

纳米科技与产业发展 信息动态

第 5 期(总第 305 期)

2020 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

※※※※

上海微系统所在锗基石墨烯帕尔帖效应研究成果被 遴选为《Small》期刊背封面文章

中国科学院上海微系统与信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室在锗基石墨烯褶皱帕尔帖效应研究中取得重要进展。该研究首次发现了石墨烯褶皱中存在热电帕尔帖效应，并利用石墨烯纳米气泡技术显著增强褶皱的帕尔帖效应。相关论文“Enhanced Peltier Effect in Wrinkled Graphene Constriction by Nano-Bubble

本期导读

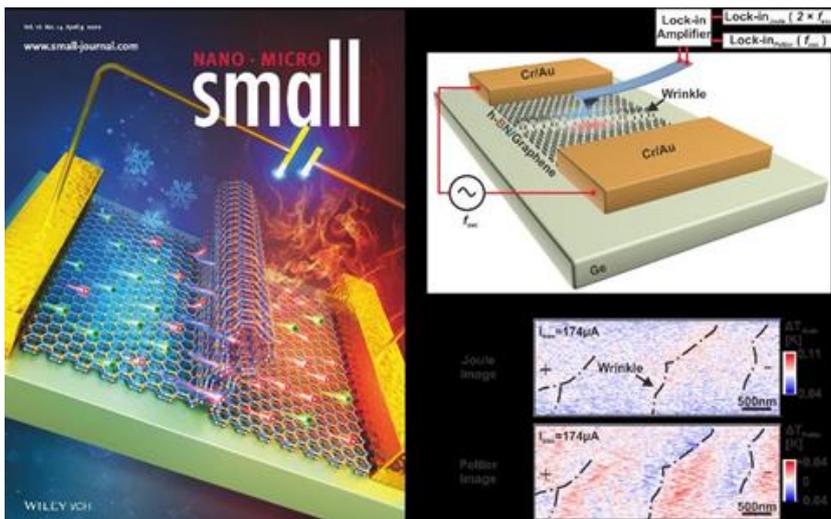
- ◆ 上海硅酸盐所在锂硫电池限域催化研究中取得进展（见第 6 版）
- ◆ 石墨烯超导又有新突破（见第 11 版）
- ◆ LG 化学：碳纳米管生产能力将扩大至每年 1200 吨（见第 13 版）

Engineering”发表在 Small 期刊上(Small, 2020, 16, 1907170), 并被遴选为背封面文章。

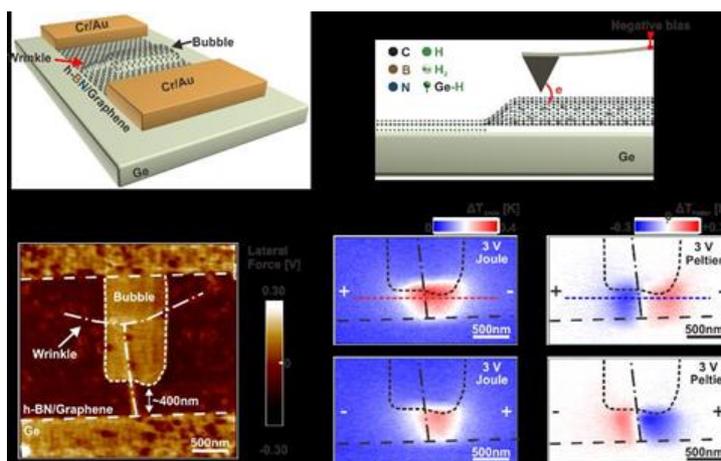
由于低维材料中的量子限域效应以及热声子输运的限制效应, 石墨烯在热电研究中受到很多关注, 相关研究主要通过纳米带、纳米孔洞以及异质集成等方法提升石墨烯的热电性能。褶皱作为石墨烯中普遍存在的一种结构, 由于褶皱中的双层石墨烯结构在层间载流子隧穿过程中存在能量过滤作用, 因而有望应用于热电领域。

