# 纳米科拉与产业发展信息动态

第 5 期(总第 281 期)

2018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

**\*\*** 

#### 2018年中国(上海)石墨烯研讨会顺利召开

为了提升上海纳米科技的创新能力,提高上海石墨烯科技对战略性新兴产业的支撑作用,促进转型发展,上海市纳米技术协会于2018年5月15日在上海国家会展中心举办"2018中国(上海)石墨烯研讨会",同期还举办了"2018中国(上海)国际纳米技术展览会"。研讨会得到了中国材料研究学会、中国微米纳米技术学会、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海市纳米科技与产

#### 本期导读

- ◆ 上海硅酸盐所在二维硫属化 合物析氢催化研究方面取得 重要进展(见第6版)
- ◆ 在活细胞中"游泳"——纳米 机器人(见第8版)
- ◆ 应用再拓展, MIT 发现针状纳 米钻石可像橡胶般拉伸弯曲 (见第10版)

业发展促进中心、北京纳米科技产业创新联盟、中国碳纤维及复合材料产业发展联盟、纳米技术及应用国家工程研究中心和国家石墨烯应用产业技术创新战略联盟等单位和组织的支持,上海时空展览服务有限公司承办本次会议。上海市纳米科技与产业发展中心闵国全主任在大会开幕式上致欢迎词。来自高校、科研院所、企业的近 200 名参会代表出席并参与了大会专题研讨。

会上,五位专家带来精彩报告,上海华烯材料科技(集团)有限公司赵猛董事长带来"石墨烯引爆产业革命"的报告,上海交通大学张亚非教授的报告关于"石墨烯表/界面调控结构传感器特性与应用基础研究",上海第二工业大学于伟教授报道了"石墨烯在强化传热领域的研究"的内容,上海瑞浦青创新能源有限公司技术总监侯敏对石墨烯在新能源领域的应用带来竞彩报告,同济大学沈军教授的报告关于"碳气凝胶的制备和应用"。

本次会议交流了石墨烯科技与产业的最新进展与成果,为布局下一阶段上海纳米科技与产业发展提供了依据。



#### 上海硅酸盐所研制出新型火灾自动报警耐火壁纸

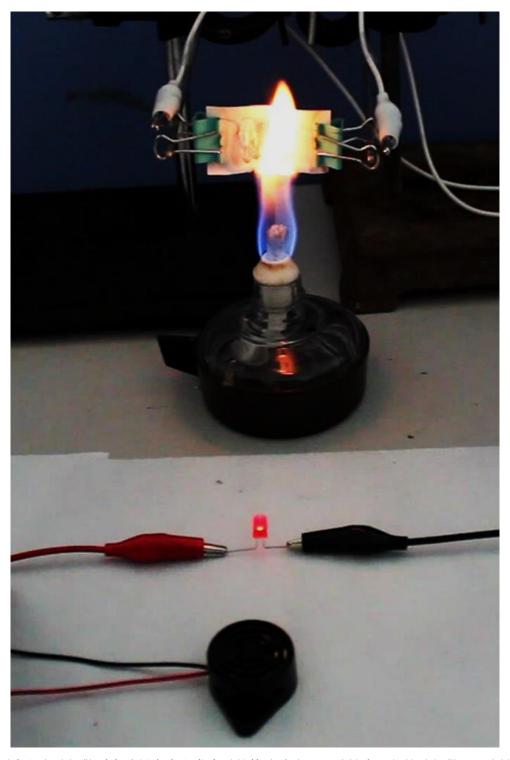
壁纸具有色彩多样、图案丰富、绿色环保、使用方便、价格适宜等 优点,在房屋的室内装修中越来越受到人们的青睐。然而,目前市场上 很多壁纸易燃烧,具有安全隐患。另一方面,火灾报警系统对于火灾预 警和救援至关重要,如果能将火灾报警系统集成在壁纸上,就能够及时 地发出火灾警报,避免造成人员和财产损失。

