

炔键赋予的石墨炔位点选择性修饰

王祖民¹, 杨乃亮¹, 于然波², 王 丹¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 生化工程国家重点实验室, 北京 100190; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 石墨炔是由 2 种不同杂化形式的碳原子拓扑有序构成的二维碳同素异形体。石墨炔中共存的 sp 和 sp^2 杂化碳原子使得表面电子局域不均匀分布, 从而为设计化学反应、位点选择掺杂、可控的原子负载提供了可能。本文从石墨炔独特的富炔结构出发, 总结了石墨炔的精准修饰技术: 1) 石墨炔与纳米颗粒复合, 利用金属-石墨炔的成键, 提升材料间的电荷转移; 2) 利用炔键所赋予的化学反应位点, 实现异质原子定点可控掺杂; 3) 利用石墨炔炔键电子与金属空轨道作用, 调控离子或原子的传输与锚定。石墨炔的炔键结构为发展新合成方法, 拓展材料在能源、催化等领域的应用提供了新的思路。

关键词: 石墨炔; 炔键化学; 二维材料; 精准制备; 催化材料

中图分类号: O613 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0390-15

网络出版时间: 2023-12-04



作为一种古老而又年轻的材料, 碳材料的发展与人类生活息息相关。碳元素可以通过 sp 、 sp^2 和 sp^3 3 种杂化形式构成多种多样的同素异形体。例如, 自然界中最广泛存在的金刚石和石墨, 和近些年来人工制备的无定形碳、碳纤维、富勒烯、碳纳米管和石墨烯等^[1]。但是, 这些碳材料主要是由单一的杂化形式(sp^2 或 sp^3)所构成。而构建拓扑有序的多重杂化态的碳材料, 例如: 将具有线性结构、无顺反异构和高共轭的 sp -C 引入到 sp^2 -C 之中, 将诱发新的电子结构, 引起了科学家的广泛关注^[2]。在 20 世纪中后期, 著名理论家 Baughman 就预测了同时具有 sp - sp^2 杂化碳的石墨炔的存在^[3], 但受限于合成技术, 该材料一直未被制备出来。2010 年, 李玉良院士团队在全球首次通过化学合成法成功地在铜片表面上合成了大面积(3.61 cm^2)的石墨炔薄膜, 开辟了碳材料研究的新领域^[4]。作为一种新兴的碳同素异形体, 二维石墨炔材料具有拓扑有序的 sp 和 sp^2 碳原子, 展现出与已发现碳材料不同的电子结构属性。石墨炔中多种杂化形式共存, 在保证其二维平面高度共轭的同时, 又赋予了石墨炔可调的分子

和电子结构, 从而带来了独特的电学、力学和光学性质。这些优异的特性使得石墨炔在能源催化(光催化^[5]及光电催化^[6]等)、能量存储(锂离子电池^[7]、钠离子电池^[8]、超级电容器^[9]等)、生物医学(生物检测^[10]、靶向药物^[11]及肿瘤治疗^[12]等)、水资源利用^[13]及气体分离^[14]等领域的应用研究中取得了一系列突破性成果。石墨炔自诞生以来, 一直聚焦着世界各国科学家的研究目光。

1 石墨炔的富炔结构

石墨炔是由不同数量的炔键将碳原子通过共轭连接形成的拓扑有序的二维平面碳材料, 其具有 $P6m$ 对称结构。根据由炔键所连接的碳的重复单元的差异, 石墨炔可以分为 α -石墨炔(丙二烯)、 β -石墨炔(双键)、 γ -石墨炔(苯环)等(见图 1a), 目前研究最为广泛、合成最为可控的是 γ -石墨炔。与传统的碳材料相比, γ -石墨炔同时存在 sp 与 sp^2 不同杂化形式的碳原子, 存在 4 种不同的碳键: $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (苯环, $1.41\text{ \AA}$), $C_{sp^2}-C_{sp}$ ($1.40\text{ \AA}$), $C_{sp}\equiv C_{sp}$ ($1.24\text{ \AA}$), 和 $C_{sp}-C_{sp}$ ($1.33\text{ \AA}$), 这种独特分子构型使石墨炔表

收稿日期: 2023-06-28。 修订日期: 2023-08-15。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932001)。

第一作者: 王祖民(1990—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 于然波(1972—), 女, 博士, 教授;

王 丹(1969—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-06-28. Revised date: 2023-08-15.

First author: WANG Zumin (1990—), male, Ph.D., Associated Professor.

E-mail: wangzm@ipe.ac.cn

Correspondent author: YU Ranbo (1972—), female, Ph.D., Professor.

WANG Dan (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ranboyu@ustb.edu.cn; danwang@ipe.ac.cn

面电荷局域不均匀地分布^[15]。另外, 根据不同的炔键数目, γ -石墨炔具有多种同素异形体, 如 1 个炔键连接苯环而形成的石墨一炔(GY), 2 个炔键连接形成的石墨二炔(GDY), 由 3 个炔键连接形成的 GY-3 和由 4 个炔键连接形成的 GY-4 等^[16]。其中, 石墨二炔目前可在简单、温和条件下化学合成, 是现阶段最常见也是研究最为广泛的石墨炔材料, 后文中提到的石墨炔如无特指均代表 γ 相的石墨二炔(GDY)。在物理层面, 石墨炔是一种半导体材料, 具有较小的禁带宽度, 因此表现出自然带隙(0.44~1.47 eV)和可与石墨烯和单壁碳纳米管相媲美载流子迁移率 [$10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]^[17-18]。而在化学层面, GDY 分子

结构中同时具有由苯环和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键, 其中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 占比为 67%, 晶格参数 $a=b=9.44 \text{ \AA}$ (见图 1b)。单层石墨炔为保持二维平面构型稳定一般在无限的扩展延伸中会形成一定的褶皱(见图 1c)。其次, 石墨炔中还存在由炔键和苯环中 18 个 C 原子构成的大三角形环, 即分子孔(孔径大约为 $2.5 \text{ \AA}$)。其中, GDY 材料的微观结构如图 1d~图 1f 所示。同时, 石墨炔层与层之间通过 van der Waals 力和 π - π 作用可形成层状堆叠结构(见图 1g), 其中三角形孔洞结构贯通构成了三维通道(见图 1h)。相较于石墨烯, GDY 中大量的炔键使其具有更大的结构灵活性和化学可修饰性^[17]。

