

上海光源在化学领域中的应用

马静远 张丽丽 张坤浩 张立娟 何建华

(中国科学院上海高等研究院 201204)

化学作为一门历史悠久而又富有活力的基础学科,成为人类用以认识和改造物质世界的主要方法和手段之一。在现代,很多人称化学为一门“中心科学”,因为它是不少自然学科的核心,如材料科学、纳米技术、生物学、环境生态学等。作为一门以实验为基础的学科,化学在与物理学、生物学、地理学、天文学等学科的相互渗透中,得到了迅速的发展,又进一步推动了其他学科和技术的发展。具体一点讲,比如催化剂,是石油化工乃至整个化学工业中的重要材料,可以说没有催化剂就没有现代工业,对催化剂构效关系及催化反应的研究是当前化工及材料科学中的一个重要领域;再比如人类的活动与环境的变化相互影响,各类污染物在环境中的迁移规律和毒性强度,是与其化学赋存形态密切相关的,研究污染物的化学结构变化便是环境和地球化学的主要工作之一;又如生物医药学的进步,也是建立在研究生命物质的化学组成、结构及生命活动过程中各种化学变化的基础上,只有深入认识细胞内各组分,如蛋白质、糖类、脂类、核酸等生物大分子的结构和功能,才能更好的认知生命、保护生命;还有众多功能材料的研发,离不开化学合成工艺的理论和技术进步,化学家们研究过的材料更是内容丰富,比如高分子、合金、陶瓷、超导体、特种玻璃、离子液体等等。

化学如此广泛地影响着人类生活,人类也不断推进着对化合物及化学过程的研究。要更深入地理解分子、原子是如何结合的,团簇、颗粒是如何形成的,化合物之间是如何转化演变的,这都需要更

先进的表征手段。继电光源、X光源和激光源之后,同步辐射光源被认为是第四次为人类文明带来革命性推动的新光源,能享此殊荣是因为同步辐射具有的某些优异特性正是众多科学前沿和若干高新技术产业所急需的,在化学领域也不例外。这些特性包括但不限于:(1)从远红外到真空紫外的连续光谱可根据需要选取;(2)高亮度、高强度,极高的功率密度大大提升实验效率;(3)纳秒级窄脉冲有利于对“变化过程”的研究;(4)高准直性可获得极小的光斑以进行微区研究;(5)可扩展性:一台同步辐射光源可引出多至数十条光束线站,扩展为以衍射、散射、吸收、成像等技术为基础的多种实验方法。

同步辐射技术因具备这些普通光源无可比拟的优越性,在化学研究中有着广泛的应用。下文将以用户成果中若干有代表性的实例,来展示上海光源在化学领域中的主要应用方向。

一、上海光源在催化化学中的应用实例

1. 多相催化之甲烷高效转化研究

随着世界范围内富含甲烷的页岩气、天然气水合物、生物沼气等的大规模发现与开采,以储量相对丰富和价格低廉的天然气替代石油生产液体燃料和基础化学品成为了学术界和产业界研究和发展的重点。使用传统的二步法甲烷转化路线冗长,投资和消耗高,尤为突出的问题是,由于采用了氧分子作为甲烷活化的助剂或介质,过程中不可避免

地形成和排放大量温室气体二氧化碳,一方面影响生态环境,另一方面致使总碳的利用率大大降低,通常不会超过一半。因此,人们一直都在努力探索天然气直接转化利用的有效方法与过程。

中国科学院大连化学物理研究所包信和院士团队于2014年,在甲烷无氧条件下选择活化的研究中取得了重大突破,基于“纳米限域催化”的新概念,创造性地构建了硅化物晶格限域的单中心铁催化剂,成功地实现了甲烷在无氧条件下选择活化,一步高效生产乙烯、芳烃和氢气等高价化学品^①。他们将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过两个碳原子和一个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中(0.5% Fe@SiO 体系),形成高温稳定的催化活性中心;甲烷分子在配位不饱和的单铁中心上催化活化脱氢,获得表面吸附态的甲基物种,进一步从催化剂表面脱附形成高活性的甲基自由基,在气相中经自由基偶联反应生成乙烯和其他高碳芳烃分子,如苯和萘等。与天然气转化的传统路线相比,该研究彻底摒弃了高耗能的合成气制备过程,大大缩短了工艺路线,反应过程本身实现了二氧化碳的零排放,碳原子利用效率达到100%。

为了从原子水平上认识催化剂单铁中心活性位的结构、自由基表面引发和气相偶联生成产物的反应机制,进而揭示单铁活性中心抑制甲烷深度活化从而避免积碳的机理,该课题组在上海光源BL14W1线站针对纳米0.5% Fe@SiO 体系开展了原位XAFS实验。数据分析表明在催化剂活化前,具有明显的Fe-O配位,而在催化剂活化后,变为Fe-C以及Fe-Si配位。这个结果充分说明在催化剂高温活化过程中Fe原子从铁氧化物纳米颗粒的形态中脱离嵌入进SiO晶格形成了单原子的分布。这也进一步说明该催化剂的性能来源于不饱和配位Fe原子的高活性。

这项成果不仅作为科技论文在《科学》杂志上发表;同时,相关的PCT专利申请已进入美国、俄罗斯、日本、欧洲和中东等国家和地区。国内和国外的多家能源和化学公司等都对这一产业变革性技

术表现出了极大的兴趣,希望能优先合作。

2. 液相催化之氢气的低温制备和存储

氢能被誉为下一代二次清洁能源,但氢气的存储和输运一直以来是阻碍氢能源大规模应用的瓶颈。特别地,氢燃料电池是最具潜力的新一代能量提供系统,它将化学能高效转化为电能,被广泛用于航空航天、汽车以及其他固定和移动能量提供体系中,但是氢气化学性质活泼,氢气的储存就成为氢燃料电池应用的关键。目前,丰田的商业化氢燃料电池汽车的解决方案是使用容量为约120L、压力高达700千克的钢瓶进行储氢,但其安全性不容乐观,并且城市内加氢基础设施建设亦存在一定隐患。此外,目前其他的氢气储放体系,或价格昂贵,或存储容量有限。

一种可行的替代解决方案是将氢气存储于一种稳定的液体中,例如液体甲醇。通过水和甲醇的液相催化重整反应,原位释放所需的氢气供燃料电池使用。这一方案的优势在于甲醇的成本较低,而且这一反应在释放出甲醇中存储的氢气的同时也活化等摩尔的水而释放出额外的氢气,可以实现低成本的高效产氢。这一方案的挑战在于传统的甲醇气相重整反应需要在较高的温度(200~350℃)下进行,需要耗费大量的能量,并且难以直接集成到氢燃料电池中。因此,发展低成本、高效的新型催化剂来实现低温下的甲醇水相重整制氢是推进这一方案的关键。这就要求在反应过程中水和甲醇在催化剂表面都必须被有效地活化,这样一个催化过程在传统的仅含有分立的贵金属单原子催化中心的均相催化剂中是难以实现的。

北京大学化学与分子工程学院马丁课题组与中国科学院大学周武、中国科学院山西煤化所/中合成油温晓东以及大连理工大学石川等课题组合作,针对甲醇和水液相制氢反应的特点,发展出一种新的铂-碳化钼双功能催化剂,在低温下(150~190℃)获得了极高的产氢效率^②。金属铂(Pt)与碳化钼(MoC)基底之间存在着非常强的相互作用,使得铂以原子级分散在碳化钼纳米颗粒表面,构筑出高

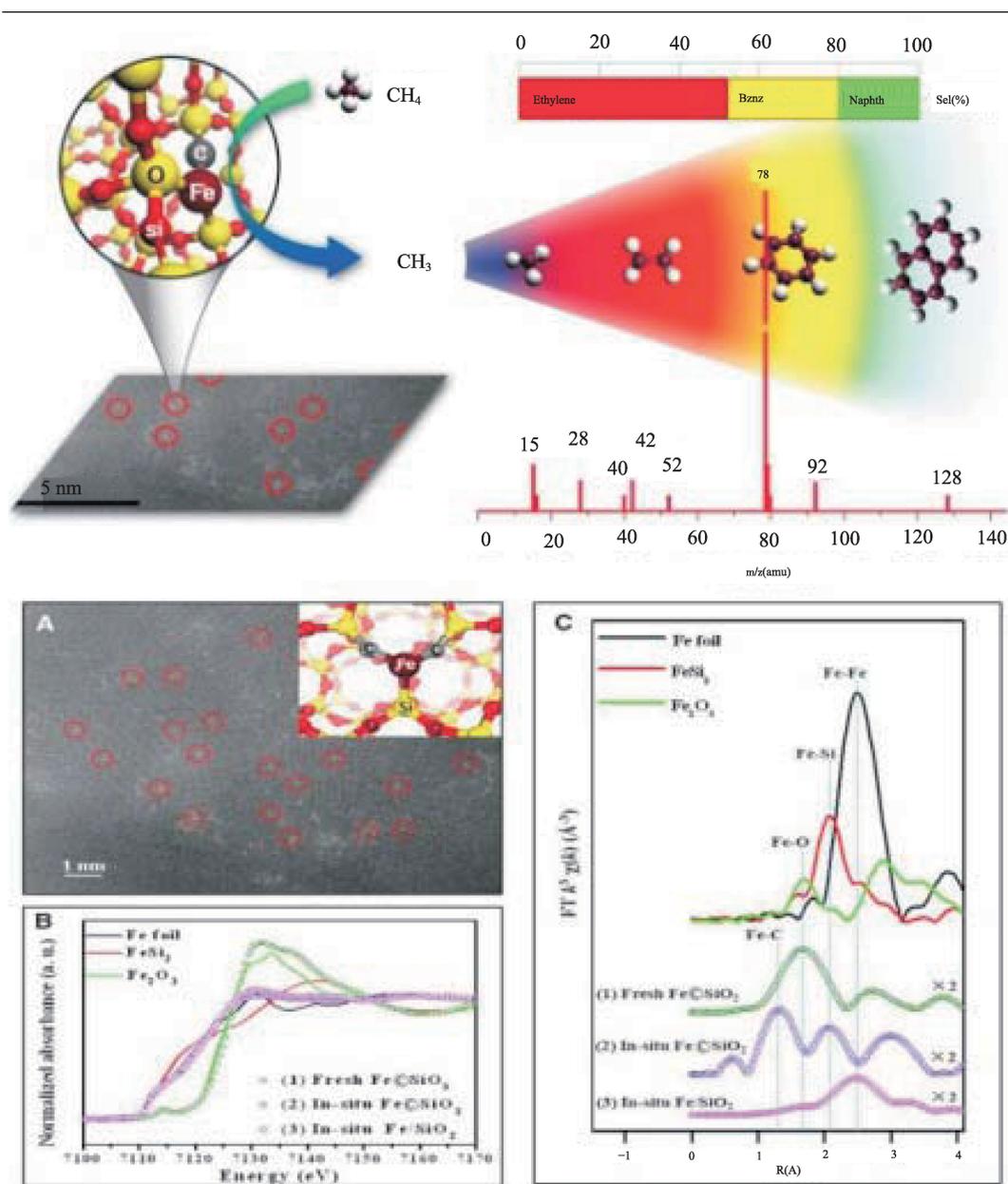


图1 直接、无氧化条件下的高效甲烷转化过程及催化剂结构分析

密度的原子尺度催化活性中心。为了揭示这一新型催化剂优异性能的结构起源,并为进一步的催化剂设计提供指导思路,研究团队对该催化剂的结构进行了全面深入的研究。催化反应是原子尺度的化学过程,因此需要在原子尺度对催化剂的结构进行精确分析,利用上海光源BL14W1线站对催化剂的电子结构和几何结构进行了详细研究,通过对Pt与Mo的邻近(XANES)分析及扩展边(EXAFS)拟合,发现铂和碳化钨之间存在电子转移,而铂以原

