



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

化学与材料科学学院

科研快报

2020年第2期 (总第2期)

化学与材料科学学院 编

2020年7月



基础结合应用研究

▶ 能源领域

中国科大在均相铁基分子催化剂光催化制合成气方面取得重要进展

▶ 环境领域

中国科大在生物质废弃物资源化利用研究方面取得重要进展

▶ 新材料领域

中国科大新型纳米纤维素高性能仿生结构材料研制获重要进展

▶ 健康领域

中国科大与重庆大学合作研究发现原位矿化组装单分散无定形含铁碳酸钙纳米药物组装体协同诱导肿瘤细胞铁死亡和凋亡



基础研究

▶ 化学理论与机制

空间位阻效应背后高温化学反应的秘密

聚合物半导体光催化剂激子过程调控研究取得新进展

▶ 催化与表界面化学

中国科大实现固相离子迁移的原位可视化研究

单原子层构筑的“围城”：锂电池固态电解质机理研究取得重要进展

中国科大在揭示金属纳米颗粒微环境对其催化性能影响的研究中取得进展

能源领域

中国科大在均相铁基分子催化剂光催化制合成气方面取得重要进展

催化甲酸分解生成合成气是一种很有价值的应对化石能源危机的策略。甲酸具有毒性小、氢和碳含量高的特点,而且常温下为液体,利于运输存储。合成气可以直接用于内燃机,也可以转化为液体燃料,产生的CO₂可以通过其他方式转化为甲酸,以可持续的方式迎接未来的能源挑战。中国科学技术大学杜平武教授课题组首次报道了将均相铁基分子催化剂Fe-salen配合物与CdS半导体材料相结合,在常温常压下构建了甲酸直接转化为合成气(H₂+CO)的高效光催化体系。在最佳条件下,该光催化体系对H₂的活性为150 mmol·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂的表观量子产率(AQY)为16.8%, CO的表观量子产率(AQY)为9.3%。该工作发表于国际权威期刊《德国应用化学》杂志上(Angew. Chem. Int. Ed. 10.1002/anie.202002757)。

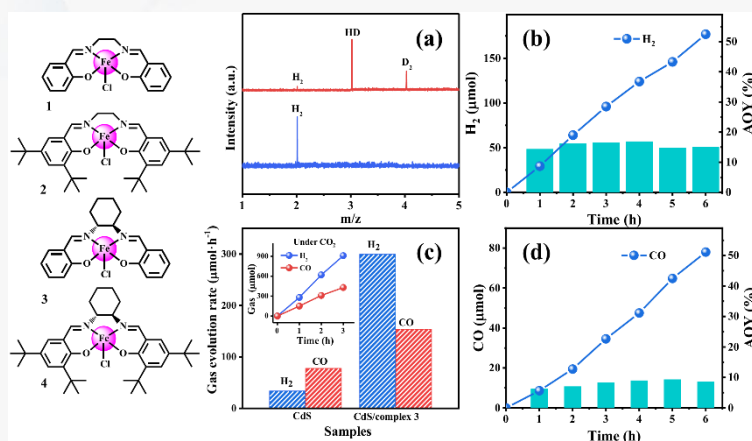


图1. (a) 同步光致电离质谱; (b) H₂产量及表观量子效率; (c) H₂和CO析出速率,插图: CO₂气氛下H₂和CO的产量; (d) CO产量及表观量子效率。

[详细阅读](https://scms.ustc.edu.cn/_s48/2020/0630/c21222a434718/page.psp)

[论文链接](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.202002757)

环境领域

中国科大在生物质废弃物资源化利用研究方面取得重要进展

废弃生物质既是环境污染物,同时也是可再生原料。热解是废弃生物质资源化利用的重要技术之一。通过缺氧条件下的生物质热解,可以得到可再生的生物油、生物炭和一部分热解气。然而,目前存在两个严重阻碍热解技术商业化应用的关键问题,一是热解生物油不稳定易老化变质、且成分复杂难以分离提质,二是热解过程产物价值较低,产品缺乏市场竞争力。针对这一难题,中国科学技术大学江鸿教授课题组与俞汉青教授课题组合作,通过耦合快速热解、常压蒸馏及化学蒸汽沉积技术,分别成功制备了高热值且稳定的固相生物煤(bio-coal)和高性能的碳纳米材料(少层石墨烯和碳纳米管),为实现废弃生物质热解技术商业化应用提供了重要的技术支撑。相关成果发表于《Science Advances》(Sci. Adv. 2020, 6, eaay0748)和《Nature Sustainability》(DOI: 10.1038/s41893-020-0538-1)上。

