



第3种碳: 白碳

郑晴, 曹玮玮, 杨国伟*

中山大学材料科学与工程学院, 纳米技术研究中心, 广州 510006

* 联系人, E-mail: stsygw@mail.sysu.edu.cn

2023-10-26 收稿, 2024-01-12 修回, 2024-01-15 接受, 2024-01-18 网络版发表

国家自然科学基金(51832011)资助

摘要 如果以碳原子存在的形式对碳材料进行分类, 自然界应该存在3种碳材料. 第一种是以三维 sp^3 杂化结构碳原子构成的金刚石以及相关同素异构体; 第二种是以二维 sp^2 杂化结构碳原子构成的石墨以及基于 sp^2 杂化的富勒烯、碳纳米管和石墨烯等石墨的同素异构体; 第3种碳即由一维 sp 杂化结构碳原子构成的carbyne. 由于carbyne目前没有相应的中文术语, 根据它的研究历史和材料形态, 我们称carbyne的中文译名为“白碳”. 本文综述了白碳的合成、结构, 以及光、电、磁、生物等奇异物性, 讨论了其在微电子、光电子、生物医学等领域的可能应用, 并对未来发展进行了展望.

关键词 碳纳米结构, 一维 sp 杂化, 碳链, 白碳纳米晶

碳元素是构成生命体不可或缺的重要元素之一, 广泛分布于地球上. 在对碳材料的探索和应用中, 研究者致力于探寻和发展不同结构碳材料的各异性能及其应用. 目前的碳材料按电子轨道杂化类型可分为3种类型: 第一种由三维 sp^3 杂化的碳原子排列而成, 例如最硬的天然材料金刚石以及其衍生物六方碳和 C_8 等; 第二种由二维 sp^2 杂化的碳原子排列而形成, 例如石墨、石墨烯、碳纳米管、富勒烯等; 而第3种则是由一维 sp 杂化的碳原子排列而成的一维碳链材料, 被称为carbyne^[1].

20世纪60年代, 科学家在来自宇宙尘埃的光谱中捕捉到碳碳单键和碳碳三键存在的信息, 认为存在除了三维 sp^3 杂化和二维 sp^2 杂化碳以外, 还应该存在一维 sp 杂化结构. 科学家在坠入地球的一块陨石中发现了一种呈灰白色粉末状的不同于金刚石和石墨的新六方碳相, 并由此推测这是第3种碳——carbyne^[2]. 这种新碳材料是由一维 sp 杂化碳原子构成的六方晶体, 呈灰白色粉末状. 这一发现激起了人们对新碳材料研究的

极大热情, 自此, 来自物理、化学和材料等领域的科学家开始探索在实验室合成carbyne^[1,3-5]. 同时, 理论物理和化学家预言了carbyne在物理和化学上有着许多奇异的性质并使得它在诸多领域都会像富勒烯和石墨烯等同素异构体一样有着重要应用^[6-8]. 但是, 尽管科学家尝试了无数的物理制备和化学合成, 然而, 到目前为止, 还没有任何令人信服的实验证据表明人们能够在实验室合成carbyne^[9-12]. 2015年, 中山大学杨国伟研究组^[1]合成了carbyne及其凝聚相carbyne晶体——一种白色粉末晶体, 并且给出了carbyne晶体包括完整Raman谱在内的各种特征谱和完美的晶体结构数据. 这些令人信服的实验事实充分表明: 除了金刚石和石墨以外, 第3种碳carbyne——这个曾经的“碳传说”(carbyne myth), 现在已经可以在实验室合成了. 目前, carbyne没有相应的中文术语, 根据它的研究历史, 杨国伟研究组^[1]给出carbyne的中文译名为“白碳”. 本文综述了白碳的研究进展, 包括合成技术、结构表征, 以及光、电、磁、生物等物性, 探讨了这类碳材料在微电子、

引用格式: 郑晴, 曹玮玮, 杨国伟. 第3种碳: 白碳. 科学通报, 2024, 69: 2844–2855

Zheng Q, Cao W W, Yang G W. Third carbon: Carbyne (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2844–2855, doi: [10.1360/TB-2023-1102](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1102)

光电子、生物医学等领域的应用,并展望了它们未来的发展。

1 Carbyne的定义

Carbyne可按照结构的不同分成两种基本类别:一种是由碳原子sp杂化形成的无限长碳链,另一种是由一维碳链构成的凝聚态即carbyne晶体^[1,13,14]。然而,无限长的碳链只存在于理论中,实际的一维碳链都是有限长的,科学家用尽可能长的碳链去模拟无限长的碳链。一维碳链是不稳定的,它两端的悬挂键必须有离子或原子团来饱和。这样,线性聚炔类分子如polyyne和线性聚烯类分子cumulene就成为合成化学家模拟碳链的两种最佳模型分子。Polyyne是由碳碳三键和碳碳单键交替排列构成的线性链状分子, cumulene为仅由碳碳双键构成的线性链状分子。但是,这两种线性分子有一定的区别: cumulene具有金属性,而polyyne具有半导体性; polyyne的稳定性比cumulene强; cumulene结构会发生Peierls相变而转变成聚炔形式等^[15-18]。

Carbyne晶体的结构在1983年被提出^[19],稳定的carbyne晶体是由sp杂化的碳原子构成的碳链在范德华力作用下形成的具有六角晶型结构的晶体。从顶端看,其呈现正六边形结构,六边形的每个顶点代表一条碳链,其侧面呈现为一维碳链的曲折结构。

2 Carbyne的合成

2.1 端基保护法

对于碳原子sp杂化形成的一维碳链的合成方法,自白碳被发现后便被不断挖掘。由于理论上polyyne具有比cumulene更低的能量而更加稳定,因此化学合成中通过合成尽可能长的polyyne来近似模拟理论上无限长的碳链^[20]。严格地说, polyyne是碳原子sp杂化形成的碳链有机分子,而一维碳链为碳材料,如果要用化学方法合成达到预期的一维碳链,则需合成足够长的polyyne^[14]。1969年, Hay^[21]报道了在氯化铜络合物催化剂作用下,四甲基乙二胺很容易通过氧气氧化偶联聚合为高分子量的线性聚合物,其红外光谱显示存在碳碳三键。近年来,短链polyyne的合成与性质研究已经逐渐完善,然而合成长链polyyne仍然存在挑战^[17]。2010年, Tykwinskik课题组^[22]合成最长的含有44个碳原子的polyyne,并且表征出其碳碳三键及单键组成的结构,如图1(a), (b)所示。他们选Tr*(图1(a))分子基团作为端

基来保护合成的长碳链以提高其稳定性。由于一维碳链不稳定,目前合成的碳链都需要在其末端用封端基团保护。此外, polyyne的合成还面临一个重要的问题,即长链polyyne易发生交联,且非常不稳定,存在爆炸的隐患^[20]。因此,对polyyne以及cumulene合成方法的探究充满了挑战。

