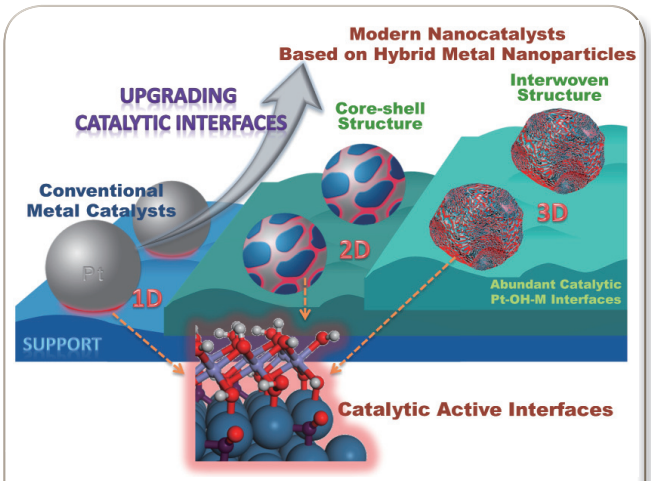
研究成果

鉑基複合奈米顆粒中的鉑 - 鐵鎳氫氧化物界面效應大幅提升催化氧化之性能

在負載型貴金屬催化劑中，氧化物載體與金屬奈米顆粒之間存在著微妙的金屬 - 氧化物界面協同效應，然而實際催化劑的界面精細結構特徵不易分析，因此難以建立結構與效能間的關聯性。在廈門大學鄭南峰、傅鋼、陳明樹三位教授與中國科學院物理所谷林研究員、加拿大達爾豪斯大學張鵬教授、以及本中心李志甫博士等研究團隊合作之下，運用濕化學方法製備了具有顯著貴金屬 - 氧化物界面效應的奈米催化劑，結合多項先進的分析技術和理論計算，深入探究 Pt-FeNi(OH)$_x$ 界面協同促進一氧化碳催化氧化的機制，而 Ni^{2+} 在奈米顆粒中扮演著穩定 Fe^{3+}-OH-Pt 活性界面的角色。基於對催化機制的認識，研究團隊又進一步發展更為實用鉑基催化劑的製備方法，使催化活性界面從傳統催化劑的一維朝向三維發展，活性位與總鉑原子數的比例可達 50 % 以上。此種新型催化劑不僅能在室溫下將一氧化碳完全氧化消除，並且活性可以維持 1 個月而不衰退，此外還可極有效地將富含氫氣下的一氧化碳以及富含氧氣下的少量氫氣予以氧化清除。此研究使用 BL17C1 光束線。



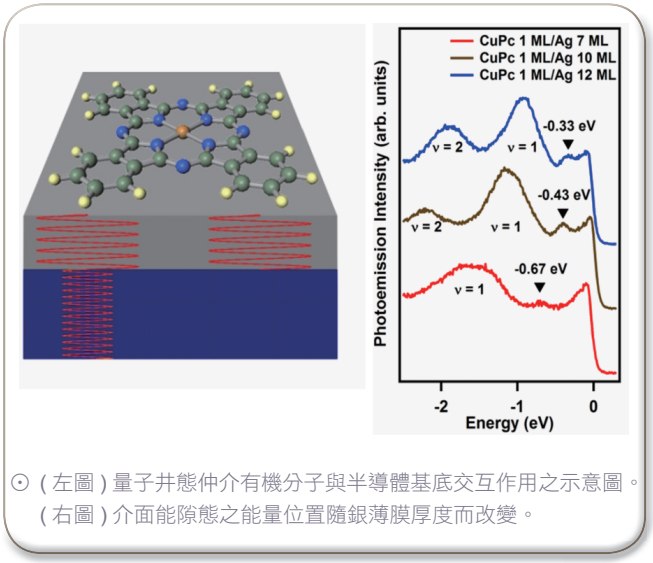
⊙ 催化活性界面從傳統催化劑的一維朝向三維發展之策略。

參考文獻：

G. Chen, Y. Zhao, G. Fu*, P. N. Duchesne, L. Gu*, Y. Zheng, X. Weng, M. Chen, P. Zhang, C. W. Pao, J. F. Lee, and N. Zheng*, "Interfacial Effects in Iron-Nickel Hydroxide – Platinum Nanoparticles Enhance Catalytic Oxidation", Science **344**, 495 (2014).

