

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20200508

高性能碳基储能材料的设计、合成与应用

王晓波¹, 赵青山¹, 程智年¹, 张浩然³, 胡涵¹, 王路海³, 吴明铂^{1,2}

(¹ 中国石油大学(华东)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580; ² 中国石油大学(华东)石大宽矿
新能源学院, 山东 青岛 266580; ³ 中国石油石油化工研究院, 北京 100084)

摘要: 电化学储能器件的性能很大程度上决定于其电极材料。碳材料具有来源广泛、化学稳定性好、易于调控、环境友好等优点, 被广泛应用于各类能量存储系统, 但仍存在能量密度低、倍率性能差等问题。本文从碳材料孔结构调控、杂原子掺杂、与金属氧化物复合三个角度, 综述了构建高性能碳基储能材料的设计合成策略, 介绍了其在锂/钠离子二次电池、超级电容器等领域的研究进展, 对几种方法策略的优缺点进行了总结, 并对未来的研究方向进行了展望。本文对高性能碳基储能电极材料的设计开发具有积极意义。

关键词: 碳基材料; 储能电极材料; 孔结构调控; 杂原子掺杂; 金属氧化物

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157 (2020) 06-2660-18



Design, synthesis and application of high-performance carbon-based energy storage materials

WANG Xiaobo¹, ZHAO Qingshan¹, CHENG Zhinian¹, ZHANG Haoran³, HU Han¹,
WANG Luhai³, WU Mingbo^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; ² College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; ³ China Petroleum and Petrochemical Research Institute, Beijing 100084, China)

Abstract: The performance of electrochemical energy storage device mainly depends on the electrode materials. Carbon materials have been widely applied in various energy storage systems due to their multitudinous advantages such as wide availability, excellent chemical stability, easy to modulate, and environmental friendliness. However, traditional carbon materials still suffer from problems such as low capacity density and poor rate performance. This review focuses on the design strategies for high-performance carbon-based energy storage materials, including pore structure regulation, heteroatomic doping, and combination with metal oxides. Their applications in lithium/sodium ion secondary batteries and supercapacitors are introduced. The advantages and disadvantages of these strategies are summarized, and the future research direction is also prospected. It has positive significance for the design and development of high-performance carbon-based energy storage electrode materials.

收稿日期: 2020-05-07 修回日期: 2020-05-18

通信作者: 吴明铂(1972—), 男, 教授, 博士生导师, wumb@upc.edu.cn

第一作者: 王晓波(1988—), 男, 博士研究生, 850271312@qq.com; 赵青山(1987—), 男, 讲师, 硕士生导师, qszhao@upc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1662113); 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZC1458); 泰山学者项目(ts201712020); 中国石油股份有限公司科研技术开发项目(2016B-2004(GF))

引用本文: 王晓波, 赵青山, 程智年, 张浩然, 胡涵, 王路海, 吴明铂. 高性能碳基储能材料的设计、合成与应用[J]. 化工学报, 2020, 71(6): 2660–2677

Citation: WANG Xiaobo, ZHAO Qingshan, CHENG Zhinian, ZHANG Haoran, HU Han, WANG Luhai, WU Mingbo. Design, synthesis and application of high-performance carbon-based energy storage materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(6): 2660–2677

Key words: carbon-based materials; energy storage electrode; pore structure regulation; heteroatomic doping; metal oxide

引言

随着人类社会的不断发展,煤、石油、天然气等传统化石能源消耗急剧增加,导致原料短缺问题不断加剧,且与之而来的环境问题也日益突出,因此开发高效清洁的新能源及相应的能量存储技术对人类的可持续发展具有重大意义^[1]。锂/钠离子电池、超级电容器等电化学储能器件具有清洁环保、可循环使用、安全可靠等特点,在便携式电子产品、电动汽车、航空航天、国防科技等多领域具有重要应用^[2-4]。电化学储能器件的性能很大程度上决定于其电极材料,因此,开发高性能电极材料一直是电化学储能领域的核心研究方向。

碳材料来源广泛、化学稳定性好、易于调控、环境友好,并且具有无数 sp^2 杂化区域缔结而成的快速导电网络,是各类电化学储能器件的理想电极材料,在各类能量存储系统中具有广泛的应用^[5]。目前商业化锂离子电池主要使用石墨类负极材料,而超级电容器电极材料则以多孔碳为主。然而传统碳材料作为电极材料仍存在能量密度低、倍率性能差等问题,已逐渐不能满足人类社会的发展需求。如何在充分利用碳材料优势基础上,设计构建高性能的碳基储能材料具有重要的研究意义和应用前景。除了良好的导电性,碳材料还应具有较大的比表面积和合理的内部孔结构,从而提供更多的活性位点以及离子传输通道。此外,突破其自身理论容量限制,与拥有更高理论容量的活性物质复合,是提升电化学性能的另一条重要途径。本文从孔结构调控、杂原子掺杂、与金属氧化物复合三个方面,综述了对碳材料进行功能化结构调控与复合改性的设计合成策略,并介绍了碳基材料在锂/钠二次电池、超级电容器中的应用和前景。

1 碳基储能材料的设计合成策略

1.1 孔结构调控

多孔碳因具有丰富的孔道结构、较大的比表面积以及相对简单的制备方法,在水处理、催化、气体吸/脱附、电化学储能等众多领域均具有广泛应用。作为电极材料,多孔碳不仅可以提供丰富的活性位点,还能够提供离子传质扩散通道,保证电化学能

量转化过程的快速有效进行,因而孔结构对电化学性能(包括比容量和倍率性能)具有重要的影响。因此,根据不同能量存储器件对电极材料的需求,对碳材料的孔结构进行调控,是提升其电化学性能的重要途径。根据多孔碳材料的合成方法,调控孔结构的主要方法有模板调控法、活化调控法以及模板+活化调控法。

1.1.1 模板调控法 模板法是制备多孔碳材料最常用的方法之一,其作用原理是通过模板剂的形貌结构控制形成碳材料的孔道结构。采用不同种类的模板剂以及碳源,可制备具有不同孔结构和孔形貌的多孔碳材料。如图1(a)^[6]所示, Li等^[6]以石油沥青为碳源,以90 nm的商业ZnO纳米颗粒为模板剂,通过模板法制备了中空超薄碳壳材料(PACS)。纳米级ZnO模板剂使PACS材料形成结构规整的大孔,碳化过程逸出的气体为材料带来介孔和微孔,介孔和大孔利于电解液存储和电极材料的充分润湿,微孔结构能够提供更多的电化学活性位点,超薄碳壳结构则极大缩短了离子的扩散距离。Wang等^[7]以沥青树脂为碳源,以球磨后的商业化NaCl为模板剂,经高温碳化和水洗脱模板制备了沥青树脂基碳纳米片(MCF),如图1(b)^[7]所示。沥青树脂碳化形成的碳材料具有较大的层间距(0.381 nm),而模板法使MCF具有包含大孔、介孔及微孔的多级孔道结构,利于大半径离子的传输和存储,可用作钠离子电池负极材料。除石油基原料,生物质也被广泛用作制备多孔碳材料的碳源。Zhu等^[8]以棉花纤维为碳源、以MgO为模板剂,利用模板法制备了生物质基多孔碳材料,该材料具丰富的介孔和大孔以及微孔结构,比表面积达 $1260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Stein等^[9]将蔗糖等碳源填充到介孔二氧化硅的孔道内,高温碳化后刻蚀去除二氧化硅模板剂,获得了具有分级多孔结构的碳材料,合适的比表面积和分级层次孔结构使其成为优异的锂离子电池电极材料。

1.1.2 活化调控法 通过物理法或化学法对碳材料进行活化造孔是另一种制备多孔碳材料最常用的方法。其中,化学活化法是将碳源或碳材料与活化剂混合,在高温条件下使活化剂与碳发生化学反应,通过刻蚀使碳材料留下纳米级孔道。与物理法相比,化学活化法具有造孔效率高、孔径小、孔道结

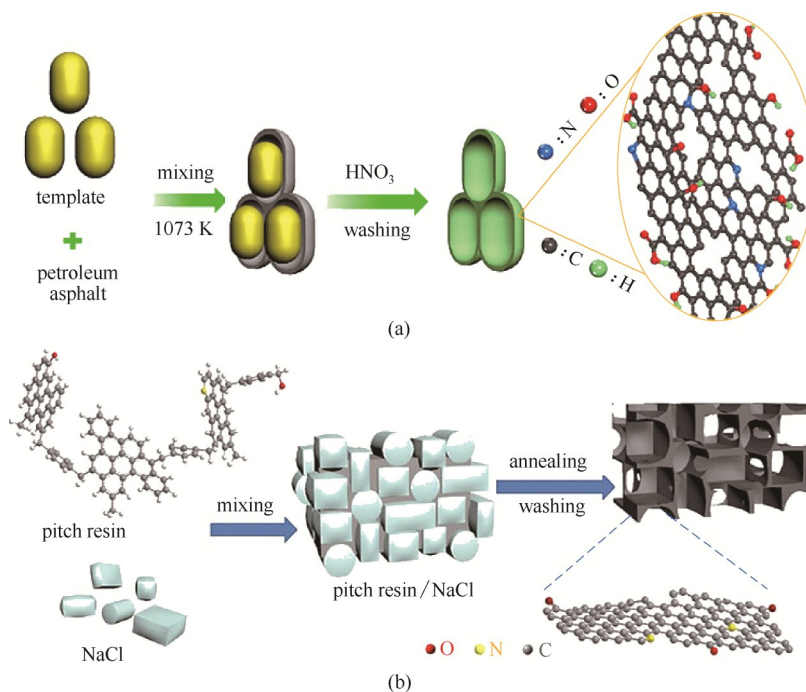


图1 PACS制备流程与组成示意图(a)^[6];MCF制备流程与结构示意图(b)^[7]
Fig.1 Schematic illustration for the preparation and structure of PACS(a)^[6] and MCF(b)^[7]

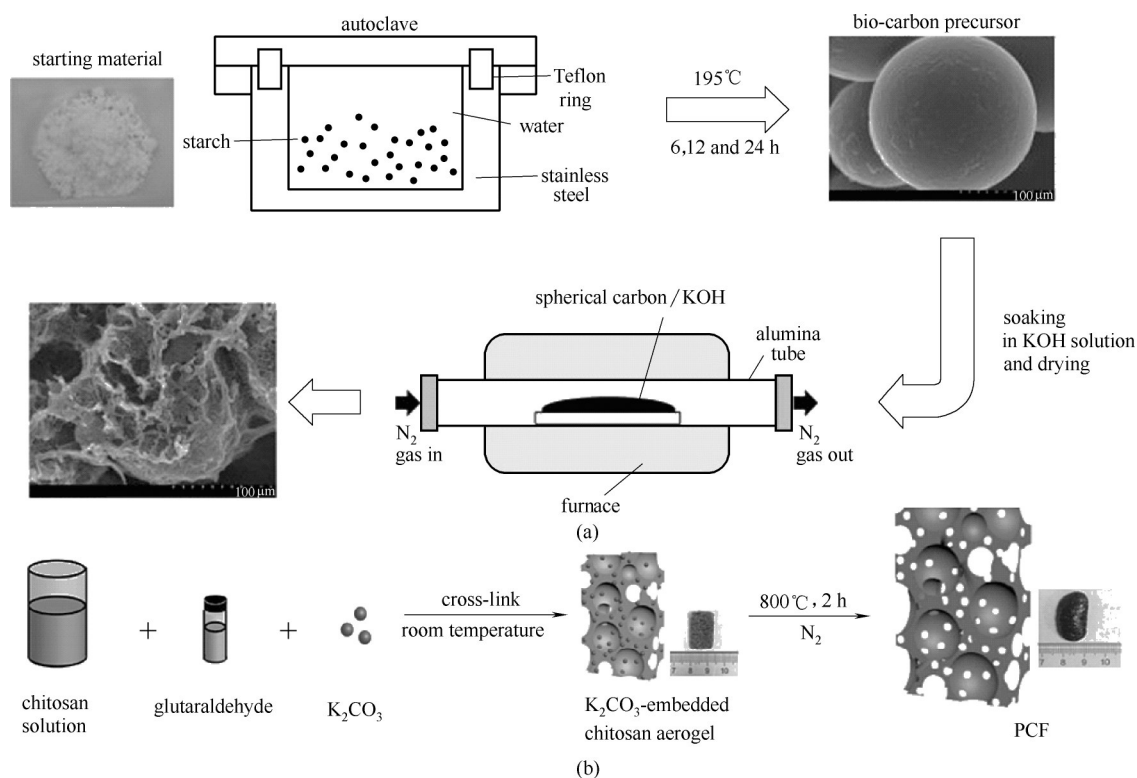


图2 HPC制备流程示意图(a)^[10]; PCF制备流程与结构示意图(b)^[12]
Fig.2 Schematic illustration for the preparation of HPC(a)^[10]; schematic illustration for the preparation and structure of PCF(b)^[12]

