

金属烯——新兴的二维纳米材料

艾轩¹, 李淑妮^{2,*}, 陈煜^{1,*}

¹ 陕西师范大学材料科学与工程学院, 西安 710119

² 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 金属烯是由金属原子组成的一种新兴的二维金属材料, 其厚度仅为一个或几个原子层。由于具有超薄的片层结构, 材料拥有超高的比表面积和原子利用率, 使其受到广泛关注。本文简要介绍金属烯的定义和分类、制备方法以及在电催化水分解和生物医药方面的应用。

关键词: 金属烯; 二维纳米材料; 超薄结构; 制备; 应用

中图分类号: G64; O6

Metallene: An Emerging Two-Dimensional Nanomaterial

Xuan Ai¹, Shuni Li^{2,*}, Yu Chen^{1,*}

¹ College of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: Metallene, a novel two-dimensional metallic material composed of metal atoms, exhibits a thickness of only one or a few atomic layers. Its ultra-thin layer structure endows metallene with exceptionally high specific surface area and atomic utilization efficiency, attracting considerable attention. This paper provides a concise overview of metallene, covering its definition, classification, preparation methods, and applications in electrocatalytic water splitting and biomedical fields.

Key Words: Metallene; Two-dimensional nanomaterial; Ultra-thin structure; Preparation; Application

超薄二维纳米材料是指厚度仅为单个原子或几个原子的二维纳米材料。2004年石墨烯的发现, 使超薄二维材料的研究和探索进入新的热潮。石墨烯是一种超薄的二维碳材料, 具有大的比表面积、优异的电导率和热导率等特性^[1]。石墨烯优异的光学、电子、化学和物理特性促使研究者探索其他具有类似结构特征的超薄二维纳米材料。金属烯, 是由金属原子组成的一种新兴的二维金属材料^[2], 厚度仅为一个或几个原子层, 通常展示出比石墨烯更高的导电性和可调控的电子性质。这些独特的性质使得金属烯具有重要的应用前景。但是, 随着厚度减小, 表面能显著增加, 原子厚度超薄金属烯的合成仍然是一个巨大挑战。尽管金属烯的研究还处于相对早期阶段, 且面临着合成难度大和稳定性等挑战, 但其展现的潜力已吸引了广大科学工作者的广泛关注。

1 金属烯简介

1.1 定义和特性

2014年李亚栋院士在一篇关于Rh二维纳米材料合成的报道中率先提出“金属烯”的概念^[2]。他们类比石墨烯, 将单层金属纳米片称为“金属烯”。然而, 与石墨烯类似, 金属烯片层之间因范德

收稿: 2024-05-20; 录用: 2024-07-03; 网络发表: 2024-12-23

*通讯作者, Emails: lishuni@snnu.edu.cn (李淑妮); chenyu001@snnu.edu.cn (陈煜)

基金资助: 国家自然科学基金(22309108, 22272103); 陕西高等教育教学改革研究重点项目(23ZZ021)

华力和静电作用等,也会发生类似的聚集现象,这使得获得独立的单层金属片非常困难。因此,目前报道的金属烯通常指厚度小于5 nm的原子薄层二维金属。

相比其他非二维材料及其块体材料,金属烯具有一些独特的性质。首先,金属烯的原子薄层结构赋予其超高的表面积,使其能够在表面和边缘暴露出超高比例的配位不饱和金属原子,而这些通常被认为是活性中心,从而提高其催化性能。金属烯的超薄特性还可以显著减少反应物和产物的扩散距离以及电荷转移距离,从而加速催化过程中的物质和电荷传递。

1.2 分类

一般来说,金属烯的独特性质可以通过改变其组成、尺寸、厚度和表面化学性质来调整,但主要是由金属本身的性质决定的。目前报道的金属烯^[3-5],主要分为三大类(图1): (1) 主族金属,如Ga、Ge、Pb、Sb和Bi; (2) 过渡金属,包括贵金属(如Au、Pd、Pt、Ru、Ir、Rh和Ag)和非贵金属(如Fe、Co、Ni、Cu和Zn); (3) 合金。

