

纳米科技与产业发展 信息动态

第 7 期(总第 255 期)

2016 年 7 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 DNA 纳米泵研究方面取得进展

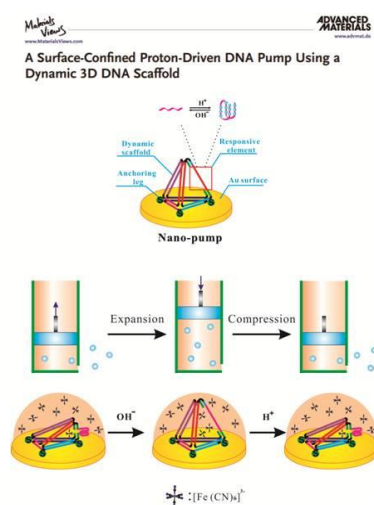
近期，中国科学院上海应用物理研究所研究人员基于界面精确自组装技术实现了质子驱动的 DNA 纳米泵。相关结果发表于 Adv. Mater. 2016,28,DOI: 10.1002/adma.201506407，并被 Nature Reviews Materials 杂志作为研究亮点，以“Pump fiction”为题进行了专题报道（Nature Reviews Materials 2016,

本期导读

- ◆ 交大团队在三维纳米多孔催化剂研究领域取得重要进展（见第 3 版）
- ◆ 化学家构建首个纳米粒子图书馆（见第 6 版）
- ◆ 纳米级物质的变形三维可视化（见第 11 版）

DOI:10.1038/natrevmats.2016.47)。

分子级别的纳米泵在生物体内发挥着重要的生物学功能，如细胞内外水分子的输运以及离子的输运等。模拟并构建纳米泵及其功能实现是纳米技术领域的重要挑战之一。DNA 纳米技术为解决这一挑战性问题通过了可能。上海应物所樊春海团队基于 DNA 纳米技术发展了三维、动态 DNA 纳米结构，并对 DNA 纳米器件以及生物分子的界面可控组装开展了系统的研究(Acc. Chem. Res.2010, 43, 631; Acc. Chem. Res. 2014,47, 550)。之前，通过 DNA 分子自组装发展了刚性的 DNA 四面体纳米结构并实现了界面可控组装，并实现了基于三维 DNA 纳米结构界面的电化学生物传感(Adv. Mater. 2010, 22, 4754; Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 2151)。针对纳米泵问题，左小磊研究员通过与樊春海、胡钧研究员等的合作，充分利用 DNA 纳米结构精确可调的特点，构建了一种质子响应性的动态 DNA 四面体纳米结构，该纳米结构可根据溶液的 pH 的变化进行循环往复的结构变化。通过精确界面组装技术将该结构组装到金界面上，他们实现了质子驱动的 DNA 纳米泵，该纳米泵可用于驱动水分子以及离子的定向运动。这种三维、动态以及有序的界面在生物传感、逻辑器件、以及合成生物学中具有重要的应用潜力。



交大团队在三维纳米多孔催化剂研究领域取得重要

进展最近,上海交通大学材料科学与工程学院的尖端物质结构研究中心团队在三维纳米多孔催化剂研究领域取得了重要进展。在中心主任陈明伟教授的领导下,谭勇文博士、刘攀博士等人研制了一种具有三维纳米多孔结构的三元金属磷化物多功能电催化剂,其相关研究成果“Versatile nanoporous bimetallic phosphides towards electrochemical water splitting”以上海交通大学为第一单位已在线发表在能源与环境领域的顶尖学术期刊《Energy & Environmental Science》(IF=20.523)。

