

纳米科技与产业发展

信息动态

第3期(总第235期)

2015年3月20日

主办单位：上海市纳米科技与产业发展促进中心

协办：上海科学技术情报研究所

上海华明高技术(集团)有限公司

上海大学纳米科学与技术研究中心

新闻快讯

※※※※

上海光源纳米金催化的活性结构物种研究取得重要进展

近日，上海应用物理研究所上海光源材料与能源部的司锐研究员与山东大学贾春江教授课题组合作，将催化剂“构效关系”研究与同步辐射原位X射线技术紧密结合，在一氧化碳催化氧化反应方面取得重要进展。研究人员利用同步辐射原位XAFS与原位XRD表征手段，确定了氧化铁负载的纳米金催化剂的活性结构物种，相关研究成果作为封底文章发表在英国皇家化学会的

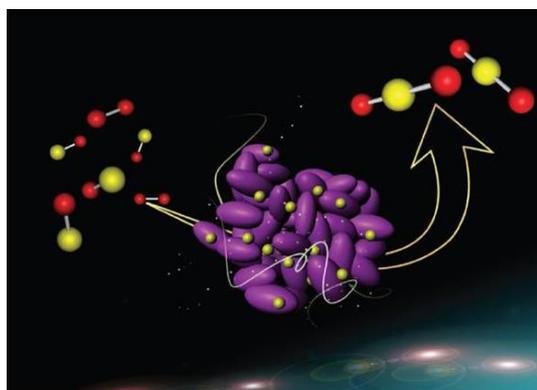
本期导读

- ◆ 中科院上海微系统与信息技术研究所在错基石墨烯应用上取得重要进展(见第3版)
- ◆ 科学家试验无线深部脑刺激(见第6版)
- ◆ 激光退火改善石墨烯墨水(见第8版)

《纳米尺度》杂志上(Nanoscale, 2015, 7, 4920-4928)。

一氧化碳氧化($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)是典型的模型催化反应,适用于不同类型的金属或金属氧化物催化剂的性能测试。纳米金催化兴起于上世纪 80 年代末,氧化物负载的金催化剂对于包括一氧化碳氧化在内的众多氧化还原性反应具有高活性。然而,随着对纳米金催化一氧化碳氧化反应机理认知的不断深入,人们对其活性结构物种的争论也一直存在。司锐与贾春江课题组利用沉淀——沉积和胶体沉积两种化学合成方法,将纳米金复合在具有不同表面羟基特性的氧化铁载体上,观察到其催化活性与纳米金颗粒的生长方式密切相关;通过原位 XAFS 实验确定了金在不同合成条件、以及催化反应过程中均保持还原态 Au 纳米颗粒(约 2nm)结构;利用同步辐射原位 XRD 表征技术,结合氢气程序升温还原测试,进一步论证了具有强相互作用的 Au-O-Fe 结构是影响金铁催化剂性能的关键因素。上述原位结构表征结果对于深入优化纳米金催化剂的合成方法提供了直接而可靠的实验证据。

该项研究的相关 XAFS 实验在上海光源 BL14W1 线站、美国 NSLS 光源 X18B 线站上完成,材料与能源部的博士生杜培培与黄宇营研究员参与了部分工作。该工作得到中科院“百人计划”项目、国家自然科学基金、中科院战略性先导纳米专项的共同资助。



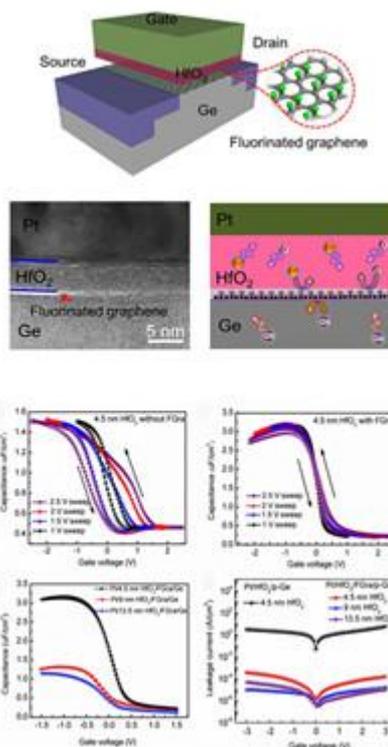
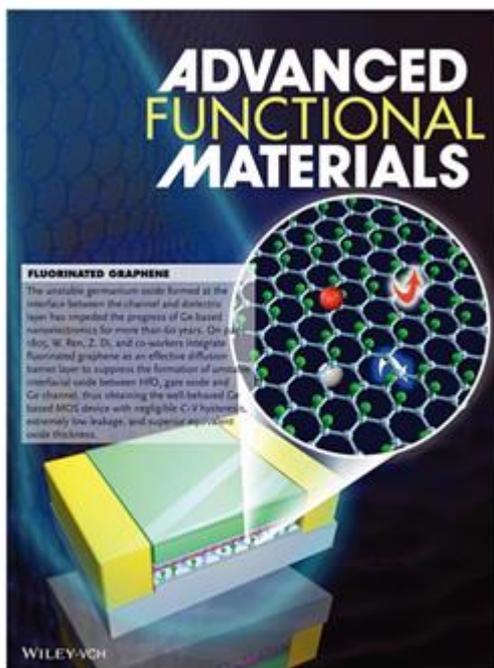
氧化铁负载的纳米金对于一氧化碳的催化氧化 (*Nanoscale* 封底)

