

低成本二氧化碳吸附剂研究进展

吴 凯 武润平 叶 青* 程水源 康天放

(北京工业大学,区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘 要 随着化石燃料需求的增加,CO₂ 大量排放,温室效应日益严重,目前面临的最大问题是如何经济且高效地捕获 CO₂。虽然沸石和活性炭等一些传统吸附剂已被广泛应用,但其造价相对较高,因此需要开发廉价且高效的 CO₂ 吸附剂。综述了从黏土和废料中开发低成本 CO₂ 吸附剂的研究进展,从物理化学方面讨论吸附剂对 CO₂ 吸附性能的影响,最后对廉价高效 CO₂ 吸附材料进行了展望。

关键词 CO₂ 吸附剂,黏土,废料

Research progress of low cost carbon dioxide adsorbent

Wu Kai Wu Runping Ye Qing Cheng Shuiyuan Kang Tianfang

(Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract As the demand for fossil fuels increases, greenhouse gas carbon dioxide is emitted in large quantities and the greenhouse effect is becoming more serious. Nowadays, the biggest problem is how to capture CO₂ economically and efficiently. Although some conventional adsorbents such as zeolites and activated carbon have been widely used, their cost is relatively high. Therefore, it is necessary to develop cheap and efficient CO₂ adsorbents, the development of low-cost CO₂ adsorbents from clay and waste was described. The research progress on the adsorption performance of CO₂ was studied from two aspects of physical and chemical, and finally the prospect of cheap and efficient CO₂ adsorption materials was presented.

Key words carbon dioxide adsorbent, clay, waste material

联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)在 2014 年的报告中阐述,20 世纪 50 年代以来全球气候变暖一半以上是由人类活动造成的,温室气体主要是甲烷和 CO₂ 等。如今,随着经济的发展,CO₂ 等气体的排放量也随之增加。CO₂ 是最主要的温室气体之一^[1],因此控制其排放成为全球关注的问题。CO₂ 捕获和储存技术是减少化石燃料燃烧产生的 CO₂ 气体排放的技术^[2]。研究表明,与化学吸附法相比,固体吸附剂具有更高的 CO₂ 吸附能力以及易再生的优势^[3-5]。然而,固体吸附剂的制造成本仍然是一个很大的挑战。笔者对低成本原料,如粉煤灰(FA)、工业工程废物、生物质废物和黏土作为 CO₂ 吸附剂进行了综述。

1 利用废料作为 CO₂ 吸附剂

我国的电力市场高度依赖化石燃料发电。碳氢

化合物的燃烧是导致 CO₂ 排放的主要原因,只要发电厂使用的主要燃料是化石燃料,我国能源需求的增加最终会导致 CO₂ 排放量逐年增加。所以,近年来我国对碳捕集技术高度关注,但是对烟气中 CO₂ 的吸附增加了工业成本。因此,降低 CO₂ 吸附剂的成本是工业部门面临的一大挑战。最近几年,研究人员利用废料和天然矿物作为吸附剂来吸附 CO₂,成功地从废料中合成了沸石^[3,6]、活性炭^[7-8] 和多孔二氧化硅^[9-10]。

1.1 FA

由于发电厂在发电过程中使用化石燃料,因此可以获得大量的 FA。FA 可以用作水泥^[11]、混凝土^[12] 和砖^[13] 的添加剂,而剩余的 FA 则倾倒在垃圾填埋场。尽管在水泥、混凝土和砖的制作过程中使用 FA,但其添加率仅为 10%~30%^[14],因为添加

基金项目:国家自然科学基金(21277008,20777005);国家重点研发计划(2017YFC0209905)

作者简介:吴凯(1993-),男,硕士,研究方向为环境催化和大气污染控制化学。

联系人:叶青(1969-),女,教授,博士生导师,从事环境催化和大气污染控制化学研究工作。

过多的FA会降低水泥、混凝土和砖的抗压强度。为了提高FA的利用率,研究人员对其作为CO₂吸附剂进行了大量研究^[6,15]。FA中的碳可以作为活性炭的碳源并用作CO₂吸附剂,通常使用水蒸汽通过物理活化法从FA中合成活性炭^[16-17]。

