二维分子片层的共价焊接：制备超刚性、超韧聚合物网络

Xiaoli Gong[1†]、Guohu Luo[2†]、Jiaxin Wu[1†]、Jiayu Chen[2], Zhengqiao Yin[1], Zhipeng Yan[1], Jingran Chen[1], Bowen Tang[1],Le Tang[3], Yuxiao Wu[1], Guanling Wu[1], Li Peng[1], Qihang Wang[5], Yinglong Hu[6], Yue Zhu[6], Yuan Yu[6], Keyan Liu[1],Xiaozhou Liu[7], Huanhuan Wu[7], Yakai Lin[7], Yifei Xu[1], Zhiliang Pan[6], Hao Ma[6], Man Li[6], Hongjun Zhang[5], Dacheng Wei[1], Youpeng Zhang[4], Yao Fu[3], Yongxiang Hu[2]*、Yuwen Zeng[1]*

[1]聚合物分子工程国家重点实验室，复旦大学高分子科学系，中国上海，200438

[2]微纳工程科学国家重点实验室，上海交通大学机械与动力工程学院，中国上海 200240

[3]复旦大学化学系，中国上海 200438

[4]复旦大学现代物理研究所，中国上海 200433

[5]中国科学技术大学粒子探测与电子学国家重点实验室，中国合肥 230026

[6]中国科学技术大学微纳热能传输与转换研究所、工程科学学院，中国安徽合肥 230027

[7]清华大学化学工程与低碳技术国家重点实验室、化学工程系，中国北京 100084

[†]这些作者对本工作作出了同等贡献。

摘要

自高分子科学诞生以来，聚合物一直由零维单体构建而成，这一范式使所有应力都必须经由离散的一维链传递[1]。受构象熵驱动，聚合物链不可避免地在三维空间中卷曲[2]，，从而阻碍有效的应力传递，进而损害最终的力学性能[3]。 二维分子片层具有固有的面内刚度[4]，，原则上能够摆脱这一限制。然而，在现有组装体中，应力虽能在每个分子片层内高效传递，却难以在片层之间传递[5]，，因此其卓越性能无法在宏观尺度上体现。在此，我们展示了一种二维高度取向分子网络（2D HOMN）：这种超刚性、超高韧性的聚合物材料由组装的二维聚芳酰胺片层经固态共价焊接而成，片层边缘预先接枝了柔性连接体。得益于高效的片层间载荷分担与能量耗散，焊接薄膜的模量和强度可与 Kevlar 29纤维相媲美，分别达到 69.8 和 3.9 GPa，其冲击韧性最高可达 Kevlar复合材料的十倍。这种经过设计的片层间共价连接还使二维高度取向分子网络（2D HOMN）能够阻隔气体分子和离子、抵御辐射，并实现高效热输运。本工作确立了二维分子基元作为异质单体构筑单元的作用，并为构建多功能聚合物网络提供了一种通用策略。

引言

聚合物材料的力学性能由其聚合物网络的拓扑结构决定[6,7]。聚合物链由零维单体构建而成，所有应力都沿离散的一维（1D）路径传递[2]，，因此载荷传递本质上是串联的。受构象熵驱动[8]，1，一维链会形成三维卷曲，链段必须先伸直才能承载载荷。即使链段完全拉直，每条链段传递应力时也不会使其衰减，导致全部载荷集中在最脆弱的部位，最终只能发生局部键断裂。结晶[9]，、链取向[9]，和共价交联[10]，等传统策略，只是在非晶域与有序域之间重新分配应力，并未改变这种串联拓扑结构。因此，极高的刚度与韧性在结构上难以兼得[11]。

二维（2D）分子片层为解决这一串联约束提供了拓扑方案[4，12-14]。其坚固、刚性的共价网格无需预先拉直即可承载载荷，而分子内的二维连接性则能沿冗余的面内路径分散集中载荷，将串联拓扑转化为并联拓扑[15,16]。石墨烯等无机二维材料的组装体确实展现出卓越的力学性能，但相邻片层之间的载荷传递主要依赖微弱的范德华力，因此其优异的微观性能在宏观尺度上难以充分发挥。氢键组装体为实现更优异的片层间连接提供了另一种策略，而二维聚芳酰胺（2DPA）的不可逆合成[4] 使其具备了可规模化制备的能力（补充图 1 和 2），避免了可逆二维共价框架长期面临的化学不稳定性[17] 问题[18]。此类氢键组装体具有更致密的堆积[19] ，且比范德华组装体能更有效地传递面外应力，因此能够更充分地在宏观尺度上展现其微观性能。然而，刚性的二维骨架和协同作用的层间氢键使这些组装体呈现出显著的玻璃态特征（$T_g > T_d \approx 310$ °C，补充图 23 和 24）。因此，氢键在动力学上被冻结，其动态特性消失，能量耗散受到抑制[20]。因此，纳米薄膜本质上脆性较高，实际应用仍受到限制。

在这些氢键组装体中，应力传递要求载荷穿过刚性共价网格、跨越氢键界面并进入相邻片层，而层间氢键是唯一且脆弱的机械连接（扩展数据图 1a），限制了模量的进一步提升。此外，这种结构也缺乏能够缓冲变形的软域[21]，，且被冻结的氢键无法重排以耗散能量[22]。为此，我们引入共价焊接：首先在二维分子片层的周边接枝柔性共价连接体，随后将其组装成氢键薄膜，并在固态下通过共价键连接，从而形成二维高度取向分子网络。这些连接体在相邻片层之间建立直接的载荷传递路径，使应力除了通过脆弱的氢键界面传递外，还能通过额外路径传递（扩展数据图 1b）。在焊接网络中，共价连接体直接分担载荷，使其刚度和强度分别达到未焊接组装体的 3.3 倍和 4.3 倍。此外，柔性连接体充当软域，在载荷作用下发生变形，并在共价键断裂之前触发氢键重组，

这两个过程均能耗散大量能量。在极端动态载荷下，焊接薄膜在氢键界面处仍能承受摩擦滑动，进一步提升冲击韧性；在 1000 m·s^{-1} 的速度下，冲击韧性超过 5 MJ·kg^{-1}。支撑这些力学性能提升的片间连接，也使焊接薄膜能够阻隔气体分子和离子、耐受辐照并高效导热。

结果与讨论

分子设计与材料合成

在固态下，使用连接体对两个分子片层进行一步共价焊接几乎不可能，因为所有组分都处于动力学冻结状态，无法发生所需的三分子反应。同时，自由连接体也会破坏氢键组装，影响定向纳米薄膜的形成。因此，我们开发了一种两步共价焊接方法（图 1a、b）：首先在溶液中将侧链接枝到各个 2DPA 片层上；待衍生化片层组装成氢键薄膜后，再通过热诱导偶联形成分子间共价焊缝。此处的侧链设计为由三个部分构成：用于与 2DPA 的亲电边缘进行低温缩合的亲核端、用于与相邻 2DPA 片层外围残余胺基进行高温缩合的亲电端，以及连接这两个反应端的柔性共价间隔基。

我们发现，无论通过直接淬灭还是溶液相缩合，使 2DPA 与不同链长的氨基酯反应，都能高效引入所需的侧链（图 1a），核磁共振（NMR）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征结果证实了这一点（补充图 5–10 和 21。高分辨率原子力显微镜（HR-AFM）观察发现，单个片层的横向尺寸和厚度在外围修饰后均保持不变（补充图29），凝胶渗透色谱（GPC）也未检测到流体力学体积发生变化（补充图15），证实片层的二维特性得以保留。重要的是，边缘官能化并未干扰分子片层的氢键组装；由二甲基甲酰胺（DMF）溶液经旋涂或狭缝模头涂布制备的薄膜仍具有高度取向的层状结构。将制备好的薄膜加热至 280 °C，可引发酯基的氨解，在层内及层间建立分子间共价连接，从而将氢键组装转变为二维高度定向分子网络（2D HOMN，图 1b）。焊接薄膜保留了这种形貌。偏振荧光表征证实，焊接薄膜中的分子片层平铺，且面内没有优先取向（图 1c），这可从面外极坐标图的 C_2 对称性看出。焊接后调制对比度基本保持不变（0.967；未焊接纳米薄膜为 0.981，扩展数据图 2）。撕裂薄膜边缘的透射电子显微镜（TEM）图像进一步显示出阶梯状层状形貌（补充图32）。这些焊接纳米薄膜不溶于 DMF，而未焊接的氢键薄膜则易于溶解，这与形成共价焊接结构相符（补充图16）。

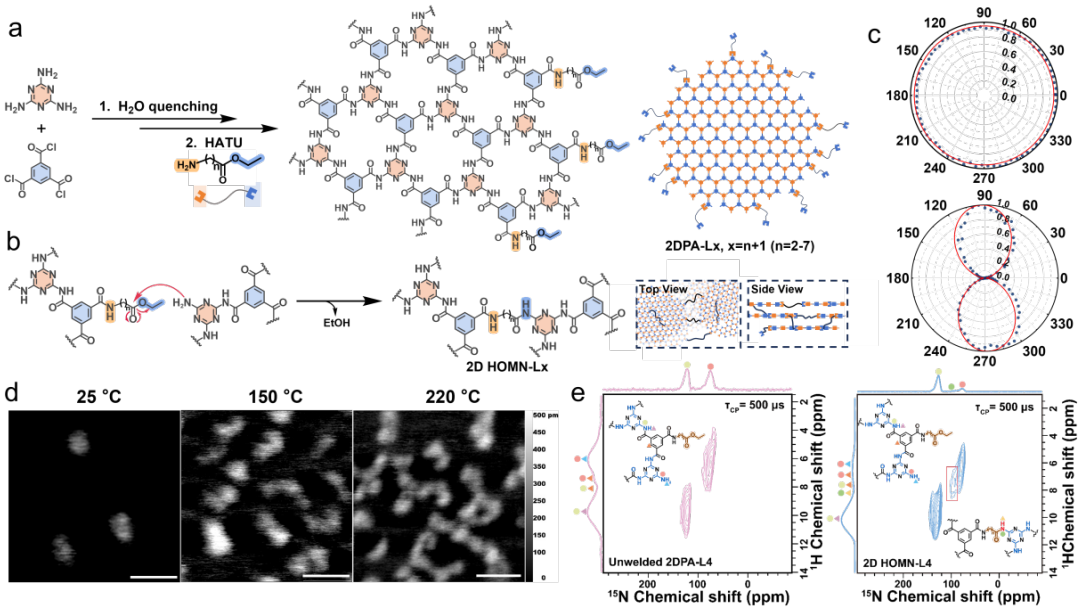


图 1|二维 HOMN 纳米薄膜的分子设计、合成与共价焊接。a，氨基酯官能化焊接前体（2DPA-Lx）的两步合成。**b，**热诱导片间共价焊接形成 2D HOMN-Lx 网络（俯视图和侧视图）。**c，**焊接的二维 HOMN 薄膜的偏振荧光强度极坐标图；激光分别垂直（上图）和平行（下图）入射薄膜平面。 未焊接薄膜的数据见扩展数据图 2。**d，**离散片层（25 °C）、稀疏焊接聚集体（150 °C）和融合团簇（220 °C）的 AFM 图像。**e，**^{1}H–^{15}N 未焊接 2DPA-L4 薄膜（左）和二维 HOMN-L4 薄膜（右）的固态核磁共振相关谱。彩色圆圈标示不同的 ^{15}N 原子，彩色三角形标示不同的 ^{1}H 原子。

共价焊接的机理验证

未焊接薄膜的差示扫描量热法（DSC）测试显示，在180 至 250 °C 范围内出现放热峰，峰值温度为 220 °C（补充图24）；热重-质谱联用（TGA-MS）分析检测到加热过程中氨解产生的乙醇副产物（补充图 26），这些结果共同证实分子间共价焊接在固态下进行。更有力的证据来自将焊接前驱体加热后重新分散，再进行高分辨率原子力显微镜（HR-AFM）观察（图 1d）：样品由室温下的离散片层，转变为 150 °C 下少量焊接的聚集体（远低于完全焊接所需温度），再到 220 °C 下的融合团簇（即差示扫描量热法的放热峰温）。为阐明共价焊接的反应细节，我们使用氨基（NH^{15}）基团中的 N 选择性富集（99%）的三聚氰胺制备薄膜，并通过固态核磁共振波谱进行研究。焊接后， ^{15}2DPA 外围游离 NH_2 基团的 N 共振信号减弱，同时出现新的酰胺共振峰 （扩展数据图3）。二维 ^{1}H–^{15}N 相关谱（图 1e）和密度泛函理论（DFT）计算（补充图20）进一步支持了这些归属。与这些谱学变化一致，焊接前后薄膜的 X射线光电子能谱（XPS）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）结果显示，酯含量显著降低，酰胺物种相应增加（补充图 21、22）。

力学性能与冲击韧性

为了系统评估连接体长度对力学性能的影响，我们采用应变诱导弹性屈曲失稳力学测量法（SIEBIMM），对一系列氨基酯（L0 至 L8）中的焊接薄膜进行筛选[23], 。该技术可快速筛选纳米尺度薄膜的模量，并在同一弹性体基底上对每种焊接薄膜和未焊接的 2DPA-IPA 参照样品进行同步测量[4] (图2a、扩展数据图4和补充图34–41）。所有焊接样品的模量均高于未焊接的 2DPA-IPA 组装体。即使是通过直接热焊接 2DPA-IPA、完全不含柔性链段制得的二维高度取向分子网络-L0（2D HOMN-L0），其模量也提高了 4.63 倍，体现了刚性直接共价连接对薄膜模量的主要贡献。然而，由于没有柔性链连接相邻分子片层，该类似物中的大多数反应基团在几何上仍无法接近，从而限制了可达到的焊接密度。此外，由于没有柔韧链段缓冲变形，该薄膜仍然易碎，无法在厘米尺度上自支撑（补充图47）。因此，对于采用柔性连接体的薄膜，其有效模量取决于焊接密度与链柔顺性之间的相互作用。与 L0 相比，较短的 L3连接体提高了反应基团的可接近性，但由此形成的连接较为柔顺；刚度的损失超过了焊接密度提升带来的增益，因此模量净增幅较小（3.00 倍）。相比之下，较长的连接体（L5 至 L8）会引入柔顺性逐渐增大的间隔基，这些间隔基在负载下优先发生变形，导致模量增幅逐步减小（L5 为 4.17 倍，L8 为 2.57 倍）。中等长度的连接体 β-丙氨酸乙酯（β-AEE，L4）在这两个因素之间实现了最佳平衡，使该系列的模量增幅最大（6.93 倍）。

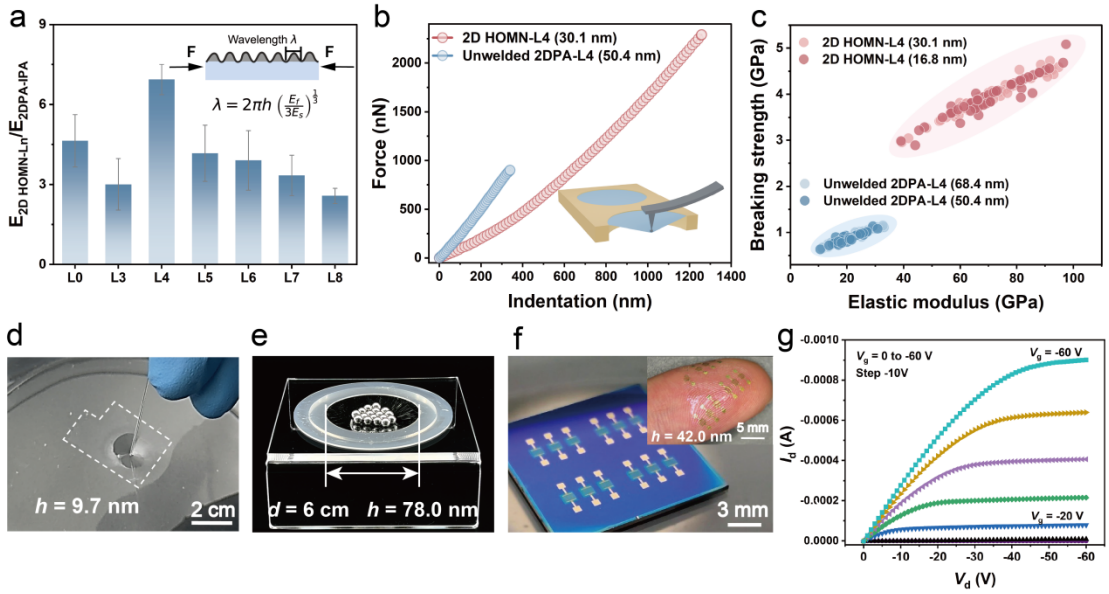


图 2|二维 HOMN 纳米薄膜的静态机械性能和宏观稳健性。a，不同间隔基长度（L0 和 L3–L8）薄膜的 SIEBIMM 模量筛选。插图：皱纹波长分析。 **b，**二维 HOMN-L4 和未焊接2DPA-L4薄膜的代表性纳米压痕力-位移曲线。插图：纳米压痕测量示意图。**c，**未焊接2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的断裂强度与弹性模量关系。**d，**置于水面上的 9.7 纳米厚自支撑二维 HOMN-L8 薄膜抵抗玻璃毛细管穿刺。比例尺：2 厘米。**e，**一张 78 纳米厚的二维 HO MN-L8 薄膜横跨直径为 6 厘米的框架悬置，可支撑 17 个金属球（每个重 0.3 克）而不断裂。**f，**在 42 纳米厚的二维

硅晶圆上的 HOMN-L8 薄膜。插图：薄膜贴合转移至手指上。**g**，薄膜上一个代表性晶体管的输出特性（I_d–V_d）。

因此，我们选择 2D HOMN-L4 进行详细表征。对悬空薄膜进行纳米压痕测得的力–位移曲线（n = 184，厚度为 16.8–68.4 纳米）显示，焊接后断裂载荷和压入深度均显著增加（图 2b）。弹性模量从 21.4 ± 5.4 GPa 增至 69.8 ± 13.0 GPa，断裂强度从 0.9 ± 0.1 GPa 增至 3.9 ± 0.4 GPa（图 2c），相较于未焊接的 2DPA-L4 组装体，分别提高了 3.26 倍和 4.33 倍。这些提升反映出，相邻薄片之间形成了共价应力传递通道，使其成为主要承载骨架，同时原有脆弱的氢键界面仍然存在。这些通道既提高了有效模量，也延缓了断裂，因为共价连接体比氢键更刚硬，断裂所需应力也显著更高。焊接薄膜的模量和强度可与 E玻璃等高性能纤维相媲美（~76 GPa 模量；~3.45 GPa 强度）[24] 以及 Kevlar 29（~70.5 GPa；~3.6 GPa）[25], ，同时，作为二维结构，它们兼具高刚度和高强度、溶液加工性、面内各向同性及面积可扩展性[4]。

在准静态条件下，共价焊接薄膜在宏观尺度上展现出机械强韧性。即使是 9.7 纳米厚的二维 HOMN-L8 薄膜（该系列中柔韧性最高的变体），也能在水面上自支撑，并能承受玻璃毛细管（直径 0.3 毫米）的刺穿；图 2d），而未焊接薄膜在相同条件下无法自支撑。传统二维材料纳米薄膜（包括范德华[26] 和氢键[27] 组装体）很少能实现这种宏观承载能力。进一步证明这一点的是，一片厚 78 纳米、直径 6 厘米的二维 HOMN-L8 薄膜（长宽比为 7.7×10^5）可承载 17 个金属球（每个重 0.3 克）而不发生破损（图 2e 和补充视频 1），二维 HOMN-L4 薄膜也展现出同样的承载能力（补充视频 2）。重要的是，即使金属球局部刺穿薄膜，这种承载能力仍能保持，且损伤仅局限于刺穿处（补充视频 3），凸显了焊接网络的抗撕裂性。这种强韧性还使研究人员能够在一片厚 42 纳米的二维 HOMN-L8 薄膜上制备有机场效应晶体管阵列（图 2f），其栅极调制输出特性表现良好（图 2g）。薄膜从晶圆上完整释放后，既可悬空跨越框架（扩展数据图 5），也可贴合安装于人体皮肤上（图 2f，插图）。

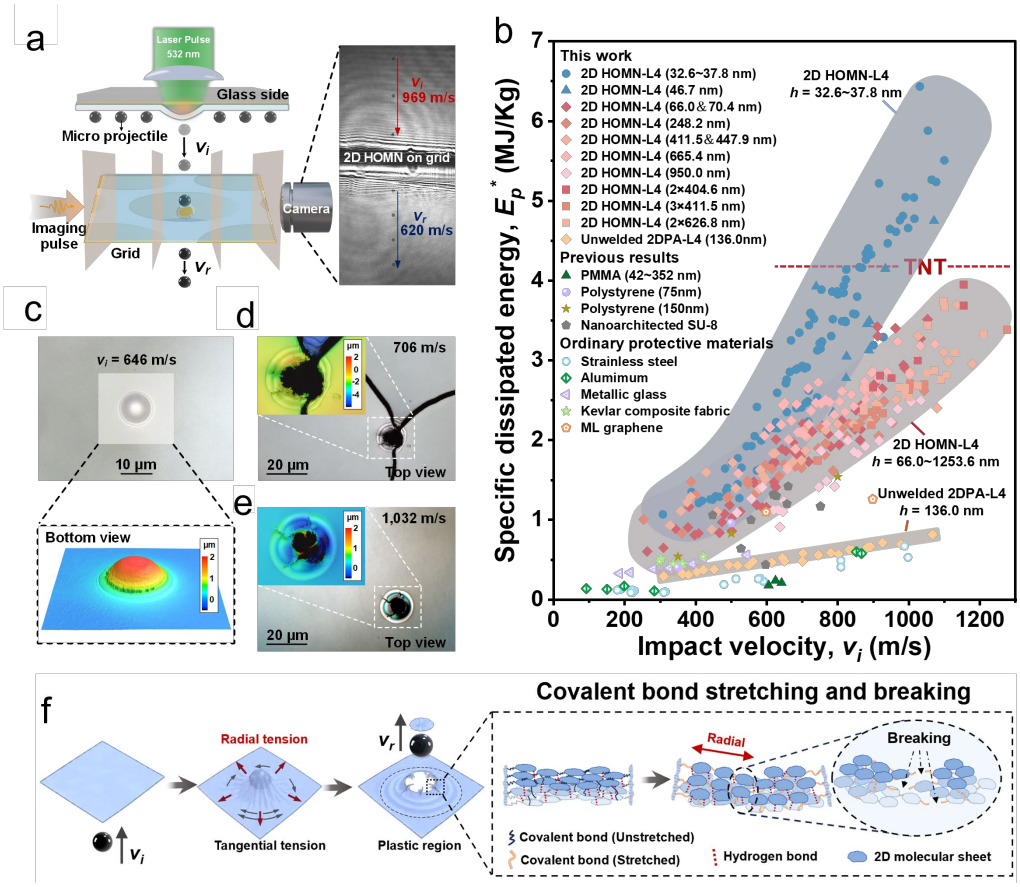


图 3|二维 HOMN-L4 纳米薄膜的动态冲击响应。a，激光诱导弹丸冲击测试（LIPIT）装置示意图。**b，**二维 HOMN-L4 薄膜（32.6–1,253.6 纳米）和未焊接2DPA-L4薄膜（136.0 纳米）的比耗散能，并与传统防护材料和工程聚合物进行比较。数据和参考文献见补充信息。**c，**一张665.4纳米厚薄膜在以646 m·s^{-1}的速度受到冲击后的光学显微图及底视三维高度轮廓，显示弹丸被完全捕获。**d-e，**一张665.4纳米厚薄膜在706和1,032 m·s^{-1}的速度下冲击点的共聚焦显微图，显示失效模式随速度发生转变。**f，**二维 HOMN-L4 的冲击变形与能量耗散机制示意图。

为评估材料在极端动态载荷下（应变率为 ~10^7–10^8 s^{-1}）的能量耗散能力，我们对二维 HOMN-L4 纳米薄膜进行了激光诱导微弹丸冲击测试（LIPIT）[28]（来自 14 片薄膜的 332 个数据点）。激光发射的二氧化硅微弹丸在真空中以 300–1,200 m·s^{-1} 的入射速度撞击悬空薄膜；通过时间分辨轨迹获取入射速度和残余速度，并据此计算质量归一化比耗散能 Ep*（图 3a）。对于未焊接和焊接薄膜，Ep* 均随撞击速度增加而升高，这让人联想到一维聚合物中应变率依赖的能量耗散[29]。未焊接的2DPA-L4薄膜（136.0 纳米）在 600–800 m·s^{-1} 的速度范围内耗散了 0.53 MJ·kg^{-1}；而焊接薄膜（66.0–665.4 纳米）在这一速度范围内的耗散能约提高了四倍，并在接近 1,000 m·s^{-1} 时达到 ~3 MJ·kg^{-1}（图 3b）。将两片 626.8 纳米厚的薄膜、两片 404.6 纳米厚的薄膜或三片 411.5 纳米厚的薄膜堆叠后，其比耗散能及其对速度的依赖关系均与单层薄膜相同，证实层压后仍能保持其性能，并可通过增加厚度实现性能扩展。在所有测试速度下，二维 HOMN-L4 的比耗散能最高可达……的一个数量级

其量级超过 Kevlar 复合织物、不锈钢和工程聚合物等传统防护材料，展现了一条由结构设计驱动的极端抗冲击[30-32]途径。值得注意的是，最薄的薄膜（32.6–37.8 纳米）呈现出最显著的速度依赖响应，比耗散能达到 5.2 MJ·kg^{-1}，撞击速度为 ~1000 m·s^{-1}。这个数值超过了2,4,6-三硝基甲苯（TNT，4.2 MJ·kg^{-1}）的比爆轰能，但这是通过吸收而非释放实现的，表明超薄薄膜范围内存在独特的能量耗散行为。

撞击后的成像揭示，665.4纳米厚的薄膜的变形与失效模式会随速度发生转变。在 646 m·s^{-1} 的速度下，薄膜承受住了撞击，并完全捕获了一枚直径（8.11 μm）超过薄膜厚度十倍的弹丸；永久变形局限于轴对称鼓包和冲击点周围的狭窄环形区域，未发生穿孔（图 3c）。在 706 m·s^{-1}的速度下，变形分布于冲击点周围，并伴有长径向裂纹（图 3d）；而在 1,032 m·s^{-1}的速度下，变形转为局部集中，并形成近圆形穿孔（图 3e）。在这两种情况下，断裂边缘均呈现粗糙的锯齿状形貌（图 3d、e中的插图）。长径向裂纹向近圆形穿孔的转变表明，在较高撞击速度下，较短的弹丸—薄膜相互作用时间和惯性约束会抑制横向应力再分布及长距离径向裂纹扩展，使失效局限于弹丸接触区域[33]。

在分子层面，焊接薄膜通过一种能量耗散机制 （图 3f，其本质上不同于使传统一维聚合物网络增韧的缠结链拔出和塑性拉伸[32-34]。撞击发生时，膜张力使相邻片层彼此发生剪切，而这种层间滑移通过氢键界面处的摩擦耗散能量[35]。由共价连接体连接在一起的焊接薄膜能够维持这种滑移，而其未焊接薄膜对应物则在滑移开始时发生灾难性分层。一旦连接体的有限长度限制了某一区域的滑移，更多区域便会依次被带入滑移。在失效时，连接体发生强制性共价键断裂，从而产生额外的不可逆耗散。由刚性片层和柔性连接体桥接而成的交错硬软结构会将扩展裂纹偏转至曲折路径，使每条推进中的裂纹断裂更多连接体，并产生不规则的片层拔出，这与锯齿状断裂边缘相一致。最薄薄膜（32.6–37.8 纳米）的比耗散能进一步提升，归因于片层内酰胺偶极整体发生面外有序排列，这种排列是在薄膜形成过程中由极性 SiO_2 基底诱导形成的。开尔文探针力显微镜（KPFM）证实了这种偶极有序排列。随着厚度增加，薄膜两面的接触电势差逐渐减小，并在约 60 纳米处消失（扩展数据图 6），这与比耗散能对厚度的依赖关系一致。预计这种有序排列会提高氢键密度和界面剪切阻力，从而增强撞击能量耗散。

超越机械强韧性

在氢键组装的2DPA纳米薄膜中，紧密堆叠且交错排列的分子片层阻断了连续扩散通道，从而赋予其固有的气体阻隔性能[4,19]。然而，

由聚酰亚胺膜支撑的厘米级2DPA-IPA薄膜，其氧气渗透率与裸聚酰亚胺基底几乎没有差异（补充图 81）；这可能是因为脆性的氢键组装体在制备和转移过程中产生了微裂纹。此外，即便在微观尺度上，其阻隔小分子渗透物的效果仍然有限，尤其是对氢气[19]。共价焊接消除了这种脆弱性，使得宏观自支撑薄膜成为可能，其氢气渗透率（1.73×10^{-5} Barrer）比作为标杆聚合物阻隔材料的乙烯-乙烯醇（EVOH）低三个数量级[36,37]（图 4a，补充表5）。同样的焊接结构将阻隔性能从气体拓展到了离子。对于一价和二价阳离子（K^+、Na^+、Li^+、$Ca2^+$、$Mg2^+$），焊接薄膜的离子渗透率约为10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$（图 4b，补充图 83-87），在先进的还原氧化石墨烯[38]，、MXene[39] 和共价有机框架膜[40] 中最低，比商用膜Nafion 212[41]低三至四个数量级。即使未经焊接，超薄2DPA-IPA层也能限制钙钛矿太阳能电池中的离子迁移，从而实现耐热组件（在100 °C下运行1,000小时后效率保持率为>90%）；这些组件已在天燕-24卫星上进入轨道运行，电压T80寿命超过8,000小时[42]。

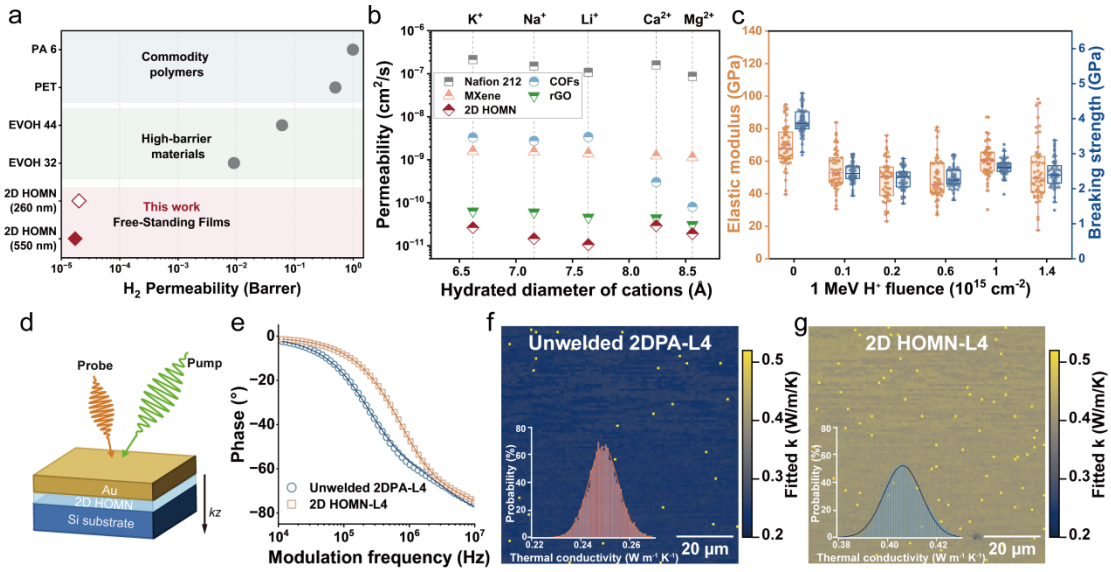


图 4|超越机械强韧性的二维 HOMN-L4 薄膜性能。a，自支撑二维HOMN-L4薄膜的氢气渗透性，并与通用聚合物及代表性高阻隔材料进行比较。 **b，**离子渗透率随水合离子直径的变化，并与代表性膜材料进行比较。**c，**二维高度取向分子网络薄膜的弹性模量和断裂强度随1 MeV质子注量的变化。**d，**频域热反射法（FDTR）测量示意图。**e，**未焊接的2DPA-L4和HOMN-L4薄膜的FDTR相位响应随频率的变化（圆点）及相应拟合结果（曲线）。**f,g，**未焊接的2DPA-L4（**f**）和HOMN-L4（**g**）薄膜的面外热导率分布图。

共价焊接在二维HOMN中建立了片间连接，进一步增强了其抗辐射性和热输运能力。在辐照条件下，焊接网络凭借冗余的键合路径，能够耐受随机键断裂。事实上， ~33纳米厚二维 HOMN-L4 薄膜在接受注量高达 1.4×10^{15} 质子·厘米$^{-2}$ (图 4c，扩展数据图

7a-b）。该注量比低地球轨道中>1 兆电子伏质子的年背景辐射高出五个数量级以上[43]。这种抗辐射性也适用于 300 keV 电子辐照：厚度为 68 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜在剂量超过 6,000 $e^{-}\cdot Å^{-2}$ 时，仍未检测到结构变化（扩展数据图 7c-e）。层间焊接还增强了原本仅由氢键连接的界面间的声子输运。因此，通过频域热反射法（FDTR）测得的面外热导率提高了 64%，从未焊接组装体中的 0.25 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 增至焊接薄膜中的 0.41 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$（图 4d–g）；时域热反射（TDTR）测量结果也与之吻合（从 0.21 增至 0.42 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，补充图 96），并接近传统块体聚合物（如高密度聚乙烯，0.38–0.51 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$）的上限[44]。

结论

总之，我们证明了一种共价焊接策略，可将二维分子片层互联成高度取向分子网络。通过在刚性分子片层之间形成共价键连接，该结构在脆弱的氢键界面之外提供了额外的共价载荷传递路径，从而建立起用于极端耗散的分级能量景观。所得薄膜克服了氢键前驱体的固有脆性，在实现超高刚度、强度和冲击韧性的同时，还具备卓越的宏观承载能力。除机械强韧性外，共价焊接结构还在单一材料平台中集成了分子和离子阻隔性、抗辐射性以及高效热输运性能，展现出源于焊接二维网络的多功能性。该策略为利用具有化学可调外围基团的二维分子片层构建聚合物网络建立了通用框架，为高性能聚合物材料开辟了广阔的设计空间。

方法

二维分子构筑单元的合成

向一只配有搅拌子的40 ml小瓶中加入均苯三甲酰氯（265 mg，1 mmol，1当量）和三聚氰胺（126 mg，1 mmol，1当量），随后加入N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP，9 ml）和吡啶（1 ml）。混合物在室温下搅拌48 h，期间反应混合物发生凝胶化。随后加入β-丙氨酸乙酯盐酸盐（553 mg，3.6当量），继续搅拌24 h。将所得混合物逐滴倒入乙醚中，使产物沉淀。沉淀依次用丙酮、乙醇和去离子水洗涤，并通过离心收集。将固体在–90 °C下冷冻干燥48 h，随后在80 °C的真空烘箱中干燥12 h，得到2DPA-β-丙氨酸浅黄色粉末（245 mg，87%）。

合成 2DPA-β-丙氨酸乙酯也可采用两步法。第一步，将均苯三甲酰氯（265 mg，1 mmol，1 当量）和三聚氰胺（126 mg，1 mmol，1 当量）在室温下加入 N-甲基-2-吡咯烷酮（9 ml）和吡啶（1 ml）中聚合 48 h，期间反应混合物凝胶化。随后加入水（0.2 ml，11.1 当量）淬灭反应，使外围的酰氯基团水解为羧酸。经离心收集沉淀，用乙醇和去离子水洗涤，并在真空下干燥，得到浅黄色固体 2DPA-COOH（253 mg，产率 90%）。第二步，将 2DPA-COOH（500 mg，1 当量）分散于 DMF（10 ml）中，并在冰浴中冷却。加入 DIPEA（692μl，3.0 当量）后，搅拌混合物直至均匀。随后加入 O-(7-氮杂苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎓六氟磷酸盐（HATU，514 mg，1.2 当量），并在冰浴中维持反应 30 min。β-丙氨酸乙酯盐酸盐（461 mg，3 当量）随后加入；移去冰浴后，在室温下搅拌混合物 10–12 h。将产物沉淀至乙醚中进行分离，用乙醇和去离子水洗涤，并冻干，得到浅黄色粉末 2DPA-β-丙氨酸（350 mg，70%）。

薄膜制备与共价焊接

将边缘修饰的2DPA前体溶解于DMF中，浓度范围为3至400 mg·ml⁻1。 将溶液以1,000–3,000 rpm的转速旋涂在带有300纳米氧化层的硅晶圆上，得到厚度为4-1000纳米的氢键纳米薄膜。将制得的薄膜在90 °C下退火30 min以去除残留溶剂，随后在280 °C下加热15 min以实现共价焊接。

转移薄膜时，将10% (v/v)氢氟酸溶液滴加到晶圆边缘，以蚀刻下方的二氧化硅层。薄膜从基底脱离后，将晶圆浸入装有超纯水的玻璃容器中，并换水三次，以确保彻底去除残留氢氟酸，从而获得自支撑的二维高度取向分子网络薄膜。

高分辨率原子力显微镜

使用 Cypher VRS 1250 仪器（Asylum Research，Oxford Instruments），采用轻敲模式和 Multi75DLC 探针（Budget Sensors）进行高分辨率 AFM成像 。以 A级高定向热解石墨（高定向热解石墨）作为基底，提供原子级平坦的表面。对于部分焊接样品，将 2DPA-L4 粉末加热至 150 °C，持续 5 min，溶解于 DMF

（0.1 mg·ml^{-1}）并超声处理 10 min。将稀释后的溶液（20 μl）滴涂到新鲜解理的高定向热解石墨上，随后用 DMF 冲洗。对于单分子成像，将 2DPA-L4 溶解于 DMF（0.1 mg·ml^{-1}），并采用相同的沉积和冲洗流程。待 DMF 完全蒸发后对样品进行成像。使用 Asylum Research AR 软件（版本 16.33.234）和 Gwyddion 处理数据。

应变诱导弹性屈曲失稳力学测量法（SIEBIMM）

聚二甲基硅氧烷（PDMS，Sylgard 184，道康宁）由基料和固化剂按 10:1 的质量比混合制备。用玻璃棒搅拌混合物 10 min，室温静置 4 h 以去除气泡，然后在 80 °C 下固化 4 h。将固化后的 PDMS 切成 10 mm × 10 mm × 5 mm 的片状。为尽量减少基底间的差异，将未焊接的 2DPA-IPA 和二维高度取向分子网络薄膜转移到同一块 PDMS样品上。从水面转移后，将 PDMS上的薄膜置于室温下 3 h，直至残余水分蒸发，然后在 60 °C 的真空烘箱中加热 12 h，以确保薄膜与基底紧密接触。通过向 PDMS基底施加 10% 的单轴应变诱导起皱。使用光学显微镜观察褶皱图案，并根据显微图像测量皱纹波长。

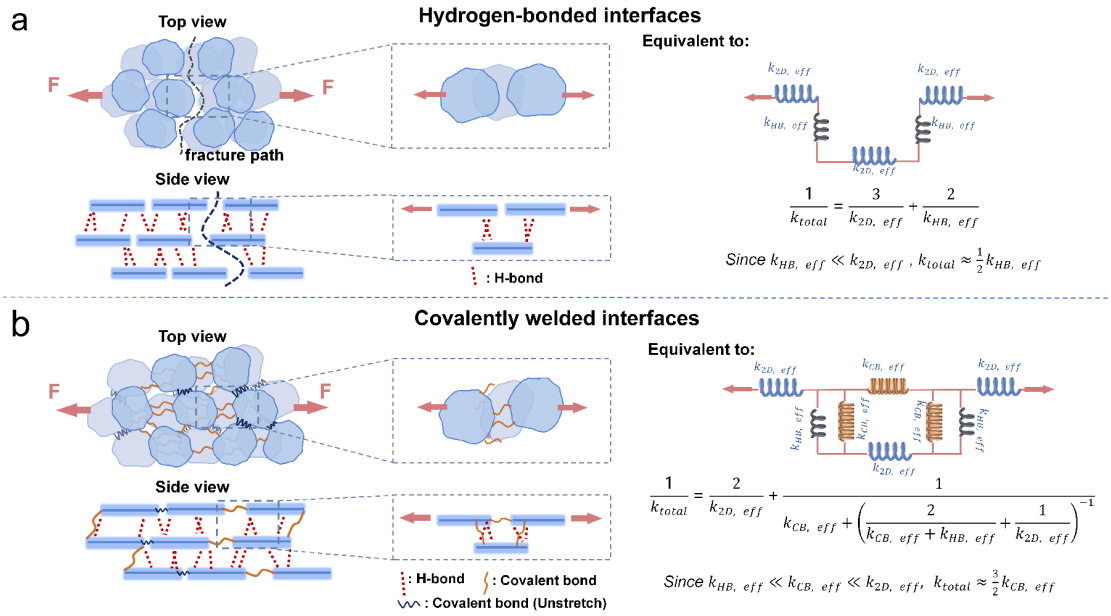
纳米压痕

使用同一台 Cypher VRS 1250 仪器进行了纳米压痕测试。使用带孔铜网格支撑悬空薄膜。采用类金刚石碳球形探针（NT_B300_v0010，Biosphere）和 Tap300GB-G（购自 Budget Sensors）进行压痕测试。为测定厚度，将同一薄膜的一片转移到硅晶圆上，并取三个不同位置测量值的平均值作为厚度。完成力校准后，将探针尖端定位在网格孔上方的悬空区域，并在不同触发力下进行测量。提取并分析力–位移曲线，以获得薄膜的杨氏模量和断裂强度。

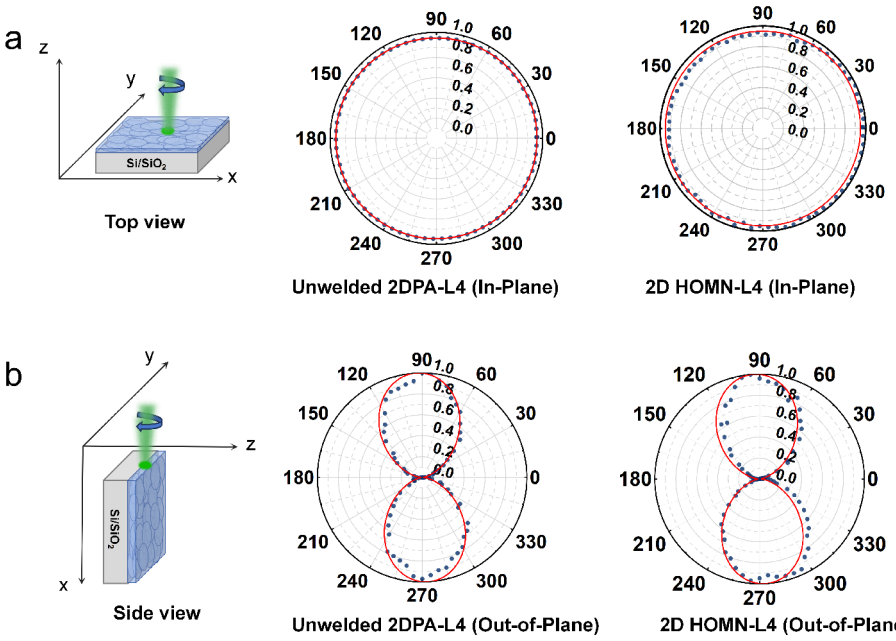
激光诱导微弹丸冲击测试（LIPIT）

高速度微弹丸冲击测试采用先进的激光诱导弹丸撞击测试（LIPIT）装置，在真空腔（压力为 < 260 mTorr）中进行，以消除空气阻力的影响。发射垫由玻璃基底（厚度 8 mm、直径 50 mm）构成，其上承载溅射沉积的牺牲金层（50 nm）和聚酰亚胺薄膜（厚度为 15 μm），聚酰亚胺通过一层薄 PDMS 中间层（Sylgard 184，10:1）黏附在金层上。二氧化硅微球（直径 8.11 ± 0.47 μm，密度 2.2 g·cm^{-3}）悬浮于乙醇中，并旋涂至聚酰亚胺表面。选取单个微球作为弹丸。随后，将脉冲 Nd:YAG 激光器（532 nm，脉冲宽度 6 ns）聚焦于所选颗粒正下方的金层上，使金薄膜发生局部烧蚀，聚酰亚胺层膨胀，进而加速微球。通过在 300–1,200 m·s^{-1} 范围内调节激光脉冲能量来控制撞击速度。微球轨迹由超连续谱激光器（6 ps，SC-PRO-M）照明，并通过全局曝光 CMOS 相机（MV-GED500M，曝光时间 10 μs）记录；该相机由数字延迟发生器触发，超连续谱激光器的重复频率决定帧间间隔（0.2-2 μs）。通常，每次使用 <20 个脉冲以保持图像对比度，

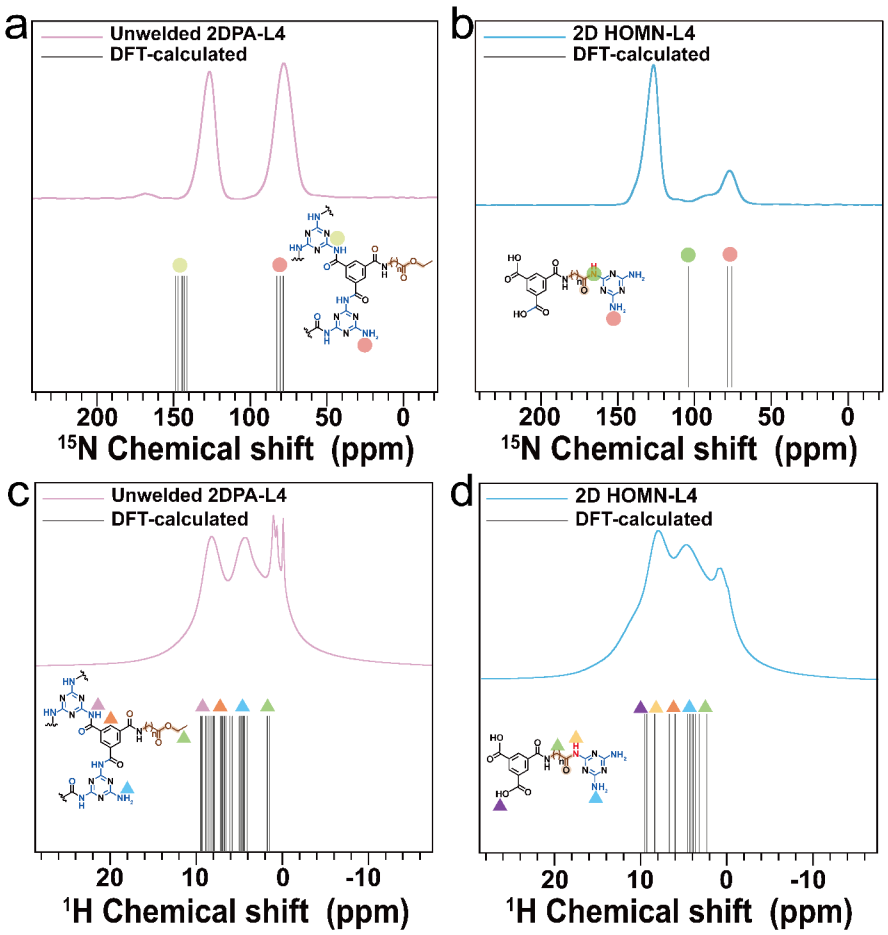
并通过将像素中的粒子间距除以脉冲间隔，根据记录的多重曝光图像确定撞击速度和反弹速度。



