

分类号: 063

单位代码: 10335

密 级: _____

学 号: 11629012

浙江大学

博士学位论文



中文论文题目: 氧化石墨烯宏观组装体的可逆融合与分裂

英文论文题目: Reversible Fusion and Fission of Graphene

Oxide Macroscopic Assemblies

申请人姓名: 畅 丹

指导教师: 高 超 教授

专业名称: 高分子化学与物理

研究方向: 氧化石墨烯组装

所在学院: 高分子科学与工程学系

论文提交日期 2022 年 4 月 18 日

氧化石墨烯宏观组装体的可逆融合与分裂



论文作者签名: 畅丹

指导教师签名: 高起

论文评阅人 1: 隐名评阅人

评阅人 2: 隐名评阅人

评阅人 3: 隐名评阅人

评阅人 4: 隐名评阅人

评阅人 5: 隐名评阅人

答辩委员会主席: 谢涛\教授\浙江大学

委员 1: 左彪\教授\浙江理工大学

委员 2: 柏浩\教授\浙江大学

委员 3: 徐君庭\教授\浙江大学

委员 4: 吴子良\研究员\浙江大学

委员 5: 许震\研究员\浙江大学

答辩日期: 2022 年 6 月 6 日

Reversible Fusion and Fission of Graphene Oxide

Macroscopic Assemblies



Author's signature: Dan Chang

Supervisor's signature: Chao Gao

Thesis reviewer 1: Anonymous reviewer

Thesis reviewer 2: Anonymous reviewer

Thesis reviewer 3: Anonymous reviewer

Thesis reviewer 4: Anonymous reviewer

Thesis reviewer 5: Anonymous reviewer

Chair: Tao Xie\Professor\Zhejiang University
(Committee of oral defence)

Committeeman 1: Biao Zuo\Professor\Zhejiang Sci-Tech University

Committeeman 2: Hao Bai\Professor\Zhejiang University

Committeeman 3: Junting Xu\Professor\Zhejiang University

Committeeman 4: Ziliang Wu\Professor\Zhejiang University

Committeeman 5: Zhen Xu\Professor\Zhejiang University

Date of oral defence: June 6 2022

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：畅丹

签字日期：2022年6月7日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：畅丹

导师签名：高越

签字日期：2022年6月7日

签字日期：2022年6月7日

目 录

致 谢	I
摘 要	III
Abstract.....	V
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 氧化石墨烯的制备、结构与性质.....	4
1.2.1 氧化石墨烯概述.....	4
1.2.2 氧化石墨烯的制备.....	6
1.2.3 氧化石墨烯的结构.....	8
1.2.4 氧化石墨烯的性质.....	9
1.3 氧化石墨烯的溶致液晶特性.....	12
1.3.1 氧化石墨烯的分散性.....	12
1.3.2 氧化石墨烯液晶.....	13
1.4 氧化石墨烯宏观组装体.....	15
1.4.1 氧化石墨烯宏观组装体概述.....	15
1.4.2 氧化石墨烯纤维.....	15
1.4.3 氧化石墨烯膜.....	19
1.4.4 氧化石墨烯三维组装体.....	22
1.5 氧化石墨烯宏观组装体的刺激-响应形变	27
1.5.1 氧化石墨烯宏观组装体的自愈合与自融合.....	28
1.5.2 氧化石墨烯宏观组装体的刺激-响应形变研究进展	31
1.6 人工组装体融合与分裂的研究进展.....	37
1.6.1 小分子胶束/囊泡的融合与分裂	38
1.6.2 高分子胶束/囊泡的融合与分裂	40
1.7 论文选题依据和主要内容.....	42
1.7.1 选题依据.....	42
1.7.2 主要内容.....	43
参考文献.....	44

第二章 实验试剂、仪器及表征	57
2.1 实验试剂.....	57
2.2 常规表征仪器.....	58
2.3 氧化石墨烯宏观组装体融合与分裂的原位/半原位表征	59
2.3.1 原位显微镜表征.....	59
2.3.2 原位 X 射线衍射表征.....	60
2.3.3 半原位扫描电镜及能谱分析表征.....	60
2.4 氧化石墨烯宏观组装体的基本表征方法.....	61
2.4.1 亲水性测试.....	61
2.4.2 力学性能测试.....	61
2.4.3 导电性测试.....	62
第三章 氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性	63
3.1 引言.....	63
3.2 实验部分.....	63
3.2.1 氧化石墨烯的制备.....	63
3.2.2 湿法纺丝制备氧化石墨烯纤维.....	64
3.2.3 干纺制备氧化石墨烯纤维.....	65
3.2.4 湿纺制备氧化石墨烯颗粒状组装体.....	65
3.3 氧化石墨烯纤维的溶胀性.....	66
3.3.1 氧化石墨烯纤维的表征.....	66
3.3.2 氧化石墨烯纤维的溶胀行为.....	69
3.3.3 氧化石墨烯纤维溶胀率的影响因素.....	73
3.4 氧化石墨烯颗粒状组装体的溶胀性.....	76
3.4.1 氧化石墨烯球形组装体的表征.....	76
3.4.2 氧化石墨烯球形组装体的溶胀行为.....	77
3.4.3 不同形状氧化石墨烯组装体的溶胀.....	81
3.5 小结.....	82
参考文献.....	83
第四章 氧化石墨烯纤维的精确可逆融合与分裂	87

4.1 引言.....	87
4.2 实验部分.....	87
4.2.1 氧化石墨烯纤维的融合与分裂.....	87
4.2.2 制备荧光标记的氧化石墨烯纤维.....	88
4.2.3 制备硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维	89
4.2.4 氧化石墨烯带的制备及融合与分裂实验.....	89
4.2.5 氧化石墨烯纤维的化学、高温及激光还原.....	90
4.3 实验结果与讨论.....	90
4.3.1 氧化石墨烯纤维的融合与分裂过程.....	90
4.3.2 融合与分裂的精确可逆性.....	97
4.3.3 氧化石墨烯纤维融合和分裂的机理分析.....	104
4.3.4 氧化石墨烯纤维融合度和分裂度的调控.....	111
4.3.5 自融合氧化石墨烯纤维的性能.....	114
4.3.6 氧化石墨烯纤维基结构的动态可逆转变及应用拓展.....	118
4.4 小结.....	121
参考文献.....	122
第五章 氧化石墨烯颗粒状组装体的形貌记忆效应	129
5.1 引言.....	129
5.2 实验部分.....	129
5.2.1 氧化石墨烯球形组装体的局部塑化压印.....	129
5.2.2 白光干涉仪原位观察球形组装体的三维形貌.....	130
5.2.3 氧化石墨烯颗粒状组装体的融合与分裂.....	130
5.2.4 不同荧光标记的氧化石墨烯球形组装体.....	131
5.2.5 氧化石墨烯球融膜的制备.....	132
5.3 结果与讨论.....	132
5.3.1 氧化石墨烯球形组装体的宏观与微观形貌记忆.....	132
5.3.2 形貌记忆效应在氧化石墨烯颗粒状组装体中的拓展.....	136
5.3.3 基于形貌记忆效应的精确可逆融合与分裂.....	137
5.3.4 氧化石墨烯球融膜的可逆组装.....	145

5.4 小结.....	147
参考文献.....	147
第六章 氧化石墨烯复合材料的精确可逆融合与分裂	151
6.1 引言.....	151
6.2 实验部分.....	151
6.2.1 聚乙烯醇的湿法纺丝.....	151
6.2.2 湿纺制备聚乙烯醇液滴形组装体.....	152
6.2.3 同轴纺丝法制备聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维.....	152
6.2.4 改良浸涂法制备商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维.....	152
6.2.5 共混湿纺法制备聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体	153
6.3 结果与讨论.....	153
6.3.1 聚乙烯醇纤维的融合.....	153
6.3.2 聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维的可逆融合与分裂.....	155
6.3.3 商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维的可逆融合与分裂.....	158
6.3.4 聚乙烯醇液滴形组装体的形貌记忆失效.....	160
6.3.5 聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体的可逆融合与分裂	163
6.4 小结.....	166
参考文献.....	167
第七章 全文总结与展望	171
7.1 全文总结.....	171
7.2 展望.....	172
作者简介与研究成果	173

致 谢

首先感谢我的导师高超教授对我的悉心培养。六年前有幸加入高老师的课题组，我怀着敬仰、激动的心情开始了博士求学时光。我的博士课题从动手实验，到陷入困境，直至最终的完成，每一步都凝聚了高老师对我的信任、鼓励和指导。高老师对科学问题敏锐的洞察力、准确的判断力和严谨的求证态度让我受益匪浅。也非常感谢高老师为课题组搭建了完善的实验平台，营造了积极的学术风气，这培养了我们努力进取的科研习惯。平日里，高老师对诗词的热爱和富有哲学的思想也深深感染着我。六年来内心的感恩和感动我都将谨记，希望日后多向高老师学习，勤勤恳恳，勇攀高峰！

感谢课题组的许震老师、高微微老师和刘英军老师对我的指导和帮助。许老师在氧化石墨烯二维大分子的基本理论和组装领域有着深入的理解和积累。和许老师的讨论交流让我学习到更多理论知识，并对石墨烯的组装领域有了更深入的认识。他对科研执著追求，不懈奋斗，是我学习的楷模。高微微老师给予了我关怀和支持，每次和她的交谈都让我收获颇丰。刘老师给予了我实验上的建议和帮助，他认真工作的身影也鼓舞着我努力奋进。

感谢课题组的李拯师兄。李拯师兄渊博的知识储备和饱满的学术热情，激发我不断地努力学习，认真实验，深入思考。当我在实验上遇到困难时，他总是耐心地和我讨论问题所在。在科研遇到瓶颈时，他鼓励我积极乐观地保持思考，寻求突破。此外，也感谢课题组的诸位：韩焱、孙海燕、刘峥、赵晓莉、郑冰娜、杨秋艳、赵博、席嘉彬、周二振、黄铁骑、彭鑫、姜炎秋、陈皓、陈琛、蔡盛赢、郭凡、杨敏诚、侯琳琳、田奇石、王冉、王方、方文章、王佳庆、肖友华、李鹏、徐晗彦、姚伟泉、贺迎辉、张晓东、王亚、黄昊光、庞凯、汪波、曹敏、李泽莘、刘森坪、马飘、王子秋、明鑫、林佳豪、孙诚、马静雨、罗诗雨、韩占坡、秦天锋、徐艺、朱恩惠、彭浣钦、高越、李航、夏雨星、王利丹、殷琪宸、陈彦儒、茹震男、李楷文、齐玉祥、沈凯、张祎玮、丁琳、丁昊球、张佩娟、郝媛媛、施航、陆嘉灏等，你们的陪伴和帮助让我在读博期间的科研生活丰富多彩，充满感动，感谢有你们。

感谢合作者西安交通大学的刘益伦教授和刘静冉同学在力学模拟方面提供的帮助。感谢张祎玮师妹在氧化石墨烯复合液滴形组装体研究部分的贡献。

感谢课题组的科研助理沈颖和俞丹萍在日常财务报销、实验室管理、奖项申报等方面给我提供的帮助与支持。感谢系办陈辰星老师、任意然老师、王丽梅老师、沈通老师、楼均勤老师、王亚纳老师等在学生工作方面的指导和帮助。

感谢我的父母，你们在我成长的道路上谆谆教诲、无私奉献，却不曾把辛勤挂在嘴边。你们的坚定支持和教导是我人生路上最坚实的后盾。感谢我的弟弟，你的理解和鼓励给了我前行的动力。感谢我的男朋友方波，你的陪伴让我不畏困难，勇往直前。

感谢国家重点研发计划（2016YFA0200200）、国家自然科学基金（52090030, 51533008, 51703194, 51873191）、浙江大学百人计划（188020*194231701/113）以及浙江大学争创优秀博士学位论文资助（321020B）的支持。

摘 要

在生物组织和人工分子组装体中都能广泛地观察到刺激响应的融合与分裂现象。对该现象的研究有利于发展组装体可控的形态学变化，从而拓展其在新型动态组装、药物递送和释放、受限空间化学反应、合金纳米颗粒制备等领域的应用。然而以前的报道中，由金属原子、两亲性小分子、一维高分子等组装而成的人工材料在融合时，原子或分子在界面处迁移扩散，导致了不可逆的物理或化学变化，难以精确可逆地反向分裂。即组装体的数量、尺寸、化学组成、结构和性能在一次融合与分裂后不能完全恢复至初始状态。设计并调控精确可逆的融合与分裂体系仍然面临着巨大挑战。

针对精确可逆组装的设计与调控难题，本论文基于氧化石墨烯二维大分子的单原子级厚度、官能团溶剂化作用和单分子分散性，系统研究了氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性、精确可逆融合与分裂现象、相关本质机理、应用和拓展等方面，具体如下：

1. 深入研究了氧化石墨烯纤维及颗粒状组装体在水和有机溶剂中的溶胀性。发现氧化石墨烯纤维在水中的溶胀度高达 541%，解析了溶胀饱和纤维及颗粒状组装体的多尺度核壳结构，阐明了溶胀率与溶剂的极性、溶胀时间、氧化石墨烯的碳氧比等因素的关系。
2. 以氧化石墨烯二维大分子为模型，首次发现了氧化石墨烯纤维的精确可逆融合与分裂现象。对其过程进行了原位表征，建立了可逆组装界面的力学模型，调控了融合和分裂程度，开发出高力学强度碳质纤维制备、动态可逆组装、客体化合物可控释放等应用。
3. 发现了溶胀的氧化石墨烯颗粒状组装体在溶剂蒸发-渗透循环中的形貌记忆效应，确认了不同形貌溶胀态组装体的宏观形状回复率均高于 89%，溶胀球形组装体的微观形状回复率高达 90%，揭示了形貌记忆效应是保证融合与分裂精确可逆性的根本机制。
4. 提出了构筑氧化石墨烯壳层结构的普适性方法，将精确可逆的融合和分裂性

质拓展到传统的高分子、金属、陶瓷纤维上。通过共混复合法，赋予聚乙烯醇/氧化石墨烯液滴形组装体形貌可记忆性，实现了复合颗粒状组装体可逆的融合与分裂，扩大了可逆组装的材料体系和应用范围，推进了智能复合材料的发展。

总之，本论文以氧化石墨烯二维大分子为模型，首次发现了氧化石墨烯宏观组装体的精确可逆融合与分裂行为，揭示了组装界面动态可逆的根本机制，并将可逆组装性拓展到了传统材料上，开创了宏观组装体的可强化、可解离、可重组、可应用的动态多功能研究新方向。

关键词：氧化石墨烯，宏观组装，解组装，可逆融合与分裂，智能刺激响应，高性能碳材料

Abstract

Stimuli-responsive fusion and fission have been widely observed in both biological organisms and artificial assemblies. The study of these phenomena is favorable to developing controllable morphological changes in assemblies, thereby expanding their applications in novel dynamic assembly, drug delivery and release, chemical reactions in confined space, and preparation of alloy nanoparticles. However, in previous reports, when metal atoms, amphiphilic small molecules, and one-dimensional polymer assemblies are fused, atoms or molecules migrate and diffuse at the interface, resulting in irreversible physical or chemical changes. So it is difficult to reversibly fissure in an accurate way. That is, the number, size, chemical composition, structure and properties of the assemblies cannot fully recover to their original state after a fusion and fission cycle. Designing and regulating a precisely reversible fusion and fission system still face great challenges.

Aiming at the problem of designing and controlling precisely reversible assembly process, this thesis bases on the monoatomic thickness, solvation of functional groups and monomolecular dispersity of graphene oxide two-dimensional macromolecules, systematically studies the swelling properties, precisely reversible fusion and fission phenomenon, relevant essential mechanism, applications, and extension of graphene oxide macroscopic assemblies. Details are as follows:

1. The swelling properties of graphene oxide fibers and granular assemblies in water and organic solvents are thoroughly studied. It is found that the swelling degree of graphene oxide fibers in water reaches as high as 541%, the multiscale core-shell structure of equilibrium-swelled fibers and granular assemblies is analyzed, and the correlations between swelling ratio and solvent polarity, swelling time, and carbon-oxygen ratio of graphene oxide are clarified.
2. Taking the graphene oxide two-dimensional macromolecule as a model, the precisely reversible fusion and fission phenomenon of graphene oxide fibers is discovered for the first time. The corresponding processes are characterized by in-

situ techniques, the mechanical model regarding the reversible assembling interface is established, the degree of fusion and fission is regulated, and applications such as preparing carbon-based fibers with high mechanical strength, dynamically reversible assembly, and controlled release of guest compounds are explored.

3. The morphology memory effect of the swelled graphene oxide granular assemblies in the solvent evaporation-infiltration cycles is found, and the macroscopic shape recovery rates of the swelled granular assemblies with different morphologies are confirmed to be above 89%, the microscopic shape recovery rate of swelled spherical assemblies reaches as high as 90%, revealing the morphology memory effect is the fundamental mechanism to ensure the precise reversibility of fusion and fission.
4. A universal method of constructing graphene oxide shell structure is proposed, and the precisely reversible fusion and fission property is extended to traditional polymeric, metallic, and ceramic fibers. Through the blending method, the polyvinyl alcohol/graphene oxide droplet-shaped assemblies are endowed with morphology memory ability, realizing the reversible fusion and fission of the composite granular assemblies, further expanding the material system and application scope of reversible assembly, and promoting the development of intelligent composite materials.

In summary, this thesis considers the graphene oxide two-dimensional macromolecule as a model, discovers the precisely reversible fusion and fission behavior of graphene oxide macroscopic assemblies for the first time, reveals the fundamental mechanism of dynamic reversibility of the assembling interface, and extends the reversible assembly property to traditional materials, opens up a new research direction regarding the dynamic multifunctionality of macroscopic assemblies that can be strengthened, split, recombined, and applicatory.

Key words: graphene oxide, macroscopic assembly, disassembly, reversible fusion and fission, smart stimuli responsiveness, high-performance carbon material

第一章 绪论

1.1 引言

人工材料根据应用场景的需要进行可逆的组装与解组装,以适应性地变换其形貌和功能,是人类对未来世界的美好憧憬,也是材料智能化的基本追求^[1-3]。在中国的古典名著《西游记》中,孙悟空能进行七十二变,随后又能可逆地复原。在英国的魔幻小说《哈利·波特》中,巫师能将木块变成玻璃珠、钢球,最终又变回木块。在现代科幻电影《变形金刚》中,机器人与汽车之间通过组件的重新排列而可逆地转变。原则上,此类可逆转变能通过构筑单元的可逆组装-解组装实现。在现实世界,组装与解组装的现象广泛存在于生物群落、有机生命体的细胞中^[4-7]。例如,细胞通过融合与分裂完成重要的生理活动。受细胞融合与分裂性质的启发,研究人员开发出两亲性小分子、高分子的胶束和囊泡等人工组装体在外界刺激下的融合与分裂能力,来实现人工材料的组装与解组装,推动智能刺激-响应材料的发展^[8-14]。然而,以前报道的人工组装体在融合时,分子在组装界面处迁移扩散,导致界面处发生了不可逆的物理或化学变化,难以精确可逆地分裂。即组装体的数量、尺寸、化学组成、结构和性能在一个融合与分裂循环后不能恢复到初始状态。这极大地阻碍了智能组装领域的发展。如何实现人工材料精确可逆的融合与分裂成为目前的巨大挑战。

随着合成化学研究的深入,二维大分子的种类日益丰富,这为实现精确可逆的融合与分裂提供了新的物质基础。二维大分子是指重复单元在二维拓扑上以共价键连接而形成的平面分子,具有单原子级厚度和自支撑性^[15]。目前已发展出的二维大分子包括过渡金属化合物、第三至第五主族元素的二元化合物、金属/共价有机框架、氧化石墨烯等(图 1.1)^[16-20]。由于二维拓扑结构使分子的空间构象受限,因此二维大分子表现出与传统小分子及高分子不同的界面组装特性。

氧化石墨烯作为一种典型的二维大分子,其分子结构为修饰有羟基、羧基、环氧基和酯基等含氧官能团的碳六元环骨架,是一种石墨烯的衍生物^[19,21]。与其他二维大分子相比,氧化石墨烯二维分子具有 3 点独特的优势:首先,通过石

墨插层氧化-剥离的方法,能在温和的条件下制备单层率接近 100%的氧化石墨烯;其次,氧化石墨烯的含氧官能团具有强烈的溶剂化作用,使得该二维分子能对溶剂分子产生构象转变的响应;再者,氧化石墨烯能在溶剂中均匀分散,形成溶液,其在溶液中以单分子的形式存在,无需使用分散助剂。这些优势为从分子层级研究二维大分子的界面组装特性提供了便利。根据经典的 **Onsager** 理论,单层氧化石墨烯在水或其他有机溶剂中分散浓度达到临界值后,就能有序地自组织,形成各向异性的液晶相^[22]。这种溶致液晶行为使得纳米级厚度的片层易被加工成高度有序的宏观组装体(图 1.2)^[23]。典型的氧化石墨烯宏观组装体包括一维的纤维,二维的薄膜、无纺布,以及三维的颗粒状组装体、气凝胶、水凝胶等。氧化石墨烯宏观组装体以单层氧化石墨烯为组装单元,能发挥纳米级厚度氧化石墨烯片的诸多优异性质,并能方便地与其他材料复合掺杂。由此,关于开发其智能刺激-响应的多功能性研究拉开序幕^[24,25]。基于氧化石墨烯的本征性质和易加工性,本论文选取氧化石墨烯二维大分子为分子模型来研究其界面组装行为,发现并认识二维大分子独特的界面物化特性,回答关于精确可逆组装与解组装的问题。

本章内容以氧化石墨烯宏观组装体的组装单元为起点,简介了氧化石墨烯的制备、结构、优异的物理化学性质,以及分散性和溶致液晶行为。接着重点论述了氧化石墨烯宏观组装体的种类、制备方法、结构、刺激-响应形变的应用和研究进展。另外还针对以前报道的人工组装体的融合与分裂行为进行了简单的介绍和评述。最后总结了传统的可逆组装和目前氧化石墨烯宏观材料组装研究存在的科学问题,并以此为论文的选题依据,开展相关的探索和研究。

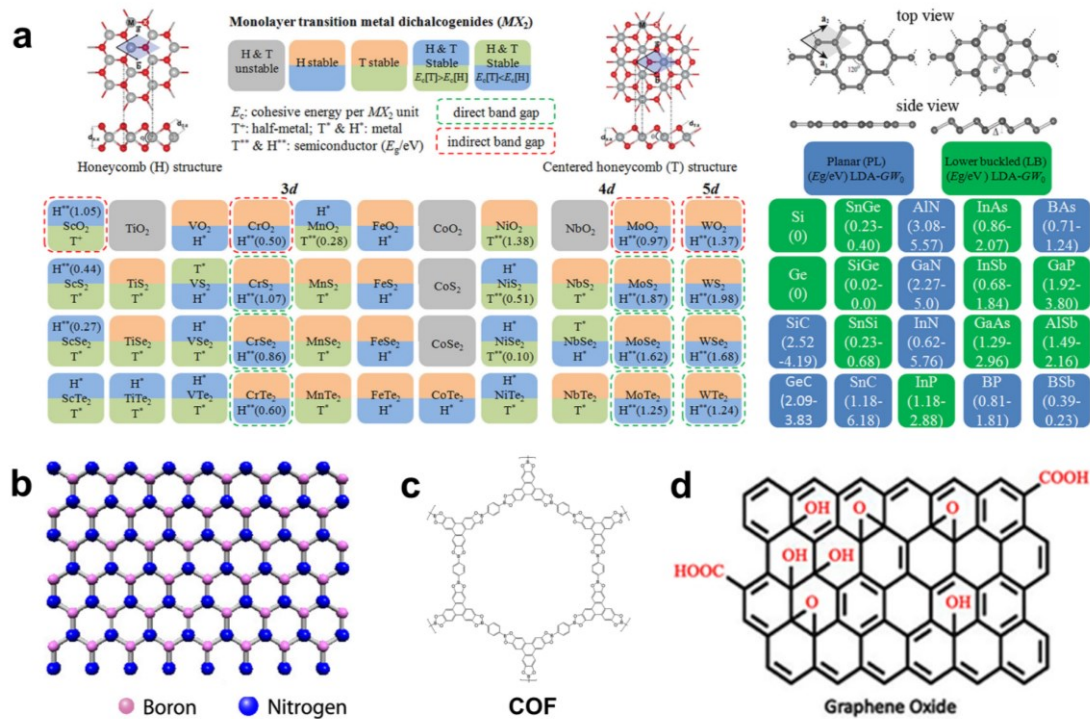


图 1.1 各种二维大分子的结构，包括过渡金属化合物、第三至第五主族元素的二元化合物^[16, 17]、共价有机框架^[15]、氧化石墨烯^[19, 20]等。

Figure 1.1 The structure of various two-dimensional macromolecules, including transition metal compounds, binary compounds of group III-V elements^[16, 17], covalent organic frameworks^[15], and graphene oxide^[19, 20], etc.

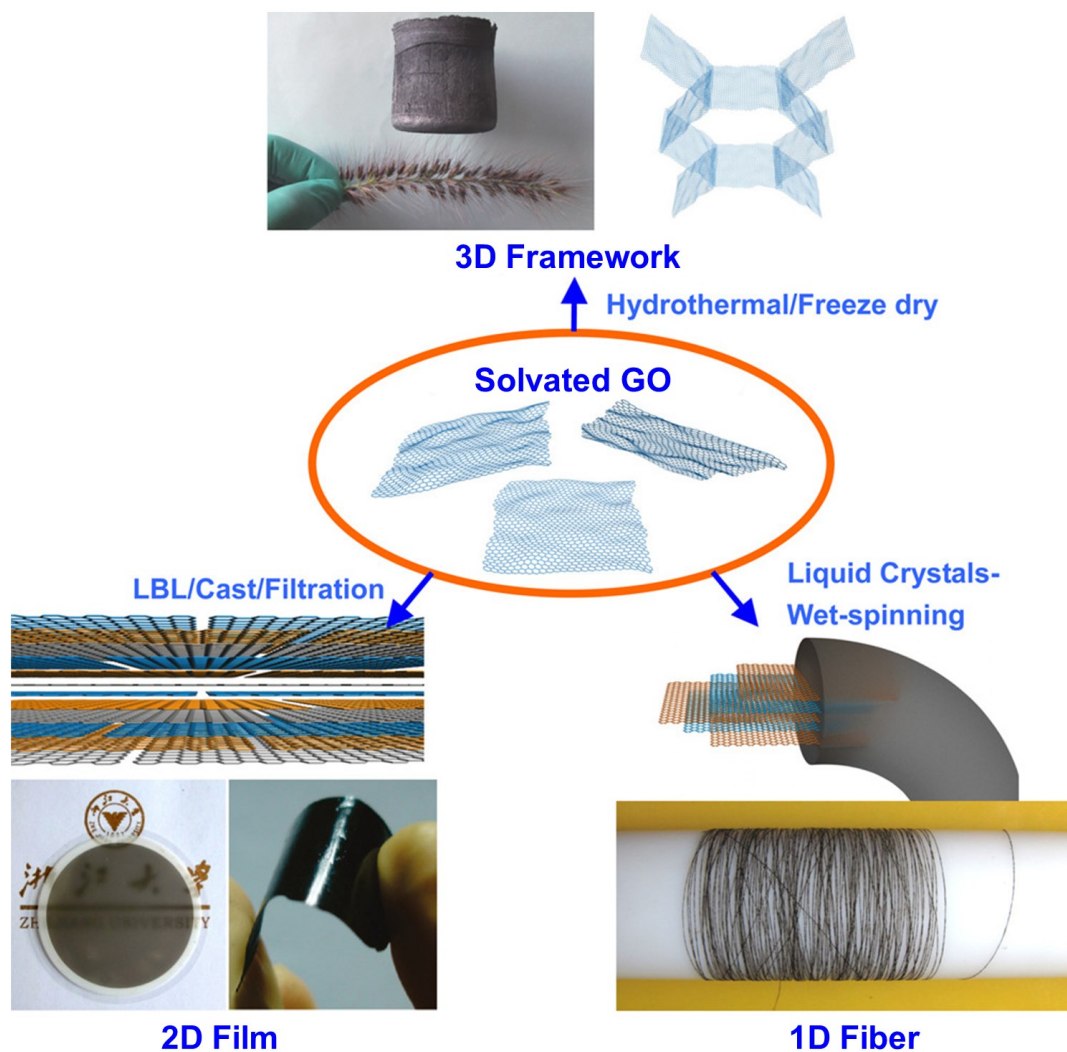


图 1.2 不同维度的氧化石墨烯宏观组装体^[23]。

Figure 1.2 Graphene oxide macroscopic assemblies with different dimensions^[23].

1.2 氧化石墨烯的制备、结构与性质

1.2.1 氧化石墨烯概述

氧化石墨烯是通过剥离石墨氧化物得到的单片层物质，分子结构为碳六元环骨架上接有羟基、羧基等含氧官能团，是一种石墨烯的衍生物。其中，石墨氧化物也称为氧化石墨，其研究历史远早于石墨烯。早在 1855 年，Brodie 就将石墨通过发烟硝酸插层、氯酸钾氧化，制得了氧化石墨，当时称之为“石墨酸”^[26]。后来在 2004 年，英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 等采用机械剥离法，从高定向热解石墨上剥离出了单层的石墨烯^[27]。随着石墨烯的问世，研究人员提出

了氧化石墨烯的概念。研究发现氧化石墨烯经过还原后，含氧官能团去除，碳结构修复，可以制备石墨烯^[28,29]。这意味着氧化石墨烯是石墨烯的重要前驱体，由此引起了氧化石墨烯的研究热潮和科研人员对氧化石墨的重新关注。氧化石墨烯在水和多种极性有机溶剂中具有良好的分散性，并且含氧官能团的存在使其容易通过化学反应改性，制备方法易大规模化（图 1.3）^[30]。这些优势决定了氧化石墨烯易被加工成宏观组装体，有望实现多功能的实际应用。本节内容主要综述了氧化石墨烯的制备、结构及性质。

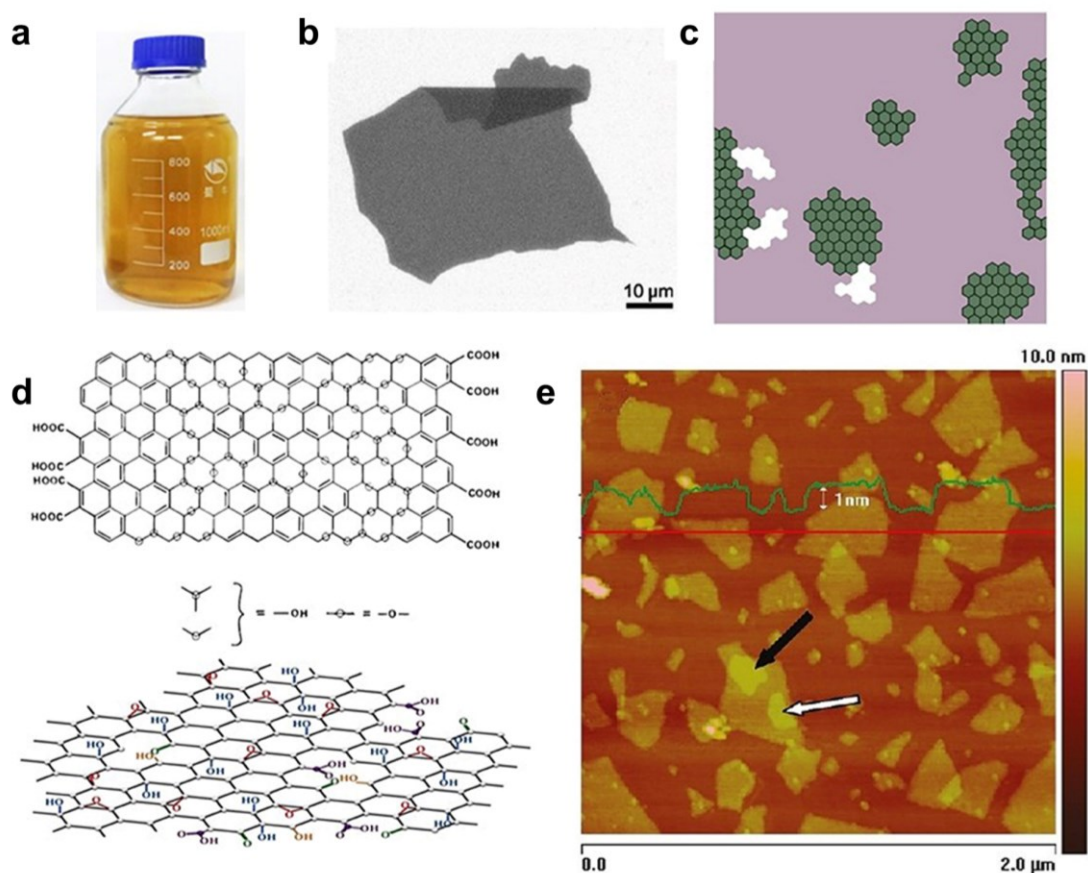


图 1.3 氧化石墨烯在水中的分散液 (a)，SEM 图 (b)，结构示意图 (c, d) 及其原子力显微镜照片 (e) ^[30]。

Figure 1.3 Aqueous dispersions (a), SEM image (b), Structural modes (c, d) and AFM image (e) of graphene oxide^[30].

1.2.2 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯的主流制备方法是改良的 Hummers 法,该方法在前人 Brodie 法、Staudenmaier 法、Hummers 法等的基础上发展而来(图 1.4)^[20]。制备过程中,首先对石墨进行强酸和强氧化剂处理,强酸进入石墨层间进行插层,打开层间通道,氧化剂进入层间进行氧化,引入含氧官能团,随后片层剥离,形成单层的氧化石墨烯。此外,后来发展的电化学氧化法也可以制备氧化石墨烯^[31-33]。

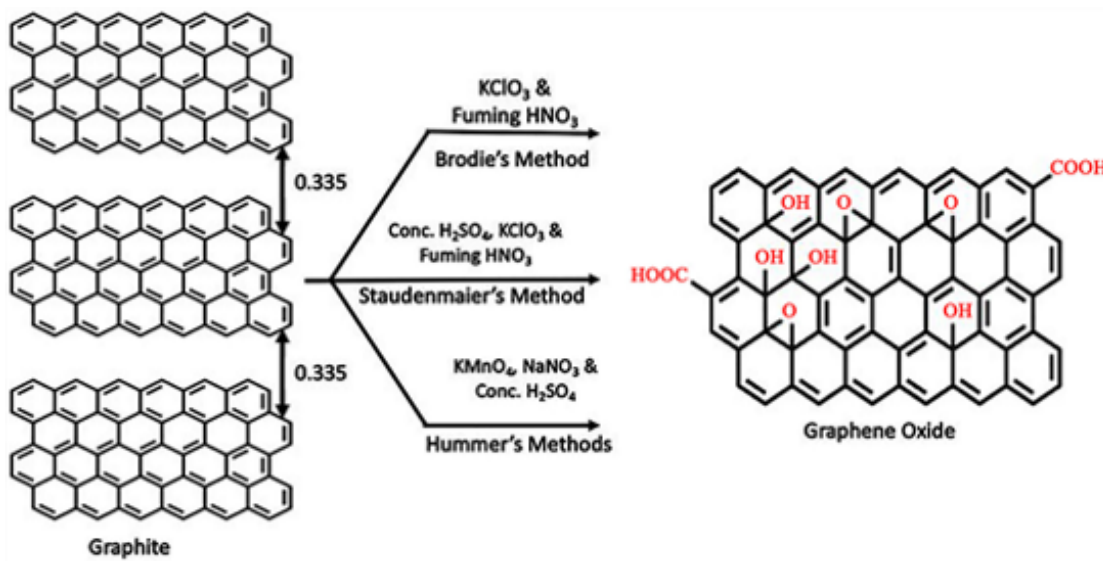


图 1.4 早期通过不同方法制备氧化石墨烯的流程图^[20]。

Figure 1.4 Schematic showing the preparing processes of graphene oxide through different methods^[20].

1.2.2.1 改良的 Hummers 法

1855 年, Brodie 等率先使用氯酸钾作为强氧化剂、发烟硝酸作为插层剂与石墨反应,首次制备了氧化石墨^[26]。后来该方法被称为 Brodie 法。在反应过程中,体系温度被控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 3-4 天。结束后,用水洗涤固体产物至无盐和无酸性状态。将产物干燥,并多次重复氧化过程,直到产物没有进一步的变化。最终,将产物真空干燥和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热处理,得到氧化石墨。由于这种氧化石墨在酸性的水溶液中无法良好分散,因此当时被称为“石墨酸”。Brodie 法开启了氧化石墨研究的大门,为后来氧化石墨烯的提出奠定了重要基础。但该制备方法在反应过程中生成二氧化氯气体,该气体在反应温度高于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时易分解爆炸,氧

化剂的危险性大,且发烟硝酸腐蚀性极强,不利于氧化石墨高效环保的大规模制备。

1898 年,在 Brodie 法的基础上,Staudenmaier 等简化了氧化石墨制备中的氧化工艺^[34]。这是制备研究史上一个重要的改进,因此被称为 Staudenmaier 法。具体方法是向同一个反应体系中多次加入氯酸钾,产物被多步氧化后就达到了较高的氧化程度,最终直接得到氧化石墨。但 Staudenmaier 法依然使用氯酸钾作为氧化剂,反应过程中仍释放出大量的二氧化氯有毒气体,也无法实现制备过程的绿色环保。

随后,研究人员一直尝试开发更加绿色环保的氧化体系。经过 60 年的探索,Hummers 等在 1958 年首次采用高锰酸钾作为氧化剂、浓硫酸作为插层剂,成功制备了氧化石墨^[35]。该方法被命名为 Hummers 法。具体步骤是将鳞片石墨、硝酸钠分散在浓硫酸中,并加入高锰酸钾,控制反应体系的温度低于 20 °C。随后,将体系温度升温到 35 °C,保持 30 分钟。加水稀释反应体系,并加入双氧水还原残余的高锰酸钾,即可得到氧化石墨。Hummers 法的制备过程更加安全,使用的氧化剂和插层剂也更方便易得,利于实现氧化石墨的大规模批量生产。因此,该方法成为目前最流行的制备方法。

为了进一步控制和优化氧化过程、调控氧化石墨烯的结构,研究人员后来对 Hummers 法进行了改进。例如 Tour 课题组使用体积比为 1:9 的磷酸和硫酸混合液作为反应溶剂来改进制备过程^[36]。少量磷酸的加入减少了硫酸的使用量,改善了大规模生产中的安全性问题,并且能制备氧化程度更高的氧化石墨烯,增强了氧化石墨烯在溶液中的分散性。清华大学石高全课题组通过控制反应体系在低温下进行,并采用稀释的硫酸,降低了氧化反应的活性,制备了低氧化度的氧化石墨烯^[37,38]。复旦大学卢红斌课题组通过将鳞片石墨预插层膨胀,制备了大尺寸的氧化石墨烯,其平均片径高达 128 μm ^[39]。

1.2.2.2 电化学氧化法

除了氧化剂氧化的制备方法,也可以通过电化学氧化的方法得到氧化石墨烯。

1934 年, Thiele 使用电化学法首次成功制备了氧化石墨^[31]。制备时使用了较高的电流密度。Abdelkader 等将石墨作为阳极, 柠檬酸钠作为电解液剥离了石墨, 制得了氧化石墨烯, 其碳氧比可以达到 7.6^[40]。通过在电解液中加入 0.2 mol/L 的硝酸, 可以控制碳氧比降低到 4.0。中科院金属所的成会明、任文才课题组采用石墨纸作为电极, 通过浓硫酸预插层、电解水氧化的方法, 在秒级时间内实现了石墨的快速氧化, 最终得到氧化石墨烯^[41]。和传统的化学氧化法相比, 电化学氧化法的反应条件更温和, 产生的化学废弃物更少, 安全性更高, 是一类极有潜力的制备方法。但是, 此方法目前还存在氧化石墨的剥离不完全、制备的片层横向尺寸较小等问题, 因此至今未得到广泛的使用。

1.2.3 氧化石墨烯的结构

氧化石墨烯作为一种石墨烯衍生物, 其碳原子骨架上共价修饰有丰富的含氧官能团, 因此其片层厚度大于石墨烯, 通常为 0.8-1.2 nm。但关于其面内化学结构的争议从未停止, 至今没有明确定论。由于氧化石墨烯的化学结构受具体制备工艺影响, 不同方法制备的片层含氧量及孔洞缺陷程度均有所差别, 因此氧化石墨烯没有固定的化学计量数, 并且由于缺乏对其结构的精细表征手段, 其化学结构难以明确。随着实验表征和理论模拟技术的发展, 研究人员对氧化石墨烯结构的认识逐渐深入, 陆续提出了几种氧化石墨烯的结构模型, 包括 Thiele 模型、Hofmann 模型、Ruess 模型、Nakajima 模型、Scholz-Boehm 模型以及目前被广为接受的 Lerf-Klinowski 模型, 如图 1.5 所示^[42-47]。在 Lerf-Klinowski 模型中, sp^2 碳原子骨架被羟基、环氧基、羧基等含氧官能团分割。尽管难以确定氧化石墨烯的精细化学结构, 但含氧官能团的主要种类目前得到了验证, 包括羟基、羧基、环氧基和羰基等。

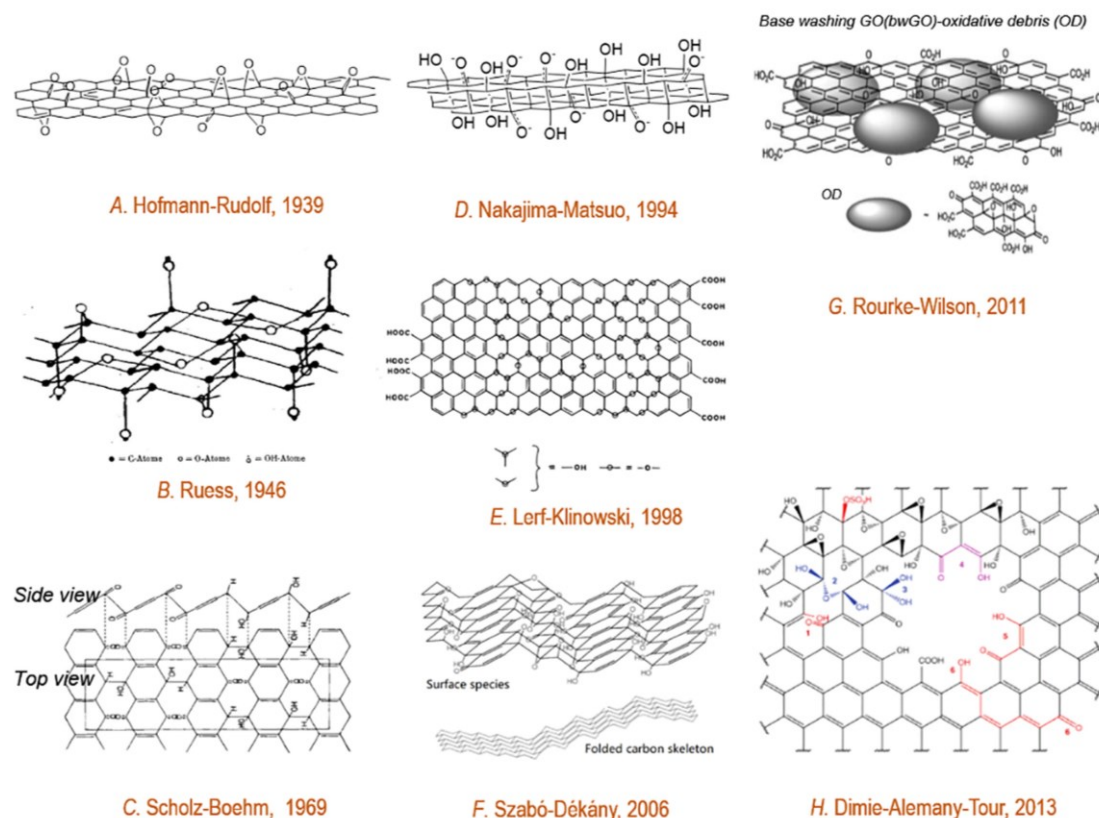


图 1.5 氧化石墨烯的结构模型^[46]。

Figure 1.5 Structural models of graphene oxide^[46].

1.2.4 氧化石墨烯的性质

1.2.4.1 物理性质

根据实验结果，单层氧化石墨烯的力学拉伸强度为 63 GPa，约为石墨烯的一半^[48-50]。由于在氧化过程中石墨烯的长程晶格结构受到破坏，氧化石墨烯的导热系数不高，通常小于 10 W/(m·K)。而且氧化石墨烯是绝缘体，并不导电^[51,52]。氧化石墨烯作为一种新型的二维大分子，具有极大的宽厚比。单层氧化石墨烯的厚度仅为 0.8-1.2 nm，横向尺寸是厚度的 1000 倍以上。这使氧化石墨烯在溶液中具有有良好的分散性和柔性，既可以自发折叠，也可以通过分子间相互作用塌缩成聚集体^[53, 54]。氧化石墨烯二维大分子构象的丰富性和可构筑性使其成为新一代的组装基元，组装成刺激-响应的宏观材料，在基础研究和应用方面发挥着巨大的价值。

1.2.4.2 氧化石墨烯的两亲性

氧化石墨烯的结构既包括含氧官能团亲水区,也包括碳共轭区形成的疏水区,因此氧化石墨烯具有两亲性,可以在水等常见的溶剂中均匀分散,如图 1.6 所示[55-58]。这种性质使得氧化石墨烯能作为表面活性剂使用。例如黄嘉兴课题组使用氧化石墨烯作为表面活性剂,提升碳纳米管或石墨粉在水中的分散稳定性[59]。氧化石墨烯在溶剂中分散达到一定浓度后,会自发有序排列,形成液晶相。关于氧化石墨烯的分散性和溶致液晶特性将在 1.3 节中详细介绍。

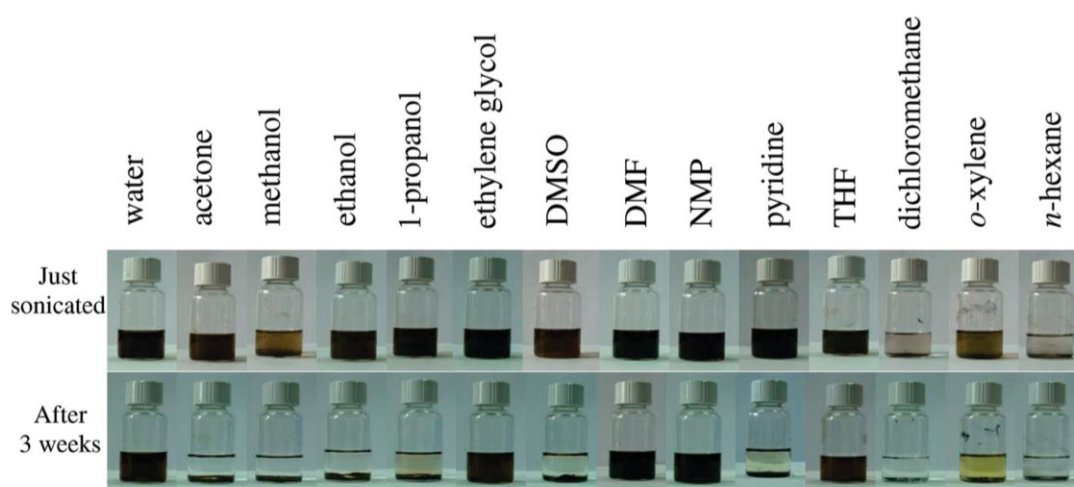


图 1.6 氧化石墨烯片在常见溶剂中超声处理及静置三周之后的分散情况[55]。

Figure 1.6 The dispersion of graphene oxide in common solvents as being just sonicated and placed for three weeks[55].

1.2.4.3 氧化石墨烯的水合作用

氧化石墨烯本身带有亲水的含氧官能团,易与水分子通过水合作用结合,表现出较强的吸湿性。从空气中吸湿后,存留在氧化石墨烯中的大部分是游离水,可以通过抽真空或轻度加热来移除,另有一部分形成了结合水。游离水的吸收和挥发是可逆的过程。即使通过充分的干燥将水分去除,氧化石墨烯在空气中暴露长时间后水分会再次增加。X 射线粉末衍射表征发现,氧化石墨烯组装材料中水分子的存在会使片层间距增大,从 0.64 nm 增加到 1.13 nm 以上[60]。这种层间距的增大表现为氧化石墨烯片层的一维膨胀。此性质早前在 Brodie 的工作中做了

介绍^[26]。后来 **Gottschalk** 和 **Kohlschutter** 等也发现,干燥的氧化石墨暴露在空气中一定时间后质量会增加,吸收了水分^[61,62]。当氧化石墨烯宏观材料浸泡在水溶剂中,大量水分子进入片层的层间,层间距增加到 2.22 nm 以上,宏观上就表现为材料的溶胀^[63-65]。氧化石墨烯宏观材料吸湿后引起的形状或传导性的改变,使其可以用作湿度驱动的致动器、湿度传感器等,在传感、检测、智能刺激-响应等领域有重要的作用。

1.2.4.4 氧化石墨烯的还原

氧化石墨烯作为一种重要的石墨烯前驱体,可以通过还原的方法将其表面的含氧官能团去除,修复碳原子的缺陷,得到石墨烯^[29,66]。常用的还原方法分为两大类——化学还原法和热还原法。化学还原法通过还原反应,使氧化石墨烯脱除一部分含氧官能团,如羟基、环氧基等,无法脱除全部含氧基团。而热还原法通过高温加热,在 3000 °C 下不仅能几乎脱除所有的含氧官能团,还能修复碳结构,得到少缺陷的高质量石墨烯。随着还原程度的提高,还原氧化石墨烯的机械强度、导电性和导热性均有明显提高,最终趋于石墨烯的性质。

氧化石墨烯的化学还原法,包括还原剂还原法、溶剂热法和电化学还原法。还原剂还原法就是通过加入还原性的化学物质进行还原。氧化石墨烯常用的还原剂包括肼、氢碘酸、硼氢化钠、 α -抗坏血酸等^[28,67,68]。早前 **Kotov** 等采用肼还原氧化石墨,使其由黄棕色变为黑色。基于前人的工作,**Ruoff** 课题组使用肼还原氧化石墨烯水溶液,干燥后得到黑色的粉末,还原后氧化石墨烯的碳氧比和导电性均有提高。中科院金属所的成会明院士课题组开发了氢碘酸的还原方法。相比于肼、硼氢化钠等其他还原剂,氢碘酸还原后的氧化石墨烯膜具有更高的拉伸强度、电导率和抗溶剂性,在水中浸泡 16 小时后依然能保持完整性。溶剂热法是将氧化石墨烯置于溶剂中,在高温高压的环境下进行还原。当溶剂为水时,又称为水热法。清华大学石高全课题组采用水热法还原了氧化石墨烯,制备了水凝胶^[69]。通过控制水热时间,可以调节还原氧化石墨烯的碳氧比,进而调节水凝胶的亲水性和含水量。电化学还原法通过电荷在氧化石墨烯和电极之间的转移来还原。例如 **Ramesha** 等将氧化石墨烯膜作为电极,硝酸钾溶液作为电解液进行还原。在

循环伏安测试中发现,氧化石墨烯膜在 -0.6 V 时开始还原,在 -0.87 V 时还原达到最大程度。

以上三种化学还原法都可以使氧化石墨烯发生一定程度的还原。其中,还原剂还原法由于操作方便、高效节能,成为目前最广泛使用的方法。但在还原剂还原后,需要及时除去反应生成的副产物及残余的还原剂,否则会影响材料的性能。溶剂热法无须后处理,简单快捷,然而还原后材料的导电性及导热性不甚理想,适用于对材料的导电导热性要求不高的场合。电化学还原法绿色环保,无毒害,反应后的杂质较少,但存在还原效果不均匀的问题,在应用方面有所限制。

热还原法主要是通过 $200\text{--}3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温加热,同时辅助合适的气氛,移除氧化石墨烯的含氧官能团,修复共轭结构而实现还原^[70-74]。热还原往往比化学还原的效果更显著。随着热处理温度的升高,氧化石墨烯的还原程度增大,直至 $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后,碳原子结构的修复趋于完整,得到石墨烯。除了热处理温度之外,还原气氛也会影响氧化石墨烯的还原效果。高温还原一般是在高真空或氮气、氩气等惰性气氛中加热处理,避免碳原子与空气中的氧气反应而被消耗掉。南开大学陈永胜课题组就阐释了高温还原时高真空的重要性。若在气氛中加入还原性气体或碳源,可以得到更好的还原效果。Lopez 等以乙烯气体为碳源,制得了修复程度更高的单层石墨烯。除了传统的加热方式外,近年来出现了新型的加热方式来还原氧化石墨烯,如微波加热、激光加热、电加热等^[75,76]。其基本原理是将微波、激光、电等外场刺激直接作用在氧化石墨烯或还原氧化石墨烯材料上,通过将电磁能或电能转化为热能,使氧化石墨烯还原。

1.3 氧化石墨烯的溶致液晶特性

1.3.1 氧化石墨烯的分散性

由于氧化石墨烯上同时存在含氧官能团的亲水区和碳共轭骨架的疏水区,因此氧化石墨烯表现出两亲性,可以在水或有机溶剂中良好地分散。这为氧化石墨烯的液相加工提供了便利。Paredes 等探究了氧化石墨烯在不同溶剂中的分散性和稳定性^[55]。研究表明,氧化石墨烯能在水和 N,N -二甲基甲酰胺、乙二醇等极

性较强的溶剂中稳定地分散，在乙醇等溶剂中能暂时分散，长期稳定性不佳。而在正己烷、二氯甲烷等非极性有机溶剂中会快速沉降。总的来说，溶剂的极性越强，氧化石墨烯的分散性越好。值得注意的是，氧化石墨烯在水中具有十分优异的分散性和稳定性。根据经典的 DLVO 理论，氧化石墨烯片的羧基在水中电离，去质子化，使片层表面带有负电荷^[59]。负电荷之间的电荷排斥作用使片层在水中很好地均匀分散，避免了片层之间因为氢键、范德华相互作用及 π - π 相互作用而聚集。

1.3.2 氧化石墨烯液晶

根据经典的 Onsager 理论，各向异性的二维纳米片在溶液中的浓度上升到某临界浓度后，其分散液就会从各向同性转变为有序取向的向列型液晶^[22, 77]。这是因为浓度较低时，二维纳米片间的相互作用较弱，可以自由旋转。随着浓度的增大，具有一定自由体积的纳米片层相互排斥，其自由旋转会受限，使得片层被迫取向，自组织成向列相状态，形成液晶。液晶转变的临界浓度极大地依赖于片层的宽厚比。二维各向异性片层的横向尺寸越大，厚度越小时，液晶转变的临界浓度越小，越容易出现有序排列的液晶结构。

2011 年，浙江大学高超教授课题组首次发现了氧化石墨烯水相分散液的液晶特性^[78, 79]。在偏光显微镜下，随着氧化石墨烯的浓度增大，其水分散液的偏光照片从黑暗的均相转变为明亮的液晶双折射织构，对应片层从各向同性的无序状态转变为取向排列的向列型液晶（图 1.7a, b）。对于厚度为 0.8 nm，横向尺寸为 2.1 μm 的氧化石墨烯而言，质量分数为 0.5% 时就会呈现向列型的液晶。当其质量分数上升到 1% 时，出现了层状液晶。另外，Kim 等也报道了氧化石墨烯的液晶性质^[80]。研究发现，随着氧化石墨烯横向尺寸的增大，发生液晶转变的临界浓度减小。这与 Onsager 关于二维颗粒液晶转变的理论预测一致。

通过流场、电场等外场的刺激，可以控制氧化石墨烯分散液的液晶结构和整体形态。例如，Jiang 等利用微米级针尖在氧化石墨烯液晶中的滑动，创造出局部的剪切流场，诱发液晶中的片层随着流场的剪切方向排列，从而制备出各种二维和三维图案的超液晶结构（图 1.7c-e）^[81]。Shen 等对氧化石墨烯液晶施加电

场后，液晶中的氧化石墨烯片层发生排列取向^[82]。Ma 等通过微流道技术，采用混合烷烃对氧化石墨烯水相液晶进行流场剪切，制备出尺寸在百微米级的微球形液晶^[83]。氧化石墨烯溶致液晶特性的发现和控制，赋予其高度可控的结构成型能力，为其组装成结构有序的宏观组装体奠定了基础。

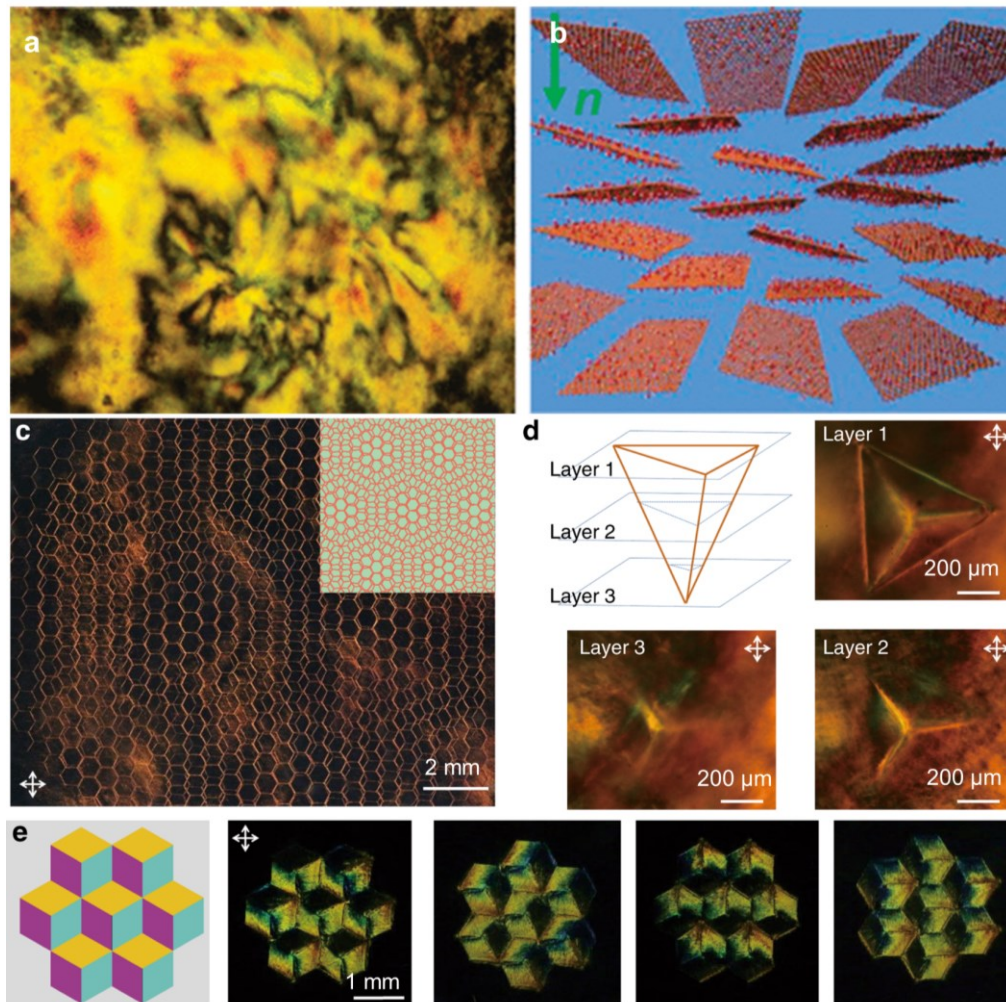


图 1.7 氧化石墨烯向列型液晶的织构 (a) 及模型 (b) ^[78]。(c) 流体剪切微印刷术得到的氧化石墨烯液晶拓扑结构。(d) 层层加工而成的氧化石墨烯液晶四面体结构。(e) 多维度取向壁的复杂液晶织构^[81]。

Figure 1.7 The textures (a) and model (b) of nematic graphene oxide liquid crystals^[78]. (c) Graphene oxide liquid metacrystals constructed by shearing microlithography. (d) A floating regular tetrahedron program in 3D space. (e) Schematic and polarized optical microscopy images of graphene oxide liquid crystals composed with domain walls orientated in three different directions^[81].