构均一等特点,应用更为广泛。常用的化学活化剂主要有: KOH 、 K_2CO_3 、 ZnCl_2 、 H_2O_2 、 NaOH 、 H_3PO_4 等。Kim等^[10]以食用级马铃薯淀粉为原料,通过球磨、煅

烧制备了球型生物碳颗粒,进而以 KOH 为活化剂对其进行活化造孔,制备了生物活性碳[图2(a)]^[10]。所制备的生物活性碳具有丰富的微孔结构和大比表

面积($1579 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),可用作高效的双电层电容器电极材料。He等^[11]以煤焦油沥青和氧化石墨烯为原料,通过KOH活化煅烧制备了碳/石墨烯复合多孔碳材料(MPC/G)。KOH的活化刻蚀作用使其具有丰富的微孔结构,比表面积高达 $2233 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,石墨烯的存在则进一步提高了材料的导电性,极大提升了电化学过程中离子/电子的传输和存储效率。Zhang等^[12]以戊二醛交联壳聚糖形成的气凝胶为碳源,以 K_2CO_3 为活化剂,合成了具有极小质量密度($9.92 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$)的三维多孔碳泡沫(PCF)。如图2(b)^[12]所示,PCF材料具有由碳纳米片相互交联组成的网络结构,在 K_2CO_3 的造孔作用下,碳纳米片表面形成了丰富的微孔结构,介孔和大孔利于离子传输和电解液存储,微孔则提供了丰富的活性位点以及与电解液的接触界面。此外,研究人员通过 ZnCl_2 ^[13-14]、 H_2O_2 ^[15]、 NaOH ^[16-17]、 H_3PO_4 ^[18-19]等活化剂,制备出了具有丰富微孔结构和大比表面积的多孔碳材料。

1.1.3 模板+活化调控法 通常由模板法所得碳材料的介孔和大孔较多,微孔则较少,难以保证电解液对电极材料的润湿,而化学活化法制备的碳材料富含微孔,因此将两种方法结合可制备具有分级孔道结构以及大比表面积的碳材料。基于此设计原则,He等^[20]以煤沥青为碳源,分别以 MgO 和 KOH 为模板剂和活化剂,通过微波辅助高温碳化、脱模板剂等流程制备了多孔碳材料[图3(a)]^[20]。研究结果

表明,碳材料的比表面积和微孔体积随着 MgO 质量和 KOH /沥青质量比的增大而先增大后减小,材料最高比表面积可达 $1394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。之后,He等^[21]又以煤焦油沥青为碳源,以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为模板剂,结合 KOH 的活化作用制备了比表面积可调的多孔碳材料(HPCs)。在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 KOH 的协同作用下,HPCs具有多级孔层状结构,最大比表面积可达 $1330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [图3(b)]^[21]。为了避免对模板剂的酸洗刻蚀过程,Pan等^[22]以石油沥青为碳源,以 NaCl 、 KCl 熔盐为介质模板,以 KOH 为活化剂,制备了具有三维蜂窝状结构的多孔碳材料[图3(c)]^[22],其形貌结构如图3(d)~(e)^[22]所示。熔盐模板不仅使碳材料形成了规整的大孔和介孔,同时为 KOH 与石油沥青的充分接触提供了有利环境,导致大量微孔的产生,从而使其具有多级层状孔结构和很高的比表面积($2227 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。Sun^[23]选用棉花为碳源,以 MgO 和 ZnCl_2 为模板剂和活化剂,制备了生物质基多孔碳材料。在高温活化过程中, ZnCl_2 具有显著的活化脱羟基和脱水功能,产生大量气体而留下丰富的微孔,比表面积高达 $1990 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂是碳材料功能化改性的一种常用方法。理论计算与实验研究结果表明,杂原子掺杂可有效提高材料电负性(如 N 、 O 等)、提高材料层间距(如 S 、 P 等),从而增加材料的电负性或活性位点,

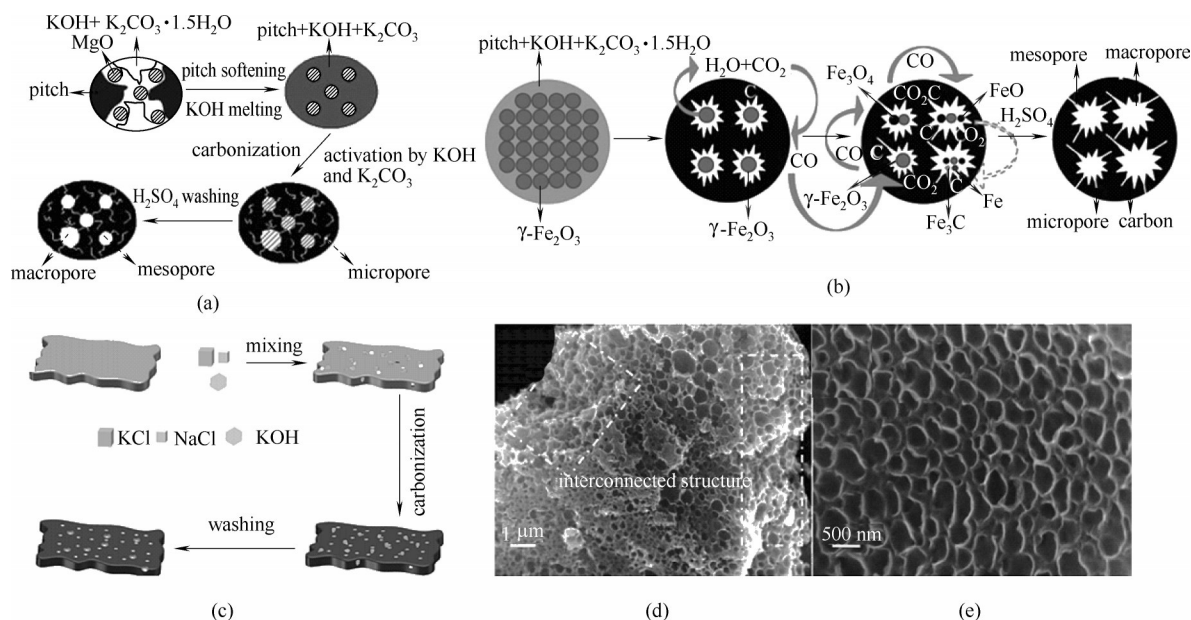


图3 介孔碳材料(a)^[20]、HPCs(b)^[21]和三维蜂窝状多孔碳材料(c)^[22]制备流程示意图;三维蜂窝状多孔碳材料扫描电镜图[(d),(e)]^[22]

Fig.3 Schematic illustration for the preparation of mesoporous carbon material (a)^[20], HPCs(b)^[21] and 3D honeycomb-like porous carbon material (c)^[22]; SEM images of 3D honeycomb-like porous carbon material [(d),(e)]^[22]

改变电极材料的润湿性,从而显著提升碳材料的电化学性能。除此之外,在碳材料边缘或者空穴处引入电负性强的杂原子,能够增强材料对离子的吸附作用,提升离子的迁移速率。杂原子掺杂还会导致石墨微晶的平面发生弯曲、错位和离位等现象,进而由不成对电子诱导形成缺陷位,从而产生新的活性位点^[24-26]。目前,常见的杂原子掺杂包括氮、硫、磷、氧、硼、氟等掺杂。

1.2.1 原位掺杂法 将杂原子源引入制备碳材料的前体中,可获得原位杂原子掺杂的碳材料。Tian等^[27]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、2-甲基咪唑作为 ZIF 前体,在葡萄糖包覆 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上生长 Zn/Co 双金属 ZIF,高温碳化后成功制备了氮掺杂的分级多孔碳纳米框架(N-HPCF),如图 4(a)^[27]所示。高温碳化后 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 模板被热解脱离,形成具有中空结构的碳基底,产生的气体能够对碳材料进行原位氮掺杂,极大提高了电极材料的电导率和离子扩散速率,用作锂离子电池负极材料时表现出优异的比容量和倍率性能。基于此设计合成思路,选用不同结构组成的 ZIFs 或 MOFs 材料,可制备出丰富多样的杂原子掺杂功能型碳材料。富含杂原子的聚合物也被用作制备掺杂碳材料的前体。Qie 等^[28]以化学氧化聚合形成的聚 3,4-乙烯二氧噻吩为碳源和硫源,一步煅烧后制备了硫掺杂碳材料(SC)。SC 中硫掺杂量高达 15.17%(质量),导致形成的碳材料具有更大的层间距(0.39 nm),用作钠离子电池负极时能够提供很高

的理论容量。Yi 等^[29]将 ZnCl_2 和 NaH_2PO_4 浸入木质纤维素中,经冷冻干燥、碳化、酸洗等步骤得到了磷掺杂多孔碳材料(PZCC),如图 4(b)^[29]所示。磷元素的引入可显著提高材料的电荷存储与传输能力,多孔结构则提供了丰富的离子传输通道。此外,氧^[30]、硼^[31]等单原子掺杂,氮氧^[32]、氮硫^[33]、硼氧^[34]等双原子掺杂,以及氮氟硼^[35]等三原子掺杂也被相继报道。

1.2.2 后掺杂法 后掺杂法是对碳材料进行进一步杂原子掺杂的方法。相比于原位掺杂法,后掺杂法步骤更加烦琐,但能更好地保持碳材料的形貌结构。如图 5(a)^[36]所示,Liu 等^[36]以石油沥青为碳源,以纳米 Fe_2O_3 为模板剂,经高温碳化、脱除模板等步骤制备了多孔碳材料,进而将多孔碳材料与氮源尿素混合,经二次煅烧得到氮掺杂多孔碳材料。研究表明,可通过二次煅烧温度调控碳材料的氮掺杂量和氮原子掺杂类型。随着煅烧温度的升高,氮掺杂量先升高后降低,在 800°C 下煅烧所得的 NPCA-800 材料具有最高的氮掺量[4.83%(atom)]和最佳的电化学性能。Ni 等^[37]以纳米碳酸钙颗粒作为模板剂,通过聚合反应将聚多巴胺包覆于模板剂表面,然后与氮源尿素混合,经水热、煅烧得到氮掺杂碳材料,进而在 H_2S 气体中对材料进行二次煅烧,成功地制备了氮、硫共掺杂多孔碳材料,如图 5(b)^[37]所示。氮掺杂进一步提高了材料的电负性,硫原子的引入则增大了碳材料的层间距,从而有效地提升了材料的电化学性能。

