

纳米科技与产业发展 信息动态

第 11 期(总第 259 期)

2016 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

※※※※

2016 年上海超分子化学与分子机器研讨会顺利召开

11 月 3 日，由上海市纳米科技与产业发展促进中心、上海市纳米技术协会和复旦大学联合举办的“2016 上海超分子化学与分子机器研讨会”在上海市纳米科技与产业发展促进中心召开。会议由复旦大学黎占亭教授主持，共有来自上海市高校、科研院所和企业的 6 单位 23 代表参会。

复旦大学黎占亭教授的报告关于

本期导读

- ◆ 2016 年上海 LED 科技与产业发展研讨会顺利举行（见第 3 版）
- ◆ DNA 纳米线中首次检测到电流（见第 6 版）
- ◆ 新技术提纯的石墨烯更稳定（见第 11 版）
- ◆ 3D 打印机制造多层印刷电路板（见第 14 版）

“超分子智能药物输送新技术”，利用分子自组装策略发展了构筑有机纳米孔结构的方法体系，用该方法得到的超分子有机框架(Supramolecular Organic Framework, SOF)作为一类均相有序自组装聚电解质，在水中可以高效吸附负离子型有机染料、多肽、单链 DNA 和双链 DNA 及药物等，并能在生理条件下实现负离子药物的可逆吸收与释放。复旦大学易涛教授介绍了自修复超分子凝胶材料、对特定化学物质可视化分子识别、碳基增强的凝胶材料及其应用方面的工作。华东理工大学曲大辉教授博士后期间工作由诺贝尔化学家得主费林加教授指导，目前在田禾院士团队从事超分子化学与分子机器的研究工作，曲大辉教授介绍了“有机功能分子机器的合成及其自组装”的工作，重点对荧光轮烷的合成及其可控自组装进行了深入探讨。



在座谈研讨期间,与会各位专家与各单位参会代表沟通交流并结合自身研究内容对“超分子化学与分子机器”领域的发展发表了自己的观点,

也希望能为上海纳米科技与产业化发展助力。超分子化学与分子机器技术在生物医药、传感器件、化学催化等领域都有十分广阔的应用前景。



2016 年上海 LED 科技与产业发展研讨会顺利举行

为了提升上海纳米科技的创新能力，提高上海纳米科技对战略性新兴产业的支撑作用，促进转型发展，由上海市纳米科技与产业发展促进中心、上海市纳米技术协会、上海市真空技术协会和华东师范大学主办的“2016 年上海 LED 科技与产业发展研讨会”于 2016 年 11 月 8 日在上海市纳米科技与产业发展促进中心举行，会议由华东师范大学孙卓教授主持，共有来自上海市高校、科研院所和企业的 10 家单位代表与会研讨。

华东师范大学的孙卓教授主持了本次研讨会，上海交通大学何谷峰教授作了题为“有机掺杂及在 OLED 照明中的应用”的主题报告，介绍了 OLED 科技的发展历程和有机掺杂技术的前景，展望了 OLED 在照明领域



的应用。上海大学李喜峰教授作了题为“ZnO 基透明电极与 LED 光效提升”的专题报告，介绍了 ZnO 基透明电极、石墨烯透明电极的制备方法、基本特性，及在 LED 行业的应用前景。华东师范大学张哲娟高工作了题为“柔性电子印刷与新型 LED 器件应用”的专题报告，介绍了柔性电子印刷技术及在 LED 器件中的应用。上海创徒光电技术服务有限公司郝茂盛高工作了题为“如何突破 GaN 的技术瓶颈”的专题报告，介绍了 LED 行业以及相关的制备工业技术进展，着重探讨了 GaN 基 LED 生产的技术瓶颈与突破路径。与会代表在专题报告结束后进行了热烈的研讨和交流，畅谈了 LED 科技的发展趋势并交流了研究中存在的问题与合作前景。