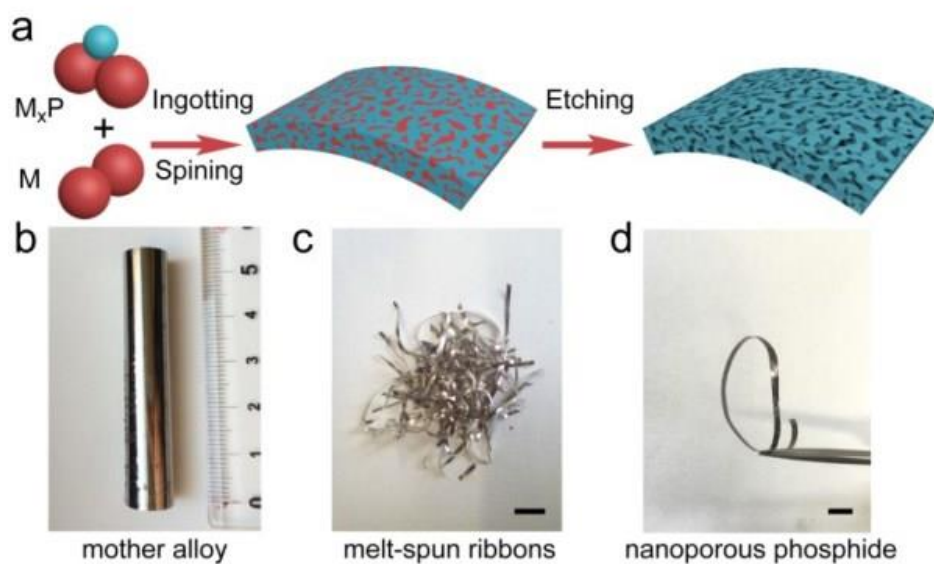


图 1 纳米金属磷化物的制备工艺示意图 (Adv. Mater., 2016, 28, 2951-2955)

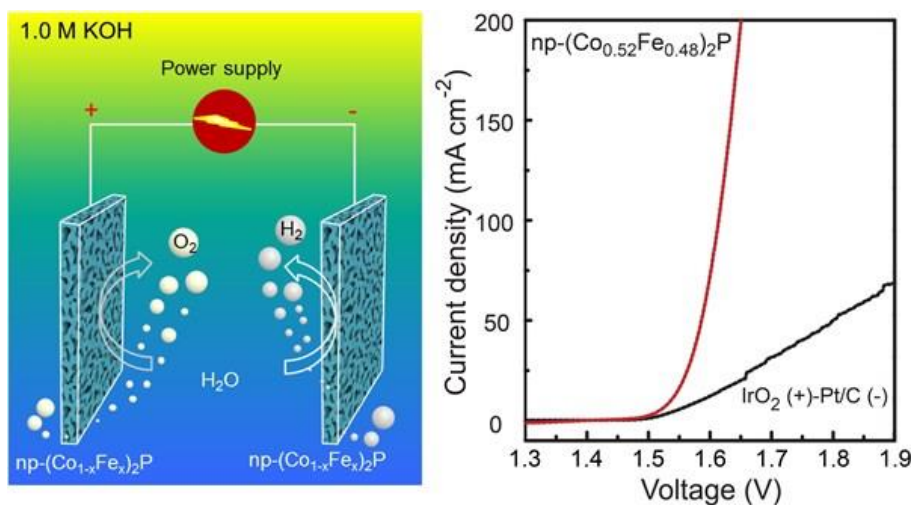


图 2 双功能纳米多孔三元金属磷化物作为水分解催化剂 (Energy Environ. Sci. 2016, DOI: 10.1039/C6EE01109H)

光/电催化水分解制氢和氧是可再生能源存储和转换的一种有效途径。实现这一反应的核心在于寻找高效、廉价的多功能电催化剂，在低过电位下获得快速产氢和产氧。因此，发展高性能的电催化剂取代目前使用的贵金属催化剂是实现这种能源存储和转换技术产业化的关键。该研究小组研究人员针对该问题，通过采用一种新型的脱合金的方法（图 1），并结合球差校正电镜(Cs-corrected TEM)等尖端表征手段，制备了一种具有纳米多孔结构的三元金属磷化物电催化剂（图 2）。这种新颖的多孔金属磷化物具有优异的多功能催化性能，可同时催化氧氧化和氢还原、实现高效制氢制氧。利用这种材料制备的水电解装置在创纪录的低电压下获得了氢和氧。该工作不仅解决了制备多元金属化合物的技术难题，同时也加深了人们在电解水催化材料的形貌、结构和性能之间的相互关系的认识，为进一步设计和调控非贵金属催化剂的电催化水分解提供了新思路。

