

宁波材料所在树脂基三维碳材料制备技术方面获进展

三维石墨烯碳材料是由二维石墨烯在宏观尺度上构成的新型碳纳米材料，在能量储存与转化、催化、吸附分离等领域颇具应用前景。迄今为止涌现了大量三维碳材料的制备方法，可被归类为固态路线（以氧化石墨烯、天然和合成聚合物等为前驱体）和气态路线（气体碳源的化学沉积）。其中，固态路线往往缺乏对产物成分和结构灵活调控的能力，而气态路线极度依赖催化模板且效率低。液态是介于固、气之间的一种特殊状态，兼具固态的分子堆积密度以及气体的流动与兼容性。对液态路线的开发探索被认为是实现三维石墨烯材料结构与性能高效可控制备的关键。长期以来，科研人员在建立一条液态的三维石墨烯材料合成路线方面付出了努力与尝试，但未取得实质性进展。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所新型热固性树脂团队研究员刘小青基于多年的生物基热固性树脂研究（Composites Part B 2020, 190, 107926；Green Chemistry 2021, 23, 8643；Progress in Polymer Science 2021, 113, 101353；Chemical Engineering Journal 2022, 428, 131226；Composites Science and Technology 2022, 219, 109248），提出了开发生物基材料的本质是为了实现对生物碳的高效利用。基于此，研究利用激光烧蚀的方法，将生物基热固性树脂转化为功能性碳材料（Carbon 2020, 163, 85；Carbon 2021, 183, 600；ACS Nano 2021, 15, 12, 19490；Nano Energy 2022, 100, 107477；Small 2022, 2202960），拟完成从“生物碳”到“生物基树脂”再到“功能碳”的闭环转化。

近日，基于在这两个交叉领域的研究基础，科研人员通过对碳前体的分子结构设计，并利用激光刻蚀，实现了从液态前驱体直接转化为三维石墨烯材料（图1）。这条全新的制备路线集成了激光制造与液态前驱体两者的优势。几乎所有目前广泛应用的石墨烯宏观结构均可以通过这条液态路线直接一步制备，包括粉末、多孔膜、功能涂层、柔性Janus结构以及结构定制化的宏观三维石墨烯材料，展现了研究价值与应用前景。

此外，制备得到的三维石墨烯材料的功能组分也具有高度的可控性。得益于液体良好的兼容性，功能性的有机或无机填料可以直接混入液态前驱体中，并在激光的辐照下原位形成石墨烯基复合材料，实现了包括杂原子掺杂、金属纳米粒子掺杂、金属氧化物纳米粒子掺杂以及其他功能性组分的掺杂等（图2）。例如，将多种金属有机化合物与液体共混之后进行激光辐照可以得到高熵合金掺杂石墨烯材料。其中，高熵合金以纳米粒子的形式均匀分布在三维石墨烯的多孔骨架表面，其粒径和含量则可以通过前驱体的掺杂比例灵活调节。

该工作提出了全新的3D打印原理（Selective Laser Transforming, SLT, 图3），即通过对液态前驱体的逐层转化实现对石墨烯材料三维结构的定制化构造，对于当前有限的碳材料3D打印技术做出了重要扩充。由于不熔不溶不聚合，开发适用于碳材料的3D打印技术长期以来被视为是一项挑战。而与现有的打印策略相比，除了在原理上具有本质的不同之外，这种通过面单元原位生长的打印方式的优势在于打印过程简单高效以及打印得到的产品具有高结构连续性。SLT打印过程避免了传统的高耗能高污染的氧化石墨烯的制备，且得到的打印产物无需额外的高温退火还原过程。打印产物的电导率和强度分别达4380 S/m和4.4 Mpa，优于传统的3D打印石墨烯材料。

相关研究成果以Direct Conversion of Liquid Organic Precursor into 3D Laser-induced Graphene Materials为题，在线发表在Advanced Materials上。研究工作得到国家自然科学基金、浙江省杰出青年科学基金和浙江省领军型创新创业团队项目的支持。

