评 述

先进功能分子体系的设计与组装——从低维到多维

李玉良^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所有机固体院重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: ylli@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-11-28; 接受日期: 2017-02-10; 网络版发表日期: 2017-07-11

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0200104)、中国科学院重点项目(编号: QYZDY-SSW-SLH015)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB12010300)资助项目

摘要 在设计、合成功能分子基元的基础上, 综合考虑能量、结构和性质匹配的原则及小尺度下复杂的物理化学现象等关键科学问题, 建立了自组装新方法, 发展了尺寸与结构可控的分子聚集态结构材料定向、定维自组装技术, 构建了大面积、高有序分子聚集态结构材料. 并研究了有序异质和同质结构以及表界面问题, 特别是界面活性、界面连接等关键科学问题. 证明了分子聚集态材料中的性质和性能与形貌、尺寸和维数的强烈依赖关系. 从合成化学新的视角出发, 建立了合成碳的新同素异形体——石墨炔的新方法, 并研究了石墨炔在信息技术、电子、能源、催化以及光电等领域的应用. 这些研究对化学、材料科学、物理学、微电子学等基础科学研究以及基于这些学科的交叉研究具有重大的科学意义.

关键词 一维纳米材料, 异质结构, 有机电荷转移盐, 石墨炔, 自组装

1 引言

自从20世纪80年代末90年代初以来, 自组装技术在世界范围内得到了迅速发展, 使分子聚集态材料在小尺度上的多学科交叉研究展现了巨大的生命力, 迅速成为了一个有广泛学科内容和重要学科交叉研究背景的研究领域. 分子通过共价、非共价相互作用形成有序结构的分子聚集态, 它表现出单个分子和体分子材料所不具备的尺寸、维数及形态的可控性, 是研究连接微观分子世界和宏观复杂体系之间的桥梁^[1]. 这类基于自组装技术产生的分子聚集态结构, 由于在

结构、组成和功能上的先进集成性将成为21世纪发展高新技术的关键材料, 是提升国家未来科学竞争力和支撑形成新经济增长点的新领域^[2]. 现代材料发展表明, 异质结构、复合化、低维化、智能化是发展的趋势^[3], 可以使材料的基本特性得到互补、优化和协同增强, 同时可以发现新概念、新结构和新功能, 代表了当前自组装技术和材料研究的发展方向, 是化学、物理学、材料科学、电子学和微电子学等交叉科学的前沿领域. 目前国际上分子聚集态结构材料的研究十分活跃, 美、日、欧等西方国家纷纷将其列入新型材料发展规划中, 并在该领域投入大批人力、财力,

引用格式: 李玉良. 先进功能分子体系的设计与组装——从低维到多维. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1045–1056
Li Y. Design and self-assembly of advanced functional molecular materials—from low dimension to multi-dimension. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1045–1056, doi: [10.1360/N032016-00210](https://doi.org/10.1360/N032016-00210)

展开了激烈的竞争.

本课题组是国际上最早进入该领域研究的课题组之一, 提出了一些新的研究思想和方法并解决该研究领域中的的一些重要科学问题和难题. 着眼于若干先进功能分子体系聚集态结构的应用基础研究, 围绕着 π 共轭分子、 π 共轭分子多元体、 π 共轭聚合物等先进功能分子体系的设计、自组装、聚集态结构和性质的一些基本问题开展研究工作^[4], 以先进功能分子体系聚集态结构材料的控制合成、纳米结构的构建、性质调控为重点, 进行深入研究, 揭示和解释先进功能分子体系聚集态构筑过程中出现的新现象、新规律.

本课题组结合自组装与特殊反应、定向诱导、模板合成以及加工等, 构建了具有特定性能有机高聚物、有机金属和无机/有机聚集态材料体系, 如从零维到一维纳米结构的可控组装, 纳米结构管、线、棒阵列等特殊一维形状和二维纳米阵列的自组装(图1). 通过对功能分子材料聚集态结构阵列的性质研究, 调控在纳米尺度下材料的半导体性质和电子亲和势等特性, 实现在生长过程中有效调控材料的物理和化学性质. 构筑大面积的功能纳米阵列, 实现对不同形貌、维数的先进功能分子体系结构材料的光、电、光电转换以及对外界响应性质影响的研究, 并利用形貌和尺寸来调控其光、电性质, 优化其性能, 为原理型器件的构建提出依据.

2 光电活性分子材料从零维到多维纳米聚集态的控制生长

大面积、高有序自组装是目前多学科领域中需要迫切解决的重要科学问题, 本课题组提出了自然生长结合表面和界面作用驱动的策略, 实现了在无机材料表面构筑大面积、高有序分子基材料的聚集态纳米阵列及其调控, 解决了材料可控大面积生长的瓶颈, 并阐明了从无序到有序的自组装机理, 揭示了性能对聚集态结构的强烈依赖性. 利用该策略设计、合成了具有特征组装基团的系列新型卟啉分子, 通过调控卟啉分子的构型及双亲性等^[12], 实现了从零维纳米胶囊到二维纳米管的自然生长和可控自组装, 并确定了其生长机理. 对其单个胶囊的光电性能进行了探讨^[13]. 实现了在无模板条件下对大面积聚集态纳米结构有序性和纳米阵列有序性的控制(图2)^[5], 发现了光学性质与有序分子聚集态结构的强烈依赖关系, 确定了其生长机理. 该研究为分子材料的高有序、大面积自组装与自组织生长提供了新的方法学^[2,14,15].

