

无机材料的“化学剪刀”结构编辑策略

丁浩明^{1,2}, 陈科^{1,2}, 李勉^{1,2}, 李友兵³, 柴之芳^{1,2}, 黄庆^{1,2}

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315201; 2. 宁波杭州湾新材料研究院, 宁波 315336; 3. 苏州大学 苏州医学院放射医学与防护学院, 苏州 215123)

摘要: 受到生物基因工程中“基因剪刀”的启发, “化学剪刀”作为一种重要的研究工具在材料结构编辑及应用研究中发挥着重要作用。本文对“化学剪刀”在材料结构编辑及应用方面的研究进展进行了评述。首先, 介绍了“化学剪刀”的概念和基本原理, 即指在保持初始材料主结构不变的条件下, 通过化学反应敲除、置换、修复或重构目标原子或结构单元, 从而定制化编辑材料晶格中的组成元素、晶体结构以及微观形貌, 最终实现特定的材料结构与功能。随后, 详细回顾了“化学剪刀”在材料结构编辑中的具体应用, 即如何利用化学剪切、化学修饰、化学合成和化学刻蚀与化学插层等结构编辑方法对材料结构进行精确调控和功能设计。最后, 对“化学剪刀”未来在材料结构编辑及应用的研究方向进行了展望。本评述详细介绍了“化学剪刀”在材料结构编辑及应用研究方面的研究进展和巨大潜力, 为探索 and 开发“化学剪刀”在材料领域的应用提供了有力的理论和实验支撑, 并有望推动相关材料领域的发展。

关键词: 化学剪刀; 无机材料; 结构编辑; 专题评述

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0115-14

Chemical Scissor-mediated Structural Editing of Inorganic Materials

DING Haoming^{1,2}, CHEN Ke^{1,2}, LI Mian^{1,2}, LI Youbing³,
CHAI Zhifang^{1,2}, HUANG Qing^{1,2}

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Qianwan Institute of CHiTECH, Ningbo 315336, China; 3. School of Radiation Medicine and Protection, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Inspired by gene scissor concept in biological genetic engineering, chemical scissors, as important research tools, play an important role in the study of structure editing and application of materials. We aim to review the research progress of chemical scissors in structural editing and applications of materials. First of all, we introduce the basic concept and mechanism. Chemical scissors strategy refers to a methodology for material editing through which the main crystal structure is preserved but targeted atoms or structural units are knocked out, replaced, repaired

收稿日期: 2023-11-10; 收到修改稿日期: 2023-12-14; 网络出版日期: 2023-12-19

基金项目: 浙江省重点研发计划(2022C01236); 国家自然科学基金(52202325, 52172254); 浙江省自然科学基金 (LQ22E020008); 宁波市自然科学基金(2022JCGY010746, 2023J352); 浙江省高层次人才特殊支持计划 (2022R51007); 中国科学院国际合作伙伴计划(174433KYSB20190019)

Key R&D Projects of Zhejiang Province (2022C01236); National Natural Science Foundation of China (52202325, 52172254); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ22E020008); Natural Science Foundation of Ningbo (2022JCGY010746, 2023J352); High-Level Talents Special Support Programme of Zhejiang Province (2022R51007); International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (174433KYSB20190019)

作者简介: 丁浩明(1994-), 男, 博士. E-mail: dinghaoming@nimte.ac.cn

DING Haoming (1994-), male, PhD. E-mail: dinghaoming@nimte.ac.cn

通信作者: 黄庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

or reconstructed in order to realize special functionality. Subsequently, the specific applications of chemical scissors in materials structure editing are discussed in depth, including the methods and functional designs for precise structure modulation of materials by chemical shearing, modification, synthesis, as well as etching and intercalation. Finally, the future research direction of chemical scissors in the field of material structure editing is envisioned, including developing new chemical scissors that are more intelligent and efficient, exploring more innovative strategies for material structure editing, understanding the underlying chemical mechanism, and further expanding the applicability of chemical scissors. Overall, we summarize the research progress and potential of material structural editing, which provides important theoretical and experimental support for further exploring and developing the application of chemical scissors in the field of materials.

Key words: chemical scissor; inorganic material; structural editing; perspective

在材料科学领域,如何通过材料结构的精准调控来优化提升材料性能一直是材料研究工作者们关注的重要问题^[1-3]。材料结构与性能的密切关系虽然得到了广泛认识,但无论对于传统材料还是新兴材料,限制材料科学领域发展的核心问题还是如何通过精准的策略来设计特定结构,进而定制化调控材料的性能。因此,发展精准调控材料结构的化学工具及方法是当今材料科学领域的重要研究方向之一。

材料合成中诸多宏观因素,例如温度、压力、化学环境等,能够控制特定的化学反应,但是无法控制材料的微观结构^[4]。近年来,由生物工程发展出的“基因剪刀”技术(CRISPR-Cas)为材料结构编辑带来了新的借鉴思路。“基因剪刀”是一种高度精准的基因编辑工具。该技术可以通过剪切和修改特定 DNA 序列来精确删除或修复目标基因,最终实现生物体特征表达^[5-9]。与“基因剪刀”的分子机制相类似,材料研究者也将“剪刀”的概念引入材料科学研究领域,逐步提出了“化学剪刀”的材料结构编辑新思路。

“化学剪刀”方法是指在保持初始材料晶体主体结构不变的条件下,通过化学反应对目标原子或结构单元进行敲除、置换、修复或重构,即对材料晶格中的组成元素、晶体结构以及微观形貌开展定制化编辑,最终实现材料特定的结构与功能。

近年来,随着对新材料研发的迫切需求,“化学剪刀”或相近的方法逐渐成为一种强大的材料结构编辑工具,已被应用于纳米材料的剪切、修饰和定向组装等方面。为了调控不同材料结构和性能,研究人员通过化学剪切、化学修饰、化学合成和化学刻蚀与插层等作用机制对纳米材料的形貌、尺寸、晶体结构等特性进行精准设计,实现了材料的定向制备和化学修饰^[10-15]。随着“化学剪刀”方法逐渐被

材料科学领域使用,材料学家对该方法的研究兴趣也逐渐提高,给材料科学的发展带来了全新的发展机遇。

本文旨在介绍“化学剪刀”在材料结构编辑及应用研究中的最新进展,总结该方法在化学剪切、化学修饰、化学合成和化学刻蚀与插层等不同作用机制下的应用(表 1)^[12-38],展示“化学剪刀”在材料结构编辑中的巨大潜力,希望为材料创制和功能探索提供新的思路。

1 化学剪切

谈起剪刀,人们通常会想到用于剪裁纸张、布料等物品的形状和大小。然而,在材料和化学领域中,“化学剪刀”的最主要功能之一是通过化学反应来精确裁剪材料的特定结构或者化学键,这对于研究具有特定功能的材料具有重要意义。

石墨烯作为首个引起科学界广泛关注的二维材料,其独特的物理化学性质在电子器件领域表现出极大的应用前景,如场效应晶体管和器件互联领域^[39-40]。然而,为了实现石墨烯在电子领域的成功应用,需要采用合适的工艺技术将石墨烯定制成具有特定尺寸、光滑边缘和特定边缘类型的理想几何形状^[41-44]。因此,开放边缘光滑、形状清晰、边缘构型可控的石墨烯器件一直是该研究领域的一个巨大挑战。系列研究工作表明,以“化学剪刀”对石墨烯的化学剪切为代表,探索不同化学剪切机制对材料结构编辑的作用,对于拓展纳米材料应用领域和推动材料科学发展具有重要意义。

Kim 等^[16]采用光刻等离子蚀刻技术合成了石墨烯纳米带。他们首先将石墨烯薄片转移到 Si/SiO₂ 衬底上,然后通过光刻技术在石墨烯片上沉积金属作为特定图案保护层,最后通过氧等离子体处理去

表 1 典型“化学剪刀”的化学机制及其在材料结构编辑中的应用

Regulation mechanism	Chemical scissor	Chemical mechanism	Target	Potential applications	Ref.
Chemical cutting	Plasma	Collision and reaction of plasma on graphene surface	Graphene	Electronic engineering	[13, 16]
	O ₂ /NH ₃	Oxidation of edge carbon atoms	Graphene	Electronic engineering	[17]
	Metal nanoparticles	Catalytic hydrogenation of carbon atoms	Graphene	Electronic engineering	[18-19]
	TiO ₂ photocatalysis	Photoinduced oxidation of carbon atoms by highly active OH radicals	Graphene	Electronic engineering	[12]
	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /KClO ₃	Thermal expansion caused by oxidation and decomposition of surface functional groups of graphite	Graphite	Energy storage	[20]
	NH ₃ /H ₂ O ₂	Oxidation of carbon atoms	g-C ₃ N ₄	Catalysis, Sensor	[21]
	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	Oxidation of carbon atoms	g-C ₃ N ₄	Catalysis, Sensor	[22]
Chemical modification	FeCl ₃	Oxidation of Pd atoms	Pd clusters	Catalysis, Sensor	[23]
	H ₂	Hydrogenation of N atoms	g-C ₃ N ₄	Catalysis, Sensor	[24]
	CO ₂	Oxidation of carbon atoms	Carbon materials	Energy storage	[25]
Chemical synthesis	C ₂ H ₅ OH	The breaking of organic bonds results in the dissolution of organic substances	3-aminophenol formaldehyde resin	Catalysis	[14]
	Acetone	The breaking of organic bonds results in the dissolution of organic substances	3-aminophenol formaldehyde resin	Catalysis, energy storage	[26-27]
	Lone pair cations and halogen ions	Control of coordination environments	Sb ₂ ZnO ₃ Cl ₂	Catalysis, energy storage	[15, 28-29]
			Sb ₁₆ Cd ₈ O ₂₅ Cl ₁₄		
	H ⁺	Control of reaction dynamics	Te ₆ O ₁₁ Cl ₂ Sb ₄ O ₅ Cl ₂ Metal-benzene hexethiol (BHT) coordination polymer	Catalysis	[30]
Chemical etching and intercalation	Lewis acidic melts (CuCl ₂ , ZnCl ₂)	Oxidation of A-site atoms in MAX phases	MAX phases	Catalysis, energy storage, electronic engineering	[10, 31-35]
	HF, HCl/LiF	Acidic dissolution of A-site atoms in MAX phases	MAX phases	Catalysis, energy storage	[36-37]
	Metal atoms (Mn, Fe, Co, Ni,Cu, Ag)	Regulating electronic structure by injecting electrons into host materials	Transition metal chalcogenides	Catalysis, energy storage	[38]

