



编织晶界: 高强度晶体薄膜合成的通用策略

马翰泽, 何光伟*, 姜忠义*

天津大学化工学院, 天津 300354

* 联系人, E-mail: guangwei@tju.edu.cn; zhyjiang@tju.edu.cn

Interwoven grain boundary: A general strategy for the fabrication of ultra-strong crystalline thin films

Hanze Ma, Guangwei He* & Zhongyi Jiang*

School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China

* Corresponding authors, E-mail: guangwei@tju.edu.cn; zhyjiang@tju.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2024-0702](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0702)

晶态多孔膜材料因其规整有序、结构丰富、构效关系明确、稳定性优异、可设计性强等特性, 在先进膜材料的研究与应用中具有重要发展前景。目前, 晶态膜材料已广泛应用于膜分离、传感器、催化、电池等领域, 且其应用领域在迅猛扩大。晶态膜材料通常为多晶结构, 由细小的晶粒共生连接而成, 不同取向的晶粒之间的界面被称为晶界。由于晶界连接着不同取向的晶体, 因此晶界处往往存在晶格失配、原子排列不规则、结构较为疏松、出现空位及位错等缺陷, 这些非理想性效应对晶态膜材料的力学性能产生多方面的不利影响。晶界缺陷的存在导致晶态膜材料机械性能通常较低, 机械强度与韧性之间的相互制约导致晶态膜极易脆裂(膜组件加工和加压时易破裂), 从而严重制约了其实际应用效果。因此, 调控晶界结构以优化其机械性能等性质对于晶态膜的发展至关重要。

同步强化晶态膜的机械强度和韧性, 是晶态膜材料面临的共性关键科学问题。晶态膜的制备过程通常包含为成核、晶体生长、晶体连接三个过程, 均对晶界结构产生直接影响。相应地, 针对晶态膜晶界结构调控的研究主要围绕成核控制、晶种控制、晶界缺陷修复等方面展开。通过基底的功能化修饰, 可增加基底表面的异相成核密度, 同时抑制均相成核, 高密度的晶核可进一步长大、共生为致密的多晶膜。通过预先在基底表面沉积高密度的晶种颗粒, 也可实现致密多晶膜的生长。此外, 采用对流扩散界面聚合法, 可在晶界缺陷处继续生长特定分子结构, 从而修复空位缺陷。然而, 目前已有的相关研究, 主要目标是减少空位缺陷, 晶界区域晶粒之间缺乏强化学键连接, 结合能较弱, 导致膜在使用过程中极易发生脆裂。在对膜施加外部应力时, 膜很容易在晶界处产

生裂纹, 且随着应力增大, 裂纹迅速沿着晶界扩展以耗散能量。因此, 如何精密调控晶界结构以改善晶态膜材料的脆性, 制备刚柔相济的晶态膜, 是当前面临的一个共性关键科学问题与技术瓶颈问题。

近日, 中山大学郑治坤教授团队^[1]采用第三组分, 将其作为牺牲性小分子结构导向剂, 干预二维共价有机框架(covalent organic framework, COF)的聚合和结晶, 通过编织晶界策略将COF晶畴精密连接, 构建了连续致密的多晶薄膜。与经典晶态材料相比, 编织晶界COF膜表现出优异的力学性能。牺牲剂导向合成和编织晶界策略将为多晶材料的合成和调控提供高效、可控、简便、通用的新路线, 有望显著提升多晶材料的综合性能, 提高应用效率, 拓展应用领域。

研究人员首先合成了2DCOF-1。在合成过程中, 二乙烯三胺作为牺牲性结构导向剂, 诱导COF链段的穿插、缠绕, 在晶界处形成编织结构(图1(a))。反应18 h后, 得到具有高机械稳定性和均匀性的薄膜, 厚度约为16.2 nm。球差校正高分辨透射电子显微镜(aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy, AC-HRTEM)和掠入射广角X射线散射(grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, GI-WAXS)证明了薄膜由单晶晶畴构成, 且在数平方厘米范围内具有很高的整体结晶度。基于共价键和非共价相互作用, 晶界处的编织结构将独立的单晶晶畴连接为连续薄膜, 有效解决了传统晶态材料常见的晶界缺陷问题, 使该膜呈现出高强度、高韧性和高弹性的特性。

为表征编织晶界膜的力学性能, 研究人员对悬浮在铜孔上的2DCOF-1薄膜进行纳米压痕测试(见原文图4), 在20个周期的测试中, 负载和卸载曲线没有明显变化, 证明了薄膜良

