

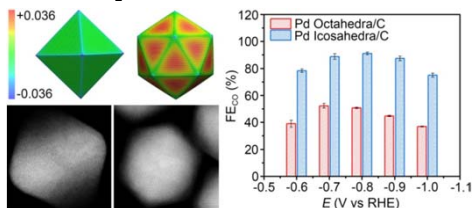
研究进展

 基于表面应力效应调控Pd纳米晶的CO₂电催化还原性能

近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室和化学与材料科学学院的曾杰教授课题组与杨金龙教授课题组展开合作,在理解表面应力效应对CO₂电催化还原反应的调制方面取得重要进展。研究人员设计合成了Pd单晶八面体纳米晶和孪晶二十面体纳米晶的准模型催化体系,详细阐述了Pd纳米晶表面应力与CO₂电催化还原性能之间的内在关联。该成果发表在《德国应用化学》杂志上(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 3594)。

目前,石油、煤和天然气等传统化石能源的转化过程导致了温室气体CO₂的大量排放,加剧了全球气候变暖现象。电催化还原CO₂提供了一条将作为排放物的CO₂高效转变为高值化学品的新途径,不仅可以在一定程度上缓解温室效应,还可以缓和全球日益增长的能源诉求。简单地说,电催化还原CO₂过程是以可再生电能或富余核电作为能源,与电解水耦合从水中获取氢,在比较温和的反应条件一步直接获得一氧化碳、碳氢化合物和甲醇等高值化学品和液体燃料。但是,该项技术的商业化进程还受限于缺乏高效的催化剂,而系统清楚地理解催化剂的构效关系是设计高效催化剂的重要前提。

一般来说,催化剂的表面应力状态能够调制催化剂的电子结构,将对催化性能产生重要影响。但是,由于难以将催化剂的应力调控和电子结构调控孤立开来,针对表面应力结构在CO₂电催化还原过程中的调控机制目前并不清楚。面对这一挑战,研究人员以Pd单晶八面体纳米晶和孪晶二十面体纳米晶作为准模型体系,在保证两者尺寸、表面晶面和表面包裹分子相同的情况下,研究了钯纳米晶表面应力与二氧化碳电催化还原性能之间的内在关联。在-0.8 V (vs. RHE)时,Pd孪晶二十面体纳米晶上生成一氧化碳的法拉第效率达到91.1%,远高于Pd单晶八面体纳米晶(~50%)。通过分子动力学模拟、第一性原理计算以及电化学测试,发现表面拉伸应力提升了Pd孪晶二十面体纳米晶的d带中心,从而增强了催化剂表面CO₂的吸附和活化,显著提高了CO₂电催化还原活性和选择性。该项结果诠释了催化剂表面结构与催化反应活性间的对应关系,对于设计高效CO₂电还原催化剂提供了新的研究思路。


 Pd纳米晶及其CO₂电催化还原性能


实验室简讯

◆中科院党组副书记副院长刘伟平调研中国科大上海研究院

2月16日,中科院党组副书记、副院长刘伟平在中科院上海分院院长朱志远等陪同下,到中国科大上海研究院调研考察中科院量子信息与量子科技前沿卓越创新中心科研工作。

◆谢毅院士荣获“全国五一巾帼标兵”荣誉称号

日前,中华全国总工会在北京人民大会堂举行全国先进女职工集体和个人表彰大会,表彰了全国五一巾帼标兵等。谢毅院士荣获“全国五一巾帼标兵”荣誉称号。

◆微尺度国家实验室召开党委扩大会议暨理论学习中心组会议

2月27日,合肥微尺度物质科学国家实验室在理化大楼9004会议室召开党委扩大会议暨理论学习中心组会议,学习传达全国高校思想政治工作会议精神 and 中共中央、国务院关于加强和改进新形势下高校思想政治工作的意见精神。会议由王兵书记主持,微尺度全体党支部书记及各支部委员共计43人参加会议。

