

石墨炔在水系离子电池中的研究进展

徐显敏¹, 封文聪¹, 任静柯¹, 罗雯^{2,*}

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 理学院物理系, 湖北 武汉 430070)

摘要: 石墨炔 (Graphdiyne, GDY) 是一种全新的炭材料, 具有特殊的炭杂化排列方式、独特的化学性质和电子结构以及独特的孔隙结构等优点, 在电化学储能领域具有良好的应用前景。新兴的水系离子电池具有低成本和高安全性等优点, 然而, 高性能电极材料的开发、新型隔膜体系的设计以及稳定界面的策略等仍是水系离子电池面临的主要挑战。石墨炔在负极保护、正极包覆、隔膜设计以及稳定界面 pH 值等方面, 可以改善离子传输与界面沉积行为、电解液不稳定等问题。特别是石墨炔自下而上的分子结构设计策略使其具有易修饰、掺杂的特点, 改性的石墨炔类似物具有更加优异的性能, 拓宽了其在水系离子电池中的应用。本文系统综述了石墨炔的结构与性质以及合成方法, 特别对石墨炔在水系离子电池中的研究进行了总结。此外, 对石墨炔在水系离子电池中应用时仍存在的问题与挑战进行了探讨, 对石墨炔在水系离子电池中的发展进行了展望。

关键词: 石墨炔; 炭材料; 电化学储能; 水系离子电池; 分子结构设计

中图分类号: TQ127.1¹ **文献标识码:** A

1 前言

2010 年, 石墨烯的发现者被授予诺贝尔物理学奖, 同年, 中国科学家李玉良院士及其团队在世界上通过化学合成的方法制备出了一种全新碳的同素异形体薄膜, 并用“石墨炔 (GDY)”对其进行命名^[1]。自此, 石墨炔这种原本只在理论计算上存在而在自然界中不存在的物质真实地呈现在人类面前, 为炭材料家族增添了新成员^[2-4]。

石墨炔是一种新型的二维碳同素异形体, 其独特的 sp-sp² 碳原子、均匀的孔隙和高度的 π 共轭结构使其在能源、气体分离、催化、水修复、湿度传感器等相关领域具有广阔的应用前景^[5-13]。石墨炔具有本征带隙, 属于本征半导体材料, 同时其在费米能级上下附近有两个不同的狄拉克锥, 狄拉克锥指的是一种特殊的能带结构, 其能带在分离填充和未填充电子的费米能级处呈上下对顶的圆锥形, 这种能带结构由于满足能量-动量关系的狄拉克方程而得名^[14,15]。相关研究表明狄拉克锥与高载流子迁移率等优异的物理性质密切相关, 由于狄拉克锥的存在, 石墨炔表现出优异的导电性能和载流子迁移能力^[16,17]。此外, 石墨炔同时具有二维平面结构和三维孔道结构,

丰富的炔键单元使其孔径达到 5.46 Å, 因此离子在石墨炔中有面内和面外两种扩散方式, 可以作为高能量密度存储的电极材料。

水系离子电池是指以水为电解液溶剂的二次电池, 相比于传统的以有机物作为电解液溶剂的非水系离子电池, 水系离子电池具有极高的安全性、较低的成本以及优异的倍率性能等优点, 是当前电化学储能领域的重点研究方向之一^[18-23]。新兴的水系离子电池诸如水系锌离子电池、水系镁离子电池以及水系铝离子电池等近年来得到了迅速的发展^[24-31]。但是水系离子电池的循环性能较差、电化学稳定窗口较窄以及副反应较多等缺点制约了它的发展。石墨炔具有优异的电化学稳定性, 同时其多孔结构可以调整溶剂化结构, 有利于形成稳定而均匀的电极电解液中间相 (SEI) 层, 因此有效解决水系离子电池存在的循环性能较差、电化学稳定窗口较窄以及副反应较多等缺点^[32,33]。因此, 石墨炔在水系离子电池的高性能电极材料的开发、新型隔膜体系的设计以及稳定界面的策略等方面都取得了良好的应用。此外, 石墨炔自下而上的分子结构设计策略使其具有易于修饰和掺杂的特点, 改性的石墨炔类似物的构型和电子排布得到优化, 提升了离子传输和电子输运能力, 拓展了其在水系离子电池中的应用^[34]。

收稿日期: 2024-01-22; 修回日期: 2024-04-08

通讯作者: 罗雯, 博士, 副教授. E-mail: luowen_1991@whut.edu.cn

cn 作者简介: 徐显敏. E-mail: 322294@whut.edu.cn

鉴于此,本文系统总结了石墨炔的结构、性质及其合成方法,并重点对近几年石墨炔及其类似物在水系锌离子电池、水系镁离子电池以及水系铝离子电池3种新兴水系离子电池中的研究进行了分类总结。在此基础上,对石墨炔在水系离子电池研究中仍然需要解决的问题及挑战进行了综合分析,对石墨炔在水系离子电池中的进一步发展进行了展望。

2 石墨炔的结构与性质及其合成方法

2.1 石墨炔的结构与性质

2.1.1 石墨炔的结构

从结构来看,石墨炔是由炔键(sp-C)和苯环(sp²-C)连接形成的二维平面网络。石墨炔的平面原子结构在理论上具有无数种不同的二维结

构,如图1a所示,目前至少有6种石墨炔异构体被报道^[35]。其中Li等^[1]于2010年合成的石墨炔为图中的GDY构型。如图1b所示,2022年Hu等^[36]借助炔烃换位反应切割和重组炔烃化学键,制备出了 γ -Graphyne(γ -GY)构型的石墨炔, γ -GY构型的石墨炔较GDY构型的石墨炔在稳定性上有了很大的提高,是目前合成的最稳定的石墨炔异构体,其余4种石墨炔的异构体目前仍处于理论研究阶段,石墨炔结构的多样性为石墨炔的掺杂、修饰以及与其他材料的复合提供了理论基础。

此外,如图2a-f所示,Gao等^[37]通过TEM/SAED分析证实了石墨炔的3种堆叠模型,分别是AA堆叠模型、AB堆叠模型和ABC堆叠模型。图2g所示的GDY的拉曼光谱分别在1583、

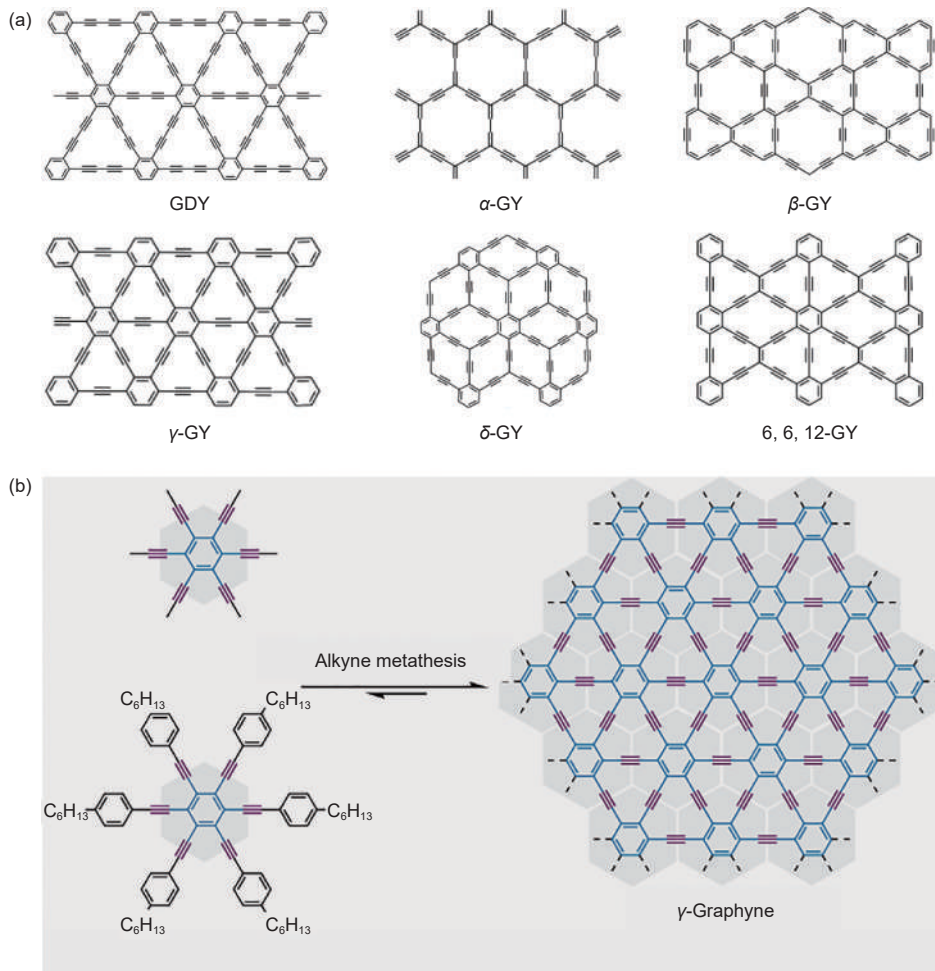


图1 石墨炔家族结构的多样性:(a)六种石墨炔异构体(GDY, α -GY, β -GY, γ -GY, δ -GY 以及 6,6,12-GY)的化学结构;

(b)炔烃换位反应合成 γ -Graphyne^[36]

Fig. 1 Various structures of graphyne: (a) The chemical structures of six kinds of graphyne: GDY, α -GY, β -GY, γ -GY, δ -GY, and 6,6,12-GY.

(b) The synthesis of γ -Graphyne by Alkyne metathesis^[36]. Reprinted with permission

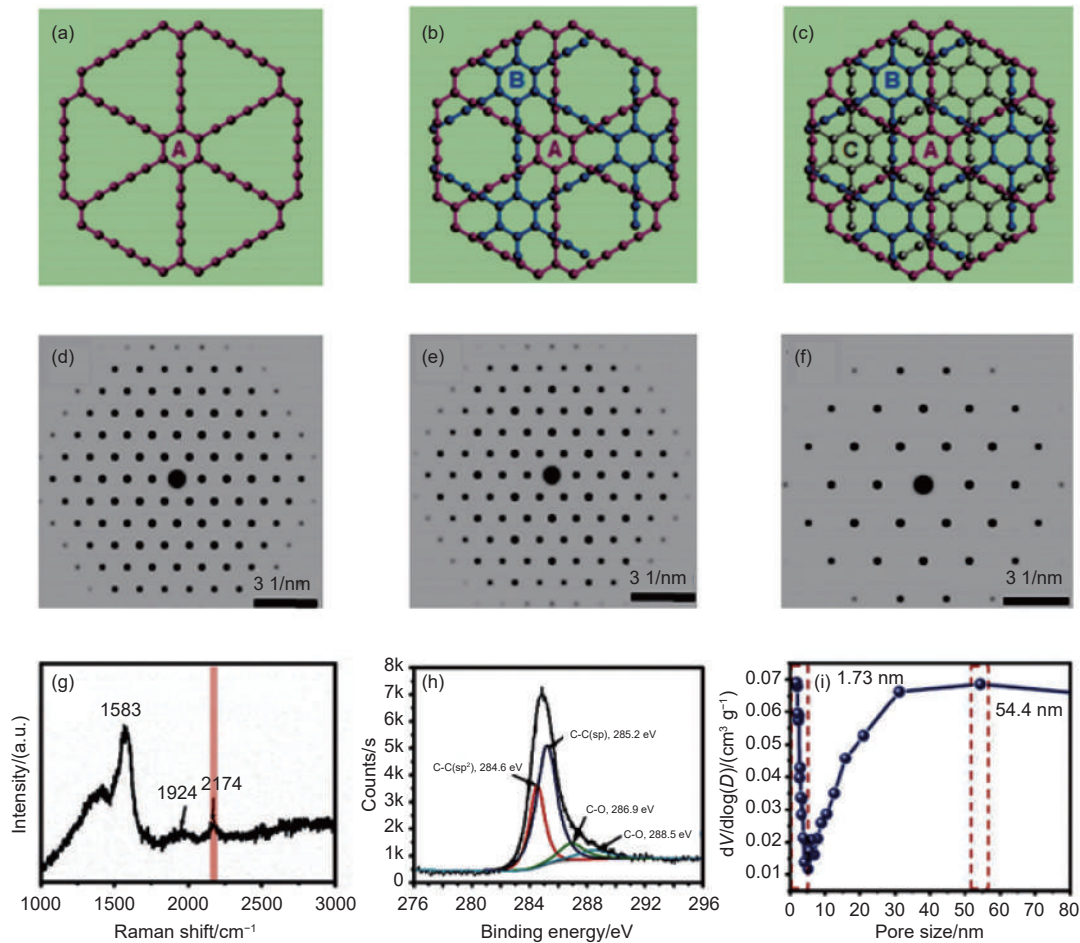


图 2 石墨炔的表征分析。(a-f) 模拟的石墨炔堆叠模型以及对应的 TEM/SAED 照片:(a, d) 对应 AA 堆叠模型,(b, e) 对应 AB 堆叠模型,(c, f) 对应 ABC 堆叠模型^[37];(g) 石墨炔的拉曼光谱图^[38];(h) 石墨炔的 C 元素窄区 XPS 谱图^[1];(i) 石墨炔的孔径分布图^[38]

