

中国科学院上海硅酸盐研究所
高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

年 报

2010

ANNUAL REPORT 2010

**THE STATE KEY LAB OF HIGH PERFORMANCE CERAMICS
AND SUPERFINE MICROSTRUCTURE SHANGHAI INSTITUTE
OF CERAMICS
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES**

目 录

年度工作计划	2
研究工作和水平	14
队伍建设和人才培养	28
学术交流与运行管理	29
实验室公众开放活动	32
实验室大事记	33
依托单位和主管部门的支持	35
实验室存在问题及下一步发展思路	35
第五届学术委员会第一次会议纪要	36

中国科学院上海硅酸盐研究所

高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

2010 年度工作总结

一、年度工作计划总结（结合年度工作计划）：

1、 自主研究课题执行情况：

2010 年度国家重点实验室自主研究课题主要围绕本实验室的科技目标和研究方向设立，侧重资助具有重大研究意义、较强的原创性研究课题。2010 年度自主研究课题主要取得如下研究成果：

课题一：超高温陶瓷的制备科学与抗氧化耐烧蚀性能

为进一步改善材料的性能和深入了解材料的高温性能，本年度我们在超高温陶瓷方面的工作主要集中在织构化超高温陶瓷的制备和材料的高温性能以及抗氧化机理的研究等方面，研究结果对超高温陶瓷的显微结构设计具有重要的指导意义，为超高温陶瓷的应用提供借鉴和指导。

（1）**织构化 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 超高温陶瓷的制备与性能：**以 Zr, B, Mo, Si 四种单质为原料，首先采用热压烧结制备含有板状 ZrB_2 晶粒的 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复相陶瓷，再采用热锻工艺，使材料的晶粒定向排列，形成织构化的显微结构。热锻过程中，采用了两种热锻模式：单向压缩热锻模式和双向压缩热锻模式。密度测试表明，两种热锻模式下样品的相对密度都大于 98%。发现材料的抗弯强度表现出各向异性。虽然热锻前样品不同方向的抗弯强度亦有所不同，但差异没有热锻后织构化的样品明显，说明织构化促使了样品性能的各向异性。且热锻后样品较热锻前样品，其抗弯强度有大幅度的提高。说明经过热锻处理，织构化的复相陶瓷由于板晶的定向排列以及增强作用，使材料的力学性能得到了极大提高。与力学性能类似，织构化材料的抗氧化性能亦表现出明显的各向异性。垂直热锻压力方向的表面，其 Si 耗尽层的厚度为 30 μm ，而平行热锻压力方向的表面，其 Si 耗尽层的厚度为 55 μm 。表明垂直热压方向的表面具有较好的抗氧化性能。

（2）**织构化 HfB_2 基陶瓷的制备与性能：**在强磁场下采用注浆成型制备了 HfB_2 (HB)，

HfB₂-5vol%SiC (HS5), HfB₂-20vol%SiC (HS20) 三种坯体, XRD 图谱表明, 在强磁场作用下, HfB₂ 晶粒的 c 轴 (<001> 方向) 已沿磁场方向高度取向排列。随着 SiC 的加入, 其取向度有一定的提高, 这主要是 SiC 可以在一定程度上促进 HfB₂ 晶粒的分散。在 1900°C/50MPa 下 SPS 烧结 5min 后, 三种样品的取向度都有一定程度提高。织构 HS20 陶瓷的抗氧化性也表现出明显的各向异性。材料在 SS 面上形成的富 SiO₂ 玻璃层远厚于 TS 面, 能更好的保护材料, 这为 HfB₂ 基超高温陶瓷的实际应用, 提供了一种新的选择。分析认为其抗氧化性在两个面上的差异可能来源于两个方面: HfB₂ 本征抗氧化性的各向异性以及质量传送 (如 O, SiO, etc.) 的各向异性。我们还以 TEM 为手段进一步研究了织构 HS20 材料的抗氧化性机制 (SiC 耗尽层的形成机理), 发现 SiC 耗尽层的形成是由以 C 为最初产物的 SiC 的活化反应引起的。

(3) 高温陶瓷的高温性能: 分别研究了 UHTCs 材料的高温力学性能、高温稳定性和高温蠕变性能。结果表明原料纯度显著影响 ZrB₂-SiC 陶瓷的高温力学性能, 控制初始原料的纯度对保持材料高温强度具有重要的意义; ZrB₂-SiC 陶瓷在 2300°C 处理 5 小时后, 由于 SiC 分解使材料内部存在很多的孔隙和石墨片层, 导致材料的弹性模量急剧下降, 而热处理时间延长至 7 个小时后, 材料呈毁灭性破坏; 蠕变性能测试表明 ZrB₂ 陶瓷在 1900°C, 蠕变时间为 1h 的条件下, 应变和应变速率分别为 8% 和 $2 \times 105s^{-1}$, 说明 ZrB₂ 陶瓷在高温下具有良好的超塑性。碳化锆陶瓷在 1700°C、14MPa 的载荷下发生蠕变断裂, 加入 SiC 后, 蠕变应变显著降低。

国际上首次利用反应热压烧结结合热锻工艺和强磁场定向工艺分别制备了板状 ZrB₂ 晶粒定向排列的织构化 ZrB₂-MoSi₂ 陶瓷和织构化 HfB₂ 基超高温陶瓷, 使材料的力学性能、抗氧化性能表现出明显的各向异性, 并在某一方向得以显著改善, 为实现材料性能的最优化提供了一条途径。

课题二: 高性能氮/碳化物陶瓷的制备与性能研究:

(1) 大尺寸复杂形状碳化硅制品的低成本制备: 系统研究凝胶注模成型工艺过程中的物理化学机理, 参照已经工业化的流延成型工艺, 改进和优化现有凝胶注模成型工艺, 开发出一种面向大尺寸、复杂形状 SiC 陶瓷部件的低成本、实用化、高可靠性的先进的制备技术。解决固化、干燥和烧结等一系列技术关键, 制备出大尺寸、复杂形状、高致密碳化硅陶瓷部件。2010 年主要解决了凝胶注模成型体系的优化问题, 其中包括: 单体和交联剂体系的确定和引发体系的选择和优化。

(2) SiC 基复合材料制备科学与技术: 2010 年度主要完成了复合材料预成型体的组成设计与微观结构控制。通过注模和浸渍热解过程的研究控制微观结构的形成; 完成了复合材料致密化过程控制。通过高温后处理过程, 使得浸渍热解过程中形成的非晶态基体晶化, 获得微观结构稳定的复合材料。通过原位反应等技术, 消除浸渍、热解过程中所产生的气孔、微裂纹等缺陷, 促进复合材料的致密化。

(3) SiAlON 基陶瓷材料的结构/功能一体化研究: 2010 年度主要完成了均匀复合材料的预成型技术优化; 对叠层复合结构, 通过在陶瓷基体上挂浆或喷涂的方式实现, 研究了叠层结构中界面结合和界面缺陷愈合的关键问题; 通过反应烧结、常压烧结、热压烧结技术完成复合材料致密化过程的控制。对于高强度或高透过率的材料, 将采用高温后处理过程, 进一步提高致密度, 进一步使晶粒发育充分, 进一步降低气孔等缺陷的浓度。对于低热导的材料, 将合理控制外加成分及气孔的分布和数量, 有效改善热导特性。

课题三: 纳米环境催化材料制备、性能及纳米尺度微结构研究:

2010 年主要在纳米介孔复合材料用于选择性催化还原烟气脱硝研究和介孔基纳米复合材料用于重金属水污染吸附净化研究中取得了如下进展:

(1) 纳米介孔复合材料用于选择性催化还原烟气脱硝研究: 选择性催化还原 (SCR) 是目前国外应用比较广泛的烟气脱硝技术, 我们采用实验室成熟的铈锆基介孔纳米复合氧化物为主体催化剂组份, 研究选择性催化还原烟气中的 NO_x 为无污染的 N_2 并探讨脱硝反应中的不同规律, 获得具有低催化活性, 高选择性以及宽活性温度窗口的高性能 SCR 催化材料。已完成内容: 设计制备了具有不同铈锆比的介孔纳米复合 SCR 催化剂; 进行了 SCR 催化剂的结构表征及性能调控研究; 筛选优化了 SCR 催化剂并系统进行催化活性、选择性、活性窗口以及老化性能等评价分析。

(2) 介孔基纳米复合材料用于重金属水污染吸附净化研究: 在介孔吸附剂的可控合成方面进行了如下研究: 研究了不同制备工艺、不同官能团种类及引入方式对介孔吸附剂孔径大小、结构特点、官能团存在方式等的影响, 实现介孔吸附剂的可控合成; 研究了磁性纳米粒子与介孔吸附剂的复合集成, 开发新方法新工艺, 构筑新结构, 实现可磁分离介孔吸附剂的可控合成; 研究了多级孔结构的介孔吸附剂合成的工艺条件, 实现吸附剂的块体化, 为进一步应用打下多方面的基础; 通过不同介孔吸附剂的控制合成, 总结了介孔吸附剂制备科学方面的相关规律, 同时丰富材料制备科学和介孔材料的种类。同时在介孔吸附剂的功能调控方面进行了如下研究: 通过不同介孔材料基质和不同官能团

的选择实现介孔吸附剂对不同目标吸附物的高容量或高选择性吸附；通过磁性纳米颗粒的集成复合，实现介孔吸附剂的磁分离性能；通过酸洗、醇洗等方式，实现介孔吸附剂的再生和循环利用，研究吸附剂的化学稳定性；实现介孔吸附剂孔道多级化，加快吸附速度，研究介孔吸附剂的动态吸附性能。

课题四：纳米材料在储能与光电转换领域的应用基础研究：

2010 年度本项目主要在透明电极用柔性导电碳管薄膜材料方面取得如下研究进展：碳管薄膜的研制：通过两条途径实现单壁碳纳米管与导电聚合物的均匀复合。一种是选择溶解性能好的导电聚合物，通过物理手段如超声等制备稳定的 SWNTs/CP 分散液，研究了导电聚合物的种类、添加量、溶剂介质、分散方式等对单壁碳纳米管分散性的影响。另一种是通过原位聚合反应，使导电聚合物单体原位聚合并包裹在碳纳米管的管壁外面，调控聚合反应条件，使包裹层的微观尺度可控。通过红外光谱、X-光电子能谱、紫外-可见光谱、透射电镜、原子力显微镜等表征导电聚合物在碳纳米管上的形貌、组分及结构等。将 SWNTs/CP 杂化体分散在合适的介质中，得到稳定的 SWNTs/CP 溶液。将两种途径制备的碳管溶液喷涂成膜，利用四探针测定薄膜方块电阻，利用紫外-可见光谱表征薄膜在 550 纳米对光的透过率。

课题五：硅酸钙/羟基磷灰石可降解生物活性复合陶瓷的制备及性能研究：

2010 年度主要研究集中在硅酸钙粉体、羟基磷灰石粉体、硅酸钙/羟基磷灰石复合粉体的制备技术的优化。

(1) 粉体的纯度和两相均匀复合的控制：采取化学沉淀法、溶胶-凝胶法和水热法制备出高纯度的硅酸钙和羟基磷灰石粉体；采取化学共沉淀法、均相沉淀法、两步化学沉淀法、原位包覆法等原位复合技术制备硅酸钙/羟基磷灰石复合粉体。对所获得的硅酸钙和羟基磷灰石粉体进行化学成分分析、X 射线衍射分析、电镜显微分析和能谱分析以确定最佳工艺参数。

