

青年园地

锑烯的制备及在电催化和储能领域的应用

雷雪颜^{1,2}, 傅正平^{1,2}, 陆亚林^{1,2}, 向 斌^{1,2}

(1. 中国科学技术大学材料科学与工程系 中国科学院能量转换材料重点实验室, 安徽 合肥 230026)

(2. 先进光子科学与技术安徽省实验室 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 2015 年首次报道的锑烯, 作为一种新型的 2D 材料, 因具有独特的光电特性、皱片状的结构、大的层间通道尺寸、快速的离子扩散性能和良好的环境稳定性, 引起了科学界的广泛关注, 其制备方法和实际应用在近几年一直是国内外的研究热点。在实际应用中, 高质量锑烯的制备方法是实现锑烯独特性能的关键。为了更好地制备锑烯以及利用其性质, 详细介绍了近几年报道的锑烯的制备方法, 包括机械剥离法、液相剥离法、电化学剥离法、湿化学法、外延法及其它方法, 概述了锑烯在电催化和储能领域的应用研究现状, 并进行了总结与展望, 同时对锑烯应用于超级电容器时存在的问题进行了详细的分析, 为锑烯在超级电容器领域的进一步探索提供了思路; 有利于研究者快速了解和掌握锑烯不同的制备方法以及在电催化和储能领域的应用研究进展, 为研究者理解和利用锑烯的独特性质提供参考。

关键词: 锑烯; 制备方法; 电催化; 储能; 锂离子电池; 钠离子电池; 超级电容器

中图分类号: O614.5; TM912; TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)11-0909-12

引用格式: 雷雪颜, 傅正平, 陆亚林, 等. 锑烯的制备及在电催化和储能领域的应用[J]. 中国材料进展, 2022, 41(11): 909-920.

LEI X Y, FU Z P, LU Y L, *et al.* Preparation and Application in the Field of Electricity Catalysis and Energy Storage of Antimonene [J]. Materials China, 2022, 41(11): 909-920.

Preparation and Application in the Field of Electricity Catalysis and Energy Storage of Antimonene

LEI Xueyan^{1,2}, FU Zhengping^{1,2}, LU Yalin^{1,2}, XIANG Bin^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science & Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Anhui Laboratory of Advanced Photon Science and Technology, Hefei 230026, China)

Abstract: As a new type of two-dimensional material, antimonene, which was first reported in 2015, has attracted widely attention from scientific community because of the unique optical properties, crumpled structure, large interlamellar channel size, fast ion diffusion performance, and excellent environmental stability. Its preparation method and application has been an international hot research topic in recent years. In practical application, the design of preparation method of high quality antimonene is the key to realize its unique performance. To better prepare antimonene and use its properties, in this paper, the preparation methods for antimonene reported in recent years are introduced in detail, including mechanical stripping method, liquid phase stripping method, electrochemical stripping method, wet chemical method, epitaxy method, and other methods.

The application of antimonene in the fields of electrocatalysis and energy storage are introduced in detail. And the corresponding summary and prospect are discussed. The problems existing in the application of antimonene in supercapacitors are analyzed in detail, which provides ideas for the further exploration of antimonene in supercapacitors. This paper is helpful for researchers to quickly understand and master the different preparation methods of antimonene and its application in the fields of electrocatalysis and energy storage, and provides a reference for researchers to understand and utilize the unique properties of antimonene.

收稿日期: 2021-05-18 修回日期: 2021-12-12

基金项目: 国家重点研发计划大科学装置前沿研究重点专项
(2017YFA0402900)

第一作者: 雷雪颜, 女, 1996 年生, 博士研究生

通讯作者: 向 斌, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: binxiang@ustc.edu.cn

陆亚林, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yllu@ustc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105020

Key words: antimonene; preparation method; electrocatalysis; energy storage; lithium ion battery; sodium ions battery; supercapacitor

1 前言

二维(2D)材料是目前材料科学和纳米科学中最活跃的研究领域之一^[1]。与块体材料相比,2D材料通常具有不同寻常的物理化学性质、光学性质,优异的强度,良好的导电导热等特性,在光电子、储能、催化和生物医学等领域有着巨大的应用潜力^[2-7]。

石墨烯是最著名的2D材料,但是石墨烯的零带隙性质极大地限制了它在许多领域中的应用,尤其是在光电器件方面^[1,8]。光电器件通常要求材料具有0.1~1.0 eV的较低带隙^[1,8]。黑磷烯(black phosphorene, BP)的出现弥补了石墨烯的不足。作为一种典型的VA族2D单元素材料,BP具有层状结构,自2014年开始受到广泛研究^[8,9]。其直接带隙与厚度有关,块体直接带隙约为0.3 eV,单层BP直接带隙约为2.0 eV,这对于电子和光电子学领域极具意义^[8,9]。然而,单层和少层BP非常亲氧,暴露在空气中会吸收空气中的水分,迅速被氧化,在光照下容易降解^[1,6,9]。BP的高反应性和不稳定性导致它在实际应用中受到严重的限制^[1,6,9]。这刺激了科研工作者对具有合适的带隙结构以及在环境中具有良好稳定性的新型2D材料的探索。

锑(Sb)与磷(P)同在VA族,锑烯具有与BP类似的性质。自2015年曾海波等首次从理论上预测了单层锑烯是具有高环境稳定性,带隙适中、可调的2D半导体以来,锑烯在理论预测和实验研究中都受到了极大的关注^[10,11]。理论计算结果表明, β 相的菱形锑烯的结合能最低,因此是最稳定的结构^[11]。文献中报道的锑烯多为 β 相结构,本文描述的锑烯也均为 β 相。与一般烯类物质不同,锑烯中并无双键,但文献中仍以“烯”命名^[1]。 β 相单层锑烯是由Sb原子通过 sp^3 键连接而成的屈曲六边形环组成(图1)^[2],具有2.28 eV的宽带隙,而少层锑烯具有零带隙,可根据实际需求,通过能带工程调节

锑烯的带隙结构以实现最佳性能^[6,11,12]。合适、可调的带隙结构以及优良的环境稳定性使锑烯成为BP的良好替代品。

此外,锑烯还具有优异的光学响应性能、低晶格热导率、高载流子迁移率、良好的导电性($1.6 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)、热力学稳定性,以及皱片状结构、大的层间通道尺寸(3.73 \AA)和快速离子扩散性能等性质^[2,3,8,11,13]。这些性质使锑烯在许多领域都有着广泛的应用前景^[2-7,11,14-17]。

尽管锑烯具有独特的性质,但是相比磷,锑原子半径更大、结合能更大、层间距更短,这使得制备高质量锑烯成为一个挑战^[3],目前所报道的锑烯多为少层或多层结构。由于缺乏大规模制备高质量锑烯的有效方法,锑烯的实际应用受到了限制^[9]。为了解决这些问题,近年来,人们对锑烯的制备方法及应用进行了深入的探索。

本文列举了近年来所报道的锑烯制备方法,包括机械剥离法、液相剥离法、电化学剥离法、湿化学法、外延法、物理气相沉积法、电化学沉积法等,描述了锑烯在电催化、锂/钠离子电池、超级电容器方面的应用,并进行了总结与展望,对锑烯在超级电容器中应用时存在的问题进行了详细分析,为其进一步研究提供了参考。

2 锑烯制备方法

2.1 机械剥离法

自人们通过简单的机械剥离成功制得石墨烯后,通往2D材料世界的大门就已被打开。机械剥离法被广泛应用于各种2D材料的制备。具有菱形结构的体锑容易被粉碎这一特性使机械剥离法制备2D锑烯薄片成为可能^[18]。如Ares等^[19]先用胶带反复从体锑上剥落锑烯片,然后将锑烯片从胶带上转移到一层薄薄的黏弹性聚合物上,通过将聚合物压在 SiO_2/Si 衬底上完成第二次转移。由于胶带没有压在衬底上,粘合剂更少,因此可得到干净的少层锑烯薄片(图2a)。但是机械剥离法制备的薄片厚度不一,为更好地测定少层锑烯薄片的厚度,通过研究 SiO_2/Si 衬底上锑烯薄片的光学对比度与锑烯薄片厚度和入射波长的关系,基于菲涅耳定律对光学对比度进行定量计算,得出锑烯薄片的折射率和吸收系数(图2b)。对于厚度为80和220~250 nm的 SiO_2 衬底,锑烯薄片在波长低于550 nm时具有最高的光学对比度;对于90 nm厚的常用衬底与80 nm厚的衬底情况类似(图2c);对于300 nm厚的 SiO_2 常用衬底的最优波长约为580 nm(图2c),该波长非常接近人眼识别的最大灵敏度(约

