

基于湿度控制的MXene-氧化石墨烯薄膜驱动器

邹明辉, 翟建广*, 吴天宸

上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海

收稿日期: 2023年7月1日; 录用日期: 2023年7月22日; 发布日期: 2023年8月1日

摘要

本文将MXene和氧化石墨烯混合, 制备成薄膜驱动器并探究其湿度驱动性能, 分两个部分。第一部分是利用改进的Hummers方法制备氧化石墨烯和利用HCl/LiF刻蚀MAX制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene, 将所制备的两种原料混合抽滤成MXene-氧化石墨烯薄膜, 藉由SEM、AFM、拉曼光谱和XRD检测分析原料制备以及MXene-氧化石墨烯薄膜的性质; 第二部分是基于MXene-氧化石墨烯薄膜对水分湿度响应的特性, 分别测试 $Ti_3C_2T_x$ MXene薄膜、氧化石墨烯薄膜和MXene-氧化石墨烯薄膜的不同湿度条件下弯曲角度的关系。实验结果得出, MXene-氧化石墨烯薄膜在20°C, 相对湿度90°的条件下达到最大弯曲角度148°, 同时对其稳定性进行检测, 结果表明MXene-氧化石墨烯薄膜在水中能长时间保存, 证明了它的长期稳定性。

关键词

柔性驱动器, MXene, 氧化石墨烯, 湿度驱动, 二维材料

MXene-GO Thin Film Driver Based on Humidity Control

Minghui Zou, Jianguang Zhai*, Tianchen Wu

School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai

Received: Jul. 1st, 2023; accepted: Jul. 22nd, 2023; published: Aug. 1st, 2023

Abstract

In this paper, MXene was mixed with graphene oxide to prepare a thin film driver, and its humidity driving performance was investigated in two parts. The first part is to use the improved Hummers method to prepare the mixture of GO and HCl and LiF, etch MAX to prepare $Ti_3C_2T_x$ MXene, and then mix and filter the two prepared raw materials into MXene-GO thin film. The material

*通讯作者。

preparation and properties of MXene-GO films were analyzed by SEM, AFM, Raman spectroscopy and XRD. The second part is to test the relationship between bending angles of $Ti_3C_2T_x$ MXene thin film, GO thin film and MXene-GO thin film under different humidity conditions, based on the response characteristics of MXene-GO thin film to moisture and humidity. The experimental results show that MXene-GO film can reach the maximum bending Angle of 148° at $20^\circ C$ and relative humidity of 90% . At the same time, the stability of MXene-GO film is tested. The results show that MXene-GO film can be preserved in water for a long time, proving its long-term stability.

Keywords

Flexible Actuator, MXene, Graphene Oxide, Humidity Driven, Two-Dimensional Material

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

MXene 是一种新型层状二维金属基碳化物材料, 其通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ (M 为早期过渡金属, X 为 C 或 N, T_x 为 OH、O 和 F 等表面末端; $n = 1, 2, 3$) [1]。由于其具有丰富的表面官能团、大的比表面积、高的机械柔韧性、良好的导电性和易成膜性而倍受研究者的青睐[2], 因此 MXene 在能量存储[3]、分离膜[4]、电磁干扰屏蔽[5]等方面都有其独特的应用空间。现已有研究者初步探究了其在湿度制动器方面的应用, 并验证了其作为湿度梯度驱动器的可行性[6]。但纯的 MXene 薄膜存在严重的层间堆积现象, 在水/氧环境中极易氧化, 不能长期稳定储存。研究发现, MXene 与其他材料掺杂可以得到一些性能更好的复合材料。因此, 可以通过插层、改性、掺杂或与其他材料复合来防止 MXene 的堆积, 抑制其氧化, 提高其稳定性。

