

炭材料的革新 ——记 Carbon 2015 国际炭会议

张 强

(清华大学 化学工程系, 北京 100084, 中国)

作者简介: 张 强, 博士. E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn; zhangqiangflotu@mail.tsinghua.edu.cn

Innovation with carbon materials

---A report on the annual world conference on carbon, Carbon 2015

ZHANG Qiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The annual world conference on carbon, Carbon 2015, was held in Dresden, Germany, and was hosted by the German Carbon Group and German Ceramic Society, during July 12 ~ 17, 2015. About 582 attendees from 40 countries participated in the conference, and 540 papers were accepted for discussion, including 4 plenary lectures, 256 oral presentations, and 280 posters involved in 12 topics, namely, activated carbon, biomass derived carbon, carbon black, carbon fiber and composites, granular/nuclear carbon, natural graphite, nanoforms, industrial, conversion process, physical & chemical properties, environmental & medical, and energy storage. Carbon fiber, graphite, carbon black, and carbon alloy were the subjects of the plenary lectures. The innovation of the traditional carbon materials and new nanocarbon, the critical role of carbon in energy, environment, and healthcare application, as well as the new insights on the relationship of structure and properties at the molecular scale were strongly considered in this event. Carbon materials required continuous innovation to meet the rising requirement of sustainable society.

Author introduction: ZHANG Qiang, Ph. D. E-mail: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn; zhangqiangflotu@mail.tsinghua.edu.cn

2015 年国际炭会议(Carbon 2015)于7月12至17日在德国萨克森州德累斯顿(Dresden)举行。会议主办方为德国炭素组织(German Carbon Group),组织方为德国炭素组织以及德国陶瓷协会(German Ceramic Society)。本次会议共有40个国家的582位学者报名参加,其中欧洲代表最多(283),而亚洲紧随其后(221),其余分别为:美洲(64)、大洋洲(9)和非洲(5)。中国大陆地区共有70余名学者参会,主要来自清华大学、中国科学院金属研究所、天津大学、中山大学、大连理工大学、华东理工大学、太原理工大学、北京化工大学等;同时很多在美国、欧洲、日本等世界各地学习工作的中国学子以及台湾地区的代表也聚会于此。据不完全统计,约百余名华人代表出席了此次会议,这足以体现出华人学者在国际炭素领域内的影响力在逐渐扩大。

此次会议的主题是“炭材料革新”(Innovation with carbon materials)。从工业界来看,炭材料的产量主题仍然是碳纤维、石墨、炭黑、活性炭等传统炭材料,而如何结合当代社会需求,拓展传统炭材料的新增长空间已成为产业界和学术界关注的核心话题。会议围绕这一主题邀请了5位专家,对炭材料

发展中的热点问题进行了4个大会特邀报告。第一位特邀报告是“碳纤维时代”(The carbon fiber age),由德国SGL公司、德累斯顿工业大学超轻工程材料研究所Hubert Jager教授和德国炭素组织Roland Weiss博士共同完成。该报告简要回顾了碳纤维的历史、现有市场、新兴应用,以及未来发展趋势。一方面,碳纤维的强度、模量和加工性能的提升拓展了其在航空航天、深海探测等高精尖领域的应用空间;另一方面,技术进步带来的低成本、高性价比又促进了碳纤维在建筑、体育器材、消费电子产品等民用领域的推广和应用。作为上个世纪中期逐渐成熟的炭材料,碳纤维仍然是当今社会的高端材料代表,同时也依然迸发着进一步革新的活力以及对未来高端市场的开拓潜力。第二个大会报告是“石墨——从第一性原理计算的视角理解这种复杂材料”(Graphite—a remarkable and complex material analysed ab initio)。该报告由英国炭素协会主席、英国皇家化学会会士、Surrey大学的Malcolm Haggie教授完成。石墨是众所周知的传统炭材料,其结构早在100多年前就通过X射线确定。但是Haggie教授从第一性原理计算的角度详细分析了

