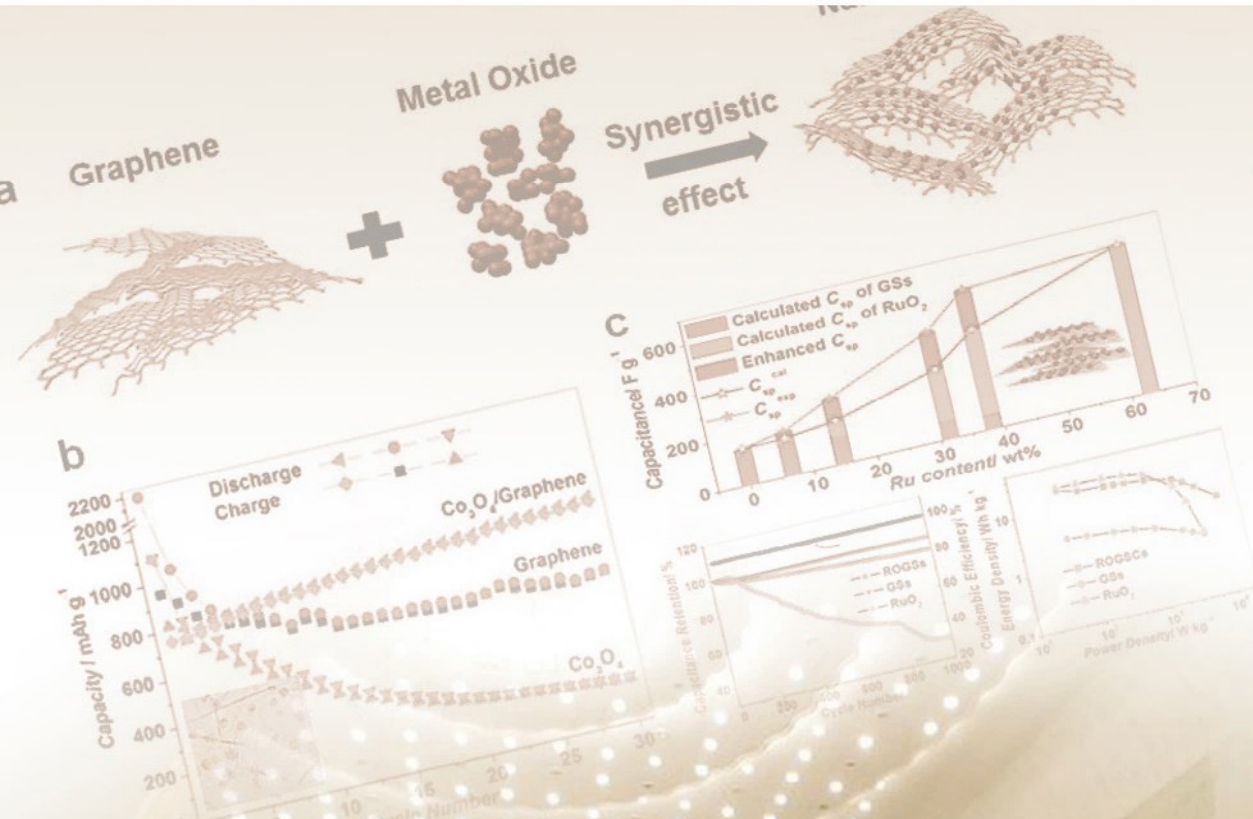


金属之光

1

中国科学院金属研究所
2018年 第1期 (总第201期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE



『 金属所科研人员提出
晶体堆垛层错形成机理的新认识 』



“高质量石墨烯材料的制备与应用基础研究” 获得国家自然科学二等奖

在1月8日召开的2017年度国家科学技术奖励大会上，金属所完成的“高质量石墨烯材料的制备与应用基础研究”项目获得国家自然科学奖二等奖，主要完成人为任文才、成会明、陈宗平、吴忠帅、高力波。

该项目自2007年起深入系统地开展了化学气相沉积（CVD）法和化学氧化剥离法制备高质量石墨烯材料及其在储能、光电和复合材料领域应用的基础研究，取得了多项原创性成果：提出了以多孔金属为生长基体的模板导向CVD方法，制备出高导电、柔性的石墨烯三维网络结构材料，并研制出基于该材料的高性能弹性导体和轻质高效的柔性电磁屏蔽材料，拓展了石墨烯的物性和应用。揭示了石墨烯边界依赖的生长动力学，率先制备出毫米级高质量单晶石墨烯，发明了普适的电化学气体鼓泡无损转移方法，为石墨烯在光/电子器件中的应用奠定了基础。结合石墨烯和高容量金属氧化物的结

