

纳米科技与产业发展

信息动态

第 5 期(总第 238 期)

2015 年 5 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

※※※※

上海应用物理研究所在金纳米团簇的结构和催化研究方面取得进展

近日，上海应用物理研究所水科学与技术研究室许文武博士和高嶷研究员与美国内布拉斯加林肯大学的曾晓成教授合作，在金纳米团簇的结构和催化研究方面取得进展。相关结果发表在日前出版的 Science 最新子刊 Science Advances(Sci. Adv. 2015, 1, e1400211) 上。该团簇结构配以“Probing the structure of gold nanoparticle”为题作为焦点展示在 Science Advances 的主页上。

本期导读

- ◆ 上海硅酸盐所发现具有马赛克晶体微观结构的高性能热电材料（见第 3 版）
- ◆ 美国农业部投资 380 万美元用于纳米技术研究（见第 8 版）
- ◆ 我国启动石墨烯国家标准制定引导产业发展(见第 12 版)

近年来，由于自身独特的物理化学性质和在催化、纳米及磁性材料等领域广泛的应用前景，巯基保护的金团簇的结构和性质得到研究者的广泛关注。美国斯坦福大学教授、2005 年诺贝尔化学奖得主 Kornberg 研究组利用单粒子透射电镜方法实现技术突破，确定了巯基保护的 gold 纳米团簇 $\text{Au}_{68}(\text{SH})_{32}$ 中金原子的坐标 (Science, 345, 909, 2014)，而团簇中硫原子的坐标却无法给出。上海和美国的研究小组通过理论计算表明金团簇的稳定结构与实验结果内核相一致，而表面的金原子却存在差异。这可以归因于单粒子透射电镜的电子束改变了表面部分金原子位置，进而对团簇性质造成影响。进一步的理论研究表明，该团簇可以作为良好的纳米催化剂。该工作展示了理论能够为实验观测提供支持，并更准确地解释实验现象。

该研究得到了中科院百人计划、国家自然科学基金以及中国博士后基金的支持。

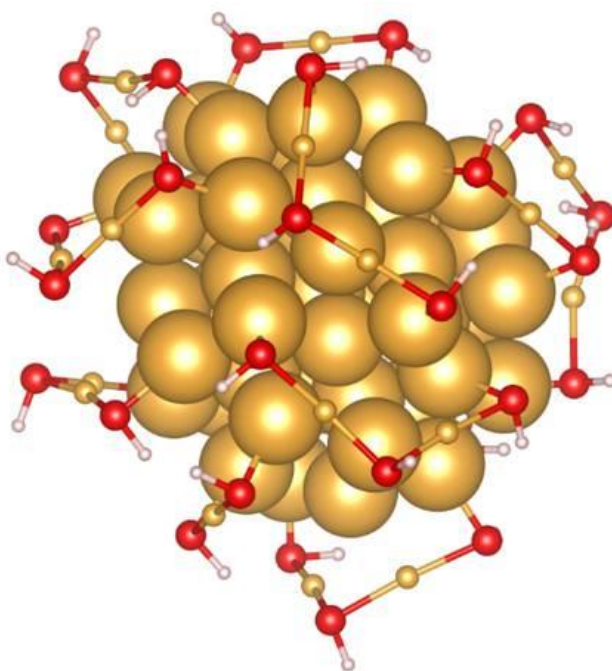


图 1 巯基保护的 gold 纳米团簇 $\text{Au}_{68}(\text{SH})_{32}$ 的结构

上海硅酸盐所发现具有马赛克晶体微观结构的高性能热电材料

随着环境和能源问题的日益凸显，新型清洁能源技术的开发利用备受各国瞩目。除太阳能和风能等绿色能源外，自然界和人类活动中还存在着能量巨大的耗散余废热未被有效回收利用。基于热电转换材料的新型清洁能源技术可将这些低品质的热能回收转换成有用的电能，具有零排放、安全可靠和使用温度范围广等显著优点。

