科技情报观察

2022年第12期（总第12期）

上海交通大学图书馆

2022年12月12日

先进材料（石墨烯）专辑

内容提要

国际动态

欧盟石墨烯旗舰计划推进新的研究与应用项目

欧盟石墨烯旗舰计划在《自然-通讯》发文评论二维材料的应用及挑战

欧洲地平线计划支持石墨烯技术发展

美国国家纳米技术计划 2022 财年资助纳米石墨烯方向

美国能源部化石能源与碳管理办公室部署石墨烯等先进碳材料生产方向

西班牙共同研究补充计划支持石墨烯的地方面协同研究

国内进展

工业和信息化部批复组建国家石墨烯创新中心

四部门联合发布《原材料工业“三品”实施方案》，前瞻布局石墨烯等前沿新材料

2022（第九届）中国国际石墨烯创新大会在上海举行

北京印发《北京市“十四五”时期高精尖产业发展规划》，加快布局以石墨烯为代表的前沿新材料产业

浙江省印发《浙江省新材料产业发展“十四五”规划》，重点发展石墨烯等纳米材料

江苏省印发《江苏省“十四五”科技创新规划》，发展石墨烯等先进碳材料

山东省印发《山东省“十四五”制造强省建设规划》，突破发展石墨烯等前沿新材料

上海市人民政府办公厅印发《上海市战略性新兴产业和先导产业发展“十四五”规划》，重点培育石墨烯等前沿新材料

■ 热点论文

加利福尼亚大学圣巴巴拉分校：**Bernal** 双层石墨烯的同位旋磁性和自旋极化超导性

美国布朗大学：魔角双层石墨烯半填充的自旋轨道驱动铁磁性

哥伦比亚大学：有序无序的魔角扭曲三层石墨烯

加利福尼亚大学伯克利分校：磁性锯齿形石墨烯纳米带中掺杂边缘态的自旋分裂

加州理工学院：磁角石墨烯多层膜中超导性的提升

上海交通大学和美国麻省理工学院等合作发文：三层石墨烯超晶格中电子关联的光谱特征

南京大学：扭曲双层石墨烯中手性和慢等离子体的观测

■ 专题报道

石墨烯在储能领域的应用概述

欧盟石墨烯旗舰启动 **GrEEnBat** 项目以改进电动汽车的电池技术

美国 **Nanotech Energy** 公司开发不易燃石墨烯动力锂离子电池

基于“**Janus**”石墨烯堆的钠离子电池负极材料

共价石墨烯-MOF 杂化材料用于高性能非对称超级电容器

高性能石墨烯基锂离子电容器

废弃生物质衍生的石墨烯衍生物用作高性能微生物燃料电池双室阳极

电荷转移掺杂的氧化石墨烯增强全无机钙钛矿太阳能电池

■ 石墨烯概述

石墨烯（Graphene）是一种由碳原子组成的平面薄膜，是只有一个碳原子厚度的二维材料。2004年，英国曼切斯特大学物理学家安德烈·海姆（Andre Geim）和康斯坦丁·诺沃肖洛夫（Konstantin Novoselov）利用微机械剥离方法首次成功地从石墨中分离出石墨烯，证实石墨烯晶体能够真正独立存在，并获得2010年诺贝尔物理学奖。

石墨烯作为目前最薄最轻的材料，具有优异的力学、热学和电学等性能，拥有高度的柔性、透光性、超强导电性和超高机械强度，有“新材料之王”“人类最强晶体”“黑金”之称。基于上述优点，石墨烯在电池电极材料、半导体器件、涂料、光电、电子、复合材料等领域具备性能优势，在改性材料方面具有较高的商业价值。

来源：动态 | 国家石墨烯创新中心获批组建. <https://www.chinacoatingnet.com/plus/view.php?aid=9785>

■ 欧盟石墨烯旗舰计划推进新的研究与应用项目

2021 年 11 月，欧盟未来与新兴技术旗舰计划-欧洲研究区网络（FLAG-ERA）宣布资助石墨烯及相关材料领域的 10 个新研究项目，作为石墨烯旗舰计划的新合作项目。这些项目分为基础研究和应用研究两类，涉及磁存储器、光电探测器、新型电池和神经接口等方向。

1、基础研究方面：将设计新的异质结构，为自旋电子器件提供新的思路；探究石墨烯和其他层状材料对生物体及环境的潜在不利影响，重点关注生物降解的自然机理；研究氮化硼等具有独特电学特性的非晶层状材料；优化磁性层状材料的大规模制备技术；利用化学功能手段来调整和设计层状磁性材料；研究光与层状材料之间的作用，特别是转角双层石墨烯等具有非凡性能的结构；利用石墨烯来增强铝离子电池性能等。

