

重点实验室研究进展

武汉理工大学—哈佛大学纳米联合重点实验室在石墨烯构筑与应用方向取得新进展

石墨烯由于高电导率、高柔韧性、表面官能团丰富而广泛应用于修饰电化学储能材料。然而在合成过程中,石墨烯易发生自团聚,限制了其电化学性能的进一步提高。如何提高石墨烯利用效率,将其有序化,一直是石墨烯基储能材料,乃至石墨烯应用领域的挑战性难题。武汉理工大学—哈佛大学纳米联合重点实验室麦立强教授课题组提出以纳米线为模板,利用纳米线表面氧原子与石墨烯表面含氧官能团成键能低的特点,诱导石墨烯自组装成为石墨烯带;为进一步降低体系能量,石墨烯以纳米线为模板卷曲成石墨烯半中空

卷的新思路。并据此获得了以纳米线为模板,将石墨烯反向组装为类碳管结构的关键技术。通过实验与模拟共同证实了石墨烯带构筑与卷曲过程,受到纳米线生长动力学、纳米线曲率、石墨烯卷刚性、反应体系能量以及反应时间的共同影响。

将上述结构用于电化学储能器件电极材料,能够抑制电极材料自团聚,为纳米线电极材料提供膨胀空间,保证循环过程中电子离子双通道畅通。以基于 V_3O_7 纳米线石墨烯卷作为锂离子电池的电极时,在 $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的电导率和容量分别为 $1056 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $162 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是单纯 V_3O_7 纳米线的 27 倍和 4.5 倍。以基于 MnO_2 纳米线石墨烯卷作为超级电容器电极材料时,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的电容为 $317 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 是同条件下 MnO_2 纳米线的 1.5 倍。相关成果发表在《J Am Chem Soc》(2013, 135, 18176) 上。

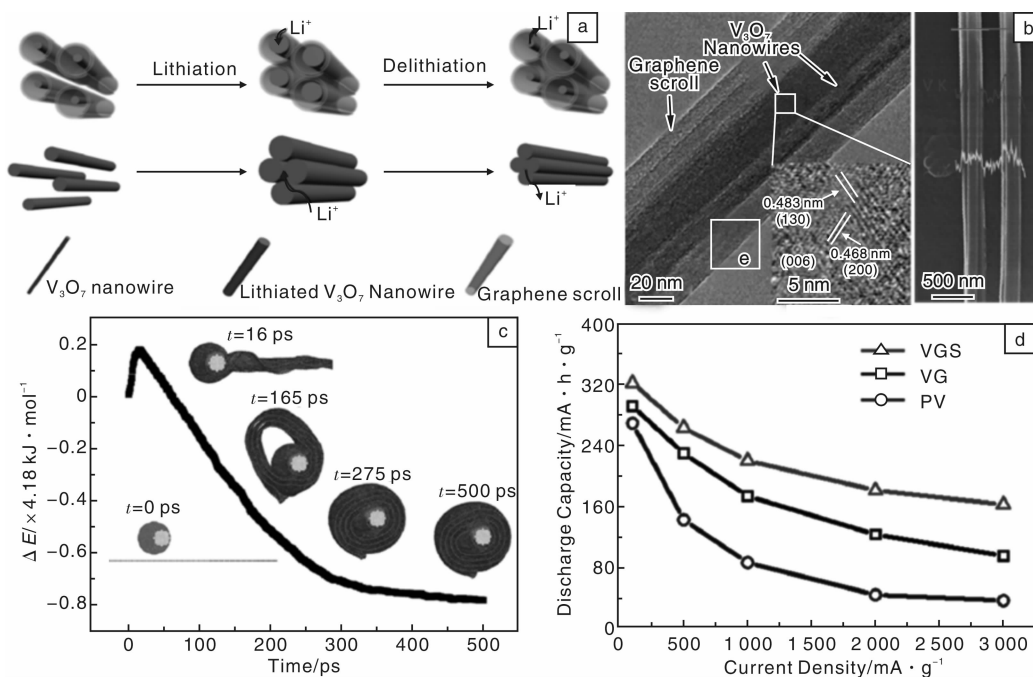


图1 V_3O_7 石墨烯半中空双连续一维纳米结构的电子和离子双通道示意图(a), V_3O_7 石墨烯半中空双连续一维纳米材料形貌结构图(b), 石墨烯包裹 V_3O_7 纳米线过程能量变化分子动力学模拟图(c), V_3O_7 纳米线/石墨烯半中空卷、 V_3O_7 纳米线石墨烯混合物、 V_3O_7 纳米线倍率性能对比图(d)

