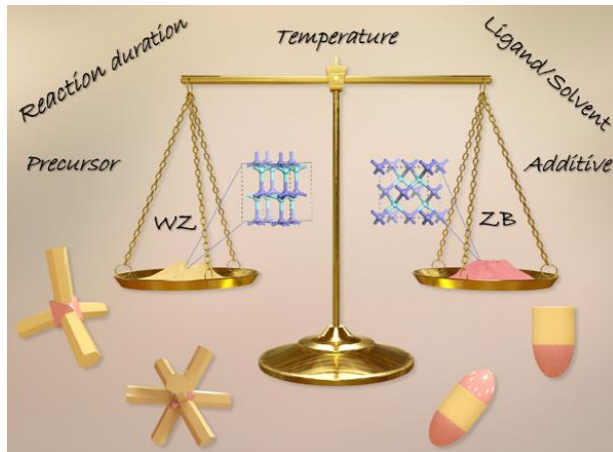




中国科大在《化学会评论》发表多形体 纳米晶评述论文



图注：金属硫属多形体纳米晶体的合成控制因素

近日，英国皇家化学会《化学会评论》发表了中国科学技术大学俞书宏院士课题组的评述论文“Polytypic metal chalcogenide nanocrystals” (Chem. Soc. Rev., 2024, 53, 9832-9873)，评述了金属硫属同质异相（多形体）纳米晶的最新研究进展。

由具有化学元素相同但物相不同的材料组成的多形体纳米材料通常呈现出超越其纯物相的物理和化学性质，在光伏、电子和光催化领域展现出令人振奋的应用前景。近几十年来，已建立和发展了多种合成方法，制备了一系列IV、III-V和II-VI半导体多形体纳米晶。其中，金属硫属多形体纳米晶因其优异性能而被认为是光子和电子学应用中极具潜力的候选材料。然而，实现对金属硫属多形体纳米晶的形貌、组成、晶体结构、尺寸、同质结排列方式和周期性的精确控制仍然是一个巨大的挑战。

在评述论文中，作者全面总结了金属硫属多形体纳米晶的合成方法及相关应用的最新研究进展，重点介绍了II-VI、铜基三元和铜基四元硫属多形体纳米晶。系统地讨论了金属硫属化合物的晶体结构、胶体化学法合成多形体纳米晶以及各种因素对多形体合成的影响。该团队研究了多形体纳米结构因其独特的空间结构和特殊的带隙排列方式所带来的独特物理性质，而这些性质在简单的纯物相纳米材料中难以实现。随后，作者还综述了金属硫属多形体纳米晶在光伏、光催化、晶体管、热电、应力传感器等领域的最新应用进展。最后，作者对多形体纳米晶研究领域的未来发展进行了展望，提出了主要存在的机遇及挑战的个人见解。

多年来，该团队围绕硫属半导体纳米晶的结构设计、精准制备和性能调控方面进行了系统性研究。研究人员发展了区域选择性生长法和“脉冲式轴向外延生长”法成功制备了一系列独特的一维II-VI族半导体基异质纳米结构；发展了胶体外延生长法，实现了铜基多元硫属多形体纳米晶的精准控制合成，并揭示了同质异相界面能促进光生载流子分离，从而提高光催化产氢性能。此外，利用化学转化法成功合成了超晶格异质纳米线；通过双表面活性剂控制合成策略，成功实现了四元硫化物晶面的精准控制合成。同时，探索了这些新型纳米结构材料在催化和能量转换等领域的应用。



研究进展

中国科大在低温甲烷氧化制乙酸研究中取得重要进展

近日，中国科大曾杰教授团队在低温甲烷氧化制乙酸研究中取得重要研究进展。相关成果以“Highly Selective Synthesis of Acetic Acid from Hydroxyl-Mediated Oxidation of Methane at Low Temperatures”为题发表于《德国应用化学》。

研究人员报道了一种分子筛负载的金-铁双金属催化剂，该催化剂在水中以氧气为氧化剂，并在一氧化碳存在下将甲烷氧化为乙酸。金纳米粒子催化一氧化碳、氧气和水生成活性羟基物种，而原子级分散的铁物种则促进了羟基介导的甲烷氧化和碳-碳偶联过程，从而生成乙酸。在120摄氏度反应3小时的条件下，分子筛负载的金-铁双金属催化剂实现了5.7毫摩尔每克的乙酸收率，液相产物中乙酸选择性达到了92%。值得注意的是，该催化剂在60摄氏度依然表现出活性。这种羟基介导的策略还成功应用到乙烷氧化制丙酸和丙烷氧化制丁酸过程中。

