

纳米科技与产业发展

信息动态

第 11 期(总第 244 期)

2015 年 11 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

※※※※

上海硅酸盐所在二维 MoS_2 纳米片用于肿瘤高效治疗 研究中取得系列研究进展

二维过渡金属硫化物（TMDs，如 MoS_2 ， WS_2 等）因其具有“类石墨烯”结构和一系列特殊性质，特别是优良的光热转换性能，近年来在生物医学领域的应用受到了广泛的关注。当前研究报道的二维 MoS_2 多采用的是“自上而下”剥离法。这种方法操作繁琐，材料的分离、提纯等步骤复杂，难以实现对产物形貌、

本期导读

- ◆ 上海硅酸盐所在柔性石墨烯纤维传感器方面取得重要进展（见第 4 版）
- ◆ 传感器信号连接到大脑（见第 11 版）
- ◆ 新型图像传感器像素尺寸破 1000 纳米极限仅五十纳米（见第 12 版）

尺寸的调控，从一定程度上限制了 MoS₂ 纳米片的生物学应用。

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员、陈航榕研究员带领的研究小组，采用溶剂热法，实现了对不同片径 MoS₂ 纳米片“自下而上”的可控合成和同步聚乙二醇（PEG）修饰（如图 1）。合成出的 MoS₂-PEG 二维纳米片具有良好的胶体稳定性、生物相容性，并显示出良好的光热转换特性和对活体肿瘤模型优异的光热治疗效果。相关研究成果发表在 *Biomaterials*, 2015, 39, 206-17。

为了赋予 MoS₂ 纳米片更多功能，研究者通过选择合适的 Bi 源，巧妙地一步将 Bi₂S₃ 纳米颗粒高度均匀地分散于 MoS₂ 纳米片上，实现 MoS₂/Bi₂S₃-PEG (MBP) 复合纳米片的成功合成。结合 Bi₂S₃ 纳米颗粒对肿瘤的放疗增敏效果，以及 Bi 原子高的原子序数所具有的良好计算机断层扫描（CT）造影能力，该二维复合纳米片不仅显示出良好光声造影和 CT 成像功能，同时还可实现对肿瘤的热疗和增敏放疗的联合治疗（图 2）。相关研究成果发表在 *Adv. Mater.*, 2015, 27, 2775 - 82。

进一步面向实际应用，探索临床肿瘤治疗应用前景，研究者利用聚乳酸-羟基乙酸（PLGA）强烈疏水，遇水后分子链会急剧蜷缩而析出这一特性，巧妙设计了一种 PLGA/MoS₂/盐酸阿霉素（DOX）复合油溶胶（图 3）。该油溶胶在室温下为液体，可进行肿瘤内局部注射，一旦进入肿瘤内遇体液后即形成块状植入体材料（记为 PMD），同时将 MoS₂-PEG 纳米片和 DOX 包覆其中。该植入体材料兼具 MoS₂-PEG 纳米片光热疗和 DOX 化疗功能，更重要的是纳米片和化疗药物被束缚于 PMD 中，不会大量进入血液循环，一方面提高了材料和药物的利用率，达到高效、协同肿瘤治疗目的；另一方面显著降低了对正常组织和脏器的损伤，提高治疗的安全性。该肿瘤植入材料对临床上更安全、更高效的个性化肿瘤治疗方案提供了科学材料支撑，具有一定的指导意义和参考价值。相关研究成果近期在线发表在 *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201503869。

