

mentioned nanomaterials often need to be constructed into three-dimensional materials so as to exhibit the superior characteristics of the nanomaterials on a larger scale. This paper presents a review of the recent advances in three-dimensional materials based on  $sp^2$  hybridized carbons, and give comments on the interaction between the building blocks and factors involved in the construction.

**Key words:** carbon; carbon nanomaterial;  $sp^2$  hybridization; three-dimensional carbon assembly; controllable synthesis

## 0 引言

碳是迄今为止发现的唯一一种从零维到三维都有稳定同素异形体的元素<sup>[1]</sup>。随着对石墨烯的高质量制备和广泛研究,我们对碳的认识,尤其是对  $sp^2$  杂化碳材料的理解更加深刻。作为所有  $sp^2$  碳材料(零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨以及其他三维  $sp^2$  杂化碳材料)的基本单元,石墨烯中的碳原子以六元环晶格结构排列,通过  $sp^2$  杂化成键与周围相邻的三个碳原子连接。石墨烯的发现和其对  $sp^2$  碳的研究具有重大意义<sup>[2]</sup>;从结构上理解, $sp^2$  杂化使得碳材料表现出了完全不同于  $sp^3$  杂化的结构与性质。例如,富勒烯具有低温超导特性<sup>[3-4]</sup>;碳纳米管作为由石墨烯卷曲而成的管状碳材料,因为手性不同而分别表现出金属性和半导体性<sup>[5]</sup>;石墨则因为其层状堆叠结构而拥有柔软润滑的特点,是自然界最软的材料之一。由于  $sp^2$  杂化碳材料的独特结构与性能,它们被广泛应用于材料、电子、机械等多个领域。尤其是最近得到广泛研究的石墨烯材料,其二维结构使得其中的载流子行为体现出比富勒烯及碳纳米管中更加丰富的特性,可望在电子器件和光电器件等领域应用中体现出巨大优势。

在对碳纳米材料尤其是碳纳米管和石墨烯的应用研究中,通常需要将纳米单元组装成各种宏观结构材料,以期能够将碳纳米材料单元的优异特性例如良好的导电性和高强度直接体现于更大尺度的应用中<sup>[6-9]</sup>。在目前已经开展的研究中,通常在水热、界面、光照等反应动力学条件驱动下,利用范德华力或者在其他分子辅助作用下连接碳纳米材料单元得到组装体,形成形貌各异、功能丰富的三维碳材料。在这样的组装过程中,由于碳组装体的形貌和结构对于组装方法和组装前驱体比较敏感,多数碳组装体为非周期性的无定形结构,材料制备的稳定性和材料性能的可重复性尚需进一步提高。例如,现有三维石墨烯材料所展现出的性能远远没有达到其纳米基

元理论水平,这是受到其结构的巨大影响<sup>[6-10]</sup>。此外,通过调控  $sp^2$  基元(石墨烯微结构)的微观结构和宏观组织,也可实现碳碳之间通过  $sp^2$  杂化共价连接,得到三维碳材料<sup>[7, 11]</sup>。理论计算表明,通过  $sp^2$  碳材料的结构和性能调控,利用碳原子  $sp^2$  杂化实现三维共价连接,可以获得具有一定晶态的新型碳材料,并且展现出其独特的物理和化学特性<sup>[12-19]</sup>。但是此方面的实验研究尚有待进一步进展。因此,三维  $sp^2$  碳材料的构建及其中涉及的方法和动力学成为高效利用碳纳米材料研究中一个非常重要的课题。

本文简要综述最近关于  $sp^2$  杂化三维碳材料的若干研究进展,尤其是利用石墨烯作为构建前驱体的一些研究成果。根据基元之间的连接方式,主要从非共价键组装和共价键组装两个方面进行总结,并基于构建方式和构建前驱体对于  $sp^2$  杂化三维碳材料的结构和功能影响因素进行评述。

## 1 非共价键组装

非共价键组装已被广泛研究应用于组装碳基气凝胶、薄膜、带、纤维等结构材料<sup>[7]</sup>。 $sp^2$  杂化的碳纳米单元具有共轭结构,通过  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用等方式可以实现灵活的三维  $sp^2$  碳材料构建。其中,由于二维石墨烯片层具有高比表面积并可实现规模化制备,其作为非共价键组装前驱体尤其引起了广泛关注<sup>[2, 20-21]</sup>。在制备石墨烯的各种方法中,通过石墨氧化得到氧化石墨(GO)然后再进行还原可以低成本宏量制备石墨烯材料(例如还原的氧化石墨, RGO)<sup>[22]</sup>。而且 GO 和相关衍生材料可以很好地分散在许多极性溶剂,特别是水中,更加利于得到形貌和结构可调控的三维碳材料。这种组装可以在对 GO 进行还原的过程中同步进行,在结构构建的同时部分去除含氧官能团,部分恢复共轭结构和相关电学性质<sup>[22]</sup>。从高分子角度而言,GO 和 RGO 微片不仅可以被认为是碳纳米材料,而且还经常被认为是具有大分子量的二维(2D)共轭的大分子片段,可

利用常规高分子材料处理方法设计和构建三维碳材料,因此,它在过去几年中引起了人们浓厚的兴趣<sup>[4, 23-25]</sup>,下面将重点介绍石墨烯基元材料在三维非共价键组装方面的一些研究进展。

### 1.1 基于石墨烯微片的三维非共价组装

水凝胶是由少部分固体和大部分液体组成的材料,具有内部相互联通的网络结构,可以通过吸收和释放水分来改变其体积的膨胀和塌缩。石墨烯因其固有的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,是一种非常有潜力的水凝胶合成材料。由于面内和边界具有丰富的含氧官能团,GO片层可以很好地在分散液中相互作用,或者与其他有机或无机材料相互复合。为了避免石墨烯由于重力作用而进行层状堆叠,石墨烯水凝胶的制备条件很重要。通过冷冻条件下去除水凝胶中的水可以进一步合成石墨烯气凝胶,石墨烯气凝胶表现出了超轻重量、高比面积和发达多孔等独特的优异性能<sup>[26]</sup>。

解离后的GO微片可以看作一种两亲性的大分子,具有疏水的平面和亲水的边界,是合成三维石墨烯气凝胶的一种理想前驱体<sup>[27]</sup>。三维结构的形成主要依赖于石墨烯片层之间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、氢键、离子键以及和添加剂之间的键合作用<sup>[8]</sup>。为了防止二维堆叠,要求分散性很好的石墨烯之间可以通过不同的非共价相互作用产生内部三维网络,并阻止石墨烯片层因为静电相互作用力再团聚<sup>[28]</sup>。Xu等<sup>[26]</sup>较早报道了利用水热GO分散液的方法制备石墨烯水凝胶,认为石墨烯在水凝胶中形成三维网络和产生多孔结构是由于RGO片层的疏水性与其片层间 $\pi$ - $\pi$ 相互作用增加,以及石墨烯片层上保留的含氧官能团之间的交联。这种三维结构非常有助于离子和电解质的运输,通过添加一些其他的功能物质可以被用作理想的构建大孔和介孔材料的框架。例如,Tang等<sup>[29]</sup>通过利用GO分散液与贵金属盐及葡萄糖共混水热法成功合成了负载贵金属的石墨烯水凝胶,并且证明了这种Pd纳米离子负载的石墨烯水凝胶具有高活性的催化性能和催化选择性。Bi等<sup>[30]</sup>系统地说明了pH值在水热法合成水凝胶形成时对孔形状的巨大影响。如图1(a),1(b)所示,不同pH值可对组装体的表面形貌、内部结构和材料的电学及机械性能具有重要影响;在pH=10时制备的石墨烯水凝胶具有361 MPa的压缩强度和7.6 S·cm<sup>-1</sup>的电

