[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201709251

www.whxb.pku.edu.cn

^{17}O 固体核磁共振谱学区分不同晶面取向的氧化物纳米晶

侯文华

南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 南京 210023

Distinguishing Faceted Oxide Nanocrystals with ^{17}O Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

HOU Wenhua

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China.

Email: whou@nju.edu.cn

氧化物纳米晶在催化等领域的应用与其暴露晶面密切相关, 因此确定晶面结构是建立构效关系、设计性能更优越的新材料的关键¹⁻³。目前, 纳米材料的表面结构主要借助各种电子显微镜技术表征。然而, 电镜技术因为观测视野小, 所给出的结果可能未必很好地代表整个样品。

近期, 南京大学化学化工学院彭路明研究员、华东理工大学龚学庆教授等人, 以具有代表性的两种锐钛矿 TiO_2 纳米晶为例(主要暴露{001}晶面的纳米片和主要暴露{101}晶面的纳米八面体), 发展了通过 ^{17}O 固体核磁共振(NMR)谱学区分暴露不同晶面氧化物纳米晶的新方法, 相关研究结果近期在线发表在 *Nature Communications* 上⁴。

研究人员在较低温度下将两种样品与 H_2^{17}O 进行同位素交换, 仅使纳米晶表面的 O 物种被 ^{17}O 标记⁵。实验发现, 表面选择性标记后两种纳米晶的 ^{17}O 魔角旋转(MAS)NMR谱图截然不同, 说明不同晶面的表面 O 物种的化学环境确实有显著差异。根据化学位移和 $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ CPMAS NMR的结果, 可以将观测的信号按共振频率从高到低初步归属为非 OH 的表面 2 配位、3 配位的 O 物种, 表面 OH 和吸附的 H_2O 。

为了明确信号的归属, 揭示表面结构细节, 研究人员进行了密度泛函理论(DFT)计算和 NMR 谱图数值模拟。首先建立和优化了两种暴露晶面在不同情况(如干净表面/重构表面、表面 H_2O 分子吸附/解离吸

附、表面是否出现“台阶”缺陷位等)下的结构模型;接着用 DFT 方法计算不同模型中表面各种 O 物种的 ^{17}O NMR 相关参数(各向同性化学位移 δ_{iso} 、四极耦合常数 C_Q 和不对称参数 η);最后用这些 NMR 参数进行谱图的数值模拟并将模拟的谱图和实验谱图进行对比。研究结果提供了以往谱学研究从未提供的细节:在高能的 $\text{TiO}_2(001)$ 表面,发生了表面重构以及 H_2O 分子的解离吸附;在较低能量的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面,存在“台阶”状缺陷位, H_2O 分子更易在该位置发生分子吸附。

南京大学化学化工学院彭路明研究员、华东理工大学龚学庆教授等人的这项作为表征氧化物纳米晶的暴露晶面、揭示表面局域结构乃至研究这类材料的构效关系提供了一种灵敏的新方法。

References

- (1) Tao, H. B.; Fang, L. W.; Chen, J. Z.; Yang, H. B.; Gao, J. J.; Miao, J. W.; Chen, S. L.; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9978. doi: 10.1021/jacs.6b05398
- (2) Xie, X. W.; Li, Y.; Liu, Z. Q.; Haruta, M.; Shen, W. J. *Nature* **2009**, *458*, 746. doi: 10.1038/nature07877
- (3) Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Lu, G. Q. *Nature* **2008**, *453*, 638. doi: 10.1038/nature06964
- (4) Li, Y. H.; Wu, X. P.; Jiang, N. X.; Lin, M.; Shen, L.; Sun, H. C.; Wang, Y. Z.; Wang, M.; Ke, X. K.; Yu, Z. W.; *et al.* *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 581. doi: 10.1038/s41467-017-00603-7
- (5) Wang, M.; Wu, X. P.; Zheng, S. J.; Zhao, L.; Li, L.; Shen, L.; Gao, Y. X.; Xue, N. H.; Guo, X. F.; Huang, W. X.; *et al.* *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1400133. doi: 10.1126/sciadv.1400133