1.4 氧化石墨烯宏观组装体

1.4.1 氧化石墨烯宏观组装体概述

氧化石墨烯在多种溶剂中良好的分散性和溶致液晶特性使其便于宏观组装,制备成各种有序结构的组装体。氧化石墨烯自身具有优异的力学性能、可加工性、与其他材料的兼容性、转变为石墨烯的可还原性等,是优质的新型纳米组装单元^[23,30]。通过宏观组装,可以将氧化石墨烯二维分子的优势充分发挥到宏观尺度上。氧化石墨烯宏观组装体的研究和发展为新一代的传感器、气体和离子分离膜、高性能碳质材料、智能刺激-响应材料、高性能多功能复合材料等的发展带来了新的契机。

根据外场作用的不同,氧化石墨烯的宏观组装方法可以分为表界面模板法、剪切流动法、电磁场排列法和化学作用诱导法等。其中,表界面模板法包括冰模板冷冻干燥、LB 组装等;剪切流动法包含液晶湿法组装、刮涂、旋涂等;电磁场排列法涵盖电场诱导取向组装、磁场诱导取向组装等;化学作用诱导法包括离子诱导凝胶化、水热法凝胶化等。氧化石墨烯制备得到的宏观组装体种类繁多,从维度上可划分为一维的纤维、二维的薄膜、三维的颗粒状组装体、气凝胶等。从组成上,组装体可分为纯质、复合和杂化材料。如此丰富的组装体种类,使氧化石墨烯能以多变的形式应用在诸多领域。例如,利用氧化石墨烯的吸湿性,其组装体可以作为湿度传感器或致动器,应用在传感或刺激-响应的驱动领域;利用分子表面丰富的含氧官能团和二维的层间纳米通道,其组装体可以作为分离膜,应用在海水淡化、废液处理回收领域;利用分子的两亲性和超大的比表面积,组装体可以作为药物载体和生物分子检测剂,应用在医学诊疗和生物分子探测等方面。本节内容主要综述了氧化石墨烯宏观组装体的研究进展,详细介绍了氧化石墨烯纤维、薄膜、颗粒状组装体和气凝胶等的概念、制备、结构及应用探究。

1.4.2 氧化石墨烯纤维

氧化石墨烯纤维是单层氧化石墨烯沿轴向有序排列、连续组装而成的一维材料,是一种新型的碳基纤维,也是石墨烯纤维的前驱体^[84]。2011 年,浙江大学高

超教授课题组发现了氧化石墨烯的溶致液晶特性,并基于此首次成功制备了宏观连续的氧化石墨烯纤维^[79]。氧化石墨烯纤维的诞生,开启了由二维大分子制备碳基纤维的新路径。由于其组装基元具有优异的力学和化学性质,氧化石墨烯纤维表现出卓越的力学强度和柔性、结构可设计性、溶剂响应性、功能可调性。并且经过化学还原或热还原后,还原氧化石墨烯纤维具备导电、导热等功能性,力学性能进一步提高,直到完全还原为石墨烯纤维。氧化石墨烯纤维作为新一代的碳基纤维,有望在驱动、传感、发电、多功能复合、柔性可穿戴器件、光电响应、智能服装、航空航天等领域发挥极为重要的作用。

氧化石墨烯纤维的制备是以单层氧化石墨烯作为基元,采用自下而上的方式进行组装。目前已发展出湿法纺丝、干法纺丝、薄膜加捻法、一维受限水热法等多种制备方法。其中,湿法纺丝由于过程简便、对设备的要求低、纤维性能好、易大批量放大制备,成为最有工业前景的方法。2011年,浙江大学高超教授课题组在发现氧化石墨烯的溶致液晶特性后,进一步开发出湿法纺丝的方法制备连续的氧化石墨烯纤维(图 1.8)^[79]。将浓度为 57 mg/mL 的氧化石墨烯水相液晶挤出到旋转的氯化钙-乙醇等凝固浴中,形成凝胶纤维。经过水洗、干燥后,得到氧化石墨烯纤维。若使用氢碘酸将纤维化学还原,还能得到力学性能更高、具有导电性的还原氧化石墨烯纤维。从此,开启了由液晶纺丝制备高性能碳基纤维的新路线。后来,研究人员又针对纺丝效率、形貌设计、结构调控、功能集成等方面做了一系列的改进和推广^[85-89]。其次,干法纺丝也是传统纤维的制备方法之一,由于不使用凝固浴而直接收丝干燥,成为一种绿色环保的制备策略^[90,91]。干纺过程需要克服分散液粘弹性低导致凝胶丝难以承受连续拉伸应力的问题。Tian 等研究了氧化石墨烯在不同配比的有机溶剂中的分散性和粘弹性^[90]。通过调节混合溶剂中良溶剂与不良溶剂的配比,巧妙地控制分散液具有良好的分散均匀性和较高的粘弹性。分散液通过喷丝口挤出后,能保持连续拉伸、快速干燥,直接得到连续的氧化石墨烯纤维。此外,研究人员又开发出氧化石墨烯薄膜加捻法、干喷湿纺法、静电纺丝法、水热法等新兴方法,来制备氧化石墨烯及其复合纤维^[92-96]。

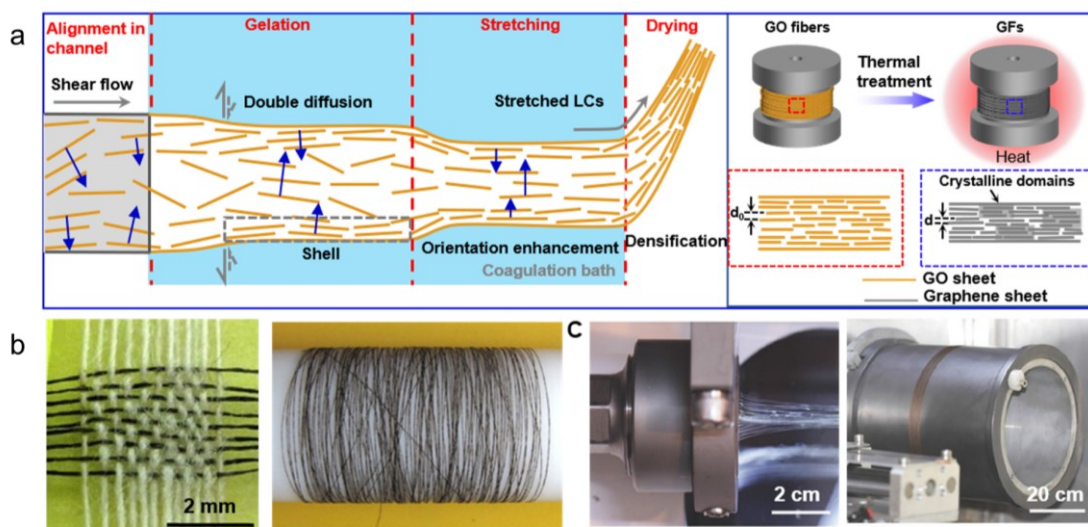


图 1.8 (a) 由氧化石墨烯液晶分散液制备氧化石墨烯纤维和石墨烯纤维的过程^[84]。(b) 连续高柔性的氧化石墨烯纤维^[79]。(c) 氧化石墨烯丝束^[86]。

Figure 1.8 (a) The preparing process of graphene oxide fibers and graphene fibers from graphene oxide liquid crystal dispersions ^[84]. (b) Continuous and flexible graphene oxide fibers^[79]. (c) Graphene oxide fiber bundles^[86].

氧化石墨烯纤维由二维氧化石墨烯片有序组装而成。宏观组装的过程决定了纤维具有多层级的结构。从宏观上来看，在纺丝管内的剪切流场作用下，靠近纺丝管内壁的片层比中心的片层受到更大的剪切应力，能更好地沿周向取向^[97]。此外，凝胶纤维在凝固浴中经历溶剂-凝固浴双扩散过程，纤维外部的片层比内部片层优先凝固堆叠。二者因素叠加，导致了纤维截面方向结构的不均匀性，纤维壳层比芯层中的片层取向度更高。从微观上看，二维片层在堆积组装过程中不可避免地形成微米和纳米级孔隙缺陷。为了描述氧化石墨烯纤维的结构特征，通常使用密度、孔隙率、取向度等结构参数^[84]。微观结构参数的表征和分析对氧化石墨烯纤维提高力学性能、功能化改性、以及后续还原制备高性能、多功能的石墨烯纤维有重要意义。2016 年，高超教授课题组就对氧化石墨烯纤维的内部结构进行了全尺度的分析^[86]。更全面、详细的结构参数解析还有待深入挖掘和发展。如何利用氧化石墨烯纤维的结构来设计新型的响应行为，成为纤维功能化领域的重点和难点。

氧化石墨烯纤维自诞生之日起,经过 11 年的发展,目前已衍生出不胜枚举的纤维系列,并在越来越多的场景中得到应用。其中,高性能的氧化石墨烯纤维及其衍生纤维适用于汽车、航空航天、电力传输、特种服装等领域;而功能性的氧化石墨烯纤维及其衍生纤维适用于智能穿戴、湿度传感、响应致动、光电响应、能源存储与转化、化学催化等诸多前沿领域。

对于氧化石墨烯纤维的高性能化而言,为了充分发挥单层氧化石墨烯优异的力学性质,需要通过结构优化来提高氧化石墨烯纤维的力学性能,包括拉伸强度、杨氏模量、断裂韧性等。结构优化的途径主要包括三种:控制片径、层间交联、提高取向度。首先,大尺寸的氧化石墨烯片在组装成纤维时,分子边缘缺陷的密度更低,更容易制备高力学强度的纤维。例如,浙江大学高超课题组采用片径为 $18.5\ \mu\text{m}$ 的大尺寸氧化石墨烯,通过湿法纺丝制备了拉伸强度高达 $184.6\ \text{MPa}$ 的氧化石墨烯纤维^[98]。该纤维的强度比片径为 $0.84\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯纤维的强度提高了 257%。其次,将氧化石墨烯纤维内部的片层进行交联,可增大氧化石墨烯片层间的相互作用,有利于片层协同受力,从而提高纤维的力学强度和韧性。交联方式包括离子交联、氢键交联、共价交联等^[99-101]。再者,提高氧化石墨烯纤维内部片层的取向度,也能改善纤维的力学性能。高取向的片层排列方式使其更易均匀受力,应力集中区减少,因此纤维的断裂强度和杨氏模量提高。具体地,在氧化石墨烯纤维制备过程的各个阶段,都可以设计适当的方法来提高片层的取向度^[97, 102]。例如根据 Hall-Patch 效应,减小喷丝口的尺寸,使纤维细旦化,从而提高取向度。另外,通过化学还原及热还原,还能赋予氧化石墨烯纤维导电性和导热性。还原程度越高,导电性与导热性越好。Jie Lian 课题组比较了不同温度热处理的氧化石墨烯纤维的导电率和导热率^[89]。研究发现,随着热处理温度从 $1400\ ^\circ\text{C}$ 提高到 $2850\ ^\circ\text{C}$,还原氧化石墨烯纤维的导电率从 $0.5 \times 10^5\ \text{S/m}$ 提升到 $2.2 \times 10^5\ \text{S/m}$,导热系数从 $350\ \text{W/(mK)}$ 提高到 $1290\ \text{W/(mK)}$ 。此外,对氧化石墨烯纤维进行复合或杂化也是改善其导电性和导热性的有效手段^[103, 104]。

针对氧化石墨烯及其衍生纤维的多功能化,其应用主要体现在三大领域:智能驱动、能源、特种纤维。智能驱动是指材料在湿度、化学反应、温度、光照、电压等外界环境的刺激下,内部结构做出调整,宏观上产生形变响应的行为。产

生驱动的材料也称为致动器。氧化石墨烯纤维的驱动方式主要分为两种：湿度驱动和化学驱动。在湿度驱动方面，清华大学曲良体等做出了一系列有趣的工作^[105, 106]。例如区域化还原的氧化石墨烯纤维在湿度驱动下的双向弯曲，加捻的氧化石墨烯纤维在湿度驱动下发生快速、可逆的转动等。相关内容将在 1.5.2 小节中详细阐述。此外，化学驱动也是常见的一种驱动方式，原理是利用材料的化学反应使其产生机械能响应^[107]。其次，氧化石墨烯及其衍生纤维在能源方面也展现出巨大的应用潜力。目前，氧化石墨烯基纤维已探究出湿气发电、纤维状电池、纤维状超级电容器等丰富的应用^[108-111]。清华大学曲良体课题组在纤维的湿气发电方面做了有标志性意义的工作。采用激光区域还原-电化学处理的方法，制备出梯度还原的氧化石墨烯纤维。该纤维在 65% 的相对湿度下，能输出 355 mV 的电压和 1.06 mA/cm² 的电流密度^[112]。复旦大学彭慧胜课题组基于氧化石墨烯，开发了一系列新型的太阳能电池。比如，制备了铂纳米颗粒-还原氧化石墨烯复合纤维，用作太阳能电池的对电极，实现了纤维状太阳能电池高达 8.45% 的光电转化效率^[108]。另外，将氧化石墨烯片杂化或其他功能材料复合，可以制备特种的杂化或复合纤维。例如 Fang 等在氧化石墨烯中引入 10 wt.% 的蒙脱土进行复合湿纺，经过 800 °C 高温处理后得到轻质、高导电、阻燃的特种功能复合纤维^[113]。

1.4.3 氧化石墨烯膜

氧化石墨烯作为典型的二维大分子，具有平面结构、极大的宽厚比、多种层间作用方式，有天然的优势组装成宏观薄膜材料。正因如此，对氧化石墨烯膜的研究也在宏观组装领域内最先开展。2007 年，Rodney S. Ruoff 课题组采用真空抽滤的方法，基于单层氧化石墨烯首次制备了宏观的二维氧化石墨烯薄膜^[114]。自此打开了氧化石墨烯二维宏观组装体研究的大门。

得益于氧化石墨烯膜研究在全球掀起的热潮，目前已发展出形形色色的制备方法，包括真空抽滤法、刮涂法、湿法纺膜、旋涂法、Langmuir-Blodgett (LB) 组装法、电泳法等^[115-117]。真空抽滤法借助真空，在滤膜孔洞上下产生气压差，迫使溶液中的溶质移动到滤膜处有序地堆叠，溶剂滤出，最终制备出干燥致密的氧化石墨烯膜。2007 年，Rodney S. Ruoff 课题组采用此方法，成功制备出氧化石

墨烯宏观薄膜^[114]。薄膜的厚度在 5-11 μm 范围内可调, 密度高达 1.8 g/cm^3 , 并兼具较高的韧性和弹性模量, 其中韧性为 350 kJ/m^3 , 模量高达 32 GPa , 高于石墨纸、巴基纸和蛭石基膜等传统无机膜的力学性能。2014 年, Shen 等率先采用刮涂法制备了氧化石墨烯膜^[118]。制备过程中, 通过刮刀或刮棒将一定浓度的氧化石墨烯分散液均匀涂覆在基底上, 随后使其在空气中自然干燥并从基底上剥离, 得到自支撑的氧化石墨烯膜。在分散液干燥过程中控制环境的湿度和温度, 还能调控膜的结构。同年, Liu 等开发出湿法纺膜路线, 制备了连续的氧化石墨烯膜^[119]。以上氧化石墨烯膜的制备方法中, 真空抽滤法易得到力学性能高的氧化石墨烯膜, 而刮涂法和纺膜法易实现氧化石墨烯膜的大规模批量制备。因此在应用过程中, 通常根据目标需求选择合适的制备方法, 使膜的性能与实际工作场景相匹配。

氧化石墨烯膜由单层的氧化石墨烯层层堆叠而成。由于氧化石墨烯边缘及内部存在丰富的含氧官能团, 碳原子共轭区离散分布, 因此膜内部片层之间以氢键、 π - π 相互作用、范德华力等多重作用方式结合, 片层间距为 $0.8\text{-}1.2 \text{ nm}$ 。氧化石墨烯膜经过化学还原或热还原后, 含氧官能团被部分或完全地分解脱除, 膜内层间相互作用逐渐以 π - π 相互作用、范德华力为主, 层间距也随之减小直至 0.33 nm , 得到还原氧化石墨烯膜或石墨烯膜^[120]。另外, 在制膜过程中引入离子, 或对膜材料进行复合、掺杂, 也会直接影响氧化石墨烯膜的结构。例如美国西北大学的黄嘉兴课题组发现, 通过真空抽滤法制备氧化石墨烯膜时, 若滤膜选择阳极氧化铝膜, 滤膜中的铝离子会扩散渗透到氧化石墨烯膜内部, 形成铝离子层间交联的结构^[117]。Pang 等使用氯化铜对石墨烯膜进行气相掺杂, 不同质量分数的氯化铜会形成膜内石墨烯层间二阶及三阶氯化铜插层的结构^[121]。

通过设计氧化石墨烯膜的结构, 可使其应用在结构材料、导热、湿度驱动、分离过滤、催化、能源存储与转化等诸多领域。首先, 氧化石墨烯膜具有良好的机械性能, 特别是将其还原后, 膜的力学性能进一步提高, 因此适合用作结构材料。澳大利亚莫纳什大学的李丹课题组通过真空抽滤还原的氧化石墨烯水相分散液, 制备了拉伸强度高达 293 MPa , 杨氏模量达 42 GPa 的还原氧化石墨烯膜^[122], 展现出膜作为承重结构材料的应用前景。其次, 还原氧化石墨烯膜及石墨

烯膜具有优异的导热性，适合作为导热及散热材料，有望应用于手机、电脑、电池、高速飞行器、化工反应炉等电子元件和器件上。**Shen** 等制备的还原氧化石墨烯膜导热系数高达 $1100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[118]}$ ，有望在导热及散热领域发挥巨大的应用价值。再者，氧化石墨烯膜内部片层上丰富的含氧基团和层间纳米通道，为液体或气体分子的选择性透过提供了条件，因此可用作离子或气体分离膜，应用在水净化、海水淡化、石油化工等领域。**Andrew Geim** 等世界各地的科研人员对氧化石墨烯离子分离膜开展了一系列的探究，致力于提高膜的水通量和离子截留率^[123-125]。值得一提的是，为保证氧化石墨烯膜分离效果的持久性，需要解决膜在过滤溶液的过程中被溶剂溶胀的问题，以维持膜内部片层间距的稳定。为了解决此问题，对氧化石墨烯宏观组装材料溶胀性质的深入研究迫在眉睫。但目前为止，关于该方面的详细研究一直鲜有报道。另外，氧化石墨烯基膜在湿度刺激下会产生形变，可用作湿度驱动的致动器。这方面的应用将在 1.5.2 节中详细介绍。而且，通过设计氧化石墨烯膜的结构、组分、还原程度，还能使其用作催化材料、湿气发电膜、超级电容器电极材料、透明导电电极材料等（图 1.9）^[116, 126, 127]。因此，氧化石墨烯膜在智能刺激-响应、软体机器、化学催化、能量存储与转化等前沿领域也展现出极大的研究和应用价值。清华大学石高全课题组、曲良体课题组和南开大学陈永胜课题组等在此方面做了系统的探究^[128]。

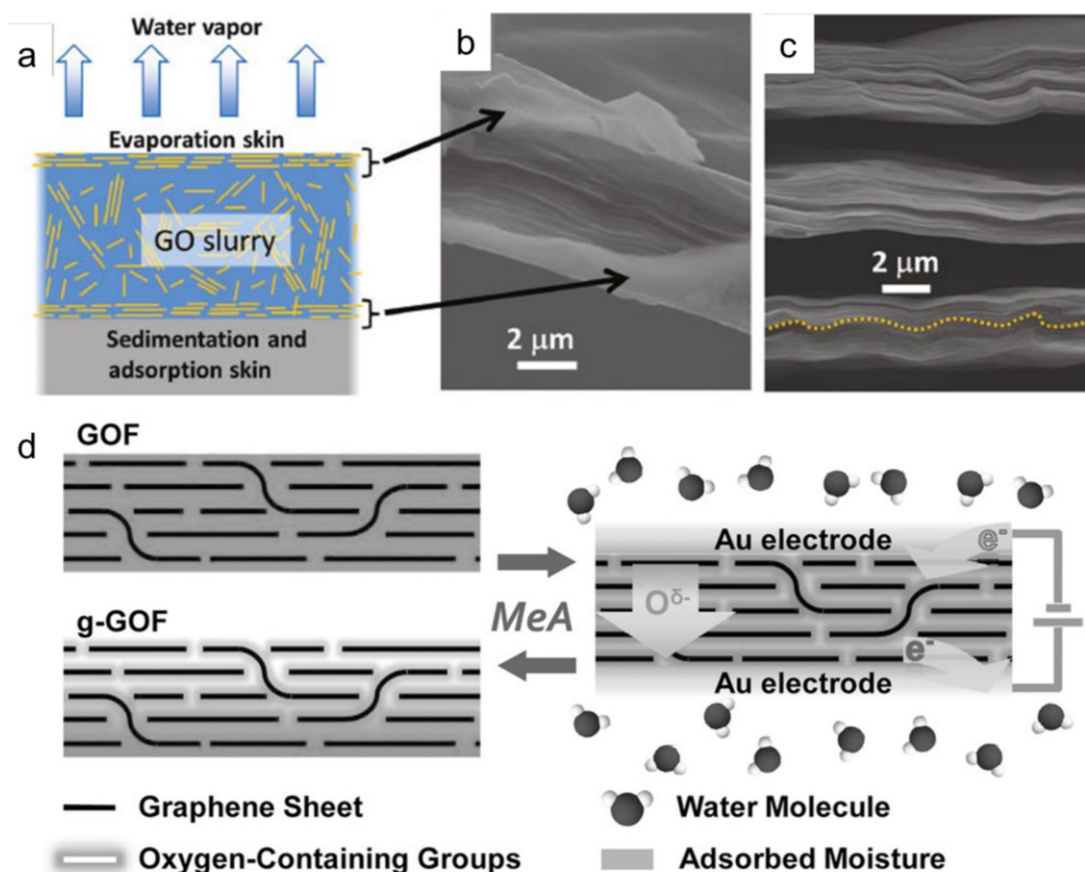


图 1.9 (a) 氧化石墨烯膜成型过程中氧化石墨烯分子的迁移。(b,c) 氧化石墨烯膜的截面结构^[116]。(d) 梯度还原的氧化石墨烯膜利用湿气发电的机理示意图^[126]。

Figure 1.9 (a) The migration of graphene oxide sheets during the formation of graphene oxide films. (b, c) Cross-sectional observations of graphene oxide films^[116]. (d) Schematic of the direct power generation from gradient graphene oxide films under moisture^[126].

1.4.4 氧化石墨烯三维组装体

将氧化石墨烯二维分子在三维方向进行组装,可以得到形貌和结构丰富多样的宏观体材料。目前已发展出的氧化石墨烯三维组装体主要包括颗粒状组装体、气凝胶、水凝胶和高密度块体材料等。

1.4.4.1 氧化石墨烯颗粒状组装体

颗粒状组装体是指由组装单元相互作用形成的颗粒状固体材料。目前开发出的氧化石墨烯颗粒状组装体主要包括氧化石墨烯基的褶皱颗粒与中空球,其尺寸在亚微米级至微米级之间。

2011 年,美国西北大学的黄嘉兴课题组采用超声雾化干燥法,首次制备了尺寸为 250 nm-800 nm 的氧化石墨烯褶皱颗粒(图 1.10)^[129]。在制备过程中,使用超声雾化器将浓度为 0.2-5 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液雾化为气溶胶。同时,通过 1 L/min 的氮气流,将气溶胶吹入温度为 800 °C 的水平管式炉中,进行气溶胶的快速脱水干燥和热还原,得到还原氧化石墨烯褶皱颗粒。该颗粒在经过溶液加工、热冲击、微波还原或化学还原后,依然能保持其多褶皱的形貌,能在加工过程中承受高达 55 MPa 的压缩应力,同时避免了过度聚集。尽管超声喷雾干燥法制备的褶皱颗粒尺寸通常在百纳米级,具有较高的比表面积,但该方法不能实现大规模制备,且加热温度在 800 °C 及以上,存在高能耗、氧化石墨烯的还原程度较大、复合的客体化合物易热分解等问题。而喷雾干燥法由于干燥温度低,在 100 °C-300 °C 范围内,并且更易放大化制备,成为近年来备受青睐的方法。Rodney S. Ruoff 课题组通过喷雾干燥法,结合后续微波还原、氢氧化钾活化,得到了尺寸为 1-4 μm 的还原氧化石墨烯褶皱颗粒^[130]。该颗粒的比表面积高达 3290 m^2/g ,可用作超级电容器的电极材料,使电容器在 2 A/g 的电流密度下比容量高达 172 F/g。Chen 等人通过喷雾干燥法,制备了尺寸为 2-5 μm 的花状氧化石墨烯颗粒及还原氧化石墨烯颗粒^[131,132]。还原的花状颗粒由于表面丰富的孔洞和折叠片层间的通道,表现出优异的微波吸收性能。其有效吸收带宽达 5.59 GHz,最低反射损耗高达 -42.9 dB,优于以往报道的绝大多数石墨烯基材料。后来, Han 等开发出微流道法等新型方法来制备氧化石墨烯褶皱颗粒^[133]。相比于传统的方法,微流道法制备的褶皱颗粒尺寸可调性更大,能在纳米至微米尺度范围内调节,并且尺寸的均一性更好,更便于设计颗粒的微结构。

氧化石墨烯除了能组装成表面富有褶皱的颗粒之外,还能组装成中空球状颗粒。与褶皱颗粒相比,中空球结构具有更低的密度、更大的比表面积,中心的

空腔还便于吸附或负载各种客体化合物,包括金属、无机盐、有机小分子、药物等,有望应用在电化学储能、催化、药物释放、污染物治理等领域。目前,已发展出多种制备氧化石墨烯中空球的方法,比如之前所述的超声雾化干燥法、喷雾干燥法、微流道法,另外还有模板自组装法等。在超声雾化干燥和喷雾干燥法中,只需在氧化石墨烯分散液中加入模板颗粒,如聚苯乙烯胶体,或利用氧化石墨烯快速还原过程中释放的大量气体使颗粒膨胀,即可制备出氧化石墨烯中空球。Sohn 等人就将聚苯乙烯胶体与氧化石墨烯的水相分散液混合,在 500 °C 下超声雾化干燥,制备出直径为 580 nm 的还原氧化石墨烯中空球^[134]。在此过程中,聚苯乙烯球作为模板,使氧化石墨烯片包裹在其表面,随后聚苯乙烯模板经过 500 °C 的管式炉时被热分解,氧化石墨烯被部分还原,形成最终的中空球。这些中空的氧化石墨烯基球能广泛地用作锂离子电池的电极材料、吸油材料、导电填料、相变材料中的导热填料、吸波填料等。另外,通过微流道法制备氧化石墨烯中空球时,通常采用同轴流道设计,在外流道通入氧化石墨烯分散液,内流道通入气体,使分散液挤出该流道口后形成中空球液滴,干燥后得到氧化石墨烯中空球。Pil J. Yoo 等人就利用该设计思路制备出直径达 96 μm 的氧化石墨烯中空球^[135]。将该中空液滴球过滤、700 °C 热处理,可使其进一步组装成轻质、高模量、高弹性的还原氧化石墨烯气凝胶,有望应用在建筑、航空航天、汽车工业等领域。除了雾化干燥法和微流道法之外,模板自组装法能简单、高效地制备氧化石墨烯中空球。例如采用软模板法,将乳液液滴或囊泡作为软模板,诱导氧化石墨烯片组装成微米级直径的中空球结构。Guo、Cao 等人在这方面进行了探索^[136]。Hong 等人通过硬模板法,使用聚苯乙烯胶体、玻璃等作为模板进行氧化石墨烯的自组装,制备出氧化石墨烯中空球^[137, 138]。

总之,通过雾化干燥法、微流道法等多种方法,可以制备出结构、组分可设计的氧化石墨烯颗粒状组装体及其复合组装体。颗粒状组装体的尺寸在百纳米至数十微米之间,能被应用在电化学储能、催化、高性能材料组装、微波吸收等领域。但随着组装和多功能化技术的发展,需要颗粒状组装体具有更大的尺寸范围和更智能的功能性,以满足先进材料和多功能应用的需求。如何实现此目标,成为氧化石墨烯组装颗粒领域内亟需思考和解决的难题。本文针对这一难题,提出

了相应的解决路线。具体内容将在第三、五章中详细阐述。

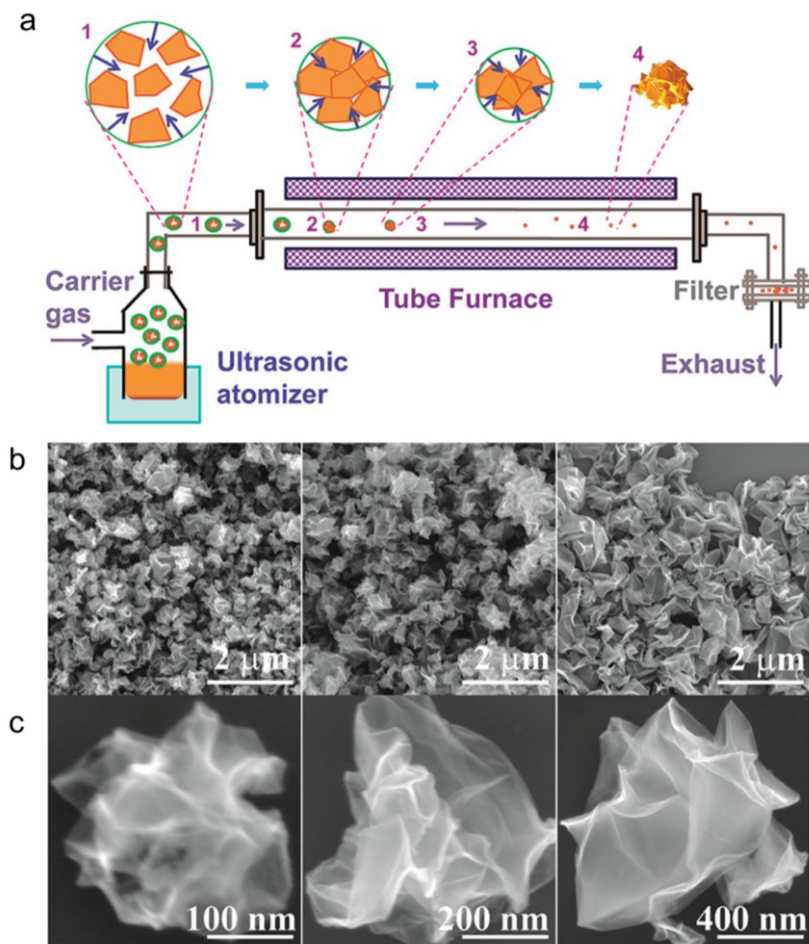


图 1.10 (a) 氧化石墨烯在超声雾化过程中形成褶皱颗粒的机理图。(b, c) 氧化石墨烯褶皱颗粒在低倍 (b) 和高倍 (c) 下的扫描电镜照片^[129]。

Figure 1.10 (a) Schematic illustrating the evaporation-induced crumpling process of graphene oxide sheets. (b, c) Scanning electron microscopy images at low (b) and high magnitudes (c) respectively^[129].

1.4.4.2 氧化石墨烯气凝胶

气凝胶是由气体取代凝胶中的液相形成的一种多孔固体材料,具有低表观密度、高孔隙率的特点。自 1931 年 Kistler 等首次制备出二氧化硅气凝胶后,气凝胶的材质已拓展到金属、金属氧化物、高分子、碳材料等多个种类^[139]。氧化石墨烯气凝胶由单层氧化石墨烯在三维方向上相互作用组装而成。由于氧化石墨烯

具有优异的机械强度，并且还原后具有良好的导电性，因此宏观氧化石墨烯基气凝胶能广泛应用在柔性电子、能量存储与转化、污染物吸附、电磁屏蔽与微波吸收等领域。

目前，氧化石墨烯气凝胶的制备方法主要有两大路线：一是通过超临界干燥法或冷冻干燥法，直接从氧化石墨烯的分散液制备其气凝胶；另一种是先形成氧化石墨烯的凝胶，再通过超临界干燥、冷冻干燥、或常压干燥等干燥方式，得到氧化石墨烯气凝胶。此外，还有发泡法等制备途径。路线一的超临界干燥法或冷冻干燥法在去除分散液中的溶剂时，溶剂未经历挥发导致的液-气界面，不会产生表面张力，因此氧化石墨烯网络结构中的孔洞得以维持。2011 年，Estevez 等采用冷冻干燥法制备了三维多孔的氧化石墨烯气凝胶^[140]。随后，浙江大学的高超课题组等也用冷冻干燥法制备了超轻、超弹的氧化石墨烯-碳纳米管气凝胶^[141]。路线二中，制备氧化石墨烯凝胶的途径包括金属离子/高分子交联法、溶剂热法、还原剂还原法等。后续干燥方式的选择取决于凝胶骨架的机械强度。若凝胶骨架强度较高，能承受溶剂挥发产生的表面张力而不塌缩，就可以选择常压干燥，得到气凝胶。反之则需要选择超临界干燥、冷冻干燥等干燥方式。首先，交联法使用的金属离子包括钙离子、钴离子、镍离子等。例如 Zhao 等采用湿纺的方式，将氯化钙作为凝固浴，制备出钙离子交联的氧化石墨烯水凝胶球。随后将凝胶球进行化学还原，冷冻-解冻-常压干燥及 2500 °C 热还原后，得到超弹的石墨烯气凝胶球^[142]。其次，南开大学陈永胜课题组等通过溶剂热法形成氧化石墨烯凝胶，干燥后制备得到高压缩弹性的还原氧化石墨烯气凝胶，在吸油方面表现出极大的应用潜力^[143]。再者，在氧化石墨烯分散液中加入还原剂，也可以形成凝胶。常用的还原剂包括抗坏血酸钠、亚硫酸氢钠、硫化钠、对苯二酚等^[144,145]。制备的还原氧化石墨烯气凝胶具有灵敏的压电响应性，有望应用在压力传感等领域。

除了以上两种常用的路线之外，还可以采用发泡法制备氧化石墨烯气凝胶。Pang 等将刮涂法制备的氧化石墨烯膜浸泡在水合肼中，在 20 °C-100 °C 下边还原、边发泡，干燥后得到还原氧化石墨烯气凝胶^[146]。经过 1600 °C 热还原后，该气凝胶能用做智能的触觉传感器，实现对字母形物体的准确识别。

1.4.4.3 氧化石墨烯水凝胶及其他块体材料

氧化石墨烯水凝胶也是一种氧化石墨烯的三维组装体。与传统的高分子水凝胶相比,氧化石墨烯水凝胶由于组装单元的高力学性能和还原度可调性,表现出更高的机械强度和更丰富的功能性。在上述气凝胶的制备方法介绍中,已综合讨论过氧化石墨烯水凝胶的形成方法,即交联法、水热法、还原剂还原法等。在制备水凝胶的过程中,氧化石墨烯分散液的浓度、pH 值,以及阳离子的价态等因素对凝胶化的影响被详细地研究^[147]。得到的氧化石墨烯及其复合水凝胶表现出 pH 敏感性、光热效应、高比电容等特性,有望作为药物载体、微型阀、超级电容器的电极材料应用在生物医药、电化学储能等领域。

除了以上三维组装体之外,氧化石墨烯还能被组装成高密度的三维块体^[148]。相比于其他的三维组装体,氧化石墨烯块体材料具有更高的压缩强度和导电、导热性,同时也维持了较高的比表面积。这种兼具高密度与高比表面积的块体可用作储能器件的电极材料,实现器件的高体积能量密度,推进了高性能的超级电容器、锂硫电池、锂离子电池等领域的发展。

1.5 氧化石墨烯宏观组装体的刺激-响应形变

随着材料技术的发展,具有刺激-响应性质的智能材料问世。在溶剂、电、光、热、力等一种或多种外界刺激下,智能材料调整内部结构使其与外界变化相适应,并通过响应来反馈信息,实现功能性^[1]。氧化石墨烯宏观组装体作为新型的碳基智能材料,目前已被开发出一系列的刺激-响应特性,能对溶剂、电、光、温度、磁等多种刺激产生响应,响应形式表现为自愈合、形变、电流的产生或变化等^[25]。本节主要介绍氧化石墨烯宏观组装体在外界刺激下,产生形变响应的特性。形变方式包括宏观材料的可逆弯曲、旋转、收缩等。基于该形变响应性,能进一步实现氧化石墨烯宏观材料的自融合,从而发展材料在智能组装、高效能量存储、导热、传感、致动、开关、软体机器、人工肌肉、可控药物释放等诸多领域的应用。

1.5.1 氧化石墨烯宏观组装体的自愈合与自融合

氧化石墨烯宏观组装体在湿气、电场、温度等的刺激下, 能实现自愈合。当组装体中出现机械损坏时, 能在外界刺激下修复损坏界面处的结构, 从而恢复其性能。自愈合性质延长了氧化石墨烯宏观材料的使用寿命, 减少了废弃物。2016年, 浙江大学高超课题组首次发现氧化石墨烯宏观组装体在溶剂的诱导下, 能发生自融合^[149]。即在溶剂的溶胀作用下, 宏观组装体产生大形变, 从而使多个组装体二次组装为一个整体。在自愈合与自融合过程中, 虽然分子都在界面处产生了相互作用, 但二者的概念有所区别。不同之处在于, 自愈合作为材料的性质, 强调材料损坏后仅在破坏界面处修复结构, 从而恢复为原先的整体^[150]。该过程仅涉及界面处分子的相互作用, 不涉及材料本身的宏观形变。而自融合作为组装的方法, 强调材料作为组装单元, 基于自身的大形变而二次组装成更高级的组装体。

1.5.1.1 自愈合

基于氧化石墨烯二维大分子的亲水性和缺陷碳原子结构, 其宏观组装体能在湿气、电场、温度等刺激下修复损坏界面处的结构, 实现自愈合。对于湿气诱导自愈合而言, 湿气中的水分子微液滴首先吸附在氧化石墨烯材料内部的断裂界面处。随后, 水分子蒸发产生毛细作用, 促使氧化石墨烯片流动靠近, 从而在界面处重新建立氢键相互作用, 实现了界面的自愈合。2017年, 清华大学曲良体课题组研究了氧化石墨烯纤维、膜和气凝胶等组装体在湿气下的自愈合性质(图1.11a-c)^[65]。研究过程中, 在氧化石墨烯宏观材料的损坏界面处喷洒直径约为5 μm 的水微液滴, 随后将损坏部分靠近, 在空气中干燥2分钟。结果发现, 水分子蒸发后, 损坏界面处的氧化石墨烯之间重新产生了氢键相互作用, 局部结构修复, 实现了自愈合。材料在自愈合后, 其力学、致动、湿度传感等性能都基本恢复至损坏前的水平。例如, 氧化石墨烯膜在断裂、愈合后, 拉伸强度恢复到初始膜强度的95%; 氧化石墨烯纤维在断裂、愈合、1000 $^{\circ}\text{C}$ 热还原后, 依然能具有良好的导电性, 可用作导线点亮LED灯泡。随后, 美国西北大学的黄嘉兴课题组也研究了氧化石墨烯膜在湿气作用下的自愈合性质^[151]。研究表明, 氧化石墨

烯膜经历折叠、裂痕或断裂等不同的毁坏形式后，在水滴的作用下均能自愈合，膜的结构和拉伸强度基本恢复到毁坏前的初始状态。

其次，在电场或高温环境中，热的作用也会诱导氧化石墨烯宏观组装体发生自愈合。在热的激发下，单层氧化石墨烯片缺陷处碳原子的反应活性增大，片层之间在断裂界面处形成碳-碳键共价交联，从而实现材料的自愈合。Liu 等在真空腔体中，对氢碘酸还原的氧化石墨烯纤维、膜、气凝胶等材料施加 5-20 V 的电压^[152]。在电热效应下，材料温度升高至 1200-2000 °C，损坏界面处的碳原子在热能作用下共价交联，实现了愈合。

总之，湿气诱导氧化石墨烯宏观材料自愈合的方法便捷、环保、高效，反复愈合的循环性好。相比而言，电场或高温诱导自愈合的方法对设备要求较高，能耗较大，对材料的氧化度更敏感。并且，由于材料在热诱导自愈合的同时也发生了还原，材料的物理化学性质改变，导致自愈合的次数有限。因此，湿气诱导自愈合的方法具有更大的发展潜力，有望在致动、智能涂层、医疗等应用领域中发挥重要的作用。

1.5.1.2 自融合

在溶剂的作用下，氧化石墨烯宏观组装体的体积发生剧烈的膨胀与收缩，产生大程度的形变，并且单层氧化石墨烯具有自粘接特性。基于这两个独特的性质，多个氧化石墨烯宏观材料能发生自融合，二次组装成一个整体。

2016 年，浙江大学高超课题组首次报道了氧化石墨烯纤维的自融合效应（图 1.11d, e）^[149]。湿法纺丝制备的氧化石墨烯凝胶短纤被沉积在塑料网上，待凝胶纤维中的溶剂蒸发后，纤维直径减小，同时在接触节点处自发地变形融合，构成 X 型和 Y 型连接，形成了节点融合的氧化石墨烯无纺布。该融合过程没有使用粘接剂，完全依靠氧化石墨烯的本征物化性质实现组装。氧化石墨烯无纺布经过 3000 °C 还原后，得到节点融合的石墨烯无纺布。该无纺布的密度低至 0.22 g/cm³，并且由于纤维在节点处融合形成连续的网络结构，其面内导电率和导热系数分别高达 2.8×10^4 S/m 和 302 W/(m·K)，比导电率和比导热率都超过了当时报道的碳

基膜和织物。此外,石墨烯无纺布还具有超快的电热响应性和循环吸油性,是集高力学、电学、热学性能等多功能性为一体的新型材料。自此,开启了氧化石墨烯宏观组装材料自融合效应研究的大门。随后,高超课题组利用自融合效应,制备了节点融合的水热氧化石墨烯无纺布,其比表面积是未水热无纺布的 4.7 倍,高达 $245 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[153]。较大的比表面积使水热无纺布能被用作超级电容器的柔性电极。当无纺布厚度薄至 $150 \text{ }\mu\text{m}$ 时,电容器的面电容高达 $1060 \text{ mF}/\text{cm}^2$,并且表现出优异的倍率性能和长循环寿命,此电容性能超过了其他碳基织物作为电极时的性能。去年,该课题组利用自融合效应,开发了基于吹纺石墨烯纤维的节点融合无纺布^[154]。氧化石墨烯-聚丙烯酸钠的吹纺凝胶纤维在基底上干燥后,纤维直径减小,伴随着在节点处的变形融合。

除了氧化石墨烯纤维在溶剂蒸发下的自融合现象之外,氧化石墨烯膜也能在水的溶胀与蒸发条件下,实现自融合。黄嘉兴课题组就通过水的作用,实现了 5 张氧化石墨烯膜的融合^[151]。相比于未融合的膜,融合膜的弯曲刚度提高了 24 倍。Zhang 等将平均厚度为 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯膜在水中浸泡 10 分钟,使其完全溶胀,随后将 24 张溶胀的膜沿竖直方向堆叠在一起,在空气中干燥。干燥后,膜自发融合,形成了厚度达 $750 \text{ }\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯厚膜^[155]。经过 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 热压、 $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ 热还原、冷压后,得到厚度为 $200 \text{ }\mu\text{m}$ 的石墨烯融合厚膜,其密度高达 $2\text{-}2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$,导热系数高达 $1224 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。该融合厚膜具有极高的热通量,有望用作热管理材料,在电子及光电设备中发挥巨大价值。

此外,通过自融合途径,也能大规模制备超强、超弹的氧化石墨烯气凝胶。清华大学曲良体课题组将多个超塑性的还原氧化石墨烯水凝胶沿竖直方向堆叠,随后施加竖直的压缩应力,使其高度大幅减小,同时水凝胶的微结构保持完整,将湿压后的水凝胶在空气中干燥后,制备了融合的还原氧化石墨烯气凝胶^[156]。该气凝胶内部的还原氧化石墨烯片高度取向,形成多拱状的微结构。融合气凝胶的压缩强度高达 47 MPa ,压缩应变大于 97%,电导率高达 $378 \text{ S}/\text{m}$,具有超强、超弹、高导电的优异性质。

总之,氧化石墨烯纤维、膜、水凝胶都能通过溶剂作用下的大变形,融合组

装成无纺布、厚膜、气凝胶等不同维度的宏观材料。自融合效应的发现打开了新型界面组装的研究之门。但目前对于该领域的研究还处于早期阶段,自融合分子机理尚未明确,关于氧化石墨烯二维大分子在界面组装时的物化特性还没形成深刻的认识。因此迫切需要对自融合现象及其根本机制进行深入研究,理解二维大分子的界面组装特性,以推动二维大分子及智能组装领域的理论科学和技术发展。

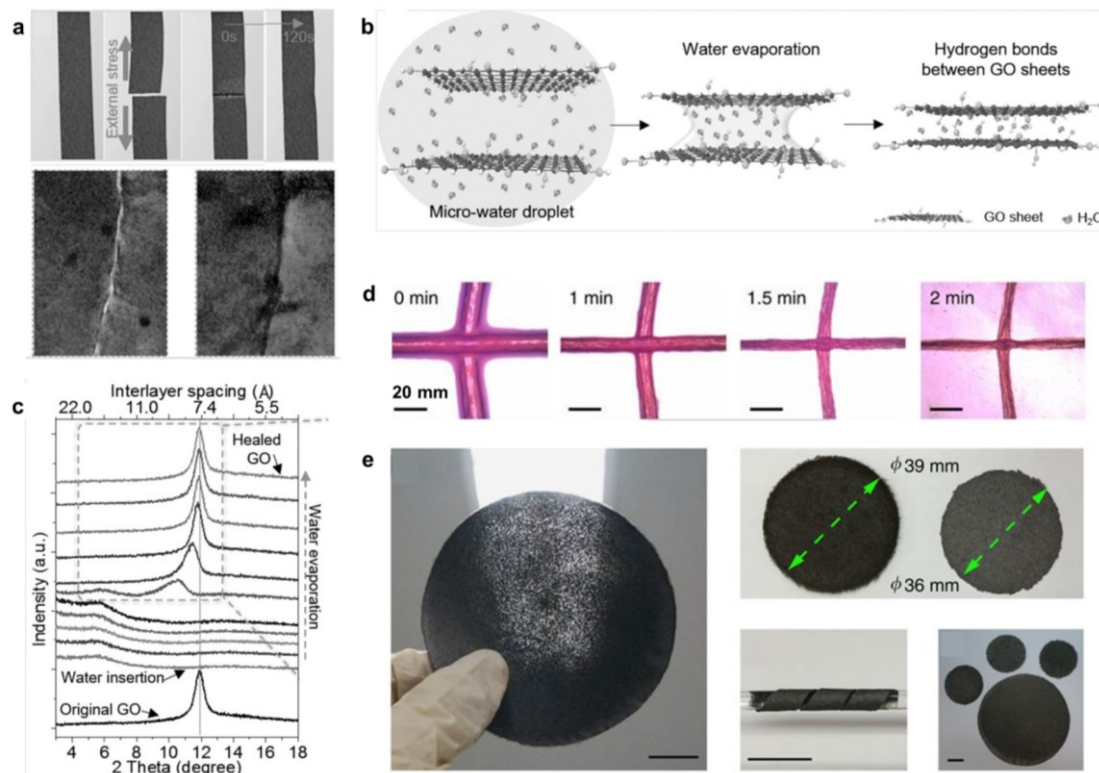


图 1.11 (a-c) 氧化石墨烯膜的自愈合现象展示及其机理研究^[65]。(d) 氧化石墨烯纤维在水诱导下的自融合过程。(e) 自融合的氧化石墨烯纤维多功能无纺布展示^[149]。

Figure 1.11 (a-c) Demonstration showing the self-healing phenomenon of graphene oxide films and corresponding mechanism research^[65]. (d) The self-fusing process of graphene oxide fibers triggered by water. (e) Demonstration showing the multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene oxide fibers^[149].

1.5.2 氧化石墨烯宏观组装体的刺激-响应形变研究进展

氧化石墨烯宏观组装体在溶剂、电场、电化学作用、光、温度等外界刺激下,

能产生可逆弯曲、旋转、收缩等宏观的形变响应^[24]。这种丰富的形变响应性促进氧化石墨烯宏观材料应用在智能组装、致动、软体机器、传感、可控药物释放等各个领域。

1.5.2.1 溶剂响应形变

通过设计氧化石墨烯纤维的结构,能使其在溶剂的刺激下产生形变响应。设计原则是在纤维上创造非对称结构,或对纤维进行加捻构筑螺旋形结构。例如,Cheng 等通过激光还原氧化石墨烯纤维的一侧,制备了湿度驱动弯曲的氧化石墨烯-还原氧化石墨烯非对称纤维(图 1.12a, b)^[105]。纤维未还原的一侧具有良好的亲水性,而还原的一侧亲水性大大减小。当该纤维处于相对湿度为 80%的环境中时,由于未还原部分吸附水分子引起体积膨胀,而还原部分基本不吸附水分子,体积不变,导致纤维朝还原面发生弯曲。当相对湿度减小为 10%时,未还原部分又会脱附水分子发生体积收缩,而还原部分体积不变,引起纤维朝未还原面反向弯曲。通过控制激光还原的位点,能控制氧化石墨烯-还原氧化石墨烯纤维在湿气中弯曲后的形状,并且由纤维编织而成的织物也能在湿气中可逆弯曲。此外,将氧化石墨烯纤维进行加捻,制备的螺旋形加捻纤维在水、丙酮等溶剂刺激下能产生可逆旋转的响应。Cheng 等将氧化石墨烯水凝胶纤维通过电机进行加捻,干燥后得到了捻数高达 5000 转/米的螺旋形氧化石墨烯纤维。当环境湿度在 20%到 85%之间可逆变化时,加捻纤维吸附或脱附水分子,导致氧化石墨烯层间快速膨胀或收缩,宏观表现为纤维的解捻与恢复,发生快速、可逆的旋转,转速最高可达 5190 转/分(图 1.12c-e)^[106]。Fang 等通过加捻拉伸机,实现了由氧化石墨烯带连续制备加捻的氧化石墨烯纤维。该加捻纤维的捻数大于 4800 转/米。在加捻纤维上滴加和蒸发丙酮、水或乙醇等不同的溶剂,都会使纤维发生快速、可逆的旋转响应,启动转矩高达 $2.7 \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{m}$ ^[93]。有趣的是,当特定左旋或右旋手性结构的螺旋形加捻纤维被排成一字型阵列时,阵列整体在溶剂刺激下不仅具有旋转响应,同时还能发生大幅回缩,抬起重物。通过控制手性的排列方式,可以调控阵列整体的输出转矩、回缩方向和回缩高度(图 1.12f)。基于非对称或加捻结构的溶剂响应氧化石墨烯纤维有望应用在智能织物、软体机器、能量转化、柔性电

子皮肤等诸多前沿领域。

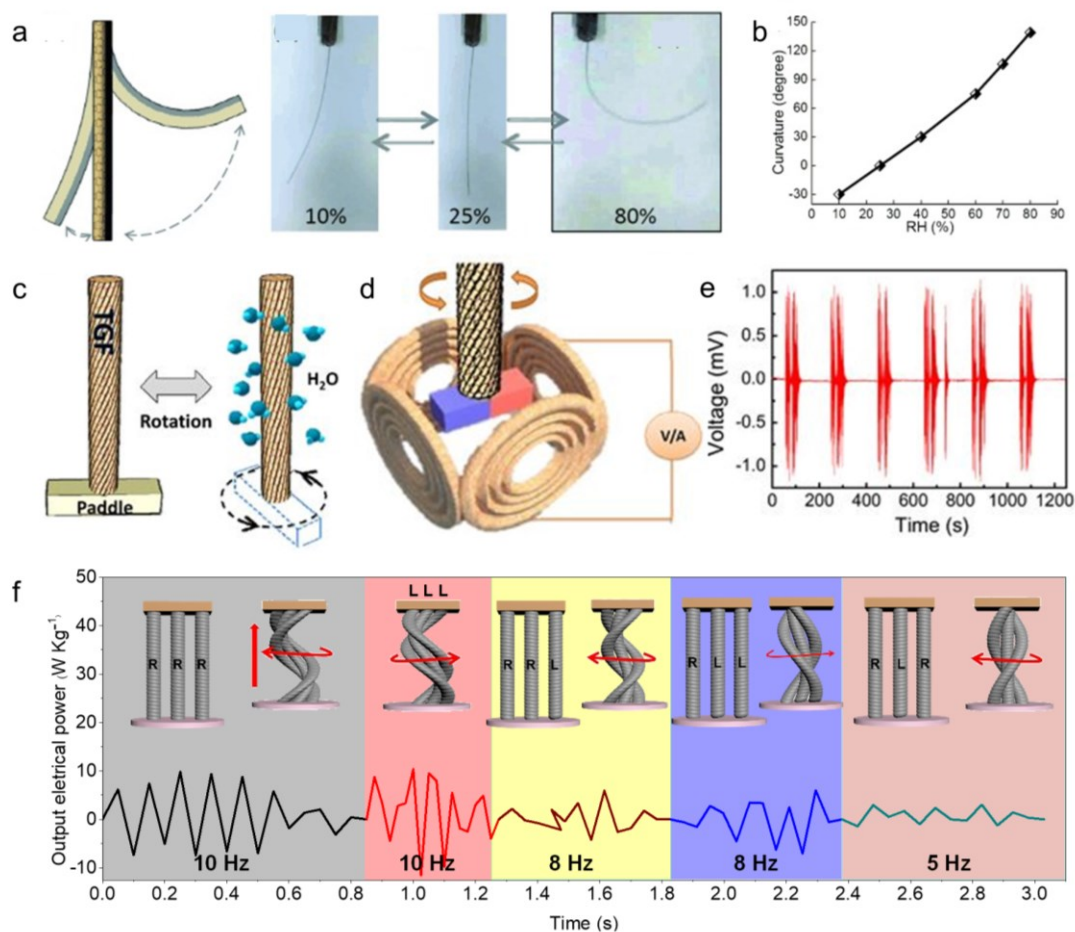


图 1.12 (a, b) 湿气驱动的非对称氧化石墨烯纤维的双向弯曲^[105]。(c-e) 湿气驱动的氧化石墨烯纤维能量转换装置^[106]。(f) 在极性溶剂刺激下手性控制的氧化石墨烯纤维能量转换系统^[93]。

Figure 1.12 (a, b) Moisture-driven bidirectional bending of asymmetric graphene oxide fibers^[105]. (c-e) Moisture-driven graphene oxide fiber-based energy harvesting device^[106]. (f) Handedness-controlled graphene oxide fiber-based energy harvesting system driven by polar solvents^[93].

另外，具有非对称结构的氧化石墨烯及其复合膜也能产生溶剂响应的弯曲、卷曲等形变。其原理也是利用非对称结构对溶剂不同的亲和性，产生不匹配的局部形变，从而引起膜的弯曲或卷曲。在氧化石墨烯膜中创造非对称结构的方法包括：单面还原制备氧化石墨烯-还原氧化石墨烯结构、粗糙基底上涂覆制备粗糙-

光滑结构、与其他材料复合制备双层结构等。**Han** 等采用聚焦日光单面还原的方法,制备了一侧还原、另一侧未还原的非对称氧化石墨烯膜。在湿气下,该非对称膜朝还原面弯曲^[157]。利用膜的弯曲形变,进一步构建了智能夹具、传送装置、爬行机器人等致动器件。**Cheng** 等通过在粗糙的砂纸基底上涂覆并干燥氧化石墨烯分散液,得到了上表面光滑、底部粗糙的氧化石墨烯膜。当环境湿度在 25%-85%之间变化时,该膜能可逆地弯曲^[65]。**Rodney S. Ruoff** 课题组通过分步真空抽滤的方法,制备了氧化石墨烯-多壁碳纳米管双层复合膜。当环境的相对湿度由 12%增加至 90%时,由于氧化石墨烯的亲水性远高于碳纳米管,氧化石墨烯层从收缩态变为膨胀态,碳纳米管层的体积不发生明显变化,因此该膜从碳管层朝外的卷曲状态逐渐转变为氧化石墨烯层朝外的反面卷曲状态,实现了湿度响应的卷曲形变^[158]。

1.5.2.2 电场及电化学响应形变

氧化石墨烯宏观组装材料在电场开关下能发生可逆弯曲、收缩等形变响应。此类材料通常是氧化石墨烯与电场响应性材料的复合组装体。例如,南开大学陈永胜课题组制备了还原氧化石墨烯与聚二乙炔的双层复合膜。由于聚二乙炔层在电场刺激下,会发生蓝红相转变和热膨胀,因此该复合膜在通直流电后,朝还原氧化石墨烯层弯曲,断电后又恢复至平面状态^[128]。当电流密度小至 0.74 A/mm^2 时,膜弯曲的曲率高达 0.37 cm^{-1} 。基于此双层复合膜,进一步开发出交流电驱动的爬行机器人。此外,将氧化石墨烯与形状记忆高分子复合,利用还原氧化石墨烯卓越的电热效应和高分子的热响应形状记忆,也能实现电驱动的收缩形变。**Guo** 等制备了还原氧化石墨烯-聚己内酯复合气凝胶,该气凝胶在电场刺激下可快速地收缩^[159]。其中,还原氧化石墨烯作为优质的传热骨架,促进形状记忆高分子——聚己内酯在电场刺激下发生快速的收缩,收缩响应时间短至 50 ms。基于此形变响应,该复合气凝胶可用作高灵敏的保险丝、微型振荡器等,为新型电子设备领域的发展奠定基础。

除了电场响应的形变之外,氧化石墨烯宏观材料还能对电化学刺激产生形变响应。当还原氧化石墨烯材料被充放电或离子液体可逆插层时,材料的体积发生

膨胀与收缩。利用此性质,可制备在电化学刺激下具有可逆弯曲、厚度可逆膨胀等形变响应性的致动器。**Liu** 等通过原位电聚合法,制备了还原氧化石墨烯-聚吡咯双层复合膜。其中,当还原氧化石墨烯层接负极时,电子的注入导致该层伸长,反之当接正极时,空穴的注入导致该层收缩^[160]。氧化的聚吡咯层在法拉第掺杂与去掺杂效应下,接负极时收缩,接正极时伸长。因此,将该双层复合膜置于电解液中接负极时,非对称双层结构的不匹配形变使膜朝聚吡咯层弯曲;反之接正极时,膜向还原氧化石墨烯层弯曲。当电化学电势在 -0.8 V - 0.8 V 之间变化时,双层复合膜的摆动角度高达 120° 。**Lu** 等将离子液体 **BmimBF₄** 预插层的还原氧化石墨烯膜作为电极,该离子液体作为电解质,通过电场刺激控制膜内离子液体的排出与插层,使还原氧化石墨烯膜的厚度可逆膨胀,膨胀率高达 98% ^[161]。此外,还可以将还原氧化石墨烯作为辅助增强材料,与聚偏氟乙烯等压电材料复合,制备电场刺激下弯曲变形的还原氧化石墨烯-压电材料复合物^[24]。其中,压电材料具有电刺激形变响应性,而还原氧化石墨烯材料的高力学性能保证弯曲致动的稳定性。

1.5.2.3 光响应形变

氧化石墨烯及其复合材料在光照下能发生可逆收缩、弯曲等形变响应。由于还原氧化石墨烯在红外光波段有较强的吸收,并具有极高的光热转换效率,因此将还原氧化石墨烯材料设计为非对称结构,或与温敏性的高分子复合,就能实现材料在红外光照下的形变响应。黄嘉兴课题组采用氢碘酸单面还原的方法,制备了还原氧化石墨烯-氧化石墨烯双层膜。在红外光的驱动下,处于湿气环境中的双层膜受热后局部体积不对称地收缩,引起膜向氧化石墨烯层弯曲。关闭红外光后,双层膜恢复至平面状态。基于红外光响应的弯曲形变,进一步实现了膜体系的“站立”-“坐卧”姿态转变^[151]。

除了非对称还原的方法之外,更普遍的手段是将还原氧化石墨烯与温敏性高分子复合,使其具有红外光响应的形变能力。其中,还原氧化石墨烯被用来提高材料的光热转换效率和力学强度,而温敏性高分子则在热的作用下发生形变。温敏性高分子包括热塑性聚氨酯、类弹性蛋白的多肽等。**Liang** 等制备了磺化的还

原氧化石墨烯与热塑性聚氨酯的共混复合膜。热塑性聚氨酯具有两相结构——热可逆相和冻结相。在热的作用下，聚氨酯膜长度收缩，冷却后又伸长恢复。因此该复合膜在红外光刺激下，具有可逆收缩与伸长的形变响应性^[162]。Wang 等将还原氧化石墨烯与类弹性蛋白的多肽复合，制备了上表面多孔、底部致密的非对称复合水凝胶。类弹性蛋白的多肽在受热后相分离，亲水性减小，冷却后亲水性恢复。因此在近红外光照下，水凝胶上表面的多孔结构更快地脱水，弯向多孔面。关闭近红外光后，多孔上表面又更快地吸水，水凝胶恢复至平面状。基于该光照弯曲响应性，制备了光照下可控弯曲的手指、爬行机器人等，推进了非接触式智能致动器领域的发展^[163]。

1.5.2.4 温度响应形变

由于单层氧化石墨烯具有亲水性，纯氧化石墨烯材料在受热后层间水脱附，长度发生收缩，降温后又吸水，长度伸长恢复。基于此效应，可以实现纯氧化石墨烯材料温度响应的可逆收缩形变。环境的相对湿度越大，这种温度响应的形变越明显。2012 年，Zhu 等研究了氧化石墨烯膜在 30 °C-80 °C 温度区间内的可逆收缩响应性，并称之为“伪负热膨胀效应”^[164]。

与光响应形变的设计原理相似，若将还原氧化石墨烯与温敏性的高分子复合，也可以使其具有温度响应形变的性质。2014 年，澳大利亚莫纳什大学的李丹课题组就设计制备了还原氧化石墨烯-聚异丙基丙烯酰胺的复合水凝胶。其中，还原氧化石墨烯提高了水凝胶的力学强度和导电性，而温敏性高分子——聚异丙基丙烯酰胺在温度改变时会发生相变，产生形变响应。因此，当环境水温在 25 °C-50 °C 范围内改变时，该复合水凝胶发生可逆的收缩与溶胀，质量变化率超过了 90%^[165]。

1.5.2.5 其他刺激响应形变

除了以上刺激响应的形变之外，氧化石墨烯宏观材料还能在磁等一种或多种刺激下产生形变响应。例如 Dong 等人采用水热法，得到了四氧化三铁纳米颗粒与氧化石墨烯的复合纤维。由于四氧化三铁具有磁性，该复合纤维能在磁场中发

生弯曲形变响应^[96]。Zhang 等通过 3D 打印，制备了在温度、光、湿气等多重刺激下形变响应的氧化石墨烯/海藻酸钠复合条带（图 1.13）^[166]。控制复合条带中氧化石墨烯片的局部取向，可以调节条带的形变方式，为多功能智能器件的发展奠定了基础。

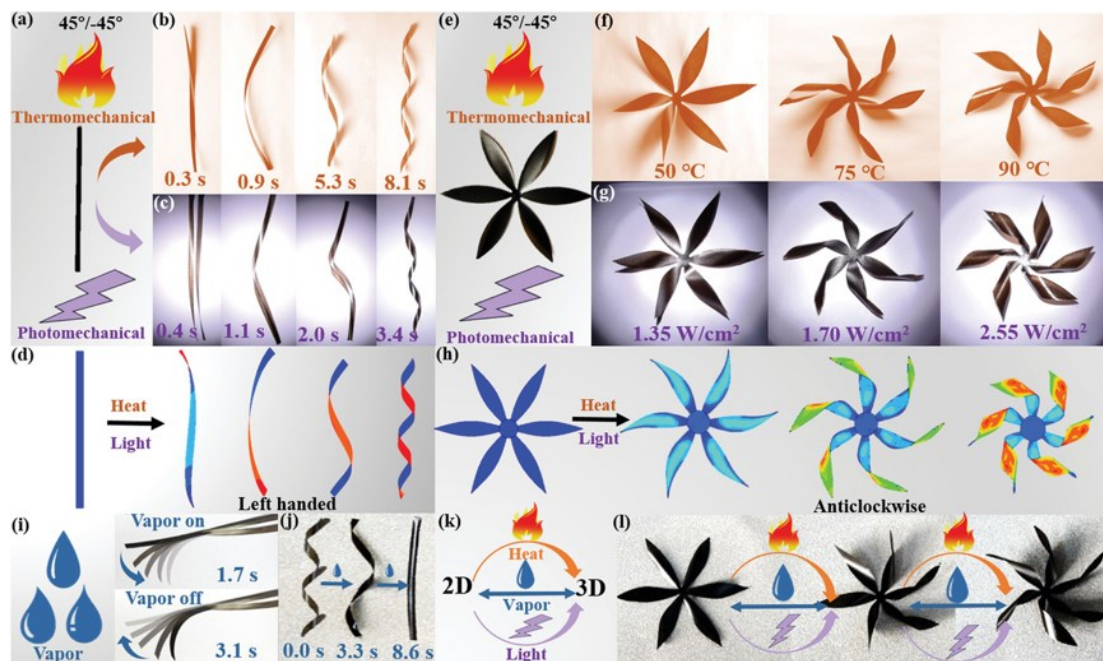


图 1.13 具有取向微结构的氧化石墨烯/海藻酸钠复合条带的多重刺激响应形变^[166]。

Figure 1.13 Multistimuli-responsive deformation of the oriented graphene oxide/sodium alginate composite ribbons^[166].