相关工作得到了国家基础研究 973 项目、国家杰出青年科学基金、上海市优秀学术带头人和中国博士后科学基金等项目的资助和支持。

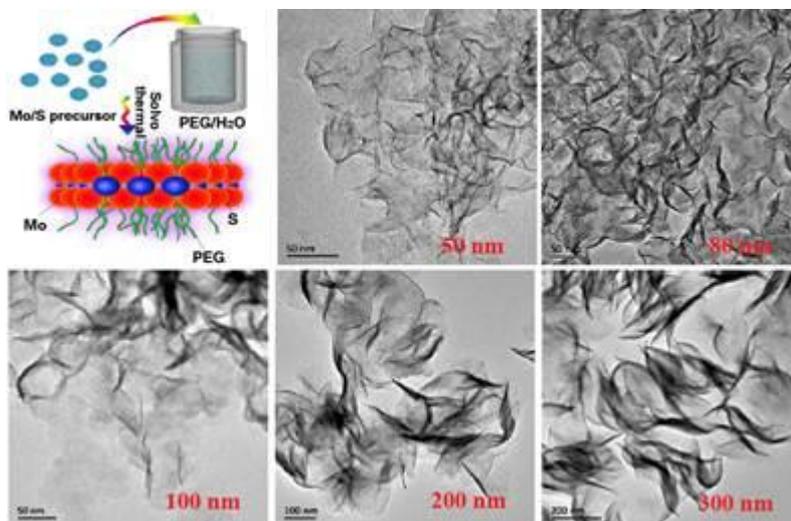


图 1. MoS₂ 纳米片的溶剂热合成示意及不同片径 MoS₂-PEG 纳米片的 TEM 图

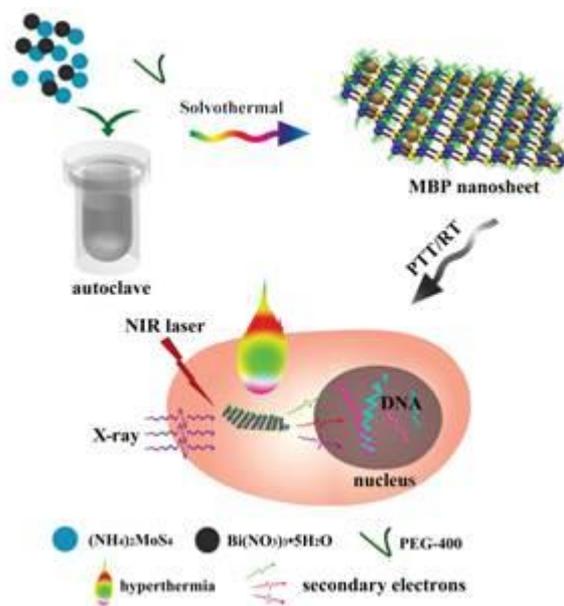


图 2. 溶剂热法合成 MoS₂/Bi₂S₃-PEG 纳米片，及对肿瘤的热疗和放疗增敏示意图

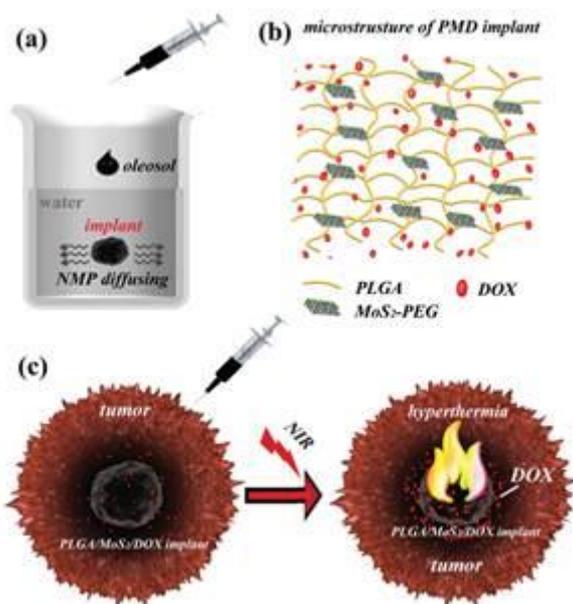


图 3. PLGA/MoS₂/DOX 植入体材料的制备、微观结构和肿瘤的热/化疗联合治疗示意图

上海硅酸盐所在柔性石墨烯纤维传感器方面取得重要进展

柔性可穿戴传感器主要致力于感应和监测各种人体活动，在运动感应、个人健康监测、智能机器人和人机交互方面都有着广泛的应用。传统的应变传感器，如基于金属箔以及半导体的传感器，由于不具有很好的柔性以及可探测范围很小(<5%)，所以无法应用于柔性可穿戴传感器。一些纳米材料由于具有很好的机械柔性以及导电性，开始被应用于各式柔性的应变传感器，如碳纳米管、石墨烯和金属纳米线。尽管取得了一些进展，但现今仍然存在两个主要的问题：一是难以同时获得高的灵敏性和大的感应范围；另一个是当前的柔性传感器大多功能单一，例如只

能感应拉伸应变，无法同时感应弯曲、扭转等其他变形，因此不适用于对复杂而精细的人体活动的感应。

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所孙静研究员带领的科研团队成功地制备了基于石墨烯材料的高灵敏度柔性纤维传感器，在柔性可穿戴感应领域尤其是可穿戴式人体生理活动监测方面具有广阔的应用前景。

