

## 石墨炔氧还原催化剂的合成及应用

闫星儒, 刘文静, 李晓东, 黄长水

(中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 碳基材料一直被认为是替代贵金属氧还原反应(ORR)催化剂的最有潜力的材料。其中, 石墨炔作为一种新的碳同素异形体, 由于同时具有  $sp$  和  $sp^2$  杂化的碳原子以及单原子层厚度的二维平面结构, 因此在具有碳基材料固有的导电性和稳定性的同时, 石墨炔基材料表现出更高的本征电化学活性。本文综述了目前用于电化学氧还原催化的各种石墨炔基催化材料合成的最新进展和成果, 并从其电子结构和催化活性等角度分析了石墨炔基碳材料在氧还原催化应用方面的优势。最后, 对石墨炔基碳材料在电化学氧还原催化方面研究的前景和面临的挑战进行了概述, 为实现高质量石墨炔基无机非金属氧还原催化剂的设计合成提供了新的思路。

**关键词:** 石墨炔; 催化剂; 电催化; 氧还原反应; 能量转换

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2362-36

网络出版时间: 2023-06-06



## Synthesis and Application of Graphdiyne-Based Oxygen Reduction Catalysts

YAN Xingru, LIU Wenjing, LI Xiaodong, HUANG Changshui

(Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Carbon-based materials is considered as the most effective candidate for noble metal oxygen reduction reaction (ORR) catalysts. Among them, graphdiyne as a new type of carbon allotrope is composed by both  $sp$  and  $sp^2$  hybrid carbon atoms and a two-dimensional network structure with a single atomic layer thickness. Therefore, graphdiyne-based materials exhibit a greater intrinsic electrochemical activity due to the inherent conductivity and stability. This review represented the latest progress and achievements on the synthesis of various graphdiyne-based materials and their composites used in the ORR catalysis, and analyzed the advantages of graphdiyne-based carbon materials in the oxygen reduction catalysis from the perspective of electronic structure and catalytic activity. In addition, the prospects and challenges of graphdiyne-based carbon materials in the ORR catalysis were also summarized, thus providing some future research aspects for the design and synthesis of high-quality graphdiyne-based inorganic nonmetal ORR catalysts.

**Keywords:** graphdiyne; catalyst; electrocatalysis; oxygen reduction reaction; energy conversion

工业革命以来, 伴随着世界经济的快速发展和全球人口的爆炸式增长, 人类对于能源的需求也在不断攀升。然而, 传统不可再生化石燃料经过近百年来来的不断消耗正在日益减少。同时, 化石燃料的大规模使用也对地球的生态环境造成了严重破坏, 产生的  $CO_2$  持续排放使得全球不断变暖, 自然灾害

增多等<sup>[1-2]</sup>。因此, 人类迫切需要开发经济、绿色的可再生新型能源和高效的能源转换技术, 以应对当前人类日益增长的能源需求和环境恶化问题<sup>[3]</sup>。中国也提出了碳中和、碳达峰的双碳目标, 从而推动新型清洁能源的发展和应用。在各种新型清洁能源中, 包括金属-空气电池、氢气燃料电池、甲醇燃料

收稿日期: 2023-02-27。 修订日期: 2023-03-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51822208, 21790051)。

第一作者: 闫星儒(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 黄长水(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-27. Revised date: 2023-03-11.

First author: YAN Xingru (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yanxingru@iccas.ac.cn

Correspondent author: HUANG Changshui (1981—), male, Ph.D, Professor.

E-mail: huangcs@iccas.ac.cn

电池等在内的燃料电池一直是绿色能源研究的重点。其中,氢燃料电池更是因为其具有高能量密度,生成产物只有水等优势被认为是传统化石燃料最有利的替代品<sup>[4]</sup>。然而,目前燃料电池和金属-空气电池最主要的问题在于阴极的氧还原反应(ORR)速率缓慢,通常需要使用昂贵的贵金属铂基催化剂加速反应的进行。然而,贵金属 Pt 的稀缺性导致了此类清洁能源具有高昂的生产成本,而非贵金属催化剂往往存在着过电位较大、导电性差、稳定性低、易团聚等一系列问题<sup>[5]</sup>。碳材料因其具有良好的导电性、高比表面积、出色的热稳定性和化学稳定性受到研究者的广泛关注,一系列的新型碳材料(石墨烯,碳纳米纤维,碳纳米管和炭黑等)陆续被开发出来作为非贵金属催化剂的载体,用于分散催化活性物种,提升催化剂的导电性和稳定性,进而提升其氧还原催化活性<sup>[6-7]</sup>。但传统的碳材料都是仅由  $sp^2$  杂化碳组合而成,表面电荷分布均匀,因而没有任何的本征催化活性,只能作为电催化过程中的辅助者。

石墨炔,作为一种由  $sp^2$  和  $sp$  杂化碳原子共同构成新的碳同素异形体,自 2010 年由李玉良等提出和制备以后,开启了人工合成碳材料研究的新时代,开辟了石墨炔研究新领域,吸引了包括化学家、物理学家、材料科学家和生物学家等不同学科领域研究者的广泛关注。研究发现,由  $sp^2$  和  $sp$  杂化碳原子构成的石墨炔具有独特的化学结构和电子结构,其炔键与苯环共轭连接形成具有单原子厚度的二维(2D)平面全碳网状结构,这种特殊的结构赋予其大量的炔键、高度共轭和超大  $\pi$  结构、高度不均匀的表面电荷分布、丰富的碳化学键、均匀分布的孔洞结构、天然的带隙、高的载流子迁移率、极好的导电性和高的化学稳定性等一系列优异的性质<sup>[8]</sup>,被广泛的应用于电化学能量和存储、太阳能电池、催化、光电器件、生物医学、气体分离等各个研究领域<sup>[9-12]</sup>。

近年来,石墨炔被广泛用于电化学能源储存和转化领域。首先,在电化学能源储存研究方面,石墨炔被认为是二次电池电极的理想材料,与传统碳材料相比,石墨炔具有全共轭二维平面结构,同时平面均匀分布大的孔洞结构,这就使得石墨炔具有极大的比表面积,可以提供更多的离子储存位点和扩散通道,从而具有较高的金属离子迁移率和存储容量;除此之外,最近研究表明,石墨炔所独有的  $sp$  杂化碳也可以为电极提供更高的储能容量,理论

研究表明包含  $sp$  杂化碳原子构成的碳炔电极的理论容量可以高达  $4840 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 远远超过  $sp^2$  杂化碳构成的电极材料<sup>[13-14]</sup>。文献报道显示,石墨炔材料具有极高的比容量和长循环稳定性,由 H、F 共掺杂的石墨炔薄膜构筑的锂离子电池在  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下可以达到  $2050 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的存储容量,即便在  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的较高电流下,仍旧能够在 3200 个循环后保持  $828.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比容量,容量保持率高达 96%,容量保持率高达 96%<sup>[14,16]</sup>。除此之外,石墨炔基碳材料还被广泛应用于锂离子电池(LIB),锂硫(Li-S)电池,锂空气电池,二氧化锂( $\text{LiCO}_2$ )电池、钠离子电池(SIB)和钾离子电池(KIB)等众多电化学储能器件<sup>[11,17-21]</sup>。

具有独特化学结构和电子结构的石墨炔可以作为优异的电化学催化材料<sup>[22]</sup>。相比于传统的碳材料催化剂,石墨炔具有天然的优势。首先,石墨炔独特的  $sp$ - $sp^2$  碳共杂化结构导致了石墨炔的表面具备着高度不均匀的电荷分布,从而为其带来了丰富的表面活性位点,这使得石墨炔本身就具有一定的催化活性;其次,相比于传统碳材料,石墨炔具有碳碳三键构成的大的孔洞结构和化学合成的特点,有利于实现异原子取代,这就使得石墨炔更容易引入异原子缺陷,可以更好调控石墨炔的电荷分布,获得更高的催化活性;同时,石墨炔特有的碳碳键能够作为金属的高效锚固位点,通过不完全电荷转移更好地锚定和分散金属原子,从而制备石墨炔基异质结催化剂、石墨炔基量子点催化剂以及石墨炔原子级催化剂,最大限度的提升了金属原子利用率,获得更高的催化活性;特别是,石墨炔具有高度不均匀的表面电荷还能够与金属原子产生更强的电荷相互作用,提高催化活性;最后,石墨炔具有的大面积共轭的网络结构和孔洞结构还能够有效的促进了载流子和离子的传输过程,因此石墨炔还可以作为金属类催化材料的理想载体,提升金属类催化材料的电催化活性。鉴于以上石墨炔的众多优势,石墨炔材料和石墨炔基复合材料已成为高效电化学反应催化剂的理想材料<sup>[23-24]</sup>。

在过去的几年时间里,石墨炔基电催化材料研究进展迅速,合成手段和表征方法日益成熟,催化剂的催化活性也在不断提升。李玉良院士团队通过电化学沉积法、水热法、湿化学法和金属离子自还原法等,制备出一系列的石墨炔基金属原子催化剂,例如零价 Fe/石墨炔( $\text{Fe}^0/\text{GDY}$ )、零价 Ni/石墨炔( $\text{Ni}^0/\text{GDY}$ )<sup>[25]</sup>、零价 Mo/石墨炔( $\text{Mo}^0/\text{GDY}$ )<sup>[26]</sup>等;以

及各种石墨炔量子点催化剂,例如石墨炔/铑金属量子点(Rh/GDY)<sup>[27]</sup>、石墨炔/氧化铈量子点( $\text{IrO}_x/\text{GDY}$ )<sup>[28]</sup>、石墨炔/硒化镉量子点( $\text{CdSe}/\text{GDY}$ )<sup>[29]</sup>等,并将其用于催化电解水析氢反应、析氧反应和二氧化碳还原等反应,实现了清洁能源  $\text{H}_2$  的绿色制备和  $\text{CO}_2$  的捕捉和固定。除此之外,研究者们还通过预处理和后处理改性的方法制备了一系列的异原子掺杂的石墨炔催化剂,如吡啶 N 掺杂的石墨炔(PyN-GDY)<sup>[30]</sup>,吡啶 N 掺杂的石墨炔衍生材料(N-HsGDY)<sup>[31]</sup>,  $sp$ -N 掺杂的少层石墨炔( $sp$ -NNFLGDY)<sup>[32]</sup>等,同时,研究者们还通过后处理的方式制备了众多的金属/石墨炔复合材料,如 Pd 锚固的 N 掺杂氢取代石墨炔( $\text{Pd}/\text{N-HsGY}$ )<sup>[33]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{N}$  共掺杂的石墨炔( $\text{Fe-N-GDY}$ )<sup>[34]</sup>等,并将其用于氧还原催化反应,进而构筑了一系列的金属空气电池,用于清洁能源的实际应用。实验证实,这些石墨炔基氧还原催化剂具有着比肩商用铂碳催化剂的催化活性,所构筑的金属空气电池也比传统碳材料和贵金属催化剂作为阴极构筑的电池具有更加高的能量密度、开路电压和更为优异的循环稳定性。因此,石墨炔基碳材料催化剂有着十分广阔的研究前景。

近几年已经有一定数量的综述对目前构筑电催化剂的石墨炔材料进行了总结分类<sup>[22,35–38]</sup>,但这些综述大多是以材料为导向对所有的电催化反应都进行了一个笼统的概述,没有专门关于石墨炔基氧还原催化剂这一在燃料电池中非常重要的催化材料方面

的总结性综述。

本文主要聚焦于石墨炔基氧还原催化材料的制备和电池应用,总结和分析了迄今为止已发表的石墨炔基氧还原催化剂及其构筑的金属空气电池和燃料电池的研究进展和成果。首先从结构和理化性质上分析了石墨炔基材料能够作为优异的氧还原催化剂的原因,然后综述了各种石墨炔基氧还原催化剂的合成方法和电催化性能,并对石墨炔在这些催化材料中的作用进行了具体分析和归纳总结,同时列举了石墨炔基氧还原催化剂作为阴极材料在金属空气电池的应用情况。最后,展望了石墨炔基氧还原催化剂在未来发展中的挑战和机遇,以促进石墨炔基材料在氧还原催化方面的进一步发展。

## 1 石墨炔的化学结构与电子结构特点

石墨炔是由  $sp^2$  杂化碳构成的苯环和  $sp$  杂化碳构成的乙炔键( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ )构成的一种新的碳同素异形体,具有着单原子层厚度的二维平面结构(图 1a)<sup>[36]</sup>。得益于  $sp$  和  $sp^2$  2 种不同的杂化碳的共杂化,石墨炔中同时包含  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  和  $-\text{C}=\text{C}-$  2 种化学键类型。这 2 种化学键存在着 4 种不同长度,分别是苯环中长度为 1.41 Å 的  $\text{C } sp^2-\text{C } sp^2$  键、苯环与乙炔键相连的长度为 1.40 Å 的  $\text{C } sp^2-\text{C } sp$  键、乙炔中长度为 1.24 Å 的  $\text{C } sp\equiv\text{C } sp$  键和乙炔键之间长度为 1.33 Å 的  $\text{C } sp-\text{C } sp$  键(图 1b)<sup>[36–39]</sup>。这使得石墨炔相比于其他碳材料具有更强的结构柔韧性、结构灵活性和更加不均匀的表面电荷分布,更有利

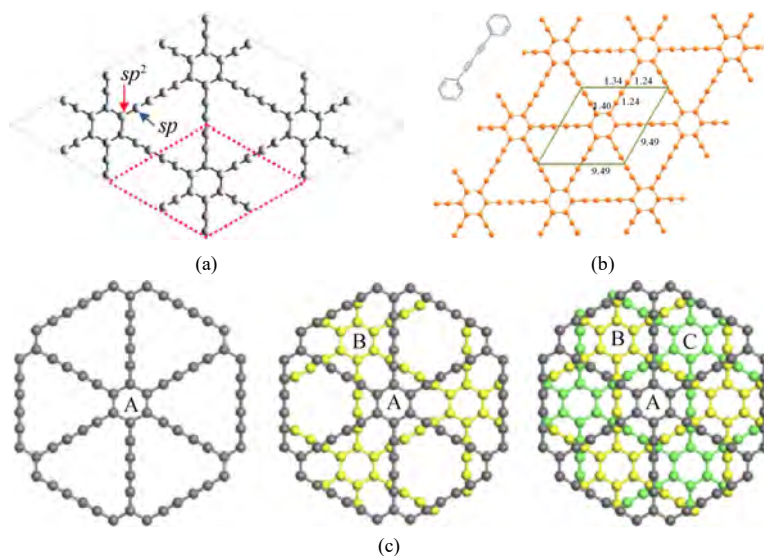


图 1 (a)石墨炔的平面示意图<sup>[36]</sup>; (b)计算获得的石墨炔的单个网络的平均键长<sup>[37]</sup>; (c)从顶视图查看的具有 AA、AB 和 ABC 堆叠的 GDY<sup>[43]</sup>

Fig. 1 (a) Schematic plan of graphene<sup>[36]</sup>; (b) Calculate the average bond length of a single network of graphdiyne obtained<sup>[37]</sup>; (c) GDY with AA, AB and ABC stacks viewed from the top view<sup>[43]</sup>

于合成具有不同形貌和高催化活性的氧还原催化剂。通过对石墨炔结构进行模拟和第一性原理计算可知, 优化晶胞后的石墨炔在  $a$  和  $b$  方向上的边缘长度均为  $9.38 \text{ \AA}$ , 在  $c$  方向上的边缘长度为  $3.63 \text{ \AA}$ , 其交角  $\theta$  为  $120^\circ$ 。除此之外, 计算还得到不同石墨炔层之间的层间距约为  $3.65 \text{ \AA}$  [40-42]。

对于石墨炔, 它是由单原子层存在的石墨炔单层膜通过 van der Waals 力和  $\pi$ - $\pi$  相互作用堆叠而形成的稳定层状结构, 一般存在着 AA、AB 和 ABC 3 种堆积模式(图 1c) [43]。

理论研究首先证实, 相比于其他 2 种堆积方式, ABC 堆积的石墨炔拥有更高的稳定性, 更加有利于

作为催化剂的稳定作用 [44-45]。2018 年, 北京大学的 Gao 等制备了具有单晶结构的石墨炔薄膜, 并通过实验的方式证实了由 ABC 方式堆积而成的石墨炔具有着高于 AA 和 AB 堆积而成的石墨炔的稳定性(图 2) [46]。同时, 对于由多层单层石墨炔构成的体相结构, 石墨炔平面所具有的三角形环形孔洞在经过多层堆叠后形成了均匀分散的三维孔道结构, 这就使得石墨炔同时具有了二维平面网状结构和三维的孔洞结构, 这样的结构不仅能够暴露大量的石墨炔内部的活性位点, 同时还能够有利于  $\text{O}_2$  分子和  $\text{OH}^-$  在石墨炔内部的传输, 从而使得石墨炔在氧还原催化方面表现出巨大的潜力 [47-48]。

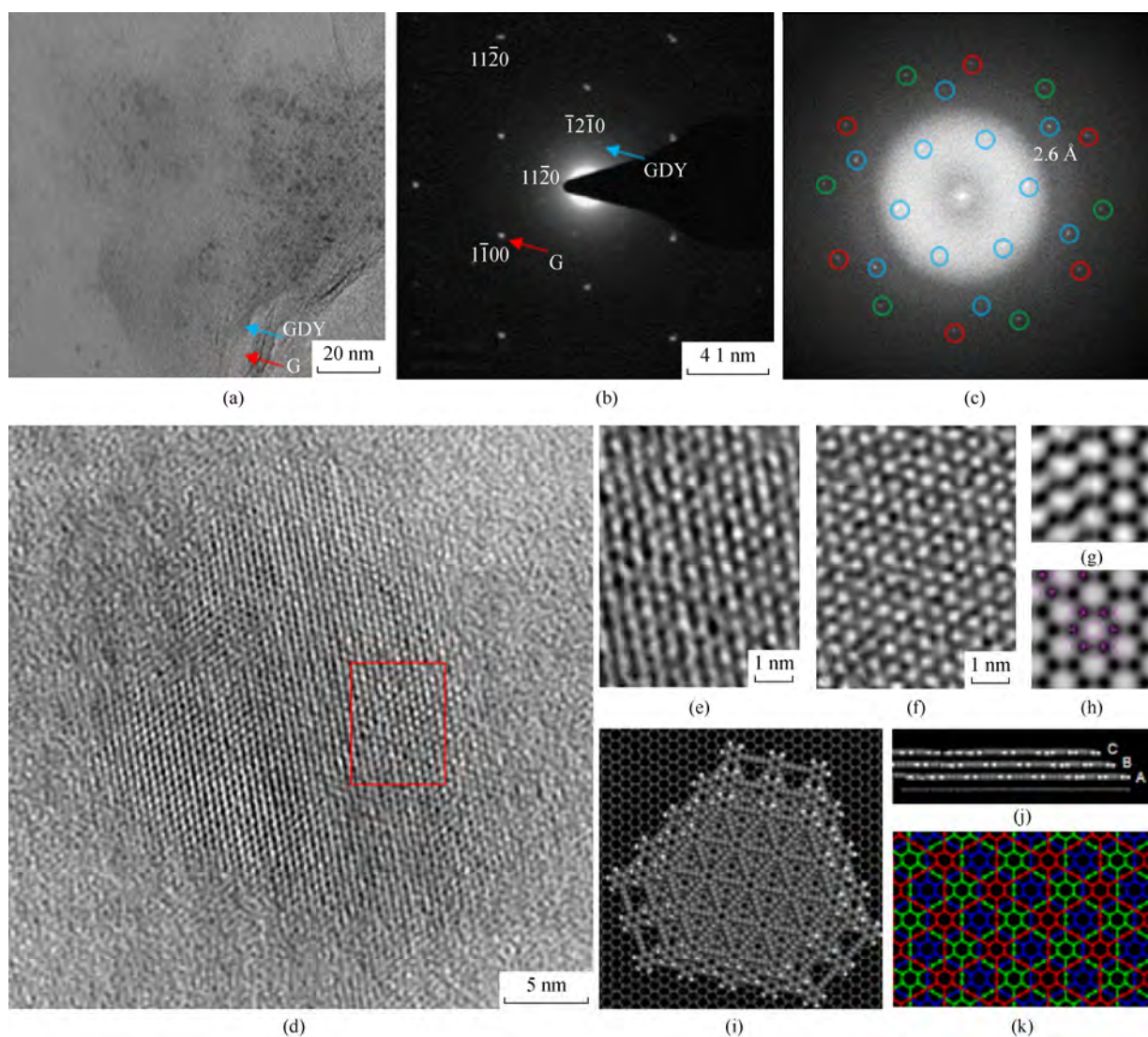


图 2 具有 ABC 堆叠的石墨炔薄膜的 TEM 照片、局部区域的衍射图像以及经过优化后的模型示意图 [46]

Fig. 2 TEM characterization image of graphdiyne film with ABC stack, diffraction image of local area and schematic diagram of optimized model [46]

单层石墨炔的本征禁带宽度约为  $0.46 \sim 1.22 \text{ eV}$ , 无需通过额外的异原子掺杂或修饰后去获

得带隙 [49-51]。这种优势使得石墨炔基碳材料能够在同等质量下拥有更多的催化活性位点并可以通过光

照等方式进行控制载流子的迁移,进而提升催化反应活性,从而在氧还原催化方面展现出超越传统碳材料的优异催化活性<sup>[52]</sup>。不仅如此,石墨炔所独有的  $sp$  杂化碳原子与  $sp^2$  杂化碳原子共同造就了石墨炔表面不均匀的电荷分布,研究显示,石墨炔中的  $sp$  杂化碳原子表现出更高的电负性,而与  $sp$  杂化碳原子相邻的苯环上的  $sp^2$  杂化碳原子的电负性相对较弱。这种表面不均匀的电荷分布就使得石墨炔的电子结构具有天然的催化反应活性,实现反应物的吸附以及氧化还原反应,除此之外,具有更强电负性的  $sp$  杂化碳还能够进行金属离子的吸附,构筑各种石墨炔基复合材料,进一步提升材料的催化反应活性<sup>[41,53]</sup>。

除此之外,石墨炔结构中丰富的碳化学键也使得石墨炔具有优异的结构可调节性,从而更加有利于通过异原子掺杂等方式调节石墨炔的带隙结构和表面电荷分布<sup>[54–56]</sup>。Mohajeri 等发现,通过调节异原子 N 和 S 的掺杂量,就可以实现石墨炔从 0.11 eV 到 0.68 eV 之间的带隙调控<sup>[57]</sup>。同时,研究表明,通过对石墨炔进行不同异原子的掺杂,还能够实现石墨炔半导体类型的改变,如加入 B 原子进行掺杂,B 掺杂石墨炔就能展现出 p 型半导体特性<sup>[58]</sup>,而进行 N 原子掺杂,便可以使得 N 掺杂石墨炔表现出 n 型半导体的特征<sup>[36]</sup>。这种灵活的可调节特性使得石墨炔在于其他半导体形成异质结构时,能够实现界面光生载流子的最大化分离,从而利用光照等方式最大限度的提升催化剂的催化活性<sup>[59]</sup>。迁移率也是衡量半导体材料电学性质的一个关键指标,Long 等研究发现,石墨炔在常温常压下的本征电子迁移率能达到  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$  的较高水平,空穴迁移率也能够达到  $2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ,这说明石墨炔极高的载流子迁移速率,表现出优异的导电性和快速的催化反应速率,促进催化反应的进行<sup>[41]</sup>。

由于石墨炔基材料具有独特的内部电子结构并且同时具有二维超大共轭平面孔洞结构和三维传输通道,因此石墨炔基碳材料还有着优异的电化学特性。比如快速的电子传输性能、较宽的电化学势窗口,较大的电化学双层电容、较低的背景电流等。如 Guo 等发现通过调节石墨炔的电子态和表面化学结构以及亲水性可以改变氧化还原探针的电子转移性质,除此之外,通过化学还原和电化学还原后的 cr-GDYO 和 er-GDYO 有着与碳纳米管和石墨烯几乎相同的电子转移速率<sup>[60]</sup>。Sun 等也通过第一性原理计算证实,石墨炔有着比石墨烯宽 2 倍的潜在电

化学势窗口,这将更有利于离子在石墨炔表层的吸附,从而加快催化反应的进行<sup>[61]</sup>。除此之外,Hao 等人发现,石墨炔材料在水溶液中能够表现出比石墨烯基材料更低的背景电流,能够有助于石墨炔材料在传感应用时产生较高信噪比的响应,同时在催化反应测试时提高电化学测试准确性<sup>[62]</sup>。综上所述,鉴于石墨炔基碳材料优异的电子结构,石墨炔基碳材料被认为是作为电化学电极实现各种催化反应速率的提升的优异催化剂。

## 2 石墨炔基电催化材料的合成方法

石墨炔基氧还原催化剂的构筑包含薄层石墨炔基底的合成以及催化活性位点的引入 2 个关键步骤。其中,合成具有高比表面积和优异导电性的薄层石墨炔是构筑具有优异氧还原催化活性的石墨炔基复合材料的基础。而后续的催化活性位点的引入则包含异原子掺杂,金属原子掺杂和金属化合物的负载等一系列方式。下面将对石墨炔及其各种聚集态结构的合成方法和一系列引进氧还原催化活性位点的预处理和后处理手段进行分别的介绍。

### 2.1 石墨炔的合成

2010 年,文献[8]提出以六炔基苯(HEB)为前驱体,以铜箔为生长基底,成功的实现了大面积高度有序的石墨炔层的制备,石墨炔的成功制备不仅开辟了人工合成新碳同素异形体的先河,更是为石墨炔的研究发展提供了新的方向,在这个经典反应中,铜箔既作为生长基质,又作为 HEB 单体进行 Glaser-Hay 交叉偶联反应的催化剂,在进行反应时,Cu 箔首先在碱性环境中被氧化为正二价的铜离子聚集在铜箔表面,在吡啶存在的条件下,铜离子的催化促进了 HEB 单体的在铜箔表面进行偶联生长,从而获得具有  $3.61 \text{ cm}^2$  和  $970 \text{ nm}$  平均厚度和高结晶度的石墨炔薄膜。10 多年来,经过全世界材料学家、化学家、物理学家等多个领域的顶尖学者持续不断的研究,具有不同聚集态结构的石墨炔材料及其可控制备方法不断被发展和提出<sup>[25,63–70]</sup>。研究表明,石墨炔的形貌和尺寸可以通过控制合成的反应条件来进行精准的调控,例如,反应所处溶剂的改变,HEB 前体浓度的改变还有选用具有不同形貌的基板都能够对合成的石墨炔的形貌和特性产生巨大的影响。下面将对不同维度的石墨炔材料的制备方法进行简单的介绍。

