

## 刺激响应型石墨烯材料的研究新进展

韩军凯, 冯奕钰, 李 瑀, 封伟

(天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072)

**摘 要:** 石墨烯是一种具有六角型蜂巢状晶格的二维碳纳米材料, 它由碳原子以  $sp^2$  电子轨道杂化形成, 它的高比表面积以及优良的机械、电学、光学和热学性能使它成为智能材料中有吸引力的基本构筑单元。利用具备特定功能的聚合物、小分子或者纳米粒子来对石墨烯进行修饰或者杂化, 得到具备相应刺激响应性能的石墨烯材料, 相比于传统的刺激响应型高分子材料具备更佳的机械性能以及更好的环境稳定性, 有望在致动器、传感器、自愈合材料、光热治疗以及可控药物输送等方面得到应用。本文简要概述了近年来利用对温度、pH、电、光以及有机分子等刺激响应的聚合物和小分子化合物对石墨烯进行修饰, 并赋予其智能响应特性的方法以及相关应用研究, 分析了现有智能响应石墨烯材料的不足, 展望了其未来的应用前景以及发展方向。

**关键词:** 石墨烯; 功能化; 刺激响应; 智能材料

**中图分类号:** O63

**文献标志码:** A

## Recent Research Progress in Stimulus-Responsive Graphene Materials

Han Junkai, Feng Yiyu, Li Yu, Feng Wei

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

**Abstract:** Graphene is a two-dimensional carbon nano-material with hexagonal honeycomb lattice, which is formed by the hybridization of carbon atoms in  $sp^2$  electron orbit. The atoms in graphene layer are connected together by  $\sigma$  bond, and the free electrons form a large area of conjugated  $\pi$  bond. This structural feature gives graphene good electrical properties, mechanical properties, optical properties and thermal conductivity, making graphene a “rising star” material which has attracted enormous attentions. With the rapid development of this field, the research focus has moved to controlled construction of graphene materials by chemical or physical modification aiming to achieve specific applications in different advanced systems. Stimulus-responsive systems are of great theoretical and practical interests, for they can spontaneously respond to environmental changes. Polymer-based stimulus-responsive materials have the disadvantages of poor mechanical strength and unsatisfactory environmental

**收稿日期:** yyyy-mm-dd

**基金项目:** 国家杰出青年基金(51425306); 国家自然科学基金重点项目(51633007)

**作者简介:** 韩军凯 (1986-), 男, 博士, 主要研究方向为碳材料的功能化。E-mail: junkaih86@126.com

**通信联系人:** 封伟, E-mail: weifeng@tju.edu.cn

stability. However, graphene-based materials are stable, mechanically strong, electrically and thermally conductive, making them attractive basic building units in stimulus-responsive materials. Stimulus-responsive graphene materials can be obtained by modifying graphene with specific polymers, small molecules or nano-particles through covalent or non-covalent interaction. These polymers or small molecules are typically responsive to external stimulus. Therefore, the functionalized graphene-based materials are sensitive to a range of stimulus, including temperature, pH, electrical, light, gas molecule, solvent molecule, magnetic field or even multiple signals. In this review article, the methods and related applications of stimulus-responsive graphene materials modified by the corresponding polymers, small molecules or nano-particles are outlined. These stimulus-responsive graphene systems are believed to have great theoretical and practical interests to a wide range of applications including actuators, switches, chemical or strain sensors, self-healing materials, photothermal therapy and controlled drug/gene delivery, etc. Besides, the shortcomings of existing stimulus-responsive graphene materials are analyzed. The future application and development directions of the stimulus-responsive graphene materials are prospected.

**Key words:** graphene; functionalization; stimulus-responsive; smart materials

石墨烯是2004年英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 通过微机械剥离法从高定向热解石墨 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) 中制备得到的<sup>[1]</sup>。它是碳的单原子层二维晶体, 具备独特的性质。此发现打破了热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在这一认识<sup>[2]</sup>。

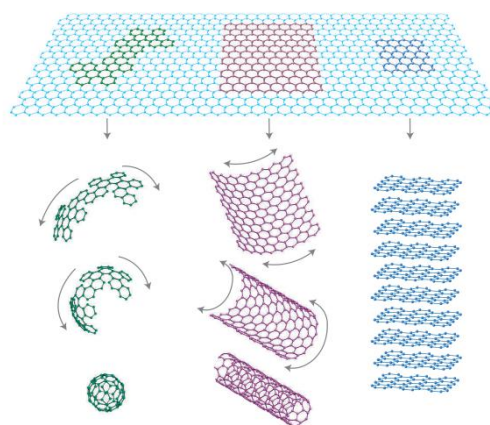


图1 石墨烯是构成富勒烯、碳纳米管和石墨的基础单元

Fig. 1 Graphene is the basic unit of fullerene, carbon nanotube and graphite

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  电子轨道杂化形成的具有六角型蜂巢晶格状二维点阵, 如图 1 所示, 它是富勒烯、碳纳米管以及石墨等碳同素异形体的基本组成单元<sup>[3]</sup>。石墨烯单层 0.34 nm 的厚度使其成为最薄的二维材料, 碳原子之间采用  $sp^2$  杂化, 层内原子之间通过  $\sigma$  键连接在一起, 游离电子形成了大面积的共轭  $\pi$  键, 这种结构特点赋予石墨烯良好的电学性能(载流子迁移率达到  $120000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ )、力学性能(杨氏模量和断裂强度分别为 1.0 TPa 和 130 GPa)、光学性能(单层石墨烯具有 97.7% 的可见光透过率)以及导热性能

(在室温条件下导热系数能够达到  $5000 \text{ W (m·K)}^{-1}$  以上), 使得其在量子计算、激光开关、太阳能电池、柔性手机触屏以及散热、传热、热界面材料等领域具有巨大的应用潜力<sup>[4-7]</sup>。

通过物理或者化学的方法对石墨烯进行修饰, 进而构筑有序的石墨烯纳米/宏观结构, 使其能够自发地对外界刺激如 pH、温度、电、光以及其它刺激进行响应, 在致动器、开关、化学或应变传感器、自愈合水凝胶以及药物输送方面有广阔的应用前景<sup>[8,9,10]</sup>。本文着重综述了近年来利用聚合物、小分子或者无机纳米粒子对石墨烯进行修饰并赋予其环境刺激响应特性的方法、功能和应用。