(2) 原位复合技术制备过程中硅酸钙和羟基磷灰石两组分复合比例的精确控制：由于原位复合是在化学反应过程中实现复合，因此硅酸钙和羟基磷灰石两组分复合比例的精确控制是一个关键问题。我们根据单一组分在相同反应条件下的产率来估算复合比例，通过实际分析复合粉体组成的结果并结合粉体制备工艺条件的反馈修正制备工艺，从而达到了精确控制复合粉体组成的目的。

(3) 原位复合制备过程中两组分颗粒尺寸大小的控制：材料的颗粒度是材料的烧结活性、生物活性和降解性的一个重要因素。我们采用原位复合工艺制备复合粉体材料，并通过反应条件（如反应体系的介质和浓度、滴加速率和醇/水比等）和粉体后处理工艺（如洗涤工艺、干燥工艺和煅烧工艺等）来控制颗粒形貌和颗粒尺寸大小，制备出具有不同颗粒大小和形貌的硅酸钙/羟基磷灰石复合粉体。

(4) 粉体团聚的控制：团聚控制是制备陶瓷粉体材料的一个非常关键的问题，团聚会直接影响粉体的大小、烧结活性和烧结体的力学性能、生物活性和降解性的均匀性等。我们采用原位复合工艺制备复合粉体材料，并通过控制反应体系的浓度、醇/水比、添加分散剂、洗涤工艺、干燥和煅烧条件等方法来解决这一问题，从而制备出分散性良好的硅酸钙/羟基磷灰石复合粉体。

课题六：碳化物/硼化物陶瓷烧结制备的微结构基础：

2010 年度本项目主要在 Si-B-C-N 陶瓷研究方面取得如下研究进展：通过前驱体方法制备 Si 基陶瓷材料，不仅可以降低制备温度，还可避免烧结助剂对材料稳定性的影响，更可以从单体尺度开始对陶瓷材料组分进行裁减，从而衍生出更多用途的陶瓷体系。在各种通过前驱体法制备的陶瓷（precursor-derived ceramics, PDC）材料中，Si-B-C-N 以其优越的高温稳定性能（ $> 2000^{\circ}\text{C}$ ）成为近年来 PDCs 研究的主要焦点，并逐渐步入实际应用领域。根据所采用前驱体、热解过程和退火工艺的不同，PDC 材料也表现出截然不同的结构和性能。由于 PDC 制备工艺的特点，非晶向晶相的转变过程往往成为决定材料最终性能的主要因素。迄今为止， Si_3N_4 与 C 的分解反应（ $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$ ，在 1484°C 和 1013 mbar N_2 气氛下），被认为是 Si-B-C-N 是否具有高温稳定性的关键。然而，对于 Si-B-C-N 材料中析晶以及微结构的研究多采用 NMR 和 X 射线等实验方法，且主要以聚合过程（ $< 1000^{\circ}\text{C}$ ）和晶化过程（ $> 1400^{\circ}\text{C}$ ）为主。由于这两种方法均只能给出统计性的平均结果，无法直观、直接地反映出微结构变化过程的详细情形，尤其是由非晶向晶化转变的起始过程（ $1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$ ）。我们采用了透射电镜的多种先进分析手段，对 Si-B-C-N 材料从 $1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$ 的晶化过程进行了系统性观测。通过比较不同热解温度下样品的结晶情况，解析材料的晶化机制与演变过程，从而为 Si-B-C-N 材料的制备和性能优化提供重要线索。

首先对前驱体制备 Si-B-C-N 陶瓷(T2-1)材料纳米尺度的微结构及其晶化过程进行了研究， SiC 和 Si_3N_4 均能在 1400°C 热解的 T2-1 中发生晶化。然而，当采用 1000°C 热解

制备 T2-1 时, 样品则保持均匀非晶状态, 即便在进一步 1400℃ 退火后仅析出 SiC 晶体, 有效的抑制了高温非稳定相 Si₃N₄ 的出现。此外对 1000℃ 热解样品的微结构观察发现, 基体在保持非晶的同时出现了纳米尺度的成分分相。这种低温热解的方法为具有较低结晶温度的 SiC 提供了更为优先的析出条件, 从而抑制了 Si₃N₄ 的晶化, 并有效地提高了材料的高温稳定性。

课题七: 计算材料科学与能量转换材料的微观设计:

2010 年度本项目主要在具有声子玻璃电子晶体特征的特殊结构热电化合物的电热输运性质及其构建规律方面取得如下研究进展: 主要是寻找具有电子晶体声子玻璃特征的三维笼状或层间弱耦合的二维层状等特殊结构热电化合物。研究内容包括如下:

(1) 结合第一原理方法计算热电化合物的 Seebeck 系数与电导率, 理论预测材料的电输运特性; 探索基于第一原理计算的热输运性能的理论计算方法;

(2) 三维笼状 Clathrate 与 CoSb₃ 等化合物的电、热输运机制的微观解释; 二维层状多元 RE-TM-M 化合物的电、热输运性质; 稀土等掺杂与化合物电、热输运性质及热力学稳定性间关系的理论模拟与实验验证

2、开放课题执行情况:

根据 2010 年度实验室学术委员会的建议, 本实验室 2010 年度共批准、资助 12 项开放课题, 总资助经费为 120 万元, 详细信息如下:

2009 年度高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题资助信息表

项目编号	项目名称	负责人	依托单位
SKL201001SIC	非晶晶化法制备稀土铝酸盐基透明陶瓷	李江涛	中科院理化技术研究所
SKL201002SIC	摇铃状核/壳结构磁回收光催化材料的制备与性能研究	张青红	东华大学
SKL201003SIC	ZrC-W 超高温复合材料中晶内纳米相的析出行为及机理	王玉金	哈尔滨工业大学
SKL201004SIC	抗癌药物和 DNA 共同靶向输送系统的设计和性能研究	朱钰方	南京工业大学
SKL201005SIC	碳纳米管复合高频低介电常数陶瓷的研究	黄 庆	中科院宁波材料研究所
SKL201006SIC	核壳型纳米棒构建生物传感器的研究	黄昊文	湖南科技大学
SKL201007SIC	石墨烯复合材料制备及其性能研究	王连军	东华大学

SKL201008SIC	透明导电氧化物薄膜材料微结构研究	黄 荣	华东师范大学
SKL201009SIC	多晶硅酸镭闪烁陶瓷的微结构设计 与光学性能	施 鹰	上海大学
SKL201010SIC	高通量蛋白质芯片的制备及其功能 化碳纳米管增强拉曼技术的检测	单 妍	青岛科技大学
SKL201011SIC	ZrB ₂ -SiC 系陶瓷在 1500 度以上超 高温氧化极端环境下的强度和韧性 评价	万德田	中国建筑材料科学研究 总院
SKL201012SIC	氧化物纳米阵列增强大功率 GaInN 基 LED 出光效率的研究	赵俊亮	天津大学

以下简要介绍 2009-2010 年间利用开放基金完成的 3 项优秀成果：

(1) 氧化锌基结型发光器件电注入发光机理研究：（完成者：边继明、李效民）

近年来，对短波长光电器件的需求与日俱增，宽禁带半导体材料的研究开发受到世界各国的广泛重视。90 年代初，GaN 基蓝光 LED 问世，极大地激发了新型短波长光电器件的研究热情。作为一种新型宽禁带半导体材料，ZnO（禁带宽度：3.4eV）具有与 GaN 相同的晶体结构及相似的光电性能，但在室温激子发射、生长温度及环境友好性等 方面，明显优于 GaN 材料，在短波长光电器件（如：UV LED、抗辐射太空紫外光电探测器、UV LD）方面具有诱人的应用前景。目前 ZnO 已成为人们关注的短波长光电功能材料的新焦点。基于 ZnO 材料在三个关键方面的突出特征—优异的材料质量、高效的掺杂特性和更好的合金材料可供应，有朝一日可能超过 GaN 基 LED，ZnO 将成为成为继 GaN 之后另一种实现产业化的化合物半导体材料。目前 ZnO 材料研究主要存在两方面问题：一、制备出 ZnO 同质 p-n 结，并观测到比较好的整流特性，但是却没观测到电致发光现象；二、虽然观测到电致发光，但是发光多以深能级发光为主，得不到主要来自于 ZnO 带边激子的电注入发光。而且这种电注入发光效率是十分低的，这对应用 ZnO 的激子特性是非常不利的。要制备出实用的光电器件还有待于理论和制备工艺，特别是相应的材料生长技术的革新与突破。

本项目围绕 ZnO 材料目前面临的关键问题展开系统性研究。主要取得如下研究成果：

(a) ZnO 薄膜生长专用超声喷雾化学气相沉积系统的改进

借鉴本课题组在 MOCVD 法生长 ZnO 薄膜方面的技术特色和优势，本项目提出了改进的超声喷雾热分解法—超声喷雾化学气相沉积法（USCVD，Ultrasonic Spray

Chemical Vapor Deposition), 即利用超声喷雾产生的雾汽源取代 MOCVD 法中的金属有机化合物(MO)源通入 MOCVD 设备的薄膜生长室成膜。这样既保持超声喷雾源在溶液中进行掺杂, 易于达到分子水平的混和, 利于保证薄膜掺杂的均匀性的优势。又可以显著改善超声喷雾热分解工艺生长 ZnO 薄膜的生长过程控制精度和结晶质量。同时, 还避免了 MOCVD 法 MO 源成本较高、有毒且很容易预反应的问题。

最近, 我们对该 USCVD 系统做了进一步改进, 深入研究超声喷雾热解方法生长 ZnO 薄膜的化学和物理过程, 以及喷雾热解工艺下薄膜的 p 型掺杂机理和载流子传输机制, 从而提出解决超声喷雾热解法生长 p 型 ZnO 薄膜的稳定性和可控性的根本方法。初步研究表明, 该方法对于改善超声喷雾热分解工艺生长 ZnO 薄膜的生长过程控制精度和结晶质量效果显著。特别是最近制备出了质量较好的 ZnO 同质 p-n 结, 并在室温下观察到了电注入发光现象。

(b) ZnO 的 p 型掺杂机理研究

实现 ZnO 基光电器件的关键是制备出优质的 ZnO 基 p-n 结结构, 首先是要得到稳定的 p 型 ZnO 材料。但是由于 ZnO 的 p 型掺杂非常困难, 限制了氧化锌基光电器件的开发应用。理论分析表明 N 是 ZnO 最理想的受主掺杂元素, 但是由于 N 在 ZnO 中的固容度很低, 并且很容易在退火过程中分解, 导致高质量器件级的 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜仍是 ZnO 材料研究中的一个难点。为了解决这个难题, 我们提出了 N₂O 等离子体中退火工艺, 经过摸索获得了性能优异的 p 型 ZnO 薄膜, 并且通过 X 射线光电子能谱(XPS)和同步辐射 X 射线吸收近边精细结构(XANES)等手段研究了 N 掺杂 p 型 ZnO 薄膜的掺杂机理, 给出了相应的理论模型。

(c) ZnO 同质和异质 p-n 结电注入发光管原型器件的初步研究

现在有许多报道宣称, p 型 ZnO 被通过各种方法掺杂制备出来, 但是由于 p 型 ZnO 电学参数测定的不可靠性和不确定性, 是否真正的实现了 p 型掺杂, 还应当将其制备成 ZnO p-n 结器件, 检查其电注入发光来进一步验证。我们在制备高质量 ZnO 薄膜和实现了 ZnO 薄膜 p 型掺杂的基础上, 进而制备出了 ZnO 的异质、同质 p-n 结, 并在室温下实现了电注入发光, 并对其现象与机理进行了研究。目前制备成的 ZnO p-n 结器件很难获得高效的 ZnO 带边电注入发光, 而通常得到缺陷相关的可见光发射。因此, ZnO 结型发光器件的电注入发光研究成为目前 ZnO 光电器件中一个非常重要的研究课题。