Fig. 2 Characterization analysis of GDY. (a-f) Considered stacking structures and corresponding TEM/SAED simulation patterns of GDY from the top view: AA stacking (a, d), AB stacking (b, e), and ABC stacking (c, f)^[37]. (g) Raman spectrum of GDY^[38]. (h) XPS spectrum of GDY with narrow scan for element C^[1]. (i) Pore size distribution of GDY^[38]. Reprinted with permission

1 924、2 174 cm^{-1} 处显示出 4 个显著的峰, 1 583 cm^{-1} 处的峰值对应于在芳香环中观察到的同相拉伸振动 sp^2 碳域的 E_{2g} 模式的一阶散射, 1 924 和 2 174 cm^{-1} 的峰值归因于共轭炔键; 如图 2h 所示, 石墨炔的 X 射线光电子能谱明确了石墨炔仅由碳元素构成, 是一种新的碳同素异形体。图 2i 为石墨炔的孔径分布图, 石墨炔在孔径为 1.73 和 54.4 nm 处出现了峰值, 表明石墨炔结构中既含有微孔(孔径小于 2 nm), 也含有大孔(孔径大于 50 nm), 是一种很好的多孔材料。

2.1.2 石墨炔的性质

2.1.2.1 电学性质

石墨炔在室温下的面内电子迁移率和空穴迁移率分别高达 2×10^5 和 $2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 表明其具有优异的电子传输特性^[39-41]。此外, 如图 3a 所示, 丰富的炔键、独特的孔隙(三角形孔的内切

圆直径, 5.46 Å) 和分层结构不仅有利于离子在三角形孔中的面内迁移, 而且还允许离子在层之间扩散, 有利于石墨炔在电化学储能离子电池上的应用^[42]。优异的电子迁移能力和离子传输能力使得石墨炔可作为高容量存储和长循环稳定的电极材料^[38,43-45]。

2.1.2.2 光学性质

如图 3b 所示, 石墨炔具有可调的直接带隙, 石墨炔中丰富的炔键和孔结构提供了大量的修饰位点, 在光学器件中具有较大的应用潜力^[46-48]。同时, 石墨炔具有良好的光学稳定性, 在强光照射下不易发生光氧化和光降解, 在室温下具有很长的使用寿命, 这对于发展长寿命的光学器件具有重要意义。此外, Wu 等^[49]证明了石墨炔具有较大的非线性折射率 ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$), Guo 等^[50]证明了石墨炔从可见光到红外的宽带

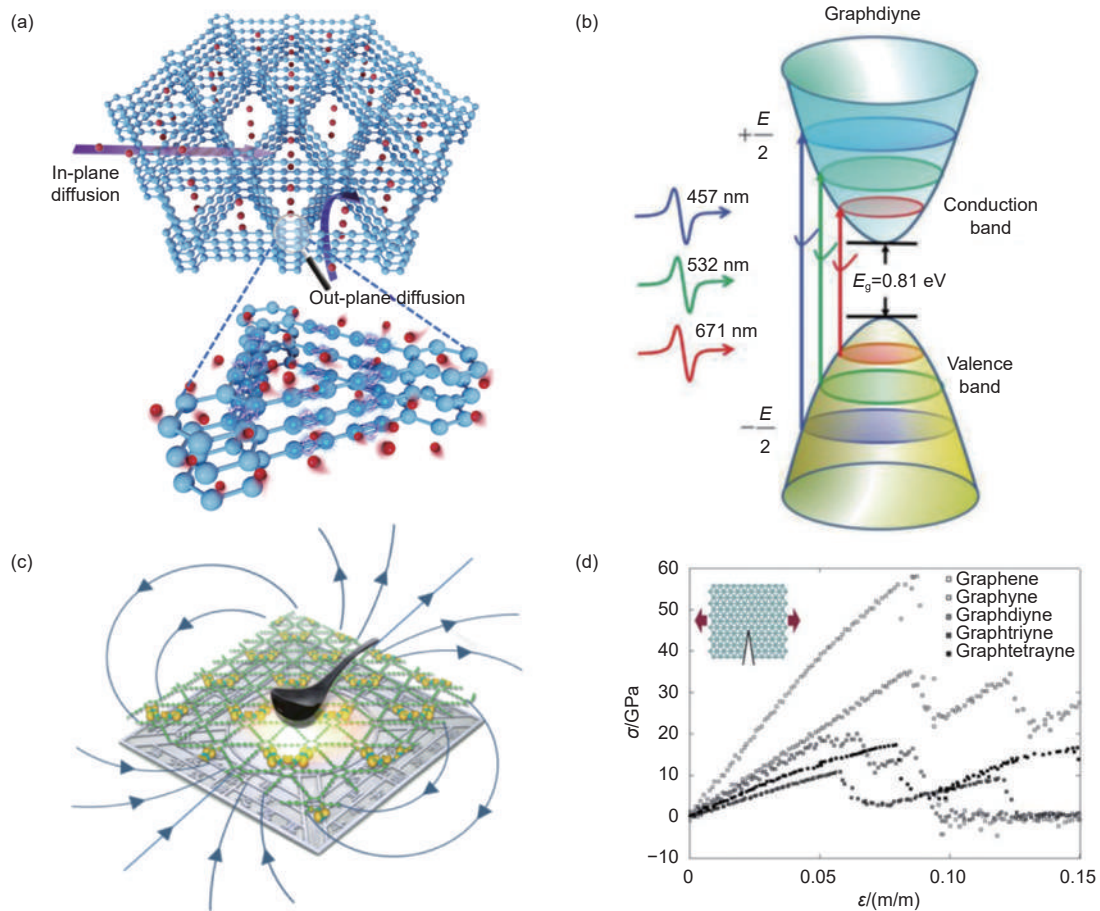


图3 石墨炔的性质。(a) 石墨炔结构中储存和传输离子的示意图^[42]；(b) 入射光与石墨炔的相互作用示意图^[49]；(c) 硫掺杂石墨炔的室温铁磁性示意图^[54]；(d) 石墨炔和其他类似物的应力-应变曲线^[56]

Fig. 3 Properties of GDY. (a) Illustration for the structural features of GDY on ions transport and storages^[42]. (b) Schematic diagram of the interaction of the incident light with GDY^[49]. (c) Schematic illustration of room-temperature ferromagnetism in sulfur-doped GDY^[54]. (d) Stress-strain results of GDY and other extended graphynes^[56]. Reprinted with permission

饱和吸收和瞬态吸收特性,这些表明了石墨炔是一种非线性光学材料,进一步拓宽了石墨炔在光学领域的应用范围。

2.1.2.3 磁学性质

本征石墨炔并不具有磁性,但其炔键结构易吸附异质原子引入磁矩,从而具有磁性^[51,52]。例如相关研究表明,硫掺杂和三价铁离子掺杂都能够诱导石墨炔产生室温铁磁性,氮掺杂可以使石墨炔的磁化强度增大一倍^[53]。如图3c所示,Zhang等^[54]证明了硫掺杂的石墨炔在室温下具有铁磁性。

2.1.2.4 力学性质

石墨炔是一种柔性材料,具有良好的延展性,这与它优异的力学性质密切相关。Zhang等^[55]用分子动力学的方法研究了石墨炔的力学性质,发现石墨炔中炔键的存在对其力学性质具有重

要影响,并且随着炔键的百分比增加,石墨炔的断裂应力和杨氏模量降低。如图3d所示,Steven等^[56]测量了石墨炔的应力-应变曲线,发现了石墨炔独特的“两层”断裂模式,即由于乙炔键的流动性和石墨炔的六角对称性产生的一种二次承载机制,这证明了石墨炔独特的力学稳定性。此外,Xiao等^[57]从实验上证明了多层石墨炔具有优异的抗冲击性能。

2.2 石墨炔的合成方法

2.2.1 原位化学合成法

原位化学合成法是指通过化学反应在基体上原位生长目标产物的制备方法。如图4a所示,2010年,Li等^[1]采用原位化学合成法,六炔基苯单体在铜箔的催化下发生交叉偶联反应,在铜箔表面获得了大面积(3.61 cm²)的石墨炔薄膜。在这一过程中,铜箔不仅作为交叉偶联反应的催化

剂、生长基底,而且为石墨炔薄膜生长所需的定向聚合提供了大的平面基底。之后,这一合成方法得到了改进,如图 4b 所示,Zhou 等^[58]调节了交叉偶联反应的条件,以吡啶和少量的 N,N,N,N-四甲基乙二胺及丙酮为溶液,用六炔基苯和铜箔制备得到了石墨炔纳米墙结构,此合成方法在 Li 等^[1]的基础上简化了六炔基苯单体的合成过程。通过原位化学合成法可以制备得到连续性较好、纯度较高的石墨炔材料,然而此方法仍存

在制备流程较为复杂、耗时较长以及界面结合强度较低等缺点。

2.2.2 界面辅助合成法

界面辅助合成法是指将反应物分散在气相或溶液相界面,通过辅助界面的聚合作用合成所需产物的方法。与原位化学合成法相比,界面辅助合成法的制备流程更加简单。如图 4c 所示,Matsuoka 等^[59]提供了一种在液/液界面或气/液界面合成石墨炔纳米片的方案,避免了常规炭材料

