

# 非金属元素掺杂石墨炔体系的研究进展

吴盛飞, 潘洪哲\*

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

Email: \*panhongzhe@lyu.edu.cn

收稿日期: 2021年5月13日; 录用日期: 2021年6月14日; 发布日期: 2021年6月21日

## 摘要

由 $sp$ 和 $sp^2$ 两种杂化碳原子组成的石墨炔, 具有独特而有趣的结构、物理和化学性质。石墨炔独特的 $sp-sp^2$ 杂化碳原子、均匀的孔洞和高度的 $\pi$ 共轭结构特征使其在电化学、催化、环境、能源等领域具有重要的潜在应用前景。非金属元素的掺杂更是促进了石墨炔衍生物在这些领域的进一步应用。本文将着重介绍近年来石墨炔及其非金属元素掺杂衍生物在电化学、催化、环境、能源等领域的研究成果, 并对其未来的发展趋势进行了展望。

## 关键词

石墨炔, 非金属元素掺杂, 储能, 电化学, 环境

# Research Progress of Graphdiyne Doped with Non-Metallic Elements

Shengfei Wu, Hongzhe Pan\*

School of Physics and Electronic Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Email: \*panhongzhe@lyu.edu.cn

Received: May 13<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jun. 14<sup>th</sup>, 2021; published: Jun. 21<sup>st</sup>, 2021

## Abstract

Graphdiyne, which is composed of  $sp$  and  $sp^2$ -hybridized carbon atoms, has unique and fascinating structural, physical, and chemical properties. The unique  $sp-sp^2$  carbon atoms, uniform pores, and highly  $\pi$ -conjugated structure of graphdiyne provide it promising potential applications in electrochemistry, catalysis, environment, energy and other fields. The doping of non-metal elements

\*通讯作者。

has promoted the further application of graphdiyne derivatives in these fields. This article will focus on the recent research results of graphdiyne and its non-metallic element-doped derivatives in electrochemistry, catalysis, environment, energy and other fields, and forecast its future development trends.

## Keywords

Graphdiyne, Nonmetallic Element Doping, Energy Storage, Electrochemistry, Environment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

碳是人类最早发现并应用的物质。自然界中, 碳存在多种同素异形体, 两种最主要的天然存在的碳分别是由  $sp^3$  杂化的碳原子形成的金刚石和由  $sp^2$  杂化的碳原子形成的石墨。随着对碳材料的基础理论研究的不断加深, 人们研发出了各种在实际应用中比传统碳材料性能更加优异的材料。特别是最近几十年来, 碳材料在人们的视野中出现的越来越多, 包括由  $sp^2$  杂化碳原子形成的碳纳米管和石墨烯以及介于  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的富勒烯等。

在碳原子形成的化学键中, 除了  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化, 还有一种  $sp$  杂化态。以碳原子  $sp$  杂化态形成的碳碳三键具有线性结构、无顺反异构体和高共轭结构等特点, 具有潜在的应用价值。1987年, Bughman [1] [2]在理论上预测了一种由  $sp^2$  和  $sp$  杂化碳原子形成的稳定的石墨炔(GDY)结构。但直到2010年, 这种理想的 GDY 结构才由中国科学院化学研究所的李玉良课题组在实验上首次合成[3] [4]。GDY 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、可控的杂原子掺杂等优点。正是其特殊的电子结构和天然的孔洞结构让它在电化学、催化、环境、能源等领域具有重要的潜在应用价值。

