

纳米科技与产业发展

信息动态

第 10 期(总第 258 期)

2016 年 10 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

※※※※

基于上海光源 SAXS 线站——二维介观有序导电高分子研究取得重要进展

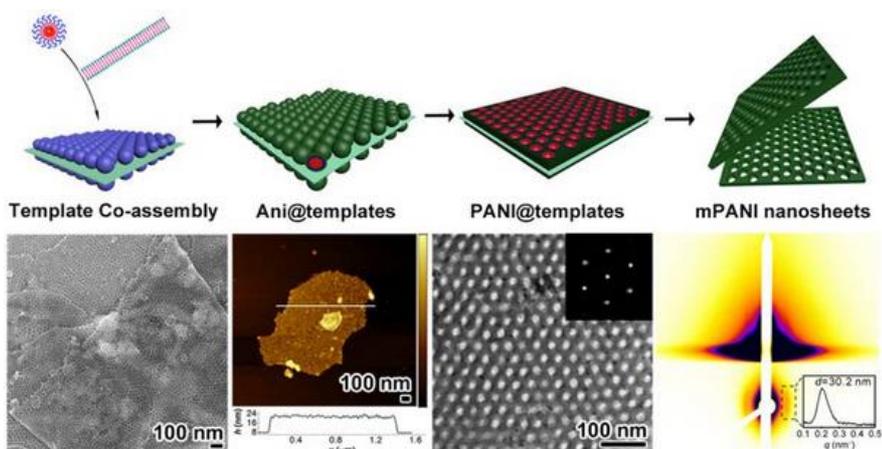
发展新型的、石墨烯之外的二维超薄结构材料已成为当下的研究热点。通过机械剥离、气相沉积以及界面导向的生长技术，人们已经可以成功实现一系列二维材料的制备。而有序介观结构的引入，特别是在二维材料片层内部引入范围在 2-50nm 内的有序介孔阵列，可以提供给二维材料更大的比表面和更为贯

本期导读

- ◆ 上海交大团队提出微纳米智能图案化表面新策略（见第 3 版）
- ◆ 纳米棒槌变身量子态多级开关（见第 5 版）
- ◆ 瑞士科学家 3D 打印出 5 纳米厚的传感器（见第 9 版）

通的网络结构。同时，纳米尺度的二维多孔阵列，也能赋予二维材料在催化、分离等领域的新应用。然而，迄今为止在二维材料内部直接地创造有序的介观多孔结构仍是一个巨大挑战。

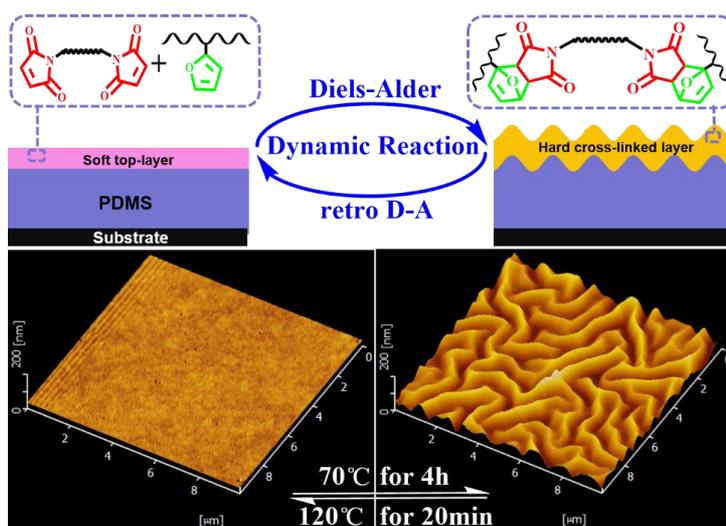
德累斯顿工业大学冯新亮课题组在上海光源 16B 线站的支持下，近期在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 杂志上发表了题为 “Two-Dimensional Mesoscale-Ordered Conducting Polymers” 的论文 (DOI:10.1002/anie.201606988)。通过协同操纵两种不同特性的胶束组装体，包括在溶液中能自发形成稳定的球形胶束和具有磷脂结构的二维超薄片状胶束，成功地实现嵌段共聚物的球形胶束在二维磷脂片层结构的表面规则组装。这种通过协同共组装所形成的二维超分子聚集体，可以进一步诱导导电高分子——聚苯胺前驱体，在它们周围聚集和在引发剂的作用下导向生长。最后，利用模板在不同溶剂的溶解性，通过溶液萃取，可以同时移除两种胶束模板，得到纯的有序的二维介孔导电聚苯胺超薄材料。小角 X 射线研究表明，该材料的介观孔道呈六方结构规则排列，重复单元间距约 30 nm，而且该材料的孔径在 7-18nm 范围内可调，厚度在 13-45nm 间可调，比表面积高达 85 m²g⁻¹。更为重要的是，这种通过不同的模板组装体的协同导向生长，得到的二维有序介观结构的聚苯胺材料拥有极高的导电性。其中，直接制备的二维聚苯胺薄膜，未经任何掺杂处理，其电导率高达 41S cm⁻¹，超过目前报道的聚苯胺材料，而进一步的盐酸掺杂，可以使其电导率大幅提升至 188S cm⁻¹。作为二维有序介观结构的导电高分子的首次研究，该成果被 *Angew. Chem. Int. Ed.* 选为热点论文(Hot paper)，并被 *Nature Reviews Materials* 作为亮点进行了专题报道 (DOI:10.1038/natrevmats.2016.79)。