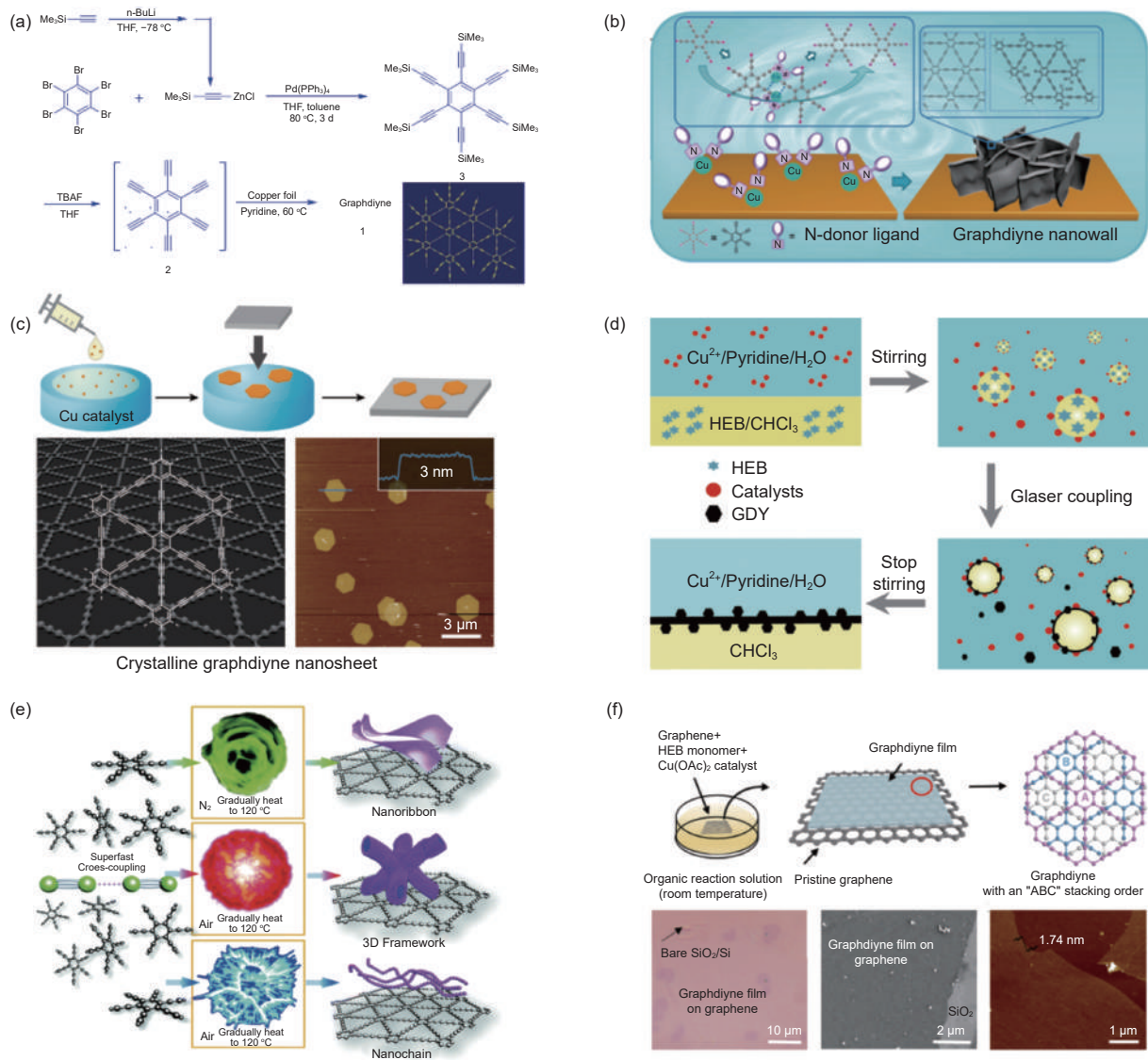


图 4 石墨炔的合成方法。(a) 通过化学反应合成石墨炔薄膜的反应流程图^[1]；(b) 石墨炔纳米墙的合成示意图^[58]；(c) 单晶石墨炔纳米片的气/液界面合成和结构示意图^[59]；(d) 水/液界面机械搅拌法制备石墨炔薄膜^[60]；(e) 爆炸法合成石墨炔^[61]；(f) 在石墨烯上生长单晶石墨炔薄膜的合成工艺及其 OM、SEM 和 AFM 图像^[62]

Fig. 4 Synthetic methods of GDY. (a) The synthetic route of GDY films by chemical reactions^[1]. (b) Schematic illustration of the experimental setup for the synthetic of GDY nanowall^[58]. (c) Schematic illustration of the gas/liquid interfacial synthesis and the structure of crystalline GDY nanosheet^[59]. (d) The preparation of GDY thin film through mechanical stirring strategy at the water/oil interface^[60]. (e) The preparation process of GDY by an explosion method^[61]. (f) Synthetic process of single-crystalline GDY film on graphene and the OM, SEM and AFM images of the GDY film on graphene^[62]. Reprinted with permission

苛刻的制备条件和高分散问题。其中液/液界面的方案涉及在室温下将六炔基苯的 CH_2Cl_2 溶液分层在含有铜催化剂的无水层中,而气/液界面的合成则是将极少量的六炔基苯喷洒在 CH_2Cl_2 溶液的体系中,结果表明气/液界面的合成更加成功,合成出了具有规则的六角形域、氧化程度较低、厚度均匀(3.0 nm)的横向尺寸为 $1.5 \mu\text{m}$ 的单晶石墨炔纳米片。此外,如图 4d 所示,2022 年,Wang 等^[60] 通过将六炔基苯单体与醋酸铜溶液混合搅拌的方法实现了油水两相体系中大规模制备石墨炔,该方法在液/液界面法制备石墨炔的理论基础上,通过搅拌的方式增大了反应界面的面积,从而提高了单体的利用率,缩短了反应时间。结果表明这种方法在界面处得到的石墨炔产率高达 95%,为石墨炔的宏量制备提供了一条可行的途径。

2.2.3 爆炸合成法

为了实现石墨炔的简单宏量制备,Zuo 等^[61] 提出了一种爆炸合成法,如图 4e 所示,在给定的 N_2 或空气气氛下对六炔基苯进行简单加热,无需加入任何催化剂,即可发生偶联反应得到石墨炔。该方法制备得到的石墨炔在热稳定性、电导率($20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)和表面积($1\ 150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)方面展示出较大的优势。这种爆炸合成法的优点在于无需加入任何催化剂,有效降低了制备成本,同时还可以通过调整温度等热处理过程中的参数简便地实现可控制备。然而,与界面辅助法合成的石墨炔相比,采用该方法合成的石墨炔粉末的结晶度较差。

2.2.4 液相范德华外延合成法

尽管高质量石墨炔薄膜的合成方法已经取得了一系列的进展,但由于单体分子在基底表面的聚集和成核难以控制、单体中连接炔键和苯环的单键的自由旋转难以抑制等问题的存在,目前报道的大多数方法都难以制备单层或少层的石墨炔薄膜。为了解决此问题,如图 4f 所示,Gao 等^[62] 提出了一种新型的液相范德华外延合成法,成功在石墨烯基体上生长出大面积连续的少层石墨炔薄膜。该方法采用较低的六炔基苯单体浓度($0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)在室温下进行偶联反应,通过石墨烯作为外延生长衬底来抑制六炔基单体中连接炔键和苯环的单键的自由旋转,同时通过六炔基苯单体与石墨烯之间的 π - π 键和范德华力

的相互作用限制石墨炔在石墨烯基体上的生长,实现了高质量少层石墨炔薄膜的制备。

2.3 石墨炔的结构调控与改性策略

得益于独特的电子结构和自下而上的合成策略,石墨炔具有结构与功能易于调控的特点,由此得到的石墨炔的衍生物具有更加优异的性能。基于近年来一系列石墨炔衍生物的合成与良好应用,下面主要从非金属杂原子掺杂、氢化以及金属原子修饰三类调控方法对石墨炔的结构调控与改性策略进行了总结。

2.3.1 非金属杂原子掺杂

石墨炔结构中丰富的炔键单元和亚纳米孔为杂原子的掺杂提供了较多的位点,非金属杂原子(N、B、F、Cl 等)在电负性上与碳原子有较大差异,它们的掺入可以在保持石墨炔二维平面结构的前提下改变其电子结构,同时有利于提高其表面化学活性。如图 5b 所示,Zhang 等^[63] 在 NH_3 氛围下热处理石墨炔实现了 N 原子的掺杂,研究表明经 N 原子掺杂的石墨炔结构中出现了更多的原子缺陷和活性网络,应用于锂离子电池时可提供更多的储锂位点。如图 5a 所示,Wang 等^[64] 通过在 Glaser-Hay 偶联反应中引入 Cl 原子制备 Cl 原子掺杂的石墨炔,其结构中同样地产生了更多的活性位点,同时 Cl 原子和石墨炔的 p - π 共轭使石墨炔的孔径得到了增大。He 等^[65] 同样通过在 Glaser-Hay 偶联反应中引入非金属杂原子的方式制备 F 原子掺杂的石墨炔,实现了石墨炔比表面积的增大。

此外,相关研究还表明某些非金属杂原子的掺杂还可以实现对石墨炔能带结构的调控。Wang 等^[66] 制备了 B 原子掺杂的石墨炔(BGDY),如图 5e 所示,他们分析了能带结构并计算了带隙宽度,证明其是一种窄带隙半导体。这为窄带隙半导体材料的研究提供了新的思路,进一步拓宽石墨炔的应用范围。

2.3.2 氢化

氢化是指在石墨炔网络中引入 C-H 键得到氢化石墨炔(HsGY),HsGY 的结构和各方面的性能都得到了很大的提升,是近年来应用最为广泛的一类石墨炔的衍生物。如图 5c 所示,Ren 等^[67] 首次提出一种通过裁剪石墨炔键连接从而实现石墨炔碳骨架上钻孔的独特策略,制备得到了

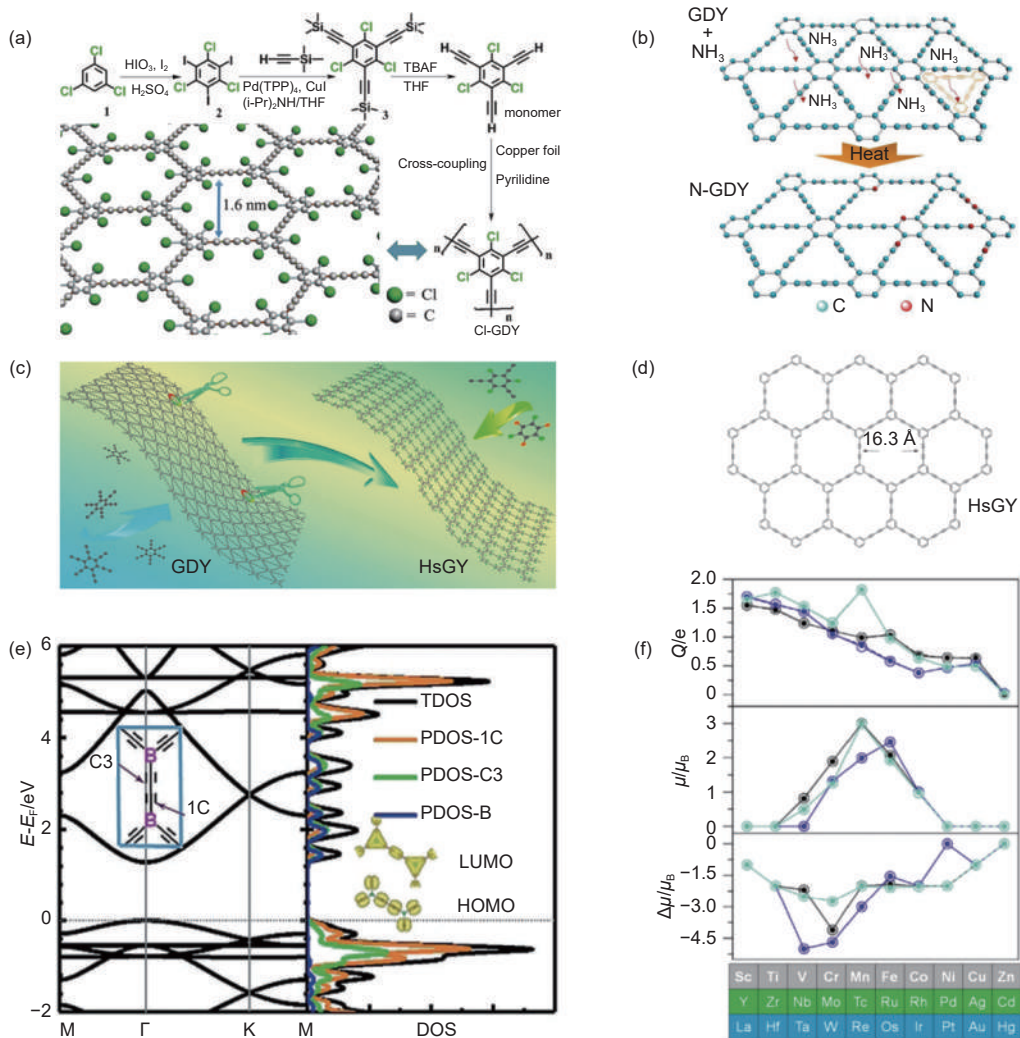


图 5 石墨炔的结构调控与改性策略。(a) Cl-GDY 的合成流程图^[64]；(b) GDY 单元分子结构的氮掺杂示意图^[63]；(c) 剪切 GDY 连接键制备 HsGY 示意图^[67]；(d) HsGY 的结构和孔径^[68]；(e) BGDY 的能带结构计算^[66]；(f) γ -GY 上过过渡金属原子的相关氧化态 (Q)、局部磁矩 (m) 和原子磁矩 (D_m) 的变化^[71]

Fig. 5 Structural regulations and modification strategies of GDY. (a) The synthetic route to Cl-GDY^[64]. (b) Schematic representation N-doping process of GDY, the unit structure of GDY molecule is shown as the inset^[63]. (c) Schematic diagram of tailoring acetylenic bonds of GDY to prepare HsGY^[67]. (d) The structure and pore size of HsGY^[68]. (e) Calculated electronic band structure of BGDY^[66]. (f) The related oxidation state (Q), local magnetic moment (m), and variation of the atomic magnetic moment (D_m) of TM adatoms on γ -GY^[71]. Reprinted with permission

HsGY。He 等^[68]将 HsGY 应用于钠离子电池，如图 5d 所示，HsGY 的孔径提高到 16.3 Å，同时具有更高的电子导电率和离子导电率，而且其柔韧性也得到了很大的提高，可以作为柔性电极。此外，具有单原子点的 HsGY 还可以助力亚稳态纳米材料(包括单原子和高熵化合物)的合成，Zheng 等^[69]通过 HsGY 构建了一种超快火花合成平台用于制备亚稳态纳米材料。可以预见的是，简单易行的氢化手段将为石墨炔的应用提供更多潜在的场景，HsGY 的合成与应用也将成为未来石墨炔研究领域的重要发展方向。

