

2017 年中国科学院深圳先进技术研究院在材料学 方面的一些研究进展

(中国科学院深圳先进技术研究院纳米调控研究室、先进材料中心、功能薄膜中心、
光子信息与能源材料中心、微纳系统与仿生医学中心、《集成技术》编辑部)

中国科学院深圳先进技术研究院纳米调控与生物力学研究室参与的研究^[1]在有机-无机钙钛矿铁电体研究方面取得突破。该研究工作通过压电力显微镜在微米尺度上对材料的 6 个极轴方向进行标定, 采用溶液法制备出微米级厚度的薄膜样品, 并获得了两例具有高居里温度 ($>400\text{ K}$) 的有机-无机钙钛矿型多极轴分子铁电体: 三甲基氯甲基铵氯酸锰(II) 盐 (TMCM-MnCl₃) 和三甲基氯甲基铵镉酸盐 (TMCM-CdCl₃)。这两种材料均具有特殊的全铁电-半铁弹特性, 在应力下可发生特殊的极化旋转, 压电系数 (d_{33}) 分别高达 185 pC/N 和 220 pC/N , 不仅超过以往所有分子材料, 甚至超越了 BTO。该成果使得传统无机金属氧化物在压电领域的垄断地位被打破, 而且解决了 130 年来分子材料压电性不足的难题, 为分子材料在诸多领域的应用奠定了研究基础, 如机电-转换、超声换能、声探测, 声检测等。

中国科学院深圳先进技术研究院先进材料研究中心孙蓉研究员与曾小亮博士及其研究团队参与的研究^[2]在新型散热材料研究方面取得进展。该研究提出了一种高导热复合材料制备方法: 首先, 将纳米银颗粒沉积到六方氮化硼纳米片表面; 然后, 将此杂化填料添加到绿色可降解材料纳米纤维素内; 最后, 采用真空辅助抽滤自组装技术实现银-氮化硼纳米片在纤维素内的高度取向。测试结果显示, 所制备的银-氮化硼/纤维素复合材料面内导热系数高达 65.7 W/mK , 比传统导热复合材料高出一个数量级, 与同类型的导热复合材料相比, 该复合材料具有优异的导热系数

和导热效率。通过对 Effective Medium Theory 模型和 Foygel 模型的分析, 与氮化硼/纤维素复合材料相比, 该复合材料中填料/基体、填料/填料之间的界面热阻均有所降低, 这也解释了为什么银-氮化硼/纤维素复合材料具有如此高的导热系数的原因。通过测量所制备复合材料的体积电阻率, 证实了少量的纳米银颗粒没有破坏原复合材料的电绝缘性。该研究作为制备高导热复合材料提供了一种新的技术手段, 所制备的复合材料在绝缘导热领域具有广阔的应用前景。

中国科学院深圳先进技术研究院先进材料研究中心孙蓉研究员及其研究团队主导的研究^[3]在高热导率聚合物复合材料研究方面取得进展。该研究工作通过涂布方法调控碳化硅纳米线在环氧树脂复合材料中的取向, 制备出了环氧树脂/碳化硅纳米线复合材料。实验结果显示, 所制备的复合材料在极低填料含量 (5 wt\%) 下, 实现了较高的面内热导率 ($10.10\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), 而环氧树脂/无取向的碳化硅纳米线复合材料只有 $1.78\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 环氧树脂/碳化硅纳米颗粒复合材料只有 $0.30\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。研究表明, 碳化硅纳米线的取向一致且具有高长径比, 有助于在复合材料内形成热传递网络, 可广泛应用到电子封装、航空航天和医学工程热管理材料等诸多领域。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队综述了商品化电池的金属材料研究的最新进展^[4]。该文首先简要介绍了多种新型电池体系, 如钠离子电

