

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201801243

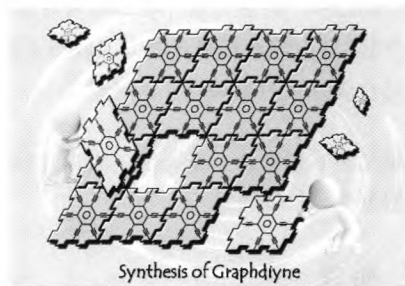
www.whxb.pku.edu.cn

Advanced Progress in the Synthesis of Graphdiyne

 ZHOU Jingyuan^{1,2}, ZHANG Jin^{1,*}, LIU Zhongfan^{1,*}
¹ Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

² Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Abstract: Graphyne is a rapidly rising star material of carbon allotropes containing only sp and sp^2 hybridized carbon atoms forming extended two-dimensional layers. In particular, graphdiyne is an important member of graphyne family. With unique nanotopological pores, two-dimensional layered conjugated frameworks, and excellent semiconducting and optical properties, graphdiyne has displayed distinct superiorities in the fields of energy storage, electrocatalysis, photocatalysis, nonlinear optics, electronics, gas separation, etc. Therefore, the synthesis of high-quality graphdiyne is highly required to fulfill its potentially extraordinary applications. Furthermore, the development of a standardized and systematic set of characterization procedures is an urgent need, and would be based on intrinsic samples. However, there are still obvious barriers to synthesizing this newborn carbon allotrope that can be mainly considered as follows. The selection and stability of monomers is essential for synthesis. The synthesis process in solution also suffers from an annoying problem of the relatively free rotation possible about the alkyne-aryl single bonds, which leads to the coexistence and rapid equilibration of coplanar and twisted structures. Furthermore, the limited reaction conversion and side reactions also lead to a confusion of configuration.



In this review, we primarily focus on the state-of-the-art progress of the synthetic strategies for graphdiyne. First, we give a brief introduction about the structure of graphyne and graphdiyne. We subsequently discuss in detail the recent developments in synthetic methods that can mainly be divided into three aspects: total organic synthesis, on-surface covalent reaction, and polymerization in a solution phase. In particular, much progress in solution polymerization has been achieved since *in-situ* polymerization on Cu surface was reported in 2010. Liquid/liquid interface, gas/liquid interface, and surface template were also employed for confined reaction, and contribute significantly to the synthesis of a graphdiyne film. Through such strategies, graphdiyne with a well-defined structure and diverse morphologies could be achieved successfully. Finally, the opportunities and challenges for the synthesis of graphdiyne are prospected. A more rational design is desired in terms of monomer modification and reaction regulation.

Key Words: Graphdiyne; Total synthesis; On-surface covalent reaction; Polymerization in solution phase; Morphology control

Received: December 6, 2017; Revised: January 8, 2018; Accepted: January 9, 2018; Published online: January 24, 2018.

*Corresponding authors. Email: jinzhang@pku.edu.cn (Z.J.); zfliu@pku.edu.cn (L.Z.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21233001 and 51432002) and the National Key R&D Program of China (2016YFA0200101 and 2016YFA0200104).

国家自然科学基金(21233001、51432002)和国家重点研发计划(2016YFA0200101、2016YFA0200104)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

石墨双炔的合成方法

周劲媛^{1,2}, 张锦^{1,*}, 刘忠范^{1,*}

¹ 北京大学纳米化学研究中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871

摘要: 石墨炔是一种新型碳的同素异形体, 是由 sp 和 sp^2 两种杂化形式的碳原子组成的二维层状材料。其中, 石墨双炔是石墨炔家族中重要的一员, 其独特的纳米级孔隙、二维层状共轭骨架结构及半导体性质等特性, 使之在电化学、光催化、非线性光学、电子学等诸多领域优势显著, 因此, 发展石墨双炔的制备方法有着重要的意义。本文将首先介绍石墨双炔的结构, 随后主要介绍石墨双炔合成方法的研究进展, 包括有机全合成、表面在位化学反应和溶液相聚合反应等几个方面, 其中溶液相聚合的方法取得了较为突出的进展。在本文的最后, 主要探讨了石墨双炔合成方法中的挑战与机遇, 并对合成方法的未来进行了展望。

关键词: 石墨双炔; 全合成; 表面在位化学; 溶液聚合; 形貌控制

中图分类号: O641

1 引言

碳元素是自然界中最具魅力的元素之一, 碳材料的发展几乎伴随了整个人类文明史的发展。碳原子位于元素周期表中的第二周期第四主族, 其原子核外层有四个价电子, 可通过 sp 、 sp^2 、 sp^3 三种杂化形式的组合构建碳同素异形体, 成键形式的多样性也带来了碳材料家族结构和性质的多样性(如图1所示), 尤其是近三十年来, 随着纳米材料科学的兴起, 涌现出了多种明星纳米碳材料, 例如富勒烯、碳纳米管、石墨烯等等, 它们在电子学、光学、超导、催化、生物医药等诸多领域中均展现出了重要的应用前景¹⁻³。探索不同杂化形式的碳原子所构成的新型碳同素异形体, 发现其中更多新奇的物性, 一直是科学家们的追求。

1987年, 著名理论学家 Baughman 等⁴首次提出了石墨炔的结构模型, 它是仅由 sp 和 sp^2 两种杂化形式的碳原子组成的二维平面层状结构, 理论计算的结果证实了这种结构的稳定性。由于这两种杂化形式有多种组合方式, 石墨炔具有丰富的结构多样性, 根据其结构的特点, 主要可以分为如图2中所示的四大类: 第一类是由碳碳三键

连接苯环而成, 具有 C_6 对称轴; 第二类是除苯环和三键之外, 还包含部分碳碳双键, 这类结构不符合 C_6 对称性, 由于双键的构型使得这类结构具有 C_2 对称轴; 第三类是石墨炔结构中不包含苯环, 仅由碳碳双键组成, 同样不符合 C_6 对称性; 第四类结构是不含有苯环, 含有一个正六边形的十八元大环, 具有 C_6 对称轴⁵。石墨炔家族结构的多样

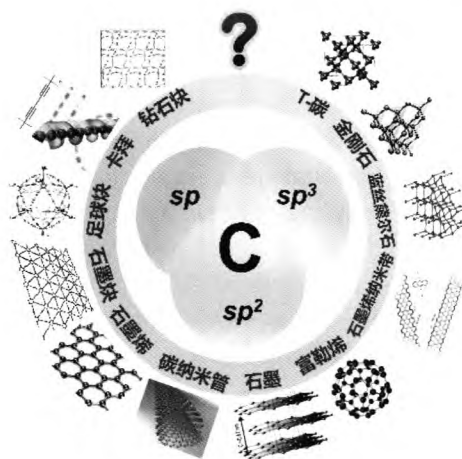


图1 丰富多彩的碳材料

Fig. 1 The diversity of carbon family.



张锦, 北京大学教授, 国家杰出青年基金获得者, 教育部长江学者特聘教授, 英国皇家化学学会会士, 中组部“万人计划”创新领军人才入选者。主要从事纳米碳材料的控制制备及其拉曼光谱学研究。



刘忠范, 北京大学博雅讲席教授, 中国科学院院士, 发展中国家科学院院士, 中组部首批万人计划杰出人才, 教育部首批长江学者, 英国物理学会会士, 英国皇家化学学会会士, 中国微米纳米技术学会会士。主要从事纳米碳材料、二维原子晶体材料和纳米化学研究。

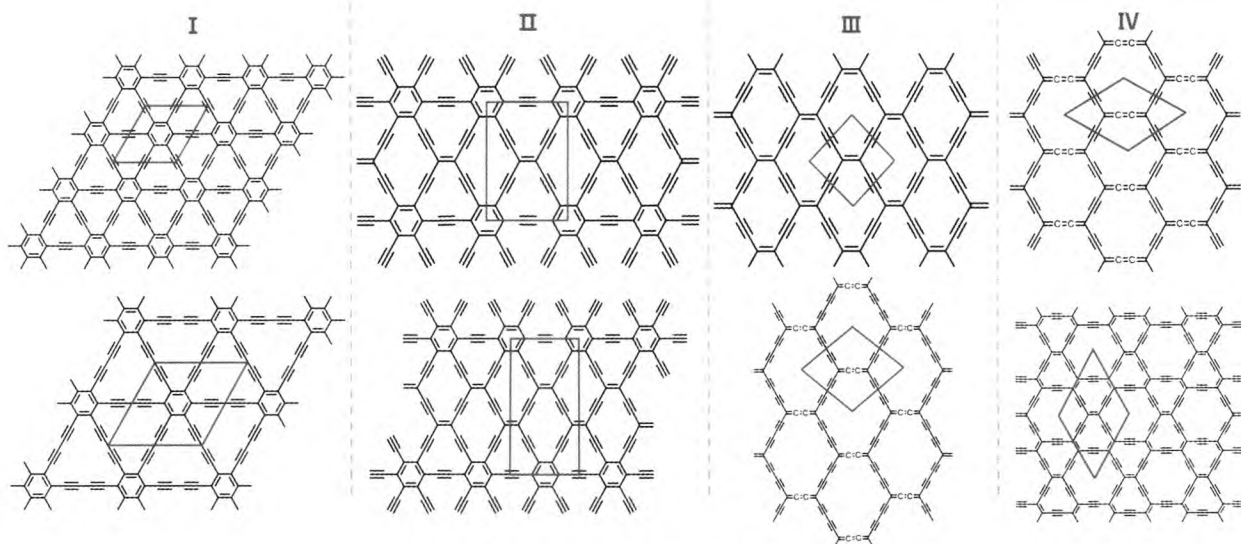


图2 石墨炔家族结构的多样性
Fig. 2 Various structures of graphyne.

