

为穆斯堡尔谱学开辟新的旷野

——记我国光谱学与纳米催化材料专家王军虎团队

◎本刊记者 赵林



1956年，27岁的德国物理学家R·穆斯堡尔在研究伽马射线共振吸收问题时指出：固体中的某些放射性原子核，有一定的几率能够无反冲地发射 γ 射线， γ 光子携带全部的核跃迁能量；而处于基态的固体中的同种核，对前者发射的 γ 射线也有一定的几率能够无反冲地共振吸收，这种原子核无反冲地发射或共振吸收 γ 射线的现象被称之为穆斯堡尔效应。穆斯堡尔效应涉及到原子核的性质，包括核的能级结构以及核所处的化学环境，据此可以应用穆斯堡尔谱来对原子的价态、化学键的离子性和配位数、晶体结构、电子密度和磁性质等进行研究。因此，穆斯堡尔谱在许多自然科学领域得到日益广泛的应用，其中包括化学和材料。

作为我国光谱学与纳米催化材料专家，中国科学院大连化学物理研究所研究员王军虎，现任穆斯堡尔谱研究组组长、国际穆斯堡尔谱数据中心秘书长、国际穆斯堡尔谱学委员会顾问委员，长期从事穆斯堡尔谱技术开发及其在化学和催化中的应用研究，其研究成果得到国际同行的广泛评价和认可。

热爱与前行

1991年，王军虎毕业于兰州大学现代物理系放射化学专

业；1994年，在日本著名画家、原日中友好协会名誉会长平山郁夫先生设立的日本文化财振兴财团的资助下，从敦煌研究院前往日本东京艺术大学保存科学教室工作和学习；2002年获日本东邦大学理学研究科化学专业博士学位（与日本原子力研究所联合培养）；毕业后，在日本物质材料研究机构（NIMS）和日本产业技术综合研究所（AIST）担任特别研究员；2004年到2007年，在日本中京大学生命系统工程学部担任助教，同时担任日本野浪科学株式会社高级技术顾问。在日期间，王军虎还获得平和中岛财团、文部省等多项奖励基金支持。

2007年，王军虎接受现中国科学院院士、副院长张涛研究员邀请回国，2008年入选中国科学院引进国外杰出人才“百人计划”。回国后担任中国科学院大连化学物理研究所研究员、博士生导师，促使国际穆斯堡尔谱数据中心落户中国，并创建穆斯堡尔谱研究组，担任组长和秘书长及穆斯堡尔谱数据期刊执行主编。王军虎从事穆斯堡尔谱学及其应用研究已超过25年，包括镧系和钷系元素化合物结构化学、原位动态光谱表征技术开发、高效稳定热催化、光催化和电催化材料的开发及其活性结构鉴定、化学氧化技术、钠离子电池衰变机制的动态表征等研究。因在该研究领域做出的突出贡献，2009年被评为国际穆斯堡尔谱学研究领域新领军人物，此项荣誉为亚洲唯一，全球共11人。

王军虎目前的主要研究包括：原位穆斯堡尔谱技术的开发及其在化学和催化研究中的应用；纳米金及其铂族金属和载体间强相互作用的研究及其在催化剂开发中的应用；新型高效电解水催化材料和离子电池电极材料的开发和表征；纳米复合催化材料的开发及在环境、能源领域的应用；纳米复合反应吸附材料的开发及在环境、能源领域的应用；穆斯堡尔谱技术在深空探测中的应用；新型穆斯堡尔谱学数据库的开发和应用。据他介绍，穆斯堡尔谱学是应用穆斯堡尔效应研究物质微观结构的学科，穆斯堡尔谱的能量分辨率非常高，可以用来研究原

子核与周围环境的超精细相互作用。在物理、化学、环境、地质等方面被广泛应用，在环境化学、地质学及天体化学的研究中有着广阔的应用前景；他还结合穆斯堡尔谱在火星环境研究中的应用，介绍了穆斯堡尔谱的原理、测试方法，并结合实例介绍了通过穆斯堡尔谱图所能得到的样品结构、物种等信息。

近几年来，王军虎带领研究团队在穆斯堡尔谱学研究中取得丰硕成果。主持负责多项国家级科研项目，包括科技部的国际例会交流项目多项，先后与克罗地亚、匈牙利、斯洛文尼亚等多个国家的科学家广泛开展国际合作研究；基金委面上项目和国际合作项目多项、中科院的杰出人才项目和国际合作伙伴重点项目及其 PIFI 国际人才计划项目等。

