

# 首次实现亚纳米材料普适制备

赵策<sup>1,2</sup> 肖留洋<sup>1,2</sup> 陈哲学<sup>1,2</sup> 张勇<sup>1,2,†</sup>

(1 国家纳米科学中心 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室 中国科学院纳米科学卓越创新中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

2024-01-30收到

† email: zhangyong@nanoctr.cn

DOI: 10.7693/wl20240307

改变材料尺寸(维度和尺度)已经成为调控材料性能的重要手段。例如,2010年诺贝尔物理学奖和2023年诺贝尔化学奖分别授予二维材料和胶体量子点领域的开创性工作,凸显了材料维度和尺度的重要性。材料本征状态对于材料性能同样至关重要。所谓本征状态要求材料内部和表面均为本征状态,内部包括单晶结构、无缺陷、无掺杂等,表面包括完全裸露、无配体、无官能化等。例如,机械剥离方法制备的单层石墨烯为典型的本征状态二维材料,其性能与理论预测(最高性能)最为接近。相对于内部晶格,表面晶格处于非对称环境,而且为非平衡状态(晶格破缺、悬挂键、不饱和键、动态变化等)。这里所说内部晶格为完美晶格,表面晶格为破缺晶格。对单层石墨烯(二维材料)而言,表面晶格为完美晶格,边缘晶格为破缺晶格。破缺晶格与完美晶格代表着不同的研究对象,二者互为补充,缺一不可。然而,完美晶格是人们普遍追求的目标<sup>[1-3]</sup>,破缺晶格则处于相对冷落的境地<sup>[4,5]</sup>。破缺晶格往往是晶格非平衡态或电子(相对)自由态,能态较高,活性较大,类似于(固体物理)激发态或(化学反应)过渡态,具有重要研究意义与应用价值。

考虑到晶格(晶胞)通常小于1 nm,因此破缺晶格为非平衡态亚纳米(尺度)材料。注意非平衡态亚纳米材料<sup>[4,5]</sup>与平衡态亚纳米材料<sup>[6]</sup>显著不同。前者一般由物理途径获得,后者通常由化学(溶液)方法合成;前者为完全暴露的破缺晶格,后者为配体保护的完美

晶格。我们团队一直致力于极小尺度材料的物理制备及性能研究。这里极小尺度指三个维度均处于极小尺度,这样可以将量子效应和表面(边缘)效应发挥到极致。在前期工作中,我们提出了二元协同球磨方法,将球磨极限推进至量子尺度,实现了(本征状态)量子尺度材料的普适和规模制备<sup>[7-9]</sup>。最近,我们通过提出的三元协同球磨方法,将球磨极限推进至亚纳米(单晶胞)尺度,实现了(本征状态)亚纳米材料的普适制备<sup>[4,5]</sup>。图1概括了本团队通过自上而下物理方法制造极小尺度材料方面的研究进程。

对于自上而下物理制造方法而言,量子尺度是突破亚纳米尺度的先决条件。这里先简单介绍一下我们团队在量子尺度材料方面取得的系统进展<sup>[10]</sup>。我们先后开发出狭义(盐辅助球磨)和广义(硅球辅助球磨)方法用于量子尺度材料的物理制备。相对于狭义方法<sup>[11]</sup>,广义方法<sup>[7]</sup>代表着优越性和普适性。硅球辅助球磨实现了理想的二元协同球磨,从而将层状材料<sup>[7]</sup>、非层状材料<sup>[8]</sup>、非平

