

纳米科技与产业发展

信息动态

第9期(总第285期)

2018年9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

※※※※

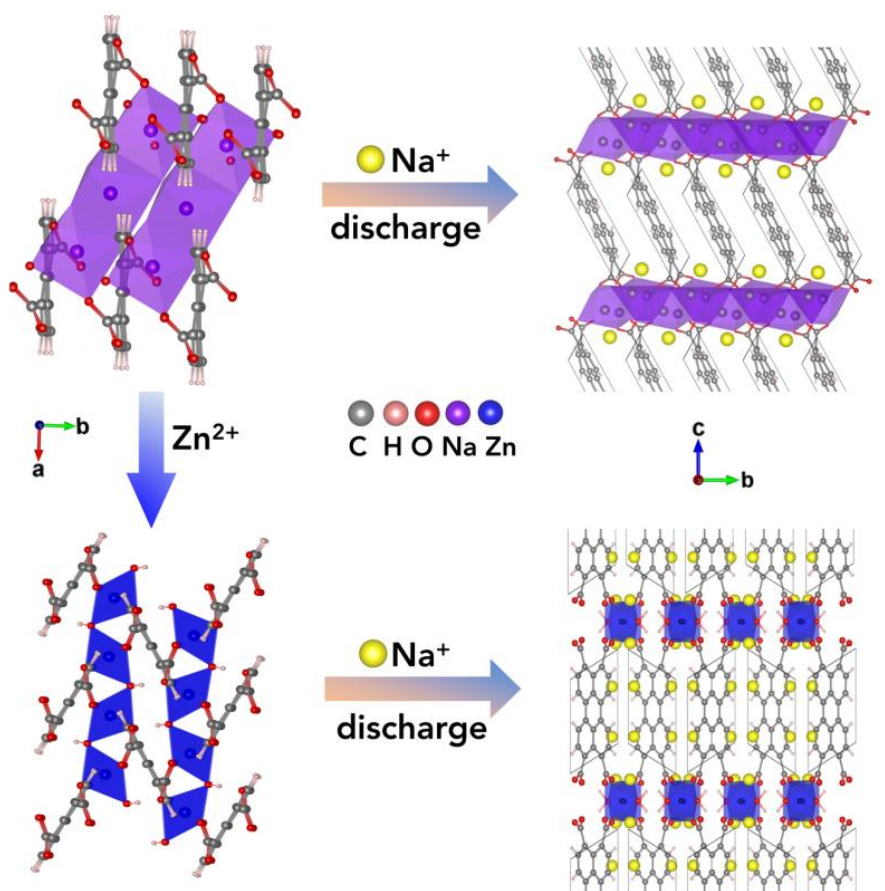
上海硅酸盐所在钠离子电池材料设计方面取得重要进展

近日,中国科学院上海硅酸盐研究所刘建军研究员团队与华中科技大学黄云辉教授团队通过合作研究,设计有机共轭分子的三维折扇排列与过渡金属离子配位构建纳米金属有机框架(MOF)材料茈四甲酸锌(Zn-PTCA),首次突破共轭碳环储钠的电化学活化,极大地提高了电极材料的储钠容量,为进一步设计新型高比容量电极材料提

本期导读

- ◆ 上海硅酸盐所在钠离子电池材料设计方面取得重要进展(见第1版)
- ◆ 首款纳米抗体新药上市 治疗罕见凝血病(见第9版)
- ◆ 二氧化钒纳米粒子新工艺促智能窗户成为现实(见第12版)

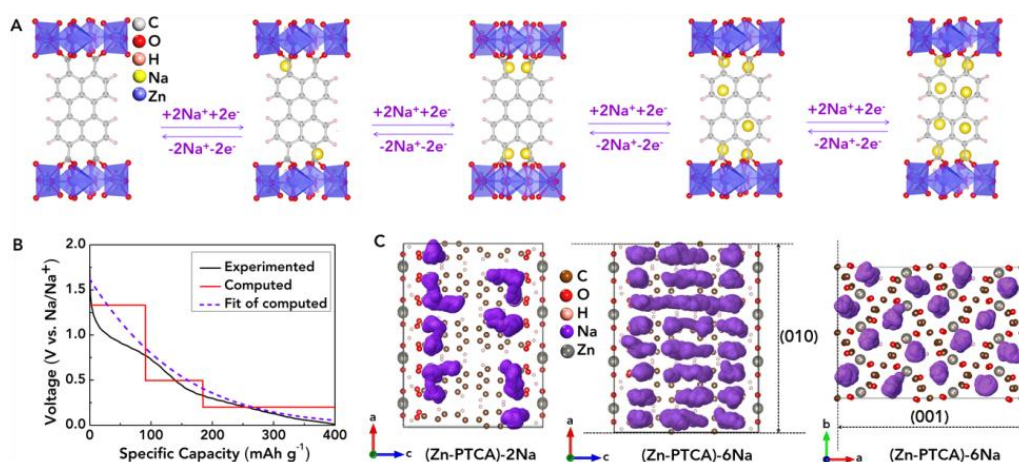
供新思路。相关研究成果在 cell 最新姐妹刊 Chem 杂志发表 (<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.015>)。