2.2 碳纳米管封装

碳纳米管作为优秀的一维纳米反应器,多年来被广泛应用于新型一维材料如金属纳米线^[6,23]、窄带石墨烯^[24]等的制备,碳链也可通过类似的方法制备。2003年, Zhao等人^[3]在氢弧放电蒸发碳棒的阴极沉积物中发现多壁碳纳米管内包裹着一条碳链,其结构及高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)图像如图1(c), (d)所示。HRTEM显示,多壁碳纳米管的最内部管中插入了一条直径为0.7 nm的碳链。拉曼散射和HRTEM结果表明,此多壁碳纳米管内合成的碳链可能含有100多个碳原子。此报道开拓了大量以碳纳米管来组装合成碳链的相关研究。2016年, Shi等人^[13]在高温高压环境下成功地在双壁碳纳米管内合成由6000多个碳原子组成的最长线性碳链。2018年,他们用同样的方法成功打破了双壁碳纳米管的束缚,在单壁碳纳米管内合成了线性碳链,并且证明碳纳米管对内部的一维碳链没有产生影响,只是起到一个合成宿主的作用,并且认为有可能在碳纳米管中将一维碳链完全分离出来^[25]。然而,将超长碳链约束在碳纳米管中,不利于对碳链内在物理特性进行研究,因此通过碳纳米管封装合成碳链还需要突破重重困难。

2.3 从石墨烯或碳纳米管中抽离碳链

碳链的合成中存在着另一种方法,即在透射电子显微镜下对石墨烯或碳纳米管进行剥离而逐渐减少碳原子,最终得到一维线性碳链结构。Troiani等人^[26]利用场发射透射电子显微镜中的密集束,从非晶碳薄膜中制备了单壁碳纳米管,并对其进行辐照,以诱导单壁碳纳米管产生轴向应变,最终在碳纳米管断裂前形成了线性碳链。2009年, Jin等人^[27]发表了一种在透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)系统内利用电子束辐照,溶蚀石墨烯纳米带从而形成碳原子链的方法,其过程如图1(f)所示。这是一种利用高能电子辐照,从石墨烯纳米带一端开始不断减薄,逐渐去除碳原子直至碳原子行数变为1或2时停止减薄,从而实

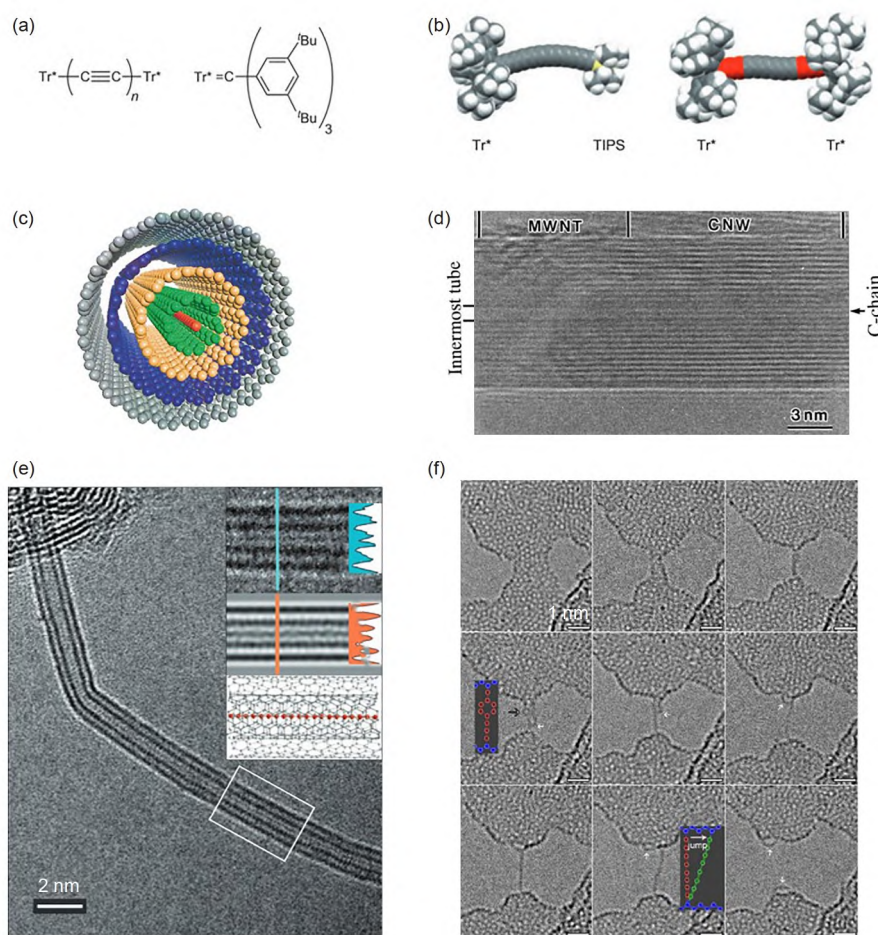


图 1 碳链的合成方法示意图。(a, b) 由化学法合成的一系列具有封端基团的碳炔示意图, 其中 $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ 和 22 ^[22]; 碳纳米管中封装合成的一维碳链的结构示意图(c)和HRTEM图像(d)^[3]; (e) 双壁碳纳米管中合成的一维碳链的HRTEM图像及分析^[13]; (f) 在TEM系统内利用电子束辐照, 溶蚀石墨烯纳米带从而形成碳原子链的动力学过程图像^[27]

Figure 1 Schematic diagrams of the synthesis methods of carbon chains. (a, b) Schematic diagrams of a series of carbon alkyne with capping groups synthesized by chemical methods, where $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$, and 22 ^[22]; structural schematic (c) and HRTEM image (d) of encapsulated synthesized one-dimensional carbon chains in carbon nanotubes^[3]; (e) HRTEM images and analysis of one-dimensional carbon chains synthesized in double-walled carbon nanotubes^[13]; (f) images of the kinetic process of dissolving graphene nanoribbons and thus forming a carbon chain by using electron-beam irradiation within TEM systems^[27]

现单列和双列独立碳链的合成方法。由于这类方法是在TEM平台的电子束辐照环境中进行的, 因此很难保证辐照合成碳链的稳定性及重复性^[28], 但也为碳链的合成提供了另一种可能性。

2.4 液相激光溶蚀合成白碳纳米晶

2015年, Pan等人^[1]首次报道了在实验室中利用液相激光溶蚀法(laser ablation in liquid, LAL)合成carbyne纳米晶, 因呈白色粉末, 所以将其称为白碳。通过该方法制备的白碳结构的相关表征如图2所示。他们在有利于白碳生长的乙醇液体环境中, 利用LAL提供的

高温高压环境下的贵金属高温脱氢反应, 实现了白碳纳米晶的成核和生长。他们通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、TEM等表征手段证实了合成的纳米晶是由sp杂化的碳原子通过碳碳三键和单键交替排列而成。由于LAL能够为白碳晶体的合成提供有利的热力学和动力学环境, 因此这项工作实现了在实验室中成功合成白碳晶体相进程中的重大突破。此后, Kim等人^[29]提出了一种两步法自组装合成白碳纳米晶的方法。他们利用LAL制备含有Polyne前驱体的溶液, 并将其与金纳米颗粒胶体混

合后在室温下自组装合成了白碳纳米晶. 这种自组装方法为白碳纳米晶的大规模合成和探究其应用提供了新途径.