综上所述，在溶剂等刺激下，氧化石墨烯宏观组装体具有自融合和形变响应特性，这为其应用在智能组装、致动、软体机器、柔性电子等领域开辟了道路。然而，目前关于自融合效应的微观过程和分子机制尚未形成深入的认识，极大地阻碍了该领域的发展。

1.6 人工组装体融合与分裂的研究进展

19 世纪中叶，德国生物学家 R.Virchow 等人相继发现了有机生命体中细胞的融合与分裂现象，并认识到该过程在有机体生命活动中发挥的重要作用。随着人工组装技术的发展，研究发现由两亲性小分子或高分子等组装而成的胶束或囊

泡在外界刺激下,也能发生类似细胞的融合与分裂行为^[10, 12]。这种新型的刺激-响应方式立刻激发了材料学和生物学领域广泛的研究兴趣。对人工材料融合与分裂行为的研究,不仅能促进人类对细胞膜活动过程的深入理解,更能发展新型的刺激-响应组装技术,丰富分子物化性质的理论科学,为新一代智能材料的开发和应用奠定理论和应用基础。

1.6.1 小分子胶束/囊泡的融合与分裂

当两亲性小分子分散在水中的浓度超过临界胶束浓度时,小分子会自发组装成胶束,或形成具有封闭双层膜结构的囊泡。小分子的胶束或囊泡在离子、电场、光照、温度等的刺激下,能发生融合或/与分裂响应。目前的研究发现,能产生组装体融合/分裂响应的小分子主要包含两大类:脂质、其他合成的小分子表面活性剂。其中,脂质主要是磷脂类,而其他合成的小分子表面活性剂包括离子型的双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)、十六烷基三甲铵八磺酸盐(TA₁₆So₈),以及离子型与非离子型混合的十二烷基硫酸钠(SDS)和曲拉通 X-100 等。

磷脂或合成小分子表面活性剂的囊泡在离子诱导下,可发生融合或/与分裂行为。1992 年,美国艾莫利大学的 F. M. Menger 课题组首次报道了小分子囊泡在离子作用下的融合与分裂现象^[9]。当在双十二烷基二甲基溴化铵囊泡的水溶液中加入 0.1-0.3 mol/L 的醋酸钠溶液时,囊泡神奇地通过出芽过程,排出了更小的囊泡,完成了分裂,随后小囊泡逐渐缩小并消失。更有趣的是,约 15 分钟后,囊泡重新出现,并快速地融合。研究认为,醋酸根离子加入后,先扩散到囊泡膜的外表面,与溴离子交换,并通过静电作用和两亲性小分子的亲水端阳离子结合。由于醋酸根离子极易水合,因此该静电作用较弱,导致膜外层曲率增大,发生分裂。随后的融合可能是因为双十二烷基二甲基溴化铵小分子囊泡在重新出现后,囊泡膜内分子堆叠较疏松,相互作用弱,从而引起融合。另外,德国马普所的 Reinhard Lipowsky 课题组研究了磷脂囊泡在铕离子加入后的融合现象^[167]。在铕离子的交联作用下, β -二酮基功能化的蛋黄卵磷脂囊泡膜与相邻囊泡的膜连接,发生融合。

小分子囊泡在电场作用下,也能发生融合。该方法也称为“电穿孔法”。具

体地,对接触的两个小分子囊泡施加直流电脉冲,在囊泡膜内产生跨膜电势,导致膜在接触处出现大孔,引起融合。电刺激产生融合响应时间短至 1 ms,并且成功引发融合的概率高达 90%以上,是一种高效的融合方法。Reinhard Lipowsky 课题组研究了蛋黄卵磷脂囊泡在电脉冲下的融合现象及其分子机理^[167]。施加的电脉冲强度为 1-4 kV/cm。该研究验证了电诱导融合的高效性,并提出了电穿孔诱发融合颈形成,进而实现融合分子模型。

此外,光照和温度等刺激也能诱导小分子囊泡或胶束发生融合或/与分裂。例如采用红外光照射,通过辐射压的作用使双十二烷基二甲基溴化铵囊泡变形分裂^[168];通过温度在室温到 80 °C 范围内的升高与降低,实现十六烷基三甲铵八磺酸盐囊泡的融合与胶束的分裂等^[169]。

目前,关于小分子胶束及囊泡融合与分裂的详细过程和机理尚存在争议,但总体上接受融合与分裂存在的几个关键步骤。胶束或囊泡间的融合过程包括相互碰撞、粘接、合并等阶段,分裂过程包含胶束或囊泡膜表面的弯曲、曲面收缩、断裂等步骤。其中囊泡融合时,在合并阶段会形成融合孔,也称为融合颈,融合孔的扩张促使囊泡完成融合(图 1.14)。

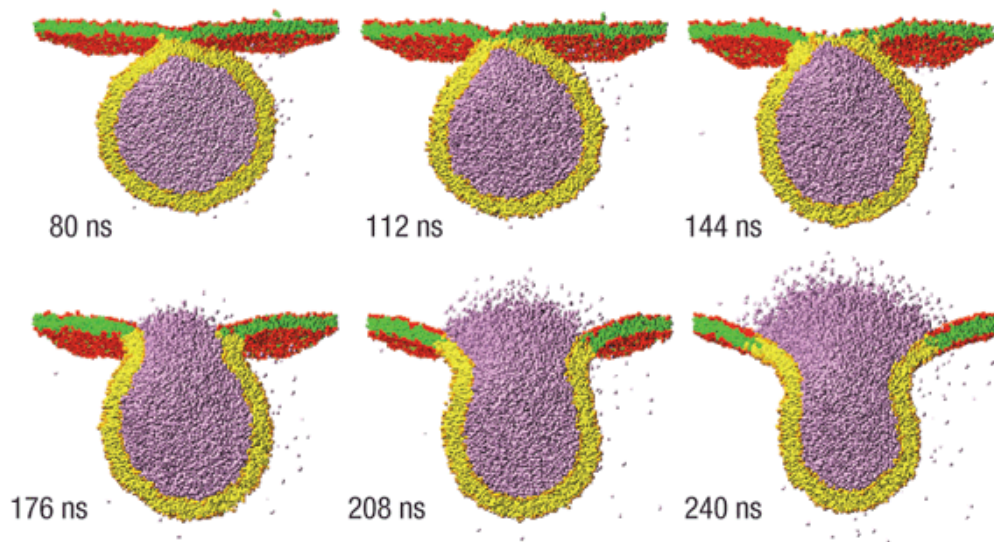


图 1.14 直径为 28 纳米的小分子囊泡和薄膜融合过程的模拟结果^[11]。

Figure 1.14 Time sequence of a typical fusion event of a 28-nm-diameter vesicle and a tense square membrane patch^[11].

1.6.2 高分子胶束/囊泡的融合与分裂

两亲性嵌段共聚物及超支化高分子的胶束或囊泡在溶剂、温度、光照等刺激下,能发生融合或/与分裂。高分子的相对分子质量通常大于 10000,远高于小分子,并且高分子与小分子具有截然不同的分子间相互作用、流变性等物化性质。因此,有必要对高分子组装体的融合与分裂行为进行深入研究,以更好地认识一维高分子链的界面组装特性。

嵌段共聚物组装而成的胶束或囊泡在溶剂、温度、光等外界刺激下,可产生融合或/与分裂响应。首先,当胶束或囊泡外部的溶剂比例改变时,嵌段共聚物的溶解性以及囊泡膜-溶剂的界面张力变化,引起胶束或囊泡表面失稳,从而发生融合与分裂。2002 年,美国宾夕法尼亚大学的 Dennis E. Discher 课题组以聚丙烯酸-聚苯乙烯嵌段共聚物的囊泡为模型,报道了囊泡在溶剂比例改变时的融合与分裂行为^[12]。该囊泡的直径为 90-200 nm。向囊泡的二氧六环溶液中加入水后,随着溶液中的水含量从 20%升高到 67%,囊泡的直径增大,伴随着囊泡之间的互相融合。反之在囊泡溶液中加入四氢呋喃与二氧六环的混合溶剂,随着溶液中水含量的降低,囊泡的直径又逐渐减小,并发生分裂。水含量改变之所以会引发融合与分裂行为,是因为水含量的增加使囊泡分子中的聚苯乙烯段聚集排列,增大了膜-溶液之间的界面张力,反之则聚苯乙烯段排列疏松,界面张力减小,膜内张力的变化引起融合或分裂。其次,当胶束或囊泡溶液的温度变化时,具有结晶性的高分子嵌段发生结晶熔融或重结晶,嵌段分子的排列方式改变,导致胶束或囊泡表面张力的变化,引发融合或分裂。C. Sanson 等人研究了聚三亚甲基碳酸酯-聚谷氨酸嵌段共聚物的囊泡在溶液温度变化时的融合与分裂行为^[170],温度变化的区间为室温至 60 °C。由于疏水的聚三亚甲基碳酸酯嵌段具有半结晶性,其吸热熔融温度约为 37 °C,因此当温度变化时,囊泡膜内分子疏水嵌段的堆积方式改变,导致膜内张力的变化和膜的分裂或融合。再者,采用激光照射囊泡的方式,也能驱使其发生融合或分裂。基于嵌段共聚物及复合粒子的光热效应,胶束或囊泡在光照下温度升高,膜内张力改变,诱发融合与分裂。Zhang 等人研究了聚异丙基丙烯酰胺-偶氮苯聚合物的嵌段共聚物囊泡在 365 nm 紫外光或 436 nm 可见光的照射下,发生分裂的现象^[171]。研究认为,该分裂行为由嵌段共聚物的光热

效应和光异构化作用共同引发。在后续研究中,此课题组采用四氧化三铁纳米颗粒与该嵌段共聚物复合,制备了复合囊泡。由于纳米颗粒极高的光热转换效率,该复合囊泡在近红外光照射下能发生融合与分裂^[14]。

另外,超支化高分子的囊泡也能在外界刺激下融合或分裂。Zhou 等研究了超支化聚氧杂环丁烷核-聚环氧乙烷臂的囊泡在超声刺激下的融合行为(图 1.15a)^[13]。该超支化高分子形成的囊泡直径高达 $112.8\text{ }\mu\text{m}$,为直接实时观察融合过程提供了极大的便利。研究认为,超声改变了囊泡膜内部分子间的氢键相互作用,使膜上产生分子堆积的缺陷,引起膜的失稳,因此膜碰撞后易融合。随后,研究人员在该超支化高分子囊泡的外部溶液中加入葡萄糖,诱发了囊泡的分裂行为(图 1.15b)^[172]。加入葡萄糖后,囊泡膜内外的渗透压驱动母囊泡中的子囊泡向边缘移动、突出、分离,完成分裂。

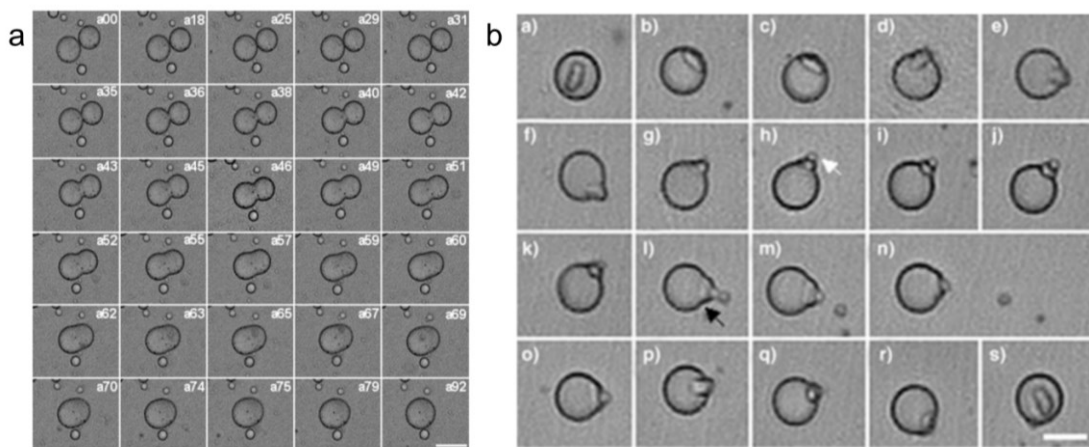


图 1.15 高分子囊泡实时的融合过程 (a)^[13]和分裂过程 (b)^[172]。

Figure 1.15 Real-time fusion (a)^[13] and fission processes (b)^[172] of polymer vesicles.

高分子胶束或囊泡的融合及分裂基本过程与小分子的类似,都存在粘接、合并或表面弯曲、断裂等关键步骤。但与小分子相比,高分子具有更大的粘弹性和更丰富的分子间相互作用,因此二者融合和分裂的引发机理及详细过程有所不同。相关的动力学问题还有待深入研究。

除了上述的两亲性小分子和高分子之外,超分子的囊泡也能基于氧化还原反应刺激而发生融合与分裂^[173]。另外,金属纳米颗粒在催化剂和高温环境下,也

能发生融合和分裂行为，基于此行为可制备高熵合金纳米颗粒^[8]。

总之，通过离子、电场、溶剂、光照等刺激，能触发人工材料的融合或分裂行为。但目前相关的应用仅限于与生物学及医药领域结合，用于细胞活动研究、可控的药物递送与释放等。为了使人工材料在更多的动态应用场景中更好地发挥智能响应性，设计具有可逆融合性质的宏观材料是追求的一大目标。即材料融合后，其融合组装体又能在一定刺激下反向分裂，精确地恢复至初始的材料数量、尺寸、化学组成、结构和性能。然而截止目前，人工材料领域还没能实现完全可逆的融合-分裂组装。如何实现精确可逆的融合与分裂，成为现阶段的一大难题。

1.7 论文选题依据和主要内容

1.7.1 选题依据

氧化石墨烯是一种碳基二维大分子，其单原子级厚度、官能团溶剂化作用、单分子分散性等丰富的物理化学性质决定了在材料学和化学领域的重要研究价值。氧化石墨烯具有溶致液晶特性，能被轻易加工成各种维度的宏观组装材料，包括纤维、膜、颗粒状组装体等，为多功能、高性能宏观材料的设计奠定了基础。现阶段存在于宏观材料组装领域的一个核心问题是，如何实现材料精确可逆的组装，从而构建结构更丰富、力学性能更优异、功能性更多样的动态智能组装体。解决这一问题的策略之一，是以氧化石墨烯二维大分子为模型，利用其溶剂响应的构象转变性质，引发其宏观材料的形变，进而实现宏观材料精确可逆的融合与分裂组装。本文基于此设计思路，通过氧化石墨烯宏观材料在溶剂刺激下的可逆溶胀与收缩，首次实现了宏观材料的精确可逆组装。

氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性是其组装及应用时的重要属性，但以前未得到深入的研究。因此需要围绕此性质进行系统的探究，考察氧化石墨烯宏观材料在溶剂中的溶胀速率、溶胀度及其影响因素等动力学和热力学性质，分析溶胀的驱动力。另外，氧化石墨烯作为一种新型的二维大分子，与传统的高分子在溶胀性质上表现出什么不同的特性？本文中，氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性主题研究将对上述问题作出回答。

基于氧化石墨烯宏观材料的溶胀性,可实现材料在溶剂刺激下的精确可逆融合与分裂。该现象代表了一种新型的人工材料刺激-响应方式,以前未见报道。因此,探究相关的演变过程、分子机理和应用等都是重要的新课题。相关课题在本文的氧化石墨烯纤维、颗粒状组装体、复合材料主题中得到了系统的研究。此研究以氧化石墨烯二维分子为模型,结果揭示了二维大分子在界面组装中独特的物理化学特性,丰富了二维大分子界面科学的理论内涵。

1.7.2 主要内容

针对氧化石墨烯宏观组装材料的溶胀性和精确可逆融合与分裂两个主题,本论文完成了以下 4 个部分的系统工作:

1. 系统研究了氧化石墨烯宏观组装材料在溶剂中的溶胀性。通过原位偏光显微镜、扫描电镜、水接触角测试等手段,研究了湿纺制备的氧化石墨烯纤维及颗粒状组装体在水和有机溶剂中溶胀率变化的动力学过程,解析了溶胀纤维及颗粒的多尺度结构,考察了溶胀度的影响因素等热力学问题。

2. 以氧化石墨烯二维分子为研究模型,首次发现了宏观氧化石墨烯纤维的精确可逆融合与分裂性质。通过原位光学及偏光显微镜、原位 X 射线衍射、原位荧光显微镜、半原位扫描电镜及其能谱分析等手段,解析了融合与分裂的演变过程,在纤维的组分、结构、力学性能等方面验证了融合与分裂的精确可逆性,揭示了纤维壳层大形变的关键机理。建立了融合与分裂过程的力学模型,阐明了 Laplace 压力差及分裂应力对融合和分裂的主导作用。采用融合法制备了强度高达 598 MPa 的氧化石墨烯粗纤维,提供了制备高性能、大直径碳基纤维的新路线。基于精确可逆融合与分裂的发现,实现了氧化石墨烯宏观组装材料的动态可逆转变、客体化合物的可控释放等新型应用。

3. 发现了溶胀氧化石墨烯颗粒状组装体在溶剂蒸发-渗入循环中的形貌记忆效应。从宏观和微观尺度上探究了球形组装体的形状回复性,并计算了相应的形状回复率。采取多种颜色的荧光标记、多方向的融合方式、不同形貌的颗粒状组装体,揭示了形貌记忆效应是保证融合与分裂精确可逆性的根本机制。以氧化石墨烯球形组装体为组装单元,通过融合法制备了具有可逆组装性质的氧化石墨烯

膜,并且该膜的力学强度与刮膜法制备的膜相媲美,体现了通过颗粒动态组装制备智能宏观材料的潜力。

4. 研究了聚乙烯醇纤维及颗粒状组装体在溶剂刺激下的形貌记忆性及融合与分裂行为,揭示了一维高分子与氧化石墨烯二维分子不同的界面组装特性。提出了构筑氧化石墨烯壳层结构的普适性方法,将精确可逆的融合与分裂性质拓展到了传统的高分子、金属、陶瓷纤维等材料上。另外,利用氧化石墨烯片的二维屏蔽效应,赋予了聚乙烯醇颗粒状组装体形貌记忆性,并实现了其精确可逆的融合与分裂,进一步拓宽了精确可逆组装性质的材料体系和应用范围,为新型智能复合材料的开发及应用奠定基础。

参考文献

1. Kaspar C, Ravoo B J, van der Wiel W G, et al. The rise of intelligent matter[J]. *Nature* **2021**, 594(7863): 345-355.
2. Rosen B M, Wilson C J, Wilson D A, et al. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems[J]. *Chemical Reviews* **2009**, 109(11): 6275-6540.
3. Zhao M, Li B, Wang P, et al. Supramolecularly engineered NIR-II and Upconversion nanoparticles in vivo assembly and disassembly to improve bioimaging[J]. *Advanced Materials* **2018**, 30(52): 1804982.
4. Garnier S, Gautrais J, Theraulaz G. The biological principles of swarm intelligence[J]. *Swarm Intelligence* **2007**, 1(1): 3-31.
5. Lardy S, Fortin D, Pays O. Increased exploration capacity promotes group fission in gregarious foraging herbivores[J]. *PloS One* **2016**, 11(12): e0167516.
6. Lifson J D, Feinberg M B, Reyes G R, et al. Induction of CD4-dependent cell fusion by the HTLV-III/LAV envelope glycoprotein[J]. *Nature* **1986**, 323(6090): 725-728.
7. Metcalf D. The molecular control of cell division, differentiation commitment and maturation in haemopoietic cells[J]. *Nature* **1989**, 339(6219): 27-30.
8. Yao Y, Huang Z, Xie P, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. *Science* **2018**, 359(6383): 1489-1494.
9. Menger F M, Balachander N. Chemically-induced aggregation, budding, and fusion in giant vesicles: direct observation by light microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114(14): 5862-5863.

10. Menger F M, Gabrielson K D. Cytomimetic organic chemistry: early developments[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34(19): 2091-2106.
11. Shillcock J C, Lipowsky R. Tension-induced fusion of bilayer membranes and vesicles[J]. *Nature Materials* **2005**, 4(3): 225-228.
12. Discher D E, Eisenberg A. Polymer vesicles[J]. *Science* **2002**, 297(5583): 967-973.
13. Zhou Y, Yan D. Real-time membrane fusion of giant polymer vesicles[J]. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127(30): 10468-10469.
14. Sun K, Chen K, Xue G, et al. Near-infrared light induced fusion and fission of azobenzene-containing polymer vesicles[J]. *RSC Advances* **2013**, 3(46): 23997-24000.
15. Payamyar P, King B T, Öttinger H C, et al. Two-dimensional polymers: concepts and perspectives[J]. *Chemical Communications* **2016**, 52(1): 18-34.
16. Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials[J]. *Chemical Reviews* **2013**, 113(5): 3766-3798.
17. Starko-Bowes R, Wang X, Xu Z, et al. High-temperature polaritons in ceramic nanotube antennas[J]. *Nano Letters* **2019**, 19(12): 8565-8571.
18. Mas-Balleste R, Gomez-Navarro C, Gomez-Herrero J, et al. 2D materials: to graphene and beyond[J]. *Nanoscale* **2011**, 3(1): 20-30.
19. Jiang Y, Wang Y, Xu Z, et al. Conformation engineering of two-dimensional macromolecules: a case study with graphene oxide[J]. *Accounts of Materials Research* **2020**, 1(3): 175-187.
20. Adetayo A, Runsewe D. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review[J]. *Open Journal of Composite Materials* **2019**, 9(02): 207.
21. Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45(8): 1356-1364.
22. Tjio-Margo B, Evans G T. The Onsager theory of the isotropic–nematic liquid crystal transition: Incorporation of the higher virial coefficients[J]. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93(6): 4254-4265.
23. Xu Z, Gao C. Graphene in macroscopic order: liquid crystals and wet-spun fibers[J]. *Accounts of Chemical Research* **2014**, 47(4): 1267-1276.
24. Zhao Y, Song L, Zhang Z, et al. Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications[J]. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(12): 3520-3536.
25. Yu X, Cheng H, Zhang M, et al. Graphene-based smart materials[J]. *Nature Reviews Materials* **2017**, 2(9): 17046.

26. Brodie B C. XIII. On the atomic weight of graphite[J]. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* **1859**, (149): 249-259.
27. 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.
28. Chua C K, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint[J]. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43(1): 291-312.
29. Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials* **2010**, 22(35): 3906-3924.
30. Dideikin A T, Vul' A Y. Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family[J]. *Frontiers in Physics* **2019**, 6: 149.
31. Thiele H. Die quellung des graphit an der anode und die mechanische zerstörung von kohlenanoden[J]. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1934**, 40(1): 26-33.
32. Besenhard J, Wudy E, Möhwald H, et al. Anodic oxidation of graphite in H₂SO₄ dilatometry—in situ x-ray diffraction—impedance spectroscopy[J]. *Synthetic Metals* **1983**, 7(3-4): 185-192.
33. Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical Reviews* **2012**, 112(11): 6027-6053.
34. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure[J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1898**, 31(2): 1481-1487.
35. Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80(6): 1339-1339.
36. Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano* **2010**, 4(8): 4806-4814.
37. Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon* **2013**, 64: 225-229.
38. Zhang M, Wang Y, Huang L, et al. Multifunctional pristine chemically modified graphene films as strong as stainless steel[J]. *Advanced Materials* **2015**, 27(42): 6708-6713.
39. Dong L, Chen Z, Lin S, et al. Reactivity-controlled preparation of ultralarge graphene oxide by chemical expansion of graphite[J]. *Chemistry of Materials* **2017**, 29(2): 564-572.
40. Abdelkader A, Kinloch I, Dryfe R A. High-yield electro-oxidative preparation of graphene oxide[J]. *Chemical Communications* **2014**, 50(61): 8402-8404.
41. Pei S, Wei Q, Huang K, et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds

- timescale water electrolytic oxidation[J]. *Nature Communications* **2018**, 9(1): 145.
42. Szabó T, Berkesi O, Forgó P, et al. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides[J]. *Chemistry of Materials* **2006**, 18(11): 2740-2749.
43. Mkhoyan K A, Contryman A W, Silcox J, et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide[J]. *Nano Letters* **2009**, 9(3): 1058-1063.
44. Erickson K, Erni R, Lee Z, et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Advanced Materials* **2010**, 22(40): 4467-4472.
45. Sutar D, Singh G, Divakar Botcha V. Electronic structure of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers[J]. *Applied Physics Letters* **2012**, 101(10): 103103.
46. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2019**, 27(10): 2251-2260.
47. Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102(23): 4477-4482.
48. Cao C, Daly M, Singh C V, et al. High strength measurement of monolayer graphene oxide[J]. *Carbon* **2015**, 81: 497-504.
49. Daly M, Cao C, Sun H, et al. Interfacial shear strength of multilayer graphene oxide films[J]. *ACS Nano* **2016**, 10(2): 1939-1947.
50. Suk J W, Piner R D, An J, et al. Mechanical properties of monolayer graphene oxide[J]. *ACS Nano* **2010**, 4(11): 6557-6564.
51. Mahanta N K, Abramson A R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets; proceedings of the 13th intersociety conference on thermal and thermomechanical phenomena in electronic systems, F, 2012 [C]. IEEE.
52. Schwamb T, Burg B R, Schirmer N C, et al. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures[J]. *Nanotechnology* **2009**, 20(40): 405704.
53. Wang Y, Wang S, Li P, et al. Conformational phase map of two-dimensional macromolecular graphene oxide in solution[J]. *Matter* **2020**, 3(1): 230-245.
54. Li P, Wang S, Meng F, et al. Conformational scaling relations of two-dimensional macromolecular graphene oxide in solution[J]. *Macromolecules* **2020**, 53(23): 10421-10430.
55. Paredes J, Villar-Rodil S, MartíNez-Alonso A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents[J]. *Langmuir* **2008**, 24(19): 10560-10564.

-
56. Konios D, Stylianakis M M, Stratakis E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 430: 108-112.
57. Dai J, Wang G, Ma L, et al. Study on the surface energies and dispersibility of graphene oxide and its derivatives[J]. *Journal of Materials Science* **2015**, 50(11): 3895-3907.
58. Price E, Bansala T, Achee T, et al. Tunable dispersibility and wettability of graphene oxide through one-pot functionalization and reduction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, 552: 771-780.
59. Kim J, Cote L J, Kim F, et al. Graphene oxide sheets at interfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132(23): 8180-8186.
60. Hofmann U, Frenzel A. Quellung von graphit und die bildung von graphitsäure[J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1930**, 63(5): 1248-1262.
61. Lerf A. Graphite oxide story—from the beginning till the graphene hype[J]. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications* **2016**: 1.
62. Kohlschütter V, Haenni P. Zur kenntnis des graphitischen kohlenstoffs und der graphitsäure[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1919**, 105(1): 121-144.
63. Putz K W, Compton O C, Segar C, et al. Evolution of order during vacuum-assisted self-assembly of graphene oxide paper and associated polymer nanocomposites[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(8): 6601-6609.
64. Zheng S, Tu Q, Urban J J, et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(6): 6440-6450.
65. Cheng H, Huang Y, Cheng Q, et al. Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture[J]. *Advanced Functional Materials* **2017**, 27(42): 1703096.
66. Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress[J]. *RSC Advances* **2012**, 2(7): 2643-2662.
67. Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide[J]. *Carbon* **2012**, 50(9): 3210-3228.
68. De Silva K, Huang H, Joshi R, et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants[J]. *Carbon* **2017**, 119: 190-199.
69. Xu Y, Sheng K, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS Nano* **2010**, 4(7): 4324-4330.

70. Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials[J]. *Small* **2010**, 6(6): 711-723.
71. Huh S H. Thermal reduction of graphene oxide[J]. *Physics and Applications of Graphene-Experiments* **2011**, 19: 73-90.
72. Larciprete R, Fabris S, Sun T, et al. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133(43): 17315-17321.
73. Bagri A, Mattevi C, Acik M, et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide[J]. *Nature Chemistry* **2010**, 2(7): 581-587.
74. Kumar P V, Bardhan N M, Tongay S, et al. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation[J]. *Nature Chemistry* **2014**, 6(2): 151-158.
75. Chen W, Yan L, Bangal P R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves[J]. *Carbon* **2010**, 48(4): 1146-1152.
76. Liu Y, Li P, Wang F, et al. Rapid roll-to-roll production of graphene films using intensive Joule heating[J]. *Carbon* **2019**, 155: 462-468.
77. Ognysta U, Nych A, Nazarenko V, et al. Design of 2D binary colloidal crystals in a nematic liquid crystal[J]. *Langmuir* **2009**, 25(20): 12092-12100.
78. Xu Z, Gao C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(4): 2908-2915.
79. Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres[J]. *Nature Communications* **2011**, 2(1): 571.
80. Kim J E, Han T H, Lee S H, et al. Graphene oxide liquid crystals[J]. *Angewandte Chemie* **2011**, 123(13): 3099-3103.
81. Jiang Y, Guo F, Xu Z, et al. Artificial colloidal liquid metacrystals by shearing microlithography[J]. *Nature Communications* **2019**, 10(1): 4111.
82. Shen T Z, Hong S H, Song J K. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient[J]. *Nature Materials* **2014**, 13(4): 394-399.
83. Ma P, Li P, Wang Y, et al. Liquid crystalline microdroplets of graphene oxide via microfluidics[J]. *Chinese Journal of Polymer Science* **2021**, 39(12): 1657-1664.
84. Fang B, Chang D, Xu Z, et al. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects[J]. *Advanced Materials* **2020**, 32(5): 1902664.

85. Kou L, Gao C. Bioinspired design and macroscopic assembly of poly (vinyl alcohol)-coated graphene into kilometers-long fibers[J]. *Nanoscale* **2013**, 5(10): 4370-4378.
86. Xu Z, Liu Y, Zhao X, et al. Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering[J]. *Advanced Materials* **2016**, 28(30): 6449-6456.
87. Zhao Y, Jiang C, Hu C, et al. Large-scale spinning assembly of neat, morphology-defined, graphene-based hollow fibers[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(3): 2406-2412.
88. Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Scalable one-step wet-spinning of graphene fibers and yarns from liquid crystalline dispersions of graphene oxide: towards multifunctional textiles[J]. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23(43): 5345-5354.
89. Xin G, Yao T, Sun H, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers[J]. *Science* **2015**, 349(6252): 1083-1087.
90. Tian Q, Xu Z, Liu Y, et al. Dry spinning approach to continuous graphene fibers with high toughness[J]. *Nanoscale* **2017**, 9(34): 12335-12342.
91. Feng L, Chang Y, Zhong J, et al. Dry spin graphene oxide fibers: mechanical/electrical properties and microstructure evolution[J]. *Scientific Reports* **2018**, 8(1): 10803.
92. Cruz-Silva R, Morelos-Gomez A, Kim H, et al. Super-stretchable graphene oxide macroscopic fibers with outstanding knotability fabricated by dry film scrolling[J]. *ACS Nano* **2014**, 8(6): 5959-5967.
93. Fang B, Xiao Y, Xu Z, et al. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Materials Horizons* **2019**, 6(6): 1207-1214.
94. Xiang C, Behabtu N, Liu Y, et al. Graphene nanoribbons as an advanced precursor for making carbon fiber[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(2): 1628-1637.
95. Han Z, Wang J, Liu S, et al. Electrospinning of neat graphene nanofibers[J]. *Advanced Fiber Materials* **2022**, 4(2): 268-279.
96. Dong Z, Jiang C, Cheng H, et al. Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers[J]. *Advanced Materials* **2012**, 24(14): 1856-1861.
97. Xin G, Zhu W, Deng Y, et al. Microfluidics-enabled orientation and microstructure control of macroscopic graphene fibres[J]. *Nature Nanotechnology* **2019**, 14(2): 168-175.
98. Xu Z, Sun H, Zhao X, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets[J]. *Advanced Materials* **2013**, 25(2): 188-193.
99. Zhang Y, Li Y, Ming P, et al. Ultrastrong bioinspired graphene-based fibers via

- synergistic toughening[J]. *Advanced Materials* **2016**, 28(14): 2834-2839.
100. Hua L, Shi P, Li L, et al. General metal-ion mediated method for functionalization of graphene fiber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9(42): 37022-37030.
101. Shin M K, Lee B, Kim S H, et al. Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes[J]. *Nature Communications* **2012**, 3(1): 650.
102. Li P, Liu Y, Shi S, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning[J]. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30(52): 2006584.
103. Xu Z, Liu Z, Sun H, et al. Highly electrically conductive Ag-doped graphene fibers as stretchable conductors[J]. *Advanced Materials* **2013**, 25(23): 3249-3253.
104. Liu Y, Xu Z, Zhan J, et al. Superb electrically conductive graphene fibers via doping strategy[J]. *Advanced Materials* **2016**, 28(36): 7941-7947.
105. Cheng H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52(40): 10482-10486.
106. Cheng H, Hu Y, Zhao F, et al. Moisture-activated torsional graphene-fiber motor[J]. *Advanced Materials* **2014**, 26(18): 2909-2913.
107. Hu C, Zhao Y, Cheng H, et al. Graphene microtubings: controlled fabrication and site-specific functionalization[J]. *Nano Letters* **2012**, 12(11): 5879-5884.
108. Yang Z, Sun H, Chen T, et al. Photovoltaic wire derived from a graphene composite fiber achieving an 8.45% energy conversion efficiency[J]. *Angewandte Chemie* **2013**, 125(29): 7693-7696.
109. Chong W G, Huang J, Xu Z, et al. Lithium-sulfur battery cable made from ultralight, flexible graphene/carbon nanotube/sulfur composite fibers[J]. *Advanced Functional Materials* **2017**, 27(4): 1604815.
110. Kou L, Huang T, Zheng B, et al. Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics[J]. *Nature Communications* **2014**, 5(1): 3754.
111. Xu T, Han Q, Cheng Z, et al. Interactions between Graphene-Based Materials and Water Molecules toward Actuator and Electricity-Generator Applications[J]. *Small Methods* **2018**, 2(10): 1800108.
112. Liang Y, Zhao F, Cheng Z, et al. Self-powered wearable graphene fiber for information expression[J]. *Nano Energy* **2017**, 32: 329-335.

113. Fang B, Peng L, Xu Z, et al. Wet-spinning of continuous montmorillonite-graphene fibers for fire-resistant lightweight conductors[J]. *ACS Nano* **2015**, 9(5): 5214-5222.
114. Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature* **2007**, 448(7152): 457-460.
115. Tang L, Wang Y, Li Y, et al. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films[J]. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19(17): 2782-2789.
116. Cruz-Silva R, Endo M, Terrones M. Graphene oxide films, fibers, and membranes[J]. *Nanotechnology Reviews* **2016**, 5(4): 377-391.
117. Yeh C N, Raidongia K, Shao J, et al. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water[J]. *Nature Chemistry* **2015**, 7(2): 166-170.
118. Shen B, Zhai W, Zheng W. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding[J]. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24(28): 4542-4548.
119. Liu Z, Li Z, Xu Z, et al. Wet-spun continuous graphene films[J]. *Chemistry of Materials* **2014**, 26(23): 6786-6795.
120. Wen Y, Wu M, Zhang M, et al. Topological design of ultrastrong and highly conductive graphene films[J]. *Advanced Materials* **2017**, 29(41): 1702831.
121. Pang K, Liu X, Liu Y, et al. Highly conductive graphene film with high-temperature stability for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon* **2021**, 179: 202-208.
122. Chen H, Müller M B, Gilmore K J, et al. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper[J]. *Advanced Materials* **2008**, 20(18): 3557-3561.
123. Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science* **2014**, 343(6172): 752-754.
124. Zhou K, Vasu K S, Cherian C T, et al. Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes[J]. *Nature* **2018**, 559(7713): 236-240.
125. Zhao S, Zhu H, Wang H, et al. Free-standing graphene oxide membrane with tunable channels for efficient water pollution control[J]. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 366: 659-668.
126. Zhao F, Cheng H, Zhang Z, et al. Direct power generation from a graphene oxide film under moisture[J]. *Advanced Materials* **2015**, 27(29): 4351-4357.
127. Bai Y, Zhang Y, Zhou A, et al. Self-assembly of a thin highly reduced graphene

- oxide film and its high electrocatalytic activity[J]. *Nanotechnology* **2014**, 25(40): 405601.
128. Liang J, Huang L, Li N, et al. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene[J]. *ACS Nano* **2012**, 6(5): 4508-4519.
129. Luo J, Jang H D, Sun T, et al. Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(11): 8943-8949.
130. Kim T, Jung G, Yoo S, et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro-and mesopores[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(8): 6899-6905.
131. Chen C, Xu Z, Han Y, et al. Redissolution of flower-shaped graphene oxide powder with high density[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8(12): 8000-8007.
132. Chen C, Xi J, Zhou E, et al. Porous graphene microflowers for high-performance microwave absorption[J]. *Nano-Micro Letters* **2018**, 10(2): 26.
133. Han D J, Jung J H, Choi J S, et al. Synthesis of a 3D graphite microball using a microfluidic droplet generator and its polymer composite with core-shell structure[J]. *Lab on a Chip* **2013**, 13(20): 4006-4010.
134. Sohn K, Na Y J, Chang H, et al. Oil absorbing graphene capsules by capillary molding[J]. *Chemical Communications* **2012**, 48(48): 5968-5970.
135. 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.
136. Guo P, Song H, Chen X. Hollow graphene oxide spheres self-assembled by W/O emulsion[J]. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20(23): 4867-4874.
137. Hong J, Char K, Kim B. Hollow capsules of reduced graphene oxide nanosheets assembled on a sacrificial colloidal particle[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1(24): 3442-3445.
138. An Z, Zhang J. Glass-iron oxide, glass-iron and glass-iron-carbon composite hollow particles with tunable electromagnetic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4(34): 7979-7988.
139. Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. *Nature* **1931**, 127(3211): 741-741.
140. Estevez L, Kelarakis A, Gong Q, et al. Multifunctional graphene/platinum/naion hybrids via ice templating[J]. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133(16): 6122-6125.
141. Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled

- carbon aerogels[J]. *Advanced Materials* **2013**, 25(18): 2554-2560.
142. Zhao X, Yao W, Gao W, et al. Wet-Spun superelastic graphene aerogel millispheres with group effect[J]. *Advanced Materials* **2017**, 29(35): 1701482.
143. Wu Y, Yi N, Huang L, et al. Three-dimensionally bonded spongy graphene material with super compressive elasticity and near-zero Poisson's ratio[J]. *Nature Communications* **2015**, 6(1): 6141.
144. Wu Z S, Winter A, Chen L, et al. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors[J]. *Advanced Materials* **2012**, 24(37): 5130-5135.
145. Qiu L, Huang B, He Z, et al. Extremely low density and super-compressible graphene cellular materials[J]. *Advanced Materials* **2017**, 29(36): 1701553.
146. 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.
147. Bai H, Li C, Wang X, et al. A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel[J]. *Chemical Communications* **2010**, 46(14): 2376-2378.
148. Tao Y, Xie X, Lv W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors[J]. *Scientific Reports* **2013**, 3(1): 2975.
149. Li Z, Xu Z, Liu Y, et al. Multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene fibres[J]. *Nature Communications* **2016**, 7(1): 13684.
150. Sumerlin B S. Next-generation self-healing materials[J]. *Science* **2018**, 362(6411): 150-151.
151. Luo C, Yeh C N, Baltazar J M L, et al. A cut-and-paste approach to 3D graphene-oxide-based architectures[J]. *Advanced Materials* **2018**, 30(15): 1706229.
152. Liu Y, Liang C, Wei A, et al. Solder-free electrical Joule welding of macroscopic graphene assemblies[J]. *Materials Today Nano* **2018**, 3: 1-8.
153. Li Z, Huang T, Gao W, et al. Hydrothermally activated graphene fiber fabrics for textile electrodes of supercapacitors[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(11): 11056-11065.
154. Liu S, Wang Y, Ming X, et al. High-speed blow spinning of neat graphene fibrous materials[J]. *Nano Letters* **2021**, 21(12): 5116-5125.
155. Zhang X, Guo Y, Liu Y, et al. Ultrathick and highly thermally conductive graphene films by self-fusion[J]. *Carbon* **2020**, 167: 249-255.
156. Yang H, Li Z, Sun G, 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.

157. Han D D, Zhang Y L, Jiang H B, et al. Moisture-responsive graphene paper prepared by self-controlled photoreduction[J]. *Advanced Materials* **2015**, 27(2): 332-338.
158. Park S, An J, Suk J W, et al. Graphene-based actuators[J]. *Small* **2010**, 6(2): 210-212.
159. Guo F, Zheng X, Liang C, et al. Millisecond response of shape memory polymer nanocomposite aerogel powered by stretchable graphene framework[J]. *ACS Nano* **2019**, 13(5): 5549-5558.
160. Liu J, Wang Z, Xie X, et al. A rationally-designed synergetic polypyrrole/graphene bilayer actuator[J]. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22(9): 4015-4020.
161. Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Large volume variation of an anisotropic graphene nanosheet electrochemical-mechanical actuator under low voltage stimulation[J]. *Chemical Communications* **2012**, 48(33): 3978-3980.
162. Liang J, Xu Y, Huang Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113(22): 9921-9927.
163. Wang E, Desai M S, Lee S-W. Light-controlled graphene-elastin composite hydrogel actuators[J]. *Nano Letters* **2013**, 13(6): 2826-2830.
164. Zhu J, Andres C M, Xu J, et al. Pseudonegative thermal expansion and the state of water in graphene oxide layered assemblies[J]. *ACS Nano* **2012**, 6(9): 8357-8365.
165. Qiu L, Liu D, Wang Y, 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.
166. Zhang M, Wang Y, Jian M, et al. Spontaneous alignment of graphene oxide in hydrogel during 3D printing for multistimuli-responsive actuation[J]. *Advanced Science* **2020**, 7(6): 1903048.
167. Haluska C K, Riske K A, Marchi-Artzner V, et al. Time scales of membrane fusion revealed by direct imaging of vesicle fusion with high temporal resolution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, 103(43): 15841-15846.
168. Kitamura N, Sekiguchi N, Kim H. Optical transformation and fission of single giant vesicles in water by radiation pressure[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120(8): 1942-1943.
169. Silva B F, Marques E F, Olsson U. Fusion and fission of catanionic bilayers[J]. *Soft Matter* **2011**, 7(5): 1686-1689.
170. Sanson C, Le Meins J, Schatz C, et al. Temperature responsive poly (trimethylene carbonate)-block-poly (l-glutamic acid) copolymer: polymersomes fusion and

-
- fission[J]. *Soft Matter* **2010**, 6(8): 1722-1730.
171. Zhang Q. UV and visible light induced fission of azobenzene-containing polymer vesicles3[J]. *RSC Advances* **2013**, 3(8208).
172. Zhou Y, Yan D. Real-time membrane fission of giant polymer vesicles[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44(21): 3223-3226.
173. Li J, Peng K, Li Y, et al. Exosome-mimetic supramolecular vesicles with reversible and controllable fusion and fission[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 132(48): 21694-21698.

第二章 实验试剂、仪器及表征

2.1 实验试剂

本文用到的实验试剂品名、纯度以及来源，见表 2.1.

表 2.1 试剂的品名、纯度与来源

品 名	纯度	来 源
天然鳞片石墨 (30 μm)	99%	青岛恒利得
浓硫酸	98%	上海国药
磷酸	$\geq 85\%$	上海国药
发烟硝酸	$\geq 95\%$	上海国药
高锰酸钾	$\geq 99.5\%$	上海国药
双氧水	$\geq 30.0\%$	上海国药
N,N-二甲基甲酰胺	AR	上海国药
乙酸乙酯	AR	上海国药
二氯甲烷	AR	上海国药
丙酮	AR	上海国药
乙醇	AR	上海国药
异丙醇	AR	上海国药
乙二醇	AR	上海国药
无水氯化钙	$\geq 96.0\%$	上海国药
硅纳米颗粒	—	阿法埃莎
1,1,2-三苯基-2-(4-溴苯甲基)乙烯	—	AlEgen 生物科技
尼罗红	$\geq 95\%$	麦克林试剂
香豆素 6	$\geq 98\%$	麦克林试剂
氢碘酸	$\geq 45.0\%$	上海国药
聚乙烯醇	—	赛默飞世尔科技
聚苯乙烯微球	—	阿拉丁试剂

2.2 常规表征仪器

本文常规使用的表征仪器名称、型号和厂家列于表 2.2。

表 2.2 表征仪器名称、型号和厂家

仪器型号	厂家
光学/偏光显微镜 (OM/POM) Axio Imager 2 Pol	蔡司
场发射扫描电子显微镜 (SEM) SU8010	Hitachi
X 射线粉末衍射仪 (XRD) X'Pert Pro	PANalytical
荧光显微镜 IX81	OLYMPUS
激光共聚焦显微镜 A1R/A1	尼康
X 射线光电子能谱仪 (XPS) PHI 5000C ESCA	美国 PHI
原子力显微镜 (AFM) NSK SPI3800	日本精工
激光共聚焦拉曼光谱仪 (Raman) inVia-Reflex	英国 Renishaw
接触角测量仪 DSA100	德国 KRUSS
拉力机 RGM-6002T	REGER
拉力机 Instron 2344	Instron
高温管式炉 GSL-1700X	合肥科晶材料技术
电化学工作站 CHI660E	上海辰华
激光器 OX-DK4055	Oxlasers
直写打印机 TH-2004D	天豪点涂胶机器人
三维干涉显微镜 NT9100	美国 Veeco

2.3 氧化石墨烯宏观组装体融合与分裂的原位/半原位表征

2.3.1 原位显微镜表征

为了原位观察氧化石墨烯纤维在溶剂刺激下的融合与分裂过程,使用光学显微镜对纤维的截面和侧面进行观察。其中,观察 2 根纤维截面的融合情况时,先将 2 根氧化石墨烯纤维在水中溶胀饱和,随后一起竖直提出水面。小心地将并在一起的 2 根纤维拉断,将暴露出来的截面竖直朝上,固定在样品观察台上。在光学显微镜的明场模式下对样品的截面进行实时观察,并录制成像视频,直至 2 根纤维完全干燥融合。观察融合纤维截面的分裂过程时,将样品台置于玻璃胶围成的液池中。为了引发分裂,在液池中滴加水,使融合纤维的截面完全浸没。在偏光模式下观察截面,并实时录制视频,记录分裂过程。此外,观察多根纤维侧面的融合过程时,将一定数量的氧化石墨烯纤维在水中预先溶胀饱和,随后一起竖直提出水面。将并在一起的纤维悬空,两端固定在双面胶上,在显微镜的偏光模式下对纤维侧面进行实时观察,记录融合过程,直至纤维完全干燥融合。为了观察融合纤维侧面的分裂过程,将融合纤维的一端用环氧胶固定在观察液池中。为了捕捉到清晰的分裂过程,采用体积比为 6:4 的水和异丙醇混合液引发分裂过程,使分裂速度较慢,在偏光模式下记录融合纤维侧面的分裂过程。

为了原位表征融合与分裂过程中氧化石墨烯纤维内部组分的变化,采用荧光标记一根氧化石墨烯纤维,另一根纤维不标记,在荧光显微镜下原位观察 2 根纤维侧面的融合与分裂。与光学显微镜观察纤维侧面的操作类似,将 2 根纤维在水中溶胀饱和,提出后固定在带有双面胶的玻璃基底上,中部悬空,置于荧光显微镜下。荧光显微镜的观察模式选择 WU 模式,采用紫外光激发纤维样品,调节激发光强至纤维的荧光明亮,在成像窗口观察样品的荧光,并记录视频。

采用光学显微镜原位观察氧化石墨烯颗粒状组装体的融合与分裂过程时,操作与观察纤维侧面的操作类似。不同的是,为了观察颗粒状组装体表面的融合过程,需要将溶胀的组装体沿水平方向堆叠,一边贴合在竖直的聚苯乙烯塑料表面,在偏光模式下观察其融合过程。融合颗粒的分裂过程采用水进行驱动。采用荧光原位表征的方法,观察氧化石墨烯球形组装体在融合与分裂时内部组分的变化。

表征操作与上述观察纤维荧光的操作类似。

2.3.2 原位 X 射线衍射表征

使用 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$), 在纳米尺度上原位表征氧化石墨烯纤维在融合及分裂过程中内部层间距的变化。采用直径为 $12 \mu\text{m}$ 的干燥氧化石墨烯纤维组成一束, 将其取向排列, 粘接在样品池的凹槽处。为了表征融合过程, 将样品池浸泡在水中 2 分钟, 使纤维溶胀。随后竖直取出样品池, 将其置于空气中干燥, 同时开始计时。记录一系列干燥时间时样品的衍射图谱, 直至纤维样品完全融合干燥。为了表征分裂过程, 将融合纤维置于一定的湿气下, 记录不同时间的衍射图谱, 直至纤维完全分裂。

2.3.3 半原位扫描电镜及能谱分析表征

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 半原位地追踪氧化石墨烯纤维的融合与分裂过程。表征融合过程时, 将 100 根氧化石墨烯纤维组成一束, 在水中溶胀 2 分钟后竖直提出, 干燥一定时间后, 置于液氮中冷冻、脆断, 暴露出截面。制备一系列干燥时间的冷冻脆断样品, 随后在冻干机中干燥, 在扫描电镜下观察不同干燥时间的样品截面, 记录纤维融合过程中微观形貌的变化。表征分裂过程时, 预先制备好 100 根融合的氧化石墨烯纤维, 用刀片切成多个小段后, 在水中浸泡不同的时间, 用液氮冷冻, 随后冻干。在扫描电镜下观察不同浸泡时间的样品截面, 记录分裂过程中纤维的微观形貌变化。

使用扫描电镜的能谱分析, 半原位地追踪氧化石墨烯纤维在融合和分裂时内部组分的变化。样品采用一根标记有硅纳米颗粒的氧化石墨烯纤维与一根纯的氧化石墨烯, 将 2 根纤维用水融合或分裂不同时间时, 通过液氮冻干。制备 5 个融合-分裂循环过程中的冻干纤维样品。通过能谱分析, 记录每个循环中样品内部硅纳米颗粒的分布情况及含量变化, 得到纤维组分变化的信息。进一步地, 为了在多根纤维的融合与分裂中验证关于组分变化的结论, 将一根标记硅纳米颗粒的氧化石墨烯纤维与 99 根纯的氧化石墨烯纤维进行融合与分裂。通过能谱分析, 记录不同融合-分裂循环后融合态与分裂态纤维中硅纳米颗粒的分布情况和含量变化。

2.4 氧化石墨烯宏观组装体的基本表征方法

2.4.1 亲水性测试

为了表征 20-200 °C 预处理的氧化石墨烯膜的亲水性，使用水接触角测量仪测量膜的水接触角。制样时，将氧化石墨烯膜采用双面胶平整地固定在玻璃片上。水滴大小设为 2 μL ，记录水滴落在膜表面 10 秒时的照片，用软件自动计算水接触角。

2.4.2 力学性能测试

使用 REGER 拉力机 (5 N 力学传感器, RGM-6002T)，测试氧化石墨烯纤维及其融合纤维的拉伸性能。测量时，先将氧化石墨烯纤维的两端用环氧胶固定在纸框上，将纸框在拉力机上夹紧，测试长度为 10 mm，拉伸速度设为 0.5 mm/min。随后小心剪断纸框两侧，进行拉伸测试。结合扫描电镜拍摄的纤维截面形貌，统计出纤维的截面积，进而计算纤维的拉伸强度。

使用 Instron 拉力机 (10 N 力学传感器)，测试氧化石墨烯球融膜的拉伸性能。制样时，将膜裁剪成长度为 3 cm，宽度为 2 mm 的长条形。测试时，将膜夹紧在夹具上，测试长度为 1 cm，拉伸速度为 1 mm/min，进行拉伸测试。根据膜的厚度及宽度，统计出膜的截面积，计算膜的拉伸强度。

使用压缩试验机，测试氧化石墨烯纤维及其融合纤维的轴向压缩性能（图 2.1）。制样时，将氧化石墨烯纤维的一端包埋在环氧树脂中进行固化。裁剪伸出环氧树脂的纤维长度，使其是纤维直径的 10 倍左右 (262-723 μm)，以保证伸出纤维的变形是纯压缩变形。伸出纤维的长度即为测试长度。裁剪时需保证纤维的截面平整，且垂直于纤维轴向。将纤维的环氧胶端固定在电机上，使纤维水平放置，进行轴向压缩测试，压缩速度为 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。结合扫描电镜拍摄的纤维截面形貌，统计纤维的横截面积，将压缩过程的最大力除以纤维的横截面积，计算出纤维的轴向压缩强度。

2.4.3 导电性测试

采用电化学工作站，测量还原氧化石墨烯纤维的电导率。制样时，将 1 cm 长度的还原氧化石墨烯纤维两端用银浆固定在玻璃片上。银浆干燥后，使用电化学工作站的探针紧密接触银浆，扫描电流-电压曲线。通过曲线的斜率计算纤维的电阻。结合纤维的长度和截面积，算出纤维的电导率。

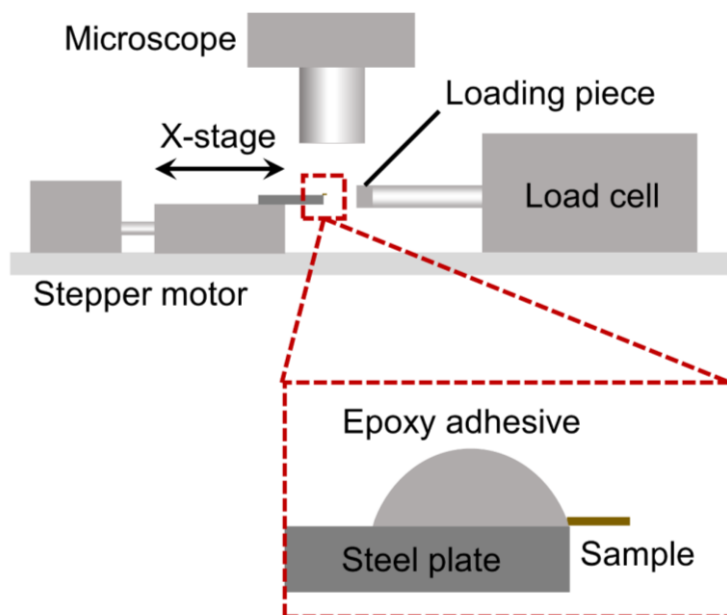


图 2.1 测量氧化石墨烯纤维轴向压缩性能的示意图。

Figure 2.1 Scheme of measuring the axial compressive property of graphene oxide fibers.

第三章 氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性

3.1 引言

氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性是其刺激-响应形变的关键,也是实现其二次组装的桥梁^[1-4]。由于氧化石墨烯上存在丰富的含氧官能团,氧化石墨烯具有两亲性,既对水有极好的亲和性,又对有机溶剂有较强的相互作用^[5]。这种分子本征的溶剂化作用决定了其宏观组装体能与诸多溶剂相互作用,使溶剂分子插入片层间,导致宏观组装体的溶胀。氧化石墨烯宏观材料的溶胀性在刺激-响应的致动、离子分离等领域被广泛地观察到^[6]。对溶胀性的定量化描述和机制研究对宏观组装、致动及分离膜领域意义重大。然而,关于溶胀性质的深入研究目前鲜有报道。氧化石墨烯宏观组装体的溶胀动力学、影响因素、材料溶胀时的结构变化等成为亟需回答的重要问题。本章采用湿纺法制备了一维的氧化石墨烯纤维及三维的氧化石墨烯颗粒状组装体,细致考察了其溶胀的动力学过程、溶胀过程中材料结构的变化、溶胀度的影响因素等热力学问题,绘制了溶胀率-溶胀时间及溶胀度-影响因素等关系图,定量地深入描述了氧化石墨烯宏观组装体的溶胀性。

3.2 实验部分

3.2.1 氧化石墨烯的制备

选择据实验室经验改进的 Hummers 法制备高质量的单层氧化石墨烯^[7,8]。将 2 g 平均粒径为 30 μm 的鳞片石墨加入到 250 mL 的三口圆底烧瓶中,加入 60 mL 浓硫酸,用聚四氟乙烯搅拌棒以 200 转每分的速度搅拌均匀,保持反应体系的温度低于 5 $^{\circ}\text{C}$ 。随后将 6 g 高锰酸钾分批缓慢地加入烧瓶中,过程中持续搅拌。待高锰酸钾与浓硫酸混合均匀后,将反应体系转移到 40 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温油浴锅中,以 200 转每分的转速持续搅拌 1 h。向烧瓶中缓慢滴加 50 mL 的去离子水,将反应体系的温度升高到 95 $^{\circ}\text{C}$,继续反应。待反应完成后,体系颜色呈棕色。将浓酸反应液缓慢地加入到 1000 mL 冰水混合物中,向其中滴加 20 mL 体积分数为 30% 的过氧化氢溶液,直至溶液不再产生气体,石墨晶粒由棕褐色变成黄色,反应完成。

将黄色的氧化石墨烯产物通过抽滤提取,使用 10%的盐酸反复淋洗 3 次,接着采用离心水洗的方法水洗产物 8 次,直至分散液呈中性,得到单层氧化石墨烯的水相分散液。采用冻干称重的方法计算分散液的浓度,并将其置于 4 °C 下避光保存。

3.2.2 湿法纺丝制备氧化石墨烯纤维

采用有机相湿法纺丝策略制备氧化石墨烯纤维。为了得到氧化石墨烯的有机相纺丝液,需要将水相的氧化石墨烯分散液先置换成 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)相。典型过程为:向 11 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液中加入 DMF,以 9000 转每分的转速离心 3 h 后,倒掉上清液,保留底部的氧化石墨烯浓分散液。再次加入 DMF 进行离心。重复置换操作共 4 次,得到 DMF 相的氧化石墨烯分散液。将分散液稀释至 5 mg/mL,使用尼龙网过滤掉分散液中的杂质,并用混匀脱泡机脱气 2 min,获得氧化石墨烯的 DMF 相纺丝液。湿法纺丝时,将 5 mg/mL 的氧化石墨烯 DMF 相纺丝液通过内径为 130 μm 的纺丝头挤出到乙酸乙酯凝固浴中,挤出速度为 37 $\mu\text{L}/\text{min}$ (图 3.1)。纺丝液在凝固浴中形成凝胶纤维后,将其牵引到卷轴上,并以 2.24 m/min 的收集速度连续卷绕氧化石墨烯纤维。随后将纺好的纤维置于空气中自然干燥 12 h,再在室温真空下干燥 3 h,以充分脱除纤维中的溶剂。得到干燥的氧化石墨烯纤维。为了考察预处理温度对氧化石墨烯纤维溶胀性的影响,调节真空干燥时的温度为 25-200 °C,得到不同温度预处理的氧化石墨烯纤维。

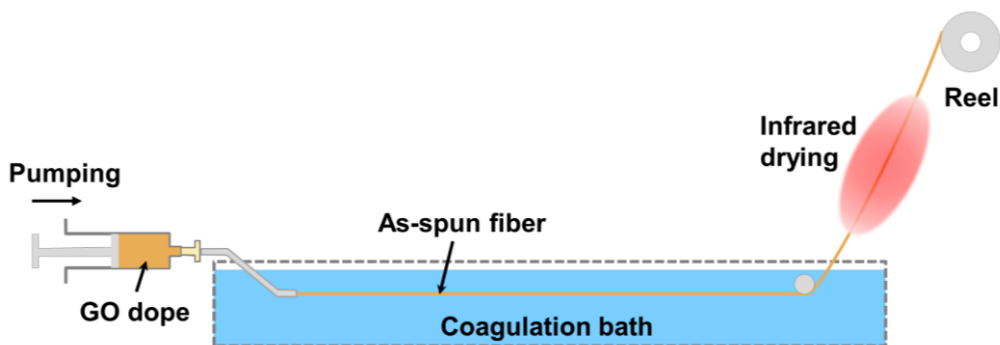


图 3.1 有机相湿法纺丝制备连续的氧化石墨烯纤维示意图。

Figure 3.1 Scheme of wet-spinning protocol based on organic solvent system to prepare the continuous graphene oxide fibers.

