

文章编号: 1007-882X(2004)03-0161-05

# “ 纳米 ”—碳质材料研究的新视角

## ——Carbon2004 参会有感

杨全红

(日本东北大学 多元物质科学研究所, 仙台 980-8577, 日本)

中图分类号: G 219.16

文献标识码: E

国际碳科学界每年一度的盛会 Carbon2004 于 2004 年 7 月 11 日 ~ 16 日在位于美国东海岸城市 Providence 的常春藤名校布朗大学举行, 共有约 440 名代表参加了这次会议。代表来自 31 个国家; 与往年情况类似, 作为东道主的美国代表人数居首位, 占 1/3 左右; 日本、法国、西班牙、德国、英国、韩国等都有相当数量的代表参会。由于签证问题, 来自中国大陆的代表仅有 3 名, 分别来自清华大学、中科院山西煤化所和北京大学。即便如此, 由于很多在美国及世界各地工作学习的中国学子以及台湾地区的代表参会, 据不完全统计, 共约 40 余名华人代表与会, 足见华人在整个碳科学圈的影响在逐步地扩大。华人学者, 特别是青年华人学生学者随处可见, 成为此次 Carbon 会议的一道风景线。

本次会议共有 494 篇论文发表。其中口头报告有 287 篇, 墙报交流 207 篇。中国代表由于签证问题, 参加 Carbon2004 的热情受到很大影响, 论文数量明显不如前几届会议, 而且所提交论文绝大多数都没有作者到场交流。不过, 据笔者粗略统计, 有华人参与工作的论文数量超过 80 篇。大会邀请 4 位碳科学界的著名学者作了大会特邀报告( Plenary lecture )。在 283 篇口头报告中, 有 15 个分会主题报告( Keynote lecture ), 5 个获奖报告( Award lecture )和 10 个焦点报告( Featured lecture )。值得一提的是华人学者的工作得到瞩目, 四位华人学者受邀在本次会议上作获奖报告或焦点报告。其中包括纽约州立大学布法罗分校的著名华人学者 D. D. L. Chung 教授、澳洲昆士兰大学的 B. Feng 博士( 未能与会 ), 现在日本九州大学做访问研究工作的中科院山西煤化所宋燕博士( 由于签证问题, 未能与会 )。笔者也有

幸作为获奖人之一受邀作了获奖报告。

笔者已三次参加 Carbon 会议, 与以往会议比较, 本次会议感觉不像前几次有令人振奋的结果或者新发现( 比如前些年纳米碳管的发现以及碳质材料储氢相继成为这一领域的热点 ), 但这次会议却带给笔者更大的思想冲击。富勒烯、纳米碳管及其他纳米碳结构已成为近十年来碳科学领域最为璀璨的明珠, 而且也可称为整个纳米科技领域的排头兵。但是, 就笔者的感受来说, 碳纳米结构/纳米碳质材料和传统的炭材料( 请注意“ 碳 ”与“ 炭 ”的区别 )有着不小的区别和隔阂, 前者粘附着一些浮华和喧闹——不断膨胀的研究队伍和研究论文, 而后者承载着过多的沉重和责任——更多与国防以及国家安全联系在一起。这次会议使笔者感受到了炭材料领域前所未有的日渐成熟平稳的心态, 主要表现在“ 纳米 ”带给碳科学或者炭材料研究的已不仅仅是几种新的材料, 新的结构, 而是带给整个碳科学新的思路, 新的思维方式, 带给古老的炭材料研究新的空气。“ 纳米 ”已经不再仅是纳米材料的标签, 而是逐步成为理解碳质材料结构、性能的一把钥匙。我理解这应该是本次大会组委会将“ 纳米技术 ”作为大会主题的原因吧。与之相对应, 本次大会的日程安排以“ 碳纳米结构和纳米碳质材料 ”为中心。在 4 个大会报告中有 3 个与纳米碳质材料有关( 其中两个报告同时与吸附或多孔炭有关 ), 另外一个报告属于“ 复合材料 ”领域。在大会举行的前一天, 还举行了“ 碳的纳米形态( Carbon nanoform ) ”的专题研讨会。在 494 篇大会提交论文中, 有超过 110 篇属于纳米碳范畴。在 48 个口头报告分会中, 有 12 个分会的主题是碳纳米结构和纳米碳质材料, 另外很多分会

收稿日期 2004-07-26; 修回日期 2004-08-06

作者简介 杨全红( 1972- ) 男, 山西孝义人, 工学博士, 从事纳米碳质材料及活性炭材料研究。曾在天津大学、中科院山西煤化所、中科院金属所、法国科研中心学习、工作, 现为日本学术振兴会外国人特别研究员。曾获中科院伟华奖学金( 1999 ), 中科院王宽诚博士后奖励基金( 1999 ), 英国碳学会 The Brian Kelly Award( 2004 )等奖励。E-mail: yang@mail. tagen. tohoku. ac. jp