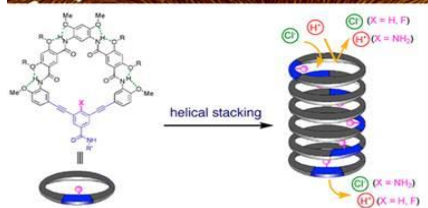
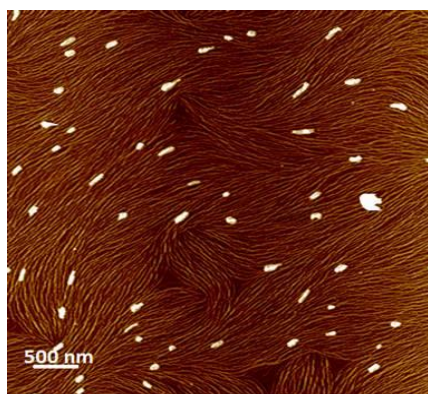
近期，该团队在陈明伟的领导下，在三维多孔材料高效电催化剂方面取得了系列进展。之前，他们通过长期的研究探索，成功获得了三维纳米多孔两元金属磷化物并成功用于电催化制氢。受益于大的电催化活

性面积以及连续的三维多孔的结构，纳米多孔金属磷化物表现出了优异的催化活性。谭勇文博士、刘攀博士、朱凡博士等人的相关研究成果“Three-dimensional nanoporous metal phosphides towards high-efficiency electrochemical hydrogen production” 以上海交通大学为第一单位已于今年 2 月 18 日发表在《Advanced Materials》(Adv. Mater., 2016, 28, 2951-2955)。

上述研究得到科技部 973 前沿项目、国家自然科学基金委非晶集团和重大设备项目等的资助。

交大团队参与合作研究人工合成有机纳米孔获进展

近年来，纳米孔，尤其是碳纳米孔的研究，获得了多方面的关注。在受限的纳米空间内，物质输运具有许多独特的与宏观迥然不同的性质，有望在水净化、离子富集、生物传感、疾病治疗等方面实现突破。有机大环分子通过自组装可形成精确的纳米结构，在孔径大小、均一性以及可修饰性等方面都展现了其特有的优势，是极具应用前景的新型纳米材料。



上海交通大学生物医学工程学院邵志峰研究团队与纽约州立大学的龚兵教授以及北京师范大学的科学家合作，最近在人工合成有机纳米孔领域取得了重要进展。

该合作团队成功合成了含有 6 个苯环单元的大环分子，并通过原子力显微镜等表征手段，发现这些类似甜甜圈形状的刚性大环分子在氢键的作用下有序自发堆积，形成精准、规则的，孔径小于 1 纳米的纳米管（见图）。更为重要的是，这些大环分子可以直接插入磷脂双层膜中自主

形成结构类似的纳米孔。荧光淬灭以及单通道电生理实验显示这些人工纳米孔具有类似于细胞离子通道的活性，可以高效传输钾、氢等离子。不同于常见的碳纳米管，有机大环分子允许在特定的位点进行化学修饰。利用这一特点，该团队通过分子设计，在刚性大环分子的内腔修饰了不同的分子基团，并通过这些基团的不同性质而调控这些纳米孔的分子输运特性。他们的研究发现，在大环分子内部修饰一个氨基或甲基基团后，虽然仍可通过自组装形成外径尺寸相同的纳米孔，但所形成的纳米孔的离子传输性质发生了巨大变化。与通常的预计相反，这些内孔较小的结构对氢离子的导通效率影响很大，反而对体积较大的阴离子（如氯离子）的传输性能却有明显提高。这表明，内孔修饰的物理性质对纳米孔的离子选择性有重要的作用，而空间限制则其次。这些结果证明，人们可以通过分子设计在这些大环分子的基础上，通过准确定位的化学修饰而实现所需要的传输特性。由于大环分子的尺度与形状都具有一定的可设计性，而内腔中可修饰的化学基团也具有广泛的选择性，因此，这些刚性大环分子为各种不同的应用提供了广泛的选择，在规模化之后，有望实现对特定分子的分离或检测。其中，水净化、贵金属（如锂）纯化等方面的应用前景巨大。该研究成果于近日在化学领域权威期刊《Journal of the American Chemical Society》（IF: 12.1）上正式发表。