该团队设计了一种类似于压缩弹簧的特殊纤维结构，并利用石墨烯作为敏感导电材料，制备了一种可以感应拉伸、弯曲以及扭转变形的柔性纤维传感器（图 1）。

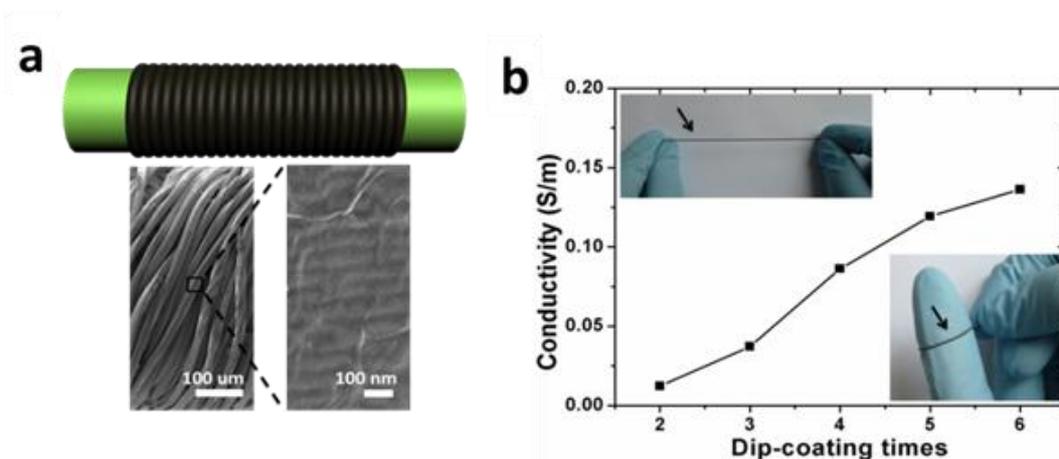


图 1. 石墨烯纤维传感器结构图

这种纤维传感器的拉伸应变检测范围高达 100%，感应灵敏度可达 0.2%。同时还具有极其优异的对弯曲形变以及扭转变形的有效感应（图 2）。对弯曲角度的检测范围高达 90 度，感应灵敏度达到 2 度。对于顺时针及逆时针方向的扭转变形，该纤维传感器也可以进行区分以及扭转程度的感应。

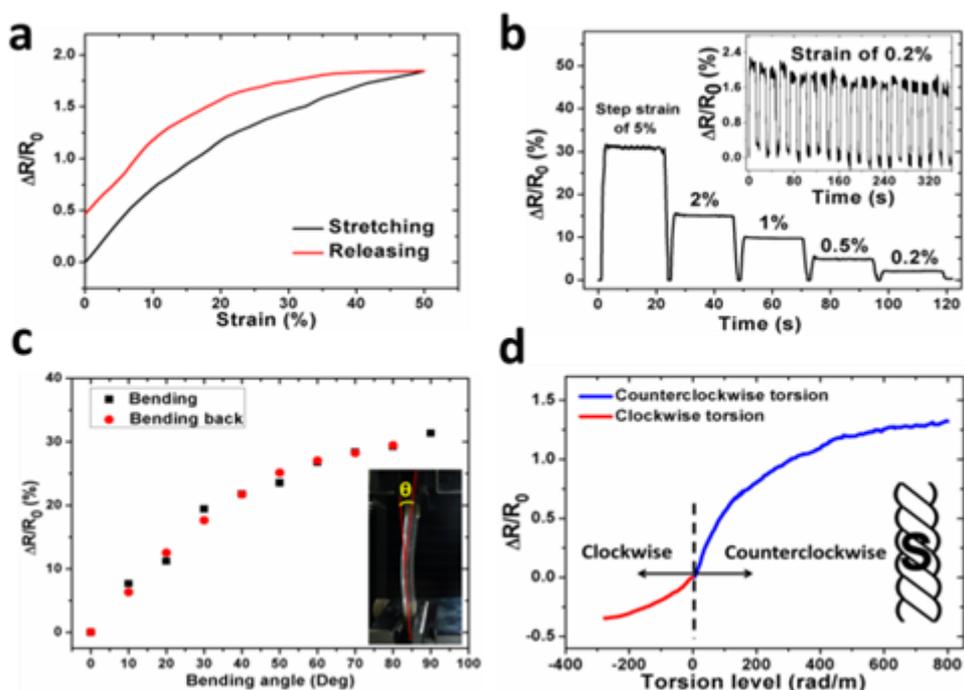


图 2. 石墨烯纤维传感器的感应性能

在进一步的可穿戴应用中，该团队利用这种柔性传感器的优异性能实现了对多种人体生理活动的实时监测，如人体奔跑、步行、跳跃等剧烈运动状态，以及心跳、脉搏等生理活动的实时感应和反馈。值得一提的是，这种石墨烯纤维传感器的制备方法简单易行，成本低廉，且易于量产，有着极大的市场前景。

该项工作得到了国家重点基础研究发展计划、国家自然科学基金委、上海市自然科学基金委和中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目的资助。

界面水的微观性质研究取得系列进展

饮用水短缺、土壤保湿、植物抗旱、生物分子功能的理解以及药物分子的水溶性等都是目前工业社会面临的问题，因此理解微观尺度水的

行为及其基本性质具有重要的意义。最近，中国科学院上海应用物理研究所水科学与技术研究室在相关领域取得系列进展，三篇论文发表在《物理评论快报》(Physical Review Letters) (PRL 115, 164502; PRL 115, 186101 和 PRL 115, 195901)，英国的 Chemistry World 就其中的部分工作进行了专门报道。

