



硼团簇及其材料化学研究进展(I): 硼墨烯

李婉璐¹, 胡憾石¹, 赵亚帆¹, 陈欣¹, 陈藤藤², 简添², 王来生^{2*}, 李隽^{1*}

1. 清华大学化学系理论化学中心, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

2. 美国布朗大学化学系, Rhodes Island 02912, USA

*通讯作者, E-mail: Lai-Sheng_Wang@brown.edu; junli@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2017-11-09; 接受日期: 2017-11-24; 网络版发表日期: 2018-01-10

国家自然科学基金(编号: 21590792, 21521091)和美国国家科学基金(编号: CHE-1263745)资助项目

摘要 位于元素周期表中的第五位元素硼, 其丰富的化学结构和多样的成键方式仅次于有机化学和生物科学中的核心元素——碳元素. 硼的缺电子性质导致其必须通过多中心键的方式共享电子以平衡体系的电子分布, 因此硼团簇多具有独特的几何结构和电子离域的成键特性. 近年来, 硼团簇及其材料的研究越来越受到人们的重视, 并取得了一系列研究成果. 通过实验和理论计算, 发现小尺寸的硼团簇多具有平面结构. 2014年, 王来生与李隽两个研究团队合作发现了中心含六元环孔的平面 B_{36}^- 团簇并由此提出了硼墨烯(borophene)概念, 为二维硼材料的发展提供了新的研究方向. 最近中美科学家同时在金属衬底上合成了单层硼墨烯, 使得二维硼材料备受关注. 鉴于硼的缺电子特性, 可以借助于金属掺杂等方式形成各种不同的金属硼化物结构. 具有完美平面结构的 CoB_{18}^- 团簇以及准平面的 RhB_{18}^- 团簇的发现推动了金属掺杂硼墨烯(metallo-borophene)研究的发展. 本文从实验和理论两个方面, 对具有平面或准平面结构的纯硼团簇、金属掺杂硼团簇、二维无限延伸硼墨烯材料等进行了介绍和总结, 并展望了硼团簇二维材料的研究前景和潜在应用.

关键词 硼团簇, 硼墨烯, 电子结构, 光电子能谱, 金属掺杂, 多中心键

1 引言

硼在自然界中的含量相当丰富, 是人类生命的基础配件, 是生命起源过程中的重要元素^[1-4]. 作为一种用途多样的化工原料, 硼及其化合物被广泛应用于冶金、医药、化工、核工业、航空航天等各大行业. 不仅如此, 硼及其化合物已经从基础原料的“角色”登上了材料工业的“舞台”, 在工农业生产、高科技应用、新材料设计、核能材料等领域的应用日趋扩大^[5].

长期以来, 碳的团簇和纳米材料如富勒烯、石墨

烯、石墨炔、碳纤维等受到人们的广泛关注, 但硼团簇和材料的研究相对较少. 近年来, Wang课题组^[6,7]以及理论合作者对硼团簇进行了深入的研究. 团簇的尺寸一般介于原子和宏观体系之间, 因而表现出很多奇特的磁学、电学、光学等性质. 研究发现, 较小的硼团簇(例如, B_n , $n \leq 38$ 和 B_n^- , $n \leq 40$)一般为准平面或平面结构^[6,7], 其中许多结构具有离域电子结构和良好的芳香性, 为新型材料的设计提供了独特的思路. 目前, 二维材料如石墨烯的研究方兴未艾, 各类新型二维材料的研究层出不穷. 其中, 硼二维材料硼墨烯

引用格式: Li WL, Hu HS, Zhao YF, Chen X, Chen TT, Jian T, Wang LS, Li J. Recent Progress on the investigations of boron clusters and boron-based materials: borophene. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 98-107, doi: 10.1360/N032017-00185

(borophene)^[8]的首次提出至成功合成仅经历了两年时间, 硼材料明显具有十分广阔的发展空间和巨大的开发潜力, 其中硼烯材料被认为是石墨烯之外的最重要的新材料之一。

自2014年王来生和李隽领导的团队^[8]通过实验和理论合作研究发现含有六元环孔的 B_{36}^- 团簇的稳定结构, 并据此提出“硼烯”(borophene)概念以来, 二维硼材料存在的可能性备受关注。硼原子($B 2s^2 2p^1$)价层轨道只有3个电子, 少于其价层轨道数目, 导致硼的缺电子特性, 使其必须通过形成多中心键以共享电子, 从而产生了多种形式结构不同的三维硼晶型^[9-11], 如图1所示。目前, 除了 MgB_2 等含有 $(B_n)^-$ 的类石墨烯二维材料外, 绝大多数有关硼二维材料制备的研究目前仍只停留在理论阶段。由于它的前体制备成本较高且具有一定的毒性, 开展与此有关的实验较少。不过, 最近中美科学家同时在金属衬底上合成了单层硼烯, 引起了人们对二维硼材料的极大兴趣。硼烯独特的物理化学性质也有可能使其具有重要的应用前景^[12,13]。

本文结合理论计算和实验结果, 从不同尺寸的纯硼平面团簇、不同金属掺杂的硼团簇、二维材料硼烯及金属掺杂硼烯(metallo-borophene)等方面对有关硼烯及金属掺杂硼烯的研究进行了简要综述。

2 研究背景及硼元素的成键特点

1985年, 以 C_{60} 为代表的富勒烯的发现为单壁碳纳米管及单原子层石墨烯的研究奠定了基础, 并带动了从团簇科学到纳米材料科技的转变^[14-16]。受 C_{60} 团簇结构稳定性的启示, 唐敖庆等^[17]于1993年建立了一套碳和硼的共轭多面体关系, 并预测了相关类富勒烯的硼共轭多面体的对称性及采用量子化学方法计算了其几何参数和电子结构, 初步开展了硼的类富勒烯团簇的研究工作。1997年, Boustani^[18]通过第一性原理计算研究了一系列的硼团簇, 发现以 B_7 为基础单元的二维硼结构无法稳定存在。自2002年起, 王来生课题组^[7]开始用光电子能谱对质量选择的硼团簇进行详细深入的研究。2003年, 王来生与李隽课题组^[19]通过实验和理论研究, 发现较小尺寸的硼团簇($B_{10}^- \sim B_{15}^-$)呈平面结构, 并具有与环状烯炔类似的化学成键方式, 表现出典型的芳香性和反芳香性特征。随后, 耶鲁大学Ismail-Beigi等^[20]和清华大学倪军课题组^[21]通过理论计算, 发现了