2、应用研究方面：将探索石墨烯在具有抗病毒特性的涂层中的应用，以减少接触和病毒感染；提升石墨烯光子性能，形成与当前半导体代工厂兼容的低成本、可扩展技术；开发基于石墨烯的神经接口，助力恢复因脊髓损伤而失去的感知和运动功能等。

来源：FLAG-ERA funds ten new projects on graphene research and applications. <https://graphene-flagship.eu/graphene/news/flag-era-funds-ten-new-projects-on-graphene-research-and-applications/>

■ 欧盟石墨烯旗舰计划在《自然-通讯》发文评论二维材料的应用及挑战

2022 年 3 月 16 日，欧盟石墨烯旗舰计划下“2D 实验性试点生产线”（2D-EPL）项目研究人员在《自然-通讯》发表评论性文章《用于未来异质电子器件的二维材料》，概述了二维材料最有前途的应用领域在高科技产品方面面临的挑战。2D-EPL 项目旨在与欧洲石墨烯旗舰计划中欧洲领先的合作伙伴，一起创建验证生产线并实现基于石墨烯相关材料创新技术和传统半导体集成产品的小批量生产。

来源：2D materials for next generation computing. <https://graphene-flagship.eu/graphene/news/2d-materials-for-next-generation-computing>

■ 欧洲地平线计划支持石墨烯技术发展

2021 年 6 月 16 日，欧盟委员会宣布通过“地平线欧洲”（Horizon Europe）框架计划 2021~2022 年主要工作计划，将投资 147 亿欧元，建设更健康、更环保、更数字化的欧洲。该计划的“数字、工业与空间”领域明确了六大研发目标和主要研发内容。

其中，在提高竞争力、适合《欧洲绿色新政》（Green Deal）的数字和新兴技术研发目标中，提出在石墨烯技术领域，2022 年的预算为 4350 万欧元，主要研发内容包括：新一代先进电子和光子二维材料器件、系统和传感器，基于二维材料的能量储存与收集器件和系统，基于二维材料的生物医学应用器件和系统，基于二维材料的复合材料、涂料和泡沫等，保持欧洲在石墨烯二维材料方面的全球领先地位，促进欧洲社会经济发展。

来源：Horizon Europe Work Programme 2021-2022: 7. Digital, Industry and Space.
https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/docs/2021-2027/horizon/wp-call/2021-2022/wp-7-digital-industry-and-space_horizon-2021-2022_en.pdf

美国国家纳米技术计划 2022 财年资助纳米石墨烯方向

2022 年 3 月 31 日，美国国家纳米技术计划（NNI）公布了 2022 财年预算，预算金额为 19.8 亿美元，比 2021 财年增长了 2.6 亿美元，支持 11 个机构的纳米科学、工程和技术研发，以确保美国在纳米材料发现、转化、相关产品制造方面继续处于世界领先地位。其中，在纳米技术使能的应用、器件和系统方面提到，支持陆军工程师研发中心（ERDC）使用纳米石墨烯、碳纳米纤维和其他添加剂对复合材料中的树脂进行改性，使用纳米陶瓷添加剂对金属进行硬化，以及对沥青和混凝土材料进行纳米改性。

来源：The National Nanotechnology Initiative Supplement To The President's 2022 Budget.
https://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/NNI-FY22-Budget-Supplement.pdf

美国能源部化石能源与碳管理办公室部署石墨烯等先进碳材料生产方向

2021 年 10 月 20 日，美国能源部化石能源与碳管理办公室（FECM）发布了“矿产可持续发展多年期计划”，提出了未来的长期愿景、使命和目标，旨在促进行业建立关键矿物供应链，以支持美国向清洁能源经济转型。该计划围绕矿产供应链 3 个环节的 4 个技术领域提出了未来的研发示范及部署方向、需求和目标，包括：资源表征和技术开发；可持续资源开采技术开发；加工、精炼和合金化技术开发；加工、制造技术开发。在加工、制造技术开发方面，部署了先进碳材料生产方向，该领域的研究活动包括实验室/台架规模的高效加工技术的开发和放大，以生产碳纤维、石墨烯、石墨等产品。

来源：Multi-Year Program Plan for Division of Minerals Sustainability.
https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-10/MSD%20Multi-Year%20Program%20Plan%202021_0