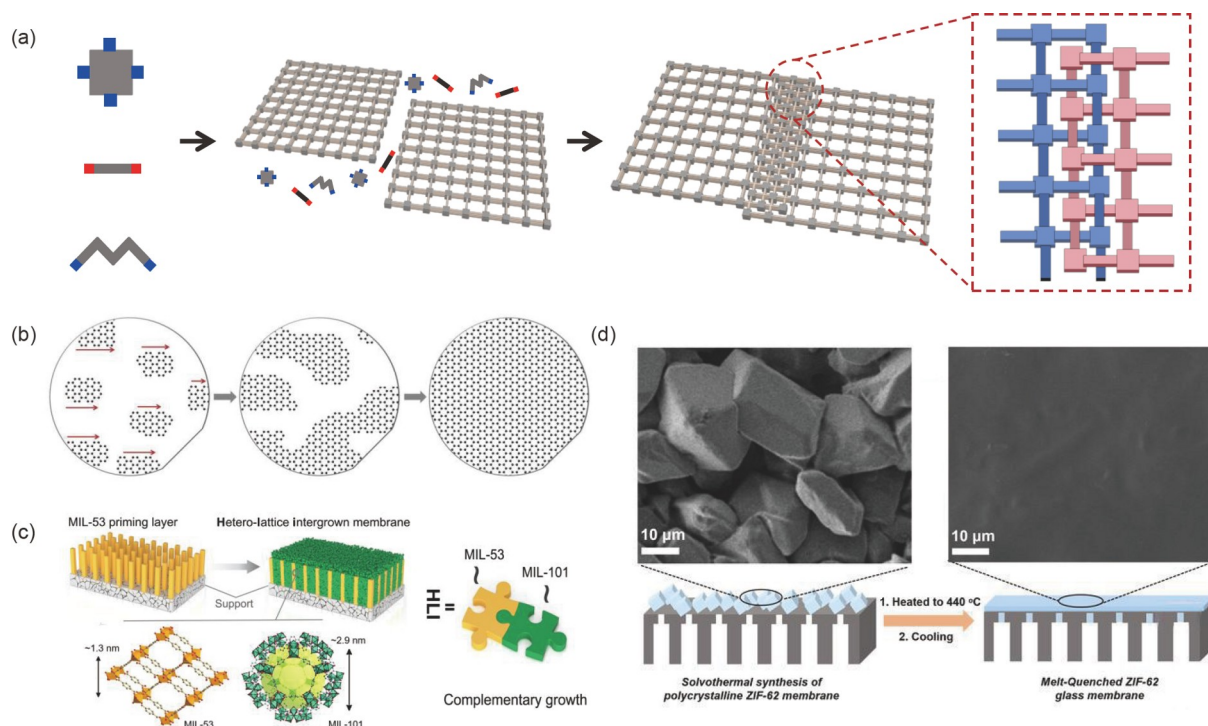


图 1 (网络版彩色)晶界缺陷的消除. (a) 编织晶界COF薄膜的聚合和结晶示意图^[1]. (b) 相同晶畴取向石墨烯的成核生长及无缝拼接示意图^[2], Copyright © 2014, AAAS. (c) 异质晶格共生MOF膜的结构示意图^[5], Copyright © 2022, Wiley. (d) 溶剂热合成多晶ZIF-62膜及熔融退火制备MOF玻璃膜示意图^[7], Copyright © 2020, Wiley

Figure 1 (Color online) Elimination of grain boundary defects. (a) Schematic illustration of the polymerization and crystallization process of interwoven grain boundary COF films^[1]. (b) Schematic illustration of the growth of single-crystal graphene from unidirectional crystal domains^[2], Copyright © 2014, AAAS. (c) Schematic illustration of the hetero-lattice intergrown MOF membrane^[5], Copyright © 2022, Wiley. (d) Schematic illustration of the formation of polycrystalline ZIF-62 membrane and melt-quenched ZIF-62 glass membrane^[7], Copyright © 2020, Wiley

好的韧性和弹性。随后继续压痕测试直至断裂，观察到裂痕的扩展被编织晶界所限制，仅可扩散至相邻晶畴，且编织晶格的滑移提供了能量耗散路径，大部分断裂区域可回弹至断裂前的初始位置。测试发现，裂痕对膜整体力学性能的影响可忽略不计。相比之下，非编织的多晶薄膜断裂时会发生严重的裂纹扩展，导致膜整体力学性能的骤降。此外，编织晶界薄膜在70%和80%应变下能量损失小于10%，在负载和卸载循环中保持稳定，展现出高稳定性和韧性。厚度为44 nm的2DCOF-1薄膜面内弹性模量为 2494 ± 325 N/m，对应杨氏模量为 56.7 ± 7.4 GPa，高于目前所有已知多孔材料，强度接近铝合金(70 GPa)。同时，该膜断裂强度为 82.2 ± 9.1 N/m(1.86 ± 0.2 GPa)，强于已报道的晶态和多孔材料。

