

石墨(烯)上的 Na_2Cl 和 CaCl 二维晶体

方海平[†]

(华东理工大学物理学院 上海 200237)

2023-08-20收到

[†] email: fanghaiping@sinap.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20231003

Two-dimensional Na_2Cl and CaCl crystals on graphitic surfaces

FANG Hai-Ping[†]

(School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

摘要 众所周知, 钠原子有一个价电子, 钙原子有两个价电子, 所以它们的晶体结构是 NaCl 和 CaCl_2 及类似形式, 没有磁性且呈现绝缘性。文章回顾了近期在石墨烯膜上观察到的自然环境下生成的阴阳离子比例反常(反常化学计量比)的 Na_2Cl 和 CaCl 二维晶体。由于阴阳离子比例反常, CaCl 二维晶体具有异常电子性质, 不再是绝缘体、抗磁物质, 而是具有室温铁磁性、金属性、金属行为和压电行为共存等反常的物理性质; Na_2Cl 二维晶体因包含周期性的单原子空位(由于 Na 和 Cl 原子比例是2:1, 导致应该有 Cl 原子的位置是空的), 则会有更特殊的行为, 例如极高灵敏度的压电响应。基于同步辐射的研究还表明, Ca 离子的光谱显示出它既不是二价离子, 也不是零价金属, 而是一种特殊的离子状态。这些具有反常化学计量比的材料, 有望拓展新颖电子器件的系统研发和应用。如果能将其应用扩展到生物体系, 则可以为理解生物磁性提供新的思路。

关键词 水合阳离子- π 作用, 芳香环, 二维晶体, 反常化学计量比

Abstract It is well-known that the valence states of sodium and calcium ions under ambient conditions are +1 and +2, respectively, and the corresponding crystals with these ions are insulating and cannot be ferromagnetic. In this paper, we review the recent discovery of two-dimensional Na_2Cl and CaCl crystals on reduced graphene oxide membranes under ambient conditions. Due to the abnormal ratio of the cations and anions in the crystal (unconventional stoichiometries), the two-dimensional CaCl crystals display metallicity, room-temperature ferromagnetism, and coexistence of piezoelectricity and metallicity under ambient conditions. Soft X-ray absorption spectroscopy performed with synchrotron radiation shows that the Ca ions are not divalent, indicating that they are in a new state. These crystals with unconventional stoichiometries have practical potential applications in designing novel transistors and magnetic devices with sizes down to the atomic scale. If we could apply these findings to biological systems, we may obtain new insights into the understanding of biomagnetism, including the origin of magnetoreception and magnetogenetics.

Keywords hydrated cation- π interaction, aromatic rings, two-dimensional crystals, unconventional stoichiometries

1 引言

具有特殊的电、磁等特性包括压电、光电性质的新物质，对新颖电子器件等在工业中关键材料的开发至关重要，自然也促进基础研究的发展。一般是通过寻找特殊化合结构和特殊元素配比获得这些新物质。显然，如果能够挖掘新的或者发展被低估甚至被忽视的相互作用势，就可以极大地促进新物质的发现。本文将基于20世纪80年代发现的阳离子- π 作用，通过统计物理思想思考理解溶液中水的作用和水合阳离子的吸附与脱附平衡，发现反常阴阳离子比例(反常化学计量比)的 Na_2Cl 、 Na_3Cl 、 CaCl 等新型二维晶体物质。由于阴阳离子比例反常，晶体中阴阳离子间的关系就与常规晶体不一样，阴阳离子的电子结构也表现出反常。相应地，这些二维晶体表现出非常规化学价离子(假设化学上稳定)具有的物理性质，包括导电性、铁磁性和特殊的结构等。具有反常化学计量比的 CaCl 二维晶体表现出的铁磁性，打破了只有过渡金属才具有铁磁性的传统认知，也为生物磁性的理解和应用带来了新思路。在 Na_2Cl 二维晶体中，由于Na和Cl原子比例是2:1，导致应该有Cl原子的地方是空的，这样的包含周期性

