

高效催化还原净水材料研究
取得系列进展

铁电薄膜异质界面及畴组态新进展

金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室固体原子像研究部马秀良研究员、朱银莲研究员、刘颖博士及李爽博士生近期在铁电薄膜异质界面和同质界面的可控生长、调控以及微观结构性能方面获得新进展。

铁电材料由于丰富的物理性能和在铁电器件领域广泛的应用前景得到研究人员的广泛关注。由于电子器件小型化的需求,铁电材料通常以薄膜的形式用于研究和应用。随着薄膜尺度的减小,界面问题变得愈加重要。“界面即器件”,对氧化物而言同样适用。对铁电薄膜而言,功能

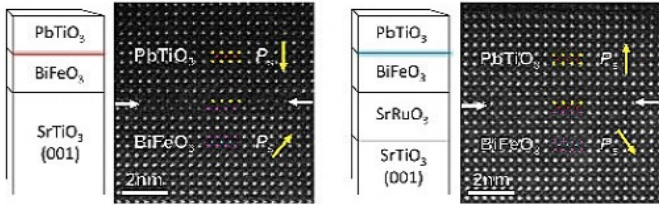


图1: 极化头对头以及尾对尾异质界面的原子尺度HAADF-STEM像。界面包括同质界面和异质界面,前者是指同一铁电材料中具有相同的成分和结构所构成的界面,称之为铁电畴壁;后者是两种不同材料构成的界面。铁电畴壁由于其新颖的导电性、光伏性等特性引起人们的广泛兴趣,后者由于异质界面处晶格、轨道、电荷、自旋的交互作用产生奇特的物理性能而成为研究热点。

在异质界面方面,该研究小组通过精心设计的薄膜体系,利用原子尺度的脉冲激光生长技术,成功地制备了具有极化头对头带正电和尾对尾带负电特征的BiFeO₃/PbTiO₃异质界面。

该研究发现头对头异质界面宽度约5-6个单胞,存在原子重建,而且界面两侧极化显著增强。原子尺度结构和化学元素分析显示重建的界

面是富氧的,可以有效地补偿头对头极化产生的正束缚电荷。与此不同,尾对尾异质界面则是很好的外延生长,界面层约3-4个单胞,推测界面处存在氧空位来屏蔽负的束缚电荷。该研究工作通过电荷再分布的观点探

讨了不同界面的形成机制。其中,关于异质界面的可控生长以及原子尺度的研究可能促进对其性能以及电子器件中应用方面的探索。相关研究结果发表于ACS Applied Materials & Interfaces。

在同质界面方面,BiFeO₃薄膜中的拓扑铁电畴、PbTiO₃薄膜中拓扑闭合畴以及a₁/a₂畴结构研究取得重要进展。这些畴结构是在铁电薄膜中发现的微观的拓扑现象,有明显的电极化特性。

该研究小组利用衬底调控薄膜应变的方法,分别在受到拉应变的BiFeO₃多铁薄膜和PbTiO₃铁电薄膜中得到了奇特的畴结构。在正交PrScO₃(110)衬底上生长的BiFeO₃多铁薄膜中得到了周期性大规模四组态涡旋畴结构;在正交GdScO₃(110)衬底上生长不同厚度的PbTiO₃铁电薄膜中得到呈周期性分布的a₁/a₂畴结构,并利用像差校正透射电子显微镜对其结构细节做了深入分析。这些研究结果丰富了人们对铁电薄膜中畴组态的认识,并且提供了一种有效调控畴组态的方法,对铁电薄膜中畴组态的可控制备以及相关的研究探索和潜在应用提供了重要的信息。相关研究结果分别发表在Applied Physics Letters和 Acta Materialia上。

闭合畴结构由于在新的铁电器件,例如数据存储元件、自旋隧道结、超薄电容器等的应用前景而得到广泛关注。通常认为氧化物电极会破坏闭合畴的稳定性,然而,铁电薄膜应用于电子器件时与电极接触是不可避免的。该(下转四版)