中也有与纳米碳相关的报告。相比之下,以往 Carbon 会议的第一大方向:“炭的吸附和储气性能”退居次席,7 个分会讨论与之相关(多孔炭还另有 3 个分会)。而“结构炭、纤维和复合材料”和“炭材料的电学和电化学性质及应用”居第 3、4 位,分别有 6 个和 4 个分会讨论相关主题。在墙报发表中,仍然是“纳米炭材料”的论文数居首位,有 38 篇论文;“炭的吸附和储气性能”居第 2,有 34 篇文章;“炭材料的电学和电化学性质及应用”和“结构炭、纤维和复合材料”居第 3、4 位,分别有 27 和 25 篇文章。其他专题还有:“炭在生物和医学领域的应用”(13,该数字分别为口头报告分会数和墙报数,下同);“石油焦、煤焦及工业应用”(16);“火焰(燃烧法)形成炭”(13);“炭材料表征技术”(3,10);“炭膜、热解炭及金刚石膜”(2,1);“新的碳形态及化学改性炭”(2,15);“多孔炭及其活化过程”(3,18);“碳的前驱体化学、炭化及石墨化”(1,11);“碳的反应性、催化特性及表面科学”(3,15)。在专题的设置上两点值得注意:其一,在本次会议上,碳质材料储能性能没有象前几届会议一样单独列出,反映出碳质材料储能研究遇到一定困难的现实,不过仍然有若干分会专门讨论相关议题;其二,“火焰(燃烧法)形成碳质材料”作为一个专题列出,说明这种方法已经被认为是实现纳米碳质材料(颗粒、管、纤维)大量合成的重要方法。其中一个大会报告专门对此进行了评述。另外,为了纪念炭材料界的杰出科学家—Jack L. White,大会专门设置两个纪念分会讨论其生前做出重大贡献的中间相沥青、炭纤维复合材料等。由日本碳学会牵头举办了讨论碳质材料 XRD 标准测试方法的专题讨论会。

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简单介绍。

## 1 纳米碳质材料 新的材料,更是新的视角

### 1.1 三个大会报告及“Carbon nanoform”讨论会的五个特邀报告凸现了目前纳米碳质材料研究的发展方向及热点。

四个大会报告有三个与纳米碳质材料有关。第一个报告是碳吸附领域的学者,日本千叶大学金子克美(K. Kaneko)教授作题为“单壁碳的纳米界面科学”的报告。报告中,金子克美教授以单壁纳米碳管和碳纳米角(Nanohorn)为研究对象,对碳纳米空间的吸附过程进行了评述,对构成纳米管状结构的卷

曲石墨平面内外表面的吸附势能及吸附过程进行了系统的讨论,也讨论了“纳米窗”结构(实质上是对纳米碳表面活化开孔)和纳米角自组织堆积结构对吸附过程的影响,并对近年来受到广泛关注的碳质材料储氢、储甲烷进行了评述——提出纳米角堆积结构具有可观的甲烷储存性能,量子效应对氢及其同位素在碳纳米空间的吸附有很大影响,最后以纳米角为研究载体,对炭吸附的基本问题之一——水在炭表面的吸附过程提出新的观点。

第二个报告为美国麻省理工学院(MIT)的 J. Howard 教授所作“燃烧法大量制备富勒烯及富勒烯族纳米材料(包括纳米碳管)”。报告中,系统介绍了目前被认为是极有潜力成为大量制备富勒烯及纳米碳质材料的方法——燃烧法。这种方法据估计将使富勒烯的价格降低几个数量级,而使富勒烯的规模应用成为可能。

第三个相关报告是西班牙 Alicante 大学的 A. Linares-Solano 教授所作“炭的氢氧化物活化:制备、反应、孔隙及性能”。这篇报告对炭 KOH 化学活化这个古老课题根据他们近 20 年的研究结果进行了较为系统的讨论。与纳米碳质材料相关的部分是对纳米碳管及纳米炭纤维的活化。他们在 450 °C 对多壁纳米碳管用 KOH 活化可以得到比表面积达 1670 m<sup>2</sup>/g 的活性纳米碳管。而相关议题在本次会议得到很大的关注——纳米碳质材料专题专门设一个分会进行讨论。中国很多研究小组也在开展这方面工作。笔者认为纳米活性炭纤维或活性纳米碳管很可能是继粉状、粒状、纤维状之后的又一代活性炭材料,由于具有更小的径向尺度,其吸附质的传输速度会更快(比之活性炭纤维,可能会有数量级的提高),将可能会在特殊的环保领域得到应用。

