# 论坛五十三: 纳米碳材料论坛

# 分论坛主席:李清文,张如范,刘华平,杨烽,胡悦

53-01

#### 二维碳纳米涂层在热控表面构筑及其在沸腾传热领域应用

徐志明<sup>1,2</sup>,徐杰<sup>1,2,\*</sup>,单德彬<sup>1,2</sup>,郭斌<sup>1,2</sup> 1. 微系统与微结构制造教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150008; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001

在热控表面构建低热阻、耐用、经济高效的热界面材料是解决先进电子器件热管理问题的 必要途径。碳纳米涂层具有热导率优异、较大传热面积、表面活性位点丰富和可靠性高等优势, 是热界面材料的首要选择。本研究以二维碳纳米涂层如石墨烯、碳纳米管和聚多巴胺衍生纳米 碳为研究对象,通过合理设计,实现碳纳米涂层表面沸腾传热性能最大化。实验结果表明:(1) 具有微米孔的还原氧化石墨烯涂层能够显著减小气泡脱离直径,增加气泡脱离频率。涂层表面 临界热流密度和传热系数分别较原始金属表面提升 55.8%和 33.2%。但还原氧化石墨烯涂层与 基底结合力较差,多次沸腾测试后传热性能退化。(2)以金属氧化物为中间体,制备聚多巴胺 衍生氮掺杂纳米碳涂层可以提升基底与涂层间结合力。涂层在多次沸腾测试后仍未发生脱落, 传热性能未退化,此外涂层表面传热系数和临界热流密度分别提高了 197.6%和 84.7%。(3) 为了进一步提升沸腾传热性能,目前开发一种微米孔/碳纳米管多尺度协同增强传热的策略。 首先通过激光加工微米孔阵列,然后采用化学气相沉积法在微孔阵列表面原位生长碳纳米管。 结果表明微纳多尺度碳纳米管涂层能够有效分离液气通道,增强液体浸润和气泡脱离,使传热

关键词:碳纳米涂层;微纳多尺度结构;沸腾传热性能;热流密度;传热系数

#### 53-02

#### 超长碳纳米管的单分散及应用研究

王延青<sup>1,\*</sup> 1. 四川大学 高分子科学与工程学院,610065

以超长碳纳米管为代表的新型纳米碳材料具有优异的导电、导热以及力学性能,为研发低添加、高快充、柔性电池材料等提供了理想的解决方案。碳纳米管自身高度聚集的特性限制了 其物理化学加工,限制了碳纳米管的实际应用。本课题组利用独特的分散工艺结构设计,研发 出易于工业化规模制备的超长碳纳米管单分散/稳定技术。以此为基础,开发出了超长碳纳米 管复合导电浆料,具有良好的低添加和高倍率充放电性能。

关键词: 超长碳纳米管; 单分散; 导电浆料; 快充电池; 导电剂

#### 高导热绝缘氮化硼纳米管控制制备研究

姚亚刚<sup>1,\*</sup>

1. 固体微结构物理国家重点实验室,现代工程与应用科学学院,南京大学,南京,210093

氮化硼纳米管(BNNTs)是由硼和氮组成的一种双原子纳米管,由于其独特的高导热、高强度、电绝缘及化学稳定性好等特性,被认为是新一代热管理系统的核心材料。如何低成本、放量制备 BNNTs 以及进一步提高其复合材料的热传导性能在以后相当长的一段时间内仍是BNNTs 基绝缘热管理材料研究领域的重点和难点。首先,需进一步厘清 BNNTs 的生长机制,从而设计高效的催化剂及前驱体源,实现 BNNTs 的控制制备,这是实现高性能绝缘热管理系统的材料基础;其次,如何将 BNNTs 高效组装并获得尽可能低的界面热阻(高热导率)是实现其在高性能热管理材料中应用的前提。围绕着这些科学与技术问题,课题组开展了相关研究。取得的主要成果如下:

1) 硼-氧化物化学气相沉积(BOCVD)是目前用于 BNNTs 的主要生长方法,多种金属氧化物都能生长 BNNTs,但重复性较差,不利于规模制备,众多学者认为这主要是由于气-固-固生长机制的缘故。整体来说 BOCVD 方法存在生长机制不明,难以确定本质催化剂,导致生长重复性差。我们结合理论模拟和生长现象,系统分析生长体系,运用原位表征技术,揭示了BNNTs 生长过程,明确了生长符合气-液-固机制,在生长温度下呈液态的金属硼化物(MgB2) 是真正意义上的催化剂,由此发展了多种金属硼化物及金属氮化物用于 BNNTs 的高效生长。

2)通过前面的生长机制分析揭示了 B 源活化是 BNNTs 生长的关键过程,我们发展了多种硼源活化的方法用于高效生长 BNNTs,据此提出了新的硼源活化生长方法,硼-硫化物 CVD,以硼-硫化物作为引发,进一步开发了新的浮动催化生长方法,初步实现了 BNNTs 的连续制备,为其产业化奠定了基础。

3)基于上述批量制备技术,我们将 BNNTs 广泛应用于热管理领域,探索了相关的绝缘高导热材料构筑方法,研究了其热传导机制。

关键词:氮化硼纳米管;化学气相沉积;金属硼化物;催化生长机制;热传导性能

#### 十万层单晶石墨的可控制造

张志斌<sup>1</sup>,刘开辉<sup>1,\*</sup> 1. 北京大学物理学院,北京市海淀区成府路 209 号,100871

二维材料以其种类丰富、结构稳定、性能优异的特点引起了广泛的研究热潮,但目前的研 究主要关注二维材料单层的制备技术和性质。厚层二维材料不仅集成了单层的优异性能,同时 还表现出超越单层的新奇材料物理特性,例如摩尔关联电子态、自旋谷劈裂效应、铁磁与反铁 磁相变以及奇异铁电极化等。厚层二维单晶材料的可控原子制造是研究其新颖性质并探索其 高端应用的关键前提。在这个报告中我将介绍本课题组在该领域的近期研究进展,包括界面调 控米级二维单晶制造以及十万层单晶石墨连续外延制备等。发展的材料和技术有望应用于电 子器件、声学器件、光电催化、热管理工程等领域。

关键词: 单晶; 石墨; 二维材料; 碳材料

53-05

#### 单壁碳纳米管复合薄膜的可控制备及应用探索

张峰<sup>1,2</sup>, 刘畅<sup>1,2,\*</sup>

中国科学院金属研究所,沈阳材料科学国家研究中心,辽宁 沈阳 110016;
 2. 中国科技大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110016;

以单壁碳纳米管构成的薄膜具有高比表面、高导电、厚度可调、超薄自支撑等优异的物理 化学性能,是合成碳纳米管衍生/复合结构的理想"模板"之一,以其构筑的复合薄膜在功能 增强复合材料和能量存储与转换等领域具有广泛的应用前景。基于此,我们以浮动催化化学气 相沉积制备了高质量、自支撑单壁碳纳米管薄膜,通过在管壁可控制造缺陷在超细纳米管腔和 高曲率的管壁引入超细纳米颗粒、超细纳米线及一维管状结构,获得了系列结构功能一体化的 复合薄膜。以湿化学法合成超细高熵合金纳米线/单壁碳纳米管薄膜在界面水蒸发和电催化全 解水方面具有优异的性能,由此设计的连续电解海水系统可在无碳排放的情况下实现效率为 1.04×10<sup>4</sup> L/m<sup>-2</sup> (~8 h)的高效制氢。进一步采用快热处理将湿化学合成过程中包覆在纳米线表 面的表面活性剂碳化制备了氮掺杂碳包覆的超细高熵合金纳米线/单壁碳纳米管复合薄膜,该 薄膜可直接用作电催化析氢电极并同时具有高催化活性和高稳定性,具有良好的应用前景。以 单壁碳纳米管薄膜作为"模板"载体,通过结构和功能设计制备的一体化复合薄膜,有望在宏 观尺度上充分利用单壁碳纳米管的本征优异性能,推进其在能量存储与转换领域的产业化应 用。