样性,也带来了性质的多样性。理论计算结果表明, γ -石墨炔是一种高迁移率半导体, β -石墨炔是一种具有金属性的材料,6,6,12-石墨炔则是一种自掺杂的狄拉克材料^{6,7}。

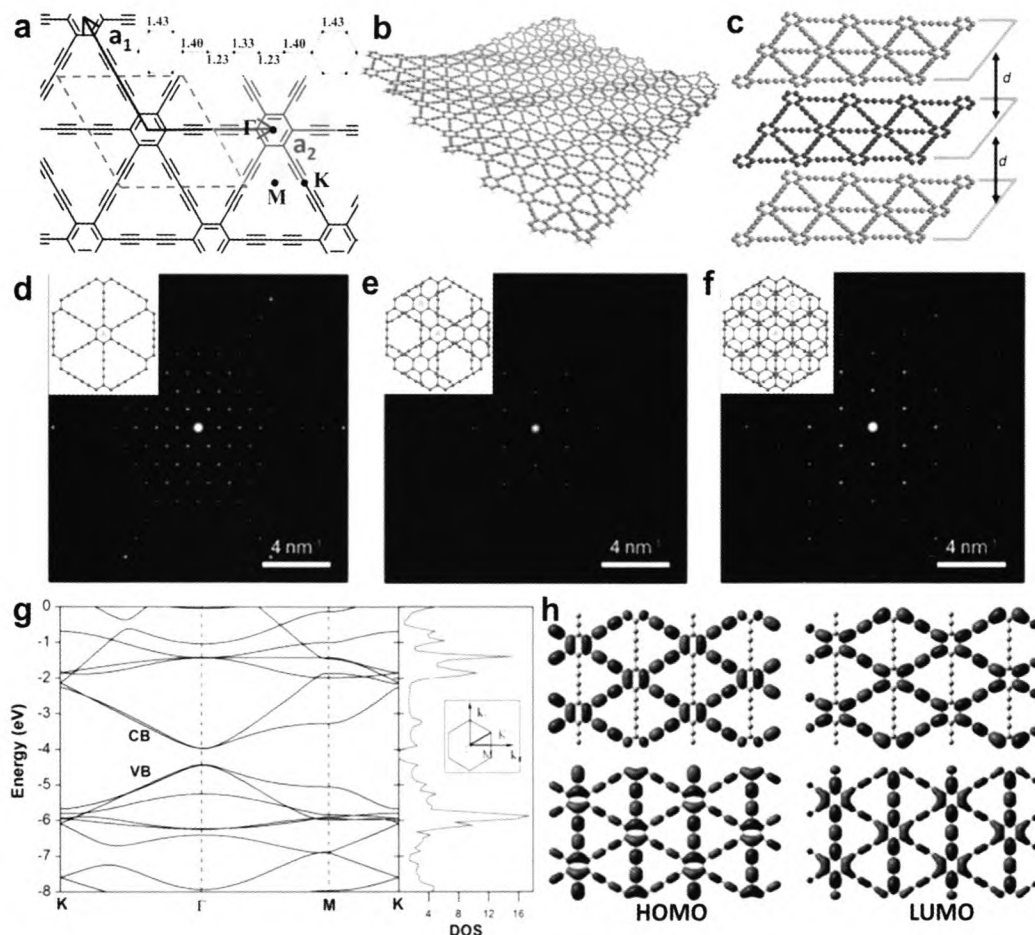
在众多石墨炔结构之中,以双炔键连接苯环而成的结构通常被称为石墨双炔(Graphdiyne),其结构特点将在下一小节中做详细介绍。由于石墨双炔具有本征的纳米级大孔、高度共轭的二维平面结构、优异的半导体性等特性,它在电化学、光催化、非线性光学、电子学等诸多领域有重要的应用前景⁸⁻¹⁰。同时,石墨双炔具有较低的生成能(ΔH_f 为 $919.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,换算为单位碳质量为 $76.6 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$),且可以由单一单体合成,在合成方面具有较高的可行性。在对石墨炔类材料合成探索的过程中,关于石墨双炔的合成取得了最为显著的突破。材料的制备将决定其未来,合成上的进展,也将极大地推动其性质和应用的研究,具有重要的意义。本文将主要综述这种新型碳材料—石墨双炔的合成方法进展,并对其合成方面未来的发展进行了展望。

2 石墨双炔的结构与性质

石墨双炔的结构模型是由俄勒冈大学 Haley 等¹¹于1997年首次提出的,其分子结构如图3a所示,相邻的苯环之间由双炔键相连,其中 sp 杂化的碳原子数量为 sp^2 杂化碳原子数量的2倍。石墨双炔理论计算的生成能 ΔH_f 为 $919.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 是目前报导的含有双炔键的人工合成的碳同素异形体中最稳定的结构。石墨双炔具有同石墨烯相同的 $p6mm$ 对称性,二维单层石墨双炔优化后的晶

格常数为 $a = b = 0.920\text{--}0.948 \text{ nm}$ ¹²。由于多重共轭效应的存在,石墨双炔中的碳碳键键长会有所变化,模拟优化后的各键长如图3a所示,两个三键之间的单键具有一定的双键性质。二维晶体的稳定性是靠表面的起伏来实现的,例如石墨烯的涟漪是其能够稳定存在的条件之一¹³,透射电子显微镜(TEM)的结果已揭示了悬空石墨烯晶格的纳米级起伏,这种非平面的结构可以尽量减小其自由能¹⁴。同石墨烯类似,单层悬空的石墨双炔也会出现如图3b中所示的波纹(ripple)和起伏(undulation)且会随温度的变化而波动¹⁵,这种波纹的存在提高了石墨双炔结构的稳定性。

石墨双炔是一个二维共轭的平面结构,多层石墨双炔可以通过层与层之间的 $\pi\text{--}\pi$ 相互作用进行堆叠,形成同石墨烯类似的层状三维结构。因此,多层石墨双炔的层间堆垛方式也会是影响其电子能带结构的重要因素。对此,北京大学物理学院吕劲课题组采用密度泛函理论,模拟了双层、三层石墨双炔的多种堆垛方式,并预测了不同堆垛方式的石墨双炔的电子能带结构¹⁶。对于多层石墨双炔,AAA堆垛的能带结构显示其为金属性,且是最不稳定的一种构型。由六元环堆垛的最佳构型Bernal堆垛假设可知,多层石墨双炔可能有如图3d, e, f中所示的三种堆垛方式:ABA(γ_1),ABC(γ_2)和ABC(γ_3),三种堆垛结构的结合能非常接近,且均为半导体性。而东京大学 Nishihara 课题组¹⁷采用液液界面的方法成功合成出石墨双炔单晶,其电子衍射的结果表明,该方法合成的石墨双炔为如图3f中所示的ABC'堆垛,以三层为一个周期,下一层的苯环位于上一层大孔的正中

图3 石墨双炔的结构¹⁵⁻¹⁷Fig. 3 Structure of graphdiyne¹⁵⁻¹⁷.

- (a) Schematic representation of graphdiyne. (b) Stable graphyne structure after minimization and equilibration of 0.5 ns at temperature of 300 K. (c) Layered structure of graphdiyne. (d, e, f) Simulated SAED (Selected Area Electron Diffraction) patterns of three possible stacking configurations of trilayer graphdiyne: (d) ABA (γ_1), (e) ABC (γ_2), (f) ABC (γ_3) configurations and their corresponding band structures, corresponding configurations are in insets. (g) Band structure and density of states and Brillouin zone for single graphdiyne sheet obtained from DFT calculations (h) Γ -point degenerate HOMO and LUMO for graphdiyne sheet.

间。天津理工大学鲁统部课题组¹⁸研究了溶液相聚合反应合成的石墨双炔纳米片，得到的结果也是ABC'的堆垛模式。石墨双炔高质量样品的合成及其结构分析方面的工作报道还比较有限，对石墨双炔层间的堆垛方式还需要更为深入的研究。高分辨透射电子显微镜、电子衍射、X射线衍射等实验结果同理论模拟的结合，将对解析石墨双炔的微观结构有重要意义。

目前，已有许多理论科学家对石墨双炔的电子结构展开研究。石墨双炔的能带结构如图3g所示，其能带色散主要是源于碳原子 $2p_z$ 轨道间的重合。第一性原理计算结果表明，石墨双炔为半导体材料，在第一布里渊区的 Γ 点为直接带隙跃迁，根据选择的计算方法和交换关联泛函的不同，石墨双炔带隙的计算值在0.46–1.20 eV之间。Jiao等¹⁹

采用杂化交换关联泛函的方法计算出石墨双炔的带隙为1.22 eV。Srinivasu等²⁰采用局域密度泛函近似/广义梯度近似的方法(LDA-GGA)，计算的石墨双炔的带隙为1.18 eV，他们也用同样的方法计算出苯环间为单炔键的石墨炔的带隙为2.23 eV，这一结果也说明了石墨炔系列材料的带隙可以通过苯环之间炔键的个数进行调节。Narita等¹²通过广义梯度近似下的密度泛函理论(DFT-GGA)计算的石墨双炔的带隙为0.53 eV，他们还发现，石墨炔结构中直接带隙出现的位置随苯环中炔键的个数呈交替变化，当苯环之间有奇数个炔键时，直接带隙在M点，当有偶数个炔键时，直接带隙在 Γ 点。Luo等²¹采用局域密度近似(LDA)的方法计算的石墨双炔的带隙为0.44 eV，之后，他们根据二维体系中的多体效应进行修正，用GW多体理

论近似计算出石墨双炔的带隙为 1.10 eV, 这个准粒子修正是源于低维体系中库伦相互作用的增强, 而这种准粒子效应也会造成石墨双炔中载流子有效质量的降低, 带来更高的迁移率, 迁移率高也是石墨双炔另一优异的电子性质。清华大学帅志刚课题组采用密度泛函理论, 计算出石墨双炔的本征带隙为 0.46 eV, 同时他们也研究了石墨双炔平面内不同方向上的载流子迁移率, 其中室温下电子的迁移率为 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 空穴的迁移率为 $1.9 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在两个垂直方向上迁移率没有明显的各向异性。石墨双炔 Γ 点处的 HOMO (最高占据分子轨道)、LUMO (最低未占据分子轨道) 如图 3h 所示, 其中 HOMO 为苯环和双炔键的反键轨道, LUMO 为苯环和双炔键的成键轨道, 在两个方向上, HOMO 轨道的节点均比 LUMO 轨道的节点多, 导致空穴比电子受到的声学声子的散射更强, 因此在石墨双炔平面内电子的迁移率略高于空穴的迁移率²²。