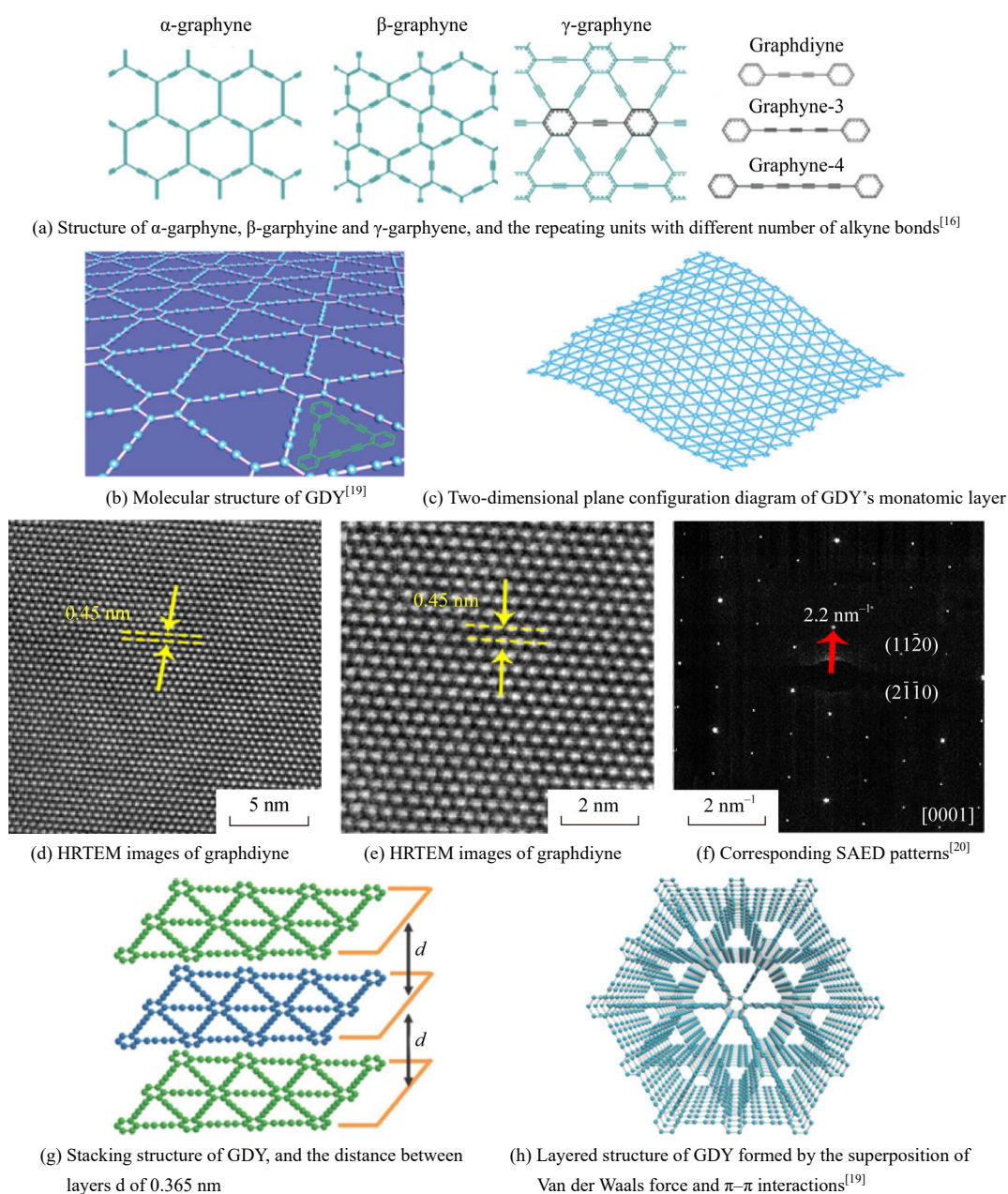


图 1 石墨炔的结构

Fig. 1 Structure of garphyne

与传统的碳材料相比, GDY 中的炔键赋予了它许多独特的属性。在合成上, 炔键赋予了自下而上的多种合成策略, 为新型石墨炔材料的制备提供了基础。例如, Bai 等^[21]分别以四苯甲烷(TPM)和三苯胺(TPN)为前体, 设计并合成了 2 种具有不同乙炔连接数的石墨炔材料。他们的合成方法能同时改变石墨炔中炔键的比例和形貌。Yang 等^[22]则报道了吡啶-石墨烯(PY-GY)、噻吩-石墨烯(PM-GY)和三嗪-石墨烯(TA-GY)的制备, 其中每个炔键由 2 个相邻的氮杂芳环连接。他们的研究表明, 利用炔键的化学反应可实现电子结构的精准调控, 实现了对 GDY 的物理性质(例如: 电导率、带隙、电荷分布)的调制。此外, 在石墨炔复合材料的制备中, 炔键的富电子特性和局域不均匀的电荷分布, 为石墨炔与异质材料复合、定点掺杂、杂原子锚定提供了充足而又明确的位点。因此, 石墨炔的炔键为提高 GDY 的性能和拓宽其在各种实用器件中的应用开辟了新的途径。

2 石墨炔-纳米颗粒复合材料

石墨炔的富炔结构使其具有独特的理化性质。理论计算表明, 在 2D-GDY 共轭网络中, sp 杂化碳原子有利于石墨炔与催化材料形成紧密接触。这显著区别于仅有 sp² 或 sp³ 杂化碳形成的同素异形体。富含 sp 杂化碳的结构能与其它活性组元(分子、纳米粒子等), 形成更大的电子云密度重叠, 因此产生强相互作用, 可加速电子转移, 并增强了催化材料的活性与稳定性。

例如, 当 GDY 与金属纳米颗粒复合时, sp-C 的缺电子特性会使金属纳米颗粒表面的电子云部分转移到 GDY 的炔键附近, 从而使暴露的金属纳米颗粒带部分正电荷, 这有利于金属纳米颗粒吸引带负电荷的颗粒(或基团)进行催化反应。Ren 等^[23]采用真空离子束溅射法在 GDY 纳米片表面沉积 Pt 纳米粒子(Pt NPs), 制备了 PtNPs/GDY 复合材料(见图 2c)。密度泛函理论(DFT)结果表明, Pt 和 GDY 可以通过 Pt 原子的 d_{z2} 轨道和 C 原子的 p 轨道形成电荷偏移(见图 2a 和图 2b), 即当 Pt 与 GDY 复合时, 材料界面处的电子云会产生明显的极化效应, 一部分 GDY 的电子会将转移到 Pt 团簇上, 并在其表面形成一个正极化区域, 有利于催化中心吸引带负电的 I₃⁻, 提高该材料的催化活性。另一方面, GDY 也有非常强的获得电子的能力, 可以很容易地从对电极获得电子, 将电解液中的 I₃⁻ 还原到 I⁻。该工作充分体现了 GDY 独特的易于获得和失去电子的电子转移增强

特性, 具有一种类似于“电子海绵”的性质。

此外, Wang 等^[24]报道了 TiO₂ 与 GDY 的相互作用, 并开发了一系列 TiO₂-GDY 复合催化材料。计算结果表明, 碳 2p 轨道能够作为杂质能级插入 TiO₂ 带隙之中, 使得 TiO₂-GDY 复合材料的电子更容易地借助杂质能级的过渡进行两步跃迁, 从而拓宽材料的光吸收范围(见图 2d~图 2e)。DFT 计算结果显示 TiO₂ 的不同晶面与不同碳材料的作用不同(见图 2f~图 2g)。比起石墨烯复合, TiO₂ 更易与 GDY 成键, 且获得更低的价带位置, 表现出更好的氧化能力。当用作降解二甲基蓝的光催化剂时, TiO₂-GDY 的反应速率要优于 TiO₂ 和 TiO₂-石墨烯(GR)复合材料^[25]。

3 石墨炔的杂原子掺杂

石墨炔所具有的 sp 和 sp² 的杂化碳原子带来了更高的化学活性, 为杂原子的定点引入提供了更大的可能性。杂原子的引入可改变石墨炔中的电荷分布, 为其在催化领域的应用奠定基础。到目前为止, 来自世界各地的科学家们, 已经通过多种化学手段对石墨炔进行了如氮(N-GDY)^[26-27]、氟(F-GDY)^[28]、氯(Cl-GDY)^[29-30]、硼(B-GDY)^[31]、磷(P-GDY)^[32]、氢(H-GDY)^[33]和硫(S-GDY)^[34]的掺杂。

以氮原子取代碳原子的位置是一种稳定的掺杂构型。通过对反应过程的调控, N 原子可掺杂入 GDY 的苯环和炔键中。氮的引入会改变近邻碳原子电荷分布, 从而改变对离子或原子亲和力。2014 年, 研究人员通过在 NH₃/Ar 混合气的氛围中加热 GDY, 实现了氮的掺杂。将其应用于燃料电池的氧还原反应(ORR)时发现, 相较于商业 Pt/C, 催化剂 N-GDY 有更好的稳定性和甲醇耐受性^[26]。2017 年, LV 等首先将吡啶与 GDY 混合以制备掺 N 的 GDY, 然后将其进一步在氨气气氛中煅烧获得 N 掺杂量更高的 GDY, 即 N'N-GDY。这种两步掺 N 的材料同样表现出与 Pt/C 相当的 ORR 活性, 以及更优异的稳定性和抗中毒能力^[27]。研究人员还发现氯原子的掺杂有利于 N₂ 还原过程, 将氯原子取代掉 sp-C 原子, 可以开发出新型的固氮电催化剂。例如, 2019 年 Zou 等^[30]通过 Cl₂ 腐蚀法制备了氯掺杂的超薄 GDY(Cl-GDY)。在反应过程中 Cl 不仅会将块体 GDY 剥离成薄片, 还能在高温 C≡C 断裂时, 掺杂到 sp-C 的位置, 从而形成 Cl-GDY。密度泛函理论计算得出 Cl 引入后, N₂ 还原过程中决速步的结合能相较于掺杂前显著降低, 更利于 N₂ 的还原。

