

锰氧化物电极材料的设计构筑及其电化学性能

王丹丹

武汉理工大学

武汉理工大学

(申请全日制工学硕士学位论文)

锰氧化物电极材料的设计构筑 及其电化学性能

培养单位：材料科学与工程学院

学科专业：材料学

研究生：王丹丹

指导教师：麦立强 教授

2014 年 12 月

分类号_____

密 级_____

UDC_____

学校代码_____10497

武汉理工大学

学 位 论 文

题 目 _____锰氧化物电极材料的设计构筑及其电化学性能_____

英 文 _____Design, Construction and Electrochemical Properties_____

题 目 _____of Manganese Oxide Electrode Materials_____

研究生姓名_____王丹丹_____

指导教师 姓 名_____麦立强_____职称_____教授_____学位_____博士_____

单位名称_____武汉理工大学_____邮编_____430070_____

申请学位级别_____硕 士_____学科专业名称_____材料学_____

论文提交日期_____2014 年 12 月_____论文答辩日期_____2014 年 12 月_____

学位授予单位_____武汉理工大学_____学位授予日期_____

答辩委员会主席_____评 阅 人_____

2014 年 12 月

**A Dissertation Submitted to Wuhan University of
Technology for the Master's Degree in Engineering**

**Design, Construction and Electrochemical Properties
of Manganese Oxide Electrode Materials**

Master Candidate: Wang Dandan

Supervisor: Prof. Mai Liqiang

Major: Materials Science

Wuhan University of Technology

Wuhan, 430070, Hubei, P.R.China

December 2014

独 创 性 声 明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名：_____日 期：_____

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人承诺所提交的学位论文（含电子学位论文）为答辩后经修改的最终定稿学位论文，并授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文，并向社会公众提供信息服务。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

研究生（签名）：_____导师（签名）：_____日期：_____

中文摘要

进入 21 世纪，人们对能源需求不断增长，走可持续发展道路和大力发展绿色能源产业成为一个具有挑战且不可避免的世界性课题。作为解决能源问题的重要途径，锂离子电池和钠离子电池在大规模的能源供应上却有很大局限性。电极材料是制约锂离子电池和钠离子电池发展的一大关键因素，因此寻找理想的高能量密度和高功率密度的电极材料具有重大意义。其中，锰氧化物由于自然资源丰富且理论容量高，作为锂离子电池电极材料有很好的应用前景。同时，探究锰氧化物作为钠离子电池电极材料的应用，也具有非常重要的科学意义。然而，锰氧化物作为电池电极材料仍然存在许多问题。一方面由于锰氧化物较低的电导和离子电导所造成的，另一方面是基于转换反应机制的锰氧化物，充放电中大的体积膨胀导致其循环性能差。本文采用纳米化以及预锂化策略对其进行优化。

本论文以锰氧化物为研究对象，设计构筑了 MnO_2 纳米线和纳米棒，并通过将 MnO_2 纳米线进行预锂化得到富锂 Li_2MnO_3 纳米线。测试分析了富锂 Li_2MnO_3 和 MnO_2 纳米线作为锂离子电池电极材料及 MnO_2 纳米棒作为钠离子电池电极材料的电化学性能。进一步研究了纳米化和预锂化策略对电化学性能优化的机制。本文主要研究成果如下：

1、通过水热法与固相反应相结合的方法可控合成 MnO_2 纳米线/纳米棒，预锂化得到富锂 Li_2MnO_3 纳米线，提高了 MnO_2 的循环性能和充放电容量。并通过热重 TG、XRD、SEM、EDS、TEM 和 BET 等材料测试手段表征了所制备的产物，确定了富锂 Li_2MnO_3 纳米线的最佳烧结温度（650 °C）。

2、研究了富锂 Li_2MnO_3 和 MnO_2 纳米线作为锂离子电池负极材料的电化学性能，发现富锂 Li_2MnO_3 纳米线电极材料显示出优异的可逆比容量以及更好的循环使用寿命。当电流密度为 500 mA g^{-1} 时，它的可逆比容量仍然可以达到 1279 mAh g^{-1} （第 500 圈）。并初步探索了 LiMn_2O_4 / Li_2MnO_3 全电池的应用前景。作为一种之前从未报道的锂离子电池负极材料，采用 XPS 和 XRD 进一步探究了富锂 Li_2MnO_3 纳米线的电化学性能优化机理。优异的电化学性能主要归因于富锂策略，一方面归功于中间过渡二价锰在充放电过程中起到电化学缓冲的作用，另一方面归功于预嵌入的锂减缓了体积变化造成的应力应变而起到物理缓冲的作用。