另外在大会前一天举行的“Carbon nanoform”专题讨论会上,五位世界著名学者每人作了 45 min 的专题演讲。来自日本信州大学的远藤守信(M. Endo)教授和日本东北大学的京谷隆(T. Kyotani)教授分别作了“纳米碳管的大量制备、选择性合成及应用”和“用模板法精确控制碳纳米形态”的报告。前者报告了 CVD 法大量制备纳米碳管的最新进展,讨论了选择性制备单壁、双壁、多壁纳米碳管的参数控制,并重点介绍了目前纳米碳管在锂离子电池和铅酸电池以及复合材料等领域应用的最新进展和美好前景。后者介绍了目前受到广泛关注的模板法制备一维、二维、三维纳米碳质材料或者纳米结构碳的最新研究进展,重点介绍了其研究组

运用模板法制备碳质材料的几项先驱性工作：运用粘土为模板制备高取向性单层石墨片层，运用氧化铝中空管道为模板制备直径可控纳米碳管及金属纳米线，运用沸石为模板制备具有规则纳米孔结构的超大表面积微孔炭；另外介绍了最新的进展：制备内外表面性质（比如：亲疏水性）不同的纳米碳管，制备内外管壁同轴但不同元素掺杂的纳米碳管，制备长度只有50 nm ~ 300 nm、直径长度均一、100 % 填充铁磁性物质的超短纳米碳管。来自美国 Rice 大学的 J. Tour 教授和来自布朗大学的 J. Xu 教授分别作了“纳米碳管的官能化和在复合材料中的应用”和“纳米碳管用作传感器材料”。他们分别介绍了纳米碳管在复合材料和传感器材料方面的优异性能和良好的应用前景。另外值得注意的是，Dupont 公司 D. Warheit 博士作了“纳米碳管和碳纳米颗粒对人类呼吸健康的影响”，在这次会议上，纳米材料对人类健康的影响得到关注。另外，本次讨论会还请 7 位学者介绍了目前的新发现或制备的几种碳纳米结构，包括纳米豌豆（Peapod）、石墨锥体（Graphite cones）、纳米角（Nanohorn）、带双翼的纳米碳管（Nanotubes with wings）、纳米管状中间相束（Nanotubular mesophase array）、液晶纳米碳（Liquid crystal derived nanocarbons）、煤基纳米材料（Coal-derived nanomaterials）、多壁纳米锥体（MWNT-supported nanocones）等。大连理工大学的邱介山教授本来受邀介绍其中的煤基纳米材料，因故未能到场。

综合以上并结合其他论文，我们可以看到纳米碳质材料发展的走向及热点。其一，纳米碳管及其他纳米碳质材料的大量制备及可控制备（如直径可控等）仍然是热点；其二，新的制备方法，特别是规则结构的纳米碳（如纳米碳管）及纳米结构碳质材料（如：多孔炭）的可控制备方法，如模板法得到了重视；其三，对纳米材料的改性（如活化等）成为新的热点——由于纳米碳质材料的物理活化比较困难，化学活化（KOH 活化）受到重视；其四，纳米碳质材料的表面结构和吸附仍然受到瞩目，氢气、甲烷的储存仍受关注；其五，纳米碳质材料的电学、电化学性能及其在传感器、复合材料上的应用被认为是纳米碳管得到应用的重要突破口；其六，纳米碳质材料的负面效应，如：对人类健康的影响得到关注。

1.2 “纳米”不仅代表新的材料，也成为重新认识、审视传统炭材料的一种思路，一种新的视角。而传统炭材料的很多研究方法运用于纳米材料，产生了很多新的材料，新的结构。

正如大会主席在论文集的前言中所提到，在炭材料领域，新的概念，特别是带有“纳米”标签的新概念、新名词随处可见。很多传统材料都被贴上纳米标签。如炭黑被重新冠以“纳米颗粒”、“多孔材料”被冠以“纳米孔材料”。日本稻垣道夫（M. Inagaki）教授更明确地将纳米碳质材料分为两种：纳米尺度碳和纳米结构炭。他将纳米颗粒、纳米碳管等外部尺寸在纳米尺度的碳质材料称为“纳米碳”，而将内部孔隙或者织构在纳米级的炭材料称为“纳米结构炭”。这样很多传统炭材料都可被认为是纳米结构炭。笔者认为，这至少让炭材料学者从纳米尺度上开始审视传统材料。也确是如此。稻垣道夫教授根据膨化碳纤维的结构提出碳纤维的纳米织构模型（基本结构单元），持田 勲（I. Mochida）教授提出了中间相沥青的纳米结构单元，等等。

