

三维蜂窝碳的研究进展综述：性能和应用

Review on research progress of three-dimensional honeycomb carbon: properties and applications

期刊：	中国科学: 物理学 力学 天文学
稿件ID：	SSPMA-2023-0294.R2
稿件栏目：	评述
作者提交日期：	2023-10-24
参与作者列表：	谢璐, 蔡信强, 赵帅, 倪勇, 蓝玉成, 朱汉兴, 陈元平, 杨金波, 高飞, 魏宇杰, 王文瑞, 彭庆
关键词：	蜂窝结构, 碳, 力学性能, 热导系数, 海水淡化, 气体吸附
英文关键词：	honeycomb structure, carbon, mechanical properties, thermal conductivity, gas adsorption, desalination
学科领域：	材料力学



论文

三维蜂窝碳的研究进展综述：性能和应用

谢璐^①, 蔡信强^①, 赵帅^{②, ③}, 倪勇^③, 蓝玉成^④, 朱汉兴^⑤, 陈元平^⑥, 杨金波^⑦,
高飞^⑧, 魏宇杰^{②, ⑨}, 王文瑞^{①, *}, 彭庆^{②, ⑨, *}

① 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083;

② 中国科学院力学研究所非线性国家重点研究室, 北京 100190

③ 中国科学技术大学近代力学系, 合肥 230026

④ Department of Physics and Engineering Physics, Morgan State University, Baltimore, MD 21251, USA

⑤ School of Engineering, Cardiff University, Cardiff CF24 3AA, UK

⑥ 江苏大学物理与电子工程学院 212013

⑦ 北京大学物理学院, 北京 100871

⑧ Nuclear Engineering and Radiological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109, USA;

⑨ 中国科学院大学工学院, 北京 100190;

*联系人, E-mail: pengqing@imech.ac.cn (彭庆), gmbitwrw@ustb.edu.cn (王文瑞)

收稿日期: xxx; 接受日期: xxx

国家自然科学基金(编号: 12272378), 力英计划(E1Z1011001)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2022YFA1203602)资助项目

摘要 蜂窝碳结构是由石墨烯纳米片构成的蜂窝状三维纳米多孔结构, 具有低密度和高比表面积和孔隙率, 同时也呈现出了如机械性能、热学性质等诸多优异性能, 也为该材料在纳米电子器件、光电器件、热管理、催化、机械材料强化等领域提供了广阔的应用前景。该综述讨论了蜂窝碳的一些可能的晶体结构, 总结了文献报道的热性能和机械性能, 阐述了蜂窝碳在气体存储、水净化和热力学等方面的应用。最后对相应的三维石墨烯结构进行了一定程度的延伸, 并对该结构以及蜂窝碳在制备、性能、应用等方面做出了适当的总结和展望。

关键词 蜂窝结构, 石墨烯, 力学性能, 导热系数, 气体吸附, 海水淡化

PACS: 61.48.Gh, 62.23.St, 62.25.Mn, 65.80.Ck, 68.37.Hk

1 引言

金刚石和石墨是最常见的碳同素异形体, 分别拥有 sp^3 键和 sp^2 键^[1]。将金刚石的 sp^3 键原子和石墨的 sp^2 键原子结合在一起的碳同素异形体, 具有潜在的广泛应用^[2, 3]。这种类型的碳修饰可以用“蜂窝碳”

来表示。

自 1985 年零维富勒烯被发现以来^[4], 科学家们积极地寻找新的碳同素异形体, 并且已经取得了成功。除了富勒烯之外, 在不到半个世纪的时间里, 实验上

引用格式: XXX

还发现了一维碳纳米管(单壁和多壁)、二维石墨烯、一维碳纳米线和二维石墨炔等^[5-8], 如图 1 所示。

三维蜂窝碳(carbon honeycomb, CHC)作为一种新型的碳同素异形体, 在三维结构上具有许多新的性质^[9, 10]。蜂窝碳的内部结构类似于蜂窝状的网格结构, 其中每个单元都由多个六边形构成, 并形成了一个完整的三维网络结构。这种特殊的结构不仅保证了整个材料的稳定性和结构强度, 还能够提高其导电性和热传导性。同时, 纳米蜂窝碳的微观结构特征对其性能表现至关重要。例如, 孔隙大小和形状可以影响其吸附和催化性质, 而碳材料基本结构则可以影响其力学强度、电子传输和电化学性能等方面的表现^[11-13]。因此, 精确控制纳米蜂窝碳的微观结构是实现其优异性能的关键之一。



图 1 碳的主要同素异形体的发现史(从左到右依次为金刚石、石墨、C₆₀、碳纳米管、石墨烯、石墨炔)

Fig.1 Discovery history of main carbon allotropes (from left to right, diamond, graphite, C₆₀, carbon nanotubes, graphene and graphdiyne).

2 结构分析

三维纳米蜂窝碳的结构具有类似于普通蜂窝结构的孔隙网络, 空隙的尺寸处于纳米级别^[18]。其微观结构可以从以下两个方面进行分析:

(1) 碳材料基本结构: 纳米蜂窝碳是由碳元素组成的材料, 其基本化学键结构可以分为两种类型: sp^2 杂化和 sp^3 杂化^[19]。其中, sp^2 杂化的碳原子呈现出类似于石墨层片的平面六角形结构, 而 sp^3 杂化的碳原子则呈现出四面体结构。

(2) 孔隙结构: 纳米蜂窝状碳的孔隙结构是其重要的特征之一^[20, 21]。这些孔隙通常是由于制备过程中的模板作用、化学反应或物理处理等因素所引起的。可以通过控制制备条件来很好地调节孔隙的大小、形状和分布。一般来说, 纳米蜂窝状碳的孔隙直径在 1-100nm 之间, 根据孔隙大小可将蜂窝碳分为介孔、微孔和介微孔蜂窝碳三种类型^[22]。

分子动力学^[23-26] (molecular dynamics, MD) 是

三维石墨烯^[7, 14-16]可作为三维蜂窝碳的一个典型例子。它是一种新型的纳米材料, 其结构特点使得它具有许多优异的性质, 如高强度高导电性、低密度等。这些优异的性质都与三维石墨烯独特的结构有关。三维石墨烯以其独特的结构和优异的性质, 在材料科学、电子工程和能源等领域具有广泛的应用前景。

原子模拟^[17]为科学家们提供了强大的新工具。自从纳米科学出现以来, 材料科学家们一直利用原子模拟来寻找新的碳同素异形体, 诸如石墨炔、卡宾碳和其他可能的结构, 并在实验中得到了证实。通过在原子模拟方面不断地探索和研究, 材料科学家们有望从模拟上首先发现这些新型蜂窝碳的更多的潜在应用, 并推动材料科学领域的进一步发展。

一种计算模拟方法, 可以用于研究材料的结构和性质。在研究蜂窝碳的结构时, 可以利用分子动力学方法建立一个由大量碳原子组成的蜂窝碳模型^[27], 并通过控制温度、压力等参数进行模拟计算, 同时使用可视化软件(如 OVITO^[28, 29])进行结构分析与处理。此外, 分子动力学方法还可以用来研究蜂窝碳与其他材料的相互作用和界面行为。例如, 在碳纳米管/蜂窝碳复合材料中, 该方法已用来研究碳纳米管与蜂窝碳之间的相互作用^[30, 31]和界面结构, 进而优化复合材料的力学和电学性能。

我们将在下面的内容中讨论一些蜂窝碳的计算模拟结果。

2006 年, Agnieszka Kuc 和 Seifert 等人^[32]提出了一种新的碳同素异形体, 当时称之为“碳泡沫”^[33, 34]——其具有多孔结构, 由 sp^2 杂化碳原子形式的石墨烯片组成, 并由 sp^3 杂化碳原子连接起来, 如图

2、图 3 所示。

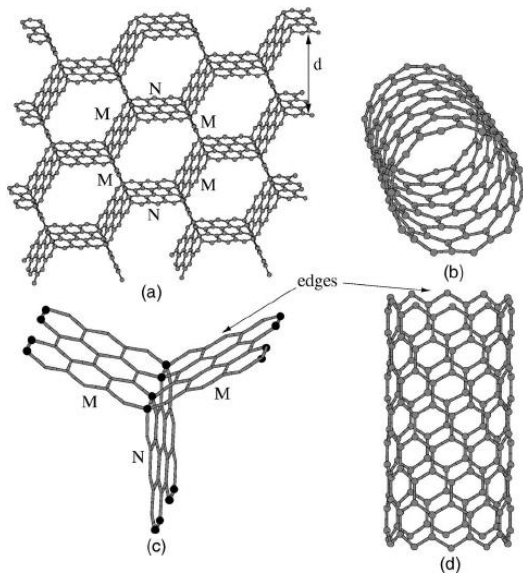


图 2 (a) (3,3) 型的锯齿型碳泡沫结构 (c) 锯齿型碳泡沫连接处结构 (b, d) 与其相对应的锯齿型碳纳米管结构及连接情况^[32]

图经文献出版单位许可从文献【32】转载。

Fig.2 Zigzag(3,3) carbon foam structure (a) and the junction (c) in comparison to the zigzag carbon nanotube (b), (d).

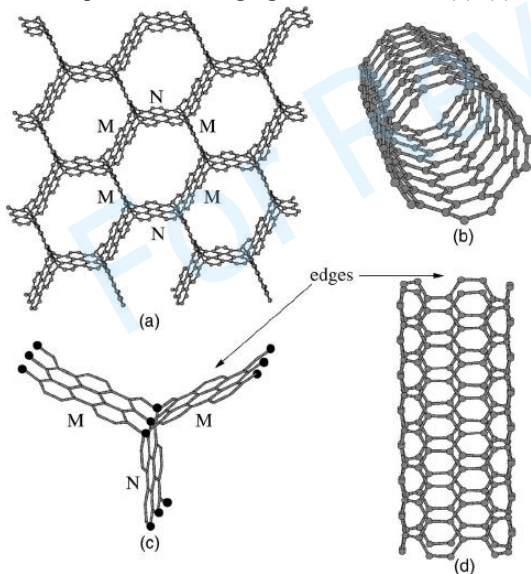


图 3 (a) (3,3) 型的扶手椅形碳泡沫结构 (c) 扶手椅形碳泡沫连接处结构 (b, d) 与其相对应的扶手椅形碳纳米管结构及连接情况^[32]

图经文献出版单位许可从文献【32】转载。

Fig.3 Armchair(3,3) carbon foam structure (a) and the junction (c) in comparison to the zigzag carbon nanotube (b), (d).

研究人员在周期性边界条件用密度泛函的紧束

缚^[35-37] (density functional based tight binding, DFTB) 方法分析了上述碳泡沫的稳定性和电学性质。结果显示, sp^3 杂化原子链与具有锯齿型或扶手椅型^[33, 38] 石墨烯纳米带依共价键相互连接。即使将碳泡沫与石墨和金刚石相比, 这种结构也使得碳泡沫相当稳定, 也相当硬。因此, 碳泡沫成为具有 sp^2 和 sp^3 碳杂化形式且具有低质量密度、高孔隙率的代表性物质。此外, 碳泡沫的电学性质与碳纳米管很相似: 所有的扶手椅型的碳泡沫、连接点之间的距离是三个六角形单元倍数的锯齿型的碳泡沫都显现出金属性质 (但是连接处的碳链是绝缘的); 其他类型的碳泡沫则具有半导体的性质^[39]。

Nina V. Krainyukova 等人^[40]在 2016 年提出了一种制备蜂窝碳的方法^[41]。研究人员用电流在真空中对超薄碳棒进行加热升华, 同时避免电弧放电, 最终得到了一种具有独特结构的碳。透射电镜^[42, 43]

(transmission electron microscope, TEM) 和低温高能电子衍射^[44, 45]分析表明碳膜的厚度为 80-100 Å。通过高分辨率的 TEM 图像可以观察到碳膜表面布满了通道, 这些通道根据其轴线之间的位置关系构成了许多不规则的三角形网状格子。大部分的通道垂直于碳膜表面, 有小部分的通道可能与表面产生一定的倾斜, 如图 4 (a) 所示。依据 TEM 结果, 这种独特结构的碳可以被解读为蜂窝碳, 其三维周期性蜂窝状晶格如图 4 (b) 所示。

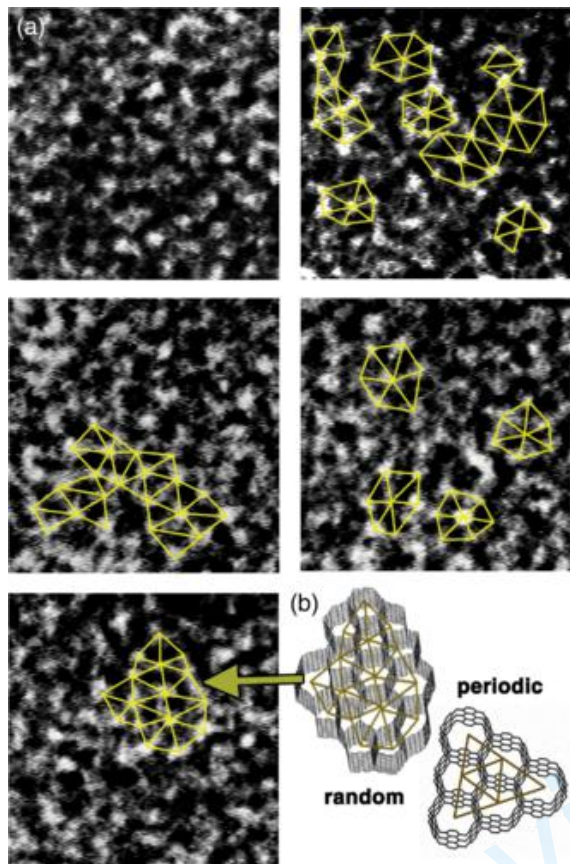


图 4 (a) TEM 图像: 可构成不同晶胞形态的蜂窝结构 (沿垂直碳膜方向观测, $120 \times 120 \text{ \AA}$) (b) 构建的随机性通道和周期性通道晶格^[40]

图经文献出版单位许可从文献【40】转载。

Fig.4 (a) TEM images (positive, $120 \times 120 \text{ \AA}$ each) of a carbon film, exhibiting numerous channels that are mostly perpendicular to the surfaces. (b) Our reconstruction of the particular channels (marked on the left) via the proposed random honeycomb structure.

蜂窝状晶格可以被看作是多个结, 被称为“铰链”, 由一条碳原子线表示^[46, 47], 这条线连接着沿 z 轴方向的石墨烯纳米带^[48, 49]。根据石墨烯纳米带的朝向, 蜂窝结构可分为扶手椅型和锯齿型。根据铰链的结构不同, 可将锯齿型蜂窝进一步分为原始蜂窝和重构蜂窝, 如图 5 所示。由于是六边形晶格, 原始单元由两个铰链和三个纳米带组成。对于扶手椅型和锯齿型蜂窝结构而言, x - y 平面内的原始晶胞大小随石墨烯纳米带宽度的增大而增大, 并且可以用二聚体或锯齿型线的数量 N_a 、 N_z 来衡量。在 z 轴方向上, 无论纳米带的宽度如何变化, 晶格尺寸^[50, 51]都始终保持不变。

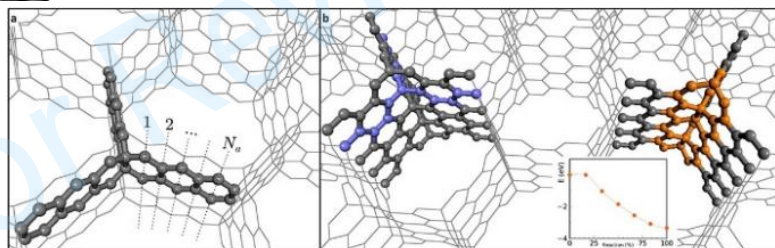


图 5 蜂窝结构 (a) 当 $N_a=5$ 时用球棒法表示的扶手椅型蜂窝晶格 (b) $N_z=2$ 时的锯齿型蜂窝晶格 (紫色部分是原始铰链, 橙色部分是重建铰链, 同时插入了单胞重建过程的能量变化)^[51]

图经文献出版单位许可从文献【51】转载。

Fig.5 Structure of the honeycomb. (a) Armchair honeycomb lattice with $N_a=5$, using balls-and-stick representation for the unit cell. (b) Zigzag honeycomb lattice with $N_z=2$. Left highlight: a pristine hinge, with a zigzag unit cell marked in purple. Right highlight: a reconstructed hinge, with hinge and edge atoms marked in orange. Inset: energy per unit cell profile for the reconstruction process.

Ziang Zhang 等人^[51]在 2017 年从理论上研究了不同“壁-手性”^[52] (扶手椅型和锯齿型) 和不同蜂窝尺寸的蜂窝碳的力学性质, 蜂窝碳由 sp^2 键合的石墨烯纳米带经 sp^3 键的铰链连接而成。对铰链重建的模拟表明^[51, 53], 锯齿形蜂窝结构自发地重新排列, 产生了新的结构。弹性力学模拟表明, 无论石墨烯纳米带的结构的取向性如何, 蜂窝碳的杨氏模量仅由铰链的密度决定。压缩试验显示了明显的自局部化变形行

为, 类似于宏观蜂窝的自局部化变形行为。有趣的是, 蜂窝结构的破坏应变受其晶格尺寸和几何排列形状的影响很大。此外, 研究人员还计算了不同类型蜂窝的电子能带结构, 结果显示扶手椅型蜂窝的电导率遵循通常的“ $3N$ ”依赖关系。

Shuaiwei Wang 等人^[54]在 2017 年从理论上发现了两种稳定的具有半金属性质的蜂窝碳结构, 它们比以往的结构具有更低的能量。研究人员检查了六种碳

蜂窝结构: Cmc_m-, Cmmm-, Pmm2-, Pmmm-, Amm2- 和 Pmma-CHC-n, 如图 6 所示。但发现只有具有 sp² 和 sp³ 杂化键的 Cmc_m- 和 Cmmm-CHC-n 具有热稳定性、动力学稳定性和机械稳定性。这些稳定的蜂

窝碳具有多个 Dirac 锥结构^[55-59], 其能量比以往理论计算出的^[60]和实验测量出的^[61] P₆₃/mmc-CHC-1 和 P₆₃/mmm-CHC-2 蜂窝碳的能量低。

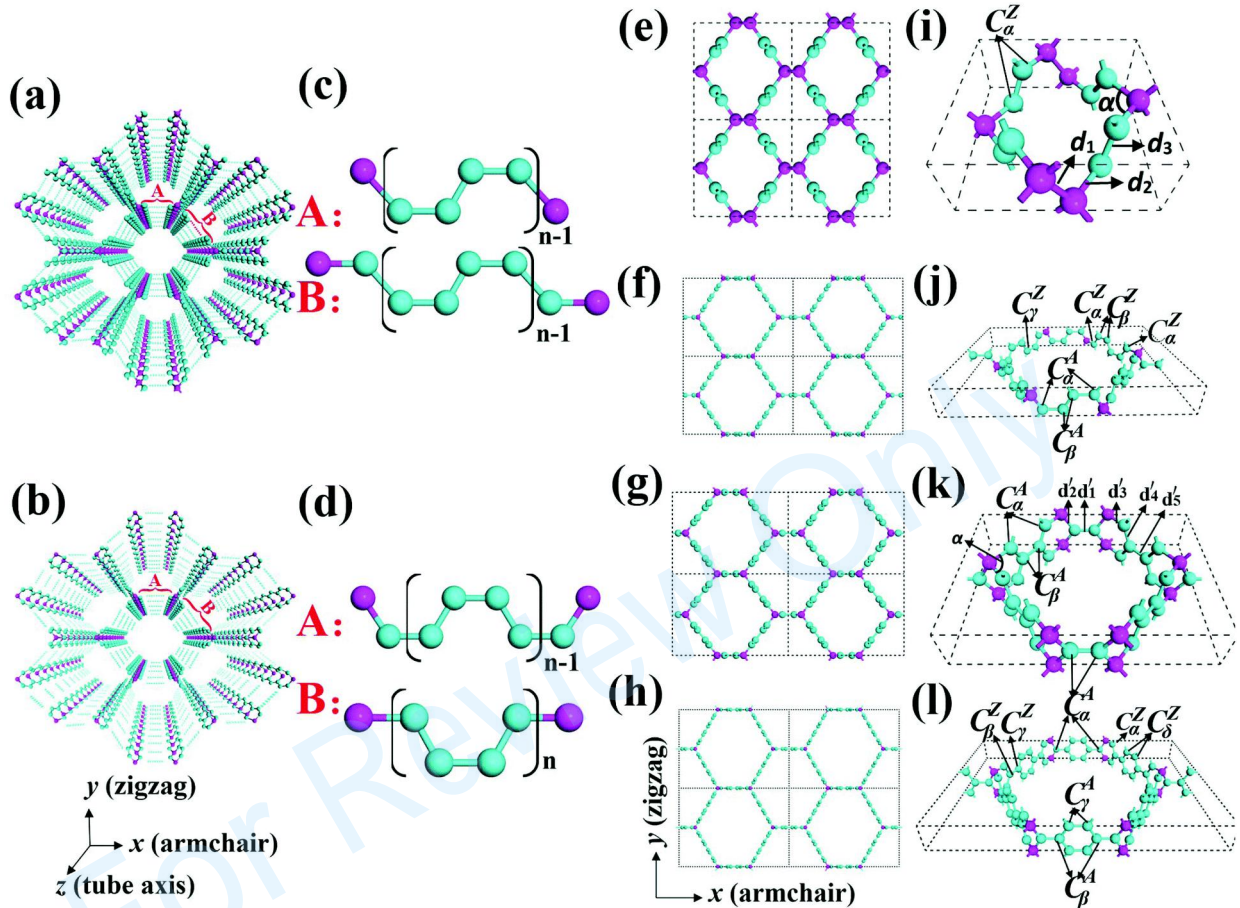


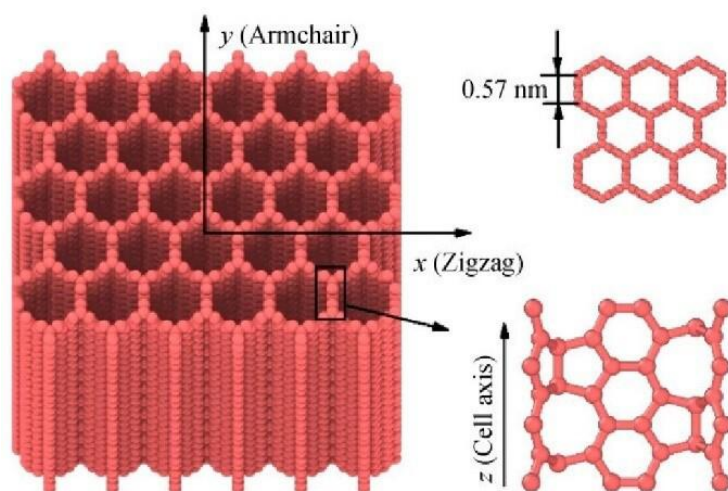
图 6 稳定碳蜂窝的原子结构 (a) Cmc_m-CHC-n 形式的结构 (b) Cmmm-CHC-n 形式的结构 (c) Cmc_m-CHC-n 形式的重复单元 (d) Cmmm-CHC-n 形式的重复单元 (e-h) 分别为超胞优化后的 Cmc_m-CHC-1、Cmc_m-CHC-2、Cmmm-CHC-1、Cmmm-CHC-2 俯视结构图 (由紫色的连接原子和蓝色的石墨烯纳米带组成) (i-l) 分别对应于 (e-h) 中原始单元的侧视图 (d_n' 表示键长, $C_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}^{Z, A}$ 表示键角: Z 为之字形方向, A 为扶手椅形方向)^[54]

图经文献出版单位许可从文献【54】转载。

Fig.6 Atomistic structures of stable carbon honeycomb. Cmc_m-CHC-n (a) with its repeating units A and B (c), and Cmmm-CHC-n (b) with its repeating units A and B (d). Top views of 2*2 supercell of optimized Cmc_m-CHC-1 (e), Cmc_m-CHC-2 (f), Cmmm-CHC-1 (g), Cmmm-CHC-2 (h), which consisted of the linking atoms (pink atoms) and zigzag-edged graphene nanoribbons (blue atoms). (i-l) Tilted side views of the primitive cells corresponding to the CHCs in (e-h). Bond lengths d_n' , and angle α are labeled. Letter $C_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}^{Z, A}$ (Z for zigzag direction and A for armchair direction) indicates the atoms in the armchair and zigzag directions.