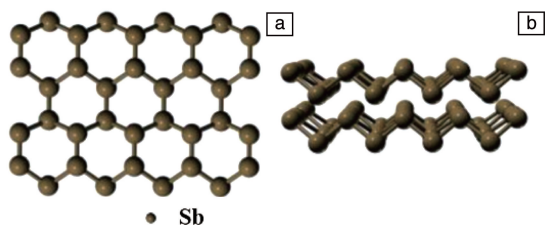


图1 β -锑烯结构的俯视图(a)和侧视图(b)^[2]

Fig. 1 Vertical (a) and side (b) view of the structure of β -antimonene^[2]

562 nm), 这简化了超薄锑烯层的光学识别。该研究采用两步转移法制备出少层锑烯薄片, 提高了收率; 利用光

学显微镜确定了薄片的厚度, 具有快速和非破坏性的优点, 在实际应用中有重要的应用前景。

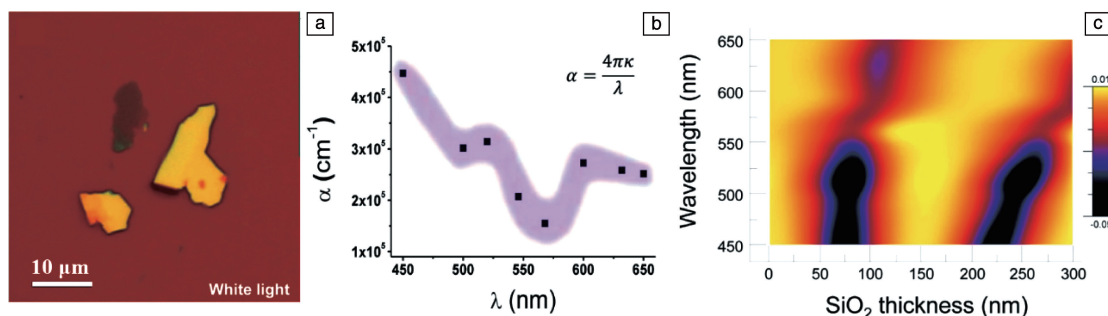


图 2 机械剥离得到的少层锑烯^[19]: (a) 锑烯的光学照片, (b) 锑烯的吸收系数(黑色固体方块)与入射波长的关系, (c) 锑烯光学对比度与入射光波长和 SiO₂ 层厚度的关系

Fig. 2 Few-layers antimonene obtained by mechanical stripping^[19]: (a) optical image of antimonene, (b) the absorption coefficient (black solid square) of antimonene as a function of incident wavelength, (c) the optical contrast as a function of incident wavelength and the thickness of SiO₂ layer for antimonene

2.2 液相剥离法

液相剥离法通常采用超声波的剪切作用来克服层间的范德华力, 分层形态的体锑可以沿着晶体 *c* 轴方向或其它方向被剪切, 从而有效地将 2D 纳米片与体相分离, 得到 2D 锑烯纳米片^[2, 20]。田伟峰^[21]用体积比为 1:1 的酒精和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合溶剂作为剥离溶剂, 在 200 W 功率下超声剥离块锑 5~6 h。对所得样品的 120 处区域进行厚度统计后, 发现 78.3% 的样品区域厚度在 10 nm 以下, 23.3% 的样品区域厚度在 5 nm 以下, 样品区域平均厚度约为 8 nm, 横向尺寸约为 200~1000 nm (图 3a)。Gibaja 等^[22]探索了液相剥离法制备少层锑烯的最佳溶剂, 发现锑在体积比为 4:1 的异丙醇/水溶液中具有较好的分散性, 经超声 40 min 后离心分离可获得浓度约为 1.74×

10⁻³ g·L⁻¹ 的锑烯分散液, 该分散液存放数周后依然稳定。

在液相剥离法中, 对前驱体的预处理通常有利于提高其分散性且在短时间内可提高产量, 因此, 越来越多的研究者在进行液相超声剥离前, 会先对块锑或锑粉进行球磨、研磨预处理。如 Yu 等^[2]先将锑粉进行球磨预处理, 然后分散在体积比为 4:1 的异丙醇/水混合溶液中, 获得浓度为 3 mg·mL⁻¹ 的分散液。再将该分散液在 540 W 功率下超声 6 h 得到黑色分散液, 然后在 3000 r·min⁻¹ 转速下离心 3 min 后, 收集上清液, 冷冻干燥后得到厚度约为 4 nm 的少层锑烯片。拉曼光谱表明, E_{1g} 峰的双简并态和 A_{1g} 峰的面外晶格的双简并态发生了蓝移(图 3b), 这归因于 *c* 轴晶格的扩张和 *a-b* 面内晶格的收缩, 表明少层锑烯片被成功剥离。

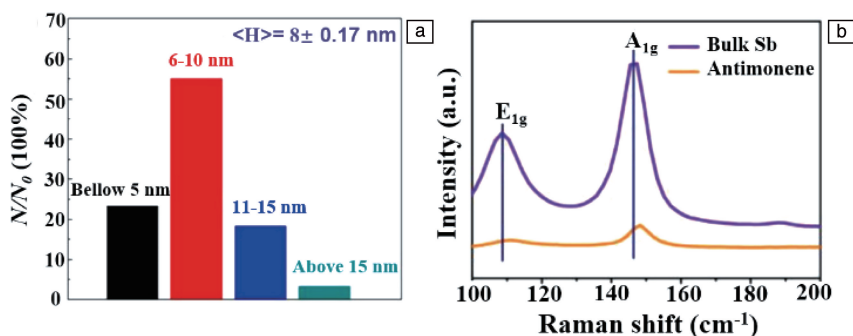


图 3 液相剥离法得到的锑烯: (a) 随机选取少层锑烯统计厚度分布图(样本数量为 120)^[21], (b) 少层锑烯的拉曼光谱^[2]

Fig. 3 Antimonene obtained by liquid phase stripping: (a) statistical thickness distribution of randomly selected few-layers antimonene (sample amounts: 120)^[21], (b) Raman spectra of the few-layers antimonene^[2]

液相剥离法由于过程简单、成本低, 因此被大量报道, 但是该方法通常消耗时间较长, 有必要再探索新的液相剥离条件以提高效率。Gibaja 等^[7]从前处理方式、

溶剂筛选、超声参数方面对液相剥离工艺进行了优化, 最终获得了锑烯浓度最高、层数最少的最佳路线(图 4)。得到的锑烯浓度达到 0.368 g·L⁻¹, 是目前报道的最高值,

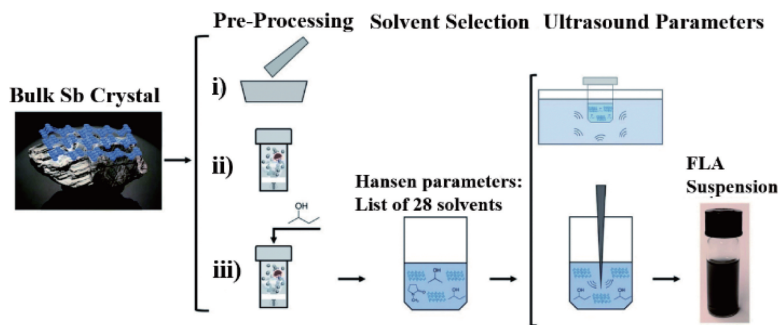


图 4 液相剥离工艺制备锑烯的优化策略示意图, 包括预处理(研磨、干球磨、湿球磨)、选择溶剂和比较超声参数, 箭头为获得浓度最高、层数较少的锑烯的最佳路线^[7]

Fig. 4 Optimization strategy diagram for preparing antimonene by liquid phase stripping, including pretreatment (milling, dry ball milling and wet ball milling), selecting solvent and comparing ultrasonic parameters, the arrows show the best route to obtain the highest concentration of antimonene with fewer layers^[7]