导率。Qiu等<sup>[31]</sup>则提出了一种冷冻浇筑的方法合成了一种三维块状石墨烯,如图1(c),1(d)所示,通过控制GO的还原程度和冷冻条件,可以调控这种三维石墨烯组装体的密度(0.5~6.6 mg/cm<sup>3</sup>)。得到的块状石墨烯具有非常强的韧性和机械强度,在以自身重量物体超过50000次的压缩/释放循环后仍然保持80%的伸缩量。Sun等<sup>[32]</sup>将氧化石墨烯和碳管的混合水溶液冻干后,采用水合肼还原的方法合成了超轻石墨烯/碳纳米管复合碳气凝胶材料,表现出了低至0.16mg/cm<sup>3</sup>的质量密度,这是目前已发现的最轻的材料之一。如图1(f)所示,这种由碳管作为支撑骨架、石墨作为墙壁的复合碳气凝胶结构具有很多优异性能,被压缩80%后仍可恢复原状,对有机溶剂有超快、超高的吸附能力。

### 1.2 具有特定形状的sp<sup>2</sup>碳材料组装体

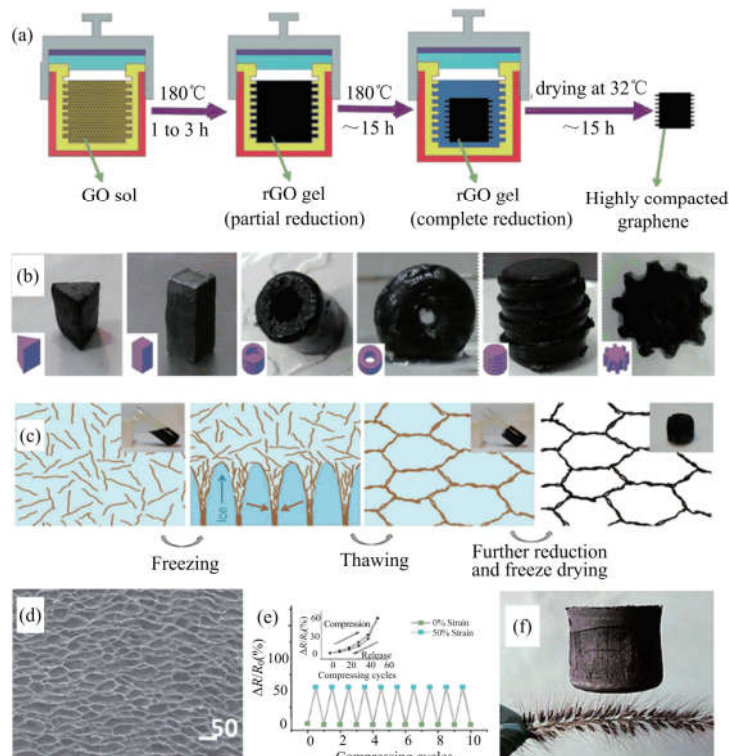
通过调控碳纳米单元之间的相互作用和外界作用环境,可以实现具有特定形状和形貌的sp<sup>2</sup>碳组装材料。其中由于富勒烯之间较弱的相互作用,利用富勒烯直接组装得到的体材料(例如C<sub>60</sub>分子堆垛而成的面心立方晶体)相当不稳定,易于在很多溶剂中塌缩。因此这里主要讨论由石墨烯、碳纳米管等前驱体组装得到的具有特定形状的三维宏观材料,例如纤维、带和薄膜等。尽管这些材料具有较大的宽高比,但是其较低维度的尺寸相对于碳纳米基元尺度仍然归属于三维宏观材料。

#### 1.2.1 石墨烯纸材料

由于GO和RGO具有片层形貌,因此可以利用人为控制定向组装或自组装形成自支撑纸状材料,具体的方法包括抽滤、涂覆等。2007年,Dikin等<sup>[33]</sup>利用真空抽滤氧化石墨烯水溶液的方法获得了氧化石墨烯纸,体现出超过许多其他纸类材料的刚度和强度(图2(a~g))。2008年,Li等<sup>[34]</sup>利用水合肼还原氨水改性的氧化石墨烯,使石墨烯片层拥有稳定的表面电荷,并可以形成稳定的胶体,然后通过真空抽滤,在不破坏内部结构下获得RGO纸(图2(h~k))。Chen等<sup>[35]</sup>对这类石墨烯纸材料的应用及结构进行了深入研究,发现这种石墨烯纸材料具有很好的机械强度(杨氏模量达到41.8 GPa,拉伸强度达到293.3 MPa)、电导率(59 S/cm)以及良好的生物相容性等优异特性。之后,Yang等<sup>[36]</sup>利用这种石墨烯纸可形成层状水凝胶的特性制备出了石墨

烯纸水凝胶,并且利用电解液置换的方法获得了不同体积密度的石墨烯纸电极材料,其可以作为超级

电容器电极,并且在  $1.25 \text{ g/cm}^3$  的电极密度下可获得  $75 \text{ kW/L}$  的最大能量密度.



(a) Diagram of the procedure of castings which comprises four steps. (b) Different castings of the graphene before drying. (c) Schematic showing the formation mechanism of the cork-like monolith by freeze casting. (d) Typical SEM images of graphene monolith. (e) Electrical resistance change when being repeatedly compressed up to 50% of strain for over 10 cycles. The inset shows the result in the first compression. (f) A  $100 \text{ cm}^3$  UFA cylinder standing on dog's tail grass.

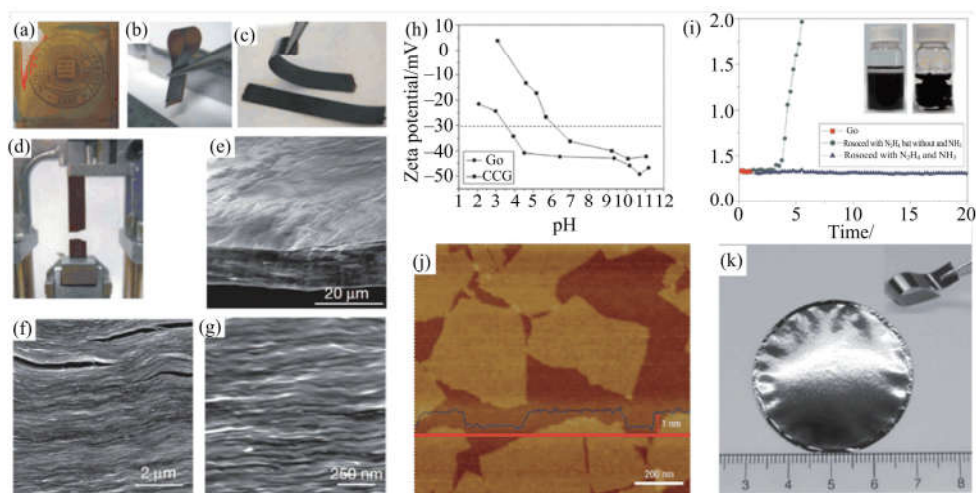
图 1 石墨烯气凝胶的合成和表征<sup>[30-32]</sup>

Fig.1 Synthesis and characterizations of graphene aerogels<sup>[30-32]</sup>

### 1.2.2 $\text{sp}^2$ 碳纤维材料

碳纤维是一种由高纯度碳( $>90\%$ )组成的高性能纤维,一般以前驱体不同分为聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、沥青基碳纤维和粘胶基(纤维素)碳纤维<sup>[37]</sup>.自1959年进藤昭男首次制备出PAN基碳纤维开始,人们对碳纤维的研究从未间断.1967年日本东丽(Toray)公司成功生产出T300PAN基碳纤维,由于其综合力学性能好且成本相对较低,成为工业碳纤维的主流产品<sup>[37]</sup>.碳纳米管(CNTs)纤维是自碳管发现以来被广泛关注的碳基纤维中另一个重要成员<sup>[38-47]</sup>.CNTs纤维一般使用碳管阵列抽丝、溶液纺丝和浮动化学气相沉积的方法制备<sup>[38]</sup>.碳管阵列抽丝方法主要制备可以连续抽丝的CNTs阵列,得到的CNTs纤维具有很高的抗拉强度( $3.3 \text{ GPa}$ );

