

让二氧化碳高效变身工业原料

分子工程帮助科学家找到最好催化剂

■本报见习记者 韩扬眉

能源短缺和全球变暖已成为人类面临的两大难题。由于化石能源的过量使用,一方面人类赖以生存的传统化石燃料正消耗殆尽;另一方面大气中二氧化碳(CO_2)浓度升高,导致全球的温室效应,给地球带来了不可逆的生态环境问题。若利用可再生能源将 CO_2 转变成工业燃料,既解决了其在大气中浓度过高的问题,也缓解了新能源替代化石能源短缺的迫切需求。

CO_2 电催化还原为碳基燃料和化工原料被科学家认为是一种重要的潜在技术途径。然而,目前 CO_2 还原电催化性能不足和系统成本高昂制约了该技术的应用。如何设计高效的催化剂,以提高反应的能量转换效率以及产物选择性是亟待解决的重要问题。

南方科技大学材料科学与工程系教授梁永晔团队、化学系副教授王阳刚团队与合作共同发展了分子分散电催化剂的体系以及分子工程调控方法,构建了基于金属酞菁的高性能 CO_2 还原电催化剂,使得一氧化碳(CO)产物选择性在大电流密度下接近100%,接近工业 CO_2 还原的要求。相关研究成果日前在线发表于《自然—能源》。

寻找最佳催化剂

自19世纪末期以来,大气中 CO_2 的浓度已从280ppm增加至目前的400ppm,探索有效消耗 CO_2 并将其高效转化为人类可用之物的技术,成为全球科学家关注的重点。

CO_2 电催化还原,可以使用来自可再生能源的电能,在常温常压的反应条件下,将

CO_2 一步转化为如 CO 、碳氢化合物等高附加值碳基燃料及化学品,被认为是非常有前途的技术方法。

“将 CO_2 还原为重要的工业原料 CO 是相对较成熟的技术,目前反应选择性与能量转换效率较其他产物的转化高。但实际应用中,仍需要解决大电流密度工作条件下的催化剂产物选择性以及稳定性问题。”论文通讯作者之一梁永晔告诉《中国科学报》。

在 CO_2 电催化还原的应用中,催化剂是关键环节,其必须具有高的选择性、低的过电压和好的稳定性,才能高效地产生有价值的碳基产品。近年来, CO_2 还原电催化剂是一个研究热点,并取得了诸多研究进展。

梁永晔介绍,目前较好的催化剂包括基于贵金属如金、银的材料,以及单原子电催化剂等,但仍存在诸多不足,比如催化剂成本过高而难以广泛应用、材料结构复杂、选择性不够理想等。

最近,诸如酞菁钴(CoPc)等金属大环配合物分子被发现可作为催化剂在气体扩散电极下将 CO_2 转化为 CO 。“但在大电流下,它们的稳定性较差。此外,对单原子催化剂以及金属大环配合物催化剂的结构与催化性能关系认识不足,制约了催化剂性能的优化。”梁永晔说。

针对这些问题,梁永晔团队前期研究发现,酞菁钴—碳纳米管(CoPc/CNT)的复合催化剂展现了比纯 CoPc 分子更高的 CO_2 还原催化性能,而且这种复合方法还可揭示一系列 MePc ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)分子的本征活性,大大提高了 CO_2 还原成 CO

的电催化性能。

这一次,梁永晔团队在过去的基础上,有了新的探索发现。

接近工业要求的理想催化剂

纯金属大环配合物的 CO_2 还原电催化剂存在分子导电性差、易聚集等问题,制约了其催化性能;而热解制备的单原子催化剂结构复杂、难调控,也限制了此类催化剂的研究。

基于以上现状,梁永晔团队首先通过将金属大环配合物分子级分散于导电碳纳米管上得到分子分散型电催化剂(MDE),双球差电镜表征揭示其结构与单原子电催化剂类似。具有明确 $\text{Ni}-\text{N}_i$ 结构的酞菁镍(NiPc)分子 MDE 对 CO_2 还原为 CO 具有高选择性,催化活性和选择性要优于 Ni 单原子催化剂和聚集型的 NiPc 分子。

“但在应用时,我们发现该催化剂稳定性较差。”梁永晔说,为此,他们进一步使用分子工程手段,通过在酞菁(Pc)上引入不同的取代基来调控其催化性能。

研究发现,引入吸电子特性的氯基(CN^-)取代可提高其活性,但稳定性仍然不好。而引入电子特性的甲氧基(OMe^-)取代则可有效提高稳定性,并可进一步改善其选择性,实现近乎100%的 CO 选择性。