C₆₀分子因其完美的结构对称性、三维共轭、活泼的化学反应性及很强的电子亲和力和还原性, 吸引了众多科学家的兴趣, 成为自20世纪90年代以来世界科学研究的前沿领域和热点课题之一. 富勒烯在一定条件下可控生长形成稳定形状的“管”“线”等, 既保留

图1 从低维碳材料、富碳分子聚集态研究发展到利用自组装在铜基底上生长二维碳材料^[5-11] (网络版彩图)

C₆₀分子的共轭 π 电子结构,又可作为准一维纳米材料,是世界范围材料科学家所关注的重点.通过将多孔氧化铝模板在C₆₀的甲苯溶液中多次浸泡干燥后脱模板,制备得到了大面积形貌规整的C₆₀纳米管(图3(a, b)).所获得的C₆₀纳米管是由C₆₀晶体生长而成,仍保留了共轭大 π 键结构. C₆₀纳米管与具有石墨结构的碳纳米管在结构上有本质的差异,这种在较低温度下(500℃)生长的C₆₀纳米管是唯一保持共轭体系的纳米管^[6].在此基础上,应用该方法通过将具有较好溶解性能的富勒烯衍生物制备成纳米管阵列,并在合适的温度热解获得了相应的富勒烯纳米管阵列^[16].通过测试单根C₆₀纳米管的电子传输性质,发现在光激发下C₆₀纳米管具有非常好的光电导性能^[17],并系统研究了不同温度下C₆₀纳米管的光导性能.

化学气相沉积法作为重要的制备有机纳米材料的方法得到了研究者的广泛关注.本课题组设计了有机

固相反应与气体-固体生长机理相结合的方法,并利用该方法获得了基于有机 π 体系共轭分子形成的新型纳米尺度的聚集态结构(苳纳米棒和苳纳米线)(图3(c, d, g, h)),同时实现了苳分子聚集态的可控生长,并发现它们具有荧光的维数效应^[7].将目标有机化合物的衍生物与适当的碱性氧化物混合(9-苳甲酸与氧化钙、3,4,9,10-苳四酸酐与氧化钡),将其置于水平石英管中加热,通过惰性气体载流并控制载气流速,当温度升高至有机物与碱性氧化物发生固相化学反应,经一定时间的沉积即可在基底铜片上收集到目标化合物苳和苳的一维纳米材料.

本课题组提出了协同自组装和自聚合的概念,利用这一概念建立了组装高度有序的含呋唑基的聚联乙二炔的纳米线阵列的方法,在铜基底上生长了大面积的聚合物纳米线阵列(图3(e, f)),并研究了生长机理,解决了有机半导体分子材料可控大面积生长的瓶颈.

图2 新型双亲叶琳分子的聚集态结构形貌和有序性调控^[5] (网络版彩图)

图3 模板法制备所得C₆₀纳米管(a, b),化学气相沉积法所制备的苳纳米线(c, d)和苳纳米棒(g, h)和自组装自聚合协同效应制备联乙二炔纳米线阵列(e, f)^[6,7,8] (网络版彩图)

其场发射研究表明, 这些大面积阵列的开启电场为 $8.2 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当应用电场为 $15 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 其电流密度高达 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上^[8,18]. 证明有机半导体聚合物纳米线阵列具有优良的场发射性质.

调节D-A共轭分子内的电子推拉作用和分子偶极的方向, 实现了对其自组装聚集态结构的调控. 发现不对称作用偶极驱动分子在三维方向上组装, 可以大量形成具有微米/纳米复合结构的微球, 而对称偶极作用则驱动化合物形成一维的超分子聚集态结构. 从而建立了从零维到一维超分子聚集态结构的可控转化方法^[14,19]. 并利用偶极作用构建了二阶和三阶非线性光学性质可调的纳米线^[9]. 通过共轭分子构型(富勒烯、卟啉、*N*-混杂卟啉以及茋二酰亚胺衍生物等)的设计调节分子间的氢键和 π - π 堆积作用, 实现了自组装可控调节纳米聚集态结构, 为控制大 π 共轭分子体系的自组装提供了新思路^[15,20-33]. 同时发展了溶剂、小分子手性分子和金属离子的诱导技术, 实现了非手性有机分子组装成手性一维纳米聚集态结构, 并控制其手性^[31,34-36].

3 高有序有机/无机异质结构可控生长

根据无机材料的特性, 通过设计结构、能级及带隙可调的有机功能材料, 可以调节聚集态结构中电荷、能量转移和传输, 达到从能量和结构的角度考虑无机和有机材料的精确匹配, 真正实现无机/有机异质结构的构建, 从而产生有效的界面作用并导致新的、特殊的性质和性能, 达到无机与有机材料的功能互补和协同. 发展了一种基于电化学与自组装控制相结合的新方法, 依据无机分子和有机分子的电子结构提出了结构和能量匹配的原则, 使两种材料的不同表面通过生长结合在一起, 形成坚实、结构明确的异质结. 该方法可用于制备在温度、光照等外场刺激下光学、电学性能发生可逆性转变的自组装功能分子聚集态材料.