图一：由 Na-PTCA 到 Zn-PTCA 的结构设计以及预测的储钠位点

具有三维孔道结构的 MOF 纳米材料主要通过过渡金属离子(或者纳米团簇)与有机配体自组装而成，因具有孔道结构易调控、比表面积高和表面官能团丰富等特点在气体吸附与分离、纳米催化等方面有广泛应用。然而由于比容量有限，在电化学储能材料应用方面受到极大限制。以钠离子电池材料为例，钠离子电池中金属有机电极材料的储钠位点主要集中在表面丰富的官能团 ($\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$)，可通过官能团和结构骨架

共轭环内的单双键重排机制实现电子稳定存储。但由于半径较大的钠离子很难嵌入 MOF 材料有机共轭骨架的层间，以及钠离子嵌入层间对层间范德华力的破坏且与共轭碳环间较弱的作用力等原因导致钠离子很难储存在有机结构骨架共轭碳环（sp²-C）中，进而导致 MOF 材料的可逆比容量较低。因此，活化共轭碳环储钠的电化学活性，对提高电极材料存储容量至关重要，但具有较大挑战性。

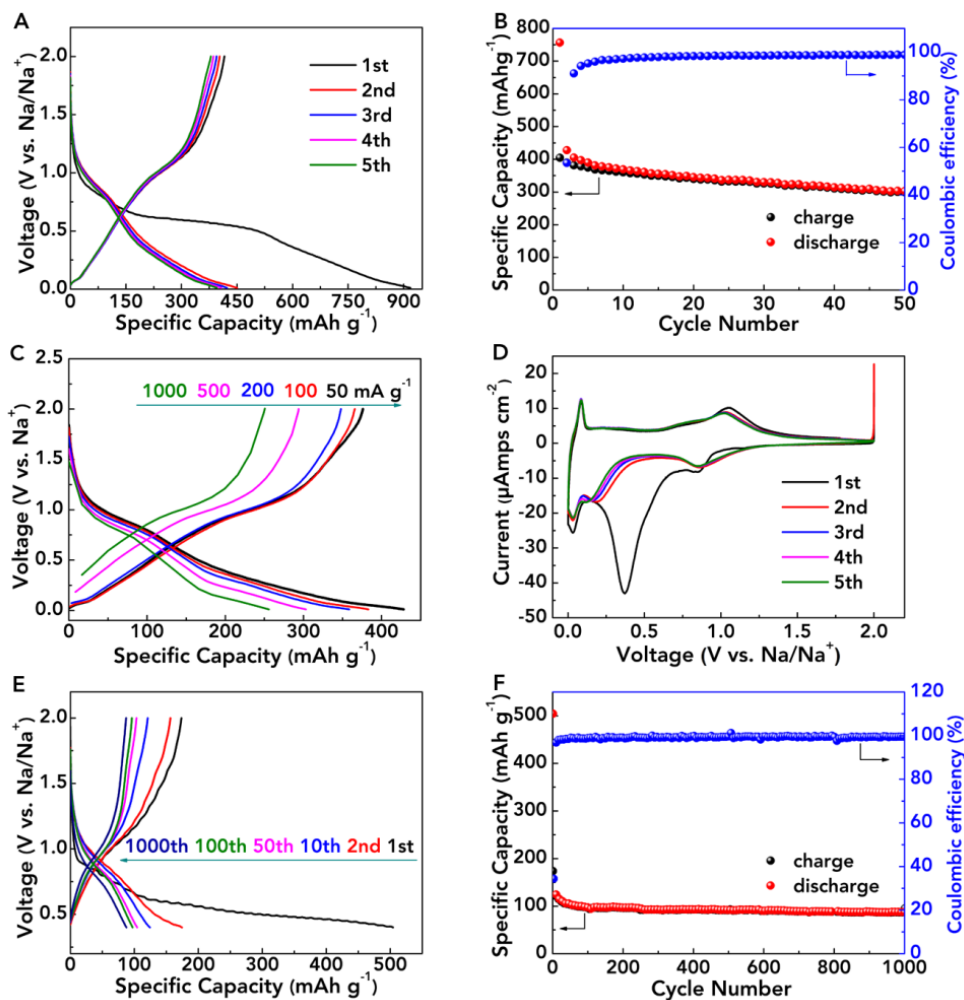


图二：钠离子在 Zn-PTCA 中的嵌入位点(A)、嵌入电压(B)以及迁移通道 (C)