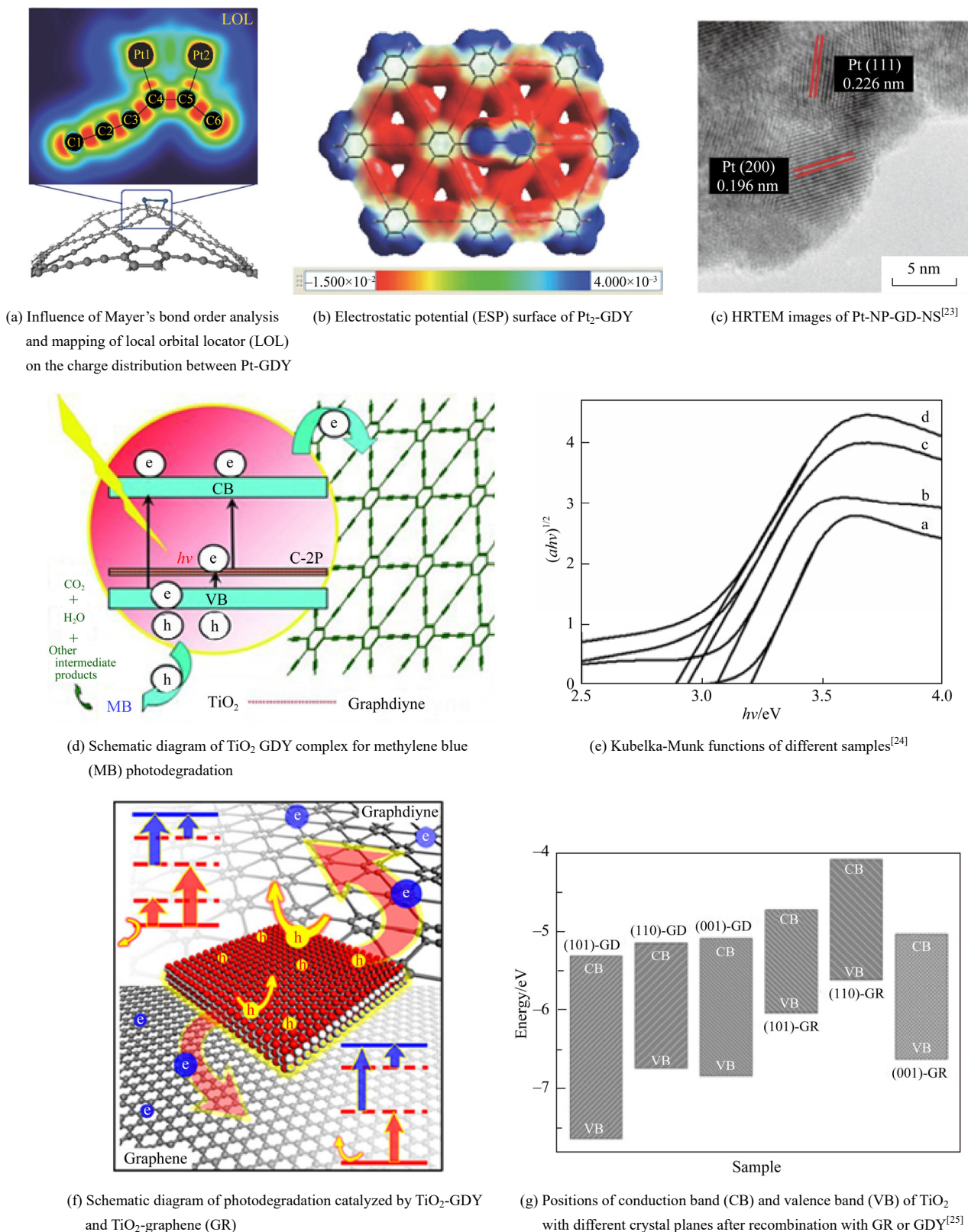


图 2 石墨炔与纳米粒子的复合
Fig. 2 Composition of garphyne and nanoparticles

与单一元素掺杂相比, 2 种或多种元素掺杂的碳材料可通过协同效应进一步改善催化性能。例如, 2018 年, Zhao 等^[35]将硫与氮元素一起引入了石墨

炔中, 并且分析了硫和氮原子的空间距离和它们的协同效应之间的关系。当氮和硫之间的距离通常不超过 7.5 Å 时, 会产生明显的协同效应。优化的掺

杂构型与空间距离可以明显提升催化活性。该工作实现并提出了位点可控的掺杂将对协同效应的产生和催化材料的优化起到至关重要的作用。

3.1 石墨炔的位点可控掺杂

3.1.1 sp-N 掺杂 氮掺杂碳材料的催化活性与掺杂原子的构型密不可分。在石墨炔发现之前, 碳材料多以单一的 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子所构成, 掺杂位点不具有选择性。根据其取代位置的不同, 一般可以细分为石墨氮, 吡啶氮, 吡咯氮和游离在边缘的氨基氮等。但在石墨炔中, 由于 $C\equiv C$ 的存在, 给通过化学反应设计特殊杂化形式的 N 掺杂提供了可能性。2018 年, 科学家们首次实现了 GDY 的位点可控掺杂, 并获得了一种新的氮掺杂形式即 sp-N。在典型的实验中, 首先将块体石墨炔通过氧化剥离获得薄层石墨炔, 再将其与三聚氰胺混合, 在氩气环境下高温处理, 通过周环反应得到 sp-N 掺杂的薄层石墨炔。通过理论分析与原位热重-质谱联用证实了反应机理如下(见图 3a): 首先, 三聚氰胺热解产物片段 $NHCNH_2^+$ 与 GDY 的炔键发生反应, 形成五元碳氮杂环(中间体 I, 步骤 I 的产物)。然后, C1-C2 键在高温下断裂, 形成中间体 II。在第 3 步中, 高温破坏 C3-C4 键形成中间体 III。最后, 在高温下, 片段 $CH_2NCH_2^+$ 与 GDY 分离, N 原子取代 sp-C 的位置, 形成 sp-N 掺杂的 GDY(sp-NFLGDY-1)。由于不同的吸附位点和周环反应方向, sp-NFLGDY-2 也有可能通过类似的工艺形成。将该材料应用于 ORR 实验, 结果显示, 随着 sp-N 含量的增加, 材料的催化活性逐渐提高。综合考虑所有实验数据以及密度泛函理论计算结果, 确认了该高催化活性来源于 sp-N 的掺杂。由于 sp-N 比吡啶 N 和石墨 N 具有更大的负电荷密度, 诱导了近邻 C 原子更大的正电荷密度, 加速材料表面的 O_2 吸附和电子传递, 带来了更高的催化活性。Koutecky-Levich 曲线证明了 sp-N-GDY 催化的 ORR 过程在动力学上是一级反应, 其电子转移数为 3.9, 接近 4 电子反应, 表明其对 ORR 反应具有高的选择性(见图 3c)。同时, 该 sp-N-GDY 催化剂在碱性和酸性条件下都表现出优异的性能(见图 3d~图 3e), 碱性条件下催化活性甚至可媲美商业 Pt/C 催化剂, 酸性条件下性能优于其它非金属催化剂。而 sp-N-GDY 的耐甲醇性和稳定性均优于商用 Pt/C。sp-N 掺杂的石墨炔是目前已知的综合性能最好的非金属 ORR 催化材料, 对促进燃料电池的商业化进程具有重大意义。这项研究表明, 石墨炔中的炔键为杂原子的精准引入、新的掺杂形

式的获得至关重要, 可以理性的进行 GDY 电子结构的调控以提升催化性能。同时, 化学位点明确的 sp-N 原子的掺杂为开发石墨炔与其它非金属元素结合, 开发新的高性能碳基催化材料铺平了道路^[36]。

3.1.2 基于 sp-N 掺杂石墨炔的催化材料 在前述研究中, 研究人员指出制备 sp-N 掺杂的石墨炔要依次经过如下 2 个关键步骤: 1) 三聚氰胺分解产物 $NHCNH_2^+$ 与石墨炔中 sp-C 原子发生加成, 形成五元杂环; 2) 煅烧过程中发生周环反应, N 原子取代 C 原子的位置。但是该反应的中间体并未通过实验加以获得。因此, 王丹团队在后续的研究中, 比较了该五元杂环中间体与利用叠氮化合物进行点击反应所生成产物的相似性, 提出将叠氮分子通过点击反应接枝到石墨炔的炔键上, 进而形成五元杂环, 然后通过周环反应获得 sp-N-GDY 的新思路。他们通过建立模型反应和荧光标记, 证实了反应中间体的形成; 通过原位热重-质谱联用和原位热重-红外联用表征, 证明了周环反应的发生(见图 4a)。该研究首次从实验上证明了 sp-N 掺杂的机理, 打开了反应的“黑盒子”。不仅如此, 计算结果显示, 相比较于其它掺杂形式的 N 原子, sp-N 的掺杂更利于强化 CO_2 的吸附及还原过程中间体的稳定, 从而实现了更高活性、更高选择性的催化 CO_2 到 CH_4 (见图 4b)。实验结果同样指出 sp-N 掺杂后所产生的活性位点能够催化 CO_2 进行 $8e^-$ 反应形成 CH_4 。通过比较图 4c 中的反应自由能, 可以发现在 sp-N 掺杂的石墨炔中, $*CO$ 质子化为 $*CHO$ 所需的热力学能量仅为 -0.81 eV , 该步骤不再是限制因素。值得注意的是, $*COOH$ 和 $*CO$ 在 sp-N-GDY 上的吸附自由能 (ΔG_{ads}) 分别为 -0.45 eV 和 -0.23 eV , 为 CO 质子化、进行深度还原提供了巨大的潜力(见图 4d~图 4e)。据报道, 紧密的 $*CO$ 结合和合适的 $*CO$ 质子化能垒有利于 CO_2 电还原生成 CH_4 , 这进一步说明 sp-N 的掺杂为 CO_2 电催化还原提供了理想的活性位点。该结果也可以通过原位漫反射红外 Fourier 变换光谱 (DRIFTS) 来证明。对于 sp-N-GDY(eGDY-Click-700) 和不含 sp-N 的 GDY(eGDY-NH₃-600) 进行表征(见图 4f~图 4g), sp-N-GDY 在 1520 、 1670 cm^{-1} 具有更强的信号, 其可归属于 CO_3^* (包括双齿和单齿) 和 CO_2^* 物种, 这是后续生产 C_1 燃料的重要中间体。此外, 在 CO_2RR 过程中, 在 sp-N-GDY 中可以检测到 1375 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 的信号, 其是 CH_3^* 基团的特征峰, 这被认为是 CO_2 转化为 CH_4 的关键中间体, 表明 sp-N 的掺杂在 CO_2 向 CH_4 的电还原中具