单原子空位的结构会有更特殊的行为，例如极高灵敏度的压电响应。最后本文对具有反常阴阳离子比例二维晶体物质的普遍存在性和可能应用进行了展望。

2 水合阳离子- π 作用和离子在碳基表面吸附

芳香环是由碳原子构成的环状结构，化学家很早就认识到它富含 π 电子。尽管从量子计算的角度来说，离子与芳香环中 π 电子的相互作用很早就能算出来，但是阳离子与芳香环之间存在的这样明显的强非共价键相互作用直到1981年才被Paul Kebarle等人在气相实验上证实存在，并被称为阳离子- π 作用^[1]。在溶液体系中，1996年美国化学家D. A. Dougherty指出，考虑到阳离子的水合效应，阳离子与芳香环之间的阳离子- π 作用被大幅弱化^[2]。例如，当单个Na离子与苯分子(一类最基本的芳香环，由六个碳原子围成六元环，如图1(a)所示)进行相互作用(图1(b))，溶液中水合Na离子在苯分子上的平均驻留时间仅0.2 ns^[3]。当它离开苯分子，这个Na离子基本上再也不会被吸附到这个苯分子表面。这导致1996年以后水合阳离子- π 作用长期被低估甚至被忽略。

如果我们认真考虑，在一定浓度的溶液中含有大量离子，当一个离子离开了芳香环表面，就给了其他离子被这个芳香环吸附的机会。通过量子计算并结合分子动力学模拟，在相当于血液中盐浓度的NaCl溶液中，进行了10 ns动力学模拟，然而水合Na离子在苯分子上的平均驻留时间仅0.2 ns^[3]。但是这个苯分子上存在离子驻留的总时间长达3.8 ns，接近整个模拟时间的40%^[3]。这样的“水合离子吸附-脱附-(另一个水合离子)吸附-脱附……”的动态过程，使水合阳离子- π 作用显得重要起来。

要说明的是，在传统的分子动力学软件中，模拟生物体系时水合阳离子- π 作用是通过调整芳香环周围原子上的电荷分布得到部分体现。但这是不够的，例如，色氨酸由于吸附离子导致水溶

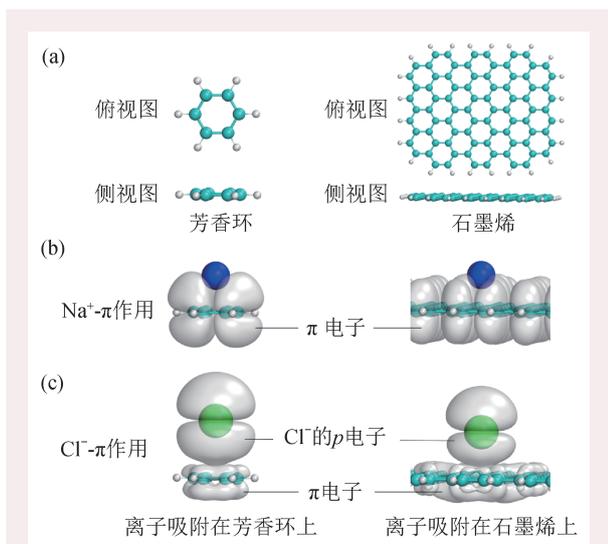


图1 芳香环和石墨烯的结构(a)及其 π 电子与阳离子(b)、 π 电子与阴离子(c)作用的示意图。蓝色、绿色、青色、白色的球体分别代表 Na^+ 、 Cl^- 、C和H，灰色表面代表电子的密度分布

性增加^[4]就不能直接从这样的分子动力学模拟中获得。而对于非生物体系,例如石墨、石墨烯、纳米碳管等,它们与离子的作用基本上没有考虑水合离子- π 作用,导致数值模拟得到的石墨表面的离子溶液仅仅表现出液滴的形态,而实验上可以观察到纳米液层(水和少量离子构成)^[5, 6],我们知道,只有超亲水表面才有纳米水层。