氧化石墨烯是一种巨大的石墨烯衍生物和二维碳分子。它具有比表面积大、载流子迁移率高、透光率高等优点。其表面含有大量氧官能团(羟基, 羧基), 水分子可以通过氢键与这些官能团中的氧原子结合, 因此它具有良好的亲水性[7]。结合这个特点, 氧化石墨烯成为了构建湿度智能驱动器的最佳候选材料之一。然而纯氧化石墨烯薄膜在潮湿或含水环境中容易吸水膨胀, 导致薄膜稳定性变差, 不利于其在高湿条件下重复使用。因此, 本文结合 MXene 和氧化石墨烯的特点, 将氧化石墨烯引入 MXene 中, 制备 MXene-氧化石墨烯薄膜驱动器并研究其湿度驱动性能。

2. 实验制备

2.1. 实验原料和仪器

实验原料主要有石墨粉: 325mesh, Alfa Aesar 公司; 硝酸钠($NaNO_3$): 分析纯, Alfa Aesar 公司; 浓硫酸(H_2SO_4): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 高锰酸钾($KMnO_4$): $\geq 99.99\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 双氧水(H_2O_2): $\geq 30\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 浓盐酸(HCl): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; Ti_3AlC_2 粉末(MAX): 400 目, 11 Technology Co., Ltd.; 氟化锂(LiF): 分析纯, 上海麦克林; 氩气(Ar): $\geq 99.99\%$, 北京普莱克斯。

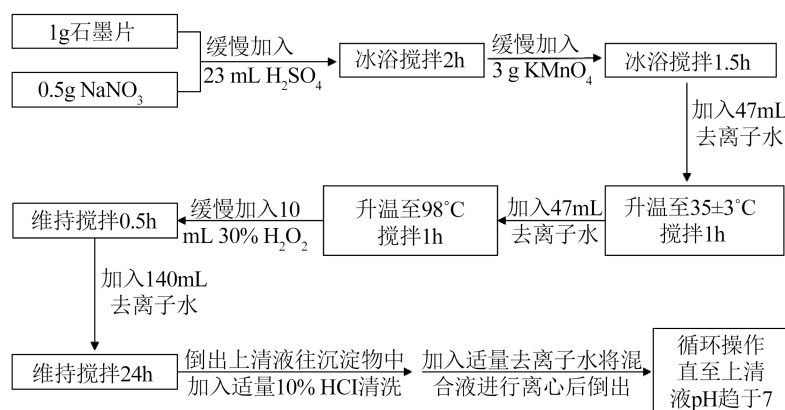
实验仪器主要有集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S), 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 高速台式离心机(TG18K), 上海继谱电子科技有限公司; 循环水式多用真空泵(SHZ-D(III)), 河南省予华仪器有限

公司；洁盟牌超声清洗机(JP-010T)，深圳市洁盟清洗设备有限公司；X 射线衍射仪(XRD) (日本 Rigaku Ultima IV)，Bright Industrial (Shanghai) Co., Ltd.；拉曼光谱仪(英国 Renishaw inVia)，富瑞博国际有限公司；原子力显微镜(AFM) (德国 Bruker Dimension Icon)，布鲁克(北京)科技有限公司；扫描电子显微镜(SEM) (德国 ZEISS GeminiSEM 300)，Wuxi Dongli Intelligent Technology Co., Ltd.。

