

空气 + 水制羟胺有了新路径

■本报记者 王敏

羟胺是一种重要的化工中间体,在医药、农药、纺织、电子等领域都有广泛应用。

近日,中国科学技术大学教授曾杰、耿志刚团队另辟蹊径,设计出一种全新的、可持续的方法成功合成羟胺。他们通过等离子体放电的方式,先将空气和水高效转化为高纯度硝酸,再利用电催化过程将硝酸还原,在温和条件下高选择性合成羟胺。相关成果发表于《自然-可持续发展》。

中国科学院院士、北京大学教授蒋振峰表示:“该工作利用等离子体-电催化级联途径,成功地将环境中的空气和水转化为高附加值的羟胺,为化工行业提供了一种新的潜在的氮源转化途径。”

空气 + 水制硝酸

曾杰介绍,工业制羟胺通常以氨为原料,以氢气或二氧化硫为还原剂,其生产过程不仅消耗大量化石资源,还排放大量二氧化碳,造成环境污染。

此外,从氮气中获取氨同样需要耗费大量能源。这主要是因为目前的工业合成氨多采用哈伯法,其生产需要在高温高压环境中进行,这将导致每年产生3亿吨碳排放,消耗全球约2%的能源。

俗话说,雷雨发庄稼。曾杰解释,它的科学原理是,雷电产生的局部高压环境会使空气中的氮气被氧化成氮氧化物,氮氧化物溶解在雨水中会形成硝酸盐,而硝酸盐可以作为氮肥被庄稼吸收,最终促进庄稼生长。

在这个自然现象的启发下,研究人员借助等离子体放电技术,以可再生电能为驱动力,在常温常压条件下成功将空气转化为氮氧化物。



硫酸羟胺。 课题组供图

等离子体放电会使空气中产生一氧化氮、二氧化氮和一氧化二氮,其中,二氧化氮是制备硝酸的主要原料。为提高硝酸的制备效率,研究人员开发出一种等离子体平行电弧放电装置。

有了二氧化氮,就可以进一步制备硝酸。

研究人员发现,碱性液体吸收二氧化氮的效率很高,但目标产物羟胺在碱性溶液中并不稳定,容易分解。并且,碱性溶液的金属盐也会给羟胺的分离纯化带来不利影响。

因此,研究人员改用纯水作为二氧化氮的吸收剂,并设计出多级气体循环吸收塔装置,以更高效地获得高纯度硝酸溶液。

“我们通过对等离子体放电装置和气体吸收装置的结构设计,实现了仅以空气和水为原料,连续生产出浓度高达7.5克每升的硝酸溶液。”曾杰说。

催化剂开发助力高效制羟胺

得到硝酸后,研究人员开始尝试利用电催化过程选择性合成羟胺。

从硝酸到羟胺,这是一个还原的过程。然而,在氮的多种存在形式中,羟胺并不是最低价态,氨才是最低价态。也就是说,羟胺不是最终的还原产物,而是一个中间产物,氨才是最终的还原产物。这使得在硝酸还原制羟胺的过程中,氨成为了一个有竞争性的副产物。

与此同时,在水溶液中进行电催化反应中,硝酸和水都有可能被还原。水电解后会产生氢气,这也是硝酸制羟胺的竞争性副产物。

为了抑制这些竞争性副产物,并高选择性地制备羟胺,研究人员在理论计算的指导下,开发出能同时抑制产氨和产氢的高选择性制羟胺催化剂,即钨基催化剂。在常温常压下,钨基催化剂电催化硝酸还原制羟胺的产率达到了200克每平方米每小时,羟胺在所有氮化物中的选择性高达95%。

“在实际生产中,产物分离成本在生产总成本中占比很高。如果只得到低浓度羟胺,例如毫克每升甚至微克每升量级,那么制羟胺需要‘天价’的分离成本。”曾杰说,为了降低产物分离成本,需要进一步提高羟胺在溶液中的累积浓度。

