

纳米科技与产业发展 信息动态

第 3 期(总第 263 期)

2017 年 3 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

※※※※

上海光源 BL14W1 线站用户在纳米金催化研究方面 取得新进展

近日,上海光源 BL14W1 线站用户,中科院大连化物所张涛院士和刘晓艳研究员团队在金催化研究方面取得新进展。采用锌铝水滑石负载的硫醇保护的 Au₂₅ 原子团簇作为前驱体制得的纳米金催化剂,在含有其它不饱和取代基团的芳香硝基化合物的选择加氢反应中表现出很高的选择性。以硝基苯乙烯选择

本期导读

- ◆ 上海应用物理所在 DNA 分子机器领域取得进展(见第 3 版)
- ◆ 极限存储密度: IBM 研究人员将原子变成纳米级硬盘(见第 6 版)
- ◆ 2017 年全球石墨烯趋势(见第 11 版)

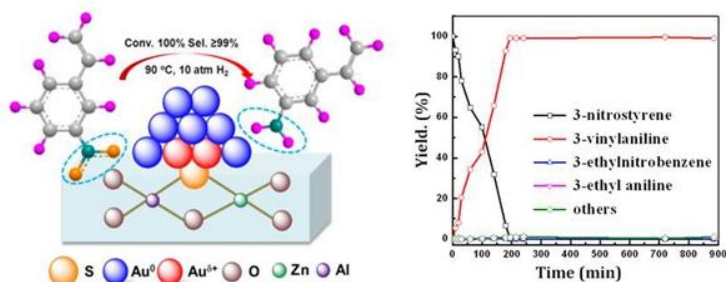
加氢反应为例，该催化剂能够在较宽的时间和温度窗口内表现出很高的氨基苯乙烯选择性。相关研究于近期发表在《德国应用化学》（*Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 129, 2753-2757）。

芳胺是合成各种医药、农药、染料、聚合物以及精细化学品的重要中间体，其主要来源是芳香硝基化合物选择加氢。当底物中含有其它不饱和基团时，只还原反应物分子中的硝基而保留其它易还原基团是一个巨大的挑战。张涛院士课题组曾经采用 FeOx 负载的 Pt 催化剂，通过准确控制反应温度和时间，实现了该过程。XAFS 表征结果显示，该催化剂中以 Pt 为中心的近邻原子除了 O 和 Fe 原子之外，还有较远的 Pt 原子（Pt-Pt 距离为 2.99 Å 大于 Pt foil 的 Pt-Pt 间距 2.76 Å），可能存在 Pt-O-Pt 的结构。基于此，在“单原子”的基础上，提出了“准单原子”的概念。但是，对于铂族金属催化剂，因为硝基和其它不饱和基团之间存在竞争吸附关系，随着反应底物中硝基浓度降低，仍难以避免其它不饱和基团的加氢。近十年以来，张涛院士课题组在金催化研究方面有很好的积累，金催化剂因其对反应物和产物的吸附较弱，在很多反应中表现出较高的选择性。然而将传统的金催化剂应用于该反应体系时，在底物完全转化的条件下，目标产物中的其它不饱和基团还是会不可避免地进一步加氢。

本工作采用环境友好的半胱氨酸作为保护剂，制得了原子数可控的 Au₂₅ 原子团簇，并将其作为金的前驱体负载于锌铝水滑石载体上。该团队在上海光源 BL14W1 线站表征了 Au 团簇的局域结构，XAFS 结果证实，S 与 Au 之间有较强的相互作用；并有 HRTEM 结果显示，金颗粒能够在载体表面发生外延生长；在以上因素的共同作用下，使得金原子簇得以高度分散，即使经过 500°C 高温焙烧，仍不容易发生聚集长大，其平均粒径保持在 2nm。动力学研究表明，该催化剂在较宽的时间和温度窗口范围内，能将硝基苯乙烯转化为氨基苯乙烯，并且循环使用数次，目标产物仍能保持相当高的选择性。对比实验结果显示，该催化剂对-NO₂ 加氢