接着,研究人员继续将催化剂应用于气体扩散电极装置进行测试,发现 $\text{NiPc}-\text{OMe}$ MDE 在还原电流密度在10~300mA cm⁻²范围内的 CO 产物选择性可达到99.5%以上,

且在150mA cm⁻²的还原电流下能稳定工作40小时。

“这样的结果接近工业 CO_2 还原的要求,具有产业化的前景。”梁永晔表示。

机理揭示将指导相关电催化剂优化

为找到现象背后的科学原理,梁永晔与王阳刚团队、俄勒冈大学教授冯振兴团队进行合作,进一步结合理论计算和原位同步辐射表征,深入揭示了取代基调控催化性能的机理。

研究发现,具有 $\text{Ni}-\text{N}_i$ 结构的酞菁镍分子分散型电催化剂(NiPc MDEs)的 CO_2 还原起峰电位与 Ni 中心的部分还原紧密相关,而不简单取决于理论计算中的反应能垒。 CN^- 取代可以使分子更容易被还原,因此具有更正的起峰电位。此外, OMe^- 取代可以提高催化过程中 $\text{Ni}-\text{N}$ 键强度以及促进 CO 中间体脱附,从而提高了催化稳定性。

机理的揭示也将为相关电催化剂的设计与优化提供指导。

“目前测试的电流密度以及工作时间受到器件工艺的限制,仍需进一步优化其测试条件,以测试在更大电流密度以及更长工作时间下的性能。”梁永晔说,下一步他们将继续优化催化剂设计,实现更高的催化活性,并进一步探索制备其他还原产物的条件。同时,加强在实际应用器件中的研究,推动此类催化剂的应用。

相关论文信息:<https://doi.org/10.1038/s41560-020-0667-9>

发现·进展

华东师范大学

创新多肽胞内递送技术

本报讯(记者黄辛)华东师范大学生命科学学院教授程云团队开发了一种氟标签技术用于多肽胞内递送,这种方法相对传统技术具有更好的胞内递送效率,能够很好地维持多肽分子的生物活性,并提高其酶稳定性。该成果近日发表于《科学进展》。

课题组在之前的研究中发现,氟修饰可以显著提高阳离子高分子的基因和蛋白质胞内递送性能,含氟烷基链由于具有极低的表面能,其修饰的材料容易通过自组装形成纳米结构。考虑到多肽胞内递送与蛋白质递送的相似之处,研究人员推测可以利用含氟烷基链优异的自组装以及跨膜性能,将其标记到多肽分子上,进一步自组装形成纳米结构,从而破除多肽胞内递送中存在的多重屏障,并提高多肽的稳定性。

为此,研究人员分别在不同分子量、等电点和疏水性的多肽末端修饰含氟烷基链,均可以形成稳定的纳米颗粒,并且高效地将多肽分子递送到细胞内。与TAT和R8等经典的细胞穿膜肽相比,氟标签技术具有更好的胞内递送效率和酶降解稳定性。若把含氟烷基链替换为不含氟的碳氢基烷基链,则多肽大部分停留在细胞膜表面,无法进入胞内。利用这一技术可以高效递送活性多肽如促凋亡肽进入胞内,标记后的肽在体外和体外均展现了优异的抗肿瘤活性。

相关论文信息:<https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz1774>

中科院广州地球化学研究所等

喜马拉雅东段水系演化与剥露历史研究获进展

本报讯(记者朱汉斌 通讯员邓士连)中科院广州地球化学研究所助理研究员陈文煌、研究员闫义及其合作者在喜马拉雅东段水系演化与剥露历史研究方面取得新进展。相关研究近日发表于《地球与行星科学通讯》。

陈文煌表示,位于东北印度洋的孟加拉—尼科巴深海扇体系作为雅鲁藏布江—布拉马普特拉河的最终沉积区,是了解喜马拉雅东段水系演化和隆升剥露历史的重要窗口。

据了解,国际大洋发现计划362航次于2016年8月至10月在尼科巴扇U1480和U1481站位成功钻取了早中新世(~19Ma)以来的沉积物。陈文煌等研究人员在航次生物地层学和沉积学等工作基础上,运用微量元素和Sr-Nd同位素对尼科巴扇沉积物进行了详细的物源分析。