池、铝离子电池、锌离子电池、镁离子电池和双离子电池中金属负极的应用。其次,通过对最新研究进展的分析,获得以下初步结论:(1)铝、锡、镁、锌、铋、铟等金属有望成为新一代高性能、低成本负极材料,虽然研究人员已开发多种策略用以改善金属负极材料的电化学性能,但离商业化应用仍有一段距离;(2)纳米化无法有效改善电池循环性能,复合物及合金策略降低了活性物质负载量;使用金属箔材同时充当负极活性材料与集流体,能展现出良好的电池性能、简化制备工序、提高活性物质载量及电池能量密度;(3)稳定的电解液体系、表面改性方法有助于维持电化学交流阻抗谱(SEI)膜稳定性,从而提高金属负极材料库伦效率;(4)提高金属活性物质纯度,减少氧化层,有利于电池获得高可逆性;(5)新兴的原位表征技术及仿真方法可为探究金属负极材料的反应机制提供了有效的途径。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队主导的研究^[5]在针对爆轰纳米金刚石颗粒在水溶液中易团聚不稳定的问题研究取得进展。该工作以柠檬酸、谷氨酸、草酸、丙胺作为分散剂,研究了分散剂的浓度及 pH 值对纳米金刚石颗粒 Zeta 电位及粒度分布的影响。探明了四种分散剂的吸附分散机理,发现爆轰纳米金刚石颗粒通过吸附氨基基团和增强颗粒表面的 Zeta 电位实现了在水溶液中的稳定分散,最小分散粒度达 37 nm。该研究成果扩展了纳米金刚石在电子材料科学、生物医学及金刚石薄膜三维异质外延生长等领域的应用。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队主导的研究^[6]在刀具三维空间尺寸的形核密度提升方面取得进展。该工作通过提高纳米金刚石颗粒在水溶液中的分散来改变金刚石颗粒的表面状态,可使带有正电荷的纳米金刚石颗粒吸附在带有负电的

三维基体表面。研究结果发现,通过调节谷氨酸的浓度和 pH 值可以实现调整改变纳米金刚石颗粒的分散性和表面电位,三维空间尺寸金刚石薄膜的形核密度可大幅提高到 $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 。研究表明,通过静电吸附自组装植晶的方法可以实现纳米金刚石的高密度形核,对于微纳机电系统和微型刀具中制备超薄连续致密金刚石薄膜具有重要应用价值。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队主导的研究^[7]在具有可逆插嵌钾离子的正负极材料研究方面取得进展。该工作研究了一种基于钾离子电解液的新型双碳电池,该型电池分别采用膨胀石墨和中间相碳微球作为电池正负极,以溶解有钾盐的有机溶剂作为电解液,并对其工作机理进行了研究。电化学性能研究表明,其在 3.0~5.2 V 的电压窗口及 100 mA/g 的电流密度下,表现出 61 mAh/g 的可逆容量,在循环 100 圈后基本没有容量损失,4.5 V 高放电中值电压能够使钾基双碳电池满足高电压设备的需求。与传统锂离子电池技术相比,该新型电池可大幅降低生产成本,且具有环保友好、安全性高、能量密度较高等优点,有望可广泛应用于大规模可再生清洁能源储存、通讯备用电源等领域。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队主导的研究^[8]在硬质涂层主要失效模式方面的研究取得进展。该工作通过多层结构设计改善了 Ti/TiN(钛/氮化钛)涂层的断裂韧性,系统研究了 Ti 中间层的厚度分布对涂层力学性能的影响规律,为多层结构涂层增韧设计提供了理论依据。研究显示,Ti 中间层厚度分布对 Ti/TiN 多层结构涂层的硬度和压痕韧性均有影响,而对多层结构涂层的膜基结合强度和残余应力的影响较小,涂层硬度随表层 Ti 膜层体积分含量的增大而降低,而压痕韧性呈现出相反的趋势,Ti 中间层厚度分布对涂层压

痕韧性的影响规律可以采用有限元数值模拟计算方法得到很好的理论解释。实验结果表明,调控金属层的厚度分布是一种剪裁金属/陶瓷多层结构涂层硬度、断裂韧性等力学性能的有效手段,为硬质涂层增韧技术开辟了一条新途径。

中国科学院深圳先进技术研究院功能薄膜材料研究中心唐永炳研究员及其研究团队主导的研究^[9]在提高锂离子电池倍率性能研究方面取得进展。该工作提出了一种一体化结构设计的二次电池,由于正极集流体直接沉积于正极活性材料表面,使得正极集流体与正极活性材料之间具有良好的接触,可以有效降低电池的接触电阻,进而提高电池的倍率性能。另外沉积于多孔隔膜表面的负极材料具有多孔结构特征,可以为电子和离子的扩散提高有效的扩散路径,进一步提高电池的倍率性能,实现超高倍率的快速充放电性能。该实验的一体化结构设计对改善二次电池的倍率性能具有较好的普适性,而且一体化结构设计可以大大简化电池的组装工艺,降低生产成本。采用气相沉积技术制备的负极和正极集流体为薄膜材料,具有良好的柔韧性,可以制备成柔性二次电池,在柔性电子领域具有良好的应用前景。

