

石墨炔在光催化中的应用

靳治良

(北方民族大学化学与化学工程学院, 宁夏太阳能化学转化技术重点实验室,
国家民委化工技术基础重点实验室, 银川 750021)

摘 要: 石墨炔是一种新型碳的同素异形体, 其独特的结构使得该物质具有理想的高强度、导电性、导热性、透光性和高载流子迁移率、热导率等。石墨炔具有天然的带隙, 属于本征半导体, 具有特别的电荷输运性能。石墨炔与无带隙的石墨烯相比, 在 0.45~1.30 eV 范围内显示出带隙, 这使其在电子、催化、光学和机械方面具有强大的应用潜能, 为碳材料的基础和应用研究提供新的空间、带来了新的内涵, 引起了广泛的关注。此外, 石墨炔在 Fermi 能级上下附近具有 2 个不同的 Dirac 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, 不需要像石墨烯一样要通过额外掺杂实现。石墨炔是十分契合的潜在的且卓越的光催化材料, 理论上只需修饰构建活性位点即可高效光诱导反应。

关键词: 石墨炔; 制备; 光催化; 产氢

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0106-11

网络出版时间: 2022-12-02



Application of Graphdiyne in Photocatalysis

JIN Zhiliang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Key Laboratory of Solar Chemical Conversion Technology, Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Graphdiyne (GD) is one of carbon allotropes with the unique structure and has ideal high strength, excellent light transmittance, electrical conductivity, high carrier mobility, and thermal conductivity. GD with a natural band gap is an intrinsic semiconductor with special charge transport properties. GD shows a band gap in the range of 0.45 to 1.30 eV, compared with graphene without band gap, which has a promising potential for electronic, catalytic, optical and mechanical applications. Also, GD has two different Dirac cones near the top and bottom of the Fermi energy level, indicating that GD is a self-doped semiconductor with charge carriers and does not require additional doping like graphene. GD can be used as a potential and excellent photocatalytic material, and theoretically it is needed to be modified to build active sites for efficient photo-induced reactions.

Keywords: graphdiyne; preparation; photocatalysis; hydrogen production

碳的同素异形体可以根据碳原子杂化的多样性和灵活性(sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化碳原子)构筑骨架。自然界中碳的同素异形体有 2 种主要的存在形式: 金刚石和石墨, 它们的结构特点是分别以 sp^3 和 sp^2 杂化的碳原子延伸构筑骨架。同时, 富勒烯、碳纳米管、石墨烯的发现丰富了 sp^2 杂化碳材料的种类, 并分别作为零维、一维和二维的材料得到了广泛的

应用。科学家们对碳的同素异形体的研究取得了举世公认的伟大成就, 如富勒烯的研究获得了 1996 年诺贝尔化学奖, 碳纳米管的研究获得了 2008 年诺贝尔化学奖。时隔 2 年, 石墨烯的研究获得了 2010 年诺贝尔化学奖。在竞争如此异常激烈的碳材料领域, 李玉良^[1]将 sp 杂化碳原子引入碳材料骨架中, 于 2010 年首次成功设计合成出一种新的

收稿日期: 2022-07-19。 修订日期: 2022-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金(22062001)。

第一作者: 靳治良(1966—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-07-19. Revised date: 2022-08-05.

First author: JIN Zhiliang (1966—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zl-jin@nwnu.edu.cn

碳同素异形体—石墨炔(GD)。并在此后的 10 年,又相继取得了一系列的研究成果且在这一领域一直处在世界科研前沿^[1-2]。

石墨炔是一种新型碳的同素异形体,于 1968 年被提出^[3]。它由 1,3-二炔键连接的共轭苯环形成的二维平面网络结构,平面碳(sp^2 和 sp 杂化碳原子)的骨架使这一类物质具有丰富的碳化学键、大的共轭体系、宽的晶面间距、高孔隙率、优异的化学稳定性和热稳定性等卓越的半导体性质。其显著特点是: sp 杂化、具有本征带隙、超大空间结构、结构稳定且化学活性高、刚性、高活性、 π 键易断裂、二维平面和刚性,是碳家族中具有卓越性能的一类新型材料^[4-6]。譬如,石墨炔是具有理想的高强材料(抗拉强度约 800 GPa)、理想的导电材料(承载电流可达 $10^9/\text{cm}^2$)、理想的导热材料[室温热导率 3 500 W/(m·K)]、理想的传感材料(原子几乎全部裸露在表面上)、优异的透光性(光吸收: 2.3%/Layer)、优异的导电性(30 Ω/sq ; $1.0 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$)、极高的载流子迁移率($-200.00 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)、优异的力学性能(杨氏模量: 1.06 TPa)、极高的热导率[5 000 W/(m·K)]。这些性质使石墨炔在电子、光学、储能、催化和机械等方面,如生物传感器、光电、信息技术、防弹衣、防弹装甲、新一代航空航天器、海水淡化、肿瘤治疗等领域具有潜在性和重要的应用前景。石墨炔的基础和应用研究已取得了重要成果,并迅速成为了碳材料研究中的新热点,具有巨大的应用潜能,引起了广泛的关注^[1]。

Nano Tech 2012 年发布的年度报告中回顾了发现的几类重要材料,指出石墨炔的发现提升了对碳材料研究的强烈兴趣。欧盟已将石墨炔等研究列入下一个框架计划,美、英等国也将其列入政府计划,并将石墨炔列入未来最具潜力和商业价值的材料。世界两大著名的商业信息公司 Research and Markets 公司和日商环球讯息有限公司评述了 2019 年前全球纳米技术和材料,将石墨炔列入最具潜力的纳米材料之一。中国也非常重视自己科学家的这项划时代研究成果,石墨炔的研究被科技部作为 2010 年重大基础研究进展列入 2010 年中国科学技术发展报告中。此外,2015 年石墨炔被评为中国科学院发布的“十二五”25 项重大科技成果之一。石墨炔以零维、一维和二维形式构成的材料将会在很多潜在的应用领域与传统的 sp^2 杂化碳原子体系(即富勒烯、纳米管和石墨烯)形成竞争,满足目前对于碳纳米材料日益增长的需求^[1]。

1 石墨炔制备

1968 年著名理论家 Baughman 等^[7]通过计算认为石墨炔结构可稳定存在。在此之后,国际上著名的功能分子和高分子研究组都开始了相关的研究,但是并没有获得成功。在历经 40 余年后,被 Li 等^[2]合成。石墨炔经典的合成方法是以铜箔或泡沫铜作为基底材料在吡啶条件下解离铜离子(Cu^{2+})合成石墨炔^[2]。通过发展石墨炔新的生长方法,使石墨炔大面积聚集态生长,从而构建超薄纳米管和纳米片^[5-9]。此外,为适应不同反应体系而发展的石墨炔在任意基底上生长方法也有助于拓宽石墨炔的应用体系^[9-10]。除此之外,缺陷态石墨炔的合成研究也取得了一些进展,例如,硼掺杂石墨炔薄膜的制备^[11],氢取代石墨炔^[12],氯取代石墨炔^[8]等多种方式。