3 白碳纳米晶的结构

由于碳链的结构比较简单, 即碳碳三键和单键交替排列或仅含碳碳双键等两种类型, 因此这里只讨论白碳纳米晶的晶体结构. Pan等人^[1]在实验室中制备出白碳纳米晶时便给出了白碳纳米晶的XRD图像. XRD图像(图2(a))中显示了在 9.95° 、 17.45° 、 19.83° 、 29.87° 和 40.11° 处的5个清晰且尖锐的峰, 分别对应于白碳纳米晶的(001)、(100)、(002)、(003)和(004)晶面, 并且说明白碳纳米晶主要沿 c 轴取向择优生长. 图2(d~f)是白碳纳米晶的相应HRTEM图样和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图, 对应于[120]、[012]和[001]三个晶带轴. 其中两种为矩形晶格, 一种为六边形晶格, 结合TEM数据和XRD图样可知, 由LAL合

成的白碳纳米晶具有六边形结构, 其中晶胞参数 $a=5.78 \text{ \AA}$, $b=5.78 \text{ \AA}$, $c=9.10 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. 为了清晰地搭建白碳的晶体结构, 构建了如图3所示的模型. 白碳的晶体结构采用了扭折链构象来表示, c 轴长度是关于碳原子数和扭折角(垂直方向与扭折键之间的夹角)的函数. 如果碳链包含8个碳原子, 则扭角为 30° , c 轴的长度则为 $9.92 \text{ \AA}$. 研究发现, 晶体的碳链中相邻碳原子之间的距离为 $3.34 \text{ \AA}$, 与石墨的层间距相近. 因此, 晶体中碳链之间的作用力是范德华力. 结合Yang课题组^[30]最近的研究可以知道, 白碳纳米晶是具有六边形晶格的一维范德华晶体, 其中碳链含有8个碳原子且由碳碳单键和三键交替循环组成, 最后通过扭折结构组成晶体.

为了研究这种扭折结构的稳定性, Yang课题组^[30]采用基于标准Kohn-Sham自治密度泛函理论的SIESTA Cod方法进行计算, 结果表明他们所提出的六边形模型具有稳定性, 并且优化后的稳定结构中的扭折碳链在

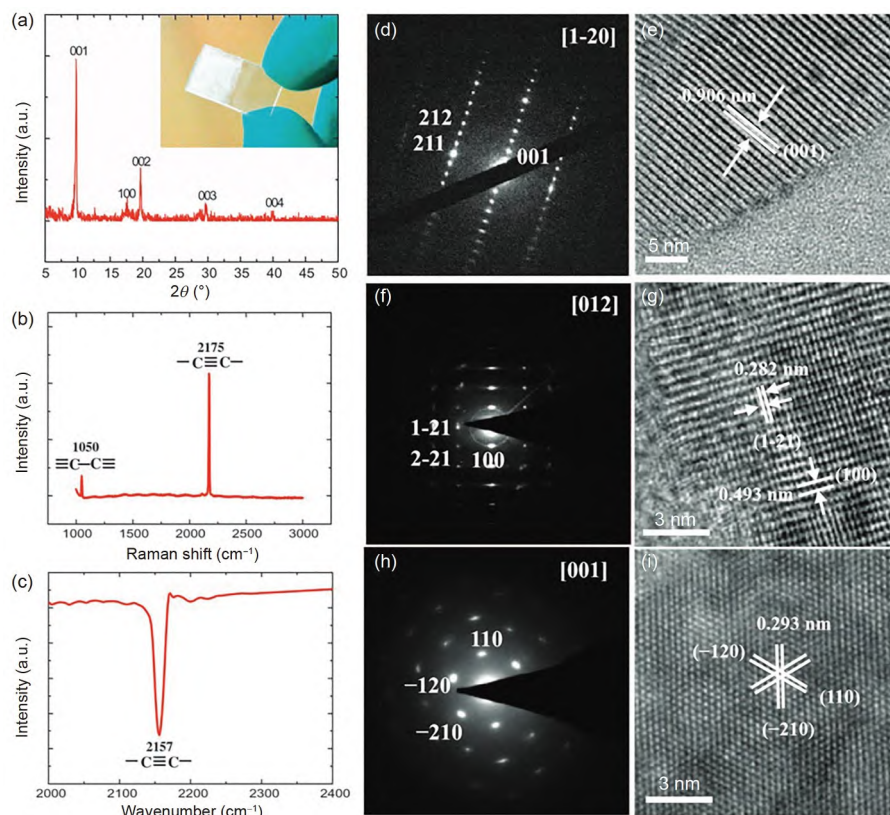


图2 LAL合成的白碳纳米晶^[1]. (a) 白碳纳米晶为白色粉末及其XRD图像; (b) 白碳纳米晶的拉曼图像; (c) 白碳纳米晶的傅里叶红外光谱(FTIR)图像; (d~i) 白碳纳米晶根据入射电子束方向的三类SAED图案和HRTEM图像

Figure 2 Carbyne nanocrystals synthesized by LAL^[1]. (a) Carbyne nanocrystals as white powder and its XRD image; (b) Raman image of carbyne nanocrystals; (c) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) image of carbyne nanocrystals; (d~i) three types of SAED patterns and HRTEM images of carbyne nanocrystals according to the direction of the incident electron beam