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 在新型无机耐火纸的研究工作基础上, 成功地研制出新型火灾自动报警 耐火壁纸。它是由羟基磷灰石超长纳米线作为原料制成的耐火纸以及氧 化石墨烯温敏传感器二部分构成的。氧化石墨烯在室温下不导电,但遇 到火灾后,火焰产生的高温可去除氧化石墨烯中的含氧基团,使其由不 导电转变为导电状态,这样就可以触发报警装置,在发生火灾的第一时 间自动发出火灾警报。研究团队发展的制备方法很简单, 只需通过在耐 火纸表面涂覆氧化石墨烯水分散液,然后连接金属导线作为电极,就可 制备出氧化石墨烯温敏传感器。但是, 存在的问题是氧化石墨烯易燃烧, 在火灾中报警只能持续几秒钟,不能长时间持续地工作。研究团队通过 采用聚多巴胺对氧化石墨烯进行表面修饰,大大提高了氧化石墨烯温敏 传感器的灵敏度和阻燃性能,使传感器具有低的热响应温度(126.9℃)、 快速响应时间(2秒)和较长的持续报警时间(5分钟以上)。温敏传感器尺寸 小, 可以在耐火纸的任何位置上制备, 例如将其放在耐火纸的背面, 在 火灾中耐火纸对传感器可以起到保护作用,而且不会影响美观。相关研 究结果发表在国际权威期刊《美国化学会-纳米》(ACS Nano, 2018, 12, 3159-3171;I.F.=13.942),并入选"美国化学会编辑们选择的论文"(ACS Editors' Choice)。美国化学会经过大约 500 名期刊编辑的提名推荐, 每天 从其出版的全部 63 种期刊中选定 1 篇具有重大科学意义的优秀论文入选 "编辑们选择的论文"(入选率低于 1%),成为永久免费阅读文献,并发

布到美国化学会主页上,以头条和图片的形式滚动播放一周。美国化学会志 JACS 主编 Peter Stang 指出,理想情况下编辑推荐的每一篇论文都会包含使该领域的固有模式发生转变的新概念。3 月 19 日国际著名期刊美国化学会"Chemical & Engineering News"对该研究工作做了专题报道。3 月 29 日"Phys.org"、4 月 12 日"New York Post"、4 月 13 日"World Industrial Reporter"、4 月 13 日"Global Construction Review"、4 月 13 日"Innovation Toronto"、4 月 18 日"Springwise"等多个国外媒体和杂志进行了报道。



制成各种形状、染成不同颜色、打印上各种彩色图案和文字的新型火灾自动报警耐火壁纸



新型火灾自动报警耐火壁纸在火灾发生时的快速响应(几秒钟内)与持续报警(**5** 分钟以上)模拟实验

新型火灾自动报警耐火壁纸具有优异的耐高温和耐火性能,可耐1000℃以上的高温,在一般的火中不管灼烧多长时间都不会燃烧。此外,新型火灾自动报警耐火壁纸环境友好,其主要成分羟基磷灰石超长纳米线是典型的生物材料,生物相容性好,可用于人体骨缺损修复,特别适合于与人体近距离接触的日常生活应用;其柔韧性好,可以做成各种所需形状,也可以染成各种颜色,还可以打印或印刷各种彩色图案和文字,制成优美的新型火灾自动报警耐火壁纸。

目前,该研究团队正在探索低成本量产技术,希望能尽快将新型火灾自动报警耐火壁纸产业化。未来,新型火灾自动报警耐火壁纸或许能够成为商品进入普通百姓的家中。

相关研究工作得到国家自然科学基金委和上海市科委等资助。

### 上海硅酸盐所在二维硫属化合物析氢催化研究方面 取得重要进展

氢气是一种高效、清洁的燃料,制取氢气有多种方法,其中电解水析氢不会产生温室气体,对环境无污染,是制氢的理想方式,但在析氢反应中需要使用高效催化剂。二维硫属化合物(TMDs)在理论上具有与商用 Pt/C 可比拟的催化活性,但是大部分 TMDs 面内惰性强,使得自身活性位点数量少,催化性能提升有限。针对面内惰性的问题,众多研究工作通过对 TMDs 构建边界、面内缺陷的手段,在费米能级处引入活性态,可有效提升 TMDs 催化析氢性能,但这些改性方法不能优化材料的氢吸附自由能( $\Delta GH*$ )到最优值  $0\,eV$ ,需要进一步借助外部机械力或者精密设计的基板材料来调控  $\Delta GH*$ ,复杂的制备工艺和苛刻的结构调控手段严重制约了 TMDs 析氢催化剂的进一步应用。