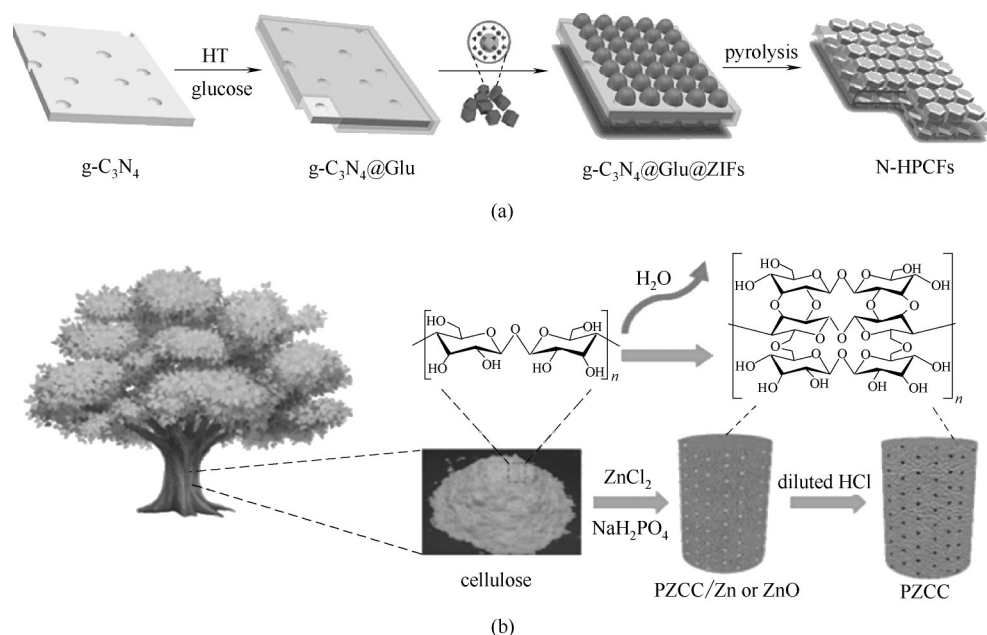


图4 N-HPCF(a)^[27]和PZCC(b)^[29]制备流程示意图

Fig.4 Schematic illustration for the preparation of N-HPCF(a)^[27] and PZCC(b)^[29]

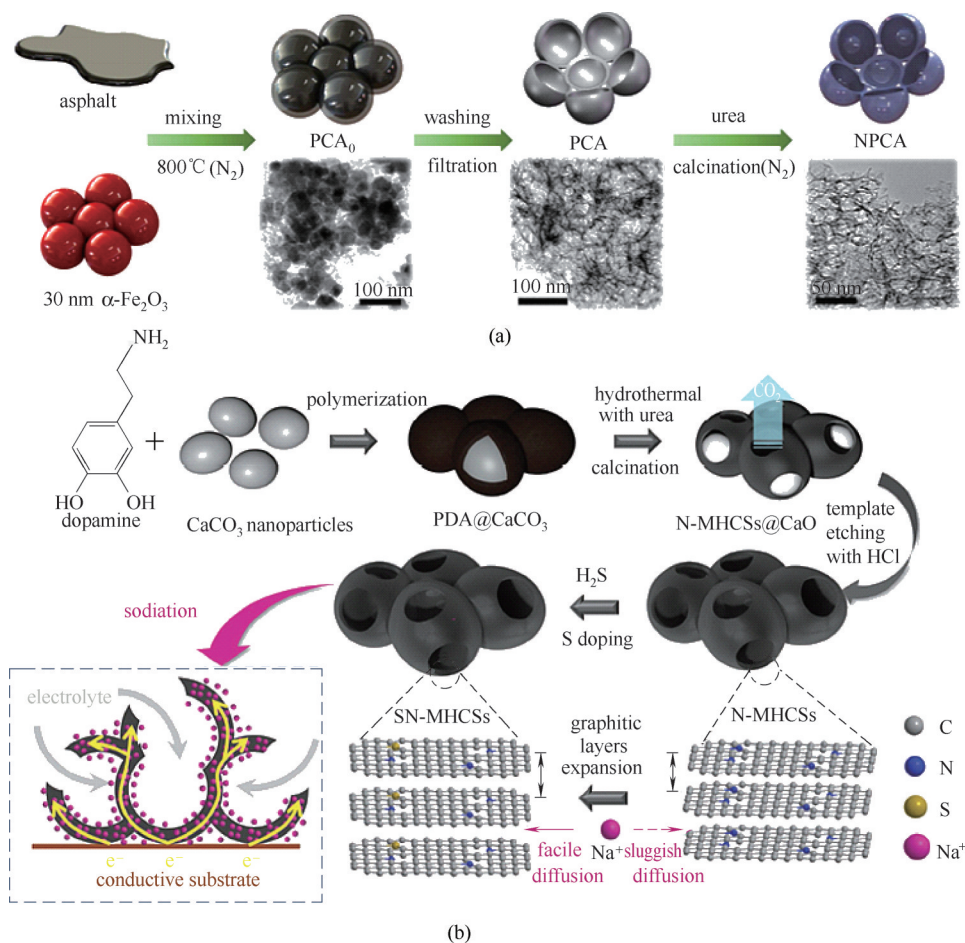


图5 NPCA制备流程及形貌示意图(a)^[36]; SNMHCSs制备流程及元素组成示意图(b)^[37]

Fig.5 Schematic illustration for the preparation and morphology of NPCA(a)^[36]; schematic illustration for the preparation and element composition of SNMHCSs(b)^[37]

1.3 与金属氧化物复合

金属氧化物(如 Fe₃O₄、SnO₂、MnO₂等)具有理论容量高、来源丰富、成本低廉、环境友好等优点,在锂/钠离子电池和超级电容器等储能器件中具有巨大的应用潜力。然而金属氧化物导电性差,且在电化学能量转换过程中体积变化严重,致使电极材料易团聚或粉化脱落,循环稳定性差,严重阻碍了其实际应用范围。将金属氧化物与碳材料进行合理的设计结合能够有效解决以上问题。一方面,金属氧化物的引入能够突破碳材料自身容量的极限,极大程度地提高了碳材料的存储容量;另一方面,碳材料的存在显著提高了电极材料的导电性,并有效地缓冲电化学能量转换过程中金属氧化物的体积变化,大幅提高了电极材料的稳定性。因此,将金属氧化物与碳材料复合成为构建高性能碳基储能材料的重要途径。

1.3.1 水热生长法 水热生长法是一种在密封的压力容器内,以水作为溶剂,在一定温度和压力下

将粉末溶解和再结晶制备材料的方法,所得材料具有晶粒发育完整、粒度小、分布均匀等优点。以氧化石墨烯、碳布等大比表面积的碳材料为生长基底,通过水热法可将金属氧化物结晶生长在碳基底表面,得到金属氧化物/碳复合材料。金属氧化物的形貌、颗粒大小受金属盐前体种类及用量、水热反应温度及时间的影响,因而需对金属氧化物的生长条件进行调控。Li等^[38]将锰盐前体(硫酸锰和高锰酸钾)与氧化石墨烯混合,通过控制原料用量、反应时间等水热合成条件,可同时将一维 MnOOH 纳米线和 Mn₃O₄ 纳米颗粒均匀地负载在氮掺杂石墨烯载体上 (N-Graphene/MnOOH/Mn₃O₄),如图 6^[38]所示。Mn₃O₄ 纳米颗粒可提供较高的电化学储能比容量,一维 MnOOH 纳米线则可提供充足的空隙,有效地抑制 Mn₃O₄ 颗粒团聚以及电化学能量转换过程中的体积膨胀、颗粒粉化问题,氮掺杂石墨烯作为碳基底极大促进了电子和离子的传输扩散,有效地提高了材料的倍率性能。此外,水热生长法可合成双元

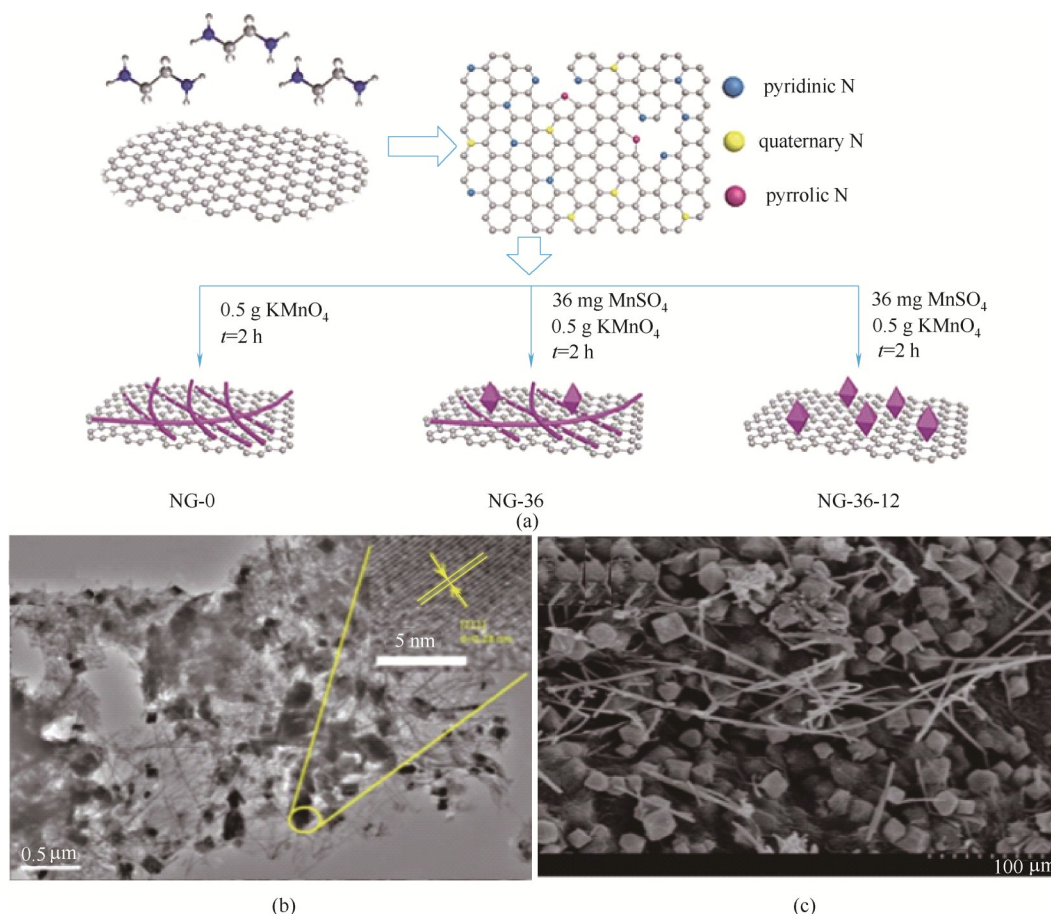


图 6 N-Graphene/MnOOH/Mn₃O₄制备流程与结构示意图(a)、透射电镜图(b)和扫描电镜图(c)^[38]

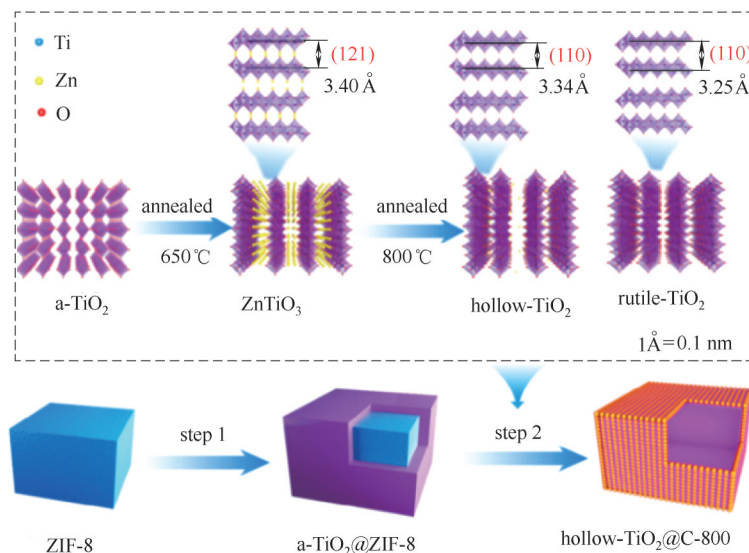
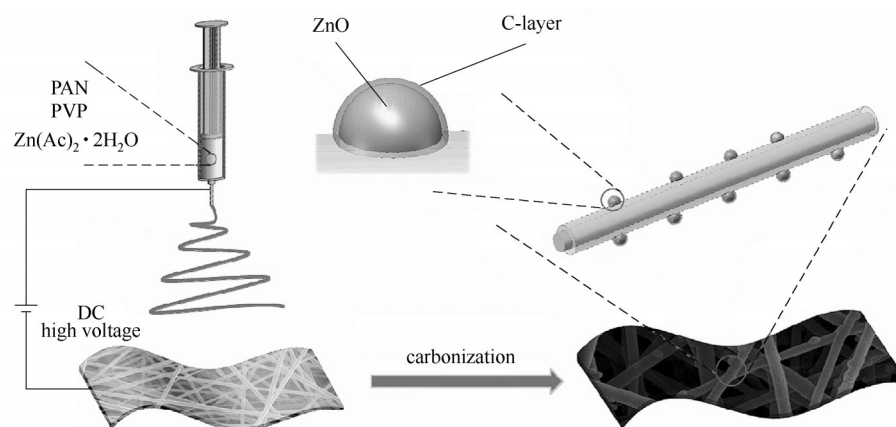
Fig.6 Schematic illustration for the preparation and structure of N-Graphene/MnOOH/Mn₃O₄ (a); TEM (b) and SEM (c) images of N-Graphene/MnOOH/Mn₃O₄^[38]

