

超轻碳气凝胶的机械鲁棒性增强策略及其应用

郭凡, 杨操, 郭锐, 姜炜

Enhancement Strategies for Mechanical Robustness of Carbon Aerogels and Their Applications

GUO Fan, YANG Cao, GUO Rui, and JIANG Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.21656/1000-0887.430062>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于AUSM分裂的二维通量分裂格式

A 2D Flux Splitting Scheme Based on the AUSM Splitting

应用数学和力学. 2020, 41(6): 615–626 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.400264>

电液位置伺服系统的鲁棒自适应控制

A Robust Adaptive Backstepping Control Method for ElectroHydraulic Position Servo Systems

应用数学和力学. 2017, 38(6): 676–684 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.370272>

基于Udwadia–Kalaba方法的并联机器人鲁棒伺服约束控制

Robust Servo Constrained Control of Parallel Robots Based on the Udwadia–Kalaba Method

应用数学和力学. 2021, 42(3): 264–274 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.410197>

非凸多目标优化模型的一类鲁棒逼近最优性条件

Some Robust Approximate Optimality Conditions for Nonconvex Multi-Objective Optimization Problems

应用数学和力学. 2019, 40(6): 694–700 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.390289>

基于指数Laplace损失函数的回归估计鲁棒超限学习机

An Exponential Laplace Loss Function Based Robust ELM for Regression Estimation

应用数学和力学. 2019, 40(11): 1169–1178 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.400240>

多目标优化问题鲁棒有效解与真有效解之间的关系

Relations Between Robust Efficient Solutions and Properly Efficient Solutions to Multiobjective Optimization Problems

应用数学和力学. 2019, 40(12): 1364–1372 <https://doi.org/10.21656/1000-0887.400032>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

超轻碳气凝胶的机械鲁棒性增强策略及其应用*

郭 凡, 杨 操, 郭 锐, 姜 炜

(南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 南京 210094)

摘要: 作为一种轻质多孔材料,碳气凝胶是一类具有高孔隙率、低密度和优异环境稳定性的碳质多功能固体材料,这些独特性能的结合使得它们在柔性传感器、能源设备、声学设备和环境保护等领域得到广泛应用.然而,在现有多孔材料中普遍存在着机械鲁棒性和稀疏三维网络结构间的矛盾.良好的鲁棒性可以确保气凝胶在应用过程中的结构完整性和性能稳定性,而稀疏三维网络结构则是确保气凝胶材料轻质多孔的结构前提,这一矛盾是材料科学、固体力学和设计应用等诸多领域研究者面临的共同挑战.该文综述了常见的国内外超轻碳气凝胶的鲁棒性增强策略,包括细胞壁 (cell wall) 增强、细胞壁取向调控、细胞壁拓扑结构设计和结点强化 (joint reinforcement).此外,该文总结了在不引入高分子弹性体的情况下实现超轻全碳气凝胶的拉伸弹性的设计原则,简要概述了高鲁棒性碳气凝胶的新应用,并对该领域尚待解决的问题提出了展望.

关键词: 碳气凝胶; 机械鲁棒性; 微结构控制; 可拉伸性

中图分类号: O341 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.430062

Enhancement Strategies for Mechanical Robustness of Carbon Aerogels and Their Applications

GUO Fan, YANG Cao, GUO Rui, JIANG Wei

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center of China, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, P.R.China)

Abstract: As a newly emerging light porous material, carbon aerogels are a class of carbonaceous solid materials with high porosity, low density and excellent environmental stability. With the combination of high elasticity, high energy absorption, as well as special properties such as shock absorption, sound absorption and electromagnetic shielding, carbon aerogels are both functional and structural, and widely applied in the fields of flexible sensors, energy equipment, acoustic equipment and environmental protection. However, the existing general conflicts between the mechanical robustness and the intrinsic sparse network in porous aerogel materials have been a common challenge faced by researchers in fields of material science, solid mechanics, design, application and so on. Good robustness could ensure the structural integrity and performance stability of aerogels in the application process, while the sparse network is the prerequisite to ensure the lightweight and porous structure of aerogels. Here, the recent enhancement strategies for the mechanical robustness,

* 收稿日期: 2022-02-28; 修订日期: 2022-04-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (30920041106); 中国博士后科学基金 (2021M690134); 江苏省自然科学基金 (BK20210353)

作者简介: 郭凡(1993—), 女, 讲师, 博士 (E-mail: guofan@zju.edu.cn);

杨操(1998—), 男, 博士生 (E-mail: yangcao123@njust.edu.cn);

姜炜(1974—), 男, 研究员, 博士(通讯作者. E-mail: climentjw@126.com).

引用格式: 郭凡, 杨操, 郭锐, 姜炜. 超轻碳气凝胶的机械鲁棒性增强策略及其应用[J]. 应用数学和力学, 2022, 43(5): 499-514.

including cell-wall strengthening, cell-wall orientation, pore topology controlling and joint reinforcement, were discussed. Specially, the advanced design principles to realize the tensile elasticity in ultra-light all-carbon aerogels without intrinsic stretchable elastomers, were summarized. In addition, the recent applications of robust carbon aerogels were reviewed and the problems to be solved in this field were listed.

Key words: carbon aerogel; mechanical robustness; micro-structure control; stretchability

引言

气凝胶是一类具有极低密度 ($<0.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和高孔隙率 ($>95\%$) 的固体材料, 其内部丰富的孔隙结构由三维固体网络搭接形成, 孔径尺度覆盖了微米到纳米尺度. 作为一种多孔固体材料 (cellular solid), 碳气凝胶可分为开孔和闭孔两类, 一般来说开孔气凝胶的网络由支柱结构(strut)搭接形成, 而闭孔气凝胶则由二维片层(plate)连接形成网络结构. 最早的碳气凝胶是由有机前驱体(例如甲醛和间苯二酚)泡沫热解形成^[1-3]. 自20世纪90年代初问世以来, 碳气凝胶因其高比表面积、高孔隙和良好的导电性而引起了研究者的广泛关注^[4]. 然而, 早期的碳气凝胶虽然具有低密度和高孔隙率, 却缺乏拉伸或压缩弹性^[2-4]. 近年来, 随着碳纳米管、石墨烯、石墨烯衍生物和富勒烯等新型碳同素异形体的发现, 碳气凝胶得到了极大的发展^[5-8]. 这些新型碳材料组成的碳气凝胶展现出了与传统热解碳气凝胶相似的热稳定性和化学稳定性, 同时其机械性能也得到改善^[9]. 根据碳同素异形体的类型, 可将现有常见碳凝胶分为四类: 1) 无定形碳气凝胶^[10-11]; 2) sp^2 碳气凝胶, 如石墨烯气凝胶^[12-13]、碳纳米管气凝胶^[14-15]等; 3) 金刚石气凝胶^[16]; 4) 杂化碳气凝胶^[17].

多孔碳材料往往展现出轻质易碎的特性. 一方面, “质量轻”要求气凝胶内部网络的交联点密度低且形成网络的片层(支柱)厚度薄; 另一方面, 材料抵抗有限变形的能力又高度依赖于其相对密度^[18]. 碳气凝胶在变形时伴随着细胞壁的弯曲或拉伸, 细胞壁在其中承担抵抗变形的作用. 在弹性梁理论中, 细胞壁/边缘被视为梁, 作用力 F 使它们发生偏转 δ , 可以表示为

$$\delta = CFP^3/(E_s I), \quad (1)$$

其中 C 是无量纲常数, E_s 是细胞壁材料的弹性模量, I 是细胞壁/边缘面积的二阶矩. 对于闭孔材料, $I \propto lt^3$, l 和 t 分别是细胞壁的长度和厚度, 碳气凝胶的弹性模量 E^* 可以表示为

$$E^* \propto E_s \frac{t^3}{\beta}. \quad (2)$$

由式(2)可见, 碳气凝胶的模量(即抵抗有限变形的能力)正比于细胞壁厚度. 与块体材料相比, 多孔碳气凝胶具有更低的密度, 随着相对密度的降低, 其内部细胞壁的厚度 t 不断减小, 导致其抵抗变形能力降低. 虽然“低密度”和“高鲁棒性”这两种特性是互相矛盾的, 但人们对这种在低密度下仍可以提供一定强度、韧性、变形性和抗疲劳性的材料的需求却是始终存在的. 足够的强度是碳气凝胶广泛应用的前提基础, 灵活的可变形性使其能完美与应用器件耦合, 良好的韧性保证了使用安全性, 抗疲劳性能则反映了长期使用的可靠性. 因此, 在不影响其优异物理和化学性质的情况下构筑高鲁棒性碳气凝胶是一个具有深刻理论和实践意义的研究方向.

过往综述主要聚焦于碳气凝胶的制造和应用上, 对力学性能的研究进展鲜有概述. 机械鲁棒性是碳气凝胶向下游发展应用(如作为电催化剂载体^[19]、电极^[20]、复合材料中的三维多孔结构填料^[21]等)的必要前提, 但是截至目前几乎没有碳气凝胶能达到足够的机械鲁棒性去满足实际应用需求. 碳气凝胶已经被深入探索十几年了, 但是仅有压缩弹性得到了逐渐的改善, 拉伸弹性、极限强度、模量等其他性质却始终发展缓慢. 究其原因有多孔气凝胶机械鲁棒性和稀疏网络之间的本征矛盾. 由于低密度、稀疏网络和高孔隙率的结构特点, 碳气凝胶的力学性能往往不尽人意, 但是实现碳气凝胶良好的机械强度对于其在隔热^[22]、机械阻尼^[23]、污染控制^[24-25]和催化剂载体^[19]等领域的广泛应用是必不可少的.

综上所述, 本文聚焦于现有碳气凝胶的机械鲁棒性及其鲁棒性定制策略, 总结了调控气凝胶的弹性模量、极限应力、弹性等力学性能的系统策略, 概述了详细的方法和基本原则, 并介绍了随着机械鲁棒性的改进而涌

现出的碳气凝胶新应用. 我们认为, 具有优异机械鲁棒性的碳气凝胶材料将展现出更加广泛的应用前景和更加稳定的使用安全性.