刘建军研究团队结合第一性原理的计算电化学、分子动力学模拟、电子结构分析，研究发现三维折扇状的金属有机材料具有共轭碳环 sp²-C 储存钠离子的特征，实现共轭碳环储钠的理论设计与实验验证。发现以稳定的六配位过渡金属替代钠离子，可将层状的花四甲酸钠转变为三维折扇状的花四甲酸锌，过渡金属配位化学键代替有机层间的范德华力，形成的开放式空间结构既消除了储钠破坏范德华力的影响，又提高了 Na⁺ 的迁移动力学速率。计算电化学结果与实验电化学表征相吻合，均证实了 Zn-PTCA 中 Na⁺ 与官能团-COO⁻、Na⁺ 与共轭碳环 sp²-C 的两步嵌钠反应，达到了 357 mAh g⁻¹ 的相当高的比容量。充放电过程的原位 XRD、

NMR、红外光谱表征均显示材料在低放电压下且多次循环后，结构框架仍具有良好的稳定性。

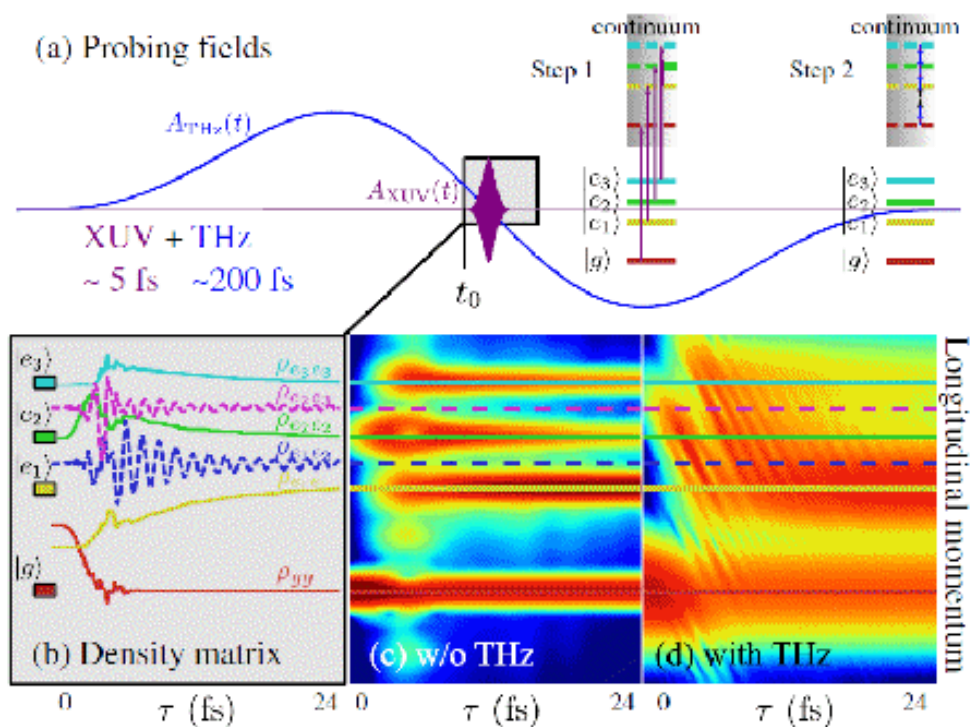
该研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金面上、上海市材料基因组等项目支持。



图三：Zn-PTCA 的电化学性能：充放电曲线(A)、循环性能(B)、倍率性能(C)以及 CV 曲线(D)

上海高等研究院江玉海课题组在 Physical Review Letters 期刊发表论文

量子相干是神秘量子世界的核心概念，也是量子信息通讯、量子计算机、纳米材料电荷转移、光合作用、以及宏观上高效生物分子激发能量转移的关键机制与基础，在各种时间和各种空间尺度上决定着我们所感知的神奇量子世界。



图：实验方案设计图

我们从强场理论出发，利用飞秒极紫外（XUV）与太赫兹（THz）脉冲组合场的光电子谱，提出一种实验上可提取时间演化密度矩阵元，研究开放量子系统的超快相干动力学方案，同时极大提高 XUV 激光的分辨率。研究方案如图所示，该工作表明：1. 系统各含时密度矩阵元可被直接映射到对应动量的时变光电子谱峰。2. 通过观测光电子谱中 THz 增

