研究进展

中国科大在模拟生物酶设计制备氧还原反应电催化剂方面取得进展

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和化学与材料科学学院材料系陈乾旺教授课题组通过模拟生物酶中Mn基辅酶因子的结构和功能，以含有Mn金属的MOFs作为前驱物，将O和N原子配位的Mn活性位点原子级地分散在三维石墨烯骨架中，利用石墨烯的良好导电性成功地将Mn调控成高活性的ORR催化活性位点，实现了高活性的催化。该仿生电催化剂在碱性条件下表现出优异的ORR和锌空气电池电极性能，甚至比商业Pt / C更好。该研究成果以“O-, N-Atoms-Coordinated Mn Cofactors within a Graphene Framework as Bioinspired Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts”发表在《先进材料》杂志上（Advanced. Materials 2018, 1801732）。

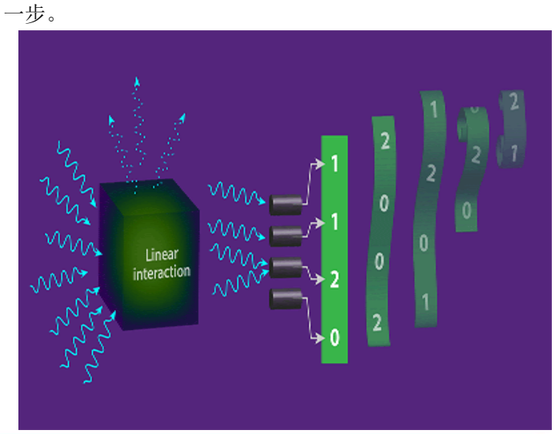
锰（Mn）基催化剂通常对电催化氧还原反应(ORR)活性较低。然而，在生物界中，锰（II）离子常常是多种金属酶的辅因子。例如，具有Mn辅因子的血红素铜氧化酶（HCO）可以将O_2还原成H_2O，其活性中心Mn金属离子同时和O和N原子配位。

先前的理论计算表明，在特定结构中没有本征催化活性的过渡金属的催化活性可以通过活性位点的配位环境改变而显著改变。我们通过Mn基MOFs作为前驱物与后处理过程成功地将O和N原子配位的Mn活性位点原子级地分散在三维石墨烯骨架中。作为Mn辅因子最近的配位原子，O和N原子都可以通过配位来模拟酶的协调作用，进一步调节催化剂中Mn原子的d电子结构，这与大多数报道的具有M-N-C的单原子催化剂不同。同时，由于原子级分散的Mn活性位点和具有分级多孔的中空3D石墨烯框架，催化剂的电荷传输能力和活性位点的数量也得到改善。得益于上述优点，该催化剂表现出优异的ORR性能，甚至比商业的Pt/C更好（起始点位0.94V，半波电位0.86V）。密度泛函理论计算表明，含有Mn-N_3O_1辅因子结构的石墨烯骨架表现出最快的ORR动力学，因其d带中心和第一个峰位相对于费米能级的位置较低，有利于中间体的吸附和解吸。计算结果还证明，除了N原子，O原子也可显著影响配位金属原子的活性。该工作为我们通过向具有催化活性的酶学习来设计其他电催化剂提供了新的思路。

中国科大首次实现容忍光子损失的玻色采样实验

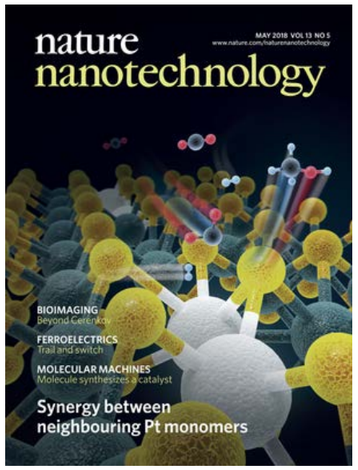
中国科学技术大学潘建伟教授及其同事陆朝阳等与中科院上海微系统与信息技术研究所尤立星研究员小组合作，实验研究了一种量子计算模型“玻色采样”对光子损失的鲁棒性，证明容忍一定数目光子损失的玻色采样可以带来采样率的有效提升。该研究成果为通过玻色采样实现量子霸权开辟了一条高效的途径，于6月6日以“编辑推荐文章”（Editors' Suggestion）的形式在线发表于《物理评论快报》。美国物理学会Physics网站邀请澳大利亚量子计算和量子通信技术国家研究中心Austin Lund博士以“光子损耗不会使得量子采样脱轨”为题，在“观点”（Viewpoint）专栏对这一研究成果作了评述。

在量子计算领域，能演示量子机器在特定问题上优于经典计算机的实验被国际学术界称为“量子霸权”。2010年，麻省理工学院Aaronson等在理论上提出玻色采样，并严格证明此模型是实现量子霸权的有效途径之一。但是玻色采样的一个实验挑战是光子的损耗。潘建伟研究团队首次在实验上探索了可容忍光子损耗的玻色采样。该团队发展了国际上最高效率和品质的量子点单光子源，并自主研发了集成127个分束器的具有最高透过率的光量子线路。结合上海微系统与信息技术研究所尤立星团队研制的高性能超导纳米线单光子探测器（SNSPD），实验证明，在损耗一定光子数的情况下，玻色采样仍然保持其原来的计算复杂度（#P-complete）。与此同时，这种新型的玻色采样可以指数级地提升采样速率。该研究成果表明我国继续在光学量子计算方面保持国际领先水平，并向超越经典计算能力的量子霸权研究目标又迈进了一步。