海水脱盐是解决水资源危机的重要手段之一。尽管现在已有商业化的过滤技术，但是如何降低能耗依然是大问题。自 2005 年以来，多个实验表明碳纳米管膜具有很好的水透过能力，因而人们预期碳纳米管可以作为性能极佳的海水脱盐膜材料。至今十年过去，尽管碳纳米管膜的合成制造技术已经有了极大的提高，然而并没有相关实验表明碳纳米管膜具有海水脱盐效果。博士生刘健、石国升博士和方海平研究员等，采用经典力场与量子力学计算结合的手段，提出造成这一困局的关键是离子会阻塞碳纳米管。造成这种阻塞的关键原因是离子与碳纳米管中的芳香环之间存在上世纪 80 年代才发现的阳离子- π 相互作用。研究者发现了即使离子水合以后仍然与碳纳米管之间存在着强的阳离子- π 相互作用，并建立了相关计算软件。基于此物理机理，研究人员提出了两种可能的改进方案，即管口修饰饱和基团以及施加电场，两者都可以在保持 100% 的脱盐率的条件下，将碳纳米管在盐水中的水渗透性能提高到接近 (> 60%) 其在纯水中的性能。该研究工作被英国的 Chemistry World 以“纳米碳管海水脱盐膜研究可以重回正轨”为题进行了专门报道 (Nanotube desalination could be put back on track)。

水分子在细胞组织中占据比例高达 70%，在蛋白、核酸、生物膜结构的形成、稳定以及功能的实现中发挥着重要作用，然而人们对水分子如何具体发挥生物功能却知之甚少。即使对于由羧酸为终端的烷链自组装而成的二维仿生膜表面，在 25 年以来的相关理论和实验研究中，人们也无法理解其表面水的行为和性质。博士生郭盼、方海平研究员等与扬州大学物理科学与技术学院的涂育松教授合作，运用量子力学计算和分子

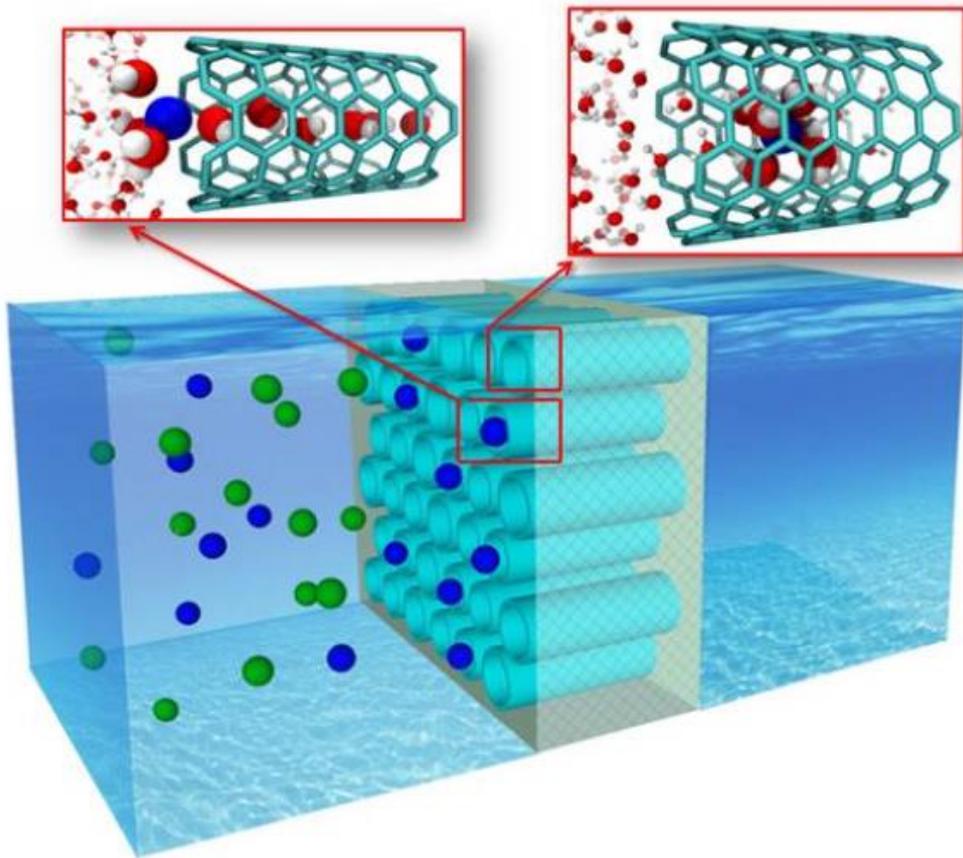


图 1:溶液中的钠离子可以吸附在碳纳米管的管口或内部,导致碳纳米管中的水流被堵塞

动力学模拟研究,发现在室温环境下水分子能够嵌入这个自组装膜表面,与表面的羧酸形成完整稳定的复合结构,这种结构增强了仿生膜的稳定性并使原本超亲水表面展现显著的疏水特性。该项研究是国际上首次发现水分子主动嵌入并形成仿生表面复合结构,解决了以羧酸为终端的烷链自组装仿生表面水性质这个长达 25 年的谜团。更重要的是,该工作研究的二维自组装仿生膜与真实生物分子(包括生物膜)有着高度的相似性,此项研究提供一个理解“生物水”以及生物水可能承载生物功能方面的新视角。