强相干信号的振荡，可确定任意时刻量子态间的相对相位。3. 利用现有飞秒脉冲条件，可实现对阿秒尺度上的超快量子拍频的分辨。

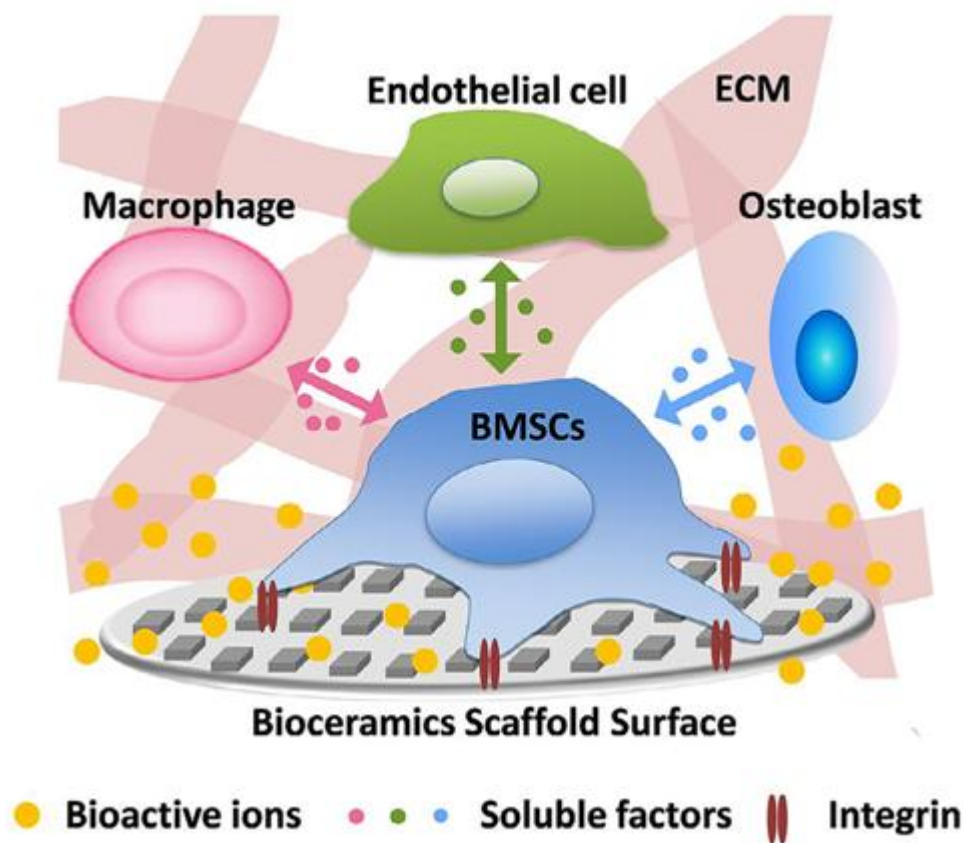
该方案首次提出太赫兹激光在自由电子激光大装置上进行阿秒量子相干探测的新方法新思路，极大扩展和提高自由电子激光光源的应用前景和科学价值，在物理、化学和生物学科学领域都是一个重大进步。

上海硅酸盐所在生物陶瓷用于组织修复与治疗领域 发表综述文章

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所常江研究员和吴成铁研究员带领的研究团队在国际知名学术期刊 *Materials Today* (I.F. 24.537) 与 *Acta Biomaterialia* (I.F. 6.383) 分别发表综述论文。

众所周知，生物陶瓷主要用于人体硬组织的修复与替换。然而近年来，越来越多的证据表明生物陶瓷具有调节干细胞分化和调节干细胞与组织特异性细胞（包括软组织细胞）相互作用的生物活性，也就是说生物陶瓷不仅能用于硬组织修复，在软组织组织工程和再生医学领域也有巨大的发展潜力。与以往综述主要关注生物陶瓷的制备、特性及用于硬组织修复不同，发表在 *Materials Today* 上的综述论文主要关注细胞与生物陶瓷之间的相互作用及相关的生物学机制，特别是生物陶瓷的化学和结构信号对于干细胞微环境的影响，以及对硬组织和软组织的修复。该综述介绍了生物陶瓷释放的不同的生物活性离子对干细胞微环境和组织再生具有组合或协同作用，这将有助于设计具有多种组织修复功能的生物陶瓷。基于合适浓度的生物活性离子和特定的陶瓷表面微纳米形貌均能刺激干细胞分化和组织再生，首先提出了“基于生物陶瓷的化学和结构信号产生的生物学功能及相关作用机制对生物陶瓷进行设计，也就是通过精确控制生物陶瓷成分和结构，实现对于促进组织再生最佳的生物

陶瓷”的理念。最后，对于生物陶瓷的组成和结构的复杂性，干细胞微环境的复杂性以及两者之间复杂的相互作用，提出了基于“生物材料系统生物学（biomaterials system biology）”可能是生物陶瓷未来发展的最重要的方法之一（Materials Today, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.07.016>）。

