

具有面内电子离域的二维“铌氧团簇烯”的合成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23234.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

具有面内电子离域的二维“铌氧团簇烯”的合成。

2023年5月18日，清华大学化学系王训教授团队在Nature Synthesis期刊发表了题为Synthesis of two-dimensional polyoxoniobate-based clusterphenes with in-plane electron delocalization的研究成果。课题组首次以铌氧团簇为结构基元，构筑了一类具有面内电子离域的二维铌氧团簇烯。论文第一作者为李中博士，通讯作者为清华大学胡憾石副教授、刘清达助理研究员、王训教授。

二维材料因其独特的结构特征、非凡的电子特性和物理化学性质而备受关注。自石墨烯被发现以来，类石墨烯材料就引起了人们的广泛关注，如硼烯、硅烯、磷烯、锗烯、砷烯等。纳米团簇是指尺寸介于原子到纳米颗粒之间且具有精确结构的分子，被称为超原子，是形成共价键尺度之外的周期性纳米结构网络的优良结构基元。团簇结构基元之间的相互作用可以显著影响组装体的整体结构和性质。在组装体中，当团簇之间直接相连而不是被配体分隔时，可能会出现独特的结构和意想不到的性质。例如，基于C60团簇构建的二维周期性纳米团簇网络为二维电子器件提供了潜在的平台。

多酸(POMs)主要是由前过渡金属(V、Mo、W、Nb、Ta)组成的一类多金属氧簇，具有原子精确结构、纳米级尺寸和优异的结构稳定性。多酸以可溶性大离子的形式存在于各种溶剂中，其分子间相互作用可以精确调控团簇的自组装过程。可调控和易功能化的表面特性使得POMs团簇可自组装形成结构多样的簇基组装材料(CAMs)。此外，当CAMs的尺寸被限制在亚纳米尺度时，由于超高的表面原子比，其溶液行为和电子结构将受到显著影响。由POMs团簇直接相连的亚纳米CAMs，电子不局限于单个POMs团簇，表现出面内电子离域特性。团簇烯结构首次以LnPW11O39团簇为结构基元构筑而成。然而，已报道的团簇烯结构仅限于各向异性的钨多酸，并且缺乏理论和实验上电子离域的直接证据。另一方面，迄今为止由POMs团簇构筑的CAMs仅限于V、Mo、W多酸团簇。多铌氧酸盐(PONbs)是多酸家族的重要成员之一，但PONbs化学的发展却远远落后于其他多酸。PONbs团簇具有众多迷人的亚纳米级平面结构以及独特的性质，是构建簇基二维纳米结构网络的优良簇单元。尽管如此，PONbs团簇苛刻的稳定条件及其低反应活性所带来的合成挑战使得PONbs团簇基组装体未见报道。因此，为PONbs团簇基纳米结构网络开发一种可行的合成策略是一项紧迫而具有挑战性的任务。

基于此，清华大学化学系王训课题组首次以PONbs团簇为结构基元，构筑了一类具有面内电子离域的二维铌氧团簇烯。利用室温湿化学合成法将铌氧团簇与过渡金属和稀土金属离子组装得到一系列二维铌氧团簇烯。具有六方结构的单层和少层的铌氧团簇烯由具有C3v对称性的{Nb24O72}团簇直接键合而成。铌氧团簇烯对苯甲醇氧化表现出较好的光催化活性，转化速率是其团簇单元的十倍。理论研究表明由于二维铌氧团簇烯的面内电子离域带来了催化反应能垒的降低。具有类石墨烯结构和独特电子性质的二维铌氧团簇烯为研究团簇组装体的电子结构与催化性能的构效关

