

# 水让氧化石墨烯“动起来”

■本报见习记者 池涵

近日,扬州大学物理科学与技术学院教授涂育松课题组与上海大学环境与化学工程学院研究员石国升课题组合,在《中国物理快报》上发表论文,开展理论结合实验研究,对氧化石墨烯表面的官能团分布规律及其原因进行了回答。

他们发现,在有水分子吸附时,氧化石墨烯能够转变为自适应动态共价材料。水分子充当媒介,可以把氧化石墨烯中氧迁移的能垒降低到与液态水的氢键能相似甚至更低的水平。而环氧和羟基官能团在水分子媒介下,可以自发断开或重组碳氧键,实现氧的动态迁移。

## 环氧“被水扶着踩高跷”

涂育松介绍,石墨烯是碳原子单层。除少量纯石墨烯应用外,实际应用中氧化石墨烯较多,而单层氧化石墨烯的正上方,分布有两种官能团环氧和羟基,而在氧化石墨烯边缘则分布着一些羧基官能团。

“由于这些氧化官能团都是亲水的,而石墨烯本身是疏水的,这两类材料的交错分布是氧化石墨烯在很多方面都能获得应用的重要原因。”石国升说。

虽然这种官能团分布很早就为人所知,但以前的观点认为,该分布是完全随机的。原理没有取得突破,导致氧化石墨烯的性质很难琢磨,也给进一步开展相关研究带来困扰。

课题组根据密度泛函理论,计算出在无水情况下,要让氧化石墨烯表面的环氧和羟基中的碳氧键断开,所需的能量是液态水分子氢键能量的5-6倍。然而如果在环境加入水分子,可以将碳氧键断开的能垒降低到跟水分子氢键能相当的水平。

这意味着,水可以很容易地把氧从碳手中抢过来,使氧在常温下自由移动。

涂育松团队进一步通过计算分子动力学模拟证实,羟基中的碳氧键本来很难断开,但是如果周围刚好有一个环氧,羟基就可以将质子(氢离子)转移到这个环氧上。

或者环氧碰到一个水分子,水分子中的氧可以瞬间连接三个氧,再把一个氢释放给环氧的一条碳氧键,此时的环氧就变成了一个羟基。当后者再把氢离子吐回给水分子后,断开的氧就会在临近区域连接一个碳原子,重新形成环氧。

就这样,环氧的两条碳氧键像一对高跷,在羟基或者水分子的搀扶下可以连续地移动。

“此前这方面的研究中多把氧化基团看作是孤立的,单个地研究羟基或者环氧。”涂育松告诉《中国科学报》,“而我们把环氧、羟基和水分子看作是一个整体,在相互协助下发生动态变化的过程。”在计算分子动力学模拟中,常温常压下,氧化基团就能自发地动起来。

“这给了我们很大的信心。”涂育松说。

## 实验测试遭遇挑战

研究团队想了很多办法用实验和后续测试观察相关现象。最终上海同步辐射光源的原位红外光谱装置给了他们实现原位探测石墨烯结构的机会。

“同步红外探测的灵敏度高,也不需要真空,可以做。”石国升说。

为了测试石墨烯氧化基团在水分子吸附下与干燥环境相比有什么变化,他们需要把样品放在一个比较干燥的环境中,再一点一点地加入水。为此他们专门设计了一个比较窄的匣子放样品,用风吹的方式维持匣子里均匀干燥,此时氧化基团在石墨烯表面的分布变化非常小。

“仅仅加了一点水,环氧的分布就有了

类周期性的振荡变化。”涂育松说,“这验证了我们的结果。”

但是同行审稿人的问题接踵而至。

“你的实验中石墨烯是堆叠在一起的,你怎么证明环氧的变化是顺着单层发生的而不是发生在层间的?”“你所说的这种机理会引起氧化石墨烯的降解吗?”