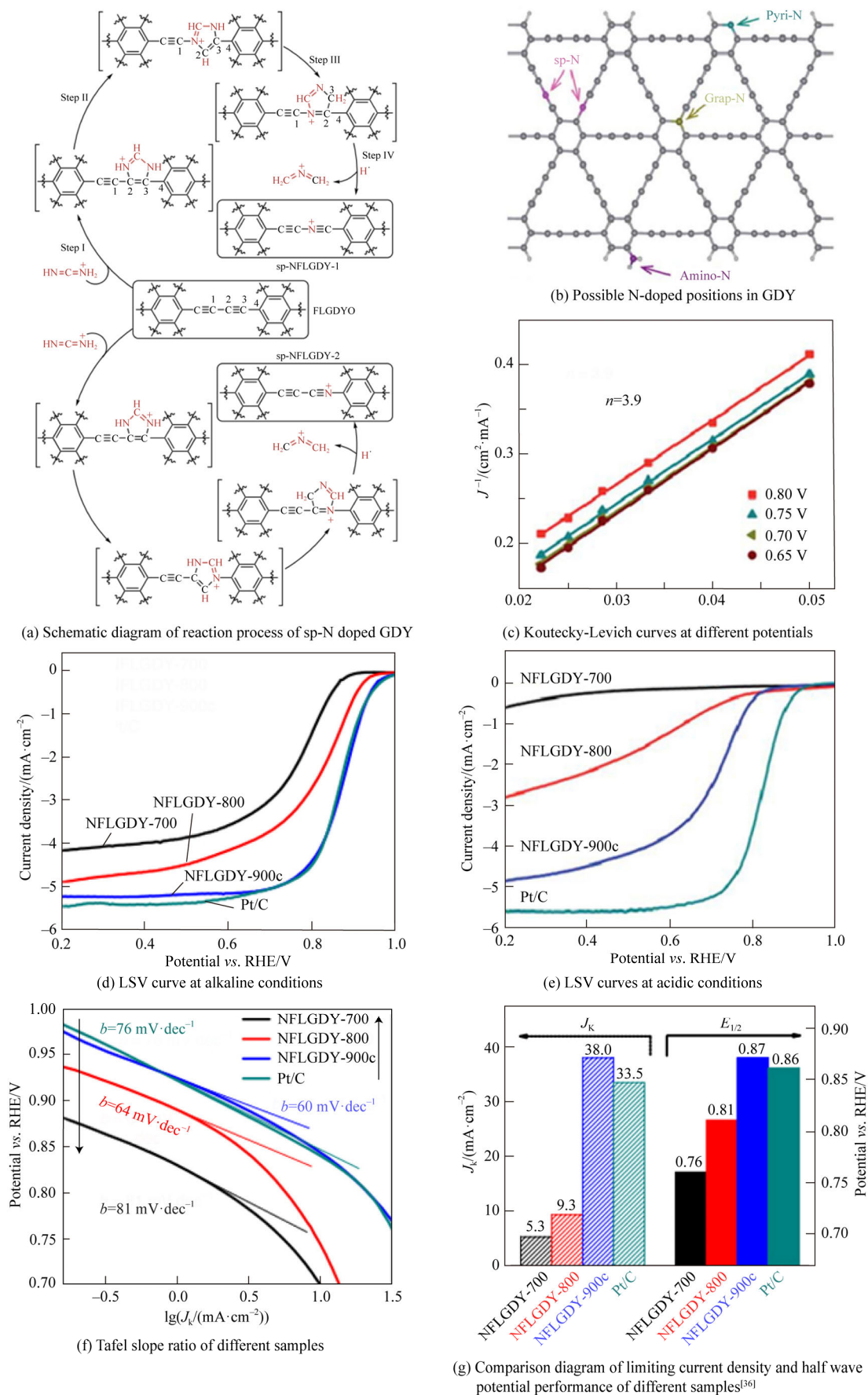
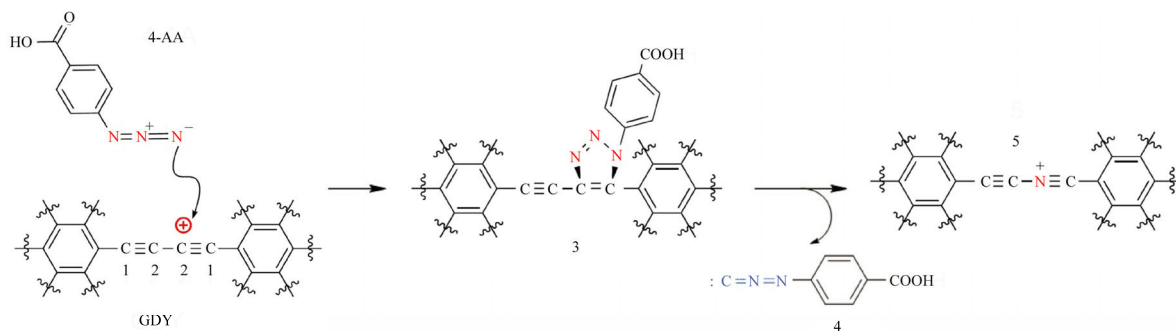
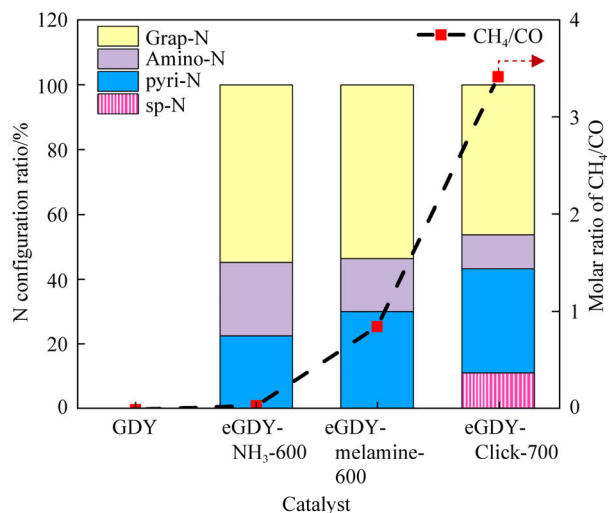
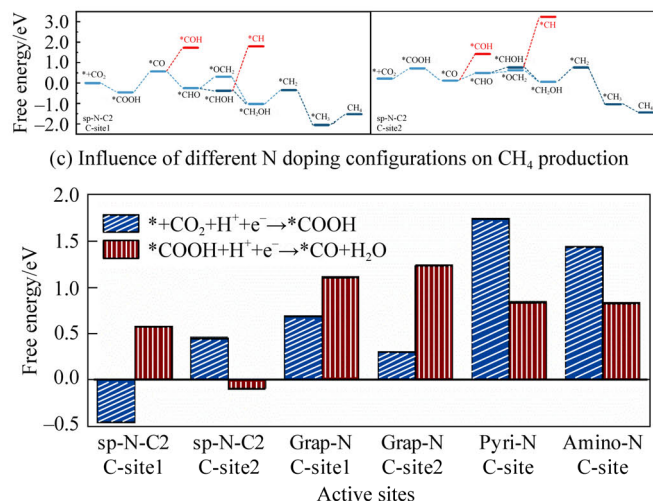
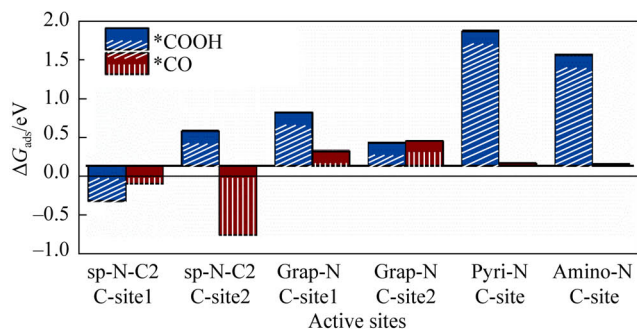
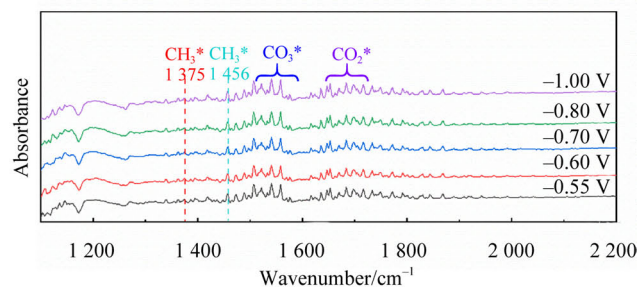
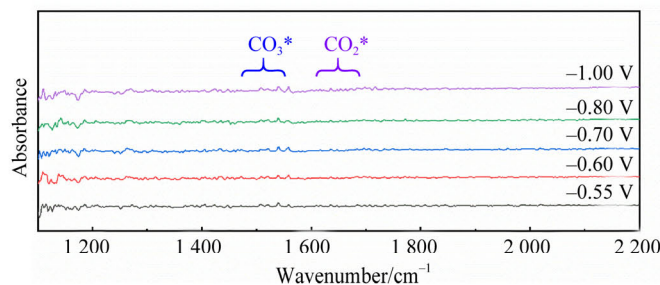