但是这种制备方法成本高,难以被工业化大规模生产<sup>[39-43]</sup>.溶液纺丝法是在强质子溶剂中加入表面活性剂使碳管形成液晶,然后利用湿法纺丝制备而成.在2000年,Poulin小组<sup>[44]</sup>将单壁碳纳米管(SWCNTs)分散在质量分数1.0%的十二烷基硫酸钠(SDS)溶液中,以一定的注射速度注入聚乙烯醇(PVA)溶液,首次制备出了CNTs纤维.溶液纺丝法制备的CNTs纤维力学性能不太理想,抗拉强度较低( $1.8 \text{ GPa}$ )<sup>[45]</sup>,并且溶剂对CNTs的强腐蚀性、杂质添加剂的引入都影响其质量.浮动化学气相沉积(CVD)纺丝是指用CVD垂直生长炉中的气凝胶直接纺丝,这种方法过程相对简单,但纤维中有残留的催化剂杂质<sup>[46-47]</sup>.



(a~d) Digital camera images of graphene oxide paper and tensile loading process. (e~g) Low-, middle- and high-resolution SEM side-view images of 10-mm-thick sample. (h) Zeta potential of GO and CCG as a function of pH, in aqueous dispersions at a concentration of  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-2}$ . (i) Effect of  $\text{NH}_3$  addition on the dispersibility of RGO flakes by prolonged testing of the particle size in the liquid. The inset shows the GO reduction after two days. (j) AFM image of RGO dispersion on the wafers, and the blue line is the height profile along the red line. (k) RGO film or paper prepared by vacuum filtration of a RGO dispersion through an alumina membrane. A RGO strip (top-right) cut from the film is bent to demonstrate its flexibility.

图 2 氧化石墨烯纸和石墨烯纸的合成与表征<sup>[33-34]</sup>

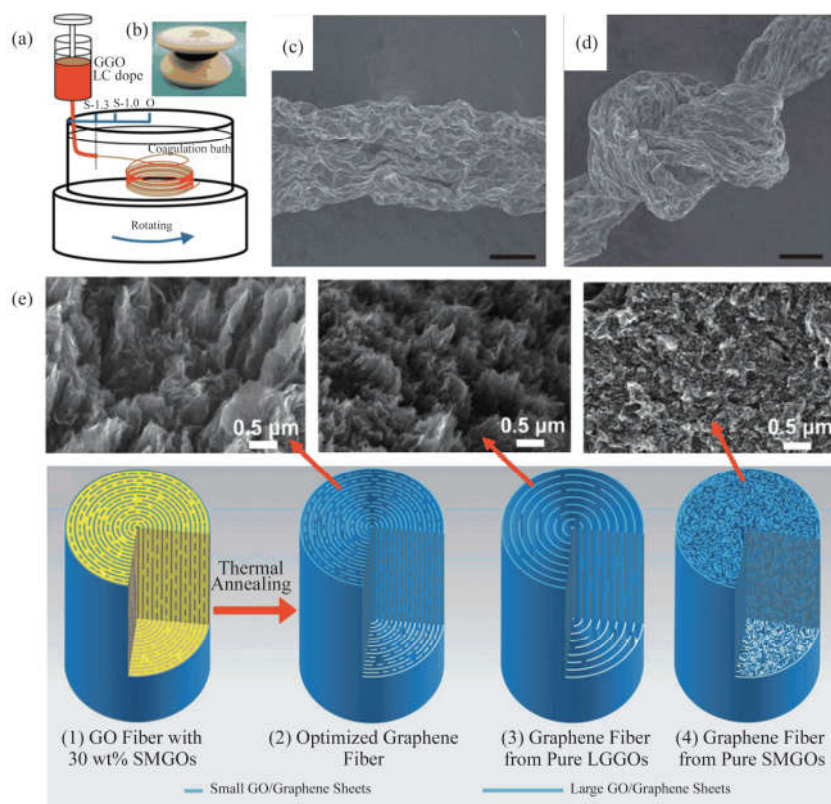
Fig.2 Preparation and characterizations of graphene oxide paper and graphene paper<sup>[33-34]</sup>

石墨烯纤维是一种具有很大应用潜力的新型碳纤维材料<sup>[9, 48-52]</sup>。石墨烯纤维是以石墨烯为基础单元通过控制自组装的方法获得,宏观可见的一维石墨烯纤维可以像丝线一样编织成各种形状<sup>[48-49]</sup>。Xu等<sup>[48]</sup>利用石墨烯液晶的预排列取向,并基于传统高分子科学的液晶纺丝原理实现了石墨烯液晶的纺丝,首次制得了连续的石墨烯纤维,开发了通过“石墨—溶液化石墨烯—石墨烯纤维”路径常温加工制备碳基纤维的技术。Xu等<sup>[50]</sup>制备得到的纤维不但具有较高的拉伸强度(102 MPa),而且具有良好的韧性,能够打成紧密的结;经过氢碘酸的还原,石墨烯纤维拉伸强度可提高至 140 MPa,并且具有良好的导电性( $2.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ ),如图 3(a~d)所示。为进一步提高石墨烯纤维的性能,Xu等<sup>[50]</sup>还采用大尺寸的鳞片石墨(500 μm)制备出大尺寸的 GO(4~40 μm),利用  $\text{CaCl}_2$  引入离子键作用,并采用旋转凝固浴为凝胶纤维施加拉力的方式制备出大尺寸石墨烯纤维。这种方法所得石墨烯纤维的拉伸强度为 502 MPa,电导率达  $4.1 \times 10^4 \text{ S/m}$ 。Cheng等<sup>[51]</sup>制备的石墨烯—碳纳米管复合纤维可编织成超级电容器,所制得的电容器电容值高达 204.4F/g。在最近的一项

研究中,Xin等<sup>[52]</sup>通过将小尺寸 GO(SMGO)微片插入到由大尺寸 GO(LGGO)微片的水性液晶(LC)分散体纺丝的 GOLC 纤维中(图 3(e)),合成了高导热性和高机械强度的 RGO 纤维。典型的 LGGO 片材由于极高的纵横比,表现出优异的电性能和机械性能。这项工作还证明了由 LGGO 分散体生产的纤维的内部结构拥有许多微孔,而这些缺陷可以通过将 SMGO 片插入 LGGO 片之间的空间有效地补偿而不改变主体特性。在高温处理后的石墨烯纤维在质量分数 30% 的 SMGO 含量下显示出高达  $1290 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  的热导率并具有 1080 MPa 的拉伸强度。

可以看出,石墨烯纤维可以由天然石墨在多个步骤下较低温化学制备,并且可通过进一步高温处理得到更高强度与更高的电导、热导等。与传统碳纤维和 CNTs 纤维相比,石墨烯纤维技术还具有很大的发展空间。例如,石墨烯单片的抗拉强度达 130GPa,杨氏模量达 1 TPa,但目前所得石墨烯纤维的力学强度远不及此(最高分别为  $\sim 0.5 \text{ GPa}$  和  $\sim 47 \text{ GPa}$ )<sup>[9]</sup>。如何提高石墨烯纤维中二维纳米片基元间的相互作用从而提高纤维的力学强度仍是很重要的研究课题。





(a) Schematic apparatus for spinning GGO fibers. (b) A five-meter long GGO fiber wound on a ceramic reel. (c, d) Surface wrinkled morphology (c) and the tighten knot (d) of graphene fiber. (e) Schematics of the “intercalated” structure of the GO fibers and graphene fibers. Their corresponding SEM images showing the longitudinal section view of the respective graphene fibers are indicated by arrows.