关键词: 单壁碳纳米管; 薄膜; 复合; 高熵合金; 电催化析氢

#### 高强高导热碳纳米管宏观体纤维的制备与强化

张霄<sup>1</sup>, Michael De Volder<sup>2</sup>, 刘华平<sup>1</sup>, 周维亚<sup>1</sup>, Adam Boies<sup>2</sup>, 解思深<sup>1</sup>
1. 中国科学院物理研究所,北京 100190;
2.剑桥大学工程系,剑桥郡 英国 CB2 1PZ;

单根碳纳米管(CNT)具有远高于聚合物单链的力学强度、电导率、热导率和抗腐蚀能力。 近年来,由千万根 CNT 组成的 CNT 宏观体纤维通过浮动催化 CVD 法已实现连续大批量的制 备,初步解决了产量和成本问题。然而,如何让这些 CNT 纤维在力学强度、模量、韧性、延 展性和电、热导率等关键指标上赶超碳纤维和 Kevlar 等标杆型商业合成纤维,充分释放纤维 中单根 CNT 的性能潜力,被认为是 CNT 宏观体纤维实现广泛应用的关键前提。

鉴于传统 CNT 宏观体纤维中组分排布混乱,纤维性能对原材料纯度形貌要求苛刻,纤维 线密度较小,以及原理依然不足等难题,中科院物理所研究团队基于可连续大批量制备的 CNT 粗纤维原材料,发展了"双拉"强化工艺,有效梳理、紧致纤维中卷曲、缠绕、排布混乱的 CNT 组元,增加 CNT 间相互作用。使强化后的纤维同步实现比强度 3.30 N/tex、比模量 134 N/tex、 断裂能 70 J/g 和热导率 354 W/m/K 的优异综合性能。该纤维在比强度上赶超 T800 等优异碳纤 维、SK60 Dyneema 纤维和 Kevlar 纤维,并在断裂能和热导率等商用纤维的劣势上实现远超。 此外,团队基于原位拉曼光谱所揭示的应力承载和分布情况,拓展了传统的取向度和紧实度强 化机理,发现了有效荷载组元比例提高,以及有效荷载长度增加等因素的关键作用。该研究将 为推进 CNT 宏观体纤维在高强度、高韧性和优异热管理方面实现应用起到指导作用。



关键词:碳纳米管,碳纳米管纤维,力学,热导率,强度,断裂能

参考文献: Xiao Zhang, et al. Science Advances, 2022, 8(50), eabq3515.

#### 单一螺旋结构碳纳米管的分离制备

魏小均<sup>1,2</sup>,罗新<sup>1,2,\*</sup>,李仕龙<sup>1,2</sup>,周维亚<sup>1,2</sup>,解思深<sup>1,2</sup>,刘华平<sup>1,2</sup>

- 1. 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100049;
- 2. 中国科学院物理研究所 先进材料与结构分析实验室, 北京 100049;

目前的碳纳米管生长技术还无法实现碳纳米管左右螺旋镜像体的选择性生长,因此生长 得到的碳纳米管材料通常是包含着等量左螺旋和右螺旋的碳纳米管。生长后的碳纳米管结构 分离是获得单一螺旋结构碳纳米管的唯一途径。碳纳米管的结构分离主要可以分为金属/半导 体分离、单一手性分离、和镜像体分离。对比广泛研究的金属/半导体分离和单一手性分离, 镜像体分离是碳纳米管结构分离的终极目标,要求更精密的分离技术,能够同时识别碳纳米管 的手性和螺旋性。这导致了碳纳米管镜像体的最高分离纯度(小于 90%)远低于金属/半导体 和单一手性的分离纯度,限制了碳纳米管镜像体的物性探索与功能应用。因此,如何有效分离 制备出高纯度的单一螺旋结构碳纳米管材料一直是碳材料研究领域的前沿热点问题,同时也 是一项富有挑战性的研究课题。

本工作系统研究了不同长度碳纳米管镜像体和凝胶之间的相互作用力,并发现了凝胶色 谱法对长碳纳米管具有更高的镜像体选择性。基于此发现,提出了一种通过控制碳纳米管长度 来实现高纯度镜像体分离的策略。此外,为了减小碳纳米管原材料在分散过程中的剪短效应, 采用了一种更温和的脉冲式超声模式来制备低缺陷长碳纳米管分散液。最终从该分散液中成 功分离出了单一手性(6,5)碳纳米管左右螺旋镜像体,其镜像体纯度高达 98%。目前的分离 纯度明显高于过往所有的报道,达到了迄今为止的最高水平(ACS Nano 2023, 17, 8393)。分离 得到的碳纳米管镜像体在圆二色光谱中展现出了完美的对称性,为今后碳纳米管镜像体的标 准化表征与评价奠定了重要基础。同时,高纯度碳纳米管镜像体的成功分离制备也将开拓出一 系列其性质研究与功能应用的新机遇。

关键词:碳纳米管;左右螺旋镜像体;镜像体纯度;凝胶色谱法;单一手性

#### 限域合成一维纳米碳材料及其拉曼光谱研究

唐鲲鹏,陈颖芝,张浩原,崔玮丽,石磊<sup>\*</sup>

中山大学材料科学与工程学院,光电材料与技术国家重点实验室,广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心,中山大学纳米技术研究中心,广东 广州 510275

通讯联系人: E-mail: shilei26@mail.sysu.edu.cn

一维纳米碳材料主要包含准一维的碳纳米管、石墨烯纳米带和完全一维的碳链;其中后两 者正在成为继富勒烯、碳纳米管、石墨烯和石墨炔外的热门新型纳米碳材料。一维碳链由于其 独特的电子轨道 sp 杂化,使其拥有极其优越的性能:理论预测中,碳链的力学、电学和热学 性能甚至超越了石墨烯。然而,碳链的结构极不稳定,难以独立存在于常温常压下,使得实验 研究一维碳链困难重重。而石墨烯纳米带克服了石墨烯带隙为零的限制,通过控制石墨烯纳米 带的边缘结构和宽度来调控带隙的大小,在半导体应用中具有良好的前景。在该报告中,我将 汇报我们课题组基于碳纳米管限域空间实现精准合成性能可控的一维碳链<sup>[1-4]</sup>和石墨烯纳米带 <sup>[5-7]</sup>的最新进展,将突出共振拉曼光谱<sup>[5,8]</sup>、近场拉曼光谱<sup>[9]</sup>、正反斯托克斯拉曼光谱<sup>[10]</sup>和原位 拉曼光谱<sup>[11]</sup>在研究碳链和石墨烯纳米带中起到的重要作用。

关键词: 拉曼光谱, 碳链, 石墨烯纳米带, 碳纳米管, 限域合成

#### 参考文献:

[1] Lei Shi, Philip Rohringer, Kazu Suenaga, Yoshiko Niimi, Jani Kotakoski, Jannik C. Meyer, Herwig Peterlik, Marius Wanko, Seymur Cahangirov, Angel Rubio, Zachary J. Lapin, Lukas Novotny, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Nature Mater. 2016, 15, 634–639.