## 1 石墨烯材料的功能化方法

石墨烯是纳米材料研究领域一颗闪耀的明星, 但石墨烯晶格稳定的 C-C 键难以在普通化学条件下发生反应, 其单一的完整六元环结构使得石墨烯片层间存在较强的分子间作用力 (如  $\pi$ - $\pi$  键相互作用力), 各片层容易堆叠团聚, 不易加工成型, 极大限制了石墨烯的广泛应用。通过物理或者化学方法在石墨烯片层上引入其他基团或者物质, 对其进行修饰, 不仅能够改善石墨烯的加工性, 而且能够赋予其特定的性能<sup>[11-14]</sup>。

目前常用的修饰方法可以分为共价修饰和非共价修饰两种<sup>[15,16]</sup>。前者是针对石墨烯的边缘或者缺陷处, 通过共价功能化的方法来进行修饰, 比如可以利用 Hummers 法在石墨烯表面引入羟基 (-OH)、羧基 (-COOH)、酯基 (-COO-) 等含氧官能团得到氧化石墨烯 (GO, Graphene Oxide), 进一步利用含氧官能团和其他基团的反应来引入新的官能团或分子链赋予石墨烯新的功能<sup>[12,17]</sup>。而非共价键功能法主要是通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用、离子键以及氢键等非共价键作用引入分子或者离子, 通常不会破坏石墨烯的分子结构, 可以使石墨烯的优异性能得到最大程度的保留<sup>[17-19]</sup>。

## 2 刺激响应石墨烯材料种类

### 2.1 温度响应型石墨烯材料

利用具备温敏性的聚合物来修饰石墨烯, 从而能够得到温敏性的石墨烯材料。PNIPAM (聚 N-异丙基丙烯酰胺) 是在这方面应用最广泛的聚合物。PNIPAM 是水溶性的, 生物相容性良好, 具备较低的低临界溶解温度 (LCST, Lower Critical Solution Temperature)。当温度  $T < \text{LCST}$  时, PNIPAM 表现出良好的亲水性, 能够充分溶解在水中; 当  $T > \text{LCST}$  时, PNIPAM 则转变为疏水性, 会由于溶解性的变坏从而析出发生相分离<sup>[20]</sup>。

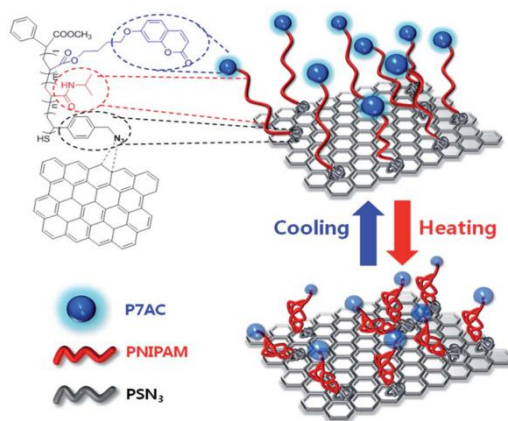


图 2 GO 和嵌段聚合物 P7AC-b-PNIPAM-b-PSN3 的杂化材料以及其作为热敏传感器

Fig. 2 Schematic illustration of GO- P7AC-b-PNIPAM-b-PSN3 composite and its application as a thermal sensor.

如图 2 所示, Yang 等<sup>[21]</sup>合成了三嵌段聚合物 P7AC-b-PNIPAM-b-PSN3, 其中 P7AC (聚 (7-(4-(丙酰氧基)丁氧基)香豆素) 为荧光成分, PNIPAM 为温敏型聚合物, 短链的 PSN3 (聚叠氮苯乙烯) 通过化学反应共价连接到 GO 的表面得到了热敏型的杂化材料。当温度低于 LCST ( $32^{\circ}\text{C}$ ) 时, PNIPAM 链呈伸展状态, 荧光端 P7AC 和 GO 表面的距离较远, 两者间的能量转移较弱, 材料发出强烈的荧光。当温度高于 LCST 时, PNIPAM 由亲水性转变为疏水性, PNIPAM 链卷曲收缩, 荧光端 P7AC 和 GO 表面的距离缩短, 两者间产生 Forster 共振能量转移而引起荧光的猝灭。再次将温度降至 LCST 以下, 荧光信号又能得到恢复。基于这种体系, 能够实现一种温度响应的可逆荧光开关。

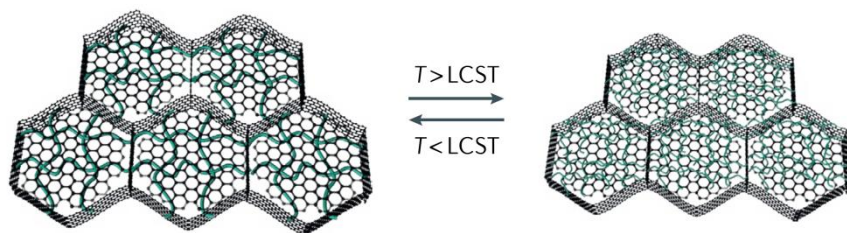


图 3 GO-PNIPAM 复合水凝胶的对温度敏感的膨胀-收缩机理

Fig. 3 Thermo-responsive swelling and contraction of a GO-PNIPAM composite hydrogel

水凝胶是以水为分散介质的凝胶, 在生物医药等领域有着广泛应用。PNIPAM 水凝胶在外界温度变化时, 由于聚合物链段会发生从线到圈的变化, 进而会产生相应的体积变化<sup>[22]</sup>。但是, PNIPAM 水凝胶较弱的机械强度会限制其在反复形变过程中的使用。如图 3 所示, Qiu 等<sup>[23]</sup>先合成了三维多孔石墨烯, 然后再于石墨烯骨架中通过将 NIPAM 单体原位聚合得到 PNIPAM 与三维石墨烯互穿的复合物, 石墨烯对 PNIPAM 链的运动几乎不造成任何影响, 其良好的本征性能有效地增强了体系的力学性能, 最终得到了一种可以持久使用的热敏型水凝胶。尽管已经取得了很大的进展, 对于温度响应型石墨烯材料, 精确调控材料的 LCST, 进一步拓展其在相关领域的应用, 仍是温度响应型石墨烯材料研究中的一大挑战。