首先, 实现了由有机半导体聚吡咯(PPY)和单晶的硫化镉(CdS)半导体构成的有机半导体/无机半导体P-N结纳米线的可控构筑. 通过透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)清楚地观测到了有机半导体/无机材料之间形成致密而均匀的结. 利用单根P-N结纳米线构建了微电极, 表明该P-N结纳米线具有优良的整流特性, 特别重要的是, 电学性能可以

通过调节入射光强度实现调控, 这是单一的n型和p型单根线所不具备的性质(图4)^[10,37]. 在此基础上, 利用单根异质结纳米线构建了光伏器件, 发现光照下, 单根异质结纳米线具有可与硅单根纳米线媲美的独特光电转换性质, 有可能作为关键材料用于特殊的纳电子器件. 这一发现为光控操纵微纳电子器件的研究提供了新的理解和认识, 真正实现了性能上 $1+1>2$ 的效果, 其独特的光控性能可广泛应用于高新技术领域. 利用本课题组发展的特色方法, 成功地可控构筑了系列异质结结构材料和无机半导体/有机半导体多异质结阵列. 例如, 有机聚合物聚噻吩(PTh)/无机半导体CdS^[38]、寡聚对苯撑乙烯(OPV3)/CdS杂化纳米棒^[39]、 π -体系共轭共聚合物纳米线阵列聚(噻唑[3,4-*b*]噻吩)(PEDOT-co-T34bT)^[40]、嵌入式结构P-N结共轴纳米线阵列聚(3-噻吩羧酸甲酯)(PTCM)/PbS、PTCM/PbS^[41]、轴向嵌套的P-N异质结纳米线PbS/聚吡咯(PPy)^[42]以及固态双P-N结三段异质结构纳米线聚(3,4-乙烯氧基噻吩)(PEDOT)-PbS-PPy(EPP)可控生长(图5)^[43], 实现了结构、维数和性能的可控^[3,44].

实现了对金纳米粒子聚集态结构的精确调控和有机共轭分子功能化的金纳米粒子的有序组装, 并通过调节其聚集态结构进一步调控其性能. 通过调控有机分子结构控制金纳米团簇中有机发色团的运动, 实现了发色团的运动受限, 从而导致纳米团簇的能量以光辐射形式释放, 产生荧光和光学非线性增强效应^[45-49]. 将Diels-Alder反应的可逆性质应用于金纳米粒子大量、有序的可控自组装, 实现了金纳米粒子从无序到有序的可逆组装及荧光调控, 并利用这一性质实现了热敏开关^[39,50,51]. 通过新颖的花衍生物与金纳米粒子组装形成了均匀分散的金纳米粒子智能体系, 构建了基于该金纳米粒子体系的新概念金属离子传感器^[52-54].

发展了一种基于无机/有机功能材料的固态超分子体系, 在无机-有机界面形成“分子口袋”, 通过界面间强烈作用达到高选择性分离富集花分子. 检测限可以达到 10^{-12} M .^[44] 通过5,10,15,20-四-(3-羧基苯基)卟啉(TCPP)在ZnO纳米棒(NR)阵列表面上的自组装获得的无机/有机杂化纳米结构——分子笼ZnOTCPP. 该分子笼对5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)表现出高度的选择性识别, 并输出光学和光电信号^[55]. 发展的无机/有机小分子半导体核-壳结构硫化锌(ZnS)/茋四羧酸(PTCDA)

图4 CdS-PPY异质结纳米线SEM图、荧光共聚焦图(A), 异质结生长机理(B)和单根纳米线光控整流性能曲线(C)^[10] (网络版彩图)

图5 固态三段双异质结纳米线可控生长的扫描电镜(SEM)图(大面积图, 单根纳米线及结的局部放大图)^[43] (网络版彩图)

(ZPNPs)纳米颗粒表现出超灵敏的苯胺蒸气响应性能, 室温检出限低至100 ppb^[55].

研究了p型低聚物OPV功能化的ZnO纳米线/带异

质结构阵列的压电性质. 利用接触模式原子力显微镜(AFM)针尖扫描, 当尖端从纳米线/带的拉伸端扫描到压缩端时, 观察到成对的正和负电压峰值, 这些局部正

和负压电位是通过p-n异质结输出调控的结果(图6)^[56].

4 电荷转移复合物一维纳米结构阵列

电荷转移复合物具有电双稳、光致变色和准一维导电性等许多独特的光电性质, 是一类广受关注的功能材料. 本课题组^[57]建立了气-固相生长结合固体表面反应的新方法, 发现了大面积电荷转移复合物聚集态纳米阵列的可控生长的一般规律. 并在国际上将电荷转移复合物从体材料研究发展到小尺度研究, 并发现小尺度聚集态结构的电学性质具有显著的形貌效应、尺寸效应和结构依赖性, 揭示了电荷转移复合物聚集态纳米阵列的生长机理和构效关系. 利用该方法成功地构筑了大面积、高有序的CuTCNQ (52 cm²) 和AgTCNQ (28 cm²) 等系列电荷转移复合物聚集态一维纳米结构阵列, 不仅实现了电荷转移复合物聚集态结构形貌、尺寸、结构和性能的调控, 还实现了对纳米线阵列密度的调控(图7). 解决了直接在导电基底上生长一维分子材料纳米结构阵列的瓶颈, 为其直接器件化和实际应用提供了重要依据. 大面积的CuTCNQ和AgTCNQ纳米线阵列薄膜具有相当低的开启电压, 分别为3.13和2.58 V/ μm (发射电流密度为10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). 发现电荷转移复合物是一类开启电场低、发射电流

密度高及功函数可调的综合性能优良的场发射阴极材料^[58].