上海微系统所研究人员利用扫描热显微镜技术, 对锗基石墨烯褶皱在电流通过时的晶格温度分布进行研究, 首次发现了石墨烯褶皱在微观尺度上的帕尔帖效应, 其主要来自于褶皱的双层石墨烯结构中非平衡载流子的层间隧穿输运。在石墨烯褶皱结构中, 折叠的石墨烯形成了范德瓦尔斯同质结, 在外加电场作用下, 携带高能量的热载流子通过层间隧穿输运穿过石墨烯范德瓦尔斯同质结, 将能量从褶皱的一侧携带传递向另一侧, 从而导致了帕尔帖效应。同时, 研究人员利用石墨烯纳米气泡技术, 制备出图形化的窄沟道石墨烯褶皱器件, 并进一步实现器件结构阵列的可控制备, 显著增强了褶皱的帕尔帖效应。石墨烯褶皱结构中帕尔帖效应的发现及增强手段, 为实现石墨烯在器件温度控制上的应用提供了新的路径, 并对于开辟范德瓦尔斯结在热电领域的研究及应用具有重要的意义。

该论文由中科院上海微系统所信息功能材料国家重点实验室和复旦大学物理系合作完成, 其中上海微系统所胡旭东博士为第一作者, 上海微系统所狄增峰研究员和复旦大学安正华教授为共同通讯作者, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所为第一完成单位。该工作得到国家科技重大专项、中国科学院前沿科学重点研究项目、国家自然科学基金杰出青年基金、上海市科学技术委员会、中科院战略性先导科技专项等项目的支持。



