二维材料的设计及功能化: 从理论预测到实验验证

张丽娟^{1,2}, 顾金星¹, 陈中方^{1*}

1. Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras Campus, San Juan, PR 00931, USA;

2. 中国科学院过程工程研究所, 生化工程国家重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: zhongfangchen@gmail.com

2020-08-21 收稿, 2020-11-13 修回, 2020-12-07 接受, 2020-12-11 网络版发表

国家自然科学基金(21971245)资助

摘要 二维材料具有不同寻常的物理、化学和机械性质, 在光电、能源、电子信息、航空航天及生物医药等领域都展示了诱人的应用潜力。过去的十多年里, 实验研究与理论计算密切配合已经成为二维材料领域一种十分流行的科研模式。本文从二维材料的结构设计及功能化两方面出发, 回顾了一些理论计算有效预测新结构和新性质并最终得到实验佐证的案例, 通过剖析理论预测和实验研究相互影响的具体细节, 探讨理论计算和实验研究相辅相成的关系。

关键词 二维材料, 功能化, 理论计算, 实验验证, 结构设计

2004年, 英国曼彻斯特大学Geim团队^[1]在*Science*发表了利用胶带剥离法制备石墨烯薄膜的研究论文, 首次证实了单层石墨烯薄膜可以在室温下稳定存在, 推翻了一直以来热力学上认为的单原子层二维平面结构不能单独稳定存在的推论。这项获得了2010年诺贝尔物理学奖的研究不仅激发了科研工作者对石墨烯材料的研究热情, 更重要的是, 为人类寻找和探索石墨烯的类似物——超薄二维材料提供了实验依据^[2,3]。在材料基因组思想的影响下, 一些关于二维材料的数据库也逐渐被建立起来。新加坡国立大学冯元平团队开发的2DMatPedia数据库(<http://www.2dmatpedia.org/>)包含的二维材料已经超过6351种, 但目前只有几十种二维材料得到了实验验证^[4]。

在新型二维材料的发现与探索领域, 理论计算贡献了很多有价值的工作, 不但对很多实验现象进行了合理解释, 而且对诸多新材料的设计与合成作出了科学的预见。以二维石墨炔为例: 早在1987年, Baughman等人^[5]就利用半经验自洽场MNDO结合半经验原子-原

子势方法预测了石墨一炔(graphyne)稳定存在的可能性; 2010年, 中国科学院化学研究所李玉良团队^[6]终于在实验室合成了石墨二炔(graphydyne), 验证了前人的理论预测。另外, 2012年, Malko等人^[7]通过密度泛函理论(DFT)计算发现矩形对称的6,6,12-石墨一炔也存在狄拉克锥电子结构, 说明不是只有六角对称晶胞结构才会产生狄拉克锥型能带结构。经过100多年的发展, 理论计算已经作为更加完善和可靠的工具进入二维材料领域, 成为二维材料研究不可或缺的部分。1927年, Heitler和London^[8]用量子力学处理氢分子, 是人类试图从量子力学的基本原理出发理解并预测物质结构的开始; 1964~1965年, Hohenberg和Kohn^[9]提出密度泛函理论, 为人类通过求解量子力学方程研究较大体系提供了可能性; 同时期, John A. Pople则致力于利用量子化学解决实际问题并将其工具化的研究; 1998年, Kohn和John A. Pople分别因为提出密度泛函理论和发展了波函数方法获得诺贝尔化学奖。当年的诺贝尔颁奖公报指出“量子化学已经发展成为广大化学家使用的工具,

引用格式: 张丽娟, 顾金星, 陈中方. 二维材料的设计及功能化: 从理论预测到实验验证. 科学通报, 2021, 66: 563–579

Zhang L J, Gu J X, Chen Z F. Structures and functions of two-dimensional materials: From theoretical prediction to experimental realization (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 563–579, doi: [10.1360/TB-2020-1046](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1046)

将化学带入一个实验和理论可以相互配合探讨分子体系性质的新时代,化学不再是纯实验科学了”,可见他们的工作对化学领域的重大影响;进入21世纪后,超级计算机带来强大的计算能力,计算软件日趋人性化和智能化. DFT及其计算方法不断完善,研究的体系包括分子体系以及周期性体系,计算的原子数可达数百个甚至上万个. 更精确的近似方法得到开发,计算模型也力求逼近实际体系. 理论计算与实验研究密切结合,并发展成为一种强有力的研究工具.

过去的10年是DFT大规模应用于化学、物理、材料及生物等领域的年代,也恰好是二维材料领域蓬勃发展的10年,理论计算工作者利用DFT等量子化学模拟方法为二维材料的发现和探索做了大量工作. 2015年,本课题组与南开大学周震团队^[10]合作就“DFT在二维材料领域的创新与发现方面的研究进展”作了评述,对二维材料理论模拟中可能存在的能隙低估、色散作用以及自相互作用误差等作了简述. 本文将以近年来本课题组与合作者在二维材料计算领域的理解及研究成果为基础,从二维材料的结构设计及功能化两方面入手,通过回顾一些被实验验证的计算案例,剖析理论预测和实验研究相互影响的具体细节,探讨理论计算和实验研究相辅相成的关系.

1 从结构设计到实验验证

一般来说,二维材料的设计策略主要包括“自下而上”与“自上而下”两种^[2,4]. “自下而上”是将次级结构单

元(secondary building units, SBUs)^[11]通过不同的连接方式进行二维扩展从而构建二维材料的方法,“自上而下”则是通过对三维材料进行解构或剥离从而获得二维材料的方法. 基于以上两种设计策略,该部分将从材料维度变化的角度,将二维材料的结构设计分为:零维和一维材料增维、三维材料降维以及算法随机预测.

1.1 零维材料增维

相对一维纳米管和二维层状材料而言,富勒烯、卟啉(porphyrin, Por)和酞菁(phthalocyanine, Pc)等分子团簇可以被认为是零维材料. 对一维材料来说,可以通过裁剪将其展开成纳米条带(本文将其归属于准二维材料). 对零维材料来说,它在任意方向都是有限的,无法通过裁剪将其展开成一个连续的平面. 即使像富勒烯这样具有表面结构的零维体系,也无法通过裁剪将其展开成一个连续的平面,这是因为富勒烯表面任何相交的三条棱所组成的内角和均小于 360° (图1(a)).

但是,类似于将苯环进行二维扩展可获得石墨烯以及石墨炔结构的情况,将大环共轭分子进行二维扩展也可获得二维纳米材料,这是一种“自下而上”的结构设计策略^[12]. 早在20世纪,理论化学家就利用这种策略将卟啉分子进行二维扩展,并利用紧束缚模型在扩展休克尔理论近似下探索了该类材料的能带结构^[13,14]. 但是由于当时二维纳米材料领域还未兴起,缺乏实验证据支持,这些理论工作没能引起广泛关注. 随着二维金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)和

图1 (网络版彩色)零维材料增维到二维材料示意图. (a) 展开后的富勒烯平面; (b) 由金属卟啉、酞菁等SBUs组成的二维网络结构示意图
Figure 1 (Color online) Schematic of zero-dimensional materials to 2D materials. (a) The expanded fullerene plane; (b) a scheme of a two-dimensional network composed of SBUs such as metalloporphyrin and metallophthalocyanine

共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)被广泛研究,之前通过理论计算得到的二维结构已经逐渐被实验验证^[15,16],卟啉和酞菁等大环共轭分子成了从零维扩展至二维结构的理想SBUs.从理论模拟的角度考虑,将此类SBUs连接起来应该考虑中心金属及连接体(linker)两个方面(图1(b)).

由金属卟啉(metalloporphyrin, MPor)或金属酞菁(metallophthalocyanine, MPc)类分子扩展而成的二维纳米材料天然具有 MN_x (M =metal, 代表金属)金属单原子中心,是理想的催化材料.中心金属的种类直接影响材料的催化活性.2011年,Abel等人^[15]在金属和绝缘体薄膜表面均制备出由苯环连接的二维FePc.2013年,赵丽娜、赵宇亮团队^[17]和孙强团队^[18]分别研究了二维单层CoPc和CrPc催化氧化CO的性质.2015年,李亚飞团队与本课题组^[19]探索了二维单层FePc的电催化氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)性能.这3项工作都通过计算不同种类MPc(M 包括从Sc到Zn的过渡金属)对 O_2 、CO和 CO_2 等反应物的吸附,对最具催化潜力的中心金属进行了初筛.但是,实验上对FePc和CoPc的研究要远多于CrPc.