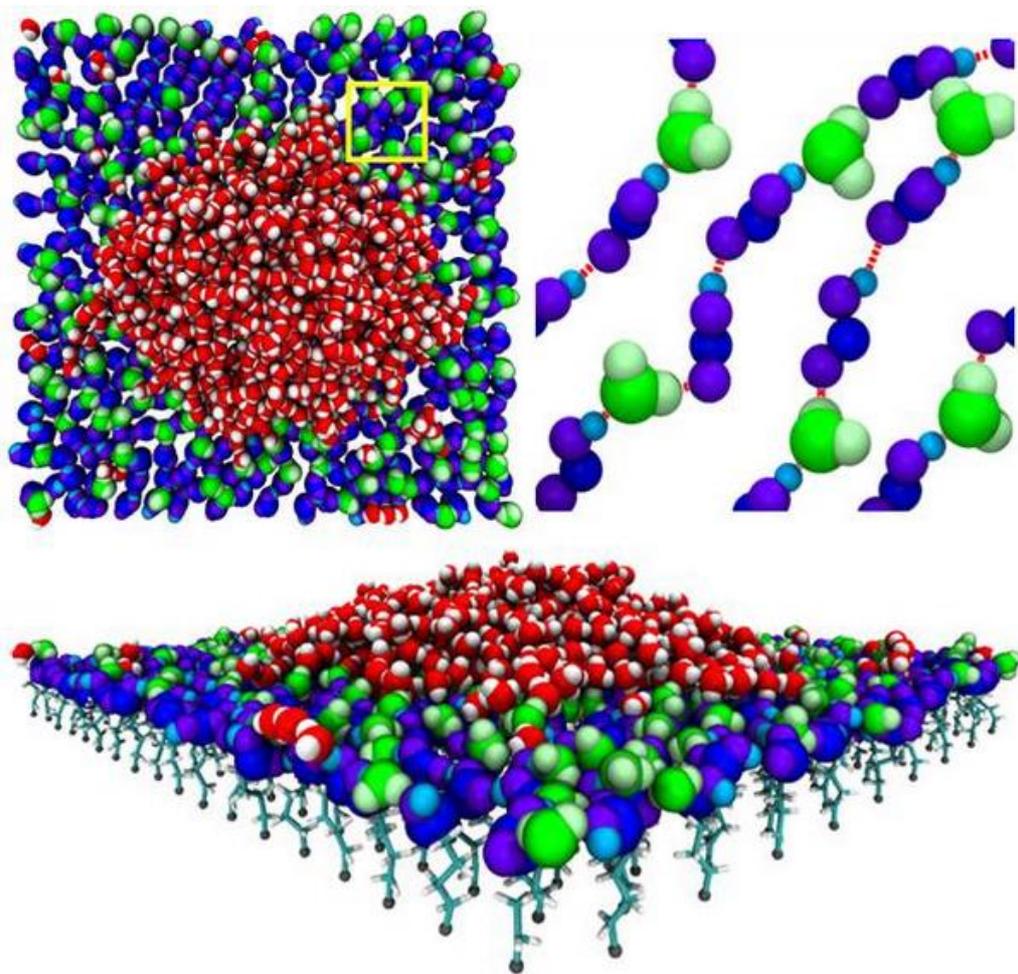


图 2：水分子嵌入羧基基团表面所形成的完整稳定的复合结构

自然界中生物和材料表面，比如植物表面、土壤表面以及细菌表面等普遍存在少量甚至纳米尺度的水。这些表面绝大多数的亲疏水性质并不均一，通常是亲水和疏水区域相间的结构。因此表面亲疏水区域相间结构上的少量水蒸发对植物的抗旱，土壤的沙化以及细菌的生存等产生决定性的影响。万荣正博士，方海平研究员等与浙江农林大学理学院的周国泉教授合作，运用分子动力学模拟方法，将纳米尺度三角形亲疏水区域相间结构作为模型研究了纳米尺度水在其表面的蒸发情况，发现在一些特定亲疏水区域相间表面，纳米尺度水的蒸发比所有均一性质表面

都快。这一快速蒸发的关键在于亲疏水边界的扩散行为，因此亲疏水区域相间表面上水的蒸发速度 会与亲疏水区域边界的总长度相关。此项研究深入了对动植物非均一性质表面上纳米尺度水蒸发的理解。