近年来, 由于其潜在的应用价值, 对非金属元素掺杂的石墨炔衍生物的研究吸引了大量研究者的目光。由于非金属原子与碳原子之间存在的电负性差异, 非金属元素的掺杂不仅可以提高纳米 GDY 的表面化学活性, 还可对其电子结构进行调节, 被认为是一种快捷有效地制备新材料的方法, 增加了石墨炔衍生物在能源、催化、环境等领域的应用优势。鉴于 GDY 及其非金属元素掺杂衍生物领域研究的快速发展, 有必要对近年来的相关重要研究工作进展进行总结和梳理, 并对未来的研究方向进行展望。本文将对 GDY 及其衍生物体系的制备、应用进行综述, 重点介绍非金属元素掺杂方法对 GDY 材料在能源存储与转化、催化性能改进、环境探测与保护等方面的影响。本文指出, 非金属元素对 GDY 的掺杂改性可以大幅提高 GDY 的物理化学性能, 并赋予其某些奇异的特性, 有望为基于 GDY 衍生物材料的应用开辟新的道路, 成为纳米材料领域研究的新热点。最后, 本文对 GDY 及其非金属元素掺杂的衍生物体系的研究前景进行了展望, 并指出在发展过程中所需要解决的几个关键问题。

## 2. GDY 及其衍生物的制备

### 2.1. GDY 的制备

GDY 作为一种新兴的功能材料, 开辟了材料科学与技术研究的新领域。实现高效低廉的 GDY 制作

和定制可以极大地促进该领域的发展。2010年,李玉良院士团队应用自催化策略,通过HEB单体在铜基底上发生的交叉偶联反应合成了结构可控的GDY[3][4]。随后,GDY的制备方法得到更多的探索和改进,例如模板法、加热法、液液界面法、气相沉积法等[5]。

## 2.2. 非金属元素掺杂 GDY 衍生物的制备

原子掺杂的方法在改变物质物理和化学性质方面常用并且可行。由于碳原子和掺杂原子之间的电负性差异以及GDY本身所具有的丰富孔洞结构和碳化学键特征,为制备掺杂原子的GDY衍生物提供了契机。用非金属原子(例如氮[6],硼[7],磷[8],硫[9]和氟[10])掺杂和共掺杂GDY可以有效调节其电子、物理和化学性质,被认为是一种快捷有效的制备GDY衍生物的方法[11]-[16]。

如图1所示,Huang等人[17]发现,在氨气条件下加热GDY与氨气,可以将氮原子稳定地掺杂在GDY中,形成氮掺杂GDY。与单纯的GDY结构相比,由于氮原子比碳原子小,因此氮掺杂后GDY的层间距会减小。氮原子的掺杂可使结构增加更多活性位点,为电化学吸附提供更多的可能性[18]。由于GDY中 $sp$ 和 $sp^2$ 杂化的碳原子形成的天然孔洞可以为氢气的吸附提供更多的吸附空间,吸附的氢气与碳碳三键之间可能会发生氢化反应。类似于氢化石墨烯,GDY通过与一个或多个氢原子共价结合可以将 $sp^2$ 和 $sp$ 碳原子转化成 $sp^3$ 或 $sp^2$ 碳原子,可构成一系列新的碳同素异形体。

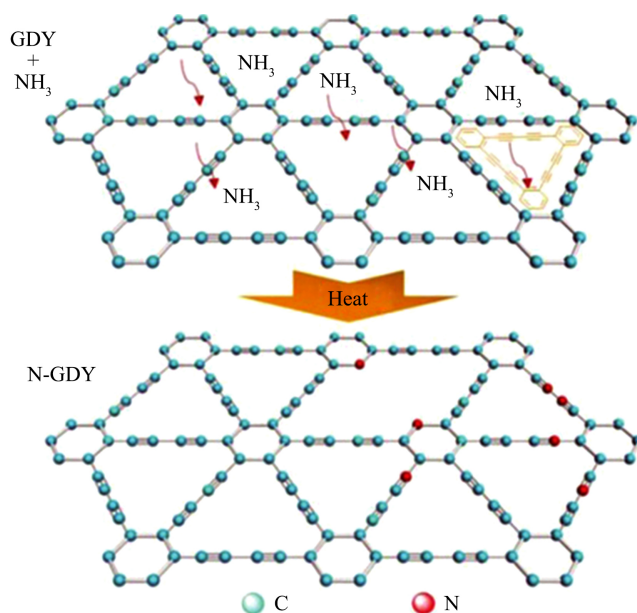


Figure 1. Schematic diagram of nitrogen-doped GDY [17]

