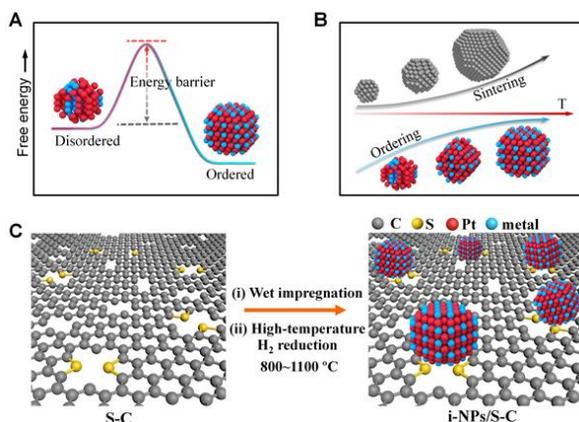


## 中国科大实现金属间化合物燃料电池催化剂的普适性合成



左图：高温硫锚定合成IMCs催化剂示意图；右图：（A）IMCs的形成需要克服原子有序化重排的动力学能垒；（B）高温热处理同时促进原子有序化和催化剂的烧结；（C）高温硫锚定合成法

近日，中国科学技术大学梁海伟教授课题组与北京航空航天大学水江澜教授课题组等合作，发展了一种高温硫锚定合成方法学，实现了小尺寸金属间化合物（intermetallic compounds, 简称为IMCs）燃料电池催化剂的普适性合成，成功构建出由46种Pt基二元和多元IMCs催化剂组成的材料库，并基于该材料库发现了IMCs电催化氧化还原活性与其二维晶面应力之间的强关联性。该项研究成果以“Sulfur-anchoring synthesis of platinum intermetallic nanoparticle catalysts for fuel cells”为题，发表在国际著名期刊Science上。

在该项工作中，研究人员基于梁海伟教授课题组近期在金属—碳载体强相互作用领域取得的系列成果 (Science Advances 2018, 4, eaat0788; Science Advances 2019, 5, eaax6322; Nature Communications 2019, 10, 4977; Nature Communications 2021, 12, 3135; Nature Communications 2021, 12, 4865)，使用硫掺杂碳（S-C）为载体，发展了一种高温硫锚定合成策略，构建出由46种小尺寸Pt基IMCs催化剂组成的材料库，包括20种二元（囊括了所有3d过渡金属元素和数种p区元素）以及26种多元IMCs。系列谱学表征证实Pt和碳载体中掺杂的硫原子之间存在强键合作用，该作用极大程度上抑制了合金颗粒在高温下的烧结，从而能够在高温下形成平均尺寸小于5纳米的IMCs催化剂。

研究人员发现IMCs电催化氧化还原本征活性与其二维晶面应力存在强关联性：在很宽的压缩应变范围内，其氧化还原活性随着压缩应变的增加呈现单调上升趋势。该现象不同于现有经典理论预测的火山关系趋势。

所制备的部分IMCs催化剂表现出优异的电催化氧化还原性能。特别地，氢氧燃料电池测试表明，PtNi IMC催化剂展现出记录性催化活性（0.9V电压下，质量活性高达1.84 A/mgPt）。在氢空燃料电池测试中，尽管Pt用量比商业Pt/C催化剂低10倍以上，PtCo IMCs催化剂表现出与Pt/C催化剂相当的电池性能。具有超低Pt负载的PtCo IMC阴极在高化学计量比气流下达到了1.08 W/cm<sup>2</sup>的峰值功率密度，展现出优异的应用前景。未来通过对碳载体的多孔结构和表面化学性质进行优化改性，有望降低局部氧传输阻抗来进一步提高氢空燃料电池性能，并将其推向实用化。



## 研究进展

### 中国科大在饱和碳偶联领域取得重要进展

近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心、化学与材料科学学院傅尧教授与陆熹特任副研究员在饱和碳偶联领域取得重要进展。研究团队开发钴-氢催化体系，实现高对映选择性烷基-烷基偶联。研究成果以“Cobalt-catalysed enantioselective C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) coupling”为题发表在Nature Catalysis上。