很多传统炭材料研究小组都开始涉足纳米碳质材料的研究。而传统炭材料的研究方法及思路也赋予纳米碳研究新的内涵，产生了很多极富特色的工作。比如：纳米碳质材料的 KOH 活化研究（很多小组）——得到直径在几十纳米的纳米活性炭纤维，利用模板法以中间相沥青为原料制备纳米结构（Brown 大学的 R. Hurt 教授研究组）；在炭黑或者碳纤维上生长纳米炭纤维，直接形成复合材料（持田 勲教授研究组），等等。

## 2 多孔炭、吸附和表面科学仍然是炭材料研究的重要方向

环境污染和能源短缺是人类目前面临的共同问题。本次会议收到多孔炭、吸附与表面科学的理论文章不多，大多数论文集中在活性炭及纳米碳质材料在环保和储能上的应用。受到特别瞩目的主要有以下几个方向：1. 汞的化学吸附脱除；2. 其他气、液相污染治理；3. 氢气、甲烷储存；4. 新型多孔炭材料制备：模板法制备规则孔材料。当然多孔炭的核心议题——孔隙及比表面积发展，孔隙结构准确表征——也有相当数量的论文，前已介绍，大会特邀报告之一就是讨论炭的 KOH 活化和其孔隙发展的关系。

通过这次会议，笔者对炭材料的吸附有了一些新的认识：1. 炭吸附研究的对象大大扩展：纳米碳质材料特别是纳米碳管和纳米角成为吸附研究的重要内容；2. 新的研究理念、新的概念融入多孔炭的研究之中，比如：多孔炭被认为是纳米结构炭的一种；3. 模板法被认为是制备规则孔隙纳米结构炭的

重要方法,使设计、剪裁炭的孔结构成为可能,对多孔炭的理论及应用研究将产生深远的影响;4. 氢气、甲烷的吸附储存仍然是热点,吸附界仍然没有达到共识。

### 3 碳基复合材料——纳米碳为其注入新的元素

由于众所周知的原因,碳基复合材料在最近的 Carbon 会议上文章数量有所减少,但这并不是说这方面的研究工作进展不大,相反各国都投入更大的财力和人力进行相关关键技术的研究。大会的特邀报告之一即是请美国空军实验室(Air Force Res Lab)的 W. Hoffman 博士作“炭材料作为结构材料的应用”。虽然基于我们可以理解的原因,此报告没有太多实质性内容,但可以看出碳基复合材料在航天器、航空器及国防上的重要性及西方国家在复合材料研究上投入巨大。在本次会议上,纳米碳基复合材料相关报告的比重进一步增加,而且也表现出良好的性能,可能也昭示出复合材料发展的一个新方向,同时也为我们进一步认识传统复合材料增强机制及微观结构提供了一种思路。

### 4 碳质材料表征技术——炭材料及碳纳米结构的进一步认识

主要内容集中于两个方面:

1. 对微孔炭的纳米孔结构进一步认识仍然是热点。多种方法:高分辨电镜、小角 X 射线散射、小角中子散射及吸附表征等在会上进行了广泛讨论。

2. 对碳质材料的微观结构的理解。多篇论文运用高分辨电镜及其图像解析方法、元素分析、Raman、XRD 等手段对碳质材料的微观结构、纳米结构、碳微晶结构及尺度进行了讨论。讨论了这些方法在碳质材料表征上的优势、局限性和可改进之处。

### 5 碳质材料在电学、电化学上的应用

前已述及,碳质材料的电学、电化学性能研究继

续得到瞩目。碳质材料(纳米碳、炭黑、裂解石墨、微晶石墨、多孔炭等)的电磁性能、作为超级电容器电极材料、电池材料的应用仍然是科学家们期望得到突破的重要方向。模板法制备的规则孔隙多孔炭仍然受到关注,某种沸石分子筛为模板制备的多孔炭被证明具有较高的电化学电容和电化学储氢量。

