

纳米科技与产业发展 信息动态

第 9 期(总第 242 期)

2015 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

※※※※

上海硅酸盐所发现一种性能优异的新型超级电容器 材料— Nb_4N_5 纳米孔薄膜

未来便携式电子设备和电动汽车急需各种高效电源，正在发展中的超级电容器是一种拥有美妙前景的储能装置，兼为学术界和工业界所青睐。常见的超级电容器电极材料主要包括 RuO_2 、 MnO_2 、 NiO 等过渡金属氧化物、碳材料、以及导电聚合物材料。近年来，过渡金属氮化

本期导读

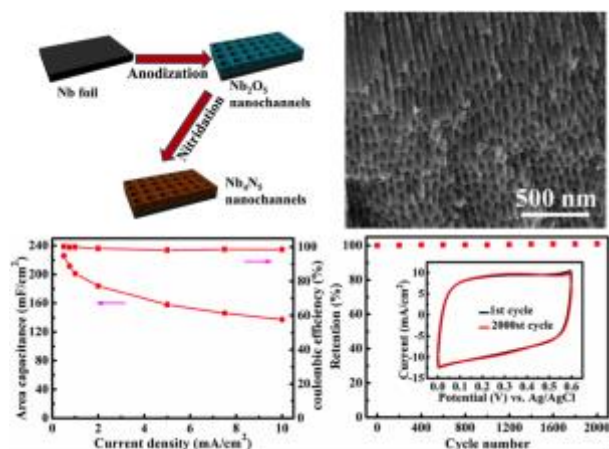
- ◆ 上海光源铂钨催化剂的原位 XAFS 研究取得重要进展(见第 3 版)
- ◆ 新型数字开关由石墨烯和氮化硼纳米管制成(见第 7 版)
- ◆ 石墨烯三维实验室收购前母公司石墨实验室(见第 11 版)

物 (TiN、VN、WN、Mo₂N 等) 作为超电材料的研究不断见诸报道, 基于低成本、优良的电化学性能、高摩尔密度、良好的电化学稳定性等优点, 有望成为优质的器件电极材料, 应用于下一代超级电容器储能电源。

最近, 中国科学院上海硅酸盐研究所和北京大学合作研究, 崔厚磊博士、黄富强教授等研究者发现了一种全新的超级电容器性能优异的氮化铌电极材料—Nb₄N₅ 纳米孔薄膜。Nb₄N₅ 属于四方晶系的 14/m 空间群, 为一种富含 Nb 空位缺陷的 NaCl 型结构, 从未被用作储能材料。其制备过程简单, 只需对 Nb 箔在适当条件下进行阳极氧化, 随后在 NH₃ 气氛中热处理, 即可制备出高度有序的 Nb₄N₅ 纳米孔阵列。XPS 分析结果表明 Nb₄N₅ 同时包含 Nb³⁺ 和 Nb⁵⁺, 混合价态阳离子的存在不仅产生了法拉第赝电容, 而且导致了良好的类金属的导电性。在 1 M H₂SO₄ 电解液中, 0.5 mA cm⁻² 的电流密度下获得了 226 mF cm⁻² 的面电容量, 远高于类似 Nb₂O₅ 电极的 0.2 mF cm⁻², 也达到了金属氮化物纳米结构薄膜电极的最高水平。电流密度增大到 10 mA cm⁻² 时, 仍可保留为 137 mF cm⁻² 说明了良好的倍率性能。此外通过多巴胺的聚合、碳化, 在 Nb₄N₅ 纳米孔薄膜电极的包覆了超薄碳膜, 显著改善了循环稳定性, 2000 个循环伏安周期后电容保留率提高到接近 100%。研究表明, 碳包覆的 Nb₄N₅ 纳米孔薄膜可以组成双电极对称器件, 具有良好的实际应用潜力。

Nb₄N₅ 纳米孔薄膜还可作为良好支撑体来沉积其他活性材料, 组成复合电极; 还有望应用于其他能源相关的应用中。该材料制备方法简单可靠, 形貌结构优异, 电化学性能优越, 可以推广至 Ti、W、Zr、Nb 和 Ta 等体系中, 为开发设计新型的氮化物、氧氮化物超电电极材料提供了良好思路。相关结果发表在 Advanced Science 上 (DOI: 10.1002/advs.201500126)。