(d) 水热法生长 ZnO 纳米棒初步探索

由于 ZnO 单晶薄膜很难获得, 多晶薄膜由于晶界和缺陷的存在, 大大增加了非辐

射复合几率,加之 ZnO 薄膜高效稳定的 p-型掺杂问题尚未得到实质性解决,限制了 ZnO 基光电器件的开发应用。本项目还对低成本低温水热法生长 ZnO 纳米线/棒的进行了初步探索,提出利用纳米材料晶体完整无晶界等独特优点,充分发挥 ZnO 纳米结构引起的量子限域效应和量子尺寸效应特性,生长 ZnO 基纳米结构 p-n 结并制备其电注入纳米发光器件阵列。创新性地提出以 GaAs(或 InP)衬底或其他衬底溅射 GaAs(或 InP)掺杂夹层为 As(或 p)源通过热处理实现 p 型掺杂,利用旋涂高分子有机物实现纳米线/棒侧面钝化及线间良好的绝缘填充,研制 ZnO 纳米发光器件阵列原型器件,为 ZnO 基电泵浦紫外光电器件的研制开辟一条新途径。经过最近一段时间的探索,我们主要研究了水热法生长 ZnO 纳米棒工艺参数对其结构和性能的影响规律和机制。目前已实现 ZnO 纳米棒阵列的可控生长。

(2) Cu-Si-Zn 三元系的实验研究和热力学描述: (完成者: 杜勇、张文清)

Cu-Si-Zn 体系在特殊黄铜商业合金中有着非常广泛的应用,也是双方在相图计算领域内合作的一个重要的体系。文献中报到的 Cu-Si-Zn 相图的实验和计算研究均不多,而且仅有的实验相图之间并不自相一致,这就需要通过精确设计的关键实验来澄清文献中的争议并测定正确的相图。同时由于该体系也是我们正在进行的大型多组元 Al 合金数据库体系中的一部分,其中涉及到的一个具有挑战性的科学问题就是,众多体系中均存在的 γ 相,要使用一个统一的模型来描述,而不是文献中出现的各自不同的模型。我们首次采用了具有明确物理意义的模型成功地描述了 Cu-Si-Zn 体系的 γ 相,并且可以扩展到整个多组元数据库中。本工作的结果具体表现在使用新的模型重新优化了 Cu-Zn 二元系,使用关键实验方法首次完整地确定了 Cu-Si-Zn 体系 600°C 等温截面,以及使用计算相图方法得到了一套可以描述 Cu-Si-Zn 体系在整个温度和成分范围内的参数。

通过 15 个关键合金,使用金相, X 射线衍射, 扫面电镜等方法详细的研究了 Cu-Si-Zn 三元系 600°C 等温截面。通过本次实验研究,没有发现三元化合物,确定了 $\kappa + \gamma_1 + \epsilon_1$, $\kappa + \gamma + \epsilon_1$, $\kappa + \gamma + \beta$, $\gamma + \eta + (\text{Si})$, 和 $\gamma + \delta + (\text{Si})$ 5 个三相区的存在,其中 $\gamma + \delta + (\text{Si})$ 三相区是本工作首次发现的,并且随着 $\kappa + \gamma + \beta$ 三相区的确定,也澄清了文献中的争议,完整的确定了该体系的 600°C 等温截面。

为了使该体系的模型参数能够和我们正在建立的多组元 Al 基热力学数据库兼容,我们首次使用基于晶体结构信息的,具有物理意义的亚点阵模型 $\text{Zn}_4(\text{Cu,Zn})_1(\text{Cu,Zn})_8$ 来

描述 Cu-Zn 体系中的 γ 相。在本次实验结果和新的 Cu-Zn 二元系参数的基础上, 综合文献报到的数据, 我们使用计算相图方法研究了 Cu-Si-Zn 三元系相图。然后我们使用 $(\text{Si,Zn})_4(\text{Cu,Zn})_1(\text{Cu,Zn})_8$ 模型描述 Cu-Si-Zn 三元系中的 γ 相, 并得到了一套描述该体系的热力学参数。通过本工作得到的热力学参数, 可以很好的重复该体系在 482-847°C 范围内的实验数据。

(3) 硫系玻璃的微结构和非线性光学性质探索: (完成者: 陶海征、黄为民)

作为一类重要的光功能材料, 硫系玻璃在红外夜视、信息存储和光通讯等领域均具有广阔应用前景。与氧化物玻璃相比, 硫系玻璃具有高得多的非线性光学系数, 因而近年来在光开关、拉曼信号放大和超连续光信号发生等领域引起了人们的关注。针对以往硫系玻璃非线性光学性质的研究主要集中在某一特定组成玻璃或薄膜非线性光学性质的研究, 本项目以硫系玻璃为研究对象, 通过拉曼等工具详细表征系列硫系玻璃微结构和非线性光学性质的基础上, 探索硫系玻璃微结构和非线性光学性质间关联, 从而为寻找优良非线性光学材料提供理论指导。

1) As-S-Se玻璃系统: 针对As-S-Se玻璃体系中可能存在的四种角锥型基本结构单元, 通过群论分析了其基本拉曼振动模式, 并运用第一性原理进行了自洽场拉曼频移模拟, 发现理论计算结果和实验数据具有很好的对应性。通过拉曼振动耦合理论, 合理解释了Se、S替换引起的主振动模式的频率移动现象。基于此和拉曼谱峰演变规律, 解释了随组成变化 $\text{As}_{18}\text{S}_x\text{Se}_{82-x}$ 玻璃的微结构演变。

2) $\text{Ge}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 玻璃系统: 拉曼谱分析表明, 该体系的基本结构单元在S或Se替换后仍然是四面体基本结构单元, 基本结构单元的类型并没有发生变化, 只是结构单元的组成发生了从 GeS_4 或 GeSe_4 到 $\text{GeS}_n\text{Se}_{4-n}$ ($n=1,2,3,4$) 的变化。因而可以合理的解释该玻璃系统随组成变化光学参数折射率等随组成变化而具有线性演变的微结构起源。

3) Ge-S 玻璃系统: 首先利用拉曼光谱技术探索了 GeS_x 玻璃中微结构单元数量随 x 变化而演变的规律, 即 a) 对化学计量缺硫玻璃, 微结构中存在类乙烷结构单元 ($[\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3]$); b) 对化学计量富硫玻璃, 微结构中存在多硫键和硫 8 环 ($[\text{S}_8]$)。在此基础上, 成功解释了 GeS_x 玻璃中正电子湮灭数据的演变规律: A) 对化学计量缺硫玻璃, 微结构中存在 $[\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3]$ 单元, 根据文献(PHYSICAL REVIEW B, 2001, 64, 113206; PHYSICAL REVIEW B, 1996, 54(6): 3895), Ge-Ge 键 (~ 0.24 nm)的键长大于 Ge-S 键的键长 (~ 0.22 nm), 玻璃材料中键长随会有少许变化, 但可以合理推测, 玻璃中 Ge-Ge

键键长大于 Ge-S 键键长。因此，含类乙烷结构单元多的玻璃应该有更大的平均孔体积。这就成功解释了化学计量缺硫玻璃随 x 增加 (GeS_x) τ_2 和平均寿命 τ_m 减小的原因。B) 对化学计量富硫玻璃，微结构中除了四面体 $[\text{GeS}_4]$ 外，存在多硫键和硫 8 环 ($[\text{S}_8]$)，就像一升水和一升酒精混合后总体积会减小的原理一样，玻璃中的纳米孔会随着结构中另一分子类 ($[\text{S}_8]$) 的引入而减小。这就成功解释了化学计量富硫玻璃随着 x (GeS_x) 的增加而减小的现象。

基于新试验事实，进一步完善了超快三阶非线性光学性质产生光致变化物理现象的物理模型。最初，我们基于前人提出的价互换对 (IVAP) 模型 (Phy. Rev. Lett. 37 (1976)1504)，结合超快三阶非线性光学现象这一物理过程，初步解释了硫系玻璃中超快三阶非线性光学性质光致变化这一物理过程 (Optical Materials 28 (2006) 1020–1024)。该模型认为，硫系玻璃的超快三阶非线性光学系数可由下式表示：

$$\chi^{(3)}_{\text{sum}} = \chi^{(3)}_{\text{o}} + \chi^{(3)}_{\text{extra}}$$

$\chi^{(3)}_{\text{o}}$ 表示激光辐照刚开始时样品的超快三阶非线性光学系数。

$\chi^{(3)}_{\text{extra}}$ 表示由于激光辐照引起的超快三阶非线性光学系数的增加量，并且该量存在一个最大值（即饱和值）。

由于硫系玻璃中存在大量可以看成电偶极子的 IVAP，偏振激光辐照后，这些 IVAP 会沿着激光的电场方向进行（电偶极子沿电场方向排布可有效提高材料的非线性光学系数），从而出现激光辐照硫系玻璃超快三阶非线性光学现象出现增加的现象，并在一定时间后达到饱和。

本项目收集了以下试验事实：

(1) 正电子湮灭谱证据：激光辐照后，样品的 τ_2 寿命和 τ_m 寿命明显增加，而 I_2 却基本上保持不变。这说明，纳米孔的数量基本没有变化，而孔的体积则有一定增加，因而玻璃的网络微结构的紧密性下降，原子间平均结合力下降。

(2) 拉曼谱证据：激光辐照前后，样品的拉曼谱几乎没有发生任何变化。这说明玻璃微结构单元类型和数量基本上没有发生变化。

(3) 用非偏振光辐照样品，结果发现样品的超快三阶非线性光学系数也有一定增加。这个现象我们以前的物理模型无法解释。

基于新的实验事实，我们提出了改进的物理模型。新模型认为， $\chi^{(3)}_{\text{sum}} = \chi^{(3)}_{\text{o}} + \chi^{(3)}_{\text{extra}}$ 但 $\chi^{(3)}_{\text{extra}}$ 并不仅来自电偶极子沿激光场的定向排布，而且部分来自于价带顶硫的沿电场

方向排布孤对电子的贡献。由于玻璃的超快三阶非线性光学性质主要源于离域电子的超快扭曲，而沿激光电场方向排布的价带顶的硫的孤对电子易于在光的激发下成为离域电子，由于使用的激光波长能量远小于带隙，因而只有满足下列条件（1、沿激光电场方向排布；2、居于纳米孔的最近邻，能量较高，易于被激发）的硫原子的孤对电子才可能成为离域电子，并对玻璃的超快三阶非线性光学系数增加产生贡献。因此，即使辐照激光不是偏振光，硫系玻璃的超快三阶非线性光学系数也有一定增加。

二、研究工作和水平：

1、实验室承担研究课题情况及研究水平和影响

高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室坚持以国家重大需求为导向，积极组织队伍，申请并承担了包括“973”、“863”和自然科学基金重大、重点项目在内的国家级各类重要科研计划，这些科研计划的实施推动了我国在无机非金属材料领域中的快速发展，部分领域取得国际前沿水平成果，使本实验室成为我国在无机非金属材料领域承担国家级重大科研项目的重要基地。