■ 西班牙共同研究补充计划支持石墨烯的地方间协同研究

2022 年 4 月 25 日，西班牙政府正式批准和发布《西班牙共同研究补充计划》，根据疫情下地方各自治州的发展需求，在科技创新领域建立中央与地方之间的合作，旨在增强协同效应，调整资金的执行并确定共同的优先事项。该补充计划预计投入 2.96 亿欧元（约合 20.15 亿元人民币），重点在 8 个领域开展地方间的协同研究，不同地区侧重领域不同。其中，在先进材料领域，提出协调马德里、卡斯蒂利亚莱昂、巴斯克、加泰罗尼亚、巴伦西亚、阿拉贡等的政府间合作。具体方向包括：①对石墨烯和其他二维材料的多学科研究；②在绿色能源转型中开发和整合关键创新材料和工艺；③研究先进功能材料对外部刺激的反应，以满足信息和通信技术、健康、环境等领域的应用需求；④培养先进材料领域的新一代科学家，鼓励合作和创新。

工业和信部批复组建国家石墨烯创新中心

2022 年 11 月 7 日，工信部官网发布信息显示，工业和信息化部批复组建国家石墨烯创新中心、国家虚拟现实创新中心、国家超高清视频创新中心等 3 家国家制造业创新中心。

其中，国家石墨烯创新中心依托宁波石墨烯创新中心有限公司组建，建设地位于浙江宁波，股东单位充分汇聚了浙江、江苏、广东等 14 个省份的行业创新力量。国家石墨烯创新中心面向石墨烯产业发展的薄弱环节，围绕石墨烯材料规模化制备、石墨烯材料产业化应用和石墨烯行业质量提升等研发方向，开展关键共性技术攻关，支撑打造贯穿石墨烯领域创新链、产业链、资金链、人才链和价值链的创新体系，助推我国石墨烯产业创新发展。

来源：工业和信息化部批复组建国家石墨烯创新中心等 3 家国家制造业创新中心。
https://www.miit.gov.cn/xwdt/gxdt/sjdt/art/2022/art_d005b7fb4a4e4647b42c754d874591fc.html

四部门联合发布《原材料工业“三品”实施方案》，前瞻布局石墨烯等前沿新材料

2022 年 8 月 17 日，工业和信息化部、国务院国有资产监督管理委员会、国家市场监督管理总局、国家知识产权局四部门联合发布了《原材料工业“三品”实施方案》，围绕增品种、提品质、创品牌，提出了 9 项重点任务和品种培优、品质提升、品牌建设 3 项重点工程。实施方案重点指出，在增品种方面，实施前沿材料前瞻布局行动，积极培育石墨烯材料、量子材料、智能材料等前沿新材料，进一步提升高端产品有效供给能力，强化对战略性新兴产业和国家重大工程的支撑作用。

来源：原材料工业“三品”实施方案。
https://ythxxfb.miit.gov.cn/cms_files/filemanager/431831678/attach/20229/1fbb7df31db540caa7aa04c2b35576f8.pdf

2022（第九届）中国国际石墨烯创新大会在上海举行

2022 年 11 月 19 日，2022（第九届）中国国际石墨烯创新大会开幕式在上海宝山隆重举行。大会以“沪聚烯力量 共碳新未来”为主题，聚焦产业链供应链、国际合作、产学研用深度融合，旨在向世界讲述中国石墨烯的故事，促进石墨烯产业高质量创新发展，全面推动上海打造具有世界影响力的石墨烯产业创新高地，助力上海发展壮大未来材料产业集群。大会邀请了 100 位国内外行业专家，包含了 1 位诺贝尔奖得主——安德烈·海姆（Andre Geim），

6 位国内外院士，以及国家电网、中石油等 500 强企业、杭电股份和翔丰华等国内上市公司的专家学者。大会设有 2022 年度中国石墨烯产业领袖圆桌会、第三届国际石墨烯颁奖典礼、2022 中国国际石墨烯材料博览会等 3 大特色活动，以及石墨烯未来应用、国际石墨烯技术创新、能源与储能、先进制造、国际标准等 8 大特色分论坛。

来源：沪聚烯力量 共碳新未来——2022（第九届）中国国际石墨烯创新大会在上海隆重举行。
<http://www.c-gia.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=20&id=2190>

北京印发《北京市“十四五”时期高精尖产业发展规划》，加快布局以石墨烯为代表的前沿新材料产业

2021 年 8 月，北京市政府印发《北京市“十四五”时期高精尖产业发展规划》，瞄准国际前沿抢占产业发展制高点，超前部署一批具有深远影响、能够改变科技、经济、社会、生态格局的颠覆性技术方向，构建基于新原理、新技术的新业态新模式，为高精尖产业持续发展培育后备梯队。前沿新材料领域重点突破石墨烯等纳米材料、生物医用材料、3D 打印材料（增材制造材料）、超导材料、液态金属、智能仿生材料等方向，创新环保低碳材料制备工艺，培育一批专精特新企业。布局产业创新平台方面，重点在石墨烯、光电子等领域新设立一批国家级和市级创新中心。

