



催化与表界面化学“十四五”发展规划概述

高飞雪^{1*}, 伊晓东^{1,2}

1. 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085

2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: gaofx@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2021-05-19; 接受日期: 2021-05-20; 网络版发表日期: 2021-06-01

摘要 “催化与表界面化学”是国家自然科学基金委员会化学科学部学科重组后设立的学科领域之一。本文阐明了该学科的内涵和外延, 介绍了催化与表界面化学学科“十四五”发展规划, 内容主要包括学科发展规律和态势、发展现状与瓶颈以及目标和优先资助领域。

关键词 国家自然科学基金, 催化与表界面化学, 发展规划, 优先资助领域

1 引言

习近平新时代中国特色社会主义思想首次将科技创新提至国家战略的高度, 并指出科技创新要“面向世界科技前沿、面向经济主战场, 面向国家重大需求, 面向人民生命健康”。新时代科学基金提出了“明确资助导向, 优化学科布局, 完善评审机制”三大改革任务, 明确了“鼓励探索, 突出原创; 聚焦前沿, 独辟蹊径; 需求牵引, 突破瓶颈; 共性导向, 交叉融通”的资助导向^[1]。化学传统学科的分类方法和研究范式越来越不满足国家科技创新的需求和新时代化学科学的发展。同时, 学科交叉融合的发展趋势和新的学科生长点的涌现迫切需要化学科学从研究领域出发优化学科布局。因此, 化学科学部组织专家深入研讨, 结合国家中长期科技发展规划(2021~2035)和创新驱动策略, 调整传统学科分类, 优化学科布局, 按研究领域进行学科重组, 设立“催化与表界面化学”学科领域, 构建有利于原始创新成果产生的资助体系, 发挥其在能源、环境、材料、信息

和生命等领域的重要基础和理论指导作用。

2 “催化与表界面化学”的内涵和外延

“催化与表界面化学”旨在研究表面和气/固/液多相界面的结构与性质, 揭示物质在表界面发生的物理与化学转化过程的基本规律, 包含传统的催化化学、表面化学、电化学、胶体与界面化学, 是典型的交叉学科, 并向能源、材料、环境、信息和生命等科学领域延伸, 为人类社会的可持续发展提供坚实的科学基础。

“催化与表界面化学”学科领域架构和布局见图1。本学科领域以基础理论、仪器研制、实验研究为核心内容, 三者密切关联、相互促进, 致力于解决催化化学、表面化学、胶体与界面化学和电化学中的表界面基础科学问题, 推动基础研究成果向能源、环境、信息和生命等与表界面相关的应用领域拓展。

“催化与表界面化学”的主要研究内容包括表界面

引用格式: Gao F, Yi X. Strategic development of Catalysis and Surface/Interface Chemistry of the National Natural Science Foundation of China. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 932–943, doi: 10.1360/SSC-2021-0121

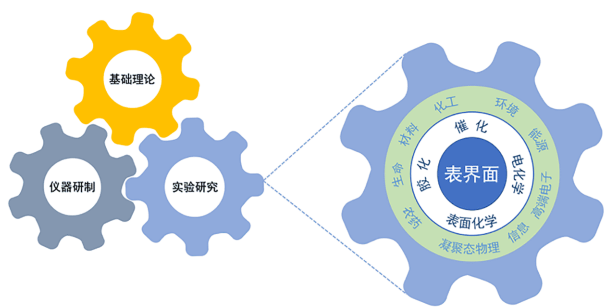


图1 “催化与表界面化学”学科领域架构和布局 (网络版彩图)

Figure 1 Discipline framework and layout of the Catalysis and Surface/Interface Chemistry (color online)

结构与表界面反应, 表界面电子性质, 原子/分子与界面的相互作用, 以及发生在表界面的分子间相互作用、离子迁移、电子转移和能量传递等。

本学科的主要研究任务是瞄准与复杂体系表界面密切相关的关键科学问题, 探索研究的新范式, 鼓励原创和前瞻性研究, 建立“催化与表界面化学”的理论、实验与表征方法。内容包括: 发展先进的表界面理论和计算方法; 发展原位动态和高分辨表征方法和技术, 创制新仪器; 利用大科学装置、大数据集成、计算模拟和人工智能(AI), 提出基于新概念、新原理、新机制的新研究方法; 从分子、原子和电子层次深入理解表界面物理化学的本质, 建立结构与性能的关系, 理性设计具有特定功能的结构和催化与表界面体系。

新时代催化与表界面化学研究秉承“绿色碳科学”理念^[2], 优先开展能源、界面制造和界面功能材料的基础性研究, 提高化石资源和能源的高效利用和洁净转化, 注重新能源的探索 and 环境保护, 加强可再生资源及二氧化碳资源化高效利用; 注重量子信息材料与芯片制造过程的表面化学基础研究。促进从基础到应用的贯通式研究, 为实现“碳达峰”和“碳中和”目标以及国家战略技术储备和社会可持续发展做出重要贡献。

3 学科发展规律和态势

随着创新仪器的不断涌现和发展、计算能力的快速提升和研发投入的大幅增加, “催化与表界面化学”呈现了如下发展态势^[3]: 研究内容聚焦到“表界面”这一核心概念; 研究体系从简单模型到复杂真实体系;

研究过程从静态、稳态和平衡态到动态、瞬态和非平衡态; 研究深入到纳米/团簇和分子/原子的微观尺度及飞秒/阿秒的超快过程; 理论与实验结合更加紧密, 学科交叉融合特征更加明显。

3.1 基础理论越来越量化, 已成为表界面化学研究必不可少的重要手段

在催化学科建立的初期, 理论即发挥着重要的作用。比如, Van't Hoff和Ostwald在上世纪初就指出, 催化剂只改变反应速度, 但不改变反应最终的平衡; Langmuir建立表面吸附理论; Taylor提出活性中心概念等。在解释催化实验现象和探索催化反应机理的过程中, Langmuir-Hinshelwood机理、Eley-Rideal机理、以及涉及氧化物中晶格氧的Mars-van Krevelen机理等被先后提出; 过渡态理论被建立。在上世纪六十年代, 表面科学开始发生重大变化, 超高真空(UHV)系统被建立, 人们开始可以直接测量表面活性区域的性质, 可以直接在分子水平上验证上述的理论。现阶段, 先进的高分辨原位实时表征技术的发展, 已经能够达到表界面结构原子级的解析分辨率, 使得人们可以详细研究表界面物理化学过程, 在微观尺度上定量建立表界面构效关系的理论成为了可能。