受李玉良院士提出的石墨炔的制备方法的启迪<sup>[8]</sup>,研究者们也陆续开发出了许多新的制备方法。

为了能够使得石墨炔层能够可控合成, 从而获得具有单个石墨炔层或者几个石墨炔层构成的二维石墨炔。研究者们陆续开发出了气相沉积法、液-液/气-液界面合成法、超声分散法、微波诱导法和外延生长法等<sup>[71-75]</sup>。Liu 等利用气相沉积法在银箔上实现了 HEB 的沉积和生长, 合成了厚度仅为 0.6 nm 的超薄二维石墨炔薄膜(图 3a~图 3b)<sup>[71]</sup>。Matsuoka 等人通过液/液界面法和气/液界面法实现了石墨炔晶体薄膜的生长, 利用在界面处的炔烃-炔烃偶联反应, 作者在液/液界面获得了横向尺寸为 25~100  $\mu\text{m}$ , 平均厚度为 24 nm, 最薄厚度为 6 nm 的单晶石墨炔纳米片(图 3c~图 3e); 同时, 在气/液界面

也获得了横向尺寸为 1.5  $\mu\text{m}$ , 厚度为 3 nm 的单晶石墨炔纳米片(图 3f~图 3g)<sup>[72]</sup>。

同时, 研究者也针对石墨炔的聚集态结构的制备, 发展了各种特殊的方法。如图 4a~图 4d 所示, Min 等通过将石墨炔氧化物(GDYO)纳米片在氨水溶液中进行溶剂热反应, 利用氨基团能够与石墨炔边缘的含氧基团进行反应的原理, 制备出平均直径为 4.2 nm 且结晶度良好的 N 掺杂的石墨炔量子点<sup>[68]</sup>。本课题组也通过将石墨炔纳米片进行手动研磨进而在冰水浴中进行大功率尖端探针超声处理的方式制备了平均直径为 10 nm 的石墨炔纳米颗粒<sup>[69]</sup>。

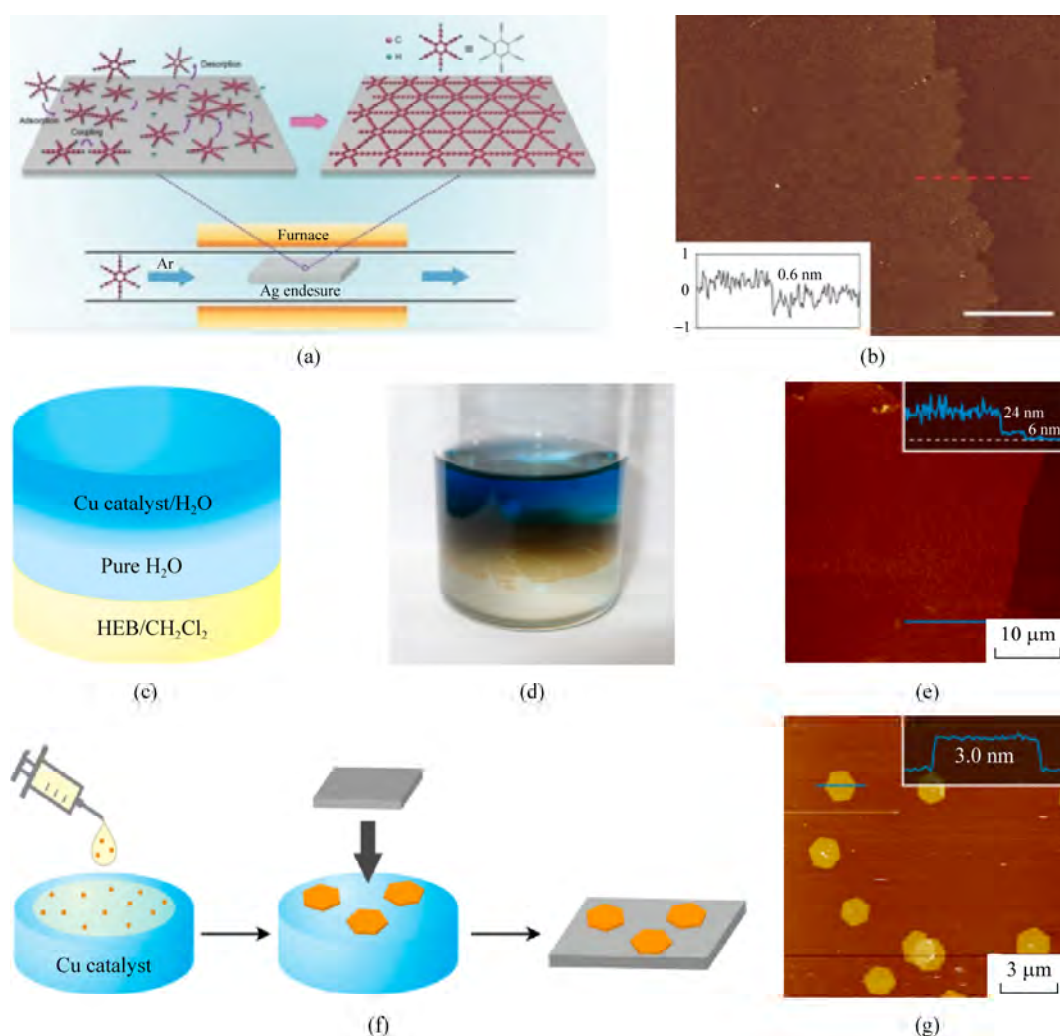


图 3 气相沉积法合成石墨炔薄膜的流程图; (b)石墨炔薄膜的 AFM 表征及沿虚线方向的厚度; 多层石墨炔的液/液界面合成过程的示意图<sup>[71]</sup> (c)及照片(d); (e)液/液界面合成的石墨炔的 AFM 表征图; (f)气液界面法合成少层石墨炔的合成示意图; (g)气液界面法合成的石墨炔 AFM 表征图<sup>[72]</sup>

Fig. 3 Flow chart of synthesis of graphene film by vapor deposition; (b) AFM characterization of graphene film and thickness along the dotted line; Schematic diagram<sup>[71]</sup>; (c) and photo (d) of the liquid/liquid interface synthesis process of multilayer graphdiyne; (e) AFM characterization of graphdiyne synthesized at the liquid/liquid interface; (f) Schematic diagram of the synthesis of graphene with few layers by gas-liquid interface method; (g) AFM characterization of graphdiyne synthesized by gas-liquid interface method<sup>[72]</sup>

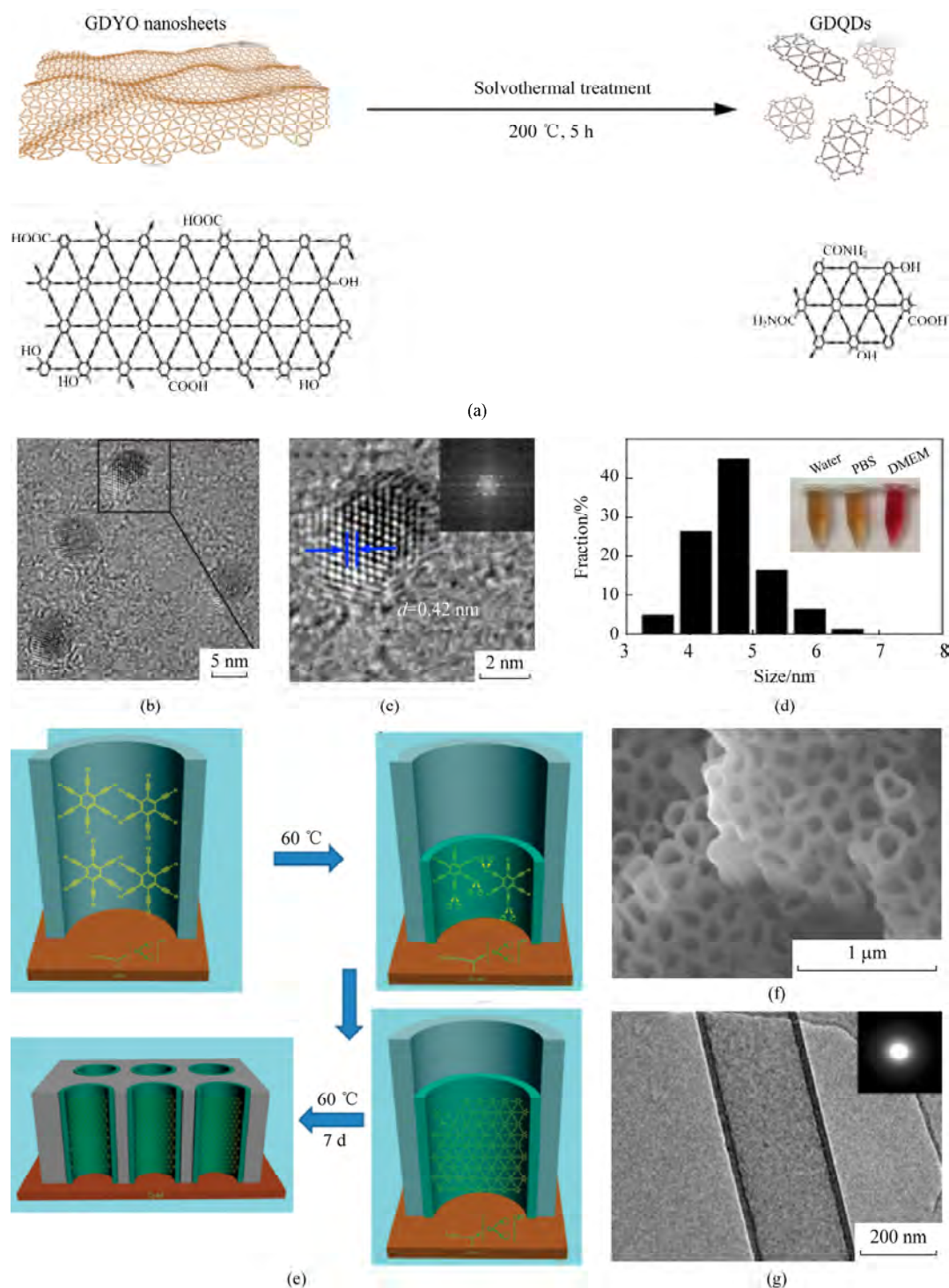


图 4 (a)制备石墨炔量子点的反应步骤; (b–c)石墨炔量子点的 TEM 表征图和局部电子衍射图; (d)石墨炔量子点的平均粒径统计图<sup>[68]</sup>; (e)空心石墨炔纳米管的合成路线; (g)空心石墨炔纳米管的 TEM 表征<sup>[70]</sup>

Fig. 4 (a) Reaction steps for preparing graphdiyne quantum dots; (b–c) TEM characterization and local electron diffraction of graphene quantum dots; (d) Statistical diagram of average particle size of graphene quantum dots<sup>[68]</sup>; (e) Synthesis route of hollow graphdiyne nanotubes; (g) TEM characterization of hollow graphdiyne nanotubes<sup>[70]</sup>

一维的石墨炔聚集态结构主要包含石墨炔纳米管、纳米线、纳米链和纳米纤维等。制备一维石墨炔的方法依旧主要是通过 Glaser-Hay 偶联反应,但在合成的同时利用了模板法和爆炸法等<sup>[67,70]</sup>。其中,

模板法是最为常见的一维石墨炔的合成方法,通过使用阳极氧化铝(AAO)模板进行偶联反应,可以构筑了长度为 40 μm、直径为 200 nm、壁厚为 40 nm 的空心石墨炔纳米管,这也开辟了一维石墨炔制备

的先河(图 4e~图 4g)<sup>[70]</sup>。

随着对石墨炔研究的深入, 研究者们为了提升石墨炔的加载质量, 从而实现对石墨炔复合材料的构筑, 一系列具有三维聚集态结构的石墨炔材料陆续被开发出来。Zhou 等通过对添加溶剂的改变, 使

用比例为 100:5:1 的丙酮: 吡啶: 四甲基乙二醇混合溶液进行 HEB 的交叉偶联反应, 在 Cu 箔上实现了厚度为 15 nm 且具有高结晶度的三维石墨炔纳米墙的生长(图 5a~图 5c)<sup>[76]</sup>, 石墨炔纳米墙的合成极大的提升了石墨炔表面的负载位点, 为石墨炔负载

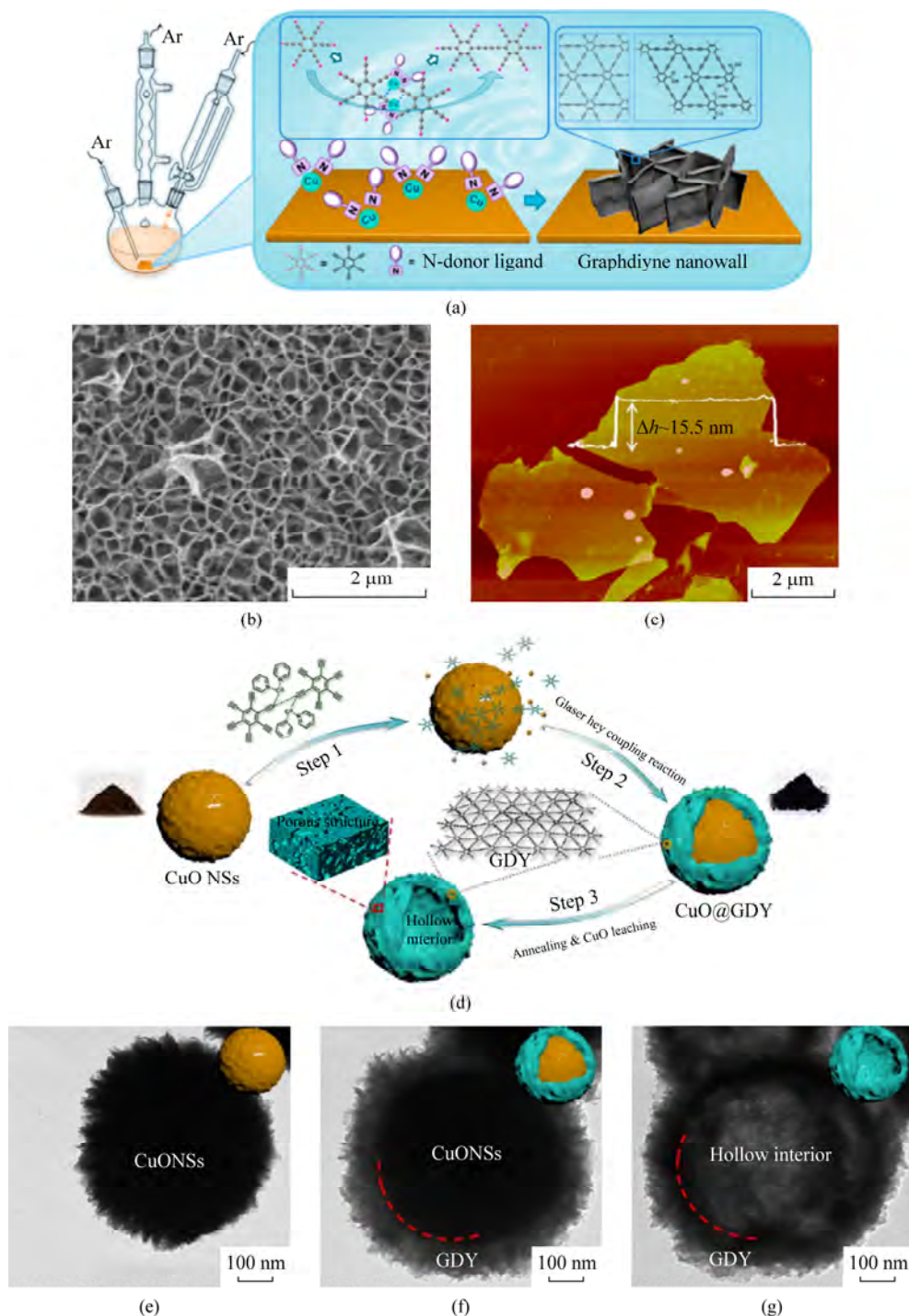


图 5 (a)石墨炔纳米墙的合成方法示意图; (b)石墨炔纳米墙的 SEM 照片; (c)石墨炔纳米墙的 AFM 厚度图像<sup>[76]</sup>; (d)石墨炔中空纳米球的制备流程图; (e-f)制备过程中每一步对应的 TEM 照片<sup>[78]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the synthesis method of graphdiyne nanowall; (b) SEM image of graphene nanowall; (c) AFM thickness image of graphdiyne nanowall<sup>[76]</sup>; (d) Flow chart of preparation of graphdiyne hollow nanospheres; (e-f) TEM images corresponding to each step in the preparation process<sup>[78]</sup>

各种金属化合物的研究提供了新的负载基底。在此基础上, 还将三维石墨炔纳米墙的生长扩展到了任意基底上<sup>[77]</sup>, 通过铜包络催化策略, 借用铜箔外壳, 实现了石墨炔纳米墙在 Si 纳米线、Au 箔/Ni 箔<sup>[64]</sup>、不锈钢网和金属泡沫<sup>[66]</sup>上的任意生长。

除此之外, 如图 5d~图 5g 所示, 本课题组还通过使用空心氧化铜纳米球作为模板和催化剂, 实现了石墨炔在氧化铜纳米球表面的生长, 从而构筑了具有内部中空结构和表面层状结构的中空石墨炔纳米球, 中空结构的存在使得石墨炔的比表面积和活性位点得到大幅度的增加, 同时表面的层状结构也能够提升金属离子的负载量, 从而制备出具有高金属负载量的石墨炔复合材料<sup>[78]</sup>。

## 2.2 石墨炔的异原子掺杂

石墨炔由于具有更高化学活性的碳=碳三键和独特的用来锚固异原子的三角形状孔洞结构, 因此相较于其他碳材料, 对石墨炔进行异原子的掺杂显得更加容易。异原子掺杂不仅可以改变石墨炔的结构和属性, 而且石墨炔内部的电荷分布和孔结构也会随着掺杂异原子的数量和类型产生不同的变化, 从而使得异原子掺杂的石墨炔基材料表现出不同的催化活性以及其他优异的性质, 从而广泛的应用于各个领域。异原子掺杂石墨炔主要分为非金属异原子掺杂石墨炔和金属原子掺杂石墨炔, 其中, 非金

属异原子掺杂主要通过后掺杂和预掺杂两种掺杂方式实现, 同时, 金属原子掺杂则主要通过电化学沉积法、溶剂热法和高温热解法实现, 下面将进行分别的介绍。

首先, 非金属异原子掺杂主要包括单一非金属掺杂(N 掺杂, B 掺杂, P 掺杂和 S 掺杂等)<sup>[32,79–84]</sup>和多非金属掺杂(N—S 共掺杂、N—Cl 共掺杂、N—B 共掺杂等) 2 种类型<sup>[85–87]</sup>。其中, N 掺杂石墨炔(N-GDY)因其具有许多独特的催化特性吸引了最多研究者的关注。目前, 制备的 N 掺杂石墨炔主要分为 3 种, 分别是随机 N 掺杂石墨炔, 可控 N 掺杂石墨炔和 *sp*-N 掺杂石墨炔。首先, 随机 N 掺杂石墨炔是最先被研究者们成功制备出来的, 2014 年, Liu 等人利用后处理掺杂的方式, 通过将石墨炔在氨气和氩气(10%氨气)混合的氛围下进行退火的方式首次获得了 N 掺杂的石墨炔, 并且通过计算和实验证实, 在 N-GDY 中, N 原子不仅可以掺杂到苯环中形成吡啶 N, 还能够掺杂到乙炔键中, 形成亚胺 N<sup>[88]</sup>。本课题组在 2017 年采用双氮源的方式, 将石墨炔与吡啶混合, 在氨气氛围下进行煅烧, 获得了具有高比面积的吡啶 N 和亚胺 N 共掺杂的石墨炔(N'N-GDY), 并证实双氮源的使用在增加了 N 含量的同时也能够为石墨炔赋予了更多的缺陷位点(图 6a~图 6f)<sup>[80]</sup>。

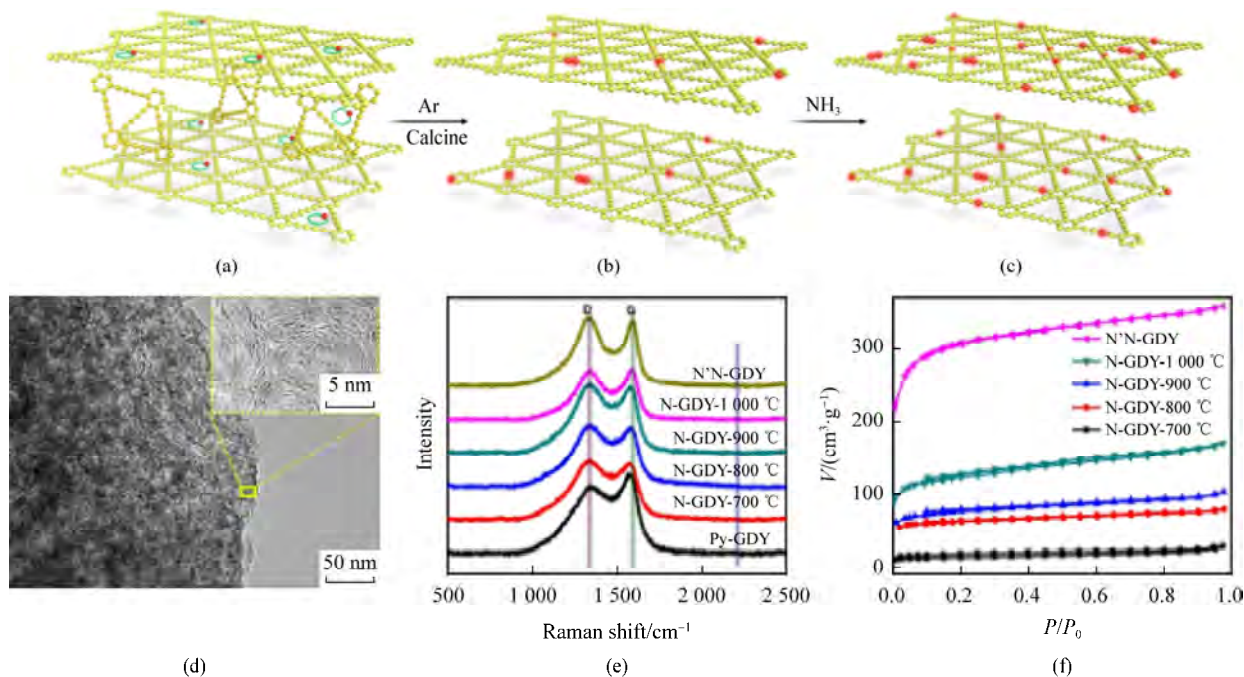


图 6 (a~c) N'N-GDY 制备过程中每一步的示意图; (d) N'N-GDY 的 TEM 照片; (e) N'N-GDY 的 TEM 照片; (f) N'N-GDY 的 BET 图像<sup>[80]</sup>

Fig. 6 (a~c) Schematic diagram of each step in the preparation process of N'N-GDY; (d) TEM image of N'N-GDY; (e) TEM image of N'N-GDY; (f) BET image of N'N-GDY<sup>[80]</sup>

随着研究的进行, 研究者们逐渐实现了石墨炔上 N 元素的可控掺杂。如图 7a~图 7b 所示, 本课题组通过预掺杂的方式, 使用仅有吡啶环和乙炔的五乙基吡啶作为单体, 溶解在吡啶中, 进而在 60 摄氏度下进行反应, 实现了五乙基吡啶在 Cu 箔上的生长, 获得了仅有吡啶 N 掺杂的石墨炔(PyN-GDY)<sup>[30]</sup>。Shang 等也通过使用具有不同 N 原子数量的单体, 通过轻微爆炸的交叉偶联

反应实现了具有不同 N 掺杂数量和类型的 N 掺杂石墨炔的可控制备与可编辑性(图 7c~图 7e)<sup>[63]</sup>。2021 年, 本课题组还利用石墨炔可以在任意基底生长的优势, 在碳布上合成了多层石墨炔, 进而通过在氨气氛围下煅烧的方式, 通过控制温度, 分别获得了以氨基 N 为主导、石墨 N 为主导和吡啶 N 为主导的 N 掺杂石墨炔(N-GDY) (图 7f~图 7g)<sup>[89]</sup>。