3、初步研究了 MnO_2 纳米棒作为钠离子电池电极材料的电化学性能。这表

明其具有独特的电化学特性。这种材料显示有两对氧化还原峰，既可以作为正极材料又可以作为负极材料。当电流密度为 100 mA g^{-1} 时，它的首次放电容量可以达到 668 mAh g^{-1} ，8 圈后其可逆容量仍达到 496 mAh g^{-1} 。

关键词：锂离子/钠离子电池，设计构筑， MnO_2 纳米线/纳米棒，富锂 Li_2MnO_3

Abstract

Since the beginning of this century, with the development of energy requirements, sustainable development and green energy gradually become challenging but inevitable topics around the world. However, as one important approach to solve the energy problem, current performance of Li-ion batteries and Na-ion batteries is far from enough when it comes to the large-scale energy supply. Therefore, searching for the ideal electrode materials with high energy density and power density is very meaningful. Manganese oxides appear to be very good electrode materials in Li-ion battery due to their natural abundance and high theoretical capacity. Meanwhile, exploring manganese oxides as sodium-ion battery electrode material is of great scientific significance. However, there still exist many problems when it comes to the performance of manganese oxides as electrodes and one important reason leading to these problems is manganese oxides' low electronic and ionic conductivities. Another part of this thesis is further optimizing the electrode materials based on the problem of large volume changes of transition metal oxides including manganese oxides in conversion reaction, resulting in poor charge-discharge cycle life. In this paper, the strategies like nanotechnology and pre-lithiation to optimize the performance of electrode materials in conversion reaction have been adopted.

In this dissertation, the manganese oxides as electrode materials were studied as electrode materials in Li-ion batteries and Na-ion batteries. Firstly, MnO_2 nanowires, Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires and MnO_2 nanorods were synthesized, and then the electrode materials of Li-ion batteries and Na-ion battery were characterized and concluded by presenting their electrochemical performances. Secondly, the mechanism of optimization with strategies of nanotechnology and pre-lithiation by comparison were investigated. The main results are as follows:

1. Hydrothermal method combined with solid-phase reaction was introduced to controllably synthesize MnO_2 nanowires, Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires and nanorods, through which the cyclic performance and capacities were enhanced. And the samples were characterized by TG, XRD, SEM, EDS etc., and the optimal sintering temperature of Li-enrichment Li_2MnO_3 was confirmed.

2. Electrochemical performance of Li-enrichment Li_2MnO_3 and MnO_2 nanowires anode materials were characterized and compared with each other, demonstrating that Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires as electrode materials can exhibit better reversible specific capacity and better cycling stability. High capacity of 1279 mAh g^{-1} was obtained at the current of 500 mA g^{-1} after 500 cycles. Besides the $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{Li}_2\text{MnO}_3$ full-batteries for applications were investigated. Based on the results of XPS and XRD, electrochemical reaction mechanism of Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires and mechanism of performance improvement were studied. Excellent electrochemical performance is mainly derived from these two effects induced by Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires: (1) intermediate divalent manganese acting as buffer in the electrochemical charge and discharge process; (2) pre-intercalated lithium ions' effect of relieving the volume change caused by strain.

3. Preliminary exploration of electrochemical performance of the MnO_2 nanorods as sodium ion battery electrode materials was conducted. The results showed that the MnO_2 nanorods sodium ion battery electrode materials demonstrate unique electrochemical performances. This material has two pairs of redox peaks, so it can be utilized as both cathode and anode materials. When the current density is 100 mA g^{-1} , it can achieve the initial discharge capacity of 668 mAh g^{-1} , after the 8 cycles of reversible charge and discharge, capacity still reached 496 mAh g^{-1} .