随着量子力学、统计力学和多尺度模拟方法的蓬勃发展, 以气/固界面、液/固界面为主要研究对象的理论模拟方法在上世纪八十年代中期逐渐开展起来。近年来, 理论与计算化学(特别是密度泛函理论, DFT)的发展把表界面化学带入了一个新阶段, 理论计算及模拟在描述微观原子间相互作用、揭示表界面体系几何/电子结构及静态、动态性质变化规律等方面开始发挥重要作用, 实现了对表界面及其基元反应过程比较精确的模拟, 并借助分子动力学和反应动力学将微观物理量和宏观实验参数关联起来。以表界面多相催化为例, 一些重要的催化理论或概念被量化、重新认识和拓展, 如以BEP关系为代表的线性标度关系、d带(或p带)中心、活性描述因子及火山型活性曲线、单原子催化等, 有力地加深了人们对于表界面催化本质的认识。尤其是在过去十年里, 基于DFT的计算催化研究从数量到质量都取得了巨大发展, 极大地丰富了催化理论认知, 促进了整个表界面化学的发展, 成为理解表界面反应活性、选择性、稳定性和探索高效表界面材料必不可少的重要研究手段。

3.2 从微观层面测量表界面现象, 注重挖掘和综合利用现有的实验技术, 到利用新的科学原理建立新的表征方法成为更高要求

分子、原子和电子在表界面上的吸附、活化、反应和变化, 以及能量转移和物质传输是催化与表界面化学研究的核心。揭示催化和表界面的物理与化学基本规律, 必须借助于先进的实验技术和表征方法。

3.2.1 材料及其表界面结构表征技术

在原子水平上研究材料周期性的体相结构和非周期性的缺陷结构的组成、分布、结构与性质的时空变化, 对于催化与表界面化学基础研究至关重要。

近十年来, 原子分辨电子三维/四维重构技术已经在原子分辨尺度探测材料中晶体晶界、位错、原子坐标以及化学组成等方面取得了重大突破, 从“看到三维原子”的定性技术发展为“确定原子坐标”的定量技术。该技术辅以时间分辨维度, 可以拓展为原子分辨的四维成像, 以便在原子层次探究相转变、晶界变化、原子扩散、界面运动、表面重构等动态过程。

基于X射线、自由电子激光和同步辐射光源的三维相干衍射成像技术可实现体系的超高空间分辨率、高衬度、原位和定量的三维成像。突破原子分辨率, 实现单一颗粒成像也颇值得关注。

4D扫描透射显微技术(4D-STEM)和电子叠层成像术(Electron ptychography)是近年来快速发展的电子成像技术, 可以进行虚拟衍射成像、相位衬度成像、应力以及晶体取向分布图等。

3.2.2 气/固界面表征技术

高灵敏度、高能量和时间分辨率的*Operando*实验技术对于原位和实时动态的气/固界面反应中的催化剂表征和催化反应机理研究具有重大价值。例如, 原位X射线吸收谱学(XAS)可以获得多相催化剂在真实反应下的电子结构、局域配位结构和化学环境及其随着反应条件变化的动态信息; 原位X射线掠入式衍射(GIXD)可以表征催化剂表面和深度剖析结构, 分析反应过程中催化剂表面吸附层和催化剂表面结构重构等; 原位傅立叶变换红外光谱(FTIR)可以捕获反应过程中催化剂表面吸附物种及其在反应过程中的变化信息; 引入外加扰动(如同位素切换)的瞬变动力学分析

(TKA)技术利用在线质谱来获得反应物、反应中间物和产物在扰动下的动态信息, 对于揭示真实催化反应过程和反应机理十分重要。

3.2.3 液/固、固/固界面表征技术

液/固、固/固和气/液/固三相界面表征方法主要应用于电化学领域。近年来, 电化学过程的研究越来越偏向关注内球层电子转移过程(如电化学催化反应), 关注电极表面与反应物和中间产物的相互作用对电化学过程的影响。因此, 电极材料与电化学表界面(固/液两相及气/液/固三相界面)在工作条件下的原位表征技术成为电化学重要的前沿研究。基于电化学界面的复杂特点, 其表征技术应该是界面敏感、高时空分辨以及电化学工作条件兼容的, 既可能是基于现有实验技术的协同联用, 也可能是基于新原理的创新技术。近年来, 原位X光吸收光谱、表面增强振动(红外和拉曼)光谱、扫描探针显微技术(SPM)与微分电化学质谱等技术已在电化学反应研究中被广泛用于表征电化学界面与反应中的局部过程, 但是它们往往受到差异化实验条件的影响而无法获取相互补充或印证的信息。因此, 通过反应器的创新设计使得这些技术协同联用和同步耦合将是电化学研究表征技术创新的重要策略。一些基于新原理的电化学界面精准表征技术尤为值得关注。

3.2.4 介质环境下的表征技术

适用于水、溶剂和离子液体等介质环境的表征技术是目前创新型仪器研制的重点与难点。界面和频振动光谱(SFG)具有界面特异性和亚分子层的灵敏性, 结合原位多维界面光谱技术有可能在原位条件下获取液/固界面分子密度、界面分子或基团取向与分布、界面光谱和结构、界面动力学和动态过程的信息。电化学STM通过抑制和隔离针尖上的法拉第电流和充放电电流, 可以在液体环境中工作。液/固界面AFM则通过光热激发悬臂的方式增加非接触式AFM在液体环境下的稳定性。XPS出射电子平均自由程较短, 对于液膜体系表征受到限制。原位同步辐射X射线吸收精细结构谱(XAFS)则可探索介质环境下的局域原子和电子结构演变。此外, 时间分辨的手性表征技术如圆二色谱法对于液相体系中的手性结构与演化的表征尤为重要。

3.2.5 表界面反应中化学键与能量迁移表征技术

超高时空分辨技术非常适合于精确观测化学键的断裂与形成. 基于石英音叉轻敲模式的非接触原子力显微镜(NC-AFM)技术可直接观测表面分子内部的化学键以及分子间氢键和卤键等弱相互作用; 非弹性电子隧道谱(IETS)可测量单个分子振动谱, 其成像则可识别有机分子骨架; 太赫兹(THz)STM技术可在超快时间尺度上对单个分子乃至单个化学键进行表征和操纵, 定量描述分子结构变化与能量迁移; 针尖增强拉曼光谱(TERS)大大提高了拉曼光谱的信噪比和空间分辨率, 可进行单分子乃至单化学键的表征.

