

“碳”无止境 ——记2018世界炭会议

刘旭光^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 2018年国际炭会议于2018年7月1~6日在西班牙马德里举行,由西班牙炭素学会主办。共有703名来自53个国家和地区的人员出席了会议,大会收集了论文摘要794篇。包括大会报告5个,主题报告49个,口头报告337个,展报403篇。会议设置的10个主题分别为:石墨和石墨烯,先进炭材料:纳米管、富勒烯、碳纤维和碳基复合材料,煤、焦炭和炭黑,热化学转化加工,炭的制备、表征和模拟计算,电化学应用,催化应用,环境应用,气体分离和储存,健康、医药和生物领域的应用。石墨烯、碳量子点及炭气凝胶等新型炭材料基础研究深度和广度不断拓展,应用多样化更加明显;杂原子掺杂或金属氧化物负载等复合化构建碳基复合材料,仍为调控其性能及应用的重要手段;储能炭、环保炭及健康炭将是炭材料的热点应用。

作者简介:刘旭光,教授,博士生导师。E-mail: liuxuguang@tyut.edu.cn

“Carbon” -Continuing story —— A review of 2018 World Conference on Carbon

LIU Xu-guang^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials (Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The annual World Conference on Carbon, Carbon 2018, was held in Madrid, Spain and was hosted by the Spain Carbon Group during July 1-6, 2018. About 703 attendees from 53 countries participated in the conference, and 794 papers were accepted for discussion, including 5 plenary lectures, 49 keynote talks, 337 oral presentation and 403 posters involved in 10 topics, namely, graphene and graphite; advanced carbon materials: nanotubes, fullerenes, carbon fibres and carbon based composites; coal, coke and carbon black; thermo-chemical conversion processes; preparation, characterization, simulation and modelling of carbon; electrochemical applications; catalysis application; environmental applications; gas separation and storage; carbons for health, medical and biological applications. Graphene, carbon dots, carbon aerogels and other new carbon materials feature more intensive and extensive fundamental researches and diversified applications. Doping heteroatoms or loading metal oxides during preparation of carbon matrix composites have been important means to tune their properties and applications. Energy storage carbon, environment-friendly carbon and healthy carbon will be the hot applications of carbon materials.

2018年7月1~6日,世界炭会议在西班牙首都马德里召开。会议由西班牙炭素学会主办,马德里大学化学工程学院承办。会议主题为“Bonded by carbon”,围绕炭材料科学与应用的最新研究进展,以大会报告、主题报告、口头报告及墙报展示4种形式进行学术交流。

会议参会人数达703名,来自世界各地53个国家和地区,其中中国大陆地区主要有来自清华大学、中国科学院金属研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、中国科学院电子信息所、西北工业大学、哈尔滨工业大学、大连理工大学、太原理工大学、北京化工大学等多所高等院校和科研机构的学者参加会议。大会论文集收录论文摘要794篇,包括大会报

告5个,主题报告49个,口头报告337个,展报403篇。除5个大会报告外,其余789篇按大会10个主题的详细分布数据见表1。“先进炭材料”主题的论文数目最多,达139篇;“炭的制备、表征、计算和模拟”主题的论文数目达122篇;炭材料在应用方面,主要体现在电化学和环境两方面,论文数目分别达134和110篇。此外,“石墨与石墨烯”主题的论文数目达89篇,与往年相比,有所增加。

会议期间除学术交流外,举行了两场颁奖仪式,颁发了欧洲炭学会奖、青年学者奖、最佳口头报告奖和最佳墙报奖等奖项。大会宣布了2019年和2020年国际炭会议的主办地分别在美国肯塔基州的列克星敦和日本的京都。

表 1 2018 世界炭会议各主题论文分布

Table 1 Abstract distribution in the 10 topics of Carbon 2018.

