

### 科技自立自强之路

中国科学院院士、中国科学院化学研究所(以下简称化学所)研究员李玉良手里握着一个玻璃小瓶子,里面装着少量黑色粉末。随着玻璃瓶的轻轻晃动,里面的粉末发出轻微沙沙声。大音希声,这些外观平平无奇的粉末讲述着它不平凡的诞生故事。

1998年至2009年的10多年间,李玉良带领科研团队攻坚克难、不惧失败,最终另辟蹊径,在世界上首次通过合成化学方法大规模制备出石墨炔薄膜,并用“石墨

炔”对其进行命名。自此,石墨炔这种自然界不存在的物质第一次真实地呈现在人类面前,成为碳材料家族的一名新成员。石墨炔的成功制备结束了化学方法不能制备全碳材料的历史,开创了人工合成新型碳同素异形体的先例,为碳科学开辟了新的领域和方向,也让中国科学家在碳材料这一全球科技前沿领域有了一席之地。如今,石墨炔已经在国际上产生了重要影响,而中国科学家也一直引领着该领域的发展。

### 1 下决心抢占“制高点”

作为地球上最常见的化学元素之一,碳原子的最外层有4个电子,因此每个碳原子可以与其他非金属原子形成4对共用电子对。也就是说,碳原子总是与其他非金属原子通过4个化学键相连。

这样的组合让碳原子具有独特的空间结构,能够形成多种复杂的分子结构,包括一维的线、棒和管状结构,二维的平面和层状结构,三维的球状结构等。结构的多样性往往引起物理和化学性质的不同,碳材料的新奇特性常常给科学家带来惊喜。例如,柔软的铅笔芯和坚硬的金刚石都是碳原子通过不同的排列方式形成的物质,它们被称为碳的“同素异形体”。

化学家用“杂化轨道理论”来描述碳和其他非金属原子之间的连接。碳原子有3种杂化方式,包括sp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>和sp。其中,金刚石是由sp<sup>3</sup>杂化的碳形成的,多个碳原子组成一个四面体;石墨、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等碳材料则是由sp<sup>2</sup>杂化的碳形成,许多碳原子组成二维平面结构。

1985年,英美科学家在探索宇宙空间星际尘埃的组分时,首次意外发现富勒烯(C<sub>60</sub>)。它成为人们已知的除了石墨和金刚石之外的碳的第三种同素异形体。

全球科技界为之轰动。在物质科学“结构决定性质”的普遍认识下,科学家相信,新结构碳材料具有的全新物理和化学性质,一旦广泛应用将为人人类社会带来重大变革。

在化学所,科研人员及时对这一领域进行了研究部署。在中国科学院院士朱道本的带领下,化学所科研团队在富勒烯的基础和应用基础方面开展了深入研究。实验室里,富勒烯最新研究进展常常是科研人员参与度最高的话题。

正是在科研人员的共同努力下,进入千禧年,我国科学家在富勒烯研究方面取得了长足进步。2002年,朱道本领衔的“C<sub>60</sub>的化学和物理若干基本问题研究”获得国家自然科学二等奖,这是碳材料第一次获得国家自然科学奖。在学者们看来,通过对富勒烯的研究,我国的纳米科技和碳材料研究的整体水平得到了明显提高。

在化学所这样浓郁的科研氛围中,李玉良深度参与了“碳基分离材料”方面的合成研究,对碳材料的研究比较深入。

1998年前后,随着国内科研条件不断改善,国家科研实力逐渐增强。李玉良萌生出一个大胆的想法:“不管碳纳米管还是富勒烯,都是外国学者开创的。我们有没有可能做出一种中国人自己的碳材料,抢占新结构碳材料研究的先机?”