Liu 等^[10,12-13]创造性的利用化学气相沉积法在低温下制备了超薄(单层)石墨炔。即以六乙炔基苯为单体,银箔为生长基底,在金属基底的催化作用下通过分子间末端炔基的偶联反应在基底上直接生长石墨炔^[13]。此外在现有技术中,专利 CN201010102048.5 公开了一种制备石墨炔薄膜的方法。即前述的表面催化生长方法学,其采用铜离子催化的偶联反应机理^[14-15]。肖胜雄等^[16-17]发明了一种在氮气或氩气保护气氛下,将反应底物 1,3,5-三丙炔基苯与催化剂一起加入反应容器内的反应,再将反应产物进行纯化处理制备石墨炔的方法(专利 CN201510350744.0),并在此后做了一系列深入的应用研究。Lee 等^[18]以碳化钙和三溴苯为原料,通过机械化学方法合成了氢取代石墨单炔,即将六卤苯、碳化钙和球磨珠放入真空球磨罐中密封球磨,再用去离子水洗涤去除未反应的碳化钙和去除未反应的六卤苯,得到类石墨炔粉末,所制备的石墨炔材料有良好的光催化降解活性,可用于光催化降解有机污染物。徐航勋等^[19]的专利 CN109939665A 公开了一种可见光下光解水产氧的氧化石墨炔纳米片及其制备方法。专利 CN101244816A 中,以碳化钙和草酸为原料,在 65~250 $^{\circ}\text{C}$ 的压力反应釜中反应,最后经处理得到相应碳材料。在专利 CN101774570A 与 CN102205959A 中,分别在无模板与有模板条件下,以六乙炔基苯为反应试剂,在 50~80 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,以铜片或铜薄膜层为催化剂在吡啶中偶联 2~8 d 制得相应的石墨炔薄膜与石墨炔纳米管。李英杰等^[20-21]以碳化钙和多卤代烃为原

料通过球磨法合成得到了炔碳纳米材料。

靳治良等^[22]以可溶铜盐为催化剂载体,在单体六(三甲基硅炔基)苯的吡啶盐溶液中液相悬浮体系制备石墨炔并无需进一步纯化分离直接原位应用于光催化分解水制氢,该方法制备的石墨炔特别适合于原位悬浮体系光催化反应及原位改性制备石墨炔基复合材料。针对悬浮体系光催化分解水制氢对催化剂的特殊期望,即催化剂尽量片段化使其具有大的比表面积、高的活性、无需制成薄膜、反应体系有机物残留无需严格纯化分离正好可用于

光催化反应中的电子给体等特点。鉴于石墨炔层层生长叠加容易团聚,以可溶碘化铜/碘化亚铜为催化剂载体,在单体六(三甲基硅炔基)苯的吡啶盐溶液中液相悬浮体系制备出石墨炔并无需进一步剥离分离直接原位应用于光催化分解水制氢。石墨炔通过在吡啶作用下锚定铜离子而获得活性,即以 CuI_2 为模板制备出石墨炔,用氨水除去 CuI_2 得到了纯石墨炔。此后,引入铜的其他可溶盐类为催化剂载体制备了性能相近的石墨炔。合成过程见图 1。

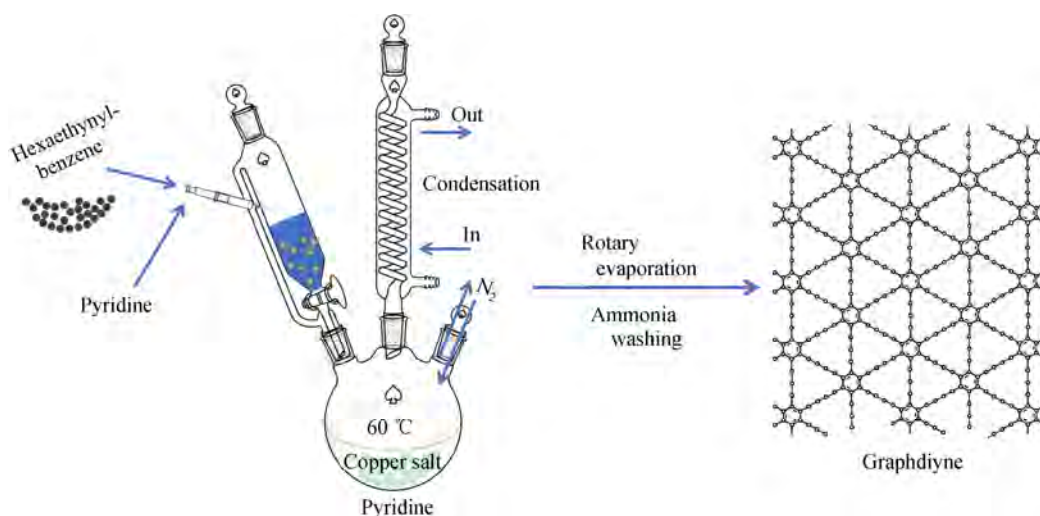


图 1 以可溶性铜盐为催化剂合成石墨炔示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of graphite-alkyne with soluble copper salt as catalyst

石墨双炔的制备较石墨单炔更为困难,特别是大面积石墨双炔的制备,依然面临很大的挑战。近期,余家国等^[23]通过添加研发适当的催化剂组合,采用六溴苯与碳化钙为主要原料,合成出较高品质的石墨二炔。现将石墨炔制备研究进展叙述如下:

1.1 全合成法

为了获得具有一定结构的石墨烯或石墨炔,有机化学家通过探索用设计的分子前驱体进行了石墨烯和石墨炔的全合成制备。基于乙酰基丰富的化学性质而被广泛用于溶液方法制备石墨烯和石墨炔,例如氧化铜介导的 Pd/Cu 催化的氧化乙酰基偶联生成丁烷 1,3-二炔-1,4-二基片段^[12–13], Sonogashira 交叉偶联反应形成芳基乙酰基键,得到了具有苯甲醛和环烯等分段或低聚物的中型支架。全合成方法通常包含复杂的多步合成路线。

1.2 超高压下的表面共价偶联法

超高真空表面共价合成是通过有机前驱体之间的共价反应在金属表面形成一定纳米结构的单原子

厚度二维材料的一种有效方法。在这种方法的过程中,金属表面同时起着催化剂和基底的作用,这种作用具有自限效应,当金属表面被形成的纳米结构覆盖时,由于没有足够的催化剂供应来促进共价反应,从而促进单原子材料的形成。这种合成方法已经应用于多种二维网络的合成,如石墨烯纳米带^[26]、共轭二维低聚物^[27–29]和线性聚合物材料^[24]。为了构建石墨炔的结构,金属表面末端炔烃的表面辅助均偶联反应有望成为单层石墨炔合成的理想方法^[25]。2012 年, Zhang 等^[30]用 STM 观察到石墨炔相关结构的表面辅助合成。在 400 K 退火后, $\text{Ag}(111)$ 表面上沉积的三乙炔基苯(TEB)模块是均匀耦合的,导致具有不规则、开放的多孔网络的二维石墨炔关联结构。在 $\text{Ag}(111)$ 表面退火 2,5-二乙炔基-1,4-二(苯乙炔基)苯后, Liu 等^[31]观察到共价结合的石墨炔分子链的形成。另外在高折射率表面上也可以获得线性的丁二炔支架结构。Cirera 等^[32]利用 $\text{Ag}(877)$ 邻界面制备了长度达 30 nm 的一维石墨

炔延长线。除炔炔末端偶联反应外,脱卤化均偶联反应也是构建高规整低维丁炔支架的有效方法。Sun 等^[33]通过各种末端炔基溴化物在 Au(111)表面的脱卤化均偶联反应,实现了石墨炔纳米结构的二聚体结构、一维分子纳米线和高度规则的二维分子蜂窝状网络的形成。尽管在超高压中自下而上的方法在明确的金属表面上进行有助于在单分子水平上研究化学过程,如前体、中间体和产物的吸收几何化学状态,但只能合成石墨炔的片段。此外,一些副反应如 E/Z 加氢、多重插入反应或炔三聚反应也难以完全避免。这些固有的缺陷极大地限制了石墨炔大面积生产的技术应用。