构性能特点，提出将两者复合的思路，制备出锂离子电池和超级电容器用高性能

石墨烯锚固金属氧化物纳米颗粒复合电极材料，发现并阐明了两者的协同储能效应。提出了氢电弧快速加热膨胀解理与还原方法和高效、无损的氢碘酸还原方法，显著提高了还原氧化石墨烯材料的导电性，为石墨烯的规模制备和应用研究奠定了基础。

该项目发表在Nature Materials等的8篇代表性论文在国内外产生了重要影响，得到了石墨烯发现者AK Geim教授等的高度评价和广泛引用，截至2017年2月共被SCI他引4464次，2篇SCI他引超过1100次，1篇入选“2006-2016年我国高被引论文中被引次数最高的10篇论文”，极大推动了石墨烯材料的制备科学和应用技术的发展。



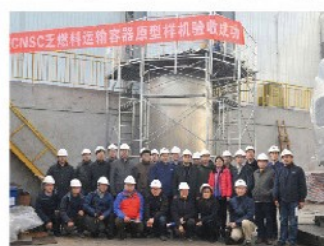
碳化硼/铝中子吸收材料研制与应用取得重要进展

中子吸收材料又称中子毒物材料，通过其含有的大的中子吸收截面物质（如硼、镉、钆等）吸收热中子，从而抑制核裂变链式反应，主要用于核燃料与乏燃料贮存和运输中，以保证贮运的次临界安全。碳化硼增强铝（ B_4C/Al ）中子吸收材料是由 B_4C 颗粒添加到铝基体中形成的一种新型铝基复合材料，因其硼含量高、密度低、热导率高等优点，近年来在国外已替代传统的硼不锈钢等中子吸收材料大量应用于核燃料/乏燃料高密度贮存和运输。我国由于核电商业化较晚，中子吸收材料研发明显滞后， B_4C/Al 中子吸收材料长期依赖进口，严重制约了我国核电自主化与走出去的发展战略。

近年来，金属所马宗义研究员领导的课题组与中国核电工程有限公司合作，在 B_4C/Al 中子吸收材料制备、模拟环境服役性能考核以及全尺寸工程件研制等方面开展了攻关研究。攻克了大尺寸坯锭制备过程中界面调控难题，突破了高含量 B_4C/Al 薄板



龙舟-CNSC乏燃料运输容器用碳化硼铝中子吸收板及容器原型样机



龙舟-CNSC乏燃料运输容器原型样机验收会

的高效、高成品率轧制成型瓶颈，开发出适用于复合材料焊接的焊接工具与焊接工艺，打通了从材料研制到器件成型的全链条技术途径，为该材料的工

程化应用奠定了坚实基础。现已研制出 B_4C 含量为15~35wt%的系列中子吸收板材，并完成了加速腐蚀、高温老化、加速辐照及硼均匀性测试（中子吸收法）等实验考核，材料性能全面达到或（如耐腐蚀性等）明显优于国外同类产品。

2014年以来，金属所先后为核电重大专项《核燃料组件运输容器设计制造技术项目》、《高温气冷堆核燃料元件运输、贮存容器设计与制造技术及运输过程技术研究项目》两个项目的样机提供了多批次 B_4C/Al 板材，率先实现了 B_4C/Al 中子吸收材料的国产化供货。2014年5月供货的中子吸收板用于国家科技重大专项及中核集团科技专项“龙舟-CNSC乏燃料运输容器研制”项目中原型样机，近日该样机在西安核设备有限公司通过了验收。这标志着我国成功自主研制了大型乏燃料运输容器，填补了国内空白，这对我国乏燃料运输具有里程碑意义。作为乏燃料运输容器关

键材料国产化的关键一环，金属所研制的 B_4C/Al 中子吸收材料为容器全面国产化提供了重要支持，同时也为该材料的更广泛应用奠定了基础。

同时，金属所针对全球首台高温气冷堆新燃料元件运输、贮存容器对中子吸收材料筒状结构的需求，在国内首次实现中子吸收材料的卷板操作和搅拌摩擦焊接，实现了中子吸收材料由板状结构向筒状结构的突破。目前华能山东石岛湾核电厂高温气冷堆核电站示范工程新燃料元件运输、贮存容器已正式进入批量生产阶段，金属所承接了该容器所有中子吸收板的供货任务。

