仿生石墨烯纳米复合材料及其在电子器件领域的应用

万思杰, 虎伟, 江雷, 程群峰*

北京航空航天大学化学学院, 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室, 北京航空航天大学生物医学工程高精尖中心, 北京 100191

* 联系人, E-mail: cheng@buaa.edu.cn

2017-01-13 收稿, 2017-02-20 修回, 2017-03-02 接受, 2017-04-25 网络版发表

国家自然科学基金(51522301, 21273017, 51103004)、新世纪优秀人才计划(NCET-12-0034)、霍英东教育基金(141045)、高等学校学科创新引智计划(B14009)、中国航空科学基金(20145251035, 2015ZF21009)、北京化工大学有机-无机复合材料国家重点实验室开放课题(oic-201701007)、中央高校基本科研业务费(YWF-16-BJ-J-09)和北京航空航天大学博士研究生卓越学术基金资助

摘要 日益流行的柔性电子器件要求在反复变形状态下, 材料仍能保持优异的力学和电学性能. 而石墨烯作为一种二维(two dimensional, 2D)碳纳米片, 具有独特的力学和电学性能, 成为构筑此类柔性电子器件的首选基元材料. 然而, 如何将石墨烯纳米片组装成高性能的石墨烯纳米复合材料, 仍然存在巨大挑战. 天然鲍鱼壳因其内部有序规整的层状结构和丰富的界面相互作用, 而具有综合优异的力学性能. 这种独特的界面结构设计, 为2D纳米片仿生组装提供了新的思想源泉. 本文按照“有所发现, 有所发明, 有所创造”的学术研究思路, 总结了最近几年国内外课题组关于仿生石墨烯纳米复合材料(bioinspired graphene-based nanocomposites, BGBNs)的研究进展; 分析了石墨烯层间不同的界面相互作用; 详细讨论了基于协同效应, 仿生构筑强韧一体化石墨烯纳米复合材料的策略; 重点阐述了BGBNs的拉伸强度、韧性以及电导率等基本物理性能. 最后, 本文也简单概括了BGBNs在柔性电子器件领域的应用和潜在的挑战, 并展望了BGBNs未来的发展方向.

关键词 仿生, 石墨烯, 纳米复合材料, 协同效应, 柔性电子器件

最近, 小型化便携式、可穿戴电子器件正慢慢改变人们的日常生活, 包括电子纸、触摸屏、可折叠显示器以及可穿戴式传感器等. 它们要求材料在反复弯曲、折叠和拉伸条件下仍能正常转换或者储存能量. 石墨烯是目前已知的强度最大、导电性能最好的二维(two dimensional, 2D)纳米材料^[1], 可以用于构筑满足上述要求的功能材料, 目前已有石墨烯纳米复合材料用于柔性电子器件的报道^[2,3]. 然而, 传统的组装方法^[4], 使得石墨烯纳米复合材料具有较差的力学性能和导电性能, 这在很大程度上限制了这些器件的性能. 因此, 如何将性能优异的石墨烯纳米片组装成宏观高性能纳米复合材料仍然存在巨大挑战.

自2010年开始, 国内外很多课题组相继综述了

石墨烯纳米复合材料的制备及其在柔性电子器件领域的应用. 如Weiss等人^[5]综述了石墨烯纳米片层的制备方法和基本物理性能, 并讨论了其在电子器件中的应用. Pang等人^[6]简要总结了石墨烯纳米片层的合成方法及其在有机电子领域的应用. Eda和Chhowalla^[7]论述了氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的基本结构和性能, 并分析了其在电子和光电领域的应用前景. Luo等人^[8]总结了通过自上而下和自下而上的化学方法和热解方法, 制备石墨烯纳米材料的最新研究进展, 及其在能源相关领域的应用, 如太阳能电池、锂离子二次电池以及超级电容器等. Zhou等人^[9]论述了石墨烯在柔性锂离子电池中的应用, 强调了其作为电极材料和结构设计的重要性. Huang等人^[10]总结了

引用格式: 万思杰, 虎伟, 江雷, 等. 仿生石墨烯纳米复合材料及其在电子器件领域的应用. 科学通报, 2017, 62: 3173–3200

Wan S J, Hu W, Jiang L, et al. Bioinspired graphene-based nanocomposites and their application in electronic devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3173–3200, doi: 10.1360/N972017-00056

石墨烯及其纳米复合材料作为电极材料,在电池和超级电容器等电化学储能系统中的应用. Mao等人^[3]也综述了不同的石墨烯基材料在柔性电化学储能器件中的应用. Xu等人^[11]总结了石墨烯基电极用于电化学储能的应用进展. Wang和Shi^[2]论述了石墨烯及其纳米复合材料用于光伏器件、燃料电池、超级电容器以及电池等柔性能源储存与转换器件的研究进展. Sahoo等人^[12]总结和分析了石墨烯纳米复合材料用于燃料电池和太阳能电池等能量转换器件的优点. Wan等人^[13]综述了石墨烯纳米片层在有机太阳能电池中的透明电极、活跃层及界面层的应用.

上述综述主要阐述了石墨烯纳米复合材料在柔性电子器件中的应用,却很少涉及从结构设计角度来构筑高性能柔性石墨烯电子器件的方法. 众所周知,纳米复合材料的性能通常是由其独特的结构决定,因此合理优化石墨烯纳米复合材料的结构,对于制备高性能柔性电子器件至关重要. 而本课题组的研究思路是向自然学习,经过亿万年进化的生物体,具有独特的结构和性能,为新型材料的设计提供了理论指导,例如天然鲍鱼壳^[14-16]因其“砖-泥”层状结构和巧妙的界面设计而兼具高强度和高韧性. 受此启发,大量高性能的石墨烯纳米复合材料^[17-20]被成功制备. 相比于传统方法^[4,21],这种仿生策略的优点在于实现了石墨烯纳米片层的有序分散、规整取向、高含量以及优异的界面相互作用,而得到的仿生石墨烯纳米复合材料(bioinspired graphene-based nanocomposites, BGBNs)的力学性能和电学性能也大幅提升^[18].

本综述首先讨论了天然鲍鱼壳力学性能和界面结构的关系,然后以此为出发点,总结了BGBNs的最新研究进展,对比了不同制备方法的优缺点,讨论了不同界面相互作用及其协同效应,主要分析了BGBNs的拉伸强度、韧性以及导电性能. 此外,我们也总结了BGBNs在有机光伏器件、超级电容器、锂离子电池、纳米流体发电机、传感器、驱动器等柔性电子器件领域的应用和潜在的挑战. 最后,提出了基于界面相互作用和基元材料的仿生协同策略,旨在为将来制备高性能多功能的BGBNs提供启发. 在此基础上,也展望了未来5~10年BGBNs的发展方向和目标.

1 天然鲍鱼壳的界面结构

天然鲍鱼壳是一种典型的二元协同互补复合材

料^[22],它由95%(体积百分比)的无机 CaCO_3 片层和5%(体积百分比)有机基质通过“砖-泥”结构层层堆砌而成(图1(a))^[16]. 其中 CaCO_3 片层是由成千上万个相同晶向的纳米晶通过生物大分子黏连而成,其直径为5~10 μm ,厚度为200~500 nm,且其表面具有一定的纳米凸起;而有机基质是由蛋白质(如Pif97和lustrin A)和甲壳素组成的交联网络,与 CaCO_3 片晶内的蛋白质形成丰富的氢键、共价键、离子键等,从而构成有机界面层(图1(b))^[15]. 由于存在分层多级次微纳有机-无机复合结构和丰富的界面相互作用,天然鲍鱼壳具有优异的力学性能,其断裂韧性(1.5 kJ/m^2)是纯 CaCO_3 片层($\sim 0.5 \text{ J/m}^2$)的3000倍,远超传统复合材料“混合定律”计算值(图1(c))^[16]. 这主要是由于裂纹在 CaCO_3 片层之间扩展时, CaCO_3 片层之间的矿物桥连,表面纳米凸起的剪切阻力,以及有机界面层的塑性变形、裂纹桥连和裂纹偏转等增韧机制,协同耗散大量能量,从而有效地在平行和垂直于 CaCO_3 片层两个方向上抑制裂纹扩展.

天然鲍鱼壳这种独特的结构和力学性能之间的关系,可以为新型高性能纳米复合材料的制备提供以下两点启示: (1) 有机-无机有序微纳复合层状结构; (2) 丰富的界面相互作用. 最近,2D石墨烯及氧化石墨烯(GO)纳米片因其优异的物理性能而被广泛研究,相比于石墨烯,GO纳米片表面含有大量的含氧官能团,如羟基、羧基和环氧基,有利于与有机基质形成丰富可设计的界面相互作用,因此GO纳米片是制备高性能BGBNs的理想基元材料.

2 石墨烯独特的物理性能

高质量的单层石墨烯自2004年被报道以来^[23],引起了学术界和工业领域的研究热潮,并在2010年被授予诺贝尔物理学奖. 石墨烯 sp^2 杂化结构赋予了其优异的力学和电学性能, Lee等人^[24]通过原子力显微镜(AFM)探针,测试了单层石墨烯的断裂强度和弹性模量. 首先,他们将机械剥离的单层石墨烯沉积在表面具有圆柱空腔的基底上,而石墨烯可以通过范德华力伸展紧贴在空腔边缘;然后,他们通过AFM探针对准石墨烯片层中心施加载荷(图2(a)). 在测试过程中,需要先固定一个恒定的位移速率,重复数个循环直至不再出现明显的迟滞现象,以保证单层石墨烯纳米片与空腔边缘没有相对滑动. 当记录下弹性性能的测试数据后,继续以相同的速率对石

图1 (网络版彩色)天然鲍鱼壳的分层多级结构和界面相互作用。(a) 天然鲍鱼壳中碳酸钙片层和有机基层层层堆砌的“砖-泥”结构;(b) 由蛋白质基质、lustrin A、Pif97、甲壳素纤维、纳米孔、纳米凸起、矿物桥连等组成的界面相互作用;(c) 天然鲍鱼壳的韧性高于霏石和蛋白质两种组分按照混合定律的计算值

Figure 1 (Color online) Hierarchical structure and interfacial interactions in natural nacre. (a) The brick-and-mortar architecture consisting of inorganic CaCO_3 platelets and organic layer. (b) The interfacial interactions of nacre can be schematically illustrated as follows: Protein matrix, lustrin A, Pif97, chitin fibers, nanopore, nanoasperities and mineral bridge. (c) Nacre displays a toughness that is higher than the calculated value of aragonite and biological protein by the rule of mixtures

墨烯施加载荷,直至石墨烯纳米片断裂(图2(b)).如图2(c)所示,虚线为实验测得的单层石墨烯力-位移曲线,由此可得单层石墨烯纳米片的杨氏模量和断裂强度分别为 1.0 ± 0.1 TPa和 130 ± 10 GPa,应变为25%,这比报道的碳纳米管(carbon nanotube, CNT)^[25,26]的相应力学性能要高.此外,它也与模拟预测的结果(图2(c)中实线)^[27]大体一致.

除了优异的力学性能,石墨烯也具有超高的导电性能,其电导率高达 6×10^3 S/cm^[28],在航空航天、柔性电极、智能器件等领域具有广泛的应用前景.目前,

一般有两种方法可用于合成石墨烯,一种是自下而上的化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD).虽然得到的石墨烯具有较高的本征物理性能,但是这种方法耗时且难以实现宏量制备.另外一种是自上而下法,比如机械剥离法和化学剥离法,同样,前者也不利于实际应用中石墨烯的大规模制备,而后者是较为常用的剥离石墨的方法,如Hummer法.该方法通过加入氧化剂,使石墨薄片氧化成表面具有大量含氧官能团的GO纳米片.不仅有利于BGBNs的丰富界面设计,而且还原后也能赋予BGBNs较高

图2 (网络版彩色)单层石墨烯纳米片的力学性能。(a) 原子力纳米压痕测试石墨烯纳米片力学性能示意图;(b) 石墨烯纳米片断裂之后的AFM照片;(c) 石墨烯纳米片实验(虚线)和理论模拟(实线)应力-应变曲线

Figure 2 (Color online) Mechanical properties of monolayer graphene. (a) Schematic of the AFM nanoindentation on suspended monolayer graphene. (b) AFM image of the fractured graphene monolayer. (c) The experimental (dotted line) and simulative (solid line) stress-strain curves of monolayer graphene

的导电性能。

3 仿生石墨烯纳米复合材料

受天然鲍鱼壳有序多级次微纳层状结构和丰富界面相互作用的启发,一系列BGBNs被制备^[14,17~20]。这种仿生策略成功解决了传统石墨烯-聚合物纳米复合材料的三大科学问题:石墨烯较差的分散性、低含量以及较弱的界面相互作用。如图3所示,在揭示天然鲍鱼壳微观结构的基础上,石墨烯纳米复合材料的仿生构筑策略可以分为两大类:(1) 在石墨烯层间构筑不同的界面相互作用,制备二元BGBNs。根据界面强度的不同,可以分为强共价键和较弱的非共价键,而共价键因交联剂不同又可分为小分子、长链分子以及聚合物键链,非共价键可分为氢键、离子键、 π - π 共轭相互作用;此外,将这些强弱界面相互作用合理搭配,可以在石墨烯层间构筑协同界面,进一步提升其力学性能。(2) 在优化界面设计的基础上,可以在石墨烯层间引入另一种功能性基元材料,如一维(1D)的纳米纤维素(nanofibril cellulose, NFC)和

图3 (网络版彩色)仿生构筑高性能石墨烯纳米复合材料的策略。受天然鲍鱼壳有序多级次微纳层状结构和丰富界面相互作用的启发,一方面可以在石墨烯层间引入不同的界面相互作用,仿生构筑强韧一体化二元石墨烯纳米复合材料;另一方面,也可以引入另一种基元材料,仿生构筑多功能三元石墨烯纳米复合材料

Figure 3 (Color online) Bioinspired fabrication strategy for high performance graphene-based nanocomposites. Nacre shows extraordinary mechanical properties due to its hierarchical micro-/nanoscale structure and abundant interfacial interactions. On the one hand, nacre provides an inspiration for constructing integrated strong and tough binary graphene-based nanocomposites through different interfacial interactions. On the other hand, the ternary bioinspired multifunctional graphene-based nanocomposites could also be fabricated through incorporating another building block

CNT, 2D的二硫化钼(molybdenum disulfide, MoS_2)纳米片和蒙脱土(montmorillonite, MMT)等,从而制备高性能的三元BGBNs,并实现材料的多功能,如耐疲劳、防火性能等。

3.1 仿生制备方法

传统制备石墨烯纳米复合材料的方法^[4]主要包括简单的溶液混合、熔融共混以及原位聚合,通常会导致石墨烯在聚合物基质中含量较低、分散性较差。因此,所制得的石墨烯纳米复合材料力学性能和导电性能较低。例如,Stankovich等人^[29]在搅拌的条件下,将聚苯乙烯加入被苯基异氰酸盐处理过的GO分

散液中,制备了石墨烯-聚苯乙烯纳米复合材料.虽然石墨烯的体积分数为1%时,其分散性较好,对应的材料导电率达0.1 S/cm,但是该方法获得的最大石墨烯分散体积分数仅为2.4%.因此,石墨烯纳米片本征优异的力学性能和导电性能很难通过这种方法得以实现.