热电能量转换技术的规模化商用首先受制于材料的性能，由材料的电-热输运决定。性能优越的热电材料需要同时满足优异的电输运和极低的热传导这一本征相互矛盾的要求。在单晶材料中，晶格的高度完整对载流子和声子的散射均很低，导致极高的电导率和热导率。当材料从单晶转变为多晶，存在数量众多、尺寸和晶粒取向随机分布的多晶材料时，电-热输运受到晶界和随机取向的散射，其电导率和热导率均大幅度降低。而当多晶材料的晶粒减小到纳米级别，数量级增加的界面对载流子和声子均产生强烈的散射导致材料很低的电导率和热导率。在同一材料中实现对电和热的协同或独立调控是影响热电性能的关键和难点，这也直接决定了热电技术的能量转换效率。针对不同的材料体系，热电性能的优化依赖于材料微观结构的调节与控制，获得电热输运的协同调控，最大程度实现高的电输运与低的热传导。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所史迅研究员、许钊钊研究员、陈立东研究员与美国密歇根大学 Uher 教授、美国西北大学 Snyder 教授合作成功合成了一种既不同于寻常晶粒取向随机的多晶材料、也不同于无晶界的单晶材料、具有高度取向性的马赛克晶体热电材料，从而实现了类似玻璃材料的极低热导率和晶体材料的优异电输运性能，其热电优值 zT 在 1000K 时达 2.1（见图 1），远高于普通多晶材料体系。马赛克晶体是一种非常特殊的材料状态，宏观上看起来是一个高度完美的单晶，但

实际上却是由很多具有微小角度偏转的纳米尺度完美小晶体组成。不同于普通多晶或纳米晶材料中晶格取向的随机分布，马赛克晶粒的偏转角度如此之小，以至于看起来几乎是个单晶，这也造成了材料中存在数量众多的小角晶界。在对电-热输运影响方面，近似单晶的晶粒高度取向可导致材料优异的电学输运，而马赛克晶粒的小角偏移则可强烈影响热传导。因此，具有马赛克晶体微观结构的材料具有极其优异的热电性能。

传统马赛克晶体的制备一般采用闪冷法，即将材料加热至高温，采用超快冷却迫使结构中的缺陷无法扩散至材料表面从而堆积形成马赛克晶界。形成马赛克晶体的条件是足够快的冷却速度，这也导致了目前马赛克晶体的研究一般局限在金属、金刚石或一些氧化物等高热导率的材料。然而，热电材料的热导率一般很小，无法获得足够快的冷却速度，因而具有马赛克晶体微观结构的热电材料的研究一直是个空白。

上海硅酸盐所研究发现，采用传统的固相反应法，在 $\text{Cu}_2\text{S}_{1-x}\text{Te}_x$ 固溶体中，利用 S 和 Te 两种阴离子原子质量和原子半径的巨大失配，可以在块体热电材料中实现马赛克晶体微观结构。基于前期在 Cu_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (Adv. Mater. 2014, 26, 3974; Adv. Mater. 2013, 25, 6607; Nat. Mater. 2012, 11, 422) 的研究基础，研究人员得到了非常反常的完全固溶体化合物 $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 。不同于 Cu_2S 和 Cu_2Te 室温下异常复杂的晶体结构， $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 固溶化合物室温为单相材料，具有高对称性的六方晶体结构 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$)，与基体 Cu_2S 中温结构相同 ($\text{b-Cu}_2\text{S}$)。SEM 结合 EBSD 观察揭示该固溶样品为晶粒尺寸分布范围宽 (90 nm~6 μm)，且晶粒取向任意的多晶材料，微米 (SEM) 及纳米 (TEM) 尺度的元素面扫描分析显示其各组成元素分布均一，无第二相存在。固溶样品的超薄切片及粉末的 TEM 观察均揭示该固溶化合物单个晶粒内部的微观结构呈现特殊的马赛克晶体特征：单个晶粒内部是由大小为 10-20 nm 尺寸的亚晶粒组成 (见图 2 (c) (d))，这些亚晶取向近乎一致，表现为具有相同的衍射花样 (见图 2 (e))，而亚晶粒间存在极其微小角度的偏转，表现为