子级分散于碳化钨基底。水的活化在碳化钨中心完成,而甲醇活化发生在铂中心。原子级高度分散的Pt中心和碳化钨基底之间的协同作用能够在两者界面实现对反应中间体的高效活化,从而使得整个催化剂在甲醇和水液相反应中表现出超高的产氢活性,在190摄氏度,放氢速率可达 $18\ 046\ \text{mol}_{\text{H}_2}/(\text{mol}_{\text{Pt}}\cdot\text{h})$,较传统铂基催化剂活性提升了近两个数量级。同时,原子级分散的特点能最大限度地提高贵金属铂的利用率,以产氢活性估计,仅需含有6克

铂的该催化剂即可使产氢速率达到 $1\text{kgH}_2/\text{h}$, 基本满足商用车载燃料电池组的需求。该研究工作构建了新的化学高效储放氢体系, 为燃料电池的原位供氢提供了新的思路, 并有望作为下一代高效储放氢新体系得到应用。

2017年3月23日, 该研究成果以“Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts”为题发表在《自然》杂志上, 并引起了国际同行的广泛关注。美国化学会 C&E News 杂志以“氢能源: 制备氢燃料新过程”(New process for generating hydrogen fuel) 为题对该工作进行了亮点报道; 英国皇家化学会 Chemistry World 杂志也以“新型催化剂点亮氢能汽车未来”(Catalyst fuels hydrogen car vision) 为题对此体系进行了深入报道。

3. 电催化之高 ORR 活性的双金属纳米催化剂

电催化剂的性能决定了电化学能源储存/转化器件的效率, 因此对于可再生能源的开发利用至关重要。北京大学工学院郭少军团队研发了一类亚纳米厚且高端卷曲的双金属钯铜纳米片电催化材料, 其在碱性环境中展现出卓越的氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)活性和稳定性^③。相

关成果以题为“PdMo bimetallic for oxygen reduction catalysis”的文章发表在2019年的《自然》杂志。

ORR 缓慢的动力学及所需较高的贵金属催化剂用量极大地限制了燃料电池和金属空气电池的商业化进程, 亟需开发高性能低成本的 ORR 电催化剂。该工作所研发的高度弯曲的亚纳米片材料结构类似于石墨烯, 称为“双金属烯”。实验结果表明 PdMo 双金属烯的超薄尺寸提高了贵金属 Pd 的原子利用率, 表现超高的电催化活性面积($138.7\text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pd}}$)。在 0.95 V (参比于可逆氢电极) 电位下, 其 ORR 的质量活性高达 $0.65\text{ A}/\text{mg}_{\text{Pd}}$, 较商业 Pt/C 和 Pd/C 催化剂分别高出 17 和 107 倍, 同时展现出优异的稳定性 (30000 圈循环扫描后, 性能衰减低于 30%)。密度泛函理论计算研究发现, 合金效应、几何卷曲引起的应变效应以及亚纳米尺寸引起的量子效应共同调控了表面 Pd 的电子结构, 从而实现了对含氧中间体吸附能的优化及 ORR 性能的提升。上海光源 BL14W1 线站 XAFS 数据揭露了“双金属烯”特有的拉应变及特征配位数, 促进了精细结构的解析及构效关系的建立, 进一步证实了拉伸应变有利于提高催化剂的 ORR 活性。该工作对 ORR 电催化机理研究和新一代高效燃料电池/金属空气电池阴极电催化材料的设计具有借鉴意义。

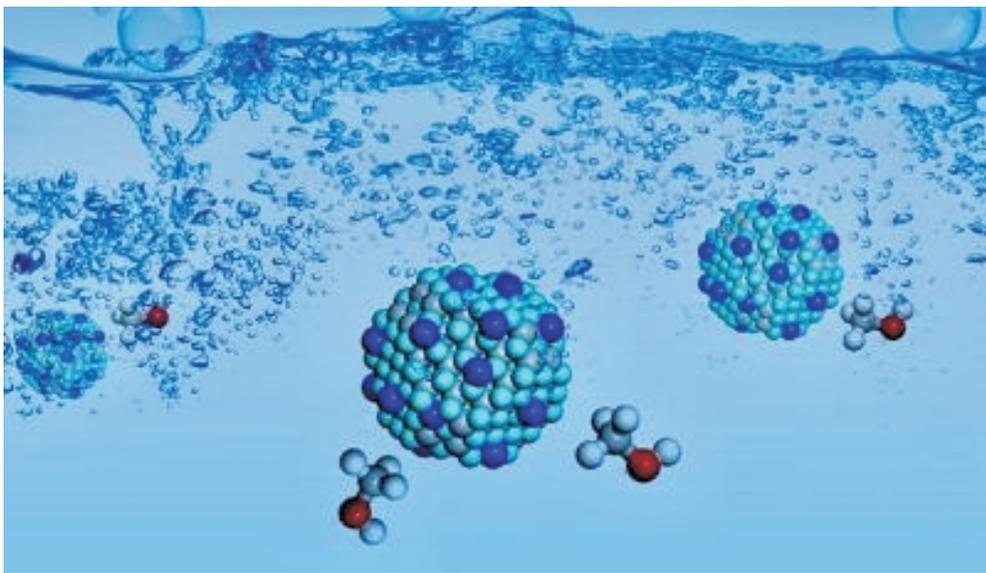


图2 基于原子级分散铂-碳化铜催化体系的甲醇和水液相低温反应制氢示意图

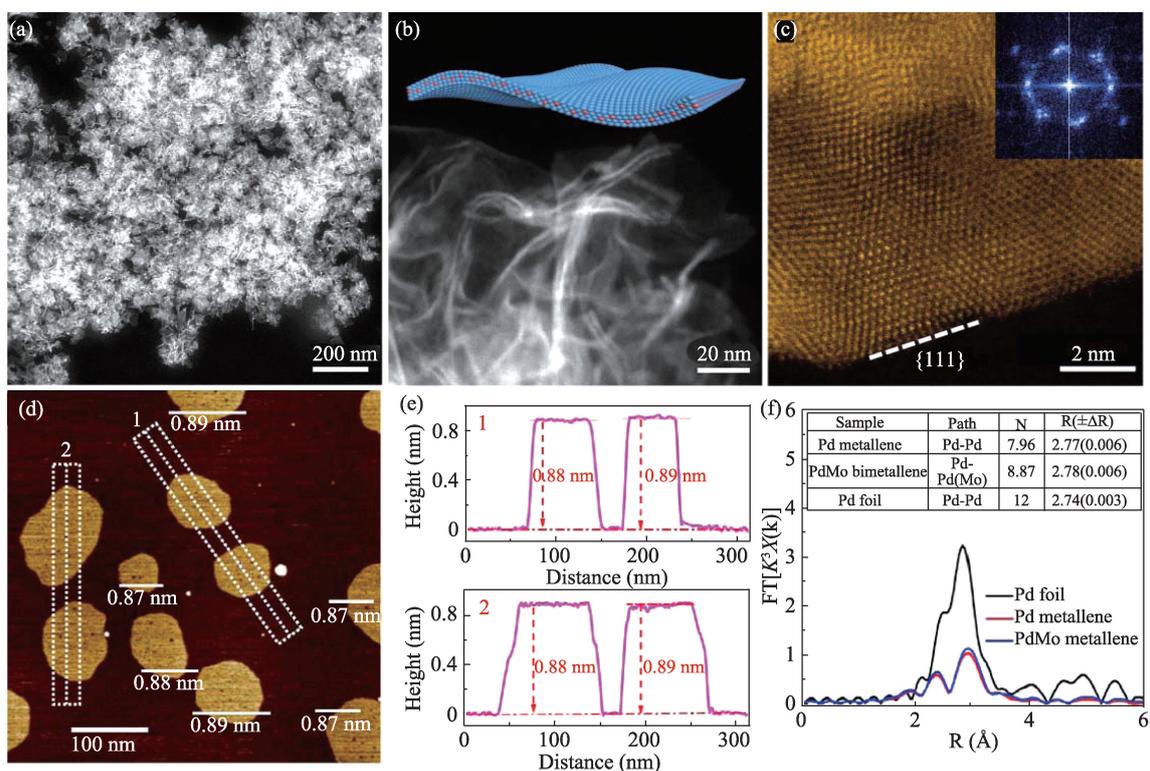


图3 钯钼双金属烯的结构表征(a)(b)电子显微镜图片,揭示了金属烯的类石墨烯形貌;(c)球差透射电子显微镜图片,揭示了金属烯的晶格生长取向;(d)(e)原子力显微镜图片及厚度分析,揭示了金属烯的亚纳米厚度;(f)EXAFS拟合数据,反映出双金属烯较之于Pd单质存在晶格膨胀

4. 高负载量金属单原子催化剂的系列研究

中科院大连化物所张涛研究员研究团队于2011年首次合成了单原子铂催化剂Pt1/FeO_x^④,发现单原子催化剂在CO氧化反应中表现出优异的催化性能。他们利用上海光源XAFS技术证实了“单原子”铂的存在和配位结构,无任何亚纳米或纳米聚集体存在。以一氧化碳氧化和富氢气氛下一氧化碳选择氧化为探针反应,证明该单原子催化剂具有非常高的催化活性和稳定性,其催化活性是传统纳米催化剂的2~3倍。该成果并被C&EN作为研究亮点报道。后来,他们在此基础上提出了“单原子催化”概念^⑤。

铂金属是使用最为广泛的一类贵金属催化剂,但是其资源稀缺性决定了成本的昂贵,同时铂元素独特的物理化学性质又决定了其在多种催化反应中的不可替代性。因此,如何提高铂的原子利用率一直是催化剂制备科学中的核心问题之一。传统

的方法是将铂分散于高比表面积的载体上,但通常只能得到尺寸在1~10纳米范围内的纳米粒子。研究催化剂中纳米粒子的尺寸效应也多集中在该尺度范围内。而近年来,亚纳米尺度的催化剂被证明具有显著不同于纳米尺度催化剂的性能。金属分散能够达到的极限是单原子分散。但是对于单原子体系的结构研究方法十分有限,而XAFS技术具有元素分辨的原子尺度局域结构探测能力。上海光源XAFS光束线站的优异性能和线站高效运行为最终高分辨的吸收谱数据的采集提供了关键的保障,对结构的顺利解析起到了重要作用。

之后的几年中,该团队进一步拓展了单原子催化剂的种类及催化反应,包括将Ir单原子催化剂用于水煤气变换反应^⑥,开拓了Pt单原子/准单原子催化剂在芳香硝基化合物选择加氢反应中的应用^⑦,实现了Pd合金单原子在乙炔选择加氢制乙烯反应中的应用^⑧,以及Rh单原子在烯炔氢甲酰化反应中