此外, 石墨双炔的电子结构也可以通过应力进行调节。第一性原理结合紧束缚近似的计算结果表明, 双轴应力下石墨双炔的带隙会随应力的加强而增大, 带隙会从 0.47 eV 增大至 1.39 eV。而单轴应力下石墨双炔的带隙会随应力的加强而减小, 甚至会减小至零带隙的半金属态, 有类似石墨烯的狄拉克锥出现, 这是因为单轴应力下对称性的降低致使能带不再简并, 造成带隙的减小甚至消失^{23,24}。

综上所述, 石墨双炔具有优异的电子性质。在具有较高的室温载流子迁移率的同时, 具有适宜的本征带隙, 弥补了石墨烯零带隙无开关比的弱点。同时, 石墨双炔的带隙具有一定的可调性, 这些性质表明其在电子学领域具有巨大的发展潜力。

此外, 石墨双炔所具有的近纳米级的本征孔道、高度共轭的二维平面、丰富的碳碳三键等结构特性, 使其在能源存储与转化、光催化、生物检测等多个方面已有许多出色的表现^{25,26}。石墨双炔吸附锂离子的理论比容量可达 $744 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 两倍于石墨烯的理论容量。同时, 石墨双炔具有高度共轭的二维层状结构, 面内具有 18 个碳原子形成的三角形孔隙, 这样的结构使得锂离子在层间和面间的扩散能垒较低, 实现了三维方向上的运动, 这就使得石墨双炔成为具有高倍率性能和功率密度的理想储锂材料²⁷⁻²⁹。石墨双炔/铂纳米粒子复合物在染料敏化太阳能电池中显现出突出的催化活性, 可极大地提高电池的能量转化效率, 这是由于铂与石墨双炔中的三键更容易反应, 形成独特的

“*p-n*” 结结构, 具有改善催化活性和电子传输能力的效果³⁰。石墨双炔也可以作为一种光催化降解过程中的电子传输材料, TiO_2 -石墨双炔复合物的电子结构、电荷分离及氧化能力均优于 TiO_2 -石墨烯复合物, 碳的杂质能级的引入亦可减小 TiO_2 的带隙宽度, 在光催化方面效果显著³¹。石墨双炔具有较强的吸附染料分子和捕获电子的能力, 可产生更有效的荧光淬灭, 同时对 ssDNA 与 dsDNA 有不同的亲和力, 可实现对多种 DNA 的实时、高灵敏度检测³²。石墨双炔的这些应用价值也更激发了材料学家对其合成方法探究的热情, 材料的制备决定其未来, 更多高性能的应用成果的探究都需要建立在合成方法发展的基础之上。

3 石墨双炔的合成方法进展

石墨双炔这一材料一经提出, 就吸引了化学家们的广泛关注, 并涌现出了许多关于石墨双炔材料合成上的尝试。纵观二维材料的发展, 合成上主要分为自上而下(top down)和自下而上(bottom up)两种方法。第一种方法是指从宏观的体相材料出发, 利用层状材料层间作用力较弱的特点, 采用机械剥离的方法得到少层或单层样品, 这就需要体相材料是自然界中稳定存在的或者可以通过高温、高压等方法制备的。而对于石墨双炔而言, 目前还没有关于体相材料的报导, 因此比较可行的方法都是基于自下而上的路线, 从含有炔键的小分子单体开始, 通过溶液相中或贵金属表面的偶联反应逐步合成。尤其是 2010 年中国科学院化学研究所李玉良教授课题组首次提出了铜片表面原位聚合反应的方法, 极大地推动了石墨双炔合成的进展, 也为后续的应用研究奠定了基础^{33,34}。

目前石墨双炔的合成主要分为有机全合成法、表面在位化学合成和溶液相聚合反应合成等三个方面, 下文将分别详细地介绍这几个方面的最新研究进展。

3.1 有机全合成法

与石墨烯相比, 石墨双炔的合成更具挑战性, 这是因为石墨本身为标准状态下碳元素最稳定的同素异形体, 其标准摩尔生成焓被定义为参考值 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。石墨双炔的结构中同时具有两种杂化形式的碳原子, 其制备必须从分子尺度出发, 利用前驱体分子间的化学反应生成共价键的方式得到二维扩展的结构。在石墨双炔的研究之初, 有机化学家们采用全合成的方法, 通过逐步端炔的偶联, 首先发展了制备一系列石墨双炔亚结构的方法。这些石墨双炔的片段分子主要是基于分子 1 (去氢三

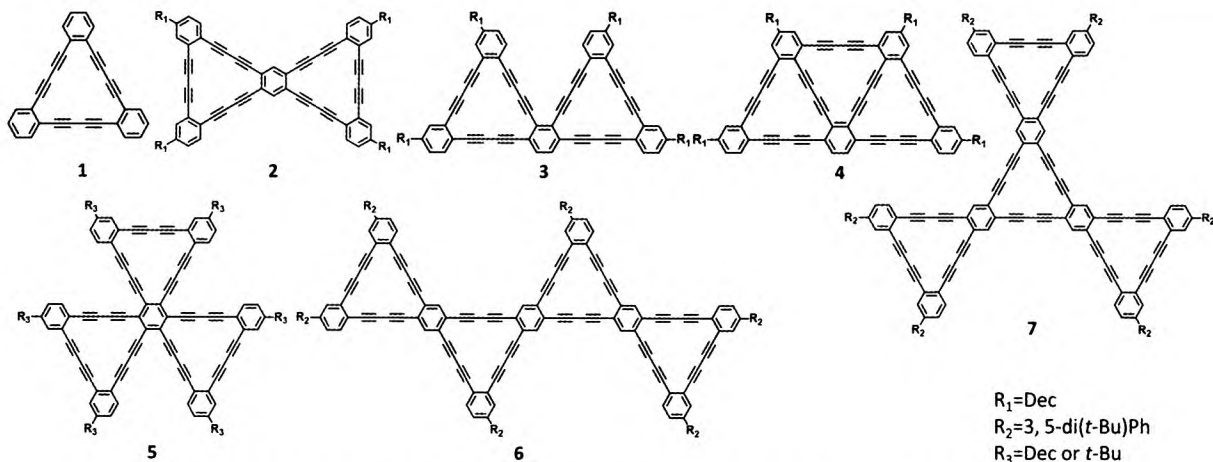


图4 石墨双炔的结构单元—去氢三苯并[18]轮烯及其衍生物结构³⁵⁻³⁷

Fig. 4 Synthesized dehydrobenzoannulene-derived substructures for the construction of graphdiyne³⁵⁻³⁷.

苯并[18]轮烯)及其衍生物的, 苏黎世联邦理工学院 Diederich 教授、俄勒冈大学 Helay 教授等课题组都对此作出了大量的贡献^{11,35-37}。

去氢苯并轮烯(DBAs)又称苯并环炔, 其中去氢三苯并[18]轮烯(分子 1)是石墨双炔结构中最小的大环单元, 该分子最早是由 Eglinton 和 Galbraith 等在二十世纪五十年代后期开始研究, 并最终由 Haley 等于 1997 年将其成功合成。他们设计了原位脱保护交叉偶联的合成路线, 该方法是将末端炔基上含有四甲基硅烷保护基的邻苯基丁二炔衍生物在 Sonogashira 偶联反应条件下进行原位脱保护, 使生成的活性苯基丁二炔衍生物与碘代芳烃进行反应, 再经分子内的 Glaser 偶联反应得到分子 1³⁷。利用这一路线, 一系列含 2-3 个大环单元分子相继被合成。对于包含 2-3 个单元分子, 在吡啶和甲醇中可通过一价铜和二价铜的催化偶联作用发生环化反应, 而分子量更大的体系则需要钨和铜的催化偶联条件下制备。Haley 等又对原路线进行了改进, 提高了催化剂的效率和反应中间体的溶解性, 实现了更大聚合度的分子的合成。目前已报道了一系列包含不同个数结构单元及对称性的分子, 如图 4 中列出了几个代表性的分子。这些化合物的吸收光谱均具有四个特征吸收带, 对应于分子 1 结构单元的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。随着结构的增大, 吸收带发生红移, 吸收峰强度增加, 且吸收峰的红移位置是由有效共轭程度即发射团的长度决定的, 而非由分子的总体共轭程度决定。例如, 分子 2 和分子 3 的最大吸收峰均发生红移, 由于分子 2 中的 1,4-双(苯基丁二炔基)苯的结构个数比分子 3 要多, 因此分子 2 的吸收峰($\lambda_{\max} = 413.4 \text{ nm}$)比分子 3 的吸收峰($\lambda_{\max} =$

404.4 nm)的红移量更大, 而分子 4 相比于分子 2 虽然具有更高的共轭程度, 但它仅含有一个 1,4-双(苯基丁二炔基)苯发色团, 因此其吸收峰的红移比分子 2 小($\lambda_{\max} = 411.4 \text{ nm}$)³⁸⁻⁴⁰。

去氢三苯并[18]轮烯体系中强给受体基团的引入会导致吸收模式变宽, 使摩尔吸收率、红移数值增加, 为类石墨双炔体系带来一些新奇的性质。例如图 5 中所示的分子中, [18]苯并轮炔环化后苯环上质子的化学位移明显向低场方向移动, 表明该分子具有抗磁性, 而在苯醌融合分子(如分子 8、分子 9 和分子 10)中, 对苯醌基团的引入可使其取代位置处双键的性质增强, 增加了[18]轮炔的抗磁性。相比于含有三个给体基团的分子 10, 分子 8 和分子 9 同时含有给体和受体基团, 分子内的电荷转移使其具有更高的吸收率及变宽的低能带。此外, 给受体取代基之间的线性共轭途径比交叉共轭可提供更多的电荷转移, 如分子 12 展现出最高的低能吸收。在非线性光学敏感性的研究中

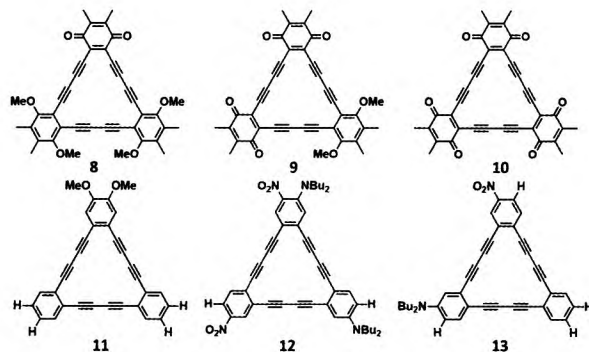


图5 去氢三苯并[18]轮炔的电子给体-受体系列分子^{41,42}

Fig. 5 Series of donor-acceptor contained molecules derived from dehydrobenzoannulene^{41,42}.

