

石墨烯需在制备与应用领域持续突破

前沿材料观察③

◎本报记者 崔爽

在日前举办的第二十五届中国国际高新技术成果交易会上,全球首个产业化应用的二维石墨烯材料亮相。石墨烯被认为是“会改变世界的材料”。它是目前世界上已知最薄、最坚硬、导电性和导热性最好的材料。

对于石墨烯材料来说,2010年是一个重要的年份。这一年,诺贝尔物理学奖授予了物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫,表彰他们“有关二维材料石墨烯的开创性实验”,石墨烯材料也因此进入公众视野。这种既透明轻薄同时又具有超强韧度的二维材料,已经成为当下材料科学领域的“明星”。

用胶带“撕出”的诺贝尔奖

石墨烯是一种二维材料,从结构上来说,它是由碳原子以六元环结构而成的二维平面。它是碳的一种新型二维纳米结构形式,衍生于石墨。在显微镜下观察石墨烯面可以发现,石墨片层是由石墨烯紧密堆叠构成的。因此,石墨烯可以被看作是一种石墨薄层,1毫米的石墨片层有大约300万层石墨烯。如果把石墨比作一本书,石墨烯就是其中的一页,只不过这一页的厚度仅有0.335纳米,是普通纸张的三十万分之一。石墨烯还是目前可见的透明度最高的材料。玻璃通常作为透明材料使用。最透明的玻璃透光率为87%,而石墨烯薄膜透光率高达97.7%,肉眼看上去几乎是透明的。

早在19世纪中叶,科学家就发现了石墨特殊的层状结构。铅笔在纸上轻轻划过,留下的印记就是数层石墨烯。然而,科学界长期认为由于石墨烯自身的热力学不稳定性,其不可能在常温常压的条件下稳定存在。也就是说,石墨烯只存在于理论中,不是能实际存在的物质材料。

这种成见统治了材料科学和凝聚态物理学领域100多年,直至21世纪初被海姆和康斯坦丁戏剧性的发现所打破。据北京创新爱尚家科技股份有限公司穿戴项目负责人王玉倩介绍,两位英国科学家使用胶带将石墨烯从石墨中剥离出来,然后用显微镜观察到了这种单层的碳原子结构,证实了石墨烯的存在。他们用胶带剥离法成功分离出石墨烯的做法,是石墨烯研究的重要突破。

石墨烯的发现开启了二维材料世界的大门。时至今日,已经有700多种稳定存在的二维材料得到实验或理论认证。

提高制备技术以满足多元需求

大批量、低成本生产高质量的石墨烯材料,是其实现产业化应用的前提。但显然“用胶带撕下来”的剥离法并不适用于石墨烯材料规模化制备与生产。

目前,石墨烯的制备主要包括“自上而下”法和“自下而上”法两种工艺。所谓的“自上而下”法,指的是以石墨为起点,从石墨中层层剥离,得到二维的微观石墨烯,是一个“由多到一”的过程;而“自下而上”法是指从含碳化合物开始,利用高能量破坏掉化合物的化学键,使其中的一个碳原子从中脱离出来后规则地聚集,生长成为石墨烯,是一个“由零到一”的过程。前者主要包括液相剥离法、氧化还原法、机械剥离法,后者则主要包括化学气相沉积法、碳化硅



在辽宁省沈阳市浑南科技城的烯材高性能石墨烯薄膜产业化基地,工作人员正在生产线上工作。

晶体外延生长法。

中国科学院院士、北京大学教授刘忠范介绍,石墨烯材料有3种不同的形态:粉体、薄膜、纤维。材料形态不同,用途也不一样。2010年至今,石墨烯材料的应用都是以粉体材料为主,用作电热产品、导电添加剂、防腐涂料等。未来10年值得期待的是一维石墨烯纤维材料,它有望用作散热膜、功能纤维、结构增强纤维,甚至超导导线等。

王玉倩介绍,石墨烯具有优异的导电性,可以用于制造加热垫、加热片等加热元件,可以应用于多个领域,包括智能服装穿戴、清洁建筑供暖、汽车及轨道交通等行业。在2022年北京冬奥会上,从发热座椅到工作人员、运动员的保暖服装,都应用了石墨烯发热材料和石墨烯柔性织物。这些材料和织物表现出优异性能。