我们团队在2008年理解到,复杂溶液中大量离子对水合离子- π 作用的影响有明显的叠加效应,着手基于量子力学计算精确定该作用的力场参数^[7, 8],经过5年的积累开发了软件(软件著作权C161003C-C(ZQH))。

石墨和石墨烯由互相连接的芳香环构成,上面的 π 电子在石墨(烯)上离域,也就是在石墨烯上不被任何一个芳香环所限制。这导致石墨烯上有大量的 π 电子,由此其与离子之间的离子- π 作用得以加强(图1)。在2013年,基于我们开发软件的经典分子动力学模拟显示,离子与石墨的水合离子- π 作用帮助水吸附在石墨表面,形成稳定的纳米液层(图2),这与传统意义上认为的石墨具有疏水性不同,但与实验结果一致^[5]。进而,我们预言在非饱和溶液中碳基表面会有 Na^+ 、 Cl^- 离子(因为水合离子- π 作用)吸附而富集^[5]。该预言在2014年被诺贝尔奖得主 Andre K. Geim 等用于解释其实验结果^[9],说明水合阳离子- π 作用的理论研究得到了实验认可。当这样的吸附发生在两层石墨烯片之间,就可以将石墨烯膜的层间距控制在水合离子作用直径的大小,考虑到不同离子有不同的作用直径,石墨烯膜的层间距大小可控制在1 nm左右,调控精度小于1 Å,从而实现了不同离子的精确筛分^[10]。这个基础研究成果已经发展出颠覆性技术,基于这样的石墨烯膜制造的便携式单兵海水淡化器(专利号:CN213537355U),仅仅保温杯大小(高度约20 cm,直径约8 cm)就可以达到出水量大于60.0 L/h,海水淡化器可以为落海者提供一星期以上的淡水从而维持生命。

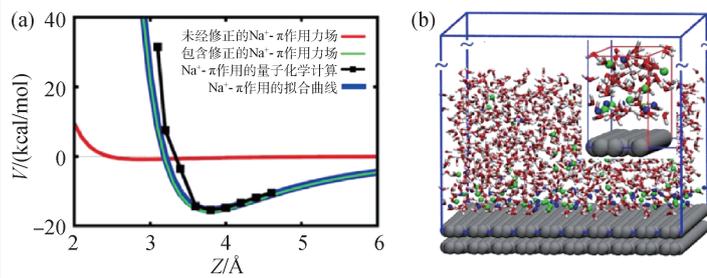


图2 (a)水合阳离子- π 作用的模拟计算。其中蓝线为石墨表面 Na^+ - π 作用拟合曲线,黑线为量子化学计算结果,绿线为在修正后的经典力场中模拟的钠离子—石墨表面相互作用曲线,红线为在未经修正的经典力场中模拟的钠离子—石墨表面相互作用曲线;(b)添加 Na^+ - π 作用后的分子动力学模拟结果,显示钠离子和氯离子在芳香环表面的富集,右上小图为局部放大图^[5]

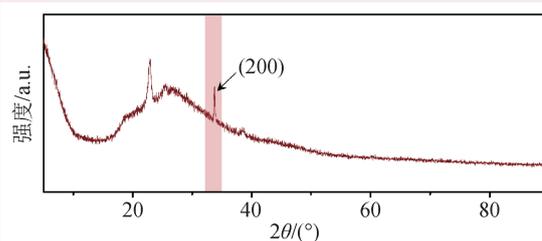


图3 将还原氧化石墨烯膜浸泡在非饱和NaCl溶液(3.0 mol/L)中,所得样品的XRD衍射谱图^[11]