相关工作得到了国家自然科学基金、上海市科委重点基金项目的资助。



Nb₄N₅ 纳米孔薄膜的制备过程及电化学性能

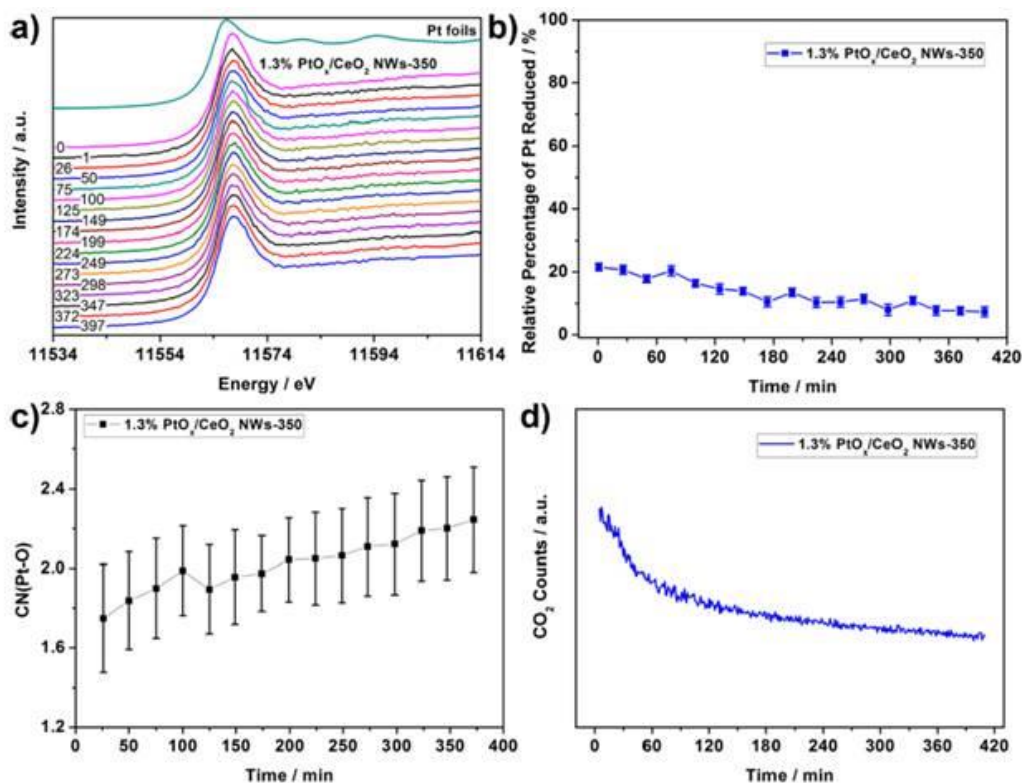
上海光源铂铈催化剂的原位 XAFS 研究取得重要进展

近日，上海应用物理研究所上海光源材料与能源研究部的司锐研究员与北京大学张亚文教授课题组、刘海超教授课题组合作，将催化剂“构效关系”研究与同步辐射原位 X 射线技术紧密结合，在一氧化碳催化氧化反应方面取得重要进展，提出了对氧化铈负载的铂催化剂活性结构物种进行甄别的一种有效表征方法，相关论文已发表在《美国化学会·催化》杂志上 (ACS Catalysis, 2015, 5, 5164–5173)。

一氧化碳氧化 ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) 是理想的催化模型反应，已被广泛用于研究氧化物负载的金属催化剂的活性结构及其催化“构效关系”机制的研究中。早期的结果表明：氧化铈负载的铂基催化剂对于一氧化碳氧化反应具有较高的催化活性，但相关的活性物种与机理路径仍存在很多争论。张亚文课题组通过液相化学合成方法，可控得到了氧化铈纳米棒负载的铂单原子、原子簇及纳米颗粒等不同结构，并发现其对于一氧化碳氧化反应表现出迥异的催化活性。司锐研究员利用原位 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 测试手段，结合 X 射线吸收近边谱 (XANES) 线性拟合以及扩展 X