针对二维FePc催化,李亚飞团队与本课题组^[19]从微观尺度阐明了以下几个基本问题:(1) O_2 将以末端(end-on)构象吸附在二维FePc表面,与它吸附在金属催化剂表面不同^[20],O—O键不会直接断裂($O_2^* \rightarrow O+O$),也不会通过质子耦合键断裂($H^++e^-+O_2^* \rightarrow O+OH$),而是会在第二步质子化的过程中以脱水的形式断开($H^++e^-+OOH^* \rightarrow O+H_2O$).这是因为二维FePc中活性位点之间的距离足够大,不会相互影响,而且过渡态计算表明吸附在二维FePc表面的O—O键断裂需要克服1.22 eV的能垒.(2) 在FePc的轴向引入配体-CN后,它仍然可以保持较高的催化活性.(3) 从理论计算的结果来看,FePc单层与FePc分子催化性能相仿.但是,分子FePc在酸性条件下耐久性差,涂覆在电极表面后其导电性也需要改善.苏州大学李彦光课题组^[21]通过在导电纳米管支架上原位聚合FePc,得到了聚合FePc/碳纳米管复合材料.该材料显示了出色的ORR活性,同时聚合FePc与碳纳米管之间的强电子耦合有效抑制了大环上Fe离子的脱附,从而提高了催化剂在酸性溶液中的循环稳定性.

姜建壮团队^[22~24]通过DFT计算发现CoPc更利于催化 $O_2 \rightarrow H_2O_2$ 过程,而FePc则倾向于催化 $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ 过程.他们创造性地设计并合成了一系列FePc-CoPc混合以及FePc-ZnPor混合的二维聚合物,利用两种不同的

SBUs的协同作用,从而获得了比单一组分二维材料更加优异的ORR催化性能.

除了中心金属,连接两个SBUs的连接体也是形成二维平面的必要组成部分.姜建壮团队^[16]总结了实验上已经存在的20种连接体.在拓扑结构上,这些连接体本身普遍拥有平面共轭结构;在实验制备上,通过对连接端点的设计,可以准确控制SBUs和连接体之间的共轭连接,从而保证大面积二维平面的形成;在功能化方面,连接体的大小会直接影响二维平面的孔直径,间接影响单位面积内催化位点的数目.苏忠明团队^[25]以CoPor为SBUs,以苯基(用作对比)及金属氧化物团簇(CoO团簇、ZnO团簇、ZrO团簇)为连接体分别构筑了CoP、Co-PMOF、Zn-PMOF和Zr-PMOF四种二维催化材料.Co-PMOF的导带边比 CO_2/CH_4 的氧化还原电位低(负)了0.42 eV,能隙由CoP的1.63 eV减小至Co-PMOF的1.21 eV,这是因为来自连接体CoO团簇中Co的3d轨道在能量更低处形成了新的导带边.相反,来自ZnO团簇与ZrO团簇连接体的Zn和Zr的3d轨道对前线轨道几乎没有贡献.此外,在Co-PMOF单层上,中间体 *CHO 与Co-PMOF相互作用后,来自CoPor中Co的d带中心开始远离费米能级,表明Por的Co与 *CHO 有明显成键,更加有利于由电子跃迁引起的电子转移;吸附在Co-PMOF上的中间体从 *CHO 到 *CH_2O (CO_2 还原的决速步骤)的吉布斯自由能变化(ΔG)仅为0.39 eV,表现出比其他3种催化剂更加优异的催化还原 CO_2 性能.所以,金属氧化物团簇连接体对材料的能带结构及催化活性都有明显影响.值得注意的是,在理论计算方面,为了减少原子数目、简化模型,在不影响计算结果的情况下,可以合理选择较为简单的连接体作为理论模型.

1.2 一维材料增维

通过裁剪将一维纳米管展开成纳米条带可以看作是通过增维获得了准二维材料(或二维材料衍生物).2006年,Li等人^[26]基于DFT计算发现,吸附在石墨烯(或碳纳米管)C—C键上的多个氧(与C—C键形成环氧基)可以通过协同排列产生较大应力,从而将C—C键打开,解释了氧化石墨烯表面裂缝的成因,并预测了通过氧化法打开碳纳米管的可行性.2009年,Tour团队^[27]采用混合高锰酸钾/硫酸氧化的方法,戴宏杰团队^[28]采用氩离子束蚀刻的方法,分别将一维碳纳米管纵向剖开得到石墨烯纳米带.

氮化硼纳米管(boron nitride nanotubes, BNNTs)是

碳纳米管的等电子结构类似物。然而,由于B-N键在极性及离域性方面与C-C键有很大不同,因此BNNTs具有更宽的带隙(约6.0 eV),表现出很强的抗氧化性和更高的热稳定性。目前,研究人员尚无法通过借鉴剖开碳纳米管的方法(例如高温加热或湿法氧化)将BNNTs裁剪开来。本课题组与林奕团队^[29]另辟蹊径,基于 $B_3N_3H_6$ 单元的电子结构,提出了一种极为温和的裁剪BNNTs的方法。如图2所示,B原子的空轨道非常容易接受外界电子,在 $B_3N_3H_6$ 中,N原子的 P_z 轨道(垂直于平面方向)的电子离域到B原子的 P_z 空轨道,使N和B都形成8电子稳定结构,这样形成的BN键的强度高于一般的BN单键;当BNNTs中的B原子受到氨分子的孤电子对扰动时,很容易接受来自氨分子的电子,从而削弱该B-N键的强度,使其变得容易断开。基于以上理论分析,我们通过超声将BNNTs分散在氨水溶液中,利用溶液中的氨分子对BNNTs进行化学分散及形貌修饰,这些分散的纳米管被严重腐蚀,端盖被去除,尾部变尖,壳壁变薄。还有大量BNNTs被打开,形成宽5~20 nm,长约几百纳米的纳米条带。

1.3 三维材料降维

近年来,单元素二维材料的研究从石墨烯逐渐拓

展到VA族的磷烯、砷烯、锑烯和铋烯,这些二维材料的母体在自然界中都是层状材料,将三维层状材料降维是获得二维材料的另一种方法^[30,31]。

2014年,陈仙辉与张远波团队^[32]利用胶带剥离法成功制备出少层二维黑磷,丰富了二维材料体系,也极大地启发了VA族二维材料的研究与探索。2015年,本课题组与曾海波团队^[33]以块体灰砷和灰锑为母体,采用“块体材料降维设计二维材料”的思路,利用DFT首次预测了砷烯和锑烯的热力学稳定结构及电子性质。与P单质相似,As和Sb单质也拥有多种同素异形体,之所以选择灰砷和灰锑作为母体,是因为它们不仅具有层状结构,而且均是最稳定的同素异形体。砷烯与锑烯具有相似的几何结构和电子结构。如图3(a)所示,砷烯以六元环为基本组成单元,但是组成这些六元环的As原子并不处于同一平面,而是以 sp^3 杂化方式上下交替形成波浪状二维平面。砷烯和锑烯构型稳定,声子谱均未出现虚频。我们采用了更加准确的HSE06杂化泛函计算了材料的能带结构,发现As和Sb从块体材料转变为单层材料的过程中,随着层数的减少,从半金属转变为半导体。随着层数减少至单层,As的带隙逐渐从0增加至2.49 eV(图3(a))。此外,理论模拟结果显示,对材料施加较小的双轴应力,其带结构会由间接带隙转变为直接

图2 (网络版彩色) $B_3N_3H_6$ 单元不受外界扰动(a)及受到外界孤电子对扰动时(b)的共振电子结构示意图

Figure 2 (Color online) The scheme of the resonant electronic structure of the $B_3N_3H_6$ unit without (a) and with (b) perturbation from an external lone electron pair

图 3 (网络版彩色)三维材料降维至二维材料. (a) 从块体灰砷到二维砷烯的几何结构以及基于HSE06杂化泛函计算的三层、双层及单层砷的能带结构^[33], Copyright © 2015, John Wiley & Sons. (b) PdTe₂衬底上单层锑烯的原子构型: 从上到下依次为几何优化的结构模型、模拟的STM图像以及原子分辨率STM图像(−2.0 V, −300 pA)^[39], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (c) penta-PdS₂和1T-PdS₂几何结构的俯视图(上)和侧视图(下)^[48], Copyright © 2015, Royal Society of Chemistry

Figure 3 (Color online) From 3D materials to 2D materials. (a) The structure of gray arsenic and arsenene, and the electronic band structures of arsenic trilayers and bilayers and their monolayers (arsenene) calculated at the HSE06 level of theory^[33], Copyright © 2015, John Wiley & Sons. (b) Atomic configuration of monolayer antimonene on a PdTe₂ substrate: The relaxed geometry, simulated STM image and atomic resolution STM image (−2.0 V, −300 pA) of the antimonene layer^[39], Copyright © 2017, John Wiley & Sons. (c) Top (upper) and side (bottom) views of geometric structures of penta-PdS₂ and 1T-PdS₂^[48], Copyright © 2015, Royal Society of Chemistry

带隙. *Nature*亮点栏目以“Arsenic forms a semiconductor”为题报道了该工作, 指出“砷烯和锑烯拥有比一般二维半导体更宽的带隙, 可望用于短波长光电子器件”. 随后, 曾海波团队^[34]将研究范围扩大到整个VA族(P、As、Sb、Bi)二维材料, 理论模拟结果表明VA族单层二维材料覆盖了相当宽的带隙范围(从0.36~2.62 eV), 磷烯、砷烯和锑烯的载流子迁移率高达几千平方厘米每伏秒, 这些特性使它们成为潜在的纳米电子和光电子材料.

