

纳米科技与产业发展 信息动态

第 5 期(总第 265 期)

2017 年 5 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

※※※※

2017 年上海相变存储器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、上海市真空学会和中科院上海微系统所主办的“2017 年上海相变存储器科技与产业发展研讨会”近日在上海市纳米科技与产业发展促进中

本期导读

- ◆ 上海微系统所石墨烯/六方氮化硼平面异质结研究取得重要进展（见第 3 版）
- ◆ 纳米级传感器为污染物识别提供清晰的光学指纹（见第 7 版）
- ◆ 纳米涂料掀起市场新动向（见第 13 版）

上海微系统所石墨烯/六方氮化硼平面异质结研究取得重要进展

上海微系统所石墨烯/六方氮化硼平面异质结研究取得重要进展。谢晓明研究员领导的研究团队采用化学气相沉积（CVD）方法成功制备出单原子层高质量石墨烯/六方氮化硼平面异质结，并将其成功应用于WSe₂/MoS₂ 二维光电探测器件。研究论文“*Synthesis of High-Quality Graphene and Hexagonal Boron Nitride Monolayer In-Plane Heterostructure on Cu -Ni Alloy*”于2017年5月19日在*Advanced Science*上发表。

石墨烯（graphene）和六方氮化硼（h-BN）结构相似但电学性质迥异。由于石墨烯/六方氮化硼平面异质结在基础研究和器件探索方面具有重要潜力，因而备受学术界关注。graphene/h-BN平面异质结的制备一般采用依次沉积石墨烯和h-BN，或者相反次序来实现，由于后续薄膜形核控制困难以及生长过程中反应气体很容易对前序薄膜产生破坏，因而目前文献报告graphene/h-BN平面异质结的质量不尽如人意。中科院上海微系统所信息功能材料国家重点实验室的卢光远、吴天如等人基于铜镍合金衬底生长高质量h-BN和石墨烯薄膜的研究基础，通过先沉积h-BN单晶后生长石墨烯，成功制备了高质量石墨烯/h-BN平面异质结。由于铜镍合金上石墨烯生长速度极快，较短的石墨烯沉积时间减小了对石墨烯薄膜生长过程中对h-BN薄膜的破坏。同时由于铜镍合金优异的催化能力，在提高氮化硼单晶结晶质量的同时消除了石墨烯的随机成核，使得石墨烯晶畴只在三角状h-BN单晶畴的顶角处形核并沿着h-BN边取向生长。课题组与美国莱斯大学Jun Lou教授等团队合作，利用合作培养博士研究生计划，在高质量石墨烯/h-BN平面异质结的基础上，以石墨烯作为接触电极，h-BN作为绝缘衬底，制备了WSe₂/MoS₂二维光电探测器，验证了石墨烯/h-BN平面异质结的质量和电学性能，为基于该异质结材料平台开展基础研究和二维逻辑集成电路应用探索提供了基础。