1 增强策略与重大突破

碳气凝胶由一系列碳质支柱或二维板材相互连接而成, 与晶格一样, 组成它们的开孔或者闭孔结构单元经过三维拓扑在空间中形成了具有一定对称元素的气凝胶网络. 基于如此的结构特点, 碳气凝胶的机械性能可由三个基本原则决定(如图 1 所示^[26]):

1) 碳气凝胶的源材质(即碳同素异形体)的基础属性;

2) 碳气凝胶的微观结构, 包括单元边缘和面的拓扑(连通性)以及形状;

3) 碳气凝胶的宏观性质, 如碳气凝胶的相对密度 $\bar{\rho}/\rho_s$, $\bar{\rho}$ 是气凝胶的密度, ρ_s 是块体的密度.

相比于其他非晶态或纳米晶碳同素异形体, 石墨烯同素异形体因其高强度、高导电性和良好的柔韧性^[27] 等性能赋予了石墨烯气凝胶更加出色的表现. 石墨烯气凝胶一直是一个非常受欢迎的话题, 自其问世以来, 已发表的相关工作和引用量迅速增加. 除此之外, 与石墨烯碳原子组成相似的碳纳米管也因其良好的导电性和高机械强度被广泛用作碳气凝胶源材. 通过调控碳气凝胶的组成成分, 能够有效结合不同碳源的优异性质, 从而操控碳气凝胶的整体性能. 接下来将介绍关于碳气凝胶的机械强化策略以及近期突破性进展.

1.1 细胞壁增强

作为一种多孔固体材料, 碳气凝胶在变形时伴随着细胞壁的弯曲或拉伸, 细胞壁在其变形过程中承担抵抗变形的作用. 因此, 可以通过改善细胞壁的力学性能(如弹性模量、极限强度、弯曲刚度等)来调整碳气凝胶的变形性.

一种直观的细胞壁增强方法是简单地堆叠细胞壁的厚度. 式(2)中碳气凝胶的弹性模量对细胞壁厚度的正相关依赖关系支持了通过增加细胞壁厚度来提高碳气凝胶强度的堆叠策略. 通过设计合成更厚的细胞壁, 碳气凝胶的机械性能将随之有效提升. 例如已报道的超弹性和多功能性常压干燥石墨烯气凝胶^[28], 大尺寸冰晶模板的有序生成促成了石墨烯片在其间的重构堆叠, 并最终形成了兼具大孔径($\approx 100 \sim 500 \text{ nm}$)和厚石墨烯壁($\approx 200 \text{ nm}$)的定向蜂窝状结构, 如图 2(a) 所示. 这种具有增厚细胞壁结构的碳气凝胶(密度为 $8.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)表现出增强的压缩弹性, 其能够从约 90% 的压缩应变中快速恢复.

虽然增加细胞壁厚度有助于提高材料弹性, 但堆叠的细胞壁不可避免地减小了碳气凝胶的比表面积. 因此, 涌现了其他增强细胞壁的方法, 例如使用交联剂来硬化细胞壁^[29-30]. 2016 年, 仿生硼酸盐交联和桥接方法首次被用于增强和硬化石墨烯气凝胶的细胞壁, 如图 2(b) 所示^[31], 交联剂增强了石墨烯片材之间的相互作用, 从而形成了强度更高的细胞壁. 通过控制交联剂的交联强度, 该研究实现了对石墨烯气凝胶 Poisson 比的可控调制, 所制备的石墨烯气凝胶表现出超大的可逆压缩率(99%)、优异的电导率($\approx 1.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)和低热导率($0.018 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Poisson 比对于调控碳气凝胶的机械鲁棒性(例如应力-应变分布、材料强度、动态响应、损伤容限等)具有重要的意义, 因此该研究除了为大规模商业化生产石墨烯气凝胶提供了一种高效、廉价和简单的方法外, 还为气凝胶超材料的 Poisson 比导向设计提供了一种有前景的策略. 通过设计材料的 Poisson 比, 可以灵活地调控材料的机械性能, 使其能够应用于各种领域(包括软执行器、软机器人、大应变传感器、柔性电子设备、热绝缘体和轻质保护材料).

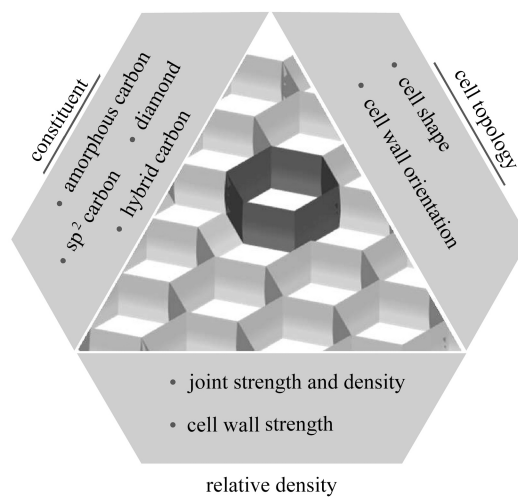


图 1 影响碳气凝胶机械鲁棒性的基本要素

Fig. 1 The underlying principles determining mechanical robustness of carbon aerogels

除此之外, 研究者们探索了另一种细胞壁增强机制, 该增强效应由一维多壁碳纳米管 (MWCNTS) 和二维氧化石墨烯 (GO) 片材之间的协同作用产生^[32], 如图 2(c) 所示, 二者协同构建细胞壁并组装成为碳气凝胶. 石墨烯片为气凝胶提供了轻盈的框架, 而与之紧密贴合的碳纳米管则增加了细胞壁的结构强度, 二者的结合显著增强了双组分结构单元(即细胞壁)的弹性模量以及整体碳气凝胶的压缩性能. 归因于这种二元协同效应, 该碳气凝胶实现了孔隙率超过 99.9%(对应密度约为 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), 通过将二维纳米板材与一维纳米纤维相结合, 这项研究提供了一种有效解决材料密度与强度之间矛盾的策略, 并且能够将其推广应用到更广泛的材料体系中^[33-35]. 此外, 通过对协同效应进行优化, 还可以延长材料的耐久性, 为延长碳气凝胶在应变传感器中的使用寿命提供了新的思路.

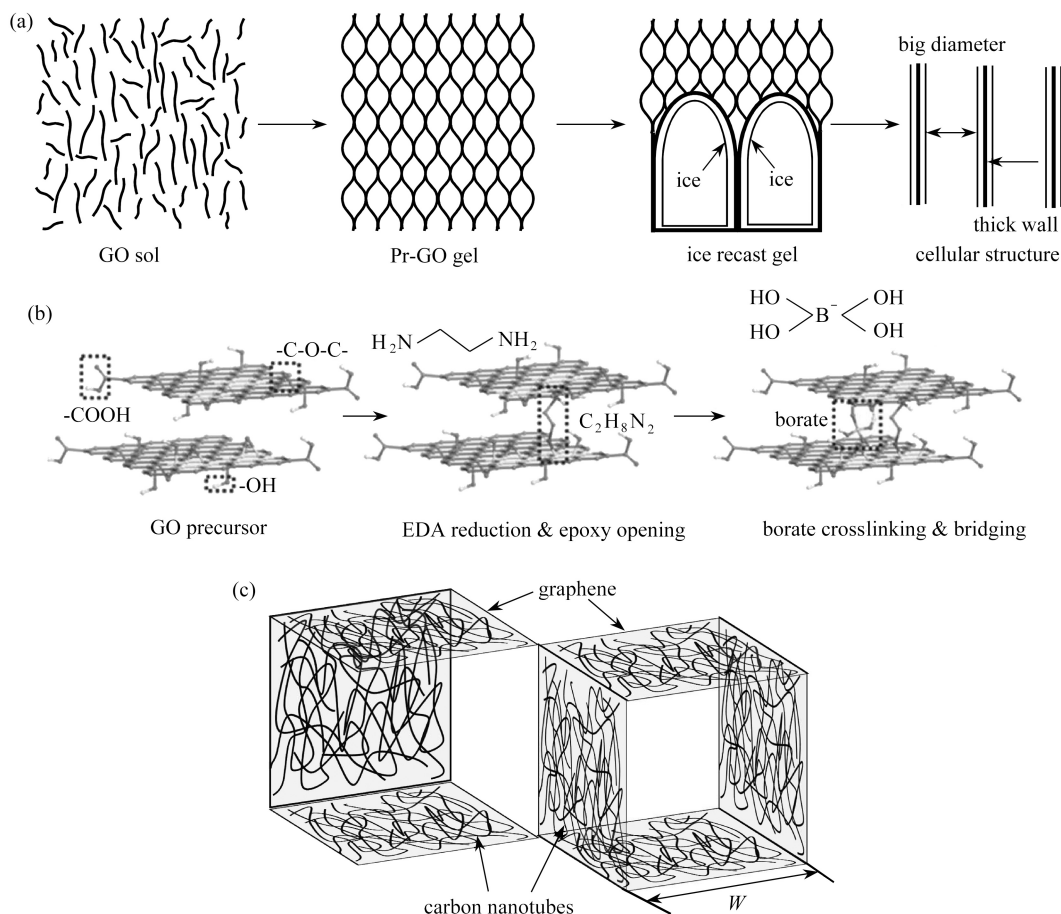


图 2 细胞壁增强: (a) 厚石墨烯细胞壁形成机理示意图; (b) 硼酸盐交联对石墨烯自组装影响示意图; (c) 石墨烯和碳纳米管协同组装结构单元示意图
Fig. 2 Cell wall strengthening: (a) schematics of the formation mechanism of the thick graphene cellular walls; (b) schematics of the borate crosslinking and bridging effects on graphene self-assembly; (c) schematics of idealized building cells made by synergistic assembly of graphene and carbonnanotubes

1.2 细胞壁取向

大自然一直为材料的设计和开发提供丰富的灵感来源, 例如骨骼、木材和贝壳等天然材料, 它们具有轻质、高强的特点, 这些优异的机械性能可归因于其从纳米/微米到宏观水平的复杂多级结构排列. 受此启发, 研究者们模仿天然材料的结构, 设法在多孔块体中构建排列整齐且规则的细胞壁, 以实现优异的结构性能.