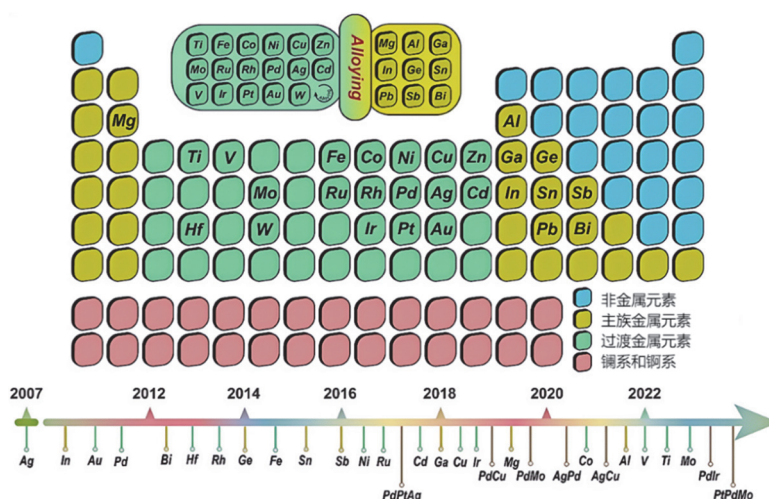


图1 元素周期表中各种金属烯的概况^[5]

2 金属烯的合成

为避免金属烯片层之间的聚集,常用的合成策略包括表面功能化、金属烯形貌调控、金属烯复合材料形成等,达到减少金属烯堆叠的目的。虽然,常规的层状二维材料很容易通过机械剥离法获得超薄二维纳米材料。然而,大部分金属烯不适合使用自下而上的机械剥离技术制备,这是因为金属通常具有很强的金属键。因此,金属烯的合成仍面临巨大的挑战。

2.1 自上而下法

类比石墨烯等层状材料,少部分具有层状结构的金属可以很容易从其块状金属中剥离,从而获得金属烯。Bi和Sb以层状结构结晶,这有利于通过剥离法形成金属烯。例如,在仲丁醇中通过液相剥离技术可以制备厚度约为0.6 nm的Sb金属烯(图2a)^[6]。在异丙醇中通过液相剥离技术可获得厚度约为1.2 nm的Bi金属烯(图2b)^[7]。

2.2 自下而上法

与具有层状结构的Bi和Sb不同,大多数金属表现出良好的各向同性生长习性,因此更倾向于生成具有三维对称结构的晶体。随着合成技术的发展,研究人员们通过配体限制生长、空间限制生长和模板定向生长等方式,成功制备了大量金属烯。

(1) 配体限制生长

通过不同配体与金属的强相互作用,使配体与金属特定晶面结合,从而有效阻止金属沿此晶面取向生长,形成金属烯。在反应过程中,特定的有机分子(配体)吸附在金属表面,通过配体与金属的

相互作用来调控金属的成核和生长过程。配体的选择性吸附可以限制金属在某些晶面上的生长，从而形成二维金属烯。配体不仅可以控制成核位置，还可以调节成核速率和生长速率，确保形成单层或少层的金属薄片，因此，配体的选择在合成过程中至关重要。例如，以乙酰丙酮钯为前驱体，在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和CO气体协同作用下，因CO强吸附于Pd纳米片的(111)晶面上，阻止了其沿此方向上的生长，可得到六边形Pd金属烯(图3a)^[8,9]。在苯甲醇、甲醛和PVP分别作为溶剂、还原剂和表面活性剂时，乙酰丙酮铑(Rh(acac)₃)被甲醛高温分解释放的CO还原，成功合成了厚度仅为0.4 nm的超薄Rh金属烯(图3b)^[2]。