射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 数据拟合等分析方法, 获得了对于氧化铈纳米棒负载的铂催化剂活性结构物种的直接实验证据: 铂铈催化剂对于一氧化碳氧化反应的转换频率 (TOF) 与其界面结构中的 Pt-O 配位数成反比, 即强相互作用的 Pt-O-Ce 物种不利于反应的正向进行。该工作结果对于新型铂铈催化剂的设计以及相关原位结构表征方法均具有重要指导意义。

本工作的相关 XAFS 实验在上海光源 BL14W1 线站、美国 NSLS 光源 X18B 线站上完成, 并且得到了中科院“百人计划”项目、国家自然科学基金、中科院战略性先导纳米专项的共同资助。



原位 XAFS 探测铂铈催化剂在一氧化碳氧化反应中的结构变化

上海微系统所在柔性 Si/Ge 纳米带确定性组装方面获得重要进展

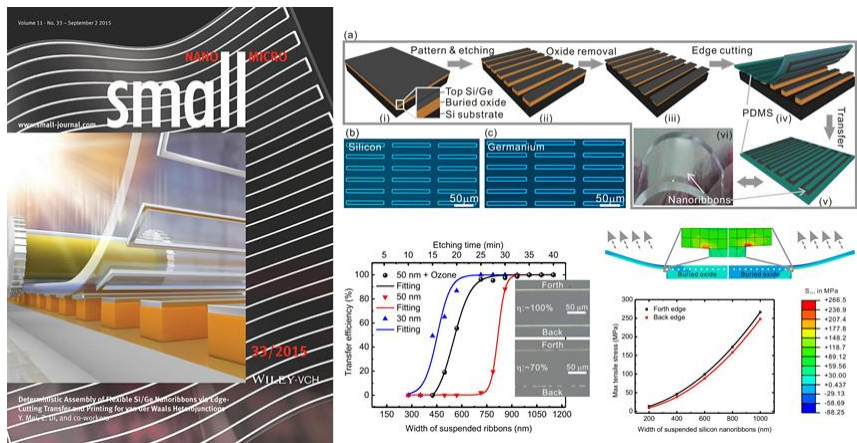
近日，中国科学院上海微系统所信息功能材料国家重点实验室 S01 材料课题组在柔性 Si/Ge 纳米带确定性组装方面获得重要进展。课题组提出了“边缘-剪切转移”（Edge-Cutting Transfer）技术，成功地实现了柔性 Si/Ge 纳米带在柔性基底上的可控转移及确定性组装。相关研究成果以“Deterministic Assembly of Flexible Si/Ge Nanoribbons via Edge-Cutting Transfer and Printing for van der Waals Heterojunctions”为题作为封面文章（Front Cover）发表在 Small 2015 年第 33 期上。该研究工作还引起了 Materials Views China 的关注和追踪报道。

在柔性电子技术实现过程中，需将传统刚性衬底上的功能材料转移至柔性基底。然而，在材料转移过程中，相关材料往往会出现阵列的排列次序混乱、偏移等问题，给后续柔性电子器件的制造带来挑战。上海微系统所 S01 材料课题组针对材料转移过程中问题，以 Si/Ge 纳米薄膜为例，提出了一种简易、可控的技术手段，即“边缘-剪切转移”技术。该技术以图形化 S01/GOI 作为源材料，采用 HF 酸溶液对埋氧层进行腐蚀制备出悬空的 Si/Ge 纳米带，并通过调节腐蚀时间控制悬空纳米带的宽度；在此基础上，利用埋氧层腐蚀边界对悬空 Si/Ge 纳米带的固定作用来保持原有图形化时的排列次序，从而成功制备出与它排列次序完全一致的柔性 Si/Ge 纳米带，实现了 Si/Ge 纳米带在柔性基底上的确定性组装。