3 常温常压下具有反常化学计量比的 Na_2Cl 、 Na_3Cl 二维晶体

3.1 非饱和溶液中石墨烯表面上的二维晶体

上一节已经给出,在非饱和溶液中碳基表面会有Na、Cl离子的富集。当溶液的浓度达到一定值时,表面的溶液达到超饱和的状态。另一方面,在常温下,热扰动是不可忽略的。在热扰动的作用下,这些吸附在表面的超饱和溶液很可能会形成有序结构从而结晶。具体实验中,我们选用含有一定亲水氧化基团的还原氧化石墨烯。这主要是因为普通石墨烯是疏水的,水溶液难以被吸附到普通石墨烯表面上,从而不利于离子被吸附。如图3的XRD谱图所示,浸泡在3.0 mol/L离子溶液中的还原氧化石墨烯(rGO)膜有一个单峰((200)晶面处)^[11],表明垂直于石墨烯表面的晶体厚度只有2到3层,说明在石墨烯表面生成了二维晶

体。我们注意到，在过去的研究中，在常温常压下只有溶质和表面很接近，非饱和溶液在表面才可能有结晶行为^[12]。所以，这样的结晶行为也是对传统结晶理论的补充。

3.2 非饱和溶液中石墨烯表面上的二维晶体结构

石墨烯表面异常结晶得到的晶体是什么形式呢？一般认为，应该是NaCl晶体。但是，在水溶液中水合Na离子与石墨烯之间的水合阳离子- π 作

用(-0.71 eV^[5])远远大于阴离子与石墨烯之间的水合阴离子- π 作用(-0.08 eV^[5])。这会导致Na离子优先富集在石墨烯表面。在石墨烯表面累积了一定量的Na离子之后会形成带大量正电荷的界面，这种界面与带负电荷的水合氯离子之间的吸附作用会远远强于溶液中的单个钠—氯离子相互作用(-0.05 eV^[13])，从而导致大量氯离子吸附到石墨烯表面的Na离子附近。同时，水合阳离子- π 作用和水合阴离子- π 作用的差距很可能会体现在吸附于表面的阴阳离子比例。另外，在晶体中，阴阳离子形成的晶体存在离子之间的直接接触，电子轨道直接发生交叠，因而经典分子动力学模拟不适合了，需要通过第一性原理进行量化计算。

通过基于密度泛函理论(DFT)计算获得的稳定构型，有石墨烯上的二维NaCl、Na₂Cl和石墨烯层间的二维Na₃Cl晶体3个类型。如图4所示，这3种二维结构的Na、Cl元素计量比分别为1:1、2:1、3:1。需要特别指出的是，在以往对自然界的普遍认知中，常温常压下由Na、Cl元素组成的晶体只有1:1这一种化学计量比存在，而理论计算得到的Na₂Cl、Na₃Cl二维晶体打破了这一思维定势。另外内聚能(cohesive energy)的计算结果显示，在石墨烯表面，Na₂Cl二维晶体结构比NaCl二维晶体结构更稳定(内聚能越低表明结构越稳定，如图4所示)。

为了证明晶体结构是Na₂Cl和Na₃Cl，我们将rGO膜在浸泡于不饱和NaCl溶液(3.0 mol/L)后干燥，所得到样品通过透射电子显微镜(TEM)的能量散射光谱(EDS)仪进行表征。发现Na和Cl这两种元素的比例除一例以外都在0.6—4的范围内，且大量样品比例处于2到3之间，如图5所示。这一结果与理论得到两种构型的元素比例2:1和3:1吻合。需要说明的是，因为EDS和TEM实验必须使用干样品，因此在干燥过程中，大量样品中附着的多余溶液因为失水而饱和结晶，形成常规NaCl三维晶体，所以在EDS结果中会存在大量Na和Cl比值接近1:1的情况。最近，我们的冷冻电镜直接得到了晶体的结构。不仅仅冷冻电镜得到的结构与理论符合得很好，并且在垂直于石墨烯平面方向，Na离子下面有Cl离子的位置显示亮的斑点，而仅仅只有Na离子(下面是空的)的地方