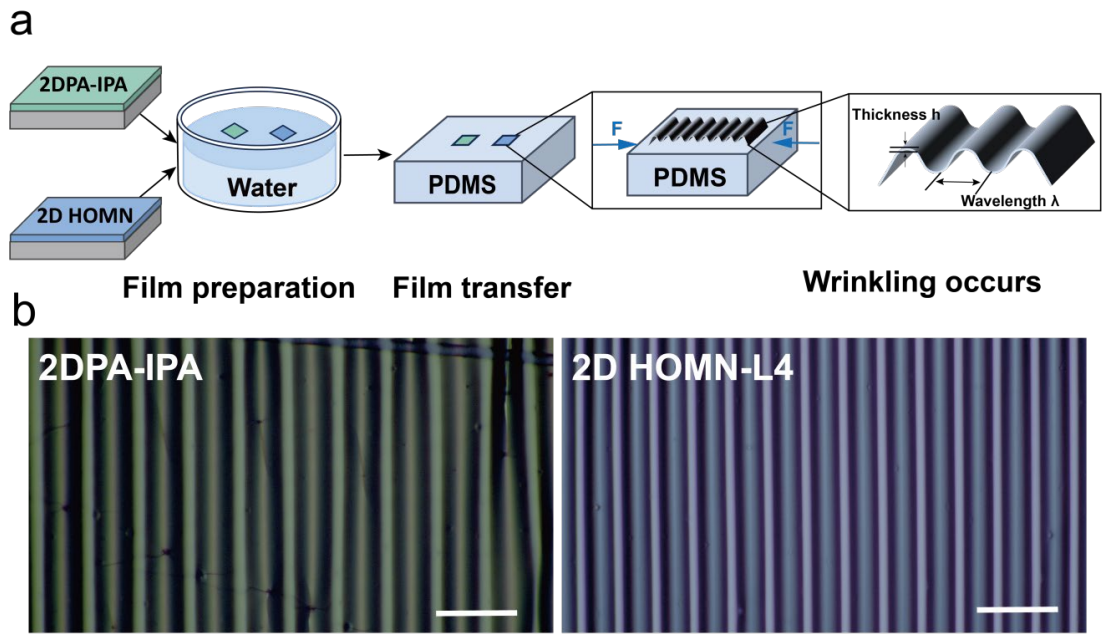
扩展数据图 1|氢键组装与共价焊接 2DPA 组装体中载荷传递的弹簧模型。a，载荷传递发生于 未焊接的氢键组装体中。俯视图和侧视图（左上）展示了分子堆积，以及与之对应的弹簧电路，其中二维片层（$k_{2D,\ eff}$）和氢键（$k_{HB,\ eff}$）串联连接。在施加力 F 后，断裂优先发生在氢键界面处，裂纹沿这些界面扩展（断裂路径，底部视图），导致薄膜发生脆性失效。**b，**共价焊接分子网络中的载荷传递。共价桥（$k_{CB,\ eff}$）与残留的氢键并联连接相邻片层，因此整体刚度由共价桥（$k_{total} \approx 3/2\ k_{CB,\ eff}$）决定。在相同的施加力下，共价桥承担载荷并 缓冲变形，因此焊接薄膜能够抵抗断裂。



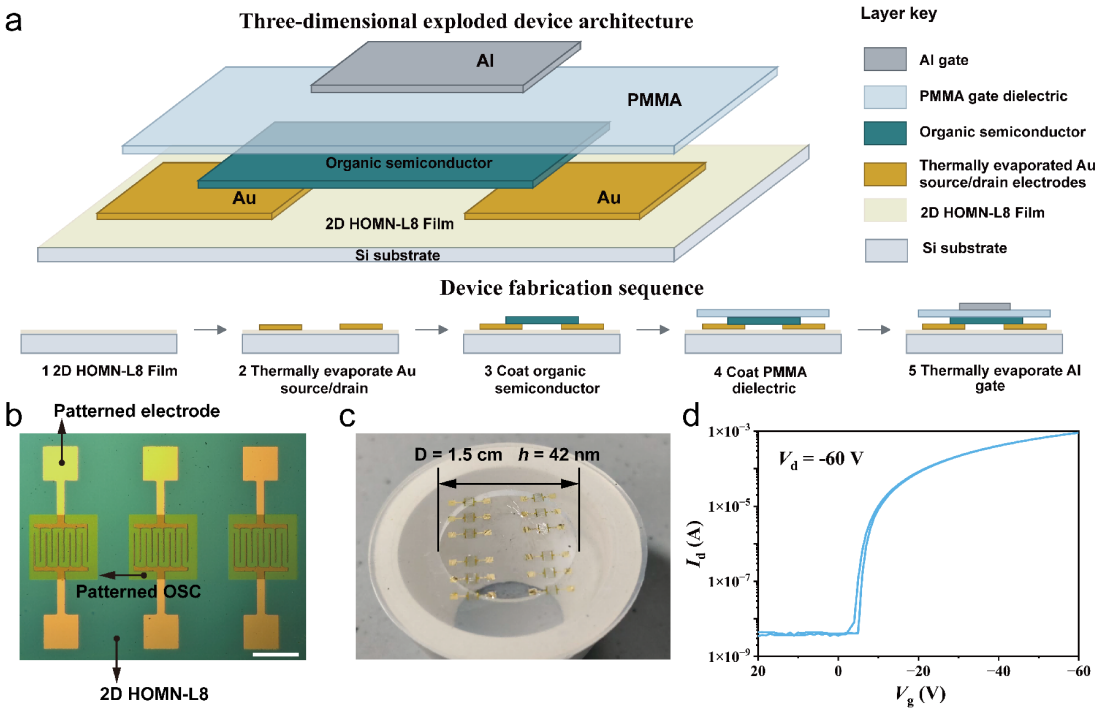
扩展数据图 2|二维高度取向分子网络-L4 和未焊接 2DPA-L4 薄膜的偏振光致发光。a，激光法向入射薄膜平面时的光致发光测量。 **b，** 激光平行于薄膜平面入射时的光致发光测量。左：示意图；中、右：归一化积分光致发光强度随激发偏振角变化的极坐标图 ，分别对应未焊接（中）和焊接（右）薄膜。蓝色点表示实验数据，红色曲线表示二重对称拟合。法向入射时，响应近乎各向同性；平行入射时，则出现明显的双瓣各向异性；未焊接与焊接薄膜的各向异性相当（调制对比度分别为0.981和0.967）。



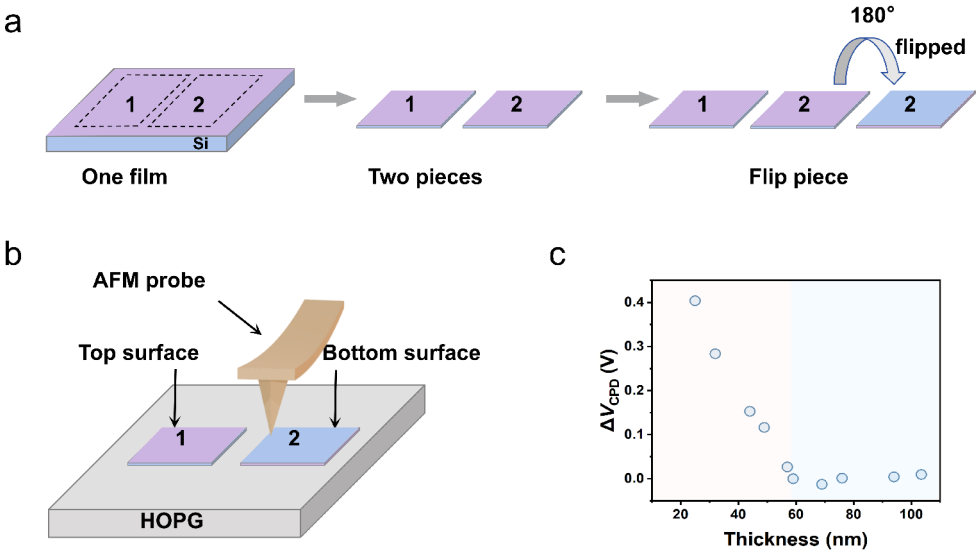
扩展数据图 3| 未焊接的2DPA-L4和二维 HOMN-L4 薄膜的固态核磁共振表征，以及与密度泛函理论计算的化学位移的比较。 实验 ^{15}N CPMAS 核磁共振谱：**(a)** 未焊接的2DPA-L4和**(b)** 二维 HOMN-L4 薄膜；以及^{1}H MAS 核磁共振谱：**(c)** 未焊接的2DPA-L4和**(d)** 二维 HOMN-L4 薄膜，并附有相应的密度泛函理论计算化学位移。竖线表示各氮和质子位点的计算化学位移，这些位点在分子结构中已标出。彩色圆圈标示不同的^{15}N环境，彩色三角形标示不同的^{1}H环境。



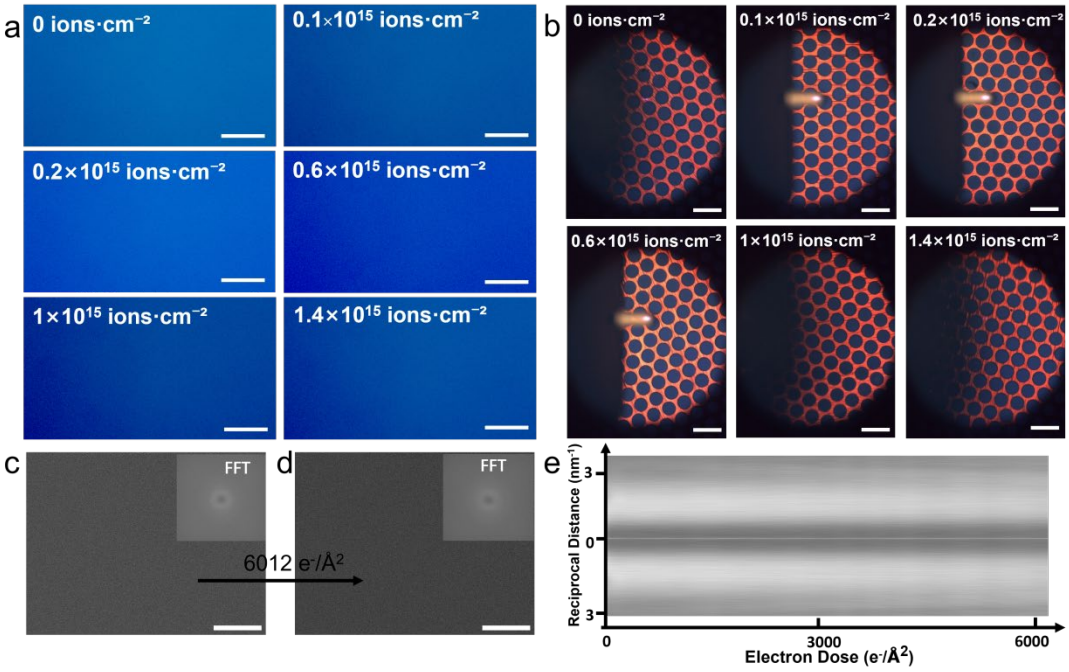
扩展数据图 4| 通过 SIEBIMM 进行快速模量筛选。a，应变诱导弹性屈曲失稳力学测量法（SIEBIMM）的示意流程：将未焊接的参照薄膜和焊接薄膜漂浮在水面上，一同转移至同一 PDMS基底上并进行单轴压缩；根据皱纹波长 λ 和薄膜厚度 h提取薄膜模量。 **b，**PDMS基底上未焊接的 2DPA-IPA（159.2 纳米）和 2D HOMN-L4（64.0 纳米）薄膜的屈曲皱纹光学显微镜图像。比例尺，40 μ米。



扩展数据图 5| 42 纳米厚二维 HOMN-L8 薄膜上的有机场效应晶体管及其电学性能。 a，器件结构分解图及制备流程。二维 HOMN-L8 薄膜用作机械基底，聚甲基丙烯酸甲酯用作栅极介电层。**b，**薄膜上的图案化金电极和有机半导体（OSC）的光学显微图。比例尺：200 微米。 **c，**从硅晶圆上剥离的自支撑二维 HOMN-L8 薄膜照片（直径 1.5 厘米），其上带有多个器件。**d，**在V_d = −60 V 下测得的转移特性（正向和反向扫描）；栅极电压从 20 V 扫至 −60 V，再扫回。



扩展数据图 6| 二维 HOMN-L4 薄膜的表面接触电势差。a，用于测量顶面和底面的样品制备示意图。**b，**在高定向热解石墨上支撑的同一薄膜的顶面和底面进行开尔文探针力显微镜（KPFM）测量，以测定接触电势差（V_{CPD}）的示意图。**c，**顶面与底面之间的接触电势差（ΔV_{CPD}）随薄膜厚度的变化。



扩展数据图 7| 电子和质子辐照下二维 HOMN-L4 薄膜的结构完整性。a， 在不断增加的 1 MeV 质子注量下，Si/SiO2 基底上薄膜的光学显微镜图像。**b，**转移至铜 TEM 网格上的相应薄膜的光学显微镜图像。**c、d，**厚度为 68 纳米的薄膜在（**c**）以及（**d**）以6,012 e^{-}·$Å^{-}$2剂量接受 300 keV 电子辐照前后的透射电子显微镜图像。插图为相应的快速傅里叶变换（FFT）图样。比例尺为 50 纳米。**e，**FFT 图样随电子剂量的演变。

数据可用性

如有合理需求，可向通讯作者索取支持本研究结论的数据。所有数据均可在正文或补充信息中查阅。

致谢

本工作获得复旦大学启动经费和中央高校基本科研业务费（编号：WK2090250112）的支持。H.M.感谢国家自然科学基金委员会（编号：52576100）和中国科学技术大学启动计划（编号：KY2090000117）的资助。M. L.衷心感谢国家自然科学基金委员会（编号：12504227）的支持。X. L.感谢北京市自然科学基金（2252036）的支持。我们感谢复旦大学聚合物分子工程国家重点实验室和上海交通大学机械系统与振动国家重点实验室提供实验设施。我们感谢牛津仪器科技（上海），尤其是苏宏阳和张忠辉，协助开展偏振光致发光测量。我们还感谢中国石化上海石油化工研究院的田宇川博士和李俊宇博士提供讨论和技术协助。

作者贡献

Y. Zeng 提出了本项目构想并负责监督，在 X. Gong、J. Wu 和 Y. Hu 的参与下撰写了初稿。X. Gong 合成了材料（与 Z. Yin 和 G. Wu 合作），进行了高分辨率原子力显微镜、纳米压痕、开尔文探针力显微镜（与 B. Tang 合作）和 SIEBIMM 测量（与 J. Wu 合作）。G. Luo 和 J. Chen 设计并进行了 LIPIT 实验，并在 Y. Hu 的指导下分析了冲击数据。J. Wu 进行了薄膜制备用的共价焊接（与 Y. Wu 和 X. Gong 合作）及表征（偏振光致发光）。L. Tang 和 Y. Fu 进行了固态核磁共振测量并分析了光谱。Z. Yan 测量了气体阻隔性能。J. Chen、X. Liu、H. Wu 和 Y. Lin 进行了离子阻隔测量。Q. Wang 和 H. Zhang 进行了正电子湮没测量并分析了数据。K. Liu 和 Y. Xu 进行了透射电子显微镜表征和快速傅里叶变换分析。Y. Hu、Y. Zhu、Y. Yu、Z. Pan、M. Li 和 H. Ma 进行了热导率测量并分析了数据。Y. Zhang 进行了质子辐照实验。L. Peng 和 B. Tang 在 D. Wei 的指导下制备了有机晶体管器件。所有作者均讨论了研究结果并批准了最终稿件。

通讯作者

请联系 Yongxiang Hu、Yuwen Zeng。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

补充信息

有关通信和材料索取事宜，请联系 Y.Z。

论文重印 及许可信息可在 http://www.nature.com/reprints 查看 .

参考文献

1 Lutz, J.-F., Lehn, J.-M., Meijer, E. W. & Matyjaszewski, K. 从精密聚合物到复杂材料与系统。《自然·材料评论》1, 16024 (2016)。 2 Kang, T. 等。聚合物中的缠结与断裂。《化学评论》125, 11032–11057 (2025)。 3 Kim, J., Zhang, G., Shi, M. & Suo, Z. 缠结远多于交联点的聚合物的断裂、疲劳与摩擦。Science 374, 212–216 (2021)。 4 Zeng, Y. 等。超强二维聚合物材料的不可逆合成。《自然》602, 91–95 (2022)。 5 Yang, Y. 等。具有高弹性模量的机械互锁单层和双层二维聚合物。《自然·合成》5, 357–366 (2026)。 6 Luo, T. 等。统一凝胶中的分子拓扑作用。《美国化学会志》148, 19700–19711 (2026)。 7 Du, C. 等。由打结合成子构建的三叶结聚合物。《自然·化学》18, 1708–1716 (2026)。 8 Jiang, Y. 等。通过精确设计晶态区域制备的力学稳健低共熔凝胶。《自然·通讯》16, 7417 (2025)。 9 Li, H. 等。通过各向异性聚合物网络的渐进式纳米结晶化制备的分级抗裂组织仿生水凝胶。《自然·通讯》16, 10890 (2025)。 10 Sun, M. 等。共价适应性网络：可再加工交联聚合物。《化学评论》126, 1829–1948 (2026)。 11 Ritchie, R. O. 强度与韧性之间的矛盾。《自然·材料》10, 817–822 (2011)。 12 Bardot, M. I. 等。机械互锁二维聚合物。Science 387, 264–269 (2025)。 13 Grossmann, L. 等。介观尺度有序二维聚合物的表面光聚合。《自然·化学》13, 730–736 (2021)。 14 Evans, A. M. 等。二维聚合物与聚合反应。《化学评论》122, 442–564 (2022)。 15 Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. 单层石墨烯弹性性质和本征强度的测量。Science 321, 385–388 (2008)。 16 Lee, J. H., Loya, P. E., Lou, J. & Thomas, E. L. 超音速弹丸穿透下多层石墨烯的动态力学行为。Science 346, 1092–1096 (2014)。 17 Kandambeth, S., Dey, K. & Banerjee, R. 共价有机框架：超越结构的化学。《美国化学会志》141, 1807–1822 (2019)。 18 Diercks, C. S. & Yaghi, O. M. 原子、分子与共价有机框架。Science 355, eaal1585 (2017)。 19 Ritt, C. L. 等。由二维聚芳酰胺制成的分子级不透性聚合物。《自然》647, 383–389 (2025)。 20 Li, M. 等。通过低聚物溶剂工程构筑分级氢键网络，用于多功能玻璃夹层。《自然·通讯》17, 3607 (2026)。 21 Wei, Z. 等。通过强氢键增强纳米结构设计可持续、高强韧热塑性弹性体。《大分子》59, 7171–7182 (2026)。

Wang, Q.、Wu, B.、Yu, S. & Xiong, R. 具有梯度布利冈结构的超强韧仿生纳米纤维素复合材料。《自然·通讯》17，5621（2026）。Stafford, C. 等。用于测量聚合物薄膜弹性模量的基于屈曲的计量方法。《自然·材料》3，545–550（2004）。Lubin, G. 《复合材料手册》。（施普林格，纽约，2013）。Callister Jr, W. D. 《材料科学与工程：导论》第5版。（威利，纽约，2000）。van der Ham, A. 等。螺旋桨形多环芳烃十环烯的自支撑非共价薄膜。《自然·通讯》13，1920（2022）。Makiura, R. 等。通过氢键将分子构筑单元在空气/液体界面纳米组装成择优取向的多孔有机纳米片晶体。《ACS Nano》11，10875–10882（2017）。Lee, J. 等。层状纳米复合材料的高应变率变形。《自然·通讯》3，1164（2012）。Yang, Z. 等。具有优异能量耗散性能的稳健液晶半互穿聚合物网络。《自然·通讯》15，9902（2024）。Lee, B. 等。装甲级纤维复合材料在撞击下的侵彻失效机制。《复合材料杂志》35，1605–1633（2001）。Dean, J.、Dunleavy, C.、Brown, P. & Clyne, T. 薄钢板弹丸穿孔过程中的能量吸收与飞散碎片的动能。《国际冲击工程杂志》36，1250–1258（2009）。Hyon, J. 等。超音速微弹丸冲击导致玻璃态聚合物薄膜的极端能量吸收。《今日材料》21，817–824（2018）。Xie, W. & Lee, J. 聚苯乙烯纳米膜超快穿孔过程中缠结网络的动力学。《大分子》53，1701–1705（2020）。Cai, J. & Thevamaran, R. 超薄半结晶聚合物薄膜在超音速微弹丸冲击下的卓越能量耗散。《纳米快报》20，5632–5638（2020）。Cai, J.、Griesbach, C. & Thevamaran, R. 界面氢键介导的纳米纤维垫在超音速冲击下的极端动态性能。《ACS Nano》15，19945–19955（2021）。Yuan, S. 等。通过防腐功能升级的显著低氢气渗透性EVOH复合膜。《膜科学杂志》708，123050（2024）。Maes, C. 等。乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）阻隔性能的最新进展：综述。《聚合物评论》58，209–246（2018）。Yang, Y. 等。限域于还原氧化石墨烯膜中的多金属氧酸盐簇实现高效离子筛分与海水淡化。《先进科学》11，e2402018（2024）。Kang, Y. 等。纳米限域促进的非共价修饰MXene膜用于离子筛分。《自然·通讯》14，4075（2023）。Yin, C.、Zhang, Z.、Si, Z.、Shi, X. & Wang, Y. 孔内含偶氮苯基团、用于光控离子传输的智能共价有机框架。《材料化学》34，9212–9220（2022）。Tan, R. 等。用于选择性离子分离和液流电池储能的亲水性微孔膜。《自然·材料》19，195–202（2020）。

42 Zhan, Y. 等。 具有高热稳定性、适用于空间应用的离子限域钙钛矿太阳能电池。预印本见 https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-10191941/v1（2026）。43 Molster, K. 等。 用于星载参量频率转换器的周期性极化 Rb:KTP 的质子辐照抗性。*Optical Materials Express*。**13**，436–446（2023）。44 Chen, H. 等。 聚合物基复合材料的热导率：基础与应用。*Progress in Polymer Science*。**59**，41–85（2016）。

补充信息

通过共价焊接将二维分子片层制成超高刚性、超高韧性的聚合物网络

Xiaoli Gong[1†]、Guohu Luo[2†]、JiaxinWu[1†]、Jiayu Chen[2]、、Zhengqiao Yin[1]、、Zhipeng Yan[1]、、Jingran Chen[1]、、Bowen Tang[1]、、Le Tang[3]、、Yuxiao Wu[1]、、Guanling Wu[1]、、Li Peng[1]、、Qihang Wang[5]、、Yinglong Hu[6]、、Yue Zhu[6]、、Yuan Yu[6]、、Keyan Liu[1]、、Xiaozhou Liu[7]、、Huanhuan Wu[7]、、Yakai Lin[7]、、Yifei Xu[1]、、Zhiliang Pan[6]、、Hao Ma[6]、、Man Li[6]、、Hongjun Zhang[5]、、Dacheng Wei[1]、、Youpeng Zhang[4]、、Yao Fu[3]、、Yongxiang Hu[2]*、Yuwen Zeng[1]*

[1]分子工程国家重点实验室，高分子科学系，复旦大学，中国上海 200438

[2]微纳工程科学国家重点实验室，上海交通大学机械与动力工程学院，中国上海 200240[3]复旦大学化学系，中国上海 200438[4]复旦大学现代物理研究所，中国上海 200433[5]中国科学技术大学粒子探测与电子学国家重点实验室，中国合肥 230026[6]中国科学技术大学工程科学学院微纳热能传输与转换研究所，中国安徽合肥 230027[7]清华大学化学工程系化学工程与低碳技术国家重点实验室，中国北京 100084

†这些作者对本工作贡献相同。

目录

Su补充方法.1
材料.1
表征技术.1
样品命名法.3
二维分子构筑单元的合成.4
边缘修饰的2DPA -Ln的合成.4
L系列2DPA前体的一锅接枝合成.4
通过2DPA-COOH 基底进行两步合成.5
2DPA 前体的批量合成.6
薄膜制备与固态共价焊接.7
旋涂与大面积薄膜制备方案.7
自支撑2DPA薄膜的制备与转移.7
边缘修饰的2DPA的化学表征.8
溶液态 ^{1}H NMR.8
接枝密度定量计算.14
偏振光致发光表征.15
拉曼光谱.19
凝胶渗透色谱.20
溶解度测试.21
台阶轮廓测量.22
原子力显微镜（原子力显微镜）.23
表面粗糙度测量.24
共价焊接验证.25
固体核磁共振（固态核磁共振）.25
DFT计算的核磁共振化学位移.26
傅里叶变换红外光谱（FTIR）.29
X射线光电子能谱（XPS）.30
热重分析（TGA）.31
差示扫描量热法（DSC）.32
热重分析-差示扫描量热法-质谱法（TGA- DSC-MS）.34
焊接二维HOMN-L4薄膜的密度测量.35
形貌、堆叠和分子取向.37

高分辨率原子力显微镜.37
透射电子显微镜.41
扫描电子显微镜.42
连接体长度依赖的结构-性能关系.43
准静态力学表征.43
原子力显微镜纳米压痕.51
自支撑薄膜的展示.54
在超薄二维 HOMN-L8 基底上制备有机场效应晶体管.57
薄膜顶面和底面的开尔文探针力显微镜表征.60
高速冲击表征.71
激光诱导微弹丸冲击测试（LIPIT）.71
应变率和能量计算.73
多功能表征.92
氢气渗透性.92
离子渗透.97
质子辐照稳定性.105
电子辐照稳定性.109
通过频域热反射法测量的热导率.110
通过时域热反射测量的热导率.116
Su补充参考文献.122

补充方法

补充方法提供了可复现的实验和分析细节，为正文中的化学、结构、力学、撞击及多功能性方面的论断提供支持。

材料

除非另有说明，所有化学品均为商业购买，未经进一步纯化即使用。无水N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）购自百灵威科技。三聚氰胺和无水N,N-二甲基甲酰胺（DMF）购自国药集团化学试剂。无水乙醇购自上海大合化学。乙醚购自Greagent（上海泰坦科技）。1,3,5-苯三甲酰氯（TMC）、吡啶、丙酮和氨基酯盐酸盐购自阿达玛斯（上海泰坦科技）。HATU和DIPEA（≥99%）购自Sigma-Aldrich。带有300纳米热氧化二氧化硅层的硅晶圆购自利津电子。

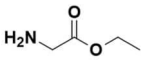
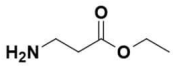
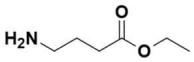
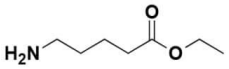
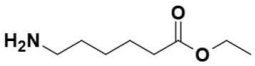
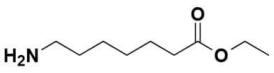
表征技术

质子核磁共振（溶液态 ^{1}H NMR）谱图使用工作频率为 600 MHz 的 Bruker AVANCE NEO光谱仪记录。 ^{15}N 和 ^{1}H 固态核磁共振实验使用 Bruker Avance III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪进行。透射电子显微镜（TEM）图像使用场发射透射电子显微镜（JEM-F200，JEOL）获取。傅里叶变换红外光谱（FTIR）测量使用 Nicolet 6700光谱仪进行。拉曼光谱使用配备 532 纳米 Coherent Sapphire激光器的 Horiba XploRA光谱仪采集。使用 Agilent系统进行凝胶渗透色谱（GPC），以测定 2DPA 的分子量分布。使用 Bruker AVANCE NEO 600WB 光谱仪进行固态核磁共振实验，以研究未焊接的 2DPA 薄膜和 2D HOMN薄膜的分子结构。使用 Oxford Instruments Cypher VRS1250显微镜以轻敲模式获取原子力显微镜（AFM）图像，并使用 Gwyddion 或 Asylum Research（AR）软件（v16.33.234）进行分析。使用 KLA-Tencor AlphaStep D-600轮廓仪测量薄膜厚度和横向尺寸。使用 TA Instruments DSC 250 在氮气气氛下进行差示扫描量热法（DSC）测试，扫描范围为 40 至 290 °C，升温速率为 10 °C/min。使用梅特勒-托利多仪器在恒定氮气流下进行热重分析（TGA），温度范围为 50 至 800 °C，升温速率为 10 °C/min。使用 NETZSCH STA 449 F3 Jupiter热分析仪联用 NETZSCH QMS 403 D四极杆质谱仪进行热重分析-差示扫描量热法-质谱联用（TGA-DSC-MS）测量。粉末样品在持续氮气吹扫下从室温加热至 600 °C，升温速率为 5 K min^{-}1，同时记录质量变化、热流信号和选定的离子流。使用蔡司 Ultra 55显微镜采集扫描电子显微镜（SEM）图像。使用配备单色 Al Kα源（1486.6 eV，150 W）的 Thermo Scientific K-Alpha光谱仪采集X射线光电子能谱（XPS）谱图。光学显微镜图像

使用 Motic BA310 卤素显微镜拍摄，并通过 ImageJ 软件进行分析。使用 BIOCOOL FD-1A-50 冷冻干燥机进行冷冻干燥。

样品命名法

补充表 1 | L系列连接体命名法和间隔基定义。

Code	侧链连接体	间隔基定义
L0 (n=0)	/	
L3 (n=2)	甘氨酸乙酯或相应连接体	
L4 (n=3)	β-丙氨酸乙酯	
L5 (n=4)	4-氨基丁酸乙酯	
L6（n=5）	5-氨基戊酸乙酯	
L7（n=6）	6-氨基己酸乙酯	
L8（n=7）	7-氨基庚酸乙酯	

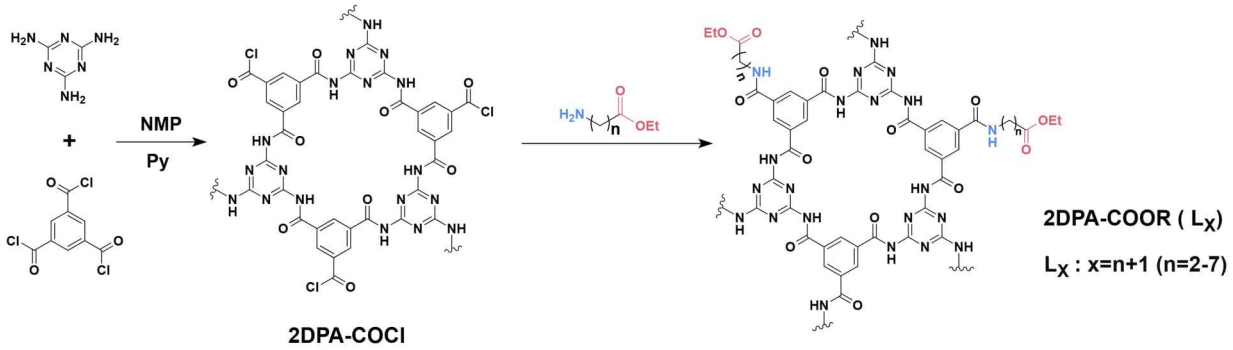
二维分子构筑单元的合成

边缘修饰的 2DPA -Ln 的合成

边缘修饰的 2DPA 前体的两种合成方案。一锅原位氨基酯接枝路线；通过 2 DPA-COOH 中间前体进行两步 sequential 合成。所有核心反应性官能团（酰氯、羧酸、伯胺、酯、酰胺）均标注在分子结构上。

L系列2DPA前体的一锅接枝合成

将 TMC（265 mg，1.00 mmol）和三聚氰胺（126 mg，1.00 mmol）加入反应瓶中。加入 N-甲基-2-吡咯烷酮（9 mL）和吡啶（1 mL），在空气中于室温下搅拌 48 h，直至凝胶化。加入氨基酯盐酸盐（3.6 当量），继续搅拌 24 h。将混合物滴加到过量乙醚中。通过离心分离沉淀，并依次用丙酮、乙醇和去离子水洗涤。将产物在 −90 °C 下冷冻干燥 48 h，随后在 80 °C 真空干燥 12 h，得到浅黄色粉末。



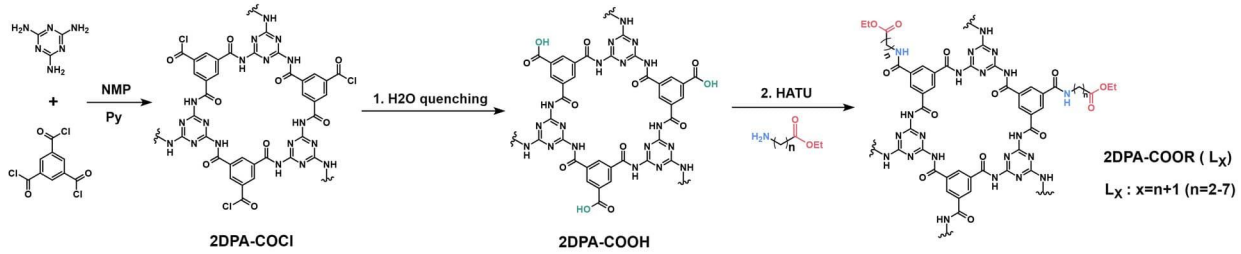
补充图 1 | L系列2DPA前体的一锅接枝合成。

通过 2DPA-COOH 基底进行两步合成

2DPA-Ln 的两步 sequential 合成

步骤 1：合成羧基封端的2DPA-COOH。按照上述方法，将 TMC 和三聚氰胺在 NMP/吡啶溶剂中进行 48 小时缩聚。加入 0.2 mL 去离子水，使外围酰氯基团水解。通过离心收集粗沉淀，洗涤并真空干燥，得到 2DPA-COOH 粉末。

步骤 2：酰胺偶联接枝。将 500 mg 2DPA-COOH 粉末分散在 10 mL 无水DMF中，并在冰浴中冷却。依次加入 DIPEA（3.0 当量）和 HATU（1.2 当量），搅拌 30 min，随后加入氨基酯盐酸盐（3.0 当量）。移去冰浴，将悬浮液在室温下反应 10–12 h。产物分离采用与一锅法相同的沉淀、洗涤和干燥流程。



补充图 2 | L系列2DPA前体的两步合成。

2DPA 前体的批量合成

批量合成在氮气吹扫反应器中进行。将 1,3,5-苯三甲酰氯（TMC；212 g，0.8 mol，1.00 当量）加入无水N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP；2.5 L）中，并以 150 r.p.m. 机械搅拌使其溶解。用额外的 500 ml NMP 将试剂瓶和加料漏斗冲洗两次，并将冲洗液转移至反应器中。搅拌 10 min 后，分小份缓慢加入三聚氰胺（MA；100.8 g，0.8 mol，1.00 当量），每份均待其分散并反应后再加入下一份。用 NMP（600 ml）冲洗容器和漏斗，并将冲洗液加入反应混合物中。确认未见明显的三聚氰胺团聚体后，将搅拌速率提高至 180 r.p.m.。10 min 后，通过恒压滴液漏斗缓慢加入无水吡啶（800 ml）。随后关闭氮气入口，密封反应器的所有接口，并在室温、常压下搅拌反应混合物 72 h。聚合过程中，混合物的黏度逐渐增加。

在氮气保护下加入超纯水（160 ml）以终止反应，随后在室温下以 500 r.p.m. 搅拌过夜，使封端反应完全。之后将混合物静置约 10 h，使 2DPA 产物沉淀。用蠕动泵移除上清液，并以 4,000 r.p.m. 离心 10 min 收集沉淀物。所得黄色粗产物经多次离心，并依次用去离子水和乙醇洗涤，最后再用去离子水洗涤。将纯化产物在液氮中预冻，随后使用配备 −80 °C 冷阱的冻干机冻干 3–5 天，得到约 200 g 干燥的 2DPA 前体。将产物研磨成细粉，并在氮气保护下储存在密封容器中。



补充图 3 | 用于合成 2DPA 前体的反应器照片（左）和干燥后的 2DPA 前体粉末（右）。

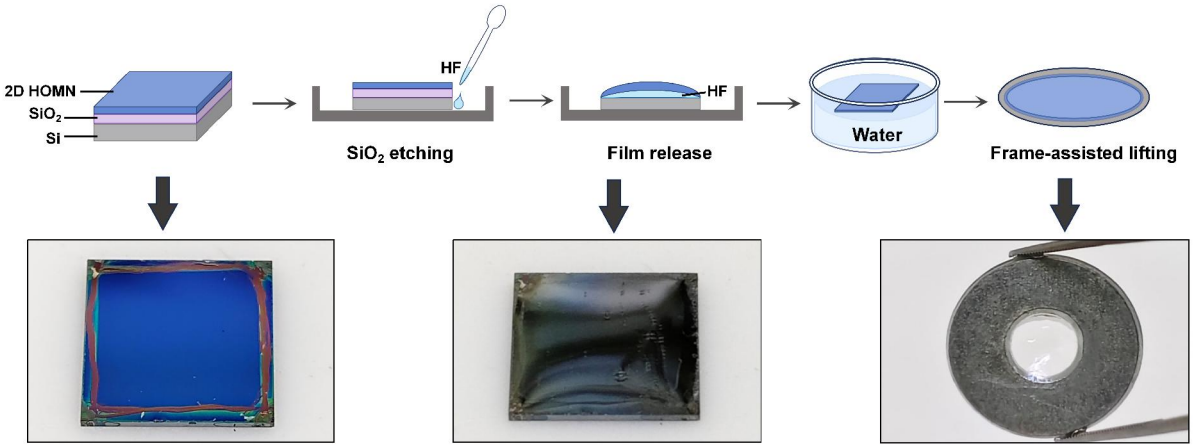
薄膜制备与固态共价焊接

旋涂与大面积薄膜制备方案

通过改变 DMF 中的前驱体浓度（5–350 mg ml⁻1）和旋涂速度（1,000–3,000r.p.m.），校准薄膜厚度。采用优化的涂覆条件制备了厘米级连续薄膜。通过用氢氟酸水溶液（10 wt%）蚀刻 300-nm 二氧化硅牺牲层，释放自支撑薄膜。用超纯水（18.2 MΩcm）彻底冲洗释放的薄膜。

自支撑2DPA薄膜的制备与转移

焊接后，将涂有前体的二氧化硅/硅晶圆浸入氢氟酸（10%（v/v））中，以选择性溶解牺牲氧化层。二氧化硅完全蚀刻后，释放出的2DPA薄膜自发脱离，并漂浮至水性表面活性剂浴（十二烷基硫酸钠）表面；该表面活性剂浴用于降低界面张力，防止薄膜释放过程中发生卷曲或机械破裂。使用支撑框架（如聚四氟乙烯、软硅橡胶或铁片）小心地将漂浮的膜从液体界面提起，并在环境条件下自然干燥，从而得到均匀附着、松弛的悬浮薄膜。所有氢氟酸操作和转移步骤均严格在经认证的通风橱条件下进行，并使用适当的个人防护装备。



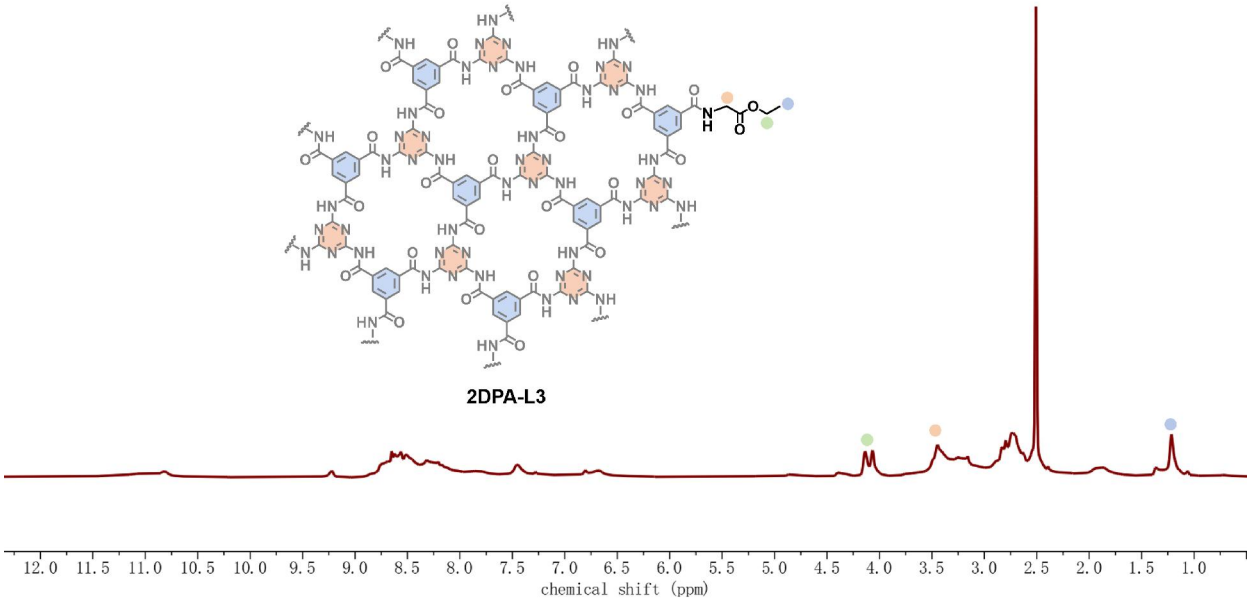
补充图 4 | 自支撑2DHOMN-Ln薄膜刻蚀与转移过程的示意流程图。

边缘修饰的2DPA的化学表征

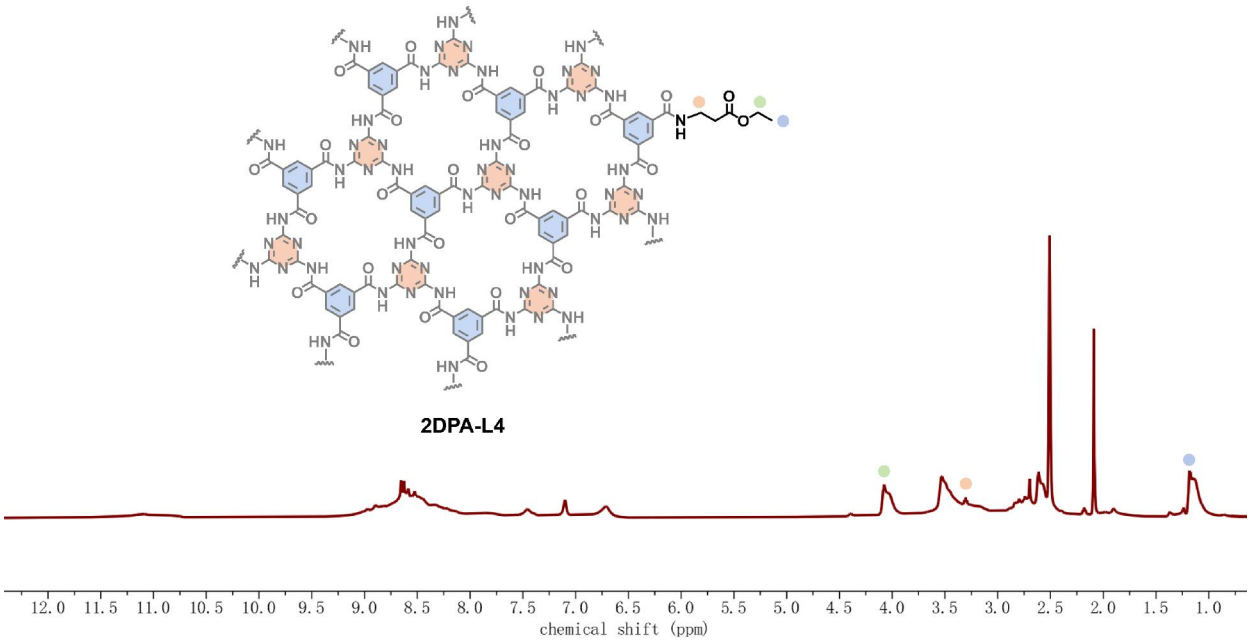
溶液态 [1]氢-1 NMR

使用Bruker AVANCE NEO 600 MHz光谱仪记录溶液态[1]H核磁共振谱。将粉末前体溶解于DMSO-d_6中。根据连接体亚甲基共振峰相对于选定的不变骨架共振峰的积分面积，估算侧链氨基酯连接体的接枝密度。

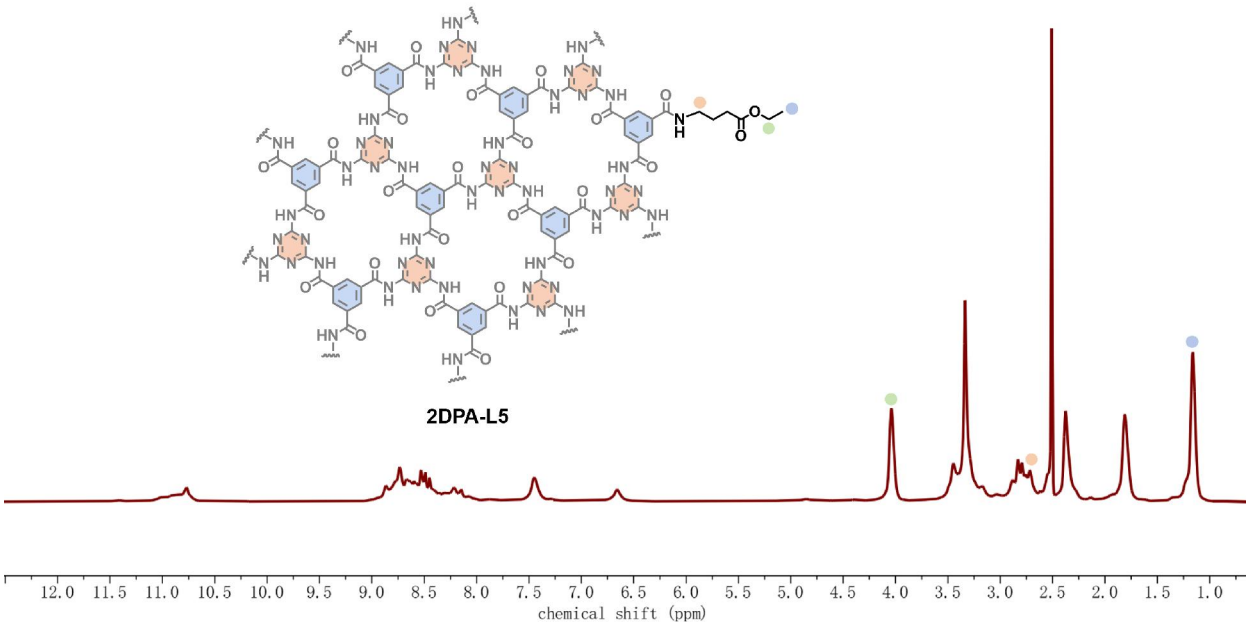
溶解于DMSO-d_6中的L3-L8前体的全范围氢-1 NMR谱（0-12 ppm）。插图显示了放大的烷基质子区域，用于接枝密度计算。