2016 年上海纳米孔材料科技与产业发展研讨会顺利 举行

为了提升上海纳米科技的创新能力，提高上海纳米科技对战略性新兴产业的支撑作用，促进转型发展，由上海市纳米科技与产业发展促进

中心、上海市纳米技术协会和华东理工大学大学主办的“2016 年上海纳米孔材料科技与产业发展研讨会”于 2016 年 11 月 24 日在上海市纳米科技与产业发展促进中心举行，会议由华东理东大学李永生教授主持，共有来自上海市高校、科研院所和企业的 7 家单位 15 名代表参会。

研讨会上，复旦大学的邓勇辉教授作了题为“介孔半导体材料设计合成及其用于环境和疾病传感检测”的主题报告,介绍了介孔半导体科技的发展和多种材料的制备技术,以及在环境和疾病传感检测领域的应用。来



自中科院上海硅酸盐研究所的陈航榕研究员作了题为“基于介孔结构纳米生物材料的设计合成及其肿瘤诊疗应用探索”的专题报告，介绍了介孔结构纳米生物材料的制备方法、基本特性，及其在肿瘤诊疗领域的研发和产业化现状,并探讨了应用前景。与会代表在专题报告结束后进行了热烈的研讨和交流，畅谈了纳米孔材料科技的发展趋势并交流了研究中存在的问题与合作前景。



海外传真

☆☆☆☆

DNA 纳米线中首次检测到电流

加入镀金纳米颗粒的 DNA 纳米线成功传导电流，向生产基于遗传物质的电路和计算机迈出一大步。

据德国赫姆霍兹研究中心官网，该中心德累斯顿罗森多夫实验室和帕德博恩大学研究人员在开发遗传物质电路方面取得突破：他们通过加入镀金纳米粒子，首次在单链 DNA 自组装纳米线中检测到电流。相关研究发表在科学期刊《朗缪尔》（Langmuir）上。

近年来，计算机芯片重要元件已缩小至 14 纳米，但传统工艺总是从较大尺寸逐步剪切成想要的结构，这种“自上而下”的方法现已达到物理极限，缩小尺寸越来越难。研究人员一直在寻求可替代的方法，而用原子和分子自组装复杂组件是其中之一。



这种自组装就像折纸技术，是一种颠覆传统工艺的“自下而上”方法，小分子自组装成更大的复杂结构，无需剪切缩小。参与研究的阿图尔·埃布解释说，这次的DNA纳米电线是利用一条较长的

单链DNA与几个较短DNA片段通过碱基对作用形成，这种DNA折叠技术获得的元件比现有最小计算机芯片组件还要小很多，能用来制造非常小的电路。

但DNA电线长期面临一大难题：不能很好传导电流。埃布和同事克服了这一难题，他们将镀金纳米颗粒键合到DNA电线上，再用电子束光刻技术让每条纳米电线通过电极相连。“将较大电极与DNA结构相连，解决了困扰已久的技术难题，现在我们首次能精确地检测DNA电线内流经的电荷量。”埃布解释道。

虽然研究人员真实检测到电流传导，但电流大小与周围温度有关。室温下，纳米线导电性能正常，即使电线间结合不紧密，也会有电子从一个金粒子跳到另一个金粒子上形成电流。

埃布指出，目前只能测出有电流，由于传输距离太短，最先进的显微镜也无法捕捉。接下来他们会继续改进，在金粒子中加入导电聚合物材料，优化金属化过程，用性价比更高的金属取代金粒子等。

科学家用光驱动了单分子三轮纳米跑车

莱斯大学和奥地利格拉茨大学的科学家用光来驱动了单分子三轮纳米跑车，并且首次看到了它们是如何移动的。

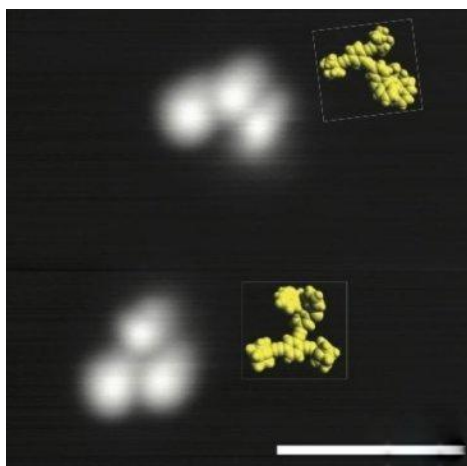
纳米小车的发明者和化学家 James Tour 的实验室在六年前合成了光驱动的纳米小车，但在奥地利实验物理学家的帮助下，他们现在能够同时驱动一个单分子车的车队了。

