二维碳石墨炔研究进展与展望

陈彦煊, 刘辉彪*, 李玉良*

中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: liuhb@iccas.ac.cn; ylli@iccas.ac.cn

2016-04-11 收稿, 2016-06-11 修回, 2016-06-12 接受, 2016-08-31 网络版发表

摘要 石墨炔是由二炔键将6个苯环共轭连接形成的具有二维平面网络结构的全碳分子, 其 sp 与 sp^2 杂化态的成键方式决定了它的独特分子构型, 使其具有优异的电学、光学和光电性能, 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. 自2010年被成功合成后, 石墨炔的研究吸引了不同领域科学家的广泛关注, 已经在石墨炔的理论预测、合成方法及应用方面开展了大量研究工作, 使石墨炔研究稳定地进入了一个较快发展时期, 并正在形成了一个研究热点和领域. 本文总结了石墨炔近3年来的最新研究成果, 重点描述了石墨炔的电学、电化学和催化性质及功能化等方面的研究进展, 并对未来的研究进行了展望.

关键词 石墨炔, 电学, 电化学, 催化, 功能化

碳科学的快速发展已经广泛并深入地影响到了诸多学科和高技术科技的各个领域, 在多学科交叉中展现了强大的生命力, 并形成了一个有广泛学科内容和潜在应用前景的研究领域, 碳科学也是目前最具活力和最有竞争力的研究领域之一. 碳具有 sp^3 , sp^2 和 sp 3种杂化态, 通过不同杂化态可以形成多种碳的同素异形体. 自然界中主要存在 sp^3 杂化态的金刚石和 sp^2 杂化态的石墨两种碳的同素异形体^[1], 人工制备的碳的同素异形体有无定形碳、碳纤维、石墨层间化合物、柔性石墨、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等^[2~10]. 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, 石墨炔是由1, 3-二炔键将苯环共轭连接形成的具有二维平面网络结构的全碳分子, 其 sp 与 sp^2 杂化态的成键方式决定了它的独特分子构型(图1(a)). 石墨炔是由苯环、 $C\equiv C$ 键构成的具有18个C原子的大三角形环, 其孔径大约2.5 Å, 晶格长度 $a=b=9.44$ Å. 石墨炔中 sp 和 sp^2 杂化的炔键和苯环, 使其构成了单层二维平面构型, 为保持构型的稳定, 单层石墨炔在

无限的平面扩展延伸中会形成一定的褶皱(图1(b)). 石墨炔分子之间通过范德华力和 π - π 相互作用形成层状结构, 18个C原子的大三角形环在层状结构中则构成了三维孔道结构, 从而使石墨炔具有丰富的碳化学键、很高的 π -共轭性、宽面间距、均匀分散的孔道构型以及可调控的电子结构. 因此, 石墨炔同时具有平面二维材料和三维多孔材料的结构和许多独特性质, 在信息技术、电子、能源、催化以及光电等领域具有重要应用前景.

自从石墨炔被提出后, 国际上许多著名研究组先后开展了探索研究^[10~13]. 直至2010年, 本课题组^[14,15]首次在国际上通过化学方法成功地合成大面积碳的新型同异形体——石墨炔(graphdiyne)薄膜, 使碳材料家族又诞生了一个新成员, 开辟了人工化学合成新碳同素异形体的先例, 为石墨炔从理论研究迈向实验测试奠定了基础. 石墨炔的化学合成, 极大地推动了石墨炔的研究, 引起了国际上不同领域研究人员的高度关注和极大兴趣, 并逐渐形成了碳科学中的一个新领域. 最近的研究结果表明, 石墨炔在能

引用格式: 陈彦煊, 刘辉彪, 李玉良. 二维碳石墨炔研究进展与展望. 科学通报, 2016, 61: 2901–2912

Chen Y H, Liu H B, Li Y L. Progress and prospect of two dimensional carbon graphdiyne (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2901–2912, doi: 10.1360/N972016-00483

图1 (网络版彩色)石墨炔的分子结构(a)和平面构型(b)
Figure 1 (Color online) The molecular structure (a) and planar configuration (b) of graphdiyne

源、光电转换、催化、电子等诸多领域均显示出了优越的性质和性能. 著名期刊 *Nanotechnology* 2015年以“2015~2025二维材料机遇分析”为专题, 将石墨炔单列一章进行了评述, 指出其在电子、汽车、航空航天、电信、医疗以及高冲击领域的重要潜在应用价值. 本文将重点回顾最近3年来石墨炔领域的最新研究成果, 并展望石墨炔在未来的发展前景.

