

多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用

刘明贤, 缪灵, 陆文静, 朱大章, 徐子颀, 甘礼华*, 陈龙武

同济大学化学科学与工程学院, 上海市化学品分析、风险评估与控制重点实验室, 上海 200092

* 联系人, E-mail: ganlh@tongji.edu.cn

2016-09-26 收稿, 2017-01-03 修回, 2017-01-10 接受, 2017-01-18 网络版发表

国家自然科学基金(21207099, 21273162, 21473122)和上海市科学技术委员会项目(14DZ2261100)资助

摘要 人类当前面临越来越突出的能源短缺和环境恶化两大难题, 新能源的开发具有极其重要意义. 超级电容器是实现能源存储与转换的一种新兴绿色储能器件, 具有非常广阔的应用前景. 电极材料是储能器件的关键部件, 而比表面积、孔结构、电导率和表面性质是决定其电化学性能的4个关键因素, 上述因素通常又依赖于其合成方法和条件. 多孔碳材料具有成本低廉、比表面积与电导率高、微结构可控/表面易于功能化以及优越的化学稳定性和突出的离子可及性等特点, 通过合成方法和条件的调控, 设计合成的多孔碳作为储能材料使用时展现出高的能量密度与功率密度, 以及优越的电化学循环稳定性. 本文首先介绍目前活性碳、碳气凝胶、碳纤维、介孔碳、碳纳米管和石墨烯等多种形态的碳材料的研究进展; 然后结合本研究组的研究工作, 对分级孔碳、多孔碳球、超微孔碳、功能化多孔碳以及多孔碳复合材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用研究状况进行总结; 最后对其发展趋势作出适当的评述.

关键词 多孔碳, 合成, 储能材料, 超级电容器, 电化学性能

随着经济的不断发展, 不可再生的化石能源的大量消耗, 能源短缺和环境恶化已经成为人类面临的越来越突出的两大难题, 新能源的开发和节能减排成为当今世界的一个重要课题^[1]. 当前用于汽车驱动的动力电池主要是镍氢电池和锂离子电池, 但其技术性能、使用的稳定性、安全性和生产成本等问题仍有待于解决, 至今为止, 动力电池仍存在充电时间长、续驶里程短、电池成本高等问题. 电化学电容器又称为超级电容器和超大容量电容器, 是随着材料科学的突破而出现的一种新型功率型储能器件, 1957年Becker首次提出电化学电容器的概念, 1978年Panasonic公司将其实现了商业化^[2]. 与锂离子电池相比, 超级电容器具有功率密度很高、瞬间释放大电

流、充电时间极短、充电效率高、对环境无污染、使用寿命长和无记忆效应等优异特性, 最有希望成为一种新型的绿色能源^[3].

根据电能存储机制的不同, 超级电容器可分为两种主要类型, 即双电层电容器(EDLC)和赝电容器. 赝电容器利用电极上的活性材料与电解液中的离子发生氧化-还原反应, 通过跨越电解质与电极间界面的可逆法拉第电荷转移产生赝电容, 赝电容器的行为更像锂离子电池. 过渡金属氧化物(如 MnO_2 ^[4], NiO ^[5], RuO_2 ^[6], V_2O_5 ^[7])和导电聚合物(如聚噻吩, 聚苯胺, 聚吡咯及其衍生物)已得到了人们的广泛研究^[8,9]. EDLC类似于传统的物理电容器, 它们都依靠电荷分离来存储能量, 所不同的是, 在EDLC中电荷的分离

引用格式: 刘明贤, 缪灵, 陆文静, 等. 多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用. 科学通报, 2017, 62: 590–605

Liu M X, Miao L, Lu W J, et al. Porous carbon materials: Design, synthesis and applications in energy storage and conversion devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 590–605, doi: 10.1360/N972016-00895

过程发生在负极和正极的界面上,并形成2个双电层,每层相当于一个传统的电容器,因而EDLC的比电容比传统电容器要高几个数量级.由于在EDLC中电荷分离发生在电极和电解质界面内的更小距离间,它只涉及到界面上的离子运动,因此,EDLC的电容量取决于电极的表面积,碳材料包括活性碳、碳气凝胶、碳纤维、介孔碳、碳纳米管和石墨烯都具有高的比表面积和快速电荷传输性能,是一种很有前途的高性能超级电容器电极材料^[10].