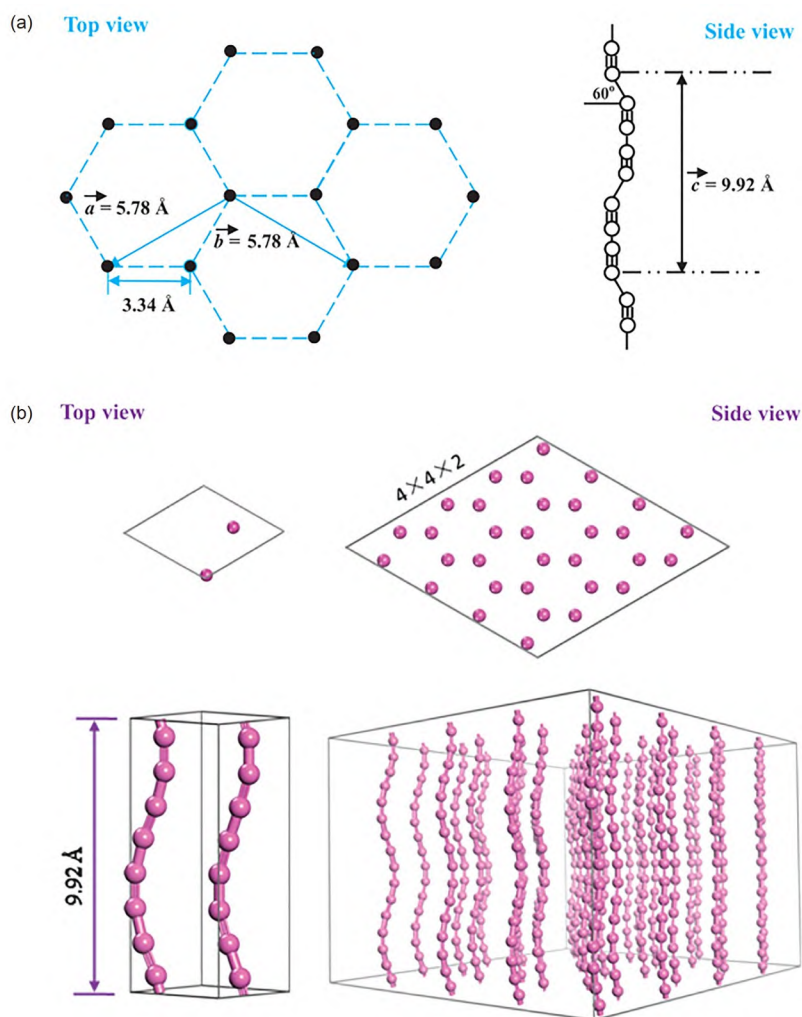


图3 计算模拟得出的白碳纳米晶六方晶体结构示意图^[30]. (a) 六方晶体的结构参数($a=5.78 \text{ \AA}$, $b=5.78 \text{ \AA}$, $c=9.92 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$), 相邻的碳原子之间距离为 $3.34 \text{ \AA}$, 碳链扭转角(垂直方向与扭转键之间的夹角)为 30° . (b) 根据第一原理计算得到的白碳纳米晶的具体结构

Figure 3 Schematic of the hexagonal crystal structure of carbyne nanocrystals derived from theoretical calculations^[30]. (a) Structural parameters of the hexagonal crystals ($a=5.78 \text{ \AA}$, $b=5.78 \text{ \AA}$, $c=9.92 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$). The distance between neighboring carbon atoms is $3.34 \text{ \AA}$. The torsion angle of the carbon chain (the angle between the vertical direction and the torsion bond) is 30° . (b) The specific structure of carbyne nanocrystals is obtained from first-principles calculations

晶体中为螺旋型结构, 因此白碳纳米晶的具体结构近似于平行的螺旋阵列. 此外, Kim等人^[31]通过密度泛函理论计算了白碳纳米晶的特征光谱, 研究了金纳米颗粒与碳链之间的相互作用, 结果表明通过金纳米颗粒与sp杂化碳链的 π 电子轨道相互作用, 形成了稳定的结构.

4 白碳纳米晶的性质

4.1 电学性质

Yang等人^[32]根据白碳纳米晶的结构信息, 通过第

一性原理计算得到了白碳晶体的基本电子结构及其能带图, 其中白碳晶体带隙为 4.1 eV , 且价带顶和导带底位于不同动量点, 说明白碳晶体是一种典型的间接宽带隙半导体. 同时, 他们对白碳晶体的电子迁移率进行详细计算, 结果表明单碳链的电子迁移率与石墨烯相近, 并发现白碳晶体的电子迁移率随尺寸的增加而增加, 体现出优越的传输特性. 因此, 单碳链优越的传输特性奠定了基于白碳晶体的高性能电子器件的基础.

4.2 磁学性质

在碳材料中, 具有纳米尺寸的碳同素异形体往往

表现出独特的磁性特征^[33,34], 白碳的磁性同样是研究的热门方向之一. Jakobson课题组^[7]的研究表明, 碳链在扭转90°后会变成磁性半导体. 基于这些分析, 碳链晶体的独特结构可能会导致不同的磁性. Yang等人^[35]报道了通过LAL合成的白碳纳米晶具有顺磁性, 并发现顺磁信号随着温度的降低而增强. 此外, 通过阿罗特图(阿罗特图用来表征白碳纳米晶在不同温度下的顺磁行为)表征出其饱和磁化强度为 $M_s \approx 0.2$ emu/g, 磁矩浓度为每约10000个碳原子有一个磁矩. 他们利用基于密度泛函理论的VASP(Vienna *Ab-initio* Simulation Package)进行了第一性原理计算, 计算结果表明, 碳原子的磁矩很可能来自集体的磁现象. 这归因于吸附在碳链上的氢原子和白碳中的空位, 局部缺陷有利于形成自旋极化基态, 并产生局部磁矩, 从而促进局部磁矩之间的长程磁耦合, 最终导致集体磁耦合. 关于通过掺杂或者改性等手段调控白碳晶体磁性的研究引起了人们对于白碳磁性性质和应用的进一步探索与发展.

4.3 光学性质

碳材料除金刚石外基本都不具备发光性能^[28], 白碳纳米晶理论上为间接带隙半导体, 因此也应不发光. 然而, Pan等人^[1]的研究发现, 白碳纳米晶在特定波长的激发光下能发出紫蓝色荧光, 并认为这种荧光发射是受组成白碳纳米晶的碳链分子调控的发光. 在此基础上, Xiao等人^[36]研究了LAL合成的白碳纳米晶的发光情况, 其结果如图4(a), (b)所示. 他们在室温下测试了白碳纳米晶的光致发光(photoluminescence spectroscopy, PL)和阴极荧光(cathodoluminescence spectroscopy, CL)光谱. 结果表明, 在325 nm波长的激发光下, 白碳纳米晶的PL光谱中出现了386、432、595和755 nm波长的发光峰, 且CL光谱的峰位置与PL光谱中的峰位置相似, 但强度不同, 这是由激发源和激发机制不同导致的. 他们根据从紫外到近红外范围内的四色发光, 结合实验数据和第一性原理计算, 确定了白碳纳米晶的发光原理. 白碳纳米晶是由不同链长的炔烃分子构成的, 其中含有4个碳原子的炔烃分子是基本单元, 晶体中碳链分子的链长为 N , 且遵循 $N=4n$ ($n=1, 2, 3, \dots$)的规则, 其发光是受分子链长度调制的分子发光.

白碳纳米晶薄片的紫色、蓝色、黄色和红色的多个单色发光图像, 其光发射都是均匀地分布在整个纳米晶薄片上, 而不是局部发光. 为了进一步探究白碳纳

米晶的发光特性, 如图4(c~e)所示, 对碳链分子的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道进行理论计算, 结果表明碳链能隙随链的长度而变化. 其中386、432、595和755 nm波长处的发光峰分别对应于含有4、8、12和16个碳原子的碳链, 这4种不同碳原子数碳链的能隙分别为4.64、2.84、2.08和1.66 eV. 这些理论计算结果与实验结果相符, 并揭示了同样的变化趋势, 即碳链越长, 其能隙越小. 因此, 白碳纳米晶具有的这种独特结构特性, 即整个晶体表现为间接宽带隙半导体, 而碳链分子能够发光的双重性质, 使得白碳纳米晶发光机制变得新颖且有趣, 为开发和设计新型光电材料奠定了基础.