目前课题组正致力于为下一代乏燃料干式贮存容器开发耐高温结构功能一体化 B_4C/Al 中子吸收材料。

上述研究工作得到了NSFC-辽宁省联合基金（U1508216）、面上基金（51771194）、中国科学院青年创新促进会项目(2016179)等项目的支持。

金属所科研人员提出晶体堆垛层错形成机理的新认识

堆垛层错（Stacking faults）是晶体结构中不同于正常排列顺序的堆垛错排，是金属材料中经常出现的一种面缺陷。对于结构相对复杂的金属间化合物（Intermetallics），其内部也会出现堆垛层错，例如，常见的Laves相金属间化合物中，其密排面往往出现层错。层错的引入会导致材料局部晶体结构的改变，进而影响到其性能。Zircaloy-4（Zr-4）合金是一种核反应堆燃料包壳材料，其显微组织由微米尺寸的等轴 α -Zr基

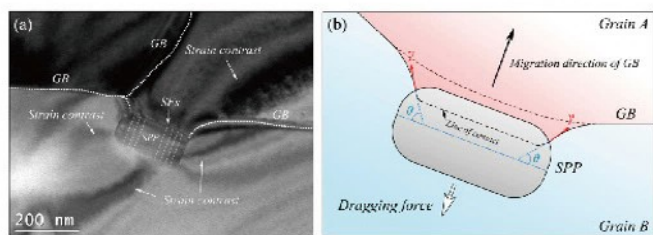


图1 α -Zr晶界与纳米第二相颗粒的相互作用

体和纳米尺寸的Laves析出相组成。Laves相共有三种晶体结构，分别为C14六方结构、C15立方结构以及C36六方结构，Zr-4合金中的第二相结构多为前两种。

近期，金属所沈阳先进材料研究发展中心钛

合金研究部李阁平研究组发现，Zr-4合金中C14结构Laves析出相中往往包含层错，并且，层错的出现会使Laves相的晶体结构类型发生改变，具体为C14结构向C36结构的转变。之所以发生这样的转变，是由于C14结构与C36结构Laves相在{0001}面堆垛方式的差异。当C14结构Laves相的{0001}面出现堆垛层错时，局部晶体结构会转变为C36结构。这一转变是平行于{0001}面的同步剪切导致的，而这一剪切力的来源，一直是科研人员讨论的话题。李阁平研究组发现，第二相与 α -Zr晶界之间的相互作用产生的钉扎力，恰好提供了Laves第二相形成层错的驱动力，这一发现打开了理解层错形成机理的全新思路。

由此可见，晶界与纳米第二相颗粒的相互作用，是值得被关注的。例如，晶粒长大、晶粒变形时导致的晶界迁移，可能会影响第二相中的亚结构，导致第二相中线缺陷、面缺陷分布的变化，进而可能导致第二相颗粒中晶体结构的改变。该研究也为第二相/晶界工程相关研究提供了参考。

该研究成果已由Nanoscale期刊在线发表（DOI: 10.1039/C7NR08963E）。

纳米碳材料催化剂表面官能团化学性质和催化活性理论计算模拟研究取得重要进展

纳米碳材料催化剂例如碳纳米管、纳米金刚石、石墨烯等作为一类重要非金属催化剂在许多催化反应中展现出媲美或超过传统金属催化剂的催化性能。氧、氮、硼、硫等是纳米碳材料上常见的表面对官能团，同时它们也是调控催化性能的重要因素。理解和总结表面官能团的化学性质和催化活性是进一步优化和发展纳米碳材料催化剂的关键科学问题。催化材料研究部李波副研究员、苏党生研究员等利用第一性原理计算和量子化学方法在过去五年从各种表面官能团的化学性质入手，详细阐释了氧、氮、硼、硫等官能团在烷烃脱氢反应、一氧化碳氧化、氧还原、选择加氢等催化反应中的催化作用，并且总结归纳了表面官能团调控作用的一般规律和作用机理。