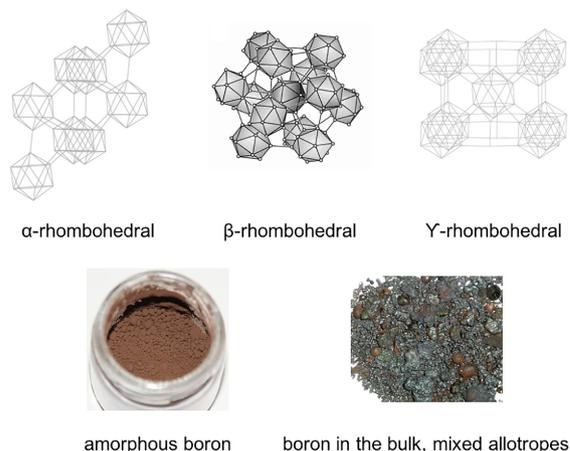


图1 硼的多种同素异形体^[1,10] (网络版彩图)

在硼的二维片层块材结构中引入空穴将极大提高体系的稳定性。2014年, 王来生和李隽课题组^[8]采用光电子能谱和量子化学理论计算相结合的方法, 发现了具有六边形孔的单原子层平面结构的 B_{36}^- 团簇, 从实验上发现了六边形空穴在稳定较大二维硼团簇结构中的重要作用。鉴于含六边形空穴的硼团簇结构单元可以周期性延伸形成与石墨烯类似的二维结构硼材料, 此项工作提出了硼烯(borophene)的新概念, 并预测了在适当条件下制备硼烯的可能性。

令人震惊的是, 两年后制备硼烯就变成了现实。中美科学家分别独立地在银表面上利用物理气相沉积技术制备了硼烯, 并发现了其电子特性的各向异性^[12,13]。此项里程碑式的研究成果, 为硼烯的应用铺平了道路, 为新型硼基纳米材料的发展奠定了基础。因此, 硼烯的概念已经受到材料和团簇科学领域的广泛关注。

硼的缺电子特性, 使其具有很多复杂的多面体晶形, 如 B_{12} 以正二十面体晶形存在。由于B-B之间可以形成强的共价键, 硼材料大多十分坚硬且更易形成稳定、独特的纳米结构^[9]。然而, 与其紧邻的碳元素相比, 硼团簇的实验研究相对较少。在早期的研究工作中, 仅有Anderson课题组^[22-25]利用质谱仪, 发现了碰撞诱导解离方法产生硼团簇以及小尺寸的阳离子硼团簇的化学反应特性。直至2002年, 王来生和Boldyrev课题组^[26]将光电子能谱和理论计算相结合的研究中才真正发现特定尺寸下硼团簇的几何结构和成键特性。

Bonacic-Koutecky课题组^[27]最早通过理论计算报

道了具有对称结构的中性以及阳离子硼团簇($B_n^{0/+}$, $n \leq 8$), 此类团簇均表现为平面或准平面构型. 在后续的理论研究中又发现直至 $n=14$ 的硼团簇, 二维结构仍较三维立体结构更加稳定^[28-30]. 特别是, Fowler和Ugalde课题组^[31]发现 B_{13}^+ 平面结构中, 有6个 π 型离域电子, 表现出与苯环类似的芳香性.

自从2002年以来, 王来生课题组^[7,32,33]利用光电子能谱实验并结合量子化学计算, 研究了各种阴离子硼团簇的结构和成键方式, 发现当硼原子个数 $n \leq 38$ 时, 团簇的全局最小点均为二维结构. 具有六元孔状的平面团簇 B_{36} 的发现间接证明了二维硼材料的可行性, 从而促进了人们对原子级薄膜“硼墨烯”的探索和合成^[8,12,13]. 由于硼墨烯同时具有金属性和原子厚度, 使其从超导、电子产品到光电材料、光伏发电都可能具有广泛的潜在应用^[34-36]. 值得注意的是, 2014年由王来生、李隽、李思殿等课题组^[37]合作研究发现的 B_{40} 团簇(borospherene, 硼球烯), 是一种具有 D_{2d} 对称性的笼状全硼富勒烯团簇, 有望作为分子器件进行各种金属掺杂、化学修饰和配体保护, 在储氢、储锂、半导体、超导、绿色催化等领域可能具有重要应用前景^[38,39].

虽然硼与碳是相邻元素, 但不同的价层电子结构, 导致二者形成的化合物和材料的性质也具有显著差异. 图2展示了B原子和C原子2s、2p轨道的密度径向分布函数, 由图可明显看出, 在化学成键范围内, B的价轨道要比C价轨道更加伸展, 因而可以更好地与其他原子的轨道形成有效重叠. 不仅如此, B的2s和2p轨道能量差比C小许多, 表明B原子的2s-2p轨道杂化比C更加有效, 因而在形成多原子团簇时, 硼元素2s和2p的能带会有部分重叠(图3). 因此, 硼化合物的分子轨道会有非常显著的s-p混合, 其成键性质相对比较复杂, 需要采用多中心键的分析方法(AdNDP)^[40]来分析硼团簇的化学成键规律.

3 平面硼团簇

王来生、李隽、李思殿等课题组^[6,7,41]通过光电子能谱实验和量子化学理论计算, 验证了较小尺寸的硼团簇 B_n^- ($n=3\sim 30, 35\sim 38$)具有平面或准平面最稳定结构(图4). 采用基于盆地跳跃(Basin Hopping)全局极小化方法开发的TGMIn (Tsinghua Global Mini-

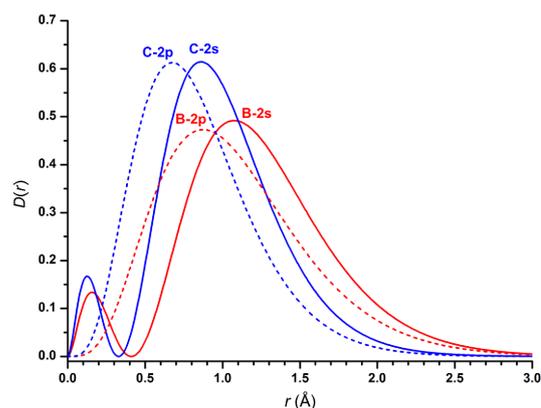


图2 硼和碳原子2s、2p轨道径向密度分布函数($D(r) = r^2 \cdot R^2$) (网络版彩图)