该工作中采用的柔性 Si/Ge 纳米薄膜具有出众的电学、光学、热电、光电等物理学性质和优异的机械柔性，是当今无机柔性电子技术领域中重要功能材料之一；该工作中所提出的“边缘-剪切转移”技术可以简

便、可控地将柔性无机单晶纳米薄膜应用于柔性电子技术，同时有望与卷对卷（roll-to-roll）工艺结合拓展于规模生产。

该工作得到国家自然科学基金委创新研究群体、优秀青年基金、中国科学院高迁移率材料创新研究团队等相关研究计划支持。



Small 封面（左）及研究论文的部分实验结果（右）

海外传真
☆☆☆☆

橡胶晶体管

日本产业技术综合研究所（简称“产综研”）宣布，开发出了像衣服一样柔软、结实的晶体管。其特点是，利用橡胶和凝胶等制作了晶体管的大部分构成要素，这些构成要素均具备伸缩性。这样便实现了出色的拉伸性及弯曲伸展性，即使用高跟鞋踩或洗涤，也不会损坏。凭借这一点，有望将其用于贴在人体或衣服上使用的各种大面积传感器。

该晶体管在约 1mm 或更薄的硅胶中制作了栅极、源极、漏极、栅绝缘膜及沟道。单晶体管的尺寸约为 1mm 见方，沟道长度约为 50 μm ，沟道宽度约为 700 μm 。

各电极使用在橡胶中混合单层碳纳米管来提高导电性的复合材料。相当于栅绝缘膜的层使用在含浸离子流体制成凝胶的材料。沟道材料由随机配向的半导体特性的单层碳纳米管构成。



其中的凝胶并非氧化物那样的绝缘体，而是施加电压后，内部的离子会移动。这样便可像电双层电容器一样发挥功能，起到与介电体相同的作用。晶体管的导通电流与截止电流的比较，达到 10^4 。这时施加的栅电压为 -2V~1V。制成的晶体管即使反复将长度拉伸至 1.4~1.5 倍，特性也没有大的变化，并且抗弯曲及抗扭曲的能力也很强。

据介绍，即使施加约 25kgf/cm²（约 245N/cm²），也就是高跟鞋踩、汽车轮胎碾压的约 1.7 倍的压力，作为晶体管的工作特性也没有产生大的变化。

新型数字开关由石墨烯和氮化硼纳米管制成

科学家将石墨烯和氮化硼纳米管结合，制成全新的混合数字开关，可作为电子产品中控制电流的基本元件。未来有望借此制成不含硅半导体的晶体管，让计算机、手机、医学设备和其他电子产品的速度更快、体积更小。

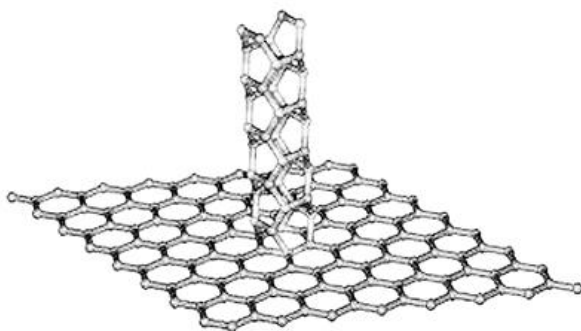
石墨烯可“变身”为各种独特的材料，氮化硼纳米管也可被加工成各种生物和物理材料，但这两种材料却没有在电子界取得一席之地：石

墨烯导体中电子释放太快，无法控制电流；氮化硼纳米管单独存在时甚至是不能导电的绝缘体。

美国密歇根理工大学物理学家叶玉金（音译）领导他的团队将上述两种材料的化学结构放大，找到其不匹配性，最终成功开发出全新的混合数字开关。他们在单分子层石墨烯表面蚀刻出许多小针孔，然后往针孔内引入氮化硼纳米管，融合后的混合材料看起来就像一层树皮上长着不规则的稀薄头发。