发现, 分子 13 具有偶极固态结构, 展现出较大的二阶非线性光学响应^{41,42}。

随着共轭结构的逐渐扩大, 分子量会逐渐增加, 受限于合成步骤的繁琐、产率越来越低以及分子量增大带来的溶解度降低等问题, 目前利用传统有机全合成的方法仅能得到最大含有四个结构单元的石墨双炔亚结构分子 6 和分子 7, 还远无法得到二维石墨双炔。然而, 通过有机全合成的方法制备这些石墨双炔亚结构, 探索其聚合程度、分子结构与性质之间的关联, 可通过它们的变化规律从理论和实验上预测石墨双炔类新型碳同素异形体的性质, 对这类材料的研究有重要意义。这些分子均在 200 °C 以上发生热分解, 且伴随着较宽的热分解过渡期, 这也给我们在实验中对石墨双炔样品的后期退火处理温度的选择提供了参考^{36,42-44}。此外, 这些亚结构分子也可以进一步作为和合成石墨双炔的前驱体, 这些分子巧妙的组装和聚合反应, 有望实现二维石墨双炔的制备。

3.2 表面在位化学合成

表面在位化学(On-surface Chemistry)也被称为表面共价反应(On-surface Covalent Reaction), 是指在二维表面上单体分子之间发生反应形成新的共价键, “自下而上”地合成新材料的过程, 这类反应最初是在超高真空条件下进行的, 现已扩展至低真空或大气条件, 表面的选用也从金属单晶扩展到石墨、石墨烯及氧化物表面, 是一种精确控制制备稳定的新型低维纳米结构的有效途径^{45,46}。

石墨双炔具有二维共轭的网络结构, 表面在位化学的方法是合成此类材料的重要方法之一, 可行性高的反应主要是贵金属单晶表面的 Glaser 偶联和 Ullmann 偶联, 德国明斯特大学 Fuchs 教授和慕尼黑工业大学 Barth 教授等的课题组在此方面做了大量的工作。Glaser 偶联是有机合成中端炔分子在亚铜离子催化下发生氧化偶联的经典反应, 近年来研究发现, Glaser 偶联也可以在金属单晶如 Ag(111)、Cu(111)、Au(111)等表面通过加热或光照实现^{47,48}。2012 年 Zhang 等⁴⁹报导了 Ag(111)表面通过 Glaser 偶联合成类石墨双炔结构的过程: 在 Ag(111)表面沉积 TEB (1,3,5-triethynylbenzene)分子, 可得到规则的自组装结构, 随后在 330 K 下退火可发生脱氢偶联反应得到如图 6b 中所示的二聚体结构, 通过扫描隧道显微镜(STM)原子级分辨表征同密度泛函理论(DFT)模拟结果相结合, 可以确定在加热下 Glaser 偶联反应的发生。然而, TEB 分子在加热过程中的脱附问题严重, 因此选用分子量更大的 Ext-TEB (1,3,5-tris-(4-

ethynylphenyl)benzene)分子, 退火后不仅可以得到如图 6c 中所示的二聚体分子, 继续升温后还可生成图 6d 中的二维环状结构。此外, 不同的单晶表面结构对限域反应也有明显作用, 如图 6e 中选用具有丰富台阶结构的 Ag(877)表面, 可有效抑制 Glaser 反应的副反应, 得到产物单一的分子纳米线结构⁵⁰。

端炔分子在金属单晶表面除 Glaser 偶联外, 还存在着多种副反应, 例如, Liu 等⁵¹的研究发现, Ext-TEB 分子在 Au(111)表面的优势反应是分子间的环化, 且反应可在 373–433 K 的退火过程中进行, 随着退火温度的升高, 可形成三聚体、六聚体甚至二维网络结构。Gao 等⁴⁷观察到 Au(111)表面除 Glaser 偶联为主反应外, 还可观察到端炔分子间 α 位和 β 位加成形成反应、二炔炔和炔二炔的生成、以及端炔分子间三聚环化等多个路径。Eichhorn 等⁵²也在 Cu(111)表面观察到 1,4-二乙炔基苯分子在加热后可发生 Glaser 偶联、交叉偶联、三聚、双三聚等多种反应, 并且这些反应无法通过退火温度和时间加以控制。

反应基底的种类和前驱体分子的结构, 是影响反应选择性的重要因素。反应基底的影响主要源于三个方面: 基底同分子间相互作用的强弱, 基底对偶联反应的催化能力, 以及基底晶面同产物间的晶格适配度。基底和分子间的相互作用主要是影响反应分子在表面的迁移能力, 在 Au(111)表面, 金原子同炔基之间由较强的相互作用, 降低了分子在表面的迁移能力, 并延长了二聚中间体的停留时间, 增加了副反应的可能性。Cu(111)表面同碳碳三键的相互作用更强⁵³, 使得反应所需的活化温度提高, 带来更多的副反应。基底对偶联反应的催化主要是在对端炔氢的活化这一步上, 在 Ag(111)表面, Ext-TEB 分子主要通过分子间的 CH/ π 相互作用可组装成二维结构, 而铜基底有更强的脱氢能力, 分子会去质子化后在表面通过 C–H $\cdots\pi$ - δ 型氢键在表面组装^{54,55}, 不同的非键作用模式也会影响偶联反应的选择性。综上, 相比于 Au(111)和 Cu(111)表面, Ag(111)表面的 Glaser 偶联反应效率是最高的^{56,57}。此外, 对前驱体分子构型的设计, 也可有效降低副反应的比例, 例如在前驱体分子中引入支链取代基, 可以造成空间位阻, 有效抑制副反应, 使得 Glaser 偶联的比例从 $(64.3 \pm 8.1)\%$ 提高至 $(96.4 \pm 1.7)\%$ ⁴⁷。

经典的 Ullmann 反应主要是指卤代芳香族化合物偶联生成联苯类化合物, 表面化学的一系列研究中又将该反应底物扩展至卤代烷烃和卤代烯

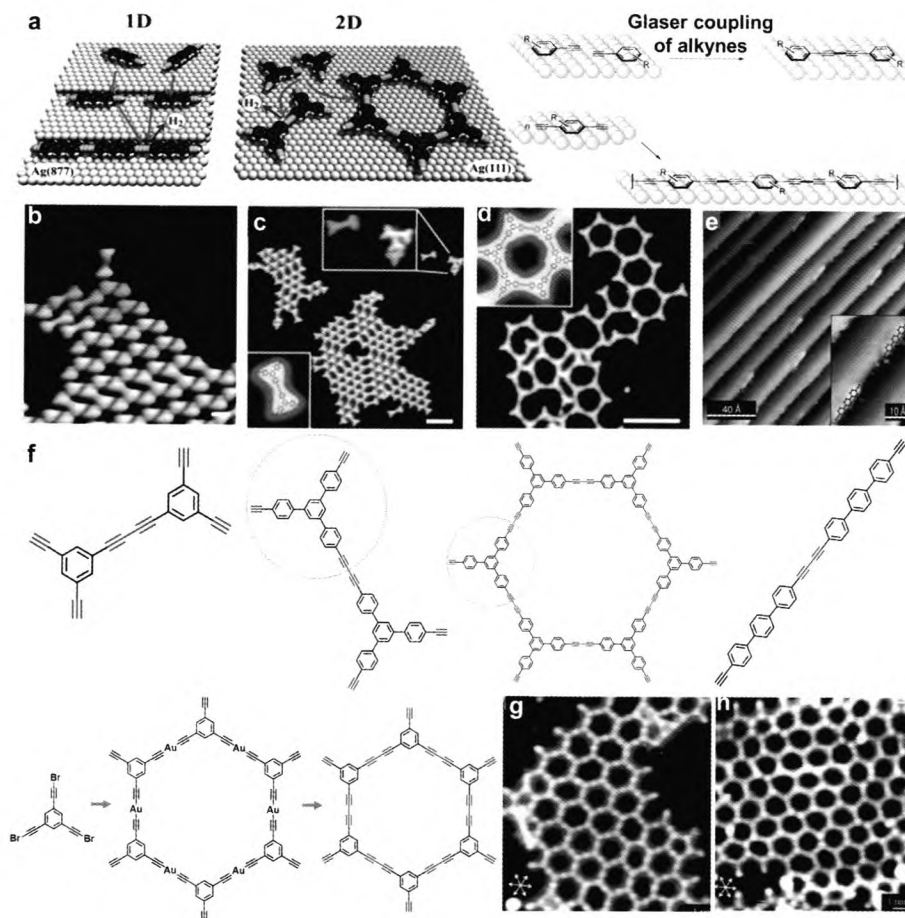


图 6 金属单晶表面的炔属偶联反应^{49,50,60}

Fig. 6 Acetylenic coupling reaction on metal surface^{49,50,60}.