2.2. 样品制备

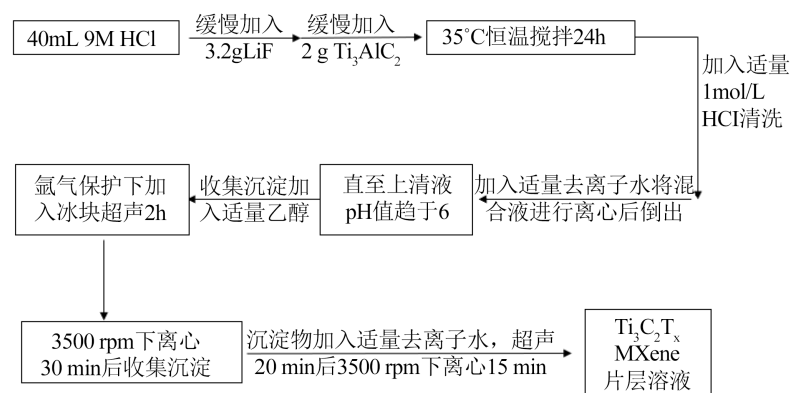
2.2.1. 氧化石墨烯的制备

本文采用的是改进的 Hummers 法[8] [9]制备氧化石墨烯。具体操作步骤如下：



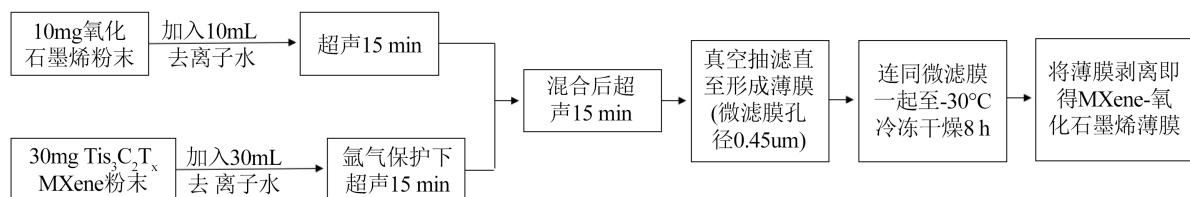
2.2.2. $Ti_3C_2T_x$ MXene 的制备

本文使用 HCl 和 LiF 的混合物来作为刻蚀剂来刻蚀 MAX 制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene [10]。具体操作步骤如下：



2.2.3. MXene-氧化石墨烯薄膜的制备

薄膜采用真空抽滤的方法，具体操作步骤如下：



2.3. 样品测试与表征

采用扫描电镜(SEM)分析所制备 MXene 的微观形貌以及 MXene-氧化石墨烯薄膜的横断面形貌；采用原子力显微镜(AFM)表征所制备的氧化石墨烯微观形貌；采用拉曼光谱分别对 MXene、氧化石墨烯和 MXene-氧化石墨烯薄膜进行表征；利用 X 射线衍射仪分别对 MXene、氧化石墨烯和 MXene-氧化石墨烯薄膜进行表征分析；利用纳米压痕仪对 MXene-氧化石墨烯薄膜进行力学性能表征。

3. 结果与讨论

3.1. 微观形貌

如图 1(A)所示为 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的扫描电镜图像，图片显示的形貌形似手风琴，表现出松散排列的层状结构。通过改进的 Hummers 法制备得到的氧化石墨烯，配置成一定浓度的分散液，再进行超声处理，取离心后的上层清液进行原子力显微镜表征，得到的 AFM 图像如图 1(B)所示。从图片可以看出，氧化石墨烯纳米片呈非常明显的单层薄片形状，横向尺寸约为 400 nm，同时经厚度后扫描发现，其厚度大概为 1 nm。氧化石墨烯纳米片表面非常平整，说明制备出来的氧化石墨烯有着非常良好的二维材料结构特性。如图 1(C)~(F)所示为 MXene-氧化石墨烯薄膜横断面的扫描电镜图，在薄膜切割较好的横断面处表现出较好的层状结构，层间具有孔隙，有利于水分子在二维纳米通道中的传输，而且由图可以看出 MXene-氧化石墨烯薄膜厚度约为 20 μm 。