为了考察离子交联对氧化石墨烯纤维溶胀性的影响,采用氧化石墨烯的水相体系,通过水相湿法纺丝制备钙离子交联的氧化石墨烯纤维^[9]。典型过程为:将 11 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液加水稀释到 7 mg/mL,脱气 5 min 后得到水相纺丝液。凝固浴采用质量分数为 5% 的氯化钙水和乙醇混合溶液,水与乙醇的体积比为 9:1。将水相纺丝液通过内径为 450 μm 的针头挤入到旋转的凝固浴中,利用旋转的凝固浴流体对氧化石墨烯分散液的牵引,使分散液形成连续的凝胶纤维。凝胶纤维在凝固浴中浸泡 30 min 后,水洗 2 次,洗去纤维中游离的钙离子,将凝胶纤维捞出,在空气及真空中分别干燥 24 h 和 3 h,得到钙离子交联的氧化石墨烯纤维。

3.2.3 干纺制备氧化石墨烯纤维

为了对比不同方法制备的氧化石墨烯纤维的溶胀性,另外采用了干纺法制备氧化石墨烯纤维。将 11 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液加水稍稀释至 10 mg/mL。采用混匀脱泡机将氧化石墨烯的水相分散液混匀 5 min,脱泡 10 min,得到氧化石墨烯干纺纺丝液。将该纺丝液通过内径为 200 μm 的纺丝头直接挤出,由于纺丝液浓度较高,可直接形成凝胶纤维。将凝胶纤维的两端固定自然干燥 2 天,随后真空干燥 3 h,得到氧化石墨烯纤维。

3.2.4 湿纺制备氧化石墨烯颗粒状组装体

采用湿纺法,制备三维的氧化石墨烯球形组装体。典型过程为:将置换好的氧化石墨烯 DMF 分散液稀释至 3 mg/mL,得到氧化石墨烯纺球液。将纺球液通过 210 μm 内径的针头,以 1 mm/min 的速度逐滴挤出,滴入到旋转的凝固浴中。针头距离凝固浴液面的高度为 4 mm,凝固浴采用体积比为 7:3 的乙酸乙酯和二氯甲烷混合溶液。纺球液在滴入凝固浴后形成凝胶球。将凝胶球在凝固浴中浸泡 1 h 后,过滤干燥,得到氧化石墨烯球形组装体。

通过调节纺头距离凝固浴液面的高度,或改变纺头的结构,制备不同形貌的氧化石墨烯颗粒状组装体(图 3.2)。其中,将纺头距离凝固浴液面的高度调节至 2 mm,制备得到液滴形凝胶,干燥后得到液滴形组装体。将纺头高度调节至 20 mm,制备出半球壳形凝胶,干燥后得到半球壳形组装体。将纺头结构设计为双

挤出头，2 根纺头的中心间距为 2 mm，制备得到椭球形凝胶，干燥后形成椭球形组装体。将纺头改变为三角形结构的三挤出头和 2×2 的四挤出头，分别制备得到三角形、三叶草形和四叶草形凝胶，干燥后形成三角形、三叶草形和四叶草形组装体。

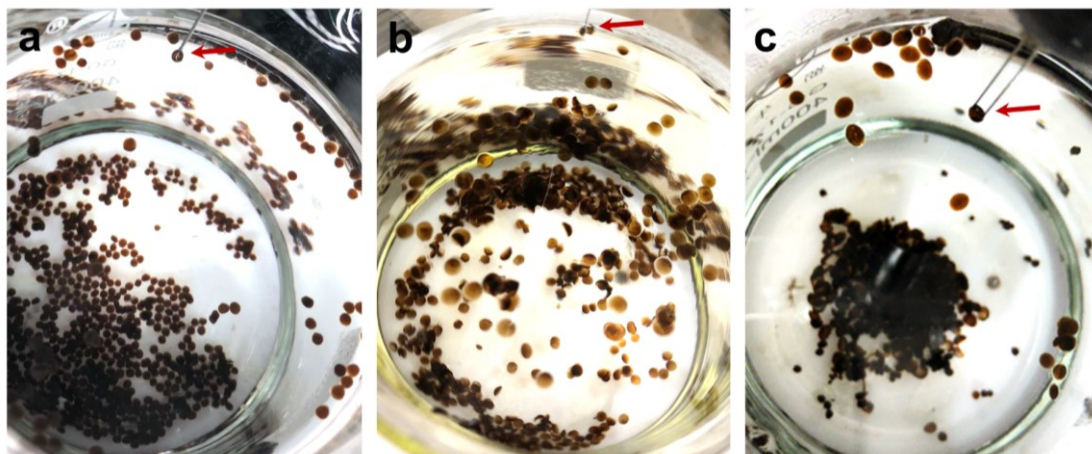


图 3.2 制备球形、半球壳形、椭球形氧化石墨烯组装体的典型照片。

Figure 3.2 Typical photographs of preparing spherical, hemispherical shell, and ellipsoidal graphene oxide assemblies.

3.3 氧化石墨烯纤维的溶胀性

3.3.1 氧化石墨烯纤维的表征

首先通过 AFM 和 SEM 表征了制备的氧化石墨烯片的厚度和横向尺寸（图 3.3）。从 AFM 图中可以看出，该氧化石墨烯的片层厚度为 0.87 nm，验证了单层氧化石墨烯的成功制备^[10,11]。通过多张 SEM 图，统计出氧化石墨烯的横向尺寸范围为 4-106 μm ，平均尺寸为 38 μm 。此外，氧化石墨烯的 XPS 谱图反映了其含有丰富的含氧基团，碳氧比为 1.96。拉曼表征反映了氧化石墨烯片上含有缺陷结构，D 峰与 G 峰的强度比为 0.95，进一步验证了大量含氧官能团的存在。

基于有机相湿法纺丝策略制备的氧化石墨烯纤维平均直径为 12 μm 。如图 3.4 所示，从纤维侧面和截面的 SEM 图中可以看出，纤维直径在轴向上较为均匀，由褶皱的氧化石墨烯片紧密堆叠而成。经测量，该纤维的密度达 1.38 g/cm^3 。纤

维的 XRD 衍射峰角度为 10.41° ，对应内部片层堆叠的间距为 0.84 nm 。纤维的力学拉伸曲线说明，氧化石墨烯纤维的拉伸强度为 141 MPa ，断裂伸长率为 3.3% 。

另外，钙离子交联的氧化石墨烯纤维直径为 $48\text{ }\mu\text{m}$ （图 3.5）。从该纤维截面的 SEM 图可以看出，其内部的氧化石墨烯片堆叠极为致密。与有机相湿纺的氧化石墨烯纤维相比，钙离子交联的氧化石墨烯纤维表面褶皱更少。此外，干纺的氧化石墨烯纤维直径为 $45\text{ }\mu\text{m}$ ，与钙离子交联的纤维直径接近。并且也具有致密的片层堆叠结构和较少的表面褶皱。

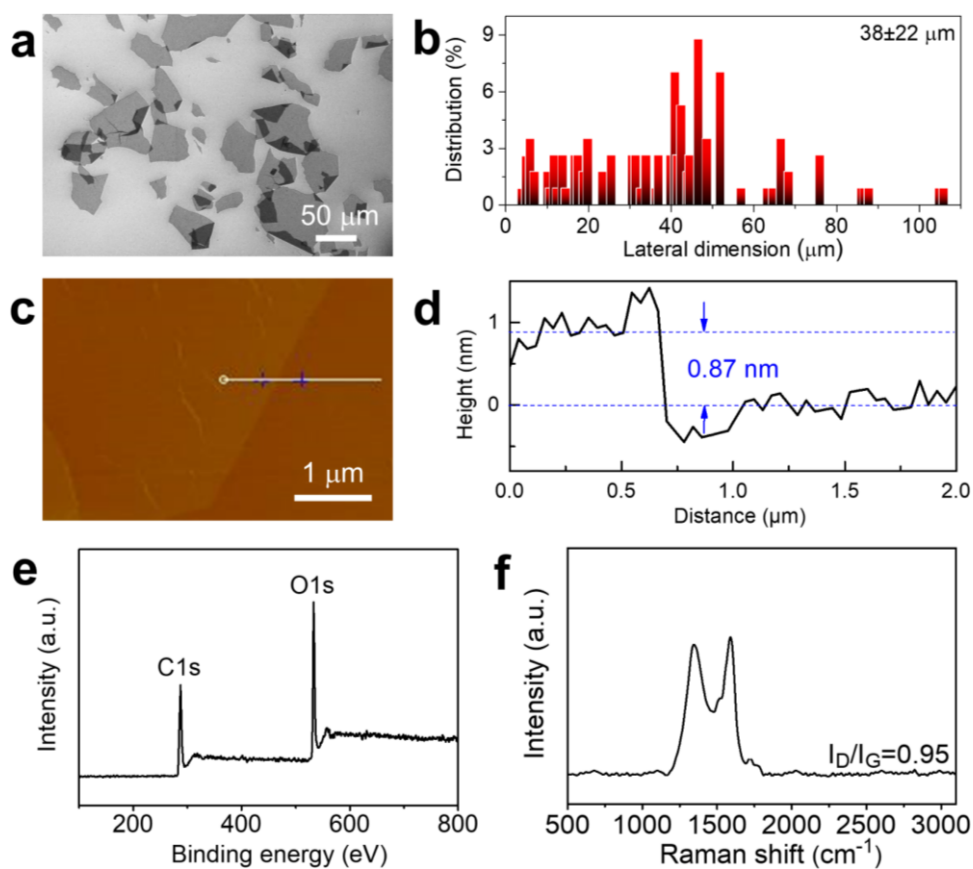


图 3.3 氧化石墨烯的 SEM 图、AFM 图、XPS 谱图及 Raman 谱图。

Figure 3.3 SEM image, AFM image, XPS spectrum, and Raman spectrum of graphene oxide.

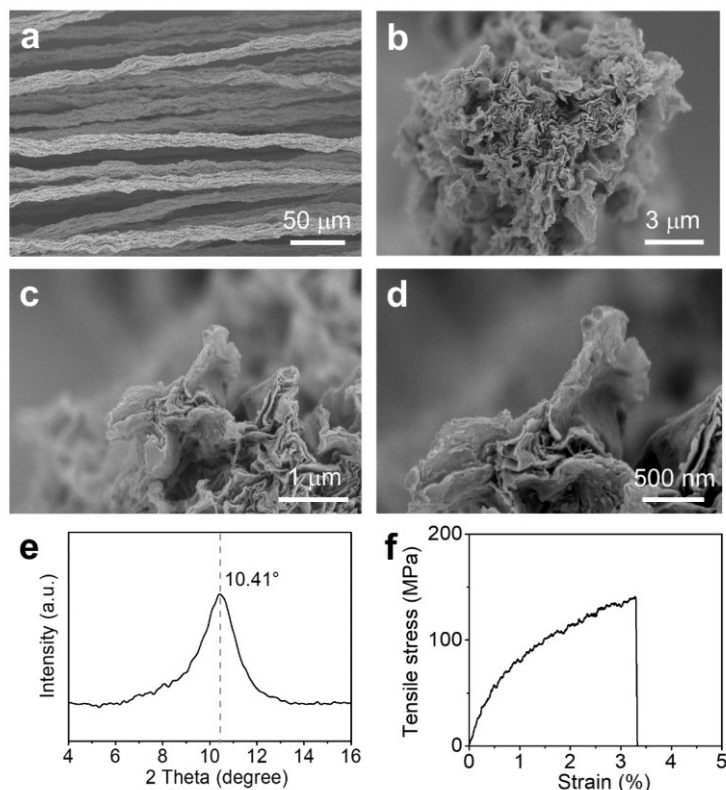


图 3.4 有机相湿纺的氧化石墨烯纤维侧面及横截面的 SEM 图 (a-d)、XRD 谱图 (e) 及力学拉伸曲线 (f)。

Figure 3.4 SEM images (a-d), XRD spectrum (e), and tensile stress curve (f) of wet-spun graphene oxide fibers prepared from the organic solvent system.

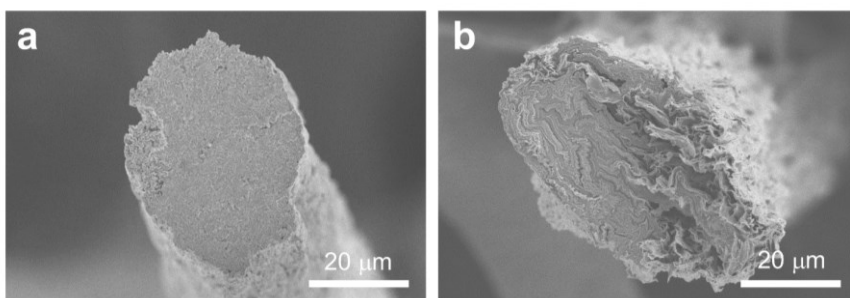


图 3.5 (a) 钙离子交联的氧化石墨烯纤维截面的 SEM 图。(b) 干纺制备的氧化石墨烯纤维的截面 SEM 图。

Figure 3.5 (a) SEM image showing the transverse section view of calcium ion cross-linked graphene oxide fibers. (b) SEM image showing the cross section of dry-spun graphene oxide fibers.

3.3.2 氧化石墨烯纤维的溶胀行为

当有机相湿纺的直径为 12 μm 的氧化石墨烯纤维被泡入水中后, 其直径快速膨胀, 发生明显的溶胀。如图 3.6 所示, 干燥的氧化石墨烯纤维在偏光下无明显液晶, 而在水中浸泡 18 s 后呈现明亮的液晶织构。通过在光学显微镜下原位追踪纤维在水中的直径变化, 得到溶胀率随溶胀时间变化的动力学曲线(图 3.6c)。其中, 溶胀率的计算方法为:

$$\frac{d_t}{d_0} \times 100\% \dots\dots\dots \text{(公式 3.1)}$$

d_t 为纤维在溶剂中溶胀时间为 t 时的实时平均直径, d_0 为初始干态纤维的直径^[12-14]。从氧化石墨烯纤维在水中的溶胀曲线可以看出, 纤维一旦浸入水下, 直径开始以 3 $\mu\text{m/s}$ 的速度快速增大。根据溶胀曲线初期直线部分的斜率, 计算出纤维在水中的溶胀速度高达 23.8%/s。溶胀约在 18 s 时达到饱和, 之后直径没有明显变化, 饱和态的溶胀率(即溶胀度)为 541%。该氧化石墨烯纤维在水中溶胀长达 7 天后, 依然能维持完整的液晶结构, 能在水中提拉出来而不发生断裂(图 3.6d-g)。

为了研究有机相湿纺的氧化石墨烯纤维溶胀饱和后的结构, 将在水中浸泡 10 min 的溶胀饱和纤维用液氮冻干进行观察。结果发现, 溶胀饱和的氧化石墨烯纤维具有明显的核壳结构(图 3.7)。其中, 核内氧化石墨烯片的堆叠较疏松, 冻干后呈多孔结构, 孔径分布在 2-5 μm , 孔壁厚度为 $28 \pm 8 \text{ nm}$ (图 3.8), 而壳层由沿圆周取向排列的氧化石墨烯片致密堆叠而成, 冻干后统计壳层厚度为 $80 \pm 18 \text{ nm}$ 。这种氧化石墨烯片在纤维内部和表面不同的取向排列结构, 源于其纺丝历史。在湿法纺丝的过程中, 纺丝头内壁对纤维外周的氧化石墨烯片产生更强烈的剪切取向作用, 并且凝固浴中凝固剂与分散剂的双扩散过程使纤维的外周结构比内部更为致密^[15-18]。

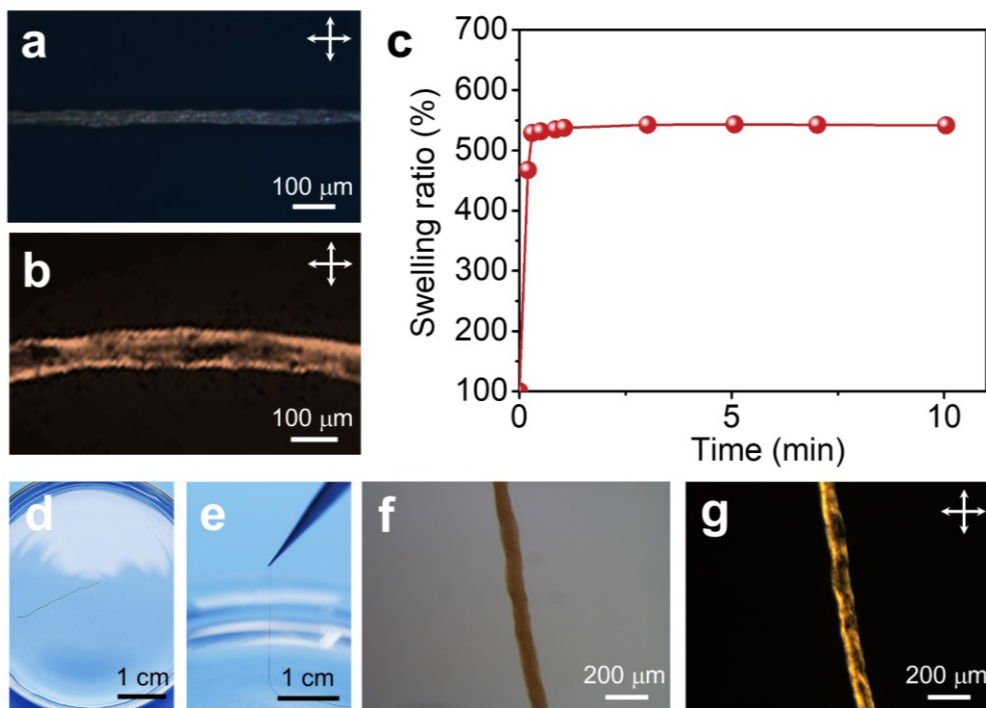


图 3.6 (a, b) 有机相湿纺的氧化石墨烯纤维在干态和浸入水中 10 min 时的偏光显微镜照片。(c) 有机相湿纺的氧化石墨烯纤维在水中的溶胀曲线。(d-e) 有机相湿纺的氧化石墨烯纤维在水中溶胀 7 天后的宏观照片、光学及偏光显微镜照片。

Figure 3.6 (a, b) Polarized optical microscopy images of dry and water-swelled graphene oxide fibers with a soaking time of 10 min, respectively. (c) Water-induced swelling curve of wet-spun graphene oxide fibers prepared from organic solvent system. (d-g) Digital photographs, optical and polarized optical microscopy images of graphene oxide fibers after being swollen in water for 7 days.

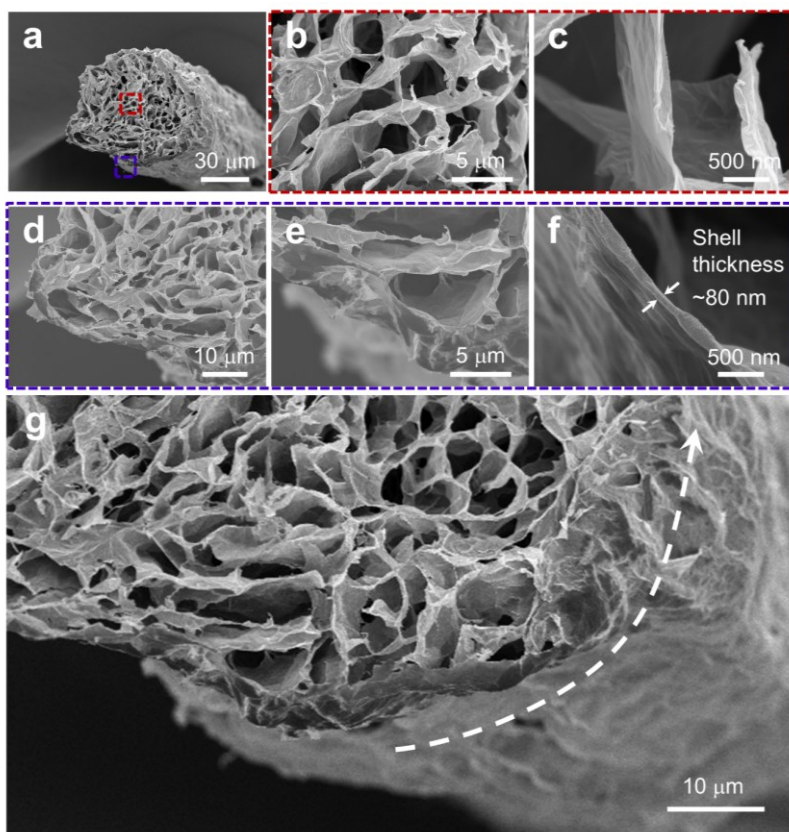


图 3.7 氧化石墨烯纤维在水中溶胀饱和后的核壳结构。

Figure 3.7 The core-shell structure of equilibrium-swelled graphene oxide fibers in water.

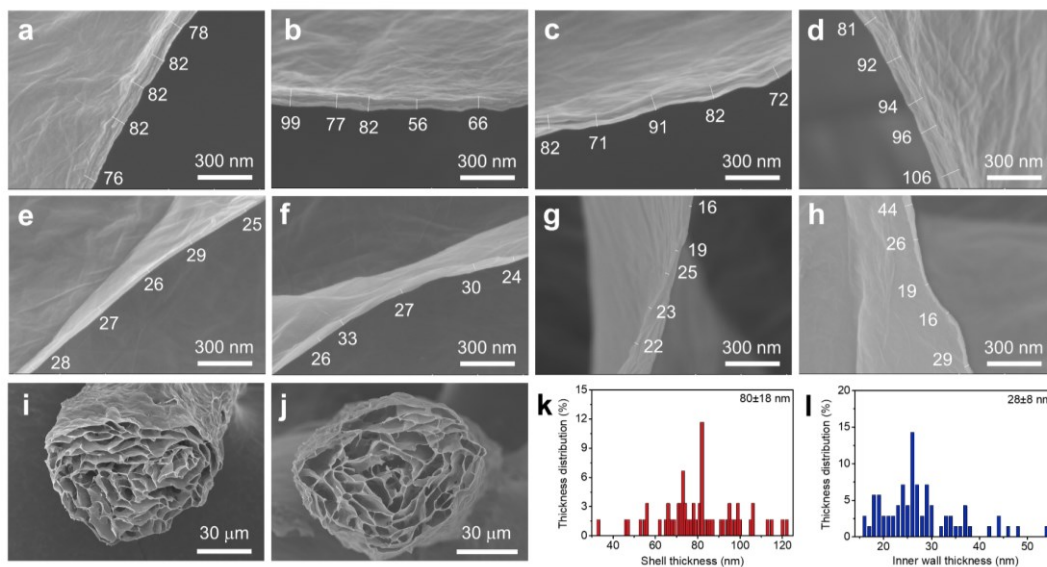


图 3.8 在水中溶胀饱和的核壳结构氧化石墨烯纤维的壁厚统计。

Figure 3.8 Statistics regarding wall thickness of core-shell structured graphene oxide fibers after being fully swelled in water.

上述核壳结构在初始干态纤维的直径更粗时,更为明显。通过有机相湿纺的方法,制备了干态直径为 $52\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯纤维。将该纤维在水中溶胀饱和后,置于偏光显微镜下原位地观察。如图 3.9a-d 所示,将溶胀纤维在偏光下分别旋转 0° 、 30° 、 60° 、 90° ,发现旋转过程中纤维外层与内层液晶织构的变化有所不同,这进一步验证了溶胀纤维的核壳结构^[19,20]。将该溶胀饱和的纤维冻干后观察,解析出溶胀饱和氧化石墨烯纤维的壳层实则具有多尺度结构(图 3.9e-g)。壳层在宏观上呈圆柱形几何,微观上具有多重圆拱状结构,单位圆拱的指向矢指向圆柱形的中心,纳米尺度上为氧化石墨烯的层层堆叠结构。该多尺度结构在溶胀纤维干燥及再溶胀过程中也十分明显,并且在干燥-再溶胀循环中,多尺度结构得以维持,相关结果在 4.3.3 小节中详细讨论。

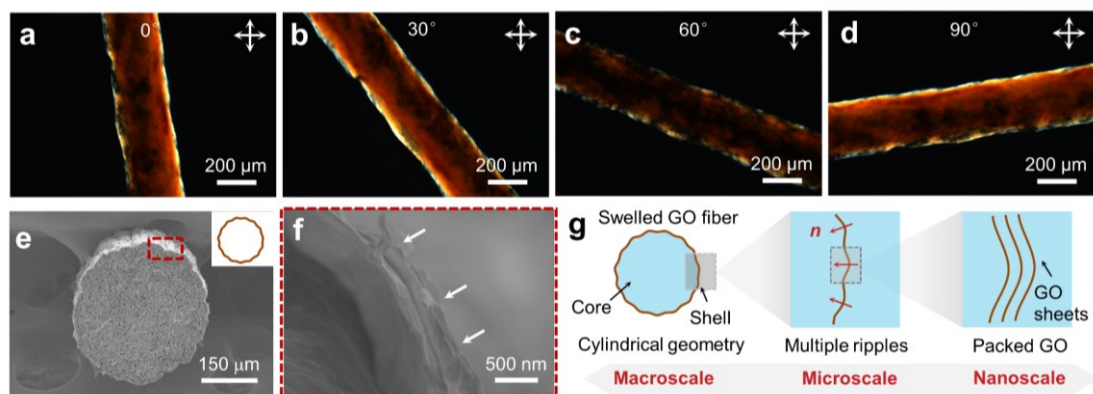


图 3.9 饱和溶胀的氧化石墨烯纤维壳层的多尺度结构。

Figure 3.9 The multiscale structure of shell in equilibrium-swelled graphene oxide fibers.

与有机相湿纺的氧化石墨烯纤维相比,钙离子交联的氧化石墨烯纤维在水中浸泡 10 min 时,溶胀率极小,仅为 121%。继续延长浸泡时间至 12 h,溶胀率一直没有变化(图 3.10)。将在水中浸泡 12 h 的钙离子交联氧化石墨烯纤维冻干,进行 SEM 观察。如图 3.10b 所示,纤维在水中浸泡 12 h 后,仅在芯部发生了膨胀,产生少许孔洞,而外周的片层均维持致密堆叠的状态。这说明钙离子在氧化石墨烯片层间的交联作用限制了片层间距的扩大^[21-23],从而使纤维的溶胀度大幅下降。而纤维在横向上溶胀的不均一性,推测是由于水相湿法纺丝过程中,钙离

子由外而内向凝胶纤维中扩散，导致纤维外周的钙离子含量比芯部更多，造成了横向上不均匀的溶胀。

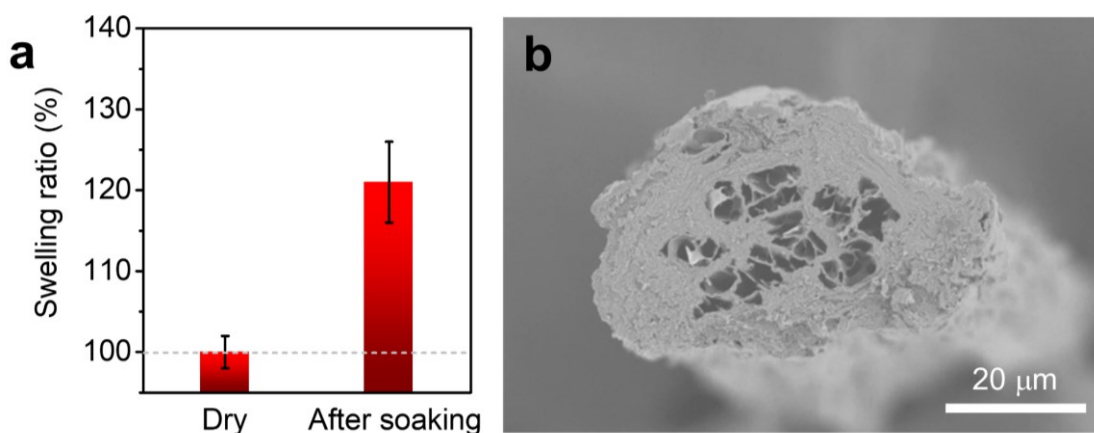


图 3.10 (a) 钙离子交联的氧化石墨烯纤维在干态和浸入水中 12 h 时的溶胀率。

(b) 钙离子交联的氧化石墨烯纤维在水中浸泡 12 h 时冻干的 SEM 图。

Figure 3.10 (a) Swelling ratio of dry calcium ion cross-linked graphene oxide fibers and the fibers after being immersed in water for 12 h. (b) SEM image of freeze-dried graphene oxide fibers cross-linked by calcium ion as being soaked in water for 12 h.

当干纺的氧化石墨烯纤维被浸入水中后，其直径发生了快速的膨胀。然而，随着浸泡时间的延长，纤维的直径持续增大，直至浸泡 5 min 时，纤维的边界逐渐消散，最终完全溶解于水中。相关变化在本文的 4.3.1 小节中也有详细介绍。

3.3.3 氧化石墨烯纤维溶胀率的影响因素

基于有机相湿纺的氧化石墨烯纤维在水中的溶胀性，本小节系统考察了溶胀率的影响因素。结果发现，溶剂的极性、氧化石墨烯的碳氧比、溶胀时间等会直接影响溶胀率的大小。

为了说明溶剂的极性对氧化石墨烯纤维溶胀率的影响，选择 14 种不同种类的溶剂及调节混合溶剂的比例对纤维进行溶胀，记录 10 min 内的溶胀动力学曲线。如图 3.11a 所示，溶胀时间为 10 min 时，氧化石墨烯纤维在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、水 (W) 中的溶胀率分别高达 626%、608%、541%；在乙二醇 (EG) 中的溶胀率减小，为 456%；在 N-甲基吡咯烷酮

(NMP)、吡啶(Py)中的溶胀率均为 238%左右；在四氢呋喃(THF)、乙醇(E)、异丙醇(IPA)、乙酸乙酯(EA)、正己烷(Hex)、丙酮(A)、甲醇(M)、二氯甲烷(DCM)中的溶胀率极小,均低于 153%。根据溶胀曲线初期直线部分的斜率,计算出纤维在溶剂中的溶胀速度,发现溶胀速度也从水中的 23.8%/s 降低到二氯甲烷中的 0%/s。根据 Hansen 溶解度理论,溶剂的极性可以用极性参数来衡量^[24]。极性参数越大,溶剂的极性越强。将溶剂的极性参数与纤维 10 min 时的溶胀率作图,发现随着溶剂的极性参数从 0 增加到 16,纤维的溶胀率呈指数型地增大(图 3.11b)。这是由于溶剂的极性越大,溶剂分子与氧化石墨烯上含氧官能团的相互作用就越强,因此溶剂分子能更多地插入到氧化石墨烯层间,引起纤维材料更大程度的溶胀。进一步地,通过调节混合溶剂的比例,也能调控溶剂的极性。将水和异丙醇的体积比从 9:1 调节到 1:9,使溶剂的极性依次减小,跟踪了氧化石墨烯纤维在不同比例水和异丙醇混合溶剂中的溶胀动力学曲线。如图 3.11c 所示,随着溶剂极性的减小,氧化石墨烯纤维在溶胀 10 min 时的溶胀率从 538%依次减小至 131%,溶胀速度也从 17.7%/s 减小到 0.2%/s。

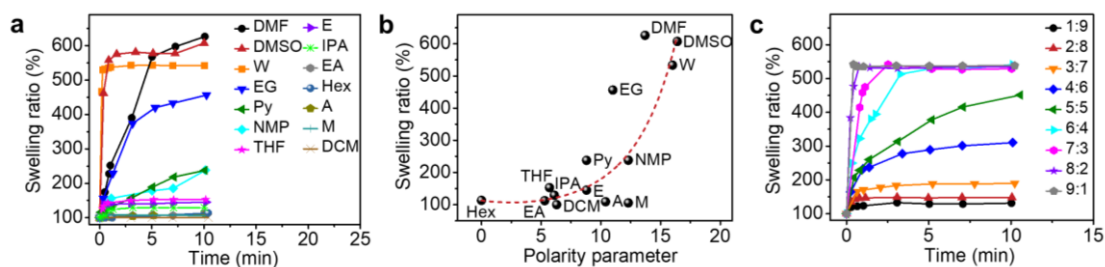


图 3.11 (a) 氧化石墨烯纤维在不同种类溶剂中的溶胀动力学曲线。(b) 氧化石墨烯纤维在 10 min 时的溶胀率与溶剂极性参数的关系。(c) 氧化石墨烯纤维在不同比例的水和异丙醇混合溶剂中的溶胀动力学曲线。

Figure 3.11 (a) The swelling curves of graphene oxide fibers in different types of solvents. (b) The relationship between the swelling ratio at a swelling time of 10 min and polarity parameter of solvents. (c) The swelling curves of graphene oxide fibers in the mixture of water and isopropanol with different volume ratio.

此外,氧化石墨烯的碳氧比也会影响纤维的溶胀率(图 3.12)。将有机相湿纺的氧化石墨烯纤维置于 25-200 °C 的不同温度下进行真空预处理,并考察处理

后的纤维在水中的溶胀率。随着纤维预处理温度从 25 °C 增大到 200 °C，其在水中的溶胀度明显降低，从 541% 减小至 110%（图 3.12a）。为了理解预处理温度对纤维本征性质的影响，对纤维进行了 XPS、XRD、SEM 表征和亲水性测试（图 3.12b-h）。XPS 结果表明，随着预处理温度的增大，氧化石墨烯纤维的碳氧比明显升高，从 1.96 增大到 5.80。这是由于在加热条件下，氧化石墨烯上的含氧官能团部分地脱除，发生了还原反应^[25-27]。对碳的精细谱进行分峰，发现此温度范围内脱除的主要是羟基和环氧基。进一步地，XRD 结果证明，随着预处理温度的升高，氧化石墨烯纤维内部的层间距从 0.84 nm 减小至 0.38 nm，验证了片层上含氧官能团的脱除。对不同温度预处理的氧化石墨烯膜进行水接触角测试，发现随着预处理温度从 25 °C 提高到 200 °C，膜材料的水接触角从 64° 增大至 91°。这说明氧化石墨烯的碳氧比越大，其组装材料的亲水性越差。综合以上分析可知，随着纤维预处理温度的升高，氧化石墨烯的碳氧比增大，纤维的亲水性变差，水分子愈发难以渗透插入氧化石墨烯层间，因此纤维在水中的溶胀度也降低。随着纤维溶胀度的降低，纤维先是仅在内部核处发生溶胀，最终整体结构上无明显溶胀（图 3.12g, h）。

从上述溶胀的动力学曲线图中也可以看出，氧化石墨烯纤维的溶胀率与溶胀时间成对数型正相关。溶胀速度随着溶胀时间的增加而逐渐减小，最终趋于 0%/s，溶胀达到饱和。

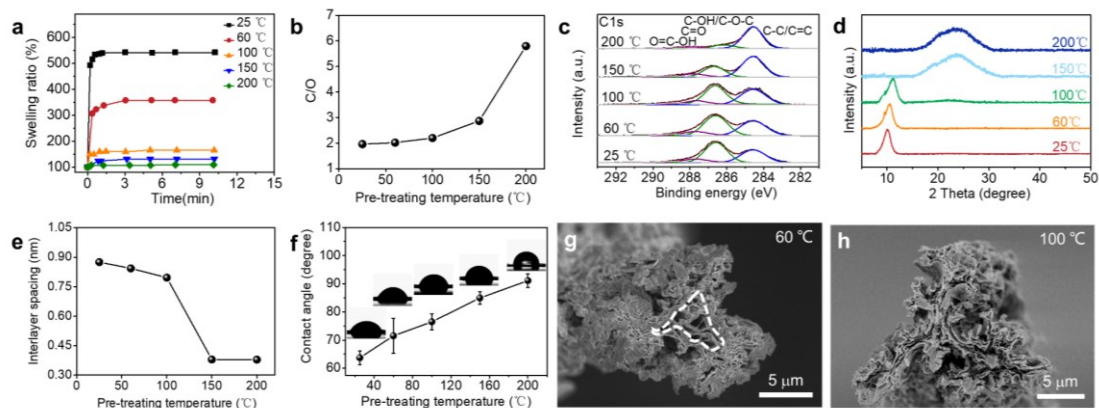


图 3.12 (a) 不同温度预处理的氧化石墨烯纤维在水中的溶胀动力学曲线。(b-e) 不同温度预处理的氧化石墨烯纤维的碳氧比变化、XPS 碳谱、XRD 谱、片层间距变化。(f) 不同温度预处理的氧化石墨烯膜的水接触角变化。(g, h) 60 °C 及 100 °C 预处理的氧化石墨烯纤维在水中溶胀 10 min 时冻干的 SEM 图。

Figure 3.12 (a) The swelling curves of graphene oxide fibers pre-treated at different temperatures. (b-e) The changes of carbon to oxygen ratio, XPS spectrum, XRD spectrum and interlayer spacing changes of graphene oxide fibers pre-treated at different temperatures. (f) The variation of water contact angle of graphene oxide films pre-treated at different temperatures. (g, h) The SEM images of water-swelled graphene oxide fibers pre-treated at 60 °C and 100 °C respectively with a swelling time of 10 min after lyophilization.

3.4 氧化石墨烯颗粒状组装体的溶胀性

3.4.1 氧化石墨烯球形组装体的表征

首先, 采用内径为 210 μm 的针头, 通过湿纺的方法制备了氧化石墨烯球形组装体。该组装体的平均直径为 422 μm。通过扫描电镜, 分析了此球形组装体的宏观和微观形貌。如图 3.13 所示, 组装体的宏观几何形状呈类球形, 表面富有多级微观褶皱。褶皱的形成是由于湿纺制备的氧化石墨烯球形凝胶在干燥过程中, 体积剧烈收缩, 伴随着构成凝胶的氧化石墨烯片褶皱、折叠、堆积, 从而产生了多级褶皱结构^[28-30]。球形组装体内部多级褶皱结构的存在, 有利于组装体在溶剂中发生大形变, 为其独特的溶胀性质奠定了基础。

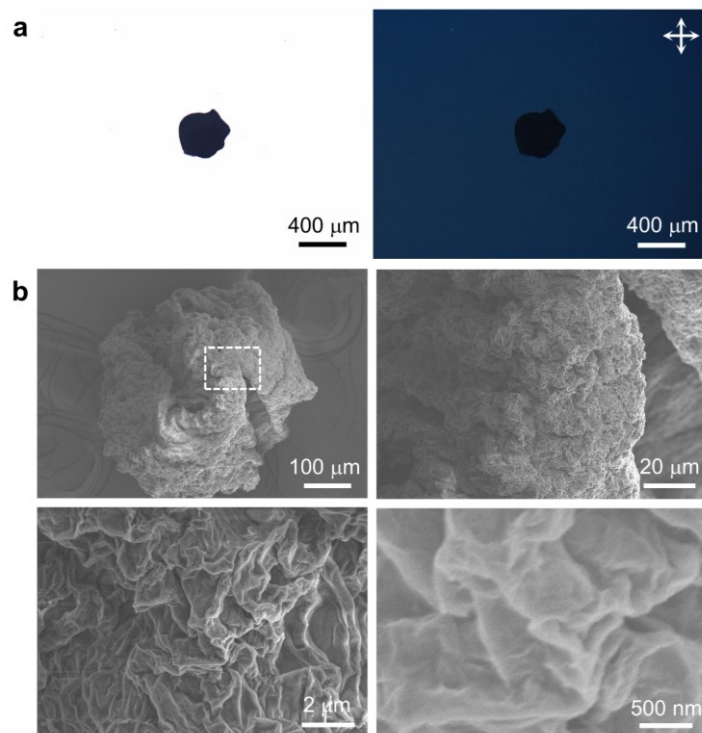


图 3.13 氧化石墨烯球形组装体的光学和偏光显微镜照片 (a)、SEM 照片 (b)。

Figure 3.13 Optical and polarized optical microscopy images (a), as well as SEM images (b) of graphene oxide spherical assemblies.

3.4.2 氧化石墨烯球形组装体的溶胀行为

为了考察氧化石墨烯球形组装体在水中的溶胀性, 将直径为 $422\ \mu\text{m}$ 的球形组装体浸泡在水中, 通过偏光显微镜原位追踪其尺寸及形貌变化。同时, 根据组装体的实时直径与初始直径的比值, 计算其溶胀率。结果如图 3.14 所示。在组装体接触水分子之后, 其直径开始快速增大, 伴随着组装体边缘的褶皱逐渐伸展, 同时液晶织构逐渐显现, 发生了明显的溶胀。当在水中浸泡 30 min 时, 氧化石墨烯球形组装体的溶胀基本达到饱和, 直径达 $1.6\ \text{mm}$, 溶胀率高达 378%。组装体溶胀饱和后, 形貌转变为更规则的球形, 并且呈明亮的液晶织构。继续延长浸泡时间至 3 h, 组装体的直径无明显增大, 依然维持其形貌及液晶织构, 也没有发生结构破坏和溶解, 能在水中稳定存在。根据图 3.14b 的溶胀动力学曲线, 可以计算出前 10 min 内球形组装体的溶胀速率高达 $24\%/ \text{min}$, 随后溶胀速率下降, 直至 30 min 后降至 $0.1\%/ \text{min}$, 基本达到溶胀饱和。

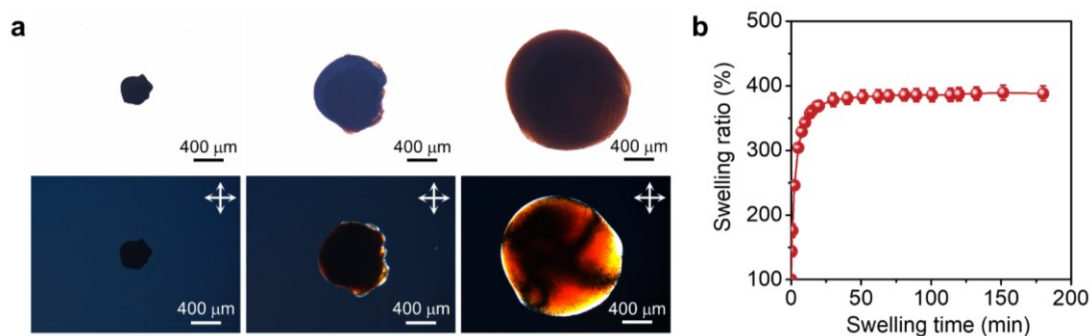


图 3.14 氧化石墨烯球形组装体在水中溶胀的光学和偏光显微镜照片 (a)、溶胀动力学曲线 (b)。

Figure 3.14 (a) Optical and polarized optical microscopy images, as well as dynamic swelling curves showing the swelling process of a graphene oxide spherical assembly in water.

进一步地, 考察了溶胀饱和的氧化石墨烯球形组装体的微观结构。将水溶胀饱和的球形组装体用液氮冷冻, 随后冻干, 在扫描电镜下进行观察。如图 3.15 所示, 溶胀后的氧化石墨烯球形组装体宏观上呈较规则的球形几何, 微观上组装体的表面形貌较平滑, 无明显褶皱, 氧化石墨烯片沿着组装体的球形表面有序取向, 相互堆叠。为了表征球形组装体的内部结构, 在液氮冷冻环节将球形组装体剖开, 随后冻干观察。结果表明, 溶胀的球形组装体也具有明显的核壳结构, 类似溶胀的氧化石墨烯纤维的内部结构。其中, 组装体表面的氧化石墨烯片沿球形几何呈一定曲率的有序取向排列, 片层之间面面堆叠, 构成厚度约为 34 nm 的壳层; 组装体内部的氧化石墨烯片取向不规则, 层与层之间形成孔径为 6 μm 的大孔, 构成核。该结构说明, 干态的球形组装体在溶剂中溶胀后, 氧化石墨烯片的构象由褶皱态变为伸展态, 多级褶皱中储存的应力被释放^[31,32]。同时, 也证明了干态球形组装体中多级褶皱结构的存在, 有利于组装体在溶剂中发生大变形, 使其转变为规整的几何形状。

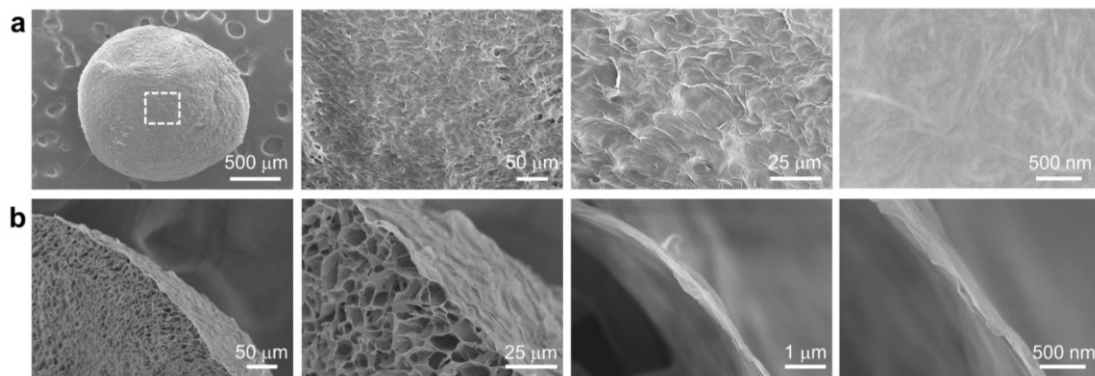


图 3.15 水溶胀饱和的氧化石墨烯球形组装体的表面(a)及剖面(b)的 SEM 图。

Figure 3.15 SEM images showing the surface (a) and cutaway views (b) of water-swelled graphene oxide spherical assemblies.

基于氧化石墨烯球形组装体的可溶胀性,探究了球形组装体的尺寸对其溶胀性质的影响。采用内径为 60-1500 μm 的针头,通过湿纺的方法制备了不同直径的氧化石墨烯球形组装体,直径范围为 309-1226 μm 。将不同直径的球形组装体浸泡在水中,通过偏光显微镜原位追踪组装体的尺寸和形貌变化,并作出溶胀率-溶胀时间的动力学曲线。如图 3.16 和 3.17 所示,不同直径的氧化石墨烯球形组装体在浸入水中后,直径都发生了明显的增大,伴随着液晶织构逐渐显现,均发生了溶胀。在水中浸泡 50 min 后,均达到溶胀饱和,形貌转变为更规整的球形。通过统计组装体的溶胀率,发现随着干态球形组装体的直径从 309 μm 增大至 1226 μm ,其溶胀度整体呈下降趋势,从 388%下降至 219%。这是由于随着干态球形组装体尺寸的增大,其三维尺寸的各向异性增加,倾向于形成更扁平的形态,导致计算的表观溶胀度下降。进一步地,比较不同直径干态组装体在水中的溶胀饱和时间。结果发现,随着干态球形组装体直径的增大,其溶胀饱和时间增大,从 20 min 延长至 51 min。这是由于当干态组装体的尺寸增大时,水分子由外而内渗入组装体内部需要的时间更长,因此达到溶胀饱和态的时间更长^[33]。

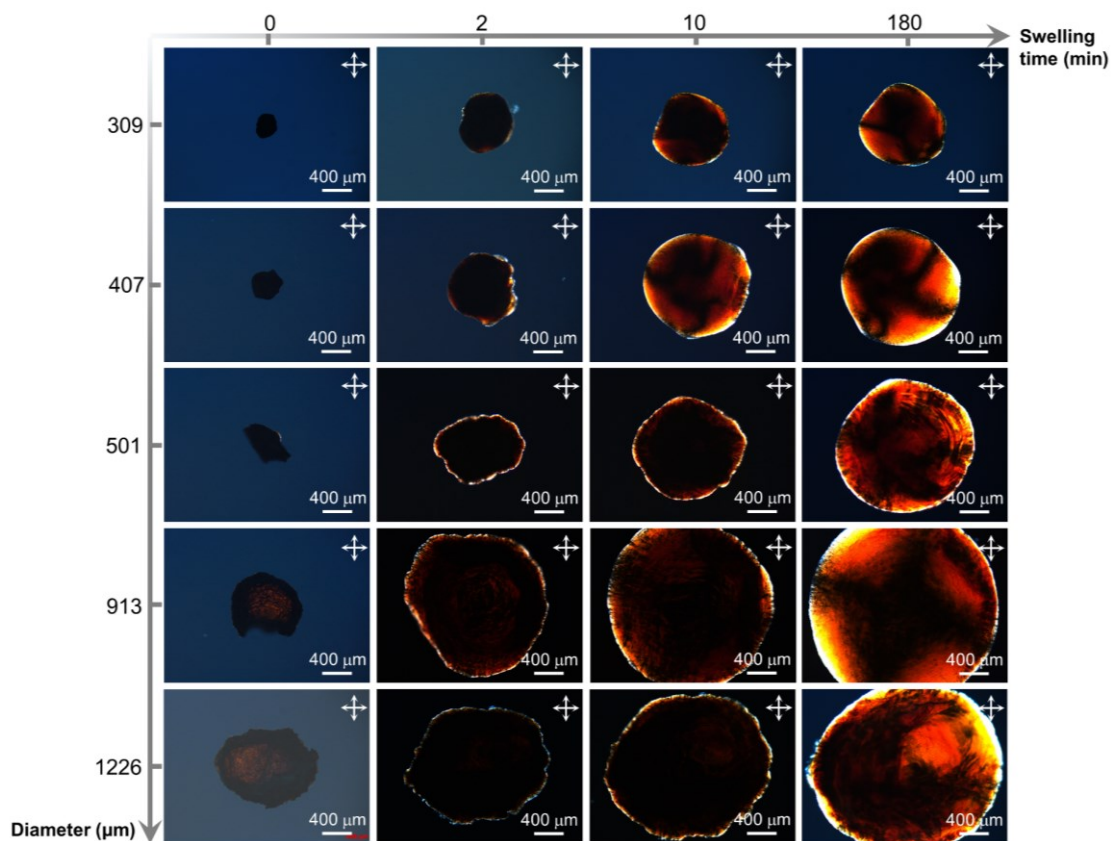


图 3.16 不同直径的氧化石墨烯球形组装体在水中溶胀的偏光显微镜照片。

Figure 3.16 Polarized optical microscopy images suggesting the swelling process of graphene oxide spherical assemblies with different diameter in water.

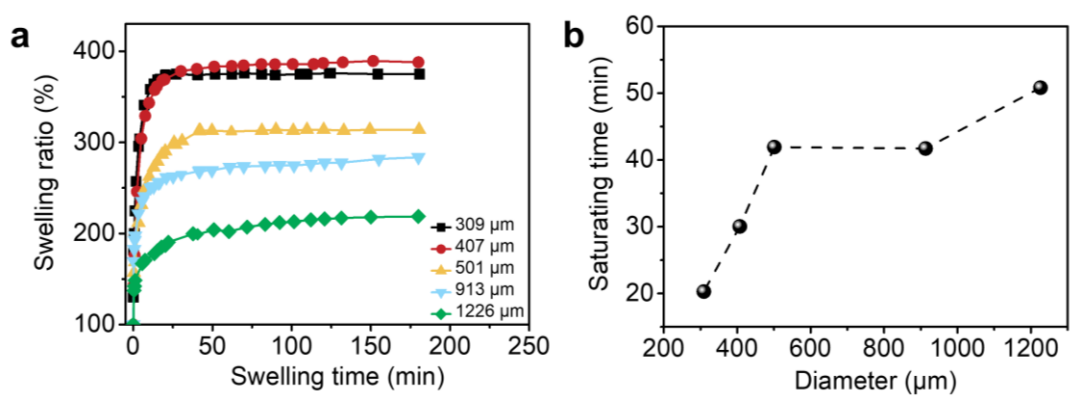


图 3.17 不同直径的氧化石墨烯球形组装体在水中溶胀的动力学曲线 (a) 及溶胀饱和时间比较 (b)。

Figure 3.17 The dynamic swelling curves (a) and saturating time comparison (b) of graphene oxide spherical assemblies with different diameter in water.

3.4.3 不同形状氧化石墨烯组装体的溶胀

进一步地, 开发出不同形状的氧化石墨烯颗粒状组装体。通过改变湿纺时纺头的高度及结构, 另制备出类半球壳形、液滴形、椭球形、三角饼形、三叶草形和四叶草形等 6 种不同形状的氧化石墨烯组装体, 其尺寸在 363-2077 μm 范围内。研究了不同形状的氧化石墨烯组装体在水中的溶胀行为。典型地, 氧化石墨烯液滴形组装体在水中溶胀时, 根据溶胀的液滴形组装体尺寸与初始组装体尺寸的比值, 计算出其溶胀率。结果如图 3.18 所示。尺寸约为 363 μm 的氧化石墨烯液滴形组装体在浸入水中后, 开始发生溶胀, 其长度与宽度逐渐增大, 伴随着组装体边缘的褶皱伸展, 液晶织构逐渐显现。当组装体在水中浸泡 20 min 时, 溶胀饱和, 溶胀率达 244%。与干态的氧化石墨烯液滴形组装体相比, 溶胀饱和后的组装体在宏观形状上呈更规则的液滴形几何。如图 3.19 所示, 不同形状的组装体在水中浸泡 2 h 后, 均达到溶胀饱和。有趣的是, 溶胀饱和后的组装体都呈现出更规整的形貌, 更接近半球壳形、椭球形、四叶草形等的宏观几何, 并且具有明亮的液晶织构。

该研究实现了对氧化石墨烯组装体的溶胀态形貌调节, 为人工组装体溶胀性质的理论研究提供了不同的形状模型, 丰富了组装体的结构设计, 有利于推动材料在智能组装、致动等方面的多功能应用^[34-39]。

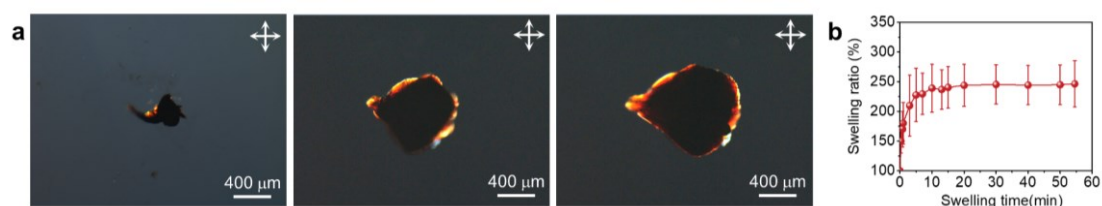


图 3.18 氧化石墨烯液滴形组装体在水中溶胀的偏光显微镜照片 (a) 及动力学曲线 (b)。

Figure 3.18 Polarized optical microscopy images showing the swelling process of graphene oxide droplet-shaped assemblies in water (a) and corresponding swelling curve (b).

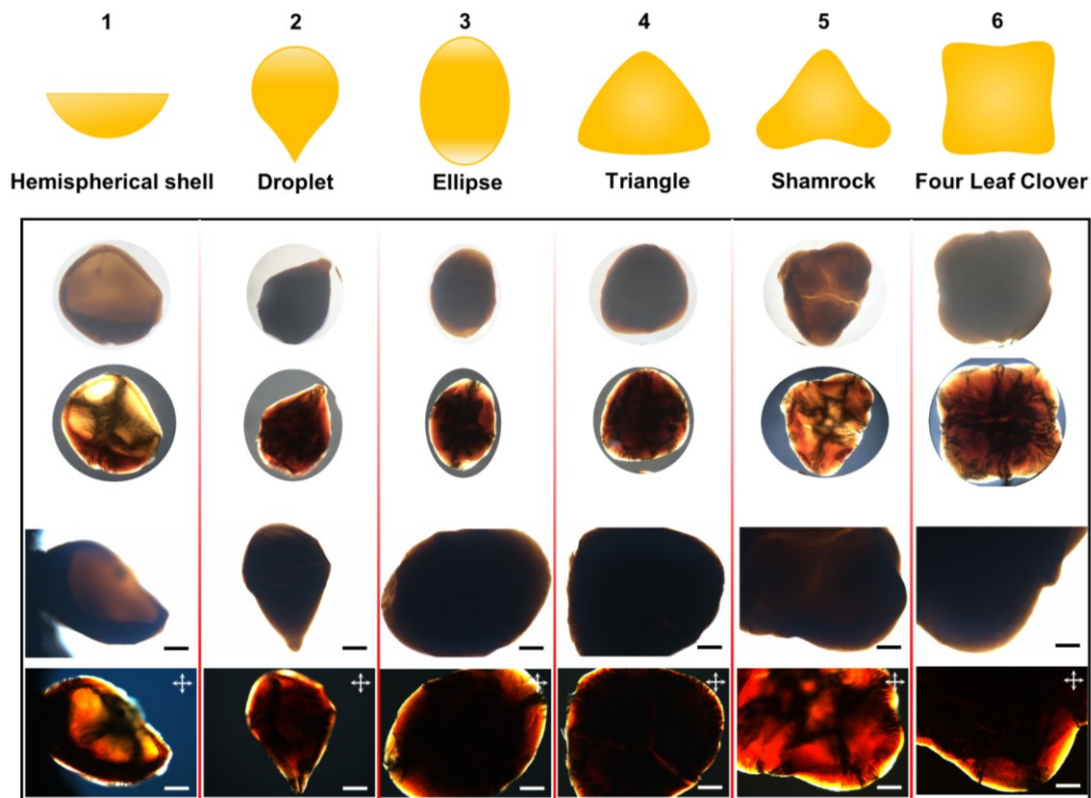


图 3.19 六种不同形状的氧化石墨烯组装体在水中溶胀饱和后的偏光照片。

Figure 3.19 Polarized optical photographs of water-swelled graphene oxide assemblies with six types of shape.

3.5 小结

1. 利用显微镜原位观察的方法,对比了有机相、水相湿法纺丝及干纺等不同方法制备的氧化石墨烯纤维在水中的溶胀性。其中,有机相湿纺的氧化石墨烯纤维在水中的溶胀速度达 23.8%/s,溶胀饱和时间为 18 s,最终溶胀度高达 541%。解析了纤维溶胀饱和后的多尺度核-壳结构。确立了纤维溶胀率的影响因素,溶胀率与溶剂极性参数成指数型正相关,与氧化石墨烯的碳氧比成反相关,与溶胀时间成对数型正相关。

2. 通过调节湿纺时针头的高度和结构,开发出类球形、半球壳形、液滴形、椭球形、三叶草形等 7 种不同形状的氧化石墨烯组装体。研究了不同直径的氧化石墨烯球形组装体在水中的溶胀行为,发现直径为 422 μm 的球形组装体溶胀饱

和时间为 30 min, 溶胀度达 378%, 溶胀组装体也具有核壳结构。发现了不同形状的氧化石墨烯组装体在水中均能溶胀而不被溶解, 溶胀后组装体的形貌更为规整。

参考文献

1. Zhao Y, Song L, Zhang Z, et al. Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications[J]. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(12): 3520-3536.
2. Cheng H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture - triggered actuators and robots[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52(40): 10482-10486.
3. Fang B, Xiao Y, Xu Z, et al. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Materials Horizons* **2019**, 6(6): 1207-1214.
4. Park S, An J, Suk J W, et al. Graphene-based actuators[J]. *Small* **2010**, 6(2): 210-212.
5. Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45(8): 1356-1364.
6. Chen L, Shi G, Shen J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature* **2017**, 550(7676): 380-383.
7. Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80(6): 1339-1339.
8. Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. *Chemistry of Materials* **1999**, 11(3): 771-778.
9. Xu Z, Sun H, Zhao X, et al. Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets[J]. *Advanced Materials* **2013**, 25(2): 188-193.
10. Wang Y, Wang S, Li P, et al. Conformational phase map of two-dimensional macromolecular graphene oxide in solution[J]. *Matter* **2020**, 3(1): 230-245.
11. Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon* **2013**, 64: 225-229.
12. Tanaka M, Rehfeldt F, Schneider M F, et al. Wetting and dewetting of extracellular matrix and glycocalyx models[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, 17(9): S649.
13. Zheng S, Tu Q, Urban J J, et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous

- solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(6): 6440-6450.
14. Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review[J]. *Iranian Polymer Journal* **2010**, 19(5): 375-398.
 15. Fang B, Chang D, Xu Z, et al. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects[J]. *Advanced Materials* **2020**, 32(5): 1902664.
 16. Xin G, Zhu W, Deng Y, et al. Microfluidics-enabled orientation and microstructure control of macroscopic graphene fibres[J]. *Nature Nanotechnology* **2019**, 14(2): 168-175.
 17. Xu Z, Zhang Y, Li P, et al. Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores[J]. *ACS Nano* **2012**, 6(8): 7103-7113.
 18. Liu Y, Xu Z, Gao W, et al. Graphene and other 2D colloids: liquid crystals and macroscopic fibers[J]. *Advanced Materials* **2017**, 29(14): 1606794.
 19. Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Scalable one-step wet-spinning of graphene fibers and yarns from liquid crystalline dispersions of graphene oxide: towards multifunctional textiles[J]. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23(43): 5345-5354.
 20. Li P, Liu Y, Shi S, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning[J]. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30(52): 2006584.
 21. Zhang Y, Li Y, Ming P, et al. Ultrastrong bioinspired graphene-based fibers via synergistic toughening[J]. *Advanced Materials* **2016**, 28(14): 2834-2839.
 22. Zhao X, Gao W, Yao W, et al. Ion diffusion-directed assembly approach to ultrafast coating of graphene oxide thick multilayers[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(10): 9663-9670.
 23. Hua L, Shi P, Li L, et al. General metal-ion mediated method for functionalization of graphene fiber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9(42): 37022-37030.
 24. Hansen C M. Hansen solubility parameters: a user's handbook [M]. CRC press, 2007.
 25. Lin L, Grossman J C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations[J]. *Nature Communications* **2015**, 6(1): 1-7.
 26. Mattevi C, Eda G, Agnoli S, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films[J]. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19(16): 2577-2583.