2.3.3 金属原子修饰

相关理论研究表明，金属原子与石墨烯的相互作用为经典的物理吸附，与之不同的是，金属原子与石墨炔则是一种较强的化学吸附，这表明石墨炔在与金属原子作用的过程中可能发生了电荷的转移，为调控石墨炔的电学、磁学性能提供了又一条新的路径^[51,70,71]。Alaei 等^[72]采用密度泛函理论计算研究了 Fe、Co 和 Ni 在 γ -GY 纳米管中的吸附行为，研究表明 Fe 和 Co 原子的修饰对 γ -GY 纳米管的磁性具有显著的影响。如图 5f 所示，Kim 等^[71]进一步总结归纳了过渡金属

在 γ -GY上的吸附行为。

此外,金属原子修饰的石墨炔还被证明具有更好的电学性质和更大的比表面积,在能源和催化领域展现出巨大优势。此前已经有相关研究从理论上预测了金属原子Li、Na、Ca、Ti修饰的石墨炔将会是非常好的储氢材料^[73-76]。Gao等^[77]成功在石墨炔上搭载金属团簇制备高性能催化剂应用于氢能转换。

总的来说,关于石墨炔的金属原子修饰手段目前大部分的研究仍处于理论阶段,但该种改性策略在石墨炔的电学、磁学等多个领域都具有巨大的潜力,是未来研究的一个潜在方向。

3 石墨炔在水系离子电池中的应用

3.1 石墨炔在水系锌离子电池中的应用

锌金属价格低廉,储量丰富,易于加工,具有高理论容量($820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和低电镀/剥离电位(-0.76 V)等优点,同时其在水中具有高稳定性和高安全性,基于锌金属负极的水系锌离子电池是下一代储能装置的重要发展方向之一。

然而,锌金属负极上锌枝晶的生长和严重的副反应一直是阻碍水系锌离子电池进一步发展的主要问题^[78-81]。在众多解决枝晶问题的策略中,利用多孔材料提供均匀的沉积平台被认为是简单而有效的^[82]。石墨炔是一种很好的多孔材料,同时具有良好的导电性能和化学稳定性,此前已作为负极保护层有效解决了锂枝晶的问题,将其应用于水系锌离子电池可以为解决锌枝晶问题提供新的方向^[83,84]。

与锌金属负极对应的,水系锌离子电池的正极材料也存在一定的关键性问题需要解决^[85,86]。与其他正极材料相比,锰基化合物具有高电压、高理论比容量以及环保等优点,是当前水系锌离子电池中应用最广泛的一类正极材料^[87,88]。然而,固有电导率低、结构不稳定以及锰溶解严重等问题限制了锰基正极材料在水系锌离子电池中的实际应用。对锰基正极进行适当的表面包覆是一种简单有效的优化策略^[89]。石墨炔具有高电导率和良好的结构稳定性,将石墨炔作为锰基正极材料的包覆层可以有效地解决其电导率低、结构不稳定的问题。

同时,新型隔膜体系的开发设计也是水系锌离子电池中亟待解决的问题^[90,91]。隔膜作为水系

离子电池中不可缺少的组成部分,其对离子的传输和电极与电解液的界面化学有重要的影响。而目前传统的玻璃纤维和Nafion膜隔膜存在着力学性能差以及稳定性不够好等缺点,阻碍了水系锌离子电池的大规模应用^[92,93]。石墨炔具有优异的力学性能和结构稳定性,同时具有良好的渗透能力,在水系锌离子电池的隔膜设计中具有很大的应用潜力。

此外,pH值的变化也会对水系锌离子电池的性能产生重要影响。相关研究表明,水系锌离子电池的pH值通常为4.3左右,水系电解液中不可避免的析氢反应会使得界面的pH值增加:当 $\text{pH} > 5.47$ 时,界面上会持续生成电化学惰性的碱式硫酸盐 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,消耗大量的锌离子,并将作为物理屏障阻碍锌离子的均匀流动和加剧锌枝晶的生长,缩短电池寿命^[94,95]。因此,稳定界面pH值对于改善水系锌离子电池性能具有重要意义。目前已经报道的研究中大多是从电解液的角度出发,开发具有缓冲作用的电解液来稳定界面pH值,而直接通过修饰界面的手段稳定界面pH值的策略较少^[96]。研究表明水系锌离子电池中界面pH值的不稳定与水合锌离子的去溶剂化过程密切相关^[97]。丰富的炔键和 π 电子云,使得石墨炔中具有大量的富电子中心,因此对其他分子具有很强的结合能力,通过合理的设计可以在水合锌离子的去溶剂化过程中发挥重要作用。

基于此,下面将近几年石墨炔在水系锌离子电池负极保护、正极包覆、隔膜设计以及稳定界面pH值4个方面的研究进展进行总结。

3.1.1 负极保护

Luan等^[98]创新性地提出了在石墨炔上形成“原子电极”的新概念,这种新型电极是通过在石墨炔上诱导锌原子生长成更大尺寸的锌原子团簇生长成纳米薄膜,最后在石墨炔上形成了一个新的异质界面,通过该方法逐步诱导锌金属的生长,极大程度上抑制了锌枝晶的形成与生长,同时制备工艺的可控性大大提高。如图6a所示为“原子电极”界面构筑的流程示意图,即使在高电流密度下,此界面上都没有锌枝晶和任何副反应,从而极大地提高了水系锌离子电池的循环性能和使用寿命,这是迄今为止报道的第一种可以控制实现金属负极从“原子尺度到超平面结构”可控生长的材料,为实现高稳定的水系锌离子电池负极材料提高了全新的策略。

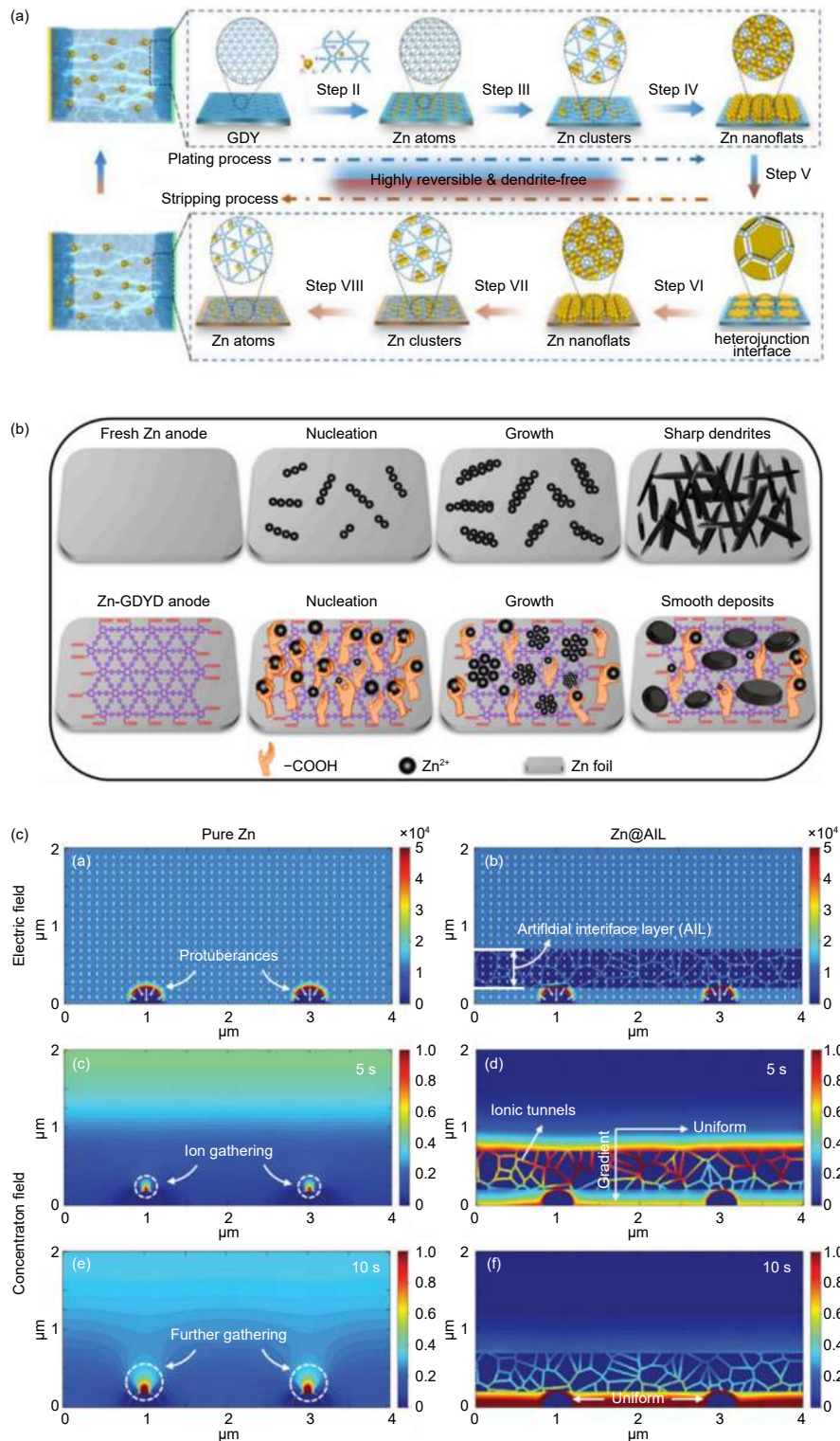


图 6 石墨炔在水系锌离子电池负极保护中的应用。(a) Zn/GDY 的可逆电镀/剥离过程示意图^[98]；(b) Zn 负极和 Zn-GDYO 负极的镀锌行为示意图^[99]；(c) 双场模拟由离子隧道型人工界面层实现的 Zn²⁺ 浓度场的再分布^[100]

Fig. 6 Applications of GDY in anode protection of aqueous zinc-ion batteries. (a) Schematic illustration of the reversible plating/stripping process of the Zn/GDY^[98]. (b) Schematic illustration of the Zn plating behavior of free Zn anode and Zn-GDYO anode^[99]. (c) Dual-field simulations uncover the redistribution of Zn²⁺ concentration field achieved by ion-tunnel-type artificial interface layer^[100]. Reprinted with permission

石墨炔具有易修饰、掺杂和复合的特点，得到的石墨炔的衍生物具有更加优异的性能，在水

系锌离子电池负极保护工作中取得了更好的效果。Wang 等^[99]用石墨炔的氧化物(GDYO)作为

锌负极的保护层制备 Zn-GDYO 负极应用于水系锌离子电池, 结果表明 Zn-GDYO 负极具有优异的循环稳定性(1 200 圈循环, 容量保持率为 94.5%)。如图 6b 所示从锌晶生长机理的角度解释了 GDYO 抑制锌枝晶的内在机制, GDYO 在抑制锌枝晶形成和生长过程中起到了重要作用, 与没有 GDYO 保护层的 Zn 负极相比, GDYO 层易于被含水电解质渗透, 进而引导在锌负极上相对均匀的电解质通量和 Zn 沉积速率, 因此成核活性位点数量相对显著增加, 锌沉积物的晶粒尺寸最终被细化, 这样形成的具有均匀锌核的 GDYO 层作为基板进行后续进一步的镀锌, 即可实现无枝晶的锌沉积。

此外, 氢化石墨炔也是石墨炔的一种良好的衍生物, 其具有更大的孔隙结构(16.3 Å)和更加优异的化学稳定性^[68]。Yang 等^[100]将氢化石墨炔作为锌负极的保护层, 所得电极组装对称电池的寿命大于 2 400 h, 远高于无保护层的锌电极(63 h)。如图 6c 所示, 通过 Zn 负极界面的双场仿真结果分析可以得到: 氢化石墨炔实现无锌枝晶负极保护的内在机理是氢化石墨炔较大的孔道网络结构给 Zn^{2+} 提供了隧道型离子通道, 这种特殊结构使得 Zn^{2+} 在界面迁移过程中偏离由不规则电场决定的原始路径, 从而达到 Zn^{2+} 浓度场的重新分配, 最终实现无枝晶锌负极。此外, 进一步的实验结果表明, 采用这种氢化石墨炔的负极保护策略, 即使应用在商业级正极负载质量高达 $22.95 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下组装的全电池提供了较长的寿命达 50 000 次循环并保持稳定。相比于前述几种负极保护策略均在实验室级别进行(负载在 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以内)验证, 采用氢化石墨炔的负极保护策略是在解决水系锌离子电池负极保护问题上的进一步优化。