图 3 石墨炔的 sp-N 掺杂机理及其催化性能

Fig. 3 Mechanism and catalytic performance of sp-N doped GDY



(a) Schematic diagram of the mechanism for preparing sp-N doped GDY based on click reaction

(b) Relationship between N doping type and CH₄ catalytic selectivity(d) Influence of different N doping configurations on CH₄ production(e) Influence of different N doping configurations on CH₄ production(f) *In-situ* DRIFTS spectroscopy of the reaction intermediate of CO₂RR on eGDY-Click-700 (with sp-N)(g) *In-situ* DRIFTS spectroscopy of the reaction intermediate of CO₂RR on eGDY-NH3-600 (without sp-N)^[37]图4 点击反应制备 sp-N 掺杂石墨炔的机理及其 CO₂ 还原性能和机理研究Fig. 4 Mechanism of sp-N doped GDY through click reaction and the performance and mechanism study of CO₂ electrocatalytic reduction

有高催化活性。以上结果,进一步证实了 sp-N 这种特殊的掺杂形式,对调控催化活性和选择性的巨大潜力^[37]。

研究发现 sp-N 在电化学催化反应中起着至关重要的作用,但是一般 N 以多种形式共存,且占比不同。选择合适的氮源,提高高活性 N 原子的占比极为重要但极具挑战。Zhao 等^[38]开发了一种有效的策略,通过提高掺杂剂的浓度来促进化学反应正向移动,有效提升了 sp-N 掺杂的比例。研究发现,在相似的 N 含量下,更高的 sp-N 占比表现出更高的 ORR 电流密度和更高的开路电压。将其用作锌-空电池的阴极材料,其峰值功率密度可达到 195.7 mW/cm^2 ,已超过了商业 Pt/C 催化剂的峰值功率。同时,恒流放电曲线显示,该非金属催化剂的稳定性优于 Pt/C 催化剂,这为合理设计高性价比、高性能、高稳定的非金属催化材料开辟了道路。

同时,多种元素共掺杂可通过协同效应,显著提升碳材料的催化性能。密度泛函理论计算表明,B 和 N 的加入可以有效提升 GDY 的催化活性^[39]。王丹团队^[40]继续发展 sp-N-GDY 体系,在 sp-N 掺杂的情况下,再引入新的杂原子。例如由 sp-N 和 B 原子共掺杂的 GDY 电荷离域更明显,更容易促进电子转移过程,进而获得了活性最高的非金属 HER 催化材料。此外,该团队通过改进的热解方法制备了 sp-N, S 共掺杂的 GDY 非金属催化材料,并发现 N 和 S 的协同效应与 2 个杂原子之间的距离紧密相关。新的 sp-N 原子掺杂位点赋予了新的 N 和 S 之间的相对位置,使得有机会深入了解 N, S 杂原子掺杂对协同提升非金属催化材料活性的机理。实验结果表明,空间位置明确的 sp-N 和 S 原子发挥了有效的协同作用,sp-N 的引入可以显著降低催化剂的过电位,而 S 原子的引入增加了析氧反应(OER)的电流密度^[35]。

4 石墨炔的原子锚定

GDY 的二维平面拓扑有序的分布着具有特定尺寸的分子孔道。该分子孔以及周围的富炔结构赋予了独特的局域电子分布。因此,调控堆积孔的尺寸及周围环境将会显著影响物质的传递过程,从而将石墨炔应用于更多领域。

4.1 离子传输

GDY 的大比表面积和多孔通道使其成为理想的离子调节平台:一方面石墨炔提供了更多的离子储存位点,可以用作活性金属离子的宿主网络;另

外该 C-18 孔道也为离子的传输提供了通道。研究人员通过修饰,可改变分子孔的大小,或改变孔周围原子,进而来提高器件性能。李玉良团队首次合成了块状 GDY,并将其应用于锂离子电池。所得到的 GDY 基电池在 500 mA/g 的电流密度下,400 次循环后可逆容量为 $520 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[41]。2017 年,李玉良团队制备了基于 HEB 的 1、3、5 位氯原子取代的新单体,合成氯取代的 GDY。DFT 计算结果显示,氯取代 GDY 具有更大的孔径(约为 1.6 nm),为锂离子提供了更大的垂直方向的输运通道和更多的储锂位点,从而带来了更高的容量,其在 50 mA/g 的电流密度下容量达到 $1\,150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[29]。随后,He 等^[41]成功地合成了 F 取代的 GDY,通过控制孔道结构,将锂存储在 C—F 的半离子键和分子孔中,锂电池的性能获得了进一步提高,其在 50 mA/g 的电流密度下,可逆容量达到 $1\,700 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

除了提升电池的容量之外,石墨炔对电池的快充性能也起到了积极的贡献。锂离子电池的快速充电能力受到锂离子在电池系统中传输动力学缓慢的严重限制。针对这一挑战,李玉良团队提出了用于快速充电的自扩展锂离子通道的解决思路。研究结果显示,炔炔和烯炔的自发可逆转换可以实现锂离子通道的改变。在电池循环过程中,GDY 的炔键与锂离子的相互作用,可驱动化学键的炔烯转变,构建自膨胀型锂离子传输通道,降低锂离子传输的能垒,允许锂离子快速扩散,从而有效消除严重的电压极化和锂金属镀层。因此,GDY 电极表现出自加速的锂离子面内/面外迁移特性和快速的充电能力;即使在低温($-10\text{ }^\circ\text{C}$)大倍率充电条件(6 C , $1\text{ C}=744 \text{ mA/g}$)下,该电池仍表现出高达 $342 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量与长达 22 000 次的循环寿命^[42]。

将二维 GDY 构建层三维多孔堆积结构,能够提供更多的活性位点并增强传质,促进离子在不同层之间的快速转移。Wang 等^[43]通过改进的 Glaser-Hay 反应制备了三维多孔 GDY,堆积的孔隙可作为离子储存位点。将它用于钠电池,在电流密度为 1 mA/g 时,容量可达到 $405 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Shang 等^[7]以 3D 铜纳米线为模板,制备了三维 GDY,并将其应用于锂金属电池。GDY 中的杂化碳原子使得锂沉积在堆积的孔隙内,有效地抑制了锂枝晶的形成,从而提高了电池的安全性和循环寿命。

石墨炔可控的孔洞使得其在分离提纯领域具有良好的应用前景。具有不同孔尺寸的 GDY 可以应用于小分子、原子或离子的选择性分离,而改变单

体的尺寸和进行杂原子修饰可有效调整物质的透过率。Cranford 等^[44]通过分子动力学模拟证明,在环境温度和压力下,具有单原子层厚度的 GDY 只需 0.11~0.03 eV 的能量就可使单个 H₂ 通过 GDY 的分子孔,从而实现从合成气中高效分离氢气。Zhou 等^[45]表明,多层 GDY 允许如氦和氢等轻气体发生快速的 Knudsen 型渗透,而重的惰性气体(如氙),则表现出强烈的抑制流。此外, Ma 等^[46]制备了具有不同孔尺寸的 GDY 衍生物薄膜实现了乙炔和乙烯的分离。此外,理论计算预测,具有孔结构的石墨炔可以应用于海水淡化,其可截留离子,而允许水分子通过,表现出高的渗透性和选择性。在压力的驱动下,水分子可以穿过单层石墨炔均匀分布的分子孔,而阻挡离子透过(见图 5a~图 5b)。Xue 等^[47]的仿真结果显示, α -石墨炔、 β -石墨炔和石墨炔-3 具有完全的离子排斥和更高速度的水传输能力(见图 5c~图 5d),其海水淡化效果甚至优于反渗透(RO)膜,成为了海水淡化的潜在候选。

基于此,协同利用石墨炔的光声耦合特性,王丹研究团队将 GDY 应用于界面光热蒸水。光热蒸水由于仅依靠太阳光、无需耗电就可实现水体净化,不受地域限制,被视为一种经济、绿色而高效的水体净化途径。但在传统的蒸发过程中,微量的非挥发性金属离子会通过与水分子结合而带入凝结水中。对于常规金属离子,低浓度的残留离子并不影响人体的健康。而对于放射性元素,其排放标准极为严苛,常规的光热蒸水难以实现对这类元素的有效去除。与海水淡化类似, GDY 的孔道不仅阻挡了金属离子的通过。同时, GDY 的炔键中的 π 电子与金属的空轨道之间存在很强的相互作用,利用这种强相互作用,可将放射性金属离子截留在蒸发膜上,实现了水体中放射性金属离子的有效去除。Zhan 等^[48]进一步将 GDY 序构成中空多壳层结构——HoMS (见图 5e),提升了光热转换和水分子传递,光热蒸水速率达到 2.7 kg/(m²·h) (见图 5f)。对含 Sr²⁺和 Cs⁺离子放射性水体经 GDY-HoMS 净化后,离子浓度可降低 6~7 个数量级,达到中国国家放射性水体海洋排放标准;含 U(VI)的废水甚至可达到饮用水标准(见图 5g)。