当时,基于在国外工作和参加学术会议期间的一些亲身经历,李玉良深深感受到中国学者在国际上学术地位不高。“我们国家很难获得国际学术会议的主办权。并且,中国学者的身影很少出现在国际学术会议大会报告和邀请报告的讲台上。”李玉良说。

对此,李玉良认为,根本原因在于当时中国创造性的科学成果较少、科学研究的引领性不强,没有得到国际上的关注。因此,他进一步增强了信念——要做中国人自己的碳材料!

从那时起,他和团队就以做中国原创的碳材料为追求。“都说做基础研究是坐‘冷板凳’,是很辛苦的,但这是做科研必须面对的。”李玉良说,“相比辛苦,我更担心陷入一种苦恼,苦恼于短短几十年的科研生涯只能跟在人家后面做研究。”

# 十年耕耘，做中国人自己的碳材料

■本报记者 甘晓 实习生 李贺

### 2 “没办法证明自己是错的”

刚开始产生制备全新碳材料的想法时,李玉良和研究团队有些迷茫,因为通过合成化学方法获得新结构的全碳材料在国际上并无先例。因此,一开始他就把目标锁定在合成具有新结构的碳材料上。

从1998年开始,在没有任何经验可以借鉴的情况下,李玉良带着七八个人的小团队,边干边探索。他们陆续尝试了高温固相合成、球磨、辅助两相和多相的界面生长等方法,却发现这些方法很难获得想要的目标产物,当时表征条

件下的结构解析成为难以跨越的屏障。最令李玉良感到苦恼的是,当时落后的表征技术成为一大掣肘。

从20世纪90年代中期到2005年前后,我国的仪器设备都比较陈旧,要表征出碳原子排列的分辨图像几乎没有可能。这让李玉良团队在结构表征上遇到很大的困难。

李玉良说:“碳的原子结构尺寸在0.1纳米的数量级,但当时的电子显微镜分辨率远远达不到这个水平。再加上反应产物结构复杂,分离

难度相当大。”在很长一段时间里,李玉良带着团队成员到处寻找能够解决问题的办法,实验也很难按照自己的想法顺利开展,研究一度陷入瓶颈。

化学合成的结果就像一个拆不开的“盲盒”。“视野下总是只能看到黑乎乎的一片。”李玉良回忆,“没有高分辨表征手段,结构就说不清,实验可能做对了,但我们没办法证明自己是错的。”

### 3 来自物理学家的启示

当时,几种碳同素异形体中,具有sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>杂化的碳材料已经存在,唯独sp杂化的碳材料仍停留在理论层面,自然界中并不存在。

“具有sp杂化的碳材料,碳原子排布结构应该是什么样的?”既然“看”不清,李玉良就想。他在脑海里无数次地“画”出碳原子排布的模型,推演化学反应如何能产生合适的化学键以形成这样的结构。

sp杂化的碳材料之所以受到关注,正是因其特殊的化学键“π键”。在这种化学键中,原本束缚在某一个原子周围的电子可以在两个或多个原子之间自由“奔跑”。自20

世纪初,美国化学家鲍林在提出共振、杂化概念时,就对这类π键进行了阐述。随后,一代又一代化学研究者围绕π键及其相关材料开展了深入研究。

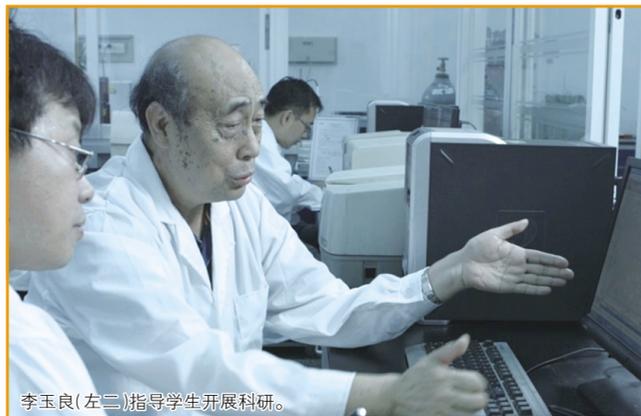
1998年初,一次由物理学家发起的学术会议,给李玉良带来了启发。

李玉良记得,与会专家围绕富勒烯开展了热烈讨论,对富勒烯这种球形材料充满期待。一些物理学家认为,富勒烯本身具有完美的对称结构,拥有优异的物理性质。不过,富勒烯要在物理性质和测量上有大的作为,还需要从它的结构入手进行改进。

