

一、项目名称

金属及其氧化物纳米结构材料的制备、表面效应与性能研究

二、申报奖种

山东省自然科学奖

三、提名单位意见：

提名单位：山东省教育厅

我单位认真审阅了该项目推荐书及其附件材料，确认真实有效，相关栏目符合填写要求。

项目利用喷墨打印过程中的咖啡环效应，提出了一种基于咖啡环效应构筑透明导电材料的研究思路，成功实现了打印线宽从 25 μm 到 5 μm 之间的跨越。开发了一种条件温和的单分散 AgNPs 的合成方法，为喷墨打印技术在柔性电子器件的制备提供理论支持。将混合 DNA 功能化 AgNPs 探针用于表面增强拉曼散射(SERS)的多元 DNA 检测，有效改善 SERS 检测的灵敏性和多元检测能力。研究了活性纳米 ZnO 及其表面溶锌离子对细胞毒性效应，探讨了溶解的锌离子和纳米 ZnO 颗粒本身对两种小鼠巨噬细胞的毒性作用，为纳米材料对健康的危害提供理论研究与数据支撑。制备了囊泡状半金属氧化物-介孔二氧化硅，提出了构筑机理，囊泡状介孔二氧化硅层数可调，在药物选择性吸附和控释等应用中具有广泛的前景。制备形貌可控的介孔 TiO_2 纳米管、钴掺杂 TiO_2 纳米管及其石墨烯复合物、三维(3D)结构大米状 TiO_2 /石墨烯水凝胶(RTGH)和气凝胶(RTGA)，具有优异的吸附性能和超级电容器性能。

经审查，主要完成人员排序无异议，符合山东省自然科学奖申报条件。同意推荐申报山东省自然科学二等奖。

四、项目简介

项目主要研究金属银纳米粒子、ZnO 纳米粒子、TiO₂/石墨烯凝胶、囊泡状半金属氧化物 SiO₂ 的可控构筑及其在喷墨打印柔性电子器件、细胞毒性、电化学、药物控释等领域性能。

1. 利用喷墨打印过程中的咖啡环效应，提出了一种基于咖啡环效应构筑透明导电材料的研究思路，AgNPs 在咖啡环效应的诱导下在玻璃基底上自动组装成为银纳米粒子线，成功实现了打印线宽从 25 μm 到 5 μm 之间的跨越，在透明电子领域具有突出的应用前景。基于晶核的形成和生长理论，开发了一种室温条件下单分散 AgNPs 的合成方法，制备的 AgNPs 墨水具有很好的稳定性和打印流畅性，经热处理后打印图案的电阻率降至 $9.18 \times 10^{-8} - 8.76 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，在喷墨打印柔性电子器件方面获得良好的光电性能。

2. 研究了不同粒径纳米 ZnO 对小鼠肺泡巨噬细胞 MH-S 和腹腔巨噬细胞 Ana-1 的毒性作用，讨论了纳米颗粒的特性对其毒性的影响，明确了可能的致毒作用机制。探讨了溶解的锌离子和纳米 ZnO 颗粒本身对两种小鼠巨噬细胞的毒性作用，发现锌离子在纳米 ZnO 毒性中起重要作用，且其毒性存在阈值；并分析了纳米 ZnO 导致的氧化应激与抗氧化作用之间的关系。

3. DNA 功能化 AgNPs 分子探针用于表面增强拉曼散射(SERS)的多元 DNA 检测，有效改善 SERS 检测的灵敏性、稳定性和多元检测能力。

制备了高稳定性的 AgNPs-寡核苷酸结合物，将其用作 SERS 探针，证明了 AgNPs-寡聚核苷酸结合物基于 SERS 的多元 DNA 检测能力。该分子探针能够同时对一种、二种和三种 DNA 分子的同时检测，为 SERS 在生物分子检测领域实际应用迈出了重要的一步。

4. 利用双链阳离子表面活性剂双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)与单链阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)形成的囊泡聚集体为模板，通过调节 CTAB 和 DDAB 的摩尔比，实现由具有蠕虫状介孔类球体到层数可控的多层囊泡状介孔二氧化硅的转化，提出了构筑机理。囊泡状介孔二氧化硅层数可调，在药物选择性吸附和控释中具有广泛的应用前景。

