



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112158888 A

(43) 申请公布日 2021.01.01

(21) 申请号 202010976622.3	C01B 25/02 (2006.01)
(22) 申请日 2020.09.17	C01B 17/20 (2006.01)
(71) 申请人 西北工业大学	C01B 32/90 (2017.01)
地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号	C01B 21/06 (2006.01)
(72) 发明人 苏力宏 王锡桐 王波 锁永永	C01B 35/02 (2006.01)
阿克卓理·切尔扎提 安立	C01B 21/064 (2006.01)
闫方圆 黄维	C01B 21/082 (2006.01)
(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心	C01B 13/14 (2006.01)
61204	B22F 9/04 (2006.01)
代理人 王鲜凯	C07C 209/86 (2006.01)
(51) Int.Cl.	C07C 211/04 (2006.01)
C01G 39/06 (2006.01)	
C01B 32/19 (2017.01)	
C01B 32/921 (2017.01)	
C01B 19/04 (2006.01)	

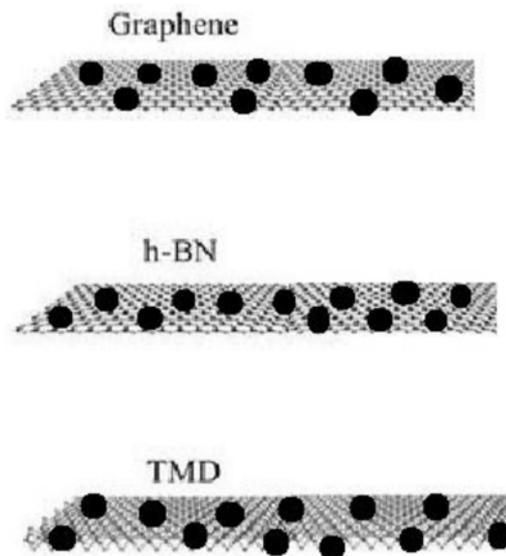
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,采用含氧空位(氧空穴)的p型半导体纳米颗粒吸附于层状材料表面,此时半导体纳米颗粒会反应性吸附于层状材料表面,然后再研磨机中研磨,就可以将层状材料进行层间分离,最后剥离制备获得二维材料是由单层或少数层原子或者分子层二维材料和纳米颗粒复合组成的中间体薄膜;然后再将纳米颗粒与二维薄膜分离,获得二维材料。其中该技术可以获得两类实用性产品,一类是单层或少数层原子或者分子层二维材料和纳米颗粒复合组成的中间体薄膜;还有一类是二维材料,这两类材料都有广泛而特殊的用途。



1. 一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于步骤如下:

步骤1:选择小于100nm的p型半导体纳米粉体,功函数必须要大于被剥离材料的功函数;所述被剥离材料为微观结构为层状化合物;

步骤2:将被剥离材料与极度过量的p型半导体纳米粉体以质量比值为1:21.9~1:1000之间的比例进行研磨复合,要保证所有质量的纳米粉体的总表面积至少大于被剥离材料单层的总表面积的一半;

步骤3:研磨到用电子显微镜观察90%以上的二维材料被剥离成单层或者少层与纳米颗粒复合在一起结束,形成中间体结构;

步骤4:再加入盐的水溶液中进行分离反应,溶液上部悬浮的为分离完成的二维材料;

或加入到有机溶剂中,加热大于25℃以上,溶液上部悬浮的为分离完成的二维材料;

步骤5:取出溶液或溶剂中的悬浮物,干燥去除溶剂得到单层或多层二维材料。

2. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述p型半导体纳米粉体与被剥离材料以质量比值为1:60~1:1000。

3. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述剥离后的中间产物为大量纳米颗粒吸附单层或者少层二维材料的复合结构。

4. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述步骤4中对盐的水溶液或有机溶剂处理后进行超声强化处理。

5. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述研磨过程环境气氛,采用空气或者其他气体气氛。

6. 根据权利要求5所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述其他气体气氛为:氢气,氮气,氟气,氧气,氯气,一氧化碳,二氧化碳,氦气,氖气,氩气,氪气,氙气,氫气,氟化氢,氯化氢,溴化氢,碘化氢,甲烷,乙烷,五氧化二氮,三氯化磷,二氧化硫,一氧化氮,一氧化二氮,三氧化硫,硫化氢,硒化氢,碲化氢。

7. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述盐的水溶液包括碱金属和碱土金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐。

8. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述乙醇、乙醚、丙酮、环己烷、甲醇、二甲醚、柴油或汽油类有机溶剂。

9. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述被剥离材料为电子仅可在两个维度的非纳米尺度上自由运动的二维材料,包括石墨烯、系列过渡金属二硫族化合物TMDs、系列过渡金属碳或氮化物Mxene、其他的单质材料硅烯、硼烯、锗烯、铋烯、磷烯、六方氮化硼h-BN、石墨氮化碳g-C₃N₄、黑磷、过渡金属氧化物TMOs、双氢氧化物LDHs,以及具有层状材料微观结构的金属有机框架材料MOFs、共价有机框架材料COFs、聚合物、无机钙钛矿材料。

10. 根据权利要求1所述利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,其特征在于:所述p型氧化物半导体为:包括尖晶石结构的Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Cr过渡金属氧化物一种或数种为主要原料制造而成的固溶体,含有氧空位,可以在其中添加的辅助元素包括Zr、Al、Ga、Sn、Zn、In、Au、Ag和稀土元素离子;其他P型氧化物半导体包括ITO氧化铟