## 2.2 pH响应型石墨烯材料

pH 敏感材料可以根据外界环境 pH 值的变化而改变其物理或溶液性能, 因此该类材料在药物可控释放、催化和石油工业等方面有着广泛的应用前景<sup>[24,25]</sup>。pH 敏感型聚合物大多属于聚电解质, 其分子结构中一般都含有可以释放或者接受质子的基团, 用 pH 响应性物质修饰石墨烯也能够赋予其相应的 pH 刺激响应特性。壳聚糖是一种 pH 响应材料, Fang 等<sup>[26]</sup>使用壳聚糖修饰还原氧化石墨烯 (rGO, Reduced Graphene Oxide) 得到了 pH 响应的石墨烯材料, 他们首先在水溶液中用壳聚糖来分散氧化石墨烯, 然后用 L-抗坏血酸来还原氧化石墨烯, 氧化石墨烯上的很多含氧基团比如羧基、羟基会与壳聚糖分子链上的氨基产生强烈的相互作用。如图 4 所示, 当体系的 pH 从低于 6 升到高于 8, 均一的悬浮液会变成泥浆状。在低 pH 时, 壳聚糖的分子链高度伸展, 而在高 pH 时, 壳聚糖分子链会脱质子化引起构象变化, 在分子之间产生氢键从而导致 RGO 的团聚。

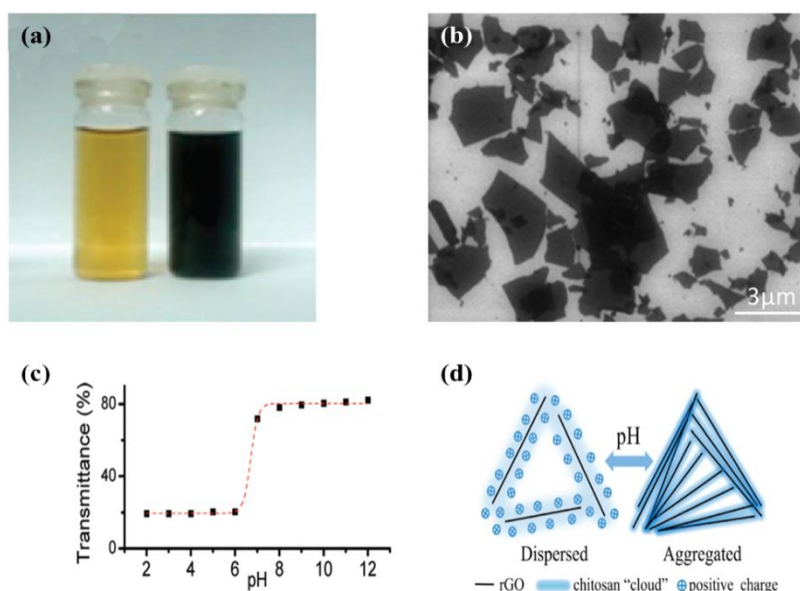


图 4 (a) 还原前后壳聚糖/GO 分散液的数码照片; (b) 壳聚糖/RGO 复合物中 rGO 的 SEM 照片; (c) 不同 pH 值下壳聚糖/rGO 复合物悬浮液中上清液的透过率; (d) 壳聚糖/rGO 对 pH 可逆响应的机理图

Fig. 4 (a) Photographs of the chitosan/GO suspension before (left) and after (right) reduction. (b) SEM image of the rGO obtained by reducing GO in the presence of chitosan. (c) Transmittance of the supernatants of chitosan/ rGO suspensions with different pH values after sedimentations. (d) Schematic illustration of the reversible changes of the chitosan/ rGO in aqueous media with pH as a stimulus.

Bak 等<sup>[27]</sup>通过表面引发-原子转移自由基聚合 (SI-ATRP, Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization) 将聚丙烯酸正丁酯 (PtBA, Poly(t-butyl acrylate)) 接枝到石墨烯表面, 然后再经过热解得到具备 pH 可调性的 GO/PAA 复合材料。GO/PAA 复合物在水溶液的 pH=1 时倾向于团聚, 而 pH 在 5、9 时则呈现分散态。这是因为 GO 上的 PAA 属于一种弱的聚电解质, pH 的变化会引起 PAA 的质子化和分子链上电



荷密度的变化,使得分子链在不同 pH 下呈现出团聚态构象和伸展态构象间的转变。

### 2.3 电信号响应型石墨烯材料

对 GO 分散液施加电场可以改变 GO 分散液的流变性质,诱导 GO 片的组装,这种现象称为电流变现象。电流变流体通常包括电绝缘油 (比如硅油) 和分散于其中的电介质颗粒,在有外电场时,分散粒子会极化并彼此吸引,在沿外电场方向排列形成纤维状结构,在外电场除去时又会恢复至分散状态。片状的 GO 具有较大的比表面积,其在边缘和平面上具有丰富的含氧官能团,因此它们能够分散在水和极性有机溶剂中<sup>[28,29]</sup>。将 TiO<sub>2</sub> 负载到大比表面积的 GO 上面,低导电性的 GO 有助于避免两个电极间的短路,高介电常数 TiO<sub>2</sub> 的引入可以有效改善改善 GO 分散液的电流变效率<sup>[30]</sup>。

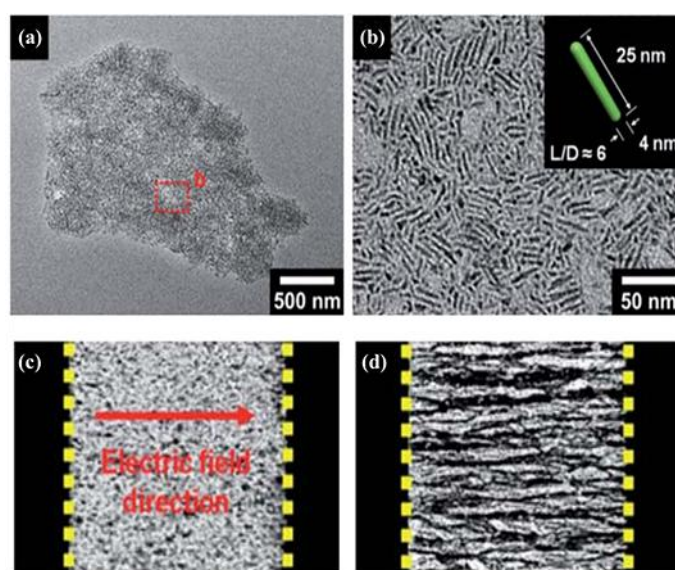


图 5 (a) TiO<sub>2</sub> 纳米棒修饰 GO 的低倍数 TEM 照片; (b) TiO<sub>2</sub> 纳米棒修饰 GO 的高倍数 TEM 照片; (c-d) 在硅油悬浮液中 TiO<sub>2</sub> 纳米棒修饰 GO 对电场的响应特性

Fig. 5 (a) TEM image of TiO<sub>2</sub> nanorod-decorated graphene sheets. (b) Higher magnification of TiO<sub>2</sub> nanorod-decorated graphene sheets. (c-d) Response of TiO<sub>2</sub> decorated GO in silicon oil suspension to electric field.

