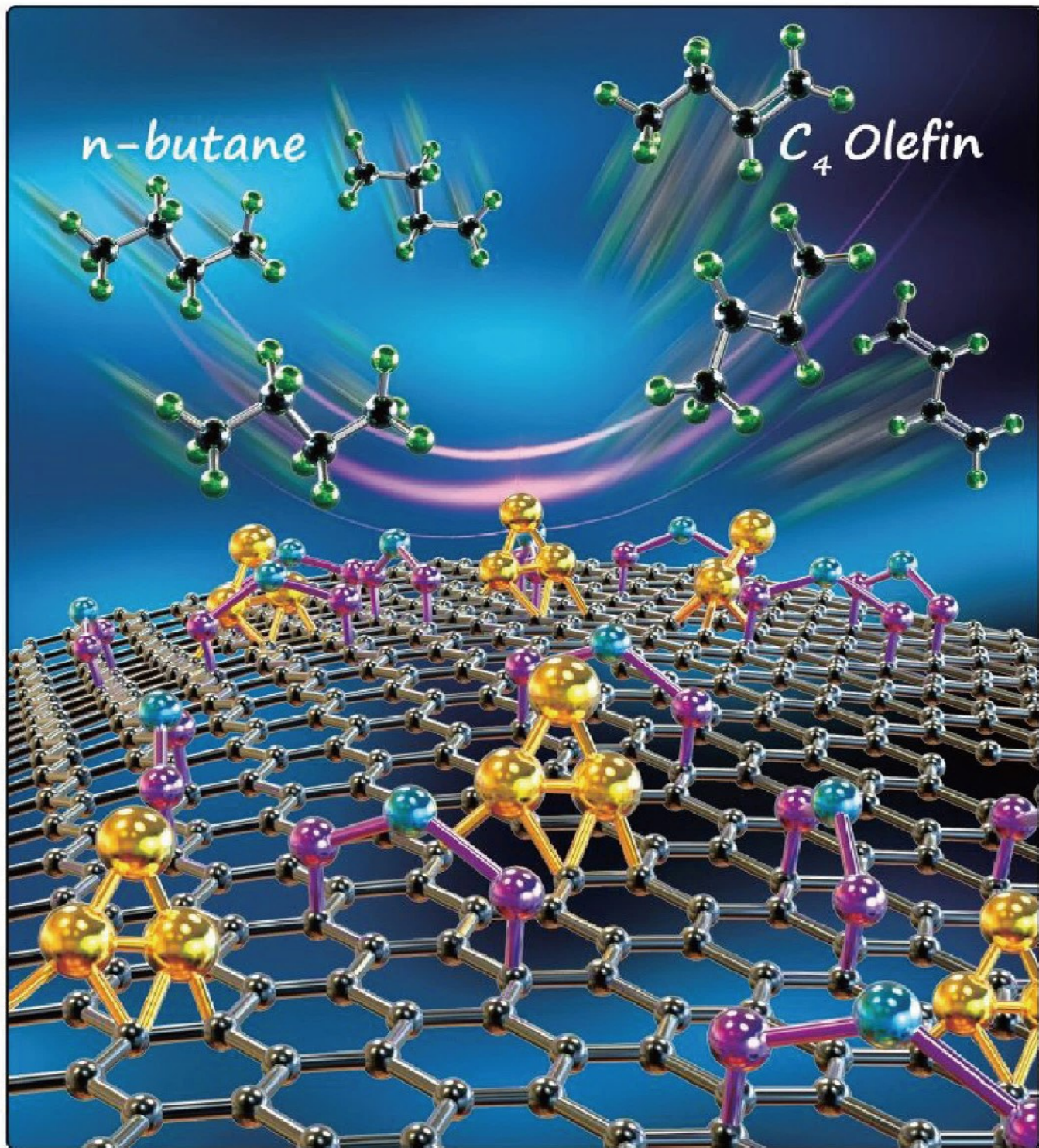


金属之光

4

中国科学院金属研究所
2019年 第4期 (总第216期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE



原子级分散Pt₂S₂烷烃脱氢催化剂研究取得新进展

唐云龙博士访问美国伯克利国家实验室期间发现室温电极化斯格明子晶格

2015年，金属所马秀良研究员、朱银莲研究员和唐云龙博士等通过 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 铁电多层膜的设计实施应变调控，发现铁电材料中的通量全闭合畴结构并成功制备出由顺时针和逆时针闭合畴结构交替排列所构成的大尺度周期性阵列(Science 2015)。该项工作发表后迅速激发了国际上关于新型铁电极化拓扑结构及性能研究的热潮。在上述工作的基础上，2016年加州材料大学伯克利分校

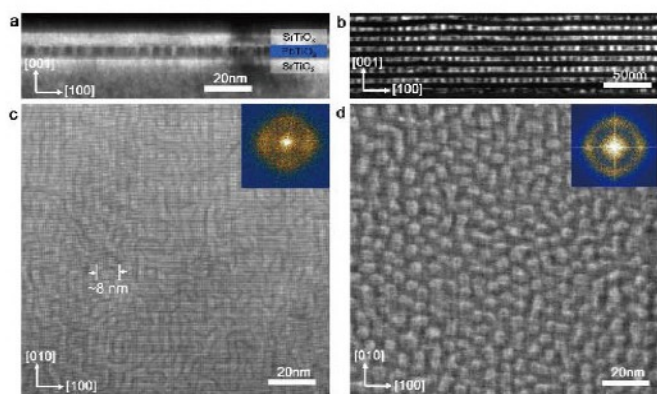


图1: $(\text{SrTiO}_3)_{16}/(\text{PbTiO}_3)_{16}/(\text{SrTiO}_3)_{16}$ 三层体系及 $[(\text{SrTiO}_3)_{16}/(\text{PbTiO}_3)_{16}]_8$ 超晶格的低倍截面暗场像及平面STEM成像。c, d中插图为相应图像的快速傅里叶变换。三层结构中包含带状畴与单个斯格明子结构；超晶格中以二维斯格明子晶格为主。

及劳伦斯伯克利国家实验室制备材料并利用同样的电子显微学方法，在相同成分、不同应变条件下的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格体系中发现了铁电涡旋畴阵列(Nature 2016)。目前，其它可能的新型电极化拓扑结构及其潜在诱导新性能已成为低维氧化物功能材料领域的研究热点，国际上许多相关的课题组正在对其展开全方位探索研究。

唐云龙博士在2017年2月至2019年4月访问伯克利期间，作为主要实验设计者和完成人员之一，在前述工作基础上，与加州大学伯克利分校的R.Ramesh教授课题组、加州大学伯克利分校L. Martin教授、宾州州立大学陈龙庆教授以及西班牙坎塔布里亚大学J. Junquera教授等课题组深入合作，在铁电材料极化拓扑结构研究中再度取得重大突破：他们在 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格中发现

了室温稳定存在的电极化斯格明子晶格。2019年4月17日，相关结果以“Observation of room-temperature polar skyrmions”为题，在Nature杂志在线发表。

自2009年开始，磁性斯格明子晶格的实验观测掀起了相关的动力学及理论物理研究热潮，以探索其作为新型自旋电子器件的潜力。如果能在铁电极化体系中进一步发现相应的斯格明子晶格，无疑将会是铁电极化拓扑结构研究方面的又一重大突破。在深入探究 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 体系中各种能量竞争关系基础上，唐云龙等人利用 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底成功制备出系列 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格体系。利用像差校正透射电子显微学定量分析方法和同步辐射衍射，在 $[(\text{SrTiO}_3)_{16}/(\text{PbTiO}_3)_{16}]_8$ 等体系中观测到完整的斯格明子晶格，它们由尺度约为8纳米的单个斯格明子在 PbTiO_3 层中大规模凝聚而形成，在面内有形成四方格子的倾向；在界面附近具有Néel型分散或汇聚的极化分量。第二原理等理论计算测得其skyrmion number恒为+1。

该项工作首次在实空间揭示了电极化体系中的斯格明子晶格。相比于铁磁体系，该种极化斯格明子晶格能够在室温稳定存在，且无需外场诱导产生，相对更容易实现后续动力（下转二版）