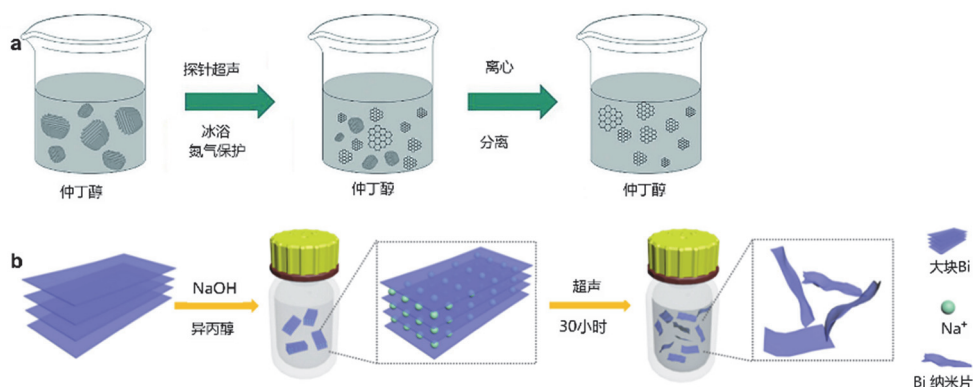


图2 Sb金属烯(a)^[6]和Bi金属烯(b)^[7]液相剥离技术

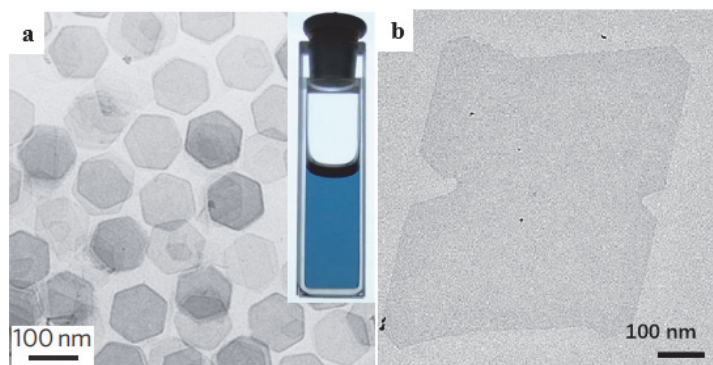


图3 配体限制生长法合成的六边形Pd金属烯(a)^[8]和超薄Rh金属烯(b)^[2]

(2) 空间限制生长

空间限制生长是一种通过物理和化学手段在受限空间内控制材料生长的方法，用于合成具有特定形貌和结构的纳米材料。该方法利用模板、纳米反应器或其他受限环境来控制材料的成核和生长过程，从而获得二维金属材料。层状双氢氧化物(LDHs)是一种具有层状结构的物质。在其结构中，层板带正电荷，层间阴离子可以平衡电荷。层间阴离子可被其他阴离子取代。例如，AuCl₄⁻阴离子可被交换进入Mg/Al-LDH的层间而被限域，当AuCl₄⁻被还原后，即可获得厚度约为1 nm的Au金属烯(图4)^[10]。

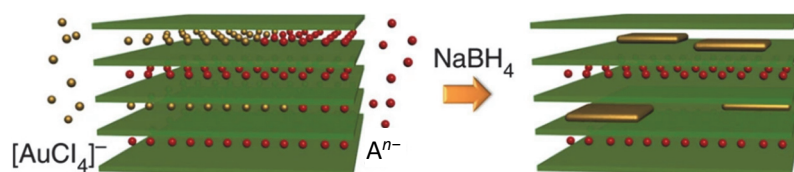


图4 空间限制生长法合成Au金属烯^[10]

(3) 模板定向生长

模板合成是一种有效的各项异性纳米结构的生长策略。这种方法使用预先合成的纳米材料或块状衬底作为模板限制纳米结构的生长。模板表面的化学和物理结构能够引导金属前驱体在其上选择性成核和生长，从而形成具有特定形貌和结构的金属烯。例如，使用金属氯化物与过渡金属氰化物 ($[M(CN)_n]^{2-/3-}$) 形成氰胶，然后将具有固体属性的氰胶作为模板，在金属离子还原的过程中原位生成 RhNi 金属烯(图5) [11]。