过渡金属氧化物/碳复合材料^[39]。

1.3.2 MOF 原位热解法 MOF是由含氧或氮的有机配体与过渡金属通过自组装连接,形成具有周期性网状结构的晶体材料。由于MOF材料的配体含有碳原子以及丰富的杂原子,且孔道结构可灵活调控,因而能够作为优异的前体,通过原位热解制备具有规整孔道结构的金属氧化物/碳复合材料。如图7^[40]所示,Feng等^[40]以2-甲基咪唑、十六烷基三甲基溴化铵、异丙醇钛、Zn(NO₃)₂为原料,制备了立方空心结构的碳包覆TiO₂复合材料(TiO₂@C)。高温煅烧过程中配体分解得到N原子掺杂的碳骨架,锌盐前体通过碳热还原得到自挥发的锌单质,不仅能够丰富碳材料的孔道结构,并且对TiO₂进行插层以扩大其晶格间距。TiO₂@C的立方空心结构不仅有效缓冲材料能量转换过程中TiO₂的体积膨胀问题,还极大地缩短了离子传输距离,提高了活性物质的有效利用率。值得注意的是,对于MOF原位热解法,热解温度的选择至关重要,若温度过高则会使MOF

多面体结构坍塌,从而破坏碳材料的孔结构,掩盖材料的活性位点,导致材料的能量存储能力下降。此外,MOF原位热解法也可制备具有中空结构的双金属氧化物/碳复合材料^[41]。

1.3.3 静电纺丝法 静电纺丝法是将聚合物溶液或熔体在强电场中喷射纺丝,生产出直径范围从纳米到微米的碳纳米纤维(CNFs)的一种方法。将金属盐前体加入聚合物纺丝液中,通过纺丝、碳化过程可制备嵌有纳米金属氧化物的CNFs,形成金属氧化物/碳纳米纤维复合材料。如图8^[42]所示,Ning等^[42]以聚丙烯腈、乙酸锌、N,N-二甲基甲酰胺为原料,通过静电纺丝法制备了含有Zn离子的碳纤维原丝,进一步高温碳化得到了ZnO/碳纳米纤维复合材料(ZnO/CNFs)。由于ZnO在碳化过程中原位形成,能够均匀牢固地嵌在碳纳米纤维的表面,并且被一薄层碳所包覆。独特的一维纳米结构赋予CNFs大比表面积和电子传输通道,核壳结构则有效提升了ZnO纳米颗粒的稳定性,从而表现出优异的电化学

图7 TiO₂@C制备流程示意图^[40]Fig.7 Schematic illustration for the preparation of TiO₂@C^[40]图8 ZnO/CNFs-PA制备流程示意图^[42]Fig.8 Schematic illustration for the preparation of ZnO/CNFs-PA^[42]

储能性能。此外,通过静电纺丝法,Zhang等^[43]也合成了高性能的Cu-MnO/CNF复合材料。

2 碳基材料在电化学储能中的应用

2.1 在锂/钠离子电池中的应用

锂/钠离子电池由正极、负极、隔膜和电解液组成,其工作原理为充放电过程中锂/钠离子在正负极之间不断嵌入和脱出,此过程中有与离子相应数量的电子经过外电路传递,从而形成电流^[44]。锂离子电池具有无记忆效应、能量密度高、使用寿命长等优势,已被人们广泛应用于电子器件、电动汽车等移动储能器件^[45-52]。然而,随着锂离子电池的大量使用,金属锂资源匮乏问题日益突出,储量丰富的钠和锂作为同一主族元素,表现出非常相似的电化

学性质,因而钠离子电池也引起了人们的广泛关注。电极材料(尤其是负极材料)是决定锂/钠离子电池性能的关键。目前,商业化锂离子电池的负极材料以石墨类材料为主,理论比容量仅为 $372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,已经不能满足人们的需求。对于钠离子电池,由于钠离子比锂离子半径更大,难以对石墨进行有效插层,主要选用层间距更大的硬碳等材料为电极材料,能量密度和倍率性能亦有待提升^[53-55]。按照反应机理,锂/钠二次电池负极材料可分为三类,即:转化型、合金型、嵌入/脱出型。其中,转化型和合金型材料主要涉及金属氧化物、氮化物、硫化物、磷化物及第四主族元素(Si、Ge、Sn、Pb),虽拥有很高的储锂/钠理论容量,但普遍存在容量衰退严重、循环稳定性差问题,严重影响电池的使用寿命^[55-56]。嵌入/脱出型负极材料(如石墨)表现出更为优异的循环稳

定性,但理论比容量低,倍率性能也相对较差^[55]。因此,通过孔结构调控、杂原子掺杂、与金属氧化物复合等策略构建高性能的负极材料,为进一步提升锂/钠离子电池的性能提供了可行途径。

为开发高效的锂离子电池负极材料,Wang等^[57]以石油沥青为碳前体,以KCl、CaCl₂共熔盐为模板剂,在800℃下制备出超薄无定形碳纳米片(MSC),如图9(a)^[57]所示。将MSC用作锂离子电池负极材料,在2和5 A·g⁻¹电流密度下循环900圈后,比容量能够保持在579和396 mA·h·g⁻¹,并具有良好的稳定性[图9(b)]^[57]。同时,二维薄层结构大幅缩短了锂离子的扩散路径,使MSC展现出良好的倍率性能,在100、200、500、1000、2000、5000 mA·g⁻¹电流密度下,容量分别为697、540、447、399、358、315 mA·h·g⁻¹,当电流密度返回至100 mA·g⁻¹,容量仍可维持在670 mA·h·g⁻¹[图9(c)]^[57]。之后Wang等^[58]改变熔盐体系,以石油沥青为碳源,以NaCl、KCl共熔盐为模板剂,制备了另一种二维碳纳米片,如图9(d)^[58]所示。研究表明,熔盐模板在碳材料制备过程中可抑制碳材料的石墨化程度,从而增大碳材料的层间距,可同时用作锂/钠离子电池的负极材料。作为锂离子电池负极材料时,在100 mA·g⁻¹电流密度下具有729 mA·h·g⁻¹的可逆比容量,在1 A·g⁻¹电流密度下循环500圈后,容量可稳定在600 mA·h·g⁻¹;作为钠离子电池负极材料时,在50 mA·g⁻¹电流密度下,其比容量为300 mA·h·g⁻¹,在2 A·g⁻¹电流密度下循环10000圈后,比容量仍维持95 mA·h·g⁻¹[图9(e)]。

通过杂原子掺杂能够显著提高碳材料的导电性,丰富其可接触孔结构,增加电化学活性位点,并为碳材料引入赝电容,从而提升碳材料的能量密度。Gao等^[59]将植酸和三聚氰胺构建超分子聚合物,然后与石油沥青碳源混合,通过一步高温煅烧制备了氮磷共掺杂的碳材料(NP-CNS)(图10^[59])。NP-CNS具有超薄二维碳纳米片形貌[图10(a)]和大层间距[0.41 nm,图10(b)]。将其用作锂离子电池负极材料,在1.2 mV·s⁻¹扫速下,电容性贡献占总容量的65.5%[图10(c)],在1 A·g⁻¹电流密度下循环1000圈后容量稳定在706 mA·h·g⁻¹[图10(e)]。NP-CNS也可用作钠离子电池负极材料,在1.2 mV·s⁻¹扫速下,电容性贡献占总容量的76.1%[图10(d)],在1 A·g⁻¹电流密度下循环4000圈后容量稳定在187 mA·h·g⁻¹[图10(f)]。氮掺杂使材料具有更高的电负性和

更多的存储活性位,而大离子半径磷原子的掺入使碳材料具有更大的层间距。由于氮磷掺杂原子的协同作用,NP-CNS在大电流密度下仍具有优异的循环稳定性和高的锂/钠存储容量,且具有显著的赝电容效应,展现出优异的电化学性能。

将碳材料与高理论比容量的金属氧化物进行复合,可进一步提高碳材料的储锂/钠容量(图11^[60-62])。Li等^[60]以氧化石墨烯为生长基底,以双氰胺为氮源,以硫脲为表面活性剂,以氯化锡为金属源,通过水热生长法和后续煅烧处理制备了SnO₂-QDs/N-GNs复合材料。水热反应过程中,GO上的环氧基团可与双氰胺的氨基发生亲核取代反应形成C—N键,得到N掺杂的石墨烯,硫脲则与石墨烯表面的双氰胺发生交联,稳定并分散生成的SnO₂纳米颗粒,制备了SnO₂-QDs/N-GNs复合材料[图11(a)]。将其用作锂离子电池负极材料表现出较高的比容量和优异的循环稳定性。在100 mA·g⁻¹电流密度下循环80圈后,可逆容量保持在800 mA·h·g⁻¹[图11(b)]。在400 mA·g⁻¹电流密度下循环200圈后,比容量保持在493 mA·h·g⁻¹。Tian等^[61]基于MoO₃纳米棒生长双金属沸石咪唑酸盐骨架,利用MOF热解法构建了H-MoO₃/C复合材料。研究表明,煅烧温度对复合材料的组成具有重要影响,600℃下煅烧可得到MoO₃/C复合物,而700℃下煅烧产物则为Mo₂C/C复合物。MoO₃/C经浓盐酸刻蚀后得到H-MoO₃/C复合材料,其内部一维MoO₃纳米管为中空结构[图11(c)]。将H-MoO₃/C用作锂离子电池负极材料,在0.1 A·g⁻¹电流密度下,首次放电容量高达1673 mA·h·g⁻¹,在1 A·g⁻¹电流密度下循环600圈后,比容量能够稳定在810 mA·h·g⁻¹[图11(d)],表现出优异的电化学性能。Zhao等^[62]将硫酸铁和氧化石墨烯加入到聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮为混合纺丝液中,通过静电纺丝法合成了Fe₂O₃/rGO/CNFs复合物薄膜。加入氧化石墨烯不仅可以诱导无定形Fe₂O₃纳米颗粒在CNFs的生长,还可嵌入CNFs骨架增强材料的柔韧性[图11(f)]。根据锂离子嵌入/脱出机理[图11(e)],由于其独特的分级结构和良好的机械韧性,Fe₂O₃/rGO/CNFs可作为自支撑锂离子电池负极,具有较高的储锂容量和优异的倍率性能。在100、200、500、1000、2000 mA·g⁻¹电流密度下,比容量分别为889、819、738、664、570 mA·h·g⁻¹,当电流密度返回100 mA·g⁻¹,其比容量仍可维持在875 mA·h·g⁻¹;在2 A·g⁻¹电流密度下循环400圈后,材料可维持584 mA·