锡:功函数4.8eV;氧化锌掺铝:功函数5.2eV;GaInSnO:功函数5.2-5.4eV;ZnInSnO:功函数6.1eV。

利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于制备二维材料的方法,涉及一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,涉及采用含氧缺位p型半导体的氧化物纳米颗粒,与层状材料研磨复合,来剥离层状材料制备表面布满p型氧化物半导体纳米颗粒布满少层二维材料表面的复合中间体结构,然后采用盐溶液洗脱后,就可以获得单层或者少层二维材料的方法。所制二维材料和中间体复合结构潜在的应用领域广泛,包括电子/光电子器件、半导体、柔性电子、电子背景和电子显示、电催化反应、电池、超级电容器、太阳能电池、光催化剂、传感平台以及生物医药等行业领域。

背景技术

[0002] 二维晶体材料是指电子仅可在两个维度的非纳米尺度上自由运动的材料。可以由单层或几个原子层组成,层与层之间由范德华力链接,电子只在层内运动。二维材料已经表现出了很多独特的优势。第一,由于电子被限制在二维平面内,尤其对于单层二维材料来说,增进了其电子特性,所以,二维材料是凝聚态物理学和电子/光电子器件领域中基础研究的理想材料。第二,强烈的面内共价键和原子层厚度使得它们表现出了出色的机械强度、柔性以及光学透明度,这对于将其应用在下一代器件中是很重要的。第三,由于二维材料在拥有极大平面尺寸的同时还能保持原子厚度,因此赋予了二维材料极大的比表面积。这极大地吸引了催化和超级电容器这些表面积关联应用领域的研究。第四,基于液相处理过程的超薄二维纳米材料可以通过真空过滤、旋涂、滴涂、喷涂和喷墨印刷等简单的方法制备出高质量的单一薄膜,这对于超级电容器和太阳能电池等实际应用是十分必要的。第五,表面原子的高度暴露提供了通过表面修饰/功能化、元素掺杂和/或缺陷、应变、相工程等手段对材料性能进行轻松调控的条件。超薄二维纳米材料存在潜在领域的广泛应用,例如电子/光电子器件、电催化反应、电池、超级电容器、太阳能电池、光催化剂、传感平台以及生物医药等。鉴于其独特的结构特征、出色的性质以及极具前景的应用,因此二维材料已经成为凝聚态物理学、材料科学、化学以及纳米科技领域最热门材料。

[0003] 常见二维材料包括石墨烯,系列过渡金属二硫族化合物TMDs,包括 MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 等类 MX_2 ($\text{M}=\text{钼、钨、铌、钽、钛、铂、锡、锗、铅}; \text{X}=\text{硫、硒、碲}$) 材料、这一族材料一般呈现出 X-M-X 的三明治结构,层间由范德华力连接,表现出明显的各向异性。系列过渡金属碳(氮)化物 MXene (由几个原子层厚度的过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物构成,比如 Ti_4N_3)、拓扑绝缘体(TI),一般TI主要有 Sb_2Se_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 等,其他的单质材料硅烯、硼烯、锗烯、铋烯、磷烯。上述材料均是从层状结构材料剥离制取,比如石墨烯从事层状晶体结构的石墨粉剥离得到。对于微观层状结构材料,其相邻的层与层之间,由弱的范德华力分子键或者相对层内较弱的键连接,而层内原子离子键和共价键结合强度较高。所以具有微观晶体层状结构材料,有很多可以剥离成为二维材料,列举如下:

[0004] 硫化铋Bismuth Sulfide (Bi_2S_3)

- [0005] 硒化铋Undoped Bismuth Selenide (Bi₂Se₃)
- [0006] 碲化铋Bismuth Telluride (Bi₂Te₃)
- [0007] 硒碲化铋Bismuth Selenide Telluride (Bi₂Se_{1.5}Te_{1.5})
- [0008] 硒化铂Platinum Diselenide (PtSe₂)
- [0009] 碲化铂Platinum Ditelluride (PtTe₂)
- [0010] 硒化钒Vanadium Diselenide (VSe₂)
- [0011] 层状氢氧化钙Ca (OH)₂
- [0012] 硫化锆Zirconium Disulfide (ZrS₂)
- [0013] 碲化锆ZrTe₂
- [0014] 硒化锆Zirconium diselenide (ZrSe₂)
- [0015] 硒化铪Hafnium Diselenide (HfSe₂)
- [0016] 硫化铪Hafnium Disulfide (HfS₂)
- [0017] 碲化铪Hafnium ditelluride (HfTe₂)
- [0018] 硒化镓Gallium Selenide (GaSe)
- [0019] 碲化镓Gallium Telluride (GaTe)
- [0020] 硫化镓Gallium Sulfide (GaS)
- [0021] 硫化铼Rhenium Disulfide (ReS₂)
- [0022] 硒化铼Rhenium Diselenide (ReSe₂)
- [0023] 剥离单层二硒化铼Monolayer ReSe₂
- [0024] 硫化铼铌NbReS₂ Crystals
- [0025] 硒化铼铌NbReSe₂ Crystals
- [0026] 黑磷Black Phosphorus
- [0027] 层状氢氧化镁Mg (OH)₂
- [0028] 二硒化钼Molybdenum Diselenide (MoSe₂)
- [0029] 二碲化钼Molybdenum Ditelluride (MoTe₂)
- [0030] 二硫化钼Molybdenum Disulfide (MoS₂)
- [0031] 硫硒化钼Molybdenum Sulfide Selenide (MoSSe)
- [0032] 钼铼硫MoReS₂ Crystals
- [0033] 钼钨硫Molybdenum Tungsten Disulfide (MoWS₂)
- [0034] 钼钨硒Molybdenum Tungsten Diselenide (MoWSe₂)
- [0035] 硫化铌Niobium Disulfide (NbS₂)
- [0036] 硒化铌Niobium Diselenide (NbSe₂)
- [0037] 三硫化二砷As₂S₃
- [0038] 二硫化钛Titanium Disulfide (TiS₂)
- [0039] 硒化钛Titanium Diselenide (TiSe₂)
- [0040] 碲化钛Titanium Ditelluride (TiTe₂)
- [0041] 三硫化钛TiS₃
- [0042] 硒化钽Tantalum Diselenide (TaSe₂)
- [0043] 硫化钽Tantalum Disulfide (TaS₂)