控制超短脉冲激光位相可控制飞秒红外技术的频域和时域, 进而精确测定分子化学键. 二维飞秒红外光谱可用多束超快红外激光顺序激发分子化学键的振动模式, 获得分子静态和动态结构信息. 飞秒X射线激光脉冲则利用短脉冲激光器(脉宽100 fs)与固体相互作用产生高密度等离子体薄层, 将电子加速到keV甚至MeV, 与固体相互作用产生短脉冲X射线, 在100飞秒尺度上研究原子的电子排布变化及分子结构演化.

3.3 多相界面催化研究从宏观深入到原子和分子层次, 更加聚焦能源和资源绿色转化的重要科学问题

早期的催化研究注重宏观现象的观察和总结, 催化剂的研发主要以经验为主. 目前, 人们已经有可能在原子和分子水平上对均相催化剂进行设计, 以调控催化活性和选择性. 由于模型表面上反应过程的物理化学认识与真实催化剂表界面反应之间存在着所谓的“材料鸿沟”和“压力鸿沟”, 在固体表面进行的多相催化过程大多仍处于“黑箱”状态, 往往涉及气/固、液/固或气/液/固等复杂多相界面的参与, 尽管如此, 近三十年来, 随着先进的实验方法和理论模拟方法的发展, 催化研究已逐步从宏观实验现象的观察和总结深入到原子和分子层次的表界面反应过程; 催化剂结构和机理导向的分子设计概念已逐步深入到新型工业催化剂和新催化过程的研究中. 催化学科将在化石能源和资源的优化利用、生物质等可再生资源及二氧化碳资源化高效利用、太阳能等新能源探索、环境保护、绿色化学、生态平衡以及人类健康与生活质量的改善等方面发挥更大的作用. 相关学科的发展, 如表界面科学、现代谱学技术、环境电镜技术、金属有机化学、理论与

计算化学、纳米科学、材料科学和生物科学等领域的发展, 为理解多相催化表界面反应过程提供了新的方法和技术, 极大地促进了催化学科的发展. 同时, 催化学科也为这些相关学科提供了丰富的研究素材, 催生了新的交叉研究方向和领域. 催化化学已发展成为化学学科中最前沿和最活跃的多学科交叉领域之一.

多相催化领域目前最主要的挑战是在认识和理解催化基本原理的基础上, 建立催化剂结构与性能的关系, 理性设计具有特定表界面结构和功能的催化剂和催化体系, 调控表界面反应过程, 最终控制催化活性、选择性和稳定性. 多相、均相和生物催化的交叉和融合, 反应过程的耦合和催化功能的集成, 光电等外场调控催化过程以及光催化和电催化合成等, 均涉及丰富的表界面科学问题. 建立原位、动态、高时-空分辨的催化表征技术和先进的理论方法, 从微观层次上认识催化表界面反应机理, 将有助于推动催化学科的发展. 发展具有特定结构的催化功能材料的合成与制备方法, 有利于达到在原子水平上构筑催化剂、在分子层次上了解催化反应机理和动态学的目标.

3.4 表面化学向表征技术多元化、研究过程动态化和多学科交叉方向发展, 注重复杂体系真实环境下的表界面问题

表面化学遵循着“阐释-还原-创新”的发展轨迹, 即由对宏观表面化学过程的唯象解释, 到原子和分子层次的机理还原, 再到原理创新驱动的实际应用. 近年来, 表面化学的发展规律与态势主要包含以下几个方面: (1)表征技术的多元化: 多样化表征技术如单分子光谱技术、近常压原位表征技术、表面非线性光谱以及q-plus原子力显微镜成像技术等等, 使得人们可以从单一性质测量过渡到振动、电子、自旋和光学等多种性质的检测. (2)研究过程的动态化: 表面化学更加关注表面化学过程的原位观测. 研究体系从简单模型和探针体系向复杂的真实体系靠拢, 由初期的简单研究趋向复杂表面结构的制备和反应环境模拟等. 动态化的终极目标是实现表面化学过程的可视化. (3)实验与理论相结合: 开展多时间和空间尺度的理想体系、模型体系、近真实体系乃至真实体系的表面实验研究和理论处理与计算模拟, 特别是第一性原理、基于机器学习的势函数构建、外场调控模拟、动态演化再现、微观反应动力学模拟等跨时间和空间尺度的复杂体系

的理论及计算研究,借助人工智能和大数据分析,在原子和分子尺度上认识和理解表面结构与反应过程已成为日趋明显的发展趋势。(4)多学科交叉融合:表面化学研究正从传统的表面结构、表面吸附与表面反应,外延到许多新兴领域和方向,诸如凝聚态物理、低维材料、能源科学、微电子学、量子信息乃至生命科学等领域。表面化学的跨越式发展亟待物理、化学、材料、能源和生物等学科的交叉融合。

3.5 仿生与软界面研究呈现动态性、刺激响应性和可控性的特征,与材料化学和生命科学结合更加紧密

胶体与界面化学专注于研究分散体系和界面现象而独立发展成为一门学科。动态性、刺激响应性和可控性在胶体与界面化学研究中成为新时期的重要特征,功能导向的新型分散体系和界面的动态-静态结构转变更加受到人们的关注。胶体分散体系与各类软界面结构的动态性体现在时间和空间两种尺度上,一方面,现代化的仪器表征对于软界面形成的动态过程更加深入,另一方面,多组分构筑的多层次、多尺度的界面调控更加引起人们关注。通过构建与调控分子间相互作用来发展新颖功能材料,揭示其形成机制,特别是介质(水、有机溶剂、离子液体和超临界二氧化碳流体等)和外场响应性在分子聚集与胶体颗粒分散中的特殊作用逐渐成为胶体与界面化学研究的重要内容;智能的仿生与软界面体系往往表现出很好的外场刺激响应性和可控性,成为研究的重点;新的理论方法、表征方法不断得到应用,用来深入认识和理解胶体体系的本征性质、组装过程与形成机制。