[2] Lei Shi\*, Ryosuke Senga, Kazu Suenaga, Hiromichi Kataura, Takeshi Saito, Alejandro Perez Paz\*, Angel Rubio\*, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Nano Lett. 2021, 21, 1096–1101.

[3] Weili Cui, Lei Shi\*, Kecheng Cao, Ute Kaiser, Takeshi Saito, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 9897–9901.

[4] Weili Cui\*, Ferenc Simon, Yifan Zhang, Lei Shi\*, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Adv. Funct. Mater. 2022, 32, 2206491.

[5] Hans Kuzmany#\*, Lei Shi#\*, Miles Martinati, Sofie Cambré, Wim Wenseleers, Jeno Kürti, János Koltai, Gergo Kukucska, Kecheng Cao, Ute Kaiser, Takeshi Saito, Thomas Pichler. Carbon 2021, 171, 221–229.

[6] Yifan Zhang, Kecheng Cao, Takeshi Saito, Hiromichi Kataura, Hans Kuzmany, Thomas Pichler, Ute Kaiser, Guowei Yang\*, Lei Shi\*. Nano Res. 2022, 15, 1709–1714.

[7] Haoyuan Zhang#, Yingzhi Chen#, Kunpeng Tang#, Ziheng Lin, Xuan Li, Hongwei Zhang, Yifan Zhang, Chi Ho Wong, Chi Wah Leung, Chee Leung Mak, Yuan Hu, Weili Cui\*, Kecheng Cao\*, Lei Shi\*. Nano Res., 2023, 16, 10644–10651.

[8] Lei Shi, Philip Rohringer, Marius Wanko, Angel Rubio, Sören Waßerroth, Stephanie Reich, Sofie Cambré, Wim Wenseleers, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Phys. Rev. Materials 2017, 1, 075601.

[9] Sebastian Heeg, Lei Shi, L. V. Poulikakos, Thomas Pichler, Lukas Novotny\*. Nano Lett. 2018, 18, 5426–5431.

[10] Cla Duri Tschannen\*, Martin Frimmer, Georgy Gordeev, Thiago L. Vasconcelos, Lei Shi, Thomas Pichler, Stephanie Reich, Sebastian Heeg, Lukas Novotny. ACS Nano 2021, 15, 12249–12255.

[11] Lei Shi\*, Ryosuke Senga, Kazu Suenaga, Johnny Chimborazo, Paola Ayala, Thomas Pichler\*. Carbon 2021, 182, 348–353.

致谢:

国家自然科学基金(51902353);广州市基础研究计划基础与应用基础研究项目(202201011790); 光电材料与技术国家重点实验室自主课题(OEMT-2022-ZRC-01)

# A novel approach to open "dead space" and modify interfacial features of carbon nanotube assemblies by a microwave shock

<u>Dewu Lin(林德武)</u>, Ying Zhou, Kazufumi Kobashi, Guohai Chen, Don N. Futaba\*, Kenji Hata\* Nano Carbon Device Research Center,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Carbon nanotubes (CNTs) play an important role in transferring advanced nanotechnology into practical applications. When the as-grown CNTs are fabricated into various assemblies, the high specific surface area (SSA), as a typical merit, is always severely decreased due to the spontaneous bundling, which creates "dead space" inside. Herein, we report that the "dead space" in CNT assemblies can be greatly freed by an ultrafast microwave shock approach in N<sub>2</sub> ambient gas, where the local temperature can be raised up to 1600 K in 300 milliseconds. Owing to this high-energy shock, those "dead space" within CNT bundles is freed as demonstrated by the dramatic 15-fold increase of interstitial surface area (from 42 to 648 m<sup>2</sup>·g-1). Concurrently, the in-situ nitrogen doping reaction occurs and results in the interfacial modification of CNT assemblies. Such microwave shocked CNT films are applied as the host of dendrite-free lithium metal anode in symmetric cells and deliver superior cycling stability. Furthermore, this microwave shock approach potentially enables more dry functional modification of CNT to meet the increasing request of further applications.

Keywords: Carbon nanotube, microwave, surface area, functionalization, lithium dendrite



Reference: Adv. Funct. Mater. 2023, 33, 2211180.

#### 高长径比碳纳米管的流化制备、团聚与分散

朱振兴1,魏飞1

1. 清华大学化学工程系,绿色反应工程与工艺北京市重点实验室,北京 100084

碳纳米材料具有优异的功能和多样的结构,然而由于纳米尺度的限制和表面效应,其通常 会形成团聚结构。这样的多级组装能够形成微颗粒,使碳纳米材料在气固相互作用下稳定流化, 从而打破了经典的 Geldart 颗粒分类的边界。目前,关于高长径比碳纳米管团聚体的结构演化 和流化机理的系统报道很少。因此,本人将结合近些年的研究工作,系统介绍大长度、小管径 碳纳米管的流化制备与纯化生长机制,并重点阐述其自发团聚的流化结构控制及分散策略。基 于可控团聚流化技术,可以实现聚团和阵列碳纳米管的规模制备。此外,单根超长碳纳米管和 以硅为模板体系的碳纳米复合材料的自相似团聚进一步证明了表面结构和颗粒-流体相互作用 的重要性。这些新兴的碳纳米团聚体使传统的流化技术在储能、生物医药和电子等先进应用领 域具有了更多的创新。本人将从碳纳米管的多级结构演化和团聚流化原理等方面阐述流态化

关键词:碳纳米管;可控制备;团聚体;分散;流态化

[1] Zhu et al. Science Advances, 2016, 2: e1601572.

[2] Zhu et al. Nature Communications, 2019, 10: 4467

[3] Zhu et al. ACS Nano, 2021, 15: 5129.

[4] Zhu et al. Advanced Functional Materials, 2021, 2109401.

[5] Zhu et al. Advanced Science, 2022, 2205025.

#### 53-11

#### 碳纳米管的原子级构筑机理研究

**张莉莉**<sup>1</sup>, 刘畅<sup>1\*</sup>, 成会明<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016;

2. 中国科学院深圳先进技术研究院 碳中和技术研究所, 广东 深圳 518055

碳纳米管是以 sp<sup>2</sup>杂化碳为主要构筑单元的纳米碳材料,对其原子结构的控制制备是发挥 其优异光、热、电性能并实现其实际应用的基础,但仍面临着原子构筑过程和可控制备机理不 清楚等难题。本研究利用先进的原位环境透射电子显微技术(ETEM),在接近实际反应的热 催化反应环境下,原位研究了碳纳米管的催化形核和生长过程,以及其与石墨烯纳米晶、富勒 烯间的结构转变关系;通过在原子尺度上揭示碳纳米管生长过程中的金属-碳界面结构并原位 观察其动态演变,从而准确确定了催化剂生长碳纳米管的活性位和活性相;再认识了典型高熔 点和特定晶型固态催化剂形核和生长碳纳米管的机理;对比提出了碳纳米管-催化剂界面连接 模式对反应环境条件的依赖特性。以上对碳纳米管生长机理的深入认识,不仅为碳纳米管的可 控制备奠定基础,也为石墨烯、富勒烯等纳米碳材料的控制制备带来启示。