- [0044] 硒化铁Iron Selenide (FeSe)
- [0045] 碲化铁Iron Telluride (FeTe)
- [0046] 硒碲化铁Iron Selenide Telluride (FeTeSe)
- [0047] 硫化铜单晶Copper Sulfide (CuS)
- [0048] 硫化钨Tungsten Disulfide (WS₂)
- [0049] 硒化钨Tungsten Diselenide (WSe₂)
- [0050] 硫硒钨Tungsten Sulfide Selenide (WSSe)
- [0051] 碲化钨Tungsten Ditetelluride (WTe₂)
- [0052] 硒化锡Tin diselenide (SnSe₂)
- [0053] 碲化锡Tin ditelluride (SnTe₂)
- [0054] 硫化锡Tin Disulfide (SnS₂)
- [0055] 硫化铟Indium Selenide (In₂S₃)
- [0056] 硒化铟Indium Selenide (InSe)
- [0057] 硒化锗Germanium Selenide (GeSe)
- [0058] 硫化锗Germanium Sulphide (GeS)
- [0059] 其它微观结构为层状化合物材料,还有六方氮化硼 (h-BN)、石墨氮化碳 (g-C₃N₄)、黑磷、过渡金属氧化物 (TMOs, 如MoO₃三氧化钼)、双氢氧化物 (LDHs), 以及具有层状材料微观结构的金属有机框架材料 (MOFs)、共价有机框架材料 (COFs)、聚合物、无机钙钛矿材料, 均可以实现层与层间剥离而获得二维结构材料, 值得指出的是, MOFs不仅能够形成三维结构, 也能形成二维层状结构。MOFs并没有化学通式, 大部分已报道的二维MOFs纳米片都具有层状结构。以上所述和所涉及的层状材料均可以用本专利的方法实现剥离, 制备成单层或者少层二维材料。
- [0060] 目前的二维材料制备方法主要有微机械剥离、机械力辅助液体剥离、离子插入辅助液体剥离、离子交换辅助液体剥离、氧化辅助液体剥离、选择性刻蚀液体剥离、化学气相沉积 (CVD) 及湿化学法等。大部分物质的层状结构决定了它们可以通过自上而下的剥离方法获得其二维结构。虽然很多二维材料也可以用化学气相沉积和小分子合成制备, 但是许多二维材料, 如黑磷 (b-P)、黑磷化砷 (b-As_xP_{1-x})、金属氧化物MoO₃、云母、TaS₂、LDHs和TiS₂等, 却无法用化学气相沉积和小分子合成制备, 只可以通过自上而下的剥落方法轻松制备。所以自上而下的剥离方法获得其二维结构是一种更通用的方法, 但是现有剥离方法存在随机性和过程参数波动, 不能保证剥离的二维材料都是单层, 剥离的二维材料层数一般是单层和多层混合物形式。

发明内容

- [0061] 要解决的技术问题
- [0062] 为了避免现有技术的不足之处, 本发明提出一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法。
- [0063] 技术方案
- [0064] 一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法, 其特征在于步骤如下:

[0065] 步骤1:选择小于100nm的p型半导体纳米粉体,功函数必须要大于被剥离材料的功函数;所述被剥离材料为微观结构为层状化合物;

[0066] 步骤2:将被剥离材料与极度过量的p型半导体纳米粉体以质量比值为1:21.9~1:1000之间的比例进行研磨复合,要保证所有质量的纳米粉体的总表面积至少大于被剥离材料单层的总表面积的一半;

[0067] 步骤3:研磨到用电子显微镜观察90%以上的二维材料被剥离成单层或者少层与纳米颗粒复合在一起结束,形成中间体结构;

[0068] 步骤4:再加入盐的水溶液中进行分离反应,溶液上部悬浮的为分离完成的二维材料;

[0069] 或加入到有机溶剂中,加热大于25℃以上,溶液上部悬浮的为分离完成的二维材料;

[0070] 步骤5:取出溶液或溶剂中的悬浮物,干燥去除溶剂得到单层或多层二维材料。

[0071] 所述p型半导体纳米粉体与被剥离材料以质量比值为1:60~1:1000,纳米粉体处于极度过量状态。

[0072] 所述剥离后的中间产物为大量纳米颗粒吸附单层或者少层二维材料的复合结构。

[0073] 所述步骤4中对盐的水溶液或有机溶剂处理后进行超声强化处理。

[0074] 所述研磨过程环境气氛,根据具体层状材料特性可以选择采用空气或者其他气体气氛。

[0075] 所述其他气体气氛为:氢气,氮气,氟气,氧气,氯气,一氧化碳,二氧化碳,氦气,氖气,氩气,氪气,氙气,氡气,氟化氢,氯化氢,溴化氢,碘化氢,甲烷,乙烷,五氧化二氮,三氯化磷,二氧化硫,一氧化氮,一氧化二氮,三氧化硫,硫化氢,硒化氢,碲化氢。