由于化学结构的不匹配，两种材料的结合点处会出现能隙的不匹配：石墨烯薄层导电快，而纳米管内的原子结构会阻止电子流动，混合材料因此具有了能隙差（势垒）。这些能隙差成为调控并阻止电子流动的关键。两种材料之间的接触点被称为“异质结”，这些异质结就是数字开关。

研究证明，新型混合开关具有更高的转换系数，其开关速度比现有石墨烯转换器高几个数量级，这将加快电子产品和计算机的开发步伐。

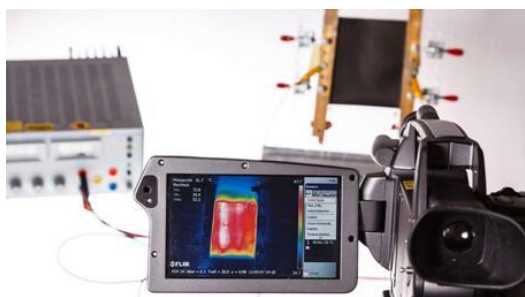


新型混合材料还能解决目前晶体管中硅半导体的两大短板：不能更小以及大量发热。另外，由于石墨烯和氮化硼纳米管具有相同的原子排列即位点匹配，新型数字开关还能避免电子流动分散的问题。电子只有朝同一个方向流动才能制造更大的电流，但经常有电子会偏离原来的方向，大大降低电流的强度和速度。而新型混合开关能控制高速前行电流中电子的方向，让偏离的电子回归正轨。

新型纳米管薄膜 续航电动汽车

目前德国弗劳恩霍夫协会制造、工程与自动化研究所(Fraunhofer Institute for Manufacturing Engineering and Automation)的科学家们正在研制一种用于电动汽车的纳米管薄膜新材料，以减少电池耗电量，保证电动汽车在低温天气下的车体温度，增加电池续航能力。

一般环境下，电动汽车可畅通无阻，如在温和的美国加州，充电桩随处可见。可在低温环境下，电池电量极易耗尽，机身不能启动的同时，



连车内的供热系统也无法运作。而新型纳米管薄膜材料的出现，将在很大程度上解决低温环境下电动汽车的续航难题。新型纳米管薄膜将有效保持车体温度，大大减少电动汽车电量耗尽而熄火情况。

传统内燃机车是通过发动机提供内部加热所需要的热量。但电动汽车的马达并不会大量发热，而是通过在汽车内铺设铜线和硅基加热垫，由电池供电提供热量，对于电动汽车电池来说是一项沉而笨重的负担。而且，如果任何一个铜线断裂，供热系统就会停止工作，可它们依旧会耗费大量电量。

相反，由弗劳恩霍夫工作组研发的碳纳米管薄膜可有效解决电动汽车的供热问题。这些薄膜可以被贴在汽车内部表面，例如内门板扶手，并且有电流通过。电流流经碳纳米管，由于电阻的作用产生一定的热量。

由于薄膜本身并不会存储太多热量，产生的热量会及时有效地释放至汽车舱内，保持内部温暖。而且，新型纳米管材料在切断电源后，能迅速冷却下来。经过实验数据监测，纳米管薄膜的耗电量远低于铜线加热系统，而且更轻更细（仅有几千分尺厚），新材料的耗电量更少，而且加热效果显著。而且，局部纳米管薄膜的破损并不会影响整体工作，

也不会增加耗电量。此外，在现行的加热系统中，用户可以控制纳米管薄膜产生的热量，有效控制电力使用量。

但纳米管薄膜的规模使用还需要克服以下一个问题。按照纳米管薄膜现在的形态，它们必须按照单片连接的形式应用在汽车曲面内饰上，以防止材料起皱。未来，科学家希望能够研制出此类纳米管的喷漆材料，使之能够更快捷、更便宜得应用于普通车辆。

新成像技术能洞察单个纳米粒子

瑞典查尔莫斯大学研究人员能够用一种新的显微技术来观察单个纳米粒子，而不是观察聚集在一起混杂不清的一团粒子。发表在《自然·材料》杂志上的成果显示，研究人员利用等离激元纳米光谱电子成像技术实现了对单个钯纳米粒子的观察。