Arenillas等^[16]以FA为原料,通过高温蒸汽活化,得到聚乙烯亚胺(PEI)浸渍活性炭,将其作为CO₂吸附剂。制备过程如下:将FA中的碳筛分至70~80 μm ,于850 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽活化,活化后用PEI浸渍活性炭。PEI以纳米颗粒的形式存在,吸附过程中CO₂分子将会扩散到颗粒中。研究表明,PEI浸渍活性炭在75 $^{\circ}\text{C}$ 时具有较高的CO₂吸附能力,吸附容量高达5mg/g。

Majchrzak-Kućeba等^[18]的研究表明,由FA合成的沸石是应用前景广阔的低成本吸附剂之一。Lee等^[19]研究了用FA合成的沸石作为CO₂吸附剂的可行性。课题组以废弃FA为原料,通过水热法处理,制备出NaOH/FA和偏铝酸钠(NaAlO_2)/FA比例不同的沸石,并将其用作CO₂吸附剂。此外,课题组还用碱金属和碱土金属,如K⁺,Li⁺,Ca²⁺和Mg²⁺浸渍沸石,浸渍后沸石的比表面积为66.9~94.4m²/g,比表面积的大小取决于浸渍阳离子的类型。研究表明,由于酸碱相互作用,被Ca²⁺离子浸渍的沸石具有良好的CO₂吸附能力。Liu等^[10]以FA为原料,在室温下通过水热法合成沸石作为CO₂吸附剂。研究结果表明:合成的沸石A+X比表面积较大,为330m²/g,沸石比表面积的大小取决于FA中碳含量的多少;在温度30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,沸石A+X对CO₂的吸附容量高达198.05mg/g。

1.2 工业工程废物

除FA外,钢渣也是我国最丰富的工业工程废物之一。在炼钢过程中,会产生10%~15%的钢渣。目前,我国钢渣重复利用率很低,几乎所有钢渣都要填埋^[20]。钢渣的重复利用具有很高的研究价值,由于钢渣是一种碱性混合物,所以被认为是潜在的CO₂吸附剂。目前很多研究者把钢渣作为低成本CO₂吸附剂的原料进行再利用^[21-23],钢渣的主要成分是氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)和氧化锰(MnO)^[24]。Kunzler等^[25]以钢渣中的CaO作为CO₂吸附剂,并在中高温下使CO₂以碳酸盐(CO_3^{2-})的形式进行储存。

Bonenfant等^[21]以钢渣作为原料,在室温和一

定压力下,通过碳化过程对钢渣吸附CO₂的性能进行研究。将钢渣与去离子水混合,用悬浮液制备炉渣。通过碳化化合物和钙化合物在炉渣中的反应,CO₂被炉渣吸附。研究表明炉渣对CO₂的吸附容量为247mg/g。由于CO₂可以 CO_3^{2-} 的形式被吸附,因此钢渣可以用作CO₂吸附剂。

Yu等^[26]使用粒径100~125 μm 的钢渣为原料制备吸附剂,研究了钢渣的特性及其对CO₂的吸附性能,以及钢渣与CO₂的反应机理。研究表明,钢渣是一种多孔材料,随着温度从450 $^{\circ}\text{C}$ 升至550 $^{\circ}\text{C}$,钢渣的比表面积随之减小。钢渣与CO₂的反应机理为:CO₂扩散到钢渣孔隙中并与钢渣中的CaO相互作用形成碳酸钙(CaCO_3)。