Keywords: lithium-ion/sodium-ion batteries, design and construction, MnO_2 nanowires/nanorods, Li-enrichment Li_2MnO_3 nanowires

目 录

中文摘要	I
Abstract	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 一维纳米材料研究进展	2
1.2.1 一维纳米材料的合成	2
1.2.2 一维纳米材料的应用	4
1.3 锂离子电池与钠离子电池正负极材料研究现状	13
1.3.1 锂离子电池正负极材料的研究现状	13
1.3.2 钠离子电池正负极材料的研究现状	17
1.4 锰氧化物纳米材料研究现状	19
1.4.1 锰氧化物的晶体结构及充放电机理	19
1.4.2 MnO_2 的制备方法	22
1.4.3 MnO_2 的改性	24
1.5 本文研究背景、内容及意义	27
第 2 章 锰氧化物电极材料的设计与构筑	29
2.1 实验所使用原料和仪器	29
2.1.1 实验所使用原料	29
2.1.2 实验所使用仪器	29
2.2 实验过程	30
2.2.1 前驱体 MnOOH 纳米线以及 MnO_2 纳米线的制备工艺	30
2.2.2 不同烧结温度下 Li_2MnO_3 纳米线的制备工艺	31
2.2.3 前驱体 MnOOH 纳米棒和 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒的制备工艺	31
2.3 结构以及性能表征方法	32
2.3.1 结构表征方法	32
2.3.2 性能表征方法	34
第 3 章 锰氧化物电极材料的结构表征	37

3.1 MnO ₂ 和 Li ₂ MnO ₃ 纳米线的结构表征	37
3.1.1 热重 (TG) 分析	37
3.1.2 XRD 分析	38
3.1.3 FESEM 分析	41
3.1.4 TEM 测试	45
3.1.5 比表面积 (BET) 分析	47
3.2 MnO ₂ 纳米棒的结构表征	47
3.2.1 XRD 分析	47
3.2.2 FESEM 分析	49
第 4 章 锰氧化物电极材料的电化学性能研究	50
4.1 Li ₂ MnO ₃ 和 MnO ₂ 纳米线作为锂离子电池性能对比	50
4.1.1 循环伏安测试	50
4.1.2 恒流充放电测试	51
4.1.3 倍率性能测试	53
4.1.4 交流阻抗测试	53
4.2 Li ₂ MnO ₃ 纳米线作为锂离子全电池负极的电化学性能	54
4.3 富锂 Li ₂ MnO ₃ 纳米线作为锂离子电池性能优化机理	56
4.4 MnO ₂ 纳米棒作为钠离子电池电极材料的电化学性能	60
4.4.1 循环伏安测试	60
4.4.2 恒流充放电测试	61
第 5 章 结论与展望	63
5.1 结论	63
5.2 展望	64
致 谢	65
参考文献	66
硕士期间已发表和即将发表的论文	72
专利情况	72
参加科研项目情况	72

第 1 章 绪 论

1.1 引言

能源和环境问题一直是全球共同关注的焦点之一。一方面能源在经济发展中具有重要的战略地位,另一方面生态环境的维护关乎经济的可持续发展,关系着人类生活品质的提高。目前世界上的能源 39%来自石油,25%来自煤炭,21%来自天然气,也就是说,不可再生化石能源占据着整个能源供应市场。尽管化石能源使用价值极高,但直接燃烧转化成能量,不仅利用率很低,而且造成的环境污染严重,所以迫切地需要研究发展能源储存技术。同时市场对便携式电子产品的更小更轻的需求正不断增长,在我们的日常生活中建立具有高能量、高功率、长寿命、高效能源储存系统已经引起了我们的广泛关注,它也会在能源利用的可持续发展中扮演重要的角色^[1-3]。

太阳能、海洋能、地热能、生物能、核能以及风能由于其可再生并且环境友好而被称为“可再生绿色清洁能源”。如何进行这些可再生绿色清洁能源的存储与转化是当前科学研究的难点和热点。在众多的能源储存技术中,电化学储能拥有很多优势,包括成本较低、可逆性好、能量高、功率密度大、寿命长、无污染操作等。从 1991 年 Sony 公司的锂离子电池生产并逐渐应用于个人电子设备,如手机、Ipad、笔记本电脑、数码相机等,充分表明这些电化学能量储存装置的使用都是非常广泛的,一周岁左右的婴儿现在就已经开始接触 Ipad,70 岁的老人也选择使用电脑或者相机来娱乐自己的生活。然而,要实现大型高功率系统如插入式混合动力电动车或者插电式电动汽车的广泛应用,在功率密度、循环寿命和安全性等问题上还是需要进一步的突破^[4-8]。于此同时,钠离子电池由于其价格便宜、环境友好、安全性高等优点也开始崭露头角。然而,人类对电池功率密度、能量密度及循环寿命越来越高的要求,使得对电极材料进行优化改性具有很大的现实意义^[9-11]。

