

研究进展

氮掺杂类石墨烯锂离子电池电极材料研究获新进展

近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹)博士生郑方才和材料系硕士生杨阳(导师陈乾旺教授)通过理论模拟计算,提出了边缘氮掺杂和孔洞额外储锂的思想,并设计出了一种能实现边缘氮掺杂,避免边缘被羧基、羟基修饰的氮掺杂类石墨烯粒子的制备工艺,制备了高氮掺杂的多孔类石墨烯粒子。作为锂离子电池电极材料表现出优异的储锂性能。相关研究成果发表在《自然·通讯》上(Nature Commun. 2014, 5, 5261)。

利用高含氮配合物ZIF-8为前驱物在惰性气氛中焙烧一步法制备了高氮掺杂的类石墨烯粒子。这种方法能有效地避免类石墨烯粒子边缘易生成羟基、羧基、环氧基等官能团,有利于氮原子在石墨烯晶格内及边缘掺杂,提高掺杂量。此外,焙烧后所形成的类石墨烯粒子聚集体内含大量孔洞,其内表面富含吡啶、吡咯型氮掺杂原子,理论模拟计算表明,这种孔洞可提供额外的储锂容量。另外,这种特殊的孔道结构,有利于充放电循环过程中锂离子和电解质的传输,大大提高了锂离子的迁移速率。这些结构优点使所制备的氮掺杂类石墨烯粒子的电化学性能得到了较大的提高,容量和循环稳定性都优于目前文献报道的氮掺杂碳材料,有潜在的应用前景。

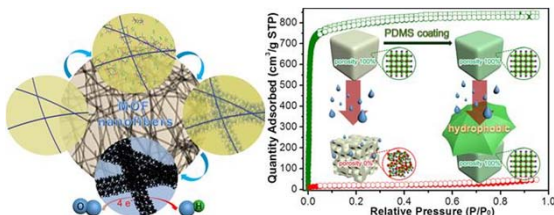
二维材料异质外延生长的理论与实验研究取得新进展

近日,合肥微尺度物质科学国家实验室博士后研究员陈伟博士,与美国田纳西大学、中国科学院物理研究所、北京大学等研究机构的同行合作,理论与实验相结合,在二维(2D)材料异质外延生长的研究方面取得重要进展,揭示了弱的范德瓦尔斯力与强的界面化学键在决定生长过程中2D材料相对于衬底晶格的取向时所起的关键协同作用。该研究成果发表在《美国科学院院刊》(PNAS)上,陈伟为共同第一作者。

陈伟博士与实验合作者发现,当氮化硼与石墨烯外延生长在铜衬底的(100)表面时,有非常不同的取向:氮化硼严格地对准衬底的高对称方向,而石墨烯却展示很多不同的低对称性的排布可能。通过基于第一性原理的理论计算,该团队发现石墨烯与铜的相互作用远强于氮化硼,导致衬底上相近的铜原子的位置发生了显著的畸变,进而使得石墨烯在生长过程中无法有效地校准铜衬底本征的高对称方向。作为更强的界面相互作用反而导致更差的空间相对取向的一个违反直觉的例子,该研究不仅丰富了二维材料非平衡生长的基本概念,也有助于推进范德瓦尔斯异质结及其复合材料在未来器件中的应用。

金属有机骨架(MOFs)纳米纤维的宏量制备和MOF材料对水或湿度稳定性调控研究取得重要进展

最近,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室2012级博士生张旺在导师俞宏宏教授的指导下,在该实验室近年来发展的多重模板法制备系列无机纳米线的工作基础上(Acc. Chem. Res. 2013, 46, 1450-1461),以超细碳纳米线为模板,成功地指引了ZIF-8(一种典型的金属有机骨架材料)的生长,首次宏量制备了高长径比以及直径可控的金属有机骨架纳米纤维,并进一步将其转化为多孔氮掺杂碳纳米纤维。阴极电催化氧还原反应测试研究表明,这种多孔碳纳米纤维的电催化活性远高于直接碳化ZIF-8纳米晶制备的微孔碳材料。通过磷元素掺杂,发现共掺杂的碳纳米纤维具有优异的氧还原催化活性,半波电位达到 ~ 0.161 V (/Ag/AgCl),甚至高于商业铂碳催化剂的活性。该研究工作为制备新颖的金属有机骨架组装结构及其衍生的多孔碳材料或金属氧化物纳米材料提供了一种有效的合成路径。此成果发表在美国化学会志上(J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14385-14388)。