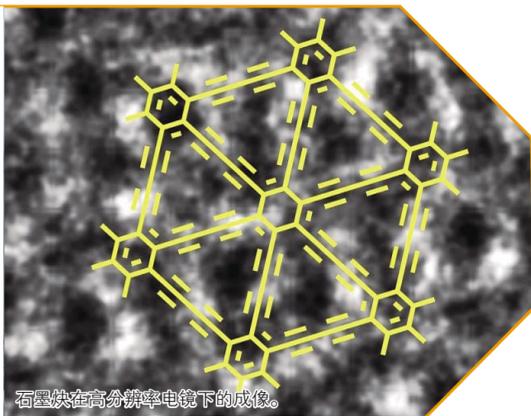
“C<sub>60</sub>是由60个碳原子组成的球状分子,如果将C<sub>60</sub>打开成为一个平面结构,那可能是我们更期待的!”经过几个回合的讨论,物理学家脑洞大开,竟然前瞻性地想到了这样的新奇结构。

这时,经过与物理学家的多次讨论,李玉良为他们的机智能感到振奋不已。“打开富勒烯形成平面”,他第一次在脑海里清晰地构造出这样一个全新结构。

于是,李玉良回到实验室,找到几位同事和学生开始了长时间的讨论,接着很快投入了实验工作。



李玉良(左二)指导学生开展科研。



石墨炔在高分辨率电镜下的成像。

### 4 不惧“失败”,迎来曙光

然而,几个月后,实验宣告失败。“我们照着富勒烯的结构,用传统的化学方法合成到十几个碳原子时,由于表面张力太大,难以控制合成过程。”李玉良说。

所幸,曲折的经历没有击垮整个团队的信心。他们没有急于出结果,而是在理论和实验中积累“经验值”。

研究团队都坚信,只要心中有目标,就能想办法把这种新材料做出来。

“科研中没有‘失败’,只有探索和教训,发现一条路没走对,就可以节约时间聚焦在其他地方,把经验教训变成‘成功之母’。”李玉良说。

传统的化学合成方法行不通,这让李玉良意识到,可能需要突破传统和模式化的方法另辟蹊径。于是,他们开辟了“共轭有机纳米结构可控生长与自组装”新方向,尝试把“合成化学”和“纳米技术”两个概念结合起来。

通俗地说,这项工作的目标就是让有机分子中的碳原子自己“裸露”出来,有序地“生长”成二维全碳网络结构。

为了带领团队有组织地开展基础研究,李

玉良专门安排科研人员围绕“纳米结构”的方向深入耕耘,与其他研究方向的科研人员互相合作,齐心协力向前走。

渐渐地,李玉良科研团队在“纳米结构”方向上取得卓有成效的收获,在铜基上生长出系列有机纳米结构。研究成果陆续在《美国化学会志》《德国应用化学》等高水平学术期刊上发表。

2004年,英国曼彻斯特大学的科研人员用透明胶带粘下一层层石墨层,获得一个碳原子厚度的石墨烯。随后,他们发现,单层石墨烯硬度高,却有很好的韧性,是当时已知导电性能最好的材料。常温下极高的电子迁移率,使石墨烯成为制造高速晶体管希望所在。石墨烯的发现,极大地鼓舞了李玉良团队。

理论上说,他们梦想中的“打开富勒烯”的平面结构也具备同样优异的性质,包括丰富的碳化学键、优异的化学稳定性等。科学家认为,这些天然特性和优势能够解决当前能源、催化、智能信息、生命科学和光电转换等领域面临的难题。

与此同时,随着科学技术的进步,高分辨电子显微镜和先进光谱测试仪器的出现,推动了碳材

料表征技术的快速发展。科研人员迎来了绝佳的机会,他们终于能直接“看清”实验产物了!