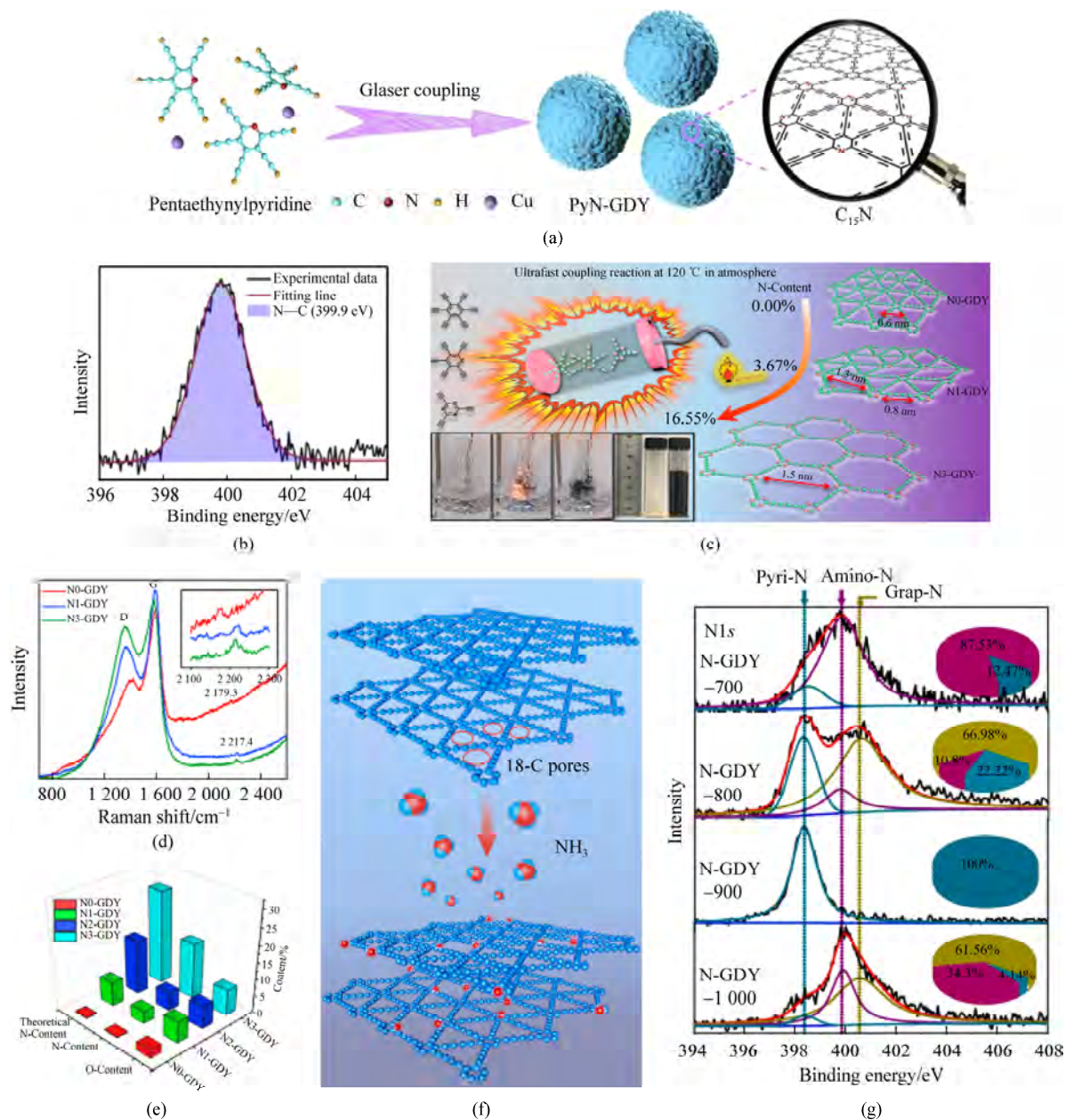


图 7 (a) PyN-GDY 的制备流程图; (b) PyN-GDY 的 XPS 中 N 1s 谱<sup>[30]</sup>; (c) 爆炸法制备 N0-GDY, N1-GDY 和 N3-GDY 的石墨炔流程图; (d) N0-GDY, N1-GDY 和 N3-GDY 的 Raman 图像; (e) N0-GDY, N1-GDY 和 N3-GDY 的 XPS 中各元素含量对比<sup>[63]</sup>; (f) N-GDY 的制备流程图; (g) 不同温度下制备的 N-GDY 的 XPS 图像及各种掺杂 N 类型的比例图<sup>[89]</sup>

Fig. 7 (a) Preparation flow chart of PyN-GDY; (b) N 1s spectrum in XPS of PyN-GDY<sup>[30]</sup>; (c) Graphite acetylene flow diagram of N0-GDY, N1-GDY and N3-GDY prepared by explosive method; (d) Raman images of N0-GDY, N1-GDY and N3-GDY; (e) Comparison of elements in XPS of N0-GDY, N1-GDY and N3-GDY<sup>[63]</sup>; (f) N-GDY preparation flow chart; (g) XPS images of N-GDY prepared at different temperatures and scale diagrams of various doped N types<sup>[89]</sup>

除了传统的吡啶 N 掺杂之外, 石墨炔还有其独有的掺杂形式, 也就是以  $sp$ -N 掺杂形式构成的 N 掺杂石墨炔。2018 年, Zhao 等报道了具有单一  $sp$ -N 掺杂的石墨炔的制备方法, 如图 8a 所示, 首先利用三聚氰胺热解产生的  $\text{NHCNH}^{2+}$  与石墨炔的乙炔键进行锚固, 生成五元碳氮杂环, 进而在高温下发生

一系列的 C—C 键断裂, 最后, 碎片  $\text{NHCNH}$  从石墨炔中获得分离, 并在高温下形成了独有的  $sp$  杂化 N( $sp$ -N) 掺杂的少层石墨炔( $sp$ -NFLGDY), 同时还发现,  $sp$ -N 的含量与煅烧温度在一定范围内呈现出正相关的关系, 随着温度的提升,  $sp$ -N 的掺杂量显著增多(图 8b~图 8c)<sup>[32]</sup>。

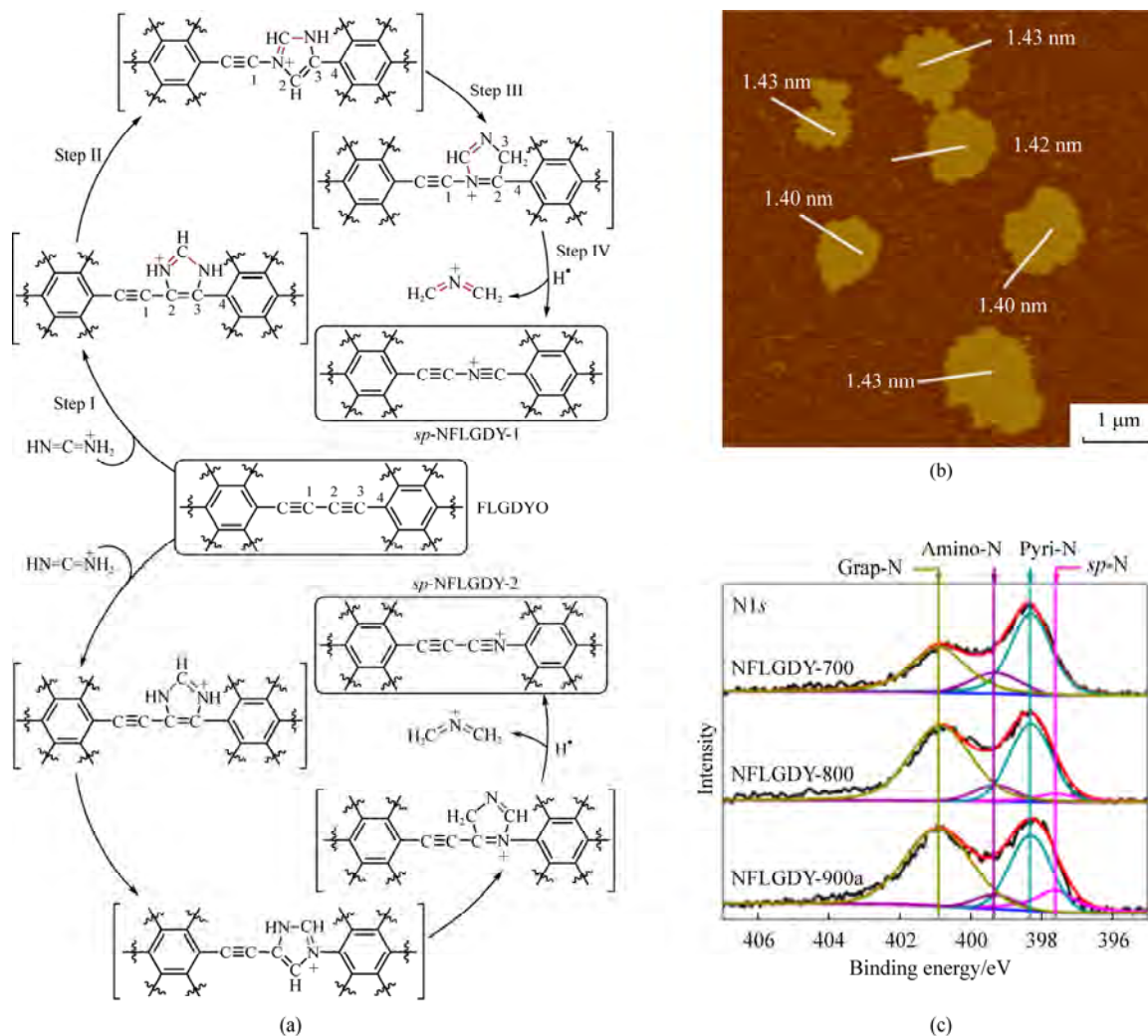


图 8 (a)  $sp$ -NFLGDY 的制备机理; (b)  $sp$ -NFLGDY 的 AFM 厚度图像; (c) 不同温度下制备的  $sp$ -NFLGDY 的 XPS 中  $\text{N1s}$  图像<sup>[32]</sup>  
Fig. 8 (a) Preparation mechanism of  $sp$ -NFLGDY; (b) AFM thickness image of  $sp$ -NFLGDY; (c)  $\text{N1s}$  images in XPS of  $sp$ -NFLGDY prepared at different temperatures<sup>[32]</sup>

除了 N 掺杂的石墨炔, 其他非金属异原子掺杂的石墨炔也有着显著的研究进展。我们课题组分别通过使用升华硫和苄基二硫醚作为硫源, 通过后处理掺杂的方式进行高温煅烧, 利用含硫自由基与乙炔键之间的反应, 实现了 S 原子在三角形孔洞内的锚固, 从而获得了具有大量异原子缺陷和活性位点的 S 掺杂石墨炔(S-GDY)<sup>[86,90]</sup>。为了能够更为精准的控制掺杂的异原子的数量以及掺杂位置, 大量由下而上的预掺杂化学合成方法也陆续被开发出

来, 首先, 研究者们合成了一系列的具有异原子掺杂的单体, 进而通过使用这些自带异原子的单体进行 Glaser-Hay 偶联反应, 陆续开发出了 Cl 取代石墨炔<sup>[91]</sup>、F 取代石墨炔<sup>[92]</sup>、H 取代石墨炔<sup>[17]</sup>和 B 取代石墨炔<sup>[19]</sup>等。其中, 卤族元素取代的石墨炔已经被证实可以作为锂离子电池阳极的绝佳候选材料。而 H 取代的石墨炔也在锌电池、锂离子电池、钠离子电池和锂硫电池等研究方向得到广泛的应用<sup>[17,53,93]</sup>, 不仅如此, H 取代的石墨炔还可以与其他的非金属

异原子一起作用, 提高材料的氧还原催化活性。如图 9a~图 9d 所示, 本课题组在之前的研究中, 将制备好的 H 取代石墨炔在氨气氛围下进行高温煅烧, 获得了吡啶 N 掺杂的 H 取代石墨炔(N-HsGDY), N 原子和 H 原子的共同掺杂使得 N-HsGDY 表现出了比单独吡啶 N-GDY 和 HsGDY 更加优异的氧还原催化活性和稳定性<sup>[31]</sup>。此外, 在双异原子掺杂石墨炔的研究方面, Zhao 等还在 *sp*-N 掺杂石墨炔工作的基础上, 同时加入三聚氰胺和二苄基二硫醚与石墨炔一起进行高温煅烧, 实现了硫原子与氮原子共同

掺杂的石墨炔的制备(S, N-GDY) (图 9e~图 9f)<sup>[85]</sup>, 并且可以进行精准的比例调节, N 原子与 S 原子在石墨炔上产生更强的协同作用, 展现出比 *sp*-N 掺杂石墨炔更加优异的氧还原催化活性。不仅如此, Li 等人还通过将石墨炔与氟化铵共同混合, 进而在氨气气氛中煅烧的方式, 获得了具有优异氧还原催化活性的 N、F 共掺杂的石墨炔; 同时, Lv 等也通过将石墨炔与三聚氰胺和次亚磷酸钠混合煅烧的方式获得了 N、P 共掺杂的石墨炔氧还原催化剂<sup>[94]</sup>。

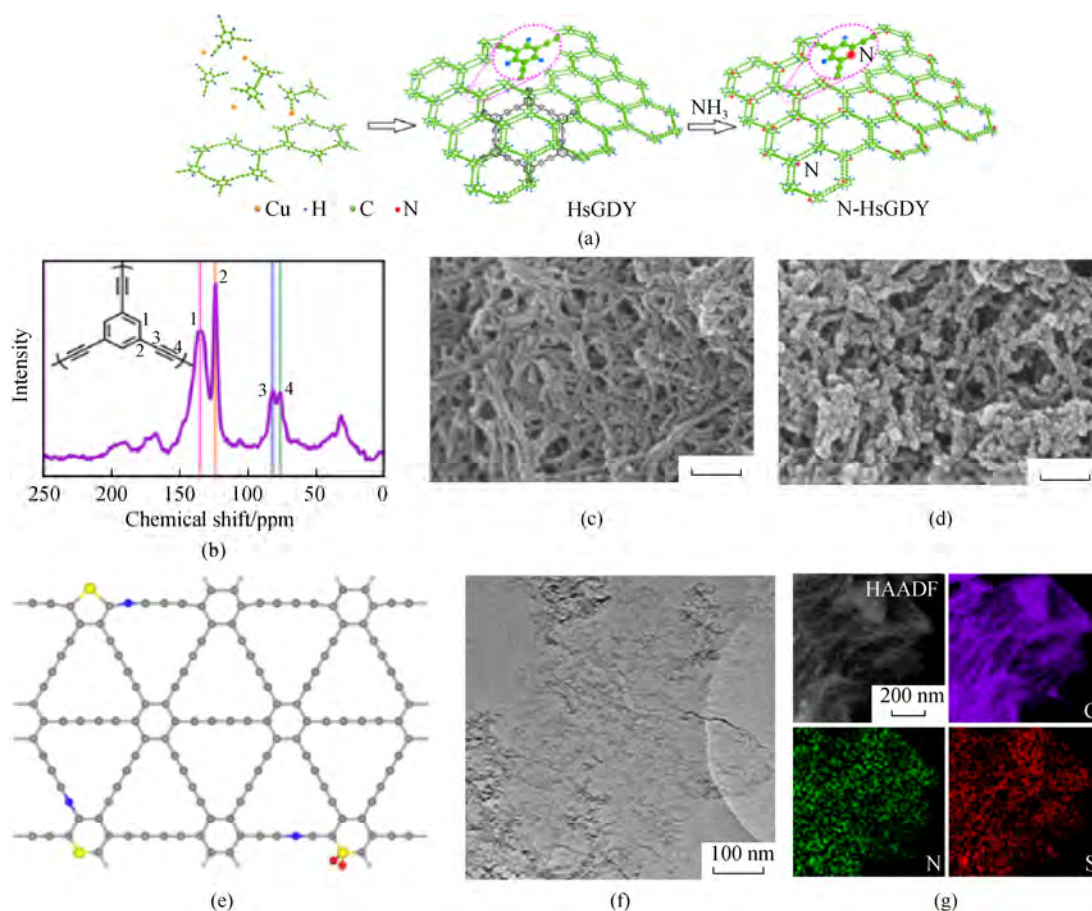


图 9 (a) N-HsGDY 的制备流程图; (b) N-HsGDY 的固态核磁共振波谱图像; (c-d) N-HsGDY 的 SEM 照片<sup>[31]</sup>; (e) S, N-GDY 的结构示意图; (f) S, N-GDY 的 TEM 照片; (g) S, N-GDY 的 ESD mapping 衍射图像<sup>[85]</sup>

Fig. 9 (a) N-HsGDY preparation flow chart; (b) Solid state NMR spectrum image of N-HsGDY; (c-d) SEM image of N-HsGDY<sup>[31]</sup>; (e) Structure diagram of S, N-GDY; (f) TEM image of S, N-GDY; (g) ESD mapping diffraction image of S, N-GDY<sup>[85]</sup>

单原子催化剂因其具有 100% 的原子利用率, 能够极大提升催化剂的反应活性位点数目, 因此广受研究者的喜爱。然而随着金属粒径的减少, 金属的表面能迅速增大, 更趋向于团簇的形成。石墨炔因其具有特有的三角形空洞结构和—C≡C—富炔键的存在, 使得  $\pi/\pi^*$  轨道向垂直于—C≡C—的任意方向旋转, 因而石墨炔能够成为锚固金属原子, 阻止金属原子的团聚的理想载体, 对于金属, 石墨

炔中 *sp* 杂化的 C 原子能够与金属原子形成较强的共价键, 不需要任何异原子的掺杂, 且能够使得金属原子以零价的形式存在, 这是其他碳材料所不具有的能力。制备单原子的方法主要有电化学沉积法, 溶解热法还有高温热解法。2018 年, Xue 等报道了首个石墨炔负载的零价金属原子催化剂, 该研究通过简单的原位电化学沉积法, 分别以  $\text{NiSO}_4$  和  $\text{FeCl}_3$  为电解液, 沉积电流为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 成功的在石墨

炔上制备了零价 Ni 原子负载的石墨炔( $\text{Ni}^0/\text{GDY}$ )和零价 Fe 原子负载的石墨炔( $\text{Fe}^0/\text{GDY}$ ), HAADF-STEM 图像显示, 以原子态存在的 Ni 和 Fe 均匀的

分布在石墨炔表面(图 10a~10c)<sup>[25]</sup>。除此之外, Hui 等还通过简单的溶剂热还原的方式构筑了零价 Mo 原子掺杂负载的石墨炔( $\text{Mo}^0/\text{GDY}$ ), 并

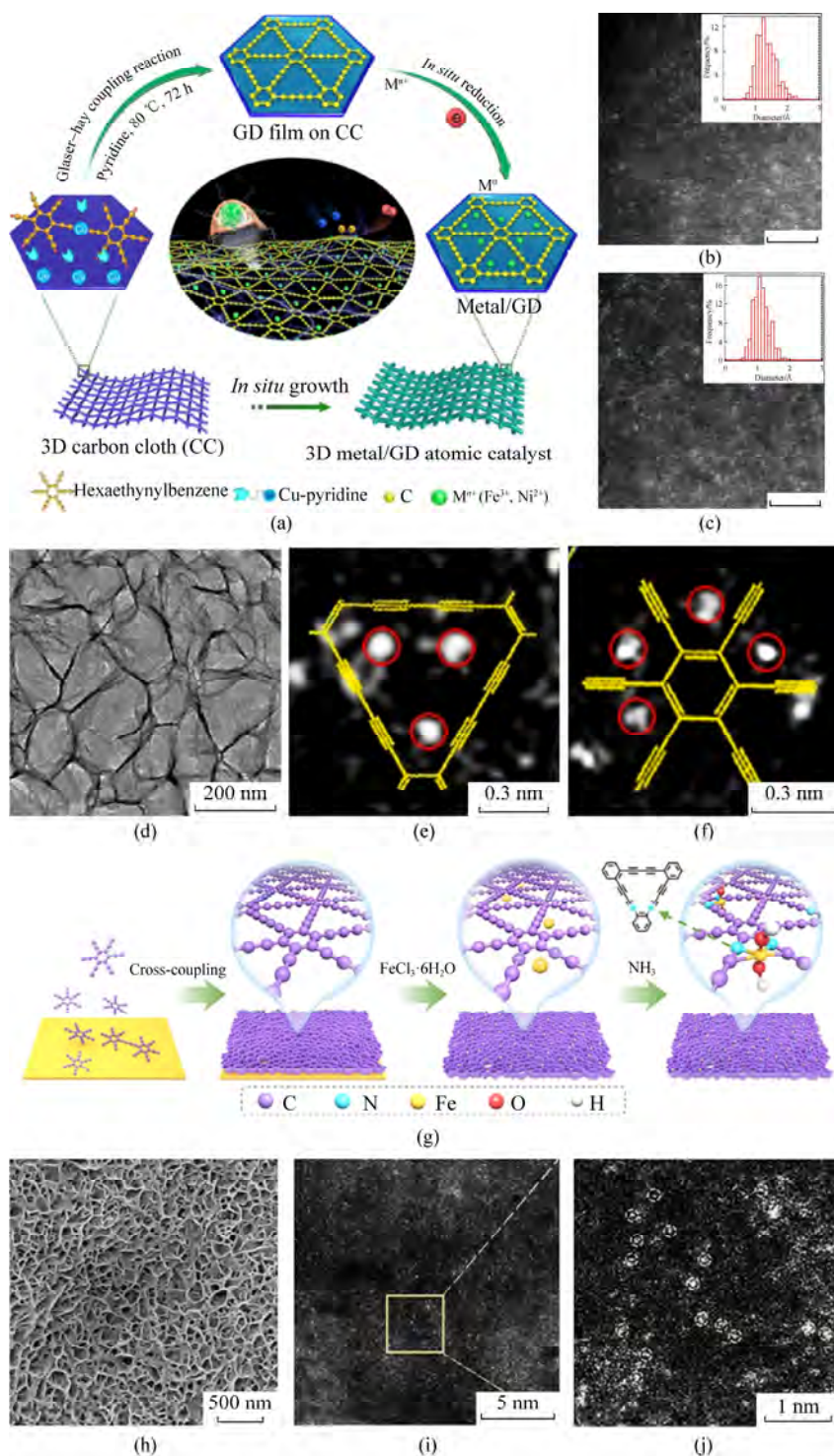


图 10 (a)  $\text{Ni}^0/\text{GDY}$  和  $\text{Fe}^0/\text{GDY}$  的制备流程图; (b-c)  $\text{Ni}^0/\text{GDY}$  和  $\text{Fe}^0/\text{GDY}$  的 HAADF-STEM 图像及粒径统计<sup>[25]</sup>; (d)  $\text{Mo}^0/\text{GDY}$  的 TEM 照片; (e-f)  $\text{Mo}^0/\text{GDY}$  不同位置的 HAADF-STEM 图像<sup>[26]</sup>; (g) Fe-N-GDY 的合成路线图; (h) Fe-N-GDY 的 SEM 表征; (i-j) Fe-N-GDY 的 HAADF-STEM 图像<sup>[34]</sup>

Fig. 10 (a) Preparation flow chart of  $\text{Ni}^0/\text{GDY}$  and  $\text{Fe}^0/\text{GDY}$ ; (b-c) HAADF-STEM images and particle size statistics of  $\text{Ni}^0/\text{GDY}$  and  $\text{Fe}^0/\text{GDY}$ <sup>[25]</sup>; (d) TEM image of  $\text{Mo}^0/\text{GDY}$ ; (e-f) HAADF-STEM images at different positions of  $\text{Mo}^0/\text{GDY}$ <sup>[26]</sup>; (g) Synthesis route map of Fe-N-GDY; (h) SEM characterization of Fe-N-GDY; (i-j) HAADF-STEM image of Fe-N-GDY<sup>[34]</sup>

利用 HAADF-STEM 证实了 Mo 的单原子存在形态(图 9d~图 9f)<sup>[26]</sup>。此后,一系列的零价金属原子(如 Pd<sup>[95]</sup>、Co<sup>[96]</sup>、Rh<sup>[97]</sup>、Ru<sup>[97]</sup>、W<sup>[98]</sup>)锚固的石墨炔催化剂陆续被陆续开发出来,并广泛的用于电催化的各个领域。除了以上 2 种方法,本课题组还开发了高温热解法用于制备石墨炔原子催化剂,通过将石墨炔纳米墙浸入氯化铁溶液中进行吸附锚固,进而在氨气氛围下进行高温煅烧的方式制备了石墨炔所独有的具有 *sp*-N 和 *sp*-C 共同锚固的 Fe 单原子-石墨炔催化剂(Fe-N-GDY),得益于 GDY 中丰富的乙炔键, *sp*-N 和 *sp*-C 共同锚定的金属原子才得以形成且没有形成额外的缺陷(图 9g~图 9j),所以 Fe-N-GDY 具有优异的导电性和优异的氧还原催化活性<sup>[34]</sup>。

## 2.3 石墨炔复合材料的合成

不同的金属化合物,如金属氧化物、金属硫化物、金属氢氧化物、金属纳米颗粒等,在电化学催化反应中表现出不同的催化特性,有着不同的内在催化性质和特点。然而,金属化合物一般存在着容易团聚,导电性较差等缺陷,往往使用碳材料作为基底进行负载。其中包含溶剂热法,湿化学法,高温热解法等。相比于其他的碳材料,石墨炔作为载体与金属化合物复合不仅能够保留石墨炔的特性,提升复合材料的导电性,还能够在分散金属化合物增加反应位点的同时调节其电子云密度,进一步提升金属化合物的催化活性。

首先,石墨炔复合材料的制备经常用到高温热解的方法,如图 11a~11d 所示,本课题组利用制备

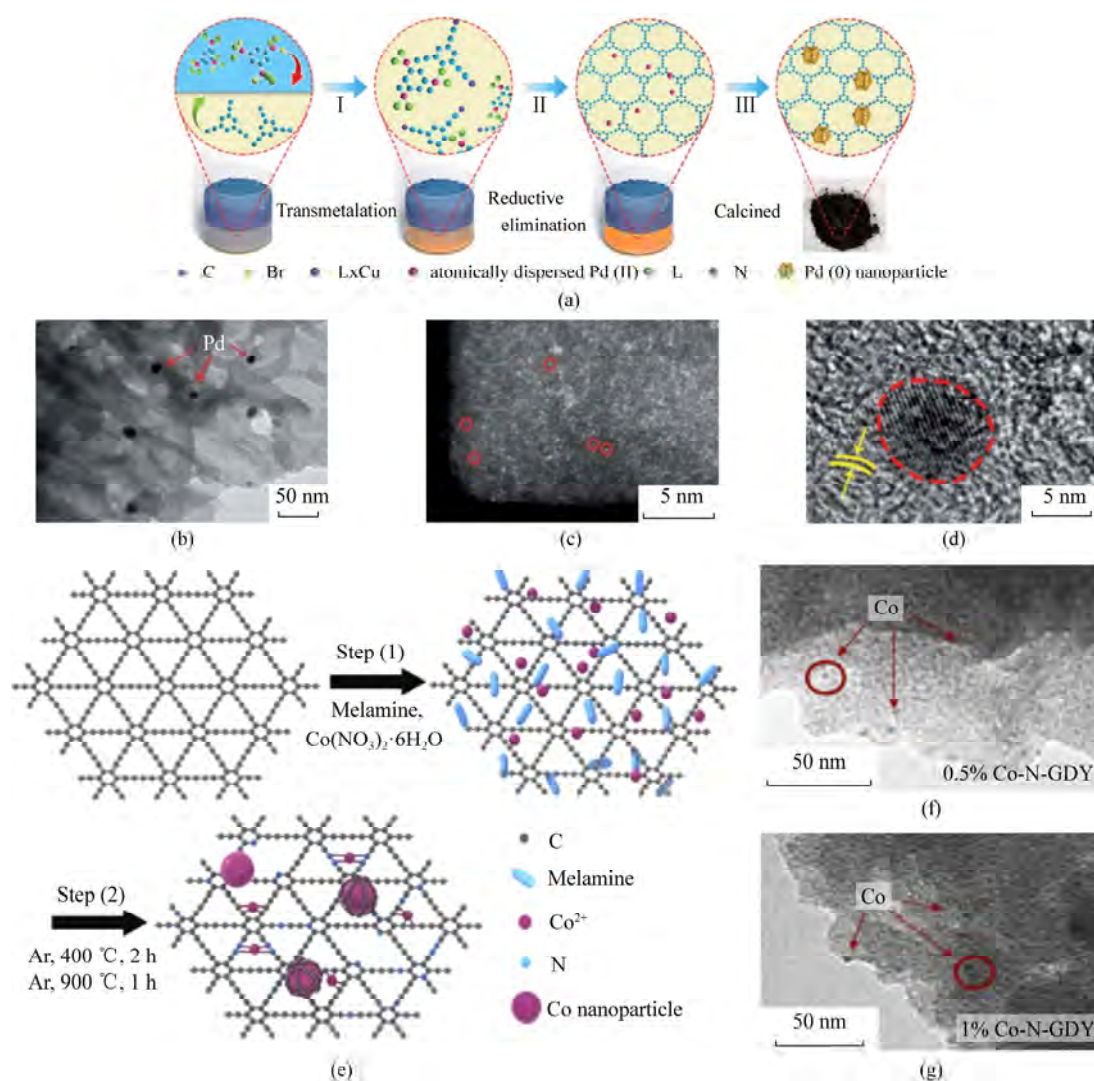


图 11 (a) Pd/N-HsGDY 的合成方法示意图; (b-d) Pd/N-HsGDY 的 TEM 照片<sup>[33]</sup>; (e) Co/Co-N-GDY 的制备流程图; (f-g) Co/Co-N-GDY 的 TEM 照片<sup>[99]</sup>