到目前为止,BGBNs的制备方法(图4)主要包括:层层(layer-by-layer, LBL)自组装法、真空抽滤法、蒸发法、电泳沉积法、凝胶成膜法、冰模板法以及裁剪叠层压制法.这些方法各具优缺点(表S1),我们将在下文深入讨论.

3.1.1 层层自组装法

LBL自组装法^[30]本质上是一种循环吸附过程(图4(a)).1个循环过程包括3个步骤:首先在基底表面吸附1层带电组分,其次清洗基底,最后在第一层组分上面吸附另一层带相反电荷的组分.经过1个循环过程就可以得到一个纳米级厚度的双层结构,通过重复上述循环吸附过程,可以制备厚度可调的多层复合薄膜.根据操作方法的不同,LBL自组装法可分为浸泡式、旋涂式、喷雾式、电磁式以及流体式组装技术.与其他仿生制备方法相比,LBL自组装法可以简

单精确地控制每一种组分层的纳米级厚度,因此常被用于在各种基底表面涂覆功能涂层纳米复合材料的制备.例如,Podsiadlo等人^[31]通过浸泡式LBL自组装法,制备了仿生纳米黏土-聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)层状纳米复合材料,其杨氏模量达到107 GPa. Studart等人^[32]通过旋涂式LBL自组装法,制备了韧性高达75 MJ/m³的仿生氧化铝-聚甲基丙烯酸甲酯(Al_2O_3 -polymethyl methacrylate, Al_2O_3 -PMMA)纳米复合材料.此外,LBL自组装法也可用于制备BGBNs^[33~35],并且在制备过程中很容易在石墨烯层间构筑氢键、共价键以及 π - π 共轭相互作用,从而大幅提升其力学和电学性能.

Zhu等人^[36]比较了LBL自组装和真空抽滤两种方法,分别制备了仿生还原氧化石墨烯(reduced GO, rGO)-PVA纳米复合材料.他们通过比较所得复合材料的微观结构、力学性能和导电性能,系统研究了这两种制备方法的优缺点.实验结果表明,两种方法制备的纳米复合材料虽然具有不同的原子和纳米尺度结构,但是却表现出类似的微米和亚微米尺度结构特点,因此,其宏观力学性能基本相同;而对于导电性能,因为其主要取决于rGO纳米片之间的隧道势垒,与原

图4 (网络版彩色) BGBNs的常见制备方法. (a) 层层自组装法; (b) 真空抽滤法; (c) 蒸发法; (d) 电泳沉积法; (e) 凝胶成膜法; (f) 冰模板法; (g) 裁剪叠层压制法

Figure 4 (Color online) Representative approaches for constructing bioinspired graphene-based nanocomposites (BGBNs). (a) LBL. (b) Filtration. (c) Evaporation. (d) Electrophoretic deposition. (e) Hydrogel casting. (f) Ice-templating. (g) Cutting, stacking and hot-pressing

子和纳米尺度结构相关,所以LBL自组装法相比于真空抽滤法,更有利于提升BGBNs的导电性能。

3.1.2 真空抽滤法

真空抽滤法是一种简单有效的将材料由纳米尺度组装成微米尺度的方法^[37]。2D石墨烯和GO纳米片可以很容易地通过真空抽滤获得有序规整的层状结构。例如, Dikin等人^[38]将GO水分散液,通过真空抽滤法制备了纯GO纸,在抽滤过程中,一些水分子被引入GO片层间,可以与GO纳米片形成氢键从而提升其力学性能,测试表明GO纸的最大拉伸强度和模量分别达到133 MPa和32 GPa。此后,许多水溶性、油性分子和聚合物,如PVA^[39],壳聚糖(chitosan, CS)^[40], PMMA^[39]以及热塑性聚氨酯(thermoplastic polyurethane, TPU)^[41]等,也可以通过真空抽滤法与GO纳米片进行复合,从而制备BGBNs(图4(b))。此外, Qiu等人^[42]通过真空抽滤法制备了电化学还原的GO/CNT异质复合材料薄膜;与纯石墨烯薄膜相比,该异质薄膜具有更优异的电化学性能。原则上,真空抽滤法是制备BGBNs的普适方法,但是由于样品尺寸受限于过滤砂芯的直径,所以该方法难以实现复合材料的规模化制备。

3.1.3 蒸发法

相比于真空抽滤法,蒸发法^[43,44](图4(c))的优势在于,原则上可以制备任意尺寸的BGBNs,且其操作也较简单。由于蒸发过程往往需要数十小时到几天才能成膜,因此该方法要求GO纳米片和有机小分子或聚合物的分散液,可以较长时间地保持均匀。虽然升温可以加速蒸发,但是较高的温度不利于形成有序的纳米结构。再者,类似于真空抽滤法,蒸发法也不能精细控制GO纳米片和有机相之间的有序结构。因此,我们应该进一步探索新型制备工艺,以实现BGBNs结构的高度可控。

3.1.4 电泳沉积

典型的电泳沉积过程^[45,46](图4(d))包含以下两个步骤:在电场作用下,带电粒子首先向带相反电荷的电极移动;然后在其表面沉积形成薄膜。作为一种通用技术,电泳沉积以前广泛用于制陶业以及胶体加工业,现在也逐渐用于石墨烯纳米片的组装。该方法适用于石墨烯和GO的有机溶液或水溶液,并且在恒定电压下,可以简单地通过控制沉积时间来调节BGBNs的结构。此外,沉积基底不局限于光滑平整薄板,也可以是三维(3D)多孔柔软块材,便于实际应

用。电泳沉积制备的BGBNs具有优异的性能,比如高导电性、良好的热稳定性以及较强的力学性能。最后值得一提的是,虽然该方法是一种简单、通用、易操作的材料制备方法,但是纳米复合材料的尺寸仍然受到电泳沉积设备的限制。

3.1.5 凝胶成膜

GO纳米片可以被看作是一种2D双亲性聚合物,其表面含有亲水和疏水基团,它可以在水中溶胀且容易自组装成3D网络结构^[47]。由于GO纳米片之间存在范德华力和氢键,所以通过改变其间亲水和疏水平衡可以得到临界凝胶化浓度较低的GO水凝胶。GO水凝胶因剪切变稀特性而具有较强的可加工性。已有综述详细总结了制备GO水凝胶的方法^[48]。图4(e)为凝胶成膜过程示意图,首先黏稠的GO水凝胶被刮涂在平整基底表面,在自然晾干后形成致密的GO薄膜;然后再经过化学还原,得到rGO薄膜。如果在GO水凝胶制备过程中引入有机交联剂^[49],则通过凝胶成膜法可以制得BGBNs^[50-53]。该方法的优点在于,通过改变GO水凝胶的体积与基底的表面积,可以方便调节BGBNs的尺寸、形状和厚度。

因此,凝胶成膜法已经成为制备BGBNs的通用方法^[52]。加入的有机交联剂也可以是一些常用的聚合物,如PVA,羟丙基纤维素(hydroxypropylcellulose, HPC),聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI),聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone, PVP),聚环氧乙烷(polyethylene oxide, PEO),聚二甲基二烯丙基氯化铵(polydimethyldiallylammonium chloride, PDDA), CS, 精胺,羧甲基纤维素钠(carboxymethylcellulose, CMC)等。因为凝胶成膜过程不需要额外的超声处理,所以石墨烯片层较大;相比于真空抽滤法和蒸发法,该方法制备的BGBNs的力学性能和电学性能更高^[51]。

3.1.6 冰模板法

相比于其他方法,冰模板法^[54-57](图4(f))的最大优点在于可以模仿天然鲍鱼壳多尺度微纳结构。它起初被用于制备层状陶瓷基纳米复合材料,其过程大致如下:首先将陶瓷基悬浮液置于低温二维取向温度场,此时层状的冰晶逐渐形成,而陶瓷颗粒被排出于冰晶之间;然后冷冻干燥使冰升华,制得层状陶瓷基3D骨架;最后将聚合物填充其间,热压后可制得“砖-泥”仿鲍鱼壳块体材料。在此过程中,通过调节冷冻时的动力学条件和陶瓷基悬浮液的成分,可以精细调控材料的多级次微纳复合结构。例如,通

过控制冷冻的速度,可以使陶瓷薄片的厚度达到5 μm ;通过加入蔗糖、盐或者乙醇,可以将陶瓷薄片的粗糙度控制在微米尺度;再者,通过调控冰晶的生长或者后续的烧结过程可以实现陶瓷薄片之间的桥联.这些因素影响陶瓷薄片的相互滑移,从而最终影响复合材料的力学性能.在过去10年,通过冰模板法已成功制备多种仿生陶瓷基层状纳米复合材料,如 Al_2O_3 -PMMA^[57],羟磷灰石(hydroxyapatite, HA)-PMMA^[54]等.最近有报道^[58-62]利用冰模板法制备优异力学性能的石墨烯纳米复合材料.例如,Vickery等人^[62]采用冰模板法,将GO和PVA组装成BGBNs.该材料具有高度有序的3D结构(类海绵的大孔骨架),且容易规模化扩大制备.Yu课题组^[63]采用冰模板法和随后的高温烧结,将GO和CS组装成超弹性抗疲劳的BGBNs,其在50%应变下,可以循环压缩 2.5×10^5 次,远优于以前报道的可压缩泡沫材料.

3.1.7 裁剪叠层压制法

以上所有方法均要求石墨烯或者GO与有机交联剂事先形成均匀分散液.而事实上石墨烯或者GO因其2D结构特性,在很多聚合物中趋向于团聚,不利于制备高性能的BGBNs,所以上述方法仍然具有很大的局限性.最近,Liu等人^[64]采用简单的裁剪叠层压制法(图4(g))制备了高性能的仿生多层石墨烯-聚碳酸酯(polycarbonate, PC)复合薄膜.其过程大致如下:首先利用CVD法在铜基底表面生长一层石墨烯薄膜,接着在其表面旋涂一层厚度可调的PC膜;随后通过化学腐蚀去除铜基底,得到石墨烯-PC单层薄膜;然后将若干双组份单层膜叠在一起切成4份,再堆积进行热压,不断重复这一过程,最终得到多层石墨烯-PC复合薄膜.由于石墨烯片层的应力传递作用,该复合薄膜的力学性能较纯PC薄膜大幅提升,当石墨烯体积分数为0.185%时,前者有效弹性模量大约为后者的2倍.此外,相比于绝缘的PC薄膜,该复合薄膜还具有优异的导电性能,其导电率为417 S/m.该方法最大的优点在于有效避免了石墨烯的局部团聚,实现了石墨烯在有机基质中的均匀分散,也可以推广用于组装其他二维纳米材料.值得一提的是,Liu等人^[64]制备的石墨烯-PC复合薄膜不涉及任何界面设计,因此其载荷传递效率仍然较低^[65].将来的研究工作可以考虑在石墨烯和有机基质之间设计不同的界面相互作用,如在CVD生长的石墨烯表面引入官能团,实现氢键交联;或者在石墨烯表面通过

原位聚合共价交联有机基质;甚至用GO直接代替石墨烯进行仿生制备等.

3.2 二元石墨烯纳米复合材料

在天然鲍鱼壳中,微米 CaCO_3 片层与有机蛋白质之间存在薄而均匀分散的界面层(图1(b))^[15],虽然其含量少,但是却具有丰富的界面相互作用,如氢键、共价键、离子键等.它可以通过塑性变形、裂纹桥连和裂纹偏转等多种增韧机制抑制裂纹扩展,从而赋予天然鲍鱼壳优异的力学性能.另外,天然鲍鱼壳的多级次结构对其力学性能也有巨大影响,主要与 CaCO_3 微米片层的尺寸、形状特征以及排布有关,如 CaCO_3 片层之间的矿物桥连以及表面纳米凸起等^[16].同样,GO纳米片的几何尺寸也会影响BGBNs的力学性能^[66],但是目前通过Hummer法制备尺寸精确可控的GO纳米片还非常困难.而GO纳米片表面含有丰富的含氧官能团,能够与有机基质形成各种界面相互作用.因此,下文将主要讨论独特的界面设计对二元BGBNs力学性能的增强作用,而该力学性能主要包括拉伸强度和韧性,需要指出的是,该韧性是通过计算拉伸应力-应变曲线下的面积得到.界面相互作用一般可以分为两大类:共价键和非共价键,其中共价交联剂可以分为小分子、长链分子以及聚合物高分子,而非共价键包括氢键、离子键和 π - π 共轭相互作用.此外,多种强弱界面相互作用合理搭配可以构筑协同界面,如氢键-离子键、氢键- π - π 共轭相互作用、氢键-共价键、离子键-共价键等,进一步提高BGBNs的力学性能.我们将在下文详细分析不同界面协同强韧机理.再者,我们也将比较不同界面设计对BGBNs导电性能的影响,为将来设计用于柔性电子器件的高性能BGBNs提供依据.