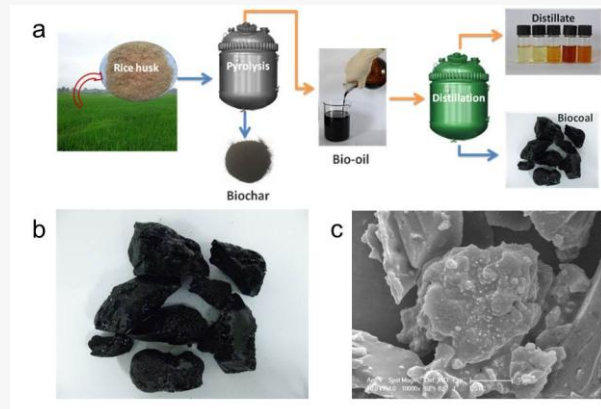


图2. 生物煤制备路线及产物表征。a. 废弃生物质热解制备生物煤技术路线。b和c,生物煤的SEM照片。

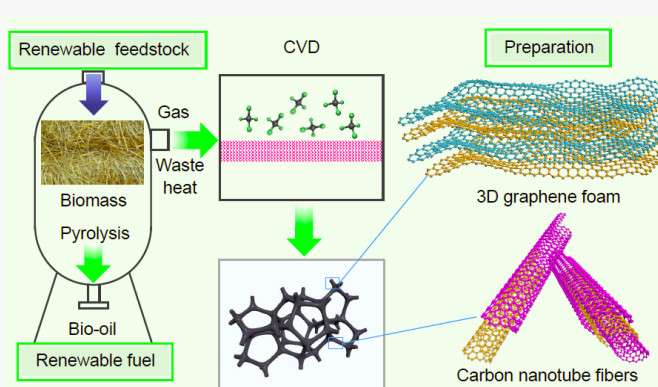


图3. 废弃生物质热解制备高附加值碳纳米材料路线示意。

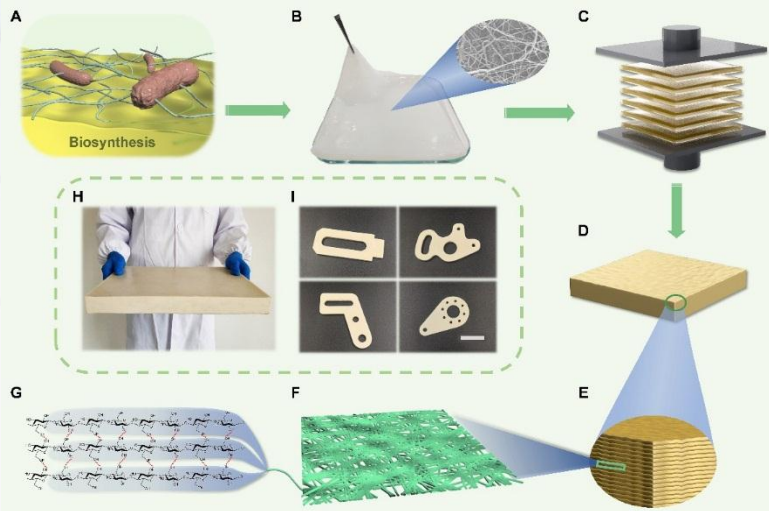
[详细阅读](https://scms.ustc.edu.cn/2020/0520/c2404a422036/page.htm)

[文章链接](https://advances.sciencemag.org/content/advances/6/1/eaay0748.full.pdf)

[文章链接](https://www.nature.com/articles/s41893-020-0538-1)

新材料领域

中国科大新型纳米纤维素高性能仿生结构材料研制获重要进展



航空航天等高新技术领域对工程结构材料的性能不断提出新的需求。研制全面超越工程塑料、陶瓷和金属材料等传统结构材料的新型轻质高强材料，对相关领域的实际应用具有重要的战略意义。中国科学技术大学俞书宏院士团队发展了一种新型纳米纤维仿生结构材料的制造方法，成功研制了一类天然纳米纤维素高性能结构材料。它具有优异的综合性能，密度仅为钢的六分之一，而比强度、比韧性均超过传统合金材料、陶瓷和工程塑料，这种新型全生物质仿生结构材料有望替代现有的工程塑料，具有广泛的应用前景。相关研究成果发表在Science Advances杂志上（Science Advances 2020, 6, eaaz1114）。