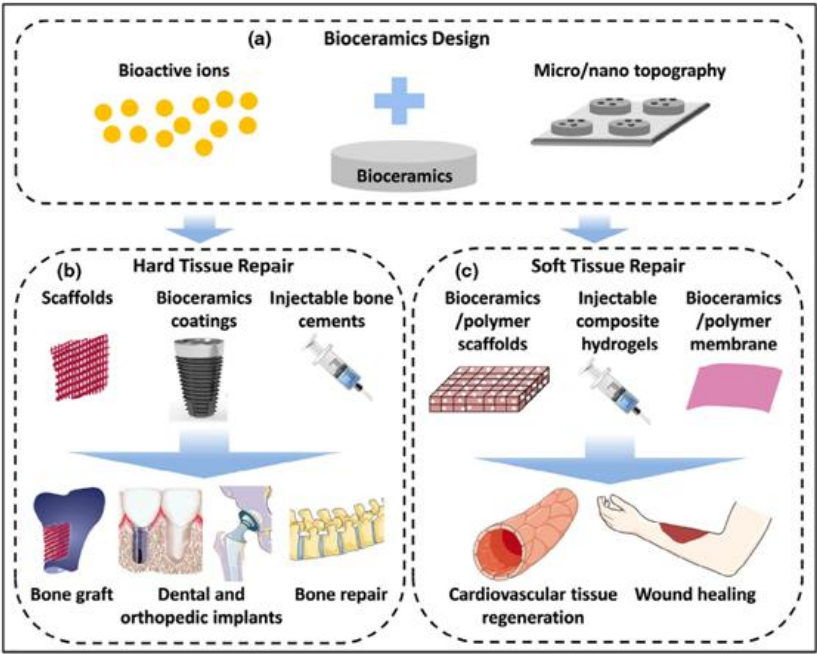


图一：生物陶瓷释放的活性离子和表面微纳米形貌作用于干细胞微环境

在此基础上，研究团队进一步将生物陶瓷通过 3D 打印方式制备成仿生人体结构的多孔复杂结构，并将其组织修复拓展到肿瘤治疗。由于交

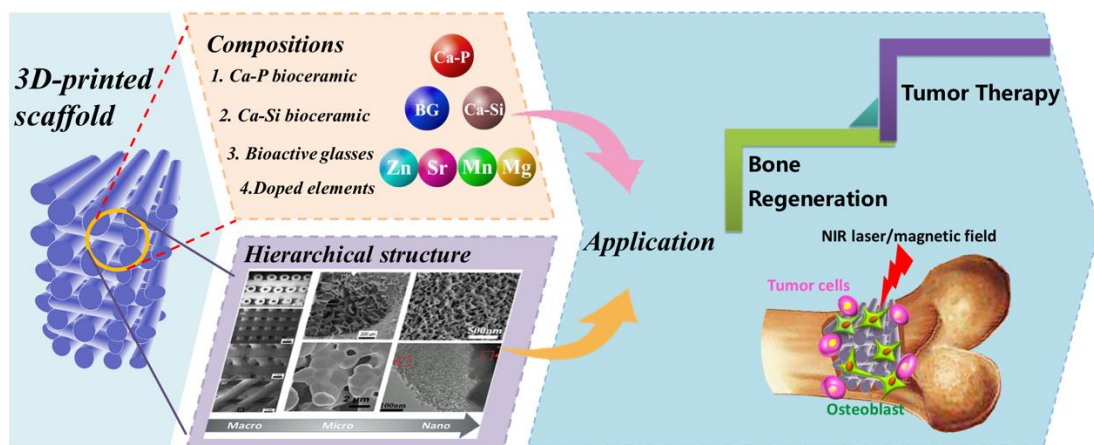
通事故、衰老、骨肿瘤等引起的骨组织缺损给人类健康和生活质量带来了巨大的危害。因此，许多研究关注于骨组织缺损修复材料的制备及设计。3D 打印技术以其快速、精确、可控、个性化的制作工艺在骨组织工程中得到了广泛的应用，制备的三维支架提供了有利于细胞粘附和增殖的三维环境。传统的 3D 打印生物陶瓷支架主要用于骨组织再生，而此篇综述着重介绍了具有肿瘤治疗和骨再生功能的 3D 打印生物陶瓷支架的最新进展。这种功能性生物陶瓷支架在修复手术引起的骨缺损和杀灭可能残留的肿瘤细胞方面具有巨大的潜力，可达到骨肿瘤治疗的目的。该综述阐述了 3D 打印生物陶瓷支架的组成和结构(宏观、微观和纳米尺度)及其对力学、降解、渗透性和生物性能的影响。此外，还概述了 3D 打印生物陶瓷支架从骨组织再生到骨肿瘤治疗的发展趋势。

(ActaBiomaterialia,2018,https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.026)



