

合肥光源在碳基能源催化 及环境科学中的应用

鲍 骏 宋 礼

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 230029)

催化科学是现代化学工业的核心。在现代化工业行业中,有80%以上的产品是借助催化过程生产的。每种新催化剂和新催化工艺的开发成功,都会引起化工、石油和煤炭等重大工业在内的生产工艺的改革,大幅度降低生产成本,并为改善人们生活质量提供一系列新产品和新材料。催化剂构-效关系和催化反应机理是催化科学的关键核心问题,始终是个极具挑战性的研究课题。催化反应本身是一个动态过程,催化剂与气体反应物分子在原子尺度上相互作用,活性位的原子结构对其催化性能具有决定性作用。原位表征技术可以在催化反应中实时观察活性位结构及分子转化途径,不仅可以连续全面的跟踪反应过程,而且得到的是最真实、可靠的信息,对于研究催化过程的本质至关重要。迄今,研究者已发展了众多表征催化剂的方法,并且还在不断地探索将新的物理-化学效应用于催化剂和催化过程的研究,力求更精确地测定活性位的结构、数量,并向原子-分子层次发展,从时间-空间两个方面提高对催化剂表面所发生过程的分辨能力。同步辐射光源较之常规光源有许多突出优点,例如亮度高、频谱连续、方向性及偏振性好、有脉冲时间结构等,可作空前的高分辨(空间分辨、能量分辨、时间分辨)实验。这些优点使得同步辐射在众多科学研究及工业应用领域得到广泛关注。对于催化科学,基于同步辐射所发展的一些技术,如X射线吸收谱学、表面分析、微区分析等技术也显示了强大的生命力,大大推动了催化科学的发展。位

于英国 Daresbury 的同步辐射装置曾做过一次调查,在同步辐射的工业应用中以催化研究用得最多,超过三分之一。

随着工业的发展,在工业产值不断提升的同时,人们也向环境中释放出各类污染物,生态环境面临着严峻挑战。这些污染物进入大气、水源、土壤及植物中,甚至通过食物链传递造成直接或间接人体暴露,从而极大地危害着人类社会。同步辐射具有高亮度、高准直和宽频谱等特性,在污染物形成机制研究、组成分析和动态检测方面具有无可比拟的优势。例如,作为典型大气环境污染物,大气气溶胶是悬浮于空气中的固态或液态颗粒物,相关的治理需要深入理解其形成机制、化学成分及对环境的影响等。同步辐射光源是一种理想的软电离源,通过化学电离方式不易产生碎片离子,从而有利于气溶胶的探测。环境中重金属污染物不易被微生物代谢降解,通过食物链的生物富集作用放大其毒性,对生物和人体的生长发育和生理代谢都会产生严重的影响,同步辐射谱学方法的元素高敏感性可以有效监控重金属污染下的对象变化。环境中微生物在污水中能繁殖生长,并通过氧化还原发酵等途径分解氧化有机物,把有害有毒物质转化为无害无毒有机物,从而在污水治理中发挥作用。同步辐射成像和谱学技术有望揭示微生物的形成规律和结构特征,并有助于深入理解微生物合成以及降解治污的内在机理。本文主要介绍了在碳基能源催化和环境科学领域,科研人员利用合肥光源各

个实验线站开展的部分代表性工作。

一、合肥光源在碳基能源催化科学中的应用

碳基能源催化主要指将含碳的小分子(例如一氧化碳、二氧化碳、甲烷和甲醇)转化为各种高附加值的液体燃料和化学品。煤、天然气、有机废物和生物质是碳基能源原料最主要的来源。伴随着原油价格的波动及其储量的减少,碳基能源催化在过去的一个世纪里受到了学术界和工业界的广泛关注,是现代煤化工和天然气化工中最活跃的领域之一。我国能源消费结构以煤炭为主,碳基能源的高效利用是国家重大战略需求。“十三五国家科技创新规划”中明确提出要发展碳基资源清洁高效利用技术,重点加强煤炭清洁转化、二氧化碳高效利用等技术的研发及应用。科技部和基金委也相继启动了一批重大研究计划,着重关注碳基能源小分子高效转化相关的化学键催化活化,反应过程中催化剂结构、表界面特性,以及外场环境对催化剂表界面电子态的影响和调控重要过程的基础研究和应用开发。同步辐射光源作为重要的研究手段,在碳基能源催化领域的多个研究方向上均显示出独特的优势。

1. 一氧化碳催化转化

合成气以一氧化碳和氢气为主要组分,可由煤、焦炭、天然气、生物质转化获得。合成气转化可

以得到多种产物,如碳氢化合物,包括燃油(汽油、柴油和航空燃油)、烯烃和芳香烃,以及含氧化合物(甲醇,乙醇,甲酸等)。1925年,就职于德国马克斯·普朗克煤炭研究所的德国化学家弗朗兹·费歇尔和汉斯·托罗普施发明了费托合成方法。这种方法可以将合成气转化为碳氢化合物,获得的低碳烯烃,特别是乙烯、环氧丁烯以及丙烯是生产塑料、药品等的重要中间体。实际上,这种传统的合成路线面临的最主要挑战是产物中 C_2 到 C_4 产物(烯烃和烷烃)的选择性受Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布限制不会超过58%,同时催化剂会因为反应过程中的积碳导致活性逐渐下降。针对这个挑战,科研人员设计构筑了一种金属氧化物 $ZnCrO_x$ 和多孔SAPO沸石的双功能催化剂,其对合成气制低碳烯烃(C_2 - C_4)反应选择性高达94%,其中乙烯、丙烯和丁烯的选择性超过80%,CO转化率达到17%,催化剂寿命超过100小时(如图1所示)。为了揭示催化反应机理,他们利用合肥光源BL03U线站,通过高灵敏度的同步辐射紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)对反应中间体进行了探测,确认乙烯酮(CH_2CO)是合成低碳烯烃的关键中间体。CO和 H_2 首先在金属氧化物表面被活化形成含有 CH_2 的化合物,随后生成乙烯酮,然后乙烯酮经气相扩散进入SAPO沸石孔道内中,在其酸性位点上转化为低碳烯烃。这一策略创新地将CO活化和C-C键形成的过程分开,从而打破了ASF的限制,产物选择性远远超过了传统费托合成路线的极限。此工作发表在*Science*杂志上,并

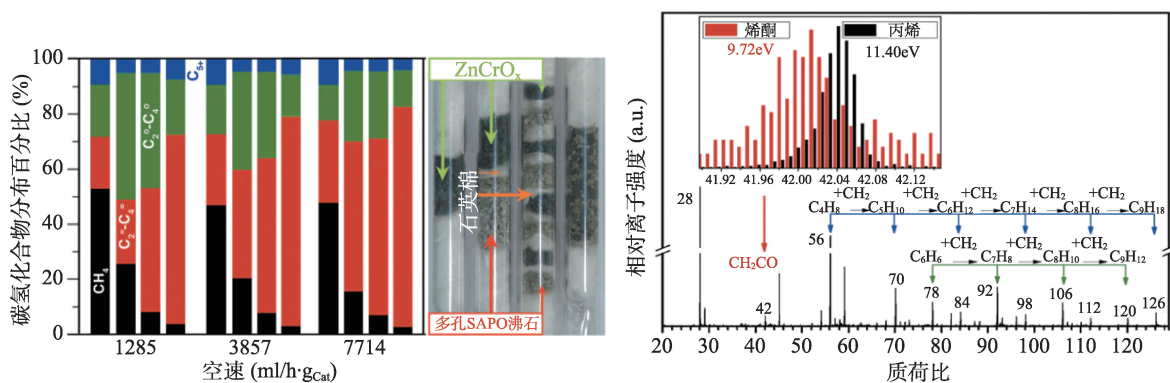


图1 催化合成气生成低碳烯烃反应的同步辐射紫外光电离质谱解析(*Science*, 2016, 351, 1065)