有很好的活性，而对 C=C 加氢则为惰性，这使得该催化剂在含有其它不饱和基团的芳香硝基化合物的选择加氢中具有独特的优势。

上述研究工作得到国家自然科学基金委员会、国家重点研发计划（纳米专项）、中国科学院战略性先导科技专项和教育部能源材料化学协同创新中心（iChem）的资助；实验得到了上海光源的大力支持。

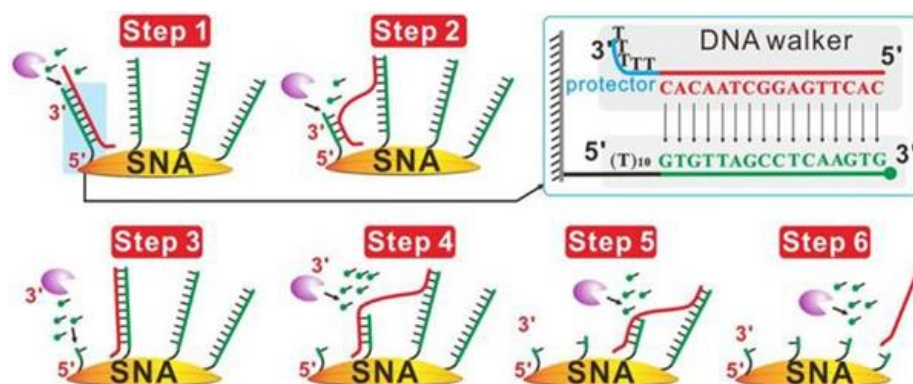


上海应用物理所在 DNA 分子机器领域取得进展

近期,中国科学院上海应用物理研究所与华东师范大学合作,在 DNA 分子机器方面取得新进展,构建了一种核酸外切酶驱动的高效 DNA 行走机器人。相关结果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 1855。

细胞内许多功能的实现和宏观世界中的机器运转有异曲同工之妙,这些自然界的分子机器由经过亿万年进化产生的生物大分子构成。而在试管中模拟细胞内的动态有序结构,构筑人工分子机器则引起了研究者的广泛兴趣。2016 年诺贝尔化学奖即授予“分子机器的设计和合成”。DNA 分子具有强大的序列可编程性及精确的分子识别能力,被认为是设计分子机器的重要元件。设计并构建高效率的 DNA 分子机器,在药物运输治疗、DNA 并行计算和生物传感检测等领域具有重要的应用潜力。然而,以往合成的 DNA 分子机器可持续巡航能力往往比较低。针对这一技术难点,物理生物学研究室樊春海研究员与华东师范大学裴昊教授等合作,构建了一种核酸外切酶驱动的高效 DNA 行走机器人。他们发现通过

调控 DNA 分子在金纳米粒子表面上的构象、密度和取向，可以显著改变酶分子与 DNA 之间的相互作用力。在此基础上，通过调控纳米界面上的 DNA 分子的空间排布，设计出一种可实现 DNA 分子在金纳米粒子表面自发运动行走的分子机器。这种分子机器的运行机制还可应用于发展信号放大策略，实现对 DNA 杂交过程的高灵敏检测。这一研究为设计新的智能诊疗器件及分子计算机提供了新的原理和策略。