图中的扫描隧道显微镜图像显示了两个在莱斯大学制造并在格拉茨大学测试的三轮纳米跑车。紧挨着分子模型的这个光活化跑车，达到了每小时 23 纳米的最高速度。

关于这项工作的一份研究报告发表在了美国化学学会的期刊《ACS Nano》上。

“看到机动化的纳米跑车可以通过光激活的马达来推动，还是挺让人兴奋的，” Tour 说，他在 2005 年提出了纳米小车的概念，并在一年之后实现了机动化。“这些三轮车是观察到的第一批用任何方法来推动其跨越表面的光驱动纳米车，更不要说使用的是扫描隧道显微镜了。”

即将在法国图卢兹举行的国际纳米车大赛上，与其他人用化学或隧道显微镜的尖端来驱动车辆不同，莱斯大学的研究人员利用特定波长的光来使他们的纳米跑车沿着铜表面移动。这些车具有后轮分子发动机，其在被光击中的时候会沿着一个方向旋转。这种旋转就像螺旋桨在水里一样推动车辆前进。



这个由 Tour 和 Leonhard Grill——曾任职于柏林的弗里茨-哈伯研究所的格拉茨大学的教授——领导的团队，使用了由荷兰科学家 Bernard Feringa 发明的波长敏感的改良版马达，他也因为在分子机器上的研究分享了今年的诺贝尔化学奖。

远程控制对于这些车辆的有用性来说至关重要。“如果我们必须用‘线’——例如电子束——将车辆与电源连接起来，那么我们将失去很多

的汽车功能，” Tour 说。“用光来给它们提供能量，可以使它们开到任何一个光能照到的地方——最终我们希望它们能运载货物。”

另一个优势是可以一次驱动一个纳米小汽车车队的能力。“这正是我们寻求的——用光来激活电机和使纳米车群越过表面，通过电场梯度使其具有方向性，” Tour 说。“这将使得我们能够畅想这样一个像蚂蚁一样使用纳米机器的场景，让它们来共同完成建设工作。”

Grill 说，通过光来远程控制车辆，使我们不再需要需要逐个与分子对应起来的局域化的探针。“此外，不再需要会污染表面和改变扩散特性的‘燃料’分子”他说。

Tour 使用了改良版的 Feringa 马达来为他实验室的纳米潜水泵提供动力。在这个例子中，该马达是后轮。据 Grill 说，三轮的结构简化了它的使用，因为较大的纳米小车更难放置在设想的表面上，其在真空状态下沉积的过程中常常会游离出来。

由第一作者，Grill 组里的 Alex Saywell 在莱斯大学制作的纳米跑车上进行的实验证明，为了在真空中得到“增强扩散”，需要光照和温度上的良好的平衡。

Grill 说用光驱动纳米机器提供了一个基本的优势——由于电机的波长敏感性从而使得我们能够选择性地诱导运动。266 纳米的紫外线相比于不用马达控制跑车分子增加了一倍的跑车运动。而在 355 纳米下，则会增加两倍。

这种由 112 个原子组成的光活化跑车，达到了每小时 23 纳米的最高速度。

绝对温度 161 开尔文（华氏零下 170 度）的表面活化温度被证明是最好的驱动条件。如果温度过冷，该跑车将会粘在表面上；如果太热的话，它们即使没有马达的帮助也会随机地扩散。

