



二维有机金属硫族化合物的设计与应用

杨岩^{1,2}, 史雨生¹, 徐刚¹, 王观娥^{1*}

1. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建省氢能关键材料与技术重点实验室, 福州 350108

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: gewang@fjirsm.ac.cn

2025-02-27 收稿, 2025-05-10 修回, 2025-06-10 接受, 2025-06-13 网络版发表

国家自然科学基金(22422508, 22271281, 22325109, 22171263, 22301028)、福建省自然科学基金(2022J06032)和中国科学院海西研究院自主部署项目(CXZX-2022-JQ03, CXZX-2023-GS03)资助

摘要 二维材料的表面功能化可以有效调控其光学与电学性能, 拓宽这类材料的应用范围. 然而传统的先剥离后功能化策略往往需要剧烈的化学反应, 从而引入了额外的缺陷, 并且官能团修饰位置不明确、分布不均匀. 有机金属硫族化合物 (organic metal chalcogenides, OMCs) 先配位自组装构建具有层状密堆积结构的前驱体, 再经过温和条件剥离成表面功能化的二维材料, 展现出不同于传统材料的独特优势. 此外, OMCs 的无机层和有机官能团均具有高度的设计性, 为这类二维材料带来了丰富的结构. 因此 OMCs 表现出独特的性能优势, 受到了越来越多的关注与研究. 本文从配位化学的角度简析了这类材料独特的前驱体结构, 同时介绍了溶剂法、界面法、自上而下剥离法等多种薄层 OMCs 的合成方式, 还在此基础上总结了 OMCs 在能量转换、催化传感、光电探测、质子传导等多个领域的研究进展, 并对该材料所面临的挑战和发展前景进行了深入探讨.

关键词 有机金属硫化物, 二维材料, 有机官能团, 层状结构, 合成策略

二维材料是一类在空间上具有特殊维度特征的材料, 其原子在二维平面上紧密排列, 而在第三维度上仅有几个原子层的厚度. 这类材料因独特的结构和量子限域效应, 展现出许多不同于体材料的物理、化学和电子特性^[1~11]. 将有机功能分子通过共价键链接到二维材料表面, 可以改变材料各方面性能. 例如调节材料带隙, 实现电学性能的均匀调节; 提升材料在溶剂中的分散性; 提高材料与目标分析物的亲和力; 通过电荷转移增加光吸收等^[12~15]. 先剥离后修饰是引入有机官能团的常用策略, 而体材料剥离通常需要经过剧烈的物理和化学过程, 极易破坏纳米片的基础结构. 并且后修饰法不能在整个材料表面实现官能团的长程有序负载, 有机官能团在二维纳米片上分布不均, 阻碍了这类材料的大面积制备与应用(图1). 有机金属硫族化合物(or-

ganic metal chalcogenides, OMCs) 是一种新兴的、独特的二维材料^[16~18], 与传统的石墨烯、过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMD)、黑磷等广为人知的二维材料不同, 通过预组装在无机层表面覆盖了一层长程有序的有机分子, 使这类材料展现出与单层 TMDs 相当的激子效应, 其晶格中激子面内各向异性也使其成为潜在的短波域偏振敏感材料^[19]. 此外, 由于有机官能团在无机层表面的原子级精确修饰, OMCs 具有大量的活性位点, 在催化^[20,21]、传感^[22~26]、生物诊疗^[27,28]等领域表现出潜在的应用潜力.

OMCs 具有非常独特的结构, 有机分子通过共价键连, 长程有序地覆盖在无机层的上下表面, 形成了有机功能化的层状结构. 各个分子层之间通过范德华力堆积在一起, 形成有机-无机杂化超晶格结构, 其中无机

引用格式: 杨岩, 史雨生, 徐刚, 等. 二维有机金属硫族化合物的设计与应用. 科学通报, 2026, 71: 2822–2837

Yang Y, Shi Y, Xu G, et al. Design and application of two-dimensional organic metal chalcogenides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2822–2837, doi: 10.1360/TB-2025-0215

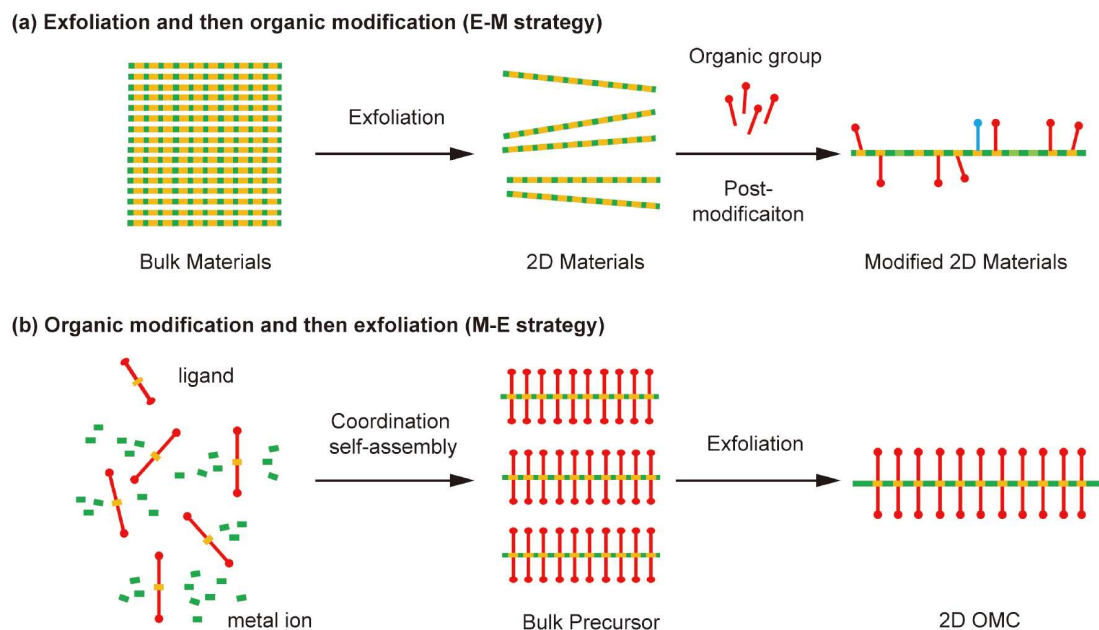


图1 (网络版彩色)两种功能化二维材料合成策略的比较。(a) 先剥离后改性(E-M); (b) 先改性后剥离(M-E)

Figure 1 (Color online) Comparison of the two synthetic strategies for functionalized 2D materials. (a) Exfoliation and then organic modification (E-M); (b) organic modification and then exfoliation (M-E)

层被有机部分隔离形成多量子阱^[29]。OMCs无机层中的金属中心具有多种配位形式,不同配位单元通过丰富的链接方式构成二维层状结构,展现出巨大的结构多样性。有机功能分子层像化学的“门电极”,调控OMCs的电子结构。OMCs可以在层数、层宽、组分和结构类型方面进行多方位调节,使得这类材料在光吸收、光发射、带隙宽度、载流子类型等方面具有非常大的调控空间。在合成过程中有机官能团通过配位自组装引入到前驱体中,从而避免了复杂的有机后修饰步骤。由于OMCs前驱体中,相邻单分子层通过作用较弱的范德华力连接,层与层之间剥离条件温和,剥离后表面缺陷相对较少。因此,相比于先剥离后修饰的二维材料,这类材料展现出独特的优势。

近年来,关于OMCs的研究越来越受到人们的关注。总结其结构类型、合成方法和应用对于深入了解这类材料的合理设计、制备和功能开发具有重要意义。本文从配位化学的角度出发,根据无机链接单元的类型,对OMCs前驱体的结构进行了总结,并回顾了界面法、超声剥离、自下而上一步合成等获得薄层或少层OMCs纳米片的方法,同时介绍了该材料在光致发光、光电探测、能量转换、催化传感等多个领域的应用,最后对该材料所面临的挑战进行了总结,并对其未来

发展进行了展望。

1 OMCs前驱体的晶体结构及表征

OMCs前驱体的结构通式写作MSR或M(SPhX),其中S是硫属元素,M是金属中心,R是烷基链,Ph代表苯环,X表示-H、-COOH、-F、-OMe、-OH、-NH₂等有机官能团。金属与有机硫配体配位形成无机层,不同的金属离子与硫属原子配位,形成不同的次级单元,表示为MS_x,M是金属节点,S是硫属元素,可以被N以及卤素等配位元素取代。硫属原子进一步通过共价键连接有机官能团,修饰在无机层上下表面。其他材料体系不在本文的讨论范围内,例如通过有机胺切割金属硫化物得到的有机-无机杂化网络^[30,31]。OMCs前驱体的金属中心主要集中在铜、银、金等少数贵金属上,其中以Ag和Cu的研究最为广泛,而其他金属OMCs的合成则相对困难。OMC前驱体的二维无机层由金属-硫属次级单元MS_x通过不同的方式链接而成,根据金属中心和硫属配体的不同配位模式,我们对其进行了分类。

1.1 基于(MS₂)单元的OMCs前驱体结构

一价金属离子Au(I)价层电子结构为d¹⁰,与硫属配体配位时倾向于生成二配位的结构单元MS₂。二配位

的 MS_2 通过共用硫属配体很难形成二维结构,在Au与Au之间亲金相互作用的辅助下才能形成层状结构.并且硫醇类配体与金离子反应快速,产物通常为结晶性差的沉淀^[32-34],因此关于Au-OMCs晶体结构的研究很少.

Au(SPhCO₂Me)^[34]为首个被报道具有确定结构的Au-OMCs.其合成方法是将HAuCl₄和过量的对巯基苯甲酸(*para*-mercaptobenzoic acid, *p*-SPhCO₂H)在MeOH溶液中回流,通过*p*-SPhCO₂H过氧化偶联反应将表面羧基完全转化为甲酯.如图S1(a)所示,Au通过 μ_2 -S桥联构成(AuS₂)单元,(AuS₂)单元头尾链接形成接近直线的-S-Au-S-链,Au-S-Au和S-Au-S角度分别为97.09(2)°和177.47(4)°.Au与Au之间距离为3.199(5) Å,小于范德华半径之和,表明无机链通过链间亲金相互作用链接形成Au-S无机层,Au-Au-Au角度为168.34(1)°,形成略偏离线性的直线型连接.苯甲酸的羧基末端被甲基酯化,通过苯环与硫原子共价连接,覆盖在Au-S无机层的上下表面.有机官能团之间的相互作用会影响Au-S无机层的结构.在Au(SPhCO₂H)中,苯甲酸末端的羧基暴露在外,使得各层之间通过氢键相互作用,导致-S-Au-S-链扭曲成螺旋状,直线型连接的-Au-Au-链转变为锯齿形连接(图S1(b))^[35].

