

去小留大,分子筛膜高效分离二氧化碳

◎本报记者 金凤
通讯员 姜畔 杨芳

发展清洁能源,实现二氧化碳分离与捕集是工业减排的重要途径。科技日报记者4月2日从南京工业大学获悉,该校材料化学工程国家重点实验室顾学红教授团队近期制备出了一种沸石分子筛膜,该分子筛膜可实现二氧化碳和甲烷的高效分离,具有用于天然气脱碳的巨大潜能。相关成果近日刊发于国际期刊《自然·通讯》。

“天然气中混入二氧化碳会降低燃料热值并

腐蚀输送管道,因此天然气进入输送管网前需进行脱碳处理。”顾学红介绍,天然气碳排放量远低于煤和石油,是相对洁净的化石能源,在未来的能源结构调整中将发挥重要作用,对其进行脱碳处理是一个关键的生产环节。

当前市场上胺吸收法脱碳工艺虽比较成熟,但是需通过加热有机胺吸收液来分离二氧化碳,既增加了能耗,有机胺又会污染环境。论文共同第一作者、博士生杜鹏表示:“聚合物膜用于天然气脱碳无需添加第三组分,能显著降低分离能耗,具备环境友好性。但目前市场上使用的聚合物膜,在脱碳过程中易发生塑化影响脱碳效果,

还会造成甲烷大量流失。”

较之聚合物膜来说,沸石分子筛膜可以有效扬长避短。“沸石分子筛膜孔道规整,是一张完美的筛网。”顾学红形象地介绍,就像筛豆子时将大颗粒的留存筛内、小颗粒的漏至容器进行分离一样,沸石分子筛膜内有一张特殊的筛网,可通过网洞的大小实现对不同气体分子的筛分。

据悉,团队制备的沸石分子筛膜孔径为0.36纳米,介于动力学直径分别为0.33纳米、0.38纳米的二氧化碳与甲烷分子之间,因此二氧化碳可以透过膜而甲烷却不能,以此实现了两者的分离。

“我们所制备的沸石分子筛膜,是用特殊工艺制成的无缺陷中空纤维DD3R分子筛膜,其进行天然气脱碳的性能远超现有同类分离膜的性能水平,每透过1172个二氧化碳分子仅有1个甲烷分子透过膜层。”论文共同第一作者王学瑞教授说。

论文共同第一作者张玉亭副教授介绍,利用制备DD3R分子筛膜的生产工艺,团队还制备了高性能的SSZ-13型和MFI型分子筛膜,有望解决高性能分子筛膜规模化制备的难题,推动分子筛膜在天然气脱碳、氢气分离以及二氧化碳捕集等领域的实际应用,助力“双碳”目标的实现。

两种材料“联姻” 生出能变形变色、可自我修复“后代”

◎本报记者 金凤

作为伪装大师,毒蛇毛虫可以变形成毒蛇形状吓跑捕食者,变色龙可以根据环境变化调节自己的肤色……数百万年的自然进化,赋予许多生物不同的求生技能。

生物的这种“主动避险”技能,也给了科研工作者研发新型仿生材料的灵感。近日,

东南大学智能材料研究院院长、欧洲科学院院士、化学化工学院李全教授团队利用四芳基琥珀腈(TASN)和聚硅氧烷基液晶弹性体(LCE),合成TASN-LCE材料。他们用这种材料构建的海星状软驱动器,不仅可以随着温度变化而变形、响应热量变化和机械压缩变换颜色,还能自愈合、再加工。相关成果近期在线发表于化学领域国际顶级期刊《德国应用化学》。

从生物的生存技能中获取灵感

在自然界,伪装是一种非常重要的生存策略。而另一种生存技能——“断臂求生”则是通过牺牲部分肢体或器官以逃脱捕捉。一些海洋生物,如海星、章鱼和墨鱼等,幸运地具备了上述两种自我保护能力。

受这些生物启发,近年来,科学家们开发了多种仿生智能软驱动器,如人工章鱼、人造花卉和变色龙仿生器件等。

“但是,多数仿生软驱动器只能执行一种或两种功能模式,而将可逆形变、连续运动、颜色伪装、自修复和可重塑等多种功能集成到单一的软

驱动器系统中仍是极具挑战性的难题。”论文通讯作者之一、东南大学教授杨洪介绍,针对此难题,团队将一种特殊的材料——TASN中具有力致变色功能的基团键合到LCE中,构建了一种集多种功能于一体的TASN-LCE材料。

