



原子薄层材料的插层剥离制备

杨锐捷, 曾志远*

香港城市大学材料科学与工程系, 海洋污染国家重点实验室, 香港 999077

* 联系人, E-mail: zhiyeng@cityu.edu.hk

Synthesis of atomically thin materials via an intercalation-based exfoliation strategy

Ruijie Yang & Zhiyuan Zeng*

State Key Laboratory of Marine Pollution, Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

* Corresponding author, E-mail: zhiyeng@cityu.edu.hk

doi: 10.1360/TB-2023-0153

自2004年石墨烯问世以来^[1], 原子薄层材料(例如单原子层黑磷、六方氮化硼、二硫化钼)已经逐渐成为材料研究的中心^[2]. 这些原子薄层材料吸引了光子学、电子学、光电子学、能源存储与转化、催化、环境修复、生物检测以及生物成像等领域的广泛兴趣. 可靠地、大规模地生产这些原子薄层材料已经成为当今学术界和工业界的共同追求. 插层剥离策略是生产这些原子薄层材料最有效的手段之一. 该策略制备的原子薄层产品具有溶液可加工性, 且表现出大的横向尺寸(微米级)以及高的单层产率. 我们针对这一策略进行了前瞻式的回顾, 对其原理及过程、插层剂种类、影响因素、相变现象, 潜在应用, 以及面临的挑战和未来机遇进行了深入讨论, 该成果发表于*Nature Synthesis*^[3].

插层剥离制备原子薄层材料的基本原理是通过离子或小分子的插层来增加层状材料的层间距离, 从而削弱层间黏附力(范德华力), 进而便于原子层的彼此分离(图1(a)). 该策略的基本操作过程可以分为3步: (1) 外来物种(离子或小分子)通过化学或电化学途径插入层状材料的层空间, 导致层状材料出现体积膨胀(图1(b)); (2) 对插层后的层状材料进行水浴超声或机械搅拌, 将原子层彼此分离, 达到剥离的目的, 形成剥离纳米片的悬浮液(图1(c)); (3) 对得到的悬浮液进行梯度离心处理, 达到净化最终产品的目的. 该过程包括一个低速离心处理(以去除较大的颗粒或未剥离的块体), 以及多个高速离心处理(以去除残余的插层剂或溶剂)(图1(d)). 此外, 净化得到的原子薄层材料通常在水浴超声辅助下, 重新分散在水或溶剂(如异丙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺)中, 以形成稳定洁净的原子薄层材料溶液, 用于储存和随后使用.

插层剂(通常称为客体或外来物种)是插层剥离制备原子薄层材料的关键物质. 目前常用的插层剂包括: 锂离子(Li^+)、四烷基铵阳离子(R_4N^+)、硫酸根离子(SO_4^{2-})、四氟化硼离子(BF_4^-)以及一些小分子(例如烷基胺). 锂离子是最著名的插层剂. 锂离子可以有多种来源, 例如正丁基锂(*n*-BuLi)、硼氢化锂(LiBH_4)、萘锂(Nap-Li)、吡锂(Py-Li)、锂金属以及锂离子电池. 近年来最受欢迎的策略是基于锂离子电池的电化学插层剥离策略. 该策略已经成功制备得到石墨烯、 MoS_2 、 WS_2 、 TiS_2 、 TaS_2 、 ZrS_2 、h-BN、 NbSe_2 、 WSe_2 、 Sb_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Pd}_3\text{P}_2\text{S}_8$ 等原子薄层材料^[4]. 其中, MoS_2 和 TaS_2 单层的产率分别可达92%和93%. 该方法的优势在于其可控性, 能够通过调节截止电压来监测和精细控制 Li^+ 插入的程度, 避免不完全和过量的锂插入. 近年来, 四烷基铵阳离子(例如四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、四丁基铵离子、四庚基铵离子)也逐渐成为层状晶体电化学剥离的受欢迎的插层剂. 基于四烷基铵阳离子的插层剥离策略已经成功制备得到包括石墨烯、过渡金属二硫化物、黑磷, 以及硒化铟在内的多种原子薄层材料. 令人欣喜的是, 该策略可以有效避免插层剥离过程中晶格缺陷的引入, 避免晶相的改变, 且为制备超大横向尺寸(10~100 μm)的原子薄片提供了可能^[5]. 基于 SO_4^{2-} 、 BF_4^- 以及其他一些聚阴离子(例如 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 OH^- 和 R-SO_3^-)的插层剥离策略是制备石墨烯行之有效且流行的方法. 值得注意的是, 该策略通常会在石墨烯中引入氧化缺陷或实现石墨烯的氟功能化. 小分子也可以作为插层剂来实现层状材料的有效剥离. 例如, 4,4'-二吡啶基二硫化物(DPDS)是用于剥离金属有机骨