该项工作得到了科技部重大专项“晶圆级石墨烯电子材料与器件研究”以及中国科学院和上海市科委相关研究计划的资助。

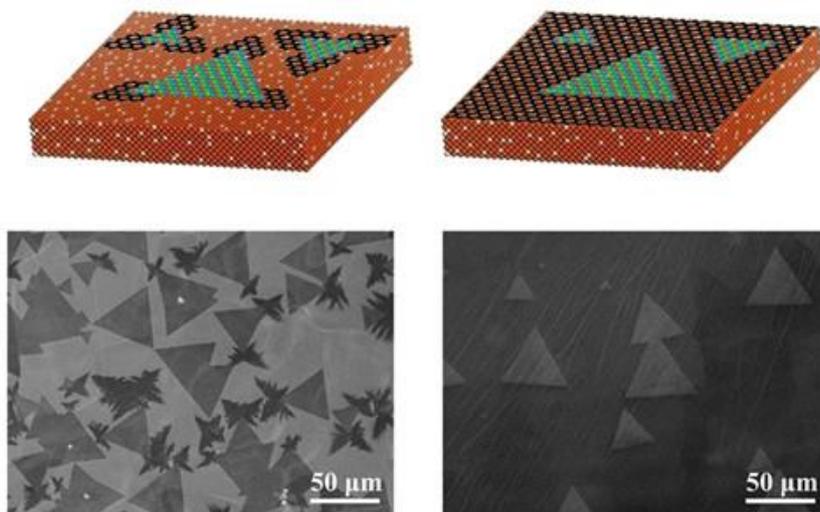


图 1 高质量 graphene/h-BN 平面异质结的 CVD 制备

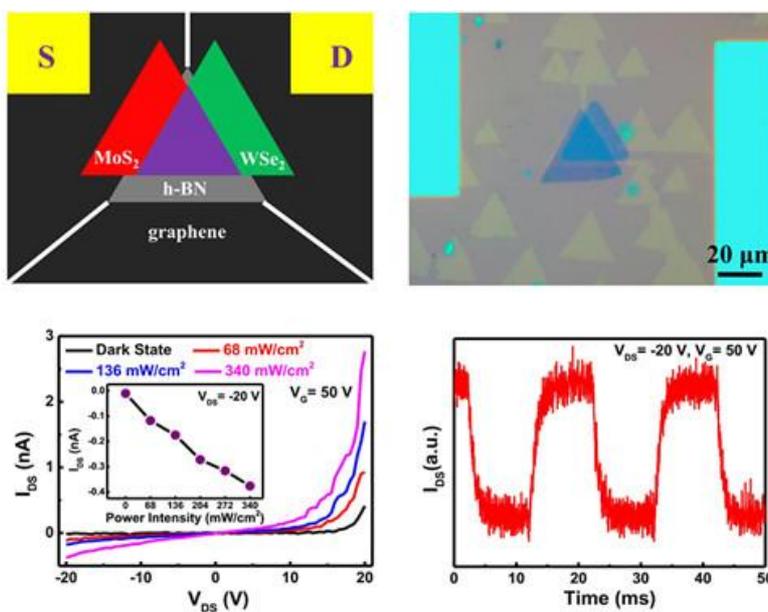


图 2 Graphene/h-BN 平面异质结上的 WSe₂/MoS₂ 光电器件应用

上海硅酸盐所研制出新型羟基磷灰石超长纳米线基生物纸

羟基磷灰石是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机成分，具有优良的生物相容性和生物活性，在生物医学领域具有良好的应用前景。然而，由单一羟基磷灰石组成的材料通常脆性高，柔韧性差，难以加工成各种生物医学应用所需的特定形状。此外，在一些特定的生物医学应用中需要使用柔性生物材料。为此，设计合成具有良好柔韧性和优异力学性能的羟基磷灰石与生物高分子的复合材料具有重要的研究价值。壳聚糖是一种储量丰富的天然高分子材料，具有良好的生物相容性、可降解性和抗菌性能，可用作止血剂和皮肤伤口敷料以促进血液凝固和伤口愈合。胶原蛋白是生物体中重要的有机成分，具有优异的生物相容性和生物降解性，是一种优良的生物材料。因此，将羟基磷灰石与生物高分子壳聚糖或胶原蛋白复合有望制备出性能优异的生物材料。