锗基石墨烯褶皱的帕尔帖效应

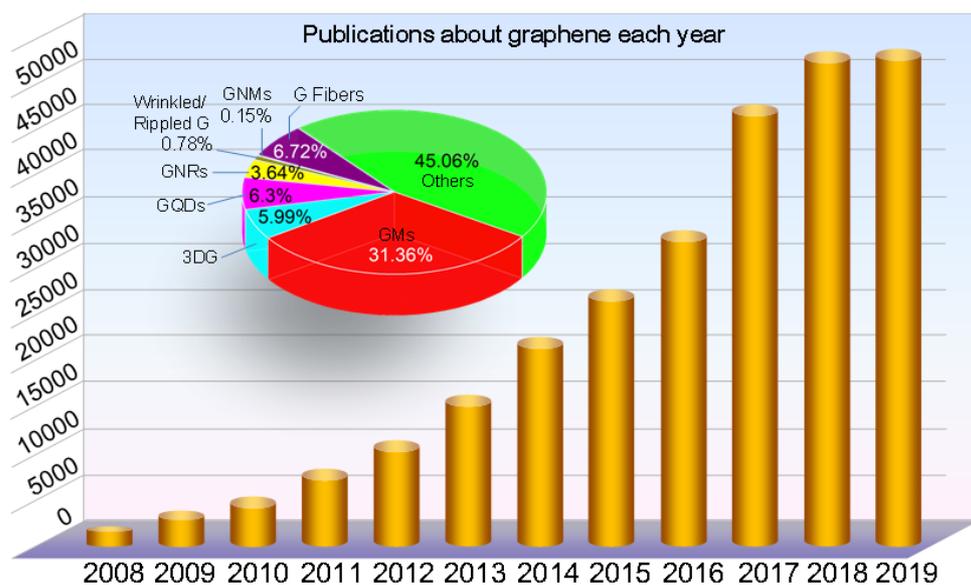


利用石墨烯纳米气泡技术增强褶皱的帕尔帖效应

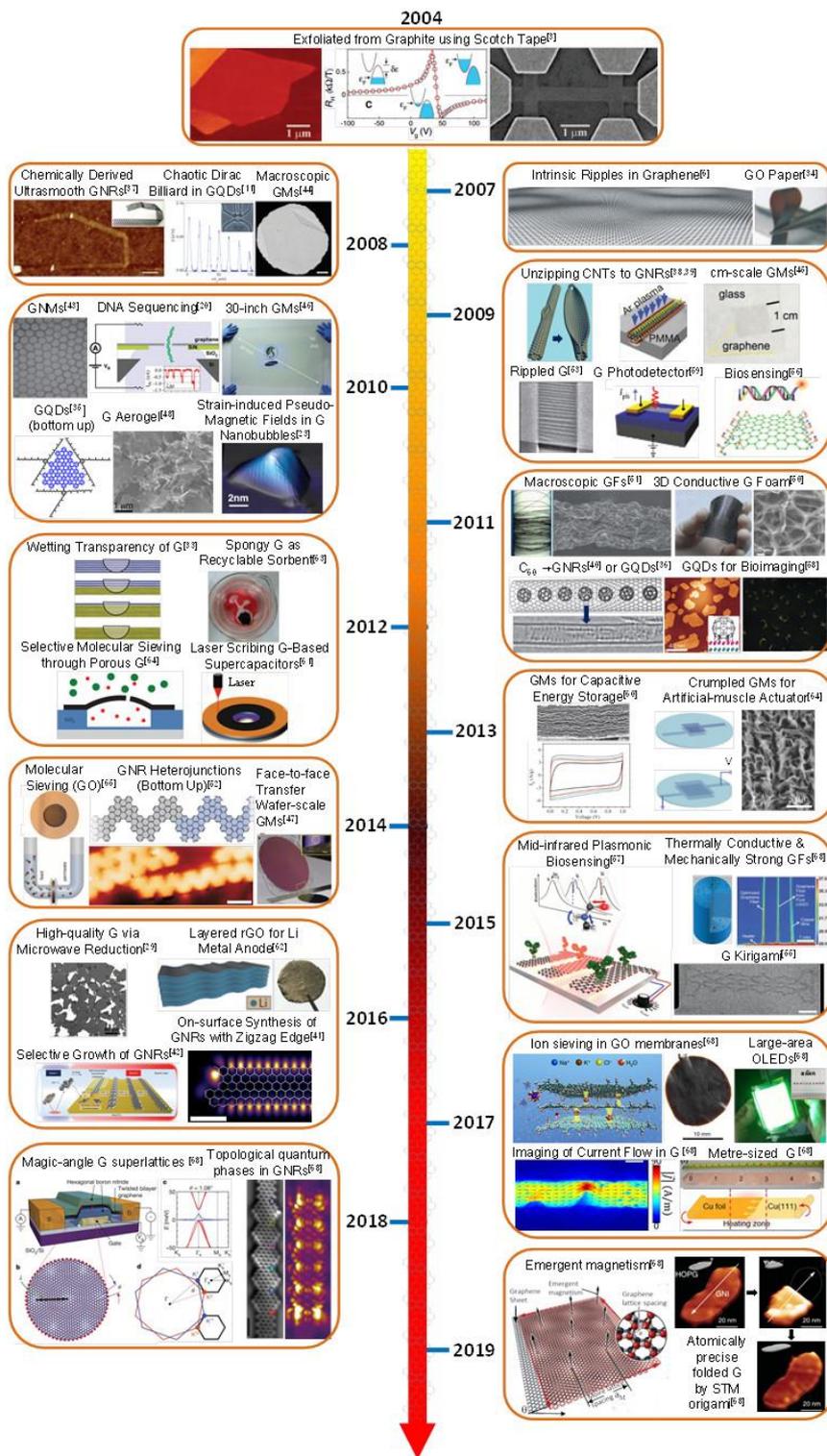
上海硅酸盐所在材料类国际学术期刊 Progress in Materials Science 上发表综述文章

石墨烯 (graphene) 是具有单原子层厚度的独特二维结构, 因其优

异的力学、热学、光学和电学性能，在诸多领域表现出潜在的应用价值。2010 年的诺贝尔物理学奖颁给了英国物理学家盖姆和诺奥肖洛夫，以表彰他们对石墨烯研究的贡献，此后石墨烯的发展更是如雨后春笋，相关论文发表数量也逐年增加。以石墨烯为基本的构筑模块（building block），利用特定的技术可以获得不同维度的石墨烯组装体，例如：零维（0D）的石墨烯量子点（GQDs）、一维（1D）的石墨烯纳米带（GNRs）和石墨烯纤维（G fibers）、二维（2D）的石墨烯膜（G membranes）和多孔的石墨烯纳米筛（GNMs），以及三维（3D）的石墨烯泡沫（G foams）等。这些不同维度特征的石墨烯基组装体，除了遗传石墨烯本身的特性外，通常呈现出独具特色的功能，因此在半导体器件、生物成像、新能源、环境治理等领域具有重要应用前景。