除未受保护的石墨烯区域, 得到图案化的石墨烯纳米带。该反应的主要机制是通过高能量的离子束作为“化学剪刀”轰击暴露出的石墨烯碳原子层, 从而实现石墨烯中共价键断裂和选择性剪裁(图 1(a~d))。为了进一步满足石墨烯材料作为场效应晶体管的尺寸需要^[45-49], Wang 等^[13]在光刻等离子蚀刻技术制备石墨烯纳米带的基础上, 进一步开发了一种气相刻蚀石墨烯边缘的技术, 成功减小了石墨烯纳米带的宽度。然而, 由于石墨烯边缘的化学键紊乱并存在官能团, 边缘碳原子的化学反应活性高于面内完

全成键的 sp² 碳原子^[17]。因此, 使用 O₂/NH₃ 混合气体作为“化学剪刀”可以实现石墨烯纳米带由边缘到内部的缓慢剪切。在剪切过程中, O₂ 分子放热解离, 并与石墨烯边缘缺陷位点和碳原子反应, 生成 CO 和 CO₂(图 1(e, f))。研究发现混合气体 O₂/NH₃ 的比例对石墨烯边缘的刻蚀速率发挥关键的作用, 这主要是因为 NH₃ 气体分子对石墨烯边缘氧官能团的原位还原作用。这种还原作用可以减缓 O₂ 分子对石墨烯的氧化, 控制边缘的剪切速率, 进而精准控制石墨烯边缘结构。用该技术获得的石墨烯纳米带构

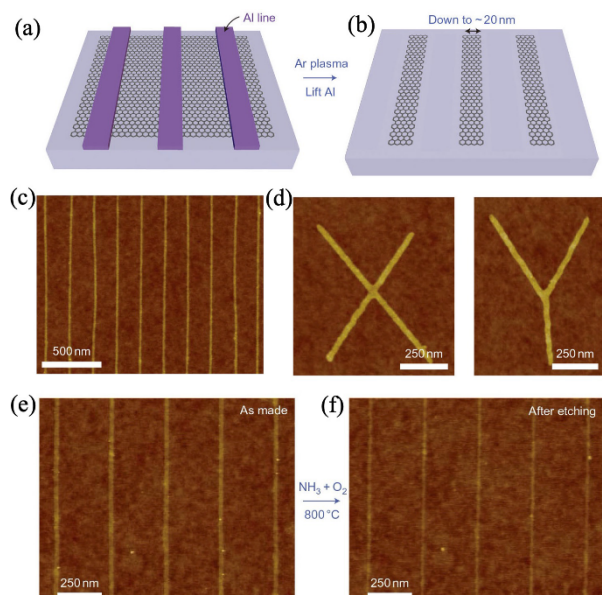


图 1 光刻等离子刻蚀技术制备石墨烯纳米带^[13]

Fig. 1 Preparation of graphene nanoribbons by photolithographic plasma etching technique^[13]

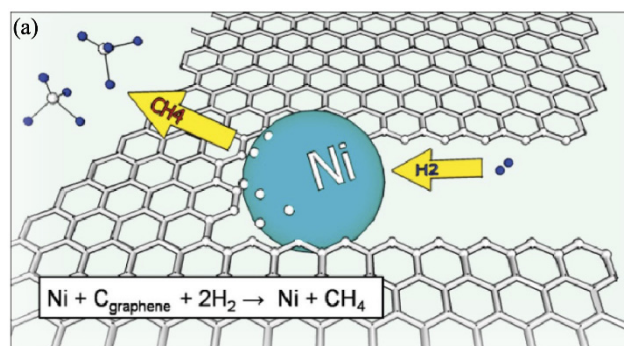
(a, b) Schematic illustrations of preparation of graphene nanoribbons by photolithographic plasma etching technique; (c, d) Atomic force microscope (AFM) images of graphene nanoribbons prepared by photolithographic plasma etching technique; AFM images of graphene nanoribbons, showing morphologies before (e) and after (f) cutting using NH_3/O_2 as chemical scissor

建的场效应晶体管获得了高达 1×10^4 的高开关比。混合气体作为“化学剪刀”有望为控制石墨烯的形状和尺寸提供一种普适性的思路。

Dai 等^[45]近期开发了一种声化学剪切石墨烯的方法。该方法利用超声处理产生的“剪刀”效应对聚(m-亚苯基亚乙烯基-co-2,5-二辛氧基-对-亚苯基亚乙烯基)(PmPV)溶液中的石墨烯纳米片进行处理,制备得到边缘光滑整齐、宽度小于 10 nm 的石墨烯纳米带。PmPV 共轭聚合物可以通过 π - π 堆积相互作用吸附到石墨烯纳米片表面,形成非共价键的功能化石墨烯纳米片表面,进而有效地分散石墨烯纳米片。随后,利用高频声波的振动作用对表面功能化的石墨烯纳米片进行了超声处理,通过物质的表面张力、液体中的局部流动和共振效应等原理产生的剪切效应,对石墨烯纳米片进行剪切。用该方法制备的石墨烯纳米带制作的场效应晶体管器件显示出极高的室温开关比。Cheng 等^[50]进一步提出一种高产率合成石墨烯纳米带的声化学剪切石墨烯片的方法,产率可达到 5%(质量分数)。该研究结果发现,氧官能团对于剪切石墨烯纳米片起到了关键作用。在石墨烯表面被氧化的过程中,氧原子会与相邻的碳原子连接生成环氧基团(C-O-C)。这就使得功能化的碳原子的构型从平面内 sp^2 杂化发展到

扭曲的 sp^3 杂化,这个三角形的环氧环就会在石墨烯的表面造成较大的应力^[51]。从机械角度来看,氧原子就像是一个微小的楔子,将相邻的碳原子推开并拉伸 C-C 键^[52]。更重要的是,这些环氧基团不是单独起作用,而是协同作用,并且它们倾向于在石墨表面并排平行排列,因此在石墨烯表面形成了许多线缺陷^[52]。线缺陷使得石墨烯纳米片相应位置的 C-C 键能够在超声过程中更容易断裂,从而促进石墨烯纳米片的剪切。利用超声波对石墨烯材料进行剪切虽然不涉及化学机制,但是作为一种高效、简便的方法,对于剪切材料结构具有很大的参考价值。

最新发展的热活化纳米金属催化为切割石墨烯提供了另一种思路。Strachan 等^[53]在氢气环境下使用热活化的 Fe 纳米颗粒作为化学剪刀,沿着特定的结晶方向切割石墨烯片,并且可以观察到碳原子被切割后留下的平行直纳米沟槽。这项技术通过金属纳米粒子催化石墨烯上 C 原子的氢化反应来切割石墨烯。后来, Ci 和 Campos 等^[18-19]使用热活化的 Ni 纳米颗粒作为“化学剪刀”催化剂也可以剪切石墨烯(图 2(a))。剪切过程通过对石墨烯的催化氢化来实现,并且可以生成具有特定锯齿形或扶手椅边缘的石墨烯片。纳米颗粒的尺寸决定了切割过程中产生的边



Single Layer Graphene

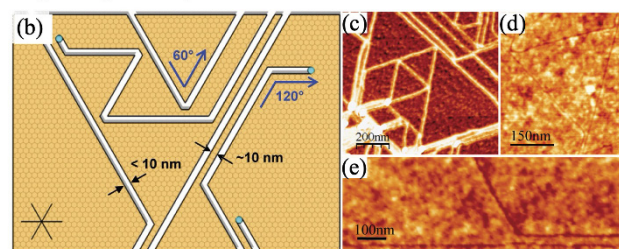


图 2 金属纳米粒子作为催化剂“剪刀”切割石墨烯^[19]

Fig. 2 Metal nanoparticles as catalyst scissors cutting graphene^[19]

(a) Schematic illustration of the cutting process of graphene using metal nanoparticles as catalyst scissors; (b) Schematic illustration of the cutting pathway of graphene; (c-e) AFM images of graphene after cutting, showing the cutting pathway

缘结构。剪切沿直线和对称线进行, 并且呈现出明显的晶体取向性剪切(图 2(b))。在自由边缘或缺陷处偏转剪切路径会发生改变, 从而实现不同形状石墨烯纳米片的剪切(图 2(c, d))。因此, 使用这种方法可以制造纳米带、等边三角形和其他石墨烯纳米结构, 这些结构因其特定的边缘结构而表现出新颖的电子行为。

具有高反应性的自由基不仅可以将有机物降解为 CO_2 和 H_2O , 而且可以用于修饰特定结构。Zhang 等^[12]利用 TiO_2 光生自由基提出了一种设计单层和多层石墨烯的新方法(图 3(a))。他们以图案化的 TiO_2 作为光掩模, 在任何基材上实现了任意形状石墨烯的光化学定制, 并能对石墨烯进行逐层减薄以及局部氧化。在这一光化学反应过程中, 光诱导产生的高反应活性 $\cdot\text{OH}$ 自由基发挥了“化学剪刀”功能, 精准剪切石墨烯中的 $\text{C}-\text{C}$ 键, 从而实现了石墨烯形状的精确定制(图 3(b~f))。这为设计和制造基于石墨烯的器件和电路的多元功能提供了新的可能性。