并且 50% 的纳米层厚度在 2~10 nm 之间, 横向尺寸在 40~300 nm 范围内, 这为锑烯的实际应用奠定了基础。

2.3 电化学剥离法

电化学剥离法是在电场的辅助下, 将电解质离子插入到层状材料中, 削弱层间范德华作用力, 扩大层间间距, 使得层状材料得以剥离的方法^[7], 具有效率高、产量高、成本低等优点^[20]。Su 等^[12]以具有较大的电化学电势(4~6 V)、低熔点和含卤素的室温离子液体为电解质, 以具有显著的离子运输性能和导电率以及稳定的电化学窗口的乙腈作为电解质溶剂, 采用恒电位法在阳极电压为+8 V 的条件下, 进行 2 h 电化学剥落制备锑烯。在剥落过程中, 室温离子液体的阴离子和阳离子分别向阳极和阴极转移, 卤素阴离子在阳极上被氧化形成卤素自由基, 而咪唑阳离子在阴极上被还原为咪唑自由基; 卤素自由基插入锑晶体的层间, 削弱了层间的范德华作用力, 扩大了层间空间; 同时, 部分带有未配对电子的卤素自由基与带有孤对电子的锑原子结合, 得到少层卤化锑烯, 其合成示意图如图 5 所示, 得到的少层卤化锑烯表面被氧和卤素修饰。其中, 少层氟化的锑烯发生重构, 禁带打开, 卤素进一步调整禁带, 使其带隙由 0 变成

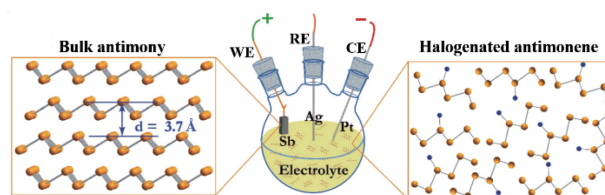


图 5 锑烯的电化学剥离和同步氧化卤化实验装置示意图, 单层锑烯的厚度为 3.7 Å^[12]

Fig. 5 Schematic diagram of the experimental apparatus for electrochemical exfoliation and synchronous halogenation of antimonene, the thickness of monolayer antimonene is 3.7 Å^[12]

0.15 eV。该研究通过电化学剥离法实现同步氧化卤化, 从而达到调制锑烯能带结构的目的, 为其它 2D 材料的表面功能化和能带工程提供了指导。

在电化学剥离法中, 溶剂的性质与剥离产品质量息息相关。Marzo 等^[23]分别以 5 mL、0.5 mol · L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 和 Li₂SO₄ 为电解质, 考察了不同溶剂对锑烯的影响。由于钠离子比锂离子的体积小, 在 Li₂SO₄ 中剥落的锑烯的厚度略小于在 Na₂SO₄ 中剥落的锑烯的厚度。在 Na₂SO₄ 中剥落的锑烯表面存在 Sb₂O₃ 和 Sb₂O₅(图 6a),

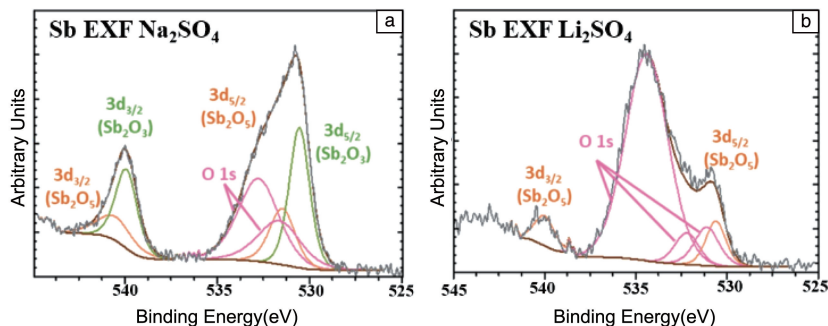


图 6 在 Na₂SO₄(a) 和 Li₂SO₄(b) 中电化学剥离得到的锑烯的 Sb 3d (与 O 1s 重叠) 的高分辨率 X 射线光电子能谱图^[23]

Fig. 6 High resolution X-Photoelectron spectroscopy (XPS) of Sb 3d (overlapping with O 1s) of antimonene prepared by electrochemical stripping in Na₂SO₄(a) and Li₂SO₄(b)^[23]

氧化程度较低,而在 Li_2SO_4 中剥落的锑烯表面则只有 Sb_2O_3 (图 6b),证明电解液的种类不仅影响锑烯的厚度,而且还影响其表面氧化程度。该工作为理解电化学剥离 2D 材料的影响因素提供了参考。

2.4 湿化学法

湿化学法步骤简单,容易调整产品的尺寸、组成和单分散性,在制备 2D 纳米材料方面有广泛的应用^[9]。Peng 等^[9]首次通过湿化学法成功合成了少层六方和功能化的锑烯纳米片。具体方法是将 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 、 SbCl_3 分别与十二烷基硫醇(DDT)、十八烯混合,在 110 °C 下真空脱气 2 h,用氩气净化;再加热到 150 °C,直至所有的 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 和 SbCl_3 与 DDT 反应结束,得到 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ -DDT 和 SbCl_3 -DDT。以油胺为还原剂,油胺和十八烯为混合溶剂,在 110 °C 下真空脱气 30 min 并净化,再加热到 300 °C,然后将 SbCl_3 -DDT 快速注入反应体系中,反应 10 s 后得到少层六方锑烯和功能化的菱形锑烯。DDT 可防止氧化锑的生成,因此制得的锑烯表面氧含量较低(7.03%,质量分数)。通过调节反应时间可获得不同厚度的少层锑烯,当反应时间为 10 s 时,制得的少层锑烯片最薄,厚度约为 5 nm(图 7)。

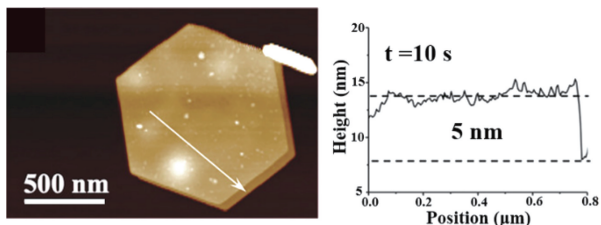


图 7 采用湿化学法在 300 °C 退火 10 s 得到的六方锑烯的原子力显微镜照片及相应的高度分布^[9]

Fig. 7 Atomic force microscopy (AFM) image and corresponding height distribution of hexagonal antimonene annealed at 300 °C for 10 s by wet chemical method^[9]

在上述制备方法中,若将 SbCl_3 -DDT 替换为 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ -DDT 并退火 10 min,则得到四面体锑烯(图 8a),若在注入 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ -DDT 前加入二十二烷基二甲基溴化铵(DDAB),则得到六方锑烯纳米片(图 8b),这是由于锑烯纳米片表面吸附的卤素离子阻止了纳米片沿[001]面的生长^[9]。该研究通过湿化学法实现了不同形状与厚度的少层锑烯纳米片的可控制备,拓展了锑烯的应用范围。

但是 DDT 的分解温度较低,分解产物会导致副反应的发生,从而影响反应的可重复性和产量。Zhang 等^[24]用烷基膦酸(PA)代替 DDT,得到了具有菱形结构的多层锑烯纳米片,横向尺寸为 0.5~1 μm (图 8c)。由于 PA 的钝化和表面缺陷,与块锑相比(0.228 nm),得到的锑烯纳米片晶格间距更大,为 0.28 nm(图 8d)。

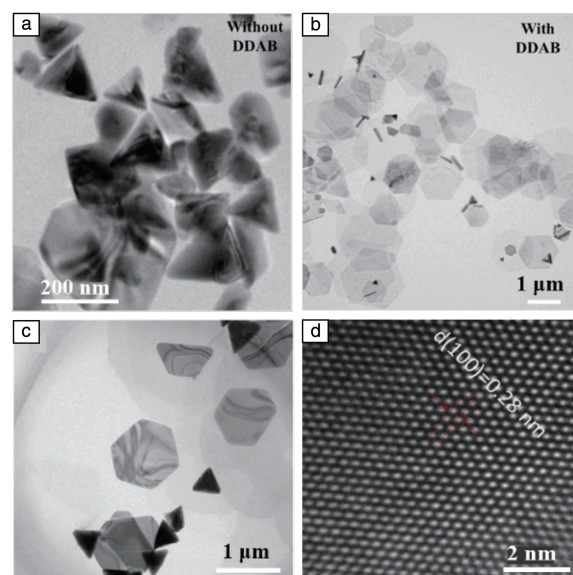


图 8 湿化学法制备锑烯的 TEM 照片: (a) 四面体锑烯, (b) 六方锑烯^[9]; (c, d) 准六方锑烯^[24]