Ag也可以形成类似的二配位结构.在Ag(I)-S(CH₂)₂COOH(Ag-MPA)^[36]中,链间Ag-Ag键长度为2.970 Å,发生了类似亲金相互作用的Ag-Ag相互作用.由于巯基上连接的柔性烷基链,氢键相互作用对Ag-S无机层的影响较小,S-Ag-S的键角趋于平均化,-S-Ag-S-链呈直线型(图S2).

1.2 基于(MS₃)单元的OMCs前驱体结构

平面三角形是Cu⁺等一价金属离子常见的配位类型之一,这种配位构型在Cu/Ag-OMCs中较为常见,例如CuHT(Cu(I)-SPhOH)就属于三配位结构.该晶体结构最早由支志明等人通过粉末X射线衍射(powder X-ray diffraction, PXRD)数据模拟^[37],而后徐刚等人首次通过单晶进行解析^[16],得到了几乎相同的结果.在这种结构类型中,三个 μ_3 -S桥联配位到一个铜原子上,形成略微扭曲的(CuS₃)三角形结构单元.另外,三个硫原子连接三个铜原子形成Cu₃S₃六边形,这些六边形共边连接形成蜂窝状(CuS)_n无机层网络(图S3(a)).苯酚官能团通过S-C共价键与无机层相互连接,均匀覆盖在(CuS)_n无机层两侧(图S3(b)).与二配位结构类似,有机

官能团也会影响(CuS)_n无机层的结构^[38,39].例如Cu(SPhCO₂Me)中羟基末端被甲基保护,层与层之间不存在相互作用,Cu₃S₃六边形呈半椅式构象(图S3(c)).而Cu(SPhCO₂H)表面的羧酸暴露在外,相邻层之间生成二聚体氢键,Cu₃S₃六边形表现为平面构型(图S3(d)).

这种三配位构型的OMCs具有很高的设计性,它们的中心金属除了Cu(I)外还可以是Ag(I)或Au(I)这类金属离子,苯环末端的官能团也能够被-CO₂H、-F、-OMe、-OH、-NH₂等取代(图2)^[16].这些苯酚类官能团共价修饰在无机层的上下表面,形成一种有机-无机-有机三明治层状结构,各层之间通过范德华力相互作用堆叠成三维堆积结构.

在MS₃中S原子可以被其他元素替代,形成掺杂型无机层.例如在2-巯基吡啶(2-mercaptopyridine, PySH)所构成的Ag(C₅H₄NS)中,(AgS₃)三角形结构单元的一个S原子被N原子取代,由扭曲的(AgS₂N)单元链接形成无机层(图S4)^[40].在这个无机层中,四个 μ_2 -PyS连接六个Ag(I),形成一个拉长的Ag₆(PyS)₄多边形.该多边形由两个Ag₃S₃六边形拼接而成,通过紧密排列形成平面型的无机网络.此外,Ag(I)与PySH的反应高度依赖于溶剂,在乙腈和水的混合溶剂中,会生成一种复杂的结构(图S4).

1.3 基于(MS₄)单元的OMCs前驱体结构

I B族金属与巯基类配体四配位形成MS₄四面体是另一种常见的配位构型.在OMCs前驱体中,Ag-OMCs采用这种构型的情况最为常见,如AgSPh、AgSePh、AgTePh的无机层就由(AgS₄)四面体构成.无机层中每个Ag与四个 μ_4 -E(E = S, Se, Te)配位形成一个(AgE₄)四面体,(AgE₄)四面体共边连接成Ag-E无机层(图S5(d))^[41].值得一提的是,在Ag-E无机层中,由于Ag与Ag之间的亲银相互作用,生成了独特的Ag-Ag网络.在AgSPh中Ag-Ag链呈直线型,平行分布在无机层中(图S5(e)),而AgSePh和AgTePh中的Ag-Ag链相互连通,构成了类似石墨烯的Ag₆六边形网络(图S5(f, g))^[41].苯环通过C-E共价键修饰在Ag-E无机层的上下表面,形成三明治层状结构,各层之间通过范德华力堆叠在一起.当单齿配位的苯硫酚被双齿配位的对巯基苯硫酚(1,4-benzenedithiolate, BDT)替代时,无机层与苯环构成的有机层通过共价作用相互连接,形成有机-无机杂化超晶格(organic-inorganic hybrid superlattices, OIHSLs) AgBDT.该结构中Ag-S无机层的链接方式与

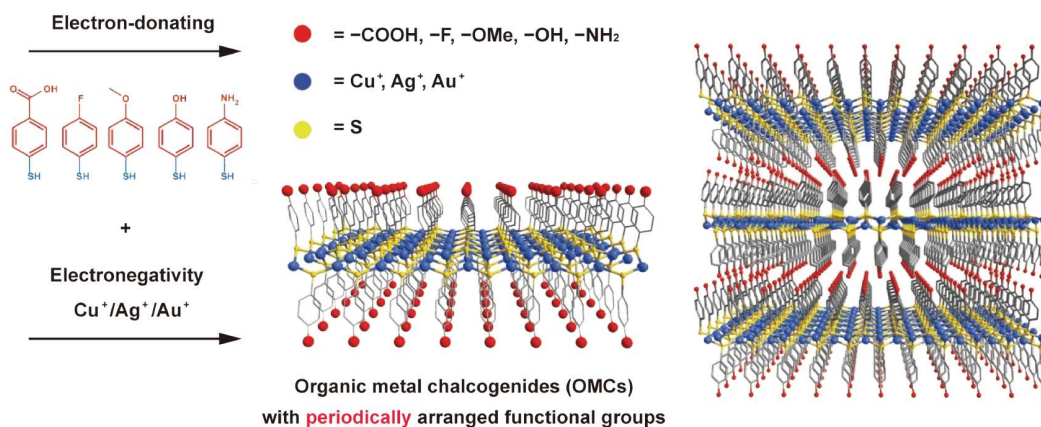


图2 (网络版彩色) MSPhR的晶体结构图^[16], Copyright©2020, Springer Nature

Figure 2 (Color online) Crystal structure of MSPhR^[16], Copyright©2020, Springer Nature

AgSePh相近, 呈拉长的类石墨烯网络(图S6)^[24].

MS_4 四面体中的硫属元素同样可以被其他元素取代. 吕光烈等人用6-巯基烟酸(6-mercaptynicotinic acid, 6-Hmna)作为配体与Cu(I)反应, 生成 $[\text{Cu}_2(6\text{-Hmna})(6\text{-mn})]\cdot\text{NH}_4$ ^[42]. 该化合物中每个Cu与一个N原子和三个 $\mu_3\text{-S}$ 配位形成 (CuS_3N) 四面体(图S7(a)). 但在整个无机层中, N原子不参与无机网络的构建, 因此该无机层与 MS_3 所构筑的结构类似(图S7(b)). 无机层上下表面分别覆盖有6-Hmna和6-mn, 其中6-Hmna通过 NH_4^+ 平衡电荷. 无机层间距为14.4 Å, 与CuHT层厚相^[16]. 在 $\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{trzS})_2\text{Cl}_2$ (3-巯基-1,2,4-三氮唑, 1H-1,2,4-triazole-3-thiol, H_2trzS)中, (AgS_3Cl) 四面体的Cl原子也未参与无机网络的构建(图S7(c)), 形成了相似的无机层结构(图S7(d))^[43]. 取代基的位置也会影响无机框架的结构, 在Cu(I)与2-氨基苯硫酚(2-aminobenzenethiol, Hbt)配位形成的Cu(abt)晶体中, 氨基上的N不参与无机网络的形成, 但是影响了无机层的结构, 使得Cu-S无机层转变为与黑磷相似的锯齿型Cu-S双层网络(图S8)^[44].

1.4 基于 (MS_6) 单元的OMCs前驱体结构

二价金属离子 $\text{Pb}(\text{II})$ 与巯基配体倾向于生成六配位的 (MS_6) 八面体结构单元. 窦乐添等人^[25]将 $\text{Pb}(\text{II})$ 与一系列苯硫酚配体反应, 构筑了具有不同无机层结构的配合物. 在采用4-甲氧基苯硫酚(4-methoxybenzenethiol, MOBT)和4-甲巯基苯硫酚(4-(methylthio)benzenethiol, MSBT)合成的 $\text{Pb}(\text{MOBT})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{MSBT})_2$ 中, 每个Pb与六个 $\mu_3\text{-S}$ 配位形成 (PbS_6) 八面体(图S9(b)), 八

面体共边连接形成二维层状结构, 有机官能团通过共价相互作用长程有序地修饰在无机层的上下表面(图S9(c)). $\text{Pb}(\text{II})$ 上6s孤对电子的排斥作用, 导致部分S原子倾向于远离 $\text{Pb}(\text{II})$, 使其配位数降低. 比如在4-巯基苯甲酸甲酯(4-mercaptobenzoate, MMBA)配体构成的 $\text{Pb}(\text{MMBA})_2$ 结构中, 与铅配位的其中两个Pb-S键被拉长, $\text{Pb}(\text{II})$ 由原来的六配位转变成四配位结构(图S9(b)). 当配体为尺寸更小的苯硫酚时, (PbS_4) 四面体的链接方式发生改变, 由二维Pb-S层转变为一维Pb-S链^[25]. 与AgBDT类似, 当单齿的苯硫酚配体被替换为双齿配体时, 可以获得一种各层通过共价相互作用链接的特殊的超晶格结构. 徐刚等人通过双齿配体BDT在溶液中配位自主装构筑了 PbBDT ^[45], 其中 (PbS_6) 八面体共边链接成 $(\text{PbS})_n$ 无机层(图3(a)), 苯环平行排列组成有机亚晶格(图3(b)), 并通过C-S共价键与 $(\text{PbS})_n$ 无机层相互连接, 形成有机层无机层交替排列的超晶格结构(图3(c)). 在这种结构中, 超晶格上下表面各覆盖了一层长程有序的巯基官能团, 为后续气体传感应用提供了活性位点.

除了 $\text{Pb}(\text{II})$ 以外, $\text{Cd}(\text{II})$ 也可以形成六配位的结构. 王观娥、徐刚等人使用 $\text{CdCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和对巯基苯酚(4-mercaptophenol, HT)配体合成了Cd-OMCs前驱体 $\text{CdCl}(\text{HT})$ ^[46]. $\text{CdCl}(\text{HT})$ 属于 $P2_1/c$ 空间群, 每个Cd原子与四个 $\mu_3\text{-S}$ 和两个 $\mu_3\text{-Cl}$ 形成 $(\text{CdS}_4\text{Cl}_2)$ 八面体结构单元, Cd-S键长在2.630~2.749 Å之间, Cd-Cl键长在2.656~2.842 Å之间. 八面体间通过共边链接形成二维层状结构(图S10)^[46]. 无机层进一步通过C-S共价作用与苯酚官能团相连, 在空间位阻的作用下, 苯环呈现出

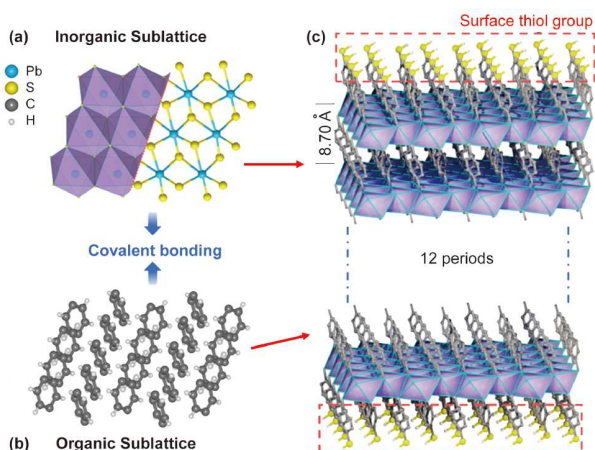


图3 (网络版彩色)PbBDT的晶体结构图^[45]. (a) $(\text{PbS})_n$ 无机层; (b) 有机亚晶格; (c) 有机-无机超晶格. Copyright©2021, Wiley-VCH
Figure 3 (Color online) Crystal structure of PbBDT^[45]. (a) $(\text{PbS})_n$ inorganic layer; (b) organic sublattice; (c) organic-inorganic superlattice. Copyright©2021, Wiley-VCH

平行排列和垂直排列.

