.1002/anie.201907117。

H_2 与氧化物(MO_x)相互作用广泛存在于多相催化反应体系。已有研究结果表明了 H_2 在氧化物表面吸附活化存在异裂生成质子(OH)和 MH 的模式($\text{H}_2 + \text{M}^{2x+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-}\text{H}^+ + \text{M}^{2x+}\text{-H}$)和均裂生成质子并还原氧化物的模式($\text{H}_2 + \text{M}^{2x+} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{O}^{2-}\text{H}^+ + 2\text{M}^{(2x-1)+}$)。在本工作中，黄伟新教授与 Hans-Joachim Freund 教授利用多种谱学表征技术，合作研究了 H_2 在具有氧缺陷的 CeO_{2-x} 粉末和 $\text{CeO}_{2-x}(111)$ 单晶薄膜表面的吸附。X-射线光电子能谱、电子顺磁共振和电子能量损失谱的表征结果均观察到常温 H_2 的吸附显著降低 CeO_{2-x} 样品中 Ce^{3+} 的含量。这些结果表明了常温 H_2 在 CeO_{2-x} 表面吸附能够导致 CeO_{2-x} 的氧化，从而揭示了 H_2 在 CeO_{2-x} 氧缺陷位均裂生成 $\text{Ce}^{4+}\text{-H}^+$ 并氧化氧化物($\text{H}_2 + 2\text{M}^{(2x-1)+}\text{Vo} \rightarrow 2\text{M}^{(2x-1)+}\text{Vo-H}^-$)的全新模式，并且生成的 H^+ 物种易于从 CeO_{2-x} 表面扩散至体相。该模式的发现加深了对氧化物催化剂活化 H_2 以及氧化物催化剂体系氢物种的基础理解。

黄伟新教授在氧化物体系氢物种及其反应性能研究方向开展了系统研究，建立了“氧缺陷控制氧化物表面羟基反应性能”概念(Surf. Sci. 600 (2006) 793; J. Phys. Chem. B 109 (2005) 9202; J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16366; J. Phys. Chem. C 111 (2007) 2198/115 (2011) 6815/115 (2011) 14290/116 (2012) 11921/117 (2013) 5800/120 (2016) 9845/120 (2016) 26968/122 (2018) 22530; PCCP 15 (2013) 12068; Chem. Eur. J. 21 (2015) 4252)，制备了氧化物表面 H^- 物种并研究其反应行为(PCCP 16 (2014) 7051; Chin. Chem. Lett. 29 (2018) 752)，明确了氧化物光催化分解水制氢的活性氢物种(J. Phys. Chem. C 116 (2012) 11921/Sci. China Chem. 62 (2019) 199)，受邀在“Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry”(ISBN: 9780128097397, Ed. Klaus Wandelt, Vol. 3, Elsevier B.V., 2018, pp 666-672)撰写“Surface Oxygen Vacancy-Controlled Reactivity of Hydroxyl Groups on Transitional Metal Oxide Surfaces”条目。此次 H_2 在氧化物氧缺陷位均裂生成 $\text{M}-\text{H}$ 活化模式的发现将为该研究方向提供了新的思路。

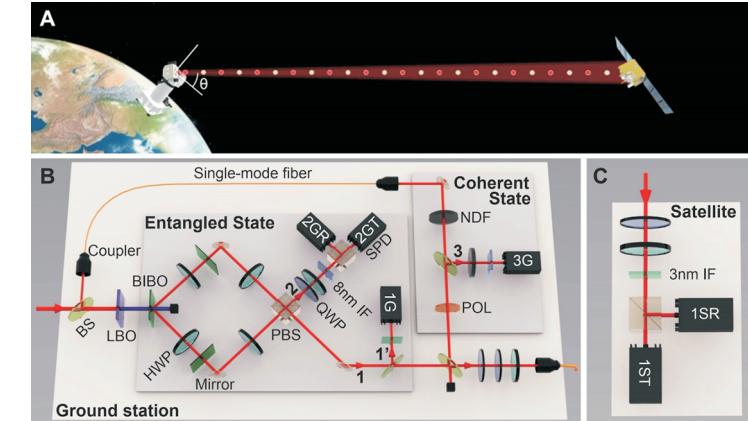
合肥微尺度物质科学国家研究中心
HEFEI NATIONAL LABORATORY FOR PHYSICAL SCIENCES AT THE MICROSCALE