纳米材料的单元尺寸(介于 1~100 纳米)小于光的波长,会与入射光有复杂的交互作用,使光的吸收率非常大,纳米材料由于尺寸很小使得它的比表面积非常大,并且其在熔点、热导、磁学、光学等也表现出了优异性能,这些特性使其在广泛的应用领域都有很好的前景。纳米级电极材料也是目前电化学领域的

研究热点之一。比如说纳米级三维多孔五氧化二钒分层球用作锂离子电池电极材料，由于其独特的纳米结构，五氧化二钒微球显示出稳定的循环性能和优异的倍率性能。由于纳米材料的尺寸很小，锂离子的传输距离短，这样可以显著增加锂离子嵌入和脱出的速率。纳米技术正在影响着人类生活的方方面面，特别地，纳米材料在能量存储技术革命中将发挥关键的作用。

锰氧化物在电池和超级电容器上的研究已经有相当久的历史，一直以来都是一种重要的电极材料。在此之前锂锰电池就曾一度占领着消费市场。另外锰矿资源丰富、价格便宜、无毒环保。通过已报道的锰氧化物纳米材料的研究结果显示，其性能很大程度上依赖于其结构与形貌，因此锰氧化物纳米材料的设计构筑具有重要意义^[12-14]。

1.2 一维纳米材料研究进展

自从 1991 年 Iijima 发现了一维纳米结构的碳纳米管，科研工作者开始将目光转向不同物质的一维纳米结构的制备、表征以及性能的研究中^[15]。事实证明，一维纳米结构确实具有着独特的优势。如相对于块体材料来说，一维纳米材料可以容纳体积的膨胀和抑制机械分解，有利于减缓应力应变，有效地抑制结构坍塌，从而确保了更长的循环寿命。一维纳米结构可以提供快速连续的电子传输通道，同时一维结构尺寸更小，特别是若锂离子沿着直径方向扩散，其传输通道更短，可大大增加它的离子扩散性能，若与电子速率相匹配，有利于电池的倍率性能的提高。一维纳米材料和颗粒电极依靠颗粒间连接来进行电荷传输相比，可以提供直接的电流通路到电极，能够更加方便地促进电荷传输。一维纳米材料具有高的比表面积，这样可确保电解质和电解液大的接触面积，从而可有效降低充放电的时间。一维纳米材料其天然的几何优点可以用于原位电化学探测，拥有超过几十微米的长度，单根纳米线在不影响电池材料活性的情况下可内置于原位研究装置中。一维纳米材料可以直接呈阵列生长在金属或碳基板上，从而可实现无粘结剂的应用探索。

1.2.1 一维纳米材料的合成

采用不同的方法合成一维纳米材料，其物理和化学性能也不尽相同。目前合成一维纳米结构的技术主要分成两大类，一类是自上而下，即将块体或大颗粒通过光刻或者球磨等方法碎裂成纳米尺度小颗粒。另一类是自下而上，即从

分子或原子级出发去构筑纳米结构材料。按照合成的设备和原材料，我们又可以将合成方法细分为水热合成法（溶剂热合成法）、微乳液合成法、硬模板制备法、电化学沉积合成法、静电纺丝制备法等^[16]。