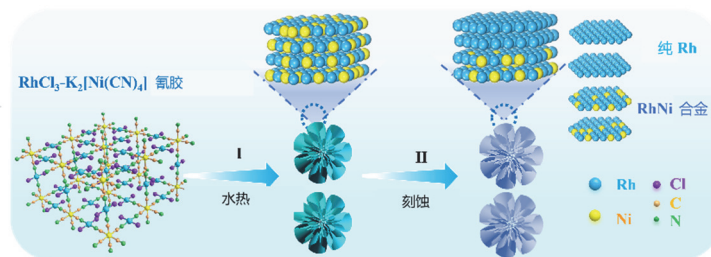


图5 氰胶模板法定向生长法合成RhNi合金金属烯^[11]

2.3 拓扑金属化

拓扑还原法是在不改变材料结构框架的前提下，直接去除材料中的氧，获得不同还原程度的材料。拓扑金属化策略可以先合成原子级厚度的片层状金属氧化物/氢氧化物，之后通过还原，在保持层状结构的同时，得到金属单质。例如， $RhCl_3$ 与高浓度KOH混合研磨煅烧得到层状 RhO_2 ，被 H_2 还原后得到厚度约为1.8 nm的Rh金属烯^[12] (图6)。

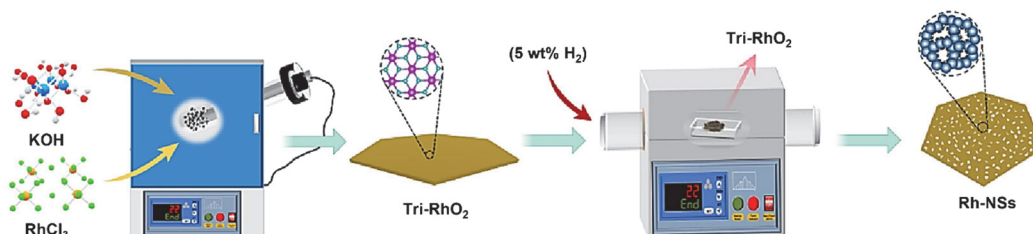


图6 拓扑金属化方法合成金属烯^[12]

3 金属烯的应用

金属烯既融合了二维结构的优点和金属的固有特性，也因其成分简单、具有高比表面积、电导率高等特征，使其广泛应用于各个领域，如电化学(电催化水分解、电催化二氧化碳还原、氮气还原、氧气还原以及Li/Na/K离子电池)^[13]、电学/光电传感器以及生物医学等。下面简单介绍金属烯在部分领域的应用。

3.1 在电催化水分解方面的应用

电解水作为高效环保的工业氢气生产的方法之一，受到研究人员的广泛关注。然而，由于动力学迟缓导致大的过电位，使电解水的实际应用受到严重阻碍。为了提升电解水效率，选用合适的电催化剂就显得十分重要。目前，贵金属(Pt、Pd、Ru、Rh和Ir等)纳米材料一直是析氢反应(HER)和析氧反应(OER)研究最广泛的电催化剂。然而，贵金属高昂的价格和稀缺性严重制约了其大规模使用。二维金属烯由于其表面丰富的活性位点和极高的原子利用率为降低催化剂的使用量提供了可能。此外，将贵金属与其他低成本金属进行合金化，不仅可以减少贵金属使用量，还可以调节催化剂的电子结构，从而进一步提高催化剂的活性。使用高温氰胶还原法制备的RhCo合金金属烯，在碱性、中性和酸性环境中，均表现出优异的HER和OER性能。这可以归因于RhCo金属烯的原子结构。RhCo金

属烯具有大的表面积和许多低配位缺陷原子，这有助于它们对OER和HER的高活性。此外，Co的引入可以调节Rh原子的电子性质，影响目标分子在电催化剂表面上的吸附能。因此，电子结构的改变有助于活性的增强(图7) [14]。

