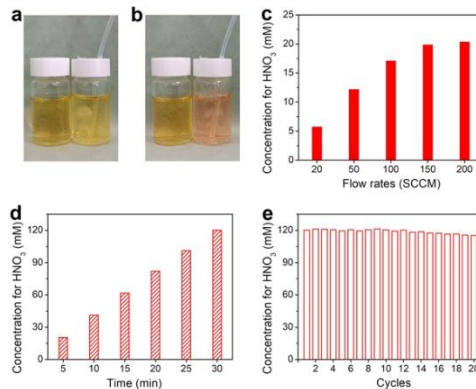




中国科大提出等离子体-电化学级联催化新模式 以空气和水为原料成功合成羟胺



图注：等离子体放电制备高纯硝酸溶液

日前，中国科大微尺度国家研究中心曾杰教授和耿志刚教授研究团队，在《自然·可持续性》(Nature Sustainability)发表了题为“Synthesis of hydroxylamine from air and water via a plasma-electrochemical cascade pathway”的文章。该研究提出了等离子体-电化学级联催化新模式，仅以空气和水作为反应物，以电能为驱动力，在常温常压条件下实现了羟胺的绿色可持续合成。

氮气分子的高效活化与转化是实现氮物种资源化利用的前提。研究人员受“雷雨发庄稼”自然现象启发，设计出等离子体平行电弧放电装置，从而实现氮气的高效活性。首先，研究人员将空气通入等离子体平行电弧放电装置，并利用含甲基橙的水溶液作为尾气吸收剂，在30秒尾气吸收过程中，溶液由橙黄色变为紫红色，说明溶液由中性转变为酸性。通过优化空气流速，经过5分钟吸收过程即可获得最高浓度达20.3毫摩尔每升的硝酸溶液。经过30分钟电弧放电和尾气吸收过程，可获得高达120.1毫摩尔每升的硝酸溶液。以每30分钟为一轮反应，该等离子体放电装置在20轮循环反应过程中保持优异的稳定性，所得硝酸溶液经稀释和添加电解质后可直接用于电催化合成羟胺的过程。

研究人员以碳纸作为基底，通过磁控溅射法制得金属铋薄膜催化剂，并将其应用于电催化硝酸还原制羟胺反应。基于铋基材料的高析氢过电位，铋薄膜催化剂对电催化硝酸还原制羟胺展现出高达80.1%的电流效率和96.6%的羟胺产物选择性。当施加相对标准氢电极-1.2伏的阴极电位时，羟胺产率高达713.1微摩尔每平方米每小时。接着，研究人员探究了铋薄膜催化剂长时间电解100毫摩尔每升硝酸溶液时，羟胺在电解液中的累积过程。经过5小时连续电解，羟胺的最高浓度达到77.7毫摩尔每升。将铋薄膜催化剂应用于循环稳定性测试，每轮连续电解5小时，经过12轮电解过程，羟胺的产物选择性依然高达95.7%。研究人员收集12轮循环稳定性后的电解液，经过除杂、浓缩和冷却结晶，获得1.887克高纯硫酸羟胺产品。

研究人员进一步探究了铋基催化剂电催化硝酸还原制羟胺的催化反应机理。对反应路径分析结果表明，制备羟胺的另一关键在于吸附态羟胺分子在催化剂表面的吸附行为：当羟胺分子在催化剂表面呈现弱吸附时，吸附态羟胺分子可直接脱附得到游离态羟胺；反之，催化剂对羟胺分子的强吸附将导致羟胺分子进一步质子耦合电子转移形成终态还原产物氨。研究人员借助理论模拟，证实在金属铋表面吸附态羟胺分子的脱附易于吸附态羟胺分子的解离，并且，析氢反应势垒远高于硝酸还原制羟胺速控步反应势垒。结合理论模拟，研究人员进一步对多种催化材料进行了性能筛选，发现相较于其他催化材料体系，铋基催化剂对吸附态羟胺分子易脱附难解离的特性，是其高活性高选择性电合成羟胺的主要原因。



研究进展

中国科大在二维量子磁体的拓扑元激发研究中观察到新奇“拓扑克尔效应”

近期，中国科学技术大学与中国科学院强磁场科学中心、山西师范大学、西安交通大学、河南大学、河南省科学院等单位合作，在二维新型量子磁体斯格明子元激发的理论与实验研究中取得重要进展，提出“拓扑克尔效应(Topological Kerr Effect, TKE)”的概念。该成果以“Topological Kerr effects in two-dimensional magnets with broken inversion symmetry”为题发表于《自然·物理》(Nature Physics)。