3.1.2 正极包覆

Sun 等^[101]利用原位生长技术在 Mn_3O_4 纳米颗粒上均匀覆盖了一层石墨炔, 以此作为水系锌离子电池的正极材料, 结果表明此种经石墨炔修饰的 Mn_3O_4 的电化学性能得到了有效的改善, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下可获得高达 $490.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量(MnO_2 理论容量的两倍)。如图 7a 所示, 其作用机制在于石墨炔的独特孔隙结构一方面为 Mn_3O_4 在存储锌离子过程中的体积变化提供了缓冲空间, 另一方面也为锌离子的传输提

供了额外的通道。特别地, 由于与石墨炔的相互作用, 锰离子实现从 Mn^{2+} 到 Mn^{4+} 的直接相互转化, 避免了中间过程 Mn^{3+} 可能会导致的姜泰勒效应产生剧烈体积变化。

Li 等^[102]同样利用原位生长技术制备了一种石墨炔包覆的 MnO_2 纳米墙阵列, 作为水系锌离子电池的正极材料, 在 $110 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环 50 次后比容量仍保持 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (MnO_2 理论容量的 1.5 倍)。如图 7b 所示, 这种纳米墙阵列结构具有较大的比表面积, 有利于增大电极材料和电解液的接触面积, 有效缩短离子传输的路径。此外, 石墨炔包覆层中具有的独特

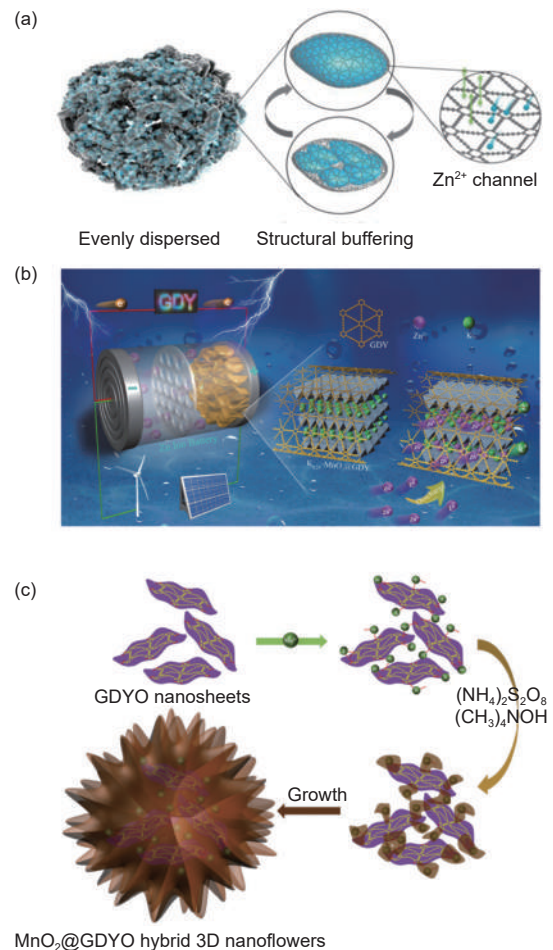


图7 石墨炔在水系锌离子电池正极包覆中的应用。(a) GDY 在 Mn_3O_4 的电化学反应过程中的作用^[101]; (b) 以 $K_{0.25} \cdot MnO_2 @ GDY$ 作为正极的锌离子电池的优异性能示意图^[102]; (c) $MnO_2 @ GDYO$ 杂化 3D 纳米花结构的形成过程示意图^[103]

Fig. 7 Applications of GDY in cathode cladding of aqueous zinc-ion batteries. (a) The role of GDY in the electrochemical evolution of Mn_3O_4 ^[101]; (b) Schematic representation of a high performance zinc ion battery incorporating the $K_{0.25} \cdot MnO_2 @ GDY$ cathode^[102]; (c) Schematic illustration of the formation of the $MnO_2 @ GDYO$ hybrid 3D nanoflowers^[103]. Reprinted with permission

孔道结构不仅能为离子传输提供通道,而且还能有效抑制 MnO_2 在充放电过程中的结构粉化以及电解液的分解。

此外,如图 7c 所示, Wang 等^[103] 在氧化石墨炔纳米片上原位生长 MnO_2 制备了一种三维纳米花结构作为水系锌离子电池的正极材料,结果表明这种纳米花结构的正极材料具有优异的倍率性能,在 1 C 电流密度下具有 $253.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可观容量,在 5 C 下具优异的循环稳定性(超过 1 000 次循环后,容量保持率为 77.6%,库仑效率接近 100%)。

石墨炔作为正极材料包覆层在水系锌离子电池中的应用,为实现高性能的水系锌离子电池正极材料提供了新的思路。

3.1.3 隔膜设计

Li 等^[104] 将石墨炔的氧化物(GDYO)作为隔膜插入到 Zn-MnO_2 水系离子电池的 MnO_2 电极与传统隔膜之间,设计了一种新型的水系锌离子电池隔膜体系,结果表明采用该隔膜体系的 Zn-MnO_2 水系离子电池的循环稳定性显著提高,在 $3\ 080 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下可稳定循环 2 000 圈。如图 8c 所示, GDYO 纳米片被证实可以均匀分散在水溶液中,同时扫描电镜也表明其多孔结构。GDYO 隔膜具有的孔道结构促进了 Zn^{2+} 的传输,如图 8a 和 b 所示,与无 GDYO 隔膜的 Zn-MnO_2 水系离子电池相比, GDYO 隔膜能促使均匀的 Zn^{2+} 浓度分布,从而对 MnO_2 电极起到一定的保护作用,提高电池的循环稳定性能,在 10 C

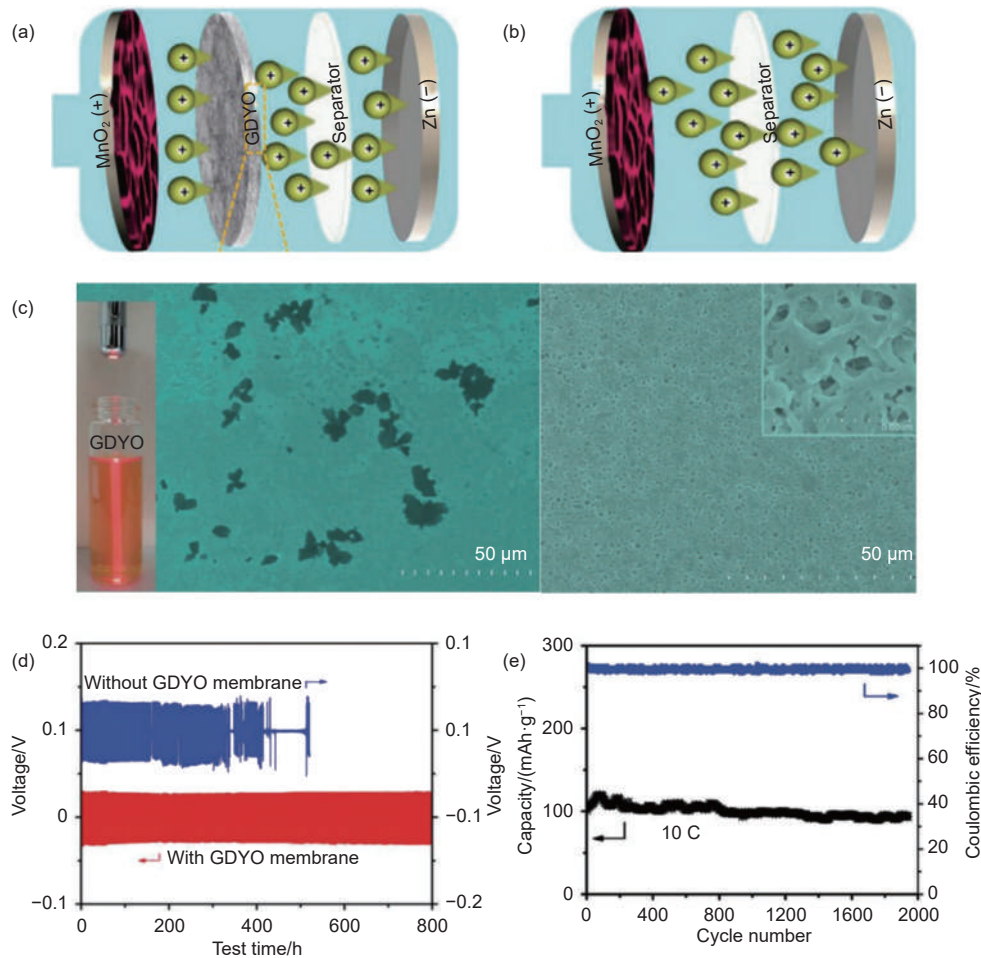


图 8 石墨炔在水系锌离子电池隔膜设计中的应用。(a) 具有 GDYO 隔膜的水系锌离子电池结构示意图^[104]; (b) 无 GDYO 隔膜的水系锌离子电池结构示意图^[104]; (c) GDYO 隔膜的 SEM 照片^[104]; (d) 分别在有 GDYO 隔膜和无 GDYO 隔膜情况下的锌对称电池曲线^[104]; (e) 10 C 电流密度下具有 GDYO 隔膜的 Zn-MnO_2 电池的循环性能曲线^[104]

Fig. 8 Applications of GDYO in membrane design of aqueous zinc-ion batteries. (a) Schematic representation of aqueous Zn-ion batteries with GDYO membrane^[104]. (b) Schematic representation of aqueous Zn-ion batteries without GDYO membrane^[104]. (c) SEM images of GDYO membrane^[104]. (d) Zn stripping/plating from Zn/Zn symmetrical cells with or without GDYO membrane respectively^[104]. (e) Long-term cycle performance of a Zn-MnO_2 battery featuring a GDYO membrane measured at a rate of 10 C^[104]. Reprinted with permission

的电流密度下可稳定循环 2 000 圈(图 8e)。图 8d 所示的有 GDYO 隔膜和无 GDYO 隔膜的对称电池测试结果也证明了这一点。该项研究将石墨炔的衍生物作为隔膜应用于水系锌离子电池中, 拓宽了石墨炔在水系锌离子电池中的应用范围。

3.1.4 稳定界面 pH 值

Yang 等^[105] 率先设计了一种以氮原子修饰的石墨炔 (NGDY) 界面来稳定水系锌离子电池 pH 值的新方法, 并揭示了锌负极界面的 pH 演变规律及其对锌枝晶形成的影响机制。如图 9a 所示设计了一个原位 pH 表征平台模型, 以揭示锌沉积过程中在锌负极表面水环境的 pH 值会显著上升的现象, 而这种不可逆的 pH 值的上升导致

锌负极上生成电化学惰性的碱式硫酸盐 $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$, 促使锌的不均匀沉积, 加剧锌枝晶的形成与生长。如图 9b 所示在无 NGDY 的纤维素隔膜界面 pH 值在 3 个阶段内显著上升, 而在 CS@NGDY 界面 pH 值只有略微上升。如图 9c 和 d 所示, 进一步的机理研究表明, NGDY 稳定 pH 值的机制与其加速了水合锌离子的去溶剂化过程密切相关。由于 Zn^{2+} 与 H_2O 分子之间的结合力很强, 导致水合锌离子的去溶剂化能比较高, 一方面会引起比较大的沉积过电位, 另一方面导致水合锌离子的去溶剂化不完全。而未被脱除的 H_2O 分子会优先捕获外电子, 发生 O-H 键的断裂, 进而形成氢氧根离子, 导致