27. Bagri A, Mattevi C, Acik M, et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide[J]. *Nature Chemistry* **2010**, 2(7): 581-587.
28. Xiao Y, Xu Z, Liu Y, et al. Sheet collapsing approach for rubber-like graphene papers[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(8): 8092-8102.
29. Li X, Zhao T, Wang K, et al. Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties[J]. *Langmuir* **2011**, 27(19): 12164-12171.
30. Sun J, Li Y, Peng Q, et al. Macroscopic, flexible, high-performance graphene ribbons[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(11): 10225-10232.
31. Guo F, Kim F, Han T H, et al. Hydration-responsive folding and unfolding in graphene oxide liquid crystal phases[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(10): 8019-8025.
32. Sullivan T N, Zhang Y, Zavattieri P D, et al. Hydration-induced shape and strength recovery of the feather[J]. *Advanced Functional Materials* **2018**, 28(30): 1801250.
33. Peters A, Candau S. Kinetics of swelling of spherical and cylindrical gels[J]. *Macromolecules* **1988**, 21(7): 2278-2282.
34. Yamaue T, Doi M. Theory of one-dimensional swelling dynamics of polymer gels under mechanical constraint[J]. *Physical Review E* **2004**, 69(4): 041402.
35. Yeh C, Raidongia K, Shao J, et al. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water[J]. *Nature Chemistry* **2015**, 7(2): 166-170.
36. Cheng H, Hu Y, Zhao F, et al. Moisture-activated torsional graphene-fiber motor[J]. *Advanced Materials* **2014**, 26(18): 2909-2913.
37. Hua C, Shang Y, Li X, et al. Helical graphene oxide fibers as a stretchable sensor and an electrocapillary sucker[J]. *Nanoscale* **2016**, 8(20): 10659-10668.
38. Yang J, Zhang J, Li X, 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.
39. Yu X, Cheng H, Zhang M, et al. Graphene-based smart materials[J]. *Nature Reviews Materials* **2017**, 2(9): 17046.

第四章 氧化石墨烯纤维的精确可逆融合与分裂

4.1 引言

融合与分裂现象是细胞及人工材料的一种刺激-响应方式,对于生命体的正常生理活动和人工材料的智能化应用起到极其重要的作用^[1-6]。据以往文献报道,能发生刺激-响应的融合或分裂行为的人工材料主要包括两亲性小分子/高分子的胶束或囊泡、金属纳米颗粒等^[7-12]。然而截止目前,人工材料的融合与分裂行为无法完全可逆,即材料在融合组装后,无法通过反向分裂实现其数量、尺寸、化学组成、结构和性能精确可逆的恢复。另外,尽管氧化石墨烯宏观组装材料的自融合现象已见诸文献^[13-16],但关于自融合的深入机理、融合度的调控、能否实现融合材料的反向分裂等问题,目前既无理论分析也无实验报道。在上一章中,研究发现氧化石墨烯纤维在溶剂中具有溶胀性,溶胀率高达 626%,溶胀过程伴随着纤维壳层形貌从褶皱态变为伸展态的圆管形几何。这一特征可能会促进氧化石墨烯纤维在溶剂刺激下的可逆组装。对此,本章利用氧化石墨烯纤维的溶胀性,首次实现了人工材料精确可逆的融合与分裂。同时,详细考察了氧化石墨烯纤维融合和分裂的过程及可逆性,探究了精确可逆性的机理,实现了融合度与分裂度的调控。基于该精确可逆性,进而制备了高力学强度的大直径氧化石墨烯纤维,赋予了宏观组装体动态可逆转变的性质,实现了氧化石墨烯丝束对客体化合物的可控释放等应用。

4.2 实验部分

4.2.1 氧化石墨烯纤维的融合与分裂

参照本文 3.2.2 一节中提到的有机相湿纺法制备连续的氧化石墨烯纤维。如图 4.1 所示,在氧化石墨烯纤维的自融合实验中,首先将一定数量的氧化石墨烯纤维组成的丝束在溶剂中浸泡 2-10 分钟,使纤维溶胀。随后,从溶剂中竖直提出溶胀的丝束,多根单丝在溶剂弯液面的作用下自发聚集。将聚集成一束的溶胀纤维两端固定,自然干燥后得到自融合的氧化石墨烯纤维。

在自融合氧化石墨烯纤维的分裂实验中，将自融合的纤维浸泡在溶剂中，经过一定时间后，较粗的自融合纤维分裂成多根较细的纤维，细纤维的数量与融合之前相同。分裂所需的时间取决于自融合纤维的直径、溶剂极性等因素。对于 100 根单丝融合而成的氧化石墨烯纤维，在水中分裂所需的时间约为 3 min。随后将单根细纤维分别提出溶剂，保持两端固定进行自然干燥，得到分裂后的氧化石墨烯纤维。

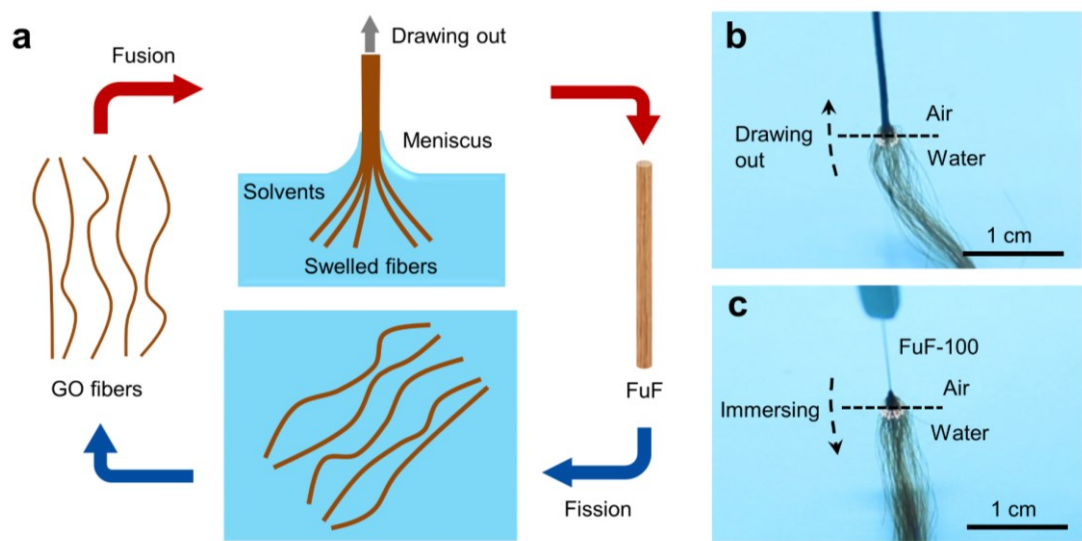


图 4.1 氧化石墨烯纤维的融合与分裂实验示意图及典型照片。

Figure 4.1 Scheme and typical photographs showing the fusion and fission experiments of graphene oxide fibers.

4.2.2 制备荧光标记的氧化石墨烯纤维

为了原位追踪氧化石墨烯纤维内部组分的变化，采用 1,1,2-三苯基-2-(4-溴苯甲基)乙烯 (TPE-Br) 标记氧化石墨烯纤维。TPE-Br 是一种聚集诱导发光分子，能在 350 nm 波长的紫外光激发下，发射出 480-500 nm 波长的蓝色荧光^[17-20]。不同于普通的荧光染料，TPE-Br 在高浓度下荧光强度更高，为与氧化石墨烯复合及荧光观察提供了便利。制备 TPE-Br 标记的氧化石墨烯纤维时，首先将 0.16 g 的 TPE-Br 预溶解在 0.2 g 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中，与 1.64 g 浓度为 5 mg/g 的氧化石墨烯 DMF 相分散液通过混匀机混匀 40 min，脱气 10 min，得到复合纺丝液。复合纺丝液中，TPE-Br 的质量分数为 8%、氧化石墨烯的质量分数为

0.41%。随后将该复合纺丝液通过内径为 $130\ \mu\text{m}$ 的纺丝头，挤出到乙酸乙酯凝固浴中，进行有机相湿法纺丝。纺好的丝自然干燥 12 h，随后真空干燥 3 h，得到 TPE-Br 标记的氧化石墨烯纤维。

4.2.3 制备硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维

为了更深入地追踪氧化石墨烯纤维内部组分的变化，制备了硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维，用于能谱分析。其中，硅纳米颗粒的粒径为 20-60 nm。典型的制备过程如下：将 12.5 mg 的硅纳米颗粒与 4.9875 g 浓度为 5 mg/g 的氧化石墨烯 DMF 相分散液混合，磁力搅拌 2 天，随后利用混匀脱泡机混匀 10 min，脱泡 2 min，得到均匀的复合纺丝液。纺丝液中硅纳米颗粒的质量分数为 0.25%。将该复合纺丝液通过内径为 $130\ \mu\text{m}$ 的纺丝头，挤出到乙酸乙酯凝固浴中进行湿法纺丝，纤维自然干燥 12 h、真空干燥 3 h 后，得到硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维。

4.2.4 氧化石墨烯带的制备及融合与分裂实验

采用两种方法，分别制备了形貌平整和富有褶皱的氧化石墨烯带。一种是涂膜、裁剪法，另一种是湿纺法^[21,22]。在涂膜、裁剪法中，先将 9 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液通过涂布机涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）基底上，待自然干燥后得到厚度为 $16\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯膜。该膜内部氧化石墨烯的形貌较平整。将此膜裁剪为宽 1 mm 带状物，得到微观形貌较平整的氧化石墨烯带。在湿纺法中，将浓度为 10 mg/mL 的氧化石墨烯 DMF 相分散液通过矩形流道口，挤出到乙酸乙酯凝固浴中。挤出的分散液在凝固浴中固化为带状凝胶，将该凝胶带卷绕干燥后，直接得到富有微观褶皱的氧化石墨烯带。该带状物的平均厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 。

两种形貌的氧化石墨烯带都进行了融合与分裂实验。典型的过程如下：将 2 条氧化石墨烯带在水中浸泡 30 min，使其充分溶胀。随后将 2 条氧化石墨烯带同时竖直地提出水面，在水的弯液面作用下，使两条氧化石墨烯带面-面贴合。随后将贴合的带状物两端固定，在室温下自然干燥，最终得到融合的氧化石墨烯带。在分裂实验中，将融合的氧化石墨烯带浸泡在水中一定时间，观察带子的分裂情

况。

4.2.5 氧化石墨烯纤维的化学、高温及激光还原

将氧化石墨烯纤维进行化学还原,测量纤维的电导率。具体地,将氧化石墨烯纤维浸泡在体积比为 1:3 的氢碘酸水溶液(质量分数为 45%)和乙醇的混合溶液中,在 60 °C 加热的条件下反应 24 h。还原反应完成后,将纤维在乙醇中反复洗涤 3 次,在真空下干燥 6 h,得到化学还原的氧化石墨烯纤维。

将氧化石墨烯纤维高温还原,测量纤维的力学拉伸性能。高温还原过程如下:将氢碘酸还原过的氧化石墨烯纤维置于管式炉中,在体积比为 1:4 的氢气/氩气混合气氛下,将管式炉以 1 °C/min 的升温速率加热到 1000 °C 保持 30 min,随后以 5 °C/min 的速率降温,最终得到高温还原的氧化石墨烯纤维。

将自融合的氧化石墨烯纤维进行激光还原,以实现纤维与各种复杂结构的组装体的可逆转变。激光还原法借助了光热效应,利用激光照射氧化石墨烯材料时产生的热量,使氧化石墨烯上的含氧官能团部分脱除,实现部分还原。典型的激光还原操作如下:采用波长为 405 nm、功率密度为 $1.6 \times 10^5 \text{ mW/cm}^2$ 的激光,将其聚焦到自融合氧化石墨烯纤维的特定位点上照射 10 s,随后关闭光源,实现对该位点区域的局部还原。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 氧化石墨烯纤维的融合与分裂过程

氧化石墨烯纤维的融合与分裂宏观现象如图 4.2 所示。通过有机相湿法纺丝,制备的单根氧化石墨烯纤维的典型直径为 12 μm 。100 根氧化石墨烯纤维在水等溶剂中溶胀后,被提出液面并在一定张力下干燥。干燥后,100 根纤维融合成了一根直径为 78 μm 的致密纤维(FuF-100)。该融合纤维的宏观形貌与直接纺丝制备的纤维相同,且具有柔性,纤维内部的氧化石墨烯片在微观上堆叠紧密,无明显缺陷。当此自融合纤维被浸入水中后,纤维开始发生明显的溶胀,伴随着直径的不断增大。经过约 3 min 后,该融合纤维分裂出 100 根纤维,将纤维干燥后,得到直径接近 12 μm 的氧化石墨烯纤维(FiF-100)束,完成了可逆的分裂。

值得一提的是,当进行融合的氧化石墨烯纤维数量较少(<10 根)时,自融合后的纤维截面形状不规则。随着参与融合的单丝数量增加,融合纤维的截面形状愈发趋于圆形。这一规律的原因可以归结为两方面:一是当溶胀纤维被提出溶剂时,在弯液面处溶剂的表面张力作用下纤维发生聚集^[23]。根据几何学原理,随着纤维数量的增加,聚集后的溶胀纤维截面越趋于圆形。二是由于随着单丝数量的增加,融合纤维的直径增大,单丝表面不规则的褶皱在融合组装体中越不明显,使得融合纤维截面在整体上呈更规则的圆形。另外,若在融合过程中不施加轴向张力,使溶胀的纤维束两端自由地干燥,纤维依然能融合。与施加轴向张力干燥的融合纤维相比,不加张力干燥的融合纤维宏观形貌更卷曲,力学拉伸强度也更低,为 143 MPa (图 4.3)。

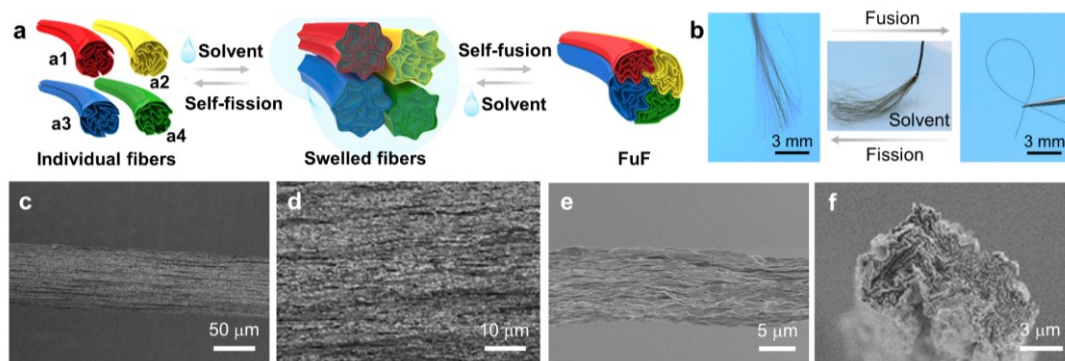


图 4.2 (a) 氧化石墨烯纤维的融合与分裂现象示意图。(b) 100 根氧化石墨烯纤维可逆融合与分裂的宏观照片。(c, d) 100 根氧化石墨烯纤维融合后表面的 SEM 图。(e, f) 100 根自融合的氧化石墨烯纤维分裂后, 产生的干态单丝表面 (e) 及截面 (f) 的 SEM 图。

Figure 4.2 (a) Scheme of fusion and fission phenomenon of graphene oxide fibers. (b) Digital photographs regarding the reversible fusion and fission of 100 graphene oxide fibers. (c, d) SEM images showing the surface of a graphene oxide fiber fused by 100 single fibers (FuF-100). (e, f) SEM images respectively showing the surface (e) and transverse section view (f) of a dry graphene oxide fiber produced by fission of FuF-100.

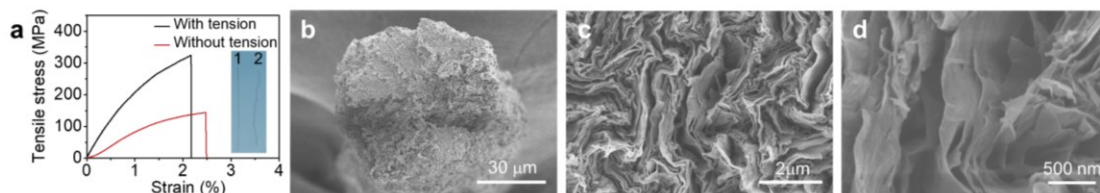


图 4.3 不施加张力干燥的 50 根氧化石墨烯融合纤维的力学拉伸曲线 (a) 及 SEM 图 (b-d)。

Figure 4.3 The tensile stress curve (a) and SEM images (b-d) of the fiber fused by 50 graphene oxide fibers which was dried without axial tension.

采用原位光学及偏光显微镜的方法,追踪了多根氧化石墨烯纤维的融合与分裂过程。如图 4.4a 所示,10 根水溶胀饱和的氧化石墨烯纤维在融合过程中,伴随着剧烈的体积收缩。干燥后 10 根单丝的液晶织构消失,并完全融合为一根纤维,无明显缝隙。为了捕捉到 10 根自融合纤维的分裂过程,采用体积比为 6:4 的水和异丙醇混合溶剂降低分裂速度,以便对完整的分裂过程进行观察。结果发现,10 根自融合纤维在接触混合溶剂后,先是直径均匀增大,纤维整体体积膨胀,液晶逐渐显现,随后分裂出 10 根具有明亮液晶的纤维。为了清楚地从纤维截面方向上观察其融合与分裂过程,制备了更粗的氧化石墨烯纤维,其干态直径为 44 μm 。如图 4.4b, c 所示,2 根水溶胀的氧化石墨烯纤维在被提出溶剂后,自发聚集。随着水的蒸发,单丝在接触界面处自适应地皱缩并粘接,经过 8.9 min 后形成了直径为 38 μm 的自融合纤维。反之,将此干燥的融合纤维接触水后,纤维体积在 35 s 内快速膨胀,同时伴随着单丝从皱缩状态逐渐恢复为圆柱形几何,2 根溶胀纤维的表面在粘接界面处呈相反方向矢的曲面。在 60 s 时 2 根纤维在粘接界面处自发分离,完成了分裂。干燥后得到 2 根氧化石墨烯纤维,每根纤维的直径接近融合前的单丝直径 44 μm 。

进一步地,从微观和纳观尺度上分析氧化石墨烯纤维在融合与分裂过程中的变化。采用半原位扫描电镜和原位 X 射线衍射 (XRD) 的手段,表征融合与分裂过程。其中,扫描电镜的追踪结果反映了 100 根氧化石墨烯纤维在水刺激下的融合与分裂微观过程 (图 4.5)。在本文的 3.3.2 一节中已介绍,溶胀饱和的氧化石墨烯纤维具有明显的核壳结构,壳与核中氧化石墨烯片的取向不同,在纤维冻

干后壳层的平均厚度为 80 nm。100 根具有核壳结构的溶胀氧化石墨烯纤维被从水中提出后，由无规分散状态聚集成圆柱形的群体（图 4.5a,b）。该聚集体在空气中干燥时，单根纤维的壳层自适应地皱缩，并使壳层之间产生粘接。干燥 40 min 后，聚集体的体积收缩了 98%，融合成一根致密均匀的氧化石墨烯纤维，纤维直径为 78 μm ，密度高达 1.51 g/cm^3 。结合 XRD 的结果分析融合过程，发现干态氧化石墨烯纤维在水中溶胀后，水分子插层进入氧化石墨烯层间，片层间距从 0.85 nm 增大至 2.21 nm 以上（图 4.6a），与以往文献报道的结果相似^[24-26]。随着溶胀纤维聚集体的干燥，纤维的片层间距又从大于 2.21 nm 逐渐减小至 0.84 nm，完成了片层的重新堆叠与融合。

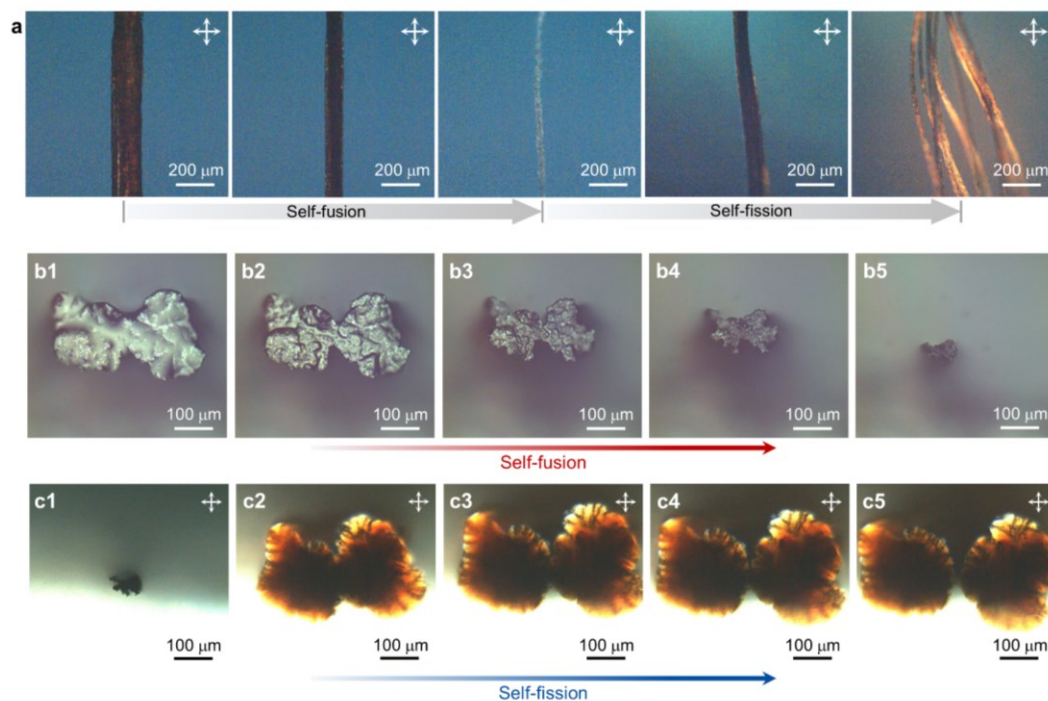


图 4.4 (a) 10 根氧化石墨烯纤维在融合与分裂过程中侧面的偏光显微镜照片。
(b,c) 水引发的 2 根氧化石墨烯纤维的截面融合过程的光学显微镜照片 (b) 和分裂过程的偏光显微镜照片 (c)。

Figure 4.4 (a) Sequential in situ polarized optical microscopy images suggesting the longitudinal view of 10 graphene oxide fibers during fusion and fission processes. (b, c) In situ optical microscopy and polarized optical microscopy images showing the transversal view of 2 graphene oxide fibers during water-induced fusion (b) and fission processes (c).

如图 4.5c, d 所示, 在分裂过程中, 当 100 根融合的氧化石墨烯纤维浸泡在水中时, 纤维的内部结构均匀地膨胀。随着融合纤维体积的增大, 其内部出现裂纹。当在水中浸泡 150 s 时, 裂纹在融合纤维内部快速扩展, 完全分裂成 100 根圆柱形的溶胀纤维。将溶胀纤维干燥后, 得到 100 根氧化石墨烯纤维, 每根纤维的密度达 1.54 g/cm^3 , 接近自融合纤维的密度。根据分裂后的单根溶胀纤维与干燥后的纤维直径比值, 计算出分裂后单根纤维在水中的溶胀率为 538%, 接近融合过程中单丝的溶胀率。由于氧化石墨烯纤维的壳层对整体结构的保护作用, 分裂后的单根溶胀纤维也能在水中长时间稳定存在, 不被溶解成碎片。从纳米尺度上分析, 自融合的氧化石墨烯纤维在接触水分子后, 片层间距从 0.84 nm 逐渐扩大到 2.21 nm 以上, 伴随着纤维的分裂 (图 4.6b)。将分裂出的氧化石墨烯纤维干燥, 纤维的片层间距又恢复为 0.84 nm , 完成了片层的再次堆叠。

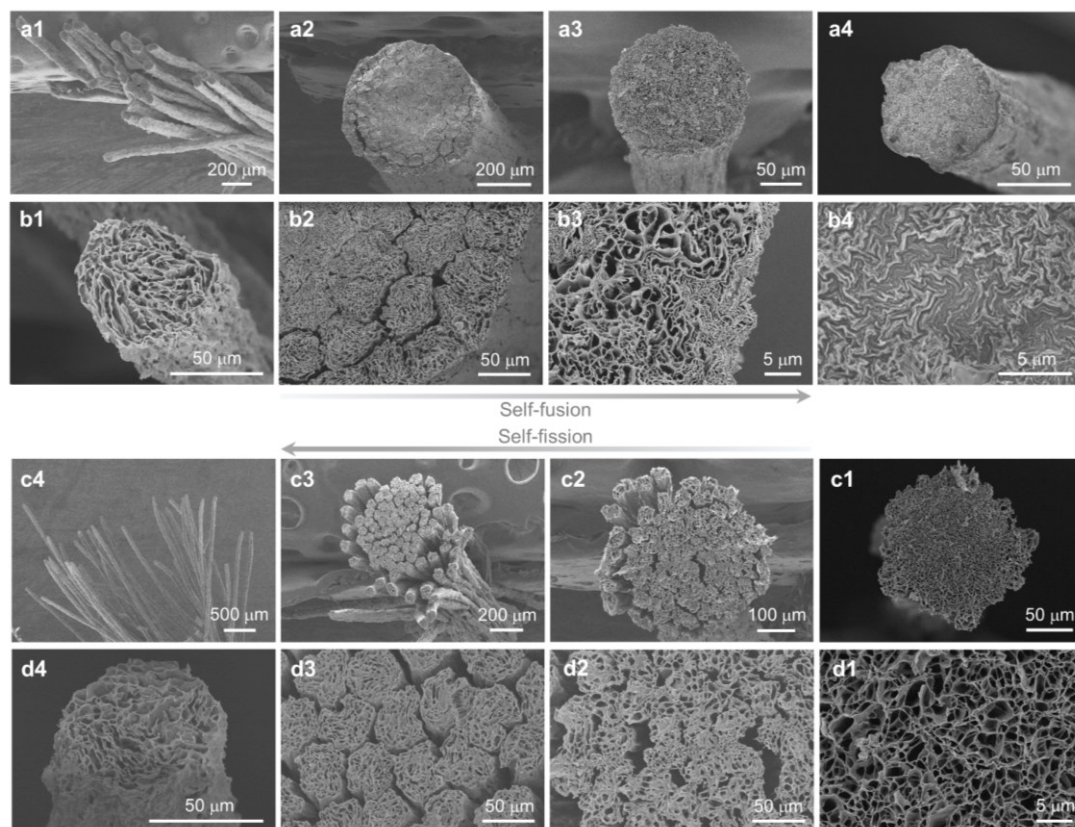


图 4.5 100 根氧化石墨烯纤维水诱导的融合过程 (a, b) 与反向分裂过程 (c, d) 的 SEM 图。

Figure 4.5 Sequential SEM images of the water-induced fusion process of 100 graphene oxide fibers (a, b) and the reverse fission process of the FuF-100 (c, d).

为了评估自融合形成的界面粘接强度,将2根氧化石墨烯纤维以端头相叠的方式进行融合,并测量融合纤维的拉伸强度。拉伸测试结果表明,该纤维的断裂未发生在融合区,说明融合后在界面处形成了较强的粘接强度。根据断裂后的拉伸强度(图4.7),估算出粘接强度大于 101 kPa ^[16, 27, 28]。

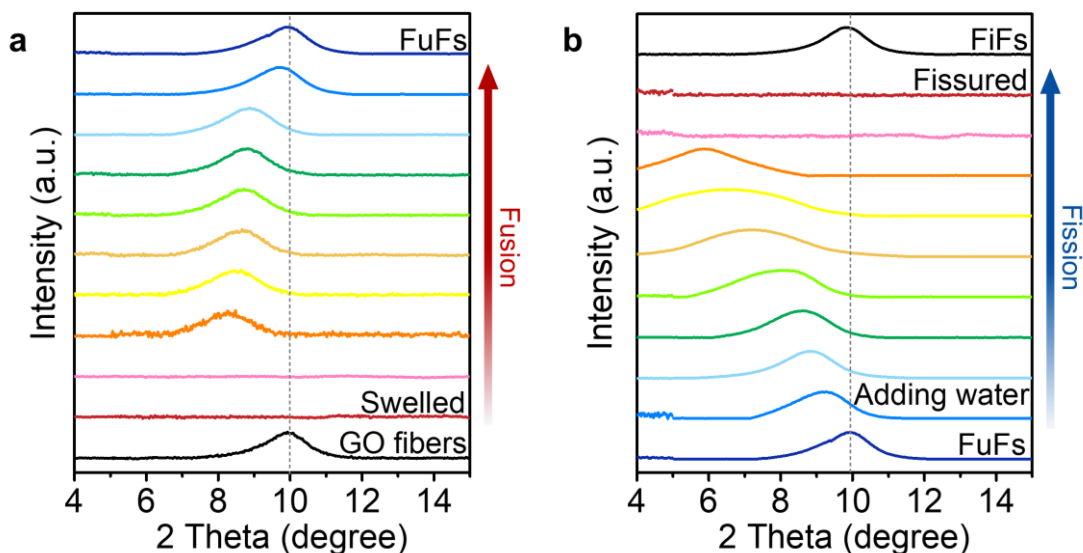


图 4.6 水诱导的氧化石墨烯纤维融合与分裂过程的 XRD 谱图。

Figure 4.6 In-situ XRD patterns regarding the water-induced fusion and fission processes of graphene oxide fibers.

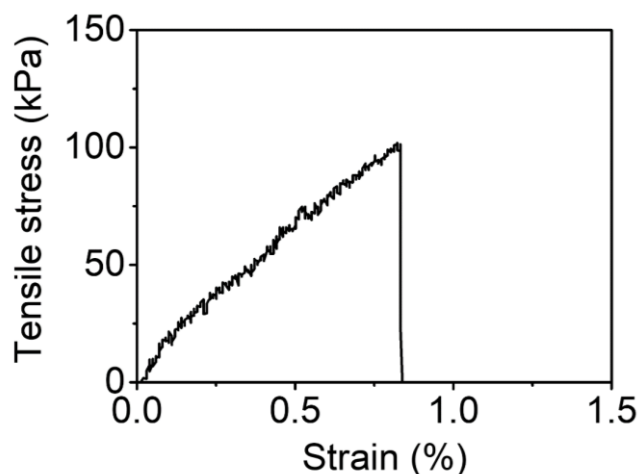


图 4.7 2 根氧化石墨烯纤维头-头融合后的拉伸应力-应变曲线。

Figure 4.7 Tensile stress-strain curve of fused two GO fibers in a head to head manner.

在本文的 3.3.2 小节中提到，与有机相湿纺的氧化石墨烯纤维相比，干纺法制备的氧化石墨烯纤维在水中浸泡 5 min 时开始溶解。为了探究干纺纤维是否具有可逆的融合与分裂性质，将 2 根干纺纤维在水中浸泡 10 s，使其充分溶胀，随后从水中提出纤维干燥。干燥后，发现 2 根干纺纤维融合成了一根致密的纤维（图 4.8）。此外，将融合后的干纺纤维浸泡在水中观察其分裂情况。结果发现，在浸泡 5 min 之内，融合纤维的直径不断增大，但并未出现分裂现象。直至 5 min 时，融合纤维开始趋于溶解成液晶碎片。干纺纤维能发生融合却不能反向分裂的原因，是由于干纺纤维在制备过程中，没有形成氧化石墨烯片强相互作用的壳层结构^[29,30]。这导致融合后纤维在界面处发生了片层的扩散，单根纤维的结构被破坏，因此无法通过溶胀使界面分离从而完成分裂。SEM 观察的结果验证了氧化石墨烯片层在纤维界面处的扩散（图 4.8b, c）。

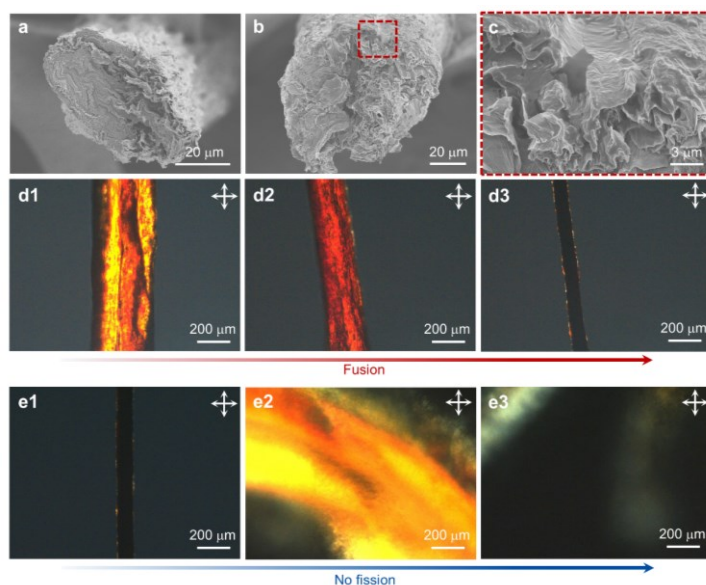


图 4.8 (a) 单根干纺的氧化石墨烯纤维的截面 SEM 图。(b, c) 融合的 2 根干纺氧化石墨烯纤维的截面 SEM 图。(d, e) 2 根干纺的氧化石墨烯纤维在水诱导下的融合过程 (d) 及分裂实验 (e) 的偏光照片。

Figure 4.8 (a) SEM image showing the cross-section view of a single dry-spun graphene oxide fiber. (b, c) SEM images suggesting the cross-section view of the fiber fused by two dry-spun graphene oxide fibers. (d, e) Polarized optical microscopy images showing the water-induced fusion (d) and fission experiments (e) of two dry-spun graphene oxide fibers.

4.3.2 融合与分裂的精确可逆性

上一小节的表征,证明了氧化石墨烯纤维在融合-分裂后数量、尺寸得到了可逆的恢复。本节研究中,深入表征了纤维在融合与分裂后组分、结构、力学性能的变化,以进一步证明纤维融合与分裂的精确可逆性。

采用 TPE-Br 荧光标记氧化石墨烯纤维的方法,在荧光显微镜下原位观察标记纤维与未标记纤维的融合与分裂过程,以判断分裂后纤维内部组分的变化。如图 4.9 所示,一根 TPE-Br 标记的氧化石墨烯纤维,与另一根未标记的纯纤维在水的诱导下发生融合,成为一根纤维整体。通过荧光显微镜观察发现,在融合纤维中,荧光标记的纤维与未标记纤维的组分并未相互扩散而发生交换。进一步地,观察该融合纤维的分裂过程。融合纤维在接触水后发生溶胀,随后分裂成了 2 根纤维。其中,一根纤维具有明显荧光,而另一根纤维完全无荧光。这说明分裂后,2 根氧化石墨烯纤维的内部组分并没有发生交换,实现了可逆的组分恢复。

此外,制备了硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维,通过能谱分析半原位地追踪复合纤维与纯纤维的融合与分裂过程,验证纤维组分的精确可逆性。复合纤维中,硅纳米颗粒与氧化石墨烯片间形成了较强的范德华相互作用。为了制备能谱分析的样品,将一根复合纤维与一根纯纤维进行融合与分裂实验,在一定时间用液氮冻干纤维,从而捕捉其在融合与分裂过程中的状态。能谱分析结果如图 4.10 和 4.11 所示。分析表明,经历一次融合-分裂后,复合有硅纳米颗粒的氧化石墨烯片并未交换到另一根纯氧化石墨烯纤维上,并且 2 根纤维的微观结构都维持了完整性。该结果验证了纤维组分和结构在融合-分裂过程后的精确可逆性。此外,从能谱分析的追踪结果上,还能清楚地辨认出单根纤维在融合与分裂过程中的微观形貌演变。在融合过程中,单根氧化石墨烯纤维的壳层在界面处自适应地形变,实现壳层之间的铆合,从而实现了多根纤维的融合。相反地,在分裂过程中,纤维壳层逐渐恢复自身的曲率,在纤维之间的界面处产生方向矢相反的壳层曲面,导致壳层脱粘,完成了分裂。

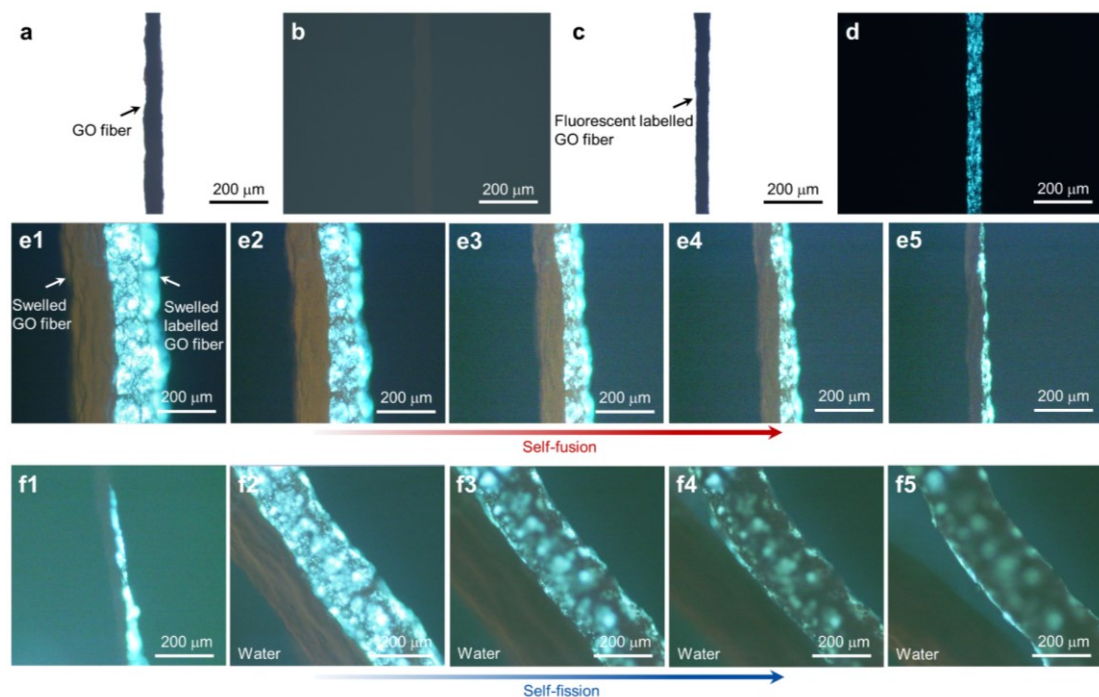


图 4.9 (a-d) 纯氧化石墨烯纤维 (a,b) 及 TPE-Br 标记的氧化石墨烯纤维 (c,d) 的光学和荧光显微镜照片。(e, f) 1 根纯的氧化石墨烯纤维与 1 根 TPE-Br 标记的氧化石墨烯纤维水诱导融合与分裂过程的荧光显微镜照片。

Figure 4.9 (a-d) Optical microscopy images and fluorescence micrographs of a neat GO fiber (a, b) and a fluorescent TPE-Br-labeled GO fiber (c, d), respectively. (e, f) Sequential fluorescence micrographs showing water-triggered fusion and fission processes of a pure graphene oxide fiber and a TPE-Br-labeled graphene oxide fiber.

氧化石墨烯纤维的融合-分裂过程可以反复循环多次。图 4.12 展示了 100 根氧化石墨烯纤维的 5 次融合-分裂循环。5 次循环后，分裂产生的单根氧化石墨烯纤维结构完整，内部片层致密、均匀地堆叠。5 次循环过程的荧光标记与硅纳米颗粒复合表征结果，都进一步验证了氧化石墨烯纤维组分和微观结构的精确可逆性（图 4.13 和 4.14）。另外，为了在更多数量的纤维融合-分裂中验证该结论，将 1 根硅纳米颗粒-氧化石墨烯复合纤维与 99 根纯氧化石墨烯纤维进行融合与分裂循环，用于能谱分析。如图 4.14c-e 所示，5 次循环中纤维截面的硅原子含量维持恒定，并无明显交换迹象。该结果说明了在融合与分裂循环中纤维的数量较多时，纤维依然能维持组分和结构的精确可逆性。

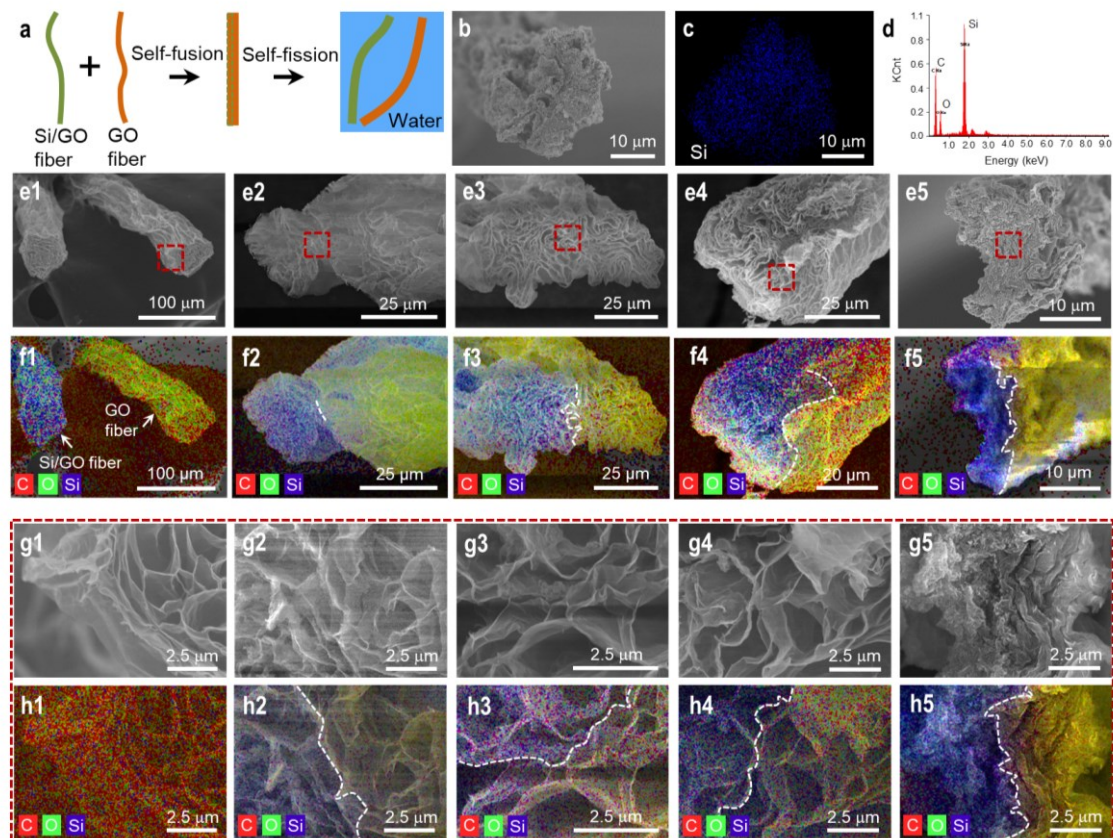


图 4.10 (a) 一根纯氧化石墨烯纤维与一根硅-氧化石墨烯复合纤维在水诱导下的融合与分裂示意图。(b-d) 单根硅-氧化石墨烯复合纤维的 SEM 图、硅元素谱图和相应的元素含量谱。(e-h) 水蒸发诱导的一根纯氧化石墨烯纤维与一根硅-氧化石墨烯复合纤维融合过程的 SEM 图 (e, g) 和叠加元素谱图 (f, h)。

Figure 4.10 (a) Schematic depicting water-induced fusion and fission involving a graphene oxide fiber and a silicon-graphene oxide composite fiber. (b-d) SEM image, elemental mapping image of Si and corresponding elemental spectrum of the prepared single silicon-graphene oxide composite fiber. (e-h) Sequential SEM (e, g) and overlapped elemental mapping images (f, h) showing the fusion process of a graphene oxide fiber and a composite fiber triggered by water evaporation.

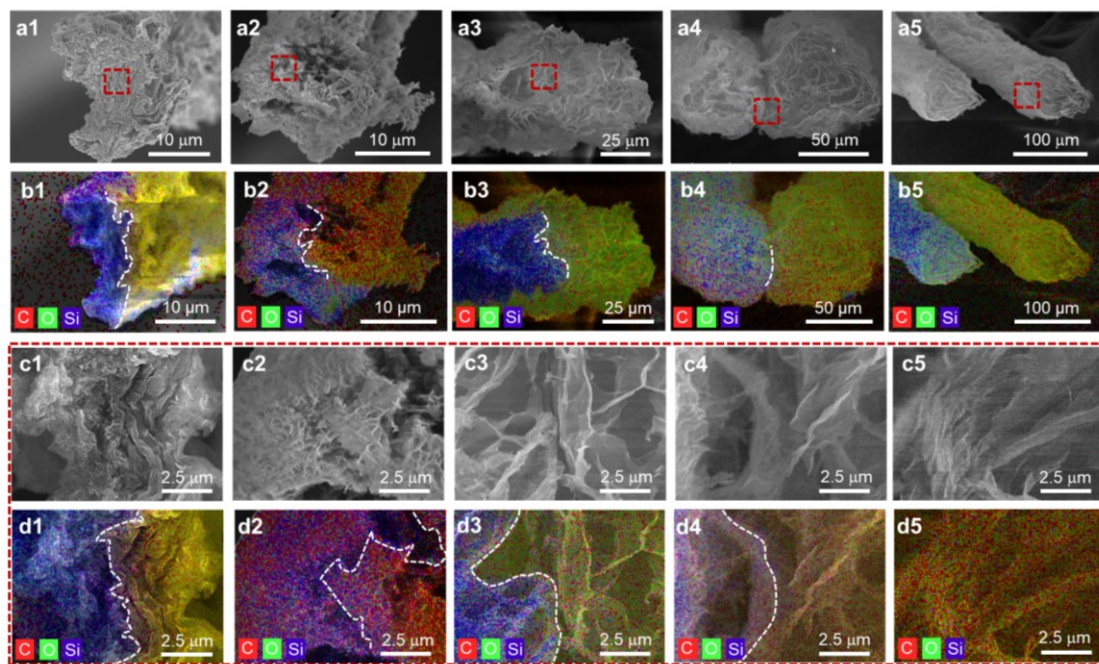


图 4.11 (a) 水渗透诱导的融合纤维分裂过程的 SEM 图 (a, c) 和叠加元素谱图 (b, d)。其中，融合纤维由一根纯氧化石墨烯纤维与一根硅-氧化石墨烯复合纤维融合而成。

Figure 4.11 Sequential SEM (a, c) and overlapped elemental mapping images (b, d) showing the fission process of a fused fiber triggered by water infiltration. The fused fiber was prepared by a neat graphene oxide fiber and a silicon-graphene oxide composite fiber.

从纳米尺度上，验证氧化石墨烯纤维的结构在融合-分裂循环后的精确可逆性。在多根氧化石墨烯纤维水诱导的 5 次融合-分裂循环过程中，原位追踪了纤维样品的 XRD 图谱（图 4.15）。结果表明，5 次循环后，单根纤维的层间距依然恢复至 0.84 nm，与第一次融合前的单丝片层间距基本相同。这证明单根纤维的纳米级结构并未在多次循环中发生明显破坏^[31, 32]。并且在每次循环中融合或分裂一定时间时，氧化石墨烯纤维的片层间距都接近（图 4.15c, d）。这说明在每次融合-分裂循环中，纤维片层间距变化的动力学速度基本相同，也论证了纤维的微观结构在融合-分裂循环过程中的可逆恢复。

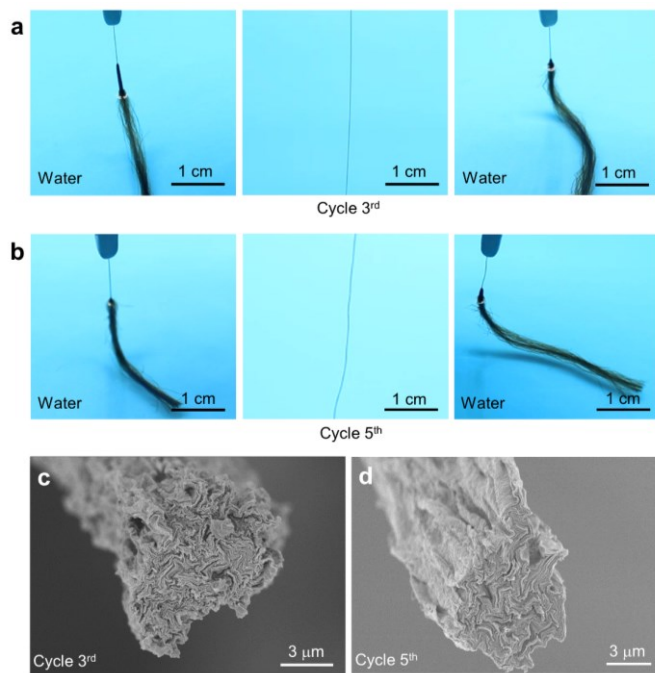


图 4.12 (a, b) 100 根氧化石墨烯纤维在第 3、5 次水诱导的融合-分裂循环中的宏观照片。(c, d) 第 3、5 次融合-分裂循环后的单根氧化石墨烯纤维的 SEM 图。

Figure 4.12 (a, b) Photographs showing 100 graphene oxide fibers in the 3rd and 5th water-induced fusion/fission cycles, respectively. (c, d) SEM images suggesting a graphene oxide fiber after fission in the 3rd and 5th fusion/fission cycles, respectively.

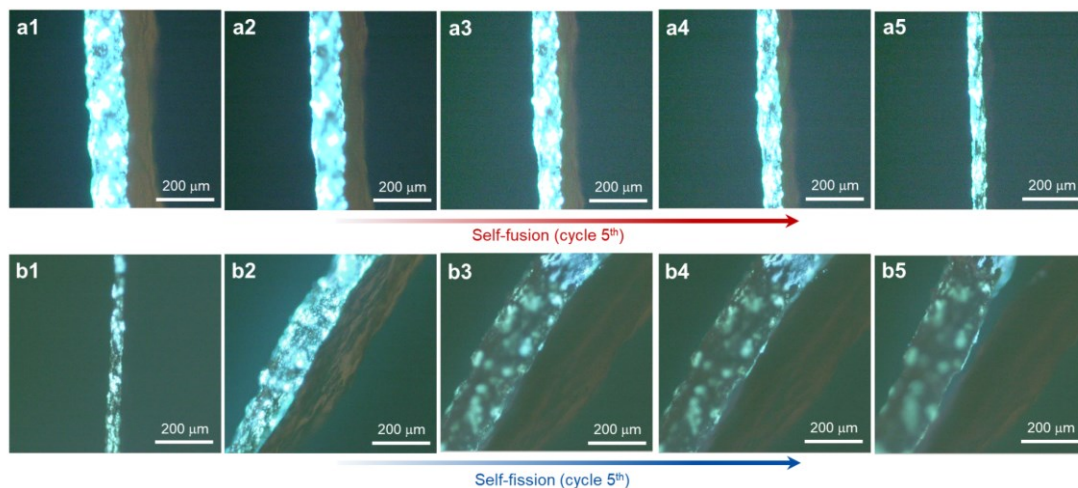


图 4.13 一根氧化石墨烯纤维与一根荧光 TPE-Br 标记纤维在第 5 次融合与分裂循环中的荧光显微镜照片。

Figure 4.13 Fluorescence micrographs showing the fusion and fission processes of a graphene oxide fiber and a fluorescent TPE-Br-labeled fiber in the 5th cycle.

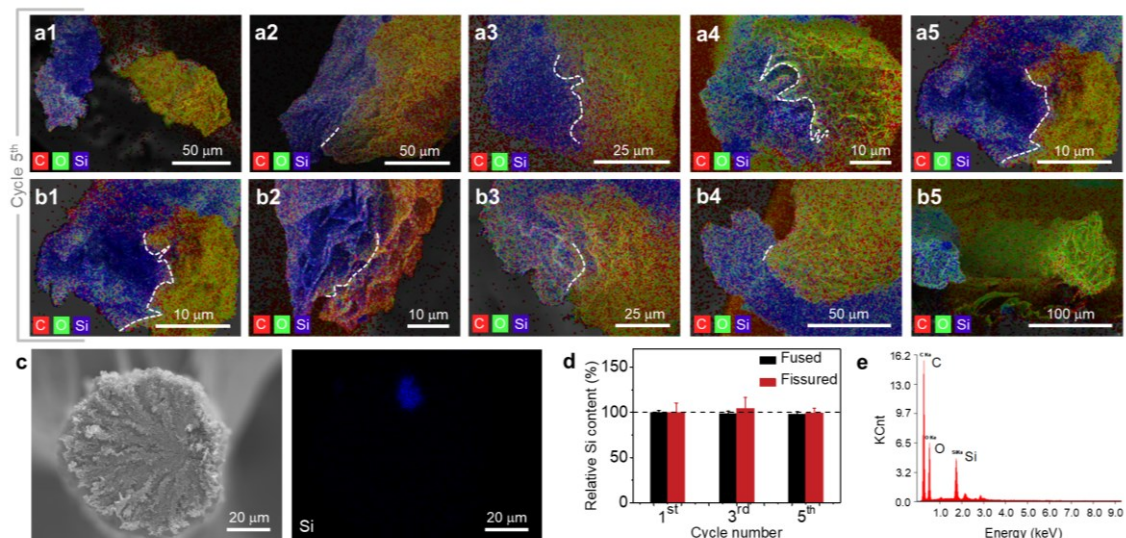


图 4.14 (a, b) 一根氧化石墨烯纤维与一根硅-氧化石墨烯复合纤维水诱导的第 5 次融合与分裂过程的叠加元素谱图。(c) 一根硅-氧化石墨烯复合纤维与 99 根纯氧化石墨烯纤维融合后的 SEM 图及其硅元素谱图。(d) 一根硅-氧化石墨烯复合纤维在与 99 根纯氧化石墨烯纤维的 5 次融合与分裂循环中的硅相对含量。(e) 分裂产生的一根硅-氧化石墨烯复合纤维的元素谱图。

Figure 4.14 (a, b) Overlapped elemental mapping images showing the water-induced fusion (a) and fission processes (b) of a graphene oxide fiber and a silicon-graphene oxide composite fiber in the 5th cycle. (c) SEM image and corresponding elemental mapping image of silicon showing the fiber fused by a composite fiber and 99 neat graphene oxide fibers. (d) Calculated relative silicon content of the composite fiber during five fusion/fission cycles of a composite fiber and 99 neat graphene oxide fibers. (e) Typical elemental spectra of the silicon-graphene oxide composite fiber that is reproduced by fission.

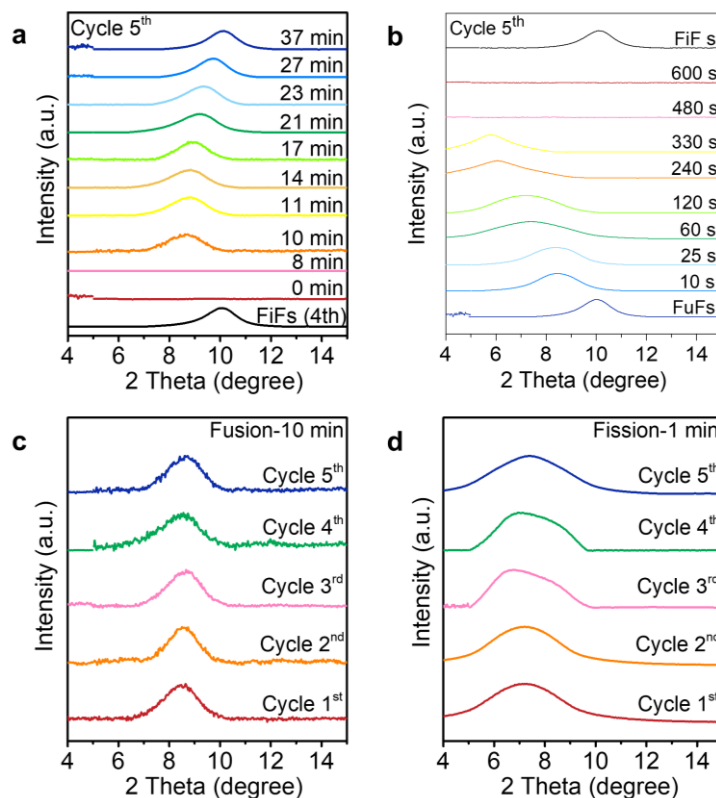


图 4.15 (a, b) 多根氧化石墨烯纤维在第 5 次水诱导的融合 (a) 与分裂 (b) 循环过程中的 XRD 图谱。(c) 在融合的 5 次循环中, 水溶胀的纤维束干燥 10 分钟时的 XRD 图谱。(d) 在分裂的 5 次循环中, 融合纤维在水溶胀 1 分钟时的 XRD 图谱。

Figure 4.15 (a, b) XRD patterns of the graphene oxide fiber bundle during the water-triggered fusion (a) and fission (b) processes in the 5th cycle. (c) Patterns of the fiber bundle which is water-swelled and then dried for the same time of 10 min during 5 cycles of fusion. (d) Patterns of the fiber bundle which is water-swelled for the same time of 1 min during 5 fission cycles.

进一步地, 从力学性能上验证氧化石墨烯纤维在融合-分裂循环后的精确可逆性。测试了 5 次融合-分裂循环中 50 根融合的氧化石墨烯纤维和反向分裂的单根纤维的力学拉伸性能。如图 4.16 所示, 在 5 次循环中, 50 根融合的氧化石墨烯纤维的拉伸强度基本不变, 稳定在 281 MPa 左右。反向分裂后的单根氧化石墨烯纤维拉伸强度也维持恒定, 约为 259 MPa。该结果验证了氧化石墨烯纤维力学性能的精确可逆性。

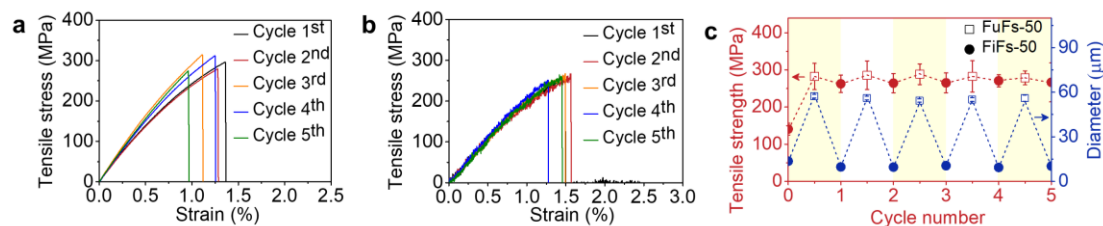


图 4.16 (a) 5 次融合-分裂循环中 50 根融合的氧化石墨烯纤维的拉伸曲线。(b) 5 次融合-分裂循环中 50 根融合氧化石墨烯纤维分裂后的单根纤维的拉伸曲线。(c) 5 次循环中 50 根融合的氧化石墨烯纤维及反向分裂的单根纤维的拉伸强度变化。

Figure 4.16 (a) Tensile curves of the fiber fused by 50 graphene oxide fibers in five fusion-fission cycles. (b) Tensile curves of a single fiber after fission of FuF-50 in five fusion-fission cycles. (c) The variation of tensile strength of both FuFs-50 and FiFs-50 during five cycles.