由于甲烷的化学惰性和氧气的低活性，在低温下以氧气氧化甲烷制乙酸面临重大挑战。在甲烷和氧气体系内引入一氧化碳提供了一条非常有前景的路线用于乙酸合成。在该反应中，一氧化碳作为还原剂、配体和反应物的作用已被广泛认识。但是这些催化剂通常需要在150摄氏度左右实现甲烷氧化制乙酸，在较低温度时几乎没有乙酸生成。目前，在低温下将甲烷氧化为乙酸通常依赖于强氧化剂的使用，如过氧化氢或过硫酸钾与三氟乙酸的混合物。有鉴于此，探究一氧化碳以及溶剂水的其它作用以实现低温下氧气氧化甲烷制乙酸具有重要意义。

分子筛负载的金-铁双金属催化剂在60到120摄氏度实现了甲烷氧化制乙酸，且该催化剂能够被多次循环使用。同位素标记实验、捕获实验、分段实验、顺磁共振、高分辨质谱和原位漫反射红外结果表明，一氧化碳在水存在下辅助氧气活化成活性羟基物种。这种随即生成的活性羟基物种介导甲烷氧化并与一氧化碳发生碳-碳偶联生成乙酸。我们的研究结果不仅提供了一种在低温下将甲烷氧化为乙酸的高效催化剂，还深化了对这一蓬勃发展的研究领域氧化剂作用的理解。

中国科大实现DNA逻辑运算驱动的纳米超晶体

中国科大微尺度国家研究中心邓兆祥教授、姚东宝特任副研究员团队利用可编程DNA链替换反应精准调控纳米粒子催组过程，构建了一系列无信号泄漏的DNA逻辑运算器件。相关成果以“Implementation of Digital Computing by Colloidal Crystal Engineering with DNA”为题发表于《美国化学会志》。

团队成功将DNA链替换逻辑运算网络与纳米粒子催组结合，首次实现DNA分子逻辑驱动的大尺寸三维胶体超晶体构筑，表明纳米粒子催组可作为无泄漏且直观可视的逻辑信号读出系统。在作者设计的纳米粒子催组系统中，惰性纳米粒子(dPAE，无粘性末端)需要与上游DNA逻辑回路释放的引发链(Trigger)之间发生DNA链替换反应，才能转化为活性纳米粒子(PAE，有粘性末端)。一方面，PAE组需要足够数量的粘性末端以获得多位点协同作用；另一方面，过高浓度的DNA催组剂会导致PAE粘性末端被封堵从而破坏组结构。因上游DNA逻辑回路非特异性释放的Trigger不足以启动PAE的催组过程，故不能形成稳定的超晶体，即泄漏的噪声可被完全“过滤”吸收，使得所构建的逻辑器件具有优异的抗信号泄漏能力。逻辑运算结果可根据特定超晶体的小角X射线散射(SAXS)图案进行准确判断，无须人为设定信号强度阈值。当PAE超晶体的类型和有序度不影响输出判断时，可以更为方便地通过紫外-可见分光光度计或肉眼观察获知运算结果。

通过理性化设计，作者构建了一系列单输入(YES和NOT)、双输入(OR、AND、XOR、NOR、NAND、XNOR、INHIBIT)DNA逻辑门以及两层级联DNA逻辑回路(OR-AND、AND-OR、AND-NOR)。借助SAXS信号优异的区分度，基于两种不同超晶格体系分别构建的XOR和AND逻辑门，进一步实现了半加法运算。同时，该工作还成功构筑了一个具有信息安全保护功能的双输入DNA键盘锁。由于PAE催组仅作为DNA逻辑运算系统的最终信号读出，理论上任何基于DNA链替换反应的逻辑回路均可适用，从而有利于未来构建更复杂、更大规模的DNA逻辑体系。本工作基于PAE催组实现的无泄漏DNA逻辑门是对现有DNA逻辑系统的显著改进，在构筑具有逻辑运算功能和动态可编程的三维有序大尺寸胶体超晶格方面迈出重要一步。