最近，中国科学院上海硅酸盐研究所朱英杰研究员带领的科研团队研制出具有良好柔韧性和优异力学性能的新型羟基磷灰石超长纳米线基生物纸。该生物纸以羟基磷灰石超长纳米线作为构建材料，与具有良好生物相容性的天然生物高分子例如壳聚糖或胶原蛋白复合制备而成。所制备的生物纸具有诸多优点，例如柔韧性好，生物相容性和生物活性高，力学性能优异，羟基磷灰石超长纳米线的含量可在 0~100 wt.% 大范围内连续调控，可解决传统生物膜羟基磷灰石含量偏低且力学性能差等难题，通过改变羟基磷灰石超长纳米线的含量可调控生物纸的表面润湿性、溶胀率、水蒸气透过速率以及力学性能。该生物纸是一种性能优异的新型柔性生物材料，有望应用于生物医学领域，例如皮肤创伤修复、骨裂或骨折包扎固定、骨缺损修复、各种用途的医用纸等。相关研究结果受到审稿专家的高度评价，作为外封面论文和非常重要论文(very important paper)发表在国际重要学术期刊“欧洲化学”上(Tuan-Wei Sun, Ying-Jie

Zhu, Feng Chen, *Chemistry-A European Journal*, 23, 3850–3862 (2017)); 另一篇论文发表在“亚洲化学”并入选封面论文 (Tuan-Wei Sun, Ying-Jie Zhu, Feng Chen, Yong-Gang Zhang, *Chemistry-An Asian Journal*, 12, 655–664 (2017))。相关研究工作申请发明专利一项。2017年3月10日, *Chemistry Views* 以“Multifunctional Biopaper”为题对羟基磷灰石超长纳米线/壳聚糖复合生物纸的研究工作做了亮点报道 (http://www.chemistryviews.org/details/ezone/10467854/Multifunctional_Biopaper.html)。另外, 研究团队成功研制出羟基磷灰石超长纳米线/硅酸镁/壳聚糖复合多孔骨缺损修复支架, 可装载治疗药物和生长因子, 促进新骨和血管形成, 在药物缓释和骨缺损修复等生物医学领域具有良好的应用前景 (*ACS Applied Materials & Interfaces*, DOI: 10.1021/acsami.7b03532)。该团队还研制出羟基磷灰石超长纳米线基复合水凝胶, 具有良好的生物相容性和力学性能, 在生物医学领域具有潜在的应用前景 (*Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 266–275 (2017))。

相关研究工作得到国家自然科学基金、上海市科委、中科院上海硅酸盐研究所创新重点项目等资助。



图 1.羟基磷灰石超长纳米线/壳聚糖复合生物纸具有高柔韧性、良好的生物相容性和优异的力学性能, 并可用打印机彩色打印。该生物纸有望应用于生物医学领域, 例如皮肤创伤修

复、骨裂或骨折包扎固定、骨缺损修复、各种用途的医用纸等。相关研究工作作为外封面论文和非常重要论文(very important paper)发表在国际重要学术期刊“欧洲化学”上



图 2. 羟基磷灰石超长纳米线/胶原蛋白复合生物纸的研究工作以封面论文发表在国际重要学术期刊“亚洲化学”上

海外传真

☆☆☆☆

纳米级传感器为污染物识别提供清晰的光学指纹

由超薄纳米材料制成的传感器通过提供清晰的光学指纹来检测污染物分子，以此提高环境遥感的精度。传统的传感器依赖于微小的峰值偏移和强度变化检测空气中的污染物分子，但该方法并不精确。

通过激活传感器材料中的暗电子状态并产生新的可见峰以识别污染物分子。传感器材料光学指纹的改变证明了污染物分子的存在。

来自瑞典查尔姆斯理工大学和德国柏林工业大学的一支研究团队开发了一种使用原子级厚度的过渡族金属二硫化物(TMDs)的高效传感器。TMDs 拥有极佳的表面积与体积比和极强的光与物质相互作用,使得该材料对周围环境的变化非常敏感。