Fig. 11 (a) Schematic diagram of the synthesis method of Pd/N-HsGDY; (b-d) TEM images of Pd/N-HsGDY<sup>[33]</sup>; (e) Preparation flow chart of Co/Co-N-GDY; (f-g) TEM image of Co/Co-N-GDY<sup>[99]</sup>

H 取代石墨炔时所使用的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  催化剂中残余的 Pd 作为金属源头,通过在氨气氛围中高温煅烧的方式,获得了 Pd 负载的 H 取代石墨炔( $\text{Pd}/\text{HsGDY}$ )和 Pd 负载的 N 掺杂 H 取代石墨炔( $\text{Pd}/\text{N-HsGDY}$ ) 2 种优异的氧还原催化剂<sup>[33]</sup>。在此基础上,结合 2.2 节中单原子制备方式,本课题组还通过前期吸附和后续的高温热解的方式,制备了同时具有 Co 纳米颗粒和 Co 单原子存在的石墨炔复合催化剂( $\text{Co}/\text{Co-N-GDY}$ ) (图 11e~图 11g),以纳米颗粒和单

原子形式共同存在的 Co 催化位点相互配合、互相影响,展现出强大的氧还原催化活性<sup>[99]</sup>。

溶剂热法也是合成金属化合物/石墨炔复合材料最为常用的方法之一,该方法能够在石墨炔表面合成具有较小尺寸的金属化合物,Du 等在三维石墨炔负载的碳布上利用水热的方法制备了具有光响应能力且颗粒尺寸仅为 2.6 nm 的  $\text{OsO}_x$  量子点,所获得的  $\text{OsO}_x/\text{GDY}$  催化剂在光照的诱导下,催化析氢反应的活性获得了显著提高(图 12a~图 12c)<sup>[100]</sup>。不

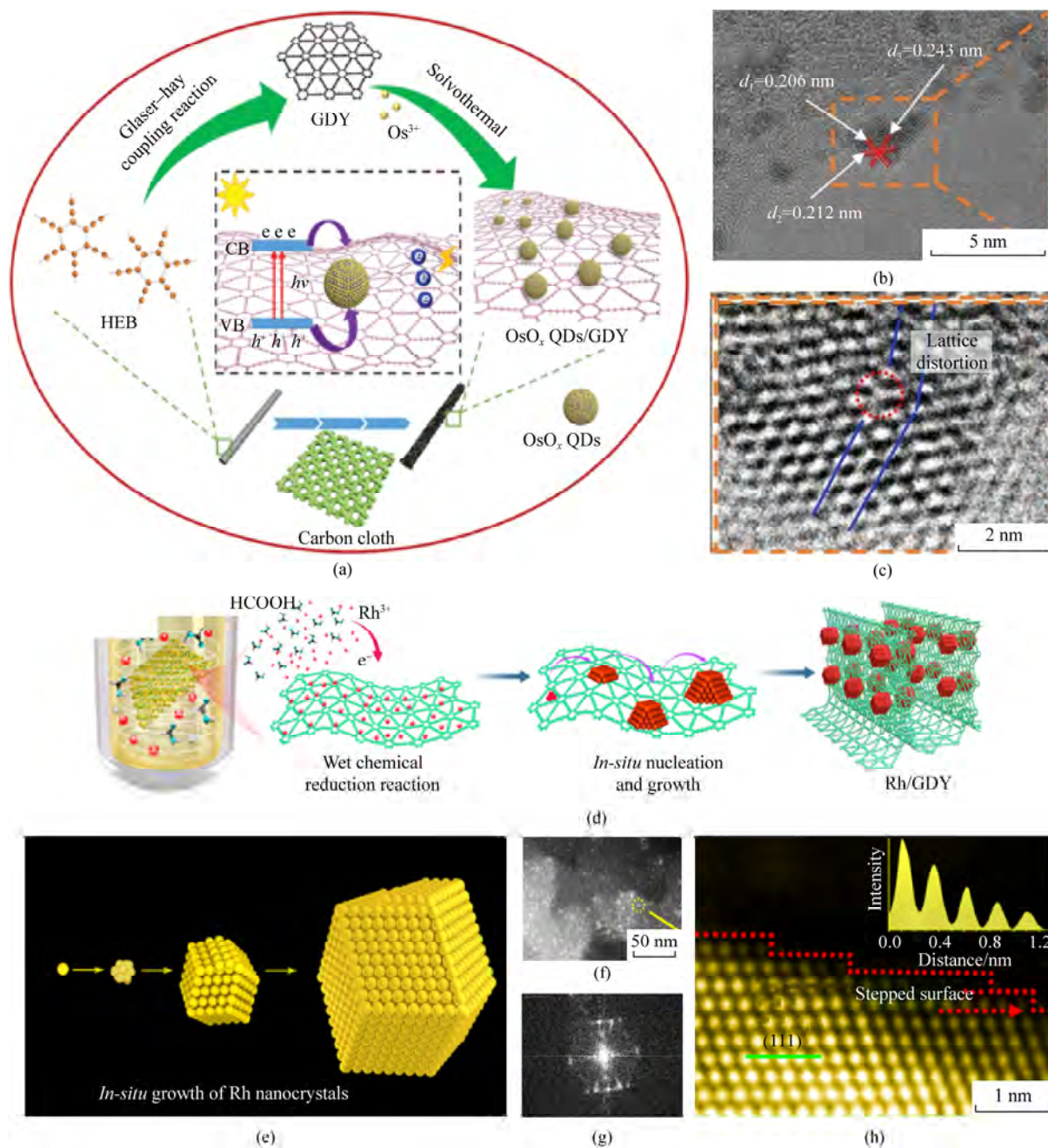


图 12 (a)  $\text{OsO}_x/\text{GDY}$  的制备流程图; (b-c)  $\text{OsO}_x/\text{GDY}$  的 TEM 照片及晶格图像<sup>[100]</sup>; (d)  $\text{Rh}/\text{GDY}$  的合成路线方案; (e)  $\text{Rh}/\text{GDY}$  生长过程的模拟原子排列过程; (f-h)  $\text{Rh}/\text{GDY}$  的 HAADF-STEM 图像<sup>[27]</sup>

Fig. 12 (a)  $\text{OsO}_x/\text{GDY}$  preparation flow chart; (b-c) TEM image and lattice image of  $\text{OsO}_x/\text{GDY}$ <sup>[100]</sup>; (d)  $\text{Rh}/\text{GDY}$  synthesis route scheme; (e) Simulated atomic arrangement process of  $\text{Rh}/\text{GDY}$  growth process; (f-h) HAADF-STEM image of  $\text{Rh}/\text{GDY}$ <sup>[27]</sup>

仅如此,在此基础上,还通过相同的方式在生长有石墨炔的碳布上制备了尺寸仅有 $(1.48 \pm 0.01)$  nm 大小的  $\text{IrO}_x$  量子点,所合成的具有三维柔性结构的氧化铱量子点负载的石墨炔催化剂( $\text{IrO}_x$  QD/GDY)表现出优异的电解水催化活性<sup>[28]</sup>。研究者们通过溶剂热法还合成了一系列的金属化合物/石墨炔复合材料,如  $\text{MnO}_2/\text{GDY}$ <sup>[101]</sup>,  $\text{NiO}-\text{GDY}$ <sup>[102]</sup>,  $\text{GDY}/\text{RuO}_x/\text{GDY}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{MoS}_2/\text{eGDY}$ <sup>[103]</sup>,  $\text{Co}_2\text{N}/\text{GDY}/\text{NF}$ <sup>[104]</sup>等,这些复合材料都表现出优异的催化活性,在电催化的各个研究方向表现出令人惊讶的催化效果。

除了以上 2 种方法,湿化学法也是制备金属化合物/石墨炔复合催化剂的常用方法之一。近年来,研究者们利用此方法构筑了一系列的石墨炔复合材料,如  $\text{Rh}/\text{GDY}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{Pd}/\text{GDY}$ <sup>[105]</sup>等。在此过程中,首先将石墨炔和可溶性的金属前驱体加入到去离子水或者其他溶剂中,利用石墨炔固有的吸附金属离子的能力对金属进行吸附锚固,进而通过加入还原剂的方式对金属前驱体进行还原,最终使得金属变为零价态或者低价态。这种方式大部分是用来制备金属纳米颗粒/石墨炔复合材料。如图 12d~图 12h 所示, Gao 等通过湿化学法,将负载有石墨炔的碳布浸入到富含  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的甲酸水溶液中,首先利用石墨炔的吸附能力对 Rh 金属原子实现一个高效的锚定,进而这些锚定的 Rh 金属原子可以作为金属纳米晶的成核位点,在甲酸的还原作用下不断生长,最终制备出了三维柔性石墨炔/铑金属量子点催化剂( $\text{Rh}/\text{GDY}$ ),通过 HAADF-STEM 表征可以看出,

Rh 金属原子存在着大量高密度的原子缺陷,同时在 Rh(111)晶面方向存在着大量的阶梯状边缘结构,这种结构来自于石墨炔产生的高效诱导,是石墨炔作为载体独有的特性<sup>[27]</sup>。

### 3 石墨炔基氧还原电催化剂的性质和应用

石墨炔基碳材料在能源催化与储能领域已经有了一定的研究进展,氧还原反应作为燃料电池和金属空气电池的关键速控反应,对于廉价且具有高催化反应活性的催化剂一直有着强大的需求。相比于传统的碳基材料,石墨炔基催化剂因其具有  $\text{C}\equiv\text{C}$ —富炔键的存在,且部分 C 原子含有正电荷,因此有利于氧气和含氧中间体在石墨炔上面的吸附,同时含有负电荷的  $sp$  杂化 C 原子也可以提供电子,起到加速催化反应的作用,因而石墨炔本身就可以作为一种氧还原催化剂。除此之外,石墨炔还可以作为优异的载体进行非金属异原子的掺杂和金属原子的吸附和锚固,因而受到学者们的广泛关注。目前,根据已发表的研究报道,石墨炔基氧还原催化剂主要分为以下 3 类,分别包含:非金属异原子掺杂的石墨炔催化剂、石墨炔负载的金属原子催化剂和石墨炔负载的金属团簇和化合物催化剂,如表 1 所示,它们都具备较为优异的氧还原催化活性。以下将对这 3 种类别的石墨炔基材料的氧还原催化活性及其构筑的金属-空气电池的性能进行详细的分析介绍。

表 1 不同石墨炔基催化剂的氧还原催化活性比较

Table 1 Comparison of catalytic activity of different graphdiyne-based catalysts for oxygen reduction reaction

| Catalysts                    | Environment               | $E_{\text{onset}}$ vs. RHE | $E_{1/2}$ V vs. RHE | $J_{\text{lim}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$ | Reference |
|------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|-----------|
| N-550-GD                     | 0.1 mol/L KOH             | 0.899                      | 0.748               | 4.50                                              | [88]      |
| N <sup>*</sup> N-GDY         | 0.1 mol/L KOH             | 0.980                      | 0.785               | 5.10                                              | [80]      |
| PyN-GDY                      | 0.1 mol/L KOH             | 1.000                      | 0.840               | 5.50                                              | [30]      |
| PyN-GDY                      | 0.1 mol/L $\text{HClO}_4$ | 0.810                      | 0.550               | 4.90                                              | [30]      |
| N-GDY-900                    | 0.1 mol/L KOH             | 1.010                      | 0.830               | 5.23                                              | [89]      |
| NFLGDY-900c                  | 0.1 mol/L KOH             | Close to Pt/C              | 0.870               | 5.30                                              | [32]      |
| N-HsGDY-900                  | 0.1 mol/L KOH             | 1.020                      | 0.850               | 6.50                                              | [31]      |
| N-HsGDY-900                  | 0.1 mol/L $\text{HClO}_4$ | 0.860                      | 0.640               | 4.86                                              | [31]      |
| NFGD                         | 0.1 mol/L KOH             | 1.000                      | 0.810               | 4.50                                              | [106]     |
| 1.5% Fe-N-GDY                | 0.1 mol/L KOH             | 0.940                      | Close to Pt/C       | 5.25                                              | [107]     |
| Fe-N-GDY                     | 0.1 mol/L KOH             | 1.050                      | 0.890               | 5.10                                              | [34]      |
| $\text{Pd}^0/\text{N-HsGDY}$ | 0.1 mol/L KOH             | 0.960                      | 0.849               | 5.30                                              | [33]      |
| Pt/N-GY                      | 0.1 mol/L KOH             | 0.945                      | 0.809               | 5.45                                              | [108]     |

#### 3.1 非金属异原子掺杂石墨炔催化剂

早期研究表明,碳材料的固有性质可以通过掺杂引入异原子的方式进行改变,如石墨烯的固有带

隙,磁性和电荷的分布会因为 N、P、S、B 等异原子的掺杂而发生较大的改变,这种改变能够使得被掺杂后的石墨烯具有较高的催化活性<sup>[56]</sup>。但是这些

传统碳材料的掺杂往往需要构筑新的缺陷,降低碳材料的导电性,还会有调控困难等不足,相比于传统的碳材料,石墨炔因为其本身就具有较高化学活性的 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ,这就使得异原子的引入更加的容易,同时,石墨炔所特有的三角形孔洞结构为锚固异原子提供了合适的位点,不会产生额外的缺陷。此外,引入不同的非金属异原子,石墨炔的电子结构、电荷分布和孔结构也会随着引入原子的不同而发生相应的改变,如在石墨炔的乙炔键中引入电子供体或受体会改变石墨炔原有的电荷分布,而电荷重新分配所导致的局部电子分离则会对氧还原反应中的亲电或亲核的原料和中间产物产生更强的吸引力,加速吸附和反应的进行,从而大幅度提高催化剂的氧还原催化能力<sup>[109–110]</sup>。

理论计算能够通过模拟研究的形式让研究者们从原子水平上了解不同异原子对石墨炔的结构和电荷分布的影响,从而为实验提供指导。在非金属异原子掺杂的石墨炔作为氧还原催化剂方面,2019年,Gu 等通过 DFT 计算的方式,对拥有不同掺杂位点的

5 种 N 掺杂石墨炔、3 种 B 掺杂石墨炔、3 种 P 掺杂石墨炔和 3 种 S 掺杂(如图 13 所示)的石墨炔进行了系统的电子结构和稳定性研究,同时还评估了它们的 ORR 催化活性,研究发现,相比于原始的石墨炔,在进行完异原子掺杂后,各种掺杂的石墨炔的催化活性均得到了提升,其中, N 掺杂石墨炔和 S 掺杂的石墨炔整体具有更高的氧还原催化活性,对于 N 掺杂石墨炔,以  $sp\text{-N}$  掺杂形式的石墨炔(型号 N3)表现出最佳的 ORR 催化活性,其活性位点是与 N 掺杂剂相邻的碳原子 C4(图 13d),由  $sp\text{-N}$  掺杂的石墨炔的氧还原过电位  $\eta$  达到了 0.49 V,起始电位更是达到了 0.74 V,已经接近于 Pt(111)晶面的 0.79 V 的起始电位,而对于 S 掺杂石墨炔,则是在苯环上进行掺杂的  $sp^2\text{-S}$  具有更高的 ORR 催化活性,活性位点则为 S 掺杂剂附近的 C3 原子(图 13m),所获得的 S 掺杂石墨炔的过电位达到了 0.42 V,起始电位更是达到了 0.81 V,此项研究证实了 N 掺杂和 S 掺杂对于石墨炔纳米片的氧还原催化活性有着巨大的提升能力<sup>[111]</sup>。

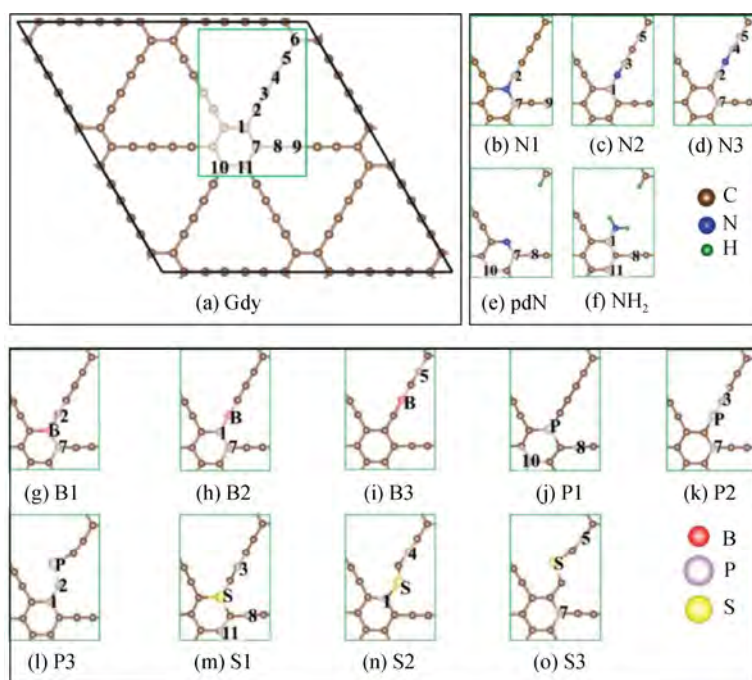


图 13 (a)构建的原始石墨炔模型; (b–f)构建的不同掺杂位点的 N 掺杂石墨炔模型; (g–i)构建的不同掺杂位点的 B 掺杂石墨炔模型; (j–l)构建的不同掺杂位点的 P 掺杂石墨炔模型; (m–o)构建的不同掺杂位点的 S 掺杂石墨炔模型<sup>[111]</sup>

Fig. 13 (a) The original graphdiyne model constructed; (b–f) N-doped graphdiyne models with different doping sites; (g–i) B-doped graphdiyne models with different doping sites; (j–l) P-doped graphdiyne models with different doping sites; (m–o) S-doped graphdiyne models with different doping site<sup>[111]</sup>

不仅如此,Chen 等还通过理论计算研究了 N、B、P、S 4 种元素对石墨炔纳米管进行掺杂后的氧还原催化活性和机理,研究表明, N 掺杂石墨炔纳米

管(N-GNT)和 B 掺杂石墨炔纳米管(B-GNT)在进行 ORR 反应时,均是通过  $\text{O}_2$  的端部吸附启动,并通过  $\text{O—H}_2\text{O}$  解离机制完成,具体反应路径由图 14a~图 14b

所示, 而对于 P 掺杂石墨炔纳米管(P-GNT)上的 ORR 反应, 是由  $O_2$  的桥式吸附启动, 并通过  $O_2$  解离机制完成, 具体反应路径如图 14c 所示, 同时, 研究还证实 S 掺杂的石墨炔纳米管(S-GNT)因为具有较小的吸附能和较大的 S—O 间距, 因此不适合作为 ORR 催化剂(图 14d), 最后作者通过计算 4 种不同的催化剂在 ORR 过程中的吸附能(图 14e), 评测了 4 种催化剂的 ORR 催化性能, 即  $N-GNT > B-GNT > P-GNT > S-GNT$ <sup>[112]</sup>。

确定了 N 掺杂的石墨炔具有最佳的氧还原催化活性后, 大量的针对性研究也陆续展开, Chen 等, 通过 DFT 计算, 更加细致的研究了 3 种不同类型的 N 掺杂石墨炔(*grap-N*、*sp-N* (I) 和 *sp-N* (II)) (图 15a), 研究证实: 在 3 种类型的 N 掺杂石墨炔中, 以

*sp-N* (II) 形式掺杂的石墨炔具有最佳的氧还原催化活性, 起始过电位达到了 0.76 V, 与 Pt(111) 晶面的过电位几乎相当(0.78 V), 同时, 计算结果表明, 掺杂的 N 原子不能够与  $O_2$  分子直接结合进行催化反应, 而是通过诱导石墨炔表面的电荷再分布, 从而激活相邻的 *sp-C* 原子作为真正的催化活性中心, 此项研究再次验证了 *sp-N* 掺杂的石墨炔所具有的优异的氧还原催化活性<sup>[113]</sup>。然而, 并不是所有的理论计算研究都认为: *sp-N* 掺杂是最主要的氧还原催化活性中心。Kang 等提出: N 掺杂石墨炔优异的 ORR 性能源于 *sp-N* 和 *sp*<sup>2</sup>-N 的协同作用, 这是因为用于判断氧还原吸附的局部正电荷其实并不是预测石墨炔催化剂 ORR 催化性能的最确切的参数, 相反,  $\Delta G_O$  才是与 ORR 催化活性有着最直接

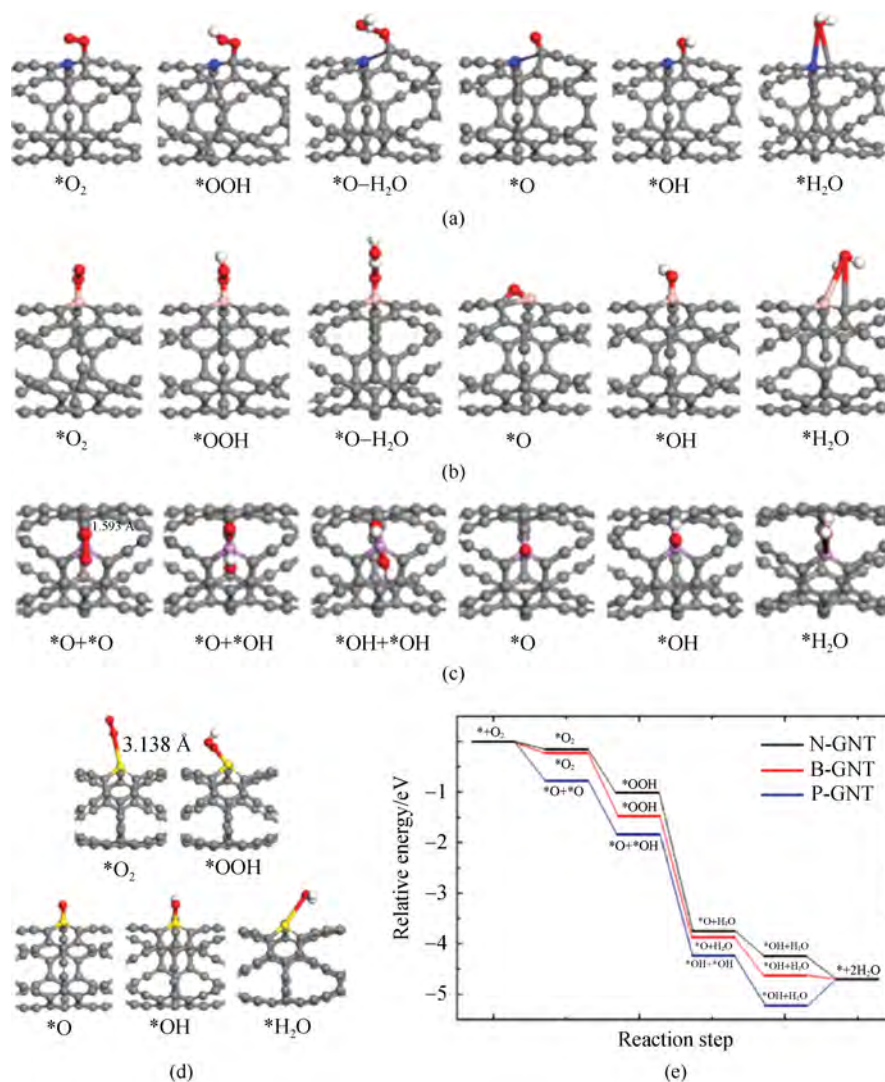


图 14 (a-d)分别为 N-GNT, B-GNT, P-GNT 和 S-GNT 的 ORR 反应路径模型示意图; (e) N-GNT, B-GNT 和 P-GNT 的 ORR 反应 Gibbs 自由能图<sup>[112]</sup>

Fig. 14 (a-d) is the ORR reaction path model diagram of N-GNT, B-GNT, P-GNT and S-GNT respectively; (e) Gibbs free energy diagram of ORR reaction of N-GNT, B-GNT and P-GNT<sup>[112]</sup>