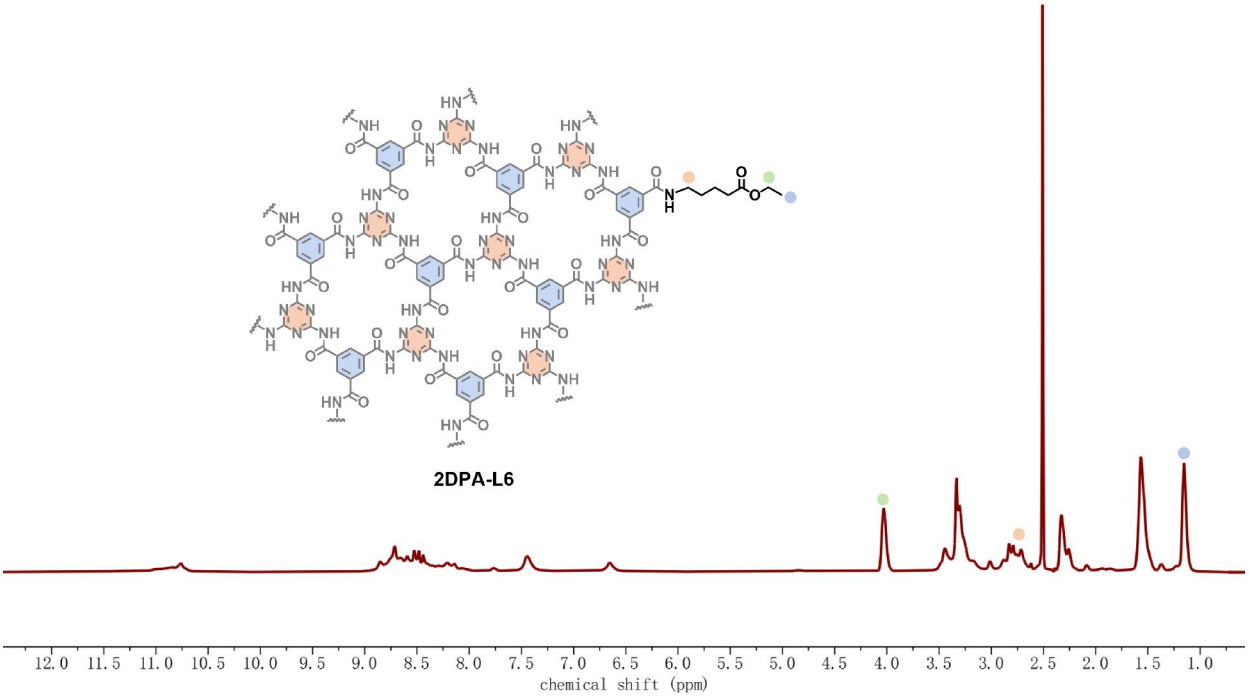
补充图 5 | [1]2DPA-L3 的氢核磁共振光谱。



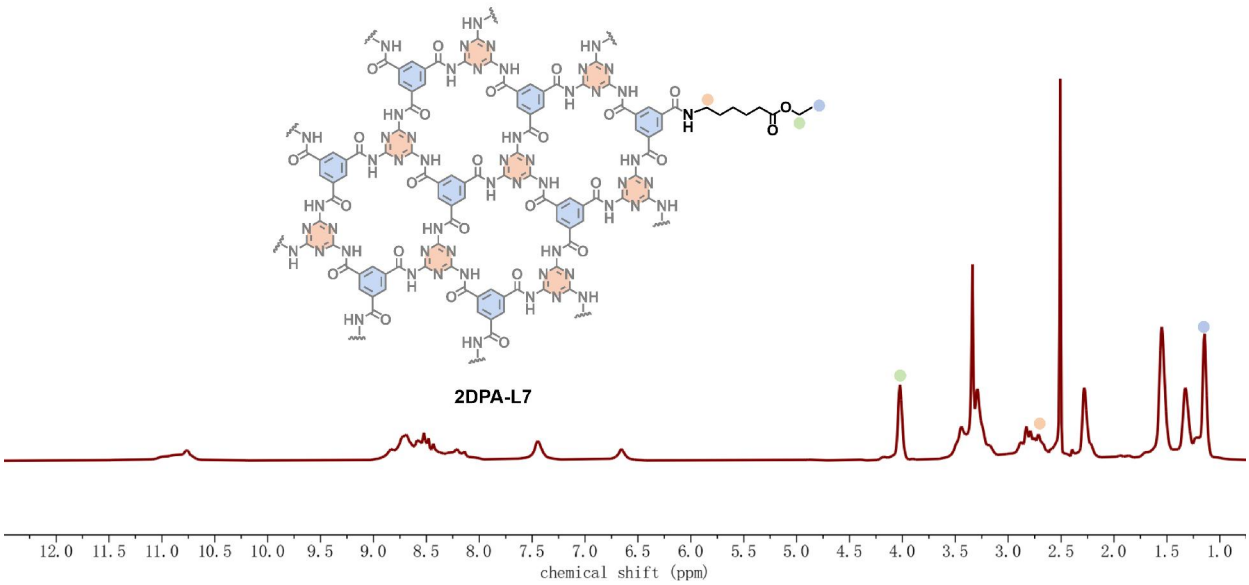
补充图 6 | [1]2DPA-L4 的氢核磁共振光谱。



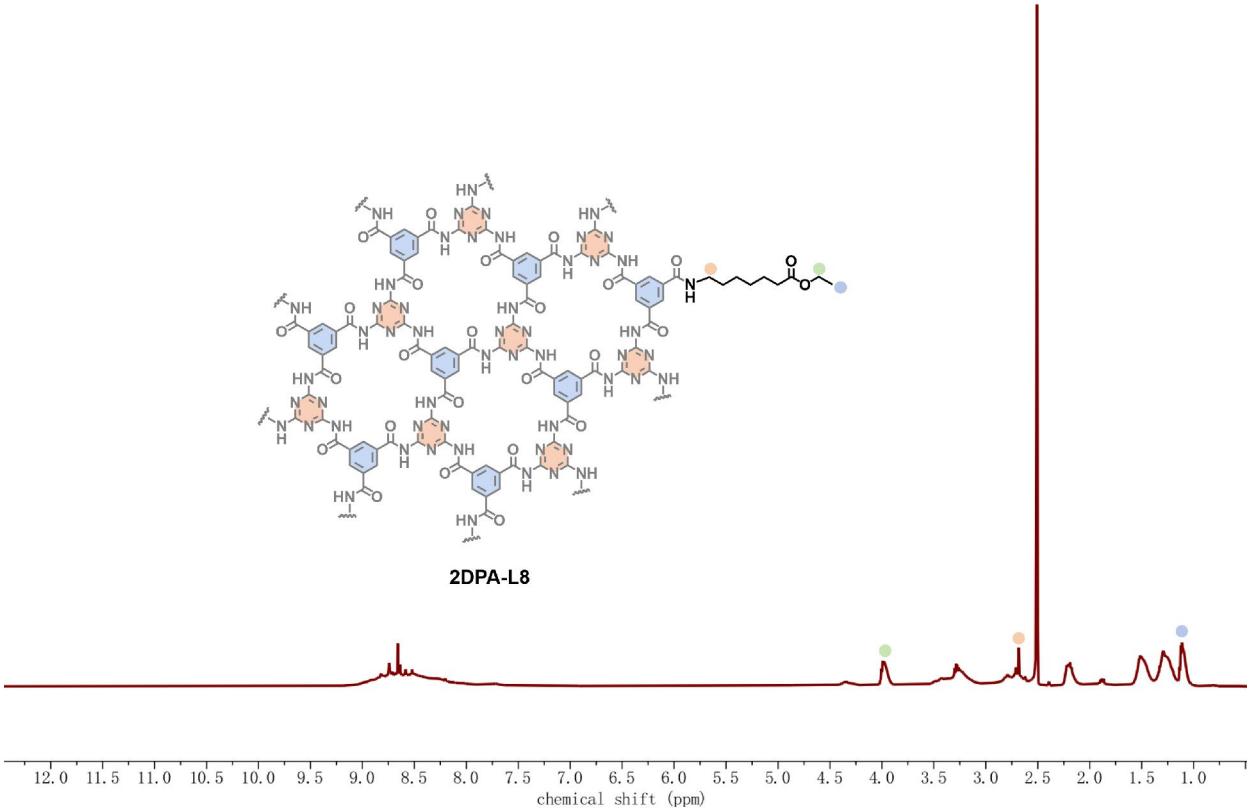
补充图 7 | [1]2DPA-L5 的氢核磁共振光谱。



补充图 8 | [1]2DPA-L6 的氢核磁共振（H NMR）光谱。



补充图 9 | [1]2DPA-L7 的氢核磁共振光谱。



补充图 10 | [1]2DPA-L8 的氢核磁共振光谱。

接枝密度定量计算

通过质子峰面积比的积分计算，得出2DPA片层边缘侧链氨基酯连接体的接枝密度：

$$\text{Grafting Density} = \frac{\text{Integra } (NH - CH_2) \,/\, 2}{\text{Integral Ar} \,/\, 9} \tag{1}$$

均苯三甲酰氯苯环在6.0–8.0 ppm处的质子信号用作内部不变参照。所有积分计算均取自同一样品粉末的三次独立核磁共振扫描的平均值。

$$\text{Degree of Modification} = \frac{\text{Integra } (NH - CH_2) \,/\, 2}{\text{Integral } (CH_2 - CH_3) \,/\, 2 + \text{Integra (COOH)}} \tag{2}$$

补充表 2 | 通过1H NMR峰面积积分定量测定2DPA片层边缘侧链氨基酯连接体的接枝密度和修饰度

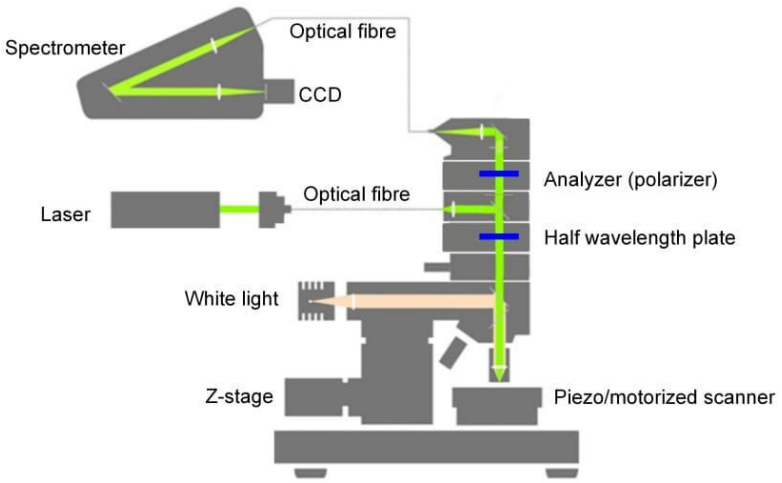
样品	接枝密度	修饰度
2DPA-L3	0.21	0.73
2DPA-L4	0.11	0.72
2DPA-L5	0.17	0.68
2DPA-L6	0.12	0.48
2DPA-L7	0.14	0.67
2DPA-L8	0.08	0.84

偏振光致发光表征

光学配置与采集

光致发光（PL）光谱采用配备蔡司 100× 物镜（数值孔径为0.9）、UHTS600光谱仪和 300 grooves mm^{-1}光栅的Oxford Instruments alpha300 R共聚焦拉曼显微镜进行记录。激发光源为532 nm激光器，在样品处的功率为0.3 mW，每条光谱的积分时间为1 s。所有测量均在空气中于室温下进行。

样品保持固定，同时将半波片机械旋转 180°，使入射线偏振旋转 360°。此处，θ 表示激发偏振角，而非波片机械角度。发射光路中未使用检偏器，因此该实验测量的是激发偏振依赖的PL强度，而非发射偏振。



补充图 11 | 偏振依赖的PL采集的光学配置。半波片用于旋转入射偏振。未使用发射光检偏器。

样品制备与测量几何

将未焊接的2DPA-L4和焊接二维HOMN-L4薄膜旋涂在SiO_2/Si衬底上。进行正面测量时，将样品平放在载玻片上，并从薄膜表面进行激发。进行边缘视角测量时，将薄膜切开，并将新切出的边缘垂直安装在载玻片上。这两种配置从互补的样品取向探测角度响应。

归一化与角度拟合

在每个激发角下记录的光致发光强度均归一化为相应角度扫描中的最大值。归一化响应采用由线性激发耦合的 cos2 依赖关系推导出的二重模型进行拟合：

$$I_{norm}(\theta) = y_0 + (1 - y_0)cos^2[\pi(\theta - \theta_0)/180] \quad (3)$$

其中，Inorm 为归一化积分光致发光强度，y0 为拟合得到的最小值与最大值之比， θ0 为强度最大时的激发角。采用调整后的 R^2 值描述测量角度曲线与二重模型之间的一致性。

依赖几何的光致发光响应

cos^2 依赖关系描述了光选择现象，即各向异性系综优先与入射电场的某一方向发生耦合。因此，具有 180° 周期性的双叶图案表明，吸收跃迁偶极矩在偏振旋转平面上的投影具有优先取向。近似与角度无关的角度曲线表明，在所探测的投影方向上各向异性较弱，这可能源于取向平均或近似各向同性的面内分布。

未焊接的2DPA-L4

$$I_{norm}(\theta)=0.0097+0.99cos^2[\pi(\theta\text{-}92.77°)/180°] \quad (4)$$

二维 HOMN-L4

$$I_{norm}(\theta)=0.0169+0.98cos^2[\pi(\theta\text{-}92.81°)/180°] \quad (5)$$

未焊接的2DPA-L4薄膜在侧视几何下呈现出显著的二重响应（补充图 12）。拟合得到的最大强度角为 92.77°，归一化最小强度为 0.0097，调整后 R^2 为 0.977，表明其具有显著的二重偏振响应。相比之下，正视曲线在整个角度扫描过程中始终接近 1。

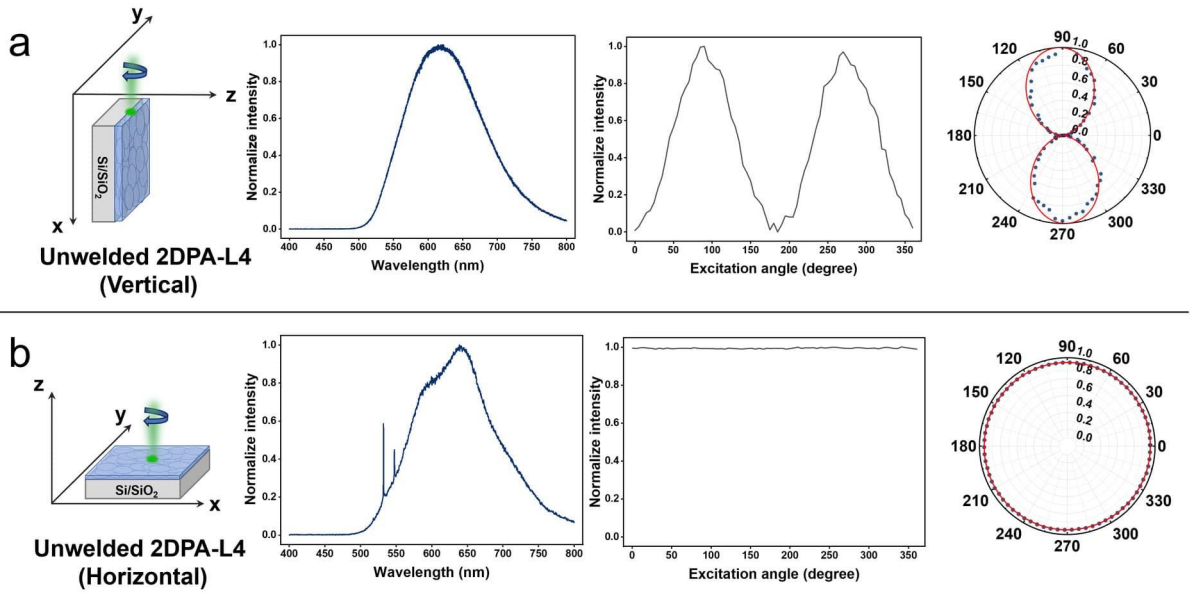
焊接后的二维 HOMN-L4 薄膜保留了相同的几何依赖模式（补充图 13）。其侧视响应的最大强度角为 92.81°，归一化最小强度为 0.0169，调整后 R^2 为 0.955。正视响应同样仅表现出微弱的角度调制。

表观调制对比度

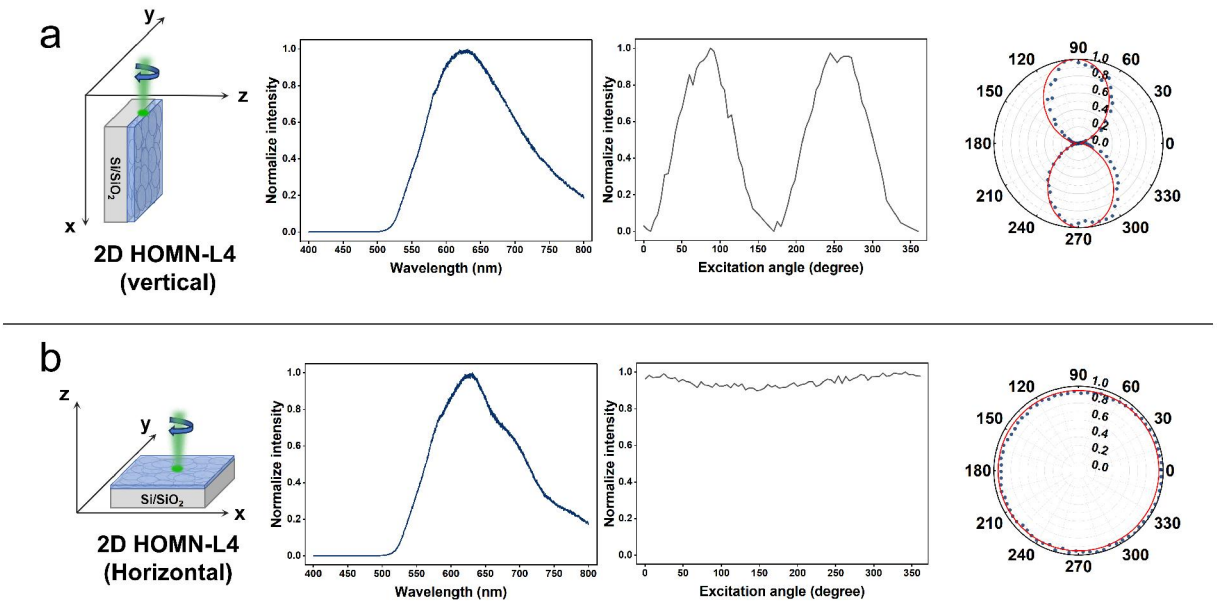
表观调制对比度根据拟合极值 $I_{min} = y_0$ and $I_{max} = 1$ 计算得出：

$$M_{app} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} = \frac{1 - y_0}{1 + y_0} \quad (6)$$

未焊接的2DPA-L4的 M_{app} 为 0.981，二维 HOMN-L4 薄膜的为 0.967。



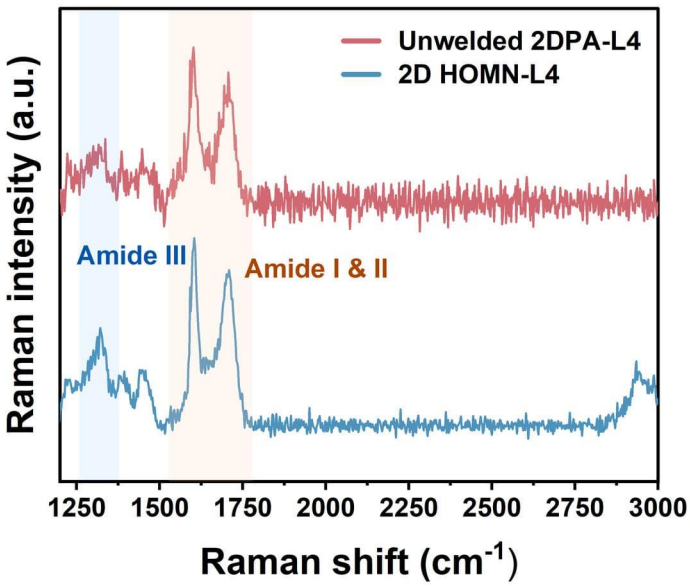
补充图 12 | 未焊接的2DPA-L4薄膜在垂直和水平几何构型下测得的偏振光致发光。a，侧视（垂直）测量。b，正视（水平）测量。每一行分别展示测量几何构型、光致发光光谱、归一化角度曲线和极坐标表示；蓝色点表示测量强度，红色曲线表示cos2拟合。



补充图 13 | 在垂直和水平几何构型下测得的二维 HOMN-L4 薄膜偏振光致发光。a，侧视（垂直）测量。b，正视（水平）测量。每一行依次显示测量几何构型、光致发光光谱、归一化角度曲线和极坐标表示；蓝色点表示测量强度，红色曲线表示 cos2拟合。

拉曼光谱

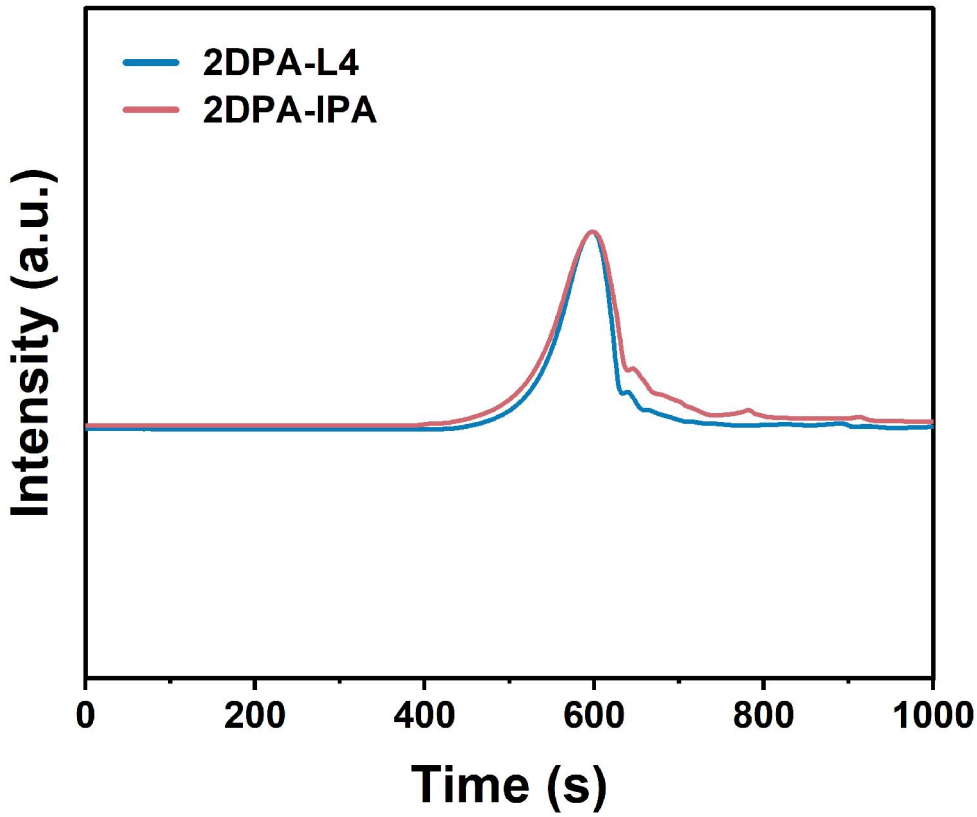
与未焊接的2DPA-L4薄膜相比，焊接后的二维 HOMN-L4 薄膜在约 1200–1300 cm^{-1} 的酰胺III区以及约 1500–1700 cm^{-1}的高波数酰胺I–II区均表现出增强的拉曼响应。酰胺III带与酰胺I–II带同时增强，为焊接后酰胺键贡献增加提供了相互印证的光谱学证据[19]。



补充图 14 | 未焊接的2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的拉曼光谱。

凝胶渗透色谱

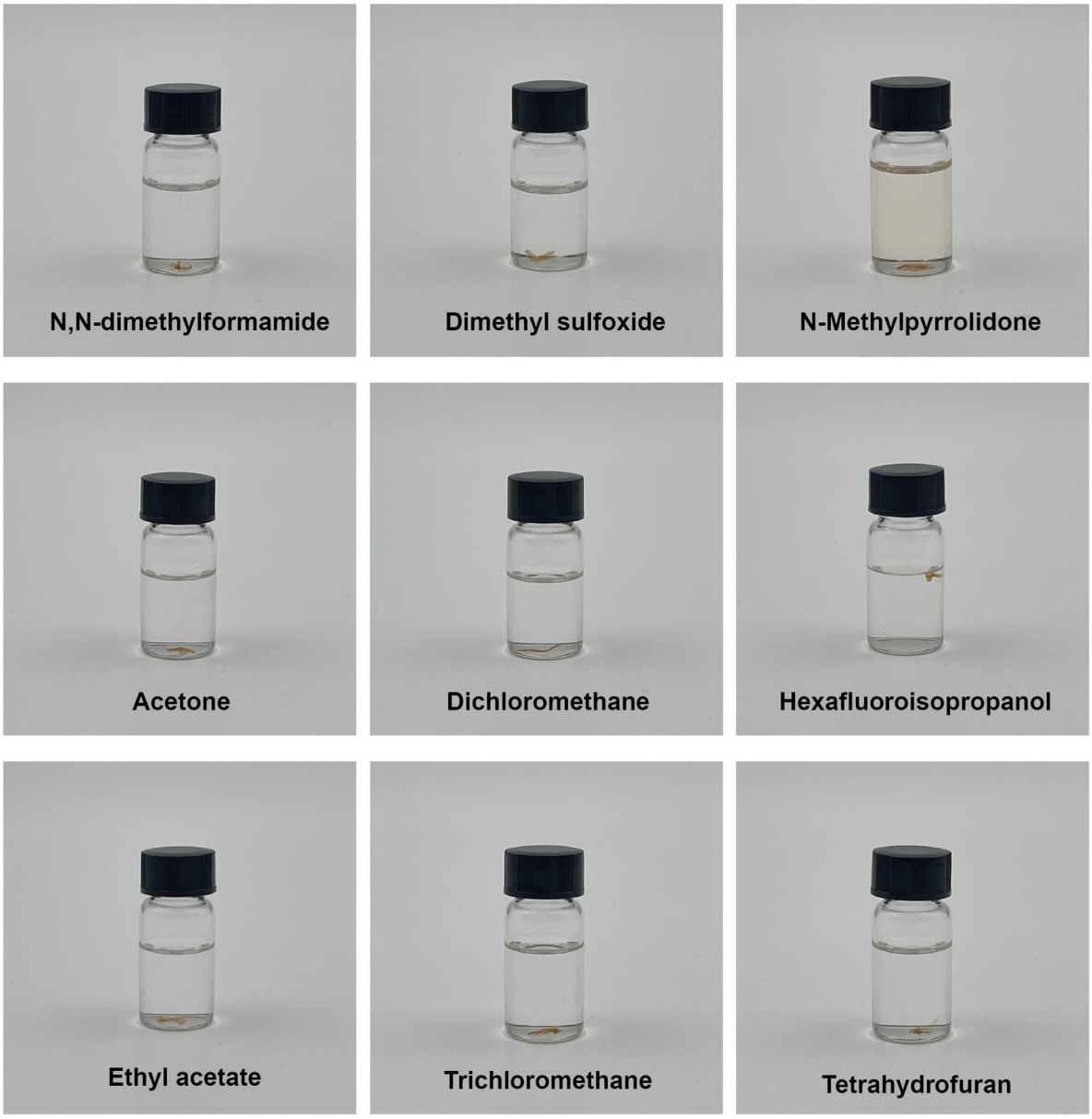
采用凝胶渗透色谱（GPC）比较了2DPA-IPA和2DPA-L4的洗脱行为（补充图15）。色谱图显示，两者的主要洗脱峰高度重叠；2DPA-IPA的峰保留时间为9.97 min（598.2 s），2DPA-L4的峰保留时间为9.96 min（597.6 s）。两者仅相差0.01 min（0.6 s），表明主要洗脱峰没有明显偏移。



补充图 15 | 2DPA-L0薄膜和2DPA-L4薄膜的凝胶渗透色谱（GPC）。

溶解度测试

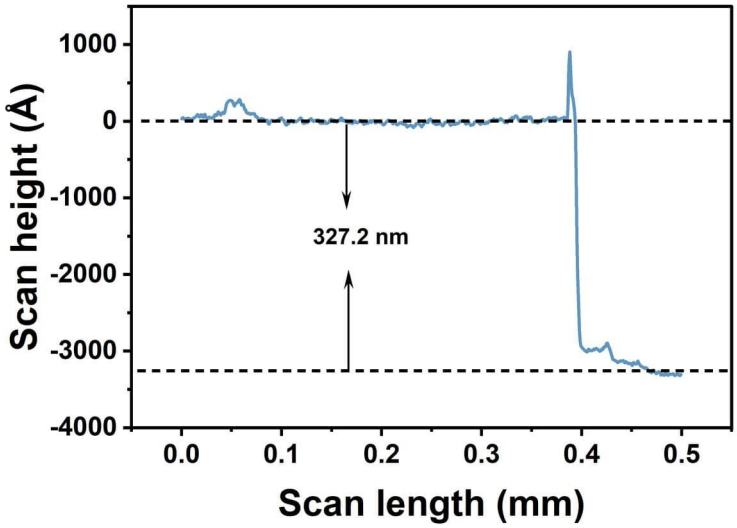
为评估共价焊接网络的耐溶剂性，将二维 HOMN-L4 薄膜碎片浸入一系列极性非质子溶剂、氯代溶剂、酮类、酯类、醚类和氟代醇类溶剂中。在所有测试溶剂中，薄膜均以固体碎片的形式保持宏观可见，未观察到完全溶解。其对化学性质多样溶剂的这种定性耐受性，与形成共价互连网络相一致。



补充图 16 | 二维 HOMN-L4 薄膜在各种溶剂中的溶解度测试 s.

台阶轮廓测量

采用 KLA-Tencor AlphaStep D-600轮廓仪，通过触针式轮廓测量法测定薄膜厚度。该方法用于测量厚度超过原子力显微镜可测范围的较厚薄膜。使用手术刀在支撑基底（硅晶圆或石英玻璃）上轻轻划刻薄膜，使下方基底局部暴露并形成清晰的台阶边缘。随后，使触针横跨划痕进行扫描，并根据薄膜表面与暴露基底区域之间的高度差确定薄膜厚度。

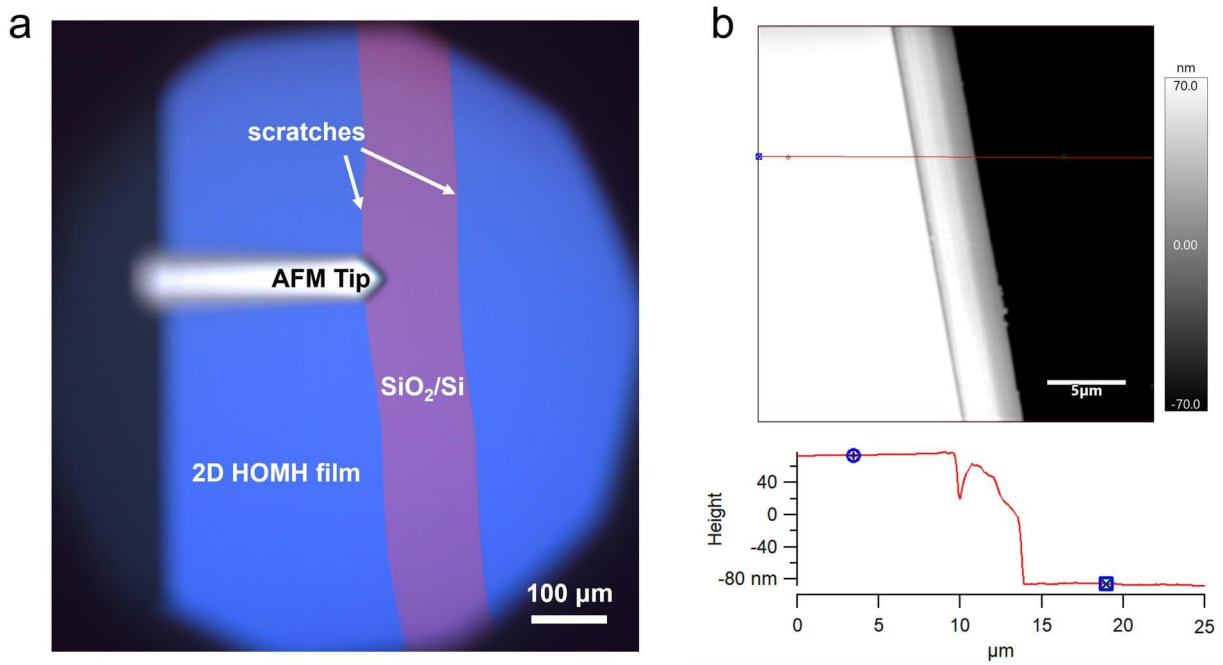


补充图 17 | 二维 HOMN-L4 薄膜厚度的台阶轮廓仪测量。

原子力显微镜

采用配备Multi75DLC探针的Oxford Cypher VRS1250仪器，在轻敲模式下进行AFM成像。根据高度图提取单个2DPA分子片和层状纳米薄膜的横向尺寸、单层厚度和表面形貌。原始AFM数据采用原生AR 16.33.234软件或开源Gwyddion软件进行处理。在进行成像测试前，通过扫描电子显微镜检查原子力显微镜探针尖端的形貌。

薄膜厚度主要通过原子力显微镜（AFM）测定。首先将薄膜旋涂到硅晶圆上。随后使用锋利刀片划过薄膜，露出下方的硅基底。在裸露基底与相邻完整薄膜之间的台阶边缘处进行AFM高度映射，并根据所得高度剖面提取薄膜厚度。



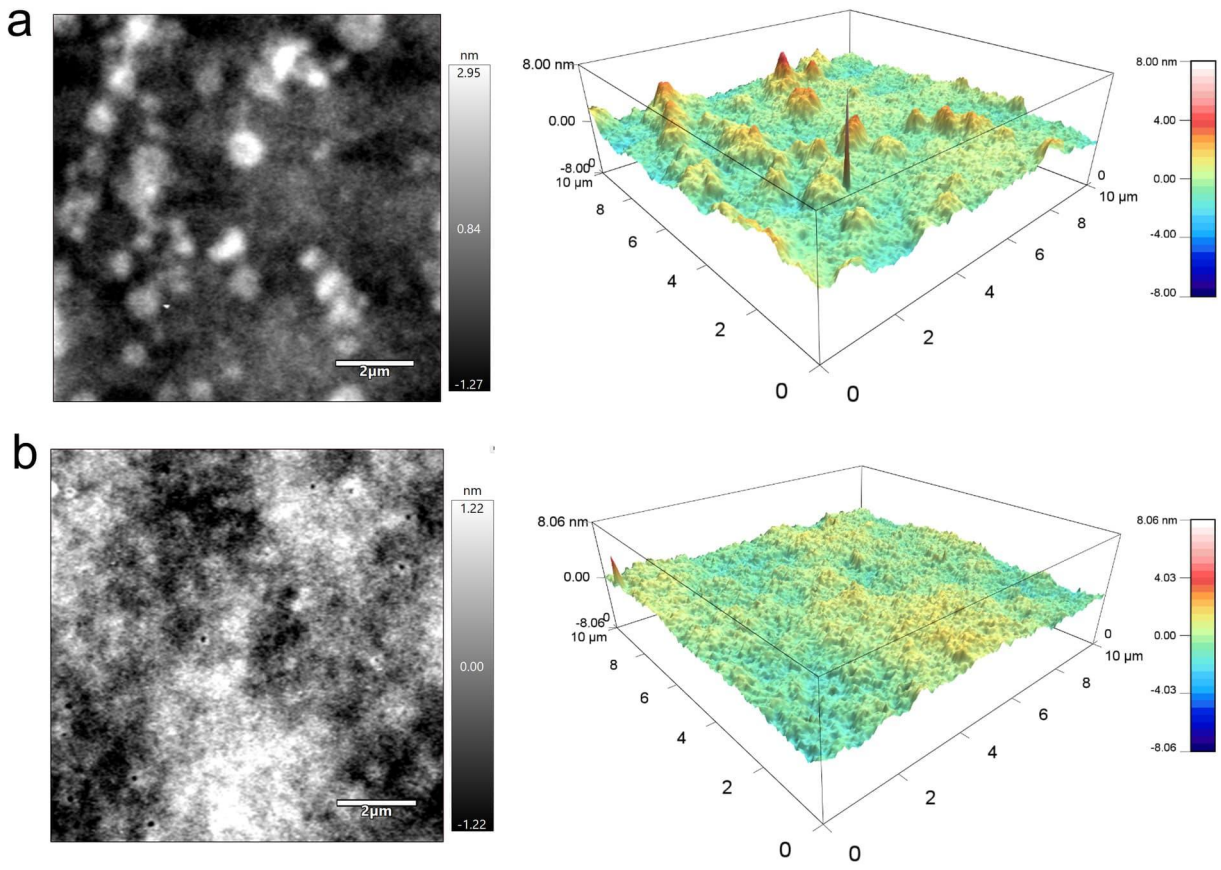
补充图 18 | a、硅晶圆上划痕薄膜的光学显微图。**b、**原子力显微镜形貌图及沿红线对应的高度剖面。

表面粗糙度测量

AFM高度图显示，在共价焊接前后，薄膜表面均连续且平均粗糙度低于纳米级。在扫描区域内，均方根粗糙度Rq由未焊接的2DPA-L4薄膜的0.836纳米降至二维 HOMN-L4 薄膜的0.636纳米，而算术平均粗糙度Ra则由0.624纳米降至0.517纳米。表面凸起的减弱表明，焊接后表面发生了适度平滑化，这与堆叠分子片层的结构致密化和局部重排相一致。

补充表 3 | 未焊接的2DPA-L4 薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的原子力显微镜粗糙度。

样品	R_a (纳米)	R_q (纳米)
未焊接2DPA-L4薄膜	0.624	0.836
二维 HOMN-L4 薄膜	0.517	0.636



补充图 19 | 未焊接2DPA-L4薄膜 **(a)**和2DHOMN-L4 薄膜的表面形貌和粗糙度**(b)**。

共价焊接验证

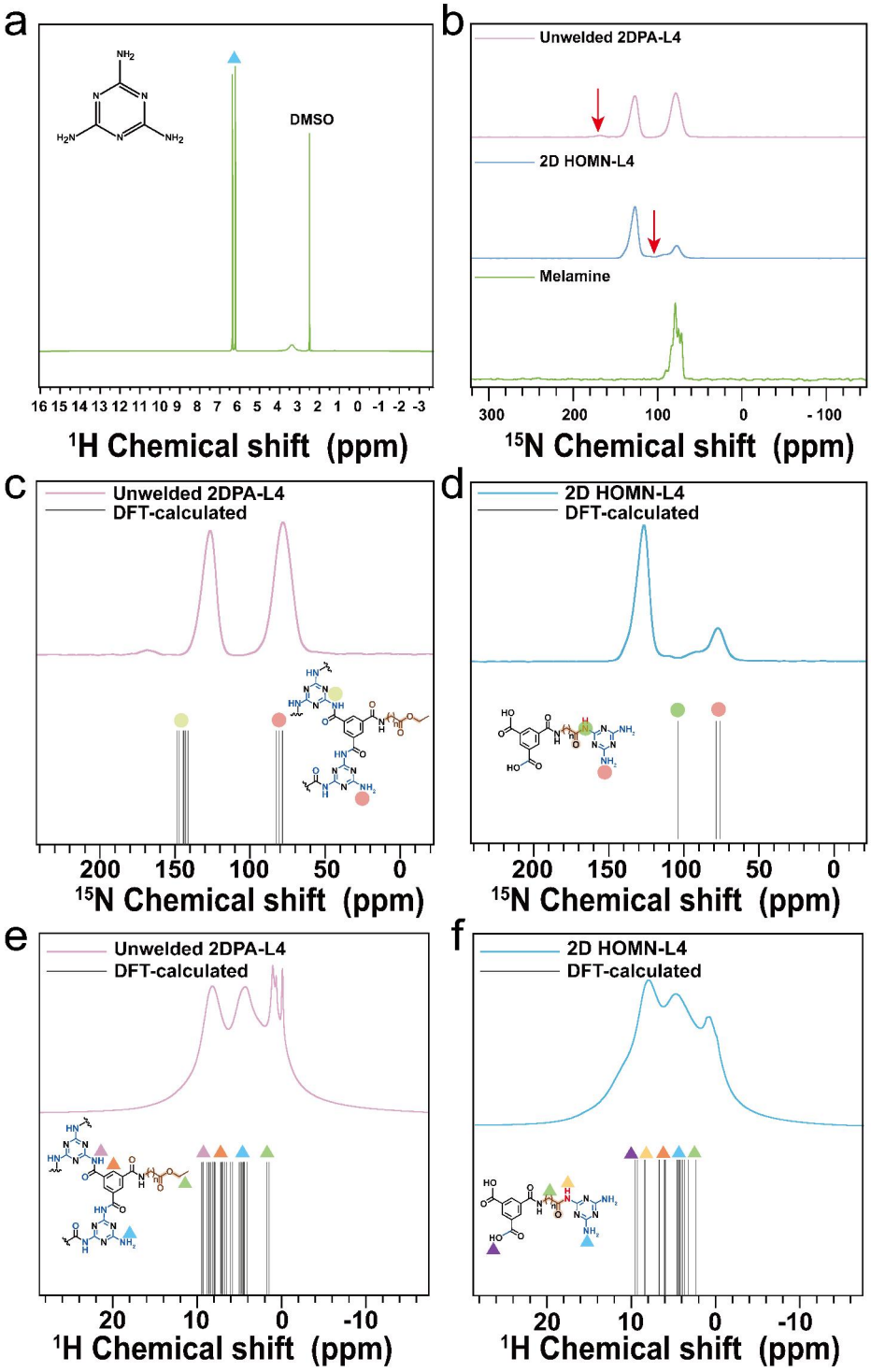
固体核磁共振（固态核磁共振）

我们使用在氨基（NH_2）位点选择性富集 ^{15}N（99%）的三聚氰胺制备薄膜，并采用固态核磁共振波谱对其进行研究。未焊接的 L4 薄膜和完全焊接的二维 HOMN-L4 薄膜的 ^{15}N和 ^{1}H固态核磁共振实验在 Bruker Avance III HD 400 MHz 核磁共振波谱仪上进行（^{1}H，400.13 MHz；^{15}N，40.55 MHz），使用 3.2 mm 魔角旋转（MAS）探头[46]。^{1}H谱在 15 kHz 的旋转速率下采用 hahnecho 序列采集，循环延迟为 3-4 s，略长于其自旋-晶格弛豫时间的 5 倍。^{15}N谱通过交叉极化（CP）在 15 kHz 魔角旋转条件下采集。CP 的循环延迟设为 0.9-1 s。二维 ^{15}N-^{1}H异核相关（HETCOR）固态核磁共振测量采用基于交叉极化的脉冲序列（CP 接触时间 = 500 μs）进行。在 15 kHz 魔角旋转条件下，于 ^{1}H演化期间施加 FSLG 同核去耦。^{1}H以金刚烷在 1.8 ppm 处的信号为参照。^{15}N信号以均匀 ^{15}N标记的 L-精氨酸中 α-氨基氮（N_α, $^{15}NH_3^+$）在 33.0 ppm 处的共振峰为参照。

核磁共振化学位移的DFT计算。

所有量子化学计算均使用 Gaussian 16、C.01版、ES64L-G16RevC.01[47]完成。分子结构均在 TPSSh/def2-SVP 水平下进行充分优化，且未施加对称性约束。计算采用严格的几何优化和 SCF收敛标准，并使用超精细数值积分网格。几何优化和频率计算所用的 Gaussian 路由指令为 TPSSh/def2-SVP Opt =(CalcFC, Tight, MaxCycles = 300) Freq NoSymm Int = UltraFine SCF = (XQC, Tight, MaxCycle = 512)。谐振动频率计算在相同理论水平下进行，以表征优化结构。随后将优化后的几何结构用于核磁共振计算，未进一步进行结构弛豫。

采用 ^{15}N和 ^{1}H磁屏蔽张量。计算采用GIAO方法，在TPSSh/def2-SVP理论水平下进行，不施加对称性约束，并使用超精细积分网格和严格的SCF收敛标准。各向同性屏蔽常数按照 $\sigma_{iso}=(\sigma11+\sigma22+\sigma33)\ 3$ 计算。以氨（NH_3）为 ^{15}N的参考化合物， $\delta(^{15}N)$为 = 0 ppm；以四~~甲基硅烷~~（TMS）为 ^{1}H的参考化合物， $\delta\ (^{1}H)$为 = 0 ppm。NH3和TMS的各向同性屏蔽常数采用GIAO-B3LYP/6-311+G (2d, p)方法计算。计算得到的化学位移由 $\sigma_{cal.}=\ \sigma_{ref.}-\sigma_{iso}$ 得出。计算得到的位移主要用于比较相对化学环境趋势，并辅助指认实验测得的固态核磁共振共振峰。



补充图 20 |未焊接的 2DPA 薄膜和 2DHOMN-L4 薄膜的溶液态及固态核磁共振表征，并与密度泛函理论计算的化学位移进行比较。[1]三聚氰胺的溶液态 H 核磁共振谱（a）。三聚氰胺的 CPMAS ^{15}N 核磁共振谱（b），（c）未焊接的 2DPA-L4 薄膜和（d）二维 HOMN-L4 薄膜的实验 ^{15}N CPMAS 核磁共振谱，以及（e）未焊接的 2DPA-L4 薄膜和（f）二维 HOMN-L4 薄膜的 ^{1}H MAS 核磁共振谱，并附有相应的密度泛函理论计算化学位移。彩色圆圈标记不同的 ^{15}N 化学环境，彩色三角形标记不同的 ^{1}H 化学环境。竖线表示各个氮和质子位点的计算化学位移，如分子结构中所示。

为确定含氮环境的谱峰归属，我们以三聚氰胺为分子参照物进行了 ^{1}H 和 ^{15}N NMR 测量。溶于 DMSO-d_6 的三聚氰胺的 ^{1}H NMR 光谱在 6.22 ppm 处显示出一个特征共振峰，该峰归属于环外氨基（–NH_2）上的质子。随后，将 ^{15}N 标记的三聚氰胺的 ^{15}N 固态核磁共振光谱与未焊接的 2DPA 薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的光谱进行比较，以确认与未反应的 –NH_2 基团相关的信号。

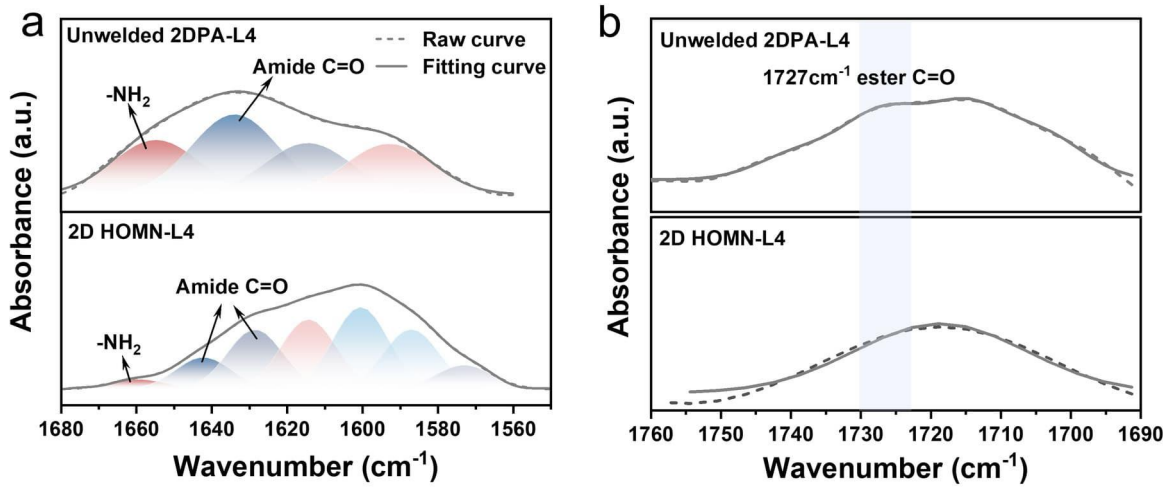
焊接后，该信号的强度或位置发生变化，同时出现另一个 ^{15}N 共振峰。这种光谱变化表明，焊接后氮原子并非始终处于原有的氨基环境中，而是经历了不同的局部化学环境。

为进一步确定新观察到的共振峰的来源，将实验测得的^{15}N 化学位移与所提出分子结构的密度泛函理论（DFT）计算所得各向同性化学位移进行了比较。计算得到的位移与实验观察到的未反应氨基和新形成的酰胺氮环境的共振峰均吻合，支持了对它们的相应归属。总之，这些结果从分子层面证明，外围氨基与侧链酯基反应会引发热诱导酰胺化。这一转变将氨基氮位点转化为酰胺键，与所提出的 2DPA 薄膜共价焊接机制相符。

傅里叶变换红外光谱（FTIR）

使用配备金刚石衰减全反射附件的 Nicolet 6700光谱仪采集衰减全反射傅里叶变换红外光谱。每条光谱的采集范围为 4,000 至 500 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，并取 64 次扫描的平均值。由于 2DPA 框架的振动带存在广泛重叠，拟合组分仅用于评估相对光谱变化，不视为具有唯一分辨性的化学物种[19]。

焊接后，1655–1660 cm^{-1}附近的信号显著减弱，伯氨基变形可能对该信号有所贡献。同时，约1727 cm^{-1}处的酯羰基组分明显减弱，酰胺 I/酰胺 II 包络带[48–50]也发生了重新分布。