被评为2016年中国科学十大进展。随后,该项成果在陕西延长石油(集团)有限责任公司进行了工业中试试验,近期实现了CO单程转化率超过50%,低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)选择性优于75%,是世界上首套基于该项创新成果的工业中试装置,进一步验证了该技术路线的先进性和可行性。

此外,芳烃是一种非常重要的化学品,可用于生产聚苯乙烯、酚醛树脂、聚碳酸酯、尼龙、聚氨酯纤维、树脂等聚合物。在目前化学工业中,芳烃的生产严重依赖石油,全球70%的苯、甲苯和二甲苯来自于原油的催化重整,其次是从汽油裂解的副产物中获得(比例约为23%),很少有研究报道从其他含碳资源中成功合成出芳烃。合成气通过费托合成反应得到的芳烃产量较低(芳烃选择性<15%),传统的铁基或钴基催化剂中加入沸石修饰后可以提高产物中芳烃的含量,但芳烃选择性仍小于40%。针对这个挑战,科研人员设计了一种具有优异选择性和超高稳定性的双功能催化剂,该催化剂以H-ZSM-5为载体,负载Zn掺杂的ZrO₂,在反应温度673 K、压力3 MPa下,CO转化率可达20%,芳烃选择性高达80%,甲烷的选择性低于3%,并且催化剂非常稳定,在1000小时运行试验中没有观察到催化剂失活现象。同时,芳烃中二甲苯可以通过调整H-ZSM-5中Brønsted酸性位点数量,使其在芳烃产物中比例大于60%。研究者认为CO在催化反应中存在自促进效应,即在C₂-C₄烯烃芳构反应中作为一个“氢受体”,和C₂-C₄烯烃脱氢芳构化时产生的H物种结合,生成CH₃OH,从而促进烯烃脱氢反应的进行。为了验证这一猜想,科研人员利用合肥光源质谱线站在¹³CO、CO氛围和不同压力下Zn-ZrO₂/H-ZSM-5催化甲醇得到的产物进行检测,检测结果显示产物中存在苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯和四甲基苯这些含¹³C的产物,并且峰强度与浓度成正比(如图2所示)。这一结果表明¹³CO参与了芳香烃的形成,说明CO不仅作为生成CH₃OH中间体的碳源,而且作为“氢受体”加速烯烃中间体脱氢芳构化,这是提高芳烃产物选择性的关键步骤。该项成

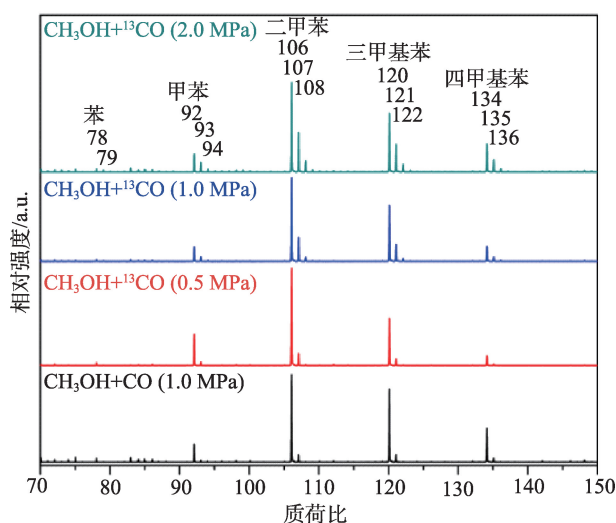


图2 不同压力下催化甲醇转化的同步辐射紫外光
电离质谱解析(*Chem*, 2017, 3, 334)

果发表在*Chem*杂志上,不仅为芳烃的合成提供了一种简单可行的途径,而且为合成气化学开辟了一条新的反应路径。

2. 二氧化碳催化转化

二氧化碳是人类产生最多的温室气体。2016年,其在大气中的浓度就已经超过了400 ppm。在过去的几十年中,制定有效减少二氧化碳排放量的战略和技术引起了极大的关注。除了捕集和封存外,将二氧化碳通过催化反应转化为高附加值的化学品和燃料是满足可持续发展和可再生碳源要求的一种更具吸引力的解决方案。在过去的二十年里,电催化二氧化碳还原方法备受关注,这种方法可以将二氧化碳转化为一氧化碳、甲烷、乙烯等产物,同时反应所需要的电能可以通过可再生能源例如风能、太阳能等获得,相比传统的热解法所消耗的能源更少、更环保。基于此,科研人员制备了由负载在掺氮碳网络上的Bi单原子(Bi SAs/NC)组成的CO₂电还原反应催化剂。利用原位环境透射电镜观察到Bi-MOF首先转化成Bi纳米颗粒,然后在双氰胺分解形成的氨气辅助下原子化为Bi单原子。该催化剂在0.39 V的低过电位下,CO₂转化生成CO的法拉第效率高达97%,同时转换频率(TOF)高达5535 h⁻¹。催化剂表现出超强的CO₂电化学还

原活性。研究者在合肥光源 BL12B 线站测量了催化剂中 C 和 N 元素的 X 射线吸收近边精细结构谱 (如图 3 所示)。数据分析结果表明催化剂在热解后形成了 Bi-N 配位键。结合其他表征数据和 DFT 计算证明这种 Bi-N₄ 位点是 CO₂ 活化和 CO 生成反应的中间产物 COOH* 形成的主要活性位点。该项成果发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 杂志上, 为 Bi 基材料在 CO₂ 电化学还原领域中的应用提供了一种新的研究思路。

与此同时, 二氧化碳加氢反应是低碳化学中的重要反应, 一方面可以合成化工原料, 缓解二氧化碳的排放压力, 实现碳能源的循环利用; 另一方面可以合成甲醇, 实现氢资源的储存和利用。由于二氧化碳的化学惰性, 二氧化碳加氢反应需要在高温高压条件下实现, 转化工艺中存在能耗过大的问题。在过去几十年里, 人们开发出一系列不同的策略以提高非贵金属催化剂对二氧化碳加氢反应的活性。但迄今为止, 对非贵金属催化剂在二氧化碳加氢反应中的活性物相研究仍处于起步阶段。基于此, 科研人员将氮原子引入到钴催化剂中形成氮化钴催化剂。在二氧化碳加氢催化中, 氮化钴催化剂在 32 个大气压和摄氏 150 度的条件下, 活性为同等条件下钴催化剂的 64 倍。进一步的机理研究表明, 在二氧化碳加氢反应条件下, 氮化钴催化剂会重构形成钴氮氢。钴氮氢中的氨基氢原子直接加到二氧化碳分子上, 形成甲酸根物种作为中间产