(a) Well-defined surface represent versatile platforms to realize novel compounds of graphyne and graphdiyne incorporating sp^2 and sp hybridized carbon atoms. (b) Area with coexisting single molecules (green) and dimeric compounds of TEB. (c) Covalently bonded Ext-TEB dimers obtained by annealing at 300 K. (d) In the magnified area an open reticular structure from the merged ethynyl moieties prevails of Ext-TEB (inset: a single honeycomb nanopore superimposed with a HYPERCHEM calculated model). (e) Extended connected linear butadiyne on Ag(877) surface after annealing at 450 K. (f) STM image showing the formation of the C-Au-C organometallic network after deposition of tBEP molecules on Au(111) at RT and slight anneal at 320 K. (g) STM image showing the formation of molecular networks mainly with acetylenic scaffoldings after annealing the sample to ~450 K.

炔^{58,59}。2016年同济大学许维教授课题组报导了Au(111)表面卤代炔烃的Ullmann偶联反应过程，成功地合成出了图6g中所示的类石墨双炔的二维网络结构。在反应过程中将会经历图6f中的C-Au-C中间体，继而偶联生成碳碳键。相比于上文所述的Glaser偶联反应，该反应具有更高的选择性，且溴化后的分子同基底的作用力相对变强，脱附现象会明显减弱，更有利于提高产物的尺寸和覆盖度⁶⁰。

目前对于类石墨双炔结构的表面在位化学合成法主要是在超高真空体系内进行的，该方法具有如下几个优点：一是反应环境干净，且由于基底的催化作用，反应受到限域作用仅能在基底表面进行，更有利于二维网络的形成；二是金属单晶基

底本身起到催化剂的作用，无需再加入催化剂，而反应生成的副产物为氢气或卤素等可以气态形式从体系中脱离，保证了更干净完美结构的生成；三是因为表面催化反应在气-固界面发生，体系中无溶剂，因此反应温度可有更宽的控制范围；此外，所合成的结构可以直接在超高真空体系内进行原位表征，对其性质和结构的测试将更精准。因此，该方法不仅可以实现对结构合成的精细设计和控制，且可以对反应过程和机理有更深入的研究。这些超高真空体系内的研究结果，也给石墨双炔的表面合成工作提供了非常重要的理论指导。

表面在位化学反应是气固界面间的表面催化偶联反应，基于这一表面合成的思路，本课题组发展了低温化学气相沉积的方法，以制备大面积单

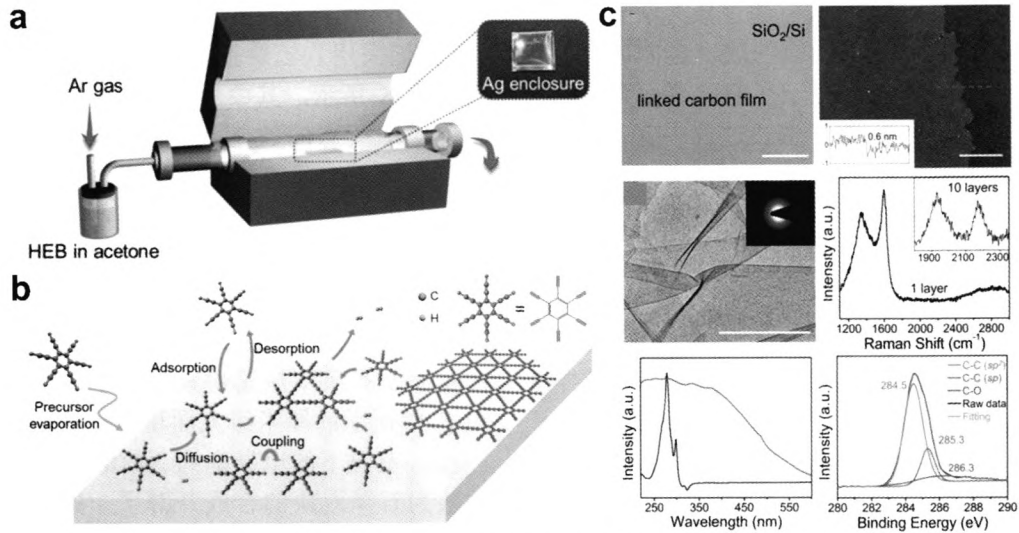


图 7 CVD 法在银箔表面生长石墨双炔薄膜⁶¹

Fig. 7 CVD growth of graphdiyne film on silver foil⁶¹.

(a) Experimental setup of the CVD system for the growth of linked carbon monolayer on silver surface using HEB as precursor. (b) Schematic view of the surface growth process. (c) Morphological and spectroscopic characterization of graphdiyne film. OM image, AFM image (inset: height profile along the dashed red line), low-resolution TEM image (inset: corresponding SAED pattern), Raman spectrum (inset: Raman spectrum of 10-layer transferred film on silver substrate), absorption spectra of HEB in THF (black line) and the transferred film (red line) on quartz, 1s XPS spectrum.

层石墨双炔薄膜⁶¹。反应过程见图 7a, b, 以六乙炔基苯为碳源, 银箔为生长基底, 通过化学气相沉积(CVD)过程获得了仅有单原子层厚度的薄膜。通

过拉曼光谱及紫外-可见吸收光谱的表征证实了该薄膜是由单体分子间的炔基偶联反应生成分子间的共价键而得, 该方法极大地开阔了石墨双炔

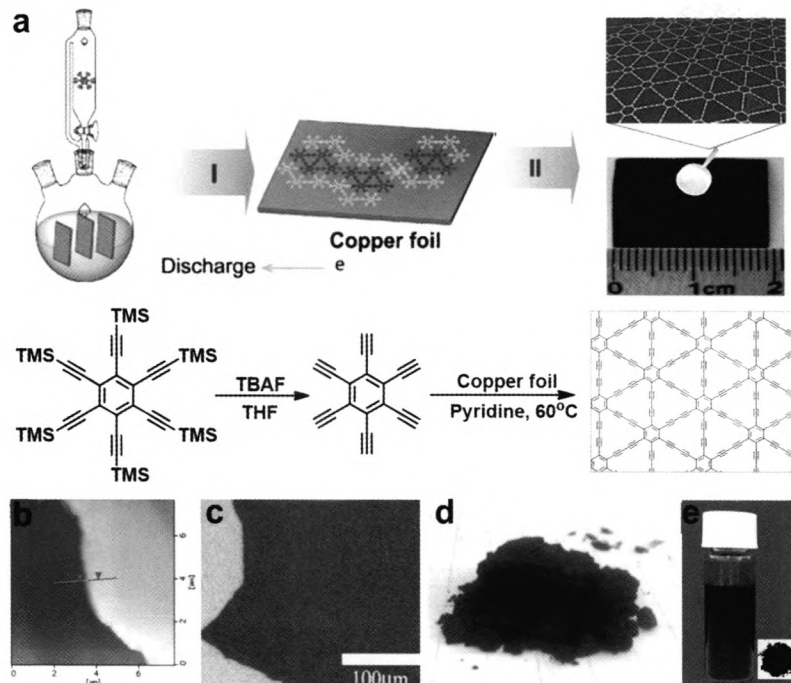


图 8 铜箔表面原位聚合合成石墨双炔³⁴

Fig. 8 Synthesis of graphdiyne via *in-situ* coupling reaction on copper foil³⁴.

(a) Schematic representation of the growth of graphdiyne film on the surface of copper foil. (b, c) AFM and SEM images of graphdiyne film grown on the surface of copper foil. (d) Photograph of graphdiyne powder. (e) Photograph of graphdiyne dispersion.

薄膜合成的新思路。然而,目前通过该方法合成的薄膜在高分辨透射电子显微镜的测试范围内仍为无序的结构,主要是由于分子在基底表面存在着加成、环化等副反应,影响了生长过程中有序结构的形成。因此,还需要在单体分子的设计合成、基底的预处理以及反应温度优化等方面进行更进一步的研究。

3.3 溶液相聚合反应合成

近年来,利用溶液相中的表面聚合反应,是石墨双炔合成中的一大策略,相比于表面在位化学偶联反应,溶液中的偶联反应具有更高的选择性,如在 Glaser 偶联、Glaser-Hay 偶联、Eglinton 偶联等反应中,苯乙炔基衍生物的端炔偶联转化率均可达 99%以上。此外,溶液相合成可以实现大面积样品的制备,是石墨双炔可以实际应用的重要基础。在溶液中,分子的自由度较大,取向难以控制,极易得到三维无序的多孔网络结构,而表面的聚合反应可提供限域反应的界面,有效地制备二维石墨双炔结构。

2010 年,中国科学院化学研究所李玉良教授课题组首次报导了铜箔表面原位聚合合成石墨双

炔的方法³⁴,这是石墨双炔合成中的一个巨大进步。他们采用六乙炔基苯分子为反应单体,合成过程如图 8 所示,其中巧妙的改进是将传统端炔偶联反应中所用的催化剂铜离子盐粉末换为铜箔,在反应过程中铜箔起到了反应催化剂和支撑基底的双重作用。在碱性有机溶剂中加热的过程中,铜箔表面会产生少量的铜离子与吡啶络合,当单体分子被滴加入溶液中后,在铜箔表面即可发生 Glaser 偶联反应生成石墨双炔。平整的铜箔表面结构有助于石墨双炔延着其平面不断生长,得到如图 8 中所示的厘米级大面积连续的膜,厚度约为 1 μm ,室温下的电导率为 $2.516 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$,该方法为石墨双炔的合成开辟了一条道路。该方法亦可实现石墨双炔的大规模制备,将作为基底的铜箔刻蚀并经过清洗,可得到石墨双炔粉末,目前可以实现克量级的合成(图 8d, e)。石墨双炔粉末已在锂离子电池、太阳能电池、光催化染料降解、光电催化等多个领域表现出优异的性能,具有广阔的应用前景^{8,62-65}。

