

中国科学院深圳先进技术研究院 2018 年在材料学方面的一些研究进展

(中国科学院深圳先进技术研究院生物医用材料与界面研究中心、纳米医疗技术研究中心、人体组织与器官退化性研究中心、先进材料研究中心、光子信息与能源材料研究中心、《集成技术》编辑部)

关键词 稀土配体; 黑磷; 氧化锰纳米颗粒; 靶向肿瘤; 3D 打印; 软骨修复; 高导热复合材料; 碳化硅纳米线; 氧化石墨烯; 气凝胶球; 固态超电容; 超导电; 钾掺杂联苯体系

中国科学院深圳先进技术研究院材料界面研究中心喻学锋研究员及其团队主导的研究^[1]在稀土配位的黑磷方面取得进展。近年来,与石墨烯一样拥有二维层状结构的黑磷展现出良好的生物活性和生物相容性。然而,黑磷的不稳定性以及不可示踪在一定程度上限制了其深入研究和应用。为了通过界面调控技术实现黑磷的稳定性强化和性能优化,该文设计了一种三价稀土离子的三氟磺酸酯配体($Tb(Otf)_3$ 、 $Eu(Otf)_3$ 、 $Gd(Otf)_3$ 、 $Nd(Otf)_3$ 等)。其中,该配体可与黑磷的孤对电子对进行配位,从而避免黑磷氧化。研究表明,该配位修饰的方法适用于不同尺寸的黑磷纳米材料(黑磷纳米片、黑磷量子点、黑磷微米薄片)。对比实验表明,与未经修饰的黑磷会迅速降解不同,稀土配体修饰的黑磷能在水中放置数日仍保持光学性能稳定。该修饰技术简单有效,在不改变黑磷晶体结构的前提下,就能极大提高其稳定性。同时, $Gd(Otf)_3$ 修饰的黑磷材料在磁共振成像研究中具有较高的弛豫效率, $Tb(Otf)_3$ 、 $Eu(Otf)_3$ 和 $Nd(Otf)_3$ 等修饰的黑磷材料则保留了相应稀土离子原有的荧光特性。该结果表明,稀土配体修饰的黑磷材料便于示踪,且该种稀土配体高稳定性黑磷的成功制备可有效推动黑磷在光电器件和生物医学等领域的应用。

中国科学院深圳先进技术研究院纳米医疗技术研究中心蔡林涛研究员与龚萍研究员及其团队主导的研究^[2]在纳米颗粒靶向肿瘤方面取得进展

(染料偶联氧化锰纳米颗粒靶向肿瘤并通过线粒体介导的通路增强光学治疗效果)。光学疗法是一种很有前途的肿瘤治疗策略,主要包括光热疗法(PTT)和光动力疗法(PDT)。但不管是 PTT 还是 PDT,光敏剂都是一个用来判别他们治疗效果的关键因素。然而,有效的光学治疗往往受限于不好的光敏剂,如较差的肿瘤特异性富集,亚细胞结构结合位点不具较好的毒性和肿瘤微环境抵抗光敏剂渗透。为了克服这些限制,该文从三个方面考虑开发有效的光敏剂:(1)增加光敏剂肿瘤选择性;(2)提供有意义的亚细胞结合位点;(3)结合肿瘤微环境提高光敏剂功效。实验通过共价偶联的方式将 IR808 染料组装到两亲性聚合物(PSMA-PEG_{2k})包裹的磁性氧化锰(MnO)纳米颗粒表面而形成 IR808@MnO 纳米颗粒。结果显示,IR808@MnO 纳米颗粒通过 IR808 作为肿瘤靶向配体携带 MnO 纳米粒子在肿瘤特异性积累并定位于细胞内线粒体。同时高反应活性和特异性 MnO 纳米粒子对过氧化氢催化持续产生氧和调节 pH 值,能有效减轻肿瘤缺氧及微酸环境。此外,IR808 分子可以肿瘤靶向近红外和光声成像,并在 808 nm 的激光辐照下伴随着持续氧的产生,IR808 可作为光敏剂生成大量活性氧来增强光热和光动力效应。IR808@MnO 纳米光敏剂解决了传统光敏剂缺乏靶向、光毒性和治疗效果不足的问题,并且作为一个有吸引力的纳米光敏剂材料实现了癌症的高效、高选择性光热/光动力治疗。