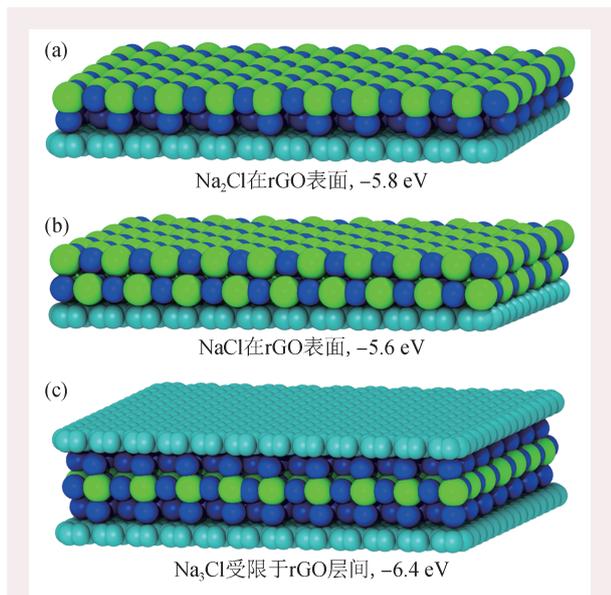


图4 还原氧化石墨烯(rGO)表面和层间自然形成的Na₂Cl(a)、NaCl(b)和Na₃Cl(c)二维晶体，内聚能标注在结构图下方，蓝色、绿色和青色球体分别代表Na、Cl和C^[11]

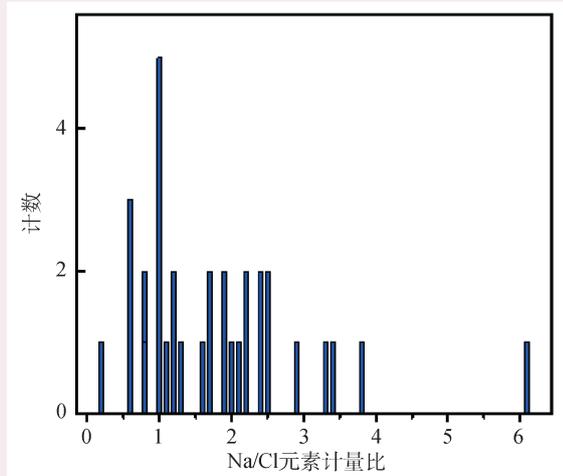


图5 rGO膜上通过能量散射光谱(EDS)测得的Na/Cl元素计量比的分布图^[11]

显示稍微暗的斑点^[14]。

Na_2Cl 和 Na_3Cl 二维晶体不能铺满石墨(烯)表面,按照上面的实验方法,Na和Cl总的质量与石墨烯质量比也就只有5%左右,从而相对限制了对 Na_2Cl 和 Na_3Cl 等反常化学计量比二维晶体的性质研究和高效应用。最近的研究表明,通过施加合适的负电压,进一步增加石墨烯表面对钠离子的吸附能力,可以将 Na_2Cl 和 Na_3Cl 二维晶体在石墨烯膜内所占的质量比提高到20%甚至更高^[15]。从而使得其相应的一些特殊性质包括超高灵敏度压电特性、铁磁性等可以更好地得到实验验证。

4 常温常压条件下具有反常化学计量比的CaCl二维晶体

如果将石墨烯膜浸泡于二价离子溶液,例如 CaCl_2 溶液,我们是否也能得到二维晶体?晶体是否也是以反常化学计量比的形式出现呢?