5. 以非离子表面活性剂胶束聚集体为软模板制备介孔 TiO₂ 纳米管(TiO₂ NT)和钴掺杂 TiO₂ 纳米管(Co-TiO₂ NT)。与氧化石墨烯复合制备了 TiO₂ NT/RGO 和 Co-TiO₂ NT /RGO， Co-TiO₂ NT/RGO 具有好的超级电容器性能，表现出高的比电容及循环性能。构筑了三维(3D)结构大米状 TiO₂/石墨烯水凝胶(RTGH)和气凝胶(RTGA)。气凝胶 RTGA 是一种高效吸附剂，能为染料分子提供了大量的附着位点。RTGH 具有优异的电化学性能，两电极体系下，所组装的超级电容器的具有好的电化学性能。

五、客观评价

发表在 *Advanced Materials* 上的文章被香港理工大学郑子剑教授在 *Chemical Society Reviews* 2018, 47: 4611-4641 引用；被法国巴黎大学巴黎圣皮埃尔研究大学 Damien Baigl 教授在 *Journal of the American*

Chemical Society 2016, 138: 11623-11632 和 Angewandte Chemie-International Edition 2014, 53: 14077-14081 引用；发表在 Chemical Communications, 2011, 47(26): 7407-7409 上的文章被中国科学院上海应用物理研究所左小磊研究员在 Chemical Reviews 2014, 114: 7631-7677 引用；发表在 Nanotechnology, 2011, 22(42): 425601(8pp) 上的文章被荷兰特文特大学 Jurriaan Huskens 教授在 Advanced Materials 2012, 24: 5526-5541 引用；发表在 Toxicology Letters, 2010, 199: 389-397 上的文章被英国诺丁汉特伦特大学 Carole C. Perry 教授在 Chemical Reviews 2018, 118: 11118-11193 引用；发表在 Journal of Hazardous Materials, 2012, 219: 148-155 上的文章被比利时鲁汶大学 Stefaan J. Soenen 教授在 Chemical Reviews 2015, 115: 2109-2135；发表在 Chemical Communications, 2014, 50 (22): 2907 - 2909 上的文章被韩国延世大学 Kangtaek Lee 教授在 Chemistry of Materials, 2015, 27: 2343-2349 引用；发表在 Electrochimica Acta, 2016, 190: 104 - 117 上的文章被韩国成均馆大学 JinYong Lee 教授在 Electrochimica Acta, 2019, 298: 726 - 734 引用；发表在 Electrochimica Acta, 2017, 229: 239 - 252 上的文章被加拿大麦吉尔大学 Nathalie Tufenkji 教授在 Nature Nanotechnology 2019, 14: 107-119 引用。

六、代表性论文目录

1. Zhiliang Zhang, Xingye Zhang, Zhiqing Xin, Mengmeng Deng, Yongqiang Wen, Yanlin Song. Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect. Advanced

Materials, 2013, 25: 6714–6718.

2. Wenhua Song, Jinyang Zhang, Jing Guo, Jinhua Zhang, Feng Ding, Liying Li, Zengtian Sun. Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Toxicology Letters*, 2010, 199: 389–397.

3. Yan Zhang, Guowei Zhou, Bin Sun, Minnan Zhao, Jinyu Zhang, Fengjiao Chen. A cationic-cationic co-surfactant templating route for synthesizing well-defined multilamellar vesicular silica with adjustable number of layers. *Chemical Communications*, 2014, 50 (22): 2907–2909.

4. Zhiliang Zhang, Yongqiang Wen, Ying Ma, Jia Luo, Lei Jiang, Yanlin Song. Mixed DNA-functionalized nanoparticle probes for surface-enhanced Raman scattering-based multiplex DNA detection. *Chemical Communications*, 2011, 47(26): 7407–7409.

5. Zhiliang Zhang, Xingye Zhang, Zhiqing Xin, Mengmeng Deng, Yongqiang Wen, Yanlin Song. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. *Nanotechnology*, 2011, 22(42): 425601(8pp).