[0076] 所述盐的水溶液包括碱金属和碱土金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐。

[0077] 所述乙醇、乙醚、丙酮、环己烷、甲醇、二甲醚、柴油或汽油类有机溶剂。

[0078] 所述被剥离材料为电子仅可在两个维度的非纳米尺度上自由运动的二维材料,包括石墨烯、系列过渡金属二硫族化合物TMDs、系列过渡金属碳或氮化物Mxene、其他的单质材料硅烯、硼烯、锗烯、铋烯、磷烯、六方氮化硼h-BN、石墨氮化碳g-C₃N₄、黑磷、过渡金属氧化物TMOs、双氢氧化物LDHs,以及具有层状材料微观结构的金属有机框架材料MOFs、共价有机框架材料COFs、聚合物、无机钙钛矿材料。

[0079] 所述p型氧化物半导体为:包括尖晶石结构的Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Cr过渡金属氧化物一种或数种为主要原料制造而成的固溶体,含有氧空位,可以在其中添加的辅助元素包括Zr、Al、Ga、Sn、Zn、In、Au、Ag和稀土元素离子;其他P型氧化物半导体包括ITO氧化铟锡:功函数4.8eV;氧化锌掺铝:功函数5.2eV;GaInSnO:功函数5.2-5.4eV;ZnInSnO:功函数6.1eV。

[0080] 有益效果

[0081] 本发明提出的一种利用氧化物半导体纳米粉体剥离层状材料制备二维材料的方法,采用含氧空位(氧空穴)的p型半导体纳米颗粒吸附于层状材料表面,采用p型的半导体材料的功函数要大于层状材料的功函数(功函数(work function)又称功函、逸出功,在固体物理中被定义成:把一个电子从固体内部刚刚移到此物体表面所需的最少的能量),那么层状材料得电子会转移填充p型半导体表面,填充氧空穴;此时半导体纳米颗粒会反应性吸附于层状材料表面,然后再研磨机中研磨,就可以将层状材料进行层间分离,最后剥离制备

获得二维材料是由单层或少数层原子或者分子层二维材料和纳米颗粒复合组成的中间体薄膜；由于纳米颗粒极度过量，剥离后层状材料表面会被纳米颗粒快速吸附，与剥离产生的中间体薄膜有效隔离，避免其重新聚合为多层结构，可以保证最终有效获得的中间体均为单层或少数层原子或者分子层二维材料和纳米颗粒复合组成的中间体薄膜；然后再将纳米颗粒与二维薄膜分离，获得二维材料。其中该技术可以获得两类实用性产品，一类是单层或少数层原子或者分子层二维材料和纳米颗粒复合组成的中间体薄膜；还有一类是二维材料，这两类材料都有广泛而特殊的用途。

[0082] 这些半导体材料中载流子(电子和孔穴)数目较少，具有较高的电阻值；随着温度的升高，载流子将受热激活，数目也随之增加，电阻值随之降低。这类负温度系数NTC半导体材料的功函数较高，一般可以达到4.2eV以上。可参考文献王恩信，荆玉兰，王鹏程，宋艳.NTC热敏电阻器的现状与发展趋势[J].电子元件和材料,1997,16(4):1—8.)广泛用于温度测量和传感,集成电路电流保护等众多领域。

[0083] 本专利涉及的纳米颗粒必须是p型半导体以外,还包括采用低价金属离子替代氧化物物中高价金属离子的固溶体p型半导体。包含表面含有带正电氧空位的所有p型半导体。

[0084] 所制二维材料和纳米颗粒复合结构不但可以作为新型导热材料、磁光电探测,电磁分辨的显示背景,电磁性吸附筛选等应用领域。这种粒子在分子识别和自组装、光生物传感器、界面修饰、电子纸、各向异性的成像探针、太阳能转化、无机表面活性剂和新型可调变催化剂等方面也展示出了诱人的应用前景。无机钙钛矿材料单层或少层二维材料通电或者激光激发就可以高效发光,用于照明,无机钙钛矿块体发光光效却很低。

附图说明

[0085] 图1:氧缺位p型氧化物半导体纳米颗粒完全吸附布满少层二维材料表面的复合中间体结构

具体实施方式

[0086] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0087] 本发明涉及含氧空穴P型氧化物半导体要具备三大要素,必须含有氧空位的p型半导体,半导体材料尺度必须是任一维度尺寸小于100nm的纳米颗粒,半导体的功函数必须大于所要研磨的层状材料的功函数,才可以起到两者研磨过程的剥离作用。

[0088] 本专利涉及含氧空穴P型氧化物半导体要具备三大要素,必须含有氧空位的p型半导体,半导体材料尺度必须是任一维度尺寸小于100nm的纳米颗粒,半导体的功函数必须大于所要研磨的层状材料的功函数,才可以起到两者研磨过程的剥离作用。

[0089] 具体的p型氧化物半导体种类:包括尖晶石结构的Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Cr过渡金属氧化物一种或数种为主要原料制造而成的固溶体,含有氧空位,可以在其中添加的辅助元素包括Zr、Al、Ga、Sn、Zn、In、Au、Ag和稀土元素离子。其他P型氧化物半导体包括ITO氧化铟锡:功函数4.8eV;氧化锌掺铝:功函数5.2eV;GaInSnO:功函数5.2-5.4eV;ZnInSnO:功函数6.1eV。

[0090] 属于含氧空穴的p型半导体,其功函数高时,那么失去电子能力较低,得到电子能

力较强,换句话说就是这类p型半导体一般功函数大于层状材料的功函数。具体层状材料和p型半导体的功函数,可以采用紫外光电谱(UPS)仪来测试对比。这样半导体纳米颗粒与其他功函数低于它的层状材料界面接触时,会导致电子从层状材料界面原子转移到半导体纳米颗粒表面,并填充氧空穴,而使得纳米颗粒类似反应性与层状材料结合,在研磨过程中将其剥离。