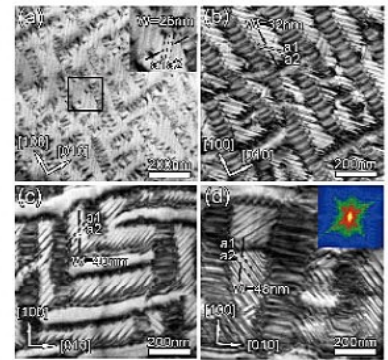


图3:正交GdScO₃(110)衬底上沉积的(a)22nm (b)43nm (c)54nm (d)86nm厚的PbTiO₃薄膜中a₁/a₂畴的演变。

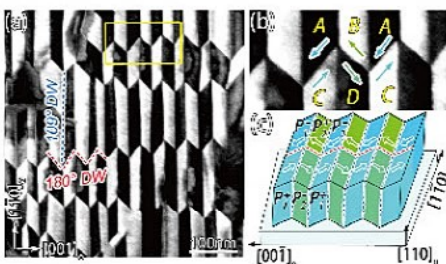


图2: 生长在正交PrScO₃(110)衬底上的BiFeO₃薄膜中周期性大规模四组态涡旋畴结构。(a)平面样品暗场像;(b, c)四组态畴壁处极化矢量的可能分布状态。

高效催化还原净水材料研究取得系列进展

水中存在的硝酸根、亚硝酸根、溴酸根等致癌阴离子对人体健康构成严重威胁。随着工农业生产的发展, 化学肥料、含氮工业废水、大气氮氧化物的干湿沉降、生活污水和医药污水以及其他突发性环境灾难引起的地下水硝酸盐污染在许多国家存在日益恶化的趋势, 已成为一个相当重要的环境问题。硝酸盐摄入人体后部分被还原成亚硝酸盐, 对人类健康危害极大。亚硝酸盐与血液中的铁蛋白结合, 使后者被氧化成高铁血红蛋白, 从而失去输送氧的能力, 容易诱发诸如婴幼儿高铁血红蛋白症以及先天性心脏功能缺陷综合症等疾病; 一些研究也发现饮用水中含有高浓度的硝酸盐会导致糖尿病、高血压、甲状腺功能亢进; 亚硝酸盐在胃中与氨基结合形成亚硝基氨或其化合物, 具有致癌作用; 硝酸盐还可引起实验动物的心脏和行为方面的障碍。自然水体中一般不含溴酸盐, 但普遍含有溴化物。当用臭氧强氧化剂对水进行消毒时, 溴化物与这些强氧化剂发生反应, 氧化后会生成溴酸盐。溴酸盐是类致癌物, 国家饮用水标准对溴酸盐有严格的量值, 仅为10ppb。目前, 去除水中硝酸根、亚硝酸根、溴酸根等致癌阴离子的技术大体上分为生物处理技术和物理化学处理技术, 在处理的经济性、产生二次污染的消除等方面还存在很多问题。

催化还原反应在去除水中的这些致癌阴离子具有高效性和彻底性的特点, 能够将硝酸根、亚硝酸根还原为氮气, 将溴酸根还原为溴离子, 其效率远远高于常用的生物处理技术, 在去除的同时不产生任何二次污染, 是一种先进水处理技术。金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室环境功能材料研究部李琦研究员及其研究团队近年来在催化还原去除水中致癌阴离子方向进行了大量的研究工作, 取得了一系列进展。高效催化还原净水材料一般都在纳米尺度, 难以与处理水体分离, 一直是制约其应用于流动床水处理设备的最主要因素。针对此问题, 他们引入超顺磁性催化材料载体, 发展出了一系列超顺磁性纳米催化还原净水材料。超顺磁性保证了材料之间不存在相互磁吸引, 因此材料在水中的分散度好, 而纳

米尺度带来的高比表面积使其能与水中的污染物有效接触, 从而具有良好的净水效果。当净水处理完成后, 在外磁场的作用下这些单畴颗粒的磁化向量都转向磁场, 沿磁场方向就有了磁化强度, 从而能在外磁场作用下与处理水体实现有效分离, 解决了纳米净水材料难以与处理水体分离的问题, 实现了材料的回收再生与重复使用。

硝酸根的催化还原一般需要双金属催化剂, 其中过渡金属作为催化还原的引发剂使硝酸根还原为亚硝酸根, 亚硝酸根再进一步被贵金属催化还原为氮气或者铵根。他们在国际上首次发现, Fe_3O_4 能够通过 Fe(II)/Fe(III) 氧化还原电对将硝酸根还原为亚硝酸根, 从而作为引发剂引发催化还原硝酸根反应。在亚硝酸根的催化还原反应中, 在Pd和 Fe_3O_4 上均存在催化还原活性位, 从而能够完全