“TASN具备力致变色性能,给它施加一个力或升高温度,它就会变成红色;温度降低,它的颜色又会逐渐变淡。而LCE是一种经典的可逆变形材料,它很有弹性,在外界刺激下,例如在红外光的刺激下会运动、变形。”杨洪说。

材料“联姻”后具有伪装、自愈功能

更有意思的是,TASN和LCE两种材料的结合,能产生类似于变色龙和壁虎“联姻”后的效果。

“TASN与LCE组合成一个聚合物网络后,聚合物链上会有TASN基团。当温度升高到一定程度时,TASN基团会断裂、变红,产生自由基,形成单个的聚合物分子链。而当温度降低时,含TASN的聚合物分子链又会再次结合在一起。但重新连接时,自由基可以选择其他的链段,这就相当于TASN以一种内部再造的方式让聚合物材料重新愈合了。”杨洪解释,这种材料变化过程,可以使材料重复使用和再次加工成型,延长了材料的使用寿命,并能满足实际应用中

材料多功能特性的要求。

在杨洪展示的一个实验片段中,记者看到,一个用TASN-LCE材料制成的、具有Q弹功能的海星形状的软驱动器,在受热后逐渐变红,在近红外光的照射下又慢慢向上翘曲、收缩。但当回到常温、消除照射后,“海星”又恢复如初。

如果将TASN-LCE材料制成的软驱动器切割后重新拼接,经过一定时间和温度的修复,被切割的两段材料又会再度合二为一。“虽然宏观上看,材料又再次成型,但其内部微观结构已经发生了变化。”杨洪说。

“这种新材料有望应用于多功能仿生软体机



研究团队用TASN-LCE材料制备的海星状软驱动器 刘志成摄

四芳基琥珀腈(TASN)具备力致变色性能,聚硅氧烷基液晶弹性体(LCE)是一种经典的可逆变形材料,将两种材料结合,能产生类似于变色龙和壁虎“联姻”后的效果,即获得善于伪装、能自我修复的功能材料。

器人、视觉传感器和人工伪装等领域。”杨洪表示,例如,在一些机械装置难以企及的区域,就可以让能变形的、可自愈合的软体机器人过去探测,继而进行远程智能作业。

不过,杨洪坦言,新材料想完成产业化,还需要一个漫长的过程,首先要解决的就是新材料的

制作成本问题。

“合成TASN-LCE材料,过程很复杂,而且合成过程使用的化学试剂很昂贵,有的还有剧毒。”杨洪表示,想成为工业原料,这款材料还要进行抗疲劳性等力学性能测试,这些都需要进一步展开系统研究。

引入“拓扑交联”结构 导电高分子材料制成可拉伸柔性电极

◎本报记者 陈曦 通讯员 刘晓艳

柔、韧兼具,既像丝绸一样贴合,又像橡胶一样可延展,是人们对于柔性电子设备无止境的追求。科技日报记者3月30日从天津大学获悉,该校胡文平教授团队与美国斯坦福大学鲍哲南教授团队合作,创造性地在目前广泛使用的导电高分子材料中,引入第二重“拓扑交联”结构,使材料的力学和电学性能都大大提升,并用其制成了目前导电性最优的可拉伸、可光图案化的柔性电极。相关成果在线刊发于国际期刊《科学》上。

让材料实现导电和柔性双突破

近年来,因具有优异的人体兼容性,柔性电子设备受到了广泛关注。为了保证设备在运动过程中的稳定运行,导电材料需要同时满足高导电性和高拉伸性两个要求。高导电性是电子器件的运行基础,而高拉伸性则保障了电子器件的良好组织贴合度和信号传输稳定性。

目前,常用的柔性导体多数基于硬质金属的力学工程方法改进而得。但当电极通道缩减至微米/纳米尺寸时,过硬金属材料,其导电率在人体运动导致设备变形的过程中难以保持。因此,获得如橡胶一般自身可延展的本征态可拉伸导体材料,是实现柔性精细电极发展的重要基础。

因具有良好的本征态柔性,导电高分子材料PEDOT:PSS(PEDOT是3,4-乙炔二氧噻吩聚合物,PSS是聚苯乙烯磺酸盐)受到了科学家们的广泛关注。然而,导电性需要高分子链段“整齐排列”,为电信号传输搭建“高速公路”;而拉伸性则

需要“无序自由”,帮助材料受力时轻松延展。这一分子层面的天然矛盾,使得PEDOT:PSS的力学和电学综合性能始终难以突破。“尽管关于可拉伸PEDOT:PSS的研究不胜枚举,但目前仍无法同时实现良好的本征可拉伸性和优异的导电率,并且PEDOT:PSS还无法用于高精度可拉伸器件的制备。”该论文通讯作者之一、天津大学副教授王以轩说。