随后利用有机固-液反应与自组装技术相结合的方法构筑新型有机电荷转移复合物四氰基蒽醌二甲烷(TCNAQ) CuTCNAQ大面积纳米线和纳米墙阵列(10 cm²), 实现了其单晶和非晶态的可控生长以及尺寸和形貌的调控. 发现CuTCNAQ单晶纳米墙阵列是一类新的优良的场发射阴极材料, 其场发射性能优于纳米线(开启电压为4.5 V/ μm , 最大电流密度达到了11 mA/cm²), 也优于绝大多数无机半导体, 是目前有机半导体中场发射综合性能最好的材料^[59]. 此后还发展了一种溶液自组装的方法, 合成了基于有机电荷转移复合盐CuTCNQ和无机半导体ZnO、In₂O₃的有机/无机杂化纳米线阵列, 场发射测试表明, 该杂化材料与单纯的CuTCNQ纳米线阵列相比显示出了更为优越的场发射性质: 在有机电荷转移复合盐的表面杂化ZnO、In₂O₃等无机纳米粒子有效地降低了表面势垒, 从而实现了低开启电压、高电流密度的电子发射, 同时实现了长时间的稳定发射^[60], 场发射增强因子提高了5倍. 通过该方法发展了新的有机电荷转移复合物CuTCNQF₄、AgTCNQF₄以及CuTCPQ大面积(平方厘米级)聚集态纳米阵列^[61,62].

图6 OPV/ZnO异质结构阵列压电性质. (A) OPV/ZnO异质结构阵列扫描电镜图; (B) 单独ZnO纳米线的压电性质; (C) ZnO纳米线/带包覆OPV的压电性质; (D) OPV/ZnO异质结构产生压电性质的机理^[56] (网络版彩图)

图7 电荷转移复合物的大面积高有序聚集态纳米结构阵列的可控构筑^[57-59] (网络版彩图)

通过电化学与自组装结合的方法实现了在不同的导电基底上可控生长有机电荷转移复合物(BEDT-TTF)₂Cu(SCN)₂纳米棒有序阵列,发现电流密度是控制纳米棒的尺寸和形貌的关键因素^[63]. TTF和TCNQ通过 π - π 相互作用以及自组装在液-液界面上形成TTF-TCNQ的纳米线. 对反应的速度和自组装进行调控,可以获得TTF-TCNQ螺旋线和螺旋线多级结构以及复杂多级结构,并发现TTF-TCNQ纳米螺旋线的电子传输具有方向性^[64].

5 二维碳材料石墨炔的化学合成与应用

由于sp杂化态形成的碳-碳三键具有线性结构、无顺反异构体和高共轭等优点,人们一直渴望能够获得具有sp杂化态的碳的新同素异形体,并认为该类碳材料具备优异的电学、光学和光电性能,将成为下一代新的电子和光电器件的关键材料. 石墨炔(graphdiyne)是以sp和sp²两种杂化态结合形成的刚性二维平面新的碳同素异形体,被预测为非天然碳的同素异形体中最稳定的,也是最有可能被化学合成的. 石墨炔具有将近1 nm的孔洞结构,在自然界并不存在. 本课题组从合成化学新的视角出发,成功地在铜表面上合成了带隙为0.46 eV的石墨炔(图8),这是国际上第一个通过人工合成化学获得的全碳材料,使得受国际科学界

高度重视的碳材料“家族”又诞生了一个新的成员^[11]. 研究结果证实,石墨炔是由1,3-二炔键将苯环共轭连接形成二维平面网络结构的全碳分子,碳原子以sp²和sp杂化态存在,具有优良的化学稳定性和半导体性能^[65-70]. 石墨炔特殊的电子结构和孔洞结构使其在信息技术、电子、能源、催化以及光电等领域具有潜在、重要的应用前景^[2,71-73].

近几年,本课题组持续开展了石墨炔的基础和应用研究,实现了大面积、规模化制备. 同时引领了国际上众多科学家积极参与到该领域研究,推动了二维碳材料科学的发展,并为二维碳材料研究带来难得的机遇. 我们与国内外科学家合作,发现其在太阳能电池、锂离子电池、电容器、燃料电池以及催化性能等方面具有优良性质和性能.

目前已经实现了石墨炔薄膜的厚度可控. 少数层石墨炔薄膜厚度可以控制在15~500 nm,证实了石墨炔薄膜的层间距为0.365 nm(图9)^[42]. 随后成功制备了石墨炔纳米墙^[74]. 同时,石墨炔薄膜表现出良好的半导体性质,其电导率随着石墨炔厚度的减小而逐渐增加. 测定了石墨炔薄膜空穴迁移率,证明了理论计算提出的高迁移率,其迁移率随着石墨炔薄膜厚度的增加逐渐下降,厚度为22 nm的石墨炔薄膜的迁移率可达到100~500 cm²/(V s).