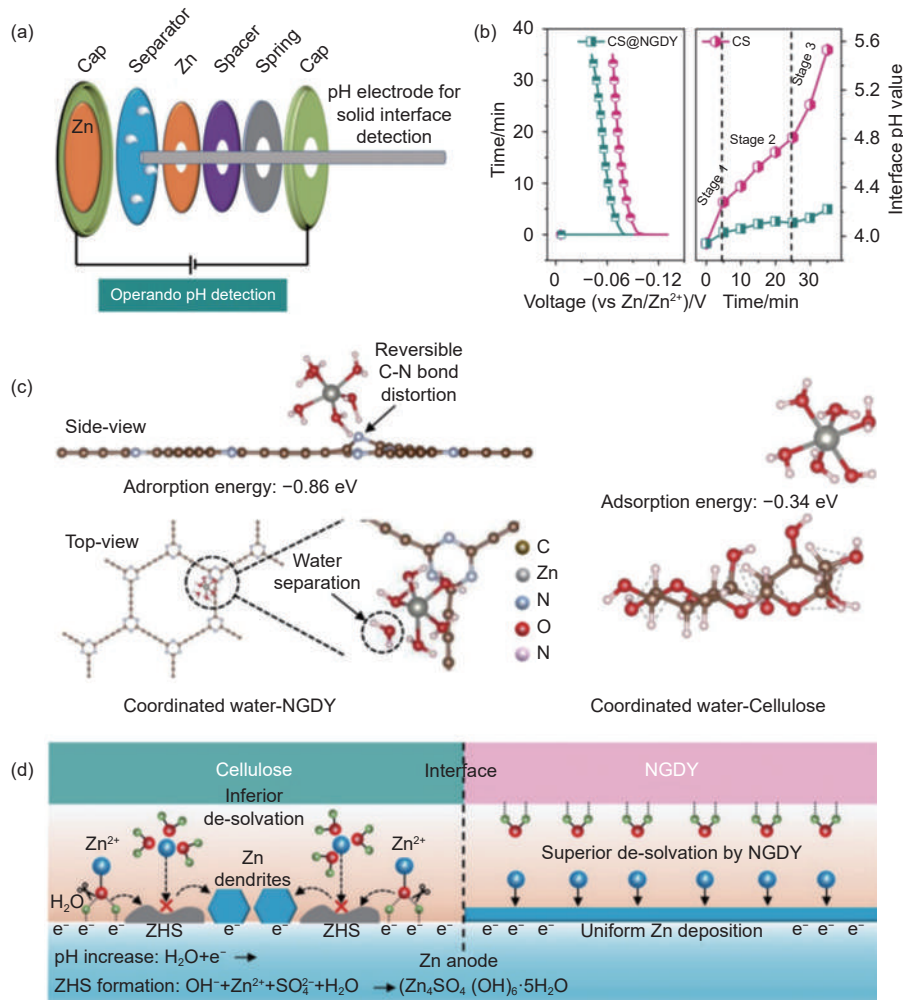


图 9 石墨炔在水系锌离子电池稳定界面 pH 值中的应用。(a) 自制的原位 pH 表征平台模型^[105]; (b) 锌负极区域的实时 pH 变化^[105]; (c) 理论计算显示的水合锌离子中配位水分子与 NGDY 和纤维素的相互作用^[105]; (d) NGDY 稳定界面 pH 值和抑制锌枝晶的机理示意图^[105]

Fig. 9 Applications of GDY in stabilizing interface pH of aqueous zinc-ion batteries. (a) The home-made operando pH detection configuration^[105]. (b) Real-time interface pH change at the Zn anode region^[105]. (c) Theoretical computation showing the interaction of the coordinated water in hydrated zinc ions with NGDY and cellulose^[105]. (d) Schematic diagram demonstrating the NGDY-assisted stabilization of interface pH and suppressions of Zn dendrites^[105]. Reprinted with permission

pH 升高。氮修饰石墨炔中的氮位点作为受体,可以有效吸附水合锌离子的配位水,促进水合锌离子的去溶剂化,从而使得外电子直接传导于 Zn^{2+} , 进而降低沉积过电位并稳定界面 pH。该项研究突出了界面 pH 值对于水系离子电池的重要性,从机理性研究的角度提供了一种改善水系锌离子电池性能的新思路。

3.2 石墨炔在水系镁离子电池中的应用

水系镁离子电池具有高体积能量密度 ($3\ 832\ \text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$)、低成本和高安全性等优势,同时由于不会发生水分解的副反应,因此没有镁金属负极枝晶问题的困扰,使其成为水系离子电池未来的一个重要发展方向。但由于 Mg^{2+} 带有 2 个单位的正电荷,与正极材料的相互作用很强,导致离子扩散动力学缓慢,正极材料普遍存在过电位较大,镁离子嵌入程度低等问题。因此开发具有快速反应动力学和低镁离子扩散势垒的正极材料成为水系镁离子电池发展的主要挑战^[106-108]。石墨炔具有优异的导电性能和化学稳定性,同时其特殊的孔隙结构提供了大量离子扩散通道,有利于改善 Mg^{2+} 的缓慢扩散动力学的问题,将为高性能水系镁离子电池正极材料的开发设计提供新思路。

如图 10a 所示, Zhuo 等^[109] 开发出一种基于内部添加的骨架将掺杂 Cu 的 MoS_2 ($Cu-MoS_2$) 纳米花瓣封装在氢化石墨炔 (HsGDY) 纳米管中的分层胶囊 ($Cu-MoS_2@HsGDY$), 并将其作为水系镁离子电池的正极材料,这种正极材料兼顾了 MoS_2 高容量和石墨炔优异的离子扩散动力学的优点,具有优异的动力学活性和结构稳定性,为改善水系镁离子电池正极材料的性能提供了新的思路。如图 10b 所示,在充放电过程中 HsGDY 骨架充当胶囊,内部的纳米盒充当内置的缓冲器,两种结构的结合有效缓解了循环过程中 MoS_2 的体积变化。同时石墨炔的多孔结构也为 Mg^{2+} 提供了大量的扩散通道,有效解决了缓慢扩散动力学问题。

此外, Fu 等^[110] 通过在三维三聚氰胺海绵 (MS) 上原位生长石墨炔制备了一种 GDY/MS 纳米阵列结构,将其作为镁-水汽电池 (GSMB) 的正极材料,再次开拓了高性能镁电池正极材料的设计思路。如图 10c 所示,由于 GDY 特殊的炔键结构和多孔结构对水分子的优异吸附性能, GDY/MS

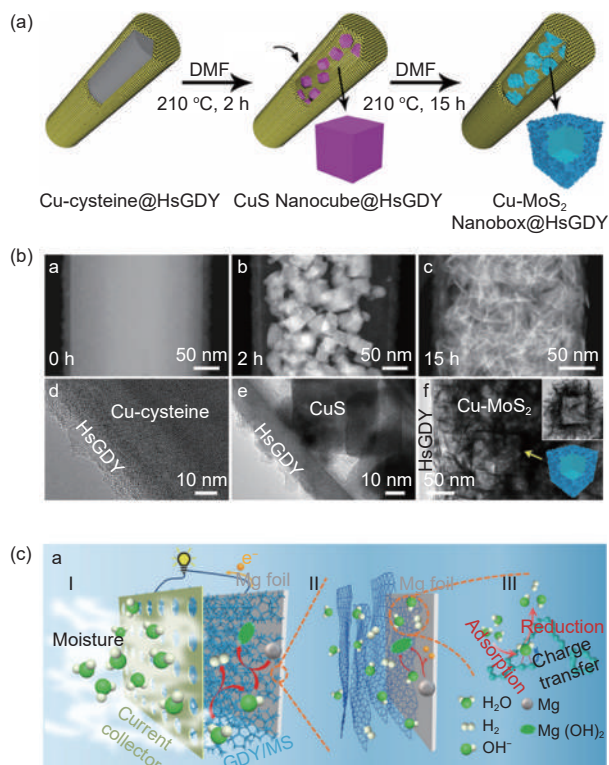


图 10 石墨炔在水系镁离子电池中的应用。(a) $Cu-MoS_2@HsGDY$ 纳米胶囊的制备过程示意图^[109]; (b) 不同反应阶段中 $Cu-MoS_2@HsGDY$ 结构的 (a-c)STEM 和 (d-f)TEM 照片^[109]; (c) GSMB 的工作原理和界面过程示意图^[110]

Fig. 10 Applications of GDY in aqueous magnesium-ion batteries. (a) Schematic illustration of the fabrication of hierarchical porous $Cu-MoS_2@HsGDY$ nanocapsule formed in one continuous process^[109]. (b) (a-c) STEM images and (d-f) TEM images of the intermediates of $Cu-MoS_2@HsGDY$ collected at different reaction stages in the continuous process^[109]. (c) Schematic illustration of the working mechanism and interfacial process of the GSMB^[110]. Reprinted with permission

正极能够快速吸附水分子并运输到金属表面诱导 Mg 的氧化,生成 Mg^{2+} 并释放电子,电子通过外部电路传输,诱导捕获的水分子还原为 H_2 和 OH^- , Mg^{2+} 和 OH^- 结合形成 $Mg(OH)_2$, 从而建立电化学循环。同时, GDY/MS 具有互连的 3D 孔结构,为 $Mg(OH)_2$ 等放电产物提供了足够的容纳空间。

3.3 石墨炔在水系铝离子电池中的应用

由于铝是地球上储量最高的金属,而且在金属电极中拥有最高的理论容量 ($8\ 046\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 可充电铝离子电池被认为是一种极具前景的电化学储能设备^[111,112]。尽管具有低成本和高安全性的优势,目前绝大多数水系铝离子电池的性能都不如非水系铝离子电池,主要是因为水系铝离子电池中广泛使用的 $Al(OTf)_3$ 等电解液中不存

在 AlCl_4^- ,使其与非水系铝离子电池的机理不同,因而难以实现高放电平台。新兴的高浓度 AlCl_3 电解液的水系铝离子电池以 AlCl_4^- 为载流子,兼顾了水系离子电池低成本和高安全性的优点和非水系铝离子电池高放电平台的优点,成为高性能水系铝离子电池的重点研究方向^[113]。然而,由此带来的问题是 AlCl_4^- 离子团簇具有较大的半径,如何实现正极材料中 AlCl_4^- 的可逆插入和提取是高浓 AlCl_3 电解液水系铝离子电池面临的重大挑战。其关键在于寻找合适的插层材料,此前应用广泛的传统石墨材料已被证明无法很好地实现 AlCl_4^- 的可逆插入和提取。与石墨相比,石墨炔具有更大的孔径(5.46 Å)和层间距(0.365 nm),更适合较大金属离子的嵌入而不破坏其层状结构,将其应用于水系铝离子正极材料有望实现 AlCl_4^- 的可逆插入和提取。

目前已报道多项关于石墨炔及其类似物作为铝离子电池正极材料的理论研究^[114-116]。Shaikat等^[114]采用密度泛函理论计算的方法预测了石墨

炔和氢化石墨炔作为铝离子正极材料的可能性。如图11a和b所示,主要分析计算 AlCl_4^- 在石墨炔和氢化石墨炔中的插层行为,为确保充电过程中 AlCl_4^- 的嵌入,正极材料的层间必须发生一定的体积膨胀以容纳 AlCl_4^- ,膨胀所需的能量被定义为畸变能量,畸变能量可以用来衡量材料嵌入离子的难易程度。计算结果表明,为了实现最大程度的 AlCl_4^- 嵌入,石墨炔和氢化石墨炔的层间距需要分别扩展到9.47和9.07 Å,同时其对应的畸变能量分别为0.006和0.003 $\text{eV}\cdot\text{Å}^{-2}$ 远低于石墨的0.014 $\text{eV}\cdot\text{Å}^{-2}$ 。这表明与石墨相比,石墨炔和氢化石墨炔能够更好地实现 AlCl_4^- 的可逆插入和提取。同时,石墨炔和氢化石墨炔的理论比容量分别为124和456 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,为水系铝离子电池提供非常客观的比容量。此外,Mishra等^[115]通过密度泛函理论计算揭示了 AlCl_4^- 在石墨炔上的吸附机制,并用分子动力学模拟分析了其扩散动力学。如图11c和d所示,石墨炔上的 AlCl_4^- 吸附位点主要有2种,一种是三角孔内,一种是炔键基