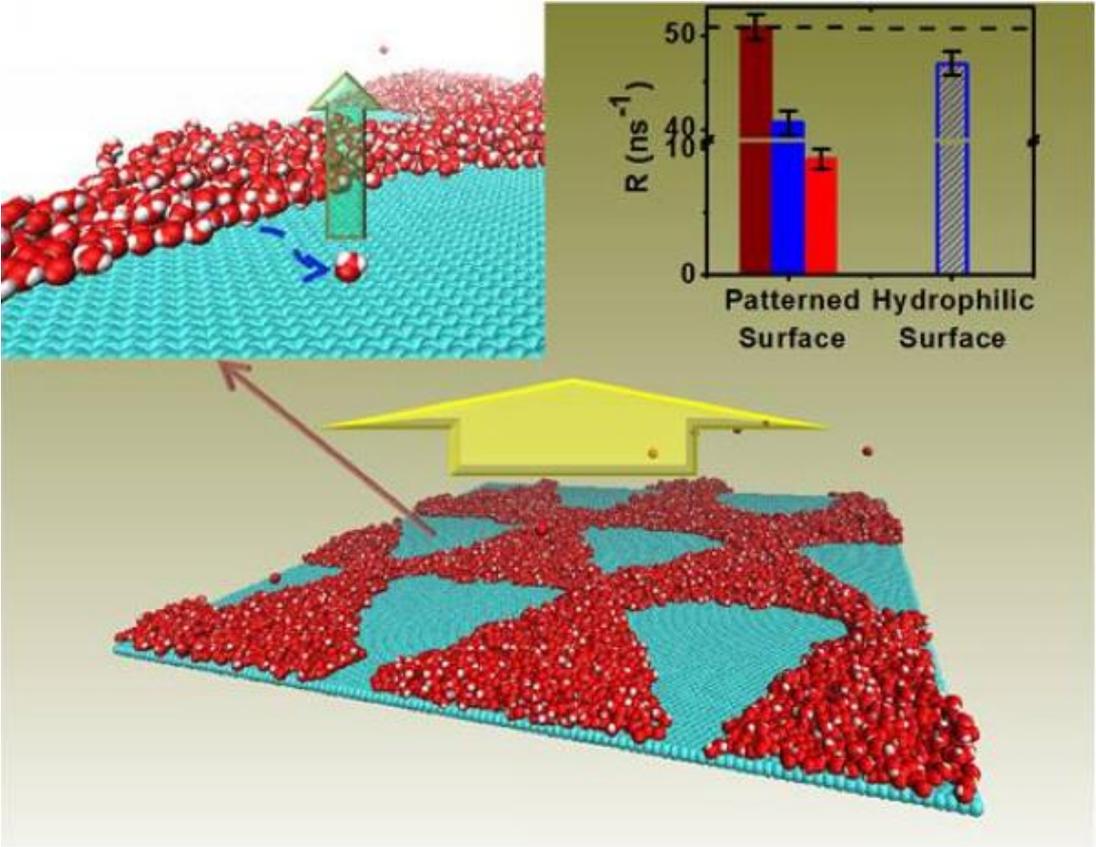


图 3：纳米尺度表面亲疏水相间结构对少量水蒸发的促进作用

这些工作由中国科学院上海应用物理研究所、扬州大学物理科学与技术学院和浙江农林大学理学院的研究人员合作完成，得到了中国科学院、国家自然科学基金委、上海市自然科学基金以及中国科学院北京超算中心和上海超算中心的共同资助和支持。

海外传真

☆☆☆☆

传感器信号连接到大脑

美国斯坦福大学宣布，将检测压力的“电子皮肤”的信号连接到了脑神经细胞上。相关论文已刊登在学术期刊《Science》上。对于旨在使义手或机器手臂像真手一样，将触摸对象的手感及握手压力传递给用户本人的研究，此次的技术可使之向前迈进一大步。

此次的成果是斯坦福大学化学工程教授鲍哲南的研究小组取得的。鲍教授等人一直在开发可以检测压力、温度及疼痛的柔性传感器薄膜，目标是将来给义手等赋予皮肤的感觉功能。

此次，该研究小组成功将柔性压力传感器阵列的输出信号连接到了脑神经细胞上。

此次制作的压力传感器阵列由传感器层和电子电路层两层构成。传感器层是在每个格子状区域形成随机配向的碳纳米管（CNT）网络制成的。该层中流动着脉冲状的电信号。当受到压力时，CNT的网络发生变形，可以流通更多电流。而电子电路层是在柔性薄膜上，采用美国 Xerox 公司的研究所——美国帕洛阿尔托研究中心（PARC）的喷墨技术制成的。



此次的新成果是，同时开发出了该传感器与大脑神经细胞的接口技术。具体而言，就是可以将传感器输出的脉冲状电信号转换成光信号，

向神经细胞照射。由此可以将传感器的输出功率高效传递给大脑。其基础是通过光控制神经细胞活动的“光遗传学 (Optogenetics)”技术。

光遗传学是斯坦福大学的 Karl Deisseroth 教授于 2005 年发明的。最近，他还采用该技术对小鼠的记忆进行了擦写等，倍受关注。

新型图像传感器像素尺寸破 1000 纳米极限仅五十纳米

美国阿拉巴马大学华人教授宋金会领导的科研小组，研制出像素尺寸仅为 50 纳米的新型图像传感器，大幅度打破了当前数字图像传感器像素尺寸为 1000 纳米的极限。该研究最近发表在材料类顶级科学期刊《先进材料》上。