相同的衍射花样中不同衍射斑点的亮度存在差异（见图 2（f-i））。经历 973 K 高温后，马赛克晶体结构的特征依然保留。通过成分调控实现高温电和热输运参数最优化组合，300 K-1000 K 电导率在 $104 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ 量级，塞贝克系数在 $60 \mu\text{V K}^{-1}$ 至 $260 \mu\text{V K}^{-1}$ 区间；总热导率在整个测量温区低至 $0.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下，比其他材料体系表现出明显的竞争力。另外，对高温电输运基于电声散射和单抛物带近似的拟合分析显示，该固溶样品的塞贝克系数相对基体材料具有明显的提升，可能与其特殊的马赛克晶体结构中存在大量纳米尺度的界面导致的量子效应或者能量过滤效应有关。对该固溶样品低温热输运的测量中亦发现了十分有趣的现象，此材料虽为多晶材料，但其低温热传导的行为却呈现出非晶玻璃的热传输特性，即其晶格热导率随温度的变化关系曲线中在 10-50K 附近的低温区并未见到晶体材料中的特征峰出现，且其晶格热导率值极低，2 K-300 K 的低温区间，晶格热导率均低于 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，甚至比非晶玻璃的热导率还要低，可能来自微观结构中数目众多的纳米界面对热传输声子平均自由程的限域作用，类似于非晶玻璃中晶格长程无序的效果。

不同于以往应用于热电材料中的电或热单独优化机制，在 Cu_2S 和 Cu_2Te 形成的固溶样品 $\text{Cu}_2(\text{S}, \text{Te})$ 中实现了电传输和热传导的同时优化，即通过微观结构的设计打破了电和热输运参数间的耦合关系，若再结合现有的其它优化方法，如能带工程等，将有望进一步提升其热电性能。具有马赛克晶体特征的微观结构是一种全新的热电性能调控方法，为热电材料的优化和应用提供了新的方向 and 解决方法。