刘忠范表示,再过10年左右,石墨烯薄膜材料或将成为主流应用材料,用其制备的水氧阻隔膜、分离膜、缓冲层、透明电极、触控屏、射频器件等,将逐渐从实验室走向产业化。因此从材料的形态上讲,从粉体材料到纤维材料,再到薄膜和晶圆材料,或许可以被视为石墨烯材料可预见的发展路径。

同时,石墨烯材料产业还面临着一些技术挑战。王玉倩举例道,目前石墨烯大规模生产成本仍然较高,需要寻找更加经济高效的方法;石墨烯的制备需要更好地控制其结构和性能,以满足不同应用的需求;石墨烯的生产和处理过程中可能会产生环境污染和废弃物处理问题,需要研究环保的生产方法。尽管石墨烯具有许多优异的特性,但如何在实际应用中利用好这些特性还需要更多的研究和探索。

为产业寻求“杀手级应用”

我国是世界第二大石墨资源国,已探明的石墨资源

储量为2.6亿吨,石墨基础储量约占全世界总储量的33%,具有良好的产业发展基础。

2015年,工业和信息化部、国家发展改革委、科技部等三部委联合发布的《关于加快石墨烯产业创新发展的若干意见》,成为我国石墨烯领域首个国家层面的纲领性文件。近年来,一系列石墨烯材料产业的相关扶持政策陆续出炉。今年8月,工业和信息化部、国务院国资委印发《前沿材料产业化重点发展指导目录(第一批)》,石墨烯名列其中。

无论是石墨烯材料的基础研究还是产业化,中国都已走在世界前列。经过近10年的发展,国内石墨烯材料市场中,部分下游应用领域取得突破,如石墨烯导电剂已在新能源汽车市场得到广泛应用。

随着国家“煤改电”等清洁能源政策的推动,全国已有几十个城市出台了扶持政策,使石墨烯电加热行业进入高速发展期。此外,石墨烯防腐涂料、石墨烯改性纺织品、石墨烯改性合金材料等应用也在不断发展成熟,中国成为石墨烯材料市场下游应用开发力度最大的国家。

同时值得注意的是,欧美石墨烯材料市场的下游应用多为光电器件、传感器等精密仪器。这些仪器对石墨烯材料的要求高,因此常采用“自下而上”法制备石墨烯材料。而我国市场上的石墨烯材料大部分采用“自上而下”法,通过氧化还原反应制备,虽然成本低、产量大,但由于质量有待提高,因此难以在集成电路等高精度产品中应用。

“我们起个大早,赶了个晚集。”刘忠范说,这也是他一直呼吁要寻找石墨烯“杀手级应用”的原因。在他看来,“杀手级应用”是建立在日趋完美的高性能石墨烯材料基础上的。“我们需要原创性的基础研究,也需要精益求精的研发和持续不断的投入。”刘忠范认为。

新型难熔高熵合金既耐高温又具强度

◎本报记者 张晔 通讯员 李秀

如何让超高温合金既耐高温又有高强度?近日,中国矿业大学在超高温金属结构材料领域取得新进展。该校机电工程学院博士后万义兴与教授程延海研发出一种具有超高温工程应用潜力的氮化物增强钨钼钨钽钨钽难熔高熵合金。相关成果日前发表在中国工程院院刊《工程(英文)》上。

地面重型燃气轮机、舰载燃气轮机以及航空发动机等的制造迫切需要自主可控、高温强度优异的合金材料。随着这些

设备热端部件的服役温度逐步提升,传统的耐高温合金难以适应如此高的服役温度,面向超高温服役环境的金属结构材料亟待开发。

万义兴介绍,超高温金属结构材料是指在1650℃以上温度环境下,具有高于150兆帕强度的金属材料,需要同时满足温度与强度的双重指标。难熔高熵合金具有熔点高、耐高温、高强度等优势,主要由钨、钼、钽、钨、钽、钼、钽、钨、钽等高温金属元素,以及氮、碳、硅等非金属元素组成,极具超高温应用潜力,近年来受到科学界的广泛关注。