此后, Kutrovskaya等人^[37]通过LAL方法利用金纳米颗粒稳定了具有空间取向的单原子碳链集合体, 将其沉积在玻璃基底上, 并在此基础上观察到单原子碳链束的光致发光光谱中出现尖锐的激子峰^[38]. 根据低温PL光谱得出了不同长度碳链带来的三重激子结构^[39], 这种激子精细结构的特征能级是由平行碳链形成的范德华晶体中的跳跃能、中性带电激子分裂和正负三粒子分裂之间的相互作用决定的. 以上结果表明白碳在光电子学方面, 尤其是在纳米激光器方面具有较大的研究价值.

5 白碳纳米晶的应用

5.1 非线性光响应

碳材料在非线性光学领域的独特性能一直以来都是研究重点. 理论计算表明, 白碳纳米晶在sp杂化形成的一维碳链中具有两个简并电子带, 因此表现出一定强度的非线性光学响应^[40]. 2016年, Ma等人^[41]在白碳纳米晶实现实验室制备后证明白碳纳米晶具有强烈的非线性光学响应. 通过飞秒激光的Z-扫描技术发现, 在激发波长为800 nm的激发光下, 白碳表现出优异的宽带OPL响应, 其非线性吸收系数 β 和折射率 n_2 分别达到 3.53×10^{-13} m/Wh和 -1.40×10^{-13} esu. 其中, 材料的OPL特性指当入射光增加到一定程度时, 介质的透射率下降^[42]. 在过去的几十年中, 具有OPL特性的材料被广泛应用于保护精密光学仪器与预防人眼受强激光束伤害的领域^[43]. 为证明白碳纳米晶具有优越的OPL特性, Ma等人^[41]在3种相同条件下测试了白碳纳米晶-乙醇溶液、白碳纳米晶-甲苯溶液和白碳纳米晶-丙酮溶液的OPL响应性能, 发现这3种溶液在800和400 nm波长的

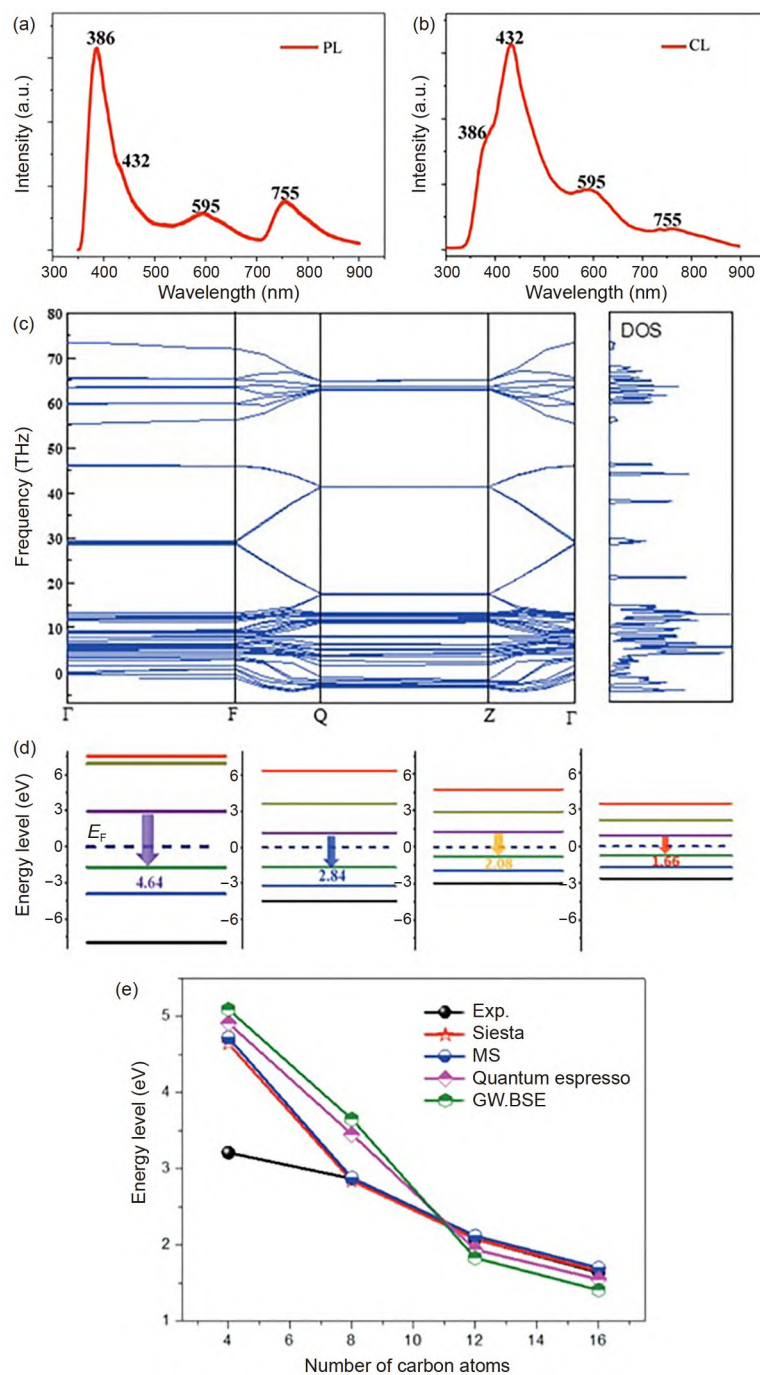


图 4 白碳纳米晶的PL、CL、稳定性及发光机理图^[36]. (a) 白碳纳米晶的PL光谱; (b) 白碳纳米晶的CL光谱; (c) 白碳纳米晶的声子色散和态密度计算结果; (d) 分别含有4、8、12、16个碳原子的碳链的能级结构示意图; (e) 分别含有4、8、12、16个碳原子的碳链的理论能隙和实验能隙
Figure 4 PL, CL, stability and luminescence mechanism diagram of carbyne nanocrystals^[36]. (a) PL spectra of carbyne nanocrystals; (b) CL spectra of carbyne nanocrystals; (c) phonon dispersion and density of states calculations of carbyne nanocrystals; (d) schematic diagrams of the energy level structures of the carbon chains containing 4, 8, 12, and 16 carbon atoms; (e) theoretical and experimental energy gaps of the carbon chains containing 4, 8, 12, and 16 carbon atoms

脉冲飞秒激光激发下, 随着入射能量的增加, 透射率逐渐降低, 从而显示出良好的宽带OPL响应. 这些研究表

明白碳纳米晶作为一种具有OPL特性的材料, 可以应用于光学限制器等领域.

