

文章编号: 1007-8827(2010)05-0395-05

碳科学技术的研究现状与发展趋势 ——记 Carbon2010 国际碳会议

张 强^{1,2}

(1 清华大学化学工程系 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084 中国;

2 马普协会 Fritz Haber 研究所, 柏林 D-14195 德国)

中图分类号: G 219.16

文献标识码: A

2010 年国际碳会议 (Carbon2010) 于 7 月 1 至 16 日在美国南卡罗来纳州克莱姆森市 (Clemson) 举行。会议主办方为美国碳学会 (American Carbon Society), 承办方为克莱姆森大学 (Clemson University) 和先进工程纤维及薄膜中心 (Center for Advanced Engineering Fibers and Films)。来自 35 个国家的 416 位学者参加了这次会议, 与会代表中, 前十名的国家分别是美国、日本、德国、韩国、法国、中国、西班牙、英国、俄罗斯和加拿大, 占总人数的 86% (图 1)。中国大陆地区共有 17 名学者注册并参加了会议, 分布来自清华大学、中国科学院金属研究所、华东理工大学、太原理工大学、天津大学、中山大学、北京化工大学等。由于签证等原因, 我国部分学者提交了论文而没有参会, 错过了与同行在会议现场直接交流的机会。即便如此, 由于很多在美国、欧洲、日本等世界各地学习工作的中国学子以及台湾地区代表的参会, 据不完全统计, 共约 40 余名华人代表出席会议, 足以见得华人代表在碳科学领域内的影响力在逐渐扩大。

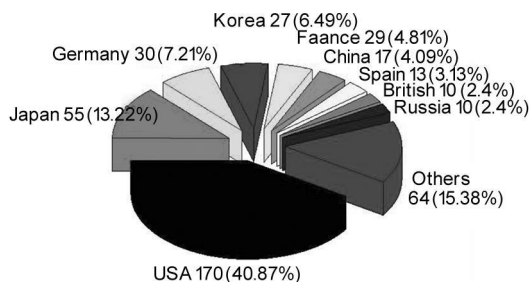


图 1 Carbon2010 世界各国与会人数统计

Fig 1 Statistics of attendees from different countries in Carbon2010

此次会议的主题是“碳——从纳米到宏观” (Carbon From Nano to Macro)。会议围绕这一主题邀请了 4 位国际知名科学家, 就炭材料发展中的热点问题进行了大会特邀报告。第一位特邀报告者是来自美国得克萨斯大学奥斯汀分校的 Rodney S Ruoff 教授。他的讲演题目是“石墨烯基材料” (Graphene-Based Materials), 他首先回顾了石墨烯的历史, 指出早在 1840 年, 相关理论研究就预测了石墨烯优异的输运性能; 不仅如此, 德国科学家 Schalley 还报道了石墨插层化合物及其热膨胀方法。科学家们实验测量发现石墨烯的载流子迁移率高达 $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 杨氏模量在 $0.5\text{ TPa}\sim 1\text{ TPa}$ 之间, 电子输运行为可以通过结构进行调制。新型的二维片层结构以及优异的基础物性是近年来石墨烯逐渐被重视的根本原因。然后, Ruoff 教授重点介绍了其领导的研究小组在金属载体上大面积生长石墨烯; 石墨烯液相分散行为; 热学、电学、光学物性测量; 基于石墨烯开发的复合物、纸、薄膜、传感器以及超级电容器等应用。该报告所采用的线索——从纳米尺度上结构性能的研究拓展到宏观上石墨烯材料的应用研究, 正是目前石墨烯在材料、化学领域内的主导研究方法。此报告不仅为介绍了石墨烯这一新材料, 更对目前炭材料研究方法提供了一个很好的范例。第二个特邀报告是来自法国国家科学研究中心 Roland J-M Pellenq 教授的“多孔炭的分子模拟: 迈向真实、多尺度特性预测” (The Molecular Simulation of Porous Carbons: Towards Realistic Multi-scale Property Predictions)。他指出