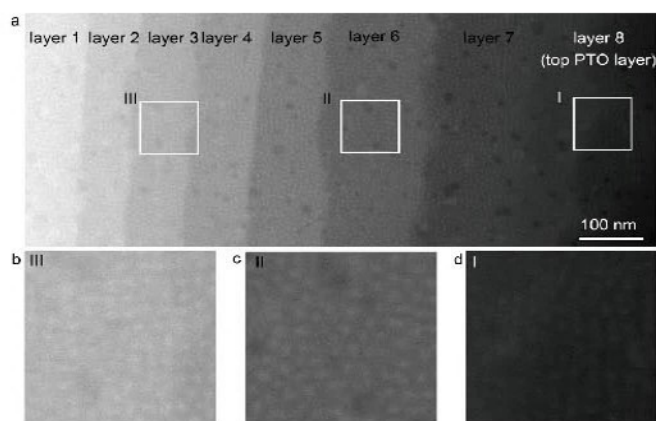


图2: $[(\text{SrTiO}_3)_{16}/(\text{PbTiO}_3)_{16}]_8$ 超晶格中斯格明子晶格的低倍平面HAADF-STEM欠焦成像。这里展示了平面TEM样中8层 PbTiO_3 及其中的大规模极化斯格明子晶格。

金属所发现纳米金属机械稳定性的反常晶粒尺寸效应

纳米金属的晶界在机械变形作用下容易发生晶界迁移并伴随晶粒长大，使得纳米材料发生软化，这种现象在拉伸、压缩、压痕等变形条件下均有大量实验和相关计算模拟结果的报道。机械驱动晶界迁移不仅破坏材料的性能，也给利用塑性变形法制备纳米晶带来巨大困难。尽管目前对于机械驱动晶界迁移的根本机制还存在争议，但相关模型和计算模拟均表明机械驱动晶界迁移伴随着明显的晶界区原子重组和位错运动，这说明该过程与晶界状态有密切关系。一般认为，力作用下的晶界迁移速率与晶界能、晶界的曲率、晶界上的有效台阶等相关。晶粒尺寸越小，晶界曲率越大，迁移速率加快。

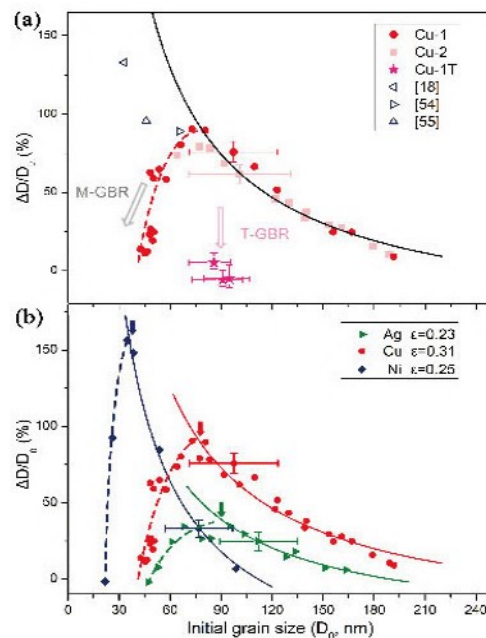
最近，金属所沈阳材料科学国家研究中心、“万人计划”科学家工作室卢柯院士、李秀艳研究员在这一问题上取得新的进展。他们发现对于塑性变形制备的纳米晶Cu、Ag、Ni样品，准静态拉伸变形时，随着晶粒尺寸从亚微米减小至纳米量级，晶界迁移先逐渐增强，而当晶粒尺寸小于临界值时，晶界迁移逐渐受到抑制，这一结果颠覆了传统的认识，与其在纳米晶热稳定性晶粒尺寸

反常效应的相关发现一致。对于Cu、Ag、Ni而言，实验中临界晶粒尺寸分别约为75、80、38nm。研究表明临界尺寸以下纳米晶在塑性变形过程中其晶界容易发生应变诱导晶界弛豫，而这种晶界弛豫抑制了晶界迁移行为，使得纳米晶变形机制

由晶界迁移逐渐转变为不全位错运动形成变形孪晶或层错为主导，纳米晶机械稳定性增强。该研究还发现，采用合适退火工艺对Cu中临界尺寸附近未发生机械弛豫的纳米晶进行热处理，使其晶界发生热弛豫，同时保持晶粒尺寸基本稳定，在后续进一步拉伸变形过程中其晶界迁移明显受到抑制，晶粒表现出更高的机械稳定性。