在理论研究的推动下, 相关的实验合成与性质探索工作得到了迅速推进. 由于砷元素的很多化合物都

有剧毒, 锑烯成为主要的实验研究对象. 2016年, Ibrahim团队^[35]通过分子束外延生长法在Sb₂Te₃和Bi₂Te₃衬底上制得单层锑烯薄膜; Ares等人^[36]通过机械剥离法制得锑烯碎片; Tsai等人^[37]通过等离子体辅助工艺合成了多层锑烯纳米带; 2016年, 曾海波团队^[38]采用范德华外延生长法制备了少层二维锑烯薄膜; 2017年, 高鸿钧团队^[39]采用分子束外延生长法在PdTe₂表面成功获得单层锑烯. 如图3(b), 锑烯的原子分辨率扫描隧道显微镜(STM)图像证明其微观结构与理论预测一致, 为具有褶皱的六元环结构^[39]. 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)及拉曼光谱分析也证实了锑烯为“ β 相六方结构(灰锑)”^[38]. 第一性原理及第一性原理动力学模拟均显示了锑烯比磷烯具有更强的抗氧化性^[38], 不管在空气环境^[36,38,39]还是水环境中^[36], 都显示了极高的稳定性. 这一特性为后续的基础研究及应用探索提供了坚实的保障. 薄层锑烯的电导率为 1.6×10^4 S/m, 验证了理论预测的多层锑烯的半金属性^[38]. 除此之外, VA族二维材料还有更多的性质有待发现与验证.

三维材料降维还可以得到多元素化合的二维材料. 李亚飞团队与本课题组^[40]通过理论计算发现PdSeO₃体相材料可以很容易地被剥离成单层二维材料(剥离能仅为 ~ 0.42 J/m²). PdSeO₃二维材料是非直接带隙半导体, 带隙(2.84 eV)恰好位于适合光催化水分解的半导体带隙范围之内(1.23~3.00 eV), 并且PdSeO₃二维单层能很好地吸收可见区和紫外区的太阳光. 进一步研究发现, PdSeO₃二维材料的导带底(CBM)和价带顶(VBM)涵盖氢还原能级和水氧化能级, 可以提供很强的驱动力从而催化分解水产生氢气和氧气. 这是首例报道的无需助催化剂而直接光分解水的无机二维材料. 在理论计算的启发下, 刘佳和张加涛课题组^[41]利用季铵盐插层电化学剥离法成功制备了PdSeO₃少层二维材料(厚度为4~5 nm), 紫外可见光谱法测得其带隙约为2.66 eV, 与理论预测结果接近. 在紫外-可见光辐射下, 以Na₂S和Na₂SO₃作为光生空穴吸收剂, PdSeO₃二维材料的平均产氢速率可达663 μ mol/(h g), 持续时间超过33 h.

1.4 算法随机预测

实际上通过“块体材料降维”的思路得到的二维材料不一定总是热力学最稳定的, 而计算机全局优化算法可以搜索材料的势能面空间, 确定能量最低、最稳定的结构^[42]. 粒子群优化(particle swarm optimization, PSO)算法是Kennedy和Eberhart受到鸟群觅食行为启发

提出的一种随机全局优化算法. 吉林大学马琰铭团队^[43]基于PSO智能算法开发了一套可以预测单层、多层以及准二维材料的稳态结构的方法, 并将代码编入具有自主知识产权的结构预测软件CALYPSO, 为二维材料的结构搜索和设计提供了有效且可靠的方法. 该软件已经帮助理论计算工作者成功预测了多种二维材料的稳态结构^[42-46].

贵金属Pd可与S形成层状材料PdS₂, 而且块体PdS₂层间相互作用力主要为范德华作用, 因此有希望通过机械剥离的方式获得单层PdS₂二维材料. 由于大多数二维过渡金属硫化物(TMDCs)主要以1T相和2H相存在, Miró等人^[47]以“块体材料降维”的方式理论预测了二维PbS₂的稳定结构为1T相(图3(c)中的1T-PdS₂). 随后, 李亚飞团队与本课题组^[48]采用CALYPSO程序包中的PSO智能算法对二维空间中PdS₂单层的最低能量结构进行了全局搜索, 筛选了两种可能的结构: *penta*-PdS₂和1T-PdS₂(图3(c)). *penta*-PdS₂中的Pd原子同时与4个S原子相连形成平面结构, 而相邻两个S原子间又形成S-S共价键, 是一种与其他TMDCs完全不同五边形单层结构; 1T-PdS₂则对应于1T相PdS₂的单层结构, 每个Pd原子与6个S原子相连, S原子间相互不成键, 基本组成单元为四边形结构. *penta*-PdS₂单层和1T-PdS₂单层的声子谱都没有虚频, 而2H相单层PdS₂的声子谱出现较大虚频, 结构不稳定. 第一性原理计算发现, *penta*-PdS₂中平均每颗原子的能量比1T-PdS₂低111 meV; 基于第一性原理的PSO算法全局搜索30代后没有发现比*penta*-PdS₂能量更低的结构. 因此, PdS₂单层的最稳定结构既不是1T相也不是2H相, 而是鲜为人知的具有五边形结构的*penta*-PdS₂. 我们将计算扩展到更多的单层MX₂(M=Pd, Pt; X=S, Se, Te)贵金属二硫化物^[48], 预测了PdSe₂单层也可能具有类似*penta*-PdS₂的结构. 这项工作并不能排除亚稳态1T-PdS₂的存在, 但是可以看出第一性原理结构优化结合CALYPSO程序包中的PSO智能算法可以为二维材料的结构搜索提供更加全面的信息. 此外, *penta*-PdS₂独特的几何结构也引发了我们对其电子结构的进一步探索^[48]. 基于HSE06泛函预测的单层*penta*-PdS₂为间接带隙半导体, 而且它的间接带隙(1.60 eV)与直接带隙(1.95 eV)非常接近; 通过施加拉伸应力, 单层*penta*-PdS₂的带隙会明显减小; 单层*penta*-PdS₂显示了高的空穴和电子迁移率, 这些性质使其在光电子器件领域具有潜在应用.

此后, 理论计算工作者又预测了其他*penta*-TMDCs

单层, 包括*penta*-PdX₂(X=S, Se, Te)单层^[49]、*penta*-SnX₂(X=S, Se, Te)单层^[50]、*penta*-CoS₂单层^[51]以及*penta*-RuS₄单层^[52]等的存在和性质. 2017年, Oyedele等人^[53]终于通过机械剥离获得了*penta*-PdSe₂薄片. 该材料表面具有一定的褶皱, 在空气中60 d不氧化, 验证了五边形褶皱结构的稳定性. 与*penta*-PdS₂类似, *penta*-PdSe₂是间接带隙半导体, 其带隙(1.30 eV)与直接带隙(1.43 eV)也非常接近. 其次, 第一性原理能带结构计算及吸收光谱(Tauc plot)测试均表明, 随着层数的减少, *penta*-PdSe₂的带隙从0 eV(块体)逐渐增加到1.3 eV(单层), 与砷烯和锑烯类似, 显示了从半金属到半导体转变的特性. 由少层*penta*-PdSe₂制成的场效应晶体管显示了出色的双极性半导体行为, 室温下表观电子场效应迁移率高达~158 cm²/(V s).

虽然目前还没有*penta*-PdS₂的实验报道, 但是它的类似物PdSe₂的成功制备, 也间接验证了前期的理论预测. 这种成功预测表明, 在新型二维材料领域, 理论计算逐渐可为实验研究提供更加丰富且准确的信息. 这样的成功预测不但需要理论工作者掌握扎实的理论功底, 而且要求其持续关注实验动态, 敏锐地发现实验中的真空地带, 达到对事物的新认识.

2 从功能化到性能改善

除了结构设计, 对二维材料的表面进行氢化和卤化等外部修饰, 对二维材料的基面进行掺杂、制造缺陷和孔结构、调控中心金属等内部修饰, 将不同二维原子层组装成范德华异质结, 从而调控其带隙结构、磁性、催化活性等, 使其达到预想的功能, 也是二维材料理论研究与实验验证的重要方面.

2.1 外部修饰

在功能化调控方面, 通过氢化或卤化对二维材料表面进行外部修饰是调控其电子特性的重要方法之一. 二维材料的氢化和卤化都非常容易模型化, 而理论计算可以很好地描述其几何结构和电子结构. 氢化或卤化不但可以调控材料的带隙以及载流子类型, 通过部分氢化或卤化产生自旋电子, 还可以调控材料的磁性.

