量子限域超流体技术用于氧化石墨烯智能化

张永来¹, 韩冬冬¹, 孙洪波^{1,2*}

1. 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012;

2. 清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: hbsun@tsinghua.edu.cn

Quantum-confined-superfluidics-enabled moisture responsive graphene oxide papers

Yong-Lai Zhang¹, Dong-Dong Han¹ & Hong-Bo Sun^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

²State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: hbsun@tsinghua.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0758

在生物系统中, 生物离子通道可以用于信息传输、能量转换、质量转移。例如: 人类通过生物离子通道感受多种刺激(听觉、视觉、味觉等); 电鳗通过激活离子通道产生超过 600 V 的电压; 含羞草受到机械刺激时通过水在通道内的快速流动引起叶柄下垂。2018 年, 江雷教授团队^[1]将离子和分子在限域孔道内有序快速传输的现象定义为“量子限域超流体效应(quantum confined superfluidics, QSF)”, 并指出基于 QSF 概念的材料在仿生学、信息科学、医学等领域拥有广阔的应用前景。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯材料的一种衍生物, 利用 GO 制备 QSF 概念的器件主要基于 GO 的以下三个特点: (1) 水分子与 GO 表面的氧基团之间通过氢键进行强相互作用, 有利于水分子的快速吸附^[2]。(2) 在相邻的 GO 片层之间, 水分子具有超低的摩擦力和较大的滑移长度, 导致水分子在相邻 GO 片层间的超快传输^[3]。(3) GO 薄膜具有纳米层状结构, 层间距通常在 6~12 Å 之间, 并且层间距离可以通过水分子在 GO 层间的吸附和脱附进行有效调节^[4]。然而, GO 的 QSF 效应一直没有用于刺激响应型驱动器的研制。

理论上, GO 膜可以实现水分子的快速吸附和超快传输, 通过耦合另一种对水分子不响应材料层就可以制备对水分子敏感的湿度响应驱动器。但双层/多层材料结构的驱动器在频繁发生形变过程中, 具有异质材料间脱附等不足, 这限制了驱动器的长期稳定工作。基于此, 本课题组^[5]受量子限域超流体技术启发, 制备具有非对称 QSF 通道的 GO 薄膜, 即单侧具有微结构的 GO 薄膜。由于非对称 QSF

通道的存在, 该薄膜具有较好的湿度响应特点。相关工作发表在 *Advanced Materials*。

研究团队从第一性原理出发, 通过第一性原理计算水分子与石墨烯(sp² 区域)之间结合能约为 0.04 eV/H₂O, 而水分子与 GO 表面羟基、环氧基和边缘羧基的结合能分别约为 0.20、0.23 和 0.36 eV/H₂O。并通过 X 射线衍射技术、原子力显微镜、拉曼光谱仪测试不同湿度条件下的数据, 推测 GO 与水分子相互作用过程中对相邻 GO 纳米片层间滑移的影响。

利用软模板法制备具有单侧微结构的 GO 驱动器, 即将 GO 水溶液滴在聚二甲基硅氧烷(PDMS)光栅条纹模板上, 在空气中干燥, 然后将单侧具有微结构的 GO 薄膜从 PDMS 模板表面揭下来。制备的 GO 驱动器具有湿度刺激响应变形大(~8.7 cm⁻¹)、速度快(1.24 cm⁻¹ s⁻¹)等优点。此外, GO 驱动器发生变形的方向可以通过 GO 光栅条纹的取向来控制, 且可以发生螺旋弯曲和手性弯曲。

除了 PDMS 软模板转写的方法, 具有单侧微结构的 GO 驱动器还可以利用其他模板转写的方法。例如: 我们将 GO 溶液滴到金属网表面, 待 GO 溶液晾干后, GO 薄膜揭下来也具有明显的湿度刺激弯曲变形的特点, 该方法可以简单方便地制备大面积湿度响应 GO 驱动器。最后, 因为基于 QSF 效应的湿度响应 GO 驱动器具有较快的响应速度, 研究团队将 GO 驱动器制成仿树叶形状, 该“树叶”可以捕捉活瓢虫(图 1)。

综上, 本工作将第一性原理数值模拟与实验数据结合, 详细研究水分子与 GO 片层相互作用对 GO 薄膜性质的影

图1 (网络版彩色)湿度响应氧化石墨烯膜用于捕捉瓢虫^[5]

Figure 1 (Color online) Moisture responsive graphene oxide papers catch the living ladybug^[5]

响。利用软模板转写法或金属网转写方法制备具有湿度响应特性的单侧微结构的 GO 湿度响应驱动器,该驱动器具有响应变形大、速度快等优点。此外,该工作中所报道的

QSF 效应的驱动器设计理念还适用于 MXene 等其他二维材料体系。基于 QSF 通道的刺激响应驱动器有望在未来智能微机器人的设计与开发中发挥重要作用。

推荐阅读文献

- 1 Zhang X Q, Liu H L, Jiang L. Wettability and applications of nanochannels. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804508
- 2 Deng J, You Y, Bustamante H, et al. Mechanism of water transport in graphene oxide laminates. *Chem Sci*, 2017, 8: 1701–1704
- 3 Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 2012, 335: 442–444
- 4 Abraham J, Vasu K S, Williams C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 546
- 5 Zhang Y L, Liu Y Q, Han D D, et al. Quantum-confined-superfluidics-enabled moisture actuation based on unilaterally structured graphene oxide papers. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901585