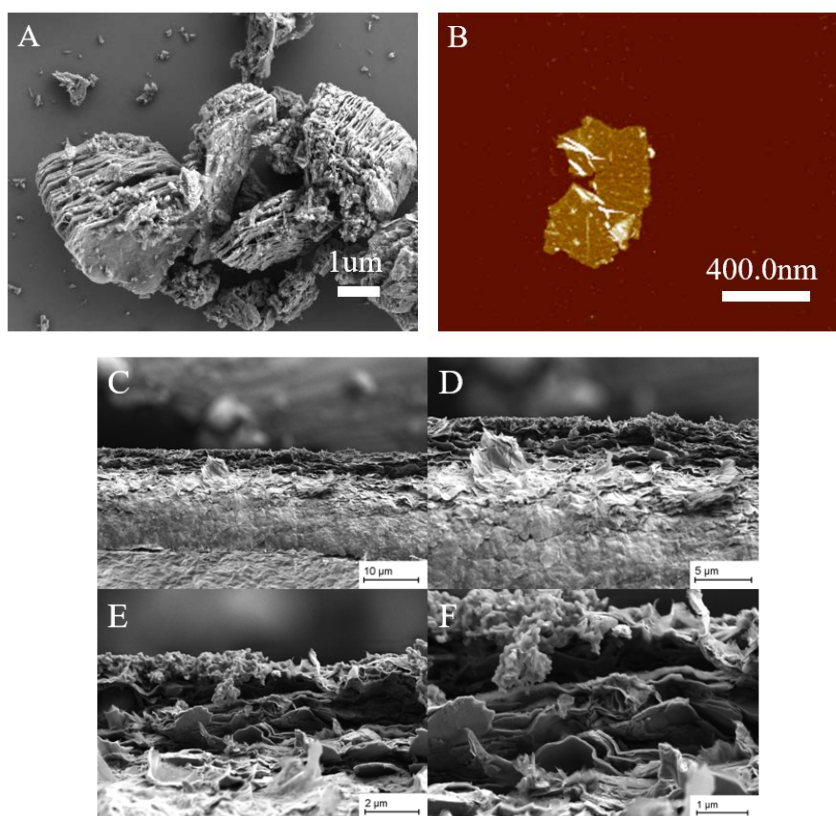


Figure 1. SEM of $Ti_3C_2T_x$ MXene (A), AFM of Graphene Oxide (B), Cross sectional-SEM of MXene graphene oxide film (C)~(F)

图 1. $Ti_3C_2T_x$ MXene 的扫描电镜图 (A)、氧化石墨烯的原子力显微镜图 (B)、MXene-氧化石墨烯薄膜横断面扫描电镜图(C)~(F)

3.2. 拉曼光谱标准

如图 2 所示为 MXene、MXene-氧化石墨烯薄膜和氧化石墨烯的拉曼光谱图。图中可以看出 MXene-氧化石墨烯薄膜在 196 和 382 cm^{-1} 处有两个明显衍射峰，归因于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 中 Ti 原子的 A_{1g} 对称面外振动和 E_g 群振动，而 1341 和 1600 cm^{-1} 处有两个明显衍射峰，对应于氧化石墨烯的 D 带和 G 带。MXene-氧化石墨烯的特征峰表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 与氧化石墨烯成功结合。

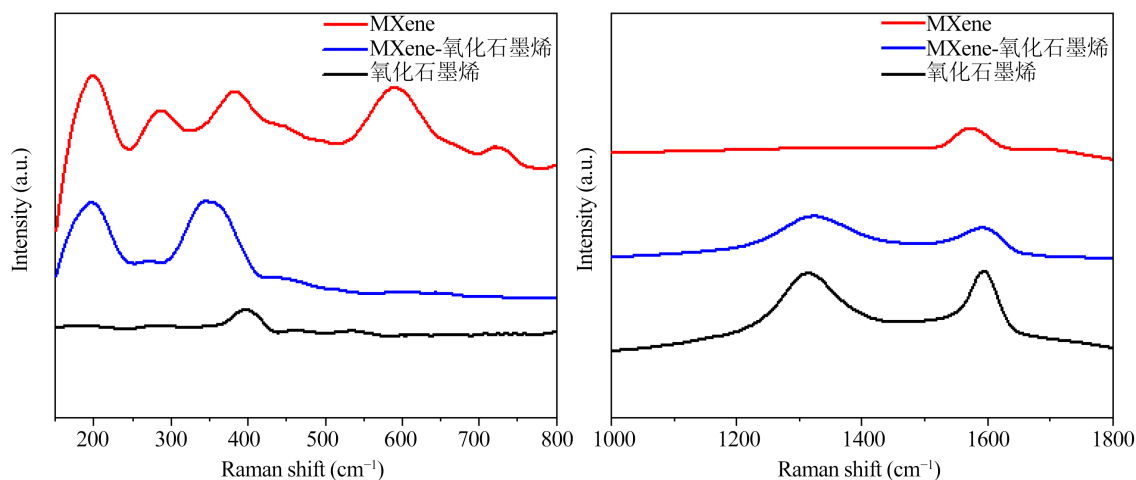


Figure 2. Raman spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, GO and MXene-GO films