(武汉理工大学 麦立强)

中科院海洋新材料与应用技术重点实验室 新型高效聚硫醇铜缓蚀剂研究取得重要进展

铜及铜合金是重要的金属材料,其储存、运输、服役过程中的防护极其重要。现有的防护技术包括:阴极保护、涂层保护以及缓蚀剂防护等。其中,缓蚀

剂防护技术具有成本低、使用方便等优点,广泛应用于化学清洗、循环冷却、仓储等场合。常用的铜缓蚀剂主要包括苯并三氮唑等,所形成的缓蚀膜附着力与致密性均较好,但是膜厚不足($< 100 \text{ nm}$),限制了其对腐蚀介质的阻隔能力。因此,在兼顾附着力与致密性的同时,必须努力实现厚膜化,这是缓蚀剂的发

展方向。

中科院海洋新材料与应用技术重点实验室的乌学东研究员课题组开发了一类新型高效聚硫醇缓蚀剂。其结构特点是聚合物侧链含有大量巯基,一方面,巯基与铜形成大量 S-Cu 键,既抑制阳极反应,又获得强附着力;另一方面,巯基在空气氧化下快速生成大量的 S-S 化学键,使得聚硫醇在铜表面不断沉积、交联、增厚,形成高致密的厚膜,其厚度可达到 $1.16\ \mu\text{m}$ (图 1),是现有缓蚀剂的最高膜厚的 10 倍以上。铜浸泡在聚硅氧烷基聚硫醇溶液 60 min 后,缓蚀效率达到 99.95%,是十二硫醇的保护效果的 4 倍 (表 1)。严酷的盐雾实验 7 d 后,铜表面依然光亮 (图 2)。

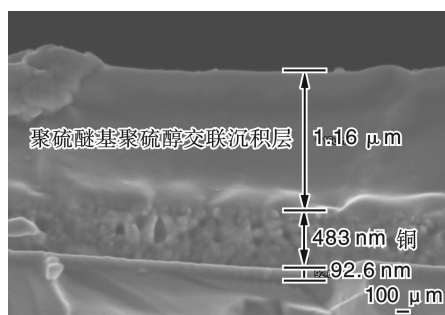


图 1 聚硫醚基聚硫醇缓蚀膜的 SEM 照片

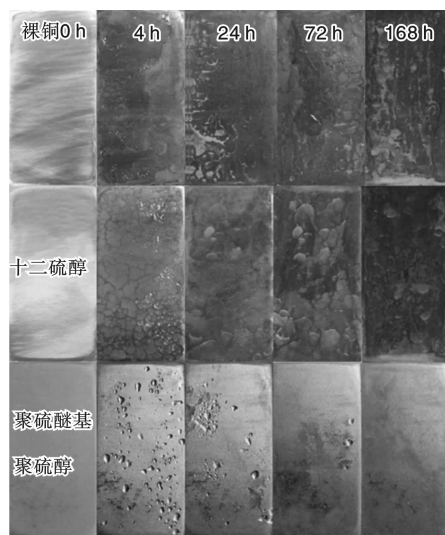


图 2 铜板的盐雾腐蚀实验照片

表 1 铜材在缓蚀剂中浸样 60 min 后的电化学数据

电极	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	缓蚀效率 $\eta/\%$
裸电极	231	9.035×10^{-7}	--
苯并三氮唑	171	3.036×10^{-8}	96.63
十二硫醇	180	1.464×10^{-9}	99.83
潜伏型聚硫醇	298	6.532×10^{-9}	99.27
聚硫醚基聚硫醇	417	6.048×10^{-10}	99.93
聚硅氧烷基聚硫醇	410	4.372×10^{-10}	99.95

聚硫醇缓蚀剂还能与常用的防腐树脂进行复配或单独用作防腐底漆,有着良好的多技术应用前景,相关研究正在进行中。

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 乌学东)