1. 氧和氮官能团的得失电子能力和酸碱性

通过硝酸氧化处理的方法可以成功在纳米碳材料上引入各种氧官能团例如羰基、羧基、羟基等。如何定量的准确描述不同氧官能团之间的活性差异以及同一氧官能团在不同化学环境下的活性变化是一个难点问题。由于催化剂上多种氧官能团共存，通过实验手段很难给出一个准确的描述。研究人员利用 Fukui 函数，通过密度泛函理论计算首次给出量化的氧官能团得失电子能力的表征。计算结果可以帮助实验工作区别不同氧官能团的化学活性，确定反应中活性位 (Chemistry – A European Journal 2014,20, 7890–7894)。

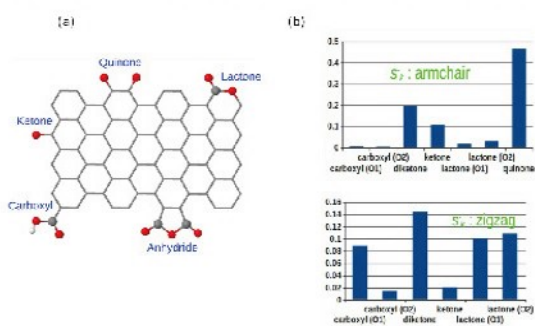


图1.(a) 纳米碳材料上常见氧官能团
(b) 氧官能团亲和性大小次序

计算结果可以帮助实验工作区别不同氧官能团的化学活性，确定反应中活性位 (Chemistry – A European Journal 2014,20, 7890–7894)。

在纳米碳材料上引入氮官能团可以有效的增强催化剂碱性。在纳米碳材料上吡啶、吡咯、四

级氮、石墨氮是常见的氮官能团。如何区分不同氮官能团的碱性是优化催化性能的关键。研究人员通过利用质子吸附和酸解离子常数计算，成功给出准确量化的四种不同氮官能团的碱性大小。计算结果指出吡啶氮是碱性最强的官能团，这为碱催化反应中活性位的判定打下了坚实基础 (Phys. Chem. Chem. Phys. 2015,17, 6691–6694.)。

2. 低链烷烃氧化脱氢反应活性位、反应路径和机理研究

氧化脱氢反应是应用纳米碳材料催化剂最为成功的一个化学反应。第一性原理首次揭示了在

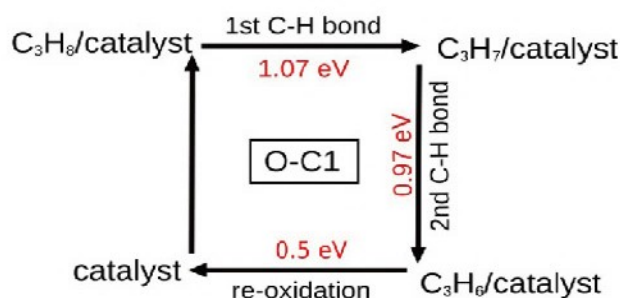


图2.在单羰基的丙烷氧化脱氢反应过程

双羰基活性进行的乙烷氧化脱氢反应路径 (J. Mater. Chem. A 2014,2, 5287–5294)，揭示了和之前广泛报道活性位重生机制不一样的反应过程。研究人员通过计算提出氧移除能是一个可以表征纳米碳材料催化剂在氧化脱氢反应中的活性参数。更进一步的计算结果指出之前实验上没有注意到的和氧官能团相连的碳原子的催化活性，验证单独羰基也可以作为氧化脱氢反应中的活性位 (Chem. Commun. 2014,50, 11016–11019)。通过分析纳米碳材料芳香性，说明了碳原子活性位催化能力是由于芳香性的降低产生的 (Chemistry – An Asian Journal 2016,11, 1668–1671)。

3. 低链烷烃直接脱氢反应机理

纳米金刚石在烷烃直接脱氢反应中表现出优异的催化效果，不仅仅超过传统金属催化剂，而且相对于其他纳米碳材料催化剂例如碳纳米管也

具有更好的稳定性和选择性。通过第一性原理计算,研究人员从催化剂结构、碳氢键活化能垒、电荷转移以及尺寸

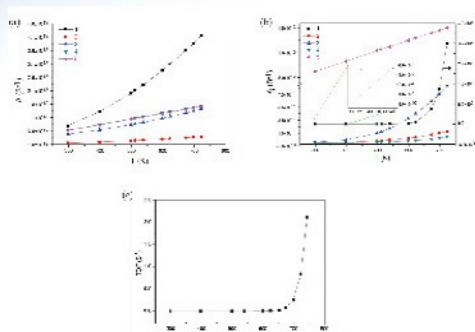


图3.通过微观反应动力学计算得到的乙烷氧化脱氢反应动力学参数。(a)指前因子(b)反应平衡常数(c)反应转化频率

效应等几个方面揭示了纳米金刚石独特的 $sp^2@sp^3$ 核壳结构与催化性能之间的构效关系,为进一步设计和优化非金属纳米碳材料催化剂提供了理论支持(ACS Catalysis 2017,7, 3779-3785.)。