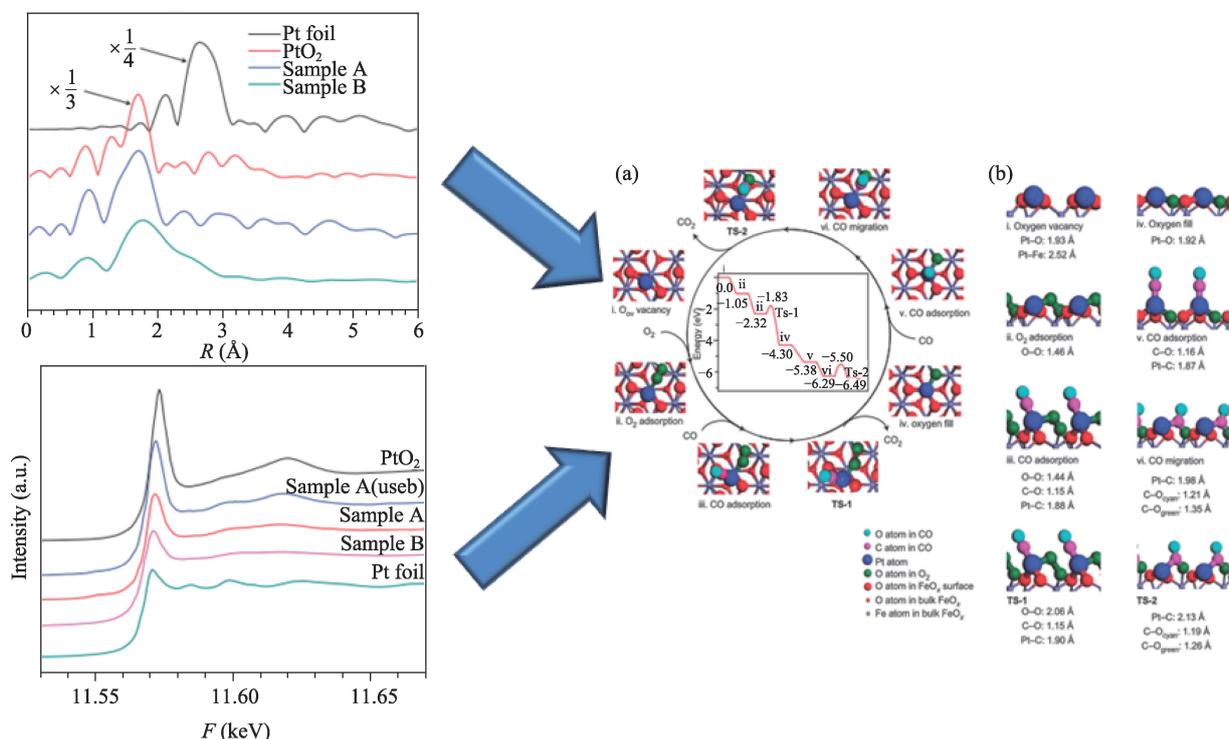


图4 XAFS数据解析证实了“单原子”铂的存在和配位结构

的应用^⑨。与此同时，国际上关于单原子的研究纷纷跟进，单原子催化研究得到迅速发展，在短短几年内便迅速成为多相催化领域的研究热点。2016年夏天，该研究组与清华大学、美国亚利桑那州立大学共同主办了国际上首届“单原子催化国际研讨会”，该会议也是第十六届“国际催化大会”的会前会之一，吸引了近十个国家300余位专家学者参会，充分显示了单原子催化的受关注程度，也进一步推动了“单原子催化”概念的发展。在该系列工作中，上海光源XAFS技术持续为催化剂的单原子分散提供了有力的证据。

随着金属粒子粒径的减小，其表面能增大，极易发生团聚。因此，制备稳定的单原子催化剂面临巨大的挑战。目前，实现单原子分散最重要的途径之一是降低金属的负载量(通常小于0.2wt%，甚至低达ppm级别)。从基础研究的角度讲，因金属的浓度低，给催化剂的表征带来困难。从应用角度讲，尽管金属原子的利用效率大大提高，但是要达到同等转化率所需要的催化剂的量也随之大大增加，这成为限制工业推广应用的一个瓶颈。在提高

金属负载量的条件下，如何保持其单原子分散，是目前催化领域中的一个重要的科学问题。

2016年，张涛院士的团队在高负载量非贵金属单原子催化剂的设计制备、表征及应用上取得了重要突破。他们成功制备了具有高载量的Co-N-C单原子催化剂，并在上海光源XAFS线站的支持下，结合理论计算，确定其结构。将Co-N-C催化剂应用于硝基苯加氢偶联制备偶氮苯的反应中，在温和的条件下，该催化剂展现出优异的催化活性^⑩。

鉴于M-N-C催化剂主要是应用于电化学领域，材料的导电性是研究者考虑的一个关键因素，因此人们在载体/模板剂的选择上一般局限于炭材料，如乙炔黑、CMK-3、石墨烯等，炭载体在高温焙烧过程中并不能有效地抑制金属的迁移聚集，因此制得的催化剂也就不可避免的会尺寸不均一，组分复杂，这给催化活性位的确定带来很大困难。鉴于此，张涛院士的团队选用金属氢氧化物Mg(OH)₂为载体/模板剂，以邻菲罗啉为N源/C源，经高温焙烧(600~1000℃)，酸洗移除模板剂，制得自支撑的高负载量Co-N-C单原子催化剂，其中Co的负载量高达3.6 wt%。

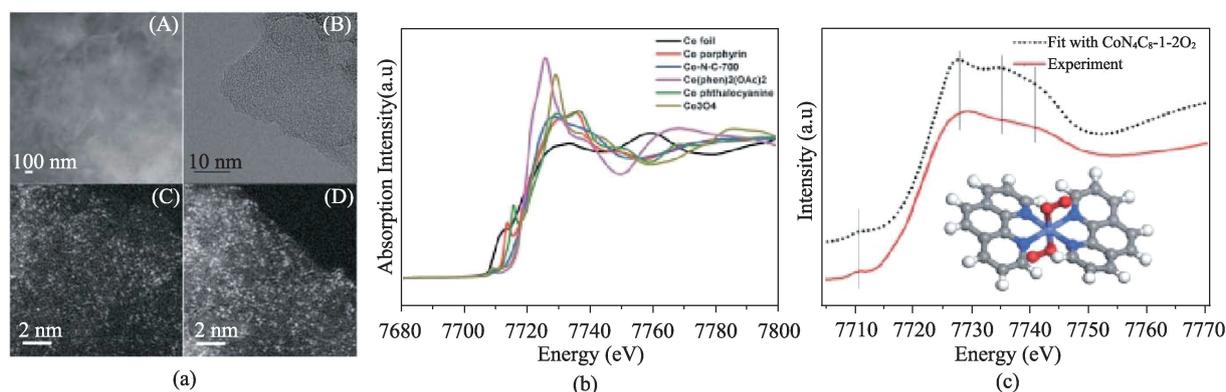


图5 (a)Co-N-C单原子催化剂的电镜照片;(b)Co-N-C催化剂的XANES谱图与标准物的对比;
(c)Co-N-C催化剂的理论模型与实验XANES谱图对比

XANES谱在鉴定化合物配位结构方面具有独到优势,被研究者称为指纹谱图(fingerprint)。如图5(b)所示,作者对比了Co-N-C-700与Co的标准物,如Co foil、卟啉钴、酞菁钴、四氧化三钴等的XANES谱图。其中,卟啉钴和酞菁钴在7714~7716 eV附近有较强的一个边前峰(preedge peak),它是由中心原子Co的1s轨道向3p_z轨道跃迁引起,与Co配位结构的对称性有关,被认为是具有平面结构Co-N₄基团的指纹特征。而Co-N-C-700单原子催化剂边前峰的缺失表明中心Co原子并非是一个平面结构,它的结构更类似于四面体的前驱体Co(phen)₂(OAc)₂。为了进一步确认Co-N-C-700催化剂的活性位结构,作者利用DFT建立27种模型,通过软件FEFF8.2 code计算得出25种模型的理论XANES谱线(如图5(c)虚线),其中CoN₄C₈-1-2O₂模型与Co-N-C-700的XANES实验值相吻合。在这种模型中,Co中心在径向方向与4个N配位,轴向有2个弱吸附的氧气分子吸附在Co原子上。此外,通过傅里叶变换得到的EXAFS(r-space, k-space)进一步印证了Co的配位环境信息。

该项成果入选美国化学会化学工程新闻(Chemical & Engineering News, C&EN)评选出的2016年度化学化工领域“十大科研成果”,这是当年唯一入选该榜单的中国科学家的研究成果。

2018年,该团队又首次将高金属载量的镍-氮-碳(Ni-N-C)单原子催化剂应用于生物质转化反应中

并取得重要突破。XAFS数据结合理论计算,确定了Ni中心的详细配位环境,提出了氢分子在Ni-N₂双活性位上的异裂活化机制。相关工作于当年发表在国际顶级化学期刊《德国应用化学》上,并被选为热门文章(Hot paper)^⑩。

二、上海光源在环境化学中的应用实例

1. 地矿之揭示地球氧循环过程

我们在地球生存,离不开空气中的氧气。其实在地球45亿年漫长的历史中,前一半的地质纪录显示空气中是没有氧的。24亿年前的一次“大氧化事件”之后,空气中的氧含量才突然提升到今日的水平,才有生物的存在、繁荣和演进。但长久以来,我们认为地球有个铁核,表示内部极度缺氧。大氧化事件不可能从内部取得来源。氧是如何产生的?一直是科学界未解的难题。

北京高压科学研究中心毛河光院士领导的团队,发现在地球1800千米之下的深处极端高温高压环境下,能造成含氧极高的过氧化铁FeO₂。地面上司空见惯的沼铁矿FeOOH(也就是铁锈),到了深部就会变成过氧化铁,并产生氢。过氧化铁富集在地幔和地核的边界,能解释核幔边界观察到的一些地震波异常现象。其含氧的突然释放,也可能造成大氧化事件。这一研究成果于2016年6月9日发表于

《自然》杂志[®]。

研究组利用上海同步辐射光源 BL15U1(硬 X 射线微聚焦)线站和美国 APS 光源的线站,观察到赤铁矿与氧反应形成稳定的二价铁氧化物过氧化铁 FeO_2 , 在 92GPa, 2050K 下, 沼铁矿 FeOOH 分解产生 FeO_2 并释放氢气。当沼铁矿随板块运动俯冲进入 1800 千米的深下地幔, 将形成高密度过氧化铁沉到核幔边界, 并释放氢, 向上迁移。板块运动不断的提供沼铁矿, 使得下地幔形成巨大的氧库同时维持氢循环。在核幔边界 D" 层探测到的地震异常信号, 可能与大量的 FeO_2 层有关; 而在板块运动或喷发中 FeO_2 矿物分解将释放氧气。毛河光院士指出: 这个发现表明地幔可能有更丰富的氧库存, 而沼铁矿的分解又将氢循环联系起来, 地球内部水循环提供了氧循环的路径; 24 亿年前氧含量的急剧提高这一地质事件的原因可能是 FeO_2 层氧库向大气中释放形成; 需开展关于过氧化铁物理、化学、矿物学性质的研究, 进一步验证以上推断。

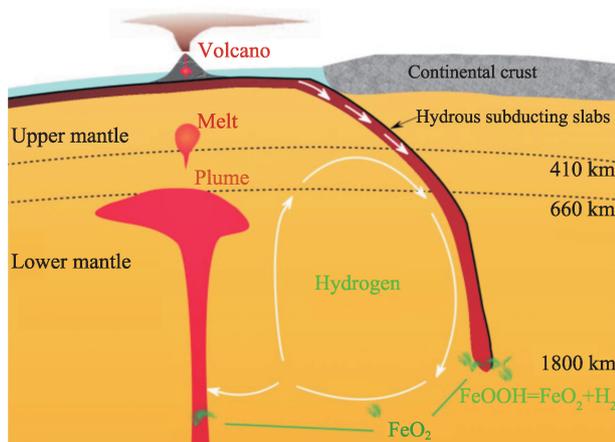


图6 地球内部的氢-氧元素循环

2. 土壤之氧化铁还原溶解对 As(V) 固定的影响

自然环境中 As 多以 As(V) 化合物存在, 其存在形态主要受环境 pH 和 Eh 的控制, 大量研究表明淹水厌氧条件可以促使污染土壤中 As 的释放, 但当外源 As(V) 进入处于还原状态的土壤时, 其环境化学行为会如何改变呢? 土壤氧化铁含量是影