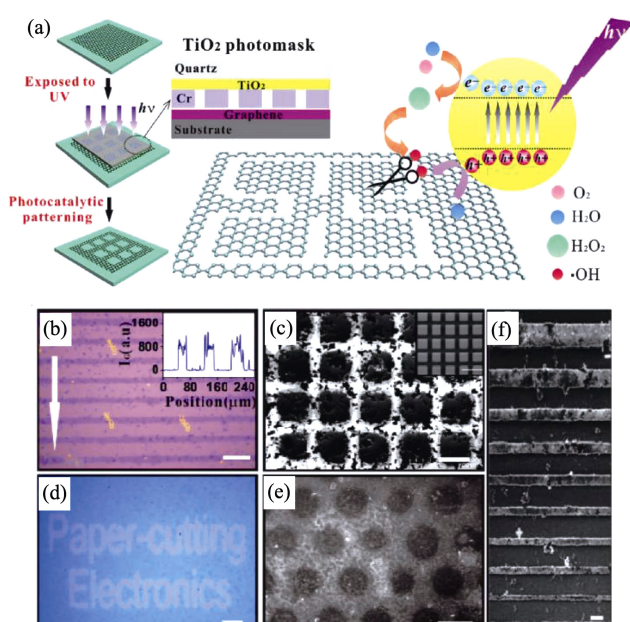


图3 光催化切割石墨烯^[12]

Fig. 3 Photocatalytic cutting of graphene^[12]

(a) Schematic illustration of the photocatalytic approach to engineering single or few-layer graphene, in which the quartz plate/ TiO_2 thin film/patterned Cr photomask is put into contact with graphene; (b) Optical microscope image of graphene ribbons obtained with a line-shape TiO_2 photomask; (c) SEM image of a photo-catalytically patterned CVD-graphene with inset showing the photomask structure; (d) Optical microscope image of a patterned reduced graphene oxide (RGO) film, illustrating the feasibility of complex structural design; (e) SEM image of a periodically patterned RGO film; (f) SEM image of a series of CVD-graphene ribbons having different widths. Scale bars: 50 μm (b-e), 100 μm (inset in (c)), 10 μm (f)

众所周知, 化学氧化法是宏量制备石墨烯材料的有效途径。如 Aksay 等^[20]采用石墨的氧化和热膨胀方法生产石墨烯片。实验用浓硝酸和硫酸处理石墨, 并逐渐向混合物中加入氯酸钾, 制备氧化石墨(GO), 从而在表面形成羟基和环氧官能团。在高温条件下, 当氧化石墨表面的环氧基和羟基官能团的分解速率超过逸出气体的扩散速率时, 就会产生大于石墨烯片层间的范德瓦尔斯力的膨胀力, 使石墨发生剥离而得到石墨烯纳米片。在分解过程中产生的热会局部加热石墨烯片层, 使反应速率更快, 内部温度更高, 从而保证石墨烯片层间的快速均匀剥离。

Fujii 等^[11]提出了一种纳米石墨烯剪切的新方法。该方法基于石墨烯片的化学氧化, 然后使用扫描探针显微镜(SPM)技术切割石墨烯纳米片。石墨烯纳米片在预氧化过程中会在表面形成环氧官能团, 而环氧官能团会在石墨烯晶格中沿着“之”字形方向优先排列形成线性缺陷。石墨烯纳米片剪切首先发生在表面上的线状缺陷, 通过缺陷处原子和 AFM 探针之间的点接触启动。在点接触引起的局部机械应力形成的“剪刀”效应作用下, 石墨烯纳米片发生破裂, 并且沿着环氧官能团的线性缺陷进行线性剪切(图 4)。因此, 由于环氧官能团特殊的排列构型, 剪切纳米片边缘形状的原子排列形状呈现典型的“之”字形。虽然该方法更类似于纳米尺度上的力学破坏作用, 但是其作为一种剪切技术为石墨烯纳米片的边缘原子结构编辑提供了新的思路。

Bai 等^[21]开发了一种化学定制 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 结构的方法。通过简单调控 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 比例, 可以很好地控制 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的纳米结构, 包括多孔结构、量子点等。相较于块体 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 材料, 该方法所制备的纳米结构的析氢光反应活性得到显著提高, 这为设计碳掺杂材料的纳米结构提供了新的思路。此外, 通过控制

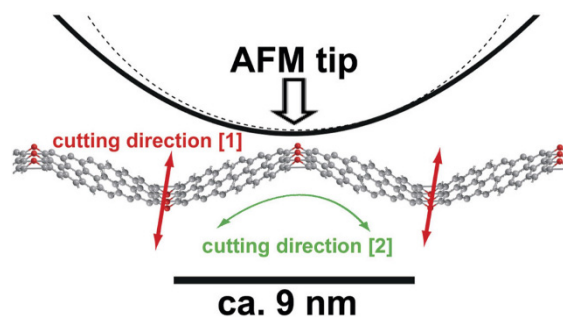


图4 扫描探针显微镜(SPM)技术切割石墨烯纳米片的示意图^[11]

Fig. 4 Schematic illustration of scanning probe microscopy (SPM) technique for cutting graphene nanosheets^[11]

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 的比例, Bu 等^[22]可以调控 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料的结构和形貌 (图 5(a))。在该反应过程中, H_2SO_4 的主要作用是层间剥离 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料, 而 HNO_3 作为“化学剪刀”来裁剪材料结构, 从而控制材料形貌 (图 5(b-f))。此外, 作者还发现该方法制备的纳米结构中, C/N 摩尔比远低于原始 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 C/N 摩尔比, 这说明在反应过程中又生成了大量碳原子空位。碳空位提高了电子空穴分离效率和光催化析氢能力。

2 化学修饰

在材料化学修饰领域, “化学剪刀”技术对于设计和构建具有特定功能和性能的材料也发挥了重要作用。例如, 通过改变材料表面特定化学键, 可以调控材料表面原子、缺陷和配体种类, 从而增强材料的催化、光热转换和光电转换等特殊性能。另外, 通过改变材料晶体中的化学键, 可以调控其晶体结构或形貌, 进而改变材料的物理化学性质。

原子分散在催化剂载体表面能够显著提升其催化性能, 但是金属负载密度必须保持在一个较低的水平, 避免金属原子团聚而生成纳米颗粒, 从而降低材料整体的催化活性。基于此, Li 等^[23]开发了一种“化学剪刀”表面修饰策略来提高聚合氮化碳基体表面的 Pd 单原子负载量 (图 6(a-d))。他们首先将过量的 Pd 原子簇负载到聚合氮化碳基体表面上, 然后使用 FeCl_3 作为“化学剪刀”选择性蚀刻以去除所有次级位点上的 Pd 原子, 同时在基体与 Pd 原子

接触的锚点留下 Pd 单原子。与传统的浸出或蚀刻方法不同, 该“化学剪刀”策略更注重“化学剪刀”反应性与金属-金属/金属-基底键能之间的精确匹配, 从而实现更高的单原子负载量 2.02% (质量分数)。当用于光催化 CO_2 还原生成 CH_3OH 时, 所制备的单原子催化剂表现出优异的催化活性 (597.8 ± 144.6) $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 和高选择性 ($81.3 \pm 3.8\%$)。Liu 等^[54]提出了一种光“化学剪刀”策略来去除材料表面配体, 从而制备 Pd 单原子分散的催化剂。他们首先将 H_2PdCl_4 引入到 TiO_2 纳米片的悬浮液中, 使 PdCl_4^{2-} 配体吸附到 TiO_2 纳米片表面; 随后使用紫外光照射悬浮液, 产生光化学剪切效应去除 PdCl_4^{2-} 配体中的 Cl^- , 最终得到高 Pd 单原子载量的表面修饰催化剂 Pd_1/TiO_2 。该催化剂在 $\text{C}=\text{C}$ 键氢化中表现出很高的催化活性和循环稳定性。

原子空位对调控材料电子结构、提高反应活性和调控物理化学性质有着重要的影响, 但如何选择性地构造这些空位结构是一个挑战。Niu 等^[24]通过在氢气环境下加热 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 修饰了材料表面的 N 原子空位。在该反应中, 氢气作为“化学剪刀”与 N 原子发生反应, 并以 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}$ 基团的形式损失掉, 最终在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料表面生成单原子空位 (图 7(a))。单原子空位使其带隙从 2.78 eV 减小到 2.03 eV , 这会显著影响材料的热学、光学和电学性质 (图 7(b-d))。除了上述方法, 热处理是另一种常用的表面原子空位制造方法。如在 TiO_2 表面氧空位的生成过程中, 高温会增加材料中原子的激活能, 使得部分氧原子振动幅度增加, 从而从氧化物晶格中脱离并形成空位^[55]。

纳米材料表面改性可以调控其表面化学性质和表面形态等, 从而显著调控纳米材料性能, 这对于扩展纳米材料的应用领域、提高其性能具有重要意义。Wang 等^[25]发现一种分子型“化学剪刀”能够在分子水平上定制和构建不同尺寸的碳纳米材料 (图 8)。在该方法中, 利用 Mg/Zn 的双金属和 CO_2 分子的协同效应作为“化学剪刀”, 可以实现石墨烯柱和碳纳米材料的表面改性, 包括比表面积、缺陷密度、官能团以及热性能和电性能。在较高温度下 ($700 \sim 800^\circ\text{C}$), Mg 金属可以与 CO_2 发生氧化还原反应, 生成碳颗粒并沉积在碳材料表面^[56], 而且 CO_2 还可以与 C 反应剪开碳材料的表面。 Zn 金属作为催化剂可以促进 CO_2 与碳纳米材料的反应生成 CO , 进一步控制碳纳米材料的表面形貌, 从而形成具有新型结构的碳纳米材料。基于该方法得到的碳纳米材料组装的柔性固态超级电容器的功率密度和能量密度得到显著提升, 优于大

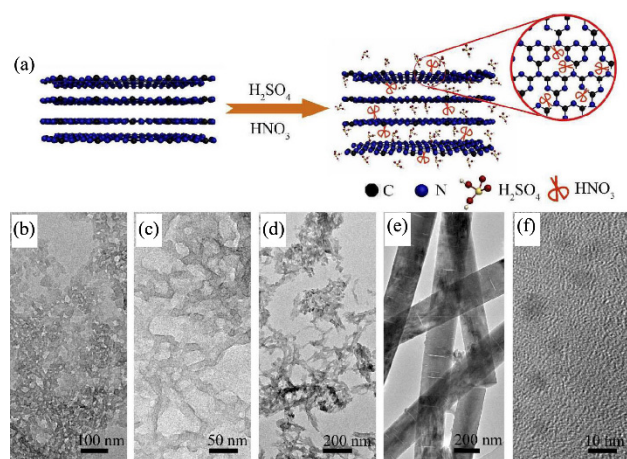


图 5 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 作为“化学剪刀”剪切 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[22]