合肥微尺度物质科学国家研究中心
HEFEI NATIONAL LABORATORY FOR PHYSICAL SCIENCES AT THE MICROSCALE
2018年第6期（总第155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

《自然.纳米技术》封面故事：揭示“单中心近邻原子协同催化”新概念



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和化学与材料科学学院曾杰教授研究团队，通过构筑高铂负载量的铂-硫化钼原子级分散催化剂，揭示出单中心近邻原子协同催化作用机制，且该协同作用是通过近邻金属原子之间的配位硫原子体现出来的。该成果以“Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO_2 hydrogenation”为题，作为封面文章发表在最新一期《自然•纳米技术》杂志上（Nature Nanotechnology, 2018, 13, 411-417）。研究人员构筑了用于二氧化碳加氢制甲醇的铂-硫化钼原子级分散催化剂，揭示出单原子催化体系中也存在近邻原子协同催化机制。在该催化剂中，负载的铂原子取代了硫化钼中的钼原子，每个铂原子与其配位的硫原子构成了一个铂-硫活性中心。当两个活性中心部分重叠或者相接形成铂-硫-铂时，其中的两个铂原子可称为近邻铂单原子；若活性中心不相连，可称为孤立铂单原子。在二氧化碳加氢反应中，近邻铂单原子的催化活性高于同等条件下孤立铂单原子的活性。研究人员结合程序升温脱附、原位红外和原位X射线光电子能谱三种原位表征技术，并辅以密度泛函理论计算，研究了不同类型的单原子在二氧化碳加氢中的反应机理。机理研究发现近邻铂原子（铂-硫-铂）之间的配位硫原子能够解离氢气，并且作为反应物和中间产物的吸附位点。在孤立铂单原子上，二氧化碳不经历甲酸中间体而直接转化为甲醇；相反，近邻铂单原子会协同催化二氧化碳加氢反应，改变反应路径，使二氧化碳先转化为甲酸，甲酸进一步加氢生成甲醇。

该工作首次提出了“单中心近邻原子协同催化”这一新概念，突破了人们对单原子之间互不干扰的传统认识。研究发现近邻单原子之间的协同作用是通过其配位原子体现出来的。该发现将人们的视线从单纯对单原子的研究，延伸到对单原子的配位原子的研究，为单原子催化开辟了新的研究方向。

中国科大发现抗TIGIT单抗可逆转NK细胞耗竭并用于多种肿瘤的免疫治疗

6月18日，自然出版集团旗下《Nature Immunology》杂志在线发表了中国科学技术大学生命科学与医学部、中科院天然免疫与慢性疾病重点实验室和合肥微尺度物质科学国家研究中心田志刚、孙汭教授课题组的研究论文“Blockade of the checkpoint receptor TIGIT prevents NK cell exhaustion and elicits potent anti-tumor immunity”。

课题组通过长期努力，在百余株杂交瘤中获得了几株靶向小鼠TIGIT的高亲和力、阻断型单克隆抗体，在体外试验中证实其对TIGIT受配体结合的强效阻断效应及其对NK细胞的功能提升作用；继而在人和小鼠多种肿瘤模型中（黑色素瘤、乳腺癌、结肠癌等），均发现肿瘤浸润NK细胞高表达TIGIT并伴随NK细胞的功能耗竭；进一步发现在TIGIT特异性缺失小鼠，不易发生NK细胞的功能耗竭，并因此阻滞肿瘤的发生发展。以此为基础，采用抗TIGIT单克隆抗体对荷瘤小鼠进行卡控点免疫治疗，证实基于TIGIT的卡控点免疫治疗能够逆转NK细胞的功能耗竭，增强NK细胞介导的抗肿瘤免疫应答，有效抑制小鼠肿瘤的增长，显著延长荷瘤小鼠的生存；同时，还证实抗TIGIT的卡控点免疫治疗完全依赖于体内NK细胞的存在及其正常的免疫功能，清除NK细胞后该小鼠失去对卡控点免疫治疗的疗效；该研究还证实NK细胞是其它卡控点免疫治疗方案（例如抗PD-L1）取得疗效的前提，NK细胞缺失后会导致CD8+T细胞快速耗竭，而NK细胞的存在能够增强CD8+T的效应功能；采用该TIGIT单克隆抗体治疗成功的小鼠具有近乎终生的强效抗肿瘤免疫记忆，在无任何治疗的情况下，对再次荷瘤具有强大的抵抗力。综上，靶向抑制性受体TIGIT的单克隆抗体可通过强化NK细胞的杀癌功能而行使对肿瘤的免疫治疗，对扩展了解抗癌免疫细胞的类别范围、新型卡控点的寻找、提升现有肿瘤免疫治疗的疗效均有重要意义。

简报