1 电学性质

通过第一性原理计算显示, 石墨炔具有天然的带隙, 是一类本征半导体, 计算结果表明其带隙为 $0.46 \text{ eV}^{[16]}$. 因此石墨炔中存在特别的电荷输运性能, 室温下, 6,6,12-石墨炔的本征空穴和电子迁移率可分别达到 4.29×10^5 和 $5.41 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V s})^{[17]}$. 石墨炔在费米能级上下附近具有两个不同的狄拉克锥, 这表示石墨炔为自掺杂(self-doped)半导体, 原本就具有电荷载流子, 不像石墨烯需要额外掺杂^[18]. β -石墨炔的自旋-轨道耦合可以产生与其电子能带的拓扑性质相关的各种效果, 如内在的自旋-轨道耦合可产生高可调成数的导带, 其在时间反演对称性的存在和不存在条件下均可同时承载拓扑和陈绝缘体, Rashba自旋轨道耦合可用于控制狄拉克锥体在布里渊区的位置和数目^[19]. 多尺度计算结果也表明石墨炔不同于石墨烯, 具有天然的带隙, 并且同时具有高的导电性, 大的塞贝克系数和低的热导率. 在载流子浓度为 $2.74 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 和电子浓度为 $1.62 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 条件下, 石墨炔的室温ZT值可以分别优化为3.0和4.8, 使其在热电领域成为实现“声子-玻璃和电子-晶体”概念的理想体系^[20].

鉴于石墨炔的优良电学特性, 最近几年本课题组^[21]先后建立了系列石墨炔薄膜及多种聚集态纳米结构可控生长新方法, 解决了石墨炔薄膜生长的多

个关键科学问题, 揭示了其生长机理, 并首次确定了石墨炔的结构及其层间距为 0.365 nm , 测定了不同厚度石墨炔薄膜的迁移率(图2, 图S1), 系统深入研究了石墨炔薄膜的基本电学、光学等物理特性以及在能源、光电和催化等领域的应用. 例如, 所获得的少数层石墨炔薄膜厚度可以控制在 $22 \sim 500 \text{ nm}$ 之间, 这些石墨炔薄膜表现出良好的半导体性质, 并且随着石墨炔厚度的减小, 其电导率逐渐增加. 首次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 15 nm 的石墨炔薄膜的迁移率可达到 $100 \sim 500 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 而石墨炔纳米线的电导率高达 $1.9 \times 10^3 \text{ S/m}$, 迁移率为 $7.1 \times 10^2 \text{ cm}^2/(\text{V s})^{[15]}$.

Wang课题组和本课题组^[22]合作利用自组装技术制备了基于石墨炔与ZnO纳米粒子的杂化纳米薄膜, 发现石墨炔与ZnO纳米粒子之间形成的异质结极大地改善了载流子的交换过程, 因此显著提高了光响应, 其对紫外光的响应性(R)高达 1260 A/W , 开/关时间(rise/decay time)达到了 $6.1/2.1 \text{ s}$, 比传统的紫外光探测器($R=174 \text{ A/W}$, rise/decay time = $32.1/28.7$)要好得多(图3). 该研究为石墨炔未来在光电子领域的各种应用提供了新思路, 同时据此可以获得新概念器件, 并拓展其新性能.

由于石墨炔的高电荷传输能力及优良的半导体性能和独特结构在太阳能电池中也获得了重要进展. 孟庆波课题组与本课题组^[23]合作, 首次将石墨炔应

图2 (网络版彩色)石墨炔分子结构模型(a), 石墨炔的薄膜扫描电子显微镜(SEM)图((b), (c)), 和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图(d)^[21]
Figure 2 (Color online) Model of the molecular structure of GDY (a), SEM images ((b), (c)), and HRTEM image (d) of GDY film^[21]

图3 (网络版彩色)石墨炔-ZnO纳米薄膜的紫外光探测器性能测试。(a) I - V 曲线;(b) 开/关时间对比;(c)~(f) 不同光探测器的开关性质。(c) ZnO光探测器;(d) GDY-ZnO双层光探测器;(e) GDY:ZnO光探测器;(f) GDY:ZnO/ZnO双层光探测器^[22]

Figure 3 (Color online) UV detector performance of GDY-ZnO nanofilm. (a) I - V curves of the fabricated photo-detectors; (b) comparison of the rise/decay times; (c)~(f) on-off switching properties of different photo-detector; (c) the ZnO photo-detector; (d) the GDY/ZnO bilayer photo-detector; (e) the GDY:ZnO photo-detector, and (f) the GDY:ZnO/ZnO bilayer photo-detector^[22]