该发现说明与晶界偏聚效应类似，晶粒尺寸相关的晶界弛豫效应能明显对机械驱动晶界迁移起到抑制作用，这为提高纳米晶机械稳定性提供了新的方法，同时也为发展纳米晶制备工艺提供了重要参考。

该研究得到科技部纳米科技重点专项和国家自然科学基金资助。于3月29日Physical Review Letters杂志在线发表。



图(a) 纯Cu相对晶粒尺寸变化率($\Delta D/D_0$)随初始平均晶粒尺寸(D_0)变化关系, M-GBR和T-GBR分别表示机械诱导和热处理诱导晶界弛豫效应。(b)表面机械研磨技术制备纯Ag、Cu、Ni样品相对晶粒尺寸变化率($\Delta D/D_0$)随初始平均晶粒尺寸(D_0)变化关系。

(上接一版)学行为研究和调控,为探索基于极化斯格明子的新型电子器件提供了途径。同时,该实验揭示了极化体系中的电偶极子在一定条件下也具有类似特殊自旋凝聚结构的准粒子行为,无疑将为电极化拓扑结构及其性能关系研究打开

新的篇章。2019年4月17日,Nature杂志同期以“Electrifying skyrmion bubbles”为题,在“NEWS AND VIEWS”板块对论文相关结果进行了重点推介,指出其对凝聚态基本物理和潜在应用的引领导向作用。

原子级分散PtSn烷烃脱氢催化剂研究取得新进展

金属所沈阳材料科学国家研究中心联合研究部刘洪阳副研究员和研究生张家云等人组成的纳米碳材料负载金属催化剂研究小组与北京大学马丁教授、香港科技大学王宁教授等团队合作，通过金属铂（Pt）与富缺陷石墨烯载体之间相互作用的调控以及第二组分锡（Sn）的引入，在纳米金刚石/石墨烯碳载体上制备出原子级分散的全暴露Pt纳米团簇催化剂，进一步的研究发现该原子级分散的PtSn催化剂在催化正丁烷脱氢制烯烃中表现出优异的催化活性和稳定性。近日，《美国化学会催化》(ACS Catalysis) 以封面的形式发表了该项研究成果 (DOI: 10.1021/acscatal.9b00601)。

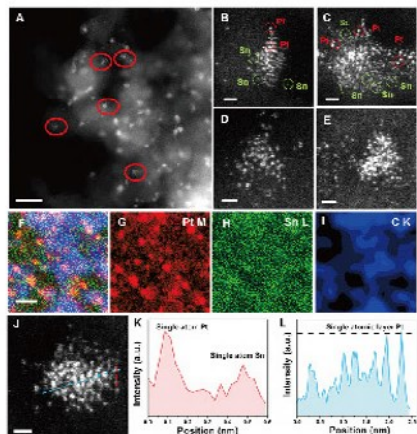


图1 原子级分散的a-PtSn/ND@G催化剂的球差HAADF-STEM 图像及EDX 分析

进一步的研究发现该原子级分散的PtSn催化剂在催化正丁烷脱氢制烯烃中表现出优异的催化活性和稳定性。近日，《美国化学会催化》(ACS Catalysis) 以封面的形式发表了该项研究成果 (DOI: 10.1021/acscatal.9b00601)。

低碳烯烃是生产橡胶、塑料和其他聚合物的重要化工原料。低碳烷烃的直接脱氢是典型的工业上烯烃生产工艺，它是一种吸热反应，需要较高的温度才能获得满意的转化率和烯烃收率。到目前为止，

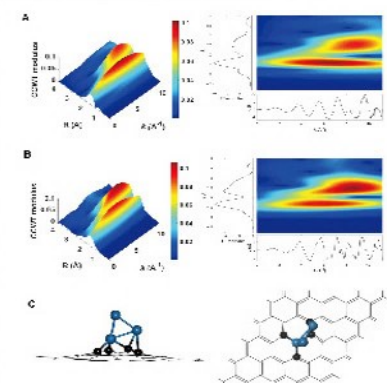


图2 (A, B) a-PtSn/ND@G和Pt/ND@G的EXAFS振荡小波变换; (C) 结构模型模拟的铂锡合金催化剂 (Pt₃Sn/Al₂O₃) 被认为是该反应的最佳催化剂之一，但是由于在高温脱氢过程中商业Pt₃Sn合金催化剂不可避免要发生烧结与积碳导致催化剂快速失活。同时，Pt₃Sn合金催化剂只有表面Pt原子参与反应，Pt原子的利用率较