有机分子往往呈现“三维立体”的结构，饱和碳-碳键无处不在。而增加手性碳中心的数量也有助于提高药物开发成功几率。温和条件高对映选择性饱和碳偶联是有机合成化学研究的焦点和难题。

傅尧、陆熹等长期从事有机化学和绿色化学等领域的研究。基于绿色催化的理念，团队提出“烯烃还原偶联”概念，以性质稳定、来源广泛、易于获取的烯烃作为烷基化试剂实现温和条件碳-碳偶联（*Nat. Commun.* 2016, 7, 11129; *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 12632）。研究团队系统性地开发手性金属镍络合物催化体系，实现系列高对映选择性的饱和碳偶联反应，为手性胺类/醇类药物分子、含磷/硫/硼精细化学品合成提供了可靠策略（*J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 214; *Nat. Commun.* 2021, 12, 1313; *CCS Chem.* 2021, 3, 727）。近期，研究团队突破性地开发了新一代廉价金属钴络合物催化体系，以优异的区域和对映选择性实现氟烯烃的氢烷基化，为手性氟烷烃合成提供了高效、通用的方案，为不对称饱和碳偶联研究提供了新思路、开辟了新方向（*Nat. Catal.* 2021, 4, 901）。

研究团队开发手性钴络合物催化剂，使用易得的氟烯烃与烷基卤化物为原料，设计配体与底物间的氢-氟相互作用调控反应立体选择性，实现了氟原子邻位手性中心精准构建，突破了不对称偶联中辅助基团结构局限。反应条件温和、底物适用范围广，可用于多种天然产物、药物分子的合成或修饰。反应被用于 $\Delta^11$ 去饱和酶活性抑制剂11-氟十四烷基酸的合成中，显著缩短合成路线、提升合成效率。

钴催化剂具有廉价、低毒等优点，在均相催化、有机合成中发挥了重要作用。尽管钴催化剂广泛用于碳-碳偶联，但其对映选择性控制仍具挑战。审稿人对该项研究工作给予了高度评价：作为“第一例钴催化的对映选择性C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)偶联”、本文“报道的钴催化体系具有很强的饱和碳-碳键构建能力，值得更多关注”。该项研究建立了新型钴-氢催化体系，有望促进更多不对称饱和碳偶联反应的发现，助力手性药物开发。

### 中国科大为二维材料家族添加全新成员

近日，中国科学技术大学吴长征教授实验课题组和武晓君教授理论计算课题组合作，成功实现非范德华力层状材料AMX<sub>2</sub>（A=单价离子，M=三价离子，X=氧族元素）精准剥离，获得保持计量比的AMX<sub>2</sub>二维材料，为二维材料家族添加全新成员。该二维材料展现出较之块材提升三个数量级的室温超离子导电行为。相关成果发表在《自然·化学》杂志上(*Nature Chemistry* 2021, DOI: 10.1038/s41557-021-00800-4)。

近年来，二维材料由于独特的电子结构和丰富的物理化学性能引起人们大量关注。其中，范德华力层状材料，由于层间的弱相互作用力，使得人们可以通过多种剥离手段获得其保持块材的组分和结构的单层二维材料，推进了其在降维后量子限域效应下的本征性能研究。对于非范德华力层状材料，层间的强化学键作用极大地阻碍了原子级厚度二维结构的制备。尽管通过选择性刻蚀化学活性层，人为构建范德华力间隙，能够实现单层或寡层纳米片的制备，但目前往往不可避免剧烈破坏原始晶格，致使所获二维材料的组分和结构与块材产生巨大差异。当前，如何实现具有块材组分和结构的二维非范德华力层状材料仍存在巨大挑战。