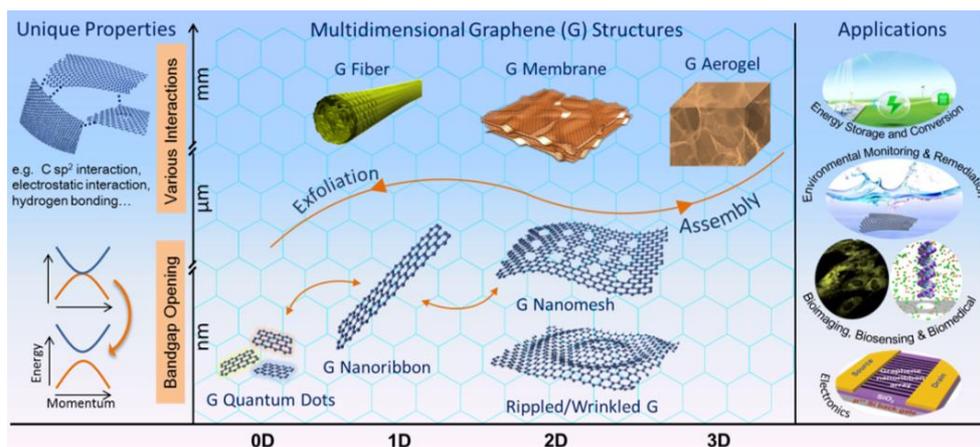


2008-2019 年以“石墨烯”为主题发表的论文数量（数据来源：web of science，检索日期：2020 年 01 月 09 日）。



十余年来石墨烯相关的重要进展

近期，中国科学院上海硅酸盐研究所王家成研究员与刘茜研究员、黄富强研究员合作，在材料科学类国际学术期刊《材料科学进展》(Progress in Materials Science)上发表了题为“多维度石墨烯结构及拓展：独特性质、制备和应用”的长篇综述文章(Multidimensional Graphene Structures and Beyond: Unique Properties, Syntheses and Applications)，文章第一作者为上海硅酸盐所副研究员马汝广。文章包括9个章节、74幅大图和800余篇文献，全文近9万字，梳理了石墨烯十余年来(2004-2019年)的发展历程，对石墨烯的基本性质、不同维度组装体(0D, 1D, 2D和3D)的独特性质、不同制备技术和相关应用等进行了系统的总结和全面的综述，为相关人员继续研究并快速认识石墨烯提供了很好的“平台和窗口”。



石墨烯的基本性质、不同维度石墨烯组装体及其广泛的应用场景。

上海硅酸盐所在锂硫电池限域催化研究中取得进展

锂硫电池以单质硫作为正极材料，具有高的理论比容量(1672 mAh g⁻¹)和能量密度(2500 Wh kg⁻¹)，而且单质硫还具有储量丰富、成本低廉、环境友好等优点，所以锂硫电池被认为是下一代具有应用前景的储能体系。然而单质硫和硫化锂的绝缘性、电极的体积膨胀和“穿梭效应”

等缺点极大地阻碍了锂硫电池的商业化进程。将单质硫与具有特定微观形貌的碳材料复合，以改善正极导电性和提高活性物质利用率，是保证电池能量密度的有效办法之一。与具有表面硫吸附作用的低维碳材料相比，三维（3D）碳骨架由于其相互连接的多孔网络、丰富的异质界面、强大的固硫性能（尤其在交联部位）和电极柔韧性，故能容纳更多的单质硫。金属有机框架（MOF）具有高比表面积、丰富官能团、开放柔性框架等特性，在碳化后这些结构上的优点不但能得以保留，还能产生掺杂金属或者非金属杂原子作为催化活性位点，是良好的硫宿主前驱体。然而，多硫化锂的催化转换只能局限在掺杂位点附近的表面区域发生，碳层对掺杂金属颗粒的封装也或多或少地降低了其催化效果。因此，迫切需要开发具有规则的纳米孔结构和催化剂布局的 3D 框架反应器用于锂硫电池。近期，中国科学院上海硅酸盐研究所李驰麟研究员带领的团队在构筑新型纳米反应器用于高载量锂硫电池的研究中取得进展，相关成果发表在国际材料/纳米科学领域学术期刊 *ACS Nano* (2020, 14, 3365–3377) 上。