用于钙钛矿太阳能电池,他们将石墨炔掺入钙钛矿太阳能电池聚3-己噻吩(P3HT)空穴传输层中(图4)。由于石墨炔与P3HT之间强的 π - π 堆积相互作用,极大地改善了空穴的传输和电池性能。在P3HT/石墨炔的复合薄膜中,石墨炔不仅具有供电子特性,还具有吸电子特性。紫外光电子能谱研究结果表明,石墨炔加入量越多,薄膜的HOMO能级就越低。这进一步证实

了石墨炔的双键吸电子作用有助于提高P3HT中载流子浓度,从而使钙钛矿与P3HT之间的空穴转移更顺畅。瞬态光致发光光谱结果也证实了石墨炔的引入显著提高了电池器件的空穴分离和传输特性。由于空穴传输性能的提高及部分石墨炔额外提供的散射性质,基于P3HT/石墨炔复合钙钛矿电池的平均光电转换效率提高了20%,最高效率达到14.58%。同

图4 (网络版彩色)石墨炔基钙钛矿太阳能电池及其光伏性能. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层((a), (b)), P3HT层(c)和P3HT/GDY(d)的SEM图; (e) J - V 曲线; (f) IPCE谱图^[23]

Figure 4 (Color online) Graphdiyne-based perovskite photovoltaic solar cell and its performance. SEM images of as-prepared perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer on mesoporous TiO_2 ((a), (b)); pristine P3HT on perovskite layer (c) and P3HT/GDY on the surface of perovskite layer (d); (e) J - V characteristics; (f) IPCE spectra of perovskite solar cells^[23]

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. 随后, 酒同钢课题组和本课题组^[24]合作将石墨炔掺杂在倒置结构的钙钛矿太阳能电池的PCBM电子传输层中(图5), 有效地提高了电子传输层的电导, 同时增强了电子迁移率和有效的电荷提取能力; 不仅改善了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. 优化后的光电转化效率(PCE)增加了近30%, 达到了15.8%, 当输出的PCE为14.4%时, 可以得到极小的迟滞和稳定的输出功率, 为石墨炔进一步的应用开发以及钙钛矿电池

器件的研究提供了新思路.

石墨炔还能极大地提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率, Wang课题组^[25]将石墨炔纳米片与铂纳米颗粒形成复合物, 发现石墨炔片/铂纳米颗粒复合物对于 I^{3-}/I^- 氧化还原电对的反应显现出优异的催化活性. 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, 极大地改善了其催化活性以及电子传输能力, 所获得的石墨炔片/铂纳米颗粒复合物催化活性要优于还原氧化的石墨烯/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对电极的染料敏化太阳能电池能量转化效率具有极大的提高. 最近, 张锦和刘忠范课题组^[26]发展了一种制备了石墨

图5 (网络版彩色)石墨炔基倒置结构钙钛矿太阳能电池及其性能。(a) 电池结构; (b) J - V 曲线; (c) 稳态效率; ITO/PCBM(d)和ITO/PCBM:GD(e)的导电原子力显微镜(AFM)图^[24]

Figure 5 (Color online) Graphdiyne-based inverted structure perovskite solar cells and its performance. (a) Device architecture of perovskite solar cell; (b) J - V characteristic curves; (c) steady-state efficiency; conductive AFM images of ITO/PCBM (d) and ITO/PCBM:GD film (e)^[24]

炔纳米墙阵列的新方法(图6), 该阵列具有优良的场发射性能, 其开启电场为 $6.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, 阈值电场为 $10.7 \text{ V}/\mu\text{m}$, 仅次于石墨炔纳米管阵列^[27]。

2 电化学性质

石墨炔兼具二维材料和三维多孔材料的特征, 并具有优良的电子传输性能, 其大比表面积和多孔通道可以容纳大量的离子如锂离子等, 因此可以作为锂离子相关储能器件的材料。Srinivasu和Ghosh^[28]通过第一性原理计算证实石墨炔可以得到两倍于石墨的容量, 其对应的嵌锂电位在 $1.9\sim 2.9 \text{ V}$ 。Chandra Shekar等人^[29]和Sun等人^[30]利用密度泛函理论计算发现, 由于炔键的存在, 原子的密度降低, 石墨炔通过表面吸附锂的方式可以形成 LiC_3 , 其理论比容量可达约 744 mAh/g , 两倍于石墨的理论容量; 同时由于石墨炔的大三角孔隙还可以使锂离子在石墨炔的层间穿越, 形成平面扩散(out-of-plane diffusion), 其扩散的能垒仅有 $0.18\sim 0.84 \text{ eV}$, 因此极大提高了其扩散速率。Luo课题组^[31,32]采用第一性原理计算研究了锂在单层石墨炔的能量和动力学过程, 发现Li在石墨