中国科学院深圳先进技术研究院人体组织与器官退行性研究中心阮长顺副研究员及其团队参与的研究^[3]在高软骨一体化修复方面取得进展(3D 打印可降解高强度生物杂化梯度水支架用于高软骨一体化修复)。关节软骨损伤是一种很常见的疾病,且软骨损伤之后通常伴随着软骨下骨的病变和退化。为对关节软骨进行一体化修饰,该文基于 N-丙烯酰基甘氨酸酰胺(NAGA)和 N-丙烯酰(三羟甲基)氨基甲烷(THMMA),采用光引发自由基共聚一步法制备了一种氢键增强型超分子共聚温敏水凝胶(Poly(NAGA-THMMA), PNT)。在热协助下,利用多针头交替打印技术,一步法直接通过 3D 打印出生物杂化梯度水凝胶支架,顶部定点可控负载转化生长因子- β (TGF- β 1),底部均匀掺杂 β -磷酸三钙(β -TCP)。其中,高含水量的纯凝胶层有利于改善软骨替代材料的润滑性能,并且 TGF- β 1 可以很好地促进软骨修复; β -TCP 的掺杂可形成与宿主骨类似的牢固的活性连接,并赋予支架良好的骨传导力。体外细胞实验证明,在 PNT 凝胶体系中掺杂 β -TCP 不仅改善了支架的物理化学性质,而且还促进了骨间充质干细胞的粘附、铺展、增殖、碱性磷酸酶活性和成骨分化;同时,在 PNT 水凝胶支架上可控负载 TGF- β 1 也提高了骨间充质干细胞的粘附、铺展、增殖和成软骨分化。体内动物实验进一步证实,顶部负载 TGF- β 1、底部掺杂 β -TCP 的生物杂交梯度高强度 PNT 水凝胶支架可以同时促进软骨和软骨下骨的再生。该实验方法为骨关节炎的治疗提供了一个很有前景的策略。除了膝关节软骨外,该 3D 打印的生物杂化梯度水凝胶支架还可修复其他关节软骨以及其他承重部位组织的个性化治疗。

中国科学院深圳先进技术研究院先进电子材料研究中心孙蓉研究员与曾小亮副研究员及其团队主导的研究^[4]在高导热复合材料方面取得进展(具有面外取向碳化硅线网络的高导热复合材料)。现代电子器件逐渐向高度集成化和高功率

化发展,如果器件内部产生的热量得不到有效散发,就将会引起热失效。为保证电器器件的工作表现和延长寿命,有效的散热成为制约电子产品发展的主要因素。解决散热问题依赖于热管理材料的发展。导热材料通常由导热填料和聚合物基体组成。加入大量的填料(>60 wt%/vol%)虽然会得到较为理想的导热性能,但会严重影响复合材料的机械性能和加工性,难以实用。因此,对于导热复合材料,如何在一个低填料含量下实现高的导热提高效率仍是一大挑战。首先,该文采用冰模板法直接对碳化硅纳米线(SiCNW)分散液进行冰冻组装,得到具有宏观取向的 SiCNW 网络(由二维的 SiCNW 墙互连在一起)。然后,向 SiCNW 网络中灌入环氧树脂(epoxy)、固化后,得到三维 SiCNW/epoxy 复合材料。结果显示,在低 SiCNW 含量(2.17 vol%)时,与纯环氧树脂的导热系数(0.18 W/(m·K))相比,复合材料的面外导热系数(1.67 W/(m·K))急剧提高,相应单位体积填料下的导热提高效率达 406.6%,是其他报道的导热绝缘复合材料效率的 3~8 倍。该复合材料优异的导热性能主要是因为宏观取向的 SiCNW 网络可为声子运输提供高度通道。此外,该复合材料还表现出良好的电绝缘性能,其体积电阻率高达 $7.1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,该研究中内部具有三维互连填料网络的高导热复合材料在热管理领域有很大的应用潜力。

中国科学院深圳先进技术研究院先进电子材料研究中心孙蓉研究员与曾小亮副研究员及其团队参与的研究^[5]在高导热复合材料方面取得进展(构建三维填料网络制备高导热复合材料)。随着微纳米电子产品的迅速发展及三维芯片封装和柔性电子等新应用领域的出现,新型散热材料面临着前所未有的需求和发展机遇。由于易制造性、轻质和成本低等特点,目前电子产品中散热的材料主要是聚合物基复合材料。但聚合物基复合材料的面外导热系数一直被限制在很低的水平