低。因此，开发一种高分散、高稳定性的铂基催化剂是催化烷烃脱氢制烯烃的关键。

近年来刘洪阳副研究员带领的研究小组致力于新型纳米碳材料负载金属催化剂的设计与催化性能研究。经过多年的学术积累，他们首次利用纳米金刚石/石墨烯复合核壳材料 (ND@G) 为载体，制备出一种Sn辅助完全暴露的原子级分散Pt纳米团簇催化剂 (a-PtSn/ND@G)。

通过球差电镜表征 (图1) 并结合X射线吸收谱表征 (图2)，构建了平均三个Pt原子与富缺陷石墨烯载体配位成键的结构模型。该催化剂在较低反应温度450 °C下获得良好的丁烷脱氢活性和稳定性，TOF是传统 (下转六版)

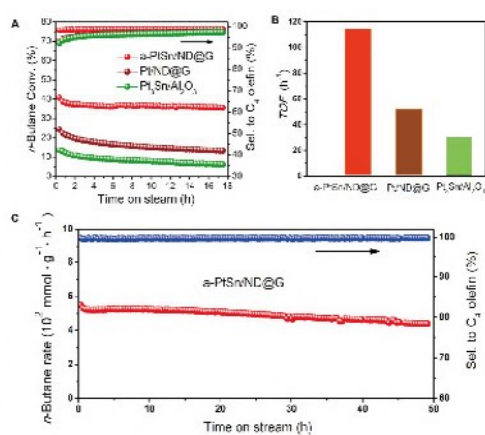


图3 原子级分散的a-PtSn/ND@G催化剂正丁烷脱氢性能: (A)铂催化剂的转化率和选择性, (B) TOF对比以及 (C) 在450°C催化稳定性

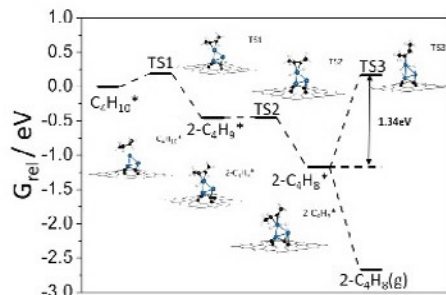
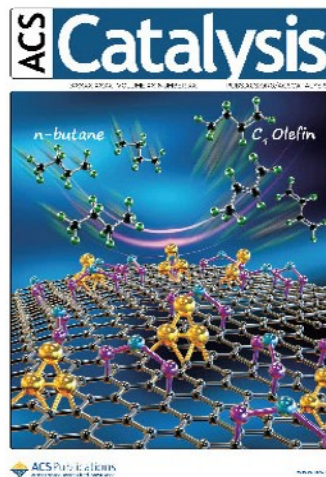


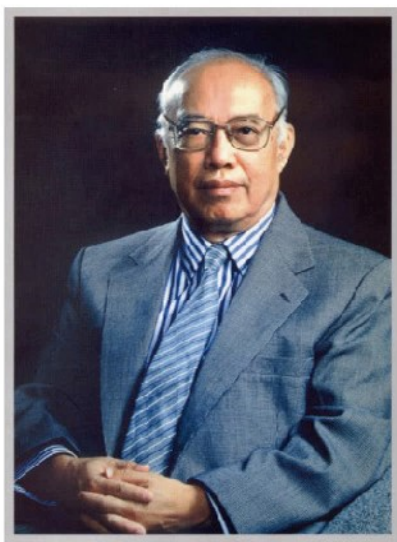
图4 Pt₃-Gr结构模型上正丁烷脱氢反应中间态及能量变化曲线



与祖国同行 为科技进步

2019年是中华人民共和国成立70周年，也是中国科学院建院70周年。中国科学院金属研究所1953年建所，60多年来始终以国家安全、经济建设和材料科学发展为己任，与祖国同命运，与时代共发展。从建国伊始，李薰等老一辈科学家投身新中国建设，建立金属所。到60年代，师昌绪先生带领一百零八将攻克九小孔叶片，为国家战机插上翅膀；郭可信先生率领团队发现五次对称，使“中国相”闪耀世界科学天空。进入新时代，金属所在港珠澳跨海大桥、嫦娥天宫、核电、高铁等国家重大工程中树立了金属所的品牌，在纳米金属材料、先进炭材料等领域在世界材料之林占据了一席之地。见证祖国辉煌巨变的同时，金属所也谱写了属于自己的精彩华章。近期《金属之光》将带您穿越历史，重温经典成果，追寻大师们的科学研究历程，探究他们闪光的科学思想。