铜箔表面的合成方法充分说明了限域的反应空间在石墨双炔控制合成中的重要性,液-液界面

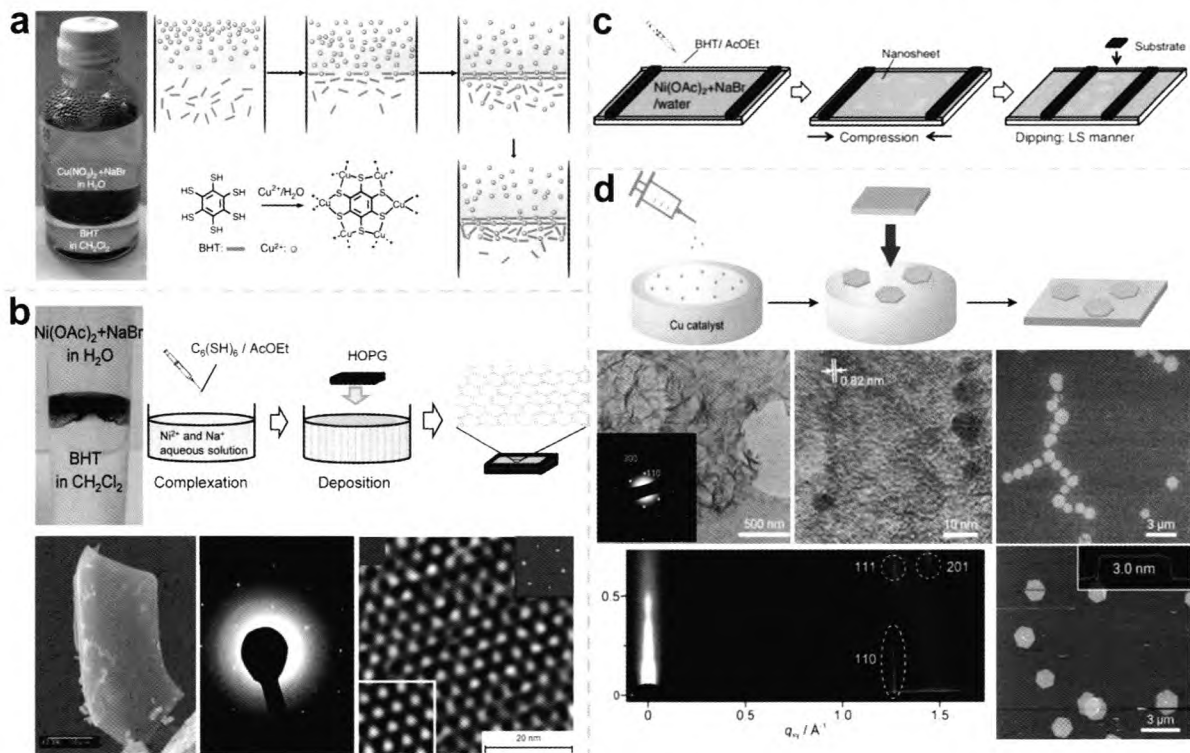
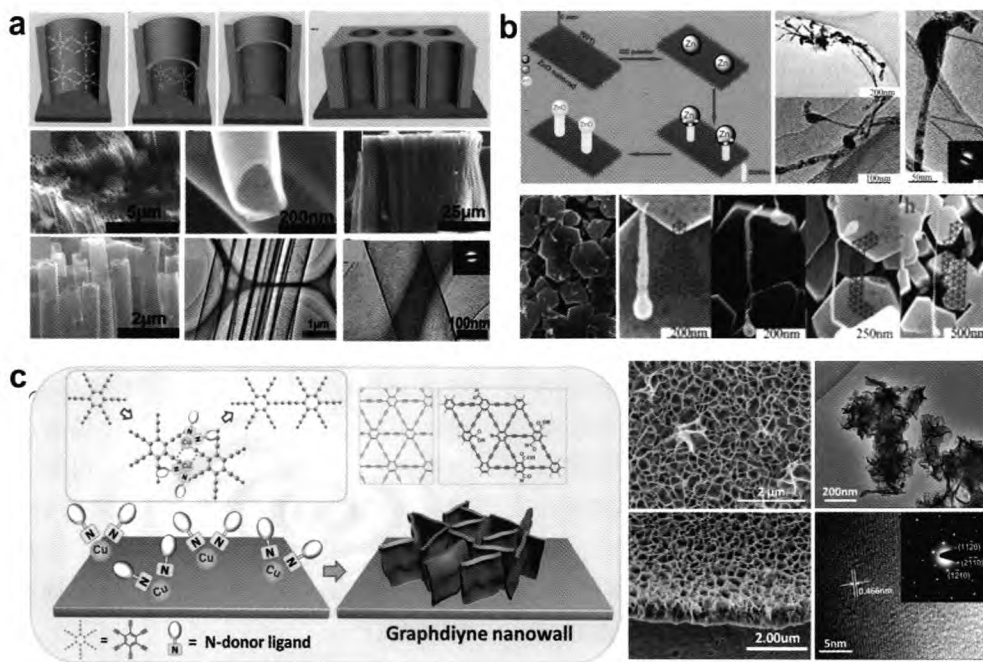


图 9 液-液/气-液界面法用于薄膜材料的合成^{17,66,71-73}

Fig. 9 Synthesis of film taking advantage of the liquid/liquid or gas/liquid interface^{17,66,71-73}.

- (a) Formation of the Cu-BHT film forming at the interface between aqueous solution and CH_2Cl_2 ; (b) Synthesis and characterization of Ni-BHT film, FE-SEM, SAED pattern and STM topological images of Ni-BHT are shown subsequently; (c) Schematic diagram Langmuir-Schaefer method. (d) Synthesis of crystalline graphdiyne nanosheets at a gas/liquid or liquid/liquid interface.

图 10 多种石墨双炔形貌的控制制备⁷⁴⁻⁷⁶Fig. 10 Synthesis of graphdiyne with different controlled morphologies⁷⁴⁻⁷⁶.

和气-液界面的巧妙应用，可以有助于反应在二维方向上进行，对石墨双炔的合成有重要作用。在此之前，界面限域反应的合成方法已被发展用于二维纳米片的合成之中。例如图 9a, b 中所示，将配位中心金属离子的无机盐溶解于水层，有机配体分子溶解于与水不互溶的有机层中，两相液-液界面是一个理想的限域空间，可以有效地合成一系列二维共轭配位聚合物以及二维金属有机骨架结构(Metal Organic Frameworks, MOFs)，香港浸会大学黄维扬教授和日本东京大学 Nishihara 教授在界面合成方面做了一系列工作^{66,67}。这些二维纳米片的性质可以通过反应前驱体的选择进行调控，在电催化、电子学器件、光电信息功能化器件等方面均表现出优异的性能⁶⁸⁻⁷¹。如图 9c 中所示的以 L-B 膜原理为基础发展的 Langmuir-Schäfer 法，则是利用气-液界面，可以有效地控制亚单层或单层薄膜的合成⁷²。科罗拉多大学波尔得分校的张伟教授课题组利用气-液界面，在 L-B 膜仪的辅助下，通过醛基和胺基的缩合反应制备了单层的共价有机骨架(Covalent Organic Frameworks, COFs)薄膜⁷³。2017 年，Nishihara 教授课题组¹⁷将液-液界面和气-液界面合成的方法引申至石墨双炔的合成之中(图 9d)，他们将单体分子六乙炔基苯溶解于有机相之中，而催化剂乙酸铜则置于水相之中，二者在两相界面处发生反应，成功地合成了高质量的石墨双炔结构，利用气-液界面的方法还可以得到厚度均一为 3 nm、尺寸为 2-3 μm 的石墨双

炔单晶纳米片，分析得出多层石墨双炔的晶体结构为上文中所述的 ABC' 堆垛模式。这一进展开拓了石墨双炔溶液相聚合合成的新方法，也对高质量石墨双炔晶体的合成及精细结构表征工作有重要意义。

4 石墨双炔的形貌控制制备

材料的形貌对于其在应用中的性能有至关重要的作用。溶液相聚合反应的方法发展之后，对于石墨双炔微观形貌的控制合成方面，也取得了一系列的进步。李玉良教授课题组⁷⁴又相继合成了石墨双炔的纳米管和纳米线结构。如图 10a 所示，以 AAO 为模板，利用铜箔表面铜离子催化的 Glaser 偶联反应，制备了高质量的石墨双炔纳米管，并通过退火处理去除其中少量的低聚物，使纳米管的结构更加致密有序，该纳米管具有稳定的场发射性能。以溶液聚合合成的石墨双炔粉末为前驱体，在熔融 ZnO 液滴表面通过图 10b 中所示的 VLS (Vapor Liquid Solid) 过程，可制备具有良好导电性能的石墨双炔纳米线⁷⁵。本课题组也在溶液相表面聚合方法的基础上，发展了利用 Glaser-Hay 偶联反应实现对反应溶液中催化剂铜离子的控制，成功地合成了一种新型石墨双炔微观聚集结构—纳米墙结构(图 10c)⁷⁶，该结构具有丰富的尖端，可以实现石墨双炔多级结构的制备，在油水分离、重金属离子吸附、光热转化等方面表现出了优异的性能⁷⁷⁻⁷⁹。

这些对于石墨双炔形貌的控制制备, 不仅开阔了石墨双炔的应用范围, 在很多方面提高了应用的性能, 也使人们对合成过程有了更多的理解, 拓宽了合成方法的选择, 有助于促进更多石墨双炔合成的理性设计。

5 总结与展望

石墨双炔这一新型碳材料一经提出, 便因其特殊的结构和性质吸引了材料学家的关注。目前包括有机全合成、表面在位化学反应、溶液相聚合等多种方法已在石墨双炔的合成中取得了初步的成果, 尤其是溶液相聚合合成的方法有较多的突破。材料的制备决定其未来, 合成方法的研究将是推动这一材料发展的基石。