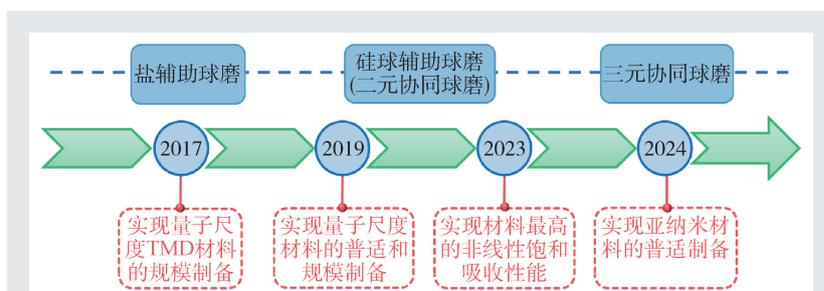


图1 张勇团队在极小尺度材料制备方面的研究进程。早期提出盐辅助球磨方法,制备出量子尺度过渡金属二硫族化合物(TMD);后期提出硅球辅助球磨(二元协同球磨)方法,实现了量子尺度材料的普适和规模制备,其中量子尺度拓扑绝缘体表现出最高记录的非线性饱和和吸收性能;近期提出三元协同球磨方法,实现了亚纳米材料的普适制备

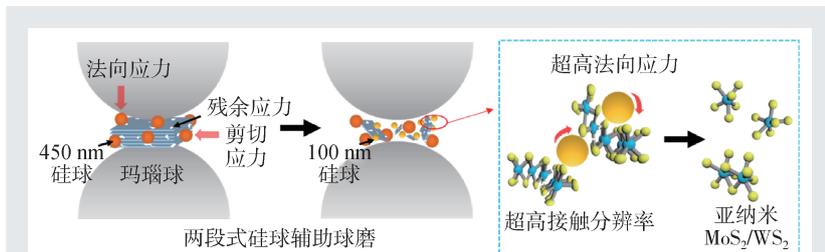


图2 自上而下全物理方法制备亚纳米材料过程中球磨机制示意图。硅微球可作为切向应力和法向应力的传递介质。与450 nm硅微球相比,100 nm硅微球提供了超小接触面积,获得了超高法向应力和接触分辨率,能够高效率断裂化学键,从而实现亚纳米材料的普适制备

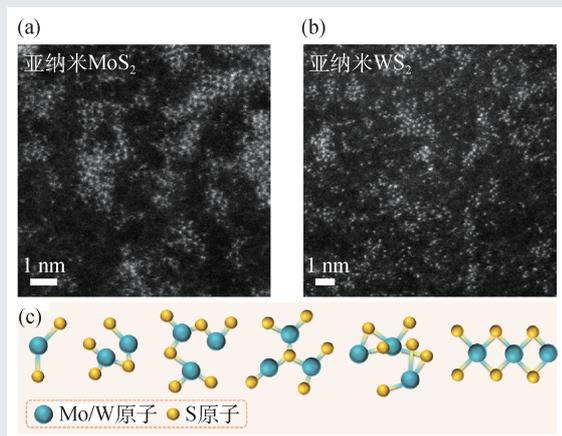


图3  $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 亚纳米材料的显微表征 (a, b) HAADF-STEM图像得到其(金属)原子结构,证实了 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ 的亚纳米尺度(破缺单胞状态);(c)代表性原子结构示意图,显示了晶格破缺的亚纳米 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ 的可能结构。对于 $2\text{H-MoS}_2/\text{WS}_2$ ,完美晶格是(Mo/W, S)六角形交替排列的原子结构

面层状材料<sup>[12]</sup>、非范德瓦耳斯层状材料<sup>[13]</sup>、拓扑绝缘体/半金属<sup>[14]</sup>等本体材料稳定、高效地破碎至量子尺度。我们同时揭示了材料性能(荧光、非线性光学、电催化、载流子动力学)随材料尺寸(100 nm至1 nm)的变化规律:材料尺寸持续减小,材料性能全面提升。量子尺度的突破为亚纳米尺度的成功奠定了基础。三元协同球磨方法将过渡金属二硫族化合物和石墨破碎至亚纳米尺度,制备出亚纳米二硫化钼/二硫化钨( $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  SNs)<sup>[4]</sup>和亚纳米石墨烯(GSNs)<sup>[5]</sup>。

以过渡金属二硫族化合物为例,图2给出了亚纳米材料的制备机理。对照实验验证在单独的二元协同球磨或三元协同球磨时不能制备出亚纳米材料。前者无法提供足够的法向压强和接触分