该团队提出内建催化的概念，利用铝基 MOF 作为前驱体制备了具有有序孔隙的阶梯状碳框架，并在碳骨架内层铺设 MoS_2 催化剂，作为硫正极复合宿主材料。得益于 C 与 Al_2O_3 在 Al-MOF 热解过程中的相分离效应，在去除 Al_2O_3 内置模板后，可留下 2D 碳层有序堆积的高纵横比的三维梯状骨架，且在相邻碳层之间具有介孔空隙。此类内部介孔有助于超薄 MoS_2 纳米片的渗透和均匀负载，碳层和 MoS_2 纳米片之间的二维界面相容性可实现锂硫电池的内置吸附和催化，从而加速转换反应。受益于这种具有吸附-催化-转换集成功能的限域纳米反应器，C@ MoS_2 宿主可实现 80wt% 的高硫负载。S-C@ MoS_2 正极在 0.2 C 倍率下具有 1240 mAh g^{-1} 的高初始容量，在 2 C 高倍率下可实现超过 1000 个周期的稳定循环，可容忍高达 20 C 的充放电过程；甚至在高硫负载 (6 mg cm^{-2} 和 80wt %) 和贫电解液 ($5 \mu \text{ l mg}^{-1}$) 的条件下，仍可保持高放电容量和循环稳定性。该复合正极即使在

大倍率、长时间循环后仍然维持了初始纳米反应器的形貌，实现了均质的 S/Li_2S_x 电沉积，并且在负极端无明显锂枝晶形成。该工作为如何在锂硫电池正极的 3D 骨架中构建 2D 催化-导电界面提供了设计思路。

李驰麟研究员团队致力于高载量锂硫电池正极结构设计的研究，近期已取得系列进展，如提供了一种自牺牲模板法制备多孔纳米片壳层自组装的氮/氧双掺杂介孔碳微球作为大颗粒骨架的合成方案 (*Energy Storage Mater.* 2020, 24, 644-654)，提出了用高温熔盐法制备钴-氮共掺杂作为双亲锂-亲硫位修饰的交织二维结构骨架以实现超高硫载量 ($92.33\text{wt} \%$ 和 9.7 mg cm^{-2}) (*ACS Nano* 2019, 13, 9520-9532)，提出了具有协同催化导电机制的多孔 $MoO_2-Mo_3N_2$ 异质结 (*ACS Nano* 2019, 13, 10049-10061) 和类三明治 (催化剂-导电碳-催化剂) 三层结构的紧致 (二维) 骨架的设计思路 (*Angew. Chem.* 2020, DOI: 10.1002/anie.202004048)，提出了界面氟化和颗粒紧致粘合实现高载量 FeS_2 正极的设计思路 (*ACS Nano* 2018, 12, 12444-12455)。

海外传真

☆☆☆☆

澳大利亚提出钻石纳米线束设计，

将为储能形式带来新革命

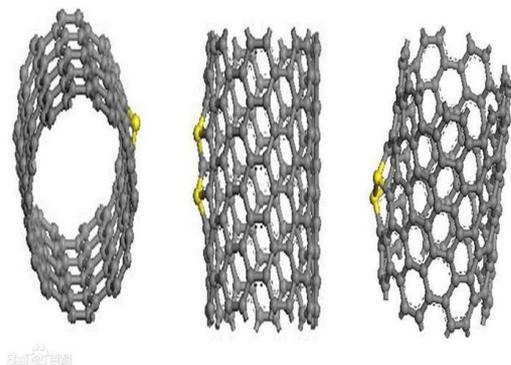
昆士兰科技大学的研究人员提出了一种钻石纳米线束的新设计，这可能为一种新的机械储能形式铺平道路。按计算，这项技术的能量是锂离子电池的三倍。

昆士兰科技大学(QUT)材料科学中心的科学家们在《自然通讯》上发表了一篇新的研究论文,提出使用金刚石纳米线束(DNT)来提供能量储能能力,这可能会给机械和生物医学工程带来一场革命。DNT是一种碳纳米结构——一组超薄的一维碳线,当它们被扭曲或拉伸时可以储能能量。昆士兰科技大学的研究员詹海飞博士领导了这个研究小组,他把纳米结构比作一个压缩的线圈或儿童的发条玩具。他说,“当扭曲的线圈解开时,能量可以被释放出来。”