响 As(V) 吸附量的重要因素, 长期淹水厌氧培养土壤氧化铁还原溶解, 氧化铁形态变化对 As(V) 的吸附固定与转化机制的影响如何, 目前还鲜有文献报道, 中国科学院南京土壤研究所周东美课题组通过室内培养实验研究了 As(V) 在三种不同氧化还原电位的土壤上吸附固定行为, 发现 As(V) 在强还原土壤中的固定能力最强, 课题组利用同步辐射的吸收谱及微区荧光等技术, 从微观角度揭示 As(V) 在不同氧化还原电位土壤中的固定与形态转化机制。

微束 X 射线荧光技术 (μ -XRF) 具备原位分析样品中元素组分、化学特性、物质结构及其二维、三维分布的能力, 可以更加形象直观的揭示目标元素在复杂体系的分布状态, 而 μ -XANES 可以揭示复杂体系中元素在某一具体位置的存在形态。周东美课题组利用该技术分析了 As 在土壤上的分布状况和存在形态。通过 X 射线荧光 (μ -XRF) 分析了 As、Fe 和 Mn 元素在红壤中的空间分布, 图 7 中颜色可以反映元素的相对含量, 越红代表含量越高, 越紫代表含量越低, 土壤中的 As、Fe 和 Mn 空间分布不均匀。为了得到不同元素空间分布的相关性数据, 对采集到的同一点上每种元素的荧光值作线性相关图。土壤中 As 元素分布和 Fe 元素的分布有很强的相关性, As 主要吸附固定在氧化铁表面。

课题组进一步基于微区 XANES 分析了土壤中 As 的形态, 分析结果表明淹水厌氧土壤固定的 As 以 As(V) 存在, 78.1% 的 As 吸附固定在赤铁矿表面, 此外有 11.2% 和 10.7% 的 As 是以 As-Fe 沉淀形式固定在土壤表面, 该研究成果发表在国际权威期刊 *Journal of Hazardous Materials*[®]。

3. 放射性核素的还原固定机制研究

随着核能的快速发展, 大量放射性核素被释放到地表水和地下水中, 对环境造成了极大的污染, 因此有效去除水体中的放射性核素, 已经得到越来越多地关注。零价铁具有原料廉价易得、操作简单、二次污染少等优点, 用零价铁将流动性强、毒性大的高价态 U(VI), Re(VII), Se(IV)/(VI), Tc(VII) 还原固定为流动性小, 毒性低的低价态 U(IV), Re

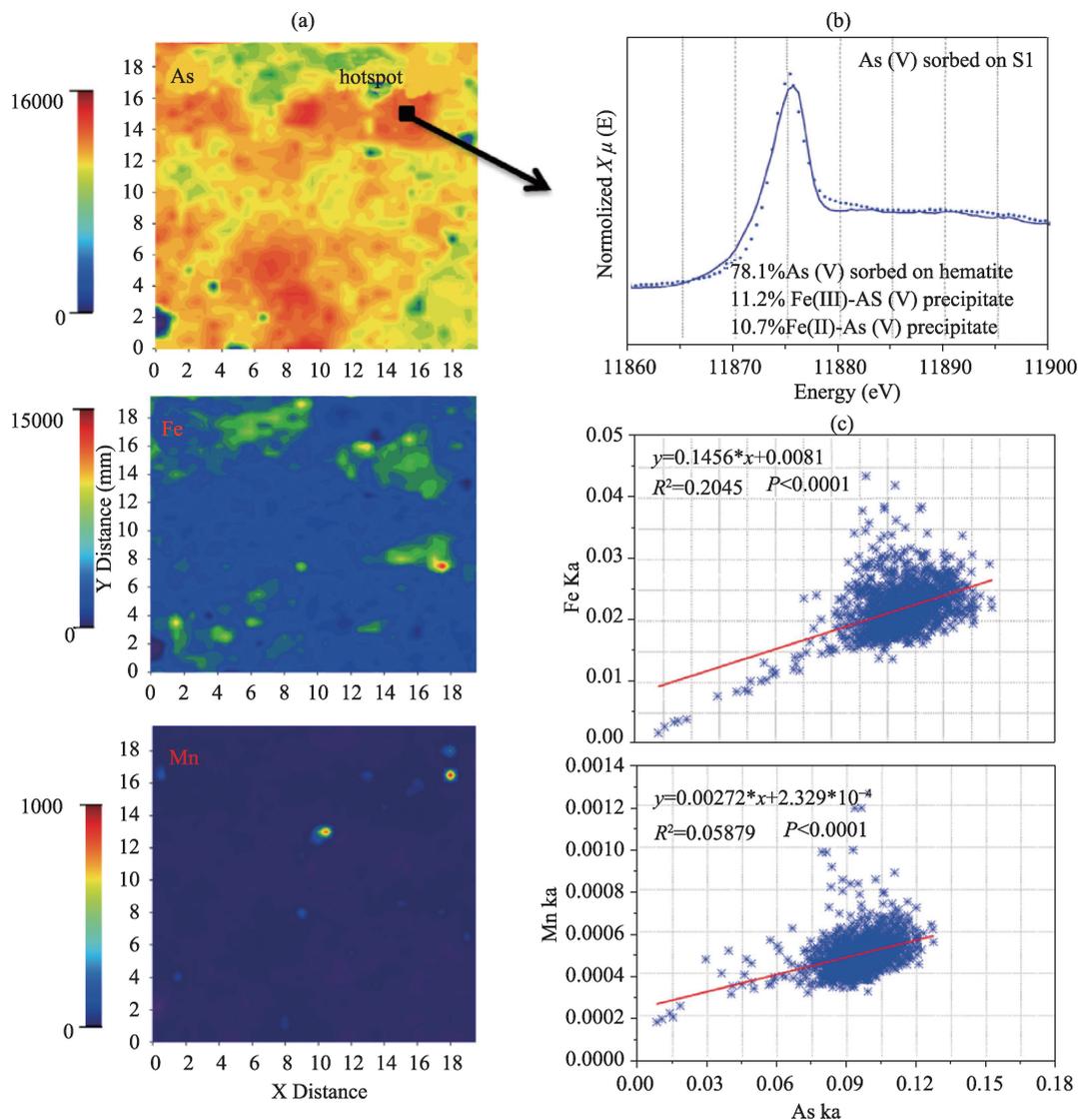


图7 As在红壤中固定分子机制研究(a)As、Fe和Mn在土壤表面分布;(b)hotspot点As(V)的micro-XANES图;(c)土壤中As和Fe、Mn荧光相关性分析

(IV), Se(0)/(-II), Tc(IV)等难溶性物质,是放射性废水处理的一个重要方法。由于零价铁和污染物之间是个表面反应,所以采用比表面积更大的纳米铁,可以明显提高与放射性核素的反应活性。但纳米铁易团聚、易氧化,影响了它与放射性核素的反应能力及使用寿命。

上海光源用户、绍兴文理学院盛国栋博士等研究人员为了克服纳米铁的这些缺陷,根据待处理放射性核素的性质,将碳纳米管、粘土矿物等材料通过合适修饰得到表面zeta电位各异的改性材料作为纳米铁的载体,制备出各种纳米铁复合材料,用

于处理不同类型的放射性核素。用中性环境中带正电的水滑石、羟基铝柱撑膨润土协同纳米铁处理荷负电的Se(IV)/Se(VI)、Cr(VI)、Re(VII)、Tc(VII)等物质;用中性环境中带负电的硅藻土、钠基膨润土协同纳米铁处理荷正电的放射性核素 UO_2^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 。发现负载纳米铁去除放射性核素的能力与相应载体对放射性核素的吸附性能成正相关。此外,在纳米铁去除放射性核素的反应体系中,载体的存在可以明显提高纳米铁对放射性核素的去除效率,有助于提高纳米铁的反应活性并延长其使用寿命。

为了深入研究各种载体对纳米铁去除放射性核素的强化效应和协同作用机制, 研究组运用同步辐射 XAFS 技术研究了反应的微界面作用机制。通过对 EXAFS 谱的拟合分析, 研究了放射性核素在反应前后的赋存形态、配位环境变化, 进而从微观上揭示界面反应规律。研究发现载体协同纳米铁可以将以毒性大、易溶于水且迁移性强的低价态 Re(VII) , U(VI) 和 Se(IV)/Se(VI) 几乎完全转化为毒性小的低价态 Re(IV) , U(IV) 和 Se(0)/Se(-II) 沉淀物质(图 8~10)。另外, 盛国栋等利用穆斯堡尔谱研究发现反应中生成的 Fe(II) 可以吸附在铁的腐蚀产物及载体上, 与游离态 Fe(II) 相比, 其还原电位更低, 还原活性更高, 可以进一步促进对 Re(VII) , U(VI) 和 Se(IV)/Se(VI) 等放射性核素的还原转化。此外, 载体的存在可使铁表面的腐蚀产物部分地转移到载体上, 从而有助于提高纳米铁与放射性核素的反应活性和寿命。通过运用这些先进的光谱表征技术, 深入地揭示了改性粘土等在纳米铁去除放射性核素中的强化作用和载体效应。

三、上海光源在生物医药化学中的应用实例

1. 纳米银的生物吸收与转化

纳米银生物安全性和潜在毒性效应是纳米毒理学研究的前沿科学问题。纳米银的生物吸收和赋存形态决定其生物毒性, 但是纳米银能否以颗粒态进入生物细胞仍存在争议, 纳米银在细胞内发生怎样的形态转化仍不清楚。细胞内纳米银颗粒准确定位以及原位形态表征是当前研究中面临的难题, 现有分析技术在空间分辨率、灵敏度以及对颗粒性质鉴定等存在局限性, 特别是利用单一技术手段获得的信息有限, 无法充分肯定或排除纳米银颗粒细胞吸收的可能性。因此非常有必要联合应用多种高分辨分析技术以阐述纳米银颗粒的生物吸收与转化。