功夫不负有心人。2004年8月,李玉良团队的实验终于迎来转机——经过多次反复实验,他们首次获得了具有sp杂化的聚二炔纳米线阵列。

在聚二炔中,碳原子与碳原子之间以两种不同的化学键连接,具有“炔-炔”交替的特征。颇具特色的结构特征,让聚二炔成为全球科学家们追逐的“明星分子”。

电镜下清晰的二炔结构表征,成为李玉良团队通向全新碳材料之路上的“灯塔”,让他们明确了前进方向,为后续合成石墨炔奠定了基础。

李玉良说:“二炔纳米线阵列的成功合成,让我们坚定了继续做下去的信心。”

与此同时,他们也体会到“另辟蹊径”对于原创研究的重要性。“长期在单一研究领域,会制约我们的创新能力。”李玉良经常这样教导团队中的青年科研人员,“做科研必须学会拓展和吸纳多种学科的知识,并融合到自己的研究中,这样才能不落窠臼,取得更大的进步。”

### 5 为碳家族增添新成员

那是2009年春季的一天,科研人员照常来到实验室上班。谁也没有想到,这一天成了碳材料历史上新的里程碑。

位于化学所3号楼的实验室里,几位学生守着一台高分辨电镜,目不转睛地盯着显示屏上不断变化的过程。一幅独特的图像展现出来,他们清楚地观察到碳原子整齐的排列和清晰的晶格。

“出来了!”碳原子以一种前所未有的排列方式,展示在他们面前,学生们兴奋地将这个好消息告诉了李玉良。

这标志着中国科学家在国际上首次成功通过合成化学方法获得了新的碳同素异形体,石墨炔这种自然界不存在的物质第一次真实地呈现在人类面前,为碳材料家族增添了新成员。

不久后,李玉良在课题组的组会上难掩内心的激动之情。他说:“‘石墨炔’已经诞生!以后我们课题组再也不用跟着做别人的材料了,我们一定要倍加珍惜做好我们自己的碳材料!”

2010年,这项成果发表后,引发国际科技界广泛关注。石墨炔发现者之一、诺贝尔奖得主、英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·盖姆给

李玉良发来了电子邮件,希望在石墨炔领域进行合作,并写道:“石墨炔是过去两三年我一直渴望寻找的最完美的材料。”

“石墨炔是一种‘活’的碳材料。”李玉良介绍道,与传统sp<sup>2</sup>碳材料不同,石墨炔表面分布着无限多的π键。这意味着原子之间电子可以自由移动,让这种材料产生新奇性质。同时,石墨炔中的碳原子同时具有sp和sp<sup>2</sup>杂化,这使其表面电荷的分布非常不均匀,表面活性很高。

随后,基于这些基本认识,他们成功实现了石墨炔大面积、规模化制备,在10多年潜心研究的基础上提出了全新的“炔炔互变”“非整数电荷转移”“二维孔洞空间原子有序取代”“自扩充载流子通道”和“新模式化学能转换”等概念,拓宽了化学、材料、物理学等领域研究的发展空间。

这些原创性研究引领国际上众多科学家积极参与该领域研究,推动了碳材料科学的发展,并为碳材料研究带来了难得的机遇。

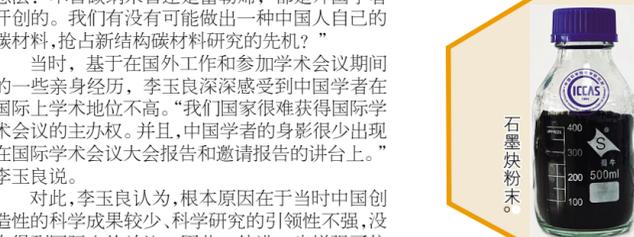
同时,商业界也对石墨炔的应用充满了浓厚的兴趣。英国《纳米技术》杂志曾将石墨炔与石墨烯、硅烯共同列入未来最具潜力和商业价值的材料,并将石墨炔单列一章专门作了市场分析,认为其将在诸多领域得到广泛应用。