Xie Lu 等人^[81]在 2019 年构建了一种三维蜂窝碳结构, 如图 7 所示。第一性原理计算表明, 该结构比其它的碳同素异形体更加稳定^[61]。它是由锯齿型石墨烯纵向排列而成。连接处的碳原子为 sp³ 杂化, 其余碳原子为 sp² 杂化, 以保持结构的稳定性。垂直

于管轴方向的横截面为正六边形排列成的蜂窝状结构, 边长 q 为 0.57nm。单胞在连接处包含 2 个五碳环和 1 个八碳环, 因此该结构又被称为 5-5-8 型^[62]的蜂窝碳结构。

图 7 蜂窝碳结构示意图^[62]

图经文献出版单位许可从文献【62】转载。

Fig.7 Structure of the carbon honeycomb.

D. G. Diachenko 等人^[52]在 2022 年合成了一种新的蜂窝碳同素异形体, 其由 sp^3 键的碳结线连接石墨烯纳米带而成, 是具有高孔隙率和高吸附能力^[63]的蜂窝结构。研究人员提出了完整的一套可能的不同壁手性的蜂窝结构, 包括扶手椅型和锯齿型, 如图 8 所示。理论研究中更好地优化了这些结构。理论研究^[51]证明, 沿着蜂窝碳结线的碳原子之间是 sp^3 键,

而不是最初建议的 sp^2 构型。类似的结构也有一些其他的理论模型^[51, 64]。模型集的“完备性”使得实验衍射强度和计算衍射强度几乎完全吻合成为可能。研究人员也分析石墨碎片和随机结构的贡献, 发现贡献为零。只有几个有限的蜂窝结构可以理想地描述实验结果。

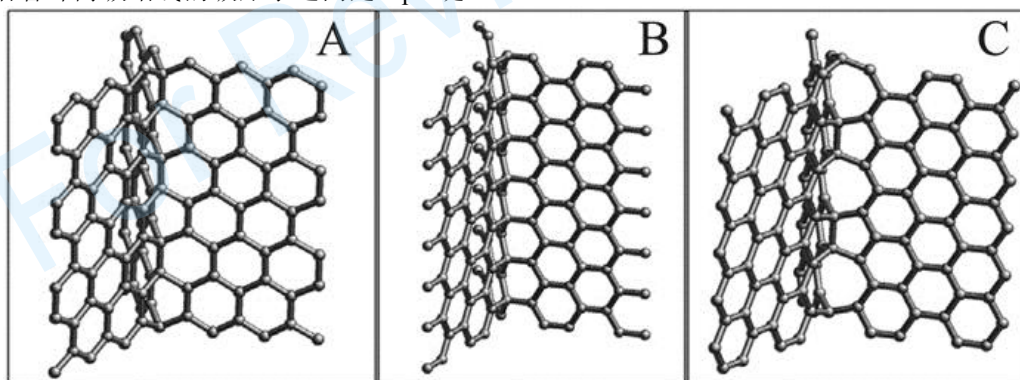


图 8 石墨烯薄膜交叉碰撞产生的三维碳结构 (A) 扶手椅型结构 (B) 锯齿型结构 (sp^3 构型中四个键原子结线, 不具有六角对称性) (C) 锯齿型结构 (sp^3 构型中四个键沿着一个结线取向, 具有六角对称性, 位于连接壁中的三键夹角为 120°)^[52]

图经文献出版单位许可从文献【52】转载。

Fig.8 Carbon 3D architecture formed by intersectional collision of graphene patches. (A) Armchair structure; (B) Zigzag structure (the 4 bond atoms in the configuration sp^3 are wired, which does not have hexagonal symmetry); (C) Zigzag structure (in the configuration sp^3 , the 4 bonds are oriented along a junction line and have hexagonal symmetry, and the included angle of the 3 bonds in the connecting wall is 120°).

具有不同结线和壁取向的 A 型、B 型和 C 型蜂窝碳结构并不是同时提出的, 早期通常称它们为“碳泡沫”或“杂化金刚石-石墨结构”^[65, 66], 有时

也被认为具有反壁手性, 类似于碳纳米管。使 A、B、C 型彼此不同的重要特征是 sp^3 键碳原子在蜂窝碳中沿结线的特定取向。实际上, 如果 sp^3 构型中的

四个键中有一个沿着结线取向 (如 A 型和 C 型), 那么我们可以预期这种结构中的六角对称性有可能具有相同的壁宽, 因为另外三个键对称地位于形成它们之间 120° 角的连接壁中。如果所有的键都位于壁内, 远离结线 (如 B 型), 那么六角对称性就会被打破, 因为在 B 型的情况下, 两个壁之间的一个夹

角与 sp^3 四重构型中的两个键之间的夹角相同, 等于 109.5° , 而其他两个夹角约为 125.3° 。因此, 在这种情况下, 我们只能得到单斜构型。而有时双基元胞的正交结构可能更好^[67]。

Yuanping Chen 等人^[68]详细阐述了三维蜂窝碳的结构、拓扑相和拓扑性质, 如图 9 所示。

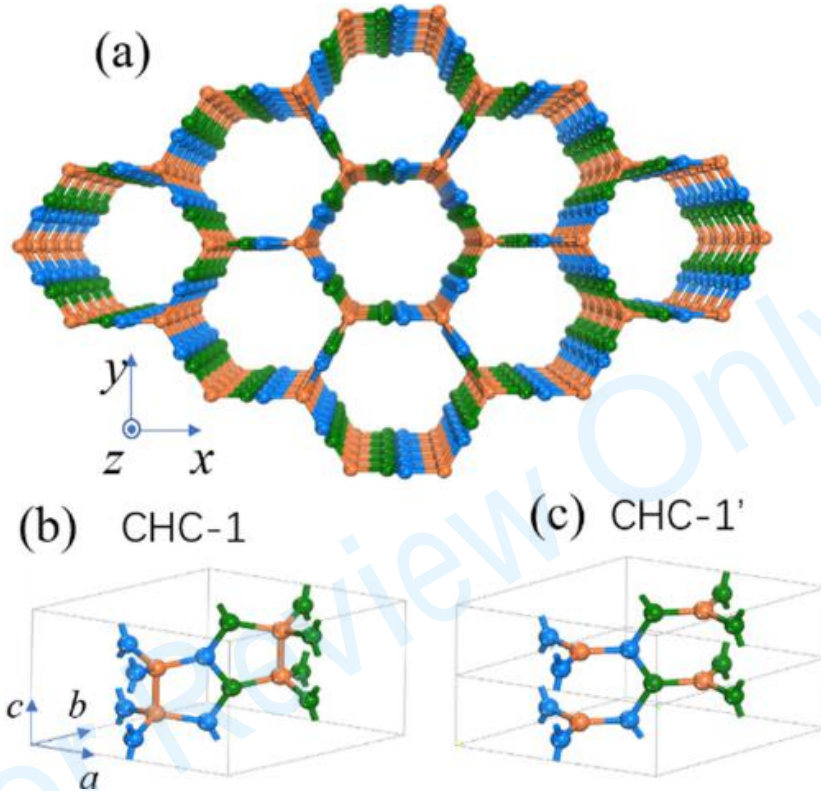


图 9 蜂窝碳 (a) CHC-1 的顶部透视图, 其中的碳原子形成三维蜂窝 (b) CHC-1 的原始晶胞, 绿色的 C1 和蓝色的 C1 原子相对于 c 轴位于不同的平面上 (c) CHC-1 的另一种结构, 其中的 C2 已经解除了二聚体状态^[68]

图经文献出版单位许可从文献【68】转载。

Fig.9 Carbon honeycombs. (a) CHC-1 in a top-view perspective, where the carbon atoms form a 3D honeycomb. (b) Primitive cell of CHC-1 in a side view perspective, where the green C1 and blue C1 atoms reside on different horizontal planes with respect to the c axis. (c) An alternative to CHC-1, namely, where the C2 dimerization has been lifted.

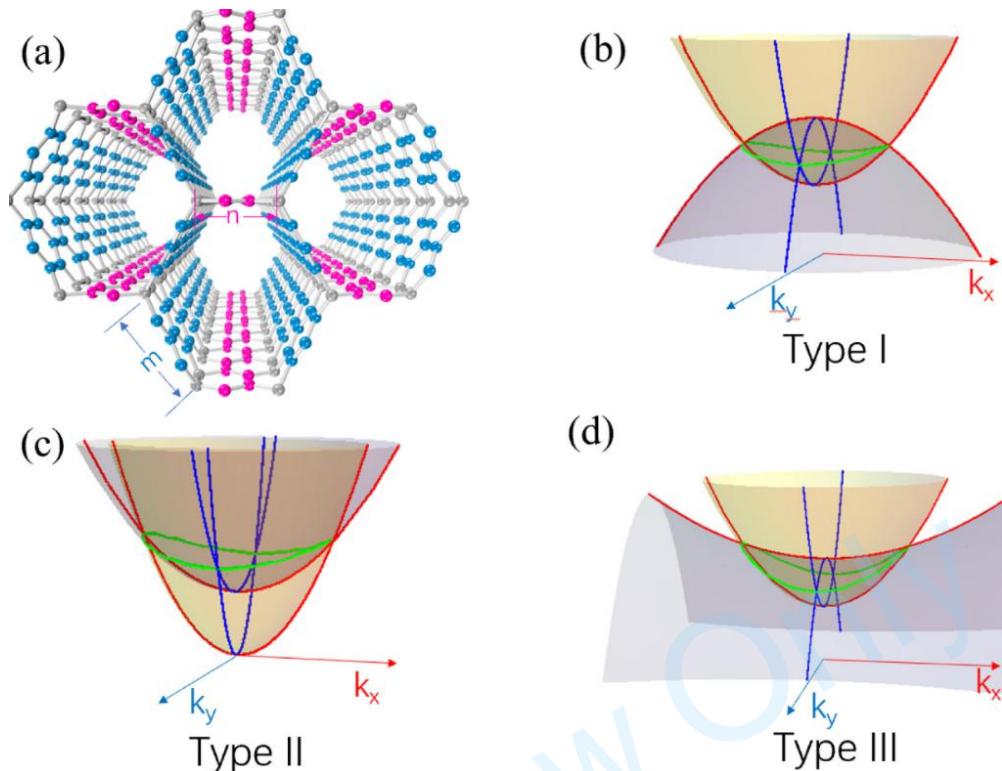


图 10 (a) 由扶手椅形石墨烯纳米带连接形成的碳网络原子结构, 命名为 AGNW- (m, n) (b-d) 由 AGNW- $(3, 2)$ 和 $(1, 2)$ 根据第一性原理计算得到的三种不同类型节点环的特征能量色散图^[68]

图经文献出版单位许可从文献【68】转载。

Fig.10 (a) An atomic structure of the carbon networks formed by connecting armchair GNRs, named AGNW- (m, n) . (b-d) First-principle calculations of AGNW- $(3, 2)$ and $(1, 2)$ reveal three different types of nodal rings, whose characteristic energy dispersions.

图 10 (a) 显示了由扶手椅型石墨烯纳米带连接形成的碳网络原子结构, 命名为 AGNW- (m, n) 。m 和 n 的变化可以产生一系列网络。在共享的原子线上的原子以灰色表饰, 它们都是 sp^3 杂化的。而在纳米带内不共享的 C1 和 C2 原子分别以蓝色和粉红色表饰, 它们都是 sp^2 杂化的。AGNW- $(3, 2)$ 和

AGNW- $(1, 2)$ 有的三种不同类型的节点环, 如图 10 (b-d) 所示。

Zhenqian Pang 等人^[69]在 2018 年研究了蜂窝碳的电子能带结构。研究人员利用从头算^[70]的方法研究了不同晶胞尺寸的锯齿型蜂窝碳的电子性质, 如图 11 所示。

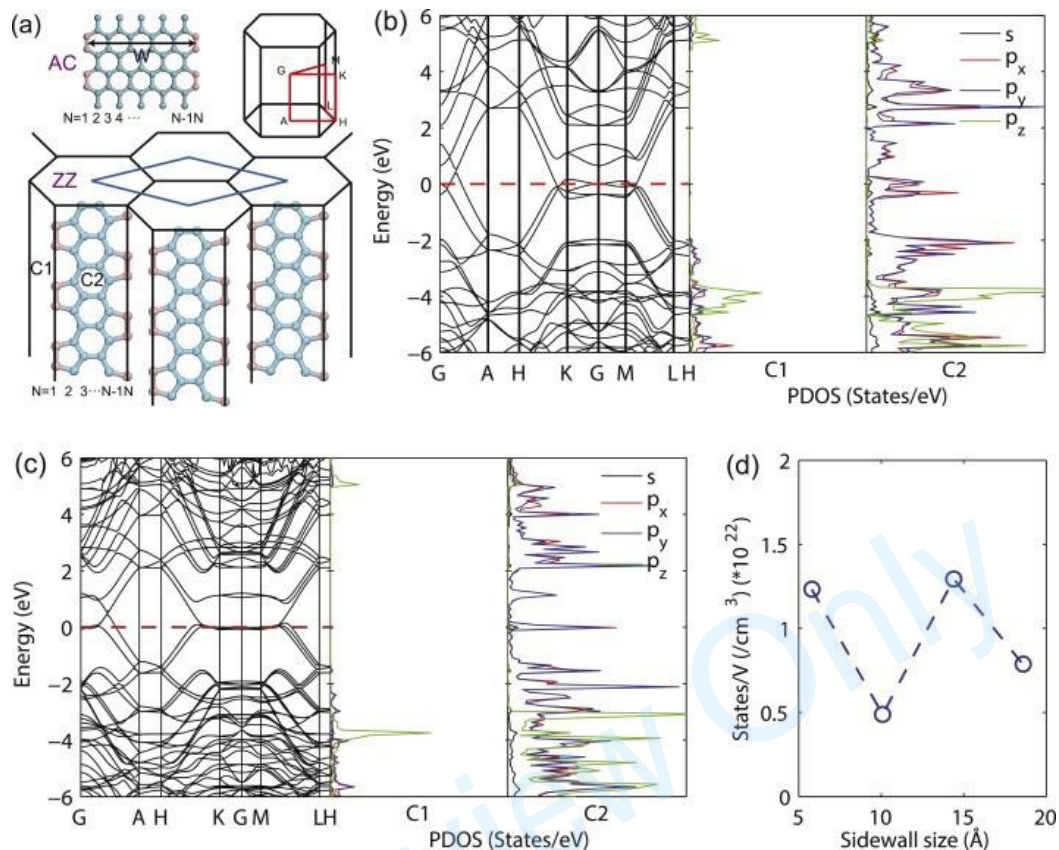


图 11 不同尺寸锯齿型蜂窝碳的电子能带结构。(a) 锯齿型和扶手椅型蜂窝碳侧壁的原子结构, 右上角是第一个用来表示电子结构的布里渊区 (b, c) 不同侧壁宽度的锯齿型蜂窝碳对应的原子能带结构及其态密度投影 (b:5.8 Å;c:10.1 Å) (d) 体积中的费米能级平均值与侧壁尺寸的函数关系^[69]

图经文献出版单位许可从文献【69】转载。

Fig.11 Electronic band structure of zigzag C-honeycombs of different sizes. (a) Atomistic structure of sidewall in ZZ-CH and AC-CH. The inset at the top-right corner is the first Brillouin zone used to present the electronic band structures. Electronic band structures ($E-E_F$) and projected density of states of different kinds of atoms in the zigzag C-honeycombs with different sidewall widths: (b) 5.8 Å; (c) 10.1 Å. (d) States of the Fermi level average in the volume as a function of sidewall size. PDOS, projected density of states.

从图中观察来看, 锯齿型蜂窝碳的电子能带结构与金属很相似, 其具有明显的金属性质。研究人员计算了图 11 (a) 中两种碳原子 (C1、C2) 的态密度投影, 结果如图 11 (b,c) 所示: 在费米能级附近, C1 原子对态密度的贡献可以忽略不记, 主要贡献是来自于 C2 原子中的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道。此外, 侧壁宽度为 10.1 Å 的锯齿型蜂窝碳能带结构与石墨烯纳米带的能带结构^[71, 72]很相似, 但与锯齿型纳米管的能带结构^[73]有较大差异。图 11 (d) 则显示了蜂窝碳中的平均电子密度情况。可以看到载流子浓度虽然不随侧壁宽度的增加而单调变化, 但却与大多数金属的载流子浓度在同一数量级^[74]。

Zhiwei Li 等人^[75]在 2020 年提出了两种类型的

三维 Kagome 石墨烯网络 (KGN), 这是一种基于二维 Kagome 石墨烯搭建起来的蜂窝结构, 如图 12 所示。这两种结构都是由二维的 Kagome 石墨烯纳米带构成的, 并且在一定外力下可以实现相互转变。同时, 内聚能和声子色散计算表明, 该结构是一种亚稳态的碳同素异形体, 并表现出特殊的电学和拓扑性质。KGN-1 是一种带有节点线的半金属, 它的动量空间有三种节点环, 均来自两组 Kagome 带的交叉点。KGN-2 是一种拓扑金属, 其拓扑相位包括一个节点表面和两条节点线。KGN-系列结构的所有拓扑性质都源于三维网络的特殊几何性质, 从而为研究三维 Kagome 网络的物理性质提供了可靠的结构。

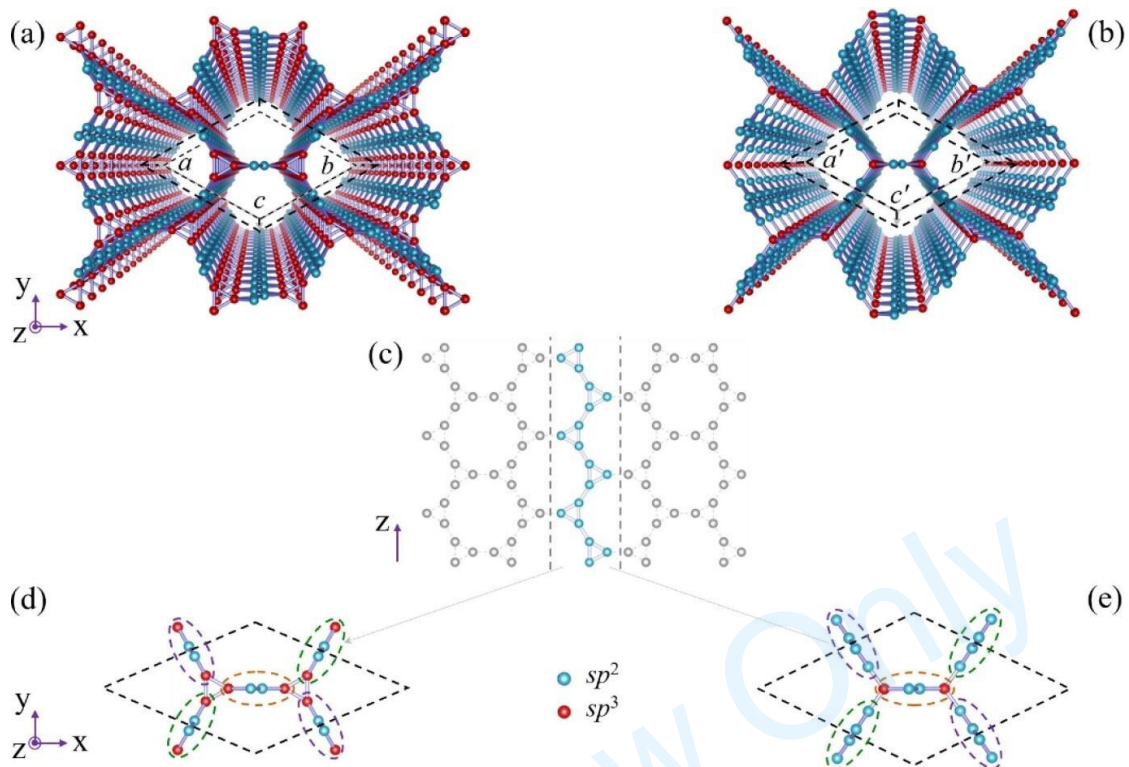


图 12 (a, b) 分别为 KGN-1 和 KGN-2 的俯视图 (虚线框内表示其原始单胞结构, a, b, c 和 a', b', c' 分别为其晶格常数) (c) Kagome 石墨烯纳米片 (浅蓝色部位表示其较薄区域) (d, e) 分别为 KGN-1 和 KGN-2 单胞结构俯视图 (蓝色原子表示 sp^2 杂化, 红色原子表示 sp^3 杂化) [75]

图经文献出版单位许可从文献【75】转载。

Fig.12 Perspective views of (a) KGN-1 and (b) KGN-2, whose primitive cells are shown in the dashed-line boxes. The lattice parameters of the two structures are a, b, c and a', b', c' , respectively. (c) Kagome graphene nanosheet, where the thinnest nanoribbon is highlighted by light-blue atoms. (d-e) Top views of primitive cells of KGN-1 and KGN-2, respectively. The blue and red atoms in (a-b) and (d-e) represent sp^2 - and sp^3 -hybridized atom, respectively.