相关研究发表于《先进材料》杂志（Advanced Materials, adma. 201501030R1）。

研究工作得到了国家基础研究 973 项目、国家自然科学基金等资助和支持。

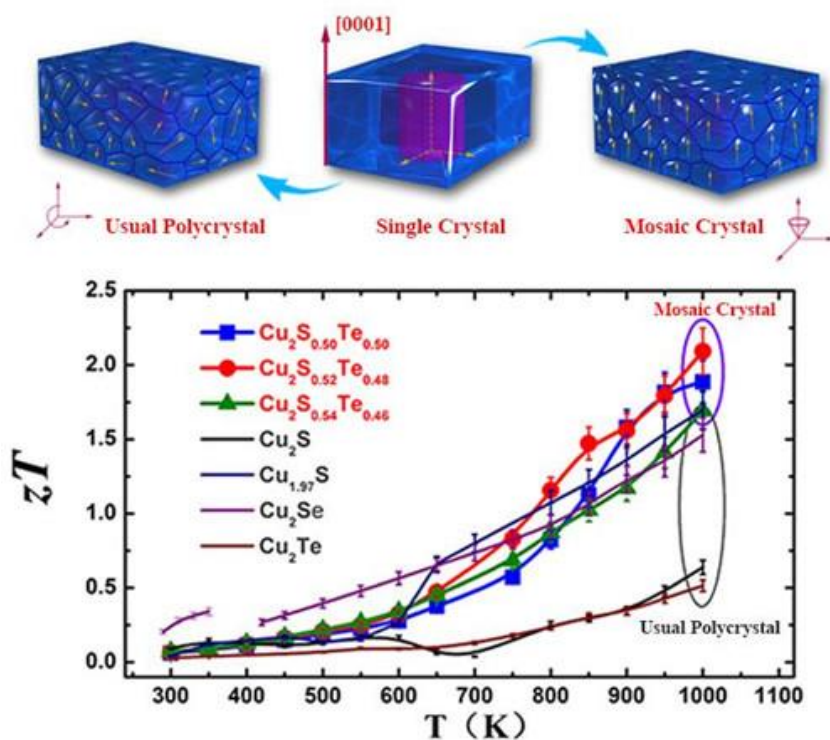


图 1. 具有马赛克晶体微观结构特征的材料与正常多晶材料的热电优值

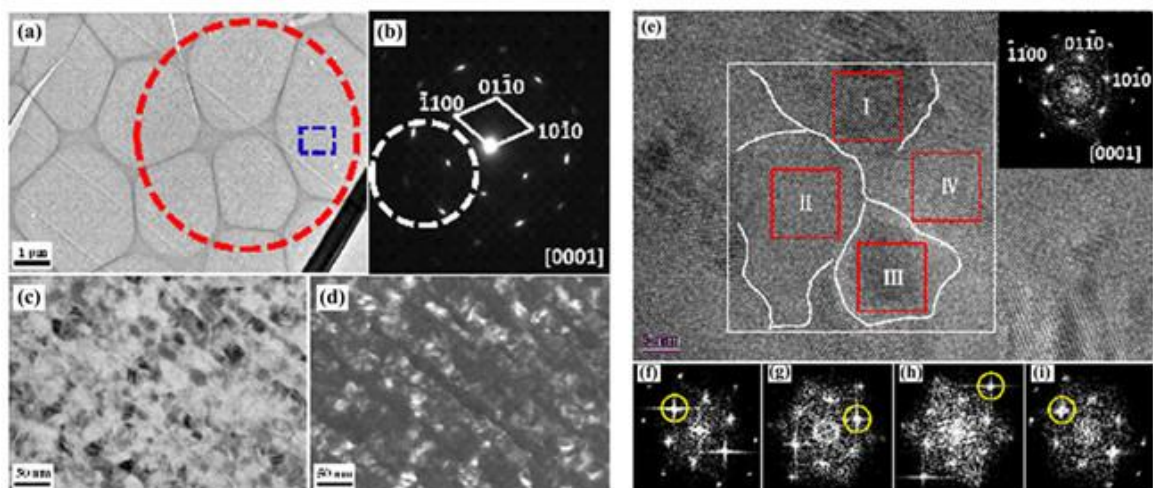


图 2. 马赛克晶体热电材料的微观结构

复旦大学张凡教授研究团队在红外上转换荧光探针 多重生物分析研究中取得重要进展

近日，复旦大学化学系张凡教授研究团队成功制备得到了多个颜色的单发射红外上转换纳米探针，实现了多个生物标志物的原位实时多重检测。4月24日，相关研究论文 Single-band upconversion nanoprobe for multiplexed simultaneous in situ molecular mapping of cancer biomarkers 发表于 Nature 子刊 Nature Communications (《自然·通讯》)，论文第一作者为复旦大学化学系 2012 级博士生周磊。

生物分析、疾病诊断和生物医药研究领域需要蛋白和基因靶向识别的更多信息，而多重检测实现了核酸和蛋白的快速信号识别。然而目前多重检测所使用的探针分子多为荧光染料，由于其荧光发射峰较宽，相互之间重叠严重，随着样品数量的增多其精确性也就开始下降。而且这类探针在使用过程中容易被生物样本的自体背景荧光干扰，而且在长时间光照下还容易发生光漂白现象。