2007年, Sofo等人^[54]将完全氢化的石墨烯命名为石墨烷(graphane), 并基于第一性原理计算(GGA泛函)首次预测了石墨烷的存在以及其显著增加的带隙, 基于准粒子GW近似预测的石墨烷带隙为5.4 eV^[55]. 2009年, Elias等人^[56]通过氢化石墨烯制备出石墨烷, 使石墨

烯由零带隙半导体转变为绝缘体,该方法为二维材料的电子特性调控提供了新的选择。卤化石墨烯也是典型的石墨烯衍生物, Karlick 等人^[57]从理论和实验两个方面对卤化石墨烯的合成、性质及应用等作了评述,指出卤化也可以打开石墨烯的带隙。

氢化和卤化对硅烯的电子性质调控也都得到了理论研究和实验验证。硅烯的拓扑结构为翘曲(buckled)的石墨烯蜂窝结构,硅烯具有与石墨烯类似的能带结构:布里渊区的K点存在狄拉克锥^[58]。DFT计算表明氢化和卤化均可打开硅烯的带隙^[3,59]。张昌文课题组^[60]通过理论计算发现完全氢化或溴化的硅烯是无磁性的半导体,只有一侧溴化的硅烯表现为反铁磁性,而只有一侧氢化的硅烯则表现为铁磁性。2015年,陈岚、吴克辉团队^[61]利用STM和DFT计算对Ag(111)衬底上的氢化硅烯进行了研究,结果表明:氢化会导致硅烯发生相转变;氢化过程可逆,吸附在硅烯上的氢原子在450 K下即可发生脱附。因此,研究认为硅烯是一种潜在的储氢材料。对硅烯感兴趣的读者,推荐阅读赵纪军等人^[62]2016年

发表的综述。

二维六方氮化硼(h-BN)是石墨烯的等电子类似物,但是与C-C键相比, B-N键具有非常高的离子化程度,导致二者的电子性质迥异:石墨烯是零带隙半导体,而h-BN则为绝缘体或者宽带半导体,带隙范围为5.0~6.0 eV^[63]。如果将h-BN氢化,其结构及电子结构会产生怎样的变化?基于DFT,本课题组与周震团队^[64]计算了氢化h-BN纳米片、全部和部分氢化的氮化硼纳米带(BNNR)的电子结构及磁性变化。如图4(b)所示,吸附在B原子和N原子上的H原子交替分布在氮化硼平面两侧;基于GGA泛函计算的氢化h-BN为非磁性直接带隙半导体,带隙约3.05 eV(GW带隙会更准确)。完全氢化的扶手椅式BNNR是非磁性半导体,而与之对应的锯齿形(zigzag)BNNR则具有磁性和金属性。更有趣的是,部分氢化的锯齿形BNNR表现出多样化的电子和磁性特征:当氢化片段所占比例较小时,它们是非磁性半导体;当氢化片段所占比例较大时,它们将发生半导体-金属-金属的转变,同时伴随着非磁性-磁性的转变

图4 (网络版彩色)氢化h-BN的结构及性能变化。(a) BNNR的金属性和磁性随氢化百分比的变化^[64]。(b) 完全氢化的二维BN单层的俯视图和侧视图^[64], Copyright © 2010, American Chemical Society。(c) 原位测量氢等离子体处理的h-BN膜的电阻随时间的变化,插图:用于测量h-BN膜的电子性能装置示意图^[67], Copyright © 2012, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) The changes of the structures and properties of hydrogenated h-BN. (a) The change of the metallicity and magnetic properties of BNNR with different hydrogenation percentage^[64]. (b) Top and side views of the 2D fully hydrogenated BN single layer^[64], Copyright © 2010, American Chemical Society. (c) *In situ* measurement of resistance of the h-BN membranes with hydrogen plasma treatment as a function of time. Inset: Illustration of the setup for measuring the electronic properties of h-BN membranes^[67], Copyright © 2012, American Chemical Society

(图4(a)). 因此, 控制氢化率可以精确调控锯齿形BNNR的电子性能和磁性, 使其在新型集成功能纳米器件中具有广泛的潜在应用.

此外, 周震团队与本课题组^[65,66]还对氢化和卤化(氟化和氯化)双层h-BN作了理论研究, 重点关注层间的H...H以及X...X(X=F、Cl)相互作用. 当两层之间通过氢原子或卤原子发生较为明显的电荷相互作用并在界面处形成极化静电场时(如B-F...F-N、N-F...Cl-N和B-Cl...Cl-N)或者当两层间存在近自由电子态时(如N-Cl...Cl-N), 材料的带隙会发生明显减小. 因此, 通过调控层间氢原子或卤原子的相互作用也可以调控h-BN的带隙. 在理论研究的启发下, 为了调控h-BN的带隙结构, 冯贤平团队^[67]尝试用氢等离子体处理h-BN薄层. 图4(c)展示了氢等离子体及Ar等离子体处理过程中原位测量的h-BN薄层的电阻变化: h-BN膜的带隙从0 s的5.6 eV降低到250 s的4.25 eV, 标志着随着氢化率的增加, h-BN膜从绝缘状态逐渐过渡到半导体状态. 作为对比, 经Ar等离子体处理的h-BN薄膜的电阻几乎不发生改变. 该工作部分验证了通过氢化处理对h-BN的电子特性的影响.

2.2 内部修饰

2.2.1 掺杂及缺陷

二维材料具有较大的比表面积、良好的导电导热性以及优异机械性能, 往往表现出比块体材料更好的催化活性和催化稳定性^[68]. 2009年, 戴黎明团队^[69]发现N-掺杂碳纳米管具有卓越的ORR活性, 引发了杂原子掺杂碳基催化材料的研究热潮^[70].

在石墨烯、石墨炔、g-C₃N₄等二维碳材料中掺杂杂原子或引入缺陷, 可以有效增加材料的活性位点数目, 进一步提高材料的催化活性^[68,71-73]. 二维材料领域, 研究较多的(电)催化反应包括ORR、析氧反应(OER)、析氢反应(HER)、CO氧化或CO₂还原反应以及氮气还原反应(NRR)等; 可以掺入的杂原子种类几乎涵盖了元素周期表中13~17族的所有非金属元素^[70], 其中N原子掺杂二维材料的研究最为广泛.

二维材料g-C₃N₄在某种程度上可以看成是N原子高度掺杂的碳材料, 然而支春义团队与本课题组^[73]发现未经内部修饰的g-C₃N₄不具备催化活性, 而介孔碳负载S掺杂g-C₃N₄则显示了优异的ORR及HER性能. 随后, 我们采用理论计算与实验相互配合的方式, 通过在g-C₃N₄中分别掺入B、P和S等杂原子, 研究了杂原子种

类对电催ORR和HER的催化活性的影响^[74]. 图5(a)依次是理论计算的原始g-C₃N₄(CN)、B掺杂g-C₃N₄(B-CN)、P掺杂g-C₃N₄(P-CN)以及S掺杂g-C₃N₄(S-CN)的最稳定结构. 由它们的反应中间体的吉布斯自由能变化可以得到其ORR催化活性顺序为: S-CN>P-CN>CN>B-CN, 这与实验测得的ORR催化活性结果一致. 此外, 理论和实验发现S掺杂的g-C₃N₄同时也是最好的HER催化剂. 由此可见, 通过调控掺杂组分可以明显改善材料的催化活性.

除了单元素掺杂, 双掺杂或三掺杂二维纳米材料也显示出独特的性能优势^[75-77]. 2017年, 乔世璋团队^[75]通过实验调控制备了N₂B-、N₂P-和N₂S-共掺杂的碳纳米片(carbon nanosheet, CNS). 研究表明, N₂S-CNS显示了最优的HER催化性能, N₂P-CNS次之, 而N₂B-CNS的HER催化活性比N-CNS还低. 2019年, 乔世璋团队^[76]通过理论计算与实验验证相结合的方法进一步探索了多元素共掺杂对石墨烯材料催化性能的影响. 他们以石墨N为基础, 在其周围分别引入P、S、B形成双原子共掺杂二维材料. 在理论计算方面, 基于10种不同的掺杂构象, 50个不同的活性位点评估了材料的HER性能. H*的吉布斯自由能图(ΔG_{H^*} , 图5(b))显示, 共掺杂后的N₂S-石墨烯(N₂S-G)的 ΔG_{H^*} 比单掺杂的N-石墨烯(N-G)明显减小, 显示出更加优异的催化活性. 电化学测试进一步验证了理论计算结果, 双掺杂N₂S-G和N₂P-G的HER催化活性均优于单掺杂N-G. 杂原子间的协同作用改变了活性位点C周围价轨道能级, 使其普遍具有比单掺杂二维材料更加优异的催化活性.