图 2. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene、氧化石墨烯和 MXene-氧化石墨烯薄膜的拉曼光谱图

3.3. X 射线衍射谱图

为了揭示 MXene-氧化石墨烯的结构，进行了 X 射线衍射分析，如图 3 所示，可以看出 MXene-氧化石墨烯薄膜中属于氧化石墨烯的峰消失了，属于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的峰由 $2\theta = 6.96^\circ$ 移至 7.15° ，对应层间距 d 值为 11.66 \AA 。在 MXene-氧化石墨烯的 XRD 图谱中，氧化石墨烯的峰消失， $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的峰转移到了 7.65° ，对应的 d 间距为 11.77 \AA 。这一结果和文献[11] [12]报道的结果相似。

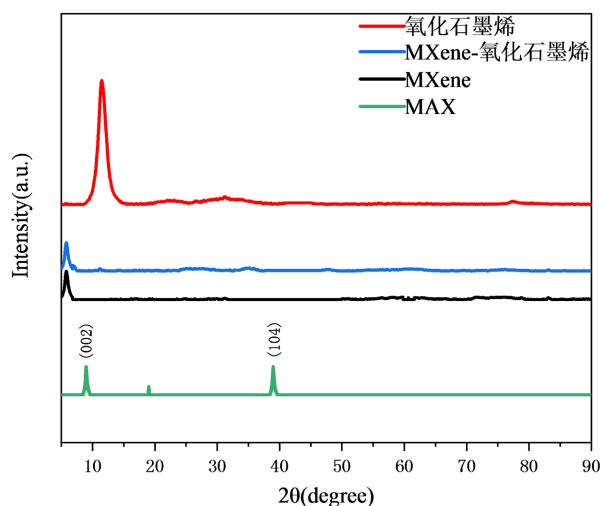


Figure 3. X-ray diffraction spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, GO and MXene-GO films

图 3. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene、氧化石墨烯和 MXene-氧化石墨烯薄膜的 X 射线衍射谱

3.4. MXene-氧化石墨烯薄膜湿度驱动性能

如图 4(A)、图 4(B)所示为由抽滤并进行冷冻干燥剥离后得到的 MXene-氧化石墨烯薄膜, 薄膜表面光滑平整, 而且值得注意的是, 当手去靠近薄膜时会出现如图 4(C)所示蜷缩现象(几秒钟之内), 体现了 MXene-氧化石墨烯薄膜对于水分湿度敏感的特性, 已经证明 MXene 和氧化石墨烯对于水分湿度可以作出可逆的膨胀/收缩行为。



Figure 4. Schematic diagram of MXene-GO film

图 4. MXene-氧化石墨烯薄膜示意图

有研究表明, 氧化石墨烯具有较强的抗水蒸气渗透能力[13]。因此 MXene-氧化石墨烯薄膜内部的有序层状结构和含氧官能团可以形成高摩擦的纳米通道, 这会延缓水分子在其中的运输, 从而导致薄膜在垂直方向上的溶胀差[14]。此时薄膜内部的水分湿度梯度增加了弯曲力矩, 结果导致 MXene-氧化石墨烯薄膜由湿度高的一侧向湿度低的一侧弯曲。可以断定此薄膜驱动器是由湿度梯度所触发的。当带着水分的手靠近 MXene-氧化石墨烯薄膜一侧时, 薄膜表面的含氧官能团会与手带过来的水分子形成了强氢键, 从而使得靠近手这一侧的表面吸附水分子从而膨胀。薄膜两侧相对湿度的差异会产生类似于双层状的结构, 这能很好地解释此弯曲现象, 这在垂直于薄膜表面的方向上产生了水分梯度, 从而当 MXene-氧化石墨烯薄膜一侧膨胀, 而另一侧不膨胀, 两侧的不对称膨胀就会使得薄膜弯曲变形, 具体结构示意图如图 5 所示。