Fig. 8 TEM images of antimonene prepared by wet chemical method: (a) tetrahedron antimonene, (b) hexagonal antimonene^[9]; (c) quasi hexahexagonal antimonene^[24]

2.5 外延法

外延法被广泛用于 2D 薄膜材料的生长,选择合适的衬底和生长参数通常可生产层数可控、结构可调的高质量 2D 材料^[25]。由于缺乏悬空键,云母已被广泛用作生长 2D 材料的衬底。如 Ji 等^[26]以云母为衬底,通过范德华力外延生长少层锑烯片。首先在 T_1 区将 Sb 粉加热变成蒸气后,用 Ar/H_2 混合气体将其带到 T_2 区,使其在云母表面结晶(图 9a)。生成的少层锑烯片呈现多边形形貌,包括三角形、六边形、菱形和梯形(图 9b~9e),锑烯横向尺寸为 5~10 μm ,厚度为 4 nm。

$\text{Ag}(111)$ 是一种常用的六边形对称的衬底,易获得干净无缺陷的表面,是合成 2D 蜂窝状材料的良好模板。单层锑烯晶格与 Ag 衬底之间的晶格匹配,有利于在 $\text{Ag}(111)$ 上形成平坦的锑烯蜂窝晶格^[27]。Shao 等^[27]利用分子束外延技术在 $\text{Ag}(111)$ 衬底上生长平坦的单层锑烯,如图 9f 所示。首先,对 $\text{Ag}(111)$ 基底进行清洗,直到在低能电子衍射(LEED)图谱中产生明显的 $\text{Ag}(1\times 1)$ 衍射点(如图 9g 白色虚线圈出所示)以及在扫描隧道显微镜(STM)照片中呈现干净的表面梯田;再将锑原子沉积到所清洗的 $\text{Ag}(111)$ 基板上,在 353 K 的条件下,在基板上形成高质量的单晶单层锑烯膜(图 9h)。该锑烯膜在 $\text{Ag}(111)$ 基板上均匀生长,表观厚度为 2.2 Å(图 9i),呈现有序的蜂巢状晶格(图 9j~9k)。这种高质量的平坦单层锑烯有望应用于新型自旋电子器件。

由于异质结锑-石墨烯在光电器件领域具有极大的应用前景,同时石墨烯表面光滑、无悬空键,具有成本低、可转移、稳定、可穿戴、表面张力较低等特点,因此,以石墨烯为衬底也是一种很好的选择^[25, 28]。Sun 等^[28]以单晶石墨烯为衬底,通过范德华作用制备了高结晶度的锑纳米结构。此外,以蓝宝石^[29]、Ge(111)^[30]为衬底材料生长锑烯也有报道。

2.6 其它方法

除了上述方法,物理气相沉积^[31]、电化学沉积^[4, 32]、激光辐照技术^[33]等方法也被成功应用于制备锑烯。Kuriakose 等^[31]首次报道了利用物理气相沉积法在传统的 SiO₂/Si 半导体兼容衬底上生长 β 相少层锑烯,横向尺寸可达 1.0 mm,厚度范围在 10 nm 以下,该研究为锑烯在光电器件中的应用提供了广阔的前景。

Mariappan 等^[4]采用三电极装置,以三维多孔镍泡沫作为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、铂为对电极,100 mL 氯化锑和 HCl 水溶液为电镀液,氮气净化 10 min,然后使用计时安培法在 -1.1 V 的阴极电压下进行电化学沉积,在三维多孔镍泡沫上得到锑烯枝晶(图 9l)。该研究报道的电化学沉积技术为制备无粘结剂的锑烯电极提供了参考,在电催化和储能领域具有重要的应用前景。

3 锑烯在电催化领域的应用

由于 2D 材料具有大的表面积,因而能够提供高密度的表面活性位点,在电催化领域具有很大的优势^[34]。作为 2D 材料中的一员,具有高载流子迁移率和高环境稳定性等独特性质的锑烯被认为是理想催化剂的候选者之一。Gibaja 等^[7]分别以正丁醇和 NMP 为溶剂,

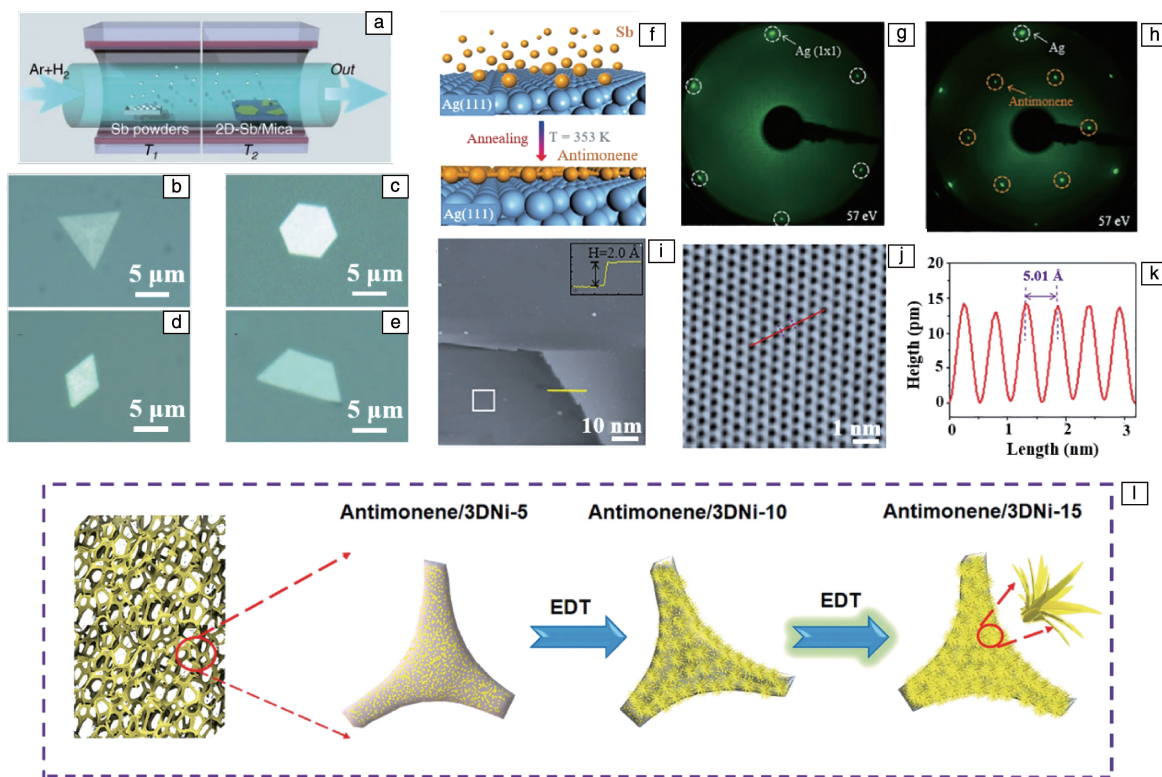


图 9 采用外延法在云母衬底上合成锑烯多边形^[26]: (a) 样品合成示意图, (b~e) 三角形、六边形、菱形和梯形的锑烯多边形的光学照片; 采用外延法在 Ag(111) 衬底上合成锑烯^[27]: (f) 制备工艺示意图, (g) Ag(111) 衬底的低能电子衍射 (LEED) 图谱, (h) 锑烯在 Ag(111) 上的 LEED 图谱, (i) 单层锑烯在 Ag(111) 上的扫描隧道显微镜 (STM) 照片, 插图是沿平台边缘黄线的高度剖面, (j) 图 9i 白色方框区域的锑烯高分辨率 STM 照片, 显示出有序的蜂巢状晶格, (k) 图 9j 中红线对应的线剖面图, 揭示了锑烯晶格的周期性 (5.01 Å); (l) 电化学沉积制备锑烯的示意图^[4]