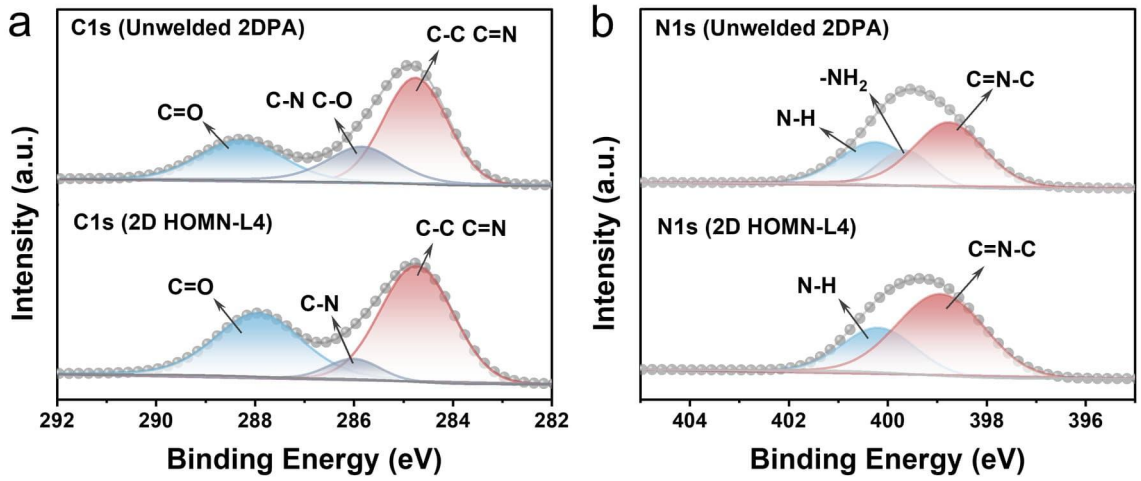


补充图 21 | 未焊接的 2DPA 薄膜和2DHOMN-L4 薄膜的傅里叶变换红外光谱。a，未焊接的2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜在 1550-1680 cm^{-1} 区域的傅里叶变换红外光谱。**b,** 未焊接2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜在 1690-1760 cm^{-1} 区域的傅里叶变换红外光谱。

X射线光电子能谱（XPS）

X射线光电子能谱是在配备Thermo Kalpha单色Al Kα X射线源（1486.6 eV， λ = 0.8 纳米，功率 = 150W）的ULVAC-PHI PHI Genesis 500光谱仪上采集的。对核心能级C 1s和N 1s谱进行分峰拟合，以定量分析固态共价焊接前后酯官能团的衰减和酰胺物种的生成。

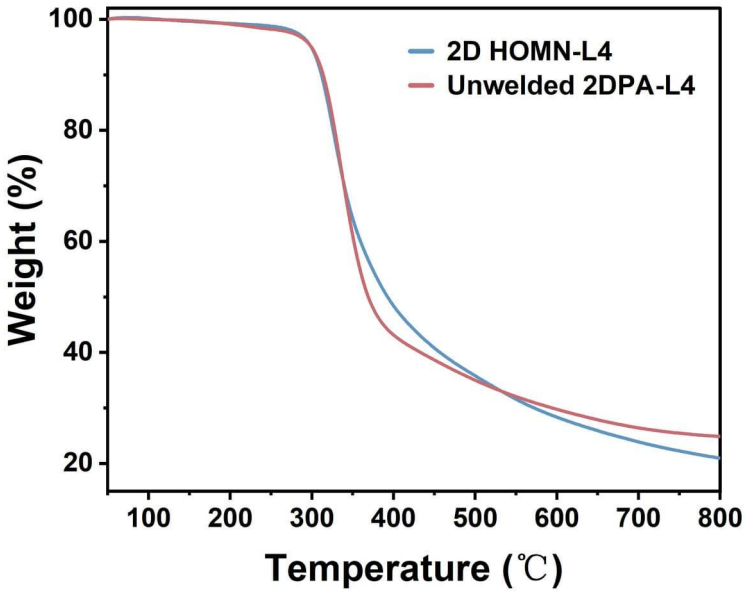
焊接后，拟合得到的 286 eV 附近归属于 C–O/C–N物种的 C 1s 信号贡献降低，而 288 eV 附近的羰基相关贡献增加。在 N 1s 区域，399.6 eV 附近归属于末端–NH2的组分不再能被单独分辨[51,52]。这些变化与末端氨基和酯相关基团的消耗以及更多酰胺键的形成相符。



补充图 22 | 未焊接2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的 XPS C1s 和 N1s 光谱。

热重分析（TGA）

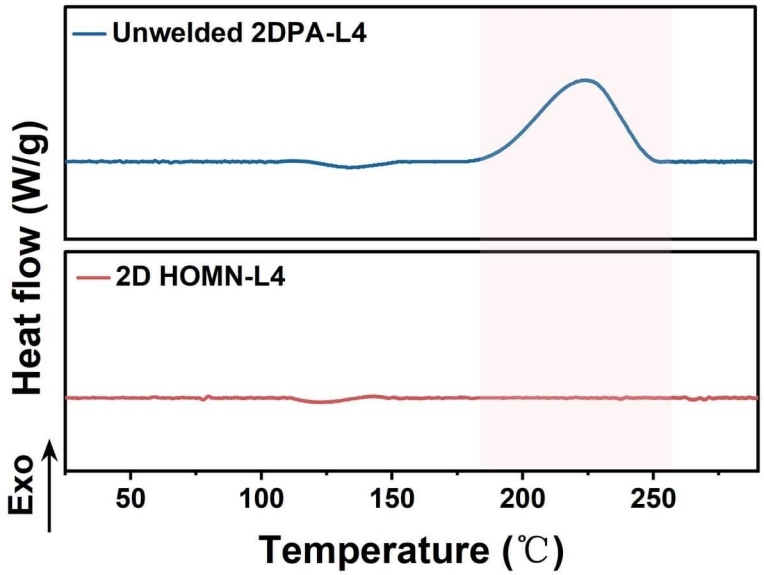
使用梅特勒-托利多热分析仪，在持续氮气吹扫条件下进行热重分析（TGA）测试。将合成后的 2DPA-L4 粉末和二维 HOMN-L4 薄膜从 50 °C 加热至 800 °C，升温速率为 10 °C min^{-1}，以评估热分解温度和残炭率。



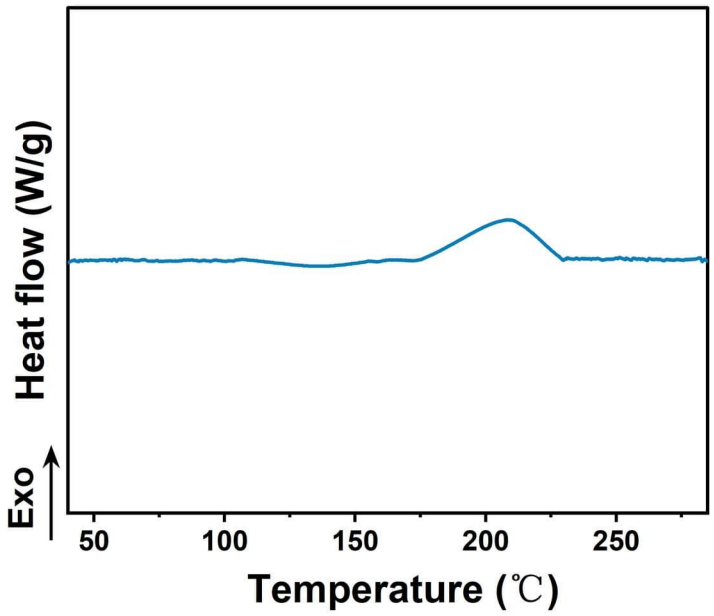
补充图 23 | 二维 HOMN-L4 薄膜和未焊接的 2DPA-L4 粉末的热重分析（TGA）曲线。

差示扫描量热法（DSC）

采用 TA DSC 250 仪器在氮气气氛下进行 DSC 测量。样品从 40 °C 扫描至 290 °C，恒定升温速率为 10 °C min^{-1}，以捕捉氨基酯改性前体的焊接放热信号。



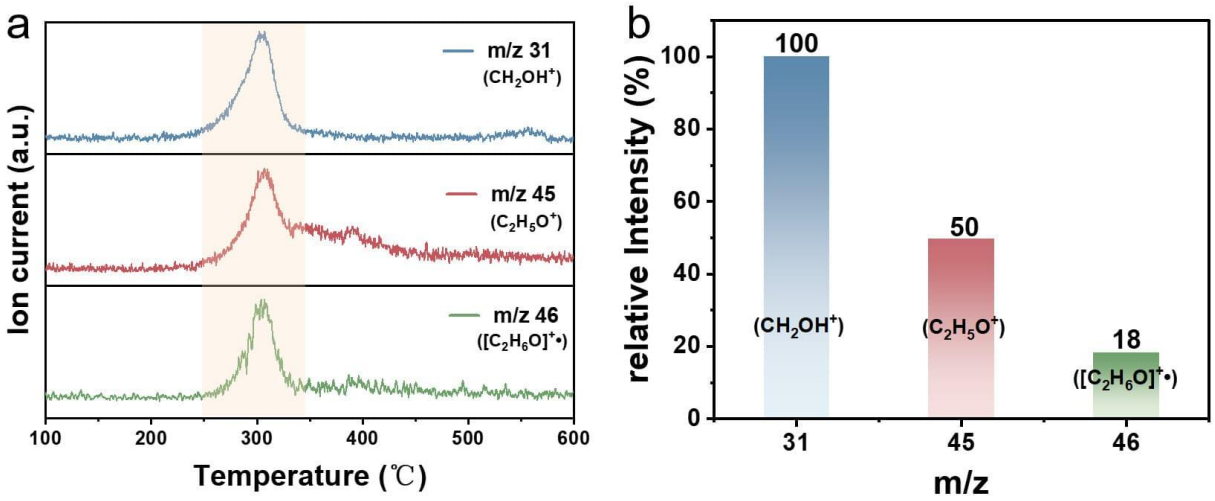
补充图 24 | 未焊接2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的 DSC热分析图。



补充图 25 | 2DPA-L0 (2DPA-IPA)薄膜的DSC热分析图。

热重分析-差示扫描量热法-质谱法（热重-差示扫描量热-质谱联用）

粉末样品在连续氮气吹扫下，以 5 K min^{-1} 的升温速率从室温加热至 600 °C，同时记录质量变化、热流信号和选定的离子流。为考察可能存在的乙醇相关挥发性物种，对 m/z 31 ($CH2OH^{+}$)、45 ($C2H5O^{+}$) 和 46 ($[C2H6O]^{+}$•) 处的离子流进行了分析。三种信号同时逸出，并在接近 307 °C 时达到最大值。在 307.2 °C 时，以 m/z 31 为基准归一化后，m/z 31、45 和 46 的相对强度约为 100:50:18。同步逸出及相对碎片分布与乙醇相关碎片模式一致，从而支持将这些逸出物种暂定归属于乙醇。

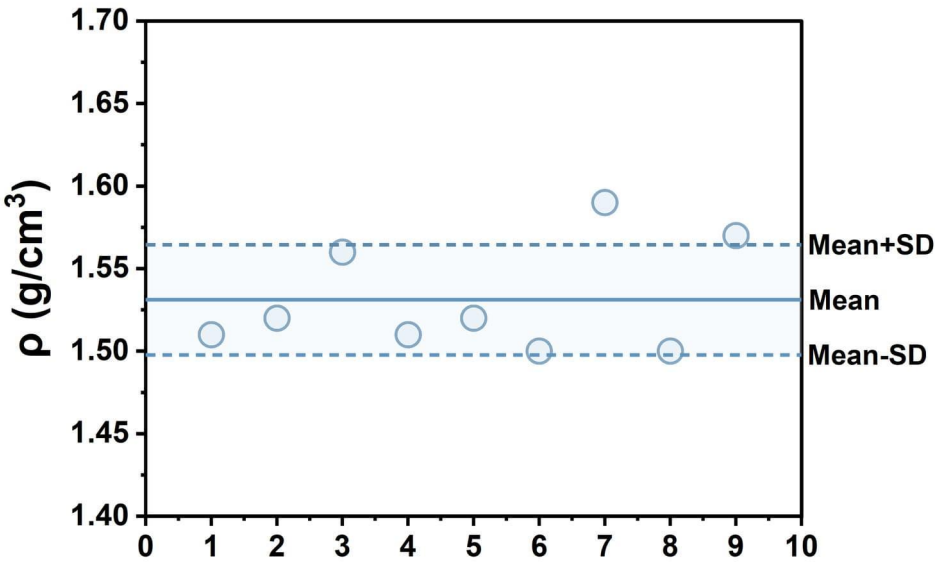


补充图 26 | a，乙醇相关特征碎片 m/z 31、45 和 46 的提取离子流曲线随温度的变化。阴影区域标示主要释放区间。b，307.2 °C 时 m/z 31、45 和 46 的相对强度，以 m/z 31 的强度归一化。

焊接二维HOMN-L4薄膜的密度测量

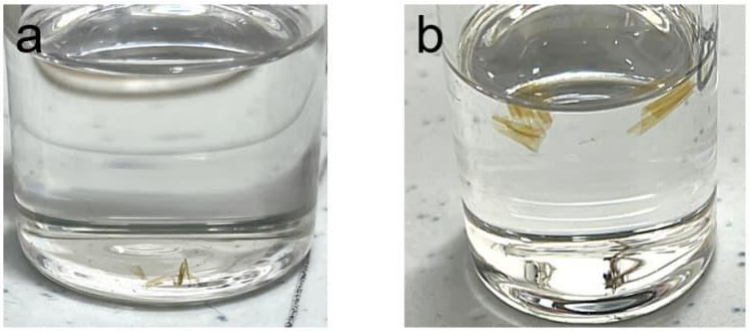
将 2DPA-L4 粉末溶解于 DMF 中，配制浓度为 200 mg/mL 的溶液。将 2DPA 溶液以 2000 rpm 的转速旋涂在 5×5 cm 石英玻璃基底上，形成薄膜。将薄膜置于热板上，在 120 °C 下干燥 5 小时，以去除过量溶剂。随后，将其置于热板上，在 280 °C 下加热 15 分钟，得到共价焊接薄膜。使用台阶仪测量并记录上述薄膜的厚度。然后用刀将薄膜刻划成规则形状，并计算其面积。之后，将 10% (v/v) 的氢氟酸溶液滴加到石英玻璃边缘进行蚀刻。当整个薄膜从石英玻璃基底上脱离后，将基底浸入装有大量超纯水的玻璃容器中，并更换超纯水三次，以确保薄膜表面的氢氟酸溶液被完全洗去。用洁净的硅晶圆轻轻托起清洗后的薄膜，并将其收集在玻璃瓶中。将其置于 80 °C 的真空烘箱中 12 小时，以去除残余水分，称量干燥后的薄膜以获得其质量。根据下面提供的方程计算薄膜的密度：

$$\rho = m/v \tag{7}$$



补充图。 27 | 焊接薄膜的密度。

二维 HOMN-L4 薄膜的表观体积密度通过双液体浮选测试进行估算。该薄膜在氯仿（ρ = 1.48 g/cm3）中下沉，但在四氯化碳（ρ = 1.595 g/cm3）中漂浮。这些观察结果表明，薄膜密度介于 1.48 和 1.595 g cm^{-3} 之间，与致密堆积的共价焊接网络的形成相一致。



补充图 28 | 焊接薄膜在（a）三氯甲烷（ρ = 1.48 g/cm3）和（b）四氯化碳（ρ = 1.595 g/cm3）中的状态。

形貌、堆叠和分子取向

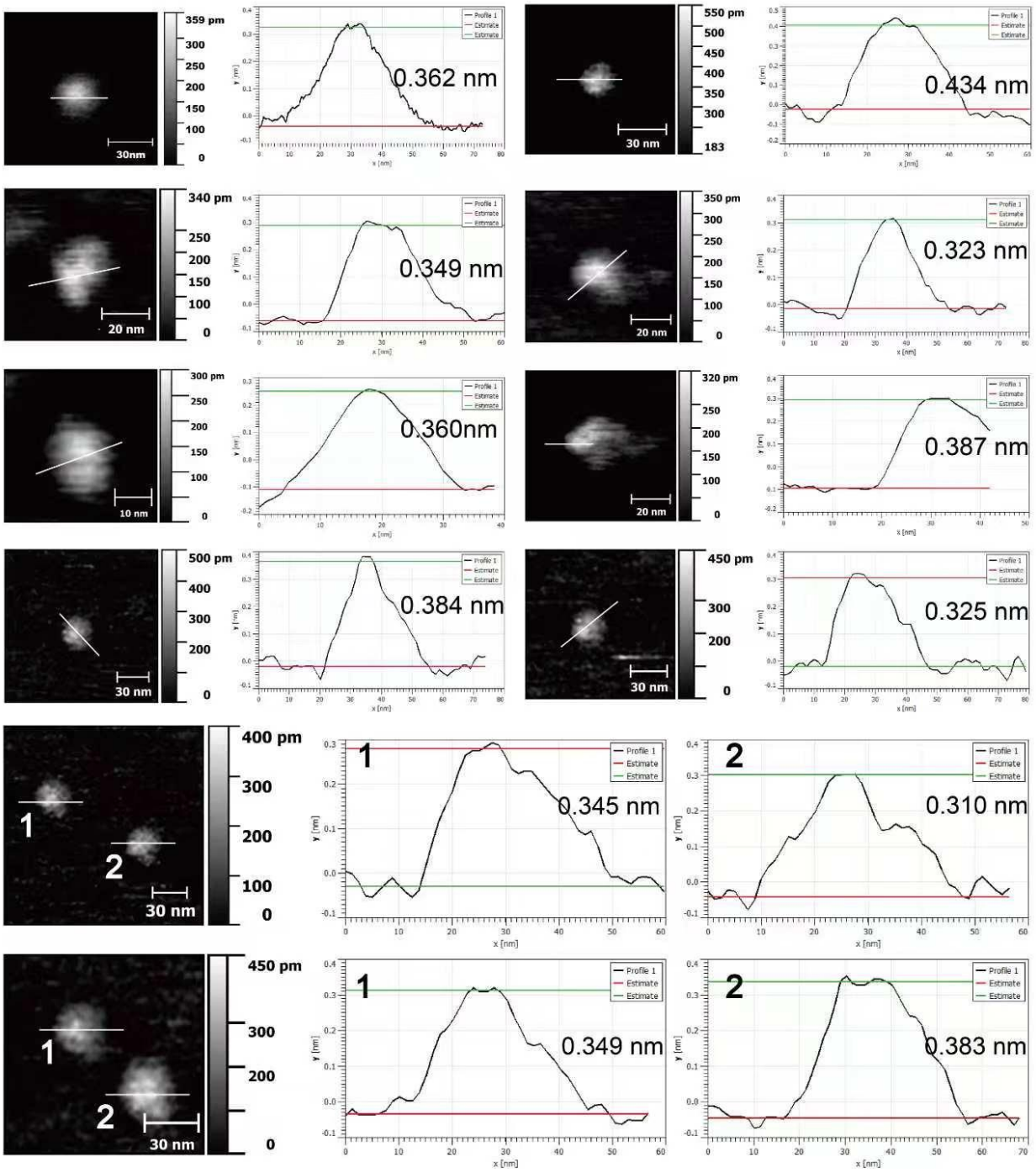
高分辨率原子力显微镜

样品制备：

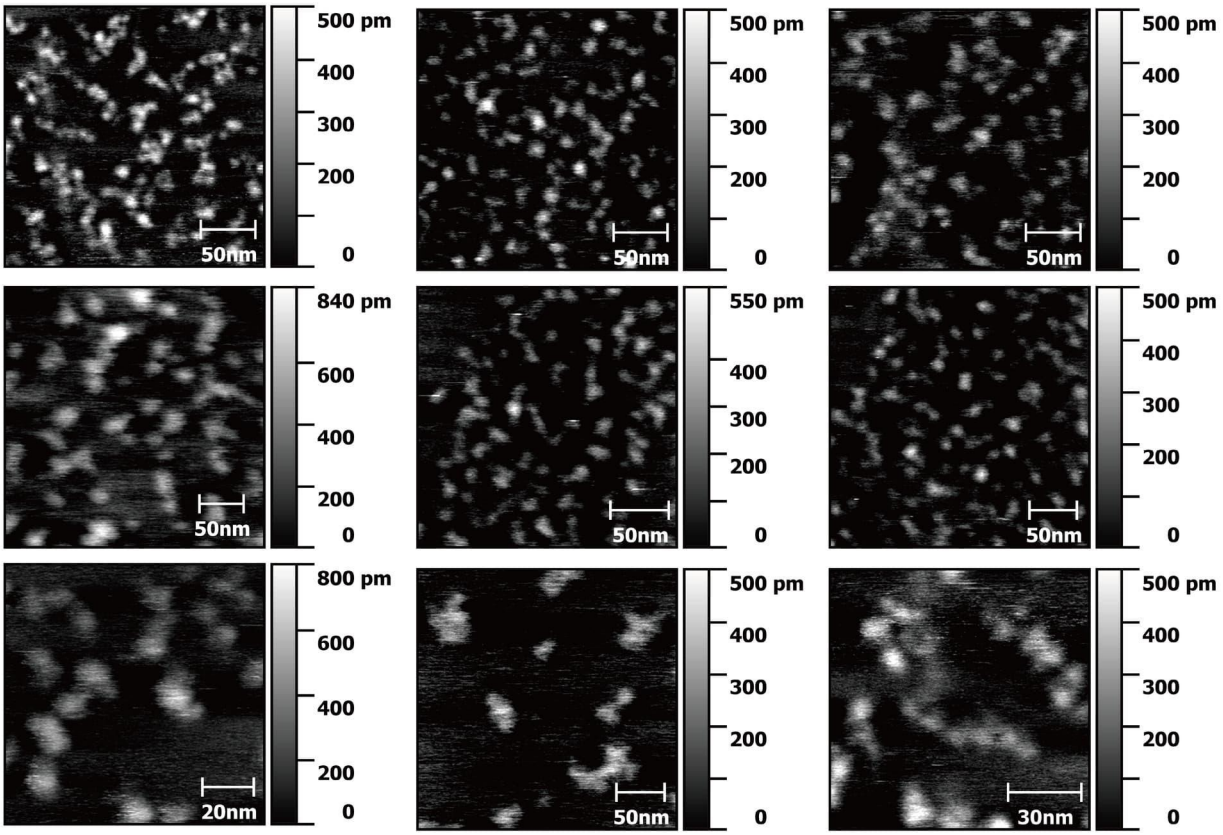
为实现亚纳米分辨率，样品必须极其平整。因此，采用A级高定向热解石墨（HOPG）作为高分辨率原子力显微镜（AFM）测试的基底材料。将2DPA-L4 粉末在220 °C下加热5分钟，然后溶解于DMF中，配制成浓度为0.1 mg/mL的溶液。将上述溶液超声处理10分钟，以确保均匀分散。随后，将 20 μL均匀分散的溶液滴加到新鲜剥露的HOPG上，并立即用DMF溶液冲洗样品。待样品表面的DMF完全蒸发后，样品即可进行原子力显微镜测试。对于单层二维分子的高分辨率测试，将2DPA-L4 粉末溶解于DMF溶液中，配制成浓度为 1 μg/mL的混合溶液。其余操作与部分共价焊接分子测试步骤相同。

方法：

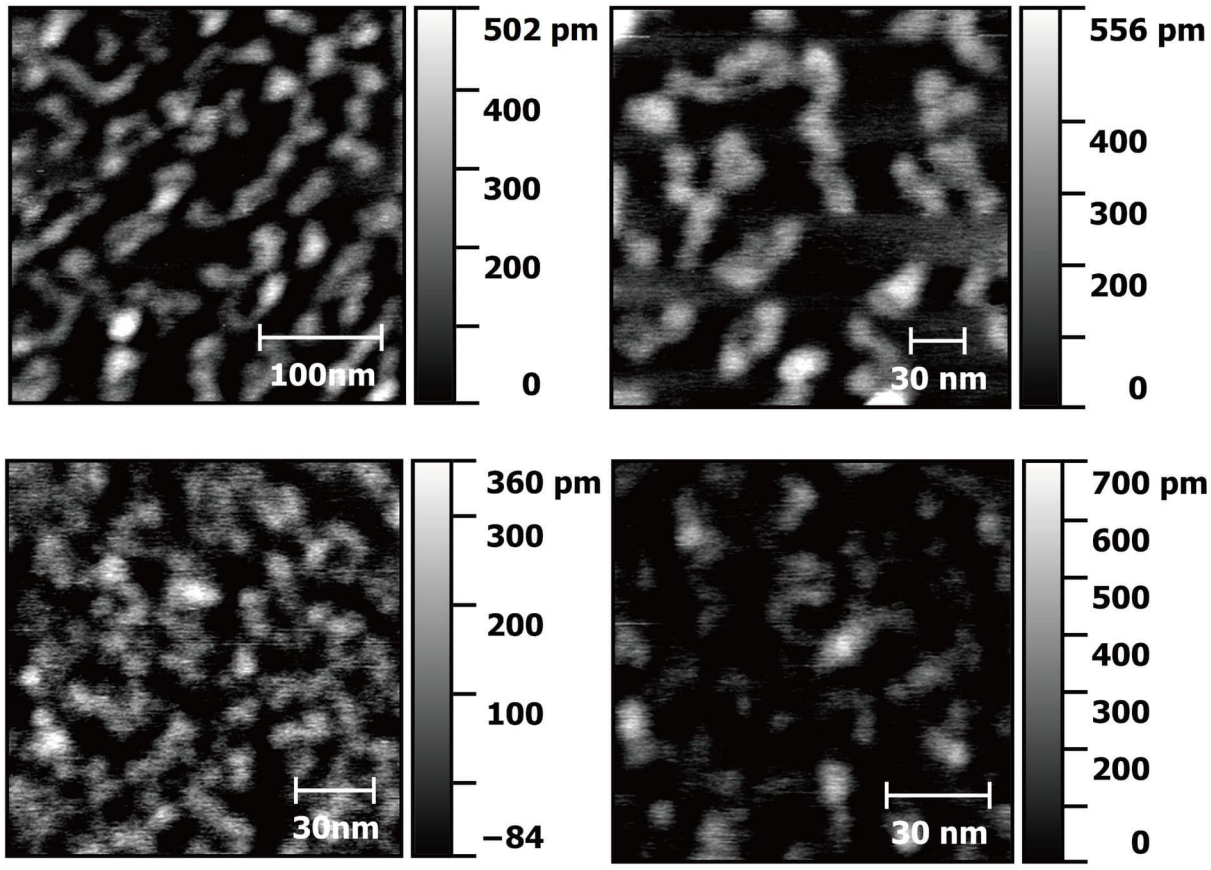
使用配备 Multi75DLC探针（BudgetSensors）的 Cypher VRS 1250 仪器（Asylum Research/Oxford Instruments），在交流模式下采集高分辨率原子力显微镜图像。使用 Asylum Research 软件（版本 16.33.234）和 Gwyddion 对数据进行分析。对选定的高度剖面应用了零阶多项式背景校正。



补充图 29 | 单层膜及其厚度。



补充图 30 | 部分焊接分子的高分辨率形貌图像（150°C）。

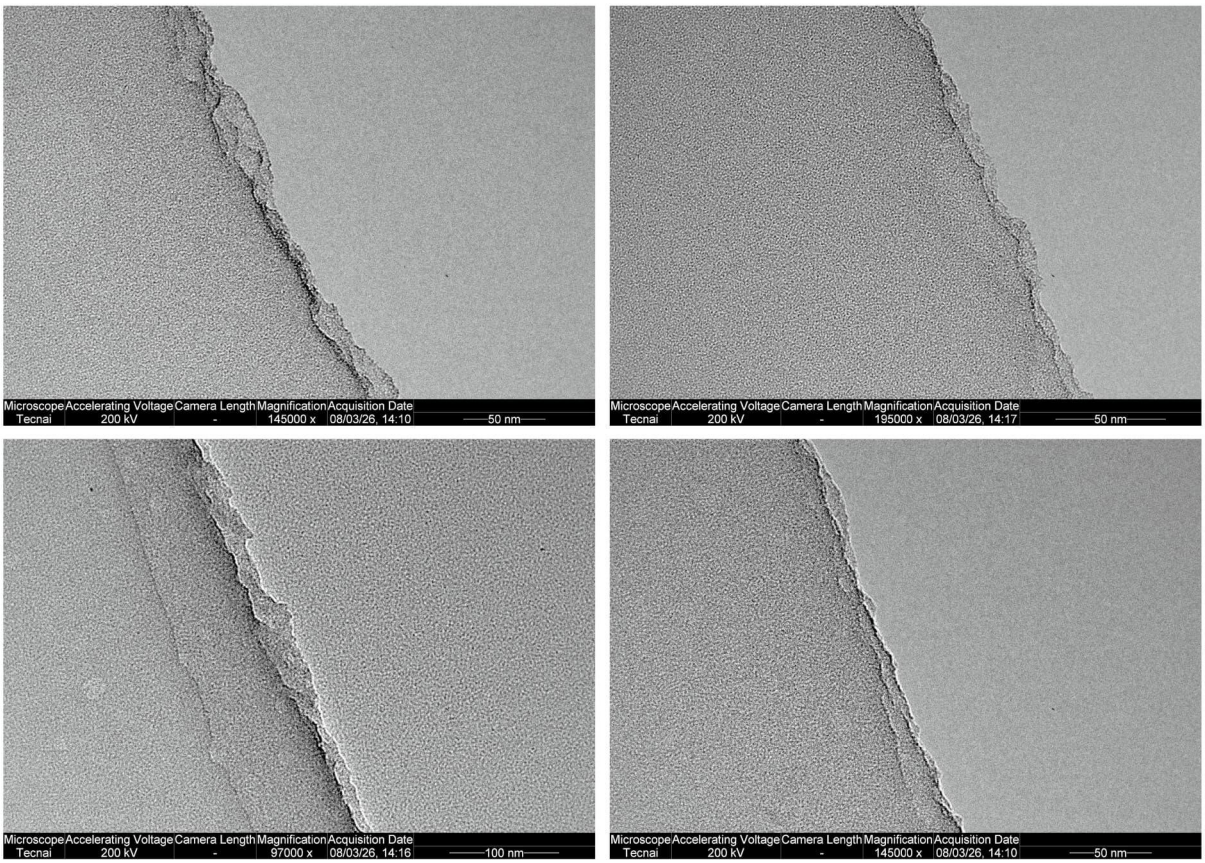


补充图 31 | 部分焊接分子（220°C）的高分辨率形貌图像。

透射电子显微镜

透射电子显微镜表征

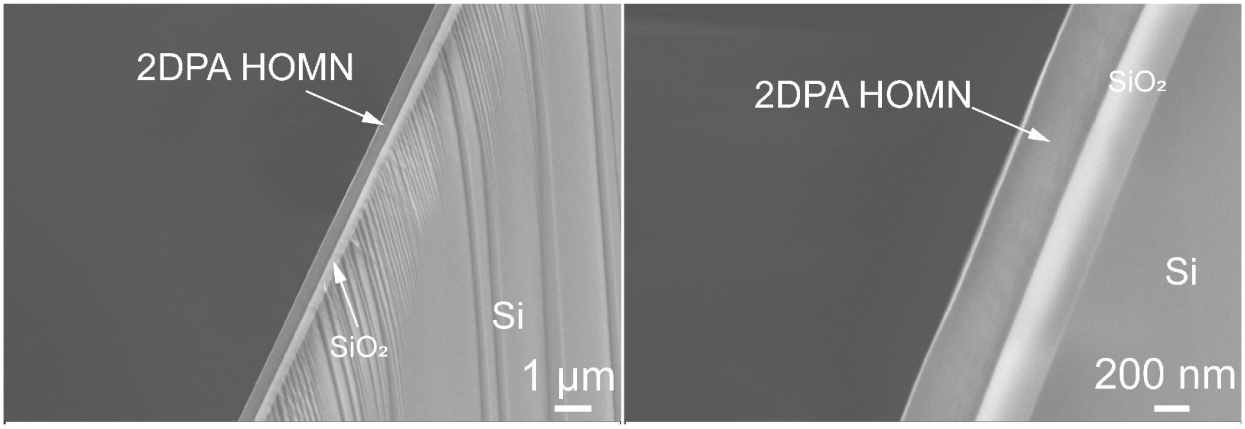
使用在 200 kV 下运行的场发射透射电子显微镜进行明场透射电子显微成像。将厚度约为 32 纳米的自支撑二维 HOMN-L4 薄膜采用水辅助浮动转移法转移至带孔碳膜涂层铜网上，并在成像前干燥。



补充图 32 | 二维 HOMN-L4 薄膜的透射电子显微图像。这些图像展示了薄膜的边缘区域。

扫描电子显微镜

使用蔡司 Ultra 55 仪器进行扫描电子显微镜表征。采用截面扫描电子显微镜（SEM）检查二维 HOMN-L4 薄膜的连续性及其与基底的界面。薄膜在 SiO_2/Si 基底上形成连续层，截面形貌致密，且薄膜 –基底界面清晰。在成像区域内未观察到明显的裂纹、脱层或大型空隙。



补充图 33 | 二维 HOMN-L4 薄膜的截面形貌。

连接体长度依赖的结构-性能关系

L系列旨在考察氨基酯间隔基的长度如何调控片间共价焊接。间隔基长度增加会同时提高末端氨基的构象自由度和空间伸展范围，从而提高其接触相邻且排列不完全匹配的分子片层上酯基的概率。然而，连接体延长也会引入柔顺性更高的脂肪族链段，并降低单位体积内承载共价连接的密度。

在该系列中，L4被选为定量结构和力学表征的主要样品，因为它在高效片间共价焊接、薄膜均匀性和机械刚度之间实现了适当平衡。L8则用于特定的大面积操作和承载演示，因为预计其更长的间隔基能够承受更大的局部结构失配和变形。这些演示并不意味着L8具有高于L4的本征模量；相反，它们凸显了柔顺性更高的焊接网络在大变形下保持宏观连续性的能力。

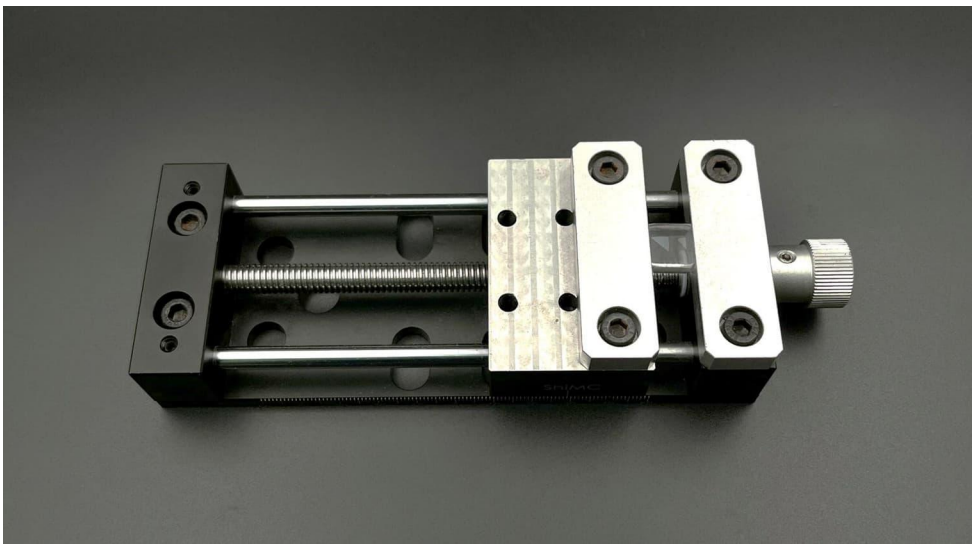
准静态力学表征

应变诱导弹性屈曲失稳力学测量法（SIEBIMM）

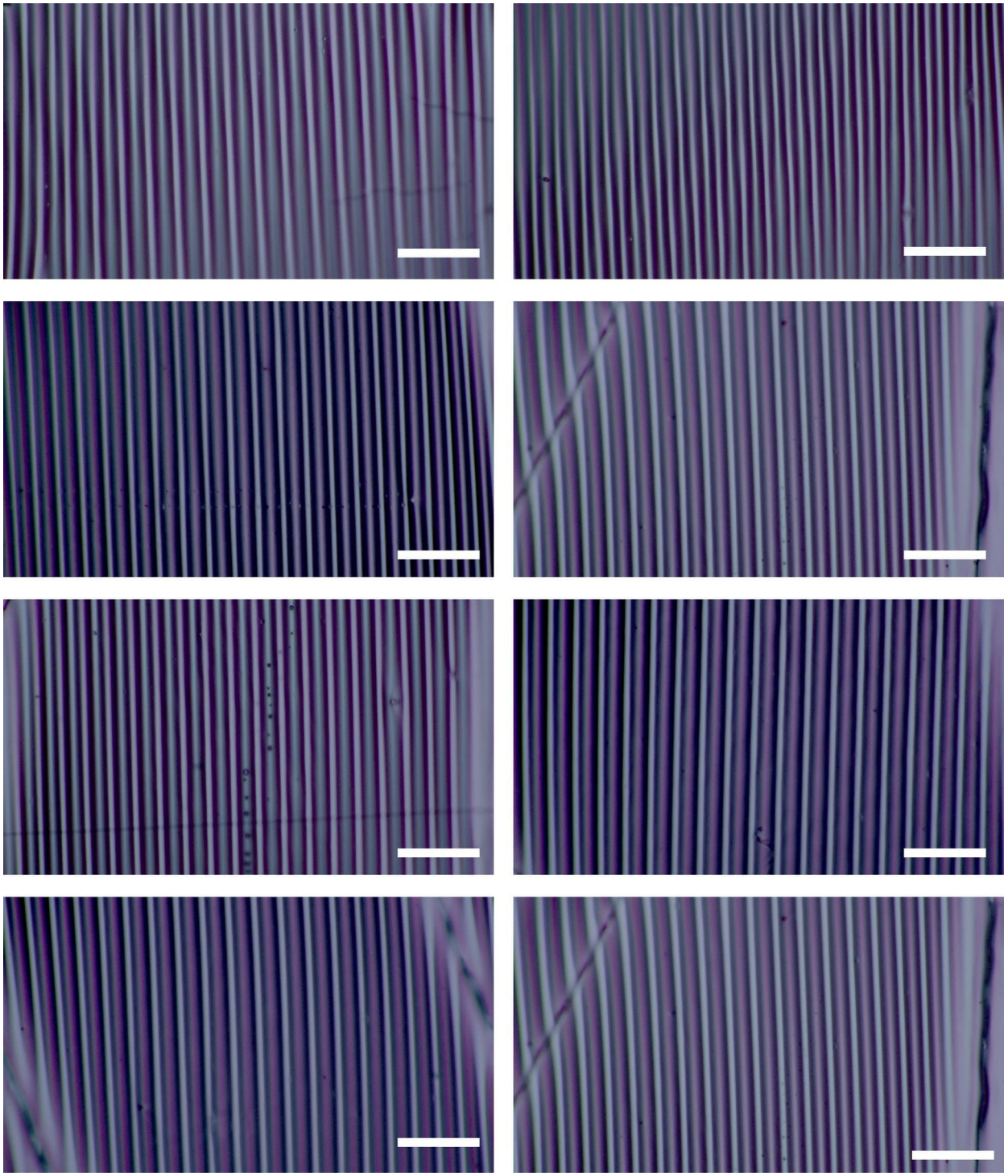
使用光学显微镜测量每个样品至少五个独立薄膜区域的皱纹波长 λ。根据 Stafford 等人[23]所述的薄膜屈曲关系式，计算面内杨氏模量：

$$\frac{E_f}{\left(1-v_f^2\right)}=\frac{3E_S}{\left(1-v_s^2\right)}\left(\frac{\lambda}{2\pi h}\right)^3 \tag{8}$$

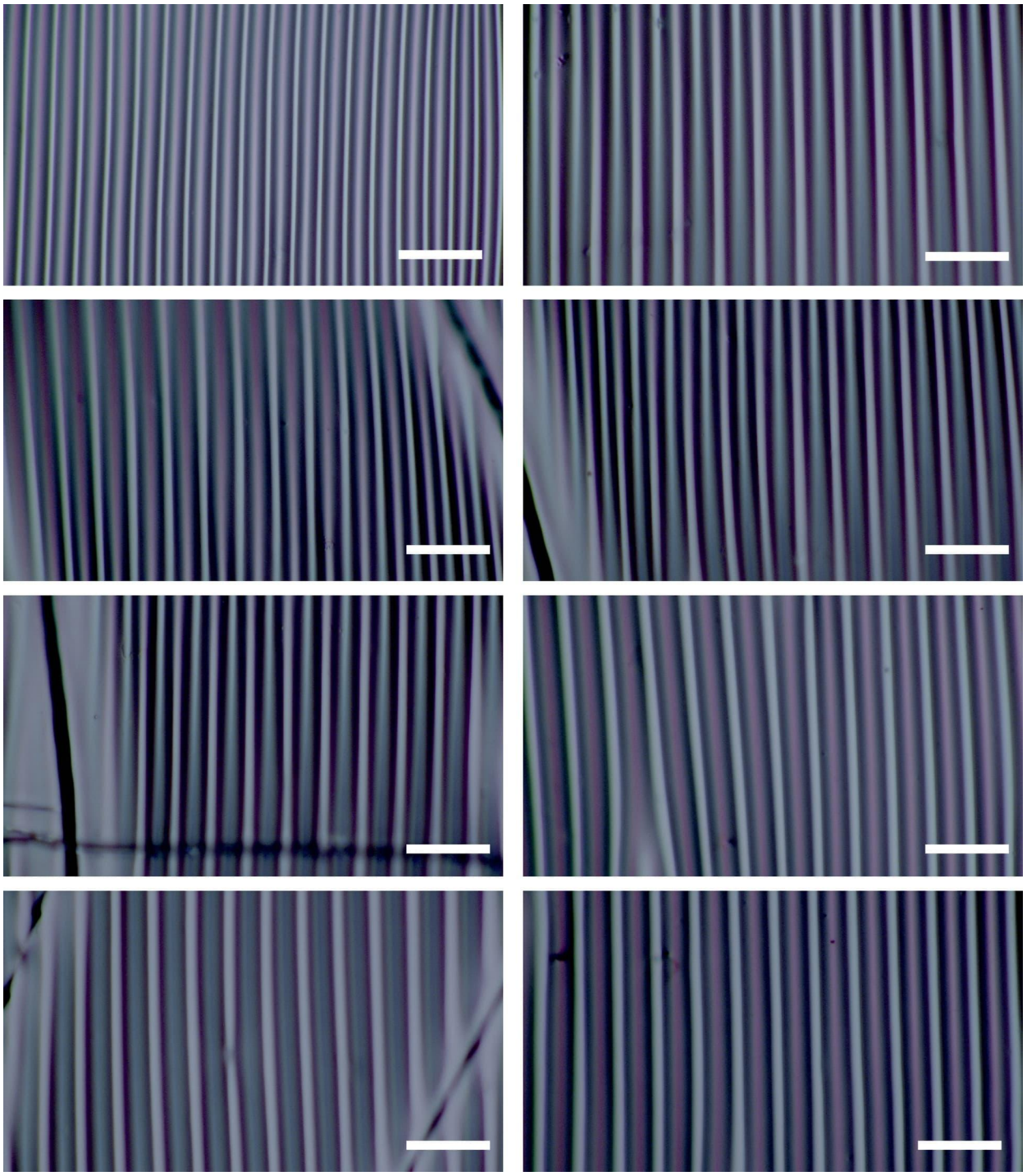
其中，λ 表示皱纹波长，h 表示上层二维 HOMN-Ln 薄膜的厚度，v 表示泊松比，E_f 表示薄膜的杨氏模量，E_s 表示基底的杨氏模量。



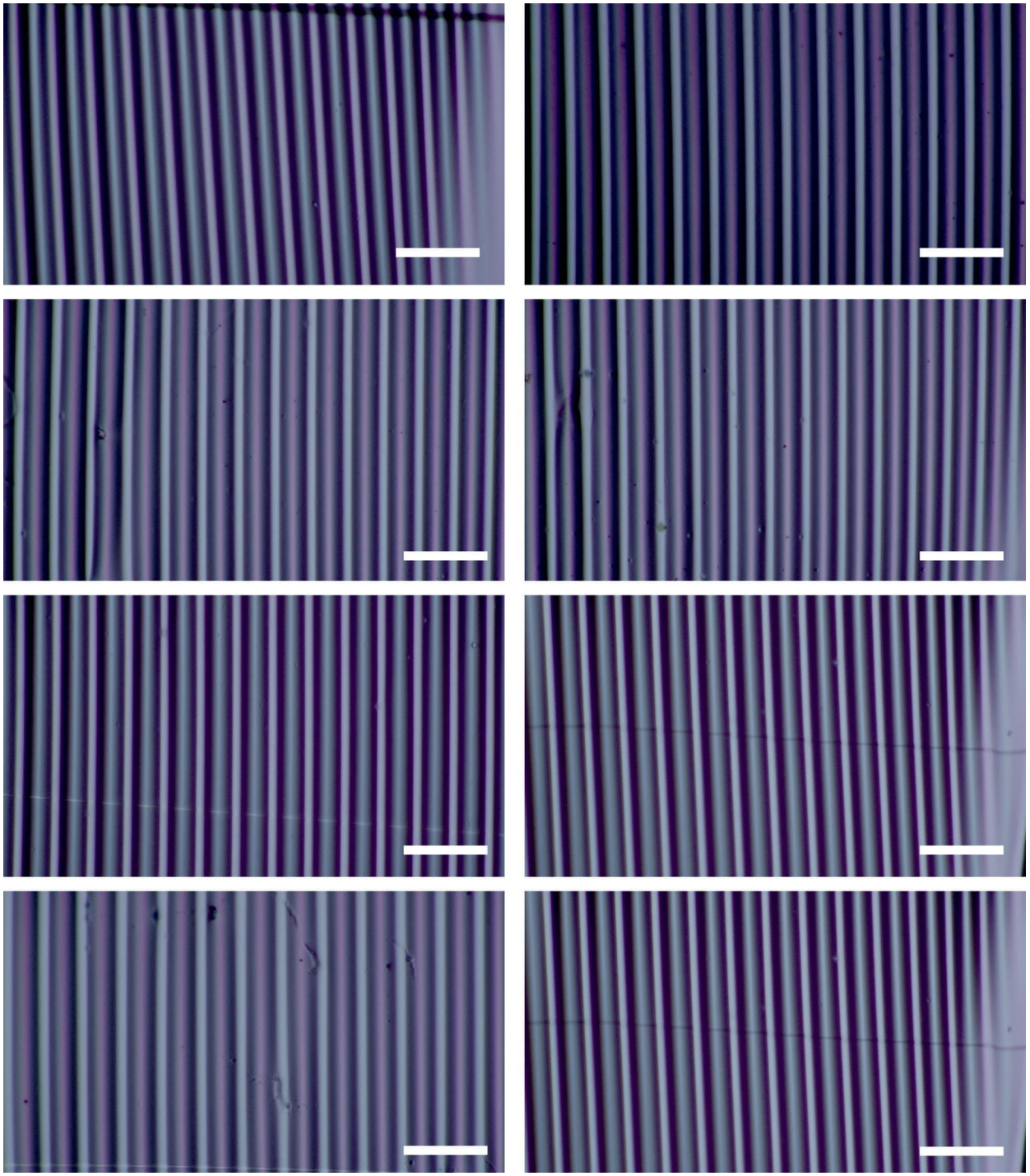
补充图 34 | 用于 SIEBIMM 力学测量的定制拉伸装置。



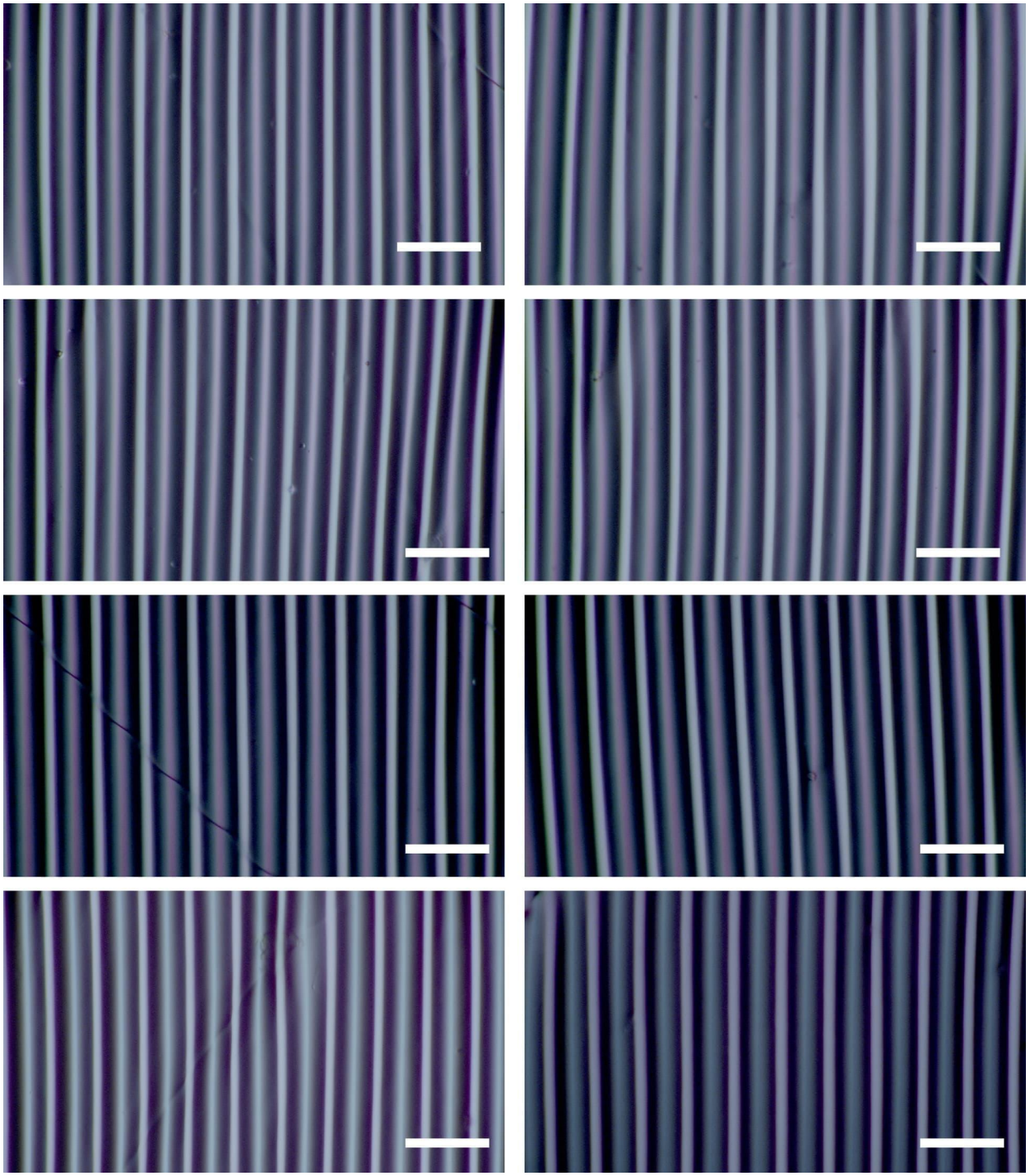
补充图 35 | 二维高度取向分子网络- L0薄膜在10%压缩应变下的大尺度褶皱图案的光学显微图，比例尺，40 微米。