自数字图像传感器发明以来，研究者们想尽一切方法来减小像素尺寸，以提高数字图像传感器的分辨率。目前，数字图像传感器 CCD 和 CMOS 的最小像素尺寸分别为 1.43 微米和 1.12 微米。受半导体薄膜材料物理性质与数字图像传感器传统结构的限制，这样的像素尺寸已接近物理极限。若继续缩小尺寸，像素将失去感光功能。

宋金会表示，当前数字图像传感器分辨率的突破，必须要从传感器材料和结构两方面进行彻底的革新，而不能仅靠对原器件构架和材料的改进。

为此，宋金会科研小组利用三维半导体纳米材料，采用完全不同于当前数字图像传感器的器件机理，新研制出的纳米半导体光电材料和三维器件结构，实现了光强传感和放大双重功能，进一步缩小了像素平面面积，极大降低了传感器噪音。如果按当前流行的全幅相机传感器尺寸为标准，新型传感器将拥有惊人的 3000 多亿像素，是现在传感器的 10000 倍。其具有的超高分辨率将对图像信息存储、超分辨显微、光与物质相互作用以及光子计算机等一系列重要的技术科学领域产生巨大影响。

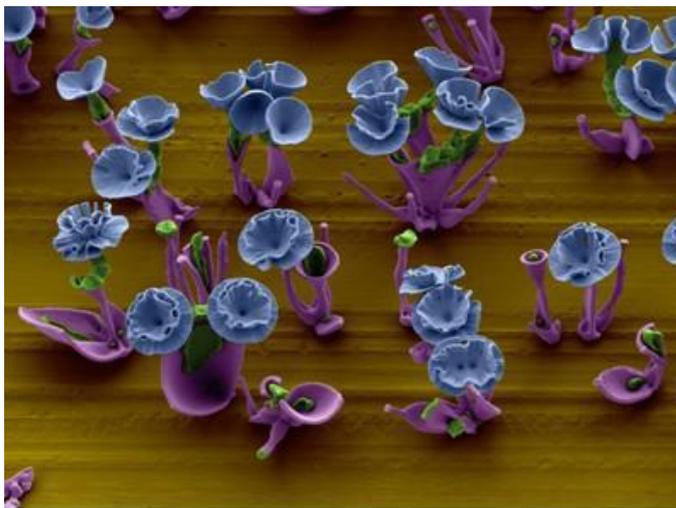
下一步，研究人员将在这一新型传感器基础上，研究全彩色、高响应速度的超高精度数字图像传感器，并以此推进其在基础科学与技术领域的应用。

能够通过反弹自行清除的小水滴

自清洁、防结冰和可控制冷凝的表面在自然界中和在广泛的技术方面都很重要。Thomas Schutzius 及同事现在发现，处在一个低压环境中的质地合适的超疏水性表面上的小水滴能够通过自发的悬浮和类似蹦床的反弹“自行清除”，即便该表面是完全刚性的。这种行为似乎是违反热力学第二定律的，但可以通过由于水滴的快速蒸发、同时该表面的基底附着和柱结构限制蒸气流动而在水滴下面积累的一个过压(overpressure)得到解释。这种效应(它甚至能在冰滴凝固时将它们清除)显示了对液滴-表面相互作用的认识何以能够指导表面的合理设计、以将这样的相互作用应用到出人意料的用途上。

微观纳米“花朵”

美国哈佛大学的纳米材料研究员利用微妙的化学反应，种植出了这些可爱的微观纳米“花朵”。当钡盐和硅酸钠溶液在烧杯中暴露于二氧化碳茎杆，花朵开始在扁平的金属板上生长。通过控制二氧化碳溶入烧杯中的数量，以及酸性和温度条件，研究人员能够培育出类似花瓶、茎杆、花瓣和



花叶的结构。通过简单的滑动化学烧杯盖，能够控制溶入水中的二氧化碳数量，从而能够地自组装这些矿物质，形成不同外型结构的“花卉”。尽管这些花朵的颜色是人工制作出来的，但是“花朵”本身错综复杂的形态确是真实的。

这些花朵的直径甚至比人们的头发还纤细，但它们具有潜在的巨大应用领域，可用于光学和工程设计。作为一种结构形式，纳米花朵可以在一个很小的空间内放入相当大的表面积，这种做法对于太阳能帆板和电池工业而言也非常重要。

研究人员在人体内首次检测出碳纳米管

法国研究人员从居住在巴黎的儿童肺部发现了碳纳米管，这是碳纳米管首次在人体内被检测出来。由于具有超强韧性、重量轻和导电性能佳等特性，碳纳米管在诸如 计算机、服装、医疗保健等领域显示出了巨大的应用潜力。但是，小鼠实验表明，注入碳纳米管可引起类似于由石棉引发的免疫反应，这让人们对碳纳米管的使用产生了一些疑虑。