4. 新型加氢催化剂的设计

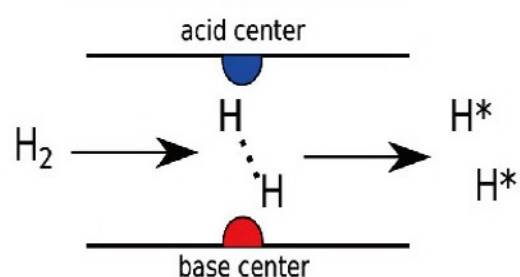


图4. 氢分子活化机理

氢分子是化学反应中的重要反应物。传统上主要利用贵金属作为催化剂来

活化氢分子。研究人员利用Frustrated Lewis Pair的催化概念,通过理论计算设计了硼-氮共掺杂的双层石墨烯催化体系。计算表明碳材料催化剂表现出了和贵金属催化剂相似的催化效果(Phys. Chem. Chem. Phys. 2016,18, 11120-11124)。更进一步研究人员尝试了肉桂醛分子选择加氢的催化反应进行测试,说明了提高肉桂醇选择性的方法,取得了良好的肉桂醇选择性(ChemCat Chem 2014,6, 3246-3253)。

5. 载体官能团对于金属催化剂调控作用

研究人员构建了几种不同的纳米碳材料上硼和氮杂原子的结构构型。由于电负性差异,硼和氮杂原子对于负载单原子金催化剂表现出截然相反的调控作用。电荷分析表明在氮掺杂载体上电子是从金原子向载体转移;在硼掺杂载体上电子转移方向恰恰相反。因此金原子呈现出不同的价态,这直接导致和反应物一氧化碳和氧分子之间的不同作用力和机理。在氮掺杂载体上金原子和

一氧化碳分子之间作用力更大;在硼掺杂载体上金原子与氧分子作用力更强。与反应物分子不同的作用

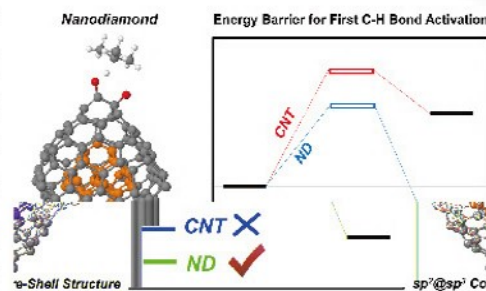
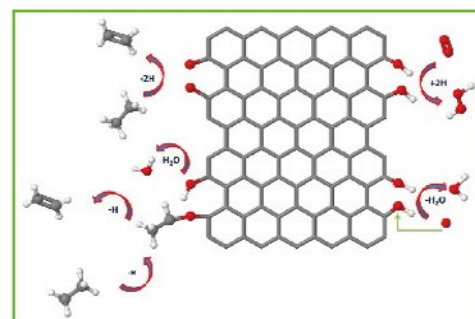


图5. 纳米金刚石 $sp^2@sp^3$ 核壳结构与催化性能之间构效关系示意图

力大小导致在不同载体上的一氧化碳氧化反应有着不同的反应机理。除了传统的LH和ER反应机理之外,还发现了一种三分子(tri-molecular)反应机理,加深了对于载体调控作用的理解(J. Mater. Chem. A 2017,5, 16653-16662)。另外研究人员还分别研究了石墨烯和碳纳米管载体上单空穴、双空穴以及Stone-Wales缺陷位在对于负载氮原子金催化剂的调控作用,并且通过比较说明了碳纳米管的曲率效应(Phys. Chem. Chem. Phys. 2017,19, 22344-22354)。