缺陷及边缘位置往往被认为是二维材料的活性位点. 澳大利亚格里菲斯大学姚向东团队^[78,79]甚至认为, 掺入杂原子时造成的缺陷才是杂原子掺杂石墨烯催化活性的主要来源. 李文章、李洁团队与本课题组^[80]基于DFT扫描的14种不同类型的石墨N掺杂、吡啶N掺杂及吡咯N掺杂的石墨烯模型的ORR、OER及HER性能, 重点关注杂原子N与缺陷及边缘位置的协同作用(图5(c)). 这些材料的火山图表明, 位于扶手椅型边缘与石墨N相邻的碳原子为ORR、OER和HER活性最高的位点. 它们通过自发气体发泡法制备了超薄氮掺杂碳纳米片, 该纳米片具有大量微孔和边缘缺陷, 可同时催化ORR、OER和HER, 具有出色的三功能电催化活性和优异的稳定性.

2.2.2 金属单原子位点

除了非金属掺杂, 金属单原子稳定在二维基面上

图 5 (网络版彩色)杂原子掺杂二维材料的电催化性能。(a) CN、B-CN、P-CN以及S-CN的优化后的几何结构、自由能图及相应实验样品在0.1 mol/L KOH溶液中催化ORR的线性扫描伏安曲线,以商业Pt/C(20wt%)作为对比^[74], Copyright © 2017, American Chemical Society。(b) 无掺杂、单掺杂、共掺杂的石墨烯电催化HER反应的自由能图以及相应实验样品在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中催化HER的线性扫描伏安曲线(MoS₂作为对比)^[76], Copyright © 2016, Springer Nature。(c) 石墨N掺杂、吡啶N掺杂、吡咯N掺杂的石墨烯及其可能的活性位点以及它们的ORR/OER火山图^[80], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry

Figure 5 (Color online) The electrocatalytic performance of heteroatom-doped 2D materials. (a) The optimized structures, free energy diagram of CN, B-CN, P-CN, and S-CN and the linear sweep voltammograms (LSV) curves of the corresponding catalysts toward ORR in 0.1 mol/L KOH solution. The commercial Pt/C (20wt%) was recorded for comparison^[74], Copyright © 2017, American Chemical Society. (b) The three-state free energy diagram for the pure, single- and dual-doped graphene models and the LSV curves of the corresponding catalysts toward HER in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution. The benchmark MoS₂ under the same conditions for comparison^[76], Copyright © 2016, Springer Nature. (c) Constructed graphene models with graphitic N, pyridinic N and pyrrolic N and its possible activity site, and their volcano plot for the ORR and OER^[80], Copyright © 2020, Royal Society of Chemistry

形成单原子催化位点即可得到单原子催化剂。单原子催化剂同时拥有均相催化剂和非均相催化剂的优点,是近年来催化领域的研究热点^[81]。在理论计算领域,研究人员往往采用改变中心金属的种类及其配位环境等方法调控单原子催化剂的电子结构,从而实现对这类材料的活性中心筛选及机理研究。

电化学固氮合成氨气(NRR)可以在常温常压下进行,是近年来电催化领域的研究热点之一。1.1节曾提到

MN_x是研究最为广泛的单原子催化位点。李小飞团队^[82]基于第一性原理计算提出了在石墨烯中嵌入FeN₃结构,然后利用石墨烯与FeN₃间的协同作用催化N₂高效转化为NH₃的电催化固氮策略。理论计算表明高度自旋极化的FeN₃中心具有的局部磁矩可以有效促进N₂的吸附及活化。

赵景祥和陈中方^[83]以含B缺陷的h-BN为载体,将金属原子M锚定在B缺陷位上,设计了NRR催化剂,将

该类催化剂记作 MN_3B_6 (M代表不同的金属单原子位点). 图6(a)为优化后的 MoN_3B_6 的几何结构. 研究者首先对 MN_3B_6 的中心金属活性进行了筛选. 如图6(b), 以 N_2 分子吸附在不同金属中心(包括Sc到Zn, 以及Mo、Ru、Rh、Pd、Ag)的 ΔG 为依据, 首先排除了 ΔG 为正值 Sc、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pd以及Ag等元素作为金属中心; 随后, 如图6(c), 在剩余的金属元素里面, 筛选出最容易稳定 N_2H^* , 也最容易脱去 NH_2^* 的金属中心, 那就是金属Mo. 在此基础上研究了 MoN_3B_6 催化NRR可能存在的3种反应机理: 末端(distal)质子化路径、交替(alternating)质子化路径以及酶(enzymatic)机理路径, 它们所对应的过电位分别为0.59、0.72和0.19 V. 因此通过酶机理反应路径(图6(d)), 以 MoN_3 为催化中心只需非常低的过电位即可完成电催化NRR. 该研究表明以过渡金属Mo作为单原子催化中心, 有望获得优异的NRR催化性能. 该工作引起了研究者对Mo单原子催化剂的关注. 罗俊、Adzic、忻获麟团队^[84]设计并成功制备了固定在氮掺杂三维多孔碳上的Mo单原子催化剂,

将其用于电催化氮气还原成氨反应, 其氨产率及法拉第效率都达到了非贵金属基催化剂中的最优水平.

值得一提的是, 理论模拟通常以负载在单层二维材料上的单原子作为计算模型. 但在实验合成方面, 将单原子负载在单层二维材料上并不容易. 幸运的是, 邹小龙、林君浩、刘碧录团队^[85]报道了通过低温氢气等离子体还原单层 MoS_2 (WS_2), 从而将单原子Mo(W)均匀地、高密度地分散在同源单层 MoS_2 (WS_2)表面的实验合成方法. 进一步的电化学测试表明, 单原子Mo/单层 MoS_2 具有非常高的HER活性. DFT计算表明单原子Mo/单层 MoS_2 表面的 H^* 吸附吉布斯自由能接近于0 (0.003 eV), 具有优异的氢吸附/脱附动力学.

2.2.3 孔结构

在石墨烯基面构筑纳米孔结构, 即可得到多孔石墨烯(holey graphene, HG). 一方面, 大量的纳米孔洞为原始石墨烯引入更多的边缘结构, 既打开了石墨烯在Dirac Point附近的带隙又为催化反应增加了活性位点; 另一方面, 孔洞结构为石墨烯材料提供了更加有效的

图6 (网络版彩色)金属单原子Mo锚定在h-BN单层的B缺陷位点用作高效电化学固氮催化剂.^[83] (a) MoN_3B_6 的结构模型. (b) 计算的 N_2 分子、 N_2H^* 和 NH_2^* 中间体(c)吸附在不同中心金属 MN_3B_6 的 ΔG . (d) 以 MoN_3B_6 为催化剂, 外加电压分别为0和-0.35 V时, 酶机理反应路径的 ΔG .

Copyright © 2017, American Chemical Society

Figure 6 (Color online) Single Mo atom supported on defective boron nitride monolayer as an efficient electrocatalyst for nitrogen fixation. (a) Optimized structure of Mo-embedded BN (MoN_3B_6) monolayer. Calculated ΔG of N_2 molecule (b) and adsorption energies of N_2H^* and NH_2^* species (c) on various single metal atoms supported by defective BN nanosheets. (d) ΔG for the NRR on MoN_3B_6 monolayer at zero and applied potential (limiting potential) through enzymatic mechanisms. Copyright © 2017, American Chemical Society

物质传输通路。因此,与原始石墨烯相比,多孔石墨烯在能源存储与转换、场效应晶体管、催化及分子筛分等领域都有更加突出的性能^[86,87]。

由于纳米孔洞涉及的原子数目较多,专门针对多孔石墨烯的DFT计算还未见报道。Li等人^[88]基于DFT计算了另一种由苯结构有序排列构筑的多孔二维材料: polyphenylene(图7(a))。由于孔结构的存在, polyphenylene在狄拉克K点附近显示了2.48 eV的直接带隙。Polyphenylene的孔(图7(a)中六边形区域)直径约为2.48 Å,过渡态计算表明H₂穿过该孔洞需克服的能垒为0.61 eV,这个能垒在实验条件下比较容易克服。而比H₂更大的CO、CO₂和CH₄则不可以穿过聚亚苯烯。

HG的二维孔洞比polyphenylene的孔大得多。林奕、胡良兵团队^[89]未使用任何化学试剂,利用商用石墨烯基面上天然具有的非晶小斑块,直接通过空气加热法一步制备了HG。通过调控加热温度和在空气中的暴露时间,还可以调节材料的孔分布和孔径尺寸。在