于是,研究人员对硝酸溶液进行了5小时的持续电解,最终得到含量高达2.5克每升的羟胺溶液。这验证了延长

电解时间可以提高羟胺的累积浓度,并且积累的羟胺不会被再次还原产生氨。

曾杰表示,经过简单除杂和蒸发结晶,从这种高浓度羟胺溶液中就可以获得固体高纯硫酸羟胺。

可再生电力驱动的新型固氮

固氮是指将空气中的化学惰性氮气转化为氨或其他含氮化合物的过程。大气中含量高达78%的氮气是取之不尽的氮资源。然而,氮气分子具有很强的化学惰性,非常稳定。

在传统固氮过程中,将氮气进行化学转化通常需要很苛刻的反应条件,这也是现代工业由氮气合成氨需要高温高压驱动的原因。

曾杰介绍,他们研发的等离子体平行电弧放电装置通过耦合电催化,可以在温和条件下打破氮气分子中的惰性化学键,实现在常温常压条件下的高效固氮和定向转化。

中国科学院院士、中国科学院理化技术研究所研究员吴毓琿认为:“这项工作中通过等离子体放电耦合电催化过程,以空气和水为原料,在温和条件下成功合成了高附加值的羟胺,为发展基于电力驱动的绿色人工固氮过程提供了新范型,是氮物种可持续资源化利用的重要方向。”

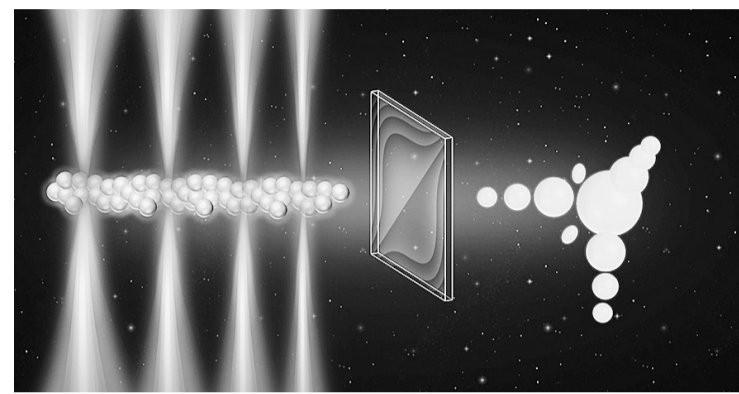
曾杰表示:“接下来,为进一步提高合成羟胺的经济效益,我们将从升级等离子体放电装置和优化高效电催化剂两方面出发,进一步降低制羟胺的能耗,提高电合成羟胺的能量利用效率。”

相关论文信息:
<https://doi.org/10.1038/41893-024-01330-w>

发现·进展

南方科技大学等

首次实现时空全维度操控的单光子艾里子弹



单光子艾里子弹示意图。图片来源:南方科技大学

本报讯(记者赵广立 实习生边歌 通讯员王若云)近日,南方科技大学量子科学与工程研究院副教授陈洁非课题组及合作者在实验上首次实现了单个光子非经典光源在时空维度的艾里子弹。相关研究成果发表于《物理评论快报》,并获得编辑推荐。

光子拥有最快的飞行速度并对环境扰动不敏感,且光子可用于携带量子信息的自由度非常丰富,故利用单个光子携带量子信息进行远距离传输,不仅有利于量子态在量子节点间的有效传输,更有利于保障信息的安全。然而,即便是理想的量子光源也受限于其空间时间模式,如单个光子仍受到色散、空间扩散、衍射等限制经典光远距离传输问题的影响。

经典光场调控领域对此问题的解决方案是利用非扩散的特殊光场,如艾里光束。艾里光束具有传播不变

性,即在传播过程中无衍射、能自修复,且艾里函数是一维传播方程在近轴近似下的唯一无扩散解。前沿激光技术已经实现了光束在空间以及时间自由度的艾里子弹。但关于非经典光场的艾里调控非常有限。研究团队正是利用前沿的光量子操控技术,对单个光子在空间和时间维度上进行完全操控,实现了单光子艾里子弹。

该工作利用冷原子系综作为介质,首次实现了时空全维度操控的单光子艾里子弹。在量子节点之间利用光传输量子态的过程中,光在时间、频谱、空间中的模式分布可采用艾里波,在传输过程中的色散、衍射等问题可利用艾里子弹解决。单光子艾里子弹将进一步应用到量子通信、量子信息处理的实验研究中。

相关论文信息:
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.132.143601>

华中师范大学等

发现油蜂与石斛属兰花的多维互惠传粉系统

本报讯(记者刘如楠)近日,《国家科学评论》在线发表了华中师范大学生命科学院教授黄双全团队与合作者的成果。他们在石斛属等41种兰科植物中,发现33种兰花的唇瓣腺毛分泌油脂,这些新发现的“油花”均由一类栉距蜂传粉。

一般来说,借助动物传粉的植物通常提供花蜜或花粉作为对传粉者的劳动报酬。50年前,德国科学家首次发现,有些开花植物是油花,它们以细小的油滴奖励传粉者。油蜂雌虫用特殊的刚毛或腹毛收集花油,再将花油与花粉混合作为幼虫的食物,它们还会将花油用作巢穴防水。在世界范围内,目前已知油花植物有11科约150属,油蜂有370种。

