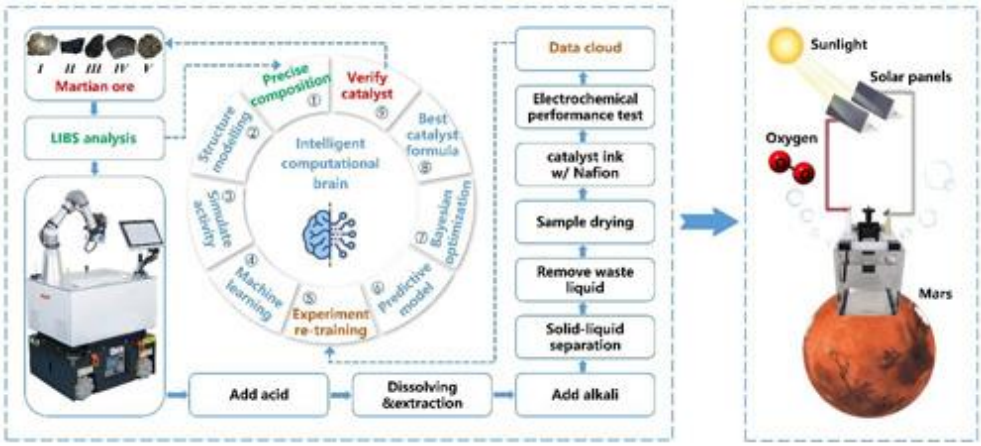
合肥微尺度物质科学国家研究中心
HEFEI NATIONAL RESEARCH CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AT THE MICROSCALE
2023年第11期（总第220期）

合肥微尺度物质科学国家研究中心办公室　0551-63600458　hfnloff2@ustc.edu.cn

中国科大机器化学家采用火星陨石智能创制产氧催化剂



移居火星，是人类的梦想！然而，首先要克服的是缺乏氧气的火星环境。火星上存在水资源的可能，为利用太阳能驱动的电催化析氧反应制备氧气提供了机遇，由于人类无法在无氧的火星环境下长期生存，在火星上就地取材创制催化剂成为一个难以逾越的屏障。近日，中国科学技术大学罗毅教授、江俊教授、尚伟伟副教授团队与深空探测实验室张哲研究员等合作，采用中国科大机器化学家“小来”平台，高效融合人工智能和自动化机器实验，利用火星陨石制备出实用的产氧电催化剂，在2个月内就完成需要穷举2000年才能完成的复杂优化工作。这一具有里程碑意义的研究成果以“Automated synthesis of oxygen-producing catalysts from Martian meteorites by a robotic AI chemist”为题发表在国际期刊《自然·合成》上（Nature Synthesis），并被编辑选为当期热点论文予以专门推荐。

“小来”通过其精准的自动化操作能力，能够执行高通量实验任务，与此同时其“计算大脑”同步进行量子化学仿真模拟，通过融合理论大数据和实验小数据产生具有预测能力的机器学习模型，最终调用贝叶斯优化算法预测并机器验证全局最优的催化剂配方。这种理实交融的研究范式极大地加速了新材料发现过程，能够从数百万种可能配方中迅速识别最佳组合。

机器化学家系统利用火星陨石实现产氧催化剂无人化创制的工作流程，系统包括移动机器人、计算大脑、云服务器和多个不同功能的化学工作站。内外双循环的机器自动化过程集成了从原料准备、样品合成、性能表征和配方优化步骤。

该工作成功展示了在地外星系上因地制宜创制化学品的智能化全流程，为未来地外文明探索提供了新的技术手段，对我国在未来月球、火星空间站上实现星际资源的原位综合利用建立了独特的方案。 国际审稿人评价道：“this article reports an exciting approach for synthesizing OER catalyst on Mars by a robotic AI-Chemist system（本文报道了通过机器化学家系统在火星上合成OER催化剂的令人兴奋的方法）”，“as an example of how AI and automation can come together to design and manufacture complex materials under challenging circumstances（作为人工智能和自动化相结合的典型案例，在充满挑战的环境下设计和制造复杂材料）”。

研究进展

中国科大实现基于器件无关量子随机数信标的零知识证明

近日，中国科学技术大学潘建伟、张强等与上海交通大学郁昱、清华大学马雄峰、南方科技大学范靖云等研究者合作，首次实现了一套以器件无关量子随机数产生器作为熵源，以后量子密码作为身份认证的随机数信标公共服务，将其应用到零知识证明（ZKP）领域中，消除了非交互式零知识证明（NIZKP）中实现真随机数的困难所带来的安全隐患，提高了NIZKP的安全性。相关成果发表于国际学术期刊《美国国家科学院院刊（PNAS）》。

