智能薄膜材料的“折纸术”

李星¹, 汪洋¹, 胥博瑞¹, 田子傲^{2*}, 狄增峰², 梅永丰^{1*}

1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433;

2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050

* 联系人, E-mail: zatian@mail.sim.ac.cn; yfm@fudan.edu.cn

Rolling origami with smart materials

Xing Li¹, Yang Wang¹, Borui Xu¹, Ziao Tian^{2*}, Zengfeng Di² & Yongfeng Mei^{1*}

¹ Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

² State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

* Corresponding authors, E-mail: zatian@mail.sim.ac.cn; yfm@fudan.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0051

智能材料是一种感知外界环境变化并经过自身判断后改变特性从而适应这种变化的新型功能材料,其自变形、自判断和自适应等特点可以实现对生物智能的人工模仿,因而在各领域都有着重要的应用.在实际应用中,智能薄膜材料的“智能”程度往往会受限于它的二维尺度,如激励行为单一、特性变化测试困难等.但智能材料的三维介观结构会表现与平面材料所不同的特性从而实现更好的智能化.这些不同的特性如产生负折射率、精确控制电磁波、应激产生大形变等可以应用于“超材料”^[1]、三维光电探测器^[2]和柔性器件^[3]等领域.因此,实现平面薄膜材料的三维构筑成为研究的热点.然而,这样的结构转变在细观下存在着几个难点:小型化、高集成度和可设计性等.针对这些难点,研究者提出了一种基于应力控制的折叠方法,充分利用了智能纳米薄膜的制备工艺.该方法利用预应变工程将卷曲纳米技术与精细加工技术结合,实现了薄膜的精密图案化,探索了可拓展的、完全集成的、适用于各类材料的介观结构制备^[4,5],我们称这样的方法为“折纸术”.该方法同时还具有极强的材料兼容性,可以结合包括聚合物、金属以及氧化物在内的^[6,7]多类别材料.由于卷曲纳米薄膜较高的能量密度,对应变的敏感性和薄膜自身的柔软性,智能薄膜材料“折纸”后的三维卷曲结构在刺激下具有更快的响应速度和更大的形变量,从而使智能三维结构器件具有更广阔的应用前景.

本研究团队通过将“折纸术”与钯、二氧化钒等智能材料薄膜相结合,成功在片上实现了高集成度、高灵敏度及大形变的三维卷曲结构功能器件的制备,并应用于探测器与制动器等领域.相关成果发表在 *Science Advances*^[8], *Nano Letter*^[9].

我们设计了一种基于钯(Pd)卷曲结构的氢探测器,其原理是钯在氢气环境中会受刺激产生一定的响应行为^[8].将图形化的纳米薄膜逐层沉积到光刻胶上以构建预应力,在该预应力释放后薄膜卷曲形成大规模的三维结构阵列.由于吸收氢气后Pd的体积会膨胀,当该探测器置于氢气中时,整个卷曲结构阵列会从管状结构均匀地转变为平面状态,如图1(a)所示.同时,由于纳米薄膜对体积膨胀产生的应变具有高度敏感性,该卷曲结构在受到刺激后的响应时间为3.4 s,恢复时间为7.6 s.基于以上两种性能,我们开发了一种可视化探测器.如图1(b)和(c)所示,“FUDAN”的字符和标志在有无氢气的情况下产生了巨大的视觉差异,这是因为探测器上卷曲结构的大面积阵列和极快的响应时间,使氢气刺激下产生的结构变化在宏观上是可见的.