上图描述了合成二维有序介观结构聚苯胺的过程，下图为扫描电镜、原子力显微镜、透射电镜以及小角 X 射线表征结果，证明了该材料的二维有序介观结构。

上海交大团队提出微纳米智能图案化表面新策略

微纳米图案不仅是现代微电子工业的基础，同时在各种生物体表面如叶子、皮肤和羽毛等表面也十分常见，这些微纳米图案赋予了材料表面形形色色的功能，在制备芯片、光子晶体、自清洁和抗反射涂层等领域发挥不可替代的作用。具有环境刺激响应性敏感的微纳米图案在智能表面和器件等许多领域如可逆黏附和润湿性、智能传感器等具有广泛的应用前景，然而如何实现动态调控材料表面微纳米图案仍然是一



个十分重大的挑战。

基于对动态化学和表面微纳米褶皱图案的研究认识，上海交通大学化学化工学院印杰和姜学松课题组提出了一种利用 Diels-Alder 动态化学反应（D-A 反应）来制备可逆的褶皱微纳米图案化智能表面的新策略。将含有呋喃的聚合物和双马来酰亚胺涂布在弹形体聚二甲基硅氧烷 PDMS，通过控制表层 D-A 反应的交联程度来实现对表面褶皱图案的可逆调控。可逆的微纳米图案使得其表面具有动态可调的黏附性、润湿性和光学透明性，并且动态化学的本质也赋予了褶皱图案具有可擦写和自修复的功能。此外，丰富的动态化学反应使得这个全新的策略具有很好的普适性和可设计性，可以拓展到制备具有多重刺激响应性、能够适应不同环境的智能表面，如光可逆的蒽/香豆素类的环加成/开环，葡萄糖响应的硼酸酯类、pH 响应的酰肼类/亚胺类等动态化学反应等。基于动态化学反应构建动态可逆的微纳米图案化表面是将动态化学反应的本质充分运用到表面应力松弛的体系上来获得智能的微图案化表面，这种利用动态化学构建动态可逆的褶皱图案的方法非常简单有效，易于设计和调控，且具有自修复和多功能化等优点，为制备智能材料表面和器件提供了新的思路。相关工作发表在 *Advanced Materials*（DOI: 10.1002/adma.201602105）上，博士研究生侯鸿浩是该论文的第一作者。

超导实验室喜获两项国家自然科学基金委“联合基金 重点项目”资助

上海微系统所超导实验室/中国科学院超导电子学卓越创新中心乔山、刘啸嵩研究员分别获得了国家自然科学基金委“大科学装置科学研究联合基金重点项目”资助。该项目由国家自然科学基金委与中国科学院共同设立，旨在吸引和组织全国高等院校和科研机构的力量，利用中国科

学院承建的国家大科学装置开展学科前沿研究、多学科以及综合交叉领域研究；由此提升我国基础科学自主创新能力，在前沿科学领域、多学科交叉研究领域的源头创新能力和国际学术地位，使我国基础科学研究更好地服务于国家战略需求。针对不同领域的重要研究方向，每年自然科学基金资助为数不多的重点项目和培育项目。