物, 从而大幅度提升了二氧化碳加氢反应的活性。此外, 反应中吸附的水分子也通过氢键相互作用促进氨基氢的活化和解离, 从而加速加氢过程。为了揭示氮化钴催化剂在二氧化碳加氢反应中的真正活性相, 研究者在合肥同步辐射国家实验室的 BL10B 光电子能谱线站开展了准原位 XPS 实验。数据分析表明, 在氢气氛围下, 氮化钴催化剂上的氮原子会吸附结合氢原子形成钴氮氢这样一种特殊的物相 (如图 4 所示)。该项成果发表在 *Nature Energy* 杂志上, 为优化非贵金属催化剂对二氧化碳加氢反应的活性提供了一种简单有效的方式, 进一步加深了对钴基催化剂在二氧化碳加氢反应中活性物相的理解, 为今后寻找更为廉价、高效的二氧化碳加氢催化剂提供了新思路。

此外, 太阳能驱动转换二氧化碳和 H₂O 成为 CH₄、CO 和甲醇等化合物被认为是解决当前能源和环境问题的理想途径之一。高效催化剂的研发是解决这一问题的关键, 而其中可见光利用是提高太阳能利用率的先决条件。传统提高可见光吸收的方法通常是利用能带工程和掺杂等手段调节半导体的光响应能力。然而这些方法往往会同时改变半导体的电子结构和电荷分离等性能, 从而影响其催化活性和选择性。鉴于上述问题的复杂性, 亟待发展一种可通过其他机制吸收可见光的材料, 而这类材料将为光还原二氧化碳的机理研究提供一个新的平台。基于此, 科研人员以谷胱甘肽保护的

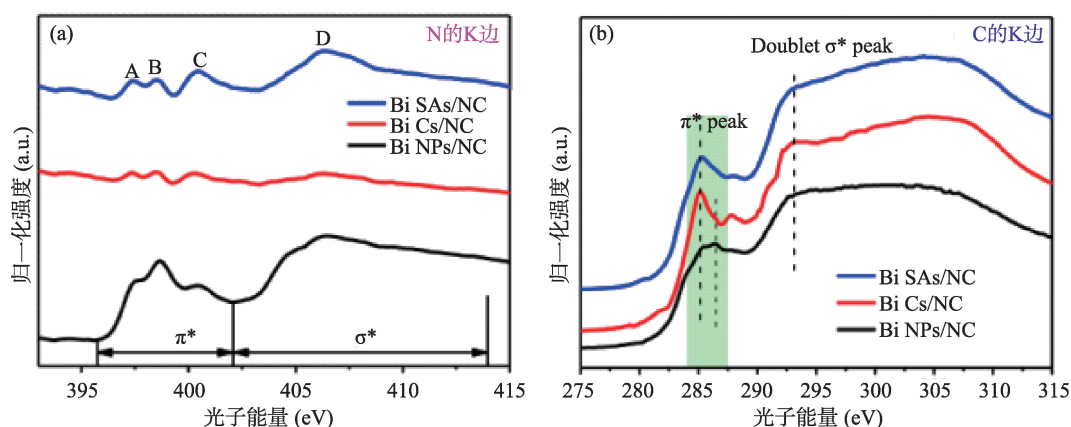


图 3 Bi 单原子催化剂的软 X 射线同步辐射吸收谱解析 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 16569)

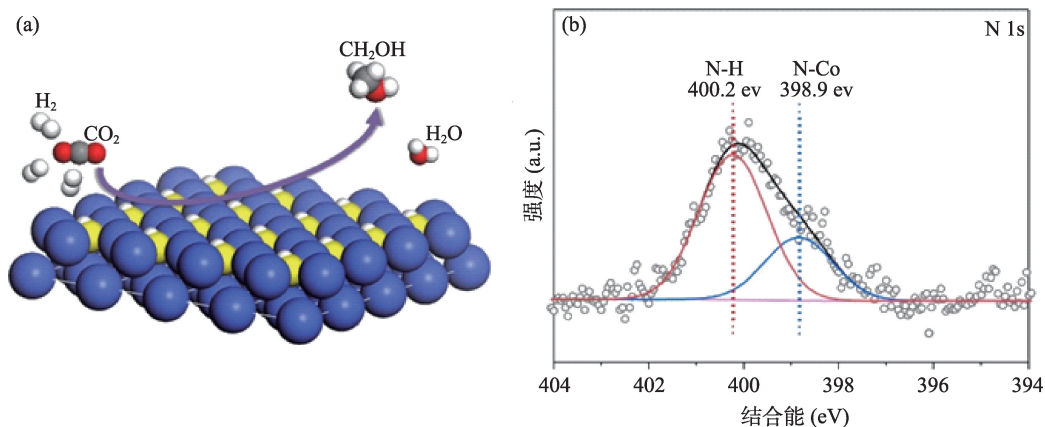


图4 氮化钴催化剂在二氧化碳加氢反应中物相重构的同步辐射光电子能谱解析(*Nature Energy*, 2017, 2, 869)

纳米团簇(Au-GSH NCs)为研究对象,通过配体接枝技术在具有可见光吸收的Au纳米团簇表面构筑过渡金属催化位点,提高了光生电子的传输效率,从而显著提高了催化剂光催化还原二氧化碳的活性和选择性。为了探究该催化剂的结构,进而揭示催化活性机理,研究者在合肥光源的BL01B线站对金纳米团簇体系进行了傅里叶变换红外光谱原位表征,发现半胱氨酸的加入使Au-GSH纳米团簇产生了新的红外肽键峰(如图5所示)。这个结果充分说明Au-GSH纳米团簇表面的羧基和半胱氨酸的氨基形成肽键将半胱氨酸接枝到金纳米团簇的表面。这也进一步说明,通过此方法可以进一步在催化剂上嫁接金属离子,为催化剂活性的提高奠定了

结构基础。该项成果发表在*J. Am. Chem. Soc.*杂志上,为基于金属团簇的光催化剂设计打开了一扇新的大门,也为金属团簇的表面工程的具体应用指明了方向。

3. 甲烷催化转化

甲烷是世界上最丰富的碳源。我国天然气(主要成分为甲烷)储量十分丰富,开采容易、价格便宜。在过去的几十年里,随着甲烷水合物、页岩气和煤层气探明储量的增加,开发高效的催化剂将甲烷转化为高附加值化学品和燃料变得至关重要。乙烯等低碳烯烃的产量是国家基础化工的命脉。如果能够从甲烷中制取乙烯,乙烯的成本至少降低700~2200元/吨。目前,工业上可通过间接路线实现从甲烷到合成气到甲醇再到低碳烯烃的转变,流程长且能耗高。相比之下,甲烷氧化偶联(OCM)直接得到低碳烯烃的反应路径能耗低、工艺相对简单,是我国天然气资源高值化工利用的新技术途径,激起了众多科研工作者的研究热情。Li/MgO催化剂是研究最多的甲烷氧化偶联反应催化剂之一,然而,Li在催化剂中的作用一直受到争论,缺乏明确的实验结果。基于此,科研人员通过实验揭示了Li在Li/MgO催化剂中的分布与催化性能关系。X射线光电子能谱(XPS)是一种表面敏感的技术,但由于Li 1s在Mg靶或Al靶辐射下的光电离截面很低,常规XPS仅能用于研究较高含量Li的Li/