480°C下加热3 h获得的HG的平均孔直径约9.2 nm,几乎所有孔的直径均大于1.3 nm(图7(b), (c))。以离子液体EMI-TFSI作为电解液,将HG用作超级电容器电极材料,其体积比电容是同样条件下石墨烯电极的8倍。他们采用ONIOM方法模拟了EMI⁺和TFSI⁻分别穿过不同尺寸HG孔洞时的能垒变化(图7(d))。由于含氧基团与EMI⁺和TFSI⁻间可能存在弱相互作用,对于孔边缘结构,除了以-H作为终端(-H终端),研究者还考虑了以-OH取代部分-H作为终端的情况(-OH终端)。EMI⁺穿过以-H为终端、直径为0.9 nm孔洞时需要克服的能垒为5.5 eV,而穿过以-OH为终端、直径为1.1 nm孔洞时需要克服的能垒则明显减小,EMI⁺可以几乎不受阻碍地穿过大于1.3 nm的孔洞(图7(e))。由于空间位阻, TFSI⁻穿过0.9 nm孔洞时需要克服的能垒超过13 eV,而穿过以-OH为终端、直径为1.1 nm孔洞时, TFSI⁻则与孔边缘发生了明显的相互作用,但是, TFSI⁻可以几乎不受阻碍地穿过大于1.3 nm的二维孔洞(图7(f))。除此之外,

图7 (网络版彩色)二维基面构筑纳米孔结构。(a) Polyphenylene的几何结构及其孔结构周围的电子密度投影^[88], Copyright © 2010, Royal Society of Chemistry. 480°C下加热3 h获得的HG的SEM图(b)及孔直径分布(c)^[89]。(d) ONIOM计算的理论模型, d 为孔的平均直径(0.9~1.7 nm)^[89]。EMI⁺(e)和TFSI⁻(f)穿过HG的二维孔结构的能垒^[89], Copyright © 2014, American Chemical Society

Figure 7 (Color online) The nanopore was constructed on the basal plane of 2D materials. (a) The geometric structure of polyphenylene and its electron density projected around the hole^[88], Copyright © 2010, Royal Society of Chemistry. Typical SEM images (b) and the corresponding hole diameter distribution statistics (c) for the h-Graphene samples prepared under 480°C/3 h^[89]. (d) model system of h-graphene utilized for the ONIOM calculations^[89]; d represents the average diameter of the hole and is varied between 0.9 and 1.7 nm. The energy barriers of the EMI⁺ (e) and TFSI⁻ (f) rigidly migrating through the hole^[89], Copyright © 2014, American Chemical Society

理论计算表明溶剂分子*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)也可以轻易穿过1.3 nm的孔洞. 因此, 二维纳米孔为NMP分子以及EMI-TFSI电解液的进入和渗透提供了通路, 在超级电容器以及其他储能技术中具有比常规石墨烯更加优异的性能.

本课题组与林奕团队^[90]使用Ag纳米粒子作为催化剂在空气中氧化刻蚀h-BN, 将刻蚀后的h-BN进一步纯化并剥落成多孔h-BN纳米片. 由于h-BN具有较高的晶化程度, 因此多孔h-BN基面上的孔密度比HG小, 但是其孔洞具有较为规则的几何结构, 包括圆形、勒洛三角形以及六边形, 而且这些孔洞的边缘也形成了非常规则的三角形和梯形, 分别对应于h-BN的椅型和之字形型微观结构. 刻蚀后的h-BN的吸收光谱发生了较大的改变, 光学带隙峰消失, 这些可能与多孔h-BN丰富的之字形边缘有关.

2.3 范德华异质结

利用范德华力, 将不同的二维原子层组装成范德华异质结, 使其具有二维材料本身或三维材料不具备的物理、化学特性, 是二维材料功能化的又一策略. 在范德华异质结中, 相邻晶面间可能发生表面重构、电荷转移, 两层原子间通过量子隧穿或库伦接触还可产生近邻效应, 例如其中一种材料拥有了另一种材料的特性^[91-93].

二维MoS₂作为锂离子电池负极材料具有较高的理论比容量(669 mAh/g), 但是也存在导电性差、容易重新堆积等问题. 理论计算方面, 本课题组与Cabreria、周震团队^[94]采用MoS₂的4 × 4超胞与石墨烯的5 × 5超胞构建了MoS₂/石墨烯异质结构模型. 在能量最低的MoS₂/石墨烯异质结的堆叠方式中, 石墨层与S原子层间的距离为3.34 Å, 结合能为2.31 eV. 而双层MoS₂的4 × 4超胞的结合能为2.56 eV, 双层石墨烯的5 × 5超胞的结合能为3.3 eV. 因此, MoS₂/石墨烯的层间结合能大于双层MoS₂而小于双层石墨烯, 也就是说形成异质结后可以有效抑制单层MoS₂的重新堆积. 此外, 单层MoS₂是禁带宽度约为1.8 eV的直接带隙半导体, 而MoS₂/石墨烯异质结的能带结构与石墨烯更相似, 其导带底和价带顶在费米能级处重合, 因此具有更好的导电性. 实验方面, 他们将二维MoS₂和石墨烯组装成MoS₂/rGO (rGO为还原型氧化石墨烯)异质结构, 由于二维MoS₂和rGO的层间相互作用, 有效抑制了单层MoS₂的层间重新堆积, 并且提高了材料导电性, 从而获得了比单一材

料更加优异的初始容量和循环稳定性.

近年来, 由二维材料异质堆叠形成的Moiré超晶格及其相关物理效应, 引起了基础物理及光电领域的极大研究兴趣, 尤其是通过调整魔纹材料的堆叠角度(魔角)来实现丰富多彩的纵向导电性成为新的研究热点^[95,96], 本文不多赘述.

3 结论与展望

过去的十多年, 二维材料在合成、表征、理论模拟及应用等方面都取得了丰硕的成果. 理论计算在二维材料的结构设计、性能预测及机理解释等方面发挥了重要作用. 展望未来, 计算机硬件、DFT本身及人工智能的发展都将对二维材料的研究与应用产生重要的影响和有力推动作用.

过去, 针对DFT对交换相关项处理不足而造成的带隙低估问题, 研究者主要采用Hubbard+U校正; 近年来, 基于平面波赝势的DFT软件也开始支持各种杂化泛函, 而HSE系列杂化泛函的应用则越来越普遍. 此外, 对纳米电子器件等需要准确带隙结构的体系, 更加昂贵的基于单粒子格林函数的GW方法得到更广泛的应用. 各种色散校正已经成为计算二维材料的层间相互作用和评价催化吸附性能等的必要手段. 值得一提的是, SCAN^[97]等新泛函的不断出现将对材料计算领域产生广泛的影响. 随着理论和算法的进一步发展, DFT对二维材料的结构、电子结构和性能的描述将会越来越准确.

基于大数据的数据密集型科学正在兴起^[98], 在材料基因组计划的推动下, 传统DFT计算与高通量计算及机器学习混合, 将进一步加速二维材料的研发, 二维材料的研究将向着集成化和智能化方向发展. 苏刚团队^[99]将高通量从头算和机器学习结合起来, 成功从5000个二维八面体卤化物中筛选出3个有望应用在电子和光伏设备中的二维光电材料, 颠覆了传统的二维材料研发过程. 在催化领域, DFT计算与机器学习相结合将极大地降低新型催化剂研发所需的时间和金钱成本. Sargent团队^[100]利用DFT计算结合机器学习开发了一种可将二氧化碳还原为乙烯的Cu-Al电催化剂, 该催化剂的法拉第效率在电流密度为400 mA/cm²时超过了80%, 是迄今报道的最高法拉第效率. 采用类似手段, 本课题组^[101]构建了机器学习模型, 并预测了140种石墨烯基单原子催化剂对ORR/OER/HER三种反应的极限电位, 并利用这些模型, 预测了260个其他石墨烯基单

原子催化剂($M@N_xC_y$)的极限电位。目前,二维材料的相关数据库已初步建立起来^[4],将成为未来机器学习的重要样本。基于二维材料数据库,结合高通量计算和机器学习,可以实现对现有材料和未知材料进行指向性筛选。

实验、计算和理论共同推动了二维材料领域的发展。随着计算机软硬件、人工智能以及计算理论的进一步发展,理论计算和实验研究的相互促进将大幅度加速二维材料的研发,理论计算不仅可以作为实验分析问题的佐证,也逐渐能在某些方面作为独立的科学判据。