除了上述研究外,还有许多其他的学者和机构对蜂窝碳的内部结构和性能进行了深入探究和分析。这

些研究为蜂窝碳的应用和材料设计提供了重要的理论支持和技术指导。

3 力学性能

研究三维石墨烯的性能尤其是力学性能对于深入了解其特性和应用潜力非常重要[76, 77]。同样,蜂窝碳具有出色的机械性能,包括强度、硬度等,这使其成为材料科学和工程领域的研究热点,以及在许多领域如纳米电子学、能源存储、生物医学和材料科学中的应用前景。

在 Ziang Zhang 等人[51]的研究工作中,弹性力学模拟表明,无论蜂窝碳的结构取向或规则性如何,蜂窝碳的杨氏模量仅由铰链的密度决定。压缩试验显示了明显的自局部化变形行为,类似于宏观蜂窝的自局部化变形行为[78, 79]。有趣的是,蜂窝结构的破坏应变受其晶格尺寸和几何规则的影响很大。由于其高度的

各向异性,蜂窝具有碳同素异形体的一些有趣的弹性特性。在结构上,蜂窝晶格沿 z 方向密布,其石墨烯纳米带的壁在 xy 面形成大尺度蜂窝晶格。该系统可以看作是纳米尺度的固态晶胞[80],具有规则的六角形棱柱。

我们可以将石墨烯纳米带看作一个宽 d 、厚 h 的均匀分布的薄壁,与连续介质的情况类似,那么可以得到蜂窝碳的一个无量纲的相对密度 $\bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_G} = Ch/d$, 这里 ρ 是蜂窝碳的晶格密度, ρ_G 则是石墨烯的晶格密度,常数 C 通常情况下约等于 1,

如图 13 所示。

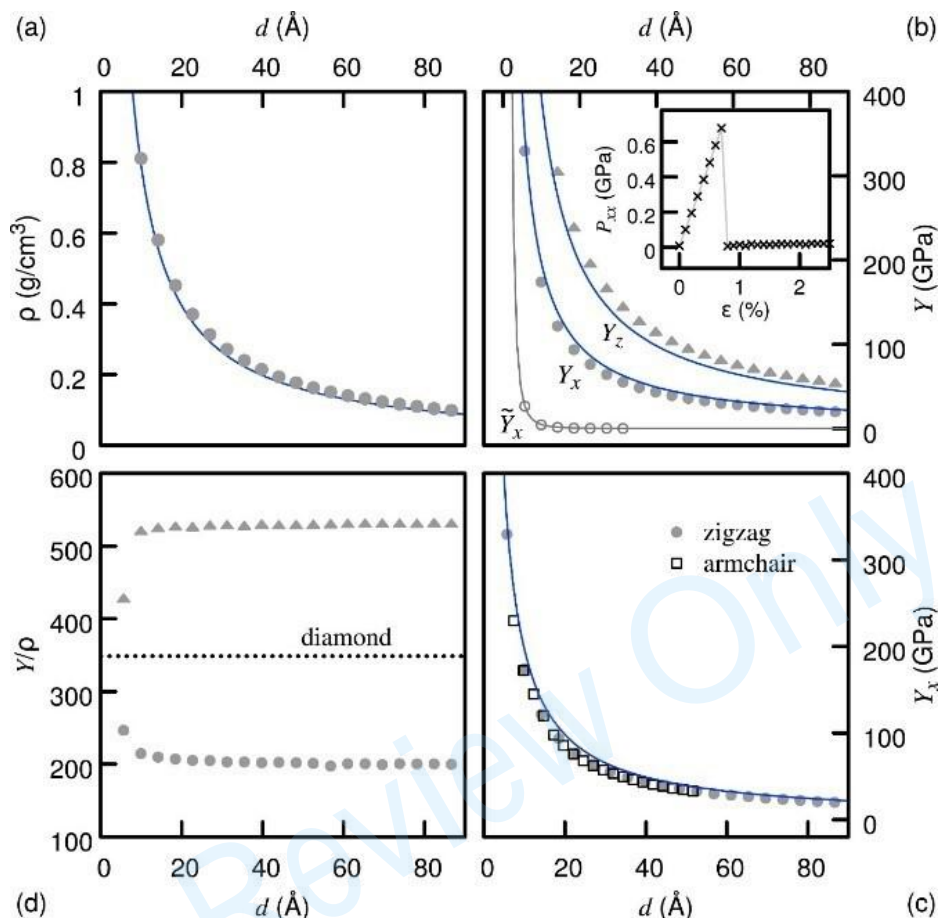


图 13 蜂窝碳的弹性性质 (a) 蜂窝晶格密度与晶格尺寸的关系 (b) 蜂窝杨氏模量与晶格尺寸的关系 (计算值与分析模拟的比较) (c) 两种结构的蜂窝碳在 xy 平面内的杨氏模量与晶格尺寸的关系 (d) 蜂窝杨氏模量与钻石杨氏模量的比较^[51]
图经文献出版单位许可从文献【51】转载。

Fig.13 Elastic properties of the honeycomb. (a) Density vs. lattice size for honeycomb lattices; (b) Young's moduli of honeycombs, with both computed values (symbols) and analytic dependencies; (c) In-plane Young's modulus for armchair and zigzag honeycombs (symbols); (d) Comparison of honeycombs specific Young's moduli with that of diamond.

3.1 沿晶格轴方向的力学性能

3.1.1 拉伸

Xie Lu 等人^[81]采用分子动力学的方法系统地研究了蜂窝碳在不同方向的拉伸力学性能。结果显示, 三维蜂窝碳具有优秀的力学性能, 且沿不同方向拉伸时表现出明显的各向异性。室温下蜂窝碳在锯齿方向和扶手椅方向的杨氏模量分别为 470 GPa 和 480

GPa, 其最大拉伸强度分别达到了 237 GPa 和 224 GPa; 蜂窝碳在管轴方向具有最大的拉伸强度, 约 553 GPa, 是另两个方向的 2 倍以上, 其沿管轴方向的杨氏模量更是达到了 5300 GPa。在拉伸过程中, 蜂窝碳的变形模式由键角变化到键长变化, 并逐渐过渡。室温下沿扶手椅方向和管轴方向的拉伸应力应变曲线包含弹性变形、屈服和强化三个阶段; CHC 在拉伸断裂时, 在断裂面出现由形状各异的碳原子链构成的桥接裂纹, 其在扶手椅方向的延展性最好, 失效应变达到 0.3212。上述过程如图 14 所示。

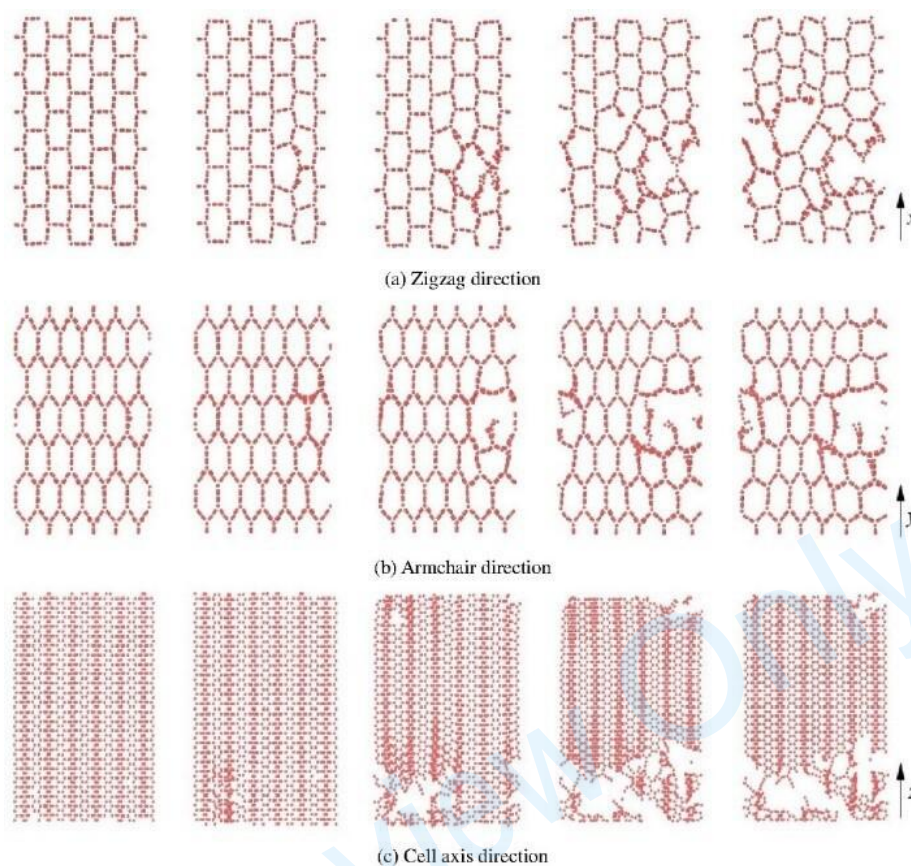


图 14 蜂窝碳失效时的断裂演化过程 (a) 沿锯齿方向拉伸断裂前, CHC 孔为矩形 (b) 沿扶手椅方向拉伸破坏前, CHC 孔为六边形 (c) 沿管轴方向拉伸时 CHC 结构横截面上的断裂演化过程^[81]

图经文献出版单位许可从文献【81】转载。

Fig.14 Fracture evolution process of carbon honeycomb failure. (a) Before tensile fracture along the zigzag direction, the CHC hole is rectangular. (b) Before tensile fracture along the armchair direction, the CHC hole is hexagonal. (c) Fracture evolution process of CHC structure in cross section under tension along the tube axis.

已经对蜂窝碳的拉伸性能进行了大量的实验研究。

(1) 断裂韧性

由于蜂窝碳具有微观孔隙和空隙,其断裂韧性相对较低。但是一些研究表明,通过特定的表面处理或复合材料制备方法,可以显著提高蜂窝碳的断裂韧性。^[82-85]

(2) 纤维取向

蜂窝碳中纤维的取向对其力学性能也有重要影响。例如,一些研究表明^[86, 87],在压缩方向垂直于纤维方向的情况下,蜂窝碳的强度和刚度均呈现出最优值。

(3) 加载速率

蜂窝碳的力学性能还受到加载速率的影响。在较高的加载速率下,蜂窝碳的强度和刚度都会明显提高。

CHC 的单轴拉伸力学性能与其特殊的结构密切相关。在单轴拉伸试验中,通过对蜂窝碳样品施加沿着一定方向的拉伸载荷,可以得到其应力-应变关系和力学性能指标。在单轴拉伸试验中^[88],蜂窝碳的应力-应变曲线通常呈现出线性弹性阶段、塑性阶段和破坏阶段三个阶段。

综上所述,蜂窝碳的具体拉伸性能与其几何形状、微孔结构、纤维取向、表面处理以及加载速率等因素密切相关。在实际应用中,需要根据具体需求选择合适的蜂窝碳材料和制备方法,以满足不同的工程要求。

3.1.2 压缩

与单轴拉伸不同,沿蜂窝碳晶格轴方向的单轴压缩表现出不同的应力-应变曲线和变形模式,包括弹

性屈曲和结构转变。

Ziang Zhang 等人^[51]对垂直于铰链方向的蜂窝碳结构进行了单轴压缩的分子动力学模拟。起初, 研究人员只是在堆叠的吸管构成的宏观蜂窝结构中观察到了局部压缩现象^[89], 于是便引申到微观蜂窝碳在压缩时是否也会出现类似的局部变形现象的研究中来。模拟表明, 除了最小的晶格外, 所有蜂窝无论晶格大小或模拟盒子的大小都发生了局部压缩。以下是整个压缩过程: 首先是晶格的均匀压缩, 每个晶胞会

发生弯曲, 直到达到了临界应变水平, 其中一个晶格的壁接触到周围的壁并黏附在一起, 形成一个成核点, 随后一系列内部的晶胞崩溃, 但是其外部的晶格保持完整, 出现了所谓的局部压缩, 如图 15 (a) 所示。壁间粘附是通过范德华相互作用发生的^[90-92], 没有发生共价键的重排。如果进一步压缩, 系统可能会显示更多的局部压缩步骤, 直到所有的晶胞完全崩溃, 而且每个局部压缩步骤都是不可逆的^[93-95]。

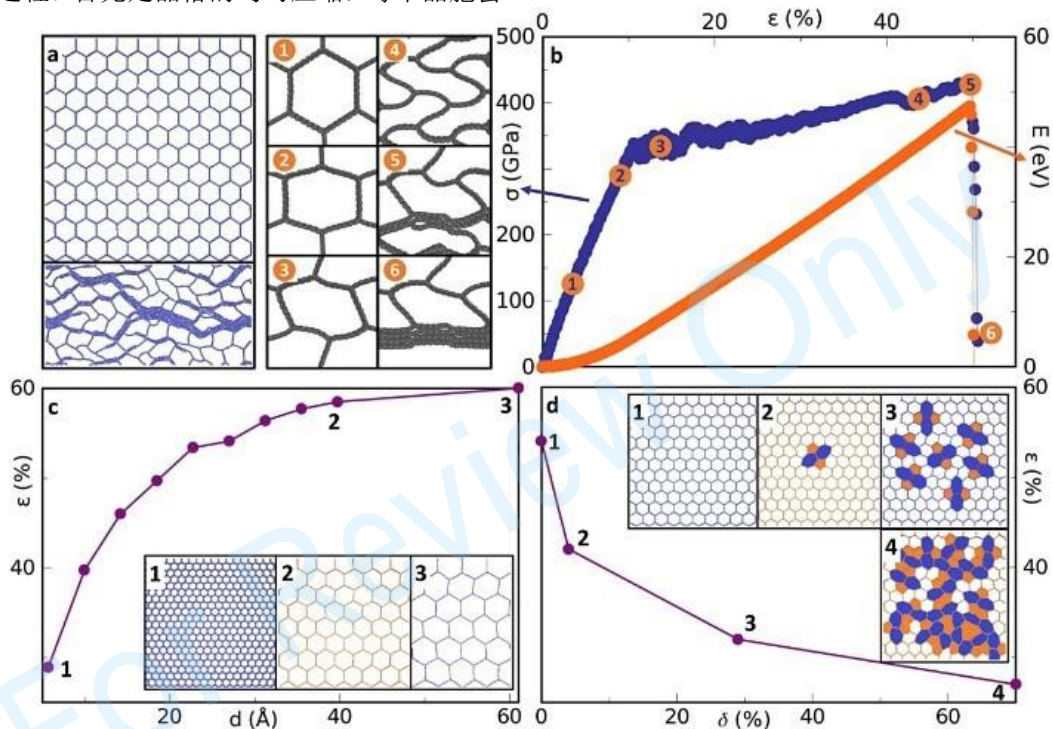


图 15 蜂窝碳的压缩特性 (a) 蜂窝晶格的局部塌陷和蜂窝晶格压缩过程的放大 (b) 蜂窝结构在压缩过程中的应力-应变曲线和能量-应变曲线 (对应于 (a) 中的各个步骤) (c) 破坏应变与晶格尺寸的关系 (d) 破坏应变与缺陷密度的关系^[51]

图经文献出版单位许可从文献【51】转载。

Fig.15 Compression behavior of the honeycomb. (a) Left: localized collapse of the honeycomb lattice; Right: zoomed-in view of the compression process of a honeycomb lattice, with each step numbered. (b) Stress-strain and energy-strain curves of the honeycomb during compression, with the position of each step marked. (c) Lattice size dependency of failure strain. (d) Defect-density dependency of failure strain.

此外, 研究人员还分析了破坏应变对晶格尺寸的依赖关系^[96, 97], 如图 14 (b) 所示。模拟表明, 对于不同尺寸的体系, 屈曲应变约为 10%。破坏应变对模拟盒子的尺寸不敏感, 因此观察到的系统之间的差异应该完全来自不同的晶格尺寸, 而不是不同的模拟盒子尺寸。同时, 蜂窝结构的破坏应变随着晶格尺寸的增大而增大, 如图 14 (c) 所示。大晶格尺寸的蜂窝结构破坏应变约为 60%。图 14 (d) 分析了缺陷对局部压缩行为的影响, 研究了具有四种不同缺陷密度

的蜂窝结构体系。结果说明, 缺陷对蜂窝结构的韧性有很大的影响, 较多的缺陷通过为局部压缩提供形核位, 从而导致单轴压缩下的破坏。

实验数据也有效地证明蜂窝碳的压缩性能。实验科学家已将蜂窝碳应用于聚合物基复合材料中, 显著地提高了复合材料的压缩强度和模量^[98-100]。该研究使用了不同比例的蜂窝碳作为增强剂, 通过压缩试验测定了复合材料的力学性能。实验结果表明, 随着蜂窝碳比例的增加, 复合材料的压缩强度和模量均呈现

出逐渐增加的趋势。这表明蜂窝碳具有优异的压缩性能，可显著提高复合材料的力学性能。

3.2 x-y 平面内的力学性能

蜂窝碳的各向异性是指它在不同方向上的力学性能存在差异。具体来说，蜂窝碳在三个方向上（即 x、y、z 轴）的力学性能表现如下^[101, 102]：

沿着纤维方向（z 轴）：由于蜂窝碳板中的碳纤维通常沿着 z 轴排列，所以沿着纤维方向的性能最佳。此时，蜂窝碳的强度、刚度和韧性都最高。由于蜂窝碳板中的纤维几乎垂直于横向（x、y 轴）方向，所以沿着横向的性能较差。在这些方向上，蜂窝碳的刚度和强度都比沿着 z 轴方向低很多。在 45 度偏转方向：当作用力方向与纤维方向成 45 度角时，蜂窝碳的性能也有所改善。在这种情况下，蜂窝碳的强度和刚度介于沿着 z 轴和横向（x、y 轴）之间。

这种各向异性主要是由于蜂窝碳材料内部结构的不同导致的。对于沿着 z 轴方向，材料的纤维更加集中，因此可以提供更多的强度和刚度；而在横向方向上，纤维的分布比较散乱，因此无法提供足够的支撑^[103]。在设计蜂窝碳材料时需要考虑这种各向异性，并根据实际应用需求进行优化处理。

Qin Qin 等人^[104]在 2019 年利用 MD 模拟方法研究了蜂窝碳的力学性能，尤其是蜂窝碳在 x-y 平面上倾斜角度为 θ 时的各向异性，如图 16 所示。由于石墨烯和蜂窝碳在 x-y 平面上都具有六重旋转对称性，而且相邻的锯齿型和扶手椅型方向之间的角度只有 30° ，所以为了满足 x-y 平面内的周期性边界条件，研究人员特意选择了远离锯齿型方向的倾斜角 θ ，如图 16 (c) 所示。对于石墨烯和蜂窝碳的 6 个样品，分别在角度 θ 为 0° （锯齿型）、 4.7° 、 16.1° 、 19.1° 、 25.3° 和 30.0° （扶手椅型）处进行了测试，得出的工程应力-应变曲线如图 17 所示。

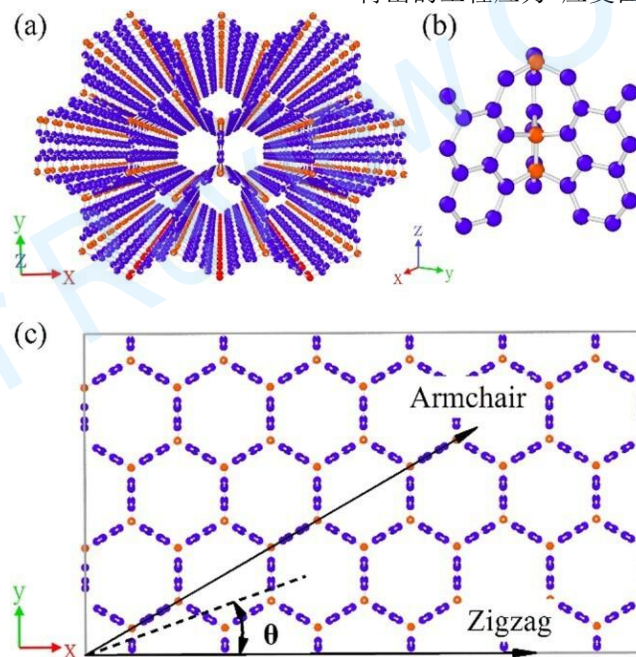


图 16 蜂窝碳结构示意图 (a) 透视图 (b) 结区局域原子结构 (c) 在 x-y 平面内沿不同方向加载的蜂窝碳示意图^[104]
图经文献出版单位许可从文献【104】转载。

Fig.16 Schematic diagram of CHC structure. (a) Perspective view; (b) local atomic structure at the junction region; (c) schematic diagram of CHC for loading along different directions in the x-y plane.