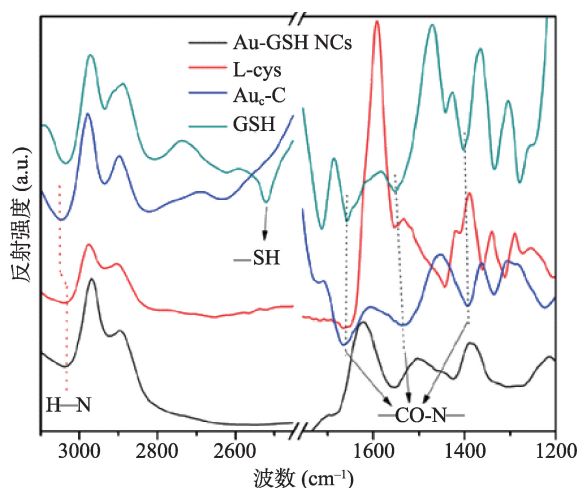


图5 纳米团簇光催化剂的同步辐射傅里叶变换红外光谱解析(*J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 16514)

MgO 催化剂。利用同步辐射高亮度和波长可变的特性,可以通过XPS获取催化剂表面不同深度微量Li的相关信息。研究者首先制备了2种不同Li含量(1.3 wt%和5.6 wt% Li)的Li/MgO催化剂,在合肥光源光电子能谱站(BL10B)对催化剂表面结构进行了系统研究(如图6所示)。数据分析结果表明,在制备、氧气活化和甲烷氧化偶联反应过程中,Li在Li/MgO催化剂中发生了明显的流失,源自Li从体相迁移到表面和随后的解吸。Li初始含量不同的催化剂反应后具有相似的Li含量,但它们的Li表面分布、微观结构和催化性能截然不同,Li初始含量较高有利于Li从体相持续迁移到催化剂表面,形成具有粗糙表面结构的活性MgO。对比实验证明了Li/MgO催化剂中的Li是活性MgO组分的结构改性剂,而不是活性中心。该项成果发表在 *Journal of Catalysis* 杂志上。

此外,甲烷直接氧化制甲醇长久以来一直是甲烷转化的研究热点之一。相比于甲烷二步法间接转化,甲烷直接氧化制甲醇有着节约能源和工艺步骤简化等优势,然而,由于甲烷活化能高并且副产物多直接氧化难以进行。因此,在不降低其活性和选择性的前提下,精确合成用于甲烷直接氧化的热稳定且高度分散的金属催化剂依然是科学和工业届的一个重大挑战。针对此挑战,科研人员发现一种无定形碳表面“挖掘效应”不仅能够增强Ni纳米颗粒与载体间的相互作用,而且可以保持其较高的初始活性与稳定性。他们使用多巴胺包裹的碳管

经惰性气氛煅烧得到表面无定型碳层,煅烧过程中生成的Ni颗粒自“挖掘”并产生合适的空洞置于其中,在表面富氮空位和暴露Ni原子间强配位作用下,Ni纳米颗粒均匀分散在无定型碳层表面。进一步升高煅烧温度可获得Ni单原子催化剂。该催化剂催化甲烷氧化反应的甲醇选择性达到94.2%,超过了大多数已报道的催化剂。为了探究这种单原子催化剂的详细形成过程及原理,研究者依托合肥光源的催化与表面科学站(BL11U)、磁圆二色站(BL12B)和光电子能谱站(BL10B)对催化剂进行了详细研究(如图7所示)。结果显示大部分Ni单原子负载在碳层表面,并且原来的碳纳米管图形结构仍然存在于合成得到的单原子催化剂中,同时“挖掘效应”导致了碳晶格缺陷的产生,包括空位、弯曲和形变。此外,吡啶氮(pyri-N)为 π 共轭体系提供了一个p电子,这将有利于Ni单原子的稳定,进而使其拥有高热稳定性和催化活性。该项成果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 上,为制造各种高温催化反应应用的耐烧结负载金属催化剂开辟了一条新途径。

4. 甲醇催化转化

甲醇是合成各种化学物质如乙酸、二甲醚、甲醛、烃类(汽油或烯烃/丙烯)的重要原料。其中,甲醇制烃(MTH)是煤化工产业重要技术路线之一,也是我国实现非石油路线制取低碳烯烃或芳烃等化工基础原料的关键环节,目前已成功应用于工业化生产中。甲醇制烃工业经济性的提升主要依赖于

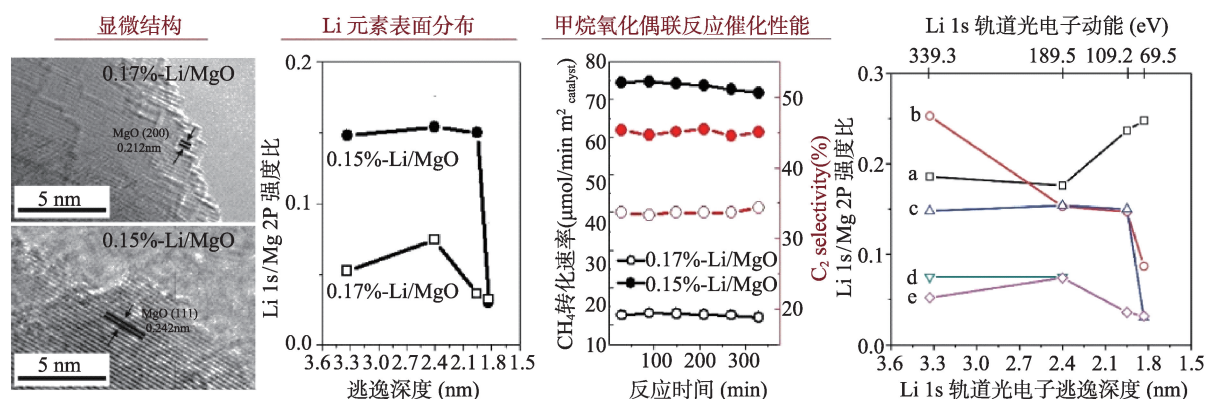


图6 Li/MgO催化甲烷氧化偶联反应的同步辐射光电子能谱解析(*J. Catal.*, 2017, 346, 57)