1.3 以六乙炔基苯为前驱体的溶液偶联法

除上述 2 种石墨炔合成方法外,以 HEB 为单体在溶液中进行炔炔偶联反应已被证明是一种可行的石墨炔合成方法^[1]。这种方法是基于在给定的有机碱存在条件下,由铜盐促进的炔炔偶联反应。将溶液中的铜盐作为催化剂和超高真空中的金属催化剂相结合,通过经典的偶联反应,如 Glaser 偶联、Hay 偶联和 Eglinton 偶联反应,在溶液中的铜箔或表面模板上合成石墨炔薄膜,其中可以合成大面积、高结晶度的石墨炔薄膜。由于溶液方法不能提供严格的空约束二维生长模型,使得石墨炔薄膜的厚度难以控制。Wang 等^[8]通过 Glaser 耦合合成了约 1 μm 的石墨炔薄膜。Shang 等^[34]通过 Glaser-Hay 耦合在铜箔上合成了约 500 nm 的石墨炔纳米壁膜。

1.3.1 表面催化生长方法学^[2] 在 8 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,往六(三甲基硅基)乙炔基苯的四氢呋喃(THF)溶液中加入四丁基氟化铵(TBAF)反应 10 min 合成了六乙炔苯单体,回收率为 62%。然后六乙炔基苯为单体,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气气氛下,经过 72 h 的交叉偶联反应,在吡啶存在的条件下成功地在铜箔表面生长了石墨炔。在形成石墨炔的过程中,铜箔不仅是交叉耦合反应的催化剂,也是石墨炔薄膜生长的基底。吡啶的存在可以产生微量的 Cu(II)离子,从而催化交叉偶联反应。所以,石墨炔被合成首先是通过在铜箔表面催化下六炔基苯间发生炔炔偶联形成石墨炔聚集态。石墨炔本身具有较好的平面结构,所以选择具有较大平面结构的炔炔偶联催化剂成为了成功制备石墨炔薄膜的关键。

1.3.2 化学气相沉积法制备超薄石墨炔^[35] 刘荣等^[35]利用化学气相沉积法制备了超薄(单层)石墨炔。即以六乙炔基苯为单体,银箔为生长基底,在金属基底的催化作用下通过分子间末端炔基的偶联

反应在基底上直接生长石墨炔。通过检测 Raman 光谱中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动模峰位的变化,验证了生长过程中单体向偶联产物的转变。由于具有 π - π 的共轭结构,生长得到的薄膜导电性可达 6.72 S/cm,并且可作为淬灭分子荧光、增强分子 Raman 光谱的基底。化学气相沉积合成方法很难获得有序结构的石墨炔,因为副反应会影响有序网络的形成,尤其是相邻 2 个末端炔基之间的加成反应。在铜基合成过程中,催化位点的数量很难控制,无法获得超薄的石墨炔纳米片。在液/液或气/液界面上的聚合将提供 1 种受限于空间的反应模式,这有利于合成结晶度良好的二维聚合物^[36-38]。

1.3.3 界面法^[39] Matsuoka 等^[40]2017 年报道了 1 种界面法,即前体分子在含有 HEB 分子的有机溶液和铜催化剂的水溶液生成的液/液界面聚合。此外,气/液界面对前体具有更好的可控性,从而产生的石墨炔纳米片为单晶正六边形,具有较低的氧化程度、较窄的厚度和横向尺寸分布。气/液界面上的偶联反应比液/液界面上的偶联反应更好,生成的石墨炔层少,质量高。

1.3.4 石墨烯模板法^[41-42] 中等带隙和高迁移率的特性是石墨炔最吸引人的地方,因此,为了更好地实现石墨炔在电子器件或其他领域的实际应用,有必要合成具有平面内电荷传输能力的连续石墨炔超薄膜。此外,薄膜的形成将更有利于精细结构表征。近年来,由于石墨烯具有原子平面和 π - π 堆积相互作用,石墨烯已成为合成和组装具有良好结构的有机和无机材料的良好模板。考虑到高度共轭的平面结构,石墨烯是制备连续超薄石墨炔薄膜的理想表面模板材料。当然,如何将石墨烯和石墨炔成功地分离是石墨烯模板法合成石墨炔面临的挑战。

2 石墨炔在光电催化中的应用

石墨炔独特的结构优势使这一类物质具有理想的高强度、导电性、导热性、透光性和高载流子迁移率、热导率等,与无带隙的石墨烯相比,石墨炔在 0.45~1.30 eV 范围内显示出带隙,这使其在电子、催化、光学和机械方面具有强大的应用潜能,为碳材料的基础和应用研究提供新的空间、带来了新的内涵,引起了广泛的关注。围绕石墨炔在锂离子电池、催化剂、太阳能电池、电化学驱动器等方面应用的前沿性探索研究已经展开,并引发了新能源业界广泛的关注^[43]。

2.1 光电催化^[44–50]

在石墨炔光电化学性能及应用方面, Xue 等^[44]做了大量深入细致的工作, 例如利用 1 种可扩展且廉价的方法制备了 1 种电催化剂, 该催化剂由石墨炔纳米片支撑的钴纳米颗粒包裹在 N 掺杂的碳中 (CoNC/GD); 该催化剂介导了空前持久的析氢反应 (HER), 在所有 pH 值范围内都具有高催化活性。在碱性、酸性和中性条件下, CoNC/GD 结构的耐久性分别保持在 36 000、38 000 和 9 000 个循环, 其性能优于商用 Pt/C (10%, 质量分数) 在相应条件下的性能, 这种长期耐用性的催化剂之前鲜有报道。此外, 由于物理/化学性质的改善促进了复合材料中的电子转移, 所以该电极显示出优异的催化活性。这种非贵金属催化剂在所有 pH 值下都具有高耐用性和高活性, 这表明它非常适合于实际的水分解反应。同样地, 过渡金属原子 (如镍和铁) 锚定石墨炔上构建了单原子镍和铁的过渡金属催化剂, 在 HER 反应中展示了较高的催化活性和稳定性^[45]。在超薄石墨二炔的化学活性位点中引入 1 种新形式 *sp*-N 原子, 所制备的 *sp*-N 掺杂的石墨二炔催化剂表现出总体良好的析氧反应 (ORR) 性能^[46]。其他应用研究有: N 掺杂碳包覆的石墨炔纳米片在不同 pH 值下对析氢反应的电催化; 石墨炔电极在 Pt 纳米粒子参与的染料敏化太阳能电池中的应用^[47]; 用石墨炔化学沉积 Pt 纳米粒子还原对硝基苯酚的研究^[48]; 氢取代石墨炔也应用于锂和钠离子电池^[11]。Qi 等^[49]较早利用石墨炔与 *g*-C₃N₄ 相互作用, 构建了 1 种高效的分解水光催化剂 *g*-C₃N₄/GD 的无金属 2D/2D 异质结。*g*-C₃N₄/GD 光电阴极由于石墨炔优良的空穴转移特性和 *g*-C₃N₄/GD 的 2D/2D 异质结结构, 使光载流子分离增强, 电子寿命 (610 μs) 比 *g*-C₃N₄ (88 μs) 提高了 7 倍, 与中性水溶液中的普通氢电极相比, 在 0 V 电位下, *g*-C₃N₄ 光电阴极 (−32 μA/cm²) 的光电流密度 (−98 μA/cm²) 增加了 3 倍。通过制备 Pt@*g*-C₃N₄/GD, 在中性水溶液中, Pt@*g*-C₃N₄/GD 在 0 V 的普通氢电极电位下显示出 −133 μA/cm² 的光电流, 进一步提高了光电催化性能。这种石墨炔的 2D/2D 异质结为设计高效分解水的非金属光催化剂提供了新的思路。Wang 等^[50]通过水热处理成功地将纳米二氧化钛 (P25) 与石墨炔纳米薄片化学结合, 形成了 1 种新型的纳米复合光催化剂。在紫外光照射下降解亚甲基蓝的实验中发现复合光催化剂活性不仅高于 P25 和 P25 碳纳米管复合材料, 而且也高于目前已知的 P25 石墨炔复合光催化剂。Yang 等^[51]利用第一性原