零知识证明（ZKP）是一种基本的密码学工具，允许互不信任的通信双方之间，一方向另一方证明某个命题的有效性，同时不泄露任何额外信息。非交互式零知识证明（NIZKP）是ZKP的一种最重要的变体，其特点是通信双方无需多次信息交换。由于其简单易行并且互相通信次数少，NIZKP广泛应用于数字签名、区块链和身份认证等领域。常用的NIZKP系统的安全性建立在生成可信的真随机数的假设之上，然而，实际应用中，由于真随机数生成器难以实现，通常会使用确定性的伪随机数算法来替代。此前已有研究指出，这种方法会产生潜在的安全隐患。

量子物理学的内禀随机性为解决这一安全隐患提供了全新方案。特别地，基于无漏洞贝尔不等式检验的器件无关量子随机数（DIQRNG）可以提供具有最高安全等级的真随机数，其安全性由量子力学基本原理保证，无需用户对量子设备进行任何先验表征或假设。研究团队于2018年在国际上首次实现可抵御量子攻击的DIQRNG [Nature 562, 548 (2018)]，随后于2021年提升了随机数产生速度[Nature Physics 17, 448 (2021); PRL 126, 050503 (2021)]。

在该工作中，研究团队搭建了一个基于DIQRNG的信标公共服务系统，并利用该系统设计并实施了一种不依赖于真随机数假设的NIZKP方案。该随机数信标服务可以实时向公众广播生成的随机数。此外，为确保随机数在广播过程中的安全性，研究团队采用了可以抵御量子攻击的量子安全签名算法。随后，研究团队利用接收到的来自DIQRNG的随机数代替之前的伪随机数，构建并实验验证了更安全的NIZKP协议。

该研究工作首次将量子非局域性、量子安全算法和零知识证明三个不同的领域结合起来，大幅提升了零知识证明的安全性，其中构建的面向公众的随机数服务在密码学、彩票业和社会公益等领域有着重要的潜在应用。

中国科大在可编辑人工光合细胞领域取得重要进展

与自然界的光合生物相比，可编辑的人工光合细胞可以通过理性设计，将CO_2更高效地转化为可定制的高附加值燃料和化学品。此外，人工光合细胞是最终模拟天然光合生物组织形态和特征的关键，为构建实际应用的器件开辟了道路。然而，这一概念的实现关键在于对CO_2还原酶催化起关键作用的辅因子，受限于多种辅因子再生能力的限制。近日，熊宇杰/高超研究团队创制了一种包含生物-非生物杂化能量模块的人工光合细胞，显著增强了具有生物活性的多种辅因子的再生能力，为可编辑的人工光合细胞提供了一个更通用的平台。这种人工光合细胞可以通过与多样化的还原酶耦合来实现可编辑能力，实现了可定制化的CO_2转化，发表在《自然·通讯》期刊（Nat. Commun. 2023, 14, 6783）。

人工光合细胞应由能量模块、生物催化模块和辅因子三部分组成。典型的光合作用过程始于能量模块的光捕获，为能量丰富的辅因子提供电子，这些辅因子随后为生物催化模块提供动力。将CO_2转化为所需碳基产物的关键在于人工光合细胞内的生物催化模块，即还原酶。为了发挥生物酶的催化能力，不同的CO_2转化酶需要不同的富含能量的辅因子，其中典型的是NADPH、NADH和ATP。当辅因子为生物催化还原酶提供动力时，它们会被氧化，进而失去长期工作的活性。为此，在人工光合细胞中需要再生多种辅因子，进而将不同的还原酶装载到人工光合细胞中，以实现CO_2转化产品的定制。然而，开发一种能够实现多种辅因子高效再生的光酶平台仍然是一个巨大的挑战。该研究团队设计了一种基于生物类囊体和无机量子点杂化的高效能量模块。该设计促进了质子耦合电子转移，在不需要外部物质补充的情况下，显著增强了具有生物活性的NADPH、NADH和ATP辅因子的再生能力。这种生物-非生物杂化平台可以进一步与NADPH、NADH和ATP依赖的多种CO_2还原酶耦合，将CO_2选择性地转化为碳基产品。通过微流控技术装载能量模块、生物酶和辅因子，构建了人工光合细胞，实现了可控的CO_2转化。

研究进展

中国科大发现细菌游动的鲁棒性新机制

中国科大物理学院、合肥微尺度物质科学国家研究中心张榕京和袁军华研究组在细菌运动机制的研究中取得重要进展，通过定量测量细菌在自由液体环境下游动时的力学条件及相关马达的构成，澄清了在这一领域长期存在的关于马达高负载假设的误解，并揭示了这种构成如何促进细菌运动的鲁棒性机制。相关成果发表在《Science Advances》上。