来源：北京市人民政府关于印发《北京市“十四五”时期高精尖产业发展规划》的通知。
http://www.gov.cn/xinwen/2021-08/18/content_5631916.htm

浙江省印发《浙江省新材料产业发展“十四五”规划》，重点发展石墨烯等纳米材料

2021 年 5 月 8 日，浙江省发展和改革委员会发布《浙江省新材料产业发展“十四五”规划》。规划确定前沿新材料重点领域包括石墨烯等纳米材料、柔性电子材料等。平台建设重点方向包括在石墨烯、先进功能纤维、磁性材料等特色领域，积极推动省级创新中心争创国家级创新中心。打造核心产业链，围绕十大新材料重点领域，培育发展石墨烯等 12 条核心产业链，发挥浙江省在石墨烯科研和产业方面的先发优势，加快下游产品开发应用，打造石墨烯粉体、薄膜——锂电池电极材料、导热膜、电热膜、油墨、涂料、橡塑材料、功能纤维——新能源汽车、海工装备、电子产品、纺织品产业链。

来源：省发展改革委 省经信厅关于印发《浙江省新材料产业发展“十四五”规划》的通知。
https://www.zj.gov.cn/art/2021/5/8/art_1229203592_2283971.html

▶ 江苏省印发《江苏省“十四五”科技创新规划》，发展石墨烯等先进碳材料

2021 年 11 月 18 日，江苏省人民政府办公厅印发《江苏省“十四五”科技创新规划》，加快突破产业关键核心技术。在新材料产业方面，发展先进碳材料，在石墨烯细分领域，优先开展大片、高质量、原子薄石墨烯材料制备新原理、新技术研发，重点支持高效石墨烯电极材料、石墨烯集流体、石墨烯橡胶、石墨烯碳纤维、石墨烯玻璃纤维、石墨烯金属复合增强材料、石墨烯导热等在能源、航空航天、电子信息等领域新应用产品的研发、制备与规模化生产。争取在常州、无锡、连云港等地打造具有国际竞争力的先进碳材料产业创新发展基地。

来源：省政府办公厅关于印发江苏省“十四五”科技创新规划的通知。
http://www.jiangsu.gov.cn/art/2021/11/18/art_64797_10117813.html

▶ 山东省印发《山东省“十四五”制造强省建设规划》，突破发展石墨烯等前沿新材料

2021 年 9 月，山东省人民政府办公厅印发《山东省“十四五”制造强省建设规划》，加快培育壮大新材料等新兴产业。围绕前沿新材料方向，提出突破发展石墨烯、3D 打印、超高温、智能仿生等前沿新材料，提高石墨烯粉体等基础材料的产业规模和产品稳定性，加强 5G 手机导电膜、石墨烯储能材料、防护涂料、复合材料等应用产品开发。到 2025 年，前沿新材料产业产值达到 100 亿元。

来源：省政府印发《山东省“十四五”制造强省建设规划》。
http://www.shandong.gov.cn/art/2021/9/7/art_97902_429688.html

▶ 上海市人民政府办公厅印发《上海市战略性新兴产业和先导产业发展“十四五”规划》，重点培育石墨烯等前沿新材料

2021 年 6 月 24 日，上海市人民政府办公厅印发《上海市战略性新兴产业和先导产业发展“十四五”规划》，提出九大战略性新兴产业发展重点。在新材料方面，重点培育高温超

导材料、石墨烯、3D 打印等前沿新材料，努力形成一批具有自主知识产权的国际领先的原创核心技术。

来源：上海市人民政府办公厅关于印发《上海市战略性新兴产业和先导产业发展“十四五”规划》的通知. <https://www.shanghai.gov.cn/nw12344/20210721/d684ff525ead40d8a2dfa51e541a14e4.html>

加利福尼亚大学圣巴巴拉分校：Bernal 双层石墨烯的同位旋磁性和自旋极化超导性

摘要：在传统超导体中，库珀配对发生在自旋相反的电子之间。研究观察了当掺杂到由大垂直电场产生的鞍点范霍夫奇点时，Bernal 双层石墨烯的自旋极化超导性。研究观察到电子相位之间的静电栅极调谐跃迁级联，以同位旋空间中的极化为特征，同位旋空间由自旋和动量空间谷自由度组合定义。虽然所有这些相在零磁场下都是金属的，但研究观察到在有限磁场 $B \parallel \approx 150 \text{ mT}$ 平行施加于二维薄片上时，会发生向超导状态的转变。超导性发生在对称破缺转变附近，仅存在于顺磁超导体预期的 $B \parallel$ 极限之上，观测到的转变临界温度 $T_C \approx 30 \text{ mK}$ ，与自旋三重态序参数一致。

来源：Zhou HX; Holleis, L; Young, AF, et al. Isospin magnetism and spin-polarized superconductivity in Bernal bilayer graphene [J]. Science, 2022, 375 (6582):774-778