王军虎在研究生培养工作中也取得了卓著的成绩，荣获 2018 年度“中国科学院优秀导师奖”。培养的研究生 1 人获得“国际穆斯堡尔委员会青年科学家奖”，1 人获得“中国科学院优秀博士论文奖”。

王军虎为中国化学会和美国化学会会员、中国穆斯堡尔谱专业委员会委员、国际穆斯堡尔谱委员会顾问委员和德国 WissEl 穆斯堡尔仪器公司高级技术顾问，为穆斯堡尔谱仪器的构建和开发提供咨询指导。

团队的力量

王军虎所带领的穆斯堡尔谱研究组作为国内有名的该领域研究团队，拥有国内外众多有名的科研学者和科研人员，在穆斯堡尔谱学、纳米催化材料及原位催化表征技术方面有着国际领先的地位。团队致力于原位穆斯堡尔谱在催化中应用，研发出一系列新型催化材料。

负载型金催化剂由于其独特的催化性能，被广泛应用于一些工业生产中，但是由于金的塔曼温度较低，在高温反应中很容易烧结导致其反应稳定性较差。金属—载体间强相互作用（SMSI）是多相催化体系一个很重要的概念，从 Tauster 等在二十世纪 70 年代末提出来后已经被广泛研究。经典 SMSI 主要适用于铂族金属和具有还原性的氧化物载体。和铂族金属不同，长期以来研究人员一直认为金无法产生 SMSI 效应，并将其原因归结为金较低的功函数和表面能。

2017 年，王军虎与其合作团队就首次证明了金与二氧化钛之间存在经典 SMSI。然而由于经典 SMSI 是可逆的，即生成的 TiO_x 包裹层在进一步高温氧化气氛（ $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ ）处理后消退，

导致其无法对被包裹的金纳米颗粒的催化性能产生影响。因此，很有必要开发出一种新的策略以实现含钛的包裹层包裹金颗粒，同时该包裹层在高温氧化气氛下具有很强的耐受性。

2019 年，王军虎带领研究组团队通过使用三聚氰胺在高温氧化气氛下制备氧化钛包裹金纳米颗粒的抗烧结金催化剂。据了解，经他们研究发现金纳米颗粒可在氧化气氛下被一层可渗透的 TiO_x 薄层包裹，该条件与经典 SMSI 的产出条件恰好相反。产生此现象的关键是使用三聚氰胺进行修饰，然后在高温氮气气氛下处理，进一步在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下焙烧。更重要的是，该 TiO_x 包裹层在进一步（ $400\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$ ）氧化气氛下焙烧不消失，这也与经典 SMSI 相反。由于 TiO_x 包裹层的产生，得到的金催化剂具有抗烧结性且表现出很好的活性，同时在水汽变换反应以及模拟汽车尾气一氧化碳消除反应中表现出很好的稳定性。此外，该策略还可以扩展到 TiO_2 负载的金溶胶以及商业的 RR_2Ti 催化剂，该催化剂具有高温抗烧结性且表现出很好的活性，为合理设计和开发高稳定性的金催化剂提供新策略。相关研究成果发表在《自然——通讯》上，并在 Nature Research Chemistry Community 作为亮点报道。近日，王军虎研究组团队又证实该策略还可以扩展到 TiO_2 负载的铂族金属催化剂。

另外，王军虎课题组又以 Ni—Fe 普鲁士蓝为前驱体制备高活性 Ni—Fe 羟基氧化物碱性条件下水氧化放氧反应（OER）催化剂，并借助其自主研发的原位电化学穆斯堡尔谱装置对 Fe 位点进行研究，以一种新的方法合成高 OER 活性的 $\text{NiFe}_{0.2}\text{—OxHy}$ 样品，其性能优于商业化的贵金属催化剂 RuO_2 。原位拉曼表征发现催化材料由铁掺杂的阿尔法氢氧化镍不可逆的转化为铁掺杂的伽马羟基氧化镍，揭示了活化后材料性能显著提升的原因，同时通过电化学原位穆斯堡尔谱表征发现，该催化剂在 OER 起始电位附近就已经有大量的高价铁生成，且 OER 的电流密度与高价铁的含量呈正相关，这些发现进一步加深了人们对 Ni—Fe 羟基氧化物 OER 催化剂的机理认识。

清代学者金縷的《格言联璧·学问》中说：“志之所趋，无远弗届，穷山距海，不能限也。”虽然目前王军虎带领团队取得不少成果，但他不会停滞不前，他会带着热爱在科研道路上继续前行和探索。未来几年，他将开辟新的旷野，全力推进穆斯堡尔谱学在化学和催化及其深空探测领域的应用，而这，将是他们新的征程。