辨率;后者无法解决本体材料、玛瑙球和硅球之间的兼容/匹配问题。我们提出两阶段(二元协同和三元协同)顺序球磨的创新策略,彻底解决了以上问题。首先采用二元(3 mm玛瑙球、450 nm硅球)协同球磨方法将本体 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 破碎至纳米尺度,然后采用三元(3 mm玛瑙球、450 nm硅球、100 nm硅球)协同球磨方法将其破

碎至量子尺度,随后采用超声辅助溶剂剥离将球磨产物解离成亚纳米尺度。接着采用两段式级联离心方法将亚纳米 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 分离出来。两段式协同球磨以及两段式级联离心分别保证了亚纳米 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 的高效制备和分离。单次循环制备产率分别为7.2 wt% ( $\text{MoS}_2$ )和4.8 wt% ( $\text{WS}_2$ )。如图2所示,相较于二元协同球磨方法,三元协同球磨方法可以获得更高的法向压强和接触分辨率,从而保证了亚纳米材料的稳定和高效生产。

我们对亚纳米 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 进行了球差电镜表征,采用高角环形暗场-扫描透射模式(HAADF-STEM)得到其(金属)原子结构,横向尺寸约为0.44 nm( $\text{MoS}_2$ ,图3(a))和0.47 nm( $\text{WS}_2$ ,图3(b))。通过原子力显微镜(AFM)测量,得出其厚度分别约为0.55 nm和0.61 nm。上述显微测试证实了 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 的亚纳米尺度(破缺单胞状态)。图3(c)列出了亚纳米 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 可能的原子结构,仅限1—3个金属原子。当然,由于制备过程中化学键断裂的随机性,所得亚纳米材料实际结构可能更加丰富。亚纳米 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2$ 的成功制备,确立了三元协同球磨方法的有效性。

我们以石墨为研究对象,采用同样策略获得了亚纳米石墨烯。单次循环制备产率为2.3 wt%,横向尺寸约为0.54 nm,厚度约为0.37 nm。考虑到制备策略的机械/力学属性以及单层石墨烯具有已知最高(面内)断裂强度(130 GPa),亚纳米石墨烯的成功制备证实了这一策略的高度普适性。

与纳米尺度(100—1 nm)和量子尺度(10—1 nm)相比,亚纳米尺度(小于1 nm)极大地提升了

材料的荧光和非线性光学性能。我们前期得出的材料性能随材料尺寸变化规律得以延续至亚纳米尺度。从荧光光谱可以直接观察到,随着MoS<sub>2</sub>尺寸不断减小(纳米尺度→量子尺度→亚纳米尺度),荧光强度显著增大,而峰位轻微蓝移。这是由量子限域效应(导致蓝移)和边缘效应(导致增强)共同决定的。显然,边缘效应占据了主导地位。特别是对于亚纳米材料,其破缺单胞状态导致量子限域效应消失,边缘效应达到100%,从而使得荧光强度达到最高。亚纳米石墨烯同样如此,这与传统荧光显著不同。例如,胶体量子点由于表面(完全)钝化,因此量子限域效应占据主导地位,其尺寸减小通常导致荧光显著蓝移。这种荧光差别反映出破缺晶格与完美晶格在线性光学中的不同作用,值得注意。

破缺晶格与完美晶格在非线性光学中的不同作用同样得到证实。亚纳米材料由于具有100%破缺晶格,因此非线性光学效应达到最强。例如,亚纳米MoS<sub>2</sub>@有机玻璃复合薄膜(负载量仅为0.1 wt%)表现出惊人的非线性饱和吸收性能(图4(a)):绝对调制深度高达66.4%(MoS<sub>2</sub>最高记录),相对调制深度为98.3%,饱和强度低至0.33 MW·cm<sup>-2</sup>,非饱和损耗仅为1.7%。也就是说,亚纳米MoS<sub>2</sub>同时实现了非线性饱和吸收的超高响应、超低功率激发以及极低损耗,其非线性饱和吸收性能已经全面优于单层石墨烯,有望广泛用于激光锁模、脉冲压缩等前沿领域。这种复合薄膜不仅性能优异,而且具有可溶液加工性以及可设计柔性,使得其应用前景更加广阔。亚纳米石墨烯@有机玻璃复合薄膜(负载量仅为0.1 wt%)同样表现出卓越的非线性饱和吸收性能(图4(b)):绝对调制深度高达50.5%(仅次于单层石墨烯),相对调制深度为83.6%,饱和强度低至0.73 MW·cm<sup>-2</sup>,非饱和损耗为16.4%。如图4所