有機金屬介面與量子尺寸效應間之能階校準

改變有機分子與金屬介面的電子結構以調控有機電子元件，如有機發光二極體及太陽能電池的性能，一直是有機光電工程的重要主題。清華大學物理系唐述中教授、本中心科學研究組皮敦文博士與日本千葉大學共同合作，利用物理奈米的量子尺寸效應，以達調控有機分子與金屬薄膜間的能階校準之目的。該研究使用有機分子、酞菁銅分子 (Copper(II) phthalocyanine, CuPc) 做為演示，將平整銀薄膜夾在 CuPc 有機薄膜與半導體基底 Ge(111) 之間，實驗證明銀薄膜的量子井態能仲介有機分子與半導體之間的交互作用，並產生隨銀薄膜厚度而改變能量位置的介面能隙態。這是第一次觀察到零維與三維的間接式安德森電子交互作用，該研究所有實驗數據皆利用本中心 BL08A1 光束線取得。



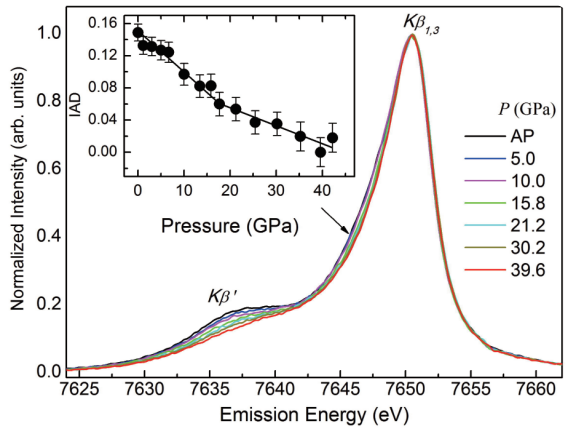
⊙ (左圖) 量子井態仲介有機分子與半導體基底交互作用之示意圖。
(右圖) 介面能隙態之能量位置隨銀薄膜厚度而改變。

參考文獻：

M.-K. Lin, Y. Nakayama, C.-H. Chen, C.-Y. Wang, H.-T. Jeng, T.-W. Pi, H. Ishii, and S.-J. Tang*, "Tuning Gap States at Organic-metal Interfaces via Quantum Size Effects", Nat. Commun. **4**, 2925 (2013).

高壓誘導三價鈷離子在八面體對稱性的 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$ 高自旋態到低自旋態之轉變

在擁有氧離子配位數為 4 到 6 的 Co^{3+} 金屬氧化物，其 Co^{3+} 自旋態具有很大變異性。在 $LiCoO_2$、$La_2Li_{0.5}Co_{0.5}O_4$ 以及低溫下的 $LaCoO_3$ 化合物中，Co^{3+} 屬於低自旋態 (LS)；高自旋態 (HS) 的 Co^{3+} 則被發現在具四面體局部對稱性之混合價鈷氧化物 $YBaCo_4O_7$。然而，極少的研究報告記載在八面體局部對稱的晶體結構中之 Co^{3+} 擁有純高自旋態。此外，具八面體配位的 Co^{3+} 的化合物，如 $RBaCo_2O_{5.5}$(R= 稀土金屬)、$Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$、$Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$、以及在高溫下的 $LaCoO_3$，針對 Co^{3+} 是否具有混合的 HS-LS 狀態或中間自旋態 (IS) 狀態，至今仍有許多的爭議性。德國 Max Planck Institute 的 Prof. Liu Hao Tjeng 之研究團隊與本中心科學研究組陳錦明博士之研究團隊共同合作，研究發現在 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{2.96}$ 化合物中，具氧配位數 6 的八面體中其 Co^{3+} 離子為純高自旋態，這也是唯一發現在八面體配位中的 Co^{3+} 離子具有高自旋態。此外，該研究亦證實可利用高壓誘導的方式，將高自旋態的 Co^{3+} 逐漸地轉化成低自旋態，其所需的壓力大約為 40 GPa。此研究使用 SP12U1、BL11A1 和 BL16A1 光束線。