系提供了一个结构精确的分子模型。

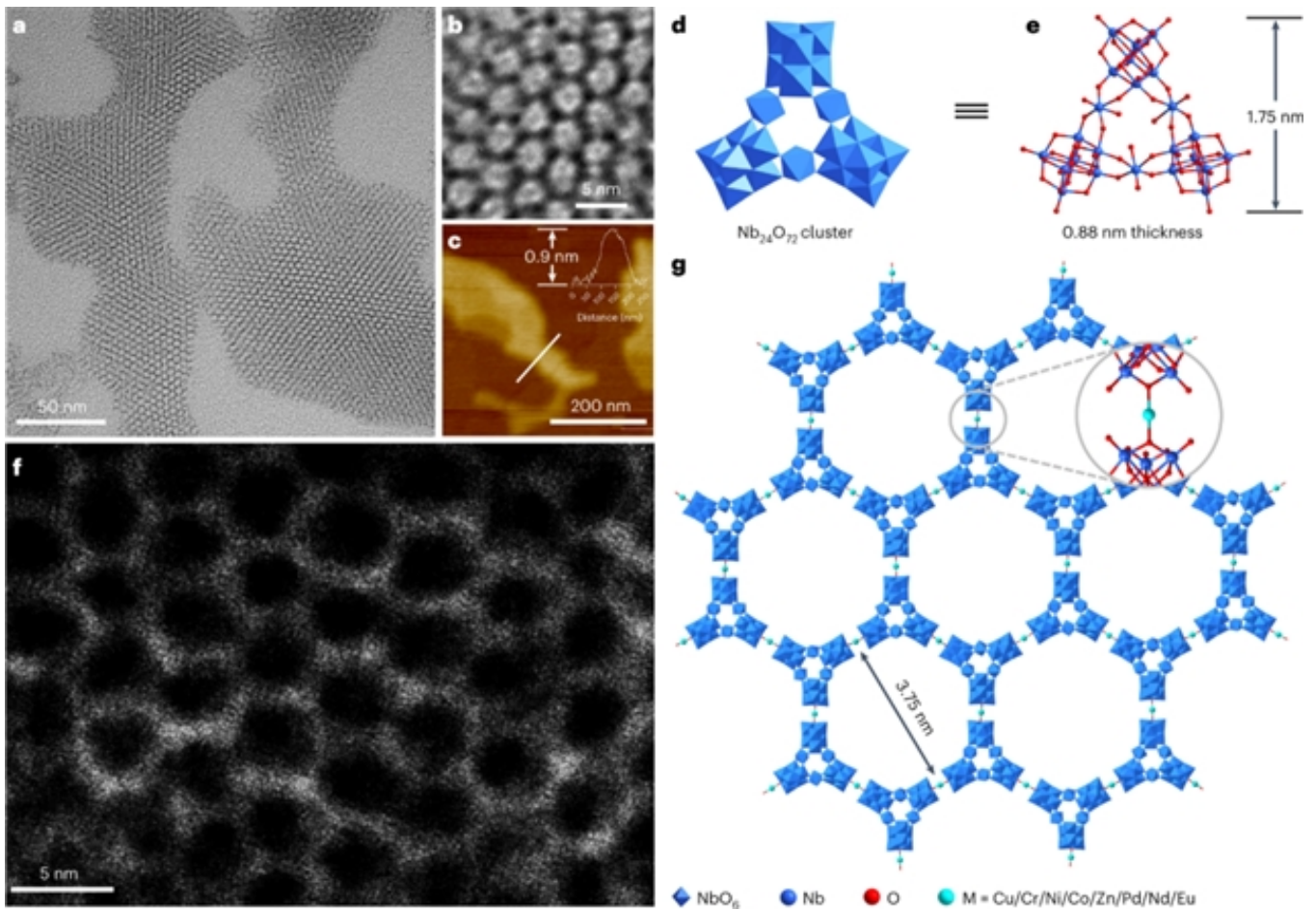


图1：MNb₂₄ 团簇烯的示意图及形貌表征。a，单层团簇烯的TEM图。b，单层团簇烯的局部放大TEM图。c，单层团簇烯的AFM图。d，由3个Linquist的Nb₆团簇和1个环状Nb₆团簇组成的三角形Nb₂₄团簇的多面体图。e，长度为1.75 nm，厚度为0.88 nm的Nb₂₄团簇的球棍图。f，单层团簇烯的AC-HAADF-STEM图。g，宽度为3.75 nm的团簇烯的分子模型。