为此，吴长征教授团队针对非范德华力层状材料AMX<sub>2</sub>系列化合物，通过可控电化学插层手段，利用金属A与大半径插层分子电对之间的氧化还原电势差，成功剥离获得与块材几乎一致组分和结构的二维结构，为二维材料家族添加全新成员。以AgCrS<sub>2</sub>为例，不同厚度的纳米片均由两层（CrS<sub>2</sub>）夹着一层Ag的三明治结构方式组成，并表现出统一的Ag<sub>n</sub>Cr<sub>n+1</sub>S<sub>2(n+1)</sub>（n为Ag层数目）化学式。不仅如此，团队发现AgCrS<sub>2</sub>纳米片的离子导电性随着厚度降低而大幅提高，并在单层展现出室温超离子导电行为，较之块材提升了三个数量级。理论计算指出，在该二维材料中Ag<sup>+</sup>离子沿着四面体空位的跃迁能垒大幅降低，从而将这种在块材中的高温超离子导电相（仅在673 K以上出现）稳定至室温。

该项工作是吴长征教授课题组近年来在大尺寸二维纳米片相关研究（全单晶溶液剥离制备超大尺寸、缺陷可调的非碳二维材料以及二维同质结构：*JACS*, 2017, 139, 9019; *JACS*, 2018, 104, 493; *JACS*, 2019, 141, 592; *Adv. Mater.* 2019, 201900568）的拓展延续。二维材料全新家族成员，为未来二维非范德华力层状材料的合成和探索提供了新思路。

## 研究进展

### 中国科大成功研制113个光子的“九章二号”量子计算原型机

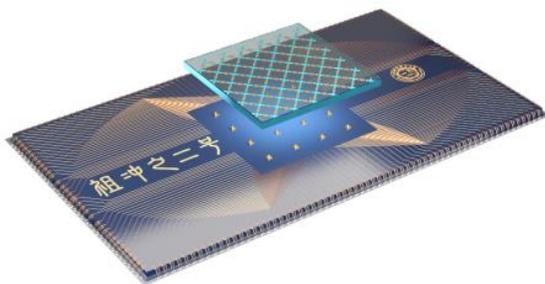
中国科学技术大学中科院量子信息与量子科技创新研究院潘建伟、陆朝阳、刘乃乐等组成的研究团队与中科院上海微系统所、国家并行计算机工程技术研究中心合作，发展了量子光源受激放大的理论和实验方法，构建了113个光子144模式的量子计算原型机“九章二号”，并实现了相位可编程功能，完成了对用于演示“量子计算优越性”的高斯玻色取样任务的快速求解。根据现已正式发表的最优经典算法理论，“九章二号”处理高斯玻色取样的速度比目前最快的超级计算机快 $10^{24}$ 倍。这一成果再次刷新了国际上光量子操纵的技术水平，进一步提供了量子计算加速的实验证据。相关论文以“编辑推荐”的形式发表在国际知名学术期刊《物理评论快报》上。著名量子物理学家、加拿大Calgary大学教授Barry Sanders同时受邀在Physics网站上誊写长篇评述文章，称赞该工作是“令人激动的实验杰作”（dramatic tour de force.....），“令人印象深刻的最前沿的进步”（an impressive advance over the state-of-the-art）。

2020年，潘建伟团队成功构建了76个光子100个模式的高斯玻色取样量子计算原型机“九章”，输出量子态空间规模达到了 $10^{30}$ ，处理高斯玻色取样的速度比超级计算机快一百万亿倍，同时克服了谷歌基于“悬铃木”超导处理器的随机线路取样实验中量子优越性依赖于样本数量的漏洞。

团队在“九章”的基础上，进行了一系列概念和技术创新。受到激光—“受激辐射光放大”概念的启发，研究人员设计并实现了受激双模量子压缩光源，显著提高了量子光源的产率、品质和收集效率。其次，通过三维集成和收集光路的紧凑设计，多光子量子干涉线路增加到了144维度。由此，“九章二号”探测到的光子数增加到了113个，输出态空间维度达到了 $10^{43}$ 。进一步，通过动态调节压缩光的相位，研究人员实现了对高斯玻色取样矩阵的重新配置，演示了“九章二号”可用于求解不同参数数学问题的编程能力。根据目前已正式发表的最优化经典算法，“九章二号”在高斯玻色取样这个问题上的处理速度比最快的超级计算机快亿亿倍。