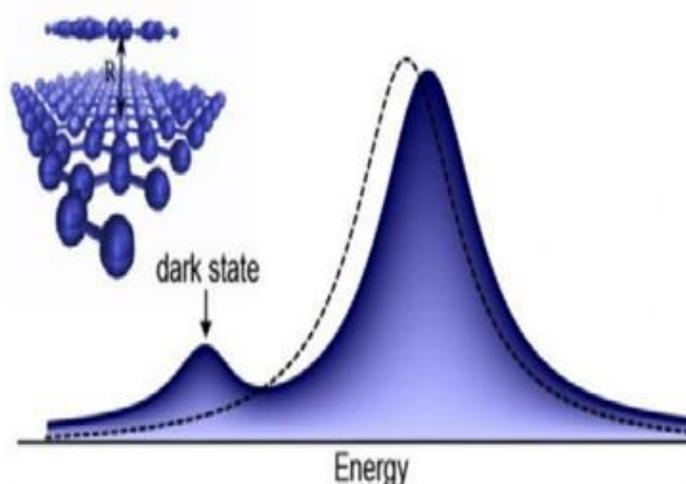
TMDs 除了能显示亮激子,也能显示角动量或质心动量不为零的各种暗激子。新型传感器通过激活纳米材料中的暗激子来识别分子。纳米材料表面上的污染物分子与暗激子相互作用并使其可见(变亮),并改变光学指纹以显示污染物分子的存在。

该团队证明, TMDs 中的暗激子和亮激子具有高效的耦合,而具有强偶极矩的非共价连接分子可能使暗激子发光,从而在光谱中产生额外的峰。

“该方法可能为环境气体的检测开辟出新的可能性,”研究人员 Maja Feierabend 表示,“我们的方法比传统的传感器更加稳定,因为新的传感器依赖于其光学特性的微小变化。”当光线照射在传感器上时,将会显示材料的光学指纹。

“我们的方法在超薄、高速、高效、精密的传感器研究领域有极大潜力。未来,利用该方法有望制造出用于环境研究的高灵敏度和高区分度的传感器。”研究人员 Ermin Malic 说。

该团队为其新型传感器提交了专利申请。接下来他们将与实验物理学家和化学家合作,为这一新型化学传感器进行原理证明。



纳米级冷却器助阵量子计算机研发

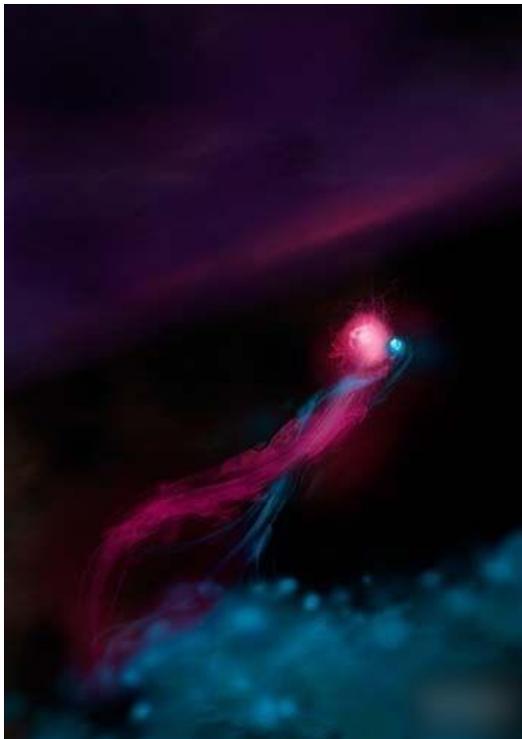
电子产品的下一个重大突破应该就是量子计算机了。世界上还没有真正意义上的量子计算机。但是，世界各地的许多实验室正在以巨大的热情追寻着这个梦想，虽然像 IBM 这样的公司已经取得了一些研究进展，但研究真正的量子计算机还有诸多障碍。根据国外媒体报道，芬兰阿尔托大学的一个研究团队开发了一种纳米级的冰箱，旨在帮助冷却量子计算机的部分组件，这项研究被认为理论上可行，并记录在近期的《自然传播（Nature Communications）》杂志上。

普通的数字计算机在 0 和 1 的二进制系统上运行，称为“比特”(bit)。但量子计算机要远远更为强大。它们可以在量子比特 (qubit) 上运算，可以计算 0 和 1 之间的数值。这将会大大提升量子计算机的系统发热量，而系统发热将大大影响计算机的运行速度。现在阿尔托大学的研究团队