理密度泛函理论研究了二维 (2D) 碳载 TiO₂, TiO₂–石墨炔和 TiO₂–石墨烯复合材料的化学结构和电子性能。计算结果表明, TiO₂(001)–石墨炔复合材料具有优异的电荷分离和氧化性能, 在所有不同面的 TiO₂ 二维复合材料中, 光激发载体的寿命最长。Thangavel 等^[52]通过水热法制备了 1 种 GD–ZnO 纳米复合物, 并研究了其对亚甲基蓝和罗丹明 B 降解的光催化性能, 借助界面电荷转移反应的协同作用 GD–ZnO 复合物的速率常数比纯的 ZnO 纳米粒子速率常数高近 2 倍。在氧化石墨烯 (GO) 和 GD 片材的协同作用可以促进 Ag/AgBr 有效的电荷分离/转移, 提高对甲基橙的光降解起着重要的作用^[53]。Dong 等^[54]通过水热处理在氮掺杂 TiO₂ 纳米片上复合石墨二炔构建了暴露的 (001) 面 GD–NTNS 复合光催化剂, 并在可见光照射下进行了罗丹明 B 的光降解获得了较高的可见光光催化活性, 其原因可以归因于石墨炔和氮掺杂产生的有效的电子转移和强大的可见光吸收的协同作用。薛玉瑞团队^[42–43, 47]围绕碳基和石墨炔基新型纳米结构电催化剂的构建, 零价金属单原子催化剂的合成策略, 石墨炔和金属/非金属元素相互作用、成键和电子传输机理等, 重点探讨了高导电性能和高催化活性电催化剂的新合成方法学, 利用单分子力谱等技术揭示超分子体系形成的过程、驱动力以及单分子的本征性质与性能, 从单个分子到超分子组装结构及其动态组装过程的进行探索, 在分子水平上从组装到结构再到性能上对超分子材料的调控过程等石墨炔基电催化剂的设计合成与性能进行了系统研究。

2.2 光催化^[55–59]

石墨炔具有天然的带隙, 属于本征半导体, 具有特别的电荷输运性能。石墨炔在 Fermi 能级上下附近具有 2 个不同的 Dirac 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, 不需要像石墨烯一样要通过额外掺杂实现。因此它是特别合适的潜在的且卓越的光催化材料, 理论上只需修饰构建活性位点即可高效光诱导反应。

Si 等^[55]以简单的静电组装和 π - π 堆叠相互作用构建了 1 种 Ag₃PO₄/GD/*g*-C₃N₄ Z 型异质结复合光催化剂, 显著地提升了产氧活性。具有 *sp* 和 *sp*² 杂化碳原子共轭结构的石墨炔不仅充当导电电子介体桥来收集光生电子并提高 O₂ 的释放, 而且对复合催化剂的稳定性有明显促进。Han 等^[56–57]将石墨炔引入可见光催化制氢体系。在该体系中, 通过简单的原位生长过程, 将 Cd(AcO)₂ 加入含有石墨炔底物的二

甲基亚砜(DMSO)溶液中,制备了 CdS/GD 异质结。与原始的石墨炔和 CdS 纳米颗粒相比,制备的 CdS/GD 异质结具有更高的光催化析氢性能。含石墨炔(GD2.5)2.5%(质量分数)的 CdS/GD 异质结的光催化性能是原始 CdS 纳米颗粒的 2.6 倍。增强的催化性能可以归结于 CdS/GD 异质结的形成,其中石墨炔的存在不仅可以通过阻止 CdS 纳米颗粒的团聚来稳定 CdS 纳米颗粒,而且还可以作为光生空穴转移材料有效分离 CdS 中的光生电子-空穴对。Lv 等^[57]较系统地开展了硫化镉石墨炔复合材料和多核钴纳米催化剂的制备及其光催化性能研究。徐航勋等的专利 CN109939665A 介绍了氧化石墨炔纳米片可见光下催化水分解生成氧气的性能。Wang 等^[50]利用水热法使 TiO₂ 与石墨炔通过 Ti—O—C 形成复合材料,表现出比纯 TiO₂、TiO₂-碳纳米管以及 TiO₂-GR 复合材料更优越的光催化性能。同时,由于 C 杂质能级的引入减小了 TiO₂ 的带隙宽度,使其展示出优良的可见光催化活性^[50-51]。余家国团队^[58-59]成功地合成了 1 种新型石墨炔/石墨化氮化碳(g-C₃N₄)纳米复合材料,该材料在可见光下具有良好的析氢性能。在 GD/g-C₃N₄ 纳米复合材料中,当石墨炔的质量比达到 0.5%时,表现出最大的析氢速率,是 g-C₃N₄ 的 6.7 倍。系统的表征研究证实在石墨炔和 g-C₃N₄ 之间经过热处理后形成了 1 个新的 C—N 键,该键作为电荷载体通道,促进光电子从 g-C₃N₄ 向石墨炔迁移。纳米复合材料具有延长光生载流子寿命、增强电子密度、降低反应过电位、提高载流子迁移率等积极作用,这些都有助于提高石墨炔纳米复合材料的光催化性能。Li 等^[60]以碘化铜为催化剂载体液相悬浮体系制备石墨炔并原位应用于光催化分解水制氢,石墨炔和 CuI 的光催化产氢分别达到 5.88 μmol/h 和 31.30 μmol/h。相同条件下复合催化剂 GD—CuI 的光催化制氢活性达到 465.95 μmol/5h,分别是纯石墨炔和 CuI 的 15.8 倍和 3.0 倍。首先,染料 EY 被可见光激发,形成单激发态 EY^{1*}。随后, EY^{1*}通过高效的系统间交叉(ISC)迅速形成了 EY^{3*}的三重激发态。在 TEOA 作为电子牺牲剂存在的条件下, TEOA 还原 EY^{3*}形成带负电荷的自由基 EY^{*},而 TEOA 形成带正电荷的 TEOA⁺。EY^{*}将给 GD—CuI 杂化表面电子。铂纳米粒子较低的 Fermi 能级导致 GD—CuI 杂化体表面的电子向铂纳米粒子迁移。原位沉积在 GD—CuI 表面的铂纳米颗粒作为产氢活性位点,由于铂纳米颗粒与 GD—CuI 之间形成 Schottky 势垒(Pt 的功函数较大,为 5.60 eV),可

促进制氢反应,因此 GD—CuI 表面的电子向 Pt 纳米粒子迁移,促进了电荷的分离和转移。这种合理的设计,一步法耦合制备 GD—CuI,成功地提高了其光催化析氢活性,从而构建了 CuI 催化液相合成石墨炔的新方法并能原位光催化分解水制氢的耦合新体系,以期充分发挥石墨炔所禀赋的极高的载流子迁移率、良好的电子传递特性等天然性能,调变电子定向传递,提高电子/空穴对分离,构建高效石墨炔基催化剂及制氢反应耦合体系。