胶体与界面化学不再固守传统的研究方向,而是体现出多学科交叉特性、为其他学科提供材料与基础。胶体颗粒的研究从宏观往微纳尺度不断深入,单胶体粒子逐步成为研究的中心目标;胶体颗粒的表面结构的可调控特性,成为研究表面科学的合理模型系统;新型胶体与界面结构(如原子和分子簇、多层次微纳结构、多亲表界面等)不断涌现,并逐步成为胶体与界面化学研究的一个主流方向;生物分子、功能分子以及纳米粒子作为重要的构筑单元,超越传统的表面活性剂或两亲分子,成为组装仿生与软物质界面的主要研究方向。量子理论、激发态行为、表界面电子转移过程、纳米尺度光电磁融合等成为仿生与软界面研究的主要方法。

3.6 电化学基础研究更加注重电化学界面的分子细节与原位表征方法,关注电化学产业中卡脖子技术问题背后的科学问题

电化学关注电极/电解质界面研究,主要涉及固/液、固/固和气/液/固三相界面,界面条件相对复杂,要求建立和发展在分子水平上检测电化学界面反应过程的原位谱学方法。结合统计力学和量子力学,电化学基础研究正向微观结构和分子/原子层次深入,更加注重电化学界面的结构细节和电化学过程的单分子事件。

现代电化学体系中,电化学界面发生了很大变化,电解质更多的是全固态和半固态,而非传统的液态。这些新型界面的微观结构、动态演化规律以及构效关系,均未被深入认识。这是现代电化学研究面临的机遇和挑战。近年来,仪器方法(例如同步辐射光源和电镜技术)和理论计算(第一性原理计算、多尺度模拟、机器学习等)发展迅速,电化学研究前沿越来越多地聚焦于原位条件下从分子层面对电化学界面的深入剖析,揭示其构效关系,特别是工况条件下的电化学过程。在此基础上,通过提出新概念和发展新方法和新理论,与不同学科交叉融合,使电化学理论框架和知识体系逐步统一和完善,进而推动电化学技术创新。

除了能源电化学(包括锂离子电池、燃料电池、水电解、超级电容器等),近年来电化学合成与物质转化得到迅猛发展,电化学方法与有机合成的结合产生了一系列新颖的合成路线和独特的反应选择性;电化学 CO_2 还原转化成为研究热点,将有力助推我国“碳中和”目标的实现。

电化学领域发展的另一个特点是,基础前沿探索研究和创新技术开发的同步开展,使基础与应用、科学与工业的联系更加紧密,为解决行业中的卡脖子问题提供科学与技术支撑。电化学科学与技术正逐步渗透到各类新兴行业发展中,为下一代技术革新提供新思路。

4 学科领域的发展现状与瓶颈

4.1 理论与计算化学在表界面结构解析、反应机理及动力学性质研究等方面发挥着重要作用,其现状与瓶颈如下^[3]:

(1) **表界面结构解析**。表界面吸附、扩散和催化及电化学是理论模拟的重点。能否准确模拟真实工况下的表界面形貌、原子结构、环境变化等因素很大程度

上决定了后续表界面作用机理及动力学性质研究的可靠性. 目前国际主流的处理方法是通过引入物种的化学势来考查材料在不同反应气氛下的结构特征(缺陷位、化学配比、表面物种覆盖度等). 我国学者在表界面单原子活性中心的结构及其动态变化研究领域居于世界领先地位; 另外, 拓展了表界面结构理论解析的方法, 在材料固体相变、反应中间态结构确定、全局稳态结构搜索等方面形成了特色, 并在一定程度上达到了国际领先水平. 但关于无定形或长/短程无序结构等非晶材料的理论模拟研究尚处于起步阶段; 催化反应和表界面重构的耦合研究较少; 此外, 借助于理论模拟提升对电极材料表界面结构及双电层结构和光催化中表界面结构变化的微观认识仍然有待加强.

(2) 表界面化学反应机理. 反应机理是化学科学的核心问题, 传统的气/固界面多相反应机理的理论研究相对成熟, 而对液/固界面热、光、电作用机理的研究仍面临困难. 我国学者发现了染料敏化电池对电极反应活性的描述因子、高催化活性窗口、火山型活性趋势等, 从理论上预测了一些具有优良电极活性的廉价金属氧化物催化剂并得到了实验验证. 目前, 亟需发展新型表界面反应体系, 以形成我国的表界面研究特色和强势领域; 关于激发态表界面研究仍面临理论上的巨大挑战, 应引起重视, 未来可能成为表界面研究热点.

(3) 表界面反应动力学. 表界面反应动力学是连接微观反应机理和宏观性能的桥梁, 发展快速、准确的动力学模拟方法是其关键科学问题. 目前需关注: 1) 发展快速、准确的约化动力学模型, 将表界面动力学研究从简单(如平均场)模型体系拓展到接近实际应用(如考虑表面物种间相互作用)的复杂体系; 2) 设计新型表界面结构, 突破线性标度关系的限制, 推动表界面动力学研究.

在大尺度、长时间表界面体系的模拟上, 尽管已经发展了分子力场、分子动力学、蒙特卡洛模拟等手段, 但模拟实际表界面体系仍然面临困难, 难以揭示表界面扩散、团聚、反应过程的完整动态信息. 目前国内理论催化研究基本实现了从跟踪学习到并跑的态势, 某些特色方向在国际上呈现出一定程度的领先优势, 但在原创性和引领性工作方面仍显不足.

DFT的广泛应用已经产生了大量的数据, 但这些数据的可靠性和内禀自洽性, 仍需广泛关注. 另外, 近几年来基于数据库和机器学习等手段加速传统量子化

学计算的研究迅速兴起, 但尚缺少底层方法(如神经网络等)方面的原始创新, 亟需开发能用于“智能”挖掘催化理论和真正具有理论研究能力的“智能”工具.

4.2 表界面化学表征方法和仪器创制方面, 时-空分辨技术构建了整个现代科学实验技术与方法的基础

由于化学环境的复杂性, 基于不同探针的实验技术和方法均存在一定的局限性. 例如, 对于复杂催化体系在工况条件下的性质表征, 基于光子、射线和场等探针的实验技术可能更适用; 而基于电子探针的实验技术则因电子的平均自由程受到体系压力的严重影响而无法工作.