1.3 生物质废弃物

生物质废弃物可以作为吸附剂的原料进行重复利用,用其制备的吸附剂具有吸附容量大、灰分含量少和成本低的优势^[27-28]。

Plaza等^[29]以生物质废弃物为原料,通过氨改性合成活性炭,研究了活性炭对CO₂的吸附性能。制备过程如下:将生物质废弃物样品用氨浸渍2h,对样品表面官能团进行改性,得到活性炭。结果表明,在温度30 $^{\circ}\text{C}$ 、压力110kPa条件下,与生物质基活性炭吸附量(88mg/g)相比,用氨浸渍改性的生物质基活性炭具有较高的CO₂吸附能力,吸附量达到110mg/g。

Nasri等^[30]以废弃的棕榈壳为原料,通过碳化和活化处理合成活性炭,研究了棕榈壳基活性炭对CO₂的吸附性能。制备过程如下:将粒径0.5~1.8mm的棕榈壳颗粒于700 $^{\circ}\text{C}$ 碳化2h,在CO₂气氛下于800 $^{\circ}\text{C}$ 活化1h,得到棕榈壳基活性炭。结果表明:棕榈壳基活性炭具有较大的比表面积(167.08m²/g)和大量的微孔(微孔量占总孔量的89.54%);在温度30 $^{\circ}\text{C}$,压力为101kPa、202kPa条件下,棕榈壳基活性炭对CO₂的吸附容量分别为73.04mg/g和170.28mg/g;棕榈壳基活性炭中碳质量分数高达89.48%。Rashidi等^[31]的研究表明,吸附剂中的高碳含量增强了CO₂和活性炭之间的粒子间力(伦敦分散力)。因此,活性炭中的碳含量影响了CO₂的吸附能力。

1.4 木材废料

木材废料是一种低成本的原料且含碳量高,因此比较适合做活性炭的前驱体,近年来木材废料作为CO₂吸附剂前驱体成为研究热点^[32-33]。在制备活

性炭的过程中,木材废料先经过碳化处理,再使用蒸汽或 CO_2 活化生成活性炭。还有研究者通过使用胺和金属氧化物进行表面官能化的改性,进一步改善了活性炭从烟道气中去除 CO_2 的性能^[34]。

Heidari 等^[32]以桉木废料为原料,先通过碳化过程制备活性炭前驱体,再使用磷酸(H_3PO_4)、氯化锌(ZnCl_2)和氢氧化钾(KOH)的混合物,通过化学活化法活化前驱体得到活性炭并研究了活性炭对 CO_2 的吸附性能。研究表明:经过活化剂($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$)活化的活性炭具有非常大的比表面积($2595\text{m}^2/\text{g}$)和微孔体积($1.236\text{cm}^3/\text{g}$);在压力 0.1MPa 和温度 303K 条件下,经过活化处理的活性炭吸附容量达到 $180\text{mg}/\text{g}$,与商业用活性炭相比吸附容量增加了约 63% 。Timur 等^[35]的研究表明,前驱体的类型和活化条件影响活性炭中孔和微孔的形成,微孔的数量决定了吸附剂吸附 CO_2 的能力。经过活化处理的活性炭在 30°C 时对 CO_2 的吸附能力最强,吸附容量达到 $180.44\text{mg}/\text{g}$ 。

Creamer 等^[36]以甘蔗渣和木材废料为原料,在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 进行热解处理得到生物活性炭并研究了生物活性炭对 CO_2 的吸附性能。研究表明,制备的生物活性炭吸附剂比表面积较大($401\text{m}^2/\text{g}$),对 CO_2 的吸附能力较强,在 25°C 和 75°C 时对 CO_2 的吸附容量分别达到 $52\text{mg}/\text{g}$ 和 $40\text{mg}/\text{g}$ 。生物活性炭比表面积大的原因主要是由于高热解温度能够形成较多的微孔^[37],另一方面虽然高温热解(600°C)减少了含氢、含氧官能团,但其诱导了含氮基团的形成,促进了生物活性炭对 CO_2 的吸附,这种现象是酸性 CO_2 与碱性含氮表面官能团之间强相互作用导致的^[38]。