图 3 石墨烯纤维的合成与形貌<sup>[48, 50, 52]</sup>

Fig.3 Preparation and morphological characterizations of graphene fibers<sup>[48, 50, 52]</sup>

## 2 共价键组装

无论是利用有机前驱体进行碳化还是对碳纳米单元进行共价连接,都需要打破其中的碳碳键,并构建新的  $sp^2$  键,实现的过程多种多样,但是常见的主要包括利用有机前驱体直接碳化或者在模板限制的空间内碳化,利用金属模板的催化作用提高  $sp^2$  成键纯度,或者直接利用已经含有高  $sp^2$  杂化成分的碳纳米前驱体例如石墨烯进行化学处理。

### 2.1 碳化自组装法

利用有机前驱体进行碳化可自然形成三维碳结构,通过制备过程控制,可以实现较高的  $sp^2$  碳含量。溶剂挥发诱导自组装法是合成三维多孔碳材料的一种重要方法,该方法通过缓慢挥发非水溶剂使表面活性剂和前驱体浓度不断增大而实现从溶液相到液晶相的转变,经干燥交联之后将液晶相固定下来,从

而得到有序介观结构。Kosonen 等<sup>[53-54]</sup>自 2001 年开始利用热塑性酚醛树脂和不同的嵌段共聚物自组装制备了具有特殊介观结构的复合物。2004 年, Liang 等<sup>[55]</sup>以聚苯乙烯-聚四乙基吡啶 (PS-P4VP) 为模板,间苯二酚为碳源,通过表面蒸发诱导自组装制备了有序介观聚合物,并进一步碳化后制备了具有六方结构的有序中孔碳膜。随后 Tanaka 等<sup>[56]</sup>、Meng 等<sup>[57]</sup>研究组也利用自组装模板法制备出了有序中孔碳,该过程无需以  $SiO_2$  作为模板,避免了 HF 及 NaOH 的使用,简化了有序中孔碳的制备工艺。自组装软模板法制备有序碳具有操作简便、成本较低、结构易于控制等优势,现已能够有效地控制孔的尺寸、对称性和宏观形貌,但该方法也存在一些问题,包括前驱体与模板体系单一、孔壁为非晶碳、宏观体柔韧性较差等缺点,限制了其进一步的研究与应用。

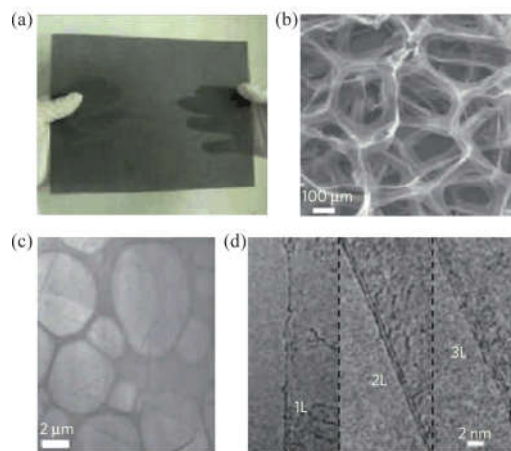
## 2.2 模板法

### 2.2.1 金属衬底 CVD 法

2011年,Chen等<sup>[58]</sup>利用多孔镍泡沫作为基底,在1000℃下用常压CVD方法、甲烷作为碳源生长出了褶皱状的石墨烯薄膜,通过用无机酸刻蚀镍模板,得到了连续相互连接的三维网络结构的石墨烯泡沫,如图4所示。这种方法合成的石墨烯泡沫密度很小而且容易弯曲,体积分数0.7%的甲烷浓度下得到的石墨烯泡沫具有5 mg/cm<sup>3</sup>的超轻密度和高达850 m<sup>2</sup>/g的高比表面积,对应的石墨烯的平均层数为3层左右。不同于由GO或RGO微米薄片构成的石墨烯三维结构,这种方法制备出来的石墨烯泡沫是一个石墨烯三维网络整体,因此具有更低的电阻。这种方法也可以控制石墨烯泡沫的结构:石墨烯泡沫的大小和孔洞结构可以通过使用不同的镍泡沫来调控,而石墨烯的平均层数、石墨烯泡沫的比表面积和密度可以通过改变甲烷的浓度来控制。除了甲烷以外,乙烯、乙醇等也是生长石墨烯很好的碳源。同年,Cao等<sup>[25]</sup>也报道了以乙醇作为碳源、泡沫镍作为牺牲模板合成的三维网络状石墨烯。实验结果表明,这种三维石墨烯网络应用在超级容器电极中是一种非常好的石墨烯/金属氧化物复合材料的载体模板。他们将氧化镍电沉积到三维石墨烯;石墨烯网络具有三维多孔结构和高比表面积,可以使电解质离子快速传输从而得到超高的容量816 F/g(3 mol/L KOH中)。2012年,Dong等<sup>[59-60]</sup>利用镍泡沫为衬底、乙醇为碳源,通过CVD方法生长出的3D石墨烯泡沫作为探测多巴胺的电化学传感器电极,表现出了很高的探测灵敏度。该研究组<sup>[59]</sup>也报道了通过两步法CVD制备出的石墨烯/碳纳米管复合物泡沫;由于其大孔结构、表面纳米粗糙度和纳米尺度空隙以及碳纳米管的疏水性表现出了超疏水性。

### 2.2.2 无机硬模板法

利用金属泡沫作为催化生长基底得到的三维碳材料具有很好的电导和稳定性,但由于金属模板的限制使获得的三维碳材料没有周期性、孔径较大且不均匀。规则排列、具有孔结构的无机物模板可以很好地解决这个问题。硬模板法是利用具有特殊孔结构的材料作为牺牲模板,在其孔道中引入碳前驱体,经过碳化、化学气相沉积等方法然后除去模板得到与模板结构互补的多孔碳材料。硬模板法常用的模板主要包括阳极氧化铝、胶体晶体、介孔硅、沸石等。Lee等<sup>[61-64]</sup>使用介孔二氧化硅作为模板合成了多种



(a) Photograph of a 170 × 220 mm<sup>2</sup> free-standing GF. (b) SEM image of a GF. (c) Low-magnification TEM image of a GF. (d) High-resolution TEM images of graphene sheets with different numbers of layers in a GF.