($<3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。这主要是因为目前缺乏有效的面外方向上的组装技术,导致传统聚合物基热界面材料的面外导热增益不理想。该文采用与填料声子谱匹配的物质作为粘结剂来构建三维骨架。结果显示,在三维骨架含量为 13.16 vol% 时,复合材料的面外导热系数达到了 $5.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,高于其他报道的氮化硼(BN)基复合材料的导热数值。同时,制备得到的复合材料表现出良好的机械性能和电绝缘性,体积电阻率大于 $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ 。该模拟结果还显示,三维 BN-rGO(GO 为氧化石墨烯)骨架本身的高导热系数是影响复合材料最终导热性能的最重要影响因素。该研究进一步用热红外成像仪表征了三维 BN-rGO/环氧树脂复合材料的升温、降温速率,结果表明,该复合材料表现出巨大的热管理应用潜力,特别是在电子封装领域。

中国科学院深圳先进技术研究院先进电子材料研究中心孙蓉研究员与曾小亮副研究员及其团队参与的研究^[6]在气凝胶球方面取得进展(液氮驱动制备毫米级气凝胶球)。三维高密度集成技术以及第三代半导体产业的发展都对热管理材料提出了更高的性能要求。该文探索并发明了一种简易、快速以及宏量制备导热填料的方法。通过将含有填料的水系分散液直接滴入液氮、结合冷冻干燥以及简易的自动推进装置,可以成功构筑三维的气凝胶球状填料。这种球状填料具有较大的孔隙率和比表面积,直接参与到导热网络的构建当中,可以有效地提高复合材料的导热性能。在自动推进装置的辅助下可以实现实验室规模的小批量生产。实验证实该方法可用于常见的零维颗粒、一维线状材料及二维片状材料,具有广泛的实用性。该过程简单快速,不涉及有毒溶剂、高温高压,对设备要求很低。最终,该文以碳化硅线气凝胶球(SiCS)为例展示了该气凝胶球作为填料的优势,在填料体积分数为 4.6 vol% 时,复合材料的面外导热系数达 $0.91 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有很大的潜力取代传统的导热颗粒状填料。该研究

为高性能热界面材料的设计和制备提供了新的思路,具有很大的应用前景。

中国科学院深圳先进技术研究院先进电子材料研究中心孙蓉研究员及其团队主导的研究^[7]在线状固态超电容方面取得进展(镍双层结构包袱铜线负载 MnCo_2O_4 纳米刺用作高性能固态超电容的电极)。与采用聚合物粘结剂的传统电极相比,一体式电极具有制备简单,性能优异等特点,但过渡金属氧化物因导电性差限制了其应用。该文开发出导电性优异且成本低廉的线状集流体,可使线状集流体应用在柔性可穿戴领域。实验制备分为三步法:(1)在铜线表面化学镀镍,起到保护铜线不被氧化和腐蚀的作用;(2)在镍层外电沉积三维多孔镍,可以增大比表面积,负载更多活性物质;(3)在多孔镍上制备 MnCo_2O_4 纳米刺。结果发现,采用铜线可以提升集流体的导电能力,化学镀的镍层起到连接铜线和多孔镍的作用,使其连接更加紧密,导电性更好;固态超电容结构具有优异的机械柔韧性、循环性能和电化学性能。结果表明,线状固态超电容在可穿戴领域具有广阔的应用前景。

中国科学院深圳先进技术研究院光子信息与能源材料研究中心钟国华副研究员参与的研究^[8]在超导材料方面取得新进展(钾掺杂二联苯的超导电性和相稳定性)。高温超导是凝聚态物理领域的一个重要研究方向,研究人员致力于探索新颖的超导材料和超导现象来实现常温超导,以期能够在能源、电子和信息领域发挥重要的作用。在众多材料中,有机化合物被认为是最有可能实现室温超导的候选者之一,且在钾金属掺杂的三联苯体系中已发现了超过 120 K 的超导现象,因此含苯型有机化合物被认为是最有力的竞争者。前期我们通过理论计算预测了单苯体系也具有超导电性,并通过加压可以使超导转变温度进一步提升。那么二联苯是否是一个新型的高温超导体呢?该文通过固态反应实验方法和理论计算模拟