(1) 水热法（溶剂热法）

水热法是指利用反应釜这种特殊装置在高温高压环境下进行反应以制备纳米材料的方法。目前通过调控反应物质、反应温度、反应压力和反应时间可以得到缺陷少且取向高的晶体结构，如 MnO_2 ^[17]、 VO_2 ^[18]、 WO_3 ^[19]等。Ding 等人在同样的水热条件下合成了四种不同结构的物质：五氧化二钒纳米纤维以及三种钒基氧化物，包括 MnV_2O_6 纳米片、 $\text{FeVO}_4 \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ 纳米针和 $\text{SnVO}_6 \cdot 0.78 \text{H}_2\text{O}$ 纳米颗粒^[20]。该研究说明前驱体反应物质对最终产物有重要影响。通过调控水热反应条件也能调控纳米线的合成从而可改善其性能，Mai 等人通过二次水热法合成了预锂化的 $\alpha\text{-MoO}_3$ 纳米带^[21]。这一预锂化后的纳米带能够保持原晶体结构和表面形貌，而且其电子电导率也提高了近两个数量级。随着水热技术的逐渐成熟，人们开始使用软模板来更好的控制材料的形貌与结构。Wei 等人报道了两种 PANI-GO 异质结构纳米线，通过改变苯胺的加入量，PANI 纳米线由于不同的成核机理而表现出不同的形貌^[22]。异相成核 PANI 纳米线的生长方向垂直于 GO 基底。而均相成核过程中，苯胺微粒作为软模板形成随机链接的 PANI 纳米线。另外，将不同的基底（碳布、泡沫镍、铜箔、导电玻璃等）放入纳米线生长的溶剂中可以得到纳米线阵列。很多物质都已经成功生长在不同的基底上，并且表现出了其比块体材料更好的性能，如 MnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Bi_2S_3 ^[23] 纳米线阵列。Li 等人通过简单的水热加烧结后处理的方法制备了 MnCo_2O_4 纳米线阵列。 MnCo_2O_4 纳米线阵列直接生长在泡沫镍上，没有任何有机粘结剂和导电添加剂，因此具有比较好的结合能力和比较优异的电子电导率。

(2) 微乳液法

微乳液法是采用一些表面活性剂溶液构筑纳米级微反应器。研究者通过调节表面活性剂的量、反应时间以及反应浓度都可以方便、有效的控制颗粒形状以及相应的尺寸分布。Jang 等人通过微乳液改进的溶胶凝胶法合成了尺寸可控的 SiO_2 纳米管^[24]。其中柱状胶束在溶胶凝胶反应中作为软模板，并且在水-油界面上形成硅纳米管。

(3) 硬模板法

常用的硬模板包括 AAM、PC、SBA-15 等。Lu 等人在 AAM 中合成 SBA-15 纳米棒阵列，SBA-15 垂直生长在硬模板上^[26]。接着，Tao 等人报道说可以利用

一些生物相容、可降解高分子来作为硬模板以构筑可控的纳米线阵列^[27]。当然还有一些前驱体硬模板,如 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米管作为基底模板合成直径大约 600 纳米,壁厚 200 纳米,长度 1~4 微米的单晶尖晶石 LiMn_2O_4 。

(4) 电化学沉积法

在电化学沉积过程中,首先模板剂分散在溶液的正极周围,并保持负极与模板剂相平行。然后在电场的作用下,阳离子向正极扩散,纳米线开始在模板孔内生长。最后去除模板剂后得到纳米线或者纳米棒阵列。通过简单的电沉积方法,人们得到了不同物质非常漂亮的一维纳米结构,比如 Molaes 等人使用离子跟踪模板恒压电沉积出单晶铜纳米线^[28],Tao 等人采用硬膜版 AAM 通过电化学沉积构筑了镍纳米管阵列^[29],Hu 等人成功设计构筑了二氧化钨纳米管阵列等^[30]。

(5) 静电纺丝法

静电纺丝工艺是在强电场的作用下,聚合物溶液形成喷射流,喷射流在高电压的作用下,产生不规则的螺旋运动,从而在收集装置上获得目标产物。通过静电纺丝可以得到多元化合物纳米线,而这些多元化合物按传统方法往往在高温固相反应后只能形成大的晶粒而不具有良好的性能。Zhu 等人通过静电纺丝得到直径大约 100 nm 左右的碳包覆磷酸铁锂纳米线^[31],同样也有人采用类似方法制备了磷酸钒锂纳米纤维。Zhang 等人首先利用静电纺丝得到前驱体产物,再高温烧结得到了结晶性良好的目标产物:碳包覆硅酸锰锂纳米纤维^[32]。