在这项工作中,团队创造性地在PEDOT:PSS中引入第二重“拓扑交联”结构,选择了具有较高构象自由度的“机械互锁”结构,通过分子/链段几何形态的变化赋予了材料本征可拉伸性,并通过后处理工艺进一步提升电导率,最终实现材料力学与电学性能的双突破。此外,借由第二重网络的侧链修饰,该材料还可在紫外光照射下发生交联固化,使用水作为显影剂,可方便、绿色地实现光图案化。

未来在各领域应用前景广阔

目前,光刻仍是微纳器件加工的主流技术,该材料的这一特性使其在精密电子元件制造中应用前景广阔。“与之前报道的方法不同,我们这次在用了一个导电高分子制作薄膜时,加入了另一个导电高分子作为掺杂剂,由于事先对掺杂剂的拓扑结构和化学结构进行了合理设计,得到的薄膜的电导率提高了2个数量级,并且用现有的直

接光固化工艺,就可将这些薄膜制备成微米级线宽可拉伸电极阵列。”王以轩说。

这一基于分子结构设计实现的材料性能突破,将实现以前无法实现的应用,或给材料化学、生物医学工程、柔性光电子等领域带来深刻的影响。

如在材料化学领域,这种策略可广泛应用于聚合物材料的设计,特别是当试图结合力、电、光等性能时,它可能会实现传统方法无法达到的独特效果。

在生物医学工程领域,可拉伸电极阵列可对章鱼等软体动物进行精细的肌肉电生理信号监测,而传统的硬质电极器件在相同实验条件下则无法与章鱼等稳定接触,这将为软体机器人智能制造提供重要数据参考;针对柔软且精细的脑干,可拉伸电极阵列可实现对单神经核团的刺激调控,进而以“热图”的形式快速且准确地勾勒脑干神经核团分布,有助于提升神经外科手术精度。此外,可拉伸电极阵列在柔性脑机接口、脑神经损伤修复等脑科学研究与临床转化中也可发挥重要作用。

因该研究所制备的高分子材料,兼具了高导电性、可拉伸性和透明度3种性能,团队预计,这种可拉伸透明导体将使许多可伸缩电路及相关应用成为可能,如发光二极管、太阳能电池、光电探测器和场效应晶体管等。

采矿智能化、“城市矿山”变废为宝

有色金属开源节流保供给

◎实习记者 杨宇航

经过多年的发展,我国有色金属总量规模已稳居世界前列,产量、消费量、贸易额也均居世界第一。“十三五”期间,主要有色金属产量年均增幅3.6%,继续保持世界第一;铜铝加工通过“补短板、铸长板”,主要品种自给能力超过90%;电解铝产能无序扩张势头得到有效遏制,化解过剩产能取得实质性成果;一批有色金属产业链上下游紧密结合的集群崛起,推动了产业的聚集发展;行业龙头企业的生产经营规模跨入世界前列。

“十四五”时期,有色金属行业将进入高质量发展新阶段。不久前发布的《“十四五”原材料工业发展规划》(以下简称《规划》),为有色金属产业提出了总体方向和目标任务。科技日报记者采访了相关专家,他们对“双碳”背景下有色金属如何实现有效供给进行了解读。

智能化改造提升有色金属矿藏开采效率

当前,随着“5G+工业互联网”融合创新发展,大数据、云计算、物联网开始渗透到行业生产经营的各个环节,我国数字矿山建设不断推进,安全、绿色、低碳、智能的开采成为有色金属矿业发展的主题。

我国有色矿山正在向深部、高寒高海拔地区、复杂难采矿床发展。位于云南迪庆族自治州香格里拉市东北部的普朗铜矿,矿区海拔3400—4500米,高寒缺氧的自然环境给安全生产带来了较大挑战。依托5G+智能装备、5G+智能控制,普朗铜矿实现了矿山固定设备无人值守以及井下无轨铲运机、有轨运输电机车的无人驾驶,采矿工人如今在宽敞明亮的调度大厅就能操控数公里外的井下采矿智能装备,整体工作效率提升了64%。