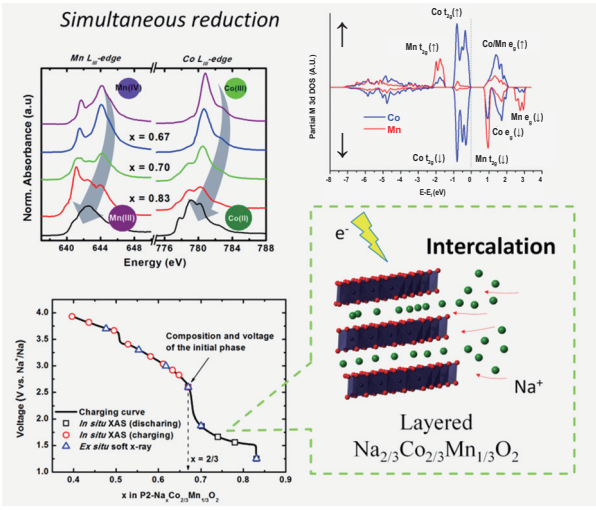
⊙ 上圖為高壓下 $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{2.96}$ Co *Kβ* X 光發射光譜。插圖為 Co^{3+} 自旋磁矩隨壓力改變之變化量。

參考文獻：

J.-M. Chen, Y.-Y. Chin, M. Valldor, Z. Hu, J.-M. Lee, S.-C. Haw, N. Hiraoka, H. Ishii, C.-W. Pao, K.-D. Tsuei, J.-F. Lee, H.-J. Lin, L.-Y. Jang, A. Tanaka, C.-T. Chen, and L. H. Tjeng, "A Complete High-to-low Spin State Transition of Trivalent Cobalt Ion in Octahedral Symmetry in $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-\delta}$", J. Am. Chem. Soc. **136**, 1514 (2014).

$P2\text{-}Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ 於鈉離子嵌入過程中 Co^{3+} 及 Mn^{4+} 之共還原行為

近年來，由於鈉離子電池具有接近鋰離子電池高能量密度之特性，再加上鈉元素天然含量豐富，現已成為未來發展大型儲能裝置的潛力選項之一。而了解電池材料之充放電機制，為發展高電化學表現之材料中很重要的一環。由於多金屬之層狀氧化物材料具有較複雜的氧化還原機制，因此台灣科技大學化工系黃炳照教授的研究團隊與法國波爾多固態化學研究所 Prof. D. Carlier 的研究團隊合作，利用軟 X 光吸收光譜結合 DFT 理論計算，成功解釋了層狀 $P2\text{-}Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ 於鈉離子嵌入 (intercalation) 過程中，Co^{3+}/Co^{2+} 及 Mn^{4+}/Mn^{3+} 兩氧化還原對同時發生的共同還原現象。該研究成果有助於釐清鈉電池材料之電荷補償機制，將對設計電池材料提供更多的資訊。此研究使用 BL20A1 和 BL17C1 光束線。