该项研究工作得到了国家自然科学基金、上海市科委、浦江人才计划和王宽诚教育基金会的支持。

海外传真

☆☆☆☆

化学家构建首个纳米粒子图书馆

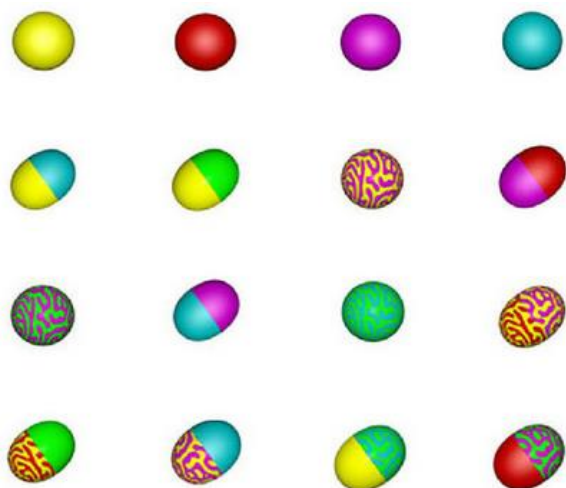
众所周知，纳米粒子经常表现出与常见大尺度物质不同的性质，应用领域也大相径庭。例如，金纳米粒子可以催化化学反应，而普通的金

块却不能。基于半导体的纳米粒子仅通过尺寸的细小变化即可发射出不同颜色的光，而普通的半导体却无法做到。

鉴于此，科学家想出了无数方法合成纳米粒子（如图）。然而，一直以来，他们并没有提出在纳米尺度组合多种元素并进行测试的系统方法。近日，研究人员在《科学》杂志报告称，他们合成出了由 5 种金属不同组合的纳米粒子，堪称纳米粒子“图书馆”。

该研究小组利用原子力显微镜的超小尖端作为羽毛笔，沾取 5 种不同的聚合物墨水。每种墨水各含有金、银、铜、镍或钴的金属离子。在平整基体上轻擦一滴不同的聚合物墨水后，研究人员利用两种独立的热处理方式固化纳米粒子。

首先，在较低温度下，科学家把金属离子从墨水中提取出来。第二步，在较高温度下，蒸发掉墨水得到固态纳米粒子。最终，研究人员成功制得了 5 种金属的全部 31 种组合方式的纳米粒子。目前，科学家正在测



试这些粒子的光学、电学和催化特性，希望引领纳米技术新突破。

多金属纳米微粒用途广泛，包括催化、表面等离子体激元学、生物成像等。在催化等领域，多金属纳米粒子往往性能优于各自的纯组分纳米粒子。但是目前并没有一个有效的策略合成这种结构的“图书馆”，以供化学家通过系统和定位的方法进行探索。