石墨这种经典材料的能量色散关系及其动态演变,从碳原子结合的角度深入理解石墨的特性,从现代物理和化学的前沿角度理解石墨材料的独特性能,这对于指导其在锂离子电池负极、石墨烯制备、核反应器器壁等方面的应用都具有重要的意义。第三个大会报告来自 Antlantic Hydrogen 公司的炭产品研发经理、美国炭素协会主席 Rodney L. Taylor 博士。该报告的题目是“炭黑:传统纳米材料的新视角”(Carbon black: A new look at an old nanomaterial)。炭黑的尺寸在纳米尺度,是大规模使用的纳米材料。Taylor 博士介绍了炭黑的商业情况及其工业制造方法,并探讨了炭黑丰富的表面化学特性以及物理性能。他认为尽管炭黑已经获得了广泛的应用,但是时至今日,炭黑许多优异的特性并未充分展示和调控。如果能够以新的视角来重新审视和理解,炭黑这种传统炭材料仍将迎来不断的革新。第四个报告是“能源系统中的炭合金”(Carbon alloys in energy

system)。报告人是日本石墨化合物协会主席、日本学术振兴会委员、日本炭素协会学术奖得主、大阪电气通信大学(Osaka Electro-Communication University)的 Masayuki Kawaguchi 教授。他介绍了炭合金体系中引入杂原子,尤其是硼、氮原子对于储能过程的影响,从能带结构、表界面特性的角度分析炭骨架中的杂原子在锂电池、电容器等应用中的作用。可以看到,四个大会报告都是从传统炭材料作为切入点,利用当代炭物理、化学的研究手段深入剖析,从商业化进展的角度探讨如何结合时代发展和技术进步实现传统炭材料的革新。石墨、活性炭、炭黑、碳纤维等炭基材料仍然是炭素工业主流产品,它们的发展也影响着当今炭素工业的走向以及从业者的发展。值得注意的是,伴随着新型炭材料的研究热潮不断涌现的新方法和新手段,也赋予了传统炭材料新的活力和生命力,使其不断革新,在已有的应用领域进一步延伸拓展,形成可持续发展的炭材料工业。

表 1 Carbon 2015 论文按研究主题统计分类

Table 1 Statistics of papers presented in Carbon 2015 sorted by subjects

Topics		Oral	Poster	In all
Fundamentals	Activated carbon	24	34	58
	Biomass derived carbon	21	11	32
	Carbon black	3	3	6
	Carbon fiber and composites	35	37	72
	Granular/nuclear carbon	8	3	11
	Natural graphite	0	1	1
	Nanoforms	42	49	91
Properties	Industrial	14	9	23
	Conversion process	5	3	8
& Applications	Physical & chemical properties	28	38	66
	Environmental & medical	12	25	37
	Energy storage	64	67	131
In all		256	280	536

本次会议共收到 540 篇摘要。大会组织者围绕炭材料当今的研究现状和热点共设置了 12 个主题,筛选出 4 个大会报告,256 个口头报告,280 个墙报展示。本次会议无邀请报告或者重点报告。为了便于科技工作者之间更加深入地交流,会议安排了四个分会场同时进行口头报告,并有 3 场墙报交流。在所有墙报展示结束后,单独设立了自由展示时间,提供空白展板供墙报展示人再次贴上墙报,进行充分交流。如表 1 所示,12 个主题又可以分为基础和性能/应用两大方面:基础研究方面包括活性炭、生物质基炭、炭黑、碳纤维和复合物、原子能炭、天然石墨、纳米炭 7 个主题;性质/应用研究方面包括物理

及化学过程、前驱物转化、工业化进展、环境和医学、能源储存 5 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。