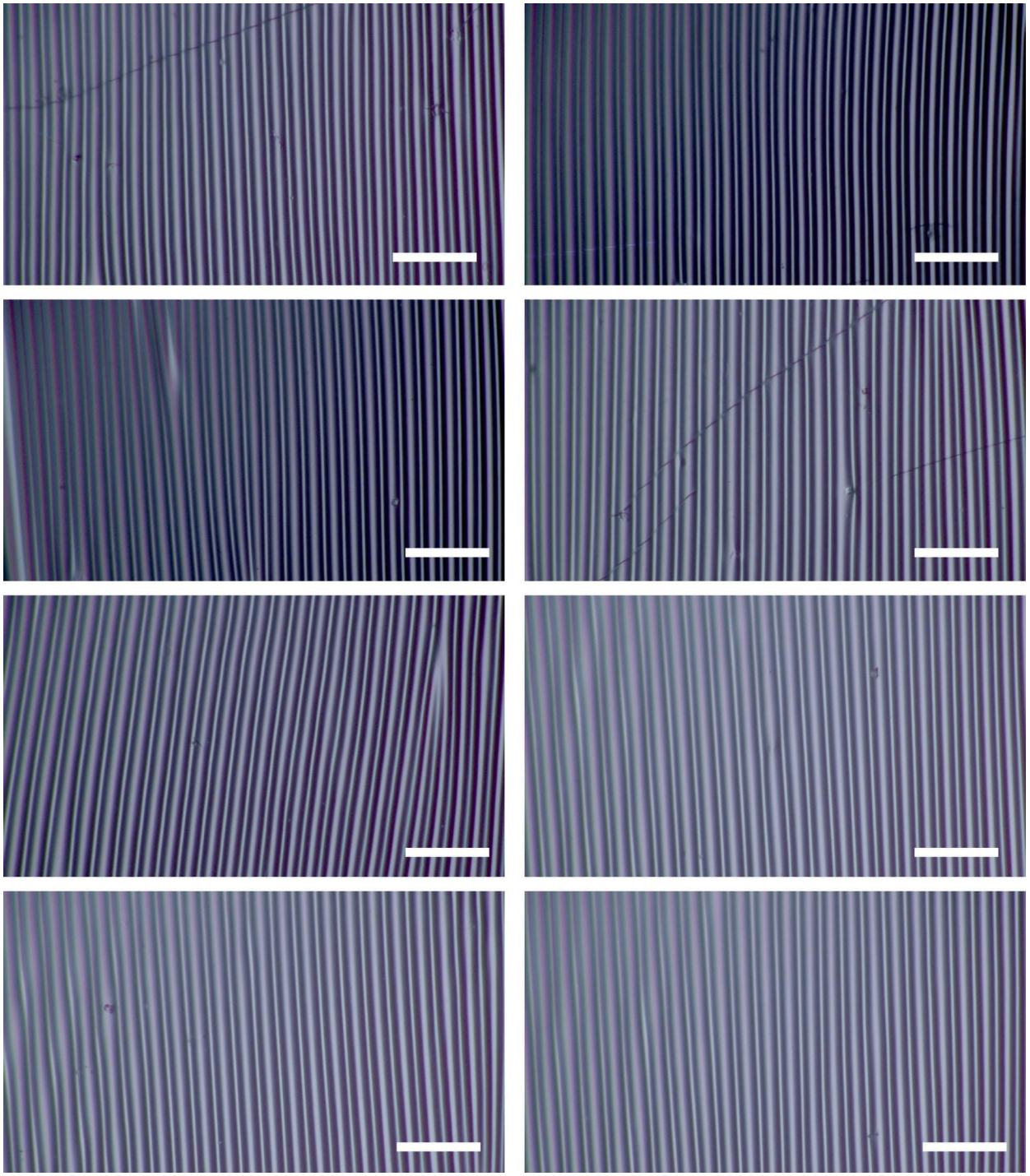
补充图 36 | 二维高度取向分子网络-L3薄膜在10%压缩应变下大尺度褶皱图案的光学显微图。比例尺：40 微米。



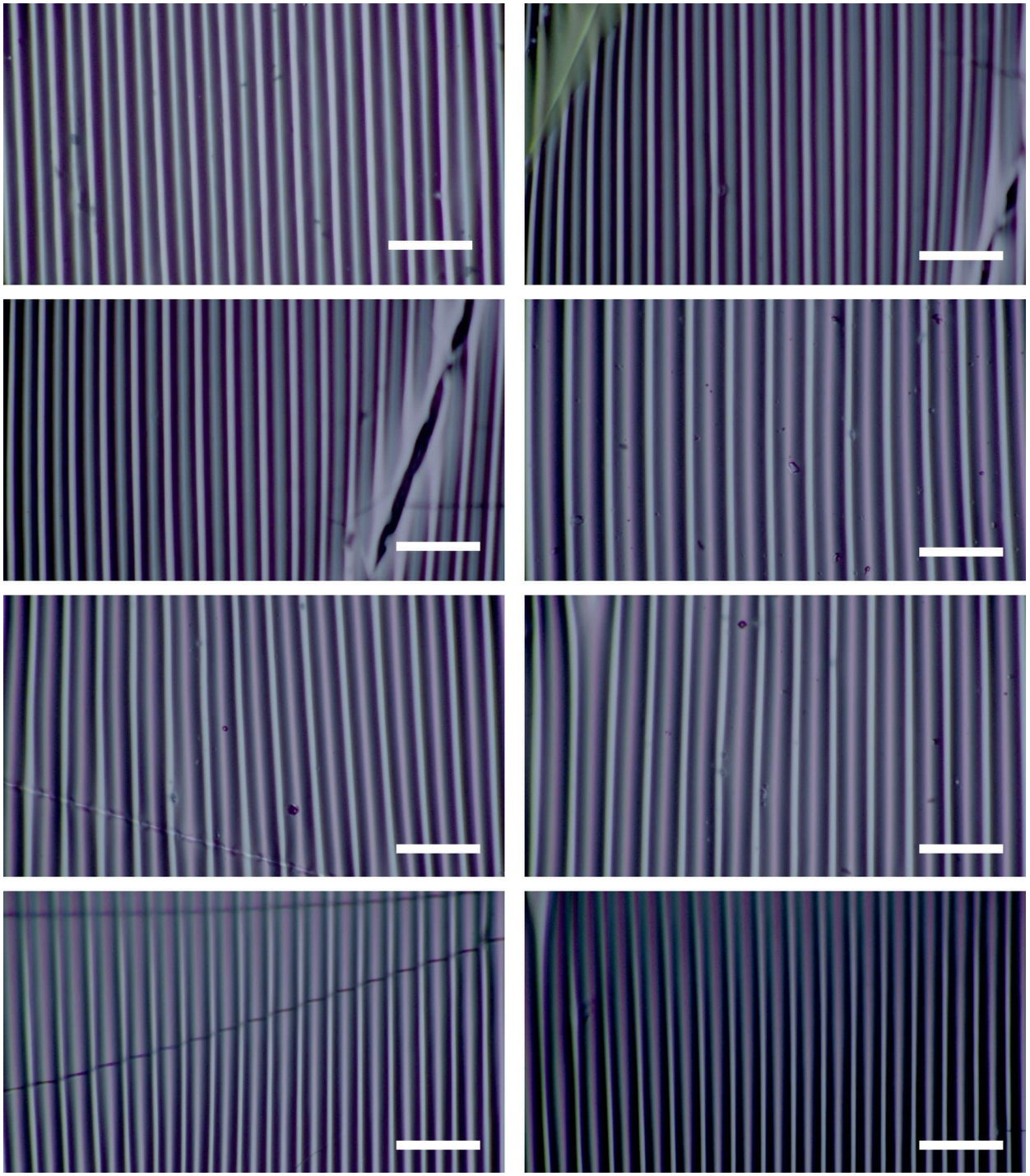
补充图 37 | 压缩应变为 10% 时二维高度取向分子网络-L4 薄膜大尺度褶皱图案的光学显微图。比例尺：40 微米。



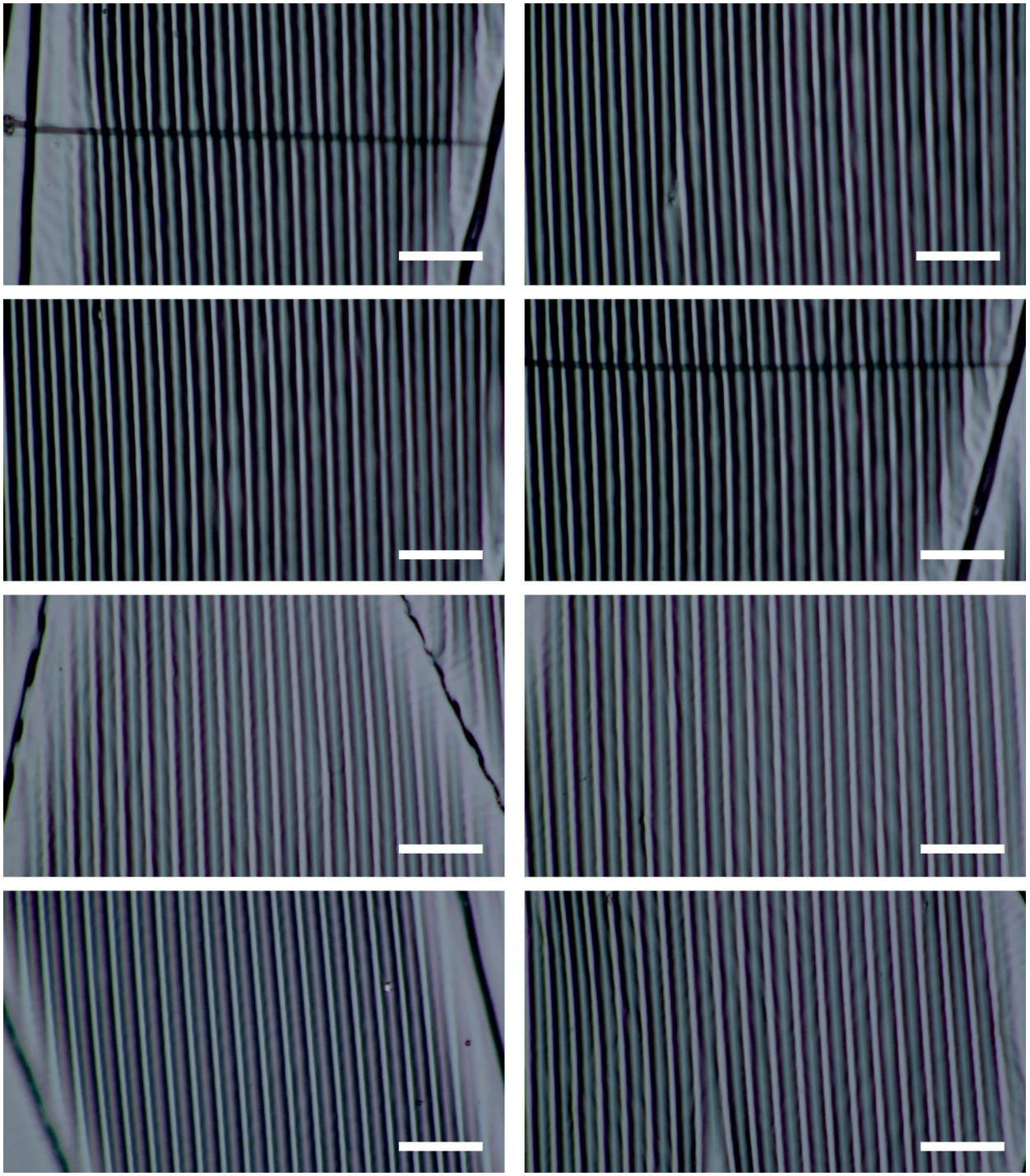
补充图 38 | 二维高度取向分子网络-L5 薄膜在 10% 压缩应变下大尺度褶皱图案的光学显微图。比例尺：40 微米。



补充图 39 | 二维高度取向分子网络- L6 薄膜在 10%压缩应变下大尺度褶皱图案的光学显微图，比例尺：40 微米。



补充图 40 | 二维高度取向分子网络-L7薄膜在10%压缩应变下的大尺度褶皱图案光学显微图。比例尺：40 微米。

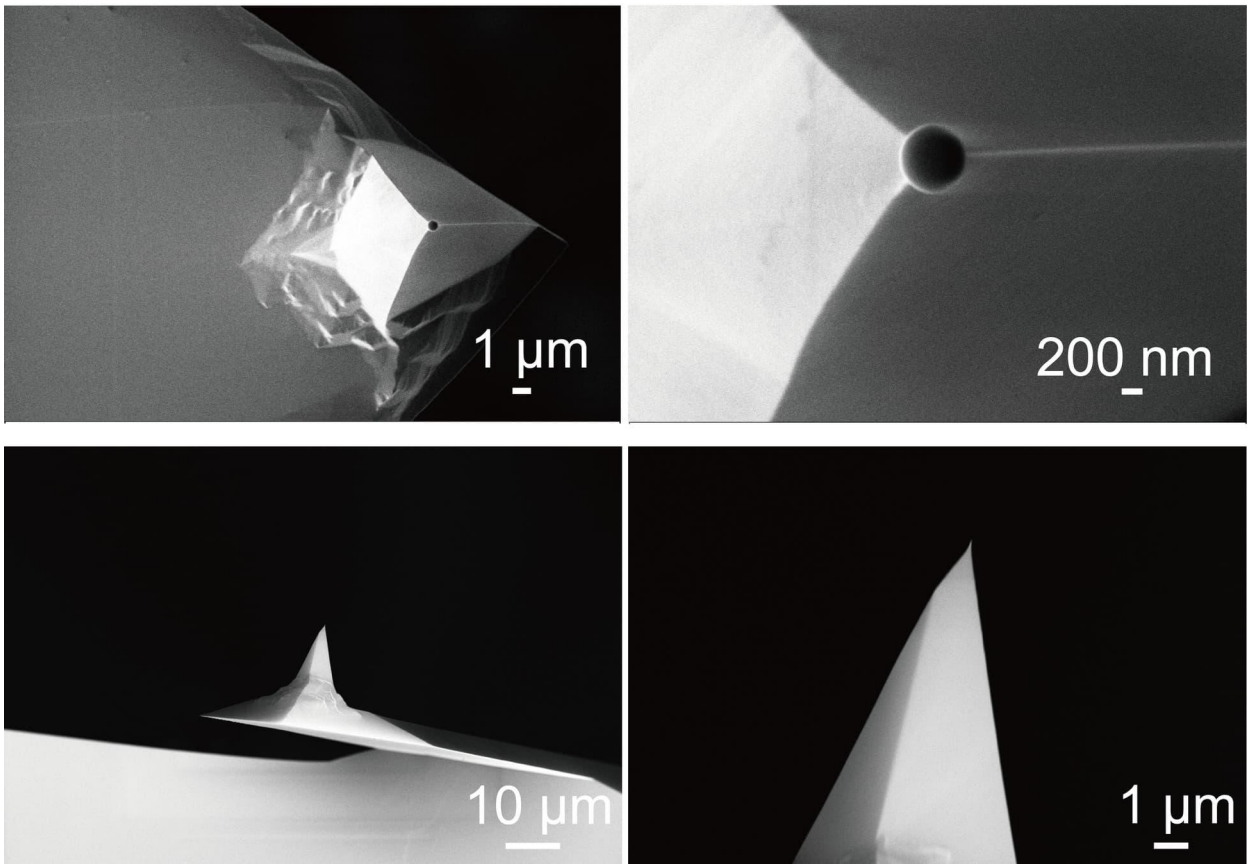


补充图 41 | 二维高度取向分子网络- L8 薄膜在 10%压缩应变下的大尺度褶皱图案的光学显微图。比例尺：40 微米。

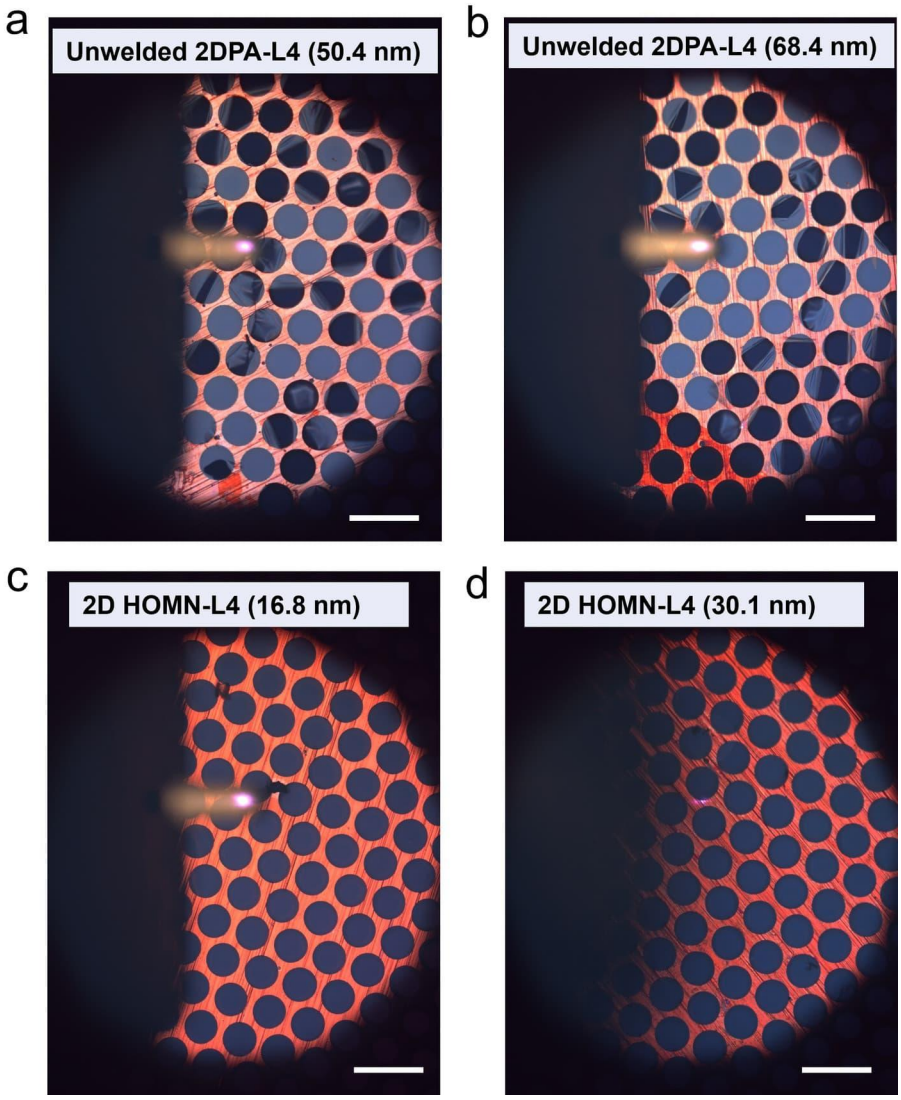
原子力显微镜纳米压痕

材料

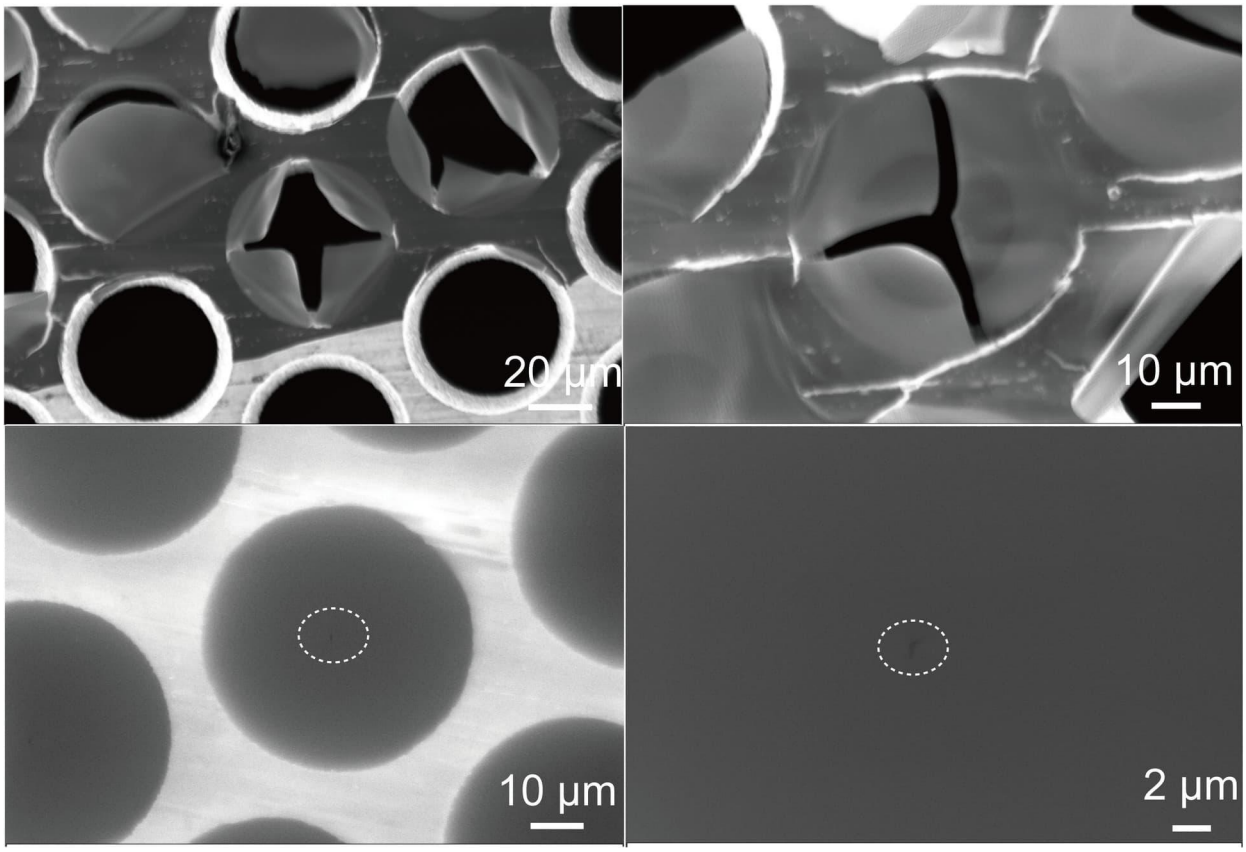
使用 Cypher 原子力显微镜进行纳米压痕测试。测试所用基底为 300目铜网。两种类金刚石球形探针分别从相应供应商处购得：Biosphere NT_B300_v0010（购自 Nanotool AFM Probes.），用于在薄膜的弹性范围内压入以获取模量数据；Tap300-GB-G（购自 Budget Sensors），用于压碎薄膜以获取断裂强度数据。



补充图 42 | 用于纳米压痕的原子力显微镜探针尖端的扫描电子显微镜图像。**(a)** Biosphere NT_B300_v0010 和 **(b)**Tap300GB-G。



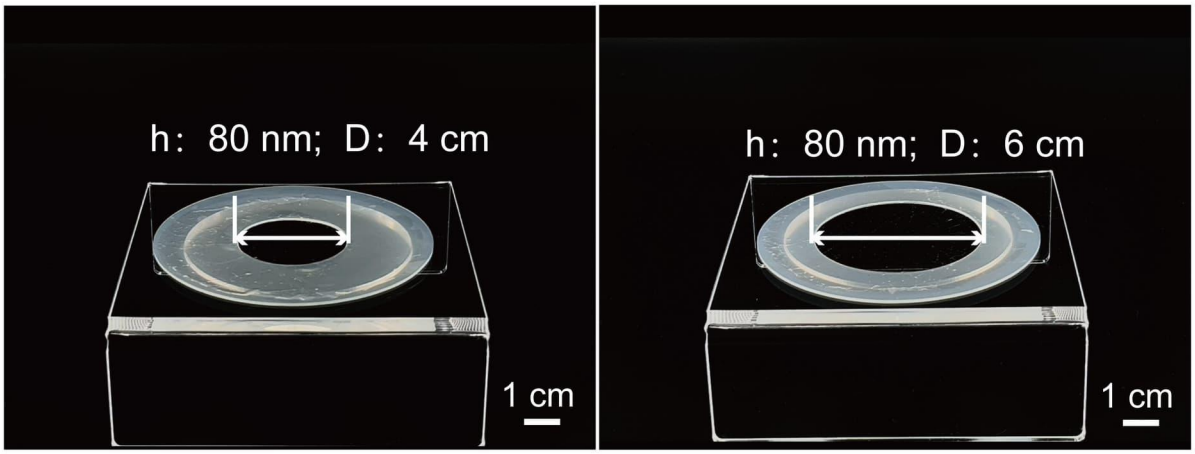
补充图 43 | a、b、悬置于 300 目铜网上的未焊接的 2DPA 薄膜。**c、d、**悬置于 300 目铜网上的二维 HOMN-L4 薄膜。比例尺： 100 μ米。



补充图 44 | 未焊接的 2DPA 薄膜（上）和二维 HOMN-L4 薄膜（下）进行纳米压痕后的扫描电子显微镜图像。

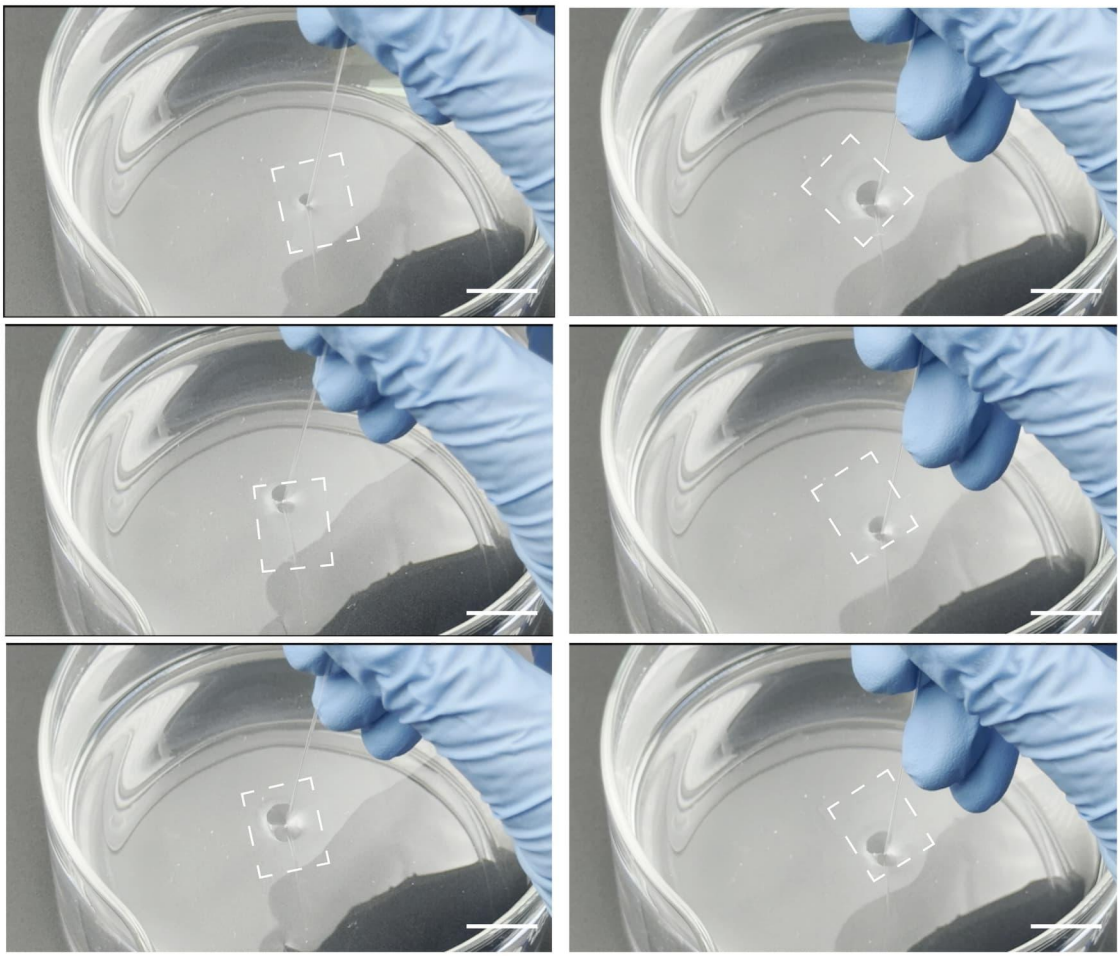
自支撑薄膜的展示

为展示其宏观连续性和自支撑能力，将厚度约为 80 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜架设在直径分别为 4 和 6 厘米的圆形孔洞上。两片薄膜均悬于无支撑开口上方，未出现可见的宏观破裂，表明这种共价焊接结构能够制备并操作为厘米级自支撑纳米薄膜。

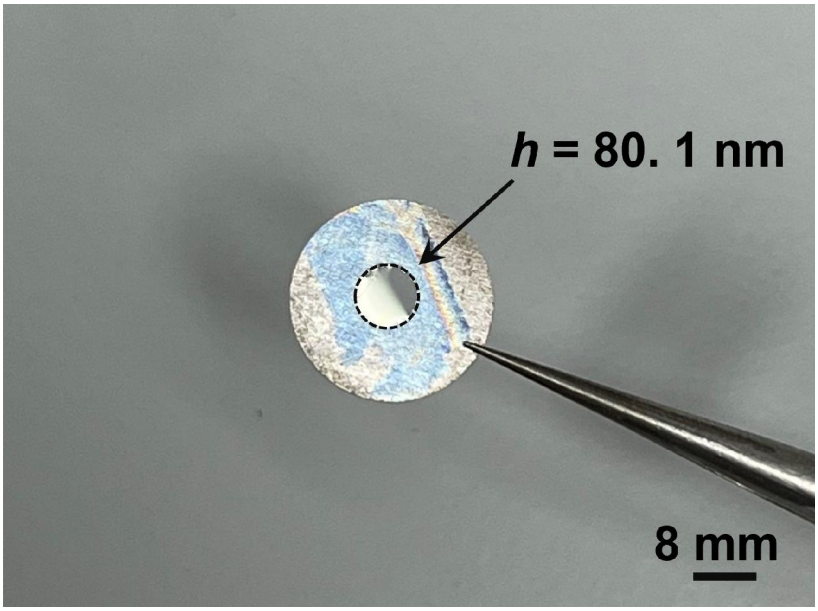


补充图 45 |宏观自支撑二维 HOMN-L4 薄膜。厚度约为 80 纳米的薄膜悬跨于直径为 4 cm 和 6 cm 的圆形孔洞上。比例尺，1 cm。

将一片厚度为 9.7 纳米的自支撑二维 HOMN-L8 薄膜转移至超纯水上，进行定性抗穿刺测试。用直径为 0.3 毫米的玻璃毛细管垂直抵压漂浮的薄膜。



补充图 46 | 厚度为 9.7 纳米的自支撑二维 HOMN-L8 薄膜在水面上抵抗直径为 0.3 毫米的玻璃毛细管穿刺。比例尺，2 厘米。



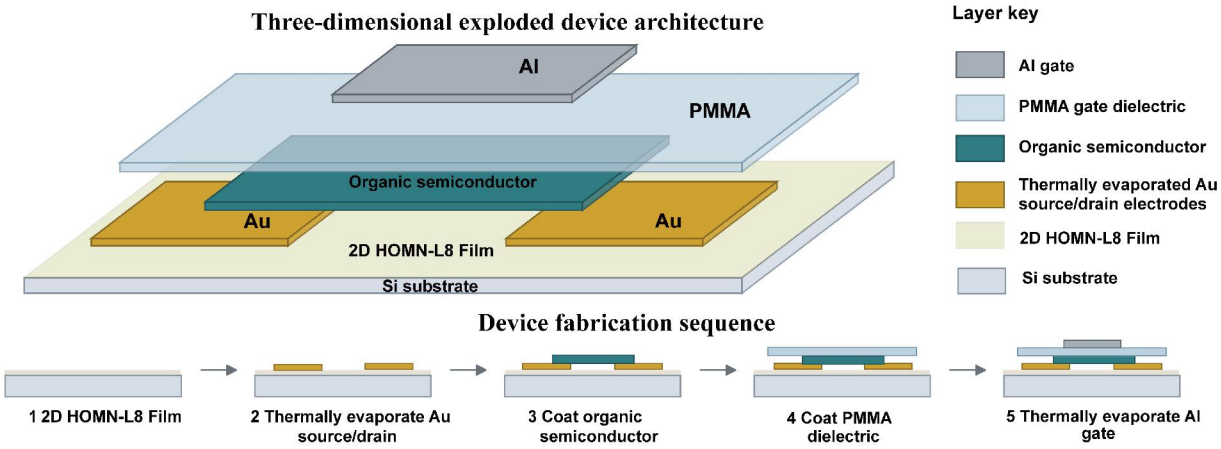
补充图 47 | 毫米尺度自支撑2DHOMN-L0薄膜的照片。

在超薄二维 HOMN-L8 基底上制造有机场效应晶体管

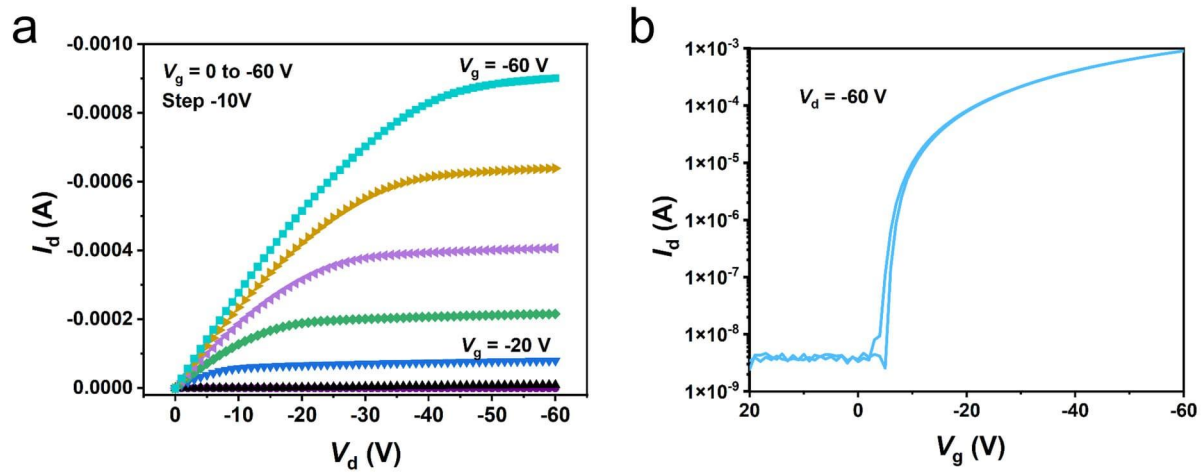
一层 42 纳米厚的二维 HOMN-L8 薄膜充当机械基底，用于制造底接触、顶栅型有机场效应晶体管。该器件由图案化的金源极和漏极电极、聚[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2- yl)thieno[3,2-b] thiophene)] (PDPP-DTT) 有机半导体、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 栅极介电层以及铝栅极电极组成。二维 HOMN-L8 薄膜仅用作支撑基底，并非半导体或栅极介电层。

这层 42 纳米厚的二维 HOMN-L8 薄膜支撑了完整的金/有机半导体/聚甲基丙烯酸甲酯/铝器件堆叠结构（补充图 48），并在器件制造及后续操作过程中保持宏观完整。代表性器件表现出 p 型场效应特性（补充图 49）。正向和反向转移扫描的轨迹相似，在开启区附近仅有轻微分离。输出曲线随负栅极偏压系统性增大，并在高 V 时趋于饱和，符合晶体管工作特性。

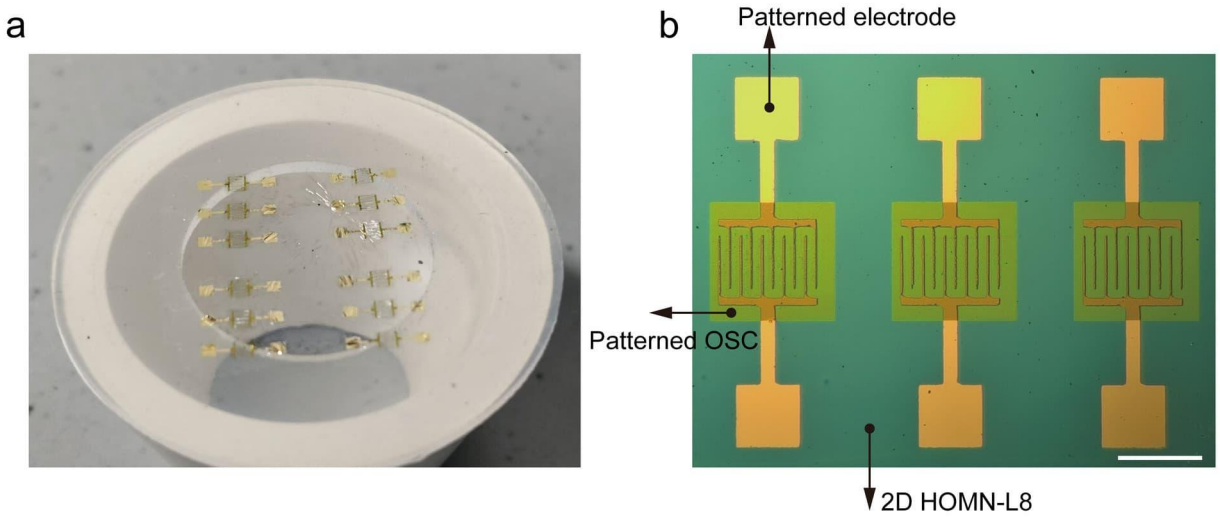
光学照片进一步显示，完成的器件结构可以在刚性载体上操作、悬跨于开口之上，并贴合于指尖。这些构型证明，器件集成后，42 纳米 L8 基底仍具有宏观连续性、低弯曲刚度和可转移性。



补充图 48 | 在 42 纳米二维 HOMN-L8 基底上设计和制造有机晶体管。a，底接触、顶栅器件的示意剖面图，该器件由 42 纳米二维 HOMN-L8 支撑基底、金源极和漏极电极、有机半导体、聚甲基丙烯酸甲酯栅极介电层以及铝栅极电极组成。b，制造载体上代表性器件的光学显微图。二维 HOMN-L8 薄膜充当机械基底，不属于半导体层或介电层。



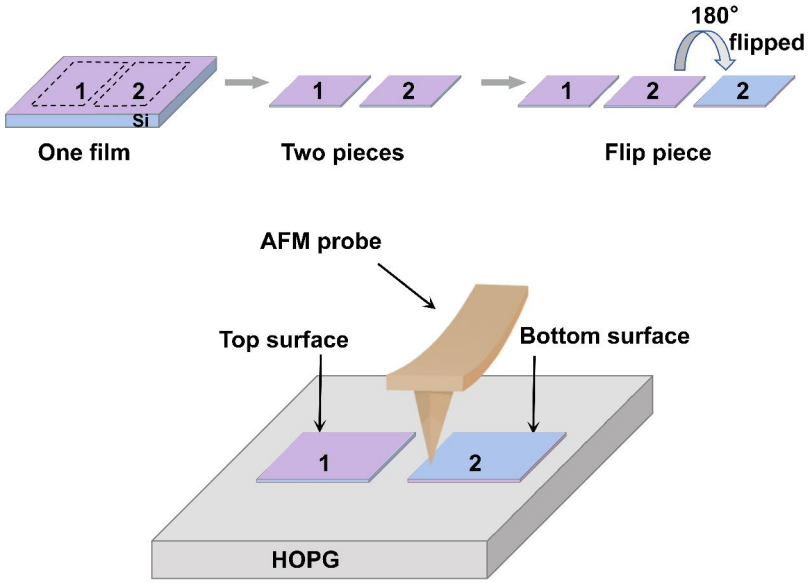
补充图。 49 | 由42纳米二维 HOMN-L8 薄膜支撑的有机晶体管的电学特性。a，在栅极电压从0到 −60 V、步进为 −10 V时，将漏极电压从0扫描至−60 V所测得的输出特性。b，在漏极电压为 −60 V时测得的正向和反向转移特性。曲线显示出滞后现象；本次测量未能确定其微观起源。



补充图 50 | 超薄 L8 薄膜支撑的晶体管结构的处理与转移。a，转移后的 42 纳米厚自支撑二维 HOMN-L8 薄膜的照片，该薄膜支撑着多个图案化器件。b，在二维 HOMN-L8 薄膜上制备的器件的代表性光学显微图，显示图案化的有机半导体（OSC）沟道和图案化金属电极；器件图案通过金属蒸发和标准光刻工艺定义。

薄膜顶面和底面的开尔文探针力显微镜

为考察厚度依赖的顶面—底面表面电势不对称性，在硅衬底上制备了厚度分别为 25、32、44、49、57、59、69、76、94 和 103.5 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜。经选择性氢氟酸刻蚀后，将每个膜分成两片并转移至高定向热解石墨（HOPG）上：一片暴露原先朝向空气的表面，使其面向开尔文探针力显微镜探针；另一片翻转，以暴露原先朝向基底的表面。这种配对方式可比较两个表面，同时需考虑转移和环境条件的影响。

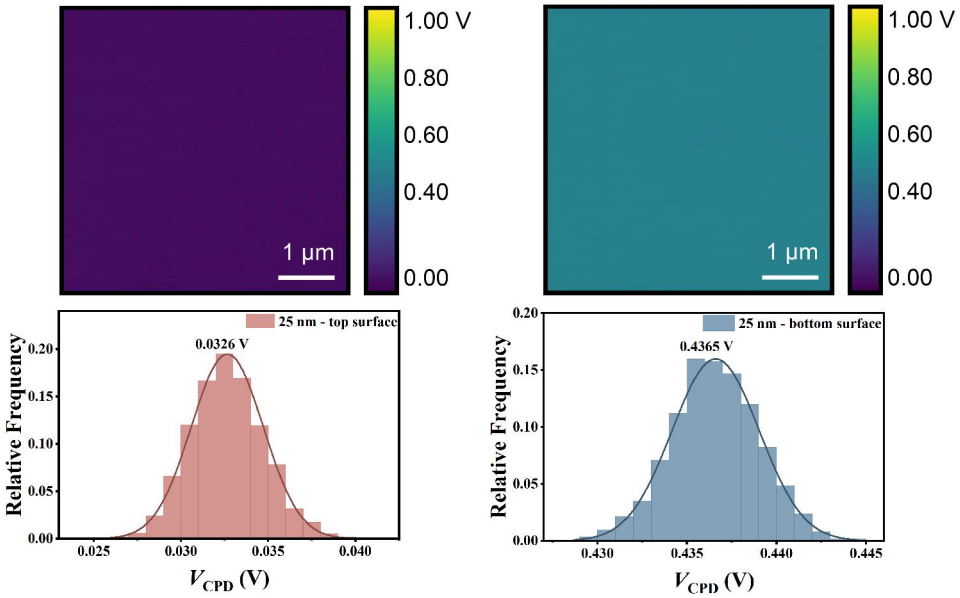


补充图 51 | 二维 HOMN-L4 薄膜的表面接触电势差。a，顶面和底面表面测量的样品制备示意图。b，采用开尔文探针力显微镜（KPFM）测量支撑在高定向热解石墨上的同一薄膜顶面和底面的接触电势差（VCPD）的示意图。

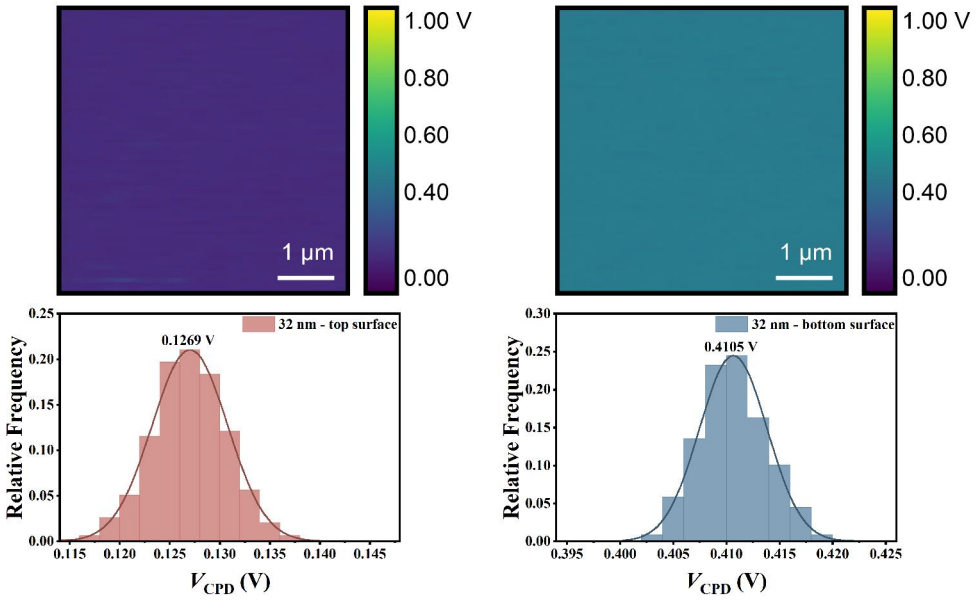
采用环境条件下的开尔文探针力显微镜（KPFM），对所有不同厚度的二维 HOMN 试样的顶面和底面进行接触电势差（V_{CPD}）分布成像。对于获取的每一幅 VCPD 空间分布图，通过相对频率直方图对像素级 V_{CPD} 值的统计分布进行量化，并提取每个表面的 V_{CPD} 值中位数，作为后续定量比较的代表性特征电势。（补充图 52–61）