如图 5 所示, Hong 等<sup>[31]</sup>先合成得到了 GO 分散液,然后在激烈搅拌的同时将前驱体 TiCl<sub>4</sub> 加入 GO 分散液中,通过非水解溶胶-凝胶反应的发生在 GO 的表面沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米棒,其形貌如图 5(a-b) 所示。在外加电场的刺激下,在非常低的固体物含量下 ( $< 0.2 \text{ wt} \%$ ), TiO<sub>2</sub> 纳米棒修饰 GO 的硅油悬浮液呈现出可逆的响应特性。除了 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, Zhang 等<sup>[32]</sup>先对 TiO<sub>2</sub> 纳米球状粒子进行修饰使其带上正电荷,然后通过简单的静电自组装的方法将其负载到 GO 片层的表面,得到了 GO/TiO<sub>2</sub> 纳米复合物,最终得到的浓度为 15 wt% 的 GO/TiO<sub>2</sub> 硅油悬浮液呈现出对外加电场的良好刺激响应性。

### 2.4 光响应型石墨烯材料

石墨烯具有很高的光热转换效率,尤其是在近红外 (NIR) 区域,这主要是因为近红外光或者声子能够

通过强迫共振振动过程强烈地与石墨烯相互作用。这些相互作用增加了石墨烯的无序程度, 将振动能转化为热能。因此, 石墨烯材料可以用于近红外光响应相关应用, 比如致动器、自愈合材料、可控药物传送以及光热治疗等方面, 具有远程可控的独特优势<sup>[33-36]</sup>。

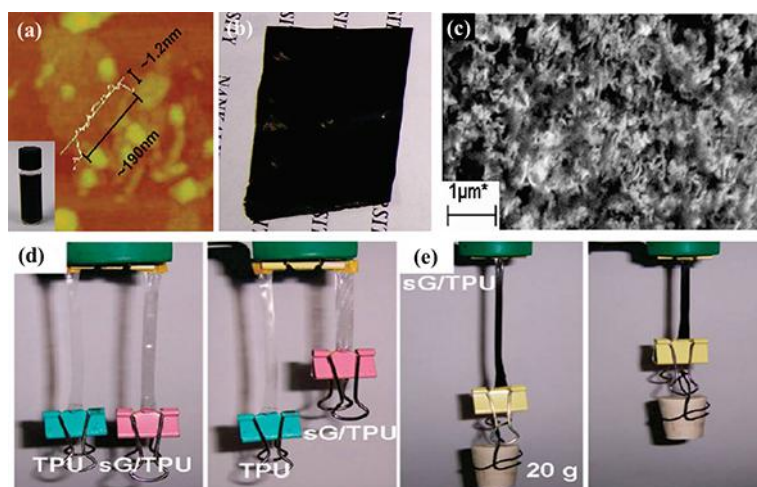


图 6 (a) 在云母基片上的磺化石墨烯的 AFM 照片; (b) 1wt%磺化石墨烯/TPU 复合物的数码照片; (c) 0.1wt%磺化石墨烯/TPU 复合物的 SEM 照片; (d) 红外光驱动下, 纯 TPU 与 0.1wt%磺化石墨烯/TPU 复合物形变前后的照片; (e) 红外光驱动下, 1wt%磺化石墨烯/TPU 薄膜拉起砝码

Fig. 6 (a) An AFM image of sulfonated graphene sheets deposited on mica substrate; (b) Photograph of 1 wt % sulfonated-graphene/TPU nanocomposite and (c) corresponding SEM image; (d) Comparison of shape recovery of pure TPU and 0.1 wt % sulfonated-graphene/TPU nanocomposites before (left) and after (right) actuated by infrared light; (e) The 1 wt % sulfonated-graphene/TPU film contracted and lifted a weight.

一些常见的热塑型聚合物比如聚氨酯 PU 和聚二甲基硅氧烷 PDMS, 它们在 NIR 区不呈现吸收, 将石墨烯作为填料与其复合, 可以在少量添加的同时, 有效利用近红外光驱动整个复合材料。如图 6 所示, Liang 等<sup>[37]</sup>将磺化石墨烯和热塑型聚氨酯复合制备成一张膜, 相比于石墨烯, 磺化后的石墨烯具备和聚氨酯基体更好的相容性。磺化石墨烯含量为 0.1 wt%时, 膜的颜色为白色, 已经呈现出对红外光明显的响应特性; 当磺化石墨烯的含量达到 1wt%时, 膜的颜色呈现黑色, 在红外光照射下, 薄膜收缩能够将 21.6g 的砝码拉起 3.1cm, 在移开红外光后, 薄膜又能回复至初始状态。Wu 等<sup>[38]</sup>首先用乙酸处理壳聚糖, 使其质子化, 然后将质子化的壳聚糖与 GO 复合后涂覆在表面化学修饰过的 PE 薄膜上, 得到了一种敏感度极高的光热致动器。薄膜在没有红外光照射时呈现收缩态, 而在有红外光照射时薄膜会迅速延展至较平的状态。这种收缩-延展过程在红外光照射下是完全可逆的, 可以多次重复使用。