图8 石墨炔分子结构. (a, b) 石墨炔的结构示意图; (c, d) 石墨炔薄膜扫描电镜图^[42] (网络版彩图)

图9 不同厚度石墨炔薄膜的TEM和HRTEM图像. (a, b) 540 nm, (c, d) 42.6 nm, (e, f) 22 nm. 层间距为 $3.65 \text{ \AA}$ ^[42] (网络版彩图)

石墨炔独特的电子结构及二维平面网络结构使其在太阳能电池领域广受关注(图10). 将石墨炔应用于钙钛矿太阳能电池研究, 发现与聚3-己基噻吩(P3HT)复合显著提高了空穴传输性能, 使其光电转换效率提高了20%. 由于石墨炔的吸电子作用能有效提高P3HT中载流子浓度, 降低其HOMO能级, 使得钙钛矿与P3HT

之间的空穴转移更顺畅, 从而显著提高了电池器件的空穴分离和传输特性^[75]. 同时, 由于石墨炔本身与钙钛矿材料之间的化学惰性, 所制备电池器件的稳定性显著提高, 保存4个月后电池效率仍然保持初始效率的90%以上. 将石墨炔掺杂进杂化钙钛矿器件的电子传输层, 有效地提高了电子传输层的电导, 不仅改善了

图10 石墨炔在催化还原^[81]、氧还原^[82]、光探测器^[78]、锂离子电池^[79]、锂离子电容器^[80]、太阳能电池^[75]方面的应用(网络版彩图)

界面材料的薄膜形态,更好地调控界面特性,提升了器件的短路电流值,从而增加了器件的光电转换效率,而且器件效率不受电压扫描条件影响^[76]。石墨炔片/铂纳米颗粒复合物对染料敏化太阳能电池的 I_3^-/I^- 氧化还原反应表现出非常优秀的催化活性。由于铂和石墨炔的三键更容易发生化学反应,导致它们形成独特的“p-n”结的结构,具有改善的催化活性以及优秀的电子传输能力,从而使其催化活性要优于还原氧化石墨烯/铂纳米颗粒复合物、铂纳米颗粒和铂箔。利用这种石墨炔片/铂纳米颗粒复合物作为染料敏化太阳能电池的对电极,能极大地提高能量转化效率^[77]。而将石墨炔与ZnO纳米颗粒复合物能获得高性能的紫外光探测器^[78]。

石墨炔独特的三角形化学结构引起独特的锂离子络合模式,使其在锂离子电池及电容器构筑方面也具有广阔前景(图10)。石墨炔每一个三角形单元能容纳3个位于对称点的锂离子,锂离子能轻易地连续扩散穿过石墨炔平面,从而导致锂离子很好地分散在单层石墨炔的两侧。石墨炔具有高的迁移率和锂存储容量,因此可作为一种高效的锂离子电池负极材料^[79]。利用石墨炔薄膜作为锂离子电池负极材料制备了具有优良的倍率性能、大功率、大电流、长效的循环稳定性等特点的石墨炔基锂离子电池,其相关性能指标明显优于石墨、碳纳米管和石墨烯等碳材料,并具

有优良的稳定性。在500 mA/g的电流密度下循环充放电400圈保持520 mA h/g的可逆比容量。在2 A/g的大电流密度下,循环充放电1000圈之后,依然能稳定保持420 mA h/g的可逆比容量。如果在100 mA/g的小电流密度充放电,其比容量为612 mA h/g,接近于石墨炔的理论比容量744 mA h/g^[79,80]。

石墨炔还可应用于催化领域(图9),由于很低的功函数和高共轭的电子结构特点,石墨炔可以作为还原剂和稳定剂用于快速制备高分散且无表面活性剂的钯(Pd)纳米粒子。氧化石墨炔能形成Pd/氧化石墨炔纳米复合物。相对于Pd/氧化石墨烯、Pd/多层碳纳米管和商品化的Pd/碳,由于高分散和无表面活性剂的Pd团簇的协同效应使得这种纳米复合物在还原对硝基苯酚上显示出了很高的催化性能^[81]。氮掺杂石墨炔具有非常优异的氧还原电催化活性,其电催化活性可与用于碱性燃料电池氧还原的商业化铂/碳材料相当,但是比Pt/C催化剂具有更好的稳定性和对交叉效应的耐受性,有望替代贵金属铂系催化剂^[82]。石墨炔也被用于改善TiO₂的光催化性能。在电子结构、电荷分离以及氧化能力方面,TiO₂(001)-石墨炔复合物比纯的TiO₂(001)或TiO₂(001)-石墨烯复合物表现出更好的催化性能^[83,84]。以氨气、硫脲、氧化硼、氟化铵为杂原子源,对石墨炔进行氮、硫、硼、氟等多种杂原子的混合掺杂,发

现其在氧还原反应中具有良好性能^[85]. 因此, 石墨炔将成为在光催化、电化学催化和光电应用方面的具有优越性质和性能的潜在材料.