图1. 氮掺杂 GDY 原理图[17]

多种杂原子共同掺杂同样能够有效的调节GDY的物理和化学等性质。Zhang等人[19]成功合成了一系列非金属原子(N、F、S和B)单/共掺杂GDY衍生物,同时发现N、F掺杂的GDY表现出最佳的ORR性能。Kang课题组[20]的研究结果显示B、N和O三种元素共掺杂能够有效改变GDY电化学性能,并且三种元素的掺杂位置和数量在调控其电学性质的过程中起决定性作用。研究结果显示, $\alpha$ -GDY电子结构主要受B/O掺杂位置的影响; $\beta$ -GDY电子结构显著地依赖于O的掺杂位置;而 $\gamma$ -GDY的电子结构主要取决于B和O掺杂的位置。近期,科学家证实,氢原子和-OH基团的存在对GDY的电子性质具有重大的影响。Autreto等人[21]经过对GDY氢化动力学的完全原子反应性分子动力学分析,发现最可能氢

化位点首先是炔键上的碳原子, 氢化后形成单键的碳原子。Zhang [22]等人证明, 与氢化 GDY 相比, 当所有碳键单独键合时, 氧化 GDY 表现出不稳定的几何形状。

### 3. GDY 及其衍生物的应用

#### 3.1. 储能材料

##### 3.1.1. $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 电池

为了满足当前社会日益增长的能源和环境保护需要, 可充电锂离子电池作为未来储能材料的有力竞争者引起了广大研究者浓厚的兴趣。柔性电池的研究工作主要集中于开发高能量和功率密度以及循环寿命长的电池上。He 等人发现[23], 部分碳基化合物拥有比普通材料更多的  $\text{Li}^+$  储存活性位点和较短的  $\text{Li}^+$  扩散距离, 但是此类化合物也存在原子排列过于紧密的缺点, 这会导致  $\text{Li}^+$  在垂直层的扩散从而降低电极功率密度。二维碳基材料面临的另外一个问题则是, 它们的循环稳定性受到副反应的影响严重。因此, 合理的设计稳定可循环, 高功率高能量密度的改性二维材料引起了人们的极大兴趣。

如图 2 所示, Wang 课题组[24]合成了一种富含碳的框架材料, 命名为氢取代 GDY (HsGDY)。它是由二炔键和苯环组成的扩展的大  $\pi$  键结构。HsGDY 结构中具有更多的  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  储存结合活性位点。这种高  $\pi$  共轭 HsGDY 的多层多孔结构可实现 LiB 达到  $570 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高倍率性能。HsGDY 与石墨烯和 GDY 不同之处在于, 它具有较低的原子密度、较大的孔洞结构和孔洞中丰富的  $\text{H}^+$  基团, 这将导致更高的  $\text{Li}^+$  储存容量和更优秀的  $\text{Li}^+$  迁移速率。HsGDY 中丰富的  $\pi$  共轭结构, 也可以实现作为电极材料良好的导电性。通常, 大多数 LiB 的电极材料没有足够大的间隙空间来容纳和运输  $\text{Na}^+$ , 这是由于  $\text{Na}^+$  比  $\text{Li}^+$  大[25], 但由于 HsGDY 较大的孔洞结构, 可以满足  $\text{Na}^+$  插入和在结构中的扩散。另外, Wang 等人[26]采用自下而上的合成策略制成了硼取代 GDY (B-GDY)。sp 杂化的碳原子和均匀分布的硼原子赋予了材料优异的电子结构和良好的导电性能, 钠原子在垂直方向上也具有稳定的存储位置和宽阔的转移通道。测试结果表明, 即使电流密度  $5 \text{ A/g}$  的情况下, 循环 4000 次后, 材料能量仍能保持在  $180 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