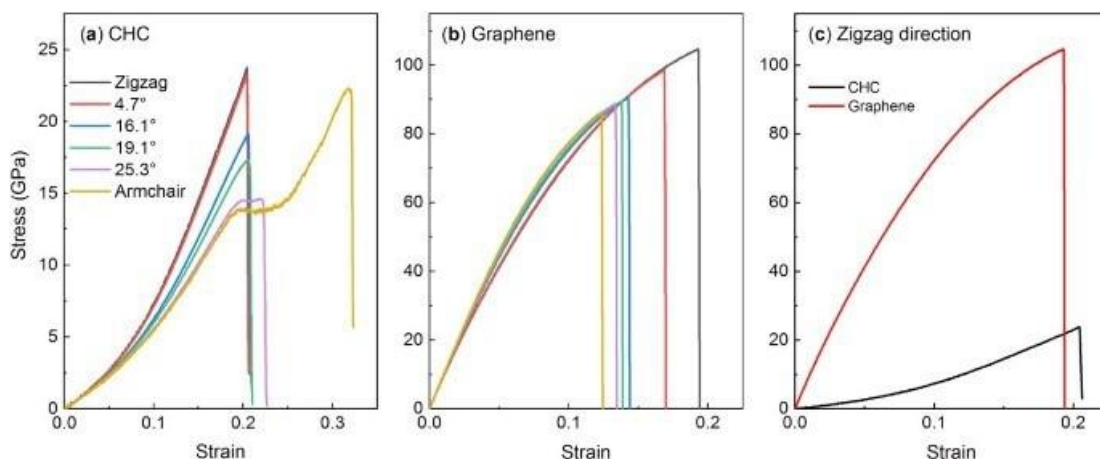


图 17 力学性能对 x-y 平面不同拉伸方向的依赖关系 (a) 蜂窝碳的工程应力-应变曲线 (b) 石墨烯的工程应力-应变曲线 (c) 蜂窝碳和石墨烯在 θ 为 0° 时的应力-应变关系^[105]

图经文献出版单位许可可从文献【105】转载。

Fig.17 Dependence of mechanical properties on different stretching directions in x-y plane. (a) Engineering stress-strain curves of CHC; (b) engineering stress-strain curves of graphene; (c) stress versus strain in with $\theta = 0^\circ$ for both CHC and graphene.

从图 17 可知, 蜂窝碳在 x-y 平面上的力学性能表现出各向异性。随着倾角 θ 的增大, 蜂窝碳的强度降低, 与石墨烯的强度相似。

计算和平衡分子动力学 (EMD) 模拟, 对不同手性和侧壁宽度的蜂窝碳结构进行了研究, 如图 18 所示。结果显示, 锯齿型和扶手椅型石墨烯纳米带的蜂窝碳在侧壁宽度大于 3° 时是稳定的, 同时, 蜂窝碳继承了石墨烯纳米带良好的力学性能, 如较大的强度和延展性。由锯齿型石墨烯纳米带制成的蜂窝碳的强度比扶手椅型的略大, 这是由于石墨烯在张力作用下的各向异性导致的。此外, 当石墨烯纳米带宽度大于 10 \AA 时, 其应变曲线主要由石墨烯纳米带的形变决定。

3.2.1 力学强度

Xiaokun Gu 等人^[106]在 2017 年研究了蜂窝碳的连接结构对其稳定性和力学性能的影响。研究人员采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT)

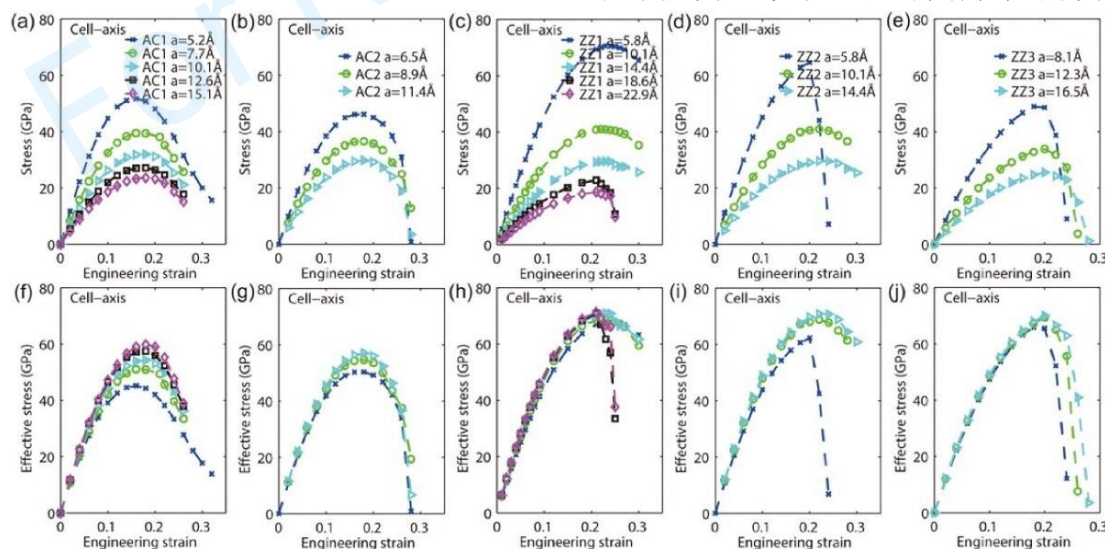


图 18 (a-e) 不同侧壁宽度蜂窝碳在单元轴向拉伸时的应力-应变曲线 (f-j) 相应的有效应力-应变曲线^[106]

图经文献出版单位许可可从文献【106】转载。

Fig.18 (a-e) The calculated stress-strain curves for carbon honeycombs with different sidewall widths when the tension is applied along the cell-axis direction. (f-j) The corresponding effective stress-strain curves.

由应力-应变曲线可知, 与传统金属如铝和不锈钢相比, 这些蜂窝碳具有更好的强度和延展性。随着侧壁宽度的增加, 强度和延性逐渐降低。侧壁宽度与力学性能的关系可以从侧壁宽度较小的蜂窝碳来理解, 这类蜂窝碳具有更密集的石墨烯纳米带阵列, 可以承受机械载荷。

3.2.2 正泊松比向负泊松比的转变

Wenrui Wang 等人^[107]在 2019 年研究了蜂窝碳的温度敏感各向异性负泊松比。研究人员在蜂窝碳拉伸过程中发现其表现出很大的负泊松比, 通过 MD 模拟显示, 其泊松比为 -0.32, 而且蜂窝碳的泊松比是各向异性的, 且对温度敏感, 如图 19 所示。在拉力作用下, 蜂窝碳在锯齿型和扶手椅型两个方向上都发生了由正常向非晶的相变。随着温度的升高, 沿晶轴方向的正-辅态转变^[108, 109]的临界应变减小。

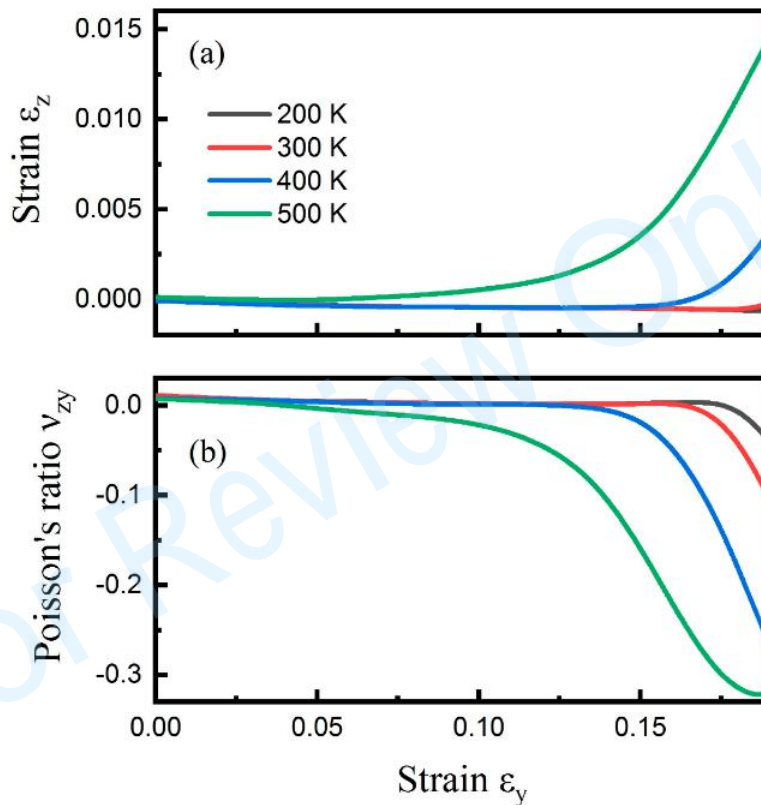


图 19 温度对蜂窝碳在扶手椅方向上单轴拉伸试验中正负泊松比转变的影响 (a) 在 200~500K 的环境下, 测得的工程应力-应变曲线 (b) 不同温度下蜂窝碳对应的泊松比^[107]

图经文献出版单位许可从文献【107】转载。

Fig.19 The influence of temperature on the positive-negative Poisson's ratio transition for CHC subjected to uniaxial tensile tests in the armchair direction. (a) Engineering stress-strain curve at temperature ranging from 200 to 500K. (b) The corresponding Poisson's ratio for CHC at different temperatures.

Hao Yuan 等人^[110]在 2023 年报道了一系列具有负泊松比的二维蜂窝碳网络, 研究人员通过经典分子动力学模拟的方法计算了上述结构的应变响应。如图 20 所示。研究人员指出, 负泊松比现象只会发生在沿着扶手椅型的方向, 而不会出现在锯齿型方向。当给上述结构一个垂直于锯齿型方向的拉伸应力时,

负泊松比现象便会发生。尽管沿着锯齿型方向不会发生负泊松比现象, 但锯齿型结构却是材料发生该现象必不可少的因素。在图中可以看出, 当 ϵ_y 分别为 3.85%、2.37%、3.28%时 (两线交点对应的横坐标), 三种碳结构分别发生了负泊松比现象。其中, C10 结构碳 (含有最高百分比的锯齿型结构) 首先发生负泊松比现象,

而 C14 结构碳（含有最低百分比的锯齿型结构）则会最晚发生负泊松比现象。这表明，锯齿型结构的增多会对负泊松比现象的发生有促进作用。

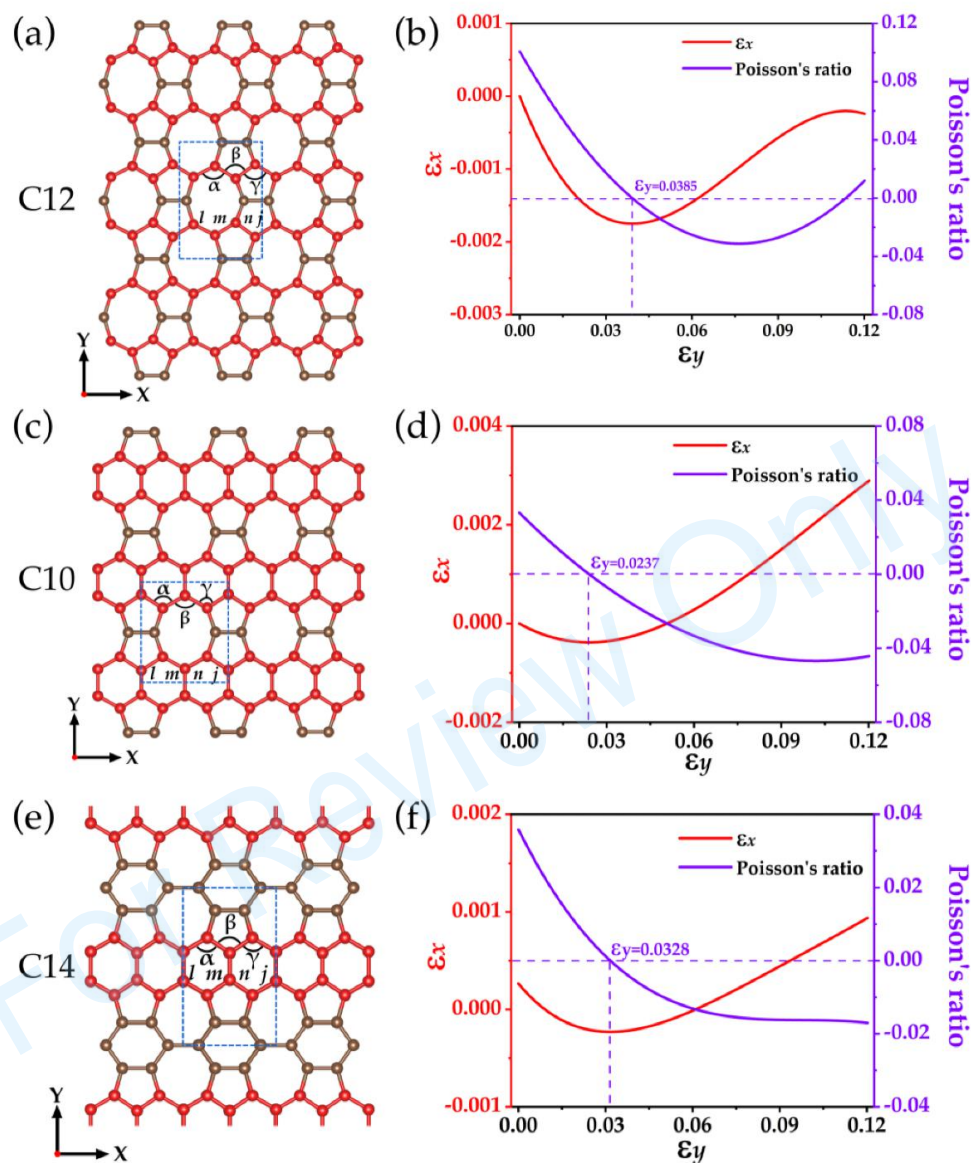


图 20 C10、C12、C14 三种碳结构及其力学响应 (a, c, e) 三种包含锯齿型碳结构被分别标记为 C10、C12、C14。(其中 α, β, γ 分别表示键角, l, m, n, j 分别表示键长。蓝色矩形表示每种结构的单胞形式, 红色部分则是锯齿型结构) (a, c, e) 三种结构的力学响应分别在 (b, d, f) 中显示 (其中红线表示沿 y 轴单向应变下的响应, 紫线表示沿 y 轴的泊松比变化)

[110]

图经文献出版单位许可从文献【110】转载。

Fig.20 Structures and mechanical responses of C12, C10, and C14. (a, c, e) Three structures containing zigzag carbon chains are marked as C12, C10, and C14, separately. The bond angle and the bond length of these structures are marked with α, β, γ and l, m, n, j , respectively. The unit cell in these structures is outlined with blue rectangular dotted boxes, and zigzag chains in these structures are colored red. The mechanical responses for structures (a, c, e) are shown in (b, d, f), separately. These red lines indicate the response of the driven strain under the uniaxial strain along the y-axis, and the purple line represents the Poisson's ratio under the uniaxial strain along the y-axis.

3.3 动态力学性能

研究蜂窝碳的动态力学性能可以帮助我们深入了解该材料的力学行为, 包括其弹性、塑性、断裂等性能。这对于设计和制造使用石墨烯的材料和器件具有重要意义, 可以提高其性能和可靠性。同时可以帮

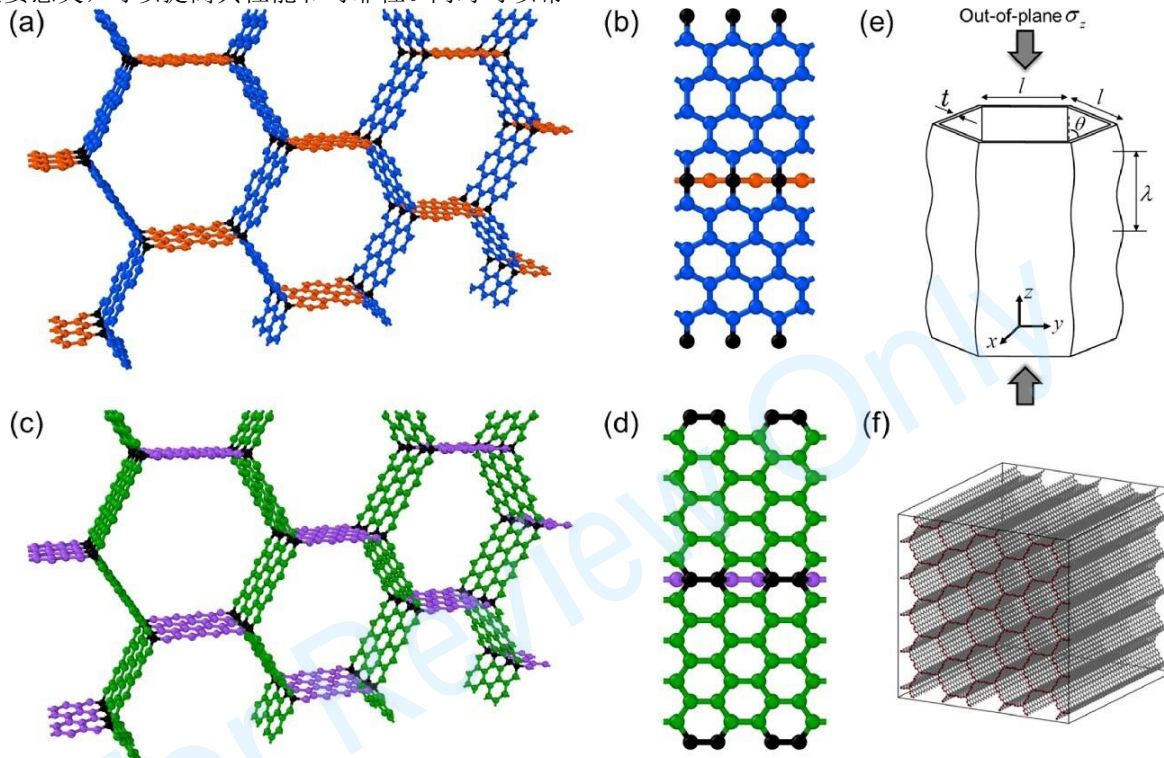


图 21 (a) 和 (c) 分别是扶手椅型和锯齿型蜂窝碳结构。(b) 和 (d) 分别是与 (a)、(c) 所示蜂窝相对应的结处的详细原子构型的放大视图。(e) 沿蜂窝晶格的轴线对蜂窝施加单轴平面外变形。(其中蜂窝晶格的边长为 l , 厚度为 t , 角度为 θ , 屈曲波长为 λ) (f) 模拟使用的立方周期性超胞。^[53]

图经文献出版单位许可从文献【53】转载。

Fig.21 Sample 3D graphene honeycomb structures in (a) an armchair and (c) a zigzag honeycombs. (b) and (d) are the zoom-in views showing the detailed atomic configurations at the junction corresponding to the honeycombs shown in (a) and (c), respectively. Uniaxial out-of-plane deformation is applied on the honeycomb along the axis of the honeycomb prisms as schematically demonstrated in (e), where the side length of the honeycomb prism is denoted as l , thickness is t , angle is θ , and buckling wavelength is λ . All the simulation supercells are cubic and fully periodic in the three dimensions. One representative supercell is shown in (f).

结果表明, 在平面压缩下, 蜂窝结构发生弹性力学失稳 (包括弹性屈曲和结构转变) 和非弹性结构坍塌两个临界变形事件, 如图 22 所示, 图中两个不同颜色的区域分别表示两种蜂窝结构的体积韧性。出现上述情况与蜂窝晶胞的大小有关, 同时也受蜂窝晶胞

助我们发现新的应用领域, 通过揭示其微观机制和物理原理, 可以为材料科学和固体力学等领域的研究提供新的思路和方法。

Fanchao Meng 等人^[53]采用原子模拟和连续介质模型相结合的方法, 对三维石墨烯蜂窝的面外压缩变形行为进行了综合研究, 如图 21 所示。

连接处局部原子键合的影响。此项研究揭示了三维石墨烯蜂窝在平面外压下的结构-性能关系, 为预测分析其变形响应提供了一个全面的理论框架, 也为合理设计三维纳米网络提供了重要指导。

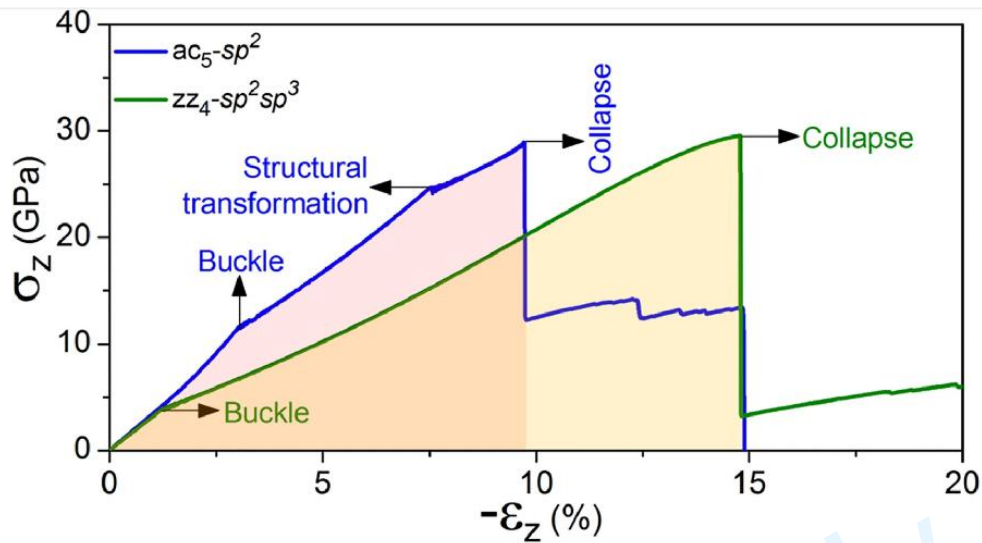


图 22 蜂窝晶格尺寸分别为 $l = 9.8 \text{ \AA}$ 和 $l = 10 \text{ \AA}$ 的两种蜂窝结构的典型应力-应变曲线。(标出了临界变形点和破坏点)
图经文献出版单位许可从文献【53】转载。

Fig.22 Representation stress-strain curves from different honeycombs of prism size $l = 9.8 \text{ \AA}$ and $l = 10 \text{ \AA}$ respectively, where the singular points corresponding to critical deformation or failure events are indicated.