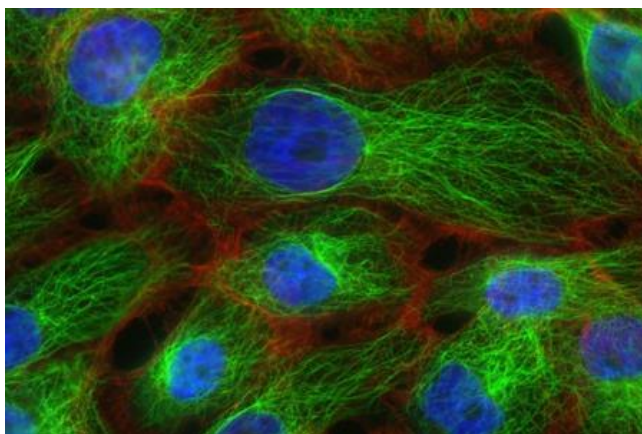
科学家利用纳米颗粒揭示癌症的转移机制

近日，刊登于国际杂志 Science Translational Medicine 上的一项研究论文中，来自纪念斯隆凯特琳癌症中心的研究人员通过研究鉴别出了一种新型策略，其可以将药物靶向特异性作用于癌症位点，包括转移性肿瘤等；文章中，研究者设计了一种纳米颗粒来模拟肿瘤自身在机体全身的转移机制，而且这种新型纳米颗粒适用于一系列类型的肿瘤和药物，同时也可以用于自身免疫疾病和血管疾病中。

文章中，研究者重点对 P-选择素（Selectin）进行了研究，P-选择素是血管内壁上的一种特殊分子，其可以帮助肿瘤转移，为了发生转移，癌细胞会离开原始的肿瘤位点并且在血液中循环，在特定位点这些癌细胞就会吸附到 P-选择素上从而停止继续循环，从而就会形成新的肿瘤，通过靶向作用 P-选择素，研究者就发现了癌细胞发生转移的新机制。

为了利用 P-选择素来靶向作用转移性癌症，研究人员开发了一种由岩藻多糖组成的新型纳米颗粒，这种纳米颗粒可以被填充到不同的癌症药物中，包括化疗药物和新型的精准化药物中。研究者 Heller 表示，通过对肺部实验性转移模型进行相关研究，结果表明，这些纳米颗粒可以靶向作用癌症位点，而且相比正常药物的使用而言，纳米颗粒可以更加发挥更大的效果，因此随着癌症药物剂量的降低，其对人体的副作用也会相应降低。

随后研究者将纳米颗粒填充到一种名为 MEK 抑制剂的个体化药物中，MEK 抑制剂在携带特殊突变的癌症中发挥作用，相比没有填充纳米颗粒的药物而言，填充纳米颗粒的癌症药物在靶向



作用癌细胞上更加有效，这样一来癌症药物的剂量就可以降低超过 85%，从而无疑就会降低药物的相应副作用。因此个体化药物在抵御癌症上往往会表现出较大的潜力。

研究者指出，利用纳米颗粒仅能靶向作用于不含 P-选择素的肿瘤细胞，而放射疗法则可以促进 P-选择素在肿瘤位点暴露无遗，随后通过联合研究，研究者们就发现利用放射疗法就可以靶向作用 P-选择素的表达，并且会将纳米颗粒引导到癌症位点中去；较低剂量的放疗可以准确选择性地靶向作用肿瘤组织而不影响周围的良性组织，这或许就可以帮助研究者开发一些新型靶点，而由放疗引导的药物运输体系或许可以帮助研究者们开发作用于机体任何位点的靶向药物。

最后研究者表示，相比携带岩藻多糖颗粒的靶向药物而言，将 P-选择素颗粒包裹入药物中或许可以发挥更加明确的治疗效益，当然后期还需要更为深入的研究，比如临床研究来得以证实。

纳米新技术让光制氢效率提高两倍

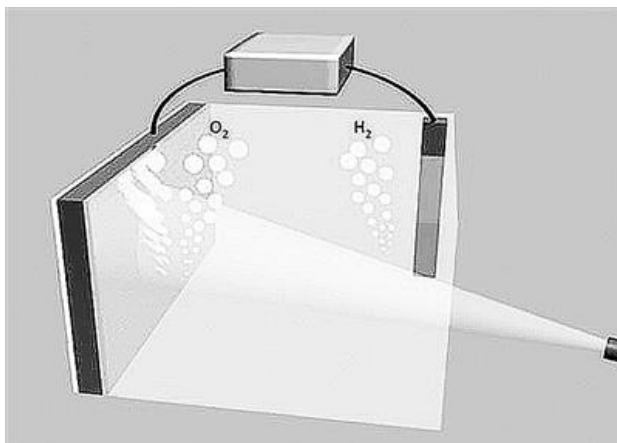
利用光催化剂在光解水池中将水直接裂解为氢气和氧气，被认为是获取氢能的重要方法之一。美国斯坦福大学材料科学与工程学院崔屹课题组设计出一种钙钛矿太阳能电池驱动的光解水复合体系，可使光解水制氢的转化效率达到 6.2%，是利用普通方法转化效率的三倍。研究成果发表在近日出版的《科学进展》杂志上。