东北大学荧光稀土配位液晶聚合物研究进展

部分稀土材料具有荧光单色性好、发光强度高等优势,但存在荧光寿命短、加工难等问题。为改善以上问题,采用稀土小分子配合物,期望改进加工难题,但是由于稀土含有内配位水分子而导致低的荧光效率,稳定性较差,加工性能在某些方面虽得到改进,但成膜困难;另外把稀土小分子配合物直接掺杂到高分子材料中,虽然掺杂物的加工性能得到改进,但存在稀土配合物与高分子之间相容性差、强度受损、透明性变差、荧光分子在浓度高时发生淬灭等现象,致使荧光寿命降低,性能不稳定。

东北大学张宝砚教授研究团队把苯甲酸(L_1)和烯丙氧基苯甲酸(L_2)配位的三价金属铕($\text{Eu}(L_1)_2L_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和液晶单体(4-烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯)接枝到含氢硅氧烷上,得到的新型稀土铕液晶聚合物的固体样品在紫外光下,发出强烈的红色荧光。图 1 表明当摩尔 Eu^{3+} 在 6% 和 8% 时,荧光强度提高到原强度 150% 和 180%,荧光性能极大提高,这是由于液晶聚合物与稀土配体键合提供更大共轭平面和刚性结构的原因,另外保持了原液晶聚合物的液晶类型。图 2 是在室温条件下

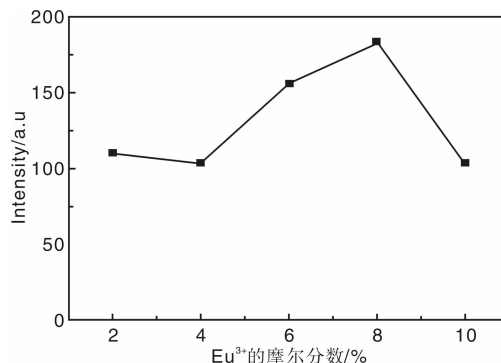


图 1 稀土铕(摩尔 Eu^{3+} %)与荧光效率的关系

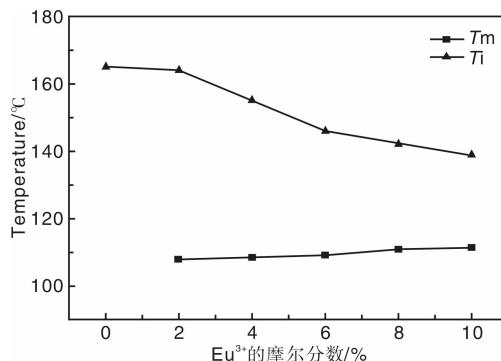


图 2 稀土铕(摩尔 Eu^{3+} %)与熔点(T_m)和清亮点(T_i)的关系

测得金属液晶聚合物的发射光谱。表明熔点略有上升,清亮点下降,但是对聚合物的荧光性能无影响。综上所述,铕荧光液晶聚合物是一种新型光学材料。

(东北大学 张宝砚)

武汉理工大学—哈佛大学纳米联合 重点实验室在高性能超级电容器 方向取得新进展

超级电容器是一类重要的储能装置,与二次电池相比,它具有充放电速度快、循环寿命长等优点,在电子行业、新能源汽车、光伏产业等领域中有着重要的应用。碳材料由于其价廉、良好的导电性和高比表面积,在超级电容器应用中被广泛研究,但由于其表面的法拉

第反应容量低,导致其能量密度较低,限制了其应用。如何提高碳基材料的比电容一直是碳基材料应用于超级电容器领域面临的挑战性问题。武汉理工大学—哈佛大学纳米联合重点实验室提出了通过多孔碳表面引入功能化含氧基团,与具有高氧化还原活性的电解液协同作用,大幅提高储能器件能量密度与功率密度。

研究利用超声喷雾热解技术,获得了具有高比表面积($910 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和表面具有富含氧官能团的多孔碳球结构,并将其负载在碳纤维上。同时,将具有高氧化还原活性的电解质引入超级电容器电解液中,利用表面官能团与氧化还原电解液可逆的赝电容反应,实现超级电容器的超高能量与功率密度。循环伏安测试结果表明,该多孔碳球实现了 $4700 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高比容量。充