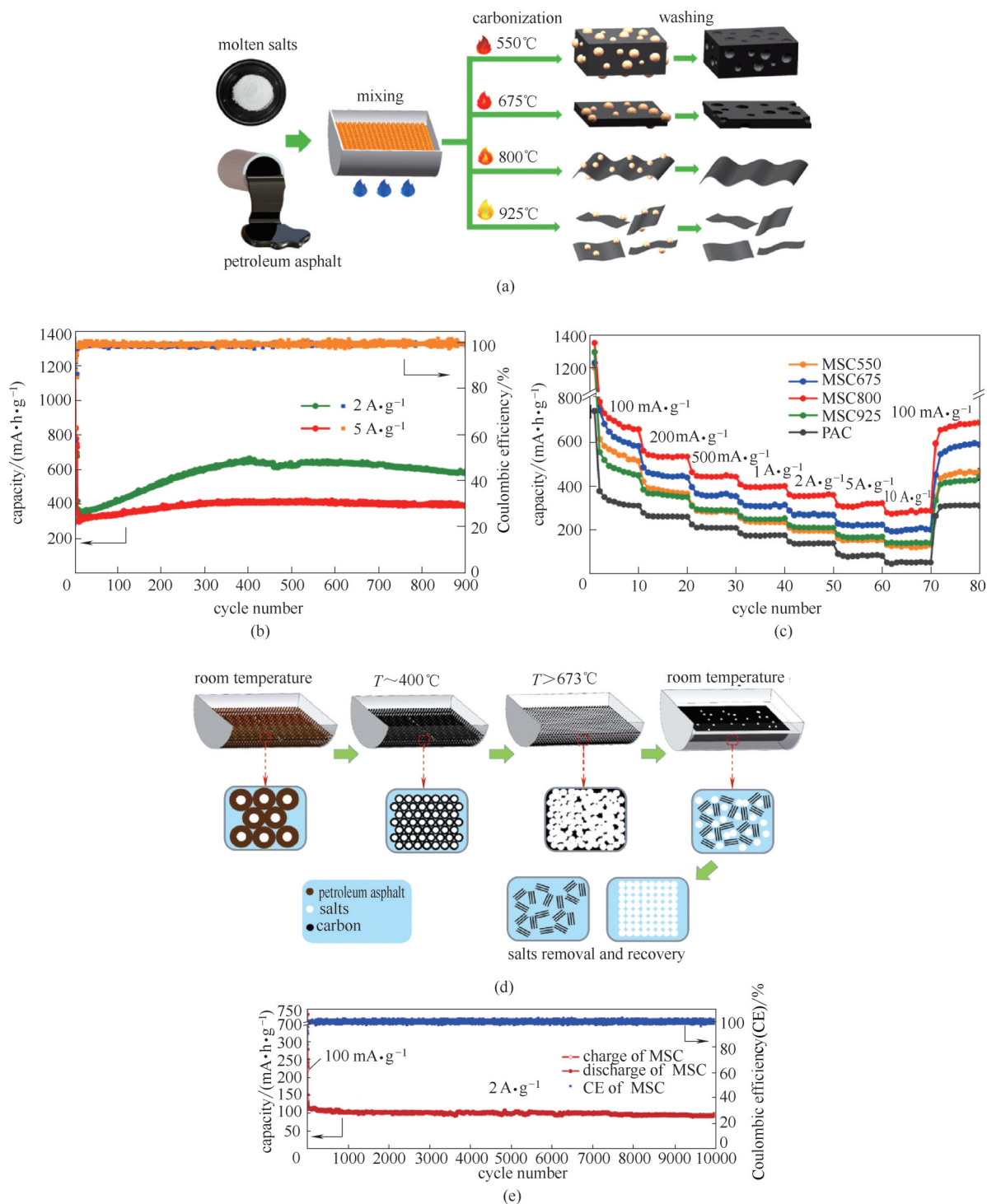


图9 MSC制备流程示意图(a)及储锂循环(b)和倍率性能图(c)^[57];碳纳米片制备流程示意图(d)及储钠循环性能图(e)^[58]

Fig.9 Schematic illustration for the preparation (a), long cycling stability(b) and rate performance of MSC for lithium storage(c)^[57]; schematic illustration for the preparation(d) and long cycling stability performance (e) of carbon nanosheets for sodium storage at 2 A·g⁻¹^[58]

h·g⁻¹的高比容量[图 11(g)]。

2.2 在超级电容器中的应用

超级电容器作为一种新型储能器件,具有充电速度快、功率密度高、使用寿命长、工作温度范围

广、经济绿色环保等优点,已在众多领域中广泛应用。按照电极表面电荷存储机理,超级电容器主要分为双电层电容器和法拉第准电容器两大类^[63-64]。双电层电容器主要是通过纯静电电荷在

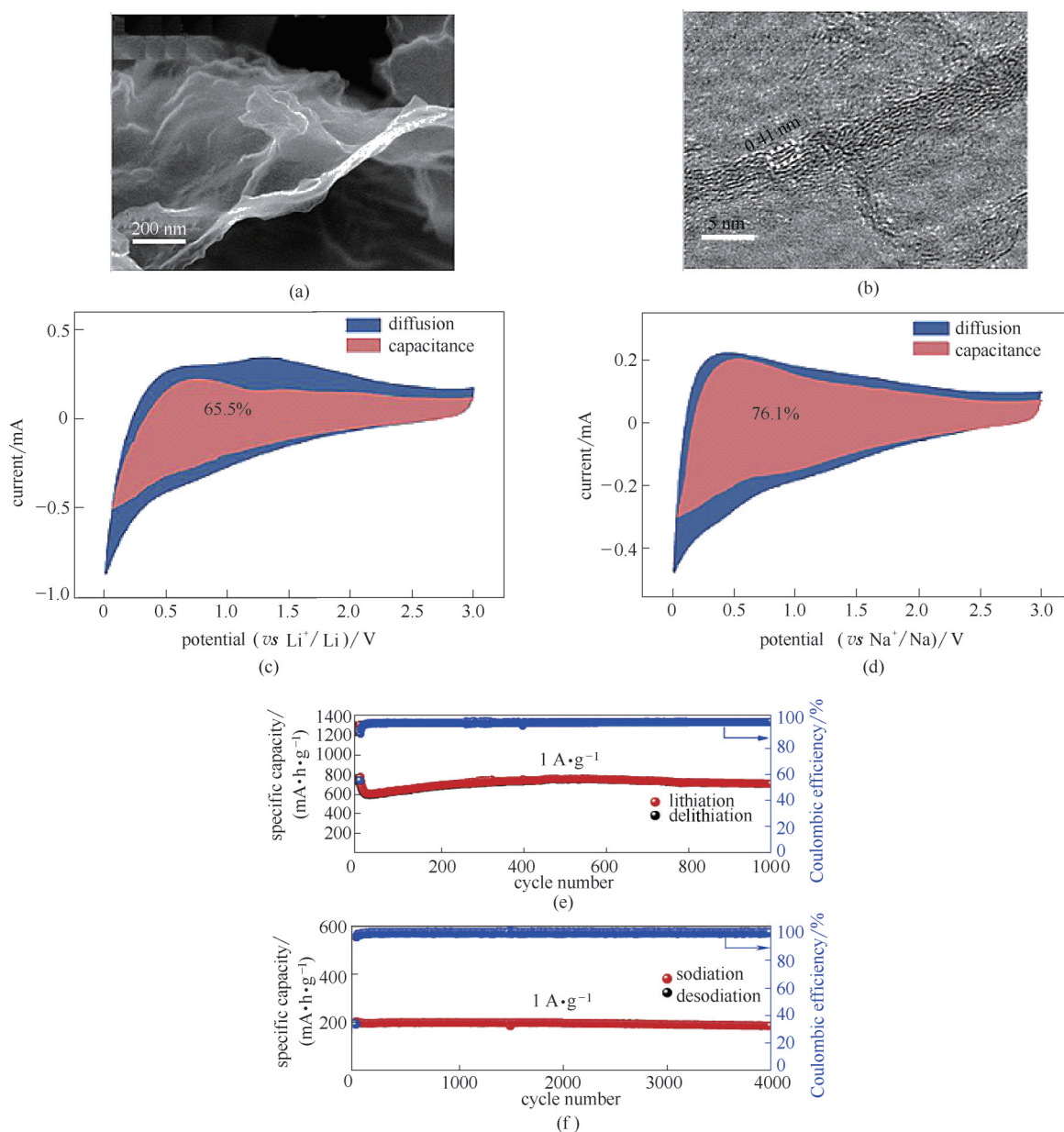


图10 NP-CNS扫描电镜(a)和高倍透射电镜图(b); $1.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下储锂(c)和储钠(d)赝电容贡献图; $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下储锂(e)和储钠(f)的循环性能图^[59]

Fig.10 SEM(a) and HRTEM(b) images of NP-CNS; pseudocapacitance contribution of lithium storage (c) and sodium storage(d) at scanning rate of $1.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; cycle performance of lithium storage (e) and sodium storage (f) at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[59]

电极材料(碳材料)表面进行吸附产生存储能量,而法拉第准电容器主要是通过活性电极材料(如金属氧化物)表面及表面附近发生可逆的氧化还原反应产生法拉第准电容,从而实现对能量的存储与转换。相比于法拉第准电容器,双电层电容器由于具有快速吸脱附反应机制,充放电效率高,稳定性好,成本低廉,因而备受关注。然而,与二次电池相比,超级电容器虽具有更高的功率密度,但能量密度较低。如何保持超级电容器的高功率密度,提升其能量密度,对于提升其性能和应用具有重

要意义。

双电层电容器主要通过静电电荷在碳材料的吸/脱附来产生存储能量,因而要求材料具有大比表面积。由于微孔含量直接影响碳材料的比表面积,因而在碳材料制备过程中对其进行活化造孔必不可少。Pan等^[65]以石油沥青为碳源,以KCl为自组装模板剂,辅以KOH原位活化制备了具有分级孔结构的碳材料(HPC)。KCl在高温过程中发生熔融、重结晶,自组装为较大颗粒的立方晶体模板剂,KCl的模板导向和KOH的原位刻蚀双重作用使HPC具有优