收稿日期: 2010-08-25 修回日期: 2010-09-30

作者简介: 张 强 (1984—), 男, 黑龙江宁安人, 博士, 主要从事碳纳米管制备、应用以及多相催化的研究。

E-mail: zhang.qiang@mails.tsinghua.edu.cn; zhangqiang@fritz.haber.mpg.de

微/纳结构的炭材料具有很多重大的潜在工程应用,而实现这些应用的前提是理解炭材料上发生的物理现象。以统计物理的分子模拟方法作为基本研究工具,可以理解在炭材料表面上的吸附/输运行为以及多孔炭的限域效应,从而可以更加准确地预测多孔炭中的气液相变、液固相变、气体(如 H₂, CO₂)储存、超级电容器、以及电池的充放电过程。来自美国布朗大学的 Robert Hurt 教授则以“炭材料/生物界面上的碳科学新挑战”(Challenges for Carbon Science at the Interface with Biological Systems)为演讲题目,指出随着炭材料的广泛应用,尤其是近期迅速发展的纳米炭材料,将会对生命系统产生影响,进而可能导致一定的健康、环境、安全问题。Hurt 教授从炭材料与生物分子/细胞的相互作用入手,分析炭材料与生物系统复杂的相互作用关系,介绍了其研究组在富勒烯、碳纳米管、石墨烯的细胞毒性以及安全性的研究成果。他指出目前该方向的研究还处于起步阶段,需要碳科学家更多的努力来解决这个领域的科学问题。最后一位特邀报告者是来自美国橡树岭国家实验室的 Tim Burchell 博士。他的讲演题目是“纳米到毫米尺度上的石墨的中子辐照损伤机制及后果”(The Mechanism and Consequences of Neutron Irradiation Damage in Graphite from the

Nano to the Millimeter Scale)。由于石墨材料是核反应器的核心部件,其往往工作在 10 DPA~30 DPA 中子辐射剂量、400 °C~1 000 °C 的高温环境下, Burchell 博士通过分析中子辐照后的石墨在纳米尺度上微结构及辐照诱导应力产生的宏观形变,指出中子剂量及温度对石墨的辐照损伤产生极大的影响,并提出石墨的中子辐照损伤机制。这对拓展炭材料在先进核能领域的广泛应用提供了指导。

本次会议共收到 667 篇摘要,最终提交了 510 篇论文。大会组织者围绕炭材料当今的研究状况和热点共设置了 12 个主题,筛选出 5 个获奖特邀报告、32 个主题报告(Keynote Talk),214 个口头报告,255 个墙报展示。为了使科技工作者之间有更多的交流机会,会议安排了四个分会场同时进行口头报告交流,墙报则分 3 场进行交流。如表 1 所示,12 个主题又可以分为基础和应用两大方面:基础研究方面包括石墨烯/纳米管与富勒烯、前驱物合成及表征、过程转化、微结构和性能、分子模拟、新实验测量 6 个主题;应用研究方面包括电子及传感器、纤维和复合材料、生物学和医学、环境与安全、能源储存和产生、其他新用途 6 个主题。以下就笔者的理解对本次大会的主要内容分几个专题进行介绍。

表 1 Carbon 2010 论文按研究主题统计分类
Table 1 Statistics of papers presented in Carbon 2010 sorted by subjects

Topics		Oral	Poster	In all
Fundamentals	Graphenes, Nanotubes and Fullerenes	59	41	100
	Precursor Synthesis and Characterization	18	24	42
	Conversion Process	6	5	11
	Microstructure and Properties	39	44	83
	Molecular Modeling	11	2	13
	Novel Experiment Measurements	6	8	14
Applications	Electronics and Sensors	11	6	17
	Fibers and Composites	28	33	61
	Biology and Medicine	9	10	19
	Environment and Safety	24	27	51
	Energy Storage and Generation	38	44	82
	Other Novel Uses	10	11	21
Total		259	255	514

(1) 纳米炭材料的发展生机勃勃

富勒烯、碳纳米管、石墨烯是纳米炭材料中耀眼的新星,在这一主题下就集中了 19.4% 的会议论文。加之其他主题下利用纳米炭开发其在复合材料、微电子、能源转化与存储、生物、环境领域,约有 70% 的会议论文涉及到纳米炭。纳米带来的不仅仅

是新型纳米炭材料,更重要的是对炭材料的新视角。

石墨烯,本届会议中基础部分最为闪亮的新星,就足以验证“纳米”概念对于炭材料的巨大冲击力。人们对石墨烯并不陌生,在上个世纪研究膨胀石墨时已经进入到炭材料的视野。但作为二维纳米材料,其很多优异的本征性能却是最近才被发现并受