最近引起人们关注的红外上转换纳米探针正好克服了目前有机荧光染料探针用于荧光成像多重分析所存在的缺陷，进一步推进光学成像分析技术的发展。上转换纳米探针可以将近红外激发光转变为可见光区的发射光。而红外光的长波光子不易被生物分子吸收，对生物分子的光毒性较少，此外该类材料还具有化学稳定性高以及生物毒性低等优点，因此对生物检测分析应用具有重要的意义。然而对于细胞和生物组织的原位荧光成像多重分析应用，由于上转换材料掺杂的稀土离子具有多能级的特性，容易造成多发射信号，限制了其在光学成像多重分析领域的应用。张凡教授研究团队经过 2 年多的攻关，成功制备得到了单发射上转换纳米探针，实现了多个生物标志物的原位实时检测。

海外传真

☆☆☆☆

美国农业部投资 380 万美元用于纳米技术研究

2015 年 4 月 27 日，美国农业部（USDA）下属的国家食品与农业研究所（NIFA）宣布，将拨款超过 380 万美元用于纳米技术的研究，以解决包括粮食安全、营养、食品安全以及环境保护等问题。这笔拨款通过 NIFA 参与的“农业和食品研究计划”（AFRI）执行，该计划致力于通过研究、教育以及其它方式，为改善美国食品安全状况，减少食源性疾病的发生提供支持。

NIFA 执行官 Sonny Ramaswamy 表示，纳米技术及工程在面对农业以及粮食系统的安全问题存在十分广阔的应用前景。纳米技术的改善有助于确保健康的食品供应，通过在早期发现昆虫、疾病和其他污染物改善动植物养殖环境，并可以将纳米生物材料的高附加值产品用于食品和非食品的生产程序。

“农业和食品研究计划”的长期目标是，提高食品供应链的安全，减少食源性疾病的危害，进而减少对公众健康和经济的影响。优先支持的 6 个领域包括：1) 植物健康和植物产品的生产；2) 动物卫生和动物产品的生产；3) 食品安全、营养和健康；4) 生物能源、自然资源和环境；5) 农业系统和技术；6) 农业经济和农村社区。

石墨烯气凝胶可直接 3D 打印

美国能源部所属劳伦斯利福摩尔国家实验室的研究人员，日前用 3D 打印技术将石墨烯气凝胶微晶格直接打印出来。这种新型石墨烯气凝胶将为能量存储、传感器、纳米电子，以及催化和分选流程带来巨大好处。相关成果发表在 4 月 22 日出版的《自然·通信》杂志上。

3D 打印的石墨烯气凝胶具有高比表面积、优良的电导率、质量轻、有机械刚性且抗超级压力等特性。此外，这种产品在大规模石墨烯材料传质过程（体系中由于物质浓度不均匀而发生的质量转移过程，如蒸馏、萃取等工业流程等。）中显示出较大数量级的提升。

气凝胶是一种多孔的超轻合成材料，其中凝胶的液体成分通常被气体取代，因此也被称为“液体烟”。此前，在尝试制造大规模石墨烯气凝胶的过程中，会产生一种较大的随机孔隙结构，这种结构在分选、流体电池和压力传感器等特殊应用中，具有调整材料的运输等机械属性的能力。

“石墨烯气凝胶作为以可控和可扩展方式为特殊应用提供量身定做的结构，还面临一定的挑战，而我们现在解决了。”论文合著者、工程师马库斯·沃斯雷说，“3D 打印允许我们智能化设计气凝胶的孔洞结构，允许我们对在其中运输的传质过程进行控制，对其本身钢化等物理性能进行优化。”

在打印过程中，石墨烯氧化物（GO）油墨均匀且具有高粘度，加载到注射器筒后，通过挤压经过喷嘴最后形成 3D 结构。另一位论文作者、工程师朱成（音）表示：“适应 3D 打印技术的气凝胶，其力学性能和可压缩性能都是此前工艺无法企及的，这让复杂的气凝胶体系结构更有能力适应广阔的应用。”