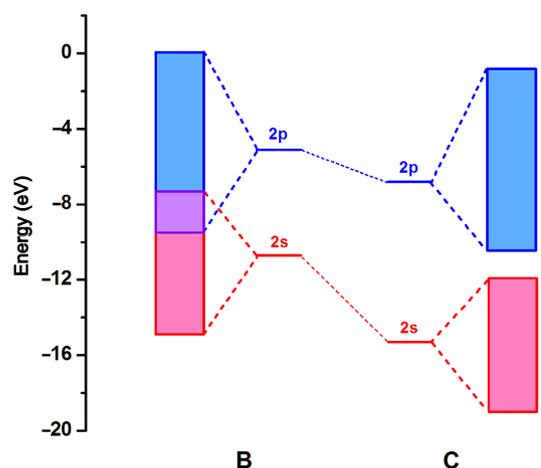


图3 硼和碳原子2s、2p轨道能级及其团簇能带示意图(基于PBE/TZ2P方法B和C中性原子中的2p-2s轨道能量差分别为5.6和8.5 eV) (网络版彩图)

mum)^[42,43]程序和其他几种全局搜索程序, 并结合光电子能谱实验, 对上述硼团簇开展了系统的研究. 研究发现, 处于边缘的硼原子均形成二中心二电子(2c-2e) B-B键, 而位于中心的硼原子由于硼本身的缺电子特性而通过离域轨道相互作用成键. 按照轨道类型, 离域键可分为 σ 型轨道和 π 型轨道, 由此便产生了芳香性以及多重芳香性的概念^[31-33,44,45]. 很多具有 π 型芳香性的二维硼团簇可以看作是环芳烃的类似物^[19,46], 因为它们的 π 型成键轨道极为相似.

图4中可明显看出很多团簇并非完美平面结构(如 B_7^- 和 B_{12}^-), 而是某个硼原子稍微远离平面使整个体系呈现出弯曲的碗状结构^[19,47]. 这是由于最外层B-B之

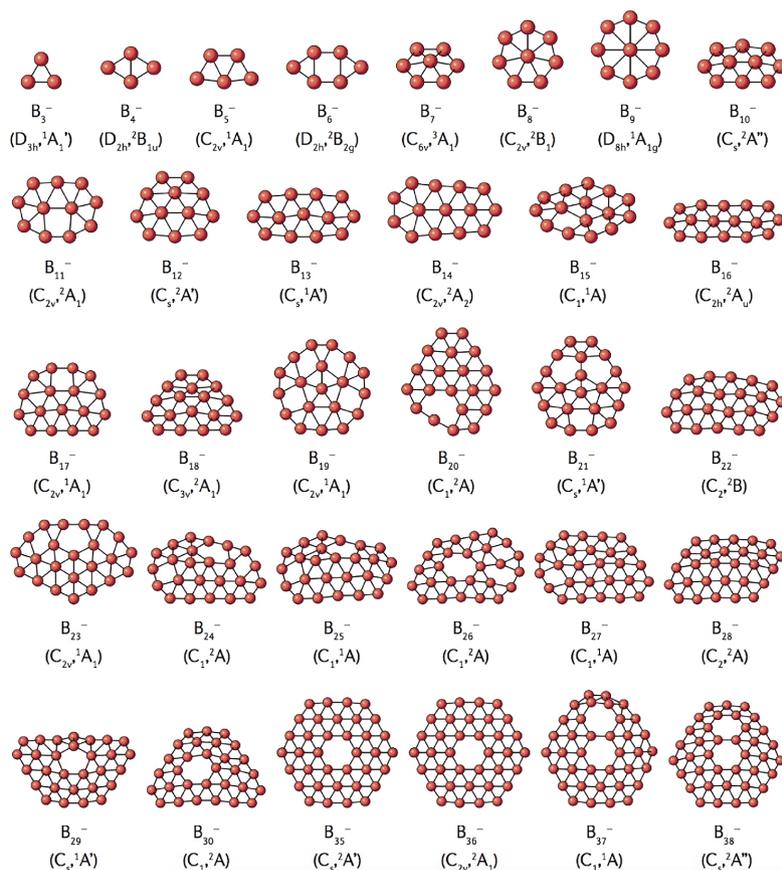


图4 B_n^- ($n=3\sim 30, 35\sim 38$)的稳定结构及对称性(图中所示为最稳定的平面结构,其中 B_{28}^- 和 B_{29}^- 团簇中立体结构与平面结构共存)^[6] (网络版彩图)

间的成键比中心原子之间的成键强且键长较短,迫使处于内部的硼原子凸起以平衡内外键长的不匹配^[48]. 不仅如此,由于硼的缺电子特性,许多尺寸的硼团簇内部会有各种孔洞的存在,这样可以有效地平衡平面结构的缺电子性质,通过电子离域使整体的稳定性得以提高.

3.1 B_{36}^- 及硼烯(borophene)概念的提出

2014年,王来生课题组^[8]利用光电子能谱技术表征了 B_{36}^- 的电子结构特征.他们首先利用激光轰击硼靶产生硼原子蒸气,并利用氦气冷却形成微小原子团簇,通过飞行时间质谱来确定团簇的组成,随之用激光从质量选择的硼团簇中打出电子,最终确定电子的剥离能量频谱(即光电子能谱).实验表明, B_{36}^- 相对于其他硼团簇电子结合能较大,且 B_{36}^- 离子具有相对简单的谱峰,预示着该体系具有较高的结构对称性.李

隽课题组^[8]通过TGMin程序搜索出约2500个 B_{36}^- 异构体,并通过高精度理论计算最终确定 B_{36}^- 具有完美六边形的 C_{6h} 结构为全局最小点.此结构中心有一个六边形孔,周围三环分别有 $6n$ ($n=1, 2, 3$)个硼原子.不仅如此,通过计算化学方法,模拟的 B_{36}^- 的光电子能谱与实验结果高度吻合.