斯格明子(Skyrmion)的概念起源于粒子物理，后被广泛应用于描述凝聚态磁性材料中一类独特的拓扑元激发，其自旋在实空间以旋涡状或环状排列，并整体具有非平庸拓扑特性，可成为新一代磁存储及逻辑器件的信息载体。对于斯格明子的表征，电学测量中的拓扑霍尔效应(Topological Hall Effect, THE)常作为其存在的有力判据之一，但电学测量通常仅适用于金属体系。随着拓扑磁性材料的有效拓展，领域迫切需要发展适用于更多体系的表征手段，尤其是针对非金属体系斯格明子表征。

2017年，科学家们首次在实验中发现二维铁磁材料 CrI_3 和 CrGeTe_3 ，引起领域的广泛关注。在此基础上，该团队前期通过第一性原理计算预言了一类与 CrI_3 同构并具有非平庸拓扑电子态的新型二维铁磁性材料 CrMX_6 ($M=\text{Mn, V}$; $X=\text{I, Br}$)。在最新的工作中，研究团队利用化学气相输运法成功合成了高质量二维 CrVI_6 单晶，通过磁光克尔效应(MOKE)表征了该体系薄层样品的磁性结构并观察到系统性奇异“凸起”。该特征与块体的M-H磁滞回线完全不同，却与金属磁斯格明子体系的拓扑霍尔效应高度相似。该团队的理论分析也表明，两种磁性原子Cr与V的共存会导致中心反演对称性破缺，并在自旋轨道耦合作用下诱导出很强的Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用，从而具备产生拓扑磁结构——斯格明子的前提条件。随后，通过原子尺度的磁动力学模拟和理论计算，揭示出斯格明子的“拓扑荷”对于光电场下传导电子的散射是光学克尔角在磁翻转过程中出现“凸起”信号的微观原因。团队成员陆轻铀教授研究组通过磁力显微镜成像实验，观察到 CrVI_6 中带状磁结构演化为点状磁结构的磁场与磁光克尔“凸起”对应的磁场一致，进一步佐证了该光学克尔信号的拓扑属性。

基于上述研究，团队凝炼了“拓扑克尔效应”这一核心概念，并提出了利用光学手段开展拓扑磁结构无损/非侵入式探测的新方案。该方案基于交变光电场，不仅可以对非金属体系中的斯格明子和其它拓扑元激发开展空间分辨、无损、非接触式探测，而且在原理上还可以涵盖金属体系，为揭示拓扑磁结构的微观机理提供有力的物理基础与表征新策。

中国科大利用磷光揭示微量有机物能影响水冰微观结构

近日，中国科大张国庆教授、刘世勇教授、张学鹏研究员和周晓国教授等研究者，报道了用有机磷光探针和磷光光谱检测水冰微观结构的工作，并以“Water-Ice Microstructures and Hydration States of Acridinium Iodide Studied by Phosphorescence Spectroscopy”为题发表于《Angewandte Chemie》。

目前研究冰中有机分子的方法主要局限于吸收为主的谱学手段(例如：拉曼、红外等)，限制了测量的灵敏度。作者们提出了一种基于发射光谱来研究水冰中的有机分子的方法：利用磷光探针碘化吡啶(ADI)的水合状态来反映水冰的微观结构状态(即晶态与玻璃态)，其可以显著地由水冰中痕量的有机分子决定。具体而言，如果水冰体系在低温下保持无定形，ADI探针的AD⁺阳离子和I⁻阴离子将被结合的水分子分离，显示长寿命磷光和肉眼可见黄绿色的余晖；而在规整晶态水冰中的ADI探针分子产生聚集，通过碘的重原子效应诱导出现红色的短寿命磷光。

荧光发射光谱测量结果显示，乙二醇(EG)小分子及其单一分子量(PDI=1)的高分子衍生物的添加，导致含有ADI的水冰体系发生明显的光谱变化。微量EG(0.1%)的加入导致480nm附近荧光的出现，而且伴随着更强烈的磷光发射峰，且在555、598和648nm处出现AD⁺阳离子的分子振动特征。光谱结果说明EG的添加导致ADI分子在水冰中从非溶解的聚集体状态向溶解的离子态转变。为了佐证磷光光谱的结论，冷冻电子显微镜(CryoSEM)图像显示，在含有ADI的水冰中添加微量EG导致具有多孔微观结构的局部区域；同时通过低温拉曼(LT-Raman)光谱，微量EG的添加确实足以导致水冰从低频的晶态OH特征振动变为高频的玻璃态OH特征振动。