[0091] 但是一般的块体半导体材料表面积有限,无法与层状材料形成有效的接触面积,必须用半导体的纳米颗粒才可以实现。半导体的小于100nm的纳米粉体,比表面积在10-900平方米/克范围,虽然纳米颗粒本身也具有巨大的比表面积,但是一般二维材料比表面积约在2000平方米/克以上。所以为了有效结合剥离层状材料,纳米颗粒必须过量,保证其比表面积与层状材料剥离总比表面积相当。纳米颗粒比表面积一般与其直径相关,颗粒越小,单位质量比表面积越大。对比计算如下:

[0092] 假设与1克二维材料的比表面积2630平方米相当的话,具体纳米颗粒的质量和比表面积可以计算如下:

$$[0093] \quad N\pi d^2 = 2630 \quad m = \rho N\pi d^3 / 6$$

[0094] 如果纳米颗粒直径 $d = 10\text{nm} = 10^{-8}\text{m}$,平均比重 $\rho = 5000\text{kg/m}^3$,此时理论上1g纳米颗粒的比表面积约为120平方米。

$$[0095] \quad N = 837,155,707,778,545,2588 = 8.37 \times 10^{18}$$

$$[0096] \quad m = \rho N\pi d^3 / 6 = 21.9\text{g}$$

[0097] 因此理论上二维材料和纳米颗粒同等比表面积情况下,纳米颗粒等效质量 m 必须大于21.9g以上才可以。

[0098] 而纳米颗粒直径 $d = 20\text{nm} = 2 \times 10^{-8}\text{m}$,那么纳米颗粒等效质量 $m = 42.9\text{g}$

[0099] 纳米颗粒直径 $d = 30\text{nm} = 3 \times 10^{-8}\text{m}$,那么纳米颗粒等效质量 $m = 65.8\text{g}$

[0100] 而用一般的块体NTC材料即使是100微米厚薄膜,要差不多1吨NTC材料的薄膜表面,才可以等效展开铺满一克单层二维材料界面面积。由于真实二维材料是平面尺寸约为数十微米材料单原子层或数十原子层厚度薄膜,实际单个100纳米以下尺度的纳米颗粒颗粒,纳米颗粒可以在较小的质量下,数十克质量就可以实现与二维材料界面面积相当。以上计算只是举例,具体纳米颗粒种类和层状材料不同,数值会不同。实际纳米颗粒用量要实现与微米级单层层状材料界面有效充分接触,才可以实现充分单层或少层剥离,纳米粉体量远大于上述数据。这也是本专利要求研磨剥离一定要用半导体纳米颗粒的原因,并且纳米颗粒极度过量要大于层状材料质量数十倍的原因。

[0101] 采用p型半导体纳米材料的功函数要高于层状材料,研磨剥离层状材料,而且纳米颗粒总表面积,大于研磨的二维材料总表面积,处于过量的条件下,研磨一定时间后,可以获得氧缺位p型氧化物半导体纳米颗粒完全布满少层二维材料表面的复合中间体结构,如附图1,此时吸附于二维材料的纳米颗粒由于氧空穴被填充,因而带负电,再将纳米颗粒采用盐溶液洗脱后,就可以获得单层或者少层二维材料。

[0102] 具体举例来说,本发明涉及一种利用负温度系数p型氧空位的半导体多组分纳米粉体,纳米粉体粒径在1-100nm之间,粒径最优值在1-50nm.这一半导体的功函数必须比要研磨的层状材料功函数要高,纳米颗粒p型半导体在与层状材料接触时,层状材料界面处表面的电子会进入纳米颗粒半导体,并填充中和半导体带正电的氧空位。根据纳米粉体的颗

粒均值大小,半导体粉体过量的比例大小进行调整,比如5nm直径的氧缺位p型半导体纳米粉体,那么就要以二维材料:半导体纳米粉体质量比值为1:21.9到1:300之间的比例来研磨复合,最小值不能低于21.9,这一半导体纳米粉体过量的配比,主要是保证纳米颗粒的真实表面积要大于二维材料的真实表面积,在研磨过程纳米颗粒真实表面积处于极度过量状态。比如:平均粒径10nm的纳米粉体,那么就要以(层状材料:NTC纳米粉体质量比值为1:42~600)之间,过量比值要比5nm颗粒至少大一倍以上。

[0103] 从微观上看,纳米颗粒会化学反应性吸附布满在层状材料表面,纳米颗粒过量的情况下,两者结合化学键强度高于层状材料之间的范德华力键合作用,研磨摩擦作用,导致层状材料层与层之间弱的范德华力结合层发生分离,而形成单层或少层二维材料与纳米颗粒结合的中间体结构,由于我们可以认为控制纳米颗粒处于过量比例,剥离的新表面会立刻被纳米粉体吸附,所以可以有效隔离已剥离的中间体结构,避免其再次聚合成多层的可能性,所以可以对层状材料剥离成单层的程度,实现精准的人为控制,所以本专利与其他剥离方法比较,解决了纯单层二维材料最终产品单层含量的可控制备问题,其他方法因为过程有随机因素,剥离制备一般获得得是单层和少层二维材料混合物,而我们专利可以通过控制纳米颗粒过量程度,保证剥离后的薄膜均为单层二维结构。