五重旋转对称和二十面体准晶的发现



郭可信 (1923-2006)

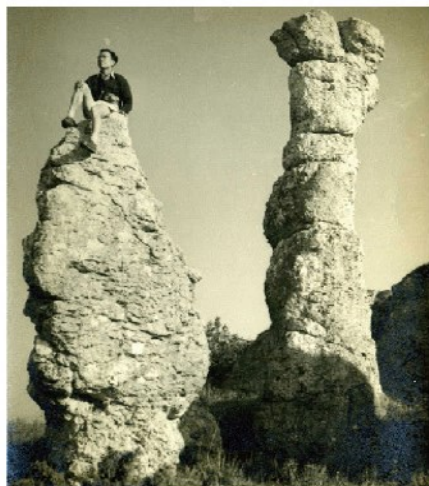
事冶金、晶体学、材料物理的研究工作，1947年赴瑞典进行合金钢中碳化物及金属间化合物的研究，1956年回国后，曾任中国科学院金属研究所研究员、沈阳分院院长，北京电子显微镜开放实

本文作者是我国已故的材料科学家、中国科学院院士、瑞典皇家工程科学院外籍院士、瑞典皇家理工学院技术科学荣誉博士郭可信先生。郭可信先生1923年出生于北京，祖籍福州。1946年毕业于浙江大学化工系，长期从

实验室主任，中国电子显微学会理事长等职。郭可信先生是我国准晶研究的创始人之一，在准晶的发现和研究所、合金钢中碳化物的研究以及材料的电子显微学研究等方面做出了突出贡献。他指导的研究生在一些合金相中获得了五重旋转对称电子衍射图，进而在急速凝固的钛镍钒合金相中发现二十面体准晶，并首次发现八重旋转对称和一维准晶，这些工作扩大了准晶相出现的合金范围和拓宽了准晶的对称性类型。郭可信先生为我国培养了一百多位研究生。他曾获国家自然科学基金一等奖，第三世界科学院物理奖，何梁何利基金科学技术进步奖。

我早年曾在欧洲从事过近十年的合金钢中的碳化物及合金相研究，除了X射线衍射外，还使用过当时比较新颖的电子显微镜。1953年曾在Acta Metallurgica发表了3篇有关 $\eta - \text{M}_6\text{C}$ ， $\eta_2 - (\text{Ti}, \text{Ta})_4\text{Ni}_2\text{C}$ ，Laves相和sigma相的论文。这些合金相的晶体结构中都有众多略微畸变了二十面体原子集团。二十面体是由20个正三角面围成的凸正多面体，5个正三角面围出一个正五重顶，通过每一对相对着的五重顶有一个五重旋转轴。二十面体中只有较小的四面体空隙，因此由二十面体原子集团构筑成的合金相也称为四面体密堆相。

在1983年我与叶恒强和李斗星同志合作在镍基和铁基高温合金中发现了一些新的四面体密堆相，研究生王大能在它们的电子衍射图中观察到具有周期性的二维衍



郭可信在瑞典

射斑点列，周围有10个呈五重旋转对称的强斑点。中间的二维点列是晶体的正常衍射现象，反映这个合金相的周期性特征，周围的10个五重旋转对称的斑点是“反常现象”，显示其中原子集团的非周期性特征。这是实验观察上的一个突破，值得进一步推敲，把感性认识上升为理性认识。经过认真分析，我们认为这是由于这些合金相中的二十面体原子集团有相同取向的缘故，为了验证这个假想，计算了单个二十面体原子集团的傅里叶交换，得出的最外圈的10个呈五重旋转对称的光学衍射斑点与实验观察得到的10个电子衍射斑点相重。