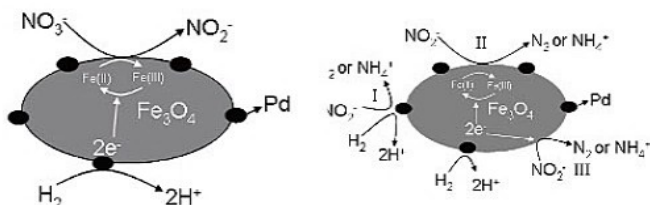


图1 (a) Fe_3O_4 引发硝酸根催化还原反应机理示意图;
(b) Pd/ Fe_3O_4 催化材料还原亚硝酸根反应机理示意图。

还原去除亚硝酸根。同时, Fe_3O_4 除了做为Pd的载体、并参与硝酸根还原反应之外, 其10纳米左右的尺寸使其表现出典型的超顺磁性, 并且具有很高的饱和磁化强度, 在外磁场作用下易于与处理后的水体分离, 非常有利于其在水处理实践中的应用。通过共沉淀法与氢气煅烧还原, 他们制备出这种适宜催化还原硝酸根的Pd/ Fe_3O_4 催化材料, 具有优异的硝酸根去除效果和重复使用性能 (Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125, 1)。

硝酸根在水中的浓度一般远大于臭氧氧化产生的溴酸根(一般在两个量级以上), 对溴酸根的催化还原有严重的竞争作用, 导致具有优异硝酸根催化还原性能的净水材料难以应用于溴酸根的催化还原。他们的进一步研究发现, 采用不同负载方式可以获得不同的催化活性中心与载体的耦合效果。共沉淀法与氢气煅烧还原发展的Pd/ Fe_3O_4 催化材料, 其高效催化硝酸根主要来源于Pd与

Fe₃O₄的强作用。而通过水中氢气还原将Pd²⁺直接还原在Fe₃O₄微球上，Pd与Fe₃O₄的作用较弱，对硝酸根没有还原效果，因此这种催化材料不受水中硝酸根的竞争影响，能够高效还原水中的溴酸根。在此发现的基础上，他们制备出一种准单分散超顺磁性Pd/Fe₃O₄催化材料，通过控制Pd纳米颗粒尺寸，在大量其它竞争离子存在的水体中仍

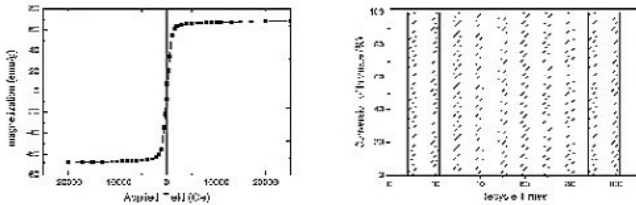


图2 (a) Pd(0.1)/Fe₃O₄催化材料室温下的磁化曲线；(b) 矿泉水中溴酸根催化还原循环实验中溴酸根的转化率（溴酸根初始浓度50 ppb、处理时间5 min、重复使用100次）。

能有效还原溴酸根，成功实现在矿泉水中重复使用100次依然保持对溴酸根的完全去除（Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 9215）。

硝酸根催化还原的主要产物是氮气（目标产物）或者铵根（副产物），其产物选择性主要是由反应第二步亚硝酸根的还原所决定。高分散的超顺磁性Fe₃O₄纳米球能够为亚硝酸根提供还原活性位，会降低还原产物对于N₂的选择性。为解决此问题，他们以Fe₃O₄纳米球为核，分别用SiO₂、PMAA和C纳米薄层为保护壳，构筑出核壳结构作为Pd纳米催化剂载体，研究了它们的催化还原亚硝酸根能力。因为保护壳能够显著降低乃至完全抑制Fe离子的泄露与亚硝酸根在Fe₃O₄上的还原，这些核壳结构负载Pd纳米催化剂与无保护壳的Fe₃O₄Pd纳米催化剂相比具有大大增强的催化还原亚硝酸根活性，而且大大降低了还原产物对于铵根副产物的选择性。在这三种保护壳中，SiO₂壳具有最好的保护性能。Fe₃O₄@SiO₂/Pd纳米催化剂避免了传质过程的限制、孔结构中pH梯度以及Fe₃O₄对亚硝酸根还原过程的影响，整个反应过程中无副产物铵根产生，展示出很高的亚硝酸根催化还原能力和良好的重复使用稳定性（ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 2035）。