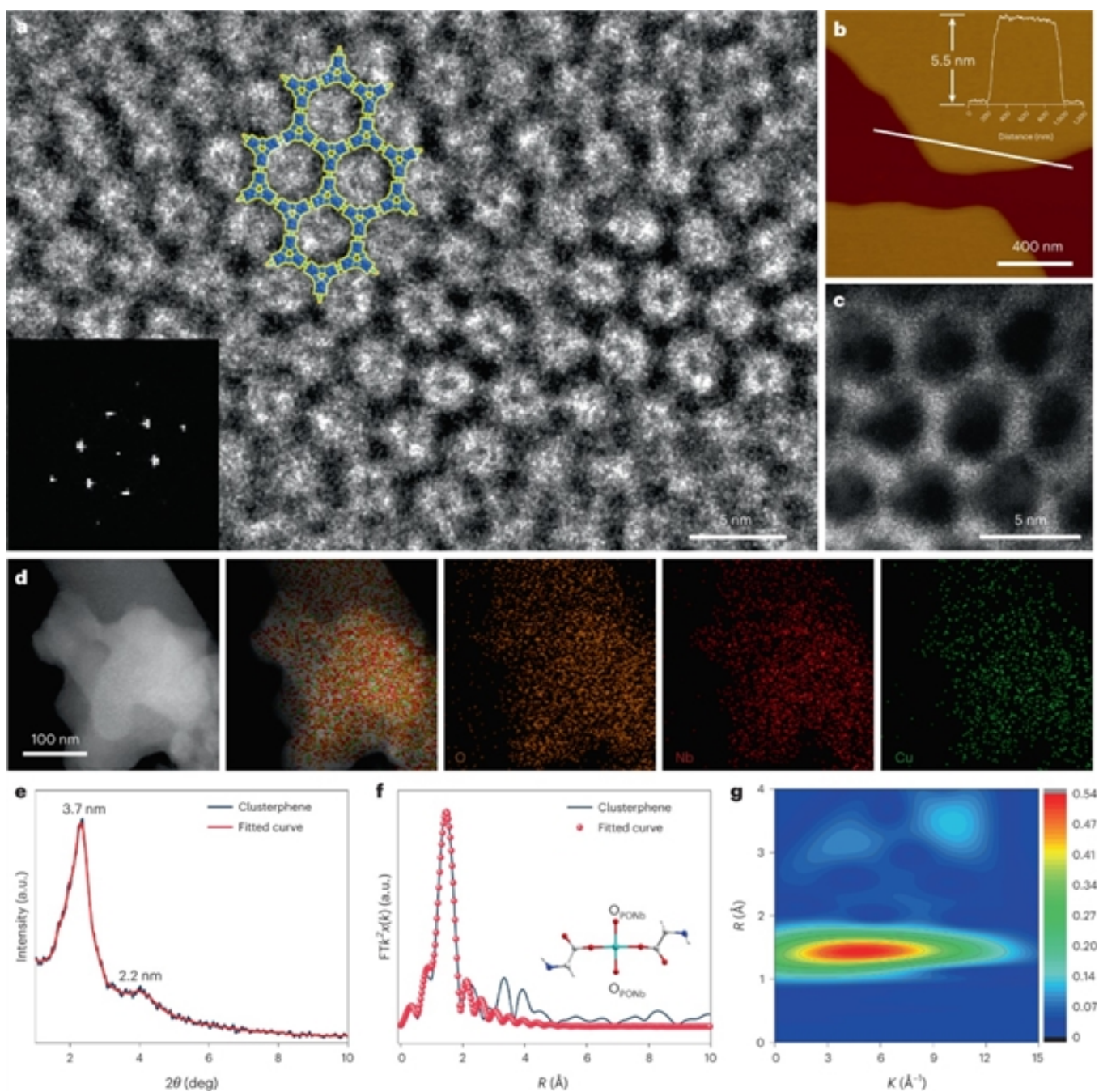


图2：CuNb₂₄团簇烯的结构表征。a，与团簇烯分子模型对应的HRTEM图像和FFT图。b，少层团簇烯的AFM图。c，少层团簇烯的AC-HAADF-STEM图。d，少层团簇烯的EDX元素分析。e，少层团簇烯的SAXRD图。f，少层团簇烯的EXAFS的傅里叶变换图。g，EXAFS相应的小波变换图。