3.2.1 单一界面相互作用

(i) 氢键. 氢键是指电负性较大的N, O, F等原子与氢原子之间的静电相互作用.由于GO表面具有丰富的含氧官能团,所以BGBNs中普遍存在氢键界面相互作用.例如,Dikin等人^[38]首先通过真空抽滤法制备了GO纸,它具有有序紧密的层状结构(图5(a)).由于GO纳米片与 H_2O 分子之间会形成氢键,所以该GO纸具有优异的力学性能,其拉伸强度达到133 MPa,杨氏模量达到32 GPa.相比于拉伸状态,GO纸在弯曲状态下具有更加明显的形变.这主要是由于单轴拉伸下,力会通过层间氢键的剪切形变而

图5 (网络版彩色)基于氢键界面相互作用制备BGBNs。(a) 纯GO薄膜的断面扫描电子显微(SEM)照片;(b) H_2O , DMF, PVA以及PMMA与GO纳米片之间的氢键交联示意图;(c) 纯GO和rGO薄膜、GO-PAA和rGO-PAA纳米复合材料的拉伸强度、杨氏模量、断裂应变、韧性与环境湿度之间的关系

Figure 5 (Color online) BGBNs with hydrogen bonding. (a) SEM image of the cross-section morphology of GO paper. (b) Schematic illustration of hydrogen bonding formed between GO nanosheets with H_2O , DMF, PVA and PMMA chains. (c) The effect of environmental relative humidity on the mechanical properties, including tensile strength, Young's modulus, tensile strain and toughness, of pure GO and rGO films, GO-PAA and rGO-PAA nanocomposites

均匀传递;而弯曲过程应力会在表面高度集中,表现为在外表面,堆叠的层状结构容易发生分层,而在内表面,GO片层会发生局部剪切和褶皱弯曲。因此,该GO纸是一种面内刚硬、面外柔软的宏观材料。此外,由于GO纳米片表面具有大量的缺陷,所以该GO纸是电绝缘的。Pei等人^[67]利用氢碘酸(hydroiodic acid, HI)的化学还原作用,有效去除了GO纳米片表面的缺陷,恢复了部分 sp^2 共轭结构,成功将GO纸还原成高导电的柔性rGO薄膜,其电导率为298 S/cm。再者,由于层间距减少以及层间增强的 π - π 堆积共轭作用,该rGO薄膜力学性能进一步提升,其拉伸强度为170

MPa, 韧性为2.98 MJ/m²。这种综合高性能的rGO薄膜在柔性电子器件领域具有潜在应用。

除了水分子,其他的小分子或聚合物也可以与GO纳米片形成丰富的氢键,如 N,N -二甲基甲酰胺(DMF), PVA, HPC, 聚丙烯酸(polyacrylic acid, PAA)、聚 N -异丙基丙烯酰胺以及PMMA等。Putz等人^[39]系统研究了 H_2O , DMF, PVA以及PMMA对BGBNs力学性能的影响。图5(b)为相应四种复合材料氢键网络结构示意图。由于电负性原子上未连接氢原子,DMF只能通过酰胺氧作为氢键受体参与成键;而 H_2O 分子却可以同时作为氢键受体和供体参与

形成氢键,因此,相比于GO-DMF, GO-H₂O具有更高的储存模量. 进一步,当亲水性PVA分子链引入GO层间时,一方面其侧链羟基可以作为氢键受体和供体参与成键,另一方面形成的氢键单元可以通过PVA骨架桥连成更强的氢键网络. 因此GO-PVA仿生纳米复合材料具有比GO-H₂O更高的储存模量,而且当GO含量为77.4% (质量百分比)时,其储存模量大约为混合定律计算值的两倍. 然而,当疏水性PMMA插入GO层间时,虽然形成的氢键单元也能通过PMMA骨架桥连成氢键网络,但是类似于DMF,其只能通过酯基氧作为氢键受体参与成键,并且其侧链甲基的疏水特性以及空间位阻进一步限制了氢键的形成. 因此,GO-PMMA纳米复合材料的储存模量相对更低,与混合定律计算值也较为接近,而且受PMMA含量影响较小. 此外, Li等人^[68]利用HI将GO-PVA还原成rGO-PVA,使其力学性能进一步提升,同时恢复其导电性能;但是由于绝缘性聚合物PVA的存在,其电导率仍低于纯rGO薄膜.

Medhekar等人^[69]利用分子动力学模拟,定量研究了氢键网络对于BGBNs力学性能的影响. 在含水GO纸中,不仅相邻GO纳米片的官能团之间能形成氢键,而且GO纳米片和H₂O分子之间也能形成氢键,因此改变H₂O含量可以调节GO纸的力学性能. 另一方面, Compton等人^[70]利用实验-理论计算相结合的方法,也证实了GO-PVA纳米复合材料的模量随H₂O含量的增大而减小. 最近,本课题组^[71]系统研究了H₂O含量对GO, rGO, GO-PAA, rGO-PAA纳米复合材料力学性能的影响. 如图5(c)所示,随着相对湿度的增加,这4种材料的拉伸强度和杨氏模量减小,而其断裂伸长率却增大. 此外,在相对湿度为16%时,GO和GO-PAA中水含量分别为4.26%和5.92%(质量百分比),这与Compton等人^[70]模拟的GO和GO-PAA最优水含量(~5%)一致. 对于纯GO和rGO来说,当水与GO纳米片之间形成饱和氢键时,更高的水含量只能增加水分子之间的氢键,溶胀GO片层结构,而不能桥连相邻GO纳米片,从而有利于相邻GO片层的滑移. 同样,对于GO-PAA和rGO-PAA纳米复合材料来说,过量的H₂O分子也只能用于形成H₂O-PAA, H₂O-GO, H₂O-H₂O三种相对较弱的氢键,从而促进相邻GO片层的滑移,使拉伸强度和杨氏模量降低,断裂伸长率增大. 此外,其他的天然高分子^[72]也可以用来在石墨烯层间构筑氢键网络.

(ii) 离子键. 在天然生物材料中,微量的金属离子常常与蛋白质形成螯合结构,提升力学性能,尤其是刚度和硬度. 例如,沙蚕口超硬的特性源于Cu²⁺和Zn²⁺与内部蛋白质的螯合结构^[73,74]. 此外,其他的金属离子,如Mn²⁺, Ca²⁺, Ti⁴⁺, Al³⁺以及Fe³⁺等,也常常被发现于昆虫的角质层和其他生物体中,用于增强其力学性能. 而GO纳米片表面具有丰富的含氧官能团,非常有利于金属离子配位交联. 2008年, Park等人^[75]首先利用Ca²⁺和Mg²⁺交联GO纳米片. 如图6(a)所示,该种离子交联可分为两种模式:一种是通过GO纳米片边缘羧基与二价金属离子配位的面内桥连;另一种是二价金属离子首先作为路易斯酸,诱导GO纳米片表面的环氧基团开环,再与开环之后得到的羟基和羰基进行交联的层间桥连. 这两种离子交联机理可以通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线光电子能谱(XPS)等表征方法证实,且面内离子桥连要强于层间离子交联. 此外,离子插入石墨烯层间,也将增加层间距和样品拉伸横截面积,而不利于力学性能的提升. 因此,金属离子的半径对于BGBNs的力学性能具有很大的影响. 实验结果也证实,离子半径较大的Ca²⁺(1.06 Å)交联的GO纸,其力学性能要低于离子半径较小的Mg²⁺(0.78 Å)交联的GO纸.

此外, Park等人^[75]也发现,缓慢的循环低载荷拉伸有利于提升离子交联GO纸的力学性能. 例如,在经过4次循环拉伸后,其拉伸强度和模量分别提升了10%~80%和10%~40%. 这主要是由于边缘连接的金属离子在较小的拉力扰动下,会采取更强的方式与GO纳米片表面含氧官能团发生交联. 作为对比,纯GO纸在循环拉伸之后,其力学性能没有发生明显变化.

除了Ca²⁺和Mg²⁺,其他的多价金属离子也能与GO纳米片配位形成离子键^[49,76]. 以上所述的离子交联BGBNs均是由两步法制备,即预先制备GO纸,再引入离子交联. 最近, Yeh等人^[77]发现,在利用真空抽滤法将酸性GO分散液组装成GO薄膜时,使用的多孔阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)滤片可以释放铝离子(Al³⁺),交联GO纳米片,得到的GO纸标记为GO(AAO). 作为对比,他们也改用聚四氟乙烯(Teflon)滤膜制备了GO(Teflon)纸. 如图6(b), (c)所示,由于AAO滤片的表面更光滑,所得GO(AAO)薄膜相对于GO(Teflon)薄膜更加平整光滑,但是它们却具有类似的断面形貌. 此外,如图6(d)所示,GO(AAO)薄膜的力学性能要优于GO(Teflon)薄膜,其中

图6 (网络版彩色)基于离子键界面相互作用制备BGBNs. (a) Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 与GO纳米片离子交联示意图. GO(AAO)(b)和GO(Teflon)(c)薄膜的数字照片. 插图分别为相应的断面SEM照片, 标尺为2 μm . (d) GO(AAO)和GO(Teflon)薄膜的拉伸应力-应变曲线; (e) GO(AAO)和GO(Teflon)薄膜用水浸泡后, 前者保持完整, 后者分散

Figure 6 (Color online) BGBNs with ionic bonding. (a) Proposed model of metal ion bonding of Mg^{2+} and Ca^{2+} with GO nanosheets. Digital photos of (b) GO (AAO) and (c) GO (Teflon) paper, inserts showing the corresponding cross-sectional SEM images with scale bar of 2 μm . (d) The tensile stress-strain curves of GO (AAO) and GO (Teflon) paper. (e) When GO (AAO) and GO (Teflon) paper is placed in water, the former remains intact, while the latter readily disintegrates

前者的杨氏模量为后者的3.4倍. 而且, 如图6(e)所示, GO(AAO)薄膜能够在水中保持完整, 而GO (Teflon)薄膜在没有任何机械搅拌的情况下浸泡后会分散, 并且在1天之后基本分散完全. 事实上, Park等人^[75]之前利用AAO滤片, 真空抽滤制备的“纯”GO纸有可能也引入了 Al^{3+} 交联, 从而使一些含氧官能团参与成键而被消耗, 这样再引入 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 交联时, 其新增的离子键交联数量相对有限, 从而使力学性能增强不明显. 例如, Ca^{2+} 交联GO纸的杨氏模量相比于该“纯”GO纸仅增加了10%左右, 明显低于 Al^{3+} 交联作用(240%)^[77].

事实上, 这些离子交联的BGBNs中离子含量非常低, 例如GO- Mg^{2+} ^[75]中仅含约1.2%(质量百分比)的

Mg^{2+} , 这极大限制了离子交联数量. 最近, Liu和Xu^[78]利用丹宁酸(tannic acid, TA)修饰GO纳米片, 通过邻苯二酚基团与 Fe^{3+} 的螯合作用, 增加了 Fe^{3+} 离子交联密度(5.6%, 质量百分比), 制备了超强的GO-TA- Fe^{3+} 纳米复合材料.

(iii) π - π 共轭相互作用. 石墨烯表面具有 sp^2 杂化结构, 所以 π - π 共轭相互作用是一种有效增强BGBNs的界面作用. 此外, 石墨烯纳米片也具有较大的比表面积, 有利于提升石墨烯片层之间 π - π 共轭交联密度. 例如, Xu等人^[79]利用水溶性的1-芘丁酸盐(1-pyrenebutyrate, PB⁻)共轭交联rGO纳米片, 制备了柔性自支撑导电石墨烯纳米复合材料(图7(a)). 如图7(b)所示, 石墨烯纳米复合材料具有有序的层状结

图 7 (网络版彩色)基于 π - π 共轭相互作用制备BGBNs. rGO-PB⁻纳米复合材料的数码照片(a)、断面SEM照片(b)和拉伸应力-应变曲线(c). (d) 石墨烯纳米片与合成的3种FPEG, 通过 π - π 共轭相互作用交联成纳米复合材料的示意图. (e) 石墨烯-PEG、石墨烯-ph-PEG-ph、石墨烯-py-PEG-py和石墨烯-py₂-PEG-py₂纳米复合材料拉伸强度与聚合物含量之间的关系. (f) 纯石墨烯薄膜以及特定聚合物含量下三种不同链长FPEG交联的石墨烯纳米复合材料的拉伸强度

Figure 7 (Color online) BGBNs with π - π interaction. Digital photograph image (a) and cross-section morphology (b) of rGO-PB⁻ nanocomposite. (c) The tensile stress-strain curve of rGO-PB⁻ nanocomposite. (d) Schematic illustration of graphene nanosheets cross-linked with three kinds of synthesized FPEGs by π - π interaction. (e) The tensile strength of graphene-PEG, graphene-ph-PEG-ph, graphene-py-PEG-py and graphene-py₂-PEG-py₂ with different polymer content. (f) The tensile strength of pure graphene film, graphene-based nanocomposites cross-linked with different molecule length of FPEG with different polymer content

构. 因为PB⁻与rGO纳米片之间的 π - π 共轭作用, 该rGO-PB⁻纳米复合材料的力学性能和导电性能显著提升. 如图7(c)所示, 其拉伸强度为8.4 MPa, 韧性为0.01 MJ/m³, 杨氏模量为4.2 GPa, 而且其电导率为2 S/cm, 相比于纯GO薄膜的电导率(6×10^{-7} S/cm)提高了7个数量级. 此外, Liu等人^[80]也证实, 1-苄基丁酸N-羟基琥珀酰亚胺酯通过 π - π 共轭作用插入石墨烯层间, 可以将化学气相沉积石墨烯薄膜的电导率提升6个数量级. 然而, 对于一些侧链含有分子间成键基团的小分子苄基衍生物, 如1-苄基丁酸、1-苄基丁醇、1-苄

基乙酸、1-苄基硼酸等, 其在构筑石墨烯纳米复合材料过程中倾向于团聚, 不利于BGBNs的导电性能^[80].