1.2.2 一维纳米材料的应用

纳米技术和纳米材料对电子、光电子、能源、生物以及医疗卫生等领域的发展起到了革命性的推动作用,一维纳米材料作为功能纳米材料中最强大的分支,在电子、能源以及生物领域的应用发展迅猛。在纳米科技引领科研时尚潮流的年代,也涌现出了大批的科研达人。

国际纳米科技领军人物哈佛大学 Lieber 教授在纳米科学与技术做出了一系列的突出贡献,最近他更是活跃在低维纳米材料,如纳米管、纳米线等研究领域。

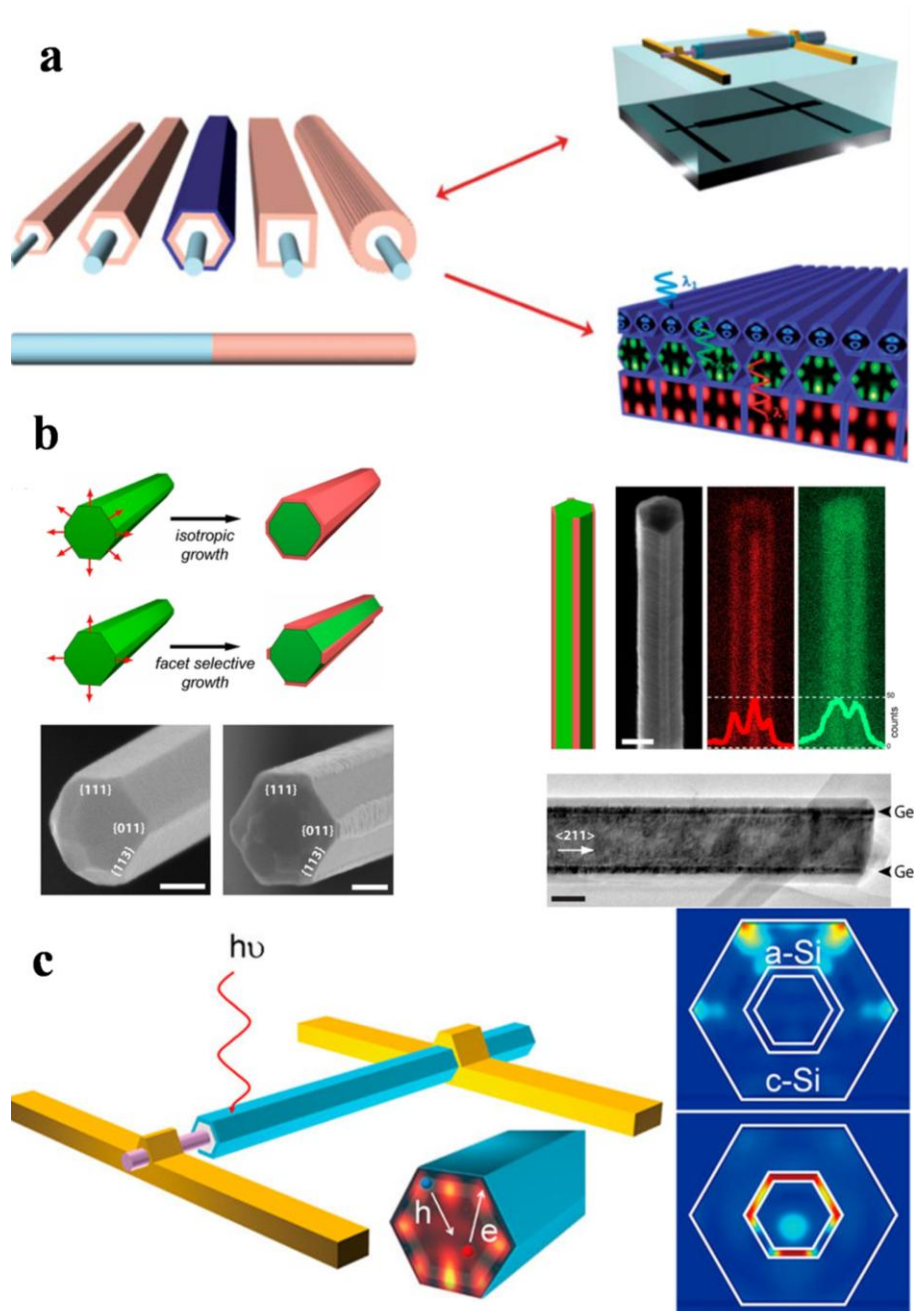


图 1.1 Lieber 课题组制备的纳米线应用于能源领域 (a) 自底向上设计的纳米线太阳能电池示意图^[33] (b) 锗生长在硅纳米线表面上的示意图以及形貌图^[34] (c) 核壳结构硅纳米线器件示意图^[35]