6 结论和展望

以材料科学为核心, 发展了交叉科学, 在分子材料聚集态水平上研究了先进功能分子材料的自组装、结构和性质, 发展了一些具有鲜明特色和自主知识产权的方法, 获得了一些具有自主知识产权的新结构功能分子材料. 提出了新概念、新思想, 解决了该领域的一些关键科学问题, 形成了在分子聚集态结构和材料研究领域的自主研究特色, 推动了我国分子材料的发展. 建立了高有序有机/无机异质结构的可控生长新方法和新技术, 揭示了结构和能量调控机制. 提出了通过调控分子基元的分子构型和偶极作用等分子弱作用, 实现可控生长大面积、高有序、结构确定的 π 共轭有机半导体分子材料和聚合物低维纳米材料阵列, 解决了有机半导体分子材料可控大面积生长的瓶

颈. 提出了分子聚集态水平的有序固态结构构筑, 发展了有机气-固相反应结合气体-固体生长和有机固-液反应等具有自己特色和自主知识产权的聚集态结构组装和构筑方法, 建立了大面积、高有序的光电活性分子材料纳米阵列的结构、形貌、尺寸、维数和性能的调控方法. 建立了分子聚集态层次上的应用研究方法, 对先进功能分子材料关键功能单元的设计、合成和功能调控规律加深了认识, 对分子聚集态结构材料的生长机理、自组装过程以及动力学有更深层次的认识. 建立了合成碳的新同素异形体——石墨炔的方法, 并研究了二维石墨炔在信息技术、电子、能源、催化以及光电等领域的应用. 这些大面积、高有序分子材料的聚集态阵列的构筑将有助于构建新结构的器件并在微纳电子学、场发射、光电转换和传感等方面具有重要和潜在的应用. 显示了分子聚集态结构材料在材料科学、化学、物理学、医学和微电子学等相关和交叉领域的重要学术价值, 对纳米科学技术的发展有着重要的影响.

参考文献

- Guo Y, Xu L, Liu H, Li Y, Che CM, Li Y. *Adv Mater*, 2015, 27: 985–1013
- Liu H, Xu J, Li Y, Li Y. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1496–1508
- Zheng H, Li Y, Liu H, Yin X, Li Y. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4506–4524
- Li Y, Liu T, Liu H, Tian MZ, Li Y. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1186–1198
- Huang C, Li Y, Song Y, Li Y, Liu H, Zhu D. *Adv Mater*, 2010, 22: 3532–3536
- Liu H, Li Y, Jiang L, Luo H, Xiao S, Fang H, Li H, Zhu D, Yu D, Xu J, Xiang B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13370–13371
- Liu H, Li Y, Xiao S, Gan H, Jiu T, Li H, Jiang L, Zhu D, Yu D, Xiang B, Chen Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10794–10795
- Gan H, Liu H, Li Y, Zhao Q, Li Y, Wang S, Jiu T, Wang N, He X, Yu D, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12452–12453
- Xu J, Semin S, Niedzialek D, Kouwer PHJ, Fron E, Coutino E, Savoini M, Li Y, Hofkens J, Uji-I H, Beljonne D, Rasing T, Rowan AE. *Adv Mater*, 2013, 25: 2084–2089
- Guo Y, Tang Q, Liu H, Zhang Y, Li Y, Hu W, Wang S, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9198–9199
- Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- Li Y, Li X, Li Y, Liu H, Wang S, Gan H, Li J, Wang N, He X, Zhu D. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3639–3643
- Huang C, Wen L, Liu H, Li Y, Liu X, Yuan M, Zhai J, Jiang L, Zhu D. *Adv Mater*, 2009, 21: 1721–1725
- Xu J, Liu X, Lv J, Zhu M, Huang C, Zhou W, Yin X, Liu H, Li Y, Ye J. *Langmuir*, 2008, 24: 4231–4237
- Liu Y, Xiao S, Li H, Li Y, Liu H, Lu F, Zhuang J, Zhu D. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 6256–6260
- Gan H, Liu H, Li Y, Gan L, Jiang L, Jiu T, Wang N, He X, Zhu D. *Carbon*, 2005, 43: 205–208
- Xing YJ, Jing GY, Xu J, Yu DP, Liu HB, Li YL. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 263117
- Zhou W, Li Y, Zhu D. *Chem Asian J*, 2007, 2: 222–229
- Xu J, Wen L, Zhou W, Lv J, Guo Y, Zhu M, Liu H, Li Y, Jiang L. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 5924–5932
- Shi Z, Li Y, Gong H, Liu M, Xiao S, Liu H, Li H, Xiao S, Zhu D. *Org Lett*, 2002, 4: 1179–1182
- Xiao S, Li Y, Fang H, Li H, Liu H, Shi Z, Jiang L, Zhu D. *Org Lett*, 2002, 4: 3063–3066
- Liu Y, Zhuang J, Liu H, Li Y, Lu F, Gan H, Jiu T, Wang N, He X, Zhu D. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 1210–1215
- Liu Y, Li Y, Jiang L, Gan H, Liu H, Li Y, Zhuang J, Lu F, Zhu D. *J Org Chem*, 2004, 69: 9049–9054