Entry	Topic	Keynote	Oral	Poster	Subtotal
T1	Graphene and graphite	6	41	42	89
T2	Advanced carbon materials; nanotubes, fullerenes, carbon fibres and carbon based composites	8	57	74	139
T3	Coal, coke and carbon black	110	13	24	
T4	Thermo-chemical conversion processes	2	12	16	30
T5	Preparation, characterization, simulation and modelling of carbon	7	53	62	122
T6	Electrochemical applications	11	68	55	134
T7	Catalysis application	427	38	69	
T8	Environmental applications	6	42	62	110
T9	Gas separation and storage	2	13	18	33
T10	Carbons for health, medical and biological applications	2	14	23	39
Total		49	337	403	789

本次会议安排了 5 个大会报告。第一个报告来自西班牙炭材料研究所的 Rosa Menendez 教授, 题为 State of the art and future perspectives of traditional carbon materials and new carbon forms。报告主要介绍了传统炭材料与新型炭材料的研究现状及展望, 指出传统炭材料如碳纤维、活性炭、玻璃炭或碳基复合材料等, 目前仍是工业应用的先锋和炭材料生产的领先者; 新型炭材料如石墨烯的出现, 预示着在炭领域内一场革命的开启。第二个报告来自美国德雷克塞尔大学 Yury Gogotsi 教授, 题为 Transformative synthesis of carbon-based materials-from graphene to nanotubes and mxenes。报告主要介绍了通过固态转变碳化物从而实现非平衡炭材料的转化合成, 指出通过 SiC 中碳原子重新组装形成石墨烯、纳米管阵列、多孔碳化物衍生炭(CDC)、三元过渡族金属碳化物或氮化物(MAX 相)选择性刻蚀形成 2D 碳化物(MXenes)等, 其中, M 代表过渡金属元素, A 代表主族元素, X 代表碳或氮, MAX 相如 Ti_3SiC_2 、 Ti_2AlC 等, MXenes 如 Ti_3C_2 、 Ti_3N_2 与 $Ti_3(CN)$ 等; 与制备石墨烯或碳纳米管的温度相比, CDC 与 MXenes 仅在室温或稍高温下可形成, 减少了新材料从实验室到工业化所需突破的障碍, 可应用在电化学电容器、电催化、传感器、水脱盐和净化等领域。第三个报告来自中国科学院金属研究所成会明院士, 题为 Graphene materials: fabrication and use in electrochemical energy storage。报告主要介绍了各种石墨烯的制备及其在电化学储能方面的最新应用, 指出不同结构和功能化石墨烯作为电极、导电填料、涂层等在储能器件中起着关键作用。通

过化学剥离、化学气相沉积、水热沉积与原位合成等方法, 制备不同类型的石墨烯材料, 如氧化石墨烯、石墨烯纳米片、石墨烯膜和单晶畴等, 以及石墨烯基复合电极材料, 主要用于超级电容器、金属离子电池、锂-硫电池和流体电池等领域, 并预测石墨烯在柔性储能装置方面的应用将是新兴方向。第四个报告来自西班牙阿里坎特大学 Diego Cazorla Amorós 教授, 题为 Surface (electro) chemistry of carbon materials. Role of oxygen and nitrogen heteroatoms。报告主要介绍了炭材料表面电化学以及杂原子氧和氮的作用, 指出炭材料表面因杂原子(主要是氧和氮, 且有磷、硼和硫)的存在而形成不同的表面官能度, 其中含氧官能团主要影响炭材料的润湿性、导电性、电活性、与电解质/溶剂的反应性, 含氮官能团除了上述性质外, 还影响炭材料的电催化活性。另外还介绍了沸石模板炭(ZTC), 指出 ZTC 材料具备的显著特点为: 纳米石墨烯网络、均匀的纳米孔尺寸(1.2 nm)、高比表面积(高达 4000 m^2/g)、大量的碳边缘位点、所有的边缘部位和石墨烯表面充分暴露并形成大量官能团。第五个报告来自意大利的里雅斯特大学 Maurizio Prato 教授, 题为 Synthesis, properties and applications of functionalized carbon nanoforms。报告主要介绍了功能化碳纳米复合材料的制备、性能及应用, 包括碳纳米管(CNTs)、富勒烯和新兴的石墨烯、碳量子点(CDs)的化学功能化。描述了一种以精氨酸和乙二醇胺为前驱体的简单且可量化生产 CDs 的合成工艺, 所生产的氮掺杂碳量子点, 通过使用适当设计的功能单元修饰, 可实现从分子级到纳米级的可控调节。此外, 还介绍了