他们在 2013 年的半导体纳米线的综述中提出过去十年的研究表明随着半导体纳米线研究的不断深入，高转化效率并且低成本的光伏太阳能电池有望成为现实，如图 1.1 a 所示^[33]。他们还提出纳米材料的形貌、晶体结构以及组成引领

着纳米器件的方向，而已经实现的对半导体纳米线在一到两个自由度内进行可控合成促进了纳米晶体管、纳米光电器件以及热电器件的进步。所以他们预测如果能够实现两个自由度以上的可控合成将有可能给功能纳米线带来新的机遇。因此他们在硅纳米线表面生长硅和锗并且原位操控特定选区的锗的沉积，这种方法实现了多组分纳米结构的合成，并展示出其在催化和光电探测的应用前景(图 1.1 b)。接着他们又设计构筑了纳米线光共振腔作为高效光子吸收器(图 1.1 c)。通过一系列的研究表明，半导体纳米线作为光共振腔可以增强光吸收，因此精确控制合成纳米线的化学组成、形貌以及尺寸等诸多参数就可以有效调节其吸收性能^[34]。于是他们采用时域有限差分算法模拟硅纳米线增强光吸收的关键因素，发现 20 nm 厚的无定形 Si 纳米线壳包覆结晶的 Si 纳米线相比于结晶的 Si 纳米线可以提高 40% 的光吸收。他们认为无定形 Si 纳米线壳内存在共振模，而在纳米线的矩形断面会在特定的波长光吸收增强，明显的吸收峰来自于高度对称的共振模^[35]。进一步研究发现单根和多层的纳米线阵列随着纳米线层数的增加其吸收效率也得到提高。这项发现为发展超薄太阳能电池和其他纳米级光电设备提供了新思路。

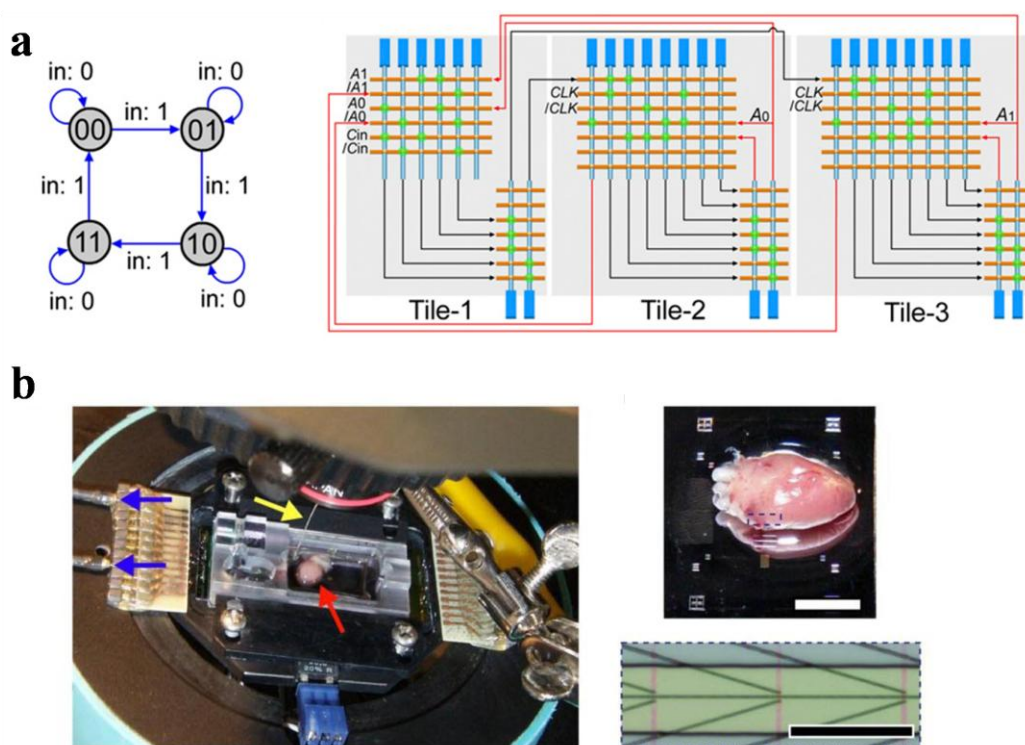


图 1.2 Lieber 课题组制备纳米线应用于计算机以及生物领域
(a) 有限状态自动机的示意图^[36] (b) 纳米线/心脏交互界面的实验照片^[37]