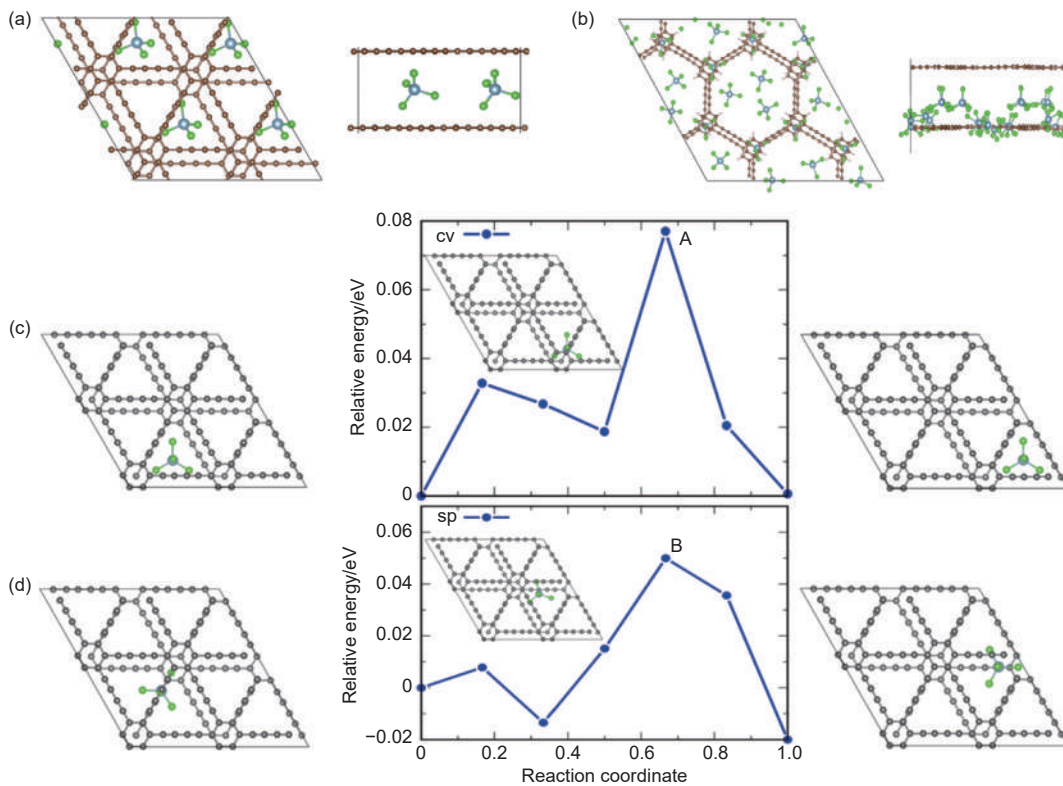


图 11 石墨炔在水系铝离子电池中的应用。(a) AlCl_4^- 以最大程度嵌入 GDY 结构示意图^[114];(b) AlCl_4^- 以最大程度嵌入 HsGY 结构示意图^[114];

(c) AlCl_4^- 通过 GDY 三角孔扩散的活化屏障计算^[115];(d) AlCl_4^- 通过 GDY 炔键基团扩散的活化屏障计算^[115]

Fig. 11 Applications of GDY in aqueous aluminum-ion batteries. The intercalation of AlCl_4^- in the fully loaded bilayer of (a) GDY and (b) HsGY^[114]. Carbon, aluminum, and chlorine atoms are represented by brown, gray and green balls, respectively. Energy barrier for diffusion of AlCl_4^- between the two layers of GDY (c) from the cavity site and (d) from sp site^[115]. Reprinted with permission

团附近。同时引入一种衡量扩散难易程度的指标——活化屏障,通过计算得到单层石墨炔和双层石墨炔的活化屏障分别为 0.08 和 0.05 eV,因此用石墨炔作为正极材料可实现极低的扩散能垒。

因此,石墨炔及其衍生物不仅可以很好地实现 AlCl_4^- 的可逆插入和提取,而且为 AlCl_4^- 提供快速的离子扩散动力学,是一种理想的水系铝离子电池正极材料,有利于高浓 AlCl_3 电解液水系铝离子电池的进一步发展。

4 结论与展望

本文重点综述了石墨炔在水系离子电池的最新研究进展,具体分类总结了石墨炔及其类似物在水系锌离子电池、水系镁离子电池和水系铝离子电池 3 种新兴水系离子电池中的应用。作为一种全新的炭材料,石墨炔具有独特的 sp-sp^2 杂化碳原子排列方式及高度的 π 共轭体系使其具有大量的孔道结构,很大程度上提高了金属离子的传输速率,在解决锌枝晶等水系离子电池难题上展现出巨大的优势。同时石墨炔具有良好的亲金属性、优异的物理化学稳定性以及易被含水电解质渗透等优点,在水系离子电池新型隔膜体系设计以及稳定界面 pH 值上也取得了良好的应用。此外,石墨炔具有优异的电化学性能和较大的存储容量,在水系镁离子电池和水系铝离子电池的高性能正极材料的开发设计中也具有巨大的应用潜力。

随着研究的不断深入和对储能器件要求的不断提高,水系离子电池未来发展的要求也将不断提高。目前石墨炔及其类似物在水系离子电池中的一些良好尝试已经为水系离子电池的发展提供了新的观点和视角,然而在实际应用中,石墨炔及其类似物未来在水系离子电池中的发展和应用仍然面临一些问题与挑战:(1)石墨炔的低成本宏量制备方法仍有待探索,尤其是目前仍存在的制备成本较高的问题,一定程度上限制了石墨炔及其类似物在水系离子电池中的大规模应用。(2)石墨炔及其类似物在水系锌离子电池负极保护上的应用无论是从实验结果还是机理分析上都得到了很好的证实,然而目前大部分研究是在实验室负载级别下验证的,商用负载级别的研究较少,仍有较大的进步空间。(3)石墨炔

在水系离子电池新型隔膜体系设计上已经取得了良好的尝试,但是目前研究仍然较少,围绕石墨炔及其类似物可以进行更多种类隔膜设计策略的开发,同时在此应用方面的机理研究仍有待深入。(4)石墨炔及其类似物在水系锌离子电池稳定界面 pH 值上的应用是在机理研究角度上的新视角,可以结合质子效应等进一步透彻对水系离子电池某些问题上的机理研究。(5)尽管目前已有多项研究从理论计算的角度预测了石墨炔及其类似物可以作为水系铝离子电池理想的正极材料,但其实际应用仍有待探索。

致谢

感谢国家重点研发计划项目(2022YFB2404300)和国家大学生创新创业训练计划项目(202310497015)。

参考文献

- [1] Li G X, Li Y L, Liu H B, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(19): 3256-3258.
- [2] Baughman R H, Eckhardt H, Kertesz M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 87(11): 6687-6699.
- [3] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes—the route toward applications[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 787-792.
- [4] Coluci V R, Galvão D S, Baughman R H. Theoretical investigation of electromechanical effects for graphyne carbon nanotubes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(7): 3228-3237.
- [5] Fang Y, Liu Y X, Qi L, et al. 2D graphdiyne: An emerging carbon material[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(7): 2681-2709.
- [6] Huang C S, Li Y J, Wang N, et al. Progress in research into 2D graphdiyne-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(16): 7744-7803.
- [7] Jia Z Y, Li Y J, Zuo Z C, et al. Synthesis and properties of 2D carbon-graphdiyne[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(10): 2470-2478.
- [8] Li H, Lim J H, Lv Y P, et al. Graphynes and graphdiynes for energy storage and catalytic utilization: Theoretical insights into recent advances[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 4795-4854.
- [9] Li J, Gao X, Zhu L, et al. Graphdiyne for crucial gas involved catalytic reactions in energy conversion applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1326-1346.
- [10] Qiu H, Xue M M, Shen C, et al. Graphynes for water desalination and gas separation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 16.

- [11] Wang N, He J J, Wang K, et al. Graphdiyne-based materials: Preparation and application for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 22.
- [12] Zheng X C, Chen S, Li J Z, et al. Two-dimensional carbon graphdiyne: Advances in fundamental and application research[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(15): 14309-14346.
- [13] 张婷, 王宇晶, 于灵敏, 等. 石墨炔: 一种新型二维炭材料的合成、改性与应用[J]. *新型炭材料*, 2022, 37(6): 1089-1113. (Zhang T, Wang YJ, Yu LM, et al. Graphdiyne: Synthesis, modification and application of a two-dimensional carbonaceous material[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1089-1113.)
- [14] Liu G, Liu S B, Xu B, et al. Multiple dirac points and hydrogenation-induced magnetism of germanene layer on Al (111) surface[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(24): 4936-4942.
- [15] Wang J Y, Deng S B, Liu Z F, et al. The rare two-dimensional materials with dirac cones[J]. *National Science Review*, 2015, 2(1): 22-39.
- [16] Cui H J, Sheng X L, Yan Q B, et al. Strain-induced dirac cone-like electronic structures and semiconductor-semimetal transition in graphdiyne[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(21): 8179-8185.
- [17] Cao J M, Huang Z Q, Macam G, et al. Prediction of massless dirac fermions in a carbon nitride covalent network[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(13): 7.
- [18] Liang Y L and Yao Y. Designing modern aqueous batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(2): 109-122.
- [19] Liu J L, Xu C H, Chen Z, et al. Progress in aqueous rechargeable batteries[J]. *Green Energy & Environment*, 2018, 3(1): 20-41.
- [20] Ju Z N, Zhao Q, Chao D L, et al. Energetic aqueous batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(27): 26.
- [21] Li M, Wang X P, Meng J S, et al. Comprehensive understandings of hydrogen bond chemistry in aqueous batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(3): 27.
- [22] Huang J H, Guo Z W, Ma Y Y, et al. Recent progress of rechargeable batteries using mild aqueous electrolytes[J]. *Small Methods*, 2019, 3(1): 20.
- [23] Chao D L, Zhou W H, Xie F X, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications[J]. *Science Advances*, 2020, 6(21): 19.
- [24] Pan Z H, Liu X M, Yang J, et al. Aqueous rechargeable multivalent metal-ion batteries: Advances and challenges[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(24): 24.
- [25] Shang Y and Kundu D. A path forward for the translational development of aqueous zinc-ion batteries[J]. *Joule*, 2023, 7(2): 244-250.
- [26] Deng M, Wang L Q, Vaghefiazari B, et al. High-energy and durable aqueous magnesium batteries: Recent advances and perspectives[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 238-247.
- [27] Guo Z Q, Zhao S Q, Li T X, et al. Recent advances in rechargeable magnesium-based batteries for high-efficiency energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(21): 17.
- [28] Jia B E, Thang A Q, Yan C S, et al. Rechargeable aqueous aluminum-ion battery: Progress and outlook[J]. *Small*, 2022, 18(43): 19.
- [29] Li C, Hou C C, Chen L, et al. Rechargeable Al-ion batteries[J]. *EnergyChem*, 2021, 3(2): 100049.
- [30] Song M, Tan H, Chao D L, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(41): 27.
- [31] 武丽莎, 张明慧, 徐文, 等. 炭材料在柔性锂离子电池中的研究进展[J]. *新型炭材料*, 2022, 37(5): 827-851. (Wu L S, Zhang M H, Xu W, et al. Recent advances in carbon materials for flexible zinc ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(5): 827-851.)
- [32] 贡昉, 薛裕华. 纳米炭材料应用于稳定锂离子电池中锌负极[J]. *新型炭材料*, 2023, 38(3): 438-454. (Gong Y and Xue Y H. Carbon nanomaterials for stabilizing zinc anodes in zinc-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2023, 38(3): 438-454.)
- [33] Li Y, Zhao X, Gao Y F, et al. Design strategies for rechargeable aqueous metal-ion batteries [J]. *Science China-Chemistry*, 2024, 67(1): 165-190.
- [34] Gao L, Yang Z, Li X D, et al. Post-modified strategies of graphdiyne for electrochemical applications[J]. *Chemistry-an Asian Journal*, 2021, 16(16): 2185-2194.
- [35] Ivanovskii A L. Graphynes and graphdienes[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41(1): 1-19.
- [36] Hu Y, Wu C, Pan Q, et al. Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry[J]. *Nature Synthesis*, 2022, 1(6): 449-454.
- [37] Gao X, Liu H B, Wang D, et al. Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(3): 908-936.
- [38] Yi Y Y, Li J Q, Zhao W, et al. Temperature-mediated engineering of graphdiyne framework enabling high-performance potassium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 8.
- [39] Long M Q, Tang L, Wang D, et al. Electronic structure and carrier mobility in graphdiyne sheet and nanoribbons: Theoretical predictions[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2593-2600.
- [40] Luo G F, Zheng Q Y, Me W N, et al. Structural, electronic, and optical properties of bulk graphdiyne[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(25): 13072-13079.
- [41] Lin L H, Pan H Z, Chen Y H, et al. Identifying the stacking style, intrinsic bandgap and magnetism of pristine graphdiyne[J]. *Carbon*, 2019, 143: 8-13.
- [42] Feng W C, Pan C Q, Wang H, et al. Molecular carbon skeleton with self-regulating ion-transport channels for long-life potassium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 63: 12.
- [43] Zhang S L, Liu H B, Huang C S, et al. Bulk graphdiyne powder applied for highly efficient lithium storage[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(10): 1834-1837.
- [44] Zhang S L, He J J, Zheng J, et al. Porous graphdiyne applied for sodium ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,