2010 年，实验室承担的一批重大科研项目均取得了重要研究成果或进展，典型举例如下：

(1)、973 计划项目：热电器件的基础研究：2010 年度主要取得如下研究进展：

(A) 多原子填充方钴矿填充量变化的理论研究：多原子填充方钴矿化合物由于填充元素在其中提供不同频率的散射中心，能更有效地降低晶格热导率，从而有希望获得更优异的热电性能。但体系的多样性及复杂性使得对多填充方钴矿的性能优化变得十分困难。我们利用第一原理计算研究了各种填充元素组合之间的填充量变化，来解决这一体系组分构成问题。结果表明：碱金属和碱土金属之间可以任意比例填充，并随着一种填充原子填充量的增加，另一种原子填充量线性减少。而稀土金属和其它金属元素共填时，表现为填充量较大的填充原子占主导地位，另一种元素则倾向于离开晶格孔洞。计算结果与已有的实验结果基本上吻合。并且该理论方法可以推广到三填甚至多填充方钴矿的组分研究中。相关工作发表于 *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2384-2394 上。

(B) 具备电子晶体—声子玻璃特性的多元素填充 n 型方钴矿化合物：

此前我们提出了多原子填充系统热电性能优化的两个基本原则：采用不同价态填充原子的组合优化载流子浓度与电输运性能，同时采用局域振动频率不同的原子组合最大限度地降低热导。更重要的是，电性能的优化与热导率的降低互不影响。在双元素填充系统中实现了 $ZT_{max} \sim 1.5$ ，进一步的工作采用三元素组合，我们的实验表明可以 n 型方钴矿的热电性能提高至 $ZT_{max} \sim 1.7$ ，并且具备高的热稳定性，这将对这类材料的实际工业应用具有重要推动作用。此外，我们结合多填充方钴矿系统的电热输运规律的系统研究，包括 TEM 微结构表征，中子散射测量，电输运与热输运性能的测量与模拟等，尝试理解“电子晶体—声子玻璃”概念的基本内涵，为进一步的新型热电材料设计提供理

论基础。

(C) 过渡金属替换 I 型 Ge 基 clathrate 化合物

I 型 BaGaGe 基笼合物(clathrate)由于很低的晶格热导率而受到广泛关注。而用过渡金属替换晶格骨架上的 Ge, 理论结果表明带边电子态密度可以得到明显提高, 有助于提升电输运性能。目前对于过渡金属替换后 I 型 clathrate 的组分、构型等并不明确, 对于热电性能的变化也没有系统性的报道。我们结合理论设计与实验, 证明在 Ge 基的 I 型 clathrate 中晶格骨架原子组分满足电荷平衡的 Zintl-Klemm 规则, 该结果对于过渡金属替换下组分的设计具有指导意义; 此外还发现晶格骨架上的合适量的过渡金属元素提升带边的能态密度并调节载流子的散射机制, 从而提高 Seebeck 系数; 同时采用多种元素替换可以调节体系的带宽, 得到适用于不同使用温度的 I 型 clathrate 材料。该系统中我们实现了 $ZT_{max} \sim 1.2@1000K$, 为多晶 I 型 clathrate 中报道的最高值。该工作已在 *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 755-763 上发表。多元素替换带来的带隙调控与热电性能优化为 I 型 clathrate 化合物的进一步研究指明了方向。同时我们合成了 Au 替换的 $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$ 单晶, 对其磁学及热电性能进行了测量。

(D) ZrNiSn 基 half-Heusler 化合物中反位提高热电性能的研究

以 ZrNiSn 为主的 half-Heusler 基化合物为一种传统的热电材料。在 ZrNiSn 的体系中, 一般认为 Zr-Sn 的反位会带来电性能的降低, 实验中应予以避免。但在我们的计算显示, 虽然 Zr-Sn 反位会降低体系的带隙, 但同时可以提高载流子浓度, 并且使带隙两边的电子态密度增加, 有利于性能的提升。根据这一思想, 我们在实验上比较了不同退火时间下的 ZrNiSn 体系。未退火的 ZrNiSn 功率因子可以达到 40 W/cmK^2 , 接近电性能良好的 n 型方钴矿; 并且反位还会引入点缺陷, 可以降低晶格热导。我们的未退火、未做任何性能优化的 ZrNiSn 最大热电优值已经达到 0.6, 远高于基体的 0.1, 接近通过等电子合金及掺杂优化后最大值。该研究为 half-Heusler 体系的性能优化提供了新的思路。相关工作发表于 *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 152105 上。

(E) 过渡金属化合物 CrN 力学特性及机制

利用第一性原理研究了 CrN 的刚度变化及其内在机制。发现从立方顺磁到正交反铁磁的磁结构相变时, CrN 的不可压缩性极大降低而剪切刚度极大增大。通过建立一相互作用模型, 清楚阐述了这反常的力学行为源自于自旋有序和晶体结构的相互作用。相关工作发表于 *Solid State Commun.* 150 (2010) 2045 上。

(2)、国家自然科学基金（重点项目）：新型介孔主客体复合材料及其非均相催化性能调控：2010 年度，本项目主要取得如下进展：

1) 极少量贵金属/氧化物担载的介孔主客体复合材料与催化性能研究，包括：(a) 贵金属担载的介孔主客体复合材料；(b) 原位反应合成 LDH 层状化合物的介孔主客体复合材料；(c) 通用的共浸渍法合成高分散氧化物担载介孔主客体复合材料。

2) 硬模板复制法制备晶化骨架介孔材料研究，包括：(a) 石墨化介孔碳的制备并以其为催化剂载体的 Pt/C 催化剂的阳极催化性能；(b) 高比表面积介孔 WO_3 的制备和电化学催化性能的研究；(c) 晶化骨架介孔复合材料的一步硬模板制备与协同催化效应。

3) 具有磁性能的可磁分离的催化材料合成与性能研究，包括：(a) 磁性骨架介孔材料合成与性能；(b) 磁性内核/层状外科结构的磁性催化材料。

4) 具有晶化骨架的介孔沸石的软模板方法制备：(a) 以 TEA 为模板的后蒸汽处理法制备介孔沸石；(b) F127 为模板剂的蒸汽后处理制备介孔沸石；(c) 以 CTAB 作为模板剂结合水热合成介孔沸石。

(3)、国家自然科学基金委优秀类国家重点实验室专项：复合氧化物纳米结构的合成与生物学效应：2010 年度主要取得如下研究进展：

1) 高性能荧光/磁共振双模式纳米探针的制备以及性能研究。高效多模式纳米探针有望通过不同模式间的优势互补而提高癌症早期诊断效率。我们选用的上转换荧光颗粒 (UCNP) 区别与传统使用的半导体量子点和有机荧光素。UCNP 不仅具有优异的荧光性能，由于其激发源为近红外激光，使其在深层癌变组织探测领域具有诱人的应用前景。本部分的研究将在上一年度制备单模式探针的基础之上，通过巧妙的“颈部融合”技术实现磁共振成像模式和上转换荧光显像模式的高效联合。详细结果叙述如下：

(a) “颈部融合”设计思想的提出：传统实现 SPION 和荧光颗粒复合的方法多存在难以克服的荧光淬灭问题，其关键难点在于无法有效在 SPION 和荧光体之间设置避免荧光淬灭的过渡层。为了实现双模式的复合，并有效地避免 UCNP 的淬灭，我们利用二氧化硅表面自缩聚，预先在 SPION 和 UCNP 表面均匀包裹一层厚度可控的 SiO_2 层，获得 $\text{SPION}@\text{SiO}_2$ 和 $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ 核壳结构，然后通过原位的 SiO_2 表面自缩聚获得 $\{\text{SPION}@\text{SiO}_2\}_m\text{-Si-O-Si-}\{\text{UCNP}@\text{SiO}_2\}_n (m, n > 0)$ 。此处 SiO_2 层具有三重功能：1. 赋予两种疏水功能纳米颗粒以良好的生物相容性；2. 成为联合磁共振成像模式和上转换荧光成像模式的桥梁，并最为期待中的“过渡层”分隔两种功能颗粒，避免颗粒间相互作用引

发磁性能的损失和荧光淬灭问题；3. SiO_2 层表面丰富的官能团将为后续的功能修饰提供巨大的潜力。

(b) 荧光/磁共振双模式探针 (SMUFO) 的制备：首先，将预先制备的一定比例的超顺磁性纳米颗粒 SPION 和上转换荧光纳米晶 UCNP 环己烷溶液均匀混合；然后采用成熟的反微乳液法，在 SPION 和 UCNP 表面均匀包裹一层厚度可控的 SiO_2 层；随着 TEOS 硅源的消耗，反微乳液体系开始发生“颈部融合”，从而获得我们设想中的荧光/磁共振双模式探针，简称 SMUFO。我们采用多种表征手段证实了 SMUFO 的形成。TEM 图直观显示了 SPION 和 UCNP 被同时包裹入 SiO_2 保护层中，且相互之间由一层 10nm 左右的 SiO_2 层分隔开。高分辨相同时显示了 SPION 和 UCNP (111)面的晶格条纹。电子衍射结果显示 SMUFO 具有 SPION 和 UCNP 两套多晶衍射环。XRD 图谱显示 SMUFO 具有无定形的 SiO_2 相，结晶良好的 SPION 和 UCNP 相。能谱分析证实 SMUFO 中含有 Si, Yb, Na, F, Fe, O 等元素。值得提出的是，制备 SMUFO 所采用的化学试剂均为廉价的商用试剂，且一次制备的产量可达克级。尽管目前为止，“颈部融合”工艺仍无法获得具有良好均一性，即实现 $\{\text{SPION}@\text{SiO}_2\}_m\text{-Si-O-Si-}\{\text{UCNP}@\text{SiO}_2\}_n$ ($m, n > 0$) 中 $m=n$ ，但是通过实验工艺的控制，我们可以将 SMUFO 的粒径均值很好的控制在 110nm 左右，该尺度将十分有利与 SMUFO 后续的活体生物实验。

(c) 荧光/磁共振双模式探针性能表征：由于 SMUFO 联合了超顺磁性颗粒以及上转换荧光颗粒，我们对其分别开展了双功能的表征。室温磁滞回线显示 SMUFO 具有良好的超顺磁性能，且 $M_s=89.8\text{emu/g Fe}$ ，和纯的 SPION ($M_s=92.5\text{emu/g Fe}$) 十分接近。在 980nm 激光激发下，SMUFO 显示了 Er 离子的三个特征峰，证实了其上转换荧光功能模式的存在。

(d) 荧光/磁共振双模式探针的 MRI 成像协同增强效应：由于所制备的 SMUFO 结构中含有数个 $\text{SPION}@\text{SiO}_2$ 核壳结构，由于“协同增效”效应的存在，其 MRI 造影性能较单模式的 $\text{SPION}@\text{SiO}_2$ 有所提高。实验结果测试表明，SMUFO 的 T_2 弛豫率 r_2 为 $211.76\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，较 $\text{SPION}@\text{SiO}_2$ 有 1.3 倍的提高。

(e) 荧光/磁共振双模式探针良好的抗荧光淬灭性能：为了验证 SiO_2 “过渡层”不仅可以保持 SMUFO 的超顺磁性，而且具有预先中的抗荧光淬灭性能，我们设计了三种不同的结构，分别是单核搭载的 SMUFO (简称 SL-SMUFO)，多核搭载 SMUFO (简称 ML-SMUFO) 以及 $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ 。我们测试了三种结构在相同的荧光颗粒含量 (Y 含量

均为 250 $\mu\text{g/mL}$) 和相似的 SiO_2 厚度 (约 5nm) 在相同强度 (438mW) 的 980nm 近红外激光激发下的发光强度。实验证实, SL-SMUFO 与 UCNP@SiO_2 的强度十分接近, 且两者的 Er 离子发光强度均明显高于 ML-SMUFO, 前者是后者的 5 倍。实验证实了: 1. SPION 和 UCNP 颗粒间的相互作用是导致荧光淬灭的一个重要因素; 2. SMUFO 具有良好的抗荧光淬灭性能。此外, SMUFO 双模式还具有良好的稳定性。实验结果证实, 相隔一个月后 SMUFO 的荧光强度仅有微弱的下降; 而其 MRI 造影性能 r_2 值在四个月之后也仅有微小的变化。