关键词:纳米碳材料;碳纳米管;原位 ETEM;催化机理;控制制备

#### 石墨烯的可控生长及其性能研究

于贵 中国科学院化学研究所,北京100190

石墨烯作为完美的二维原子晶体具有独特的机械、光学和电学性能,已引起了人们的广泛 关注。为了提高石墨烯器件的电学性能,开展石墨烯单晶可控生长的研究具有重要意义。我们 以液态铜为催化剂,采用化学气相沉积(CVD)的方法生长了石墨烯,得到了高质量单晶石墨 烯,实现了石墨烯的层数和形貌的调控。通过控制生长条件,包括碳源的流速、生长温度和生 长时间,获得级次结构的石墨烯、十二角石墨烯和阵列排布的石墨烯,实现了从六角石墨烯到 十二角石墨烯再到圆形石墨烯的转变,对其生长机理进行了研究。为了降低阵列中石墨烯的尺 寸,采用原位刻蚀的方法制备了亚微米的石墨烯阵列,它是先生长单晶石墨烯或石墨烯薄膜, 再用氢气对其进行刻蚀。构筑了石墨烯场效应晶体管器件,对其电性能进行研究。最近,采用 一种新的前驱体调控策略,在绝缘基底上直接生长出大面积高质量的均匀单层石墨烯薄膜。由 于生长过程中的初级成核控制机理,得到的石墨烯单晶与单层薄膜都具有均匀的形状与尺寸。 无需任何复杂的转移过程,简便可控在绝缘基底上制备了场效应晶体管器件,迁移率高达3800 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 是目前绝缘基底上生长的石墨烯薄膜器件的最好结果之一。同时, 在绝缘衬底上 CVD 生长了三维直立石墨烯,它具有大的比表面积、优秀的导电性能和高密度的边界位点, 使之具有优秀的场发射性能。在此基础上,在 Si 衬底上生长了三维石墨烯网络,它对电化学 水产氢具有优秀的催化活性,与 Pt/C 的相当。此外,采用 CVD 方法生长了大面积和高质量石 墨烯纳米带阵列,获得了宽度小于 10 nm 的超长石墨烯纳米带(长度约为 3.1 μm)。该无模板 引导的 CVD 法简化了现有制备石墨烯纳米带的工艺流程,并为制备石墨烯纳米带阵列提供了 新策略。通过优化生长参数,精准地控制石墨烯纳米带阵列的层数和边缘结构,有利于其在电 子学器件方面的应用。

关键词:石墨烯;化学气相沉积;液态铜催化;纳米带;迁移率

#### 碳纳米材料可拉伸导体

#### 郑庆彬

可拉伸导体在应变下具有稳定的导电性,因其能够适应较大的变形以及与三维不规则表面实现无缝接触,受到了广泛关注,在信息、能源、医疗、国防等领域具有广阔的应用前景,尤其对于开发下一代便携式柔性可穿戴电子产品至关重要。课题组开发了基于三维互连导电石墨纳米片焊接碳纳米管网络的高拉伸导体,石墨纳米片可以焊接相邻的碳纳米管,以促进连续导电通路的形成,并避免重复拉伸下的界面滑移。增强的界面结合使导体具有高电导率(>132Sm<sup>-1</sup>)和高拉伸性(>150%应变),同时确保长期稳定性(60%拉伸应变下 1000 次拉伸释放循环)。为了展示出色的柔韧性和稳定性,进一步制造了一种柔性可拉伸发光二极管电路,在拉伸、弯曲、扭曲和挤压条件下具有稳定的性能。这种独特的焊接机制可以扩展到其他材料系统,从而推动可拉伸导体的应用。

关键词:碳纳米复合材料;可拉伸导体;界面焊接;碳纳米管;石墨烯;

53-14

#### 碳基原位微加热芯片

魏洋<sup>\*</sup> (清华大学物理系&清华-富士康纳米科技研究中心) <sup>\*</sup>Email: weiyang@tsinghua.edu.cn

微机电系统(MEMS)和透射电子显微镜(TEM)的结合使原位 TEM 表征技术取得了巨大的 进步,使 TEM 能够以超高的空间分辨率对各种微观动态过程实现原位观测。基于 TEM 微加 热芯片的原位加热技术吸引了广泛关注,但仍存在一些尚待解决的关键技术问题,如在加热过 程中芯片悬空窗口的变形会对原位观测产生显著影响。为此我们发展了低维碳纳米材料微加 热芯片,包括石墨烯微加热芯片和碳纳米管微加热芯片。微加热芯片可以在短时间内快速、均 匀加热至高温,且功耗低于同类型 MEMS 芯片,薄膜在高温下的加热形变仅为几十纳米,比 其它 MEMS 加热器小两个数量级。快速的高温响应、低功耗和对膨胀变形的有效抑制可归因 于低维碳纳米材料的优异性能和范德华接触。微加热芯片被成功应用到 TEM 中观察锡纳米颗 粒的熔化过程,展示了其在研究动态热力学过程中的潜力。我们的工作为低维碳纳米材料和原 位表征技术开辟了新的发展方向,将在纳米科学、材料科学、电化学等领域具有广阔的应用前 景。

参考文献

1. Zhao J, et al., Graphene Microheater Chips for In Situ TEM. Nano Lett 23(2): 726-734 (2023).

#### 晶圆级二维材料范德华异质结的可控制备

高力波<sup>1,2,\*</sup>,周振佳<sup>1,2</sup>,袁国文<sup>1,2</sup> 1. 南京大学物理学院,南京 210093 2. 固体微结构物理国家重点实验室,南京 210093 \*Email: lbgao@nju.edu.cn

二维材料包含了导体、半导体、铁磁体、超导体、铁电体等,单种类二维材料难以实现特定的功能性应用。二维材料通过堆垛方式制备出具有特定功能的范德华异质结,进而制作下一代功能器件,逐渐成为低维器件和半导体应用的重要发展方向。通过剥离方法堆垛而成的石墨 烯、六方氮化硼(hBN)和其他二维材料的超晶格或范德华异质结,在不同旋转角度的情况下,可呈现非常规超导、反常量子霍尔效应、铁电等不同性能。本次报告主要介绍近期提出的堆垛 生长和叠层转移两种方法,用于制备晶圆级、高质量的二维材料范德华异质结,包括了石墨烯、hBN、二维半导体、金属、超导体、铁磁体等,并初步探索了二维材料范德华异质结的功能性 应用。

关键词:石墨烯,二维材料,范德华异质结,转角,功能应用

#### 参考文献

[1] G. W. Yuan; D. J. Lin; Y. Wang; X. L. Huang; W. Chen; X. D. Xie; J. Y. Zong; Q. Q. Yuan; H. Zheng; D. Wang; J. Xu; S. C. Li; Y. Zhang; J. Sun; X. X. Xi; L. B. Gao, Proton-assisted growth of ultra-flat graphene films. *Nature* 577, 204-208 (2020).

[2] Z. Z. Zhou; F. C. Hou; X. L. Huang; G. Wang; Z. H. Fu; W. L. Liu; G. W. Yuan; X. X. Xi; J. Xu;
J. H. Lin; L. B. Gao, Stack growth of wafer-scale van der Waals superconductor heterostructures. *Nature* 621, 499-505 (2023).

[3] H. H. Lin; Q. Zhu; D. H. Shu; D. J. Lin; J. Xu; X. L. Huang; W. Shi; X. X. Xi; J. W. Wang; L. B. Gao, Growth of environmentally stable transition metal selenide films. *Nature Materials* 18, 602-607 (2019).

[4] G. W. Yuan, W. L. Liu, X. L. Huang, Z. H. Wan, C. Wang, B. Yao, W. J. Sun, H. Zheng, K. H. Yang, Z. J. Zhou, Y. F. Nie, J. Xu, L. B. Gao, *Nature Communications* 14, 5457 (2023).