理论预言给出,石墨烯上不仅仅有晶体,并且以CaCl形式存在,Ca离子和Cl离子比例是1:1^[16]。这也与我们的常规想法不一样。实验上,利用冷冻电镜可以直接观察到晶体结构,如图6所示,与理论预言符合得很好。

晶体中Ca离子和Cl离子比例是1:1。我们可以认为石墨烯本身是电中性的,这样有理由猜想:Ca离子表现为仅仅是一个价电子(一价离子)的性质,包括金属性和有强的顺磁响应甚至是室温铁磁性。但事实上,还没有关于一价钙离子的报道,所以实验上没有办法来验证这样的晶体中的Ca离子是一价的。

如图7(a)所示,超导量子干涉仪(SQUID)实验给出了具有磁滞回归曲线的磁响应图,显示石墨烯膜上的CaCl二维晶体确实具有铁磁性。另外,

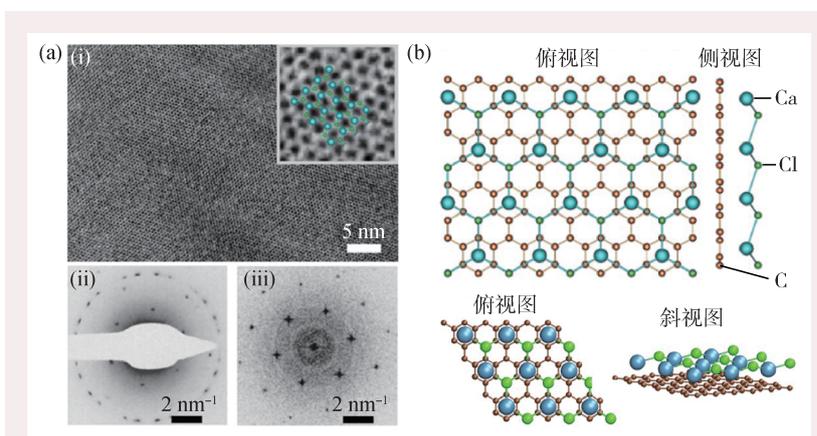


图6 CaCl二维晶体的结构 (a) CaCl的结构显微图。(i)为rGO膜中CaCl晶体的低温电子显微镜图像,右上插图为高分辨率图像以及CaCl晶体结构(较大的青色球体和较小的绿色球体分别代表Ca和Cl),(ii)为低温电子显微镜在电子衍射模式下晶体结构的衍射图案,显示出六角晶格,(iii)为整个亮场图像的傅里叶变换,显示出与(ii)相同的六角晶格;(b)理论预言的rGO膜上CaCl二维晶体的结构示意图^[16]

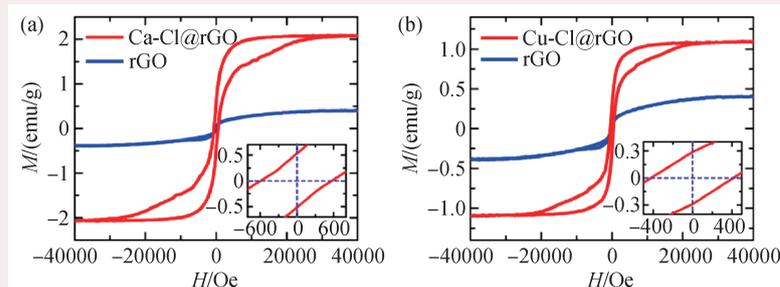


图7 室温(300 K)下Ca-Cl@rGO(a)和Cu-Cl@rGO(b)的磁滞回线。插图为中心区域的放大图,可以清楚地看到样品的剩磁和矫顽力,证明样品具有铁磁性^[16]

其金属性也得到实验验证。

石墨烯上的CaCl二维晶体为什么具有铁磁性和金属性呢?相对于常规的 CaCl_2 晶体,CaCl二维晶体中阴阳离子的电子结构也表现出反常。为了证明这一点,对吸附了Ca和Cl离子的rGO膜的干样品进行X射线近边吸收精细结构谱(NEXAFS)测试,并与金属Ca和常规三维 CaCl_2 的NEXAFS谱结果做比较。如图8(a)所示,rGO膜干样品中Ca的 L_3 和 L_2 边的峰和金属Ca中 Ca^0 的峰以及常规三维 CaCl_2 晶体中 Ca^{2+} 的峰明显不同。进一步我们还通过数值分析证明,这个谱也不可能是金属Ca和常规三维 CaCl_2 晶体中 Ca^{2+} 谱的组合。这说明石墨烯上的CaCl二维晶体中Ca是离子但不是常规的二价态。这个实验支持了理论预言的CaCl二维晶体上Ca离子是一价的。需要说明的是,由于过去没有钙的一价态报道,所以没有可