炔的3种可能存储位点, 分别是接近苯环中心以及18-C大三角形孔隙的中心, 可以形成 LiC_{18} , LiC_9 和 LiC_3 ; 在这种多孔结构的石墨炔中, 锂在其中的扩散方向将不局限于平行于石墨炔层的层间平面空间内, 同时也能通过18-C大三角形孔隙穿梭, 在垂直于石墨炔层的方向上快速扩散, 即实现层内和层间三维方向上的扩散运动, 使石墨炔可作为具有高倍率性能和高功率密度的锂离子电池负极材料^[33,34]。

本课题组^[35]首先在实验上实现了石墨炔的高储锂性能, 利用石墨炔薄膜制备了3种不同厚度石墨炔膜, 组装成扣式半电池(图7), 3种石墨炔薄膜GDY-1, GDY-2和GDY-3的厚度分别为 $10.9, 22.1, 30.9 \mu\text{m}$ 。结果表明, 石墨炔薄膜越薄储锂性能越好。GDY-1在前200圈中, 容量从 320 增加到 495 mAh/g (GDY-2的容量从 185 增加到 260 mAh/g , GDY-3的容量从 101 增加到 127 mAh/g); 在随后的200圈中容量一直保持稳定, 循环400圈后最终可以获得 520 mAh/g 的容量(GDY-2为 285 mAh/g , GDY-3为 136 mAh/g), 接近石墨炔的理论容量 744 mAh/g 。GDY-1即使在较大的电流密度, 比如 2 A/g , 其容量依然能稳定可逆循环

图6 (网络版彩色)石墨炔纳米墙阵列。(a) 实验装置示意图; 石墨炔纳米墙的SEM((b)~(d))和AFM(e)图^[26]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the experimental setup. SEM (b)~(d) and AFM (e) images of graphdiyne nanowalls^[26]

1000圈以上, 保持在420 mAh/g. 这不仅显示石墨炔可以作为一个很好的储锂材料, 同时也可用于大电流的快速充放电. 通过对石墨炔的理论质量密度与实验数据进行对比, 确认了石墨炔储锂主要是一个嵌入和吸附混合的过程, 与理论计算的结果相符. Zhang等人^[36]利用石墨炔粉末作为锂离子电池负极材料组装成2032型扣式半电池, 研究结果表明石墨炔展现了高容量和良好的循环稳定性以及较高的库仑效率. 在50 mA/g电流密度下循环200圈后仍然获得552 mAh/g的可逆容量(理论容量744 mAh/g), 第10圈以后其库仑效率仍高于98%. 在200, 500 mA/g电流密度下循环400圈后分别获得345和266 mAh/g的容量, 从第10圈以后依然没有容量的损失; 在1, 2和4 A/g下, 仍然可以获得210, 158和105 mAh/g的可逆容量. 主要是由于石墨炔较高的比表面积和良好的化学稳定性, 其多孔结构和较低的锂离子扩散阻力有利于石墨炔表面离子和电子的快速传输, 因而非常适合在大电流密度下充放电.

3 催化性质

石墨炔本身被认为是一类优良的催化剂. Cai课

题组^[37]通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算认为石墨炔可以在低温下催化氧化CO, 并且是一类优秀的无金属氧气还原电催化剂. Wang课题组^[38]发现TiO₂(001)-石墨炔复合物比TiO₂(001)和TiO₂(001)-石墨烯复合物具有更强的电子结构、电荷分离以及氧化能力, 是一类用于高效光催化的优秀候选材料. TiO₂(001)-石墨炔复合物光催化降解亚甲基蓝的速率常数是TiO₂(001)的1.63倍, 是TiO₂(001)-石墨烯复合物的1.27倍. Chen课题组^[39]利用石墨炔与氧化石墨烯交联后进一步与银/溴化银杂化, 研究结果表明, 在可见光照射下降解甲基橙污染物, 银/溴化银/氧化石墨烯/石墨炔复合物显示了比银/溴化银、银/溴化银/氧化石墨烯及银/溴化银/石墨炔强得多的光催化性能. Sakthivel等人^[40]则发现石墨炔与ZnO纳米粒子形成的杂化材料对偶氮内染料具有高效的降解效果, 是ZnO纳米粒子的2倍. 最近, Wu课题组^[41]利用石墨炔与4-巯基吡啶修饰的CdSe量子点之间强的 π - π 相互作用进行组装获得石墨炔-CdSe复合材料(图8), 以此复合材料作为光电化学水裂解电池的空穴转移层, 在中性水溶液中的电流密度高达70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 同时, 在光电阴极的析氢法拉第效率达到了90% $\pm$ 5%, 并在12 h内显示出良好的稳定性. 因此在应用于光催化和光电方面的二维碳材料中, 石墨炔是一种极具竞争优势的潜在材料.