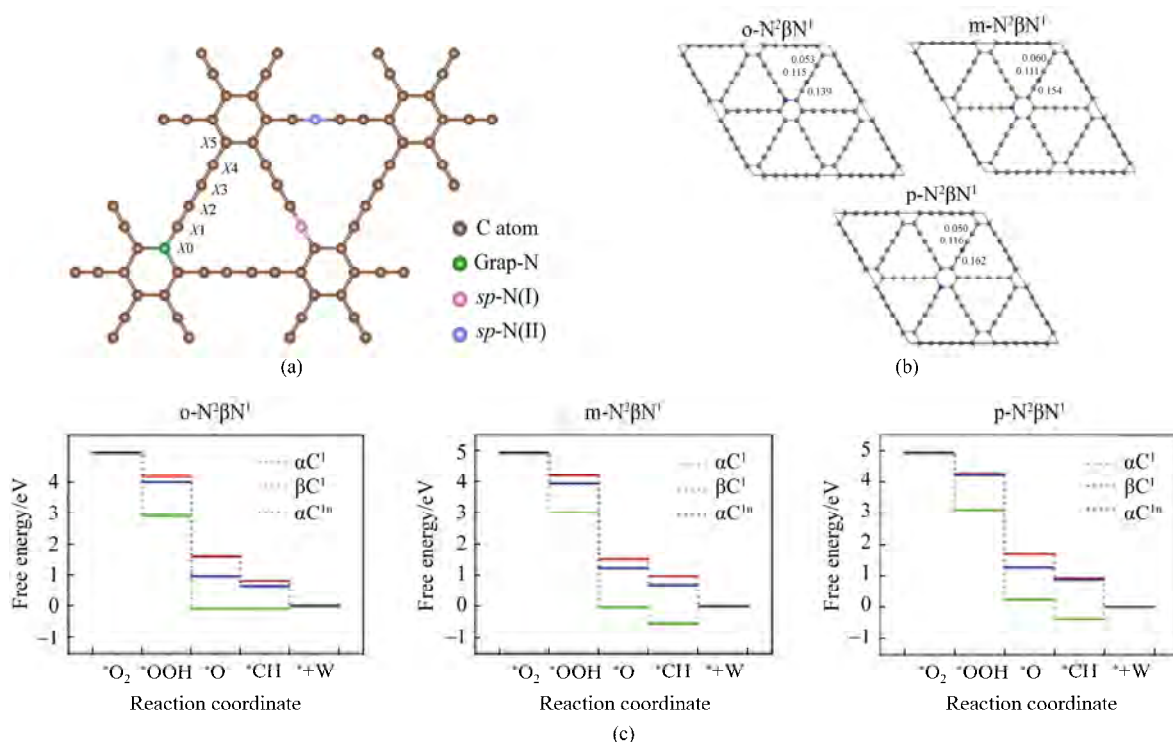


图 15 (a) 3 种不同类型的掺杂 N 的模型示意图<sup>[113]</sup>; (b) 具有不同位置的  $sp$ -N 和  $sp^2$  掺杂 N 的石墨炔的模型示意图; (c) 几种不同类型的双类型 N 掺杂石墨炔的 ORR 反应 Gibbs 自由能图<sup>[114]</sup>

Fig. 15 (a) Model diagram of three different types of doped N<sup>[113]</sup>; (b) Model diagram of  $sp$ -N and  $sp^2$  doped N graphdiyne with different positions; (c) Gibbs free energy diagrams of ORR reaction of several different types of double type N-doped graphdienes<sup>[114]</sup>

的相关性, 因此, Kang 等的计算结果表明, 相比与单一的  $sp$ -N 掺杂石墨炔, 同时具有  $sp$ -N 和  $sp^2$ -N 掺杂的石墨炔具有更低的过电位, 仅有 0.481 V (图 15b~图 5c)<sup>[114]</sup>。

除了理论计算, 研究者们也制备了大量的非金属异原子掺杂的石墨炔氧还原催化剂。其中, N 掺杂的石墨炔是最早制备并用于氧还原催化的催化剂。目前, 已报道的用于氧还原催化的 N 掺杂石墨炔主要分为 3 种, 分别是随机 N 掺杂石墨炔, 可控 N 掺杂石墨炔和  $sp$ -N 掺杂石墨炔。首先, 最先被制备的是随机 N 掺杂石墨炔, 2014 年, Liu 等通过在氨气和氩气混合的气氛下进行 550 摄氏度退火的方式制备出同时具有亚胺 N 和吡啶 N 的 N 掺杂石墨炔(N-GD)。在碱性环境中, N-GD 表现出远超 GD 的氧还原催化活性, 极限电流密度达到了  $4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 几乎与商用的 20% 铂碳催化剂所达到的极限电流密度相同(图 16a~图 16b)<sup>[88]</sup>。虽然此项研究所制备的 N-GY 催化剂的半波电位和起始电位还与商用铂碳存在着一定差距。但此项工作开创了 N 掺杂石墨炔制备并应用于氧还原催化方向的先河。随着研究的进行, 2017 年, 本课题组利用双氮源策略, 通过将石墨炔在吡啶中进行吸附, 进而在

氨气中高温煅烧的方式, 制备了双氮源掺杂的石墨炔(N'N-GDY) (图 6a~图 6c), 双氮源的使用不仅增加了 N 原子的掺杂含量和缺陷位点的数目, 同时增加了 N 掺杂的类型。该研究通过实验和理论证实, N 原子可以通过取代  $sp$  杂化的 C 原子, 从而形成具有活性位点的亚胺 N-2 ( $\beta$  位置)、亚胺 N-2, 2 ( $\delta$  位置)以及吡啶 N ( $\epsilon$  位置) (图 16c)。在碱性环境中的氧还原测试结果显示, 相比于使用单一 N 源制备的 N-GDY 催化剂, N'N-GDY 催化剂展现出更加优异的氧还原催化活性, 起始过电位从 0.94 V 变为 0.98 V, 极限电流密度从  $4.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  提高到  $5.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 且 N'N-GDY 催化剂在高于 0.8 V 时的电流密度几乎与商用 Pt/C 催化剂相同(图 16d)。除此之外, 在经过 5 000 圈的 CV 循环后, N'N-GDY 的半波电位仅表现出 19 mV 的负偏移, 远小于 Pt/C 催化剂的 35 mV 负偏移, 表明 N'N-GDY 催化剂比商用 Pt/C 催化剂更加的稳定, 使用寿命更长(图 16e~图 16f)<sup>[80]</sup>。

虽然这些研究证实了 N 掺杂的石墨炔可以作为优异的氧还原催化剂, 但是还是由多种类型的掺杂 N 共同构成的, 无法对某一类型的掺杂 N 进行精准的控制合成和说明。随着研究进行, 一系列的可

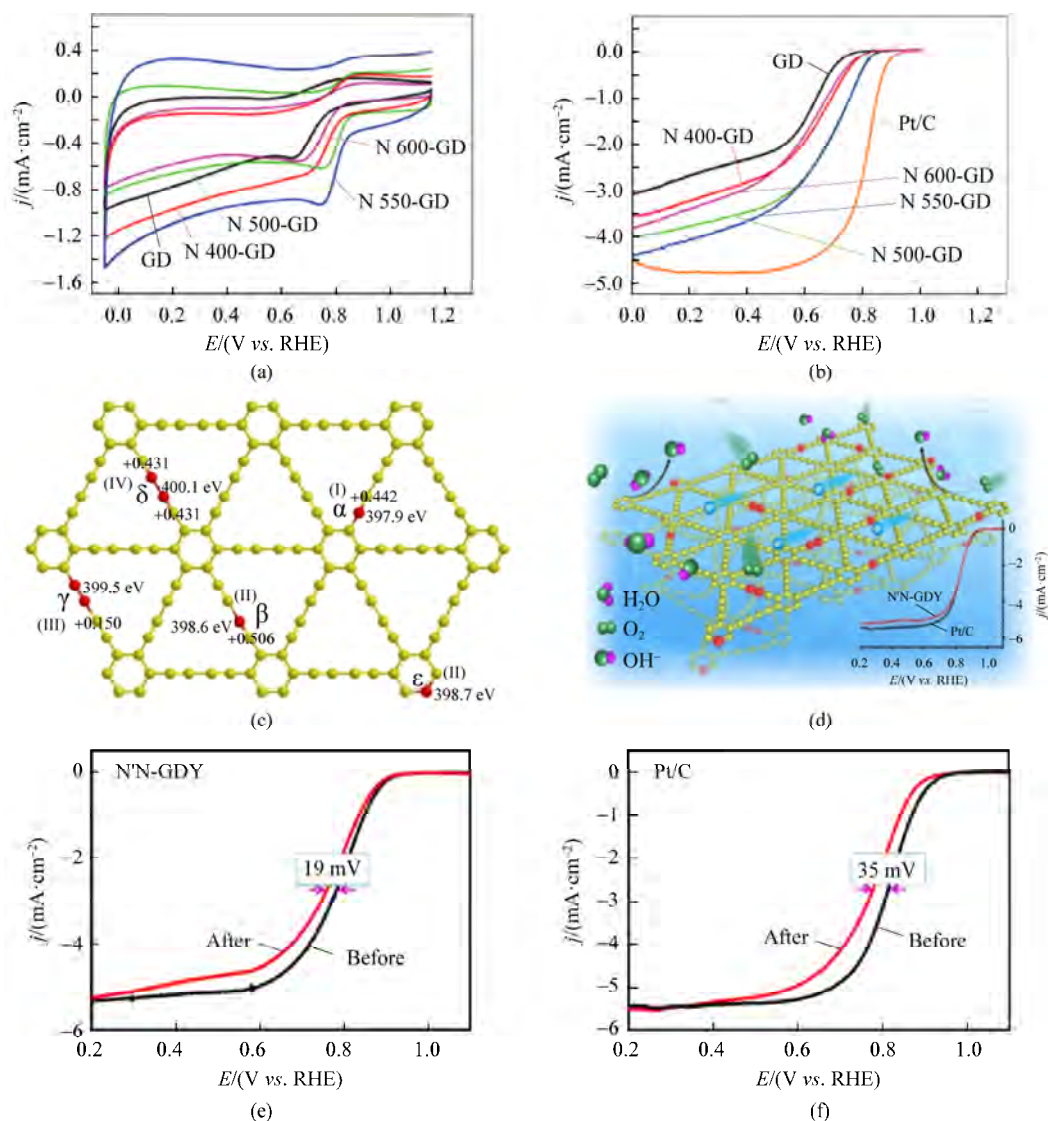


图 16 (a) GD 和 N-GD 在碱性环境中的 CV 测试图; (b) GD 和 N-GD 在碱性环境中的 LSV 测试图<sup>[31]</sup>; (c) 不同 N 掺杂位点的掺杂位置; (d) N'N-GDY、N-GDY 和 Pt/C 在碱性条件下的 LSV 测试图; (e-h) N'N-GDY 和 Pt/C 经过 5 000 圈 CV 循环前后的 LSV 图像<sup>[80]</sup>

Fig. 16 (a) CV test diagram of GD and N-GD in alkaline environment; (b) LSV test diagram of GD and N-GD in alkaline environment<sup>[31]</sup>; (c) The doping positions of different N doping sites; (d) LSV test diagram of N'N-GDY, N-GDY and Pt/C under alkaline conditions; (e-h) LSV images of N'N-GDY and Pt/C before and after 5000 cycles of CV cycle<sup>[80]</sup>

控 N 掺杂石墨炔氧还原催化剂被陆续开发出来, 并可以用于金属空气电池和燃料电池, 从而实现石墨炔基催化剂在清洁能源领域的应用。首先, 预掺杂是实现可控 N 掺杂石墨炔的制备方法之一, 2018 年 Shang 等通过使用具有不同 N 原子数目的单体, 利用轻微爆炸的超快交叉偶联反应, 制备了具有 0 个 N 原子的 N0-GDY、1 个 N 原子的 N1-GDY 和 3 个 N 原子的 N3-GDY(图 7c), 其中 N 的掺杂类型分别对应于吡啶 N 和三嗪 N, 通过实验可知, 在碱性条件下, 吡啶氮的掺杂将催化剂的氧还原起始电位推高至 0.87 V, 比 N0-GDY(0.82 V)高 0.05 V; 然而, 而三嗪 N 的掺杂的团簇起始电位仅为 0.8 V (图 17a~

图 17b)。此项研究从实验的角度证实了理论计算的猜测, 即吡啶 N 掺杂石墨炔具有优异的氧还原催化活性<sup>[63]</sup>。

在此工作的基础上, 本课题组在 2020 年利用自下而上的合成策略, 以戊乙基吡啶作为单体, 通过交叉偶联反应在 Cu 箔上合成了仅有吡啶 N 掺杂的石墨炔(PyN-GDY)(图 7a), 该催化剂在碱性和酸性环境中均表现出优异的氧还原催化活性、稳定性和甲醇耐受性, 尤其是在碱性介质中, PyN-GDY 催化剂的表现出 1.0 V 的起始电位, 0.84 V 的半波电位和 5.5 mA·cm<sup>-2</sup> 的极限电流密度, 且几乎不受甲醇的影响, 同时在经过耐久度测试后, 仅产生了 7 mV

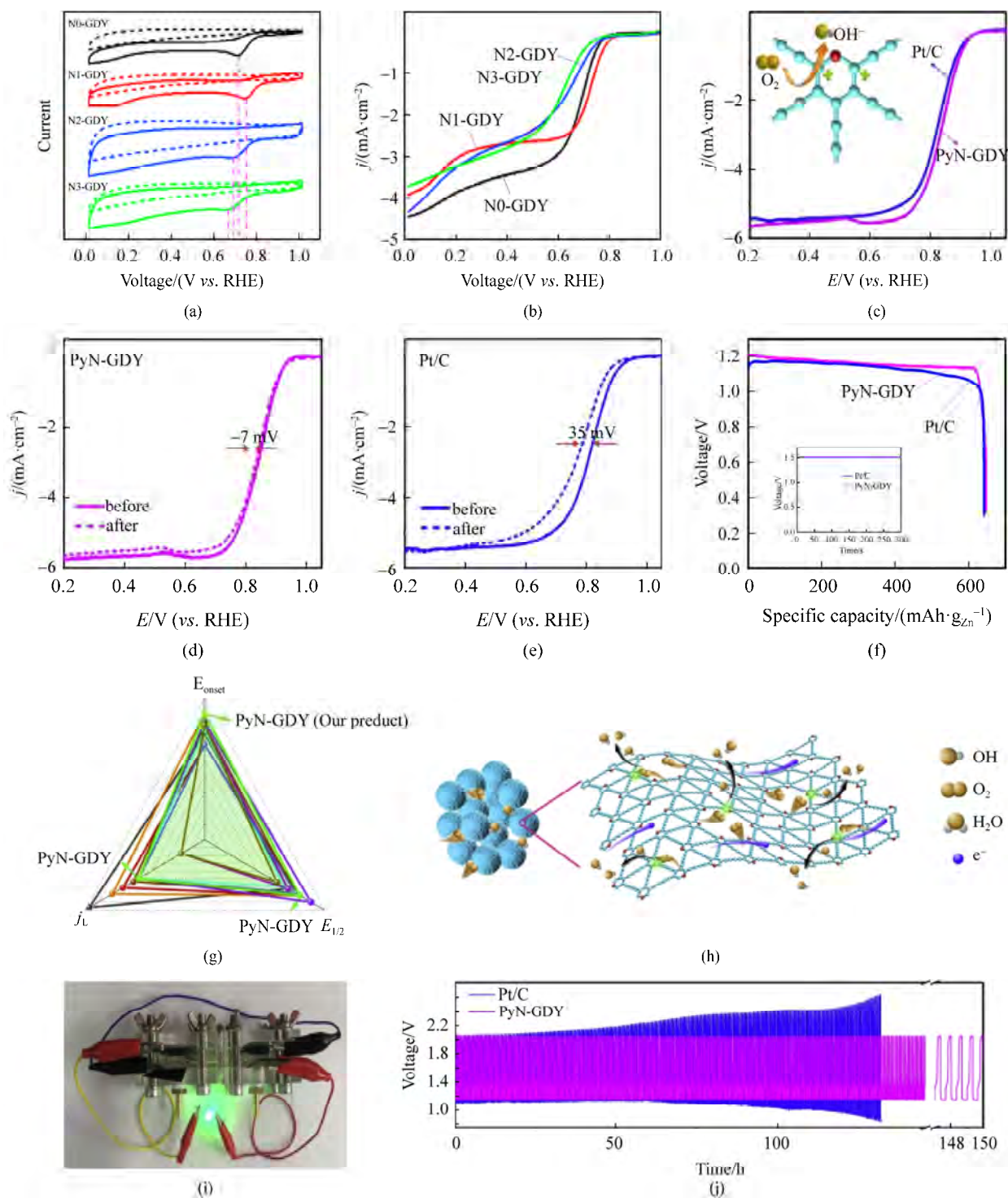


图 17 (a–b) N0-GDY、N1-GDY 和 N3-GDY 的 CV 循环图和 LSV 测试图<sup>[63]</sup>; (c) PyN-GDY 和 Pt/C 在碱性条件下的 LSV 测试图; (d–e) PyN-GDY 和 Pt/C 在经过 5 000 圈 CV 测试前后的 LSV 曲线; (f) PyN-GDY 和 Pt/C 组装的锌空电池开路电压和功率密度测试; (g) PyN-GDY 与其他 N 掺杂碳材料 ORR 性能比对; (h) PyN-GDY 进行 ORR 催化反应的工作示意图; (i) PyN-GDY 组装的锌空电池照亮 LED 灯; (j) 以 PyN-GDY 或 Pt/C 为阴极的锌空气电池在电流密度为  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的条件下进行的可充电性循环测试<sup>[30]</sup>

Fig. 17 (a–b) CV cycle diagram and LSV test diagram of N0-GDY, N1-GDY and N3-GDY<sup>[63]</sup>; (c) LSV test diagram of PyN-GDY and Pt/C under alkaline conditions; (d–e) LSV curve of PyN-GDY and Pt/C before and after 5 000 cycles of CV test; (f) Open circuit voltage and power density test of zinc-air battery assembled by PyN-GDY and Pt/C; (g) Comparison of ORR performance between PyN-GDY and other N-doped carbon materials; (h) Schematic diagram of PyN-GDY for ORR catalytic reaction; (i) The zinc-air battery assembled by PyN-GDY illuminates the LED lamp; (j) Rechargeability cycle test of zinc-air battery with PyN-GDY or Pt/C as cathode under the condition of current density of  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[30]</sup>

的负偏移,远低于 Pt/C 催化剂的 35 mV(图 17c–17e)。将 PyN-GDY 催化剂作为阴极构筑的锌空气电池具有着 1.51 V 的开路电压和  $647 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量,均略高于商用的 Pt/C 催化剂,且构筑的锌空气电池具有超越 Pt/C 催化剂的循环性能,在经过 150 h 的 225 次循环后仍旧能保持 2.06 V 的其实充电点位和 1.14 V 的初始放电电位(图 17f~图 17j)<sup>[30]</sup>,此工作为通过预掺杂策略实现精准可控制备特定 N 掺杂石墨炔开辟一条新途径,同时,也为吡啶 N 掺杂石墨炔实际应用于清洁能源领域迈出了突破的一步。

除了使用预掺杂法对石墨炔中 N 掺杂的类型进行调控,还通过控制煅烧温度,实现了可控制备 N 掺杂石墨炔。2021 年,本课题组通过在氨气氛围中对石墨炔层进行高温处理的方式进行 N 的掺杂,制备了可控吡啶 N 掺杂的石墨炔催化剂(N-GDY),其中,通过控制反应温度,不仅实现了 N 掺杂种类的调控,更是实现了近乎 100% 的吡啶 N 掺杂,实验证实,在 900 °C 退火所获得的 N 掺杂石墨炔催化剂(N-GDY-900)在碱性条件下不仅具有  $5.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的接近 Pt/C( $5.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )的极限电流密度,还具有超越铂碳的稳定性(图 18a~图 18c)。

不仅如此, N-GDY-900 还同时具有着优异的 OER 催化活性,与商用  $\text{IrO}_2$  催化剂相比,虽然 N-GDY-900 催化剂的电流密度较低,仅为  $10.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,但是开路电压却达到了 1.32 V,且 OER 中  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  所对应的工作电压与 ORR 中半波电位之间的电压差仅有 0.966 V,该数值优于大部分的无金属催化剂并与一部分的金属催化剂相当,充分表明了该催化剂具有优异的双功能催化活性,因此可以作为良好的充放电金属–空气电池的阴极材料。不出所料,利用 N-GDY-900 催化剂作为阴极所组装的水系锌空电池可以提供具有 1.54 V 的高开路电压,  $693 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的最大比容量和 300 h 的长期工作稳定性(图 18d)。特别是,基于 N-GDY-900 催化剂的优势,首次构建具有一维和二维结构的固态锌空电池,并实现不同扭曲下的稳定运行,为锌空电池大规模应用于可穿戴电子产品的发展提供了思路(图 18e)<sup>[89]</sup>。

根据理论计算结果可知,石墨炔具有其他碳材料所不具有的 *sp*-N 掺杂形式,一直以来,研究者们都希望能够通过实验实现 *sp*-N 的精准掺杂。2018 年, Zhao 等精准合成了一种新形式的 *sp*-N 掺杂的少层石墨炔(*sp*-NFLGDY),如图 8 所示,在合成过程中,三聚氰胺受热分解形成带正电的

$\text{NHCNH}^{2+}$  碎片,这些碎片首先会被少层石墨炔中的具有富电子的乙炔键吸引,完成吸附,形成中间体 I-五元碳氮杂环;然后, C1–C2 键在高温下发生断裂形成中间体 II,随着温度的升高, C3–C4 键也被破坏打开,形成中间体 III,最后将碎片从石墨炔中分离,最终获得了具有 *sp*-N 杂化的少层石墨炔。该研究通过调节反应温度和添加的三聚氰胺前体的质量,制备了一系列具有不同形貌和 N 掺杂形式的少层石墨炔,研究发现,当煅烧温度达到 900 °C 且石墨炔与三聚氰胺的质量比例为 1:15 时,获得的 NFLGDY-900c 催化剂上出现了大量的 *sp*-N 原子(图 19a~图 19b),而这些 *sp*-N 原子在 NFLGDY-900c 进行电化学测试时表现出优异的氧还原催化活性,此项实验证实了:相比于吡啶 N, *sp*-N 在氧还原催化中更能起到主导作用,第一次通过实验的方式验证了理论计算的结论。

不仅如此,条件优化后所制备的 NFLGDY-900c 催化剂在碱性环境中进行氧还原测试,表现出了 0.87 V 的半波电位,几乎与 0.86 V 的商用 Pt/C 催化剂的半波电位相同,显示出了该催化剂优异的氧还原催化活性,除此之外, NFLGDY-900c 在酸性条件下也表现出了仅次于 Pt/C 催化剂的氧还原催化活性,且极限电流密度已经接近 Pt/C 催化剂。更重要的是,不论是在酸性还是碱性环境中, NFLGDY-900c 均表现出了超越 Pt/C 催化剂的稳定性和甲醇耐受性,这代表着 N 掺杂石墨炔作为催化剂和电池正极材料可以拥有更长的寿命,这极大推动了氧还原催化剂的研究(图 19c~图 19e)<sup>[32]</sup>。

除了单一非金属异原子掺杂外,近年来,研究者们也实现了一系列多种非金属掺杂石墨炔的制备,并将其用于氧还原催化反应。本课题组通过交叉偶联反应制备了氢取代石墨炔(HsGDY),进而通过在氨气中煅烧的方式获得了具有吡啶 N 掺杂的氢取代石墨炔(N-HsGDY)(图 20a),特别是,同时具有 H 和 N 2 种异原子掺杂的石墨炔能够更好的实现吡啶 N 活性位点的暴露,能够更为迅速的发生催化反应,且 HsGDY 具有比传统石墨炔更大孔径的孔洞结构,可以加快氧气分子和氢氧根离子的传输。得益于这些优势,该催化剂在碱性环境中在 0.2 至 1.1 V 之间的所有测量电位下均高于 Pt/C 催化剂,具体来看,优化后的 N-HsGDY-900 °C 催化剂起始电位相对于 RHE 达到约 1.02 V,而半波电位( $E_{1/2}$ )更是达到了 0.85 V,极限电流密度更是达到了  $6.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,远超过已经报道的其他 N 掺杂碳材料

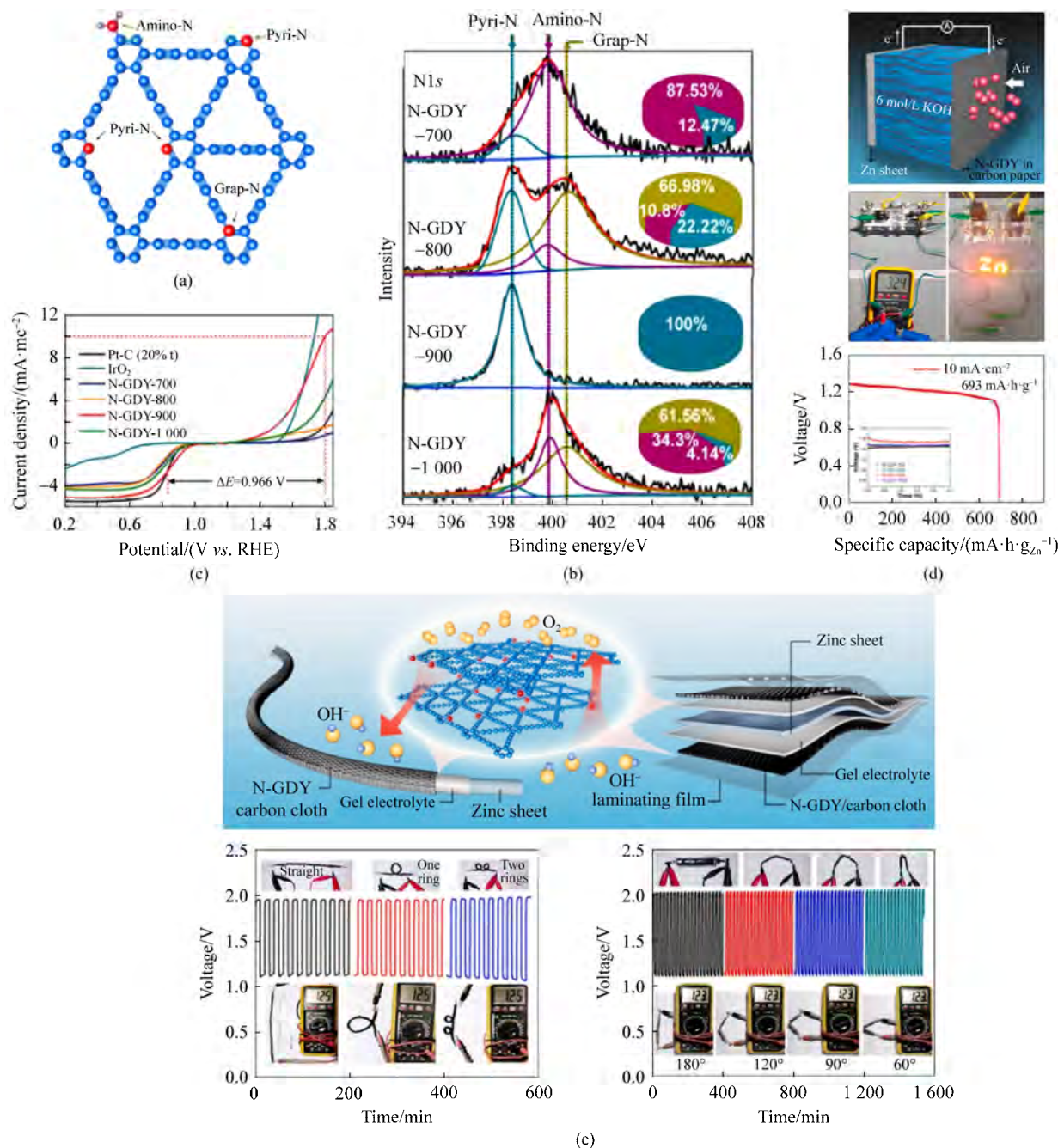


图 18 (a) N-GDY 中不同 N 掺杂位点的示意图; (b) 不同温度下合成的 N-GDY 的 XPS 表征图; (c) 不同温度下合成的 N-GDY 和 Pt/C 及 IrO<sub>2</sub> 的 ORR 和 OER 的 LSV 测试; (d) N-GDY 构筑的液态锌空电池示意图及测试开路电压和最大功率密度图; (e) N-GDY 构筑一维和二维锌空电池的示意图及在不同弯曲程度下的开路电压测试<sup>[89]</sup>