研究表明,尼科巴扇沉积物Sr-Nd同位素组成类似于布拉马普特拉河现代沉积物的特征,指示以大喜马拉雅结晶岩系为主的源区,同时具有显著的冈底斯弧来源,说明尼科巴扇沉积物主要经由布拉马普特拉河搬运自喜马拉雅东段,受恒河来源沉积物的影响较小;尼科巴扇下部沉积物的地球化学和Sr-Nd同位素特征显示冈底斯弧物质的长期连续输入,说明雅鲁藏布江—布拉马普特拉河最晚在早中新世(~19Ma)就已贯通。

“基于尼科巴扇的沉积速率和源区变化,本研究支持喜马拉雅东构造的两阶段快速剥露模式。”陈文煌介绍,伴随着沉积速率在~9.2Ma的快速增长,尼科巴扇沉积物地球化学和同位素组成在此时也发生了急剧变化,暗示了大喜马拉雅结晶岩系物质的增加,对应于东构造及其周边区域快速剥露的开始。在3.5~1.7Ma,尼科巴扇沉积物具有低ε Nd值和高87Sr/86Sr比值,同时沉积速率达到顶峰,指示了大喜马拉雅结晶岩系物质的再次增加,对应于东构造核部(南迦巴瓦地体)自~3.5Ma起的快速剥露。

“该两阶段剥露模式仍需碎屑矿物热年代学工作的进一步验证。”闫义指出,但可以肯定的是,喜马拉雅东构造快速剥露的启动晚于雅鲁藏布江—布拉马普特拉河的贯通至少10Ma。因此,东构造快速剥露的启动并不是由布拉马普特拉河对雅鲁藏布江的袭夺造成的,而是由构造抬升直接导致的。

相关论文信息:

<https://doi.org/10.1016/j.cpl.2020.116472>

简讯

陕西省科技活动周启动

本报讯 8月23日,2020年陕西省科技活动周在陕西省科技资源统筹中心正式启动。启动仪式后,2020年陕西省科普讲解大赛决赛及颁奖典礼举行。

今年陕西省科技活动周时间为8月23日至29日,内容丰富、亮点纷呈。一是创新活动方式,云端发力,科技赋能,首次采取“线上+线下”双线并行的模式;二是突出弘扬科学家精神,开放更多科普资源,活动内容更加丰富;三是形成了重大活动引领、部门协同联动、社会广泛参与的良好氛围,围绕展示科技战疫成效、展示科技创新成就、体验美好生活、科技助力脱贫攻坚等四个方面,组织开展一系列各具特色的群众性科普示范活动。

(张行勇)

广东省高性能计算学会
线上论坛聚焦创新驱动发展

本报讯 近日,广东省高性能计算学会主办的“创新驱动发展助力工程——科技成果评价与科技奖励申报”线上论坛举行。

广东省高性能计算学会秘书长李中华表示,2020年,广东省高性能计算学会面向佛山市产业升级和新兴产业培育之需,建设了佛山职业技术学院科技服务站。

据了解,本次线上论坛旨在推动广东省科协创新驱动发展大调研深入开展和粤港澳大湾区国际科技创新中心建设,全面展示高性能计算及其应用的科技创新成果,进一步提高学会科技成果评价服务和承接政府转移职能的能力。

(朱汉斌)

第三届上海人工智能大会
在沪举行

本报讯 8月22日至23日,第三届上海人工智能大会暨第三届图像视频处理与人工智能国际会议在沪举行。开幕式上发布了2020年上海人工智能大会的各项最具创新力奖项,并公布了大会最佳论文奖项等评选结果。

大会以“智联无界,图新未来”为主题,主论坛聚焦前沿科技和产业发展,四大专题论坛分别聚焦“智慧城市新方案”“金融科技新机遇”“创新应用新发展”和“医疗服务新业态”等问题,学术研讨会对优秀博士生论坛则以国际学术氛围和人工智能人才的储备和发展为主要内容。

本次大会由上海市经济和信息化委员会作为指导单位,中科院上海高等研究院主办,上海市计算机学会和上海市人工智能学会联合主办。海内外人工智能领域的专家学者、企业家、投资人和有关国际机构负责人等1000余人出席大会。

(何静)



8月23日上午,由广州市科学技术局牵头主办的2020年广州科技活动周开幕式在广州科学中心举行。以“科技战疫 创新强国”为主题,从8月23日至29日,广州科技活动周准备了多道各具特色的“科技大餐”,包括两岸及港澳地区科普论坛暨格致论道·湾区第6期讲坛、“战疫——抗击新冠病毒”专题巡展、探究宇宙奥妙的广东科学中心科学之夜、揭示无人驾驶奥秘的珠江科学大讲堂、“科技帮扶货直播”等活动,让公众充分享受科学探索的乐趣。