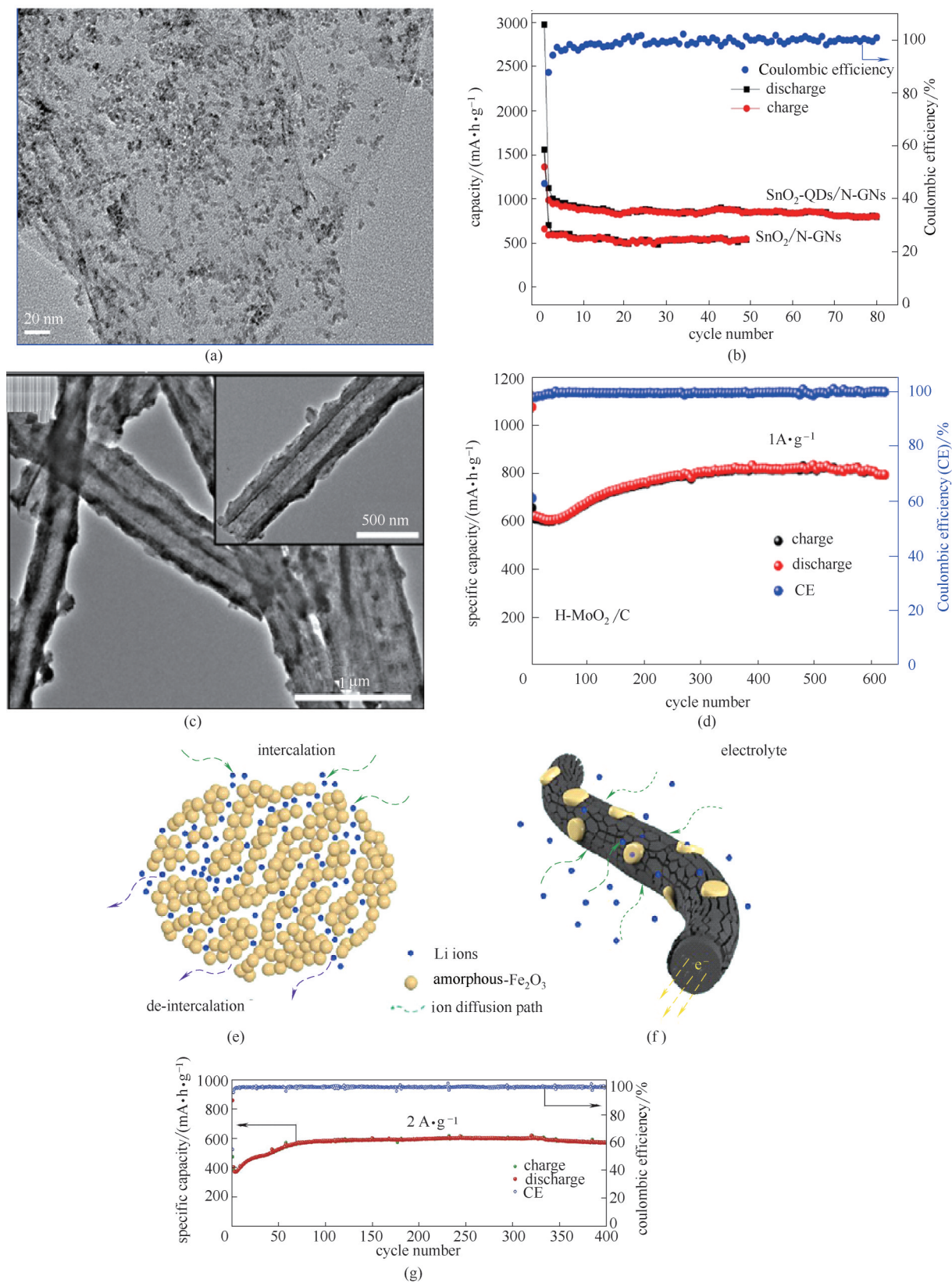


图 11 $\text{SnO}_2\text{-QDs/N-GNs}$ 的 TEM 图(a)和 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的循环性能图(b)^[60]; $\text{H-MoO}_2/\text{C}$ 的 TEM 图(c)和 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的循环性能图(d)^[61]; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO/CNFs}$ 的锂离子嵌入/脱出示意图(e)、分级微结构示意图(f)及 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的循环性能图(g)^[62]

Fig.11 TEM image (a) and cycle performance image(b) at $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\text{SnO}_2\text{-QDs/N-GNs}$ ^[60]; TEM image (c) and cycle performance image (d) at $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\text{H-MoO}_2/\text{C}$ ^[61]; schematic illustration of lithium ion intercalation/de-intercalation (e), hierarchical microstructure(f), and cycle performance image at $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO/CNFs}$ (g)^[62]

异的孔道结构[图 12(a)^[65]]。首先,贯穿的孔结构不仅极大提高了材料整体电导率,同时缩短了离子传输距离,有利于提升材料的倍率性能;其次,超大的比表面积($3581 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)为离子存储提供了丰富的活性位点,利于离子的快速吸/脱附。将HPC用作超级电容器电极材料,在 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下表现出 $277 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容,在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比电容仍能保持 $194 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [图 12(b)^[65]]。此外,材料循环稳定性优异,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 10000 圈,容量保持率为 95.1%。进一步将其组装为 HPC 基对称性超级电容器,展现出 $14.2 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高比能量密度和 $445 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高功率密度。基于类似的思路, Guan 等^[66]以石油沥青为碳源,以柠檬酸钾为活化剂及自组装模板剂,制备了由二维纳米片组装成的分级孔结构的碳材料[NHCA,图 12(c)^[66]]。柠檬酸钾在高温下逐渐分解生成的碳酸钾,可同时作为模板剂和活性剂,包覆在模板剂的石油沥青在碳化后形成互连的碳纳米笼,活化作用则为碳纳米笼带来了大量的微孔和介孔。NHCA 材料具有较大的比表面积($1267 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),有利于离子的快速存储,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电

流密度下循环 10000 次,容量保持率为 93.4%[图 12(d)^[66]]。

在活化造孔基础上,通过杂原子掺杂可进一步提高多孔碳材料的整体性能。Gao 等^[67]以水热碳为碳源、三聚氰胺为氮源,结合 KOH 的活化作用制备了氮掺杂的多孔碳材料(HC/N/KOH)。三聚氰胺的加入导致 HC/N/KOH 具有较高的掺氮量[4.38%(质量)]。此外,研究表明 KOH 活化作用对活性吡啶氮、吡咯氮具有良好的选择性。将 HC/N/KOH 用作超级电容器电极材料,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解质中, $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下具有 $492 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容。在双电极体系, $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,材料的能量密度和功率密度分别达 $8.1 \sim 12 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $24 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ [图 13(a)^[67]]。大比表面积($566 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和高掺氮量诱导的协同效应导致 HC/N/KOH 具有优异的电化学性能。Guan 等^[68]以松子壳为碳源,以三聚氰胺为氮源,以 KOH 为活化剂,制备了氮掺杂多孔碳纳米片(PCNs)。N 杂原子掺杂和化学刻蚀协同作用不仅有效增加了材料的活性位点,而且极大提高了离子传输速率和整体电导率,从而增强了电容效率。将

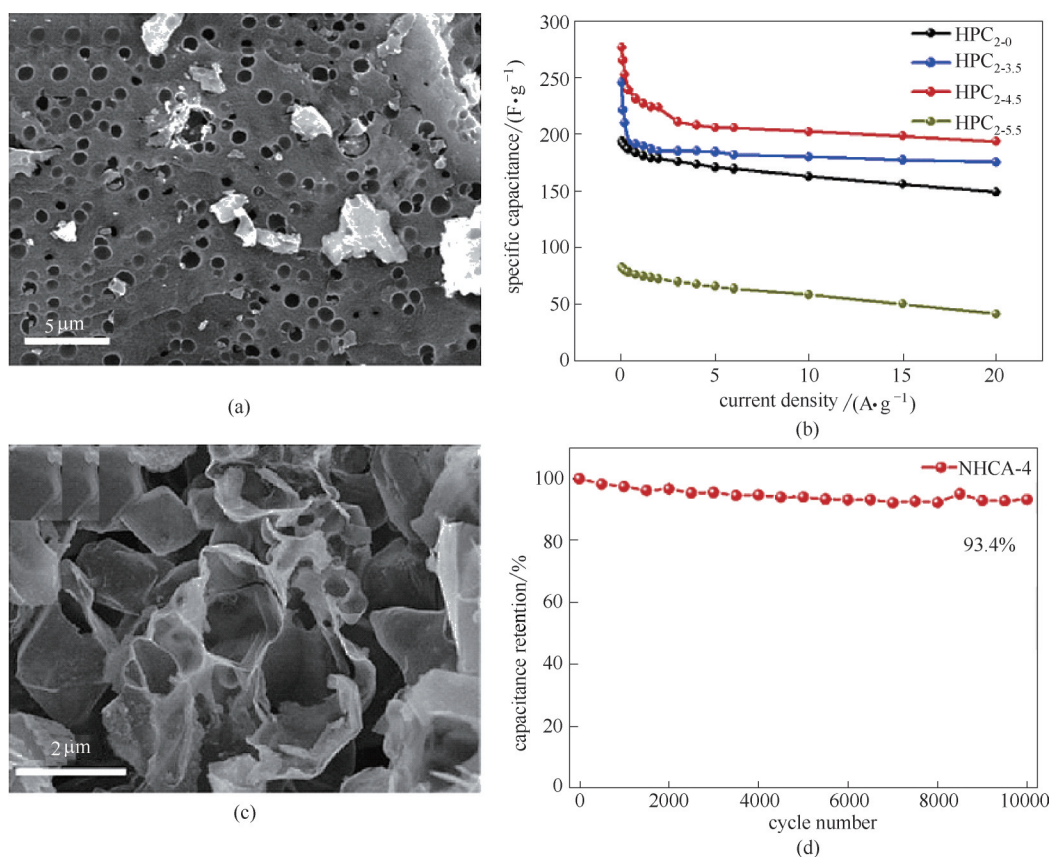


图 12 HPC 扫描电镜图(a)和不同电流密度下的比电容性能(b)^[65]; NHCA 扫描电镜图(c)和 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下循环稳定性性能(d)^[66]

Fig.12 SEM image(a) and specific capacitance performance at different current densities(b) of HPC^[65]; SEM image(c) and cycling stability performance at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (d) of NHCA^[66]

PCNs用作超级电容器电极材料展现出优异的电化学性能,在 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,比电容为 $324 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,将电流密度提高至 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,比电容仍能达到 $258 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [图 13(b)]^[68]。在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 10000 圈后,容量保持率达 94.6%。O 原子掺杂后的碳材料含有丰富的氧官能团,如羰基氧、羟基氧等,不仅可以提供额外的赝电容,而且可改善碳材料的润湿性。如图 13(c)所示,Xia 等^[69]通过 Ca^{+} 交联、碳化、酸洗富氧生物质材料海藻酸钠,制备了氧掺杂的多孔碳电极(CSAAs)。CSAAs 材料作为超级电容器电极材料,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下具有高达 $424.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容,在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电 20000 次后电容保持率仍大于 90%[图 13(c)]^[69],表现出优异的循环稳定性。不同于 N 原子掺杂,S 原子掺杂主要发生在层间间隙,且由于 S 原子半径较大,导致碳晶格膨胀,从而增大了碳材料的层间距^[70-71]。Lei 等^[73]利用细菌纤维素的高持水能力,通过吸收膨胀

策略制备了具有三维结构的 N、S 双掺杂碳纤维(NSCF)。S 元素的引入提高了材料的自旋密度、极化率以及结构缺陷,进一步改善了材料的电容行为。将 NSCF 用作超级电容器电极材料,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下具有 $202 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容, $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 5000 次未出现明显的电容衰减[图 13(d)]^[72]。

除双电层电容器电极材料,法拉第准电容器电极材料也吸引了广泛研究。金属氧化物由于存在多个稳定的氧化态而具有显著的理论电容值,成为一类重要的赝电容材料^[73]。然而,过渡金属氧化物存在导电性差、离子扩散速率慢等问题,极大地限制了其实际应用范围。因此,通过合理的结构设计,将金属氧化物与碳材料复合,可以改善材料的整体导电性,降低离子扩散能垒,显著提升材料的整体电容性能^[74-75]。Li 等^[76]通过一步水热法将多孔 Fe_2O_3 均匀锚定于活性炭布上[图 14(a)]^[76],制备了