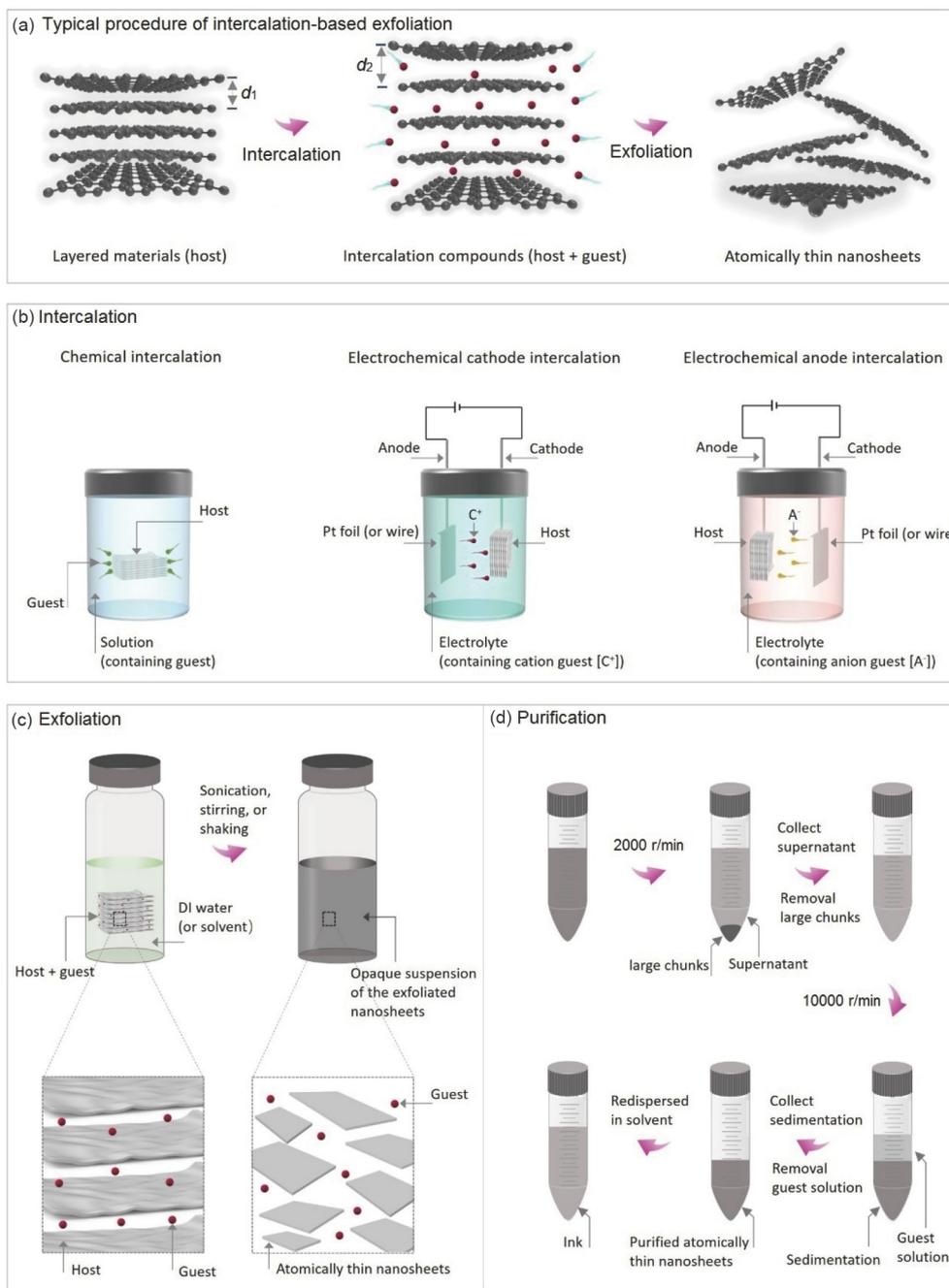


图 1 (网络版彩色)插层剥离制备原子薄层材料的示意图^[3]。(a) 插层剥离的基本原理和过程; (b) 插层方式(化学插层、电化学阴极插层和电化学阳极插层); (c) 剥离过程; (d) 净化处理。Copyright © 2023 Springer Nature
Figure 1 (Color online) Schematic illustration of intercalation-based exfoliation^[3]. (a) Basic principle and typical procedure of intercalation-based exfoliation. (b) Intercalation routes (chemical intercalation, electrochemical cathode intercalation, and electrochemical anode intercalation). (c) Exfoliation process. (d) Purification treatment. Copyright © 2023 Springer Nature

架(MOF)的有效插层剂,可制备得到厚度小于1.2 nm,产率高达90%的MOF薄片。烷基胺(例如丙胺)作为小分子插层剂,可用于在室温,安全,且温和的操作条件生产TiS₂、ZrS₂、NbS₂和MoS₂单原子层薄片。

插层剥离技术最终得到的原子薄层材料的厚度、横向