对此涂育松等人一一作出解答,他认为,理论可以证明,环氧的层间移动需要跨越更长的距离,意味着更高的能垒。而在有水环境下,层间距变大,能垒也进一步增加了。这说明,氧化基团只能沿着层平面迁移,而不是在层间迁移。

而实验前后对石墨烯薄膜的称重和成分分析也证明,不仅重量没有损失,石墨烯中碳氢氧的比例也没有发生变化,石墨烯的表面仅仅是氧化基团的位置发生了迁移,并没有降解发生。

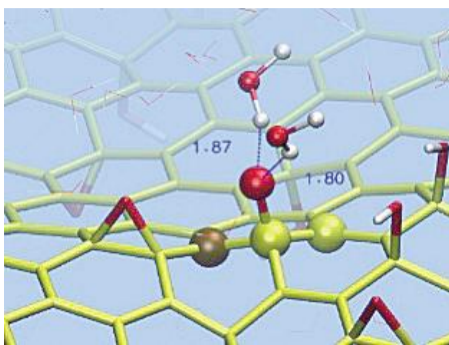
## 让石墨烯“动”起来

涂育松认为这项工作最大的意义在于挑战了以前的理解——氧化石墨烯不是静态的,而是动态的。氧化位点之间高度关联,环氧、羟基和水分子三者相互协同,可以实现大面积的氧迁移。

“很多以前无法理解的现象,现在豁然开朗。水作为一种常见的环境变量,对于以后的相关研究也有启发。”涂育松说。

氧化石墨烯专家、韩国国立蔚山科学技术院多维碳材料中心主任 Rodney Ruoff 教授曾联系涂育松,邀请他去韩国讨论他们的模型及用此模型开展相关研究合作问题。在讨论中,凭借多年的经验,Ruoff 建议涂育松尝试研究一下氧化石墨烯表面氧的移动行为。

而此次发现水对氧的移动行为有较大影响不仅仅有理论意义,这种全新的对石墨



氧化石墨烯表面的环氧在水分子参与下动态迁移。黄色为石墨烯碳环,红色为氧原子,白色为氢原子。涂育松供图

烯“动态”的理解对应用也非常重要。

此前也有科研人员尝试设计制作一些动态响应的共价材料及相关系统,但是会涉及到一定的可逆反应,需要较大的压强、温度或者pH条件变化,对反应过程的要求很高。

“而氧化石墨烯制作简单,只要吸附一点水就可以实现常温常压下氧在石墨烯表面的大面积迁移变化,以后可以更方便地获得应用。”石国升说。

比如,由于石墨烯氧化基团可以对环境中吸附的生物分子发生动态的自适应响应,而且不会对生物分子的结构和特征发生扰动,如果应用到二维生物分子吸附探针方面,可以使得相关传感器的探测精度更高。

“未来我们想尝试和别的课题组展开合作,通过一些观测手段,比如中子反射装置在看轻元素的动态行为方面有优势,添加一些单独设计的装置,能够直接看到石墨烯上原子级别的动态变化。”涂育松说。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1088/0256-307X/37/6/066803>

## 发现·进展

中科院大连化学物理研究所

# 新型纳米胶囊提高酶生物传感器稳定性

本报讯(记者刘万生)近日,中科院大连化学物理研究所研究员卢宪波和陈吉平团队研发的基于酶单分子纳米胶囊(SMENs)技术的生物传感器取得新进展,酶传感器的热稳定性、有机溶剂耐受性、酸碱耐受性、存储稳定性等核心性能实现质的提高,并在国际上率先将 SMENs 技术应用于分析和生物传感领域。相关研究成果发表于《生物传感器与生物电子学》。

酶生物传感器是将酶作为生物敏感基元,通过捕捉目标物与酶之间反应所产生的信号,实现对目标物定量测定的微型化检测仪器。但由于酶对外界环境例如温度、溶剂、pH 值等高度敏感,且酶的保质期很短,因此限制了酶生物传感器的广泛应用。