冷冻铸造技术因其多功能性和便利性已成功被用于制备各种多孔陶瓷、金属、聚合物和复合材料. 在传统的冷冻铸造过程中, 当纳米粒子分散液被冻结时, 固体粒子会被溶剂冻结所形成的冰晶所排斥, 并逐渐累积形成一个三维网络. 如果不对冰模板的结晶条件进行控制, 随机生长的冰晶将会使得细胞壁任意取向, 最终导致不规则和无序三维网络的生成, 基于这种结构的碳气凝胶不具有弹性并且表现出脆性, 无法满足应用中对其机械性能的需求. 通过控制结晶条件, 如冷冻方法、温度分布、添加剂、润湿性梯度等, 可以生长出具有特定结构的冰晶模板, 从而在碳气凝胶中构筑各种精细的多级结构, 这些不同的结构发挥着类似天然材料中的机械

增强效应, 使得碳气凝胶实现了前所未有的机械性能组合.

分级结构已被用于提高结构完整性并将材料量降至最低, 一些工作探究了单元几何形状、细胞壁几何形状和尺寸调控碳气凝胶机械性能的机理^[36-43]. 2012 年, Qiu 和 Li 等^[36]报道了使用氧化石墨烯作为前驱体的第一个仿生超弹石墨烯气凝胶, 通过精心控制氧化石墨烯前驱体在冷冻前的还原过程, 最终获得了仿生天然软木的多孔结构, 如图 3(a) 所示^[28]. 此外, 研究者们对加入乙二胺的氧化石墨烯分散液进行水热退火处理, 也合成了相似的类型软木结构, 如图 3(b) 所示^[37]. 由冷冻铸造方法产生的蜂窝状多孔结构受液体-颗粒和颗粒-颗粒的动态相互作用控制^[38], 调控结晶条件意味着调控液体-颗粒和颗粒-颗粒的界面关系, 因此可以通过控制结晶条件来得到规整取向的细胞壁. 由于规则取向的细胞壁是一种具有高机械效能的力学结构, 因此基于这种结构的碳气凝胶在压缩模量、压缩回弹性和抗疲劳性方面有了极大提升, 其能量吸收能力远高于传统的碳、金属和聚合物泡沫, 是一种拥有广阔前景的阻尼材料.

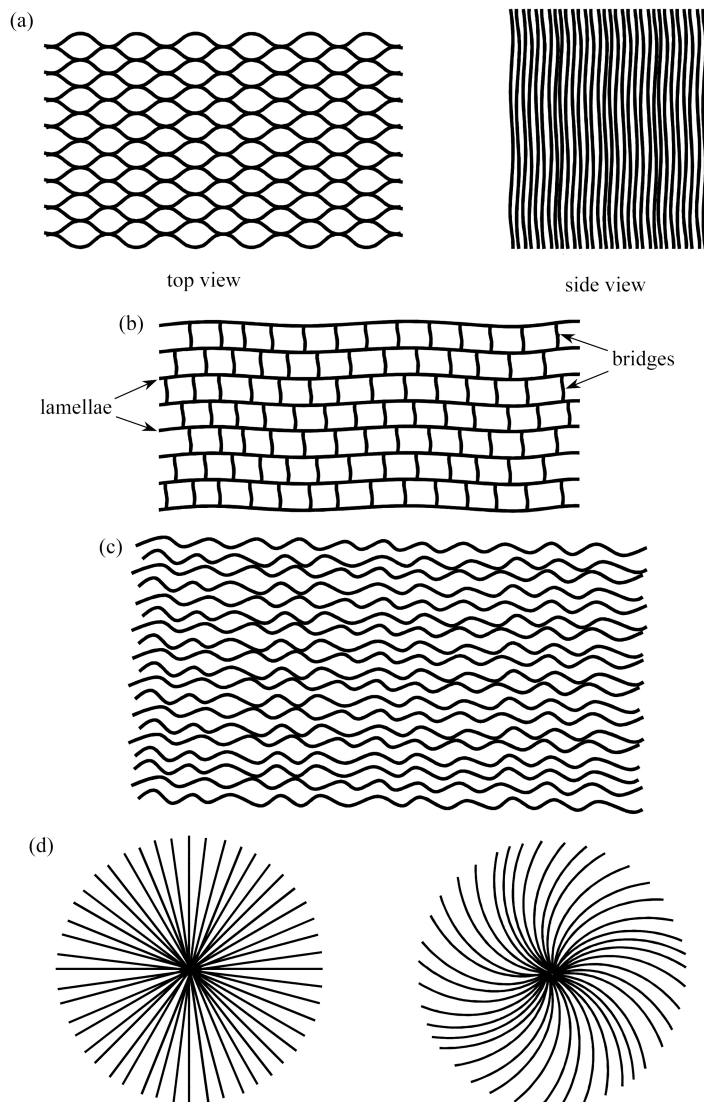


图 3 细胞壁取向: (a) 碳气凝胶中的软木结构; (b) 海棠茎的多尺度结构; (c) 长程层状多拱微结构; (d) 径向中心对称结构与螺旋结构

Fig. 3 Cell wall orientations: (a) the top view and the side view of cork-like structures in the CA monolith; (b) the multiscale architecture of the Thalia dealbata stem; (c) the lamellar multi-arch microstructure with long-range alignment; (d) the radial and centrosymmetric structure and the spiral structure

近年来, 关于精确控制碳气凝胶细胞壁取向的研究呈爆发式增长. 为了制造这类具有细胞壁取向的气凝胶, 研究者们已经探索和开发了多种制备技术^[39-40], 如复制、直接发泡或牺牲模板工艺, 其中最流行和最有效的方法是双向冷冻工艺. 在传统的冷冻铸造(即单向)中, 冰晶成核发生在整个二维低温表面, 在冷冻铸造的初始阶段, 过冷效应会导致成核的不均匀性从而产生无序层, 这对于制备规则细胞壁结构是不利的. 然而, 在双

向冷冻铸造中,由于两个方向的温度梯度,冰晶将会同时沿着楔垂直和水平地生长,从而在碳气凝胶中形成排列有序的层状结构^[41].自此,通过构筑高度可控、有序的层状细胞壁结构,碳气凝胶的机械性能迈上了一个新的台阶.

具有层状多拱微结构的碳气凝胶表现出良好的压缩弹性和抗疲劳性^[42],如图3(c)所示.其能够以 $580\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的恢复速度反弹钢球,并在每一次压缩-释放循环中展现出良好的恢复能力($>90\%$)和较小的能量耗散(≈ 0.2),此外,该碳气凝胶能够在20%应变下承受数百万次循环而保持结构完整性.通过控制冷冻过程中氧化石墨烯水分散体中冰晶的形成,还可以在氧化石墨烯气凝胶中制造厘米级垂直、径向或螺旋状排列的细胞壁结构,如图3(d)所示^[43].冰晶的形状和尺寸受氧化石墨烯片间相互作用、添加剂(乙醇、纤维素纳米纤维和壳聚糖)和水所影响.

这些研究表明,内部层状结构在改善和调节碳气凝胶机械性能方面发挥着重要的作用.对于原始脆性材料,如碳和陶瓷,通过精心设计其微结构,可以克服它们固有的脆性,并赋予由其宏观组装的气凝胶外在弹性.

1.3 细胞壁拓扑结构设计

碳气凝胶可以通过细胞壁的弯曲或拉伸而发生变形,在现有的碳气凝胶中,弯曲变形占据了主导地位.然而从重量角度看,拉伸主导的碳气凝胶能发挥出更大的效能,例如当相对密度 $\rho = 0.1$ 时,拉伸主导气凝胶的刚度是弯曲主导气凝胶的十倍,强度是弯曲主导气凝胶的三倍^[44-45].由此看来,在碳气凝胶中构建拉伸主导结构能够有效提高宏观气凝胶的结构效率.为了实现这一目标,需要开发出将二维构筑块可控组装成三维结构的方法,在工程和科学上,其难点在于实际设计和制造这些结构,同时从纳米尺度上保持对其特性和结构的准确控制.

表面活性剂发泡方法被广泛研究并用于在碳气凝胶中制造规则的球形孔^[46-51],这种自组装策略基于多步软/硬模板机制(其中最常用的软模板和硬模板分别是气泡或乳液滴和冰晶^[46-49]),通过加入表面活性剂调节溶液中不同物质的界面关系,在其中产生了球形界面,二维材料堆叠在界面相交处,组装成为三维球壳结构,由此获得的气凝胶往往拥有近乎均匀的圆形孔结构,如图4(a)所示.此外,由微流体制成的微型碳壳气泡也可以被组装成厘米级三维气凝胶,其中形成了多面体闭孔网络结构,该结构表现出自互连和结构增强的特点,如图4(b)所示^[50-51].