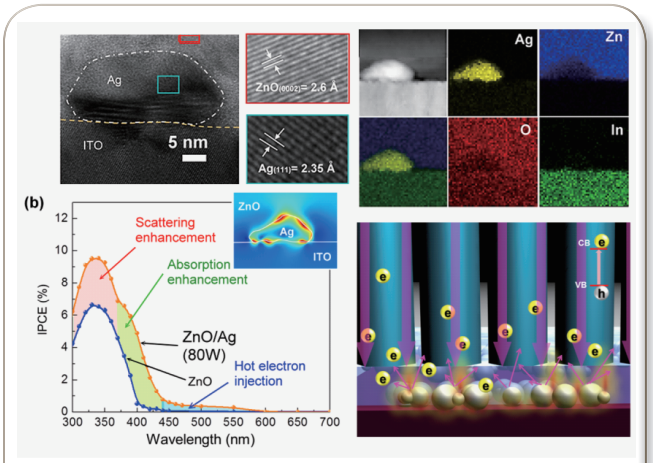
⊙ 在層狀 $P2\text{-}Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ 的充放電曲線中，當鈉離子嵌入 (Intercalation) 時，3d 過渡金屬 Co 及 Mn 均可能扮演平衡電荷的角色，而利用軟 X 光吸收光譜實驗技術，可以明顯觀察到 Co 及 Mn 之 $L_{II,III}$ edge 均往低能量位移，且由 DFT 計算亦發現兩元素的 e_g band 能量位置重疊，因而可證實其發生共同還原的現象。

參考文獻：

J.-H. Cheng, C.-J. Pan, J.-F. Lee, J.-M. Chen, M. Guignard, C. Delmas, D. Carlier*, and B.-J. Hwang*, "Simultaneous Reduction of Co^{3+} and Mn^{4+} in $P2\text{-}Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ As Evidenced by X-ray Absorption Spectroscopy During Electrochemical Sodium Intercalation", Chem. Mater. **26**, 1219 (2014).

嵌入式奈米銀顆粒結構之表面電漿共振應用於氧化鋅奈米柱之光催化產氫

利用太陽光催化分解水被視為未來的替代能源之一，其目的在於將太陽能儲存成化學能並加以應用。近幾年，許多研究嘗試利用敏化、能階調控、Z 型結構與表面電漿共振之研究提升光催化分解水之效率。然而過去的研究均從半導體材料之表面進行修飾，改變半導體表面的特性，進而影響光催化分解水之反應。台灣大學化學系劉如熹教授、物理系蔡定平教授與本中心李志甫博士及詹丁山博士之研究團隊共同合作，以氧化鋅奈米柱陣列與導電玻璃間嵌入奈米銀顆粒結構 (ZnO/Ag) 為光催化分解水之光陽極，在不改變氧化鋅奈米柱的表面特性之下，利用奈米銀結構表面電漿共振之熱電子與電場影響，提升光催化分解水之效率，並利用原位 X 光吸收光譜，探討嵌入式奈米銀結構之表面電漿共振效應對氧化鋅奈米柱電子結構之影響。此研究成果提供一種嵌入式的奈米銀結構，成功地利用奈米銀之特性，增加光電極對光的吸收效率，並不改變半導體表面之特性，利用表面電漿共振誘導之熱電子與電場等影響，提升光催化分解水之效率。此研究使用 BL01C1 光束線。