4 热导率

蜂窝碳材料的热导率是其在热学领域中非常重要的一个研究方向^[62, 105, 111]。国内外的许多研究人员都对此进行了深入的研究。国外的一些研究表明, 蜂窝碳材料的热导率可以通过调节其孔径大小、形状、厚度等结构参数来实现可控性^[112]。

Xiaokun Gu 等人^[106]测量了不同侧壁宽度的五种蜂窝碳在室温下沿孔轴的导热系数, 如图 23 所示, 可以看出, 蜂窝碳的热导率对侧壁宽度十分敏感。随

着侧壁宽度从 0.5 nm 增加到 2 nm , 所有类型的蜂窝碳的导热系数都减小。可以理解为, 侧壁宽度越大, 石墨烯纳米带的孔隙率越大, 石墨烯纳米带的填充率越小, 从而导热系数越低。当侧壁宽度约为 $4\text{-}5 \text{ \AA}$ 时, 热导率约为 200 W/mK , 与大多数高导电金属和少数高热导率半导体如氮化镓和硅相当。当蜂窝碳的密度为 0.5g/cm^3 时, 蜂窝碳沿孔轴的导热系数仍大于 100W/mK 。石墨烯纳米带的手性对导热系数的影响并不显著, 因为蜂窝结构中所有类型的纳米带的边缘都是相似的。

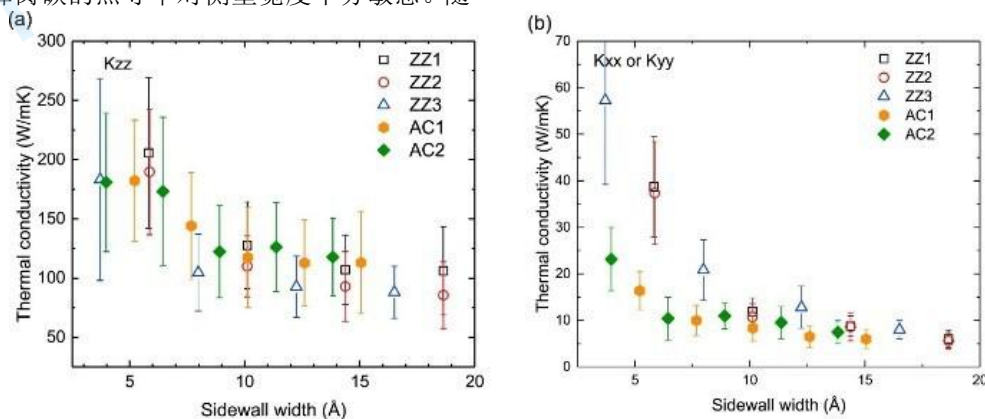


图 23 计算得到的蜂窝碳导热系数随侧壁宽度变化曲线 (a) 沿胞轴方向 (b) 沿扶手椅和锯齿型方向^[106]

图经文献出版单位许可从文献【106】转载。

Fig.23 The calculated thermal conductivity of carbon honeycombs as a function of sidewall width (a) along the cell-axis direction, (b) along h-zigzag.

Xue-Kun Chen 等人^[113]在 2018 年利用平衡分子动力学^[114, 115]的方法研究了不同手性的蜂窝碳的热运输性质。研究人员建立了扶手椅型和锯齿型两种不同手性的蜂窝碳结构, 同时为了保证这些模型结构的合理性, 利用 siesta 软件包对蜂窝单元的原子位置和晶格参数进行了全面的几何优化^[116]。采用 EMD 模拟方法, 通过 Green-Kubo 关系根据下式计算出了蜂窝碳的热导率:

$$\kappa_{\alpha} = \frac{1}{T^2 k_B \Omega} \int_0^{\tau} \langle J_{\alpha}(t) J_{\alpha}(0) \rangle dt$$

其中, Ω 是模拟区域的体积, k_B 是玻尔兹曼常数^[117, 118], T 是环境温度, $J_{\alpha}(t)J_{\alpha}(0)$ 是热流自相关函数^[119]沿 α 方向的系综平均值, τ 是上述自相关函数衰减到零所需的截断时间。所有的 EMD 模拟均采用大规模原子/分子大规模并行模拟器进行的^[27, 120, 121]。为了比较, 还用同样的方法计算了相同尺寸的石墨烯的导热系数。结果显示, 蜂窝碳的室温导热系数明显小于石墨烯, 如图 24 所示。同时, 数值结果表明, 沿蜂窝轴的导热系数是垂直于轴的导热系数的三倍, 表现出强烈的各向异性。

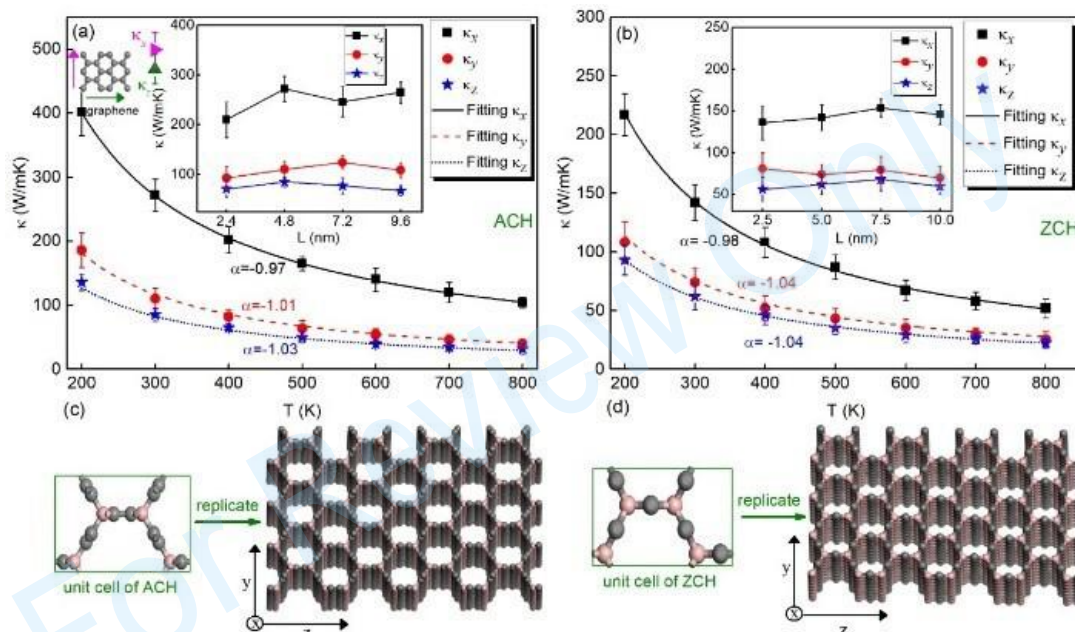


图 24 (a) 扶手椅型蜂窝碳热导率随温度的变化 (b) 锯齿型蜂窝碳热导率随温度的变化 (插图表示晶格尺寸对蜂窝碳热导率的影响) (c) 扶手椅型蜂窝碳的原子结构 (d) 锯齿型蜂窝碳的原子结构 (灰色表示 sp^2 杂化形式的碳原子, 红色表示 sp^3 杂化形式的碳原子)^[113]

图经文献出版单位许可从文献【113】转载。

Fig.24 The thermal conductivity as a function of temperature for (a) ACH and (b) ZCH. The inset represents the effect of system size on the thermal conductivity of corresponding CH. Atomistic structures of (c) ACH and (d) ZCH with the gray color denoting the sp^2 carbon atoms and the light red color denoting the sp^3 carbon atoms.

除此之外, 还有很多国内外的研究人员针对不同类型的蜂窝碳材料进行了热传导性质的研究, 包括石墨烯泡沫、碳纳米管蜂窝、多孔碳等。总体来说, 目前对于蜂窝碳材料的热传导性能已经有了很多的认识和研究, 但仍然存在一些问题需要进一步研究。首先, 蜂窝碳的多孔结构使得其内部存在大量的界面和小孔道, 这些结构对热的传递会产生很大的阻碍作用。同时, 这些小孔道和界面也会增加材料的表面积, 从

而导致蜂窝碳在垂直于层状结构方向上的热传导能力较差。其次, 蜂窝碳的层状结构也是导致其各向异性的重要原因之一。在水平方向上, 蜂窝碳的层与层之间存在较好的连通性, 因此热量可以比较容易地沿着水平方向传递。而在垂直方向上, 蜂窝碳的层与层之间则存在较大的空隙, 这对热的传递造成了很大的限制。

因此, 由于蜂窝碳具有多孔、层状等特殊的纳米

结构, 以及不同方向上的结构不同, 所以其热传导性质呈现出各向异性。对各向异性热传导性质的研究可以为蜂窝碳材料其在化学催化和热管理等领域中的应用提供更深入的认识和指导。

5 应用

5.1 气体吸附

在气体吸附方面, 蜂窝碳通常被用作吸附剂。它具有很强的吸附能力, 可以吸附各种气体分子, 如甲烷、乙烯、二氧化碳等。此外, 由于其多孔结构, 使得气体分子可以在其表面上扩散和吸附, 从而提高了其吸附效率。蜂窝碳在气体吸附中的应用包括二氧化碳捕集、空气净化、工业废气处理等领域。例如, 在二氧化碳捕集领域, 蜂窝碳可以作为一种高效的吸附

剂, 将二氧化碳从燃烧排放物中去除, 从而减少温室气体的排放量。

当气体分子进入蜂窝碳的多孔结构时, 它们会在碳原子的表面上扩散, 并与之相互作用, 从而被吸附在表面上。由于蜂窝碳的多孔结构具有良好的孔径控制和可调节性, 因此可以通过调节孔径大小和形状来实现对不同大小和性质的气体分子的选择性吸附。

5.1.1 CO₂ 和惰性气体的吸附

在 Nina V. Krainyukova 等人^[122]的研究工作中, 制备出来的蜂窝碳因其表面具有大量的孔道结构而显示出优异的吸附能力, 同时也证实了先前的相关报道^[122]。研究人员在 23 K、40 K 和 78 K 的环境下在蜂窝碳基底上分别对 Kr、Xe 和 CO₂ 进行沉积^[123], 发现其对上述三种物质具有很高的吸收能力, 同时得到了具有明显衍射峰的固体多晶薄膜, 如图 25 所示。

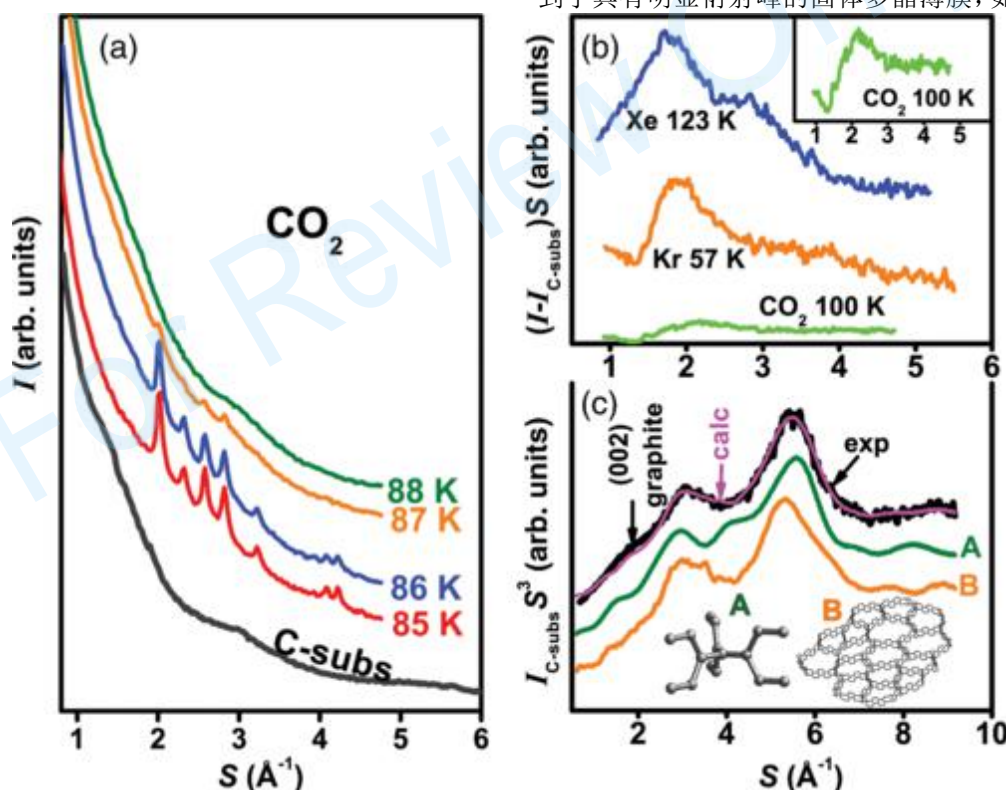


图 25 (a) 凝聚态 CO₂ 的电子衍射强度和散射波矢量的关系 (b) 去除碳基底电子衍射的作用后, Kr、Xe 和 CO₂ 三种电子衍射强度与散射波矢量的关系 (c) 实验得到的电子衍射强度与计算得到的相比较^[122]

图经文献出版单位许可从文献【122】转载。

Fig.25 The electron diffraction intensities for condensed CO₂ vs the scattering wave vector. (b) The electron diffraction intensities for condensed Xe, Kr, CO₂ adsorbed in the carbon substrate with the carbon substrate contribution subtracted. (c) Experimental and best fit calculated diffraction intensities for the carbon substrate.

Nina V. Krainyukova 等人还指出, 由于一些气态或液态物质其自身原子间或分子间的作用力弱于其自身和蜂窝碳孔道内壁的结合力, 因此一旦被蜂窝碳所吸收, 则会以自由形式保持在一个远高于蒸发温度

的状态。其中的吸收容量可以用 n 值来描述, n 表示沿着蜂窝碳通道轴向可以存储的原子或分子个数。此外, 在碳膜中还发现了碳纳米管和蜂窝碳共生的结构, 如图 26 所示。

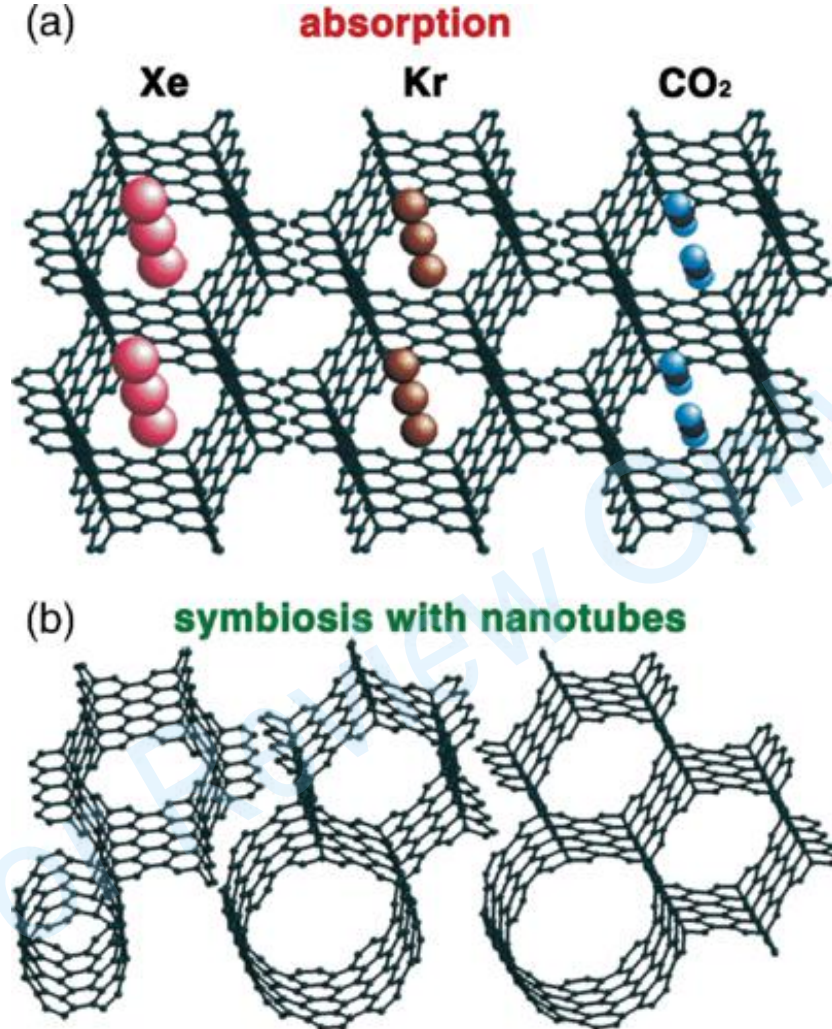


图 26 (a) 蜂窝碳吸收不同气体的能力 (b) 蜂窝结构与碳纳米管共生的独特现象^[122]

图经文献出版单位许可从文献【122】转载。

Fig.26 (a) Examples of gas absorption in honeycomb consistent with observed and estimated absorption levels. (b) Unique symbiosis of the proposed honeycomb structure with nanotubes.

Nina V. Krainyukova 在 2017 年提出了一种吸收 Ar、Kr 和 Xe 原子的蜂窝碳排列结构, 并且认为是最合理的排列方式^[124], 如图 27 所示。为了构建充满不同气体的可靠碳结构, 我们应该考虑到 n 值, 例如, Ar、Kr 或 Xe 原子与石墨片之间的平衡

距离是已知的, 如果能够分析气体原子可以放置在哪里, 这些距离就可以使用。具体地考虑到这些特征距离, 估计 Ar 原子可以特别插入 $n=0$ 的蜂窝中, 但对于较大的 Kr 和 Xe 原子, 我们需要具有较高 n 的沟道。

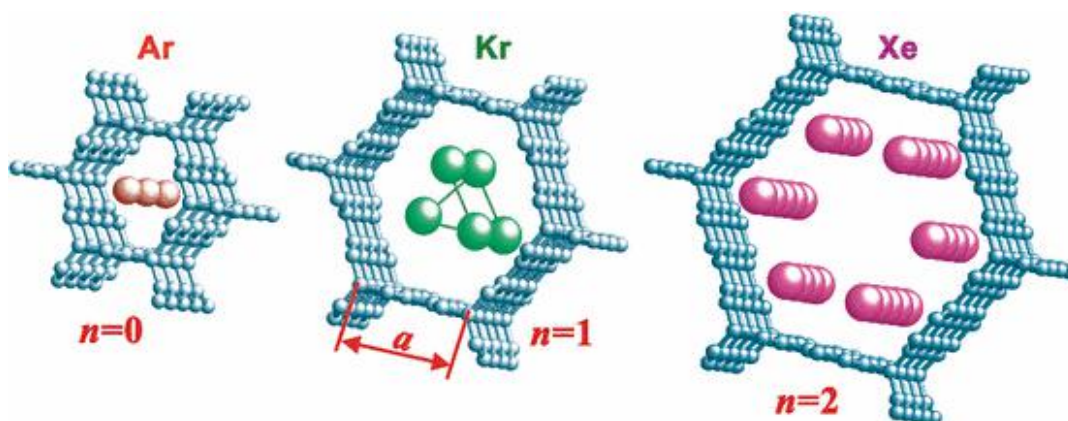


图 27 生长的蜂窝碳晶胞中吸收的 Ar、Kr 和 Xe 原子的最合理排列（氩原子能够插入到 $n=0$ 时的蜂窝结构中，对于较大的氪和氙原子则需要更高 n 值的通道来存放）^[41]

图经文献出版单位许可从文献【41】转载。

Fig.27 Most plausible arrangements of absorbed Ar, Kr and atoms in the growing carbon honeycomb cells. Argon atoms can be inserted into the honeycomb structure when $n=0$. For larger krypton and xenon atoms, channels with higher n values are needed for storage.