到关注。Ruof 教授的大会报告阐释了石墨烯优异的力学、热学、光学特性。日本东京工业大学 Enoki 教授则探讨了电子局域化对无序石墨烯片的磁性影响。石墨烯受力会产生形变,其电子输运行为、光学行为也发生变化。这些研究视角在上个世纪并不多见,但是这些基础研究成果对理解石墨烯的性能以及开发石墨烯的应用提供了重要科学依据。会议中提及的石墨烯制备主要采用机械剥离、外延生长、化学气相沉积、石墨氧化 膨胀 还原方法,其中石墨氧化 膨胀 还原的方法是最常用的方法,其原料丰富、成本低廉、容易放大,为拓展石墨烯应用提供了丰富的原料来源。与会者遇到的一个普遍问题:是否只有单层的石墨片才可以称为石墨烯?笔者认为,即使样品中含有两层或者多层石墨片,但研究的焦点是单层石墨片的结构、性能以及应用,体现出单片石墨的性能时,称其为石墨烯是可以接受的。

碳纳米管仍然是纳米炭材料研究的中流砥柱。从会议上的报告可以看出,目前的碳纳米管正处于攻坚阶段。各国科学家正在从多个角度,采用理论与实验并重的方法研究碳纳米管的可控生长、结构调变以及应用探索。日本信州大学的 Endo 教授介绍了其研究组在双壁碳纳米管的可控生长、Raman 表征、掺杂以及在能源转化与复合材料领域的应用。美国空军研究实验室 Manyama 博士介绍了基板形貌对碳纳米管阵列生长终止的机理。美国克莱姆森大学 Rao 教授介绍了该研究组在螺旋碳纳米管生长的研究。挪威陈德教授介绍了在导电基板上生长垂直碳纳米管阵列的研究。清华大学康飞宇教授介绍了填充铁磁纳米线的薄壁碳纳米管的合成及其在复合材料、吸波、场发射等领域的研究成果。笔者也在会上介绍了本研究组采用片层催化剂在流化床中大批量生产碳纳米管阵列,及其在机械储能、油污吸附、透明导电膜、复合材料等领域的应用。此外,碳纳米管生长过程的精细调变以及过程耦合也得到了高度关注。太原理工大学刘旭光教授报道了采用 Fe/MCM-41 作为模板控制碳纳米管生长。清华大学黄佳琦报道了化学气相沉积过程中 CO_2 辅助性氧化原位收获碳纳米管阵列的新过程。碳纳米管的分散、化学修饰、以及和其他生物大分子、纳米颗粒形成杂化材料也得到了高度关注。可以看出,碳纳米管的研究日趋精细化,通过近年来的积累,其在结构可控以及批量生长方面已经取得了实质性进展,从而提供了充足的原料进行其各种应用探索。

(2) 微结构与功能关系的理解是开发新型炭材料的关键

结构和功能的关系是材料研究中的核心,这在本届会议中也体现得淋漓尽致。与往届国际碳会议相比,本届首次设立了“微结构与性能”这一主题,吸引了 16% 的会议论文。在这一主题下,各种炭材料,例如有序介孔炭、掺杂碳纳米管、石墨氧化物、核石墨、热解炭、生物炭、炭气凝胶等作为研究对象,通过结合电镜、光谱、以及表面性能相关的表征,探索炭材料中结构和功能之间的共性关系,进而为设计开发新型炭材料提供理论基础和技术指导。美国宾夕法尼亚州立大学 Radovic 教授通过量子化学计算研究石墨烯边缘结构的演变,提出了在炭材料原子层次上的新见解。西班牙阿利坎特大学 Rodriguez-Reinoso 介绍各种炭吸附剂的结构以及相关性能,展示了丰富多彩的炭材料。美国肯特州立大学 Jaroniec 回顾了自从 Ryoo 发现有序介孔炭十年来这一领域的研究进展。德国 Titirici 介绍了采用生物质作为前驱物,通过水热炭化技术,合成了形貌各异的生物炭,并探索了其在气体分离、能源转化方面的应用。美国得克萨斯大学 Shao li Fang 介绍了等离子体烧结方法获得的硼掺杂的碳纳米管以及超导性能。天津大学崔岫教授报道了各种参数对在不锈钢表面形成的碳膜微结构的影响。炭材料虽然呈现出结构的多样性,但依然还有很多共性问题,例如炭材料活化或生长时孔结构的形成、炭表面对气体/有机物/离子/电荷的吸附,炭材料中 sp^3/sp^2 杂化结构控制以及对性能的影响。探讨从不同角度理解不同炭材料结构和性能的关系,对于促进碳科学家进一步定义、发现、理解碳科学的基础问题,从而促进高性能新结构炭材料的研发具有重要意义。