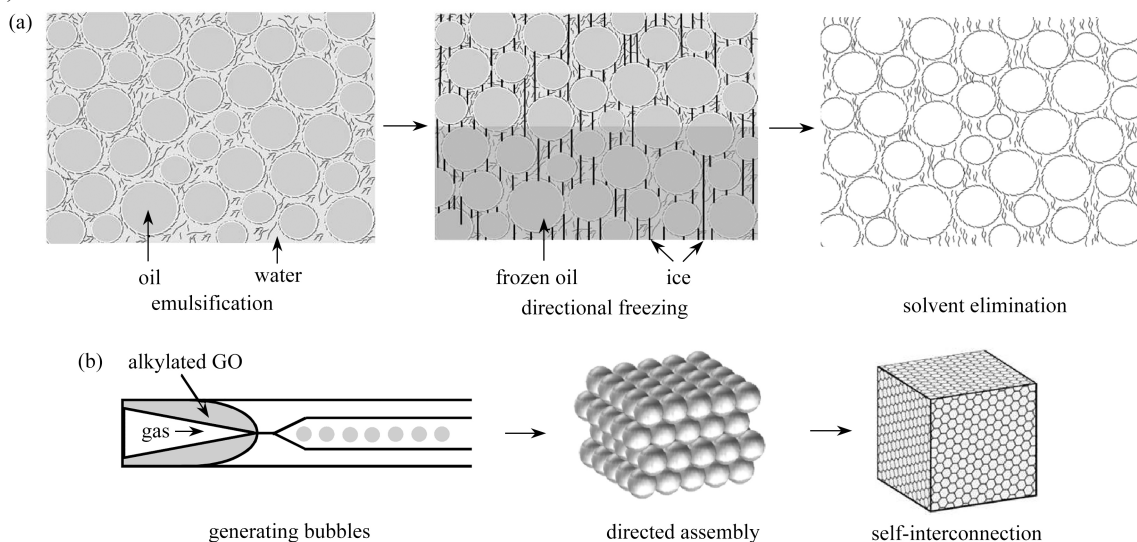


图4 调节孔隙网络拓扑结构的表面活性剂发泡方法:(a)表面活性剂-发泡法从乳化、单向冷冻到冷冻干燥的结构演变;(b)微流体过程产生的微型球形实心壳气泡及其三维组装示意图

Fig. 4 A surfactant foaming method to regulate the pore network topology: (a) structural evolution of the surfactant foaming method from emulsification, unidirectional freezing to freeze drying; (b) the diagram of micro spherical solid shell bubbles produced via the microfluidic process and its 3D assembly

具有典型互连网络和规则球形孔的碳气凝胶在空间上拥有各向同性的结构,因此通常在弹性和导电性方面表现出三维各向同性,这在具有层状结构的碳气凝胶中则不存在.此外,球形孔结构使得宏观碳气凝胶具有高结构效率和应力耗散能力,其弹性模量随着气凝胶密度增加的趋势与闭孔结构相似,表现出以拉伸为主的结构^[47].

一些具有理论模型的几何结构也可被用于提升气凝胶的机械性能, 例如, Chhowalla 等^[52] 和 Xu 等^[53] 在合成的气凝胶中应用了双曲面(负曲率的鞍形形状)多功能结构, 该气凝胶由六方氮化硼(hBN)和 β 碳化硅(β SiC)制成, 其中使用了具有分层双曲多孔结构的碳气凝胶作为模板. 具有双曲结构的气凝胶在超低密度($\approx 0.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)下显示出强大的机械性能、负 Poisson 比(NPR)和负热膨胀系数(NTEC), 如图 5 所示. 这项工作为赋予碳气凝胶某些力学、热学和电学特性开辟了新途径, 使其能够在一些特定场景(例如航空航天、深海和军事任务)中发挥重要作用.

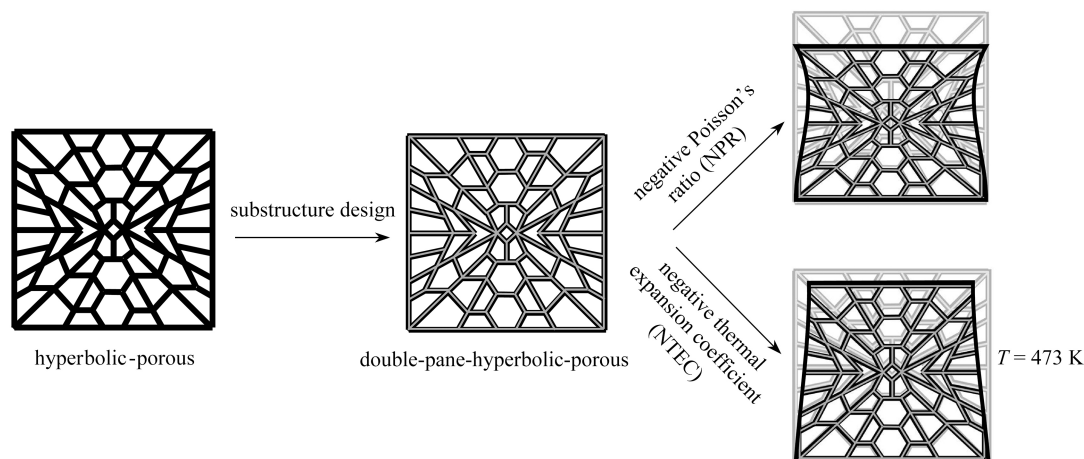


图 5 具有负 Poisson 比(NPR)和负热膨胀系数(NTEC)的双窗格双曲多孔结构气凝胶

Fig. 5 An aerogel with a doubly paned hyperbolic porous structure showing a negative Poisson's ratio (NPR) and a negative thermal expansion coefficient (NTEC)

新兴的 3D 打印或增材制造技术为材料结构的控制精度和设计能力带来了革命性的提高, 它能够解决气凝胶的主要弱点之一, 即孔隙形态固有的随机性, 如图 6 所示^[54-56]. 无序孔隙形态使得通过气凝胶的能量传递速度缓慢, 并且难以调节, 而使用 3D 打印设计的大孔结构则可以轻松调节能量传递. 与块状碳气凝胶相比, 3D 打印的碳气凝胶通常拥有合理设计的孔结构, 并显示出轻巧、高导电性和坚固等优异性能^[54]. 此外, 3D 打印碳气凝胶的弹性模量比几何密度相似的块状石墨烯材料高几个数量级^[56], 在机械性能方面更具优势.

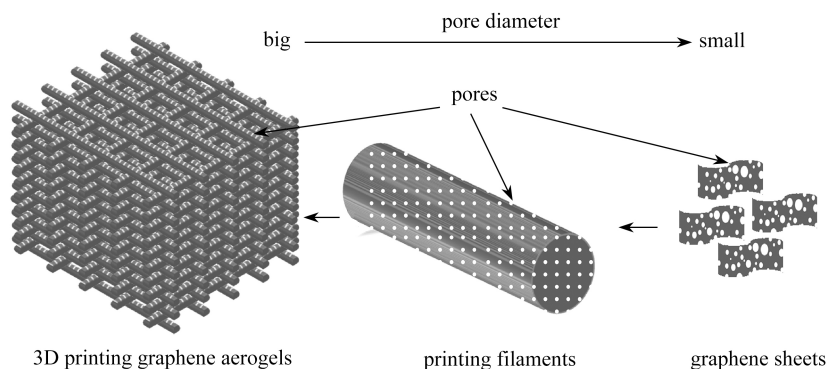


图 6 3D 打印气凝胶梯度多孔结构

Fig. 6 A 3D printed aerogel and its gradient porous structure

将 3D 打印技术应用于碳气凝胶, 极大地提升了碳气凝胶的可设计能力, 使得在气凝胶中制造多种复杂结构成为可能, 并促进了碳气凝胶的广泛应用. 然而直到现在, 低成本大规模的生产策略仍在开发中, 制造工艺在最小特征尺寸、结构保真度、节点强度等方面存在一些局限性. 增材制造技术(尤其是墨水直写技术)虽然使碳气凝胶的设计在毫米尺度上更加方便, 但对于更小的尺度, 仍需要对技术不断改进, 以提供更加广泛的应用范围.

1.4 节点强化

疲劳是指由于循环载荷导致材料中裂纹的产生和扩展, 一般与材料的机械故障有关, 而抗疲劳性是在循环应变下抵抗结构倒塌的能力, 这对于碳气凝胶的实际应用意义非凡. 具体而言, 在碳气凝胶的循环使用过程

中,出现明显的塑性变形和极限强度的降低表明碳气凝胶具有普通的抗疲劳性,这不利于碳气凝胶在长期应用中稳定工作.为此,仅对细胞壁进行优化是不够的,碳气凝胶中的不同细胞壁由节点连接在一起,维持着结构的稳定,因此加固碳气凝胶中的节点对提升其抗疲劳性能也至关重要.到目前为止,已经报道了多种不同节点强化方法,以下是小结.

与直束碳纳米管相比,拥有类三维高速公路网络管间结构的碳纳米管气凝胶拥有更多连接节点,显示出更好的抗疲劳性^[57],如图7所示,相互缠绕的碳纳米管可逆连接在一起,增强了结构凝聚力并保证了结构在大变形和循环变形条件下的稳定性.Kim等在碳纳米管交联点涂覆石墨烯纳米板以提高节点强度^[58],经石墨烯包覆的气凝胶表现出优异的抗疲劳性,在经历超过 10^6 次压缩循环后机械性能没有变化,并且能够在压缩释放后快速恢复其原始形状.此外,涂层的引入不会破坏纳米管的结构完整性或影响纳米管网络的可压缩性和孔隙率.节点的强化为气凝胶互连网络引入了超弹性和优异的抗疲劳性^[59],加上气凝胶在操纵形状和尺寸方面固有的灵活性,使得这些气凝胶成为极具吸引力的应用材料(如阻尼器、人造肌肉、复合材料支架和复杂的机械结构).