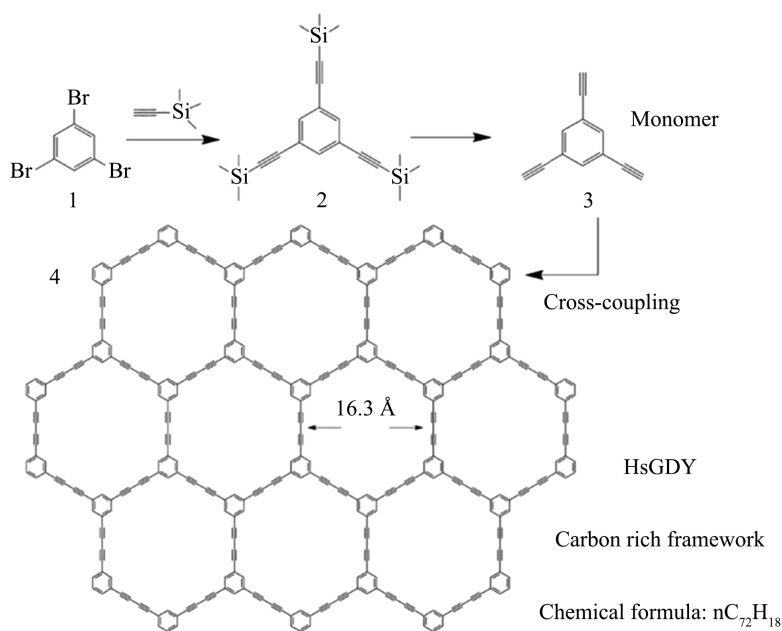


Figure 2. Schematic diagram of HsGDY [24]

图 2. HsGDY 的合成原理图[24]

最近, 科学家还发现二维材料中的掺杂原子(例如氮和氧)由于其负电特性, 被发现是  $\text{Li}^+$  储存的活性位点。与之相比, 掺杂了氟原子的化合物在锂储存中表现出相似的特性, 并且在氧化还原反应过程中在电解质中更稳定。李玉良等人[23]通过在溶液环境中进行 C-C 偶联反应合成了氟化石墨炔(F-GDY)。实验及理论计算表明, 通过 C-F 半离子键和离子键之间的可逆转换, 可实现极高的可逆容量( $1700 \text{ mA}\cdot\text{hg}^{-1}$ )和极其稳定的循环性能(9000 次循环)。F-GDY 出色的电化学性能不仅在于其独特的化学结构和分层的孔结构, 而且归因于 F-GDY 电极与电解质之间的良好界面相容性。F-GDY 中的氟与电解质有着非平凡的接触, 因此降低了界面电阻, 促进  $\text{Li}^+$  运输并稳定了 F-GDY 电极。

以上的研究结果为非金属原子掺杂 GDY 的研究在储能方面的应用提供了新的思路和指导。可以看出, 无论是储能效率还是循环稳定性方面, GDY 均有突出的表现, 也预见在未来的电极领域, GDY 及衍生物必将大放异彩。

### 3.1.2. 超级电容器

超级电容器是指介于传统电容器和充电电池之间的一种新型储能装置, 它具有比传统电容器更大的电池容量、能量密度、较宽的使用温度范围以及极长的使用寿命。实验表明, GDY 在超级电容器中显示出了很好的电化学性能。Du 等人[27]将 GDY 作为负极材料应用于超级电容器, 发现其在  $100.3 \text{ W/kg}$  的功率密度下, 仍能达到  $110 \text{ Wh/kg}$  的能量密度。这表明 GDY 比石墨烯和石墨拥有更高的能量密度。同时, Wang 等人[28]采用三维结构 GDY 纳米片作为钠离子电容器的负极材料, 实现了大容量和功率性能以及更好的循环稳定性。

对 GDY 进行非金属原子掺杂, 同样能有效提高电容器的电化学性能。Shen 等人[29]采用溶剂热法合成的富氟 GDY (F-GDY)作为负极材料时, 可以提供更多的活性位点, 有效提高了电容器的功率密度和循环稳定性。以 N-GDY 为负极制成的电容器性能同样出众, Shen 等人[30]通过在氨水中的氮化反应制备了掺氮 GDY (N-GDY)当功率密度为  $112.5 \text{ W/kg}$  时, 以 N-GDY 为材料的电容器仍可以提供  $119 \text{ Wh/kg}$  的能量密度。