将完美的六边形 B_{36}^- 单元沿平面无限延展,则会得到类似于石墨烯的二维平面结构,王来生和李隽将其命名为borophene,中文名称为“硼烯”^[49],以表示与碳基石墨烯的类比^[8].与石墨烯最大的不同是,硼烯有很多空穴用于平衡其缺电子的特征电子结构.由于硼具有强成键、易于形成 $2s-2p$ 轨道杂化等特殊电子结构,硼烯可能会是一个好的导体,甚至超导体.因此,这一发现有可能开发出一种全新的、比石墨烯更加有趣的轻元素二维纳米材料.

值得指出的是,由王来生、李隽提出的borophene

(硼墨烯)一词^[8]不应该与国际纯粹与应用化学(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)早已明确定义的borene (RB:)混为一谈,后者在化学中特指与卡宾($R_2C:$)类似的含有两个非键电子的单价硼基团 $R-B:$,以及 $RB=CR_2$ 类含 $B=C$ 双键的无机或有机化合物。

3.2 B_{35}^- 及柔性硼墨烯

全局最优结构搜索以及光电子能谱共同证明了 B_{35}^- 的最稳定结构具有双孔结构,可以看作是 B_{36}^- 团簇去掉第二层硼边缘的一个B原子所构成^[50]。在后续的研究中发现,较大的平面硼团簇容易产生与之类似的双孔结构,如最近报道的 B_{37}^- 和 B_{38}^- 准平面结构^[41],以及 B_{40}^- 的具有低能量的平面异构体^[37]。 B_{35}^- 具有11个离域 π 轨道,符合 $(4n+2)$ Hückel芳香性规则,因此 B_{35}^- 具有明显的 π 型芳香性。且其电子结构可与共轭多环烯烃 $C_{22}H_{12}^-$ 类比,二者的离域型 π 轨道具有一一对应的关系。

以 B_{35} 为重复基元体沿不同方向进行二维扩展,则会得到具有类似所谓 β -sheet型的多孔硼平面结构^[6]。研究者通过理论计算,进一步研究了不同孔洞分布以及不同孔密度的多孔硼墨烯^[51,52]。与 B_{36} 所形成的硼墨烯相比,此类硼墨烯将具有更好的柔性和韧性,有望在材料的力学性能上有突出表现^[53]。

3.3 硼墨烯材料的合成

所有硼同素异形体的微观结构并非由二维结构堆叠而成,因此硼墨烯无法像石墨烯一样可以经过层间剥离产生^[54]。而且由于其缺电子特征,硼的化学性质活泼、反应活性较强,在合成硼墨烯时必须在真空或有惰性气体保护的环境中进行。因此,起初硼墨烯的合成只停留在理论层面上^[55-57]。2015年, Yakobson课题组^[56]通过DFT理论计算发现带有六元孔的 β_{12} 型硼墨烯在银或铜衬底上是最稳定的。最近,中美科学家几乎同时并分别独立地使用物理气相沉积技术在银(111)衬底上制备出了硼墨烯薄膜^[12,13]。基于不同的沉积条件和硼原子的移动方向,科学家们使用扫描隧道显微镜和透射电子显微镜发现了一系列不同形貌的硼薄膜。经分析,有些硼墨烯薄膜基体正是 B_{36} 单元,单元中心都有一个六边形孔洞,3个 B_{36} 单元相互连结并无限

延伸呈现准平面结构。对薄膜的电子特性研究显示,硼墨烯在纳米尺度下表现出很多金属性质,而三维或无定形硼都只是非金属或半导体。此次硼墨烯的发现,为今后二维硼材料优异性质的探究以及新型材料的应用奠定了坚实基础。

4 金属掺杂硼团簇

继平面车轮状结构 B_8^- 、 B_9^- 团簇^[58]被发现以来,中心有一个硼原子的单环硼团簇($B\textcirclearrowleft B_n^-$)被陆续报道。将中心原子更换为主族元素Al之后,发现Al并不倾向位于中心位置而稳定存在^[48,59,60]。但实验和理论计算均证实如果中心金属为过渡金属掺杂,则易形成中心为金属的车轮状结构($M\textcirclearrowleft B_n^-$, $n=8\sim 10$)^[61-65]。例如, $Ta\textcirclearrowleft B_{10}^-$ 和 $Nb\textcirclearrowleft B_{10}^-$ 团簇是截至目前在二维体系中具有最高配位数(十配位)的化合物^[63]。随着团簇尺寸的增大, $M-B$ 键能逐渐不及 $B-B$ 键强而表现为半夹心构型,整体形成了一个金属原子位于准平面硼团簇外的碗状团簇^[59,66-71]。更大的金属掺杂硼团簇 FeB_{14}^- 、 FeB_{16}^- 经理论计算预测其稳定结构为双环管状化合物^[72,73],但目前尚缺乏实验验证。 CoB_{16}^- 和 MnB_{16}^- 是第一次由光电子能谱和理论计算所证实的纳米管状分子^[74,75],中心的金属与两个位于上下的 B_8 环通过d轨道相互作用。最近研究发现 TaB_{20}^- 具有两个配位数高达20的共存异构体,其中之一为具有最大管径(5.26 Å)的金属掺杂的纳米管状团簇^[76]。配位数20是目前配位化学中最高的配位数纪录。

有趣的是,不同于 CoB_{16}^- 团簇,实验和第一性原理计算发现, CoB_{18}^- 团簇并非为预想的具有更大管径的团簇,而是表现出对称性为 C_{2v} 的完美平面结构^[77]。随后又发现如果将Co用尺寸稍大的Rh原子代替, RhB_{18}^- 将具有两个稳定存在的异构体^[78],分别为 $[Rh@B_{18}]^-$ 纳米管型和 $[(Rh\textcirclearrowleft B_8)B_{10}]^-$ 准平面结构。以上金属掺杂平面硼团簇的发现为金属掺杂硼墨烯材料的设计提供了思路,通过金属掺杂不仅可以平衡硼墨烯的电子分布,而且可以得到具有优异磁性质、光学性质、催化性质的新型二维材料。