上述 π - π 共轭交联剂仅仅涉及一端带苄基的小分子. 事实上, 相比于单侧共轭交联, 双侧共轭交联相邻石墨烯纳米片将极大提升石墨烯纳米复合材料的力学性能. 最近, Zhang等人^[81]系统研究了聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)分子两端不同共轭基团(苯基、苄基、二苄基)以及分子链长度对BGBNs力学性能的影响. 如图7(d)所示, 他们首先在PEG两端分别接枝苯基(ph)、苄基(py)以及二苄基(py₂), 合成了

ph-PEG-ph, py-PEG-py和py₂-PEG-py₂三种功能化的PEG(FPEG), 通过控制PEG的含量, 可以控制FPEG的分子链长度; 然后再通过真空抽滤法将石墨烯和合成的FPEG组装成石墨烯-FPEG纳米复合材料. 如图7(e)所示, 石墨烯-PEG与石墨烯-ph-PEG-ph的拉伸强度基本相同, 说明苯基与石墨烯纳米片之间的 π - π 共轭作用较弱, 不适合用于增强BGBNs. 而石墨烯-py-PEG-py和石墨烯-py₂-PEG-py₂相比于石墨烯-PEG, 拉伸强度明显提升, 并且在相同含量下, 二苊基的增强效果更明显. 当py₂-PEG-py₂的质量百分比为11.2%时, 石墨烯-py₂-PEG-py₂的拉伸强度达到最大值41 MPa, 进一步提高py₂-PEG-py₂的含量将使纳米复合材料的力学性能下降. 其拉伸断裂机理为, 当材料开始受力拉伸时, 卷曲的FPEG分子链将沿着拉伸方向逐渐被拉直, 从而耗散大量能量; 当力进一步增大时, FPEG分子链完全被拉直, FPEG与石墨烯纳米片之间的 π - π 共轭作用也发生断裂, 从而赋予材料高强度. 而过量的聚合物不能有效地与石墨烯纳米片作用, 只能增加拉伸横截面积, 从而导致拉伸强度降

低. 此外, 随着py-PEG-py分子链的增长, 其拉伸强度逐渐增加(图7(f)), 这主要是由于长链py-PEG-py有利于将相邻石墨烯纳米片交联成网络结构, 从而提升应力传递效率; 而短链py-PEG-py仅仅吸附在同一石墨烯纳米片, 不利于增强力学性能. 另一方面, 尽管FPEG与石墨烯纳米片之间的 π - π 共轭作用不会破坏后者的sp²杂化共轭网络结构, 但是FPEG改变了石墨烯纳米复合材料的掺杂浓度, 增加了电子空穴对, 并形成了电子散射位点, 因此, 石墨烯-FPEG纳米复合材料的导电性能低于纯rGO薄膜.

(iv) 共价键. 相比于上述几种非共价键, 共价键是一种更强的界面相互作用, 有利于大幅提升BGBNs的力学性能. 最近, 一系列共价交联的BGBNs被成功制备. Gao等人^[82]利用小分子戊二醛(glutaraldehyde, GA)共价交联GO纳米片, 制备了高力学性能的BGBNs(GO-GA). 此外, An等人^[83]受高等植物细胞壁之间硼酸交联网络的启发, 在GO片层之间引入硼酸原酸酯键共价交联, 制备了超硬的GO-硼酸纳米复合材料. 如图8(a)所示, 纯GO薄膜中只有氢键,

图8 (网络版彩色)基于共价键界面相互作用制备BGBNs. (a) GO-硼酸纳米复合材料共价交联示意图及相应的拉伸强度和杨氏模量; (b) 纯GO和rGO薄膜、GO-PCDO和rGO-PCDO纳米复合材料的拉伸应力-应变曲线; (c) rGO-PCDO纳米复合材料的断面俯视SEM照片和(d)相应的断裂机理; (e) rGO-PDA纳米复合材料的结构示意图以及(f)断面SEM照片

Figure 8 (Color online) BGBNs with covalent bonding. (a) Schematic illustration of the formation of the borate cross-linked network across two adjacent GO nanosheets and tensile strength and Young's modulus of GO-borate nanocomposite. (b) The tensile stress-strain curves of pure GO and rGO films, GO-PCDO and rGO-PCDO nanocomposites. (c) Side view SEM image of fracture morphology of rGO-PCDO nanocomposite. (d) Proposed fracture mechanism of rGO-PCDO nanocomposite. (e) Schematic illustration of layered rGO nanosheets cross-linked with PDA. (f) SEM image of cross-section morphology of rGO-PDA nanocomposite

而GO-硼酸纳米复合材料中同时存在硼酸原酸酯键和氢键,进一步的热处理将导致硼酸原酸酯低聚物形成。因为强共价交联作用,GO-硼酸的力学性能大幅提升,其拉伸强度和杨氏模量分别从纯GO薄膜的130 MPa和30 GPa提高到160 MPa和110 GPa。此外,热处理之后,因共价交联密度增大,其拉伸强度和杨氏模量进一步提升至185 MPa和127 GPa。类似于GO-GA,该GO-硼酸纳米复合材料韧性仅为0.14 MJ/m³。

最近,本课题组^[84]利用一种长链分子10,12-二十五碳二炔-1-醇(10,12-pentacosadiyn-1-ol, PCDO)交联GO纳米片,成功制备了超韧的BGBNs(rGO-PCDO)。其制备过程如下:首先PCDO通过一端的羟基与GO纳米片表面的羧基发生酯化反应,共价接枝到GO纳米片表面;而后在紫外光照条件下,PCDO通过二炔键的1,4-加成聚合形成共价交联网络;最后通过HI还原,除去GO纳米片表面的剩余含氧官能团,得到仿生rGO-PCDO纳米复合材料。如图8(b)所示,相比于纯rGO薄膜,该rGO-PCDO纳米复合材料不仅拉伸强度(129.6 MPa)提升17%,韧性(3.9 MJ/m³)也提升162%。此外,其拉伸断面呈现明显的rGO片层的拉出和卷曲(图8(c)),表明PCDO与rGO纳米片之间的共价交联断裂并吸收了大量的能量。其拉伸过程如图8(d)所示,当材料开始受力拉伸时,rGO片层之间零散的氢键发生断裂,使相邻rGO纳米片发生相对滑移,同时卷曲的PCDO交联网络逐渐被拉直,从而耗散大量能量;随着拉力继续增大,拉直的PCDO分子链以及PCDO与rGO纳米片之间的共价键发生断裂,导致rGO片层拉出并发生卷曲,进一步耗散能量,同时提升拉伸强度。此外,PCDO二炔键共轭网络交联结构,有利于促进电子沿Z轴方向在rGO片层之间传递,从而导致rGO-PCDO纳米复合材料的电导率高达232.3 S/cm。

由于PCDO分子和GO纳米片之间的共价交联密度较低,rGO-PCDO的拉伸强度提升相对有限。为此,一些高分子聚合物被用于共价交联GO纳米片,使GO片层间界面强度大幅增强,如聚丙烯胺(polyacrylamide, PAAm)^[85], PEI^[86]等。本课题组^[43]直接在GO片层之间引入PDA共价交联,然后通过HI化学还原,制备了兼具高强度和高韧性的BGBNs(rGO-PDA)(图8(e))。该BGBNs的力学性能可以通过改变PDA的含量而进行优化。当PDA的质量百分比为4.6%时,其力学性能最佳,这与天然鲍鱼壳中有机基质含量

相符,体现了仿生设计的优越性。其最大拉伸强度为204.9 MPa,最大韧性为4.0 MJ/m³。相对于之前的rGO-PCDO,该rGO-PDA纳米复合材料的高强度是由于PDA分子链与GO纳米片之间更密集的共价交联作用;而其高韧性同样是由于卷曲的PDA分子链在拉伸过程中不断被拉直,耗散大量能量所导致,因此,其断裂形貌也呈现rGO片层的拉出及卷曲(图8(f))。另一方面,由于PDA为绝缘性交联剂,该rGO-PDA纳米复合材料的电导率(18.5 S/cm)相比于纯rGO薄膜有所降低。

3.2.2 界面协同作用

实际上,在同一种BGBNs中往往存在多种界面相互作用,而其优异的力学性能则是由多种界面相互作用的协同效应所导致。因此,合理搭配强弱界面相互作用对于提升BGBNs的力学性能至关重要。下面我们将主要讨论以下4种界面协同作用:氢键-离子键、氢键- π - π 共轭相互作用、氢键-共价键和离子键-共价键,并分析其协同强韧机理。

(i) 氢键-离子键界面协同作用。最近,本课题组^[87]在石墨烯层间构筑氢键和离子键界面协同作用,成功制备了强韧一体化BGBNs。如图9(a)所示,首先配制GO纳米片与HPC, Cu²⁺的均匀分散液,然后利用蒸发法将其组装成GO-HPC-Cu纳米复合材料,最后通过HI化学还原得到该BGBNs(rGO-HPC-Cu)(图9(b))。通过FTIR和XPS表征,可以证明该BGBNs中同时存在氢键和离子键两种界面交联作用。如图9(c)所示,该rGO-HPC-Cu纳米复合材料具有有序的层状结构,并且相应的X射线能谱(EDS)图像显示Cu²⁺均匀分散在rGO片层之间。为了研究氢键和离子键之间的界面协同作用,我们也制备了相应单一界面交联的rGO-HPC和rGO-Cu纳米复合材料。通过改变HPC和Cu²⁺的含量,可以调控氢键和离子键的相对比例,从而优化其协同强韧作用。

图9(d)为纳米复合材料的静态拉伸应力-应变曲线,相比于纯rGO薄膜(拉伸强度137.4 MPa,韧性1.8 MJ/m³),氢键交联的rGO-HPC纳米复合材料的拉伸强度和韧性分别提升至237 MPa和4.7 MJ/m³,而离子键交联的rGO-Cu纳米复合材料的拉伸强度和韧性分别提升至258 MPa和5.4 MJ/m³。氢键和离子键同时引入rGO片层之间时,rGO-HPC-Cu纳米复合材料的力学性能进一步提升,其拉伸强度和韧性分别高达274.3 MPa和6.7 MJ/m³,从而证明氢键和离子键的协

图9 (网络版彩色)基于氢键和离子键界面协同作用的BGBNs. (a) rGO-HPC-Cu纳米复合材料的制备过程示意图; (b) rGO-HPC-Cu纳米复合材料照片; (c) rGO-HPC-Cu纳米复合材料的断面SEM照片以及相应的Cu元素EDS图像; (d) 纯GO(1), rGO薄膜(2), rGO-HPC(3), rGO-Cu(4)和rGO-HPC-Cu纳米复合材料(5)的拉伸应力-应变曲线; (e) 纯rGO薄膜, rGO-HPC, rGO-Cu以及rGO-HPC-Cu纳米复合材料的疲劳寿命曲线(S-N); (f) rGO-HPC-Cu纳米复合材料的界面协同断裂机理

Figure 9 (Color online) BGBNs with synergistic interfacial interactions of hydrogen and ionic bonding. (a) Schematic illustration of fabrication process of rGO-HPC-Cu nanocomposite. (b) Digital photograph image of rGO-HPC-Cu nanocomposite. (c) SEM image of cross-section morphology and corresponding EDS result of Cu element of rGO-HPC-Cu nanocomposite. (d) The tensile stress-strain curves of pure GO (1) and rGO films (2), rGO-HPC (3), rGO-Cu (4) and rGO-HPC-Cu nanocomposites (5). (e) The fatigue curves of maximum tensile stress versus the number of cycles to failure (S-N) of pure rGO films, rGO-HPC, rGO-Cu and rGO-HPC-Cu nanocomposites. (f) Proposed synergistic fracture mechanism of rGO-HPC-Cu nanocomposite

同强韧作用.

除了优异的静态力学性能, 该BGBNs也具有超高的抗疲劳性能(图9(e)). 在同一循环拉力作用下, rGO-HPC-Cu纳米复合材料的疲劳寿命相比于rGO-HPC和rGO-Cu大约高出5个数量级, 进一步证明了该协同强韧策略的优越性. 在准静态拉伸下, 该BGBNs协同断裂机理如下: 当开始受力拉伸时, HPC和rGO纳米片之间的氢键不断破坏和重组, 导致卷曲的HPC分子链逐渐被拉直, 同时rGO层间较弱的离子键发生断裂, 该过程中大量能量被耗散; 随着拉力逐

渐增大, 连接相邻rGO边缘的面内离子键桥连也发生断裂; 当拉力继续增大, 拉直的HPC分子链与rGO纳米片之间的氢键完全断裂, 进一步耗散能量. 因此, 氢键和离子键协同强韧效应的本质是离子键和氢键的裂纹桥连作用以及HPC分子链的塑性变形. 此外, 由于绝缘性聚合物HPC含量相对较低(质量百分比约3%), 该BGBNs的电导率虽略低于纯rGO薄膜, 但仍高达127.7 S/cm.