目前，催化还原去除水中致癌阴离子主要以氢气作为还原剂。氢气在运输、存储与使用过程中都可能存在安全隐患，对于催化还原处理方法

的实际应用在生产安全方面带来不确定性，阻碍了它的广泛应用。因此，有必要发展新型催化还原净水材料，通过新的反应路径的设计，解决该安全隐患问题。在近期工作中，他们采用甲酸作为还原剂前驱物，在贵金属的催化作用下，甲酸能原位分解为氢气和二氧化碳，产生的活性氢气作为还原剂实现硝酸根的催化还原，而二氧化碳则可以作为一种缓冲剂起到调节反应体系pH值的作用，提高催化还原的反应效果。这样不仅避免了直接使用氢气作为还原剂所带来的安全隐患，同时由于氢气是在催化材料上原位生成，极大提高了还原剂的利用率，提高了整体催化还原反应的效率。为了适应这一新的催化还原反应设计，他们对催化还原净水材料本身做了新的调整，引入银元素对纳米钯颗粒进行功函的调整，进而调整催化还原反应的具体路径，提高了其催化还原的效率以及反应选择性（Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203, 372）。

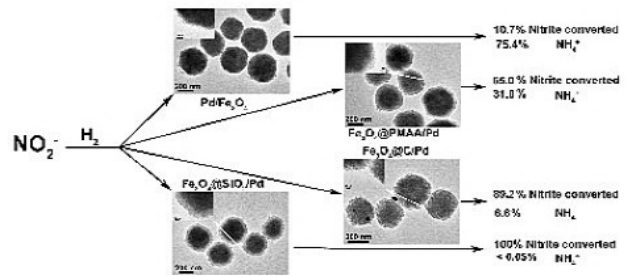


图3具有不同保护壳层的Pd/Fe₃O₄纳米催化材料对亚硝酸根的催化效果比较。

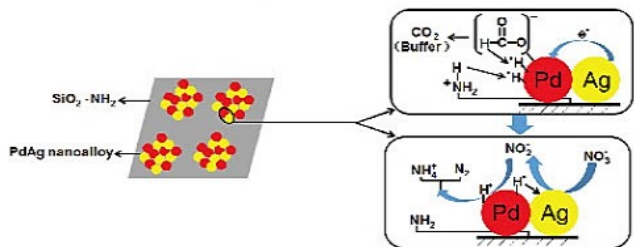


图4 PdAg合金纳米催化材料分解甲酸、还原硝酸根反应机理图。

为推动催化还原去除水中致癌阴离子进入实际应用处理，他们还与相关环保设备公司合作，进行相关装置的设计开发。现有催化材料制备多采用浸渍法将纳米尺寸贵金属负载在微纳米粉体上，这给催化材料的分离和循环利用带来了严重困难。如果以易分离的大尺寸材料作为载体，为了稳定活性金属颗粒和提高催化活性，载体颗粒

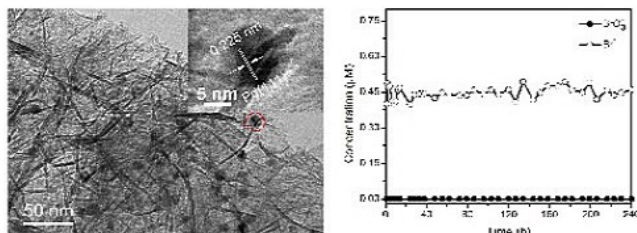


图5 (a) 纳米Pd/Al₂O₃微球催化材料电镜照片；(b)含溴酸根矿泉水经过使用纳米Pd/Al₂O₃微球催化材料的固定床反应器处理后的溴酸根、溴离子浓度（溴酸根初始浓度51 ppb、处理时间35 秒、处理持续时间10天）。

内需要构造大量的介孔以获得高比表面积。但是，由于内传质限制，大尺寸材料中过长的介孔孔道又会限制催化反应的效率。针对水处理设备常用的固定床设计需要，他们发展出一种低成本的喷雾法制备固定床用高效催化还原材料。此方法可以将活性钯