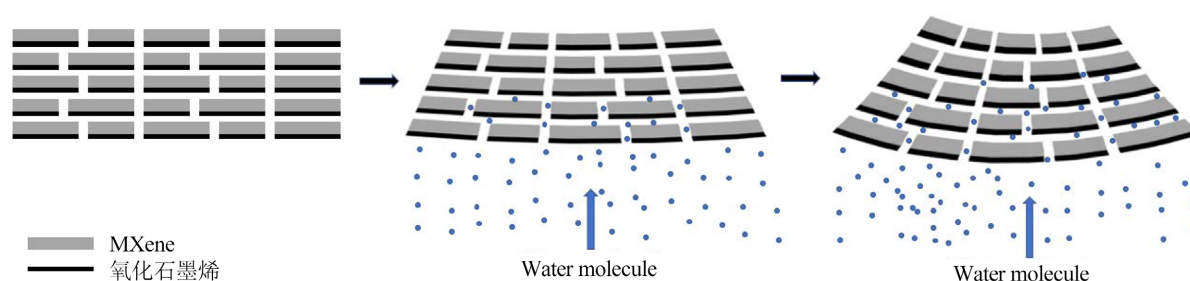


Figure 5. Schematic diagram of bending structure

图 5. 弯曲结构示意图

基于这个特性, 为了进一步定量分析水分湿度梯度对于薄膜的驱动行为, 将 MXene-氧化石墨烯薄膜裁剪成长方形(3 cm × 1 cm)形状, 为了消除薄膜另一面对水分湿度的响应, 将薄膜和同样尺寸规格的软质透明胶带(BoPP 材质)粘合在一起, 同时室内温度保持在 20°, 以此抵消温度对实验结果的影响。将双层薄膜整体夹持竖直接放置在封闭的玻璃箱子中, 由空气加湿器向箱子内输出水分湿度, 箱子内放置湿度计记录内环境相对湿度, 同时用相同方法制备出 MXene 薄膜和氧化石墨烯进行对比实验, 记录下各薄膜弯

曲角度和相对湿度的数值, 可得如图 6 所示曲线。在室温 20°, 相对湿度 60% 的情况下, 各薄膜维持平直的状态; 相对湿度达到 90% 时各薄膜达到最大弯曲角度, 其中 MXene-氧化石墨烯薄膜对于水分湿度的响应最为灵敏, 最大角度可以达到 148°, 此时 MXene 薄膜的弯曲角度为 64°, 氧化石墨烯薄膜的弯曲角度为 15°。

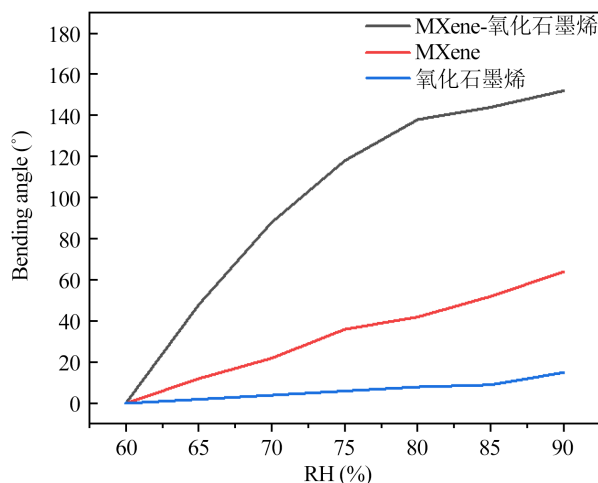


Figure 6. Bending angles of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene films, GO films and MXene-GO films at different relative humidity
图 6. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜、氧化石墨烯薄膜和 MXene-氧化石墨烯薄膜的不同相对湿度下的弯曲角度