2.3 储能电极材料

通过铜箔上的 Glaser-Hay 偶联反应制备了氯代石墨炔(Cl-GD),基于 Cl-GD 具有独特的 p-共轭碳骨架和二维膨胀孔径以及类似于石墨烯的 sp 和 sp² 杂化碳原子,锂离子在分子平面垂直方向上的传输通道增大。同时,得益于石墨炔自下而上的制备过程和含烷基单体较强的化学可裁剪性,具有适当电负性和原子尺寸的取代氯原子的量在所制备的碳骨架上高而均匀地分布,将协同稳定 Li 嵌入到 Cl-GD 框架中,从而生成更多的 Li 存储位点,Cl-GD 在锂离子半电池中表现出显著的电化学性能。Shen 等^[61]介绍了近年来石墨炔在储能方面的理论分析和实验进展,通过研究锂/钠在单层、多层石墨炔上的迁移率和存储,理论分析石墨炔基电池具有很好的储锂储钠性能。

2.4 太阳能电池^[49,61-63]

石墨炔电极在 Pt 纳米粒子参与的染料敏化太阳能电池中的应用研究表明^[49], PtNP—GDNS 纳米结构作为双电极用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)可以改善催化性能和电子转移(图 2a~图 2d)。使用 PtNP—GDNS 作为对电极的 DSSCs 与使用常规 PtNP 和还原氧化石墨烯(PtNP-rGO)作为对电极的 DSSCs 相比,表现出了更好的性能,这是首次证明石墨炔复合材料作为染料敏化太阳能电池的反电极的研究。Huang 等^[62]系统研究了石墨炔作为非金属高活性催化剂替代贵金属在光催化等方面应用以及在太阳能电池的空穴传输层和电子传输层方面的应用(图 2e),展现了石墨炔在能源方面独特的应用价值。氮掺杂石墨炔作为无金属电极用于碱性燃料电池的氧还原反应,其电催化活性与工业 Pt/C 催化剂相当。与传统的 Pt/C 催化剂相比,氮掺杂的石墨炔具有更好的稳定性和对交叉效应的耐受性^[63]。

石墨炔是一种新型碳材料,由炔键和苯环连接而成,具有特殊的 sp 杂化碳原子,已经被证实光催化、电催化及其他诸多领域均表现出了优异的特

性。不断深入理解石墨炔材料的电荷结构, 利用石墨炔材料独特的炔键引起碳骨架中部分碳原子带正电的特性, 进一步通过修饰改性, 可将石墨炔材料应用于多个领域。例如石墨炔中碳原子被氮取代后, 其电荷结构将被调控, 与氮相邻的碳原子表现出更强的正电性, 可以作为氧还原反应的活性中心。由于石墨炔材料具有不同于常规碳材料(石墨烯、碳纳米管、石墨、无定形碳等)的特殊 sp 杂化碳原子, 杂原子可以通过取代 sp 杂化碳, 得到新的杂原子掺杂方式, 这种新的掺杂方式可以有效提高碳材料的催化性能, 所制得的杂原子(以氮为例)取代的石墨炔材料的氧还原催化性能与商业 Pt/C 催化剂相当。该工作突破了当前研究集中于 sp 和 sp^2 杂化的碳材

料的限制, 显示石墨炔在电催化材料和燃料电池中的巨大应用前景, 这也为降低氧还原反应中铂等贵金属催化剂高昂的成本和储量有限的问题提供了一种重要的可能性。

此外, 石墨炔还在抗菌材料^[64–65]、 CO_2 还原^[66] 化学镀还原剂和稳定剂^[49]、紫外探测器^[67]、石墨炔基柔性储能电极材料及石墨炔基电容器^[68–69]、湿气发电、锂空气电池放电产物的调控、气体分离膜的构筑、钙钛矿激子分离及离子迁移行为、整体柱微萃取分离富集体系的构建、同步辐射原位软 X 射线谱学、光电转换材料与器件、电化学驱动器、高温高压合成多孔三维碳材料、对酸性溶液中铀的捕获及 DNA 测序等方面的研究与应用将会有所建树。

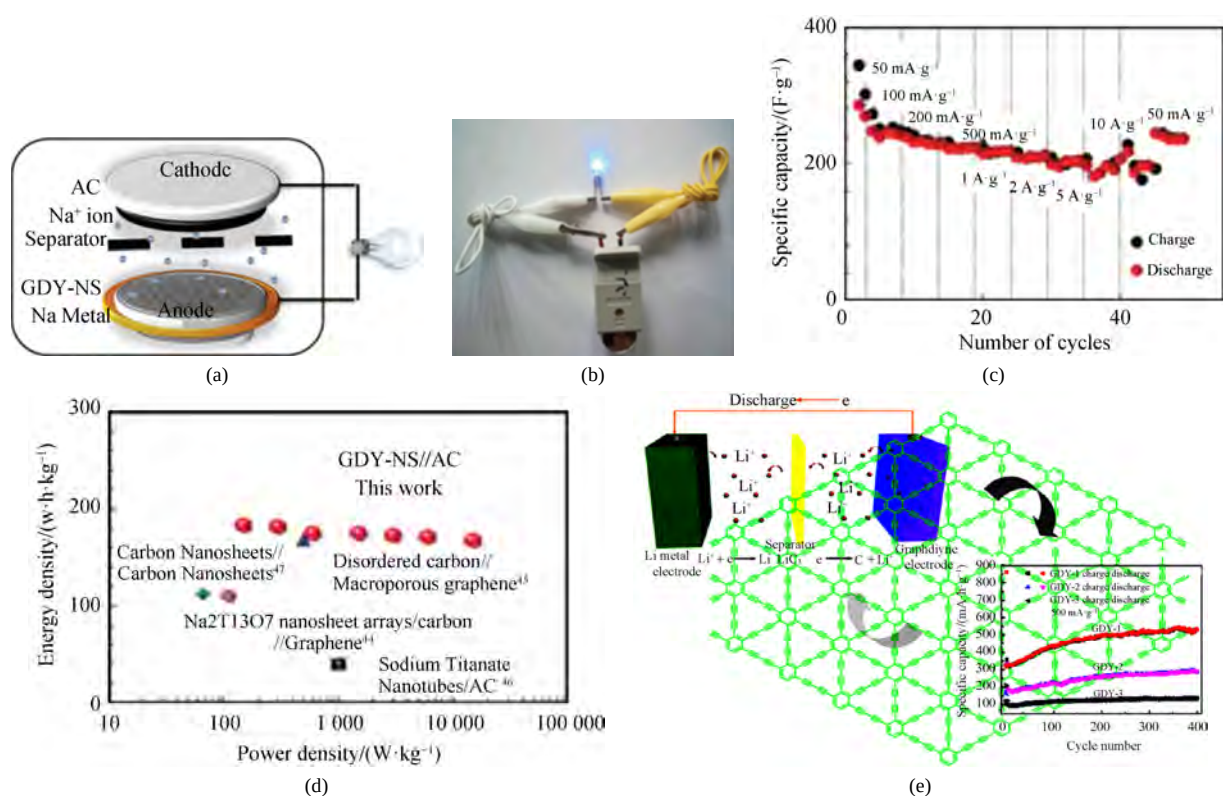


图 2 (a) AC 为阴极, GDY-NS 为阳极的 NIC 全电池配置示意图; (b) 由 GDY-NS/AC 网卡单元点亮蓝色 LED; (c) GDY-NS 电极在 $50 \text{ mA/g} \sim 5 \text{ A/g}$ 不同电流密度下的恒流充放电电压分布; (d) NICs 与 GDY-NS/AC 的 Ragone 图和其他参考文献的比较^[61]; (e) 组装的 GD 电池及其循环性能表示^[62]