5.1.2 氢吸附

Qin Qin 等人^[125]在 2020 年研究了氢在蜂窝碳中的吸附与扩散。研究人员采用巨正则蒙特卡罗^[126] (grand canonical monte carlo, GCMC) 模拟和 MD

模拟评估了蜂窝碳纳米孔材料对氢的吸附能力，结果显示低温高压的环境有利于氢的存储。如图 28 所示，在 77 K 和 20 bars 的条件下，观察到氢吸附的最大值。此外，他们基于 GCMC 模拟得到的构型，通过 MD 模拟研究了氢在碳蜂窝中的扩散行为。从图 28 中能看到，氢的扩散与温度和压力都有关系。

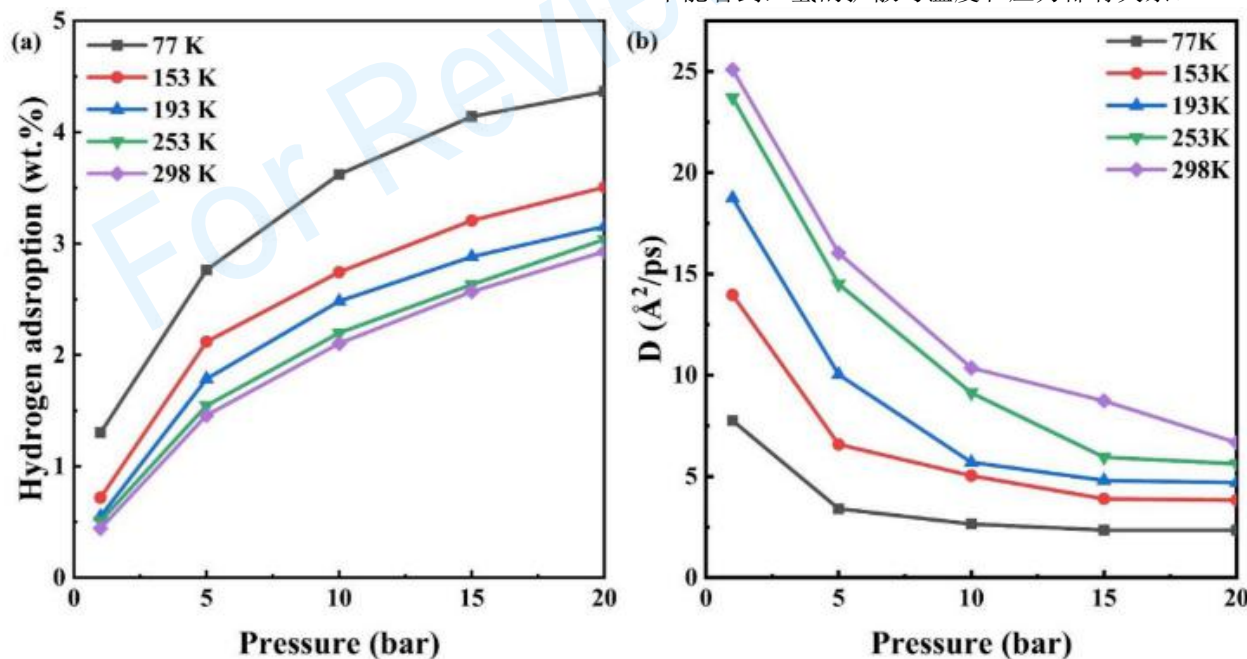


图 28 (a) 氢吸附的等温线 (b) 氢的扩散系数 (分别在 77K、153K、193K、253K 和 298K 条件下测得)^[125]

图经文献出版单位许可从文献【125】转载。

Fig.28 (a) The hydrogen adsorption isotherms and (b) the diffusion coefficients for hydrogen for CHC under different hydrogen pressure at the temperature of 77K, 153K, 193K, 253K and 298K, respectively.

此外，蜂窝碳的化学组成和表面活性也对其吸附性能产生影响。例如，在处理含硫化氢等有害气体时，

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

可以将蜂窝碳进行表面改性,以增强其对硫化氢等气体的吸附能力和选择性。综上所述,蜂窝碳的多孔结构和表面性质是其能够吸附气体分子的主要机理。它的吸附能力和选择性可通过多种途径进行调节和改善,从而满足不同应用领域的需求。

蜂窝碳在氢气吸附方面的研究主要集中在利用其多孔结构和表面性质来实现高效的氢气储存和传输。由于氢气是一种重要的清洁能源,因此研究高效的氢气吸附材料具有重要的意义。目前,已有许多研究工作探索了蜂窝碳在氢气吸附方面的应用。其中,最为关键的是调节其多孔结构以提高吸附性能。例如,通过控制蜂窝碳的孔径、孔隙形状和分布等因素,可以增加表面积和吸附位点数量,从而提高其氢气吸附能力。

此外,还有一些研究利用化学改性方法对蜂窝碳进行表面修饰,以进一步提高其选择性和稳定性。例如,在蜂窝碳表面引入一些功能基团,如羟基、羧基等,可增强其与氢气分子之间的相互作用,从而提高吸附能力和选择性。

除了纯蜂窝碳材料,还有一些研究探索了将其他材料与蜂窝碳复合来实现更高效的氢气吸附。例如,将金属有机框架(metal organic framework, MOF)与蜂窝碳复合^[127-130],可以兼具 MOF 的高度可调性和蜂窝碳的高孔隙度,同时具有较高的氢气吸附性能。

虽然蜂窝碳材料具有良好的氢气吸附性能,但在实际应用中仍然存在一些挑战和难题。首先,蜂窝碳材料对于不同类型和形状的氢气分子具有不同的吸附能力和选择性。因此,需要通过调节蜂窝碳孔径、表面官能团类型和密度等方法来提高其对氢气的选择性和吸附能力。此外,蜂窝碳的热稳定性也需要进一步优化,以满足储氢系统在高温条件下的使用需求。其次,蜂窝碳在吸附氢气之后需要进行处理和再生,

以释放储存的氢气。传统的处理和再生方法需要消耗大量的能量,并且会产生二氧化碳等有害物质。因此,需要开发出更加环保和高效的处理和再生方法,如光解法、微波辅助处理等。另外,蜂窝碳作为氢气储存材料,其容积密度和储氢密度都需要进一步提高。为了提高蜂窝碳储氢的容积密度,可以采用纳米技术和多孔复合材料的方法来增加其表面积和孔隙率,从而提高储氢效率。此外,也需要继续研究开发新型的储氢材料,以满足未来氢能源的需求。

总的来说,蜂窝碳的多孔结构和表面特性使其成为一种很有潜力的氢气吸附材料。但蜂窝碳在氢气吸附方面的研究尚处于起步阶段,储存氢气方面还需要进一步开展基础研究和工程应用。未来的研究需要继续探索其吸附性能和稳定性,并寻求更好的方法来提高其应用效率,以解决其选择性、热稳定性、处理和再生方法、容积密度等方面的难题,从而实现氢气储存的高效、环保和安全。

5.2 水净化

5.2.1 海水淡化

Qin Qin 等人^[131]在 2021 年利用分子动力学模拟研究了蜂窝碳作为反渗透(reverse osmosis, RO)膜^[132-135]进行高效脱盐的性能,同时预测了蜂窝碳在海水淡化中的应用前景。如图 29 所示,由于蜂窝孔阵列的特殊结构,使得蜂窝碳具有相对较高的孔隙率和较高的刚度。分析显示,蜂窝碳的透水性比其他碳材料和反渗透膜都要大,而且水在蜂窝碳中的输送是受压力影响的。此外,温度的增加也会增加蜂窝碳的透水性。在压力小于 150 MPa 时,蜂窝碳表现出较高的脱盐性能。

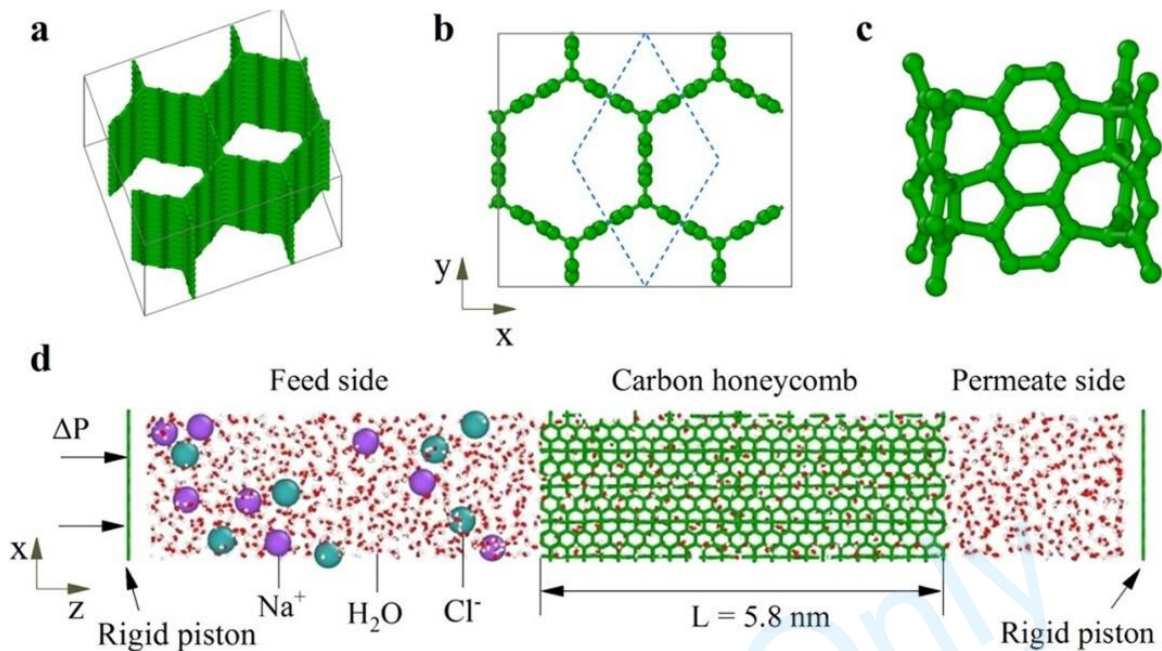


图 29 模拟盒子与海水淡化性能 (a) 任意角度放置的蜂窝碳 (b) 蜂窝碳的垂直视图 (c) 蜂窝碳壁与连接处的原子结构 (d) 模拟盒子示意图 (含有蜂窝碳、水分子、钠离子、氯离子和两片石墨烯片) [131]

图经文献出版单位许可从文献【131】转载。

Fig.29 Simulation box and water desalination performance: (a) angled and (b) vertical view of CHC; (c) atom structure of the wall and junction of CHC; (d) schematic of the simulation box consisting of a CHC, water, ions and two graphene sheets.

尽管蜂窝碳在海水淡化中的应用已经具有一定的成果, 还是存在以下难题:

蜂窝碳的寿命和稳定性问题: 蜂窝碳在长时间使用过程中, 可能会受到生物污染、氧化污染、机械磨损等因素的影响, 从而导致其性能下降和寿命缩短。因此, 需要开发出更加稳定且耐久的蜂窝碳材料, 以满足海水淡化设备的实际需求。

蜂窝碳孔径的选择问题: 海水中存在着多种离子和微粒, 它们所需的吸附孔径大小不同。因此, 需要选择适合的蜂窝碳孔径大小, 以保证海水淡化效果的最大化。

碳蜂窝的再生问题: 由于海水中含有许多污染物和盐分, 蜂窝碳在淡化海水后容易被吸附的污染物堵塞, 需要定期进行清洗和再生。传统的处理和再生方法需要消耗大量的能源, 并且会产生二氧化碳等有害物质。因此, 需要开发出更加环保和高效的处理和再生方法, 如光解法、微波辅助处理等方法。

生产成本问题: 蜂窝碳作为一种高级材料, 其制备成本比较高。在海水淡化等大规模应用中使用蜂窝碳, 需要考虑其生产成本问题, 以满足市场上的竞争力。

5.2.2 水处理

蜂窝碳通常用于去除水中的有机物质、颜色、异味和氟化物。蜂窝碳还可以用于去除重金属离子和放射性物质等有害物质。此外, 蜂窝碳也可用于去除水中的微生物和细菌。

蜂窝碳水净化的机理主要是物理吸附和化学吸附两种过程共同作用。在物理吸附中, 污染物分子会被吸附到蜂窝碳的表面上, 这是由于蜂窝碳的小孔结构提供了大量的表面积, 而且吸附是一个自发的过程, 无需外界的能量参与。在化学吸附中, 污染物分子会通过化学反应与蜂窝碳表面的官能团发生作用^[134], 然后被牢固地捕获在材料内部。蜂窝碳表面的官能团可以是羟基、胺基、羧基等具有亲水或疏水性质的官能团^[136, 137], 这些官能团能够特异性地与不同类型的污染物相互作用。

此外, 蜂窝碳还可以利用电荷效应^[138, 139]去除溶液中的离子类污染物, 例如金属离子、氟化物等。当溶液中的离子类污染物进入蜂窝碳时, 它们会与蜂窝碳表面产生静电作用, 并被吸附在蜂窝碳表面。

总的来说, 蜂窝碳水净化的机理是利用其独特的

多孔结构和表面官能团以及电荷效应,对水中的污染物进行物理和化学吸附,从而达到净化水的目的。

在水处理过程中,水通过蜂窝碳时,有害物质会被吸附到其表面上。随着时间的推移,蜂窝碳会变得饱和并需要更换。蜂窝碳的使用寿命取决于水的污染程度和使用情况。总的来说,蜂窝碳是一种非常有效的水净化材料,可以用于许多不同的应用,包括家庭和工业水处理。

5.3 纳米谐振器

对三维石墨烯蜂窝(three-dimensional graphene

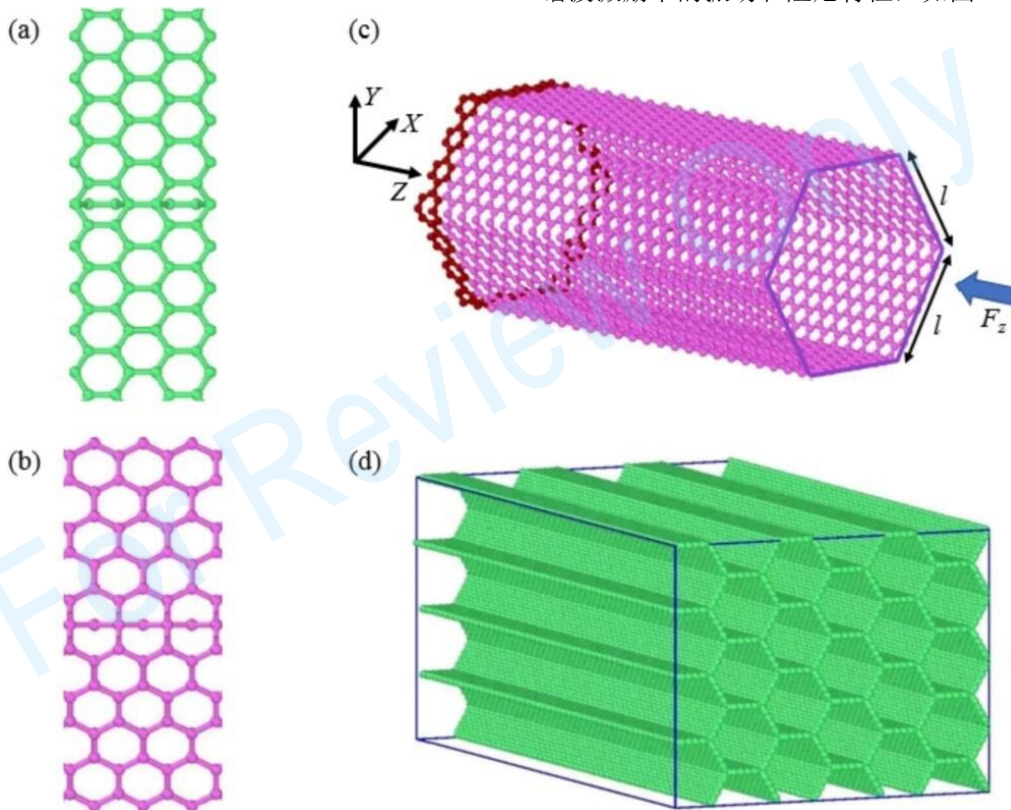


图 30 三维石墨烯蜂窝结构。(a) 锯齿型蜂窝在节点处的原子构造放大图像;(b) 扶手椅型蜂窝在节点处的原子构造放大图像;(c) 所示原理图,悬臂蜂窝单元的一端固定,沿蜂窝轴线在蜂窝单元的自由端施加纵向简谐激励, l 表示蜂窝单元的边长, F_z 表示简谐激励力;(d) 三维石墨烯的三维结构,其谐振腔的整体仿真模型为长方体。^[140]

图经文献出版单位许可从文献【140】转载。

Fig.30 Structures of 3DGH. The magnified images of atomic construction of a zigzag honeycomb and an armchair honeycomb at junctions are shown in (a) and (b), respectively. As schematic diagram shown in (c), one end of cantilever honeycomb unit is fixed, and the longitudinal harmonic excitation is applied at free end of the honeycomb unit along the honeycomb's axis, where l represents the side length of honeycomb unit, and F_z represents the harmonic excitation force. An integral simulation model of 3DGH resonator is cuboid and a typical three-dimension structure of 3DGH is shown in (d).

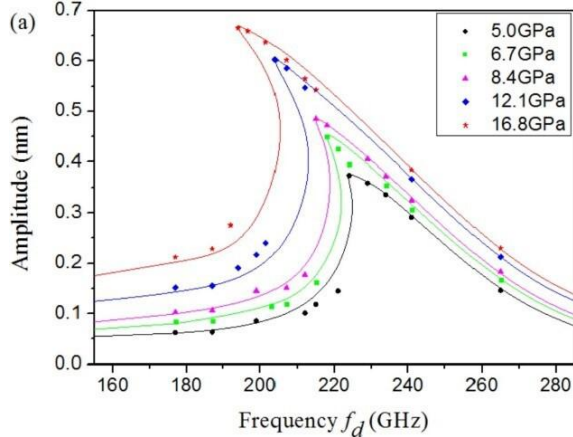
研究人员发现,随着激振力的增大,振动响应的振幅逐渐增强,若进一步增大激振力,则会出现非线性

振动。同时也测得,在相同激振力的情况下,锯齿型蜂窝的振动响应幅值要大于扶手椅型蜂窝的振动

honeycombs, 3DGHs)的热导率和力学性能的研究表明,它具有较高的储气能力、良好的延展性和最佳的比强度,从而使其在结构复合材料、高热导率纳米器件和气体吸附传感器等方面具有广阔的应用前景。三维石墨烯蜂窝不仅保留了二维石墨烯薄膜的优良特性,包括高谐振频率和显著的力学特性,而且在各种传感技术应用方面也有很大的潜力。因此,三维石墨烯蜂窝有望成为纳米机械谐振器的候选材料,并有望改善和创造纳米机械传感器的新特性。

Bing Li 等人^[140]采用分子动力学和连续介质模拟相结合的方法,研究了三维石墨烯蜂窝谐振腔在纵向谐波激励下的振动和阻尼特性,如图 30 所示。

响应幅值。如图 31 所示, 研究人员给出了三维石墨烯蜂窝的幅频特性曲线, 该曲线受激振频率和激振力幅值的影响。从图中可以看出, 三维石墨烯蜂窝的谐振频率随着激振力的增大而减小; 激振力越大, 非线性



性越明显, 这点与弹簧软化的非线性是相似的。此外, 在相同激振力下, 锯齿型蜂窝的共振频率低于扶手椅型蜂窝, 但前者在共振频率处的峰值振幅大于后者。因此, 锯齿型蜂窝的非线性要比扶手椅型的更强一些。

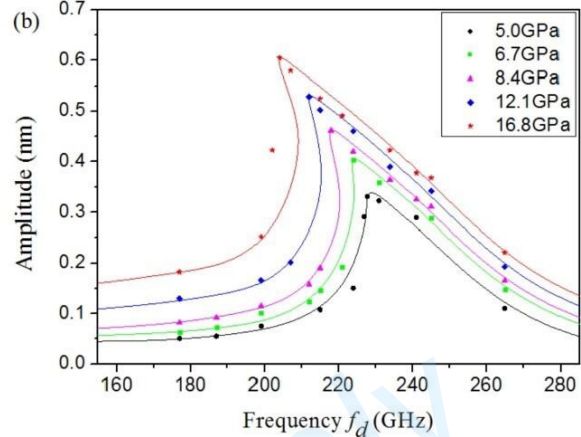


图 31 (a) 锯齿型蜂窝的非线性幅频特性曲线 (b) 扶手椅型非线性幅频特性曲线 (在 5.0GPa、6.7GPa、8.4GPa、12.1GPa 和 16.8GPa 的纵向谐波激励下, 非线性振幅曲线分别为黑色、绿色、紫色、蓝色和红色; 所有仿真的激励频率在 155GHz 到 285GHz 之间。) [140]

图经文献出版单位许可从文献【140】转载。

Fig.31 Nonlinear amplitude-frequency characteristic curves of (a) a zigzag honeycomb and (b) an armchair honeycomb. The nonlinear amplitude-frequency curves are presented in black, green, purple, blue and red when the longitudinal harmonic excitation force with amplitudes of 5.0GPa, 6.7GPa, 8.4GPa, 12.1GPa and 16.8GPa, respectively. The range of the excitation frequencies is from 155 GHz to 285 GHz for all the simulations.