- 24 Li X, Chmielewski PJ, Xiang J, Xu J, Li Y, Liu H, Zhu D. *Org Lett*, 2006, 8: 1137–1140
- 25 Li X, Chmielewski PJ, Xiang J, Xu J, Jiang L, Li Y, Liu H, Zhu D. *J Org Chem*, 2006, 71: 9739–9742
- 26 Li Y, Li Y, Li J, Li C, Liu X, Yuan M, Liu H, Wang S. *Chem Eur J*, 2006, 12: 8378–8385
- 27 Huang C, Wang N, Li Y, Li C, Li J, Liu H, Zhu D. *Macromolecules*, 2006, 39: 5319–5325
- 28 Xiao J, Liu Y, Li Y, Ye JP, Li Y, Xu X, Li X, Liu H, Huang C, Cui S, Zhu D. *Carbon*, 2006, 44: 2785–2792
- 29 Li Y, Zheng H, Li Y, Wang S, Wu Z, Liu P, Gao Z, Liu H, Zhu D. *J Org Chem*, 2007, 72: 2878–2885
- 30 Gan H, Li Y, Liu H, Wang S, Li C, Yuan M, Liu X, Wang C, Jiang L, Zhu D. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1723–1729
- 31 Xiao J, Xu J, Cui S, Liu H, Wang S, Li Y. *Org Lett*, 2008, 10: 645–648
- 32 Jiang L, Jiu T, Li Y, Li Y, Yang J, Li J, Li C, Liu H, Song Y. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 756–759
- 33 Yuan M, Yin X, Zheng H, Ouyang C, Zuo Z, Liu H, Li Y. *Chem Asian J*, 2009, 4: 707–713
- 34 Li Y, Wang N, Gan H, Liu H, Li H, Li Y, He X, Huang C, Cui S, Wang S, Zhu D. *J Org Chem*, 2005, 70: 9686–9692
- 35 He X, Li Q, Li Y, Wang N, Song Y, Liu X, Yuan M, Xu W, Liu H, Wang S, Shuai Z, Zhu D. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 8063–8068
- 36 Lv J, Liu H, Li Y. *Pure Appl Chem*, 2008, 80: 639
- 37 Liu X, Li Y. *Dalton Trans*, 2009, 6447
- 38 Guo Y, Liu H, Li Y, Li G, Zhao Y, Song Y, Li Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12669–12673
- 39 Liu X, Zhu M, Chen S, Yuan M, Guo Y, Song Y, Liu H, Li Y. *Langmuir*, 2008, 24: 11967–11974
- 40 Chen N, Qian X, Lin H, Liu H, Li Y. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11068–11072
- 41 Lin H, Liu H, Qian X, Chen S, Li Y, Li Y. *Inorg Chem*, 2013, 52: 6969–6974
- 42 Qian X, Liu H, Huang C, Chen S, Zhang L, Li Y, Wang J, Li Y. *Sci Rep*, 2015, 5: 7756
- 43 Chen N, Chen S, Ouyang C, Yu Y, Liu T, Li Y, Liu H, Li Y. *NPG Asia Mater*, 2013, 5: e59
- 44 Liu H, Zuo Z, Guo Y, Li Y, Li Y. *Angew Chim Int Ed*, 2010, 49: 2705–2707
- 45 Li C, Liu X, Yuan M, Li J, Guo Y, Xu J, Zhu M, Lv J, Liu H, Li Y. *Langmuir*, 2007, 23: 6754–6760
- 46 Liu X, He X, Jiu T, Yuan M, Xu J, Lv J, Liu H, Li Y. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 906–912
- 47 Lv J, Jiang L, Li C, Liu X, Yuan M, Xu J, Zhou W, Song Y, Liu H, Li Y, Zhu D. *Langmuir*, 2008, 24: 8297–8302
- 48 Liu X, Li C, Xu J, Lv J, Zhu M, Guo Y, Cui S, Liu H, Wang S, Li Y. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10778–10783
- 49 Li C, Jiang L, Liu H, Li Y, Song Y. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 2058–2065
- 50 Liu X, Liu H, Zhou W, Zheng H, Yin X, Li Y, Guo Y, Zhu M, Ouyang C, Zhu D, Xia A. *Langmuir*, 2010, 26: 3179–3185
- 51 Lv J, Zhao Y, Li G, Li Y, Liu H, Li Y, Zhu D, Wang S. *Langmuir*, 2009, 25: 11351–11357
- 52 He X, Liu H, Li Y, Wang S, Li Y, Wang N, Xiao J, Xu X, Zhu D. *Adv Mater*, 2005, 17: 2811–2815
- 53 He X, Zhong Z, Guo Y, Lv J, Xu J, Zhu M, Li Y, Liu H, Wang S, Zhu Y, Zhu D. *Langmuir*, 2007, 23: 8815–8819
- 54 Yuan M, Li Y, Liu H, Li Y. *Sci Sin Chim*, 2009, 52: 715–730
- 55 Wang K, Yang H, Qian X, Xue Z, Li Y, Liu H, Li Y. *Dalton Trans*, 2014, 43: 11542–11547
- 56 Song J, Wang X, Liu J, Liu H, Li Y, Wang ZL. *Nano Lett*, 2008, 8: 203–207
- 57 Cui S, Liu H, Gan L, Li Y, Zhu D. *Adv Mater*, 2008, 20: 2918–2925
- 58 Liu H, Zhao Q, Li Y, Liu Y, Lu F, Zhuang J, Wang S, Jiang L, Zhu D, Yu D, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1120–1121
- 59 Cui S, Li Y, Guo Y, Liu H, Song Y, Xu J, Lv J, Zhu M, Zhu D. *Adv Mater*, 2008, 20: 309–313
- 60 Liu H, Cui S, Guo Y, Li Y, Huang C, Zuo Z, Yin X, Song Y, Zhu D. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1031–1036
- 61 Ouyang C, Guo Y, Liu H, Zhao Y, Li G, Li Y, Song Y, Li Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7044–7051
- 62 Ouyang C, Liu H, Qian X, Lin H, Chen N, Li Y. *Dalton Trans*, 2011, 40: 3553–3557
- 63 Huang C, Zhang Y, Liu H, Cui S, Wang C, Jiang L, Yu D, Li Y, Zhu D. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 3544–3547
- 64 Liu H, Li J, Lao C, Huang C, Li Y, Wang ZL, Zhu D. *Nanotechnology*, 2007, 18: 495704
- 65 Li G, Li Y, Qian X, Liu H, Lin H, Chen N, Li Y. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2611–2615
- 66 Long M, Tang L, Wang D, Li Y, Shuai Z. *ACS Nano*, 2011, 5: 2593–2600
- 67 Luo G, Qian X, Liu H, Qin R, Zhou J, Li L, Gao Z, Wang E, Mei WN, Lu J, Li Y, Nagase S. *Phys Rev B*, 2011, 84: 075439
- 68 Qian X, Ning Z, Li Y, Liu H, Ouyang C, Chen Q, Li Y. *Dalton Trans*, 2012, 41: 730–733
- 69 Zhong J, Wang J, Zhou JG, Mao BH, Liu CH, Liu HB, Li YL, Sham TK, Sun XH, Wang SD. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5931–5936
- 70 Zhang X, Zhu M, Chen P, Li Y, Liu H, Li Y, Liu M. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1217–1225
- 71 Li Y, Xu L, Liu H, Li Y. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2572–2586
- 72 Huang CS, Li YL. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016, 32: 1314–1329
- 73 Li YJ, Li YL. *Acta Polym Sin*, 2015, 2: 147–165