基于同步辐射先进光源发展起来的原位形态分析技术近年来已开始应用于环境介质中纳米颗粒环境过程的研究, 然而应用于活体细胞内纳米颗

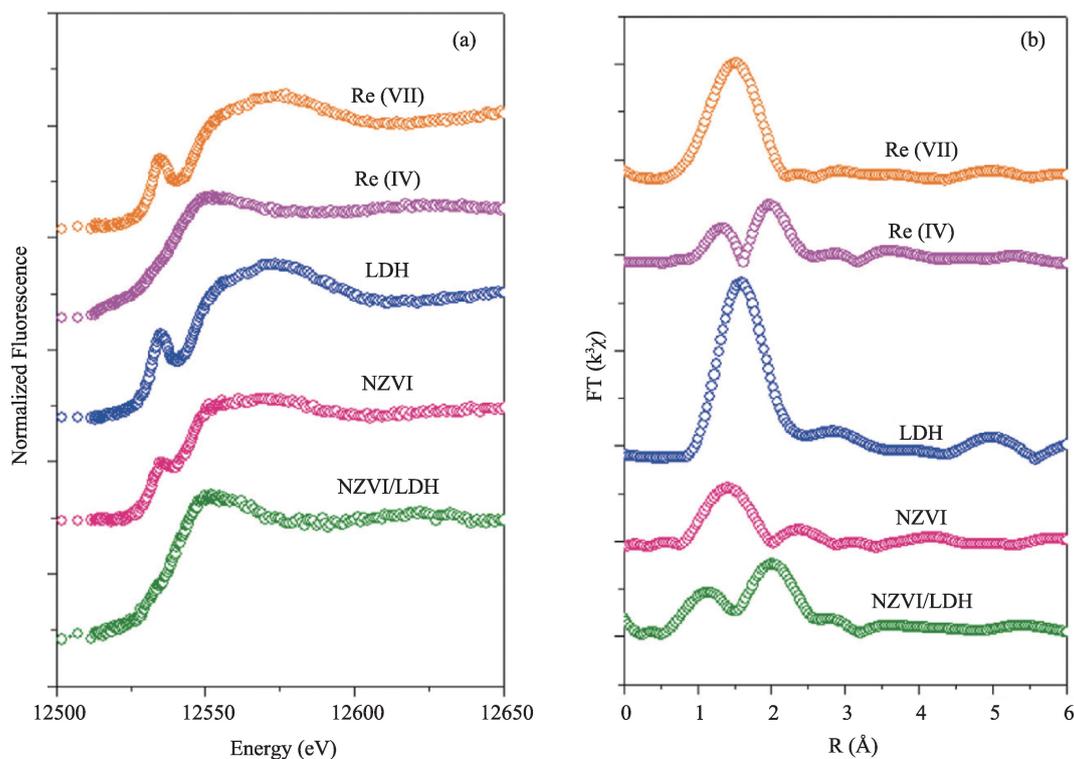


图8 水滑石/纳米铁处理 Re(VII) 反应产物的 XANES 谱(a)和 EXAFS 谱(b)^⑧

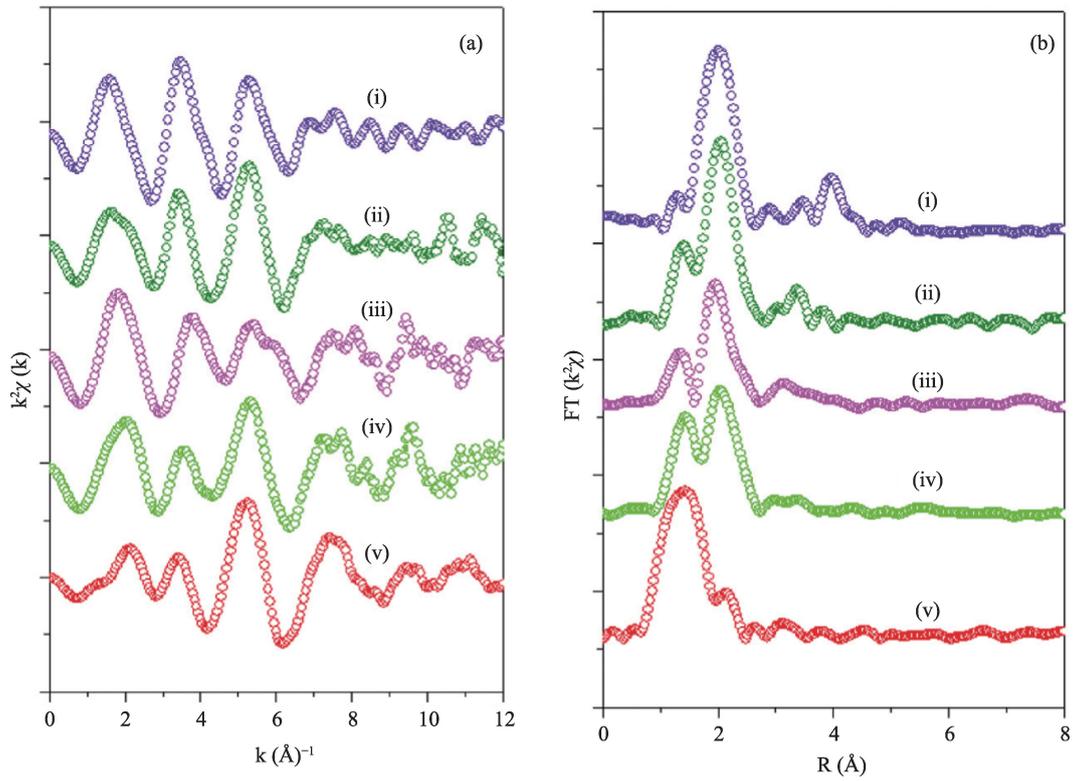


图9 硅藻土/纳米铁处理U(VI)的EXAFS光谱表征结果[®]

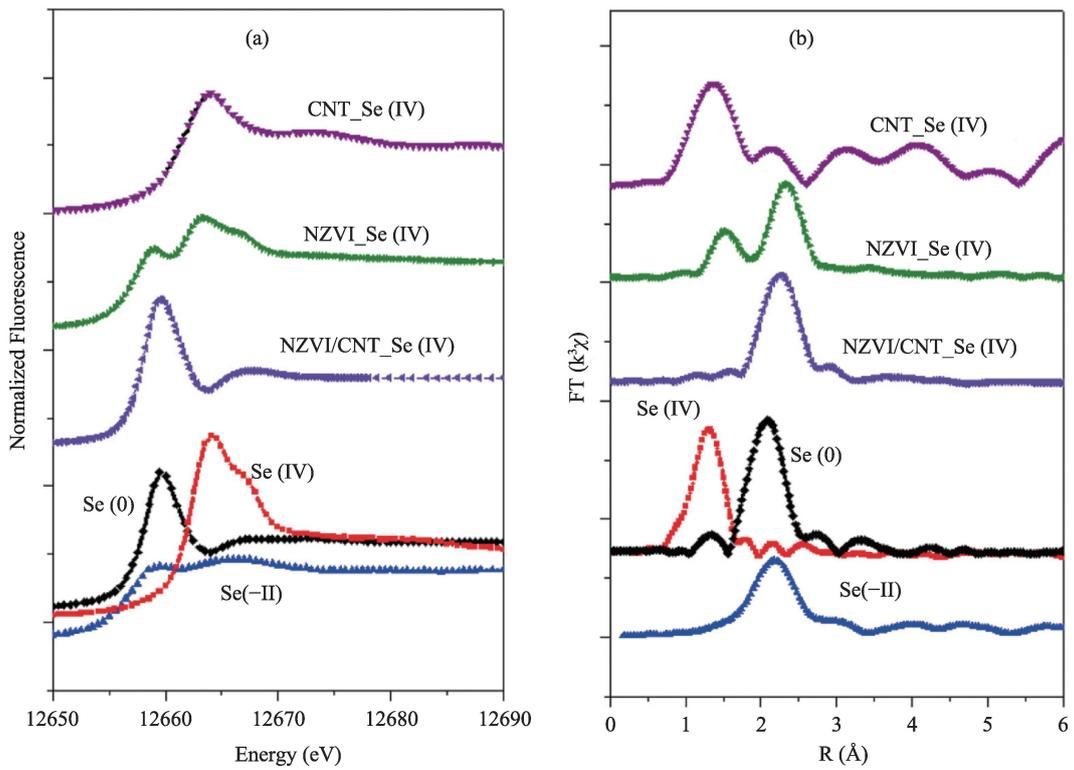


图10 碳纳米管/纳米铁处理Se(IV)反应产物的XANES谱(a)和EXAFS谱(b)[®]

粒生物过程的原位研究还鲜有报道。中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室张淑贞课题组围绕上述关键科学问题,创新性地将X射线吸收光谱分析与高角暗场扫描透射电镜和纳米级二次离子质谱技术结合,阐述了纳米银进入衣藻细胞的途径及其在胞内的转化与区室化机制^①。纳米银以颗粒方式穿过衣藻细胞壁进入壁膜间隙,并以溶解释放出银离子的方式进入细胞质,然后发生区室化隔离,最终转化为硫化银和银-巯基络合物。

该研究中纳米级二次离子质谱和高角暗场扫描透射电镜可以获得细胞内银分布位置和物理形貌结构等信息,但无法确定其化学形态。课题组在上海光源BL14W1线站获得了Ag元素K边的X射线吸收谱精细解构,高质量的实验数据实现了衣藻细胞内Ag原子周围配位环境的精确解析,研究结果充分证明进入衣藻细胞的纳米银转化为 β -Ag₂S晶体和无定型态银-巯基络合物,为纳米银的生物转化提供了重要的实验证据。此工作阐明了纳米银进入衣藻细胞的途径和胞内生物转化行为,为评价纳米银的生物安全性提供了重要的实验证据,同时也为纳米颗粒与细胞或生物大分子相互作用的研究提供了有意义的技术参考。

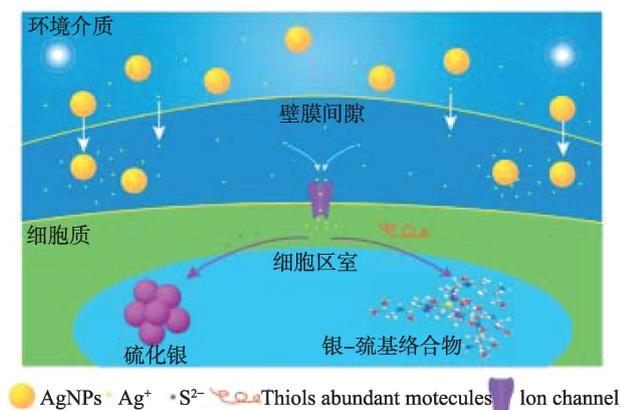


图11 莱茵衣藻对纳米银的生物吸收和形态转化

2. POM 团簇环境自适应行为及其抗肿瘤应用

基于近红外激光的光热转化技术,由于其治疗

周期短、疗效显著以及毒副作用小的特点,成为了一种极具临床前景的恶性肿瘤治疗手段。光热治疗的高效实施本质上取决于所使用的光热制剂,而传统光热材料通过静脉注射给药后,在生物体内循环缺乏特异性,难以在肿瘤目标区实现高浓度富集。进一步的激光照射无法保证高精度的瘤区覆盖,造成不可避免的正常组织光热损伤,这个致命缺陷也从根本上限制了光热肿瘤消融技术向临床的转化。理论上,良好的体循环和有效的滞留效应是提高材料在瘤区富集量的关键,但这两者不可得兼:分子基的光热剂有利于长效体循环,但难以保证在瘤区的有效滞留;而纳米级的光热剂性质却恰恰相反,虽然能够通过实体瘤的高通透性和滞留(EPR)效应实现瘤区滞留,但其较大尺寸却无法满足长效体循环。因此,一种能够有效解决上述矛盾并能实现肿瘤高特异性光热治疗的策略仍面临重大挑战,也是亟待解决的科学难题。

针对上述科学问题,中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林课题组开发了一种Keggin结构的Mo基POM团簇光热转化材料,这种特殊的团簇分子可在肿瘤微酸性条件下自组装为纳米级团聚体,有机结合了小分子和纳米尺度材料各自优势,在保证长效体循环的同时兼具高效EPR效应,实现其在肿瘤内的高效富集。更为重要地,这种POM团簇可根据周围环境自我调节光热效率,能在肿瘤微环境的还原氛围中特异性激活为高效光热剂,而在正常组织中将保持无光热性质的氧化态,保证了对肿瘤高效热疗的同时最大程度地保护周围正常组织,实现了对恶性肿瘤的高特异性治疗^②。

研究人员利用上海光源EXAFS表征,从微观层面揭示了POM团簇的酸激活自组装行为及还原增强光热转化效应的理化机制。从图12中可以看到,POM团簇随着pH降低而发生自组装而长大,在pH从7.4降低到4.5过程中,其尺寸由最初的1 nm团簇状态逐步转变为数十纳米的囊泡结构,最终演化为数百纳米的无规则聚集体。进一步地,课题组获取了分散于不同pH值溶液的POM团簇中Mo元