6 结论与展望

三维纳米蜂窝碳是一种新型的纳米级材料, 具有类似于蜂窝的结构, 比传统的碳材料具有更小的孔径和更高的比表面积, 从而具有更好的催化、吸附和传输性能。蜂窝碳可以由一系列碳基材料组成, 并通过特定的制备方法和处理工艺形成六边形或其他几何形状的结构, 具有高度的可控性和可调性。同时, 纳米蜂窝碳也是一种具有优异性能和广泛应用前景的新型纳米级材料, 在多个领域都受到了越来越多的关注和研究。未来, 对纳米蜂窝碳的研究将在以下若干方面得到拓展:

(1) 找寻更多的合成方法

不管是三维蜂窝碳, 还是三维石墨烯, 目前常见的制备方法主要是自组装制备和模板定向制备。这些常规的方法制备出来的三维结构往往伴随有结构不完整、力学强度低等缺陷。而随着合成技术的不断发展, 新技术层出不穷, 如电化学合成和离心蒸发诱导法。在电化学合成法中, 通过控制沉积速率和沉积时间, 可以很好地调节三维石墨烯结构的形貌, 并且可以很容易地将其他金属(氧化物)和聚合物融入到这些三维结构中, 便于进行复合修饰^[141-143]。此外, Liu Fei 等人^[144, 145]采用离心蒸发诱导方法成功地形成了有序的氧化石墨烯膜和石墨烯海绵, 如图 32 所示。这种方法不需要额外的衬底、电极或进一步的干燥步骤。实验最终得到的海绵具有很高的柔韧性, 挤压后的三维结构可以在短时间内恢复到原来的形状。

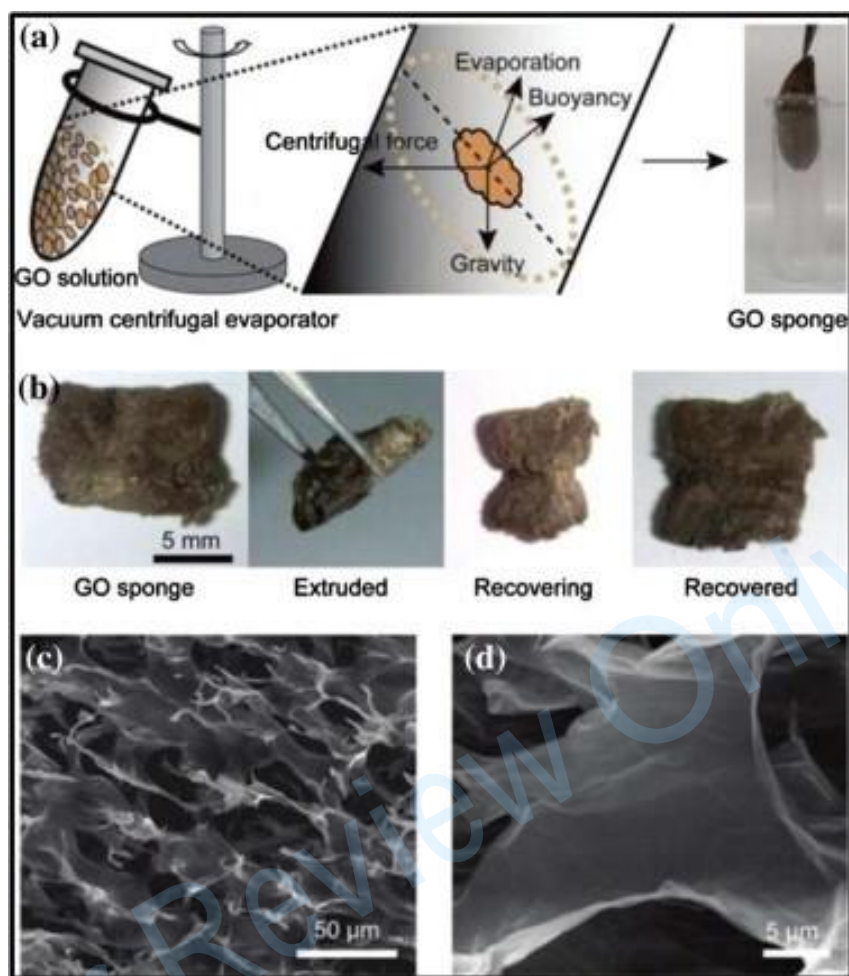


图 32 (a) 三维氧化石墨烯海绵的一种合成方案 (b) 氧化石墨烯海绵的柔韧性测试 (c) 氧化石墨烯表面低倍 SEM 图像 (d) 氧化石墨烯海绵内部高倍 SEM 图像^[144]

图经文献出版单位许可可从文献【144】转载。

Fig.32 (a) Synthetic scheme of a 3D GO sponge. (b) Flexibility test of a GO sponge. (c) Low-magnification of SEM image for the GO sponge surface and (d) high-magnification of SEM image for the inner part of the 3D GO sponge.

尽管已经有很多方法来构建具有特定形态的三维石墨烯,但仍然存在一些挑战。三维石墨烯的性能与其结构有关,但对其孔径和孔隙率的精确控制尚未实现。大多数已报道的三维石墨烯的孔径分布很宽,从几百纳米到几百微米不等。制备具有均匀介孔或微孔的三维石墨烯结构仍然是一个挑战。当然,为了获得一种更可控、更有效的制备方法,使制得的三维石墨烯具有实际应用价值,还需要更多的努力和实验。

(2) 找寻更多的修饰方式与性能

在针对某一特定领域时,研究人员往往倾向于设计具有客观特征的功能材料,以便在特定用途上提供优势。因此,功能修饰成为构建蜂窝碳的另一种主流方法。在上述不同的合成过程中加入的各种试剂,

如生物分子、聚合物和金属离子的交联剂,以产生新的功能材料^[146, 147]。

在对二维的石墨烯材料进行研究时,氮掺杂石墨烯可以作为高效的无金属氧还原电催化剂^[148]和高灵敏的葡萄糖生物传感器^[149]。密度泛函计算表明,氮掺杂和硼掺杂的石墨烯对 CO、NO、NO₂ 和 NH₃ 气体分子具有更强的吸附能力^[150]。在过去的两年里,石墨烯纳米片的化学掺杂也被用于三维石墨烯结构上,而且相关文献主要集中在对氮、硼和硫原子的掺杂研究,以及它们在石墨烯结构中的共掺杂,尽管许多潜在的掺杂剂在理论上是可行的^[151-153]。研究表明,掺氮后,三维石墨烯的电化学性能显著提高,具有更高的电容、超快的充放电速率和更好的循环稳定性

1
2
3
4 [154, 155]。

5 由于碳纳米管可以桥接缺陷进行电子转移, 并增
6 加石墨烯之间的层间距^[156], 因此人们一直在努力研
7 究碳纳米管和石墨烯杂化材料^[157-160]。近年来, 基于
8 二维石墨烯和一维碳纳米管同时组装的三维宏观结
9 构成为研究热点。

10 由于三维石墨烯具有高比表面积和高孔隙率, 允
11 许无机纳米材料以高负载量生长和锚定。因此, 这些
12 无机纳米材料和三维石墨烯的结合主要有两种类型:
13 金属 NP 装饰和金属氧化物/硫化物 NP 装饰。这些
14 被修饰的三维石墨烯具有一些突出的优点, 例如电化
15 学活性和催化活性。

16 (3) 找寻更广阔的应用领域

17 (a) 能量存储与转换

18 超级电容器以其高功率密度、快速充/放电过程、
19 长循环寿命等优点而备受关注, 是一种很有前途的储
20 能器件。三维石墨烯结构具有高电子输运性、低密度
21 和大比表面积等优点, 是超级电容器的理想电极材料。
22 石墨烯/导电聚合物复合材料具有良好的氧化还原性
23 能, 是理想的准电容器电极材料^[161]。导电聚合物虽
24 然具有优异的性能, 但由于其膨胀和收缩, 导致其循
25 环稳定性差, 从而限制了其实际应用。相比较而言,

在三维石墨烯超级电容器中引入导电聚合物, 不仅可以
固定网络中的聚合物链, 而且可以增强电解质离子
对表面的可达性, 缩短离子的扩散距离, 从而提高复
合材料的最终性能。

(b) 电磁干扰屏蔽材料

低成本、轻质、易加工、高性能使得石墨烯/高
分子材料作为电磁干扰屏蔽具有很大的应用前景。高
孔隙率和具有大量电荷载流子的导电结构有利于通
过反射来提高屏蔽效率。传统方法获得的石墨烯聚合
物复合材料存在负载高、屏蔽效率低等缺点^[162]。但
三维石墨烯基复合材料在低石墨烯负载下具有高电
磁干扰和高电导率^[163, 164], 是一种很有前途的替代材
料。

(c) 油水分离

三维石墨烯具有比表面积大、孔隙率高、疏水/
亲油、重量轻等优点, 在这方面受到了广泛的关注<sup>[165,
166]</sup>。聚合物的低表面能与三维石墨烯的协同作用是
实现对水的相反润湿性和油水分离的关键因素。Li
等人^[166]通过溶剂热还原和有机分子交联自组装方法
制备了超疏水和超疏油石墨烯/PVDF 气凝胶。当海绵
被放在浮在水面上的油层上时, 它们很快就吸收了周
围的石油, 如图 33 所示。

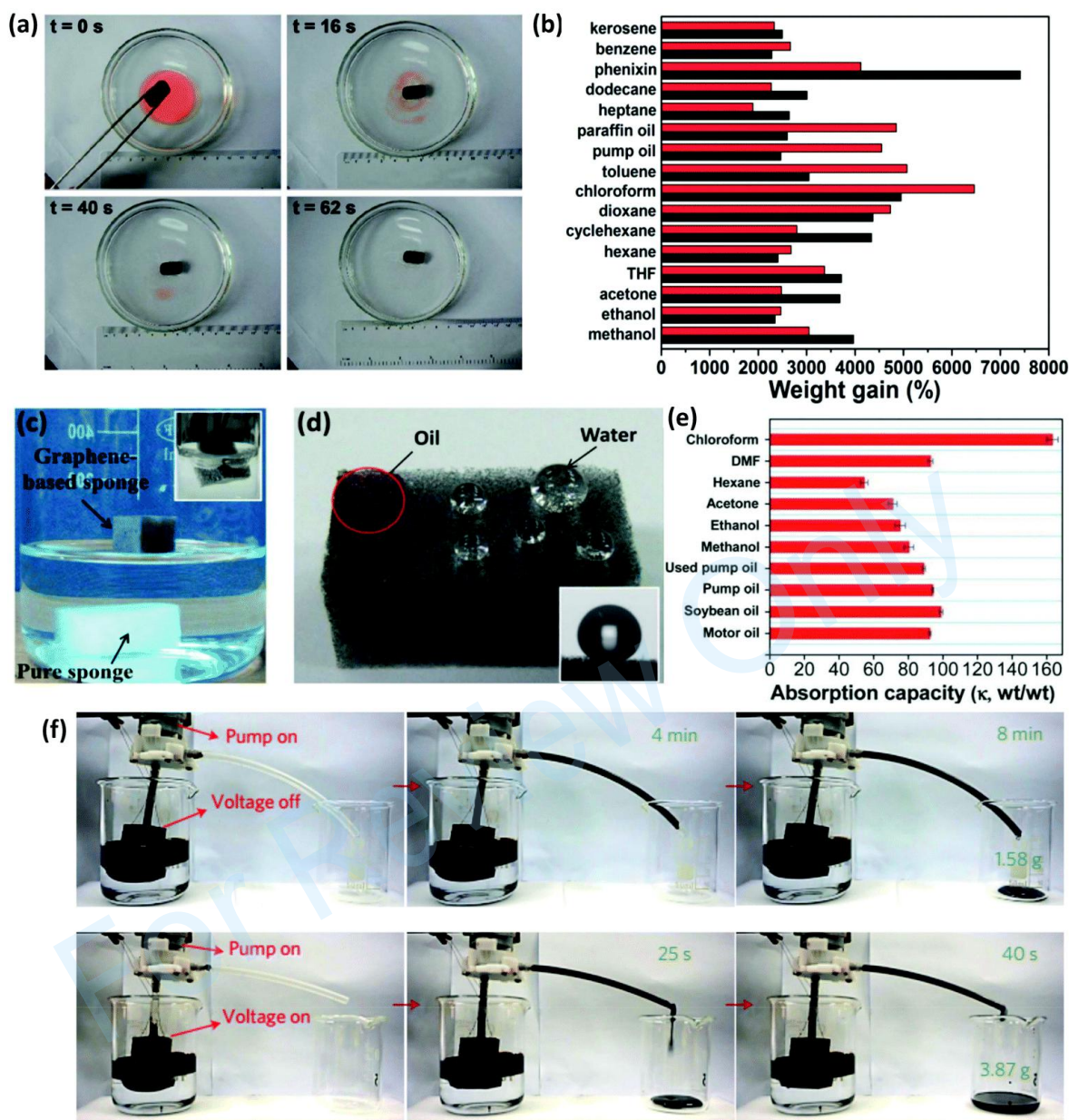


图 33 石墨烯/PVDF 气凝胶 (a) 吸附过程 (b) 吸附容量 (c) 白色海绵和黑色石墨烯基海绵放到水中的图片 (d) 石墨烯基海绵表面的准球形水滴和机油痕迹 (e) 海绵的吸附能力 (f) 焦耳加热的石墨烯基海绵在 0 和 17 V 电压下通过抽吸连续收集海水表面的粘性原油^[166]

图经文献出版单位许可从文献【166】转载。

Fig.33 Graphene/PVDF aerogels. (a) Adsorption process; (b) Adsorption capacity; (c) Picture of white sponge and black graphene-based sponge in water; (d) Quasi-spherical water droplets and oil traces on the surface of graphene-based sponge; (e) Adsorption capacity of sponge; (f) Joule-heated graphene-based sponge continuously collects viscous crude oil on the surface of seawater by suction at 0 and 17V voltage.

(d) 传感器

高灵敏度、可穿戴和耐用的应变传感器对健康监测系统、智能机器人和人机交互的发展至关重要^[165]。将三维石墨烯柔性网络与软聚合物相结合,可获得高

电导率和良好机械柔性的三维石墨烯基聚合物。三维石墨烯结构的不同形貌以及制作工艺都会影响应变传感器的性能。例如,化学气相沉积方法中的三维石墨烯保持了连续的结构,因此在大应变下很难破坏导

电网络。

以上是对三维石墨烯及其聚合物在制备、性能、应用等相关方面的适当补充延伸, 同样作为三维纳米结构, 蜂窝碳是上述三维石墨烯的一种特殊形式, 其在结构上具有更加规整有序的排列。因此, 便也是对碳蜂窝的相关探讨。对此, 本文有了以下展望:

首先, 开发易于制造、可靠、低成本和环境友好的蜂窝碳需要进一步研究。例如, 向模板法制备的三维石墨烯中加入低粘度聚合物来生产高性能的聚合结构, 但其复杂的加工过程在实际批量化生产中具有一定难度。此外, 由于要考虑环境因素, 一些有毒有机分子可能不太适合于某些应用。

其次, 精确控制蜂窝碳的结构形貌和表面性质是理解其形貌-结构-性能关系以及进一步有效设计和定制其性能的一个挑战。目前, 在三维石墨烯中, 聚合物/片材和片材/片材之间的相互作用仍然较差,

影响了此类复合材料的力学可靠性。此外, 三维石墨烯在聚合物基体中的结构和界面控制很难实现, 从而阻碍了此类先进复合材料的进一步优化。

最后, 可以将更多的聚合物体系与蜂窝碳合理集成, 进一步拓展其功能和应用。尽管三维多孔结构是制备高性能聚合物纳米复合材料的最有希望的材料, 但大规模、低本地制备先进的蜂窝碳仍然是其广泛应用的关键问题。相信随着化学、物理、材料科学和技术的发展以及多学科的努力, 这一系列先进的三维结构将在各种实际应用中开辟新的应用场景。

总之, 纳米蜂窝碳是一种具有广泛应用前景的新型材料, 涉及到航空航天、汽车、电子、能源等众多领域。未来将在结构、性能和应用等方面得到进一步拓展和优化, 纳米蜂窝碳的应用将进一步扩展, 为各个领域的发展带来新的机遇和挑战。

致谢 本文作者非常感谢此研究团队中专家和人员提供的宝贵的修改意见和资料查询帮助, 同时也向评审此文章的专家教授致以由衷的感谢, 在此一并致谢!

参考文献

- [1] A. Mezzi and S. Kaciulis, Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite. *Surface and Interface Analysis*, 2010. 42(6-7): 1082-1084.
- [2] J. Fayos, Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999. 148(2): 278-285.
- [3] A. Balaban, D. Klein, et al., Diamond-graphite hybrids. *Chemical Physics Letters*, 1994. 217(3): 266-270.
- [4] H.W. Kroto, J.R. Heath, et al., C₆₀: Buckminsterfullerene. *nature*, 1985. 318(6042): 162-163.
- [5] A. Hirsch, The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 2010. 9(11): 868-871.
- [6] G. Li, Y. Li, et al., Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, 2010. 46(19): 3256-3258.
- [7] C.S. Casari, M. Tommasini, et al., Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties. *Nanoscale*, 2016. 8(8): 4414-4435.
- [8] V. Georgakilas, J.A. Perman, et al., Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical reviews*, 2015. 115(11): 4744-4822.
- [9] A. La Torre, A. Botello-Mendez, et al., Strain-induced metal-semiconductor transition observed in atomic carbon chains. *Nature communications*, 2015. 6(1): 6636.
- [10] A. Milani, M. Tommasini, et al., Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2015. 6(1): 480-491.
- [11] N. Choudhary, S. Hwang, et al., Carbon nanomaterials: a review. *Handbook of nanomaterials properties*, 2014: 709-769.
- [12] N.J. Coville, S.D. Mhlanga, et al., A review of shaped carbon nanomaterials. *South African Journal of Science*, 2011. 107(3): 1-15.
- [13] Y.A. Baimova, R. Murzaev, et al., Mechanical properties of bulk carbon nanomaterials. *Physics of the Solid State*, 2014. 56:

- 2010-2016.
- [14] S.R. Peurifoy, E. Castro, et al., Three-dimensional graphene nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2018. 140(30): 9341-9345.
- [15] Y. Ma and Y. Chen, Three-dimensional graphene networks: synthesis, properties and applications. *National Science Review*, 2015. 2(1): 40-53.
- [16] M. Zeng, W.-L. Wang, et al., Preparing three-dimensional graphene architectures: Review of recent developments. *Chinese Physics B*, 2013. 22(9): 098105.
- [17] Q. Peng, F. Meng, et al., Shockwave generates < 100 > dislocation loops in bcc iron. *Nature communications*, 2018. 9(1): 4880.
- [18] M.J. Allen, V.C. Tung, et al., Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 2010. 110(1): 132-145.
- [19] H.A. Bent, An Appraisal of Valence-bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-row elements. *Chemical Reviews*, 1961. 61(3): 275-311.
- [20] Z.-h. Min, C. Min, et al., Effect of precursor on the pore structure of carbon foams. *New Carbon Materials*, 2007. 22(1): 75-79.
- [21] T. Kyotani, Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 2000. 38(2): 269-286.
- [22] K. Honda, M. Yoshimura, et al., Electrochemical properties of Pt-modified nano-honeycomb diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. 514(1-2): 35-50.
- [23] M.P. Allen, Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins*, 2004. 23(1): 1-28.
- [24] T. Hansson, C. Oostenbrink, et al., Molecular dynamics simulations. *Current opinion in structural biology*, 2002. 12(2): 190-196.
- [25] E.R. Lindahl, Molecular dynamics simulations. *Molecular modeling of proteins*, 2008: 3-23.
- [26] N. Michaud -Agrawal, E.J. Denning, et al., MDAnalysis: a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 2011. 32(10): 2319-2327.
- [27] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 1995. 117(1): 1-19.
- [28] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 2009. 18(1): 015012.
- [29] F. Shuang and K.E. Aifantis, Relating the strength of graphene/metal composites to the graphene orientation and position. *Scripta Materialia*, 2020. 181: 70-75.
- [30] J. Klinovaja and D. Loss, RKKY interaction in carbon nanotubes and graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 2013. 87(4): 045422.
- [31] T. Ando, Spin-orbit interaction in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2000. 69(6): 1757-1763.
- [32] A. Kuc and G. Seifert, Hexagon-preserving carbon foams: Properties of hypothetical carbon allotropes. *Physical Review B*, 2006. 74(21): 214104.
- [33] C. Chen, E.B. Kennel, et al., Carbon foam derived from various precursors. *Carbon*, 2006. 44(8): 1535-1543.
- [34] M. Inagaki, J. Qiu, et al., Carbon foam: Preparation and application. *Carbon*, 2015. 87: 128-152.
- [35] T. Krüger, M. Elstner, et al., Validation of the density-functional based tight-binding approximation method for the calculation of reaction energies and other data. *The Journal of chemical physics*, 2005. 122(11): 114110.
- [36] L. Zhechkov, T. Heine, et al., An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2005. 1(5): 841-847.
- [37] A.F. Oliveira, G. Seifert, et al., Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2009. 20: 1193-1205.
- [38] X. Wu and X.C. Zeng, Sawtooth-like graphene nanoribbon. *Nano Research*, 2008. 1: 40-45.
- [39] A. Wang, L. Li, et al., Graphyne-based carbon allotropes with tunable properties: From Dirac fermion to semiconductor. *Diamond and related materials*, 2014. 41: 65-72.
- [40] N.V. Krainyukova and E.N. Zubarev, Carbon honeycomb high capacity storage for gaseous and liquid species. *Physical review letters*, 2016. 116(5): 055501.
- [41] N.V. Krainyukova, Capturing gases in carbon honeycomb. *Journal of Low Temperature Physics*, 2017. 187: 90-104.
- [42] M. Winey, J.B. Meehl, et al., Conventional transmission electron microscopy. *Molecular biology of the cell*, 2014. 25(3): 319-323.
- [43] A. Crewe, J. Wall, et al., A high-resolution scanning transmission electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 1968. 39(13): 5861-5868.
- [44] S. Clarke and D.D. Vvedensky, Origin of reflection high-energy electron-diffraction intensity oscillations during molecular-beam epitaxy: A computational modeling approach. *Physical review letters*, 1987. 58(21): 2235.
- [45] J. Neave, P. Dobson, et al., Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements. *Applied physics letters*, 1985. 47(2): 100-102.
- [46] H. Liu, L. Chen, et al., Axial compression deformability and energy absorption of hierarchical thermoplastic composite