4 石墨炔的功能化

石墨炔的sp-杂化碳原子的本征性质, 使石墨炔更易于掺杂和被修饰, 石墨炔的“面内”图案化反应倾向于发生在三键位置, 从而使碳原子从sp到sp²杂化转化时的平面网络结构得以很好的保留. 基于吸附原子的不同种类和分布, 导致产生的掺杂和修饰后的石墨炔可能呈现不同的导电行为或为半导体和金属性, 这为石墨炔应用提供了更大空间, 并可用于调控石墨炔的结构和能级, 从而选择性地应用于电子和光电子器件、化学传感器或能量储存等领域^[42,43]. 例如, 理论计算表明在石墨二炔上等电子掺杂B和N原子可以稳定构象, 调控其带隙^[44]. Sarkar课题组^[45]通过第一性原理方法计算表明, B-N掺杂石墨炔的带隙可以通过B-N掺杂来调控, 而自旋极化计算表明这些结构不具磁性, 其带隙的可调性使其在纳米电子器件领域的应用颇具灵活性. 石墨炔-BN复合材料的电子结构可通过费米能级的有效移动来调控,

图7 (网络版彩色)石墨炔薄膜作为锂离子电池电极材料及其电池性能。(a) 电池示意图; (b), (c) GDY-1, GDY-2 和 GDY-3 在不同条件下的循环性能; (d) GDY-1 的速率性能^[35]

Figure 7 (Color online) GDY film as an electrode material for lithium ion batteries and its performance. (a) Schematic of an assembled GDY-based Li-ion battery; (b), (c) cycle performance of the GDY-1, GDY-2, and GDY-3 electrodes; (d) rate performance of the GDY-1 electrode^[35]

带隙随电场的增加而降低, 局部电子密度分布和马利肯电荷的传导表明场发射性能得到显著改善。同时, 结合能大致随电场增加而增强, 这有利于石墨炔-BN复合材料的稳定性增加。此外, 电离势能随电场以及功函数的增加而线性降低, 也证明了场发射性能的提高^[46]。理论计算结果表明, B原子适当地取代石墨炔的一些碳原子, 所获得的B掺杂的石墨炔能预嵌入部分锂, 是一类优良的储氢材料^[47]。Zhang课题组^[48]利用高温N掺杂石墨炔, 发现N掺杂石墨炔具有优越的氧还原电催化性能, 其电催化活性与用于碱性燃料电池氧还原的商业Pt/C催化剂相当。在这种介质中, N掺杂石墨炔比Pt/C催化剂具有更好的稳定性和对交叉效应的耐受性。他们进一步用N和F对石墨炔进行掺杂, 发现无金属掺杂的石墨炔在半电池和全电池中具有无可比拟的电催化活性, 其电流密度比商用Pt/C电极要好得多, 其稳定性、耐甲醇透过和

CO中毒的能力更是得到了极大提高^[49]。

石墨炔具有很低的功函数和高共轭的电子结构特点, 可以作为还原剂和稳定剂用于快速制备高分散无表面活性剂的钯(Pd)纳米粒。Mao课题组^[50]发现氧化石墨炔能形成Pd/氧化石墨炔纳米复合物, 高分散和无表面活性剂的Pd团簇的协同效应使该纳米复合物在还原对硝基苯酚上显示出了比Pd/氧化石墨烯、Pd/多层碳纳米管和商品化的Pd/碳高得多的催化性能。其催化速率是Pd/多层碳纳米管的40倍, Pd/氧化石墨烯的11倍, 商品化的Pd/碳的5倍(图9)。

此外, 理论研究表明石墨炔还可以用作氨基酸的检测^[51]和热电材料^[52]。Zhang课题组^[53]通过使用泡沫铜制备了基于PDMS与石墨炔的复合材料PGDBF, 表现出优异的超疏水性, 接触角达到160°。这类材料用于高效油/水分离且具有良好的再生性, 展示了石墨炔在分离领域的潜在应用前景。

图8 (网络版彩色)石墨炔-CdSe量子点(QD)复合物作为光阴极产氢性能。(a) 光电化学电池的原理图; (b) 开路电位响应; (c) LSV扫描; (d) 光电解时所产生的氢气的量; (e) 12 h测试过程中的电流密度^[41]