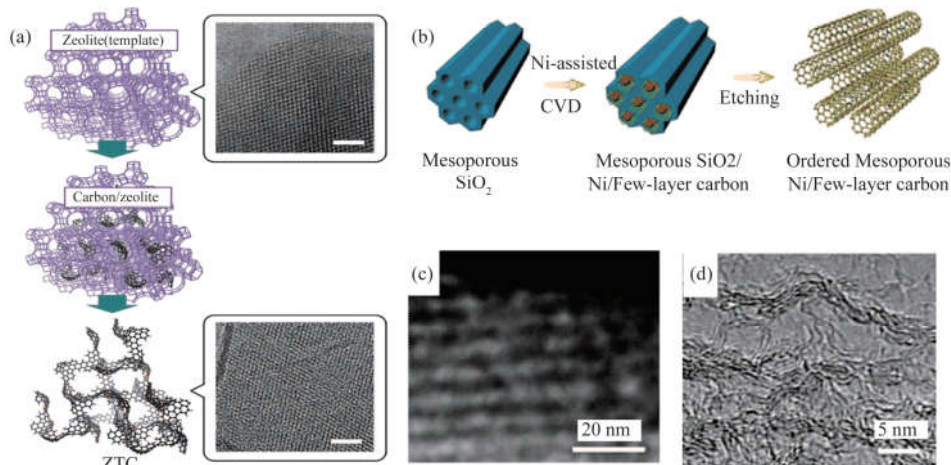
图4 石墨烯泡沫<sup>[58]</sup>

Fig.4 Grapheneforms (GF)<sup>[58]</sup>

具有周期性的介孔碳材料。Ryoo等<sup>[65-66]</sup>利用MCM-48, SBA-1和SBA-15等介孔二氧化硅作为硬模板也合成了周期介孔碳材料(CMK系列)。相对于介孔二氧化硅等,碳很难被填充在很小的沸石孔内部,尤其是1.3nm的孔。直到2000年, Ma等<sup>[67]</sup>制备出一个以沸石为模板合成的三维有序的碳材料。图5(a)为沸石模板碳的合成示意图,右侧TEM图像为Y型沸石和其合成的沸石模板碳<sup>[68]</sup>。如果沸石模板碳中没有大孔和介孔,则可以具有比AAO模板碳、介孔碳等碳材料更高的颗粒密度与比表面积,其比表面积可达到4100 m<sup>2</sup>/g。沸石模板碳的原子尺度结构被认为是一个弯曲的单层纳米石墨烯的网络结构。继续研究发现,通过金属离子的引入能够提高碳壁的结晶性,可以得到类石墨烯或者石墨烯的三维sp<sup>2</sup>结构碳。2015年, Lin等<sup>[69]</sup>利用介孔硅(SBC-15)为模板,在镍辅助催化作用下,使用CVD方法合成了掺氮和未掺氮的介孔少层碳(ordered mesoporous few-layer carbon),体现出很高的比表面积和超高的超级电容器性能(855 F/g),如图5(b~d)所示。2016年, Ryoo团队<sup>[70]</sup>利用具有微孔结构的沸石(FAU, EMT, beta, LTI, LTA and MFI)作为牺牲硬模板合成了周期性微孔碳材料。由于沸石内部孔的孔径太小,只有乙烯和乙炔等小分子才能在沸石孔内部作为碳源,但是这种小分子裂解需要

很高的温度.在这样的高温下,碳容易沉积在沸石表面形成焦碳从而限制前驱体分子的后续进入.该团队利用溶液离子置换法将  $\text{La}^{3+}$  置换到沸石内部,并利用  $\text{La}^{3+}$  与烯烃、芳香族化合物或炔烃的强的  $d-\pi$  相互作用,在较低的温度下吸附碳前驱体小分子并且催化裂解,在沸石内部孔中成功沉积碳,这些碳主

要是以  $\text{sp}^2$  杂化形式存在.利用  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HF}/0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$  的酸溶液洗去沸石后,可以获得具有稳定结构的碳材料.这种碳材料具有超过无定形介孔碳(CMK-3)两个数量级的电导率,并且根据不同的沸石牺牲模板合成了不同形貌的碳结构,其中部分微孔碳具有紫外光致发光的特性.



(a) A synthesis scheme of zeolite-templated carbon (ZTCs) together with TEM images of zeolite Y and ZTC. Scale bars in the TEM images are 10 nm. (b) Fabrication schematic of ordered mesoporous few-layer carbon (OMFLC). (c, d) High-angle annular dark-field transmission electron microscopy (TEM) images of ordered mesoporous carbon (OMC) (c) and OMFLC (d).

图 5 硬模板法制备有序碳材料<sup>[69, 71]</sup>

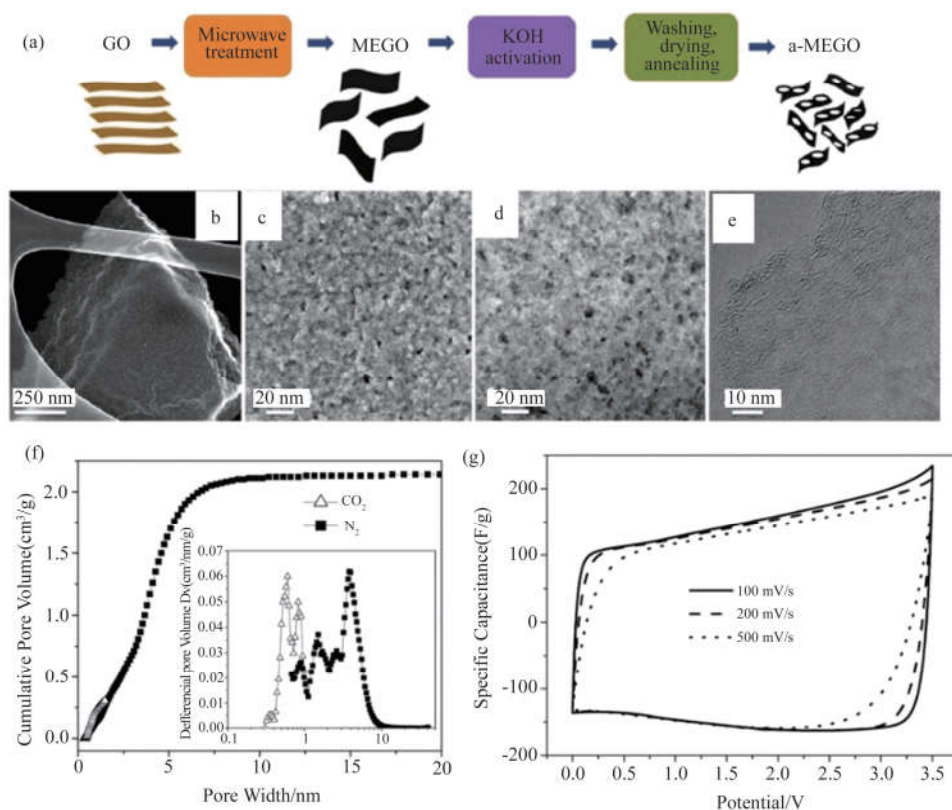
Fig.5 Preparation of ordered carbon by hard templates<sup>[69, 71]</sup>

### 2.3 化学活化方法

化学活化被广泛应用于处理从有机前驱体得到的碳材料以获得孔状结构.2011年,Zhu等<sup>[72]</sup>利用KOH活化处理石墨烯材料得到三维碳结构,如图6所示.和石墨烯的片层结构不同,这种碳材料具有发达的孔结构,且比表面积(SSA)达到  $3100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,电导接近于石墨烯片层粉末,同时具有很低的氢和氧含量.微观结构分析发现,活性微波剥离氧化石墨烯(a-MEGO)具有连续的三维网络  $\text{sp}^2$  杂化碳骨架结构,孔尺寸主要分布在  $1\sim 10 \text{ nm}$  的介孔和  $1 \text{ nm}$  以下的微孔(图6(f)).这种丰富的孔结构使得这种材料可以作为超级电容器的电极,图6(g)中显示了  $0\sim 3.5 \text{ V}$  范围循环伏安法扫描的矩形曲线,在  $5.7 \text{ A/g}$  的电流密度下,该材料表现出了  $70 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$  的能量密度和  $250 \text{ W/g}$  的功率密度.后续研究表

明,KOH活化的过程包括在低温下和石墨烯片层之间的反应使得碳被刻蚀,以及破碎片层之间的连接和重构这两个主要阶段<sup>[73]</sup>.这样得到的活化石墨烯(又称活性石墨烯)具有更加清晰的孔结构和超过石墨烯理论值的比表面积,具有大量的非六边形比如五、七元环的存在.这些非六元环会使石墨烯片层在微观尺度下发生高度的扭曲,近似于理论的随机“Schwarzite”结构<sup>[74]</sup>.此外,在活化过程中引入聚氨酯海绵作为模板,可以实现对石墨烯的“自内而外”的活化过程,得到具有骨架表面完整而内部多孔的三维多孔碳材料<sup>[75]</sup>.此三维结构可提供优异的离子输运能力,骨架表面的石墨烯片层可提供良好的电子电导,而充沛的微孔又可以实现离子的高性能存储,该材料展现出了优异的双电层吸附行为(有机电解液中比电容最高为  $207 \text{ F/g}$ ,水基电解液中最高  $401 \text{ F/g}$ ).