细菌的运动对于其生存和感染宿主至关重要。由细菌鞭毛旋转驱动的游动是细菌最为典型的运动机制。对于大肠杆菌来说，每个细菌身上通常有3至7根鞭毛，每根鞭毛底部由一个转动分子马达(即鞭毛马达)驱动。当细菌身上的所有鞭毛马达逆时针旋转时，鞭毛会成束，从而推动细菌游动。每个鞭毛马达由转动部分（转子）和多个产生力矩的单元（定子）组成。每个马达最多可容纳11个定子，定子数会随它产生的力矩增加而增加，其稳定性表现出逆锁(catch bond)行为。鞭毛马达对其承受的力学负载非常敏感。在高负载区域，随着马达转速的增加，马达力矩基本保持恒定；而在低负载区域，随着马达转速增加，力矩急剧下降。一直以来，大家普遍认为细菌在自由液体环境游动时，鞭毛马达工作在高负载区域。大量关于细菌游动的研究都是基于这一观点展开的。研究组设计马达复活实验发现，细菌在自由液体环境游动时，鞭毛马达内定子数平均约为满态的一半，这表明此时马达工作在低负载区域。研究组进一步通过改变环境液体粘度，测量了单个马达的力矩-转速关系曲线，直接证实了马达工作在低负载区域。因此，这一发现推翻了先前的普遍认知，揭示了细菌在自由液体环境游动时，鞭毛马达实际上工作在低负载区域，马达内平均定子数为满态的一半。

这种定子数半满的状态使细菌能够根据外部条件的改变来动态调节定子数量。为了探索其生理意义，研究组测量了含不同数量鞭毛的鞭毛束的旋转速度，发现当鞭毛数量为3个或更多时，转速随鞭毛数量的变化保持恒定，这表明细菌游动对鞭毛数量的变化具有鲁棒性。研究组进一步设计了微流控实验，结果发现，当外部环境液体的粘度突然增加时，鞭毛束的转速迅速下降，然后逐渐恢复，这表明细菌的游动对外部负载条件的变化具有鲁棒性。研究组用动态定子数调节的机制定量地解释了这两种鲁棒性。

因此，细菌在自由液体环境游动时，其鞭毛马达实际上在低负载区域工作，马达内的定子数为半满，这使得细菌能根据外部条件动态调节定子数量，从而赋予细菌游动对外界环境变化的鲁棒性。

中国科大实现一氧化碳到乙酸的高效电化学转化

中国科学技术大学高敏锐课题组通过原位还原铜硝石，研制了一种具有高密度堆垛层错的衍生铜催化剂。堆垛层错作为结构缺陷使铜的d带中心上移，增加d电子向CO的 $2\pi^*$反键轨道的捐赠作用，从而加强*CO的吸附，提高*CO覆盖度。这种高*CO覆盖度促使反应通过*CO-COH→*C=C=O途径向乙酸转化。相关成果近日发表于《美国化学会志》上（J. Am. Chem. Soc., 2023, 145, 44, 24338–24348）。

电催化二氧化碳还原是二氧化碳资源化利用的有效手段，为实现“双碳”目标提供了重要的途径。当前，大量研究工作通过设计多相催化剂，在碱性或中性介质中将二氧化碳高效转化为多碳产物。然而，这些电解环境会伴随大量碳酸氢盐/碳酸盐的形成，导致碳效率利用率低。上述难题可以通过串联电解来解决：即先将二氧化碳转化为一氧化碳，然后再通过一氧化碳电还原来制备多碳产物。在各种多碳产品中，乙酸具有广阔的市场，广泛应用于聚合物、药品和食品等领域。在工业上，目前主要通过甲醇和一氧化碳的热羰基化制备乙酸，然而这个过程会导致大量的碳排放。通过可再生电能驱动的一氧化碳到乙酸的转化在过去几年中取得了显著进展。为了进一步提高转化效率，研究人员需要开发更高效的催化剂，促进一氧化碳到乙酸的稳定生成。

研究人员通过激光辐照合成方法成功制备了纳米铜硝石$Cu_2(OH)_3NO_3$结构。一氧化碳还原性能测试结果表明，在100到500 mA cm^{-2}的电流密度范围内，堆垛层错铜催化剂对乙酸产物都具有非常高的选择性。值得一提的是，在400 mA cm^{-2}下，堆垛层错铜催化剂对乙酸产物的选择性达到56%；而在相同条件下，商业铜催化剂的乙酸选择性仅为31%。该堆垛层错铜催化剂在持续电解40小时后可以生产68.3 mmol的乙酸盐。

为了探明堆垛层错铜催化剂促进乙酸生成的内在机制，研究人员利用原位拉曼、原位红外及电化学质谱等技术对反应过程及CO吸附进行了监测。与商业铜相比，由于其丰富的堆垛层错缺陷结构，堆垛层错铜催化剂对*CO有更强的吸附作用，提高了催化剂表面的*CO覆盖度，这对随后的反应途径产生了重要的影响。

研究人员分别采用Cu(511)与Cu(111)作为缺陷位与平台位的模型进行理论计算。结果验证了缺陷位点对*CO具有更强的吸附。此外，Cu(511)的d带中心比Cu(111)更接近费米能级，这意味着Cu(511)可以更有效地发生d→ $2\pi^*$反向捐赠，从而实现更高的*CO覆盖率。