Fig. 2 (a) NIC full battery configuration diagram with AC as cathode and GDY-NS as anode; (b) Blue LED is lit by the GDY-NS/AC NIC unit; (c) Constant current charge and discharge voltage distribution of GDY-NS electrode at different current densities from $50 \text{ mA/g} \sim 5 \text{ A/g}$; (d) Ragone picture of NICs and GDY-NS/AC compared with other references^[61]; (e) Assembled GD cell and its cycle performance representation^[62]

3 展望

近年来, 不同的研究团队就石墨炔合成策略、应用领域等方面做了大量的研究^[18, 22–23, 59, 70–104]。上述工作包括石墨双炔的合成方法、从合成到应用、

石墨炔的化学修饰及功能化、石墨二炔及其电子转移增强特性、石墨炔结构表征及在光电催化反应中的应用、石墨炔在电化学储能器件中的应用、氢取代石墨单炔的机械化学合成及其电催化特性、石墨炔-有机共轭分子复合材料的制备及其储锂性能、石

墨二炔分子传感材料性能调控、石墨炔修饰的 ZnO 薄膜紫外探测器、石墨炔与锡烯层状体系的形变势和电声耦合及载流子传输理论等方面较为全面的展示了国内石墨炔的研究现状，产生了很大影响。与此同时，石墨炔材料研究已在国际上得到较广泛重视和开展，已有超过 60 个国家和地区的 500 多个科研团队加入到石墨炔的研究当中，包括麻省理工学院、东京大学、多伦多大学等知名学术机构^[1]。

石墨炔的研究走过了 12 年的历程，经过国际、特别是国内众多科学家的不懈努力，一个又一个科学问题不断被解决，使石墨炔研究一步步走向成熟：1) 实现大面积(厘米级)、高取向石墨炔薄膜的制备；2) 建立可稳定、连续制备宏量、高质量石墨炔关键技术和方法以及石墨炔衍生化，石墨炔即将成为基础的新型碳材料；3) 揭示石墨炔的物理与化学新性质、新现象与新效应；4) 探索石墨炔在能量转换和催化等领域的新应用模式；5) 构建基于高效化学键可逆转换的新原理快速应变能量转换器件^[105]。

石墨炔的电子结构和天然多孔网络结构等新颖特征激发了研究人员很多的新思维和探索欲。比如通过石墨炔可以实现零价金属原子的锚定(锚定零价过渡金属原子是国际上一直没有解决的难题)，解决了传统载体上作为团簇存在的单原子催化剂易迁移、聚集和电荷转移不稳定等关键问题。石墨炔锚定的零价贵金属原子催化剂，显著改善了催化剂的活性、活性位点、活性面积，有可能实现贵金属催化的原子经济性最大化；石墨炔的可控掺杂产生了一系列新的氮掺杂结构，实现 *sp* 杂化的氮活性位点的高效制备，显示了很高的催化活性，大大提高了氧还原效率；石墨炔的出现在各领域还催生了一批新概念，例如，通过烯-炔互变性质，实现了电能到机械能的高效转化，突破了几十年来换能效率小于 1%，创造了 6.03% 换能效率新纪录，电容高达 237 F/g，能量密度高达 11.5 kJ/m³，是迄今为止能量密度最接近哺乳动物生物肌肉能量密度的，为人工智能开启了新方向。石墨炔研究中目前最迫切需要解决的挑战问题是：1) 建立宏量、高质量石墨炔连续制备新方法；2) 大面积、高取向单层和少层石墨炔薄膜可控制备方法学；3) 宏量非晶样品到晶态转变新技术等。石墨炔的独特结构，已在不同领域催生了很多新概念、新现象和新性质，有理由坚信石墨炔是新型的、可以解决诸多问题的电化学能源材料，发展前景非常广阔^[64]。

参考文献：

- [1] 李玉良. 石墨炔研究：从基础到应用 (Molecular Aggregated materials: From Foundation to Application), 无机材料化学前沿学术研讨会[R]. 大会邀请报告, 中国, 银川, 2018年8月30日-9月2日.
- [2] LI G, LI Y, LIU H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. Chem Commun, 2010, 46: 3256-3258.
- [3] BALABAN A, RENTIA C, CIUPITU E. Chemical graphs.6. estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon[J]. Revue Roumaine De Chimie, 1968, 13: 231-247.
- [4] LIU H, XU J, LI Y, et al. Aggregate nanostructures of organic molecular materials[J]. Acc Chem Res, 2010, 43: 1496-1508.
- [5] JIA Z, LI Y, ZUO Z, et al. Synthesis and properties of 2D carbon-graphdiyne[J]. Acc Chem Res, 2017, 50: 2470-2478.
- [6] LI Y. Design and self-assembly of advanced functional molecular materials-from low dimension to multi-dimension[J]. Sci Sin Chim, 2017, 47: 1045-1056.
- [7] BAUGHMAN R, ECKHARDT H, KERTESZ M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing *sp*² and *sp* atoms[J]. J Chem Phys 1987, 87: 6687-6699.
- [8] WANG N, HE J, TU Z, et al. Synthesis of chlorine-substituted graphdiyne and applications for lithium-ion storage[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 10740-10745.
- [9] ZHOU J, GAO X, LIU R, et al. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137: 7596-7599.
- [10] LIU R, GAO X, ZHOU J, et al. Chemical vapor deposition growth of linked carbon monolayers with acetylenic scaffoldings on silver foil[J]. Adv Mater, 2017, 29: 1604665.
- [11] QANG N, LI X, TU Z, et al. Synthesis and electronic structure of boron-graphdiyne with an *sp*-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57: 3968-3973.
- [12] HE J, WANG N, CUI Z, et al. Hydrogen substituted graphdiyne as carbon-rich flexible electrode for lithium and sodium ion batteries[J]. Nat Commun, 2017, 8: 1172.
- [13] 张锦. 石墨炔：一种新型碳的同素异形体[R]. 特邀报告, 中国, 银川, 北方民族大学, 2021年4月5日.
- [14] 李玉良. 一种制备石墨炔薄膜的方法 [P]. CN Patent, CN101774570A, 2010-07-14.
- [15] 李玉良, 刘辉彪, 李勇军, 等. 一种石墨炔纳米薄膜及其制备[P]. CN Patent, CN102225757A, 2011-10-26.
- [16] 肖胜雄, 吴彬, 李和兴, 等. 一种石墨炔的制备方法 [P]. CN105016962A, 2015-11-04.
- [17] WU B, LI M, XIAO S, et al. A graphyne-like porous carbon-rich network synthesized via alkyne metathesis[J]. Nanoscale, 2017, 9: 11939-11943.
- [18] LEE J, LI Y, TANG J, et al. Synthesis of hydrogen substituted graphyne through mechanochemistry and its electrocatalytic properties[J]. Acta Phys - Chim Sin, 2018, 34(9): 1080-1087.
- [19] 徐航勋, 麻晓宇, 张震, 等. 一种可见光下光解水产氧的氧化石墨