CDs基杂化材料,如CDs-离子凝胶、CDs-粘土复合薄膜等。本次会议设置了10个主题,分别为:石墨和石墨烯,先进炭材料:纳米管、富勒烯、碳纤维和碳基复合材料,煤、焦炭和炭黑,热化学转化加工,炭的制备、表征和模拟计算,电化学应用,催化应用,环境应用,气体分离和储存,健康、医药和生物领域的应用。结合表1的统计结果及会场交流情况可知,石墨和石墨烯、先进炭材料、炭的制备、电化学及环境应用为大家所关注的热点,以下对本次会议的各个主题分别进行介绍。

1 石墨与石墨烯

关于石墨的研究较少,包括对热膨胀性研究,还包括由石墨制备石墨烯,涉及到有效剥离、强酸氧化等。与石墨相比,石墨烯受到了更多关注,主要涉及到各种微观结构、组装体及其制备和应用研究。

石墨烯的制备及应用。制备石墨烯的方法有化学气相沉积、电化学刻蚀、溶剂热和溶剂剥离法等。由羧甲基纤维素钠作为水溶性聚合物,经炭化及冷冻干燥制得石墨烯用于锂电池的阳极材料;石墨烯为炭前驱体合成石墨烯量子点,在紫外光下能加快电解质中电子转移速率;石墨烯量子点用于化学与电化学催化;石墨烯微管用于纤维状电容器;由金属钠与醇(甲醇-乙醇或丁醇)的溶剂热反应及高温热处理制得石墨烯泡沫;石墨烯纳米片添加在环氧树脂作为热界面材料表现出良好的散热能力,用于电子封装领域。

组装体的制备及应用。石墨烯气凝胶与金属有机骨架材料(MOF)作为高效吸附剂用于捕获 CO_2 ;含有石墨烯纳米片的聚丙烯腈纤维经后续热处理和放电等离子烧结等形成碳纳米纤维;氧化石墨烯薄膜用于食品过滤,分子动力学模拟证明其对溶菌酶和牛血清白蛋白具有抗有机污染能力;血色素负载的石墨烯作为合成聚苯胺的仿生催化剂;石墨烯载Pt复合物作为聚合物电解质燃料电池的电极材料具有优异的耐久性;高硫负载的石墨烯作为Li-S电池的阴极材料具有良好的导电性;由还原氧化石墨烯经化学气相沉积合成掺杂石墨烯(N、B掺杂),其中,N-掺杂石墨烯对亚甲基蓝和三聚氰胺具有优异的分子传感特性,B-掺杂石墨烯对检测有毒气体如 NO_2 和 NH_3 具有独特的传感能力;以抗坏血酸、氧化石墨烯为原料合成超轻多孔石墨烯毡,具有良好的吸波性能;基于石墨烯的油墨用于3D打印。

2 先进炭材料

除石墨烯外,仍有许多先进炭材料受到广泛关注,包括碳纳米管、碳纤维、活性炭、碳量子点和炭气凝胶等。

CNTs的制备技术相对成熟,因此,本次会议中关于CNTs的研究包括,新型CNTs短纱/炭复合纤维的制备、CNTs纤维的制备工艺优化、CNTs纱线力学性能评价、超长CNTs无纺布垫作为电磁感应屏蔽材料应用于航空航天领域等。

制备碳纤维的前体材料与时俱进,除了以往的石油衍生物外,生物质前体尤其是廉价且富含碳源的木质素,不仅降低工艺成本,且能减少有毒物质(氰化物)的产生;木质素基碳纤维的制备除常规熔融纺丝外,本次会议中报道了静电纺丝和连续湿法纺丝两种新方法,从降低增塑剂含量、聚乙烯醇替代传统增塑剂等角度出发,制备性能优异的碳纤维;碳纤维增强聚醚砜热塑性塑料作为汽车部件应用表现出极高的力学性能、良好的热稳定性和可回收性。以生物质为原料同样可制备活性炭,以巴西棕榈树为原料,经不同温度热处理所得活性炭用作双电层电容器的电极和电化学传感器;活性炭还可用于3D打印与染料的脱除;在碱性介质中以球形聚甲基丙烯酸甲酯合成多孔炭泡沫;引发酚醛树脂发生沉淀,并经乳化、固化及炭化工序制得超轻炭泡沫。