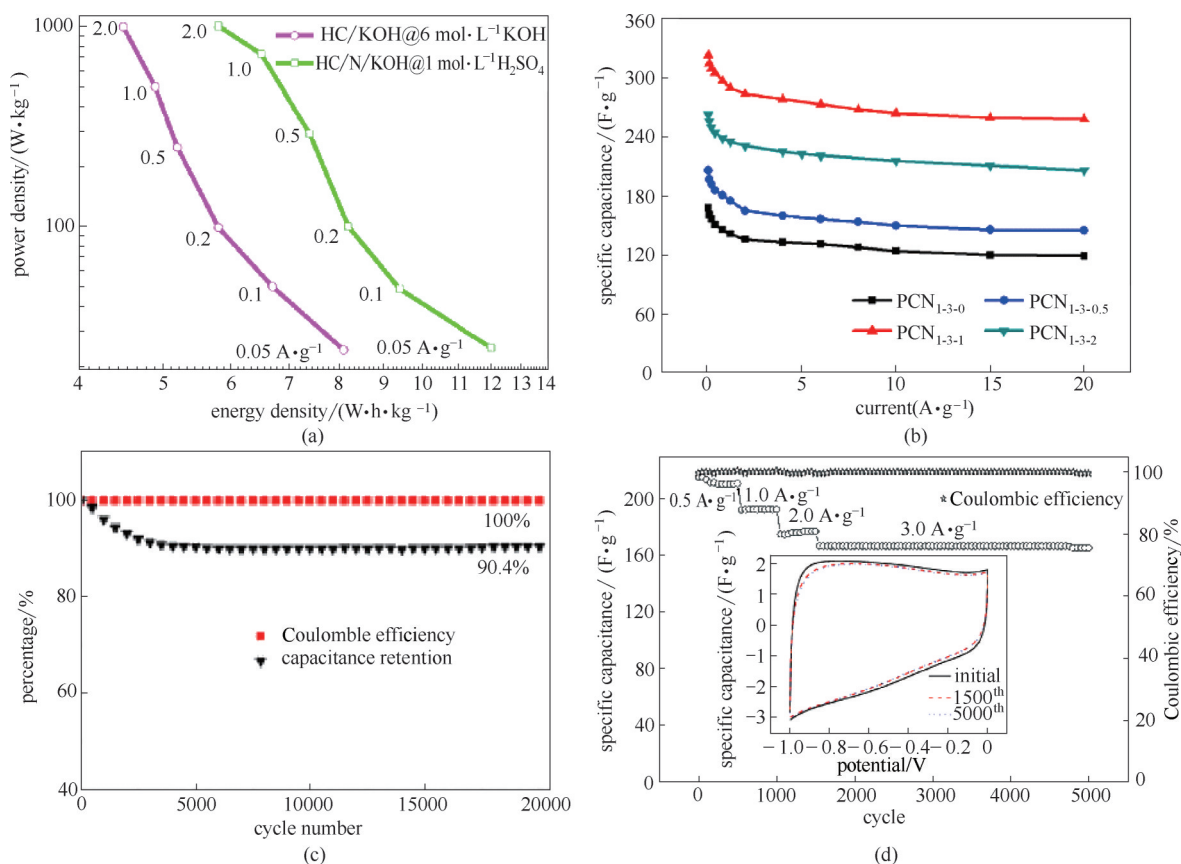


图 13 HC/KOH 和 HC/N/KOH 在不同电流密度下的功率和能量密度(a)^[67]; PCNs 在不同电流密度下的比电容(b)^[68]; CSAAs 在 $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能(c)^[69]; NSCF 的循环性能和库仑效率(插图为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线)(d)^[72]

Fig.13 Power density of HC/KOH and HC/N/KOH samples vs average energy density at different current density(a)^[67]; specific capacitance of PCNs at different current densities(b)^[68]; cycle stability and Coulombic efficiency of CSAAs at the current density of $8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ (c)^[69]; cycling performance and Coulombic efficiency of NSCF (inset shows the corresponding CV curves during the cycling at scanning rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)(d)^[72]

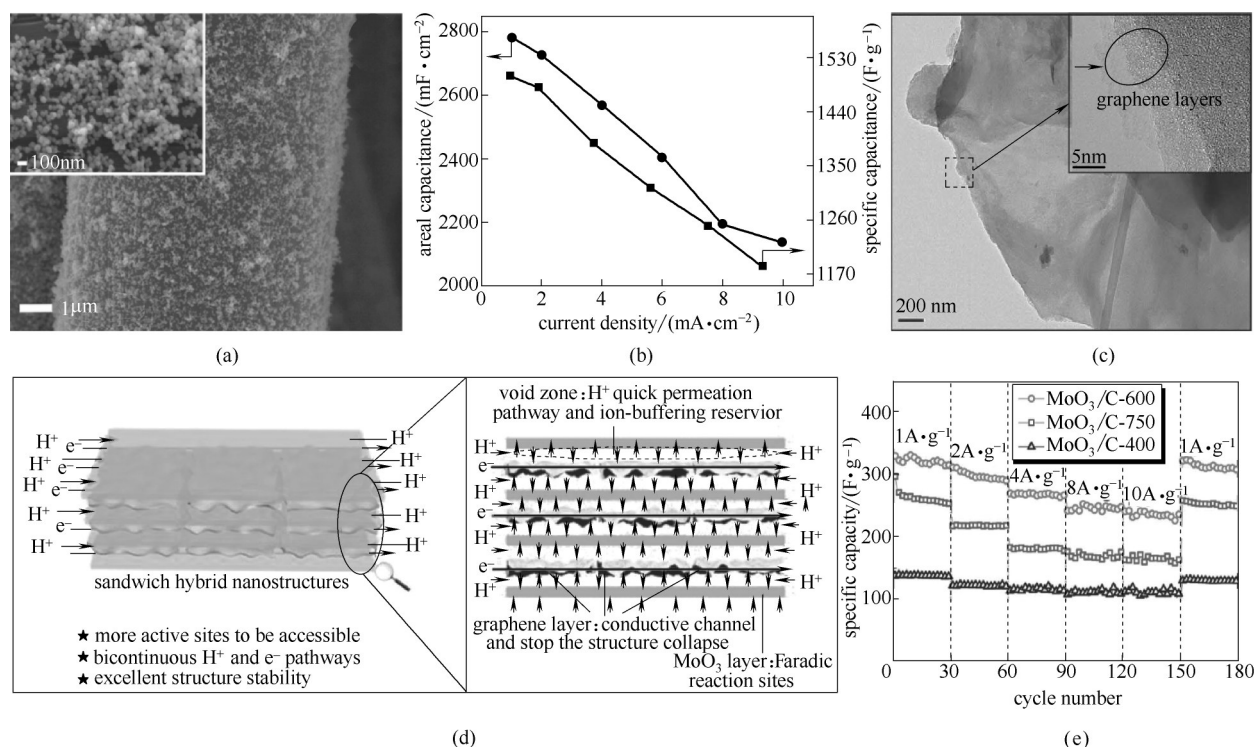


图 14 Fe₂O₃@ACC 不同放大倍数下的扫描电镜图(a)和不同电流下的面电容和比电容(b)^[76]; NaOH 刻蚀后 MoO₃/C 中夹层石墨烯透射电镜图(c)^[77]; MoO₃/C 的电荷/电子迁移示意图(d)及倍率性能(e)^[77]

Fig. 14 SEM images at different magnification (a), areal and specific capacitances *vs* current density(b) of the Fe₂O₃@ACC electrode^[76]; TEM image of pure interlayered graphene in MoO₃/C after NaOH etching(c)^[77]; schematic illustration showing the bicontinuous paths for H⁺ ions and fast electron migration(d) and rate performance (e) of MoO₃/C^[77]

Fe₂O₃@ACC 复合材料。将 Fe₂O₃@ACC 用作超级电容器电极材料,在 LiNO₃ 电解液和 -0.8 ~ 0 V 电压区间,1 mA·cm⁻² 电流密度下呈现高达 2775 mF·cm⁻² 的面电容[图 14(b)]^[76]。进一步将两片 Fe₂O₃@ACC 电极组装成对称结构的超级电容器,具有 1.8 V 的操作电压和优异的循环稳定性,循环 4000 圈后仍可保留 95% 的面积比电容。DFT 理论计算结果表明,锂离子在多孔 Fe₂O₃ 的(100)和(110)晶面具有较高的吸附能,因而利于其在 Fe₂O₃ 表面的吸附,使得材料具有好的表面电容特性。Ji 等^[77]将十二烷胺嵌入层状 α-MoO₃ 层间,经高温煅烧制备了 MoO₃/C 复合材料。研究表明,600℃ 碳化后,复合材料的碳夹层为高度石墨化的石墨烯[图 14(c)]^[77]。石墨烯嵌入导致片层 MoO₃ 的层间距由 0.69 nm 增加到 3.13 nm,复合材料不仅具有良好的导电性,而且还具有快速离子扩散通道[图 14(d)]^[77]。在 1 A·g⁻¹ 电流密度下,MoO₃/C 复合材料展现出 331 F·g⁻¹ 的高比电容,当电流密度增加到 10 A·g⁻¹ 时,MoO₃/C 复合材料仍可保留 71% 的电容值[图 14(e)]^[77]。

3 结 论

碳材料具有来源广泛、化学稳定性好、易于调控、环境友好等优点,被广泛应用于各类能量存储系统。碳材料作为锂/钠离子电池负极材料,通过离子的嵌入/脱出实现能量存储与转化;作为超级电容器电极材料,主要通过双电层进行储能。目前,碳材料用作储能电极材料,普遍存在存储容量低、倍率性能差等问题。为改善碳材料存储性能,可采用孔结构调控、杂原子掺杂、与金属氧化物复合等策略,构建高性能的碳基储能材料。通过模板调控、活化调控以及模板+活化共调控,能够对碳材料的孔结构进行有效调节,模板法所得碳材料的孔结构主要取决于模板剂种类、尺寸及用量;活化调控法通过高温下活化剂与碳的化学刻蚀反应实现材料的孔隙调控;模板+活化调控法则可集以上两种方法的优点,制备出同时含微孔、介孔、大孔的层状多孔碳。杂原子掺杂按其操作步骤不同,主要分为原位掺杂法和后掺杂法,前者的制备步骤更加快捷方便,掺杂效果也更好,应用更为广泛。通过 MOF 原

表1 碳基储能材料设计策略的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of the design strategy for carbon-based energy storage materials

设计策略	优点	缺点
孔结构调控	提高了材料的比表面积及活性接触位点数;丰富了离子传输通道;提高了离子迁移速率	微、介、大孔相对含量的可控化设计难度较大;制备过程比较耗时;废酸洗液难以处理
杂原子掺杂	增加了材料的缺陷活性位点数;提高了材料的电负性;增大了材料的层间距;促进电子传输速率和离子储存效率	难以保证掺杂的均匀性;难以精确调控杂原子掺杂位置和类型
与金属氧化物复合	显著提高了材料的能量密度	材料循环稳定性仍较差

位热解法、静电纺丝法、水热生长等方法策略,可将金属氧化物与碳材料进行有效复合,制备具有高比容量的碳基复合材料。

表1总结了三种碳基储能材料设计策略的优缺点。孔结构调控可有效提高碳材料的孔隙、丰富离子传输通道、提高离子迁移速率,如何根据电化学储能器件的需求,对孔结构进行精确调控,实现孔结构的可控调节将是未来研究工作的重点;杂原子掺杂可赋予碳材料更高的电负性和更多的活性/缺陷位点,但存在掺杂均匀性差和定向掺杂难度高等问题,应进一步加强杂原子掺杂的可控性,深化掺杂改性与电化学性能之间的构效关系;与金属氧化物复合能显著提高碳材料的存储容量和倍率性能,然而复合材料的循环稳定性仍然较差,对金属氧化物/碳复合结构进行设计,调控金属氧化物的尺寸与晶格结构,减小与碳材料之间的界面阻力,提高复合材料的稳定性,将进一步推进金属氧化物/碳基复合电极材料的应用。除此之外,将多种方法进行有效地耦合,将为高效电极材料的设计与应用提供新的方向。