整个过程中均使用同一个镀金导电探针和高定向热解石墨支撑体。然而，绝对接触电势可能会随局部高定向热解石墨状况、湿度、探针漂移以及转移相关的表面变化而变化。对于每种薄膜厚度，上下表面偏移计算为 $\Delta V_{CPD} = V_{CPD,\ bottom} - V_{CPD,\ 顶面}$。这种同厚度比较可减少部分测量间偏移，但无法唯一确定基底诱导的酰胺取向；还需要进行具有互补性的取向敏感测量。

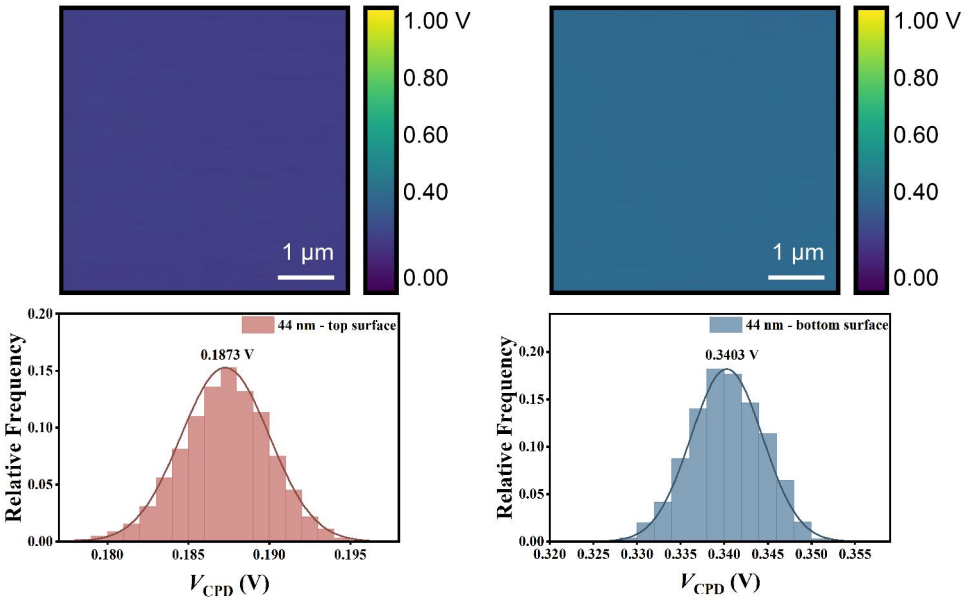
随厚度变化的上下表面接触电势偏移与垂直电学不对称性一致。KPFM 测量的是表面电势，而不是单个酰胺键的方向；因此，仅凭这些数据无法确定唯一的分子取向机制。基底诱导的取向、陷阱电荷、表面化学以及转移相关效应都可能有所贡献。要区分这些贡献，需要进行独立的取向测量。



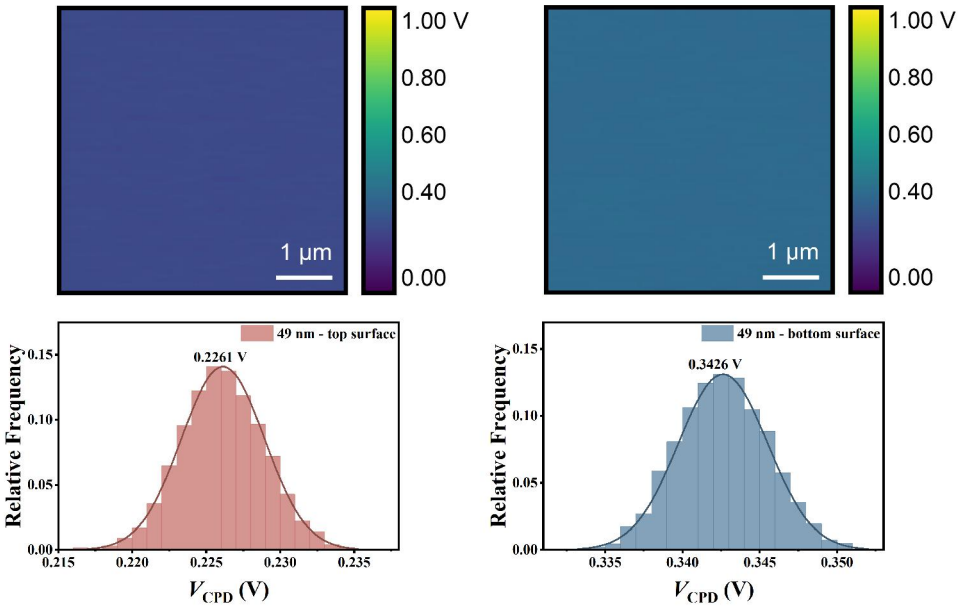
补充图 52 | 25 纳米厚二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的 KPFM 表征。上排：在顶面（左列）和底面（右列）采集的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下排：相应的测量 V_{CPD} 值相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线，其中标出了每个表面的 V_{CPD} 值中位数。



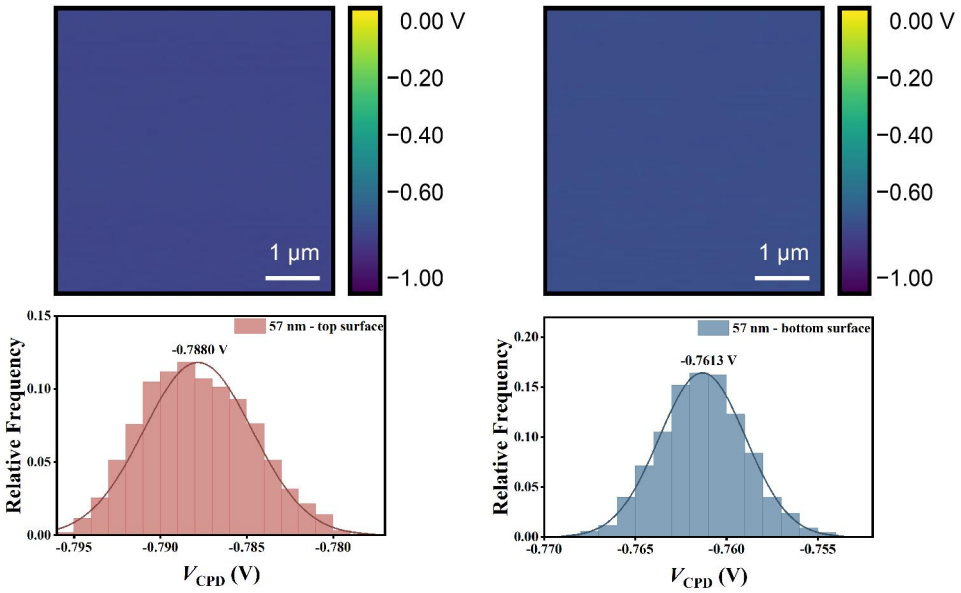
补充图。 53 | 对厚度为 32 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面进行的开尔文探针力显微镜表征。上图：顶面（左列）和底面（右列）的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下图：测得的 V_{CPD} 值所对应的相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线；各表面的 V_{CPD} 值中位数均已标出。



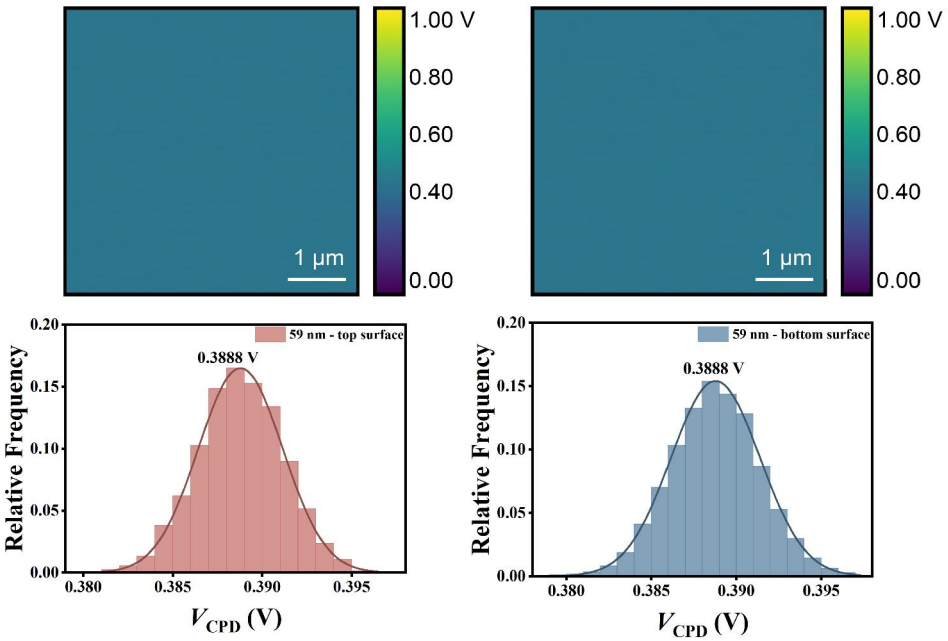
补充图 54 | 对厚度为 44 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的开尔文探针力显微镜表征。上排：顶面（左列）和底面（右列）的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下排：测得的 V_{CPD} 值对应的相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线；各表面的 V_{CPD} 值中位数均已标注。



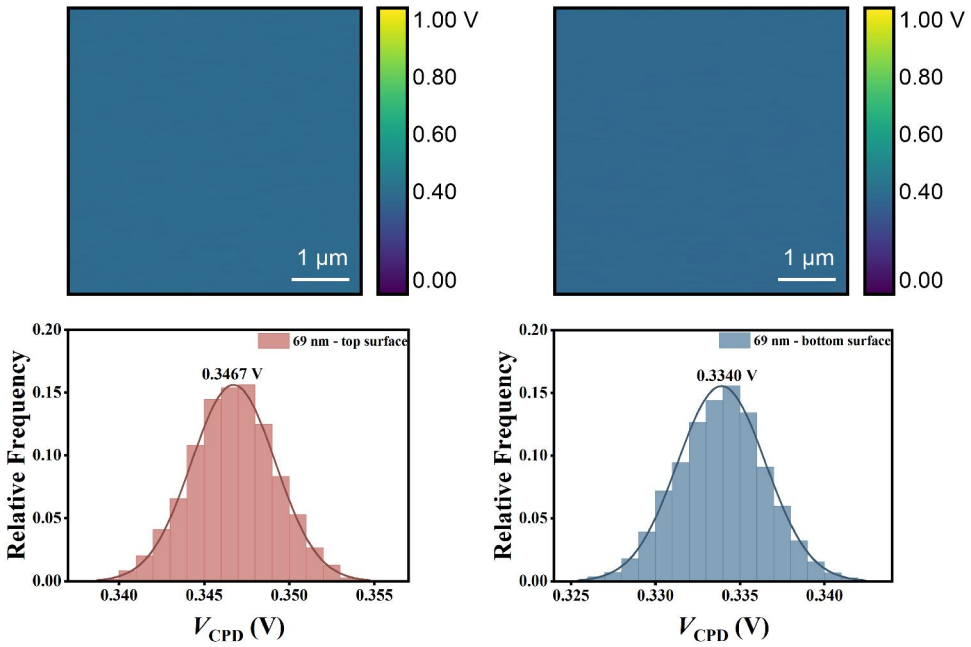
补充图 55 | 对厚度为 49 nm 的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的开尔文探针力显微镜表征。上图：在顶面（左列）和底表面（右列）采集的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下图：相应的测量 V_{CPD} 值相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线，其中标注了各表面的 V_{CPD} 值中位数。



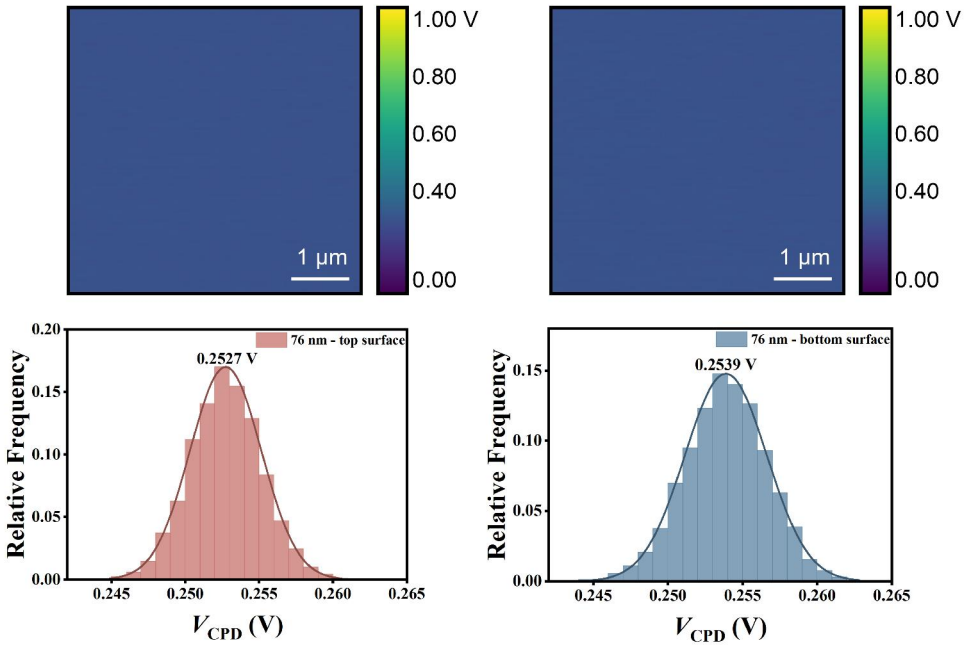
补充图 56 | 对厚度为 57 nm 的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的开尔文探针力显微镜表征。上排：顶面（左列）和底面（右列）的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下排：测得的 V_{CPD} 值所对应的相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线；各表面的 V_{CPD} 值中位数均已标出。



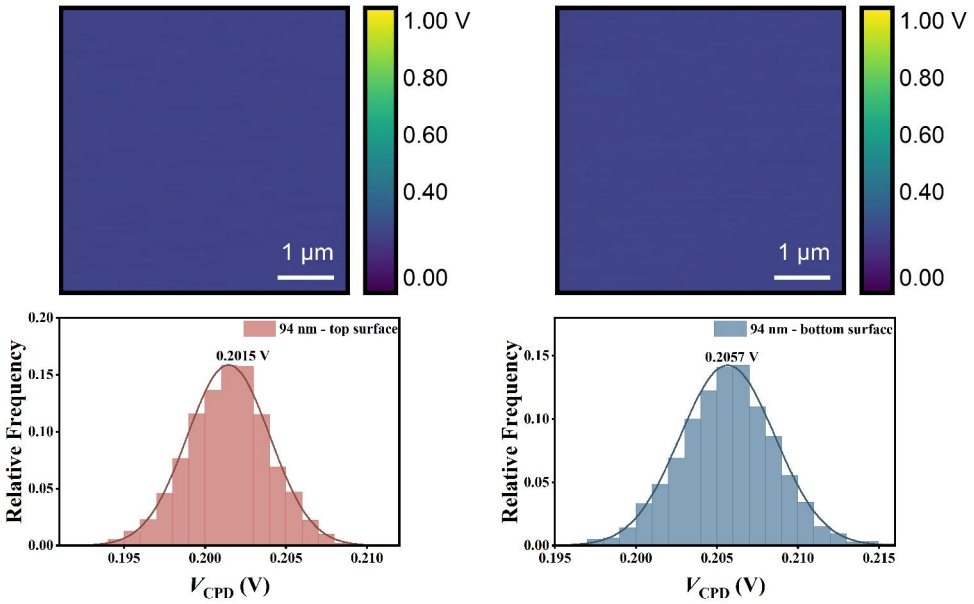
补充图 57 | 对厚度为 59 nm 的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面进行的开尔文探针力显微镜表征。上排：顶面（左列）和底面（右列）的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下排：对应的测量 V_{CPD} 值相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线，其中标注了各表面的 V_{CPD} 值中位数。



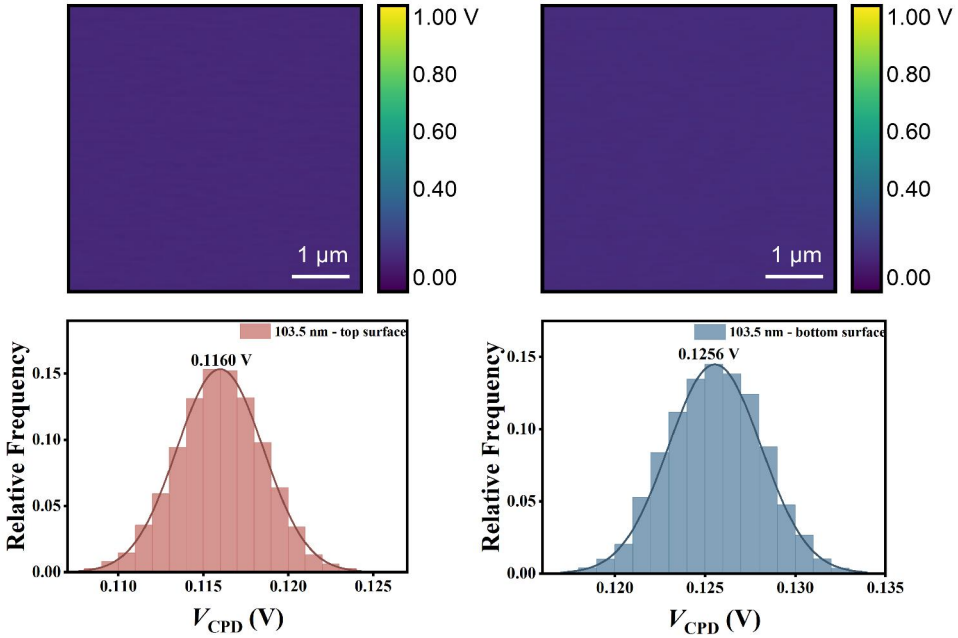
补充图 58 | 69 纳米厚二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的 KPFM 表征。上图：在顶面（左列）和底面（右列）采集的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下图：对应的测量 V_{CPD}值相对频率直方图，叠加高斯拟合曲线，并标出了各表面的 V_{CPD} 值中位数。



补充图 59 | 76 纳米厚二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的 KPFM 表征。上排：在顶面（左列）和底面（右列）采集的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μ 米。下排：相应的测量 V_{CPD} 值相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线，其中标出了各表面的 V_{CPD} 值中位数。



补充图 60 | 94 纳米厚二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底面的 KPFM 表征。上排：在顶面（左列）和底表面（右列）采集的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μ米。下排：测得的 V_{CPD} 值对应的相对频率直方图，并叠加高斯拟合曲线；每个表面的 V_{CPD} 值中位数均已标注。



补充图 61 | 对厚度为 103.5 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜顶面和底表面进行开尔文探针力显微镜表征。上图：顶面（左列）和底表面（右列）的空间接触电势差（V_{CPD}）图；所有图像的比例尺均为 1 μm。下图：测得的 V_{CPD} 值对应的相对频率直方图，并叠加了高斯拟合曲线；各表面的 V_{CPD} 值中位数均已标注。

高速冲击表征

高速超音速冲击韧性

激光诱导微弹丸冲击测试（LIPIT）

样品制备

首先，将不同量的 2DPA-β-丙氨酸乙酯盐酸盐溶解于二甲基甲酰胺（DMF）溶剂（99%，Sigma）中。随后将溶液加热至 60 °C，直至得到肉眼观察均匀的溶液。配制不同浓度（30–150 mg/mL）的 2DPA-β-丙氨酸乙酯盐酸盐聚合物溶液。以硅晶圆（1×1 cm）为基底，在旋涂机上制备聚合物薄膜。将聚合物溶液滴加到旋转的硅晶圆上，随后以 1500 rpm 的转速旋涂 60 s。使用不同浓度的聚合物溶液制备不同厚度的聚合物薄膜。随后，将薄膜在 80 °C 下退火 30 分钟，并在 280 °C 下焊接 15 分钟。为使薄膜与硅晶圆分离，将覆有聚合物薄膜的硅晶圆缓慢浸入 10% 氢氟酸中进行化学蚀刻。随后，使用另一片硅晶圆将其转移至超纯水中，并将其收集到铜网上，以供后续 LIPIT 测试。

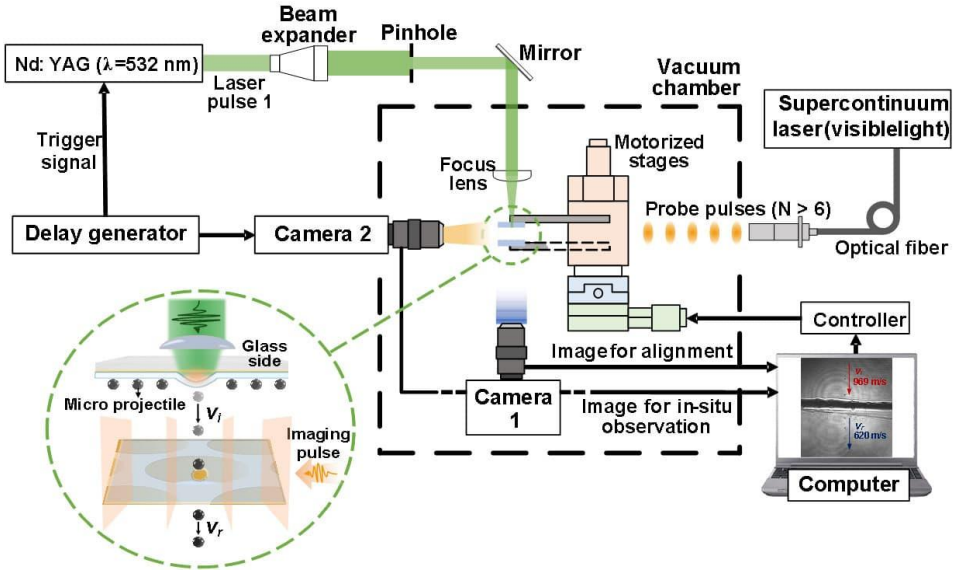
使用原子力显微镜（Cypher VRS 1250）测量薄膜切口台阶处基底与薄膜顶表面之间的高度，以获得薄膜厚度。

LIPIT 的光学装置

补充图 62 展示了先进激光诱导弹丸冲击测试[28, 53–55](LIPIT)实验装置的关键光学元件。激光诱导 LIPIT 烧蚀激光脉冲（脉宽 6 ns，波长 532 nm）由掺钕钇铝石榴石（Nd: YAG）激光器（Dawa-300，北京镭宝光电）产生，用于加速放置在烧蚀靶焦点附近的单个微粒。靶标由以下部分组成：玻璃基底（厚 8 mm、直径 50 mm，中国宝嘉石英）、溅射在玻璃上的牺牲金层（50 nm），以及聚酰亚胺层（15 μm，由东莞市凯普胶粘带有限公司提供）。聚酰亚胺层通过数微米厚的聚二甲基硅氧烷（10:1，Sylgard 184，陶氏化学）粘附在牺牲金层上。SiO_2 颗粒（质量密度 = 2.2 g/cm^3，直径 =8.11±0.47 μm，赛默飞世尔科技）悬浮于乙醇中，随后将混合溶液旋涂在聚酰亚胺薄膜表面。

测试中，选取单个微弹丸作为靶标，并使用数字延迟发生器触发激光产生激光脉冲，使其聚焦于微弹丸正上方的金层，从而局部烧蚀金薄膜，使聚酰亚胺膨胀并加速二氧化硅微球。此外，通过调节激发激光脉冲的能量（30~1100 m/s），可以改变二氧化硅微球的发射速度。使用全局曝光模式CMOS相机（MV- GED500M，深圳迈德威视）拍摄微弹丸的运动轨迹，并由数字延迟发生器（DG645，斯坦福研究系统公司）触发曝光 10 μs。超连续谱激光器（6 ps，0.5~5 MHz可调，SC-PRO-M，武汉安扬激光）作为照明光源触发。每个激光脉冲都会在相机传感器上记录微球的当前位置。通过多次曝光，将微球的快速运动记录在一张照片上；激光重复频率决定帧间时间间隔（0.2~2 μs），而脉冲数量决定单张图像中捕获的曝光次数。通常，我们使用少于20

个脉冲，因为脉冲数量增加会导致图像对比度降低。测试中分别拍摄撞击前的背景图像和撞击过程中的图像，并通过灰度值差和图像滤波（MATLAB）提高图像对比度。通过将图像中相邻弹丸像素之间的实际距离除以脉冲间隔，计算微球的撞击速度和反弹速度。此外，系统配备了真空腔，可在低于260 m Torr的压力下进行撞击测试，以避免空气阻力的影响。



补充图 62 | 激光诱导弹丸撞击测试（LIPIT）的实验装置。

应变率和能量计算

在薄膜穿孔过程中，应变率（Δε/Δt）是聚合物薄膜变形区域内径向膨胀速率的函数：

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \cong \frac{\varepsilon_{\max}}{t_p} \cong \frac{t_p}{2}\left(\frac{v_i}{R_c}\right)^2 \tag{9}$$

其中 $\left(\quad\right)^2$ 最大 / / $_i$ $\quad 2_{p\ c} vt\ R\varepsilon \quad \cong$，基于双轴变形各向同性膜最大拉伸应变的一维近似，将薄膜近似为锥形膨胀薄膜，R_c 为变形锥半径，$/_{p\ c\ c}\ t\ R\ v \cong$，$t_p$ 为弹丸穿孔时间，近似等于锥体半径与其速度之比。锥体速度通过1 23 $_2\left(\quad\left(\sqrt{2}\ _2\right)\right)^{2/3}$ $./_{c\ i}\ v\ c\ v\ c =$ 计算，其中c_2 为材料的面内声速，与材料的平面应变弹性模量和质量密度直接相关。对于本研究使用的 8.11-μm 二氧化硅微弹丸，200–1,200 m/s 的撞击速度对应的特征膜应变率约为 107–108 s⁻1。

比耗散能

动能变化量（E_k）与弹丸的初速度和末速度（v_i，v_r）有关。忽略空气阻力的影响时，弹丸靶标的穿透耗散能（E_p）等于弹丸动能的变化量（E_k）。

$$E_p = \Delta E_k = \frac{1}{2} m_p (v_i^2 - v_r^2) \tag{10}$$

其中，m_p为粒子质量；v_i 为弹丸侵彻靶标前的速度；v_r 为弹丸侵彻靶标后的速度。E_p 是多种耗散机制的函数，包括薄膜的弹性拉伸、断裂和绝热加热，由两种形式组成：动能耗散（E_{plug}）和其他耗散（E_d），

$$E_p = E_{plug} + E_d = \rho h A_p v_i^2 / 2 + E_d \tag{11}$$

其中，E_{plug} 为弹丸传递至靶标变形区域A_p的动能；ρ为靶标密度；h 为靶标厚度。为比较不同材料在弹道冲击下的抗穿透性，需将穿透耗散能按质量归一化：

$$E_p^* = E_p / \rho h A_p = v_i^2 / 2 + E_d^* \tag{12}$$

其中，$_*{}_pE$ 为比耗散能或比能量吸收，$_*{}_dE$ 表示冲击去局域化或材料压缩等非弹性耗散机制，可作为比较不同薄膜或块体材料抗穿透性的指标参数。

空气阻力的影响

残余气体阻力会降低弹丸速度，并影响根据撞击速度和残余速度推断的能量耗散。在本文考察的真空条件下，估计弹丸在发射点至靶标之间 1.5–2 mm 的距离内速度变化很小。以下计算采用自由分子阻力模型，并明确说明其假设。静止气体中的一维运动方程为[56,57]：

$$M_p \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{2} C_D \rho_g A_p v^2 \tag{13}$$

其中，M_P 为弹丸质量，v 为弹丸相对于气体的速度，C_D 为有效阻力系数，ρ_g为残余气体密度，A_P 为投影横截面积。对于直径为 $d_P = 2R_P$ 、密度为 ρ_P的球形弹丸，$A_P = \pi d_P^2/4$，$M_P = \pi \rho_P d_P^3/6$，因此

$$a_p = \frac{dv}{dt} = -\frac{3 C_D \rho_g}{4 \rho_p d_p} v^2 \tag{14}$$

SiO_2微球的直径为 8.11 ± 0.47 μm，密度为 2200 kg m^{-3}。以下计算采用标称直径 8.11 μm，以及本节所考察的 200–1100 m s^{-1} 速度范围。报告的腔室压力低于 260 mTorr（34.7 Pa），根据理想气体关系 $\rho_g = p/(R_g T)$，取 R_g = 287.05 J kg^{-1} K^{-1}，假设温度 T = 293.15 K，可得 $\rho_g < 4.12 \times 10^{-4}$ kg m^{-3}。为保守估算气体密度，采用较大的 6.0×10^{-4} kg m^{-3}，而非将其视为实际腔室密度。

采用这一估算值和 $\mu = 1.81 \times 10^{-5}$ Pa s 的空气动力黏度，可得 $Re = \rho_g v d_P/\mu \approx 0.054–0.296$。平均自由程 $\lambda \approx (\mu/\rho_g)[\pi/(2R_g T)]1/2$ 约为 130 μm，因此 $Kn = \lambda/d_P \approx 16$。这些条件处于自由分子区。因此，文献报道的中空玻璃微球在 $Re \approx 200$ 条件下的大气阻力系数 $C_D = 0.7 \pm 0.2$，不能直接应用于当前低压条件；$C_D \leq 1$ 也不能作为合理的上限[56,57]。

对于静止气体、完全漫反射的分子反射以及气体和颗粒温度相等的情况，自由分子球体阻力系数为[57]

$$S = \frac{v}{\sqrt{2 R_g T}}, \tag{15}$$

$$C_{D,fm} = \frac{(1 + 2S^2) e^{-S^2}}{\sqrt{\pi} S^3} + \frac{(4S^4 + 4S^2 - 1)\,\mathrm{erf}(S)}{2S^4} + \frac{2\sqrt{\pi}}{3S} \tag{16}$$

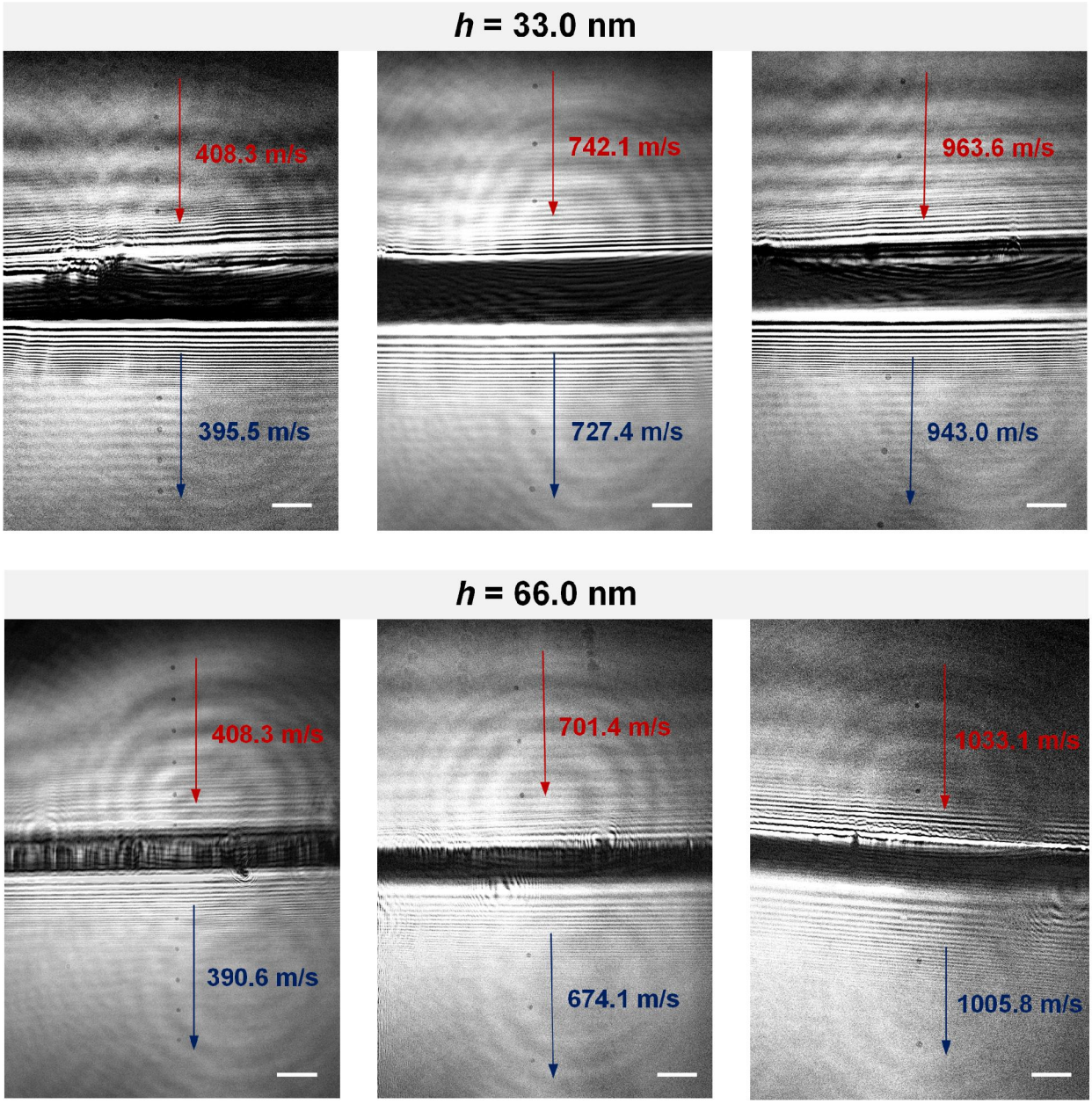
其中，S 为分子速比，erf 为误差函数。在这些假设下，$C_{D,\,fm}$ 在 200 m s^{-1} 时约为 8.88，在 1100 m s^{-1} 时约为 2.71。相应的初始加速度分别约为 -9.0×103 和 -8.3×104 m s^{-2}。这些是模型估算值，而非通过实验确立的上限。

为计算固定距离内的速度损失，保留与速度相关的系数，并对以下方程进行数值积分：

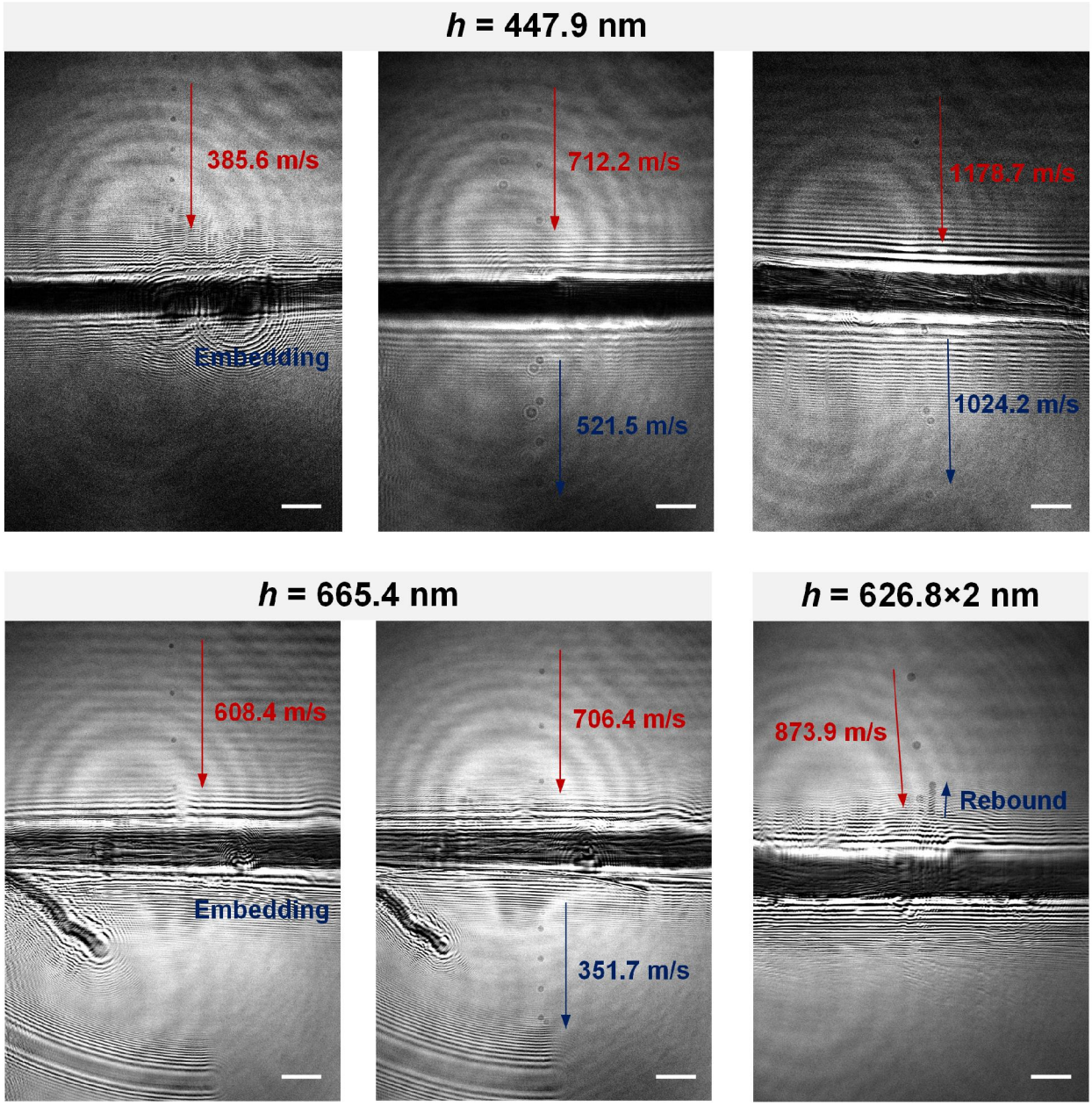
$$\frac{dv}{dx} = -\frac{3 \rho_g}{4 \rho_p d_p} C_{D,fm}(v)\, v \tag{17}$$

对于 2 mm 的飞行距离，在初始速度为 200 m s^{-1} 时，计算得到的速度降低量为 0.090 m s^{-1}；在 1100 m s^{-1} 时为 0.150 m s^{-1}，分别相当于初始速度的 0.045% 和 0.014%。相应的损失分别约为初始弹丸动能的 0.090% 和 0.027%。较短的飞行时间（在 1100 m s^{-1} 时约为 1.82 μs）解释了尽管瞬时减速度很大，速度变化仍然很小。

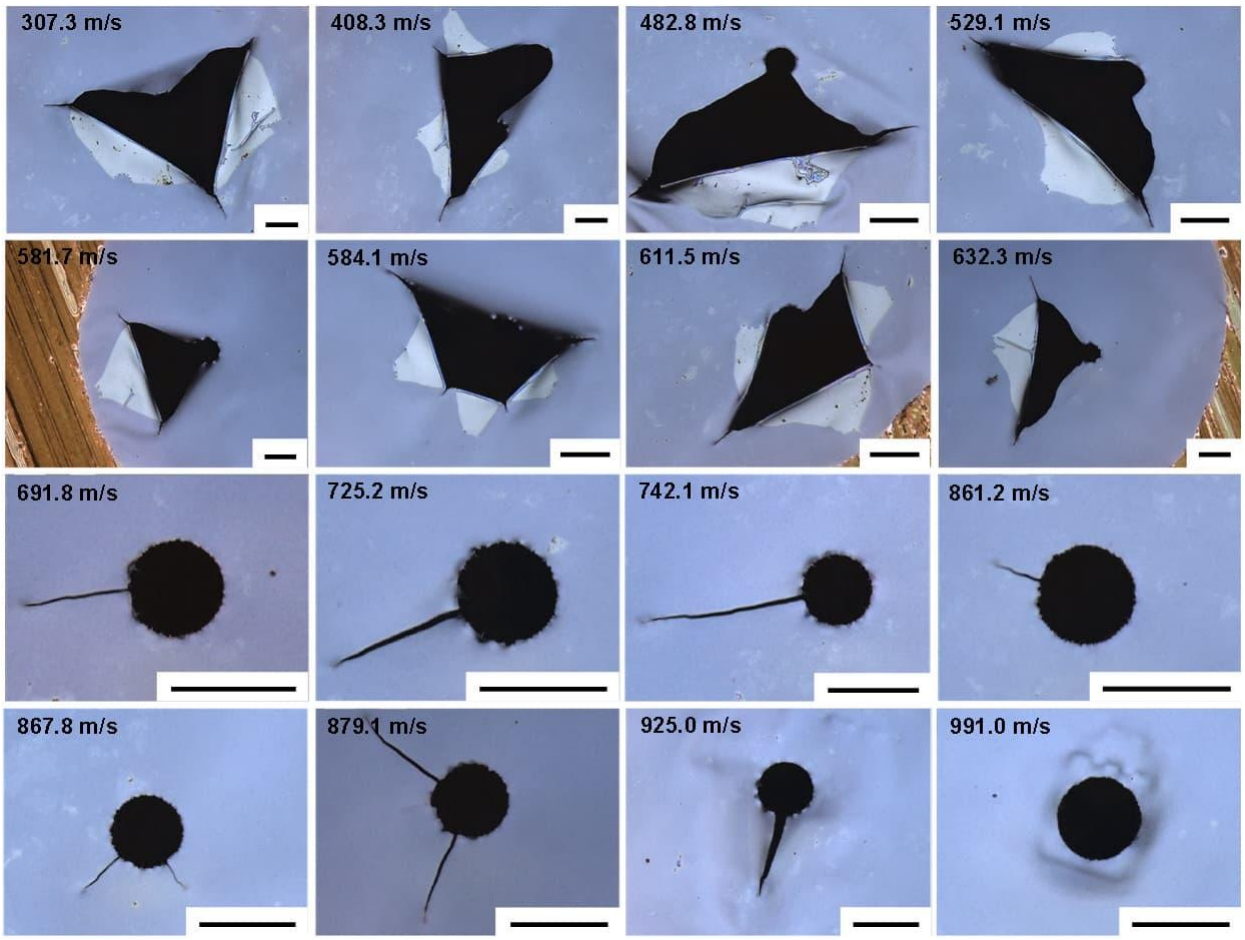
这些估算表明，残余气体阻力对弹丸速度的绝对影响很小。其对薄膜能量耗散不确定性的贡献取决于撞击速度与残余速度平方之差，因此应根据速度测量位置与靶标之间的距离进行评估。如果两种速度均在靶标附近进行局部测量，则上游速度损失已包含在测得的撞击速度中。仅由阻力修正导致的推断薄膜耗散变化非常小，可以忽略不计。



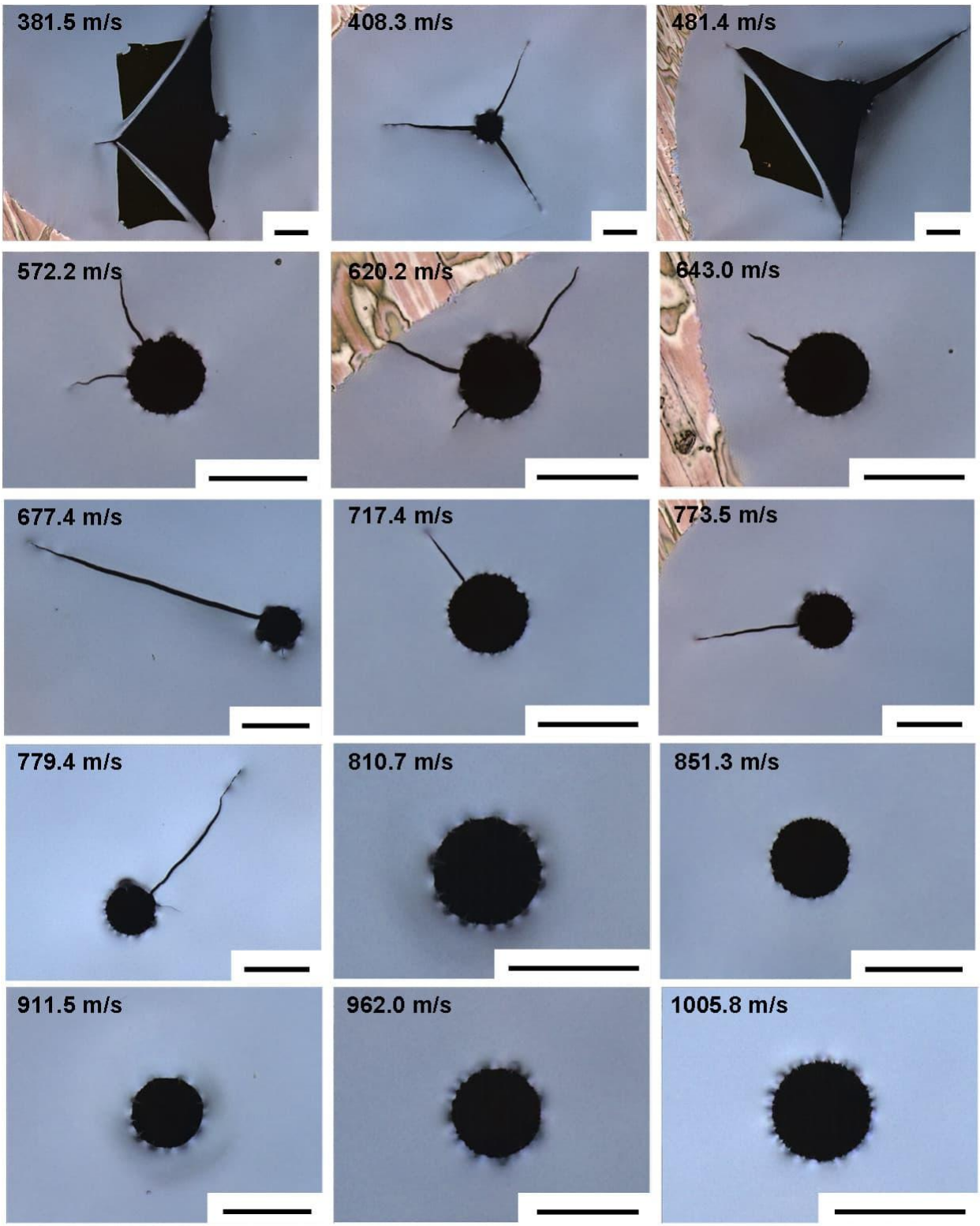
补充图 63 | 厚度为 33.0 纳米和 66.0 纳米的穿透薄膜的弹丸图像。比例尺， 100 μm



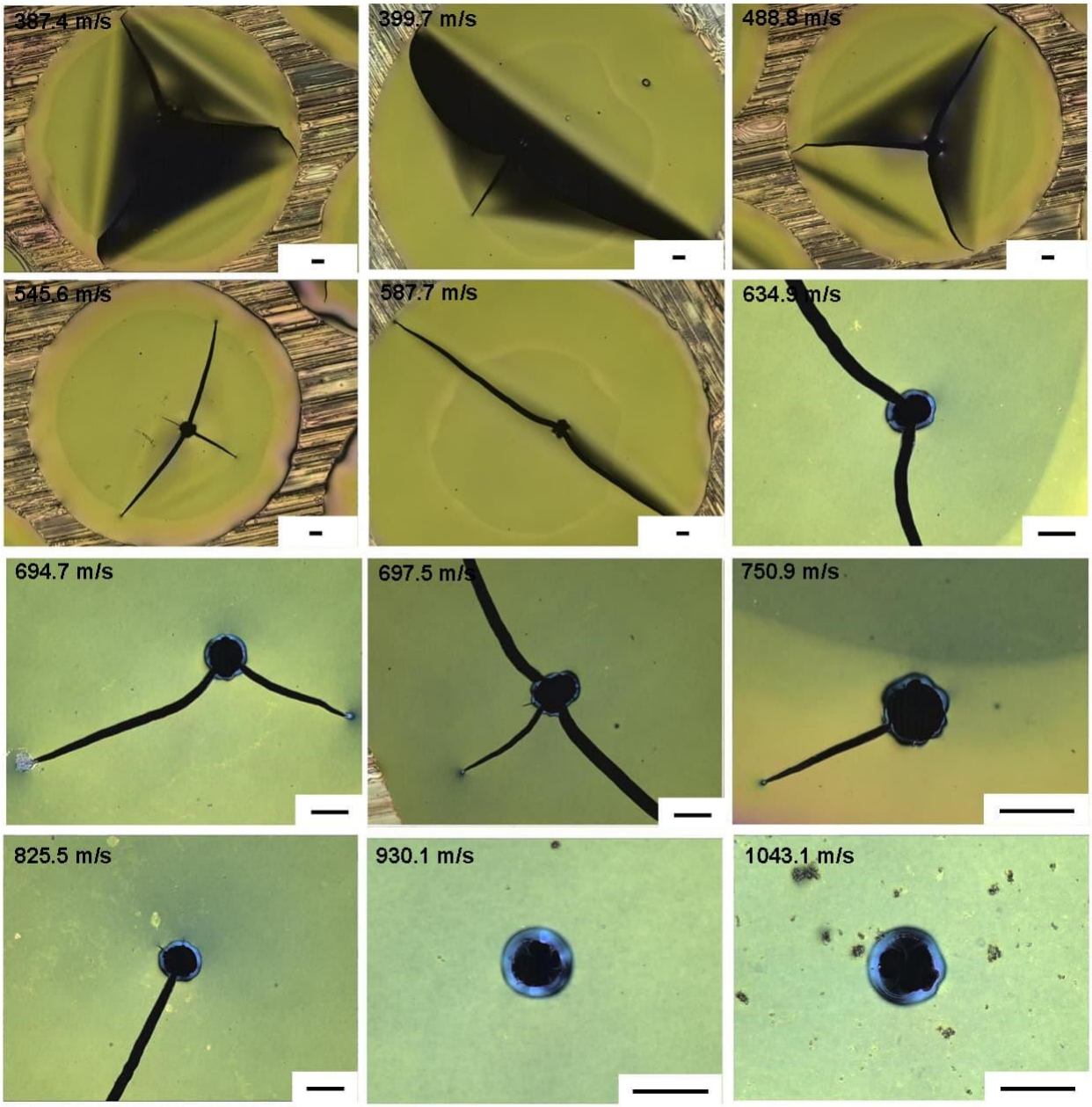
补充图 64 |厚度为 447.9 纳米、665.4 纳米的薄膜以及厚度为 626.8 纳米的双层薄膜穿透弹丸的图像。比例尺， 100 μm。