(a) Schematic showing the microwave exfoliation/reduction of GO and the following chemical activation of MEGO with KOH that creates pores while retaining high electrical conductivity. (b) Low-magnification SEM image of a 3D a-MEGO piece. (c) High-resolution SEM image of a different sample region that demonstrates the porous morphology. (d) ADF-STEM image of the same area as (c), acquired simultaneously. (e) High-resolution phase contrast electron micrograph of the thin edge of an a-MEGO chunk. (f) Cumulative pore volume and (inset) pore-size distribution for N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. (g) CV curves for different scan rates. Rectangular shapes indicate the capacitive behavior.

图 6 活化方法制备三维多孔碳材料<sup>[72]</sup>

Fig.6 KOH activation for the preparation of 3D porous carbon materials<sup>[72]</sup>

值得注意的是,近年来金属有机骨架化合物(MOFs)作为前驱体或牺牲模板合成的碳材料在能源存储与转化方面被广泛研究,并展现出优异的性能<sup>[76]</sup>.MOFs材料不仅具有三维的孔结构、可控的孔尺寸,而且还具有高比表面积、高孔体积和良好的热稳定性<sup>[77]</sup>.MOF基多孔碳的相关研究已经被大量报道,包括MIL-、IRMOF-和ZIF-基多孔碳,这些碳材料在能量存储、传感等方面表现出了许多优异的性能,但是由于碳化过程中结构的坍塌,得到的这些多孔碳材料一般以无定型碳为主<sup>[76]</sup>.

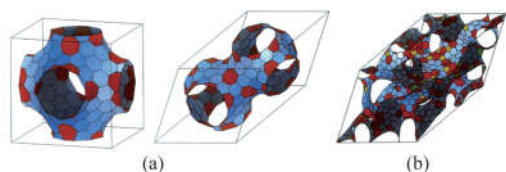
### 3 Schwarzite 结构

基于 sp<sup>2</sup> 杂化的三维周期性碳材料理论上很早

就被人关注.1992年,Lenosky等<sup>[12]</sup>提出了一种负曲率的碳结构——Schwarzite结构,计算显示具有独特的电学<sup>[13]</sup>与力学性质<sup>[14]</sup>.Schwarzite结构有多种获取方式,既可以通过数学推导的方法直接搭建结构<sup>[78]</sup>,也可以通过蒙特卡洛模拟或者分子动力学模拟来探索可能的结构<sup>[79]</sup>.根据这些不同方法,可获得一系列的Schwarzite结构,并且以此计算出了它们许多不同的性质.O'Keeffe等<sup>[15-16]</sup>对不同类型的Schwarzite结构的能量稳定性进行了讨论,发现大部分Schwarzite结构能量均高出金刚石不是很多,这给实验上合成这种结构提供了热力学上的可能性.Owens等<sup>[17]</sup>研究发现,Gyroid(G)型Schwarzite结构的电子结构性质多种多样,从金属



性到半导体性都有可能存在;他们使用 GGA-PBE 方法计算的半导体模型带隙一般小于 0.5eV. Phillips 等<sup>[18]</sup>使用 LDA 方法计算的 P216, D216 等结构的带隙在 1.24~1.35 eV 之间. Lherbier 等<sup>[19]</sup>的计算结果显示, G 型 schwarzite 的能带结构中存在着线性带交叉于狄拉克锥的现象, 这个现象也发生于石墨烯的电子能带结构中, 揭示了 Schwarzite 结构中的电荷载体可能是三维结构中的无质量狄拉克费米子. 除了其独特可调的电学性质, D688 型 Schwarzite 结构碳材料表现了接近于金刚石的体模量<sup>[80]</sup>. 同时 Schwarzite 结构具有得天独厚的多孔性质, 为其在气体分子和离子的吸附、运输应用上提供了出色的应用前景<sup>[78,81]</sup>.



(a) Views of two crystalline Schwarzites; Each has 216 carbon atoms per primitive unit cell with 80 six-membered rings (blue) and 24 seven-membered rings (orange). (b) View of a random Schwarzite model on a surface of genus 12 per fcc supercell. The structure has 1248 carbons arranged into 38 five-membered rings (yellow), 394 six-membered (blue) 155 seven-membered rings (orange), 12 eight-membered rings (green), and 1 nine-sided ring (pink).

图 7 Schwarzite 结构<sup>[74]</sup>

Fig.7 Structure of Schwarzites<sup>[74]</sup>

实验上曾尝试利用碳纳米基元在一些极端条件下合成长程周期性碳结构. Wang 等<sup>[82]</sup>使用第一性原理分子动力学方法模拟了  $C_{60}$  \* m-xylene 分子体系在高压下  $C_{60}$  的笼破碎过程和自组装过程, 以及去掉压力后的体系回复情况, 发现 33 GPa 的压力是  $C_{60}$  \* m-xylene 分子体系中  $C_{60}$  破碎的临界压力. 如图 8 所示, 他们模拟得到了一种短程无序、长程有序的新型碳材料. 利用拉曼光谱和同步辐射 XRD 对释放金刚石压腔压力后的碳材料进行表征发现, 这种高压方法合成的碳簇在微观上表现为无定型碳结构, 而在宏观上却表现出很好的周期性. 同时, 在 32.8 GPa 和 60.1 GPa 的高压实验结束后, 金刚石砧表面可以看到明显的环裂纹, 这表明了中碳材料具有与金刚石相当的超不可压缩性. 这是一种超硬结构的碳材料. 后续的研究表明, 这种长程有序性是延续

富勒烯前驱体的晶格, 实验上分别利用面心立方堆叠和密排六方堆叠的  $C_{60}$  / 添加剂晶体作为前驱体, 在高压处理后都可以获得与前驱体相同晶型的长程有序碳材料<sup>[83]</sup>.

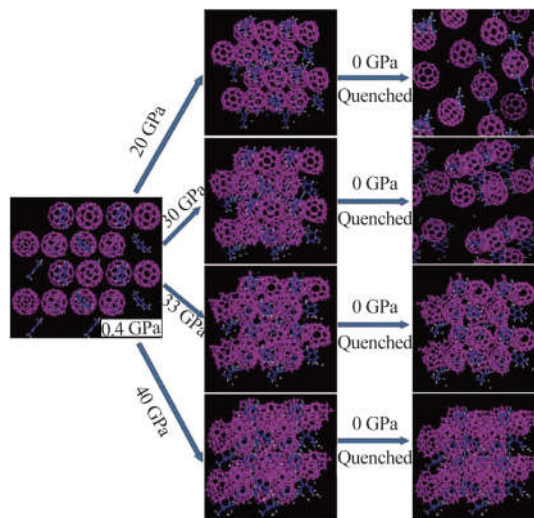


图 8  $C_{60}$  \* m-xylene 分子体系在高压下合成长程有序碳材料<sup>[82]</sup>

Fig.8 Synthesis of long-range ordered carbon materials by  $C_{60}$  \* m-xylene system under high-pressure<sup>[82]</sup>

## 4 结论与展望

本文简要综述了  $sp^2$  杂化三维碳材料的构建的合成方法与相关特性. 三维的  $sp^2$  杂化碳材料具有不同于富勒烯、纳米碳管和石墨烯等碳纳米基元的独特优势, 可以被直接应用在超级电容器、催化剂等中, 相比于以往的碳材料和粉体石墨烯表现出更优异的性能. 然而, 在这些研究成果之外,  $sp^2$  杂化碳材料的发展仍然面临着巨大的机遇与挑战. 首先, 现阶段的三维碳材料主要基于自组装和碳化等, 合成得到的碳材料表现出了相对较差的电学特性和相对不明确的物理和化学形态, 很难了解其内部结构, 限制了其控制制备与应用; 其次, 其内在微观结构和相应的应用性能之间的关系不够清晰, 需要进一步的研究提高对材料合成制备的可控性; 最后, 基于三维周期性  $sp^2$  杂化碳材料的理论计算得知, 以 Schwarzite 结构为代表的三维周期碳材料可以有更加优异的电学特性、机械强度等, 但是目前尚未实现这种材料的真正可控合成和应用. 化学、物理、材料等多学科合作研究将有可能继续推进  $sp^2$  杂化三维碳材料的研究和发展.