- 炔纳米片及其制备方法以及应用[P]. CN109939665A, 2019–06–28.
- [20] 李英杰, 顾敬, 何孝军, 等. 溶剂热条件下以碳化钙和链状多卤代烃为原料合成碳纳米材料的方法[P]. CN108101021A, 2018–06–01.
- [21] 李春喜, 李英杰, 李文锋, 等. 一种以碳化钙和多卤代烃为原料球磨合成炔碳纳米材料的方法[P]. CN105948015A, 2016–09–21.
- [22] 靳治良, 王国荣, 马秉正, 等. 一种石墨炔的制备方法[P]. CN109019586A, 2018–12–18.
- [23] 余家国, 靳治良, 杨梦雪, 等. 一种石墨二炔的制备方法[P]. 2021111475842.9.
- [24] LAFFERENTZ L, AMPLE F, YU H, et al. Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length[J]. *Science*, 2009, 323: 1193–1197.
- [25] TREIER M, RICHARDSON Ne, Fabrication of surface-supported low-dimensional polyimide networks[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14054–14055.
- [26] CAI J, RUFFIEUX P, JAAFAR R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons[J]. *Nature*, 2010, 466: 470–473.
- [27] PEREPICHKA D, ROSEI F. Extending polymer conjugation into the second dimension[J]. *Science*, 2009, 323: 216–217.
- [28] BIERI M, BLANKENBURG S, KIVALA M, et al. Surface-supported 2D heterotriangulene polymers[J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 10239–10241.
- [29] YANG Z, GEBHARDT J, SCHAUB T, et al. Two-dimensional delocalized states in organometallic bis-acetylide networks on Ag(111)[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 3769–3776.
- [30] ZHANG Y, KEPICJA N, KLEINSCHRODT M, et al. Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface[J]. *Nat Commun*, 2012, 3: 1286.
- [31] LIU J, CHEN Q, XIAO L, et al. Lattice-directed formation of covalent and organometallic molecular wires by terminal alkynes on Ag surfaces[J]. *ACS Nano*, 2015, 9: 6305–6314.
- [32] CIRERA B, ZHANG Y, BJORK J, et al. Synthesis of Extended Graphdiyne Wires by Vicinal Surface Templating[J]. *Nano Lett*, 2014, 14: 1891–1897.
- [33] SUN Q, CAI L, MA H, et al. Dehalogenative homocoupling of terminal alkynyl bromides on Au(111): Incorporation of acetylenic scaffolding into surface nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 7023–7030.
- [34] SHANG H, ZOU Z, LI L, et al. Ultrathin graphdiyne nanosheets grown in situ on copper nanowires and their performance as lithium-ion battery anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 784–778.
- [35] 刘荣, 张锦, 刘忠范. 化学气相沉积法制备超薄石墨炔[C]. 中国化学会会议论文集, 辽宁, 2016年10月.
- [36] SAKAMOTO R, HOSHIKO K, LIU Q, et al. A photofunctional bottom-up bis (dipyrrinato)zinc(II) complex nanosheet[J]. *Nat. Commun*, 2015, 6: 6713.
- [37] DAI W, SHAO F, SZCZERBINSKI J, et al. A. Dieter Schlüter, Wei Zhang, Synthesis of a two-dimensional covalent organic monolayer through dynamic imine chemistry at the air/water interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 213–220.
- [38] LIU X, GUAN C, DING S, et al. On-surface synthesis of single-layered two-dimensional covalent organic frameworks via solid-vapor interface reactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474.
- [39] CIRERA B, ZHANG Y, KLYATSKAYA S, et al. 2D self-assembly and catalytic homo-coupling of the terminal alkyne 1, 4-bis(3, 5-diethynyl-phenyl) butadiyne-1, 3 on Ag(111)[J]. *Chem Cat Chem*, 2013, 5: 3281–3288.
- [40] MATSUOKA R, SAKAMOYO R, HOSHIKO K, et al. Crystalline graphdiyne nanosheets produced at a gas/liquid or liquid/liquid interface[J]. *J Am Chem. Soc*, 2017, 139: 3145–3152.
- [41] KIM K, SANTOS E, LEE T, et al. Epitaxially grown strained pentacene thin film on graphene membrane[J]. *Small*, 2015, 11: 2037–2043.
- [42] COLSON J, WOLL A, MUKHERJEE A, et al. Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene[J]. *Science*, 2011, 332: 228–231.
- [43] HUANG C, LI Y, WANG N, et al. Progress in research into 2D graphdiyne-based materials[J]. *Chem Rev*, 2018, 118: 7744–7803.
- [44] XUE Y, LI J, XUE Z, et al. Extraordinarily durable graphdiyne-supported electrocatalyst with high activity for hydrogen production at all values of pH[J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2016, 8: 31083–31091.
- [45] XUE Y, HUANG B, YI Y, et al. Anchoring zero valence single atoms of nickel and iron on graphdiyne for hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 1460.
- [46] ZHAO Y, WAN J, YAO H, et al. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10: 924–931.
- [47] XUE Y, LI J, XUE Z, et al. Extraordinarily durable graphdiyne-supported electrocatalyst with high activity for hydrogen production at all values of pH[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31083–31091.
- [48] REN H, SHAO H, ZHANG L, et al. A new graphdiyne nanosheet/Pt nanoparticle-based counter electrode material with enhanced catalytic activity for dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500296.
- [49] QI H, YU P, WANG Y, et al. Graphdiyne oxides as excellent substrate for electroless deposition of Pd clusters with high catalytic activity[J]. *J Am Chem. Soc*, 2015, 137: 5260–5263.
- [50] WANG S, YI L, HALPERT J, et al. A novel and highly efficient photocatalyst based on P25-graphdiyne nanocomposite[J]. *Small*, 2012, 8: 265–271.
- [51] YANG N, LIU Y, WEN H, et al. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO₂: From theory to experiment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 1504–1512.
- [52] THANGAVEL S, KRISHNAMOORTHY K, KRISHNASWAMY V, et al. Graphdiyne-ZnO nanohybrids as an advanced photocatalytic material[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 22057–22065.
- [53] ZHANG X, ZHU M, CHEN P, et al. Pristine graphdiyne-hybridized