Figure 8 (Color online) GDY/CdSe QDs as photocathodes for hydrogen production. (a) Schematic diagram of the photoelectrochemical cell; (b) open circuit potential response; (c) LSV scanning; (d) amount of evolved hydrogen and recorded charge carrier during photoelectrolysis; (e) controlled potential electrolysis of the CdSe QDs/GDY photocathode during 12 h test^[41]

5 结论与展望

本文综述了石墨炔最近3年来的理论和实验研究的最新进展。石墨炔的研究吸引了不同领域科学家的广泛关注,科学家已经在石墨炔的理论预测、合成方法及应用方面开展了大量研究工作,发展了表征方法,确证了其结构。美国、加拿大、日本、澳大利亚、德国、印度等国家和中国科学院化学研究所、物理研究所、过程工程研究所、青岛生物能源与过程研究所、北京大学、清华大学、南京大学、苏州大学、

北京科技大学、北京交通大学的相关课题组相继开展了研究,使石墨炔研究进入了一个稳定的较快发展时期,并正在形成一个新的研究热点和领域。目前,石墨炔材料的可控宏量制备、结构表征与性能的调控及其重大基础等方面尚缺乏突破性进展。单层石墨炔薄膜及少数层薄膜的可控合成及适合于石墨炔材料的新表征方法与技术是石墨炔材料的研究急需解决的关键问题。石墨炔研究的核心科学问题包括可控合成方法学及其物理、化学等现象,可控层数结构

图9 (网络版彩色)Pd/氧化石墨炔纳米复合物高效还原4-硝基苯酚。Pd/GDY(a)和Pd/GDYO(c)的TEM图; Pd/GDY(b)和Pd/GDYO(d)的HRTEM图; (e) 不同催化剂还原4-硝基苯酚性质^[50]

Figure 9 (Color online) Pd/graphdiyne oxide (GDYO) composites as high efficient reduction for 4-nitrophenol. TEM images of Pd/GDY (a) and Pd/GDYO (c); HRTEM images of Pd/GDY (b) and Pd/GDYO (d). (e) Plots of $\ln(C_t/C_0)$ as a function of the reaction time for the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by four different catalysts^[50]

组成的微观结构及宏观材料本征性质和性能的规律, 多尺度表征新技术、以及石墨炔材料生长、组装、演变等基本过程。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, 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^[54]。

参考文献

- 1 Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 2010, 9: 868–871
- 2 Haddon R C. Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science*, 1993, 261: 1545–1550
- 3 Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem Rev*, 2010, 110: 132–145
- 4 Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes: The route toward applications. *Science*, 2002, 297: 787–792
- 5 Kroto H W, Curl R F, Smalley R E, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162–163
- 6 Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, et al. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 198–201
- 7 Novoselov K S, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 8 Balaban A T, Rentia C C, Ciupitu E. Chemical graphs VI estimation of the relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. *Rev Roum Chim*, 1968, 13: 231–247
- 9 Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *J Chem Phys*, 1987, 87: 6687–6699
- 10 Haley M M. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures. *Pure Appl Chem*, 2008, 80: 519–532
- 11 Coluci V R, Galvao D S, Baughman R H. Theoretical investigation of electromechanical effects for graphyne carbon nanotubes. *J Chem Phys*, 2004, 121: 3228–3237
- 12 Haley M M, Brand S C, Pak J J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: Synthesis of graphdiyne substructures. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 836–838
- 13 Narita N, Nagai S, Nakao K, et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys Rev B*, 1998, 58: 11009–11014
- 14 Li G X, Liu H B, Li Y L, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258