该研究主要负责人丘勇才、陈维博士表示，光解水可视为一种人工光合作用，即利用光催化剂在光解水池中将水直接裂解为氢气和氧气。然而，光解水制氢长期面临转化效率低、光催化剂稳定性差等难题，利用普通的光解水化学池来分解水的效率仅约 2%。

为提升光到氢燃料的转化效率，该课题组设计出一种全新的光催化剂纳米结构的电极，将光解水性能优越的钼掺杂的硫酸铋薄膜沉积于导

电的纳米锥阵列上，从而使得基于纳米锥阵列的光解水电极具有较大的性能提升。

陈维介绍说，对比于传统的光解水电极的平面结构，纳米锥阵列结构的电极具有更好的光利用、电荷收集和限光特性。不仅如此，基于纳米锥阵列的光解水池在一天中的不同时间段都会有很好的光利用效果。



此外，为了使该性能大幅提升的光解水池能够在不需要外加电源的条件下独立工作，他们设计了一种利用太阳能电池来直接驱动光解水池的复合体系。该复合体系的太阳能电池是由目前已知的性能最为优越的钙钛矿材料组成。钙钛矿太阳能电池在吸收太阳光后输出的电可直接用来驱动光解水池分解水，从而使得光至氢的转化效率达到 6.2%。

芯片超级电容器又添新材料

多年来，能装在芯片上的微小超级电容一直广受科学家追捧，决定电容器性能的关键是其电极材料，有潜力的“选手”包括石墨烯、碳化钛和多孔碳等。芬兰国家技术研究中心（VTT）研究团队最近把目光转向了一种“不可能”的弱电材料——多孔硅，为了把它变成强大的电容器，团队创新性地在其表面涂了一层几纳米厚的氮化钛涂层，使其性质得以改变。

该团队负责人麦卡·普伦尼拉解释说，因化学反应导致的不稳定性和高电阻导致的低功率，不带涂层的多孔硅本是一种极差的电容器电极材

料。涂上氮化钛的能提供化学惰性和高导电性，带来了高度稳定性和高功率，且多孔硅有很大的表面积矩阵。

根据荷兰爱思唯尔出版集团《纳米能源》杂志在线发表的论文，新电极装置经 13000 次充放电循环而没有明显的电容减弱。普伦尼拉说，报告数据受检测时间的限制，而并非电极真实性能。他们继续对其进行充放电循环，至今已达到 5 万次，甚至在循环中让电极干燥，也没有出现物理损坏或电学性能衰减问题。“超级电容要求稳定地达到 10 万次循环。目前用多孔硅—氮化钛 (Si-TiN) 做电极的电容装置能完全稳定地通过 5 万次测试。”

在功率密度和能量密度方面，新电极装置比得上目前最先进的超级电容器。目前由氧化石墨烯/还原氧化石墨烯制造的芯片微电容器功率密度为 200 瓦/立方厘米，能量密度为 2 毫瓦时/立方厘米，而新电极装置功率密度达到 214 瓦/立方厘米，能量密度为 1.3 毫瓦时/立方厘米。普伦尼拉说，这些数字标志着硅基材料首次达到了碳基和石墨烯基电极方案的标准。