6. Jinyang Zhang, Wenhua Song, Jing Guo, Jinhua Zhang, Zengtian Sun, Feng Ding, Minling Gao. Toxic effect of different ZnO particles on mouse alveolar macrophages; *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219: 148–155.

7. Hong Xiao, Wenjun Guo, Bin Sun, Meishan Pei, Guowei Zhou.

Mesoporous TiO₂ and Co-doped TiO₂ nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 104–117.

8. Yaping Liu, Tingting Gao, Hong Xiao, Wenjun Guo, Bin Sun, Meishan Pei, Guowei Zhou. One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 239–252.

七、主要完成人情况

1.姓名：周国伟，排序：1，职称：教授，工作单位：齐鲁工业大学。项目总负责人。对囊泡状介孔二氧化硅、介孔 TiO₂ 纳米管及氧化石墨烯复合物、三维(3D)结构大米状 TiO₂/石墨烯水凝胶(RTGH)和气凝胶(RTGA)的制备及性能研究中做出了创造性贡献。是代表性论文 3,7,8 的通讯作者。

2.姓名：张志良，排序：2，职称：教授，工作单位：齐鲁工业大学。可控合成了用于喷墨打印柔性电子器件单分散 AgNPs, 利用喷墨打印过程中的咖啡环效应，提出了一种基于咖啡环效应构筑透明导电材料的研究思路。制备了高稳定性的 AgNPs 寡核苷酸复合物，将其用作 SERS 探针，实现对目标 DNA 分子的检测。是代表性论文 1,4,5 的第一作者。

3. 姓名：宋文华，排序：3，职称：教授，工作单位：天津工业大学。研究了活性纳米 ZnO 及其表面溶锌离子对细胞的毒性效应，探讨了

不同粒径纳米 ZnO 对小鼠肺泡巨噬细胞 MH-S 和腹腔巨噬细胞 Ana-1 的毒性作用、纳米颗粒的特性对其毒性的影响,明确了纳米 ZnO 可能的致毒作用机制。是代表性论文 2,6 的通讯作者。

4. 姓名: 张金洋, 排序: 4, 职称: 副教授, 工作单位: 内江师范学院。主要承担纳米材料毒理学方面的工作, 研究纳米 ZnO 对小鼠及小鼠巨噬细胞的毒性, 探讨了溶解的锌离子和纳米 ZnO 颗粒本身对两种小鼠巨噬细胞的毒性作用, 为纳米 ZnO 对健康的危害提供理论研究 with 数据支撑。是代表性论文 6 的第一作者; 2 的第二作者。

5. 姓名: 高婷婷, 排序: 5, 职称: 副教授, 工作单位: 齐鲁工业大学。主要对三维(3D)结构大米状 TiO₂/石墨烯水凝胶(RTGH)和气凝胶(RTGA)的制备、吸附及电化学性能做出了创造性贡献。是代表性论文 8 的第二作者。

八、完成人合作关系说明

齐鲁工业大学周国伟教授课题组与天津工业大学宋文华教授课题组在过渡金属氧化物纳米材料的制备及性能研究方面长期进行合作研究, 主要在不同形貌纳米 TiO₂、纳米 ZnO 的可控制备及其毒性效应、电化学性能等领域。齐鲁工业大学周国伟教授课题组成员在用于喷墨打印柔性电子器件单分散银纳米粒子的可控合成、喷墨打印技术在柔性电子器件的制备中应用、DNA 功能化 AgNPs 探针用于表面增强拉曼散射(SERS)的多元 DNA 检测、囊泡状半金属氧化物-介孔二氧化硅制备、介孔 TiO₂ 纳米管制备、三维(3D)结构大米状 TiO₂/石墨烯凝胶的构筑及性能研究中提出了创新性思路。对代表性论文

1,3,4,5,7,8 做出了创造性贡献。

宋文华教授和张金洋副教授在活性纳米 ZnO 及其表面溶锌离子对细胞毒性研究和致毒作用机制中提出创新思路；对代表性论文 2,6 做出了创造性贡献。