我国在表界面表征方法和仪器研制方面有以下几方面的特点:

(1) 先进光源. 同步辐射装置和自由电子激光器均可以提供高亮度、窄能量发散和超快光源, 前者的光源能量范围更宽, 后者的光亮度更强. 这些光源为催化与表界面化学、电化学乃至胶体化学的表征技术发展提供了强有力的技术基础;

(2) 超快及多维光谱技术. 我国在超快激光的研制方面正在快速发展, 部分频段光源如极紫外光源得益于我国光学晶体技术的领先地位, 独树一帜. 超快及多维光谱技术非常有益于液相和表界面的分子结构与变化检测、电子转移和能量传递动力学研究、以及化学转化过程中的中间物捕获等;

(3) 空间分辨成像与可视化学. 表界面化学领域中亚分子/原子分辨的成像技术开发与利用是其突出优势. 基于SPM技术的表面局域电荷转移, 单分子/离子成像, 单分子拉曼光谱, 单键检测技术, 分子间弱相互作用测量以及复杂的表面单分子结构测量均得以实现. 综合利用这些成像技术, 对于可视化学的发展起到了有力的促进作用;

(4) 多模式综合表征技术. 化学体系与过程是极其复杂的, 往往单一表征技术和手段难以获取综合信息, 需要多检测手段和多模态技术的综合运用. 基于超高时-空分辨的谱学与成像技术的多模态联用对于研究表界面物理与化学过程至关重要.

还需要指出的是, 随着实验技术的不断发展, 实验采集的海量数据使得人们逐渐难以因袭传统的数据分析与归纳方法, 必须借助于计算机和智能设备来进行

数据整理和挖掘。基于大数据和AI技术的新实验方法正在应运而生,方兴未艾,并且未有穷期。

4.3 表面化学发展的最初驱动力与表面吸附和多相催化的研究需求息息相关,同时也强烈依赖于新的表面和真空技术的涌现和发展

目前我国表面化学研究的整体水平与欧美等国还存在一定差距。一方面是我国的研究起步较晚,另一方面也受到我国高端精密仪器的制造和创制能力不足的制约。目前几乎所有的表面分析仪器和设备都是由欧、美、日等国生产的。我国从单晶生长和切割加工,到真空设备的制造,再到大型分析仪器的创制,乃至仪器的维护和研发等方面力量极其薄弱,基于新原理的仪器研制、设计和加工技术人员极端匮乏。研究机构也缺乏仪器自制、改造和维修的自有加工平台。这些短板将会严重掣肘我国表面化学乃至基础科学的发展,亟待加强。我国表面化学的发展必须要把握机遇,开辟新的研究方向和领域。

4.3.1 离子化学

离子化学广泛应用于化学、物理、材料、电池和能源等学科和领域,包括乏燃料的安全处置、核素分离、稀土分离与纯化、离子电池及其资源回收等,涉及国家重大战略需求。离子化学的关键科学问题包括离子的溶剂化效应,单个溶剂化离子的微观结构,单个溶剂化离子的微观迁移动力学,溶剂化离子的宏观迁移动力学以及溶剂化离子的电子转移和能量传递等。表面化学在原子和分子方面的研究已经相对成熟,但对于离子的研究则几乎是空白。国内外制备各类单一金属离子的普适技术和方法并不成熟,这是表面化学的新机遇。利用表面化学的分析技术与方法研究介质中单离子性质,既可以为解决重大战略问题提供坚实的科学支撑,又可以通过新型分析设备的研制来弥补表面仪器创制的短板。

4.3.2 可视化学

表面化学的研究必须由静态转向动态,其最终归宿就是可视化学。动静结合、时空分辨的成像和谱学技术可以使得人们将表面化学反应全程记录存储下来,并可在后期随时随地进行直观呈现于观察,进行细致的理论计算、分析和模拟。

4.3.3 极端条件化学

表面化学的自身特点令其在研究极端条件下的化学方面有着独特的优势。例如,利用超高真空、高温、超高压和多场(如电场、磁场和力场)等条件,表面化学可模拟研究宇宙化学、生命起源以及化石能源的形成等。此外燃烧化学、爆炸化学、摩擦化学、芯片化学和低温化学等逐渐进入人们的研究视野,表面化学可以为这些特殊场景下的化学过程研究提供独特的视角和微观图像。

4.3.4 非周期性结构的表面化学

表面化学通常关注周期性晶体结构表面上所进行的化学反应与过程。然而,涉及固体表面的真实体系的许多性质往往与不规则的结构和缺陷密切相关。例如,真实负载型催化剂的金属颗粒表面结构在高温高压反应条件下往往是动态、不规则乃至无序的,如何检测和表征这些动态结构是巨大的挑战。同时,这些动态结构的表面性质表征更是令人束手无策。此外,很多物理化学性质强烈依赖于固体表面的缺陷结构,缺陷对材料的光学、电学和催化性能的影响就是棘手的科学问题。另外,缺陷和不规则结构的化学成分也是复杂多变的,其相应的表面化学的系统研究就更是缺乏;复杂的合金体系中,大量的不同金属原子的排列组合异常丰富,导致其表面的化学反应难以捉摸。

4.4 表界面化学理论、表征技术和表面化学的发展促进了我国催化科学的快速发展

当前,我国催化基础研究已与国际水平相当,在若干重要方向实现引领,例如我国学者“限域催化”等概念的提出,在碳一化学、煤制油和煤制烯烃、芳烃等基础化学品、光/电催化、低温制氢等方面的突破和进展得到国际上的广泛肯定。催化科学在我国实现“碳达峰”和“碳中和”目标中将发挥重要作用。催化领域尤为紧迫和突出的几个研究方向的现状和瓶颈如下:

(1) 我国在碳一化学与表界面科学基础研究领域,特别是合成气和甲醇转化方面取得了一些重大突破,走在国际前列,但 CO_2 、 CH_4 等惰性碳一分子在温和条件下高效活化和催化选择转化过程仍有待突破,亟需开发节能、减排的原创性新催化过程。除传统的热催化方法外,还应充分重视电催化、光催化或光电催化