乔山研究员提出的《自旋分辨光电子谱研究》项目将依托上海同步辐射光源、利用自主开发的世界首台基于图像性多通道电子自旋分析器的超高效率自旋分辨光电子谱仪开展超导/铁磁、超导/拓扑绝缘体、铁磁/拓扑绝缘体异质结的近邻效应研究，以期对高温超导机理、铁磁、超导及拓扑绝缘体中的自旋耦合及弛豫过程有深入的了解。刘啸嵩研究员提出的《二次锂电池表界面电子结构研究》项目将利用上海同步辐射光源新建的 SiPME2 软 X 光谱学线站，结合薄膜制备和原位表征技术，对锂电池表界面电子结构开展系统研究，以期揭示界面双电层、离子输运扩散、局域晶格扭曲、电子轨道杂化、界面能带弯曲等微观机制的演化规律，以及表界面基本物性与界面阻抗增加、电解质降解、容量衰减等宏观性能之间的构效关系，为进一步提高锂电池性能提供新的科学依据。

这两个项目的成功获得，充分体现了上海微系统所在材料电子结构和同步辐射应用研究领域的能力和水平。上海微系统所优良的科研平台为项目的成功申请和后期开展提供了有力的保障。此外，超导实验室今年还获得基金委一项面上、三项青年基金支持。

海外传真

☆☆☆☆

纳米棒槌变身量子态多级开关

近日，美国化学学会期刊 Nano Letters 报道了莱斯大学（Rice University）研究者的最新发现：利用外部聚焦电子束照射棒状空心

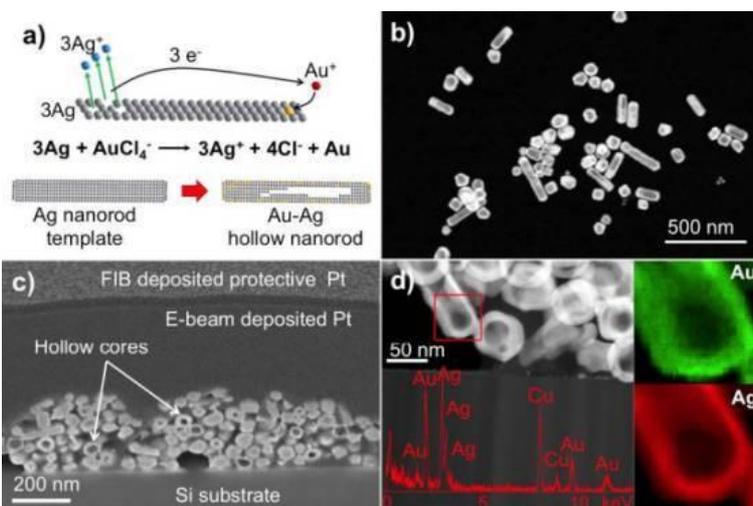
Au/Ag(金/银)纳米壳结构,能够可逆地重构其内核结构,相应地改变其近场等离子体激元激发模式。该方法有望开发纳米尺度的可重构多态光开关、新型多态计算机存储器、传感器或者催化剂。

莱斯大学材料科学家艾米丽·里伯(Emilie Ringe)说:“多态可重构指的不是简单的0-1两个状态,而是1-2-3-4-5-6-7-8-9-10多个状态的切换。只在单个纳米颗粒结构中,就能够分化出多种不同的等离子体激发态。这有点类似于量子态,并且是在更大、更易获取的尺度上。”

空心 Au/Ag 纳米棒尺寸特别小,每根长度大约 200 纳米,500 根纳米棒首尾相接才相当于一根头发丝的宽度。但尽管如此,相比于现代集成电路,200 纳米的 Au/Ag 纳米棒却显得相当大。

艾米丽·里伯说:“这种多态特性使得这些纳米棒更像是可编程的条形码而不是简单的内存位。目前还没有其他研究报道对单个空心纳米颗粒能以如此程度的可控性进行可逆性内核形状可重构操作,这怎能不令人兴奋!”

研究者将柠檬酸盐(Citrate)封端的 Ag 纳米棒浸入氯金酸(HAuCl₄)溶液,吸附在 Ag 纳米棒表面的 Au 离子不断被 Ag 原子置换还原形成 Au 原子并不断扩散渗透,最终形成局部空心的棒状 Au/Ag 合金壳结构。在该反应过程中,部分反应介质溶液被封入空心纳米壳结构,形成密封溶



液池,即 Au/Ag 空心纳米棒的内核腔体充盈着液体。

等离子体激元是金属材料表面的自由电子与外界光子相互作用下激发的电磁场模式,在这种相互作用中,自由电子在与其

共振频率相同的光波照射下发生集体振荡，称为局部表面等离子体共振（LSPR）。LSPR 与可见光相互作用后，利用光谱仪甚至人眼就能够分辨和记录。

莱斯大学的研究者发现，利用扫描透射电子显微镜（STEM）中的电子束能够精确地操控并重构空心 Au/Ag 纳米棒内核的形状和位置，并且该过程是可逆的；相应地，这意味着研究者能够可逆地调控其外部等离子激元的近场分布。如果将这类纳米棒应用于存储器，得到的可不仅仅是“开”和“关”两种状态，因为其能够可控地激发出不同类型的 LSPR 模式。