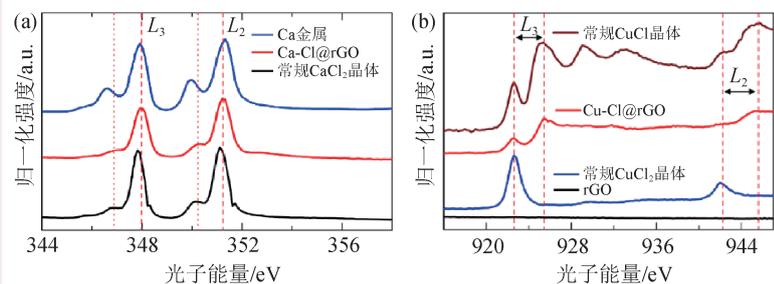


图8 (a) Ca L_3 和 L_2 边的三种物质的NEXAFS光谱图；(b) Cu L_3 和 L_2 边的三种Cu-Cl化合物的NEXAFS光谱图

以比较的钙一价态的NEXAFS谱，由此同步辐射实验没有办法证明CaCl二维晶体上的Ca离子是一价的。

如果CaCl二维晶体上Ca离子是一价的，对于单个钙离子，有一个不成键的价电子，它有自旋，就给了这个离子一份磁矩。实验观察到的铁磁性表明这些离子间的相互作用足够强。

考虑到Cu离子在自然界不仅有二价态Cu²⁺，还有一价的Cu⁺。因此，基于前面研究石墨烯膜内有Ca和Cl组成的晶体的方法，对石墨烯膜内的Cu离子进行价态研究。Cu的 L_3 和 L_2 边的NEXAFS光谱如图8(b)所示。在Cu-Cl@rGO膜的干样品中，Cu的 L_3 和 L_2 边峰在925.39 eV和945.19 eV处(红虚线位置)，与标准CuCl晶体中Cu的 L_3 和 L_2 边峰的位置一致，表明在rGO膜中的Cu-Cl晶体存在+1价的Cu。并且，这样获得的体系具有与Ca体系非常类似的铁磁性(图7(b))。需要说明的是，对于铜，一价也可能来自于内层d电子，而对于Ca，一价只可能来自于外层电子。

5 总结与展望

常温常压条件下在石墨烯表面可以生成具有反常化学计量比的Na₂Cl、Na₃Cl和CaCl二维晶体。包含过渡元素的反常计量比晶体比较常见。Na、Ca和Cl等主族元素没有非饱和的内层电子，由此仅仅包括Na、Ca和Cl等主族元素构成的反常计量比晶体一般会对应特殊的外层电子(一般是价电子)结构，一方面很难稳定(过去的报道仅仅在极端条件下才稳定)，另一方面它们具有独特的

电子结构。例如，石墨烯表面的CaCl二维晶体表现出导电、铁磁等特性。具有反常化学计量比的CaCl二维晶体的铁磁性，突破了只有过渡金属才具有铁磁性的传统认知。这些性质也预示CaCl中的钙离子可能表现出没有报道过的价态，很可能是一价的特征，NEXAFS实验也证实钙离子的谱学特性与金属钙和二价钙离子都