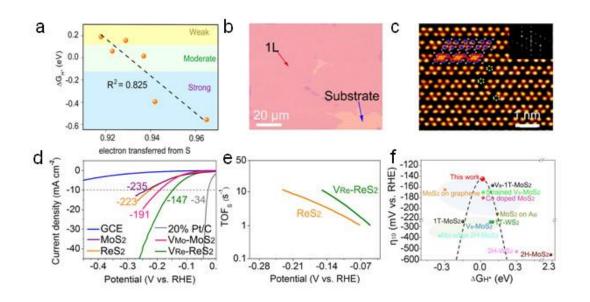
近日,中国科学院上海硅酸盐研究所王家成研究员、刘建军研究员与新加坡南洋理工大学刘政教授合作提出在自身具有金属-金属键的

TMDs 中仅引入空位就可通过金属-金属键自优化催化性能的新理念,相关成果发表在美国化学会旗下著名刊物 ACS Nano 上(DOI:10.1021/acsnano.8b00693)。上海硅酸盐所周遥助理研究员,宋二红助理研究员和南洋理工大学周家东博士为本论文共同第一作者,论文共同通讯作者为王家成研究员、刘建军研究员和刘政教授。

该工作采用化学气相沉积法成功制备了具有金属空位的大面积单层 ReS2,利用过量的含硫前驱体,在 ReS2 面内形成了金属空位。ReS2 自身结构中具有金属-金属键,理论计算表明在金属空位的活化作用下,通过电荷补偿机制,对活性硫原子上的电子进行调控,使得整体材料的 ΔGH\*仅为 0.016 eV,是目前二维材料中最接近理论最优值 0 eV 的材料。该材料在酸性条件下表现出优异的催化析氢性能,10 mA cm-2 电流密度下的过电势仅为-147 mV (vs. RHE),单位硫原子 TOF 值可达 1-10 s-1,1000 个循环后仍能保持高催化活性,大幅度超越仅有空位修饰且无金属金属键的 TMDs。

王家成研究员团队自 2015 年初即开展分解水制氢的研究工作,已取得系列研究结果,主要包括设计/制备具有高稳定的少层石墨层包覆的纳米 Mo2C、W2C 析氢催化材料(Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 14723;J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 8204);与刘建军研究员合作,通过第一性原理计算表明 Co, N 共掺促进了 WC/Co/NCNTs 混杂材料中电荷转移,有效提高其析氢活性(Energy Storage Mater., 2017, 6, 104);利用衬底效应设计了一种超低 Pt 负载(仅为 0.74 wt%)析氢催化剂,其酸性溶液中性能与商用 20 wt% Pt/C 相当(Mater. Today Energy, 2017, 6, 173)。

以上研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院百人计划、上海市科委等项目的资助。



**单层具有金属空位的二硫化铼用于 HER 催化** (a) 电荷补偿机制; (b) 大面积连续单层 ReS<sub>2</sub>; (c) ReS<sub>2</sub> 面内 Re 空位; (d) LSV 曲线; (e) TOF 值; (f) HER 催化性能比较

### **海外传真**☆ ☆ ☆ ☆

#### 在活细胞中"游泳"——纳米机器人

是时候放弃纳米机器只是正常机器的超迷你版的念头了,这不是1960年的那部电影,《神奇旅程》(Fantastic Voyage)。

事实上,许多纳米技术比那可要炫酷多了。比如说这周在《尖端物料》(Advanced Materials)中提到的螺旋形纳米发动机。借助微弱旋转的磁场,研究者操控那小小的机器在活细胞中书写"N"和"M",对应着纳米发动机的首字母(nanomotor)。

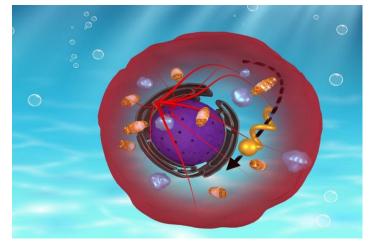
"我们不仅展示了它们在细胞中的运动,还制定出一种控制运动的方案",与此同时不会伤害到细胞,这篇论文的合著者,班加罗尔的印度科学研究所的 Malay Pal 在发给 IEEE 的邮件中这样说道。