综合以上分析, 氧化石墨烯纤维在融合-分裂循环后, 其数量、尺寸、化学组成、结构和性能都可逆地恢复, 实现了融合与分裂的精确可逆。该研究是人工材料首次实现精确可逆的融合与分裂, 对材料的智能组装、多功能刺激-响应、材料的循环回收等领域具有突破性的重大意义^[33]。

4.3.3 氧化石墨烯纤维融合和分裂的机理分析

为了研究氧化石墨烯纤维精确可逆融合与分裂的机理, 对融合与分裂的过程进行了更深入的表征、力学分析及有限元模拟。在上节的研究中, 通过荧光 TPE-Br 分子标记及硅纳米颗粒复合的手段, 发现了融合和分裂过程均与单根纤维的溶胀密切相关。因此, 从单根纤维的干燥与溶胀过程入手, 进行机理研究。为了更方便地观察纤维的干燥与溶胀过程, 制备了更粗的氧化石墨烯纤维, 其干态直径为 $52\ \mu\text{m}$ 。通过液氮冻干、SEM 观察的方法, 半原位地追踪了单根溶胀的氧化石墨烯纤维在干燥及再溶胀过程中的微观形貌变化。结果如图 4.17a, b 所示。之前在 3.3.2 小节中的研究已表明, 溶胀饱和的氧化石墨烯纤维具有核壳结构, 其中壳层结构呈多尺度层级, 即宏观的圆管形, 微观的多重拱状, 纳观的氧化石墨烯片面-面堆叠。追踪纤维干燥过程的结果表明, 在溶剂蒸发时, 纤维发生剧烈的

体积收缩,伴随着壳层圆拱状微观结构的曲率增大,纤维表面的粗糙度增大。同时,纤维核处的孔径减小,氧化石墨烯片相互靠近。随着体积收缩的持续,拱状微观结构中的氧化石墨烯发生构象折叠,形成脊状褶皱,纤维核处的氧化石墨烯片也发生折叠、堆积。溶剂完全蒸发后,形成表面富有褶皱、内部片层致密堆叠的干燥氧化石墨烯纤维。当此干燥纤维再次被水溶胀后,上述的微观结构变化又逆向进行,纤维体积增大,伴随着壳层中多重拱状结构的曲率恢复,最终又转变为圆管形的溶胀饱和态。统计发现,单根纤维在干燥与再溶胀过程中壳层周长基本不变,仅有拱状微结构的曲率半径在 10 nm - $83\text{ }\mu\text{m}$ 间可逆地变化(图 4.17c, d)。因此,纤维在干燥与再溶胀过程中,壳层主要发生弹性变形。综合以上分析可知,单根氧化石墨烯纤维的溶胀与干燥过程是可逆的,上述过程中纤维壳层的氧化石墨烯片具有较大的构象调整自由度。

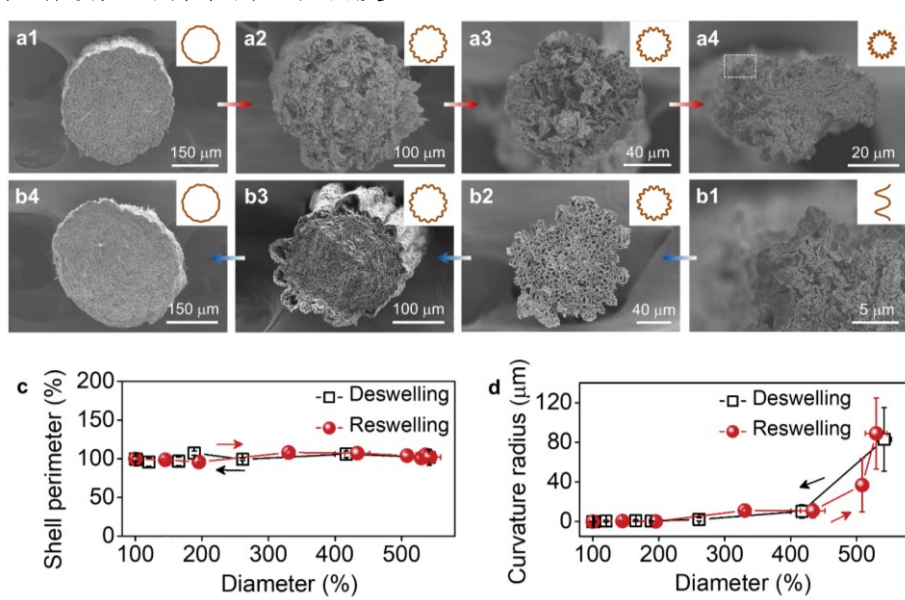


图 4.17 (a, b) 水的蒸发和渗入引起的单根氧化石墨烯纤维的去溶胀 (a) 及再溶胀过程 (b) 的 SEM 图。(c, d) 单根水溶胀的氧化石墨烯纤维壳层周长 (c) 及单位拱形微结构的尖端曲率半径 (d) 在去溶胀及再溶胀过程中的变化。

Figure 4.17 (a, b) Sequential SEM images showing the transversal section views of a single graphene oxide fiber during deswelling process with evaporation of water (a) and the reverse reswelling process with water infiltration (b), respectively. (c, d) Shell perimeter (c) and tip radius of curvature variations of a unit ripple (d) of the water-swelled single graphene oxide fibers during the deswelling and reswelling courses.

基于以上研究,建立了氧化石墨烯纤维融合与分裂的微观机理模型,并对融合与分裂的过程进行了力学分析。机理如图 4.18 所示。在溶剂刺激下,纤维壳层发生可逆的微观形貌变化,导致了界面处自适应的形变粘接及反向分离,从而实现了宏观上精确可逆的融合与分裂。通过 SEM 观察 100 根氧化石墨烯纤维在融合与分裂过程中的微观形貌变化,结果进一步验证了该机理。

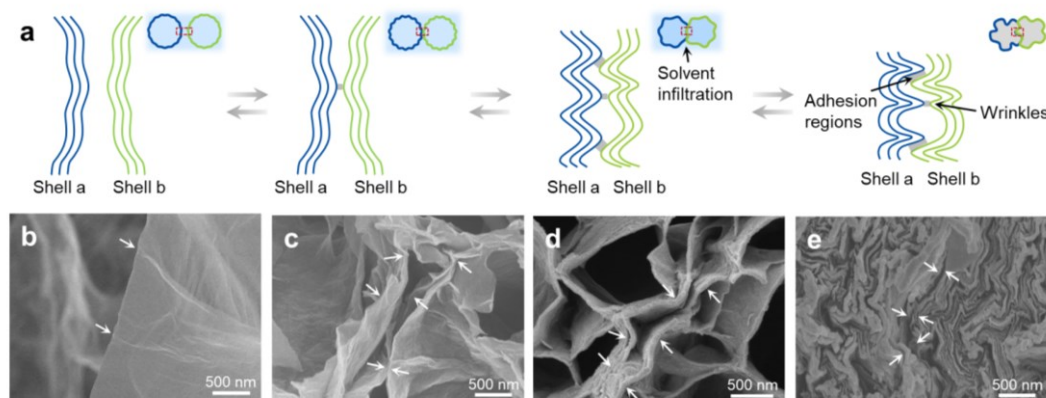


图 4.18 (a) 氧化石墨烯纤维壳层的可逆皱缩与伸展,导致界面处粘接和分离的机理图。(b-e) 纤维分裂过程中界面处壳层的 SEM 图。

Figure 4.18 (a) Schematic depicting the reversible crumpling and spreading of graphene oxide fiber shells, which leads to adhesion and separation at the fiber interface. (b-e) Sequential SEM images of the shell interfaces during the fission procedure of fibers.

根据此机理,建立了纤维壳层的微观模型,并对模型的融合与分裂过程进行了力学分析。融合过程的力学分析如图 4.19b 的左插图所示,从相邻的 2 个纤维壳层中提取出 2 个模型单元,每个单元的厚度为 b ,深度为 h ,弧长为 L 。在融合初始时,2 个单元处于弯曲态。由于溶剂蒸发产生 Laplace 压力差,使纤维壳层相互吸引,而壳层由于本征的弹性,在弹性恢复压的作用下抵抗吸引^[34-39]。因此,2 个单元受到两种相反的作用力: Laplace 压力差 P_c 和弹性恢复压 P_e 。 P_c 的计算公式如下:

$$P_c = \frac{2\gamma \cos(\theta + \varphi)}{p} \dots\dots\dots \text{(公式 4.1)}$$

其中, γ 是溶剂的表面张力, θ 是模型单元与溶剂之间的接触角, φ 是溶剂表面所处的单元上端的法向角, p 是 2 个单元与溶剂表面接触点之间的距离。 φ 和 p 的几何关系为:

$$p=2(d/2+b)(1-\cos\varphi) \cdots \cdots \cdots \text{(公式 4.2)}$$

其中, d 是溶胀饱和的氧化石墨烯纤维的直径。此外, 两个单元上的弹性恢复压 P_e 的计算公式如下:

$$P_e \approx \frac{2Ehb^3(p_0-p)}{3L^4} \cdots \cdots \cdots \text{(公式 4.3)}$$

其中, p_0 为 p 的初始值, E 为氧化石墨烯片的杨氏模量。弧长 L 和初始法向角 φ_0 分别是 $\pi d/12$ 和 $\pi/6$ 。在溶剂蒸发的过程中, p 从亚微米级减小至纳米级, 若吸引力 P_c 大于排斥力 P_e , 2 个单元则相互靠近, 从而使单元界面处的氢键能常数(ϵ_H , 即单位面积的氢键能)提高^[39,40], 引起单元的非共价粘接及宏观纤维的融合(图 4.19a)。

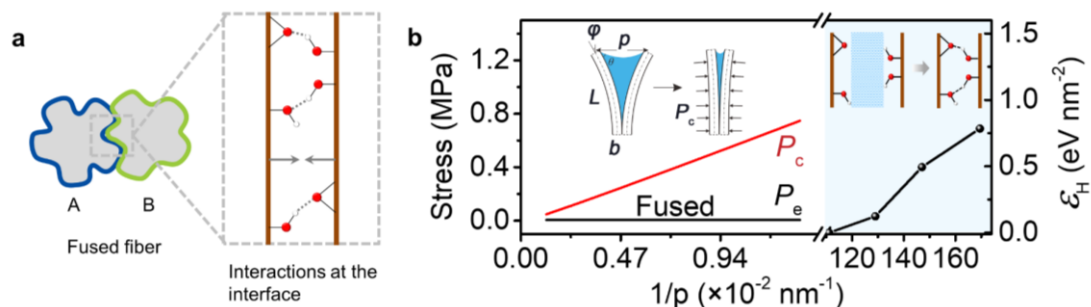


图 4.19 (a) 2 根融合的氧化石墨烯纤维中界面相互作用的示意图。(b) 在纤维的融合过程中, 壳层微单元所受的 Laplace 压力差 P_c 、弹性恢复压 P_e 的值及界面的氢键能常数。

Figure 4.19 (a) Illustration showing the interactions at fiber interface in a FuF-2. (b) Calculated Laplace pressure difference P_c and elastic restoring pressure P_e acting on the units extracted from shell, as well as interlayer energy constant of hydrogen bonding at fiber interface during the fusion stage.

对于分裂过程而言, 考虑宽度为 b 、长度为 dL 、弯曲角为 $d\theta$ 的纤维壳层微

单元的受力情况（图 4.20a）。根据 Flory-Rehner 理论，溶胀的凝胶同时受到两种热力学应力的作用，一种是向外的溶胀压，另一种是向内的弹性压^[41-43]。对于本模型而言，微单元受到溶胀压 p_s ，界面粘接应力 σ_{ad} 、沿纤维壳层的弹性拉伸应力 σ_{e1} 和 σ_{e2} 。定义分裂应力 σ_{fis} 为：

$$\sigma_{fis} = \sigma_{e1} d\theta \frac{b}{dl} - p_s \quad \cdots \cdots \cdots \text{（公式 4.4）}$$

当融合的氧化石墨烯纤维浸泡在良溶剂中时，溶剂的渗透会削弱微单元之间的粘接强度 σ_{ad}^* ^[44,45]。假设粘接应力沿微单元的底端到顶端线性分布，拉伸应力 σ_{e1} 可计算为：

$$\sigma_{e1} \approx \frac{dl}{bd\theta} \left(p_s + \frac{\sigma_{ad}^{top}}{2} \right) \quad \cdots \cdots \cdots \text{（公式 4.5）}$$

其中， σ_{ad}^{top} 是微单元顶端的粘接应力。在氧化石墨烯纤维的溶胀过程中， p_s 增大，引起溶胀率提高。当溶胀率超过临界值后，由于纤维壳层几何曲率的恢复，使得 σ_{e1} 沿微单元法向的分量越来越大，该分量方向与 p_s 的方向相反。因此，随着溶胀率的增加， σ_{fis} 逐渐增大，直至达到 $\sigma_{ad}^*/2$ 时，微单元在粘接界面处分离，引起宏观纤维的分裂。

进一步地，对分裂过程进行有限元模拟，以验证上述力学分析（图 4.20b-e）。有限元模型采用 4 节点壳单元（S4R），并通过商业化的软件包 Abaqus 6.13 进行模拟计算。在建模时，溶胀平衡的氧化石墨烯纤维被简化具有多孔核与致密壳结构的圆柱体，圆柱体直径为 46 μm 、轴向长度为 5 μm 。其中，纤维核中的孔为 Theisen 多边形，尺寸为 3-5 μm ，壁厚为 18 nm，壳层的厚度为 80 nm。在纤维轴向应用对称的边界条件。随后，通过三个步骤建立 2 根融合的氧化石墨烯纤维的模型，包括 2 根纤维的粘接、整体的体积收缩、结构松弛。粘接能被设为 3 eV/nm²，因此粘接强度为 64 MPa。为了模拟该融合纤维的分裂过程，施加溶胀压 p_s 在纤维壳层的内表面，并使 p_s 从 0 逐渐增大至 44 MPa，以模拟单根纤维的溶胀行为。在 p_s 增大的过程中，监测纤维壳层每个粘接单元上的 p_s 和 σ_{e1} 的值，并根据分裂应力 σ_{fis} 的计算公式实时生成 σ_{fis} 的值。同时，监测 2 根纤维截面的界

面粘接长度，以判断纤维之间的粘附情况。模拟结果如图 4.20b, c 所示，融合纤维在溶胀过程中，当单根纤维的溶胀率增大至 476% 时，壳层单元的几何曲率恢复，使得该单元所受的分裂应力从 0 MPa 增大至 64 MPa，达到了粘接强度，导致该单元受的粘接应力下降至 0 MPa，实现了单元之间的分离。每个壳层单元以此方式依次分离，最终造成宏观纤维在界面处的剥离，完成分裂。模拟结果与前述的力学分析一致，阐明了由于纤维壳层几何曲率的恢复，相反曲率的壳层在界面处产生排斥作用，导致了纤维界面处的分离和宏观上的分裂。

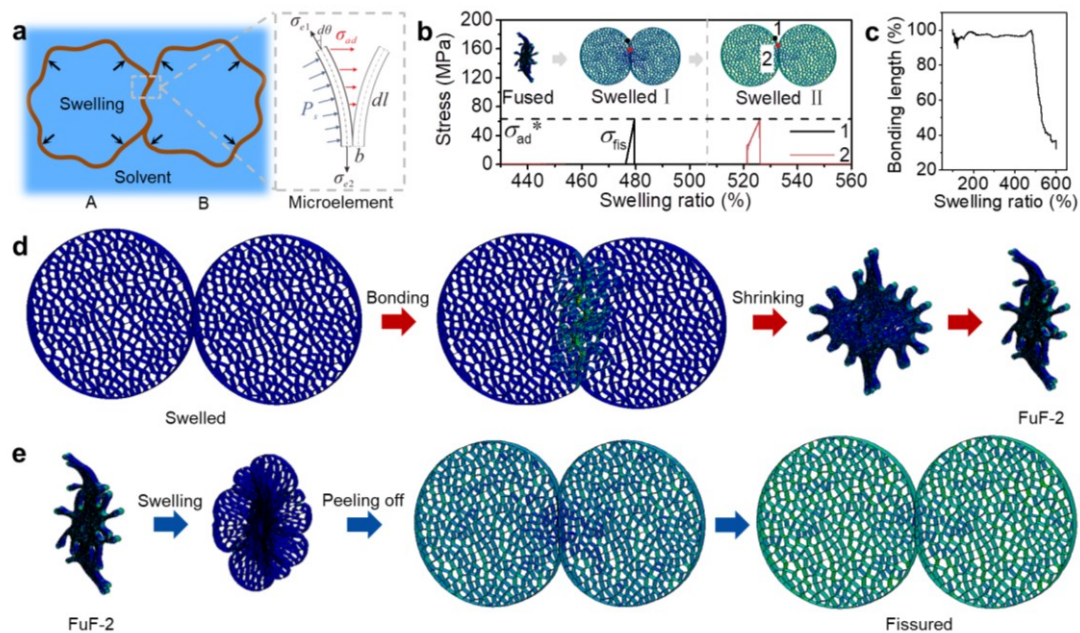


图 4.20 (a) 分裂过程中纤维壳层微单元的力学分析示意图。(b, c) 有限元模拟计算的分裂应力 σ_{fis} 及界面粘接长度随纤维溶胀率的变化。(d, e) 有限元分析中 2 根融合的氧化石墨烯纤维的建模及分裂动力学模拟。

Figure 4.20 (a) Scheme showing the mechanical analysis of a microelement on fiber shell during the fission course. (b, c) Calculated fission stress σ_{fis} and interfacial bonding length as a function of swelling ratio of individual fibers in finite element analysis. (d, e) Finite element analysis showing the modelling procedure of FuF-2 and the simulated fission dynamics.

为了从实验上验证纤维壳层曲率在分裂中的作用，制备了两种微观结构的氧化石墨烯带，将其进行融合与分裂实验（图 4.21）。不同微观结构的氧化石墨烯

带在溶胀后皮层都基本无曲率，因此可用作对比实验。采用刮涂、裁剪法，制备了宽度为 1 mm，厚度为 16 μm 的平滑氧化石墨烯带。该组装带内部由平滑的氧化石墨烯片层层堆叠而成。此外，采用有机相湿纺法，直接制备了宽度为 1 mm、厚度为 5 μm 的褶皱氧化石墨烯带。该带状物内部由多褶皱的氧化石墨烯片通过层层堆叠组装而成。将两种微观形貌的氧化石墨烯带浸泡在水中，使其充分溶胀，溶胀后的带子都具有平滑的皮层结构，该皮层均呈平面状，整体上无曲率。借鉴氧化石墨烯纤维的融合方法，将溶胀的 2 条氧化石墨烯带以面-面粘接的方式融合。结果表明，2 条带子紧密融合成了一条带子，其厚度为单条带子的 2 倍。为了探究该融合带子能否发生分裂，将该融合带浸泡在水中 7 天以上，观察其分裂情况。结果表明，经过浸泡后的带子厚度明显增大，但中间界面处无分离迹象，无法分裂。这是由于溶胀后带子的皮层无曲率，无法在粘接界面处产生排斥作用，导致带子融合后无法分裂。该对比实验的结果进一步证明了纤维壳层曲率的恢复促进分裂的机理。

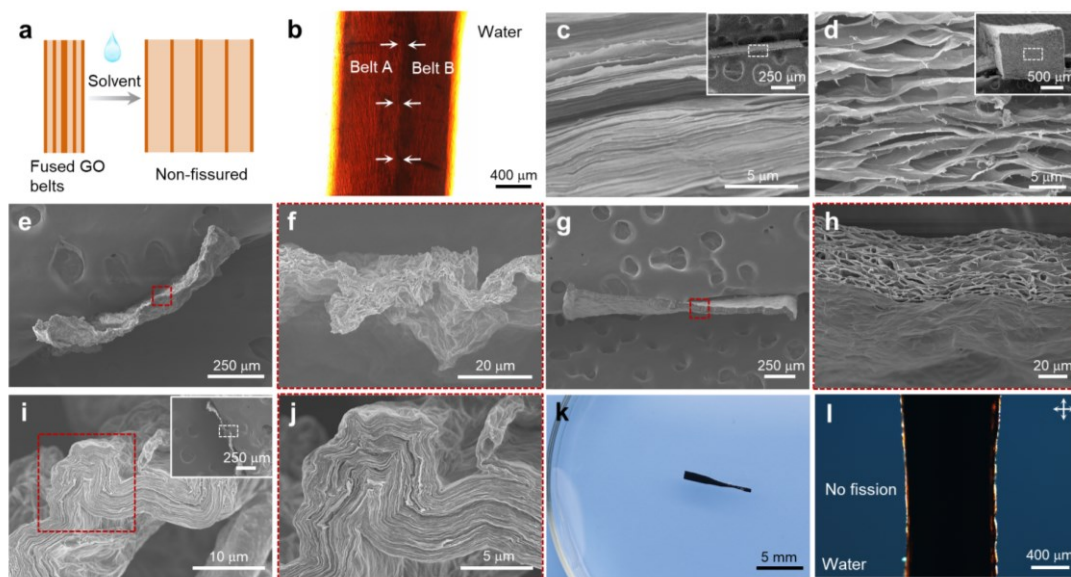


图 4.21 (a) 2 条融合的氧化石墨烯带在浸入良溶剂之后的结构演变示意图。(b-l) 2 条融合的氧化石墨烯带无法分裂的典型照片。

Figure 4.21 (a) Schematic illustration showing the structural evolution of the belt fused by two graphene oxide belts after being soaked in good solvent. (b-l) Typical images showing the non-fissured belt fused by two graphene oxide belts.

4.3.4 氧化石墨烯纤维融合度和分裂度的调控

基于 4.3.3 小节所述的氧化石墨烯纤维融合与分裂的机理,发现纤维的融合和分裂与其溶胀率密切相关。因此,通过调节纤维的溶胀率,可以控制氧化石墨烯纤维的融合程度及分裂程度。本文 3.3.3 小节的研究表明,氧化石墨烯纤维的溶胀率与溶剂极性成正相关,与氧化石墨烯的碳氧比成反相关。基于此,通过改变融合或分裂时采用的溶剂种类、混合溶剂的比例、氧化石墨烯纤维预处理的温度,实现了纤维融合程度和分裂程度的调节。

为了定量描述氧化石墨烯纤维的融合程度,定义 n 根氧化石墨烯纤维的融合度为

$$\frac{d_n'}{d_n} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{公式 4.6})$$

其中, d_n' 为水融合 n 根室温处理的氧化石墨烯纤维的直径,将此直径作为完全融合的参考直径, d_n 为指定溶剂融合的 n 根纤维的实际直径。当纤维完全不融合时,设定 d_n 为无穷大。另外,自融合氧化石墨烯纤维的分裂程度可以通过定义分裂态来描述。将完全分裂时的分裂态定义为 1,不分裂时的分裂态定义为 0。

为了调控氧化石墨烯纤维的融合度,通过三种方式改变了单根氧化石墨烯纤维的溶胀度,包括改变溶剂的种类、改变混合溶剂中水和异丙醇的比例、在 25-200 °C 范围内改变氧化石墨烯纤维的预处理温度。具体地,采用 50 根氧化石墨烯纤维进行融合实验。实验中,将 50 根氧化石墨烯纤维浸泡在 14 种溶剂中溶胀 10 min,随后将其干燥,统计干燥丝束的直径,从而计算出纤维的融合度。另外,将 50 根纤维浸泡在水和异丙醇体积比为 9:1-1:9 的混合溶剂中溶胀 10 min,待纤维束干燥后计算其融合度。再者,将 25-200 °C 处理的氧化石墨烯纤维在水中溶胀 10 min,待纤维束干燥后统计其融合度。将三种方式得到的纤维融合度与纤维在溶剂中浸泡 10 min 时的溶胀率作关系相图,结果如图 4.22a 所示。从相图中可知,氧化石墨烯纤维的融合度与其溶胀率呈正相关。随着溶胀率的增大,纤维的融合度也随之增大,最终稳定在 100%。其中,当纤维的溶胀率大于 165% 时,丝束的融合度由 0% 转变为 0-100% 之间,意味着丝束从完全不融合状态转变为半融

合状态。当溶胀率超过临界溶胀率 358%后,丝束的融合度稳定在 100%,意味着丝束从半融合状态转变为完全融合状态。图 4.22b-g 展示了 50 根氧化石墨烯纤维完全不融合、半融合、完全融合的三种典型状态。此外,不同融合度的氧化石墨烯纤维表现出截然不同的力学性能(图 4.22h-l)。随着 50 根氧化石墨烯纤维融合度的增大,丝束的拉伸断裂力值提高了 1.4 倍,从 0.27 N 增大到 0.64 N,断裂方式也从连续断裂逐渐转变为脆性断裂[46, 47]。

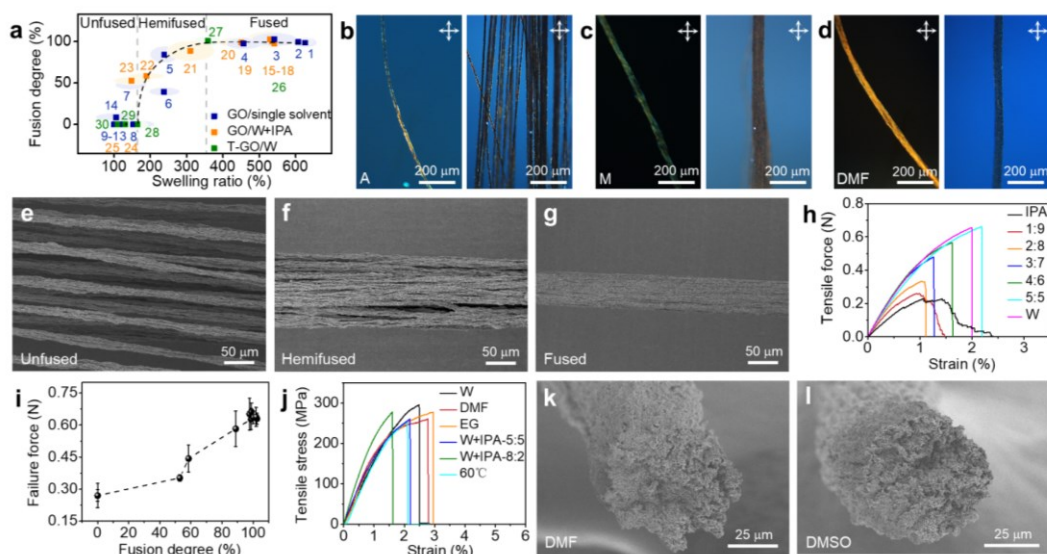


图 4.22 (a) 50 根氧化石墨烯纤维在不同融合条件下的融合度相图。(b-g) 不同溶剂种类或混合溶剂中水和异丙醇不同比例的条件, 50 根纤维完全不融合、半融合、完全融合的偏光照片及 SEM 图。(h, i) 混合溶剂中水和异丙醇不同比例的条件, 50 根氧化石墨烯纤维束的拉伸性能。(j-l) 不同条件下完全融合的 50 根氧化石墨烯纤维的力学拉伸曲线及 SEM 图。

Figure 4.22 (a) Phase diagram regarding the fusion degree of 50 graphene oxide fibers under different fusion conditions. (b-g) Polarized optical microscopy and SEM images showing unfused, hemifused, and fused 50 graphene oxide fibers by applying different solvents or volume ratio of water to isopropanol in the mixed solvent during fusion procedure. (h, i) Tensile property of 50 graphene oxide fibers after fusion experiments using mixed solvents with different volume ratio of water to isopropanol. (j-l) Tensile curves and SEM images of the fiber fully fused by 50 graphene oxide fibers under different fusion conditions.

借鉴融合度的调控方式,对自融合氧化石墨烯纤维的分裂程度进行调控。为了便于判断自融合纤维的分裂状态,采用 2 根融合的氧化石墨烯纤维进行分裂实验。实验时,将 2 根完全融合的氧化石墨烯纤维浸泡在不同种类的溶剂或不同比例的水和异丙醇混合溶剂中,或将 2 根完全融合的纤维在 25-200 °C 下不同温度预处理后,浸泡在水中,观察融合纤维在 10 min 内的分裂情况。根据实验结果,将纤维浸泡 10 min 时的分裂态与溶胀率做出关系相图。如图 4.23a 所示,随着融合纤维中单丝溶胀率的增大,融合纤维的分裂态由不分裂转变为完全分裂,发生转变的临界溶胀率区间为 310%-419%。进一步地,追踪每种完全分裂情况下纤维的分裂过程,并作出实时分裂态与溶胀率的动力学关系曲线。结果表明,纤维由不分裂转变为完全分裂态的临界溶胀率为 264%-474%,与上述相图中的临界转变区间相似(图 4.23e)。该结果进而验证了融合纤维的分裂程度与单丝溶胀率的相关性。不同方法分裂产生的干燥单丝表现出相近的力学拉伸强度,均在 265 MPa 左右。

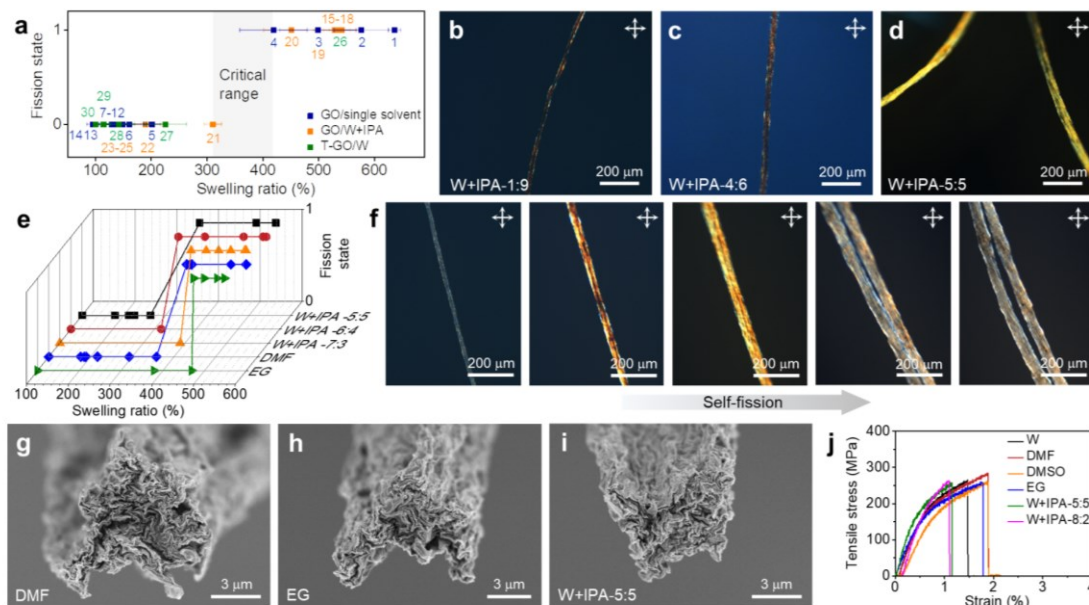


图 4.23 (a) 2 根融合的氧化石墨烯纤维在不同分裂条件下的分裂态相图。(b-d) 混合溶剂中水和异丙醇不同比例的条件下, 2 根融合纤维不分裂、完全分裂的偏光照片。(e-j) 2 根融合的氧化石墨烯纤维在不同条件下完全分裂的动力学曲线 (e, f)、分裂后单根干态纤维的 SEM 图 (g-i) 及拉伸曲线 (j)。

Figure 4.23 (a) Phase diagram regarding the fission state of 2 fused graphene oxide fibers under different fission conditions. (b-d) Polarized optical microscopy images showing non-fissured and fissured states of the fiber fused by 2 graphene oxide fibers by applying different volume ratio of water to isopropanol in the mixed solvent during fission procedure. (e-j) Fission dynamic plots of the fiber fused by 2 graphene oxide fibers (e, f), as well as SEM images (g-i) and tensile curves (j) of the single dry fiber after fission.

4.3.5 自融合氧化石墨烯纤维的性能

为了评价自融合氧化石墨烯纤维的性能, 对不同根数融合的纤维进行力学测试和电学测试。首先, 测试了第一次融合-分裂循环中 100 根融合的氧化石墨烯纤维的拉伸性能。如图 4.24a 所示, 该融合纤维的拉伸强度为 282 MPa, 约为融合前单根氧化石墨烯纤维拉伸强度的 2 倍, 是 100 根完全未融合纤维丝束拉伸强度的 2.7 倍。据以往文献报道, 氧化石墨烯纤维的力学强度和其多尺度的缺陷结

构有关, 纤维的宏观密度、氧化石墨烯片的微观取向、纳米尺度上的片层间距等因素都会影响纤维的力学强度^[48,49]。为了理解融合后纤维力学强度提高的原因, 从宏观及纳观尺度上分析了融合纤维的密度及片层间距。宏观上, 通过统计融合纤维的截面积, 计算其相对密度, 计算公式如下:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m_0}{V_0}} = \frac{\frac{n \times m_0}{V}}{\frac{m_0}{V_0}} = \frac{n \times V_0}{V} = \frac{n \times S_0 \times L}{S \times L} = \frac{n \times S_0}{S} \dots\dots (\text{公式 4.7})$$

其中, ρ 为自融合氧化石墨烯纤维的密度, ρ_0 为融合前单根氧化石墨烯纤维的密度, m 、 V 、 S 及 m_0 、 V_0 和 S_0 分别是一定长度 L 的融合纤维及融合前单根纤维的质量、体积和横截面积。 n 为发生融合的氧化石墨烯纤维的数量。计算结果表明, 与融合前单根氧化石墨烯纤维相比, 融合纤维的密度提高, 相对密度值为 111%。而在纳米尺度上, 融合氧化石墨烯纤维的层间距为 0.84 nm, 与融合前的单根氧化石墨烯纤维的层间距无明显差别 (图 4.24b, c)。综合分析可知, 融合后纤维强度提高的原因, 是由于融合过程中不仅形成了较强的纤维间界面粘接, 使多根纤维协同受力, 还基于溶剂插层塑化效应消除了初始纤维中的部分孔隙^[31,32], 纤维整体的宏观密度增大, 导致融合纤维能承受更大的拉伸应力。

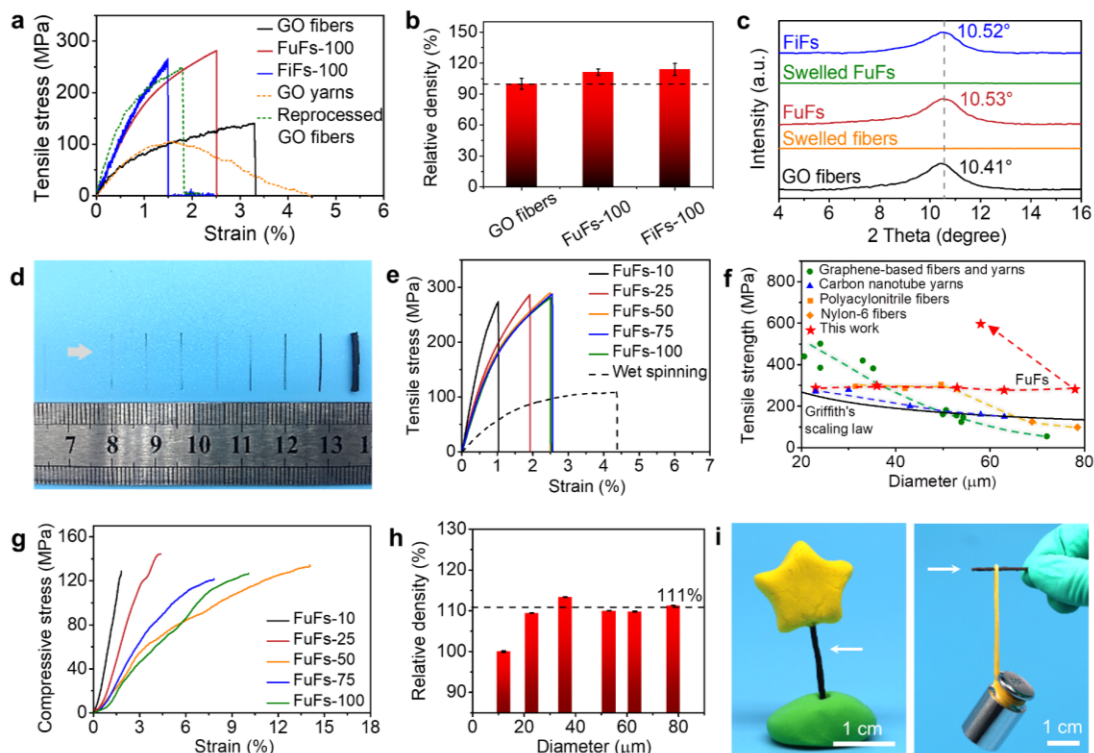


图 4.24 (a-c) 100 根融合的氧化石墨烯纤维的拉伸曲线、相对密度及 XRD 图。

(d) 10-13500 根融合的氧化石墨烯纤维及柱状材料的宏观照片。(e-h) 10-100 根融合的氧化石墨烯纤维的拉伸、轴向压缩性能及相对密度。(i) 由 13500 根氧化石墨烯纤维融合而成的柱状物的刚性展示。

Figure 4.24 (a-c) Tensile curves, relative density and XRD pattern of the fiber fused by 100 graphene oxide fibers. (d) Digital photograph showing the fiber or rod fused by 10-13500 graphene oxide fibers. (e-h) Tensile and axially compressive performance and relative density of the fiber fused by 10-100 graphene oxide fibers. (i) Demonstration suggesting the stiffness of the rod fused by 13500 graphene oxide fibers.

其次，测试了不同根数融合的氧化石墨烯纤维的拉伸和轴向压缩性能。融合过程不受氧化石墨烯纤维根数的限制，因此可通过融合法制备任意直径的氧化石墨烯纤维。图 4.24d 展示了由 10-13500 根直径 $12\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯纤维融合而成的氧化石墨烯纤维及柱状材料，融合材料的直径从 $23\ \mu\text{m}$ 跨越至 $1.2\ \text{mm}$ 。基于此，测试了 10-100 根融合氧化石墨烯纤维的拉伸性能。结果发现，随着参与融合的单丝根数从 10 增加到 100，融合纤维的直径从 $23\ \mu\text{m}$ 增大至 $78\ \mu\text{m}$ ，其

拉伸强度均稳定在 282 MPa 左右, 没有明显下降。该性质在一定程度上打破了纤维材料的力学强度随着其直径的增加而快速下降的经典 Griffith 尺度法则^[50, 51]。以往文献报道的石墨烯、碳纳米管等碳基的纤维和丝束, 以及聚丙烯腈、聚己内酰胺等高分子的纤维和丝束随着直径从 20 μm 增大至 80 μm , 拉伸强度都快速下降到了 100 MPa 以下, 服从经典的 Griffith 尺度法则^[52-59]。而通过融合法制备的纤维突破了该法则的限制, 说明融合法制备高性能大尺寸纤维材料的优势。此外, 测试了 10-100 根融合的氧化石墨烯纤维的轴向压缩性能^[60]。如图 4.24g 所示, 随着融合纤维的直径从 23 μm 增大到 78 μm , 其轴向压缩强度也没有明显下降, 均稳定在约 129 MPa。该结果验证了上述结论。为了探究融合法赋予大尺寸纤维以高性能的机制, 考察了 10-100 根融合的氧化石墨烯纤维的相对密度, 发现不同根数融合的纤维相对密度都稳定在 111% 左右。这说明在融合过程中, 溶剂的缓慢挥发使单丝间均形成较强的界面粘接, 并且纤维内部结构保持致密均匀, 避免了缺陷概率随纤维直径的增大而快速增加, 因此融合纤维展现出稳定的高力学性能。进一步地, 将 100 根融合的氧化石墨烯纤维进行化学还原及 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温还原后, 得到了直径粗达 58 μm , 拉伸强度高达 597 MPa 的还原氧化石墨烯纤维。该拉伸强度高于以往报道的相似直径纤维材料的拉伸强度。

另外, 将 10-100 根融合的氧化石墨烯纤维用氢碘酸化学还原后, 测试了纤维的导电性。化学还原后的融合纤维直径略有下降, 直径为 21-66 μm 。结果表明, 随着融合纤维的直径从 21 μm 增大到 66 μm , 其电导率稳定在 $5.6 \times 10^3 \text{ S/m}$, 也未见明显下降 (图 4.25)。这不仅验证了融合法制备结构均匀的大尺寸纤维的优势, 还说明了融合纤维也具有优异的导电性等功能性。

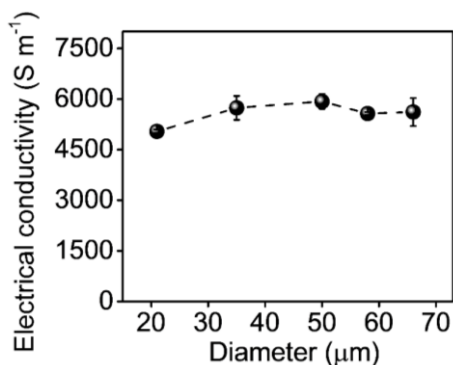


图 4.25 10-100 根融合的氧化石墨烯纤维化学还原后的导电性。

Figure 4.25 Electrical conductivity of the chemically reduced fiber fused by 10-100 graphene oxide fibers.

总之,通过测试不同根数融合的氧化石墨烯纤维的拉伸、压缩、导电等性能,说明了融合纤维优异的力学及电学性质。相关结果证明了融合策略是制备高性能碳基纤维的有效途径,在开发高性能、多功能的大尺寸纤维材料方面有巨大的潜力。

4.3.6 氧化石墨烯纤维基结构的动态可逆转变及应用拓展

基于氧化石墨烯纤维精确可逆的融合与分裂性质,首次制备了具有动态可逆转变能力的新型智能组装体,并实现丝束对客体化合物的可控释放等应用,有望在可逆组装、智能刺激-响应、定制材料的结构、材料的循环回收利用、生物医药、致动、软体机器等领域发挥重要的价值。

首先,利用氧化石墨烯纤维融合与分裂的精确可逆性,首次赋予了组装体动态可逆转变的能力,突破了传统组装的限制。如图 4.26 所示,将 13500 根氧化石墨烯纤维通过水融合成一根直径粗达 1.2 mm 的刚性柱状物,该柱状物轴向能承受的力达自身重量的 680 倍。为了转变柱状物的形态,将其通过水进行分裂,随后编织再融合,得到节点融合的柔性氧化石墨烯网。此二维的网具有自支撑性,网上可承载一定质量的重物。反之,氧化石墨烯网通过在水中分裂、再融合,又转变成了初始的刚性柱。因此,基于精确可逆的融合与分裂,实现了三维的氧化石墨烯刚性柱与二维的氧化石墨烯柔性网之间的可逆转变。此外,通过激光局部还原的方法,实现了复杂结构组装体的制备及其可逆转变。如图 4.27 所示,采用

波长为 405 nm 的激光将 10 根融合的氧化石墨烯纤维的特定位点还原。还原后的纤维段含氧官能团部分脱除，碳氧比升高，在溶剂中的溶胀度减小，无法在体积比为 8:2 的水和异丙醇混合溶剂中分裂。而未被激光还原的纤维局部在混合溶剂中发生分裂。因此，一根定点还原的融合氧化石墨烯纤维在溶剂中分裂后，转变成了特定结构的组装体，包括哑铃型、手环型、3/11/19 嵌段型、更复杂的树枝型等。反之，此类组装体被提拉出溶剂后，再次发生了融合，转变为一根纤维。最终，实现了一维的自融合氧化石墨烯纤维与各种一维及二维结构组装体的可逆转变。

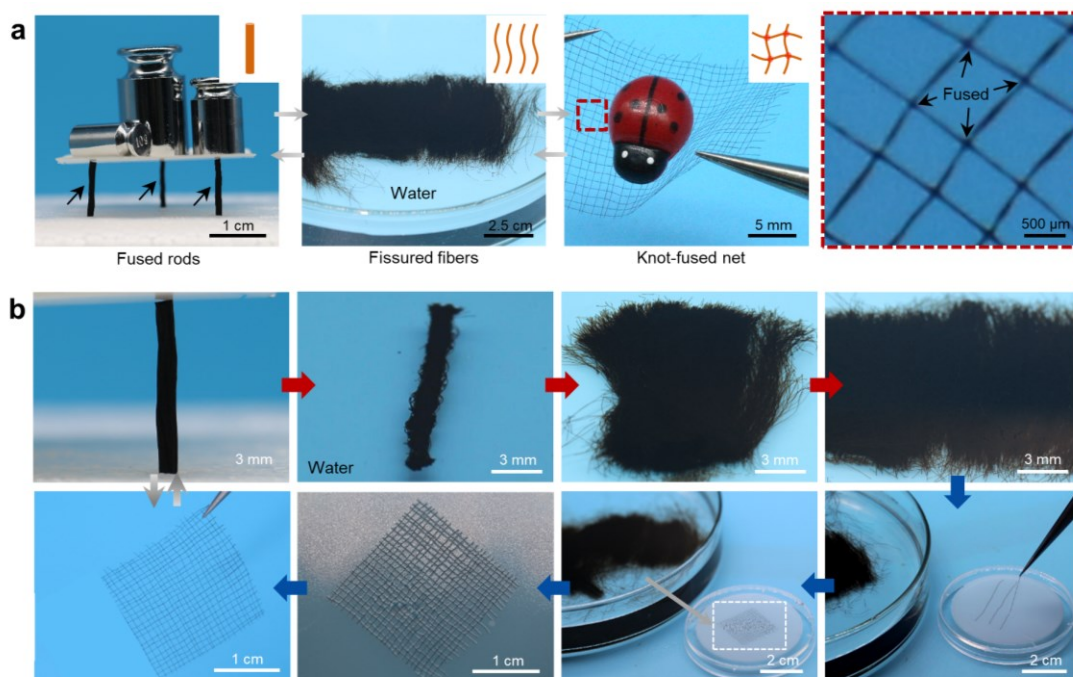


图 4.26 氧化石墨烯柱与节点融合的氧化石墨烯网之间可逆转变的宏观照片。

Figure 4.26 Photographs of reversible transitions between a graphene oxide rod and a knot-fused graphene oxide net.

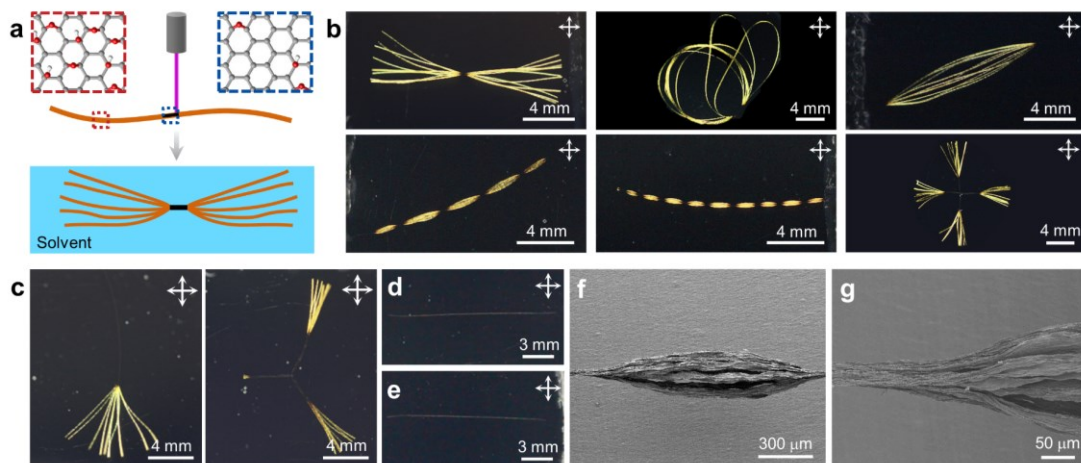


图 4.27 10 根融合的氧化石墨烯纤维与各种结构的纤维基组装体间可逆转变的示意图 (a)、偏光照片 (b-e) 和 SEM 图 (f, g)。

Figure 4.27 Illustration (a), polarized optical photographs (b-e), and SEM images (f, g) showing the reversible transitions between the fiber fused by 10 graphene oxide fibers and the fiber-based assemblies with diverse architectures.

另外,借助氧化石墨烯纤维精确可逆的融合与分裂特性,实现了丝束对各种客体化合物的包入与可控释放。通过融合过程,将不同材质、形状、尺寸的化合物包入氧化石墨烯丝束中,例如长度为 1.5 mm 的聚丙烯腈短纤、直径为 0.4-0.6 mm 的玻璃珠、直径为 10 μm 的聚苯乙烯微球等。进一步地,通过溶剂控制丝束的分裂,使包入的化合物被可控地释放。如图 4.28a, b 所示,将 100 根氧化石墨烯纤维组成的丝束浸泡在分散有聚丙烯腈短纤的水溶液中,纤维在溶胀后被提出水面,干燥后得到内部包覆聚丙烯腈短纤的融合氧化石墨烯纤维。当在该融合纤维的表面滴加水之后,纤维发生分裂,同时内部包覆的聚丙烯腈短纤被可控地释放出来。通过类似的策略,成功实现了亚毫米级的玻璃珠、微米级的聚苯乙烯微球的可控释放(图 4.28c-f)。

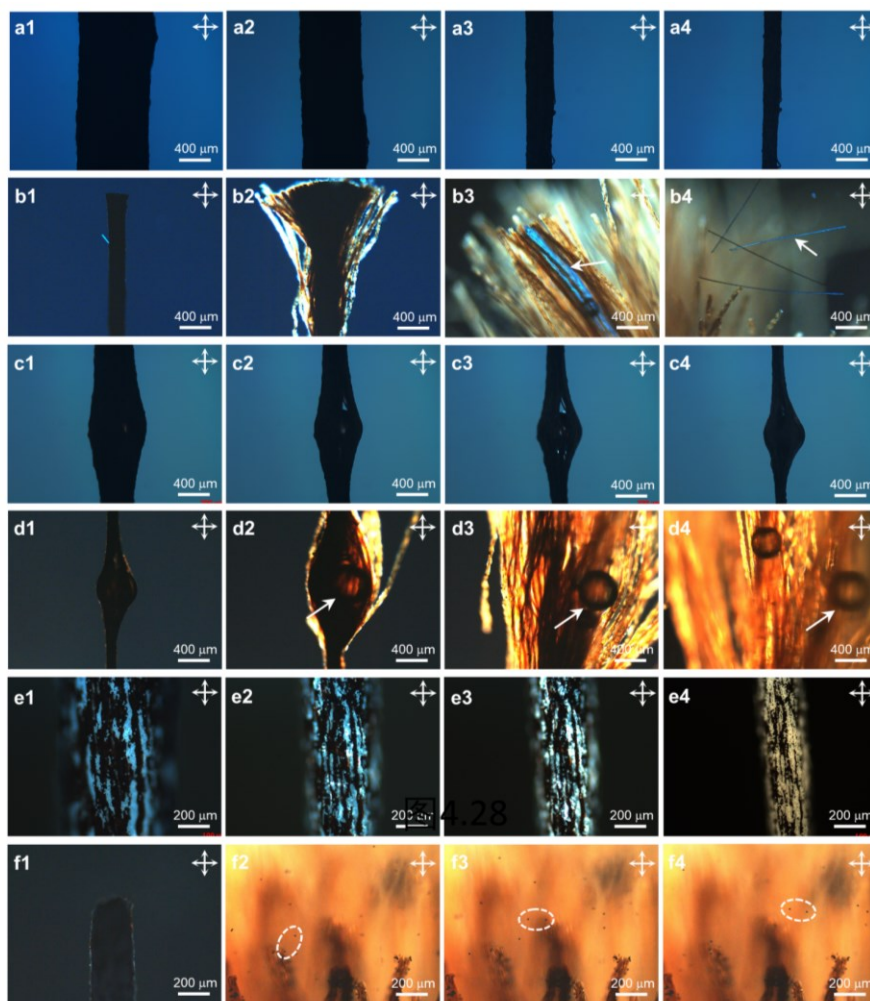


图 4.28 氧化石墨烯丝束对聚丙烯腈短纤 (a, b)、玻璃珠 (c, d)、聚苯乙烯微球 (e, f) 的包入与水诱导的可控释放过程的偏光照片。

Figure 4.28 Polarized optical microscopy images demonstrating the incorporation and water-triggered expulsion processes of polyacrylonitrile staple fibers (a, b), glass beads (c, d), and polystyrene microspheres (e, f) by fusion and fission of graphene oxide fibers.

4.4 小结

本章基于氧化石墨烯纤维的溶胀性,首次实现了宏观材料的精确可逆融合与分裂。探究了融合与分裂的机理,调控了纤维的融合程度和分裂程度,并基于此制备了高力学强度的大直径氧化石墨烯纤维,赋予了纤维基组装体动态转变的能力,实现了氧化石墨烯丝束对多种客体化合物的可控释放等应用。研究结果揭示

了二维大分子独特的界面特征，开创了宏观组装体的可强化、可解离、可重组、可应用的动态多功能研究新方向。具体结论如下：

1. 利用氧化石墨烯纤维的二维基元结构和溶胀诱导的自适应形变特性，首次实现了氧化石墨烯纤维精确可逆的融合与分裂。采用半原位扫描电镜、原位 X 射线衍射等手段，追踪了纤维在融合与分裂过程中多尺度的形貌及结构变化。通过荧光 TPE-Br 分子标记、硅纳米颗粒复合、力学性能测试的方法，证明了融合与分裂后氧化石墨烯纤维组分、结构、性能的精确可逆性。

2. 建立了氧化石墨烯纤维壳层融合与分裂的微观机理模型。通过力学分析和有限元模拟，分别证明了溶剂蒸发引起的 Laplace 压力差、壳层曲率恢复产生的分裂应力对融合与分裂过程的促进作用，揭示了二维氧化石墨烯通过自适应形变实现可逆界面粘接的特性。

3. 通过改变融合与分裂过程中溶剂的极性、组成纤维的氧化石墨烯的碳氧比，使纤维的融合度在 0%到 100%范围内可调，分裂态从不分裂到完全分裂可调。

4. 通过融合策略，制备了直径为 23-78 μm 的氧化石墨烯纤维，其拉伸强度不随直径的增大而明显下降，稳定在 282 MPa，在一定程度上打破了经典的 Griffith 尺度法则。经过高温还原后，得到了直径粗达 58 μm ，拉伸强度高达 597 MPa 的氧化石墨烯纤维。进一步地，基于精确可逆的融合与分裂性质，实现了氧化石墨烯纤维基组装体间的动态可逆转变，例如在一根直径 1.2 mm 的刚性柱与一张节点融合网之间可逆转变、在一根融合纤维与多种复杂的一维或二维结构间可逆转变等。此外，实现了丝束对聚丙烯腈短纤、玻璃珠、聚苯乙烯微球等客体化合物的包入与可控释放的应用。

参考文献

1. Fox J L. Fusion technique causes fission[J]. *Science* **1984**, 224(4649): 585-585.
2. Yang K, Ma Y. Computer simulations of fusion, fission and shape deformation in lipid membranes[J]. *Soft Matter* **2012**, 8(3): 606-618.
3. Shillcock J C, Lipowsky R. Tension-induced fusion of bilayer membranes and

- vesicles[J]. *Nature Materials* **2005**, 4(3): 225-228.
4. Szostak J W, Bartel D P, Luisi P L. Synthesizing life[J]. *Nature* **2001**, 409(6818): 387-390.
 5. Menger F M, Gabrielson K D. Cytomimetic organic chemistry: early developments[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34(19): 2091-2106.
 6. Sun K, Chen K, Xue G, et al. Near-infrared light induced fusion and fission of azobenzene-containing polymer vesicles[J]. *RSC Advances* **2013**, 3(46): 23997-24000.
 7. Menger F M, Balachander N. Chemically-induced aggregation, budding, and fusion in giant vesicles: direct observation by light microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114(14): 5862-5863.
 8. Kitamura N, Sekiguchi N, Kim H. Optical transformation and fission of single giant vesicles in water by radiation pressure[J]. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120(8): 1942-1943.
 9. Li Y, Lipowsky R, Dimova R. Membrane nanotubes induced by aqueous phase separation and stabilized by spontaneous curvature[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108(12): 4731-4736.
 10. Zhou Y, Yan D. Real-time membrane fusion of giant polymer vesicles[J]. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127(30): 10468-10469.
 11. Li J, Peng K, Li Y, et al. Exosome-mimetic supramolecular vesicles with reversible and controllable fusion and fission[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 132(48): 21694-21698.
 12. Yao Y, Huang Z, Xie P, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. *Science* **2018**, 359(6383): 1489-1494.
 13. Li Z, Xu Z, Liu Y, et al. Multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene fibres[J]. *Nature Communications* **2016**, 7(1): 13684.
 14. Li Z, Huang T, Gao W, et al. Hydrothermally activated graphene fiber fabrics for textile electrodes of supercapacitors[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(11): 11056-11065.
 15. Luo C, Yeh C N, Baltazar J M L, et al. A cut-and-paste approach to 3D graphene-oxide-based architectures[J]. *Advanced Materials* **2018**, 30(15): 1706229.
 16. Zhang X, Guo Y, Liu Y, et al. Ultrathick and highly thermally conductive graphene films by self-fusion[J]. *Carbon* **2020**, 167: 249-255.
 17. Gao Y, Han B, Chen Y, et al. Phenylcarboxyl-decorated tetraphenylethene with

- diverse molecular RIM-induced emission from host–guest inclusion and aggregation formation[J]. *RSC Advances* **2016**, 6(20): 16581-16585.
18. Qin A, Zhang Y, Han N, et al. Preparation and self-assembly of amphiphilic polymer with aggregation-induced emission characteristics[J]. *Science China Chemistry* **2012**, 55(5): 772-778.
19. Li P, Qu Z, Chen X, et al. Soluble graphene composite with aggregation-induced emission feature: non-covalent functionalization and application in explosive detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5(25): 6216-6223.
20. Tong H, Hong Y, Dong Y, et al. Protein detection and quantitation by tetraphenylethene-based fluorescent probes with aggregation-induced emission characteristics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111(40): 11817-11823.
21. Fang B, Xiao Y, Xu Z, et al. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Materials Horizons* **2019**, 6(6): 1207-1214.
22. Fang B, Bodepudi S C, Tian F, et al. Bidirectional mid-infrared communications between two identical macroscopic graphene fibres[J]. *Nature Communications* **2020**, 11(1): 6368.
23. Li X, Zhao T, Wang K, et al. Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties[J]. *Langmuir* **2011**, 27(19): 12164-12171.
24. Cheng H, Huang Y, Cheng Q, et al. Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture[J]. *Advanced Functional Materials* **2017**, 27(42): 1703096.
25. Zheng S, Tu Q, Urban J J, et al. Swelling of graphene oxide membranes in aqueous solution: characterization of interlayer spacing and insight into water transport mechanisms[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(6): 6440-6450.
26. Huang L, Li Y, Zhou Q, et al. Graphene oxide membranes with tunable semipermeability in organic solvents[J]. *Advanced Materials* **2015**, 27(25): 3797-3802.
27. Liu Y, Liang C, Wei A, et al. Solder-free electrical Joule welding of macroscopic graphene assemblies[J]. *Materials Today Nano* **2018**, 3: 1-8.
28. Zhang C, Liu Y, Chang D, et al. Robust adhesion between various surfaces enabled by lamellar stacking of graphene oxide nanosheets[J]. *Carbon* **2021**, 171: 417-425.
29. Tian Q, Xu Z, Liu Y, et al. Dry spinning approach to continuous graphene fibers with high toughness[J]. *Nanoscale* **2017**, 9(34): 12335-12342.

30. Feng L, Chang Y, Zhong J, et al. Dry spin graphene oxide fibers: mechanical/electrical properties and microstructure evolution[J]. *Scientific Reports* **2018**, 8(1): 10803.
31. Li P, Liu Y, Shi S, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning[J]. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30(52): 2006584.
32. Li P, Yang M, Liu Y, et al. Continuous crystalline graphene papers with gigapascal strength by intercalation modulated plasticization[J]. *Nature Communications* **2020**, 11(1): 2645.
33. Yu X, Cheng H, Zhang M, et al. Graphene-based smart materials[J]. *Nature Reviews Materials* **2017**, 2(9): 17046.
34. Kralchevsky P, Paunov V, Ivanov I, et al. Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid—fluid interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 151(1): 79-94.
35. Chandra D, Yang S. Capillary-force-induced clustering of micropillar arrays: is it caused by isolated capillary bridges or by the lateral capillary meniscus interaction force?[J]. *Langmuir* **2009**, 25(18): 10430-10434.
36. Kralchevsky P A, Paunov V N, Ivanov I B, et al. Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquid-fluid interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 151(1): 79-94.
37. Bico J, Roman B, Moulin L, et al. Elastocapillary coalescence in wet hair[J]. *Nature* **2004**, 432(7018): 690-690.
38. Huang Y, Wu J, Hwang K-C. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes[J]. *Physical Review B* **2006**, 74(24): 245413.
39. Guo F, Kim F, Han T H, et al. Hydration-responsive folding and unfolding in graphene oxide liquid crystal phases[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(10): 8019-8025.
40. Medhekar N V, Ramasubramaniam A, Ruoff R S, et al. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: structure and mechanical properties[J]. *ACS Nano* **2010**, 4(4): 2300-2306.
41. Flory P J, Rehner Jr J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity[J]. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11(11): 512-520.
42. H  ther A, Xu X, Maurer G. Swelling of n-isopropyl acrylamide hydrogels in water and aqueous solutions of ethanol and acetone[J]. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219(2): 231-244.
43. Kang M K, Huang R. Effect of surface tension on swell-induced surface instability

- of substrate-confined hydrogel layers[J]. *Soft Matter* **2010**, 6(22): 5736-5742.
44. Lerf A, Buchsteiner A, Pieper J, et al. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67(5-6): 1106-1110.
45. Abraham J, Vasu K S, Williams C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nature Nanotechnology* **2017**, 12(6): 546-550.
46. Bai Y, Zhang R, Ye X, et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa[J]. *Nature Nanotechnology* **2018**, 13(7): 589-595.
47. Vatankeh-Varnosfaderani M, Daniel W F, Everhart M H, et al. Mimicking biological stress-strain behaviour with synthetic elastomers[J]. *Nature* **2017**, 549(7673): 497-501.
48. Xu Z, Liu Y J, Zhao X L, et al. Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering[J]. *Advanced Materials* **2016**, 28(30): 6449-6456.
49. Fang B, Chang D, Xu Z, et al. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects[J]. *Advanced Materials* **2020**, 32(5): 1902664.
50. Griffith A A. VI. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1921**, 221(582-593): 163-198.
51. Otto W H. Relationship of tensile strength of glass fibers to diameter[J]. *Journal of the American Ceramic Society* **1955**, 38(3): 122-125.
52. Aboutaleb S H, Jalili R, Esrafilzadeh D, et al. High-performance multifunctional graphene yarns: toward wearable all-carbon energy storage textiles[J]. *ACS Nano* **2014**, 8(3): 2456-2466.
53. Oksuz M, Erbil H Y. Wet-spun graphene filaments: effect of temperature of coagulation bath and type of reducing agents on mechanical & electrical properties[J]. *RSC Advances* **2018**, 8(31): 17443-17452.
54. Ghemes A, Minami Y, Muramatsu J, et al. Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays[J]. *Carbon* **2012**, 50(12): 4579-4587.
55. Sun G, Pang J H, Zhou J, et al. A modified Weibull model for tensile strength distribution of carbon nanotube fibers with strain rate and size effects[J]. *Applied Physics Letters* **2012**, 101(13): 131905.
56. Hajiani F, Jeddi A A, Gharehaghaji A. An investigation on the effects of twist on geometry of the electrospinning triangle and polyamide 66 nanofiber yarn strength[J]. *Fibers and Polymers* **2012**, 13(2): 244-252.

-
57. Wu H, Bremner D H, Li H, et al. A novel multifunctional biomedical material based on polyacrylonitrile: Preparation and characterization[J]. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, 62: 702-709.
58. Whitley J Q, Prewitt M J, Kusy R P. Relationship of the diameter and tensile-strength of nylon sutures to the usp specification and the effect of preconditioning[J]. *Journal of Applied Biomaterials* **1990**, 1(4): 315-320.
59. Arinstein A, Burman M, Gendelman O, et al. Effect of supramolecular structure on polymer nanofibre elasticity[J]. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2(1): 59-62.
60. Yoshiki S, Masatoshi S, Katsuhiko Y. Relationship between axial compression strength and longitudinal microvoid size for PAN-based carbon fibers[J]. *Carbon* **2012**, 50(8): 2860-2869.