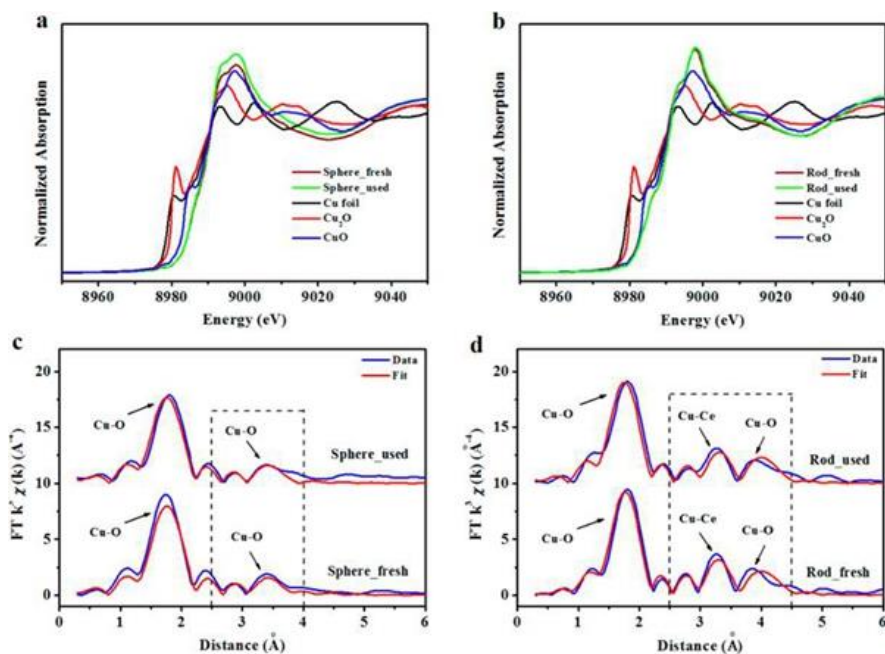


铜铈催化剂的一氧化碳氧化反应活性物种指认研究 取得重要进展

近日，上海应用物理研究所材料与能源部的司锐研究员与山东大学贾春江教授、中国科技大学马超博士合作，将催化剂“构效关系”研究与同步辐射 X 射线结构表征技术紧密结合，在一氧化碳催化氧化反应方面取得重要进展，提出了氧化铈负载的纳米铜催化剂活性结构物种与其金属-载体相互作用之间的联系，相关论文已发表在《美国化学会·催化》杂志上（ACS Catalysis, 2017, 7, 1313-1329）。

一氧化碳氧化($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)是理想的催化模型反应，已被广泛用于研究氧化物负载的金属催化剂的活性物种及其催化“构效关系”。

早期的结果表明：氧化铈负载的小尺寸（< 5 nm）铜催化剂对于一氧化碳氧化反应具有显著活性，然而关于铜活性物种的争论却长期存在。其中，实现全方位综合性的催化剂结构探测，并以此为基础深入研究催化体系中的金属-载体相互作用，是指认活性物种的关键。基于以上问题，司锐研究员与贾春江教授、马超博士等三个课题组通力合作，利用沉积-沉淀法在氧化铈纳米球（{111}/{100}暴露晶面）和纳米棒（{110}/{100}暴露晶面）上负载相同浓度的铜物种，通过球差校正高分辨透射电子显微镜（Cs-corrected HRETM）和 X 射线吸收精细结构谱（XAFS）表征，并结合氢气程序升温还原（H₂-TPR）和原位漫反射傅里叶变换红外光谱（DRIFTS）实验，验证了弱相互作用的 CuO_x 和强相互作用的 Cu-[Ox]-Ce 分别铜亚纳米原子簇在氧化铈纳米球和纳米棒上的主要结构。进一步催化测试结果表明：在氧化铈纳米球表面具有弱相互作用的 CuO_x 是一氧化碳催化氧化反应的活性物种。该工作结果对于新型铜铈催化剂的设计以及相关催化剂结构表征方法均具有重要指导意义。



XAFS 探测铜铈催化剂在一氧化碳氧化反应前后的结构变化

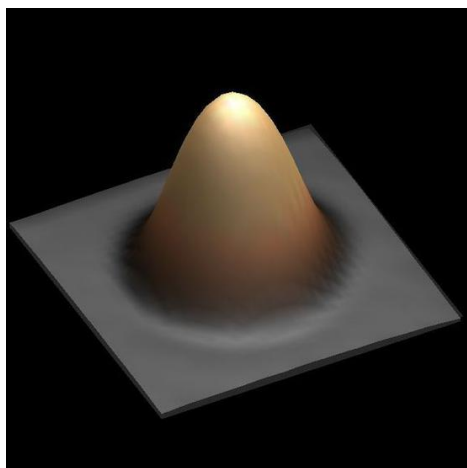
材料与能源部的杜培培博士生参与了该项研究的部分工作，相关 XAFS 实验在上海光源 BL14W1 线站上完成。该工作得到中科院“百人计划”项目、国家自然科学基金、中科院战略性先导纳米专项的共同资助。