图6 合作研发的应用于矿泉水生产线的溴酸根催化还原设备。

纳米颗粒富集在

能够方便应用于固定床反应器的大尺寸催化载体颗粒的表面，从而大大减少内传质限制对于催化效率的影响，所获得的催化材料在催化还原矿泉水中的溴酸根实验中展现出优异的催化活性和很好的稳定性，连续工作十天稳定将矿泉水中的溴酸根完全去除（Scientific Reports, 2017, 7, 41797）。基于此方法获得的高效催化材料已经在矿泉水生产线的催化还原溴酸根设备得到应用。

李琦研究员及研究团队在高效催化还原净水材料研究方向的部分成果已经在Applied Catalysis B: Environmental、Journal of Materials Chemistry A、ACS Applied Materials & Interfaces等本领域国际主要学术期刊上发表研究论文6篇。相关内容已经申请中国专利4项（已获授权1项）。

上述研究工作得到了国家自然科学基金、教育部留学回国人员科研启动基金、中国科学院青年创新促进会项目、金属所知识创新工程项目以及沈阳材料科学国家（联合）实验室基础前沿创新项目等的支持。

（上接一版）研究小组之前研究结果表明闭合畴可稳定存在于受拉的铁电薄膜中，并且拉应力对于其形成起关键性作用。基于此，他们期望相似的现象可能会出现在PbTiO₃/电极体系。实验中采用了两种氧化物电极：一种是SrRuO₃电极，另一种是La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃电极。研究表明当上下电极对称时，周期性的闭合畴结构可以稳定存在于PbTiO₃薄膜中，而当电极不对称时，交替的ac畴出现。

该项工作颠覆了之前人们认为电极会阻碍闭合畴形成的认识，对于深入理解闭合畴结构的性质提供了重要信息并且使得研究此结构在外电场下的演化成为可能。相关研究结果以封面文章的形式发表在7月31日出版的Applied Physics Letters上，同时，美国物理联合会（AIP）出版集团在每周的新闻发布会上作为重要科研进展加以推介。（AIP出版集团每周会在旗下所有十几

种出版刊物几百篇文章中选取3篇文章进行重点推介）。

该项工作得到了国家自然科学基金委重点项目及面上项目、中国科学院前沿科学重点研究项目及科技部“973”项目的支持。

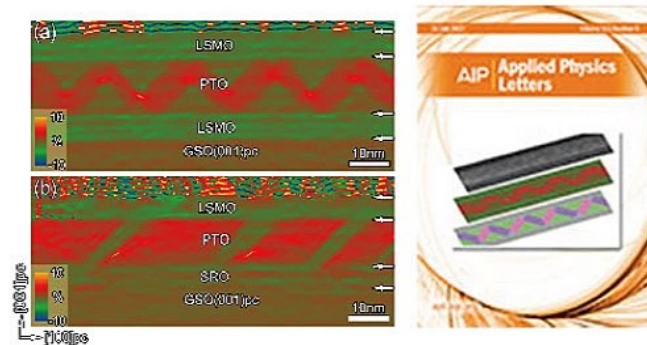


图4: (a)对称氧化物电极夹持PbTiO₃铁电薄膜中的周期性闭合畴结构；(b)非对称氧化物电极夹持PbTiO₃铁电薄膜中的交替的ac畴结构。右图：封面文章

凝聚材料人才，服务国家经济

——中科院金属所所长访谈

转载自：《中国科学报》

“金属所奠基人之一师昌绪先生曾反复强调，科技工作者一定要有‘安、专、迷’的精神，对工作要做到‘安心、专注、痴迷’，这也是研究所多年来倡导的精神。”采访中，中科院金属所所长杨锐反复强调这种从事创造性活动的三境界：第一层境界是“安心”，“安心”是“专注”的基础，而如果达到“痴迷”的境界，人就会像分布式动车组一样，不再需要首拉尾推，无需扬鞭自奋蹄，做到了完全的自主性，成果技术也会源源不断涌现。



中科院金属所所长杨锐

作为我国材料科学与工程领域具有一定国际影响力的研究机构，中科院金属所是我国高性能材料研究与发展的重要基地。这些年，通过坚持实施“人才兴所”战略，研究所培养和凝聚了一批优秀的材料学家和工程技术专家，自主创新能力得到有效提升。