- 15 Li Y J, Liu H B, Li Y L. Graphdiyne and graphyne: From theoretical predictions to practical construction. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2572–2586
- 16 Ivanovskii A L. Graphynes and graphdienes. *Prog Solid State Chem*, 2013, 41: 1–19
- 17 Chen J M, Wang D, Shuai Z G. Carrier mobility in graphyne should be even larger than that in graphene: A theoretical prediction. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1443–1448
- 18 Cao J, Tang C P, Xiong S J. Analytical dispersion relations of three graphynes. *Phys B Cond Matter*, 2012, 407: 4387–4390
- 19 Miert G V, Smith C M, Juricic V. High-Chern-number bands and tunable Dirac cones in β -graphyne. *Phys Rev B*, 2014, 90: 081406(R)
- 20 Sun L, Jiang P H, Shi J. Graphdiyne: A two-dimensional thermoelectric material with high figure of merit. *Carbon*, 2015, 90: 255–259
- 21 Qian X M, Liu H B, Li Y L, et al. Self-catalyzed growth of large-area nanofilms of two-dimensional carbon. *Sci Rep*, 2015, 5: 7756–7762
- 22 Jin Z W, Zhou Q, Chen Y, et al. Graphdiyne: ZnO nanocomposites for high-performance UV photodetectors. *Adv Mater*, 2016, 28: 3697–3702
- 23 Xiao J Y, Li Y L, Meng Q B, et al. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells based on graphdiyne (GD)-modified P3HT hole-transporting material. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401493
- 24 Kuang C Y, Fang J F, Li Y L, et al. Highly efficient electron transport obtained by doping pcbm with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2015, 15: 2756–2762
- 25 Ren H, Zhao H J, Wang D, et al. A new graphdiyne nanosheet/Pt nanoparticle-based counter electrode material with enhanced catalytic activity for dye-sensitized solar cells. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500296
- 26 Zhou J Y, Li Y L, Liu Z F, et al. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7596–7599
- 27 Li G X, Liu H B, Li Y L, et al. Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2611–2615
- 28 Srinivasu K, Ghosh S K. Graphyne and graphdiyne: Promising materials for nanoelectronics and energy storage applications. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 5951–5956
- 29 Chandra Shekar S, Swathi R. Rattling motion of alkali metal ions through the cavities of model compounds of graphyne and graphdiyne. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 8632–8641
- 30 Sun C H, Searles D J. Lithium storage on graphdiyne predicted by DFT calculations. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 26222–26226
- 31 Zhang Y Y, Pei Q X, Wang C M, et al. A molecular dynamics investigation on thermal conductivity of graphynes. *Comput Mater Sci*, 2012, 65: 406–410
- 32 Zhang H Y, Xia Y Y, Zhao M W, et al. Graphdiyne: A promising anode material for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. *J Appl Phys*, 2013, 113: 044309
- 33 Du H P, Yang H, Huang C S, et al. Graphdiyne applied for lithium-ion capacitors displaying high power and energy densities. *Nano Energy*, 2016, 22: 615–622
- 34 Hwang H J, Kwon Y, Lee H. Multilayer graphynes for lithium ion battery anode. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6919–6923
- 35 Huang C S, Cui G L, Li Y L, et al. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage. *Nano Energy*, 2015, 11: 481–489
- 36 Zhang S L, Liu H B, Li Y L, et al. Bulk graphdiyne powder applied for highly efficient lithium storage. *Chem Commun*, 2015, 51: 1834–1837
- 37 Wu P, Du P, Cai C X, et al. Graphdiyne as a metal-free catalyst for low-temperature CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 20472–20479
- 38 Yang N L, Li Y L, Wang D, et al. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO_2 : From theory to experiment. *ACS Nano*, 2013, 7: 1504–1512
- 39 Zhang X, Li Y, Liu M H, et al. Pristine graphdiyne-hybridized photocatalysts using graphene oxide as a dual-functional coupling reagent. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1217–1225
- 40 Sakthivel T, Sang J K, Gunasekaran V, et al. Graphdiyne-ZnO nanohybrids as an advanced photocatalytic material. *J Phys Chem C*, 2015, 19: 22057–22065
- 41 Li J, Liu Z F, Wu L Z, et al. Graphdiyne: A metal-free material as hole transfer layer to fabricate quantum dot-sensitized photocathodes for hydrogen production. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3954–3957
- 42 Kim B G. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones. *Phys Rev B*, 2012, 86: 115435
- 43 Zheng J J, Zhao Y L, Gao X F, et al. Two-dimensional carbon compounds derived from graphyne with chemical properties superior to those of graphene. *Sci Rep*, 2013, 3: 1271
- 44 Bu H X, Zhao M W, Wang Z H. Isoelectronic doping of graphdiyne with boron and nitrogen: Stable configurations and band gap modification. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 3934–3939