由于 GDY 具有良好的导电性和独特的孔隙结构, 使得离子能够快速的嵌入和脱出, 满足了超级电容器对能量密度和功率密度的高要求, 是未来制作超级电容器的理想材料。

## 3.2. 氧还原反应(ORR)

氧还原反应作为燃料电池和空气电池中的重要反应过程, 在当今迫切发展新能源的背景下显得十分重要, 但氧还原反应是一个慢反应, 需要合适的催化剂来加快反应的进行。传统的铂(Pt)基材料由于价格高昂限制了其大量应用, 因此发展价格低廉且性能优异的非金属催化剂就十分重要。由于价格低廉、稳定性高等有点, 碳材料在催化剂领域的应用正在快速发展。

由于 GDY 中的碳原子是  $sp$  和  $sp^2$  碳原子共存的, 而  $sp$  碳原子带有正电荷, 大量带正电的  $sp$  碳原子被证实是驱动氧气解离的活性位点。另外  $\alpha$ -GDY 和  $\beta$ -GDY 中的碳元环能够让氧气接近并自由渗透, 提供了良好的扩散率[31]。除了原始的 GDY, 非金属原子掺杂改性后的 GDY 同样在 ORR 反应中具有优异的性能。近年来, 科学家制备了一系列杂原子掺杂的 GDY, 包括硫掺杂 GDY、硼掺杂 GDY、氟掺杂 GDY 等, 以及上述与氮共掺杂的 GDY (NS-GDY、BN-GDY、NF-GDY)。近来, Wang 等人[32]通过 HsGDY 与氨气( $\text{NH}_3$ )在高温下进行处理获得了氮掺杂的 HsGDY (N-HsGDY), 根据实验和理论计算均显示出对 ORR 出色的催化活性。合成后的 N-HsGDY 被证明是最具活性的无金属催化剂之一。在碱性介质中, N-HsGDY 的活性高于市售的 Pt/C (20 wt%, JM)。N-HsGDY 还具有优于 Pt/C (JM)的稳定性和甲醇耐受性。此外, N-HsGDY 在酸性介质中的催化性能也可与 Pt/C (JM)媲美[32]。



### 3.3. 环境领域应用

#### 3.3.1. 湿度传感器

湿度的测量在农业, 气候学和精密仪器等领域都十分的重要。最近, 科学家报道了一种基于 O 掺杂 GDY 的超快湿度传感器, 对湿度的快速响应时间约为 7 毫秒, 是具有相同厚度的 O/C 的氧化石墨烯(GO)的三倍[33]。与 GO 中的烯键相比, 炔键的更强吸附电子性能可提供与其他气体分子更快的结合速率, 从而实现迅速的湿度检测。

#### 3.3.2. 水污染净化

水污染一直威胁着人类健康和生态环境的平衡。GDY 的产生和研究为设计和制造具有吸附功能的超疏水材料提供了解决方案。Zhang 课题组[34]通过在硬质 Cu 泡沫上原位合成三维蜂窝状 GDY 构造了一种坚固的超疏水泡沫材料。丰富的三维多孔框架实现了各种油水混合物的有效分离。另外, 由于 GDY 中炔键与金属离子的强相互作用, 通过直接在 Cu 泡沫上制造 GDY 层。结果表明, 将 6 ml 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  水溶液倒入该过滤器, 过滤后检测到的铅离子浓度仅为  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率高达 99.6% [35]。