美国布朗大学：魔角双层石墨烯半填充的自旋轨道驱动铁磁性

摘要：强烈的电子相关性和自旋轨道耦合(SOC)可以对材料的电子特性产生深远的影响。研究探讨了它们对魔角扭曲的双层石墨烯和二硒化钨晶体之间原子界面的二维电子系统的综合影响。研究发现摩尔平带内的强电子关联性稳定了四分之一和一半填充时的相关绝缘状态，而 SOC 将这些莫特类绝缘体转化为铁磁体，这可以通过具有滞后开关行为的强大反常霍尔效应得到证明。此外，自旋和谷底自由度之间的耦合可以用面内磁场或垂直电场控制磁秩序来证明。该研究的结果建立了一个实验工具，用于在扭曲的双层石墨烯和相关系统中设计摩尔带的拓扑学特性。

来源：Lin, JX; Zhang, YH; Li, JIA, et al. Spin-orbit-driven ferromagnetism at half moiré filling in magic-angle twisted bilayer graphene [J]. Science, 2022, 375(6579):437-441

哥伦比亚大学：有序无序的魔角扭曲三层石墨烯

摘要：石墨烯层相互堆积和扭曲会导致奇异的输运效应。研究利用低温扫描隧道显微镜，更仔细地观察堆叠结构，在扭曲角下揭示了魔角扭曲三层石墨烯的正常态结构和电子性质，其中观测到了超导电性。这三层实验样品，经历了莫尔晶格的强烈重构，并将这三层锁定在尺寸与超导相干长度相当的近魔角镜像对称畴内。这种弛豫引入了一系列局部扭转角缺陷，

称为扭曲和莫尔孤子，其电子结构强烈偏离背景区域，从而产生依赖于掺杂的空间粒子电子。在石墨烯的顶层和底层之间的微小错位，导致了晶格重新排列成三角形区域磁畴。这种磁畴，呈现魔角扭曲的三层结构，并由线缺陷和点缺陷网络分开。此外，费米能级的态密度，在掺杂时是最均匀的，并在输运测量中已经观察到超导电性。

来源：Turkel, S; Swann, J; Pasupathy, AN, et al. Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene [J]. Science, 2022, 376 (6589):193-199

加利福尼亚大学伯克利分校：磁性锯齿形石墨烯纳米带中掺杂边缘态的自旋分裂

摘要：氢端锯齿形纳米石墨烯中的自旋有序电子态产生了磁量子现象，激发了人们对碳基自旋电子学的新兴趣。锯齿形石墨烯纳米带（ZGNRs），即由平行锯齿形边缘包围的准一维石墨烯半导体带，具有本征电子边缘态，这些本征电子边缘态沿着带边缘铁磁有序，并沿其宽度反铁磁耦合。尽管最近在自下向上合成具有对称保护的拓扑相甚至金属零模带的 GNR 方面取得了进展，但长期以来，ZGNR 独特的磁边缘结构因其锯齿形边缘态与基底表面态的强杂化而无法直接观测。研究提出了一种通用技术，通过沿 ZGNR 边缘引入取代 N 原子掺杂的超晶格，来热力学稳定和电子解耦高反应性的自旋极化边缘态。第一性原理 GW 计算和扫描隧道光谱揭示了由 ZGNR 铁磁有序边缘态诱导的交换场（~850 特斯拉）对低能态氮孤对平带的巨大自旋分裂。该发现直接证实了 ZGNR 中预测的突现磁序性质，并为探索其性能以及功能集成到纳米级传感和逻辑器件提供了一个强大的平台。

来源：Blackwell, RE; Zhao, FZ; Fischer, FR, et al. Spin splitting of dopant edge state in magnetic zigzag graphene nanoribbons [J]. Nature, 2021, 660 (7890):647-652

加州理工学院：磁角石墨烯多层膜中超导性的提升

摘要：石墨烯摩尔超晶格显示出丰富的相关绝缘、拓扑和超导相。尽管强相关性和非平凡拓扑的起源可以直接与平坦带联系起来，但超导性的特质仍然是个谜团。研究证明了，将扭曲三层、四层和五层石墨烯置于单层二烯化钨上的后产生的魔角装置表现出极化和超导性。研究还观察到三层和四层石墨烯在有限电位移场下产生了绝缘态。随着层数的增加，超导性在一个增强的填充因子范围内出现，在五层石墨烯中，它扩展到每个摩尔的 4 个电子的填充。

研究结果突出了扁平带和更分散带之间的相互作用在石墨烯摩尔超晶格中延伸超导区域的角色。

来源：Zhang, Yiran; Polski, Robert; Nadj-Perge, Stevan, et al. Promotion of superconductivity in magic-angle graphene multilayers [J]. Science, 2022, 377 (6614):1538-1543