Fig. 18 (a) Schematic diagram of different N-doped sites in N-GDY; (b) XPS characterization of N-GDY synthesized at different temperatures; (c) LSV test of ORR and OER of N-GDY, Pt/C and IrO<sub>2</sub> synthesized at different temperatures; (d) Schematic diagram of liquid zinc-air battery constructed by N-GDY and test open-circuit voltage and maximum power density diagram; (e) Schematic diagram of one and two-dimensional zinc-air battery constructed by N-GDY and open-circuit voltage test under different bending conditions<sup>[89]</sup>

构筑的氧还原催化剂(图 20b)。

除此之外, 如图 20c 所示, 该催化剂在酸性环境中也具有与 Pt/C 催化剂相近的氧还原催化活性, N-HsGDY-900 °C 在酸性条件下的起始过电位仅为 0.86 V, 半波电位也达到了 0.64 V, 而且该催化剂在

酸性介质中的 Tafel 斜率仅为 76.7 mV·dec<sup>-1</sup>, 与 Pt/C 相当(64.2 mV·dec<sup>-1</sup>), 这些结果也是其他 N 掺杂石墨炔催化剂在酸性环境中所不具有的<sup>[31]</sup>, 具有重要的研究意义和发展前景。除了 H、N 共掺杂石墨炔外, Zhang 等还通过高温退火的方式制备了一

系列的多种非金属异原子掺杂的催化剂, 包含 N, B 共掺杂石墨炔(NBGD), N, F 共掺杂石墨炔(NFGD)还有 N、S 共掺杂石墨炔(NSGD)(图 20d), 实验证实, 在碱性条件下, N, F 共掺杂的石墨炔具有最为优异的氧还原催化活性, 起始过电位达到了 1.0 V, 极限电流密度更是达到了  $4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 已经超过了 Pt/C 催化剂的极限电流密度(图 20e)。得益于如此优异的氧还原催化活性, 由 NFGD 作为阴极

材料所构筑的一次性新空气电池的开路电压达到了 1.18 V, 电流密度达到了  $103 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 峰值功率密度更是与 Pt/C 相当, 达到了  $86 \text{ mW cm}^{-2}$ (图 20f~图 20g)<sup>[106]</sup>。综上所述, 非金属异原子掺杂的石墨炔具有优异的氧还原催化活性, 而且相较于商用铂碳催化剂来说, 石墨炔基无金属催化剂具有更高的起始过电位和半波电位, 这对于构筑金属-空气电池和燃料电池来说, 具有这十分巨大的优势。

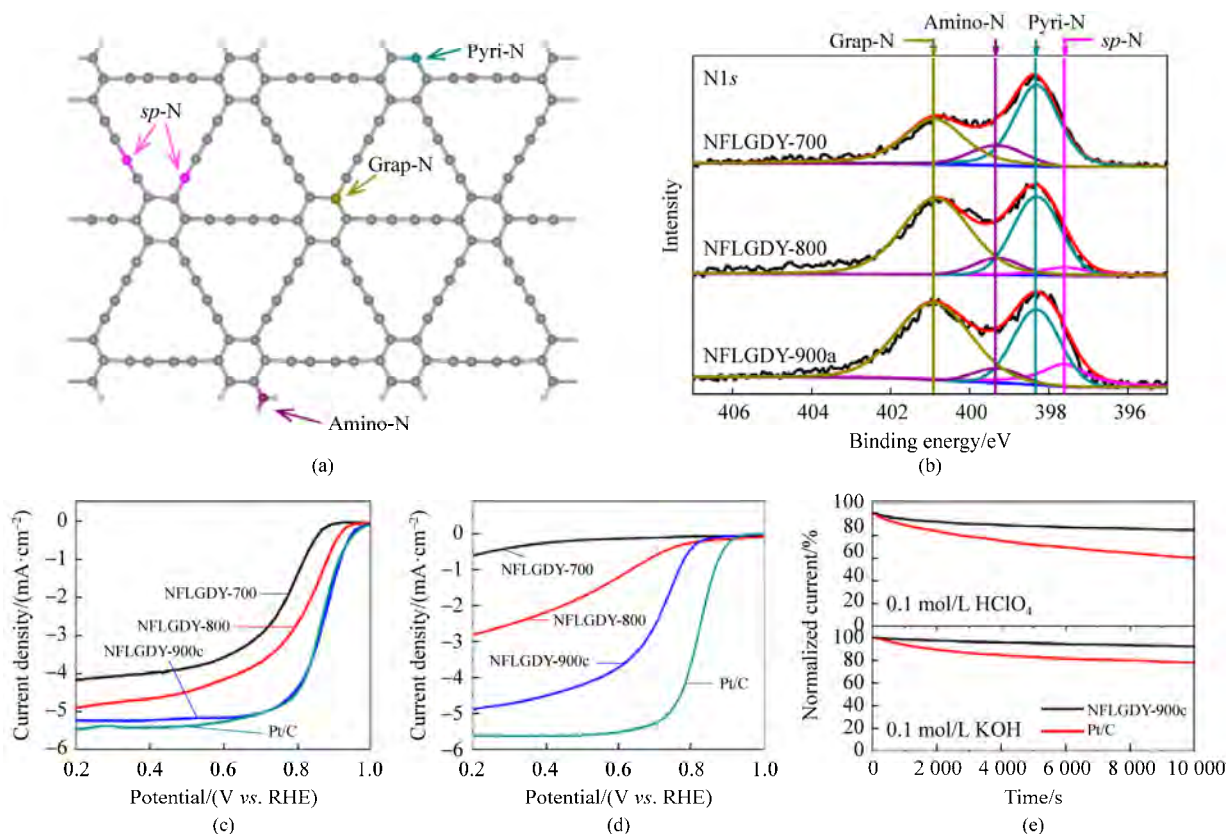


图 19 (a) NFLGDY 催化剂中不同 N 掺杂位点的示意图; (b) 不同温度下合成的 NFLGDY 的 XPS 表征图; (c) 不同温度下合成的 NFLGDY 和 Pt/C 在碱性环境中的 LSV 测试图; (d) 不同温度下合成的 NFLGDY 和 Pt/C 在酸性环境中的 LSV 测试图; (e) NFLGDY-900c 和 Pt/C 的稳定性测试<sup>[32]</sup>

Fig. 19 (a) Schematic diagram of different N doping sites in NFLGDY catalyst; (b) XPS characterization of NFLGDY synthesized at different temperatures; (c) LSV test diagram of NFLGDY and Pt/C synthesized at different temperatures in alkaline environment; (d) LSV test diagram of NFLGDY and Pt/C synthesized at different temperatures in acidic environment; (e) Stability test of NFLGDY-900c and Pt/C<sup>[32]</sup>

### 3.2 石墨炔负载的金属原子催化剂

理论计算证实, 相对于传统的碳材料作为金属原子催化剂的载体, 石墨炔最大的优势在于石墨炔中存在着大量的  $\text{C} \equiv \text{C}$  键, 这些炔键形成的  $\pi$  键能够与金属原子的  $d$  轨道产生相互作用, 从而使得金属单原子能够稳定的锚固在石墨炔的表面。除此之外, 石墨炔中的炔键的存在还能够使得平面内的  $\pi/\pi^*$  轨道,  $p_x-p_y$  轨道在垂直于炔键的方向上产生任意的旋转, 因此可以使得石墨炔中的  $\pi/\pi^*$  轨道能够

始终处于与金属单原子相同的位置, 从而形成较强的吸附结合力。不仅如此, 2015 年, Ma 等通过计算发现, 大多数的贵金属单原子能够与石墨炔片产生较强的结合能力, 从而阻止这些金属原子的团聚, 研究还发现, 贵金属单原子在石墨炔三角形孔洞的中心位置的吸附能最高, 可以实现单原子的稳定存在。结合以上几点, 研究者们目前普遍认为石墨炔可以作为优异的金属原子催化剂的载体, 进行氧还原催化剂的构筑<sup>[115]</sup>。

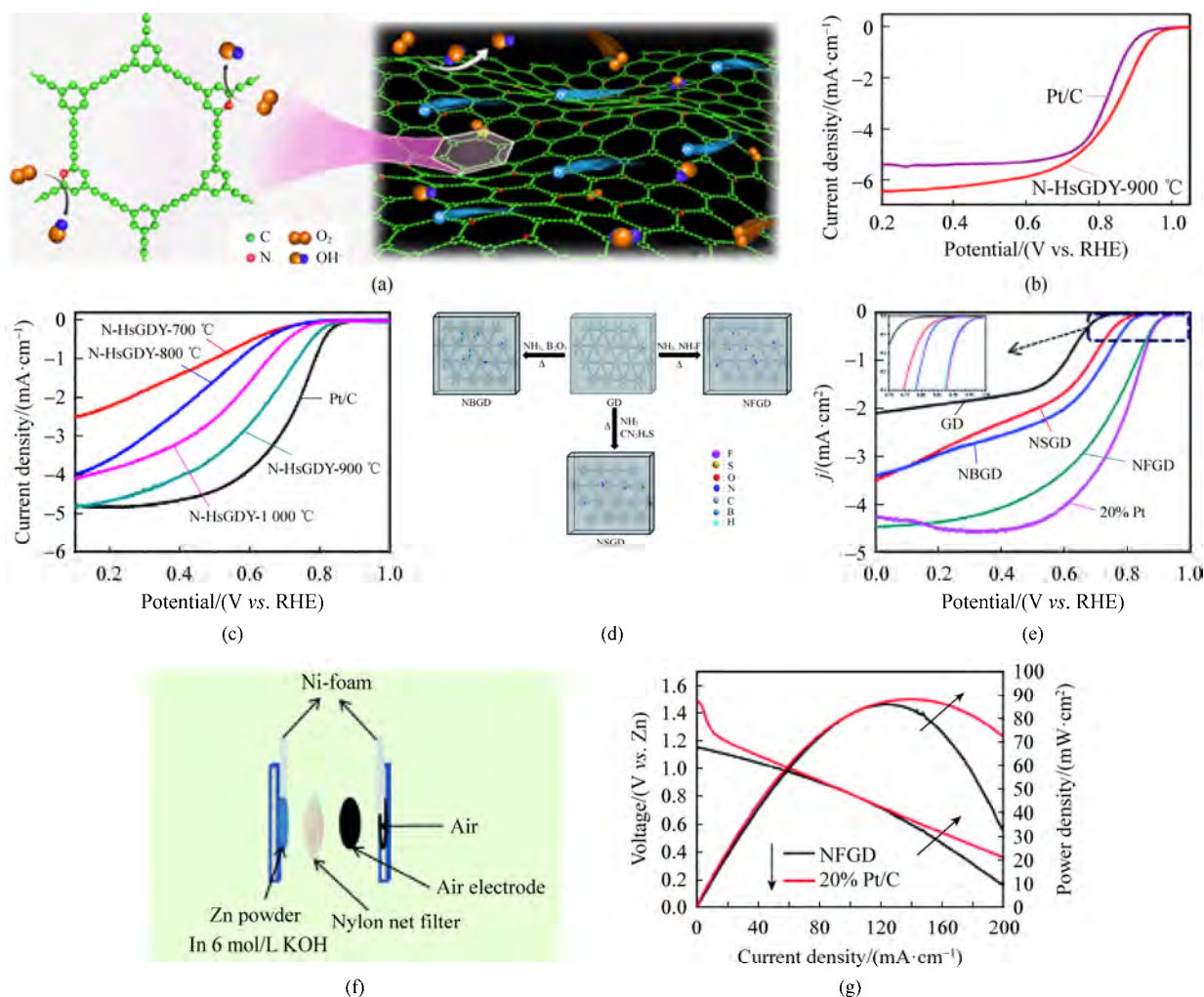


图 20 (a) N-HsGDY 进行氧还原反应时的工作示意图; (b) N-HsGDY 与 Pt/C 在碱性条件下的 LSV 测试曲线; (c) 不同温度下制备的 N-HsGDY 与 Pt/C 在酸性条件下的 LSV 测试曲线<sup>[31]</sup>; (d) NBGD, NFGD 还有 NSGD 的制备流程图; (e) GD, NSGD, NBGD 和 NFGD 在碱性条件下的 LSV 曲线; (f) 由 NFGD 组装的一次锌空气电池的示意图。 (g) 使用 NFGD 和 Pt/C 作为阴极催化剂的电池的极化曲线和相应的功率密度图<sup>[106]</sup>

Fig. 20 (a) Schematic diagram of N-HsGDY during oxygen reduction reaction; (b) LSV test curve of N-HsGDY and Pt/C under alkaline conditions; (c) LSV test curves of N-HsGDY and Pt/C prepared at different temperatures under acidic conditions<sup>[31]</sup>; (d) NBGD, NFGD and NSGD preparation flow chart; (e) LSV curves of GD, NSGD, NBGD and NFGD under alkaline conditions; (f) Schematic diagram of primary zinc-air battery assembled by NFGD. (g) Polarization curve and corresponding power density diagram of the battery using NFGD and Pt/C as cathode catalysts<sup>[106]</sup>

对于石墨炔负载金属原子催化剂在氧还原催化方面的理论研究最早出现在 2013 年, Srinivasu 等通过 DFT 计算构建了位于石墨炔三角孔洞中心位置的 3 种金属(Fe, Co, Ni)单原子并进行了吸附能计算和在酸性和碱性条件下氧还原催化的计算, 研究结果显示, Fe、Co、Ni 3 种金属单原子在石墨炔中与石墨炔的结合能均高于其本身的内聚能, 证实了金属单原子在石墨炔中的稳定性, 同时研究还证实, Fe 和 Co 都能够很好的进行氧分子的吸附, 在酸性条件下实现高效的 4 电子还原(图 21a~图 21b), 而在碱性介质中, 仅有 Fe-GY 能够表现出四电子还原路径(图 21c~图 21d), 而 Co-GY 只能通过双电

子还原形成过氧化氢, 第一次通过计算系统的说明了金属原子负载的石墨炔催化剂在氧还原方面的应用<sup>[116]</sup>。2018 年, Gao 等通过 DFT 计算再次预测证实了氧气分子可以通过化学吸附的形式与石墨炔中的金属 Fe 原子进行结合: 如图 21e~图 21g 所示, 与苯环上的  $sp^2$  杂化碳原子和乙炔键上的  $sp$  杂化碳原子相比,  $*OH$  更倾向于吸附在 Fe 原子顶部, 因为这个位置自旋大, 正电荷高, 因此与  $*OH$  的相互作用更强, 表明只有 Fe-石墨炔催化剂中的 Fe 原子是 ORR 的潜在活性位点, 并通过 4 电子反应完成氧还原催化反应。通过 Gibbs 自由能反应图, 研究还发现, 石墨炔作为基底不仅能够与 Fe 原子形

成单孔洞中的完美吸附锚固, 还能够大幅度降低反应中的能量壁垒, 从而加速氧还原反应的进行, 该结果甚至已经低于了 Pt(111)晶面的反应能量壁垒<sup>[117]</sup>。

除了理论计算, 研究者们还通过不同的制备方法成功的制备出了一系列的石墨炔负载的金属原子催化剂。2018 年, Gao 等通过湿化学法, 将石墨炔

在  $\text{FeCl}_3$  溶液中吸附, 进而通过  $\text{NaBH}_4$  还原的方式构筑了 Fe 单原子负载的石墨炔(Fe-GDY), 虽然 Fe 原子的负载量仅为 0.63% (质量分数), 但是该催化剂在碱性介质中进行测试时的阴极峰电位已经接近 20% Pt/C 催化剂, 且峰值电流达到了  $0.42 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 甚至已经高于 Pt/C 催化剂的  $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

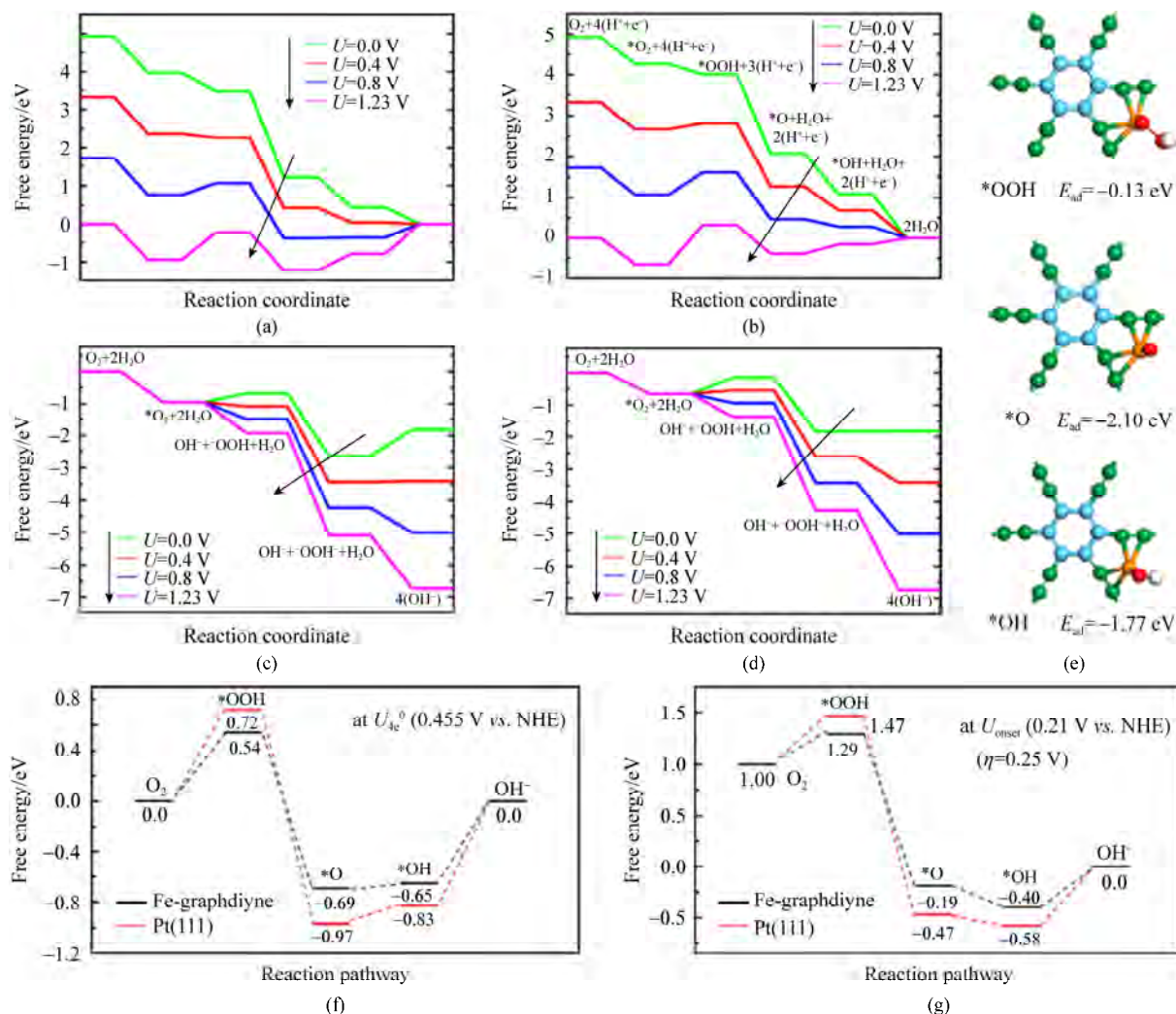


图 21 在不同电位下 GY-Fe (a)和 GY-Co (b)在酸性介质上的 ORR 自由能图; 在不同电位下 GY-Fe (c)和 GY-Co (d)在碱性介质上的 ORR 自由能图<sup>[116]</sup>; (e)吸附在 Fe-graphdiyne 表面上的 \*OOH, \*O 和 \*OH 原子构型的顶视图; (f-g)在不同电位下进行的 ORR 四电子反应的自由能图<sup>[117]</sup>

Fig. 21 ORR free energy diagram of GY-Fe (a) and GY-Co (b) in acidic medium at different potentials; ORR free energy diagrams of GY-Fe (c) and GY-Co (d) in alkaline media at different potentials<sup>[116]</sup>; (e) Top view of \* OOH, \* O and \* OH atomic configurations adsorbed on Fe-graphdiyne surface; (f-g) Free energy diagrams of ORR four-electron reactions at different potentials<sup>[117]</sup>

不仅如此, Fe-GDY 的极限电流密度达到了与 Pt/C 催化剂相同的  $5.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (图 22a~图 22b)。在具有优异氧还原催化活性的同时, 该催化剂还表现出了优异的耐久度, 再进行完 5 000 次 CV 循环后, Fe-GDY 的起始过电位几乎没有任何的变化, 半波电位也仅仅发生了 11 mV 的负移, 远远低于 Pt/C 催

化剂 40 mV 的半波电位负移值(图 22c~图 22d)<sup>[117]</sup>。

同年, 本课题组通过将石墨炔置于三聚氰胺和三氯化铁的溶液中进行吸附, 进而在氩气氛围中高温处理的方式制备了 Fe-N 共掺杂的石墨炔(Fe-N-GDY) (图 22e~图 22f), 研究证明, 随着 Fe 的不断引入, 在形成单原子形式存在的 Fe 的同时,

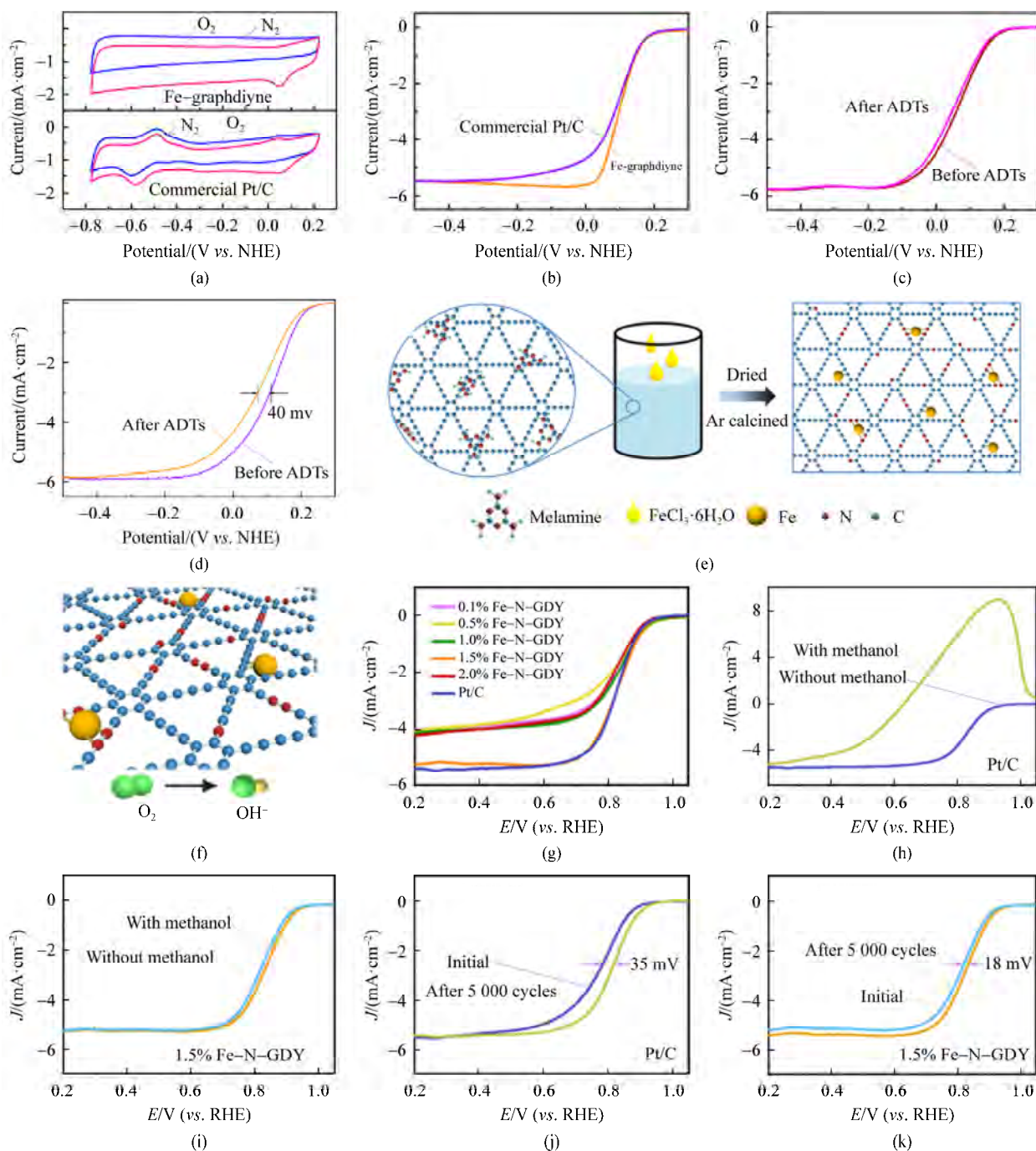


图 22 (a) Fe-graphdiyne 和 Pt/C 在碱性环境中的 CV 测试图; (b) Fe-graphdiyne 和 Pt/C 在碱性环境中的 LSV 测试图; (c-d) Fe-graphdiyne 和 Pt/C 在经过 5000 圈 CV 循环后的 LSV 图像<sup>[117]</sup>; (e) Fe-N-C 的制备流程图; (f) Fe-N-C 的分子结构示意图; (g) 不同比例的 Fe-N-GDY 和 Pt/C 在碱性环境中的 LSV 测试; (h-i) Pt/C 和 Fe-N-GDY 的甲醇耐受性测试; (j-k) Pt/C 和 Fe-N-GDY 在经过 5000 圈 CV 循环前后的 LSV 图<sup>[107]</sup>