(1)传统炭材料富余生机

以石墨、活性炭、碳纤维、炭黑等为代表的传统炭材料仍是目前炭素工业的主流产品。随着社会需求的变化,传统炭材料仍富余新的活力。例如,英国 Thomas Trevethan 介绍了中子辐射对于石墨材料的损伤行为,Malcolm Heggie 阐释了核石墨的构效关系;澳大利亚 Nigel Marks 介绍了利用分子动力学方法模拟石墨中的辐射损伤行为;日本 Yosuke Saito 阐释了各向同性石墨的断裂行为;德国 Rainer

Schmitt 介绍了电解池里炭和石墨材料对铝的润湿性特征;美国 Ljubisa R Radovic 介绍了石墨烯和活性炭的液相吸附行为;俄罗斯 Aleksandr Soldatov 阐述了苯酚在不同溶剂中的活性炭表面的吸附行为;比利时 Peter Lodewyckx 讲解了不同湿度条件下硫化氢和有机蒸汽在活性炭表面的共吸附规律;土耳其 Mehmet Ferhat Yardim 介绍了多孔炭基材料吸附和降解有机物的研究进展;葡萄牙 Ana Margarida Galhetas 分析了不同炭织构的表面吸附乙酰氨基酚的行为;美国 Teresal Badosz 分析多孔炭气体传感器的表界面化学及传感机制;法国 Cedric Pardanaud 采用 X 射线散射、拉曼光谱及高分辨电子显微镜分析活性炭的孔结构;日本 Haruo Kumacai 采用核磁共振技术分析玻璃炭里面的氢元素成键行为;德国 Martin Friess 分析了采用酚醛树脂前驱物进行液相渗硅的反应规律;德国 Moritz Leschinsky 采用生物基原料制备炭纤维等。英国 Magda Titirici 教授组也在这个会议上展示了如何采用生物基原料通过水热炭化的技术路线制作多孔炭材料的研究工作。这种利用生物质作为原料,通过有效工艺获得先进功能材料的方法,能为人类摆脱对化石资源的依赖提供新途径。相比往届会议,本次会议传统炭材料受到高度关注。在国外学术和工业机构,还活跃着相当一批采用当代分析手段,立足应用开发的科研工作者进行着传统炭材料的深入研究及应用推广。中国炭素同仁在这些领域的展示较少。但是,中国还有石墨化炉的企业参加展会,介绍中国炭素生产设备及产品。建议国内的传统炭素研究者借助国际炭会议这个展示平台,通过学术交流的方式展示中国在传统炭材料领域的研究和产业化进展。

(2) 低维纳米炭是前沿研究中的中流砥柱

富勒烯、炭纳米管、石墨烯是近三十年来吸引社会各界关注炭材料研究的焦点,尤其是近年来受到全社会关注的石墨烯仍是炭材料基础科研的重要平台。相比传统炭材料,这些低维纳米炭材料能够更好地借助当今人类掌握的先进表征工具(例如超高分辨透射电子显微镜、X 射线光电子能谱、X 射线衍射、同步辐射近边吸收谱等)。相比活性炭、炭黑、炭纤维这些传统炭材料,低维纳米炭无疑是人类从电子、原子的尺度探测炭科学最为容易和有效的平台。所以,尽管这些材料经过数十年的前沿探索,在本次会议上,仍能够体会到低维纳米炭材料的生机勃勃以及其在基础研究中的中流砥柱作用。中国成会明院士系统地介绍了石墨烯宏观体及其在储能中