1.5 MS_x 混合配位模式的OMCs前驱体结构

无机层中有时会同时存在两种及以上的配位模式,处在不同配位模式下的多种结构单元有序地排列或组合,形成混合型的无机层结构.例如 $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{SPhCO}_2)$ 中就存在两种配位模式^[47].该结构中羧基被去质子化,通过库伦相互作用与 NH_4^+ 平衡,存在两种配位模式的Ag(Ag1, Ag2).Ag1与四个S原子连接形成 (AgS_4) 四面体,共边形成一维链. Ag2与两个S原子配位形成 (AgS_2) 桥,将一维多面体链连接起来,构成二维层状结构(图S11).此外,在合成 $\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})$ 时,若采用乙腈和水的混合溶剂,会导致吡啶质子化, BF_4^- 离子嵌入层间,生成 $\text{Ag}_5(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})\text{BF}_4$.该晶体中PyS与Ag存在3种连接方式,Ag的配位模式复杂,在无机层中呈不规则分布(图S4(b)).

元素掺杂通常会导致混合型的配位模式.在 $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{SR})_2(\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ 中^[48],由于氯元素掺杂,产生了两种配位模式的Cu(Cu1, Cu2). Cu1与三个S原子相连构成 (CuS_3) 结构单元,共边连接成一维的 $(\text{CuS})_n$ 链. Cu2与一个Cl原子和两个S原子配位构成 (CuS_2Cl) 单元, Cl原子不参与无机层的形成(图S12(a)),该结构单元通过共用 μ_4 链接的硫原子将 $(\text{CuS})_n$ 链连接在一起,构成Cu-S网络(图S12(b)).卤素也可以参与无机层的构建,在CuHT的基础上,引入卤素之后得到一种更为复杂的

结构 $\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2(\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ ^[49].该类化合物中 $\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2$ 与 $\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2$ 同构,它们的两种Cu(Cu1, Cu2)虽然都采用 (CuS_2X) 配位模式(图S12(c)),但在链接方式上存在细微的差异.两个Cu1的 (CuS_2X) 结构单元和一个Cu2的 (CuS_2X) 单元交替链接,形成一维链状结构(图S12(d)),该一维链通过 μ_3 -X桥链接成二维网络(图S12(e)).若用碘原子替代结构中的X, Cu2的配位模式将转变为 (CuS_2X_2) ,但不影响一维链的结构,并进一步通过 μ_4 -I桥链接成类似的二维结构(图S12(g)).苯酚官能团共价修饰在这些无机层上下表面,各层间在范德华力下层层堆叠形成三维堆积结构(图S12(h)).

1.6 OMCs前驱体单晶的合成与表征

OMCs前驱体单晶的合成与表征对于研究其结构具有极其重要的意义.单晶衍射是获得晶体结构最直接的手段,但是金属与硫属配体的配位反应速率极快,产物通常为微晶,使得单晶结构的表征变得极为困难.因此大部分的OMCs前驱体是通过PXRD和其他光谱数据进行结构模拟获得的^[50].例如最早在1991年报道的AgSR化合物^[15].受当时技术限制,只能根据PXRD衍射图推测AgSR具有规则堆叠的Ag-S层,并且层间距与烷基链长度有密切联系.2016年Mazzoni等人利用第一性原理对Ag(SPh)的结构进行了计算,并为其建立了分层结构模型^[51].但上述方法无法精确获得其晶体结构.通过对反应条件的控制,将OMCs前驱体单晶生长至适合SC-XRD表征的尺寸后,才可以获得明确的结构数据,如CuHT的结构最初是通过PXRD数据模拟得到的^[37],徐刚等人通过调控合成的溶剂和反应温度,首次获得了CuHT的晶体结构数据^[16].因此,要获得适合单晶衍射的产物,需要对单晶培养条件进行优化,以获得适合单晶结构解析的晶体尺寸. AgSePh是Ag(EPh)(E = S, Se, Te)家族中首个获得单晶结构的化合物^[52],最初通过液-液界面扩散法将其单晶尺寸提升至3 μm ^[53].后来Tisdale等人发现在晶体生长过程中加入胺可以改善AgSePh晶体的尺寸和质量^[54].胺的加入可以诱导银胺络合物形成,延缓Ag与配体之间的反应速度,使得AgSePh微晶的平均尺寸从小于5 μm 增加到大于1 mm,最终获得尺寸在200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 以上的单晶.用这种方法得到的AgSePh晶体属于 $P_{21/c}$ 单斜空间群,这与先前报道的 $C_{2/c}$ 空间群不同^[41].除了反应溶剂的调控,配体的种类也大大影响了反应的速度, Tisdale等人进一步将PhEH(E = S, Te)的配体改用E-E二连接的

Ph₂E₂配体^[55]. 通过这种二连接的Ph₂E₂配体缓慢释放出用于配位的PhEH来延缓反应进度, 从而获得适合单晶结构解析的产物. 随着表征技术的发展, 更先进的设备被开发出来. 例如谢建平等人采用三维电子衍射(three dimensional electron diffraction, 3D ED)表征了NH₄Ag(SPhCO₂)的晶体结构^[47]. 他们通过比较室温和低温条件下共82个样品的衍射图质量, 最终筛选出了10组最佳数据进行结构解析. 结果表明, 该材料结晶于单斜空间群C_{2/c}, 具有OMCs的二维层状结构, 层间距为18.88 Å, 解析结果与PXRD和高分辨率透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)的表征结果吻合. Hohman等人还开发了小分子串行飞秒X射线晶体学技术(small-molecule serial femtosecond X-ray crystallography, smSFX)用于OMCs的结构解析^[41]. 该技术无需挑出尺寸非常小的单个单晶, 利用X射线自由电子激光照射微晶悬浮液, 获得数千个随机取向的衍射图案, 并将这些图案汇总成高分辨率图像. 通过对这些图像进行晶胞参数指标化, 再结合晶体结构的解析与精修, 首次确定了AgSPh和AgTePh的微晶结构.

2 薄层或少层OMCs的合成方法

理想的OMCs是一种极具潜力的二维材料, 其厚度仅有几个原子层. 然而制备原子级厚度的单分子OMCs薄膜仍面临着很大挑战. 在现有合成策略中, 主要通过自下而上的自组装以及自上而下的剥离法获得薄层或少层OMCs. 这两种合成方法均可制备厚度在10 nm以下的纳米片, 以下对这些方法进行介绍.

2.1 自下而上自主装法

在未调控合成条件的情况下, 比较容易获得多层纳米片. 多层纳米片介于体材料和二维材料之间, 厚度在几十纳米到几百纳米, 通过溶剂热法或溶液法合成(表S1). 例如支志明课题组将Cu₂O分散在对巯基苯酚(4-mercaptophenol, HT)的乙醇溶液中, 回流合成了厚度约为50 nm的CuHT多晶纳米片^[37]. 谢建平课题组将氨水和对巯基苯甲酸(*p*-mercaptobenzoic acid, *p*-MBA)的混合溶液加入AgNO₃水溶液中, 制备了厚度为150 nm的均匀八边形NH₄Ag(SPhCO₂)纳米片^[47].

溶剂种类、反应温度、溶液浓度等因素会影响产物的成核过程, 导致产物具有不同的结构和几何形态. 例如Au-MPA在水溶液中生长为厚度达3 nm的纺锤形

纳米片, 而该化合物在乙二醇溶液中则有两种形貌: 厚度为3 nm的三角形薄片和厚度为几十纳米的不规则聚集集体^[56]. 溶液酸碱度也能对产物的厚度和尺寸产生影响. 张晓安等人用MPA与HAuCl₄反应合成Au-MPA时发现, 通过添加柠檬酸钠(sodium citrate, CA-Na), 可以降低Au(I)与MPA的反应速率. 逐步增加溶液中CA-Na浓度(CA-Na: Au = 2~15:1), 可以将Au-MPA纳米片的厚度从13 nm调整至3 nm(图4(a))^[57]. 溶液的碱性影响产物的厚度, 通过提升HAuCl₄溶液中NaOH的比例, 可以将Au-MPA纳米片的横向尺寸从50 nm增加到1000 nm, 厚度从15 nm降至1.5 nm(图4(b))^[58]. 另外, 产物的几何形状受第二配体的影响. 巯基甘油(TGO)和半胱氨酸(Cys)与MPA尺寸相近, 可以作为第二配体参与Au-MPA的合成, 虽然第二配体的引入对纳米片的厚度影响不大, 但使得Au-MPA的几何形状从原纺锤型转变为三角形^[56].

界面法也可以用于制备OMC纳米片, 该方法使产物在两相界面可控地生长, 对纳米片尺寸的扩展具有重要意义. 例如, Allen等人把气相沉积法制备的银膜浸入烷基硫醇的乙醇溶液, 发现在银的连续膜与烷基硫醇溶液所构成的固-液界面上, 可以生成尺寸约4 μm、厚度在100 nm以下的AgSR多层纳米片^[59]. 除了固-液界面, 液-液界面也可以获得纳米片产物. Hohman等人在3 mmol L⁻¹二苯基二硒(diphenyl diselenide, DPSe)的甲苯溶液和3 mmol L⁻¹ AgNO₃水溶液构成的油-水界面上合成了边长为1~4 μm、厚度为100 nm的AgSePh菱形纳米片^[53,60]. 此外, 界面法还广泛应用于器件中纳米多晶膜的制备. Hohman等人进一步在气态DPSe与锈蚀状银膜的气-固界面获得了多层纳米片堆叠的连续膜, 厚度为200 nm^[29]. Caironi等人也在苯硒酚(benzene-selenol, PhSeH)和AgO的气固界面上得到了AgSePh纳米多晶膜, 并将其应用到了光电器件的制备^[61,62].