## 参考文献(References)

- [1] WANX J, HUANG Y, CHEN Y S. Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for graphene and graphene oxide at large scale [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(4): 598-607.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [3] XIANG X D, HOU J G, BRICENO G, et al. Synthesis and electronic transport of single crystal K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> [J]. *Science*, 1992, 256(5060): 1190-1191.
- [4] XIANG X D, HOU J G, CRESPI V H, et al. Three-dimensional fluctuation conductivity in superconducting single crystal K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> and Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> [J]. *Nature*, 1993, 361: 54-56.
- [5] ZHANG G Y, QI P F, WANG X R, et al. Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction [J]. *Science*, 2006, 314(5801): 974-977.
- [6] XU Y X, SHI G Q, DUAN X F. Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: Synthesis and applications in supercapacitors [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(6): 1666-1675.
- [7] LIU L L, NIU Z Q, ZHANG L, et al. Structural diversity of bulky graphene materials [J]. *Small*, 2014, 10(11): 2200-2214.
- [8] ZHANG Y Y, GONG S S, ZHANG Q, et al. Graphene-based artificial nacre nanocomposites [J]. *Chemical Society reviews*, 2016, 45(9): 2378-2395.
- [9] XU Z, GAO C. Graphene in macroscopic order: Liquid crystals and wet-spun fibers [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1267-1276.
- [10] LI C, SHI G. Functional gels based on chemically modified graphenes [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 3992-4012.
- [11] NISHIHARA H, YANG Q H, HOU P X, et al. A possible bucky-bowl-like structure of zeolite templated carbon [J]. *Carbon*, 2009, 47(5): 1220-1230.
- [12] LENOSKY T, GONZE X, TETER M, et al. Energetics of negatively curved graphitic carbon [J]. *Nature*, 1992, 355(6358): 333-335.
- [13] HUANG M Z, CHING W Y, LENOSKY T. Electronic Properties of negative-curvature periodic graphitic carbon surfaces [J]. *Physical Review B*, 1993, 47(3): 1593-1606.
- [14] MILLER D C, TERRONES M, TERRONES H. Mechanical properties of hypothetical graphene foams: Giant schwarzites [J]. *Carbon*, 2016, 96: 1191-1199.
- [15] VANDERBILT D, TERSOFF J. Negative-curvature fullerene analog of C<sub>60</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(4): 511-513.
- [16] O'KEEFFE M, ADAMS G B, SANKEY O F. Predicted new low energy forms of carbon [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(15): 2325-2328.
- [17] OWENS J R, DANIELS C, NICOLAÏ A, et al. Structural, energetic, and electronic properties of gyroidal graphene nanostructures [J]. *Carbon*, 2016, 96: 998-1007.
- [18] PHILLIPS R, DRABOLD D A, LENOSKY T, et al. Electronic structure of schwarzite [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(3): 1941-1943.
- [19] Lherbier A, Terrones H, Charlier J C. Three-dimensional massless Dirac fermions in carbon schwarzites [J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 125434.
- [20] Weiss N O, Zhou H, Liao L, et al. Graphene: An emerging electronic material [J]. *Advanced materials*, 2012, 24(43): 5782-5825.
- [21] NOVOSELOV K S, FAL'KO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [22] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 217-224.
- [23] CAO X H, YIN Z Y, ZHANG H. Three-dimensional graphene materials: Preparation, structures and application in supercapacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1850-1865.
- [24] YIN S Y, NIU Z Q, CHEN X D. Assembly of graphene sheets into 3d macroscopic structures [J]. *Small*, 2012, 8(16): 2458-2463.
- [25] CAO X H, SHI Y M, SHI W H, et al. Preparation of novel 3d graphene networks for supercapacitor applications [J]. *Small*, 2011, 7(22): 3163-3168.
- [26] XU Y X, SHENG K X, LI C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [27] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [28] BAI H, LI C, WANG X L, et al. On the gelation of graphene oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5545-5551.
- [29] TANG Z H, SHEN S L, ZHUANG J, et al. Noble-metal-promoted three-dimensional macroassembly of single-layered graphene oxide [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(27): 4707-4711.
- [30] BI H C, YIN K B, XIE X, et al. Low temperature casting of graphene with high compressive strength [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5124-5129.

- [31] QIU L, LIU J Z, CHANG S L, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(4): 1241.
- [32] SUN H Y, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(18): 2554-2560.
- [33] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [34] LI D, MULLER M B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [35] CHEN H, MULLER M B, GILMORE K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3557-3561.
- [36] YANG X W, CHENG C, WANG Y F, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage[J]. *Science*, 2013, 341(6145): 534-537.
- [37] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [38] SUN X M, CHEN T, YANG Z B, et al. The alignment of carbon nanotubes: An effective route to extend their excellent properties to macroscopic scale[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(2): 539-549.
- [39] JIANG K, LI Q, FAN S. Nanotechnology: Spinning continuous carbon nanotube yarns[J]. *Nature*, 2002, 419: 801.
- [40] FAN S, CHAPLINE M G, FRANKLIN N R, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties[J]. *Science*, 1999, 283(5401): 512-514.
- [41] ERICSON L M, FAN H, PENG H, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers[J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1447-1450.
- [42] DAVIS V A, PARRA-VASQUEZ A N G, GREEN M J, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(12): 830-834.
- [43] KOZIOL K, VILATELA J, MOISALA A, et al. High-performance carbon nanotube fiber[J]. *Science*, 2007, 318(5858): 1892-1895.
- [44] VIGOLO B, P 81316 SAUD A, COULON C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 290(5495): 1331-1334.
- [45] DALTON A B, COLLINS S, MUNOZ E, et al. Super-tough carbon-nanotube fibres[J]. *Nature*, 2003, 423: 703.
- [46] LI Y L, KINLOCH I A, WINDLE A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis[J]. *Science*, 2004, 304(5668): 276-278.
- [47] ZHU H W, XU C L, WU D H, et al. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands [J]. *Science*, 2002, 296(5569): 884-886.
- [48] XU Z, GAO C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 571.
- [49] SUN J K, LI Y H, PENG Q Y, et al. Macroscopic, flexible, high-performance graphene ribbons[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10225-10232.
- [50] XU Z, SUN H, ZHAO X, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(2): 188-193.
- [51] CHENG H, DONG Z, HU C, et al. Textile electrodes woven by carbon nanotube-graphene hybrid fibers for flexible electrochemical capacitors [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3428-3434.
- [52] XIN G Q, YAO T K, SUN H T, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers[J]. *Science*, 2015, 349(6252): 1083-1087.
- [53] KOSONEN H, RUOKOLAINEN J, NYHOLM P, et al. Self-organized thermosets: Blends of hexamethyltetramine cured novolac with poly (2-vinylpyridine)-block-poly (isoprene) [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(9): 3046-3049.
- [54] KOSONEN H, RUOKOLAINEN J, NYHOLM P, et al. Self-organized cross-linked phenolic thermosets: Thermal and dynamic mechanical properties of novolac/block copolymer blends[J]. *Polymer*, 2001, 42(23): 9481-9486.
- [55] LIANG C, HONG K, GUIOCHON G A, et al. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(43): 5785-5789.
- [56] TANAKA S, NISHIYAMA N, EGASHIRA Y, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbons with channel structure from an organic-organic nanocomposite[J]. *Chemical Communications*, 2005(16): 2125-2127.
- [57] MENG Y, GU D, ZHANG F Q, et al. Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(43): 7053-7059.
- [58] CHEN Z P, REN W C, GAO L B, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition [J]. *Nature materials*, 2011, 10(6): 424-428.