云南省红河哈尼族彝族自治州个旧市是新中国最早一批因矿而建的资源型城市,以产锡而闻名于世。该市在有色金属产业发展中坚持科技创新、不断强链延链,推动产业集聚,实现绿色崛起,引进了选矿设备智能化改造、企业上云服务等平台,对生产数据进行采集分析,高效推进产业转型升级发展升级,如今选矿不仅丢尾率大大降低,而且每日同等耗电量下的处理矿石数量增加了近2倍。

中国恩菲工程技术有限公司副总工程师刘育明认为,为了提高资源安全保障能力,一方面要加快解决深井和难采的技术难题,合理开发国内有色金属资源,强化国内矿产资源“压舱石”作用和基础保障能力,科学调控稀土、钨等矿产资源开采规模;另一方面,还要推进铜、铝等短缺资源和镍、钴、锂等“新兴矿产”的国际合作,按照平等互利、合作共赢原则,优化境外投资结构和布局,规范有序参与境外资源开发,解决大水矿山、特厚大矿床低成本开采等技术难题。

“城市矿山”渐成有色金属新宝藏

《规划》还指出,要开发“城市矿山”资源,支持优势企业建立再生铝、铜、锂、镍、钴、钨、钼等回收基地和产业集聚区,推进再生金属回收、拆解、加工、分类、配送一体化发展。

“随着再生有色金属技术装备和清洁生产水平的持续进步,金属熔炼回收率不断提高,产品结构不断优化。”中国金属矿业经济研究院高级研究员吴越告诉记者,有色金属再生利用得到快速发展,生产和消费规模不断扩大,产业比重逐步提高,技术装备水平不断提升,再生有色金属产业已成为我国有色金属工业的重要组成部分。

记者了解到,与生产原生金属相比,生产1吨再生铝相当于节能3443千克标准煤;生产1吨再生铝节能659千克标准煤。

中国金属矿业经济研究院高级研究员陈俊全表示,再生有色金属从废弃金属而来,只需要进行简单加工处理即可,过程简单,能耗也下降不少。“双碳”政策背景下,再生有色金属作为低碳资源,或将成为未来重要产业方向。尤其能源领域原材料面临资源优势国家卡位瓶颈,从“城市矿山”获得再生金属,将成为我国有色金属资源“内循环”的重要途径。

从1吨废旧手机中可以提炼400克黄金,电子废物的含金量是同质量矿石的60至80倍。通过废物循环再造钴、镍、钨、铜和金银等各种重要资源,演绎了废物变宝贝的产业传奇。“城市矿山”开采利用模式,开启了一条永续发展的有色金属资源循环之路。

寻材问料

新型助焊剂填补国内空白

科技日报讯(记者吴长锋)记者4月1日从中国电科38所了解到,该所与浙江省冶金研究院有限公司、亚通焊材有限公司联合研发出一款满足低温钎焊智能组装的低温残留物助焊剂YT-BW2,填补了国内高端微电子封装用助焊剂“绿色智能制造”的空白。该助焊剂焊后残留优于国外同类产品,其钎焊性能达到国际一流水平。

焊片和助焊剂是钎焊键接的关键基础材料。在高性能电子元器件中,大面积钎焊一直被钎透率不足、助焊剂(钎剂)残留物多等问题所困扰。这些问题直接影响了电子器件的连接可靠性及其电学性能,也无法满足高可靠和高集成度的新型微系统互连。同时,电子产品绿色制造与智能制造的发展趋势也对钎料及钎焊方式提出了新的需求与挑战。

中国电科38所科研人员通过长三角科技创新联合攻关专项,联合浙江省优势科研机构与企业,开展高质量基础焊片研发、低温残留物助焊剂研发和新型高效钎焊工艺设计等技术及工程研究。针对国产焊片中氧杂质含量偏高的问题,项目团队通过分析焊片中氧元素等的产生机制,摸索出精确控制焊片中氧元素和杂质元素的方法,从而实现氧含量小于100ppm的高质量基础焊片研发;针对助焊剂残留物多且难以清洗的问题,通过对助焊剂焊后残留物产生原因和机理分析,获得精确控制助焊剂残留物量的方法,在此基础上开发出满足高性能电子产品需求的低温残留物助焊剂。钎焊结果表明,项目团队开发的低温残留物助焊剂和高端焊片,焊接钎透率达到99%,助焊剂残留面积小于5%,部分指标优于国外同类产品。

目前,研发团队正瞄准电子产品焊片封装的自动化和智能化升级,开发契合智能制造的电子产品组件的新型高效钎焊方法,以解决大面积钎焊无法实现自动化的问题,实现全行业电子产品焊片封装的自动化、数字化和智能化。



图案化电极可与皮肤贴合 受访者供图