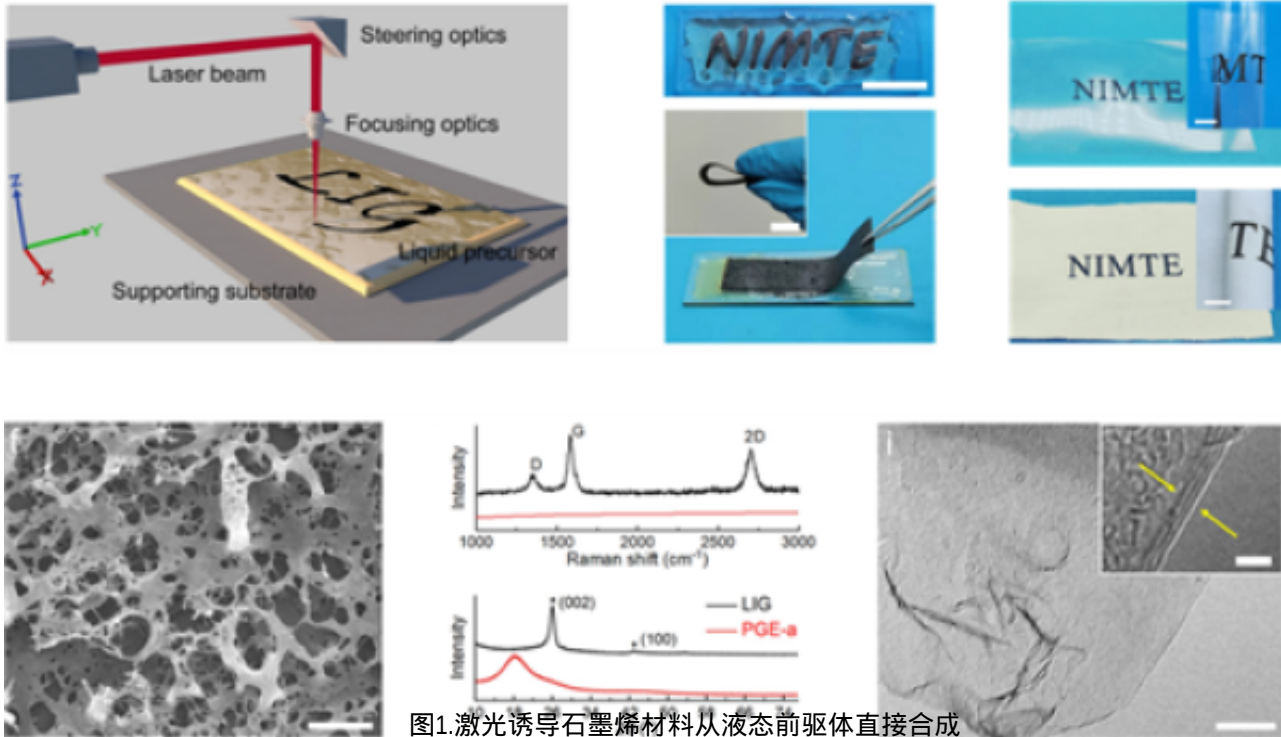


图1.激光诱导石墨烯材料从液态前驱体直接合成

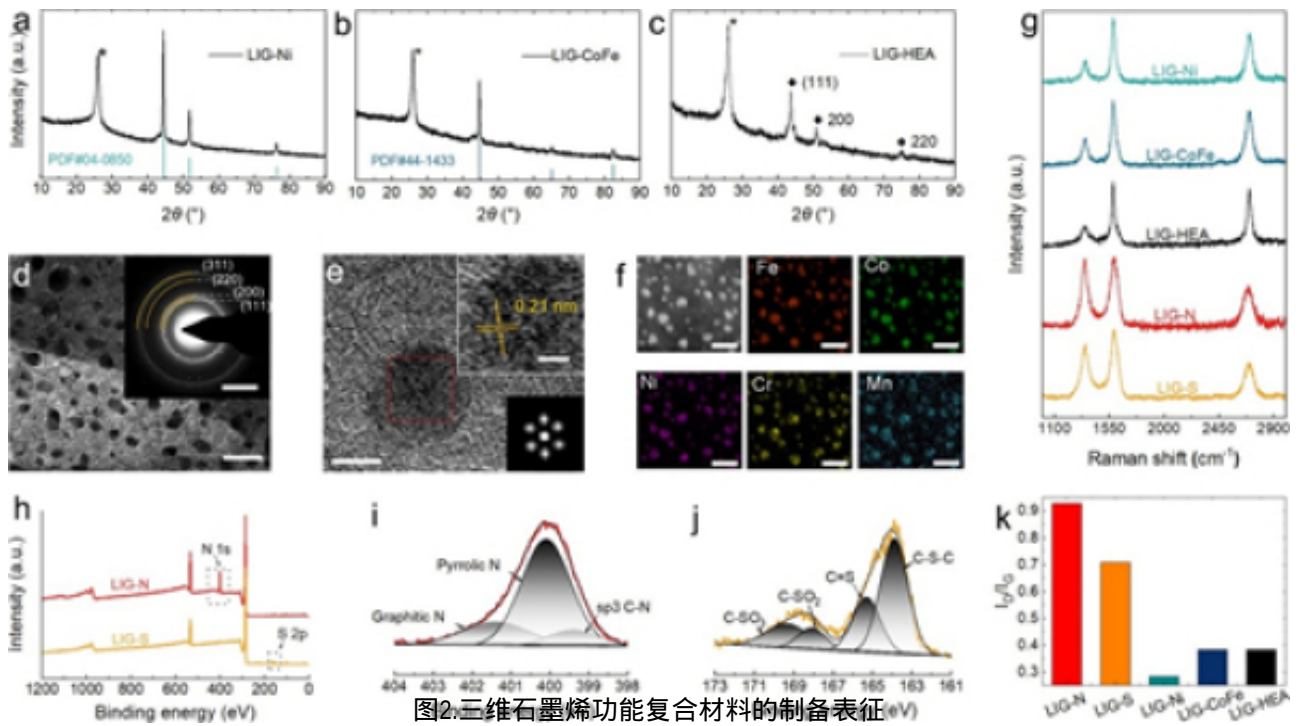


图2.三维石墨烯功能复合材料的制备表征