研究团队以高稳定性 SMENs 技术解决了长期困扰酶传感器发展的稳定性难题。研究人员分别以葡萄糖氧化酶(GOx)和酪氨酸酶(Tyr)为模型酶,在水环境中采用简单的室温原位自由基聚合策略,将上述酶的分子封装在多孔的聚合物壳内,研制出高活性、高稳定性的 SMENs: 葡萄糖氧化酶纳米胶囊和酪氨酸酶纳米胶囊。

聚合物外壳有效地稳定了内部的 GOx 和 Tyr 核心,同时多孔的网络结构实现了底物的快速运输,从而形成了一类具有突出活性和稳定性的新型生物催化纳米胶囊。聚合物薄层与酶分子之间的多重共价结合增强了被包裹的酶分子稳定性,如同给酶“穿上”铠甲为其提供了良好的微环境,避免了高温和强酸碱条件下的结构变性,并有助于在有机溶剂体系操作过程中保留酶活性所必需的水分子。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112407>

平高集团与西安交通大学

# 我国首台无氟环保 GIS 设备问世

本报讯(记者张行勇)7月6日,随着国家高压电器产品质量监督检验中心(河南)最后一项型式试验通过,由平高集团与西安交通大学联合自主设计开发的国内首台 126kV 无氟环保型气体绝缘金属封闭开关设备(简称 126kV 无氟环保型 GIS)宣告研制成功。

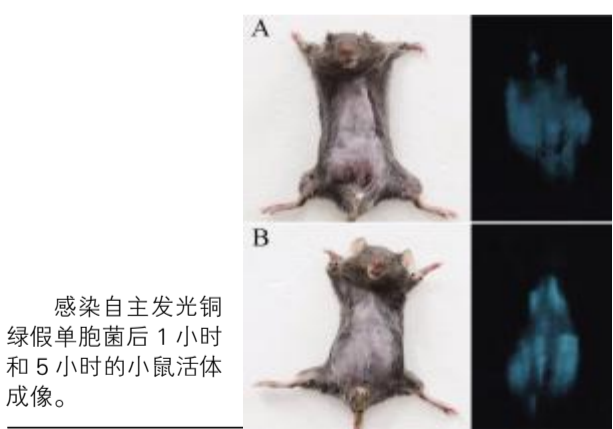
以六氟化硫为代表的含氟气体及其混合气体广泛应用于电力开关设备中,但含氟气体仍存在温室效应系数过高或者气体液化温度过高的问题。2015年,在前期基础上,平高集团与西安交大合作,依托平高一西安交大联合研究院,历经5年多的努力,终于开发出真正意义上的“绿色”GIS设备。

联合研发团队采用自主研发的 126kV 单断口真空灭弧室作为开断单元,将二氧化碳作为 GIS 整体绝缘与隔离、接地开关的单一开断介质,形成环保型 GIS 整体设计方案,又通过建模与仿真分析、实验研究等,突破了隔离/接地开关开断感性小电流难题,最终完成了 126kV 无氟环保型 GIS 样机的研制。

其二氧化碳气体的 GWP 值(全球变暖潜能指标)不到六氟化硫气体的万分之一,每台设备的二氧化碳当量缩减 99.99%以上,产品液化温度低,可适应 -40℃ 环境,能够应用于高寒高海拔地区。另外,该产品采用铝合金壳体,重量轻、防腐性能好,可有效提高材料的利用率,降低成本。

中科院广州生物医药与健康研究院

# 带菌的小鼠会发光



感染自主发光铜绿假单胞菌后 1 小时和 5 小时的小鼠活体成像。

本报讯(记者朱汉斌)中科院广州生物医药与健康研究院研究员张天宇课题组一步法构建无抗性标记的高强度自主发光铜绿假单胞菌,可用于快速连续检测活体小鼠体内菌量。相关研究近日发表于《生物传感器与生物电子学》。

铜绿假单胞菌又叫绿脓杆菌,是一种在环境中广泛存在的革兰氏阴性菌,是医院内感染的主要病原菌之一。目前抗菌药仍是治疗铜绿假单胞菌感染的首选。然而,细菌的耐药性问题日益严重,新抗铜绿假单胞菌药物和新疗法的研发迫在眉睫,而高效的动物模型有利于加快新药的研发。