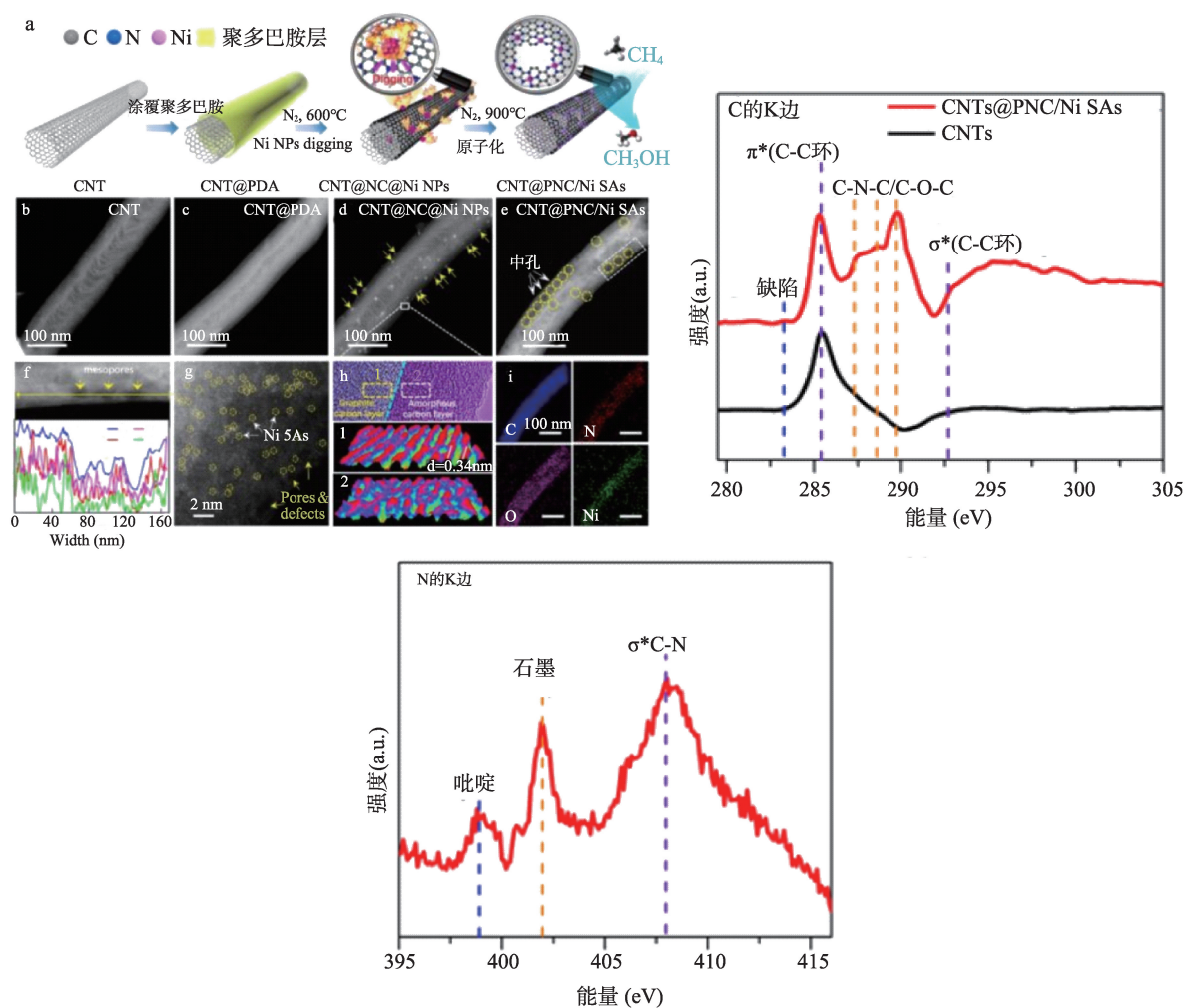


图7 镍单原子催化甲烷的同步辐射吸收谱解析(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 18388)

催化剂的改进和过程技术的优化,而催化剂的改进需要对甲醇制烃反应机理有更深入的认识。在甲醇制烃反应过程进行中,催化剂会发生严重积碳,导致催化剂转化率降低,失去活性。在之前的研究中,人们认为是甲醇制烃反应产生的烯烃之间发生氢转移反应生成芳烃,进而生成积碳前驱体,并最终形成积碳。最近的研究表明,导致积碳的氢转移反应可能是由反应物甲醇诱发的,甲醇在与催化剂反应生成失活中间体—甲醛,甲醛会进一步引发氢转移的发生,从而生成芳烃和积碳前驱体。在甲醇制烃反应中甲醛是一种活泼的反应中间体,很容易发生二次反应而被转化成后续产物,因而在反应过程中甲醛的平衡浓度极低。传统色谱分析方法对

甲醛信号响应不够,因而很难捕捉到甲醇制烃反应过程中的甲醛。先前的研究者多是通过间接方法探究甲醇制烃中甲醛的作用,导致对甲醇制烃反应中甲醛机理的认识不够全面或模糊不清,限制了人们对甲醇制烃反应失活机理的准确认识。针对此技术难题,合肥光源线站人员依托同步辐射光电离飞行时间质谱研发了原位低压催化反应器装置,可实现甲醇制烃反应产物的原位、快速质谱探测及定性和定量(如图8所示)。该装置对甲醛有很好的信号响应,反应器提供的低压环境还可以避免甲醛发生二次反应,从而可以观察和揭示甲醇制烃反应及相应的失活机理。通过此装置研究了使用催化剂 HSAPO-34 和 HZSM-5 分子筛时,甲醇制烃完整反

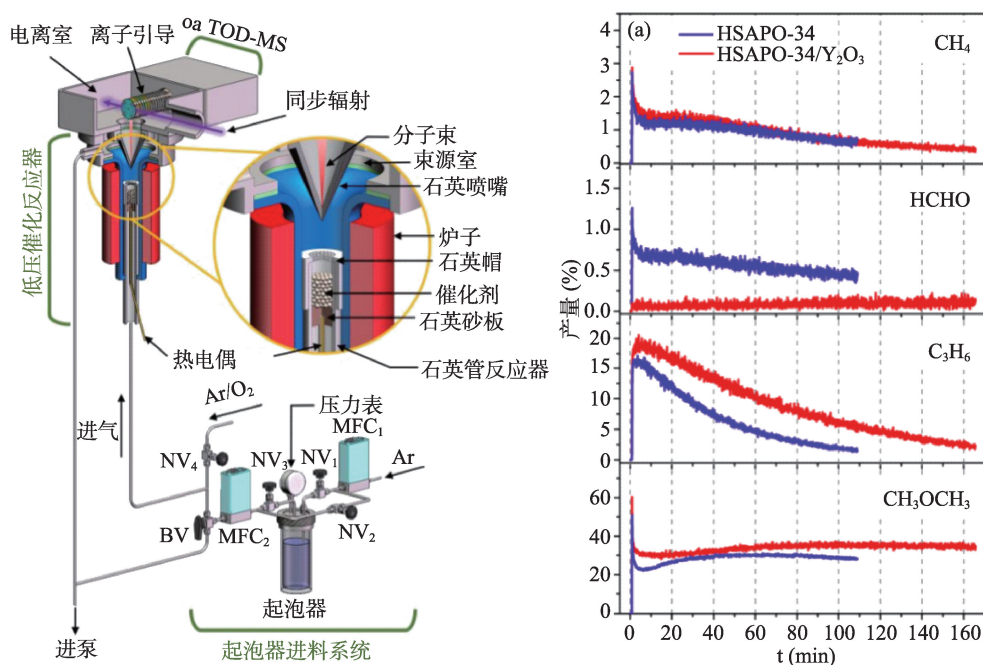


图8 同步辐射在线鼓泡器进料系统、低压催化反应器和正交飞行时间质谱仪结构图示及催化甲醇转化的实时检测(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 4873)