- [59] DONG X C, WANG X W, WANG L H, et al. 3D graphene foam as a monolithic and macroporous carbon electrode for electrochemical sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3129-3133.
- [60] DONG X C, MA Y W, ZHU G Y, et al. Synthesis of graphene - carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 17044.
- [61] LEE J, YOON S, HYEON T, et al. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors[J]. Chemical communications, 1999(21): 2177-2178.
- [62] LEE J, YOON S, OH S M, et al. Development of a new mesoporous carbon using an hms aluminosilicate template[J]. Advanced materials, 2000, 12 (5): 359-362.
- [63] YOON S, LEE J W, HYEON T, et al. Electric double-layer capacitor performance of a new mesoporous carbon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(7): 2507-2512.
- [64] LEE J, KIM J, HYEON T. A facile synthesis of bimodal mesoporous silica and its replication for bimodal mesoporous carbon [ J ]. Chemical communications, 2003(10): 1138-1139.
- [65] Ryoo R, Joo S H, Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103:7743-7746.
- [66] JUN S, JOO S H, RYOO R, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(43): 10712-10713.
- [67] MA Z, KYOTANI T, TOMITA A. Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite [ J ]. Chemical communications, 2000(23):2365-2366.
- [68] NUEANGNORAJ K, NISHIHARA H, IMAI K, et al. Formation of crosslinked-fullerene-like framework as negative replica of zeolite Y[J]. Carbon, 2013, 62(5): 455-464.
- [69] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. Science, 2015, 350 (6267): 1508-1513.
- [70] KIM K, LEE T, KWON Y, et al. Lanthanum-catalysed synthesis of microporous 3D graphene-like carbons in a zeolite template[J]. Nature, 2016, 535 (7610): 131-135.
- [71] NISHIHARA H, KYOTANI T. Templated nanocarbons for energy storage [ J ]. Advanced Materials, 2012, 24(33): 4473-4498.
- [72] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene [ J ]. Science, 2011, 332 ( 6037 ): 1537-1541.
- [73] WU S, CHEN G, KIM N Y, et al. Creating Pores on Graphene Platelets by Low-Temperature Koh Activation for Enhanced Electrochemical Performance [J]. Small, 2016, 12(17): 2376-2384.
- [74] TOWNSEND S J, LENOSKY T J, MULLER D A, et al. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon[J]. Physical Review Letters ,1992, 69(6): 921-924.
- [75] XU J, TAN ZQ, ZENG W C, et al. A hierarchical carbon derived from sponge-templated activation of graphene oxide for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Advanced materials, 2016, 28 (26): 5222-5228.
- [76] PEI X K, CHEN Y F, LI S Q, et al. Metal-organic frameworks derived porous carbons: Syntheses, porosity and gas sorption properties [ J ]. Chinese Journal of Chemistry, 2016, 34(2): 157-174.
- [77] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal - organic frameworks: A new class of porous materials [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 73: 3-14.
- [78] TAGAMI M, LIANG Y, NAITO H, et al. Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry [J]. Carbon, 2014, 76(18): 266-274.
- [79] DONADIO D, COLOMBO L, MILANI P, et al. Growth of nanostructured carbon films by cluster assembly[J]. Physical Review Letters ,1999, 83(4): 776-779.
- [80] VALENCIA F, ROMERO A H, HERNANDEZ E, et al. Theoretical characterization of several models of nanoporous carbon[J]. New Journal of Physics, 2003, 5):123.
- [81] TAGAMI M, LIANG Y Y, NAITO H, et al. Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry[J]. Carbon, 2014, 76(18): 266-274.
- [82] WANG L, LIU B B, LI H, et al. Long-range ordered carbon clusters: A crystalline material with amorphous building blocks [ J ]. Science, 2012, 337 ( 6096 ): 825-828.
- [83] YAO M G, CUI W, DU M R, et al. Tailoring building blocks and their boundary interaction for the creation of new, potentially superhard, carbon materials [ J ]. Advanced Materials, 2015, 27(26): 3962-3968.

## 非常规油气开采中的微纳米力学问题研究进展

范竞存, 余昊, 陈杰, 李向哲, 王奉超, 吴恒安

(中国科学技术大学近代力学系, 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 安徽合肥 230027)

**摘要:**非常规油气资源储量丰富, 开发前景广阔, 其开采过程涉及一系列微纳米力学问题。聚合物、纳米流体驱油技术能够提高石油采收率, 它们的微观驱替机理引起了人们的广泛关注。页岩气以吸附和游离态贮存于页岩微纳米孔隙中, 在注入气的驱替下, 流入宏观裂缝。本文结合课题组相关工作, 综述了目前非常规油气开采中的微纳米力学问题研究进展, 重点讨论了强化采油技术中粘弹性聚合物溶液和纳米流体的微观驱替机理和页岩气的吸附、注气驱替以及微流动机制, 总结并展望了下一步研究工作的重点和方向。

**关键词:**非常规油气; 微纳米力学; 聚合物驱油; 纳米流体驱油; 吸附; 驱替; 微流动

**中图分类号:** TE31; TE37; TE357.4 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2017.02.005

**引用格式:** 范竞存, 余昊, 陈杰, 等. 非常规油气开采中的微纳米力学问题研究进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2017, 47(2): 142-154.

FAN Jingcun, YU Hao, CHEN Jie, et al. Research progress of micro/nano mechanical problems in unconventional oil and gas exploitation[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2017, 47(2): 142-154.

特  
约  
评  
述

### Research progress of micro/nano mechanical problems in unconventional oil and gas exploitation

FAN Jingcun, YU Hao, CHEN Jie, LI Xiangzhe, WANG Fengchao, WU Hengan

(Department of Modern Mechanics, CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**Abstract:** Unconventional oil and gas resources have a promising development prospect due to their abundant reserves. The exploitation of them involves a series of micro/nano mechanical problems. To enhance the oil recovery, polymer flooding and nanofluid flooding are employed. The microscopic displacement mechanisms of these two methods have attracted wide attention. Shale gas, which is stored in adsorbed state and bulk state in the micro/nano pores of shale, flows into the fractures with the

**收稿日期:** 2016-10-07; **修回日期:** 2016-11-10

**基金项目:** 国家自然科学基金(11525211, 11472263, 11572307), 中国科学院战略性先导科技专项 B类(XDB22040402), 中石油战略合作项目(2015A-4812)资助

**作者简介:** 范竞存, 男, 1992年生, 硕士生. 研究方向: 非常规石油开采中的微观力学机理. E-mail: fanjc@mail.ustc.edu.cn

**通讯作者:** 吴恒安, 中国科学技术大学近代力学系教授, 工程科学学院副院长, 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室主任. 1997年获得中国科学技术大学理论与应用力学学士学位, 2002年获得固体力学博士学位, 同年获中国科学院院长奖. 2002~2004年在新加坡国立大学机械工程系任博士后研究员, 2004年任中国科学技术大学工程科学学院近代力学系副教授, 2010年晋升教授. 曾获得2013年度安徽省杰出青年科学基金, 2014年度中国科学技术大学杰出研究校长奖, 2015年度国家杰出青年科学基金, 入选2015年度科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才. 研究领域包括微纳米尺度材料力学行为和设计、微纳米尺度固液界面和流动、计算力学方法及其应用. 已在 Science, Nature, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 等学术期刊发表 SCI 收录论文 90 余篇, SCI 他引 1900 余次. E-mail: wuha@ustc.edu.cn