■ 上海交通大学和美国麻省理工学院等合作发文：三层石墨烯超晶格中电子关联的光谱特征

摘要：石墨烯层在特定结构上相互叠加，会对材料的电子性能产生深远的影响。光谱方法可以用来研究能带结构，但添加顶层来控制载流子密度和改善样品性质使这种测量变得棘手。作者克服了这些挑战，并利用红外光谱技术，将双门控三层石墨烯堆叠在所谓的 ABC 结构中，并封装在六方氮化硼中。研究人员绘制出了由叠加和电子关联产生的能带结构特征，并测量了有望描述这种材料的多体模型的参数。该方法可推广到其他相关超晶格的研究。

来源：Yang, JX; Chen, GR; Ju, L, et al. Spectroscopy signatures of electron correlations in a trilayer graphene/hBN moire superlattice [J]. Science, 2022, 375 (6586):1295-1299

■ 南京大学：扭曲双层石墨烯中手性和慢等离子体的观测

摘要：莫尔超晶格已引发对奇异涌现电子特性的观测，例如小旋转角扭曲双层石墨烯（tBLG）中的超导性和强关联态。最近，这些发现激发了人们对莫尔等离子体新特性的探索。虽然近场纳米成像技术已经研究了等离子体在 tBLG 基面中的传播，但这些等离子体的一般电磁特性和性质仍不清楚。研究报道了在一个高度有序莫尔超晶格的宏观 tBLG 中直接观测到两种新的等离子体模式。利用 tBLG 的螺旋结构纳米带，研究确定了因光泵浦下电子气未补偿 Berry 通量而产生的手性等离子体特征。这些手性等离子体的显著特征表现在它们对光泵浦强度和电子填充的依赖，以及与最大 Berry 通量光谱窗口相一致的明显共振分裂和法拉第旋转。此外，研究还发现了 0.4 电子伏特左右的慢等离子体模式，这源于晶格-弛豫 AB-堆叠畴中嵌套子带之间的带间跃迁。这种模式有望在常用的中波红外光谱窗口内为强光-物质相互作用提供机会。该研究结果揭示了小角度 tBLG 的新电磁动力学特性，证明其可作为一个独特的量子光学平台。

来源：Huang, TY; Tu, XC; Wang, XM, et al. Observation of chiral and slow plasmons in twisted bilayer graphene [J]. Nature, 2022, 605 (7908):63-68

■ 石墨烯在储能领域的应用概述

储能材料及储能技术是新能源利用和实现双碳目标的关键。有效开发新型储能材料以满足当前的能源需求，是未来能源发展的重要方向。石墨烯是 21 世纪最具颠覆性的新材料，具有高导电导热性、高导热性、高比表面积、高柔性、化学性质稳定、机械性能强等诸多优异特性，是一种极具潜力的新型储能材料，近年来在储能领域的应用备受关注，主要应用方向包括：电池、超级电容器、燃料电池、太阳能电池等。

来源：Deepam Goyal, Rajeev Kumar Dang, Tarun Goyal, et al. Graphene: A Path-Breaking Discovery for Energy Storage and Sustainability [J]. Material, 2022,15: 6241

■ 欧盟石墨烯旗舰启动 GrEEnBat 项目以改进电动汽车的电池技术

2021 年 4 月，石墨烯旗舰计划启动“用于汽车应用的石墨烯高能电池”（GrEEnBat）新项目，旨在改进电动汽车的电池技术。该项目为期三年，将创建由 60 到 90 个纯电动汽车电池组成的汽车电池模块原型。电池的负极是创新的核心，由早期石墨烯旗舰研究项目中开发的硅-石墨烯复合材料组成。在过去的一年里，该项目的重点是将高质量阳极材料的生产规模扩大到每年吨的规模，并提高电极的面积容量，从而提高能量密度和循环能力，即寿命。研究人员还致力于优化他们的电极配方、电解质配方和电池设计。

来源：The graphene technologies improving battery performance. <https://graphene-flagship.eu/graphene/news/you-ve-got-the-power/>

■ 美国 Nanotech Energy 公司开发不易燃石墨烯动力锂离子电池

2022 年 11 月 17 日，据美通社报道，美国 Nanotech Energy 公司对其新研发的 Nanotech 石墨烯动力锂离子电池进行了“枪击”与多项“严酷”试验。研究团队向 18650 电池电芯发射了 4.5 口径的子弹，撞击速度为 875 米每秒。尽管冲击力度极大，但是电池并没有发生起火，甚至还能正常充电。在钉刺与高温实验中，石墨烯动力电池并没有像传统锂电池起火爆炸，而是保持完整与进行排气，耐热极限远超规定的 150 摄氏度，达到 180 摄氏度，整体表现良好。这次的测试验证了 Nanotech Energy 公司石墨烯动力电池在安全性上的可靠，公司 CEO Jack Kavanaugh 博士表示：“这种不易燃石墨烯动力电池具有颠覆性意义，可用于消费电子产品、电动汽车、家庭和固定储能、无人机和海洋行业。”此前，Nanotech Energy 宣布