### 3.4. 太阳能电池

GDY 结构具有  $\pi$  共轭碳骨架, 具有天然的半导体性质和优异的光电特性, 在提高各类太阳能电池的工作效率和循环稳定性方面具有巨大潜力。关于太阳能的利用, 主要是通过光电和光热反应两种形式来实现。前者是人们俘获太阳能的主要形式。近年来, 钙钛矿太阳能电池的实际光电转换效率已经达到 25.2%, 但仍然远低于理论极限 31%, 另外还存在界面层能级与带 - 尾态能量损失等问题。因此, 有人提出在钙钛矿太阳能电池的活性层或界面运输层掺杂 GDY 来改善其性能。Kuang 等人[36]首次将 GDY 纳入钙钛矿型太阳能电池的 PCBM 电子运输层(ETL)中, 掺杂后新型材料的最佳 PCE 为 14.8%, 平均 PCE 为 13.9%, 与基于 PCEM 的纯 PCE 相比, 增长了 28.7%。最近, 人们通过将 GDY 掺入钙钛型太阳能电池的 PCBM 和 ZnO 膜中以实现 ETL 的改性[37]。

总之, GDY 及其衍生物在改善钙钛矿太阳能电池的界面传输性能、调控钙钛矿晶体生长、钝化钙钛矿晶体缺陷, 已经取得了多重性的效果, 为解决钙钛矿型太阳能电池面临的问题提供了良好的思路。

## 4. 结论与展望

GDY 中丰富的碳化学键和  $\pi$  共轭结构、天然的孔洞结构以及优良的热稳定性和半导体性能, 已经使其在许多应用领域大放异彩。GDY 作为电极材料, 在离子电池和电容器方面展现出广阔的发展前景; GDY 及其衍生物稳定低廉的性质使其作为氧还原反应的催化剂也是未来重要的研究方向; 资源环境问题也正在成为世界各国关注的重点问题, GDY 的吸附功能和优秀的半导体性质为解决上述问题提供了解决方案。

虽然 GDY 在理论和实验方面已经取得了一定的成果, 但是很多需要解决的问题仍然存在。1) 在对 GDY 进行原子掺杂时难以精确控制掺杂原子的数量和掺杂位置。2) 研究快速低廉稳定的 GDY 及衍生物合成方法, 是各种研究的基础, 所以应当发展更加多样化的 GDY 合成方式。3) 寻找新的具有更加优异性能的石墨炔结构也至关重要。

### 基金项目

感谢临沂大学大学生创新创业训练计划项目(No. X202010452054)的资助。

### 参考文献

- [1] Baughman, R.H., Eckhardt, H. and Kertesz, M. (1987) Carbon Nanotubes—The Route toward Applications. *Science*,