#### 盐辅助的二维过渡金属硫化物的制备与性能调控

# 刘松<sup>1,\*</sup> 1. 湖南大学,化学化工学院,长沙,410082

二维层状过渡金属硫化物具有优异的电学、光学等性能,在电子学,光电子学、能源催化 等多方面具有广泛的研究及应用潜力。过渡金属硫化物材料的可控生长仍然是该领域的重要 问题,报告将介绍盐辅助的化学气相沉积法,可控制备并调控过渡金属硫化物及异质结的生长, 探索过渡金属硫化物生长的新策略。通过在生长前驱体中加入碱金属盐,可以实现过渡金属硫 化物的掺杂,对光学进行进行调控,改变掺杂浓度,可以在原子层面研究掺杂引起的缺陷位点。 通过调控前驱体中的元素比例,可对形貌进行调控,得到一系列不同边界维数的材料,用于后 续的催化研究。发展了一种前驱体旋涂技术,可以实现材料的大面积制备。在上述研究的基础 上,还可以实现垂直异质结及非层状过渡金属硫化物生长。这些材料制备的可控探索为进一步 的电子学及光电子学应用提供了材料基础,将进一步推动过渡金属硫化物在不同领域的应用。

关键词:可控制备;过渡金属硫化物;化学气相沉积;生长机制

参考文献:

[1] Jin, Y.; Sun, J.; Zhang, L.; Yang, J.; Wu, Y.; You, B.; Liu, X.; Leng, K.; Liu, S. Adv. Mater. 2023, 2212079.

[2] Jin, Y.; Cheng, M.; Liu, H.; Ouzounian, M.; Hu, S.; You, B.; Shao, G.; Liu, X.; Liu, Y.; Li, H.; Li, S.; Guan, J.; Liu, S. *Chem. Mater.* 2020, 32:5616.

53-17

#### 碳纳米管限域合成一维磁性原子链

李晶<sup>1</sup>,李阿蕾<sup>1</sup>,李云飞<sup>1</sup>,康黎星<sup>1\*</sup> 1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州,215123

低维磁性材料由于其特殊的磁学性质,在基础理论发展和自旋电子器件应用均有重要研究价值,因而引起了研究人员的广泛兴趣。二维磁性材料在过去的十多年里取得了长足的进展,然而一维磁性原子链的研究却鲜有报道。近期,我们开发了一种碘辅助真空化学气相传输方法,利用具有一维空腔的单壁碳纳米管(SWCNTs)作为模板,实现了高质量和高效率的一维 MCl<sub>x</sub>(M = Cr, Fe, Co, Ni)原子链的合成。利用低压球差透射显微镜(AC-TEM),我们详细解析了 MCl<sub>x</sub>原子链在 SWCNTs 封闭空间中的结构,并通过光谱表征研究了一维 MCl<sub>x</sub>原子链方 SWCNTs 之间的电荷转移。对该系列原子链进行直流和交流磁行为的全面研究表明,一维 MCl<sub>x</sub>原子链表现出完全不同于体相的反铁磁体性质,在低温下表现出自旋玻璃态(CrCl<sub>3</sub>@SWCNT),超顺磁体(CoCl<sub>2</sub>@SWCNT,NiCl<sub>2</sub>@SWCNT)以及铁磁有序态(FeCl<sub>2</sub>@SWCNT)。这系列一维原子链工作为控制合成一维磁性原子链提供了一个有效的策略,其丰富的磁学性质提供了物质基础充分研究其内在物理机制,也为未来开发基于一维磁性的自旋电子器件提供了基础。

关键词:一维材料,碘辅助合成,磁性原子链,空间限域效应

参考文献:

[1] Kharlamova, M. V. Advances in tailoring the electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Prog. Mater. Sci.* 2016, 77, 125-211.

[2] Qin, J.-K.; Wang, C.; Zhen, L.; Li, L.-J.; Xu, C.-Y.; Chai, Y., Van der Waals heterostructures with one-dimensional atomic crystals. *Prog. Mater Sci.* 2021, *122*, 100856.

#### 碳纳米复合材料力学设计与极端环境应用探索

张忠

#### 中国科学技术大学工程科学学院 230026

报告回顾了碳纳米复合材料的研发历程和挑战,秉承"源自工程、服务于工程"的工程科学 研究思路,提出了通过构筑纳米材料有序宏观体、调控多级次界面力学性能,实现纳米效应从 微观到宏观的跨尺度传递,突破结构功能一体化纳米复合材料在极端条件下长时间服役的瓶 颈,满足重大应用需求。报告介绍了纳米材料界面力学系列实验新方法,"首次测量了"石墨烯 界面剪切强度;引入"应变传递因子",调控碳纳米材料有序宏观体薄膜多级次界面,实现纳米 效应的多功能集成及性能传递,应用于极限雷电防护;提出了"面比吸收效能"准则,结合碳纳 米材料及其三维有序宏观体微孔结构实现高效电磁波吸收,超黑材料满足空间极端环境服役 要求。实现了多种碳纳米复合材料极致的功能特性,满足极端服役和极限防护需求,突破空天 领域重大应用。

关键词:碳纳米管;石墨烯;碳纳米复合材料;雷电防护;超黑材料

References:

[1] Hou Y, Zhang S, Feng S, Wang G, Dai Z, Liu L, Xu Z, Li Q, Zhang Z: Elastocapillary cleaning of twisted bilayer graphene interfaces. *Nature Communications* 2021; 12: 5069.

[2] Wang G, Dai Z, Xiao J, Feng S, Weng C, Liu L, Xu Z, Huang R, Zhang Z: Bending of multilayer van der Waals materials. *Physical Review Letters* 2019; 123: 116101.

[3] Dai Z, Liu L, Zhang Z: Strain engineering of two-dimensional materials: Issues and opportunities at the interface. *Advanced Materials* 2019; 31: 1805417.

[4] Wang G, Dai Z, Wang Y, Tan P, Liu L, Xu Z, Wei YG, Huang R, Zhang Z: Measuring interlayer shear stress in bilayer graphene. *Physical Review Letters* 2017; 119: 036101.

[5] Zeng Z, Jin H, Chen MJ, Li WW, Zhou LC, Zhang Z: Lightweight and hierarchically porous MWCNT/WPU composites for ultra-high performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials* 2016; 26: 303-310.

[6] Gao Y, Liu L, Zu S, Peng K, Zhou D, Han B, Zhang Z: The effect of interlayer adhesion on the mechanical behaviors of macroscopic graphene oxide papers. *ACS Nano* 2011; 5: 2134-2141.

[7] Tang LC, Zhang H, Han JH, Wu XP, Zhang Z: Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 2011; 72: 7-13.

[8] Ma WJ, Liu LQ, Zhang Z, Yang R, Liu G, Zhang TH, An XF, Yi XS, Ren Y, Niu Z, Li J, Dong H,

Zhou W, Ajayan PM, Xie S-S: High-strength composite fibres: Realizing true potential of carbon

nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level coupling. *Nano Letters* 2009; 9: 2855-2861.