⊙ 嵌入式奈米銀顆粒結構之表面電漿共振應用結構圖和入射單色光子 - 電子轉化效率與提升機制之示意圖。

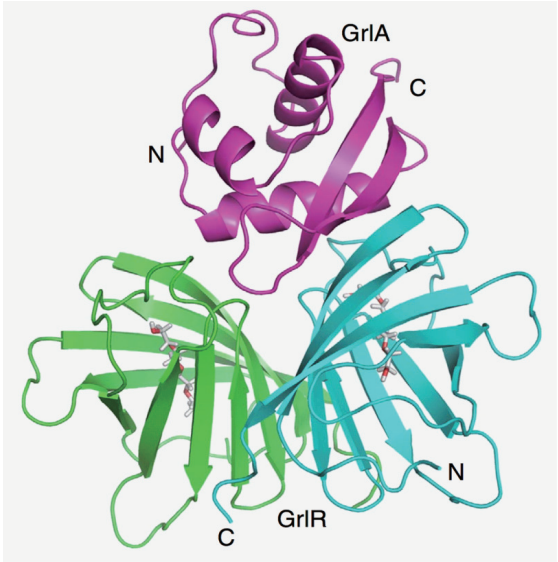
參考文獻：

H. M. Chen, C. K. Chen, M. L. Tseng, P. C. Wu, C. M. Chang, L. H. Cheng, H. W. Huang, T. S. Chan, D. W. Huang, R. S. Liu*, and D. P. Tsai*, "Plasmonic ZnO/Ag Embedded Structures as Collecting Layers for Photogenerating Electrons in Solar Hydrogen Generation Photoelectrodes", Small **9**, 2926 (2013).

GlrR 抑制 GlrA 開啟大腸桿菌的致病基因

致病性的大腸桿菌會引起腹瀉等疾病，其中第三類分泌系統 (type III secretion system, T3SS) 扮演重要的角色。T3SS 的主要基因集中在 LEE 基因座上，由 Ler 及 H-NS 蛋白調控。GrlA 開啟其中 LEE1 基因群，而 GrlR 則抑制 GrlA 的作用。新加坡大學 Prof. J. Sivaraman 率領多國研究團隊，解析了 GrlR 與部份 GrlA (GrlA Δ) 的結構，以了解 GrlR 與 GrlA 調控大腸桿菌致病基因的機制。

GrlR 以雙倍體的形式與 GrlA Δ結合，即兩個 GrlR 與一個 GrlA Δ結合。GrlA Δ含有一個 HTH 的部份及 C 端的反平行 ß-sheet，GrlR 與這兩個部份都會產生作用。其他證據亦顯示 GrlA 的 HTH 部份可與 DNA 產生作用。該研究團隊證實， GrlR 會排除與 GrlA 結合的 DNA，但 DNA 不能排除與 GrlA 結合的 GrlR。因此 GrlR 有抑制 GrlA 功能的作用。此外，該團隊證實 GrlR 具有抑制 GrlA 在另外兩個致病基因群的作用，且 GrlR-GrlA 對大腸桿菌的致病性有重大的影響力。此研究使用 BL13B1 光束線。



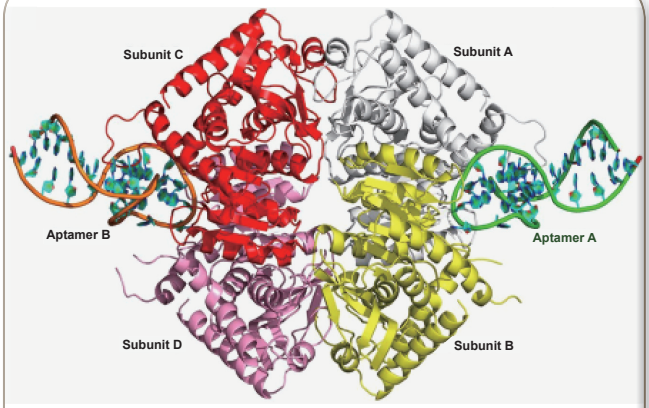
⊙ GrlR 以兩倍體形式與 GrlA Δ結合之示意圖。

參考文獻：

A. Padavannil, C. Jobichen, E. Mills, A. Velazquez-Campoy, M. Li , K. Y. Leung, Y. K. Mok, I. Rosenshine, and J. Sivaraman*, "Structure of GrlR-GrlA Complex That Prevents GrlA Activation of Virulence Genes", Nat. Commun. **4**, 2546 (2013).