4.2 金属原子锚定

由于高的原子利用率和独特的表面电子结构,单原子催化表现出极高的催化活性,从而引起了大家的广泛关注。但其稳定性、原子载量以及结构和价态的不确定性等问题仍面临挑战。找到合适的基

底负载原子,不仅有望解决上述难题,更有望带来催化性能的提升。GDY 具有 sp 和 sp² 杂化轨道,允许 π/π^* 电子朝向垂直于炔键的任何方向旋转,它很容易与周围的金属原子相互作用。GDY 炔键的独特性质使其成为锚定金属原子的合适载体。更为有趣的是,与其它单原子体系不同,金属原子在石墨炔表面的锚定后价态更趋向于零价,进而带来独特的催化属性^[49]。

利用富炔结构的特性、空间限域效应和 GDY 与金属原子之间不完全的电荷转移,李玉良团队在 2018 年成功地实现了零价金属原子在 GDY 表面的锚定,开发了一系列原子催化材料。最先见诸报道的零价金属原子催化剂是 Ni⁰/GDY 和 Fe⁰/GDY^[50]。他们在室温下水溶液中通过电化学还原方法将镍原子(0.278%)和铁原子(0.680%)锚定在 GDY 表面上(见图 6a)。高角环形暗场扫描透射显微图像(HAADF-STEM, 见图 6b~图 6c)和扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS, 见图 6d~图 6e)显示 Ni 和 Fe 以单原子形式分散在石墨炔表面。X 射线吸收近边结构(XANES, 见图 6f~图 6g)的测量结果和理论计算结果(见图 6h~图 6j)进一步证明了 GDY 上 Ni 和 Fe 原子的价态趋近为零。将该材料应用于酸性条件下的析氢反应(HER)时, Fe⁰/GDY 表现出相比 Ni⁰/GDY 和纯 GDY 更高的活性。他们认为高催化活性源于 GDY 和金属原子间独特的不完全电荷转移(见图 6k),而这样的电荷转移又提升了催化材料的稳定性,零价的金属原子催化材料在反应后没有发生聚集。基于 GDY 的原子催化材料的出现克服了传统单原子催化体系中原子易于迁移和聚集的问题。在这一开创性工作的启发下,一系列基于 GDY 的零价金属原子催化材料 Mo/GDY^[51]、Pd/GDY^[52]、Co/GDY^[53]、Cu/GDY^[54]和 Pt/GDY^[55]已先后开发出来。

Du 等^[56]用密度泛函理论研究了不同数目的 Fe 原子锚定在 GDY 孔道内的 CO₂ 还原性能。结果显示, Fe 原子与 GDY 三角孔两侧的 4 个碳原子稳定结合;而 Fe 原子向其它位置移动的势垒高达 3.41 eV,证实了石墨炔原子催化体系的稳定性。铁原子的引入带来了最高的甲烷生成活性和选择性。这项研究意味着精准调控 GDY 中锚定原子的数量可优化电化学反应过程,从而指导新的原子催化体系开发。更进一步,李玉良研究团队^[20]将原子催化拓展到异质双金属原子催化材料体系。他们通过简单的吸附法实现了 Cu 和 Er 双金属原子的负载, HAADF 和 DFT 优化的结果证实了 Cu 和 Er 原子均匀分散锚定在

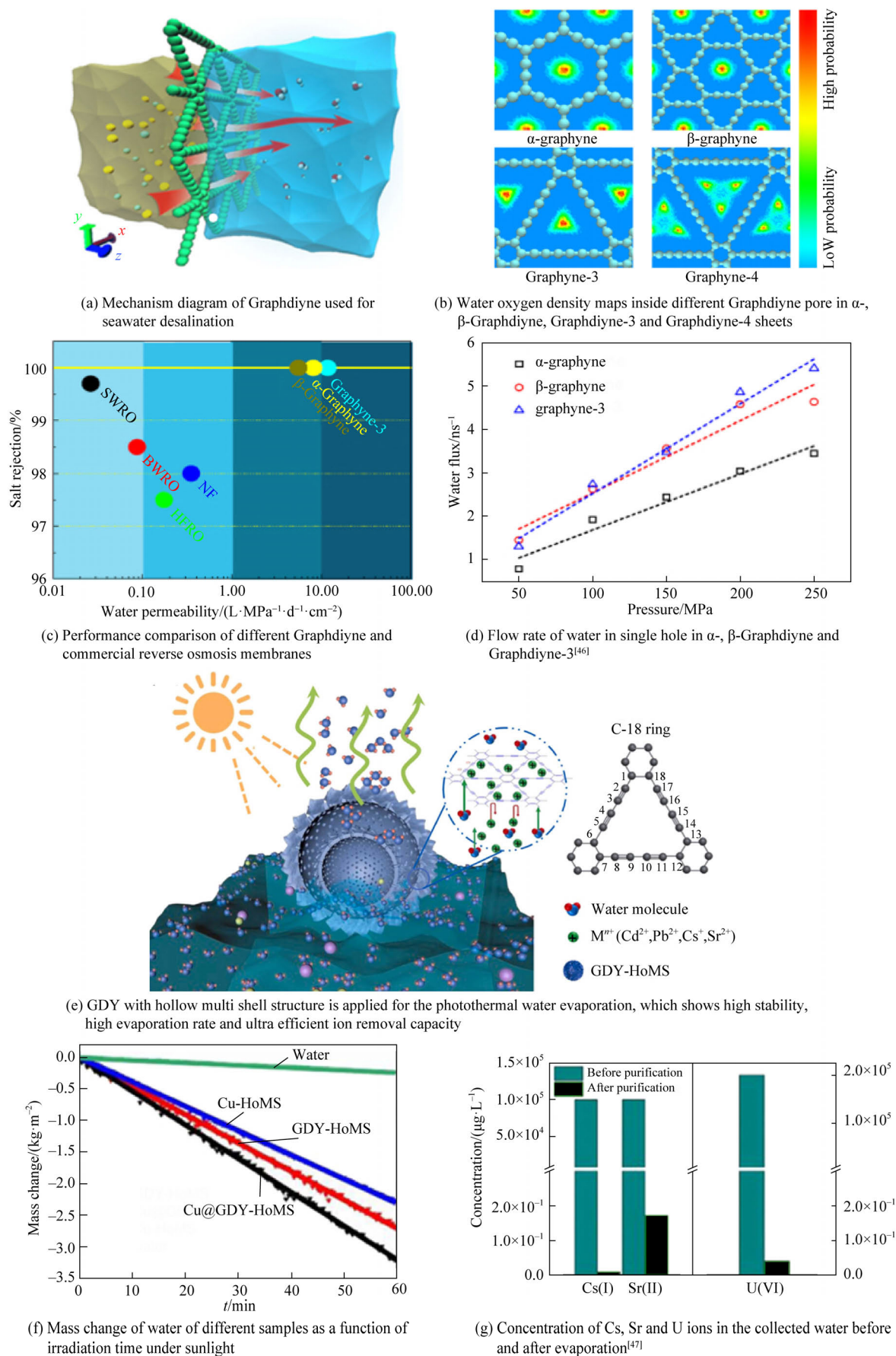


图 5 利用石墨炔的离子传输性能应用于海水淡化和光热蒸发

Fig. 5 Application of ion transport property of GDY in seawater desalination and photothermal evaporation