碳一分子转化为液体燃料和化学品的新技术和新体系, 从原子分子层次厘清相关催化剂表界面热力学和动力学特征, 以及在化学反应、电荷转移、能量传递中所起的作用。

(2) 基于“绿色碳科学”理念, 开发重要化学品的绿色低碳催化合成新途径。特别针对是乙烯、丙烯、对二甲苯等聚合物单体, 多元醇、多元羧酸等可降解塑料单体, 己二腈、高碳 α -烯烃等“卡脖子”化学品, 以及碳纤维、石墨烯、富勒烯等功能碳材料, 相关绿色催化合成新路线和新催化体系的开发十分紧迫, 与之匹配的催化表界面修饰和表界面调控的新理论、新概念和新方法仍然欠缺。

(3) 氢能是一种理想的绿色清洁能源, 氢气的制取与存储均与催化密切相关。与较为成熟的电催化制氢相比, 光催化直接制氢的效率仍较低, 发展新型半导体光催化材料, 明晰工况条件下表界面光生电荷分离与转移机制, 实现高效稳定的光催化分解水制氢仍有待突破。甲醇、氨等高能含氢分子可以实现化学储氢, 但如何在温和条件下实现储氢分子的高效制氢仍需进一步突破, 特别是如何提高催化活性和稳定性, 是走向实际应用的关键。

(4) 生物质等可再生资源制备高值含氧化学品方面已取得重要进展, 应进一步加强表界面过程的认识和转化利用的全链条分析, 并侧重环境友好的可降解聚合物单体的合成, 例如高值二元醇、二元羧酸等含氧单体的高效合成。基础研究的对象应从模型化合物转向到真实生物质乃至生物质废弃物, 与此相关的高效催化剂体系和表界面调控方法依然较少。生物质分子在气-固-液三相界面的吸附、活化和转化机理以及相关的活性位和反应中间体的表征及反应调控的研究仍然是生物质转化基础研究领域的挑战。

(5) 废弃塑料对社会和生态环境造成了很大的危害, 将塑料催化降解为燃料和有机物单体方面的研究仍不成熟, 缺乏聚合物在催化剂表界面的活化与转化机制的认识是该领域的主要瓶颈。

(6) 催化材料是推动催化领域发展的关键驱动力。应重视多孔功能材料、单原子、团簇、高熵合金等新型催化材料的研发, 深入认识金属活性中心的精准合成与调控、活性中心在反应过程中动态演变机制, 密切结合材料大数据和机器学习, 加速催化剂研发的升级迭代。

(7) 反应耦合、功能集成、外场协同在多步骤表

界面反应的协同耦合和产物选择性突破等方面已取得一定进展, 但目前对多功能催化体系的组分耦合效应、热力学/动力学匹配原理、长程协同机制等的认识仍然不足, 亟需研究环境和外场等调控表界面功能的本质规律, 认识表界面反应中的多因素匹配和协同机制, 进而深入揭示在微纳尺度上的动态过程并实现对催化反应性能的调控。

近年来国家对于科研的投入在不断增加, 科研条件和环境不断得以改善。但综合来看, 目前我国催化科学在研究范式、基础研究和工业应用等方面还存在很多不足。(1) 在研究范式上, 我国科研人员在基础研究方面缺乏追根溯源和原创性精神, 跟风性研究居多, 研究目标性、导向性、新颖性和理论指导性不足, 缺少具有自主知识产权的原创催化材料、反应路线, 特别是新催化概念的提出;(2) 在基础研究领域, 对于催化反应, 缺乏原子、分子和电子层次的表界面催化反应活性中心及其与反应分子相互作用的微观认识; 对于高效催化材料的开发, 尚未上升至合成科学的高度, 无法实现催化剂特定表界面结构和活性位的多尺度精准构筑, 缺乏精准调控与催化反应直接相关的功能活性中心(如酸中心、氧化还原中心、缺陷中心等)性质的有效手段; 对催化过程的认识, 尚缺乏原创性研究手段的提出, 没有与催化过程动态本质相匹配的原位、动态成像方法, 极大限制了对催化本质的理解; 理论催化面临从解释实验现象到预测新催化剂结构和新反应过程的角色转变, 急需发展模拟工况、真实催化条件下和复杂表界面性质的高效计算方法;(3) 面向高端化学品和材料生产、零排放、低能耗以及碳中和等方面的国家重大需求, 亟待催化的贡献。我国的催化基础科学研究和工业需求存在巨大鸿沟, 仍缺乏针对具有重大工业需求和应用的化工产品的原创知识产权的催化合成路线, 高效、高稳定性的新型重要工业催化剂体系的设计和构筑能力仍有待进一步加强。

4.5 我国在仿生与软界面功能材料、新型胶体体系构建与应用、超分子凝胶研究等软物质材料的制备与应用以及可控超分子聚集体等领域做出了具有国际影响力的系统性工作, 形成了相对优势

我国胶体与界面化学在一些关键问题和表征方法的开拓上, 如组装过程中弱相互作用的深刻认识与描述, 软界面体系的物理模型构建、理论模拟与实验研

究的密切结合,界面形成的时空过程,与大型仪器设备的结合等方面仍面临很大挑战。未来研究需要重视的方向如下:

(1) 重视胶体与界面化学研究方法、计算方法和理论创新,进一步理清胶体分散体系结构与相界面的物理本质,重视对分子间作用力及其协同作用的实验测量与定量描述,揭示胶体与界面的动态结构及其与周围环境的相互作用。

(2) 发展新型表面活性剂、两亲分子体系,开展以表面活性剂、两亲分子、类两亲分子及其功能体系为主体内容的软界面组装和性能研究,发展软界面研究方法,研究界面现象发生机制,建立功能导向结构明晰的新型表界面体系。

(3) 探索和理解生物体系的多级结构和软界面过程,构筑多层次、多组分表界面结构,实现从分子、超分子、微纳,乃至更大尺度结构调控跨越到功能(仿生与光电磁功能)调控的转变,拓展仿生界面催化化学研究,丰富软界面催化体系。

(4) 深入研究材料、能源、环境与生命等复杂体系中的功能组装和软界面体系,发展原创性的组装新思路、新方法、新技术和新体系,构建材料、能源、环境与生命的功能化组装体;系统研究外场参与调控的催组装,实现组装过程与结构的精确控制,开展组装体的功能与应用研究。