中科院上海微系统与信息技术研究所在锗基石墨烯 应用上取得重要进展

中科院上海微系统与信息技术研究所在锗基石墨烯应用上取得重要进展。信息功能材料国家重点实验室 SOI 材料课题组在国际上首次采用单侧氟化石墨烯作为锗基 MOSFET 的栅介质/沟道界面钝化层, 调制界面特性, 有望解决未来微电子技术进入非硅 CMOS 时代, 锗材料替代硅材料所面临的栅介质/沟道界面不稳定的难题。研究论文“Fluorinated graphene in interface engineering of Ge-based nanoelectronics”以卷首插图 (Frontispiece) 形式于 2015 年 3 月 25 日在 Advanced Functional Materials 上发表(25(12): 1805-1813, 2015; DOI: 10.1002/adfm.201404031)

SOI 材料课题组于 2013 年首次实现了锗基衬底 CVD 生长大尺寸连续单层石墨烯(Sci. Rep. 3(2013), 2465)。在此基础上对锗基石墨烯的应用开展深入研究, 发现石墨烯与衬底之间具有良好的界面性质, 当对石墨烯进行单侧氟化后所得到的氟化石墨烯不仅具有高的致密性与结构强度, 而且可以从金属性半导体转变为二维绝缘材料。于是, 创新性地将氟化石墨烯作为界面钝化层应用于锗基 MOSFET 器件中。研究表明, 氟化石墨烯能够有效抑制界面互扩散行为, 尤其是抑制氧原子向锗基衬底的扩散, 避免不稳定氧化物以及界面缺陷所导致的电荷陷阱的形成。MOS 器件性能得到很大提升, 栅极漏电流能够降低 4-5 个数量级并能够将等效氧化层厚度降低至 1nm 以下。研究工作将为锗材料替代硅材料, 推动微电子技术进入非硅 CMOS 时代, 继续延续摩尔定律发展提供了解决方案。

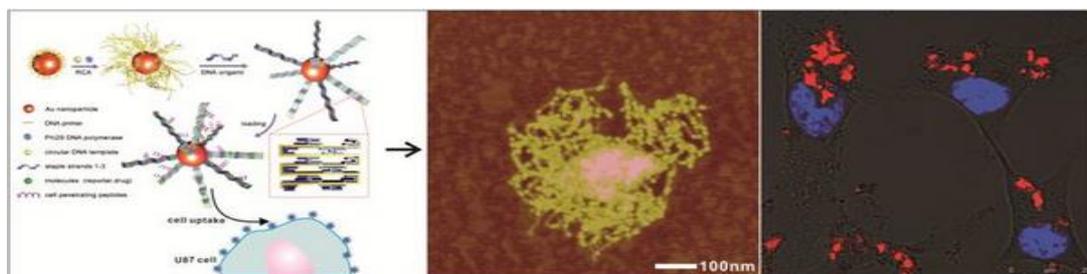
本项目工作得到国家自然科学基金委创新研究群体、优秀青年基金、中国科学院高迁移率材料创新研究团队等相关研究计划的支持。