学科发展与国家需求互为动力

“以服务国家经济建设和国防建设为主要目标，以航空航天、能源、装备制造、海洋、交通运输、环境、人口健康等领域的材料需求为牵引，开展高品质关键材料研究”是研究所的“十三五”发展目标，杨锐介绍，根据国内外材料学科的发展趋势和科研实际，研究所如今在充分论证基础上，提出了争取重要科技任务和经费，加强人才队伍建设，完善研究所资源配置体系，组建重要任务组群与学科组群以及加强国内外合作

等10项重要举措。

这其中，杨锐认为，厚实的学科基础是如今保证研究所重大任务完成的基础，而国家重大任务又同样会带动学科的发展，两者互为动力。

“这些年，研究所通过认真处理好任务攻关与学科发展的关系，基础研究和应用研究并行，已涌现出大批国际领先的原创成果。”正因处理好了学科发展与国家需求关系，60多年来，研究所始终能在国家尖端科研任务和经济建设重大工程项目中有所作为，也奠定了较雄厚的学科根基。

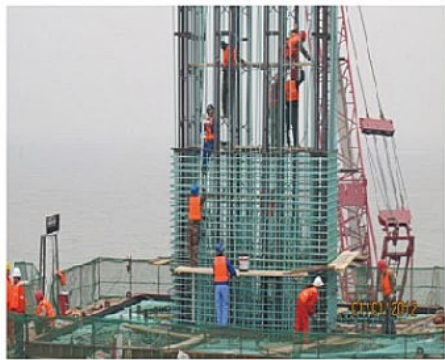
如今，研究所的学科布局已形成了基础和應用基础研究、应用和工程化高技术研究并重的立体格局。杨锐介绍，其中，基础及应用基础研究能够及时瞄准国际科学前沿；而应用研究、工程化研究和产业化前期研究则围绕国家重大战略需求和产业需求，重在解决关键性的材料技术问题。

除了扎实的学科基础外，重视学风建设，营造有利于创新的氛围也是研究所提升自主创新

能力的重要一环。作为一个有着悠久历史的研究所，多年发展中凝练出的“三严精神”：严格的训练、严密的组织、严肃的态度，已成为研究所科技事业发展和人才培养的宝贵财富。

国际影响力成为吸引人才优势

当前，国家正在加快建设人才强国，深入实施人才优先发展战略。杨锐认为“十三五”是推



研究所的系列腐蚀防护技术应用于即将通车的港珠澳跨海大桥，图为施工现场

进我国人才发展体制改革和政策创新的关键时期。“国家实施创新驱动发展战略，将科技创新摆在国家发展全局的核心位置，为我们的科研人员提供了广阔的舞台。”

但不可否认的是，现阶段，人才流动的总矢量仍然指向沿海、经济发达地区和一线大城市，人才的区域竞争非常激烈。地区经济活跃度、政府相关配套政策、自然环境及人文环境等因素，已成为吸引人才的重要影响因素。

“在吸引人才方面，我们不仅面临高校、企业的竞争，同时也面临院内研究领域相近的研究所的竞争。”此外，他表示由于研究所地处沈阳，近年来地区工业下行压力持续加大，经济发展不景气、人才政策措施滞后，使人才吸引工作受到一定影响。

尽管外部人才竞争对研究所的人才引进形成一定的压力，杨锐也不无信心地表示，研究所在材料科学与工程领域较强的国际影响力、一流的科学研究平台和技术支撑条件以及良好的创新文化和氛围，外加上沈阳在振兴东北老工业基地战略中凸显的区域优势，是金属所吸引人才有利因素。

此外，材料科学与工程是一门多学科交叉的综合性学科，它既是以探索材料科学技术自身规律为目标的基础学科，更是与工程技术密切相关的应用学科。如今，研究所既有面向国际科学前沿的基础研究，也有满足国家重大战略需求的应用研究和工程化研究，所以研究所的人才基础是全方位并且多层次的。