应过程中(诱导期、稳定期和失活期)甲醛以及其他产物实时的产量变化。实验结果发现甲醛和甲烷有类似的形成趋势,产量上也有紧密的联系,表明甲醛主要产生于甲醇在酸性位点上发生的歧化反应。将催化剂与 Y_2O_3 进行机械混合,可以发现反应产生的甲醛被消除,进而影响了甲醇制烃反应中烯烃到芳烃和芳烃到积碳的氢转移过程。同时,研究者还发现了甲醛产量的变化会影响到甲醇制烃反应中芳烃循环的贡献和乙烯的产量,从而进一步证实了乙烯的形成主要来源于烃池中的芳烃循环。这些研究成果更加明确了甲醇制烃反应中甲醛的形成和演化机理,将有助于新型催化剂的设计和改良。该项成果发表在*Angew. Chem. Int. Ed.*杂志上。

二、合肥光源在环境科学中的应用

1. 大气气溶胶

近年来,人类赖以生存的大气生态环境遭到了严重的破坏,并呈现出日益恶化的趋势。大气中有近两百种自由基,它们在导致城市光化学烟雾、臭

氧损耗和酸雨形成等大气污染中起着关键性的催化作用。目前,有许多实验方法研究气相自由基反应动力学过程。虽然这些实验技术(如荧光谱和吸收谱技术)有足够的灵敏度用于短寿命中间体的测量,但这些研究都局限在小自由基和小分子反应,对较大的多原子自由基反应存在很大困难。基于同步辐射光源的质谱技术是探测这些物种的独特方法,具有相当高的探测灵敏度,还可以进行时间分辨测量。同步辐射光源的高亮度能提高灵敏度,带宽窄及可调范围宽能提高选择性,能够减少或消除碎片离子的产生,并可以根据不同的电离能,区别不同的同质异构体。因此,结合同步辐射光电离和反射飞行时间质谱探测,可用于大气化学、燃烧爆炸化学和星际化学等重要环境相关的研究。例如,生物源和人为源排放的挥发性有机物经过氧化或光氧化反应可以产生二次有机气溶胶(SOA)。其中,异戊二烯是最主要的生物源挥发性有机物之一。异戊二烯氧化形成二次有机气溶胶的过程是大气二次有机气溶胶最大的来源,约占到50%,对全球气候变化及人类健康产生重要的影响。科研人

员利用合肥光源的热解析光电离气溶胶质谱仪和环境腔等装置,在环境腔中模拟大气氧化或光氧化产生二次有机气溶胶过程、利用热解析光电离气溶胶质谱技术及颗粒粒径谱仪实时在线研究异戊二烯氧化形成二次有机气溶胶的过程,首次实时在线确认了该过程中各种中间产物(如图9所示)。这些详细的分子信息有助于了解及预测 SOA 的化学过程,并最终解释大气中碳水化合物的化学过程及其机理,该项成果发表在 *Analytical Chemical* 杂志上。

此外,人们在在陨石、微陨星体、巨星体中发现了部分氨基酸、多肽、核酸碱基,通过基于同步辐射光源的真空紫外光物理和光化学手段研究氨基酸和核酸碱基的光稳定性,对星际环境以及在生命起源都具有重要的意义。例如,科研人员采用加热蒸发和超声膨胀冷却的方法形成缬氨酸分子团簇,用高亮度和能量可调的合肥光源真空紫外光作为激发光源和反射式飞行时间质谱,研究缬氨酸分子团簇在真空紫外区域的光电离,并测量它们的光电离效率曲线获得缬氨酸分子团簇的电离能。目前已经有多种毒品/爆炸物的检测手段和方法(如 X 射线

透视检测法、中子分析检测法、核电四极矩共振法、气相分析方法、生物检测法等),但都存在着不同程度的不足,而同步辐射 X 射线衍射的检测可以大大提高信号强度,提高检测的灵敏度,缩短检测时间,提高检测效率。例如,科研人员利用白光 X 射线能量色散方法和面阵 CCD 探测器同步辐射 X 射线衍射方法对 TNT、海洛因、食盐样品进行了研究,结果发现这两种方法所得实验结果与 X 射线标准衍射卡片比较符合,它们都可以用于危险品的快速检测,而且同步辐射实验结果可以为白光 X 射线能量色散探测系统衍射效率的提高提供可靠的对比数据。

2. 重金属污染

工业生产、化肥和农药的应用,导致许多水生和近地表系统中重金属的不断积累。有毒金属离子在环境中的归宿很大程度上取决于它们与微生物的相互作用,因此在分子水平上更好地理解金属在微生物表面的吸附是如何发生的,对于阐明金属在地质系统中的迁移率、形态形成和生物有效性所

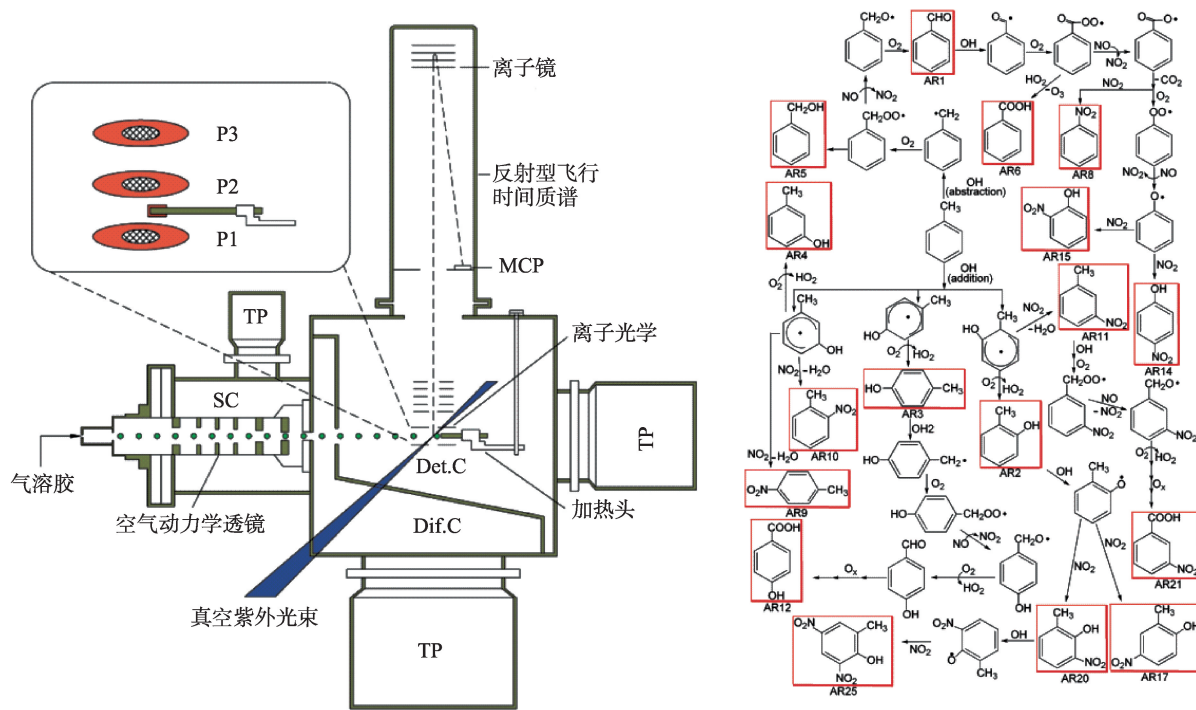


图9 结合热解析光电离气溶胶质谱仪和环境腔研究二次有机气溶胶生成机理(*Analytical Chemistry*, 2011, 83, 9024)