此外我们还发现，当四面体密堆相的畴结构小到纳米尺寸时，电子衍射图中竟没有显示周期晶体结



郭可信(左一)与、杨奇斌(中)、叶恒强(右)讨论问题

构的二维周期衍射点列，所有衍射斑点都呈五重旋转对称，因此它们的分布也是非周期性的。这一现象引起我们很大的兴趣。将这些合金相熔化后再急凝固，会不会得到单个的二十面体原子集团呢？为此，最好选一种既与四面体密堆相的成分相近又有生成非晶倾向的合金，文献中有 Ti_2Mn 、 $NiMo$ 、 $NiNb$ 、 $NiZr$ 生成非晶的倾向比较强的报道，当即决定选用这些合金做这个实验。研究生张泽当时正在做 $(Ti, V)_3Ni$ 长周期结构的硕士学位论文，由他做 $(Ti, V)_2Ni$ 合金急凝固的研究，另一位研究生做 $NiZr$ 等合金急凝固的研究。到了1984年底，张泽先后得到 $(Ti_{0.9}V_{0.1})Ni$ 及 Ti_2Ni 的五重旋转非周期电子衍射图，与我们预期相符。同时还在急冷 $NiZr$ 合金中也得到了五重旋转对称的电子衍射图，但高分辨电子显微像指出它是正交 $NiZr$ 相的五重旋转孪晶。1985年初张泽做大角度倾转电子衍射实验，除了五重对称电子衍射图外，还得到了三重及二重对称电子衍射

图，这些旋转轴之间的夹角关系符合二十面体对称。就在这个时候我们看到Shechtman等在1984年11月12日在《物理评论快报》上发表的“一种具有长程取向序而无周期对称性的全属相”的论文，急凝固后的 $Al-Mn$ 合金给出五重、三重、二重电子衍射图。稍后，这种金属相就被命名为准晶体(Quasiperiodic Crystal)，简称准晶(Quasicrystal)。

显然，Shechtman等与我们做的是同一类实验，他们用的是 $Al-Mn$ 合金，我们用的是 $Ti-V-Ni$ 合金。事后我才知道，Shechtman在1982年为了发展高强度铝合金，采用急凝固的工艺迫使更多的锰固溶在铝中(锰在 $500^{\circ}C$ 时在铝中的固溶度仅为0.2原子%)。那时他就得到了五重对称电子衍射图，为此，他请教了一位冶金学权威，得到的答复是这是五重孪晶的复合电子衍射图。Shechtman没有被说服，继续做细致的电镜实验才在1984肯定它是二十面体准晶。当然，我们的 $Ti-V-Ni$ 二十面体准晶是独立的发现，并且是首次在 Ti 合金中发现的。

值得指出的是，我们发现 $Ti-V-Ni$ 准晶的过程中并没受到五重孪晶这种想法的干扰，因为 $NiZr$ 五重孪晶的高分辨像电子显微与张泽得到的 $Ti-V-Ni$ 准晶的高分辨电子显微像不一样。前者显示取向差为 72° 的5个二维周期分布的像点，后者是呈五重旋转对称的非周期分布的像点。我们写了“一种新的具有 $m35$ 对称的二十面体相”，和“急冷 $NiZr$ 合金的十重孪晶”两篇短文同时发表。两相对应，说服力很强。Shechtman的合作者Gratias称我们的 $Ti-V-Ni$ 准晶为“中国相”(China Phase)，并邀请我去参加他在1986年在法国组织的第一届国际准晶会议，我的报告题目是“From Frank-Kasper Phases to Quasicrystal”(凝聚态物理学界称四面体密堆相为Frank-Kasper相)，说明我们的准晶是研究四面体密堆合金相的直接结果，同时指出准晶与四面体密堆合金相都是由二十面体原子集团构成的，只不过它们在准晶中呈非周期排列，而在四面体密堆合金相中呈三维周期性排列。后来的工作证明这个观点是正确的。我们的“五次对称性及 $Ti-Ni$ 准晶相的发现与研究”在1987年获国家自然科学基金一