2.2 自上而下剥离法

OMCs的各层间主要通过范德华力、库仑力等弱相互作用结合, 因此获得该类材料的薄层或少层纳米片所需的剥离条件相对温和. 在众多剥离方法中, 液相超声辅助法是一种最为常用的方法. 徐刚等人将PbCl₂与H₂BDT分别溶解于水和异丙醇, 通过溶剂热反应合成了PbBDT的薄层晶体, 该样品在30℃下经过2 h超声处理, 可以得到厚度约为11 nm的纳米片^[45]. 通过严格控制溶剂类型、超声功率、超声时间、离心速率等,

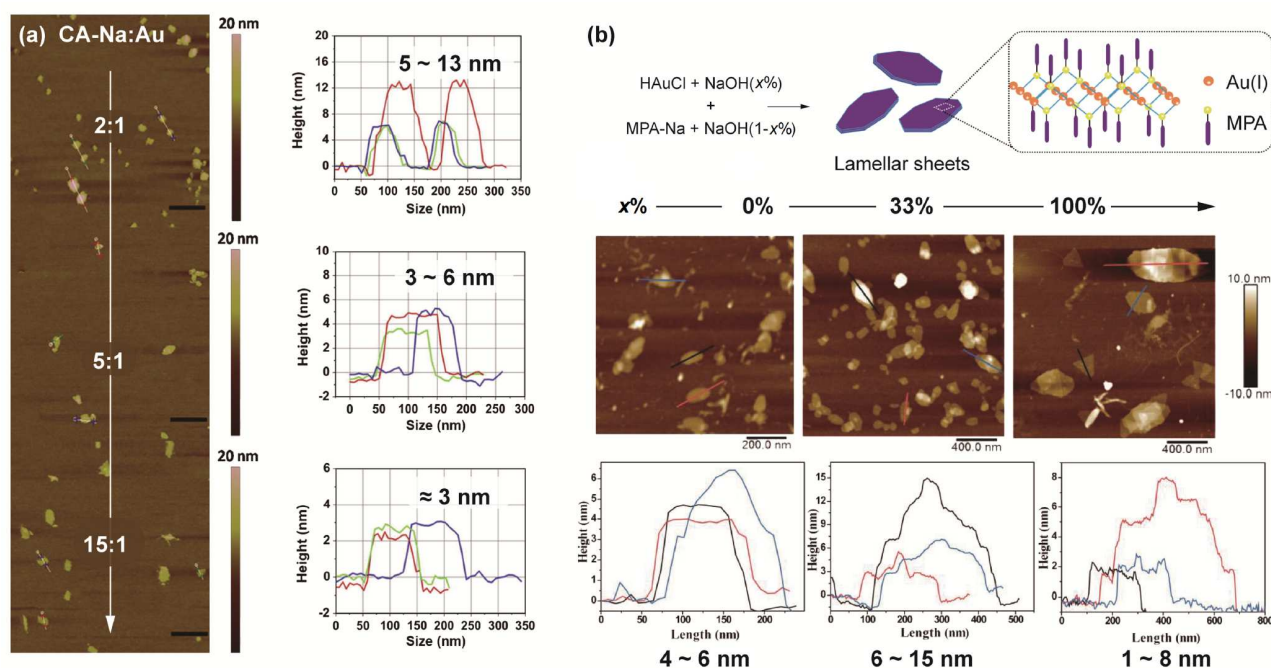


图 4 (网络版彩色)反应条件对Au-MPA的厚度和尺寸的影响. (a) 不同CA-Na浓度下产物的原子力显微镜(AFM)图像(比例尺 = 500 nm)^[57], (b) 不同NaOH浓度下产物的扫描电子显微镜(SEM)和AFM图像^[58], Copyright©2014, Elsevier and 2020, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) The impact of reaction conditions on the thickness and size of Au-MPA. (a) Atomic force microscopy (AFM) images of product under different CA-Na concentration (scale bar = 500 nm)^[57], (b) scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images of product under different NaOH concentration^[58], Copyright©2014, Elsevier and 2020, American Chemical Society

他们还获得了一系列仅有几纳米厚的MSPhR(M = Cu, Ag, Au; R = -CO₂H, -F, -OMe, -OH, -NH₂)二维纳米片(图S13)^[16].

表面活性剂的加入能影响剥离效率, 典型的活性剂有十六烷基三甲基溴化铵(ctyltrimethylammonium Bromide, CTAB). 由于CTAB能在水溶液中解离生成CTA⁺和Br⁻, 所以将NH₄Ag(SPhCO₂)均匀分散在该溶液中超声处理1 h后, 材料中的NH₄⁺逐步被CTA⁺取代, 层间距离由18.88 Å扩大至46 Å^[47]. 将超声时间延长至3 h, 得到CTA络合的单层CTA Ag(SPhCO₂)纳米片结构, 为了保护CTA⁺与Ag(SPhCO₂)络合的结构, 该样品需要保存在水、乙醇或二者的混合溶液中^[47].

3 OMCs的性能及其应用

OMCs的无机层和有机官能团均具有高度的设计灵活性, 为其提供了丰富的结构和性能. 因其独特的多量子阱结构和优异的物理化学性质, OMCs展现出广阔的应用前景. 本节将按性能类型, 分别探讨OMCs在光致发光、能量转换、催化传感等方面的应用.

3.1 OMCs的光学性能及其应用

得益于OMCs无机层中金属离子的d-d跃迁, 以及有机配体与金属中心之间的电荷转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT), OMCs表现出很好的发光特性. 例如Cu₃Cl(SR)₂在360 nm激发下表现出红光发射^[48], AuSR在紫外激发下表现出以620 nm为中心的红光发射^[63-65], Au(SPhCO₂Me)在320 nm激发下呈现出明亮的橙黄色发射^[34]. 无机层的金属种类可以改变材料的发光颜色. Demessence等人发现Ag(SPhCO₂H)与Cu(SPhCO₂H)具有极为相似的结构, 可以用Cu替代Ag(SPhCO₂H)中部分的Ag, 将Ag(SPhCO₂H)的发光由绿色(522 nm)调控为红色(690 nm)(图S14). 此外, 由于材料中存在多个发光中心, 激发波长也可以改变材料的发光颜色. Ag(SPhCO₂Me)在220~360 nm激发下表现为高能发射(480~550 nm)和低能发射(650 nm), 在大于380 nm激发下只表现为向700 nm处偏移的低能发射. 其中, 高能发射来自配体中心的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 而低能范围的发射来自LMCT^[66].

由于OMC独特的多量子阱结构, 使其表现出不同

于传统材料的发光特性。由于无机传输层在分子水平上被有机层隔开,使得载流子被限制在一个极小的空间内,表现出量子限域效应。由此带来的强激子效应增强了光与物质的相互作用,使材料表现出强的吸收、反射和发射。例如AgSePh的光学性质就与MoS₂等单层TMDs相似,是一种激子结合能很大的直接带隙半导体^[29,67]。基于第一性原理,结合瞬态吸收光谱、GW近似与贝特-萨尔佩特方程(Bethe-Salpeter Equation, BSE),可以计算出AgSePh层状块体中激子结合能大于380 meV^[68]。Schuck等人通过实验研究表明,该材料基态的激子结合能约为0.4 eV,激子辐射率约为20 ps^[67]。这一数值高于传统的块状半导体材料,与在原子级薄层TMDs和层状二维钙钛矿中观察到的值相当。因此,AgSePh在467 nm处表现出强蓝光发射,室温下的外量子效率约为2%,且发射强度不受晶体大小、形状的影响^[60]。Schuck等人进一步将AgSePh中的苯环取代为联苯(biphenyl, Ph-Ph)和甲氧基苯(methoxybenzene, PhOMe),发现AgSePh, AgSe(Ph-Ph)和AgSe(PhOMe)的发射能分别为2.66、2.58和2.59 eV(图S15)。这证实了该类材料带边由无机Ag-Se层内的原子轨道组成,而有机层中的原子几乎没有贡献^[67]。

元素种类和无机层结构的差异,对这类材料的能带结构产生了极大影响^[55],导致材料呈现出不同的发光性能。例如AgSPh、AgSePh和AgTePh作为同系物,虽然具有相似的层状结构,但表现出不同的光致发光特性^[68]。AgSePh是一种直接带隙半导体,表现出蓝光发射,光致发光寿命较短(50 ps)。AgTePh是间接带隙半导体,表现出宽谱发射特性,因而发光寿命较长(1 ns)。而AgSPh在可见光范围内不具有发光性能,这可能归因于AgSPh无机层结构中Ag-Ag链呈线性分布,限制了激子的传输效率^[41]。

热致变色是一种材料发光颜色随着环境温度的变化而改变的现象。Ag(SPhCO₂H)和Ag(SPhCO₂Me)都表现出热致变色效应^[66]。在243 K下,Ag(SPhCO₂H)在380 nm的光激发下发射波长为700 nm,而Ag(SPhCO₂Me)在368 nm的光激发下发射波长为580 nm。随着温度降低至93 K,二者的发射波长均向更高能量方向移动,变为528和526 nm。Ag(SPhCO₂H)的发光颜色随温度降低从黄色变为绿色,Ag(SPhCO₂Me)的发光颜色变化较小。这主要是因为低温下无机层网络的结构刚性增强,减少了非辐射跃迁的能量损失,导致了发射光的蓝移。具有相同有机官能团的Cu-OMCs也表现

出同样的性能。将CuCT(4-羧基苯硫酚, 4-carboxy-thiophenolate, CT)和CuMCT(4-巯基苯甲酸甲酯, 4-methoxycarbonyl-thiophenolate, 4-MCT)纳米片与有机聚合物聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)混合加工成热致变色薄膜CuCT@PVDF和CuMCT@PVDF。随着温度的降低,CuCT@PVDF薄膜呈现出由淡黄色→绿色→橙色的可逆发光颜色变化(图5(a)),CuMCT@PVDF呈现出由淡橙色→绿色的可逆发光颜色变化(图5(c))^[69]。并且,这些热致变色薄膜在机械应力的弯曲作用下也保持良好的稳定性。卤素的引入可以有效改善材料热致变色的性能。Delgado等人成功合成了一系列卤素掺杂的OMCs, [Cu₃X(HT)₂]_n (X = Cl, 1; Br, 2; I, 3)^[49]。在室温下Cu₃X(HT)₂均呈现出较强的黄橙色发射,而在低温(77 K)环境中掺杂了Cl和I的样品分别呈现亮黄色和绿色发光(图S16(b)),而Br掺杂的样品热致变色现象较不明显。理论计算表明,不同温度下Cu-Cu相互作用的改变导致材料发光颜色的改变(图S16(c))。

