

复现失败！复旦大学多篇力化学合成石墨炔论文遭质疑

石墨炔 (graphyne) 是继富勒烯 (C₆₀), 碳纳米管, 石墨烯之后, 一种全新的碳同素异形体, 由于其独特的结构和性能而备受关注。其中, 如何控制化学技术路线以制备出高质量的石墨炔, 依然面临着严峻挑战。复旦大学崔晓莉组发展了一种力化学 (mechanochemistry) 方法, 通过将前驱体 (C₆Br₆, CaC₂, C₅Cl₅N 等) 在适当条件下进行球磨, 促进石墨炔的合成。然而, 这一方法遭受了美加联合团队的质疑。他们试图复现崔晓莉组三篇论文 [1-3] 的工作, 却以失败告终。进一步分析、比较崔晓莉组多篇论文 [4-8] 的数据, 他们认为, 目前通过力化学方法制备的石墨炔, 其结论是错误的。

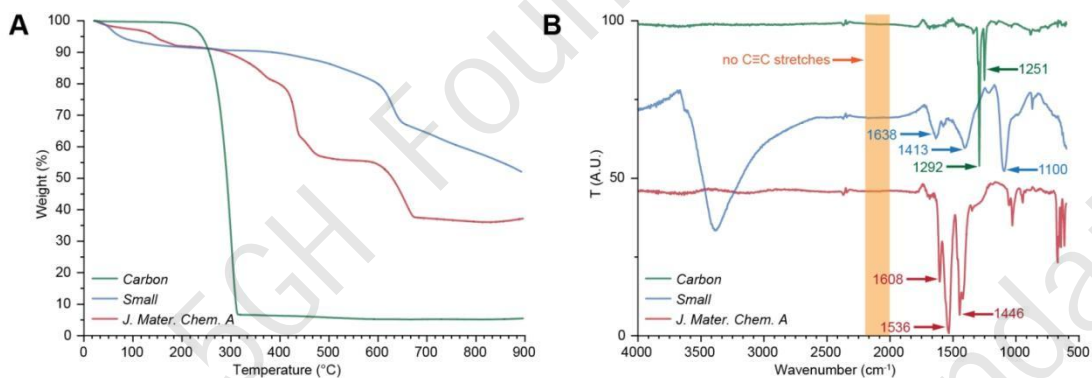
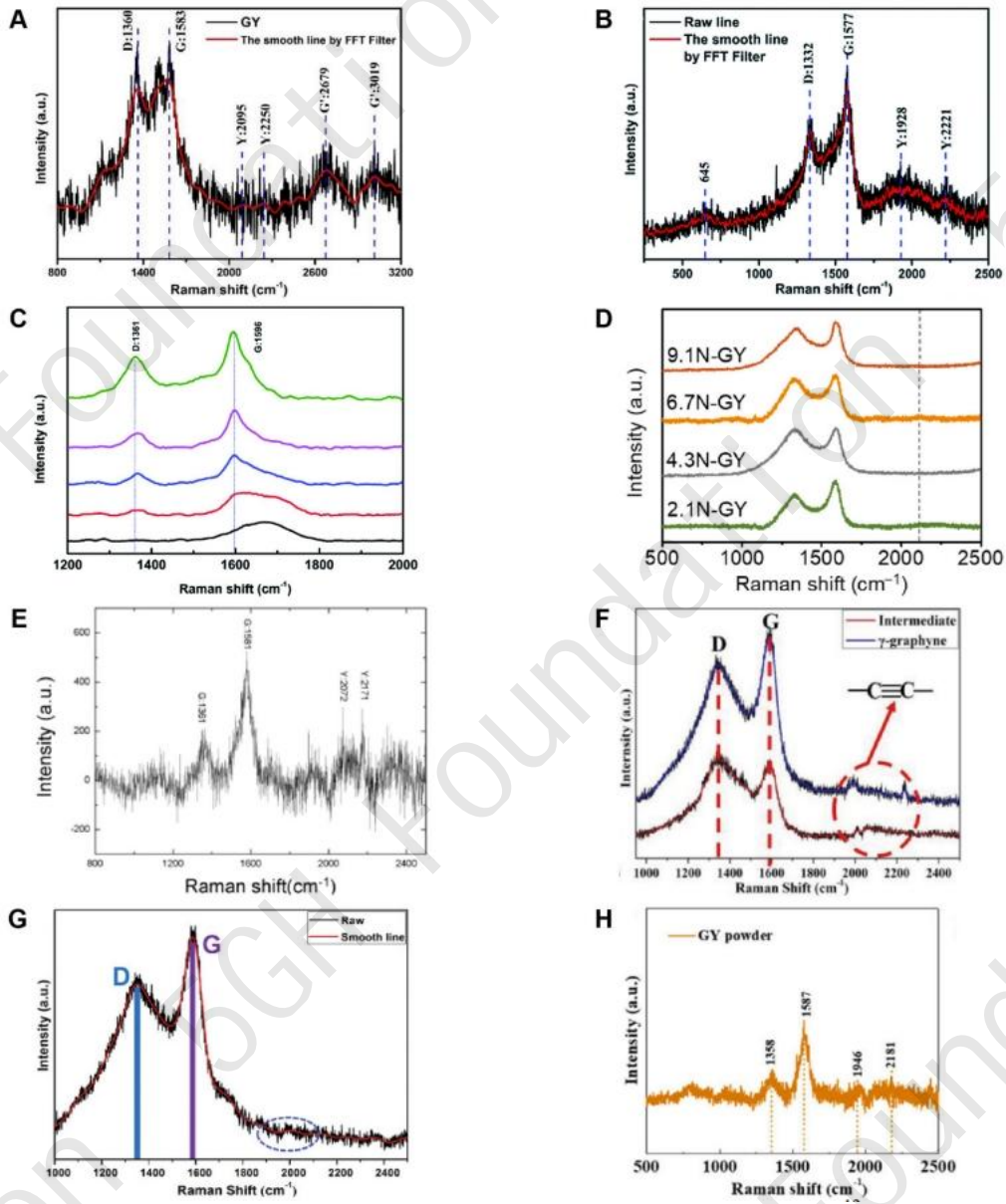