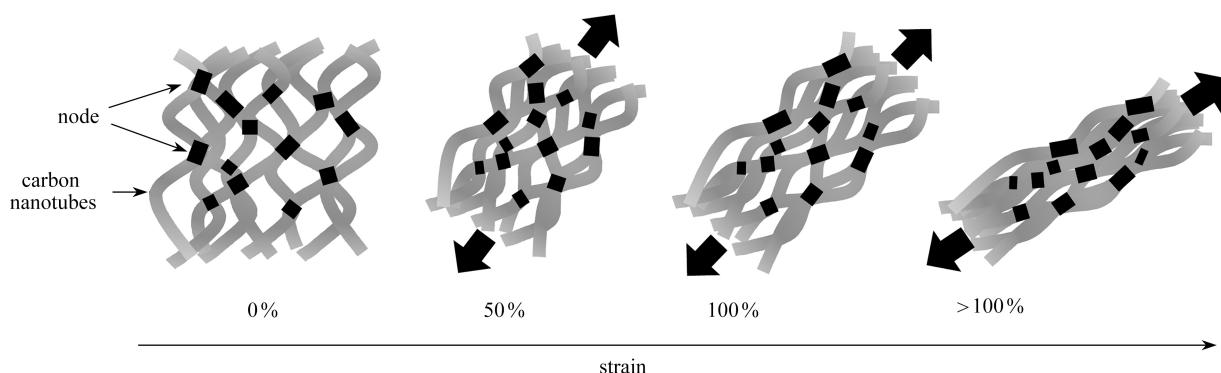


图7 碳纳米管内结构随应变变化的示意图

Fig. 7 The schematic description of the change in in-tube structure with strain

1.5 基于增强策略的拉伸弹性突破

由于内部固有的脆弱节点以及稀疏网络,多孔材料一般难以实现可逆拉伸.与压缩弹性相比,可逆拉伸性同样重要,尤其是在某些振动应用条件下.然而到目前为止,有关高度可拉伸多孔碳块的研究鲜有报道.实现高度可拉伸性对碳基材料来说尤为困难,尽管其拥有诸多优点(例如低密度、极高稳定性和多功能性)而在众多竞争者中脱颖而出,但其化学惰性、疏水性和固有脆性给大多数常规加工技术带来了巨大困难.因此,碳纳米管或石墨烯等碳纳米材料既带来了新的机遇,也带来了新的挑战.以下将从结构设计和机理分析的角度重点讨论如何在碳气凝胶中实现拉伸弹性.

为了实现石墨烯气凝胶的可拉伸性,需要克服两个主要挑战:碳气凝胶中不可延展的细胞壁和脆弱的节点.一个直观的方法是利用压缩过程来产生弯曲的细胞壁(如盘绕链),再利用石墨烯和碳纳米管间的协同效应来增强节点.Guo等使用墨水打印技术直接打印了三维氧化石墨烯气凝胶晶格,然后在化学还原过程中将晶格压缩到一定比例(被称之为“预屈曲”);与块体碳气凝胶相比,打印的微晶格拥有更好的载荷传递能力,并且在预屈曲过程中产生了分层屈曲“弹簧”(褶皱的细胞壁),如图8所示^[60].此外,碳纳米管被引入到系统中以加强细胞壁和节点,进而增加碳气凝胶的压缩弹性.分层屈曲结构加上石墨烯与碳纳米管之间的协同增强作用,最终实现了碳气凝胶的高度可拉伸性.此外,Gao和Yu等报道了一种多孔全碳材料^[61],通过在石墨烯气凝胶中设计独特的长程层状多拱微结构,该气凝胶实现了大应变下($-80\% \sim 80\%$)的压缩和拉伸弹性,其还可以在循环压缩-拉伸的加载条件下保持可靠的结构鲁棒性和耐久性.拱形片层充当弹性单元,可以通过面外形变来分担施加的应变,从而适应整体的大变形.

此类碳基超轻可拉伸气凝胶在极端温度环境下能够保持拉伸和压缩弹性,显示出比商业聚合物泡沫^[60]更大的优势.这些突破性研究创造了新型超轻可伸缩碳气凝胶,为从其他纯无机成分中创造出高度可伸缩多孔材料提供了宝贵的见解,以满足未来的各种应用要求.此外,高导电性并且高度可伸缩的碳气凝胶为执行器、传感器、软机器人和可穿戴设备中的多功能组件提供了良好的平台,具有广阔的应用前景.

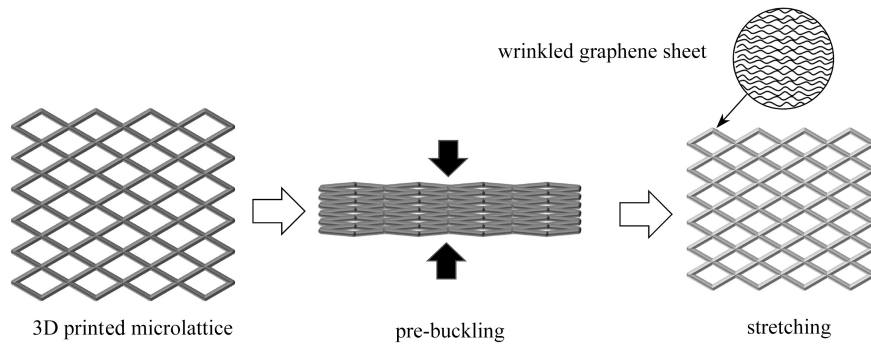


图 8 3D 打印微晶格和皱缩细胞壁
Fig. 8 The 3D printed microlattice and crumpled cell walls

2 柔性碳气凝胶的应用

2.1 柔性传感器

柔性传感器可以无缝应用于柔软和不规则形状的表面, 例如人体皮肤或纺织面料. 为了满足作为柔性传感器的要求, 材料应具有一定的鲁棒性以及在大范围变形的高灵敏度. 碳气凝胶结合了高载流子迁移率(石墨烯场效应晶体管上的电子高达 $20\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ ^[62])、大的可持续传导电流($>10^8\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)、良好的结构完整性和多孔结构, 是极具吸引力的柔性传感器材料^[63].

基于碳气凝胶的传感器通常属于电阻式传感器, 它们可以将拉伸、压缩、弯曲或扭曲等机械变形转化为电信号. 碳气凝胶继承了石墨烯^[61,64-80]、碳纳米纤维^[80-82]、和碳纳米管^[67,83]等原始成分的出色导电性, 同时因稀疏高强的三维网络而具有高比表面积和良好的柔韧性, 这些特点使碳气凝胶在柔性传感器领域大放光彩.

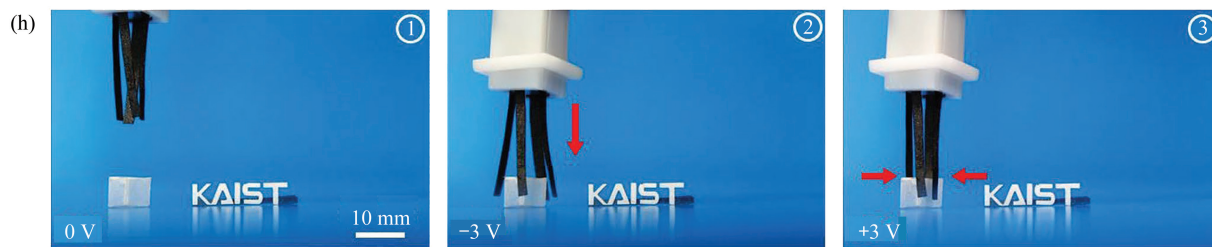
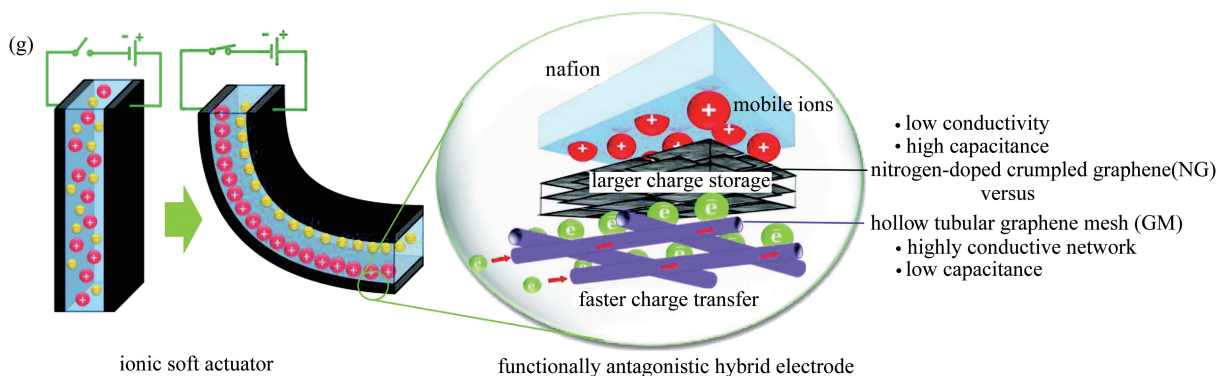
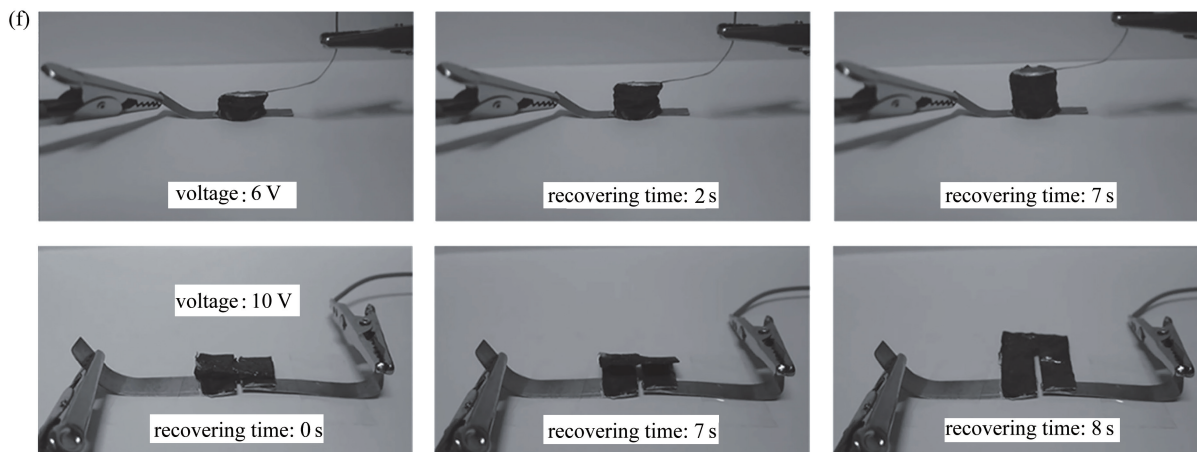
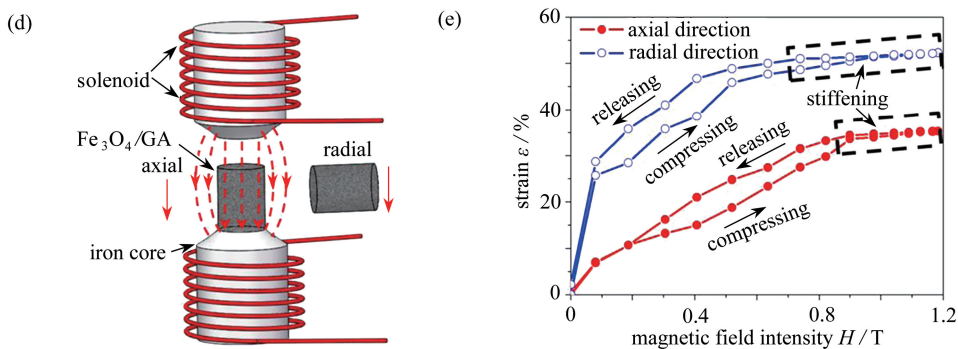
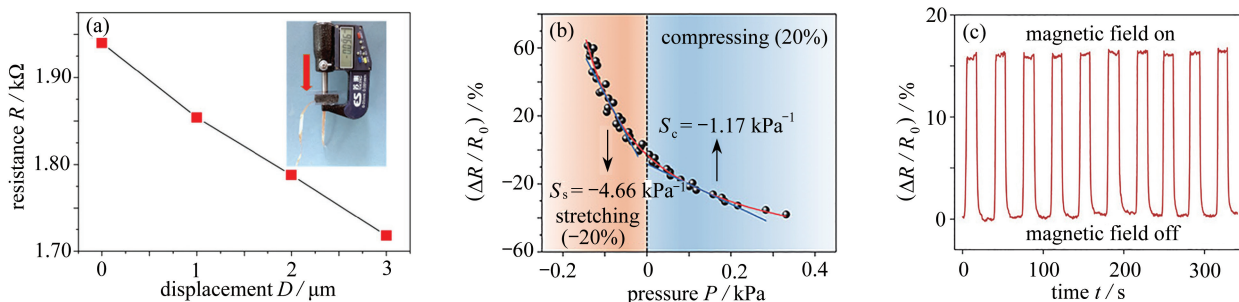
碳气凝胶的性能部分源于其成分, 而合理的微观结构设计为进一步提高其性能开辟了一条新的途径. 自然界的宏观结构已被用于指导在碳气凝胶中构建微观结构^[42,61,63,65,84-85]. 例如 Zhuo 等制备了层状石墨烯气凝胶^[64], 该气凝胶使用纤维素纳米晶 (CNC) 和低分子量碳前驱体来增强石墨烯波形片层之间的相互作用. 这种超轻、柔性且稳定的波浪形结构使其在检测微小应变、压力和弯曲角度时显示出高灵敏度, 如图 9(a) 所示.