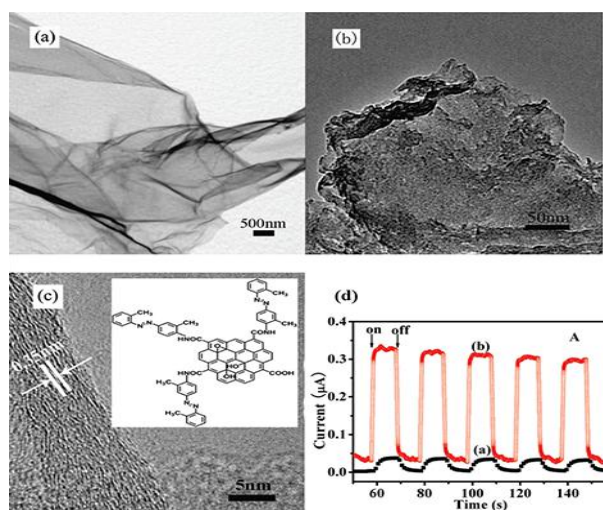


图 7 (a) GO 的低倍 TEM 照片；(b) GO/AZO 的低倍 TEM 照片；(c) GO/AZO 的高倍 TEM 照片；(d) AZO 以及 GO/AZO 的光开关表现

Fig. 7 (a) Low-magnification TEM images of GO and (b) GO/AZO; (c) High-resolution TEM image of GO/AZO; (d) Photocurrent response of the pristine AZO and GO/AZO film at a +0.5 V bias in 0.1 M KCl aqueous solution.

偶氮苯 (AZO) 是一种两个氢都被苯基取代的二氮烯 ( $\text{HN}=\text{NH}$ ) 衍生物, 可以顺式或反式构象存在。常温下偶氮苯以热力学稳定的反式构象存在, 在紫外光照射下, 偶氮苯基团吸收能量从反式构象转变为顺式构象。顺式偶氮苯构象在热力学上处于非稳定状态, 可以缓慢自发地回复至反式构象, 或者在可见光照射下加速回复至反式构象<sup>[39]</sup>。Zhang 等<sup>[40]</sup>通过化学反应, 将 3,1'-二甲基-4-氨基偶氮苯接枝到 GO 上, 得到了 AZO 功能化的 GO。如图 7(a-c) 所示, 他们使用 TEM 分别观察了 GO 及 GO/AZO 的形貌。接下来, 他们用紫外-可见分光光度计研究了偶氮苯部分在 GO 上的顺反异构化反应, 结果发现在交替的紫外光照射下, GO 上的 AZO 部分会发生顺反异构, 杂化薄膜中 GO 和 AZO 之间高效的电荷转移使得 GO/AZO 杂化薄膜呈现出快速并且可逆的光电流开关现象, 有望应用在光开关器件中。

此外, 石墨烯以及修饰过的石墨烯材料也可以展示出非线性光学响应特性<sup>[41,42]</sup>。Liu 等<sup>[43]</sup>使用卟啉和富勒烯来对石墨烯进行共价修饰, 然后通过 Z-scan 技术在 532 nm 处来研究相应石墨烯材料的非线性响应特性。结果表明, 在反饱和和生色团卟啉和富勒烯的作用下, 石墨烯可以在纳秒的范围内增强非线性光学响应特性, 这是因为卟啉、富勒烯和石墨烯间的共价连接有效地增强了三者间的光电子转移速率。石墨烯材料虽然呈现出较好的非线性光学响应, 但其多是悬浮液体系, 较少在固态基质上进行研究和测试, 限制了其在实际中的应用, 因此以固体形式存在的石墨烯基材料需要更多更深入的研究。

## 2.5 气体分子-有机分子响应型石墨烯材料

除了对 pH、温度、电信号以及光信号有响应之外, 石墨烯材料也会对外界比如气体分子、有机小分子等刺激产生响应<sup>[44]</sup>。



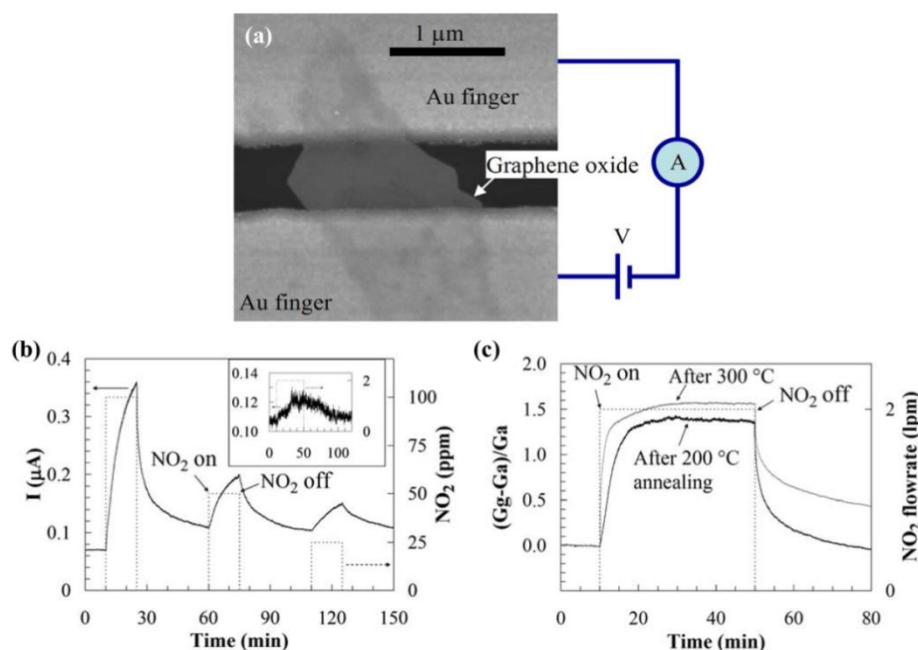


图8 (a) GO片搭在两个金电极之间的SEM照片; (b) 在 Ar 中200℃退火 1h 后, GO 对 NO<sub>2</sub> 的室温传感特性; (c) 300℃退火和200℃退火后, GO 对 NO<sub>2</sub> 传感特性比较

Fig. 8 (a) SEM image of a GO sheet bridging two neighboring Au fingers of an interdigitated electrode; (b) Room-temperature sensing behavior of GO after annealing in Ar at 200 °C for 1 h; (c) 300 °C annealing improved sensitivity and response time but lengthened recovery time, compared to 200 °C annealing.