- 297, 787-792. <https://doi.org/10.1126/science.1060928>
- [2] Baughman, R.H., Zakhidov, A.A. and de Heer, W.A. (2002) Structure-Property Predictions for New Planar Forms of Carbon: Layered Phases Containing  $sp^2$  and  $sp$  Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, **87**, 6687-6699. <https://doi.org/10.1063/1.453405>
- [3] Li, G., Li, Y., Liu, H., Guo, Y., Li, Y. and Zhu, D. (2010) Architecture of Graphdiyne Nanoscale Films. *Chemical Communications*, **46**, 3256-3258. <https://doi.org/10.1039/B922733D>
- [4] Li, Y., Xu, L., Liu, H. and Li, Y. (2014) Graphdiyne and Graphyne: From Theoretical Predictions to Practical Construction. *Chemical Society Reviews*, **43**, 2572-2586. <https://doi.org/10.1039/C3CS60388A>
- [5] Du, R., Zhang, N., Xu, H., Mao, N., Duan, W., Wang, J., Zhao, Q., Liu, Z. and Zhang, J. (2014) CMP Aerogels: Ultra-high-Surface-Area Carbon-Based Monolithic Materials with Superb Sorption Performance. *Advanced Materials*, **26**, 8053-8058. <https://doi.org/10.1002/adma.201403058>
- [6] Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M. and Dai, L. (2009) Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *Science*, **323**, 760-764. <https://doi.org/10.1126/science.1168049>
- [7] Zheng, Y., Jiao, Y., Ge, L., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2013) Two-Step Boron and Nitrogen Doping in Graphene for Enhanced Synergistic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 3110-3116. <https://doi.org/10.1002/anie.201209548>
- [8] Gong, X., Liu, S., Ouyang, C., Strasser, P. and Yang, R. (2015) Nitrogen- and Phosphorus-Doped Biocarbon with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *ACS Catalysis*, **5**, 920-927. <https://doi.org/10.1021/cs501632y>
- [9] Meng, Y., Voiry, D., Goswami, A., Zou, X., Huang, X., Chhowalla, M., Liu, Z. and Asefa, T. (2014) N-, O-, and S-Tridoped Nanoporous Carbons as Selective Catalysts for Oxygen Reduction and Alcohol Oxidation Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 13554-13557. <https://doi.org/10.1021/ja507463w>
- [10] Hao, L., Zhang, S., Liu, R., Ning, J., Zhang, G. and Zhi, L. (2015) Bottom-Up Construction of Triazine-Based Frameworks as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Materials*, **27**, 3190-3195. <https://doi.org/10.1002/adma.201500863>
- [11] Li, Y. and Dai, H. (2014) Recent Advances in Zinc-Air Batteries. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5257-5275. <https://doi.org/10.1039/C4CS00015C>
- [12] Cao, R., Lee, J.-S., Liu, M. and Cho, J. (2012) Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal-Air Batteries. *Advanced Energy Materials*, **2**, 816-829. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200013>
- [13] Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H.-J. and Baek, J.-B. (2015) Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, **115**, 4823-4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>
- [14] Liang, Y., Li, Y., Wang, H. and Dai, H. (2013) Strongly Coupled Inorganic/Nanocarbon Hybrid Materials for Advanced Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 2013-2036. <https://doi.org/10.1021/ja3089923>
- [15] Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., Jin, Y. and Qiao, S.Z. (2012) Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction. *Small*, **8**, 3550-3566. <https://doi.org/10.1002/sml.201200861>
- [16] Liu, J., Song, P., Ning, Z. and Xu, W. (2015) Recent Advances in Heteroatom-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis*, **6**, 132-147. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0243-9>
- [17] Zhang, S., Du, H., He, J., Huang, C., Liu, H., Cui, G. and Li, Y. (2016) Nitrogen-Doped Graphdiyne Applied for Lithium-Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 8467-8473. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00255>
- [18] Bu, H., Zhao, M., Zhang, H., Wang, X., Xi, Y. and Wang, Z. (2012) Isoelectronic Doping of Graphdiyne with Boron and Nitrogen: Stable Configurations and Band Gap Modification. *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 3934-3939. <https://doi.org/10.1021/jp300107d>
- [19] Zhang, S., Cai, Y., He, H., Zhang, Y., Liu, R., Cao, H., Wang, M., Liu, J., Zhang, G., Li, Y., Liu, H. and Li, B. (2016) Heteroatom Doped Graphdiyne as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 4738-4744. <https://doi.org/10.1039/C5TA10579J>
- [20] Kang, B., Shi, H., Wang, F.-F. and Lee, J.Y. (2016) Importance of Doping Site of B, N, and O in Tuning Electronic Structure of Graphynes. *Carbon*, **105**, 156-162. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.032>
- [21] Autreto, P.A.S., de Sousa, J.M. and Galvao, D.S. (2014) Site-Dependent Hydrogenation on Graphdiyne. *Carbon*, **77**, 829-834. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.088>
- [22] Zhang, P., Ma, S. and Sun, L.Z. (2016) Hydroxylated Graphyne and Graphdiyne: First-Principles Study. *Applied Surface Science*, **361**, 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.098>
- [23] He, J., Wang, N., Yang, Z., Shen, X., Wang, K., Huang, C., Yi, Y., Tu, Z. and Li, Y. (2018) Fluoride Graphdiyne as A Free-Standing Electrode Displaying Ultra-Stable and Extraordinary High Li Storage Performance. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2893-2903. <https://doi.org/10.1039/C8EE01642A>
- [24] He, J., Wang, N., Cui, Z., Du, H., Fu, L., Huang, C., Yang, Z., Shen, X., Yi, Y., Tu, Z. and Li, Y. (2017) Hydrogen