3.2 OMCs的电学性能及其应用

OMCs超晶格中无机层和有机层交替堆叠,载流子被限制在无机层中,例如AgSePh的载流子被限制在Ag-S网络上^[68],使得这类材料在光电探测领域展现出独特的优异性能^[70,71]。徐刚等人研究了AgSePh单晶在可见光区的光电响应^[72]。在响应时间(τ_{rise})和衰减时间(τ_{decay})分别为0.94和0.045 s的周期光脉冲下,开关比增加了近两个数量级(图S17)。在2 V的偏置电压下,响应度(R_{λ})和探测率(D^*)分别为0.119 A W⁻¹和1.29 × 10¹¹ J. Caironi等人将其做成柔性近紫外光电探测器,该探测器的调制截止频率约为400 Hz,对370 nm的紫外光实现了高达0.8 A W⁻¹的响应^[62]。该材料也应用到了X射线探测中,在柔性PEN上打印微图案金电极,再将AgSePh原位合成到PEN上,构成共平面X射线光电探测器(图S18)^[73]。该探测器在20 V的工作电压下对X射线的检测限为(100 ± 30) nGy s⁻¹,与大多数金属卤化物钙钛矿和有机探测器相当。通过改变辐射剂量,计算出单位面积的灵敏度为(180 ± 10) $\mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$,超过了非晶态硒($\alpha\text{-Se}$)和聚合物碲镉铜(polymer-cadmium zinc telluride), poly-CZT)探测器,与混合钙钛矿薄膜探测器的性能相当。并且,该AgSePh探测器非常稳定,在黑暗环境中存放六个月依旧能保持性能。

OMCs也是一类潜在的热电材料。Pauly等人在密

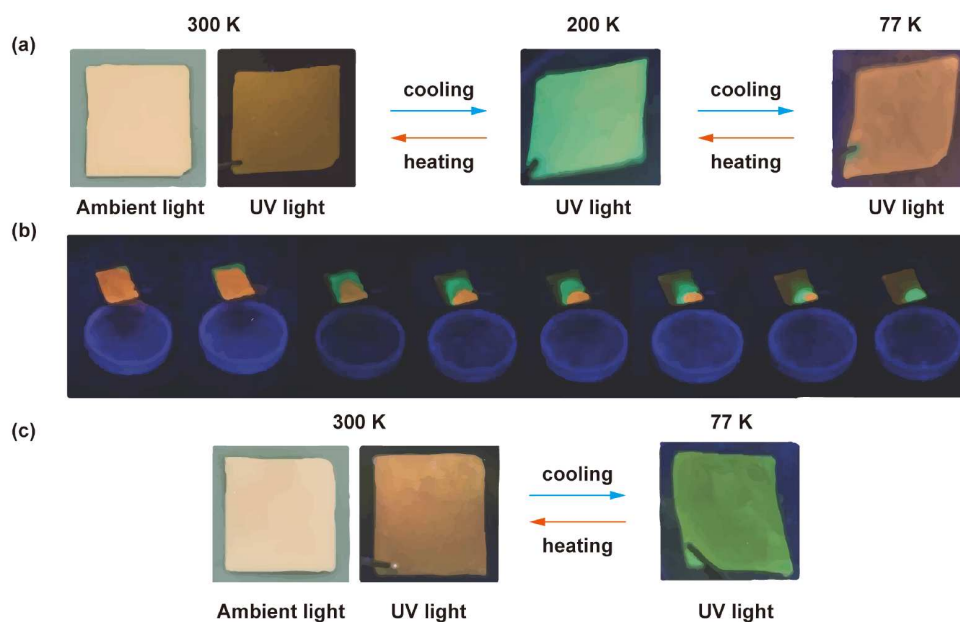


图5 (网络版彩色)CuCT@PVDF和CuMCT@PVDF的光学照片^[69]。(a) CuCT@PVDF薄膜的可逆发光颜色变化;(b) 在紫外光激发下CuCT@PVDF发光颜色从77 K到室温连续变化的照片;(c) CuMCT@PVDF薄膜的可逆发光颜色变化。Copyright©2018, Wiley-VCH

Figure 5 (Color online) Optical photographs of CuCT@PVDF and CuMCT@PVDF^[69]。(a) Reversible luminescence color change of CuCT@PVDF thin films;(b) sequential luminescence photographs of CuCT@PVDF thin films from 77 K to room temperature under UV lamp excitation;(c) reversible luminescence color change of CuMCT@PVDF thin films. Copyright©2018, Wiley-VCH

度泛函理论的基础上, 计算了单层和块体Cu(SC₆H₄OH) (CuHT)以及其他硫属元素的衍生物Cu(SeC₆H₄OH)和Cu(TeC₆H₄OH)的热电性能, 发现这些材料的热电性能与最好的有机热电材料p型聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT)和n型[K_x(Ni-ett)](乙烯四硫酸盐, ethylenetetraathiolate, ett)相当^[74-76]。王洪等人进一步将CuHT与碳纳米管(carbon nanotube, CNT)复合构造了p型热电材料CP-SL^[77], 其Seebeck系数为307 $\mu\text{V K}^{-1}$, 导热系数为0.31 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 电导率为0.02 S cm^{-1} 。他们还采用p型CP-SL/CNT和n型CP-SL/PEI-CNT交替构成四对p型和n型热电模块, 构建了太阳能热电发电机(solar thermoelectric generator, STEG)(图S19(a))^[78]。该STEG器件在1倍太阳、3倍太阳和5倍太阳照射下, 温差(ΔT)分别为6.5、18.9和29.4 K(图S19(b)), 具有稳定的输出电压, 可以长期使用(图S19(c))。

OMCs还可以负载用于组装酸碱基对的有机官能团, 从而构建连续的质子传输路径, 实现高效质子传导。徐刚课题组将Ag(SPh-NH₂)和Ag(SPh-CO₂H)通过氢键组装在一起, 制备了一种酸碱对有序分布的新型复合膜(图S20)^[79]。复合膜在45% RH下的质子导电性大大

提高, 质子电导率为 $1.02 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 达到了单组分膜在80% RH以上的水平。

3.3 OMCs的传感性能及其应用

OMCs纳米片比表面积大, 且表面存在大量有机官能团作为活性位点, 是一种潜在的气体传感材料, 在空气质量监测领域发挥着关键作用^[22]。徐刚课题组将OMCs应用于化学电阻型气体传感检测。Ag(SPh-NH₂)在室温下对NO₂的表现出高灵敏度、高选择性响应。其在0.1~100 ppm的较宽浓度范围内表现出良好的响应-恢复能力(图S21)^[23]。这是由于Ag(SPh-NH₂)表面的氨基官能团与NO₂之间的强氢键相互作用。相比之下不含氨基官能团的Ag(SPh)则没有响应。类似的, AgBDT和PbBDT由于表面暴露的大量的-SH位点, 也对NO₂表现出极好的传感性能^[24,25]。在浓度为100 ppm的H₂S等13种气体干扰下, PbBDT对NO₂表现出优异的选择性, 且检出限低至0.51 ppb。而AgBDT在室温下对NO₂的检出限进一步提升至0.22 ppb(图6), 基于该材料开发的比率气敏传感器可以在25~65 °C的范围内稳定检测10 ppm的NO₂(温度间隔为10 °C的连续五个循环下CV < 10%)。

除了电学的传感,基于OMCs材料的发光性能,也可以将其应用于荧光检测。如CdCIHT表面的苯酚官能团与硝基苯酚类爆炸物(三硝基苯酚, TNP; 二硝基苯酚, DNP; 单硝基苯酚, NP)之间特殊的相互作用,使得硝基苯酚类爆炸物能有效猝灭CdCIHT的荧光。利用这一特性, CdCIHT可以实现爆炸物的荧光比色传感。CdCIHT能在乙醇溶液中区分具有相似结构的分析物,对TNP显现出低至 2 nmol L^{-1} 的超低检出限。随着TNP浓度从280降至 2 nmol L^{-1} , 荧光强度迅速从90.7%降至2.6%, K_{SV} 值高达 $2.16 \times 10^7\text{ L mol}^{-1}$, 远超同类的其他二维材料(图S22)^[46]。

3.4 OMCs的催化性能及其应用

OMCs材料的表面和边缘富含大量活性位点,其无机层的二维结构为电荷高效传输提供了有利条件,在电催化领域展现出巨大潜力。例如Pathak等人以PEDOT作为介质,将 $[\text{Cu}_2(6\text{-Hmna})(6\text{-mn})]\cdot\text{NH}_4$ 电沉积到导电基底上,制成了一种海绵状复合材料^[80]。该复合材料作为电催化剂,进一步用于染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)的对电极。由于Cu-MOFs/PEDOT的引入,该DSSCs太阳能转换效率在1倍日照下从7.58%提高到9.45%,在6000 lux的室内光照下进一步提升到22.80%。与传统的铂电极(7.67%)相比,这种低成本的Cu-MOF/PEDOT复合电极在各种电化学器件以及物联网领域更有优势。

相比于贵金属催化剂, Ag价格便宜但性能相对较弱。Ag-OMCs将硫属元素与银结合,能够有效提高银基催化剂的性能。Cherevan等人将AgEPh($E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)与 TiO_2 相结合,合成了一种异质结复合材料AgEPh- TiO_2 ^[20]。在可见光和紫外光下测试AgEPh- TiO_2 在50 vol.% MeOH水溶液中的催化析氢反应,发现三种AgEPh均为活性析氢反应催化剂,其活性顺序为 $\text{AgSePh} > \text{AgSPh} > \text{AgTePh}$ 。其中AgSePh以50%的质量分数负载至 TiO_2 时,能够在光照下维持至少3 h高达 $2.5\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ 的氢气生产效率。但上述过程伴随着悬浮液由黄至黑的颜色变化(图S23),而在纯AgEPh中并没有发生。这有可能是AgEPh- TiO_2 异质结加速了AgEPh的氧化还原转变,在复合材料界面生成了单质Ag。另外,这类材料也表现出优异的催化二氧化碳还原能力。将AgEPh通过滴涂、旋涂、浸渍等方法沉积在碳纸(CP)上,用于催化二氧化碳还原,合成CO和 H_2 的复合气^[21]。材料表现出良好的法拉第效率,生成CO的法拉

第效率为45%,生产速率可达 $81\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$,并且在多种溶剂、温度范围、pH以及光照条件下稳定性良好。

CuHBT能够作为类过氧化物酶催化显色反应。将CuHBT催化剂与葡萄糖氧化酶偶联,由氧化酶对待测的定量葡萄糖进行氧化, CuHBT催化显色过程实现级联反应,就能对定量葡萄糖实现较快、较敏锐的响应^[81]。在已报道的二维材料及其复合材料对葡萄糖的比色检测方法中,这种CuHBT作为催化剂的检测方法检出限(LOD)最低,约为 $0.172\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ 。机理研究表明, CuHT表面的苯酚官能团起到“促进剂”的作用,可以显著提高催化剂的性能(图S24)。