新型光刻技术构建纳米级 3D 打印结构

由申铉金教授领导的韩国高等科学技术（KAIST）院化学和生物分子工程系的一个研究小组开发出一种新型光刻技术，利用氧扩散对微型图形的功能形状进行控制。也被称为光学光刻或 EUV 光刻，光刻技术采用一些与摄像同样的基本原则，即图形在被曝光后映射。它是一种通

过曝光光致抗蚀剂层区域，将微型图形转印到衬底上的标准工艺，广泛应用于半导体工业以制造计算机芯片。

与丝网法工艺转印不同颜色的墨水到 T 恤、海报和其他打印的物体上类似，传统的光刻技术依赖于光掩膜来保护衬底区域免受曝光。被掩蔽区域覆盖的区域保持底层的完整，已被曝光的底层被冲走，最终创建最后的微型图形。此前，由于与光源方向平行布置的已曝光区域和顶层区域之间的界限，这一技术已被限制为二维设计。

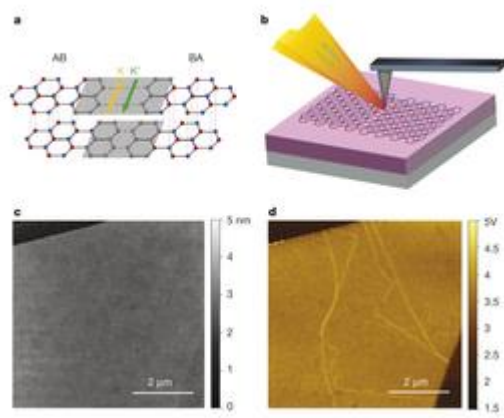
然而，通过申教授和其研究团队开展的光刻研究，他们发现了氧浓度降低的暴漏在 UV 光下的区域，导致氧扩散，以及操纵扩散速度和能够控制聚合物总体增长、形状和大小的方向。

作为其研究的结果，该团队已创建出基于光刻原理（通过利用氧的存在实现三维结构的微型图形生产）的新技术。不同工艺中使用的氧浓度的不同引起 UV 光下区域的氧扩散。最终，工艺中的抑制剂的使用实现复杂和三维微型图形的制造。

这项新技术将用于增强三维聚合物制造工艺，这一工艺之前被认为不能用于商业用途。

石墨烯中的可调拓扑量子相

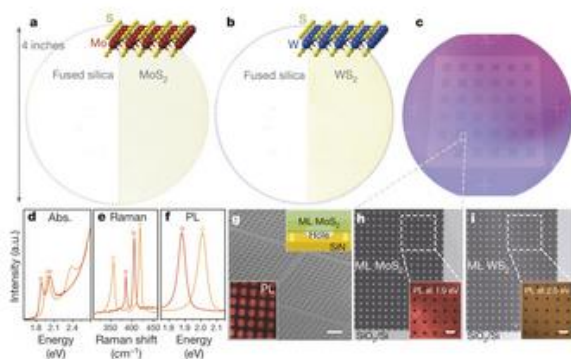
双层石墨烯提供了一个有趣的平台，通过这个平台可以观察不同于单层石墨烯中的新颖电子效应，因为双层石墨烯有一个可以通过电场调节的能带隙。而且，其“域边界” (domain boundaries) 上据预测还存在“拓扑谷” (topological valley) 极化模式。在美国加州伯克利



大学的研究中，他们利用近场光学成像和低温输运测量发现，这样的模式的确存在于有能带隙的双层石墨烯中。这一发现为研究双层石墨烯中可以通过电场调节的拓扑态提供了可能性。

晶圆尺度的半导体薄膜

半导体过渡金属二硫族化物(TMDs)单层材料(只有三个原子那么厚)是有望用于下一代纳米电子和光电子系统的材料。在 Cornell 大学的研究中，他们描述了通过向绝缘的二氧化硅晶圆上进行化学气相沉积来制造



