

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201910058

www.dxhx.pku.edu.cn

化学课堂新知识：新型碳材料——石墨炔

商虹*, 顾宇, 王英滨

中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

摘要: 我国科学家李玉良院士首次用化学方法成功制备了石墨炔, 得到了不同领域科研工作者的广泛关注并迅速发展成为新研究领域和热点。作为一种新型的碳材料, 石墨炔具有独特的孔洞结构和电子结构, 研究表明它在能源、催化等领域具有重要的潜在应用。本文介绍了石墨炔的理论预测、实验制备及其在储能方面和催化方面的研究现状和发展趋势。将这种具有中国自主知识产权的新型碳材料引入到大学化学的相关课堂教学中, 可以拓展学生的科研学术视野, 提高本科生的学习兴趣及科研素养。

关键词: 碳材料; 石墨炔; 电化学性能; 催化性能

中图分类号: G64; O6

A New Carbon Material: Graphdiyne

Hong Shang*, Yu Gu, Yingbin Wang

School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, P. R. China.

Abstract: Since the first successful chemical synthesis of graphdiyne by the group of Prof. Yuliang Li, this material is attracting much attention and becoming a new research focus and field. As a new carbon allotrope, graphdiyne has a unique three-dimensional pore structure and electronic structure, thus, can be applied in energy storage devices and the fields of catalyst. This article briefly describes theoretical calculation prediction and development of the new material, in particular, its electrochemical property and catalytic property. Introducing this new carbon material into the related teaching of chemistry knowledge of university can expand the academic vision of scientific research and improve the learning interest and scientific research literacy of the undergraduates.

Key Words: Carbon material; Graphdiyne; Electrochemical property; Catalytic property

1 引言

碳元素广泛存在于自然界中, 是地球上一切生命的基础。碳有 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化态, 不同杂化态可以形成不同的碳的同素异形体, 例如, sp^3 杂化碳可以形成金刚石、不定形碳; sp^2 杂化碳可以形成富勒烯、碳纳米管、石墨烯。这些碳材料是目前材料科学最为活跃的研究领域之一, 展示出重大的科学意义和研究价值, 同时也激起了科研工作者对新型碳的同素异形体的研究兴趣, 尤其是由 sp 杂化碳形成的碳材料, 这是由于 sp 杂化碳形成的碳碳三键是高共轭的线性结构并具有更丰富的电子排布等特点。

理论化学家 Baughman^[1]最早提出了由 sp^2 和 sp 杂化碳形成的石墨炔结构可以稳定存在, 这引起了众多科研工作者的尝试。直到 2010 年, 中科院化学所李玉良院士团队^[2]在铜箔表面通过六炔基

收稿: 2019-10-28; 录用: 2019-12-16; 网络发表: 2020-02-03

*通讯作者, Email: shanghong@cugb.edu.cn

基金资助: 中央高校基本科研业务费(2652018053); 中国地质大学(北京)2019 年度本科教育质量提升计划建设项目(649199111010)

苯的化学原位生长首次成功制备了大面积的石墨炔薄膜,实现了石墨炔从理论预测到实验测试的跨越。石墨炔是由 sp 杂化的 1,3-二炔键和 sp^2 杂化的苯环直接连接形成的二维平面结构,它具有丰富的碳化学键、大共轭体系、较多的活性位点、优良的化学稳定性、可控的杂原子掺杂。石墨炔层与层之间通过范德华力和 π - π 相互作用堆积,形成了具有 18 个碳原子三维孔道结构,因此,石墨炔同时具有二维平面材料和三维多孔材料的特征,并且可以通过合成不同单体利用自下而上法调控孔径大小、杂原子含量及精确位置,如图 1 所示。石墨炔特殊的电子结构和孔洞结构使其在光电、电子、能源及催化等领域具有重要的潜在应用价值。