项目领导者克里斯托弗·朗海默说：“我们能够证明，通过观察单个纳米粒子就可以洞察纳米材料与周围分子之间相互作用的物理属性。”



据电气和电子工程师协会（IEEE）《光谱》杂志官网 11 日报道，研究人员用这种技术检测单个钯纳米颗粒吸收氢的能力，实验发现，尽管纳米粒子具有相同的大小和形状，但在 40 毫巴（大气压力单位，1 毫巴=100 帕斯卡）的大气压力下吸收氢的程度是不尽相同的。

在现实应用中，这种观察能够帮助开发更为敏感的氢传感器，用以探测燃料电池汽车的泄漏问题。朗海默说：“氢传感器在工作时的主要挑战之一，就是能否设计出对氢的反馈具有线性和可逆性的材料。”

此前，已经有人能够为单个纳米粒子成像，但这需要较高的成本来给纳米粒子加热，或者用其他方式消除影响观察精确度的问题。

新方法不仅将这种破坏作用降到了最低，还能很好地与环境相协调，能够允许在实际环境中一次只研究一个纳米粒子。这种在实验室外观察纳米粒子的能力可能让“环境中的纳米粒子影响力”成为该领域的重点发展方向。

产业信息



石墨烯三维实验室收购前母公司石墨实验室

作为从 Graphene Laboratories 分拆出来的一家公司, Graphene 3D Lab 一开始就专注于开发能够把超硬材料石墨烯转化为可用于 3D 打印的超级材料的技术, 可以被看做是前者下属的 3D 打印业务部门。在 2013 年刚刚成立的时候, Graphene 3D Lab 还被看做有点冒险, 因为他们的产品还没有得到验证。但是在不到一年的时间里, 他们就已经开发出了 3D 打印石墨烯电池、导电石墨烯 3D 打印线材, 吸引了重要的投资者并公开上市, 很快被估值超过 4000 万美元。

显然, Graphene 3D Lab 获得了巨大的成功。而如今该公司的管理层进一步趁热打铁, 于近日宣布, 他们将收购其母公司 Graphene Laboratories 公司所有在外发行的股份。

通过此次收购, Graphene 3D Lab 不仅获得了其母公司广泛的客户群和利润可观的零售业务, 还获得了关于低能耗、无化工的石墨烯制造工艺的临时专利。而 Graphene 3D Lab 目前已经拥有了四项关于石墨烯技术的美国专利。

目前 Graphene Laboratories 的石墨烯制造工艺正处于概念验证阶段, 该工艺被设计为能够以行业领先的低制造成本生产出高品位的石墨烯材料。实际上 Graphene Laboratories 已经规划了一个两阶段的方案以开放他

们专利的制造工艺，其中包括从工作原型到大规模的制造流程。据天工社了解，并购完成后 Graphene 3D Lab 将继续这一计划。

日本古河电工等正着手研发纳米碳管电缆

日本大型电线电缆企业古河电工和信州大学的碳科学研究所正在着手研发使用微小碳纤维的纳米碳管电缆，以取代使用资源有限的铜缆。虽然现在该材料的导电性能不及铜，但理论上导电性能有望超过铜。

铜资源可能会枯竭，古河电工等将眼光转向纳米碳管。如果其导电性能可以和铜缆比肩的话，量轻、强度大的新型电缆产品有望问世。据悉，和铜缆相比，纳米碳管电缆的重量仅为铜缆的 1/6，强度却是钢铁强度的 20 倍。

据信州大学的碳科学研究所表示，目前正设想推进纳米碳管电缆作为电动汽车发动机的绕组线和输电线的实用化。如果成功的话，该项技术有望成为连接地面和静止轨道的宇宙电梯的骨干技术。

现在，信州大学的特别任教远藤守信改良 1988 年发表的纳米碳管生产技术，成功研发拥有世界级导电性能的纳米碳管电缆。今后两年，将接受国立研究开发法人新能源·产业技术综合开发机构的援助，目标完成从纳米碳管的生产到电缆生产的一条龙生产体系的构筑，推进试制品步入实用化阶段。