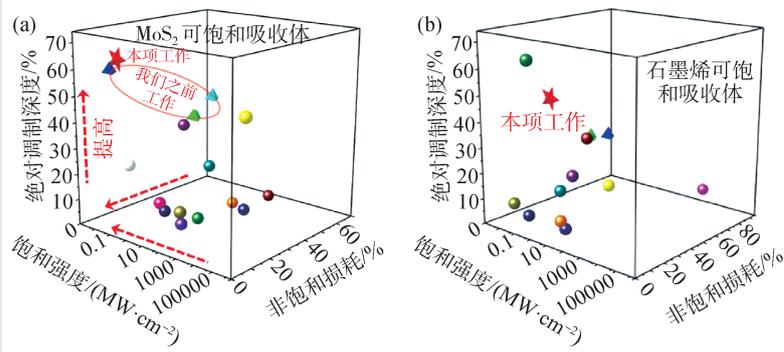


图4 基于MoS<sub>2</sub>(a)和石墨烯(b)可饱和吸收体的非线性饱和吸收性能综合比较,图中彩色小球是其他尺度工作的成果。与纳米尺度和量子尺度相比,亚纳米材料的非线性饱和吸收性能获得了全面和极大提升,证实了破缺晶格对于非线性饱和吸收性能的决定性作用

示,亚纳米材料的非线性饱和吸收性能全面优于对应的量子尺度和纳米尺度材料,证实了破缺晶格对于非线性饱和吸收性能的决定性作用。

相关研究成果发表在*Nano Today*和*Advanced Materials*上<sup>[4, 5]</sup>。亚纳米材料普适制备的实现,展示了自上而下物理制造的极限能力以及破缺晶格的真正潜力,标志着破缺晶格作为全新研究对象的开始,为研究非平衡亚纳米材料的性质和相互作用奠定了重要基础,有望促进亚纳米材料的规模制备和全面开发。亚纳米尺度的突破使得自上而下的物理制造距离单原子尺度一步之遥,未来可期。

## 参考文献

- [1] Liu F, Wu W, Bai Y *et al.* *Science*, 2020, 367: 903
- [2] Wang L, Xu X, Zhang L *et al.* *Nature*, 2019, 570: 91
- [3] Xu X, Pan Y, Liu S *et al.* *Science*, 2021, 372: 195
- [4] Chen Z, Wu X, Xiao L *et al.* *Nano Today*, 2024, 54: 102126
- [5] Chen Z, Zhang Y, Zhao C *et al.* *Adv. Mater.*, 2024, 36: 2310022
- [6] Zhang S, Shi W, Wang X. *Science*, 2022, 377: 100
- [7] Xu Y, Chen S, Dou Z *et al.* *Mater. Horiz.*, 2019, 6: 1416
- [8] Xu Y, Wang W, Chen Z *et al.* *Nanoscale*, 2021, 13: 8004
- [9] 徐元清, 张勇. *物理*, 2019, 48: 522
- [10] Chen Z, Zhao C, Zhou X *et al.* *Small Sci.*, 2023, 3: 2300086
- [11] Han C, Zhang Y, Gao P *et al.* *Nano Lett.*, 2017, 17: 7767
- [12] Xu Y, Chang J, Liang C *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 47784
- [13] Chen Z, Sui X, Li Y *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13: 3929
- [14] Chen Z, Sui X, Li Z *et al.* *Nanoscale Horiz.*, 2023, 8: 1686