诺贝尔奖花落分子机器 纳米技术获关注

2016 年度诺贝尔化学奖近日揭晓。因在分子机器设计与合成领域的贡献，三位科学家获得该奖项。

分子机器存在的学术意义在于，它给传统的有机化学和纳米科技建立了一座桥梁。该领域获得诺贝尔化学奖认可，有望推动纳米技术逐步走向成熟，未来将主要用于医疗和材料两大领域。在医疗领域中，分子机器有望更精准捕捉癌细胞并进行消灭；在材料领域中，该设备能帮助科学家研发新型智能材料。

目前，科技巨头已开始涉足该领域。谷歌旗下 X 实验室此前在全球科技大会上表示，针对癌症 和其他疾病的早期诊断与治疗，正在设计一种纳米机器。海外研究报告预计，到 2020 年，全球纳米生物市场规模将达 420 亿美元。

1 纳米晶体管诞生 计算技术界实现重大突破

美国劳伦斯伯克利国家实验室的一个团队打破了物理极限，将现有最精尖的晶体管制程从 14nm（纳米）缩减到了 1nm。

该实验室团队是由一名叫阿里·加维的教授领导的，他们利用纳米碳管和一种称为二硫化钼 (MoS_2) 的化合物开发出了全球最小的晶体管。

晶体管的制程大小一直是计算技术进步的硬指标。晶体管越小，同样体积的芯片上就能集成更多，这样一来处理器的性能和功耗都能会获得巨大进步。

多年以来，技术的发展都在遵循摩尔定律，即当价格不变时，集成电路上可容纳的元器件的数目，约每隔 18-24 个月便会增加一倍，性能也将提升一倍。换言之，每一美元所能买到的电脑性能，将每隔 18-24 个月翻一倍以上。眼下，我们使用的主流芯片制程为 14nm，而明年，整个业界就将开始向 10nm 制程发展。

不过放眼未来，摩尔定律开始有些失灵了，因为从芯片的制造来看，7nm 就是物理极限。一旦晶体管大小低于这一数字，它们在物理形态上就会非常集中，以至于产生量子隧穿效应，为芯片制造带来巨大挑战。因此，业界普遍认为，想解决这一问题就必须突破现有的逻辑门电路设计，让电子能持续在各个逻辑门之间穿梭。

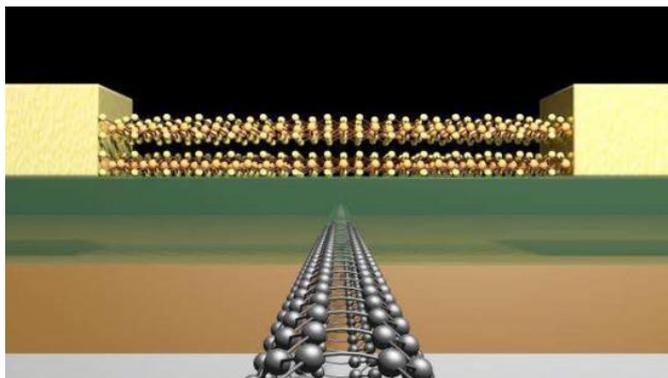
此前，英特尔等芯片巨头表示它们将寻找能替代硅的新原料来制作 7nm 晶体管，现在劳伦斯伯克利国家实验室走在了前面，它们制成了 1nm 晶体管。其所用材料二硫化钼将担起原本半导体的职责，而纳米碳管则负责控制逻辑门中电子的流向。

选定二硫化钼作为半导体材料后，接下来就需要来建造栅极。但制造 1nm 的结构并不是一件容易的事，传统的光刻技术并不适用于这样小的规模。最终，研究人员转向了碳纳米管，直径仅为 1nm 的空心圆柱管，采用碳纳米管栅极的二硫化钼晶体管能够有效控制电子流动。晶体管由三个终端组成：源极、漏极和栅极。电流从源极流到漏极，由栅极来控制，后者会根据所施加的电压打开和关闭。

眼下，这一晶体管研究还停留在初级阶段，毕竟在 14nm 的制程下，一个模具上就有超过 10 亿个晶体管，而要将晶体管缩小到 1nm，大规模量产的困难有些过于巨大，不是一朝一夕的事情。