(ii) 氢键- π - π 共轭界面协同作用. 上述氢键和离子键界面协同作用一般只能通过两种交联剂实现,

相比之下, 氢键和 π - π 共轭界面协同作用却可以通过一种交联剂实现. 例如, Zhang等人^[51]利用丙烯酸和3-丙烯酰胺基苯硼酸两种单体合成了一种共聚物交联剂PAPB, 此交联剂可以通过分子链上的羧基和苯环基团分别与rGO纳米片形成氢键和 π - π 共轭交联, 从而大幅提升BGBNs(rGO-PAPB)的力学性能. 此外, Song等人^[88]合成了一种磺化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(sulfonated styrene-ethylene/butylene-styrene, SSEBS). 它是一种水溶性高分子, 可以均匀分散于GO水溶液中, 得到的分散液通过真空抽滤法(图10(a))可组装成柔性的GO-SSEBS纳米复合材料(图10(b)). 拉曼光谱成功证实SSEBS分子链上苯环与GO纳米片之间存在较强的 π - π 共轭相互作用; 与此同时, SSEBS分子链上磺酸基团与GO纳米片表面的含氧官能团之间也存在氢键作用. 通过改变SSEBS的含量, 可以调节GO-SSEBS纳米复合材料的

力学性能. 实验结果表明, 当SSEBS的质量百分比为10%时, 其力学性能最佳, 相应的纳米复合材料标记为GO-S-10. 当SSEBS的含量过低时, SSEBS分子链不能为GO纳米片的相互滑移提供足够的空间, 从而限制了 π - π 共轭作用和氢键断裂过程的能量耗散; 而过量的SSEBS分子链只能在GO片层之间作为填充杂质, 增大拉伸横截面积, 从而降低力学性能.

如图10(c)所示, GO-S-10纳米复合材料的拉伸强度和韧性高达158 MPa和15.3 MJ/m³, 相对于纯GO薄膜分别提高76%和900%. 此外, GO-S-10纳米复合材料的拉伸应力-应变曲线呈现明显的两段区域: 塑性变形区和增强区. 其相应的协同断裂过程如图10(e)所示, 当开始受力时, SSEBS分子链中无规卷曲的聚乙烯/丁烯片段逐渐被拉直, 从而使GO纳米片发生相互滑移, 在该塑性变形过程, 大量能量被耗散; 当拉力继续增大到增强区, 上述的聚乙烯/丁烯片段完全被

图 10 (网络版彩色)基于氢键和 π - π 共轭界面协同作用制备的BGBNs. (a) GO-SSEBS纳米复合材料的制备过程示意图; (b) GO-SSEBS纳米复合材料照片; (c) 纯GO薄膜和GO-S-10纳米复合材料的拉伸应力-应变曲线; (d) GO-S-10纳米复合材料的断面俯视SEM照片(插图为S元素的EDS照片)和(e)相应的协同断裂机理

Figure 10 (Color online) BGBNs with synergistic interfacial interactions of hydrogen and π - π interaction. (a) Schematic illustration of fabrication process of GO-SSEBS nanocomposite. (b) Digital photograph image of GO-SSEBS nanocomposite. (c) The tensile stress-strain curves of pure GO film and GO-S-10 nanocomposite. (d) Side view SEM image of fracture morphology of GO-S-10 nanocomposite (inset showing the EDS result of S element). (e) Proposed synergistic fracture mechanism of GO-S-10 nanocomposite

拉直,然后GO纳米片与SSEBS分子链之间的氢键和 π - π 共轭作用相继发生断裂,使纳米复合材料的拉伸强度逐渐提升,同时进一步耗散能量,并最终导致GO纳米片的拉出(图10(d)).此外,在拉出的GO纳米片表面也可以观察到SSEBS分子链的存在,进一步证实了SSEBS分子链和GO纳米片之间较强的 π - π 共轭作用.

(iii) 氢键-共价键界面协同作用. 上述两种界面协同作用都是非共价键,事实上,自然界的生物材料^[15]已经证实,强的界面相互作用可以起到有效传递载荷,保持结构完整性的作用,而弱的界面相互作用可以不断破坏,引发裂纹偏转、塑性变形等增韧机制.因此,在石墨烯层间同时引入非共价键和共价键界面协同作用,更有利于制备强韧一体化高性能的BGBNs^[89].

不同于常用的“两步法”协同界面构筑策略,最近,本课题组^[40]在石墨烯层间引入少量CS,利用真

空抽滤法和随后的HI还原,一步直接制备了氢键和共价键协同强韧的BGBNs(rGO-CS).其氢键和共价键界面协同作用与CS含量紧密相关,如图11(a)所示,当CS含量较低时(5.6%),抽滤过程引入的额外压力,将使CS分子链在GO纳米片表面充分展开而暴露其氨基反应位点,进而与GO纳米片表面的羧基发生酰胺化反应;而当CS含量较高时,CS分子链之间存在较强的静电斥力,使其仍然保持高度卷曲形态,从而不能与GO纳米片发生酰胺化反应.因此,当CS含量较低时,BGBNs中CS分子链和GO纳米片之间存在氢键和共价键界面协同作用.

这种独特的界面协同效应大幅提升了BGBNs的力学性能(图11(b)),例如,rGO-CS纳米复合材料的拉伸强度高达526.7 MPa,韧性高达17.7 MJ/m³,相比于纯rGO薄膜分别提升了1.6和6.1倍.图11(c)为相应的协同断裂机理:开始拉伸时,相邻rGO纳米片之间

图 11 (网络版彩色)基于氢键和共价键界面协同作用制备的BGBNs. (a) CS分子链与GO纳米片界面交联机制; (b) 纯CS薄膜(5)、GO薄膜(1)、rGO薄膜(2)、GO-CS(3)和rGO-CS纳米复合材料(4)的拉伸应力-应变曲线; (c) rGO-CS纳米复合材料的界面协同断裂机制; 纯rGO薄膜(d)和rGO-CS纳米复合材料(e)的断面侧视SEM照片

Figure 11 (Color online) BGBNs with synergistic interfacial interactions of hydrogen and covalent bonding. (a) Proposed mechanism of interfacial interactions between CS and GO nanosheets. (b) The tensile stress-strain curves of pure CS film (5) GO film (1) and rGO film (2), GO-CS (3) and rGO-CS nanocomposites (4). (c) Proposed synergistic fracture mechanism of rGO-CS nanocomposite. Lateral view SEM image of fracture morphology of pure rGO film (d) and rGO-CS nanocomposite (e)

发生相互滑移,导致CS分子链与rGO纳米片之间较弱的氢键断裂,与此同时,卷曲CS分子链不断被拉直,大量能量被耗散;当拉力进一步增大,CS分子链完全被拉直,随后CS分子链与rGO纳米片之间的强共价键也发生断裂,使rGO纳米片拉出被卷曲(图11(d)).此外,高含量石墨烯(94.4%)的仿生策略也赋予该rGO-CS纳米复合材料优异的导电性能,其电导率高达155.3 S/cm,但是,由于在rGO纳米片之间嵌入了绝缘的CS分子链,其电导率略低于纯rGO薄膜.

(iv) 离子键-共价键界面协同作用. 最近,本课题组^[90-92]也成功证明了离子键和共价键之间的界面协同效应. 本课题组^[90]利用Ca²⁺和PCDO依次交联石墨烯纳米片,制备了一维超强BGBNs纤维(rGO-PCDO-Ca²⁺). 湿纺制备纤维的过程中Ca²⁺首先被引入,比较难以控制含量,而PCDO含量可以通过控制热处理GO的温度而调节. 随着热处理温度升高,GO纳米片表面的含氧官能团减少,PCDO交联量也降低. 因此,该界面协同强韧作用可以通过控制PCDO的含量进行优化,从而进一步提升BGBNs的力学性能. 当PCDO质量百分比为3.61%时,rGO-PCDO-Ca²⁺纳米复合材料的拉伸强度和韧性达到最大,分别为842.6 MPa和15.8 MJ/m³. 值得一提的是,这种独特的力学性能不仅与离子键和共价键之间的协同作用有关,还与大尺寸的石墨烯纳米片有关. 此外,PCDO的共轭骨架结构使该BGBNs具有优异的导电性能,其电导率为292.4 S/cm. 除了Ca²⁺, Zn²⁺也可以和PCDO用于构筑离子键和共价键界面协同作用^[91].

上述离子键和共价键均是独立交联,并且所用的PCDO共价交联密度相对较低,因此其对BGBNs的力学性能提升相对有限. 最近, Wan等人^[92]在石墨烯层间引入PDA-镍离子(Ni²⁺)螯合结构,通过离子键和共价键界面协同作用,制备了疲劳性能优异的导电BGBNs(rGO-PDA-Ni²⁺). 其中, Ni²⁺和PDA不仅可以与GO纳米片分别形成丰富的离子键和共价键交联,而且它们之间也可以配位螯合,从而极大增加了界面交联密度. 控制PDA的质量百分比在4.1%左右时,通过改变Ni²⁺含量,可以调节PDA-Ni²⁺螯合密度,从而优化BGBNs的力学性能. 静态拉伸测试结果表明,当Ni²⁺的含量为0.88%时,该rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的拉伸强度和韧性达到最大值,分别为417.2 MPa和19.5 MJ/m³,远大于单一界面交联的rGO-Ni²⁺和rGO-PCDO纳米复合材料. 除了优异的静态力学性

能,该BGBNs还具有超高的疲劳寿命. 图12(a)为纯rGO薄膜、rGO-Ni²⁺, rGO-PCDO和rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的疲劳寿命曲线(S-N). 在同一循环拉力作用下, rGO-Ni²⁺和rGO-PCDO纳米复合材料相比于纯rGO薄膜,具有更高的疲劳寿命,这主要是由于离子键和共价键裂纹桥连作用. 再者,因为共价键的强度比离子键更高,可以在疲劳测试过程中吸收更多的能量,所以rGO-PDA相比于rGO-Ni²⁺具有更高的疲劳寿命. 而由于离子键和共价键界面协同作用, rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的疲劳寿命进一步提升,并且其疲劳断面形貌显示rGO纳米片大幅拉出并卷曲(图12(b)). 相应的疲劳裂纹协同抑制机理(图12(c))如下: 疲劳测试之前,首先对材料进行预加载,该过程中,相对较弱的氢键和层间交联的离子键发生断裂,导致rGO纳米片相互滑移,从而引发裂纹;之后对材料施加一个按正弦规律变化的动态力,开始拉伸疲劳测试,此时PDA-Ni²⁺螯合结构逐渐解键,发生塑性变形,极大抑制了裂纹在垂直于rGO纳米片方向的扩展,与此同时,平行于rGO纳米片方向的裂纹被离子键和共价键桥连;随着连续疲劳测试的进行,面内交联的离子键也发生断裂;当继续循环拉伸时, PDA-Ni²⁺螯合结构完全解键,长链PDA完全被拉直,此时裂纹主要通过共价键桥连;最终,在若干循环拉伸之后, PDA与rGO纳米片之间的共价键桥连也发生断裂,同时使rGO纳米片发生卷曲. 因此,该离子键和共价键协同效应的本质是,平行和垂直于rGO纳米片两个方向的裂纹被塑性变形和裂纹桥连机制有序抑制. 此外,这种独特的抗疲劳特性也使材料在动态拉伸过程中保持较高的电导率,例如,在290 MPa应力下循环拉伸1×10⁵次,该BGBNs的电导率为144.5 S/cm,是其原始电导率的77%.

这种独特的界面协同强韧作用可以通过式(1)计算协同系数:

$$S = \frac{2T_{\text{rGO-PDA-Ni}} - (T_{\text{rGO-Ni}} + T_{\text{rGO-PDA}})}{T_{\text{rGO-Ni}} + T_{\text{rGO-PDA}}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, S代表协同系数, $T_{\text{rGO-PDA}}$, $T_{\text{rGO-Ni}}$ 和 $T_{\text{rGO-PDA-Ni}}$ 分别代表rGO-PDA, rGO-Ni²⁺和rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的拉伸强度. 当Ni²⁺的含量为0.88%时, S达到最大值,这与其最佳力学性能相对应,因此,该界面协同效应与PDA-Ni²⁺的螯合密度紧密相关. 当Ni²⁺的含量较低时,该PDA-Ni²⁺螯合结构具有较小的交联密度,不能充分解键抑制裂纹,从而导致力学性能较

图 12 (网络版彩色)基于离子键和共价键界面协同作用制备的BGBNs. (a) 纯rGO薄膜、rGO-Ni²⁺、rGO-PDA和rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的疲劳寿命曲线; (b) 纯rGO薄膜、rGO-Ni²⁺、rGO-PDA和rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料的疲劳断面俯视SEM照片, 插图为Ni元素的EDS图像; (c) rGO-PDA-Ni²⁺纳米复合材料界面协同疲劳断裂机理

Figure 12 (Color online) BGBNs with synergistic interfacial interactions of ionic and covalent bonding. (a) Tensile fatigue testing S-N curves of pure rGO film, rGO-Ni²⁺, rGO-PDA and rGO-PDA-Ni²⁺ nanocomposites. (b) Side view SEM images of fracture morphology of pure rGO film, rGO-Ni²⁺, rGO-PDA and rGO-PDA-Ni²⁺ nanocomposites after tensile fatigue testing (inset showing the EDS result of Ni element). (c) Proposed synergistic fatigue fracture mechanism of rGO-PDA-Ni²⁺ nanocomposite

低; 而当Ni²⁺的含量过高时, 该PDA-Ni²⁺螯合结构将紧密交联, 不利于其发生塑性变形, 因此也不能有效抑制裂纹, 使力学性能降低。

3.3 三元石墨烯纳米复合材料

天然鲍鱼壳独特的力学性能, 也部分源于2D的CaCO₃微米片和1D的纳米纤维甲壳素之间的协同强韧作用^[16]。受此启发, 通过组装不同的1D和2D基元材料, 可以制备强韧一体化的三元纳米复合材料^[93-95]。事实上, 这种基元材料之间的协同强韧作用也可以用来构筑高性能三元BGBNs^[17,96,97], 其中, 第二种基元材料既可以是1D的NFC和CNT, 也可以是2D的MoS₂, WS₂纳米片以及MMT等。此外, 该三元BGBNs不仅具有优异的力学性能, 也拥有其他功能, 如耐疲劳、防火性能等。我们将结合最近的研究结果, 详细讨论不同1D和2D基元材料与石墨烯纳米片之间的协同强韧作用。