据微锂电小组分析,其诀窍在于控制产生的能量。如果这种能量可以被稳定下来,那么它就可以被用于一系列的应用,从生物医学监测系统到纳米机器人,以及机械能量储能。

詹教授说:“与锂离子电池等使用电化学反应来储存和释放能量的化学储存不同,机械能系统本身的风险要低得多。”机械能储存不会有在极端温度下发生故障的风险,也不会有化学污染的风险。纳米线的稳定性和安全性并不让人惊讶,因为它本质上是钻石——我们所知道的最坚硬的材料。当然,钻石的结构意味着它是非常强大,坚硬,轻。有了这些特性的装备,DNT的潜力只会受到科幻作家想象力的限制。19世纪末首次提出的“星际到太空”运输系统的著名构想,被吹捧为DNT(禁止追踪)的一种可能应用,同时被吹捧为更实际的、更高效的电动汽车的构想。

在能量密度方面 DNT 的能量储能潜力是惊人的。按磅计算,DNT的能量密度——也就是说,它的质量能储存多少能量——为每公斤1.76兆焦耳,是锂离子电池的三倍。研究人员有了一个想法,但现在他们必须把它付诸行动。在未来的两到三年内,QUT团队计划构建控制系统,以测试纳米线的扭曲和拉伸。



据微锂电小组预测，纳米线束可以用于下一代输电线路、航空电子、场发射、电池、智能纺织品以及建筑材料等结构复合材料，为新的储能形式开辟道路。（来源：新浪科技）

瑞士开发新型生物传感器：在人多场合 快速检测空气中的新冠病毒

瑞士科学家已经开发出一种光学生物传感器，这种传感器可以快速、可靠地检测出新冠病毒 SARS-CoV-2。

包括瑞士苏黎世联邦理工学院在内的研究人员开发的传感器不一定会取代现有的实验室检测，但可以作为临床诊断的另一种方法。

更重要的是，它可以用来实时测量空气中的病毒浓度。例如，在繁忙的地方，如火车站或医院。

大多数实验室使用一种叫做逆转录聚合酶链反应(RT-PCR)的分子方法来检测呼吸道感染中的病毒。这种方法已经很成熟，甚至可以检测到少量的病毒，但同时也很耗时，而且容易出错。

瑞士联邦材料科学与技术实验室(Empa)的 Jing Wang 和他的团队已经开发出一种可替代的测试方法，它是一种生物传感器，结合了两种不同的效果来安全可靠地检测病毒：一种是光学传感器，另一种是热传感器。

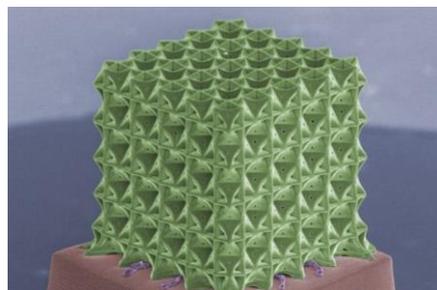
研究人员解释说，这种传感器是基于玻璃基板上的微小黄金结构，即所谓的金纳米岛。人工合成的与 SARS-CoV-2 的特定 RNA 序列相匹配的 DNA 受体被嫁接到纳米岛上。新冠病毒是一种所谓的 RNA 病毒：它的基因组不像生物体那样由一条 DNA 双链组成，而是由一条 RNA 单链组成。因此，研究人员认为，传感器上的受体是病毒独特 RNA 序列的互补序列，可以可靠地识别病毒。

研究人员用于检测的技术被称为局部表面等离子体共振(LSPR)。

月，曹原以第一作者的身份、首次在同一天发表了两篇 Nature 论文，发现了当两层平行石墨烯以 1.1° 的扭转角度交错排列，就会产生超导效应。这项研究轰动了物理学界，让“魔角”石墨烯进入学术圈视野的同时，也让曹原成为了 Nature2018 年十大科学人物中最年轻的学者。（来源：科学网）

强度系数大于钻石的薄片式纳米晶格结构 将有助提升未来飞行器性能

美国加州大学尔湾分校（UCI）和其他机构的研究人员设计开发出比强度系数大于钻石的薄片式纳米晶格结构。在《自然通讯》期刊的一项最新研究中，科学家们阐述了在概念化和制造这种材料上的成功，该材料由紧密连接的蜂巢状薄片组成，而不是采用过去几十年在这种结构中常见的圆柱形桁架。



根据该论文指出，该团队的设计已被证明可以提高柱形梁结构的平均性能表现，其在强度上提高 639%，在刚性上提高 522%。

UCI 材料科学与工程暨机械与航空太空工程教授 Lorenzo Valdevit 所主持之可建构材料实验室的成员使用加大尔湾材料研究所提供的扫描电子显微镜和其他技术验证了他们的发现。