除了学术活动外,会议还举办了一系列的社交活动,让代表们在会议闲暇去放松、了解会议举办地——美丽的 Providence 以及其所在的美国最小的州——Rhode Island 的风土人情。其中包括在 Providence 河畔观看这个城市传统的“水火”(Waterfire)活动,参观城市的艺术博物馆,最后在著名的港口小城 Newport 一座畔海的庄园里举办了会议宴会及颁奖活动。本次大会颁发了一系列的奖项,是笔者参加 Carbon 会议以来奖项最多的一次,值得一提的是三位华人学者获奖。美国碳学会为表彰对纳米碳管的发现及早期合成工作做出杰出贡献的 D. Bethune 博士、远藤守信教授及饭岛澄男(S. Iijima)教授,特为三人颁发了美国碳学会金牌;美国碳学会为稻垣道夫教授、华人学者 D. D. L. Chung 教授及 R. Hurt 教授分别颁发了 The SGL Carbon Award、The Charles E. Pettinos Award 和 The Graffin Lectureship for 2004 ~ 2005 奖;Carbon 杂志为西班牙的 D. Dozono-Castello 博士和澳大利亚的 B. Feng 博士颁发了 The Pergamon Prize,笔者有幸获得 2004 年度英国碳学会 The Brian Kelly Award。另有两名学生获得 The Mrozowski Award(最佳学生口头报告奖)和 The Walker Award(最佳学生墙报奖)。

在会上,下两届会议——Carbon2005 和 Carbon2006 的承办者:韩国碳学会、英国碳学会作了精彩的宣传,各国碳科学领域的学者们相约在韩国古都——庆州和美丽的苏格兰小城——阿伯丁再见,去体味东西文化的差异、去探讨碳科学的未来。

最后,用大会主席 J. M. Calo 教授及学术委员会主席 R. Hurt 教授的话与国内同行共勉:让我们共同努力,共同乘着“纳米时代”的东风,共同创造碳科学及碳质材料研究的黄金时代——“Gilded age”。

## New insights into carbon research — A brief report on Carbon 2004

YANG Quan-hong

( Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials , Tohoku University 2-1-1 Katahira , Sendai 980-8577 , Japan )

**Abstract :** Over 400 researchers from 31 countries attended Carbon 2004 , an international Carbon conference , held in Providence , Rhode Island , USA , from July 11-16 , 2004. About 494 presentations ( 287 oral , 207 posters ) at this conference covered the following 13 areas : Adsorption and gas storage , Biological and medical application , Carbon nanomaterials , Chars/cokes and industrial applications , Electronic/Electrochemical properties and applications , Flame formed carbons , Materials characterization/techniques , Membranes/pyrocarbons and diamond films , Novel forms and chemically modified carbons , Porous carbons/activations , Precursor chemistry/carbonization and graphitization , Reactivity/catalysis and surface science , Structural carbons/fibers and composites. Carbon nanomaterials and nanostructure were highlighted at this conference , 12 of all 48 oral sessions and 112 of all 494 papers being on this topic. A pre-conference workshop , *A Colloquium on Carbon Nanoforms* , and three of the four plenary lectures reported the latest development and showed us the current trends in research on Carbon nanomaterials. At this conference , the idea was emphasized that the “ nano ” concept now not only represents some kinds of materials and structure , but also , much more important , brings us a new insight to carbon materials , novel or conventional. Carbon scientists firmly believe that they are trying to create the “ golden age ” of Carbon materials.

**Author introduction :** YANG Quan-hong( 1972- ) , male , Ph.D. , JSPS foreign researcher in Tohoku University of Japan. His research interests are : carbon nanomaterials and porous carbon materials. E-mail : yang@mail.tagen.tohoku.ac.jp

## 第八届亚太地区电镜显微学会会议简况

“ 第八届亚太地区电镜显微学会会议 ” 于 2004 年 6 月 7 日 ~ 12 日在日本金泽市举行。来自中国、日本、新加坡等国家和地区的 1187 位代表出席了大会 , 大会收到论文 663 篇 , 其中材料学科为 405 篇。本次大会的主题为“ 人类生活中的显微 ” , 会议围绕主题 , 开设了五个研讨专题 : 仪器与技术 , 材料科学 , 生物科学 , 临床科学和新技术。重点交流电镜技术在各种尖端研究领域的应用。

6 月 10 日在材料分会场举办了炭材料专场 , 由日本著名材料专家 Suenaga Kazu 和 Oshima Yashifumi 担任主席。Iijiman Sumio 研究小组做了题为“ 动态观察单个原子在纳米碳夹层的运动 ” 的特邀报告。与会的各国学者就炭材料的最新研究动态和成果进行了热烈而友好的交流与讨论 , 中国太原理工大学许并社教授课题组参会并做了有关“ 内包金属洋葱状富勒烯结构表征 ” 的报告。这次专题讨论会为电镜技术在炭材料领域中的应用和发展提供了新空间 , 新方法和新思路。

大会设立了“ Kazato 基金 ” 奖 , 授予 20 名青年优秀论文作者。中国太原理工大学博士生王晓敏获此殊荣。

( 太原理工大学 王晓敏供稿 )