上海应用物理研究所基于纳米生物复合结构的细胞研究取得新进展

纳米生物结构的稳定性及负载的高效性是其在生物医学应用的关键。近日，中国科学院上海应用物理研究所与上海纳米技术及应用国家工程中心、上海交通大学合作，将纳米滚环扩增技术与 DNA 折纸术相结合，实现了 DNA 分子在纳米生物界面上的有序生长与折叠，构建成一种三维的纳米生物复合结构。在此基础上实现了多种生物分子在该结构上的负载，并展示出在细胞成像和细胞内药物输送的优越性能。这一纳米生物复合结构兼具无机纳米材料的刚性和生物材料的柔性，有望为细胞水平上的癌症诊治提供新型的信号分子和药物载体。相关研究结果最近发表于 *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015, 127, 2461 - 2465)。

这一研究成果是上海应用物理研究所樊春海和宋世平研究团队开展的“纳米滚环扩增”系列研究的最新进展。在前期工作中，先后实现了 DNA 分子在金纳米界面和碳纳米界面上的生长 (Small, 2010, 6, 2520 - 2525; Small, 2013, 9, 2595 - 2601)，以及在 DNA 支架上的纳米粒子负载 (Anal. Chem., 2012, 84, 9139- 9145)，并构建了高灵敏的生物传感探测体系，实现了实时、原位及单分子水平的生物检测。这一系列研究表明，通过调控纳米界面上的 DNA 分子的自组装过程，可以为生物检测和疾病诊治提供有效的研究工具。

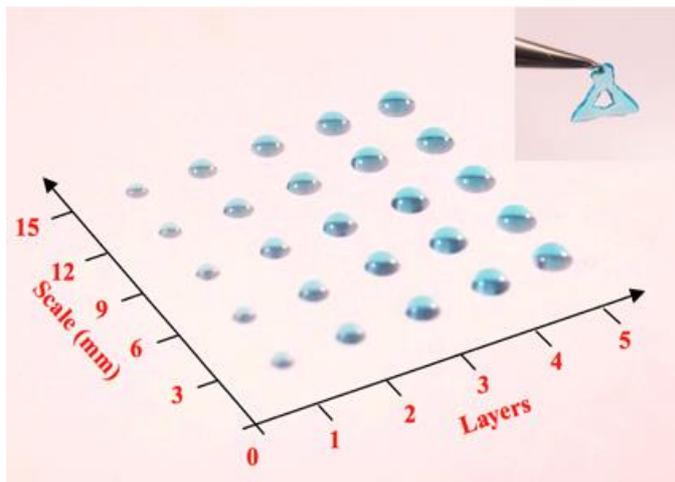


DNA 水凝胶 3D 打印研究获新成果

清华大学化学系刘冬生课题组与英国瓦特大学 Will Shu (舒文森) 等合作的 DNA 水凝胶材料成功地应用于活细胞的 3D 打印, 该论文在《德国应用化学》(Angew. Chem., Int. Ed. DOI: 10.1002/anie.201411383) 发表并配以“媒体推介”(Press Release) 重点报道。该项成果被 2 月 26 日出版的《自然》(Nature) 的研究亮点报道关注, Nature 评价该材料是“一种非常有前景的打印三维组织和人工器官的材料”。

3D 打印的不同尺寸的 DNA 水凝胶粒子 (其中加入蓝色染料以增加可视性), 经多次打印, 最大尺寸可以达到厘米级并且可以自支撑。

Nature 还评论说: “此凝胶可以通过多层打印实现厘米级结构的构建”, “有足够好的强度维持其形状、不塌缩也不溶胀, 但可以被 (特定的) DNA 内切酶迅速解离”, “共同打印的活细胞可以保持活性”。



海外传真

☆☆☆☆

科学家试验无线深部脑刺激

美国麻省理工学院科学家3月13日说，将来也许可通过注入磁性纳米粒子外加一个磁场的方式实施深部脑刺激。与脑中植入永久性刺激电极的传统技术相比，新方法不仅创伤小，且可选择所需刺激的脑细胞，从而治疗特定的神经精神疾病。

这项在小鼠身上验证了疗效的成果发表在新一期美国《科学》杂志上。论文第一作者、麻省理工学院材料系的陈一先说，这是使用纳米材料无线“遥控”激发活体动物脑细胞的第一个示范实验，在生物电子医学领域具有潜在应用价值。

在新研究中，陈一先等人首先利用修改的病毒携带辣椒素受体进入小鼠大脑特定脑细胞。辣椒素受体是人体用于感受热和辛辣的蛋白，因此，改造后的细胞对热更敏感。接着他们把直径22纳米的氧化铁粒子注