Gao 等^[61]制造了一种弹簧状碳材料, 该材料具有由石墨烯微拱形组成的分级层状结构, 对齐的拱形片层充当弹性单元, 提高了对检测拉伸和压缩应变的灵敏度. 此外, 将磁性纳米粒子如 Fe_3O_4 引入到碳气凝胶中, 通过测量由磁力所致应变而产生的电阻变化, 还可以检测外部磁场变化. 在这项工作中, 纯碳气凝胶不仅表现得像真正的金属弹簧, 而且在复杂的外部载荷下还表现出极大的柔韧性和机械强度, 如图 9(b)、9(c) 所示. Yu 等使用一维纳米材料如细菌纤维素纳米纤维 (BCNF)、碲纳米线 (TeNW) 和碳纳米管组装了硬质碳纳米纤维气凝胶^[81], 由于碳纳米纤维固有的特性和气凝胶中丰富的焊接接头, 该碳气凝胶不仅表现出高机械强度, 还显示出极快的恢复速度、低能量损失系数和宽检测范围, 是良好的传感材料.

非凡的鲁棒性赋予碳气凝胶极端条件下长时间工作的能力; 而其他软传感材料如聚合物或水凝胶, 在极高或极低温度下, 它们可能会分解或失去其原始特性. 因此, 高鲁棒性碳气凝胶在柔性传感器应用中拥有光明的前景.

2.2 执行器

执行器是将各种形式的能量输入或外部刺激(例如电、热、光、湿度、溶剂和磁力)转换为机械运动或变形的装置, 其几乎存在于我们周围每台机器中^[86-93]. 这种驱动行为依赖于对刺激信号的高度敏感性以及从能量到运作的高转换效率. 基于这些要求, 具有刺激响应特性和可设计变形能力的材料(如热塑性聚合物、形状记忆金属、液态金属、水凝胶和二维材料)已被广泛用作高性能执行器材料. 其中, 碳气凝胶被认为是最有前途的材料之一, 因为它具有以下优势: 1) 相互连接的多孔结构、高比表面积和适中的表面能确保了高效的负载以及和各种刺激响应添加剂的良好相容性; 2) 连接良好的三维骨架表现出高导电性和导热性, 从而能够实现高效的能量传输和转换; 3) 良好的机械鲁棒性、柔韧性和可变形性, 保证了与器件的相容性和长期工作的稳定性.



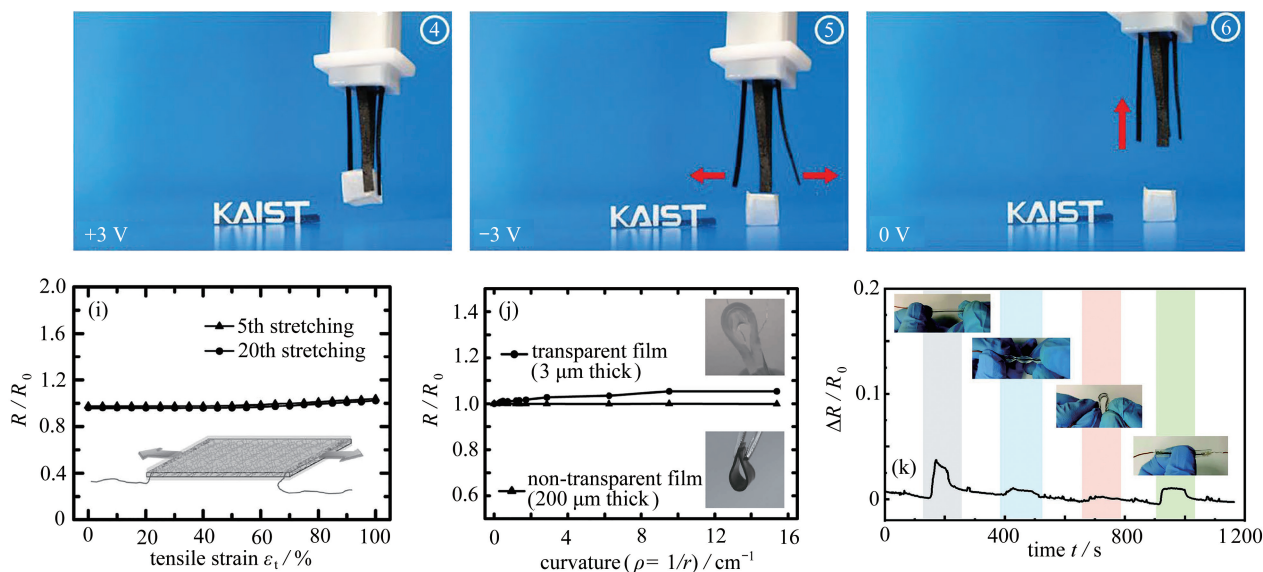


图 9 高鲁棒性碳气凝胶的应用: (a) 应变传感器响应图; (b) 压力传感器响应图; (c) 磁传感器响应图; (d) 磁驱动示意图; (e) 场致应变随磁场强度变化图; (f) 电激活压缩和恢复的形状记忆行为; (g) 碳气凝胶电极的驱动机制示意图; (h) 四驱动臂抓斗机器人工作示意图; (i) 电阻随拉伸应变变化图; (j) 电阻与曲率半径关系图; (k) 导体在拉伸、扭曲、弯曲和挤压过程中的电阻变化

Fig. 9 Applications of robust carbon aerogels: (a) the strain sensor response; (b) the pressure sensor response; (c) the magnetism sensor response; (d) the diagram of the magnetic actuation; (e) field-induced strains as a function of the magnetic field intensity; (f) electrically activated shape-memory behaviors of compression and recovery; (g) the schematic diagram of actuation mechanism of the carbon aerogel electrode; (h) operations of a grapple robot consisting of 4 actuator arms; (i) the resistance vs. the tensile strain; (j) the resistance vs. the radius of curvature; (k) the conductor resistance changes during stretching, twisting, bending and pressing

最常见的制造碳气凝胶基执行器的策略是将碳气凝胶与其他刺激响应添加剂结合起来。例如 Xu 等用磁性响应 Fe_3O_4 纳米粒子修饰石墨烯气凝胶, 使气凝胶具有沿径向和轴向方向的可逆磁场诱导应变, 如图 9(d)、9(e) 所示^[86]。Li 等^[87] 也采用了类似的策略, 他们制造了具有均匀形状记忆聚合物涂层的石墨烯气凝胶, 该复合碳气凝胶在施加驱动电压后能够快速恢复到其原始形状, 如图 9(f) 所示, 其驱动机制主要归因于直流电压加热效应产生的回弹力, 这与碳气凝胶优异的导电性、导热性以及鲁棒性密切相关。除了与其他刺激响应材料结合外, 碳气凝胶本身也由于其独特的电学和机械性能而显示出特定的刺激响应行为。例如, Tabassian 等报道了一种基于电容器感应静电相互作用的高性能离子软执行器^[88]。该执行器使用石墨烯气凝胶制成的功能拮抗混合电极作为功能电容器, 通过分别施加正负直流电压打开和关闭其抓臂来释放和抓取物体, 从而将物体从一个位置运送到另一个位置, 如图 9(g)、9(h) 所示。