炭气凝胶主要应用在超级电容器电极材料、储氢系统或分离介质等,但易碎的机械性能限制其应用,将纳米聚苯乙烯球颗粒加入到弹性间苯二酚甲醛溶胶并经热裂解制得高柔性炭气凝胶,在50%压缩应变下表现出强机械稳定性。碳量子点在本次会议的亮点为CDs在电致发光器件中的应用,以一种油溶性CDs通过主客体掺杂策略,合成高亮度白光、黄光、蓝光的电致发光器件;在类似的研究中,多壁CNTs增强有机场效应晶体管的电信号和增加有机发光二极管的寿命(增幅达30%),氧化石墨烯薄膜作为有机太阳电池的功能层,得到与光电二极管或光敏电阻器相当的电响应,而不呈现光诱导电流。

3 煤、焦炭和炭黑

煤、焦炭和炭黑仍有所关注。除了常规的煤岩学研究外,本主题在焦炭和炭黑方面的报道涉及到焦化过程、炭黑应用、煤沥青粘结剂等。利用哥伦比亚煤焦化过程中表面官能团的变化能预测焦炭的反应指数;H-NMR弛豫测量和原位高温ESR光谱是适合表征煤热塑性的动态测量技术;煤沥青粘结剂与焦炭、无烟煤等干物质的亲和力取决于其润湿角,

其润湿行为与软化点、甲苯不溶性等有关;炭黑除增强聚合物外,其水泥复合材料作为导电添加剂,应用于交通监控中。粉煤灰衍生的含银纳米颗粒复合物能有效吸附废水中的汞;由煤焦化酚油经溶胶-凝胶-苯酚-甲醛聚合路线制得低成本多孔炭凝胶用于处理废水;以煤焦油为原料形成的介孔炭与 SiO_2 复合作为锂电池的电极。

4 热化学转化加工

涉及热化学转化的研究包括,木质素/聚丙烯腈前驱体固化过程中的热转化对孔隙率的影响;聚丙烯腈前驱体在惰性气氛下的热行为;通过化学循环燃烧技术捕获煤炭燃烧产生的 CO_2 ;油棕壳的热解;废轮胎热解炭作为固体燃料的燃烧动力学、焦化活化动力学及钙对热解炭的活化作用等;空气和 CO_2 催化焦化气化的动力学。

加工技术包括,用微波和电子束辐照对低分子量流化催化裂化油进行结构改性;以桦木锯末为生物质原料,通过炭化得到生物质炭,作为土壤改良剂;对甲苯-己烷混合物进行微波处理制备新型活性炭;以生物油和聚氯乙烯共混物为原料制得各向同性沥青;采用水热合成水凝胶、冷冻干燥与热还原工序制备石墨烯纳米片/CNTs 的三维气凝胶;以尿素为前驱体通过溶剂热合成法制得 P 掺杂石墨氮化物。

5 炭的制备、表征和模拟计算

炭的制备与表征的研究包括,无溶剂软模板法合成介孔炭用于电化学电容器;金属氧化物(铜氧化物、铈氧化物)/碳杂化纳米线复合材料用于超级电容器;磷酸热处理聚酰亚胺共聚物制备纳米多孔炭;通过光促进多羟基有机前体的缩聚设计纳米多孔聚合物并成炭,明显缩短反应时间;以针状焦为原料采用凝胶纺丝法制备炭纤维;煤液化残渣基碳纳米纤维制备非织造炭布;激光辅助合成技术实现室温下纳米结构炭的合成;用广角 X 射线散射表征玻璃炭泡沫的原子结构特征;采用拉曼光谱体现石墨烯的局部氧化;基于多孔介质的 HRTEM 图像分析和从吸附等温线求解第一类积分方程是准确表征多孔性的两种方法。

模拟计算的研究包括,分子动力学方法揭示金刚石炭在 H_2 气氛下的摩擦性能、玻璃炭的弹性行为;数值模拟 C/C 复合材料的复合界面断裂、多孔碳纳米材料的流体力学;理论模拟分级结构碳纳米管纱线;DFT 模拟计算多孔炭在 Ar 、 N_2 与 O_2 气氛下的孔径分布;分子动力学模拟不同密度和微观结