Fig. 9 Synthesis of antimonene polygons on mica substrate by epitaxy method^[26]: (a) schematic diagram of sample synthesis, (b~e) optical images of antimonene polygons with triangle, hexagon, rhombus and trapezoid, respectively; synthesis of antimonene on Ag(111) substrates by epitaxy method^[27]: (f) preparation process diagram, (g) LEED pattern of Ag(111) substrate, (h) LEED pattern of antimonene on Ag(111), (i) STM image of monolayer antimonene on Ag(111), illustration is the height profile of the yellow line along the platform edge, (j) high-resolution STM image of antimonene depicted by white square in Fig. 9i, showing ordered honeycomb lattice, (k) line profile corresponding to the red line in Fig. 9j, revealing the periodicity of the antimonene lattice (5.01 Å); (l) schematic diagram of antimonene prepared by electrochemical deposition process^[4]

采用液相剥离法制备了少层锑烯, 将它们分别标记为 Sb-BuOH 和 Sb-NMP, 作为酸性条件下析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 的电催化剂。采用不同溶剂制备的少层锑烯表现出不一样的催化性能 (图 10a)。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, Sb-BuOH 表现出比 Sb-NMP 更低的过电位 (-0.7 V), Sb-NMP 具有更低的塔菲尔斜率。在线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试后的循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 曲线中, Sb-BuOH 样品的氧化还原峰位于 0.3 和 0.6 V 之间 (*vs.* RHE, 可逆氢电极), 且电流密度至少比 Sb-NMP 高出 4 倍 (图 10b 和 10c), 表明 Sb-BuOH 样品具有更显著的氧化还原活性。在 LSV 测试前的 CV 曲线中, Sb-BuOH 在 0.1 V 有归属于 Sb^0 的峰 (图 10d), 而 Sb-NMP 一开始没有峰 (图 10e), Sb-BuOH 比 Sb-NMP 表现出更高的 HER 性能, 这可能是因为 Sb-BuOH 具有更高的剥落程度和各向异性

比, 从而产生了大量的边缘和电活性位点。

Ren 等^[5]用液相剥离法制备了少层锑烯, 并将该锑烯用于电解水, 表现出较好的双功能电催化活性和结构稳定性。该锑烯的半金属电子结构提高了电子转移速率, 从而提高了 HER 性能。该锑烯在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 的 HER 测试中, 最低塔菲尔斜率为 $217.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电位为 578 mV ; 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 的析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 测试中, 该锑烯的最低塔菲尔斜率为 $261.3 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电位为 2.23 V , 尽管该锑烯表现出的 OER 性能低于石墨烯基催化剂, 但该研究为锑烯在电催化上的应用提供了基础数值参考, 证实了锑烯作为电催化剂的可行性。

4 锑烯在锂/钠离子电池中的应用

金属锑由于具有成本低、储量丰富、理论电容高 ($660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和较低的放电平台 ($0.8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, $0.5 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$) 等特点, 故在锂/钠离子电池中具有较好的应用前景^[21, 35]。但是体锑在循环充放电过程中会不可避免地发生巨大的体积变化 (390%), 导致电极粉碎, 循环寿命降低^[21]。相比体锑, 2D 层状结构的锑烯由于尺度与维度的减小, 比表面积增大, 体积效应也会相应减小, 且 2D 平面结构和边缘效应使该锑烯表现出优越的电化学活性, 因此在电池领域受到关注^[35, 36]。例如, Gao 等^[36]制备了 2D 锑烯片和零维锑纳米粒子 (Sb NPs), 并将它们应用于锂离子电池。相比体锑, 2D 锑烯片和 Sb NPs 都表现出良好的循环稳定性 (图 11a), 但是 2D 锑烯片的倍率性能更好 (图 11b)。在 0.5C ($330 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下循环 100 次后, 2D 锑烯片的比电容仍保持在 $584.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 Sb NPs 的 ($552.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。当电流密度从 0.1C 增加到 5C , 2D 锑烯片的电容保留率为 74% , 高于 Sb NPs (67%), 这是由于 β 相 Sb 的面内扩散能垒 (0.25 eV) 远小于层间扩散能垒 (1.14 eV), 因此大横向尺寸的 2D 锑烯片比 Sb NPs 具有更好的倍率性能。

田伟峰^[21]以少层锑烯作为钠离子电池的负极材料, 在 0.5C ($330 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下, 经过 150 次循环后仍能保持 $620 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容, 电极材料的利用率高达 93.9% (图 12a)。 Na^+ 在锑烯中扩散能垒低 (0.14 eV), 使得锑烯展现出良好的倍率性能, 当电流密度从 0.1C 增加到 5C , 电容保留率为 67% (图 12b)。该研究进一步通过原位同步辐射研究了少层锑烯的储钠机理, 发现在储钠过程中少层锑烯经历可逆晶型转换 ($\text{Sb} \rightleftharpoons \text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb}$) (图 12c)。

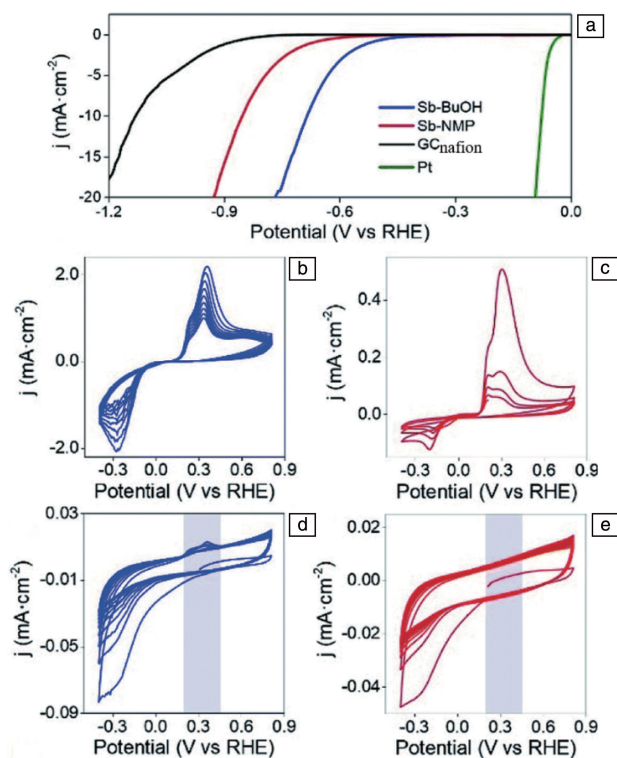


图 10 锑烯作为电催化剂时析氢反应电化学测试结果^[7]: (a) Sb-BuOH、Sb-NMP、Nafion 修饰的玻璃碳电极和铂的 LSV 曲线; (b, c) Sb-BuOH 和 Sb-NMP LSV 测试后的 CV 曲线; (d, e) Sb-BuOH 和 Sb-NMP LSV 测试前的 CV 曲线

Fig. 10 Results of hydrogen evolution reaction electrochemical test with antimonene as electrocatalysts^[7]: (a) LSV curves of different few layers of Sb-BuOH, Sb-NMP, Nafion modified glassy carbon electrodes and platinum; (b, c) CV curves after LSV test for Sb-BuOH and Sb-NMP; (d, e) CV curves before LSV test for Sb-BUOH and Sb-NMP

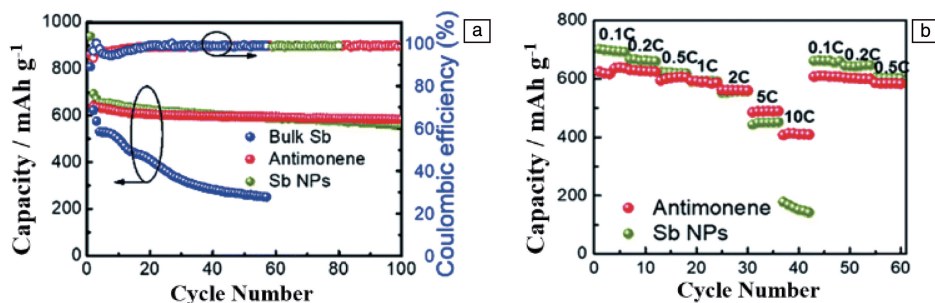


图 11 锑烯在锂离子电池中的应用^[36]: (a) 体锑、2D 锑烯片和 Sb NPs 的循环性能; (b) 2D 锑烯片和 Sb NPs 的倍率性能

Fig. 11 Application of antimonene in lithium ion battery^[36]: (a) cyclic performance of bulk Sb, antimonene and Sb NPs; (b) rate capability of antimonene and Sb NPs