4.1 CoB_{18}^- : 纯平面过渡金属掺杂硼团簇

根据实验中的光电子能谱图可知, CoB_{18}^- 的第一

电子剥离能高达4.2 eV, 预示着该体系相比于 CoB_{16}^- 具有较高的电子稳定性. 使用TGMIn程序对近5000个结构进行了全局能量最小的搜索, 并针对较低能量的构型采用了高精度的能量校正, 得到了最稳定的具有完美平面结构的团簇. 体系的多中心成键电子结构分析如图5所示, 其中, Co原子与周围的最近邻7个B原子通过6个4中心2电子(4c-2e)多中心 σ 轨道形成强烈的共价相互作用. 内层7个B原子和外围11个B原子通过5个4c-2e的 σ 型轨道相连接, 从而奠定了整个体系骨架的稳定性. 不仅如此, 10个离域于整个平面的 π 电子符合 $(4n+2)$ Hückel芳香性规则, 使得体系整体表现出独特的 π 型芳香性. 经计算, Co与 B_{18} 团簇的结合能高达162 kcal/mol, 预示着二者之间较强的化学作用. 有趣的是, Co以+I价罕见的低价态形式存在, 使其在催化、磁性和光学材料领域中可能具有潜在的应用价值. 值得一提的是, 具有 D_{9d} 对称性的纳米管(鼓型)异构体在CCSD(T)从头计算水平下比平面结构的能量高了近25 kcal/mol, 这是由于Co原子半径无法在如此大的Co-B距离内与周围18个B原子同时进行有效的轨道重叠, 使体系的结合能大大降低. CoB_{18}^- 平面分子代表了一类新型金属掺杂硼团簇, 为合成具有金属掺杂的二维硼墨烯材料提供了广泛的应用前景.

4.2 RhB_{18}^- : 二维结构与三维结构的竞争

如上所述, Co原子的轨道半径不足以与 B_{18} 骨架形成有效化学相互作用而形成纳米管状分子. Rh原子比Co原子半径大, 其4d轨道可以更好地与外围硼团簇进行轨道重叠, 因此我们之后研究了 RhB_{18}^- 体系, 试图探究其究竟是呈现 D_{9d} 的管型团簇还是类似于 CoB_{18}^- 的平面结构^[78]. 从光电子能谱图来看(图6(a)), 该体系在较低能量范围处有一个较弱的谱峰X', 预示着 RhB_{18}^- 具有不止一种异构体的存在. 不出所料, 经TGMIn搜索以及高精度耦合簇CCSD(T)从头计算方法的最终确认, 最稳定构型为具有 C_s 对称性的准平面结构(图6(c)), 由其模拟的光电子能谱与实验中X-E峰一一对应. 除此之外, 我们发现纳米管状 D_{9d} 异构体与准平面结构共存(一定温度下, 基于不同方法并考虑熵效应后, 二者能量相差小于5 kcal/mol), 其第一电离能特征峰对应实验谱图中X'区.

在之前的研究中, 王来生与Boldyrev课题组^[61]发现Co原子与周围8个B原子作用, 可以形成 $\text{Co}@\text{B}_8^-$ 单

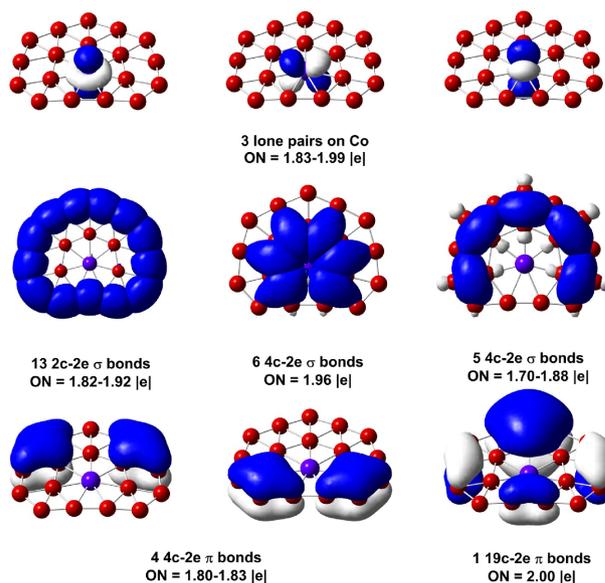


图5 CoB_{18}^- 的AdNDP电子结构分析^[77] (网络版彩图)

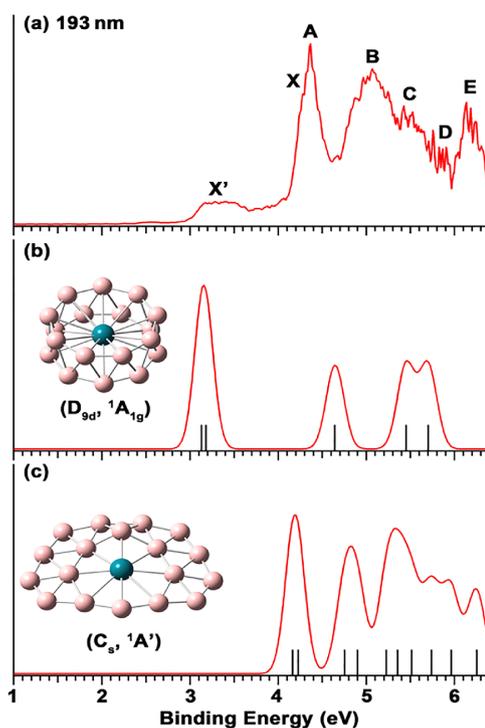


图6 (a) 193 nm波长的实验光电子能谱; (b) 纳米管结构的模拟光电子能谱; (c) 准平面结构的模拟光电子能谱^[78] (网络版彩图)

环轮状团簇, 而具有更大半径的Rh原子则需要9个B原子与之配位^[62]. 与之对应的, 在 CoB_{18}^- 与 RhB_{18}^- 体系中,

Co和Rh需要分别与7个和8个B原子相互作用形成体系的第一分子壳层. 然而, RhB_{18}^- 并非呈现出如 CoB_{18}^- 的完美平面结构, 配位数为8的Rh原子仍略显拥挤, 因此其中一个B原子会突出于平面轻微翘起, 以求得Rh-B之间最佳相互作用距离使体系稳定, 如图6(c)中结构所示.