Figure 3. Initial characterization of the products of ball milling. (A) Thermogravimetric analysis and (B) IR spectra of $(\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{Br}_6/\text{EtOH})_{\text{char}}$ from *Carbon* [3], $(\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{Br}_6)_{\text{char}}$ from *Small* [5], and $(\text{CaC}_2/\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH})_{\text{char}}$ from *J. Mater. Chem. A* [9].

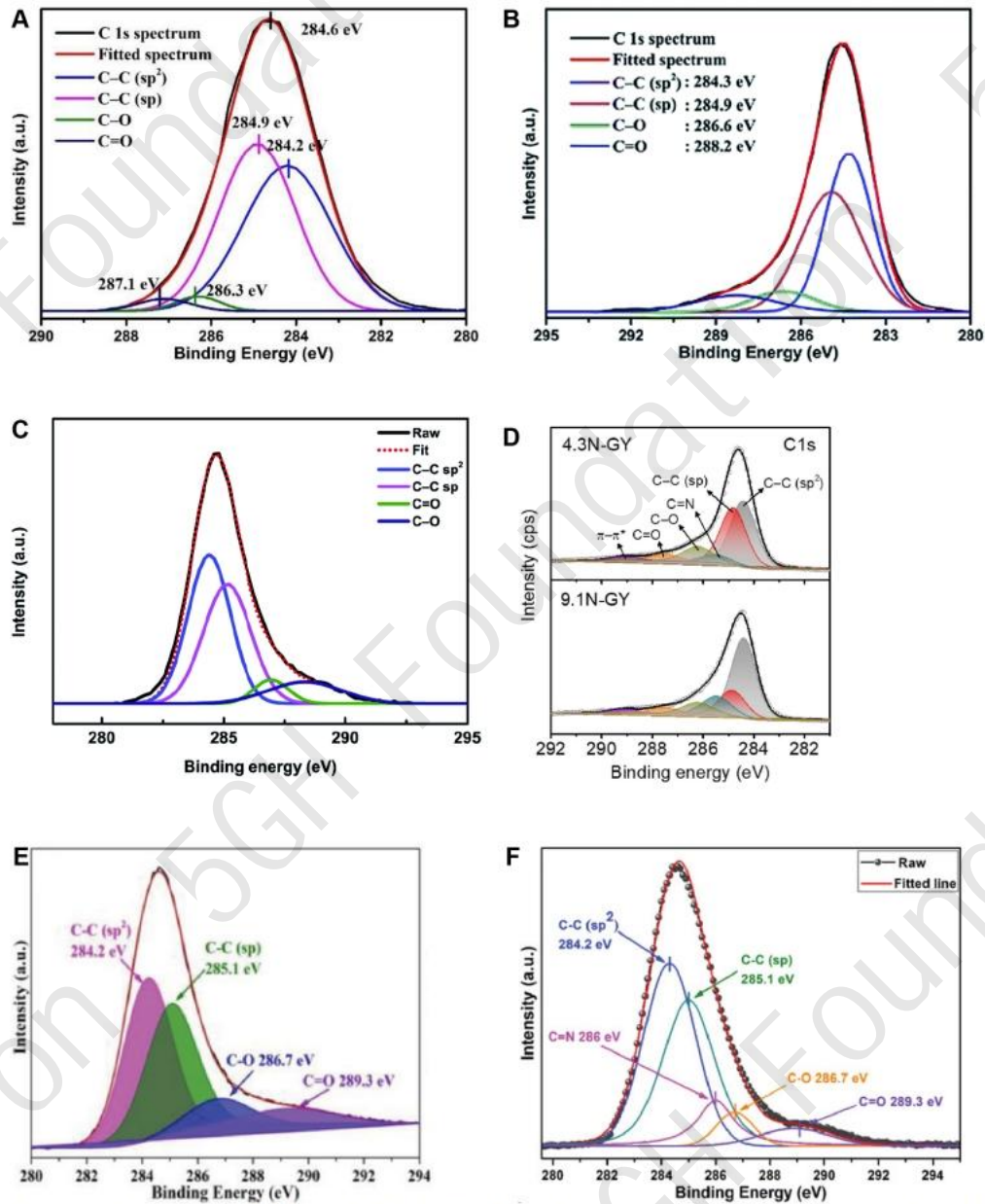
美国凯斯西储大学 (Case Western Reserve University) 以及加拿大温莎大学 (University of Windsor) 的联合团队依照崔晓莉三篇论文 [1-3] 中的制备方法, 获得了应该含有石墨炔的三组样品 (每一组样品对应崔晓莉一篇论文中的制备方法, 崔晓莉组在这三篇论文中都宣称制备得到石墨炔, 因此, 这三组样品应该是非常相似)。然而, 他们通过热分析以及红外 (IR) 光谱分析发现, 这三组样品的成分存在着极大的差异, 而且在红外光谱中并没有发现石墨炔所应该含有的 C≡C 振动信号 (位于 2100 cm⁻¹ 和 3300 cm⁻¹ 附近)。因此, 美加联合团队认为, 崔晓莉组