海外传真

☆☆☆☆

极限存储密度：IBM 研究人员将原子变成纳米级硬盘

当前一块硬盘在存储 1 bit 数据(0 或 1)的时候,需要占用大约 10 万个原子空间。但是近日, IBM 研究院宣布他们已经破天荒地在单个钬原子上实现了磁记录(hu , 67 号元素, 符号 Ho), 将存储密度提升到了一个全新的数量级。现代移动设备可以做到将个人曲库存储到一枚硬币上, 但 IBM 的技术可以将苹果的完整曲库(2600 万首音乐)都塞进去。



不过 IBM 研究员 Chris Lutz 表示, 这项基础研究距离商用可能还有几十年的路要走。

这项工作不是简单的产品开发, 而是研究如何开发出一款工具, 并理解设备尺寸微型化到单个原子的极限之后会发生什么。我们会从单个原子开始着手, 为新型信息技术的发明奠定基础。

这项技术想要变得实际, IBM 必须让原子级存储设备的制造具备一定的经济效益、数据的读写速度够快、

且能够长期稳定保存。目前这项实验性技术只能存储数小时，但现实应用至少要保存数年。

IBM 是在 Almaden 研究实验室开发的这项技术，并且用到了一台专用的显微镜 —— 利用微量电流让原子翻动一下旋转方向，以分别表示 0 和 1 —— 然后通过测量原子的电磁参数来“读取”数据。

蓝色巨人对于基础研究向来很有耐心，比如在经过了数十年的研发之后，IBM 终于在本周开启了首个商用量子计算服务。

有关这项原子级磁记录研究的详情，已经刊登在近日出版的《自然》（Nature）期刊上。

纳米技术恢复冷冻器官，为器官移植带来新希望

一项新的研究发现，冻结的器官可以在纳米技术的帮助下安全地恢复生命。研究人员说，这种发展可以帮助几乎所有需要他们的捐赠器官。

如果有办法冻结和重新加热器官而不损伤它们中的细胞，那么可以移植到患者体内的捐赠器官的数量可以大大增加。

在新的工作中，科学家开发了一种方法，借助于纳米颗粒——仅纳米级或百万分之一米宽的颗粒，来安全地解冻冷冻的组织。（相比之下，人类的平均头发是大约 100,000 纳米宽。）

研究人员制造了含有氧化铁的二氧化硅涂覆的纳米颗粒。当他们对充满纳米颗粒的冷冻组织施加磁场时，纳米颗粒迅速均匀地产生热量。组织样品以高于每分钟超过 260 华氏度（130 摄氏度）的速率加热，这比之前的方法快 10 至 100 倍。

科学家们测试了他们的方法对冷冻的人皮肤细胞，猪心脏瓣膜和猪动脉切片的影响。没有显示伤害迹象，并且它们保留了关键的物理特性，例如弹性。此外，研究人员能够在解冻后从样品中洗去纳米颗粒。

以前的研究成功地解冻了微小的生物样品，只有 1 到 3 毫升的体积。这种新技术适用于高达 50 毫升的样品。研究人员说，他们有可能将他们的技术扩大到更大的系统，如器官。

明尼苏达大学机械和生物医学工程师约翰·比斯霍夫 (John Bischof) 说，"我们现在处于兔器官的水平。我们有走向人体器官的方法，似乎没有任何东西阻碍我们"。

保存捐赠的器官的一种方法是冻结他们。可冻结细胞的冰晶通常在冷冻期间形成，但是在以前的工作中，研究人员已经发现了一种称为玻璃化的技术，其涉及用抗冻样化合物淹没生物样本 - 其可以帮助冷却器官以防止腐烂，同时还防止形成冰晶。

不幸的是，在再加热过程中也可能形成冰晶。此外，如果样品的解冻不均匀，可能发生破裂或破裂。虽然科学家已经开发出了方法来安全地使用冷冻的温度来"冷冻保存"组织和器官，但他们还没有开发出一种安全地再加热他们的方法。