与在雅典的 SmileEnergy 签订总采购协议，以供应储能系统。到 2028 年，该公司将提供超过 1GWh 的电池储能系统(BESS)。

来源：The only battery that can survive a bullet? Nanotech Energy shoots for unprecedented safety performance. <https://www.prnewswire.com/news-releases/the-only-battery-that-can-survive-a-bullet-nanotech-energy-shoots-for-unprecedented-safety-performance-301680227.html>

■ 基于“Janus”石墨烯堆的钠离子电池负极材料

由于钠离子具有较低的电离能和较大的离子半径，其表现出特殊的对石墨的插层行为。原子序数越大，碱金属的电离能越低，有助于碱金属阳离子与负电荷的石墨烯通过静电引力结合，但是离子半径越大，意味着阳离子与石墨烯的距离越大，二者之间的静电引力也会越弱。上述两个因素相互作用，使得碱金属中的钠离子与石墨烯之间的相互作用最弱。因此开发新型钠离子电池，需要采用新策略增加钠离子与石墨烯间的相互作用。

瑞典查尔姆斯理工大学研究团队设计了非对称功能化的石墨烯，并将其堆叠制备了一种具有类石墨结构的薄膜；该纳米结构中，每层纳米片的上表面用小分子功能化，该小分子既能作为 spacer，又能作为钠离子活性位点。石墨烯层间的每个功能化分子，通过共价键与下层石墨烯相连，通过静电力与上层石墨烯片相互作用，得到了特殊的结构。非对称 spacers 的使用能够控制 spacer 分子末端功能团与石墨烯表面的非共价键相互作用。研究通过原位表征技术，确认了钠离子在单原子层 Janus 石墨烯片间的插层。原位拉曼电化学光谱可以实时地观测钠离子插层；基于材料折射指数的变化，原位椭偏成像技术能够追踪钠离子插层过程。并且 DFT 计算在分子层面上确认了钠离子插层入不同构象的 Janus 石墨烯的稳定性。该研究提供了一种设计钠离子电池碳基材料的方法。

来源：Sun, JH; Sadd, M; Palermo, V, et al. Real-time imaging of Na⁺ reversible intercalation in "Janus" graphene stacks for battery applications [J]. Science Advances, 2021, 7(22): eabf0812

■ 共价石墨烯-MOF 杂化材料用于高性能非对称超级电容器

金属有机骨架 (MOFs) 因其独特的结构特性，在能源和环境领域具有广阔的应用潜力。然而，其差的导电性和力学性能会限制其在电化学领域中的应用。石墨烯，具有高比表面积、优异的导电性和良好的机械强度，同样在环境和能源领域中拥有广阔的应用前景。然而，其较强的邻层间范德华力会使得石墨烯片倾向于重新堆叠成几层厚的聚集体，从而丧失了其固

有特性。基于 MOFs 和功能化石墨烯(GA)的杂化材料可以实现协同作用,从而可以对材料进行量身定制,以表现出更为优异的性能。

德国慕尼黑工业大学、捷克帕拉茨基大学和澳大利亚昆士兰科技大学的学者共同合作,研究通过酰胺修饰制备 GA 与胺功能化的 UiO-66-NH₂ 的共价组装合成了 GA@UiO-66-NH₂ 复合材料。结果表明,得到的 GA@UiO-66-NH₂ 杂化材料具有较大的比表面积、层次化的孔隙以及用于储能应用的导电多孔网络,同时表现出显著的高电容性能、增强的倍率能力以及出色的循环稳定性。

来源: Jayaramulu K, Horn M, Schneemann A, et al. Covalent Graphene-MOF Hybrids for High-Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2021,4(33): 2004560

► 高性能石墨烯基锂离子电容器

锂离子电容器作为一种有效结合锂离子电池与超级电容器的新型电化学储能器件,具有高功率密度、高能量密度以及长循环寿命,有效弥补了锂离子电池和超级电容器之间的性能差异。电极材料作为锂离子电容器的重要组成部分,是影响锂离子电容器性能的关键因素。