碳基材料是近年来超级电容器中应用最多的电极材料^[11],目前以活性碳为电极材料的超级电容器已经实现了商业化,但活性碳基超级电容器还无法满足脉冲大电流充放的需求.为了扩大活性碳的孔径和比表面积,提高其比电容,有关活性碳表面改性、超高比表面积的活性碳和介孔活性碳的制备及其作为电极材料的研究层出不穷,但仍未取得令人惊喜的结果.碳气凝胶是一种由纳米碳颗粒构成的纳米多孔碳材料,具有连续网络孔洞、比表面积大、电导率较高等特点,美国劳伦兹利物莫尔国家实验室首先开展碳气凝胶基超级电容器的研究,这种超级电容器具有良好的循环性能和优于活性碳基超级电容器的比电容^[12,13].从碳基超级电容器储能原理来看,碳纳米管算是一种有前途的碳基超级电容器电极材料^[14],因为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管都集高比表面积、高导电性、机械稳定性和电催化活性于一体,用于超级电容器时电解质溶液更容易渗透活性颗粒,由碳纳米管形成的多孔网络可以使离子更快地扩散到活性组分的表面,还能缓冲充放电过程中的体积变化,提高电化学循环性能,因此,碳纳米管作为超级电容器电极材料已被广泛研究.目前提高碳纳米管基超级电容器的比电容主要有3种方法,即引入活性基团和缺陷对碳纳米管进行功能化,以提供其赝电容,将碳纳米管与其他碳材料结合形成多级孔结构,或者将它与金属氧化物和导电聚合物结合引入赝电容^[15].石墨烯也具有突出的电学、机械和电化学性能,因此已经被用于高性能超级电容器的制作.目前人们已经发展出机械剥离、氧化还原、SiC外延生长和化学气相沉积(CVD)等制备高度分散石墨烯薄片的方法,并将制备条件对石墨烯的电化学电容性能的影响进行广泛研究;为了进一步提高比电容,将石墨烯制成不同的多孔材料也有许多报道.近年来,人们还发展出另一种有效提高石墨烯电

极的比电容的策略,即通过在氧化石墨烯间引入诸如表面活性剂类的隔离剂或稳定剂,以防止石墨烯之间发生团聚,其中的隔离剂不仅可以改善电解液的易接近性,还可以提高石墨烯片纳米通道及表面的电化学利用率.与碳纳米管一样,作为电极材料使用时,石墨烯也表现出相对低的比电容,而在石墨烯中引入具有高比电容的另一相电活性物,将其制备成石墨烯/导电聚合物复合电极及石墨烯/金属氧化物杂化电极,则有望获得高性能超级电容器,目前石墨烯基复合电极材料已得到了广泛的研究^[16~18].介孔碳是一种典型的多孔碳材料,具有大的孔道和高的比表面积,有利于离子的迁移与电荷积累,这就预示着其在锂离子电池和双电层电容器方面将有着一定的应用潜力.有序介孔碳(OMC)作为超级电容器电极材料也被广泛研究,OMC通常由有序介孔二氧化硅为硬模板或者嵌段聚合物为软模板,采用不同的碳源制备,它具有高的比表面积、高孔隙率和孔径尺寸在一定范围内可调的特点,研究者在如何提高介孔碳的孔体积和比表面积等方面作出了巨大的努力,然而介孔碳的比电容与其比表面积并不成线性关系.通过多方努力,介孔碳的电化学性能得到了适度的提高,例如,在 1 mA cm^{-2} 的低电流密度下,典型的有序介孔碳在有机电解液和水系电解液中的质量比电容分别达到 $100\sim 120$ 和 $150\sim 200\text{ F g}^{-1}$.由此可知,有序介孔碳的电化学电容性能并不好,将有序介孔碳制备成为功能化OMC电极、OMC基复合电极或杂化电极的研究仍屡见报道^[19,20].近几年随着可穿戴电子器件的飞速发展,高度柔性能量转换或储存器件备受人们的关注,柔性、轻便、可集成、可穿戴的纤维状超级电容器应运而生.与需要无氧、无水苛刻条件的染料敏化太阳能电池、聚合物太阳能电池和锂离子电池不同,在温和的空气气氛中,纤维状超级电容器很容易直接通过扭曲2个纤维电极,或者将2个电极缠绕在纤维基体上形成同轴结构而制造,它们运行更加稳定,使用寿命更长.例如,可以将涂覆凝胶电解质的两根定向排列的碳纳米管纤维扭曲成集碳纳米管纤维的高导电性和机械强度以及柔软性于一体的纤维状超级电容器^[21].最近,同济大学陈涛课题组^[22]将高度取向的碳纳米管与较大赝电容的二硫化钨纳米片相结合,制备致密结构的复合材料,以其为电极获得了可拉伸度高达240%的柔性可拉伸超级电容器,该柔性可拉伸的纤维状超级电容器展