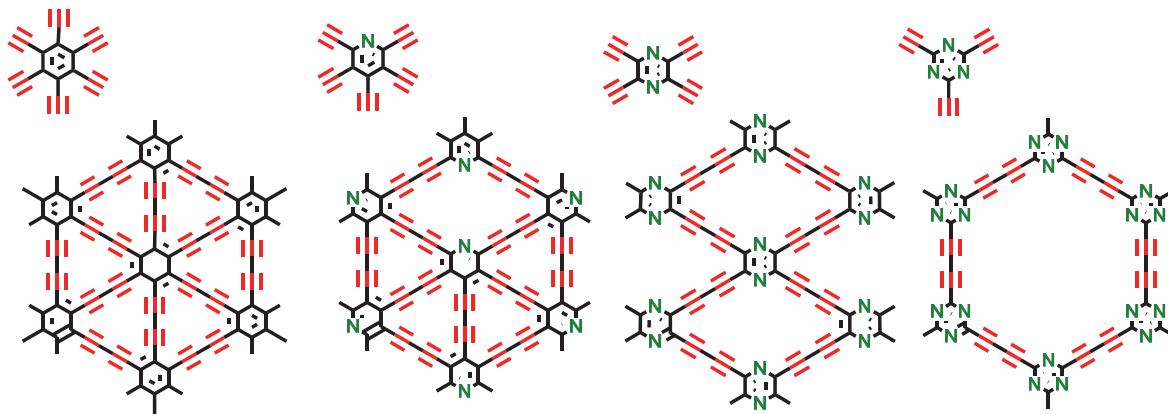


图 1 石墨炔及不同氮掺杂石墨炔的结构示意图

石墨炔的成功制备,开辟了人工化学合成制备碳族同素异形体的先例,并逐渐形成了一个新方向,引起了国际不同领域研究人员的高度重视和深入研究,著名杂志 *Materials Today*、*Nano Technology* 和 *Nature China* 等都先后对这一新型碳材料进行专题评述。本文将对石墨炔的理论预测、实验制备及其在储能和催化方面的研究进展进行介绍,在大学化学的相关章节中引入具有中国自主知识产权的石墨炔这一研究前沿,可以让本科生认识我国的科研现状,提高本科生的学习兴趣及科研素养。

2 石墨炔的理论预测

1968 年,理论化学家 Baughman^[1]通过理论计算推测由 sp^2 与 sp 杂化碳形成的碳炔材料可以稳定存在。1997 年, Haley^[3]提出石墨二炔(GDY)是最稳定的含有二乙炔连接基团的碳族同素异形体。石墨炔分子内有三种类型的碳碳键,分别为苯环芳香键(理论计算键长为 0.142 nm);连接 $C=C$ 和 $C\equiv C$ 的单键(理论计算键长为 0.134 nm); $C\equiv C$ 键(理论计算键长为 0.120 nm)。石墨炔中苯环、 $C\equiv C$ 键构成具有 18 个碳原子的大三角形环孔洞,其孔径约为 0.25 nm。 sp 和 sp^2 杂化的炔键和苯环,使石墨炔拥有二维单原子层平面构型,为了保持结构的稳定性,在无限的平面扩展延伸过程中,会形成一定的褶皱;同时二维石墨炔的层与层之间通过范德华力和 π - π 相互作用堆积,形成三维层状结构;18 个碳原子组成的三角形孔洞在空间上构成均匀分散的三维孔道。因此,石墨炔既具备二维平面材料的特点,又具有三维多孔材料的特性。下面将重点介绍其在锂电及催化中的理论预测。

锂在石墨中的扩散方式是面内扩散,也就是层间扩散。与石墨不同的是,石墨炔同时有二维平面结构和三维孔道结构,锂在其中有面内和面外两种扩散方式,这使得石墨炔在锂离子电池方面具有很好的应用潜力。2012 年, Ghosh 课题组^[4]通过理论计算对石墨炔的储锂性能进行了研究,得到石墨炔与金属锂离子可以形成 $C_{18}Li_8$ 的结构,其理论比容量为 $788.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,远远超过现在商业用的石墨负极材料(C_6Li),证明了石墨炔是一种理想的储锂材料,可以作为锂离子电池的高能量密度存

储的负极材料。

同时具有 sp 和 sp^2 杂化碳的石墨炔具有特殊的电子结构。通过第一性原理计算显示, 石墨炔具有天然的带隙能, 其电子和空穴迁移速率也高于其他材料, 可以应用于光催化领域; 由于炔键的存在, 石墨炔中部分碳原子带正电荷, 能够促进氧气的分解, 可以作为电催化还原氧反应(ORR)的催化剂; 另外, 石墨炔可以吸附金属原子, 从而构筑高效的电催化析氧(OER)和电催化析氢(HER)催化剂。