如图 8 所示, Lu等<sup>[45]</sup>在常压下, Ar 气氛中将 GO 片进行轻微还原得到了 rGO, 然后将 rGO 放到 Au 电极上制备得到了场效应晶体管(FET, Field Effect Transistor)。经轻微还原后 rGO 的导电性相比 GO 提高了大约10倍, 展现出 p 型半导体的电荷传输特性。由于 rGO 对 NO<sub>2</sub> 分子有明显的响应特性, 在通入 NO<sub>2</sub> 气体后, 器件的响应电流明显增大, 因此得到的器件可以用作 NO<sub>2</sub> 气体分子的探测器。rGO 对 NO<sub>2</sub> 分子的特异响应特性是因为 NO<sub>2</sub> 是强吸电子分子, 能够促进电子从 rGO 向 NO<sub>2</sub> 分子的转移, 结果在 rGO 片层上创造更多的空穴因此增加了 rGO 片层中的载流子浓度。Yuan等<sup>[46]</sup>对 rGO 进行磺化处理得到了磺化石墨烯, 发现相比于 rGO, 磺化石墨烯展示出对 NO<sub>2</sub> 更高的敏感特性。这是因为苯磺基是一种吸电子基团, 它的引入进一步增强了 rGO 的 p 掺杂效应, 在通入 NO<sub>2</sub> 时, 苯磺基的吸电子效应得到增强, 磺化石墨烯片层上的空穴浓度得到增加, 因此器件的响应电流信号会变强。

除了 NO<sub>2</sub>, 石墨烯或其衍生物也会对其他气体分子比如 NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>S 等<sup>[47,48]</sup>产生响应。其基本原理都是在与这些气体分子相接触时, 石墨烯中的电子或者空穴等载流子密度增大, 最终反映为导电性的变化。

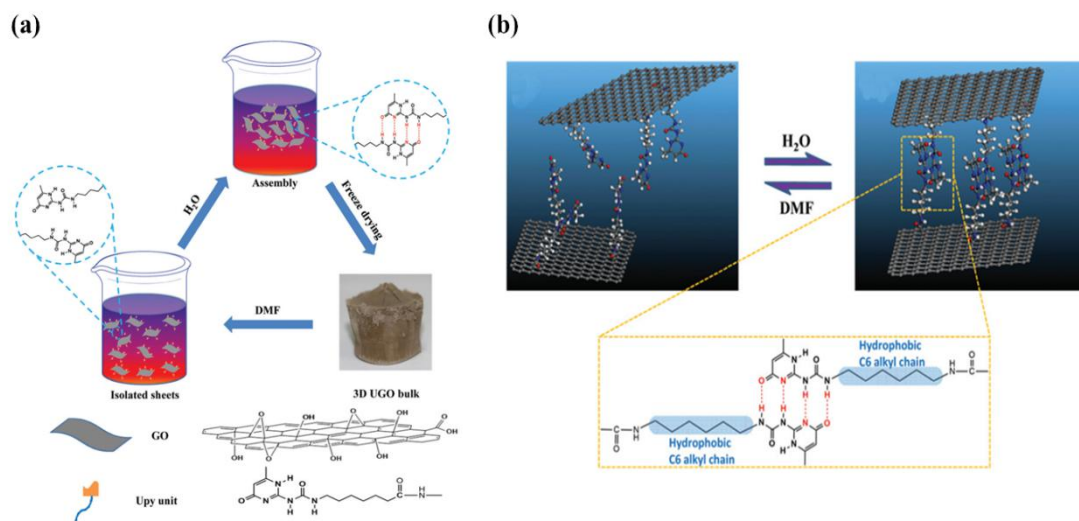


图 9 (a) UPy 修饰石墨烯对溶剂分子的可逆响应特性; (b) UPy 修饰石墨烯对溶剂分子的可逆响应机理

Fig. 9 (a) Schematic and the corresponding photographs showing the reversible response behavior of UPy modified GO; (b) Schematic illustrating the reversible response mechanism of UPy modified GO.

氢键是通过质子给体 (Donor, D) 与质子受体 (Acceptor, A) 的相互作用形成的, 氢键属于一种非共价键, 能够在一定条件下形成与破坏。在具备动态共价键连接作用的多种分子中, UPy (2-脲基-4[1H]-嘧啶酮, 2-Ureido-4[1H]-Pyrimidinone) 由于其分子间可以形成可逆连接的四重氢键而受到广泛关注。UPy 分子结构中脲基嘧啶酮环中的 N、O 原子和 H 原子分别作为质子受体和质子给体, 能够与相邻的 UPy 分子形成 AADD-DDAA 型四重氢键, 四重氢键体系具备自聚能力强、结合常数高以及动态可逆的特性<sup>[49]</sup>。Han 等<sup>[50]</sup> 首先合成含有四重氢键单元的 UPy 分子, 通过氨基甲酸酯化反应将 UPy 接枝到 GO 表面, 得到了一种 UPy 功能化的氧化石墨烯 (UPy Functionalized GO, UGO)。四重氢键单元在不同溶剂中的自聚常数不同, 表面接枝了 UPy 的 UGO 也因此呈现出对不同溶剂的响应性。如图 9 (a) 所示, UGO 在 DMF 溶剂中呈现分散状, 而在 H<sub>2</sub>O 分子的刺激下会自发组装成三维组装体。UGO 对溶剂分子具备响应的机理如图 9 (b) 所示, 在极性溶剂 DMF 中, 由于 DMF 分子会同 UPy 竞争形成氢键, 破坏了 UPy 单元之间氢键的形成, 降低了 UPy 单元间的二聚常数, 所以 UGO 在 DMF 中以孤立的片状形式存在。H<sub>2</sub>O 分子中含有氧原子, 理论上也会和 UPy 中的氮、氧原子竞争形成氢键, 从而破坏自组装的发生。但由于在 UPy 分子设计过程中在脲基嘧啶酮环状单元旁边设计排布了含有 6 个碳原子的疏水烷基链段, 从而在脲基嘧啶酮周边形成了疏水的“微环境”, 这个疏水的“微环境”提供了对氢键的保护, 促使了四重氢键的配对形成以及 UGO 自组装的发生。

## 2.6 其它刺激响应型石墨烯材料

除上述刺激方式外, 还有磁场、湿度、压力、阻变存储等以及光-电、温度-电等多刺激响应的石墨烯材料见诸报道<sup>[51-54]</sup>。可以将具备磁性的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子通过静电吸附、原位还原沉积或者水热处理负载到石墨烯上, 从而得到具备磁性刺激响应的石墨烯材料<sup>[55]</sup>。Zhang 等<sup>[56]</sup>通过层层自组装的方法将 GO 和 PDDA (聚