其他比较常见的纳米发动机包括由声学或电学方式推动的纳米棒。 这些微小的,旋转着的小棒可以搅动细胞内部,但是它们的方向却很难 操控。用超声波驱动的纳米棒也是能力有限的,因为超声波会使细胞浮 起来。Malay Pal 记录说这使固定在平面上的细胞实验难以进行,而大多 数细胞都是贴着平面生长的。除此之外,超声波还有可能使活组织中产 生压力,造成无心的伤害。

Malay Pal 的博士生导师, 纳米科学与工程中心的研究员 Ambarish Ghosh 换了一种策略, 他开始试验一种螺旋形纳米结构的磁控机器人, 克服了抬起和压迫细胞的缺点。Ghosh 和 Pal,以及其他的同事们用二氧化硅制成纳米发动机, 再给它们度上铁。该科研团队用三种活细胞评估了两种尺寸的这类纳米发动机(一种直径为 400 纳米, 另一种直径为 250 纳米)。大多数细胞只吸收了一个纳米发动机, 然而, 还有一些却吸收了多个发动机。

研究员在显微镜下的磁线圈内放置了一个带有细胞的小碟。接着,通过旋转磁场,他们就可以控制并观测到这些纳米发动机在细胞内的活动了。Pal 指出,那些小一号,也就是直径 250 纳米的发动机比大号的更容易掌控。

这项技术还处于 早期阶段,但 Pal 说: "这些小机器有着巨大 的应用潜能,比如靶的 给药,纳米感应,纳米 治疗手术"。在一月份, 该团队展示了他们如何 用这些螺旋形的纳米机

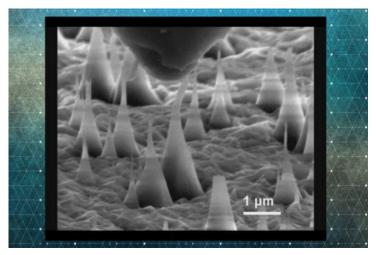


器人感应并测量液体的粘度,并像纳米镊子一样,在纳米层面上夹起,运输并释放物品。

### 应用再拓展,MIT 发现针状纳米钻石可像橡胶般拉伸弯曲

钻石向来以地球上最坚硬的天然材料而闻名,而这种强度也为钻石带来了难以变形的脆性特质,但最近麻省理工和香港、新加坡和韩国的研究人员发现,当钻石以非常细小的针体形状存在时,便可以被拉伸、弯曲且恢复到原来的形状,就像是橡胶一样。

虽然谈到钻石, 人们第一时间联想到的会是珠宝首饰, 但钻石的应



用可远不仅于此。研究 人员指出,纳米钻石可 以在许多设备中用来感 测或储存数据,在具有 生 物 相 同 的情 化 biocompatible)的情 况下,也可以用来体 成像或进行药物输送。

在这项研究中, 团

队先是使用化学气相沉积(CVD)来成长钻石,然后再将其蚀刻成针状,外观看来就像是牙刷的刷毛尖端,只是更为密集且更为细小,尺寸约只有几百纳米。

接着团队再使用了标准措施测量了针状纳米钻石的弹性限度,并自后续计算中确定了可承受的精确应力与应变,一般钻石虽然坚固,但只能承受低于 1% 的应变而不会断裂,但团队发现针状的纳米钻石可以承受的拉伸应变达到了 9%。

当晶体材料弯曲时,它会改变许多机械性质,包含热、光、磁、电、 电子及化学等各方面的特性,而钻石也是相同的,运用这些改变的性质, 科学家便能透过弹性应变工程 (elastic strain engineering) 为特定应用提供适用的材料。

在并未参与研究的西北大学环境与机械工程教授黄永刚看来,这种 在过去被归类为「硬脆材料」的钻石上超大弹性变形空间的惊人发现, 为未来许多领域都开创了前所未有的可能性。

「透过量子力学的计算, 我们知道当弹性应变超过 1% 时材料便会 出现明显的性能变化, 而随着钻石的可控应变范围扩展为 0 至 9%, 我 们预计令人惊讶的性能转变将会出现。|