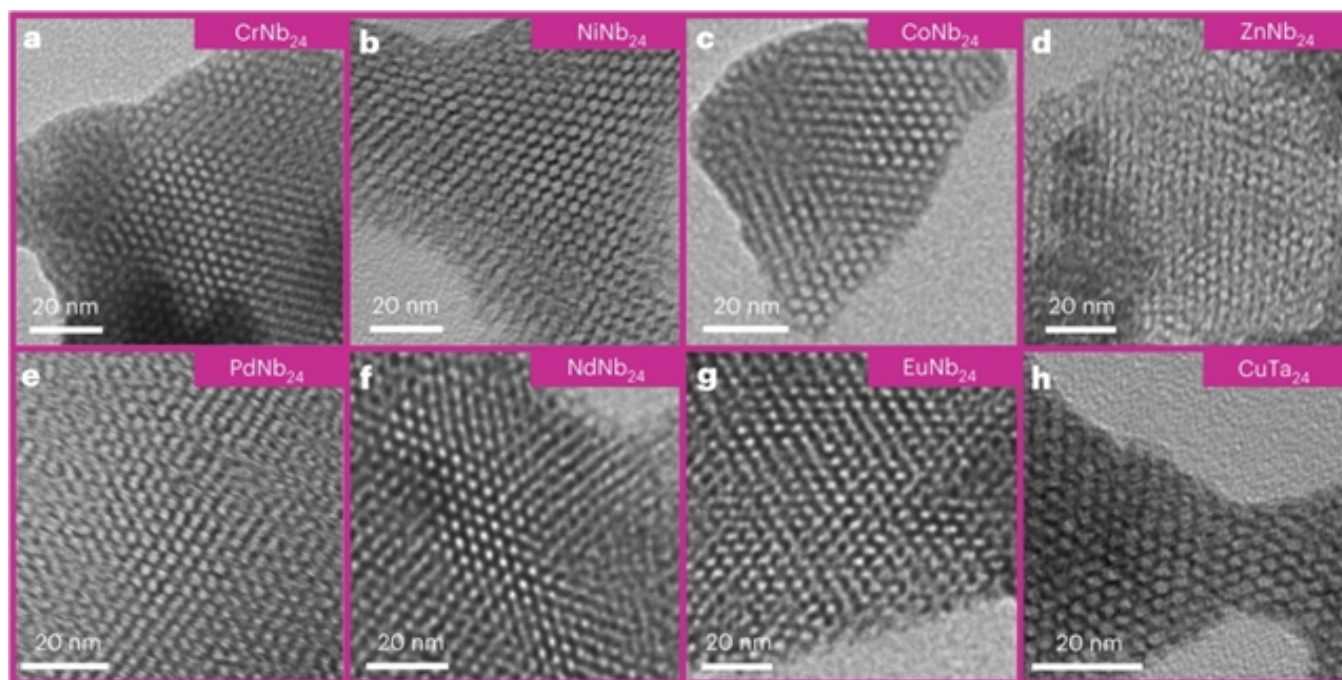


图3：不同金属离子与多酸团簇构筑的二维团簇烯。a-g, MNb₂₄团簇烯的TEM图：M = Cr (a), Ni (b), Co (c), Zn (d), Pd (e), Nd (f) 和Eu (g)。h, CuTa₂₄团簇烯的TEM图。