研究人员通过在中国云南南部西双版纳和麻栗坡6年的野外研究发现,在兰科石斛属和山珊瑚属的41种兰科植物中,有33种兰花属于油花,且这些兰花主要被栉距蜂属的雌虫所利用,而雌虫更喜欢访问葫芦科的油花以收集油、花蜜和花粉。他们还观察到,栉距蜂雌虫是12种石斛和1种山珊瑚兰花的唯一有效传粉者。

论文第一作者、华中师范大学博士生张蒙介绍,当把石斛属兰花放置在野外有葫芦科油花开花的实验种群中时,油蜂对兰花的访问次数增加了数百倍,这表明兰花的传粉成功率



角栉距蜂雌虫在束花石斛唇瓣收集油脂分泌物。受访者供图

大程度上归功于葫芦科油花植物的同域开花。

石斛属是兰科第二大属,约有1500种。“鉴于石斛属等兰花的繁殖成功极大依赖于油蜂,维持恢复兰花的种群,需要保护和复壮同域开花的葫芦科油花植物的种群。”黄双全说,研究发现的互惠传粉系统,对兰花等珍稀植物资源的保护具有重要启示。

相关论文信息:
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwae072>

江南大学

以蛇皮为灵感研发出“鳞片”织物

本报讯(通讯员于乐 记者陈彬)近期,江南大学纺织科学与工程学院/针织技术教育部工程研究中心团队实现了以蛇皮为灵感的鳞片织物结构防霉材料的大规模制备。近期,相关成果发表于《先进纤维材料》。

天然皮革盔甲通常采用鳞片状结构,这种结构为柔性曲面提供了出色的保护性能和灵活性,在开发防刺性与舒适度兼备的高性能防护材料方面具有巨大的发展潜力。然而,基于生物鳞片的灵活性与防护性特征,实现硬质鳞片结构与柔性基材的有效集成,从而达到材料的刚柔并济效果依旧是待解决的问题。

受蛇皮重叠结构的启发,研究人员利用针织技术的高成形灵活性,选用综合性能优异的超高分子聚乙烯纤维,编织了仿生鳞片状针织物。织物的鳞片部分通过短切碳纤维填

充环氧树脂共同集成,以形成类似蛇皮的软硬统一结构,称为增强鳞片状针织物。分段鳞片的存在增加了织物的柔韧性,使其可在横、纵向等多个方向自由扭曲,具有与织物面料相似的柔韧性,可较好地贴合人体曲面。鳞片间隙的存在使材料保留了极佳的透气性。鳞片防刺材料差异化的结构表面、基材材料本身的特性及对织物气孔的阻挡,使鳞片复合材料具有极佳的隔热性。

该研究提出的复合鳞片织物由柔软的织物底层和相互重叠的片状硬质壳层鳞片共同组成,化解了轻质高强与柔软舒适这对天然矛盾,实现了防护材料的长时间舒适穿着,有望为未来材料结构创新设计提供启示。

相关论文信息:
<https://doi.org/10.1007/s42765-024-00396-7>

中国空间站第六批实验样品交付科学家

本报讯(记者甘晓)近日,中国空间站第六批空间科学实验样品随神舟十七号飞船顺利返回。此次下行返回的科学实验样品涉及23个科学实验项目,包括人成骨细胞、骨髓间充质干细胞、蛋白质晶体、生命有机分子、种子等32种生命类实验样品以及无容器材料、高温材料和舱外暴露材料等18种材料类实验样品,总重量约31.5公斤。

生命类科学实验样品先期转运至中国科学院空间应用工程与技术中心。作为载人航天工程空间应用系统总体单位,该中心对返回的生命类实验样品基本状态进行检查确

认后,将其现场交付科学家。

后续,科学家将对返回的生命类细胞样品进行转录组测序、蛋白组学检测等生物学分析,通过微重力环境下细胞生物学机制研究,为相关疾病预防与干预提供新的线索;对生命类蛋白质样品进行晶体衍射分析,获得更精准的蛋白质三维结构信息,研究靶点蛋白,为相关药物研制、疫苗开发提供技术支撑。

材料类科学实验样品随神舟十七号飞船返回舱运抵北京,后续科学家将进行地面和空间样品组织形貌、化学成分及其分布差异等测试分析。



实验样品。 中国科学院空间应用工程与技术中心供图

中国工程院院士徐兵河:

早筛可提高乳腺癌患者生存率

■本报记者 张思玮 通讯员 丁思月

前不久,《柳叶刀》乳腺癌重大报告指出,乳腺癌是目前全球最常见的癌症之一。截至2020年末,5年内确诊乳腺癌的带病生存女性有780万人。

那么,我国乳腺癌现状、预防和筛查情况如何?为此,《中国科学报》采访了中国工程院院士、国家肿瘤质控中心乳腺癌专委会主任委员徐兵河。

乳腺癌呈年轻化趋势

“近10年,我国乳腺癌发病率呈现出5个特点。”徐兵河表示。

第一,发病人数呈上升趋势。根据2022年国家癌症中心的最新统计,中国乳腺癌新发病例数为35.72万例,在女性癌症中仅次于肺癌,占比为15.6%。乳腺癌发病率呈上升趋势。第二,发病年龄年轻化。中国乳腺癌患者确诊时的中位年龄为47岁,而美国乳腺癌患者确诊时的中位年龄为64岁。第三,中晚期乳腺癌比例高。在中国,I期乳腺癌患者的确诊比例接近31.8%,美国约54.6%;II期乳腺癌患者的确诊比例约44.1%,美国约33.6%;晚期乳腺癌患者的确诊比例约24.1%,美国约11.9%。第四,预后不佳的乳腺癌类型比例高。目前普遍认为激素受体阳性的乳腺癌预后较好,我国这类型的乳腺癌占比不到70%,而国外可达80%。第五,地区差异明显。乳腺癌发病率在我国存在地区差异,经济发达地区的乳腺癌发病率较高,但随着生活水平的提高,经济欠发达地区的发病率也在逐年增加。

为何中国早期乳腺癌患者的确诊比例低于发达国家?徐兵河认为,主要原因就是筛查不充分。

当前,我国的乳腺癌筛查有两类不同的方式。一类是中央财政通过公共卫生服务项目安排补助及资金启动的筛查工作,包括农村癌症早诊早治项目、淮河流域癌症早诊早治项目、全国农村女性“两癌”筛查项目、城市癌症早诊早治项目等。另一类是部分较发达地区的城市由政府资金启动的筛查工作,例如北京市的“两癌”筛查项目。

“一般来说,我们建议40岁以上的女性定期进行乳腺癌筛查。”徐兵河说。调查数据显示,我国2015年只有18.9%的成年女性接受了乳腺癌筛查;2018年到2019年,20岁以上女性乳腺癌筛查的覆盖率是22.3%,35-64岁女性乳腺癌筛查的覆盖率是30.9%。

而2021年美国50-74岁女性乳腺癌筛查的覆盖率达到75.9%,预计到2030年覆盖率将达到80.5%。“这是美国乳腺癌疗效好的重要原因,他们能发现早期的乳腺癌患者并进行干预治疗。”徐兵河说。

筛查方式视年龄而定

目前,国际指南推荐的乳腺癌最主要的筛查手段是X线,俗称钼靶。不过,西方女性的乳房组织相对疏松,X线的穿透性较好,较容易发现里面的结节;而中国女性乳腺癌的中位发病年龄为47岁,包括一些40岁以下的女性,这些

女性的乳房组织致密性,X线的穿透性比较差,不容易发现小的肿块。

“仅以X线筛查可能会导致30%的病人漏诊。”徐兵河说。

国内常用的乳腺癌筛查手段有X线、超声和核磁共振。核磁共振的优点是不受乳腺组织致密性的干扰,但价格相对较高,X线和超声的使用相对更普遍。

徐兵河团队研究认为,对不同年龄的女性应采用不同的组合筛查方式。对于45岁以下的女性,乳房组织相对致密,筛查方式以超声为主,X线为辅;对于45岁以上的女性,乳房组织相对疏松,筛查方式以X线为主,超声为辅。

在采访中,徐兵河提及了乳腺癌与医疗质量和可及性发展指数(HAQ)的关系,HAQ是反映一个地区医疗质量和医疗服务可及性程度的指标。

徐兵河建议,HAQ指数较低的地区可以从以下方面提升。第一,提高农村女性的乳腺癌筛查比例。第二,提高基层医院医生的临床诊疗水平,使乳腺癌的诊疗和照护向规范化和均质化的方向发展。第三,提高医学检查和治疗药品的可及性。第四,提高社会医疗保险对乳腺癌治疗药物的支付比例,或增加各类医疗保险的参保形式。

乳房再造有助于患者心理健康

“乳腺癌患者不仅要遭受癌症的痛苦,其心理健康、经济等方面也会受到影响。”徐兵河介绍,一些接受全乳切除的患者还要面对乳房缺失导致的躯体形象受