现出高达 13.16 F cm^{-3} 的体积比电容和10000次循环后电容保持率为98%的超高循环稳定性能. 此外, 轻质、柔性、高强度和导电性的石墨烯纤维也被用于制备具有典型双电层电容行为的纤维状超级电容器, 其中的多孔和褶皱结构的石墨烯纤维是由CVD法合成的石墨烯通过组装而获得的^[23], 两根石墨烯纤维被扭曲制成一种基于凝胶电解质的全固态纤维状超级电容器, 其比电容达到了 2.13 mF cm^{-2} .

综上所述, 电极材料是超级电容器的关键部件, 高性能碳基电极材料的制备仍然是大容量高比功率超级电容器研制的关键科技问题. 目前以活性炭、碳气凝胶、碳纳米管、介孔碳、石墨烯、洋葱状碳^[24]、衍生碳^[25]和碳纳米笼^[26]作为超级电容器电极材料已有了大量研究, 虽然这些碳材料各有其优点, 相关研究竞相开展, 但仍未取得突破性进展. 从储能原理来看, 对于超级电容器电极材料, 比表面积、孔结构、电导率和表面性质是决定其比电容、功率密度和能量密度等电化学性能的4个关键因素, 而上述因素通常又依赖于其制备方法和条件^[27]. 与碳纳米管、石墨烯、有序介孔碳以及洋葱状碳、碳纳米笼等特殊形态碳材料相比, 多孔碳材料除了具有高电导性、良好化学稳定性和热稳定性等之外, 它的最大优点在于其成本低廉, 通过碳源前驱体的选择以及合成方法和条件的筛选, 可以实现对多孔碳材料的结构控制, 设计合成出孔洞网络相互贯通、孔分布合理和表面性能可调的多孔碳材料, 还能够缩短离子扩散路径和缓冲其在充放电中的体积变化, 从而提高其作为超级电容器电极材料的能量密度、倍率性能和电化学循环稳定性能. 正因为如此, 近年来本小组成员在多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用作出了相当大的努力, 本文将结合本研究组在这方面开展的研究工作, 对分级孔碳、多孔碳球、超微孔碳、功能化多孔碳和多孔碳复合材料等研究状况进行总结, 并对其发展趋势作出适当的评述.

1 多孔碳的合成与作为储能材料的应用

1.1 分级孔碳

分级孔碳又称多级孔碳, 通常是指具有微孔、介孔和/或大孔的多级孔道的碳材料, 它具有良好的导电性、高比表面积和稳定性好的特点, 在锂离子电池、超级电容器、太阳能电池、燃料电池、储氢、气

体分离和催化剂载体等方面都有着不凡的应用前景^[28~31]. 分级孔碳组装成储能器件时, 电极材料的有效电化学反应接触面积大、扩散距离短、大倍率传输效率高, 因而往往表现出优异的储锂及储能容量, 尤其是其高传质速率带来的高倍率性能, 使其成为近年来的研究热点^[32~34].