通过纳米级的冷却系统来帮助量子计算机散热。

该冷却系统的核心技术是利用电子在原子间的量子隧穿效应，捕获光子来达到降温的目的。研究人员称，在量子计算机中，信息在初始化之前必须进行准确的运算，在此阶段计算机更容易发热，而通过这种方法来冷却，就能保持量子计算机系统顺利运行。

为了测试他们的设备，该团队并没有使用真正的量子位，而是使用了类似功能的超导谐振器并得到不错的效果。研究人员计划未来将



使用实际量子为来调整设备，使设备可以更快地打开和关闭，并能在较低的温度下工作。

全球最微型纳米级赛车运动显微镜下开赛

传统意义上的赛车运动是精密与奢侈的代名词，然而科学家赛车队们已经为“赛车运动”带来了新的变革。据外媒5月3日报道，这场准备期长达数年的比赛却无法用肉眼看到。更有趣的是，这场比赛是在显微镜下举行的，只有依赖特殊设备才能观赛，就连赛车场也是用黄金打造成的。

整个事件听起来就像是一个天马行空的故事，但这场“纳米赛车运动”已经在法国图卢兹的一个国家科研中心的实验室里成功举行了。

不为烧钱和刺激，这场“赛车”是为了促进物质分子层面的研究。冠军来自奥地利车队，他们在36小时内凭借纳米双轮汽车在白银跑道上完成了比赛。白银赛道在一些科学家看来是对比赛的一种不利因素。然而也有些人认为银赛道对奥地利人来说是一个优势，他们的车队分子结构在黄金跑道上损害稳定性。因此，获得第二名的瑞士纳米车队由于在黄金跑道上比赛而被定为并列冠军。

由于分子推动的做法仍被禁止，操控纳米汽车是由电子脉冲的震荡来完成的。一次电子脉冲震荡可以推动“汽车”向前移动约0.3纳米。NPR报道称，一个车队需要进行数百次脉冲震荡才能完



成整个比赛。

脉冲震荡可以释放电子的能量状态，对刺激做出反应，推动纳米车辆在赛道上向前移动。参与这项活动的研究人员评价这场比赛是“纳米技术的伟大日子”。而纳米操控技术也注定是未来发展中的重要领域。随着纳米技术的发展，我们普通消费者也将受益于这些科学家们的发明创造，然而实现纳米技术的收益依然任重道远。

开发出新的抗癌纳米颗粒，有望长期阻止癌症复发

来自美国梅约诊所等研究机构的研究人员开发出一种新的旨在让乳腺癌萎缩同时阻止其复发的抗癌纳米颗粒。接受这种纳米颗粒注射的小鼠的肿瘤大小下降了 70~80%。最令人关注的是，接受这种纳米颗粒治疗的小鼠抵抗未来的肿瘤复发，即便在治疗一个月后接触到癌细胞，也是如此。相关研究结果于 2017 年 5 月 1 日在线发表在 Nature Nanotechnology 期刊上。

这些结果表明这种新开发的纳米颗粒对 HER2 阳性乳腺癌产生强效的抗肿瘤免疫反应。已知具有较高 HER2 蛋白水平的乳腺癌侵袭性地生长，而且更快地扩散。

论文共同通信作者、梅约诊所神经外科医师和神经科学家 Betty Y.S. Kim 博士（主攻脑瘤研究）说，“在这项概念验证研究中，我们吃惊地发现这些接受这种纳米颗粒治疗的小鼠表现出持久的抗癌效应。不同于现存的仅靶向免疫系统一部分的癌症免疫疗法，我们专门设计的纳米颗粒积极地调动整个免疫系统来杀死癌细胞，促进身体产生它自己的记忆系统，从而使得肿瘤复发最小化。这种纳米药物还可靶向不同类型的癌症和其他的人类疾病，包括神经血管疾病和神经退行性疾病。”