涉及的机制至关重要。同时,土壤和沉积环境中的固存矿物对金属的归宿和迁移起着极大的影响,当前金属对地表和地下环境的污染是全世界关注的问题。由此可见,了解不同金属与微生物/矿物质的相互作用对各种廉价材料(如蓝藻、沸石、硅藻土、蒙脱石等)在环境中的潜在应用和评估不同金属污染物在自然环境中的物理化学行为都具有重要的研究意义。基于同步辐射光源的X射线谱学方法具有极高的元素分辨性,几乎对所有原子都具有响应性,对固体(晶体或非晶)、液体、气体等各类样品均可以进行相关探测,为重金属污染的检测提供了有效的研究手段。例如,蓝藻是一种很有前途的生物修复重金属吸附剂。虽然蓝藻对金属的固载作用是已知的,但实际的固载机理和所涉及的配体还不是很清楚。科研人员通过合肥光源红外光谱和X射线吸收谱等方法研究了钝顶螺旋藻对Cu(II)和Cd(II)的结合特性,发现羧基官能团在蓝藻与金属的结合中起重要作用,揭示了离子交换和络合是金属螯合的主要机制(如图10所示)。这个工作从分子水平阐明金属在微生物细胞上的结合机制,有助于准确预测蓝藻生存环境中金属的吸附行为,对开发重金属生物吸附剂、修复被污染的水源具有重要的指导意义。该项成果发表在 *Journal of Hazardous Materials* 杂志上。

此外,自然界中,铜既是营养元素,同时也可以成为污染元素,pH和矿物质是影响其环境行为的重要因素。针铁矿是陆地及海洋生态系统中重要

的氧化铁矿物,也是土壤中最常见的晶质氧化铁。研究表明,不仅针铁矿能够通过吸附作用影响金属Cu²⁺离子的迁移、转化和累积过程,而且金属Cu²⁺离子的吸附或取代作用也会对针铁矿结构产生一定影响。因此,从微观角度认识金属Cu²⁺离子的结构以及金属Cu²⁺离子吸附对针铁矿结构的影响,对于阐明它们的环境行为有重要意义。例如,科研人员利用合肥光源X射线吸收谱方法,研究了不同pH的硝酸铜溶液以及吸附铜离子的针铁矿中铜、铁的微观局域结构。研究结果发现不同pH条件下,硝酸铜溶液中Cu²⁺离子的微观局域结构基本相同,Cu²⁺离子吸附没有改变针铁矿中Fe-O的配位数和键长,但其热无序度显著增加。

3. 生物合成

自然界中的各类细菌、真菌、酵母菌和藻类的生物物质已被报道用于污水治理,同步辐射实验技术可以推动环境检测和功能微生物的开发,为污染环境的治理提供科学的指导。与此同时,基于生物的制备技术具有许多环境、经济和操作上的优点,是一种很有前途的合成方法,在污水处理和重金属处理等环境应用领域具有较好的应用前景。例如,异种金属还原菌(DMRB)是近年来被广泛研究的生物生产菌,广泛存在于自然环境和各种工程生物系统中。DMRB能在多种金属离子的作用下产生纳米颗粒,主要依赖于它们的细胞外电子转移(EET)能力。因此,提高EET过程效率、阐明代谢途径和

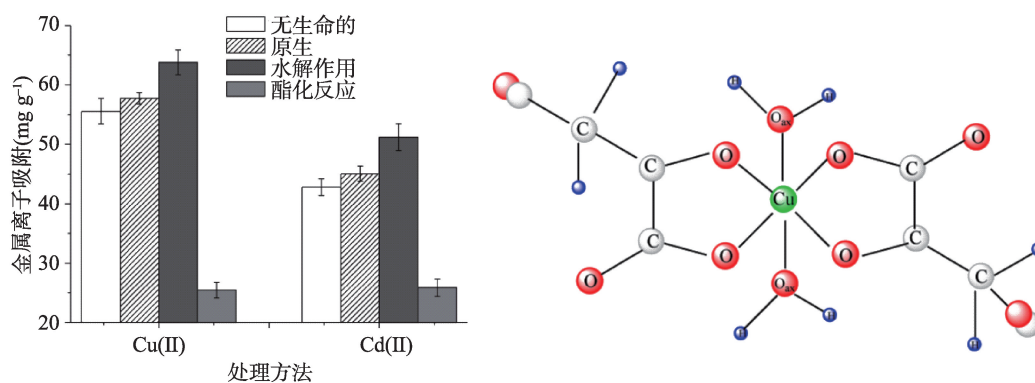


图10 同步辐射X射线吸收谱研究蓝藻与铜/铬等有害金属的螯合机制(*Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190, 810)

环境基质交换的机理等,是当前推进生物合成的关键。科研人员利用微生物的解毒代谢机制成功将重金属Cd离子与硒酸盐转化为硒化镉(CdSe)荧光纳米颗粒,并通过调控胞外电子传递过程显著提高了产物的合成速率和选择性。合肥光源软X射线成像表征成功无损、原位探测到纳米材料的单细胞空间分布特点,为揭示生物细胞内Se的转化过程和Se-Cd相互作用机理提供了关键证据(如图11所示)。该工作对生物合成过程的分子水平机制的理解提供了借鉴,为纳米材料“生物工厂”的优化设计和调控带来新的启示,有望进一步推动低成本、简便的细胞内合成应用。该项成果发表在*J. Am. Chem. Soc.*杂志上。

此外,作为一种在生物质能高温热解中形成的高含碳量固体残留物,生物碳具有容易调整的表面化学属性和孔隙度,以及储量丰富和环境友好的优势,有望被用于能源环境中。最近,生物碳基材料在储氢与氢气转换、氧电催化、燃料电池、超级电容器,以及锂/钠离子电池中被得到广泛探究。例如,空气中的CO₂通过光合作用进入到绿色植物,在生物碳产生的过程中,CO₂将成为生物碳的碳素基体,由此提供了一条将CO₂从碳循环中移除的有效途

径,并由此避免全球气候变暖。用这种方式,1~3亿吨的CO₂可以从碳循环中移除并储存到生物碳中。当前生物碳基材料在环境领域的应用仍然面临机遇与挑战并存,亟需进一步的探索,合肥光源的软X射线有望对此提供强有力的手段。