6. 官能团调控作用的一般规律和作用机理

计算表明在脱氢反应中纳米碳材料上引入氮原子可以提高氧官能团的给电子能力,进而增强烯烃脱附,提高催化剂选择性(Chem. Asian J. 2013,8, 2605-2608.)。相对于氮原子掺杂,硼原子比碳原子少一个价电子,因此产生一个空穴,计算结果表明硼原子产生的空穴可以活化氧分子,生成活性氧物种,催化甲烷部分氧化生成甲醛(Journal of Physical Chemistry C 2013,117, 17485-17492)。通过大规模计算筛选,研究人员发现碳材料催化剂上官能团在脱氢反应中遵循BEP规则,并且碳氢键断键距离与能垒也呈线性关系(Nanoscale 2015,7, 16597-16600)。



ODH on Nanostructured Carbon Catalysts

图6. 纳米碳材料上进行的氧化脱氢反应过程

从2013年至今,相关工作已(下转六版)

成果推广

微型半导体薄膜电子制冷器

技术简介及应用领域

有效冷却日趋高功率和高发热密度化的微-纳电子元件是保证半导体器件运行高效、安全、可靠的决定性因素。使用薄膜型电子制冷器进行控温是当今制冷领域唯一可行的技术路径。本工作利用自主研发的物理气相沉积设备，开发新的合成技术和MEMS加工方法，成功制备具有高效散热功能的微型BiTe基薄膜制冷器件。用于集成电路芯片的微区制冷、通讯领域中激光二极管等光电设备的控温以及生物医药研究领域中的微区制冷等。

技术特点

微型热电薄膜制冷器件的制备方法与现有半导体加工技术相兼容，可有效调节微-纳尺度范围内的高密度热流，工作响应时间 $<10\text{ms}$ 。器件集成面积 $<1\text{mm}^2$ ，厚度 $<0.6\text{mm}$ ，工作电流 $\sim 200\text{mA}$ 时可以实现约15度的局部致冷温差，有效散热密度 $>350\text{W}/\text{cm}^2$ 。

创新要点

国内在微型半导体薄膜电子制冷器方面的研

究起步较晚，制备技术和相关理论研究积累不够，商用的薄膜电子制冷器主要依赖进口。本研究工作打破了国外在该领域的垄断，实验室水平的制冷器件性能已基本接近美国、德国同类商用产品的水平。

合作方式

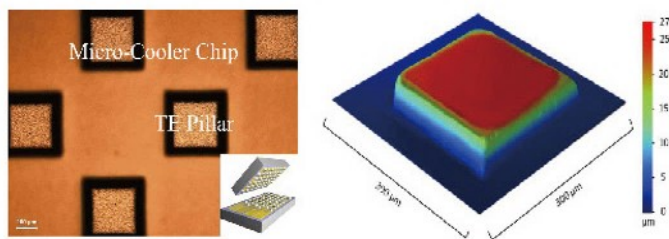
技术入股、技术转让

联系人

项目负责人：邵凯平

电话：024-83970105

邮箱：kptai@imr.ac.cn



微型热电薄膜制冷"N-P"块：面积 $\sim 200 \times 200 \mu\text{m}$ ，厚度 $\sim 30 \mu\text{m}$

透射电镜原位液态/气态光催化样品台

技术简介及应用领域

原位透射电子显微镜是当今材料科学研究领域中非常重要的先进分析手段，它从纳米尺度实时研究材料在复杂环境中的服役行为，是其他技术所无法比拟的。然而，该类分析设备不仅价格昂贵，而且严重依赖于进口，使用性能受到很大限制。自主设计构建原位液态/气态透射电镜样品台，不仅改变了我国对于同类设备的进口依赖性，掌控独立研发具有自主知识产权的高端原位透射电镜样品台的关键技术，而且更加有利于这种先进分析技术在我国各个高校、科研院的普及和推广，具有重要的社会意义。可从纳米尺度原位分析表征各种先进能源材料、电子材料、生物

材料成分-组织-性能的关系，揭示纳米结构材料的合成制备机理、化学、电化学、光化学反应机制，可广泛应用于材料科学、化学化工、生物制药等领域。

技术特点

原位液态/气态透射电镜样品台由样品杆和反应室组成，与JEOL、FEI、Hitachi等透射电镜有很好的设备兼容性。该样品台装备有一对由SiNx



透射电镜原位光催化样品杆 (JEOL型)