Kim 团队将他们开发出的这种纳米颗粒命名为“多价双特异性纳米生物偶联接合器（Multivalent Bi-specific Nano-Bioconjugate Engager,

mBiNE)”，它是梅约诊所旗下的梅约诊所风险投资公司（Mayo Clinic Ventures）的一项专利技术。他们给这种纳米颗粒包被着靶向 HER2 受体的抗体。HER2 是在 40% 的乳腺癌表面上表达的一种常见的分子。他们还给这种纳米颗粒包被着调动身体先天性免疫系统和适应性免疫系统的化合物。这种纳米颗粒靶向这种肿瘤的机制是先识别 HER2 随后协助免疫细胞鉴定肿瘤细胞，从而对它们发动攻击。

这些附着到这种纳米颗粒上的分子激活免疫系统中的非特异性的清除细胞，即吞噬和摧毁任何外来物质的巨噬细胞和吞噬细胞。所设计的这种纳米颗粒促进这些清除细胞大量出现和清除异常的癌细胞。这些清除细胞随后将关于癌细胞的信息传递到免疫系统中协助清除残余癌细胞的高度特化的 T 细胞，同时维持这些 T 细胞的记忆来阻止癌症复发。正是让这些 T 细胞建立抵抗疾病的记忆使得这种纳米颗粒类似于一种癌症疫苗。最终，体内自身的细胞能够识别和摧毁复发的肿瘤。

利用纳米颗粒在体内制造 CAR-T 细胞

在一项新的概念验证研究中，来自美国弗雷德-哈金森癌症研究中心和华盛顿大学的研究人员开发出生物可降解的纳米颗粒，这些纳米颗粒能够被用来对 T 细胞（一种免疫细胞）进行基因编程，使得它们识别和摧毁癌细胞，并且它们仍然停留在体内。

在这项于 2017 年 4 月 17 日在线发表在 Nature Nanotechnology 期刊上的研究中，这些研究人员证实在一种白血病模式小鼠体内，这些纳米颗粒编程的 T 细胞能够快速清除这种疾病，或者延缓它的进展。

细胞免疫疗法在临床试验中显示出广阔的应用前景，但是所面临的挑战一直是让它们更加广泛地可获得，和能够快速部署它们。当前，它通常需要几周的时间来制备 CAR-T 细胞：必须将 T 细胞从病人体内提取出，让它们接受基因改造，在特殊的细胞处理设备中生长，随后将它

们灌注到病人体内。这些新的纳米颗粒可能消除了对这些费用高昂的耗时的步骤的需求。

尽管这种 T 细胞编程方法仍然离实际应用有几步之遥，但是在未来，纳米颗粒会将细胞免疫疗法（不论是用于治疗癌症，还是用于治疗传染病）转换为一种容易服用的在任何地方都能够获得的现存疗法。

在能够开展人体临床试验之前，这些纳米颗粒仍然存在几种障碍。研究者正在与有能力制造临床级纳米颗粒的公司合作开发新的策略让这种基因运送-表达系统在人体中是安全的。此外，他们也将目光转向实体瘤，并且为实现这种目的，正在与来自弗雷德-哈金森癌症研究中心的几个研究团队开展合作。

在理论上，纳米颗粒可能能够经修饰后满足免疫系统性能需要加以改善但不能够等待几个月的时间接种一种常见疫苗的病人的需求。

产业信息



纳米涂料掀起市场新动向 2020 年有望突破 130.94 亿美元

市场调研公司 Allied Market Research 的一份最新报告显示，全球纳米涂料市场 2020 年有望达到 130.94 亿美元，2016 年-2022 年间年均复合增长率为 21.0%。