图4. 纤维素纳米纤维结构材料（CNFP）的制备过程、结构示意图、样品照片和可加工性能展示。(A) 通过微生物合成可在常温常压下低成本大规模纤维素纳米纤维水凝胶；(B) 水凝胶及其三维纳米纤维网络结构如图所示。(C) 通过水凝胶层层组装与压缩制备CNFP。(D) CNFP样品示意图；(E) CNFP所具有的多层结构。(F) CNFP单层结构由大量纳米纤维形成的网络构成；(G) CNFP中每根纳米纤维由高度取向的纤维素分子组装构成；(H-I) CNFP样品及加工出的零件照片。

详细阅读 <https://scms.ustc.edu.cn/2020/0502/c2404a419965/page.htm>

论文链接 <https://advances.sciencemag.org/content/6/18/eaaz1114>

健康领域

中国科大与重庆大学合作研究发现原位矿化组装单分散无定形含铁碳酸钙纳米药物组装体协同诱导肿瘤细胞铁死亡和凋亡

铁死亡（Ferroptosis）是一种与传统细胞凋亡、细胞坏死及其他已知细胞死亡信号通路明显不同的细胞死亡信号通路。最近的研究表明铁死亡在肿瘤的发生和发展进程中扮演着重要的角色，有望发展成为一种新的癌症治疗策略。然而，如何针对肿瘤细胞实施特异性靶向铁死亡诱导仍然是一项需迫切解决的关键科学问题。中国科学技术大学俞书宏院士团队与重庆大学罗忠教授课题组合作，发现原位矿化组装单分散无定形含铁碳酸钙纳米药物组装体（碳酸钙基 Fe^{2+} -阿霉素复合配合物）能协同诱导肿瘤细胞铁死亡和凋亡，研究成果发表在Science Advance杂志上（Sci. Adv. 2020, 6, eaax1346）。

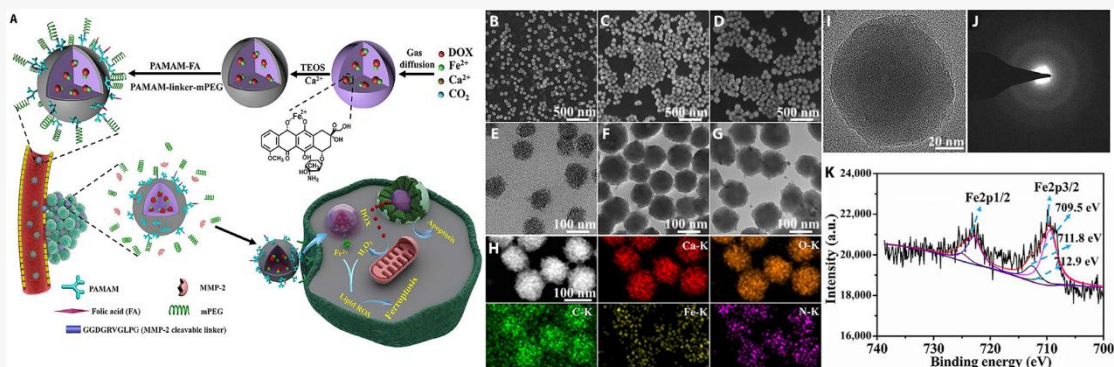


图5. 肿瘤微环境响应性生物靶向含铁碳酸钙药物组装体的构筑及物理化学特性

详细阅读 <https://scms.ustc.edu.cn/2020/0430/c2404a419887/page.htm>

论文链接 <https://advances.sciencemag.org/content/6/18/eaax1346/tab-article-info>

化学理论与机制

空间位阻效应背后高温化学反应的秘密

高温反应在自然界中普遍存在,但人们对高温化学反应知之甚少,对高温反应的实验表征很难达到原子分辨。从理论上研究高温化学反应也很难。因为高温反应涉及大量高能结构,要想对这些反应进行计算机模拟,就需要通过昂贵的从头算分子动力学(AIMD)等方法来对所有相关的构型进行采样。中国科大李震宇课题组通过对不同温度下铜表面甲烷解离过程研究,揭示出高温化学反应的重要规律。他们发现,高温反应可以根据空间位阻效应的强弱分成两种不同的类型。空间位阻效应较强时,即使体系结构与低温下结构相去甚远,仍然可以用简单的最小能量路径(MEP)模型来研究高温反应。这样,计算模拟效率可以得到多个量级的提升,为人们进一步理解高温反应开辟了新的道路。该成果发表在今年CCS Chemistry (CCS Chem. 2020, 2, 460-467) 上。