构多孔炭化物衍生炭的弹性性质,并计算弹性常数和单轴拉伸应力-应变曲线以理论解释其高延展性。

6 电化学应用

炭材料在电化学应用方面主要是电催化与储能。生物质为碳源制备炭纤维、多孔炭和活性炭,杂原子掺杂和金属氧化物负载的碳基复合材料均在电化学应用方面发挥重要作用。木质素、可可杏仁壳、玉米芯和木刨花等多种生物质为碳源的研究内容包括:通过微孔静电纺丝制备木质素基炭纤维作为无粘结剂的超级电容器电极;从可可杏仁壳中获得低成本且富含氮的多孔炭,以提高超级电容器的存储量;以玉米芯为原料,通过炭化(水热和热解)及高温下 KOH 活化形成活性炭,作为电极的活性层使用;以木刨花为碳源、尿素或三聚氰胺为含氮前体、 K_2CO_3 为活化剂,球磨混合以及高温炭化制备氮掺杂多孔炭作为电极材料。

杂原子掺杂和金属氧化物负载的碳基复合材料的研究内容包括:由三聚氰胺-木质素-间苯二酚混合物制得 N 掺杂炭凝胶、溶液纺丝制备 CNTs 负载 MnO_2 纤维用在超级电容器中;N 掺杂的氧化还原石墨烯用于肾上腺素的电化学传感器;由石油焦合成 N、S 共掺杂石墨烯网状复合物用于高效析氧还原反应(ORR)电催化剂;由石油焦通过电化学法合成包含大量氮氧官能团的 N 掺杂碳量子点,并将其引入 Ni_3S_2 原位生长形成复合物,作为电极催化剂,用于整体水分解;B 掺杂石墨烯包覆 MoS_2 杂化材料和多孔炭负载 SnO_2 复合材料用作锂电池电极材料;以 CNTs 和石墨烯组成三维网状结构提高 Co_3S_4 的负载率,用在 Li-S 电池中表现出超长寿命;以 Co 和 Ti 氧化物修饰的石墨烯气凝胶作为 ORR 的电催化剂;活性炭(多孔炭、石墨烯衍生物及 CNTs)与半导体(TiO_2 、 WO_3 、 Bi_2WO_6)形成复合涂层对金属的防腐蚀作用;采用悬浮聚合法和磷酸化学活化制备的 P、N、O 共掺杂的聚合物基炭球,是超级电容器、锂电池和氧还原反应的理想材料。

7 催化应用

炭材料作为催化剂或催化剂载体时,除传统活性炭外,其他炭材料包括石墨烯、炭凝胶、碳纳米管等作为催化剂载体的应用也引起广泛关注。在石墨炭量子点上引入含氮芳香族分子(如二苄基吡啶)是制备活性 ORR 碳催化剂的有效途径;在温和的水热条件下,炭凝胶有效催化纤维素水解;磺化多壁 CNTs 催化甘油三酯与甲醇酯交换合成生物柴油;以海参籽油为原料、硅烷化 CNTs 为催化剂同样可

合成生物柴油;炭球上沉积铜纳米颗粒有效促进 CO_2 光转化成甲酸;以炭微球为炭源,在其表面负载三聚氰胺磷酸盐作为酸源与气源,形成“三源”一体的炭微球基三聚氰胺磷酸盐复合阻燃剂,通过催化聚对苯二甲酸乙二醇成炭从而达到阻燃与抑烟目的;炭阴极催化剂取代现有的铂催化剂用于聚合物电解质燃料电池,B、N共掺杂炭比单独掺杂B或N的炭具有更高的还原反应活性;由木质素制备的活性炭负载Pd能催化氯仿的加氢脱氯;N掺杂改性促进Pd/活性炭复合物对4-氯苯酚的加氢反应的催化作用;炭材料作为添加剂用于增强半导体的光催化性能是一种有效的策略,比如, TiO_2/C 复合物促进活性炭在太阳光下催化降解工业废水中的生态毒性物。