(3) 碳在能源转化与存储方面的应用备受关注

能源是目前社会热点问题,发展炭材料在能源转化与存储方面的应用是本次会议的亮点,成为国际碳会议的重要研究方向。多孔炭材料为原料制备储能器件如超级电容器、锂离子电池和燃料电池电极的研究成为热点。炭材料作为催化剂实现高效清洁能源催化以及太阳能电池都受到高度关注。德国马普协会组织的能源化学项目中,炭作为核心材料成为研究中的焦点。在本届会议上,能源用炭得到了高度关注。中国科学院金属研究所成会明研究员对能量储存用碳基材料的研究进展进行了评述。波兰波兹南大学 Frackowiak 介绍了其炭/层状金属双羟基氢氧化物复合物以及在超级电容器方面的应

用,并通过表面活性剂以及碳碘相互作用改善电解液/电极界面性能,进而提高超级电容器性能。中山大学符若文教授等报道了 N 掺杂的炭气凝胶以及在超级电容器中应用,比容量为 208 F/g。美国阿贡国家实验室 Yang 等报道了碳硅复合材料在锂电池电极的应用。清华大学康飞宇教授介绍了在锂电池应用方面优异的新型多孔炭以及其包埋 Sn/SnO_2 的多级复合炭。基于碳纳米管、石墨烯和各种具有赝电容的金属氧化物(如 MnO_2 , Co_3O_4 , SnO_2 , RuO_2 , Fe_3O_4 , NiO 等)及导电高分子(如聚苯胺)形成的各种多级复合物受到了参会者的高度关注。法国 Beguir 教授报道了在各种水相电解液中石墨烯边缘吸附 H_2 的行为。德国马普协会 Fritz Haber 研究所 Tessonnier 介绍了其通过表面改性获得了胺基修饰的碳纳米管作为高性能催化剂进行生物柴油的催化转化,推动炭材料作为高效催化剂将生物质高效转化为化学品。可以看出,发展高性能炭材料,拓展其在各种能量转化与存储器件中的应用是炭材料的重要发展方向。

(4) 多功能炭材料开发如火如荼

炭材料的结构多样性使其具有多种功能,进而其应用也丰富多彩。在往届国际碳会议中,吸附、活性炭、炭基复合材料的研究论文往往占主导。随着纳米材料发展以及能源的重要性,本届碳会议没有单独设立相关的主题。但这正恰好说明炭材料在这些领域的应用已经趋于成熟。事实上,这部分的研究在本届会议分散到“前驱物合成及表征”、“纤维和复合材料”,“环境和安全”等几个主题下。同时“分子模拟”主题下的内容也主要是针对炭在气液相的吸附行为。环境问题是当今全球倍受关注的话题,本次会议有相当数量论文与次话题有关。主要体现在将炭材料用于水中重金属离子的吸附回收、空气及水中污染物脱除。此外,本届会议还新开辟了“电子及传感器”、“生物学和医学”和“其他新用途”主题。这说明炭材料在这些新兴领域的发展正在受到学术界的高度关注。事实上,从这次会议的大主题划分可以看出,开发炭材料的多方面应用正是其蓬勃发展的原动力。此外,新兴纳米炭材料的安全性、生物相容性仍是本届会议受关注的话题。

(5) 从纳米到宏观的多尺度研究方法日趋成熟

炭材料的基础和应用研究五彩斑斓,但是从研究方法上可以看到,目前炭材料的研究正在向多层

次、多尺度发展。从纳米角度理解炭材料为发展新结构炭提供了新视角,富勒烯、碳纳米管、石墨烯就是成功的范例。而全面深入理解这些炭材料的结构和性能正是集中在纳米尺度。但是如果要实现这些炭材料为人类造福的话,往往是在宏观的尺度上进行开发,例如复合材料、能量存储与转化、环境保护、电子器件、生物医学等各种应用。目前单纯地考察炭材料的结构而忽略其性能或应用的研究越来越少,往往是从实际的应用中提出了对材料结构和功能上的要求,然后从原子、分子、纳米研究中获得的知识,设计出新材料。这种从材料的结构、表征、性能及应用进行多尺度、多维度集成的研究方法在炭材料的研究中得到了丰富的体现。这在本届国际碳会议的邀请报告和口头报告、墙报中都到了丰富的体现。