2019年第9期 (总第170期)

合肥微尺度物质科学国家研究中心办公室

0551-63600458 hfnloff2@ustc.edu.cn

我国科学家利用“墨子号”量子科学实验卫星率先开展引力诱导量子纠缠退相干实验检验



检测引力致纠缠退相干现象的实验示意图

中国科学技术大学潘建伟教授及其同事彭承志、范靖云等与美国加州理工学院、澳大利亚昆士兰大学等单位的人员合作，利用“墨子号”量子科学实验卫星对一类预言引力场导致量子退相干的理论模型进行了实验检验。2019年9月19日，国际权威学术期刊《科学》杂志以“First Release”形式在线发布了该重要研究成果。

量子力学和广义相对论是现代物理学的两大支柱。然而，任何试图将量子力学和广义相对论进行融合的理论工作都遇到极大困难。在目前已知的四种基本相互作用中，电磁、弱相互作用和强相互作用都已量子化，而且已经统一。唯有关于引力作用的量子化问题一直悬而未决，解决这一问题将有助于建立关于四种基本相互作用的大统一理论。目前关于如何融合量子力学和引力理论的讨论，模型众多，但都缺乏实验检验。一个主要的原因是由于这些理论模型的预言都需要目前难以达到的极端实验条件，比如在极小空间尺度 10^{-35} 米（比电子半径 10^{-15} 米还小了20个数量级），或者是极高能标 10^{19}GeV （而当前能标最高的大型强子对撞机如LHC也只能将质子的能量提升至 10^4GeV 量级）。

近年来，理论物理学家探讨了一些在目前实际条件下可能进行验证的新机制，比如，澳大利亚物理学家Ralph等提出了一个“事件形式”理论模型，探讨了引力可能导致的量子退相干效应，并提出一个现实可行的试验方案。该方案预言，纠缠光子对在地球引力场中的传播，其关联性会概率性地损失。假设在地球表面制备了一对纠缠光子对，其中一个光子在光源附近的地表传播；而另一个光子穿过地球引力场传播到卫星。依据现有的量子力学理论，所有纠缠光子对将保持纠缠特性；而依据“事件形式”理论，纠缠光子对之间的关联性则会概率性地受到损失。

量子卫星正是检验这一理论的理想平台。基于地星之间的量子态分发，潘建伟团队已经开展了一系列创新性的实验研究。2016年8月16日，我国发射了世界首颗量子科学实验卫星“墨子号”。至2017年8月，“墨子号”圆满完成三大既定的科学目标：千里级地星双向量子纠缠分发、地星量子密钥分发和地星量子隐形传态，三项工作成果分别发表于《科学》杂志[Science 356, 1140 (2017)]和《自然》杂志[Nature 549, 43 (2017); Nature 549, 70 (2017)]。

得益于“墨子号”量子科学实验卫星的前期实验工作和技术积累，本研究在国际上率先在太空开展引力诱导量子纠缠退相干实验检验，对穿越地球引力场的量子纠缠光子退相干情况展开测试。最终，通过一系列精巧的实验设计和理论分析，本次实验令人信服地排除了“事件形式”理论所预言的引力导致纠缠退相干现象；在实验观测结果的基础上，该工作对之前的理论模型进行了修正和完善。修正后的理论表明，在“墨子号”现有500公里轨道高度下，纠缠退相干现象将表现得比较微弱。为了进一步进行确定性的验证，未来需要在更高轨道的实验平台开展研究。这是国际上首次利用量子卫星在地球引力场中对尝试融合量子力学与广义相对论的理论进行实验检验，将极大地推动相关物理学基础理论和实验研究。

简报

合肥微尺度物质科学国家研究中心简报