2 黏土作为 CO_2 吸附剂

黏土等天然矿物因性质独特(选择性吸附和表面改性能力)而备受关注^[39]。黏土因资源丰富,机械强度高,热稳定性良好而被广泛用作砖和绝缘材料。研究人员研究了黏土的性质,发现其还含有弱碱特性和离子交换特性,容易吸附 CO_2 气体^[40-41]。通过形成弱 Van-der-Waals 力和固定 CO_2 分子进行相互作用。水滑石^[42]、皂石^[43]、海泡石^[39]等被认为是具有潜在应用价值的 CO_2 吸附剂。与其他材料相比,黏土具有低成本、吸附量高的优点,在实际应用中有着巨大的潜力。

Reijers 等^[42]研究了水滑石作为 CO_2 吸附剂的

可行性。课题组使用不同量的碳酸钾(K_2CO_3)制备样品,并在高温条件($400\sim 500^\circ\text{C}$)下测试 CO_2 吸附能力。研究发现在标准测试条件(400°C)下, K_2CO_3 质量分数为 22% 的水滑石对 CO_2 的吸附容量达到 $66.02\text{mg}/\text{g}$ 左右。水滑石为阴离子黏土,具有较强的碱性,因此非常适合作为 CO_2 吸附剂。根据路易斯酸碱理论,脱羟基和脱碳过程发生在 $200\sim 500^\circ\text{C}$,导致水滑石中形成强碱性位点,有利于吸附 CO_2 ^[44]。结果表明,水滑石在高温下是潜在的 CO_2 吸附剂。

Gil 等^[43]研究发现铝柱撑皂石作为 CO_2 吸附剂具有潜在的应用价值。结果表明,在 0°C 、压力 35kPa 条件下,经过 200°C 煅烧处理的皂石对 CO_2 的吸附容量为 $57.21\text{mg}/\text{g}$ 。但是铝柱撑皂石的吸附容量受煅烧温度的影响,煅烧温度越高,铝柱撑皂石的吸附能力越差。在相同的测试温度和压力条件下,当煅烧温度分别升至 350°C 和 500°C 时,铝柱撑皂石对 CO_2 的吸附容量降至 $22.0\text{mg}/\text{g}$ 和 $11.0\text{mg}/\text{g}$,这是由于煅烧温度不同时,皂石化合物中形成的微孔数量也不同。

Delgado 等^[39]使用海泡石通过变压吸附工艺去除 CO_2 /甲烷混合物中的 CO_2 。实验过程如下:在固定床中测量了 CO_2 和甲烷的吸附平衡和动力学,并使用 Langmuir 方程绘制吸附平衡等温线。结果表明,从含有 34% (体积分数) CO_2 的进料混合物中可以获得纯度大于 97% 的甲烷,与其他吸附剂相比,海泡石对 CO_2 /甲烷混合物中 CO_2 的吸附选择性相当高。

3 结语

综上所述,除工业工程废料(炉渣和赤泥)外,目前主要使用胺基材料^[5,9,16,29]对吸附材料进行改性。在所有评价的吸附材料中,在温度 $0\sim 500^\circ\text{C}$ 和压力 $35\sim 101\text{kPa}$ 条件下,黏土对 CO_2 的吸附容量较低($52.81\sim 161\text{mg}/\text{g}$),而废料特别是钢渣显示出较高的吸附容量($190\sim 247\text{mg}/\text{g}$)。

尽管黏土和废料可以用作烟道气中 CO_2 吸附剂,但其研究开发仍处于实验阶段。为了实现低成本、高效 CO_2 吸附剂的工业化生产,必须考虑选择性、水分、温度、压力和吸附-解吸循环等诸多因素。随着科技的进步,未来石墨烯基碳、碳纳米管、金属有机骨架、纳米多孔材料和泡沫材料等新材料将取代现有的 CO_2 吸附剂,低成本、高吸附容量和可回