- 74 Zhou J, Gao X, Liu R, Xie Z, Yang J, Zhang S, Zhang G, Liu H, Li Y, Zhang J, Liu Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7596–7599
- 75 Kuang C, Tang G, Jiu T, Yang H, Liu H, Li B, Luo W, Li X, Zhang W, Lu F, Fang J, Li Y. *Nano Lett*, 2015, 15: 2756–2762
- 76 Xiao J, Shi J, Liu H, Xu Y, Lv S, Luo Y, Li D, Meng Q, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401943
- 77 Ren H, Shao H, Zhang L, Guo D, Jin Q, Yu R, Wang L, Li Y, Wang Y, Zhao H, Wang D. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500296
- 78 Jin Z, Zhou Q, Chen Y, Mao P, Li H, Liu H, Wang J, Li Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 3697–3702
- 79 Huang C, Zhang S, Liu H, Li Y, Cui G, Li Y. *Nano Energy*, 2015, 11: 481–489
- 80 Du H, Yang H, Huang C, He J, Liu H, Li Y. *Nano Energy*, 2016, 22: 615–622
- 81 Qi H, Yu P, Wang Y, Han G, Liu H, Yi Y, Li Y, Mao L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5260–5263
- 82 Liu R, Liu H, Li Y, Yi Y, Shang X, Zhang S, Yu X, Zhang S, Cao H, Zhang G. *Nanoscale*, 2014, 6: 11336–11343
- 83 Yang N, Liu Y, Wen H, Tang Z, Zhao H, Li Y, Wang D. *ACS Nano*, 2013, 7: 1504–1512
- 84 Wang S, Yi L, Halpert JE, Lai X, Liu Y, Cao H, Yu R, Wang D, Li Y. *Small*, 2012, 8: 265–271
- 85 Zhang S, Cai Y, He H, Zhang Y, Liu R, Cao H, Wang M, Liu J, Zhang G, Li Y, Liu H, Li B. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4738–4744

Design and self-assembly of advanced functional molecular materials—from low dimension to multi-dimension

Yuliang Li^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

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

*Corresponding author (email: ylli@iccas.ac.cn)

Abstract: On the basis of the design and synthesis of functional molecules, considering the key scientific issues of energy principle, match between structure and properties, and complex physical and chemical phenomena at small-scale, the new self-assembly methods were established to develop self-assembly techniques for molecular aggregation materials with controllable sizes and structures, and some large area, highly ordered molecular aggregation materials were constructed. Ordered heterogeneous and homogeneous materials and surface/interface issues, especially interface activity, interface connecting were investigated. The strong dependence of property and functionality on the morphology, size and dimension in the molecular aggregation materials was proved. The synthesis method for a new allotrope of carbon, graphydyne, was established, the first successful synthesis of two-dimensional carbon allotrope graphydyne with band gap of 0.46 eV on the copper foil was achieved, and the application of graphydyne in the area of information technology, electronics, energy, catalysis and photovoltaic were investigated. These studies are of great scientific significance on chemistry, materials science, physics, microelectronics and other basic scientific research and related interdisciplinary areas, showing important academic value and potential applications in the area of micro-nano electronics, field emission, photoelectric conversion and biosensors.

Keywords: one-dimensional nanomaterials, heterostructure materials, organic charge-transfer complex, graphydyne, self-assembly

doi: [10.1360/N032016-00210](https://doi.org/10.1360/N032016-00210)