5.2 深紫外光探测器

白碳纳米晶作为一种宽带隙半导体, 其带隙为 4.1 eV, 因此有望实现深紫外探测^[44]. 由于组成白碳纳米晶的碳链之间是范德华相互作用, 因此不会对声子散射产生很大影响. 这说明白碳纳米晶的载流子迁移率对尺寸并不敏感, 因此可以利用此性能实现高温环境下基于白碳纳米晶的深紫外光探测器高稳定性. Yang等人^[44]提出了一种由白碳纳米晶制备的深紫外光电探测器, 其在300°C的工作温度下仍表现出高响应度和良好的热稳定性. 图5显示了白碳纳米晶光电探测器

在紫外光区(200~280 nm)的光谱响应. 在266 nm波长的光照下, 白碳纳米晶光电探测器在室温下的偏置电压为2 V时, 暗电流低至3 pA, 光暗电流比在室温下高达 10^6 . 在300°C下的光暗电流比为2.1, 响应时间和恢复速度分别为0.04和0.06 s. 因此, 他们的测试表明高温下的白碳纳米晶光电探测器具有良好的性能, 在300°C下仍能保持良好的信噪比和快速响应能力.

5.3 可见光驱动的气体传感器

Yang课题组^[45]报道了一种基于白碳纳米晶的可见

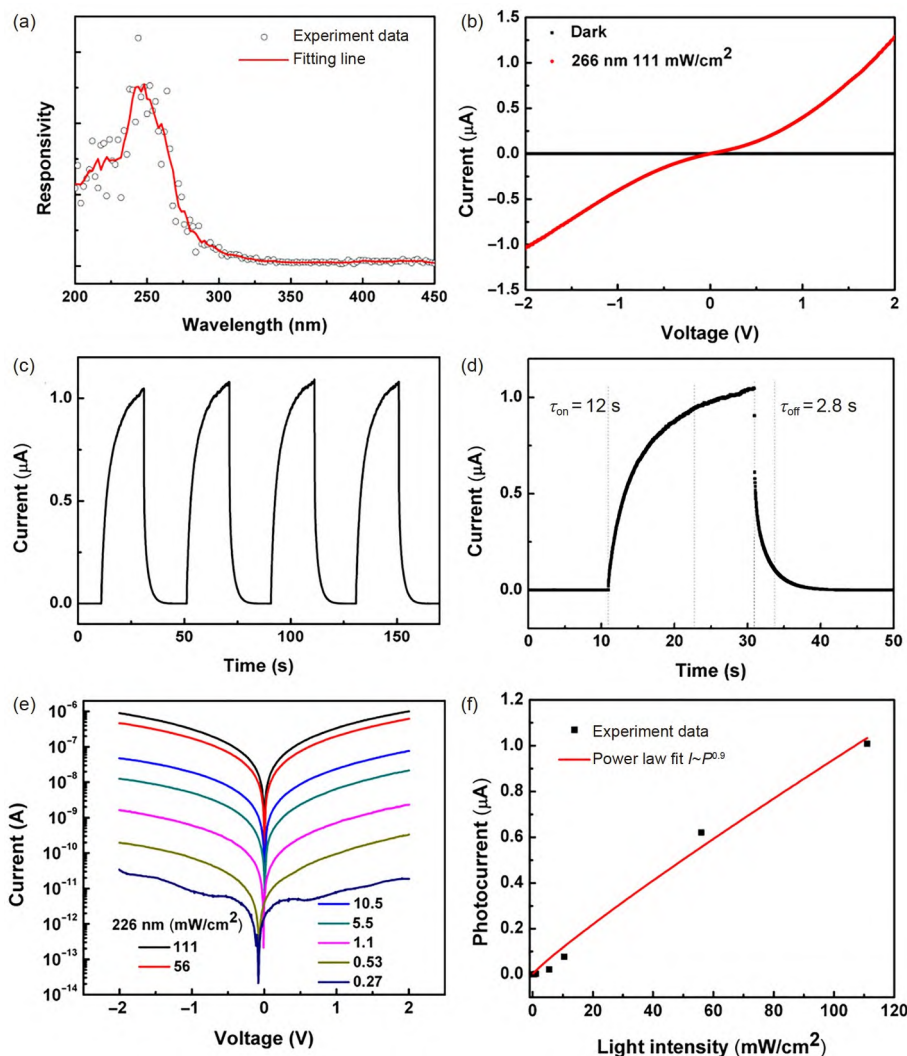


图5 白碳纳米晶的光谱响应特性^[44]. (a) 白碳纳米晶光电探测器在室温下的光谱响应. (b) 白碳纳米晶光电探测器分别在黑暗中和266 nm光照射下的 I - V 曲线. (c, d) 白碳纳米晶光电探测器在2 V偏压和266 nm光照下的开/关特性. (e) 传感器在黑暗和266 nm光照下的对数 I - V 特性. (f) 在266 nm入射波长下, 光电流与光强的关系

Figure 5 Spectral response properties of carbyne nanocrystals^[44]. (a) Spectral response of the carbyne nanocrystal photodetector at room temperatures. (b) I - V curves of the carbyne nanocrystal photodetector in the dark and under 266 nm light illumination. (c, d) On/off characteristics of the carbyne nanocrystal photodetector under a bias voltage of 2 V and 266 nm light. (e) Logarithmic I - V characteristics of the sensor in the dark and under 266 nm light. (f) Plot of photocurrent versus light intensity at 266 nm incident wavelength

光驱动气体传感器,可在室温下检测 NO_2 .在447 nm光的照射下,该传感器具有良好的选择性和稳定性,光响应约为4.8,并能在室温下快速检测 NO_2 气体.此外,此传感器表现出良好的稳定性,放置6个月后的响应能力与6个月前相似.同时,Yang课题组^[45]提出了基于白碳纳米晶气体传感器的传感机理.当暴露在 NO_2 气体中时, NO_2 分子可通过化学吸附从白碳纳米晶的导带中捕获电子,形成 NO_2^- , NO_2^- 的吸附活化是一个非解离过程,吸附活化能由势垒决定.由于LAL制备白碳纳米晶的过程中用到了金作为催化剂,从而会形成金纳米颗粒-白碳纳米晶,而金纳米颗粒的负载有效降低了Au-C肖特基结的吸附势垒^[36,43,46],使得光生载流子的势垒高度从白碳纳米晶导带底部下降到 NO_2 分子上.因此, NO_2^- 会优先被吸附在Au-C肖特基触点旁边,扩展了耗尽层的宽度并增加了期间的电阻.然而,其他气体在金簇-白碳纳米晶肖特基结上的吸附力较弱,导致传感器对这些气体的响应较差,由此证明了白碳纳米晶实现了在室温下作为 NO_2 检测器的可能性.