8 环境应用

在环境应用中,炭材料通过吸附或降解各种污染物与有毒物,达到空气净化、水处理及废弃物降解转化等目的,这些炭材料包括活性炭、多孔炭、碳纤维等炭质材料,及其金属负载改性的复合材料。

空气净化:以花粉或北海道日本冷杉为炭前驱体形成的活性炭能高效吸附 CO_2 ;以委内瑞拉石油焦为原料形成的多孔炭吸附剂能有效去除天然气中的 H_2S 和 Hg 。

水处理:由木材残留物制成的活化生物炭,能有效去除含金属废水中的铜;由巴巴苏椰子果皮合成具有高表面积和孔隙率的活性炭,能有效吸附纺织工业废水中阳离子染料亚甲基蓝;双膦酸化CNTs作为水介质中高毒性汞离子的有效吸附剂,最大吸附量达 223 mg/g ;以硅胶为模板通过裂解蔗糖制备的介孔炭,能吸附回收工业废水中的镓;以锂离子为模板离子、2-羟甲基-12-冠醚4为捕获剂、乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,设计合成磁性碳纳米球表面的离子印迹聚合物,在水介质中能选择性识别和回收锂;以哥伦比亚煤为原料制得活性炭,通过吸附从氰化液中回收金。

废弃物降解转化:石墨烯负载 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子可增强对甲基橙染料的光催化降解性能;多孔炭催化剂在热催化甲烷分解方面具有高的初始活性,但由于积炭,炭黑在长期反应中性能优于活性炭和介孔炭。

9 气体分离和储存

炭材料在气体分离和储存方面的应用主要涉及 CO_2 分离与捕获。胶囊化离子液体解决了其在 CO_2

减排中的传质限制;由聚氨酯泡沫废料制备高 CO_2 储量活性炭;介孔石墨烯/铝基MOF复合材料吸附 CO_2 、 H_2 和 CH_4 气体;利用分子动力学模拟和量子化学计算揭示石墨烯对 CO_2 的高选择性吸附规律;还原氧化石墨烯负载聚乙烯亚胺用于捕获 CO_2 ;此外,利用纳米多孔石墨烯-石墨烯氧化物和活性炭纤维的吸附差异进行重水的分离。

10 健康、医药和生物领域的应用

炭材料因具有良好的生物相容性,主要应用在组织再生植入材料、药物载体、生物传感器等方面。

在组织再生方面,炭纤维布有望取代生物陶瓷磷酸钙材料用于骨再生;将生物活性层(多层 SiC/Mg 、磷灰石/壳聚糖、石墨烯)涂覆在炭纤维上,可提高骨组织生物活性;氧化石墨烯纳米片与壳聚糖静电纺纳米纤维相结合,可满足再生组织在生理方面的要求。

在药物载体方面,以粒状活性炭为载体,通过化学共沉淀法制备活性炭负载锰锌铁氧体磁性复合材料,在酸性($\text{pH}=3$)条件下能吸附和解吸对乙酰氨基酚药物;石墨烯纳米血小板复合物作为一种低成本的替代血液吸附剂可快速去除促炎性细胞因子。

在生物传感方面,用单克隆抗体修饰多壁CNTs作为生物传感器,对前列腺特异性抗原具有高选择性的生物识别能力;以稻壳为硅质炭前驱体能体外吸附双氯芬酸钠;以L-/D-色氨酸为碳源和手性源一步水热法合成手性碳量子点,因具有独特的手性与光学特性,在手性识别和医学检测方面具有潜在的应用。

。2018世界炭会议期间,主办方首次定制了APP客户端Carbon 2018,既为参会者提供便捷,又方便会场资料永久保存,最大限度实现无纸化办公,很好地体现了炭材料服务低碳社会的宗旨。围绕本次会议内容,以下趋势值得关注:

碳纳米管、石墨烯及碳量子点等作为发光层或其他功能层,应用于电致发光器件;

因应能源材料中锂、镓等金属日益增长的巨大需求,炭材料在提取并回收稀有金属领域中的作用日益凸显;

炭材料作为药物载体与组织再生植入材料的应用,体现了碳的健康性。

正如P. L. Walker所言“carbon-an old but new material-The continuing story”,历久弥新,“碳”无止境。