以及其他使用力化学方法宣称获得石墨炔的论文，结论都是错误的，事实上，他们并没有获得石墨炔。



事实上，崔晓莉组在他们多篇涉及石墨炔制备的文章中，均没有提供有力的红外光谱证据，证明其产物中含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键，而这是石墨炔所必须有的。即使是在论文 [6] 的红外光谱中，出现了 2250 cm^{-1} 左右的吸收峰，它异常高的强度（相比于其他峰）也预示着它并不是来自于石墨炔。另一方面，崔晓莉组也在论文中试图通过拉曼光谱（Raman）来证明其产物中包含 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键。但这些拉曼光谱在各篇论文中存在显著差异，而且缺乏 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的特征峰（位于 $2100\text{--}2200$

cm⁻¹ 附近)。美加团队在 PubPeer 上的帖子 [9] 表示，目前有很好的手段（加大采集密度）来降低拉曼光谱的噪声，但崔晓莉组似乎是特意让拉曼光谱保持较大的噪声，以便通过过度的平滑操作，在 C≡C 键特征峰的位置“平滑”出一个峰来。但这些淹没在噪声中的“峰”并不能证明合成产物中存在 C≡C 键。



由于缺乏证明 C≡C 键存在的光谱学数据，美加团队认为，崔晓莉组的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果也是站不住脚的。因为 C (碳) sp 和 sp³ 谱线位置的重叠，是没法单纯依赖 XPS 谱证

明其产物中含有 $C\equiv C$ 键。那么，崔晓莉组使用 sp 和 sp^2 来对 XPS 谱中的 C 信号进行分峰就缺乏必要的根据。而且，美加团队也指出，崔晓莉组使用不合适的峰型，过大的半高宽对 C 信号分峰是人为的错误。

美加团队在另两个 PubPeer 帖子 [10-11] 上指出，论文 [1] 中石墨炔的 X 射线衍射 (XRD) 谱以及论文 [3] 的选区电子衍射谱都不太可能来自于石墨炔。他们进一步证明，论文 [3] 的选区电子衍射谱很可能来自于石墨烯。除此以外，他们证明论文 [3] 中的高分辨透射电子显微 (TEM) 像也是来自于石墨烯，而崔晓莉组故意没有在一张放大的视图中显示标度尺，以达到向读者提供虚假的晶面间距数据。[9] 这些表明，崔晓莉组的论文除了不能被重复外，可能还存在人为操纵数据的可能。

美加团队重要领导之一，就职于凯斯西储大学的 Valentin O. Rodionov 不仅仅是一名化学领域的教授，而且致力于揭示全球学术社区的不诚信行为。他领导的小组在早前的调查，促使了 Nature Syntactic 最近的一篇撤稿。该文章 [12] 同样涉及石墨炔的制备，因为被发现存在数据造假而撤稿。同时，Rodionov 也为 5GH 团队的多项调查提供了支持与帮助。

他们对崔晓莉组论文的复现工作目前正在接受同行评议，学术社区以及公众可以通过预印本 [13] 查阅该手稿。美加团队在手稿中表示，希望通过这项复现工作，提醒学术社区在解读崔晓莉组以及其他力化学制备石墨炔的论文时，保持必要的谨慎。崔晓莉组尚未对美加团队的复现工作置评。

[1] 10.1016/j.carbon.2018.04.081

[2] 10.1002/sml.201804710

[3] 10.1039/C8TA10317H

[4] 10.1039/c8ta07307d

[5] 10.1016/j.carbon.2022.03.069

[6] 10.7567/1882-0786/ab4f49

[7] 10.1002/sml.201907365

[8] 10.1364/ome.377354

[9] pubpeer.com/publications/A5C2B206F27C133B9D9EE826F4A75

[10] pubpeer.com/publications/E10C23F3679181589D377FFAAF6FCF

[11] pubpeer.com/publications/62F65CE8172CCF660E7A80D26CB704

[12] 10.1038/s44160-022-00068-7

[13] 10.26434/chemrxiv-2024-czfvj

This article is licensed to the 5GH Foundation under a CC BY-NC-ND 4.0 International License