3.5 OMCs的其他性能及其应用

OMCs表面均匀分布的有机官能团使其能均匀地分散在各种溶剂中,用于激光解吸电离质谱(laser desorption ionization mass spectrometry, LDI-MS)的基质溶液,实现生物代谢物的分析^[27]。将一系列 $\text{M}(\text{SPh-X})$ ($\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$; $\text{X} = -\text{COOH}, -\text{OH}, -\text{F}$)作为基质,对丝氨酸(serine, Ser)等七种小分子代谢物进行了检测,发现 $\text{Cu}(\text{SPh-COOH})$ 基质产生的背景噪声更少,在 $465\text{ }\mu\text{J mm}^{-2}$ 的激光强度下提供了更为清晰的质谱信号。该基质对高盐高蛋白环境具有极好的耐受性,能够高精度检测分子量为180~828 Da的糖类,以及其他可调谐代谢分子。在中枢性早熟患者(central precocious puberty, CPP)和健康对照组(healthy controls, HC)两组受试群体的健康检测中, $\text{Cu}(\text{SPh-COOH})$ 可以辅助LDI-MS分析血清样本中的潜在代谢生物标志物,实现疾病诊断的临床需求(图S25)。

钙钛矿材料是能源技术领域的研究热点,但其不稳定性是该领域亟须解决的问题之一。OMCs(Cu-HBT)上密集的有机官能团可以“智能”识别钙钛矿材料的缺陷位点,定向连接到钙钛矿材料表面的缺陷位置,并通过加热将无机钝化层 Cu_2S 和 PbS 修饰在钙钛矿表面,实现钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)表面的定向缺陷管理(图S26)^[82]。该钝化层能提升PSCs在不同湿度、温度和光照条件下的稳定性,使其效率显著提高1.8%,最佳效率达到23.5%。

4 总结与展望

OMCs作为一类新兴的二维材料,将有机官能团在分子水平上引入无机晶格中,获得了表面官能团明确、排列有序的二维层状结构,这在结构优化及性能开发

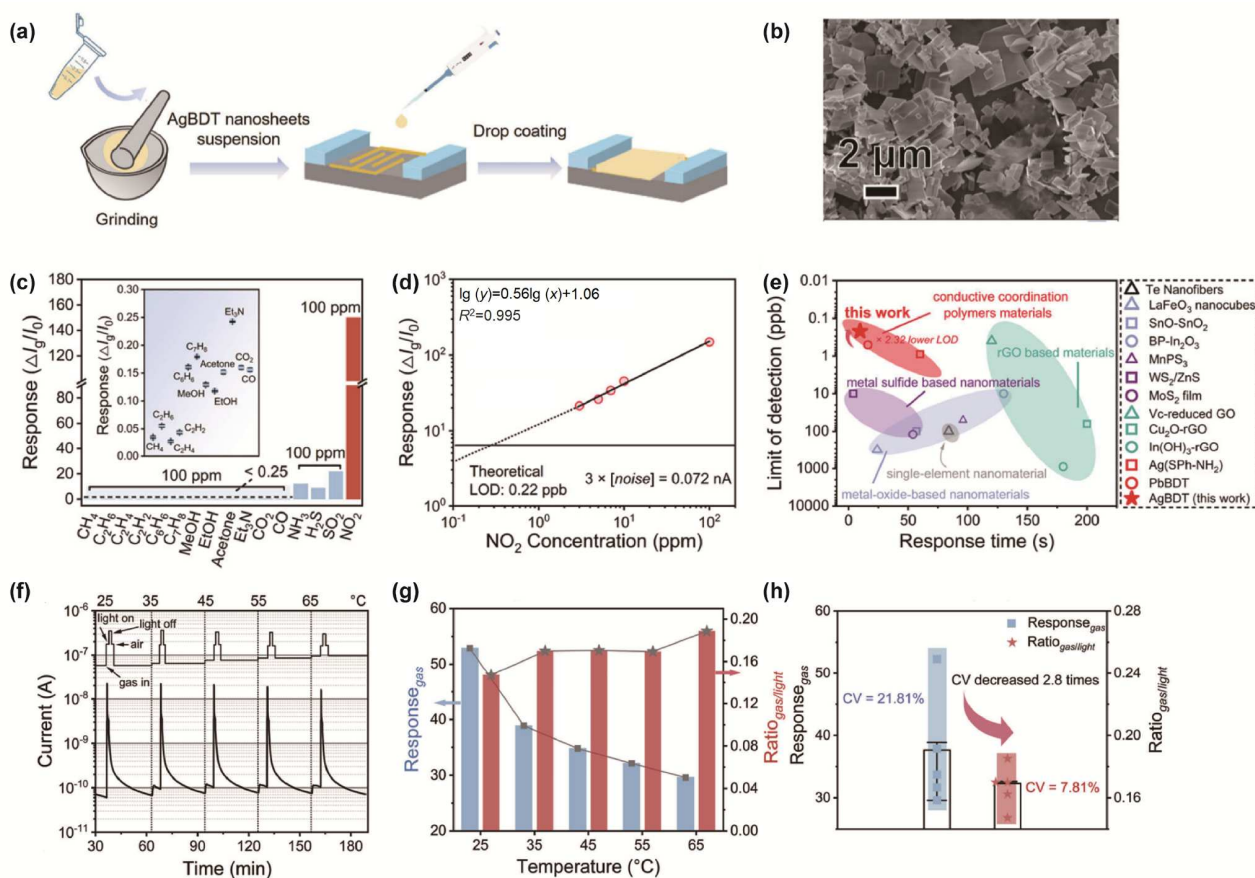


图 6 (网络版彩色)AgBDT 的气体传感性能^[46]. (a) 所制备传感器的制造工艺; (b) AgBDT 纳米片的 SEM 照片; (c) AgBDT 纳米片对 15 种气体的交叉选择性; (d) 响应-浓度图的线性拟合; (e) 与其他 NO₂ 传感材料在室温下的比较; (f) 在不同温度 10 ppm NO₂ 下的实际双峰响应回复曲线; (g) 随温度变化的气敏响应和气敏响应与光电导比值的柱状图; (h) 在 25~65 °C 温度范围内气敏响应与比率气敏的 CV 值比较箱形图. Copyright©2025, Springer Nature

Figure 6 (Color online) Gas sensing performance of AgBDT^[46]. (a) Fabrication processes of prepared sensor; (b) SEM of AgBDT nanosheets; (c) cross-sensitivities of AgBDT nanosheets towards 15 types of gases; (d) linear fitting of the response concentration plot; (e) comparison with other reported NO₂ sensing materials at room temperature; (f) the actual bimodal response and recovery curve to different temperatures under 10 ppm NO₂; (g) column chart of temperature-dependent gas sensing response and ratio of gas sensing response to photoconductivity; (h) box plots of CV values comparing between gas sensing response and ratio under the temperature range of 25–65 °C. Copyright©2025, Springer Nature

中更具优势. 目前, 此类材料大多采用厚度在几十到几百纳米之间的多层纳米片进行器件制备与性能探索, 对于单层或少层 OMC 的研究相对较少^[17]. 然而, 二维 OMCs 材料的特性应与上述纳米片前体存在显著差异, 并在非传统材料的应用领域展现出巨大潜力. 尽管近年来在 OMCs 的合成、表征和应用方面取得了一定进展, 但相关研究仍面临如下困境: (1) 受价态平衡和配位构型的限制, 无机层金属中心主要集中在 I B 族金属上. 虽然已经获得了部分基于铅和镉的新结构, 通过其他金属构筑这类材料仍然是一个很大的挑战; (2) 由于单晶结构难以获得, 阻碍了对 OMCs 材料构效关系的

研究, 也限制了相关应用的探索. 3D ED^[47]和 smSFx^[41]等先进的晶体结构分析方法已经被用于分析结构, 使得结构解析所需尺寸从单晶降至微晶. 但这些方法需要使用昂贵的仪器和复杂的技术, 难以被广泛采用. 因此, 迫切需要进一步探索单晶培养方法, 以获得适合 SC-XRD 表征的高质量晶体; (3) 无机层和有机层的厚度会影响多量子阱的宽度和深度, 但尚未对这两种层状结构实现厚度的精准调控; (4) 大规模、可控地制备薄层或少层的 OMCs 依旧困难. 虽然目前获得的 OMCs 纳米片的厚度能达到十纳米以下, 但厚度不够均匀, 尺寸也不一致, 产率相对较低^[16]; (5) 关于单层 OMCs 的研

究目前鲜有报道, 如何获得单层结构成为了该领域的关键问题; (6) 纳米片横向尺寸小, 阻碍了其在器件中的应用; (7) 对于OMCs薄膜制备的研究还较为初步, 距离大规模合成仍需攻克诸多难题。

随着衍射技术、合成方法和制备工艺的发展, 上述困境将在未来得到克服。从材料设计的角度来看, OMCs具有很大的设计空间, 拥有广阔的发展前景:

(1) OMCs有望展现出类似于其他二维材料的层数依赖性特性。由于OMCs能够在分子水平上实现配位自组装, 需要进一步优化条件, 获得具有不同厚度的无机层结构; (2) 在材料表面引入无限延伸的有机链, 能够增加有机层的厚度, 拉开无机层之间的距离。如果引入足够长的有机分子层阻断无机层间的电子耦合, 有望在块体材料中获得类似单分子层的OMCs; (3) 由于材料表面的有序的有机分子官能团, 可以有效调控两种材

料之间的相互作用类型和强度, 从而使得不同OMCs的后组装变得更加容易, 有望实现不同OMCs之间性能的协同; (4) 表面上长程有序排列的有机功能基团使OMCs成为表面化学中非常理想的新材料, 可以进一步用作不同晶态薄膜外延生长的基底, 或用于其他功能材料的共价修饰^[83]; (5) 通过引入其他掺杂元素, 为OMCs引入更多新性能。

目前, 具有特定结构和性能的OMCs的理性设计与可控合成仍处于起步阶段, 距离实际应用还有很长的路要走。未来, 通过充分利用其独特的结构优势, 有望开发出更多新型实用的OMCs。此外, 如何制备结晶性好、尺寸和厚度均匀可控的少层OMCs, 仍是亟待解决的关键问题。尽管相关研究尚未充分展开, 随着更多科研人员投身这一领域, 这些问题有望在未来得到突破, 从而推动该领域的蓬勃发展。