为此，巴黎萨克莱大学的法特希·穆萨及其同事展开了研究。据《新科学家》杂志网站 20 日报道，他们分析了 64 个哮喘患儿气管中体液的样本，在所有样本中都发现了碳纳米管；而在取自另外 5 名儿童肺部的巨噬细胞中，也有碳纳米管存在。

目前尚不清楚这些儿童肺部的碳纳米管含量水平以及它们的来源，虽然该研究小组在巴黎采集的灰尘和汽车尾气样本中也发现了类似的结构。

穆萨指出，即使碳纳米管没有直接毒性，但它们的表面积较大，其他分子易于黏附，因而可能有助于污染物质深入到肺部并穿过细胞膜。他说，虽然他们的研究目的并不是要找出肺部存在碳纳米管与这些儿童

的疾病之间有什么关联，但哮喘病人可能会因碳纳米管的存在而显得特别脆弱，因为他们的巨噬细胞清除“垃圾”的能力受损了。

美国北卡罗莱纳州立大学的詹姆斯·邦纳表示，应该谨慎对待碳纳米管被检测出一事，因为多年来针对空气污染的其他研究并没有发现碳纳米管。在他看来，这些结构，尤其是患者肺部细胞中的物质到底是什么，还存在很大的不确定性。

至于潜在的健康影响，英国伦敦大学玛丽女王学院的乔纳森·格里格认为，碳纳米管不可能具有像石棉纤维那样的致癌潜力，因为石棉纤维更大，容易被困在肺部组织内。他指出，即使人们吸入了碳纳米管，这也没什么新鲜的，化石燃料中可能就有碳纳米管，对此肯定还需要开展更多的研究。

产业信息



纳米纤维用于圆珠笔住友电工扩充超硬合金切削立 铣刀产品线

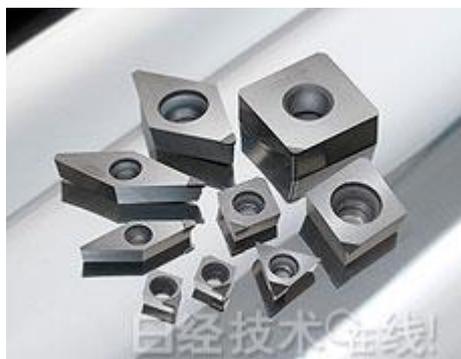
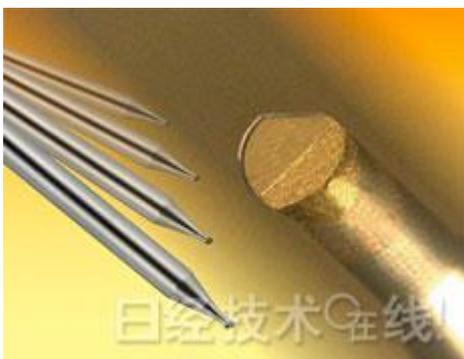
住友电气工业公司 2015 年 10 月 21 日发布消息称，将扩充刀头使用纳米多晶金刚石（Nano-polycrystalline diamond，简称 NPD）的超硬合金切削用立铣刀“MOLD FINISH MASTER SUMIDIA Binderless Ball-nose Endmills”的产品线（图 1）。用于精密精加工的“NPDB 型”将增加两种型号的小直径产品，同时还将新增用于标准精加工的“NPDBS 型”，有 5 种型号。

NPD 是不使用接合材料，将粒径为数十纳米的微细金刚石粒子直接强固结合在一起形成的多晶体。由石墨状的碳材料在超高压及超高温环境下合成。与单晶金刚石相比硬度更高，并且解决了单晶金刚石容易解

理的弱点，显示出高韧性。因此，使用 NPD 的立铣刀与以往的烧结金刚石刀具相比，拥有更出色的耐磨损性。

NPDB 型将新增 R0.1 和 R0.2 两种型号的产品。这样，NPDB 型将从原来的 R0.3、R0.5、R1.0 共 3 种型号增加至共 5 种型号。NPDBS 型方面，有 R0.1、R0.2、R0.3、R0.5、R1.0 共 5 种型号。价格方面，NPDB 型为 18.684 万~23.76 万日元，NPDBS 型为 7.56 万~13.5432 万日元（均含税）。

同时，此次还推出了采用 NPD 的更换用刀片“SUMIDIA Binderless Insert”，共 37 种型号（图 2）。与立铣刀一样具有出色的耐磨损性。用来加工超硬合金等硬而脆的材料时，可获得出色的加工面品质和精度，并且还可长期保持稳定的品质和精度。价格为 3.888 万日元（含税）。碳纳米管有着良好的电特性和热特性，从理论上来说可以成为电路的基础，并带来更快的速度和更好的能效。不过，生产基于碳纳米管晶体管的商用设备面临着制造方面的多重挑战。此次，IBM 的研究人员解决了其中一项挑战：如何将碳纳米管与金属触点进行连接。



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@stscsm.gov.cn