在未来的研究中，科学家将尝试将解冻的组织移植到活的动物身上，看看他们怎么样。

德国科学家发明新型化合物 属无机纳米晶体结构

目前，德国一支科学家小组最新研制一种化合物，是一种细小的非晶态粉末，它们不挥发，具有气体稳定性，在 300 摄氏度高温下仍保持热稳定性。该化合物内核是无机纳米晶体结构，其表面是有机配体涂层，能够将红外光线转变成为可见光线。德国马尔堡大学尼尔斯-威尔海姆-罗塞曼(Nils Wilhelm Rosemann)负责这项研究，他设计了锡和硫磺化合物，具有类似钻石的结构，然后喷涂有机配体。

纳米注射显著增加细胞的存活率

当生物物理学家们想要理解活细胞发生什么时，他们不得不导入荧光探针或其他的外源分子。有几种方法克服细胞壁的障碍而不会导致永久性的细胞伤害。在一项新的研究中，来自德国比勒菲尔德大学的研究人员开发出一种特别温和的方法实现这一点：纳米注射。他们证实利用这种方法，在每 10 个接受外源分子注射的细胞中，就有 9 个细胞存活下来。

大多数用于研究细菌、植物和动物细胞的众所周知的方法之一是荧光显微法。利用这种方法，细胞中的蛋白或其他结构被荧光探针（或者说荧光分子）染色。光激发让这些荧光探针发出荧光，因而可视化观察细胞内被标记的结构。比勒菲尔德大学生物分子光子学研究团队主任 Thomas Huser 教授说，“这种方法在固定的也就是没有生命的细胞中具有非常好的效果。然而，问题是我们想要知道我们能够仅从活细胞中了解多少。”

当运送荧光探针到活细胞中时，为了克服这种障碍，他开发出这种纳米注射方法。他利用一种微小的中空玻璃吸管运送荧光探针到单个细胞中。这个过程是由一台计算机控制着的。为纳米注射专门开发的一种设备将这种玻璃吸管插入到这个细胞中。这种玻璃吸管的尖端比常规的显微注射中使用的针头更小。再者，这种过程阻止这个细胞的大小增加，这是因为仅荧光探针分子转移到细胞中，但这种玻璃吸管中的液体不会转移。

这项新的研究证实这种方法能够被用来注射很多类型的荧光探针，而且细胞对这种方法具有良好的耐受性。他们在 300 多个细胞中测试了这种纳米注射，并且将这些结果与显微注射的处理结果进行比较。主要的发现是在纳米注射处理后，92% 的细胞存活下来，而在显微注射处理后，

这一数字是 40%。这些分析结果也证实这些接受纳米注射处理的细胞也能正常地增殖，它为开展新的实验提供可能。

欧盟软物质纳米技术研究动向

为确保资源的有效利用和生态环境可持续，欧盟软物质纳米技术在各行各业的商业化应用正在快速发展，其研发目前处于世界领先水平。欧盟第七研发框架计划提供 780 万欧元，总研发投入 970 万欧元，由德国、英国、西班牙、比利时、荷兰、瑞典、芬兰、希腊、波兰和瑞士 10 个国家的科研机构联合工业界组成 ESMI 研发团队，从 2011 年起，实施软物质纳米科学与纳米技术科研联盟，已逐步形成欧盟层面这一重点优先领域研发创新及商业化应用推广的主要力量。

目前，ESMI 研发团队已建立起世界级的软物质纳米合成技术、模拟超算能力和试验科研基础设施，组成由跨成员国跨学科的三大科研平台。纳米合成技术平台主要分析研究无机或有机纳米粒子结合聚合物的软物质纳米合成材料；模拟超算平台集中于理论模型超算能力建设和相关功能算法开发；试验科研平台集成相关的光谱学、显微学、散射技术、流变性和微纳米成像技术及方法工具。

目前的研发创新活动主要聚焦于 3 大方向：1. 兼容有机聚合物的纳米粒子表面改性；2. 新兴生物多肽纳米合成聚合物材料开发；3. 特定功能合成聚合物结构如环聚合物和支化聚合物材料开发。取得的技术突破主要包括：优化软物质电子传输显微技术、降低光束衰变提高分辨率技术、结合先进原子力显微的纳米电解质光谱技术、先进的界面流变检测技术和共焦显微数据实时跟踪分析技术等。部分新开发的软物质纳米智能材料已商业化推向市场。