纳米涂层用纳米材料作为基材，这些涂层提供耐候性，以保护涂层表面不会变质。高科技纳米涂层不仅无毒无害，还可以缓慢释放出一种物质，降解室内甲醛、二甲苯等有害物质。

从类型来看，纳米涂料的功用各不相同：反指纹、抗菌、易于清洁和防污、自洁(仿生和光催化)、防冰除冰、防腐、导电、耐紫外线、耐磨损、耐化学侵蚀等等。

从应用来看，纳米涂料涵盖了电子、能源、食品和包装、建筑、海洋工业、军事国防、汽车、航空航天、医疗保健等领域。汽车行业保持了最高的增长率，而亚太市场对汽车需求量的攀升，也赋予了纳米涂料很好的市场环境。海洋船舶行业则是最大的潜力开发市场——微生物生长引起的结垢会燃烧 40% 过剩燃料，每年造成的损失可高达 500 万英镑。

从地域划分来看，巴西、阿根廷等拉美地区国家占据了最高的市场收入份额(51%)。拉美地区拥有丰富的原料，港湾运输方便，对汽车与航空航天行业的投入也在扩大。

加强技术研发是全球纳米涂料市场的关键力量，现在已有企业研发出超薄型纳米保护涂料，既环保又无毒，且具有优异的抗紫外线、耐久性等性能。美国也正在开发第四代纳米技术涂料，据了解，这些纳米技术涂料可能会成为军用隐身涂料，帮助战机实现惊天逆转。此外，纳米涂料的成本比一般涂料降低 20%—30%，对于家具家电产业的发展也有很大帮助。

纳米涂料市场的主要参与者包括 Buhler AG, Nanogate AG, Nanophase Technologies Corporation, Bio-Gate AG, Admat Innovations, Surfix BV, Nanomech Inc., EIKOS Inc., CIMA Nanotech 和 Duraseal Coatings Company LLC。

美国开发出 1 纳米制程技术与设备，但短期内不易 进入量产阶段

晶圆代工大厂包括台积电、英特尔、三星等公司在 2017 年陆续将制程进入 10 纳米阶段，而且准备在 2018 年进入 7 纳米制程的试产，

甚至 2020 年还将要推出 5 纳米制程技术。因此，随着制程技术的提升，半导体制程也越来越逼近极限，制造难度也越来越大。就以 5 纳米之后的制程来说，到目前为止都没有明确的结论。对此，美国布鲁克海文国家实验室（Brookhaven National Laboratory，简称 BNL）的研究人员日前宣布，开发出可以达成 1 纳米制程的相关技术与设备。

根据外电报导，美国能源部旗下的布鲁克海文国家实验室的研究人员，日前宣布成功的采用电子束印刷技术，成功的制造了尺寸只有 1 纳米的印刷设备。据了解，这个实验室的研究人员采用了电子显微镜，制造出了比普通电子束印刷（EBL）技术所能做出的更小的尺寸。这使得电子敏感性材料在聚焦电子束的作用下，尺寸得以大大缩小，达到了可以操纵单个原子的程度。而这项技术与设备的诞生，则可极大的改变材料特性，从导电变成光传输，或者在这两种状态下交互执行。

就目前发布的内容来观察，1 纳米印刷使用的是扫描投射电子显微镜（STEM），被隔开 11 纳米，这样一来每平方毫米就能实现 1 兆个特征点（features）的密度。再透过偏差修正 STEM 在 5 纳米半栅极在氢氧矽酸盐类抗蚀剂下，实现了 2 纳米的分辨率。

虽然，这也不是科学家第一次达到 1 纳米级别的技术，2016 年美国能源部下属的另一个国家实验室也宣布发展出 1 纳米制程技术。这部分所使用的是纳米碳管和二硫化钼等新材料。不过，不管是哪一边所开发出的新技术与设备，就目前来观察，这项技术都不会很快投入量产。因为纳米碳管电晶体跟 PMMA、电子束光刻一样，跟目前的半导体制程技术有著明显差异。因此，要让厂商们一下子全部淘汰现有设备，这还可能需要一段时间的布局。