尺寸、晶相、晶格缺陷浓度等性质受多种因素的影响,包括初始块体材料的本征属性(如晶相、元素组成)、插层剂的种类和浓度、溶剂的极性、表面张力和质子性、施加电压的大小和时间、超声剥离的强度以及离心净化的转速等。溶剂的表面能(或表面张力)对于插层剥离的顺利进行是至关重要

的。研究表明,溶剂和层状材料的表面能越接近,插层剥离将越容易进行。溶剂的质子性(或Brønsted-Lowry酸度)对剥离过程也有显著影响。质子溶剂的使用通常会在插层剥离过程中产生大量气泡(如氢气),这将加速层状材料的剥离过程。对于基于电化学插层的剥离策略,施加电压的大小和持续时间是影响最终原子薄层材料的关键因素。通常,在一定范围内增加施加电压并延长有助于实现完全插层,从而提高最终产物的单层产率。但是,施加过高的电压或过长的时间可能导致层状材料的过度氧化或还原,并有晶体分解的风险。理论上,超声功率越大,原子层的碎裂程度越大,由此产生的原子薄层材料的横向尺寸将越小。值得注意的是,通过手动摇晃也可以实现插层后材料的剥离。这种方式可以最大限度地防止面内破碎并保持面内单层的完整性,从而使生成的原子薄层材料的横向尺寸最大化。实验研究表明,针对化学锂离子插层剥离策略,通过手动摇晃剥离制备的过渡金属二硫化物的横向尺寸可以达到数十微米,而通过超声剥离制备的相应纳米片的横向尺寸通常小于1.0 μm 。离心净化处理过程中的离心速度也是影响最终得到的原子薄层材料横向尺寸的因素。通常,在低速离心下,较重的(横向尺寸较大或厚度较大的)纳米片将被沉积在离心管的底部。因此,可以通过多级离心处理来进行纳米片横向尺寸的选择性搜集,以缩小横向尺寸的分佈。