2.3 导体

随着电子设备的快速发展, 可伸缩导体发挥着比传统的刚性导体更重要的作用^[13,59,93-97]。柔性导体能够在在大机械变形下保持不变的电阻, 因此其在柔性电子产品中的应用(例如柔性传感器、软执行器、电容器等)受到越来越多的关注。为了实现导体的弹性和导电性, 常见的方法是将弹性聚合物与碳纳米管等导电材料混合。然而, 大多数基于碳纳米管的弹性导体在拉伸时都会遭遇电导率显著降低的窘境。为此, 研究者们探索了增强碳气凝胶结构网络的方法来保持导体在变形情况下的导电性。例如 Kim 等使用弹性聚合物聚二甲硅氧烷 (PMDS) 完全回填预制的导电多孔单壁碳纳米管三维网络制造了可拉伸导体^[94], 三维网络的构造增强了导电性, 并与 PMDS 通过协同作用在大变形下保持了结构的完整性, 使得其在变形情况下仍能保持优异的导电性。Zhang 等使用石墨纳米片 (GNP) 焊接碳纳米管的连接点, 然后用 PDMS 渗透, 制备了三维互连的高度可拉伸导体^[59], 该气凝胶使用石墨纳米片焊接了相邻的碳纳米管, 促进了电子传递中连续传输路径的形成, 并避免了物理变形过程中的界面滑移, 既增强了气凝胶的机械性能, 又维持了导体在变形过程中的导电性。如图 9(i)~9(k) 所示。

三维碳骨架利用其充足的导电位点和坚固的相互作用网络, 使其在拉伸和压缩时仍能保持良好的导电

性.此外,它们也可以很好地与弹性聚合物结合起来制备高鲁棒性导体.

3 总结与展望

多种结构和功能优势的融合,使得碳气凝胶在众多复杂严苛的应用场景中具有出色的服务性能和兼容性.伴随着碳气凝胶应用领域的不断扩展,随之而来的是对可设计机械性能和鲁棒性的追求.基于这一考虑,本文概述了决定碳气凝胶力学行为的三个基本原则,并系统地回顾了最近研究中可行的调控策略.具体而言,组成碳同素异形体的性质、单元的拓扑/形状和相对密度共同决定了碳气凝胶的机械性能.相应地,现有的优化策略可以分为以下几类:1)细胞壁强化;2)细胞壁取向调控;3)细胞壁拓扑结构设计;4)节点强化.此外,本文还讨论了碳气凝胶在柔性传感器、执行器和导体中的潜在应用,以揭示机械相关问题的现有局限性和发展趋势.

尽管多种不同几何形状和尺寸的多孔结构理论模型可用,但在碳气凝胶中实践这些结构仍然具有挑战性,更不用说像每年产出数百万吨的聚合物海绵一样的大规模工业生产.由于特定的干燥或模板去除过程,现有的实验室实现碳气凝胶设计结构的方法操作复杂、成本高且耗时.此外,至今还没有实现具有全面机械鲁棒性的碳气凝胶,已有的碳气凝胶在复杂的变形下难以幸存(例如扭转和撕裂).机械性能是其向下游发展应用的必要前提,这一困境制约了碳气凝胶在航空航天、深海、军事任务等战略领域的进一步发展和应用.因此,如果对轻质高强碳气凝胶的研究继续突破,伴随着强度、变形性和韧性的适宜组合不断出现,那么碳气凝胶将再放过去30年中的光彩.

参考文献(References):

- [1] PEKALA R W, MAYER S T, KASCHMITTER J L, et al. *Carbon Aerogels: an Update on Structure, Properties, and Applications*[M]//*Sol-Gel Processing and Applications*. Boston, MA: Springer, 1994: 369-377.
- [2] PEKALA R W, ALVISO C T. Carbon aerogels and xerogels[C]//*Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1999, **270**. DOI: 10.1557/PROC-270-3.
- [3] PEKALA R W, ALVISO C T, KONG F M, et al. Aerogels derived from multifunctional organic monomers[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, **145**: 90-98.
- [4] FUNG A W P, WANG Z H, LU K, et al. Characterization of carbon aerogels by transport measurements[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, **8**: 1875.
- [5] HANZAWA Y, KANEKO K, PEKALA R W, et al. Activated carbon aerogels[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(26): 61-67.
- [6] IJIMA S, ICHIHASHI T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. *Nature*, 1993, **363**: 603-605.
- [7] KROTO H W, HEATH J R, OBRIEN S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [8] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**: 666-669.
- [9] ZHAO J H, WEI N, FAN Z Z, et al. The mechanical properties of three types of carbon allotropes[J]. *Nanotechnology*, 2013, **24**(9): 095702.
- [10] EVEN W R, CROCKER R W, HUNTER M C, et al. Surface and near-surface structure in carbon microcellular materials produced from organic aerogels and xerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **186**: 191-199.
- [11] SCHWERTFEGER F, SCHUBERT U. Generation of carbonaceous structures in silica aerogel[J]. *Chemistry of Materials*, 1995, **7**(10): 1909-1914.
- [12] WANG J, ELLSWORTH M. Graphene aerogels[J]. *ECS Transactions*, 2009, **19**(5): 241.
- [13] WORSLEY M A, PAUZAUSKIE P J, OLSON T Y, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(40): 14067-14069.
- [14] ZOU J H, LIU J H, KARAKOTI A S, et al. Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(12): 7293-7302.
- [15] BRYNING M B, MILKIE D E, ISLAM M F, et al. Carbon nanotube aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2007,

- 19(5): 661-664.
- [16] PAUZAUSKIE P J, CROWHURST J C, WORSLEY M A, et al. Synthesis and characterization of a nanocrystalline diamond aerogel[J]. *Physical and Life Sciences Directorate*, 2011, **108**(21): 8550-8553.
- [17] KHARISOVA O V, IBARRA TORRES C E, GONZÁLEZ L T, et al. All-carbon hybrid aerogels: synthesis, properties, and applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(36): 16258-16286.
- [18] RITCHIE R O. The conflicts between strength and toughness[J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(11): 817-822.
- [19] WIENER M, REICHENAUER G, BRAXMEIER S, et al. Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2009, **30**(4): 1372-1385.
- [20] ZHONG J, MENG J, GUI X C, et al. Nanocarbon aerogel complexes inspired by the leaf structure[J]. *Carbon*, 2014, **77**: 637-644.
- [21] HU E, SHANG S, TAO X M, et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **137**: 1055-1065.
- [22] PORADA S, ZHAO R, VAN DER WAL A, et al. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, **58**(8): 1388-1442.
- [23] FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors[J]. *Carbon*, 2001, **39**(6): 937-950.
- [24] ZHANG L L, ZHAO X S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(9): 2520-2531.
- [25] SALIMIAN S, ZADHOUSH A, NAEIMIRAD M, et al. A review on aerogel: 3D nanoporous structured fillers in polymer-based nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2018, **39**(10): 3383-3408.
- [26] ASHBY M F, EVANS T, FLECK N A, et al. *Metal Foams: a Design Guide*[M]. Elsevier, 2000.
- [27] GEIM A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, **324**(5934): 1530-1534.
- [28] YANG H S, ZHANG T P, JIANG M, et al. Ambient pressure dried graphene aerogels with superelasticity and multifunctionality[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(38): 19268-19272.
- [29] WAN S J, CHEN Y, FANG S L, et al. High-strength scalable graphene sheets by freezing stretch-induced alignment[J]. *Nature Materials*, 2021, **20**(5): 624-631.
- [30] ZHOU T Z, CHENG Q F. Chemical strategies for making strong graphene materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(34): 18397-18410.
- [31] XU X, ZHANG Q Q, YU Y K, et al. Naturally dried graphene aerogels with superelasticity and tunable Poisson's ratio[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(41): 9223-9230.
- [32] SUN H Y, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**(18): 2554-2560.
- [33] WU D C, CHEN X, LU S H, et al. Study on synergistic effect of ordered mesoporous carbon and carbon aerogel during electrochemical charge-discharge process[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **131**(1/3): 261-264.
- [34] SUN W, GAO G H, DU Y C, et al. A facile strategy for fabricating hierarchical nanocomposites of V₂O₅ nanowire arrays on a three-dimensional N-doped graphene aerogel with a synergistic effect for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(21): 9938-9947.
- [35] YAO X, GUO G L, ZHAO Y, et al. Synergistic effect of mesoporous Co₃O₄ nanowires confined by N-doped graphene aerogel for enhanced lithium storage[J]. *Small*, 2016, **12**(28): 3849-3860.
- [36] QIU L, LIU J Z, CHANG S L Y, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths[J]. *Nature Communications*, 2012, **3**(1): 1241.
- [37] HU H, ZHAO Z B, WAN W B, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**: 2219.
- [38] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, **10**(3): 155-169.
- [39] RICE R W. *Porosity of Ceramics: Properties and Applications*[M]. New York: CRC Press, 1998.