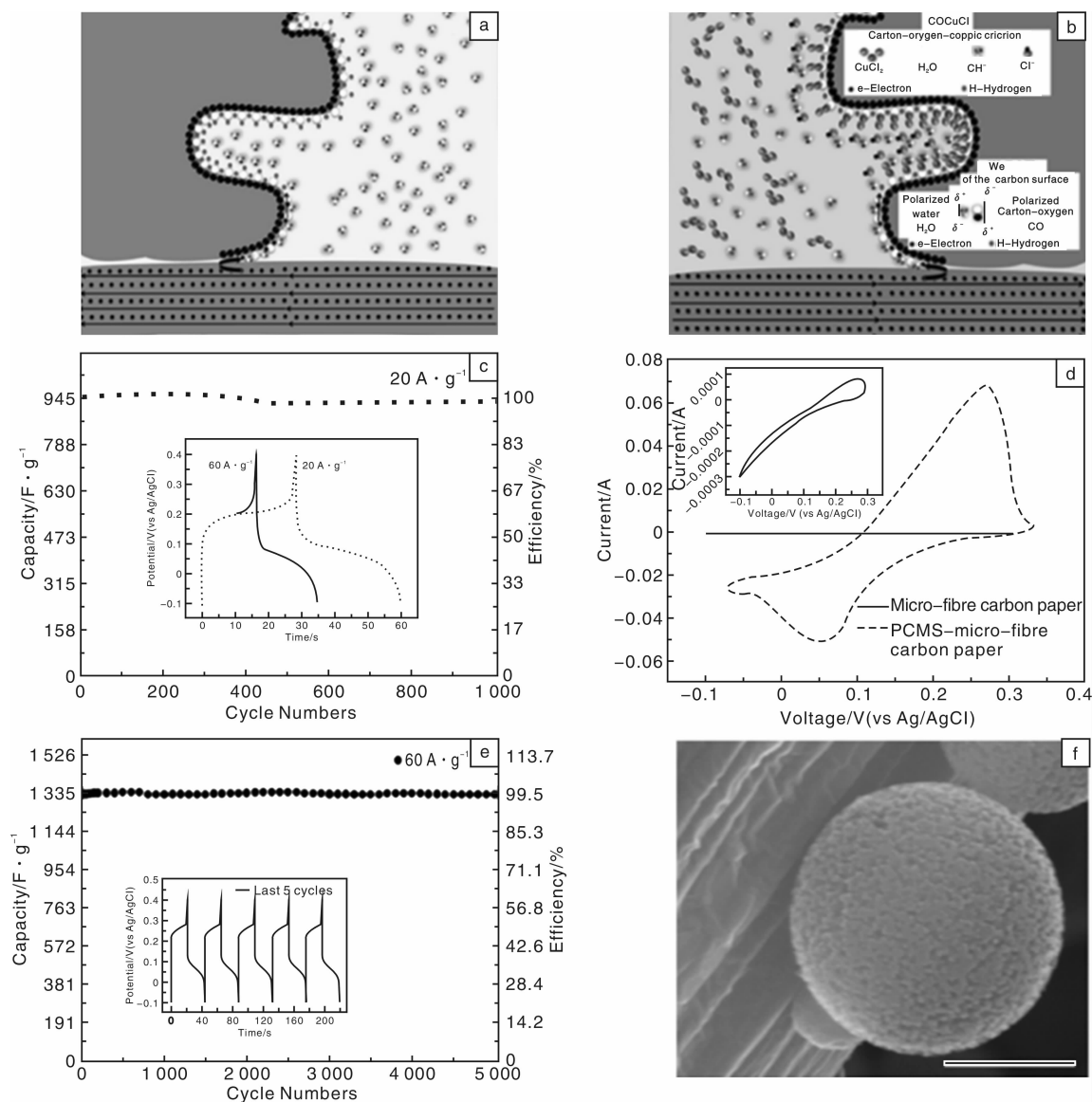


图1 多孔碳微球电容存储机制示意图(a, b); 多孔碳微球电极在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环稳定曲线(c); 循环伏安曲线(d); 在 $60 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环稳定曲线(e); 多孔碳微球循环后的 SEM 像(f)

放电测试表明,在 $60 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 超高倍率下,比电容仍然达到 $1\,335 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 5 000 次循环保持率 99.4%。能量密度和功率密度相比于传统超级电容器提高一个数量级。该研究成果提供了一种简易灵活的制备超高能量密度超级电容器电极的方法,具有广阔的应用前景。相关成果发表在《Nature Communications》(2013, 4: 2 923)上。

(武汉理工大学 麦立强)

中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋新材料重点实验室在 CVD 单晶金刚石 合成及其产业化应用技术方面取得重要进展