Lieber 等人还利用纳米线构筑了有限状态自动机, 如图 1.2 a 所示^[36]。在纳米尺度实现复杂的计算机电路一直以来都是电子学研究的一项重大挑战。Lieber 等人采用模块化设计, 每个模块有两个相互连通的纳米线阵列交叉开关, 每一个交叉点由一个可编程的纳米线晶体管节点组成。在六个纳米线阵列中, 这台有限状态自动机总共集成了 180 个可编程的纳米线晶体管节点。他们的系统实现了完整的 2 位逻辑流程和时钟控制, 这预示着在不久的将来多用途纳米计算机有望变为现实。他们也在纳米电子器件与生物系统的交叉领域做了一些工作(图 1.2 b)^[37]。他们将硅纳米线与胚胎鸡的心脏以及培育的心肌细胞相连接, 然后通过监控它们的脑电活动来操纵纳米电子到组织(或细胞)的交互作用。柔韧可控的纳米线可以作为生命科学领域一个重要的研究工具。

王中林团队近年来也在纳米材料方面做了很多相关的研究。他们团队的早期研究工作主要有三个方面, 第一是测量碳纳米管传输、力以及场致发射特性, 第二是探究自主装纳米级的颗粒方面的规律, 第三是探索一些具有某些特殊性质的半导体的生长机制以及器件应用。

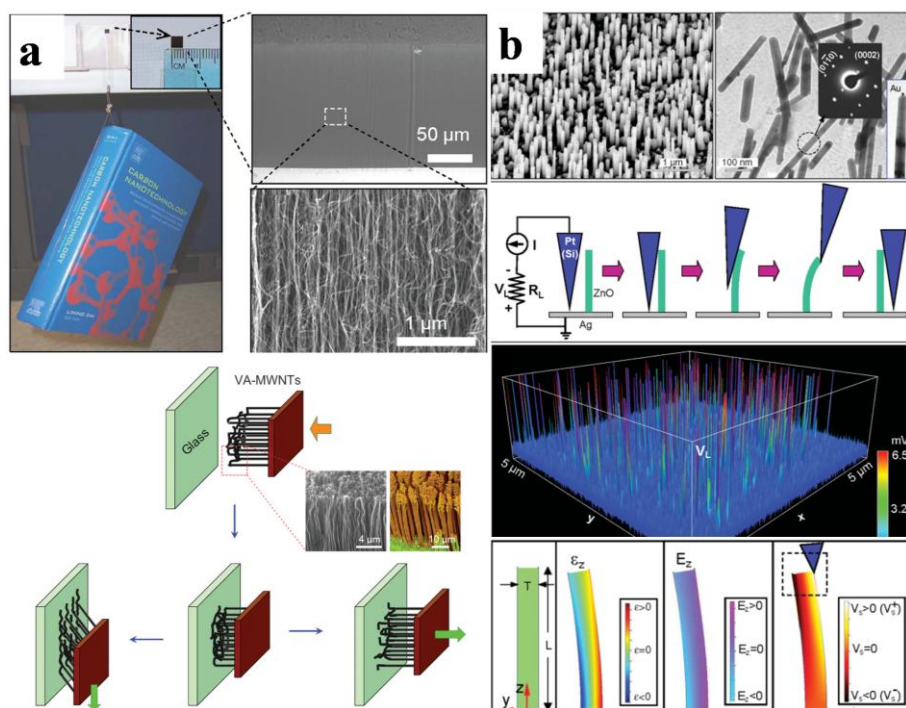


图 1.3 王中林课题组制备的纳米线应用于能源领域

(a) 强剪切吸附力的仿生碳纳米管^[38] (b) 直立式纳米发电机^[39]