3 石墨炔的制备与应用

3.1 石墨炔的制备

六炔基苯是制备石墨炔的理想单体, 但其在空气中不稳定, 自身可以发生交叉偶联反应, 是科研工作者制备过程中的难题。实验表明, 通过惰性气体的保护可以避免六炔基苯的氧化变质, 同时降低反应前体的浓度也可以有效减少六炔基苯自身的交叉偶联反应。2010年, 李玉良院士课题组^[2]以铜箔为生长基底和催化剂, 在吡啶溶液中由六炔基苯在铜箔表面发生高度有序的炔炔偶联反应并不断生长, 从而成功制备了大面积(3.61 cm^2)的石墨炔薄膜。石墨炔的成功制备, 是世界上首次通过化学的方法获得的全碳材料, 开辟了人工化学合成碳同素异形体的先例。随后, 石墨炔的制备方法得到更多的探索和改良, 如模板法、加热法、液液界面法、气相沉积法等^[5-8], 并用拉曼光谱 Raman、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等一系列方法对其表征。

3.2 石墨炔的应用

石墨炔独特的分子构型和电子结构, 使其具有优异的电学、光学和光电性能, 在电子、储能、催化、光电等领域具有重要的应用前景。本文将重点介绍其在锂电池及催化领域中的应用。

3.2.1 石墨炔在电池中的应用

石墨炔是理想的锂离子电池负极材料。石墨炔的形貌改变、杂原子的掺杂及共轭结构的增大, 都会有效增加材料中储存锂离子的活性位点, 从而提高石墨炔作为锂离子电池负极材料的电学性质及储锂性能。

在铜纳米线上进行石墨炔的原位生长可以制备超薄石墨炔纳米片, 它表现出优异的电化学性能, 包括高比容量、优异的速率性能、长的循环寿命, 即使在 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下长期循环之后, 仍然可以获得高达 $449.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量(图 2)^[9]; 氯原子掺杂石墨炔能够提高更多的活性位点并构成大孔洞结构来储存锂离子, 使得氯掺杂石墨炔在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行充放电测试, 电池比容量可达到 $1150\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下其比容量为 $500\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 并可循环 200 圈不衰减^[10]; 富氢石墨炔薄膜可以作为柔性电极材料, 氢原子的引入增加了石墨炔的比表面及电导性, 并利于锂原子的结合和传输扩散, 从而使锂离子电池的比容量及性能得到显著提高, 这为柔性电极材料的设计及制备提供了方法及思路^[11]。

石墨炔的高导电性和固有的面内传输孔道能够加速电子和离子的传输, 结合石墨炔在基底表面的易原位生长的制备优势, 可以将其作为电极(如硅电极^[12]、氧化物电极^[13]等)的包覆材料, 有效地解决电极在长期循环过程中导致的导电网络崩塌及界面接触问题, 提高比容量和循环稳定性能。

另外, 石墨炔在钠离子电池、超级电容器等能源存储器件中也有重要的潜在应用。

3.2.2 石墨炔在催化中的应用

作为一种新的碳同素异形体, 具有特殊的电子结构的石墨炔, 在催化领域展现了巨大优势及潜力。

利用水热法使石墨炔与二氧化钛通过 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 形成复合材料, 表现出比纯二氧化钛、二氧化钛碳纳米管复合材料以及二氧化钛与石墨烯复合材料更优越的光催化性能^[14]; 石墨炔-CdSe 复合材料用作光电化学水裂解电池的空穴转移层, 暴露在 Xe 灯下, 其电流密度在中性水溶液中可以达到 $70\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 另外, 其在光电阴极的析氢中法拉第效率超过三次以上能够达到 $(90\pm 5)\%$, 并在 12 h 内