3.3.1 一维基元材料与石墨烯的协同作用

Xiong等人^[34]利用LBL自组装法, 将GO纳米片

和CNC组装成超硬的三元BGBNs。虽然其拉伸强度和杨氏模量较高, 但是由于CNC为绝缘性基元材料, 且含量较高(~43.2%), 该rGO-CNC三元纳米复合材料的电导率仅为50 S/cm, 远低于纯rGO薄膜。为同时大幅提升纳米复合材料的力学性能和导电性能, 本课题组^[98]利用共轭骨架交联剂PCDO和1D双壁碳纳米管(double-walled carbon nanotubes, DWNTs)之间的协同作用, 制备了强韧一体化高导电的三元BGBNs (rGO-DWNTs-PCDO, 图13(a))。该rGO-DWNTs-PCDO纳米复合材料的拉伸应力-应变曲线如图13(b)所示, 相比于纯rGO薄膜, 其拉伸强度和韧性分别提升至374.1 MPa和9.2 MJ/m³。其拉伸断裂形貌图(图13(c))表明DWNTs沿拉伸方向被拉出, 同时rGO纳米片也被拉出并发生卷曲。该三元BGBNs协同断裂机理如图13(d)所示, 开始拉伸时, 相邻rGO纳米片发生相互滑移, 同时DWNTs桥连rGO纳米片, 从而使应力均匀传递; 当进一步受力时, 无规取向的DWNTs和卷曲的PCDO分子逐渐沿着拉伸方向被拉直, 从而耗散

图 13 (网络版彩色)基于 1D 的 DWNTs 与 2D 的 GO 纳米片之间的基元材料协同作用以及 PCDO 共价交联制备的 BGBNs。(a) rGO-DWNTs-PCDO 三元纳米复合材料的制备过程示意图; (b) 纯 GO(1)和 rGO 薄膜(2)、GO-DWNTs(3)、GO-DWNTs-PCDO(4)和 rGO-DWNTs-PCDO 纳米复合材料(5)的拉伸应力-应变曲线; rGO-DWNTs-PCDO 三元纳米复合材料的断面俯视 SEM 照片(c)和相应的协同断裂机理(d); (e) 纯 GO 薄膜、GO-DWNTs 和 rGO-DWNTs-PCDO 纳米复合材料的疲劳寿命曲线; GO-DWNTs(f)和 rGO-DWNTs-PCDO 纳米复合材料(g)的疲劳断面俯视 SEM 照片

Figure 13 (Color online) GBNs with synergistic effect from building blocks of 1D DWNTs and 2D GO nanosheets, and covalent bonding with PCDO molecules. (a) Schematic illustration of fabrication process of ternary rGO-DWNTs-PCDO nanocomposite. (b) The tensile stress-strain curves of pure GO (1) and rGO films (2), GO-DWNTs (3), GO-DWNTs-PCDO (4) and rGO-DWNTs-PCDO nanocomposites (5). (c) Side view SEM image of fracture morphology of ternary rGO-DWNTs-PCDO nanocomposite. (d) Proposed synergistic fracture mechanism of ternary rGO-DWNTs-PCDO nanocomposite. (e) Tensile fatigue testing S-N curves of pure GO film, GO-DWNTs and rGO-DWNTs-PCDO nanocomposites. Side view SEM images of fracture morphology of GO-DWNTs (f) and rGO-DWNTs-PCDO nanocomposites (g) after tensile fatigue testing

大量能量; 当 rGO 纳米片和 DWNTs 之间的 π - π 共轭相互作用断裂, DWNTs 将被拉出, 同时导致材料较大的塑性变形; 最后继续增大拉力, PCDO 和 rGO 纳米片之间的共价键也将断裂, 同时诱导 rGO 纳米片拉出并卷曲。

因此, 该 rGO-DWNTs-PCDO 三元纳米复合材料不仅具有 DWNTs 和 rGO 纳米片之间的基元材料协同作用, 而且还具有 π - π 共轭相互作用和共价键界面协同作用。这种独特的协同效应除了赋予材料高强度和高韧性, 还赋予材料优异的疲劳性能(图 13(e))。在

相同的循环应力下, 该三元 BGBNs 相比于二元 GO-DWNTs 纳米复合材料, 其疲劳寿命高 5 个数量级。在疲劳拉伸测试时, 2D 的 rGO 纳米片通过裂纹偏转抑制裂纹, 而 1D 的 DWNTs 和 PCDO 共价交联通过裂纹桥连抑制裂纹, 在 rGO-DWNTs-PCDO 三元纳米复合材料中, 上述两种裂纹抑制机制协同作用, 大幅增加能量耗散, 从而提升其疲劳寿命。相比于二元 GO-DWNTs 纳米复合材料(图 13(f)), 该三元 BGBNs 的断面形貌呈现更明显的 rGO 纳米片的卷曲, 从而充分证实了 PCDO 的裂纹桥连作用。此外, 不同于导电

性能降低的rGO-CNCs, 该rGO-DWNTs-PCDO三元纳米复合材料相比于纯rGO薄膜, 具有大幅提升的电导率(394.0 S/cm), 这主要是由于DWNTs和PCDO共轭交联骨架协同传输电子。

3.3.2 二维基元材料与石墨烯的协同作用

2D纳米材料通常具有独特的本征性能, 例如, MoS₂纳米片具有优异的润滑特性和力学性能^[99,100], MMT纳米片具有很好的阻燃性能^[101~103]。最近, 基于GO与MoS₂, MMT纳米片之间的协同强韧作用, 一系列三元BGBNs被制备。例如, Wan等人^[41]利用真空抽滤法, 将GO, MoS₂纳米片与TPU组装成强韧一体化三元BGBNs(rGO-MoS₂-TPU, 图14(a))。如图14(b)所示, 其具有典型的类鲍鱼壳的层状结构, 并且MoS₂纳米片均匀分散在GO纳米片层之间。当MoS₂的含量约4%时, 该rGO-MoS₂-TPU三元纳米复合材料的力学性能最优, 其对应的拉伸应力-应变曲线如图14(c)所示。相比于二元rGO-TPU纳米复合材料, 该rGO-MoS₂-TPU三元纳米复合材料拉伸强度由166.7增大到235.3 MPa, 而韧性由3.3增大到6.9 MJ/m³, 这主要是由于GO与MoS₂纳米片之间的协同强韧作用。当MoS₂的含量高于4%时, MoS₂纳米片会

过度重堆积, 将作为缺陷导致较低的应力传递效率, 使力学性能降低; 而当MoS₂的含量低于4%时, 裂纹不能有效通过MoS₂纳米片的滑移而偏转, 导致较低的能量耗散, 从而使力学性能也不能大幅提升。图14(d)为rGO-MoS₂-TPU的协同裂纹扩展模型, 刚开始受力时, rGO纳米片与TPU之间的氢键首先发生断裂, 使rGO纳米片开始滑移, 从而引发裂纹; 拉力进一步增大, rGO与MoS₂纳米片之间的摩擦力促使MoS₂纳米片随rGO纳米片一起滑动, 而相邻的MoS₂纳米片由于疏层之间的润滑特性, 将发生相对滑移, 从而使裂纹发生偏转, 导致较大的应变; 拉力继续增大, 这种裂纹引发-偏转-扩展循环将耗散更多的能量, 直至材料断裂。其断裂形貌俯视图表明, 拉出的rGO纳米片表面存在滑移分离的MoS₂纳米片, 进一步证实了MoS₂纳米片在拉伸断裂过程中的润滑作用。此外, 该三元BGBNs的电导率为46.4 S/cm, 相比于纯rGO薄膜偏低。

除了优异的力学性能, 这种独特的基元材料协同效应也可以赋予材料其他功能特性。Ming等人^[104]在PVA基质中引入GO与MMT纳米片两种基元材料, 制备了具有防火特性的三元BGBNs(rGO-MMT-PVA,

图14 (网络版彩色)基于2D MoS₂与GO纳米片之间的基元材料协同作用制备的BGBNs。(a) rGO-MoS₂-TPU三元纳米复合材料的制备过程示意图, (b) 断面SEM照片及相应的Mo元素的EDS图像; (c) 纯GO薄膜(1)、GO-TPU(2)、rGO-TPU(3)、GO-MoS₂-TPU(4)和rGO-MoS₂-TPU三元纳米复合材料(5)的拉伸应力-应变曲线; (d) rGO-MoS₂-TPU三元纳米复合材料的协同断裂机理以及相应的断面俯视图SEM照片, 插图Mo元素的EDS图像

Figure 14 (Color online) BGBNs with synergistic effect with 2D MoS₂ platelets. (a) Schematic illustration of fabrication process of ternary rGO-MoS₂-TPU nanocomposite. (b) SEM image of cross-section morphology and corresponding EDS result of Mo element of ternary rGO-MoS₂-TPU nanocomposite. (c) The tensile stress-strain curves of pure GO (1), GO-TPU (2), rGO-TPU (3), GO-MoS₂-TPU (4) and rGO-MoS₂-TPU nanocomposites (5). (d) Proposed synergistic fracture mechanism and corresponding side view SEM images of fracture morphology of ternary rGO-MoS₂-TPU nanocomposite (inset showing the EDS result of Mo element)

图15(a)). 其横截断面呈现典型的层状结构(图15(b)), 相应的Si元素EDS结果(图15(c))表明, MMT纳米片在rGO-MMT-PVA中均匀分散. FTIR和XPS结果表明PVA, GO和MMT纳米片之间存在较强的界面相互作用, 主要包括GO纳米片和PVA之间的氢键、MMT纳米片和PVA之间的共价键. 图15(d)为rGO-MMT-PVA的拉伸应力-应变曲线, 其拉伸强度和韧性分别为356.0 MPa和7.5 MJ/m³, 相对于rGO-PVA二元纳米复合材料分别提升了30%和47%. 除了优异的静态力学性能, 该三元BGBNs还具有超高的疲劳寿命(图15(e)), 进一步证实了rGO和MMT纳米片之间的协同强韧作用. 此外, rGO-MMT-PVA还具有优异的防火性能. 如图15(f)所示, 蚕茧在用该复合材料隔绝之后, 加热5 min不被点燃; 而将蚕茧直接放置在火焰上加热会立刻点燃. 类似于rGO-MoS₂-TPU, rGO-MMT-PVA相比于纯rGO薄膜(184.9 S/cm), 具有较低的电导率(130 S/cm), 主要是由于加入的基元材料和交联剂均为绝缘体.

4 BGBNs在柔性电子器件中的应用

受天然鲍鱼壳启发, 目前制备的BGBNs一般可以分为1D纤维^[105-107], 2D薄膜^[18,19,108]和3D块体纳米复合材料^[59,109], 它们区别于传统石墨烯纳米复合材料的主要特点是具有有序规整的结构. 因为具有优异的力学性能和电学性能, 这些BGBNs已经用于组装各种柔性电子器件(图16), 如有机光伏器件、超级电容器、锂离子电池、纳米流体发电机、传感器和驱动器等.

石墨烯纳米复合材料经常被用于制备有机光伏器件的透明电极^[110-113]. 例如, Kymakis等人^[114]首先在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)基底上旋涂GO薄层, 然后用激光照射法将GO还原成rGO, 制备了大面积透明柔性电极. 虽然当rGO薄层厚度为20.1 nm时, 该电极的透光率仅为44%, 但其面电阻为700 Ω/sq, 并且组装得到的有机光伏器件(图16(a))的能量转换效率高达1.1%, 比化学还原rGO薄膜器件的效率高1个数量级.

图 15 (网络版彩色)基于 2D MMT与GO纳米片之间的基元材料协同作用制备的BGBNs. (a) rGO-MMT-PVA三元纳米复合材料的数码照片; rGO-MMT-PVA的断面SEM照片(b)以及相应的Si元素的EDS图像(c); (d) 纯GO薄膜(1)、GO-MMT(2)、rGO-MMT(3)、GO-MMT-PVA(4)和rGO-MMT-PVA纳米复合材料(5)的拉伸应力-应变曲线; (e) rGO-MMT和rGO-MMT-PVA纳米复合材料的疲劳寿命曲线; (f) 蚕茧及用rGO-MMT-PVA三元纳米复合材料隔绝后加热点燃过程

Figure 15 (Color online) BGBNs with synergistic effect with 2D MMT platelets. (a) Digital photograph image of ternary rGO-MMT-PVA nanocomposite. (b) SEM image of cross-section morphology and (c) corresponding EDS result of Si element of ternary rGO-MMT-PVA nanocomposite. (d) The tensile stress-strain curves of pure GO (1), GO-MMT (2), rGO-MMT (3), GO-MMT-PVA (4) and rGO-MMT-PVA nanocomposites (5). (e) Tensile fatigue testing S-N curves of rGO-MMT and rGO-MMT-PVA nanocomposites. (f) The burning process of the silkcocoon with ternary rGO-MMT-PVA nanocomposite

图 16 (网络版彩色)BGBNs在柔性电子器件领域的应用. (a) 有机光伏器件; (b) 超级电容器; (c) 锂离子电池; (d) 纳米流体发电机; (e) 传感器; (f) 驱动器

Figure 16 (Color online) Applications in flexible electronic devices of BGBNs. (a) Photovoltaic devices. (b) Supercapacitors. (c) Lithium ion batteries. (d) Nanofluidic generators. (e) Sensors. (f) Actuators

最近,一系列高性能柔性石墨烯基超级电容器^[2]也被成功制备,例如,El-Kady等人^[115]将激光还原的rGO薄膜作为电极材料,组装了柔性超级电容器(图16(b)).该超级电容器具有超高的体积能量密度和突出的充放电循环稳定性,并且,其在高机械应力作用下仍能保持优异的电化学特性.此外,Yang等人^[116]利用石墨烯凝胶纳米复合材料也制备了高性能柔性超级电容器.石墨烯片层和非挥发离子液体电解质组成的致密碳电极存在连续的离子传输通道,使该超级电容器的体积能量密度高达60 W h/L.该仿生石墨烯电极材料具有非常稳定的充放电循环特性,而且其成本较低,有利于大规模商业应用.