TMD 单层材料的一个新方法，它可以生成具有均匀性质的晶圆尺度的大面积材料。这样获得的材料在室温下具有高电子迁移率，而且它在整个四英寸范围内都是高度恒定的。通过该方法能以 99%的器件产率制造场效

应晶体管。这项工作显示了用 TMD 单层材料以晶圆尺度批量制造高性能器件的实用性。

科学家纳米记忆技术研究获进展 助研发大脑仿真

近日，澳大利亚科研人员研制纳米记忆技术取得重要进展，这对大脑仿真技术的成功研制有着重要的意义。

墨尔本皇家理工大学(RMIT)的科研人员表示，纳米记忆技术的原理与生物大脑的记忆有相似之处，而且此装置厚度仅有头发丝的 1/10000，可以模仿大脑神经系统的工作原理。

首席研究员奈里(Hussein Nili)博士表示,要建立人工神经网络,模仿生物大脑的功能和运行机理,首先要创造纳米记忆细胞。像 USB 这样传统的数码存储装置通过二进制的原理记忆数据,而纳米记忆细胞则利用变化状态图相似的原理;它们之间的差异好比常用照明灯开关和明暗调节器开关之间的差异。纳米技术将促进大脑仿真技术的发展,从此,仿真技术可以摆脱道德的羁绊,不需要用真人实验。

从长远的角度讲,纳米技术可能用于脑部损害部位的替代品制作,为医学脑部修复发展提供可行的材料;同时,研究员瓦利亚(Sumeet Walia)认为纳米记忆细胞将推动人工智能的大发展。“一旦我们可以记忆或回想过去的事情,我们就可以以此研究人工智能的存储网路元件。那么机器人和电脑就可以像人一样思考。”

产业信息



我国启动石墨烯国家标准制定引导产业发展

石墨烯国家标准制定工作启动,以期在石墨烯这种新型纳米材料的术语与定义、制备方法等方面制定科学标准,以引导和促进我国石墨烯产业健康、有序发展。

此次主要是对国家去年已批准立项的《石墨烯材料的名词术语与定义》等4项国家标准项目进行讨论,对石墨烯核心术语、材料定义、制备方法等方面进行界定。

全国纳标委纳米材料分会秘书长戴石锋介绍,尽管目前国内石墨烯市场火热,但对于什么是石墨烯说法不一,缺乏标准,部分企业甚至直接将石墨当做石墨烯进行销售,市场鱼龙混杂。戴石锋说:“我们希望通过制定石墨烯国家标准,更好地引导和促进石墨烯产业健康有序发展,使这种具有卓越性能的新材料能更好地在各领域得到推广应用。”

雅马哈利用 CNT 实现柔性传感器

雅马哈日前公布了其正在开发的纤维状传感器“超薄可伸展位移传感器”的详细信息。该传感器是在 2015 年 1 月于东京举行的可穿戴设备展会上首次公开的。在 2015 年 3 月 24 日举行的“2015 年春季日本可穿戴设备演讲会”上，负责该传感器开发的雅马哈研究开发统括部第三研究开发部介绍了传感器的构造和特点。



这种传感器的开发源于铃木到静冈大学从事碳纳米管研究。其中重要的研究就是多层管结构“MWCNT”。静冈大学开发的 MWCNT 长度为 mm 级，呈长纤维状。MWCNT 在基板上生长到足够大以后，用镊子等工具对其进行拉伸，可以将 MWCNT 作为片材取出。

新 iPad 将使用全新银纳米材料屏幕

韩国媒体通过上游产业链得到消息，苹果正在开发的 iPad Pro 将使用新型材料触屏——银纳米线材料。

这种材料不同于之前的氧化铟锡透明导电薄膜，成本要低得多。在屏幕之上还会附着一层蓝宝石晶体薄膜，用来增加产品强度。目前，苹果公司已经要求 LG Display、Samsung Display、Japan Display 等厂商提供样品并做好量产准备。