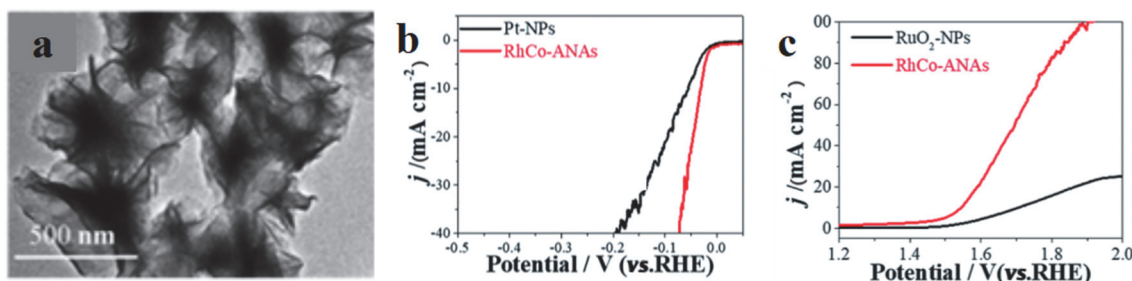


图7 (a) RhCo合金金属烯TEM图像；(b) HER测试；(c) OER测试

3.2 在能源转化方面

锂离子电池是我们日常生活中常见的一种典型的储能设备，在便携式电子设备和电动汽车中得到了广泛的应用。然而，石墨作为锂离子电池的一种商业化负极材料，其理论容量相对较低($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。因此，寻找具有更高理论容量的负极材料引起人们的广泛关注。

例如，超薄 SnO_2 纳米片作为锂离子电池的负极，在 $156 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下，50次循环后提供了 $534 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量，远远高于 SnO_2 纳米颗粒($355 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和空心球体($177 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [15]。这表明电极材料的结构对其性能有重要影响，也表明了二维纳米材料在锂离子电池中的应用前景。

此外，金属烯在超级电容器、太阳能电池等领域也具有广泛的应用前景。

3.3 在生物医药方面的应用

金属烯在生物医学领域受到关注，主要归因于两个方面。一方面，金属类药物已经在临床上使用了很长时间，而且取得很好的治疗效果 [16]。例如，铂基药物与DNA之间的相互作用是癌症治疗的关键 [17]。另一方面，金属烯具有优良的物理化学性质，而这些性质在其他传统的金属基药物中都不存在 [18]。例如，金属烯对光的强吸收有利于医学成像。金属烯的大比表面积可以使其作为有效的药物传输系统。另外，金属烯也逐步被作为消炎、抗菌和抗癌的纳米试剂(图8)，应用于光热治疗、光动力治疗和化学动力治疗 [5]。

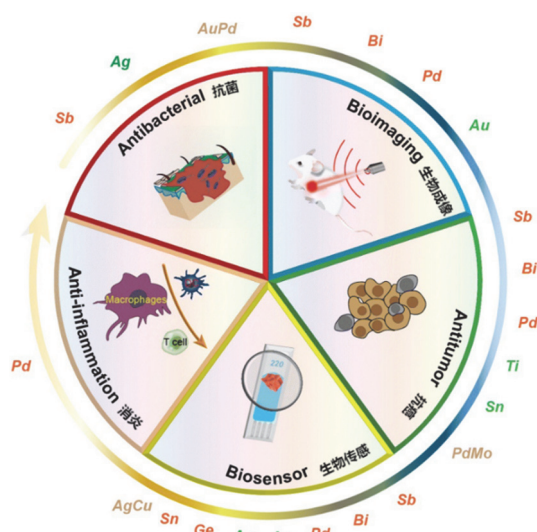


图8 不同金属烯在生物医学中的各种应用 [5]

然而, 在实际的应用中, 材料的生物效应是必须考虑的问题。尽管金属烯具有生物学上的潜力, 但它们的临床应用仍受潜在的生理毒性和其他危险因素的限制。与其他传统材料一样, 金属烯的生物效应, 如毒性、细胞摄取、药代动力学、纳米生物相互作用以及与特定细胞途径的相互作用与它们的组成、结构和物理化学性质密切相关(如尺寸、形态、表面性质、分散性和稳定性)^[19]。