研究人员采用合成生物学原理和技术,将带有优选启动子的自主发光操纵子元件,Mini-Tn7 系统和 Xer/dif 系统相结合,利用内源 XerC/D 酶删除抗性基因,一步法构建了无抗性标记的高强度自主发光铜绿假单胞菌(SfAIPa)。在暗室中,肉眼不仅可见 SfAIPa 菌落发出蓝绿色光,感染小鼠也会发光,并可家用相机拍摄出清晰图像。发光值与细菌载量具有良好的相关性且发光非常稳定。

“给药 5 小时后,通过小鼠活体不仅可以判断药物是否具有体内活性,而且可以初步判断是否具有杀菌还是抑菌活性,甚至肉眼观察即可判断初步药效。”张天宇表示,利用 SfAIPa 建立的小鼠感染模型可实现无创、高效、实时监测活体小鼠体内菌量及分布变化,显著提升抗铜绿假单胞菌药物的筛选效率,大幅降低所需的小鼠数量和经济成本等。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112396>

## 视点

# 提升粮食产能须走农业节水化道路

中国工程院院土康绍忠

■本报记者 高长安

“单纯依靠扩大农业用水量规模增加粮食产能是不可持续的,要提升我国粮食产能,务必要走近总书记提出的‘农业节水化’道路。”近日,在中国农业水问题研究中心组织的第六期“谷水”学术沙龙上,该中心主任、中国工程院院土康绍忠指出,水资源短缺和区域灌溉用水增加导致的生态环境问题,迫切需要破解农业适水发展和农业水资源高效利用的核心科技问题。

在康绍忠看来,目前我国实施节水农业所面临的突出问题主要有:农业节水补偿机制尚未形成,节水成本无人买单;土地分散经营模式限制了高效节水技术的应用;重建设、轻管理,节水工程标准低;缺乏经济、可靠、耐用、适应性广的先进实用技术;节水科技推广与技术服务体系不完善;农业节水试验与监测网络建设滞后;缺乏变化环境下农业节水的基础性研究。

针对这些瓶颈问题,康绍忠提出了“四个转变”和“四个完善”。“四个转变”指由单一节水灌溉技术向与农艺技术相结合转变,由单一高效节水向节水节肥节药一体化转变,由单一节水高产向节水提质增效转变,由重视节水面积数量向重视工程质量和效益转变。“四个完善”则包括完善节水科技推广与技术服务体系,完善农业节水试验与用水监测网络,完善农业节水补偿机制,完善节水产品市场准入机制。

康绍忠认为我国需要采取以下措施:进一步完善国家农业节水化的管理体制,建立农业节水化行政首长负责制;建立农业节水化发展基金,形成农业节水化投资收益保障机制;打造多要素深度融合的农业节水化利益共同体,建立农业节水化综合改革试验区;尽快启动“农业节水化”科技创新专项,创建农业节水与适水发展新理论,突破农业绿色高效用水关键技术,培育抗旱节水优质作物新品种、创制关键设备与制剂、创新主导种植业节水增效标准化技术体系、创建区域农业绿色节水增效新模式、形成可持续发展新机制、培育有竞争力的企业、构建国家相关科研共享平台。



这是 7 月 7 日在河北省石家庄市行唐县康泉牧场牛舍拍摄的奶牛项圈,通过项圈可监测奶牛反刍、发情等身体状况。

据了解,目前石家庄市有 108 家奶牛养殖场完成智能化建设改造。新华社发 陈其保摄

# 概念验证创新大赛中科院力学所专场举行

本报讯(记者郑金武)近日,由中科院北京国家技术转移中心主办、中科院智汇工场联合中科院力学所承办的“概念验证创新大赛中科院力学所专场路演”活动在智汇工场举行。当天,来自中科院力学所的“CO<sub>2</sub>热泵高温化新技术”“微量液体雾化器”“节能型大口径管气体流量计”“悬浮背包”“高纯度 L-岩藻糖制备”等 5 个项目分别进行了路演和现场答辩评审。