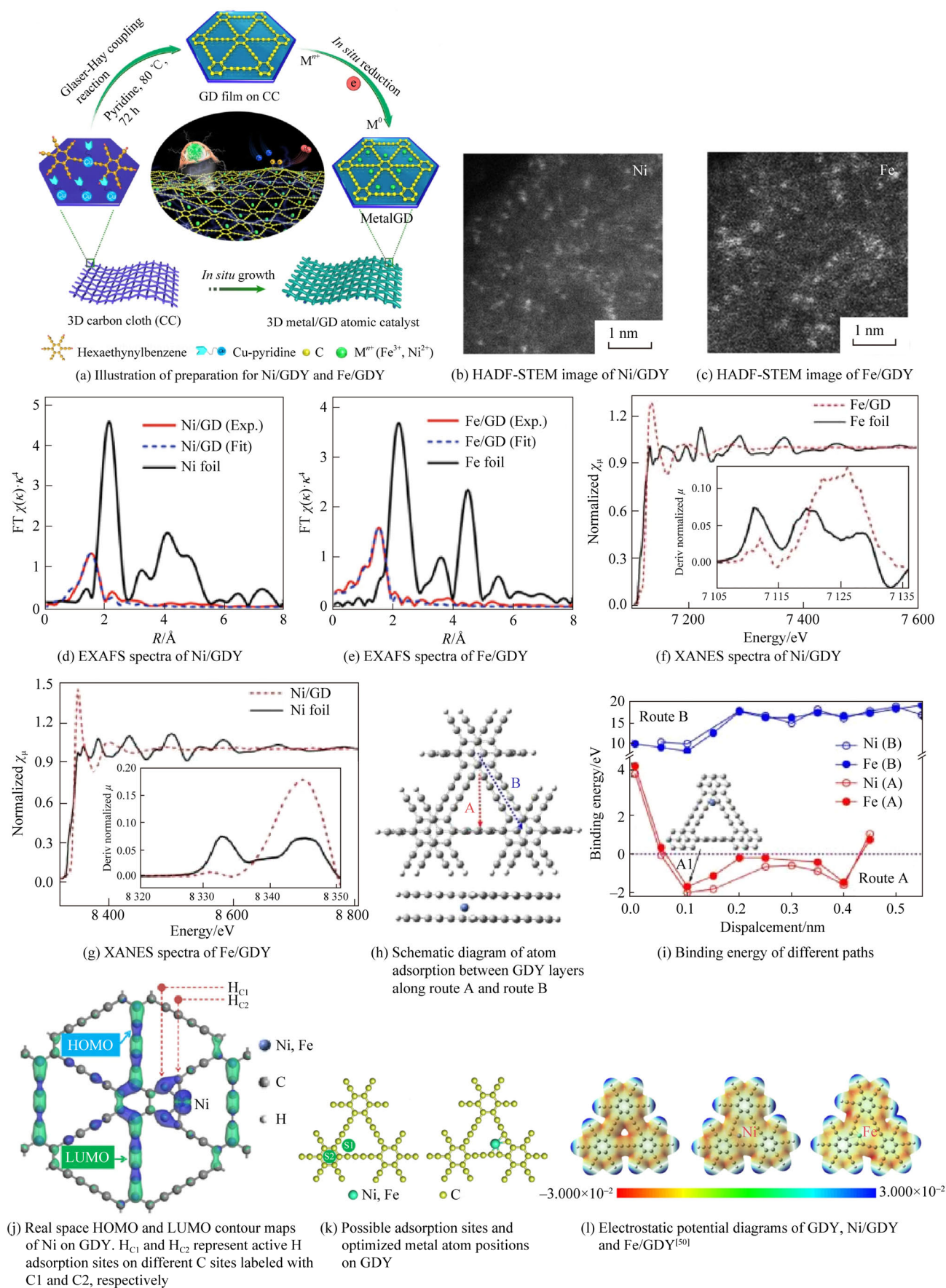


图6 利用 GDY 锚定的零价原子催化剂
Fig. 6 GDY anchored zero valent atom catalyst

GDY 表面。双原子的协同提高了光生电子的传输能力, Cu,Er-GDY 的光还原 CO_2 制备 CO 产率高达 $181.04 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 相对于 GDY、Cu-GDY 和 Er-GDY 提高了 38 倍、12 倍和 6 倍。同时 Er 协助反应物种的吸附, 实现了中间体在 Cu 和 Er 位点间的传递和分步解离, 优化了反应路径, 实现了 CO 产物选择性的提升($\sim 97.6\%$)。

5 总结与展望

石墨炔是一种由 sp -和 sp^2 -杂化碳原子拓扑组成的新型二维碳材料。由于其高度共轭、富含炔键、具有规则有序的孔洞和可调的电子结构, 引起了材料、化学、物理、信息、生物、和环境等多学科领域的广泛关注。GDY 的成功合成为碳材料的研究和发展带来了新的活力, 为碳材料在能量转换与存储、光学、电学和磁学等诸多领域的研究提供了平台, 为变革性材料的开发提供了巨大的机会。十余年的研究使我们意识到在该领域仍然存在许多挑战和机遇。

首先, 开发大规模、高品质、低成本的石墨炔合成技术, 将为理论研究和实际应用提供坚实的材料基础。同时, 除 GDY 外, 其它类型的石墨炔(如 GY、GY-3 和 GY-4)的制备方法仍处于探索阶段。获得新的石墨炔材料, 将为拓展该领域, 明晰构效关系提供新的支撑。

其次, 石墨炔的炔键赋予了更多的可设计性。目前科学家们已经取得了一定的研究进展, 但仍有很大的发展空间。基于炔键, 设计化学反应对提升非金属催化材料的性能具有重要意义。合成出具有精确结构的石墨炔及其衍生物, 控制炔键的反应程度、官能化方式, 将有效扩展石墨炔“炔化学”的范围和深度。

最后, 需要更加精确操纵石墨炔的孔结构。从分子孔到纳米孔的精准调控, 将加深对原子、离子在 GDY 中传输与锚定的理解, 并充分发挥其结构优势。精确控制金属元素的锚定位点、原子数量、原子种类对于开发原子催化材料, 提升催化活性、选择性和稳定性至关重要。

石墨炔独特的富炔和孔洞结构为精准合成与可控制备提供了无限可能。相信通过科学家们的不断尝试, 这种独特的二维材料将逐渐走到实际应用中, 发挥其不可替代的作用。希望本文基于石墨炔炔键的理解能够为读者提供新的视角, 从而帮助读者了解这种拥有中国自主知识产权的新材料, 为石墨炔材料的开发提供帮助。

参考文献:

- [1] INAGAKI M, KANG F, TOYODA M, et al. Advanced materials science and engineering of carbon[J]. MRS Bull, 2013, 39: 1018.
- [2] WANG Y Z, YANG P J, ZHENG L X, et al. Carbon nanomaterials with sp^2 or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review[J]. Energy Storage Mater, 2020, 26: 349–370.
- [3] BAUGHMAN R H, ECKHARDT H, KERTESZ M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms[J]. J Chem Phys, 1987, 87(11): 6687–6699.
- [4] LI G X, LI Y L, LIU H B, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. Chem Commun, 2010, 46(19): 3256–3258.
- [5] LI J, ZHU L, TUNG C H, et al. Engineering graphdiyne for solar photocatalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(22): e202301384.
- [6] ZHOU X, FU B H, LI L J, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne encapsulated cuprous oxide photocathode for efficient and stable photoelectrochemical water reduction[J]. Nat Commun, 2022, 13: 5770.
- [7] 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.
- [8] HUANG H H, LI K N, FAN X F, et al. Storage of Na in layered graphdiyne as high capacity anode materials for sodium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(44): 25609–25618.
- [9] KRISHNAMOORTHY K, THANGAVEL S, CHELORA VEETIL J, et al. Graphdiyne nanostructures as a new electrode material for electrochemical supercapacitors[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(3): 1672–1678.
- [10] PARVIN N, JIN Q, WEI Y Z, et al. Few-layer graphdiyne nanosheets applied for multiplexed real-time DNA detection[J]. Adv Mater, 2017, 29(18): 1606755.
- [11] LIU J M, CHEN C Y, ZHAO Y L. Progress and prospects of graphdiyne-based materials in biomedical applications[J]. Adv Mater, 2019, 31(42): 1804386.
- [12] JIN J, GUO M Y, LIU J M, et al. Graphdiyne nanosheet-based drug delivery platform for photothermal/chemotherapy combination treatment of cancer[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(10): 8436–8442.
- [13] GAO X, ZHOU J Y, DU R, et al. Robust superhydrophobic foam: A graphdiyne-based hierarchical architecture for oil/water separation[J]. Adv Mater, 2016, 28(1): 168–173.
- [14] LIU Q, LI J Q, HADJICHRISTIDIS N. Graphdiyne aerogel architecture via a modified Hiyama coupling reaction for gas adsorption[J]. Chem Commun, 2023, 59(15): 2165–2168.
- [15] 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.
- [16] 詹舒辉, 赵亚松, 杨乃亮, 等. 石墨炔孔结构: 设计、合成和应用[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(2): 333–348.
ZHAN Shuhui, ZHAO Yasong, YANG Nailiang, et al. Chem J Chin Univ, 2021, 42(2): 333–348.
- [17] 赵亚松, 张丽娟, 齐健, 等. 石墨二炔及其电子转移增强特性[J]. 物理化学学报, 2018, 34(9): 1048–1060.
ZHAO Yasong, ZHANG Lijuan, QI Jian, et al. Acta Phys Chim Sin, 2018, 34(9): 1048–1060.