参考文献

- 1 Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- 2 Tan C, Lai Z, Zhang H. Ultrathin two-dimensional multinary layered metal chalcogenide nanomaterials. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701392
- 3 Li Z, Li D, Wang H, et al. Intercalation strategy in 2D materials for electronics and optoelectronics. *Small Methods*, 2021, 5: 2100567
- 4 Ouyang D, Tong X, Liu S, et al. Superior nonlinear optical response in non-centrosymmetric stacking edge-rich spiral MoTe₂ nanopyramids. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2113052
- 5 Xue W, Jiang Q, Wang F, et al. Discovery of robust ferroelectricity in 2D defective semiconductor α -Ga₂Se₃. *Small*, 2022, 18: 2105599
- 6 Chang J N, Zhang M, Gao G K, et al. Construction of an electron bridge in polyoxometalates/graphene oxide ultrathin nanosheets to boost the lithium storage performance. *Energy Fuels*, 2020, 34: 16968–16977
- 7 Dong J H, Pan J, Ye C Y, et al. Ultrafast nonlinear optical response of two-dimensional MoS₂Bi₂Te₃ heterostructure. *Chin J Struct Chem*, 2021, 40: 1496–1504
- 8 Zhao M, Casiraghi C, Parvez K. Electrochemical exfoliation of 2D materials beyond graphene. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 3036–3064
- 9 Wang H Y, Song Y C, Huang G Y, et al. Seeded growth of single-crystal black phosphorus nanoribbons. *Nat Mater*, 2024, 23: 470–478
- 10 Zhang G, Qin H, Liu Y. Strength of defective two-dimensional materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3222–3237 [张国强, 覃华松, 刘益伦. 缺陷二维材料强度. 科学通报, 2024, 69: 3222–3237]
- 11 Geng Y, Chen C, Chen K L, et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenide electronic devices compatible with silicon-based technology (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1906–1922 [耿宇, 陈超, 陈匡磊, 等. 与硅基技术兼容的二维过渡金属硫族化合物电子器件. 科学通报, 2024, 69: 1906–1922]
- 12 Voiry D, Goswami A, Kappera R, et al. Covalent functionalization of monolayered transition metal dichalcogenides by phase engineering. *Nat Chem*, 2015, 7: 45–49
- 13 Tang Q, Jiang D. Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS₂ monolayer by covalent functionalization. *Chem Mater*, 2015, 27: 3743–3748
- 14 Jiang Y, Sun T, Xie X, et al. Oxygen-functionalized ultrathin Ti₃C₂T_x MXene for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *ChemSusChem*, 2019, 12: 1368–1373
- 15 Dance I G, Fisher K J, Banda R M H, et al. Layered structure of crystalline compounds silver thiolates (AgSR). *Inorg Chem*, 1991, 30: 183–187
- 16 Li Y, Jiang X, Fu Z, et al. Coordination assembly of 2D ordered organic metal chalcogenides with widely tunable electronic band gaps. *Nat Commun*, 2020, 11: 261
- 17 Wang G E, Luo S Z, Di T, et al. Layered organic metal chalcogenides (OMCs): from bulk to two-dimensional materials. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202203151
- 18 Deng X, Zheng S L, Zhong Y H, et al. Conductive MOFs based on thiol-functionalized linkers: challenges, opportunities, and recent advances. *Coord Chem Rev*, 2022, 450: 214235

- 19 Choi B, Jo K, Rahaman M, et al. Giant optical anisotropy in 2D metal-organic chalcogenates. *ACS Nano*, 2024, 18: 25489–25498
- 20 Nagaraju Myakala S, Rabl H, Schubert J S, et al. MOCHAs: an emerging class of materials for photocatalytic H₂ production. *Small*, 2024, 20: 2400348
- 21 Rabl H, Myakala S N, Rath J, et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic chalcogenolate assemblies as electrocatalysts for syngas production. *Commun Chem*, 2023, 6: 43
- 22 Yuan H, Li N, Fan W, et al. Metal-organic framework based gas sensors. *Adv Sci*, 2022, 9: 2104374
- 23 Jiang H, Cao L, Li Y, et al. Organic “receptor” fully covered few-layer organic-metal chalcogenides for high-performance chemiresistive gas sensing at room temperature. *Chem Commun*, 2020, 56: 5366–5369
- 24 Li K F, Yu C H, Liang G L, et al. Organic-inorganic hybrid covalent superlattice for temperature-compensated ratiometric gas sensing. *Nat Commun*, 2025, 16: 1560
- 25 Yang H, Mandal S, Lee Y H, et al. Dimensionality engineering of lead organic chalcogenide semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 23963–23971
- 26 Kou C Y, Luo Y Y, Hu H G, et al. Advances in biochemical sensor devices based on two-dimensional material field effect transistors (in Chinese). *Chin J Anal Chem*, 2024, 52: 157–165 [寇翠云, 罗一语, 胡海国, 等. 二维材料场效应晶体管生化传感器件的研究进展. *分析化学*, 2024, 52: 157–165]
- 27 Ouyang D, Wang C, Zhong C, et al. Organic metal chalcogenide-assisted metabolic molecular diagnosis of central precocious puberty. *Chem Sci*, 2024, 15: 278–284
- 28 Qin M, Merzougui C, Su Y, et al. Recent developments in MXene and MXene/carbon composites for use in biomedical applications (in Chinese). *New Carbon Mater*, 2023, 38: 496–506 [秦苗, Merzougui C, 苏一蒙, 等. MXene及MXene/碳基复合材料在生物医学领域的研究进展. *新型炭材料*, 2023, 38: 496–509]
- 29 Trang B, Yeung M, Popple D C, et al. Tarnishing silver metal into mithrene. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13892–13903
- 30 Huang X, Li J, Fu H. The first covalent organic-inorganic networks of hybrid chalcogenides: structures that may lead to a new type of quantum wells. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 8789–8790
- 31 Huang X, Li J. From single to multiple atomic layers: a unique approach to the systematic tuning of structures and properties of inorganic-organic hybrid nanostructured semiconductors. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3157–3162
- 32 Nie H, Li M, Hao Y, et al. Morphology modulation and application of Au(I)-thiolate nanostructures. *RSC Adv*, 2014, 4: 50521–50528
- 33 Zhang S, Yu Y, Xu S, et al. A study on Au(I)-thiolate nanosheets as water-dispersible UV absorbents. *ChemNanoMat*, 2021, 7: 270–276
- 34 Lavenn C, Guillou N, Monge M, et al. Shedding light on an ultra-bright photoluminescent lamellar gold thiolate coordination polymer [Au(p-SPhCO₂Me)]_n. *Chem Commun*, 2016, 52: 9063–9066
- 35 Veselska O, Okhrimenko L, Guillou N, et al. An intrinsic dual-emitting gold thiolate coordination polymer, [Au(II)(p-SPhCO₂H)]_n, for ratiometric temperature sensing. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 9843–9848
- 36 Zhang S, Yu Z, Demessence A, et al. Self-assembly processes of 2D Au(I)-S(CH₂)₂COOH lamellae. *Nanoscale*, 2025, 17: 5270–5279
- 37 Low K H, Roy V A L, Chui S S Y, et al. Highly conducting two-dimensional copper(I) 4-hydroxythiophenolate network. *Chem Commun*, 2010, 46: 7328–7330
- 38 Veselska O, Podbevšek D, Ledoux G, et al. Intrinsic triple-emitting 2D copper thiolate coordination polymer as a ratiometric thermometer working over 400 K range. *Chem Commun*, 2017, 53: 12225–12228
- 39 Veselska O, Cai L, Podbevšek D, et al. Structural diversity of coordination polymers based on a heterotopic ligand: Cu(II)-carboxylate vs Cu(I)-thiolate. *Inorg Chem*, 2018, 57: 2736–2743
- 40 Su W, Hong M, Weng J, et al. A semiconducting lamella polymer [{Ag(C₅H₄NS)}_n] with a graphite-like array of silver(I) ions and its analogue with a layered structure. *Angew Chem Intl Edit*, 2000, 39: 2911–2914
- 41 Schriber E A, Paley D W, Bolotovskiy R, et al. Chemical crystallography by serial femtosecond X-ray diffraction. *Nature*, 2022, 601: 360–365
- 42 Pathak A, Shen J W, Usman M, et al. Integration of a (–Cu–S–)_n plane in a metal-organic framework affords high electrical conductivity. *Nat Commun*, 2019, 10: 1721
- 43 Kang X P, Hu Y S, Zhu L H, et al. New silver(I) coordination polymer containing a rare inorganic graphite-like [AgS]_n layer. *Inorg Chem Commun*, 2013, 29: 169–171
- 44 Begum M S A, Flörke U, Henkel G. A metallopolymer, [Cu(abt)]_∞ (abt, 2-aminobenzenethiol) with novel structural patterns resembling black phosphorus. *Inorg Chim Acta*, 2010, 363: 2144–2148
- 45 Wen Y, Wang G, Jiang X, et al. A covalent organic-inorganic hybrid superlattice covered with organic functional groups for highly sensitive and selective gas sensing. *Angew Chem Intl Ed*, 2021, 60: 19710–19714
- 46 Pan Y, Wang C, Fu Z, et al. Fluorescence sensing of nitrophenol explosives using a two-dimensional organic-metal chalcogenide fully covered with functional groups. *Chem Commun*, 2022, 58: 4615–4618