详细阅读 https://scms.ustc.edu.cn/_s48/2020/0630/c21222a434722/page.psp

论文链接 <https://doi.org/10.31635/ccschem.020.202000155>

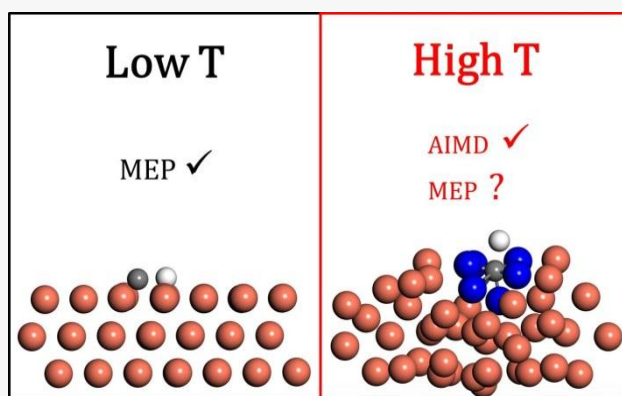


图6

聚合物半导体光催化剂激子过程调控研究取得新进展

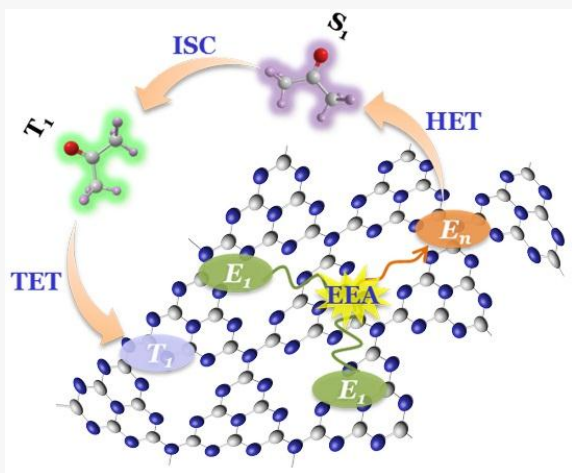


图7. 丙酮作为共催化剂调控聚合物氯化碳激子过程的示意图。

基于激子共振传能的半导体光催化氧分子活化研究以其在有机合成领域的重要意义而受到广泛关注。然而,半导体较低的系间窜越效率和强烈的激子-激子湮灭导致了体系自旋弛豫的不充分和光生物种的大量消耗,成为限制相关光催化反应量子效率和选择性的关键因素。中国科学技术大学谢毅教授团队张晓东教授课题组通过设计具有合适耦合程度的半导体/分子体系,实现了半导体材料系间窜越和激子-激子湮灭过程的有效调控。研究人员聚焦一类常见的有机分子——脂肪酮,羰基官能团使得该类分子具有 $\pi\pi^*/n\pi^*$ 混合的激发态构型,不仅使得分子具有极高的系间窜越效率,同时也为实现半导体高能激子(热激子)与酮类激发态之间耦合提供可能。相关工作发表于《Angewandte Chemie International Edition》(Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 2 - 10) 上。

详细阅读 https://scms.ustc.edu.cn/_s48/2020/0630/c21222a434727/page.psp

论文链接 <https://doi.org/10.1002/anie.202003042>

催化与表面化学

中国科大实现固相离子迁移的原位可视化研究

离子迁移是一种化学反应过程,即阳离子通过阴离子晶格或金属氧化物晶格的输运过程,深入研究离子迁移机制对开发高性能器件具有重要意义。中国科学技术大学俞书宏院士团队与上海交通大学郭剑波教授以及中科大工程学院倪勇教授等开展多方合作,提出并设计了一种利用原位化学透射电子显微镜(ChemTEM)的方法定量研究共组装纳米线之间的固相离子迁移过程的新策略(图8)。研究人员以Te和Ag纳米线共组装结构为模型,从原子尺度研究固相Ag离子的动态迁移过程,提出了各向异性纳米组装结构上固相离子迁移动力学机制。相关成果发表在《美国化学会志》杂志上(J. Am. Chem. Soc. 2020, 142(17), 7968–7975)。