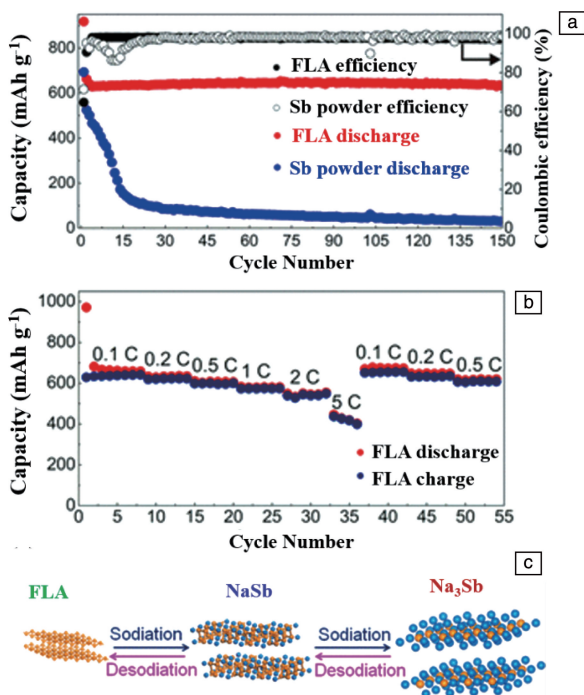


图 12 锑烯在钠离子电池中的应用^[21]: (a) 在 0.5C 电流密度下的循环性能, (b) 倍率性能, (c) 可逆晶型转换示意图

Fig. 12 Application of antimonene in sodium ion battery^[21]: (a) cyclic performance at 0.5C, (b) rate capability, (c) reversible crystal transformation diagram

5 锑烯在超级电容器中的应用研究

因具有褶皱的层状结构、优良的导电性、大的夹层通道、良好的环境稳定性等特性, 锑烯在超级电容器的应用方面引起了人们的兴趣。2018 年, Martínez-Periñán 等^[13]首次报道了用作超级电容器电极材料的少层锑烯。通过球磨和液相剥离得到浓度 $\sim 0.014 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锑烯稳定分散液, 以锑烯修饰的丝网印刷电极为工作电极, 在二电极体系中, 以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为电解质溶液, 得到的 CV 曲线在 0 V 电位附近出现一对氧化还原峰 (图 13a), 证明锑烯在电化学储能过程中发生了氧化还原反应。得益于锑烯的氧化还原法拉第过程和较大的电化学活性面积, 在电流密度为 $14 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 锑烯的比电容高达 $1578 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 13b), 该研究证明了锑烯用作超级电容器电极材料的可行性, 拓展了锑烯的应用范围。

类似地, Ismail 等^[37]采用高能球磨-声化学法合成了锑烯粉末。在三电极体系中, 以负载锑稀的镍箔为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为对电极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 为电解液, 在 $-0.4 \sim 0.4 \text{ V}$ 的电位范围内进行 CV 测试。与前面的工作^[13]不同的是, 基于粉末锑烯制备的电极 CV 曲线没有出现氧化还原峰, 而是近似矩形 (图 14a), 这说明该电极的储能过程是一个典型的

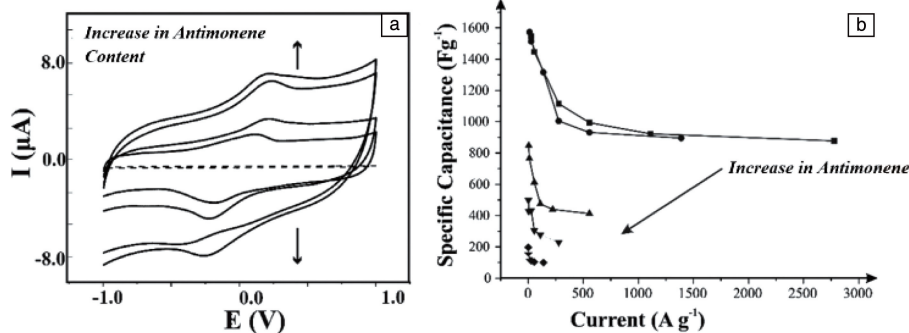


图 13 锑烯在超级电容器中的应用, 不同锑烯含量的电极在 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 CV 曲线 (a) 和在不同电流密度下的比电容 (b)^[13]

Fig. 13 Application of antimonene in supercapacitors, CV curves at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (a) and specific capacitance at different current densities (b) of electrodes with different antimonene contents^[13]

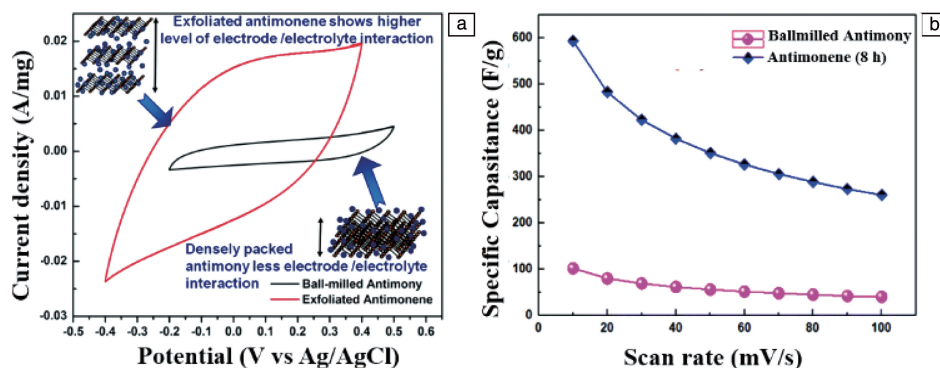


图 14 球磨铋和剥离的铋烯在超级电容器中的应用^[37]: (a) 在 100 mV·s⁻¹ 的 CV 曲线, (b) 比电容与扫速的关系图

Fig. 14 Application of ball-milled antimony and exfoliated antimonene in supercapacitors^[37]: (a) CV curves at 100 mV·s⁻¹, (b) plots of specific capacitances and scan rates

电容行为。不同方法制备的铋烯具有不同的 CV 曲线形状, 这说明铋烯的储能机理不是一成不变的, 可能与铋烯的层数、厚度、尺寸以及电极制备方法等有关。尽管该研究中的铋烯是粉末形式, 但是剥离得到的铋烯具有层状结构, 这使得铋烯具有比体铋更快的电荷转移能力。层状的结构也更有利于充放电过程中离子在其表面的吸附和解吸。因此, 相比体铋 (101 F·g⁻¹), 铋烯表现出更高的比电容 (597 F·g⁻¹) (图 14b)。

相比于无粘结剂的铋烯, 粉末铋烯的比电容明显降低, 这可能是单个铋烯片的聚集和堆叠所导致的, 在 Martínez-Periñán 等^[13]的工作中也有证实, 铋烯电极的质量负载从 1.8 增加到 36 ng 时, 在 28 A·g⁻¹ 的电流密度下, 比电容从 1547 降至 111 F·g⁻¹ (图 13b)。

为了防止铋烯的聚集, 减少制备铋烯过程的处理时间, Mariappan 等^[4]通过电化学沉积法直接在三维多孔泡沫镍上快速生长了 2D 铋烯纳米枝晶。通过电化学沉积不同的时间 (5, 10, 15 s), 得到了铋烯/3DNi-5、铋烯/3DNi-10 和铋烯/3DNi-15 (图 9I)。在三电极体系下, 以无粘结剂铋烯/3DNi 电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂片为对电极, 在 -0.20~0.65 V 电位范围进行 CV 测试。当使用 1 mol·L⁻¹ 的 LiOH 电解液时, 铋烯/3DNi 电极的电荷存储性能比在其它电解液 (2 mol·L⁻¹ 的 NaOH、6 mol·L⁻¹ 的 KOH) 中的高 (图 15a)。在不同扫描速率下, 铋烯/3DNi-15 电极的 CV 曲线形状无明显变形 (图 15b), 表明该电极具有良好的倍率性能; CV 曲线存在一组氧化还原峰 (图 15b), 证明其电荷存储由法拉第过程主导, Li⁺ 在电极中发生插入/脱出氧化还原反应, 在 5 mV·s⁻¹ 时, 由扩散控制的电容贡献达到 76.1% (图 15c)。在 5 mV·s⁻¹ 的低扫描速率下, 铋烯/3DNi-15 的比容量高达 1618.41 mAh·g⁻¹, 相当于 6854.45 F·g⁻¹。在 7.5 mA·cm⁻² 的电流密度下, 比容量高达 1308.64 mAh·g⁻¹, 相当于 5542.5 F·g⁻¹ (图 15d), 优于其它报道的由泡沫