入上述细胞附近，一旦施加外部交变磁场，这些纳米粒子将会变热，但热量又不致杀死细胞，此时热敏脑细胞就会受到刺激。

研究人员指出，这些纳米粒子除了变热时基本不与大脑组织发生作用，即注射后可实施刺激的时间为一个月左右。相比植入电极的传统深部脑刺激技术，这是一种微创方法，仅需要一个简单的手术注入纳米粒子，无需使用电线和电池，还可选择性地刺激细胞，这是传统技术做不到的。

陈一先说，尽管这一技术的可行性已获原理性证明，但要进入临床应用尚有一段距离。磁性纳米粒子已被用于治疗恶性神经胶质瘤，但注射这种粒子对大脑的长期影响仍需进一步研究。

科学家揭变色龙变色之谜：纳米晶体控制光线折射

长期以来，人们一直对变色龙通过变色吸引同伴、吓退情敌、迷惑捕猎者的原理着迷。今天，科研人员宣布他们揭开了变色龙变色的秘密，而这一发现让他们大为震惊。

日内瓦大学的生物学家发现，变色龙不是通过色素来改变颜色的，而是靠调节皮肤表面的纳米晶体，通过改变光的折射而变色的。

大多数其他种类的变色动物通过黑色素在载黑素细胞内聚集和发散来调整颜色的明暗程度，它们改变的是颜色的亮度而不是色调。研究团队称，此前人们也一直用该原理解释变色龙的变色过程。但这个说法现在被证明是错误的。

对变色龙皮肤的分析显示，变色龙的变色是由透明的被称为“光子晶体”的纳米物质控制的。光子晶体位于虹细胞层，在变色龙的色素细胞之下。

日内瓦大学在一份报告中说，变色龙可通过“调节”虹细胞内的纳米晶体结构来改变光线的折射。“当变色龙状态平静时，纳米晶体呈密

集网状分布，折射出蓝光。而当变色龙兴奋时，纳米晶体结构会变得松散，因此折射的光线呈黄色或红色等其他颜色。”他们发现变色龙还有更深一层的虹细胞。这些细胞包括“体积更大、更不规律”的晶体，可折射强光，实质上是一层智能隔热板。

研究团队说：“虹细胞呈两层分布是进化的新特点。这令变色龙可以迅速在有效保护色和鲜艳颜色间转换，同时提供被动热防护。”其他爬行动物体内只有一种无法变色的虹细胞。

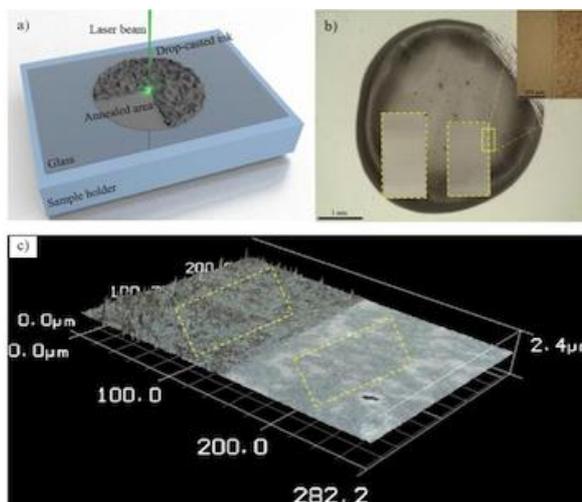
纳米磁效应的新用途

磁热效应早在上世纪 30 年代就已有应用，其可使用磁材料冷却材料至 mK 温度。如今，葡萄牙大学的学者采用纳米结构材料也实现了这一效果。

该研究利用熵原理冷却，当磁场应用于熵减少的样品时，意味着晶格熵必须增加来保持总熵不变。晶格的额外蠕动和振动因为热而增大，多余的热可用于水冷却系统。

激光退火改善石墨烯墨水

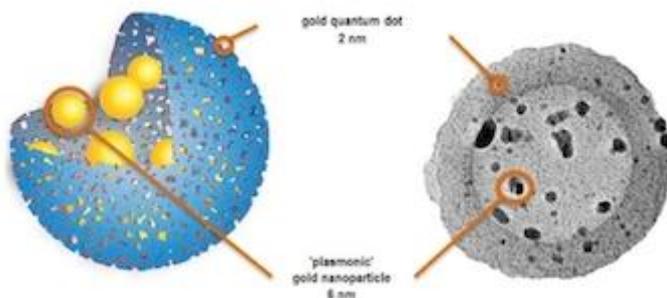
德国与瑞典研究者发明了一种激光退火的方法改善印刷石墨烯墨水的质量。这种方法也可以用于其它 2D 材料的墨水改进，可能成为生产的标准步骤。改进的石墨烯墨水对 550nm 波长光的透明度超过了 85%，比未退火前的墨水提高了 45%；电阻达到 30 K Ω /cm，比