由文献可知[15], $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 中的氧含量较低, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的引入, 薄膜整体的氧含量降低, 与水分子形成弱氢键, 从而形成低摩擦纳米通道, 这对于水分子的传输是有利的。从这个角度来看, 过多的引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 将不利于薄膜的湿度驱动性能。然而, 我们从图 3 XRD 的分析结果来看, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 含量的引入, MXene-氧化石墨烯薄膜中对应于氧化石墨烯的峰消失了, 同时 MXene-氧化石墨烯薄膜的层间距 d 增大了。从这个角度来看, 可以说明随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的引入会打破氧化石墨烯内部结构的层堆叠。从而导致更大的层间距, 引起更大的表面积和更多的多孔结构。因此 MXene-氧化石墨烯薄膜对于水分子的吸附和解离速度会更快。综合以上分析, 结合对薄膜氧含量和层间距这些综合因素对湿度梯度响应速度对于驱动性能的影响, 引入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 对于薄膜的湿度驱动性能会有非常大的提升。

随着湿度梯度的变化, 被吸附的水与 MXene-氧化石墨烯薄膜之间的氢键会发生缔合和解离, 导致水分子可逆地吸附到薄膜内纳米通道的夹层中, 使夹层间距发生变化, 继而导致 MXene-氧化石墨烯薄膜的膨胀与收缩, 产生可逆变形。随着湿度的增加, MXene-氧化石墨烯薄膜自动向一侧弯曲。综合以上分析, 本文制备的薄膜具有快速响应、弯曲角度大和可逆变形的性能。更大的层间距导致更大的表面积和更多的多孔结构, 从而导致水分子的快速吸附/快速释放。

3.5. MXene-氧化石墨烯薄膜稳定性

薄膜的稳定性也是实际应用过程中尤其关键的一部分。为了进一步研究 MXene-氧化石墨烯薄膜在高湿度环境的稳定性表现, 分别将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜、氧化石墨烯薄膜和 MXene-氧化石墨烯薄膜放置在水中处理。通过实验对比发现, 当它们放置在水中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 薄膜与水接触时立即出现溶解现象并在对其轻微摇晃后完全溶解在其中, 这很有可能是因为其结构中的含氧官能团和相邻纳米片之间只存在相对较弱的范德华力[16]所导致的; 而氧化石墨烯薄膜存在 π - π 的较高静电斥力, 在与水接触后也在数秒

内出现碎裂情况；MXene-氧化石墨烯薄膜则未出现溶解情况，并在水中保存了两周的情况下仍然非常完整。经过上述实验对比，足以说明MXene-氧化石墨烯薄膜在高湿度环境下具有非常高的稳定性。出现这种差异可以归因于MXene-氧化石墨烯薄膜中 $Ti_3C_2T_x$ MXene和氧化石墨烯之间的强氢键，以及静电斥力的减少。

为了检验MXene-氧化石墨烯薄膜在水中存放后的湿度驱动性能，对其进行驱动测试，实验结果表明经过两周的泡水试验后薄膜仍然具有未泡水前的弯曲活性，在相对湿度达到90%时弯曲角度依然能达到 145° 。

经过对薄膜稳定性研究后发现，MXene-氧化石墨烯薄膜能在高湿度以及水中长期存放并保持相当高的驱动活性。通过分析，MXene-氧化石墨烯的高稳定性源自氧化石墨烯和 $Ti_3C_2T_x$ MXene的相互作用，当氧化石墨烯被引入后， $Ti_3C_2T_x$ MXene的表面会被氧化石墨烯所包覆，从而避免了环境中的 O_2 -和它的直接接触，进而抑制了 $Ti_3C_2T_x$ MXene的氧化。而且，氧化石墨烯的引入可以给 $Ti_3C_2T_x$ MXene提供非常多的水分吸附位点，大大提高了薄膜的湿度驱动性能。同时，对于氧化石墨烯而言， $Ti_3C_2T_x$ MXene的加入等同于往氧化石墨烯层与层直接插入了纳米片，可以有效减少氧化石墨烯纳米片之间的 π - π 相互作用， π - π 相互作用的减少可以减少层间堆叠现象，提高纳米片之间的层间距，这点可以从图3中XRD结果中MXene-氧化石墨烯层间距的增大得出，层间距的增大有利于水分子的传输。氧化石墨烯抑制了 $Ti_3C_2T_x$ MXene的氧化， $Ti_3C_2T_x$ MXene提高了氧化石墨烯的稳定性。经过测试可知本文所制备的MXene-氧化石墨烯薄膜具有不错的可重复性和长期稳定性。