適體核酸與乳酸脫氫酶之作用機制

適體 (Aptamer) 是一系列短鏈核酸或胜，其獨特的序列及結構可與特定的蛋白質結合。其應用如同抗體一般，可廣泛應用在研究或醫療上；但其短鏈的特性，較抗體更容易生產及保存的性質，是近幾年熱門的研究課題。香港大學 Prof. Tanner 的研究團隊找到一個適體核酸 2008s，可以與瘧原蟲的乳酸脫氫酶 (lactate dehydrogenase) 結合，但不會與人類的乳酸脫氫酶產生作用，具有開發成藥物或診斷工具的潛力。研究團隊進一步利用本中心光束線 BL13B1，解析這個適體核酸 2008s 與瘧原蟲的乳酸脫氫酶結合之結構。乳酸脫氫酶是一個四倍體 (tetramer)，由一個適體核酸 2008s 與其中的兩個乳酸脫氫酶結合，其中適體核酸 2008s 採用變形扭曲的雙股螺旋方式與乳酸脫氫酶的其中一段序列結合，而這段序列正好是人類的乳酸脫氫酶所沒有的。目前已知的適體與其作用對象的結構資訊很少，因此該研究團隊的研究結果不但可以解釋其中的現象，並提供了進一步改善的方向，以及利用這個適體對付瘧疾的方法。



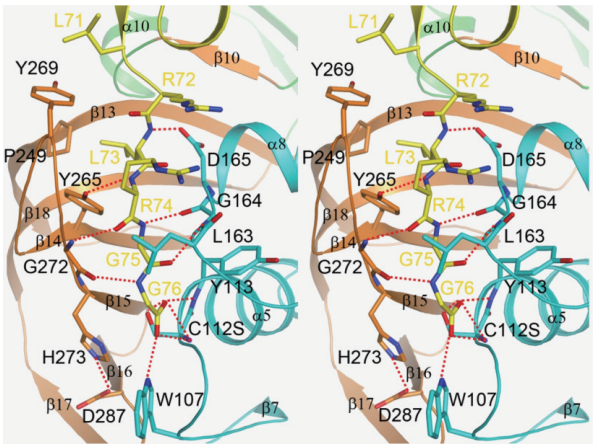
⊙ 適體核酸與乳酸脫氫酶結合的結構。

參考文獻：

Y.-W. Cheung, J. Kwok, A. W. L. Law, R. M. Watt, M. Kotaka*, and J. A. Tanner*, "Structural Basis for Discriminatory Recognition of Plasmodium Lactate Dehydrogenase by a DNA Aptamer", P. Natl. Acad. Sci. USA **110**, 15967 (2013).

SARS 冠狀病毒似木瓜素水解酶的去泛素催化反應機制

冠狀病毒之主要水解酶及似木瓜素水解酶會對病毒多肽 (polyprotein 1ab) 進行切割，為病毒複製的關鍵，因此兩種蛋白水解酶均是理想的藥物開發標的。過去的研究發現，似木瓜素水解酶除了具有多肽水解的功能之外，還具有去泛素 (deubiquitination) 的作用，使得病毒可以抑制宿主細胞的免疫訊號，不過其詳細的分子機轉尚未明朗。陽明大學生命科學系周記源教授所領導的研究團隊解出了全世界第一個冠狀病毒似木瓜素水解酶與泛素的共同結構，從中了解該水解酶分別與泛素本體及其 C 端結合，而泛素 C 端的最後四個胺基酸則伸入到水解酶催化中心，利用疏水性與氫鍵作用力與周圍胺基酸緊密結合。另外，此研究也確立了反應過程中氧陰離子的位置，對於該水解酶的去泛素作用有更清楚的了解。此研究使用 BL13C1 光束線。



⊙ 泛素的 C 端最後四個胺基酸 (LRGG) 伸入到似木瓜素水解酶的活性中心，利用疏水性與氫鍵作用力與周圍胺基酸緊密結合，反應過程中氧陰離子的位置則位於 C112 與 Y113 的兩個主鏈胺基之間。

參考文獻：

C.-Y. Chou*, H.-Y. Lai, H.-Y. Chen, S.-C. Cheng, K.-W. Cheng, and Y.-W. Chou, "Structural Basis for Catalysis and Ubiquitin Recognition by the Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus Papain-like Protease", Acta Crystallogr. D **70**, 572 (2014).