5.4 荧光和比色双功能探针

Chen等人^[47]报道了白碳纳米晶组成的双功能纳米传感器,用于亚铁离子的荧光和比色检测.其中白碳纳米晶在存在亚铁离子(Fe^{2+})的环境中会显示出紫蓝色荧光和荧光淬灭效应,并且在无色透明的白碳纳米晶悬浮液中加入 Fe^{2+} 溶液后,溶液会呈现出黄色.与其他金属离子相比,该材料对于 Fe^{2+} 离子具有更高的选择性.同时,Chen等人^[47]提出了白碳纳米晶具有该现象的机理,认为 Fe^{2+} 在白碳纳米晶的表面被吸收,导致白碳纳米晶表面状态发生变化并聚集,并且 Fe^{2+} 会被氧化成 Fe^{3+} 离子并产生聚集,使得溶液变成黄色.

5.5 多重模拟酶活性

Yang等人^[32]提出了金簇-白碳纳米晶结构具有过

氧化物酶(peroxidase, POD)和超氧化物歧化酶(superoxide dismutases, SOD)双酶模拟活性,在酸性环境中可催化过氧化氢(H_2O_2)还原,产生典型的特征颜色反应;在碱性环境中可催化 O_2^{2-} 发生歧化反应产生 O_2 和 H_2O_2 .此外,在可见光下,与白碳纳米晶结合的金纳米颗粒还能催化氧化酶(oxidase, OD)底物的氧化反应.这些研究表明,金簇-白碳纳米晶结构具有作为酶模拟物用于氧化还原催化反应、生物检测和光动力疗法等领域的潜在应用价值^[48,49].

6 总结和展望

第3种碳——白碳因其独特的sp杂化而形成的一维结构,具有与其他碳结构不同的物性.本文从白碳的定义出发,总结了目前白碳的研究进展,介绍了白碳合成技术、晶体结构表征、物理化学性能测量,以及可能的应用等方面的最新研究成果.作为一维线性结构的碳链及其组成的晶体,在电学、光学、磁学等领域都展现出许多奇异的物性,并且已经开始应用于微电子、光电子,以及生物医学等领域.例如,由于白碳纳米晶具有独特的晶体结构,即由sp杂化的碳原子构成的碳链在范德华力作用下凝聚而成的具有六边形结构的晶体,因此白碳纳米晶作为一种间接宽带隙半导体,具有深紫外光探测性能,同时,还具备本征的发光性质,其发光覆盖了从紫外到红外的整个光谱,这将会极大地推动碳光电子学的发展,进而在全碳光电子器件等应用中产生重要作用.所以,白碳的合成必将迎来一个碳科学和技术的新时代.然而,目前白碳的应用主要受限于一维线性碳链的不稳定以及难以合成宏观量大尺寸白碳晶体等问题.这就需要我们发展新的白碳合成技术,探索白碳奇异物性背后的深刻物理化学机制,以及研发新型白碳原理性器件.总而言之,随着人们对白碳系统深入研究的开展,我们将看到它会像第一种碳——金刚石和第二种碳——石墨一样在诸多领域具有巨大的潜在应用.

参考文献

- 1 Pan B, Xiao J, Li J, et al. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500857
- 2 El Goresy A, Donnay G. A new allotropic form of carbon from the ries crater. *Science*, 1986, 161: 363–364
- 3 Zhao X, Ando Y, Liu Y, et al. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 187401
- 4 Whittaker A G, Kintner P L. Carbon: Observations on the new allotropic form. *Science*, 1969, 165: 589–591
- 5 Shimoyama M, Niino H, Yabe A. A KrF excimer laser induced dehydrochlorination of a chlorinated poly(vinyl chloride): Preparation of

- conjugated polyene and polyynes. *Makromol Chem*, 1992, 193: 569–574
- 6 Danailov D, Keblinski P, Nayak S, et al. Bending properties of carbon nanotubes encapsulating solid nanowires. *J Nanosci Nanotechnol*, 2002, 2: 503–507
 - 7 Liu M, Artyukhov V I, Lee H, et al. Carbyne from first principles: Chain of C atoms, a nanorod or a nanorope. *ACS Nano*, 2013, 7: 10075–10082
 - 8 Shi L, Rohringer P, Wanko M, et al. Electronic band gaps of confined linear carbon chains ranging from polyynes to carbyne. *Phys Rev Mater*, 2017, 1: 075601
 - 9 Ravagnan L, Piseri P, Bruzzi M, et al. Influence of cumulenic chains on the vibrational and electronic properties of sp² amorphous carbon. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 216103
 - 10 Andrade N F, Vasconcelos T L, Gouvea C P, et al. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, 2015, 90: 172–180
 - 11 Sun A, Lauher J W, Goroff N S. Preparation of poly(diiododiacetylene), an ordered conjugated polymer of carbon and iodine. *Science*, 2006, 312: 1030–1034
 - 12 Milan D C, Al-Owaedi O A, Oerthel M C, et al. Solvent dependence of the single molecule conductance of oligoyne-based molecular wires. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15666–15674
 - 13 Shi L, Rohringer P, Suenaga K, et al. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nat Mater*, 2016, 15: 634–639
 - 14 Chalifoux W A, Tykwinski R R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nat Chem*, 2010, 2: 967–971
 - 15 Bohlmann F, Kieslich K. Polyacetylene, VI. Mitteil.): Umwandlung von polyinen in kumulene. *Chem Ber*, 1954, 87: 1363–1372
 - 16 Januszewski J A, Tykwinski R R. Synthesis and properties of long [*n*]cumulenes (*n*≥5). *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3184–3203
 - 17 Wang C, Batsanov A S, Bryce M R, et al. Oligoyne single molecule wires. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15647–15654
 - 18 Moreno-García P, Gulcur M, Manrique D Z, et al. Single-molecule conductance of functionalized oligoynes: Length dependence and junction evolution. *J Amer Chem Soc*, 2013, 135: 12228–12240
 - 19 Heimann R B, Kleiman J, Salansky N M. A unified structural approach to linear carbon polytypes. *Nature*, 1983, 306: 164–167
 - 20 Goroff N S. Polyynes: Synthesis, properties, and application. *J Amer Chem Soc*, 2006, 128: 8987
 - 21 Hay A S. Oxidative polymerization of diethynyl compounds. *J Polym Sci A-1 Polym Chem*, 1969, 7: 1625–1634
 - 22 Haley M M. On the road to carbyne. *Nat Chem*, 2010, 2: 912–913
 - 23 Zheng Y, Sun J, Ye H, et al. Crystallization behaviors and mechanical properties of carbon nanotube encapsulated copper nanowires. *Comput Mater Sci*, 2018, 143: 350–359
 - 24 Fang T H, Chang W J, Feng Y L, et al. Tensile fracture of graphene nanoribbons encapsulated in single-walled carbon nanotubes. *Acta Mech*, 2016, 227: 2961–2967
 - 25 Shi L, Yanagi K, Cao K, et al. Extraction of linear carbon chains unravels the role of the carbon nanotube host. *ACS Nano*, 2018, 12: 8477–8484
 - 26 Troiani H E, Miki-Yoshida M, Camacho-Bragado G A, et al. Direct observation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes and their junctions at the atomic level. *Nano Lett*, 2003, 3: 751–755
 - 27 Jin C, Lan H, Peng L, et al. Deriving carbon atomic chains from graphene. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 205501
 - 28 Yang G. Synthesis, properties, and applications of carbyne nanocrystals. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2022, 151: 100692
 - 29 Kim H, Tarakeshwar P, Meneghetti M, et al. Formation of Au-pseudocarbynes by self-assembly of carbon chains and gold clusters. *Carbon*, 2023, 205: 546–551
 - 30 Yang F, Li C, Li J, et al. Carbyne nanocrystal: One-dimensional Van Der Waals crystal. *Acs Nano*, 2021, 15: 16769–16776
 - 31 Kim H, Tarakeshwar P, Fujikado N M, et al. Pseudocarbynes: Linear carbon chains stabilized by metal clusters. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 19355–19361
 - 32 Yang F, Chen T, Wu X, et al. A hybrid gold-carbyne nanocrystals platform for light-induced crossover of redox enzyme-like activities. *Chem Eng J*, 2021, 408: 127244
 - 33 Maassen J, Ji W, Guo H. Graphene spintronics: The role of ferromagnetic electrodes. *Nano Lett*, 2010, 11: 151–155
 - 34 Höhne R, Esquinazi P. Can carbon be ferromagnetic? *Adv Mater*, 2002, 14: 753–756
 - 35 Yang F, Liu P, Wu C, et al. Paramagnetism of carbyne nanocrystals. *Mater Today Commun*, 2021, 26: 102152
 - 36 Xiao J, Li J, Yang G. Molecular luminescence of white carbon. *Small*, 2017, 13: 1603495
 - 37 Kutrovskaya S, Chestnov I, Osipov A, et al. Electric field assisted alignment of monoatomic carbon chains. *Sci Rep*, 2020, 10: 9709
 - 38 Kutrovskaya S, Osipov A, Baryshev S, et al. Excitonic fine structure in emission of linear carbon chains. *Nano Lett*, 2020, 20: 6502–6509
 - 39 Kutrovskaya S, Demirchyan S, Osipov A, et al. Exciton energy spectra in polyyne chains. *Phys Rev Res*, 2021, 3: 013071
 - 40 Rice M J, Phillpot S R, Bishop A R, et al. Solitons, polarons, and phonons in the infinite polyyne chain. *Phys Rev B*, 1986, 34: 4139–4149
 - 41 Ma C R, Xiao J, Yang G W. Giant nonlinear optical responses of carbyne. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 4692–4698
 - 42 Wang J, Hernandez Y, Lotya M, et al. Broadband nonlinear optical response of graphene dispersions. *Adv Mater*, 2009, 21: 2430–2435