致谢 陈中方曾在南开大学化学系求学,谨以此文庆祝南开大学化学学科创建100周年。

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- Miró P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6537–6554
- Zhou J, Shen L, Costa M D, et al. 2DMatPedia, an open computational database of two-dimensional materials from top-down and bottom-up approaches. *Sci Data*, 2019, 6: 86
- Baughman R H, Eckhardt H J, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *Chem Phys*, 1987, 87: 6687–6699
- Li G, Li Y, Liu H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- Malko D, Neiss C, Viñes F, et al. Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent dirac cones. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 086804
- Heitler W, London F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 1927, 44: 455–472
- Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev*, 1964, 136: B864–B871
- Tang Q, Zhou Z, Chen Z. Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations. *WIREs Comput Mol Sci*, 2015, 5: 360–379
- Kalmutzki M J, Hanikel N, Yaghi O M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat9180
- Liu W, Li X, Wang C, et al. A scalable general synthetic approach toward ultrathin imine-linked two-dimensional covalent organic framework nanosheets for photocatalytic CO_2 reduction. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17431–17440
- Gomez-Romero P, Lee Y S, Kertesz M. Band structure calculation of extended poly(copper phthalocyanine) one-dimensional and two-dimensional polymers. *Inorg Chem*, 1988, 27: 3672–3675
- Tanaka K, Kosai N, Maruyama H, et al. Electronic structure of two-dimensional porphyrin polymers. *Synth Met*, 1998, 92: 253–258
- Abel M, Clair S, Ourdjini O, et al. Single layer of polymeric Fe-phthalocyanine: An organometallic sheet on metal and thin insulating film. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 1203–1205
- Wang K, Qi D, Li Y, et al. Tetrapyrrole macrocycle based conjugated two-dimensional mesoporous polymers and covalent organic frameworks: From synthesis to material applications. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 188–206
- Deng Q, Zhao L, Gao X, et al. Single layer of polymeric cobalt phthalocyanine: Promising low-cost and high-activity nanocatalysts for CO oxidation. *Small*, 2013, 9: 3506–3513
- Li Y, Sun Q. The superior catalytic CO oxidation capacity of a Cr-phthalocyanine porous sheet. *Sci Rep*, 2013, 4: 4098
- Wang Y, Yuan H, Li Y, et al. Two-dimensional iron-phthalocyanine (Fe-Pc) monolayer as a promising single-atom-catalyst for oxygen reduction reaction: A computational study. *Nanoscale*, 2015, 7: 11633–11641
- Wei G F, Fang Y H, Liu Z P. First principles Tafel kinetics for resolving key parameters in optimizing oxygen electrocatalytic reduction catalyst. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12696–12705
- Wang X, Wang B, Zhong J, et al. Iron polyphthalocyanine sheathed multiwalled carbon nanotubes: A high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nano Res*, 2016, 9: 1497–1506
- Liu W, Hou Y, Pan H, et al. An ethynyl-linked Fe/Co heterometallic phthalocyanine conjugated polymer for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 8349–8357
- Liu W, Wang C, Zhang L, et al. Exfoliation of amorphous phthalocyanine conjugated polymers into ultrathin nanosheets for highly efficient oxygen reduction. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3112–3119
- Liu W, Wang K, Wang C, et al. Mixed phthalocyanine-porphyrin-based conjugated microporous polymers towards unveiling the activity origin of

- Fe-N₄ catalysts for the oxygen reduction reaction. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 22851–22857
- 25 Wang C, Liu X M, Zhang M, et al. Two-dimensional cobaltporphyrin-based cobalt-organic framework as an efficient photocatalyst for CO₂ reduction reaction: A computational study. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14102–14110
- 26 Li J L, Kudin K N, McAllister M J, et al. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 176101
- 27 Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009, 458: 872–876
- 28 Jiao L, Zhang L, Wang X, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 2009, 458: 877–880
- 29 Liao Y, Chen Z, Connell J W, et al. Chemical sharpening, shortening, and unzipping of boron nitride nanotubes. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4497–4506
- 30 Zhang S, Guo S, Chen Z, et al. Recent progress in 2D group-VA semiconductors: From theory to experiment. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 982–1021
- 31 Huang Y X, Zhang S L, Guo S Y, et al. Group V materials: From bulk to monolayer (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2233–2251 [黄雅歆, 张胜利, 郭诗颖, 等. 第五主族材料: 从三维到单层材料. 科学通报, 2017, 62: 2233–2251]
- 32 Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- 33 Zhang S, Yan Z, Li Y, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3112–3115
- 34 Zhang S, Xie M, Li F, et al. Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1666–1669
- 35 Lei T, Liu C, Zhao J L, et al. Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃ (111) and Bi₂Te₃ substrates. *J Appl Phys*, 2016, 119: 015302
- 36 Ares P, Aguilar-Galindo F, Rodríguez-San-Miguel D, et al. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. *Adv Mater*, 2016, 28: 6332–6336
- 37 Tsai H S, Chen C W, Hsiao C H, et al. The advent of multilayer antimonene nanoribbons with room temperature orange light emission. *Chem Commun*, 2016, 52: 8409–8412
- 38 Ji J, Song X, Liu J, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. *Nat Commun*, 2016, 7: 13352
- 39 Wu X, Shao Y, Liu H, et al. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe₂. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605407
- 40 Qiao M, Liu J, Wang Y, et al. PdSeO₃ monolayer: Promising inorganic 2D photocatalyst for direct overall water splitting without using sacrificial reagents and cocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12256–12262
- 41 Zhang X, Liu J, Zhang E, et al. Atomically thin PdSeO₃ nanosheets: A promising 2D photocatalyst produced by quaternary ammonium intercalation and exfoliation. *Chem Commun*, 2020, 56: 5504–5507
- 42 Zhuo Z W, Wu X J. Structural exploration of two-dimensional materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2588–2600 [卓之问, 武晓君. 二维单层材料的结构搜索. 科学通报, 2015, 60: 2588–2600]
- 43 Wang Y, Miao M, Lü J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm. *J Chem Phys*, 2012, 137: 224108
- 44 Luo X, Yang J, Liu H, et al. Predicting two-dimensional boron-carbon compounds by the global optimization method. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16285–16290
- 45 Zhang M, Gao G, Kutana A, et al. Two-dimensional boron-nitrogen-carbon monolayers with tunable direct band gaps. *Nanoscale*, 2015, 7: 12023–12029
- 46 Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. Materials discovery via CALYPSO methodology. *J Phys-Condens Matter*, 2015, 27: 203203
- 47 Miró P, Ghorbani-Asl M, Heine T. Two dimensional materials beyond MoS₂: Noble-transition-metal dichalcogenides. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3015–3018
- 48 Wang Y, Li Y, Chen Z. Not your familiar two dimensional transition metal disulfide: Structural and electronic properties of the PdS₂ monolayer. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9603–9608
- 49 Lan Y S, Chen X R, Hu C E, et al. Penta-PdX₂ (X = S, Se, Te) monolayers: Promising anisotropic thermoelectric materials. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 11134–11142
- 50 Ma Y, Kou L, Li X, et al. Room temperature quantum spin Hall states in two-dimensional crystals composed of pentagonal rings and their quantum wells. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: e264
- 51 Liu L, Kankam I, Zhuang H L. Single-layer antiferromagnetic semiconductor CoS₂ with pentagonal structure. *Phys Rev B*, 2018, 98: 205425
- 52 Yuan S, Zhou Q, Wu Q, et al. Prediction of a room-temperature eight-coordinate two-dimensional topological insulator: Penta-RuS₄ monolayer. *npj 2D Mater Appl*, 2017, 1: 29
- 53 Oyedele A D, Yang S, Liang L, et al. PdSe₂: Pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14090–14097
- 54 Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys Rev B*, 2007, 75: 153401