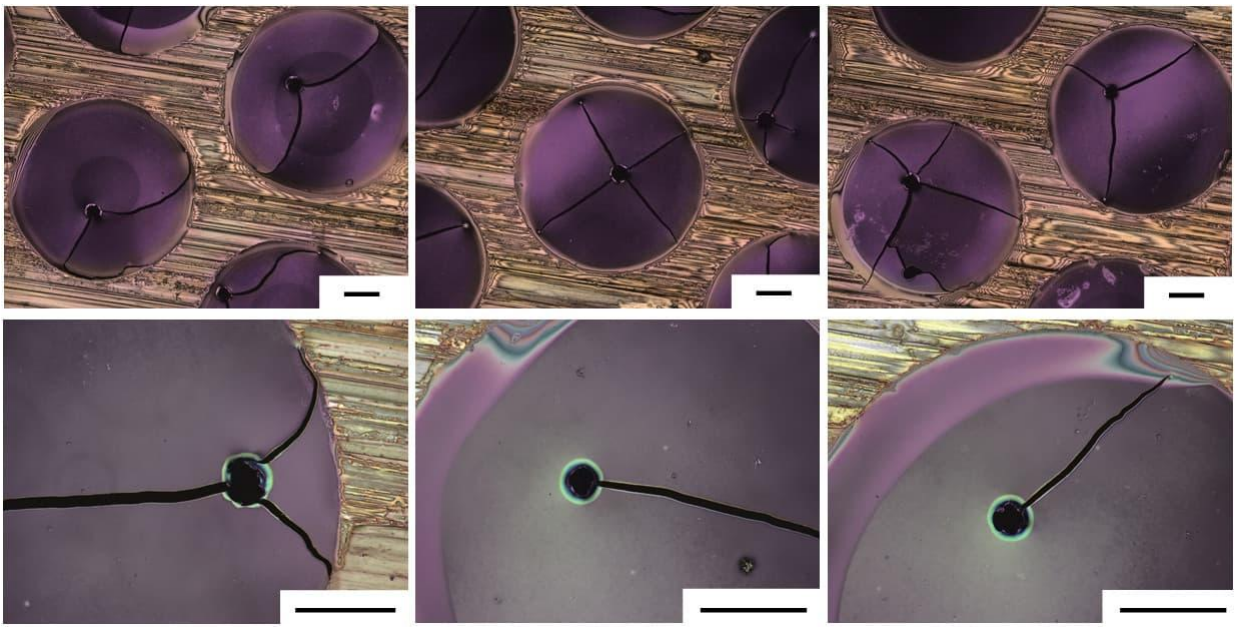
补充图 65 | LIPIT 后厚度为 33.0 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜的共聚焦显微图。比例尺， 10 μ米



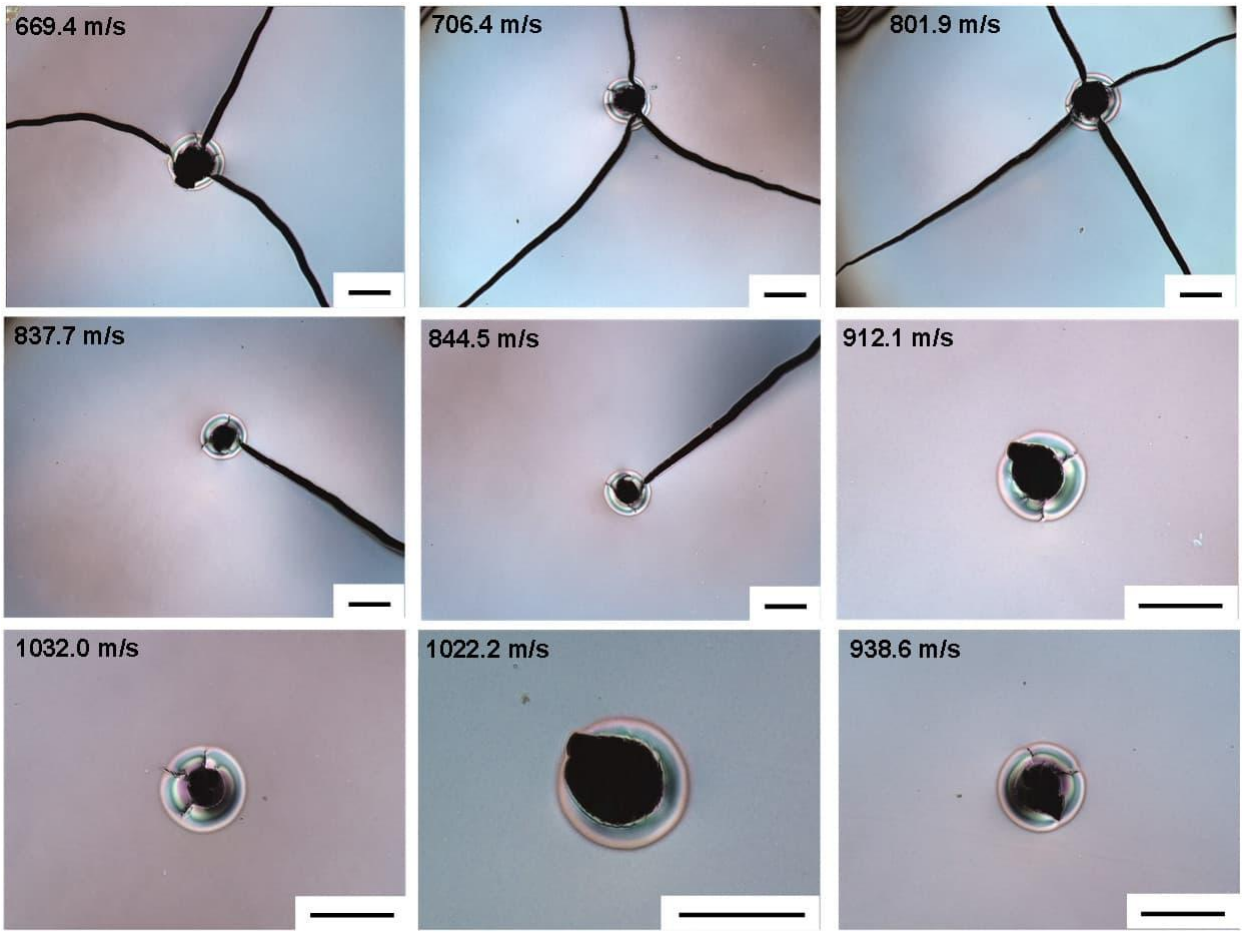
补充图。 66 | LIPIT处理后厚度为66.0纳米的二维 HOMN-L4 薄膜的共聚焦显微图。比例尺， 10 μm



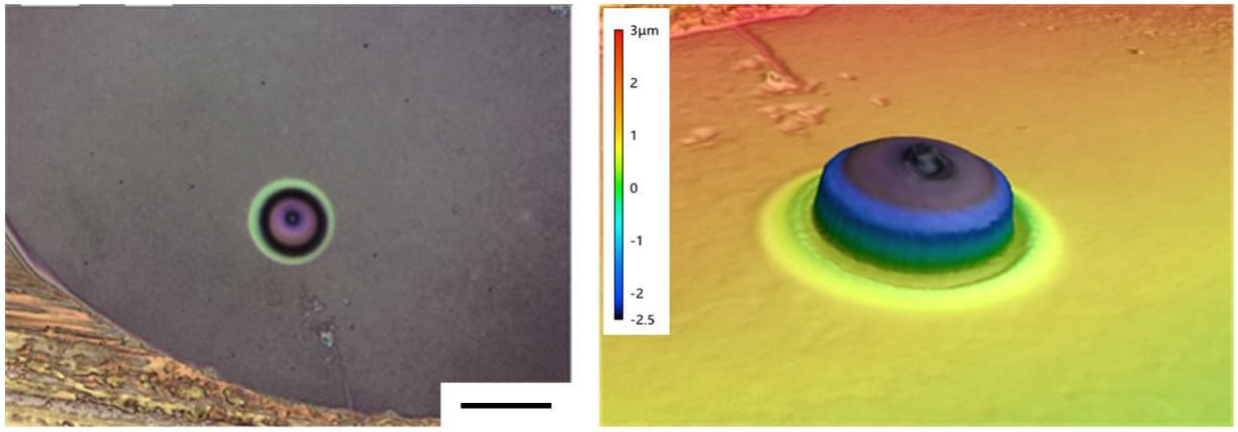
补充图 67 | LIPIT处理后厚度为248.2纳米的二维 HOMN-L4 薄膜的共聚焦显微图。比例尺， 10 μ 米。



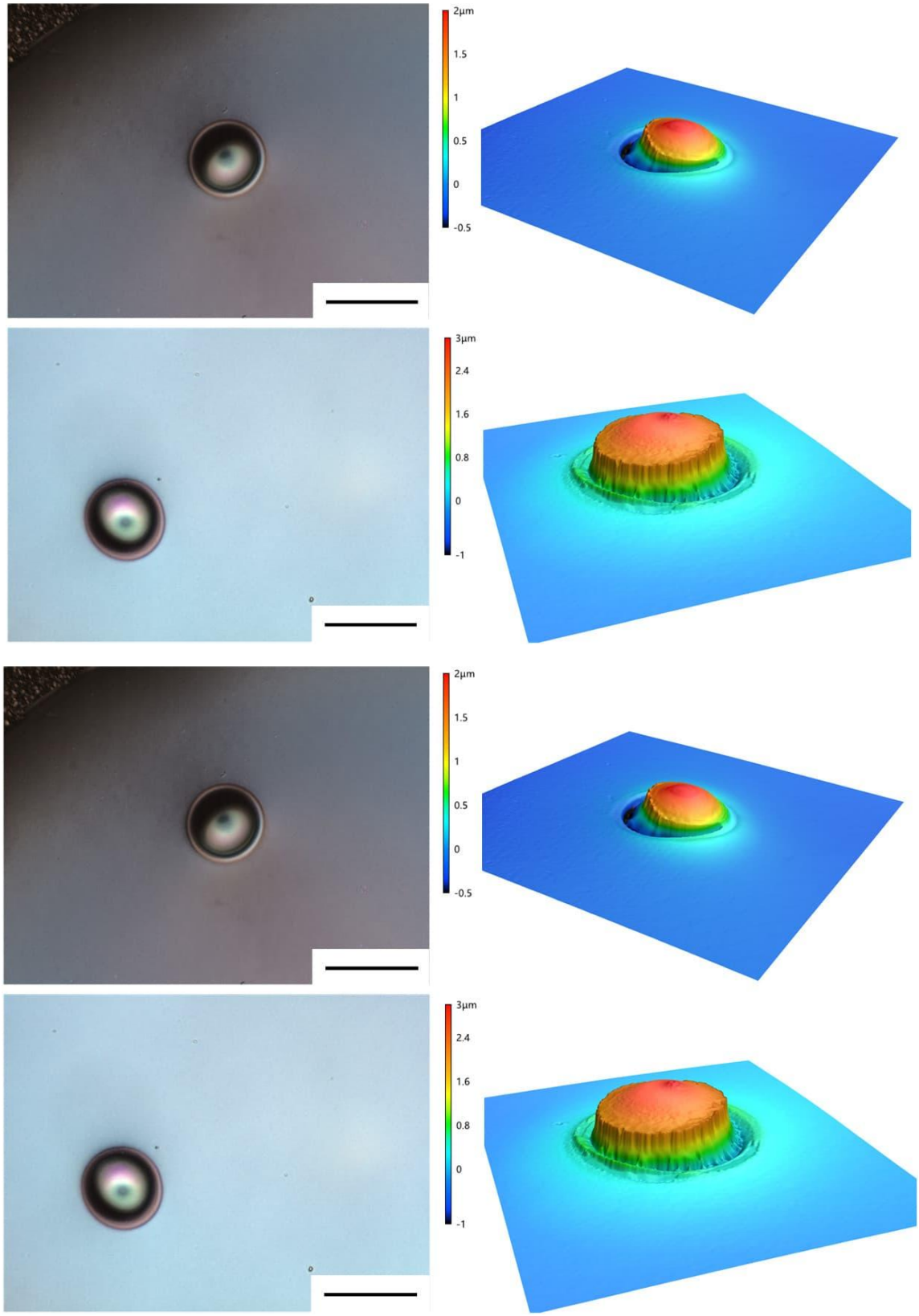
补充图 68 | LIPIT处理后厚度为447.9纳米的二维 HOMN-L4 薄膜的共聚焦显微图。比例尺， 25 μ米。



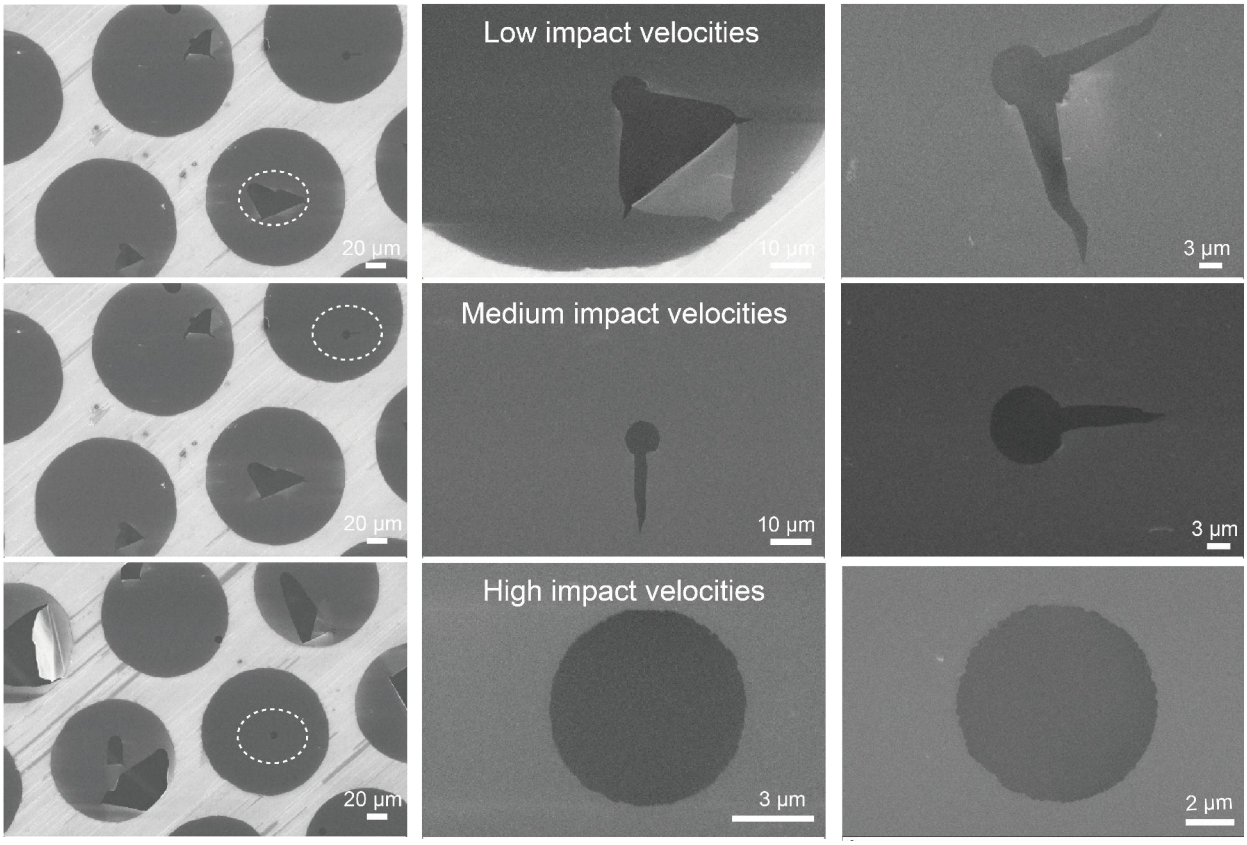
补充图 69 | LIPIT处理后665.4纳米厚的二维 HOMN-L4 薄膜的共聚焦显微图。比例尺， 10 μ米。



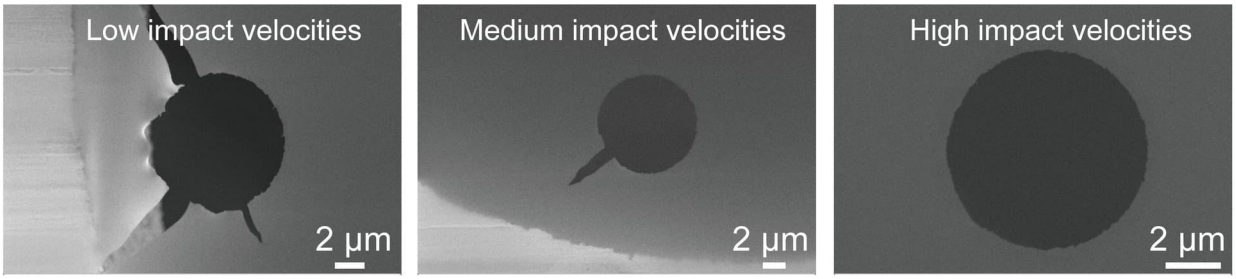
补充图 70 |撞击过程中，被二维 HOMN-L4 薄膜（447.9 纳米）阻挡的微弹丸的共聚焦激光图像。比例尺： 10 µ米。



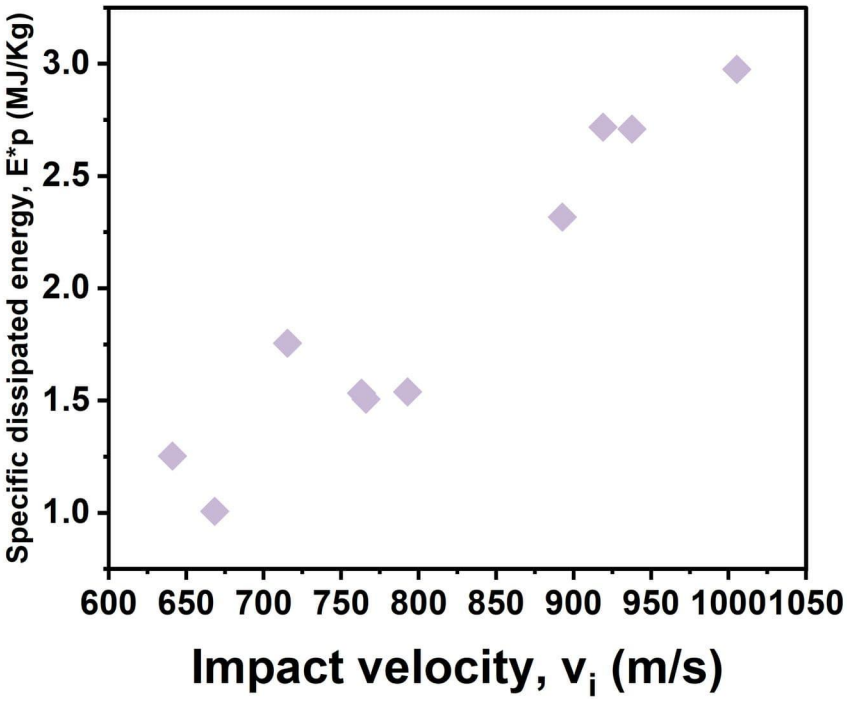
补充图 71 |撞击过程中被二维 HOMN-L4 薄膜（665.4 纳米）阻挡的微弹丸的共聚焦激光图像。比例尺： 10 μm。



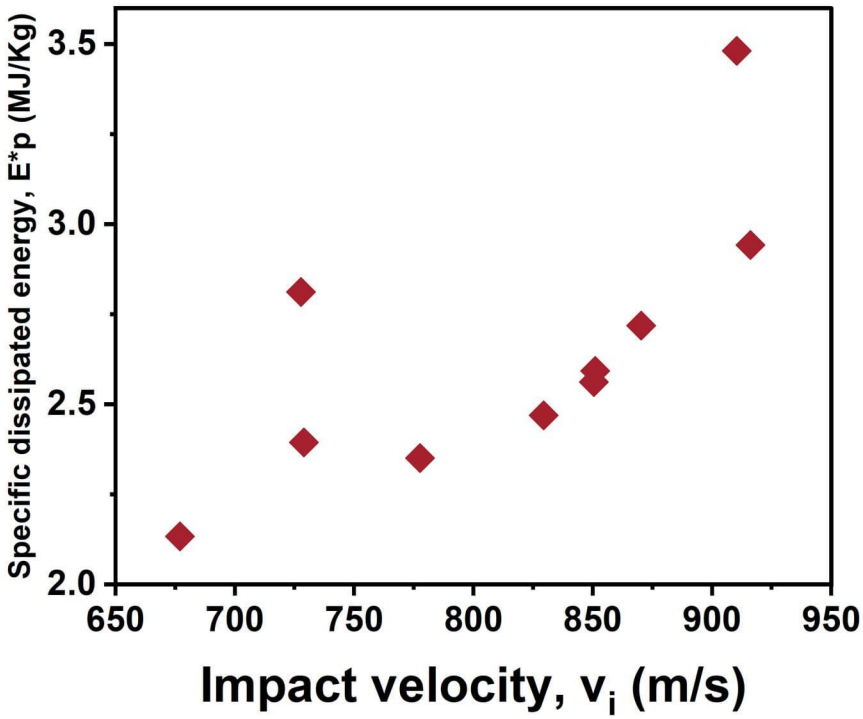
补充图 72 | LIPIT 对 33.0 纳米二维HOMN-L4焊接薄膜的速度依赖的结构响应。



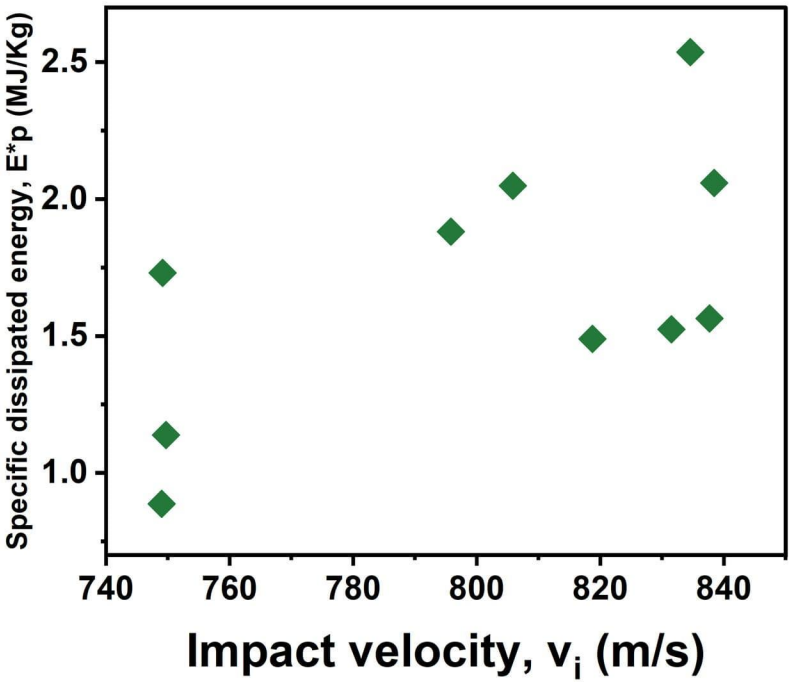
补充图 73 | 66.0 纳米二维HOMN-L4焊接薄膜对LIPIT的速度依赖的结构响应。



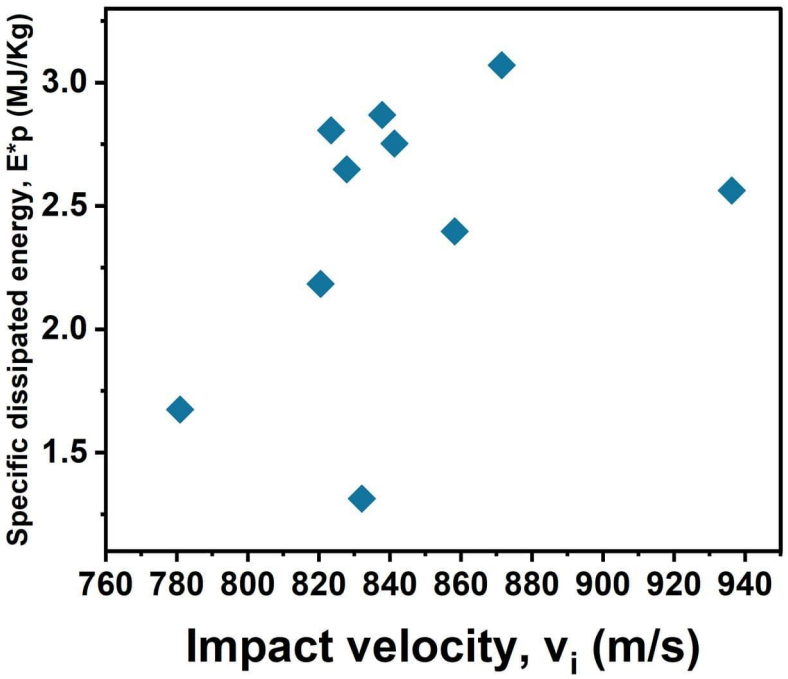
补充图 74 | 二维 HOMN-L0 薄膜的比耗散能。



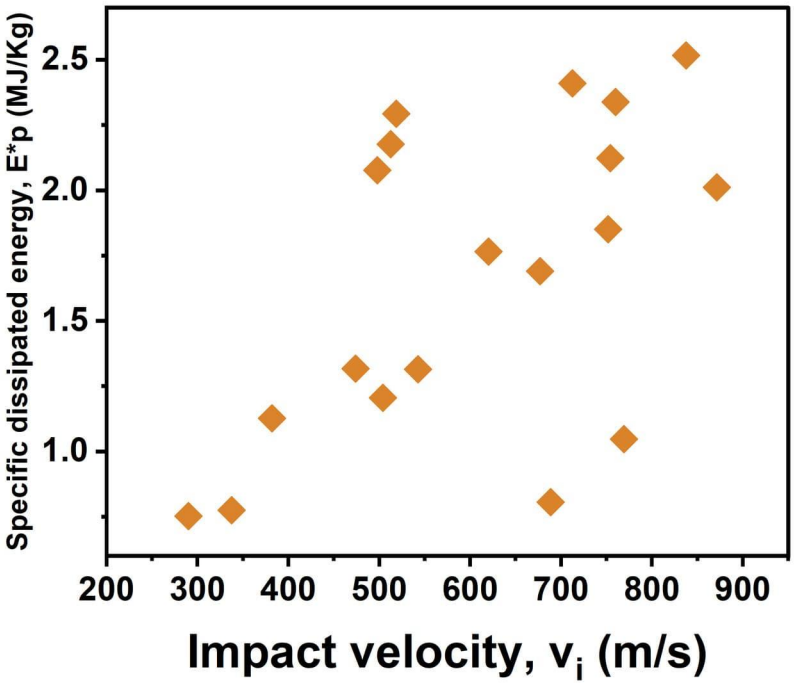
补充图 75 | 二维 HOMN-L3 薄膜的比耗散能。



补充图 76 | 二维 HOMN-L5 薄膜的比耗散能。



补充图 77 | 二维 HOMN-L6 薄膜的比耗散能。



补充图 78 | 二维 HOMN-L8 薄膜的比耗散能。

补充表 4 | 不同材料的 LIPIT 与宏观弹道测试实验参数比较。

目标材料	弹丸 (D_p)	D_p/h	撞击速度 范围（v_i，m/s）	比耗散 能量（兆焦/千克）	参考文献
Gold（h = 14-52 纳米）	SiO_2（3.7μ米）	>10	880 – 900	0.529 – 0.578	16
不锈钢 (小时 = 2 μ米)	玻璃 (32μ米)	>10	450 – 1000	0.192 – 0.534	58
不锈钢 (小时 = 0.4 毫米)	钢 (8毫米)	>10	176 – 592	0.116 – 0.259	31
铝（2024）（h = 1.27 毫米）	钢（13毫米）	>5	152–869	0.11–0.56	59
铝（1100） (小时 = 1毫米)	钢 (13毫米)	>10	92 – 115	0.138 – 0.150	60
Kevlar/PVP 复合材料 (小时 = 4.0 mm)	碳化钨 碳化物 (12.7mm)	>3	298 – 422	0.445 – 0.536	30
Ni60Ta40 金属玻璃 (h = 60纳米)	Al (25μ米)	>10	185 – 540	0.33 – 0.56	61
多层 石墨烯 (h = 10-100 纳米)	SiO_2 (3.7μ米)	>10	600 – 900	1.10 – 1.26	16
纳米架构化 SU-8（h = 40 μm）	SiO_2（14μm）	/	448 – 750	0.44 – 1.45	62
聚苯乙烯 (h = 75–150 纳米)	SiO_2 (3.7μm)	>10	350 – 800	0.40 – 1.50	32
PMMA (小时 = 4–6 毫米)	钢 (7.8毫米)	>2	600 – 641	0.178 – 0.238	63
PMMA (小时 = 42–352 纳米)	SiO_2（3.7μ米）	>10			16

多功能表征

氢气渗透性

氢气阻隔性能测量

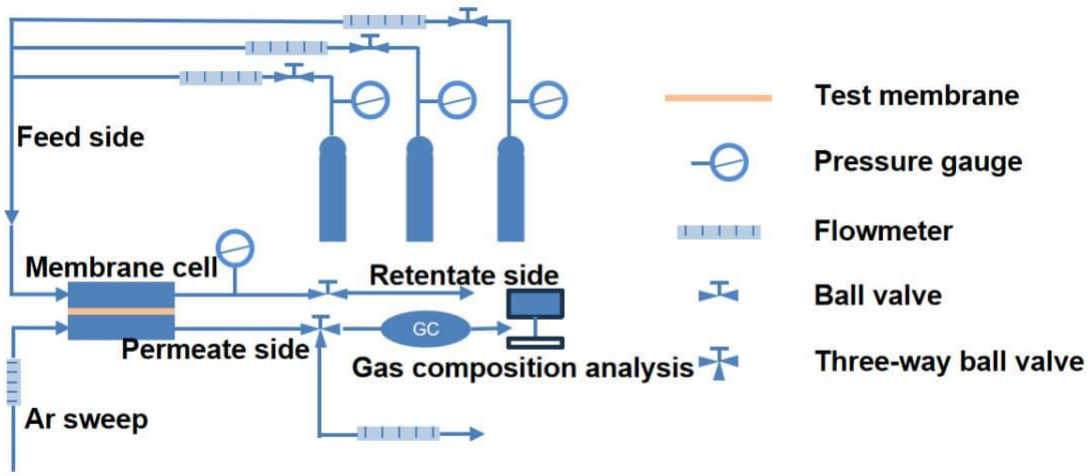
气体渗透测试采用依据 GB/T 1038.2-2022 配置的吹扫气装置进行。膜样品在渗透池内通过粘性铝箔垫片进行密封。所有测量均在 298.15 K 下进行。高纯度 H_2 (50 mL min^{-1}) 和氩气吹扫气 (20 mL min^{-1}) 由经过校准的质量流量控制器调节。上游压力保持在 0.2 MPa（绝对压力）。在自动采集数据前，系统平衡 ≥1 h，以确保稳态传输。通过气相色谱法（岛津 GC-2014C）定量分析渗透气组成。稳态 H_2渗透率系数 (P) 计算如下：

$$P_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{\Delta P_{H_2} A} t = \frac{F_{H_2}}{\Delta P_{H_2}} t \tag{18}$$

其中，$_{H_2}$ (mol·s^{-1}·m^{-2}）定义为渗透侧 H_2 的摩尔通量，$_{H_2}$ (mol·s^{-1}) 为 H_2 的渗透速率，t (m) 为膜厚度，A (m^2) 为有效渗透面积，ΔpH₂ (Pa) 为跨膜分压差，定义如下：

$$\Delta P_{H_2} = P_{feed} \times 1 - P_{perm} \times X_{perm} \tag{19}$$

此处，$_{feed}$ 和$_{perm}$ 分别表示进料侧和渗透侧的绝对压力，$_{perm}$ 表示渗透物流中的 H_2 摩尔分数。渗透率以 Barrer 为单位报告（1 Barrer = 3.35×10^{-16}mol mm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}）。



补充图 79 | 气体渗透测试装置示意图。

补充表 5 | 文献气体渗透率比较值。

聚合物膜	$P(O_2)$ 厘米^3 μ米/（米^2 天 atm)	$P(O_2)$(Barrer)	$P(H_2)$ 厘米^3 μ米/（米^2 天 atm)	$P(H_2)$(Barrer)
EVOH 32	6	9.13743E-05	600	0.009137427
EVOH 44	38	0.000578704	4,000	0.060916179
PA 6	400	0.006091618	65,664	1
PET	1,000	0.015229045	32,832	0.5
PP	50,000	0.761452242	131,3280	20
HDPE	40,000	0.609161793	65,6640	10

比较器数值的来源列于参考文献[37,38]中。

2DPA-IPA薄膜的水蒸气和氧气阻隔测试

制备与测试

2DPA-IPA以15 mg ml^{-1} 的浓度溶解于等比例的丙酮和三氟乙酸中。薄膜以2,000 r.p.m.旋涂60 s，直接涂覆于聚合物基底上，或先涂覆于硅片上再进行转移。裸基底和支撑薄膜被提交进行外部阻隔测试。测试由济南兰光机电技术有限公司的包装安全测试中心进行。使用C390M（GB/T 26253-2010）在38 °C和90%相对湿度下测量水蒸气透过率（WVTR）。使用C230H（GB/T 19789-2021）在23 °C和0%相对湿度下测量氧气透过率（OTR）。

补充表 6 | 水蒸气和氧气透过率。WVTR，g m^{-2} d^{-1}；OTR，$cm^3 m^{-2}$ d^{-1}。

报告	样品	WVTR	OTR
CT-202405060	裸基底 (PI)	31.52 ± 1.25	174.97 ± 1.28
CT-202405060	复合材料 (PI-2DP)	31.79 ± 1.40	173.67 ± 2.81

Labthink®
技术咨询：400-608-8368

报告编号：CT-202405060

检测报告

检验项目	水蒸气透过量	检测标准	GB/T 26253-2010
检测仪器	C390M 水蒸气透过率测试系统		
测试条件	1. 根据客户要求进行检测； 2. 试验条件：38℃，90%RH。		

检验结果汇总

试样名称	水蒸气透过量 g/(m²•24h)
IP 空白样	32.813
	30.315
	31.421
PI-2DP	30.249
	32.149
	32.981

备注：结果仅对来样有效。

----------以下空白----------

补充图 80 |原始盖章水蒸气报告 CT-202405060。

英文翻译：水蒸气透过率；C390M；GB/T 26253-2010；38 °C，90% RH。IP空白样，裸基底；PI-2DP，复合材料。数值结果已翻译于补充表6中。报告注：结果仅适用于提交的样品。

Labthink
技术咨询：400-608-8368

报告编号：CT-202405060

检测报告

检验项目	氧气透过率	依据标准	GB/T 19789-2021
检测仪器	C230H 氧气透过率测试系统		
测试条件	1. 根据客户要求进行检测； 2. 试验条件：23.0℃，0%RH。		

检验结果汇总

试样名称	氧气透过率 ($cm^3/m^2 \cdot 24h$)
IP 空白样	176.0111
	173.5342
	175.3593
PI-2DP	174.1560
	176.2022
	170.6448

备注：结果仅对来样有效。



- - -

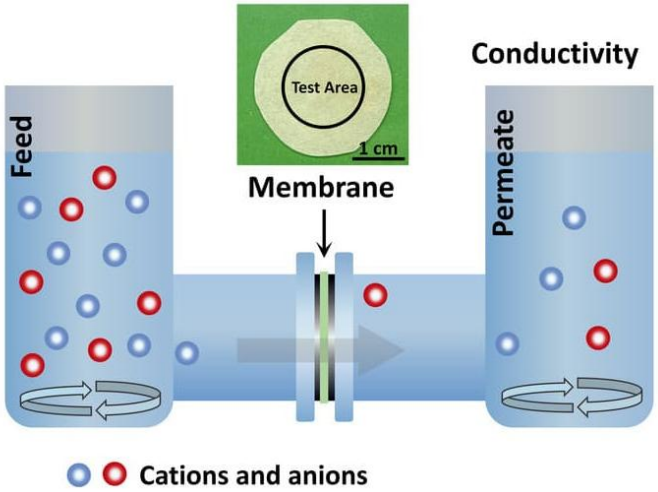
补充图 81 |原始盖章氧气报告 CT-202405060。

英文翻译：氧气透过率；C230H；GB/T 19789-2021；23 °C，0% 相对湿度。样品标签与补充图 80一致；数值结果译于补充表 6。报告备注：结果仅适用于提交的样品。

离子渗透

离子渗透测量。

在双室H型池中进行了单盐扩散实验（补充图 82）。将二维HOMN-L4膜夹在供体侧和受体室之间。每次实验中，供体室装有100 mL、浓度为200 mg L^{-1}的LiCl、NaCl、氯化钾、$MgCl_2$, 或$CaCl_2$,水溶液，受体室装有100 mL去离子水。两个隔室均以300 rpm磁力搅拌，以尽量减小浓差极化。



补充图 82 | 展示用于离子渗透测量的 H 型电池配置示意图。

在实际经过的时间点测量接收侧电导率，每次实验持续约一周。每个时间点，从接收侧取出 5 mL 等分试样进行电导率分析，同时从供体侧取出 5 mL 等分试样。随后向接收侧补充 5 mL 去离子水，并向供体侧补充 5 mL 相应的 200 mg L^{-1} 盐溶液。此过程维持了隔室体积相等和静水压头相近，同时限制供体侧浓度及相关渗透驱动力的变化。

使用在相同条件下测量的 0.5、1.0、3.0、5.0 和 10.0 mg L^{-1} 标准溶液，为每种盐分别绘制电导率-浓度校准曲线。将接收侧电导率换算为相应氯化物盐的摩尔浓度。

由于每份接收侧等分试样取出后均以去离子水补足，平均渗透速率 P_i按以下方式计算：

$$P_i = \frac{[C_i - C_{(i-1)'}] \cdot V}{A \cdot (t_i - t_{i-1})} \tag{20}$$

$$C_{(i-1)'} = 0.95C_{i-1}$$

其中，V（0.1 L）为接收体积，A（1.76625×10^{-4} m^2）为有效膜面积，$_i$ —$(i-1)'$ 表示第i次测量的浓度变化，初始浓度为零；（$_i$ —$i-1$）为第i个扩散时间间隔。所有测量均在 298.15 K 下进行。

五种进料溶液的质量浓度相同，因此以下数值是在实验条件下直接比较的结果。所有电导率数据均使用雷磁的 DDSJ-308F 仪器测量。

为与已报道的膜进行比较，根据离子通量计算表观渗透系数，公式如下：

$$P_{app} = \frac{P_i L}{\Delta C_0} \tag{21}$$

其中，L 为膜厚度， ΔC_0为供体侧与受体室之间的初始浓度差。由于已报道的数值是根据初始浓度差和文献报道的通量计算得出的，因此在此将其视为表观渗透系数。

与代表性膜的比较

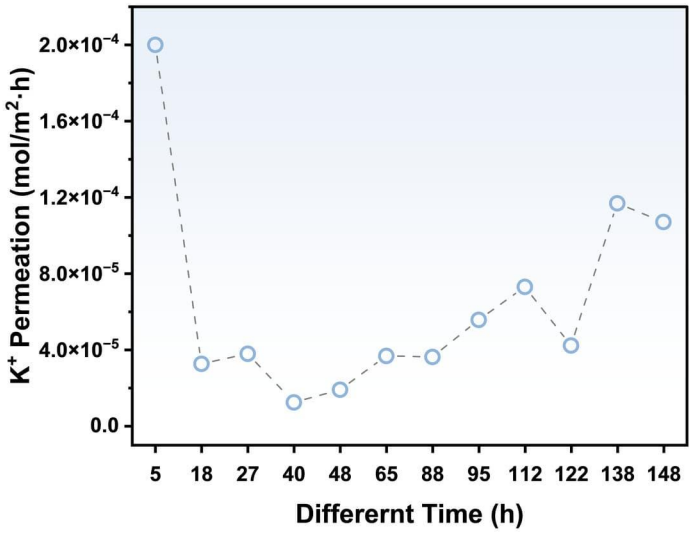
补充表7汇总了代表性膜已报道的离子通量和表观渗透系数。表中的离子序列按水合直径排列：K^+ （6.62 Å）、Na^+ （7.16 Å）、Li^+ （7.64 Å）、Ca^{2+} （8.24 Å）和 Mg^{2+} （8.56 Å）。这些水合直径与以往膜研究中采用的数值一致。

补充表 7 | 代表性膜的离子通量和表观渗透系数。数值按 K^+、Na^+ 、Li^+ 、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的顺序列出。P_i 离子通量；P_{app}，表观渗透系数。

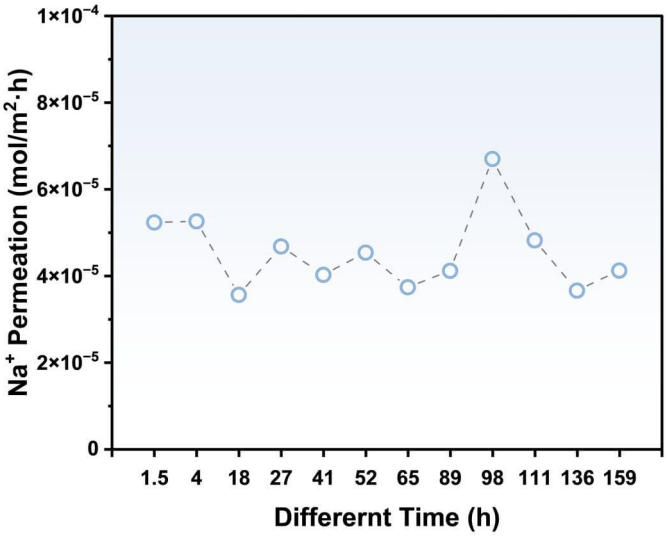
膜	厚度	初始盐浓度	渗透速率 (摩尔 / 米²/ 小时)K^+/ Na^+/ Li^+/ Ca^{2+}/ Mg^{2+}	渗透率 (厘米²/ 秒)K^+/ Na^+/ Li^+/ Ca^{2+}/ Mg^{2+}	参考文献
rGO	270 纳米	0.1 摩尔 L^{-1}	0.00851 / 0.00802 / 0.00611 / 0.00591 / 0.00413	6.38E-11 / 6.02E-11 / 4.58E-11 / 4.43E-11 / 3.10E-11	39
MXene	300 纳米	0.2 mol L^{-1}	0.378 / 0.367 / 0.334 / 0.298 / 0.273	1.57E-9 / 1.53 E-9 / 1.39E-9 / 1.24E-9 / 1.14E-9	40
2D HOMN	400纳米	200 毫克 L^{-1} 每种盐	6.4E-5 / 4.5E-5 / 4.5E-5 / 4.75E-5 / 3.62E-5	2.64E-11 / 1.46E-11 / 1.06E-11 / 2.93E-11 / 1.91E-11	本工作
COFs	320 纳米	0.2 mol L^{-1}	0.74 / 0.62 / 0.76 / 0.068 / 0.018	3.29E-9 / 2.76E-9 / 3.38E-9 / 3.02E-10 / 8.0E-11	41
Nafion 212	50 微米	1.0 摩尔/升$^{-1}$	1.53 / 1.08 / 0.776 / 1.15 / 0.626	2.13E-7 / 1.50E-7 / 1.08E-7 / 1.60E-7 / 8.69E-8	42

时间依赖性渗透。

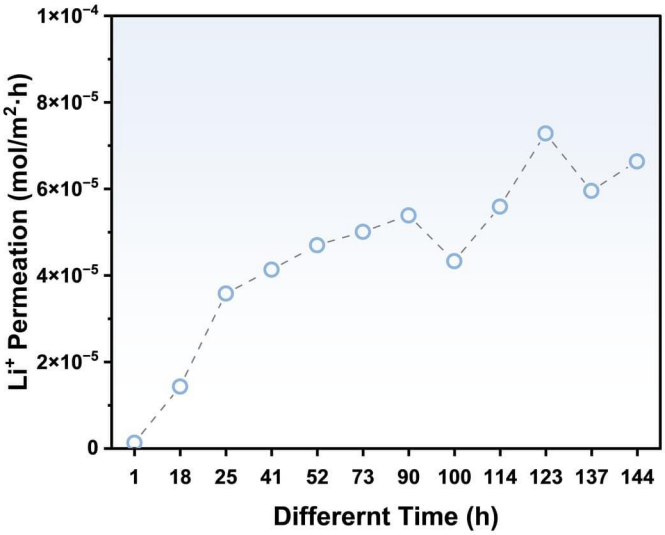
时间依赖性的渗透速率如补充图83–87所示。



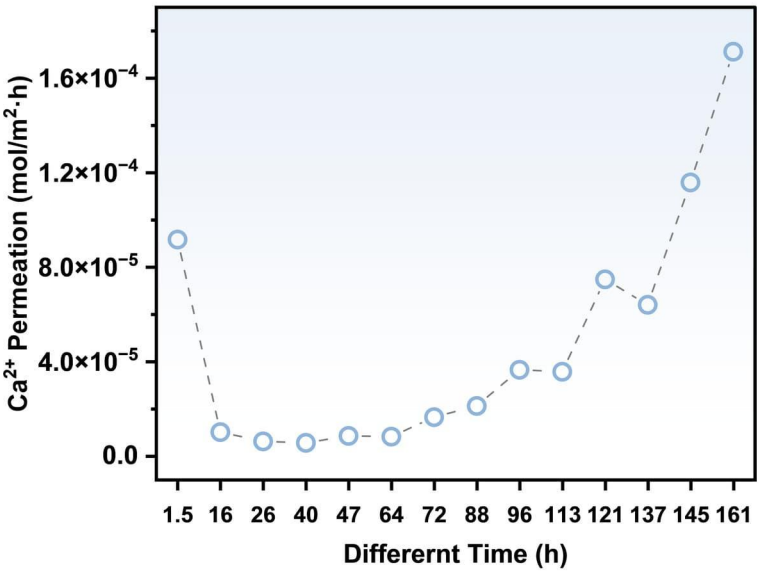
补充图 83 | 膜中K^+渗透的时间分辨结果。



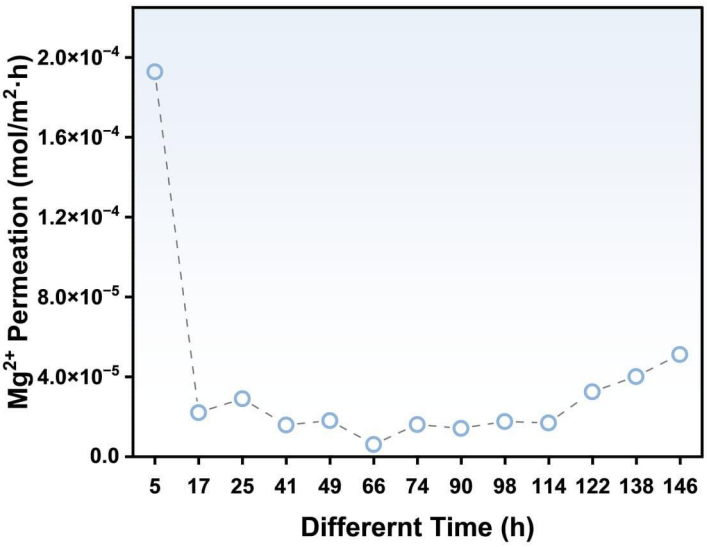
补充图 84 | 通过膜的Na^+时间分辨渗透 .