“我们惊讶于电机的存在与运动的增强之间清晰的相关性，需要光和热来激活此运动——与 Feringa 电机的概念完全一致——而解决方案中的波长敏感性在光谱学上很好地满足了我们的预期，” Grill 说。

“织纹”结构金属氧化物纳米薄膜问世

美国布朗大学工程学院研究人员利用他们创建的石墨烯模板，成功合成出具有褶皱和凹裂结构的超薄金属氧化物纳米结构，并证明这些织纹结构能显著改进光催化剂和电池电极的性能。相关研究发表在美国化学协会《纳米》期刊上。

该研究团队之前曾成功在氧化石墨烯单层纳米材料上引入褶皱和凹裂结构，从而大大增强了石墨烯的抗水性和导电性。但他们想用同样方法增强金属氧化物等材料性能时却遇到困难：引入褶皱结构需要从多个方向对石墨烯多次施压，而金属氧化物太硬，这种施压过程会使其断裂，无法操作。“于是，我们尝试用褶皱的石墨烯层作为模板，结果制作出褶皱的金属氧化物薄膜。”领导该研究的博士后研究员陈伯彦（音译）说。

陈伯彦团队将石墨烯沉积到受热会收缩的聚合物底层上，底层在收缩过程中会将石墨烯挤向顶层，形成褶皱或凹裂结构。接着他们移走底层，在石墨烯褶皱层下面留下空置层，将褶皱的石墨烯层放到带正电的金属离子水溶液中。带负电石墨烯会将金属离子吸引到层间空位，在那里键合成与石墨烯层一样的褶皱或凹裂结构，最后将石墨烯氧化挥发，留下褶皱的金属氧化物层。

他们用这种石墨烯模板制成了锌、铝、镁和铜等不同金属氧化物的复杂结构。由于石墨烯压缩过程可以沿多个方向多次施压，从而获得不同的褶皱结构。

检测表明，新结构的褶皱表面能增强金属氧化物的性能，如褶皱氧化镁电极的导电性能是平层的 4 倍，凹裂结构氧化锌对光催化反应的催化性能也是平层的 4 倍。陈伯彦表示，新方法除了可用来改进金属氧化物的性能，还可用来研制不同性能的超级薄膜及全新二维材料。

俄罗斯物理学家研制出基于石墨烯材料的闪存原型

俄罗斯科学院西伯利亚分院半导体物理研究所的科学家们利用多层石墨烯材料制造的闪存，无论在信息存储速度还是保存时间方面都超过现有其它材料制成的闪存。

科研人员介绍，石墨烯闪存的作用原理是在存储介质（多层石墨烯材料）里注入和保存电荷，而隧道层和阻挡层是闪存必需的组成部分，其隧道层由氧化硅制得，阻挡层由具有高介电常数的电介质制得。闪存的效率取决于存储介质功函数的大小，也就是电子从物质表面逸出所消耗的能量。用来制作闪存的多层石墨烯具有的重要特点就是对电子具有很大的功函数，约 5 电子伏特。因此在石墨烯层和氧化硅边界势垒就会增加到大约 4 电子伏特。被夹在隧道和阻挡氧化物之间的石墨烯层相当于一个深势阱，电荷进去后就长期贮存在那里。这就有了对闪存进行几何学优化的可能，比如使用更薄的隧道层，则存储速度可以提高 2-3 倍，而更大的功函数可以使电荷贮存的更长久。

科研人员称，目前他们已经获得了石墨烯闪存的原型，但仍然处于基础研究阶段，距工业化生产尚远。

新技术提纯的石墨烯更稳定

俄罗斯、法国、瑞典和希腊科学家合作开发出一种工业技术来提纯石墨烯，新方法让石墨烯更稳定，即使接触臭氧 10 分钟之久也“毫发无

伤”。研究人员表示，该成果是纳米电子学技术领域的一项重要进步，将大力促进该领域的发展。

石墨烯是一种比头发丝细 100 万倍的材料，由排列成蜂巢结构的单层碳原子组成，具有超高的导电性、耐用性和延展性等，可用于制造多种纳米电子学设备。在生产过程中，聚合物涂层残渣会“污染”石墨烯，降低其内部载荷子的流动性。热退火、等离子去胶以及化学溶剂等方法能去除聚合物残留，但同时会削弱石墨烯的纯度。其中，最常用的一种提纯方法是使用臭氧，这一方法虽然反应性很高，但臭氧在破坏聚合物残余的同时，会在石墨烯内造成缺陷，导致其性能弱化。