- 55 Lebègue S, Klintonberg M, Eriksson O, et al. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphane from GW calculations. *Phys Rev B*, 2009, 79: 245117
- 56 Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, 2009, 323: 610–613
- 57 Karlický F, Kumara Ramanatha Datta K, Otyepka M, et al. Halogenated graphenes: Rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS Nano*, 2013, 7: 6434–6464
- 58 Huang S, Kang W, Yang L. Electronic structure and quasiparticle bandgap of silicene structures. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 133106
- 59 Gao N, Zheng W T, Jiang Q. Density functional theory calculations for two-dimensional silicene with halogen functionalization. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 257–261
- 60 Zheng F B, Zhang C W. The electronic and magnetic properties of functionalized silicene: A first-principles study. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 422
- 61 Qiu J, Fu H, Xu Y, et al. Ordered and reversible hydrogenation of silicene. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 126101
- 62 Zhao J, Liu H, Yu Z, et al. Rise of silicene: A competitive 2D material. *Prog Mater Sci*, 2016, 83: 24–151
- 63 Pakdel A, Zhi C, Bando Y, et al. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Mater Today*, 2012, 15: 256–265
- 64 Chen W, Li Y, Yu G, et al. Hydrogenation: A simple approach to realize semiconductor-half-metal-metal transition in boron nitride nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1699–1705
- 65 Tang Q, Zhou Z, Shen P, et al. Band gap engineering of BN sheets by interlayer dihydrogen bonding and electric field control. *ChemPhysChem*, 2013, 14: 1787–1792
- 66 Tang Q, Bao J, Li Y, et al. Tuning band gaps of BN nanosheets and nanoribbons via interfacial dihalogen bonding and external electric field. *Nanoscale*, 2014, 6: 8624–8634
- 67 Zhang H X, Feng P X. Controlling bandgap of rippled hexagonal boron nitride membranes via plasma treatment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 30–33
- 68 Chia X, Pumera M. Characteristics and performance of two-dimensional materials for electrocatalysis. *Nat Catal*, 2018, 1: 909–921
- 69 Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323: 760–764
- 70 Dai L, Xue Y, Qu L, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Rev*, 2015, 115: 4823–4892
- 71 Zhao Y, Wan J, Yao H, et al. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis. *Nat Chem*, 2018, 10: 924–931
- 72 Gu J, Magagula S, Zhao J, et al. Boosting ORR/OER activity of graphdiyne by simple heteroatom doping. *Small Methods*, 2019, 3: 1800550
- 73 Pei Z, Zhao J, Huang Y, et al. Toward enhanced activity of a graphitic carbon nitride-based electrocatalyst in oxygen reduction and hydrogen evolution reactions via atomic sulfur doping. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12205–12211
- 74 Pei Z, Gu J, Wang Y, et al. Component matters: Paving the roadmap toward enhanced electrocatalytic performance of graphitic C₃N₄-based catalysts via atomic tuning. *ACS Nano*, 2017, 11: 6004–6014
- 75 Qu K, Zheng Y, Zhang X, et al. Promotion of electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nitrogen-doped carbon nanosheets with secondary heteroatoms. *ACS Nano*, 2017, 11: 7293–7300
- 76 Jiao Y, Zheng Y, Davey K, et al. Activity origin and catalyst design principles for electrocatalytic hydrogen evolution on heteroatom-doped graphene. *Nat Energy*, 2016, 1: 16130
- 77 Zhang J, Dai L. Nitrogen, phosphorus, and fluorine tri-doped graphene as a multifunctional catalyst for self-powered electrochemical water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13296–13300
- 78 Jia Y, Zhang L, Du A, et al. Defect graphene as a trifunctional catalyst for electrochemical reactions. *Adv Mater*, 2016, 28: 9532–9538
- 79 Jia Y, Zhang L, Zhuang L, et al. Identification of active sites for acidic oxygen reduction on carbon catalysts with and without nitrogen doping. *Nat Catal*, 2019, 2: 688–695
- 80 Jiang H, Gu J, Zheng X, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 322–333
- 81 Zhang B, Fan T, Xie N, et al. Versatile Applications of metal single-atom @ 2D material nanoplateforms. *Adv Mater*, 2019, 6: 1901787
- 82 Li X F, Li Q K, Cheng J, et al. Conversion of dinitrogen to ammonia by FeN₃-embedded graphene. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8706–8709
- 83 Zhao J, Chen Z. Single Mo atom supported on defective boron nitride monolayer as an efficient electrocatalyst for nitrogen fixation: A computational study. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12480–12487
- 84 Han L, Liu X, Chen J, et al. Atomically dispersed molybdenum catalysts for efficient ambient nitrogen fixation. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2321–2325
- 85 Luo Y, Zhang S, Pan H, et al. Unsaturated single atoms on monolayer transition metal dichalcogenides for ultrafast hydrogen evolution. *ACS*

- Nano, 2020, 14: 767–776
- 86 Lin Y, Liao Y, Chen Z, et al. Holey graphene: A unique structural derivative of graphene. *Mater Res Lett*, 2017, 5: 209–234
- 87 Lokhande A C, Qattan I A, Lokhande C D, et al. Holey graphene: An emerging versatile material. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 918–977
- 88 Li Y, Zhou Z, Shen P, et al. Two-dimensional polyphenylene: Experimentally available porous graphene as a hydrogen purification membrane. *Chem Commun*, 2010, 46: 3672–3674
- 89 Han X, Funk M R, Shen F, et al. Scalable holey graphene synthesis and dense electrode fabrication toward high-performance ultracapacitors. *ACS Nano*, 2014, 8: 8255–8265
- 90 Liao Y, Tu K, Han X, et al. Oxidative etching of hexagonal boron nitride toward nanosheets with defined edges and holes. *Sci Rep*, 2015, 5: 14510
- 91 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: aac9439
- 92 Liu Y, Zhang S, He J, et al. Recent progress in the fabrication, properties, and devices of heterostructures based on 2D materials. *Nano-Micro Lett*, 2019, 11: 13
- 93 Xiao Y, Jiang B, Yang K N, et al. Controllable synthesis of two dimensional heterostructures and their application (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 2262–2278 [肖遥, 江贝, 杨柯娜, 等. 二维材料异质结的可控制备及应用. 科学通报, 2017, 62: 2262–2278]
- 94 Jing Y, Ortiz-Quiles E O, Cabrera C R, et al. Layer-by-layer hybrids of MoS₂ and reduced graphene oxide for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 392–400
- 95 Tran K, Moody G, Wu F, et al. Evidence for moiré excitons in van der Waals heterostructures. *Nature*, 2019, 567: 71–75
- 96 Jin C, Regan E C, Yan A, et al. Observation of moiré excitons in WSe₂/WS₂ heterostructure superlattices. *Nature*, 2019, 567: 76–80
- 97 Sun J, Remsing R C, Zhang Y, et al. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional. *Nat Chem*, 2016, 8: 831–836
- 98 Li W J, Zhou Z H. Learning to hash for big data: Current status and future trends (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 485–490 [李武军, 周志华. 大数据哈希学习: 现状与趋势. 科学通报, 2015, 60: 485–490]
- 99 Ma X Y, Lewis J P, Yan Q B, et al. Accelerated discovery of two-dimensional optoelectronic octahedral oxyhalides via high-throughput *ab initio* calculations and machine learning. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 6734–6740
- 100 Zhong M, Tran K, Min Y, et al. Accelerated discovery of CO₂ electrocatalysts using active machine learning. *Nature*, 2020, 581: 178–183
- 101 Lin S, Xu H, Wang Y, et al. Directly predicting limiting potentials from easily obtainable physical properties of graphene-supported single-atom electrocatalysts by machine learning. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 5663–5670

Summary for “二维材料的设计及功能化: 从理论预测到实验验证”

Structures and functions of two-dimensional materials: From theoretical prediction to experimental realization

Lijuan Zhang^{1,2}, Jinxing Gu¹ & Zhongfang Chen^{1*}

¹ Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras Campus, San Juan, PR 00931, USA;

² State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: zhongfangchen@gmail.com

Two-dimensional (2D) materials have shown promising applications in optoelectronics, energy storage and conversion, electronic informatics, aerospace, and biomedicine due to their unique physical, chemical, and mechanical properties. The past decade has witnessed the increasing power and the more widely applications of theoretical approaches, especially those based on the density functional theory (DFT), in the research field of 2D materials, and the close interplay between theory and experiment has become a new paradigm. Herein we briefly reviewed the computational design of the structures and functions of 2D materials, and their experimental realizations, paying special attention to how theoretical predictions guided experimental explorations.

The structural design strategy for 2D materials mainly includes bottom-up (constructing 2D materials from 0D or 1D materials) and top-down (exfoliating bulk to monolayers) approaches. In a bottom-up approach, 2D frameworks were constructed by linking macrocyclic conjugated molecules, such as metalloporphyrin and metallophthalocyanine, whose typical MN_x metal centers can serve as active sites of catalysts. In addition, nanoribbons, which can be viewed as quasi-2D materials or derivatives of 2D materials, were achieved by unzipping the 1D nanotubes. For example, the interaction between the B and its adjacent N atoms of a BN nanotube can be weakened by attaching an external lone electron pair to the B site, thus aqueous ammonia solution was used as an effective reagent to unzip boron nitride nanotubes into BN nanoribbons upon sonication treatment. In the experiment, the top-down approach is a straightforward manner to obtain 2D materials by exfoliating its bulk counterparts. Among others, guided by theoretical predictions, arsenene and antimonene have been exfoliated from the experimentally available bulk material, and various applications have been explored.

In addition, the combination of DFT computations with the global minimum search, exemplified by the particle swarm optimization (PSO), in the 2D space, is also an effective method for searching new 2D materials. By this method, the novel pentagonal PdS_2 and $PdSe_2$ monolayers were theoretically predicted, shortly followed by the experimental fabrication of 2D penta- $PdSe_2$.

We introduced several important methods to manipulate the band structure, magnetism, catalytic activity, etc. of 2D materials, including surface hydrogenation and halogenation, doping with heteroatoms, modulating single-atom catalytic centers, forming van der Waals heterojunctions. These functionalizations enable 2D materials for various applications, such as nanoelectronic devices, catalysts, gas separation, and electrode materials for rechargeable batteries. Among others, we discussed the hydrogenation of h-BN and how their electronic structures and magnetism performance were modulated. For example, fully hydrogenated armchair BN nanoribbons are nonmagnetic semiconductors, while the zigzag counterparts are magnetic and metallic. Moreover, single-doping, co-doping, and doping at different sites were theoretically explored to improve the catalytic performance of the 2D materials, and the corresponding experimental verifications were highlighted.

Almost all the theoretically designed materials under review have been experimentally realized, demonstrating the power of the theoretical studies in the research field of 2D materials. With the further development of computer software and hardware and increasing usage of machine learning and big-data techniques, theoretical studies will play an even more important role and accelerate the research and development of 2D materials in a faster pace.

two-dimensional materials, functional design, theoretical calculation, experimental realization, structural design

doi: [10.1360/TB-2020-1046](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1046)