中国科学院深圳先进技术研究院光子信息与能源材料研究中心肖旭东教授及其研究团队参与的研究^[10]在多晶薄膜晶界面良性表现的物理机理研究方面取得进展。该工作通过多种实验技术结合,系统研究了多晶铜铟镓硒(CIGS)薄膜纳米尺度下晶粒和晶界面的组分、结构以及电学性能。研究发现,与其他类型晶界面不同,非 $\Sigma 3$ 晶界面存在一个确定结构的缺铜层,该层的厚度由薄膜总体铜组分比例所决定;在晶粒与晶界面之间存在一个II型能带结构,导带与价带在晶界面存在向下偏置,此偏置与晶界面处局域铜空位及结构相一致。该发现解释了晶界面处的p-n型反转以及空穴势垒,探明了CIGS晶界面对载流子复合良性表现的综合物理机理,为多晶薄膜

太阳能电池薄膜生长工艺优化提供了理论和实验依据。

中国科学院深圳先进技术研究院微纳系统与仿生医学研究中心吴天准研究员及其研究团队主导的研究^[11]在神经电极材料的研究方面取得进展。为改善电极稳定性和刺激效率,该研究在微电极表面引入一层铂纳米锥作为氧化铱镀层与铂基体的中间粘附层,然后再慢速沉积一层具有高电容特性的氧化铱。其中,三维纳米锥形结构可提供极大的表面积容纳氧化铱,这样有利于避免氧化铱在沉积过程中过于稠密;此外,三维的纳米锥形结构有效改善了氧化铱与铂基体之间的结合力,电极镀层的稳定性也得到了提高。研究表明,所获得的高性能氧化铱/铂纳米锥复合镀层具有的低阻抗($2.45 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$),其阴极电荷存储能力高达 $22.29 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$,比铂基体提高6倍以上;经过1h的超声振荡或超过 1.7×10^7 次的电脉冲刺激后,复合镀层的阻抗和阴极电荷存储量仍能较稳定的保持,展现了优越的电化学和机械稳定性。该成果对微电极表面修饰材料的研发和以人造视网膜为代表的神经电极刺激/记录具有重要指导意义,在神经假体和高效刺激/记录电极等诸多领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- [1] You YM, Liao WQ, Zhao DW, Ye HY, Zhang Y, Zhou QH, Niu XH, Wang JL, Li PF, Fu DW, Wang ZM, Gao S, Yang KL, Liu JM, Li JY, Yan YF, Xiong RG. An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response [J]. *Science*, 2017, 357(6348): 306-309.
- [2] Sun JJ, Yao YM, Zeng XL, Pan GR, Hu JT, Huang Y, Sun R, Xu JB, Wong CP. Preparation of boron nitride nanosheet/nanofibrillated cellulose nanocomposites with ultrahigh thermal conductivity via engineering interfacial thermal resistance [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4: 1700563.

- [3] Huang Y, Hu JT, Yao YM, Zeng XL, Sun JJ, Pan GR, Sun R, Xu JB, Wong CP. Manipulating orientation of silicon carbide nanowire in polymer composites to achieve high thermal conductivity [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(17): 1700446.
- [4] Wang M, Zhang F, Lee CS, Tang YB. Low-cost metallic anode materials for high performance rechargeable batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017: 1700536.
- [5] Wang T, Wang SH, Qin PP, Yang Y, Zhou XC, Tang YB. Enhancing the colloidal stability of detonation synthesized diamond particles in aqueous solutions by adsorbing organic mono-, bi- and tridentate molecules [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 499: 102-109.
- [6] Wang T, Wang SH, Zhang SQ, Zhou XC, Tang YB. Enhanced nucleation of diamond on three dimensional tools via stabilized colloidal nanodiamond in electrostatic self-assembly seeding process [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 543-552.
- [7] Ji BF, Zhang F, Wu NZ, Tang YB. A dual-carbon battery based on potassium-ion electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700920.
- [8] Jiang CL, Zhu HL, Shin KS, Tang YB. Influence of titanium interlayer thickness distribution on mechanical properties of Ti/TiN multilayer coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 632: 97-105.
- [9] Jiang CL, Fang Y, Lang JH, Tang YB. Integrated configuration design for ultrafast rechargeable dual-ion battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1700913.
- [10] Li WJ, Ma YP, Yang SH, Gong JB, Zhang SB, Xiao XD. Nanoscopic study of the compositions, structures, and electronic properties of grain boundaries in Cu(InGa)Se₂ photovoltaic thin films [J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 157-167.
- [11] Zeng Q, Xia K, Sun B, Yin YL, Wu TZ, Humayun MS. Electrodeposited iridium oxide on platinum nanocones for improving neural stimulation microelectrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 237: 152-159.