的应用进展;西班牙 Zoraida Gonzalez 介绍了采用液相剪切的方法制备少层石墨烯的新途径;澳大利亚 John Stride 阐释了石墨烯基多级结构杂化物的研究进展;法国 Marc Monthieux 提出插层路线可获得导电石墨烯膜的新方法;美国 Mauricio Terrones 介绍了如何在生长过程中调控炭纳米管及石墨烯中的杂原子;中国陆安慧评述了具有特定纳米孔道的多孔炭合成,韩国 Kun Hong Lee 介绍通过共价交联获得高强度炭纳米管纤维的新方法,Youbin Kwon 介绍石墨烯-炭纳米管杂化薄膜的导电和导热特性;哈萨克斯坦的 Bakhytzhane Lesbayev 阐明利用油泥和炭灰催化合成炭纳米管的途径;中国苏党生阐述了纳米炭作为催化剂及催化剂载体如何在绿色催化中发挥核心作用,刘畅介绍用于锂离子电池的炭纳米管基电极材料,李静介绍了石墨烯包覆的聚氨酯复合物的制备及其防腐特性;英国 Graham Rance 介绍了纳米钨颗粒限域在炭基孔道的电子行为及其对 Suzuki-Miyaura 反应的调控规律。可以看到,这次会议上炭纳米管、石墨烯单纯合成的研究工作报道难以寻觅,但是关于其精细结构、电子输运、表界面调控、高效复合、功能协同等方面的基础问题关注度日益提升。中国学者在此领域表现不俗,在炭纳米管、石墨烯及其杂化物等领域内起到了引领的作用。

(3) 能源与环境应用需要炭材料发挥其核心作用

当今社会亟需与新能源和环境相关的材料及过程,而炭材料在能源存储与转化过程中的作用不可忽视。在众多分会场中,储能会场贯穿会议始终,也是会场最大、听众最多、交流最为热烈的会场。各国学者都从本国社会需求出发,定义未来能源战略,并结合炭材料的特点及性能,使其在能源器件中充分发挥其功能。例如,波兰 Elzbieta Frackowiak 阐释炭的织构与双电层电容之间的构效关系;德国 Volker Presser 分析炭材料的电导率在双电层电容过程中的影响及作用机制;比利时 Fabien Deschamps 阐释了炭凝胶在质子交换膜燃料电池催化剂层的结构表征结果;日本 Jun Maruyama 介绍了 Fe-N₄ 活性位对于氧还原过程的作用原理;奥地利 Christian Prehal 采用原位 X 射线衍射的方法分析并重构炭基超级电容器中的离子全局及表界面局部充放电过程;韩国 O Ok Park 提出用于高倍率锂离子电池的石墨烯纸电极;意大利 Daniele Pontiroli 评述了石墨烯基的锂离子电池研究进展;美国 Arijit Bose 描述了用于锂离子电池高容量、高稳定的碳-

硅复合负极;法国 Camelia Matei Ghimbeu 阐释了多孔炭中金属的离域作用及其对于锂离子输运行为的影响;德国 Stefan Kaskel 介绍锂硫电池用炭材料的加工过程及器件性能;新加坡陈元介绍了炭基纤维电容器的构筑及其高体积能量密度的特点;法国 Biao Zhang 介绍钠离子电池用的多孔炭材料特点;德国郝广平介绍具有能源存储与转化所需的超级亲水特性的多孔炭材料;中国李宝华介绍了用于锂离子电池的多级结构多孔炭基复合负极,李峰介绍了锂硫电池碳硫复合正极的设计原理,范壮军阐释了用于高容量、高倍率、高稳定超级电容器的石墨烯基材料,宋怀河阐释二氧化硅模板制备介孔炭材料及其在锂离子电池中的应用,吴丁财描述微孔炭球的无模板合成方法及其在储能过程中的应用,张强介绍了炭材料在锂硫电池正极、负极、隔膜中的作用。可以看到,随着研究的不断深入,炭材料在燃料电池、超级电容器、锂离子电容、钠离子电池、锂硫电池、锂空气电池等能源器件中的作用日益凸显。炭材料可类比为储能器件中的味精,能够在极少添加量的情况下发挥出巨大的作用,展示出炭材料的魅力。