(5) 探索软界面的量子限域效应,研究限域体系中的物质定向及有序输运,拓展仿生限域生物合成、限域组装合成、限域酶催化合成、限域ATP合成等。

4.6 电场下的表界面化学理论得到关注和发展,固/液界面表征方法的完善,促使电化学领域快速发展

我国电化学学科的基础研究逐渐与世界前沿接轨,研究水平不断提升,国际影响力日益增强,电化学产业日趋完善,已形成一支规模较大且素质良好的研究队伍,具备了从事重大科学问题研究的条件和基础。但是,我国电化学基础研究方面的研究深度相对不足,多数研究成果仅停留到电化学材料及其表现性能方面,对材料和性能背后的反应机制和理论支持缺乏深入理解,很难实现电化学体系原创性成果的产出和应用转化。

电化学体系的表界面问题是电化学领域的核心和关键,也是电化学工业关键材料和核心技术瓶颈解决的根本问题,例如工业中的储能材料和器件、电化学

能源转换和存储器件等的卡脖子问题,其关键技术都是电化学表界面基础问题。特别强调的是电子电镀技术,作为高端电子制造中的关键技术之一,其芯片大马士革铜互连、3D电子垂直互连、高密度封装基板布线及焊接微凸点等表界面微纳米超精细加工成形,电化学表界面基础研究在高端电子制造中发挥着不可或缺的作用。电化学表界面研究着重关注以下几方面:

(1) 建立复杂电化学体系电极、电解质和界面电化学反应新理论。建立非均匀非连续电解质理论、复杂多孔电极理论以及多场(光、电、磁、热、化学和机械等)耦合作用下的界面电化学反应理论。

(2) 针对不断涌现的新型电化学体系,发展多尺度真实工况条件下的表界面电化学原位先进表征技术和计算方法,设计新型电化学界面(固/固、固/聚合物、固/液/气三相、SEI、非水电解质(如离子液体)界面等),深入研究复杂多相界面动态结构、过程与反应机制。

(3) 构建原子结构明确的模型电催化体系(单晶、二维晶体、纳米晶体等),利用电化学方法和各种谱学技术表征(拉曼、红外、SFG、EC-TEM、EC-STM/AFM、阻抗等)并结合表界面电化学理论计算和数据平台建立电催化构效关系。

(4) 深入研究新型燃料电池(非贵金属催化剂、碱性离子交换膜等)、锂离子/金属电池(锂金属表面过程,锂-硫、锂-空电池催化剂等)等电催化能量转化过程中的表界面科学,理性设计和开发电催化能量转化过程中必需的新型电催化材料,发展具有自主知识产权的电化学能源体系。

(5) 发挥电催化能量转化的优势,开展电催化碳循环(甲烷活化、CO₂还原等)、氮循环(N₂活化等)表界面过程研究以及电、光、热协同的催化物质转化过程研究,揭示物质和能量转化机制。

(6) 研究以芯片、集成电路和特种电容器为代表的高端电子制造中的电化学表界面过程,理解微、纳尺度电化学沉积和腐蚀作用机制(电解质添加剂分子作用机制等),发展纳米空间限域体系中的电化学表征方法与理论。

5 学科发展面临的深层次问题

(1) 现有学术文化和评价体系的制约,造成基础研究跟风趋同,学术多元化欠缺,研究深度和引领性不

足, 原创性基础研究匮乏.

(2) 亟需探索表界面研究的新范式, 注重实验与理论方法的结合, 加强人工智能方法运用、新仪器创制和先进技术的综合应用, 消弭模型与实际体系之间的材料、压力和介质鸿沟, 实现从基础研究到应用研究的贯通.

(3) 基于新原理的科学仪器研制和先进表界面表征方法十分薄弱, 严重限制了原创性成果的产生, 表界面化学基础数据采集和数据库的建设缺乏.

(4) 对能源(包括新能源和氢能)和资源化学、CO₂减排和转化、高端电子器件的表界面处理与结构构筑等领域的核心科学和技术问题认识不够深入, 因而缺乏有效的科学和技术应对办法.

(5) 表界面化学在相关领域中的作用和价值未得到足够的重视, 制约了包括芯片技术在内的各领域关键技术的发展. 目前表界面化学研究力量薄弱, 人才培养和储备不足.

6 目标和优先资助领域

“催化与表界面化学”十四五发展目标是: 发展表界面的理论与计算方法, 注重基于大数据与人工智能的新范式研究; 创制新仪器, 发展超高时空分辨的新的表面表征技术和方法, 注重研究工况条件下和介质环境中的表界面过程; 在绿色碳科学研究中, 侧重碳基能源的优化利用、氢能与可再生电能的产生与存储、CO₂的减排和资源化利用; 强化仿生和功能软界面体系的研究.

十四五期间优先资助领域按照面向国际前沿和基础、国家需求和人民生命健康几个方面归纳如下.

6.1 面向国际前沿和基础

6.1.1 超高时间-空间分辨和多模态表征技术

发展基于超快激光和先进光源的原位表征技术和装置, 特别是对表界面活性位点、反应物种和表面动态结构表征的多尺度、多模态和多功能的表面技术: 超高时-空分辨的瞬态光谱以及单分子和单粒子检测技术, 实时追踪催化反应过程中物种的产生和变化, 原位微观研究催化反应机理; 研究表面能量学和动态学的可组合的时间-空间-能量分辨的原位表征技术; 单分子和原子乃至亚原子的表征技术; 单粒子表征技

术; 多模态和多功能的联动表征技术.

6.1.2 工况与介质条件下的表征技术

研究表面与催化的原位和工况条件下的表征技术, 如催化过程的高温和高压(SPM、XPS和TERS)表征技术, 催化反应动力学的超快和成像技术, 直接关联催化剂结构和反应动力学的*Operando*技术; 建立介质条件下的电化学和胶体化学先进表征技术; 软界面动态结构和手性检测技术.

6.1.3 跨时间和空间尺度的表面理论与计算方法

发展跨时间尺度的复杂分子体系的理论和计算方法(如第一性原理、基于机器学习的势函数构建、外场调控模拟、动态演化再现、加速的分子动力学模拟等), 在实验和计算结果基础上构建可靠的数据库, 探索平衡态及非平衡热力学状态下的小尺度系统, 发展新的机器学习和人工智能方法, 对表面结构和化学反应进行全方位的研究和阐释.

6.1.4 研究表界面和催化反应的理论方法

发展能兼顾有限小分子及无限(周期性)表面、兼顾主族元素和过渡金属的高精度密度泛函方法; 发展纳米催化、电催化、光催化及复杂外界条件下的表界面基础理论, 建立适于激发态电子结构和反应动力学描述的理论方法; 发展凝聚相理论方法和多尺度模拟新技术, 揭示真实表界面过程中多因素作用的本质和分子/原子的动态演变行为; 用于表界面过程模拟、催化剂筛选及表界面理论构建的大数据集成、机器学习等人工智能应用.