(f) 荧光/磁共振双模式探针的乳腺癌双模式成像研究预备实验: 在细胞双模式成像之前我们开展了两个预备实验。第一, 水溶液中的双模式成像。实验结果证实 SMUFO 在 3.0T 的临床 MRI 测试仪上具有良好的造影性能, 随着 SMUFO 中 Fe 含量的增加, 图像的信号越弱, 图像越黑。最佳的造影使用 Fe 含量范围为 10~20 $\mu\text{g/mL}$, Fe 含量超过 40 $\mu\text{g/mL}$ 时信号将无法检测到。同时, 980nm 激发下, 含有不同浓度荧光颗粒的 SMUFO 显示了逐渐增强的黄绿色荧光。第二, 细胞生物相容性研究。我们选用人乳腺癌细胞 MCF-7 细胞系为研究对象, 通过 MTT 测试证实 SMUFO 在浓度小于 800 $\mu\text{g/mL}$ 时, 6h 之内 SMUFO 不会对 MCF-7 有明显的抑制作用, 证实一定范围内 SMUFO 具有良好的细胞相容性。

(g) 荧光/磁共振双模式探针的乳腺癌双模式成像研究: 为了证实 SMUFO 具有双模式显像癌细胞的功能。我们将一定浓度 (50~800 $\mu\text{g/mL}$) 的 SMUFO 与 MCF-7 细胞共培养 2h, 然后分别作磁共振成像和共聚焦成像研究。MRI 实验证实了 SMUFO 可以显示乳腺癌细胞, 与对比实验相比, 在离心管底部明显出现了显示细胞存在的“暗区”, 且该区域随着 SMUFO 浓度的增加而增大。采用配置有 980nm 激光的共聚焦成像仪, 我们测试了 SMUFO 的荧光成像功能。共聚焦成像结果显示 SMUFO 被乳腺癌细胞 MCF-7 吞噬, 进入细胞质, 且荧光强度随着 SMUFO 浓度有明显的递增效应。由于 SMUFO 中的 Er 离子发光为绿光和红光的混合光, 通过共聚焦的分光操作, 可以方便获得绿光, 红光通道的成像结果, 再次证实 SMUFO 良好的上转换荧光成像性能。同时, 活体双模式成像实验验证了 SMUFO 在肿瘤成像领域的潜力。

本部分研究结果发表于 *Chemistry - A Europe Journal* 2010, 16, 11254-11260.

(SCI-IF=5.382)

2) 新型无机多功能介孔基纳米载药体系的设计、合成与性能研究: 近几十年来, 药物

释放系统的研究得到广泛的关注,取得了十分显著的进展。许多有机质材料作为药物释放系统的载体材料被大量研究,例如高分子包囊体系、水凝胶药物释放体系、有机胶束释放体系、脂质体释放体系、生物降解高分子材料等。然而,由于有机质材料的固有特点,在研究过程中发现这些有机载体系统在生物体内环境中都不可避免的出现了热稳定性差、化学稳定性差、容易被免疫细胞吞噬而发生崩解释放等问题。介孔材料由于具有大的比表面积、大的孔容、规整有序的孔道结构、孔道表面易于改性等优点,是药物传输的很好的载体之一。特别是近年关于介孔材料的细胞毒性研究为介孔材料的生物应用打下良好的基础。目前以介孔材料为载体进行药物传输、基因治疗等研究已经取得很大的进展。但是这些研究离真正意义上的多功能化、可实用化还有很大的距离。因此对介孔基多功能药物载体的设计不仅具有学术上的研究价值,也具有广阔的市场应用前景。本部分拟基于生物相容性介孔材料为药物载体,开展多功能无机介孔载体设计、合成,并在高效装载药物的基础上,进行相关细胞生物学效应研究。

(a) 介孔空心纳米材料的可控制备与细胞生物学效应研究: 针对如何提高药物传输系统的药物包覆能力,并从分子层面考察介孔材料的形成机理,在此基础上提出一种新型合成各种空心介孔纳米材料的方法。通过空心的形成可以预留更多的空间来储存药物分子。在工艺上首先通过构建一种以实心氧化硅为核、介孔氧化硅为壳的核/壳结构($\text{sSiO}_2@\text{mSiO}_2$),并利用核和壳上硅源在溶胶-凝胶过程中缩聚程度和致密化程度的差别(通过 FTIR 和 ^{29}Si MAS NMR 谱表征),在碱性条件下选择性去除内核,得到空心介孔纳米材料或者铃铛型介孔纳米材料。利用这种方法得到的介孔二氧化硅空心球具有高度的分散性、可控的大小(45nm-450nm)、可控的孔径(2.5nm-15nm);抗癌药物-阿霉素担载实验表明该空心纳米结构具有高的药物担载量(1200mg/g)和担载效率(97%);血液相容性测试表明介孔二氧化硅空心球对血红细胞的破坏具有浓度依赖性并显示出低的溶血特性,该结果证明了其静脉注射的可行性;细胞毒性测试表明得到的介孔二氧化硅空心球具有良好的生物相容性(低的细胞毒性 $\text{IC}_{50}>1600\mu\text{g/g}$ 和溶血性);担载抗癌药物的介孔二氧化硅空心球相对于自由的药物具有更高的细胞毒性;利用这种方法在合理的设计基础上,可以延伸至合成多种以无机功能纳米颗粒为核,介孔氧化硅为壳的铃铛型介孔纳米结构,如介孔 $\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2$ 、介孔 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{mSiO}_2$ 、介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 、介孔 $\text{Au}@\text{mSiO}_2$,这些新型的多功能纳米材料不仅在纳米生物技术领域具有广阔的应用前景,在催化领域和环境治理方面也有潜在的应用价值。本部分研究结果发表于 *ACS Nano*,

2010, 4, 529-539 (SCI-IF=7.493)

(b) 多功能介孔纳米胶囊的可控制备与细胞生物学效应研究: 针对如何在提高药物储存能力的基础上, 赋予无机介孔纳米药物载体临床分子影像的性能, 设计并制备了铃铛型介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ 作为药物载体。该纳米材料具有大的空腔用于储存药物、介孔壳层用于药物的缓释和磁性 Fe_3O_4 内核作为临床核磁共振成像的造影剂。通过选择性腐蚀的工艺, 得到了一种以磁性氧化铁为核、介孔氧化硅为壳, 并在核和壳中间具有巨大空腔的新型铃铛型纳米结构。该结构对广谱抗癌药物-盐酸阿霉素同时具有高的担载量 (20%) 和担载效率 (~100%)。体外细胞毒性测试、溶血测试和凝血测试证实该药物传输系统具有良好的生物相容性。担载抗癌药物后显示出较强的抗癌活性。磁性内核可以作为核磁共振成像 (MRI) 的造影剂, 并对体外和体内的造影性能进行了评价。研究结果表明该多功能纳米材料可以很好地被肿瘤细胞吞噬, 并对肿瘤部位进行成像。重要的是该合成方法可以扩展到制备各种以无机多功能纳米颗粒为核, 介孔氧化硅为壳的铃铛型纳米结构, 如 $\text{Au}@\text{mSiO}_2$, 这样可以利用 Au 颗粒的表面等离子体共振特性进行细胞暗场像标记。本部分研究结果发表于 *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 6001-6013 (SCI-IF=7.493)。

(c) 集荧光/磁共振双模式成像与药物靶向输送为一体的新型介孔纳米药物载体的制备与性能研究: 针对纳米药物载体在进行药物传输的同时, 能够进行病变部位的多模式成像 (如荧光成像和 MRI 成像), 制备了一种新型的集量子点荧光示踪、MRI 成像、磁靶向、高药物担载量的多功能药物载体, 并评价了细胞生物学效应。提出一种新的设计多功能纳米药物载体的模式, 即纳米药物载体应具备发现 (Finding)、治疗 (Fighting) 和跟踪 (Following) 的功能 (3F 功能)。通过采取一种层层自组装的工艺, 在包覆了磁性内核的介孔二氧化硅表面包覆上带有正电荷的聚电解质, 再利用正负电荷之间的静电作用吸附上带有负电荷的荧光量子点 (QDs), 如此反复, 可以控制包覆的层数和量子点的数量, 从而控制荧光强度。该多功能载体可以进行荧光成像和核磁共振成像, 并可以进行抗癌药物的包覆和传输。对合成出的多功能药物载体进行了一系列的细胞生物学效应的评价, 并对其作为药物载体进行抗癌药物的靶向传输和多模式成像进行了研究。重要的是, 该合成方法可以根据实际的需要设计并合成出各种多功能纳米药物载体, 只要符合多功能纳米颗粒的表面电荷可以控制即可。本部分研究结果发表于 *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 270-278 (SCI-IF=6.99)。

3) 介孔二氧化硅基纳米结构材料的生物学效应研究

介孔二氧化硅 (MSNs) 的血液相容性是研究其生物学效应的一个重要方面, 然而至今仍很少有相关报道。作为一种静脉注射用药物载体, MSNs 的增强渗透与滞留 (EPR) 效应和血液循环寿命是考察其血液相容性的两个至关重要的方面。影响血液循环寿命的因素主要包括: 血蛋白 (主要包括人血清白蛋白, 简称 HSA) 吸附和调理、巨噬细胞吞噬、溶血和凝血等。因此, 我们主要从这四个方面探究 MSNs 的血液相容性。PEG 表面修饰是一种改善纳米材料血液相容性的常用而有效的方法。PEG 表面修饰可以阻碍纳米材料对血蛋白的非特异性吸附、阻碍巨噬细胞对纳米材料的吞噬, 减弱肺脾肾等器官的“首过”效应, 达到使纳米材料“隐性”的效果, 从而增强 EPR 效应和血液循环寿命。PEG 表面修饰通常采用物理吸附法和共价嫁接法进行。与物理吸附法相比, 在纳米材料表面共价嫁接的 PEG 链具有稳定性更高和不易损失等特点, 使得纳米材料具有更长的血液循环寿命。因此, 我们合成了一系列具有不同分子量的 PEG 衍射物, 采用共价嫁接的方式对 MSNs 进行表面改性, 以期改善 MSNs 的血液相容性。

纳米材料在体内的分布对于研究其被动靶向行为、靶向作用器官毒性、以及医学应用具有重要意义。对于用于载药和探测的纳米粒子, 其在体内的分布是其实现靶向运输和成像的基础。如果利用纳米材料的器官被动靶向性, 则希望其容易被靶向器官所捕获; 但用于主动靶向的时候, 则希望其能够尽可能地避开其它器官的几何性捕获和细胞吞噬。如果需要纳米材料在体内长期释药, 则希望其保持生物稳定性, 不被降解和排泄; 如果纳米材料在体内具有一定毒性, 则希望其容易被生物降解或排泄。对于 MSNs 来说, 基于药物传输与缓释的用途, 人们总是期望其不易被几何性捕获和吞噬, 并在药物作用时间内具有一定的结构稳定性, 但最终仍能够被降解、排泄或无长期毒性。因此, 我们还研究了 MSNs 的颗粒尺寸和 PEG 改性对 MSNs 在小鼠体内 (心、肝、脾、肺、肾) 的分布与排泄 (尿) 情况的影响。