- 5(5): 2045-2051.
- [45] Huang C S, Zhang S L, Liu H B, et al. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 481-489.
- [46] van Miert G, Juričić V, Morais Smith C. Tight-binding theory of spin-orbit coupling in graphynes[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(19): 195414.
- [47] Li Y J, Xu L, Liu H B, et al. Graphdiyne and graphyne: From theoretical predictions to practical construction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(8): 2572-2586.
- [48] 郑勇平, 冯倩, 汤怒江, 等. 石墨炔制备与发光性能[J]. *新型炭材料*, 2018, 33(6): 516-521.
(Zheng Y P, Feng Q, Tang N J, et al. Synthesis and photoluminescence of graphdiyne[J]. *New Carbon Materials*, 2018, 33(6): 516-521.)
- [49] Wu L M, Dong Y Z, Zhao J L, et al. Kerr nonlinearity in 2D graphdiyne for passive photonic diodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(14): 10.
- [50] Guo J, Shi R C, Wang R, et al. Graphdiyne-polymer nanocomposite as a broadband and robust saturable absorber for ultrafast photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(4): 10.
- [51] He J, Ma S Y, Zhou P, et al. Magnetic properties of single transition-metal atom absorbed graphdiyne and graphyne sheet from DFT+U calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(50): 26313-26321.
- [52] Kang B T, Liu H G, Lee J Y. Oxygen adsorption on single layer graphyne: A DFT study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(3): 974-980.
- [53] Zhang M J, Wang X X, Sun H J, et al. Enhanced paramagnetism of mesoscopic graphdiyne by doping with nitrogen[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 10.
- [54] Zhang M J, Sun H J, Wang X X, et al. Room-temperature ferromagnetism in sulfur-doped graphdiyne semiconductors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(8): 5010-5016.
- [55] Zhang Y Y, Pei Q X, Wang C M. Mechanical properties of graphynes under tension: A molecular dynamics study[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(8): 4.
- [56] Cranford S W, Brommer D B, Buehler M J. Extended graphynes: Simple scaling laws for stiffness, strength and fracture[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(24): 7797-7809.
- [57] Xiao K L, Jin W Y, Liu H B, et al. Low-density multilayer graphdiyne film with excellent energy dissipation capability under micro-ballistic impact[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(15): 9.
- [58] Zhou J Y, Gao X, Liu R, et al. Synthesis of graphdiyne nanowalls using acetylenic coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7596-7599.
- [59] Matsuoka R, Sakamoto R, Hoshiko K, et al. Crystalline graphdiyne nanosheets produced at a gas/liquid or liquid/liquid interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(8): 3145-3152.
- [60] Wang D B, Zhang L, Chen S Q, et al. Preparation of a large amount of ultrathin graphdiyne[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2022, 28(34): 5.
- [61] Zuo Z C, Shang H, Chen Y H, et al. A facile approach for graphdiyne preparation under atmosphere for an advanced battery anode[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(57): 8074-8077.
- [62] Gao X, Zhu Y H, Yi D, et al. Ultrathin graphdiyne film on graphene through solution-phase van der Waals epitaxy[J]. *Science Advances*, 2018, 4(7): 7.
- [63] Zhang S L, Du H P, He J J, et al. Nitrogen-doped graphdiyne applied for lithium-ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13): 8467-8473.
- [64] Wang N, He J J, Tu Z Y, et al. Synthesis of chlorine-substituted graphdiyne and applications for lithium-ion storage[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(36): 10740-10745.
- [65] He J J, Wang N, Yang Z, et al. Fluoride graphdiyne as a free-standing electrode displaying ultra-stable and extraordinary high Li storage performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(10): 2893-2903.
- [66] Wang N, Li X D, Tu Z Y, et al. Synthesis and electronic structure of boron-graphdiyne with an sp-hybridized carbon skeleton and its application in sodium storage[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(15): 3968-3973.
- [67] Ren X, Li X D, Yang Z, et al. Tailoring acetylenic bonds in graphdiyne for advanced lithium storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(7): 2614-2621.
- [68] He J J, Wang N, Cui Z L, et al. Hydrogen substituted graphdiyne as carbon-rich flexible electrode for lithium and sodium ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 11.
- [69] Zheng X L, Gao X, Vilá R A, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne-assisted ultrafast sparking synthesis of metastable nanomaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(2): 153-159.
- [70] Mashhadzadeh A H, Vahedi A M, Ardjmand M, et al. Investigation of heavy metal atoms adsorption onto graphene and graphdiyne surface: A density functional theory study[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 100: 1094-1102.
- [71] Kim S, Ruiz Puigdollers A, Gamallo P, et al. Functionalization of γ -graphyne by transition metal adatoms[J]. *Carbon*, 2017, 120: 63-70.
- [72] Alaei S, Jalili S, Erkoc S. Study of the influence of transition metal atoms on electronic and magnetic properties of graphyne nanotubes using density functional theory[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2015, 23(6): 494-499.
- [73] Li C, Li J, Wu F, et al. High capacity hydrogen storage in ca decorated graphyne: A first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(46): 23221-23225.
- [74] Hwang H J, Kwon Y, Lee H. Thermodynamically stable calcium-decorated graphyne as a hydrogen storage medium[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(38): 20220-20224.

- [75] Guo Y, Lan X, Cao J, et al. A comparative study of the reversible hydrogen storage behavior in several metal decorated graphyne[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(10): 3987-3993.
- [76] Xu B, Lei X L, Liu G, et al. Li-decorated graphyne as high-capacity hydrogen storage media: First-principles plane wave calculations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(30): 17104-17111.
- [77] Gao Y, Xue Y R, Liu T F, et al. Bimetallic mixed clusters highly loaded on porous 2D graphdiyne for hydrogen energy conversion[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(21): 11.
- [78] Du W C, Ang E H X, Yang Y, et al. Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3330-3360.
- [79] Yan H B, Li S M, Zhong J Y, et al. An electrochemical perspective of aqueous zinc metal anode[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 39.
- [80] Guo X X and He G J. Opportunities and challenges of zinc anodes in rechargeable aqueous batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(23): 11987-12001.
- [81] Hu L, Xiao P, Xue L, et al. The rising zinc anodes for high-energy aqueous batteries[J]. *EnergyChem*, 2021, 3(2): 100052.
- [82] Liu X, Wang K, Liu Y, et al. Constructing an ion-oriented channel on a zinc electrode through surface engineering [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5: e13.
- [83] Zuo Z C, He F, Wang F, et al. Spontaneously splitting copper nanowires into quantum dots on graphdiyne for suppressing lithium dendrites[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(49): 10.
- [84] Wang L N, Luo G F. Atomistic mechanism and long-term stability of using chlorinated graphdiyne film to reduce lithium dendrites in rechargeable lithium metal batteries[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(17): 7284-7290.
- [85] Li G, Sun L, Zhang S, et al. Developing cathode materials for aqueous zinc ion batteries: Challenges and practical prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2301291.
- [86] Zhong W, Zhang J, Li Z, et al. Issues and strategies of cathode materials for mild aqueous static zinc-ion batteries[J]. *Green Chemical Engineering*, 2023, 4(3): 264-284.
- [87] Zhang N, Wang J C, Guo Y F, et al. Insights on rational design and energy storage mechanism of Mn-based cathode materials towards high performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479: 55.
- [88] Li J W, Luo N J, Kang L Q, et al. Hydrogen-bond reinforced superstructural manganese oxide as the cathode for ultra-stable aqueous zinc ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(44): 12.
- [89] Xu Y H, Zhang G N, Liu J Q, et al. Recent advances on challenges and strategies of manganese dioxide cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6): 24.
- [90] Chen J, Chen M, Ma H, et al. Advances and perspectives on separators of aqueous zinc ion batteries[J]. *Energy Reviews*, 2022, 1(1): 100005.
- [91] Du H, Yi Z H, Li H L, et al. Separator design strategies to advance rechargeable aqueous zinc ion batteries[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2024, 30(10): e202303461.
- [92] Li X Y, Wang L, Fu Y H, et al. Optimization strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries: From facing key issues to viable solutions[J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 39.
- [93] Zong Y, He H, Wang Y, et al. Functionalized separator strategies toward advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(20): 2300403.
- [94] Lee B, Seo H R, Lee H R, et al. Critical role of pH evolution of electrolyte in the reaction mechanism for rechargeable zinc batteries[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(20): 2948-2956.
- [95] Li Q, Chen A, Wang D, et al. "Soft shorts" hidden in zinc metal anode research[J]. *Joule*, 2022, 6(2): 273-279.
- [96] Zhang W, Dai Y, Chen R, et al. Highly reversible zinc metal anode in a dilute aqueous electrolyte enabled by a pH buffer additive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(5): e202212695.
- [97] Ding L, Wang L, Gao J, et al. Facile Zn²⁺ desolvation enabled by local coordination engineering for long-cycling aqueous zinc-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(32): 2301648.
- [98] Luan X Y, Qi L, Zheng Z Q, et al. Step by step induced growth of zinc-metal interface on graphdiyne for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2023, 62(8): 7.
- [99] Wang F, Xiong Z, Jin W, et al. Graphdiyne oxide for aqueous zinc ion full battery with ultra-long cycling stability[J]. *Nano Today*, 2022, 44: 101463.
- [100] Yang Q, Guo Y, Yan B X, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne ion tunnels directing concentration redistribution for commercial-grade dendrite-free zinc anodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 9.
- [101] Sun Q H, He J J, Li X D, et al. In-situ synthesis of graphdiyne on Mn₃O₄ nanoparticles for efficient Zn ions diffusion and storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 7.
- [102] Li J F, Chen Y H, Wang F H, et al. Graphdiyne hybrid nanowall arrays for high-capacity aqueous rechargeable zinc ion battery[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37(6): 1301-1308.
- [103] Wang F H, Jin W Y, Xiong Z C, et al. In situ grown MnO₂/graphdiyne oxide hybrid 3D nanoflowers for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(14): 5400-5409.
- [104] Li J, Chen Y, Guo J, et al. Graphdiyne oxide-based high-performance rechargeable aqueous Zn-MnO₂ battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(42): 2004115.
- [105] Yang Q, Li L, Hussain T, et al. Stabilizing interface pH by N-modified graphdiyne for dendrite-free and high-rate aqueous Zn-

- ion batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 61(6): 9.
- [106] Li Z Y, Häcker J, Fichtner M, et al. Cathode materials and chemistries for magnesium batteries: Challenges and opportunities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(27): 29.
- [107] Liu Y Y, He G J, Jiang H, et al. Cathode design for aqueous rechargeable multivalent ion batteries: Challenges and opportunities[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(13): 35.
- [108] Yang R, Yao W J, Tang B, et al. Development and challenges of electrode materials for rechargeable Mg batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 687-704.
- [109] Zhuo S F, Huang G, Sougrat R, et al. Hierarchical nanocapsules of Cu-doped MoS₂@H-substituted graphdiyne for magnesium storage[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3955-3964.
- [110] Fu X L, He F, Gao J C, et al. Directly growing graphdiyne nanoarray cathode to integrate an intelligent solid Mg-moisture battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(5): 2759-2764.
- [111] Hu E, Jia B E, Zhu Q, et al. Engineering high voltage aqueous aluminum-ion batteries[J]. *Small*, 2024: 2309252.
- [112] Xu X L, Hui K S, Hui K N, et al. Engineering strategies for low-cost and high-power density aluminum-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 19.
- [113] Pan W D, Zhao Y, Mao J J, et al. High-energy SWCNT cathode for aqueous Al-ion battery boosted by multi-ion intercalation chemistry[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39): 12.
- [114] Debnath S, Phan C, Searles D J, et al. Graphdiyne and hydrogen-substituted graphdiyne as potential cathode materials for high-capacity aluminum-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7404-7415.
- [115] Mishra S B, V G A, Ramaprabhu S, et al. Graphdiyne—a two-dimensional cathode for aluminum dual-ion batteries with high specific capacity and diffusivity[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 7786-7799.
- [116] Xu C, Luo X. First-principles investigation of graphenylene as a long-life cathode material in aluminum ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(4): 4970-4975.