Fig. 22 (a) CV test diagram of Fe-graphdiyne and Pt/C in alkaline environment; (b) LSV test diagram of Fe-graphdiyne and Pt/C in alkaline environment; (c-d) LSV images of Fe-graphdiyne and Pt/C after 5000 cycles of CV cycles<sup>[117]</sup>; (e) Flow chart of Fe-N-C preparation; (f) Molecular structure diagram of Fe-N-C; (g) LSV test of Fe-N-GDY and Pt/C with different proportions in alkaline environment; (h-i) Methanol tolerance test of Pt/C and Fe-N-GDY; (j-k) LSV diagram of Pt/C and Fe-N-GDY before and after 5000 cycles of CV<sup>[107]</sup>

GDY 的表面也会产生许多的微孔结构, 且随着 Fe 引入含量的增加, 微孔的平均尺寸也得到了增强, 有利于提升离子和气体的传质速率, 加速催化反应

的进行。同时, 具有 1.5% Fe 单原子含量的 Fe-N-GDY 催化剂在碱性电解质中表现出接近 Pt/C 催化剂的 0.94 V 的起始过电位和  $5.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的极

限电流密度(图 22g), 在加入甲醇后, Fe-N-GDY 催化剂更是表现出远超前 Pt/C 的甲醇耐受性, 且在经过 5 000 圈的 CV 循环后也仅有 18 mV 的负偏移(图 22h~图 22k)。此工作证实了 Fe 单原子与 N 原子在石墨炔上共掺杂的强大协同效应, 这项研究对研究金属单原子与非金属异原子共掺杂的石墨炔材料在氧还原催化中的催化活性和稳定性起到了十分重要的作用<sup>[107]</sup>。

为了能够进一步的研究金属单原子和异原子 N 共掺杂石墨炔的具体反应过程和其氧还原催化机理, 并将其实际用于锌空气电池的实际应用中, 本课题组在 2022 年同时从理论和实验的角度对 Fe, N 共掺杂的石墨炔氧还原催化剂进行了深入研究。首先, 通过将石墨炔纳米墙粉末加入到 FeCl<sub>3</sub> 溶液中进行 Fe 离子的吸附锚固, 形成 Fe 单原子, 进而在氨气气氛下进行高温掺杂, 最终得到 Fe-N-GDY(图 10g)。

使用使得单原子 Fe 有了更多的吸附负载位点, 因此获得的 Fe-N-GDY 催化剂的 Fe 原子含量达到了 2.4%。Fe-N-GDY 作为氧还原催化剂进行测试时, 在循环伏安法中表现出 0.9 V 的正氧还原电位, 在线性伏安法中表现出 0.89 V 的半波电位, 均实现了对于 Pt/C 催化剂的超越(图 23a~图 23b)。不仅如此, Fe-N-GDY 催化剂还同时具有着优异的 OER 催化活性, ORR 中的半波电位与 OER 中 10 mA·cm<sup>-2</sup> 对应的过电位之间的电位差仅有 0.82 V, 接近于 Pt/C-IrO<sub>2</sub> 构成的催化剂组合的 0.76 V。因此 Fe-N-GDY 可以作为理想的可充放电锌金属-空气电池的阴极材料, 如预期所料, 以 Fe-N-GDY 催化剂作为阴极材料构建的锌空电池表现出了 0.82 V 的低电位间隙和 249 mW·cm<sup>-2</sup> 的最大功率密度, 远远超过了由 Pt/C-IrO<sub>2</sub> 构成的锌空气电池的最大功率密度(101 mW·cm<sup>-2</sup>), 且在 900 周期内没有明显的电压下降(图 23d~图 23g)。除此之外, 理论计算和 XANES 表征共同证实, 该催化剂中以 sp-N 掺杂形式存在的 N 原子和 sp-C 共同起到了锚固 Fe 原子的作用, 同时, sp-N 的参与和 OH 的自发吸附能够大幅度的消弱 Fe 单原子与 OH\*中间体的结合能, 从而加速氧还原反应的进行(图 23c 和图 23h)。该研究对金属原子与非金属异原子共同掺杂的石墨炔氧还原催化剂的研究具有十分透彻的理解, 为以后的研究清晰了思路<sup>[34]</sup>。

相较于锌金属-空气电池, 锂金属-空气电池具有更高的能量密度, 但同时也具有着往返效率低、

容量下降、循环性较差等一系列问题。为了解决这些问题, Li 等以石墨炔为载体, 通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 制备了二茂铁吸附的石墨炔氧还原催化剂(GDY/Fc), 用于固定锂氧电池反应过程中的可溶性氧化还原介质, 石墨炔的存在不仅能够保持二茂铁介导氧化还原的能力, 还能够促进 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的局部定向三维生长, 从而大幅提升锂氧电池的工作效率和循环稳定性, 相比于纯 GDY 和未经锚固的二茂铁与 GDY 混合的催化剂来说, GDY/Fc 拥有更大的 ORR 极限电流密度, 且具有更高的起始过电位, 这说明 GDY/Fc 可以有效地加速 ORR 的动力学, 产生更多的 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 此外, GDY/Fc 催化剂还同时具有着优异的 OER 催化活性, 可以提供更高的 OER 电流密度和更低的起始过电位, 从而满足锂氧电池阴极的充电需求, 得益于 GDY/Fc 催化剂优异的双功能催化活性, 使用 GDY/Fc 作为阴极材料构筑的锂氧电池在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下表现出 14 231 mA·h·g<sup>-1</sup> 的放电比容量并可以在 500 mA·g<sup>-1</sup> 的高电流密度和 1 000 mA·h·g<sup>-1</sup> 的容量限制下保持 183 个周期的长使用寿命<sup>[118]</sup>。

### 3.3 石墨炔负载的金属团簇和化合物催化剂

金属团簇和金属化合物作为理想的氧还原催化剂, 具有较高的催化活性, 但是却受到导电性较差, 容易团聚等问题的困扰, 因而往往通过使用碳材料作为基底进行负载, 从而在提升导电性的同时, 阻碍其团聚, 暴露出更多的催化活性位点。相比于传统的碳材料作为基底进行负载, 二维石墨炔具有着天然的优势。理论计算表明, 在二维 GDY 共轭网络中存在的 sp 杂化碳原子和三角空腔有利于与金属活性组分形成紧密的界面接触, 产生强大的相互作用, 这种强大的交互性归因于石墨炔独有的富裕的 sp 杂环 C 的存在, 它不仅加速了电子转移过程, 还能够增强金属活性物种在电化学能量转换中的稳定性, 提升氧还原催化反应的催化活性和耐久性<sup>[119]</sup>。

Chen 等具体分析了二维石墨炔对 Pt 金属团簇的约束作用, 并对二者复合后的氧还原催化过程进行了系统的 DFT 计算。首先, 计算证实, 在 GDY 的表面处, Pt 团聚所需要的内聚能为 9.23 eV nm<sup>-2</sup>, 远远大于 Pt 与 GDY 之间产生的界面能 2.72 eV nm<sup>-2</sup>(图 24a), 因此 Pt 原子更倾向于均匀的负载在石墨炔的表面, 而不是发生团聚。其次, 当进行氧还原催化反应时, 石墨炔与 Pt 结合能大幅度削弱 O\*和 OH\*的吸附能力, 平均的过电位仅有 0.51 V, 远低于纯 Pt 的 0.62 V 的平均过电位, 更加有利于氧还

原反应的快速进行(图 24b~图 24e)。不仅如此, GDY 对 Pt 产生的约束作用还能将 Pt 对 CO 原有的  $-2.14\text{ eV}$  的平均吸附能降低为  $-1.81\text{ eV}$ , 从而降低了 Pt 对 CO 的吸附, 提升了催化剂的抗中毒能力, 以便于 Pt/GDY 催化剂的长久使用<sup>[120]</sup>。

近年来, 一系列石墨炔负载金属活性物种的氧还原催化剂被陆续开发出来, 2019 年, 本课题组通

过高温退火的方式制备了 Co 纳米颗粒和 Co 单原子共同存在的 Co/Co-N-C 催化剂(图 11e), 得益于 Co 纳米颗粒与 Co, N 共掺杂石墨炔之间的协同作用, 以及二者暴露出的足够的催化活性位点, 该催化剂在碱性介质中工作时起始电位达到了  $0.92\text{ V}$ , 半波电位也达到了  $0.81\text{ V}$ , 极限电流密度为  $4.01\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (图 25a)。

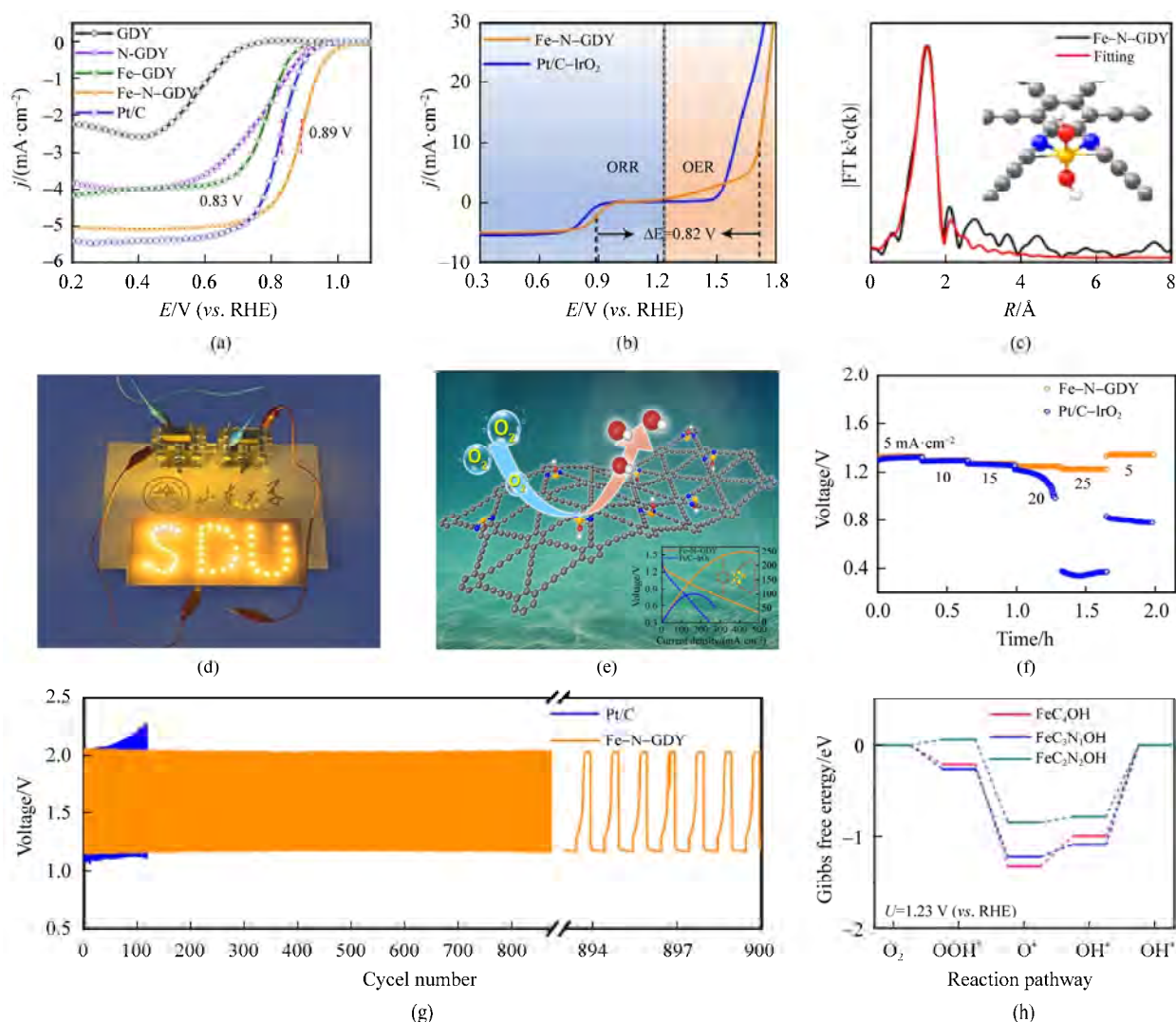


图 23 (a) GDY、N-GDY、Fe-GDY、Fe-N-GDY 和 Pt/C 在碱性条件下 ORR 的 LSV 测试; (b) Fe-N-GDY 和 Pt/C 在碱性环境中 ORR 和 OER 的 LSV 测试图; (c) Fe-N-GDY 的 FT EXAFS 拟合曲线及原子结构模型; (d) 利用 Fe-N-GDY 作为阴极构筑的锌空电池; (e) Fe-N-GDY 进行 ORR 反应的示意图以及构筑的锌空电池的放电极化曲线和相应的功率密度曲线; (f) 基于 Fe-N-GDY 和 Pt/C-IrO<sub>2</sub> 的 ZAB 在不同电流密度下的放电曲线; (g) 以 Fe-N-GDY 为阴极催化剂的 ZAB 在  $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的长期循环性能; (h) 在  $1.23\text{ V}$  电压下几种不同活性位点构成的 Fe-N-GDY 的 ORR Gibbs 自由能曲线<sup>[34]</sup>

Fig. 23 (a) LSV test of ORR under alkaline conditions for GDY, N-GDY, Fe-GDY, Fe-N-GDY and Pt/C; (b) LSV test diagram of ORR and OER of Fe-N-GDY and Pt/C in alkaline environment; (c) FT EXAFS fitting curve and atomic structure model of Fe-N-GDY; (d) Zinc air battery constructed with Fe-N-GDY as anode; (e) Schematic diagram of ORR reaction of Fe-N-GDY and the discharge polarization curve and corresponding power density curve of the constructed zinc-air battery; (f) Discharge curves of ZAB based on Fe-N-GDY and Pt/C-IrO<sub>2</sub> at different current densities; (g) Long-term cycle performance (h) of ZAB with Fe-N-GDY as cathode catalyst at  $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  current density (h) ORR Gibbs free energy curve of Fe-N-GDY composed of several different active sites at  $1.23\text{ V}$  voltage<sup>[34]</sup>

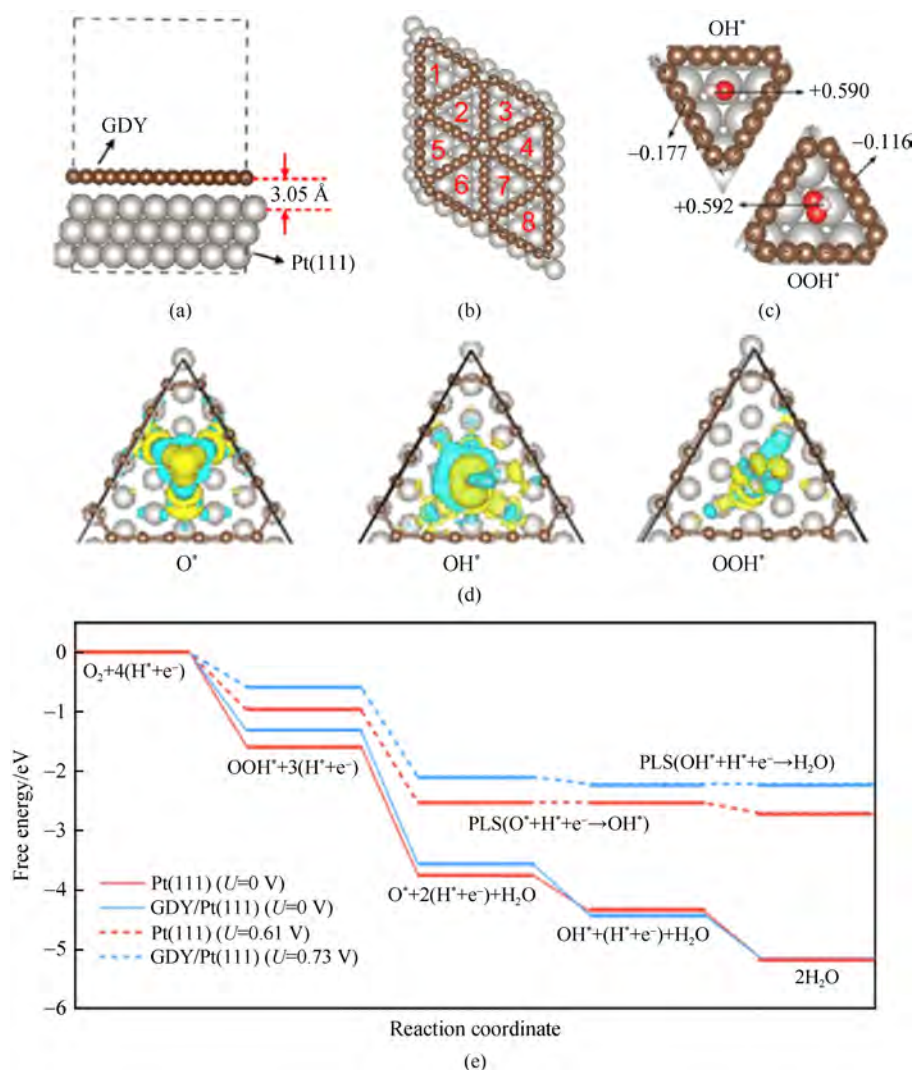


图 24 几何优化的 GDY/Pt (111)的侧视图(a)和顶视图(b); (c) GDY/Pt (111)位点上 OOH\*和 OH\*的几何优化吸附结构; (d)附在 GDY/Pt(111)位点上的 O\*、OH\*和 OOH\*电荷密度差的俯视图在; (e) ORR 反应过程在 Pt(111)和 GDY/Pt(111)位点上的反应自由能<sup>[120]</sup>

Fig. 24 Side view (a) and top view (b) of geometrically optimized GDY/Pt (111); (c) Geometrically optimized adsorption structure of OOH \* and OH \* on GDY/Pt (111) site; (d) The top view of the charge density difference of O \*, OH \* and OOH \* attached to the GDY/Pt (111) site is at; (e) The free energy of ORR reaction at Pt (111) and GDY/Pt (111) sites<sup>[120]</sup>

该研究通过实验证实了 Co 纳米颗粒与 GDY 之间的相互作用可以起到促进氧还原催化反应的作用,使得 Co/Co-N-C 催化剂的氧还原催化活性超过了大多 Co 团簇与碳材料结合的氧还原催化剂<sup>[99]</sup>。在此基础上,本课题组还通过利用石墨炔所固有供电子特性,将 Pd 颗粒负载在了 H 取代石墨炔和 N 掺杂的 H 取代石墨炔上。相比于传统碳材料, HsGDY 中所独有的 *sp* 杂化的碳原子表现出明显的外电荷补偿能力,因此使得负载的 Pd 纳米颗粒保持在零价态。通过理论计算和实验证实,具有零价态的 Pd<sup>0</sup>/N-HsGDY 催化剂具有比非零价的 Pd 负载的复合催化剂拥有更强的氧还原催化活性,在碱性介质中, Pd<sup>0</sup>/N-HsGY 的质量活性是 Pd/C 的 2.1 倍,

是 Pt/C 的 1.7 倍(图 25b),远远超过了大部分已经报道的催化剂和商用 Pt/C 催化剂。在酸性介质中, Pd/N-HsGY 的质量活性更是分别为 Pd/C 和 Pt/C 的 17.7 倍和 1.6 倍,且具有远超 Pt/C 催化剂的稳定性和甲醇耐受性。用 Pd<sup>0</sup>/N-HsGY 催化剂作为锌空及电池的阴极材料,所构筑的新空气电池表现出 1.519 V 的开路电压和 143 mW·cm<sup>-2</sup> 的最大功率密度,且在经过充放电不断循环后能够稳定保持超过 330 h (图 25c–25g)<sup>[33]</sup>。随着持续不断的研究,2022 年, Wang 等提出了一个新的思路,首先通过 *sp*-N 掺杂和  $\gamma$  射线辐照的方法制备了 N 掺杂的石墨炔(N-GYs),进而进行 Pt 纳米颗粒的锚固负载(图 25h), *sp*-N 的掺杂不仅能调节 GY 的电子结构,

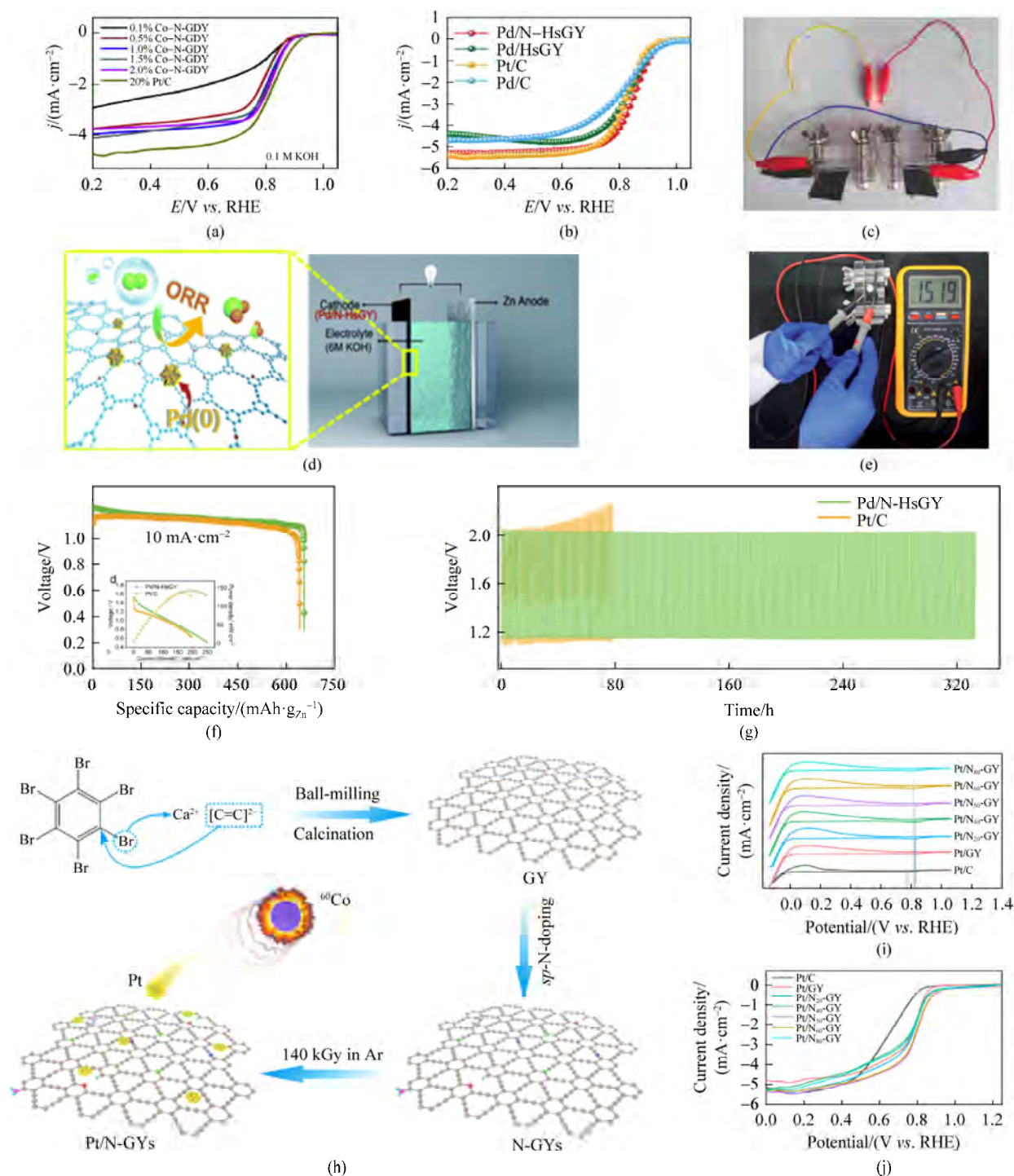


图 25 (a)不同比例的 Co-N-GDY 及 Pt/C 在碱性条件下 ORR 的 LSV 测试<sup>[99]</sup>, (b) Pd/N-HsGY、Pd/HsGY、商业 Pt/C 和 Pd/C 在碱性条件下的 ORR 测试; (c)由 Pd/N-HsGY 作为阴组装的锌空电池点亮 LED 灯(d) Pd/N-HsGY 的 ORR 反应示意图及锌空电池示意图(e-f) Pd/N-HsGY 构筑的锌空电池开路电压测试、最大功率密度测试和充放电曲线测试; (g) Pd/N-HsGY 构筑的锌空电池的稳定测试<sup>[33]</sup>; (h) Pt/N-GYs 的合成路线图; (i)不同 N 掺杂比例下合成的 Pt/N-GYs 和 Pt/C 在碱性条件下的 CV 测试; (j)不同 N 掺杂比例下合成的 Pt/N-GYs 和 Pt/C 在碱性条件下的 LSV 测试<sup>[108]</sup>

Fig. 25 (a) LSV test of ORR of Co-N-GDY and Pt/C in different proportions under alkaline conditions<sup>[99]</sup>; (b) ORR test of Pd/N-HsGY, Pd/HsGY, commercial Pt/C and Pd/C under alkaline conditions; (c) The zinc-air battery assembled with Pd/N-HsGY as anode lights up the LED lamp (d) The ORR reaction diagram of Pd/N-HsGY and the zinc-air battery diagram (e-f) The open-circuit voltage test, maximum power density test and charge-discharge curve test of the zinc-air battery constructed with Pd/N-HsGY; (g) Stability test of zinc-air battery constructed by Pd/N-HsGY<sup>[33]</sup>; (h) Synthesis route map of Pt/N-GYs; (i) CV test of Pt/N-GYs and Pt/C synthesized under different N doping ratios under alkaline conditions; (j) LSV test of Pt/N-GYs and Pt/C synthesized under different N doping ratios under alkaline conditions<sup>[108]</sup>

为  $O_2$  吸附提供位点, 同时还能与  $\gamma$  射线辐照仪器增大 GY 的比表面积和多孔结构, 从而有利于更多活性位点的暴露和氧气渗透势垒的降低。除此之外, 二者对 GY 的共同作用还能够使得 GY 表面产生更多更多的 Pt 锚固位点, 阻碍其团聚, 暴露出更多的活性位点, 因此最终所获得的 Pt/N-GY 催化剂在较低的负载量下能够产生 0.945 V 的起始电位, 0.809 V 的半波电位和  $5.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的极限电流密度(图 25i~图 25j), 这个研究对于制备低负载的金属/石墨炔氧还原催化剂提供了新的思路和指导<sup>[108]</sup>。