收的新型吸附材料具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Fernandes Araujo O D Q, de Medeiros J L. Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation[J]. *Current Opinion In Chemical Engineering*, 2017, 17 (S1): 22-34.
- [2] Yang Z, He L, Gao J, et al. Carbon dioxide utilization with C-N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5 (5): 6602-6639.
- [3] Lu C, Bai H, Wu B, et al. Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(5): 3050-3056.
- [4] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [5] Arenillas A, Smith K M, Drage T C, et al. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials[J]. *Fuel*, 2005, 84(S1): 2204-2210.
- [6] Lee K, Jo Y. Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂ [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, 12(3): 212-219.
- [7] Boonpoke A, Chiarakorn S, Laosiripojana N, et al. Investigation of CO₂ adsorption by bagasse-based activated carbon[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, 29(1): 89-94.
- [8] Wan Azlina Wan Abdul Karim Ghani, Mohd A, da Silva G, et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44: 18-24.
- [9] Witton T. Polyethyleneimine-loaded bimodal porous silica as low-cost and high-capacity sorbent for CO₂ capture[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 137(1): 235-245.
- [10] Liu Y, Guo Y, Gao W, et al. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2012, 32: 204-209.
- [11] Chindaprasirt P, Jaturapitakkul C, Sinsiri T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2005, 27 (4): 425-428.
- [12] Al Bakri, Kamarudin H, Bnhussain M, et al. The processing, characterization, and properties of fly ash based geopolymer concrete[J]. *Reviews On Advanced Materials Science*, 2012, 30(1): 90-97.
- [13] Cicek T, Tanriverdi M. Lime based steam autoclaved fly ash bricks[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(6): 1295-1300.
- [14] Xu Lingling, Guo Wei, Wang Tao, et al. Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio[J]. *Construction and Building Materials*, 2005, 19(3): 243-247.
- [15] Liu L, Singh R, Xiao P, et al. Zeolite synthesis from waste fly ash and its application in CO₂ capture from flue gas streams[J]. *Adsorption*, 2011, 17(5): 795-800.
- [16] Arenillas A, Smith K M, Drage T C, et al. CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials[J]. *Fuel*, 2005, 84(17): 2204-2210.
- [17] Mercedes Maroto-Valer M, Lu Z, Zhang Y, et al. Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes[J]. *Waste Management*, 2008, 28(11): 2320-2328.
- [18] Majchrzak-Kućeba I, Nowak W. A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1/2): 67-74.
- [19] Lee K, Jo Y. Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂ [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, 12(3): 212-219.
- [20] Reddy A S, Pradhan R K, Chandra S. Utilization of basic oxygen furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 79(2): 98-105.
- [21] Bonenfant D, Kharoune L, Sauve S, et al. CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (20): 7610-7616.
- [22] Bonenfant D, Kharoune L, Sauvé S, et al. Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(1): 20-28.
- [23] Yi H, Xu G, Cheng H, et al. An overview of utilization of steel slag[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 791-801.
- [24] Proctor D M, Fehling K A, Shay E C, et al. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(8): 1576-1582.
- [25] Kunzler C, Alves N, Pereira E, et al. CO₂ storage with indirect carbonation using industrial waste[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1010-1017.
- [26] Yu J, Wang K. Study on characteristics of steel slag for CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(11): 5483-5492.
- [27] Savova D, Apak E, Ekinci E, et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2001, 21 (2): 133-142.
- [28] Foo K Y, Hameed B H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: a judicious recycling of the colloidal agricultural waste[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152 (1/2): 39-47.
- [29] Plaza M G, Garcia S, Rubiera F, et al. Evaluation of ammonia modified and conventionally activated biomass based carbons as CO₂ adsorbents in postcombustion conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(1): 96-104.
- [30] Nasri N S, Hamza U D, Ismail S N, et al. Assessment of por-