(a) 介孔二氧化硅纳米材料的生物降解性研究: 为了在体外模拟条件下更准确地研究 MSNs 的生物降解性能, 我们采用模拟体液作为降解介质、以小时作为最小时间分辨, 研究了 MSNs 的生物降解行为, 并考察了比表面积和浓度对降解过程的影响。详细研究结果叙述如下: (1) 我们揭示了 MSNs 在 SBF 中的三阶段降解行为。这种三阶段降解过程包含一个在数小时内的快速体降解阶段和受硅酸钙镁覆盖层阻碍的在数小时内的逆降解阶段和在数天内的缓慢降解阶段。而采用常规的 sol-gel 法制备的无介孔结构的无定形二氧化硅的降解曲线在 15 天内无明显突跳。(2) MSNs 的降解过程受其初始浓

度和比表面的严重影响。低的初始浓度和高的比表面积将促进 MSNs 的降解。在 0.1 mg mL^{-1} 的初始浓度下, MSNs 在 SBF 中浸渍 15 天后几乎可以完全降解。而采用常规的 sol-gel 法制备的无介孔结构的无定形二氧化硅具有相对缓慢的降解过程和低的降解率。

(3) 通过动力学模拟与计算对实验结果进行了解释。对 MSNs 降解过程及其动力学机理的揭示有利于深入理解其可降解行为、及对其降解速率的控制。本部分研究结果发表于 *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 131, 314-320 (SCI-IF=2.652)

(b) 介孔二氧化硅纳米材料的血液相容性研究: 采用具有不同分子量的 PEG (4k、6k、10k 和 20k) 以不同的嫁接量对 $150 \pm 20 \text{ nm}$ 的 MCM-41 型 MSNs 纳米颗粒进行 PEG 表面改性, 研究了 PEG 分子量和嫁接量对 PEGxk-MSNs 血液相容性的影响。优化了 PEG 分子量和嫁接量, 以期最大程度地阻碍血蛋白非特异性吸附和巨噬细胞吞噬, 从而改善 MSNs 的血液相容性。并在此优化的基础上, 进一步研究了 PEG 共价修饰对 MSNs 的溶血和凝血性能的影响。详细研究结果叙述如下: (1) PEGxk-MSNs 对 HSA 的非特异性吸附量随着 PEGxk 嫁接量的增加先迅速减小、然后缓慢增加。PEG20k-MSNs、PEG10k-MSNs、PEG6k-MSNs 和 PEG4k-MSNs 的最佳 PEG 嫁接量分别为 0.075 wt%、0.75 wt%、1.5 wt% 和 2.25 wt%。以最小化 HSA 非特异性吸附量为判据, 最优的 PEGxk 分子量为 10 k 和 20 k, 相应的最优 PEGxk 嫁接量分别为 0.75 wt% 和 0.075 wt%。(2) 在最小化 HSA 非特异性吸附量的条件下, THP-1 巨噬细胞对 PEGxk-MSNs 的吞噬作用被显著抑制, 且吞噬量随着 PEGxk 分子量的增加而先显著减少再增加。当 PEGxk 分子量为 10 k 时, THP-1 巨噬细胞对 PEG10k-MSNs 的吞噬量降至最低 (0.1%), 并远远小于其对 MSNs 的吞噬量 (8.6%)。(3) 表面 PEGxk 改性对 MSNs 的 HRBCs 溶血行为具有显著的抑制作用。在满足最小化 HSA 非特异性吸附量的最佳 PEG 嫁接量条件下, PEGxk-MSNs 对 HRBCs 的溶血率随着 PEGxk 分子量的增大而缓慢增大, 但 PEG10k-MSNs 对 HRBCs 的溶血率仍低于 1%。10 k 的 PEG 分子量和 0.75 wt% 的嫁接量可同时获得最低 HSA 非特异性吸附量、最低 THP-1 巨噬细胞对 PEGxk-MSNs 的吞噬量和较低 HRBCs 溶血率, 因而是最佳 PEG 改性条件。(4) PEG10k-MSNs 对血液凝血功能没有明显影响, 具有优良的凝血/抗凝血性能。总之, 表面 PEG 改性显著改善了 MSNs 的血液相容性, 分子量为 10k 和嫁接量为 0.75 wt% 的 PEG10k-MSNs 具有最佳的血液相容性。本部分研究结果发表于 *Biomaterials*, 2010, 31, 1085-1092 (SCI-IF=7.365)

(c) 介孔二氧化硅纳米材料的体内分布、滞留、降解和组织相容性研究: 为了在体外

模拟条件下更准确地研究 MSNs 的生物降解性能, 我们采用模拟体液作为降解介质、以小时作为最小时间分辨, 研究了 MSNs 的生物降解行为, 并考察了比表面积和浓度对降解过程的影响。详细研究结果叙述如下: (1) 不同粒径的 MSNs 和 PEG-MSNs 主要分布在肝和脾中, 其次分布在肺中, 很少分布在肾和心中。较小粒径的样品更不易被捕获, 具有更长的血液循环时间。PEG 改性能显著降低各器官的捕获率, 延长血液循环寿命。由于器官捕获与样品降解间的平衡关系, 较小粒径的 MSNs-80、PEG-MSNs-80、MSNs-120 和 PEG-MSNs-120 样品随着时间的延长在肝和脾中的分布量普遍都呈现先降低、再升高、最后又降低的变化趋势; 而具有较大粒径的 MSNs-200、PEG-MSNs-200、MSNs-360 和 PEG-MSNs-360 样品在肝和脾中的分布量始终持续降低; 与 MSNs-80、PEG-MSNs-80、MSNs-120 和 PEG-MSNs-120 相比, MSNs-200、PEG-MSNs-200、MSNs-360 和 PEG-MSNs-360 在尾静脉注射 1 个月 after 在肝和脾中的分布量仍更大。(2) MSNs 和 PEG-MSNs 的降解速率和降解量以及相应的降解产物尿液排泄量在短时间(30 min)内较低, 但随时间延长降低得更缓慢。PEG 改性后的样品具有更小的降解量和相应较少的降解产物尿液排泄量。(3) 通过尾静脉注射了所有样品的小鼠在 1 个月内全部存活, 所有的心、肝、脾、肺、肾组织样品切片都没有明显的病理学异常。本部分研究结果即将发表于 *Small* 2011, in press。(SCI-IF=6.171)

(d) 基于介孔二氧化硅纳米结构的抗肝纤维化/肝癌药物传输体系研究:

据不完全统计, 我国乙肝发病患者大约有 2000 万到 2500 万人, 此外急性丙肝发作危害性也很大, 酒精肝、脂肪肝、药物性肝炎的发病率也显著上升。由于种种慢性肝病均发生肝纤维化, 而纤维化又是肝硬化、肝癌等严重致死性疾病必经的病变过程, 所以抗肝纤维化成为慢性肝病治疗的重中之重。我国每年有近 1800 万人需抗肝纤维化治疗, 中西医结合治疗肝纤维化, 能大大延缓出现肝硬化的几率。临床与动物实验证实, 丹参能有效改善肝脏炎症, 减轻胞外基质增生与沉积, 有较好的抗肝纤维化作用。丹酚酸 B (salvianolic acid B, 简称 SAB) 是丹参的主要水溶性成分之一, 具有良好的抗氧化作用和抗肝纤维化作用。但 SAB 不稳定, 易降解, 易氧化, 降低了制剂的临床疗效, 已成为 SAB 产业化的瓶颈。其中一个解决途径是把 SAB 制成缓释药剂。我们首次提出使用一种有机荧光修饰的带正电的 SBA-15 型 MSNs 用于搭载 SAB, 制备一种 SAB@MSNs-RhB 缓释型药物传输体系, 研究了 SAB@MSNs-RhB 的药物缓释行为。近年来研究证实, 肝星形细胞 (HSC) 活化是肝纤维化发生的病理关键。在慢性肝病的发

病过程中，活性氧物种（ROS）会不断增加，这将刺激 HSC 的繁殖，进而促进肝纤维化。因此，我们主要探讨了 SAB@MSNs-RhB 药物传输体系在人肝星形细胞（LX-2 细胞）内的抗氧化性、以及对 LX-2 细胞繁殖活性的抑制作用。

详细研究结果叙述如下：（1）利用带正电的 MSNs-RhB 载体，担载了一种具有强抗氧化作用的负电性药物 SAB，成功构建了一种新型抗纤维化药物传输体系 SAB@MSNs-RhB。采用多次药物释放实验，对比研究了 SAB@MSNs-RhB 与 SAB@MSNs 的药物缓释性能。研究表明，SAB@MSNs-RhB 具有更加显著的药物缓释性能，并且在前期释放的药物被消耗后，在药物释放后期 SAB@MSNs-RhB 表现出更高药物释放速率和药物释放浓度。（2）与游离态药物 SAB 对比研究发现，药物传输体系 SAB@MSNs-RhB 对 LX-2 细胞内 ROS 水平的抑制作用更加明显，并随着 SAB@MSNs-RhB 浓度的增加而增强；SAB@MSNs-RhB 对 LX-2 细胞的增殖具有更显著的抑制作用，并随着药物浓度和孵育时间的增加而变大。SAB@MSNs-RhB 对 LX-2 细胞不产生毒性，是一种安全的药物传输体系。总之，药物传输体系 SAB@MSNs-RhB 提高了药物利用度、改善了药效、延长了作用时间，是一种潜在的抗肝纤维化药物体系。本部分研究结果发表于 *Biomaterials*, 2010, 31, 7785–7796. (SCI-IF=7.365)

（e）基于介孔二氧化硅纳米结构的抗乳腺癌药物传输体系研究

Emma Ito 及其合作者们发现纯的 CTAB 是一种潜在的具有癌靶向作用的抗头颈癌化合物。然而，现有的关于表面活性剂的细胞毒性和抗癌作用的报道主要是基于游离态的表面活性剂，而表面活性剂被负载在多孔纳米颗粒中作为一种纳米颗粒介导的抗癌药物传输体系的研究还未见报道。而介孔二氧化硅纳米材料（MSNs）无疑是一种优选的表面活性剂传输材料。众所周知，表面活性剂在合成 MSNs 的过程中起到结构导向剂（SDA）的作用，原位存在于 MSNs 的介孔通道中。因此，我们首次提出将合成的未除去表面活性剂的 MSNs（Surfactant@MSNs）作为一种新颖的抗癌药物传输体系（DDSs），并期望其具有表面活性剂药物缓释作用、纳米颗粒介导的药物传输作用、以及高的抗癌效率。这种原位药物传输体系相比于传统的后担载药物传输体系具有三大非常明显的优势：（1）无须除去表面活性剂，将原位存在于 MSNs 的介孔通道中的表面活性剂作为药物，节省成本。（2）具有尽可能高的药物（表面活性剂）担载量。（3）无须后续改性即具备药物缓释特性。