单晶金刚石具有广泛的应用前景,我国已成为世界金刚石工具生产、应用大国,年产值超过 100 亿元。然而 CVD 单晶金刚石的批量合成,一直是阻碍国内金刚石应用的瓶颈,中国科学院宁波工程与技术研究所海洋重点实验室功能碳素材料江南研究员团队,以实现 CVD 单晶金刚石工具产业化为目标,从设备设计开发着手,将金刚石合成技术作为重点,配备金刚石表面功能化处理、高强焊接以及高精密抛光等工艺,在精密金刚石工具制备关键技术方面取得了重要进展。

针对现有进口设备价格昂贵和国产设备性能不达标等问题,团队通过建立微波等离子自洽耦合代码,利用电磁模型来计算设计腔体并与等离子模型耦合,循环计算达到腔体匹配,开发出满足等离子性能要求的微波等离子体 CVD 沉积装置(如图 1)。

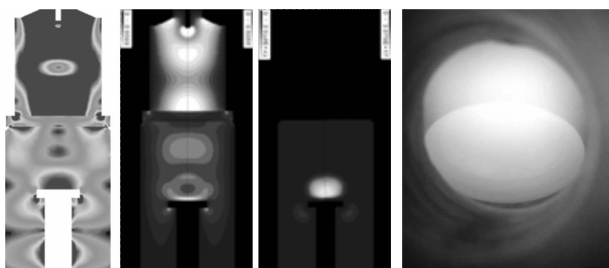


图 1 微波等离子体装置模拟设计过程及放电现象

通过对籽晶的特殊处理和严格控制生长参数,实现了同时生产 9 片 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的无色 CVD 单晶金刚石片,沉积速率可达 $50 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,这是国产设备批量制备单晶金刚石的重大突破。同时,将合成的单晶金刚石片进行表面功能化处理,进行纳米化合物涂层,实现空气中与金属基体的高强焊接,经厂家测试,与常规 PCD 镗刀相比,开发的金刚石刀具加工速率提高了 10 倍、使用寿命提高了 2 个数量级。同时,CVD 单晶金刚石合成及其高强焊接技术在深海勘探设备关键部件开发方面也有着巨大的应用前景。

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 吕继磊)

西北工业大学高能射线探测器用碲锌镉 晶体材料及制备技术取得重要进展

X 射线和伽马射线探测器是核科学技术、公共安全监测、核医学成像、工业无损检测、空间天文观测等领域的核心器件,具有广泛应用市场。在经历了第一代气体探测器、第二代闪烁体探测器的发展之后,当前已经进入第三代半导体探测器发展的新阶段。其中,碲锌镉(CZT)是国际公认的综合性能最佳的新型辐射探测材料之一。但由于 CZT 在生长温度下的热导率低、堆垛层错能低、强度低,极难实现单晶生长,且容易形成阳离子空位、位错、Te 沉淀相等结构缺陷,严重影响其电阻率和载流子输运特性。因此制备探测器级 CZT 单晶是一项极其复杂且难度极大的工作。西北工业大学介万奇教授研发团队通过 10 余年的探索,将成分设计和制备技术相结合,研发出探测器级 CZT 单晶高效率、低成本制备技术和关键设备,获得 10 余项专利技术。解决了晶体材料的成分设计及优化、晶体合成与生长、晶体加工与表面处理以及探测器元件制备等技术难题,并实现了大尺寸探测器级 CZT 单晶的批量生产。

所生长的 CZT 晶体经英国卢瑟福国家实验室、中核北京核仪器厂等多家国内外权威机构测定表明,晶体性能优异,所制备的探测器对 ^{241}Am @59.5keV 的能谱分辨率优于 3%,对 ^{137}Cs @662keV 的能谱分辨率优于 1.2%,达到国际先进水平。本项目已实现成果转化,并荣获 2013 年度国家技术发明二等奖。



图 1 研发的晶体生长设备及其生长的 CZT 晶体

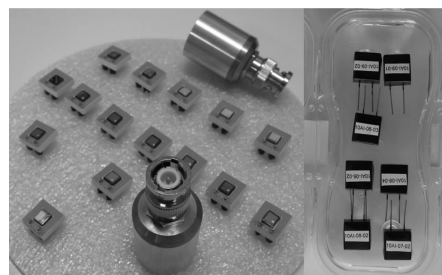


图 2 研制的 CZT 探测器

(西北工业大学 介万奇)