Fig. 5 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ as chemical scissors cutting $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[22]
(a) Schematic illustration of cutting $\text{g-C}_3\text{N}_4$ using $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ as chemical scissors; (b-f) TEM images of samples with different mixed acid volume ratios ($V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ (b) 1 : 3, (c) 1 : 2, (d) 1 : 1, (e) 2 : 1, (f) 3 : 1)

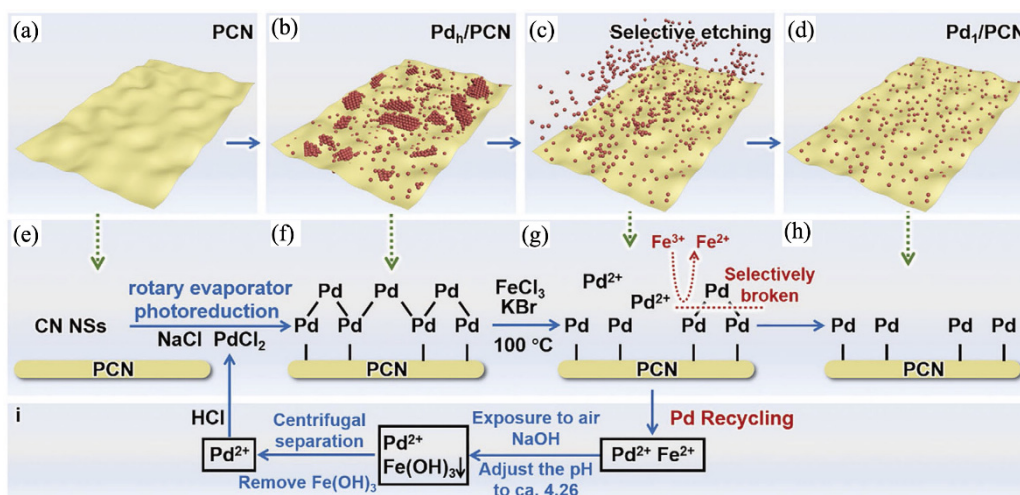


图6 “化学剪刀”选择性修剪聚合氮化碳(PCN)表面 Pd 原子实现高载量 Pd 单原子修饰^[23]

Fig. 6 Pd single-atom modification by selectively trimming the Pd atoms on the PCN surface using chemical scissors^[23]
 (a-d) Schematic illustration of Pd single-atom modification by selectively trimming the Pd atoms on the PCN surface using chemical scissors;
 (e-h) Chemical mechanism and reaction process of Pd single-atom modification by selectively trimming the Pd atoms on the PCN surface using chemical scissors

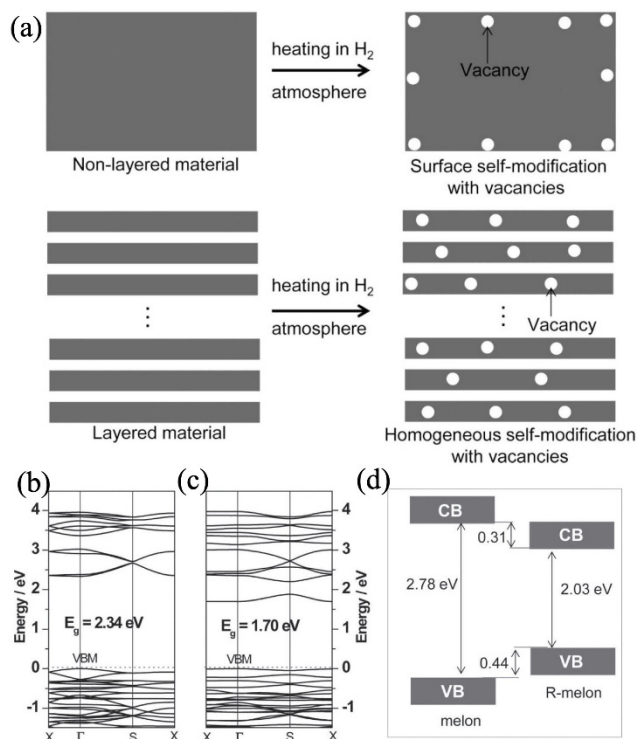


图7 H₂作为“化学剪刀”实现g-C₃N₄中N原子空位的修饰^[24]
 Fig. 7 N atomic vacancy modification of g-C₃N₄ realized by cutting of H₂ chemical scissor^[24]
 (a) Schematic illustration of N atomic vacancy modification of g-C₃N₄ realized by cutting of H₂ chemical scissor; (b-d) Band structures of g-C₃N₄ before and after modification

多数现有的碳纳米材料超级电容器。此外, Yan 等^[57]通过热脱氧方法精细地修剪氧化石墨烯粉末表面的氧官能团的类型和数量, 增加了目标反应位点。随后, 通过原子层沉积在氧化石墨烯表面实现了 Pd 单原子的高负载。

中空纳米结构是指具有纳米级空腔或孔隙结构的材料。它们通常由纳米尺寸的外部壳和内部空腔组成, 具有高比表面积、超轻、多功能性和空间限制效应等特点, 在催化、储能和医学领域有广泛的应用前景。然而, 如何获得具有特定功能的复杂中空结构还面临着很大的挑战。Pi 等^[14]提出了一种对3-氨基苯酚甲醛树脂(APF)进行纳米级外科手术的结构调控方法, 利用乙醇作为“化学剪刀”来精准调控其纳米结构和化学成分。在反应过程中, 乙醇会剪切低聚物中的特定化学键, 使低聚物溶解形成孔洞, 经过再聚合过程将 APF 转变为具有精准纳米空间分布的有机官能团的中空结构。这种独特的中空结构和有机微环境为锚定金属纳米颗粒提供了大量的活性位点, 对于构建新型纳米材料发挥关键作用。此外, Bin 等^[26]通过控制 APF 的生长动力学, 设计出形状均匀但内部化学成分不均匀的聚合物纳米颗粒。利用该聚合物纳米球内部组分的特异性分布, 使用丙酮作为“化学剪刀”对颗粒内部特定组分进行剪切, 从而得到具有不同中空结构的纳米颗粒。进一步碳化该纳米颗粒会最终转变为具有不同中空结构的碳结构。得益于内部的中空结构, 该方法得到的碳结构在电化学储能领域表现出优异的性能(图9(a))。此外, Yu 等^[27]还采用了一种新颖的放气-膨胀不对称生长策略, 制备了具有特定凹面几何形状的空心纳米颗粒。他们以内部交联度较低的 APF 纳米球为起始材料, 采用丙酮作为“化学剪刀”进行蚀刻处理, 制备了完全放气的纳米碗。单个颗粒内不对称地发生这种蚀刻和再聚合反应, 使得整个过

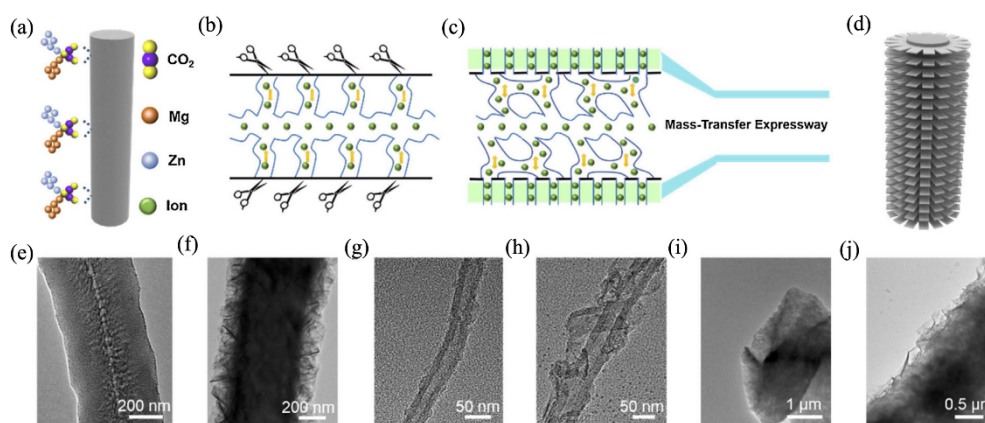


图 8 Mg/Zn/CO₂ 作为“化学剪刀”剪切碳纳米材料^[25]

Fig. 8 Mg/Zn/CO₂ scissors rationally tailoring the carbon nanomaterials^[25]

(a, b) Molecular scissors acting on the surface of carbon nanomaterials; (c, d) Highly interconnected microstructure of tubular superstructure of nanocarbon (TSNC) facilitating substantial ion-reserved accommodation and rapid mass-transfer expressway; (e-j) TEM images of the obtained carbon nanomaterials, showing different cutting morphologies

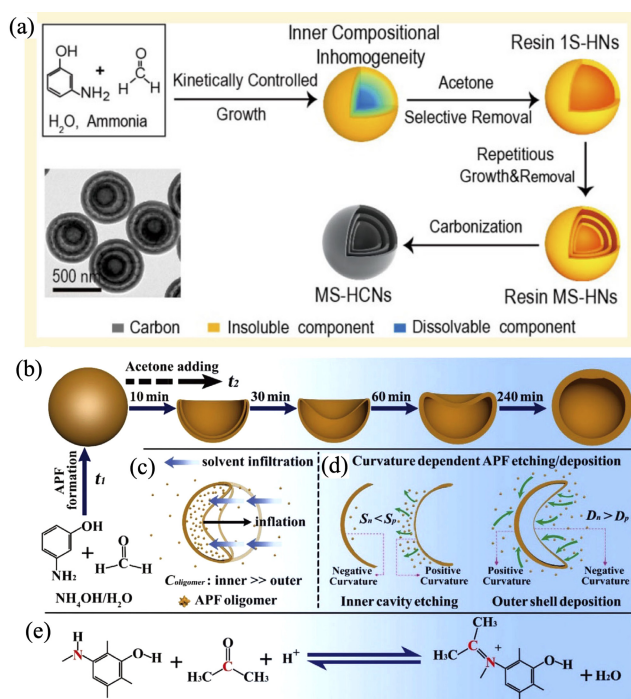


图 9 “化学剪刀”制备的中空纳米结构

Fig. 9 Preparation of hollow nanostructure using chemical scissors

(a) Schematic illustration and reaction mechanism of modulation of nanostructure and chemical composition by using ethanol as chemical scissors to precisely cut formaldehyde resin^[26]; (b-e) Illustrations of the deflation-inflation asymmetric growth (DIAG) process and mechanism^[27]