[0104] 将氧空位半导体纳米粉体和少层或层状材料混合后加入研磨机或者其他研磨设备,让两者混合,过程摩擦剥离界面处层状材料,所研磨剥离的层状材料特性,要求层与层之间属于相对弱的范德华力化学键连接,层内为离子键或共价键结合,前面列举的可剥离层状材料均属于此类。由于氧空位p型半导体纳米颗粒,功函数高于层状材料的功函数,研磨过程中层状材料表面电子会转移到纳米半导体颗粒表面填充其氧空穴层状材料在与其研磨过程中,表面电子会填充纳米半导体颗粒界面的氧空位,两者发生类似化学反应的电子交换,由于纳米颗粒的总界面表面面积,相对于层状材料可分裂界面,面的总面积来说是过量的,而使得大量纳米颗粒与一片微米级层状界面结合在一起,获得二维少层或单层二维材料上布满纳米颗粒的复合结构,(附图1所示),附图1具体是石墨烯,h-氮化硼,二硫化物三种剥离后的示意图,其他的层状材料剥离后也是这样的结构。研磨到用电子显微镜观察90%以上的二维材料被剥离成单层或者少层与纳米颗粒复合在一起中间体结构。理论上功函数高于二维材料的半导体纳米颗粒,均可以实现上述剥离过程,但是半导体的纳米颗粒与二维材料中间体结合后的强度,却有差异,有的稳定,有的不稳定。

[0105] 具体研磨过程环境气氛,可以根据需要采用空气或者其他气体气氛(氢气,氮气,氟气,氧气,氯气,一氧化碳,二氧化碳,氦气,氖气,氩气,氪气,氙气,氡气,氟化氢,氯化氢,溴化氢,碘化氢,甲烷,乙烷,五氧化二氮,三氯化磷,二氧化硫,一氧化氮,一氧化二氮,三氧化硫,硫化氢,硒化氢,碲化氢)。

[0106] 从微观上看,纳米颗粒会吸附并结合布满在层状材料表面,纳米颗粒过量的情况下,由于研磨摩擦作用导致层状材料之间发生分离,而形成单层或少层二维材料与纳米颗粒结合的中间体结构,如果纳米颗粒有磁性,结合二维材料的导电性、憎水性和亲油性等特点,中间体结构还可以应用于新型导热材料、磁光电探测,电磁分辨的显示背景,电磁性吸附筛选等应用领域。在分子识别和自组装、磁性分离、光生物传感器、界面修饰、电子纸、各向异性的成像探针、太阳能转化、无机表面活性剂和新型可调变催化剂等方面也展示出了诱人的应用前景。

[0107] 将附图1所示中间体结构,加入盐的水溶液中(这类盐溶液以碱金属和碱土金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐为主,其他的碱金属和碱土金属金属盐溶液也可以),具体溶剂以水最好,也可以选用乙醇、乙醚、丙酮、环己烷、甲醇、二甲醚、柴油或汽油类有机溶剂,具体选取可溶解于上述溶剂中盐类,必须含碱金属和碱土金属离子。附图所示的中间体结构,由于p型半导体纳米颗粒,氧空穴被二维材料电子填充,所以半导体纳米颗粒氧空穴正电荷被中和,所以显示负电特性,在盐溶液中,碱金属或碱土金属离子带正电,会吸附到半导体颗粒表面中和其电负性,使得纳米颗粒从复合中间体结构脱落,获得二维材料,在水溶液中半导体纳米颗粒是亲水的,而二维材料是憎水的,纳米颗粒比重大,会沉入水底,二维材料会悬浮于水面。这样悬浮于水面的二维材料由于憎水会悬浮水面上,取出溶剂上面悬浮的二维材料,反复用溶剂清洗,去除表面吸附的残余金属离子和纳米颗粒,最后会获得单层二维材料或少层二维材料。

[0108] 还有一种分离方式,就是纳米颗粒与二维面材料复合结构,加入溶液(包括水和有机溶剂)中加热,此时p型半导体纳米颗粒会电阻下降,释放出电子,与二维材料也可以实现分离,取出溶剂中悬浮的二维材料,干燥去除溶剂即可获得单层或者少层二维材料。分离的半导体纳米颗粒和溶剂可以回收使用。

[0109] 实施例1:硝酸锰,硝酸铁和硝酸镍溶液按照三个金属元素的原子当量3:1:1混合,然后以氨水沉淀,空气中高温烧结分解制成的氧化物固溶体的p型半导体纳米粉体,制成的p型半导体粉体,具体制备纳米粉体不属于本专利保护范围,此处只是举例,具体制法不限,只要是小于100nm的半导体纳米颗粒,并且形成氧缺位p型导电性即可。此半导体的功函数约为4.7eV,大于二维材料二硫化钼的功函数约为1.9eV,具体配比的过渡金属锰铁镍氧化物纳米颗粒50克,与少层二硫化钼0.5克混合,两者质量配比(1:100)大于1:35,然后在空气气氛中,于行星研磨机中研磨5小时,采用电镜观察,出现95%的单层或者少层二硫化钼被剥离,并且表面吸附大量纳米颗粒,研磨结束;如果观察未达到,继续研磨,直到95%以上层状材料被剥离成少层或单层二维薄膜出现,停止研磨。取出吸附纳米颗粒的二硫化钼的二维材料复合结构,可以用其他多种具体用途。然后将复合中间体加入氯化钠食盐2%的水溶液,然后静置一小时,溶液上层出现悬浮的二维材料;这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,,干燥后即可获得二维材料。