Bauer 表示，该研究团队的成果取决于一种称为双光子微影激光直写技术的复合式 3D 激光打印程序。随着紫外线光敏树脂的逐层添加，该材料会在两个光子会合处变成固态聚合物。该技术能够使重复的蜂巢状晶格体变成仅 160 纳米厚的薄片。

该研究团队的一项创新之举就是在薄片上开了一些小孔，这些小孔可用来去除成品材料中多余的树脂。最后一道程序会让晶格进行高温分

解,其会在真空中加热到摄氏 900 度,并持续一小时之久。根据 Bauer 的说法,最终会形成一种由玻璃碳构成的立方体晶格,这样结构的强度是科学家们所能想到之多孔材料中最高的。

对结构工程师,尤其是航空太空领域的工程师来说,纳米晶格具备无限的前景与巨大的潜力,因为人们希望它们兼具高强度与低质量密度的特性将大大提升飞机和飞行器的性能表现。(来源:科技深度 News)

产业信息



LG 化学：碳纳米管生产能力将扩大至每年 1200 吨

LG 化学 4 月 27 日表示,被认为是新一代材料的“碳纳米管”年产量将扩大至 1200 吨规模。计划投资约 650 亿韩元,在明年第一季度(1~3 月)之前完成丽水工厂碳纳米管设备的增设。扩建后, LG 化学的碳纳米管生产能力将增加到每年 1700 吨。

碳纳米管的电·热传导率虽然只相当于铜的水平,但强度是钢铁的 100 倍,被称为下一代新材料。如果将碳纳米管作为导电剂使用,可以比现有材料减少 30%左右的消耗,如果将剩余的空间用正极材料填充,就可以增加锂离子电池的容量和使用寿命。

LG 化学在因新型冠状病毒感染症(COVID-19 病毒)导致市场低迷的情况下,最近推进波兰电动汽车电池工厂的增设,并为此从金融界筹集 7000 亿韩元资金等,积极抢占全球电动汽车电池市场。

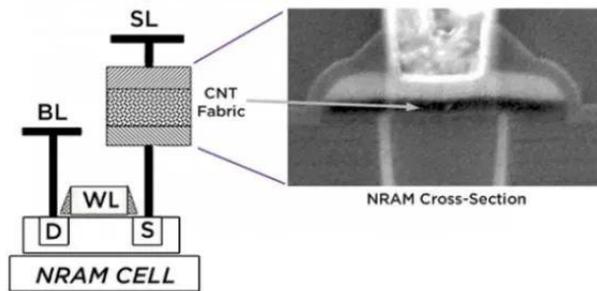
LG 化学表示:“将在电动汽车用锂离子电池制造领域积极利用碳纳米管,进一步加强产品竞争力,同时在新一代高附加值材料领域寻找商机。”(来源:东亚日报)

碳纳米管 NRAM 即将问世

Nantero 公司已经花费了将近 20 年的时间来研究碳纳米管技术，作为半导体存储技术的应用领域的先驱，该公司预计首批产品将在今年晚些时候问世。

Nantero（马萨诸塞州沃本市）的首席系统架构师 Bill Gervasi 说，该公司正忙于帮助其技术在被许可方的内存生产线中安装。

对 NRAM 的持久兴趣（尽管进入市场的时间很长）来自于该技术的诸多优势：可以 DRAM 的速度提供非易失性，具有超越 DRAM 的可扩展性和对闪存的超强耐久性的潜力。它比几乎所有新兴存储技术（PCM，MRAM 和 ReRAM）都更接近通用存储器。这样，它们通常用于替换闪存，因此 NRAM 在理论上既可以替换 DRAM，也可以替换闪存。现在的关键就是降低成本。



现在，预计 Nantero 的合作伙伴富士通半导体将与 USJC 公司合作推出首批产品。富士通于 2016 年获得了许可，并称 Nano-RAM (NRAM) 作为其铁电 RAM 的合适后续技术产品，既可以独立使用，也可以嵌入微控制器。

Gervasi 说：“富士通已于今年开始量产。”他说，他了解其中一种产品将是独立存储器，而另一种产品将是具有嵌入式 NRAM 的逻辑设备。（来源：新浪科技）