镍制成的无粘结剂电极; 当电流密度增加到 50 mA·cm⁻² 时, 比容量保留率为 44.15% (图 15d 和 15e)。此外, 在连续 1500 次充放电测试后, 铋烯/3DNi-15 的比容量保留率仍高达 97.7% (图 15f)。该研究为制备无粘结剂铋烯基电极提供了思路, 铋烯展现出的优异电化学性能再次证明了它在超级电容器中巨大的应用前景。

虽然通过电化学沉积使铋烯在泡沫镍上生长可以避免单个纳米片的聚集, 减少处理时间, 但泡沫镍的质量和体积较大, 且缺乏柔韧性, 在实际应用中受到一定的限制。为了满足柔性电子产品的需要, 有必要开展铋烯在柔性超级电容器上的应用研究。近来, 关于铋烯在柔性超级电容器电极材料上的应用也有少量报道。比如, Yu 等^[2]在独立的 Ti₃C₂T_x MXene 膜中引入铋烯, 制备了一种具有优异变形性和可编辑性的高电化学性能铋烯/MXene 复合膜 (图 16)。首先, 通过球磨和液相剥离制备稳定的铋烯分散体, 再将不同体积浓度的铋烯分散体加入到 Ti₃C₂T_x MXene 分散体中, 由于 Ti₃C₂T_x MXene 和铋烯胶体分散体表面均带负电荷, 因此两种胶体具有良好的兼容性, 通过简单混合即可均匀分散, 即使放置数周后也没有明显的沉淀。将混合的分散体进行真空过滤, 即可得到具有不同铋烯负载量的铋烯/MXene 薄膜。引入少量的铋烯之后, 不仅可以在一定程度上减缓 Ti₃C₂T_x MXene 的降解, 还能提高 Ti₃C₂T_x MXene 的环境稳定性, 并且保持了良好的柔性。铋烯对提高 MXene 的储能性能起着至关重要的作用, 在 0.1 mg·cm⁻² 的铋烯负载密度下, 铋烯/MXene 可以达到最佳的储能效果。在 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 电解质溶液中, 在 -0.5~0.4 V 的电位范围下, 当电流密度为 0.5 mA·cm⁻² 时, 铋烯/MXene 复合膜电极比电容高达 4255 F·cm⁻³/3404 mF·cm⁻²。在 1 mol·L⁻¹ LiCl 的中性溶液中, 该电极工作电位范围则更宽 (-1~0.4 V), 且在 0.2 mA·cm⁻² 时比电容达到 2192 F·cm⁻³/1754 mF·cm⁻²。此外, 该研究还以铋烯/MXene 复合膜为负极, MnO₂ 修

饰碳纤维织物 ($\text{MnO}_2 @ \text{CF}$) 为正极, 聚乙烯醇 (PVA)/LiCl 为电解质组装了全固态柔性不对称超级电容器。该器件具有优异的机械耐久性和电化学稳定性, 在不同的弯曲状态 ($0^\circ \sim 180^\circ$) 下均可作为稳定的电源工作, 并且

在 100 次反复弯曲试验循环后仍能达到 80% 以上的电容保留率。该研究证明了锑烯应用于柔性储能领域的可行性, 为制备锑烯基复合材料提供了指导。

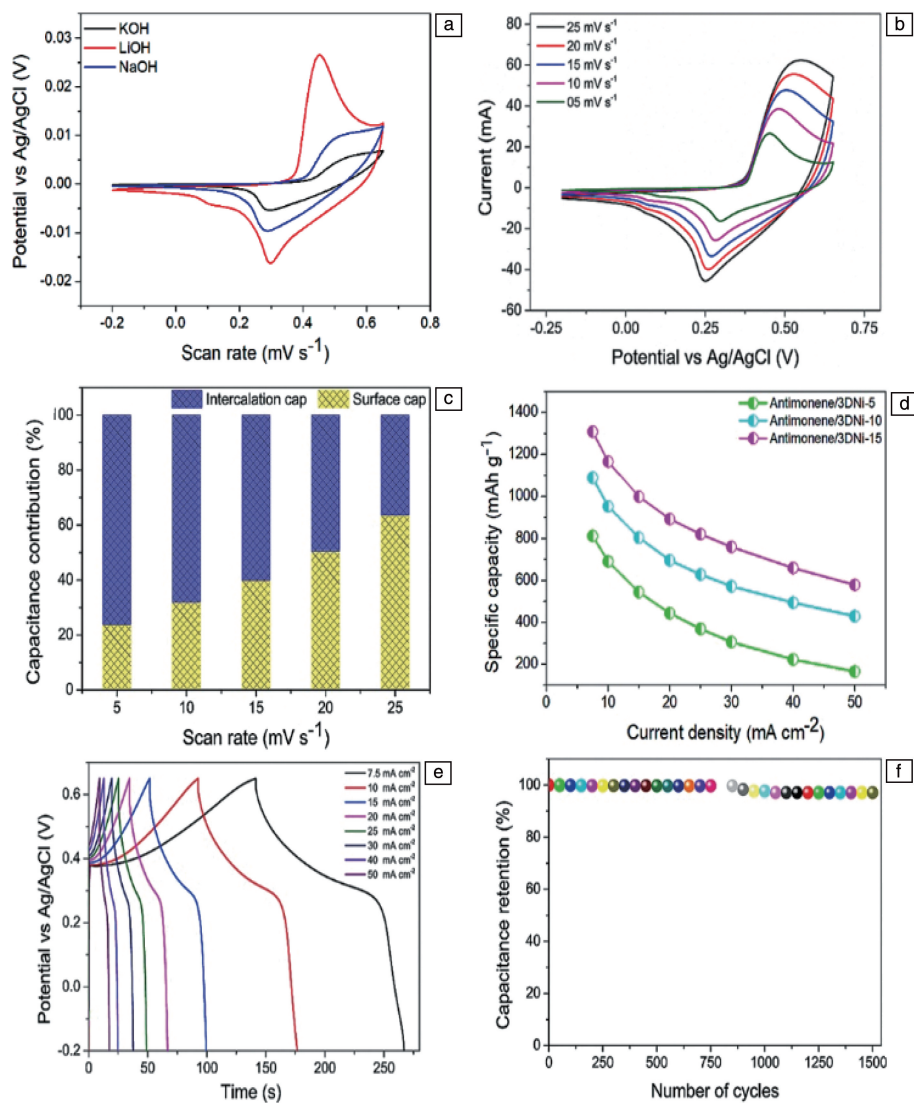


图 15 锑烯/3DNI-15 电极的电化学性能测试^[4]: (a) 在不同的电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiOH}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$) 中 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 曲线, (b) 在不同扫描速率下的 CV 曲线, (c) 不同扫描速率下表面电容和扩散电容的占比, (d) 比容量和电流密度的关系图, (e) 在不同电流密度下的充放电曲线, (f) 循环寿命

Fig. 15 Electrochemical performance tests of antimonene/3DNI-15 electrode^[4]: (a) CV curves at $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in different electrolyte ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiOH}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$), (b) CV curves at different scan rates, (c) contribution of the surface capacitance and diffusion capacitance at different scan rates, (d) plot of specific capacity and current density, (e) charge and discharge curves at different current densities, (f) cycle life

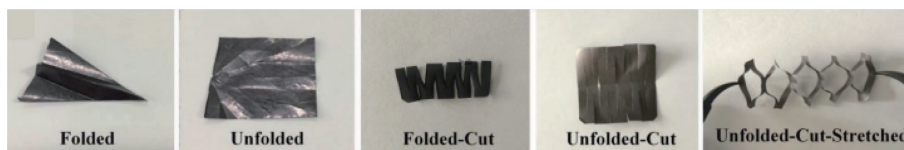


图 16 锑烯复合膜在不同变形状态下的光学照片^[2]

Fig. 16 Optical pictures of antimonene composite film under different deformation conditions^[2]