此外,为解决目前大多数金属有机骨架材料对水或湿度敏感而易引起结构变化并失去原有孔性的实际问题,研究人员发现通过简单的气相沉积聚二甲基硅氧烷的技术,可在金属有机骨架晶体的表面上形成一层约10nm厚的聚二甲基硅氧烷保护层。使得原本亲水的金属有机骨架材料,转变成具有高度疏水的特性,从而阻隔了水分子的侵入。研究发现,这种表面保护层的形成不会影响金属有机骨架的晶体原有的结构、多孔性以及催化活性位点的可达性(accessibility),使得修饰后的MOFs能极好地维持其既有的气体吸附和催化能力。研究表明,该方法可广泛应用于多种MOF材料的表面疏水修饰,有效增强其对水(或湿度)的稳定性。该工作发表在美国化学会志上(J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16978-16981)。这项工作由俞宏宏教授研究组和江海龙教授研究组合作而完成。

近藤绝缘体表面态的量子振荡研究取得重要进展

近期,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室、中国科学院强耦合量子材料物理实验室和物理系的陈仙辉教授研究组和美国密歇根大学物理系的李璐教授实验组等几个研究组合作,在强电子关联近藤绝缘体材料 SmB_6 的表面态研究中取得重要进展,利用磁转矩测量技术在强磁场下首次观察到该体系中磁化率的德哈斯-范阿尔芬(de Haas-van Alphen)振荡,证明二维高迁移率表面态的存在。相关研究成果以“Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo Insulator SmB_6 ”为题发表在12月5日的国际权威杂志《科学》上(Science 346, 1208 (2014) DOI: 10.1126/science.1250366)。

密歇根大学的李璐教授研究组利用灵敏度极高的磁转矩电容测量法,通过特殊设计的悬臂装置将样品的磁化强度信号转化为电容信号采集,在超强磁场下成功观测到近藤绝缘体 SmB_6 单晶样品的磁化率量子振荡(即德哈斯-范阿尔芬效应)。通过对振荡频率随磁场方向变化情况的分析,发现该材料中存在3个二维费米面,其中两个来自立方(001)面,另一个存在于立方(101)面。由此证明 SmB_6 当中存在对应于不同晶面的多个二维电子态。利用滤波分析方法,进一步证明这些来自表面态的振荡信号具有非零贝里曲率,从而为 SmB_6 是三维拓扑绝缘体的理论假设提供了有力实验证据。 SmB_6 可能会成为首个在实验上发现的强关联三维拓扑绝缘体材料,对该材料中表面态性质的研究,对于深入理解电子关联体系的物理性质具有重大意义,也是对拓扑绝缘体单电子带理论的重要补充。同时,这一工作也是首次在实验中观察到近藤绝缘体当中的磁化率振荡,证明磁转矩测量是研究体绝缘材料表面态二维费米面的有效手段。陈仙辉教授课题组在该研究工作中提供了高质量单晶样品。陈仙辉教授组的博士生项子霖为本项工作的第二作者,他受国家留学基金委2012年国家建设高水平大学公派研究生项目的资助,作为联合培养博士生前往密歇根大学与李璐教授实验组合作进行实验,并参与了强磁场测量和数据处理工作。

铁基超导体研究取得重要进展

近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室、中国科学院强耦合量子材料物理实验室和物理系的陈仙辉教授研究组在铁基超导研究领域取得了重大进展,成功发现了一种新的铁基超导材料 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$,其超导转变温度高达40 K以上,并与美国国家标准技术研究所中子研究中心的黄清镇博士以及我校吴涛教授等几个研究组合作,确定了该新材料的晶体结构并发现超导电性和反铁磁共存。该新超导体的发现为探索具有更高超导转变温度的新型铁基超导体提供了重要思路,同时也为研究高温超导的机理提供了新的材料体系。相关研究成果以“Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ ”为题在线发表在12月15日的国际权威杂志《Nature Materials》上(DOI: 10.1038/nmat4155)。

研究组首次利用水热反应方法成功发现了一种新的 FeSe 类超导材料 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$,超导转变温度高达40 K以上。通过结合X射线衍射,中子散射和核磁共振三种技术手段精确地确定了该新材料的晶体结构。该材料由 FeSe 层和 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OH}$ 层沿c方向交替堆垛而成, FeSe 层与 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OH}$ 层之间由极其微弱的氢键相连。此外,发现该结构中严重畸变的 FeSe_4 四面体有利于超导,这与 FeAs 类超导体中完美的 FeAs_4 四面体有利于超导完全不同。同时比热、磁化率和核磁共振数据表明该新超导材料在低温 ~ 8.5 K存在反铁磁序,并与超导电性共存。这一重要工作是首次利用水热法发现 FeSe 类新型高温超导材料,为相关体系新超导体的探索提供了新的研究思路。同时,该新超导体所具有的高超导转变温度、空气中稳定等优点为进一步的实验研究提供了可能,同时也为探索铁基高温超导的内在的物理机制提供了理想的材料体系。陈仙辉教授研究组的研究生卢秀芳和王乃舟为论文的共同第一作者。