参考文献

- [1] Simon P, Gogoyasi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845–854.
- [2] Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. Advanced Materials, 2010, 22(8): 28–62.
- [3] Arico A S, Bruce P G, Scrosti B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366–377.
- [4] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2011, 11(1): 19–29.
- [5] Wen L, Li F, Luo H Z, et al. Graphene for Flexible Lithium-ion Batteries: Development and Prospects[M]. John, Wiley & Sons, Ltd., 2015.
- [6] Li P, Liu J Y, Wang Y W, et al. Synthesis of ultrathin hollow carbon shell from petroleum asphalt for high-performance anode material in lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286: 632–639.
- [7] Wang Y W, Xiao N, Wang Z Y, et al. Rational design of high-performance sodium-ion battery anode by molecular engineering of coal tar pitch[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 52–60.
- [8] Zhu C Y, Akiyama T. Cotton derived porous carbon *via* an MgO template method for high performance lithium ion battery anodes[J]. Green Chemistry, 2016, 18(7): 2106–2114.
- [9] Stein A, Wang Z Y, Fierke M A, et al. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture[J]. Advanced Materials, 2009, 21(3): 265–293.
- [10] Kim Y I, Lee Y J, Yoo J, et al. High-capacitance activated bio-carbons with controlled pore size distribution for sustainable energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 226969–226978.
- [11] He X J, Wang J X, Xu G H, et al. Synthesis of microporous carbon/graphene composites for high-performance supercapacitors[J]. Diamond and Related Materials, 2016, 66: 119–125.
- [12] Zhang F, Liu T Y, Hou G H, et al. Hierarchically porous carbon foams for electric double layer capacitors[J]. Nano Research, 2016, 9(10): 2875–2888.
- [13] He X J, Ling P H, Yu M X, et al. Rice husk-derived porous carbons with high capacitance by ZnCl₂ activation for supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105(105): 635–641.
- [14] Olivaresmarin M, Fernandezgonzalez C, Maciasgarcia A, et al. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(17): 5967–5971.
- [15] Kim S, Lee J, Jaewook L. Hierarchical porous carbon from algae biomass by peroxide-assisted microwave activation for dye adsorption[J]. Journal of Advanced Engineering and Technology, 2019, 12(3): 143–148.
- [16] Guo Y P, Qi J R, Jiang Y Q, et al. Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(3): 704–709.
- [17] Zhang W F, Huang Z H, Guo Z, et al. Porous carbons prepared from deoiled asphalt and their electrochemical properties for supercapacitors[J]. Materials Letters, 2010, 64(17): 1868–1870.
- [18] Lupul I, Yperman J, Carleer R, et al. Tailoring of porous texture of hemp stem-based activated carbon produced by phosphoric acid activation in steam atmosphere[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(1): 283–289.
- [19] Liu S L, Wang Y N, Lu K, et al. Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) by H₃PO₄ chemical activation[J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(4): 459–466.

- [20] He X J, Li R C, Qiu J S, et al. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template[J]. *Carbon*, 2012, **50** (13): 4911–4921.
- [21] He X J, Zhao N, Qiu J S, et al. Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano-Fe₂O₃ as template and activation agent coupled with KOH activation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, **1**(33): 9440–9448.
- [22] Pan L, Li X X, Wang Y X, et al. 3D interconnected honeycomb-like and high rate performance porous carbons from petroleum asphalt for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2018, **444** (30): 739–746.
- [23] Sun Q Y. Porous carbon material based on biomass prepared by MgO template method and ZnCl₂ activation method as electrode for high performance supercapacitor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, **14**: 1–14.
- [24] Paraknowitsch J P, Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications[J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, **6**(10): 2839–2855.
- [25] Wood K N, Ohayre R, Pylypenko S, et al. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications[J]. *Energy and Environmental Science*, 2014, **7**(4): 1212–1249.
- [26] Zhu Y P, Guo C X, Zheng Y, et al. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, **50**(4): 915–923.
- [27] Tian W, Liu J L, Wang Y X, et al. Substrate-assisted *in situ* confinement pyrolysis of zeolitic imidazolate frameworks to nitrogen-doped hierarchical porous carbon nanoframes with superior lithium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(49): 42845–42855.
- [28] Qie L, Chen W M, Xiong X Q, et al. Sulfur-doped carbon with enlarged interlayer distance as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2015, **2** (12): 1500195–1500200.
- [29] Yi J N, Qing Y, Wu C T, et al. Lignocellulose-derived porous phosphorus-doped carbon as advanced electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, **351**: 130–137.
- [30] Geng Z, Li B, Liu H Z, et al. Oxygen-doped carbon host with enhanced bonding and electron attraction abilities for efficient and stable SnO₂/carbon composite battery anode[J]. *Science China-Materials*, 2018, **61**(8): 1067–1077.
- [31] Rodriguez E, Camean I, Garcia R, et al. Graphitized boron-doped carbon foams: performance as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(14): 5090–5094.
- [32] Peng Y Y, Zhang Y Y, Huang J X, et al. Nitrogen and oxygen dual-doped hollow carbon nanospheres derived from catechol/polyamine as sulfur hosts for advanced lithium sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2017, **124**: 23–33.
- [33] Zhou J, Shen H L, Li Z H, et al. Porous carbon materials with dual N, S-doping and uniform ultra-microporosity for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **209**: 557–564.
- [34] Jin C B, Zhang W K, Zhuang Z Z, et al. Enhanced sulfide chemisorption using boron and oxygen dually doped multi-walled carbon nanotubes for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2017, **5**(2): 632–640.
- [35] Wang L, Wang Y Q, Wu M G, et al. Nitrogen, fluorine, and boron ternary doped carbon fibers as cathode electrocatalysts for zinc-air batteries[J]. *Small*, 2018, **14**(20): 1800737–1800744.
- [36] Liu J Y, Liu Y, Li P, et al. Fe-N-doped porous carbon from petroleum asphalt for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Carbon*, 2018, **126**: 1–8.
- [37] Ni D, Sun W, Wang Z H, et al. Heteroatom-doped mesoporous hollow carbon spheres for fast sodium storage with an ultralong cycle life[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(19): 1900036–1900046.
- [38] Li Z T, Wang Y K, Chen Y, et al. Controllable growth of MnO_x dual-nanocrystals on N-doped graphene as lithium-ion battery anode[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(11): 6396–6402.
- [39] Li Z H, Cui Y H, Chen J, et al. Fabrication of (Co, Mn)₃O₄/rGO composite for lithium ion battery anode by a one-step hydrothermal process with H₂O₂ as additive[J]. *Plos One*, 2016, **11** (10): 164657–164668.
- [40] Feng J Z, Dong Y F, Yan Y C, et al. Extended lattice space of TiO₂ hollow nanocubes for improved sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 565–571.
- [41] Wang D, Zhou W W, Zhang R, et al. MOF-derived Zn-Mn mixed oxides@carbon hollow disks with robust hierarchical structure for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(7): 2974–2983.
- [42] Ning H, Xie H, Zhao Q S, et al. Electrospinning ZnO/carbon nanofiber as binder-free and self-supported anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **722**: 716–720.
- [43] Zhang C Y, Su L, Huang L N, et al. A facile synthesis of Cu-MnO/CNF by electrospinning method and its electrochemical performance for supercapacitor application[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, **14**(12): 11358–11366.
- [44] Nayak P K, Yang L T, Brehm W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, **57**(1): 102–120.
- [45] Nitta N, Wu F X, Lee J, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. *Materials Today*, 2015, **18**(5): 252–264.
- [46] Visstrom H, Ddvidsson S, Hook M. Lithium availability and future production outlooks[J]. *Applied Energy*, 2013, **110**(10): 252–266.
- [47] 张伶俐. 石墨烯及过渡金属氧化物在锂/钠离子电池负极材料中的应用[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- Zhang L L. Application of graphene and transition metal oxides for anode materials of lithium/sodium ion batteries[D]. Nanning: Guangxi University, 2018.
- [48] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [49] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, **451**(7179): 652–657.
- [50] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: status, prospects and future[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9): 2419–2430.
- [51] Hwang J Y, Myung S, Sun Y. Sodium-ion batteries: present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(12): 3529–3614.
- [52] Peters J, Buchholz D, Passerini S, et al. Life cycle assessment of sodium-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*,

- 2016, **9**(5): 1744–1751.
- [53] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, **114**(23): 11636–11682.
- [54] Hong S Y, Kim Y J, Park Y, et al. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions *vs.* Li ions[J]. Energy and Environmental Science, 2013, **6**(7): 2067–2081.
- [55] Luo W, Shen F, Bommier C, et al. Na-ion battery anodes: materials and electrochemistry[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, **49**(2): 231–240.
- [56] Bresser D, Passerini S, Scrosati B, et al. Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes[J]. Energy and Environmental Science, 2016, **9**(11): 3348–3367.
- [57] Wang Y X, Tian W, Wang L H, et al. A tunable molten-salt route for scalable synthesis of ultrathin amorphous carbon nanosheets as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**(6): 5577–5585.
- [58] Wang Y X, Wang Y W, Liu J Y, et al. Preparation of carbon nanosheets from petroleum asphalt *via* recyclable molten-salt method for superior lithium and sodium storage[J]. Carbon, 2017, **122**: 344–351.
- [59] Gao C, Feng J Z, Dai J R, et al. Manipulation of interlayer spacing and surface charge of carbon nanosheets for robust lithium/sodium storage[J]. Carbon, 2019, **153**: 372–380.
- [60] Li Z T, Wu G L, Deng S Z, et al. Combination of uniform SnO₂ nanocrystals with nitrogen doped graphene for high-performance lithium-ion batteries anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **283**: 1435–1442.
- [61] Tian W, Hu H, Wang Y X, et al. Metal-organic frameworks mediated synthesis of one-dimensional molybdenum-based/carbon composites for enhanced lithium storage[J]. ACS Nano, 2018, **12**(2): 1990–2000.
- [62] Zhao Q S, Liu J L, Li X X, et al. Graphene oxide-induced synthesis of button-shaped amorphous Fe₂O₃/rGO/CNFs films as flexible anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **369**: 215–222.
- [63] Kou T Y, Yao B, Liu T Y, et al. Recent advances in chemical methods for activating carbon and metal oxide based electrodes for supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2017, **5**(33): 17151–17173.
- [64] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G H, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, **347**: 1246501–1246510.
- [65] Pan L, Wang Y X, Hu H, et al. 3D self-assembly synthesis of hierarchical porous carbon from petroleum asphalt for supercapacitors[J]. Carbon, 2018, **134**: 345–353.
- [66] Guan L, Pan L, Peng T Y, et al. Green and scalable synthesis of porous carbon nanosheet-assembled hierarchical architectures for robust capacitive energy harvesting[J]. Carbon, 2019, **152**: 537–544.
- [67] Gao F, Shao G H, Qu J Y, et al. Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2015, **155**: 201–208.
- [68] Guan L, Pan L, Peng T Y, et al. Synthesis of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(9): 8405–8412.
- [69] Xia L C, Huang H, Fan Z, et al. Hierarchical macro-/meso-/microporous oxygen-doped carbon derived from sodium alginate: A cost-effective biomass material for binder-free supercapacitors[J]. Materials & Design, 2019, **182**: 108048–108056.
- [70] Glenis S, Nelson A J, Labes M M, et al. Sulfur doped graphite prepared *via* arc discharge of carbon rods in the presence of thiophenes[J]. Journal of Applied Physics, 1999, **86**(8): 4464–4466.
- [71] Kuper C A, Labes M M. A new method of doping pyrolytic graphite utilizing laser heating in the presence of organic heteroatomic vapors[J]. Chemistry of Materials, 1999, **11**(2): 408–411.
- [72] Lei W, Zhang H J, Liu D Z, et al. Fabrication of nitrogen and sulfur co-doped carbon nanofibers with three-dimensional architecture for high performance supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2019, **495**: 143572–143580.
- [73] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, (9): 1–12.
- Xiao M, Su Y P, Du B X. Research advance of supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2019, (9): 1–12.
- [74] Pandolfo A, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2006, **157**(1): 11–27.
- [75] 杨波, 伍俊霖, 刘文宝, 等. 商业化石墨烯材料在超级电容器中的应用研究[J]. 化工新型材料, 2019, **47**(8): 220–223.
- Yang B, Wu J L, Liu W B, et al. Application of commercialized graphene material for supercapacitor[J]. New Chemical Materials, 2019, **47**(8): 220–223.
- [76] Li J E, Wang Y W, Xu W N, et al. Porous Fe₂O₃ nanospheres anchored on activated carbon cloth for high-performance symmetric supercapacitors[J]. Nano Energy, 2019, **57**: 379–387.
- [77] Ji H M, Liu X L, Liu Z J, et al. *In situ* preparation of sandwich MoO₃/C hybrid nanostructures for high-rate and ultralong-life supercapacitors[J]. Advanced Functional Materials, 2015, **25**(12): 1886–1894.