未退火前低 70%，且其更为光滑。

纳米夹心球可降低肿瘤体积

英国、法国和美国的学者联合研究了首个量子夹心球，采用金量子点为核，多孔硅为壳体。这种纳米结构可使用光来加热，然后在一种光热治疗中杀死肿瘤细胞。同样的，该结构由于具有中空芯，也可作为声光、荧光和磁共振成像中。



生物传感器新秀：导电水凝胶

美国德州大学和中国南京大学组成的研究团队设计出一种新的生物传感器(biosensors)，能够侦测人体的多种代谢产物，如葡萄糖、尿酸、胆固醇等。这种由具有纳米结构的导电高分子水凝胶(hydrogel)所制成的装置相当灵敏，只要一滴血就可以侦测出其中的代谢产物。

领导这项研究的 Guihua Yu 和 Lijia Pan 指出，早期的生物传感器由多种电极材料组成，只能侦测某一类的代谢产物，几乎没有一种电极材料能侦测多种代谢产物。相形之下，该团队的导电高分子水凝胶生物传感器可以侦测多种代谢产物，因此这项研究可说是第一次利用单一电极材料在芯片上制作简单又不昂贵的整合传感器数组。

水凝胶具有 3D 立体网状结构，可以保留大量的水份却不溶解，而且构造近似生物组织，容易操作和处理。上述团队用铂纳米微粒(platinum nanoparticles, PtNP)修饰导电高分子水凝胶电极做出新的传感器装置。实验依序沉淀水凝胶前驱物、铂纳米微粒和特定酵素在透明的碳电极上，形成复合生物电极，其中铂纳米微粒会催化过氧化氢产生酵素反应，酵素则会强化传感器的电流，产生更强的讯号反应。

水凝胶-铂纳米微粒-酵素电极系统运作非常好，对于人类血液中各种代谢物浓度的侦测灵敏度也很高，侦测范围例如：尿酸 0.07–1 mM、胆固醇 0.3–9 mM、三酸甘油酯 0.2–5 mM，耗时只需约 3 秒。能迅速简单地测出人体代谢产物，对于监控病患健康状况和临床诊断都是一大福音。

目前葡萄糖、尿酸、胆固醇和三酸甘油酯的侦测指标，可以分别对应到糖尿病、痛风和心血管疾病。该团队下一步将研究增加侦测的代谢物种类，例如糖化血红蛋白(glycosylated haemoglobin)、血色素(haemochrome)等。

研究小组十分期待能用高分子水凝胶在一个芯片上做出多样化的生物传感器，并以低成本和大量生产上市，希能只需一滴血，上述传感器就能精确的提供病患 3-4 种常见的代谢物结果。他们也希望能将生物传感器以无线的方式连结到可携式终端设备如手机等。

产业信息



韩国开发出 CMOS 和碳纳米管制成的生物传感器， 不使用金属电极

韩国科学技术院 (Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST) 在半导体电路技术国际学会 “ISSCC 2015” 上发表

论文演讲，介绍了使用 CMOS 与碳纳米管制成的医疗用传感器。该传感器是在利用 0.35 μm 工艺制造的 CMOS 晶圆上配置碳纳米管电极制成的。

这种传感器的特点是不使用金属电极连接导线。导线主要用于与外部进行信号交换以及提供电源电压，而此次的传感器则是让笔式阅读器直接接触金属板上的传感器以加载电压，然后通过与笔式阅读器相连接的个人电脑和智能手机来读取测量结果。

碳纳米管可以加工成与生物分子同等程度的尺寸，因此经常被用作生物传感器。不过，碳纳米管与 CMOS 工艺搭配使用时，加工必须谨慎，以防止碳纳米管与金属电极接触后发生短路。

KAIST 此次开发的传感器的优点是，无需防止短路的后处理和表面加工，因此与以往的使用 CMOS 和碳纳米管制成的传感器相比，制造成本更低。由于医疗领域的传感器大多都是一次性的，因此必须控制价格。