#### 碳纳米材料柔性透明导电薄膜的产业化及其应用

# 耿宏章 <sup>1,2</sup> 1. 天津工业大学 天津 300387; 2. 宁波碳源新材料科技有限公司 宁波 315600;

近年来柔性光电器件受到人们的广泛关注,传统的光电器件的导电薄膜多采用铟锡氧化物(ITO)薄膜电极。ITO 薄膜生产成本较高,在柔性基底上的柔韧性差,在弯曲时容易折裂,造成器件失效。碳纳米管、石墨烯具备很多优异而独特的光学、电学和机械特性,少量的碳纳米材料可以形成一层随机的网络结构的高透光性低面电阻的碳纳米材料透明导电薄膜,由于其在导电、透光、强度和柔性方面都呈现良好的特性,可以代替传统的导电材料 ITO 应用在很多光电器件中,制备柔性有机发光器件,在柔性显示器、触摸屏等领域具有广阔的应用前景,对其研究兴趣也一直在不断增长。报告综合了作者近几年来在碳纳米材料透明导电薄膜方面的研究成果和产业化进展,从碳纳米管的种类、纯化、分散、薄膜制备、后处理、大面积产业化制备等方面探讨了提高薄膜导电性的方法,以及在有机发光器件 OLED 和柔性加热薄膜中的应用。期望对于碳纳米薄膜的研究推广和应用提供参考。

关键词:碳纳米管;石墨烯;柔性;透明导电薄膜;有机发光器件;柔性发热膜

53-20

#### 高纯单一手性碳纳米管的高效分离制备

# 杨德华 河北大学 物理科学与技术学院,河北 保定 071002;

单壁碳纳米管(SWCNT)具有超高载流子迁移率、良好的化学稳定性、可调的金属/半导体 及光电特性,在电子学、光电子学方面具有很大应用前景,被认为是下一代半导体材料的有力 竞争者。然而,直接生长制备的碳纳米管的结构具有多样性,不同手性结构的碳纳米管性质差 异巨大。因此,混合结构碳纳米管一直是制约碳纳米管应用的主要障碍之一。为解决这一关键 性问题,本研究通过对结构混合的碳纳米管进行后处理,依靠高效的碳纳米管分散和分离策略, 大规模分离制备出多种单一手性角碳纳米管。具体而言:(1)通过超声-离心-再超声的策略, 实现高浓度碳纳米管(>2mg/ml)在表面活性剂水溶液中的分散,更关键的是,这一方法保证 碳纳米管极高的分散性,是碳纳米管的高效分离的基础;(2)以高浓度碳纳米管分散液为原料, 采用温度控制与复合表面活性剂相结合的策略,实现不同手性碳纳米管在凝胶上的选择性吸 附和选择性脱附,首次实现多种单一手性碳纳米管的毫克量级分离制备,并实现对宽结构分布 碳纳米管/石墨烯杂合物的高分辨宏量分离;(3)为了进一步探索分离更多种类单一手性碳纳 米管和开发简单高效的分离方法,对聚合物选择性包覆碳纳米管的分离策略进行优化,通过调 控不同聚合物对碳纳米管的选择性包覆,使杂质碳纳米管自发地选择性团聚,大幅提高了分离 单一手性碳纳米管的纯度,首次利用聚合物分离了多种纯度大于 90%的单一手性碳纳米管。 这一方法有望为产业化分离制备更多种类单一手性碳纳米管提供重要参考。

关键词: 单壁碳纳米管; 凝胶色谱法; 结构分离; 手性; 表面活性剂; 聚合物

#### 单壁碳纳米管水平阵列的控制制备

钱柳<sup>1,\*</sup>,谢颖<sup>1</sup>,邹名之<sup>2</sup>,李越<sup>3</sup>,张锦<sup>1,2,\*</sup>
1 北京大学材料科学与工程学院,北京市海淀区颐和园路5号,100871
2 北京大学化学与分子工程学院,北京市海淀区颐和园路5号,100871
3 北京大学物理学院,北京市海淀区颐和园路5号,100871

单壁碳纳米管具有高迁移率、高承载电流、高稳定性等优势,是构筑场效应晶体管和逻辑 电路的理想材料。然而,要实现器件的高性能,需碳纳米管水平阵列兼具高密度(>125根/微 米)和高半导体管纯度(>99.9999%)。尽管对阵列中碳纳米管密度和结构控制制备的研究已 取得重大突破,但目前的阵列材料距离实际生产应用还有很长的距离。本报告立足碳纳米管水 平阵列的化学气相沉积制备法,从基底、催化剂、气流与外场几个关键因素入手,进行阵列密 度和碳纳米管结构的调控:通过离子注入技术和喷淋化学气相沉积系统的引入,实现了晶圆级 均匀高密度单壁碳纳米管水平阵列的直接制备,并针对晶圆级样品开发了基于偏振光学的高 通量表征技术;基于浮动固态催化剂法,发展了一种空间限域生长策略,在提高钛基固态催化 剂沉积效率的基础上,实现了半导体型碳纳米管的富集生长。此外,基于两种电学属性碳纳米 管能带结构的本质差异,开发了一种光辅助的电荷转移法来实现半导体型碳纳米管的优势生 长,并发展了与能带结构相关的半导体管选择性生长规律;基于等离子体增强化学气相沉积系 统,开发了电场辅助的半导体型碳纳米管水平阵列的生长方法。从精细结构调控到阵列密度控 制,我们为制备高密度、特定结构的碳纳米管提供了新思路,旨在实现晶圆级、高密度、结构 可控的单壁碳纳米管水平阵列的直接制备,推动碳纳米管芯片产业前进的步伐。

关键词: 单壁碳纳米管; 水平阵列; 结构控制; 催化剂设计

#### 53-22

#### 高性能碳纳米管纤维的可控制备与性能研究

蹇木强<sup>1</sup>\*,张馨时<sup>1,2</sup>,孙曈钊<sup>1,2</sup>,张锦<sup>1,2</sup>\*

1 北京石墨烯研究院,北京市海淀区苏家坨镇翠湖南环路 13 号院中关村翠湖科技园 2 号楼,

100095;

2北京大学化学与分子工程学院,北京市海淀区颐和园路5号,100871;

轻质高性能材料是材料发展的永恒追求之一。烯碳材料组装而成的烯碳纤维有望实现其 优异性能从微观到宏观的有效传递,为先进纤维材料的发展提供了方向。作为烯碳纤维的典型 代表,碳纳米管纤维具有低密度、高强度、高韧性、高导电导热等特性,但纤维中一般存在较 多空隙,且管间作用力弱,影响载荷的有效传递和电子/声子的快速输运,使其力/电/热性能普 遍低于其本征性能。针对上述问题,采用"有序"和"复合"制备策略,发展界面多重作用调 控手段,制备高强高韧、高强高导电碳纳米管纤维。其中,采用机械训练和纳米复合方法,构 筑类肌肉结构的碳纳米管纤维,提高碳纳米管取向、致密及相互作用,实现高强高韧、高导抗 冲击性能碳纳米管纤维的可控制备。此外,借助协同掺杂方法,提升纤维电导率,制备高强高 导电碳纳米管纤维。以上工作为高性能碳纳米管纤维的制备与应用奠定基础。

关键词: 烯碳材料; 碳纳米管纤维; 高强高韧; 高导电; 抗冲击性能

#### 烯碳/芳纶复合纤维的强韧化机制与批量制备技术

高振飞<sup>1\*</sup>, 闫丹<sup>2</sup>, 罗家俊<sup>2</sup>, 张锦<sup>1,2\*</sup> 1、北京石墨烯研究院, 石墨烯纤维技术研究部, 北京, 中国, 100095 2、北京大学, 材料科学与工程学院, 北京, 中国, 100871

杂环芳纶纤维是一种具有很高应用价值的高性能有机纤维,其强度和韧性很难通过单体 改性和纺丝工艺优化同时增强。本项工作中,我们基于微米级长单壁碳纳米管(SWNT)非共价 修饰与分散,实现了其与杂环芳纶纤维的复合制备。利用微米尺度 SWNT 的一维拓扑结构, 通过对杂环芳纶分子晶态和非晶态区域的取向诱导效应来改善纤维的结晶度和取向度,提高 了杂环芳纶纤维的断裂强度。同时,长 SWNTs 可以起到阻止裂纹扩展的作用,且 SWNTs 与 杂环芳纶分子的纠缠可以有效延长后者在断裂过程中的滑移路径,从而提高纤维断裂伸长率, 增强纤维韧性。此外,我们也通过烯碳材料批量分散工艺优化、喷丝组件设计等过程,实现了 烯碳/芳纶复合纤维的百公斤级批量制备。