程犹如对篮球进行自充气,最后形成具有特定凹面几何形状的纳米球(图 9(b-e))。值得注意的是,这些凹陷的空心球能使脂肪酶优先固定在凹域之中,进而增强油水界面上的酶催化作用。这一研究不仅提供了空心纳米粒子可设计合成的新思路,同时也拓宽了非对称结构的应用范围。

3 化学合成

除了上述的化学剪切和化学修饰,“化学剪刀”在化学合成过程中也发挥着重要的作用。通过“化学剪刀”改变材料界面的化学组成和结构,进而调控材料的界面性能。与此同时,“化学剪刀”也可以通过控制化学反应来调控材料结构,例如通过控制反应速率和反应路径来转变材料结构。

阳离子(Te^{4+} 、 Se^{4+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 B^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+})和卤素离子协同的“化学剪刀”作用是一种合成新低维化合物的方法。Jo 等^[15]以 Sb_2O_3 和 ZnCl_2 (或 CdCl_2)为原料,通过固态反应合成了两种新的金属锑氧氯化物 $\text{Sb}_2\text{ZnO}_3\text{Cl}_2$ 和 $\text{Sb}_{16}\text{Cd}_8\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$,两种材料都含有 Sb^{3+} 阳离子,并且存在孤对电子,它们处于不对称配位环境中。在该结构中,阳离子和卤素离子作为“化学剪刀”使过渡金属形成链或层结构。如 $\text{Sb}_2\text{ZnO}_3\text{Cl}_2$ 二维层状结构由变形的 ZnO_2Cl_2 四面体和 SbO_3 多面体组成,而 $\text{Sb}_{16}\text{Cd}_8\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$ 一维结构由 Sb^{3+} - Cd^{2+} 氧化物棒、 Cd^{2+} 氯化物双链和孤立的 Cl 离子组成。此外,许多卤代氧化物含孤对离子,例如 $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ^[28]和 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ^[29]。该“化学剪刀”概念促进了新的 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 低维磁性化合物的合成,例如 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ 和 $\text{Ni}_5\text{Te}_4\text{O}_{12}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[58-59]。

配体保护的金属纳米团簇与相对应的块体材料性质的巨大差异,引起了广泛关注。然而,在原子水平上调控其化学组成、形状、电子结构还面临着很大的困难。Tseng 等^[60]提出了一种“化学剪刀”作用下纳米团簇-纳米团簇的结构转变方法。他们将 dppm (双(二苯基膦)甲烷)添加到 $[\text{Ag}_{20}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_{12}](8\text{e})$

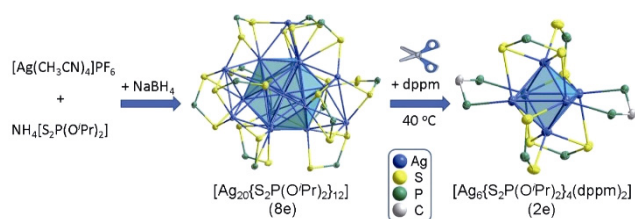


图 10 双(二苯基膦)甲烷(dppm)作为“化学剪刀”实现金属纳米团簇的机构转变的示意图^[60]

Fig. 10 Schematic representation of structural conversion using dppm as chemical scissor^[60]

中合成双电子银超原子 $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_4(\text{dppm})_2]$ (2e)。添加的 dppm 配体作为“化学剪刀”可实现纳米团簇到纳米团簇的转变, 将纳米团簇在几何上从基于二十面体的 Ag_{20} 纳米团簇(NC)修剪为八面体 Ag_6 NC, 并在电子上从八电子修剪为二电子(图 10)。随温度变化的核磁共振光谱证实了该反应的流变行为, 展示了原子在常温下的快速移动。 $[\text{Ag}_6\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_4(\text{dppm})_2]$ 在常温紫外线照射下发出明亮的黄色光, 量子产率为 16.3%。这项工作展示了一种通过逐步合成实现纳米团簇到纳米团簇转化的新方法。

二维导电 MOF 薄膜可以通过液-液界面限制自组装来制备。在此基础上, Luo 等^[30]提出一种简便且通用的调节金属空位和 2D MOF 薄膜导电性的新思路。通过调控 pH, 进而影响自组装速度, 合成了一系列具有可控金属空位的金属-苯六硫醇(BHT)配位聚合物, 如 Cu-BHT、Ni-BHT 和 Ag-BHT。在该反应过程中, 通过调节溶液中的质子浓度, 可以在反应过程中产生“化学剪刀”效应, 调控产物中的金属原子空位(图 11)。在配合物的形成过程中, 质子浓度增加可以减缓配位反应, 而质子浓度降低则会提高配位反应的速率。因此, 调节质子浓度可以改变反应速率, 从而影响 π -d 共轭配位聚合物的结晶度和结构。在低质子浓度条件下, 增加反应速率可以调控金属原子空位的形成。研究表明, 调控原子空位使得 Cu-BHT 表现出优异的电催化活性, 特别是在 H_2O_2 的电化学传感方面。该研究为通过缺陷工程设计二维导电 MOF 分子结构提供了新思路。

4 化学刻蚀和插层

化学刻蚀是一种使用“化学剪刀”或刻蚀剂去除材料某些化学组分的过程, 它通过在材料表面与刻蚀剂之间的化学反应来实现。化学刻蚀可以选择性地去除特定材料, 并控制所需的几何形状和尺寸。通过优化刻蚀条件, 可以精准设计不同材料

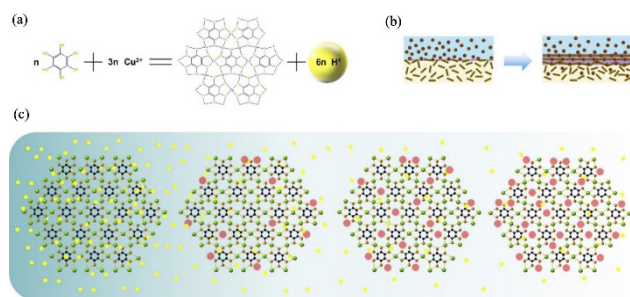


图 11 质子浓度调节实现“化学剪刀”效应合成二维 MOF 材料的示意图^[30]

Fig. 11 Two-dimensional MOF materials synthesized by proton concentration modulation with chemical scissor effect^[30]

(a) Chemical reaction mechanism of Cu-BHT; (b) Interfacial self-assembly growth process, and (c) schematic illustration of metal vacancy engineering via precise pH regulation (yellow sphere: proton; black sphere: C atom; gold sphere: S atom; green sphere: Cu atom; red circle: Cu vacancy)

结构, 从而达到对所需材料的加工目的。

MAX 相($\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$)材料是一类具有六方结构($\text{P6}_3/\text{mmc}$)的层状过渡金属碳/氮化物。MAX 相材料的命名源于其晶体结构和化学组分的特征, 其中 M 主要为前过渡族金属元素, A 主要为 III 和 IV 主族元素, X 则为 C、N 或 B, $n=1\sim4$ 。MAX 相材料的结构是由交替的金属层和碳(或氮)化物层构成, 这种独特的层状结构使 MAX 相材料兼具陶瓷和金属特性, 作为结构材料在航空航天和核能等领域具有广泛的应用前景^[61-65]。传统 MAX 相的合成方法一般采用“自下而上”的粉末冶金合成路线^[66]。这种方法的局限性在于合成温度较高($1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上), 需要克服 MX 亚层孪晶形成的高热力学势垒。这就使得一些在高温条件下热力学不稳定的 MAX 相无法通过该传统方法来合成。其次, 在 MAX 相材料的合成过程中, 原料之间会形成热力学更稳定的竞争相, 这会阻碍对新型 MAX 相的探索^[67]。因此, 新型 MAX 相材料的开发面临着重大挑战。

在 MAX 相晶体结构中, M-X 之间主要为较强的共价键和离子键, 而 M-A 之间则主要为较弱的金属键^[69]。MAX 相特殊的成键特征使其 A 位元素可通过使用合适的“化学剪刀”方法进行选择性刻蚀, 得到一类二维层状过渡金属碳/氮化物, 即 MXenes^[36]。MXene 材料($\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, T_x 代表表面端基)由美国德雷塞尔大学 Yury 教授和 Barsoum 教授团队首先发现。在此之前很长一段时间里, 制备 MXenes 主要依赖于含有氟离子的溶剂, 如氢氟酸溶液(HF)^[36](图 12(a))、氟氢酸盐(NH_4HF_2)^[70]、氟化锂和盐酸的混合物($\text{LiF}+\text{HCl}$)^[37]以及高温熔融氟盐

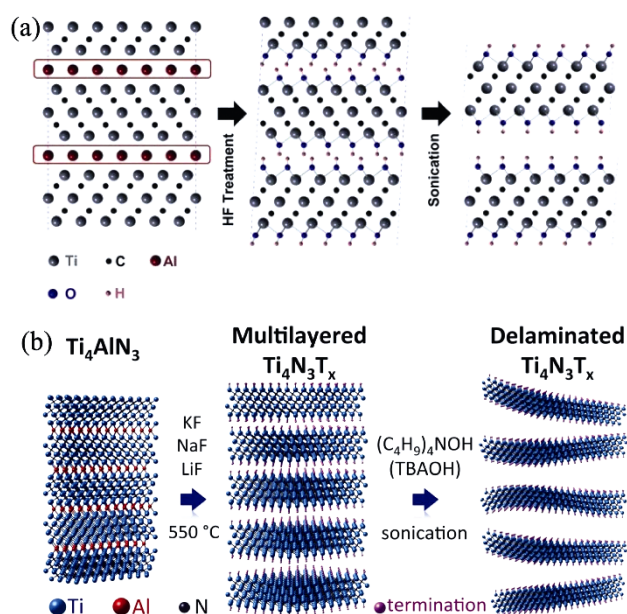


图 12 不同的 MXene 化学刻蚀制备方法的示意图

Fig. 12 Schematic illustrations of different etching methods for preparation of MXene