- 47 Wu Z, Yao Q, Liu Z, et al. Multiscale assembly of $[\text{AgS}_4]$ tetrahedrons into hierarchical Ag–S networks for robust photonic water. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006459
- 48 Ma L, Chen W, Schatte G, et al. A new Cu–cysteamine complex: structure and optical properties. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4239–4246
- 49 Troyano J, Perles J, Amo-Ochoa P, et al. Luminescent thermochromism of 2D coordination polymers based on copper(I) halides with 4-hydroxythiophenol. *Chem Eur J*, 2016, 22: 18027–18035
- 50 Veselska O, Demessence A. d^{10} coinage metal organic chalcogenolates: from oligomers to coordination polymers. *Coord Chem Rev*, 2018, 355: 240–270
- 51 Massote D V P, Mazzoni M S C. Two-dimensional semiconductors: the case of silver thiolates. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 133104
- 52 Cuthbert H L, Wallbank A I, Taylor N J, et al. Synthesis and structural characterization of $[\text{Cu}_{20}\text{Se}_4(\mu_3\text{-SePh})_{12}(\text{PPh}_3)_6]$ and $[\text{Ag}(\text{SePh})]_\infty$. *Z Anorg Allg Chem*, 2002, 628: 2483–2488
- 53 Schriber E A, Rosenberg D J, Kelly R P, et al. Investigation of nucleation and growth at a liquid–liquid interface by solvent exchange and synchrotron small-angle X-ray scattering. *Front Chem*, 2021, 9: 593637
- 54 Paritmongkol W, Sakurada T, Lee W S, et al. Size and quality enhancement of 2D semiconducting metal–organic chalcogenolates by amine addition. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 20256–20263
- 55 Lee W S, Müller P, Samulewicz N, et al. Synthesis and structural anisotropy of single-crystalline 2D AgEPh (E = S, Se, Te). *Chem Mater*, 2024, 36: 9904–9913
- 56 Hao Y, Yu L, Dai C, et al. Manipulation of inorganic atomic-layer networks by solution-phase co-assembly. *Chem Eur J*, 2017, 23: 13525–13532
- 57 Nie H, Li M, Hao Y, et al. Au(I)–thiolate nanostructures fabricated by chemical exfoliation and their transformation to gold nanoparticle assemblies. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 434: 104–112
- 58 Dai C, Xu S, Yu Y, et al. Unraveling self-carried chemical feedback on assembly processes and the self-termination of growth in Au(I)–thiolate lamellae. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 24400–24407
- 59 Hu L, Zhang Z, Zhang M, et al. Self-assembly and ripening of polymeric silver–alkanethiolate crystals on inert surfaces. *Langmuir*, 2009, 25: 9585–9595
- 60 Schriber E A, Popple D C, Yeung M, et al. Mithrene is a self-assembling robustly blue luminescent metal–organic chalcogenolate assembly for 2D optoelectronic applications. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1: 3498–3508
- 61 Maserati L, Pecoraro S, Prato M, et al. Understanding the synthetic pathway to large-area, high-quality $[\text{AgSePh}]_\infty$ nanocrystal films. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 22845–22852
- 62 Maserati L, Prato M, Pecoraro S, et al. Photo-electrical properties of 2D quantum confined metal–organic chalcogenide nanocrystal films. *Nanoscale*, 2021, 13: 233–241
- 63 Cha S H, Kim J U, Kim K H, et al. Preparation and photoluminescent properties of gold(I)–alkanethiolate complexes having highly ordered supramolecular structures. *Chem Mater*, 2007, 19: 6297–6303
- 64 Cha S H, Kim K H, Kim J U, et al. Thermal behavior of gold(I)–thiolate complexes and their transformation into gold nanoparticles under heat treatment process. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13862–13868
- 65 Hao N, Cao Y, Li R, et al. Cation polymer-induced aggregation of water-soluble Au(I)–thiolate complexes and their photoluminescence properties. *Chem Commun*, 2022, 58: 8234–8237
- 66 Veselska O, Dessal C, Melizi S, et al. New lamellar silver thiolate coordination polymers with tunable photoluminescence energies by metal substitution. *Inorg Chem*, 2019, 58: 99–105
- 67 Yao K, Collins M S, Nell K M, et al. Strongly quantum-confined blue-emitting excitons in chemically configurable multiquantum wells. *ACS Nano*, 2021, 15: 4085–4092
- 68 Maserati L, Refaely-Abramson S, Kastl C, et al. Anisotropic 2D excitons unveiled in organic–inorganic quantum wells. *Mater Horiz*, 2021, 8: 197–208
- 69 Troyano J, Castillo O, Martínez J I, et al. Reversible thermochromic polymeric thin films made of ultrathin 2D crystals of coordination polymers based on copper(I)-thiophenolates. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704040
- 70 Pi L, Wang P, Liang S J, et al. Broadband convolutional processing using band-alignment-tunable heterostructures. *Nat Electron*, 2022, 5: 248–254
- 71 Wang F, Luo P, Zhang Y, et al. Band structure engineered tunneling heterostructures for high-performance visible and near-infrared photodetection. *Sci China Mater*, 2020, 63: 1537–1547
- 72 Huang Q Q, Li Y Z, Zheng Z, et al. Single-component MLCT-active photodetecting material based on a two-dimensional coordination polymer. *CCS Chem*, 2020, 2: 655–662
- 73 Fratelli I, Maserati L, Basiricò L, et al. Layered metal-organic chalcogenide thin films for flexible and large-area X-ray direct detection. *Front Phys*, 2023, 11: 1325164
- 74 Cavinato L M, Fresta E, Ferrara S, et al. Merging biology and photovoltaics: how nature helps sun-catching. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100520

- 75 Kan B, Zhang J, Liu F, et al. Fine-tuning the energy levels of a nonfullerene small-molecule acceptor to achieve a high short-circuit current and a power conversion efficiency over 12% in organic solar cells. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704904
- 76 Chen H, Lai H, Chen Z, et al. 17.1 %-Efficient eco-compatible organic solar cells from a dissymmetric 3D network acceptor. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3238–3246
- 77 Xing G, Li Y, Feng Z, et al. Copper(I)-based flexible organic–inorganic coordination polymer and analogues: high-power factor thermoelectrics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 53841–53851
- 78 Li K, Xu L, Li Z, et al. Enhanced thermoelectric performance and tunable polarity in 2D Cu₂S-phenol superlattices composites for solar energy conversion. *Nano Energy*, 2021, 84: 105902
- 79 Luo S Z, Fu Z H, Xiao J Z, et al. Synergistic effect of organic metal chalcogenides acid-base pairs for enhancing proton conduction. *FlatChem*, 2023, 38: 100479
- 80 Yang A N, Lin J T, Li C T. Electroactive and sustainable Cu-MOF/PEDOT composite electrocatalysts for multiple redox mediators and for high-performance dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 8435–8444
- 81 Li Y, Shu J, Huang Q, et al. 2D metal chalcogenides with surfaces fully covered with an organic “promoter” for high-performance biomimetic catalysis. *Chem Commun*, 2019, 55: 10444–10447
- 82 Wang G, Xiao G, Li C, et al. Directional defect management in perovskites by *in situ* decomposition of organic metal chalcogenides for efficient solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202313833
- 83 Lai G Q, Jiang Z, Zhong H, et al. UiO-66 framework equipped with cadmium-thiocatecholato moieties as photocatalyst bearing stable active sites and intrinsic photosensitizing units for hydrogen evolution reaction. *Chin J Struct Chem*, 2023, 42: 100090

补充材料

- 图S1 Au(SPhCO₂Me), Au(SPhCO₂H)的晶体结构图
- 图S2 Ag-MPA的晶体结构图
- 图S3 CuHT、Cu(SPhCO₂Me)、Cu(SPhCO₂H)的晶体结构图
- 图S4 Ag(C₅H₄NS)、Ag₅(C₅H₄NS)₄(C₅H₃NS)BF₄的晶体结构图
- 图S5 AgSPh、AgSePh、AgTePh的晶体结构图及其对应的Ag–S、Ag–Se、Ag–Te无机层
- 图S6 由有机层和Ag–S无机层共价连接的AgBDT的填充结构
- 图S7 [Cu₂(6-Hmna)(6-mn)]·NH₄和Ag₂(H₂trzS)₂Cl₂的晶体结构图
- 图S8 Cu(abt)晶体结构图
- 图S9 Pb(MOBT)₂、Pb(MSBT)₂、Pb(MMBA)₂、Pb(BT)₂中Pb–S无机层的结构演化
- 图S10 由有机官能团修饰卤素杂化Cd–S无机层网络构成的CdCl(HT)单层结构
- 图S11 NH₄Ag(SPhCO₂)中无机网络的组装过程
- 图S12 Cu₃Cl(SR)₂和Cu₃X(HT)₂的结构
- 图S13 MSR纳米片的FAM图像
- 图S14 Ag(SR)和Ag/Cu(SR)的发射
- 图S15 AgSePh、AgSe(Ph-Ph)、AgSe(PhOMe)的光学性质
- 图S16 Cu₃X(HT)₂的光学性质
- 图S17 AgSePh的光电性能测试
- 图S18 AgSePh基X射线探测器的示意图及其性能
- 图S19 CP-SL/n型材料STEG的性能
- 图S20 Ag(SPh-NH₂)/(SPh-CO₂H)薄膜的合成及其质子传导性能
- 图S21 Ag(SPh-NH₂)的气敏性能
- 图S22 CdClHT的传感性能
- 图S23 AgEPH-TiO₂多相体系制取H₂的稳定性
- 图S24 CuHBT辅助葡萄糖检测
- 图S25 Cu(SPh-COOH)作为基质检测代谢物
- 图S26 通过Cu-HBT处理实现Pb缺陷定向调控的示意图
- 表S1 不同合成方法获得的薄层或少层OMCs及其厚度、横向尺寸和产率

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “二维有机金属硫族化合物的设计与应用”

Design and application of two-dimensional organic metal chalcogenides

Yan Yang^{1,2}, Yusheng Shi¹, Gang Xu¹ & Guan-E Wang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Provincial Key Laboratory of Materials and Techniques toward Hydrogen Energy, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350108, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: gewang@fjirsm.ac.cn

2D materials exhibit unique physical and chemical properties because of their distinct structures and quantum confinement effects. Characterized by a high surface area, tunable electronic properties, and excellent mechanical strength, these materials are highly attractive for a wide range of applications, including electronics, energy storage, catalysis, sensing, and biomedicine. The modification of inorganic 2D materials with organic functional motifs to optimize their properties is in high demand. Conventional approaches for 2D materials functionalization typically involve harsh chemical processes, including high-temperature treatments and strong acid or base etching. Such harsh conditions can introduce additional defects or result in inhomogeneous functional group distribution. These defects and uneven functionalization can substantially degrade the intrinsic properties of 2D materials, limiting their practical applications.

By contrast, organic metal chalcogenides (OMCs) represent an emerging, highly promising class of 2D materials characterized by exceptionally unique layered structures. In these structures, the organic functional moieties are covalently bonded and arranged in a long-range ordered manner outside the inorganic layer, and the adjacent monolayers are connected by weak van der Waals interactions. These weak interactions provide mild exfoliation conditions for OMC bulk precursors, thereby reducing the defects on the surface. Moreover, the inorganic layers and organic functional moieties in OMCs exhibit high design flexibility, providing advantages in terms of structural diversity and functional tunability. The metal centers in OMCs show varied coordination modes and offer various possibilities for the formation of the coordination units, which subsequently assemble into 2D layered structures through diverse linkage patterns. Concurrently, the regularly arranged organic moieties with rich functional diversity serve as chemical gate electrodes that provide extensive opportunities to modulate the electronic structure of OMCs. Thus, OMCs have garnered considerable attention due to their promising applications in optoelectronic detection, gas sensing, energy conversion, catalysis, and other fields. For instance, in optoelectronic detection, OMCs exert exciton effects comparable with those of monolayer transition metal dichalcogenides (TMDs); these effects enable efficient light absorption and emission, making OMCs potential candidates for short-wavelength, polarization-sensitive materials. In gas sensing, the functionalized surface of OMCs can selectively interact with target gas molecules, leading to detectable changes in their electrical or optical properties. In energy conversion, OMCs can act as catalysts or electrodes in devices such as fuel and solar cells, enhancing their efficiency and stability. Given the growing interest in OMCs, a comprehensive review of their structural types, synthetic methodologies, and applications is crucial. Such a review can provide a deep understanding of their rational design, preparation, and functional development.

From the perspective of coordination chemistry, this review provides a detailed summary of OMC precursor structures on the basis of the types of inorganic linking units. It outlines various synthetic methods for producing thin or few-layer OMC nanosheets, including solvent-based techniques, interfacial methods, and liquid-phase ultrasound-assisted approaches. Moreover, the applications of the OMCs materials in various fields such as photoluminescence, photoelectric detection, energy conversion, and catalytic sensing are discussed. Building on the above discussions, we delineate the prevailing challenges within the OMCs domain and offer a forward-looking perspective on their developmental trajectory. This trajectory encompasses the precise modulation of layered structure thickness, the orchestrated co-assembly of multi-component OMCs, and the innovative incorporation of novel properties via elemental doping. This review is expected to provide a valuable reference for advancing the development of this burgeoning field at its nascent stage.

organic metal chalcogenides, 2D materials, functional motifs, layered structure, synthetic strategies