关键词: 烯碳材料; 芳纶纤维; 强韧化机制; 批量制备

53-24

#### 少层高质量石墨烯粉体材料的创新制备

丁古巧

2004 年石墨烯被发现并被誉为"新材料之王",在学术和产业界都掀起了石墨烯热潮。石 墨烯产业的发展依赖于高质量、大规模石墨烯材料基础。气相合成、等离子合成、激光合成、 闪蒸法、超临界剥离、电化学剥离等技术途径尚未实现大规模生产和使用。现有的氧化石墨烯、 物理剥离石墨烯虽然规模化生产但尚不能支撑石墨烯行业高质量、高水平发展,石墨烯材料的 产业影响力还远低于碳纤维、碳纳米管和金刚石等碳家族的其他材料。报告人将首先回顾石墨 烯材料的分类、多种石墨烯制备路线的进展及其优劣,并介绍近年来报告人团队围绕石墨烯的 应用需求在石墨烯材料创新制备方面取得的研究进展,最后以导热膜、纤维等应用案例讨论石 墨烯材料的发展方向。

#### 超越硅极限的弹道二维晶体管

邱晨光<sup>\*</sup> 北京大学 100871

国际半导体器件与系统路线图(The International Roadmap for Devices and Systems, IRDS) 预测硅基晶体管的极限栅长为 12 纳米,工作电压不小于 0.6 伏,这定义了未来硅基芯片缩放 结束时的最终集成度和功耗。然而,我们最新研究表明具有高热速度的硒化铟材料可以打破硅 基缩放极限。本工作实现了三方面技术革新:采用高载流子热速度(更小有效质量)的三层硒 化铟作沟道,实现了室温弹道率高达 83%,为目前半导体场效应晶体管的最高值;解决了二维 材料表面生长超薄氧化层的难题,制备出 2.6 纳米超薄双栅氧化铪,将器件跨导提升到 6 毫西 /微米;开创了掺杂诱导二维相变技术克服了二维器件领域金半接触的国际难题,将总电阻刷 新至 124 欧姆•微米,满足集成电路未来节点对晶体管电阻的要求。我们制备了 10 纳米超短沟 道弹道二维硒化铟晶体管,首次使得二维晶体管实际性能超过 Intel 商用硅基 Fin 晶体管,并 且将二维晶体管的工作电压降到 0.5 伏,这也是迄今本征速度最快能耗最低的二维半导体晶 体管。

关键词:二维;硒化铟;纳米器件;弹道输运;欧姆接触

#### 53-26

#### 二维卤素钙钛矿半导体及其异质结研究

师恩政 西湖大学,工学院,杭州,310030

由于具有高度可调的能带结构,优异的电学/光电性质,低成本等优势,卤素钙钛矿半导体广泛应用于电子器件和光电器件,被认为是构建新一代半导体异质结的理想材料。报告人利用疏水的共轭有机配体,获得了高稳定性的二维卤素钙钛矿外延异质结,同时显著抑制了卤素离子的扩散。通过面外堆垛的策略,报告人还构筑了一系列的二维卤素钙钛矿范德华异质结,并对阴离子穿过有机层和碘化铅八面体层的相互扩散行为进行了定量研究。此外,报告人通过改变钙钛矿生长溶剂的极性,成功制备了不同量子阱厚度的二维铅基和锡基钙钛矿单晶,并系统研究了其激光性能。

关键词: 卤素钙钛矿半导体; 异质结; 离子扩散; 激光

#### 各向异性二维材料的可控制备和光电器件

李晓波,徐华\*

陕西师范大学,材料科学与工程学院,西安市长安区西长安街 620 号,西安,710119

二维原子晶体材料丰富的结构和优异的性质使其在构筑下一代纳电子器件方面具有广阔 的应用前景。本报告将介绍最近几年我们课题组在各向异性二维材料的可控制备和光电器件 应用方面的研究进展:(1)发展了角分辨偏振拉曼光谱和角分辨偏振光学成像技术,揭示了各 向异性二维铼基过渡金属硫族化合物(Re-TMDs: ReS<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub>)独特的"纳米组装生长"模式; (2)发展了低共熔体辅助生长、空间限域外延、基底晶格诱导外延和基底纳米沟槽诱导外延 等材料创制新方法,实现了大面积、高质量、取向均一各向异性二维材料(ReS<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub>和 Te 等)的可控制备;(3)提出了组分和相结构协同调控二维材料性质策略,实现了其能带结构和 导电属性的连续调制;(4)基于二维材料表界面势场调控器件性能理念,成功构筑了高灵敏度、 宽光谱和偏振敏感光电探测器等新型光电功能器件。以上研究促进了二维材料基础研究和光 电器件应用的发展。

关键词:二维材料;各向异性;范德华外延;场效应晶体管;光电探测

参考文献

[1] Wei, X.; Wang, S.Y.; Zhang N.N.; Xu, H. Adv. Funct. Mater., 2023, 33, 2300141.

[2] Ping, Y.; Long, H.R.; Liu, H.; Fang, X.S.; Wei, Z.M.; Xu, H. Adv. Funct. Mater., 2022, 32, 2111673.

[3] Chen, C.; Chen, X.D.; Wang, X; Zhai, T.Y.; Han, J.B.; Xu, H. Adv. Mater., 2021, 33: 2107512.

[4] Li, X.B.; Chen, C.; Yang, Y.; Lei, Z.B.; Xu, H. Adv. Sci., 2020, 7, 2002320.

[5] Li, X.B.; Wang, X.; Hong, J.H.; Ding, F.; Xu, H. Adv. Funct. Mater., 2019, 29, 1906385.

[6] Liu, D.Y.; Hong, J.H.; Li, X.B.; Zhai, T.Y.; Ding, F., Xu, H., Adv. Funct. Mater., 2018, 28, 1804696.

[7] Cui, F.F.; Feng, Q.L.; Hong, J.H.; Zhai, T.Y.; Xu, H. Adv Mater., 2017, 29, 1705015.

[8] Cui, F.F.; Wang, C.; Li, X.B.; Xu, H.; Zhang, J. Adv. Mater., 2016, 28, 5019-5024.