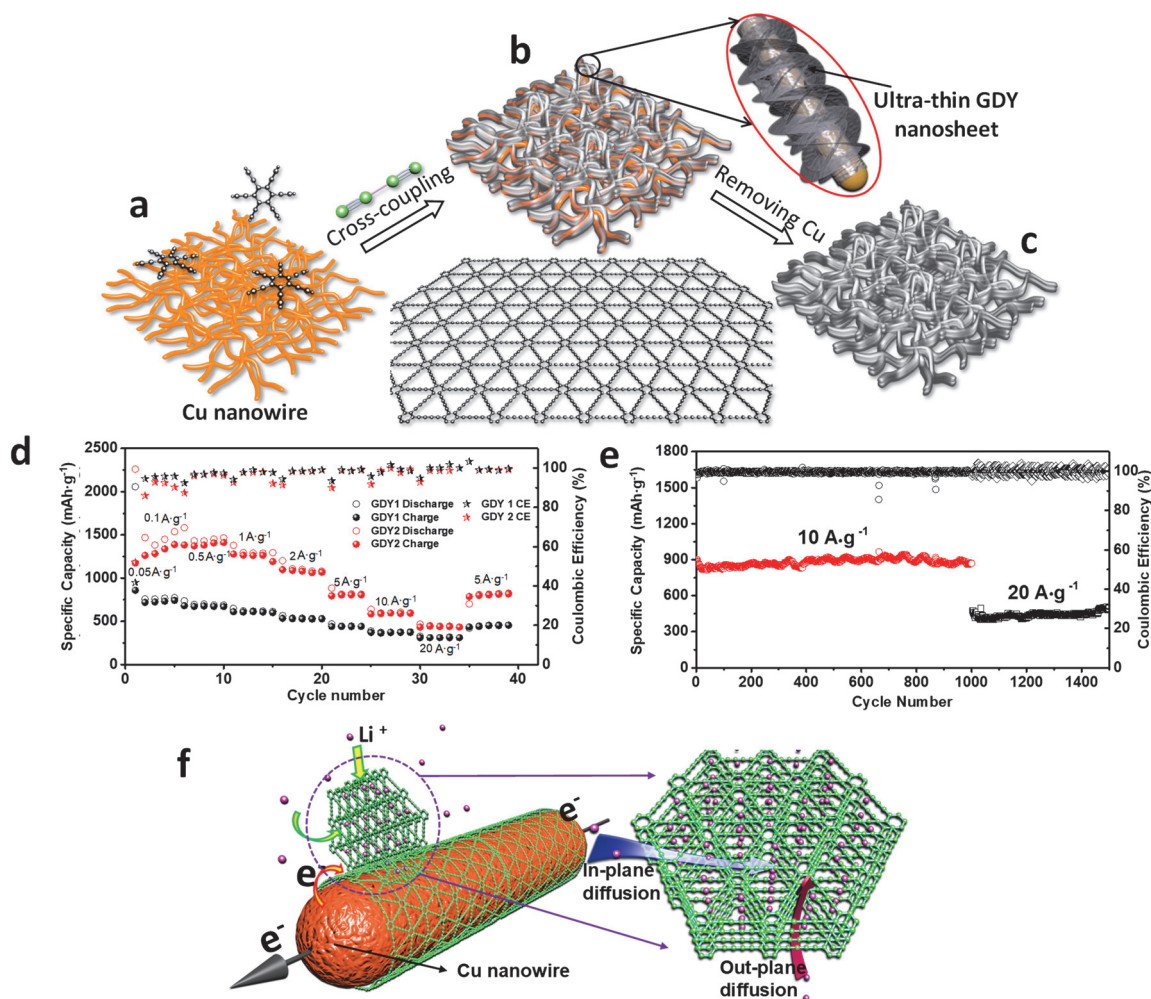


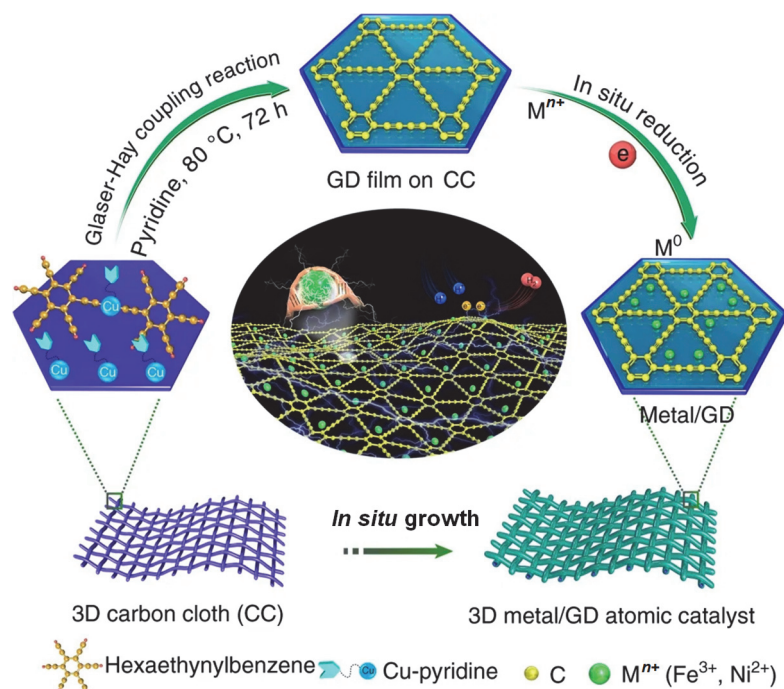
图2 石墨炔纳米片的制备及电化学性能表征^[9]