4. 微生物环境

近些年来,面对很多细菌感染引发的疾病让人们束手无策,细菌耐药实际上是千百年来微生物环境进化的结果。当前,细菌抗药性的出现与扩散已逐渐威胁到全球公共卫生安全,应对这一挑战亟需开发新型抗菌物和抗菌疗法。窄谱抗菌物/疗法可特异性地识别并清除目标病菌,从而减少对宿主共生菌群的脱靶干扰、并降低对细菌的抗药性进化压力。针对此,科研人员提出赋予现有的广谱抗菌物/疗法以辨别目标细菌的能力,从而将其转变成一种窄谱抗菌物/疗法(如图12所示)。研究人员首先通过纳米球和细菌的沉降试验和绘制的相图发现,随着加入的纳米球含量的改变,表面带相似电荷的纳米球/细菌混合体系会发生与纳米球/胶体颗粒混合体系类似的相态变化过程,而纳米球/杆菌的混合体系则没有类似的变化过程。为探究造成球菌和杆

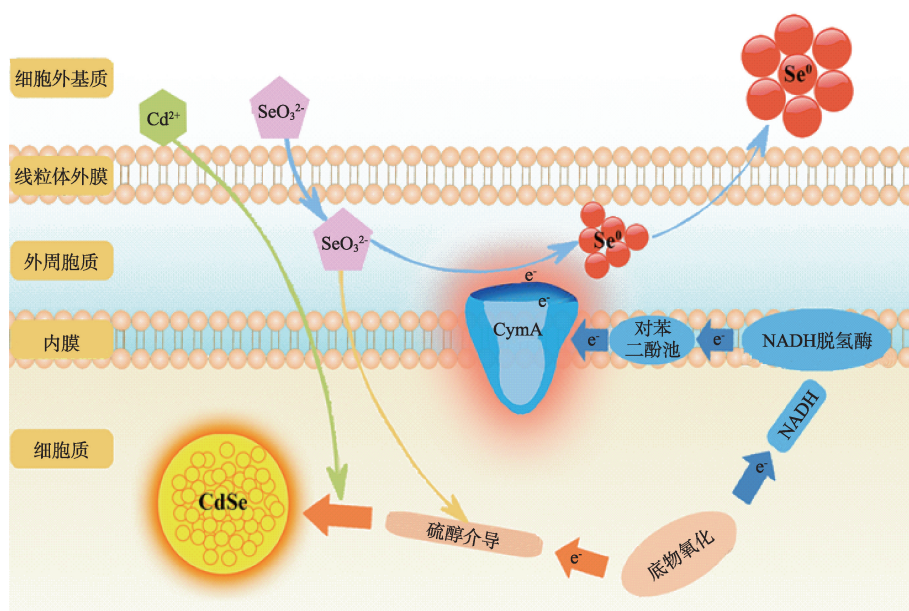


图11 软X射线成像揭示CdSe纳米颗粒的定向生物合成途径(*J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 12149)

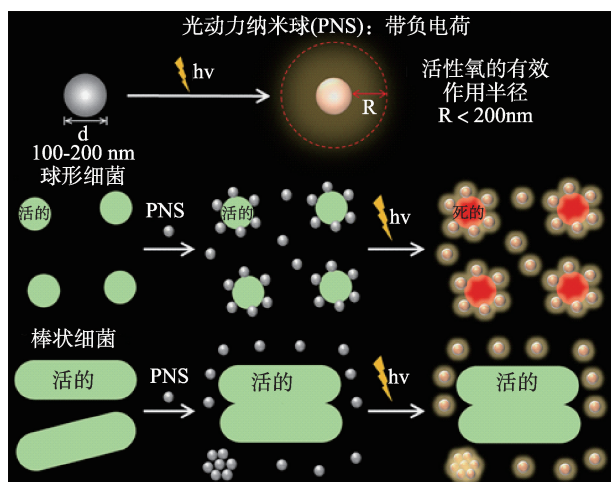


图12 软X射线成像揭示光动力纳米球的抗菌机制
(*The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11, 2788)

菌不同现象的本质原因,研究人员利用合肥光源同步辐射软X射线成像原位观测纳米球和球菌或杆菌微观相互作用情况,其优势在于可以瞬间将溶液状态的纳米球/细菌混合体系冷冻,从而可以清晰地原位观测纳米球和细菌的相对位置,这是其他成像方式目前无法做到的。研究结果发现,表面带负电荷的纳米球与细菌混合在一起时,纳米球会选择性地吸附到球菌表面、却不吸附到杆菌表面,并且进一步证明这种基于细菌形貌选择的识别机制受熵增

驱动、且普适于组成和表面化学不同的多种纳米球。基于这种物理识别机制、以及ROS极度有限的有效活性半径(不足200 nm),研究人员通过纳米球负载光敏剂将其转化为能够靶向球菌的窄谱抗菌剂。该项目成果发表在 *The Journal of Physical Chemistry Letters* 杂志上,有望为过敏性皮炎等由于球菌在杆菌主导健康共生菌群的微环境中过度繁殖所引起的疾病提供一种新疗法。

三、总结和展望

合肥光源是我国第一台以真空紫外和软X射线为主的专用同步辐射光源,是我国重要的基础科学研究平台。开放运行30年以来,合肥光源在能源和环境科学领域支撑了国内外众多用户开展了大量高水平、有特色的研究工作,产生了一大批具有国际影响力的科学成果。目前,伴随着合肥综合性国家科学中心的建设,合肥光源正在建设我国第一台红外自由电子激光能源化学研究装置,同时也在规划建设第四代同步辐射光源。这些装置建成后将成为世界领先的低能区先进光源研究中心,为我国抢占国际前沿科技高地提供平台支撑。

科苑快讯

直立行走的关键是这个被长期忽视的部位

人类是地球上仅有的几种能够直立行走的生物之一。现在,科学家们已经确定一个关键的解剖结构,是它使这成为可能:长期被忽视的横向足弓,横跨脚掌中部,就在脚趾后面,垂直于脚趾。

为了这一发现,研究人员制作了横向足弓的硅胶模型,这个模型由人类脚上的跖骨和韧带组成,并测量了它在不同曲率下的硬度。就好像他们在弯曲一张又长又平的纸一样,他们越是弯曲模型中的足弓,它在纵向就变得越硬。这个特性很重要,因为跑步时,脚必须足够强壮,才能承受超过体重两倍的重量。

为了弄清楚是足中部的骨头本身还是周围的组

织造成了这种僵硬,科学家们从人类尸体上切下脚部的韧带和皮肤,并测量了它们保持的僵硬程度。研究小组在《自然》(*Science*)期刊上报告说,这些组织和骨骼一起起作用,占整个足部硬度的40%以上。

现代大猩猩和黑猩猩没有横向足弓,它们的脚又平又灵活。科学家们报告,只有人属(*genus Homo*)进化出了横向足弓,说明它出现在340万年前。

这些发现可以帮助研究人员开发出更好的假肢,甚至可以制造出像我们一样行走的机器人。

(高凌云编译自2020年2月26日 www.sciencemag.org)