◆微尺度国家实验室召开学习专题会议

4月5日,合肥微尺度物质科学国家实验室在理化大楼西三报告厅召开专题会议,深入学习、贯彻落实十八届六中全会精神和习近平总书记在南京主持召开的重要讲话精神,传达学校党委会议精神,部署实验室近期工作。实验室全体教职工参加了大会,会议由实验室党委书记王兵主持。

◆第六届合肥微尺度物质科学国家实验室研究生代表大会顺利召开

4月17日,在中国科学技术大学东区理化大楼9004会议室,第六届微尺度物质科学国家实验室研究生代表大会顺利召开。微尺度物质科学国家实验室分团委书记黄健柳老师、校研究生会常委仇晓涓同学、校研究生会实践交流部部长杨晶同学应邀出席了本次大会。本次大会由杜旭涛同学主持,共有14位各班级代表参加了会议。最终选举吴玉龙、杜旭涛、程铭、施为四位同学代表微尺度实验室参加校研究生代表大会;吴玉龙、王东明、左夏青、宋杨四位同学当选为新一届微尺度研究生会主席团成员。

研究发现细菌鞭毛马达转向别构调控的非平衡因素

近日,合肥微尺度物质科学国家实验室及物理系的袁军华、张榕京课题组,在细菌运动行为研究领域取得新进展,发现细菌鞭毛转向别构调控中的非平衡因素,研究成果以“Non-equilibrium effect in the allosteric regulation of the bacterial flagellar switch”为题,发表在《自然-物理》上(Nature Physics, doi:10.1038/nphys4081)。《自然-物理》在同期的“新闻视角”(News and Views)栏目,专门配发了题为“Biomolecular switches: Driven to peak”的评论文章。

别构调控是指蛋白质复合物(protein complex)的一个位点结合效应因子(effector)后,通过长程构象变化来影响其它位点功能的现象。这是在生命现象中广泛存在的一个重要调控机制,普遍存在于酶的活性调节、信号转导系统的受体活性调节、离子通道调控、基因表达调控等重要生理过程中。别构调控这一现象通常是由平衡态模型来描述的。作为细菌运动行为基础的鞭毛马达转向调控,就是一个典型的别构调控过程。最近几十年来,人们一直在为这个调控过程是否有非平衡因素(外部能量输入)而各持己见、争论不休。该团队通过发展新的实验手段,系统测量了马达在各种实验条件下的转向改变动力学行为,明确地发现这个调控过程中的非平衡因素,并进一步提出了非平衡态模型,提出这个非平衡过程的能量输入机制,解决了这个长期以来的争议。

这个非平衡机制的发现,也揭示了细菌鞭毛马达的力感应机制。该研究发现,虽然马达的能量输入仅有约0.2%用于别构调控,却很大程度上提高了马达对信号蛋白的灵敏度。这个发现对其它生物大分子机器的研究也有启发,预计在其它生物大分子机器中也会有这种将部分能量输入用于功能调控的非平衡现象。

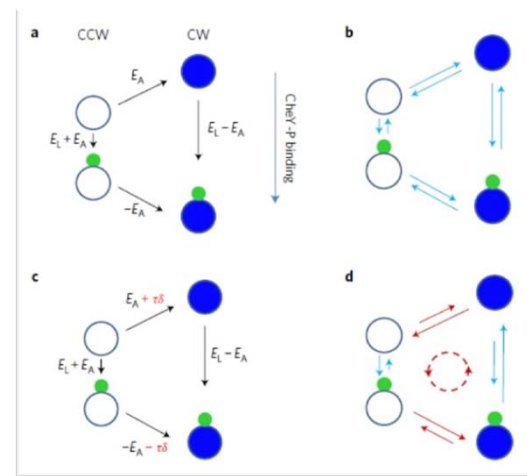


图. 马达转向调控的理论模型(整个调控环有34个调控单元) a.平衡态模型中单个调控单元的自由能级图。每个单元可处于逆时针(CCW)或顺时针(CW)态,并有一个信号蛋白CheY-P的结合位点。b.在平衡态模型中,相邻态之间的转换速率满足细致平衡。c.马达力矩提供了非平衡能量输入,增加了CCW和CW态之间的能量间隔。d.非平衡能量输入破坏了细致平衡,导致净反应速率流。