不一样。但要得到完全证实，需要用X射线磁圆二色性(XMCD)实验，也就是钙离子的特征谱在左旋光和右旋光下有明显区别，目前笔者正在努力。

由于石墨烯与阴阳离子的相互作用强弱相差很大，因此相对于正常晶体，吸附在石墨烯上的二维晶体中阳离子含量提升，这包括Na₂Cl和CaCl晶体。这个提升是普适的，例如我们也能看到K₂Cl、MgCl、CuCl等晶体。对于其他离子，应该也有类似的现象，这将会在后面的研究中得到验证。另外，在其他表面，这个现象很可能依然存在。特别是，如果阴离子与表面的作用势大于阳离子与表面的作用势，就有可能得到阴离子更多的二维晶体，例如NaCl₂，它们可能表现出另外的奇异性质，例如铁磁半金属，这项工作正在进行中。考虑到表面一般是带正电或者负电的极化状态，所以吸附的晶体很可能一般都具有反常计量比，反而出现正常计量比的晶体是小概率事件。

需要提到的是，Na₂Cl二维晶体包含周期性的单原子空位(图4(a))，显然这样的空位不仅仅导致其周围有很大的极化，对外界作用力导致的扰动也很敏感，由此具有极高灵敏度的压电响应^[14]。另外，这种通过制备反常化学计量比的二维晶体引入空位的方法也可应用于材料改性。

许多动物能利用磁感应来辨别方向，这样的生物磁感应曾经被认为是生物体内的传统磁性物质(比如铁等与外磁场作用)引起的，但之后的研究表明，大部分相应的器官中并没有足量的传统磁性物质。近年来生物体的其他磁效应和相应的

磁医疗技术越来越受到重视。考虑到生物分子常常富含芳香环,如果钙、钠等离子能通过与芳香环的耦合诱导产生铁磁性或者超强顺磁性,将对理解生物磁效应,安全利用生物磁效应的磁医学提供全新的思路。这方面的研究已在进行中,初步结果已经表明,钙、钠等离子确实能通

过与芳香环的耦合使生物分子表现出超强的顺磁性^[17, 18]。

致谢 感谢石国升、张胜利、张磊、陈亮和其他合作者,感谢张磊、木留华和黄盈盈在写作过程中的帮助。

参考文献

- [1] Sunner J, Nishizawa K, Kebarle P. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(13): 1814
- [2] Dougherty D A. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(4): 885
- [3] Yang Y, Liang S, Wu H *et al.* *Langmuir*, 2022, 38(8): 2401
- [4] Shi G, Dang Y, Pan T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117(23): 238102
- [5] Shi G, Liu J, Wang C *et al.* *Scientific Reports*, 2013, 3: 3436
- [6] Shi G, Shen Y, Liu J *et al.* *Scientific Reports*, 2014, 4: 6793
- [7] Shi G S, Wang Z G, Zhao J J *et al.* *Chinese Physics B*, 2011, 20(6): 068101
- [8] Shi G, Ding Y, Fang H. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(14): 1328
- [9] Joshi R K, Carbone P, Wang F C *et al.* *Science*, 2014, 343(6172): 752
- [10] Chen L, Shi G, Shen J *et al.* *Nature*, 2017, 550(7676): 380
- [11] Shi G, Chen L, Yang Y *et al.* *Nature Chemistry*, 2018, 10(7): 776
- [12] Murdaugh A E, Liddel M, Schmidt A M *et al.* *Langmuir*, 2007, 23(11): 5852
- [13] Yao Y, Kanai Y. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2018, 14(2): 884
- [14] Wang T *et al.* *An Ultrasensitive Piezoelectric Sensor Based on Na₂Cl Crystals*. 2023, unpublsh
- [15] Xia X, Huang Y, Peng B *et al.* *Advanced Materials*, 2023, 35(41): 2303072
- [16] Zhang L, Shi G, Peng B *et al.* *National Science Review*, 2020, 8(7): nwaa274
- [17] Yang H, Mu L, Zhang L *et al.* 2020, arXiv: 2011.12797
- [18] Sheng S, Yang H, Mu L *et al.* 2020, arXiv: 2012.11850



大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: info@chi-vac.com HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氩离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