#### 碳纳米管束的超顺排组装及其应用研究

郭芸帆\*

#### 浙江大学化学系,浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号,310058

随着硅基器件的尺寸趋于理论极限,以一维碳纳米管(CNTs)和二维原子晶体为代表的 低维电子材料受到学术界和产业界的广泛关注。对于以 MoS2为代表的二维半导体晶体管,其 器件沟道尺寸已缩小至几十 nm,栅极尺寸缩小至 1 nm 以下。然而,金属源漏电极的尺寸微 缩仍是该领域的严峻挑战。如何利用低维电子材料内禀的高电导、高热导、小尺寸等优势,设 计和开发小型化的源漏电极是一个亟需解决的问题。

因此,我们从一维 CNT 管束的有序组装入手,提出了一种非破坏性的软锁抽丝方法,实现了 CNT 网络薄膜由杂乱无序到高度有序的组装排列,获得了具有高定向度(角度标准差约为0.03~0.1°)、大长径比(>2000,000)、高组装密度(~400 根/μm)、高载流能力(~1.8×108A/cm<sup>2</sup>)和小尺寸(<8 nm)的单壁碳纳米管束阵列。将其用作高密度单层 MoS2 晶体管的源漏电极,在显著减小器件面积(单个器件面积~0.06 μm2)的同时,兼具高电流密度(~38 μA/μm)、低接触电阻(~1.6 kΩ·μm)和出色的均匀性,为进一步提高器件的集成度提供了参考。

关键词:碳纳米管束;组装;高定向度;高载流;小尺寸

#### 53-29

#### 碳纳米管基多功能辅材探究

杨植

# 温州大学化学与材料工程学院 325000

碳纳米管的研究已经渗透到了与日常生活、军事等相关领域。目前在锂电的导电添加剂领域,碳纳米管的生产和应用已经成为了一个较成熟的产业,如何进一步拓宽碳纳米管在电化学能源存储与转换领域的大规模应用,是当前碳纳米管研究学术界和工业界共同关注的问题, 而如何搭建从碳纳米管结构设计、功能开发以及到宏观应用的桥梁,也是目前碳纳米管材料大规模应用面临的共同挑战。

关键词:碳纳米管;燃料电池;锂硫电池;仿生催化

#### 碳基低维材料晶格缺陷可控构筑与性能调控

# 吕瑞涛<sup>\*</sup> 清华大学 材料学院,北京,100084 \*E-mail: lvruitao@tsinghua.edu.cn

晶格缺陷 (如杂原子、空位等) 在实际制备的晶体材料中经常会出现,通常都被视为不利 因素极力避免或尽量减少。若能对缺陷加以调控,有望使材料衍生出新的特性,因此低维材料 缺陷调控也逐渐成为当前重要的研究方向。但如何从原子层级对晶体中的缺陷进行设计进而 实现对性能的调控是当前研究中面临的一个重要挑战,对缺陷构型进行原子级可视化解析也 是一个难点问题。我们围绕碳基低维材料的缺陷开展了系统的研究,致力于对异质原子、空位、 异质界面等晶格缺陷进行设计和调控,建立材料的"结构-性能"关联,取得的进展包括:可 控合成了不同原子置换掺杂的碳材料,建立了缺陷构型的可视化解析方法并发现了新的掺杂 构型 <sup>1-2</sup>;发现了由掺杂诱发的增强拉曼散射效应,实现了对低浓度有机分子的检测并揭示了 其增强机制 <sup>3-4</sup>;将碳材料中的缺陷调控理念拓展到了其它二维层状材料体系,实现了材料表 界面特性的优化,增强了材料与分子的相互作用,实现了高性能催化 <sup>5-8</sup>;通过构筑二维半导体 异质界面构建了操控声子散射/电子输运行为的新原理器件,首次同步实现了热/电整流效应<sup>9</sup>。

关键词:缺陷调控;二维材料;置换掺杂;分子探测;清洁能源

参考文献

- [1] <u>R. Lv</u> et al. *PNAS*, 112, 14527 (2015).
- [2] <u>R. Lv</u>\* et al. Adv. Mater., 26, 7593 (2014).
- [3] <u>R. Lv</u>\* et al. Adv. Funct. Mater., 32, 2200273 (2022).
- [4] <u>R. Lv</u>\* et al. *Nature Commun.*, 14, 2717 (2023).
- [5] <u>R. Lv</u>\* et al. *Adv. Mater.*, 29, 1603266 (2017).
- [6] <u>R. Lv</u>\* et al. Adv. Mater., 29, 1603617 (2017).
- [7] R. Lv\* et al. Adv. Mater., 34, 2105410 (2022).
- [8] <u>R. Lv</u>\* et al. ACS Nano, 16, 643 (2022).

[9] <u>R. Lv</u>\* et al. *Science*, 378: 169 (2022).

#### 一维范德华异质结的原子尺度设计合成

# 项荣<sup>1</sup> 1. 浙江大学,杭州 310030 xiangrong@zju.edu.cn

传统的范德华异质结为二维结构,由不同原子层材料平面堆叠而成。本研究中,我们利用 精准的化学气相沉积法技术,设计合成了一维范德华异质结,典型的结构如下图所示[1]。实验 中,我们首先以表面原子洁净的单壁碳纳米管为模板,合成了单层或少层氮化硼纳米管,再以 此为基础合成单层硫化钼纳米管,最终获得了由三种原子层材料组成的同轴异质纳米管结构。 透射电子显微表征揭示了各层的元素组分,微区电子衍射、高分辨相差电子显微表征证实了该 一维异质结中各层纳米管均为单晶结构。我们通过无损透射电子显微技术研究了碳纳米管-氮 化硼纳米管合成机理[2],发现一维异质结遵循开口生长模型,同时外层氮化硼纳米管端部原 子排列形状与其螺旋度直接关联[3],而其旋光性与内层碳纳米管呈现弱相关性。最后,由于碳 纳米管-硫化钼纳米管可以形成同轴金属-半导体或半导体-半导体结,我们初步研究了一维范 德华异质结的光电特性,并探讨了其在搭建同轴二极管、构建高性能光电器件方面的应用前景 以及原子尺度设计合成一维异质结的技术路线[4-7]。本研究成功将范德华异质结这一概念拓 展至一维材料体系,理论上当前所有二维原子层材料均有望形成对应结构的一维纳米管。当前, 一维范德华异质结刚刚起步,其可控合成方法、光电催化特性及器件应用均亟待进步研究。



**Fig. 1** Atomic structure and TEM characterization of one-dimensional van der Waals heterostructure 关键词:一维范德华异质结;单壁碳纳米管;化学气相沉积;透射电子显微表征

参考文献

- [1] Science (2020), 367, 537.
- [2] PNAS (2021), 118, e2107295118
- [3] Science Advances (2019), 5-5, eaat9459.
- [4] Small Science, (2021), 1, 2000039.
- [5] ACS Nano (2021), 15-3, 5600.
- [6] Small, (2021), 2102585.
- [7] unpublished.

### 人工肌肉纤维的功能集成与应用

#### 邸江涛

#### 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 215123;

类肌肉驱动纤维作为新型柔性驱动器有望推动智能机器人、飞行器、可穿戴/可植入医疗等的创新发展。目前人工肌肉纤维存在驱动精度差、效率低、功能单一等系列问题。本报告主要包括以下内容。在提升驱动精度方面,发展了一种离子脱嵌驱动技术,利用四氯铝酸盐离子在碳纳米管纤维中的脱嵌反应驱动肌肉纤维可控伸缩。该离子作为作用力强且又可动态调控的"锁定器",实现了人工肌肉纤维在断电条件下的高张力驱动态维持和可编程的步进驱动。断电后,在96000 倍肌肉重量的负荷下,肌肉几乎 100%地保持收缩态。该机制使人工肌肉纤维的驱动量可以精确控制到 1%。在功能集成方面,依次采用弹性体层、纳米纤维网络和 MXene/碳纳米管薄护套包裹碳纳米管纤维芯,该共轴结构在同一纤维中实现了三个回路。第一回路利用作为内芯的碳纳米管纤维产生的焦耳热效应驱动弹性体层发生体积形变,进而产生驱动;第二个回路为碳纳米管纤维、弹性体层、MXene/碳纳米管薄三者之间构筑的介电电容,该电容可以响应非接触信号,为人工肌肉纤维的驱动提供判断;第三个回路为作为应变传感层的MXene/碳纳米管薄,可实时零回滞反馈驱动状态,并可响应外力产生的应变。功能集成为智能软机器人的闭环控制提供了有效途径。

关键词:人工肌肉纤维;柔性驱动器