另一方面,仿生石墨烯基电极材料也可以用于制备高性能的锂离子电池^[9].例如,Gwon等人^[117]将石墨烯纸和五氧化二钒(V_2O_5)/石墨烯纸分别作为阳极和阴极材料,组装了全石墨烯基锂离子充电电池(图16(c)).石墨烯纸具有较强的力学性能、较大的表面积以及优异的导电性能,既可以作为活性材料,也可以作为集流体材料.而石墨烯表面的皱褶和凸起有利于活性材料和集流体材料相互接触,因此,相比于传统非柔性 V_2O_5 /铝箔电极,该 V_2O_5 /石墨烯纸电极具有更高的电容和循环寿命.由于该电池不需要额外提供锂源,所以在电池组装前,石墨烯纸需要先进行锂化.此过程的优点在于可以有效地避免起初不可逆的副反应,如锂离子和石墨烯纳米片表面含氧

官能团之间的反应.此外,在弯曲、扭转变形状态下,该石墨烯基柔性锂离子电池仍能正常充放电,从而在柔性电子器件中具有潜在应用.

除了作为柔性电极材料,BGBNs也可以作为离子传输通道材料,用以制备纳米流体发电机.最近,Guo等人^[118]利用石墨烯基水凝胶纳米复合材料组装了2D纳米流体发电机(图16(d)).在潮湿条件下,相互连通的大面积2D纳米流体网络可以在石墨烯水凝胶纳米复合材料中形成.在相邻石墨烯纳米片之间形成的带负电荷的2D纳米毛细通道,具有表面电荷控制的离子传输特性,即吸附反离子、排出共离子.当电解质在外加机械力驱动下,垂直流过该石墨烯水凝胶纳米复合材料时,可以观察到连续的脉冲波形电流信号,且该信号依赖于外加机械力的输入波形.这种仿生设计原理可以用于指导制备其他2D层状材料的纳米流体器件.

此外,BGBNs也可以用于制备一些智能器件,如传感器^[119,120]和驱动器^[106].例如,Zhao等人^[120]首先利用电化学沉积方法,在石墨烯纤维表面包覆一层类石墨的氮化碳,制得皮芯结构的石墨烯纤维,然后再将该纤维和纯石墨烯纤维进行双螺旋缠绕,制备了多刺激响应传感器(图16(e)).该双螺旋石墨烯纤维对微小的温度变化($\Delta T=4^\circ\text{C}$),很小的机械应力(压力为0.05 N,拉力为0.3 N)和微量的湿度(3%)具有超高的响应灵敏度,长时间测试下,其电流响应比高达

100左右。Yang等人^[121]利用可逆光致变形的石墨烯-液晶弹性体纳米复合材料,制备了近红外光驱动器(图16(f))。该纳米复合材料中,石墨烯纳米片通过以下两种界面相互作用均匀分散于液晶弹性体基质中:(1) 石墨烯纳米片和液晶弹性体芳环之间的 π - π 共轭相互作用;(2) 石墨烯纳米片表面含氧官能团和液晶弹性体分子链上的酯基之间的氢键。由于石墨烯纳米片的高度取向、液晶弹性体的自组装行为以及光驱动弹性等特点,该驱动器具有优异的光力驱动性能,如高达35.7%的应变,240 kPa的机械应力,低于0.5 s的起始灵敏度,8 s左右的超快可逆光响应速度以及较长时间的循环稳定性。此外,其光力驱动性能可以通过改变石墨烯纳米片的含量和取向度来控制。

值得一提的是,上述各种柔性电子器件均要求BGBNs兼具高力学性能和电学性能。然而,受鲍鱼壳启发的仿生策略在提升BGBNs的力学性能时,往往降低了电学性能,主要是由于引入了绝缘交联剂,因此在石墨烯层间进行界面设计时,可以考虑采用导电基元材料(如CNT)或者共轭骨架交联剂(如PCDO)。此外,类鲍鱼壳致密结构有利于提升BGBNs力学性能,但是对于超级电容器或锂离子电池的柔性电极来说,其优异的电化学特性却要求BGBNs具有分级多孔结构,因此,如何平衡BGBNs的分级多孔结构和力学性能之间的矛盾,将是未来5~10年实现BGBNs在柔性电子器件领域应用的一大挑战。

5 结论与展望

正如2007年Geim和Novoselov^[122]预言,石墨烯未来的一个主要研究方向是石墨烯纳米复合材料。到目前为止,已经有成千上万篇关于石墨烯纳米复合材料的文章和综述被报道。本文主要综述了最近10年BGBNs的研究进展。相比于石墨烯纳米复合材料的传统制备方法,该仿生策略具有如下几点优势:(1) 高含量的石墨烯纳米片;(2) 石墨烯纳米片规整取向;(3) 丰富可设计的界面相互作用,如氢键、离子键、 π - π 共轭相互作用以及共价键。一般而言,氢键强度较弱,其对BGBNs的力学增强有限,且容易受环境湿度的影响;而离子键交联密度较小,也不能大幅

提升BGBNs的力学性能,且其成键强度与金属离子半径和价态有关,因此,下一步工作应主要探究提升离子交联密度的新工艺,以及研究金属离子半径和价态对BGBNs力学性能的影响规律。还原之后的rGO纳米片表面存在剩余含氧官能团,不利于形成丰富的 π - π 共轭相互作用,因此 π - π 共轭相互作用对BGBNs的力学增强也有限。此外,不同的共轭基团对 π - π 共轭相互作用也有较大影响;而共价键具有较大的界面强度,能够大幅提升BGBNs的力学性能,并且通过优化交联剂的链长和交联密度,可以同时提高BGBNs的拉伸强度和韧性。

天然鲍鱼壳优异的力学性能,在很大程度上取决于不同基元材料和界面相互作用之间的协同强韧作用,如1D的纳米纤维甲壳素、2D的 CaCO_3 微米片、氢键、离子键以及共价键。因此,上述4种界面相互作用合理搭配,构筑的界面协同作用可以进一步提升BGBNs的力学性能。例如,因为氢键和共价键之间的界面协同强韧作用,rGO-CS的拉伸强度和韧性分别高达526.7 MPa和17.7 MJ/m^{3[40]}。另一方面,引入第2种基元材料(如1D纳米纤维、2D纳米片)也可以构筑协同效应,其不仅可以提升BGBNs的力学性能,而且也能赋予BGBNs其他的功能特性。例如,rGO-DWNTs-PCDO三元纳米复合材料^[98]具有优异的耐疲劳性能,rGO-MMT-PVA三元纳米复合材料^[104]具有优异的防火性能。由于石墨烯具有本征2D结构,制得的综合高性能BGBNs具有各向同性的力学性能和导电性能,其在有机光伏器件、超级电容器、锂离子电池、纳米流体发电机、传感器、驱动器等柔性电子器件领域具有广泛应用。

基于目前的研究进展,我们展望了BGBNs在未来5~10年的研究方向和目标:(1) 通过理论模拟计算,进一步揭示BGBNs中界面和基元材料协同作用的本质;(2) BGBNs的拉伸强度和杨氏模量可以与碳纤维增强纳米复合材料媲美,从而实现其在航空航天领域的应用;(3) 同时提升BGBNs的电学性能和疲劳性能,以实现其在柔性可穿戴电子器件领域的应用;(4) 探索高性能BGBNs的简单宏量制备工艺,使其大规模生产应用。总之,在不久的将来,新型高性能多功能的BGBNs将逐渐从实验研究转向实际应用。

参考文献

- 1 Novoselov K S, Falco V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- 2 Wang X L, Shi G Q. Flexible graphene devices related to energy conversion and storage. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 790–823
- 3 Mao M, Hu J Y, Liu H T. Graphene-based materials for flexible electrochemical energy storage. *Int J Energy Res*, 2015, 39: 727–740
- 4 Hu K S, Kulkarni D D, Choi I, et al. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Prog Polym Sci*, 2014, 39: 1934–1972
- 5 Weiss N O, Zhou H L, Liao L, et al. Graphene: An emerging electronic material. *Adv Mater*, 2012, 24: 5782–5825
- 6 Pang S P, Hernandez Y, Feng X L, et al. Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Adv Mater*, 2011, 23: 2779–2795
- 7 Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv Mater*, 2010, 22: 2392–2415
- 8 Luo B, Liu S M, Zhi L J. Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related areas. *Small*, 2012, 8: 630–646
- 9 Zhou G M, Li F, Cheng H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1307–1338
- 10 Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 666–686
- 11 Xu C H, Xu B H, Gu Y, et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1388–1414
- 12 Sahoo N G, Pan Y Z, Li L, et al. Graphene-based materials for energy conversion. *Adv Mater*, 2012, 24: 4203–4210
- 13 Wan X J, Long G K, Huang L, et al. Graphene—A promising material for organic photovoltaic cells. *Adv Mater*, 2011, 23: 5342–5358
- 14 Cheng Q F, Jiang L, Tang Z Y. Bioinspired layered materials with superior mechanical performance. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1256–1266
- 15 Barthelat F, Yin Z, Buehler M J. Structure and mechanics of interfaces in biological materials. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16007
- 16 Wegst U G K, Bai H, Saiz E, et al. Bioinspired structural materials. *Nat Mater*, 2015, 14: 23–36
- 17 Cheng Q F, Duan J L, Zhang Q, et al. Learning from nature: Constructing integrated graphene-based artificial nacre. *ACS Nano*, 2015, 9: 2231–2234
- 18 Wan S J, Peng J S, Jiang L, et al. Bioinspired graphene-based nanocomposites and their application in flexible energy devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 7862–7898
- 19 Zhang Y Y, Gong S S, Zhang Q, et al. Graphene-based artificial nacre nanocomposites. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2378–2395
- 20 Gong S S, Ni H, Jiang L, et al. Learning from nature: Constructing high performance graphene-based nanocomposites. *Mater Today*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2016.11.002>
- 21 Cong H P, Chen J F, Yu S H. Graphene-based macroscopic assemblies and architectures: An emerging material system. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7295–7325
- 22 Liu M J, Jiang L. Dialectics of nature in materials science: Binary cooperative complementary materials. *Sci China Mater*, 2016, 59: 239–246
- 23 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 24 Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 25 Peng B, Locascio M, Zapol P, et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 626–631
- 26 Yu M F, Lourie O, Dyer M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, 287: 637–640
- 27 Liu F, Ming P M, Li J. *Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys Rev B*, 2007, 76: 064120
- 28 Berger C, Song Z M, Li X B, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, 312: 1191–1196
- 29 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, 442: 282–286
- 30 Richardson J J, Bjornmalm M, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*, 2015, 348: 411–422
- 31 Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. *Science*, 2007, 318: 80–83
- 32 Studart A R, Bonderer L J, Gauckler L J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films. *Science*, 2008, 319: 1069–1073
- 33 Hu K S, Gupta M K, Kulkarni D D, et al. Ultra-robust graphene oxide-silk fibroin nanocomposite membranes. *Adv Mater*, 2013, 25: 2301–2307
- 34 Xiong R, Hu K S, Grant A M, et al. Ultrarobust transparent cellulose nanocrystal-graphene membranes with high electrical conductivity. *Adv Mater*, 2016, 28: 1501–1509
- 35 Kotov N A, Dékány I, Fendler J H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Adv Mater*, 1996, 8: 637–641
- 36 Zhu J, Zhang H N, Kotov N A. Thermodynamic and structural insights into nanocomposites engineering by comparing two materials assembly techniques for graphene. *ACS Nano*, 2013, 7: 4818–4829

- 37 Shao J J, Lv W, Yang Q H. Self-assembly of graphene oxide at interfaces. *Adv Mater*, 2014, 26: 5586–5612
- 38 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, 448: 457–460
- 39 Putz K W, Compton O C, Palmeri M J, et al. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3322–3329
- 40 Wan S J, Peng J S, Li Y C, et al. Use of synergistic interactions to fabricate strong, tough, and conductive artificial nacre based on graphene oxide and chitosan. *ACS Nano*, 2015, 9: 9830–9836
- 41 Wan S J, Li Y C, Peng J S, et al. Synergistic toughening of graphene oxide-molybdenum disulfide-thermoplastic polyurethane ternary artificial nacre. *ACS Nano*, 2015, 9: 708–714
- 42 Qiu L, Yang X W, Gou X L, et al. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives. *Chem Eur J*, 2010, 16: 10653–10658
- 43 Cui W, Li M Z, Liu J Y, et al. A strong integrated strength and toughness artificial nacre based on dopamine cross-linked graphene oxide. *ACS Nano*, 2014, 8: 9511–9517
- 44 Chen C M, Yang Q H, Yang Y G, et al. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane. *Adv Mater*, 2009, 21: 3007–3011
- 45 An S J, Zhu Y W, Lee S H, et al. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 1259–1263
- 46 Chavez-Valdez A, Shaffer M S P, Boccaccini A R. Applications of graphene electrophoretic deposition. A review. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 1502–1515
- 47 Xiong Z Y, Liao C L, Han W H, et al. Mechanically tough large-area hierarchical porous graphene films for high-performance flexible supercapacitor applications. *Adv Mater*, 2015, 27: 4469–4475
- 48 Li C, Shi G Q. Functional gels based on chemically modified graphenes. *Adv Mater*, 2014, 26: 3992–4012
- 49 Bai H, Li C, Wang X L, et al. On the gelation of graphene oxide. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5545–5551
- 50 Xu Y X, Sheng K X, Li C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS Nano*, 2010, 4: 4324–4330
- 51 Zhang M, Huang L, Chen J, et al. Ultratough, ultrastrong, and highly conductive graphene films with arbitrary sizes. *Adv Mater*, 2014, 26: 7588–7592
- 52 Tan Z B, Zhang M, Li C, et al. A general route to robust nacre-like graphene oxide films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 15010–15016
- 53 Xu Y X, Shi G Q, Duan X F. Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: Synthesis and applications in supercapacitors. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1666–1675
- 54 Bai H, Walsh F, Gludovatz B, et al. Bioinspired hydroxyapatite/poly(methyl methacrylate) composite with a nacre-mimetic architecture by a bidirectional freezing method. *Adv Mater*, 2016, 28: 50–56
- 55 Bai H, Chen Y, Delattre B, et al. Bioinspired large-scale aligned porous materials assembled with dual temperature gradients. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500849
- 56 Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, 2006, 311: 515–518
- 57 Munch E, Launey M E, Alsem D H, et al. Tough, bio-inspired hybrid materials. *Science*, 2008, 322: 1516–1520
- 58 Qiu L, Bulut Coskun M, Tang Y, et al. Ultrafast dynamic piezoresistive response of graphene-based cellular elastomers. *Adv Mater*, 2016, 28: 194–200
- 59 Qiu L, Liu J Z, Chang S L Y, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nat Commun*, 2012, 3: 1241
- 60 Qiu L, Liu D Y, Wang Y F, et al. Mechanically robust, electrically conductive and stimuli-responsive binary network hydrogels enabled by superelastic graphene aerogels. *Adv Mater*, 2014, 26: 3333–3337
- 61 Cheng C, Jiang G P, Garvey C J, et al. Ion transport in complex layered graphene-based membranes with tuneable interlayer spacing. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501272
- 62 Vickery J L, Patil A J, Mann S. Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures. *Adv Mater*, 2009, 21: 2180–2184
- 63 Gao H L, Zhu Y B, Mao L B, et al. Super-elastic and fatigue resistant carbon material with lamellar multi-arch microstructure. *Nat Commun*, 2016, 7: 12920
- 64 Liu P W, Jin Z, Katsukis G, et al. Layered and scrolled nanocomposites with aligned semi-infinite graphene inclusions at the platelet limit. *Science*, 2016, 353: 364–367
- 65 Zhang X Y, Samori P. Chemical tailoring of functional graphene-based nanocomposites by simple stacking, cutting, and folding. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15472–15474
- 66 Chen J, Li Y R, Huang L, et al. Size fractionation of graphene oxide sheets via filtration through track-etched membranes. *Adv Mater*, 2015, 27: 3654–3660
- 67 Pei S F, Zhao J P, Du J H, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 2010, 48: 4466–4474
- 68 Li Y Q, Yu T, Yang T Y, et al. Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and bio-compatible properties. *Adv Mater*, 2012, 24: 3426–3431