二烯丙基甲基氯化铵) 沉积到聚酰亚胺基底上, 再用氢溴酸对其进行还原, 得到的器件展示出对湿度的响应特性。Liu 等<sup>[57]</sup>分两步将 rGO 片沉积到弹性胶带上, 得到一种高应变系数的鱼鳞状压力传感器。Lin 等<sup>[58]</sup>制备得到了偶氮咪唑插层 GO 的石墨层间化合物, 其表现出对光、热、压力三重刺激响应的特征。

### 3 结论与展望

综上所述, 自石墨烯发现以来只经历了十几年的时间, 但关于石墨烯的研究不断取得令人振奋的进展。石墨烯的超高强度、良好的导电性和机械性能使得它在材料学、物理和生物学等不同学科领域中有着广泛的应用前景。本文综述了几种基于石墨烯的刺激响应材料的概况, 介绍了这些材料的制备方法及其应用。

尽管近年来已经取得了显著的进展, 但是基于石墨烯的智能材料的未来发展以及实际应用仍然面临一些挑战。首先, 可控生产高质量石墨烯的成本仍然较高, 通过机械剥离鳞片石墨得到的石墨烯结构完整, 但是此种方法的低产率限制了它的实际应用; 化学气相沉积法 (CVD, Chemical Vapour Deposition) 可以生产高品质的石墨烯, 但步骤繁琐, 成本高昂; 最广泛的使用方法是石墨的化学氧化法, 通过 Hummers 法可以制备得到 GO, 然后经还原得到 rGO, 此种方法方便、廉价以及易于扩大化生产, 缺点是石墨烯片的尺寸、结构和成分不能精确控制。其次, 为了更好地发挥石墨烯的优势, 有必要设计合理的微观结构来拓宽石墨烯材料的应用领域, 比如通过自组装的方法将片状的石墨烯制备得到 2D 的薄膜或者 3D 的多孔材料, 更多的应用场景也有待进一步的开发。最后, 石墨烯材料的生物相容性。在将石墨烯材料用于临床诊断或者药物输送之前, 有必要进行充分的验证来保证石墨烯及其功能化的部件对生物体无毒。

挑战与机遇并存, 随着在相关领域的研究不断深入, 相信在未来, 具备更高灵敏度和更多功能的刺激响应石墨烯材料会被开发出来, 在电子器件、传感器以及药物可控释放等应用上大放光彩。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] GIRIT Ç Ö, MEYER J C, ERNI R, et al. Graphene at the Edge: Stability and Dynamics [J]. *Science*, 2009, 323 (5922): 1705-1708.
- [3] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The Rise of Graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183-191.
- [4] DU J, PEI S, MA L, et al. 25Th Anniversary Article: Carbon Nanotube- and Graphene-Based Transparent Conductive Films for Optoelectronic Devices [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (13): 1958-1991.
- [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (3): 902-907.
- [6] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of

- Monolayer Graphene [J]. *Science*, 2008, 321 (5887): 385-388.
- [7] GUINEA F, PERES N M R, NOVOSELOV K S, *et al.* The Electronic Properties of Graphene [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81 (1): 109-162.
- [8] YU X W, CHENG H H, ZHANG M, *et al.* Graphene-based smart materials [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 1-13.
- [9] ZHAO Y, SONG L, ZHANG Z P, *et al.* Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 (12): 3520-3536.
- [10] ZHANG P P, LIU F, LIAO Q H, *et al.* A Microstructured Graphene/Poly(N-isopropylacrylamide) Membrane for Intelligent Solar Water Evaporation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (48): 1-6.
- [11] 汪利娜, 张弛道, 王新灵, 等. 超弹性石墨烯气凝胶的制备及其性能 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31 (5): 462-467.
- [12] EIGLER S, HIRSCH A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (30): 7720-7738.
- [13] PARK S, RUOFF R S. Chemical Methods for the Production of Graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 217-224.
- [14] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (8): 4806-4814.
- [15] 吕鹏, 冯奕钰, 张学全, 等. 功能化石墨烯的应用研究新进展 [J]. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40 (11): 1247-1256.
- [16] GEORGAKILAS V, OTYEPKA M, BOURLINOS, AB, *et al.* Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112 (11): 6156-6214.
- [17] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80 (6): 1339.
- [18] SONG S H, PARK K H, KIM B H, *et al.* Enhanced Thermal Conductivity of EpoxyGraphene Composites by Using Non-Oxidized Graphene Flakes with Non-Covalent Functionalization [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (5): 732-737.
- [19] BAI H, XU Y X, ZHAO L, *et al.* Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline [J]. *Chemical Communications*, 2009, 13: 1667-1669.
- [20] MA C, LIU Q, YE D Z, *et al.* Progress in the Synthesis of N-alkyl Acrylamide Temperature Sensitive

- Polymer [J]. Polymer Bulletin, 2014, 7: 18-23.
- [21] YANG H, PAEK K, KIM B J. Efficient Temperature Sensing Platform Based on Fluorescent Block Copolymer-Functionalized Graphene Oxide [J]. Nanoscale, 2013, 5 (13) :5657-6188.
- [22] 马天泽, 李雪婷, 赵迪, 等. 多重响应的单分散聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸)纳米水凝胶的制备及性能表征 [J]. 功能高分子学报, 2015, 28(3): 307-312.
- [23] 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.
- [24] KOCAK G, TUNCER C, BUTUN V. pH-Responsive polymers [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8 (1): 144-176.
- [25] CHENG R, MENG F H, DENG C, *et al.* Dual and multi-stimuli responsive polymeric nanoparticles for programmed site-specific drug delivery [J]. Biomaterials, 2013, 34 (14): 3647-3657.
- [26] FANG M, LONG J, ZHAO W F, *et al.* pH-Responsive Chitosan-Mediated Graphene Dispersions [J]. Langmuir, 2010, 26 (22): 16771-16774.
- [27] BAK J M, LEE H. pH-tunable aqueous dispersion of graphene nanocomposites functionalized with poly(acrylic acid) brushes [J]. Polymer, 2012, 53 (22): 4955-4960.
- [28] HONG J Y, JANG J. Highly stable, concentrated dispersions of graphene oxide sheets and their electro-responsive characteristics [J]. Soft Matter, 2012, 8 (28): 7348-7350.
- [29] ZHANG W L, LIU Y D, CHOI H J, *et al.* Electrorheology of Graphene Oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4 (4): 2267-2272.
- [30] HE K, WEN Q K, WANG C W, *et al.* Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> with exposed (100) facets and enhanced electrorheological activity [J]. Soft Matter, 2017, 13 (40): 7879-7889.
- [31] HONG J Y, LEE E, JANG J. Electro-responsive and dielectric characteristics of graphene sheets decorated with TiO<sub>2</sub> nanorods [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1 (1): 117-121.
- [32] ZHANG W L, CHOI H J. Fast and facile fabrication of a graphene oxide/titania nanocomposite and its electro-responsive characteristics [J]. Chemical Communications, 2011, 47 (45): 12286-12288.
- [33] FENG Y Y, QIN M M, GUO H Q, *et al.* Infrared-Actuated Recovery of Polyurethane Filled by Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Hybrids with High Energy Density [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (21): 10882-10888.
- [34] ROBINSON J T, TABAKMAN S M, LIANG Y Y, *et al.* Ultrasmall Reduced Graphene Oxide with High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Therapy [J]. Journal of The American Chemical Society, 2011,