研究人员希望这个工作能够继续激发更多的经典算法模拟方面的工作，也预计将来会有提升的空间。量子优越性研究并不是一个一蹴而就的工作，而是更快的经典算法和不断提升的量子计算硬件之间的竞争，但最终量子并行性会产生经典计算机无法企及的算力。

### 中国科大成功实现超导体系“量子计算优越性”



图注：祖冲之二号量子处理器图

中国科学技术大学中科院量子信息与量子科技创新研究院潘建伟、朱晓波、彭承志等组成的研究团队与中科院上海技术物理研究所合作，构建了66比特可编程超导量子计算原型机“祖冲之二号”，实现了对“量子随机线路取样”任务的快速求解。根据现有理论，“祖冲之二号”处理的量子随机线路取样问题的速度比目前最快的超级计算机快7个数量级，计算复杂度比谷歌公开报道的53比特超导量子计算原型机“悬铃木”提高了6个数量级（“悬铃木”处理“量子随机线路取样”问题比经典超算快2个数量级），这一成果是我国继光量子计算原型机“九章”后在超导量子比特体系首次达到“量子计算优越性”里程碑，使得我国成为目前唯一同时在两种物理体系都达到这一里程碑的国家。相关论文发表在《物理评论快报》和《科学通报》上。

潘建伟、朱晓波、彭承志等长期瞄准超导量子计算领域，于2021年5月构建了当时国际上量子比特数目最多的62比特超导量子计算原型机“祖冲之号”，并实现了可编程的二维量子行走 [Science 372, 948 (2021)]。团队在“祖冲之号”的基础上，采用全新的倒装焊3D封装工艺，解决了大规模比特集成的问题，研制成功“祖冲之二号”，实现了66个数据比特、110个耦合比特、11路读取的高密度集成，最大态空间维度达到了 $10^{19}$ 。

“祖冲之二号”采用可调耦合架构，实现了比特间耦合强度的快速、精确可调，显著提高了并行量子门操作的保真度。通过量子编程的方式，研究人员实现了对量子随机线路取样，演示了“祖冲之二号”可用于执行任意量子算法的编程能力。

量子计算优越性的成功演示标志着量子计算研究进入到发展的第二阶段，开始量子纠错和近期应用的探索。“祖冲之二号”采用二维网格比特排布芯片架构，直接兼容表面码量子纠错算法，为量子纠错并进一步实现通用量子计算奠定了基础。同时，“祖冲之二号”的并行高保真量子门操控能力和完全可编程能力，有望在特定领域找到有实用价值的应用，预期应用包括量子机器学习、量子化学、量子近似优化等。



## 研究进展

### 中国科大在机器学习势能面方法上取得新进展

近期，中国科学技术大学蒋彬教授课题组在发展高精度机器学习方法上取得新进展，最新成果以“Physically Motivated Recursively Embedded Atom Neural Networks: Incorporating Local Completeness and Nonlocality”为题发表于《物理评论快报》(Physical Review Letters)上。

原子模拟可以帮助我们在微观层面理解分子光谱、反应动力学和能量/电荷转移过程。发展精确且高效的势能面对于模拟这些过程至关重要。近年来，随着机器学习技术的发展，原子神经网络框架已经成为构建势函数的常用方法。在这个框架下，体系总能量可以拆分为每个原子能量之和，原子能量被认为是原子局部化学环境的函数，长期以来人们都认为基于三体的描述符已经足够描述局部的原子化学环境。但近期有工作发现这些基于三体甚至四体相互作用的描述符会导致一些非物理的原子能量简并，不能完备的描述局部化学环境。这会使得目前绝大多数原子型神经网络势能面的训练会受到这种简并扭曲构型空间的影响，难以进一步提高精度。