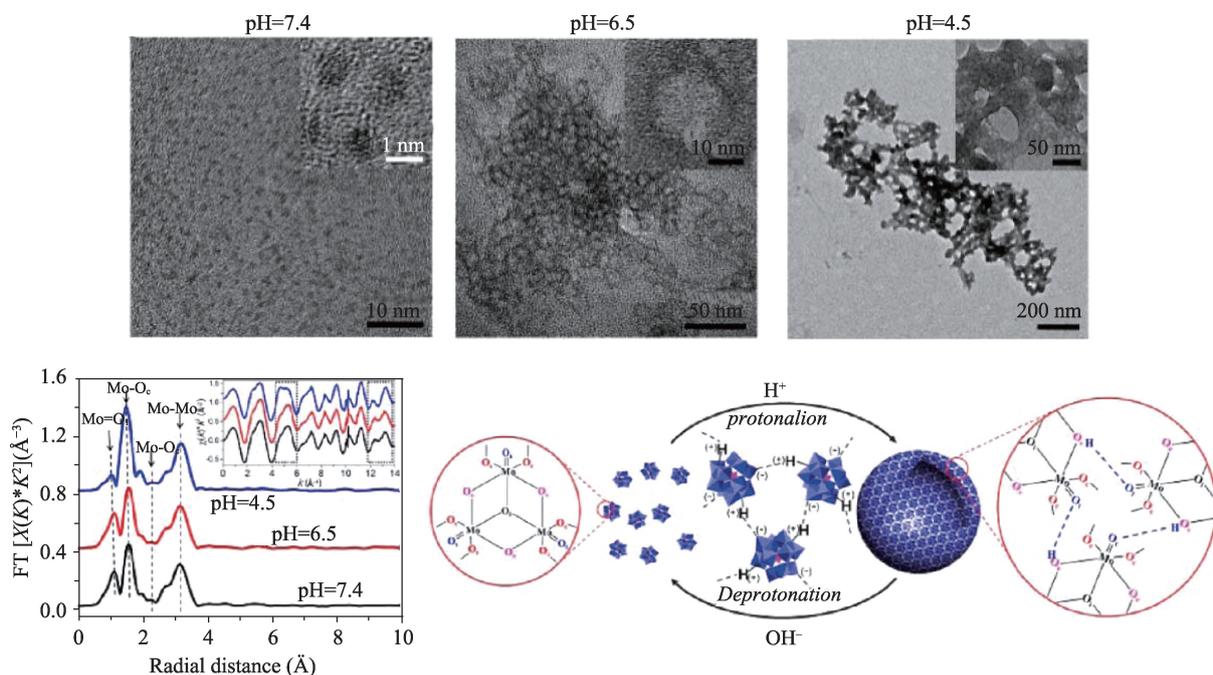


图12 POM团簇酸激活自组装机理的TEM和EXAFS表征

素K边X射线吸收谱精细解构,Mo的径向分布函数解析表明:在该过程中,随着环境酸性的提高,团簇分子内的端氧将发生迅速质子化,形成的羟基氢将进一步与桥连氧发生氢键缔合作用,最终导致数个邻近POM分子间发生酸激活的自组装现象。数据分析表明,随着环境还原性的增加,POM团簇将发生多电子还原,Mo的径向分布函数分析表明在该过程中Mo与桥联氧间距显著变短,导致分子HOMO-LUMO能隙的变窄,相应增强了溶液的近红外吸收,最终强化了电子弛豫引起的光热转化效应。

3. 醇脱氢酶立体选择性识别双芳基酮底物的机制

光学纯的双芳基醇是一类重要的手性砌块化合物,可通过不对称还原其酮底物而获得。双芳基酮化合物具有两个大位阻的芳基侧链,通常被称为“难还原”酮类。江南大学倪晔教授团队采用“极性扫描”策略(polarity scanning)获得立体选择性显著提高和反转的醇脱氢酶突变株,并通过蛋白质晶体结构解析和分子动力学模拟,提出了醇脱氢酶KpADH在立体选择性识别并催化双芳基酮底物时

的“极性门”机制^⑨。

针对底物具有两个大位阻芳环的特点,提出了“极性扫描”策略(polarity scanning),分别使用天冬酰胺Asn和缬氨酸Val作为极性和非极性筛子,获得立体选择性显著提高的突变株Mu-R2(99.2% ee, R)和立体选择性翻转的突变株Mu-S5(97.8% ee, S)。为研究酶催化的立体选择性识别机制,对野生型KpADH及两个突变体进行蛋白质结晶和晶体结构解析。根据醇脱氢酶的反应机制及过渡态分析,选择距离参数 d (O14CPMK-H9Y164) ≤ 3.4 Å 和 d (C7CPMK-H4NPH) ≤ 4.5 Å 衡量突变体与底物可否形成预反应状态,结果表明Mu-R2-CPMKProR及Mu-S5-CPMKProS更易达到预反应状态。约束条件下的动力学模拟结果显示,对于突变体Mu-S5,其底物结合口袋入口处突变位点N136, V161, C237和G214的 α -碳原子可形成类平面的“极性门”。由于底物潜手性碳两侧氯苯环和吡啶环的带电差异,在催化过程中底物的方向在其穿过“极性门”时即被决定。对于野生型KpADH,类似的平面被周围芳香族氨基酸残基的侧链阻挡,从而使底物在接近催化中心时无法保持单一方向。

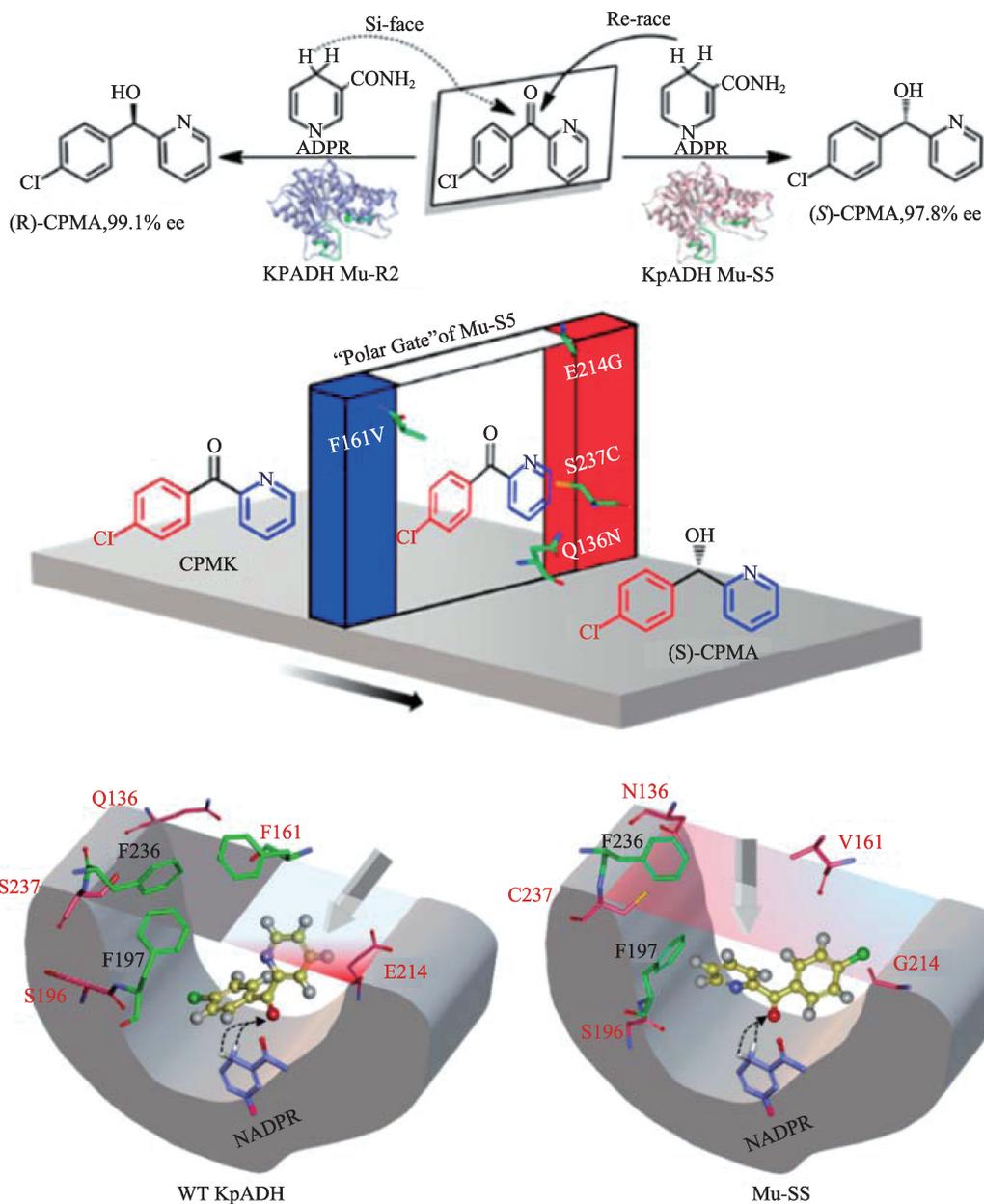


图13 醇脱氢酶KpADH立体选择性还原双芳基酮底物的催化机制示意图

四、上海光源在材料化学中的应用实例

1. 稀土材料的上转换发光特性的化学调控

上转换发光是一种可以将长波长的近红外光转换为短波长的紫外光、可见光和近红外光的发光过程。稀土离子的4f电子组态具有丰富的能级结构,是一类优异的上转换发光中心。相比于量子

点、有机染料等传统光学标记物,稀土上转换发光纳米颗粒由于具有优异的光学稳定性、大的反斯托克斯位移、窄带发射、良好的生物安全性、以及低荧光背景等优势,在生物成像、医学诊疗、药物运输等诸多领域受到研究者的广泛关注。高效调控稀土离子的上转换发光颜色对多色成像、多通道检测等技术具有重要意义。然而,已有的研究所报道的方法(如多种稀土离子共掺、能量共振转移)均是建立在牺牲总发光强度的基础上实现的。因此,在保证

总发光强度的同时,高效调控稀土离子的上转换发光颜色是一个非常重要且具有挑战性的问题。北京大学化学与分子工程学院严纯华课题组利用上海光源XAFS技术获得了一系列不同稀土氟化物纳米颗粒中稀土离子的局域结构,首次阐明了稀土离子局域结构与上转换发光选择性的关联,为调控稀土离子上转换发光颜色提供了一种新的方法^⑨。

对于不同组成的 $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}:\text{Yb},\text{Er}$ ($x = 0.5 \sim 1$) 纳米颗粒,其上转换发光颜色具有非常明显的差异。随着 x 的减小, Er^{3+} 产生的绿色发射光与红色发射光的比值逐渐减小,发光颜色呈现出从黄色向红色转变。与此同时,总发光强度得到增强,最大增强倍数为9左右。X射线衍射(XRD)表明纳米颗粒均为立方相结构,不能反映出稀土离子的局域结构差异。为此,我们对纳米颗粒中的稀土离子(Y^{3+} , Yb^{3+} 和 Er^{3+})进行了XAFS的测试,获得了稀土离子的局域结构信息。结果表明,随着 $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}:\text{Yb},\text{Er}$ 中 x 的减小,稀土离子在第一配位壳层(RE-F)的键长并未发生明显变化,但是配位数表现出逐渐减小的趋势,表明空位的产生。结合稀土发光中心 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 的能量传递模型,可以推断出稀土离子局域结构与上转换发光行为的关联:随着 x 的减小,空位逐渐出现,利于 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 的交叉弛豫过程,从而使得 Er^{3+} 的绿色发光减弱,红色发光增强。该方法同样适用于 $\text{Na}_x\text{GdF}_{3+x}:\text{Yb},\text{Er}$ 和 $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}:\text{Yb},\text{Tm}$ 发光颜