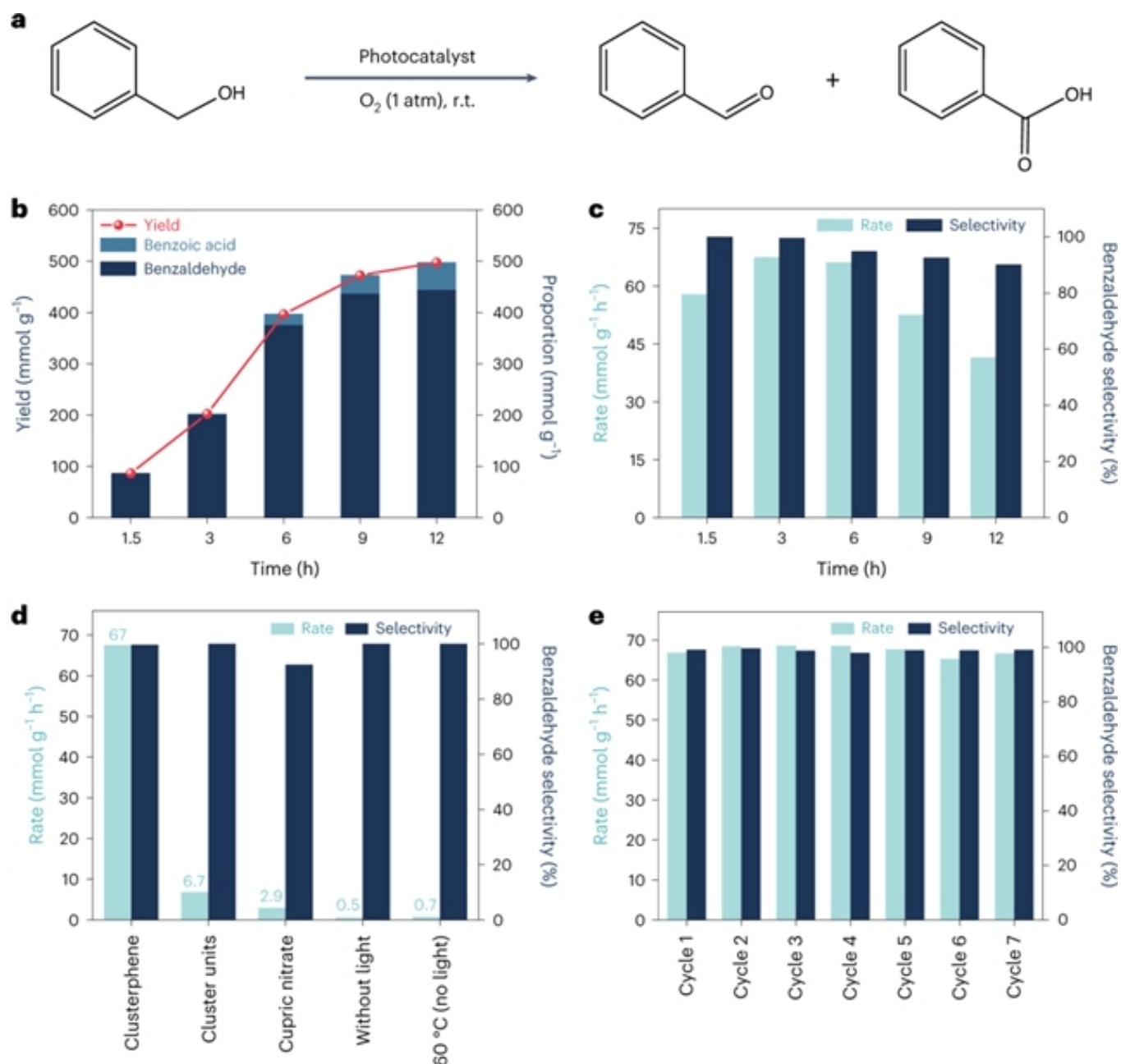


图4：单层CuNb₂₄团簇烯的光催化氧化性能。a，光催化选择性氧化苯甲醇的反应。b，12 h内苯甲醛和苯甲酸的产率。条件：3 ml苯甲醇，10 mg催化剂，1 atm氧气，r.t.。c，光催化反应1.5, 3, 6, 9和12 h后苯甲醛的转化速率和选择性。d，不同催化剂对苯甲醇的催化氧化性能。e，团簇烯催化剂的催化稳定性。