上述研究对于后续超强晶体膜材料的开发与合成有重要指导意义。首先，在上述研究的基础上，进一步挖掘晶界编织的机理、表征编织晶界区域的真实分子结构、开发编织晶界的调控策略将成为后续研究的重点；编织晶界膜的宏观力学性能，以及在实际应用场景如纳滤、反渗透等加压操作条件下COF膜的抗压性能也需要进一步研究验证；此外，目前方法采用界面合成，为实现后续应用需额外转移步骤，在

多孔基底上直接合成编织晶界COF膜具有极大的应用价值。另外，编织晶界策略具有良好的可拓展性，有望拓展至三维晶体和其他晶体材料如金属有机框架(metal-organic framework, MOF)、氢键有机框架(hydrogen-bonded framework, HOF)等多晶薄膜的制备开发中。

在多晶材料膜的生长过程中，最理想的情况是晶畴之间完美拼接形成单晶结构，这对于不同晶畴的取向有着极其严格的要求，目前仅在石墨烯、六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)等材料的制备过程中成功实现。上述材料可通过二维外延生长得到，其晶畴取向高度依赖于衬底的晶面，基于平整单晶衬底的外延生长可实现相同取向晶畴的合成和晶畴间的无缝拼接。韩国的Lee等人^[2]在单晶Ge(110)衬底表面制备了单晶石墨烯晶圆(图1(b))；Dai等人^[3]进一步探究发现，单晶Ge(110)表面的原子台阶决定了石墨烯的晶畴取向，相同取向的晶畴生长、拼接，最终形成单晶石墨烯；基于类似策略，Wang等人^[4]在单晶Cu(110)上合成了面积超过 100 cm^2 的单晶hBN。相比之下，异质多晶膜无法通过该方式形成单晶结构，但通过合理设计晶格结构的匹配性和兼容性，可实现异质晶格的融合。Wang等人^[5]在MIL-53(Al)纳米棒阵

列中生长 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$, 构建了异质晶格共生膜(图1(c)). 晶界处分子水平的紧密连接有效抑制了缺陷的产生, 呈现出优异的稳定性和水/乙二醇分离性能.

消除晶界缺陷需要提供能量以跨越能垒, 热退火是最为常见的处理方式. 沸石膜在热处理去除结构导向剂的过程中往往会导致晶界缺陷. Choi等人^[6]开发了一种快速热退火的策略, 在1 min内升温至700°C, 维持30 s后迅速降温, 快速升温过程导致相邻晶粒的Si-OH发生缩合, 增强的晶间结合力克服了导向剂去除导致的面内应力, 使得晶界缺陷大幅减少, 膜性能显著提升. Wang等人^[7]将溶剂热合成的ZIF-62多晶膜热退火制

备了MOF玻璃膜. 在这一过程中, MOF晶体发生熔融和固化, 晶界随着配位键的部分断裂和重组而消失(图1(d)).

以上研究充分表明, 晶界缺陷的优化调控是高性能多晶材料膜设计和制备的关键环节. 基于编织晶界等策略强化或消除晶界, 作为晶界工程的典型范例, 将极大增强多晶材料的实际性能, 拓展其应用领域. 在今后的研究中, 如何基于大数据和人工智能手段实现晶界结构的理性设计和高通量筛选, 如何基于高端表征和模拟计算探究晶界区域的原子级微观结构, 开发高度通用的晶界强化策略, 将是推动晶态材料膜和晶界工程研究的重要方向.

参考文献

- 1 Yang Y, Liang B, Kreie J, et al. Elastic films of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks. *Nature*, 2024, 630: 878–883
- 2 Lee J H, Lee E K, Joo W J, et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 2014, 344: 286–289
- 3 Dai J, Wang D, Zhang M, et al. How graphene islands are unidirectionally aligned on the Ge(110) surface. *Nano Lett*, 2016, 16: 3160–3165
- 4 Wang L, Xu X, Zhang L, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper. *Nature*, 2019, 570: 91–95
- 5 Wang Y, Ban Y, Hu Z, et al. Hetero-lattice intergrown and robust MOF membranes for polyol upgrading. *Angew Chem*, 2022, 134: e202114479
- 6 Choi J, Jeong H K, Snyder M A, et al. Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing. *Science*, 2009, 325: 590–593
- 7 Wang Y, Jin H, Ma Q, et al. A MOF glass membrane for gas separation. *Angew Chem*, 2020, 132: 4395–4399