在上述石墨双炔的合成方法中, 纳米级超薄、大面积均匀连续的石墨双炔薄膜的制备仍面临着巨大的挑战。为了解决这一问题, 本课题组发展了以石墨烯作为模板的合成方法, 成功地实现了少层(6–10层)石墨双炔薄膜的合成。石墨烯具有同石墨双炔类似的六方对称性和二维共轭平面结构, 是石墨双炔合成的理想模板。平整的表面和丰富的 π 电子, 使石墨烯同共轭分子之间有较强的 π - π 相互作用。例如, 并五苯分子蒸镀至石墨烯表面, 会形成与石墨烯的 Zigzag 边夹 17° 角的有序结构, 类似地, C_{60} 、CuPc、TCNQ、PTCDA、PTCDI等含有共轭结构的有机分子, 在石墨烯表面均会受到诱导作用, 组装成有一定规则取向的分子薄膜, 该方法可用于高性能有机场效应晶体管的制备^{80–82}。此外, 对于同石墨双炔结构十分类似的二维 COFs 的合成, 石墨烯可以通过层间的 π - π 相互作用有效地起到模板的作用, 例如在超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM)体系内, 石墨烯表面的单体分子会存在一个稳定的 face-on 构型, 更利于二维平面网络的生成⁸³。而在溶液相的合成中, 石墨烯模板基底的加入可以利于 COFs 材料的成膜, 通过掠入角衍射(GID)测试证实, 在石墨烯表面生长的 COFs 薄膜更趋于平面堆积的取向⁸⁴。受上述结果的启发, 我们利用石墨烯这一生长模板, 成功地得到了大面积具均匀连续、高质量、少层石墨双炔薄膜, 薄膜厚度最低可为 3 nm, 约为 6–10 层, 这一方法再次推进了石墨双炔薄膜合成的进程。同时, 将该模板辅助方法的生长基底引申至六方氮化硼表面, 亦可在其表面获得石墨双炔薄膜。由于六方氮化硼是良好的介电层材料, 所合成的石墨双炔薄膜可以直接用于器件的加工和测试, 这也为石墨双炔在电子学器件中的应用打下了良

好的基础。

尽管石墨双炔的合成方面已取得了相当大的发展, 但仍存在着非常重要的挑战: 目前仍然无法控制合成高质量单层的石墨双炔样品; 虽然已对石墨双炔的晶体结构有比较系统的研究, 但仍未得到石墨双炔的原子相成像; 目前所合成的石墨双炔的晶畴尺寸太小, 在透射电子显微镜下仍观察不到微米级范围的单晶畴区, 样品中也有一些无定型的结构和低聚物存在; 目前较为普遍的溶液相聚合方法中, 合成过程中样品的缺陷、表面杂质吸附掺杂等问题严重, 导致场效应晶体管器件的性能仍不理想, 同时也无法得到石墨双炔实际的能带结构信息; 此外, 对于现有的合成方法, 合成过程和机理的解释仍很欠缺, 对反应过程和机理更清晰的认识, 对于优化反应提高样品质量非常重要。

为解决上述问题, 不仅需要对接现有合成方法的反应过程进行更精细的调控, 发展新型合成方法也非常重要。目前溶液相聚合反应所合成的石墨双炔样品均为多层材料, 由于石墨双炔具有同石墨烯类似的二维层状结构, 通过电化学插层、机械球磨、超声等方法克服层间的相互作用, 可以实现样品的剥离。同时, 参考石墨烯和碳纳米管等材料所采用的梯度离心、凝胶色谱柱等分离方法, 发展新型的分散分离方法, 有望能够得到高质量、少层甚至单层的样品^{85–87}; 石墨双炔样品中无定型结构形成的主要原因是共价键形成的过程中会出现一些偏离二维方向的结构, 而目前所使用的偶联反应中共价键一旦形成无法修复, 继而会出现更大的结构缺陷。动态共价化学反应(DDC)是受热力学控制的可逆平衡反应, 可以实现缺陷位置的自修复, 若能将该类反应引入至石墨双炔材料之中, 将对修复结构缺陷、提高结晶质量十分有益^{88,89}。目前通过可逆的炔炔复分解反应可以合成类石墨双炔的网络结构, 对我们有很大的启发⁹⁰; 化学气相沉积法(CVD)是制备可用于电子学器件的高质量单层、表面清洁的薄膜的重要方法, 将其更好地应用于高质量石墨双炔薄膜的合成之中, 还需要更多合理的设计, 例如单体的卤化、基底表面的预修饰、冷壁加热系统的设计等等, 以减少表面反应中的副反应、控制表面成核过程、提高单体分子在基底表面的迁移能力等, 以期提高反应产物的有序程度; 近年来, 也有报道一些如微波辅助、球磨、爆炸等特殊反应条件下的炔炔偶联反应^{91–93}, 这些新型的反应条件也是新材料合成中非常值得尝试的。

综上所述, 新型碳材料—石墨双炔具有优异的物理化学性质, 石墨双炔合成方法的研究具有重要的意义。除本文所主要讨论的有机全合成法、表面在位化学反应法和溶液相聚合法之外, 也需要更多新型合成方法的尝试。石墨双炔合成方法研究前途无限, 任重道远, 更多巧妙的实验设计将带来合成上新的突破!

References

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183. doi: 10.1038/nmat1849
- (2) Krätschmer, W.; Huffman, D. R. *Carbon* **1992**, *30*, 1143. doi: 10.1016/0008-6223(92)90057-4
- (3) Lijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *364*, 737. doi: 10.1038/364737d0
- (4) Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687. doi: 10.1063/1.453405
- (5) Ivanovskii, A. L. *Prog. Solid State Chem.* **2013**, *41*, 1. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.001
- (6) Malko, D.; Neiss, C.; Viñes, F.; Görling, A. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 086804. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.001
- (7) Chen, J.; Xi, J.; Wang, D.; Shuai, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1443. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.086804
- (8) Yang, N.; Liu, Y.; Wen, H.; Tang, Z.; Zhao, H.; Li, Y.; Wang, D. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1504. doi: 10.1021/nn305288z
- (9) Bhaskar, A.; Guda, R.; Haley, M. M.; Theodore III J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13972. doi: 10.1021/ja062709x
- (10) Qi, H.; Yu, P.; Wang, Y.; Han, G.; Liu, H.; Yi, Y.; Li, Y.; Mao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5260. doi: 10.1021/ja5131337
- (11) Haley, M. M.; Brand, S. C.; Pak, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 836. doi: 10.1002/anie.199708361
- (12) Narita, N.; Nagai, S.; Suzuki, S.; Nakao, K. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 11009. doi: 10.1103/PhysRevB.58.11009
- (13) Fasolino, A.; Los, J. H.; Katsnelson, M. I. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 858. doi: 10.1038/nmat2011
- (14) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Obergfell, D.; Roth, S.; Girit, C.; Zettl, A. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 101. doi: 10.1016/j.ssc.2007.02.047
- (15) Cranford, S. W.; Buehler, M. J. *Carbon* **2011**, *49*, 4111. doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.024
- (16) Zheng, Q.; Luo, G.; Liu, Q.; Quhe, R.; Zheng, J.; Tang, K.; Gao, Z.; Nagase, S.; Lu, J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3990. doi: 10.1039/C2NR12026G
- (17) Matsuoka, R.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; Nagashio, K.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3145. doi: 10.1021/jacs.6b12776
- (18) Li, C.; Lu, X.; Han, Y.; Tang, S.; Ding, Y.; Liu, R.; Bao, H.; Li, Y.; Luo, J.; Lu, T. *Nano Res.* **2017**, doi: 10.1007/s12274-017-1789-7
- (19) Jiao, Y.; Du, A.; Hankel, M.; Zhu, Z.; Rudolph, V.; Smith, S. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11843. doi: 10.1039/C1CC15129K
- (20) Srinivasu, K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5951. doi: 10.1021/jp212181h
- (21) Luo, G.; Qian X. Liu H.; Qin R.; Zhou J.; Li L.; Gao Z.; Wang E.; Mei W.; Lu J.; Li Y.; Nagase S. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075439. doi:10.1103/PhysRevB.84.075439
- (22) Long, M.; Tang, L.; Wang, D.; Li, Y.; Shuai, Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2593. doi: 10.1021/nn102472s
- (23) Pei, Y. *Phys. B: Condens. Matter* **2012**, *407*, 4436. doi: 10.1016/j.physb.2012.07.026
- (24) Yue, Q.; Chang, S.; Kang, J.; Qin, S.; Li, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14804. doi: 10.1021/jp4021189
- (25) Chen, Y.; Liu, H.; Li, Y. *Chin. Sci. Bull.* **2016**, *61*, 2901. doi: 10.1306/N972016-00483
- (26) Jia, Z.; Li, Y.; Zuo, Z.; Liu, H.; Huang, C.; Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2470. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00205
- (27) Sun, C.; Searles, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26222. doi: 10.1021/jp309638z
- (28) Huang, C.; Zhang, S.; Liu, H.; Li, Y.; Cui, G.; Li, Y. *Nano Energy* **2015**, *11*, 481. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.036
- (29) Du, H.; Yang, H.; Huang, C. H. J.; Liu, H.; Li, Y. *Nano Energy*, **2016**, *22*, 615. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.052
- (30) Ren, H.; Shao, H. Zhang, L.; Guo, D.; Jin, Q.; Yu, R.; Wang, Y.; Zhao, H.; Wang, D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500296. doi: 10.1002/aenm.201500296
- (31) Wang, S.; Yi, L.; Halpert, J. E.; Lai, X.; Liu, Y.; Cao, H.; Yu, R.; Wang, D.; Li, Y. *Small* **2011**, *8*, 265. doi: 10.1002/smll.201101686
- (32) Parvin, N.; Jin, Q.; Wei, Y.; Yu, R.; Zheng, B.; Huang, L.; Zhang, Y.; Wang, L.; Zhang, H.; Gao, M.; Zhao, H.; Hu, W.; Li, Y.; Wang, D. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606755. doi: 10.1002/adma.201606755
- (33) Li, Y.; Xu, L.; Liu, H.; Li, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2572. doi: 10.1039/C3CS60388A
- (34) Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256. doi: 10.1039/B922733D
- (35) Diederich, F.; Kivala, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 803. doi: 10.1002/adma.200902623
- (36) Bell, M. L.; Chiechi, R. C.; Johnson, C. A.; Kimball, D. B.; Matzger, A. J.; Brad Wan, W.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3507. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00229-0
- (37) Wan, W. B.; Haley, M. M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3893. doi: 10.1021/jo010183n
- (38) Haley, M. M.; Bell, M. L.; English, J. J.; Johnson, C. A.; Weakley, T. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956. doi: 10.1021/ja964048h