- 43 Zhou G, Wong W, Ye C, et al. Optical power limiters based on colorless di-, oligo-, and polymetallaynes: Highly transparent materials for eye protection devices. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 963–975
- 44 Yang F, Zheng Z, He Y, et al. A new wide bandgap semiconductor: Carbyne nanocrystals. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104254
- 45 Yang F, Zheng Z, Lin Z, et al. Visible-light-driven room-temperature gas sensor based on carbyne nanocrystals. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 316: 128200
- 46 Xiang Q, Meng G F, Zhao H B, et al. Au nanoparticle modified WO₃ nanorods with their enhanced properties for photocatalysis and gas sensing. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 2049–2055
- 47 Chen T, Yang F, Wu X, et al. A fluorescent and colorimetric probe of carbyne nanocrystals coated Au nanoparticles for selective and sensitive detection of ferrous ions. *Carbon*, 2020, 167: 196–201
- 48 Zhang W, Hu S, Yin J. Prussian blue nanoparticles as multienzyme mimetics and reactive oxygen species scavengers. *J Amer Chem Soc*, 2016, 138: 5860–5865
- 49 Wang G L, Jin L Y, Dong Y M, et al. Intrinsic enzyme mimicking activity of gold nanoclusters upon visible light triggering and its application for colorimetric trypsin detection. *Biosens Bioelectron*, 2015, 64: 523–529

Summary for “第3种碳: 白碳”

Third carbon: Carbyne

Qing Zheng, Weiwei Cao & Guowei Yang*

School of Materials Science and Engineering, Nanotechnology Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

* Corresponding author, E-mail: stsygw@mail.sysu.edu.cn

Carbon is an important element that is essential for living organisms and is widely distributed on the earth. In the exploration and application of carbon materials, researchers are committed to exploring and developing the different properties of carbon materials with different structures and their applications. Existing carbon materials can be classified into three types based on the type of electron orbital hybridization. The first type is formed by the arrangement of three-dimensional sp^3 -hybridized carbon atoms, such as the hardest natural material, diamond, and its derivatives, hexagonal carbon and octagonal carbons. The arrangement of two-dimensional sp^2 forms the second type of hybridized carbon atoms, such as graphite, graphene, carbon nanotubes, and fullerenes. The third type is composed of one-dimensional sp -hybridized carbon atoms arranged as a one-dimensional carbon chain. The third type of carbon material is a hexagonal crystal of one-dimensional sp -hybridized carbon atoms in the form of a grayish-white powder called carbyne (referred to as the third carbon). This discovery has motivated researchers in the fields of physics, chemistry, and materials science to explore its synthesis in laboratories. Meanwhile, theoretical physicists and chemists have predicted that carbyne will have several unusual properties in physics and chemistry and that it will have notable applications in several fields, similar to fullerenes and graphene. This paper presents a review of the recent research progress on carbyne. It begins by defining carbyne; then, the synthesis techniques of carbyne and the structural features of carbyne nanocrystals prepared through liquid-phase laser ablation are reviewed. Carbyne nanocrystals are special nanocrystals with a unique hexagonal lattice formed by one-dimensional carbon chains connected through van der Waals forces. These carbon chains are alternately arranged with carbon-carbon triple bonds and single bonds and form crystals via twisting. Because of the unique one-dimensional van der Waals structure of carbyne nanocrystals, numerous of them have unique properties. For instance, carbyne nanocrystals have been observed to exhibit deep-ultraviolet (deep-UV) light detection properties as indirect wide bandgap semiconductors. However, carbyne nanocrystals also have intrinsic luminescence properties, with their luminescence spectra covering the entire spectrum from the UV to infrared region, which would substantially contribute to the development of carbon optoelectronics and thus play an important role in applications such as all-carbon optoelectronic devices. Carbyne nanocrystals have also shown outstanding effects with regard to gas sensing and biological enzyme activity. Finally, this paper presents a summary of the physical properties of carbyne nanocrystals in optics, electricity, and biology and discusses their applications in the fields of nonlinear photoresponse, deep-UV light detection, gas sensors, and biomedicine, and potential areas for their future development are explored.

carbon nanostructures, one-dimensional sp hybridization, carbon chains, carbyne nanocrystals

doi: [10.1360/TB-2023-1102](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1102)