综上所述, 不论是非金属异原子掺杂的石墨炔催化剂、石墨炔原子催化剂还是石墨炔负载的金属化合物催化剂都具有着十分优异的氧还原催化活性。而且, 相比于传统的碳材料, 石墨炔构筑的氧还原催化剂具有以下几点独特的优势: 1) 石墨炔独特的  $sp$ -C 和  $sp^2$ -C 共杂化结构导致了其表面电荷分布不均匀, 这就使得  $sp$ -C 表面具有本征催化活性, 而通常的碳材料由于仅由单一的  $sp^2$ -C 或  $sp^3$ -C 构成, 所以需要通过构筑缺陷的方式才能够产生催化活性; 2) 石墨炔是通过化学合成的, 不仅可以像传统碳材料那样采用后处理方式实现异原子的掺杂, 还可以通过其独特的前驱体预掺杂的方式实现异原子的引入, 此方法不需要引入额外的缺陷, 极大的避免了因缺陷而导致的催化剂导电性下降问题; 3) 通过预掺杂方式构筑的异原子掺杂石墨炔可以实现掺杂类型的精确控制, 获得具有单一掺杂活性位点的异原子掺杂石墨炔催化剂, 从而实现使具有最优掺杂活性的异原子最大限度的存在于催化剂表面; 4) 石墨炔表面具有  $sp$  杂化的碳原子还能够作为金属原子的锚固位点, 从而获得具有高负载量和高催化活性的石墨炔金属原子催化剂, 不仅如此, 石墨炔金属原子催化剂的锚固可以在常温下实现, 不需要高温及额外的异原子进行配位锚固, 很好的解决了制备过程中高温所带来的金属原子团聚问题。

## 4 总结与展望

自从 2010 年石墨炔问世以来, 石墨炔就因其独特的化学结构和电子结构以及各种优异的物理化学性质吸引了全世界研究者的目光, 被广泛的应用于能量转化、能量存储、太阳能电池、电催化、光电器件、生物医学等研究领域。近年来, 石墨炔因其具有天然的催化活性、易于掺杂、可以锚固金属原子等一系列优势, 被认为是替代传统贵金属催化剂

的理想材料, 因此发展迅速, 在各种电催化应用中, 氧还原催化被认为解决未来能源问题, 实现绿色燃料电池应用所需要突破的关键问题。

因此, 本综述通过调研, 对近年来石墨炔基氧还原催化剂的研究进展和成果进行了归纳整理, 从三方面进行了系统的总结和分析。首先, 本文从石墨炔的分子结构、电子结构、电子性质和电化学性质等方面深入分析了石墨炔可以作为各种氧还原催化剂或者载体的原因; 其次, 本文还综述了目前可以作为氧还原催化剂的石墨炔、异原子掺杂石墨炔、石墨炔复合材料的各种制备方法; 最后, 本文综述了目前已经报道的 3 大类石墨炔基氧还原催化剂的研究情况, 对它们的氧还原催化活性和工作机理进行了深入的分析 and 总结, 并对其应用于各种能源电池, 尤其是金属空气电池的性能进行了总结概括。总结来看, 相比于传统的碳材料, 石墨炔所独有的结构和性质导致石墨炔不仅本身具有氧还原催化活性, 而且在进行异原子掺杂时可以实现传统碳材料所不具有的掺杂形式, 从而表现出优异的氧还原催化活性; 同时, 石墨炔所独有的  $sp$  杂化碳原子还能够起到稳定金属原子的作用, 从而构筑石墨炔原子催化剂进行高效的氧还原催化反应; 不仅如此, 石墨炔通过表面的电荷不均一性还能够起到稳定金属类催化剂的作用, 作为载体影响和调节金属类催化剂的电子结构, 从而提升金属类催化剂的氧还原催化活性, 因此, 使用石墨炔基材料作为阴极构筑的金属-空气电池具有超越目前商用催化剂构筑的金属-空气电池的电流密度和循环稳定性。

虽然石墨炔基催化剂在氧还原催化方面已经有了较为显著的研究成果, 但是还有许多的挑战和机遇等待着研究者们。目前面临的挑战有以下几点:

1) 基于石墨炔的新型活性位点的探索: 石墨炔具有的独特的  $sp$ -C 和  $sp^2$ -C 共杂化的电子结构可以使得石墨炔经过修饰后形成更多不同于传统碳材料的新型催化活性位点, 如  $sp$ -N 活性位点,  $sp$ -N 与金属异原子共同构成的活性位点等, 这些新型活性位点的精准构筑和在氧还原中的催化作用机理和作用方式都还有待研究者们探索; 2) 实现石墨炔不同聚集态结构上的单位活性表面积的提升: 研究者们需要通过调节石墨炔的聚集态结构和负载方式在不断提升催化活性物质在石墨炔表面负载量的同时提高催化活性物质的单位质量活性和单位面积活性, 进而提升石墨炔基复合材料的氧还原催化活性; 3) 优化石墨炔基催化剂在酸性条件下的催化活性: 石墨

炔基氧还原催化剂研究的最终目的是实现商业化的应用, 因此研究者们还需要在保证石墨炔基催化剂在碱性环境下进行高效氧还原催化的同时不断使石墨炔基催化剂在酸性环境中的综合催化性能优于商业铂基催化剂, 从而替代铂基催化剂应用于商用燃料电池。最后, 相信通过研究者们不断探索和开发, 石墨炔基氧还原催化剂一定能够取得更大的进展, 在大规模工业生产和燃料电池应用方面取得突破, 为最终实现清洁能源的大规模应用, 助力双碳目标的完成, 贡献一份力量。

#### 参考文献:

- [1] DUAN J, CHEN S, VASILEFF A, et al. Anion and cation modulation in metal compounds for bifunctional overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 8738–8745.
- [2] MORALES-GUIO C G, STERN L A, HU X L. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(18): 6555–6569.
- [3] TENG H T, WANG W T, HAN X F, et al. Recent development and perspectives of flexible zinc-air batteries[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2021: 2107017–.
- [4] DING L, TANG T, HU J S. Recent progress in proton-exchange membrane fuel cells based on metal–nitrogen-carbon catalysts[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2020, 37(9): 2010048.
- [5] ZHANG J, ZHANG J J, HE F, et al. Defect and doping Co-engineered non-metal nanocarbon ORR electrocatalyst[J]. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13(1): 65.
- [6] RAO P, WU D X, WANG T J, et al. Single atomic cobalt catalyst for efficient oxygen reduction reaction[J]. *eScience*, 2022, 2: 399–404.
- [7] YANG H, LIU Y F, LIU X L, et al. Large-scale synthesis of N-doped carbon capsules supporting atomically dispersed iron for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. *eScience*, 2022, 2: 227–234.
- [8] LI G X, LI Y L, LIU H B, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(19): 3256–3258.
- [9] HUANG C S, LI Y J, WANG N, et al. Progress in research into 2D graphdiyne-based materials[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(16): 7744–7803.
- [10] GAO L, YANG Z, LI X D, et al. Post-modified strategies of graphdiyne for electrochemical applications[J]. *Chem – Asian J*, 2021, 16(16): 2185–2194.
- [11] YANG Z, ZHANG D Y, WANG K, et al. Investigating graphdiyne based materials for rechargeable batteries[J]. *Nano Today*, 2022, 46: 101588.
- [12] LI J S, ZHAO M, ZHAO C J, et al. Graphdiyne-doped P3CT-K as an efficient hole-transport layer for MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(3): 2626–2631.
- [13] PARK M, LEE H. Carbyne bundles for a lithium-ion-battery anode[J]. *J Korean Phys Soc*, 2013, 63(5): 1014–1018.
- [14] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(10): 725–763.
- [15] HUANG C S, ZHANG S L, LIU H B, et al. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 481–489.
- [16] LU T T, HE J J, LI R, et al. Adjusting the interface structure of graphdiyne by H and F co-doping for enhanced capacity and stability in Li-ion battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 131–139.
- [17] HE J J, WANG N, CUI Z L, et al. Hydrogen substituted graphdiyne as carbon-rich flexible electrode for lithium and sodium ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1172.
- [18] LI X, LI X, SUN Q, et al. Synthesis and applications of graphdiyne derivatives[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2023, 39: 2206029.
- [19] WANG N, LI X D, TU Z Y, et al. Synthesis and electronic structure of boron-graphdiyne with an sp-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage[J]. *Angewandte Chem*, 2018, 130(15): 4032–4037.
- [20] SHEN X Y, LI X D, ZHAO F H, et al. Preparation & structure study of phosphorus-doped porous graphdiyne and its efficient lithium storage application[J]. *2D Mater*, 2019, 6(3):6.
- [21] HE J J, ZHANG C J, DU H P, et al. Engineering vertical aligned MoS<sub>2</sub> on graphene sheet towards thin film lithium ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 178: 476–483.
- [22] LI B S, LAI C, ZHANG M M, et al. Graphdiyne: A rising star of electrocatalyst support for energy conversion[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(16): 2000177.
- [23] WANG Z Q, QI L, ZHENG Z Q, et al. 2D graphdiyne: a rising star on the horizon of energy conversion[J]. *Chem – Asian J*, 2021, 16(21): 3259–3271.
- [24] CHEN X Y, JIANG X, YANG N J. Graphdiyne electrochemistry: progress and perspectives[J]. *Small*, 2022, 18(24): 2201135.
- [25] XUE Y R, HUANG B L, YI Y P, et al. Anchoring zero valence single atoms of nickel and iron on graphdiyne for hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 1460.
- [26] HUI L, XUE Y R, YU H D, et al. Highly efficient and selective generation of ammonia and hydrogen on a graphdiyne-based catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(27): 10677–10683.
- [27] GAO Y, XUE Y R, QI L, et al. Rhodium nanocrystals on porous graphdiyne for electrocatalytic hydrogen evolution from saline water[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 5227.
- [28] WANG Z Q, ZHENG Z Q, XUE Y R, et al. Acidic water oxidation on quantum dots of IrO<sub>x</sub>/graphdiyne[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(32): 2101138.
- [29] LI J, GAO X, LIU B, et al. Graphdiyne: a metal-free material as hole transfer layer to fabricate quantum dot-sensitized photocathodes for hydrogen production[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(12): 3954–3957.
- [30] LV Q, WANG N, SI W Y, et al. Pyridinic nitrogen exclusively doped carbon materials as efficient oxygen reduction electrocatalysts for Zn–air batteries[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 261: 118234.
- [31] LV Q, SI W Y, HE J J, et al. Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3376.
- [32] ZHAO Y S, WAN J W, YAO H Y, et al. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis[J]. *Nat Chem*, 2018, 10(9): 924–931.

- [33] SI W Y, YANG Z, HU X L, et al. Preparation of zero valence Pd nanoparticles with ultra-efficient electrocatalytic activity for ORR[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(25): 14507–14514.
- [34] LI M P, LV Q, SI W Y, et al. Sp-hybridized nitrogen as new anchoring sites of iron single atoms to boost the oxygen reduction reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(38): e202208238.
- [35] CHEN Z, XUE Y, LI Y. Synthesis and applications of graphdiyne based zerovalent atomic catalysts[J]. *Chem. J. Chin Univ*, 2022, 43, 20220063.
- [36] BU H X, ZHAO M W, ZHANG H Y, et al. Isoelectronic doping of graphdiyne with boron and nitrogen: stable configurations and band gap modification[J]. *J Phys Chem A*, 2012, 116(15): 3934–3939.
- [37] PSOFOGIANNAKIS G M, FROUDAKIS G E. Computational prediction of new hydrocarbon materials: the hydrogenated forms of graphdiyne[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(36): 19211–19214.
- [38] PEI Y. Mechanical properties of graphdiyne sheet[J]. *Phys B Condens Matter*, 2012, 407(22): 4436–4439.
- [39] IVANOVSKII A L. Graphynes and graphdienes[J]. *Prog Solid State Chem*, 2013, 41(1–2): 1–19.
- [40] ZHANG S Q, WANG J Y, LI Z Z, et al. Raman spectra and corresponding strain effects in graphyne and graphdiyne[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(19): 10605–10613.
- [41] LONG M Q, TANG L, WANG D, et al. Electronic structure and carrier mobility in graphdiyne sheet and nanoribbons: theoretical predictions[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2593–2600.
- [42] NARITA N, NAGAI S, SUZUKI S, et al. Electronic structure of three-dimensional graphyne[J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(16): 11146–11151.
- [43] LIN L H, PAN H Z, CHEN Y H, et al. Identifying the stacking style, intrinsic bandgap and magnetism of pristine graphdiyne[J]. *Carbon*, 2019, 143: 8–13.
- [44] BEHZAD S. Ab-initio calculation of electronic structure and optical properties of AB-stacked bilayer  $\alpha$ -graphyne[J]. *Phys E Low Dimens Syst Nanostr*, 2016, 83: 211–214.
- [45] ZHENG Q Y, LUO G F, LIU Q H, et al. Structural and electronic properties of bilayer and trilayer graphdiyne[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(13): 3990–3996.
- [46] GAO X, ZHU Y H, YI D, et al. Ultrathin graphdiyne film on graphene through solution-phase van der Waals epitaxy[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(7): eaat6378.
- [47] NARITA N, NAGAI S, SUZUKI S, et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family[J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(16): 11009–11014.
- [48] LUO G F, ZHENG Q Y, MEI W N, et al. Structural, electronic, and optical properties of bulk graphdiyne[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(25): 13072–13079.
- [49] ZHANG M J, WANG X X, SUN H J, et al. Enhanced paramagnetism of mesoscopic graphdiyne by doping with nitrogen[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 11535.
- [50] QIN X M, LIU Y, CHI B Q, et al. Origins of Dirac cones and parity dependent electronic structures of  $\alpha$ -graphyne derivatives and silagraphynes[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(33): 15223–15232.
- [51] JIAO Y, DU A J, HANKEL M, et al. Graphdiyne: a versatile nanomaterial for electronics and hydrogen purification[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(43): 11843–11845.
- [52] ZHANG Y Y, PEI Q X, WANG C M. Mechanical properties of graphynes under tension: a molecular dynamics study[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(8): 081909.
- [53] XIE C P, HU X L, GUAN Z Y, et al. Tuning the properties of graphdiyne by introducing electron-withdrawing/donating groups[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(32): 13542–13546.
- [54] CUI M, HU T T, CHEN L L, et al. Recent progress in graphdiyne for electrocatalytic reactions[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(24): 4843–4852.
- [55] BAI L, ZHENG Z Q, WANG Z Q, et al. Acetylenic bond-driven efficient hydrogen production of a graphdiyne based catalyst[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(5): 2247–2254.
- [56] LIU B K, XU L K, ZHAO Y S, et al. Heteroatoms in graphdiyne for catalytic and energy-related applications[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(35): 19298–19316.
- [57] MOHAJERI A, SHAHSAVAR A. Tailoring the optoelectronic properties of graphyne and graphdiyne: nitrogen/sulfur dual doping versus oxygen containing functional groups[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52: 5366–5379.
- [58] MOHAJERI A, SHAHSAVAR A. Tailoring the optoelectronic properties of graphyne and graphdiyne: nitrogen/sulfur dual doping versus oxygen containing functional groups[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52: 5366–5379.
- [59] LIU Y X, XUE Y R, HUI L, et al. Porous graphdiyne loading  $\text{CoO}_x$  quantum dots for fixation nitrogen reaction[J]. *Nano Energy*, 2021, 89: 106333.
- [60] GUO S Y, YAN H L, WU F, et al. Graphdiyne as electrode material: tuning electronic state and surface chemistry for improved electrode reactivity[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(23): 13008–13015.
- [61] SUN C H, SEARLES D J. Lithium storage on graphdiyne predicted by DFT calculations[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(50): 26222–26226.
- [62] HAO X J, HU F X, GU Y, et al. Molecularly assembled graphdiyne with atomic sites for ultrafast and real-time detection of nitric oxide in cell assays[J]. *Biosens Bioelectron*, 2022, 195: 113630.
- [63] SHANG H, ZUO Z C, ZHENG H Y, et al. N-doped graphdiyne for high-performance electrochemical electrodes[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 144–154.
- [64] GAO X, LI J, DU R, et al. Direct synthesis of graphdiyne nanowalls on arbitrary substrates and its application for photoelectrochemical water splitting cell[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(9): 1605308.
- [65] XUE Y R, GUO Y, YI Y P, et al. Self-catalyzed growth of Cu@graphdiyne core-shell nanowires array for high efficient hydrogen evolution cathode[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 858–866.
- [66] FANG Y, XUE Y R, HUI L, et al. *In situ* growth of graphdiyne based heterostructure: toward efficient overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 591–597.
- [67] ZUO Z C, SHANG H, CHEN Y H, et al. A facile approach for graphdiyne preparation under atmosphere for an advanced battery anode[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(57): 8074–8077.
- [68] MIN H, QI Y Q, CHEN Y H, et al. Synthesis and imaging of biocompatible graphdiyne quantum dots[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(36): 32798–32807.

- [69] XIE J N, WANG N, DONG X H, et al. Graphdiyne nanoparticles with high free radical scavenging activity for radiation protection[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(3): 2579–2590.
- [70] LI G, LI Y, QIAN X, et al. Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2611–2615.
- [71] LIU R, GAO X, ZHOU J Y, et al. Chemical vapor deposition growth of linked carbon monolayers with acetylenic scaffoldings on silver foil[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(18): 1604665.
- [72] MATSUOKA R, SAKAMOTO R, HOSHIKO K, et al. Crystalline graphdiyne nanosheets produced at a gas/liquid or liquid/liquid interface[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(8): 3145–3152.
- [73] WU L M, DONG Y Z, ZHAO J L, et al. Kerr nonlinearity in 2D graphdiyne for passive photonic diodes[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(14): e1807981.
- [74] YIN C, LI J Q, LI T R, et al. Catalyst-free synthesis of few-layer graphdiyne using a microwave-induced temperature gradient at a solid/liquid interface[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(23): 2001396.
- [75] MATSUOKA R, TOYODA R, SHIOTSUKI R, et al. Expansion of the graphdiyne family: a triphenylene-cored analogue[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(3): 2730–2733.
- [76] ZHOU J Y, GAO X, LIU R, et al. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(24): 7596–7599.
- [77] ZHAO F H, WANG N, ZHANG M J, et al. *In situ* growth of graphdiyne on arbitrary substrates with a controlled-release method[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(47): 6004–6007.
- [78] ZHAO F H, LI X D, HE J J, et al. Preparation of hierarchical graphdiyne hollow nanospheres as anode for lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127486.
- [79] YANG N L, LIU Y Y, WEN H, et al. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO<sub>2</sub>: from theory to experiment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1504–1512.
- [80] LV Q, SI W Y, YANG Z, et al. Nitrogen-doped porous graphdiyne: a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(35): 29744–29752.
- [81] ZHANG S L, DU H P, HE J J, et al. Nitrogen-doped graphdiyne applied for lithium-ion storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(13): 8467–8473.
- [82] JIANG T, CHEN K, WANG J J, et al. Nitrogen-doped graphdiyne nanowall stabilized dendrite-free lithium metal anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(48): 27535–27546.
- [83] ZOU H Y, RONG W F, LONG B H, et al. Corrosion-induced Cl-doped ultrathin graphdiyne toward electrocatalytic nitrogen reduction at ambient conditions[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(12): 10649–10655.
- [84] ZHANG M J, SUN H J, WANG X X, et al. Room-temperature ferromagnetism in sulfur-doped graphdiyne semiconductors[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(8): 5010–5016.
- [85] ZHAO Y S, YANG N L, YAO H Y, et al. Stereodefined codoping of sp-N and S atoms in few-layer graphdiyne for oxygen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(18): 7240–7244.
- [86] YANG Z, CUI W W, WANG K, et al. Chemical modification of the sp-hybridized carbon atoms of graphdiyne by using organic sulfur[J]. *Chemistry*, 2019, 25(22): 5643–5647.
- [87] ZHAO Z H, XIA Z H. Design principles for dual-element-doped carbon nanomaterials as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *ACS Catal*, 2016, 6(3): 1553–1558.
- [88] LIU R J, LIU H B, LI Y L, et al. Nitrogen-doped graphdiyne as a metal-free catalyst for high-performance oxygen reduction reactions[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19): 11336–11343.
- [89] LU T T, HU X L, HE J J, et al. Aqueous/solid state Zn-air batteries based on N doped graphdiyne as efficient metal-free bifunctional catalyst[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 106024.
- [90] DU H P, ZHANG Z H, HE J J, et al. A delicately designed sulfide graphdiyne compatible cathode for high-performance lithium/magnesium–sulfur batteries[J]. *Small*, 2017, 13(44): 1702277.
- [91] WANG N, HE J J, TU Z Y, et al. Synthesis of chlorine-substituted graphdiyne and applications for lithium-ion storage[J]. *Angewandte Chem Int Ed*, 2017, 56(36): 10740–10745.
- [92] HE J J, WANG N, YANG Z, et al. Fluoride graphdiyne as a free-standing electrode displaying ultra-stable and extraordinary high Li storage performance[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2893–2903.
- [93] REN X, LI X D, YANG Z, et al. Tailoring acetylenic bonds in graphdiyne for advanced lithium storage[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(7): 2614–2621.
- [94] DAI L M, XUE Y H, QU L T, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(11): 4823–4892.
- [95] YU H D, XUE Y R, HUI L, et al. Graphdiyne-based metal atomic catalysts for synthesizing ammonia[J]. *Natl Sci Rev*, 2020, 8(8): nwaa213.
- [96] ZHENG Z Q, WANG Z Q, XUE Y R, et al. Selective conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate on atom level catalysts[J]. *ACS Mater Au*, 2021, 1(2): 107–115.
- [97] ZOU H Y, RONG W F, WEI S T, et al. Regulating kinetics and thermodynamics of electrochemical nitrogen reduction with metal single-atom catalysts in a pressurized electrolyser[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(47): 29462–29468.
- [98] HE T W, MATTA S K, DU A J. Single tungsten atom supported on N-doped graphyne as a high-performance electrocatalyst for nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(3): 1546–1551.
- [99] WANG X, YANG Z, SI W Y, et al. Cobalt-nitrogen-doped graphdiyne as an efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions[J]. *Carbon*, 2019, 147: 9–18.
- [100] DU Y C, XUE Y R, ZHANG C, et al. Photoinduced electrocatalysis on 3D flexible OsO<sub>x</sub> quantum dots[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(18): 2100234.
- [101] LIN Y D, KANG H F, LIANG M X, et al. Hybrid nanostructured MnO<sub>2</sub> nanowire/graphdiyne with enhanced lithium-ion performance promoting by interfacial storage[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 526: 146457.
- [102] YU H D, XUE Y R, HUI L, et al. Graphdiyne-engineered heterostructures for efficient overall water-splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103928.
- [103] YU H D, XUE Y R, HUI L, et al. Efficient hydrogen production on a

- 3D flexible heterojunction material[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(21): 1707082.
- [104] FANG Y, XUE Y R, LI Y J, et al. Graphdiyne interface engineering: highly active and selective ammonia synthesis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(31): 13021–13027.
- [105] QI H T, YU P, WANG Y X, et al. Graphdiyne oxides as excellent substrate for electroless deposition of Pd clusters with high catalytic activity[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(16): 5260–5263.
- [106] ZHANG S S, CAI Y J, HE H Y, et al. Heteroatom doped graphdiyne as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(13): 4738–4744.
- [107] SI W Y, YANG Z, WANG X, et al. Fe, N-codoped graphdiyne displaying efficient oxygen reduction reaction activity[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 173–178.
- [108] WANG W, YAO F T, ZENG M, et al. Sp-nitrogen and  $\gamma$ -ray modulating multiply  $\gamma$ -graphyne for anchoring Pt nanoparticles to boost oxygen reduction activity and stability[J]. *Appl Mater Today*, 2022, 29: 101626.
- [109] YIN X P, TANG S F, ZHANG C, et al. Graphdiyne-based Pd single-atom catalyst for semihydrogenation of alkynes to alkenes with high selectivity and conversion under mild conditions[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(40): 20925–20930.
- [110] BARTOLOMEI M, CARMONA-NOVILLO E, GIORGI G. First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes' layers[J]. *Carbon*, 2015, 95: 1076–1081.
- [111] GU J X, MAGAGULA S, ZHAO J X, et al. Boosting ORR/OER activity of graphdiyne by simple heteroatom doping[J]. *Small Methods*, 2019, 3(9): 1800550.
- [112] CHEN X. Graphyne nanotubes as electrocatalysts for oxygen reduction reaction: the effect of doping elements on the catalytic mechanisms[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(43): 29340–29343.
- [113] CHEN X Z, ONG W J, KONG Z Z, et al. Probing the active sites of site-specific nitrogen doping in metal-free graphdiyne for electrochemical oxygen reduction reactions[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(1): 45–54.
- [114] KANG B T, WU S, MA J P, et al. Synergy of sp-N and sp<sup>2</sup>-N codoping endows graphdiyne with comparable oxygen reduction reaction performance to Pt[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(35): 16599–16605.
- [115] MA D W, LI T X, WANG Q G, et al. Graphyne as a promising substrate for the noble-metal single-atom catalysts[J]. *Carbon*, 2015, 95: 756–765.
- [116] SRINIVASU K, GHOSH S. Transition metal decorated graphyne: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 26021.
- [117] GAO Y, CAI Z W, WU X C, et al. Graphdiyne-supported single-atom-sized Fe catalysts for the oxygen reduction reaction: DFT predictions and experimental validations[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(11): 10364–10374.
- [118] LI X D, HAN G K, QIAN Z Y, et al.  $\pi$ -conjugation induced anchoring of ferrocene on graphdiyne enable shuttle-free redox mediation in lithium-oxygen batteries[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2022, 9(4): e2103964.
- [119] SHANG H, ZUO Z C, YU L, et al. Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(27): 1801459.
- [120] CHEN L X, JIANG M, LU Z L, et al. Two-dimensional graphdiyne-confined platinum catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(40): 47541–47548.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



闫星儒, 中国科学院化学研究所在读博士研究生, 主要从事石墨炔基电催化剂的可控制备及应用, 包括石墨炔基氧还原催化剂的构筑及其在锌空电池方面的应用研究。



黄长水, 研究员/教授, 博士生导师, 国家重点研发计划项目负责人。主要从事应用于能源存储、催化等领域的新型石墨炔基碳材料的设计和制备研究。科研成果先后在 *Chem. Rev.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Nat. Commun.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等国际学术期刊发表相关论文 150 余篇。作为“二维碳石墨炔”研究集体主要完成人获“中国科学院杰出科技成就奖”