程延海团队与国内相关单位合作,通

过调控原位生成多组元氮化物,并将生成的多组元氮化物作为强化相,引入钨钼钽钨钽难熔高熵合金基体中,设计了一种具有潜在超高温工程应用前景的钨钼钽钨钽钽难熔高熵合金。这种合金在1000℃至1800℃范围内具有极高的强度,在1800℃下强度可达到288兆帕,实现了耐高温与高强度兼备。

研究团队发现,钨钼钽钨钽难熔高熵合金无论是在测试温度还是在高温强度方面均远超大数合金。这种优异的性能使其在超高温下具有广泛的工程应用潜力,可用于航空发动机工程和地面燃气轮机工程等。

胶独有的橡胶—塑料二重性,使其在功能材料和工程材料领域的应用前景日益凸显。但杜仲胶提取和提纯技术落后,成为制约我国杜仲胶产能的关键问题之一。“传统的化学提取法成本高,效率低,纯度差,溶剂还污染环境。生物提胶法也存在着发酵条件不易控制、发酵后的胶体不易提纯等缺陷。”朱铭强说。

为攻克杜仲胶提纯难关,在朱铭强的带领下,研究团队首次提出了利用绿色低碳溶剂耦合生物法,清洁提取杜仲胶的新途径——乳酸—氯化钾溶剂体系。与机械粉碎、碱处理等杜仲胶传统提取方法相比,新方法的杜仲胶提取效率大幅提

升,杜仲胶产率、纯度分别达到91.0%和99.0%以上。

朱铭强介绍,除了要降低杜仲胶的提取分离成本,还要解决杜仲胶原材料供应不足的问题。可喜的是,2016年12月,原国家林业局在《全国杜仲产业发展规划(2016—2030)》中明确提出,到2030年我国将新增杜仲种植面积300万公顷。该文件为整个杜仲产业发展提供了后续动力。“若能实现300万公顷杜仲产业基地的发展规模,我国杜仲胶年产量将达120万吨以上,为我国目前天然橡胶产量的1—2倍,可满足60%的需求量。”朱铭强说。

研究人员将杜仲胶提取纯度提高到99.0%以上

我国橡胶资源短缺难题有望解决

◎本报记者 史俊斌
通讯员 付文婷 靳军

杜仲是我国特有的植物,全世界95%以上的杜仲资源都在中国。“杜仲胶不怕酸碱腐蚀、不易变形、防水、防扎、防辐射。加入3%—5%的杜仲胶,可以增加轮胎的耐扎性,延长轮胎使用寿命。”西北农林科技大学朱铭强教授说。

近日,朱铭强团队在杜仲胶功能材料开发研究上取得新突破。研究团队成功将杜仲胶提取纯度提高到99.0%以上,攻克了杜仲胶高效提取和提纯这一科学难

题,并测算出杜仲胶与丁腈橡胶、天然橡胶良好相容的条件值,为我国高端橡胶产业发展带来福音。相关成果日前分别发表在《国际生物大分子》和《工业作物和产品》上。

我国是世界最大的橡胶消费国,但橡胶的主要原料三叶橡胶是热带植物,在我国适生区域很窄,仅能在海南岛和西双版纳等地栽培。据不完全统计,2022年我国天然橡胶产量为81.84万吨,表观需求量为343.03万吨,进口依存度连续10多年超过75%。

打破我国天然橡胶资源自给率低这个瓶颈的希望寄托在了杜仲胶上。杜仲

寻材问料

回收利用制备出超细旦丙纶纤维 外卖餐盒巧变快干T恤

◎本报记者 付丽丽

外卖让人们的生活更加便利,但随着外卖的普及,也产生了大量废旧餐盒。这些餐盒用完之后去了哪里,会不会造成塑料污染?日前,在美团青山科技基金的支持下,由东华大学先进低维材料中心高级研究员李斌等联合研发的首款再生餐盒料制备低碳丙纶面料正式发布。团队创造性地把废旧餐盒加工改性,制备得到超细旦丙纶纤维,并将其做成了具备快干功能的T恤。

数据显示,我国每年使用的外卖餐盒已经超过了100万吨。“考虑外卖餐盒的出路时,我们联想到了20多年前,废旧饮料瓶被做成了再生涤纶面料。于是我们就想,用聚丙烯做的餐盒,回收之后是不是也可以做成再生丙纶面料。”李斌说。