目前,石墨炔已经在催化、能源、光电、生命科学、新模式物质转化与能量转换等领域获得

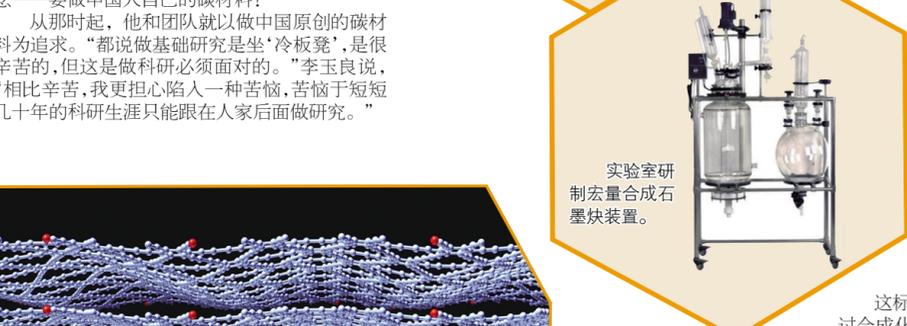
系列原创性成果。李玉良团队发现和建立了零价过渡金属原子催化体系,零价过渡金属原子催化新理念解决了催化领域长期没有解决的瓶颈问题,为推进新能源产业的快速发展作出了重要贡献。他们发现的PdO/GDY催化体系实现了催化性能变革性突破,氨产率可达4450 μg<sub>cat</sub> mg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>,是目前报道的最高的制氨产率催化剂。一系列研究使常温常压下高选择性、高产率合成氨有可能变为现实。

此外,团队提出的石墨炔表面电荷分布不均匀特性和“炔-炔互变”概念改变了传统碳材料电化学储能模式,在电子转移、离子传输、能量传递与转换等方面发现了系列新现象和新性质,并提出与传统碳材料完全不同的离子传输新机制。石墨炔作为负极储锂容量可高达2553 mA h g<sup>-1</sup>,储钠容量可高达2006 mA h g<sup>-1</sup>,是目前纯碳材料中最高的。

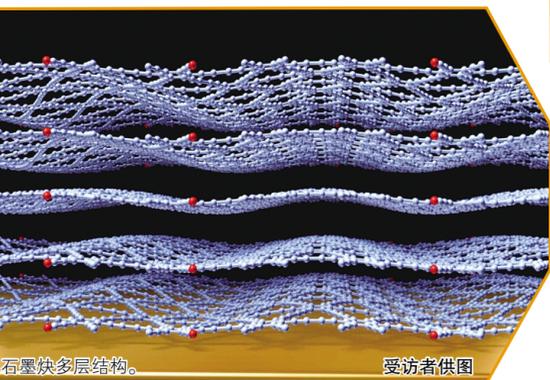
让李玉良感到欣慰的是,“活”的石墨炔已经成了一个活跃的研究领域,而研究团队也实现了为“中国牌”碳材料代言的目标。26年前,曾经不甘“只能跟在人家后面做研究”的学术志向、宁愿坐“冷板凳”也要瞄准“制高点”的科研精神,让李玉良团队创制了石墨炔这一全新材料。而今,在碳材料的探索之路上,这种志向和精神依然激励着研究团队,向着新的“制高点”不断前行!



石墨炔粉末。



实验室研制宏量合成石墨炔装置。



石墨炔多层结构。受访者供图