概念验证创新大赛以领域专场和

院所专场的形式交替举行,此前已举行了智能制造专场。大赛主要面向拥有前瞻性、创新性、自主知识产权的科技企业和初创项目团队,挖掘各研究所处于概念验证阶段的实验室项目及早期产品。

入选本年度“概念验证”计划的项目,除获得资金支持外,还有专属技术经理人跟进并提供科技服务、知识产权与法律顾问等专业支持、项目包装及整体品牌推广支持等。

据悉,为全力支撑北京建设具有

全球影响力的国家创新战略高地,探索科技成果转化新模式,打造中科院概念验证体系,中科院北京国家技术转移中心在中科院科技创新发展中心(北京分院)、海淀区政府、中关村科学城管委会指导和支持下,探索打造“CAS 概念验证中心”,开展“智汇行动”概念验证计划。该计划预计三年内累计投入资金 1500 万元,建立概念验证项目库,挖掘重大前沿科技项目;总支持项目不低于 25 项,培育具有颠覆性技术潜质的项目。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000426>

# 科学家用气球成功收集波浪能

本报讯(记者崔雪芹)近日,《先进能源材料》刊发浙江大学海洋学院海洋电子与智能系统研究所纳米能源研究团队新成果,他们利用生活中常见的气球,制作出可用于收集波浪能的多倍频高性能摩擦纳米发电机。

近年来,波浪能的研究是海洋能源利用领域中最为重要的一项工作。而摩擦纳米发电机(TENG)作为新一代的能源器件,能够有效地将低频和低振幅的机械能转化为电能,为从海浪能中获取能量提供了一种新途径。基于此,浙江大学海洋学院 2019 级博士研究生夏克泉将这一特殊结构与近年来专攻的纳米能源研究结合起来,利用生活中习以为常的材料发电。

研究团队制备了一种基于水气球的多倍频高性能摩擦纳米发电机(WB-TENG)用于波浪能收集。WB-TENG 由一个方盒和一个水气球构成。方盒内壁覆盖一层导电铜箔,其表面粘附一层尼龙薄膜。将导线放到方盒子中,WB-TENG 发电器件就完成了。

根据摩擦起电原理,当气球和尼龙薄膜相互碰撞摩擦时,两种薄膜的表面会带上等量的异种电荷。当两种薄膜做接触-分离运动时,根据静电感应原理,气球中的氯化钠溶液和附着在尼龙薄膜上的导电铜箔就会

感应出等量异种电荷,这时,在连接两个电极的电路中就会产生交变电流。

目前有多种用于收集水波能的摩擦纳米发电机结构,但其工作模式单一,能量转化效率低,限制了 TENG 的实际应用。而 WB-TENG 能够实现三种工作模式——完全接触-分离模式、局部接触-分离模式、往复接触-分离模式,可以收集任意方向的机械能,极大推动了 TENG 在海洋能收集方面的应用。

此外,由于水气球具有很好的弹性,当 WB-TENG 受到低频率的外力作用时,水气球会在盒子内部不断和内壁碰撞,进而产生多倍频的输出电流。根据实验测试,在相同

条件下,WB-TENG 在一个工作周期内的总转移电荷是传统的基于双板结构 TENG 的 28 倍,可以大大提升能量转化效率。

根据水气球的可拉伸性,在气球与尼龙薄膜的不断碰撞摩擦过程中,气球表面不断地积累电荷直到饱和,这会带来超高的输出性能。根据实验测试,在 1.5 赫兹的工作频率下,WB-TENG 短路电流的瞬态峰值可以达到 147 微安,开路电压的瞬态峰值可以达到 1221 伏。同时,WB-TENG 在外接负载为 20 兆欧时达到最大输出功率,其瞬态峰值为 13.52 毫瓦。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1002/aenm.202000426>