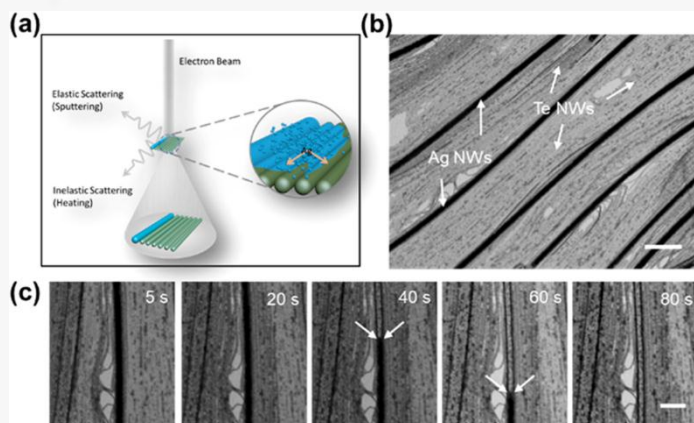


图8. 原位表征有序纳米线的离子迁移过程。(a) 原位表征示意图; (b) 纳米线共组装结构; (c) Ag离子的动态迁移过程。

详细阅读 <https://scms.ustc.edu.cn/2020/0512/c2404a420978/page.htm>

论文链接 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c02137>

单原子层构筑的“围城”：锂电池固态电解质机理研究取得重要进展

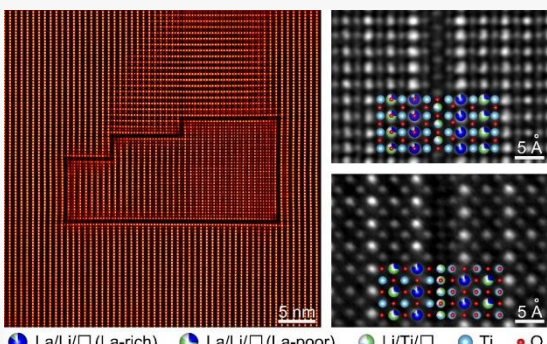


图9

全固态锂电池因兼具安全性和高能量密度成为当前电池研究的热点,而成功构筑这一电池的关键在于找到合适的固态电解质。为了有针对性的设计具备高离子电导率的固态电解质,研究者必须先充分理解其中锂离子的传输机理。中国科学技术大学马骋教授课题组在锂电池固态电解质的离子传输机理上取得重要发现。研究者用球差校正透射电镜直接观测到了一种奇特的非周期性机构。该结构尽管只有一个原子层厚,但却能对锂离子的传输产生显著影响,从而成为除了晶界、点缺陷以外的又一类需要受到固态锂电池研究者密切关注的非周期性结构。该研究成果发表在国际著名学术期刊《Nature Communications》(DOI: 10.1038/s41467-020-15544-x)上。

详细阅读 <https://scms.ustc.edu.cn/2020/0415/c2404a418196/page.htm>

论文链接 <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15544-x.pdf>

中国科大在揭示金属纳米颗粒微环境对其催化性能影响的研究中取得进展

金属纳米颗粒是异相催化领域中最重要催化剂之一,然而小尺寸的金属纳米颗粒往往会在反应中由于自身较大的表面能而团聚失活。如果能在保护好金属纳米颗粒的同时精确调控金属纳米颗粒化学微环境并且理解其中的机理和影响,势必对提高催化剂的催化活性有着极大的帮助。中国科学技术大学江海龙教授课题组通过理性的设计合成,得到了带有不同官能团修饰配体和不同金属氧簇的同构UiO-66-X (X = H, OMe, NH₂, 2OH, 2OH(Hf))金属有机框架材料。采用改良的超声辅助的双溶剂法,将小尺寸的Pd纳米颗粒负载到合成的UiO-66-X中,得到了一系列的Pd@UiO-66-X,所得到的Pd@UiO-66-X展现出对苯甲酸选择性催化加氢反应截然不同的活性。相关成果发表在《Adv. Mater.》杂志上(DOI: 10.1002/adma.202000041)。

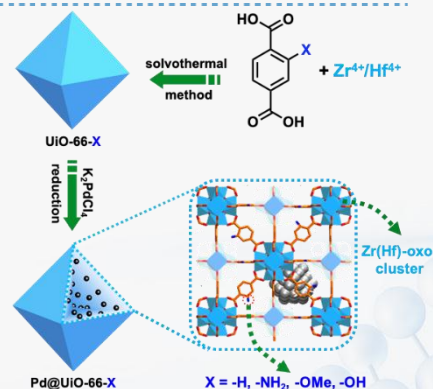


图10. Pd@UiO-66-X合成流程示意图,同时突出了它们可设计性的孔壁。

详细阅读 https://scms.ustc.edu.cn/_s48/2020/0628/c21222a433436/page.psp

论文链接 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202000041>