炭材料在环境应用及健康中起到不可或缺的作用。无论是空气净化、水处理还是废弃物催化转化,都可以发现炭材料的身影。本次世界炭会议仍对炭材料在环境领域的应用给予了许多关注。例如,法国 Emmanuel Flahaut 探讨了常规环境下纳米炭颗粒的暴露对于动物细胞的毒理学机制;哈萨克斯坦的 Sergey Mikhlovsky 阐述活性炭包覆改善血液相容性的影响;伊朗 Zahra Sadeghianz 报道炭纳米管膜脱附废水中苯酚的机制;意大利 Michela Alfe 报道了石墨烯基杂化物在生物传感器及生物医药的应用前景;智利 Juan Matos 阐述焦炭紫外可见光下降解亚甲基蓝的过程;德国 Norman Reger-Wagner 阐述具有可调孔结构的炭膜及其气体分离过程;日本 Masaaki Yoshikawa 描述了日本高铁隔音层中活性炭纤维的空气净化器;葡萄牙 Rui Robeiro 报道炭材料催化过氧化降解有机物过程;中国张建展示炭基催化剂转化 5-羟甲基糠醛的反应,张睿介绍 TiO_2 /炭气凝胶复合物进行光催化的研究。这些研究工作展示了炭材料在环境及健康领域的新进展。纳米炭的毒性、生物相容性以及其在新环境、健康过程的新应用尤其值得炭素同仁关注。

(4) 分子尺度上的构效关系——打开炭材料心

脏的金钥匙

结构、功能、合成、表征是材料科学的核心要素,是研究材料的重要角度。构筑分子尺度上的构效关系是理解材料、合成材料、利用材料的关键,是打开炭材料科学大门的金钥匙。本届大会首次设立了“物理及化学性质”、“转化过程”等分会,从实验、计算、表征等多个角度理解炭材料科学基础。例如,美国 Mattias Thommes 展示规则介孔炭中水分子的吸附行为;西班牙 Saral Leyva-Garcia 介绍原位拉曼光谱研究分子筛模板炭的结构;南非 Walter Focke 展示聚丙烯中石墨阻燃作用的分子机制;美国 Mark Thies 认为芘三聚体是沥青液晶中间相中最小分子量的稠环芳烃;法国 Clarie Herold 揭示金原子层在石墨层间的范德华纳米空间中的作用规律;日本 Yasuhira Yamada 采用 X 射线光电子能谱研究硼掺杂的石墨烯;Yasushi Soneda 讨论最薄石墨膜的结构;Fernando Vallejos-Burgos 采用动态多分子吸附方法探测单壁炭纳米管的吸附特性;Takashi Yumura 描述了氧化石墨烯层间吸附二氧化碳和水分子构型;以色列 Alexander Panich 报道纳米金刚石的尺寸依赖特性及原理。这些基础问题的展示丰富了在分子尺度上对炭材料的认识,为设计开发新型炭材料提供了坚实的理论基础和可行的科学原则。

本次大会颁发了一系列的奖项,值得一提的是《新型炭材料》名誉主编、中国科学院院士、中科院金属研究所成会明研究员荣获 2015 年度 Utz-HellmuthFelcht 奖,以表彰他在炭纳米材料及新型能源材料的研究,尤其是在化学气相沉积方法制备石墨烯大单晶畴和三维石墨烯泡沫方面的杰出贡献。Utz-HellmuthFelcht 奖由国际著名炭素领域公司德国西格里炭素集团(SGL Group - The Carbon Company)设立,每两年评选一次,每次奖励一名科学家,今年是第三次颁发。第一届和第二届获奖人分别是美国佐治亚理工大学的 Walter de Heer 教授和德国马克斯-普朗克学会高分子研究所的 Klaus Mullen 教授。此奖也是第一次授予中国科学家。成会明以“CVD 法制备石墨烯膜、大单晶畴及三维宏观体”为题作了获奖纪念特邀报告,受到与会学者的一致好评。会议最后宣布了 Carbon 2016 (<http://www.outreach.psu.edu/carbon/>), Carbon 2017 和 Carbon 2018 的承办者分别是美国炭素学会、澳洲炭素学会和欧洲炭素学会,依次在美国宾州州立大学、澳大利亚墨尔本、以及西班牙马德里市召开。