- photocatalysts using graphene oxide as a dual-functional coupling reagent[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 1217–1225.
- [54] DONG Y, ZHAO Y, CHEN Y, et al. Graphdiyne-hybridized N-doped TiO₂ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53: 8921–8932.
- [55] SI H, MAO C, ZHOU J, et al. Z-scheme Ag₃PO₄/graphdiyne/g-C₃N₄ composites: Enhanced photocatalytic O₂ generation benefiting from dual roles of graphdiyne Author links open overlay panel[J]. *Carbon*, 2018, 132: 598–605.
- [56] HAN Y, LU X, TANG S, et al. Metal-free 2D/2D heterojunction of graphitic carbon nitride/graphdiyne for improving the hole mobility of graphitic carbon nitride[J]. *Advanced Energy Mater*, 2018, 8: 1702992.
- [57] LV J, ZHANG Z, WANG J, et al. *In situ* synthesis of CdS/graphdiyne heterojunction for enhanced photocatalytic activity of hydrogen production[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2019, 11: 2655–2661.
- [58] XU Q, ZHU B, CHENG B, et al. Photocatalytic H₂ evolution on graphdiyne/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites[J]. *Appl Catal B: Environ.*, 2019, 255: 117770.
- [59] ZHANG L, ZHANG J, YU H, et al. Emerging S-scheme photocatalyst[J]. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107668.
- [60] LI Y, YANG H, WANG G, et al. Distinctive improved synthesis and application extensions graphdiyne for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Cat Chem*, 2020, 12: 1985–1995.
- [61] SHEN X, HE J, WANG N, et al. Graphdiyne for electrochemical energy storage devices[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1029–1047.
- [62] HUANG C, LI Y. Structure of 2D Graphdiyne and its application in energy fields[J]. *Acta Phys –Chim Sin*, 2016, 32(6): 1314–1329.
- [63] LIU R, LIU H, LI Y, et al. Nitrogen-doped graphdiyne as a metal-free catalyst for high-performance oxygen reduction reactions[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 11336.
- [64] WANG R, SHI M, XU F, et al. Graphdiyne-modified TiO₂ nanofibers with osteoinductive and enhanced photocatalytic antibacterial activities to prevent implant infection[J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 4465.
- [65] ZHANG Y, LIU W, LI Y, et al. 2D graphdiyne oxide serves as a superior new generation of antibacterial agents[J]. *Science*, 2019, 19: 662–675.
- [66] XU F, MENG K, ZHU B, et al. A New Photocatalytic CO₂ Reduction Cocatalyst[J]. *Adv. Funct. Mater*, 2019, 29: 1904256.
- [67] JIN Z, ZHOU Q, CHEN Y, et al. Graphdiyne: ZnO nanocomposites for high-performance UV photodetectors[J]. *Adv Mater*, 2016, 28: 3697–3702.
- [68] HUANG C, ZHANG S, LIU H, et al. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 481–489.
- [69] DU H, YANG H, HUANG C, et al. Graphdiyne applied for lithium-ion capacitors displaying high power and energy densities[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 615–622.
- [70] LI Y, LI Y, Chemical modification and functionalization of graphdiyne[J]. *Acta Phys –Chim Sin*, 2018, 34(9): 992–1013.
- [71] LIN Y, GUO X. Chemical modification of graphene and its applications[J]. *Acta Phys –Chim Sin*, 2014, 72: 277–288.
- [72] LU X, HAN Y, LU Tongbu Lu, Structure characterization and application of graphdiyne in photocatalytic and electrocatalytic reactions[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1014–1028.
- [73] LIU M, LI Y, Graphdiyne: from synthesis to application[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 959–960.
- [74] ZHOU J, ZHANG J, LIU Z, Advanced progress in the synthesis of graphdiyne[J]. *Acta Phys - Chim Sin*, 2018, 34(9): 977–991.
- [75] CHEN X, ZHANG S. Modulation of molecular sensing properties of graphdiyne based on 3d impurities[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1061–1073.
- [76] ZHAO Y, ZHANG L, QI J, et al. Graphdiyne with enhanced ability for electron transfer[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1048–1060.
- [77] HUANG Z, YU Z, LI Y, et al. ZnO ultraviolet photodetector modified with graphdiyne[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1088–1094.
- [78] CHEN Y, LI J, LIU H, Preparation of graphdiyne-organic conjugated molecular composite materials for lithium ion batteries[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 1074–1079.
- [79] XI J, NAKAMURA Y, ZHAO T, et al. Theoretical studies on the deformation potential, electron-phonon coupling, and carrier transports of layered systems[J]. *Acta Phys – Chim Sin*, 2018, 34(9): 961–976.
- [80] LI Q, LI Y, CHEN Y, et al. Synthesis of γ -graphyne by mechanochemistry and its electronic Structure[J]. *Carbon*, 2018, 136: 248–254
- [81] YANG C, QIAO C, CHEN Y, et al. Nitrogen doped γ -graphyne: A novel anode for high-capacity rechargeable alkali-ion batteries[J]. *Small*, 2020, 16: 1907365.
- [82] YANG C, LI Y, CHEN Y, et al. Mechanochemical Synthesis of γ -Graphyne with Enhanced Lithium Storage Performance[J]. *Small*, 2019, 15(8): 01804710.
- [83] LI Q, YANG C, WU L, et al. Converting benzene into γ -graphyne and its enhanced electrochemical oxygen evolution performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 5981–5990.
- [84] WU L, LI Q, YANG C, et al. Constructing a novel TiO₂/ γ -graphyne heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 20947–20955.
- [85] ZHANG X, SUN Y, CUI X, et al. A Green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 811–815.
- [86] SONG P, ZHANG X, SUN M, et al. Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: Enhanced visible light photoelectrochemical properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5): 1800–1804.
- [87] ZHANG X, LI H, CUI X, et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting[J]. *J Mater Chem A*, 2010, 20: 2801–2806.
- [88] LI Q, CHEN Y, DU F, et al. Bias-free synthesis of hydrogen peroxide from photo-driven oxygen reduction reaction using N-doped

- γ -graphyne catalyst[J]. Appl Catal, B, 2022, 304: 120959.
- [89] LI Y, LIU Q, LI W, et al. Synthesis and supercapacitor application of alkynyl carbon materials derived from CaC_2 and polyhalogenated hydrocarbons by interfacial mechanochemical reactions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9, 4: 3895–3901.
- [90] LI Y, LIN P, GU J, et al. The Architecture and electrochemical performance of alkynyl-linked naphthyl carbon skeleton----naphyne[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12, 29: 33076–33082.
- [91] JIN Z, ZHANG L, WANG G, et al. Graphdiyne formed a novel CuI-GD/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Sustain Energy Fuels, 2020, 4: 5088–5101.
- [92] YAN T, LIU H, JIN Z, Graphdiyne based ternary GD-CuI-NiTiO₃ S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen evolution[J]. ACS Appl Mater Interface, 2021, 13: 24896–24906.
- [93] JIN Z, GONG H. A new allotrope of carbon -- graphdiyne ($\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$) boosting with $\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}$ form S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Adv Mater Interface, 2021, 8: 2100630.
- [94] JIN Z, CAO Y. A new allotrope of carbon - graphdiyne synthesis and application in photocatalytic hydrogen evolution with surface plasmon resonance enhancement[J]. Sustain Energy Fuels, 2021, 5: 4690–4700.
- [95] JIN Z, WANG Y. Strategy of graphdiyne ($\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$) preparation coupling with the flower-like NiAl-LDH heterojunctions for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chem Eur J, 2021, 27: 1–11.
- [96] CAO Y, HAO X, GUO X, et al. Graphdiyne ($\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$) coupled with Co_3O_4 formed 0D/2D p-n heterojunction for efficient hydrogen evolution[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60: 18397–18407.
- [97] SU P, LIU H, JIN Z. Hierarchical $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{CuI}/\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$ S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Inorg Chem, 2021, 60: 19402–19413.
- [98] JIN Z, LI T, ZHANG L, et al. Construction of tandem S-scheme GDY/CuI/CdS-R heterostructure base on morphology-regulated graphdiyne ($\text{g-C}_n\text{H}_{2n-2}$) for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Chem A, 2022, 10: 1976–1991.
- [99] LI J, LI M, LI H, et al. Novel CuBr-assisted graphdiyne synthesis strategy and application for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Chem C, 2022, 10: 2181–2193.
- [100] JIN Z, LI H, LI J. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over graphdiyne boosting with a cobalt sulfide formed S-scheme heterojunctions[J]. Chin J Catal, 2022, 43: 303–315.
- [101] JIN Z, WANG X, HAO X, et al. Graphdiyne based GDY/CuI/NiO parallel double S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. 2D Mater, 2022, 9(2): 025014.
- [102] FAN Z, GUO X, YANG M, et al. Mechanochemically preparation and application of graphdiyne for efficient photocatalytic hydrogen production coupled with CdSe nanoparticles[J]. Chin J Catal, 2022, Doi: 10.1016/S1872-2067(22)63732-4.
- [103] LI Y, YANG H, WANG G, et al. Distinctive improved synthesis and application extensions graphdiyne for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chem Cat Chem, 2020, 12: 1985–1995.
- [104] FANG Y, LIU Y, QI L, et al. 2D graphdiyne: An emerging carbon material[J]. Chem Soc Rev, 2022, 51: 2681–2709.
- [105] 李玉良, 李勇军, 等. 石墨炔 – 从发现到应用[M]. 科学出版社, 2018.