新纳米工艺可使钢铁硬度增强 10 倍

此项工艺由总部位于美国西雅图的初创公司 Modumetal 研发。该公司正与石油公司雪佛龙(Chevron)、康菲(Conoco-Philips)以及赫斯(Hess)合作，试图使该工艺得到商业化应用。

由该工艺制造的零件目前正在油田接受现场测试。某些石油中含有具有高度腐蚀性的化学物质(如硫化氢)，接触这些物质的生产设备很容易被损坏。这项新技术可以使这些零件更持久耐用，从而降低非常规石油资源的购买成本。这一工艺的应用范围十分广泛，设备零件上的尝试只是其中第一项应用。

其原理在于，在纳米层次控制金属的结构可使这些材料拥有新的特性。在实践中，这一原理的实现已有一段时日了，但基于该原理，要对大块金属以可靠的、经济合算的方式进行加工，却很困难。Modumetal

成功地克服了这一困难，它所研发的工艺能够对金属结构实施精确控制，同时生产出来的部件也能达到几米长。

Modumetal 采用了电镀的一种改进形式。电镀的基本过程就是将金属浸入含有各种金属离子的化学电解液中，然后通电使其中的离子形成金属涂层。

Modumetal 改进后的电镀方法使用的电解液包含不止一种金属离子，并通过不时改变电流控制离子的沉积。在加工过程中，通过在准确时点改变电流，可产生一种层状结构，其中每层只有几纳米厚，而且存在数种组成结构。最终得到的涂层可达到一厘米的厚度，并使原本的材料性能发生了很大的改变。

Modumetal 声称，这一新工艺造价低廉，但这还有待投入大规模生产后的验证。经该工艺加工后的材料能否得到广泛使用，还需相关机构开展性能测试后才能有结论。

量子点电视前景看好

以无镉量子点强化的量子点电视(quantum-dot TV)即将于年内上市，成为此类纳米材料制品首次问鼎主流消费市场。此显示器中的量子点乃由 Nanoco 公司研发，该公司过去 12 年来致力于创造量子点新材料及研究提高产量的方法。Nanoco 执行长 Michael Edelman 表示，相较于传统 LCD 屏幕，使用量子点强化的电视色彩表现明显胜出。

白色 LED 为目前最普遍的显示器背光源，但其光谱在红色与绿色波段照度不足，无法良好呈现所有色彩。若能将发出绿光与红光的量子点整合至 LED 与 LCD 屏幕之间的薄膜，有助于扩展色域。

成立于 2001 年 12 月的 Nanoco 为曼彻斯特大学的衍生公司。2002 年时该公司仅有两名职员，量子点年销售额 3~4 万英镑。至 2009 年时，Nanoco 已成为伦敦证券交易所上市公司，目前估计市值超过两亿英镑。

Edelman 认为该公司于 2004 年决定以无镉材料取代镉系材料是正确的选择。Nanoco 甫创立时，大部分厂商使用双重注入技术制造量子点，亦即将两种起始材料同时在极高温下注入，量子点随后成核、成长。

Nanoco 共同创办人 Nigel

Pickett 则认为将成核与成长程序分开有助于提升产量。当时大多数量子点产品均使用镉系材料，但在环境与安全性(镉有毒性)考虑下，法令开始限制该类材料的使用。Nanoco 自 2004 起改变方向，开始研发不含重金属的量子点。

目前生产的量子点都是三五族或二六族化合物形成的复合金。该公司制作复杂的材料，以满足各种不同技术规格的需求，例如光学、温度特性上的要求，或在共振系统中的稳定性。

Edelman 也强调与其他公司之合伙关系对 Nanoco 业务发展的重要性。量子点电视的推出就是 Nanoco 与 LG 电子、陶氏化学之合作结晶。不过 Edelman 也表示未来不会有冠以 Nanoco 名称的电视或照明系统；该公司将着重于发展其强项——生产优良的材料并提升产量。

量子点强化的电视一月初于 CES 消费性电子展正式亮相。此次产品展示让外界了解 Nanoco 生产的材料于其他主流电子消费市场（LED 照明、癌症治疗的造影、反仿冒技术、太阳能）的应用潜力。

上海市纳米科技与产业发展促进中心 地址：上海市徐汇区嘉川路 245 号 邮编：200237 电话：021- 64101616
上海科学技术情报研究所 地址：上海市永福路 265 号 邮编：200031 电话： 64455555-8427 传真：64377626
责任编辑：卞志昕 电子邮件：zxbian@libnet.sh.cn 李小丽 电子邮件：SNPC@stcsm.gov.cn