鉴于此，俄罗斯国立核能研究大学莫斯科工程物理学院(MEPHI)的科学家使用高温碳化硅(SiC)的升华物，成功得到了拥有高度稳定性的石墨烯，这种石墨烯与臭氧接触超过 10 分钟性能不变；而普通石墨烯在同样的环境下三到四分钟就会性能受损。

为了进一步核查试验结果，希腊、法国和瑞典的科学家，通过计算机建模厘清了为何碳化硅—石墨烯在暴烈的氧自由基的作用下仍能“毫发无伤”，且更加稳定：新石墨烯非比寻常的稳定性显然与碳化硅基座上外延石墨烯的粗糙度较低有关。

最新发现有助于更好地提纯石墨烯，从而获得拥有稳定电学属性的高质量工业石墨烯。

纳米钉状催化剂可将二氧化碳直接转化为酒精

在垃圾衍生燃料技术领域里，美国橡树岭国家实验室在电化学过程中成功利用表面成钉状材质的纳米碳及纳米铜，将温室气体二氧化碳转化为酒精。无论是对于纳米制造还是催化科学而言，该发现都可被称为意想不到的惊喜。

橡树岭国家实验室的亚当·罗迪纳称：“我们偶然发现了这个事实。我们在初步尝试计划中的实验时突然发现，催化剂正独自承担起了整个反应。”据悉，亚当·罗迪纳曾带领整个研究团队将研究成果发表于《Chemistry Select》上。

据报道，研究团队利用由碳、铜、氮以及外施电压形成的催化剂触发了一个复杂的化学反应，该化学反应从本质上逆转了氧化过程。在以纳米技术为基础的包含多重反应区域的催化剂的帮助下，溶于水的二氧化碳生成酒精的反应收率为 63%。从技术层面而言，这类电化学反应会导致数种物质混合于极少量的生成物之中。

不仅利用了氧化过程后产生的废弃生成物——二氧化碳，还在推动了氧化逆转过程的同时，生成了具有很高纯度的实用性燃料。酒精是一个彻底的惊喜——毕竟仅用单一类型的催化剂是很难直接将二氧化碳转换为酒精的。

该催化剂的新颖之处在于由镶嵌于碳钉之中的纳米铜颗粒组成的纳米结构。该方法避免了铂等稀有金属的高昂成本，也进一步避免了催化剂对经济可行性的巨大影响。

据研究者们的基础分析显示，催化剂的钉状表面为二氧化碳转变为酒精的过程提供了充足的反应区域。出于该技术可依赖于低成本材料及可在室温条件下于水中操作的考量，研究者们坚信该方法可在将来于广泛应用于工业相关的产业中。比如，该过程可被用于储存风能、水能等多种能源资源产生的额外电力。类似的过程可以通过制造及储存酒精以利用这些额外电力。当输电网是由具有随机性和间歇性特质的可再生能源供应时，这一过程可以帮助输电网保持电力稳定。

据悉，研究者们还计划精简该方法，以进一步提升转换过程的整体产出率。同时，也将更深入地研究催化剂的成分及性能。

3D 打印机制造多层印刷电路板

利用台式喷墨打印机，使用银纳米墨等导电体墨水和电介质墨水，制作多层电路板、柔性电路板乃至三维布线电路板。用于制造这样的多层印刷电路板的 3D 打印机即将投入实用。那就是以色列初创企业 Nano Dimension 开发的“DragonFly 2020”。该公司在日本图研举行的“Zuken Innovation World 2016 Yokohama”（10 月 13~14 日在横滨湾东急酒店举行）上就这款产品发表了演讲。设想的产品主要用途是在设备开发阶段试制印刷电路板。目前正与客户企业测试 β 版，将于 2016 年下半年试销售，现已开始受理订单。