蒋彬教授课题组长期致力于发展高精度机器学习势能面方法，受量子化学中原子轨道组合为分子轨道的方式启发，研究团队改进了前期发展的嵌入原子神经网络方法(J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 4962)，使得嵌入电荷密度描述符中的轨道系数变为化学环境依赖，以递归的通过更新嵌入电荷密度描述符实现，提出递归嵌入原子神经网络方法。有趣的是，这种神经网络方式与物理上不太直观的消息传递神经网络形式本质上相同。研究团队进一步证明可以通过递归更新轨道系数的形式来引入更多体相互作用，推导出完备的描述一个局部化学环境，确定迭代次数(消息传递的次数)与近邻原子数之间的关系。该方法无需显式计算高阶相互作用，极大的简化了计算，并从多体相互作用的角度解释了消息传递型神经网络的优越性。通过在甲烷和体相水这些体系上数值测试结果显示，递归嵌入神经网络在准确性上明显优于现有机器学习模型，验证了这个新模型的局部完备性和非局域性。该研究提出一个通用的策略可以很容易地改进现有的机器学习势能面框架以包括更复杂的多体相互作用描述符，而无需改变其原始的基本结构，这将为开发更准确、更高效的机器学习模型提供一个新的思路。

### 中国科大在制备聚合物钙钛矿发光二极管研究中取得重要进展

近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心、物理学院和中科院强耦合量子材料物理实验室的肖正国教授课题组与赵瑾教授课题组合作，在聚合物钙钛矿发光二极管(LED)研究中取得重要进展。该研究团队采用不饱和有机胺阳离子通过固态聚合得到稳定且具有柔性的聚合物钙钛矿。基于聚合物钙钛矿所制备的LED的外量子效率(EQE)高达23.2%，相关成果以“Polymerized hybrid perovskites with enhanced stability, flexibility, and lattice rigidity”为题发表在《先进材料》(Advanced Materials)杂志上。

金属卤化物钙钛矿作为新一代的半导体材料，由于其色域广、带隙易于调节、发光半峰宽窄、易于制备等优势成为制备LED器件的明星材料。钙钛矿结构中金属原子与卤素原子之间弱的离子键以及有机胺阳离子与无机八面体之间的非共价键使得钙钛矿的晶格具有柔软的特性。软晶格特性使得钙钛矿相较于传统的无机半导体对缺陷有更大的容忍性，这让钙钛矿成为可溶液法制备光电器件的理想材料。然而，软晶格也造成了钙钛矿对外部条件的敏感性加剧(如湿度和热)。此外，软晶格会在钙钛矿结构中产生大量声子，造成严重的电声耦合。强烈的电声耦合会导致非辐射激子的猝灭和荧光量子产率的降低，使得器件无法在高温和高电流密度下工作。例如，基于苯乙胺作为有机胺阳离子的二维钙钛矿LED只能在液氮温度(80 K)下发光。

针对以上问题，肖正国课题组采用含有不饱和键的4-乙烯基苯甲胺(VBA)作为有机阳离子通过固态聚合得到聚合物钙钛矿。这种聚合物钙钛矿的结构保持完好，并且表现出聚合物一样的特性，例如对湿度/热度的稳定性以及柔性。更有趣的是，聚合的有机胺部分使得钙钛矿的晶体刚性增加。增加的晶体刚性减弱了电声耦合作用，抑制了非辐射激子的复合速率，提高了电子/空穴的迁移率。得益于以上优点，基于二维聚合物钙钛矿的LED在室温下(300 K)也展现出明亮的电致发光，并且基于准二维聚合物钙钛矿的LED的EQE最高可达23.2%，这是目前报道的钙钛矿LED在近红外区域的最高效率。以上工作作为设计钙钛矿结构，提高其内在的稳定性和物理特性，以及改善器件光电性能提供了新的方法。