图为开幕式现场,孩子们在体验科技展览项目。

本报记者朱汉斌摄影报道

全球首个“光伏酒店”10年发电超300万度

本报讯(记者高长安 通讯员甄真)记者日前从英利集团获悉,全球首个运用光伏发电的酒店——保定电谷国际酒店自2009年运行至今,已经发电约323万度。平均每年发电量约28万度,可替代超过100吨标准煤。数据显示,截至去年底,该酒店10年发电衰减率仅为5%。

2006年,河北省保定市提出“中国电谷”发展战略。同年,在保定高新区的北端,

一座23层高的烂尾楼进行了改造,它就是保定电谷国际酒店的前身。当时,英利集团提出将太阳能光伏组件应用到酒店建设中的改造思路,用全玻组件来代替传统玻璃幕墙,使其既有传统幕墙功能,又能发电。

经过不断摸索与试验论证,设计人员最终确定了工艺路线,首次采用EVA层压工艺,将全玻组件应用于酒店幕墙。幕墙正面超白玻璃增加透光率,背面阳光镀膜玻

璃使得整栋幕墙的视觉效果为黑色。这座高26层的酒店外“披”光伏玻璃,阳光照耀到光伏玻璃上时,通过金属线转化成直流电,直流电聚合后经“逆变器”成交换电,并入国家电网。

据悉,酒店西立面等其余8个区域也装置了太阳能玻璃幕墙,总计3300多块。它不仅是一个酒店,同时还是一个总装机容量为0.3兆瓦的绿色太阳能发电站。

“天琴一号”卫星首轮实验结果发表

本报讯(记者朱汉斌)8月21日,《经典和量子引力》刊发了“天琴一号”试验卫星第一轮实验结果。文章称,实验结果显示,“天琴一号”在轨验证的所有技术指标超过任务预期目标,部分技术指标比国内现有指标提高两个量级以上。

中科院院士、我国空间引力波探测“天琴计划”首席科学家罗俊说,“天琴一号”的核心任务是验证空间惯性基准技术,这是空间引力波探测技术体系中的核心技术之一,包括高精度惯性传感、微牛级连续可调

微推进和无拖曳控制三大关键技术,以及高精度激光干涉测量技术、高稳定度温度控制技术。

“天琴一号”卫星由中山大学天琴中心、华中科技大学引力中心联合航天五院东方红卫星有限公司等单位共同研制。中山大学天琴中心有关专家透露,“天琴一号”试验卫星发射半年后,经过多方评估,六项技术在轨验证全部通过,每项技术指标均优于任务目标。

据了解,“天琴一号”是天琴计划

“0123”技术路线图的重要一环。“天琴计划”是我国关于空间引力波探测的重大科学计划,由罗俊于2014年3月提出,其科学目的是通过引力波探测进行天文学、宇宙学及基础物理前沿研究。该计划预计在2035年前后,在约10万公里高的地球轨道上部署3颗全同卫星,构成边长约17万公里的等边三角形编队,建成空间引力波探测天文台,开展空间基础科学前沿研究。

相关论文信息:
<https://doi.org/10.1088/1361-6382/aba66a>

中科院大连化学物理研究所

发现等离激元光催化剂电荷分离的偏振效应

本报讯(记者刘万生 通讯员高玉英)近日,中科院大连化学物理研究所李灿院士、范峰滔研究员团队在表面等离激元光催化界面电荷分离研究上取得新进展,揭示了催化位点的电荷浓度与偏振角度的定量关系。相关研究成果发表在《德国应用化学》上。

金属纳米颗粒表面等离激元具有独特的光学性质,在分析科学、纳米材料、光电子学特别是太阳燃料合成领域广受关注,然而,等离激元载流子寿命一般较短,很难与较慢的化学反应时间尺度相匹配。如何在界面上有效分离等离激元电荷并转移到反应位点,成为这一领域的关键科学问题。

研究人员之前利用自主研发的空间分辨的表面光电压显微镜给出了可视化图像,发现表面等离激元空穴局域在Au/TiO₂界面上。近日,在金纳米颗粒二聚体中,他们发现,耦合效应介导的等离激元电荷在纳腔的聚集现象显著促进多质子参与的水氧化反应活性。在该研究中,他们发现了表面等离激元光催化剂电荷分离的偏振效应。

通过改变入射光偏振角度,研究人员研究了催化位点局域的电荷浓度,得到最优的电荷分离偏振角度,当入射光的偏振角度垂直于光催化剂Au颗粒/TiO₂界面时,表面光电压信号最大,电