不过，这一研究依然具有非常重要的指导意义，新材料的发现未来将大大提升电脑的计算能力。

随着 1nm 工艺技术的不断开发，这将为整个科技行业带来了巨大的助力。1nm 工艺制程的芯片将会有巨大的潜力，未来的手机或许可以待机更长时间，同时性能远远超过



现在。虽然这个项目非常有意义，但对于商业上得以实现还需要时间。

瑞士科学家 3D 打印出 5 纳米厚的传感器

瑞士洛桑理工学院（EPFL）的研究人员 3D 打印出了纳米级的传感器，据称这种传感器能够提高原子力显微镜的性能。科学家们说，这种通过纳米 3D 打印技术制成的传感器可能成为下一代原子力显微镜的基础。据了解，这些纳米传感器可以提高显微镜的灵敏度和检测速度，而且能够检测到比以前的检测对象小 100 倍的部件。EPFL 还在世界上首次将该传感器用于实际应用当中。这些成果都被发表在近期出版的《Nature Communications》杂志中。

改进原子力显微镜的方法之一是小型化悬臂，因为这将减少惯性，提高灵敏度，并加快检测速度。EPFL 生物和纳米仪器实验室的研究人员通过在悬臂上配备 5 个纳米厚的传感器达到了这一点。这个仅有 5 纳米厚的传感器就是用纳米 3D 打印技术打印的。

通过与歌德大学（Goethe Universität）Michael Huth 教授的实验室进行合作，他们开发出了一种由被绝缘碳基体包围着的高导电铂纳米粒子组成的传感器。在正常情况下，碳会隔离电子。但在纳米尺度上，发挥作用的是量子效应：一些电子会跳过绝缘材料，从一个纳米颗粒旅行到下一个纳米颗粒上。于是，当传感器的形状改变时，纳米粒子彼此的距离变远，电子在它们之间跳跃的次数就变少了。因此电流的变化就揭示了传感器的形变程度以及样品的组成。

对于研究者们来说，真正重要的是他们找到了一种方法来制造这些纳米尺寸的传感器，同时又能够仔细地控制它们的结构，从而进一步控制了它们的属性。在真空中向基体撒布一种含有铂和碳原子的前驱气体，然后再施加电子束。这个时候，铂原子会聚集并形成纳米粒子，而碳原子会在它们旁边自然形成基体。通过重复这个过程，可以建造出任何形状和厚度的传感器。现在已经造出了这样的传感器，它们就在我们现有的设备上工作。而且，该技术可以有更为广泛的应用，从生物传感器、汽车 ABS 传感器、到假肢或者人造皮肤上的触觉传感器等。

产业信息



日本 VENEX 公司验证疲劳恢复衣的效果

日本 VENEX 公司 2016 年 9 月 23 日宣布，对该公司开发并销售的疲劳恢复衣进行了实际验证，结果显示，通过就在寝时穿着，“可减轻运动员的精神压力，促进身体状态的改善”。这款疲劳恢复衣由该公司与日本筑波大学共同研发，在以体育医疗科学研究等为主题的“第 71 届日本体力医学会大会”（2016 年 9 月 23~25 日）上，该校发表了相关论文。

这是一款专门在休养及睡眠时穿着的服装，使用了自主开发的添加了纳米铂等矿物质的 PHT (Platinum Harmonized Technology) 纤维。这种纤维已于 2011 年获得专利。添加的矿物质会发出微弱的电磁波，这些电磁波可引导自律神经进入放松状态（使副交感神经处于优先状态），消除肌肉紧张，促进血液循环，缓解疲劳，实现优质睡眠。该疲劳恢复衣自 2009 年上市至今已售出 35 万套。

此次实证实验以日常进行高强度训练的 38 名筑波大学的体育生为对象，通过让这些体育生就寝时穿着疲劳恢复衣，与未穿着者（穿着款式及颜色与疲劳恢复衣相同但无功能性的服装）比较了精神压力及身体状态的变化。实验期间为两周。



在训练前后检测了这些学生的唾液中所含有的压力荷尔蒙分泌量，并进行了检测心情及心理感觉的记述式书面测试，结果证实，穿着疲劳恢复衣的体育生与不穿着的体育生相比，“唾液中的

压力荷尔蒙浓度下降”，“心境障碍数值降低，身体状态得到改善”。

产官学与医疗相关人士创建的“日本健康科学产业推进机构”对于此次试验给出了“有科学依据”的评价，并授予了该机构的认证标识“治愈舒适证明标识”。VENEX 今后将在疲劳恢复衣的产品目录及店面 POP 广告中使用该标识，强调该产品的疲劳恢复效果已得到证实。