自支撑膜组成的全封闭式/流动式微型液态/气态反应室，可集成LED光源、三电极体系等、加热和冷却元件。在透射电子显微镜中，实现零下100℃至零上300℃范围内原位分析测试各种纳米材料的液相/气相化学/电化学/光化学反应，反应室最大高度400 μm，容积连续可调，观察区域面积25×25~100×100 μm²，外加偏压±20V，LED光谱范围紫外-可见-红外。

创新要点

在气态、液态和光催化条件下从纳米尺度原

位分析各种先进能源材料、电子材料、生物材料的合成制备机制、成分-组织-性能关系、生物反应等的分析表征装置。

合作方式

技术入股、技术转让

联系人

项目负责人：邵凯平

电话：024-83970105

邮箱：kptai@imr.ac.cn

BiTe基柔性热电薄膜材料

技术简介及应用领域

热电材料是能使热与电两种不同形态的能量相互转换的先进功能性半导体材料，可充分利用日常生产和生活中的废热再发电，是当前我国资源高效利用、余热余能回收等节能环保科技专项中的重要研究内容。本研究工作利用先进的薄膜制备技术和多尺度复合材料设计理论为指导，在低温条件成功制备了基于柔性衬底的BiTe基薄膜材料，热电性能已接近商用块体材料水平，为探索柔性热电能量转换器件的潜在市场提供了材料保障。物网络传感器、柔性电子器件制冷、为可穿戴设备供电等

技术特点

柔性热电材料具有良好的抗弯折性能，薄膜厚度~10μm，Seebeck系数~150 μV/K，电导率~2000S/cm，面内热导率<1W/mK。

创新要点

可在低温环境下生长高质量的BiTe薄膜，首次制备了具有实用化性能的BiTe基柔性热电薄膜材料。

合作方式

联合开发、技术入股、技术转让

联系人

项目负责人：邵凯平

电话：024-83970105

邮箱：kptai@imr.ac.cn



利用“人体体温”测试BiTe基柔性热电薄膜发电性能（内阻1.9Ω，开路电压1.2mV）

（上接四版）经在ACS Catalysis, Nanoscale, J. Mater.Chem. A, Chem. Comm.等SCI期刊上发表文章29篇。其中杂原子调控金属催化剂在一氧化碳氧化反应中性质(J. Mater. Chem. A 2017,5, 16653-16662)被编辑部评为2017“HOT Article”。最近部分研究成果以“Oxidative dehydrogenation reaction of short alkanes on the nanostructured carbon catalysts: a computational account”为题作为Feature Article发表Chemical Communications上（DOI: 10.1039/C7CC06941C）。

该工作得到国家自然科学基金、所优秀学者、中石化、广州超算的支持。



1月19日，金属所党委组织召开了2017年度在职职工党支部工作汇报会，23个在职职工党支部从支部组织建设、“两学一做”学习教育主题活动、党员先锋模范作用等方面汇报了2017年的支部工作，并提出了2018年支部工作设想。



1月4日，苏州热工研究院有限公司寿命中心薛飞主任等一行9人到所访问交流，就“核电厂老化与寿命管理”和国家重点研发计划“材料基因工程关键技术与支撑平台”专项内项目高通量计算、数据处理与材料性能预测等主题进行交流。



1月2日，由中科大化学与材料学院党委书记葛学武，校党政办、所系结合办公室副主任叶征，合肥市包河区人民

政府区委常委、常务副区长李命山带队的一行17人到所访问，就科教融合、成果转化、人才培养等事宜进行了交流。

12月27日，我所浑南园区新建成的7#、8#、9#实验室及相关配套设施顺利通过市消防部门验收。至此，我所“十二五”基建项目已全部完工并顺利通过各质量监督部门验收。



12月25至27日，中科院核用材料与安全评价重点实验室首届学术委员会第四次会议在北京召开。会议听取了实验室主任韩恩厚研究员代表实验室所作的2017年度工作报告。刘奎研究员、陆善平研究员和吴欣强研究员分别作了题为“690合金材料及应用技术基础”、“核用镍基焊缝缺陷控制与焊材研制”和“核电结构材料



高温高压水环境疲劳机制与模型”的年度三个代表性成果学术报告。



12月22日，我所2017年度研究生导师工作研讨会在郭可信楼310多功能报告厅召开，所领导、学位评定委员会成员和全所200余名导师出席会议。中国科学技术大学研究生院吴恒安副院长，科教融合办裴旭主任、陈宇老师，信息科学技术学院王永副院长应邀出席。本次会议的主题是“保证质量，与时俱进，融合发展”。