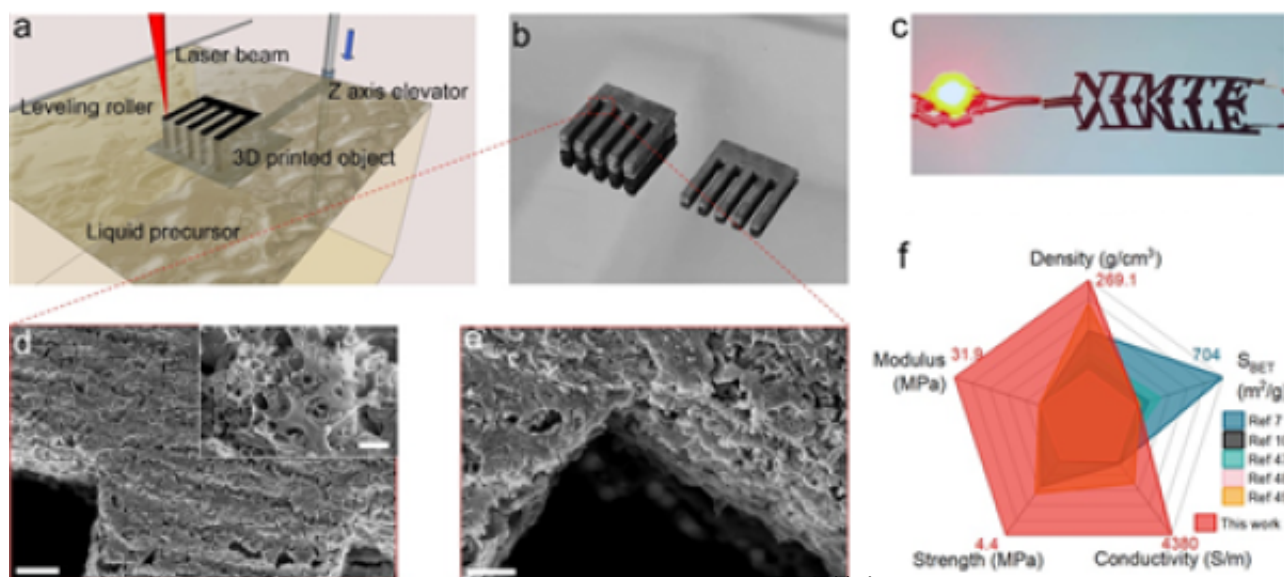


图3.全新的SLT石墨烯3D打印技术

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/189887.html>