平面 RhB_{18}^- 与 CoB_{18}^- 团簇的电子结构具有相似之处: 第一硼层与外围硼骨架通过多中心的离域 σ 轨道相互连结; 整体总共具有10个离域 π 型电子, 决定了体系的 π 型芳香性. 但不同的是, CoB_{18}^- 中心的Co原子与周边7个B原子均以离域 σ 键相互作用, 而在 RhB_{18}^- 中, Rh与凸起的B原子通过 d_{π} 轨道形成较强的定域共价键. 相对的, 与对面底部的B原子形成面内定域 σ 作用. 除此之外, Rh与其余近邻B原子的成键形式则为4个 $4c-2e$ 离域 σ 键. 综上所述, RhB_{18}^- 和 CoB_{18}^- 均表现为非常稳定的金属掺杂平面硼团簇, 中心的金属原子在稳定整个体系方面起到了至关重要的作用.

5 金属掺杂硼墨烯材料

CoB_{18}^- 和 RhB_{18}^- 平面团簇的发现使我们认识到存在金属掺杂硼墨烯(metallo-borophene)的可能性. 与石墨烯不同的是, 硼墨烯会自然地存在很多不同方向排布、不同密度分布的六元或多元环空穴^[20,21], 如图7所示. 这些空穴有效地平衡了整体的电子分布, 使硼墨烯得以稳定存在, 而相比之下无孔的密堆积结构的硼墨烯会由于富电子而出现结构畸变而起伏^[79-82]. 过渡金属的掺杂及电子转移与孔洞的作用类似, 也可以弥补体系的缺电子特性, 由此便产生了金属掺杂硼墨烯. 过渡金属的存在, 还会调节二维硼墨烯的导电性能、调控能带结构、改善材料的磁学性质以及光吸收波长和效率等.

CoB_{18} 单元有一个七配位Co中心, 因此在周期性体系中不免会出现五元孔洞. 每一个五元孔由9个B原子构成, 其中两个B原子被两个相邻孔洞共享, 由此可推知, 在此类金属掺杂硼墨烯中, 每一个 CoB_{18} 单元会形成一个空穴. 而 RhB_{18} 团簇中由于其中心为八配位Rh, 如若以 RhB_{18} 为构筑单元, 则会延展成为更为理想的、没有孔洞的密堆积金属掺杂硼墨烯材料. 图7中展示了以 RhB_{18} 为基元进行平面内扩展的结构示意图, 此结构并非完美平面而是像石墨烯一样具有起伏的波浪

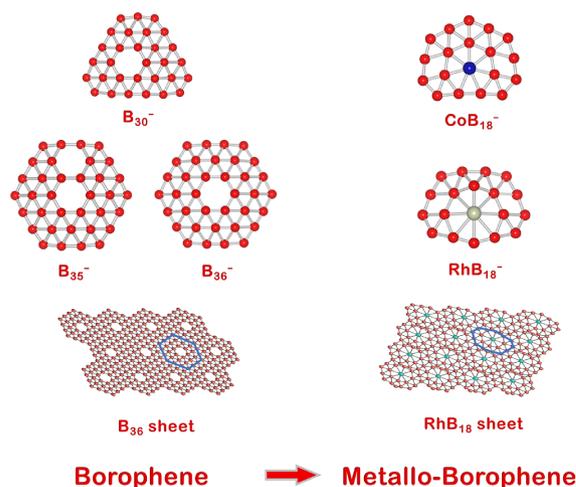


图7 硼墨烯与金属掺杂硼墨烯结构示意图(网络版彩图)

形准平面, 这是由于 RhB_{18} 本身具有8个不等价的Rh-B键所致.

由此可以推测, 具有六边形($\text{M}\text{C}\text{B}_6$)或八边形($\text{M}\text{C}\text{B}_8$)的单元可以经过面内周期性延伸形成无孔洞的密堆型金属掺杂硼墨烯. 比Co原子共价半径小的金属也许会形成六配位掺杂平面硼团簇, 而与Rh共价半径相仿的元素将会有望与8个B原子等价配位, 形成具有完美平面的金属掺杂硼墨烯.

最近, 陈中方课题组^[83]利用密度泛函方法研究了铁掺杂的硼墨烯二维材料. 他们经过全局最优结构搜索发现了3种异构体的存在, 并按照稳定性由低到高分别将其命名为 $\alpha\text{-FeB}_6$ 、 $\beta\text{-FeB}_6$ 和 $\gamma\text{-FeB}_6$. 其中最稳定的 $\alpha\text{-FeB}_6$ 呈现金属特性, 由 $\text{Fe}\text{C}\text{B}_8$ 单元构成, 整个平面具有显著褶皱. 而次稳定的 $\beta\text{-FeB}_6$ 可以看成是Fe原子填充进具有 α -sheet特征的硼墨烯当中. 然而六元孔对于Fe原子来说空间过小, 因此Fe原子会略微凸出于平面. $\gamma\text{-FeB}_6$ 则为完美的二维材料, 骨架结构与石墨烯相同, 有1/2的六元孔被Fe原子掺杂. $\beta\text{-FeB}_6$ 和 $\gamma\text{-FeB}_6$ 金属掺杂硼墨烯是具有很好吸光特性的半导体材料. 除此之外, 越来越多的理论研究人员针对金属掺杂硼墨烯的性质进行了一系列计算化学研究, 如 FeB_2 金属掺杂硼墨烯层状材料被发现Fermi能级附近存在狄拉克双锥^[84]; 更稳定的二维 FeB_6 异构体—— tri-FeB_6 被证实具有不同寻常的负泊松比^[85]. 由于目前硼墨烯无法从块体剥离而得, 此类金属掺杂硼墨烯的实验制备应该与硼墨烯的制备方法类似, 需要在惰性

金属衬底上经过气相沉积才能获得。鉴于大量基于近似的DFT理论计算预测的金属掺杂硼墨烯尚待实验验证, 在此不再赘述。

6 结论与展望

本文总结了一定尺寸平面硼团簇的结构特点, 发现当硼原子数目小于38时, 体系以平面结构存在。随后, 我们以六边形 B_{36}^- 和 B_{35}^- 为例, 着重讨论了二维硼墨烯(borophene)的提出和构建。硼团簇的缺电子特性使其能够被具有给电子特性的过渡金属掺杂, 不同尺寸的硼团簇以不同种类过渡金属掺杂会产生不尽相同