(a-c) 石墨炔在铜纳米线表面的原位生长示意图；(d) 石墨炔的倍率性能图；
(e) 石墨炔的循环性能图；(f) 锂离子在石墨炔中的传输示意图

显示出优越的稳定性，证明石墨炔是很好的空穴传输层材料并在光催化和光电方面极具竞争优势^[15]；通过石墨炔的炔键、大比表面和孔洞结构与过渡金属催化原子之间的协同作用，在石墨炔上可负载过渡金属 Ni 和 Fe 等零价金属原子并实现其表面活性组分的高度分散(图 3)，解决传统载体上作为团簇存在的单原子催化剂易迁移、聚集和电荷转移不稳定等关键问题，实验证明，石墨炔负载的零价过渡金属催化剂在析氢反应催化过程中表现出了高稳定性，且催化性能更为优越，过电位为 0.2 V 时，这种催化剂的质量活性是商业 Pt/C (质量比 20%) 的 34.6 倍，并在酸体系下显示了超高的稳定性，为发展新型高效催化剂开拓了新的方向^[16]；石墨炔可以增强电荷分离和定向电子转移，将其作为助催化剂可以提升 TiO₂ 基光催化 CO₂ 还原反应的还原效率和选择性^[17]。

4 结语

石墨炔化学是由中国科学家开创的全新领域，吸引了全世界科研工作者的广泛关注和研究兴趣，并成为了一个新的热点。石墨炔独特的二维平面结构和三维孔道结构，使其在能量存储和催化等方面有重要的应用价值。目前，对石墨炔家族的研究还处于初始阶段，需要做的工作还有很多，尤其是在石墨炔的单层及多层可控制备、结构表征、性能调控等方面仍然需要进一步探索和完善，这些

图3 石墨炔负载零价金属原子催化剂^[14]

挑战和机遇都将进一步推动石墨炔及石墨炔复合材料的进步和发展。这种具有完全中国自主知识产权的碳材料能够给大学生的学习及研究生涯提供良好的研究课题和方向，故该材料的相关知识介绍应该进入大学化学课堂，让学生认识并了解。

参 考 文 献

- [1] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A. *Science* **2002**, 297 (5582), 787.
- [2] Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (19), 3256.
- [3] Haley, M. M.; Brand, S. C.; Pak, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36 (8), 836.
- [4] Zhang, H.; Xia, Y.; Bu, H.; Wang, X.; Zhang, M.; Luo, Y.; Zhao, M. *J. Appl. Phys.* **2013**, 113 (4), 044309.
- [5] Li, G.; Li, Y.; Qian, X.; Liu, H.; Lin, H.; Chen, N.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (6), 2611.
- [6] Shang, H.; Zuo, Z.; Zheng, H.; Li, K.; Tu, Z.; Yi, Y.; Liu, H.; Li, Y.; Li, Y. *Nano Energy* **2018**, 44, 144.
- [7] Matsuoka, R.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; Nagashio, K.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (8), 3145.
- [8] Liu, R.; Gao, X.; Zhou, J.; Xu, H.; Li, Z.; Zhang, S.; Xie, Z.; Zhang, J.; Liu, Z. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (18), 1604665.
- [9] Shang, H.; Zuo, Z.; Li, L.; Wang, F.; Liu, H.; Li, Y.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (3), 774.
- [10] Wang, N.; He, J.; Tu, Z.; Yang, Z.; Zhao, F.; Li, X.; Huang, C.; Wang, K.; Jiu, T.; Yi, Y.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (36), 10740.
- [11] He, J.; Wang, N.; Cui, Z.; Du, H.; Fu, L.; Huang, C.; Yang, Z.; Shen, X.; Yi, Y.; Tu, Z.; et al. *Nat. Commun.* **2017**, 8 (1), 1172.
- [12] Shang, H.; Zuo, Z.; Yu, L.; Wang, F.; He, F.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (27), 1801459.
- [13] Wang, F.; Zuo, Z.; Li, L.; He, F.; Lu, F.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (6), 1806272.
- [14] Yang, N.; Liu, Y.; Wen, H.; Tang, Z.; Zhao, H.; Li, Y.; Wang, D. *ACS Nano* **2013**, 7 (2), 1504.
- [15] Li, J.; Gao, X.; Liu, B.; Feng, Q.; Li, X.; Huang, M.; Liu, Z.; Zhang, J.; Tu, C.; Wu, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (12), 3954.
- [16] Xue, Y.; Huang, B.; Yi, Y.; Guo, Y.; Zuo, Z.; Li, Y.; Jia, Z.; Liu, H.; Li, Y. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1460.
- [17] Xu, F.; Meng, K.; Zhu, B.; Liu, H.; Xu, J.; Yu, J. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29 (43), 1904256.