参考文献

- [1] Fu, L. and Xia, W. (2020) MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties and Applications. *Advanced Engineering Materials*, **23**, Article ID: 2001191. <https://doi.org/10.1002/adem.202001191>
- [2] Haemers, J., Rui, G. and Sofer, Z. (2020) Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases. *Small Methods*, **4**, Article ID: 1900780. <https://doi.org/10.1002/smt.201900780>
- [3] Kang, R., Handoko, A.D., Nemani, S.K., et al. (2020) Rational Design of Two-Dimensional Transition Metal Carbide/Nitride (MXene) Hybrids and Nanocomposites for Catalytic Energy Storage and Conversion. *ACS Nano*, **14**, 10834-10864.
- [4] Karahan, H.E., Goh, K., Zhang, C.J., et al. (2020) MXene Materials for Designing Advanced Separation Membranes. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1906697. <https://doi.org/10.1002/adma.201906697>
- [5] Han, M., Zhang, D., Shuck, C.E., et al. (2023) Electrochemically Modulated Interaction of MXenes with Microwaves. *Nat. Nature Nanotechnology*, **18**, 373-379. <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01308-9>
- [6] Wu, J., Lu, P., Dai, J., et al. (2020) High Performance Humidity Sensing Property of $Ti_3C_2T_x$ MXene-Derived $Ti_3C_2T_x/K_2Ti_4O_9$ Composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **326**, Article ID: 128969. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128969>
- [7] Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., et al. (2006) Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials*, **18**, 2740-2749. <https://doi.org/10.1021/cm060258+>
- [8] Hummers, W.S. and Offeman, R.E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [9] 王璇, 贺晓莹. 氧化石墨烯的制备与表征[J]. 辽宁化工, 2020, 49(1): 36-37. <https://doi.org/10.14029/j.cnki.issn1004-0935.2020.01.007>
- [10] Zeng, Y.P. and Wu, W. (2021) Synthesis of 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene and MXene-Based Composites for Flexible Strain and Pressure Sensors. *Nanoscale Horizons*, **6**, 893-906.
- [11] Kang, K.M., Kim, D.W., Ren, C.E., et al. (2017) Selective Molecular Separation on $Ti_3C_2T_x$ -Graphene Oxide Membranes during Pressure-Driven Filtration: Comparison with Graphene Oxide and MXenes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 44687-44694.
- [12] Lu, M., Han, W.J., Li, H.J., et al. (2019) Magazine-Bending-Inspired Architecting Anti-T of MXene Flakes with Vertical Ion Transport for High-Performance Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, **6**, Article ID: 1900160.

- <https://doi.org/10.1002/admi.201900160>
- [13] Castaldo, R., Lama, G.C., *et al.* (2019) Humidity-Driven Mechanical and Electrical Response of Graphene/Cloisite Hybrid Films. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1807744. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807744>
- [14] Liu, T., Liu, X., Graham, N., Yu, W.Z. and Sun, K.N. (2019) Two-Dimensional MXene Incorporated Graphene Oxide Composite Membrane with Enhanced Water Purification Performance. *Journal of Membrane Science*, **593**, Article ID: 117431. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117431>
- [15] Sang, H.L., Eom, W., Shin, H.S., *et al.* (2020) Room-Temperature, Highly Durable Ti₃C₂TX MXene/Graphene Hybrid Fibers for NH₃ Gas Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 10434-10442. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21765>
- [16] Lee, G.S., Yun, T., Kim, H., *et al.* (2020) Mussel Inspired Highly Aligned Ti₃C₂Tx MXene Film with Synergistic Enhancement of Mechanical Strength and Ambient Stability. *ACS Nano*, **14**, 11722-11732. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c04411>