相结合的方法研究了钾掺杂二联苯体系的磁化率和结构特征。通过观察合成样品的磁化率发现, 明细的迈斯纳效应暗示其具有 7.2 K 的超导转变温度; 拉曼谱暗示钾掺入二联苯分子晶体中, 电荷转移驱动了超导相变的发生, 并表现出了双极化子带特征。通过分析掺杂后的热力学稳定性并与 X 射线衍射谱比对, 理论预测出了该超导相的精确原子结构。虽然该材料超导转变温度没有达到室温, 也没有超过钾掺杂三联苯的 120 K, 但在一个更小的含苯有机体系中观察到了超导现象, 这为研究有机超导体的超导机理与机制提供了新的标本, 也为探索高温超导体指出了新的路径。

中国科学院深圳先进技术研究院光子信息与能源材料研究中心钟国华副研究员参与的研究^[9]在新型超导材料方面取得进展(钾内插四联苯的超导电性和相稳定性)。把超导材料的超导相变温度提升到常温状态下, 有利于充分发挥其在能源、电子和信息领域的广泛作用。因在钾金属掺杂的三联苯体系中已发现了超过 120 K 的超导现象, 含苯型有机化合物被给予厚望, 那么四联苯的超导电性怎么样呢, 是否是一个新型的高温超导体呢? 该文采用加热后退火和碾磨(无退火)两种方法制备了钾掺杂四联苯样品, 结合理论计算方法研究了其超导电性和相结构。结果显示, 通过对钾和四联苯的混合物加热后退火以及碾磨两种方法制备的样品均具有超导电性, 超导电性可以从 7 K 扩展到 120 K 以上, 是一种新型的高温超导材料, 具备了冲击室温超导体的潜力。拉曼振动显示, 低超导相具有双极化子带特征, 理论预测其为两电子掺杂所导致; 高超导相应来源于高掺杂浓度和强关联电子效应的双重作用。该成果进一步确立了在钾掺杂联苯体系中存在 120 K 以上的超导电性, 彰显了芳香有机材料高温或室温超导体的美好前景; 同时也报道了一种简单直接的制备芳香有机超导体的实验方法——碾磨法。

参 考 文 献

- [1] Wu L, Wang JH, Lu J, Liu DN, Yang N, Huang H, Chu KP, Yu XF. Lanthanide-coordinated black phosphorus [J]. *Small*, 2018, 14: 1801405.
- [2] Zhou LH, Wu YY, Meng XQ, Li SP, Zhang JL, Gong P, Zhang PF, Jiang T, Deng GJ, Li WJ, Sun ZH, Cai LT. Dye-anchored MnO nanoparticles targeting tumor and inducing enhanced phototherapy effect via mitochondria-mediated pathway [J]. *Small*, 2018, 14(36): 1801008.
- [3] Gao F, Xu ZY, Liang QF, Liu B, Li HF, Wu YH, Zhang YY, Lin ZF, Wu MM, Ruan CS, Liu WG. Direct 3D printing of high strength biohybrid gradient hydrogel scaffolds for efficient repair of osteochondral defect [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(13): 1706644.
- [4] Yao YM, Zhu XD, Zeng XL, Sun R, Xu JB, Wong CP. Vertically aligned and interconnected SiC nanowire networks leading to significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 9669-9678.
- [5] Yao YM, Sun JJ, Zeng XL, Sun R, Xu JB, Wong CP. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity [J]. *Small*, 2018, 14: 1704044.
- [6] Yao YM, Li YM, Zeng XL, Sun N, Sun R, Xu JB, Wong CP. Liquid nitrogen driven assembly of nanomaterials into spongy millispheres for various applications [J]. *Journal of Material Chemistry A*, 2018, 6: 5984-5992.
- [7] Ji YQ, Xie JQ, Wu J, Yang Y, Fu XZ, Sun R, Wong CP. Hierarchical nanothorns MnCo_2O_4 , grown on porous/dense Ni bi-layers coated Cu wire current collectors for high performance flexible solid-state fiber supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 393: 54-61.
- [8] Zhong GH, Yang DY, Zhang K, Wang RS, Zhang C, Lin HQ, Chen XJ. Superconductivity and phase stability of potassium-doped biphenyl [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 25217.
- [9] Yan JF, Zhong GH, Wang RS, Zhang K, Lin HQ, Chen XJ. Superconductivity and phase stability of potassium-intercalated p-quaterphenyl [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10: 40-47.