110

- honeycomb graded structures. *Composite Structures*, 2020. 254: 112851.
- [47] Y. Cao, D. Cao, et al., Thermal–structural coupling analysis for multiple honeycomb plates connected by hinges. *International Journal of Structural Stability and Dynamics*, 2022. 22(09): 2250093.
- [48] M. Khaledian, M. Ahmadi, et al., Structural and properties of graphene nanobelts rolled up into spiral by a single graphene sheet. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2014. 11(3): 601-606.
- [49] B. Martins and D. Galvao, Curved graphene nanoribbons: structure and dynamics of carbon nanobelts. *Nanotechnology*, 2010. 21(7): 075710.
- [50] N. Park and J. Ihm, Electronic structure and mechanical stability of the graphitic honeycomb lattice. *Physical Review B*, 2000. 62(11): 7614.
- [51] Z. Zhang, A. Kutana, et al., Nanomechanics of carbon honeycomb cellular structures. *Carbon*, 2017. 113: 26-32.
- [52] D. Diachenko and N. Krainyukova, Structural variety and stability of carbon honeycomb cellular structures. *Low Temperature Physics*, 2022. 48(3): 232-238.
- [53] F. Meng, C. Chen, et al., Deformation behaviors of three-dimensional graphene honeycombs under out-of-plane compression: Atomistic simulations and predictive modeling. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017. 109: 241-251.
- [54] S. Wang, D. Wu, et al., Semimetallic carbon honeycombs: new three-dimensional graphene allotropes with Dirac cones. *Nanoscale*, 2018. 10(6): 2748-2754.
- [55] D. Malko, C. Neiss, et al., Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical review letters*, 2012. 108(8): 086804.
- [56] H. Huang, W. Duan, et al., The existence/absence of Dirac cones in graphynes. *New Journal of Physics*, 2013. 15(2): 023004.
- [57] I. Pletikosić, M. Kralj, et al., Dirac cones and minigaps for graphene on Ir (111). *Physical review letters*, 2009. 102(5): 056808.
- [58] J. Wang, S. Deng, et al., The rare two-dimensional materials with Dirac cones. *National Science Review*, 2015. 2(1): 22-39.
- [59] K. Sakoda, Dirac cone in two-and three-dimensional metamaterials. *Optics Express*, 2012. 20(4): 3898-3917.
- [60] Y. Gao, Y. Chen, et al., Electron and phonon properties and gas storage in carbon honeycombs. *Nanoscale*, 2016. 8(26): 12863-12868.
- [61] J. Hu, W. Wu, et al., Three-dimensional honeycomb carbon: Junction line distortion and novel emergent fermions. *Carbon*, 2019. 141: 417-426.
- [62] Z. Pang, X. Gu, et al., Bottom-up design of three-dimensional carbon-honeycomb with superb specific strength and high thermal conductivity. *Nano letters*, 2017. 17(1): 179-185.
- [63] Q. Wang, C. Luo, et al., Honeycomb-like cork activated carbon with ultra-high adsorption capacity for anionic, cationic and mixed dye: Preparation, performance and mechanism. *Bioresource Technology*, 2022. 357: 127363.
- [64] A. Martínez-Mesa, L. Zhechkov, et al., Hydrogen physisorption on carbon foams upon inclusion of many-body and quantum delocalization effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(36): 19543-19553.
- [65] S. Wang, X. Ji, et al., Vertically aligned N-doped diamond/graphite hybrid nanosheets epitaxially grown on B-doped diamond films as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *ACS applied materials & interfaces*, 2018. 10(35): 29866-29875.
- [66] N.F. Santos, S.O. Pereira, et al., Physical structure and electrochemical response of diamond–graphite nanoplatelets: from CVD synthesis to label-free biosensors. *ACS applied materials & interfaces*, 2019. 11(8): 8470-8482.
- [67] K. Umemoto, S. Saito, et al., Carbon foam: Spanning the phase space between graphite and diamond. *Physical Review B*, 2001. 64(19): 193409.
- [68] Y. Chen, Y. Xie, et al., Topological carbon materials: A new perspective. *Physics Reports*, 2020. 868: 1-32.
- [69] Z. Pang, X. Gu, et al., Electronic band structure of carbon honeycombs. *Materials Today Physics*, 2018. 5: 72-77.
- [70] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 1996. 6(1): 15-50.
- [71] Y. Miyamoto, K. Nakada, et al., First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons. *Physical Review B*, 1999. 59(15): 9858.
- [72] Y.-W. Son, M.L. Cohen, et al., Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 2006. 444(7117): 347-349.
- [73] S. Reich, J. Maultzsch, et al., Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 2002. 66(3): 035412.
- [74] F. Ahmed, M.S. Choi, et al., Carrier transport at the metal–MoS₂ interface. *Nanoscale*, 2015. 7(20): 9222-9228.
- [75] Z. Li, Y. Xie, et al., Three-dimensional Kagome graphene networks and their topological properties. *Computational Materials Science*, 2020. 173: 109406.
- [76] Q. Cao, X. Geng, et al., A review of current development of graphene mechanics. *Crystals*, 2018. 8(9): 357.
- [77] Q. Peng, C. Liang, et al., A theoretical analysis of the effect of the hydrogenation of graphene to graphane on its mechanical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15(6): 2003-2011.
- [78] L.P. Badano, T.J. Koliass, et al., Standardization of left atrial, right ventricular, and right atrial deformation imaging using two-dimensional speckle tracking echocardiography: a consensus document of the EACVI/ASE/Industry Task Force to standardize deformation imaging. *European Heart Journal-Cardiovascular Imaging*, 2018. 19(6): 591-600.
- [79] Y. Zhu and X. Wu, Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress. *Materials Research Letters*,

2019. 7(10): 393-398.
- [80] W. Lee, 'Cellular solids, structure and properties'. *Materials Science and Technology*, 2000. 16(2): 233.
- [81] L. Xie, H. An, et al., Molecular dynamics study on mechanical properties of carbon honeycomb structure. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019. 47(10): 1491-1498. [谢璐, 安豪杰等, 碳蜂窝结构力学性能的分子动力学研究. *硅酸盐学报*, 2019. 47 (10): 1491-1498.].
- [82] Z. Zhang, X. Zhang, et al., Crack propagation and fracture toughness of graphene probed by raman spectroscopy. *ACS nano*, 2019. 13(9): 10327-10332.
- [83] S. Bobylev and A. Sheinerman, Effect of crack bridging on the toughening of ceramic/graphene composites. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2018. 57(1): 54-62.
- [84] V. Sutrar, B. Javvaji, et al., Fracture strength and fracture toughness of graphene: MD simulations. *Applied Physics A*, 2021. 127: 1-11.
- [85] P. Zhang, L. Ma, et al., Fracture toughness of graphene. *Nature communications*, 2014. 5(1): 3782.
- [86] S. Chandra, A. Amulani, et al., Influence of CNT volume fractions on static and dynamic behavior of aluminum honeycomb-cored carbon-fiber-reinforced honeycomb sandwich structure. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2022. 44(11): 507.
- [87] J. Wang, C. Shi, et al., Strength, stiffness, and panel peeling strength of carbon fiber-reinforced composite sandwich structures with aluminum honeycomb cores for vehicle body. *Composite Structures*, 2018. 184: 1189-1196.
- [88] P. Bunyawanichakul, P. Kumsantia, et al., An experimental-numerical approach of the metallic insert in CFRP/honeycomb sandwich structures under normal tensile load. *Advanced Materials Research*, 2012. 399: 500-505.
- [89] S. Papka and S. Kyriakides, Biaxial crushing of honeycombs:—Part 1: Experiments. *International Journal of Solids and Structures*, 1999. 36(29): 4367-4396.
- [90] A. Kundu, S. Paul, et al., Measurement of Van der Waals force using oscillating optical tweezers. *Applied Physics Letters*, 2019. 115(12).
- [91] L. Xu and Z. Fu, Effects of van der Waals force on nonlinear vibration of electromechanical integrated electrostatic harmonic actuator. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*, 2019. 47(2): 136-153.
- [92] X.-Y. Shang, K. Zhao, et al., On the calculation of van der Waals force between clay particles. *Minerals*, 2020. 10(11): 993.
- [93] L. Mezeix, S. Dols, et al., Experimental analysis of impact and post-impact behaviour of inserts in Carbon sandwich structures. *Journal of Sandwich Structures & Materials*, 2019. 21(1): 135-153.
- [94] B. Yan, X. Wang, et al., Stability and failure of the edge-closed honeycomb sandwich panels with face/core debonding. *Applied Sciences*, 2020. 10(21): 7457.
- [95] J. Zhang and C. Wang, Buckling of carbon honeycombs: a new mechanism for molecular mass transportation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017. 121(14): 8196-8203.
- [96] J. Wang, S. Dong, et al., Mechanical properties of graphene-reinforced reactive powder concrete at different strain rates. *Journal of Materials Science*, 2020. 55(8): 3369-3387.
- [97] H. Sepetcioglu and N. Tarakcioglu, Effect of graphene nanoplatelets on progressive failure behavior under internal pressure of composite cylindrical pressure vessels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022. 31(3): 2225-2239.
- [98] M. Liu, Y. Wang, et al., Advances in carbon materials for sodium and potassium storage. *Advanced Functional Materials*, 2022. 32(31): 2203117.
- [99] X. Jiang, Y. Chen, et al., The impact of electrode with carbon materials on safety performance of lithium-ion batteries: A review. *Carbon*, 2022. 191: 448-470.
- [100] L.-C. Tang, L. Zhao, et al., Graphene/polymer composite materials: processing, properties and applications. *Advanced composite materials: properties and applications*, 2017: 349-419.
- [101] W. Hou, Y. Shen, et al., Study on mechanical properties of carbon fiber honeycomb curved sandwich structure and its application in engine hood. *Composite Structures*, 2022. 286: 115302.
- [102] M. Wang, X. Qiu, et al., Mechanical properties of super honeycomb structures based on carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2007. 18(7): 075711.
- [103] E. Kececi and R. Asmatulu, Effects of moisture ingressions on mechanical properties of honeycomb-structured fiber composites for aerospace applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017. 88: 459-470.
- [104] Q. Qin, H. An, et al., Anisotropic and temperature dependent mechanical properties of carbon honeycomb. *Nanotechnology*, 2019. 30(32): 325704.
- [105] Y. Zhao, X. Min, et al., Honeycomb-like structured biological porous carbon encapsulating PEG: A shape-stable phase change material with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 2018. 158: 1049-1062.
- [106] X. Gu, Z. Pang, et al., On the influence of junction structures on the mechanical and thermal properties of carbon honeycombs. *Carbon*, 2017. 119: 278-286.
- [107] W. Wang, C. He, et al., The temperature-sensitive anisotropic negative Poisson's ratio of carbon honeycomb. *Nanomaterials*, 2019. 9(4): 487.
- [108] J. Hou, B. Deng, et al., Magic auxeticity angle of graphene. *Carbon*, 2019. 149: 350-354.

112

- 1
2
3
4 [109] B. Deng, J. Hou, et al., The normal-auxeticity mechanical phase transition in graphene. *2D Materials*, 2017. 4(2): 021020.
- 5 [110] H. Yuan, G. Huang, et al., Two-Dimensional Carbon Networks with a Negative Poisson's Ratio. *Crystals*, 2023. 13(3): 442.
- 6 [111] J. Zhang, Effects of cell irregularity on the thermal conductivity of carbon honeycombs. *Carbon*, 2018. 131: 127-136.
- 7 [112] N. Sheng, Z. Rao, et al., Honeycomb carbon fibers strengthened composite phase change materials for superior thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 2020. 164: 114493.
- 8 [113] X.-K. Chen, J. Liu, et al., Anisotropic thermal conductivity in carbon honeycomb. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018. 30(15): 155702.
- 9 [114] W.J. Evans, L. Hu, et al., Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics: Effect of ribbon width, edge roughness, and hydrogen termination. *Applied Physics Letters*, 2010. 96(20): 203112.
- 10 [115] E. Lampin, P.L. Palla, et al., Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics. *Journal of Applied Physics*, 2013. 114(3): 033525.
- 11 [116] J.M. Soler, E. Artacho, et al., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. 14(11): 2745.
- 12 [117] T.J. Quinn and J. Martin, A radiometric determination of the Stefan-Boltzmann constant and thermodynamic temperatures between -40 C and + 100 C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1985. 316(1536): 85-189.
- 13 [118] B. Fellmuth, C. Gaiser, et al., Determination of the Boltzmann constant—status and prospects. *Measurement Science and Technology*, 2006. 17(10): R145.
- 14 [119] P. Koblinski, S. Phillpot, et al., Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids). *International journal of heat and mass transfer*, 2002. 45(4): 855-863.
- 15 [120] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, et al., LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 2022. 271: 108171.
- 16 [121] B. FrantzDale, S.J. Plimpton, et al., Software components for parallel multiscale simulation: an example with LAMMPS. *Engineering with Computers*, 2010. 26: 205-211.
- 17 [122] N. Krainyukova, R. Boltnev, et al., Observation of the fcc-to-hcp transition in ensembles of argon nanoclusters. *Physical review letters*, 2012. 109(24): 245505.
- 18 [123] N. Krainyukova, Evidence for high saturation of porous amorphous carbon films by noble gases. *Low Temperature Physics*, 2009. 35(4): 294-298.
- 19 [124] G. Vidali and M. Cole, Lateral variation of the physisorption potential for noble gases on graphite. *Physical Review B*, 1984. 29(12): 6736.
- 20 [125] Q. Qin, T. Sun, et al., Adsorption and diffusion of hydrogen in carbon honeycomb. *Nanomaterials*, 2020. 10(2): 344.
- 21 [126] J.A. Greathouse, T.L. Kinniburgh, et al., Adsorption and separation of noble gases by IRMOF-1: grand canonical Monte Carlo simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(7): 3425-3431.
- 22 [127] S.L. James, Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2003. 32(5): 276-288.
- 23 [128] A.U. Czaja, N. Trukhan, et al., Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2009. 38(5): 1284-1293.
- 24 [129] S. Kitagawa, Metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(16): 5415-5418.
- 25 [130] J.R. Long and O.M. Yaghi, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 2009. 38(5): 1213-1214.
- 26 [131] Q. Qin, X. Liu, et al., Highly efficient desalination performance of carbon honeycomb based reverse osmosis membranes unveiled by molecular dynamics simulations. *Nanotechnology*, 2021. 32(37): 375705.
- 27 [132] S. Jiang, Y. Li, et al., A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the total environment*, 2017. 595: 567-583.
- 28 [133] R.J. Petersen, Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of membrane science*, 1993. 83(1): 81-150.
- 29 [134] J. Glater, The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination*, 1998. 117(1-3): 297-309.
- 30 [135] K.P. Lee, T.C. Arnot, et al., A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 2011. 370(1-2): 1-22.
- 31 [136] P.-C. Hsu and H.-T. Chang, Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: role of functional groups. *Chemical communications*, 2012. 48(33): 3984-3986.
- 32 [137] D. Ma, Y. Li, et al., Tuning the moisture stability of metal-organic frameworks by incorporating hydrophobic functional groups at different positions of ligands. *Chemical communications*, 2011. 47(26): 7377-7379.
- 33 [138] B. Van der Bruggen and C. Vandecasteele, Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental pollution*, 2003. 122(3): 435-445.
- 34 [139] H. Yan, H. Yang, et al., pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 284: 1397-1405.
- 35 [140] B. Li, Y. Wei, et al., Atomistic simulations of vibration and damping in three-dimensional graphene honeycomb nanomechanical resonators. *Superlattices and Microstructures*, 2020. 139: 106420.
- 36 [141] K. Chen, L. Chen, et al., Three-dimensional porous graphene-based composite materials: electrochemical synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. 22(39): 20968-20976.

- 1
2
3
4 [142] P. Si, S. Ding, et al., An electrochemically formed three-dimensional structure of polypyrrole/graphene nanoplatelets for high-performance supercapacitors. *Rsc Advances*, 2011. 1(7): 1271-1278.
- 5 [143] K. Sheng, Y. Sun, et al., Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac
6 line-filtering. *Scientific reports*, 2012. 2(1): 247.
- 7 [144] F. Liu, S. Chung, et al., Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal.
8 *ACS applied materials & interfaces*, 2012. 4(2): 922-927.
- 9 [145] F. Liu and T.S. Seo, A controllable self-assembly method for large-scale synthesis of graphene sponges and free-standing
10 graphene films. *Advanced Functional Materials*, 2010. 20(12): 1930-1936.
- 11 [146] Q. Peng, X.J. Chen, et al., Chemically tuning mechanics of graphene by BN. *Advanced Engineering Materials*, 2013. 15(8):
12 718-727.
- 13 [147] Z. Zhang, Y. Xie, et al., Thermal transport in MoS₂/Graphene hybrid nanosheets. *Nanotechnology*, 2015. 26(37): 375402.
- 14 [148] K. Parvez, S. Yang, et al., Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen
15 reduction reaction. *ACS nano*, 2012. 6(11): 9541-9550.
- 16 [149] Y. Wang, Y. Shao, et al., Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing. *ACS nano*, 2010. 4(4):
17 1790-1798.
- 18 [150] Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, et al., Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a
19 first-principles study. *Nanotechnology*, 2009. 20(18): 185504.
- 20 [151] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, et al., Doping graphene with metal contacts. *Physical review letters*, 2008. 101(2):
21 026803.
- 22 [152] Z.W. Liu, F. Peng, et al., Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an
23 alkaline medium. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. 50(14): 3257-3261.
- 24 [153] Z. Yang, Z. Yao, et al., Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS nano*,
25 2012. 6(1): 205-211.
- 26 [154] Y. Chang, G. Han, et al., Using hydroxylamine as a reducer to prepare N-doped graphene hydrogels used in
27 high-performance energy storage. *Journal of Power Sources*, 2013. 238: 492-500.
- 28 [155] P. Chen, J.-J. Yang, et al., Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast
29 supercapacitor. *Nano Energy*, 2013. 2(2): 249-256.
- 30 [156] S. Nardecchia, D. Carriazo, et al., Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes
31 and/or graphene: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 2013. 42(2): 794-830.
- 32 [157] S.H. Lee, D.H. Lee, et al., Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 2011.
33 21(8): 1338-1354.
- 34 [158] R.K. Paul, M. Ghazinejad, et al., Synthesis of a Pillared Graphene Nanostructure: A Counterpart of Three - Dimensional
35 Carbon Architectures. *Small*, 2010. 6(20): 2309-2313.
- 36 [159] V.C. Tung, L.-M. Chen, et al., Low-temperature solution processing of graphene- carbon nanotube hybrid materials for
37 high-performance transparent conductors. *Nano letters*, 2009. 9(5): 1949-1955.
- 38 [160] D. Cai, M. Song, et al., Highly conductive carbon-nanotube/graphite-oxide hybrid films. *Advanced Materials*, 2008. 20(9):
39 1706-1709.
- 40 [161] M. Moussa, M.F. El-Kady, et al., Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as
41 supercapacitor electrodes. *Nanotechnology*, 2016. 27(44): 442001.
- 42 [162] J. Liang, Y. Wang, et al., Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009. 47(3):
43 922-925.
- 44 [163] H.-B. Zhang, Q. Yan, et al., Tough graphene- polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding. *ACS*
45 *applied materials & interfaces*, 2011. 3(3): 918-924.
- 46 [164] D.-X. Yan, P.-G. Ren, et al., Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite.
47 *Journal of Materials Chemistry*, 2012. 22(36): 18772-18774.
- 48 [165] G. Shi, Z. Zhao, et al., Highly sensitive, wearable, durable strain sensors and stretchable conductors using graphene/silicon
49 rubber composites. *Advanced Functional Materials*, 2016. 26(42): 7614-7625.
- 50 [166] R. Li, C. Chen, et al., A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels. *Journal of*
51 *Materials Chemistry A*, 2014. 2(9): 3057-3064.
- 52
53
54
55
56
57
58
59
60

Review on the research progress of three-dimensional honeycomb carbon: properties and applications

Lu Xie¹, Xinqiang Cai¹, Shuai Zhao^{2,3}, Yong Ni³, Yucheng Lan⁴, Hanxing Zhu⁵, Yuanping Chen⁶,
Jinbo Yang⁷, Fei Gao⁸, Yujie Wei^{2,9}, Wenrui Wang^{1,*}, Qing Peng^{2,9,*}

1 College of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, China;

2 State key laboratory of nonlinearity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3 China University of Science and Technology Department of Modern Mechanics, Hefei 230026, China;

4 Department of Physics and Engineering Physics, Morgan State University, Baltimore, MD 21251, USA;

5 School of Engineering, Cardiff University, Cardiff CF24 3AA, UK;

6 School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu university 212013, China;

7 School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

8 Nuclear Engineering and Radiological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109, USA;

9 Institute of Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

Honeycomb carbon has a honeycomb three-dimensional nanoporous structure comprising of graphene nanosheets and has low density, high specific surface area, and high porosity. In addition, it demonstrates numerous unique properties, such as anisotropic thermal conductivity and mechanical properties, gas and liquid ability, and applicability as a composite matrix, and a water desalination membrane. Thus, its unique structure gives honeycomb carbon great application potential in many scientific and engineering fields. Meanwhile, its mechanical and thermal properties play an indispensable role in practical engineering applications. In this review, we discuss the possible crystal structures of the honeycomb carbon. Furthermore, its thermal and mechanical properties reported in the literature are summarized in this review, and the applications of the honeycomb carbon for gas storage and water purification are explored. Finally, the corresponding three-dimensional graphene structure is extended to some degree, and the preparation, properties, and applications of this structure and honeycomb carbon are summarized and prospected.

honeycomb structure, carbon, mechanical property, thermal conductivity, gas adsorption, desalination of sea water

PACS: 61.48.Gh, 62.23.St, 62.25.Mn, 65.80.Ck, 68.37.Hk