- (39) Marsden, J. A.; Haley, M. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213.
doi: 10.1021/jo050926v
- (40) Haley, M. M. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 519.
doi: 10.1351/pac200880030519
- (41) Nishinaga, T.; Miyata, Y.; Nodera, N.; Komatsu, K. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3375. doi: 10.1016/j.tet.2004.02.041
- (42) Sarkar, A.; Pak, J. J.; Rayfield, G. W.; Haley, M. M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2943. doi: 10.1039/B107182N
- (43) Marsden, J. A.; Palmer, G. J.; Haley, M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2355. doi: 10.1002/ejoc.200200630
- (44) Wan, W. B.; Br, S. C.; Pak, J. J.; Haley, M. M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *6*, 2044. doi: 10.1002/1521-3765(20000602)6:11<2044::AID-CHEM2044>3.0.CO;2-Y
- (45) Wang, H.; Zhang, H.; Chi, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 154.
[汪宏, 张海明, 迟力峰. 物理化学学报, **2016**, *32*, 154.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201512041
- (46) Klappenberger, F.; Zhang, Y. Q.; Björk, J.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Barth, J. V. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2140.
doi: 10.1021/acs.accounts.5b00174
- (47) Gao, H. Y.; Wagner, H.; Zhong, D.; Franke, J. H.; Studer, A.; Fuchs, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4024.
doi: 10.1002/anie.201208597
- (48) Gao, H. Y.; Zhong, D.; Mönig, H.; Wagner, H.; Held, P. A.; Timmer, A.; Studer, A.; Fuchs, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6272.
doi: 10.1021/jp411889e
- (49) Zhang, Y. Q.; Kepcija, N.; Kleinschrodt, M.; Diller, K.; Fischer, S.; Papageorgiou, A. C.; Allegretti, F.; Björk, J.; Klyatskaya, S.; Klappenberger, F. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1286.
doi: 10.1038/ncomms2291
- (50) Cirera, B.; Zhang, Y. Q.; Björk, J.; Klyatskaya, S.; Chen, Z.; Ruben, M.; Barth, J. V.; Klappenberger, F. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1891.
doi: 10.1021/nl4046747
- (51) Liu, J.; Ruffieux, P.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11200. doi: 10.1039/C4CC02859G
- (52) Eichhorn, J.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2900. doi: 10.1039/C3CC40444G
- (53) Yuan, Q.; Ding, F. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12727.
doi: 10.1039/C4NR03757J
- (54) Kepcija, N.; Zhang, Y. Q.; Kleinschrodt, M.; Björk, J.; Klyatskaya, S.; Klappenberger, F.; Ruben, M.; Barth, J. V. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3987. doi: 10.1021/jp310606r
- (55) Zhang, Y. Q.; J, Björk, J.; Weber, P.; Hellwig, R.; Diller, K.; Papageorgiou, A. C.; Oh, S. C.; Fischer, S.; Allegretti, F.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Barth, J. V.; Klappenberger, F. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9669. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02955
- (56) Gao, H. Y.; Franke, J. H.; Wagner, H.; Zhong, D.; Held, P. A.; Studer, A.; Fuchs, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18595.
doi: 10.1021/jp406858p
- (57) Dong, L.; Liu, P. N.; Lin, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2765.
doi: 10.1021/acs.accounts.5b00160
- (58) Eichhorn, J.; Strunskus, T.; Rastgoo-Lahrood, A.; Samanta, D.; Schmittel, M.; Lackinger, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7680.
doi: 10.1039/C4CC02757D
- (59) Sun, Q.; Cai, L.; Ding, Y.; Xie, L.; Zhang, C.; Tan, Q.; Xu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4549. doi: 10.1002/anie.201412307
- (60) Sun, Q.; Cai, L.; Ma, H.; Yuan, C.; Xu, W. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7023.
doi: 10.1021/acsnano.6b03048
- (61) Liu, R.; Gao, X.; Zhou, J.; Xu, H.; Li, Z.; Zhang, S.; Xie, Z.; Zhang, J.; Liu, Z. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604665.
doi: 10.1002/adma.201604665
- (62) Huang, C.; Zhang, S.; Liu, H.; Li, Y.; Cui, G.; Li, Y. *Nano Energy* **2015**, *11*, 481. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.036
- (63) Kuang, C.; Tang, G.; Jiu, T.; Yang, H.; Liu, H.; Li, B.; Luo, W.; Li, X.; Zhang, W.; Lu, F.; Fang, J.; Li, Y. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2756.
doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00787
- (64) Li, J.; Gao, X.; Jiang, X.; Li, X. B.; Liu, Z.; Zhang, J.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5209. doi: 10.1021/acscatal.7b01781
- (65) Huang, C. S.; Li, Y. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 1314.
[黄长水, 李玉良. 物理化学学报, **2016**, *32*, 1314.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201605035
- (66) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357.
doi: 10.1021/ja507619d
- (67) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J. H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462. doi: 10.1021/ja312380b
- (68) Lahiri, N.; Lotfizadeh, N.; Tsuchikawa, R.; Deshpande, V. V.; Louie, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 19. doi: 10.1021/jacs.6b09889
- (69) Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Liu, Q.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Kusaka, S.; Tsuchiya, M.; Kitagawa, Y.; Wong, W. Y.; Nishihara, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6713. doi: 10.1038/ncomms7713
- (70) Sakamoto, R.; Yagi, T.; Hoshiko, K.; Kusaka, S.; Matsuoka, R.; Maeda, H.; Liu, Z.; Liu, Q.; Wong, W. Y.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3526. doi: 10.1002/anie.201611785
- (71) Huang, X.; Sheng, P.; Tu, Z.; Zhang, F.; Wang, J.; Geng, H.; Zou, Y.; Di, C. A.; Yi, Y.; Sun, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7408. doi: 10.1038/ncomms8408
- (72) Hoshiko, K.; Kambe, T.; Sakamoto, R.; Takada, K.; Nishihara, H. *Chem. Lett.* **2013**, *43*, 252. doi: 10.1246/cl.130882
- (73) Dai, W.; Shao, F.; Szczerbiński, J.; McCaffrey, R.; Zenobi, R.; Jin, Y.; Schlüter, A. D.; Zhang, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 213.

- doi: 10.1002/anie.201508473
- (74) Li, G.; Li, Y.; Qian, X.; Liu, H.; Lin, H.; Chen, N.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2611. doi: 10.1021/jp107996f
- (75) Qian, X.; Ning, Z.; Li, Y.; Liu, H.; Ouyang, C.; Chen, Q.; Li, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 730. doi: 10.1039/C1DT11641J
- (76) Zhou, J.; Gao, X.; Liu, R.; Xie, Z.; Yang, J.; Zhang, S.; Zhang, G.; Liu, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Liu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7596. doi: 10.1021/jacs.5b04057
- (77) Liu, R.; Zhou, J.; Gao, X.; Li, J.; Xie, Z.; Li, Z.; Zhang, S.; Tong, L.; Zhang, J.; Liu, Z. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 1700122. doi: 10.1002/aelm.201700122
- (78) Gao, X.; Ren, H.; Zhou, J.; Du, R.; Yin, C.; Liu, R.; Peng, H.; Tong, L.; Liu, Z.; Zhang, J. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5777. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01838
- (79) Gao, X.; Zhou, J.; Du, R.; Xie, Z.; Deng, S.; Liu, R.; Liu, Z.; Zhang, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 168. doi: 10.1002/adma.201504407
- (80) Kim, K.; Santos, E. J. G.; Lee, T. H.; Nishi, Y.; Bao, Z. *Small* **2015**, *11*, 2037. doi: 10.1002/sml.201403006
- (81) Kim, K.; Lee, T. H.; Santos, E. J. G.; Jo, P. S.; Salleo, A.; Nishi, Y.; Bao, Z. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5922. doi: 10.1021/acsnano.5b00581
- (82) Kang, S. J.; Lee, G. H.; Yu, Y. J.; Zhao, Y.; Kim, B.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Hone, J.; Kim, P.; Nuckolls, C. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5157. doi: 10.1002/adfm.201400348
- (83) Liu, X. H.; Guan, C. Z.; Wang, D.; Wan, L. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6912. doi: 10.1002/adma.201305317
- (84) Colson, J. W.; Woll, A. R.; Mukherjee, A.; Levendorf, M. P.; Spitler, E. L.; Shields, V. B.; Spencer, M. G.; Park, J.; Dichtel, W. R. *Science* **2011**, *332*, 228. doi: 10.1126/science.1202747
- (85) Arnold, M. S.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 713. doi: 10.1021/nl050133o
- (86) Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4031. doi: 10.1021/nl902200b
- (87) Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 309. doi: 10.1038/ncomms1313
- (88) Jin, Y.; Yu, C.; Denman, R. J.; Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634. doi: 10.1039/C3CS60044K
- (89) Liu, X. H.; Guan, C. Z.; Ding, S. Y.; Wang, W.; Yan, H. J.; Wang, D.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10470. doi: 10.1021/ja403464h
- (90) Wu, B.; Li, M.; Xiao, S.; Qu, Y.; Qiu, X.; Liu, T.; Tian, F. Li, H.; Xiao, S. *Nanoscale* **2017**, *9*, 11939. doi: 10.1039/C7NR02247F
- (91) Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M. *Synlett* **2001**, *2001*, 0108. doi: 10.1055/s-2001-9726
- (92) Schmidt, R.; Thorwirth, R.; Szuppa, T.; Stolle, A.; Ondruschka, B.; Hopf, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8129. doi: 10.1002/chem.201100604
- (93) Zuo, Z.; Shang, H.; Chen, Y.; Li, J.; Liu, H.; Li, Y.; Li, Y. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8074. doi: 10.1039/C7CC03200E