图二：基于化学和结构信号对生物陶瓷进行设计并应用于硬组织、软组
织修复

相关研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院先导计划、中科院前沿科学重点研发计划与上海市国际合作及等项目的资助和支持。



图三：3D 打印兼具骨修复与肿瘤治疗的生物陶瓷支架

海外传真

☆☆☆☆

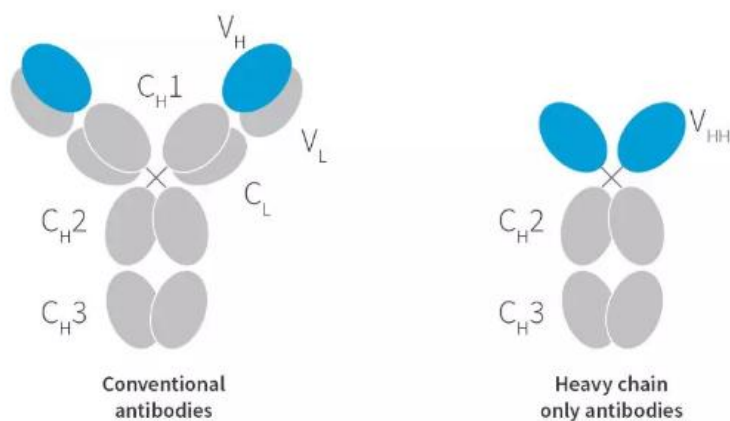
首款纳米抗体新药上市 治疗罕见凝血病

欧盟委员会(EC)宣布批准 Cablivi (caplacizumab)上市, 用于治疗成年获得性血栓性血小板减少性紫癜(aTTP)患者。Cablivi 是获得批准的第一款专门针对 aTTP 的疗法, 也是第一款获得批准的纳米抗体疗法。美国 FDA 已经接受了 caplacizumab 的生物制剂许可申请(BLA), 并且授予其优先审评资格。FDA 预计将在 2019 年 2 月 6 日之前做出决定。

aTTP 是一种危及生命，基于自身免疫反应导致的罕见血液凝结疾病。患者全身的小血管中出现大规模血液凝结，导致严重血小板数目减少，微血管病性溶血性贫血，缺血，和广泛的器官损伤，特别是大脑和心脏。

目前对这一疾病的标准疗法为每日进行血浆置换疗法(plasma exchange, PEX)和免疫抑制疗法。但是即便如此，aTTP 的发作仍然导致高达 20%的死亡率，大多数死亡发生在确诊的 30 天内。

Caplacizumab 是赛诺菲(Sanofi)公司旗下的 Ablynx 公司研发的一种纳米抗体(nanobody)。在骆驼类动物中存在的抗体只需要抗体重链就可以与抗原结合。纳米抗体是基于抗体重链的可变区生成的单蛋白域抗体片段。它的优势在于个体小，亲和力高，而且 Ablynx 公司的独特技术可以控制它们在血液中的半衰期。Caplacizumab 是一种 2 价 vWF 抗体。通过与 vWF 蛋白结合，它能够防止超大型 vWF 蛋白与血小板的结合，从而防止凝血的发生。它早在 2009 年就获得美国和欧盟授予的孤儿药资格。



Caplacizumab 的批准是基于名为 TITAN 的临床 2 期和名为 HERCULES 的临床 3 期试验结果。总计 220 名 aTTP 成年患者参与了这两项研究。

在 HERCULES 试验中，将 caplacizumab 添加到标准疗法中导致患者回复正常血小板活性的时间显著缩短($p < 0.01$)。接受 caplacizumab 治疗的患者血小板恢复正常活性的可能性增加了 50%。同时，在试验中出现 aTTP 相关死亡，aTTP 再度发作，或者至少一次重大血栓栓塞事件的患者比例

下降了 74%($P<0.0001$)。与对照组相比,在试验中出现 aTTP 再度发作的患者比例下降了 67%($P<0.001$)。

重要的是,与对照组相比, caplacizumab 疗法使 PEX 的使用和患者在重症监护室接受护理的时间得到具有临床意义的显著减少。

超薄石墨烯造“人造视网膜”

目前,科学家最新研制一种超薄“超级材料”制成的人造视网膜,可以帮助数百万名眼疾患者再度恢复视力。

研究人员称石墨烯是“超级材料”的原因是,尽管它只有一层碳原子厚度,但是它强度很大,超级柔韧,而且非常轻。同时,石墨烯还能导电,可生物降解。现在一支国际研究小组已找到一种使用超级材料的新方法——制造人造视网膜。

他们将研究成果发布在 8 月 20 日召开的美国化学学会(ACS)上,展示了他们的工作。这种人造视网膜是位于眼睛后方的感光细胞层,负责将图像转化成为大脑能够解释的脉冲,如果某人不具备将图像转化为大脑能够解释脉冲的能力,那么他就存在视力障碍。