我们选用三种不同类型的表面活性剂（阳离子型的 CTAB、阴离子型的 SDBS 和非

离子型的 Triton X-100) 作为 SDA 和抗癌药物, 分别合成了三种 Surfactant@MSNs (CTAB@MSNs、SDBS@MSNs 和 Triton@MSNs), 研究了它们的药物(表面活性剂) 负载和释放特性以及体外抗癌效率。此外, 还采用常规的后负载药物的方法, 用除去表面活性剂的 MSNs 负载了 CPT-11, 并与 Surfactant@MSNs 对比研究了其药物(CPT-11) 负载和释放性能及其体外抗癌效率。详细研究结果叙述如下: (1) CTAB@MSNs、SDBS@MSNs 和 Triton@MSNs 具有分别高达 594 mg g^{-1} 、 438 mg g^{-1} 和 302 mg g^{-1} 的药物负载量; 而采用传统的后负载法制备的 CPT@MSNs 的药物负载量仅 32.7 mg g^{-1} 。三种 Surfactant@MSNs 都具有特别优良的药物缓释行为, 而 CPT@MSNs 的药物释放速度相对更快。(2) MSNs 介导的细胞内吞作用大大提高了 Surfactant@MSNs 对 MCF-7 细胞凋亡的诱导作用及对 MCF-7 细胞增殖活性的抑制作用。Surfactant@MSNs 对 MCF-7 细胞凋亡的诱导作用依赖于 Surfactant@MSNs 的浓度、孵育时间和表面活性剂类型。Surfactant@MSNs 对 MCF-7 细胞凋亡的诱导作用顺序: CTAB@MSNs > SDBS@MSNs > Triton@MSNs。即使在 $2\sim 15 \mu\text{g mL}^{-1}$ 的低浓度下, CTAB@MSNs 仍具有显著高效的、长期的体外抗癌效率, 具有潜在的应用价值。水性药物, 增加疏水性药物生物利用度, 开发具有抗耐药性的 Drugs@MSNs 药物传输体系。本部分研究结果发表于 *Biomaterials*, 2010, 31, 3335–3346. (SCI-IF=7.365)

2、在国内外重要学术会议上做特邀报告的情况:

由于实验室在国际学术界不断提高的知名度和其地理位置的优势以及国际合作项目的需要, 本实验室科研人员与国内外相关科研领域的人员互访与学术交流日趋频繁。同时, 实验室鼓励科研人员(包括研究生)积极参加国际学术会议, 依此扩大和维护实验室在国际上的学术声誉。2010 年度, 本实验室科研人员在国际、国内会议上做特邀报告 45 人次, 参加国内外学术会议 80 余人次, 实验室共派出研究人员赴国外讲学进修近 50 人次, 接受国外学者来访 70 余人次。

3、本年度实验室重要研究成果介绍:

(1)、介孔碳材料的应用与合成研究:

血液灌流作为一种临床治疗血液疑难疾病和降低尿毒症患者血液中毒素分子浓度的手段得到了广泛应用。但是传统的活性碳吸附剂由于孔径小且分布不均一, 所以无法

对中分子和大分子毒素进行有效吸附。实验室首次发现了介孔碳材料对人体内毒素“胆红素”具有很好的吸附性能和具有良好的血液相容性，并提出介孔碳材料作为血液净化用吸附剂的设想。

普通介孔碳和介孔空心碳球对胆红素的吸附速率和饱和吸附容量均明显高于医用活性炭。此外，溶血实验表明介孔碳具有良好的血液相容性。如果介孔碳材料作为血液灌流用吸附剂应用于临床，则灌流时间大大缩短，并显著降低治疗时间，减少病人的痛苦。同等条件下，介孔碳吸附剂用量明显少于活性炭吸附剂用量，从而有助于灌流吸附柱的小型化。由于血细胞大小为几个微米到十几个微米，医用活性炭颗粒大小约为 0.5-0.8 毫米(500-800 微米)左右，因此血细胞可以在全血灌流中从吸附剂颗粒间隙顺利通过。但是普通介孔碳颗粒大小一般为几个微米，介孔空心碳球尺寸为几百个纳米，假如装入吸附柱用于全血灌流时，将造成血细胞无法通过。针对全血灌流需要，我们合成了毫米级介孔碳球，碳球表面光滑，并具有 6-11 nm 的贯穿介孔孔道，体外胆红素吸附试验结果显示，这种毫米级介孔碳球对胆红素饱和吸附量是医用活性炭球的两倍多。溶血和凝血实验结果表明，这种毫米级介孔碳球具有良好的血液相容性。

英国皇家化学会 Highlights in Chemical Biology 以“Cleaning blood with carbon”为题对该科研工作进行了报道。相关工作发表在 Chemical Communications,2010,DOI: 10.1039/c0cc02060e (hot article), Chemical Communications, 2009, 40,6071, Chemistry-An Asian Journal, 2009, 4, 1480 期刊上，并申请多项中国发明专利。目前，该相关研究探索工作主要集中在提高毫米级介孔碳球的产率和降低合成成本，以及进一步考察介孔材料的血液相容性和进行针对多种内毒素分子的灌流吸附试验。

(2)、介孔二氧化硅纳米材料的生物相容性基础研究和医学应用研究：

介孔二氧化硅纳米材料是一种具有高比表面积、大孔容、形貌和尺寸可控的新型无机生物材料，近年来它在生物医药领域的应用研究引起了广泛关注，特别是作为抗癌药物传输体系有望实现临床应用。但是，介孔二氧化硅纳米材料真正使用前必须全面深入了解其包括毒性、降解性等在内的一系列生物相容性问题。然而在这方面国际上的基础研究报告还十分有限。我室在介孔二氧化硅纳米材料的生物相容性基础研究和生物医学应用研究方面取得了一系列创新性研究成果。我们从体外到体内、从细胞到活体组织和血液，系统考察了介孔二氧化硅纳米材料的生物降解性、细胞毒性、血液相容性、药代动力学和组织相容性，证明了介孔二氧化硅纳米材料具有良好的生物相容性，为其

在生物医药领域的应用研究提供了重要的生物安全性参考资料。

在此基础上，我们针对当今重大疾病之一——癌症，基于介孔二氧化硅载体构建了多种纳米抗癌药物传输体系。具有代表性的工作是，我们首次提出在合成纳米药物传输体系的过程中，将具有抗癌作用的广谱抗菌性表面活性剂原位装载在介孔二氧化硅纳米颗粒的介孔孔道中，构建了一种新型的介孔二氧化硅纳米抗癌药物传输体系。这种新型的纳米抗癌药物传输体系展现出接近于理论值的非常高的药物装载量（600 mg/g）、独特的药物缓释能力、以及高的体外抗癌效率，因而具有重要的临床研究价值。

相关系列研究结果分别发表在 *Biomaterials* 2010, 31, 1085; *Biomaterials* 2010, 31, 3335; *Biomaterials* 2010, 31, 7785; *Small* 2009, 5, 2722; *Small* 2010, DOI: 10.1002/sml.201001459 等国际著名学术期刊上。相关研究工作一经发表即引起学术界广泛关注，并被 *Nanoscale*、*Small* 等学术期刊的综述性论文大篇幅转载和引用。

三、队伍建设和人才培养

1、 实验室队伍的基本情况

目前实验室共有固定人员 55 人，人才队伍构成如下：中科院、工程院院士 3 人，其中两院院士 1 人；正研究员 30 人，其中“国家杰出青年基金”获得者 6 人，“国家新世纪百千万人才工程”称号获得者 2 人；“中科院百人计划”获得者 13 人。副研究员 10 人；高级工程师 2 人；具有博士学位的中青年科研人员 32 人。实验室人员规模适当、优势互补、知识结构和年龄结构合理，具有高素质、高学术水平和团队凝聚力的研究队伍，已成为吸引、凝聚国内外优秀人才的主要基地之一。

2、 实验室队伍建设和人才培养的措施与取得的成绩

为了保持实验室人才优势和吸引力，实验室始终把“开放、流动、联合”培养人才列为大事，确定并采取行之有效的措施：

（1）利用实验室开放的学术环境从各种渠道吸引人才。资助开放课题，吸引海内外合作人员来室工作。设置交流基金，吸引海外专家学者来室讲学、合作研究和联合培养研究生。

（2）重用现有人才，从事业留人、感情留人、待遇留人几方面给他们创造条件，在政策上鼓励和支持他们承担国家级科研项目，为本实验室在相关领域的进展做出贡献。

（3）研究生培养工作。在读研究生始终是实验室最活跃的研究群体，实验室着力培养并积极发挥研究生的作用，倡导科学、严谨的学风，建立良好、宽松的科学研究环境与条件。实验室充分利用这些宝贵的、有生气的人才资源，使研究工作多层次，多样化地展开。

四、学术交流与运行管理

1、举办、承办国际、国内重要学术会议：

（1）陶瓷材料在能源和环境中的应用”国际研讨会（CMEET-Shanghai 2010）：

在高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室副主任张国军研究员、董绍明研究员的积极倡导及筹备下，第一届“陶瓷材料在能源和环境中的应用”国际研讨会（Shanghai Workshop on Ceramic Materials for Energy and Environmental Technologies, CMEET-Shanghai 2010）于 2010 年 7 月 4 日至 6 日在上海硅酸盐所召开。来自美国、日本、德国、法国、意大利、韩国以及上海硅酸盐所的二十余位专家、学者及研究人员出席了本次研讨会。上海硅酸盐所所长罗宏杰研究员致开幕词，向与会人员表示热烈欢迎。

能源和环境问题是社会健康和谐发展的永恒主题，陶瓷及其复合材料在能源和环境领域具有广阔的应用前景，如何深入发展相关材料的制备科学，优化性能使其成功应用于上述领域已成为材料科学中的重点研究方向。此次研讨会围绕着陶瓷及其复合材料在能源和环境中的应用这一主题，针对材料的制备技术、微结构调控和性能优化展开，旨在为相关领域的科研工作者搭建一个交流平台，深入交流和共享该领域的最新研究成果，了解研究前沿，探讨目前存在的问题及解决途径，最终达到互相促进、共同提高、联合创新的目的。

研讨会上，意大利陶瓷科技研究所（ISTEC-CNR）所长 Alida Bellosi 博士、法国波尔多大学的 Georges Chollon 博士、日本东北大学的 Takashi Goto 教授、韩国材料科学研究所的 Sea-Hoon Lee 博士、美国橡树岭国家实验室的 Hua-Tay Lin 教授、日本产业技术总合研究所（AIST）的 Tatsuki Ohji 博士、日本国立材料研究机构（NIMS）的 Yoshio Sakka 教授、法国波尔多大学的 Jacques Lamon 博士、德国拜罗伊特大学的 Walter Krenkel 教授以及上海硅酸盐所的陈立东研究员、温廷琰研究员、张国军研究员和董绍明研究员分别做了精彩的报告。意大利陶瓷科技研究所还展示了他们的实验样品及相关海报。会议期间，与会人员围绕学术报告展开了热烈讨论和广泛交流。最后，江东亮院士代表上海硅酸盐所对各位专家表示感谢，希望大家今后继续保持联系，增进交流与合作，并期待下一次研讨会的举办。

（2）高性能陶瓷和超微结构学术研讨会——“陶瓷微结构与性能关系”

2010 年 12 月 10-12 日，高性能陶瓷和超微结构学术研讨会（东山系列学术会议）

一“陶瓷微结构与性能关系”专题在苏州东山宾馆举行。本次专题会议隶属“东山系列学术研讨会”，由中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室主办，中科院上海硅酸盐研究所结构陶瓷工程研究中心与无机材料分析测试中心协办。研讨会开幕式由高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室主任施剑林研究员主持。浙江大学张泽院士、中科院上海硅酸盐研究所副所长陈立东研究员、科技发展部一处处长王东研究员等国内科研院所和高等院校相关领域的专家和学者 40 余人出席了本次研讨会。

本次学术研讨会围绕“陶瓷微结构与性能关系”展开。浙江大学张泽院士、陈湘明教授、清华大学南策文教授、潘伟教授、湖南大学陈江华教授、厦门大学刘兴军教授、西北工业大学成来飞教授、中南大学杜勇教授、梁叔全教授、航天材料研究所周延春研究员、中科院长春应用化学研究所曹学强研究员、中科院上海硅酸盐研究所李永祥研究员、张文清研究员、张国军研究员、顾辉研究员分别在会上作邀请报告，与会者围绕所作学术报告对陶瓷微结构与性能关系、微观结构表征、相图规律、纳米/界面结构与功能等研究方向的最新研究进展、关键科学问题和研究趋势展开了热烈的讨论，达到了预期的学术交流与研讨目的。