- [40] OHJI T, FUKUSHIMA M. Macro-porous ceramics: processing and properties[J]. *International Materials Reviews*, 2012, **57**(2): 115-131.
- [41] BAI H, CHEN Y, DELATTRE B, et al. Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients[J]. *Science Advances*, 2015, **1**(11): e1500849.
- [42] GAO H L, ZHU Y B, MAO L B, et al. Super-elastic and fatigue resistant carbon material with lamellar multi-arch microstructure[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**(1): 12920.
- [43] WANG C, CHEN X, WANG B, et al. Freeze-casting produces a graphene oxide aerogel with a radial and centrosymmetric structure[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(6): 5816-5825.
- [44] ASHBY M F. The properties of foams and lattices[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2006, **364**(1838): 15-30.
- [45] GIBSON L J. Mechanical behavior of metallic foams[J]. *Annual Reviews of Materials Science*, 2000, **30**(1): 191-227.
- [46] OH M J, LEE J H, YOO P J. Graphene-based ultralight compartmentalized isotropic foams with an extremely low thermal conductivity of $5.75 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(5): 2007392.
- [47] BARG S, PEREZ F M, NI N, et al. Mesoscale assembly of chemically modified graphene into complex cellular networks[J]. *Nature Communications*, 2014, **5**(1): 4328.
- [48] YANG H S, LI Z L, LU B, et al. Reconstruction of inherent graphene oxide liquid crystals for large-scale fabrication of structure-intact graphene aerogel bulk toward practical applications[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(11): 11407-11416.
- [49] YANG H S, LI Z L, SUN G Q, et al. Superplastic air-dryable graphene hydrogels for wet-press assembly of ultrastrong superelastic aerogels with infinite macroscale[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(26): 1901917.
- [50] YEO S J, OH M J, JUN H M, et al. A plesiohedral cellular network of graphene bubbles for ultralight, strong, and superelastic materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(45): 1802997.
- [51] LEE J H, OH M J, YOO P J. Broad tunability in mechanical properties of closed cellular foams using micro-bubble assembly of graphene/silica nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2021, **202**: 109558.
- [52] CHHOWALLA M, JARIWALA D. Hyperbolic 3D architectures with 2D ceramics[J]. *Science*, 2019, **363**(6428): 694-695.
- [53] XU X, ZHANG Q, HAO M, et al. Double-negative-index ceramic aerogels for thermal superinsulation[J]. *Science*, 2019, **363**(6428): 723-727.
- [54] JIANG Y Q, XU Z, HUANG T Q, et al. Direct 3D printing of ultralight graphene oxide aerogel microlattices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(16): 1707024.
- [55] ZHANG Y Y, ZHU G M, DONG B Q, et al. Interfacial jamming reinforced Pickering emulgel for arbitrary architected nanocomposite with connected nanomaterial matrix[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 111.
- [56] ZHU C, HAN T Y J, DUOSS E B, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices[J]. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 6962.
- [57] XU M, FUTABA D N, YAMADA T, et al. Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from -196 to $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ [J]. *Science*, 2010, **330**(6009): 1364-1368.
- [58] KIM K H, OH Y, ISLAM M F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(9): 562-566.
- [59] ZHANG F, REN D H, HUANG L Q, et al. 3D Interconnected conductive graphite nanoplatelet welded carbon nanotube networks for stretchable conductors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(49): 2107082.
- [60] GUO F, JIANG Y Q, XU Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 881.
- [61] GAO H L, WANG Z Y, CUI C, et al. A highly compressible and stretchable carbon spring for smart vibration and magnetism sensors[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(39): 2170308.
- [62] LIANG Y R, LIANG X L, ZHANG Z Y, et al. High mobility flexible graphene field-effect transistors and ambi-

- polar radio-frequency circuits[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(25): 10954-10962.
- [63] BOLLELLA P, FUSCO G, TORTOLINI C, et al. Beyond graphene: electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, **89**(1): 152-166.
- [64] ZHUO H, HU Y J, TONG X, et al. A supercompressible, elastic, and bendable carbon aerogel with ultrasensitive detection limits for compression strain, pressure, and bending angle[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(18): 1706705.
- [65] TIAN Y, HAN J K, YANG J K, et al. A highly sensitive graphene aerogel pressure sensor inspired by fluffy spider leg[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, **8**(15): 2100511.
- [66] PANG K, SONG X, XU Z, et al. Hydroplastic foaming of graphene aerogels and artificially intelligent tactile sensors[J]. *Science Advances*, 2020, **6**(46): eabd4045.
- [67] CAO X Y, ZHANG J, CHEN S W, et al. 1D/2D nanomaterials synergistic, compressible, and response rapidly 3D graphene aerogel for piezoresistive sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(35): 2003618.
- [68] SAMAD Y A, LI Y Q, ALHASSAN S M, et al. Novel graphene foam composite with adjustable sensitivity for sensor applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(17): 9195-9202.
- [69] LI C W, JIANG D G, LIANG H, et al. Superelastic and arbitrary-shaped graphene aerogels with sacrificial skeleton of melamine foam for varied applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(8): 1704674.
- [70] LIANG J J, ZHAO Z B, TANG Y C, et al. Covalent bonds-integrated graphene foam with superb electromechanical properties as elastic conductor and compressive sensor[J]. *Carbon*, 2019, **147**: 206-213.
- [71] QIN Y Y, PENG Q Y, DING Y J, et al. Lightweight, superelastic, and mechanically flexible graphene/polyimide nanocomposite foam for strain sensor application[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(9): 8933-8941.
- [72] HUANG J K, ZENG J B, LIANG B Q, et al. Multi-arch-structured all-carbon aerogels with superelasticity and high fatigue resistance as wearable sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(14): 16822-16830.
- [73] MA Y X, YU M, LIU J H, et al. Ultralight interconnected graphene-amorphous carbon hierarchical foam with mechanical resiliency for high sensitivity and durable strain sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(32): 27127-27134.
- [74] MA W J, JIANG Z C, LU T, et al. Lightweight, elastic and superhydrophobic multifunctional nanofibrous aerogel for self-cleaning, oil/water separation and pressure sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **430**: 132989.
- [75] WANG Z Y, GAO W L, ZHANG Q, et al. 3D-printed graphene/polydimethylsiloxane composites for stretchable and strain-insensitive temperature sensors[J]. *Applied Materials Interfaces*, 2018, **11**(1): 1344-1352.
- [76] MA Y N, YUE Y, ZHANG H, et al. 3D synergistical MXene/reduced graphene oxide aerogel for a piezoresistive sensor[J]. *ACS Nano*, 2018, **12**(4): 3209-3216.
- [77] LIU P F, LI X F, CHANG X Y, MIN P, et al. Highly anisotropic graphene aerogels fabricated by calcium ion-assisted unidirectional freezing for highly sensitive sensors and efficient cleanup of crude oil spills[J]. *Carbon*, 2021, **178**: 301-309.
- [78] ZU G Q, KANAMORI K, NAKANISHI K, et al. Superhydrophobic ultraflexible triple-network graphene/polyorganosiloxane aerogels for a high-performance multifunctional temperature/strain/pressure sensing array[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(16): 6276-6285.
- [79] PENG X W, WU K Z, HU Y J, et al. A mechanically strong and sensitive CNT/rGO-CNF carbon aerogel for piezoresistive sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(46): 23550-23559.
- [80] WANG M, CHEN Y L, QIN Y L, et al. Compressible, fatigue resistant, and pressure-sensitive carbon aerogels developed with a facile method for sensors and electrodes[J]. *ACS Sustainable Chemistry of Engineering*, **7**(15): 12726-12733.
- [81] YU Z L, QIN B, MA Z Y, et al. Superelastic hard carbon nanofiber aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2019, **31**(23): 1900651.
- [82] WANG L, ZHANG M Y, YANG B, et al. Flexible, robust, and durable aramid fiber/CNT composite paper as a multifunctional sensor for wearable applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(4): 5486-5497.

- [83] CHEN X Y, LIU H, ZHENG Y J, et al. Highly compressible and robust polyimide/carbon nanotube composite aerogel for high-performance wearable pressure sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(45): 42594-42606.
- [84] YANG M, ZHAO N F, CUI Y, et al. Biomimetic architected graphene aerogel with exceptional strength and resilience[J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(7): 6817-6824.
- [85] ZHANG Y N, MAO T Y, WU H, et al. Carbon nanotubes grown on flax fabric as hierarchical all-carbon flexible electrodes for supercapacitors[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, **4**(9): 1601123.
- [86] XU X, LI H, ZHANG Q Q, et al. Self-sensing, ultralight, and conductive 3D graphene/iron oxide aerogel elastomer deformable in a magnetic field[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(4): 3969-3977.
- [87] LI C W, QIU L, ZHANG B Q, et al. Robust vacuum-/air-dried graphene aerogels and fast recoverable shape-memory hybrid foams[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(7): 1510-1516.
- [88] TABASSIAN R, KIM J, NGUYEN V H, et al. Functionally antagonistic hybrid electrode with hollow tubular graphene mesh and nitrogen-doped crumpled graphene for high-performance ionic soft actuators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(5): 1705714.
- [89] SHAO L H, BIENER J, JIN H J, et al. Electrically tunable nanoporous carbon hybrid actuators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(14): 3029-3034.
- [90] LI W B, LI F Y, LI H Z, SU M, et al. Flexible circuits and soft actuators by printing assembly of graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(19): 12369-12376.
- [91] GANONYAN N, HE J, TENKIN A, et al. Ultralight monolithic magnetite aerogel[J]. *Applied Materials Today*, 2021, **22**: 100955.
- [92] ALIEV A E, OH J, KOZLOV M E, et al. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles[J]. *Science*, 2009, **323**(5921): 1575-1578.
- [93] QIU L, LIU D Y, WANG Y F, et al. Mechanically robust, electrically conductive and stimuli-responsive binary network hydrogels enabled by superelastic graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(20): 3333-3337.
- [94] KIM K H, VURAL M, ISLAM M F. Single-walled carbon nanotube aerogel-based elastic conductors[J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(25): 2865-2869.
- [95] ZHANG X T, SUI Z Y, XU B, et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(18): 6494-6497.
- [96] XU Z, ZHANG Y, LI P G, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(8): 7103-7113.
- [97] TANG G, JIANG Z G, LI X, et al. Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites[J]. *Carbon*, 2014, **77**: 592-599.