虽然研究所在基础科学上已经打下了牢固的人才根基，但杨锐认为，科学与技术的关系是一个永恒的话题。在很多领域，两者的确越来越密不可分。“我国材料科学基础研究还存在不善于从国家重大发展需求中提炼重大科学问题等弱点。”他表示这一现状导致了我国基础研究格局与国家亟待解决的重大科学技术问题之间有所脱节，因此他呼吁此领域科学工作者应更多关注现

状并加以解决。

科技成果转化是立业之本

“推动人才建设的目的是进行科技成果的应用，科技成果转化是我们的立业之本，没有转化，一切无从谈起。”杨锐表示，作为与工程技术密切相关的应用学科，材料学科的特性让金属所高度重视院地合作和成果转化工作，涉及领域包括装备制造、钢铁有色、航空航天、电力系统等重要影响国民经济发展的行业领域。

如今，通过认真分析国内不同区域的产业特点，研究所有针对性地开展着重点区域的院地合作工作。

为此，研究所积极与地方政府、企业开展多元化、深层次的产学研合作。例如针对东北地区等老工业基地产业结构调整与经济社会可持续发展

相关部署，研究所正在加强与辽宁省以及沈阳市的联系，促进了一批成果在辽宁省内企业转化，加速当地企业的转型升级步伐。

此外，研究所不断加大地方合作平台建设，夯实成果转化基础。“例如我们与无锡市锡山经济技术开发区政府共建

了中国科学院金属研究所南方工作站。”据悉，工作站重点围绕锡山区及无锡市材料、装备制造产业的需求，为地方政府及相关企业提供技术、人才以及项目支撑，开展专项研发、技术咨询等多元化合作，支持当地高科技企业发展，为传统企业转型升级提供智力支持。

与重点企业建立战略合作关系，也是研究所进行科技成果联盟合作的基础。杨锐介绍，他们有目的、有针对性地从单一项目合作开始逐渐扩大合作领域，扩大研究所在相关领域的影响力，探索新时期研究所成果转化的途径与机制。

当前，通过遵循“先行先试，一事一议”的原则，研究所正积极探索最大限度保证研究所和科研团队的权益路径，从而最大程度激励出科研人员创新创业的积极性，目的是让成果转化与人才培养相互促进。

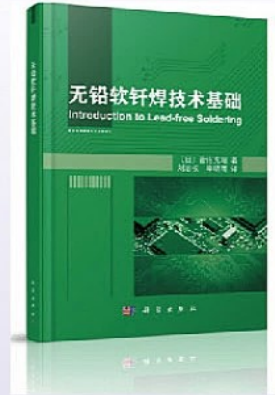


研究所研发的非晶合金制备技术成功实现转化，成立了辽宁金研液态金属科技有限公司，图为生产现场。



8月26日至27日，由中国材料研究学会疲劳分会和日本材料学会疲劳部门委员会共同主办、中国科学院金属研究所承办、沈阳工业大学协办的第四届中日材料与结构疲劳学术会议在中国科学院金属研究所成功召开。中日两国60余家单位的近300名专家学者参加会议，大会围绕材料与结构疲劳的多个主题进行了广泛而深入的交流。

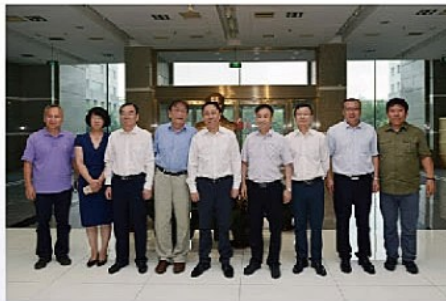
由日本大阪大学Katsuaki Suganuma（菅沼克昭）教授撰写，经金属所刘志权研究员和哈尔滨工业大学李明雨教授翻译的《Introduction to Lead-free Soldering》一书的中文版《无铅软钎焊技术基础》，近日由科学出版社出版发行。



8月22日，核能材料产业发展联盟成立大会暨第一届会员代表大会在北京召开。中国科学院核用材料与评价重点实验室主任、金属所韩恩厚研究员等当选副理事长。



8月17日，河钢集团有限公司党委书记、董事长于勇一行11人来所访问交流。双方就重腐蚀



防护项目的合作事宜进行了探讨，还就创新驱动战略的实施、中国钢铁工业的发展等议题进行了广泛、深入的交流。

8月6日至12日，党中央、国务院邀请部分优秀专家到北戴河休假，金属所杨锐所长参加了此次活动。