据介绍，“DragonFly 2020”是外形尺寸 100cm×60cm×80cm、重量 80 kg 的台式机，可制造 20cm×20cm×0.3cm 的印刷电路板。估计这一尺寸可涵盖目前广泛使用的多半印刷电路板。另外，树脂硬化处理等后工序也在打印机内部自动完成，因此只要输入原来的印刷电路板制造用 Gerber 数据，就会输出完成的印刷电路板。

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。

Nano Dimension 公司 CBO、联合创始人兼董事会成员 Simon Fried 在演讲中介绍说，该打印机设想使用银纳米墨作为导电体墨水。他表示，这种墨水导电性高，甚至可替代银来使用，可同时满足信号线和电源线的要求。为了使导电性颗粒、制造工艺及成分等达到最佳状态，银纳米

墨由以色列希伯来大学（Hebrew University）开发。另外，打印机及软件也根据该墨水实施了优化。可形成线宽为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的布线，推荐用于布线宽/布线间隔为 $90\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}/90\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的布线用途。将来还考虑面向实际产品及大量生产用途，追加镍纳米墨及铜纳米墨等低成本材料。

电介质墨的材料未在演讲中公布，不过 Fried 表示，可实现与目前使用的 FR-4 同等的介电率及介电正切。耐热温度达到 360°C 以上，还可实现回流焊。

一次打印可制作的厚度最大为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。能够以 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 为单位实施控制。可设置重叠几层打印以改变厚度，设定得薄时可制造柔性电路板，设定得较厚则可制作刚性高的硬电路板，而局部改变厚度时则可制造软硬结合的电路板。目前正在开发衬底剂，目标是开发出在玻璃、布料等材质上印刷的方法。

这款打印机不仅可以制造印刷电路板这样的平面构造，而且还可制造带凹凸的立体形状。Fried 举出了德国乐普科光电公司（LPKF Laser & Electronics）的三维布线形成技术 LDS（Laser Direct Structuring）工艺和美国 Optomec 公司的 Aerosol Jet Printing 技术的例子，表示些客户要求实现三维布线，而该公司的技术在三维物体的外部（表面）和内部均可形成自由的布线。比如，可实现斜向 45 度连接的布线，以及三维的线圈和天线。顺便提一句，要想实现这种自由的三维布线，必须要开发与已有的以二维为基础的设计软件不同的新型软件。

Fried 列举了印刷电路板用 3D 打印机存在需求的两个主要原因。一是印刷电路板的试制要花费大量时间。“在深圳的话或许能马上拿到手，而在欧洲要花费数周以上的时间”。如果使用 3D 打印机在自己公司里制造，一晚上的时间便可完成，不需要委托其他公司，也无需花时间报请上司来批准。他特别提到，在产品研发中，与是否为多层电路板相比，

客户希望在 1~2 小时后而不是 1~2 天后拿到可立即测试的印刷电路板的需求更强烈，而 3D 打印机正符合这样的要求。

另一个原因在于信息安全问题。由于欧洲等地的印刷电路板厂商较少，因此需求方大多向中国大陆和台湾的印刷电路板厂商下订单，但有很多企业都担心与这些海外厂商共享设计数据的问题。量产阶段还好说，但开发项目不同，很多企业都希望相关设计数据能够尽量长时间放在公司内部。

这款 3D 打印机无需钻头及焊料掩模即可制造具备通孔的多层电路板。由于是喷墨打印方式，因此容易通过增加喷头数量来实现大尺寸化及高速化，而且还可轻松操作多种材料。虽然还存在部件安装问题，但也有可能实现在物体中内置布线电路的防水产品，以及包含布线在内直接输出最终产品。Fried 认为“将来的工厂将走向 1box 化（当然并不是真的像箱子那么小）”。