- 69 Medhekar N V, Ramasubramaniam A, Ruoff R S, et al. Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties. *ACS Nano*, 2010, 4: 2300–2306
- 70 Compton O C, Cranford S W, Putz K W, et al. Tuning the mechanical properties of graphene oxide paper and its associated polymer nanocomposites by controlling cooperative intersheet hydrogen bonding. *ACS Nano*, 2012, 6: 2008–2019
- 71 Wan S J, Hu H, Peng J S, et al. Nacre-inspired integrated strong and tough reduced graphene oxide-poly(acrylic acid) nanocomposites. *Nanoscale*, 2016, 8: 5649–5656
- 72 Hu K S, Tolentino L S, Kulkarni D D, et al. Written-in conductive patterns on robust graphene oxide biopaper by electrochemical microstamping. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13784–13788
- 73 Bryan G W, Gibbs P E. Zinc—A major inorganic component of nereid polychaete jaws. *J Mar Biol Assoc UK*, 1979, 59: 969–973
- 74 Gibbs P E, Bryan G W. Copper—The major metal component of glycerid polychaete jaws. *J Mar Biol Assoc UK*, 1980, 60: 205–214
- 75 Park S, Lee K S, Bozoklu G, et al. Graphene oxide papers modified by divalent ions—Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*, 2008, 2: 572–578
- 76 Lam D V, Gong T, Won S, et al. A robust and conductive metal-impregnated graphene oxide membrane selectively separating organic vapors. *Chem Commun*, 2015, 51: 2671–2674
- 77 Yeh C N, Raidongia K, Shao J J, et al. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water. *Nat Chem*, 2015, 7: 166–170
- 78 Liu R Y, Xu A W. Byssal threads inspired ionic cross-linked nacre-like graphene oxide paper with superior mechanical strength. *RSC Adv*, 2014, 4: 40390–40395
- 79 Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5856–5857
- 80 Liu Y P, Yuan L, Yang M, et al. Giant enhancement in vertical conductivity of stacked CVD graphene sheets by self-assembled molecular layers. *Nat Commun*, 2014, 5: 5461
- 81 Zhang J Z, Xu Y H, Cui L, et al. Mechanical properties of graphene films enhanced by homo-telechelic functionalized polymer fillers via π - π stacking interactions. *Compos Part A Appl Sci Manufact*, 2015, 71: 1–8
- 82 Gao Y, Liu L Q, Zu S Z, et al. The effect of interlayer adhesion on the mechanical behaviors of macroscopic graphene oxide papers. *ACS Nano*, 2011, 5: 2134–2141
- 83 An Z, Compton O C, Putz K W, et al. Bio-inspired borate cross-linking in ultra-stiff graphene oxide thin films. *Adv Mater*, 2011, 23: 3842–3846
- 84 Cheng Q F, Wu M X, Li M Z, et al. Ultratough artificial nacre based on conjugated cross-linked graphene oxide. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3750–3755
- 85 Park S, Dikin D A, Nguyen S T, et al. Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 15801–15804
- 86 Tian Y, Cao Y W, Wang Y, et al. Realizing ultrahigh modulus and high strength of macroscopic graphene oxide papers through cross-linking of mussel-inspired polymers. *Adv Mater*, 2013, 25: 2980–2983
- 87 Zhang Q, Wan S J, Jiang L, et al. Bioinspired robust nanocomposites of copper ions and hydroxypropyl cellulose synergistic toughening graphene oxide. *Sci China Technol Sci*, 2016, doi: 10.1007/s11431-016-0529-3
- 88 Song P A, Xu Z G, Wu Y P, et al. Super-tough artificial nacre based on graphene oxide via synergistic interface interactions of π - π stacking and hydrogen bonding. *Carbon*, 2017, 111: 807–812
- 89 Hu X Z, Xu Z, Liu Z, et al. Liquid crystal self-templating approach to ultrastrong and tough biomimic composites. *Sci Rep*, 2013, 3: 2374
- 90 Zhang Y Y, Li Y C, Ming P, et al. Ultrastrong bioinspired graphene-based fibers via synergistic toughening. *Adv Mater*, 2016, 28: 2834–2839
- 91 Gong S S, Jiang L, Cheng Q F. Robust bioinspired graphene-based nanocomposites via synergistic toughening of zinc ions and covalent bonding. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 17073–17079
- 92 Wan S J, Xu F Y, Jiang L, et al. Superior fatigue resistant bioinspired graphene-based nanocomposite via synergistic interfacial interactions. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605636
- 93 Zhang W D, Phang I Y, Liu T X. Growth of carbon nanotubes on clay: Unique nanostructured filler for high-performance polymer nanocomposites. *Adv Mater*, 2006, 18: 73–77
- 94 Prasad K E, Das B, Maitra U, et al. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 13186–13189
- 95 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. *Nat Commun*, 2012, 3: 650–657
- 96 Gong S S, Wu M X, Jiang L, et al. Integrated ternary artificial nacre via synergistic toughening of reduced graphene oxide/double-walled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol). *Mater Res Exp*, 2016, 3: 075002
- 97 Duan J L, Gong S S, Gao Y, et al. Bioinspired ternary artificial nacre nanocomposites based on reduced graphene oxide and nanofibrillar cellulose. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10545–10550
- 98 Gong S S, Cui W, Zhang Q, et al. Integrated ternary bioinspired nanocomposites via synergistic toughening of reduced graphene oxide

- and double-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2015, 9: 11568–11573
- 99 Huang X, Zeng Z Y, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1934–1946
- 100 Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, 2011, 5: 9703–9709
- 101 Yao H B, Tan Z H, Fang H Y, et al. Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 10127–10131
- 102 Walther A, Bjurhager I, Malho J M, et al. Supramolecular control of stiffness and strength in lightweight high-performance nacre-mimetic paper with fire-shielding properties. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6448–6453
- 103 Walther A, Bjurhager I, Malho J M, et al. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways. *Nano Lett*, 2010, 10: 2742–2748
- 104 Ming P, Song Z F, Gong S S, et al. Nacre-inspired integrated nanocomposites with fire retardant properties by graphene oxide and montmorillonite. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21194–21200
- 105 Xu Z, Gao C. Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Mater Today*, 2015, 18: 480–492
- 106 Zhao F, Zhao Y, Chen N, et al. Stimuli-deformable graphene materials: From nanosheet to macroscopic assembly. *Mater Today*, 2016, 19: 146–156
- 107 Xu Z, Gao C. Graphene in macroscopic order: Liquid crystals and wet-spun fibers. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1267–1276
- 108 Zhong Y L, Tian Z M, Simon G P, et al. Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges. *Mater Today*, 2015, 18: 73–78
- 109 Sherrell P C, Mattevi C. Mesoscale design of multifunctional 3D graphene networks. *Mater Today*, 2016, 19: 428–436
- 110 Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 2010, 4: 2865–2873
- 111 Yu D S, Yang Y, Durstock M, et al. Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices. *ACS Nano*, 2010, 4: 5633–5640
- 112 Yin Z Y, Sun S Y, Salim T, et al. Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes. *ACS Nano*, 2010, 4: 5263–5268
- 113 Xu Y F, Long G K, Huang L, et al. Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting. *Carbon*, 2010, 48: 3308–3311
- 114 Kymakis E, Savva K, Stylianakis M M, et al. Flexible organic photovoltaic cells with *in situ* nonthermal photoreduction of spin-coated graphene oxide electrodes. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2742–2749
- 115 El-Kady M F, Strong V, Dubin S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 2012, 335: 1326–1330
- 116 Yang X W, Cheng C, Wang Y F, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science*, 2013, 341: 534–537
- 117 Gwon H, Kim H S, Lee K U, et al. Flexible energy storage devices based on graphene paper. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1277–1283
- 118 Guo W, Cheng C, Wu Y Z, et al. Bio-inspired two-dimensional nanofluidic generators based on a layered graphene hydrogel membrane. *Adv Mater*, 2013, 25: 6064–6068
- 119 Liu Q, Zhang M, Huang L, et al. High-quality graphene ribbons prepared from graphene oxide hydrogels and their application for strain sensors. *ACS Nano*, 2015, 9: 12320–12326
- 120 Zhao F, Zhao Y, Cheng H H, et al. A graphene fibriform resporor for sensing heat, humidity, and mechanical changes. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14951–14955
- 121 Yang Y K, Zhan W J, Peng R G, et al. Graphene-enabled superior and tunable photomechanical actuation in liquid crystalline elastomer nanocomposites. *Adv Mater*, 2015, 27: 6376–6381
- 122 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191

补充材料

表 S1 BGBNs 的 7 种制备方法的优缺点对比

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “仿生石墨烯纳米复合材料及其在电子器件领域的应用”

Bioinspired graphene-based nanocomposites and their application in electronic devices

WAN SiJie, HU Wei, JIANG Lei & CHENG QunFeng*

Beijing Advanced Innovation Center for Biomedical Engineering, Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China

* Corresponding author, E-mail: cheng@buaa.edu.cn

The increasingly popular flexible electronic devices, such as electronic papers, touch screens, roll-up displays, and wearable sensors, etc., require maintaining high performance, including mechanical and electrical properties, under repeatable deformation state. Graphene, as a two dimensional (2D) carbon nanomaterial with integrated high mechanical properties and electrical conductivity, could serve as the ideal building block for constructing functional materials in application of flexible electronic devices. There have been several attempts to use graphene-based nanocomposites in these devices. However, their assembly using traditional approaches, exhibit relatively poor mechanical and electrical properties, which largely limits the efficiency of these devices. Thus, it remains a great challenge to assemble microscopic graphene nanosheets into macroscopic high performance graphene-based nanocomposites.

As known, the performance usually depends on the unique structure of materials, especially for the nanocomposites. Thus, it will be the next hot-topic that how to achieve the high performance flexible electronic device through designing and constructing the unique structures of graphene-based nanocomposites. Nacre, the “gold standard” for biomimicry with both high strength and toughness, has been the source of inspiration for designing many synthetic hybrid materials and nanocomposites. This is achieved through a precise architecture that resembles that of a brick wall, and the clever design of the interface. Compared to other approaches for constructing graphene-based nanocomposites, this bioinspired concept results in good dispersion, high loading and excellent interfacial interaction design. The resultant bioinspired graphene-based nanocomposites (BGBNs) demonstrate significant enhancement in mechanical and electrical properties.

In this review, we summarize recent research progress on the BGBNs, following the research philosophy of discovery, invention, creation. Firstly, we analyze in detail the sophisticated interfacial architecture of natural nacre, which is responsible for its unique integration of high strength and toughness. Subsequently, we discuss the excellent mechanical and electrical properties of graphene nanosheets. Then, we analyze and compare the effect of different interfacial interactions on the mechanical and electrical properties of BGBNs. Furthermore, we discuss the synergistic effect from different interfacial interactions and building blocks for the fabrication of integrated strong and tough BGBNs. We highlight the fundamental physical properties of BGBNs, such as strength, toughness, and electrical conductivity. Specially, some other functions, including fatigue resistance, fire-retardant properties, etc., are also discussed. In addition, we also summarize the applications of BGBNs in flexible electronic devices, and discuss their challenges. Finally, we offer a perspective on the roadmap and target for BGBNs in the next 5–10 year as follows: (1) The essence of synergistic effect through different interfacial interactions and building blocks should be demonstrated and revealed by further theoretical simulation. (2) The tensile strength and stiffness of BGBNs can reach up to that comparable to carbon fiber reinforced composites, realizing application of BGBNs as structural materials in aerospace and aeronautics. (3) The integrated electrical and fatigue resistant properties should be simultaneously enhanced to satisfy the needs of flexible and wearable electronic devices. (4) Some simple, easy operation techniques will be explored for scaling up the fabrication of BGBNs, which could provide amount of BGBNs for practical applications in many fields.

bioinspired, graphene, nanocomposites, synergistic effect, flexible electronic devices

doi: 10.1360/N972017-00056