- 133 (17): 6825-6831.
- [35] YANG K, FENG L Z, SHI X Z, *et al.* Nano-graphene in biomedicine: theranostic applications [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42 (2): 530-547.
- [36] FENG L Y, WU L, QU X G. New Horizons for Diagnostics and Therapeutic Applications of Graphene and Graphene Oxide [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (2): 168-186.
- [37] LIANG J J, XU Y F, HUANG Y, *et al.* Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (22): 9921-9927.
- [38] WU C Z, FENG J, PENG, L L, *et al.* Large-area graphene realizing ultrasensitive photothermal actuator with high transparency: new prototype robotic motions under infrared-light stimuli [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (46): 18584-18591.
- [39] DONG L Q, FENG Y Y, WANG L, *et al.* Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47 (19): 7339-7368.
- [40] ZHANG X Q, FENG Y Y, LV P, *et al.* Enhanced Reversible Photoswitching of Azobenzene-Functionalized Graphene Oxide Hybrids [J]. Langmuir, 2010, 26 (23): 18508-18511.
- [41] WANG J, HERNANDEZ Y, LOTYA M, *et al.* Broadband Nonlinear Optical Response of Graphene Dispersions [J]. Advanced Materials, 2009, 21 (23): 2430-2435.
- [42] YU S L, WU X Q, WANG X P, *et al.* 2D Materials for Optical Modulation: Challenges and Opportunities [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (14): SI
- [43] LIU Z B, XU Y F, ZHANG X Y, *et al.* Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (29): 9681-9686.
- [44] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6 (9): 652-655.
- [45] LU G H, OCOLA L E, CHEN J H. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (8): 083111.
- [46] YUAN W J, LIU A R, HUANG L, *et al.* High-Performance NO<sub>2</sub> Sensors Based on Chemically Modified Graphene [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (5): 766-771.
- [47] FOWLER J D, ALLEN M J, TUNG V C, *et al.* Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene [J]. ACS Nano, 2009, 3 (2): 301-306.
- [48] SONG Z L, WEI Z R, WANG B, *et al.* Sensitive Room-Temperature H<sub>2</sub>S Gas Sensors Employing SnO<sub>2</sub> Quantum Wire/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28 (4):

1205-1212.

- [49] WANG S, GUO H, WANG X, et al. Self-Assembled Multiwalled Carbon Nanotube Films Assisted by Ureidopyrimidinone-Based Multiple Hydrogen Bonds [J]. *Langmuir*, 2014, 30 (43): 12923-12931.
- [50] HAN J K, SHEN Y T, FENG W. Using multiple hydrogen bonding cross-linkers to access reversibly responsive three dimensional graphene oxide architecture [J]. *Nanoscale*, 2016, 8 (29): 14139-14145.
- [51] JEONG H Y, KIM J Y, KIM J W, et al. Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications [J]. *Nano Letters*, 2010, 10 (11): 4381-4386.
- [52] CUI X J, DONG L L, ZHONG S L, et al. Sonochemical fabrication of folic acid functionalized multistimuli-responsive magnetic graphene oxide-based nanocapsules for targeted drug delivery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 839-848.
- [53] LI G Y, HONG G, DONG D P, et al. Multi-responsive Graphene-Aerogel-Directed Phase-Change Smart Fibers [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (30): 1801754-1801762.
- [54] YANG J, ZHANG J X, LI X L, et al. Single Janus iodine-doped rGO/rGO film with multi-responsive actuation and high capacitance for smart integrated electronics [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 916-925.
- [55] YANG X Y, ZHANG X Y, MA Y F, et al. Superparamagnetic graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19 (18): 2710-2714.
- [56] ZHANG D Z, TONG J, XIA B K. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014, 197: 66-72.
- [57] LIU Q, CHEN J, LI Y R, et al. High-Performance Strain Sensors with Fish-Scale-Like Graphene-Sensing Layers for Full-Range Detection of Human Motions [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (8): 7901-7906.
- [58] LIN C X, XU M C, ZHANG W, et al. Highly Ordered and Multiple-Responsive Graphene Oxide/Azoimidazolium Surfactant Intercalation Hybrids: A Versatile Control Platform [J]. *Langmuir*, 2017, 33 (12): 3099-3111.



封伟, 教授、博导。国家“万人计划”科技创新领军人才、国家杰出青年基金获得者, 科技部中青年创新领军人才, 天津市第二批杰出人才, 天津市“131”创新型团队负责人。1992年毕业于西安交通大学高分子专业, 2000年获得西安交通大学电子工程博士学位。在日本大阪大学、清华大学做博士后, 2004年起担任天津大学教授。研究方向包括光热能转换与存储功能分子材料, 高导热、高强度功能碳复合材料、氟化碳功能材料以及二维新型材料等。主持过国家973项目课题、科技部重点研发课题、国家自然科学基金重点项目、杰青项目及国防科技支撑项目、总装预研项目等。研究成果获得省部级科技一等奖2项, 二等奖2项。在*Chem Soc Rev*, *Adv Funct Mater*, *Nanoscale*, *Carbon*等知名学术期刊上发表论文150余篇。