过渡金属二硫化物的插层剥离过程(尤其是使用锂离子作为插层剂时)通常伴随着明显的电子转移。当电子从锂离子的s轨道转移到过渡金属的d轨道时,且转移超过一定阈值时(以二硫化钨为例,该阈值为每个二硫化钨分子中注入0.29个电子),将会导致过渡金属二硫化物的2H晶相的稳定性低于1T或1T'晶相,从而导致2H到1T/1T'相变的发生。值得注意的是,发生相变后的原子薄层材料也可以通过一些手段来进行晶相的恢复,例如煅烧(300°C以上,1 h)、水热处理(200°C)、红外(IR)激光诱导处理等。此外,美国加州大学洛杉矶分校的段镶锋团队^[6]使用较大的阳离子(例如四烷基铵阳离子)作为

插层剂,成功减少了插层剥离过程中电子的转移,从而避免了2H到1T的相变,进而实现了高纯2H相二硫化钨的制备。

原子薄层材料表现出独特的光子,电子,以及化学属性。插层剥离制备的原子薄层材料具有溶液兼容性,可以通过沉积技术(如滴铸、旋涂、喷涂、抽滤)轻松地集成到各类微纳器件中,从而产生一系列令人印象深刻的应用。这些应用遍及当今科学界多学科领域,包括电子(如场效应晶体管、薄膜晶体管)、光子(如光学切换器、光克尔快门、光束整形器)、光电子(如光电探测器)、能量存储与转化(如超级电容器、钠离子电池、锂离子电池)、环境修复(如纳滤和脱盐装置)以及生物工程(如生物传感器)。此外,插层剥离制备的原子薄层材料具有可调谐的能带结构、短的载流子传输距离、大的表面积体积比、丰富的低配位表面原子,从而在各类催化应用中也展示出巨大的潜力,如(光)电催化产氢、(光)电催化二氧化碳还原、(光)电催化固氮以及高价值化学品的催化生产。

尽管插层剥离技术已经实现多种原子薄层材料的高效制备,包括石墨烯、六方氮化硼、黑磷、过渡金属二硫化物、金属-有机框架等。但是我们认为这只是二维材料库的冰山一角。实验上已知的层状材料有5600多种,理论上这些材料都可以通过剥离的手段形成原子薄层材料。因此,推广插层剥离技术以生产更多种类的原子薄层材料值得持续不断的努力。搞清楚插层剥离过程中涉及的深层机理(如晶格缺陷形成机制、电子转移机制等)也是一个迷人且充满挑战的方向。先进的原位表征手段(如原位液相透射电子显微镜、原位X射线吸收光谱、原位扫描透射X射线显微镜等)将为阐明这些机理提供技术支持。利用插层剥离技术实现原子薄层材料的工业级生产仍然有很长的路要走。这需要科研工作者和工程师突破插层剥离技术中阻碍大规模生产的技术壁垒,同时兼顾经济上的可行性。总之,在这个充满前景的领域,机遇与挑战并存。我们已经见证了过去十多年插层剥离技术的发展,我们也预计在未来几十年中,该技术将成为生产原子薄层二维材料最有效的手段之一。

推荐阅读文献

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 2 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: aac9439
- 3 Yang R, Fan Y, Mei L, et al. Synthesis of atomically thin sheets by the intercalation-based exfoliation of layered materials. *Nat Synth*, 2023, 2: 101–118
- 4 Yang R, Mei L, Zhang Q, et al. High-yield production of mono- or few-layer transition metal dichalcogenide nanosheets by an electrochemical lithium ion intercalation-based exfoliation method. *Nat Protoc*, 2022, 17: 358–377
- 5 Li J, Song P, Zhao J, et al. Printable two-dimensional superconducting monolayers. *Nat Mater*, 2021, 20: 181–187
- 6 Lin Z, Liu Y, Halim U, et al. Solution-processable 2D semiconductors for high-performance large-area electronics. *Nature*, 2018, 562: 254–258