4 结语

因为金属烯独特的物理化学性质, 如高表面积, 丰富的不饱和金属位点和丰富的缺陷位以及优异的导电性等, 使得金属烯在众多领域中具有广泛的应用前景。然而, 由于其合成相对困难, 金属烯的发展仍处于初级阶段, 面临诸多挑战。因此, 更多研究者的关注、丰富金属烯的合成方法, 利用原位表征技术研究其形成机制, 并拓展金属烯在各个领域的应用, 是推动金属烯发展的关键步骤^[20-22]。

参 考 文 献

- [1] Wu, J.; Lin, H.; Moss, D. J.; Loh, K. P.; Jia, B. *Nat. Rev. Chem.* **2023**, *7*, 162.
- [2] Duan, H.; Yan, N.; Yu, R.; Chang, C. R.; Zhou, G.; Hu, H. S.; Rong, H.; Niu, Z.; Mao, J.; Asakura, H.; *et al.* *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3093.
- [3] Changsheng, C.; Qiang, X.; Qi-Long, Z. *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 693.
- [4] Jiang, B.; Guo, Y.; Sun, F.; Wang, S.; Kang, Y.; Xu, X.; Zhao, J.; You, J.; Eguchi, M.; Yamauchi, Y.; *et al.* *ACS Nano* **2023**, *17*, 13017.
- [5] Lu, C.; Li, R.; Miao, Z.; Wang, F.; Zha, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 2833.
- [6] Zhang, F.; He, J.; Xiang, Y.; Zheng, K.; Xue, B.; Ye, S.; Peng, X.; Hao, Y.; Lian, J.; Zeng, P.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1803244.
- [7] Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Zhao, P.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Ma, J.; Liu, J.; *et al.* *Nano Energy* **2018**, *53*, 808.
- [8] Huang, X.; Tang, S.; Mu, X.; Dai, Y.; Chen, G.; Zhou, Z.; Ruan, F.; Yang, Z.; Zheng, N. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 28.
- [9] Cheng, Z.; Huang, B.; Pi, Y.; Li, L.; Shao, Q.; Huang, X. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1340.
- [10] Wang, L.; Zhu, Y.; Wang, J. Q.; Liu, F.; Huang, J.; Meng, X.; Basset, J. M.; Han, Y.; Xiao, F. S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6957.
- [11] Zhong, W.; Hong, Q. L.; Ai, X.; Zhang, C.; Li, F. M.; Li, X. F.; Chen, Y. *Adv. Mater.* **2024**, *32*, 231451.
- [12] Shi, J.; Sun, Q.; Zhu, W.; Cheng, T.; Liao, F.; Ma, M.; Yang, J.; Yang, H.; Fan, Z.; Shao, M. *Chem. Eng. J.* **2023**, *463*, 142385.
- [13] Liu, Y.; Dinh, K. N.; Dai, Z.; Yan, Q. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 1148.
- [14] Zhao, Y.; Bai, J.; Wu, X.-R.; Chen, P.; Jin, P.-J.; Yao, H.-C.; Chen, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 16437.
- [15] Wang, C.; Du, G. H.; Ståhl, K.; Huang, H. X.; Zhong, Y. J.; Jiang, J. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4000.
- [16] Liu, C.; Guo, L.; Wang, Y.; Zhang, J.; Fu, C. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *494*, 215332.
- [17] Rottenberg, S.; Disler, C.; Perego, P. *Nat. Rev. Cancer* **2020**, *21*, 37.
- [18] Prabhu, P.; Lee, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6700.
- [19] Bashir, M.; Mantoo, I. A.; Arjmand, F.; Tabassum, S.; Yousuf, I. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *487*, 215169.
- [20] 武建栋. 二维金属烯的可控制备及电催化应用研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [21] 童莘杰. 金属烯的合成及其电化学性能研究[硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023.
- [22] 张钰. 二维金属烯的设计合成及其在离子和小分子电化学传感中的应用[硕士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2023.