色的调控,具有一定普适性。该工作为稀土纳米颗粒的上转换发光跃迁选择性的调控提供了一种新的普适的方法,对于理解上转换能量传递过程与局域结构的关系具有重要意义。除此之外,该工作开发出接近于纯红色上转换发光的稀土纳米颗粒。由于红色发射光相比于绿色发射光受到生物组织的散射作用较小,因而可实现更加显著的组织穿透深度。该工作得到的红色发光纳米颗粒的量子产率为1.4%,可实现约1.2 cm的组织穿透深度,为绿色发光纳米晶的两倍左右。

2. 钙钛矿氧化物的电子态调控

固体材料的物理化学性质由其电子态决定,电子态往往随化学反应、表界面、外场等作用而改变,因此可以用化学手段调控电子态,创制性能新颖的固体。具有钙钛矿结构的过渡金属氧化物(ABO_3)因为其组分结构的丰富可调变性、热力学稳定性和丰富的物理化学性质包括负热膨胀、高温超导、庞磁电阻、电荷有序、铁电性、多铁性、光电效应、固体氧化物燃料电池、空气电池、汽车尾气净化等而被广泛研究。吉林大学冯守华院士课题组的系列工作,探索了钙钛矿氧化物电子态与其性能的关系,揭示电子态化学调控规律,为固体化学手段调控物质性能提供指导思路,进而将有效提高材料效率,为能源利用、环境治理和器件研发等做出基础性贡献。

冯守华课题组通过固体拓扑化学法和液体拓

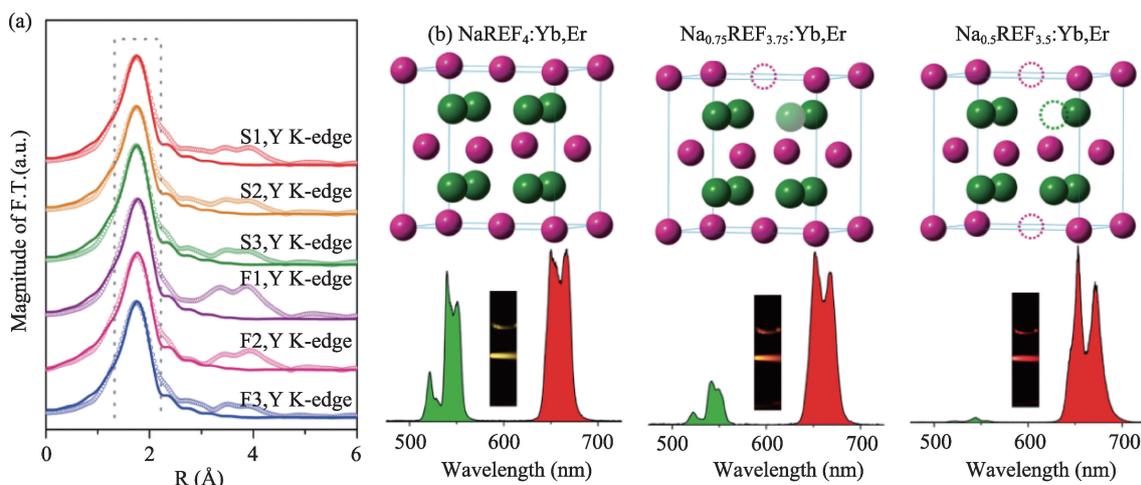


图14 纳米材料 $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}:\text{Yb},\text{Er}$ 中Y元素K吸收边的EXAFS谱,及该材料中局域结构与上转换发光选择性的关联图

扑化学法成功调控出了富含氧缺陷的钙钛矿 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 材料,并通过 XANES 及 EXAFS 拟合等分析方法,发现了氧缺陷的引入增加了更多的八面体畸变,进而增加了其一氧化碳氧化反应的催化活性。该工作对于在原子尺度上理解钙钛矿中富含氧缺陷对八面体畸变影响具有重要的指导意义 (*Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 1093-1100, *Sci. Bull.*, 2017, 62, 658-664)。随后通过调节钙钛矿 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_3$ 材料表面 Co^{4+} 和 O^{2-} 之间的电荷转移成功激活了表面晶格氧,并获得了活泼稳定的过氧物种,这有效降低氧气分子的活化能垒并极大地提高了 CO 氧化活性,打破了无贵金属钙钛矿氧化物材料在 100 度完

全催化一氧化碳的限制^⑧。通过 XAFS 数据分析,他们发现钙钛矿中共楞钴氧八面体的出现是形成过氧物种的关键,该工作发展了从微观上对活泼的过氧物种的形成机制的新认知。

钙钛矿氧化物表面电子态在能源化学领域中扮演着至关重要的角色,由于其表面 A 位阳离子富集且通常暴露低能晶面,这严重制约了它的实际催化活性。针对以上问题,该团队通过熔融盐方法成功制备了带有 (111) 高能晶面的钙钛矿氧化物 LaCoO_3 , XANES 和 EXAFS 结果显示出高能晶面的 $\text{LaCoO}_3(111)$ 中 Co-O 的键长明显长于带有 (110) 和 (100) 晶面的 LaCoO_3 , 这证实出表面原子排布对 Co-

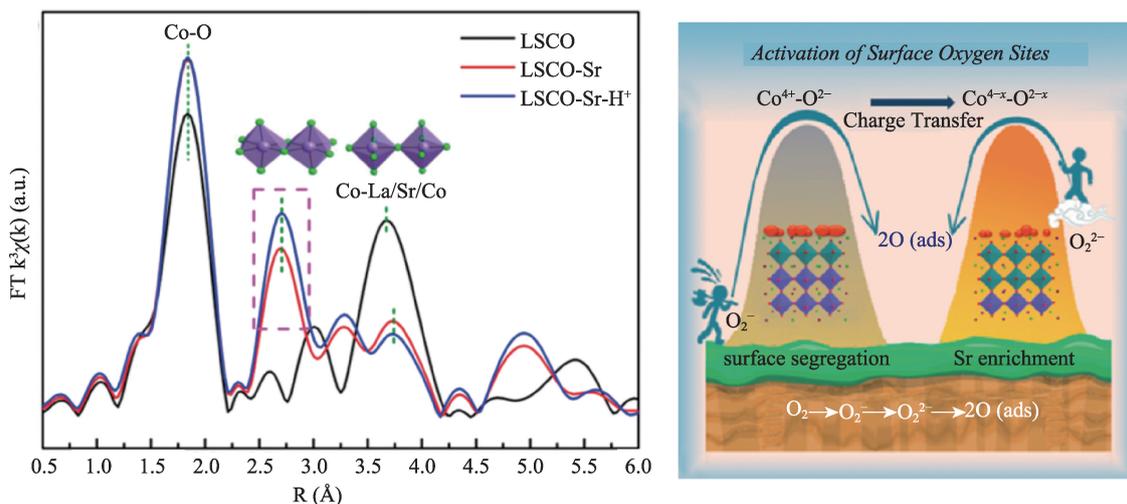


图 15 不同表面电子结构的钙钛矿催化剂的 EXAFS 谱图和表面氧物种的活化机理^⑧

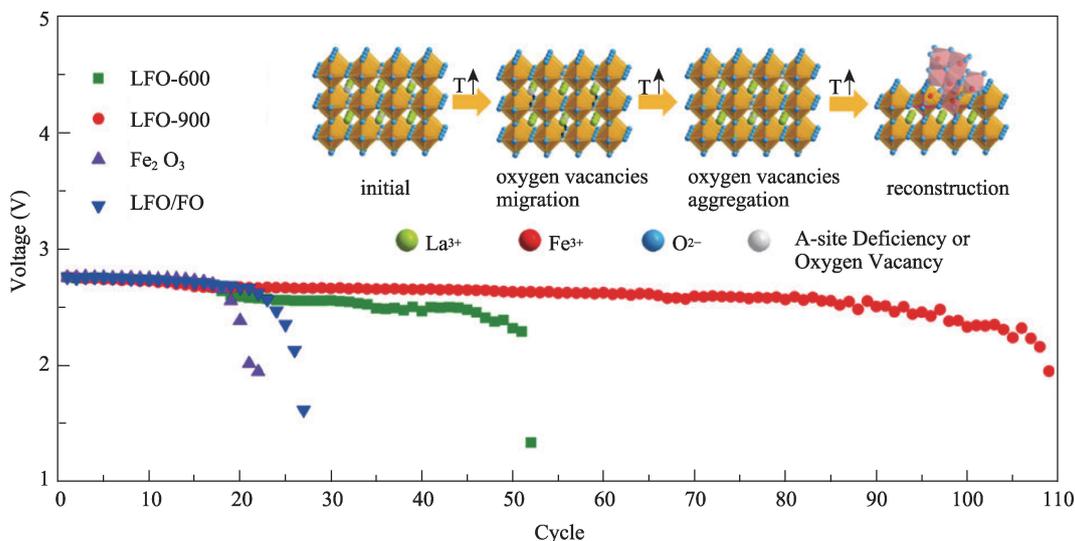


图 16 钙钛矿 $\text{La}_{0.85}\text{FeO}_{3-x}$ 中空位迁移形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 LaFeO_{3-x} 的相互作用促进锂空气电池性能的提升^⑨

O键的杂化和钴氧八面体畸变有重要影响(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 28219-28231)。该团队利用XAFS测试手段也进一步澄清了钙钛矿中B-O键杂化,BO八面体畸变等对ORR性能的重要作用(*Small*, 2018, 1803513),进一步通过一步法成功制备了B位阳离子隔离($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的钙钛矿 $\text{La}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$,结合X射线吸收近边谱和扩展X射线吸收精细结构谱可知,样品中Fe的价态没有明显变化,但它含有较长的Fe-O键,这说明 LaFeO_{3-x} 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间存在相互作用,并引起了结构畸变。这种相互作用促进了锂空气电池反应过程中氧气的吸附,从而增强了电池的容量,同时大幅度提高了电池的循环性能²⁰。

3. 有机热电材料结构与性能调控

众所周知,随着人类社会的进步,能源和环境问题日益成为人类可持续发展所必须解决的两个最为迫切的问题,人类社会要实现可持续发展,必须要寻求可再生的替代能源。热电转换材料是一类利用半导体材料的塞贝克效应和帕尔贴效应,实现热能和电能直接相互转换的材料,热电材料在利用废热发电和电制冷方面有着巨大的应用潜力。当前,废热发电所利用的多是温度低于 250°C 的低品质热源。虽然无机热电材料经过多年研究,高性能材料种类很多,但在此低温区域性能较高的主要是基于 Bi_2Te_3 的材料。因此,要实现废热发电的广泛应用,仍需寻找在此温区具有高热电性质,同时来源更广泛、廉价的材料。正是基于此考虑,近年来有机热电材料因其来源广泛、易大量合成、成本低、可溶液加工等特点渐渐引起学术界的注意。相比于无机热电材料,有机热电材料更适合应用于便携式电源、可穿戴电子器件和传感器等的制备,通过体温和环境之间的温度梯度而产生电能,成为可以自行供电的电子设备。但是,受现有材料的性能制约,有机热电材料走向实际应用还需要不断的探索。

近十几年来,有机热电材料的研究方兴未艾,尤其是最近几年针对有机热电材料的研究异军突起、成果显著,就材料的品质因子而言已经接近室

温下无机热电材料的水平。有机热电以有机电子学的蓬勃发展为依托,后者从化学合成、测试、表征到器件加工都为有机热电器件的加工提供了强有力的支撑。考虑到有机材料的原料来源丰富、结构易于剪裁和调控,因此,有机功能分子有望成为轻便、柔性、廉价、高效的热电材料。深入理解分子材料中的结构与热电性能之间的构效关系,将有效的推进高性能有机热电材料的研究,最终实现有机热电器件的广泛应用。当其付诸生产应用,人们的日常生活也将为之改变。总之,有机热电材料及其器件应用的研究是亟待解决、充满机遇的前沿领域。