等奖。

为什么我们能在1985年在金属研究所发现五次旋转对称和准晶呢？我们是在研究高温合金中的四面体密堆合金相时偶然观察到五重旋转对称电子衍射斑点的，但其中有其必然性。德国的准晶学家Urban在1986年见到我时曾说：“看到你们在1985年发表的那3篇关于五角四面体密堆相的论文中对畴结构的详尽论述，就会理解为什么你们会发现五重旋转对称和二十面体准晶了”，那时，发展高温合金正是金属研究所的一个研究热点。为了提高使用温度，措施之一就是增加Ni、Al、Mo等合金元素的含量，伴随而来的后果就是容易出现片状sigma、Laves等脆化相，这就为我们提供了大量丰富的研究素材。国外首先发现的Al-Mn及Al-Li-Cu准晶也是发展高强超轻铝合金的附产物，由此可见生产实践是基础研究的源泉。



郭可信和学生合影

其次，我们无论在理论上还是在实验方面都有所储备。我在五十年代初曾研究过Laves相及 η_2 -(Ti.Ta)₄Ni₂C（与Ti₂Ni有相同的结构）等具有众

多二十面体原子集团的四面体密堆相，对这些合金相的合金化学和晶体结构的了解有助于后来的准晶研究。此外，我们一直关注电子显微学的发展，在1982年引进一台原子分辨级的电镜。准晶研究需要三方面知识的结合，即合金学、晶体学、电子显微学。我们正好在这三方面都有所储备，因此才能在早期的准晶研究中得心应手，左右逢源。有些人的晶体学理论比我们高明，但是他们不熟悉电子显微学，对急冷凝固产生的微米尺度的准晶结构研究束手无策。另外，有些人的电子显微学造诣很深，但是他们不熟悉晶体学，在我们之前就看到五重对称电子衍射斑点，却不知道如何去理解它，看来专与博的统一是很有必要的。

最后也是最重要的，我们有一支学风好、学术精的科研队伍，包括四位骨干和十几位研究生，都能兢兢业业地、踏踏实实地做学问。在扎实的实验工作基础上勇于创新，又耐得住寂寞不急于求成，敢想敢干而又不急躁浮夸，张泽、王大能因发现准晶和五重旋转对称而获第一届吴健雄物理奖，王宁、陈焕因发现八重和十二重旋转对称准晶而获第二届吴健雄物理奖。他们并未因此而骄傲，得奖后也未敢稍有懈怠。我们的准晶研究也有不顺利的时候，即使一次接着一次的实验都失败了，还能发扬百折不挠的精神，坚持到最后并得到预期的结果。我们这个集体出的论文多，出国深造的机会多，但从未因排名选人而有过什么争议。这是一个团结合作的集体，胜不骄败不馁，这种好学风是我们成功的保证。

（上接三版）Pt₃Sn合金催化剂的3.9倍，对烯烃产物的选择性达到98%以上（图3）。利用密度泛函理论（DFT）模拟计算研究发现，原子级分散的全暴露Pt纳米团簇保证了Pt原子的充分利用以及产物烯烃分子的最佳吸附/脱附行为（图4）。该项研究为开发高效工业脱氢制烯烃催化剂提供了新思路，正与企业合作开展进一步的应用研究。

上述工作得到了国家基金委重大研究计划重点基金、国家基金委重大研究计划培育项目、国家基金委面上项目、科技部重点研发计划“纳米专项”青年科学家项目、中科院青年促进会、中科院金属所、沈阳材料科学国家研究中心和中石化等企业项目的支持，以及上海同步辐射光源提供的大力支持。全文链接：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.9b00601>



4月29日，金属所与航空工业陕西宏远航空锻造有限责任公司签署战略合作协议。

根据协议，双方将发挥各自优势，携手搭建“交流、合作、干事、创业、共赢”发展平台，深化全流程战略合作，助力科研成果工程化应用，促进锻造产业高质量精益求精发展。



4月24日至27日，2019年李薰讲座奖获得者、英国剑桥大学 Harshad Bhadeshia 教授到所交流访问。



4月24日，金属所与中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司签订了全面战略合作协议。

4月24日，由世界腐蚀组织沈阳办公室主办，由中国科学院金属研究所、中国科学院沈阳分院承



办的第11届“世界腐蚀日”科普宣传活动在中国科学院金属研究所举行。

2019年3月，在美国举行的国际材料冶金矿产学会

(TMS) 第148届年会上，沈阳材料科学国家研究中心主任卢柯院士被授予“2019年度Acta Materialia金质奖章”，以表彰他在纳米金属材料领域做出的开创性研究和在材料研究方面的杰出领导力。



侯桂臣荣获“辽宁五一劳动奖章”