这项发现目前已发布在《科学》期刊(Science)中。

## 拉曼光谱助力 新型光学纳米孔器件有望用于快捷测序

比利时校际微电子中心(IMEC)9日发表公报说,该中心成功开发出一种能直接读取单分子DNA(脱氧核糖核酸)碱基的新型光学纳米孔器件,有望用于遗传学研究快捷测序。

据介绍,新型器件结合了表面增强拉曼光谱和纳米孔流体技术,能以超高分辨率,实现无标记检测 DNA 中的遗传编码以及表观遗传变异。研究近期发表在英国《自然·通讯》杂志上。

具体来说,这项技术通过纳米流体技术驱动 DNA 分子穿过一种拉长的纳米孔结构--表面等离子体纳米缝。而拉曼光谱是一种可反映分子特征结构的分子振动光谱。当 DNA 分子穿过纳米缝时,就会同时激发表面增强拉曼光谱,提供碱基分子的"指纹图",以达到化学键水平的精准识别。

据介绍,这种新型纳米孔器件不仅可以"读取"DNA编码,还可以"读取"碱基的各种化学修饰产物。这些修饰产物通常携带了与表观遗

传变异相关的大量信息,同时它们也影响细胞中的基因表达,对进化研究和分析癌症等疾病的发展具有重要意义。

表观遗传学是遗传学研究中最为前沿的领域之一,研究基因的 DNA 序列不发生改变的情况下,基因表达发生了可遗传的改变等现象。目前使用的表观遗传测序方法大都繁琐费时且价格昂贵。新型器件"是向开发可用于表观遗传学研究的快捷测序方案迈出的重要一步",IMEC 资深研究员陈昌博士说。

比利时校际微电子中心成立于 1984 年,是一家在纳米电子、能源和数字技术研究和创新领域领先的独立研究中心,总部位于比利时鲁汶,并在荷兰、美国和中国等地拥有研发小组。

#### 低温差也能回收发电,新型纳米薄膜不浪费一点废热

不论是电子设备还是汽车、工业机械,使用过程中产生的废热一直 是个问题,可能因此损坏零件或致使效率降低。加州大学伯克利分校工 程师现在开发出一种纳米薄膜,可与各种废热源结合,将多余废热转化 为可用能量,减少能源浪费。

当你用手机或计算机在浏览网络新闻时,这些电子产品正在产生大量废热,之前就有数据估计,光是一台 E 级超级计算机就可以耗用一个燃煤电厂 10% 电力,而其中大部分能量最后都会浪费掉。

但目前普遍的能源回收系统一般根据热电原理运作,温差要求较高。 那我们试着将热能转换成可用能源?这不是什么新想法,《Forbes》 报导,事实上在法拉第发明电磁旋转机器(今天电动机的雏型)时期, 科学家就认知到可以利用温度梯度(temperature gradient)将热能转换为 电能,像 JikoPower 这种以材料两侧温差来产生电力的设备就非常适用。

不幸的是,大部分废热温度都低于 100°C,利用上有些限制,需要高导电率但低导热率的材料辅助,而这不是太容易办到的组合。

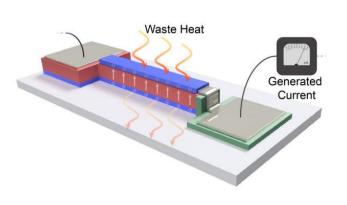
加州大学伯克利分校材料科学与工程学副教授 Lane Martin 领导的 团队现在采用不同方法,开发出可从热电转换过程中收集废热并转化成电力的纳米材质薄膜,能够回收低于 100 摄氏度以下的废热,研究发表在《自然-材料(Nature Materials)》期刊上。

研究论文高级作者 Lane Martin 称"我们都希望寻找新型能源,但如何更好地利用已有能量也是非常必要的。这些薄膜可以帮助我们从日常能源中榨取更多的能量。"

团队合成了厚度仅 50~100 纳米厚度的薄膜,测量它们从废热中转换产生的电流量与温度,发现薄膜可以实现 1.06J/CM3 能量密度(energy density)、526 W/cm3 功率密度(power density)以及 19% 卡诺效率