- ous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 71:148-157.
- [31] Rashidi N A, Yusup S, Hameed B H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon [J]. Energy, 2013, 61:440-446.
- [32] Heidari A, Younesi H, Rashidi A, et al. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2):579-588.
- [33] Heidari A, Younesi H, Rashidi A, et al. Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254:503-513.
- [34] Drisko G L, Aquino C, Feron P H M, et al. One-pot preparation and CO₂ adsorption modeling of porous carbon, metal oxide, and hybrid beads[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11):5009-5014.
- [35] Timur S, Kantarli I C, Onenc S, et al. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89(1):129-136.
- [36] Creamer A E, Gao B, Zhang M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 249:174-179.
- [37] Cheng F, Liang J, Zhao J, et al. Biomass waste-derived microporous carbons with controlled texture and enhanced hydrogen uptake[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(5):1889-1895.
- [38] Zhang C, Song W, Sun G, et al. CO₂ capture with activated carbon grafted by nitrogenous functional groups[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(8):4818-4823.
- [39] Delgado J A, Uguina M A, Sotelo J L, et al. Carbon dioxide/methane separation by adsorption on sepiolite[J]. 2007, 16(3):235-243.
- [40] Azzouz A, Platon N, Nousir S, et al. OH-enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108:181-188.
- [41] Chen C, Park D, Ahn W. Surface modification of a low cost bentonite for post-combustion CO₂ capture[J]. Applied Surface Science, 2013, 283:699-704.
- [42] Reijers H T J, Valster-Schiermeier S E A, Cobden P D, et al. Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8):2522-2530.
- [43] Gil A, Trujillano R, Vicente M A, et al. Adsorption of nitrogen, hydrogen and carbon dioxide on alumina-pillared clays [M]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2006: 327-334.
- [44] Di Cosimo J I, D Ez V K, Xu M, et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides[J]. Journal of Catalysis, 1998, 178(2):499-510.

收稿日期:2019-01-09

修稿日期:2020-02-13

上海光机所在超导拓扑绝缘体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的非常规超导电性研究中取得进展

近日,中国科学院上海光学精密机械研究所微纳光子功能材料实验室与复旦大学、北京高压科学研究中心、南京航空航天大学等合作,在超导拓扑绝缘体 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的超导机理研究方面取得进展,成功生长出目前该体系最高超导转变温度的单晶样品 ($T_c = 4.18\text{K}$),进一步系统的电、磁输运性质研究表明该体系属于掺杂半导体家族中的非常规超导体,为铋硒基拓扑材料的超导机理研究作了重要补充。

拓扑材料作为一种全新的量子材料,在自旋电子器件、容错量子通信及量子计算机中具有广泛应用价值。 $(\text{Cu}, \text{Sr}, \text{Nb})_x\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ 作为潜在的拓扑超导体,获得广泛关注。

该项研究中,研究人员利用布里奇曼法生长了高质量 $\text{Cu}_{0.09}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 晶体,并使用超导量子干涉仪和综合物

性测量系统对材料的各向异性磁化率及电阻率、上下临界磁场、磁通穿透深度等物理参量进行分析,发现材料在 96K 附近有明显的电荷密度异常行为,表明该体系中可能存在电荷密度波相。低温区的电输运呈现出二维费米液体行为,同时具有较高的 Kadowaki-Woods 比值。

超导能隙比率 $\Delta_0/k_B T_c$ 明显大于标准 BCS 值 1.764,表明 $\text{Cu}_{0.09}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 是强耦合超导体。进一步研究得到的 $T_c/(TF)^{2D}$ 及 $T_c/[\lambda(0)]^{-2}$ 比值处于非常规超导体区域,证实 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 材料具有非常规超导机制。理论分析证明, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 中较高的超导转变温度(高于其他报道的 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 体系的 T_c)来源于电荷密度失稳导致的费米面附近电子态密度增加及强的电声子耦合作用。

(新型)