总结来说，本工作通过使用更加便捷和灵敏的磷光光谱，发现向水中添加微量的小分子或者大分子有机物，可以显著抑制水冰的结晶规整度；同时发现在水中添加不同结构、相同浓度的微量有机物，磷光光谱还可以反映出水冰微观结构的形态差异，结果与拉曼光谱和扫描电镜一致，为在更低的浓度和温度范围内、使用更灵敏的研究水冰-有机物相互作用提供了新的技术手段。



中国科大实现由对称性破缺诱导的反Kasha规则激发光多重发射

通过在分子水平上调整结构来实现反Kasha规则的多重发射是一个具有挑战性的科学问题。尽管已知一些共轭结构具有反Kasha发射，但还没有报道过仅由苯环构成的分子具有不同寻常的反Kasha多重荧光发射性质。中国科大杜平武教授课题组合成并发现了具有反Kasha规则性质的对称性破缺碳纳米双环，它们在溶液中具有 S_2 和 S_1 双激发态发射，从而获得了激发依赖的多重发射现象。研究成果以“Anomalous anti-Kasha excited-state luminescence from symmetry-breaking heterogeneous carbon bisnanohoops”为题发表于《Nature Communications》。

Kasha规则是基础光谱学中的一个一般性重要原理，在现代光物理化学领域，这是一个非常著名且争议巨大的经验法则。Kasha规则指出，对于多重态的分子，光子仅能由最低激发态发射。大多数荧光分子都很好地遵循了这一规则，但据报道，有少部分分子打破了这一规则，如萘和硫酮。由于这些分子的 S_1 激发态和 S_2 激发态之间的能量差非常大，从而减缓了 S_2 到 S_1 的内转换速率，造成了萘和硫酮等分子具有非常明显的 S_2 激发态发射，而只有较弱的 S_1 态发射。反Kasha发射为各种基础研究和实际应用提供了控制激发态转变的可能性。但到目前为止，还没有报道过仅由苯环构成的分子具有反Kasha规则的多重发射性质。

研究团队基于前期碳纳米双环的研究工作(Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 17368-17372; Nat. Commun. 2022, 13, 3543)，成功构建了两种对称性破缺的异质全苯撑碳纳米双环，SCPP[10,9]和SCPP[10,8]，获得了来自高能激发态 S_2 和最低激发态 S_1 的反Kasha多重发射。异质全苯撑碳纳米双环具有非同寻常的光物理现象，这些现象源于打破了原始中心对称结构的对称性。研究团队通过实验验证了SCPP[10,9]和SCPP[10,8]在溶液中既可从高能激发态 S_2 发射又可从最低激发态 S_1 发射，从而实现了激发依赖的多重发射。进一步的激发态理论计算表明由于第二激发单重态 S_2 和第一激发单重态 S_1 之间大的能量差，导致从 S_2 态的辐射跃迁速率大于内转换速率，从而产生了高能发射。

该工作实现了首次完成了具有反Kasha规则的 S_2 和 S_1 双激发态发射和跨越150nm的宽范围发射全苯分子的构筑，将在传感器和成像技术领域有潜在应用。



◆细胞动力学前沿国际论坛在合肥圆满召开

细胞动力学是一门新兴的交叉性学科，量化研究生命活动功能蛋白机器与细胞器分子时空动力学特征与调控规律。为推动细胞动力学科教融合的系统深入与国际化，无膜细胞器与细胞动力学教育部实验室与合肥微尺度物质科学国家研究中心联合中国细胞生物学会、JMCB杂志主办的细胞动力学前沿论坛(JMCB-MOE Key Lab Joint Symposium: Frontiers in Cellular Dynamics)于4月5日至7日在中国科学技术大学胜利召开。来自英国MRC分子生物学实验室、英国伦敦大学玛丽女王大学、美国洛克菲勒大学、新加坡国立大学、新加坡南洋科技大学、新西兰奥塔哥大学、韩国首尔国立大学、中国科学院生物物理研究所、清华大学、中国科学院深圳先进技术研究院、中国科学技术大学、无膜细胞器与细胞动力学教育部重点实验室与合肥微尺度物质科学国家研究中心的13位报告人分别介绍了各自的最新研究成果。

姚雪彪教授主持开幕式，中国科学技术大学生命科学与医学部常务副书记臧建业教授代表学校致欢迎词，他对关注和支持科大发展、支持本论坛举办的领导与专家们表示衷心的感谢，对细胞动力学前沿论坛的胜利召开表示热烈的祝贺。他希望通过此次研讨与交流，促进我校细胞动力学学科的蓬勃发展。姚雪彪代表中国细胞生物学会对外交流工作委员会对论坛的胜利召开表示祝贺，希望该论坛成为中国细胞生物学会对外交流的窗口与协同的纽带。



细胞动力学前沿论坛合影