6.1.5 电化学基础理论与研究方法

建立准确描述电极电势及电极表面电解质结构的理论计算方法, 开展从微观到介观尺度的电化学界面双电层、电子转移、化学吸附和界面电化学反应过程的模拟研究, 发展离子/电子耦合转移的电化学理论.

依托我国建立的同步辐射光源、自由电子激光、中子散射等大型科学仪器装置, 研制配套的电化学原位表征装置用于电化学体系的原位研究; 发展高时空分辨率的原位电镜技术, 研究原子尺度双电层结构和离子/电子迁移过程, 探索电化学工况下的跨尺度表征方法.

6.1.6 物质科学的表界面基础

原子/分子在表界面上的吸附、扩散、生长、组装与反应; 表界面电荷转移与能量传递; 表界面对称性破缺、缺陷和掺杂以及异质界面构筑对性质影响的微观机制与作用原理; 表界面研究的新技术、新理论和新方法。

6.1.7 催化材料的设计与构筑

催化材料结构以及缺陷的可控合成和分布, 催化剂中缺陷调控规律和催化作用本质; 深入理解催化活性中心的动态稳定机制; 发展从原子到系统的催化反应活性中心的组装与构建; 揭示活性位点上化学键活化以及中间体形成和转化的热力学和动力学规律, 提出化学键精准构建的催化新概念和新理论, 发展界面结构可控的电化学材料的规模合成方法。

6.1.8 复杂电化学体系非均匀、非连续界面

电化学体系多相界面动态结构、过程及反应机制, 非均匀非连续界面上传输行为和反应过程。

6.1.9 新型胶体体系和微纳尺度的软界面

新型胶体体系; 以胶体分散体系、分子凝胶为核心的软物质以及其与多层次界面结构、多维度材料的胶体与界面化学基础; 微纳尺度限域空间的液/液和液/固的软界面吸附, 组装与化学反应; 智能化分散体系的界面化学。

6.1.10 仿生与功能可控的软界面分子组装

多组分、多层次生物仿生界面、功能分子界面的构筑、结构以及性能; 仿生与功能可控的软界面形成的动态过程、智能响应性; 分子组装过程中的相分离、亚稳态结构和成核生长动力学; 接近真实生物体结构和功能增强的集群组装体。

6.2 面向国家需求与生命健康

6.2.1 化石资源优化利用的表界面物理化学与催化基础

甲烷等低碳烷烃资源的催化转化、重质油等石油资源的优化加工和催化转化以及合成气定向转化相关的表界面催化基础; 清洁液体燃料、烯烃、芳烃、乙醇等大宗化学品的低碳制备新过程; 己二腈等“卡脖

子”化工产品的绿色催化合成新路线。基础研究侧重: 惰性C-H键可控活化、选择转化和C-C键可控偶联等反应中的表界面科学与微观调控机制,

6.2.2 CO₂资源化利用

CO₂高效高选择性催化转化制化学品和液体燃料的表界面催化基础, 主要包括: 基于可再生能源提供的氢气实施CO₂催化加氢和光/电能驱动的CO₂催化还原。基础研究侧重: CO₂活化、C-C键形成和多碳产物控制的表界面科学与调控机制。

6.2.3 生物质等可再生资源转化利用的催化基础

生物质及相关“平台分子”以及废弃塑料资源的催化转化与利用的表界面催化基础。基础研究侧重: C-O和C-H键可控活化、C-O和C-C键可控断键机制。

6.2.4 可再生能源和资源转化相关的催化基础

光催化、光电催化、化学储能与转化等过程的表界面电荷分离和传输机制及其动力学研究; 高效制氢与储氢的新催化体系与机制; 耦合可再生能源的碳基能源/资源转化新途径及其表界面催化基础。

6.2.5 功能软物质界面的应用

围绕石油、矿产、太阳能、秸秆、海洋资源等的高效开采与利用, 碳达峰、碳中和, 以及生命健康、公共安全、环境保护和绿色制造等过程中的突出问题, 深入开展基于胶体与界面化学新原理、新方法和新技术的应用研究。

6.2.6 电化学能量转换与存储中的表界面基础

燃料电池关键材料的表界面可控构筑、工况催化与长稳服役机制; 高比能量动力锂电池电极表界面和材料体系及其应用中的容量衰减机制和安全性; 新型二次电池、高比能电池等储能体系的表界面基础研究, 发展电化学储能新体系, 新原理和新机制。

6.2.7 电化学合成与制造中的表界面基础

电化学物质转化制燃料分子、高附加值有机分子合成电催化体系的界面精准调控及转化机制; 面向高端电子制造(如芯片、封装、集成)的表界面电化学行为与结构功能控制; 高温熔盐电解新体系和新原理等。

致谢 感谢催化与表界面化学“十四五”发展规划撰写专家组以及积极提出建议的专家。

参考文献

- 1 国家自然科学基金委员会. 2021年度国家自然科学基金项目指南. 北京: 科学出版社, 2021
- 2 He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
- 3 Expert group of the strategy seminar. *Chin J Catal* 2019, 40 (s1): 1–5 (in Chinese) [催化与表界面化学学科前沿与发展战略研讨会专家组. 国家自然科学基金委员会催化与表界面化学学科前沿与发展战略研讨报告, 催化学报, 2019, 40 (s1): 1–5]

Strategic development of Catalysis and Surface/Interface Chemistry of the National Natural Science Foundation of China

Feixue Gao^{1*}, Xiaodong Yi^{1,2}

¹Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: gaofx@nsfc.gov.cn)

Abstract: Catalysis and Surface/Interface Chemistry is one of the interdisciplines established through optimizing the discipline layout in the Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China (NSFC). This article clarifies the connotation and extending meaning of this discipline, and introduces the “14th Five-Year Plan” for the development plan of Catalysis and Surface/Interface Chemistry, mainly including the discipline development laws and trends, development status and bottlenecks, objectives and prior funding areas.

Keywords: National Natural Science Foundation of China, catalysis and surface/interface chemistry, strategic development, prior funding areas

doi: [10.1360/SSC-2021-0121](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0121)