(a) HF as etchant^[36]; (b) KF-NaF-LiF melt as etchant^[68]

($\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF}$)^[68](图 12(b)), 这些刻蚀剂可以有效地选择性刻蚀 MAX 相的 Al 原子层。然而, 使用含氟溶液刻蚀 MAX 相制备 MXene 的方法存在较高的实验操作危险性, 对环境也产生较大的危害。此外, 该方法主要集中在对 A 位为 Al 系 MAX 相的选择性刻蚀, 限制了 MXene 的前驱体范围; 且产生的表面端基种类固定, 限制了其表面端基的化学多样性。因而, 开发绿色、安全、无氟的制备策略一直是 MXene 领域的重要研究方向。

黄庆等^[10]提出了一种“化学剪刀”辅助的层状过渡金属碳/氮化物的结构编辑策略, 可以灵活调控三维非范德华层状 MAX 相和二维范德华 MXenes 材料的结构和组分(图 13(a))。在该方法中, 路易斯酸熔盐中的金属阳离子以其很强的电子亲和力和氧化能力, 可以作为“化学剪刀”对 MAX 相中的 A 位原子进行刻蚀, 最终在 MAX 相的 A 位原子层形成原子空位或范德华间隙(路线 1)。随后客体阴离子和原子可以通过扩散进入到原子空位或层间间隙, 形成具有新插层元素、新结构和新表面端基的 MAX 相和 MXene 材料(路线 2 和路线 4)。此外, 还原性金属可以为 MXene 的 M 位元素贡献电子, 可以作为“化学剪刀”敲除 MXene 的表面端基, 从而再次打开 MXene 中的范德华间隙(路线 3), 这就为客体原子插层提供了足够的插层空间。因此, 客体原子可以通过扩散进入 MXene 的层间, 在化学势的驱动下与 M 位原子进一步发生反应, 重新生成 MAX

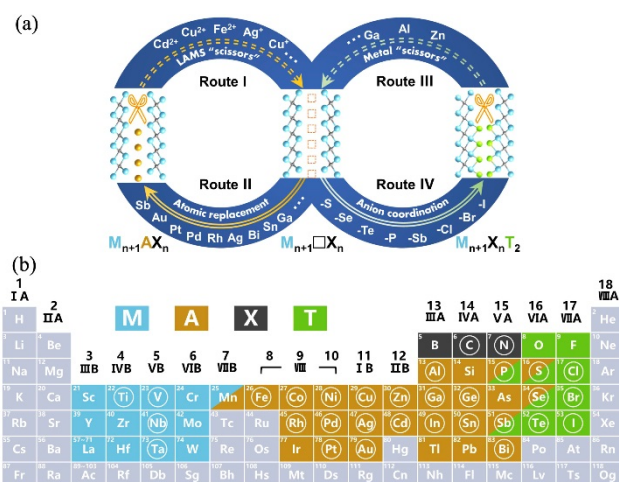
图 13 “化学剪刀”辅助的层状过渡金属碳/氮化物的结构编辑策略^[10]

Fig. 13 Chemical-scissors assisted structural editing strategy for layered transition metal carbides/nitrides^[10]

(a) Schematic illustration of chemical-scissors assisted structural editing strategy for layered transition metal carbides/nitrides; (b) Periodic table showing elements involved in the formation of MAX phases and MXenes. Light blue: M elements; brown: A elements; black: X elements; green: ligand (T) elements; circled: elements studied in the present work

相结构(路线 2)。这是在实验上首次观察到二维 MXene 结构到三维 MAX 结构的结构逆转变。通过对三十多种元素的研究(M: Ti、V、Nb 和 Ta; A: Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rh、Pd、Ag、Cd、Pt、Au、Al、Ga、In、Ge、Sn、Sb、Bi; X: C 和 N; T: $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{Se}$ 、 $-\text{Te}$ 、 $-\text{P}$ 、 $-\text{Sb}$), 证明了该“化学剪刀”辅助的插层方法的有效性和普适性, 极大地扩展了 MAX 相和 MXene 材料的化学和结构多样性(图 13(b))。

在前期的研究工作中, 黄庆等^[31]提出了基于路易斯熔盐的同晶置换策略。同样是使用路易斯酸熔盐, 如 ZnCl_2 , 作为“化学剪刀”, 去氧化刻蚀 MAX 相的 A 位原子, 使其转化为气体物质挥发。而在该刻蚀过程中路易斯酸阳离子会被还原为相应的金属原子, 并进一步扩散占据刻蚀产生的 A 位原子空位, 形成新的 MAX 相结构(图 14(a))。通过使用不同的路易斯酸熔盐, 如 ZnCl_2 、 CuCl_2 、 CuI 和 FeCl_2 等, 制备了一系列后过渡金属元素为 A 位元素的 MAX 相材料, 如 Ti_3ZnC_2 、 Ti_2ZnC 、 Nb_2CuC 、 Nb_2FeC 等, 极大扩展了 MAX 相化学成分的多样性和应用前景^[31-33]。此外, 他们发现当使用路易斯酸熔盐作为“化学剪刀”刻蚀 MAX 相的 A 位原子后, 熔盐中的阴离子配体, 如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$, 可以通过非键合的电子对与 M 位过渡金属原子反应形成稳定的配位结构, 最终生成表面端基含有 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 的 MXene 结构^[34-35](图 14(b~d))。然而, 在反应过程中, 路易

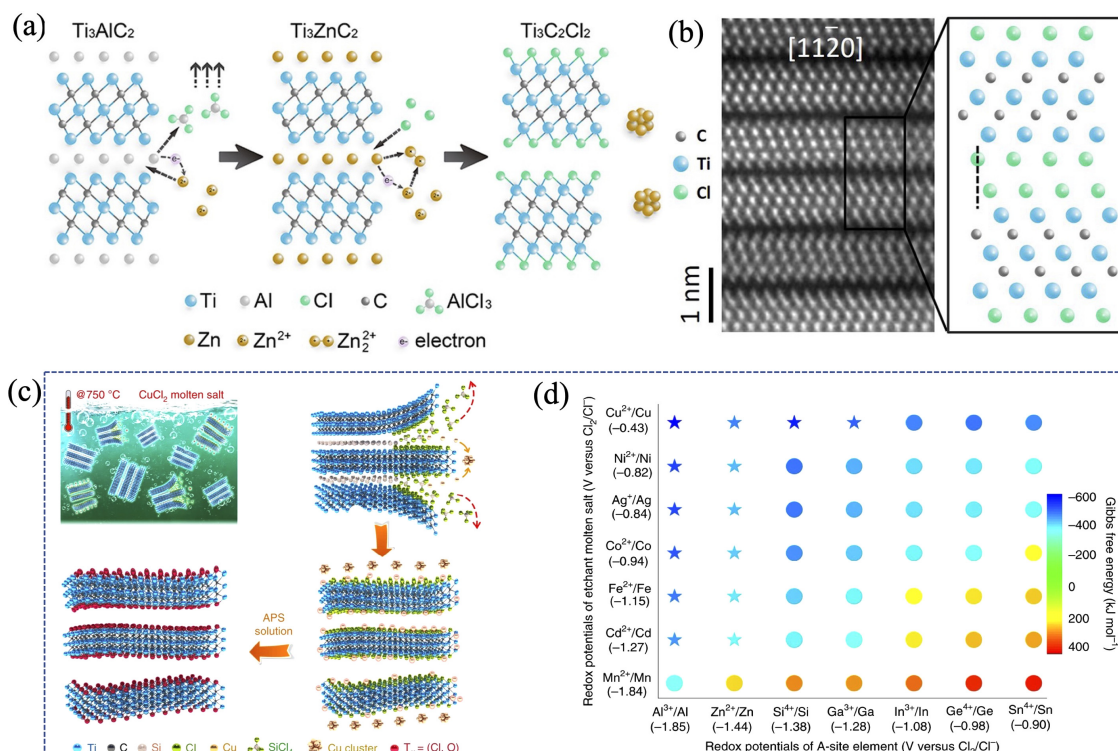


图 14 路易斯酸熔盐法制备 MAX 相和 MXenes

Fig. 14 Lewis-acid-melt method for the preparation of MAX phases and MXenes

- (a) Schematic illustration of preparing novel MAX phases and MXene based on Lewis-acid-molten-salt route^[31],
 (b) STEM image of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ prepared by Lewis-acid-molten-salt route, and its corresponding atomic model^[31];
 (c) Schematic illustration of preparing $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene via a reaction between Ti_3SiC_2 and CuCl_2 ; (d) Redox potential/Gibbs free energy between Lewis acid cations and A-site atoms in molten salts^[34]

斯酸熔盐必须满足双重要求, 它不仅要为刻蚀反应提供路易斯酸阳离子, 还要为随后的插层反应或阴离子配位反应提供插层原子或者阴离子配体。因此, 该方法的成功实施严重依赖于所使用路易斯酸熔盐的物理化学特性, 这意味着一些具有较低氧化还原电位、低沸点或高温下不稳定的熔盐可能并不适用于这种刻蚀方法。而上述“化学剪刀”辅助的层状过渡金属碳/氮化物的结构编辑策略打破了这一局限性, 进一步扩展了作为“化学剪刀”的路易斯酸熔盐和客体插层物质的选择范围, 为 MAX 相和 MXene 的结构和化学组分调控提供了新的思路^[10]。

在上述方法的基础上, 林紫锋等^[71]提出了一种在空气气氛下通过一锅法熔盐刻蚀 MAX 相制备 MXene 的新方法。这种方法创新地利用低熔点共晶盐在适当的温度下形成液相熔融盐去合成 MXene 材料。在这个过程中, 熔融的共晶盐起到“熔盐保护层”的作用, 它可以防止反应物与空气中的氧气接触, 从而避免了氧化。同时, 该“熔盐保护层”还可促进 MAX 相的合成和刻蚀, 使得 MXene 材料可以在没有惰性气体保护的条件下制备。这项技术的出现, 极大地缩短了 MXene 材料的制备时间, 提高了制备