第五章 氧化石墨烯颗粒状组装体的形貌记忆效应

5.1 引言

由于氧化石墨烯表面存在丰富的含氧官能团,其组装而成的宏观材料在溶剂的刺激下能产生形变响应。氧化石墨烯宏观组装体刺激-响应的形变是实现其致动及智能组装的关键,目前已成为材料应用领域的研究焦点^[1-5]。以往大量的研究集中在溶剂刺激-响应的弯曲、回缩形变^[6-10],并未涉及组装体自身的形貌变化。上一章内容中,基于氧化石墨烯纤维的溶胀性,首次发现了氧化石墨烯纤维精确可逆的融合与分裂,其中纤维壳层在干燥-溶胀循环中曲率的可逆恢复对于精确可逆性具有重要作用。然而,这种溶胀态形貌的可逆恢复是否存在于其他形式的组装体中,形貌恢复的可逆性和融合与分裂的可逆性之间的关系机制仍不清晰。本章制备了氧化石墨烯球形组装体,发现溶胀态球形组装体在溶剂蒸发-渗入循环中形貌具有可回复性,由此提出了组装体在溶剂刺激下的形貌记忆效应。通过开发其他不同形貌的氧化石墨烯组装体,如半球壳形、液滴形、三叶草形、四叶草形等,验证了这种形貌记忆性质。进一步地,通过不同的融合方式及标记方法,证明了形貌记忆效应是确保融合与分裂精确可逆性的根本机制,实现了各种形貌组装体的精确可逆融合与分裂。在此基础上,制备了具有动态可逆转变能力的氧化石墨烯球融膜,进而拓展了精确可逆组装性质的材料形式。

5.2 实验部分

5.2.1 氧化石墨烯球形组装体的局部塑化压印

在本文的 3.2.4 小节中,已介绍了各种形状的氧化石墨烯组装体的湿纺制备方法。为了探究氧化石墨烯球形组装体的微观形貌记忆性质,采取塑化压印的方法在溶胀的球形组装体上创造直径为 616 μm 、深度为 55 μm 的圆形凹坑^[11-13]。具体操作如下:采用内径为 210 μm 的针头,通过有机相湿纺制备氧化石墨烯球形组装体。将该球形组装体在水中浸泡 30 min,使其充分溶胀。溶胀后的组装体由于水分子的插层塑化,表面模量显著减小,使其表面形貌可通过压印的方法进

行加工。如图 5.1 所示，压印时采用宽度为 $540\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴形固态环氧胶压头，将压头固定在 3D 打印机的直写臂上。将溶胀的球形组装体放置在 3D 打印机的基板上，调整组装体的位置，使其中心位于压头的正下方。设定压头下压的高度为 62.29 mm ，下压后的停留时间为 10 s ，使压头匀速地下压溶胀态球形组装体的局部表面，随后抬起，最终在溶胀球表面上创造出圆形的局部凹坑。

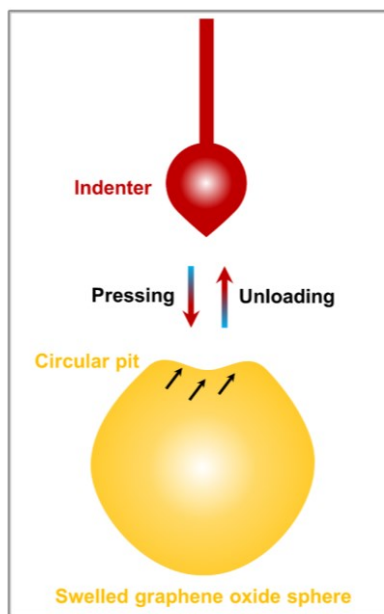


图 5.1 溶胀的氧化石墨烯球形组装体的塑化压印示意图。

Figure 5.1 Scheme of plastic coining on the swelled graphene oxide spherical assemblies.

5.2.2 白光干涉仪原位观察球形组装体的三维形貌

通过白光干涉仪，原位表征压印的氧化石墨烯溶胀球在干燥-溶胀循环中表面圆形凹坑的深度回复情况。将压印的溶胀球置于白光干涉仪下，调焦至溶胀球的最高点。设定干涉仪的扫描深度为 1 mm ，扫描出该溶胀球表面的三维形貌。使压印的溶胀球在空气中自然干燥，干燥过程中连续扫描溶胀球的三维形貌，得到第一次干燥过程中一系列的凹坑深度。以同样的方法，扫描 10 次干燥-溶胀循环中溶胀球表面的凹坑深度。

5.2.3 氧化石墨烯颗粒状组装体的融合与分裂

基于氧化石墨烯颗粒状组装体的溶胀性，进行组装体间的融合与分裂实验。

在融合实验中,将氧化石墨烯颗粒状组装体在水中浸泡 30 min 以上,使其充分溶胀。随后将多颗溶胀的组装体靠近,在空气中自然干燥。干燥后得到融合的氧化石墨烯颗粒状组装体。在分裂实验中,将融合的氧化石墨烯颗粒状组装体浸泡在水中 0.5 min 以上,即可发生分裂。分裂所需的时间与融合组装体的尺寸有关,尺寸越大,分裂所需的时间越长。

5.2.4 不同荧光标记的氧化石墨烯球形组装体

为了验证不同融合方式下氧化石墨烯球形组装体融合与分裂的精确可逆性,采用 1,1,2-三苯基-2-(4-溴苯甲基)乙烯(TPE-Br)荧光分子对氧化石墨烯球形组装体进行标记,考察 TPE-Br 标记球与未标记球在融合与分裂过程中组分的变化。在 4.2.2 小节中已介绍,TPE-Br 的发射波长为 480-500 nm,呈蓝绿色荧光^[14]。具体地,将 0.1 g 的 TPE-Br 预溶解在 0.1 g 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,与 2.5 g 浓度为 3 mg/g 的氧化石墨烯 DMF 相分散液通过混匀机混匀 15 min,脱气 2 min,得到复合纺球液。复合纺球液中,TPE-Br 的质量分数为 4%、氧化石墨烯的质量分数为 0.3%。随后将该复合纺球液通过内径为 420 μm 的针头,滴入到体积比为 7:3 的乙酸乙酯与二氯甲烷混合液凝固浴中,进行有机相湿法纺球。纺好的凝胶球采用尼龙网过滤后,自然干燥 2 天,真空干燥 3h,得到 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体。

进一步地,另采用 2 种不同颜色的荧光染料标记氧化石墨烯球形组装体。一种是尼罗红,其激发波长为 515-560 nm,发射波长大于 590 nm,为红橙色荧光^[15,16];另一种是香豆素 6,其激发波长为 450 nm,发射波长大于 500 nm,呈绿色荧光^[17,18]。制备尼罗红或香豆素标记的氧化石墨烯球的方法与上述 TPE-Br 标记球的制备方法类似,首先制备复合纺球液,随后通过有机相湿纺的方法制备干燥的荧光标记氧化石墨烯球形组装体。其中,尼罗红与氧化石墨烯的复合纺球液中,尼罗红的质量分数为 0.14%,氧化石墨烯的质量分数为 0.29%;香豆素 6 与氧化石墨烯的复合纺球液中,香豆素 6 的质量分数为 1.21%,氧化石墨烯的质量分数为 0.28%。

5.2.5 氧化石墨烯球融膜的制备

通过融合法,将氧化石墨烯球形组装体组装成宏观膜材料。改变采用的氧化石墨烯球形组装体的总质量,可对球融膜的厚度进行调节。典型地,为了制备厚度为 58 μm 的氧化石墨烯球融膜,称取 33 mg 干燥的氧化石墨烯球形组装体,将其在水中浸泡 30 min 充分溶胀。随后采用过滤装置,将溶胀的球形组装体倒入直径为 2.2 cm 的聚四氟乙烯滤杯中,滤膜采用孔径为 0.45 μm 的混合纤维素膜。在空气中过滤 3 天,使溶胀球自然干燥,最终得到氧化石墨烯球融膜。

5.3 结果与讨论

5.3.1 氧化石墨烯球形组装体的宏观与微观形貌记忆

首先,研究了溶胀的氧化石墨烯球形组装体在干燥-溶胀循环中的宏观与微观形貌记忆效应。在之前的 3.4.2 小节中已介绍,氧化石墨烯球形组装体具有可溶胀性,组装体在水中溶胀饱和后转变为更规则的球形凝胶,溶胀度高达 378%。该溶胀饱和的氧化石墨烯球形组装体具有核壳结构,壳层内部的氧化石墨烯片沿球形几何取向^[19]。本小节选择直径为 1.6 mm 的水溶胀饱和氧化石墨烯球形组装体进行研究。如图 5.2 所示,将溶胀的氧化石墨烯球形组装体在室温下自然干燥。在干燥过程中,溶胀球形组装体的体积随着溶剂的蒸发而剧烈收缩,同时内部的氧化石墨烯片层折叠堆积,壳层出现褶皱。完全干燥后,溶胀组装体的体积收缩 98%,形成直径为 425 μm 的多褶皱球形组装体,形貌和尺寸接近溶胀前的氧化石墨烯球形组装体。当此干燥组装体再次在水中浸泡后,干燥组装体又逐渐溶胀,体积增大,同时表面的褶皱伸展,恢复了球形的形貌及其液晶织构。最终在水诱导的干燥与溶胀循环中,溶胀的氧化石墨烯组装球实现了宏观上的形貌记忆(图 5.2b)。通过统计 10 次干燥-溶胀循环中溶胀态氧化石墨烯球形组装体的直径,计算其宏观上的形状回复率^[20-22],计算公式如下:

$$\frac{d_0 - |d_n - d_0|}{d_0} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{公式 5.1})$$

其中, d_n 为 n 次循环后溶胀饱和的氧化石墨烯球形组装体的直径, d_0 为初始溶胀饱和的球形组装体的直径。结果表明, 在 10 次干燥-溶胀循环后, 溶胀氧化石墨烯球形组装体的形状回复率高达 94%, 展现出优异的宏观形状可回复性(图 5.2c)。

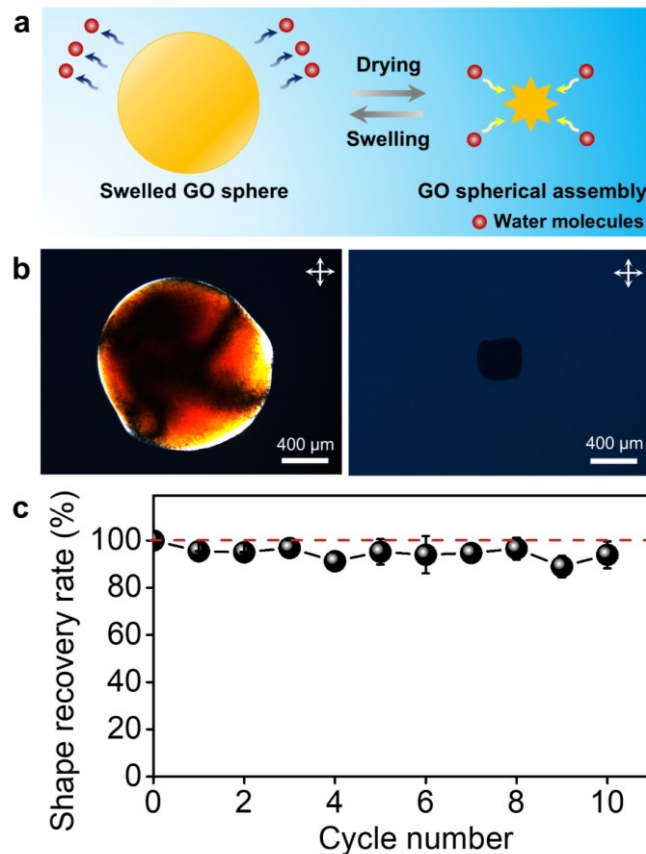


图 5.2 (a) 溶胀的氧化石墨烯球形组装体在干燥-溶胀循环后的形貌记忆示意图。(b) 典型的水溶胀态与干燥态的氧化石墨烯球形组装体的偏光显微镜照片。(c) 10 次干燥-溶胀循环中水溶胀氧化石墨烯球形组装体的宏观形状回复率。

Figure 5.2 (a) Schematic of morphology memory property of swelled graphene oxide spherical assemblies after drying and swelling cycles. (b) Typical polarized optical microscopy images of water-swelled and dry graphene oxide spherical assemblies. (c) Macroscopic shape recovery rate of water-swelled graphene oxide spherical assemblies during 10 drying and swelling cycles.

进一步地, 在微观尺度上研究了溶胀氧化石墨烯球形组装体的局部记忆性质, 以验证溶胀组装体的形貌记忆效应。通过塑化压印的方法, 在水溶胀饱和的氧化石墨烯球形组装体上制造局部的圆形凹坑, 光学显微镜的观察表明该凹坑的直径

为 $616\ \mu\text{m}$ 。将压印的溶胀球形组装体用液氮冻干后,通过扫描电镜观察其微观形貌。如图 5.3a 所示,溶胀的组装体被压印后,压印处局部表面的氧化石墨烯片发生了明显的塑性变形^[1]。其中,压头与溶胀组装体接触界面的边缘处,氧化石墨烯片构象弯曲,形成圆形凹坑的边界。在接触界面的内部,随着距界面边缘距离的增加,氧化石墨烯片凹陷的深度增大,整体上取向排列成负曲率的曲面。白光干涉仪的表征结果证明,该曲面中心距离凹坑边缘平面的深度约为 $55\ \mu\text{m}$ (图 5.4a)。确认了微观凹坑的形貌后,进而通过光学显微镜和白光干涉仪,原位跟踪了压印的溶胀球形组装体在 10 次干燥-溶胀循环中表面凹坑的直径、深度的回复情况。结果如图 5.3 和 5.4 所示。从跟踪结果中发现,压印的溶胀球形组装体在干燥过程中,其表面凹坑的直径逐渐减小,伴随着形状从较规则的圆形转变为不规则的褶皱状。完全干燥后,凹坑处氧化石墨烯褶皱、堆叠,难以清楚地辨认。当干燥的压印球形组装体被浸泡在水中后,组装体又开始发生溶胀,伴随着体积的反向增大。30 min 后,将该压印的球形组装体从水中取出观察其表面,发现表面的局部微观凹坑再次出现,并恢复为较规则的圆形。凹坑的直径和深度分别为 $617\ \mu\text{m}$ 和 $61\ \mu\text{m}$,接近初始溶胀组装体的凹坑尺寸。该结果证明,溶胀的氧化石墨烯球形组装体在干燥-再溶胀后,微观上也具有形貌记忆效应。为了验证微观形貌记忆的可靠性,将压印的溶胀球形组装体进行 10 次干燥-溶胀循环,并根据循环后凹坑的直径及深度与循环前初始凹坑的直径及深度的比值,计算出微观凹坑的平均形状回复率。结果表明,在 10 次循环中,压印溶胀组装体的凹坑直径和深度分别维持在 $605\ \mu\text{m}$ 和 $61\ \mu\text{m}$ 左右,凹坑的平均形状回复率保持在 90% 以上。这说明了溶胀的氧化石墨烯球形组装体在反复的干燥-溶胀循环中,微观上也具有卓越的形貌记忆性,进一步验证了溶胀球形组装体的形貌记忆效应。

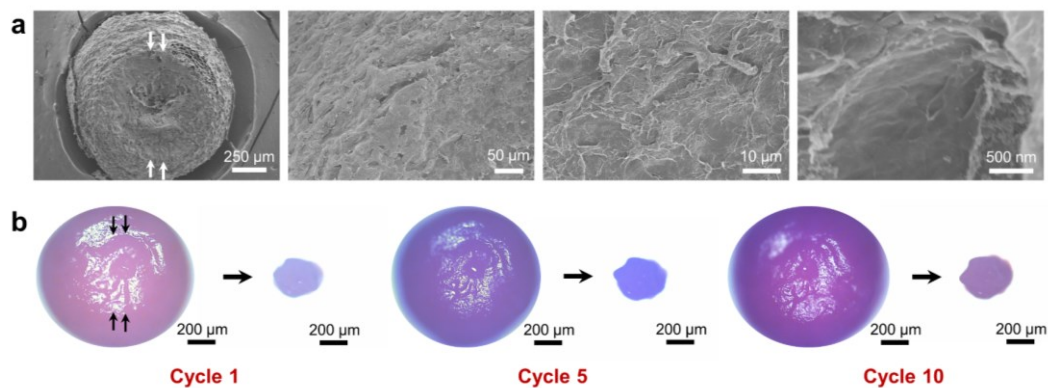


图 5.3 (a) 压印的溶胀氧化石墨烯球形组装体的 SEM 图。(b) 10 次干燥-溶胀循环中压印的氧化石墨烯球形组装体的光学显微镜照片。

Figure 5.3 (a) SEM images of imprinted graphene oxide spherical assembly which is swelled. (b) Optical microscopy images showing the imprinted graphene oxide spherical assemblies during 10 drying and swelling cycles.

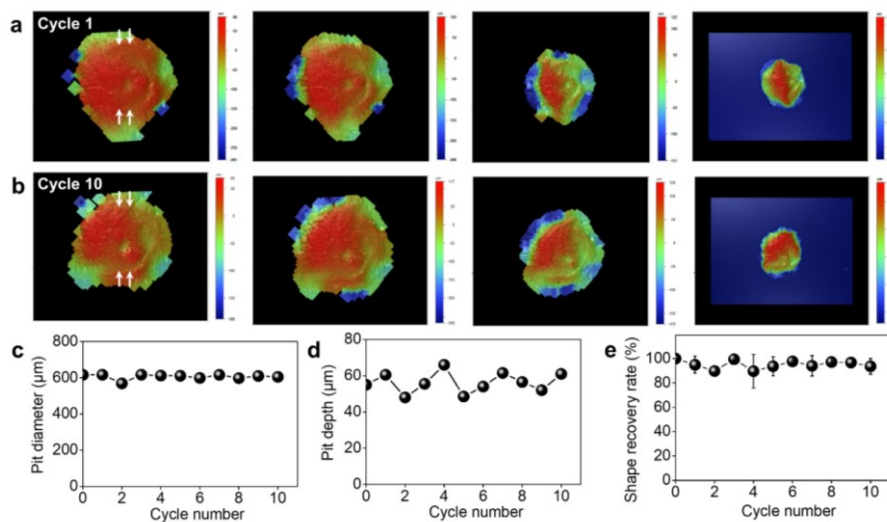


图 5.4 (a, b) 第 1 次和第 10 次干燥-溶胀循环中压印的氧化石墨烯球形组装体干燥过程的白光干涉仪扫描图。(c-e) 10 次干燥-溶胀循环中压印的氧化石墨烯球形组装体表面微观凹坑的直径、深度及平均形状回复率。

Figure 5.4 (a, b) Scanning images of white light interferometer showing the drying process of imprinted graphene oxide spherical assemblies during the first and tenth drying and swelling cycles. (c-e) The diameter, depth, and average shape recovery rate of microscopic pit on the surface of imprinted graphene oxide spherical assemblies during 10 drying and swelling cycles.

5.3.2 形貌记忆效应在氧化石墨烯颗粒状组装体中的拓展

为了探究其他形状的溶胀氧化石墨烯组装体是否具有形貌记忆能力,选择溶胀的氧化石墨烯液滴形组装体进行记忆性质的研究^[23]。将长度和宽度分别为 555 μm 和 363 μm 的氧化石墨烯液滴形组装体在水中浸泡 20 min, 使其充分溶胀。溶胀后组装体的形状由多褶皱状转变为更规则的液滴形, 伴随着体积明显增大, 组装体的长度和宽度分别增大至 1215 μm 、975 μm , 平均溶胀率达 244%。在溶胀液滴形组装体的第一次干燥-溶胀循环中, 首先将溶胀的液滴形组装体在空气中自然干燥, 并在偏光显微镜下原位追踪干燥过程中组装体的尺寸和液晶织构变化(图 5.5a, b)。结果表明, 干燥时液滴形组装体的体积剧烈收缩, 尺寸减小, 液晶织构变暗。完全干燥后, 组装体的长度和宽度分别减小至 581 μm 、338 μm , 接近溶胀前的干燥态组装体尺寸。并且, 组装体的形貌变为多褶皱状, 液晶消失。反之, 将此干燥的组装体浸泡入水中后, 组装体再次发生了溶胀, 体积快速增大, 同时液晶织构又重新显现。20 min 后, 组装体溶胀饱和, 其形貌又可逆地恢复为更规则的液滴形几何。结果说明, 溶胀的氧化石墨烯液滴形组装体也具有形貌记忆性质。进一步地, 通过偏光显微镜追踪了溶胀氧化石墨烯液滴形组装体在 10 次干燥-溶胀循环中的尺寸和液晶变化。同时, 根据 n 次循环后溶胀液滴形组装体的长度及宽度与循环前溶胀组装体的长度及宽度的比值, 计算其平均形状回复率。如图 5.5c-e 所示, 在 10 次干燥-溶胀循环中, 溶胀态的氧化石墨烯液滴形组装体的液晶织构基本相同, 平均形状回复率均稳定在 96% 以上。该结果证明, 形貌记忆性质能被进一步拓展到其他形状的溶胀氧化石墨烯组装体上。

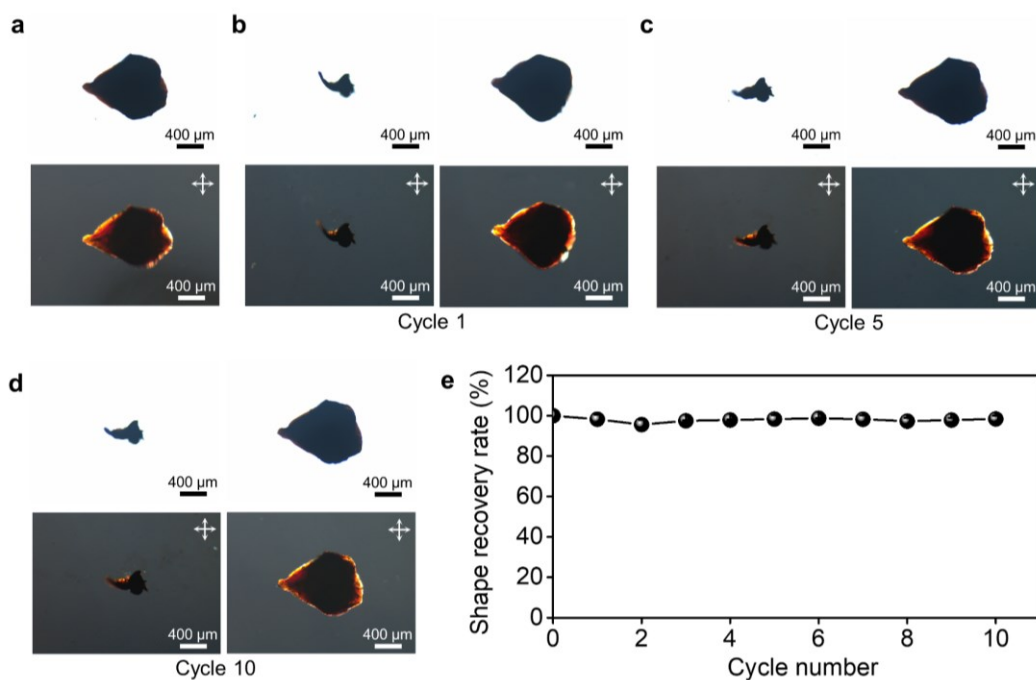


图 5.5 (a-d) 10 次干燥-溶胀循环中溶胀的氧化石墨烯液滴形组装体形貌记忆的光学和偏光显微镜照片。(e) 10 次干燥-溶胀循环中溶胀态氧化石墨烯液滴形组装体的宏观形状回复率。

Figure 5.5 (a-d) Optical and polarized optical microscopy images showing the morphology memory property of swelled graphene oxide droplet-shaped assemblies during 10 drying and swelling cycles. (e) Macroscopic shape recovery rate of swelled graphene oxide droplet-shaped assemblies during 10 drying and swelling cycles.

5.3.3 基于形貌记忆效应的精确可逆融合与分裂

前两小节的研究证明，溶胀的氧化石墨烯组装体具有优异的形貌记忆性。通过形貌记忆效应，组装体的宏观和微观形貌、尺寸都可逆地恢复。在本文第四章的研究中，发现了氧化石墨烯纤维壳层曲率的恢复对融合与分裂精确可逆性的重要作用。而溶胀的氧化石墨烯组装体不仅具有一定曲率的壳层结构，壳层还具有形貌记忆性。因此基于氧化石墨烯组装体的形貌记忆效应，有望实现组装体精确可逆的融合与分裂。

为了验证此猜想，采用内径为 $210\ \mu\text{m}$ 的针头，湿纺制备了直径为 $422\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯球形组装体。将 2 颗组装体在水中溶胀 30 min，随后将 2 颗组装体转

移至空气中，相互接触放置并自然干燥。如图 5.6 所示，干燥后的氧化石墨烯球形组装体融合成为一颗更大的组装体，其直径为 655 μm 。接着考察融合组装体在水中是否能发生分裂。将该融合组装体浸入水中，通过偏光显微镜原位地追踪组装体的变化。结果表明，当融合组装体被浸入水中后，体积快速增大，在溶胀 7 min 时，组装体中部开始出现凹陷，继续溶胀至 11 min 时，该融合组装体完全分裂成 2 个溶胀的球形组装体。每个溶胀组装体干燥后的直径约为 420 μm ，与融合前的组装体直径基本相同，最终成功实现了氧化石墨烯球形组装体的可逆融合与分裂。该结果初步证明了形貌记忆效应是保证精确可逆融合与分裂的根本机制。

基于此发现，探究了不同直径的氧化石墨烯球形组装体的可逆融合与分裂性质。采用内径为 60-1500 μm 的针头，通过有机相湿纺制备了直径为 309-1226 μm 的氧化石墨烯球形组装体。将 2 颗相同尺寸的组装体通过水充分溶胀后，相互接触放置并自然干燥。结果发现，不同直径的组装体均融合为一颗组装体整体。将融合后的组装体浸泡于水中进行分裂现象观察。结果表明，不同直径的球形组装体融合后都能发生分裂（图 5.6）。随着组装体尺寸的增大，其完全分裂所需要的时间从 0.5 min 增大至 36 min。这是由于当组装体尺寸增大时，溶剂由外向内渗透所需的时间更长，因此溶胀组装体达到临界分裂曲率的时间增大^[24, 25]。

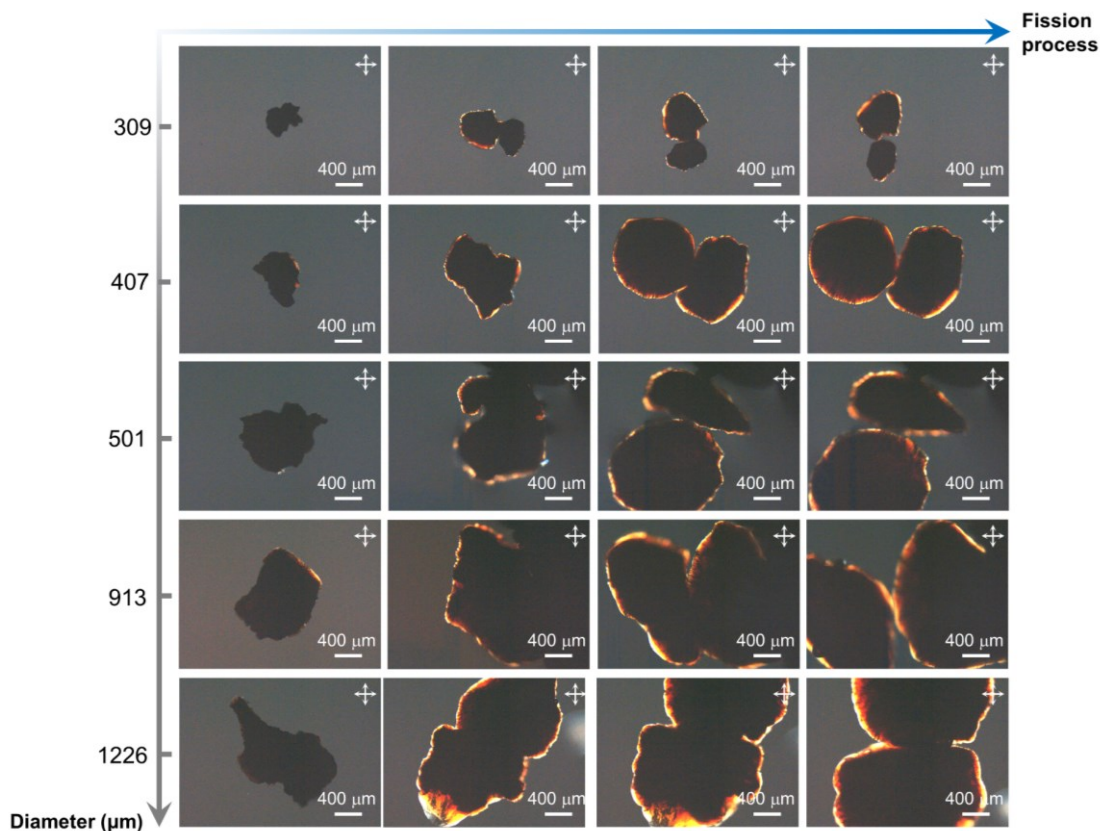


图 5.6 不同直径的氧化石墨烯球形组装体融合后分裂过程的偏光显微镜照片。

Figure 5.6 Polarized optical microscopy images showing the fission process of fused graphene oxide spherical assemblies with different diameter.

进一步地,考察了氧化石墨烯球形组装体的组分在融合与分裂后的精确可逆性。采用 TPE-Br 荧光分子标记的方法,制备了具有蓝色荧光的氧化石墨烯复合球形组装体。通过激光共聚焦显微镜,跟踪了一颗 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体与另一颗未标记的组装体在水诱导下的融合与分裂过程。如图 5.7 所示,2 颗溶胀的球形组装体在干燥过程中,单颗球形组装体通过收缩产生自适应的形变,最终自发在界面粘接^[8,26,27],完成了 2 颗球形组装体的融合。反之,当融合组装体被浸入水中后,其直径增大的同时,内部单颗组装体的表面曲率逐渐恢复,导致 2 颗组装体的界面粘接面积逐渐减小,最终完全分离,产生 2 颗溶胀的球形组装体。其中,一颗组装体呈明亮的蓝色荧光,而另一颗组装体无荧光。该结果说明分裂后,组装体之间并未发生内部组分的交换,验证了氧化石墨烯球形组装体融合与分裂的精确可逆性。进而在激光共聚焦下跟踪了一颗 TPE-Br 标记组装

体与另一颗未标记的组装体在水诱导下的第 10 次融合-分裂循环的过程(图 5.8)。经过 10 次融合-分裂循环后, 依然产生了一颗具有蓝色荧光、另一颗无荧光的球形组装体, 进而证明了氧化石墨烯球形组装体的组分在融合与分裂循环中的精确可逆性。

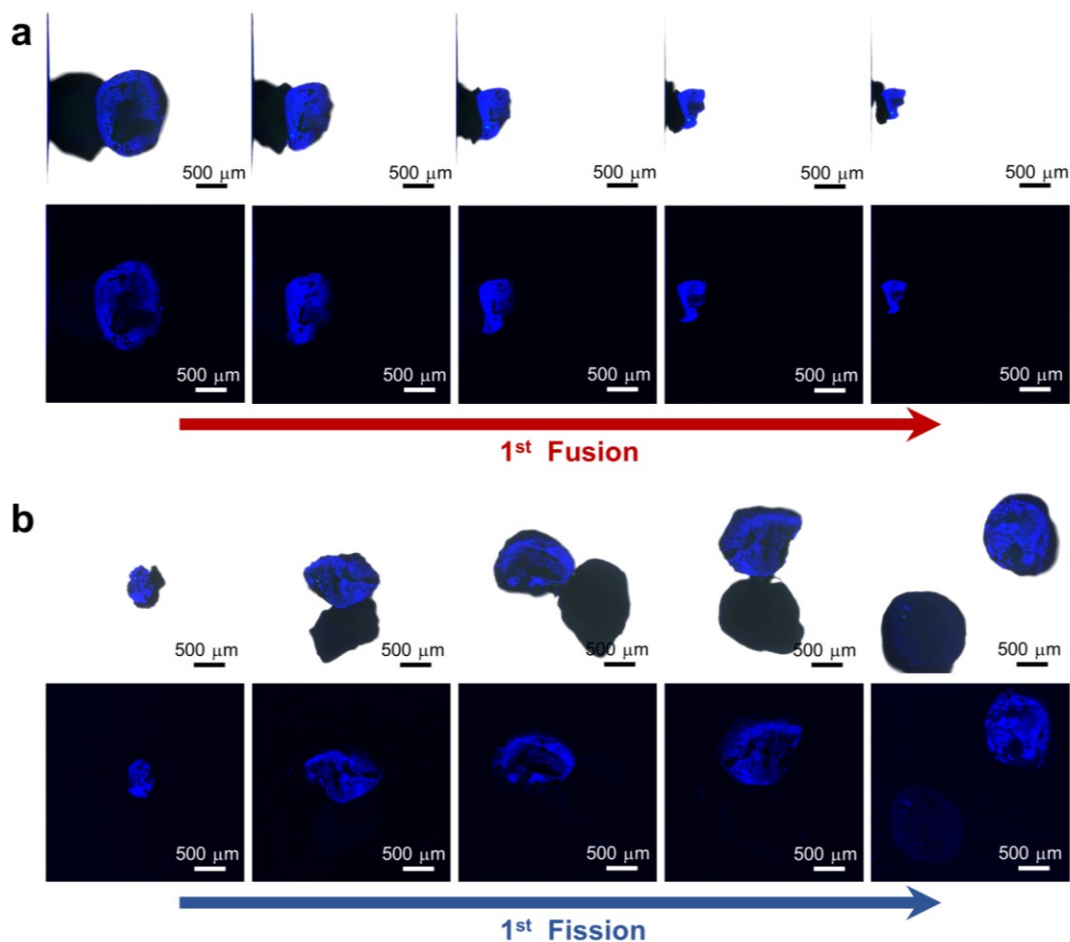


图 5.7 一颗 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体与一颗未标记的纯氧化石墨烯球形组装体第 1 次融合 (a) 和分裂过程 (b) 的激光共聚焦显微镜照片。

Figure 5.7 Laser confocal microscopy images suggesting the first fusion (a) and fission processes (b) of a TPE-Br-labeled graphene oxide spherical assembly and a pristine graphene oxide spherical assembly.

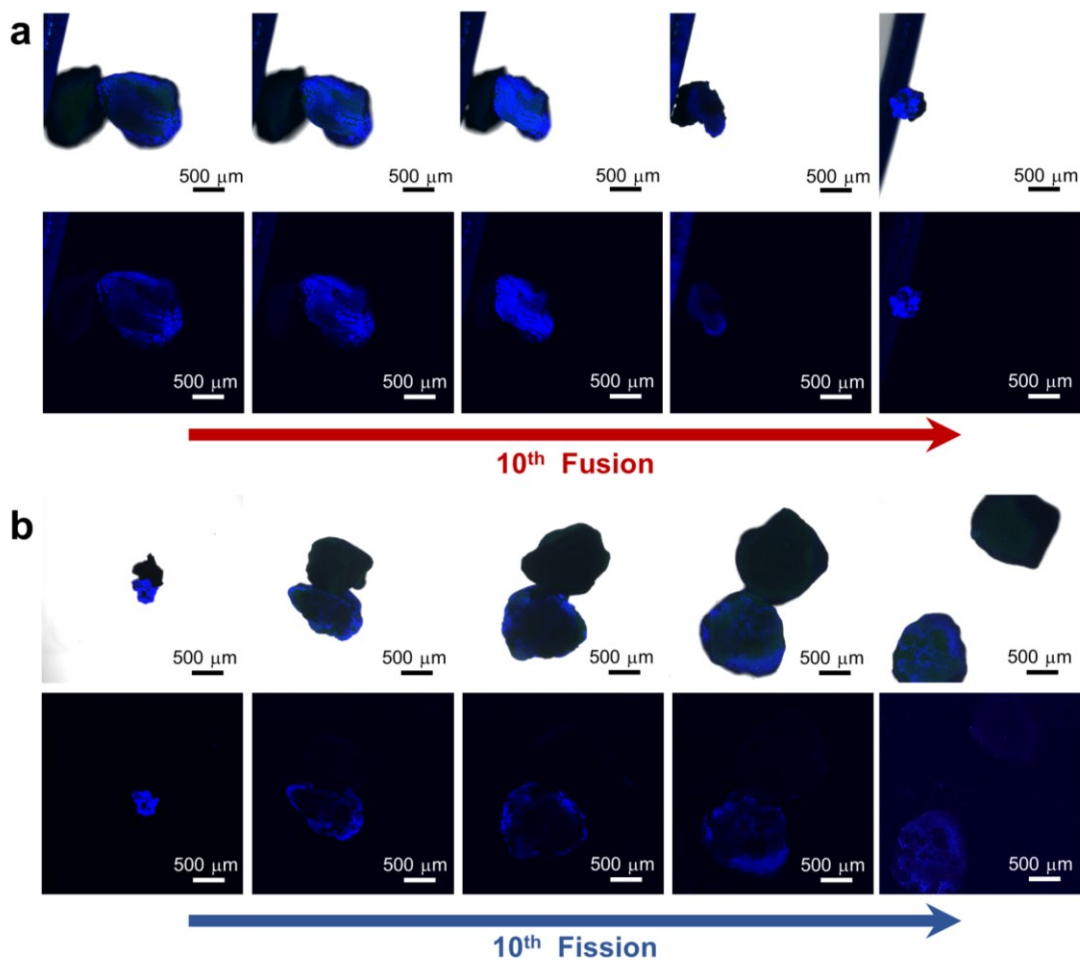


图 5.8 一颗 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体与一颗未标记的纯氧化石墨烯球形组装体第 10 次融合 (a) 和分裂过程 (b) 的激光共聚焦显微镜照片。

Figure 5.8 Laser confocal microscopy images suggesting the tenth fusion (a) and fission processes (b) of a TPE-Br-labeled graphene oxide spherical assembly and a pristine graphene oxide spherical assembly.

此外，通过 2 种不同颜色的荧光分别标记 2 颗氧化石墨烯球形组装体，进一步阐明球形组装体的组分在融合与分裂后的精确可逆性。通过荧光染料复合湿纺的方法，分别制备了尼罗红标记的氧化石墨烯球形组装体和香豆素 6 标记的氧化石墨烯球形组装体。2 种组装体的荧光发射波长分别大于 590 nm 和 500 nm，呈红色和绿色荧光。通过激光共聚焦显微镜，原位追踪了一颗尼罗红标记的球形组装体与一颗香豆素 6 标记的球形组装体的融合与分裂过程。如图 5.9 所示，从共聚焦显微镜照片中可清楚地观察到，随着水分子的蒸发，2 颗球形组装体同时皱

缩,通过自适应的形变在界面处铆合粘接,完成了融合。当将该融合组装体浸入水中后,组装体体积增大的同时,单颗球形组装体的曲率恢复,在界面处分离,产生一颗红色荧光的组装体和一颗绿色荧光的组装体,组装体组分可逆地恢复,并未发生交换。该结果再次验证了氧化石墨烯球形组装体精确可逆的融合与分裂特性。

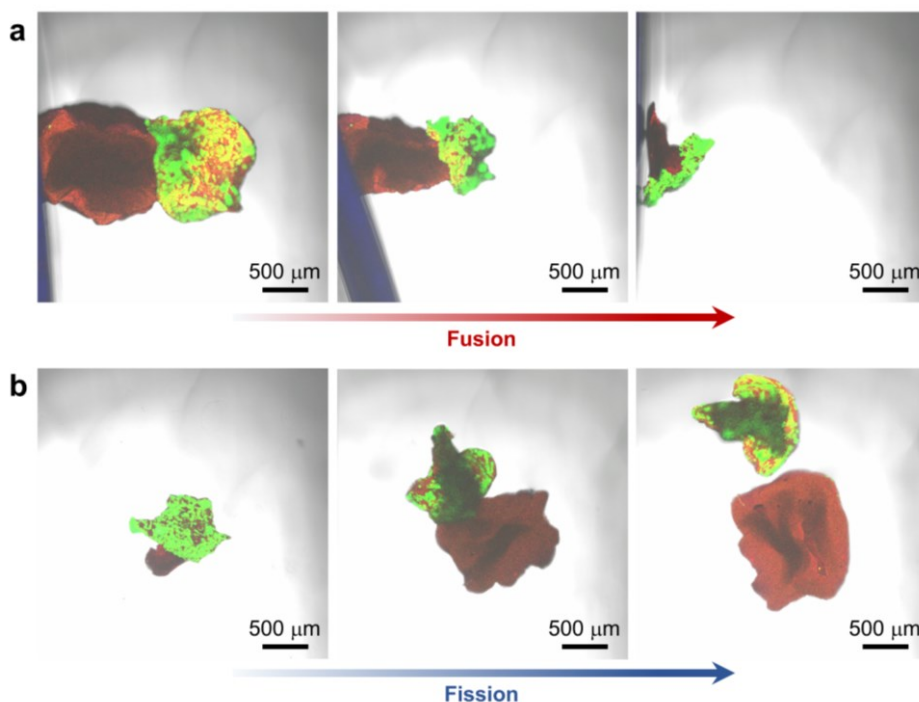


图 5.9 不同颜色荧光标记的两颗氧化石墨烯球形组装体融合(a)和分裂过程(b)的激光共聚焦显微镜照片。

Figure 5.9 Laser confocal microscopy images suggesting the fusion (a) and fission processes (b) of two graphene oxide spherical assemblies labeled by different fluorescent colors.

上述研究通过荧光标记的方法,证明了 2 颗球形组装体在融合与分裂时组分的精确可逆性,其中单颗球形组装体在融合时仅受单一方向的融合作用。为了研究不同的融合方式对氧化石墨烯球形组装体组分可逆性的影响,采取一颗 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体与 8 颗未标记的纯氧化石墨烯球形组装体进行融合与分裂实验。在融合实验中,将一颗 TPE-Br 标记的组装体置于 8 颗未标记组装体的中心,使其融合成一颗较大的颗粒。其中荧光标记的球形组装体同时受

二维平面内各个方向的融合作用。将此融合颗粒浸泡在水中，观察其分裂情况。如图 5.10 所示，研究发现当组装体受到多方向的融合作用时，融合组装体依然能发生分裂，分裂后产生了一颗荧光标记的氧化石墨烯球形组装体与 8 颗未标记的球形组装体，阐明了分裂后组分的精确可逆性。同时，也揭示了溶胀球形组装体的形貌记忆效应对融合与分裂精确可逆性的重要作用。

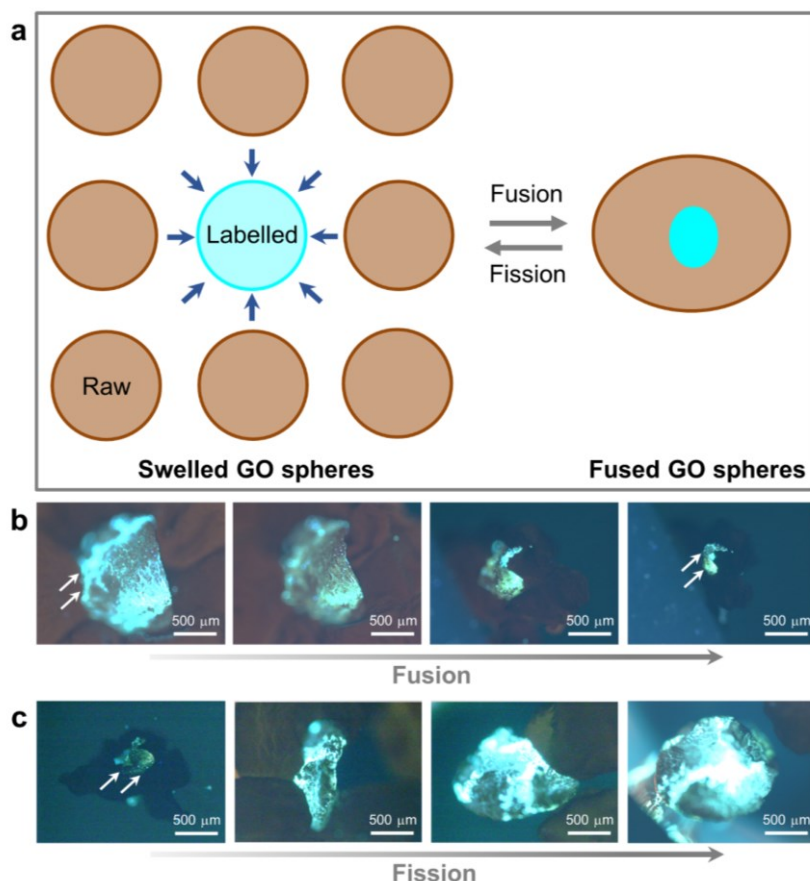


图 5.10 一颗 TPE-Br 标记的氧化石墨烯球形组装体与八颗纯氧化石墨烯球形组装体融合与分裂的示意图 (a)、融合和分裂过程的荧光显微镜照片 (b, c)。

Figure 5.10 Scheme (a) and fluorescence microscopy images (b, c) showing the fusion and fission of a TPE-Br-labeled graphene oxide spherical assembly and eight pristine graphene oxide spherical assemblies.

以上研究中基于溶胀的氧化石墨烯球形组装体的形貌记忆效应，实现了其精确可逆的融合与分裂性质。在上一小节的研究中，发现其他非球形的溶胀氧化石墨烯组装体也具有形貌记忆效应。因此，探究了不同形状的溶胀组装体之间的精

确可逆融合与分裂性质。如图 5.11 所示,研究了球形、半球壳形、液滴形、椭球形、三角形、三叶草形、四叶草形等 7 种不同形状的溶胀组装体之间的融合与分裂现象。结果发现,不同形状的组装体之间均能融合成一颗组装体整体。并且,融合组装体在水中溶胀后,又分裂成了 2 颗不同形状的溶胀组装体,溶胀组装体的形貌均与融合时的初始形貌一致。该研究不仅证明了氧化石墨烯组装体在融合与分裂后结构的精确可逆性,还进一步验证了形貌记忆效应是保证精确可逆融合与分裂的根本机制。

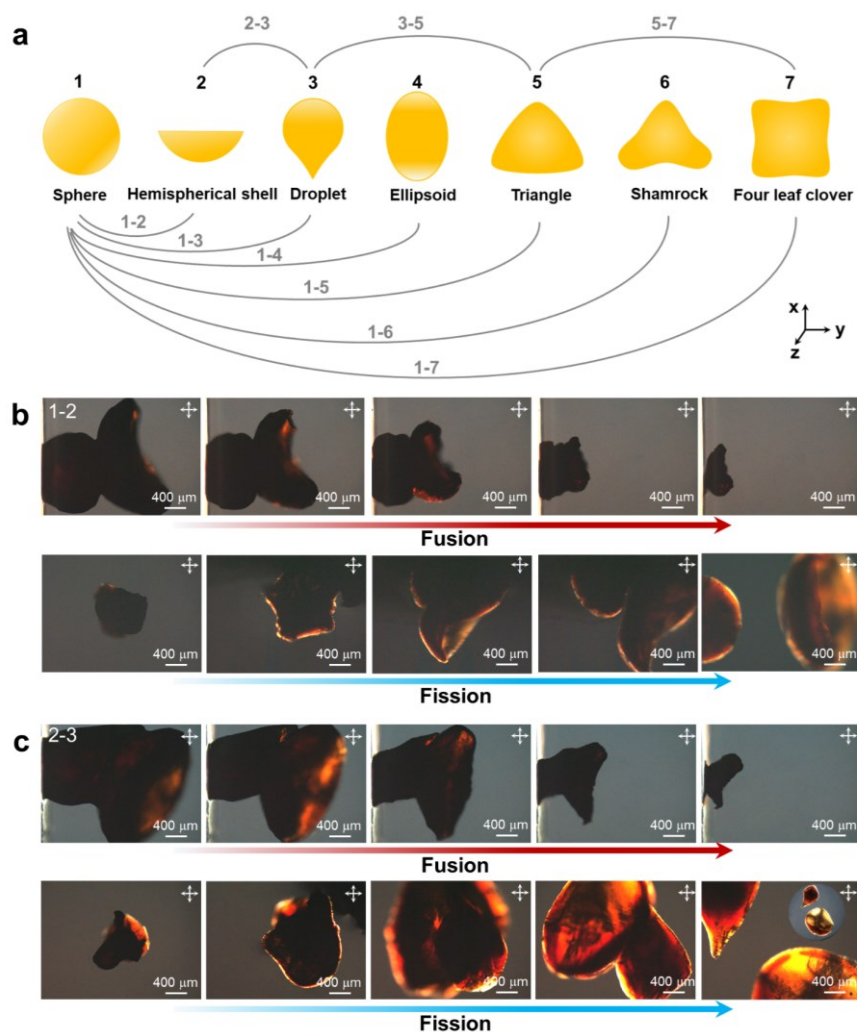


图 5.11 不同形貌的溶胀氧化石墨烯组装体之间可逆融合与分裂的示意图 (a) 及典型的偏光显微镜照片 (b, c)。

Figure 5.11 Scheme (a) and typical polarized optical microscopy images (b, c) of reversible fusion and fission between graphene oxide assemblies with different swelled morphologies.

5.3.4 氧化石墨烯球融膜的可逆组装

利用氧化石墨烯球形组装体的形貌记忆效应,通过其精确可逆的融合与分裂性质实现了二维膜材料的可逆组装。如图 5.12 所示,采用直径为 $422\ \mu\text{m}$ 的氧化石墨烯球形组装体,将其在水中浸泡 30 min 后,球形组装体溶胀为更规则的球形凝胶。将球形凝胶倒入聚四氟乙烯的滤杯中,使水分快速滤出。在室温中自然干燥后,球形组装体之间相互融合,形成了自支撑的二维膜。该膜的厚度为 $58\ \mu\text{m}$,能被任意地弯曲,具有良好的柔性。通过扫描电镜观察球融膜表面及截面方向的微观形貌。结果发现,该膜表面无明显的缝隙,并具有褶皱的脊状结构,球形组装体融合成了一个整体。在截面方向上,二维的氧化石墨烯片通过层层堆叠,形成了均匀、致密的层状结构,层与层之间无大的孔隙。进一步地,对比了相似厚度的氧化石墨烯球融膜与刮涂法直接制备的氧化石墨烯膜的力学性能。测试结果表明,球融膜的拉伸强度为 $45\ \text{MPa}$,接近刮涂法制备的氧化石墨烯膜的拉伸强度(图 5.13) [28,29]。该结果验证了球形组装体之间的融合作用。当将此球融膜浸入水中后,膜首先在整体上均匀溶胀,溶胀 3 h 时,开始分裂为更小的块体,最终分裂为溶胀的氧化石墨烯球形组装体。分裂后球形组装体的结构较完整,干燥后得到直径为 $420\ \mu\text{m}$ 的褶皱球形组装体,实现了氧化石墨烯球融膜的可逆组装。

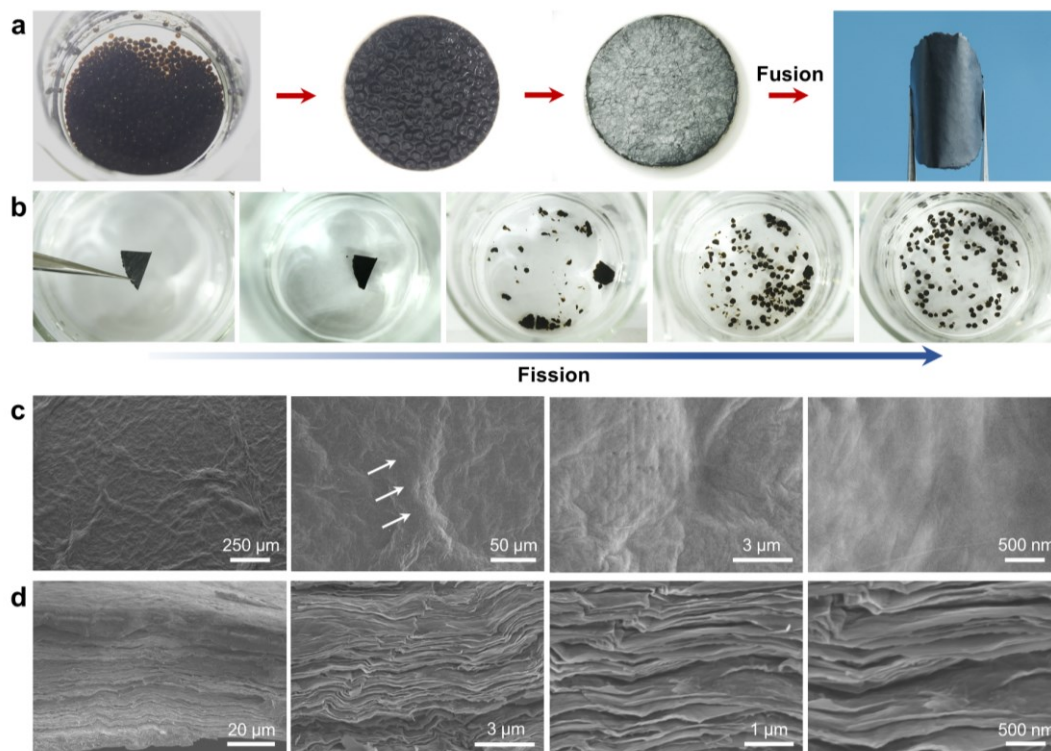


图 5.12 (a,b) 氧化石墨烯球融膜在水诱导下可逆组装的宏观照片。(c,d) 氧化石墨烯球融膜的表面及截面的 SEM 图。

Figure 5.12 (a, b) Digital photographs showing the water-induced reversible assembly of the film fused by graphene oxide spherical assemblies. (c, d) SEM images suggesting the surface and cross-section views of the film fused by graphene oxide spherical assemblies.

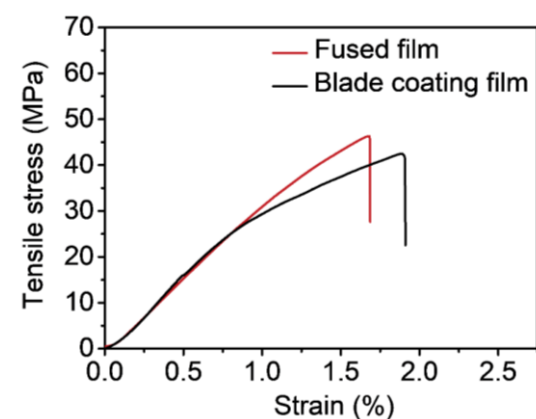


图 5.13 典型的氧化石墨烯球融膜与刮涂法直接制备的氧化石墨烯膜的拉伸曲线。

Figure 5.13 Typical tensile curves of the graphene oxide films respectively fused by spherical assemblies and directly prepared by blade-coating method.

5.4 小结

1. 发现了溶胀的氧化石墨烯球形组装体在溶剂蒸发-渗透循环中的形貌记忆效应。通过原位光学显微镜观察及塑化压印的方法,从宏观和微观尺度上确认了溶胀的球形组装体形貌的可回复性,在 10 次干燥-溶胀循环中宏观和微观的形状回复率分别维持在 89%和 90%以上。

2. 将形貌记忆效应拓展到了其他形状的溶胀氧化石墨烯组装体上。通过原位偏光显微镜追踪,发现溶胀的氧化石墨烯液滴形组装体在 10 次干燥-溶胀循环中形状回复率高达 96%以上。

3. 通过多种颜色的荧光标记和多方向的融合方式,阐明了氧化石墨烯球形组装体基于形貌记忆的精确可逆融合与分裂性质。不同形状的氧化石墨烯组装体之间都能实现融合与分裂,分裂后形貌均可逆恢复,揭示了形貌记忆效应是保证融合与分裂精确可逆性的根本机制。

4. 基于溶胀的氧化石墨烯球形组装体的形貌记忆效应,制备了具有可逆组装性质的二维球融膜。该膜的拉伸强度达 45 MPa,并在浸入水中后可逆地分裂为球形组装体,实现了可逆的组装。

参考文献

1. Zhao Y, Song L, Zhang Z, et al. Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications[J]. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(12): 3520-3536.
2. Wang E, Desai M S, Lee S. Light-controlled graphene-elastin composite hydrogel actuators[J]. *Nano Letters* **2013**, 13(6): 2826-2830.
3. Liang J, Xu Y, Huang Y, et al. Infrared-triggered actuators from graphene-based nanocomposites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113(22): 9921-9927.
4. Zhu S, Shabani R, Rho J, et al. Graphene-based bimorph microactuators[J]. *Nano Letters* **2011**, 11(3): 977-981.
5. Liang J, Huang L, Li N, et al. Electromechanical actuator with controllable motion, fast response rate, and high-frequency resonance based on graphene and polydiacetylene[J]. *ACS Nano* **2012**, 6(5): 4508-4519.
6. Park S, An J, Suk J W, et al. Graphene-based actuators[J]. *Small* **2010**, 6(2): 210-212.

7. Cheng H, Liu J, Zhao Y, et al. Graphene fibers with predetermined deformation as moisture-triggered actuators and robots[J]. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52(40): 10482-10486.
8. Cheng H, Huang Y, Cheng Q, et al. Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture[J]. *Advanced Functional Materials* **2017**, 27(42): 1703096.
9. Han D, Zhang Y, Jiang H, et al. Moisture-responsive graphene paper prepared by self-controlled photoreduction[J]. *Advanced Materials* **2015**, 27(2): 332-338.
10. Fang B, Xiao Y, Xu Z, et al. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Materials Horizons* **2019**, 6(6): 1207-1214.
11. Guo F, Wang Y, Jiang Y, et al. Hydroplastic micromolding of 2D sheets[J]. *Advanced Materials* **2021**, 33(25): 2008116.
12. Li Z, Guo F, Pang K, et al. Precise thermoplastic processing of graphene oxide layered solid by polymer intercalation[J]. *Nano-Micro Letters* **2022**, 14(1): 12.
13. Li P, Yang M, Liu Y, et al. Continuous crystalline graphene papers with gigapascal strength by intercalation modulated plasticization[J]. *Nature Communications* **2020**, 11(1): 2645.
14. Gao Y, Han B, Chen Y, et al. Phenylcarboxyl-decorated tetraphenylethene with diverse molecular RIM-induced emission from host-guest inclusion and aggregation formation[J]. *RSC Advances* **2016**, 6(20): 16581-16585.
15. Rostampour Ghareghozloo E, Mahdavimehr M, Meratan A A, et al. Role of surface oxygen-containing functional groups of graphene oxide quantum dots on amyloid fibrillation of two model proteins[J]. *PloS One* **2020**, 15(12): e0244296.
16. Wu Q, Zhao Y, Li Y, et al. Molecular signals regulating translocation and toxicity of graphene oxide in the nematode *Caenorhabditis elegans*[J]. *Nanoscale* **2014**, 6(19): 11204-11212.
17. Jiang J, Pi J, Jin H, et al. Functional graphene oxide as cancer-targeted drug delivery system to selectively induce oesophageal cancer cell apoptosis[J]. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* **2018**, 46(sup3): S297-S307.
18. Banerjee R, Sinha R, Purkayastha P. β -Cyclodextrin encapsulated coumarin 6 on graphene oxide nanosheets: Impact on ground-state electron transfer and excited-state energy transfer[J]. *ACS omega* **2019**, 4(14): 16153-16158.
19. Zhao X, Yao W, Gao W, et al. Wet-Spun superelastic graphene aerogel millispheres with group effect[J]. *Advanced Materials* **2017**, 29(35): 1701482.
20. Wang Y, Zhu G, Tang Y, et al. Mechanical and shape memory behavior of

- chemically cross-linked SBS/LDPE blends[J]. *Journal of Polymer Research* **2014**, 21(4): 405.
21. Lendlein A, Gould O E. Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers[J]. *Nature Reviews Materials* **2019**, 4(2): 116-133.
22. Zhao Q, Qi H J, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. *Progress in Polymer Science* **2015**, 49: 79-120.
23. Yang Q, Jiang Y, Fan D, et al. Nonsphere drop impact assembly of graphene oxide liquid crystals[J]. *ACS Nano* **2019**, 13(7): 8382-8391.
24. Hong W, Zhao X, Zhou J, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2008**, 56(5): 1779-1793.
25. Tanaka M, Rehfeldt F, Schneider M F, et al. Wetting and dewetting of extracellular matrix and glycocalix models[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, 17(9): S649.
26. Li Z, Xu Z, Liu Y, et al. Multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene fibres[J]. *Nature Communications* **2016**, 7: 13684.
27. Yang H, Li Z, Sun G, 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.
28. Shen B, Zhai W, Zheng W. Ultrathin flexible graphene film: an excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding[J]. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24(28): 4542-4548.
29. Akbari A, Sheath P, Martin S T, et al. Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide[J]. *Nature Communications* **2016**, 7(1): 10891.