本次大会颁发了一系列奖项,值得一提的是三位华人学者获奖。《新型炭材料》主编、中国科学院金属研究所成会明研究员荣获 2010 年度 Charles E. Pettenos Award。美国碳学会于 1969 年设立该奖励,2000 年以前每两年、2000 年以后每三年评选一次,每次仅选出一人。该奖励的授奖范围是在碳科学与技术领域做出杰出成就的个人。成会明研究员以其在碳纳米管、储能用炭材料及石墨烯材料的杰出研究工作而获此殊荣。此奖也是第一次授予中国科学家。这也是中国科学家首次在国际碳会议上获得大奖。成会明研究员以“能量储存用碳基材料的研究进展”为题作了获奖纪念特邀报告,受到参会学者的一致好评。为鼓励青年学子在碳领域内进行科学探索,大会设置了优秀参会学生奖励,在海外的中国留学生表现不凡,美国布朗大学的 XinYuan Liu 以及新加坡国立大学的 Lili Zhang 分别获得了优秀口头报告及优秀墙报奖。此外在会议期间,清华大学的康飞宇教授为方便海内外中国学者的彼此了解和交流,特地组织与会的中国同仁相聚一堂,畅所欲言。年过七旬的沈曾民教授更是表达了对年轻人的殷切期望,期望中国科技工作者作出越来越多高质量的研究工作,在碳学界逐渐奠定扎实而稳固的研究地位。会议最后宣布了 Carbon 2011、Carbon 2012 和 Carbon 2013 将分别在中国上海、波兰以及巴西召开。成会明研究员代表中国碳学界就 Carbon 2011 的筹备情况做了简要说明和介绍。明年 7 月,国际碳学界各位同仁将相聚在我国上海。

The development and prospects of carbon science

— A report on the annual world conference on carbon, Carbon 10

ZHANG Q iang²

(1. Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology Department of Chemical Engineering
Tsinghua University Beijing 100084 China

2. FritzHaber Institute of the Max Planck Society Department of Inorganic Chemistry Faradayweg 4-6 14195 Berlin Germany

The annual world conference on carbon, Carbon2010 was held in Clemson, USA, July 11-16, 2010, and was hosted by the American Carbon Society, Clemson University and Center for Advanced Engineering Fibers and Films. About 410 attendees from 35 countries participated in the conference, and 510 papers were accepted for presentation, including 4 plenary lectures, 5 award lectures, 32 keynote lectures, 214 oral presentations, and 255 posters involving 12 topics, namely, graphenes, nanotubes and fullerenes, precursor synthesis and characterization, conversion processes, microstructure and properties, molecular modeling, novel experimental measurements, electronics and sensors, fibers and composites, biology and medicine, environment and safety, energy storage and generation, and other novel uses. Graphene-based materials, molecular simulation of porous carbon, carbon science at the interface with biological systems, and neutron irradiation damage in graphite were the subjects of the plenary lectures. Studies on nanocarbons are quite active, in particular, in the field of carbon nanotubes and graphene, and rapid progress has been made in the electrochemical properties, energy conversion and energy storage applications of these carbon materials.

Author introduction: ZHANG Q iang (1984—), male, Ph.D. His research interests are mainly on the synthesis, properties and applications of carbon nanotubes and heterogeneous catalysis. E-mail: zhang.qiang@mails.tsinghua.edu.cn; zhangqiang@fhi.berlin.mpg.de

2008年材料科学类期刊影响因子排序表

序号	刊名	影响因子	序号	刊名	影响因子
1	新型炭材料	1.000	19	材料科学与工艺	0.373
2	中国稀土学报	1.000	20	航空材料学报	0.368
3	复合材料学报	0.854	21	材料热处理学报	0.366
4	无机材料学报	0.788	22	耐火材料	0.363
5	JOURNAL OF RARE EARTHS	0.758	23	材料保护	0.351
6	材料导报	0.681	24	合成材料老化与应用	0.330
7	玻璃钢/复合材料	0.680	25	宇航材料工艺	0.323
8	稀有金属材料与工程	0.574	26	材料科学与工程学报	0.313
9	稀有金属	0.571	27	兵器材料科学与工程	0.309
10	中国腐蚀与防护学报	0.569	28	腐蚀与防护	0.308
11	材料工程	0.555	29	稀土	0.306
12	高分子材料科学与工程	0.537	30	腐蚀科学与防护技术	0.280
13	钛工业进展	0.535	31	机械工程材料	0.259
14	材料研究学报	0.519	32	材料开发与应用	0.255
15	功能材料	0.489	33	磁性材料及器件	0.233
16	贵金属	0.474	34	金属功能材料	0.209
17	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY	0.451	35	功能材料与器件学报	0.204
18	绝缘材料	0.416	36	JOURNAL OF WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY MATERIALS SCIENCE EDITION	0.193

摘自《2009年版中国科技期刊引证报告》—中国科学技术信息研究所