2017 年全球石墨烯趋势

Innova Research 公布了 2017 年全球石墨烯七大趋势。分别对未来石墨烯行业标准、产业链整合、价格走势，以及石墨烯在储能、先进电子、复合材料等主要应用领域的研发趋势进行了展望。

趋势一：石墨烯价格将持续回落

无论是石墨烯膜还是石墨烯微片的价格都将会进一步降低。在石墨烯膜方面，小尺寸的石墨烯膜价格下降比较快，而大尺寸的石墨烯薄膜还是稀缺产品，因此价格下降速度较慢。另一方面，石墨烯微片（粉体）的价格也将持续回落。

趋势二：商业定制化石墨烯产品需求兴起

石墨烯产品的商业定制化需求日益明显。石墨烯供应商往往与下游应用商紧密合作，一起开发石墨烯的下游应用，定制化的石墨烯产品和中间体的出货规模将迅速增长

趋势三：石墨烯供应商专业化渐成主流

目前，石墨烯制备企业通常规模较小，其产品的应用行业也是多种多样。由于不同的应用领域对石墨烯产品的要求有很大不同，相关的石墨烯生产线、研发能力等都要根据不同的应用做相应的调整。因此，随着石墨烯生产商与下游应用厂家结合的日益紧密，专注于一个或几个比较大的石墨烯应用的专业化供应商将会比较容易胜出，并渐渐成为主流。

趋势四：更多的石墨烯行业标准将出台

在中国，石墨烯行业形成了一系列地方和行业内部的标准，但是并没有一个大家都认可的、权威的国家标准，甚至连什么样的产品算石墨烯都有争论。2017 年中国将颁布的石墨烯国家标准。另外，北美地区以及欧洲都将对石墨烯行业标准进行进一步明确，这无疑对石墨烯市场的发展起到积极推动作用。

趋势五:虽然石墨烯电池仍遥遥无期,但是石墨烯在储能领域的一些其他应用获得突破

五年内真正意义上的石墨烯电池的研发很难获得突破,真正以石墨烯或石墨烯复合材料为电极的石墨烯电池的研发仍然还有很长的一段路要走。但是以石墨烯做散热材料的锂离子电池已经获得一定的突破。另外,石墨烯辅助的超级电容器和太阳能电池产品不久也会问世。

趋势六:石墨烯在中央处理器和芯片等核心电子元件的应用研发将获得进一步推动

石墨烯在电子方面的应用日益普及。其中,石墨烯导电油墨和基于石墨烯的射频标签(RFID)在消费电子和其他电子产品市场崭露头角。未来基于石墨烯的电磁干扰屏蔽/静电保护元器件等技术也将会日益成熟。另外,石墨烯在中央处理器和芯片上的应用受到众多计算机和电子业巨头的重点关注,其未来的研发过程将得到这些巨头进一步的推动。

趋势七:石墨烯防腐涂料成为石墨烯复合材料中的明星

石墨烯防腐涂料已经实现批量出货。随着石墨烯价格的下降,石墨烯涂料会从现在的高端涂料市场向中端涂料市场渗透,从而进一步确认石墨烯涂料在石墨烯复合材料中的领先地位。石墨烯增强纤维在运动用品和快消品上的应用也初见端倪。另外,石墨烯建筑外墙材料、石墨烯汽车结构材料等应用也在积极研发中。

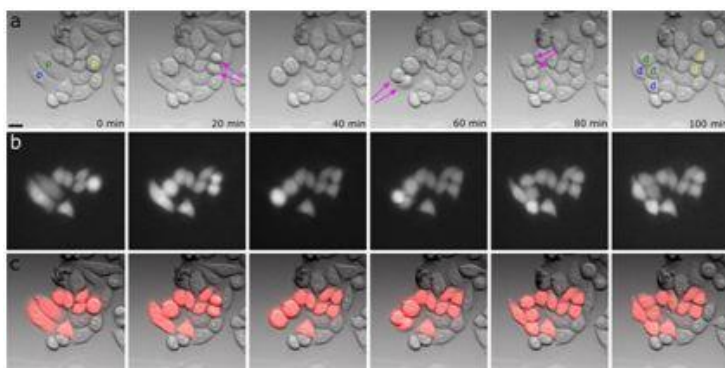
石墨烯未来的发展充满变数,发展大规模应用是关键。随着石墨烯价格的下降,石墨烯在先进电子、复合材料、储能等应用领域的发展将会加快,率先达成规模出货的应用也将被进一步确认。由于石墨烯应用的开发需要石墨烯供应商与下游产品生产商合作完成,成功地锁定并专注于那些大规模应用的专业石墨烯供应商将更容易胜出。另外,未来石墨烯行业标准的出台将对石墨烯行业的发展起到积极的作用。