- Substituted Graphdiyne as Carbon-Rich Flexible Electrode for Lithium and Sodium Ion Batteries. *Nature Communications*, **8**, Article No. 1172. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01202-2>
- [25] Yu, H., Xue, Y. and Li, Y. (2019) Graphdiyne and Its Assembly Architectures: Synthesis, Functionalization, and Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1803101. <https://doi.org/10.1002/adma.201803101>
- [26] Xie, C., Wang, N., Li, X., Xu, G. and Huang, C. (2020) Frontispiece: Research on the Preparation of Graphdiyne and Its Derivatives. *Chemistry—A European Journal*, **26**, 569-583. <https://doi.org/10.1002/chem.201903297>
- [27] Du, H., Yang, H., Huang, C., He, J., Liu, H. and Li, Y. (2016) Graphdiyne Applied for Lithium-Ion Capacitors Displaying High Power and Energy Densities. *Nano Energy*, **22**, 615-622. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.052>
- [28] Wang, K., Wang, N., He, J., Yang, Z., Shen, X. and Huang, C. (2017) Preparation of 3D Architecture Graphdiyne Nanosheets for High-Performance Sodium-Ion Batteries and Capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 40604-40613. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11420>
- [29] Shen, X., He, J., Wang, K., Li, X., Wang, X., Yang, Z., Wang, N., Zhang, Y. and Huang, C. (2019) Fluorine-Enriched Graphdiyne as an Efficient Anode in Lithium-Ion Capacitors. *ChemSusChem*, **12**, 1342-1348. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900101>
- [30] Shen, X., Yang, Z., Wang, K., Wang, N., He, J., Du, H. and Huang, C. (2018) Nitrogen-Doped Graphdiyne as High-Capacity Electrode Materials for Both Lithium-Ion and Sodium-Ion Capacitors. *ChemElectroChem*, **5**, 1435-1443. <https://doi.org/10.1002/celec.201800300>
- [31] Huang, C.-S. and Li, Y.-L. (2016) Structure of 2D Graphdiyne and its Application in Energy Fields. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **32**, 1314-1329. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201605035>
- [32] Lv, Q., Si, W., He, J., Sun, L., Zhang, C., Wang, N., Yang, Z., Li, X., Wang, X., Deng, W., Long, Y., Huang, C. and Li, Y. (2018) Selectively Nitrogen-Doped Carbon Materials as Superior Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction. *Nature Communications*, **9**, Article No. 3376. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05878-y>
- [33] Wang, F., Zuo, Z., Shang, H., Zhao, Y. and Li, Y. (2019) Ultrafast Interweaving Graphdiyne Nanochain on Arbitrary Substrates and its Performance as a Supercapacitor Electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 2599-2607. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01383>
- [34] Li, Y., Guo, C., Li, J., Liao, W., Li, Z., Zhang, J. and Chen, C. (2017) Pyrolysis-Induced Synthesis of Iron and Nitrogen-Containing Carbon Nanolayers Modified Graphdiyne Nanostructure as a Promising Core-Shell Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Carbon*, **119**, 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.038>
- [35] Liu, R., Zhou, J., Gao, X., Li, J., Xie, Z., Li, Z., Zhang, S., Tong, L., Zhang, J. and Liu Z. (2017) Graphdiyne Filter for Decontaminating Lead-Ion-Polluted Water. *Advanced Electronic Materials*, **3**, Article ID: 1700122. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700122>
- [36] Kuang, C., Tang, G., Jiu, T., Yang, H., Liu, H., Li, B., Luo, W., Li, X., Zhang, W., Lu, F., Fang, J. and Li, Y. (2015) Highly Efficient Electron Transport Obtained by Doping PCBM with Graphdiyne in Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, **15**, 2756-2762. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00787>
- [37] Li, J., Jiu, T., Duan, C., Wang, Y., Zhang, H., Jian, H., Zhao, Y., Wang, N., Huang, C. and Li, Y. (2018) Improved Electron Transport in MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Based on Dual Doping Graphdiyne. *Nano Energy*, **46**, 331-337. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.014>