的几何构型, 不同的几何和电子结构决定其内在稳定性。其中最具有代表性的是金属掺杂平面硼团簇 CoB_{18}^- 与 RhB_{18}^- , 中心金属原子与周围的硼可以形成较强的化学相互作用, 各个不同硼壳层之间通过多中心离域 σ 键相互连接, 整个体系又表现出独特的 π 型芳香性。如果将金属掺杂平面硼团簇沿着平面无限周期性扩展, 则会得到金属掺杂硼墨烯材料, 该类材料可以通过改变掺杂金属的种类来调控材料的力、电、光、磁性等, 有望在二维新型材料的设计上有所突破。硼墨烯、金属掺杂硼墨烯及其材料的研究方兴未艾, 通过深入的实验和理论研究, 揭示其物理化学性质、催化及力学性质具有重要科学意义和应用前景^[86]。

参考文献

- 1 http://news.youth.cn/kj/201412/t20141201_6140925.htm
- 2 Nielsen FH. *Nutr Rev*, 2008, 66: 183–191
- 3 Scorei R. *Orig Life Evol Biosph*, 2012, 42: 3–17
- 4 Devirian TA, Volpe SL. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2003, 43: 219–231
- 5 刘然, 薛向欣, 姜涛, 张淑会, 段培宁, 杨合, 黄大威. 材料导报, 2006, 20: 1–4
- 6 Li WL, Chen X, Jian T, Chen TT, Li J, Wang LS. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0071
- 7 Wang LS. *Int Rev Phys Chem*, 2016, 35: 69–142
- 8 Piazza ZA, Hu HS, Li WL, Zhao YF, Li J, Wang LS. *Nat Commun*, 2014, 5: 3113
- 9 Oganov AR, Chen J, Gatti C, Ma Y, Ma Y, Glass CW, Liu Z, Yu T, Kurakevych OO, Solozhenko VL. *Nature*, 2009, 457: 863–867
- 10 Hubert H, Devouard B, Garvie LAJ, O’Keeffe M, Buseck PR, Petuskey WT, McMillan PF. *Nature*, 1998, 391: 376–378
- 11 White MA, Cerqueira AB, Whitman CA, Johnson MB, Ogitsu T. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3626–3629
- 12 Mannix AJ, Zhou XF, Kiraly B, Wood JD, Alducin D, Myers BD, Liu X, Fisher BL, Santiago U, Guest JR, Yacaman MJ, Ponce A, Oganov AR, Hersam MC, Guisinger NP. *Science*, 2015, 350: 1513–1516
- 13 Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K. *Nat Chem*, 2016, 8: 563–568
- 14 Kroto HW, Heath JR, O’Brien SC, Curl RF, Smalley RE. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 15 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 16 Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 17 Tang A, Li Q, Liu C, Li J. *Chem Phys Lett*, 1993, 201: 465–469
- 18 Boustani I. *Surf Sci*, 1997, 370: 355–363
- 19 Zhai HJ, Kiran B, Li J, Wang LS. *Nat Mater*, 2003, 2: 827–833
- 20 Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 115501
- 21 Yang X, Ding Y, Ni J. *Phys Rev B*, 2008, 77: 041402
- 22 Hanley L, Whitten JL, Anderson SL. *J Phys Chem*, 1988, 92: 5803–5812
- 23 Ruatta SA, Hanley L, Anderson SL. *J Chem Phys*, 1989, 91: 226–239
- 24 Hintz PA, Ruatta SA, Anderson SL. *J Chem Phys*, 1990, 92: 292–303
- 25 Hintz PA, Sowa MB, Ruatta SA, Anderson SL. *J Chem Phys*, 1991, 94: 6446–6458
- 26 Zhai HJ, Wang LS, Alexandrova AN, Boldyrev AI. *J Chem Phys*, 2002, 117: 7917–7924
- 27 Bonacic-Koutecky V, Fantucci P, Koutecky J. *Chem Rev*, 1991, 91: 1035–1108
- 28 Kato H, Yamashita K, Morokuma K. *Chem Phys Lett*, 1992, 190: 361–366