- 45 Ngangbam B S, Barnali B, Utpal S. A first principle study of pristine and BN-doped graphyne family. *Struct Chem*, 2014, 25: 1695–1710
- 46 Gong J, Tang Y Q, Yang P, et al. Investigation on field emission properties of graphdiyne–BN composite. *J Molecular Struct*, 2014, 1064: 32–36
- 47 Lu R F, Xiao C Y, Deng K M, et al. Boron-substituted graphyne as a versatile material with high storage capacities of Li and H₂: A multiscale theoretical study. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 16120–16126
- 48 Liu R J, Li Y L, Zhang G J, et al. Nitrogen-doped graphdiyne as a metal-free catalyst for high-performance oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 2014, 6: 11336–11343
- 49 Zhang S S, Li Y L, Li B, et al. Heteroatom doped graphdiyne as efficient metal free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4738–4744
- 50 Qi H T, Li Y L, Mao L Q, et al. Graphdiyne oxides as excellent substrate for electroless deposition of Pd clusters with high catalytic activity. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5260–5263
- 51 Chen X, Guo L, Zhang S L, et al. Graphdiyne as a promising material for detecting amino acids. *Sci Rep*, 2015, 5: 16720
- 52 Sun L, Zhang J, Shi J. Graphdiyne: A two-dimensional thermoelectric material with high figure of merit. *Carbon*, 2015, 90: 255–259
- 53 Gao X, Zhou J Y, Du R, et al. Robust superhydrophobic foam: A graphdiyne-based hierarchical architecture for oil/water separation. *Adv Mater*, 2016, 28: 168–173
- 54 Huang C S, Li Y L. Structure of 2D graphdiyne and its application in energy fields (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2016, 32: 1314–1329 [黄长水, 李玉良. 二维碳石墨炔的结构及其在能源领域的应用. *物理化学学报*, 2016, 32: 1314–1329]

补充材料

图 S1 不同厚度石墨炔薄膜的电导率和空穴迁移率

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.

Progress and prospect of two dimensional carbon graphdiyne

CHEN YanHuan, LIU HuiBiao & LI YuLiang

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

New materials have been consented as one of the important keys to break through the bottleneck of science and technology. Motivated by this, lots of researchers make efforts to discover or develop new materials in unconventional architectures. In the past two decades, tremendous efforts have been devoted to finding new carbon allotropes such as fullerene, carbon nanotube, and graphene. Different carbon allotropes have been demonstrated by altering the periodic binding motif consisted of sp , sp^2 and sp^3 hybridized carbon atoms. These carbon materials with great advantages of structure and electronic structure, the practical experiments, displaying many applications in the fields of catalyst, rechargeable battery, solar cell, information technology, gas separation, water purification and electronic device. The theoretical prediction and practical advances in graphdiyne (GDY) discussed here indicate that these new two-dimensional (2D) carbon allotropes are being introduced as next-generation materials in the carbon family.

GDY is an all-carbon molecule with 2D planar network structure, which is connected to six adjacent benzene rings through two carbon-carbon triple bonds, and features assembled layers of sp - and sp^2 -hybridized carbon atoms. GDY is a new one-atom-thick carbon allotrope. It is predicted to be the most stable carbon 2D network containing diacetylenic linkages. Since 2010, the GDY film was first synthesized on the surface of copper foil via an *in situ* Glaser coupling reaction, more and more researchers drew their attention to this new planar, layered material. The fascinating structure and electronic properties enable GDY as promising candidates in many applications. The extensive research on theoretically prediction, synthesis method and application of GDY has been frequently reported. The research of GDY is growing to become a new research focus and field.

This review summarizes the research results of GDY in recent three years, focusing on the research progress of GDY in electrical, electrochemical and catalytic properties and functionality. The main contents are as follows: (1) Electrical properties of GDY. The basic electrical and opt-electronic properties of GDY including theory and experimental have been described and GDY is used for high efficient UV photodetector and high performance materials in perovskite and dye-sensitized solar cells and so on. (2) Electrochemical properties of GDY: GDY is a high efficiency lithium storage material with high specific capacities, outstanding rate performances, and along cycle lives. (3) Catalytic properties of GDY. The GDY doped with inorganic semiconductor nanomaterial could be as excellent catalysts. (4) Functionalized GDY. The presence of carbon-carbon triple bonds in GDY provides the opportunity to introduce metal atoms and organic groups. The pore size of GD sheets can be further tuned by replacing the carbon atoms in the linear atomic chains with heteroatoms such as N, B and so on.

Finally, we raise the key issues that need to be addressed in the future. Up to now, GDY has attracted attention of scientists in different fields, in which scientists have carried out extensive research in theory, synthesis method and application of GDY. These studies induce GDY enter a rapid development period. However, the breakthrough in major basic research such as controlling scalable-preparation and properties, structure characterization of GDY is lack. Controlled synthesis of monolayer and a few layers of GDY film, adapted to new characterization methods and technology for GDY are the key issues and need to be resolved. Although GDY research is still in its infancy, many challenges and opportunities are remaining. Some promising applications such as use in energy storage, electronics, catalysis and photovoltaics, separation membranes have been demonstrated, and more applications will be gradually discovered and developed.

graphdiyne, electronics, electrochemistry, catalytic properties, functionality

doi: 10.1360/N972016-00483