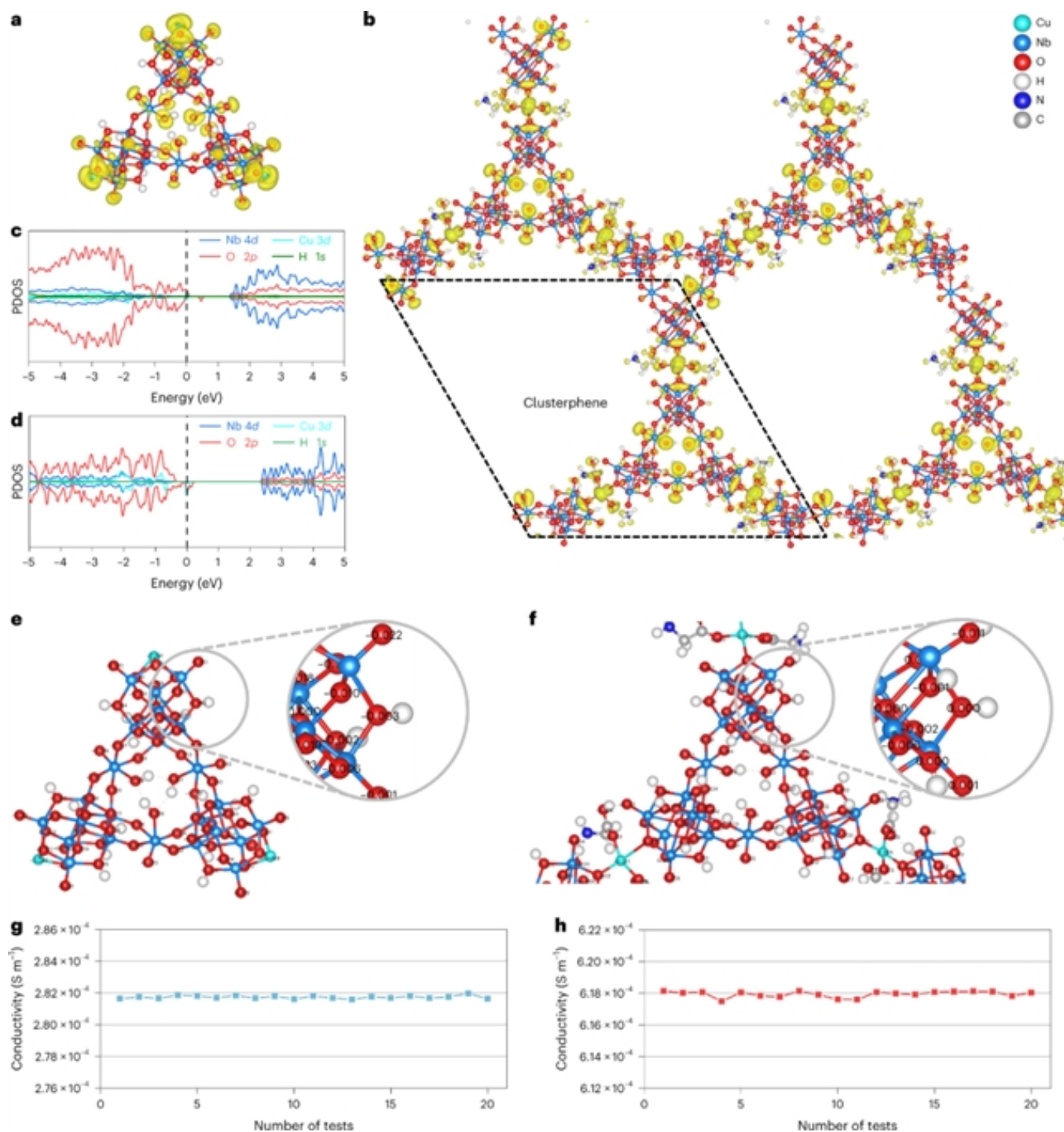


图5：CuNb₂₄团簇烯及其簇单元的电子性质。a, b, 簇单元(a)和团簇烯(b)的差分电荷密度图，电子损失的区域用黄色表示，等值面为0.0003 e Bohr⁻³。c, d, 团簇烯(c)和簇单元(d)的PDOS图，设费米能级为0 eV，如虚线所示。e, f, 簇单元(e)和团簇烯(f)的电子布居图。g, h, 室温下簇单元(g)和单层团簇烯(h)的电导率。

该研究作为深入研究团簇组装体的电子结构提供了一个结构精确的分子模型，并为制备负载型催化剂提供了一种潜在的二维基底材料。该研究得到国家自然科学基金委、科技部重点研发项目、科学探索奖等支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-023-00305-7>

作者：王训等 来源：《自然—合成》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发