[0110] 实施例2:氧化亚镍氧化物固溶体为p型半导体纳米粉体。此氧化亚镍半导体的功函数大于二维材料石墨的功函数,具体配比的氧化亚镍纳米颗粒约30nm粒径的100克,与石墨粉0.5克混合,两者质量配比(1:130)大于1:25,然后在研磨机中,惰性气体氩气保护气氛中研磨16小时,采用电镜观察,纳米颗粒吸附了99%以上单层或者少层石墨烯,研磨结束;如果观察未达到纳米颗粒吸附90%以上了单层或者少层石墨烯,继续研磨,直到达到为止。取出石墨烯表面吸附满纳米颗粒的复合中间体结构,可以用于具体用途。然后将复合中间体加入硫酸钠食盐5%的水溶液,然后静置一小时,溶液上层出现悬浮的二维材料;这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,干燥后即可获得二维材料。

[0111] 实施例3:氧化锰,氧化铜和氧化钴粉末按照三个金属元素的原子当量3:1:3混合球磨机研磨,然在高温烧结制成的固溶体氧化物p型半导体纳米粉体,具体制备纳米粉体不属于本专利保护范围,此处只是举例。此氧化物固溶体半导体的功函数约在4.6eV大于

MXene (碳化钛) 的功函数约在1.7-1.9eV, 具体配比的过渡金属锰铁镍氧化物纳米颗粒20克, 与少层二硫化钼0.25克混合, 两者质量配比 (1:80) 大于1:25, 然后在行星研磨机中惰性气体氩气保护气氛中研磨8小时, 采用电镜观察, 纳米颗粒吸附了99%以上单层或者少层MXene (碳化钛), 研磨结束; 如果观察未达到, 继续研磨, 直到达到为止。取出二硫化钼表面吸附满纳米颗粒的复合中间体结构, 可以用于具体用途。然后将复合中间体加入硝酸钾1%的水溶液, 然后静置一小时, 溶液上层出现悬浮的二维材料; 这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗, 检测无杂质金属离子残留, 可视为清洗干净, 然后干燥后即可获得二维材料。

[0112] 实施例4: 氧化锰, 氧化铁, 氧化铝, 氧化锆和氧化钴粉末按照几个金属元素的原子当量3:1:0.1:0.2:3混合球磨机研磨, 然在高温烧结制成的固溶体氧化物p型半导体纳米粉体, 具体制备纳米粉体不属于本专利保护范围, 此处只是举例。此半导体的功函数大于二维材料二硫化钼的功函数, 具体配比的过渡金属锰铜钴氧化物纳米颗粒20克, 与少层二硫化钼0.25克混合, 两者质量配比 (1:80) 大于1:25, 然后在行星研磨机中惰性气体氩气保护气氛中研磨8小时, 采用电镜观察, 纳米颗粒吸附了98%以上单层或者少层二硫化钼, 研磨结束; 如果观察未达到纳米颗粒吸附了98%以上单层或者少层二硫化钼, 继续研磨, 直到达到为止。取出二硫化钼表面吸附满纳米颗粒的复合中间体结构, 可以用于具体用途。然后将复合中间体加入硝酸钠10%的水溶液, 然后静置一小时, 溶液上层出现悬浮的二维材料; 这一悬浮的二维材料取出用乙酸溶剂清洗, 检测无杂质金属离子残留, 可视为清洗干净, 干燥后即可获得二维材料。

[0113] 实施例5: 氧化锰, 氧化镓和氧化镍粉末按照三个金属元素的原子当量4:0.5:3在氨水中沉淀, 然在高温烧结沉淀物制成的固溶体氧化物p型半导体纳米粉体, 具体制备纳米粉体不属于本专利保护范围, 此处只是举例。此半导体的功函数大于二维材料硒化碲的功函数, 具体配比的过渡金属氧化物半导体纳米颗粒25克, 与层状材料0.2克混合, 两者质量配比 (1:125) 大于1:25, 然后在行星研磨机中惰性气体氮气保护气氛中研磨8小时, 采用电镜观察, 纳米颗粒吸附了99%以上单层或者少层硒化碲, 研磨结束; 如果观察未达到, 继续研磨, 直到达到为止。取出单层或者少层硒化碲表面吸附满纳米颗粒的复合中间体结构, 可以用其他具体用途。然后将复合中间体加入碘化钾1.5%的水溶液, 然后静置0.5小时, 溶液上层出现悬浮的二维材料; 这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗, 检测无杂质金属离子残留, 可视为清洗干净, 干燥后即可获得二维材料。

[0114] 实施例6: 氧化锰, 氧化铁和氧化镍粉末按照三个金属元素的原子当量3:1:2混合球磨机研磨, 然在高温烧结制成的固溶体氧化物纳米粉体, 具体制备纳米粉体不属于本专利保护范围, 此处只是举例。此半导体的功函数4.7eV大于层状材料金属有机框架MOF材料的功函数, 具体配比的过渡金属锰铜钴氧化物纳米颗粒50克, 与金属有机框架MOF材料0.5克混合, 两者质量配比 (1:100) 大于1:25, 然后在行星研磨机中惰性气体氩气保护气氛中研磨10小时, 采用电镜观察, 纳米颗粒吸附了92%以上单层或者少层金属有机框架MOF材料, 研磨结束; 如果观察未达到, 继续研磨, 直到达到为止。取出吸附满的纳米颗粒的单层或少层二维材料复合结构, 可以用其他具体用途。然后将复合中间体加入乙醇钠1.5%的乙醇溶液, 然后静置0.5小时, 溶液上层出现悬浮的二维材料; 这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗, 检测无杂质金属离子残留, 可视为清洗干净, 干燥后即可获得二维材料。