- 29 Boustani I. *Chem Phys Lett*, 1995, 240: 135–140
- 30 Boustani I. *Phys Rev B*, 1997, 55: 16426–16438
- 31 Fowler JE, Ugalde JM. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 397–403
- 32 Sergeeva AP, Popov IA, Piazza ZA, Li WL, Romanescu C, Wang LS, Boldyrev AI. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1349–1358
- 33 Alexandrova AN, Boldyrev AI, Zhai HJ, Wang LS. *Coordin Chem Rev*, 2006, 250: 2811–2866
- 34 Jiang HR, Lu Z, Wu MC, Ciucci F, Zhao TS. *Nano Energy*, 2016, 23: 97–104
- 35 Peng B, Zhang H, Shao H, Xu Y, Zhang R, Zhu H. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 3592–3598
- 36 Zhang X, Hu J, Cheng Y, Yang HY, Yao Y, Yang SA. *Nanoscale*, 2016, 8: 15340–15347
- 37 Zhai HJ, Zhao YF, Li WL, Chen Q, Bai H, Hu HS, Piazza ZA, Tian WJ, Lu HG, Wu YB, Mu YW, Wei GF, Liu ZP, Li J, Li SD, Wang LS. *Nat Chem*, 2014, 447: 727–731
- 38 Bai H, Bai B, Zhang L, Huang W, Mu YW, Zhai HJ, Li SD. *Sci Rep*, 2016, 6: 35518
- 39 Chandiramouli R, Nagarajan V. *Vacuum*, 2017, 142: 13–20
- 40 Zubarev DY, Boldyrev AI. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5207–5217
- 41 Chen Q, Tian WJ, Feng LY, Lu HG, Mu YW, Zhai HJ, Li SD, Wang LS. *Nanoscale*, 2017, 9: 4550–4557
- 42 Zhao Y, Chen X, Li J. *Nano Res*, 2017, 10: 3407–3420
- 43 Chen X, Zhao YF, Wang LS, Li J. *Comp Theor Chem*, 2017, 1107: 57–65
- 44 Zubarev DY, Boldyrev AI. *J Comput Chem*, 2007, 28: 251–268
- 45 Boldyrev AI, Wang LS. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 11589–11605
- 46 Sergeeva AP, Piazza ZA, Romanescu C, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18065–18073
- 47 Alexandrova AN, Boldyrev AI, Zhai HJ, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 3509–3517
- 48 Romanescu C, Sergeeva AP, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8646–8653
- 49 科技日报(Sci Tech Daily). No. 9827, page 1, Jan. 30, 2014. http://digitalpaper.stdaily.com/http_www.kjrb.com/kjrb/html/2014-01/30/content_245514.htm?div=-1
- 50 Li WL, Chen Q, Tian WJ, Bai H, Zhao YF, Hu HS, Li J, Zhai HJ, Li SD, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12257–12260
- 51 Penev ES, Bhowmick S, Sadrzadeh A, Yakobson BI. *Nano Lett*, 2012, 12: 2441–2445
- 52 Sun X, Liu X, Yin J, Yu J, Li Y, Hang Y, Zhou X, Yu M, Li J, Tai G, Guo W. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1603300–1603321
- 53 Carenco S, Portehault D, Boissière C, Mézailles N, Sanchez C. *Chem Rev*, 2013, 113: 7981–8065
- 54 Liu Y, Penev ES, Yakobson BI. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3156–3159
- 55 Liu H, Gao J, Zhao J. *Sci Rep*, 2013, 3: 3238
- 56 Zhang Z, Yang Y, Gao G, Yakobson BI. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13022–13026
- 57 Xu S, Zhao Y, Liao J, Yang X, Xu H. *Nano Res*, 2016, 9: 2616–2622
- 58 Zhai HJ, Alexandrova AN, Birch KA, Boldyrev AI, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 6004–6008
- 59 Galeev TR, Romanescu C, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *J Chem Phys*, 2011, 135: 104301–104301
- 60 Li WL, Romanescu C, Galeev TR, Wang LS, Boldyrev AI. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 10391–10397
- 61 Romanescu C, Galeev TR, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9334–9337
- 62 Li WL, Romanescu C, Jian T, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13228–13231
- 63 Galeev TR, Romanescu C, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2101–2105
- 64 Romanescu C, Galeev TR, Sergeeva AP, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *J Organomet Chem*, 2012, 721–722: 148–154
- 65 Romanescu C, Galeev TR, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 350–358
- 66 Li WL, Romanescu C, Piazza ZA, Wang LS. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 13663–13669
- 67 Li WL, Ivanov AS, Federič J, Romanescu C, Černušák I, Boldyrev AI, Wang LS. *J Chem Phys*, 2013, 139: 104312
- 68 Popov IA, Li WL, Piazza ZA, Boldyrev AI, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 8098–8105
- 69 Li WL, Xie L, Jian T, Romanescu C, Huang X, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1288–1292
- 70 Robinson PJ, Zhang X, McQueen T, Bowen KH, Alexandrova AN. *J Phys Chem A*, 2017, 121: 1849–1854
- 71 Chen TT, Li WL, Jian T, Chen X, Li J, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6916–6920
- 72 Tam NM, Pham HT, Duong LV, Pham-Ho MP, Nguyen MT. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 3000–3003

- 73 Xu C, Cheng L, Yang J. *J Chem Phys*, 2014, 141: 124301
- 74 Popov IA, Jian T, Lopez GV, Boldyrev AI, Wang LS. *Nat Commun*, 2015, 6: 8654
- 75 Jian T, Li WL, Popov IA, Lopez GV, Chen X, Boldyrev AI, Li J, Wang LS. *J Chem Phys*, 2016, 144: 154310
- 76 Li WL, Jian T, Chen X, Li HR, Chen TT, Luo XM, Li SD, Li J, Wang LS. *Chem Commun*, 2017, 196
- 77 Li WL, Jian T, Chen X, Chen TT, Lopez GV, Li J, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7358–7363
- 78 Jian T, Li WL, Chen X, Chen TT, Lopez GV, Li J, Wang LS. *Chem Sci*, 2016, 7: 7020–7027
- 79 Boustani I, Quandt A, Hernández E, Rubio A. *J Chem Phys*, 1999, 110: 3176–3185
- 80 Evans MH, Joannopoulos JD, Pantelides ST. *Phys Rev B*, 2005, 72: 045434
- 81 Kunstmann J, Quandt A. *Phys Rev B*, 2006, 74: 035413
- 82 Lau KC, Pandey R. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2906–2912
- 83 Zhang H, Li Y, Hou J, Tu K, Chen Z. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5644–5651
- 84 Zhang H, Li Y, Hou J, Du A, Chen Z. *Nano Lett*, 2016, 16: 6124–6129
- 85 Li J, Wei Y, Fan X, Wang H, Song Y, Chen G, Liang Y, Wang V, Kawazoe Y. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 9613–9621
- 86 Hu PJ. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, 34: 1–2

Recent Progress on the investigations of boron clusters and boron-based materials (I): borophene

Wan-Lu Li¹, Han-Shi Hu¹, Ya-Fan Zhao¹, Xin Chen¹, Teng-Teng Chen², Tian Jian², Lai-Sheng Wang^{2*}, Jun Li^{1*}

¹ Theoretical Chemistry Center, Department of Chemistry and Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² Department of Chemistry, Brown University, Rhodes Island 02912, USA

*Corresponding authors (email: Lai-Sheng_Wang@brown.edu; junli@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Boron, the fifth element in the period table, exhibits diverse bonding patterns and interesting structures due to its electron deficiency. Unlike its neighbor carbon, closed-packed boron sheet with graphene-like honeycomb lattice is unstable so that planar boron clusters usually have interior vacancies and corrugated appearance. Delocalized multi-center bonding has an important role to stabilize the 2D structures, giving rise to the concept of σ , π , \dots multiple aromaticity. The experimental observation of the B_{36}^- cluster in 2014 established the viability of boron monolayer which was named as “borophene” by Wang and Li. Recently, studies on planar CoB_{18}^- and RhB_{18}^- clusters have suggested the possibilities of metal-doped borophenes (metallo-borophenes) with potentially tunable electronic, magnetic and optical properties. In this review, we summarize recent experimental and theoretical advances in 2D pure-boron and metal-doped boron clusters, as well as their implications for borophenes and metalloborophenes as novel new boron materials.

Keywords: boron cluster, borophene, electronic structure, photoelectron spectroscopy, metal-doped, multi-center bonding

doi: [10.1360/N032017-00185](https://doi.org/10.1360/N032017-00185)