6 结 语

综上所述, 铟烯由于具有褶皱的层状结构、可调的带隙结构、高载流子迁移率、优良的导电性、大的夹层通道、良好的环境稳定性等独特的性质, 吸引了广泛的关注。高质量铟烯的制备是实现铟烯从理论研究到实际应用的关键, 本文列举了近年来报道的铟烯的制备方法, 包括机械剥离法、液相剥离法、电化学剥离法、湿化学法、外延法及其它方法。其中, 机械剥离方法简单, 但是产量低, 且难以控制铟烯的形貌和厚度; 液相剥离法操作简单, 成本低, 还可以显著提高产量, 具有更广泛的应用前景, 未来的研究可以集中在新型的预处理方法以获得沿层表面的可控剪切力, 以及溶剂的选择以实现有效的剥离^[3]; 电化学剥离法高效、低成本, 但是涉及多种影响因素, 如工作电极、电解质、插层剂、电源、电化学剥落装置和其它操作条件, 需不断地实验筛选最佳条件^[38]; 湿化学法是一种高效、成本低的方法, 目前通过湿化学法得到了最高浓度的多层铟烯分散液, 但是铟烯质量不高; 外延法制备的铟烯质量通常更高, 在自旋电子器件以及半导体领域有更广的应用前景, 但是成本高、过程复杂、产率低, 难以满足实际需要; 电化学沉积法可进行克级铟烯的制备, 且制备过程耗时短, 步骤简单, 可以实现铟烯在不同导电基底上的生长, 在无粘结剂电极制备方面有很好的应用前景。由于不同方法制备的铟烯质量不同, 因此, 应根据实际应用选择相应的制备方法, 在低成本的前提下制备合适的材料, 从而实现材料性能的发挥。

铟烯的成功制备促进了实际应用的发展, 独特的结构和性质使铟烯成为理想电极材料的候选者, 在电催化、锂/钠离子电池和超级电容器领域具有重要的应用前景。但是, 铟烯应用于电催化和锂/钠离子电池时, 表现出的电化学性能不是最突出的。目前的研究证明了铟烯应用于电催化和锂/钠离子电池的可行性, 未来研究可从制备方法、复合材料等方面进一步探索如何提高铟烯在电催化和锂/钠离子电池领域的电化学性能。

铟烯作为超级电容器电极材料时表现出超高的比电容, 但是铟烯用于超级电容器领域的研究还处于起步阶段, 一些问题亟待解决: ① 不同制备方法得到的铟烯质量不一样, 电化学行为不同, 储能机理也不同, 制备方法、质量、储能机理之间的内在联系还有待探索; ② 粉末形式的铟烯容易聚集和堆叠, 这会影响铟烯的电化学性能, 为避免严重团聚的现象, 需要探索成本低、制备方法简单的铟烯基无粘结或自支撑电极; ③ 研究表明铟烯在酸、碱、中性电解液中均能进行储能, 证明铟烯是

一种很灵活的 2D 材料, 具有很大的应用潜力, 但是在不同的电解质中工作电压范围不一样, 反应机理仍有待探索; ④ 单一组分的铟烯在作为超级电容器工作电极时展现出高比电容, 但是其循环寿命及倍率性能仍然有待提高, 复合电极材料有望将铟烯的高导电性和高电容优势更好地展现出来。因此, 开发更多的铟烯基复合材料是超级电容器应用中的研究重点。

铟烯不仅可以应用于电催化、储能领域, 而且在光电探测器、非线性光子器件、光催化、太阳能电池、传感器、癌症治疗等方面也有很好的应用前景。近年来, 人们通过探索不同的制备方法, 得到了不同质量的铟烯, 在实际应用研究中取得了一定的进展。但是, 对于铟烯的研究仍处于起步阶段, 未来仍需加大研究投入以更好地理解 and 利用铟烯的独特性质。

参考文献 References

- [1] ARES P, JOSE PALACIOS J, ABELLAN G, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(2): 1703771.
- [2] YU J, ZHOU J, YAO P, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 9(44): 1902462.
- [3] WANG X, SONG J, QU J. *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2019, 58(6): 1574–1584.
- [4] MARIAPPAN V K, KRISHNAMOORTHY K, PAZHAMALAI P, *et al.* *Nano Energy*[J], 2020, 77: 105248.
- [5] REN X, LI Z, QIAO H, *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(7): 4774–4781.
- [6] YANG X, WU R, XU N, *et al.* *Journal of Inorganic Biochemistry*[J], 2020, 212: 111232.
- [7] GIBAJA C, ASSEBBAN M, TORRES I, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(39): 22475–22486.
- [8] WANG X, YU X, SONG J, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 406: 126876.
- [9] PENG L, YE S, SONG J, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2019, 58(29): 9891–9896.
- [10] ZHANG S, YAN Z, LI Y, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2015, 54(10): 3112–3115.
- [11] ZHANG S, XIE M, LI F, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2016, 55(5): 1666–1669.
- [12] SU L, TANG X, FAN X, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(45): 1905857.
- [13] MARTINEZ-PERINAN E, DOWN M P, GIBAJA C, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(11): 1702606.
- [14] DUO Y, HUANG Y, LIANG W, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2020, 30(4): 1906010.
- [15] BAT-ERDENE M, XU G, BATMUNKH M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(9): 4735–4739.
- [16] ZHANG F, WANG M, WANG Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2018, 6(11): 2848–2853.

- [17] XIAO Q, HU C X, WU H R, *et al.* *Nanoscale Horizons*[J], 2020, 5 (1): 124–130.
- [18] PUMERA M, SOFER Z. *Advanced Materials* [J], 2017, 29 (21): 1605299.
- [19] ARES P, ZAMORA F, GOMEZ-HERRERO J. *ACS Photonics*[J], 2017, 4(3): 600–605.
- [20] LIU Y, DINH K N, DAI Z, *et al.* *ACS Materials Letters*[J], 2020, 2 (9): 1148–1172.
- [21] 田伟峰. VA 族纳米电极材料的设计合成及储锂/钠性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- TIAN W F. Design and Synthesis of VA-Based Nanostructured Electrode Materials for Lithium/Sodium Storage[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2018.
- [22] GIBAJA C, RODRIGUEZ-SAN-MIGUEL D, ARES P, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2016, 55 (46): 14343–14347.
- [23] MARZO A M L, GUSMAO R, SOFER Z, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2020, 26(29): 6583–6590.
- [24] ZHANG J, YE S, SUN Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2020, 12(40): 20945–20951.
- [25] ZHOU D, LI H, SI N, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(6): 2006997.
- [26] JI J, SONG X, LIU J, *et al.* *Nature Communications* [J], 2016, 7: 13352.
- [27] SHAO Y, LIU Z L, CHENG C, *et al.* *Nano Letters*[J], 2018, 18 (3): 2133–2139.
- [28] SUN X, LU Z, XIANG Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(6): 6100–6108.
- [29] RATHORE J, MAHAPATRA S. *2D Materials* [J], 2020, 7(4): 045003.
- [30] CECCHINI R, MARTELLA C, WIEMER C, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 535: 147729.
- [31] KURIAKOSE S, JAIN S K, TAWFIK S A, *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2020, 7(24): 2001678.
- [32] BARRIO J, GIBAJA C, GARCIA-TECEDOR M, *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2020, 20: 100714.
- [33] WU J, WEI Y, SHEN W, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2020, 116(26): 261903.
- [34] YU X, LIANG W, XING C, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2020, 8(26): 12887–12927.
- [35] 栾晓玮. 基于锑烯的储能电池负极材料理论研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- LUAN X W. The Theoretical Research on the Anode Materials of Energy Storage Battery Based on Antimonene[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2019.
- [36] GOO Y J, TIAN W F, HUO C X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(7): 3238–3243.
- [37] ISMAIL M M, VIGNESHWARAN J, ARUNBALAJI S, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2020, 49(39): 13717–13725.
- [38] LI L, ZHANG D, CAO M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2020, 8(28): 9464–9475.

(编辑 吴 锐)



向 斌: 男, 1976 年生, 2005 年毕业于北京大学物理学院, 现任中国科学技术大学教授、

博士生导师。长期从事量子功能材料及新能源材料、纳微器件加工、电子显微镜原位表征的

研究。在 *Nature Nanotechnology*, *Advanced Materials*, *Journal of Materials Chemistry A*, *ACS Ap-*

plied Materials & Interfaces 等国内外重要学术期刊发表论文 120 余篇。

特约撰稿人向 斌