我们还设计了一种基于二氧化钒(VO₂)卷曲结构的微致动器^[9].VO₂是一种在68℃发生金属-绝缘体转变(MIT)的相变材料,相变时会伴随一定的应变变化.我们通过Cr/VO₂双层结构实现纳米薄膜的卷曲.研究发现,随着Cr层厚度的不同,纳米薄膜的内应变也会改变,从而制备了不同曲率的卷曲结构,如图1(d)所示.有意思的是,在加热-冷却过程中制动的曲率变化发现,不同初始曲率的卷曲结构表现出不同的制动触发温度.此外,图1(e)展示了该卷曲结构的制动方式:升温会使卷曲结构转变为平面薄膜;而降温则使平面薄膜重新卷曲成管状结构.这样的大形变使该制动器的制动效率远高于传统制动器,这是因为纳米薄膜的高能量密度,导致小的应变变化(<1%)也能实现大的形变.在制动原理相似的微纳机器人领域,通过“折纸术”实现智能材料上可编程的三维结构设计^[10],所制备

图 1 (网络版彩色)基于智能材料的卷曲微结构^[8,9]. (a) 基于卷曲结构的氢探测器在有无氢气情况下的结构变化图. 比例尺: 500 μm ; (b) 通过“FUDAN”字符增强了氢探测在有无氢气情况下的可视度. 比例尺: 2 mm; (c) 通过“FUDAN”标志增强氢探测在有无氢气情况下的可视度. 比例尺: 2 mm; (d) 基于不同曲率卷曲结构的温度激发制动器. 比例尺: 100 μm ; (e) 卷曲微制动器在加热-冷却过程中的曲率变化. 比例尺: 50 μm

Figure 1 (Color online) Rolled-up microstructures with smart materials^[8,9]. (a) Scheme of hydrogen detection and high integration devices based on rolled-up microstructures. Scale bars, 500 μm . (b) Enhanced macroscopic visual hydrogen detection with “FUDAN” character. Scale bar, 2 mm. (c) Enhanced macroscopic visual hydrogen detection with “FUDAN” logo. Scale bar, 2 mm. (d) Scheme of temperature-dependent microactuators and controllable rolled-up structures with different curvatures. Scale bar, 100 μm . (e) The curvature changes of rolled-up microactuators during heating and cooling. Scale bar, 50 μm

的不同结构机器人也具有上述功能器件的优异特征,如极快的响应速度与大形变,为实现更“智能”的机器人提供了巨大的帮助。

由此可见,“折纸术”可以通过精确的设计将平面智能材料转变为可预见的三维微结构功能器件,并使该器件具

有高集成度、出色的应变敏感性和极佳的柔软性。这些特性使基于超薄纳米薄膜的智能器件在同类器件中具有非常明显的优势。因此,我们相信在“折纸术”与智能材料的搭配下,三维功能器件将应用于包括三维探测器、可穿戴设备和微纳机器人等更广阔的领域中。

推荐阅读文献

- Shelby R A, Smith D R, Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction. *Science*, 2001, 292: 77–79
- Lin C H, Tsai D S, Wei T C, et al. Highly deformable origami paper photodetector arrays. *ACS Nano*, 2017, 11: 10230–10235
- Song Z, Ma T, Tang R, et al. Origami lithium-ion batteries. *Nat Commun*, 2014, 5: 3140
- Rogers J, Huang Y G, Schmidt O G, et al. Origami MEMS and NEMS. *MRS Bull*, 2016, 41: 123–129
- Ning X, Wang X J, Zhang Y, et al. Assembly of advanced materials into 3D functional structures by methods inspired by origami and kirigami: A review. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1800284
- Xu B R, Zhang B R, Wang L, et al. Tubular micro/nanomachines: From the basics to recent advances. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705872
- Tian Z A, Zhang L N, Fang Y F, et al. Deterministic self-rolling of ultra-thin nanocrystalline diamond nanomembranes for three-dimensional tubular/helical architecture. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604572
- Xu B R, Tian Z A, Wang J, et al. Stimuli-responsive and on-chip nanomembrane micro-rolls for enhanced macroscopic visual hydrogen detection. *Sci Adv*, 2018, 4: eaap8203
- Tian Z A, Xu B R, Hsu B, et al. Reconfigurable vanadium dioxide nanomembranes and microtubes with controllable phase transition temperatures. *Nano Lett*, 2018, 18: 3017–3023
- Hawkes E, An B, Benbernou N M, et al. Programmable matter by folding. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 12441–12445