[0115] 实施例7: 氧化锌掺铝制成的固溶体氧化物半导体纳米粉体, 具体制备半导体纳米

粉体不属于本专利保护范围,此处只是举例。此半导体的功函数大于层状材料黑磷的功函数(半导体功函数 5.2eV 元大于黑磷的 5.18eV),具体配比的氧化锌掺铝纳米颗粒 100g ,与黑磷材料 0.5g 混合,两者质量配比(1:200)大于1:25,然后在行星研磨机中惰性气体氩气保护气氛中研磨30小时,采用电镜观察,纳米颗粒吸附了92%以上单层或者少层磷烯材料,研磨结束;如果观察未达到,继续研磨,直到达到为止。取出吸附满的纳米颗粒的单层或少层二维材料磷烯复合结构,可以用其他具体用途。然后将复合中间体加入乙醇钠1.5%的乙醇溶液,然后静置1.5小时,溶液上层出现悬浮的二维材料磷烯;这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,干燥后即可获得二维材料。

[0116] 实施例8:氧化铟锡制成的固溶体氧化物半导体纳米粉体,具体制备半导体纳米粉体不属于本专利保护范围,此处只是举例。此半导体的功函数大于层状材料石墨的功函数,具体配比的氧化铟锡氧化物纳米颗粒 50g ,与石墨粉材料 0.25g 混合,两者质量配比(1:200)大于1:25,然后在行星研磨机空气中研磨40小时,采用电镜观察,纳米颗粒吸附了91%以上单层或者少层石墨烯,研磨结束;如果观察未达到,继续研磨,直到达到为止。取出吸附满的纳米颗粒的单层或少层石墨烯复合结构,可以用其他具体用途。然后将复合中间体加入乙醇钠1.5%的甲醇溶液,然后静置1.5小时,溶液上层出现悬浮的石墨烯;这一悬浮的二维材料取出用去离子水清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,干燥后即可获得二维材料石墨烯。

[0117] 实施例9:氧化锰、氧化钴、氧化铁和氧化铝按照3:1:1:0.2组成的固溶体氧化物,是一种p型半导体纳米粉体,不属于本专利保护范围,此处只是举例。此半导体的功函数大于无机钙钛矿层状材料的功函数,具体配比的半导体纳米颗粒 100g ,与无机钙钛矿 ABX_3 (其中A是甲氨基,B铅离子,X是氯离子)材料 0.25g 混合,两者质量配比(1:200)大于1:30,然后在行星研磨机在氩气气氛保护中研磨25小时剥离,采用电镜观察,99%以上面积单层或者少层无机钙钛矿 ABX_3 吸附了纳米颗粒,研磨结束;如果观察未达到,继续研磨,直到达到为止。在氩气保护中,取出吸附满的纳米颗粒的单层或少层无机钙钛矿 ABX_3 复合结构,可以用于其他具体用途,比如太阳能电池材料。然后将复合中间体加入乙醇钠5%的乙醇溶液(此类钙钛矿层状材料过程严格避免水的使用),然后静置5小时,溶液上层出现悬浮的钙钛矿单层二维材料;这一悬浮的二维材料取出用乙醇或者甲醇清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,干燥后即可获得二维钙钛矿材料。

[0118] 实施例10:氧化锰、氧化钴、氧化铁和氧化锆按照3:1:1:0.2组成的固溶体氧化物,是一种p型半导体纳米粉体,不属于本专利保护范围,此处只是举例。此半导体的功函数大于无机钙钛矿层状材料的功函数,具体配比的半导体纳米颗粒 100g ,与无机钙钛矿 ABX_3 (其中A是甲氨基,B铅离子,X是氯离子)材料 0.25g 混合,两者质量配比(1:200)大于1:30,然后在行星研磨机在氩气气氛保护中研磨25小时剥离,采用电镜观察,99%以上面积单层或者少层无机钙钛矿 ABX_3 吸附了纳米颗粒,研磨结束;如果观察未达到,继续研磨,直到达到为止。在氩气保护中,取出吸附满的纳米颗粒的单层或少层无机钙钛矿 ABX_3 复合结构,可以用于其他具体用途,比如太阳能电池材料。然后将复合中间体加入含乙酸1%的丙酮溶液(此类钙钛矿层状材料过程严格避免水的使用),然后静置10小时,溶液上层出现悬浮的钙钛矿单层;这一悬浮的二维材料取出用甲苯清洗,检测无杂质金属离子残留,可视为清洗干净,干燥后即可获得二维钙钛矿,这一钙钛矿薄膜夹在透明材料之间,可以用激光照射激发

而高效发光。

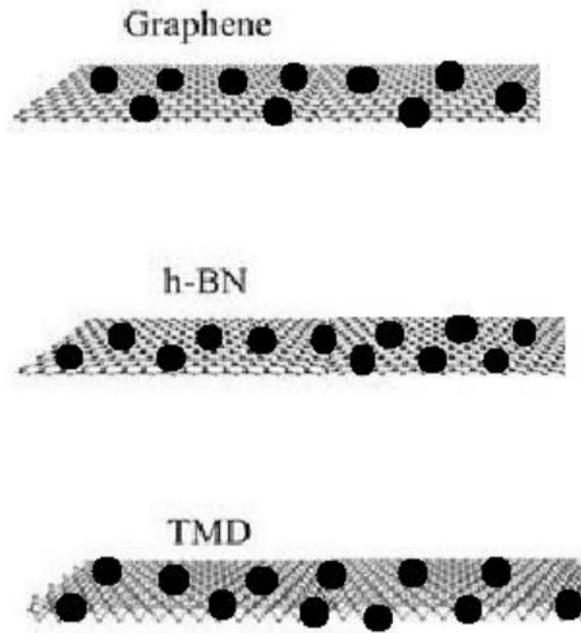


图1