有了想法之后,团队很快做了验证。结果显示,这一想法在技术上具有一定的可行性,但实施起来仍有挑战,如再生餐盒料除杂、去味、纺丝以及面料生产等多个环节都存在一些技术问题。首先是餐盒的回收和清洗,回收餐盒一般含有不少杂质,需要运用热洗、超声波清洗等特殊工艺来洗净。其次是造粒改性,餐盒料由于本身流动性好、分子量低,经过多次加热熔融之后,性能下降较为明显,因此需要通过共混改性的方式来提升其性能。还有就是纺丝,再生材料纺丝对于工艺设备有特殊的要求,加工时需要进行相应的技术和工艺调整,才能制备出合格的超细旦丙纶丝。

李斌说,要解决上述环节的问题,就需要打通上下游产业链,让专业的人去做专业的事。比如餐盒上面有油,如果清洗不干净会留存杂质。而一点点杂质都会影响后面的纺丝质量,纺出来的丝线就容易断。

经过多方不懈努力,团队最终解决了一个个难题,成功打通了“再生餐盒一切片—造粒—拉丝—织布—成衣”的技术路线,实现了从外卖餐盒到快干T恤的再利用。在现场,主办方展示了这款采用再生餐盒料制成的低碳丙纶面料速干T恤。T恤摸上去十分柔软、细腻。

李斌介绍,这款T恤从外表看与普通T恤并没有什么差别。但事实上,超细旦丙纶纤维有它独特的优势,那就是疏水快干。因为丙纶是用聚丙烯做的,聚丙烯本身不亲水,因此出汗之后,汗液不会被面料吸收,而是可以很快排出。此外,它还很保暖、轻便。丙纶的热传导率低,超细旦丙纶纤维经常被用于制成保暖内衣。而且丙纶的密度只有0.9左右,相比于涤纶和其他纤维,穿起来更轻便,所以超细旦丙纶纤维也常被用于制造速干衣和运动服饰。

“由于这款T恤的面料来自废弃的外卖餐盒,因此与传统的超细旦丙纶纤维相比,它还有低碳以及促进塑料循环的独特意义。”美团青山计划项目总监田瑾说。团队曾为再生餐盒料进行了相应的第三方核算,结果显示,与原材料相比,其减碳量可达73%。

近几年随着人们对于运动服饰需求的增加,超细旦丙纶纤维的市场份额呈现逐年上升的趋势,团队对其应用前景充满信心。“我们用再生餐盒料制备的低碳丙纶面料,有望成为与再生涤纶并驾齐驱的可持续纺织面料。相信未来会获得更多品牌商和消费者的青睐。”李斌说。



图为低碳丙纶面料T恤。受访单位供图

科学家找到提升 仿生珍珠母断裂韧性新机制

科技日报讯(记者吴长锋)记者12月24日从中国科学技术大学获悉,该校俞书宏院士团队通过在仿生珍珠母基元片中引入纳米梯度结构,诱导基元片产生预应力从而强化其强度,最终大幅提升了材料的断裂韧性,证明了通过引入纳米结构进一步优化仿生结构陶瓷性能的可行性。相关成果日前发表于《细胞》旗下综合性期刊《创新》上。

研究人员将两种模型整合至仿生结构陶瓷中:一种是常见的仿生珍珠母微米尺度的“砖—泥”结构模型,另一种是广泛应用于生物和人工材料的纳米尺度梯度结构模型。研究人员通过构筑氧化石墨烯与有机物的混合框架,利用框架诱导矿化生长的方法制备具有氧化石墨烯梯度的仿生珍珠母。

结果发现,与没有梯度的仿生珍珠母相比,具有氧化石墨烯梯度的材料表现出更高的内部和外部断裂韧性。纳米压痕测试表明,具有梯度的仿生珍珠母的基元片能更有效地进行滑动和裂纹偏转,从而实现更高的外部增韧。研究人员表示,他们目前的工作证明了多尺度结构设计增韧的可行性,为实现超强结构材料的制备提供了一种策略和思路。



图为珍珠母。

本版图片除标注外由视觉中国提供