产业信息



第一台透明的石墨烯电极 OLED 显示屏问世

灵活，清晰，极其坚固的石墨烯是热和电流的杰出导体，这使得它成为下一代电子设备的热门材料。在这方面，研究人员第一次使用石墨烯制造 OLED 电极。这可能会导致一系列新的组件，包括更好的触摸屏和更高效的太阳能电池。



附着到 OLED(有机发光显示器)的电极约 2cm x 1cm(1/2 英寸 x 1/4 英寸)，使用化学气相沉积(CVD)工艺制造，其中甲烷和氢气被泵

入真空室中，铜板被加热到 800°C(1,472° F)。其中，两种气体之间发生化学反应，并当甲烷溶解到铜中时，其在表面上形成石墨烯原子。一旦该层充分形成，使整个装置冷却，施加保护性聚合物片，然后化学蚀刻掉铜以显露纯石墨烯的单原子层。

Fraunhofer 有机电子学，电子束和等离子体技术 FEP 项目负责人 Beatrice Beyer 博士说，“这是极苛刻材料研究和集成的真正突破。虽然这不是第一个在其构造中使用石墨烯的柔性显示屏，但它首次引入 OLED 技术，向全色屏幕和快速响应时间迈出一大步。”

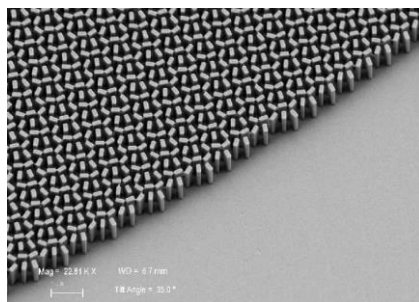
从导体，到超级电容器，太阳能电池和一系列其他电子设备，石墨烯被广泛应用，这种材料制成的显示屏改善光伏电池，可穿戴设备，柔性纺织品和医疗器械的寿命，耐用性和可用性，这项研究可能导致这些领域在不久的将来有突飞猛进的发展。

纳米技术将带来轻薄 VR/AR 眼镜

传统材料制作的透镜早已逼近光学极限，单纯依靠加工工艺的提升无法进一步削减镜片厚度，不过采用纳米材料制作的新一代超薄 Metalenses 已经取得突破，现在可以控制多种色彩的光线。

来自哈佛的研究团队展示了他们在纳米材料应用 metalenses 上面的突破，距离超薄镜片替代传统的厚重光学镜片又进一步。当然，这只是一个实验室科技，所以还存在不少问题，最重要的就是它一次只对一种色彩的光起作用。所以，如果把它应用到手机摄像头，那只能用来拍摄黑白照片。

幸运的是，不久之后，这个来自哈佛大学工程与应用科学的研究团队又发表了一种新材料，它能够扩展支持一段连续光谱，用色彩来表示就是蓝光波段到绿光波段。这将进一步打开这种镜片在传感器、图像等领域的应用前景。



如图片所示，metalenses 是由无数比头发丝更细的“纳米立柱体”组成，成分为二氧化钛。当研究人员将它们排列成特定的阵列，它们就可以像普通镜片一样将光折射至一个共同的焦点。而与普通镜片不同的是，这种材料非常之薄。总有一天，我们可以用它制作超薄的相机、手机、VR/AR 眼镜等电子产品。

团队将继续调整这些纳米立柱体的形状和排列，他们已经消除了色差和彩边现象。终极目标就是制作出一种没有常见光学缺陷的超薄透镜，其量产成本甚至可能低于普通镜片。