当前,数以百万计的人患有视网膜疾病,该疾病导致他们视力低下。为了帮助这些患者再次恢复视力,研究人员已经开发出了一种人工视网膜,然而,我们现在所拥有的并不是完全理想的状态,因为植入物是刚性和扁平的,它们产生的图像往往是模糊或者扭曲的。尽管植入物是脆弱的,但它们也会破坏附近的眼部组织。

石墨烯具有许多的独特性能,它可能是构建更好人工视网膜的关键材料。来自美国德克萨斯大学和韩国首尔国立大学的研究人员利用石墨烯、二硫化钼(另外一种 2D 材料)、黄金、氧化铝和硝酸硅的组合,构造了一种比现有模型更好的人工视网膜。

基于实验室研究和动物个体分析，研究人员确定人造视网膜具有生物适合性，并且能够模拟人类眼睛特征，同时，它能够更好地匹配自然视网膜尺寸。

研究人员指出，这是第一次证明可以使用薄层石墨烯和二硫化钼来成功制造出人造视网膜，尽管这项研究还处于起步阶段，但是使用材料来恢复视力，是一个非常激动人心的起始点。

如果未来对含有石墨烯的人造视网膜进行深入研究，就像研究人员所希望的那样，我们最终可能会在超级材料功能列表增加一种超级功能——恢复视力受损者的视力。

二氧化钒纳米粒子新工艺促智能窗户成为现实

美国每年在建筑方面所用能源约有 30%是因为窗户材料能源效率低下而损耗的，正是由于这样的能源损耗，给消费者造成的成本损失每年约为 420 亿美元。

就此问题，美国能源部（DOE）阿贡国家实验室如果可以将一种合成二氧化钒纳米粒子的专利新工艺进行商业化，从而制造出既节能又经济的“智能窗户”的话，这种高能源消耗的问题才可能会开始有所改变。

阿贡国家实验室的化学工程师表示：“我们需要开发一种连续的工艺，以经济的方式快速制造出这种纳米颗粒，并将其迅速推向市场。”其中，在今年 5 月份，阿贡国家实验室获得了该项工艺的美国专利许可。

热致变色智能窗户可在冬季自动通过吸收红外线能量，以保持建筑物温暖，并且在夏季可以通过阻挡红外线能量以保持建筑物的凉爽。而且，纳米颗粒为基础的二氧化钒薄膜的太阳调制值大约是薄膜的两倍。其中，所谓的太阳能调制其实是二氧化钒材料在低温和高温下所能控制的太阳能量。此外，二氧化钒这种材料具有类似开关的快速性，即从阻挡红外线到转变为穿透红外线只需在微或纳秒内就可以完成。

阿贡国家实验室的建筑科学项目的负责人说，热变色技术引起了工业界的兴趣，但由于它的高成本和有限的性能，使其仅应用于一部分产品。其中，关键在于，纳米形式的二氧化钒虽作为用于智能窗户的最佳材料。但是，到目前为止，还没有人知道如何以足够低的成本生产出足以支持商业化的二氧化钒纳米颗粒。

连续流动处理技术是欧洲市场应用较为广泛的一种技术，其可以改善工艺和提高能源效率以及改变材料性能。同时，该技术还消除了对具有潜在危险的高温和高压条件的需要，以及减少了这些潜在高危工艺在传统的批量生产过程中设计昂贵安全措施的花费。

一般而言，批量生产过程需要两到三天，包括手动插入和提取原料。然而，阿贡国家实验室所提供的方法是一种连续流动的生产过程，其中，涉及在高温下的短时间反应，而反应过程仅仅需几分钟。更重要的是，它还可以产生尺寸更为均匀的纳米颗粒，从而提高材料的能效。而且，可以通过组合多个微反应器，提高产量。

纳米颗粒的使用提高了材料的性能，而发明的连续流动过程降低了制造它们的成本，所以这项技术最终对窗户制造商来说是非常有意义的。然而，或许更重要的是，发明的这项制造工艺本身适用于需要纳米粒子制造的各种其他材料。

传统的热致变色薄膜包含有序的二氧化钒材料，这种材料的反应温度要比掺杂纳米颗粒材料的反应温度高得多。传统窗户必须达到 154 华氏度（68℃）才能开始阻挡红外线热量。包含钨的二氧化钒纳米颗粒的窗户在 77 华氏度（25℃）时就达到了该临界转变温度。

与传统窗户不同的是，这种含有纳米颗粒的窗户不需要着色来提高能效。此外，贡国家实验室的连续流动处理技术可以使纳米粒子的制造成本比传统方法低至少五倍。

根据 LC 的 NanoMarkets 的数据显示，2014 年智能窗口市场价值 10 亿美元，预计到 2021 年将达到近 30 亿美元。现有的节能窗技术效率低，