中科院化学所朱道本课题组与合作者紧紧围绕以上关键科学问题,提出设想,是否可以通过找到一种类似于高性能无机热电材料的窄带隙简并半导体导电聚合物,从而实现同时具有高的电导率和高Seebeck系数。基于这一设想,课题组前期对这一类聚合物的热电性能进行了研究,发现基于乙烯四硫醇镍的配位聚合物 $\text{poly}[\text{Kx}(\text{Ni-ett})]$ 在440 K,其ZT值可达0.2,是当时性质最高的N型热电材料,并基于其构筑了完全基于有机材料的热电器件,展现了在热电转换方面的应用潜能。但是该类材料的难溶性严重影响了其后续的加工应用。为解决这一问题,该联合小组通过电化学沉积成膜的方法,一步成膜,成功制备了柔性 $\text{poly}(\text{Ni-ett})$ 薄膜材料²¹。相比之前报道的 $\text{poly}[\text{Kx}(\text{Ni-ett})]$ 粉末材料,选区电子衍射和电子衍射数据表明 $\text{poly}(\text{Ni-ett})$ 薄膜结构有序性明显提高,使其电导率相比之前的结果提高了4~6倍,室温下电导率最高可达 400 S/cm ;同时,Seebeck系数并未发生明显的变化,致使对应的功率因子最高可达 $453\text{ }\mu\text{W/mK}^2$,结合自加热 3ω

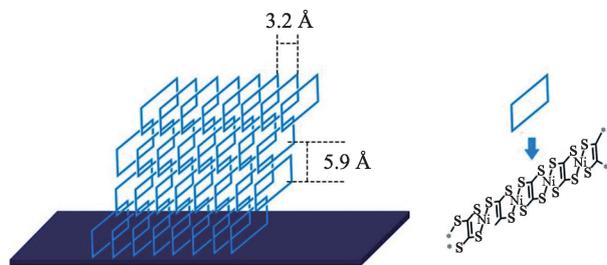


图17 Poly(Ni-ett)薄膜中聚合物链的堆积方式示意图

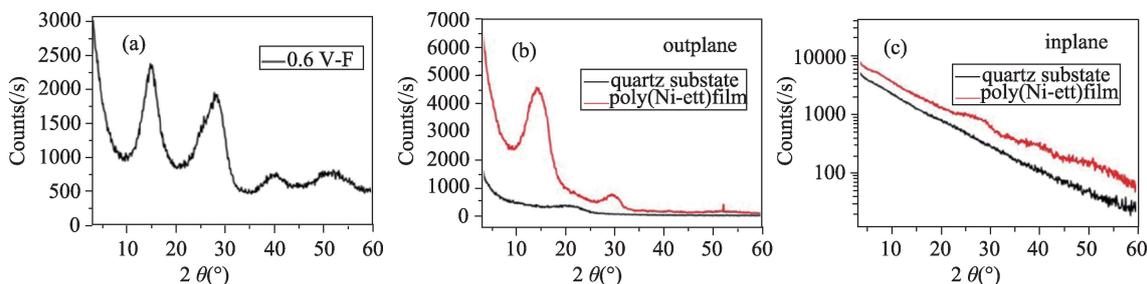


图18 poly(Ni-ett)薄膜研磨成粉末后所得粉末XRD谱图(a),及poly(Ni-ett)薄膜面外(b)与面内(c)的GIXRD谱图

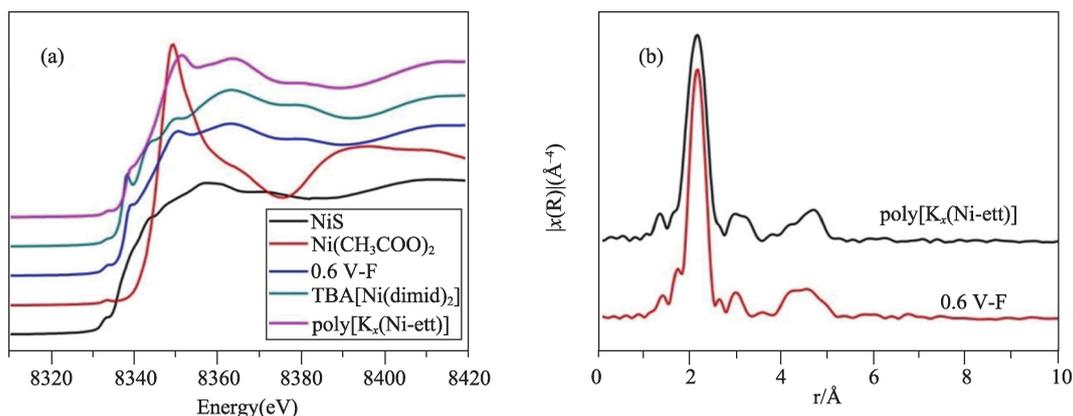


图19 (a)poly(Ni-ett)薄膜(0.6 V-F)与参比样品的XANES谱;(b)poly(Ni-ett)薄膜与对应粉末样品的径向空间EXAFS谱

方法测得的薄膜面向热导率0.4~0.5 W/mK,成功测得其水平方向室温热电优值为 0.30 ± 0.03 ,是目前N型有机热电材料的最高值。

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑,尤其是利用GIXRD和XAFS表征了聚合物链的堆积方式以及聚合物链中心Ni原子的周围配位环境,为精确了解聚合物链的结构信息提供了重要的实验证据。

参考文献

- ① Guo, X. G.; Fang, G. Z.; Li, G. *et al.* Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen[J]. Science, 2014, 344: 616-619.
- ② Lin, L. L.; Zhou, W.; Gao, R. *et al.* Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts[J]. Nature, 2017, 544: 80-83.
- ③ Luo, M. C.; Zhao, Z. L.; Zhang, Y. L. *et al.* PdMo bimetallic for oxygen reduction catalysis[J]. Nature, 2019, 574(7776): 81-85.
- ④ Qiao, B. T.; Wang, A. Q.; Yang, X. F. *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt/FeO_x[J]. Nat.Chem.,2011,3(8): 634-641.

- ⑤ Yang, X. F.; Wang, A. Q.; Qiao, B. T. *et al.* Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis[J]. Acc.Chem.Res., 2013, 46(8): 1740-1748.
- ⑥ Lin, J.; Wang, A. Q.; Qiao, B. T. *et al.* Structural Insight into Enantioselective Inversion of an Alcohol Remarkable performance of Ir/FeO_x single-atom catalyst in water gas shift reaction [J]. J. Am. Chem. Soc.,2013,135(41): 15314-15317.
- ⑦ Wei, H. S.; Liu, X. Y.; Wang, A. Q. *et al.* FeO_x-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes [J]. Nat.Comm., 2014, 5: 5634.
- ⑧ Pei, G. X.; Liu, X. Y.; Wang, A. Q. *et al.* Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene [J]. ACS Catal., 2015, 5(6): 3717-3725.
- ⑨ Liang, R.; Li, T. B.; Matsumura, D. *et al.* Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to RhCl(PPh₃)₃ [J]. Angew. Chem. Int.Ed., 2016, 55: 16054-16058.
- ⑩ Liu, W. G.; Zhang, L. L.; Yan, W. S. *et al.* Single-atom dispersed Co-N-C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes [J]. Chem.Sci., 2016, 7: 5758-5764.
- ⑪ Liu, W. G.; Chen, Y. J.; Qi, H. F. *et al.* A Durable Nickel Single -

- Atom Catalyst for Hydrogenation Reactions and Cellulose Valorization under Harsh Conditions* [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57(24): 7071-7075.
- ⑫ Hu, Q. Y.; Kim, D. Y.; Yang, W. G. *et al.* *FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen - hydrogen cycles* [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 241-244.
- ⑬ Fan, J. X.; Wang, Y. J.; Liu, C. *et al.* *Effect of iron oxide reductive dissolution on the transformation and immobilization of arsenic in soils: New insights from X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy* [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2014, 279: 212-219.
- ⑭ Sheng, G. D.; Tang, Y. N.; Linghu, W. S. *et al.* *Enhanced immobilization of ReO₄⁻ by nanoscale zerovalent iron supported on layered double hydroxide via an advanced XAFS approach: Implications for TeO₄⁻ sequestration* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192: 268-276.
- ⑮ Sheng, G. D.; Yang, P. J.; Tang, Y. N. *et al.* *New insights into the primary roles of diatomite in the enhanced sequestration of UO₂²⁺ by zerovalent iron nanoparticles: An advanced approach utilizing XPS and EXAFS* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 188-197.
- ⑯ Sheng, G. D.; Alsaedi, A.; Shammakh, W. *et al.* *Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation* [J]. *Carbon*, 2016, 99: 123-130.
- ⑰ Wang, S. S.; Lv, J. T.; Ma, J. Y. *et al.* *Cellular Internalization and Intracellular Biotransformation of Silver Nanoparticles in Chlamydomonas Reinhardtii* [J]. *Nanotoxicology*, 2016, 10(8): 1129-1135.
- ⑱ Zhang, C.; Hu, W. B.; Ni, D. L. *et al.* *A Polyoxometalate Cluster Paradigm with Self-Adaptive Electronic Structure for Acidity/Reducibility-Specific Photothermal Conversion* [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 137(26): 8156-8164.
- ⑲ Zhou, J. Y.; Wang, Y.; Xu, G. C. *et al.* *Structural Insight into Enantioselective Inversion of an Alcohol Dehydrogenase Reveals a "Polar Gate" in Stereorecognition of Diaryl Ketones* [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140(39): 265-270.
- ⑳ Dong, H.; Sun, L. D.; Wang, Y. F. *et al.* *Efficient Tailoring of Up-conversion Selectivity by Engineering Local Structure of Lanthanides in Na₂REF_{3+x} Nanocrystals* [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(20): 6569-6576.
- ㉑ Wang, X. Y.; Huang, K. K.; Yuan, L. *et al.* *Activation of Surface Oxygen Sites in a Cobalt-Based Perovskite Model Catalyst for CO Oxidation* [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9: 4146-4154.
- ㉒ Cong, Y. G.; Geng, Z. B.; Sun, Y. *et al.* *Cation Segregation of A-Site Deficiency Perovskite La_{0.85}FeO_{3-δ} Nanoparticles toward High-Performance Cathode Catalysts for Rechargeable Li-O₂ Battery* [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(30): 25465-25472.
- ㉓ Sun, Y. H.; Qiu, L.; Tang, L. P. *et al.* *Flexible n-Type High-Performance Thermoelectric Thin Films of Poly(nickel-ethylenetetra-thiolate) Prepared by an Electrochemical Method* [J]. *Adv. Mater.* 2016, 28: 3351-3358.

科苑快讯

龙鱼透明牙齿内含纳米结构

美国加利福尼亚岸边,距离海面500米的水下生活着一种样貌恐怖的怪物,它长着一个巨大的下巴和一排尖利的牙齿。更诡异的是,这些牙齿竟然是透明的。现在,科学家们认为他们已经知道是什么让它们长成这副吓人的模样。

研究人员从渔网中收集了10条深海龙鱼(闪亮奇巨口鱼, *Aristostomias scintillans*)。他们分析了40颗牙齿,利用详细成像捕捉牙齿的颜色、成分和结构。

与人类的牙齿类似,龙鱼牙齿内部致密的牙本质外面覆盖着一层牙釉质。然而,研究人员发现整个牙釉质中散布着微小的纳米晶体,防止光从牙齿表面反射,利于在深海伪装自己。研究组在《物质》(*Matter*)期刊上做了报告。这些牙齿也比其他食肉动物更细,有助于其散射更少的光而显得透明。

(高凌云编译自2019年6月5日 www.sciencemag.org)