- [18] GAO X, LIU H B, WANG D, et al. Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(3): 908–936.
- [19] 黄长水, 李玉良. 二维碳石墨炔的结构及其在能源领域的应用[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(6): 1314–1329.
HUANG Changshui, LI Yuliang. *Acta Phys Chim Sin*, 2016, 32(6): 1314–1329.
- [20] ZHANG C, XUE Y R, ZHENG X C, et al. Loaded Cu-Er metal iso-atoms on graphdiyne for artificial photosynthesis[J]. *Mater Today*, 2023, 66: 72–83.
- [21] 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.
- [22] YANG Z, SONG Y W, REN X, et al. A universal way to prepare graphyne derivatives with variable band gap and lithium storage properties[J]. *Carbon*, 2021, 182: 413–421.
- [23] REN H, SHAO H, ZHANG L J, 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(12): 1500296.
- [24] WANG S, YI L X, HALPERT J E, et al. A novel and highly efficient photocatalyst based on P25–graphdiyne nanocomposite[J]. *Small*, 2012, 8(2): 265–271.
- [25] YANG N L, LIU Y Y, WEN H, et al. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified TiO₂: From theory to experiment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1504–1512.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] LI J, YI Y, ZUO X, et al. Graphdiyne/graphene/graphdiyne sandwiched carbonaceous anode for potassium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 3163–3172.
- [29] WANG N, HE J J, TU Z Y, et al. Synthesis of chlorine-substituted graphdiyne and applications for lithium-ion storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(36): 10740–10745.
- [30] ZOU H Y, ARACHCHIGE L J, RONG W F, et al. Low-valence metal single atoms on graphdiyne promotes electrochemical nitrogen reduction via M-to-N₂ π -backdonation[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(24): 2200333.
- [31] 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]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(15): 3968–3973.
- [32] SHEN X Y, LI X D, ZHAO F H, et al. Preparation and structure study of phosphorus-doped porous graphdiyne and its efficient lithium storage application[J]. *2D Mater*, 2019, 6(3): 035020.
- [33] AUTRETO P A S, DE SOUSA J M, GALVAO D S. Site-dependent hydrogenation on graphdiyne[J]. *Carbon*, 2014, 77: 829–834.
- [34] YANG Z, CUI W W, WANG K, et al. Chemical modification of the sp-hybridized carbon atoms of graphdiyne by using organic sulfur[J]. *Chem A Eur J*, 2019, 25(22): 5643–5647.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] LIU B K, ZHAN S H, DU J, et al. Revealing the mechanism of sp-N doping in graphdiyne for developing site-defined metal-free catalysts[J]. *Adv Mater*, 2022: 2206450.
- [38] ZHAO Y S, WAN J W, YANG N L, et al. Sp-Hybridized nitrogen doped graphdiyne for high-performance Zn–air batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 7987–7992.
- [39] 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.
- [40] ZHAO Y S, YANG N L, WANG C D, et al. Boosting hydrogen evolution reaction on few-layer graphdiyne by sp-N and B co-doping[J]. *APL Mater*, 2021, 9(7): 071102.
- [41] 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.
- [42] AN J, ZHANG H Y, QI L, et al. Self-expanding ion-transport channels on anodes for fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(7): e202113313.
- [43] WANG K, WANG N, HE J J, et al. Preparation of 3D architecture graphdiyne nanosheets for high-performance sodium-ion batteries and capacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(46): 40604–40613.
- [44] CRANFORD S W, BUEHLER M J. Selective hydrogen purification through graphdiyne under ambient temperature and pressure[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4587–4593.
- [45] ZHOU Z H, TAN Y T, YANG Q, et al. Gas permeation through graphdiyne-based nanoporous membranes[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1–6.
- [46] MA H, YANG B B, WANG Z, et al. A three dimensional graphdiyne-like porous triptycene network for gas adsorption and separation[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(44): 28299–28305.
- [47] XUE M M, QIU H, GUO W L. Exceptionally fast water desalination at complete salt rejection by pristine graphyne monolayers[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(50): 505720.
- [48] ZHAN S H, CHEN X B, XU B, et al. Hollow multishelled structured graphdiyne realized radioactive water safe-discharging[J]. *Nanotoday*, 2022, 47: 101626.
- [49] FU X L, ZHAO X, LU T B, et al. Graphdiyne-based single-atom catalysts with different coordination environments[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(16): e202219242.
- [50] 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): 1–10.
- [51] 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.
- [52] YU H D, XUE Y R, HUI L, et al. Graphdiyne-based metal atomic catalysts for synthesizing ammonia[J]. *Natl Sci Rev*, 2021, 8(8): nwaa213.

- [53] ZHENG Z Q, WANG Z Q, XUE Y R, et al. Selective conversion of CO₂ into cyclic carbonate on atom level catalysts[J]. ACS Mater Au, 2021, 1(2): 107–115.
- [54] SHI G D, XIE Y L, DU L L, et al. Constructing Cu–C bonds in a graphdiyne-regulated Cu single-atom electrocatalyst for CO₂ reduction to CH₄[J]. Angew Chem Int Ed, 2022, 61(23): e202203569.
- [55] HUI L, XUE Y R, XING C Y, et al. Highly loaded independent Pt⁰ atoms on graphdiyne for pH-general methanol oxidation reaction[J]. Adv Sci, 2022, 9(16): 2104991.
- [56] HE T W, ZHANG L, KOUR G, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide on precise number of Fe atoms anchored graphdiyne[J]. J CO₂ Util, 2020, 37: 272–277.

Selective Modification of Graphdiyne Sites Endowed by Alkyne Bonds

WANG Zumin¹, YANG Nailiang¹, YU Ranbo², WANG Dan¹

(1. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Graphyne is a two-dimensional carbon allotropy that consists of different hybrid forms of carbon atoms in topological order. In different kinds of graphyne, carbon atoms undergo a rich bonding process through sp and sp² hybridization, *i.e.*, aromatic bonds, single bonds, and triple bonds, forming electron covalent frameworks and pores. Different bond lengths provide a higher structural flexibility and make coordination environmental regulation easier. For instance, the coexistence of sp and sp² hybrid carbon atoms in graphdiyne (*i.e.*, a typical and only artificially synthesized graphyne) makes the surface local electrons distributed unevenly, which makes it possible to design chemical reactions, site selective doping, and controllable atomic loading. The effective synthesis of graphdiyne (GDY) has thus brought a vitality to the research and development of carbon materials, providing a platform for carbon materials in various fields such as energy conversion and storage, optics, electronics, and magnetism, and having opportunities for the development of transformative materials. This unique alkyne bond rich structure provides almost infinite possibilities for the precise GDY tailoring towards different specific application scenarios. This review thus represented recent development on the GDY modifications and the corresponding functionalities of alkyne bonds.

The precise modifications of graphdiyne (GDY) with the unique acetylene rich structure can be summarized as follows:

1) Compounding graphdiyne with nanoparticles (NPs), or the formation of metal graphdiyne bonding to enhance the charge transfer between materials. The structure rich in sp carbon can hybridize with other active components (such as molecules and NPs) to form a larger electron cloud density overlap, resulting in intense interactions. The composition with NPs can accelerate electron transfer and enhance the activity and stability for catalysis. GDY is easy to obtain and lose electrons, which is referred as an “electron sponge” property. A portion of GDY electrons can transfer with the hybrid across the interface. The electron cloud at a polarized region generates unique electron transfer enhancement characteristics.

2) Utilizing acetylene bonds as the chemical reaction sites to achieve controlled doping of heteroatoms at desired sites. The sp and sp² hybrid carbon atoms have a higher chemical activity, providing greater possibilities for the targeted introduction of heteroatoms. Especially, the triple bonds can create a form of nitrogen doping (*i.e.* sp-N) through pericyclic reaction and click reaction. Some work reveal a clear upward trend with the concentration of sp-N for ORR, OER and CO₂RR reaction. Meanwhile, the doping of sp-N atoms with clear chemical sites paves a way for the development of high-performance carbon based catalytic materials *via* precise site modifications. Furthermore, optimized doping configuration and suitable spatial distance can enhance a catalytic activity when doping multiple elements. These findings clearly demonstrate that GDY can control the doping at desired sites for synergistic effects and catalytic performance optimization.

3) The regulation of ions or atoms transportation or anchoring metal atoms. The two-dimensional plane topology of GDY is orderly distributed with molecular pores of specific sizes. The molecular pore and the surrounding acetylene rich structure endow it with a unique localized electron distribution. Therefore, regulating the size of stacking pores and the surrounding environment will affect the mass transfer process, thus applying graphene into more fields like seawater desalination and photothermal steaming evaporation. More importantly, the electrons from alkyne bond can interact with the metal empty orbits. The unique properties of GDY make it a suitable carrier for anchoring single metal atoms. The anchored metal atoms on the surface of GDY tends to be in zero valence, which in turn brings unique catalytic properties.

Summary and prospects Graphene is a novel two-dimensional carbon material composed of sp and sp² hybrid carbon atom topologies. This material has attracted widespread attention in various fields such as materials, chemistry, physics, information, biology, and the environment due to its high conjugation, abundant acetylene bonds, regular ordered pores, and adjustable electronic structure, which still has many challenges and opportunities in the future.

1) Developing large-scale, high-quality, and low-cost synthesis technology can provide a solid material foundation for theoretical research and practical applications. The preparation methods for other types of graphene (such as GY, GY-3, and GY-4) are still in the exploratory stage. Obtaining novel graphene materials will expand the application field and clarify the structure-activity relationship.

2) The alkyne bonds of graphene provide more designability. Designing chemical reactions based on alkyne bonds is of great significance for improving the performance of non-metallic catalytic materials. Synthesizing graphene and its derivatives with precise structures, controlling the degree of reaction and functionalization of alkyne bonds can effectively expand the scope and depth of “alkyne chemistry”.

3) A more precise manipulation of the pore structure of graphene is needed. The precise regulation from molecular pores to nanopores will deepen the understanding of the atoms/ions transport and anchoring in GDY, and fully leverage its structural advantages. Accurately controlling the anchoring points, atomic numbers, and atomic types of metal elements is crucial for developing atomic catalytic materials, enhancing catalytic activity, selectivity and stability.

The unique rich alkyne bond and pore structure of graphene provide infinite possibilities for the precise synthesis and controllable preparation. This review can provide a reference to understand the development of graphene materials for various applications.

Keywords graphdiyne; alkyne bond chemistry; two-dimensional materials; precise preparation; catalytic materials