纳米级物质的变形三维可视化

日本九州大学、SYSTEM IN FRONTIER 公司 (SIF)、大阪大学、筑波大学于 2016 年 6 月 14 日宣布，开发出了在可以观察纳米 (nm) 级细胞和物质的透射电子显微镜 (TEM) 内，一边使物质发生拉伸和压缩变形，一边以时间序列拍摄三维图像的“现场变形电子束断层扫描系统 (实时 ET 系统)”。

近年来，在材料科学和生命医科学领域，利用计算机处理多角度拍摄的 TEM 图像、能够三维观察 nm 级物体的电子束断层扫描 (ET) 成为了关注的焦点。而另一方面，构建 1 幅三维图像一般需要约 50~150 幅

连续倾斜图像，记录图像数据需要 30 分钟到 1 个小时，所以在观察活动的物体及现象时，基本没有采用这种方法。

这次开发的系统主要由 3 项技术组成。第 1 项是“现场变形断层扫描试样架（Straining-And-Tomography（SATO）holder）”，能在 TEM 内将试样以纳米尺度拉伸或压缩变形，同时使其倾斜 60 度以上。能在应变率为 $10^{-4} \sim 10^{-6}/s$ 的范围，实现最小位移为 1nm 的超微变形。

第 2 项技术“集成控制应用软件”的作用是，使 SATO holder 中的试样在 TEM 内保持微小变形后的状态倾斜，在不到 3 分钟的时间内，记录重建三维图像需要的单帧连续倾斜图像。“试样变形”与“高速连续倾斜图像记录”可以在同一软件上自动重复进行，能够以不到 3 分钟为间隔，每小时连续记录 20 多帧 nm 级试样变形过程的三维图像。

“TEMography”是重建三维静止图像及其组成的三维动态图像的软件。通过开发使用压缩传感的新算法（ISER），在连续倾斜图像数量少、图像含有噪声的情况下，也能正确重建物体实际的三维形态。

在验证实验中，研究人员将薄膜状的锡铅焊料合金试样放入 SATO holder，在 TEM 内以 $10 \sim 1000nm$ 的位移反复施加拉伸力，以试样重复发生塑性变形（严格来说是弹塑性变形）和断裂所形成的约 $1 \mu m$ 宽的绳状区域为对象，在不到 2 分钟的时间里，记录了共计 49 幅连续倾斜图像。证明通过这种方法，可以获得微细凹凸的立体图像。而且，通过分阶段拉伸变形，对同一位置进行连续倾斜观察，还清晰地捕捉到了试样形态发生变化的情况。

相关技术将于 2017 年 3 月之前完成开发，由 SIF 销售产品。

NEC 发现新型碳材料“碳纳米刷” 有望提高电池性能

NEC 于 2016 年 6 月 30 日宣布, 在全球首次发现了名为“碳纳米刷”的碳材料。这种新材料可以提高蓄电池和传感器的性能, 还能给塑料和橡胶赋予导电性。碳纳米刷是使碳纳米角(CNH)呈纤维状聚合而成的。直径约为 100nm, 长度约为 1~10 μm 。过去采用 CNH 的碳材料是 CNH 球状聚合体(球形 CNH)。碳纳米刷和球形 CNH 都具有分散性强、难以凝集的特点, 两者的差异在于导电性。碳纳米刷的导电性达到球形 CNH 的 10 倍以上。其原因是, 分散于母材中的球形 CNH 之间的距离比较远, 而碳纳米刷的电子在相连的纤维结构中通过, 电流容易流动。将碳纳米刷用于蓄电池电极的导电材料时, 充放电速度可提高 10~15%。另外, CNH 的比表面积大, 因此, 可在表面上保持其他物质的“吸附性”很强。利用这一特性, 可将其作为高性能吸附剂。碳纳米刷的制作方法是, 向含有铁催化剂的碳棒靶材照射激光。虽然跟球形 CNH 的制法几乎相同, 但是球形 CNH 采用的是不含铁的碳棒靶材。只要改变靶材, 就能够以球形 CNH 同等规模进行大量制造(1kg/天)。今后, NEC 将与材料厂商及研究机构等共同进行材料验证和量产开发。计划 2017 年度提供样品。