高性能陶瓷和超微结构学术研讨会是由高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室举办的重要系列会议之一，每年分为 1-2 个学术专题。主要宗旨是为全国从事高性能陶瓷和超微结构科学研究及应用开发的专家、学者、科技工作者及其他相关人员搭建一个交流平台，深入交流和共享无机非金属材料研究的最新成果和最新研究动向，研讨新材料在现代社会发展中的地位、作用和应用领域，达到互相促进、共同提高、联合创新的目的。

2、其它学术交流：

本年度国家重点实验室重点开展与国际专家、学者的学术交流，邀请国际著名专家学者访问国家重点实验室，并作学术报告 52 / 次；为了加强国家重点实验室内部学术交流活动，定期开展了“国家重点实验室常规学术论坛”等学术活动，邀请多位“百人计划”获得者、第一线科研人员作学术报告 5 人 / 次。

3、实验室公用平台的建设及使用情况

为了实现开放资源的合理利用以及技术服务队伍的专业化，结合本室公共设备的特

点和设备使用人流的专业和层次，聘任技术公管和服务人员 3 人，对仪器使用人员提供技术培训和专项技术服务，并建立了健全的规章制度，以提高仪器的使用效率，开发仪器的使用功能。公共技术平台中 70% 的仪器设备开放使用，使用者在接受培训并取得资格许可后，即可独立上机操作。对于技术难度大、贵重的仪器设备，则由公共技术人员提供专项服务，研究人员与技术人员共同研讨、解析分析结果。开放的技术平台提供了快速获取研究结果的手段，也将科研人员的科学思想物化成可读、可视、可评价的资源。

五、实验室公众开放活动：实验室承办研究所 2010 年公众科学日活动

2010 年 5 月 15 号上午,中国科学院上海硅酸盐研究所 2010 年公众科学日开幕式暨第九届网上科技节开通仪式在上海硅酸盐所长宁园区隆重举行,本次活动由上海硅酸盐所主办,高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室承办,微系统所、长宁区科委、科协、区教育局等单位协办。出席此次活动的有中国科学院院士匡定波,上海硅酸盐所党委书记王龙根,副所长刘岩,长宁区科委主任龚明,长宁区教育局副局长姚期,长宁科学园“科技未来之星”的导师、指导老师、长宁区各学校的参加课题的学生,延安中学、天山二中、仙霞高级中学学生代表以及上海硅酸盐所研究生、老科协代表等 200 余人。

上海硅酸盐所副所长刘岩同志为本次活动致辞,介绍了上海硅酸盐所举办公众科学日活动的历程和取得的成果,表达了对科技工作者诚挚的谢意,并表示研究所将为科学的发展和普及做出更大的贡献。党委书记王龙根同志点击开通了第九届网上科技节。

长宁区少科站站长沈满同志做了“走近科学殿堂、体验科技创新”活动的工作总结,介绍了学生在专家和老师的指导下,在亲身体验科学探究的过程中,学习了专家对科学研究的严谨作风和认真的态度,与此同时,教师辅导学生的同时,又领略了科技的前沿,学习了现代先进的仪器,使各学科科技教师得以跳出本学科的狭小视角,借专家的大脑丰富自身积累,实现多渠道、多层次的学习与交流,大大提高了教师和学生的科学素养。

活动安排了“未来科技之星”的颁奖仪式。中国科学院院士匡定波,上海硅酸盐所党委书记王龙根,副所长刘岩,区科委主任龚明等领导和专家为获奖的老师和同学颁发了荣誉证书。活动还安排了院士、专家给大家做科普报告。上海技术物理所的匡定波院士、我室的翟万银博士、上海微系统与信息技术研究所的唐圣明高级工程师分别以《遥感与中国气象卫星》、《阳光下的谜底》和《美丽的微观世界》为题,以自己丰富的学识和热情给大家做了生动地讲述,并认真地回答了同学们提出的各种问题。

六、实验室大事记

1. 2010 年 3 月，陈航榕研究员荣获第六届“上海市巾帼创新奖”提名奖。
2. 2010 年 3 月，《新民晚报》报道我室名誉主任严东生院士的事迹，题目为：严东生——我和闪烁晶体的神奇缘分
3. 2010 年 3 月 24 日上午，上海市科学技术奖励大会在上海展览中心友谊会堂隆重召开，由我室高濂研究员领衔完成的《低维纳米结构的液相生长、形貌调控和自组装》项目荣获 2009 年度上海市自然科学一等奖；施剑林研究员领衔完成的《低比表面积高烧结活性氧化锆粉体与制品关键技术开发及产业化》项目荣获 2009 年度上海市科技进步一等奖。
4. 2010 年 3 月，由国家人力资源和社会保障部、科学技术部、教育部等七部门联合评选的 2009 年“新世纪百千万人才工程”国家级人选结果揭晓，我室张文清研究员成功入选。
5. 2010 年 4 月 29 日，“中国科学院上海分院第二届杰出青年科技创新人才”表彰大会在中科院上海学术活动中心召开，王文中研究员荣获“中国科学院上海分院第二届杰出青年科技创新人才”称号。
6. 2010 年 5 月，中国科学院卢嘉锡青年人才奖揭晓，中科院共有 50 人获得此项奖励，张玲霞副研究员名列其中。
7. 2010 年 5 月 15 日，应我室施剑林研究员的邀请，台湾大学化学系牟中原教授来我室进行学术访问和交流，并作了题为《Mesoporous Materials as Nanoreactor》的精彩学术报告。
8. 2010 年 6 月，《科学时报》报道我室名誉主任严东生院士的事迹，题目为：严东生：拒称“材料学一代宗师”。
9. 2010 年 6 月，我室张文清研究员当选国际热电学会专业理事会理事。
10. 2010 年 7 月，我室黄政仁研究员入选 2009 年上海领军人才。
11. 2010 年 7 月 4 日至 6 日，由我室主办的第一届“陶瓷材料在能源和环境中的应用”国际研讨会（Shanghai Workshop on Ceramic Materials for Energy and Environmental Technologies, CMEET-Shanghai 2010）在上海硅酸盐所召开。来自美国、日本、德国、法国、意大利、韩国以及上海硅酸盐所的二十余位专家、学者及研究人员出席了本次研讨会。

12. 2010 年 7 月 6 日, 应我室施剑林研究员和陈航榕研究员的邀请, 河北医科大学第四医院副院长单保恩教授到我室进行学术访问和交流, 并作了题为《肿瘤的生物治疗进展研究》的精彩学术报告。
13. 2010 年 8 月 9 日-8 月 12 日, 国家自然科学基金委员会在苏州召开了由我室学术委员会主任江东亮院士为第一负责人的国家自然科学基金重大项目“透明陶瓷的制备与光功能调控相关基础科学问题”年度汇报交流会。
14. 2010 年 9 月 10 日, 应我室主任施剑林研究员的邀请, 日本神奈川大学 Shuichi Naito 教授于访问我室, 并作了一场题为 Hydrogen Formation, Purification and Storage by Ordered Nanocomposite Catalysts 的精彩的学术报告。
15. 2010 年 9 月 15 日, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室第五届学术委员会第一次会议在中国科学院上海硅酸盐研究所召开。
16. 2010 年 9 月 21 日, 长宁区委、区政府组织召开“2010 年长宁区人才工作会议暨领军、拔尖人才命名表彰会”。我室孙静研究员获“领军人才”表彰, 步文博研究员获“拔尖人才”表彰。
17. 2010 年 10 月 8 日, 应我室主任施剑林研究员的邀请, 国家重大科学研究计划首席科学家、国家杰出青年科学基金获得者、中国科学院固体物理研究所副所长孟国文研究员访问我室, 并作了题为《异质与复杂一维纳米结构及其原型器件的可控构筑》的学术报告。
18. 2010 年 10 月 20 日, 2010 年度何梁何利基金奖颁奖仪式在北京钓鱼台国宾馆举行, 我室高濂研究员荣获 2010 年度“何梁何利基金科学与技术进步奖”。
19. 2010 年 12 月 10-12 日, 由我室主办的高性能陶瓷和超微结构学术研讨会(东山系列学术会议)——“陶瓷微结构与性能关系”专题在苏州东山宾馆举行。
20. 2010 年 12 月 17 日, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室在中国科学院上海硅酸盐研究所顺利召开了 2010 年度开放课题学术交流研讨会。

七、依托单位与主管部门的支持

依托单位-中科院上海硅酸盐研究所和主管部门-中国科学院已把高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室列为所在单位和所在院所中改革和发展的重点部门和研究单元，在学科建设、实验室人才和基地建设、后勤保障等方面给予了持续、强有力的支持。

八、实验室在发展过程中存在的问题及实验室下一步的发展思路：

1、存在问题：

回顾重点实验室本年度的发展状况，我们清醒地认识到实验室在组织团队集中攻克重大、关键科学问题、并获得突破进展方面还有待强化。对于具有重大原始创新的研究需要进一步加大投入强度；在引进和培养高级人才，特别是在国内外有影响的学术带头人上需要大力加强；研究方向有待进一步凝练。

2、发展思路：

根据应用需求和学科自身发展规律，大力加强前沿部署，加强科研队伍的组织，重点扶持具有重大原始创新的研究方向，同时进一步引入高级人才，完善队伍结构；强化规范管理，提高设备利用效率，更大范围、更有效利用公共平台；加强交流与合作，进一步活跃学术气氛；进一步提高科研队伍素质和科研工作的水平。

中科院上海硅酸盐研究所
高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室
第五届学术委员会第一次会议纪要

中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室第五届学术委员会第一次会议于 2010 年 9 月 15 日在上海召开。出席本次学委会会议的委员共 14 位，因故请假的委员共 6 位。本次会议由实验室学术委员会主任江东亮院士主持，会议议程为五项：

1. 上海硅酸盐研究所所长罗宏杰研究员代表中科院上海硅酸盐研究所对出席会议的学委会委员和专家表示了热烈欢迎。
2. 实验室主任施剑林研究员宣布高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室第五届学术委员会委员组成名单，并颁发聘书。
3. 听取实验室主任施剑林研究员“2009 年度国家重点实验室工作总结报告”。
4. 学委会委员对实验室今后的研究方向、人才引进/培养、国际学术交流等问题进行了深入讨论，并对实验室的各项工作均提出了宝贵的意见和建议。
5. 2010 年度国家重点实验室自主研究课题（重点项目）现场答辩及评审，主持人为学委会委员李龙土院士，听取了六位重点课题申请人的答辩报告（李效民、施剑林、孙静、王文中、张国军、朱英杰），现场讨论、投票，结果如下：六项课题分为 A 类课题三项（施剑林、张国军、王文中），每项前期资助金额为 40 万元/项；B 类课题三项（孙静、李效民、朱英杰），每项课题资助金额为 30 万元/项。

在本次学委会会议上，与会的各位委员认真审议了实验室 2010 年度工作报告，对实验室在承担科研项目、代表性成果展示、队伍建设、人才培养、国内外学术交流等方面取得的显著成绩给予了充分肯定和高度评价。并对实验室未来在研究方向的规划和调整、进一步加强多学科交叉与合作及科研成果的应用和转化等问题进行了热烈讨论，提出了许多宝贵的和建设性的意见与建议。

高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室

二〇一〇年九月十六日