第六章 氧化石墨烯复合材料的精确可逆融合与分裂

6.1 引言

前两章发现了氧化石墨烯纤维及颗粒状组装体的精确可逆融合与分裂性质，并以氧化石墨烯二维大分子为模型，揭示了其组装体的形貌记忆效应是保证融合与分裂精确可逆性的根本机制。那么，其他维度的分子构成的组装体是否具有形貌记忆效应，如何将可逆的融合与分裂特性拓展到不同的材料上，成为关键的科学问题。对该问题的研究有利于加深对氧化石墨烯二维大分子及其他维度分子的界面物化性质的认识，促进新型智能材料的发展，推进其在致动、软体机器、高性能结构材料、生物医药等领域更广泛的应用^[1-8]。氧化石墨烯组装体形貌记忆效应的发现为实现其复合材料的精确可逆融合与分裂提供了新思路。本章研究了聚乙烯醇纤维和颗粒状组装体的界面组装和形貌记忆性质，发现其不可逆的融合特性和记忆失效行为，揭示了一维高分子与氧化石墨烯二维分子界面物化性质的区别。进一步地，利用氧化石墨烯壳层结构在溶剂刺激下的大形变，实现了聚乙烯醇或商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维、聚乙烯醇-氧化石墨烯复合颗粒状组装体的精确可逆融合与分裂，深化了氧化石墨烯二维大分子的界面科学理论，同时拓宽了可逆融合与分裂的材料体系，促进了新型智能复合材料的开发及应用。

6.2 实验部分

6.2.1 聚乙烯醇的湿法纺丝

采用旋转凝固浴湿法纺丝的方法制备聚乙烯醇纤维。典型地，将聚乙烯醇粉末加入去离子水中，在 95 °C 下加热搅拌 8 h，得到质量分数为 10% 的聚乙烯醇水溶液。该水溶液在混匀机内被脱泡 10 min，随后静置 12 h 后，得到聚乙烯醇的纺丝液。通过内径为 250 μm 的纺丝头，将聚乙烯醇纺丝液以 61 $\mu\text{L}/\text{min}$ 的速度挤出到体积比为 4:1 的丙酮和水混合液旋转凝固浴中，进行湿法纺丝。纺好的聚乙烯醇凝胶丝在凝固浴中固化 30 min 后，捞出凝胶丝，在空气中自然干燥 24 h，随后在真空下干燥 3 h，最终得到聚乙烯醇纤维。

6.2.2 湿纺制备聚乙烯醇液滴形组装体

为了制备聚乙烯醇液滴形组装体, 首先将聚乙烯醇粉末在 95 °C 加热搅拌下溶解在去离子水中, 经过脱泡、静置后, 得到质量分数为 10% 的聚乙烯醇水溶液。采用内径为 420 μm 的针头, 将聚乙烯醇的水溶液逐滴滴入到丙酮旋转凝固浴中, 湿纺制备聚乙烯醇液滴形凝胶。其中, 针头距离凝固浴的高度为 4 mm。将聚乙烯醇液滴形凝胶在凝固浴中固化 3 h, 随后通过尼龙网过滤凝胶, 使其在空气中自然干燥 2 天、真空干燥 3 h, 得到聚乙烯醇液滴形组装体。

6.2.3 同轴纺丝法制备聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维

采用同轴纺丝法制备核壳结构的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维^[9, 10]。首先, 分别配置浓度为 111 mg/mL 的聚乙烯醇水溶液和 5 mg/mL 的氧化石墨烯 DMF 相分散液。随后在湿纺过程中, 采用同轴纺丝头, 其内管和外管的内径分别为 260 μm 和 930 μm 。将聚乙烯醇水溶液通过纺丝头的内管, 将氧化石墨烯的 DMF 相分散液通过纺丝头的外管, 挤出到体积比为 4:1 的丙酮和二氯甲烷混合旋转凝固浴中, 制备聚乙烯醇为核、氧化石墨烯为壳的复合凝胶纤维。将该凝胶纤维在凝固浴中固化 30 min 后, 捞出在空气中干燥 2 天、真空干燥 3 h, 最终得到聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维。

6.2.4 改良浸涂法制备商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维

采用改良的浸涂法^[11, 12], 制备核壳结构的各种商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维, 其中商业化纤维包括尼龙 6 (1.5625D)、天然蚕丝 (脱胶)、不锈钢丝 (304 不锈钢, 直径为 0.03 mm)、玻璃纤维 (直径为 0.016 mm)、玄武岩纤维 (直径为 0.011 mm) 等。典型地, 为了制备尼龙 6@氧化石墨烯复合纤维, 首先将一根尼龙 6 纤维在 5 mol/L 的氯化钙水溶液中浸泡 3 s, 随后将其在 8 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液中浸泡 3 s。在钙离子的诱导作用下, 氧化石墨烯水相分散液被均匀地涂覆在尼龙 6 纤维的表面。将此纤维在室温下干燥后, 再次在 8 mg/mL 的氧化石墨烯水相分散液中浸泡 10 s, 随后转移到异丙醇凝固浴中, 凝固 30 min 以上, 使氧化石墨烯分散液充分固化。将固化好的复合纤维从凝固浴中捞出后, 在室温下自然干燥 24 h、真空干燥 3 h, 得到尼龙 6 为核, 氧化石墨烯为壳的尼龙

6@氧化石墨烯复合纤维。其中氧化石墨烯层的平均厚度为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 。采取同样的方法，制备得到蚕丝@氧化石墨烯、不锈钢丝@氧化石墨烯、玻璃纤维@氧化石墨烯、玄武岩纤维@氧化石墨烯等复合纤维，复合纤维表面氧化石墨烯层的平均厚度分别为 11、11、12、 $18\text{ }\mu\text{m}$ 。

6.2.5 共混湿纺法制备聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体

采取共混湿纺法制备聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体。典型地，将聚乙烯醇粉末在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌下溶解在去离子水中，配置成浓度为 4 mg/g 的聚乙烯醇水溶液。另配置浓度为 4 mg/g 的氧化石墨烯水相分散液。将等质量的聚乙烯醇水溶液和氧化石墨烯水相分散液均匀共混，随后脱泡 5 min ，得到聚乙烯醇/氧化石墨烯共混水溶液。混合溶液中，聚乙烯醇和氧化石墨烯的浓度均为 2 mg/g 。通过内径为 $210\text{ }\mu\text{m}$ 的针头，将聚乙烯醇/氧化石墨烯共混水溶液逐滴滴入丙酮旋转凝固浴中，制备得到聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形凝胶。针头距离凝固浴液面的高度为 4 mm 。待液滴形凝胶在凝固浴中固化 3 h 后，将其通过尼龙网过滤，在室温下自然干燥 2 天、真空干燥 3 h ，得到聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体。

6.3 结果与讨论

6.3.1 聚乙烯醇纤维的融合

为了研究纯高分子材料的界面组装性质，通过湿法纺丝制备了直径为 $58\text{ }\mu\text{m}$ 的聚乙烯醇纤维。如图 6.1a 所示，该聚乙烯醇纤维在轴向上尺寸均匀，截面上形貌致密。当聚乙烯醇纤维被浸泡在体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中时，纤维发生明显的溶胀，其直径快速增大，同时纤维在光学显微镜下由不透明固态逐渐转变为透光度更高的凝胶态。溶胀时间为 10 min 时，聚乙烯醇纤维的溶胀率达到 201%（图 6.1b）。聚乙烯醇纤维在混合溶剂中的可溶胀性为其溶剂刺激的组装奠定了基础。

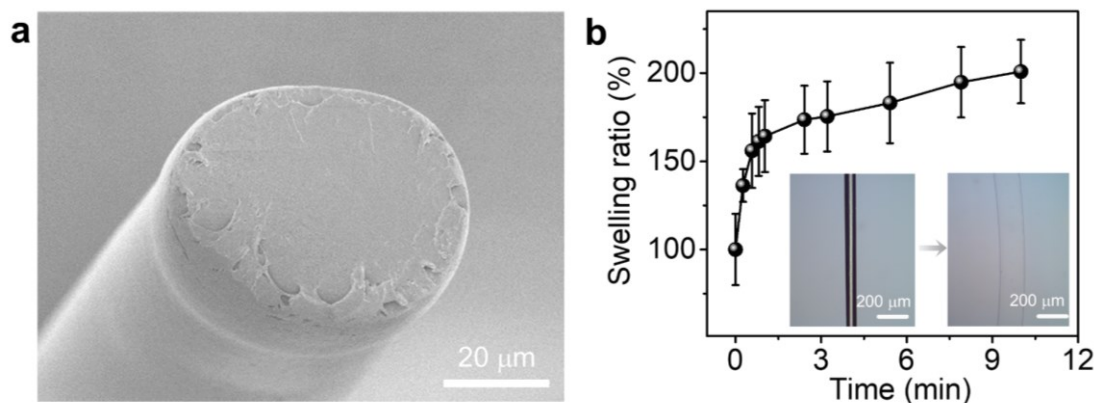


图 6.1 (a) 湿法纺丝制备的聚乙烯醇纤维截面的 SEM 图。(b) 聚乙烯醇纤维在体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中溶胀的动力学曲线。

Figure 6.1 (a) SEM image showing the cross-section view of wet-spun polyvinyl alcohol fibers. (b) Dynamic swelling curve of polyvinyl alcohol fibers in the mixture of water and ethanol with a volume ratio of 1:3.

基于聚乙烯醇纤维的溶胀性,进而研究了其界面组装行为。将 2 根聚乙烯醇纤维在体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中浸泡 10 min,使纤维充分溶胀。随后将 2 根纤维一起提出水面,在空气中自然干燥。干燥后,2 根聚乙烯醇纤维发生了融合,组装为一根纤维整体。从扫描电镜的表征结果发现,融合的聚乙烯醇纤维在界面处紧密结合,无明显缺陷,并且聚乙烯醇在结合界面处形成了贯穿的脊状微结构(图 6.2a)。该形貌与传统的自愈合高分子材料在愈合界面处的形貌相似^[13-15]。根据 de Gennes 软物质理论模型,高分子材料在自愈合时,愈合界面两侧的一维高分子链在界面处相互扩散贯穿,形成缠结结构,进而在界面处产生氢键、范德华相互作用等吸引力而结合,实现愈合^[16-19]。对于溶胀的聚乙烯醇纤维而言,由于其组装基元呈一维的链状,链与链之间仅通过物理缠结和线性方向的氢键及范德华相互作用而结合,不利于形成基元间具有强相互作用的壳层结构^[20]。因此 2 根聚乙烯醇纤维在融合时,一维的聚乙烯醇链在纤维界面处通过相互扩散形成缠结,产生结合(图 6.2b)。为了研究融合的聚乙烯醇纤维是否具有可逆分裂的性质,将 2 根融合的聚乙烯醇纤维浸泡入体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中,观察其分裂情况。如图 6.2c,d 所示,研究发现融合纤维在溶剂中浸泡长达 4 天后,仅发生了体积的膨胀,直径增大为干态直径的 2 倍,并未发生分裂。

干燥后纤维的直径又收缩为 $120\ \mu\text{m}$ ，与融合纤维的直径相同。以上结果表明，聚乙烯醇纤维在溶剂的刺激下，能发生融合，但不能反向地分裂，无法实现可逆的组装。

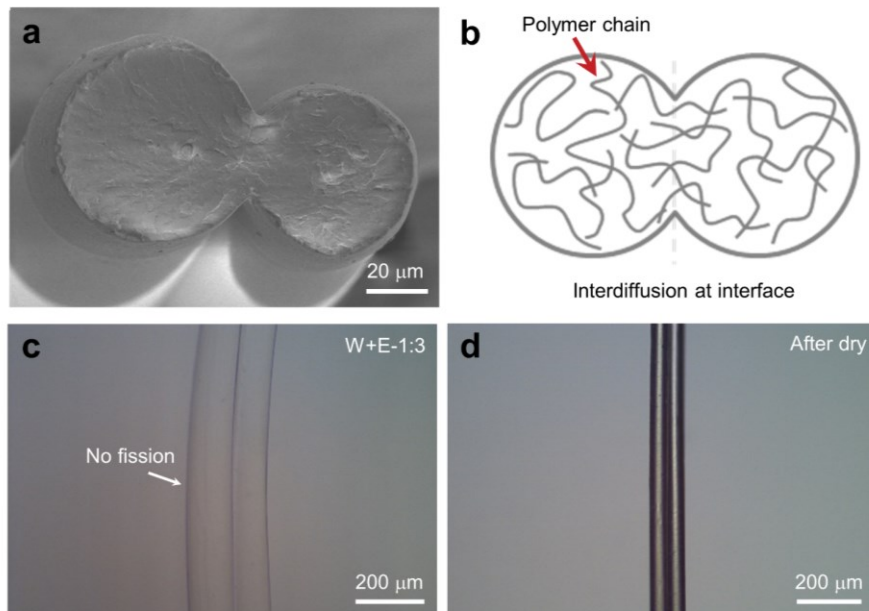


图 6.2 (a,b) 2 根融合的聚乙烯醇纤维截面的 SEM 图及其分子模型。(c) 聚乙烯醇融合纤维在体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中无法分裂的光学显微镜照片。(d) 未分裂的聚乙烯醇融合纤维干燥后的光学显微镜照片。

Figure 6.2 (a, b) SEM image and corresponding molecular model of the fiber fused by two polyvinyl alcohol fibers. (c) Optical microscopy image demonstrating the failure of fission of fused polyvinyl alcohol fibers in the mixture of water and ethanol with a volume ratio of 1:3. (d) Optical microscopy image of the non-fissured polyvinyl alcohol fibers after drying.

6.3.2 聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维的可逆融合与分裂

上节研究表明，聚乙烯醇纤维不具备可逆组装的性质，这严重阻碍了其智能刺激-响应性的发展和应用。本文前两章的研究证明氧化石墨烯壳层的大形变促进了可逆的融合与分裂，那么若能在聚乙烯醇纤维表面构筑氧化石墨烯壳层结构，就有望实现复合纤维的精确可逆融合与分裂。本小节基于此设计思路，通过同轴纺丝的方法在聚乙烯醇表面原位构筑了氧化石墨烯壳层结构，得到聚乙烯醇@氧

化石墨烯复合纤维。该复合纤维的直径为 $91\text{ }\mu\text{m}$ ，其中氧化石墨烯层的平均厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 。在同轴湿法纺丝过程中，通过同轴流道挤出，将二维的氧化石墨烯片原位地层层包裹在聚乙烯醇浓溶液表面，经过凝固浴的固化及后续干燥后，聚乙烯醇纤维表面形成了氧化石墨烯壳层结构。如图 6.3a 所示，该氧化石墨烯层内部片间堆叠致密，形成了较强的相互作用，表面呈多褶皱形貌，与湿纺制备的纯氧化石墨烯纤维的表面形貌相似^[21]。

通过偏光显微镜，原位追踪了聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇中的溶胀行为。本文 3.3.3 小节的研究表明，纯氧化石墨烯纤维在乙二醇中溶胀 10 min 时，溶胀率高达 456%。因此选择乙二醇溶剂进行复合纤维溶胀性质的研究。在偏光下，干燥的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维较暗，不具有液晶织构。当该复合纤维被浸入乙二醇时，纤维的直径开始增大，发生明显的溶胀，并且纤维表面的氧化石墨烯壳层液晶逐渐显现，证明大量的溶剂分子渗透到了氧化石墨烯层间^[22,23]。根据溶胀复合纤维的直径与干态直径的比值计算其溶胀率，进一步作出溶胀率-溶胀时间的动力学曲线。如图 6.3b 所示，当聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇中溶胀 30 min 时，其溶胀率达 169%。这确保了复合纤维表面的氧化石墨烯壳层充分的变形自由度，为其在溶剂刺激下的变形组装提供了前提条件。

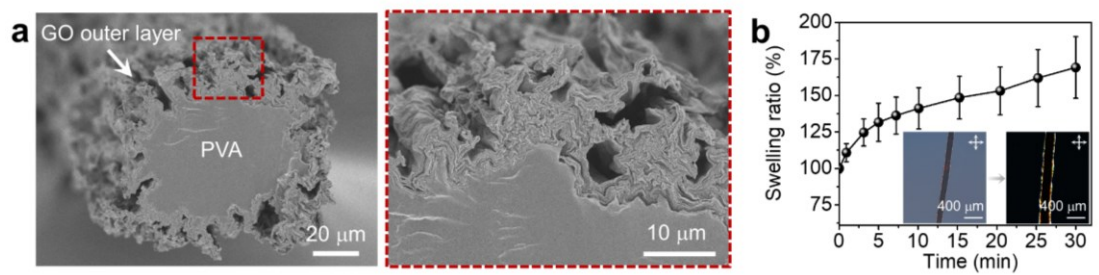


图 6.3 (a) 核壳结构的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维的 SEM 图。(b) 聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇中溶胀的动力学曲线及溶胀前后的偏光显微镜照片。

Figure 6.3 (a) SEM images of the core-shell polyvinyl alcohol@graphene oxide composite fibers. (b) Dynamic swelling curve and the polarized optical microscopy images before and after swelling of polyvinyl alcohol@graphene oxide composite fibers in ethylene glycol.

进一步地,研究了聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维的组装性质。将 2 根直径为 91 μm 的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇中溶胀 30 min 后,一起提出溶剂,在真空下室温干燥 2 天。纤维干燥后,发现 2 根复合纤维融合成了一根直径为 174 μm 的纤维整体。通过扫描电镜观察融合纤维的截面形貌,发现 2 根复合纤维在界面处通过二维氧化石墨烯片的紧密堆叠而结合(图 6.4a, b)。该结果说明了利用氧化石墨烯壳层在溶剂蒸发与干燥过程中的变形自由度,能实现壳层之间自适应的粘接,同时也验证了融合的机理。在复合纤维成功融合的基础上,研究了其在溶剂中是否能发生分裂行为。将 2 根融合的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维浸入乙二醇中,在偏光显微镜下进行原位观察。结果发现,融合的复合纤维在乙二醇中直径明显增大,发生了明显的溶胀。同时氧化石墨烯壳层的液晶结构也逐渐显现。当融合纤维的直径增大为初始干态直径的 2.8 倍时,融合纤维发生了分裂,产生了 2 根具有氧化石墨烯壳层结构的复合纤维。将 2 根纤维分别干燥后,得到 2 根聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维(图 6.4c-e)。融合纤维的成功分裂,进一步证明了氧化石墨烯壳层曲率的恢复对分裂的促进作用。氧化石墨烯分子的二维拓扑结构及溶剂刺激-响应的形变特性^[24-26],避免了融合界面处分子的迁移交换,保证了融合与分裂的精确可逆性。总之,在聚乙烯醇纤维表面原位地复合氧化石墨烯壳层结构后,成功赋予了复合纤维可逆融合与分裂的性质,为开发具有可逆组装能力的新型智能复合材料提供了新思路。

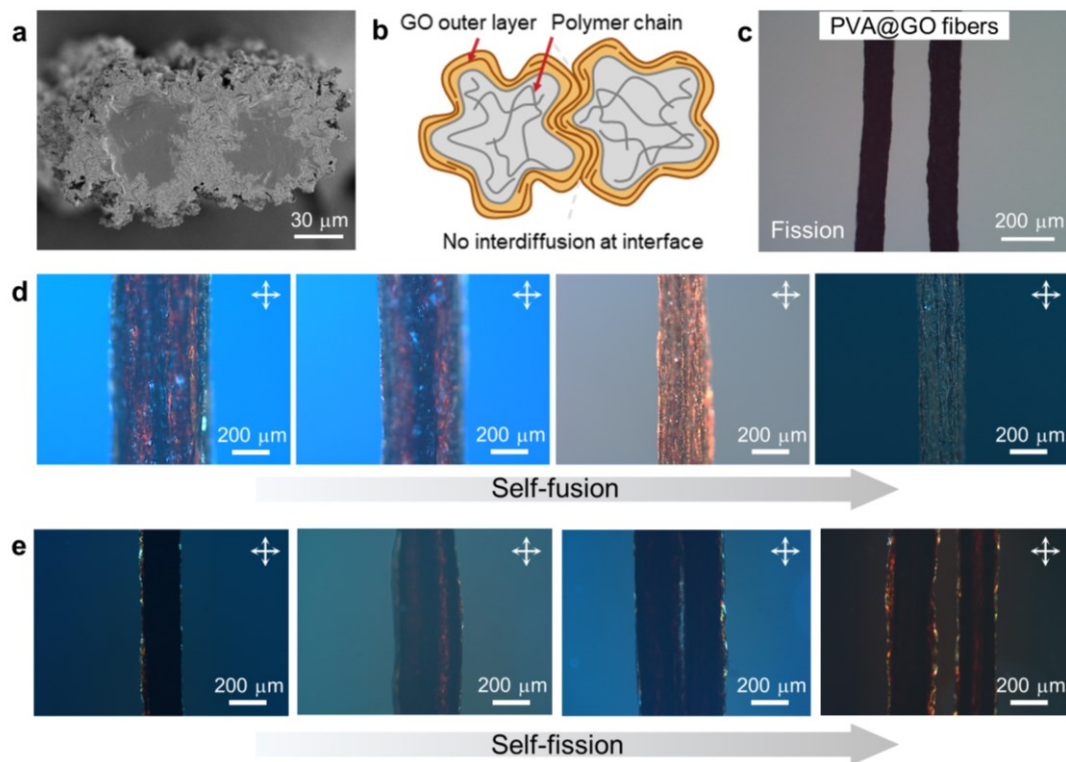


图 6.4 (a, b) 2 根融合的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维截面的 SEM 图及其分子模型。(c) 融合的聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇中可逆分裂后的光学显微镜照片。(d, e) 2 根聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维在乙二醇的诱导下融合与分裂过程的偏光显微镜照片。

Figure 6.4 (a, b) SEM image and corresponding molecular model of the fiber fused by two polyvinyl alcohol@graphene oxide composite fibers. (c) Optical microscopy image of two polyvinyl alcohol@graphene oxide composite fibers produced by fission of fused fiber in ethylene glycol. (d, e) Polarized optical microscopy images showing the fusion and fission processes of two polyvinyl alcohol@graphene oxide composite fibers.

6.3.3 商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维的可逆融合与分裂

上小节研究中,通过同轴纺丝法在聚乙烯醇表面构筑了氧化石墨烯壳层结构,赋予了聚乙烯醇@氧化石墨烯复合纤维可逆融合与分裂的性质。基于此成功示范,采用改良的浸涂法,在一系列商业化纤维表面涂覆一层氧化石墨烯壳层,考察商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维的组装性质。其中,商业化纤维包括尼龙 6、蚕

丝、不锈钢丝、玻璃纤维、玄武岩纤维等高分子、金属和陶瓷纤维。通过浸涂、异丙醇固化后,商业化纤维的表面被成功包裹了一层厚度为 9-18 μm 的氧化石墨烯壳层,得到核壳结构的商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维。为了探究商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维的组装性质,将 2 根相同的复合纤维浸入水中溶胀 10-30 min,随后一起提出,在偏光显微镜下原位观察 2 根复合纤维在干燥过程中的变化。例如,将 2 根直径为 48 μm 的不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维在水中浸泡 10 min 后,氧化石墨烯壳层在偏光下具有明亮的液晶织构。在水的毛细作用下,2 根复合纤维紧密贴合。随着水分子的蒸发,2 根复合纤维的氧化石墨烯壳层体积逐渐收缩,液晶结构也随之变暗。待水分子蒸发完全后,2 根纤维表面的氧化石墨烯壳层液晶结构消失,同时 2 根不锈钢丝在界面处通过氧化石墨烯壳层的变形自粘接而成功发生融合,融合后的复合纤维直径为 96 μm (图 6.5c-e)。为了进一步探究融合的复合纤维是否具有可逆分裂的性质,将融合纤维浸泡在水中,通过偏光显微镜原位地追踪其分裂情况。例如,将 2 根融合的不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维浸泡在水中后,发现氧化石墨烯壳层发生溶胀,其液晶逐渐显现,伴随着壳层厚度的增大。随着融合纤维中氧化石墨烯壳层的进一步溶胀,壳层内部包裹的 2 根不锈钢丝清晰可见,融合纤维在壳层处发生分裂,产生 2 根包裹有溶胀氧化石墨烯壳层的不锈钢丝 (图 6.5e)。分别将 2 根纤维干燥后,得到 2 根直径为 49 μm 的不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维,与融合前的复合纤维直径基本相同,成功实现了不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维的可逆融合与分裂。其他的尼龙@氧化石墨烯复合纤维、玻璃纤维@氧化石墨烯复合纤维等均能实现可逆的融合与分裂 (图 6.5f-j)。

因此,通过改良的浸涂法,在不同材质的商业化纤维表面构筑了氧化石墨烯壳层结构。通过氧化石墨烯壳层在溶剂蒸发与干燥过程中的大形变,成功赋予了各种商业化纤维可逆融合与分裂的特性。该结果验证了氧化石墨烯壳层结构对于精确可逆融合与分裂的重要作用,阐明了壳层复合法拓展可逆融合与分裂性质的普适性,推进了传统纤维可逆组装性质的发展,更进一步拓宽了智能复合材料的应用范围^[27-30]。

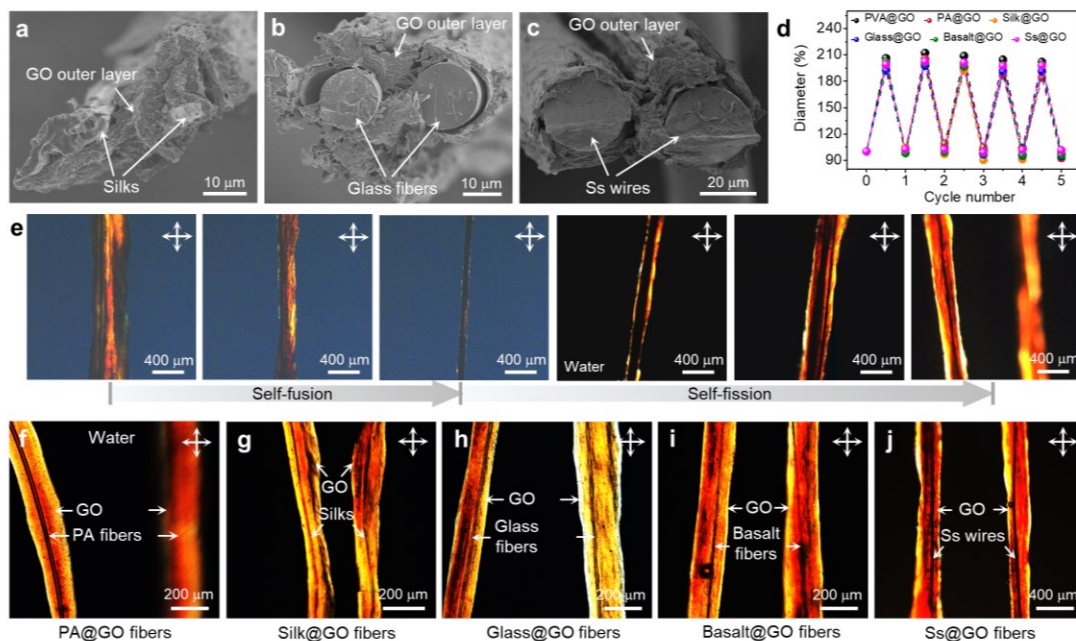


图 6.5 (a-c) 2 根融合的蚕丝@氧化石墨烯、玻璃纤维@氧化石墨烯、不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维截面的 SEM 图。(d) 5 次融合-分裂循环中，商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维的直径变化。(e) 2 根不锈钢丝@氧化石墨烯复合纤维在水诱导下融合与分裂过程的偏光显微镜照片。(f-j) 2 根融合的商业化纤维@氧化石墨烯复合纤维在水诱导下分裂的偏光显微镜照片。

Figure 6.5 (a-c) SEM images suggesting the cross-section views of two fused silk@graphene oxide, glass fiber@graphene oxide, and stainless steel wire@graphene oxide composite fibers. (d) Changes of diameter of commercial fiber@graphene oxide composite fibers during 5 fusion and fission cycles. (e) Polarized optical microscopy images showing the fusion and fission processes of two stainless steel wire@graphene oxide composite fibers. (f-j) Polarized optical microscopy images of the fissured fiber fused by two commercial fiber@graphene oxide composite fibers triggered by water.

6.3.4 聚乙烯醇液滴形组装体的形貌记忆失效

为了进一步认识高分子组装体在溶剂刺激下的形变特性，通过湿纺法制备了聚乙烯醇液滴形组装体，并考察液滴形组装体在溶剂中的形变。聚乙烯醇液滴形组装体的长度和宽度分别为 $1785\ \mu\text{m}$ 和 $1373\ \mu\text{m}$ 。通过扫描电镜，表征了该组装体的宏观及微观形貌。如图 6.6a 所示，聚乙烯醇液滴形组装体表面具有多级褶

皱,微观上呈现出一定的粗糙度。当聚乙烯醇液滴形组装体被浸入水中时,由于聚乙烯醇分子链上带有丰富的亲水性羟基^[31],组装体刚开始发生明显的溶胀,长度和宽度快速增大,并伴随着宏观形状的改变。当组装体在水中浸泡 30 min 后,其边缘逐渐消散,最终发生了溶解,组装体结构彻底被破坏(图 6.6b)。

此外,通过在溶剂中加入聚乙烯醇的劣溶剂乙醇,使组装体在溶剂中仅发生溶胀而不被溶解,以研究溶胀的聚乙烯醇组装体在干燥-溶胀循环中形貌的可回复性。如图 6.6c 所示,采用体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂,将聚乙烯醇组装体在溶剂中浸泡 15 min,使其充分溶胀。溶胀后的聚乙烯醇组装体形状较不规则,其尺寸约为 2152 μm ,溶胀率为 157%。在第 1 次干燥-溶胀循环中,将溶胀的聚乙烯醇组装体在空气中自然干燥,干燥后组装体的尺寸收缩至 1886 μm 。与初始的聚乙烯醇液滴形固态组装体的形貌相比,溶胀组装体干燥后宏观几何形状的各向同性增大,大曲率端头消失,转变为类球形,与初始固态组装体的形貌差别极大。进一步地,将干燥后的聚乙烯醇组装体浸入体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂中,观察其再次溶胀后的形貌。结果表明,在混合溶剂中浸泡 15 min 后,溶胀聚乙烯醇组装体的宏观形貌确实呈各向同性更大的类球形,初始溶胀态的大曲率尖端彻底消失,转变为曲率更小的曲面,无法实现形貌的可逆恢复。继续探究了多次干燥-溶胀循环后聚乙烯醇液滴形组装体的形貌变化。发现在第 2 次干燥-溶胀循环后,溶胀态聚乙烯醇组装体的边缘结构无法可逆地恢复,组装体的宏观几何形状更不规则。在第 3 次干燥-溶胀循环后,这种不可逆的变形更为严重。该结果说明,溶胀的聚乙烯醇液滴形组装体在经历干燥-溶胀循环后,无法可逆地恢复至初始溶胀态的形貌,表现为形貌记忆失效性质。通过统计每次干燥-溶胀循环后溶胀态聚乙烯醇组装体的长度和宽度变化,计算其平均形状回复率。如图 6.6e 所示,在 3 次干燥-溶胀循环后,聚乙烯醇液滴形组装体的形状回复率快速下降至 60%,发生了显著的形貌记忆失效。

聚乙烯醇液滴形组装体的形貌记忆失效现象阐明了聚乙烯醇宏观组装体无法进行可逆融合与分裂的根本机制。通过对比纯氧化石墨烯液滴形组装体的形貌记忆效应,该结果也揭示了二维的氧化石墨烯分子与一维的高分子链不同的溶剂响应形变特性。该研究深化了对不同维度分子的界面组装性质的基本认识。

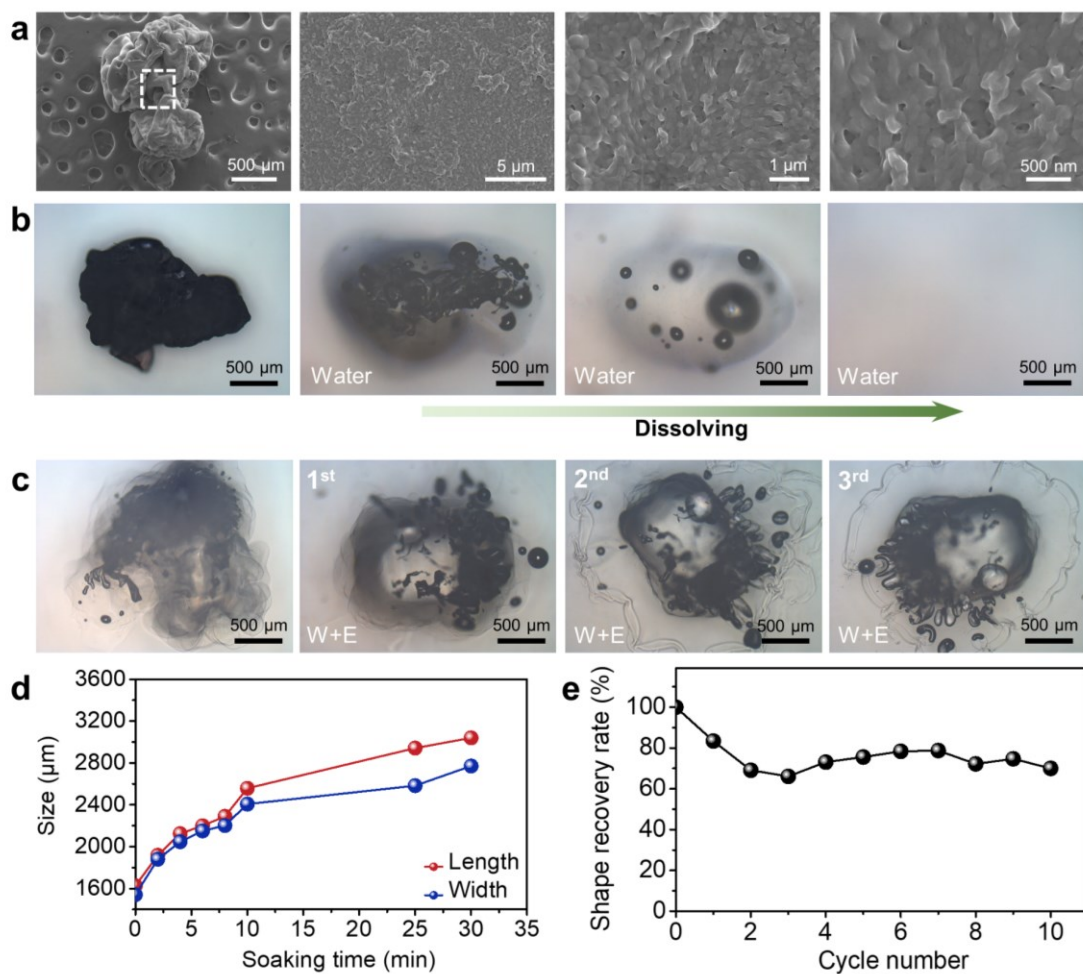


图 6.6 (a) 聚乙烯醇液滴形组装体的 SEM 图。(b) 聚乙烯醇液滴形组装体在水中溶解的光学显微镜照片。(c) 溶胀态聚乙烯醇液滴形组装体在 3 次干燥-溶胀循环中的光学显微镜照片。溶胀时采用体积比为 1:3 的水和乙醇混合溶剂。(d) 聚乙烯醇液滴形组装体在水中溶解的实时长度和宽度变化。(e) 10 次干燥-溶胀循环中, 溶胀态聚乙烯醇液滴形组装体的平均形状回复率。

Figure 6.6 (a) SEM images of polyvinyl alcohol droplet-shaped assemblies. (b) Optical microscopy images showing the dissolving process of polyvinyl alcohol droplet-shaped assemblies in water. (c) Optical microscopy images of swelled polyvinyl alcohol droplet-shaped assemblies during 3 drying and swelling cycles. Water and ethanol mixture with a volume ratio of 1:3 was applied in swelling. (d) Changes of real-time length and width of polyvinyl alcohol droplet-shaped assemblies during dissolution in water. (e) Average shape recovery rate of swelled polyvinyl alcohol droplet-shaped assemblies during 10 drying and swelling cycles.

6.3.5 聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体的可逆融合与分裂

据以往文献报道,当二维的氧化石墨烯片与一维的高分子链共混复合时,氧化石墨烯片由于静电排斥和不可渗透性而表现出对高分子链的屏蔽作用,使得高分子链被迫沿着二维片层取向,从而减少高分子跨越片层的缠结^[32,33]。那么,能否利用氧化石墨烯片的二维屏蔽效应,使高分子与氧化石墨烯的共混复合组装体在溶剂刺激下具有形貌记忆能力,从而赋予其可逆的融合与分裂性质?基于此思路,通过共混湿纺法,制备了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体。其中,聚乙烯醇与氧化石墨烯的质量比为 1:1。该复合组装体的长度和宽度分别为 1090 μm 和 660 μm 。通过扫描电镜观察,发现该复合组装体中的高分子紧密贴附在二维氧化石墨烯片的表面(图 6.7a)。

为了探究聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在溶剂刺激下的形变特性,将该共混复合组装体浸泡入水中,通过光学及偏光显微镜原位地观察其在水中的形貌变化。结果发现,在聚乙烯醇中仅共混复合 50 wt.%的氧化石墨烯,复合液滴形组装体在水中就能只发生溶胀而不被溶解。聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在水中溶胀 25 min 时,基本达到溶胀饱和,平均溶胀率为 142%。在水中浸泡 24 h 后,液滴形组装体的结构依然保持完整,未发生溶解破坏。聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在水中仅发生溶胀的原因可归结为两个方面:一方面由于氧化石墨烯具有两亲性,与聚乙烯醇相比,氧化石墨烯的亲水性稍差,因此将氧化石墨烯与聚乙烯醇复合后,材料整体的亲水性降低;另一方面是由于在共混湿纺复合液滴的过程中,二维的氧化石墨烯片沿着液滴形凝胶的表面取向,形成了液滴形几何的壳层结构。在氧化石墨烯片的二维屏蔽作用下,壳层内部一维的聚乙烯醇链沿着氧化石墨烯片表面取向,难以跨越二维片层。因此氧化石墨烯壳层结构避免了组装体内部的聚乙烯醇链及氧化石墨烯片扩散到水中,确保了复合组装体内部结构的完整性。

基于聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在水中的可溶胀性,进一步研究了该复合组装体在水蒸发-渗入循环中的形貌可恢复性。在第 1 次干燥-溶胀循环中,溶胀的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体干燥后体积收缩,伴随着

长度和宽度分别减小为 1200 μm 和 800 μm ，形貌由平滑转变为多褶皱状，与初次溶胀前的固态组装体形貌相似。当将此干燥的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合组装体浸入水中后，组装体的体积增大，发生明显的再溶胀。溶胀时间为 30 min 时，组装体的溶胀基本饱和，同时其宏观形状完全恢复为液滴形，成功实现了共混复合组装体的形貌记忆（图 6.7c）。此外，通过扫描电镜表征形貌恢复后的复合组装体。如图 6.7e 所示，复合组装体在形貌恢复后，表面氧化石墨烯片取向形成液滴形的壳层结构，聚乙烯醇紧密贴合在二维的氧化石墨烯片上。进一步地，通过偏光显微镜原位追踪了水溶胀的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在 10 次干燥-溶胀循环中的形貌记忆性，并根据液滴形组装体的长度和宽度变化计算其平均形状回复率。结果表明，在经历 10 次干燥-溶胀循环后，水溶胀的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体依然能恢复至初始的液滴形几何，平均形状回复率高达 98%（图 6.7d）。这进而证明了共混复合组装体优异的形貌记忆性质。上一小节的研究表明，溶胀的纯聚乙烯醇液滴形组装体在溶剂刺激下表现为形貌记忆失效行为。而本小节通过在聚乙烯醇中共混复合 50 wt.% 的二维氧化石墨烯片，赋予了溶胀复合液滴形组装体在溶剂刺激下的形貌记忆性。复合组装体形貌记忆的成功实现，是由于氧化石墨烯壳层确保了组装体内部结构的完整性和可恢复性。该分析也在以上表征结果中得到了验证。

根据本文第五章的研究，宏观组装体在溶剂刺激下的形貌记忆效应是保证精确可逆融合与分裂的根本机制。聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体既然具有形貌可记忆性，则有望实现精确可逆的融合与分裂。基于此，考察了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在水刺激下的组装特性。将 2 颗聚乙烯醇/氧化石墨烯复合组装体在水中浸泡 30 min，使其充分溶胀。随后将 2 颗复合组装体转移至空气中，相互贴近放置并自然干燥。通过偏光显微镜原位观察干燥过程中 2 颗溶胀复合组装体的变化。如图 6.8a 所示，2 颗溶胀的复合组装体在干燥过程中，体积收缩，伴随着液晶织构逐渐消失。完全干燥后，发现复合组装体融合成了一颗整体。此外，继续探究了融合的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合组装体在水中是否能发生分裂。将融合的 2 颗复合组装体浸泡在水中，置于偏光显微镜下原位观察。结果发现，融合的复合组装体在水中先是尺寸增大，伴随着氧化石墨烯液晶

织构的重现，随后成功发生了可逆的分裂，产生 2 颗溶胀的复合液滴形组装体。将 2 颗组装体分别干燥后，得到 2 颗聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体。聚乙烯醇/氧化石墨烯共混复合组装体可逆融合与分裂的成功实现，验证了形貌记忆效应确保精确可逆融合与分裂的结论，并提供了拓展可逆融合与分裂性质的新路线，进一步扩大了具有可逆组装性质的材料范围，推动了更多新型智能复合材料的开发，从而促进新型智能复合材料在智能组装、致动、高性能复合结构材料、生物医药等更多领域的跨学科交叉应用^[34, 35]。

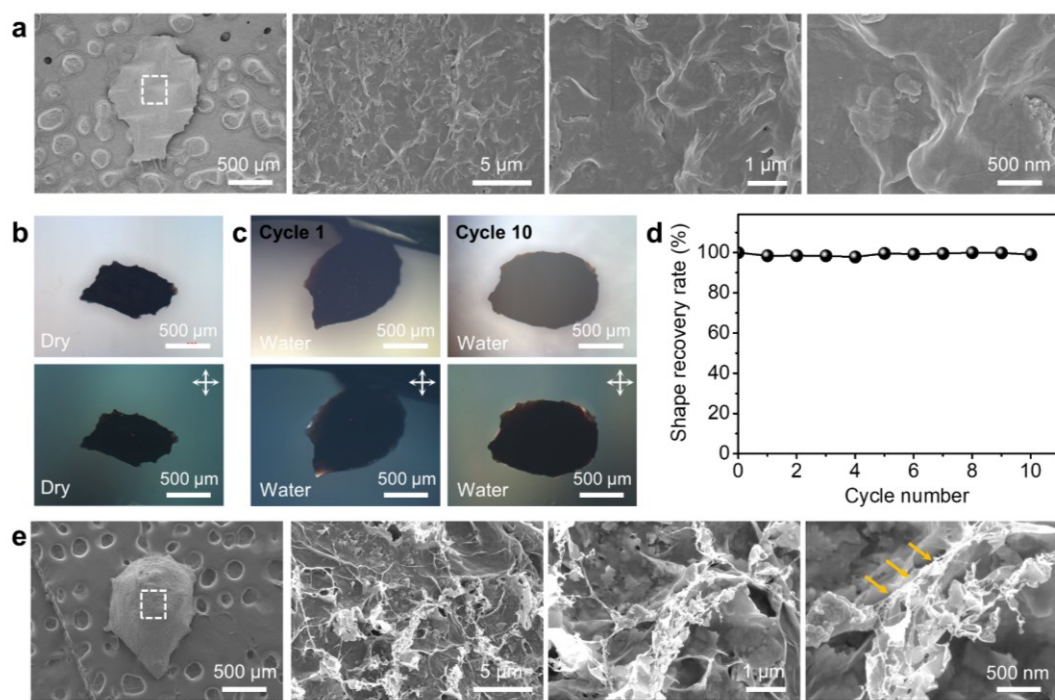


图 6.7 (a, b) 聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体的 SEM 图、光学及偏光显微镜照片。(c, d) 水溶胀的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在 10 次干燥-溶胀循环中的光学和偏光显微镜照片、平均形状回复率。(e) 水溶胀的聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体形貌恢复后的 SEM 图。

Figure 6.7 (a, b) SEM images, optical and polarized optical microscopy images of polyvinyl/graphene oxide droplet-shaped assemblies. (c, d) Optical and polarized optical microscopy images, as well as average shape recovery rate of water-swelled polyvinyl/graphene oxide droplet-shaped assemblies in 10 drying and swelling cycles. (e) SEM images of water-swelled polyvinyl/graphene oxide droplet-shaped assemblies after morphological recovery.

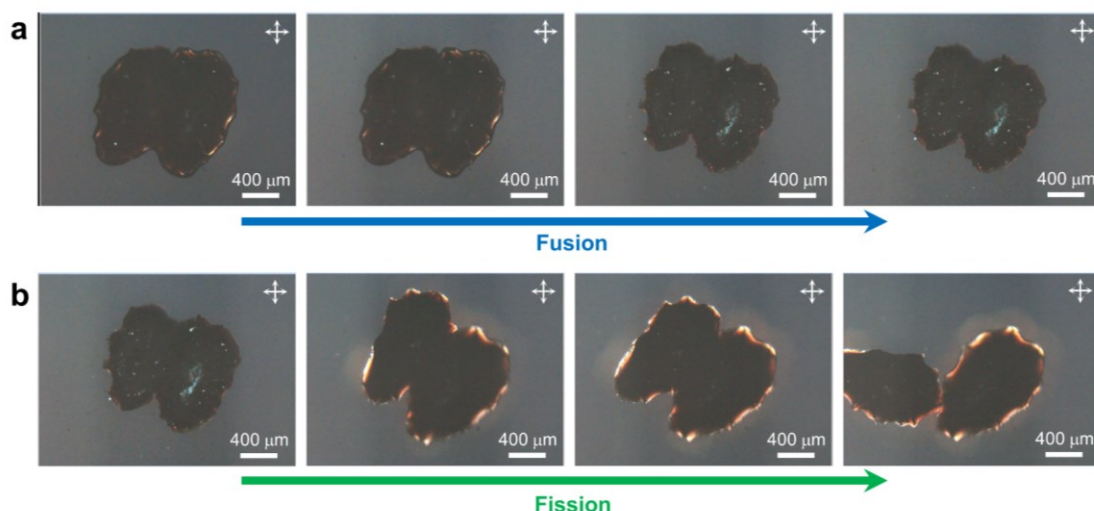


图 6.8 两颗聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在水诱导下融合 (a) 与分裂过程 (b) 的偏光显微镜照片。

Figure 6.8 Polarized optical microscopy images showing the water-triggered fusion and fission processes of two polyvinyl/graphene oxide droplet-shaped assemblies.

6.4 小结

1. 发现了聚乙烯醇纤维的非可逆融合现象以及其液滴形组装体的记忆失效行为。通过与氧化石墨烯纤维及颗粒状组装体的性质对比,揭示了一维的高分子链与氧化石墨烯二维大分子不同的界面组装特性。一维的高分子链在组装界面处迁移扩散,导致了不可逆的融合。而氧化石墨烯分子的二维拓扑结构及溶剂刺激-响应的形变特性,避免了融合界面处分子的迁移交换,保证了融合与分裂的精确可逆性。

2. 提出了构建氧化石墨烯壳层结构的新思路,拓展了可逆融合与分裂性质的材料体系。通过同轴纺丝法和改良的浸涂法,在聚乙烯醇和普通商业化纤维的表面原位或非原位地构建了厚度为 $9\text{-}18\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯壳层结构。商业化纤维包括尼龙、蚕丝、不锈钢丝、玻璃纤维、玄武岩纤维等高分子、金属和陶瓷纤维。通过溶剂刺激下氧化石墨烯壳层的大形变,实现了各种核壳结构复合纤维的精确可逆融合与分裂,推动了新型智能复合材料的开发和应用。

3. 进一步发展了实现可逆组装的方法学,通过共混复合的方法,利用氧化石墨烯片的二维屏蔽效应,赋予了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在溶剂刺激下的形貌可记忆性,形状回复率高达 98%以上。基于此形貌记忆效应,实现了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体的可逆融合与分裂,扩大了智能复合材料的体系和应用范围。

参考文献

1. Kaspar C, Ravoo B J, van der Wiel W G, et al. The rise of intelligent matter[J]. *Nature* **2021**, 594(7863): 345-355.
2. Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Large volume variation of an anisotropic graphene nanosheet electrochemical-mechanical actuator under low voltage stimulation[J]. *Chemical Communications* **2012**, 48(33): 3978-3980.
3. Lu L, Liu J, Hu Y, et al. Highly stable air working bimorph actuator based on a graphene nanosheet/carbon nanotube hybrid electrode[J]. *Advanced Materials* **2012**, 24(31): 4317-4321.
4. Wu C, Feng J, Peng 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.
5. Cui X, Dong L, Zhong S, 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.
6. Bae S, Kahya O, Sharma B K, et al. Graphene-P (VDF-TrFE) multilayer film for flexible applications[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(4): 3130-3138.
7. Pena-Francesch A, Jung H, Demirel M C, et al. Biosynthetic self-healing materials for soft machines[J]. *Nature Materials* **2020**, 19(11): 1230-1235.
8. Kanik M, Orguc S, Varnavides G, et al. Strain-programmable fiber-based artificial muscle[J]. *Science* **2019**, 365(6449): 145-150.
9. Zhao Y, Jiang C, Hu C, et al. Large-scale spinning assembly of neat, morphology-defined, graphene-based hollow fibers[J]. *ACS Nano* **2013**, 7(3): 2406-2412.
10. Kou L, Huang T, Zheng B, et al. Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics[J]. *Nature Communications* **2014**, 5(1): 3754.
11. Zhao X, Gao W, Yao W, et al. Ion diffusion-directed assembly approach to ultrafast coating of graphene oxide thick multilayers[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(10): 9663-9670.

12. Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science* **1997**, 277(5330): 1232-1237.
13. Neumann L N, Oveisi E, Petzold A, et al. Dynamics and healing behavior of metallosupramolecular polymers[J]. *Science Advances* **2021**, 7(18): eabe4154.
14. Sumerlin B S. Next-generation self-healing materials[J]. *Science* **2018**, 362(6411): 150-151.
15. Wang Q, Mynar J L, Yoshida M, et al. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder[J]. *Nature* **2010**, 463(7279): 339-343.
16. De Gennes P. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles[J]. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, 55(2): 572-579.
17. Prager S, Tirrell M. The healing process at polymer-polymer interfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, 75(10): 5194-5198.
18. Jud K, Kausch H H, Williams J G. Fracture-mechanics studies of crack healing and welding of polymers[J]. *Journal of Materials Science* **1981**, 16(1): 204-210.
19. Wool R, O'connor K. A theory crack healing in polymers[J]. *Journal of Applied Physics* **1981**, 52(10): 5953-5963.
20. Sirousazar M, Kokabi M, Hassan Z. Swelling behavior and structural characteristics of polyvinyl alcohol/montmorillonite nanocomposite hydrogels[J]. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123(1): 50-58.
21. Fang B, Chang D, Xu Z, et al. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects[J]. *Advanced Materials* **2020**, 32(5): 1902664.
22. Li P, Liu Y, Shi S, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning[J]. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30(52): 2006584.
23. Putz K W, Compton O C, Segar C, et al. Evolution of order during vacuum-assisted self-assembly of graphene oxide paper and associated polymer nanocomposites[J]. *ACS Nano* **2011**, 5(8): 6601-6609.
24. Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45(8): 1356-1364.
25. Poulin P, Jalili R, Neri W, et al. Superflexibility of graphene oxide[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2016**, 113(40): 11088-11093.
26. Jiang Y, Wang Y, Xu Z, et al. Conformation engineering of two-dimensional macromolecules: a case study with graphene oxide[J]. *Accounts of Materials Research* **2020**, 1(3): 175-187.

27. Vink R L, Heussinger C. Cross-linked biopolymer bundles: cross-link reversibility leads to cooperative binding/unbinding phenomena[J]. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 136(3): 01B608.
28. Rao P, Sun T L, Chen L, et al. Tough hydrogels with fast, strong, and reversible underwater adhesion based on a multiscale design[J]. *Advanced Materials* **2018**, 30(32): 1801884.
29. Stuart M A C, Huck W T S, Genzer J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. *Nature Materials* **2010**, 9(2): 101-113.
30. Tao L, Tian H, Liu Y, et al. An intelligent artificial throat with sound-sensing ability based on laser induced graphene[J]. *Nature Communications* **2017**, 8(1): 14579.
31. Shin M K, Lee B, Kim S H, et al. Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes[J]. *Nature Communications* **2012**, 3(1): 650.
32. Liu S, Wang Y, Ming X, et al. High-speed blow spinning of neat graphene fibrous materials[J]. *Nano Letters* **2021**, 21(12): 5116-5125.
33. Berry V. Impermeability of graphene and its applications[J]. *Carbon* **2013**, 62: 1-10.
34. Zhao M, Li B, Wang P, et al. Supramolecularly engineered NIR-II and upconversion nanoparticles in vivo assembly and disassembly to improve bioimaging[J]. *Advanced Materials* **2018**, 30(52): 1804982.
35. Yu X, Cheng H, Zhang M, et al. Graphene-based smart materials[J]. *Nature Reviews Materials* **2017**, 2(9): 17046.

第七章 全文总结与展望

7.1 全文总结

本文围绕氧化石墨烯宏观材料在智能刺激-响应组装中如何实现精确可逆的融合与分裂和该性质的材料体系拓展这两个关键科学问题,开展了系统的研究,主要结论如下:

1. 制备了氧化石墨烯纤维,研究了其在水、N, N-二甲基甲酰胺等无机和有机溶剂中的溶胀性。发现纤维在水中的溶胀度高达 541%。确认了溶胀饱和纤维的多尺度核壳结构。阐明了纤维的溶胀率与溶剂的极性、溶胀时间成正相关,与氧化石墨烯的碳氧比成反相关。设计了不同形状的氧化石墨烯三维组装体,发现了溶胀的球形组装体也具有核壳结构,丰富了溶胀组装体的形貌种类。

2. 基于氧化石墨烯纤维的溶胀性,提出了壳层可逆大形变的策略,首次实现了人工材料精确可逆的融合与分裂。通过荧光分子标记、硅纳米颗粒复合等方法,证明了融合与分裂后纤维组分、结构、性能的精确可逆性。提出了 Laplace 压力差、分裂应力对融合与分裂过程的促进作用。通过改变溶剂的极性和氧化石墨烯的碳氧比,实现了纤维融合与分裂程度的调节。基于精确可逆的融合与分裂性质,制备了强度高达 597 MPa、直径粗达 58 μm 的高强大直径碳基纤维,实现了氧化石墨烯纤维基组装体间的动态可逆转变、丝束对客体化合物的包入与可控释放等应用。

3. 发现了溶胀的氧化石墨烯颗粒状组装体在溶剂蒸发-渗透循环中的形貌记忆效应。确认了溶胀球形组装体的宏观和微观形状回复率分别为 89%和 90%。通过不同颜色的荧光标记、多方向的融合方式、多种形貌的组装体融合,揭示了形貌记忆效应是保证融合与分裂精确可逆性的根本机制。发展了具有可逆组装性质的二维融合膜。

4. 通过聚乙烯醇纤维的非可逆融合与分裂现象及其液滴形组装体的记忆失效行为,揭示了一维的高分子链与氧化石墨烯二维大分子不同的界面组装特性。

提出了构建氧化石墨烯壳层结构的新思路,通过同轴纺丝法和改良的浸涂法,在聚乙烯醇或尼龙、不锈钢丝、玻璃纤维等商业化纤维的表面构建了厚度为 9-18 μm 的氧化石墨烯壳层。通过溶剂刺激下氧化石墨烯壳层的大形变,实现了各种核壳结构复合纤维的精确可逆融合与分裂。采取共混复合的方法,利用氧化石墨烯片的二维屏蔽效应,赋予了聚乙烯醇/氧化石墨烯复合液滴形组装体在溶剂刺激下的形貌记忆性质,实现了复合液滴形组装体可逆的融合与分裂,拓展了精确可逆融合与分裂的材料体系,推动了新型智能复合材料的开发和应用。

7.2 展望

本文以二维氧化石墨烯分子为模型,开发并拓展了其宏观材料的可逆组装性质,展示了人工材料精确可逆组装的可能性,深化了氧化石墨烯二维大分子的界面科学理论,初步阐明了可逆组装性质在高强度结构材料制备、动态可逆转变、可控释放等领域的应用前景。该研究开创了宏观组装体的可强化、可解离、可重组、可应用的动态多功能研究新方向,有利于促进新型智能刺激-响应材料的设计和实际应用。

对于目前的研究进展而言,未来仍有诸多问题需要深入地挖掘和探索。例如,当前尚缺乏对氧化石墨烯宏观组装体溶胀过程的微观机制研究。建立溶胀过程的微观动力学机制、探究溶剂分子在层间二维通道的运动状态、原位解析不同溶剂化作用下组装体的结构等,都将深化溶剂与氧化石墨烯二维大分子的相互作用理论,促进对材料组装过程的精细控制。其次,需要更深入地考察精确可逆融合与分裂的原理。在分子层面上构建融合与分裂的模型,深刻认识氧化石墨烯二维大分子在界面组装中的物化性质,总结精确可逆融合与分裂的必要条件。再者,需要进一步开发可逆组装性质在更多领域的应用,以满足现实的智能化应用需求。另外,以氧化石墨烯二维分子的可逆组装为契机,未来仍需探索其他二维大分子是否具有可逆组装特性,从而激发更多智能响应材料的开发和应用。

作者简介与研究成果

个人简介

畅丹，女，1994年3月出生于山西省运城市。2016年进入浙江大学高分子科学与工程学系直接攻读博士学位，师从高超教授。主要研究方向是氧化石墨烯纤维、其他氧化石墨烯宏观组装体及其复合物的基本物化性质研究、可逆组装行为、智能刺激响应性和多功能应用。博士期间的代表性工作为氧化石墨烯宏观材料的可逆组装。

教育经历

2016.9-2022.6 浙江大学 高分子化学与物理专业 博士研究生

2012.9-2016.6 郑州大学 高分子材料科学与工程专业 学士

学术论文

1. Chang D, Liu J, Fang B, Xu Z, Li Z, Liu Y, Brassart L, Guo F, Gao W, Gao C. Reversible fusion and fission of graphene oxide-based fibers[J]. *Science* **2021**, 372(6542): 614-617.
2. Fang B[#], Chang D[#], Xu Z, Gao C. A review on graphene fibers: expectations, advances, and prospects[J]. *Advanced Materials* **2020**, 32(5): 1902664. (共同一作)
3. Chang D, Zhang Y, Fang B, Xu Z, Liu Y, Gao W, Gao C. Morphology memory effect and reversible assembly of graphene oxide materials. (In preparation)
4. Fang B[#], Yan J[#], Chang D, Piao J, Ma K, Gu Q, Gao P, Chai Y, Tao X. Scalable production of ultrafine polyaniline fibres for tactile organic electrochemical transistors[J]. *Nature Communications* **2022**, 13(1): 2101.
5. Zhang C[#], Liu Y[#], Chang D, Li Z, Liu Y, Xu Z, Gao C. Robust adhesion between various surfaces enabled by lamellar stacking of graphene oxide nanosheets[J]. *Carbon* **2021**, 171: 417-425.
6. Fang B, Xiao Y, Xu Z, Chang D, Wang B, Gao W, Gao C. Handedness-controlled and solvent-driven actuators with twisted fibers[J]. *Materials Horizons* **2019**,

6(6): 1207-1214.

7. Ma P, Li P, Wang Y, Chang D, Gao W, Gao C. Liquid crystalline microdroplets of graphene oxide via microfluidics[J]. *Chinese Journal of Polymer Science* **2021**, 39(12): 1657-1664.
8. Fang B[#], Bodepudi S C[#], Tian F, Liu X, Chang D, Du S, Lv J, Zhong J, Zhu H, Hu H, Xu Y, Xu Z, Gao W, Gao C. Bidirectional mid-infrared communications between two identical macroscopic graphene fibres[J]. *Nature Communications* **2020**, 11(1): 6368.
9. Li Z, Huang T, Gao W, Xu Z, Chang D, Zhang C, Gao C. Hydrothermally activated graphene fiber fabrics for textile electrodes of supercapacitors[J]. *ACS Nano* **2017**, 11(11): 11056-11065.
10. Fang B, Yang J, Chen C, Zhang C, Chang D, Xu H, Gao C. Carbon nanotubes loaded on graphene microfolds as efficient bifunctional electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *ChemCatChem* **2017**, 9(24): 4520-4528.
11. Li Z, Guo F, Pang K, Lin J, Gao Q, Chen Y, Chang D, Wang Y, Liu S, Han Y, Liu Y, Xu Z, Gao C. Precise thermoplastic processing of graphene oxide layered solid by polymer intercalation[J]. *Nano-Micro Letters* **2022**, 14(1): 12.
12. He Y, Liu Y, Guo F, Pang K, Fang B, Wang Y, Chang D, Xu Z, Gao C. Dynamic dispersion stability of graphene oxide with metal ions[J]. *Chinese Chemical Letters* **2020**, 31(6): 1625-1629.

专 利

1. 发明人：高超，畅丹，李拯，高微微；一种自融合石墨烯纤维及其制备方法；中国发明专利 授权公告号：CN 106948165 B，授权公告日：2019.06.21
2. 发明人：GAO Chao, CHANG Dan, LI Zheng, GAO Weiwei; SELF-FUSED GRAPHENE FIBER AND METHOD OF PREPARING THE SAME; 国际 PCT 专利 公开号：US20200040519A1，公开日：2020.02.06

个人荣誉

-
- ✧ 浙江省 2022 年优秀毕业生；浙江大学 2022 年优秀毕业生
 - ✧ 2021 年浙江省化学会创新奖
 - ✧ 2021-2022 学年浙江大学争创优秀博士学位论文资助
 - ✧ 2020-2021 学年竺可桢奖学金、国家奖学金
 - ✧ 2020-2021 学年浙江大学三好研究生、优秀研究生
 - ✧ 2018-2019 学年中天奖学金
 - ✧ 2018-2019 学年浙江大学三好研究生、优秀研究生
 - ✧ 浙江大学第 417 期博士生创新论坛之高分子系学术成果报告展一等奖