中国科学院电工研究所马衍伟团队联合大连化学物理研究所研究员吴忠帅,在高性能石墨烯复合材料制备、石墨烯基锂离子电容器研制方面取得进展。研究提出了一种通用静电自组装策略,在还原氧化石墨烯上原位生长了具有卷心菜结构的 MnO 复合纳米材料(rGO/MnO)。研究通过深入的原位实验表征以及理论计算,证实了 rGO/MnO 异质结构具有较强的界面作用和良好的储锂动力学。由于 rGO/MnO 复合纳米材料具有高电荷转移速率、丰富的反应位点以及稳定的异质结构,基于 rGO/MnO 复合纳米材料制备的电极具有高比容量(0.1 A/g 电流密度下比容量为 860 mAh/g)、优异的倍率性能(10 A/g 下比容量为 211 mAh/g)以及长循环稳定性。因此,rGO/MnO 复合纳米材料可作为高性能锂离子电容器理想的负极材料。

通过将这种高性能石墨烯基复合材料作为负极与活性炭正极进行组装,研究制备出柔性固态锂离子电容器(AC//rGO/MnO)。经测试,该柔性固态锂离子电容器具有极高的能量密度和功率密度,且安全性能高。该研究提出的金属氧化物/石墨烯复合材料设计策略在高能量密度和高功率密度的柔性锂离子电容器中具有很好的应用前景。

来源: Wenjie Liu, Xiong Zhang, Yanan Xu, et al. 2D Graphene/MnO Heterostructure with Strongly Stable Interface Enabling High-Performance Flexible Solid-State Lithium-Ion Capacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32, 2202342

▼ 废弃生物质衍生的石墨烯衍生物用作高性能微生物燃料电池双室阳极

如今,微生物燃料电池(MFCs)技术作为一种有前途和可持续的发电和减少环境污染的技术而受到广泛关注。然而,负极材料的低发电量和制造成本问题阻碍了MFC的商业可行性。基于此,马来西亚理科大学团队开展了相关研究。研究中,油棕生物质废物衍生的石墨烯衍生物(L-GO)被用作MFCs双室的阳极。此外,为了提高电子传输速率,制备了复合阳极(L-GO/ZnO)产生能量并同时修复Pb²⁺补充废水。L-GO/ZnO阳极的金属离子去除效率(Pb²⁺)为91.07%,L-GO阳极的去除率为85%。此外,复合阳极(L-GO/ZnO)的最大功率密度和电流密度高于L-GO阳极。阳极性能得到了电化学和物理化学分析的良好支持。制备的负极结果表明,油棕生物质可作为一种有前途的低成本材料来增强MFCs的负极性能。

来源: Modified graphene oxide anode: A bioinspired waste material for bioremediation of Pb²⁺ with energy generation through microbial fuel cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417, 128052

▼ 电荷转移掺杂的氧化石墨烯增强全无机钙钛矿太阳能电池

近年来,全无机CsPbI₂Br₂钙钛矿太阳能电池因在高温、高湿、紫外光照环境下具有优异的稳定性受到了科研人员的广泛关注。可控合成高效无机空穴功能材料加速光生电荷的提取对光电转换效率的提升具有关键作用。其中,具有二维结构的氧化石墨烯(GO)纳米片表面富含含氧官能团,在增强钙钛矿太阳能电池电荷提取和自封装方面表现出独特的优势。然而,GO表面含氧官能团的存在同时起两种作用,加快电荷提取和局域化所提取正电荷,在钙钛矿/GO界面处造成电荷复合,进而降低了电池输出效率。因此,如何在不牺牲GO基本特征的基础上抑制提取电荷的局域化提高电池光电转换是该领域的关键科学问题。

暨南大学唐群委教授研究团队针对GO二维材料在钙钛矿太阳能电池中作为空穴提取功能材料存在的提取电荷局域化的问题,通过在GO表面负载(NiCo)_{1-y}FeyO_x纳米晶(2-3nm),实现了由电子转移诱导产生的p型掺杂,优化了整个电池器件能带结构,将碳基全无机CsPbI₂Br₂钙钛矿太阳能电池器件的效率提升到10.95%。另外,由于(NiCo)_{1-y}FeyO_x-GO二维纳米片均匀的覆盖在钙钛矿薄膜表面,起到了良好的封装作用,有效抑制了钙钛矿薄膜离子迁移和空气中的水分子和氧气渗透,使得该电池器件的稳定性得到明显提升。

来源: Du J, Duan J, Yang X, et al. p-Type Charge Transfer Doping of Graphene Oxide with (NiCo)_(1-y)FeyO_x for Air-Stable, All-Inorganic CsPbI₂Br₂ Perovskite Solar Cells [J]. Angewandte Chemie, 2021, 19(60): 10608-10613

编辑单位：上海交通大学图书馆情报研究部

地 址：上海市东川路 800 号

联系方式：021-34206471

主 编：潘 卫

执行主编：周 衡

本期编辑：陈巧梅