效率, 也为 MXene 的规模化生产提供了新的思路和途径, 有望推动 MXene 材料在能源等领域的实际应用。此外, Shen 等^[72]提出了一种新型的熔融盐辅助电化学刻蚀方法, 制备出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXene。该方法还可以对 MXene 表面的端基进行原位修饰, 即 -Cl 端基可以被 -O 和 -S 端基替换。所制备的含 -O 端基 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 作为超级电容器的电极材料表现出优异的电化学储锂性能。这一发现为拓展 MXene 材料的应用范围提供了新的可能性。此外, Bu 等^[73]提出一种高氧化还原电位差驱动的氧化和化学刻蚀策略, 合成了一种介孔 MXene 材料 $\text{MesoTi}_3\text{C}_2$ 。首先, 通过刻蚀 Ti_3AlC_2 中的 Al 制备了 Ti_3C_2 纳米片; 随后, 采用类 Fenton 试剂 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 作为氧化剂, 将 Ti_3C_2 MXene 原位氧化为 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料。该氧化剂衍生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有超高的氧化还原电位, 有利于 Ti_3C_2 的均匀氧化, 且不受纳米片边缘和面内活性差异性的影响, 从而在 MXene 纳米片的表面均匀地生成了 TiO_2 量子点。在随后的步骤中, 通过 HF 溶液进一步处理, 可以剪切 TiO_2 量子点, 从而生成具有介孔且分布均匀的 $\text{MesoTi}_3\text{C}_2$ 。介孔的边缘存在大量的 Ti-O 活性位点, 使得 $\text{MesoTi}_3\text{C}_2$ 可以通

过自发的氧化还原电位与锌原子发生反应。因此,由 $\text{MesoTi}_3\text{C}_2$ 包裹的聚丙烯分离器可以有效地溶解锌金属水系电池中的锌枝晶,将没有电化学活性的 Zn^0 枝晶通过氧化还原反应复活为具有电化学活性的 Zn^{2+} 离子,从而极大地提高电池的循环稳定性。

过渡金属二硫化物(TMDC)是一类具有特殊结构和性质的二维材料,由一层过渡金属原子和两层硫族原子组成。这些材料具有优异的光电特性、机械性能和化学稳定性,在光电子学、能源储存、催化等领域具有广泛的应用潜力。高琳等^[38]报道了一种“化学剪刀”辅助的原子插层方法,该方法能够在熔盐环境中将金属原子插入到过渡金属二硫化物(TMDC)中(图 15(a)),实现了不同客体金属原子(Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Ag)在 TMDC 主体中的插层(例如 TiS_2 、 NbS_2 、 TaS_2 、 TiSe_2 、 NbSe_2 、 TaSe_2 和 $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$)。研究表明, TMDCs 的能隙和价态可以通过插入金属元素来调控。这种可调节的电荷转移和原子插层增强了材料的快速传质能力和电化学储能性能(图 15(e~g))。高琳等^[74]进一步发现客体金属插层能够有效调控 TMDC 的介电性能。例如,经过 Fe、Co、Ni 插层后, NbS_2 的电子结构和电

子传输性能发生变化,其在 X 波段(8~)的介电损耗显著增大,从而使得插层后的 NbS_2 表现出优异的 X 波段吸波能力。

5 总结与展望

随着材料科学的不断发展,“化学剪刀”作为一种重要的研究工具,在材料结构编辑及应用研究中发挥着重要作用。本文综述了“化学剪刀”在材料结构编辑及应用研究中的最新进展,详细介绍了“化学剪刀”的基本原理和结构功能设计。通过利用“化学剪刀”进行化学剪切、化学修饰、化学合成以及化学刻蚀和插层等方法精确调控材料结构,获得具有特殊性能和功能的材料,有望在电子器件、能源存储、光学器件和生物医学等领域取得重要突破,并推动相关技术和产业的发展。

“化学剪刀”策略逐步受到材料科学家的重视,在新材料的结构与功能探索上已经取得了系列重要进展,但要实现更加精确、可控的编辑过程,如敲除、置换、修复或重构原子或亚结构等,未来还有很长的路要走,尤其是以下几个方面值得关注:

1)发展多样化的“化学剪刀”。不同的“化学剪刀”对应着不同的化学机制和反应过程,不仅要考虑反应热力学,还需考虑反应动力学的影响,微纳尺度下的“化学剪刀”涉及到原子和离子等扩散控制也是难点。与生命基因编辑所需要的基因剪刀相类似,材料编辑也应该大力挖掘并分类各种不同化学反应机制的“化学剪刀”。

2)拓展“化学剪刀”的材料编辑功能。目前大部分“化学剪刀”都用于敲除材料特定原子或亚结构,对于原子置换、修复或晶格重构等更复杂的作用研究较少。一般来说,原子敲除之后都会形成新的晶格位或活性位点,这为下一步材料编辑创造了新的想象空间,值得重点关注。

3)发挥“化学剪刀”的材料结构定制化作用。调控材料结构可以通过“剪裁”来实现,也可以通过“增材”来拓展。“化学剪刀”的合成策略改变了传统一步法合成目标材料的思路,在具有特定结构的基础上对材料进行精细化的编辑,对合成一些非常规结构的材料具有特殊价值,如非对称材料、手性材料、超晶格材料等。

4)延伸“化学剪刀”的材料制造到器件制造。料要成材,材要成器。功能器件制造技术需要严格整合材料制造技术,发展与工业化流程相匹配的“化学剪刀”材料编辑技术是未来实现真实应用的重大挑战。

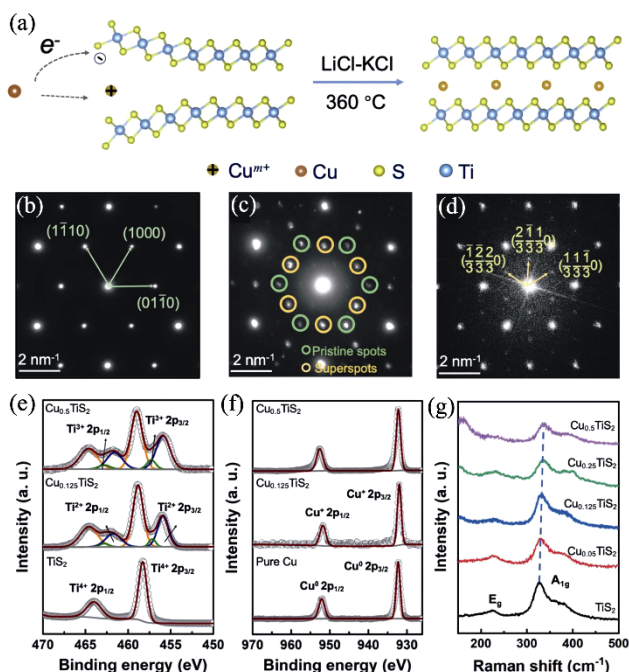


图 15 “化学剪刀”辅助的过渡金属硫属化合物的原子插层^[38]
Fig. 15 Chemical scissor-assisted atomic intercalation of transition metal dichalcogenides^[38]

(a) Intercalation schematic of Cu-TiS_2 in LiCl-KCl eutectic molten salt at 360°C ; (b-d) FFT patterns of pristine TiS_2 diffraction spots, $\text{Cu}_{0.125}\text{TiS}_2$, and $\text{Cu}_{0.5}\text{TiS}_2$ diffraction superspots taken along the [0001] zone-axis direction; (e, f) $\text{Ti}2p$ and $\text{Cu}2p$ XPS analysis of Cu_xTiS_2 ($x=0, 0.125$, and 0.5); (g) Raman analysis of Cu_xTiS_2 ($x=0, 0.05, 0.125, 0.25$, and 0.5)

比如, 如果能在半导体工业中将成熟的光刻技术集成进新的材料编辑工艺, 将对器件性能调控发挥更大作用。

5) 结合人工智能发展“化学剪刀”创制材料新范式。理论计算在材料领域已经得到了广泛应用, 目前人工智能已经将材料设计与预测提到新的高度。未来可重点考虑结合第一性原理和先进算法辅助“化学剪刀”的设计和优化, 减少试错实验次数, 提高其调控精度和效率。

总之, 随着材料科学的不断发展, “化学剪刀”在材料结构编辑及应用研究中的重要性日益凸显。未来研究需要进一步发展更为智能化和高效的新型“化学剪刀”, 并探索更多创新性的材料结构编辑策略。通过这些努力, 我们有望对材料性能进一步进行精准设计, 从而加速相关领域的研究进展。

参考文献:

- [1] EDELSTEIN A, MURDAY J, RATH B. Challenges in nanomaterials design. *Progress in Materials Science*, 1997, **42**: 5.
- [2] YAN L, ZHAO F, WANG J, *et al.* A safe-by-design strategy towards safer nanomaterials in nanomedicines. *Advanced Materials*, 2019, **31**(45): 1805391.
- [3] LIN S, YU T, YU Z, *et al.* Nanomaterials safer-by-design: an environmental safety perspective. *Advanced Materials*, 2018, **30**(17): 1705691.
- [4] BAIG N, KAMMAKAKAM I, FALATH W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2021, **2**(6): 1821.
- [5] JINEK M, CHYLINSKI K, FONFARA I, *et al.* A programmable dual-RNA-guided DNA endonuclease in adaptive bacterial immunity. *Science*, 2012, **337**(6096): 816.
- [6] BARRANGOU R, FREMAUX C, DEVEAU H, *et al.* CRISPR provides acquired resistance against viruses in prokaryotes. *Science*, 2007, **315**(5819): 1709.
- [7] WIEDENHEFT B, STERNBERG S H, DOUDNA J A. RNA-guided genetic silencing systems in bacteria and archaea. *Nature*, 2012, **482**(7385): 331.
- [8] DELTCHEVA E, CHYLINSKI K, SHARMA C M, *et al.* CRISPR RNA maturation by trans-encoded small RNA and host factor RNase III. *Nature*, 2011, **471**(7340): 602.
- [9] BHAYA D, DAVISON M, BARRANGOU R. CRISPR-Cas systems in bacteria and archaea: versatile small RNAs for adaptive defense and regulation. *Annual Review of Genetics*, 2011, **45**: 273.
- [10] DING H, LI Y, LI M, *et al.* Chemical scissor-mediated structural editing of layered transition metal carbides. *Science*, 2023, **379**(6637): 1130.
- [11] FUJII S, ENOKI T. Cutting of oxidized graphene into nanosized pieces. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(29): 10034.
- [12] ZHANG L, DIAO S, NIE Y, *et al.* Photocatalytic patterning and modification of graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(8): 2706.
- [13] WANG X, DAI H. Etching and narrowing of graphene from the edges. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(8): 661.
- [14] PI Y, MA Y, WANG X, *et al.* Multilevel hollow phenolic resin nanoreactors with precise metal nanoparticles spatial location toward promising heterogeneous hydrogenations. *Advanced Materials*, 2022, **34**(43): 2205153.
- [15] JO V, KIM M K, LEE D W, *et al.* Lone pairs as chemical scissors in new antimony oxychlorides, $\text{Sb}_2\text{ZnO}_3\text{Cl}_2$ and $\text{Sb}_{16}\text{Cd}_8\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**(6): 2990.
- [16] HAN M Y, ÖZYILMAZ B, ZHANG Y, *et al.* Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 2007, **98**(20): 206805..
- [17] WANG X, TABAKMAN S M, DAI H. Atomic layer deposition of metal oxides on pristine and functionalized graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(26): 8152.
- [18] CI L, XU Z, WANG L, *et al.* Controlled nanocutting of graphene. *Nano Research*, 2008, **1**: 116.
- [19] CAMPOS L C, MANFRINATO V R, SANCHEZ-YAMAGISHI J D, *et al.* Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene. *Nano Letters*, 2009, **9**(7): 2600.
- [20] MCALLISTER M J, LI J L, ADAMSON D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(18): 4396.
- [21] BAI X, YAN S, WANG J, *et al.* A simple and efficient strategy for the synthesis of a chemically tailored gC_3N_4 material. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(41): 175219.
- [22] BU X, BU Y, YANG S, *et al.* Graphitic carbon nitride nanoribbon for enhanced visible-light photocatalytic H_2 production. *RSC Advances*, 2016, **6**(113): 112210.
- [23] LI A, KAN E, CHEN S, *et al.* Enabling high loading in single-atom catalysts on bare substrate with chemical scissors by saturating the anchoring sites. *Small*, 2022, **18**(19): 2200073.
- [24] NIU P, YIN L C, YANG Y Q, *et al.* Increasing the visible light absorption of graphitic carbon nitride (Melon) photocatalysts by homogeneous self-modification with nitrogen vacancies. *Advanced Materials*, 2014, **26**(47): 8046.
- [25] WANG Q, ZHOU Y, ZHAO X, *et al.* Tailoring carbon nanomaterials via a molecular scissor. *Nano Today*, 2021, **36**: 101033.
- [26] BIN D S, CHI Z X, LI Y, *et al.* Controlling the compositional chemistry in single nanoparticles for functional hollow carbon nanospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(38): 13492.
- [27] YU R, HUANG X, LIU Y, *et al.* Shaping nanoparticles for interface catalysis: concave hollow spheres via deflation-inflation asymmetric growth. *Advanced Science*, 2020, **7**(13): 2000393.
- [28] GIESTER G. $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ —a revision of crystal symmetry. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1994, **50**(1): 3.
- [29] SÄRNSTRAND C. The crystal structure of antimony (III) chloride oxide $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1978, **34**(8): 2402.
- [30] LUO Y, WU Y, BRAUN A, *et al.* Defect engineering to tailor metal vacancies in 2D conductive metal-organic frameworks: an example in electrochemical sensing. *ACS Nano*, 2022, **16**(12): 20820.
- [31] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *Journal of the American Chemistry Society*, 2019, **141**(11): 4730.
- [32] DING H, LI Y, LU J, *et al.* Synthesis of MAX phases Nb_2CuC and $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0.1}\text{Cu}_{0.9})\text{N}$ by A-site replacement reaction in molten salts. *Materials Research Letters*, 2019, **7**(12): 510.
- [33] LI Y, LIANG J, DING H, *et al.* Near-room temperature ferromagnetic behavior of single-atom-thick 2D iron in nanolaminated ternary MAX phases. *Applied Physics Reviews*, 2021, **8**(3): 031418.

- [34] LI Y, SHAO H, LIN Z, *et al.* A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nature Materials*, 2020, **19**(8): 894.
- [35] LI M, LI X, QIN G, *et al.* Halogenated Ti_3C_2 MXenes with electrochemically active terminals for high-performance zinc ion batteries. *ACS Nano*, 2021, **15**(1): 1077.
- [36] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248.
- [37] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516**(7529): 78.
- [38] GAO L, LI M, FAN Q, *et al.* Intercalation of metal into transition metal dichalcogenides in molten salts. *Small*, 2023: 2304281.
- [39] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666.
- [40] WEISS N O, ZHOU H, LIAO L, *et al.* Graphene: an emerging electronic material. *Advanced Materials*, 2012, **24**(43): 5782.
- [41] KATSNELSON M I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 2007, **10**(1/2): 20.
- [42] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, **438**(7065): 197.
- [43] ZHANG Y, TAN Y W, STORMER H L, *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, **438**(7065): 201.
- [44] VAN NOORDEN R. Moving towards a graphene world. *Nature*, 2006, **442**(7100): 228.
- [45] LI X, WANG X, ZHANG L, *et al.* Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 2008, **319**(5867): 1229.
- [46] WANG X, OUYANG Y, LI X, *et al.* Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 2008, **100**(20): 206803.
- [47] JIAO L, ZHANG L, WANG X, *et al.* Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 2009, **458**(7240): 8770.
- [48] BAI J, DUAN X, HUANG Y. Rational fabrication of graphene nanoribbons using a nanowire etch mask. *Nano Letters*, 2009, **9**(5): 2083.
- [49] NAKADA K, FUJITA M, DRESSSELHAUS G, *et al.* Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 1996, **54**(24): 17954.
- [50] WU Z S, REN W, GAO L, *et al.* Efficient synthesis of graphene nanoribbons sonochemically cut from graphene sheets. *Nano Research*, 2010, **3**: 16.
- [51] LI J L, KUDIN K N, MCALLISTER M J, *et al.* Oxygen-driven unzipping of graphitic materials. *Physical Review Letters*, 2006, **96**(17): 176101.
- [52] AJAYAN P M, YAKOBSON B I. Oxygen breaks into carbon world. *Nature*, 2006, **441**(7095): 818.
- [53] DATTA S S, STRACHAN D R, KHAMIS S M, *et al.* Crystallographic etching of few-layer graphene. *Nano Letters*, 2008, **8**(7): 1912.
- [54] LIU P, ZHAO Y, QIN R, *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science*, 2016, **352**(6287): 797.
- [55] WAN J, CHEN W, JIA C, *et al.* Defect effects on TiO_2 nanosheets: stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties. *Advanced Materials*, 2018, **30**(11): 1705369.
- [56] BROUNS S J, JORE M M, LUNDGREN M, *et al.* Small CRISPR RNAs guide antiviral defense in prokaryotes. *Science*, 2008, **321**(5891): 960.
- [57] YAN H, CHENG H, YI H, *et al.* Single-atom $\text{Pd}_1/\text{graphene}$ catalyst achieved by atomic layer deposition: remarkable performance in selective hydrogenation of 1,3-butadiene. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(33): 10484.
- [58] JOHNSON M, TÖRNROOS K, MILA F, *et al.* Tetrahedral clusters of copper (II): crystal structures and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ (X= Cl, Br). *Chemistry of Materials*, 2000, **12**(10): 2853.
- [59] JOHNSON M, TÖRNROOS K W, LEMMENS P, *et al.* Crystal structure and magnetic properties of a new two-dimensional $S=1$ quantum spin system $\text{Ni}_5(\text{TeO}_3)_4\text{X}_2$ (X= Cl, Br). *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(1): 68.
- [60] TSENG Y M, LIAO J H, CHIU T H, *et al.* Superatom pruning by diphosphine ligands as a chemical scissor. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62**(9): 3866.
- [61] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28**: 201.
- [62] SOKOL M, NATU V, KOTA S, *et al.* On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends in Chemistry*, 2019, **1**(2): 210.
- [63] CHING W Y, MO Y, ARYAL S, *et al.* Intrinsic mechanical properties of 20 MAX-phase compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(7): 2292.
- [64] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2013, **56**(3): 143.
- [65] DING H, LI M, LI Y, *et al.* Progress in structural tailoring and properties of ternary layered ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(8): 845.
- [66] LYU J, KASHKAROV E B, TRAVITZKY N, *et al.* Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods. *Journal of Materials Science*, 2020, **56**(3): 1980.
- [67] LI M, HUANG Q. Recent progress and prospects of ternary layered carbides/nitrides MAX phases and their derived two-dimensional nanolaminates MXenes. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(1): 1.
- [68] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8**(22): 11385.
- [69] RAHMAN M A, RAHAMAN M Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications review article. *American Journal of Modern Physics*, 2015, **4**(2): 75.
- [70] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, *et al.* Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(7): 2374.
- [71] MA G, SHAO H, XU J, *et al.* Li-ion storage properties of two-dimensional titanium-carbide synthesized via fast one-pot method in air atmosphere. *Nature Communications*, 2021, **12**: 5085.
- [72] SHEN M, JIANG W, LIANG K, *et al.* One-pot green process to synthesize MXene with controllable surface terminations using molten salts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(52): 27013.
- [73] BU F, SUN Z, ZHOU W, *et al.* Reviving Zn^0 dendrites to electroactive Zn^{2+} by mesoporous MXene with active edge sites. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(44): 24284.
- [74] GAO L, LI M, WANG L M, *et al.* Chemical scissor mediated intercalation of NbS_2 by transition metal for electromagnetic properties tuning. *Advanced Functional Materials*, <https://doi.org/10.1002/adfm.202313243>.