补充图 85 |锂$^{+}$ 通过膜的时间分辨渗透。



补充图 86 | Ca^{2+}随时间变化的跨膜渗透 e.



补充图 87 | 镁$^{2+}$通过膜的时间分辨渗透。

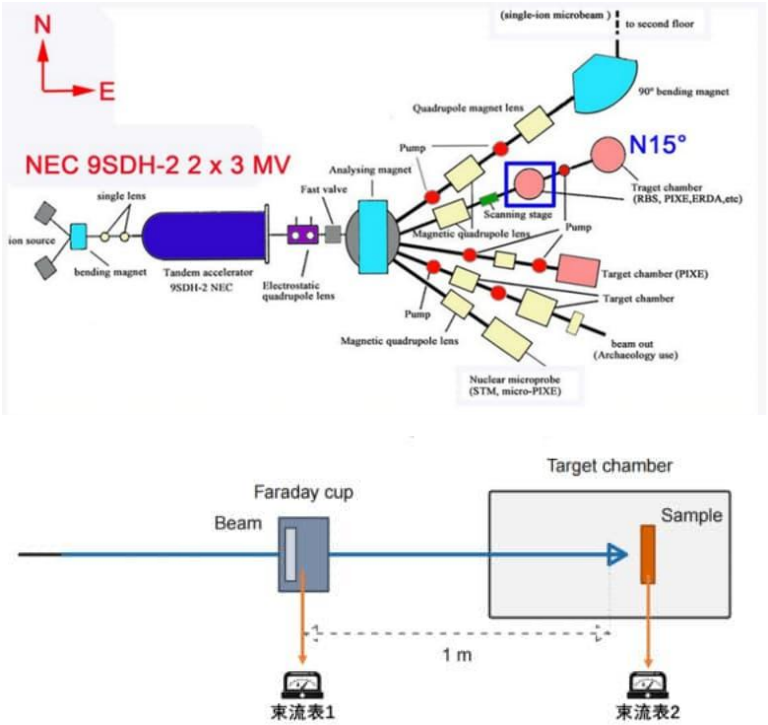
质子辐照稳定性

质子辐照设施和束流监测

辐照使用配备束流传输光学系统、磁分析、扫描台和靶室的串列加速器束线进行。实验装置如补充图 88所示。1 MeV H^+ 束流通过N15°束线传输至靶室。在样品照射前，先对束流进行1小时的预处理，以检查束流稳定性。

束流电流在上游使用法拉第杯进行监测，并在靶处使用连接至样品腔的电流计进行监测。靶电流标称为100 nA，最大波动约为 ±5%。

靶室压力为 6.3 × 10^{-5} Pa。使用荧光靶标校准照射面积，并将其设为 10 × 10 mm2，相当于 1.00 cm2。



补充图 88 |用于离子辐照的串列加速器和束流传输装置示意图，以及束流电流监测示意图。使用法拉第杯监测传输的束流，并在样品腔处测量靶电流。

样品辐照条件

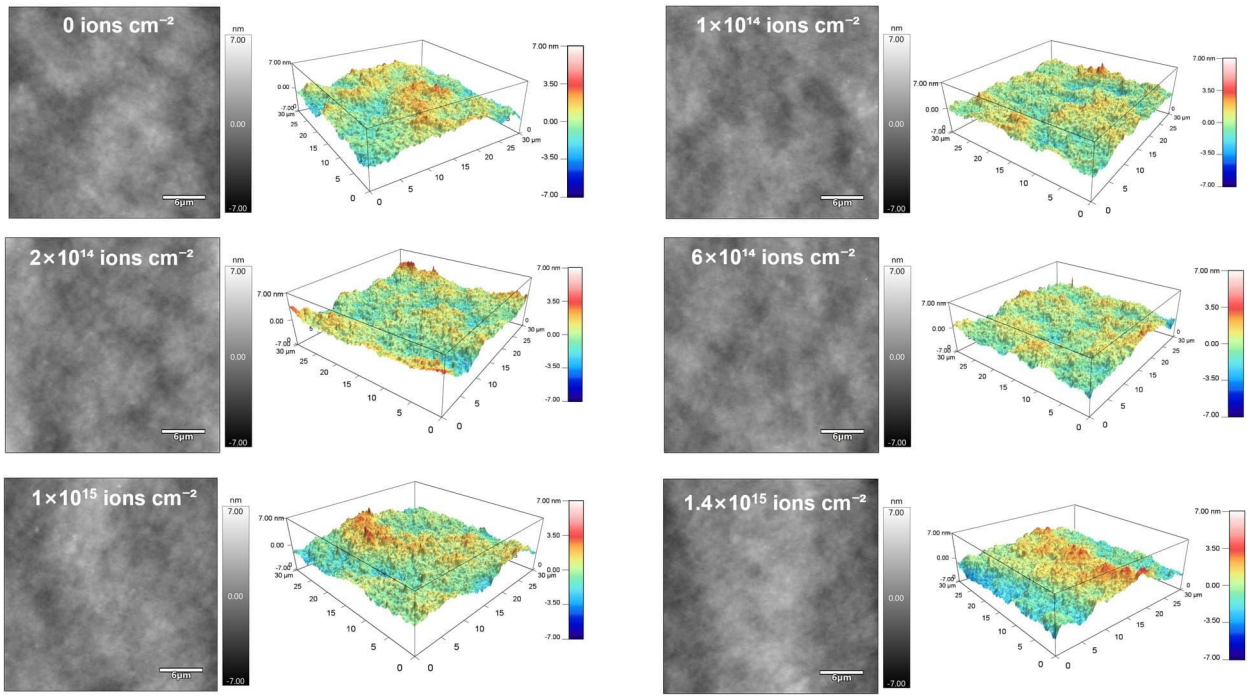
束流日志参数汇总于补充表8。样品接受了 1 MeV H^+ 照射，标称注量分别为 1×10^{14}、2×10^{14}、6×10^{14}、1×10^{15} 和 1.4×10^{15} ions cm^{-2}，另设未辐照对照样品。初步剂量计算采用薄膜密度 1.53 g cm^{-3}。样品 1–5 的实测厚度分别为 33.1、32.4、32.1、31.3 和 32.0 纳米。

补充表 8 | 束流日志中的质子辐照条件。

样品	扫描区域（mm2）	束流电流	标称注量 (离子 cm^{-2})	束流记录时间
1	10 × 10	100 nA , ±5%	1 × 1014	3 分钟
2	10 × 10	100 nA , ±5%	2 × 1014	6 分钟
3	10 × 10	100 nA , ±5%	6 × 1014	18 分钟
4	10 × 10	100 nA , ±5%	1 × 1015	30 分钟
5	10 × 10	100 纳安, ±5%	1.4 × 1015	42 分钟

形貌分析

采用原子力显微镜检查辐照前后二维 HOMN-L4 薄膜的表面形貌。扫描区域为 30 × 30 μm，并根据高度数据重建了三维（3D）图像。形貌图像和三维（3D）图像均显示，辐照后薄膜仍保持表面光滑，且形貌没有明显变化。



补充图 89 | 质子辐照后二维 HOMN-L4 薄膜的表面形貌。

力学性能分析

力学测试表明，质子辐照后刚度和强度均显著降低。平均弹性模量从约 69.8 GPa 降至 53.5 GPa。中位断裂强度从约 3.9to 2.4GPa 降低。

不同辐照条件下的变化呈非单调趋势，这表明辐射诱导过程之间存在相互竞争，而非由单一降解途径所致。自由基复合和分子间共价偶联可能在中等辐照条件下部分维持力学完整性。辐射诱导致密化还可能进一步提高表观模量。相比之下，链断裂和辐照后氧化会降低网络的有效承载连接性，并降低断裂强度。

以往的质子辐照研究报告称，聚碳酸酯和聚苯乙烯/低密度聚乙烯中均会发生链断裂和交联，而对聚偏二氯乙烯进行1 MeV辐照会产生H_2 和含氯挥发性物种[64–66]。这些研究表明，二维高度取向分子网络中的2D HOMN-L4可能同时发生链断裂和交联。本研究的原子力显微镜和力学测量无法鉴定辐射诱导的化学产物，也无法区分这些过程各自的影响。保留的力学响应可能反映了载荷通过残存网络连接进行传递。

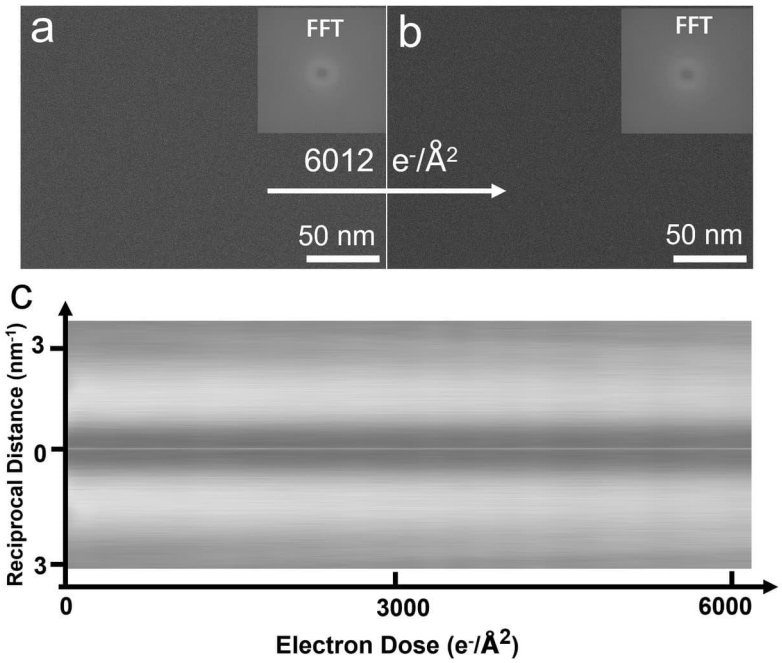
由于薄膜厚度仅约为 32 纳米，远小于 1 MeV质子在有机材料中的射程。因此，初级能量沉积应在整个活性层中大致均匀分布，而非集中在布拉格峰处。尽管如此，次级电子和界面介导的能量传输仍可能发挥重要作用。在厚度小于约 40 纳米的聚合物薄膜中已观察到基底依赖性损伤，这表明测得的响应可能同时受到基底约束和界面自由基化学的影响。

电子辐照稳定性

电子辐照稳定性表征

在工作电压为 300 kV 的 JEOL CryoARM 300 冷冻电子显微镜上，对二维聚合物膜进行连续电子辐照测试。该显微镜配备 Gatan K3 直接电子探测器，并由 SerialEM（版本 4.1.17）控制。典型成像参数如下：放大倍数为 100,000×，像素间距为 0.4755 Å/像素，曝光时间为 ~1 秒（0.9987 秒），剂量率为 ~25.09 e^-/像素/秒（相当于 ~111 $e^-/Å^2$/秒），每次曝光的累积剂量总计为~111 $e^-/Å^2$ 。其他设置包括光斑尺寸 1、离焦量为 ~−0.22 μ米，以及倾斜角为 0°（法向入射）。连续电子辐照期间，以 1 秒为间隔连续采集图像，以追踪 2D HOMN-L4 薄膜的表面形貌演变，评估其辐射稳定性。

辐照过程中未观察到明显的形貌变化。薄膜保持连续完整，未见可见裂纹、孔洞、褶皱或聚集。FFT 图样也基本保持不变，未出现新的衍射特征，特征性散射分布亦无明显变化。这些结果表明，在所研究的剂量范围内，二维 HOMN-L4 薄膜具有优异的电子辐照稳定性。



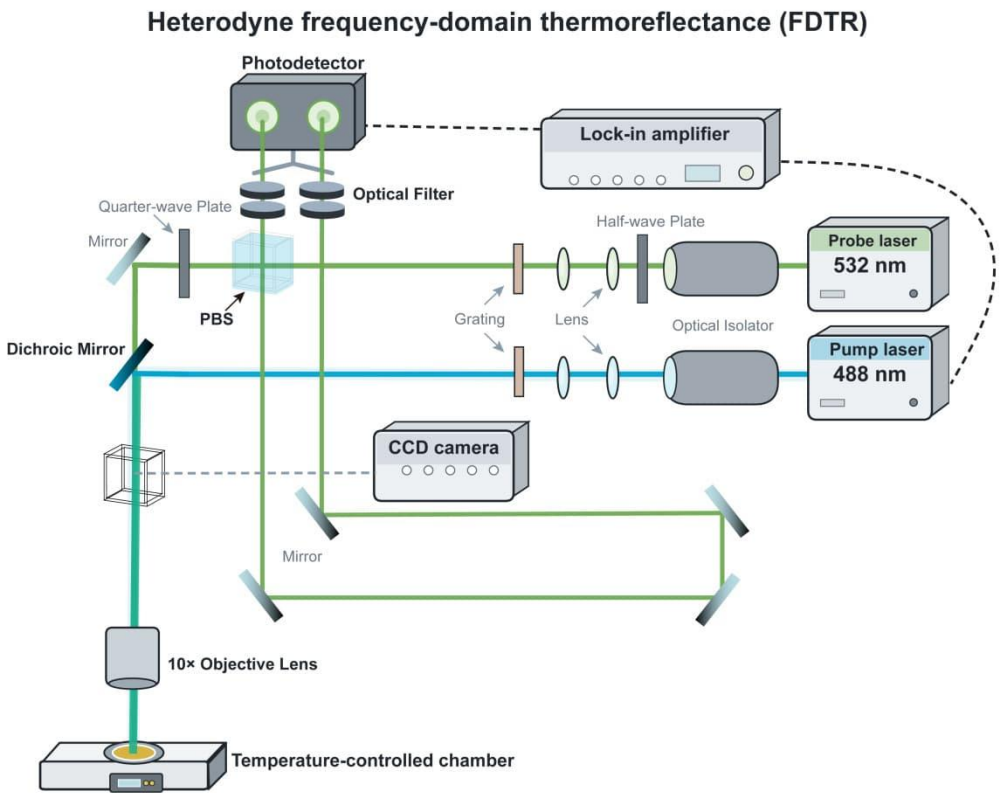
补充图 90 | 一张厚度为 68 纳米的二维 HOMN-L4 薄膜在**(a)** 以 6,012 e^- $Å^{-2}$的注量接受 300-keV 电子辐照**(b)** 前后的透射电子显微镜图像。插图为对应的快速傅里叶变换（FFT）图样。**c,** 从 0 到 6,012 e^- $Å^{-2}$的剂量分辨 FFT 演变。

通过频域热反射法测量的热导率

频域热反射法热导率测量方法

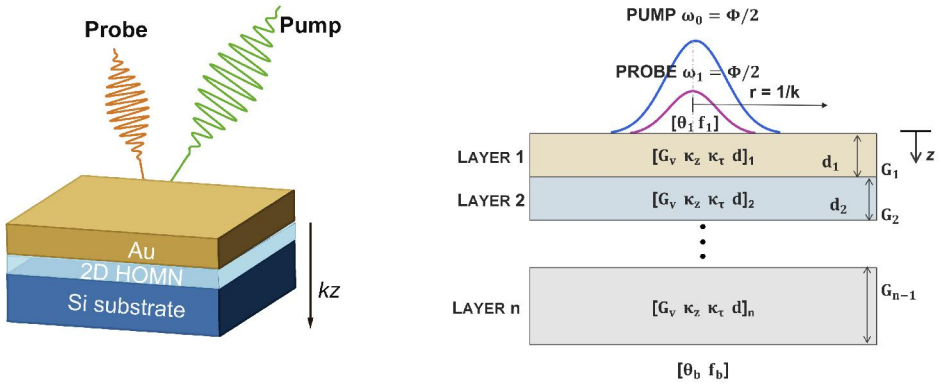
采用频域热反射法（FDTR）在室温下测量样品的面外热导率。FDTR 是一种非接触式光学泵浦-探测技术，通过测量调制泵浦信号与相应热反射响应之间频率相关的相位滞后来确定热学性质。测得的相位滞后受多层结构热学性质的影响，并通过热扩散模型[67–69]进行分析。

频域热反射法系统的光学配置和测量原理如补充图91所示。488 nm连续波泵浦激光器的调制频率范围为10 kHz至10 MHz，从而在样品表面产生周期性加热；与其同轴对准的532 nm连续波探测激光器则通过换能器的热反射响应监测由此产生的表面温度振荡。光电探测器收集反射的探测信号，锁相放大器测量泵浦调制与探测响应之间的相位滞后。



补充图 91 | 频域热反射法测量的光学配置。

进行FDTR测量前，采用磁控溅射在样品表面沉积了一层厚100 nm的Au换能器层。Au层既作为泵浦激发的光吸收体，也作为检测表面温度变化的热反射换能器。由此形成的测量结构被建模为Au/聚合物薄膜/Si基底多层结构（补充图92）。



补充图 92 | 调制泵浦光束在沉积于二维 HOMN-L4 薄膜上的 Au 换能器中产生周期性热通量。同轴聚焦探测光束通过 Au 的热反射响应，检测相应的表面温度振荡。利用三维多层热扩散模型拟合测得的频率依赖相位响应，以提取二维 HOMN-L4 薄膜的有效面外热导率。

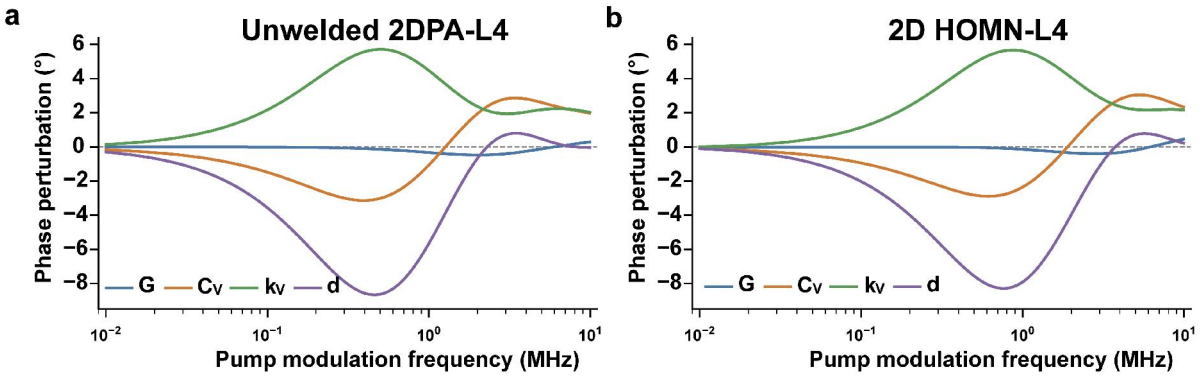
使用多层热扩散模型拟合测得的频率相关相位响应，该模型纳入了每一层的热导率（）、体积热容（C_v）、厚度（d）和界面热导（G）。FDTR热模型所用的相应输入参数汇总于补充表9。Au换能器层的厚度在沉积过程中加以控制，并通过触针式轮廓仪进行独立表征；样品厚度则由原子力显微镜测定。聚合物薄膜的初始估计值C_v由粉末差示扫描量热法（DSC）测量获得。有效高斯激光光斑半径定义为光强为1/e2时的半径，通过光束偏移测量独立确定，并在多层热扩散模型中固定为9.14 μm。

补充表 9 | FDTR热模型所用的输入参数。粗斜体显示的参数为拟合所用的初始值，并在拟合过程中进行了优化。其他参数则根据独立测量或文献值固定。Au/聚合物和聚合物/Si界面之间的界面热导（G）固定为 50 MW m^{-2} K^{-1}，有效光束半径测得为9.14 μm。

	C_v (MJ $m^{-3}K^{-1}$)	（W $m^{-1}K^{-1}$）	d (纳米)
Au	2.48	180	100
2DPA-L4/二维高度取向分子网络-L4	***1.47****	***0.2***	390/220
硅	1.64	145	Bulk

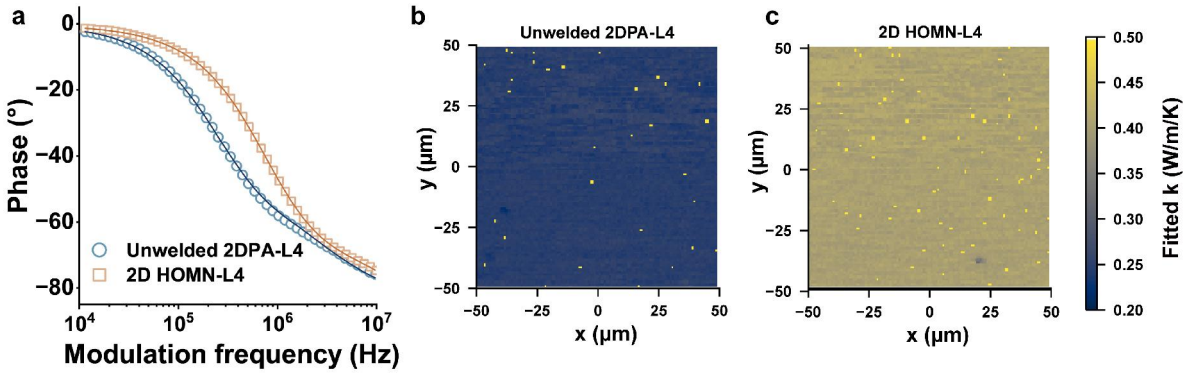
*聚合物薄膜的体积热容通过粉末差示扫描量热法测定 .

进行敏感性分析，以评估参数提取的可靠性，并确定 FDTR 热模型的拟合策略[67,70]。如补充图93所示，拟合参数的相位敏感度呈现出明显的频率依赖特性。在测量频率范围内，G 的敏感度可忽略不计，表明在合理范围内改变假定的G 值，对提取出的热导率影响极小。因此，在拟合过程中，根据先前研究[71–73]报告的广泛认可的数值 50 MW m^{-2} K^{-1}固定 G 。相比之下，C_v的敏感度呈现不同的频率依赖行为，且趋势相反。这种显著不同的敏感度特性降低了参数相关性，使得能够通过拟合过程[68,74]独立提取C_v 和。



补充图 93 | FDTR测量的参数灵敏度。a、b，分别扰动未焊接2DPA-L4薄膜和二维HOMN-L4 薄膜的金/样品界面热导G 、体积热容C_v、薄膜热导率和薄膜厚度d 所产生的频率相关相位响应。

在拟合过程中，将通过独立方式确定的参数保持不变，而将所关注的未知热学性质，即 C_v 和 κ，通过最小化实验相位响应与多层热扩散模型计算所得相位响应之间的差异进行优化。如补充图94a所示，为减小误差，对十次独立测量结果取平均后得到的相位滞后表现出连续的频率依赖性，且实验数据与多层热模型计算得到的相位响应吻合良好。单点频率扫描测量得到的κ 分别为未焊接的2DPA-L4和2D HOMN-L4的0.24±0.03和0.39±0.05 W $m^{-1}K^{-1}$，而C_v 分别为1.59±0.17和1.62±0.14 MJ $m^{-3}K^{-1}$。



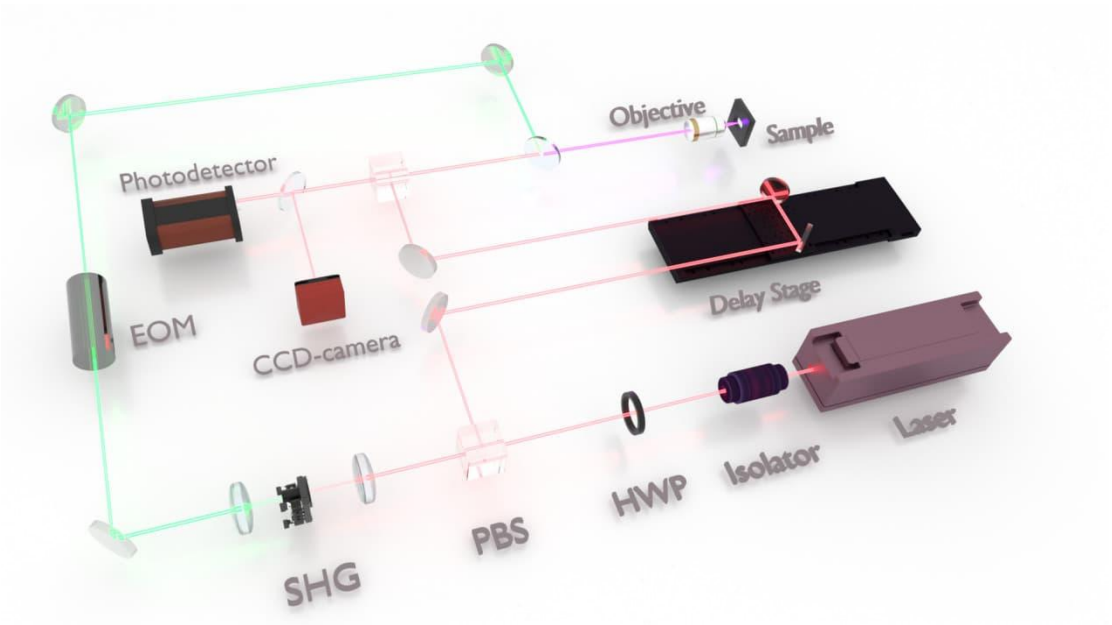
补充图 94 |未焊接的2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜的频域热反射法表征。 a，代表性相位滞后随调制频率的变化。符号表示实验数据，实线表示相应的多层热扩散拟合。b、c，未焊接的2DPA-L4薄膜（b）和2DHOMN-L4 薄膜（c）拟合得到的有效面外热导率空间分布图，采用相同的色标显示。

为进一步评估薄膜的空间均匀性并获得具有统计代表性的面外热学性质，在面积为 100×100 μm^2 、空间步长为 1 μm的区域内进行了二维频域热反射法映射测量。如补充图94b、c所示，提取出的热导率分布在测量区域内呈现出相对均匀的空间轮廓。通过频域热反射法映射获得的平均面外热导率分别为未焊接的2DPA-L4和2D HOMN-L4的0.25±0.005和0.41±0.008 W $m^{-1}K^{-1}$ ，相应拟合得到的C_v 分别为1.61±0.06和1.64±0.06 MJ $m^{-3}K^{-1}$。随后，使用高斯拟合进一步分析通过映射测量获得的热导率分布。分布范围窄且空间变化小，表明薄膜具有良好的热学性质均匀性，证明了样品制备过程具有较高的可重复性和可靠性。

通过时域热反射测量热导率

时域热反射热导率测量方法

时域热反射（TDTR）通过监测样品对脉冲激光加热的光学响应来测量热输运。该技术已用于表征具有广泛热导率范围的材料[75–82]。在本工作中，采用时域热反射测量未焊接2DPA-L4薄膜和二维 HOMN-L4 薄膜在296.15 K下的面外热导率和界面热导。每种薄膜均涂覆了一层铝膜，用于吸收泵浦能量并充当热反射换能器。对于较小的温度变化，铝反射率的变化近似与其温度变化成正比，因此可利用探测光束监测热响应。



补充图 95 | 基于时域热反射的超快泵浦-探测装置概览。偏振分束器（PBS）；半波片（HWP）；电荷耦合器件相机（CCD camera）；二次谐波发生器（SHG）；电光调制器（EOM）。

实验装置如补充图 95所示。在我们的时域热反射装置中，采用了一台光纤飞秒激光器（ALCOR 1064-2，Spark Lasers），其中心波长为1064纳米，标称重复频率约为80 MHz，规定脉冲持续时间小于100 fs。激光输出被分为泵浦光束和探测光束。泵浦光束首先通过 β-硼酸钡（BBO）晶体中的二次谐波产生过程倍频至532 nm，随后使用电光调制器（EOM）以4 MHz进行调制。泵浦脉冲聚焦到铝涂层样品表面后，被换能器吸收并产生快速的温升。随后，使用探测光束通过铝的温度依赖反射率监测热响应。机械延迟台控制泵浦脉冲和探测脉冲的相对到达时间，从而记录响应随延迟时间的变化。反射的探测光由光电探测器接收，参考泵浦调制频率的锁相放大器测量同相分量和正交分量。完成仪器相位校准后，将相位延迟曲线拟合至多层热扩散模型，以确定面外热导率和界面热导。

样品的热响应采用多层热扩散模型计算[83,84]，该模型考虑了周期性激光加热以及热量在各层和界面间的热传输。泵浦功率的调制分量在频域中可表示为 $Q(\omega)$：

$$Q(\omega)=\frac{2\pi Q_m}{T}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta(\omega-\omega_m-k\omega_s)e^{-in\omega_m T_0} \tag{22}$$

其中，$_m$ 为每个泵浦脉冲的功率，T 为相邻脉冲的时间间隔，$_m$ 为角度调制频率，$_s$ 为激光角重复频率，$_0$ 为泵浦脉冲与探测脉冲之间的任意延迟时间。该符号表示狄拉克δ函数。对于每一层，利用传递矩阵关联其上、下表面的温度响应和热流。材料层和界面的关系见补充方程23和24：

$$\begin{bmatrix}\theta_b\\ f_b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cosh(qd) & \frac{-1}{\sigma_z q}\sinh(qd)\\ -\sigma_z q\sinh(qd) & \cosh(qd)\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\theta_t\\ f_t\end{bmatrix} \tag{23}$$

$$\begin{bmatrix}\theta_b\\ f_b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & G^{-1}\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\theta_t\\ f_t\end{bmatrix} \tag{24}$$

其中 θ_b 和 θ_t 分别表示一层顶面和底面的温度，f_b 和 f_t表示相应的热流。面外热导率和层厚度分别记为 σ_z 和 d。对于三维热传导，$q Ci=\xi\sigma\ +\xi\sigma\ +\omega\ \ \sigma$，其中，$_x$ 和$_y$ 是与两个面内方向上的傅里叶变换相关的空间角频率。体积热容记为$_v$。在多层系统中，温度与热流通过以下矩阵方程相关联：

$$\begin{bmatrix}\theta_b\\ f_b\end{bmatrix}=M_n M_{n-1}\ldots M_1=\begin{bmatrix}A & B\\ C & D\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\theta_t\\ f_t\end{bmatrix} \tag{25}$$

整个系统的频域响应函数可写为：

$$H(\omega)=\frac{A_m A_s}{4\pi^2}\iint_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{D}{C}\right)\exp\left(-\frac{\left(w_{m,x}{}^2+w_{s,x}{}^2\right)\xi_x{}^2+\left(w_{m,y}{}^2+w_{s,y}{}^2\right)\xi_y{}^2}{8}\right)d\xi_x d\xi_y \tag{26}$$

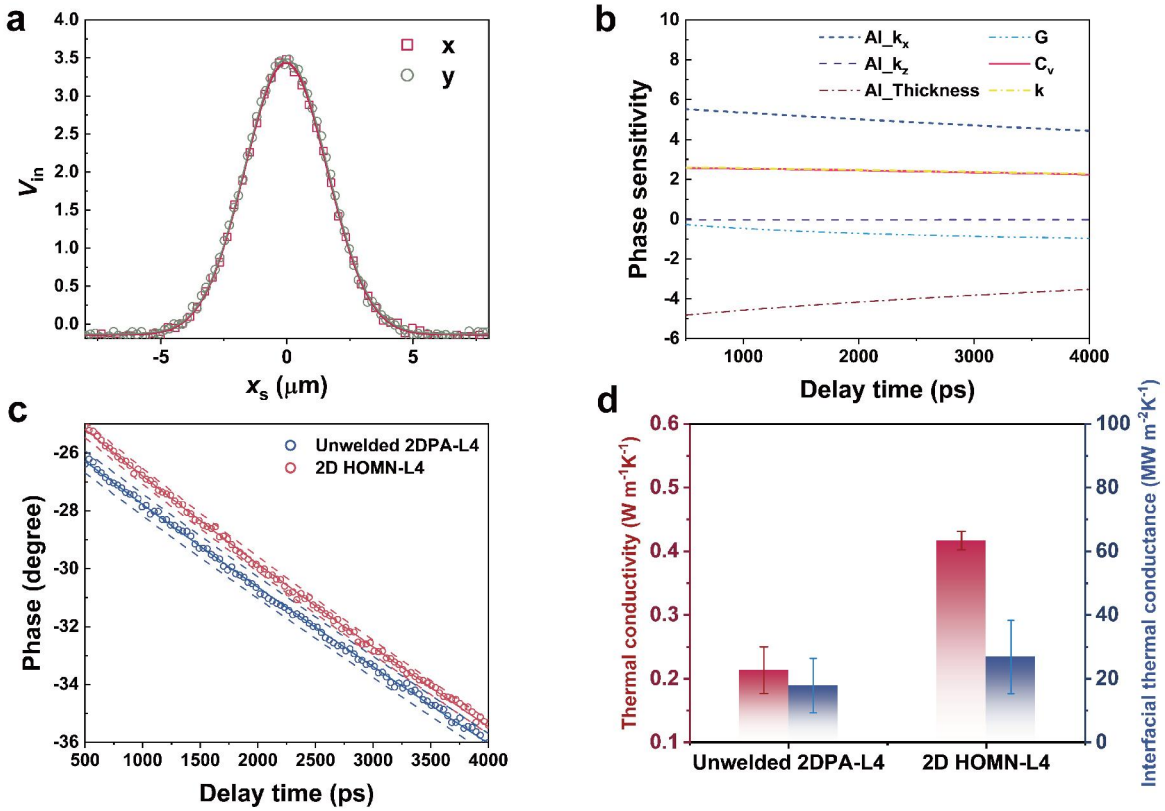
其中，$_{0,x}$ 和$_{s,x}$ 是 $1/^2$ 泵浦光束和探测光束沿x方向的强度半径。A_m 是吸收功率，A_s 是反射探测功率。泵浦激发产生的温度响应为 $\Theta(\ )(\ )(\ )H\ Q\omega\ =\ \ \omega\ \ \omega$。延迟探测脉冲对表面反射率随温度变化的响应进行采样。计入激光重复频率谐波后，在$_m$ 处解调的传递函数为：

$$Z(\tau)=K\sum_{n=-\infty}^{\infty}H(\omega_{\mathrm{m}}+n\omega_s)e^{in\omega_s\tau} \tag{27}$$

其中，是泵浦-探测延迟，探测脉冲在泵浦脉冲之后到达时，该延迟为正。与延迟无关的因子包含脉冲能量、热反射系数和探测增益。锁相放大器测量复信号的同相分量和正交分量，分别定义为 $=\mathrm{Re}_0$ 和 $=\mathrm{Im}_0$ ，。

$$\{\ (\ \ )\}\qquad\qquad\{\ (\ \ )\}$$

进行时域热反射测量之前，使用Lesker LAB18系统，通过电子束蒸发在每个样品表面沉积一层铝膜。该铝层既用作泵浦脉冲的吸收层，也用作探测时的热反射换能器。通过皮秒超声测得的声学回波独立确定其厚度[75,85]。使用塞贝克系数测量系统（SBA 458 Nemesis，NETZSCH）测量铝膜的电导率。随后根据维德曼–弗兰茨定律估算热导率，$\kappa_{\mathrm{Al}}=L\sigma T$，得出数值为150 W m^{-1} K^{-1}，其中L 是洛伦兹数，σ 是电导率，而T 是温度。使用光束偏移法表征泵浦光束和探测光束的空间重叠情况[86]。对光束偏移剖面进行高斯拟合，得到卷积后的 $1/e^2$ 直径为4。64 μm。补充图96a显示了沿x 和y 方向测得的剖面及其高斯拟合。两个方向上拟合得到的直径相近，表明泵浦-探测光束的重叠剖面近似为圆形。



补充图 96 |(a) 光束偏移信号V_{in} 随沿x （方块）和y （圆圈）方向位移（μm）的变化。(b) 分别通过扰动热边界电导、薄膜体积热容和薄膜热导率所产生的时间相关相位响应。(c) 测得的热反射相位信号随延迟时间的变化（圆圈），以及对热输运模型的最佳拟合结果（实线）。虚线表示热导率与最佳拟合值相差 ±10% 时模型的预测结果。(d) 未焊接的2DPA-L4与2DHOMN-L4薄膜的面外热导率和界面热导对比。

在当前测量条件下，热导率和体积热容的灵敏度曲线呈现相似的趋势，因此难以同时拟合这两个参数，如补充图96b所示。因此，通过 FDTR测量确定未焊接的2DPA-L4和二维 HOMN-L4 薄膜的体积热容分别为 1.61 和 1.64 MJ m^{-3} K^{-1}。补充图 96c 显示了在 4 MHz 调制频率下测得的相位随泵浦-探测延迟的变化，以及相应的模型拟合结果。通过将相位数据拟合至上述三维多层热扩散模型，提取了面外热导率和界面热导。未焊接的 2DPA和二维 HOMN-L4 薄膜的厚度分别为 1.17 和 1.36 μm。两者的厚度均远大于其在 4 MHz 下对应的面外热侵彻深度，估算值分别约为 0.103 和 0.142 μm。在每个样品上随机选取五个位置进行测量，结果如补充图96d所示。二维 HOMN-L4 的平均面外热导率为 0.4168±0.0143 $Wm^{-1}K^{-1}$，比未焊接的2DPA-L4高约 95.31%；后者为 0.2134±0.0367 $Wm^{-1}K^{-1}$。二维 HOMN-L4 的平均界面热导 G 为 26.81±11.51 MW m^{-2} K^{-1}，未焊接的 2DPA-L4则为 17.85±8.54 MW m^{-2} K^{-1}。

补充视频

补充视频 1 | 厚度为 78 纳米的自支撑二维 HOMN-L8 纳米薄膜的宏观承载行为

直径为 6 cm 的悬空纳米薄膜依次承载 17 颗单颗质量为 0.3 g 的金属球。在整个加载过程中，未观察到断裂或灾难性裂纹扩展，展现了共价焊接网络卓越的厘米尺度机械完整性。

补充视频 2 | 厚度为 96 纳米的自支撑二维 HOMN-L4 纳米薄膜的宏观承载行为

直径为 6 cm 的悬空纳米薄膜依次承载 8 颗单颗质量为 0.15 g 的金属球。在整个加载过程中，未观察到断裂或灾难性裂纹扩展，展现了共价焊接网络卓越的厘米尺度机械完整性。

补充视频 3 | 受损二维 HOMN-L4 的抗撕裂演示

尽管球体造成了局部穿透，薄膜仍继续承载，而损伤保持局部化。视频记录显示，在持续加载下未观察到明显的裂纹扩展，这与共价焊接在局部结构损伤后仍能保持残余承载能力的情况一致。

补充参考文献

46. Caravatti, P., Bodenhausen, G. & Ernst, R. R. 异核固态相关光谱。《化学物理快报》**89**，363–367（1982年）。https://doi.org/10.1016/0009- 2614(82)80001-8 47. Frisch, M. J.et al. Gaussian 16，C.01版（Gaussian公司，康涅狄格州沃灵福德，2019年）。48. Jeznach, O., Kolbuk, D. & Sajkiewicz, P. 各种脂肪族聚酯纳米纤维和薄膜的氨解。《聚合物》**11**，1669（2019年）。https://doi.org/10.3390/polym11101669 49. Pronoitis, C., Hua, G., Hakkarainen, M. & Odelius, K. 生物基聚酰胺热固性材料：从简便的一步合成到强韧且柔性的材料。《大分子》**52**，6181– 6191（2019年）。https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00359 50. Lim, C. Y. et al. 琥珀酰亚胺酯表面化学：氨解与水解竞争对蛋白质共价固定的影响。《朗缪尔》**30**，12868–12878（2014年）。https://doi.org/10.1021/la503439g 51. Son, D. et al. 用于在分子层面表征聚合物纳米复合材料的基于X射线的光谱技术。《聚合物》**12**，1053（2020年）。https://doi.org/10.3390/polym12051053 52. Miller, T. S. et al. 氮化碳：一类新型功能材料的合成与表征。《物理化学化学物理》**19**，15613–15638（2017年）。https://doi.org/10.1039/c7cp02711g 53. Peng, Y., Luo, G., Hu, Y. & Xiong, D.-B. 具有层间石墨烯多层结构的亚微米层状铜中的动态变形机制。《材料学报》**252**，118941（2023年）。https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118941 54. Peng, Y., Luo, G., Chen, J., Hu, Y. & Xiong, D.-B. 石墨烯/铜纳米层状复合材料在极高应变率弹道穿孔下增强的能量耗散。《复合材料*A*辑：应用科学与制造》**172**，107611（2023年）。https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107611 55. Peng, Y., Luo, G., Hu, Y. & Xiong, D.-B. 激光诱导高超声速微弹丸冲击下仿珍珠层石墨烯/铜纳米复合材料的极高应变率变形。《复合材料*B*辑：工程》**235**，109763（2022年）。https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109763 56. Veysset, D., Sun, Y., Kooi, S. E., Lem, J. & Nelson, K. A. 大气环境和真空下的激光驱动高速微粒发射器。《国际冲击工程杂志》**137**，103465（2020年）。https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2019.103465 57. Palmer, G., Sahai, A., Allofs, D., Neeb, D. & Guelhan, A. 使用GBK实验数据评估颗粒阻力模型。第二届飞行器国际会议，

气动热力学、再入任务与工程 (2022)。美国国家航空航天局 NTRS 文档编号 20220007039。https://ntrs.nasa.gov/citations/20220007039 58. Yungwirth, C. J., O'Connor, J., Zakraysek, A., Deshpande, V. S. 和 Wadley, H. N. G. 混合夹层板概念在弹丸撞击防护中的探索。*J. Am.Ceram. Soc.* **94**, s62–s75 (2011)。https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04501.x 59. Goldsmith, W. 和 Finnegan, S. A. 金属靶材在弹道速度及以上条件下的侵彻与穿孔过程。*Int. J. Mech. Sci.* **13**, 843–866 (1971)。https://doi.org/10.1016/0020-7403(71)90111-1 60. Gupta, N. K., Iqbal, M. A. 和 Sekhon, G. S. 钝头及半球头弹丸撞击薄铝板行为的实验与数值研究。*Int. J. Impact Eng.* **32**, 1921–1944 (2006)。https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2005.06.007 61. Dong, J. L. 等。单层金属玻璃纳米薄膜对高速微粒侵彻的抗冲击性能。*Extreme Mech. Lett.* **44**, 101258 (2021)。https://doi.org/10.1016/j.eml.2021.101258 62. Kagias, M. 等。超表面辅助全息光刻制备吸能纳米架构片材。*Adv. Mater.* **35**, e2209153 (2023)。https://doi.org/10.1002/adma.202209153 63. Abbud, L. H., Talib, A. R. A., Mustapha, F., Tawfique, H. 和 Najim, F. A. 透明材料在高速冲击下的行为。*Int. J. Mech. Mater. Eng.* **5**, 123–128 (2010) 64. Abdel-Salam, M. H., Nouh, S. A., Radwan, Y. E. 和 Fouad, S. S. 质子辐照对 Makrofol DE 7-2 聚碳酸酯结构及力学性能的影响研究。*Mater. Chem. Phys.* **127**, 305–309 (2011)。https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.017 65. Parada, M. A., de Almeida, A., Volpe, P. N., Muntele, C. 和 Ila, D. 1 MeV 质子轰击对聚偏二氯乙烯聚合物薄膜的损伤效应。*Surf. Coat. Technol.* **201**, 8052–8054 (2007)。https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.319 66. Martínez-Pardo, M. E., Cardoso, J., Vázquez, H. 和 Aguilar, M. MeV 质子辐照聚苯乙烯和低密度聚乙烯薄膜的表征。*Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **140**, 325– 340 (1998)。https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00013-5 67. Kirsch, D. J. 等。使用频域热反射法（FDTR）测量热导率的仪器指南。*Rev. Sci. Instrum.* **95**, 103006 (2024)。https://doi.org/10.1063/5.0213738

68. Schmidt, A. J., Cheaito, R. 和 Chiesa, M. 一种用于热学性质表征的频域热反射法。*Rev. Sci. Instrum.* **80**, 094901 (2009)。https://doi.org/10.1063/1.3212673 69. Schmidt, A. J., Cheaito, R. 和 Chiesa, M. 通过频域热反射法表征金属薄膜。*J. Appl. Phys.* **107**, 024908 (2010)。https://doi.org/10.1063/1.3289907 70. Jiang, P., Qian, X. 和 Yang, R. 教程：利用时域热反射（TDTR）表征块体和薄膜材料的热学性质。*J. Appl. Phys.* **124**, 161103 (2018)。https://doi.org/10.1063/1.5046944 71. Yao, Y., Yang, H., Yang, R. 和 Qian, X. 使用频域热反射显微术对热界面材料的热学性质成像。*Thermo-X* **2**, 202612 (2026)。https://doi.org/10.70401/tx.2026.0020 72. Majumdar, S. 等。金属引线的振动失配控制自组装单分子层结的热导。*Nano Lett.* **15**, 2985–2991 (2015)。https://doi.org/10.1021/nl504844d 73. Majumdar, S., Malen, J. A. 和 McGaughey, A. J. H. 协同分子行为增强二元自组装单分子层结的热导。*NanoLett.***17**, 220–227 (2017)。https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03894 74. Li, X. 等。边缘朝向的二维聚酰胺薄膜具有高厚度方向热导率。*Nano Lett.* **25**, 8948–8953 (2025)。https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5c01036 75. Li, S. 等。砷化硼在高压下的反常热输运。*Nature***612**, 459–464 (2022)。https://doi.org/10.1038/s41586-022-05381-x 76. Li, M. 等。电控分子热开关。*Science* **382**, 585–589 (2023)。https://doi.org/10.1126/science.abo4297 77. Kang, J. S., Li, M., Wu, H., Nguyen, H. 和 Hu, Y. 砷化硼高热导率的实验观测。*Science* **361**, 575–578 (2018)。https://doi.org/10.1126/science.aat5522 78. Li, M., Kang, J. S. 和 Hu, Y. 使用一种新的非对称光束时域热反射（非对称光束时域热反射）方法测量各向异性热导率。*Rev. Sci.Instrum.* **89**, 084901 (2018)。https://doi.org/10.1063/1.5026028 79. Li, M. 等。二维黑磷中的各向异性热边界电阻：界面能量输运的实验与原子级建模。*Adv. Mater.* **31**, 1901021 (2019)。https://doi.org/10.1002/adma.201901021

80. Li, S. 等. 立方砷化硼晶体的高热导率。*Science* **361**, 579–581 (2018). https://doi.org/10.1126/science.aat8982 81. Hu, Y., Zeng, L., Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S. 和 Chen, G. 通过纳米尺度弹道输运绘制热导率的光谱映射。*Nature Nanotechnology* **10**, 701–706 (2015). https://doi.org/10.1038/nnano.2015.109 82. Hutchins, W. 等. 六方氮化硼中的双曲声子-极化激元模态实现固体界面间的超快倏逝热传递。*Nature Materials* **24**, 698–706 (2025). https://doi.org/10.1038/s41563-025-02154-5 83. Schmidt, A. J. 从纳米尺度到宏观尺度的热输运光学表征。博士学位论文，麻省理工学院 (2008)。84. Cahill, D. G. 时域热反射中层状结构热流的分析。*Review of Scientific Instruments* **75**, 5119–5122 (2004). https://doi.org/10.1063/1.1819431 85. Hohensee, G. T., Hsieh, W.-P., Losego, M. D. 和 Cahill, D. G. 低界面刚度情况下的皮秒声学解读。*Review of Scientific Instruments* **83**, 114902 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4766957 86. Feser, J. P. 和 Cahill, D. G. 使用偏移激光光斑的时域热反射法探测各向异性热输运。*Review of Scientific Instruments* **83**, 104901 (2012). https://doi.org/10.1063/1.4757863