成本高，有的甚至二者兼具。根据对新兴技术进行独立研究的咨询公司 Lux Research 的数据显示，到 2020 年，热致变色窗可占据该市场的三分之二。

为了进一步开发二氧化钒热致变色技术，研究人员试图将其粒径从 100 纳米降低到 15 或 20 纳米。而在这个较小的粒径尺寸下，3000 到 4000 个纳米颗粒才等价于人类的一根头发丝的直径。这与较大的粒子相比，较小的粒子主要有两个优势。一是他们散射更少的光，使窗膜更透明；二是，他们会更好地调节红外线热量，从而更节能。

二氧化钒纳米颗粒也可作为一种检测技术应用于国防，其主要作用在于可能会干扰用于测量房间振动的红外光束。同时，随着进一步的研究和开发，这种材料还可能为飞机和其他车辆提供激光武器防护。

注射纳米海绵可控类风湿关节炎

美国研究人员开发出了中性粒细胞纳米海绵，可安全地吸收和中和在类风湿性关节炎病情发展中发挥作用的多种蛋白质。对两种小鼠模型的研究证明，注射这些纳米海绵可有效治疗严重的类风湿性关节炎，在病症早期注射还可预防疾病的发展。

纳米海绵是阻止病理分子在体内引发疾病的一种治疗新范式，其可阻断广谱病理分子，而不是仅阻断一些特定类型的病理分子，从而能更有效地治疗和预防疾病。

新的纳米海绵是一种涂覆有中性粒细胞（血液白细胞的一种）细胞膜的生物可降解聚合物纳米颗粒。中性粒细胞是免疫系统对抗入侵病原体的第一反应者，在类风湿性关节炎的发展中起到重要作用。

在类风湿性关节炎发展过程中，关节中的细胞产生称为细胞因子的炎性蛋白质。细胞因子的释放表明中性粒细胞进入关节。细胞因子与嗜

中性粒细胞表面的受体结合，可激活受体以释放更多的细胞因子，从而将更多的中性粒细胞吸引到关节。

纳米海绵基本上将这种炎症级联遏制在萌芽中。作为中性粒细胞诱饵，纳米海绵拦截细胞因子并阻止其向关节发出更多的中性粒细胞信号，从而减少炎症和关节损伤。

纳米海绵为目前治疗类风湿性关节炎提供了一种有前景的替代方案。例如，一些单克隆抗体药物可帮助患者控制疾病症状，但它们通过仅中和特定类型的细胞因子起作用，这不足以治疗这种疾病，因为有很多不同类型的细胞因子和病理分子参与其中。而纳米海绵天然地具有结合所有这些不同类型细胞因子的受体，可用以管理整个炎症分子群体。

研究表明，在患有严重类风湿性关节炎的小鼠模型中，纳米海绵的表现与给予小鼠高剂量单克隆抗体的治疗效果一样好。纳米海绵治疗并不能完全消除这种疾病，但基本上能够控制病症。

产业信息



世界首款石墨烯外套问世

石墨烯为一种仅一层碳原子厚的二维材料，具有极高的强度及弹性，而且重量极轻，导电率胜过银，有优良的材料性能。但自 2004 年科学家首次成功于石墨（ graphite ）中分离出石墨烯后，经过 14 年的时间，至今仍难以大规模的生产并应用于产品上。

而日前，服饰新创公司 Vollebak 表示，已正式贩卖世界首款石墨烯外套，售价为 695 美金（约为 2 万元新台币，5 千元港币）。让消费者能够亲自感受此具有改变世界潜力的材料。

制造方法

这种外套双面都可穿着，外套的一面由多层石墨烯迭在一起，并与聚氨酯混合；外套的另一面则以尼龙制成。研究人员表示：与石墨烯连接后，彻底改变尼龙的机械及化学性质。加入石墨烯后，使得尼龙能有效的传递及储存热能。

生活应用

这些透过石墨烯产生的性质，在服饰上有很大的应用空间。将此外套的石墨烯涂层，在阳光或其他热源下静置一段时间后，



热能将会储存于其中。在需要时将外套反过来，使石墨烯朝内穿上后，便具有保暖效果。此外，这种材料也能分散身体表面的热力，使其更均匀的分布。

除了热性质的应用之外，石墨烯也具有透气及防水的功能。因此石墨烯朝内穿着，可使得汗水不会产生黏着感，同时能让汗水挥发；而将石墨烯朝外穿着，则具能防止水滴渗入，同时也能使细菌无法附着于表面，达到抗菌效果。

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 石海峰 电子邮件：shihafeng@snpcc.org.cn