(Carnot efficiency),种 种表现都刷新了热电能 量转换记录。

有了这种薄膜,转换 废热能将变得更自如。团 队下一步准备将薄膜优 化成适用特定废热温度



的材料,并且正在改进原型设备,最终希望这些薄膜能够为单独系统优化,打造能够高效回收废热并且发电的设备。

#### 石墨烯将光"压缩"在单原子尺度内

据最近发表在《科学》杂志上的一篇研究报告称,西班牙巴塞罗那 光子科学研究所 (ICFO) 研究人员创造了利用石墨烯限制光的最新纪录。 他们将光"压缩"在单个原子大小的空间内,这一成果有助于研发超小型光开关、探测器和传感器。 光可以作为计算机芯片不同部分 之间超快速通信的通道,也可以用于 超灵敏传感器或片上纳米激光器。科 学家对于进一步缩小控制和引导光 的设备进行了大量研究。将光限制在 极限空间内的新技术一直在发展中,



等离子体约束就是限制光的途径之一。此前研究发现,金属可以将光压缩到波长范围(衍射极限)以下,但总是会以更多的能量损失为代价。

此次,ICFO 研究人员和葡萄牙米尼奥大学以及美国麻省理工学院的同行合作,构建了新的纳米光学器件,包含了单层石墨烯和六方氮化硼的加工异质结构,以及一系列金属棒。令人兴奋的是,仅在一个原子厚度的通道内,等离子体仍能被激发并自由扩散。

研究团队负责人表示: "起初,我们的目的是寻找一种激发石墨烯等离子体的新方法,但偶然发现,其结果是可以将光限制在更小范围内。 因此,我们希望看看是否能获得一个原子的极限纪录。"

研究人员设法打开和关闭这种等离子体激元,发现只需施加电压,就能在小于 1 纳米的通道中实现对光的引导和控制。此前,没有人认为能达到将光限制在一个原子内的极限,该研究将开启一系列全新的应用,例如光通信和纳米尺度光学传感器等。

#### 产业信息



#### 大幅提升续航能力 黑科技碳纳米管登场

法国 NAWA 技术公司正在研发一种基于纳米技术打造的超级电容——碳纳米管, 其最大特点是在保证电动车动力电池性能不变的情况下, 较锂离子电池组减重 30%。

据了解,碳纳米管采用碳纳米技术和石墨烯纳米技术制造,除了可以大幅度减重的同时,可以做到比锂离子电池更快的储存和释放电能。NAWA技术公司首席执行官 Ulrik Grape表示: "我们的优势不仅是轻量化,更快的充放电速率



也是这项新技术的优势之一。装配碳纳米管的动力电池能以更高的效率 从动能回收中获取电量,并将其快速提供给电机。"

得一提的是,尽管碳纳米管可以提供非常快的能量传输,但没有大容量存储能量的性质。据 NAWA 透露,目前考虑可实现的技术路线是将安装了碳纳米管的电池组作为副电池集成到锂离子动力电池中,在提高充电速率的同时又发挥锂离子电池能量密度高的优势,同时减少主电池(锂离子电池)充电和放电次数.从而延长其使用寿命、提高续航能力。

据称,通过数学模型模拟装配了 NAWA 碳纳米管的 Formula E 赛车的电池组,在性能和续航能力不变的情况下,重量减少了 30%。NAWA 正在将这项研究向商业化方向转化,其目标是"2022 年全面生产",并应用于欧洲市场的新能源汽车中;预计明年将开始在电动工具和物流公司场内特种设备提供含碳纳米管的电池产品。

除了在动力电池中可以应用碳纳米管,另一种选择是将该技术作为原料制成车身面板,以达到轻量化的目的。此前,兰博基尼曾展示了一台与麻省理工学院共同建造的 Terzo Millennio 概念车,该概念车的部分外观覆盖件就是由碳纳米管制成,从而减轻车身重量。

上海市纳米科技与产业发展促进中心 地址:上海市徐汇区嘉川路 245 号 邮编: 200237 电话: 021- 64101616 上海科学技术情报研究所 地址:上海市永福路 265 号 邮编: 200031 电话: 64455555-8427 传真: 64377626 责任编辑: 卞志昕 电子邮件: zxbian@libnet.sh.cn 陈晨 电子邮件: chenchen@snpc.org.cn