分级孔碳一般通过模板法或模板-活化相结合的方法而制备. 模板法的最大优点在于碳基体反相复制模板结构, 通过改变模板剂的结构和用量可以有效调节产物的孔结构. 双模板(软硬模板)法是目前最常用也是报道最多的制备方法, 它通常利用硅溶胶等硬模板与表面活性剂和嵌段共聚物等软模板的共同作用调控生物质或聚合物的微结构, 从而制备不同织构的分级孔碳材料. 然而大多数模板剂不仅价格昂贵, 还会对环境造成危害, 同时又必须经历一系列去除模板以形成分级孔结构的后处理步骤, 这些都严重阻碍了双模板法发展的步伐. Qie等人^[34]通过化学活化法对聚吡咯薄片进行结构优化制备了功能化三维分级孔碳材料(THPCs), THPCs的比表面积高达 $2870 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔径分布在0.68, 1.26, 2.73和5~50 nm之间; 作为超级电容器电极材料, 在电流密度为 5.0 A g^{-1} 时的比电容为 200.8 F g^{-1} , 经过10000次循环后的比电容保持率仍高达95.8%. 本研究组^[35]利用溶剂蒸发自组装的方法, 通过控制三嵌段共聚物、正硅酸乙酯和间苯三酚-对苯二甲醛三组分聚合体系中对苯二甲醛与间苯三酚的摩尔比, 分步碳化以及去除碳-硅复合物中的二氧化硅等步骤, 合成出高比表面的双峰互联有序微-介孔碳(OMMC). OMMC具有约9.0 nm的初级介孔和约3.0 nm的次生介孔, 以及约1.3 nm的初级微孔和0.7~0.6 nm的次生微孔. Zhang等人^[36]以葡萄糖和果糖为碳源, 聚离子液体为结构稳定剂和造孔剂, 合成了粒子尺寸小于50 nm的分级孔碳纳米粒子. Qian等人^[37]将金属有机骨架嵌入酚醛树脂中, 以优化分级孔碳材料的孔结构, 这种多级孔道结构使其对二氧化碳的捕获量大幅度增加. 这些都为无模板制备分级孔碳材料提供了思路, 而更为绿色的无模板合成方法则是致力于以生物聚合物为碳源制备不同结构形态的分级孔碳材料^[38].

迄今为止, 文献报道的基于生物质的分级孔碳的合成方法, 基本上限制在将生物质碳源进行先高温碳化后化学活化, 这种方法对生物聚合物基碳材料的微结构的调控及优化是十分有限的, 因而无法

满足分级孔碳材料的可控合成等多元要求。本课题组^[39]制备了具有大量生物聚合物微细孔结构和丰富毛孔表面官能团的廉价香蕉皮构筑的分级孔碳泡沫。通过香蕉皮表面的羧基和羟基与锌离子络合,形成类似金属有机骨架聚合物的含锌配合物,以基于香蕉皮的锌配合物为模板,进一步结合额外的碳源如氨基酚-糠醛树脂聚合物,合成了酚醛树脂-香蕉皮含锌配位聚合物的复合物,将上述复合物直接碳化获得了分级孔碳泡沫(HPCFs),由香蕉皮构筑合成分级孔碳泡沫过程如图1所示。所得HPCFs具有三维互通的大孔核心以及孔壁上的介孔通道和微孔孔隙,其比表面积高达 $1650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,孔体积为 1.26 cm^3 ,平均孔径为 3.01 nm ,孔径主要分布在 $1.8, 2.8, 3.6$ 和 16.4 nm 处。作为超级电容器电极材料, HPCFs电极表现出优秀的电化学电容性能和高倍率特性,在电流密度为 1.0 A g^{-1} 时其比电容为 206 F g^{-1} ,在电流密度为 10 A g^{-1} 时其比电容仍保持在 182 F g^{-1} 。由于其易用性、生产成本低、电化学性能优越,这类基于香蕉皮复合

物合成的分级孔碳泡沫在超级电容器、气体吸附等领域都有着广泛的应用前景。

1.2 多孔碳球

与其他多孔碳材料相比,近期研究者更加关注拥有一定特殊规则的微观形貌的多孔材料如管、球或类似石墨烯的二维有序结构。其中,碳球因其具有规则的球形结构、单分散性好、微球粒径可调、比表面积高等特点,在吸附、催化、锂离子电池和超级电容器电极材料等领域有着重要的应用前景^[40~44]。此外,球形结构在堆积时所形成的大孔、球与球之间的自由滑动性以及碳微球的良好导电性使得碳微球作为超级电容器电极材料时能够形成丰富的双电层结构,展现出优秀的电化学性能。

长期以来,研究工作主要集中在碳微球和碳纳米球的制备及应用。例如,Choma等人^[45]总结了使用延伸的Stöber法制备微孔、介孔或微-介孔碳球的方法。文中所报道的方法包括使用二氧化硅等胶体粒

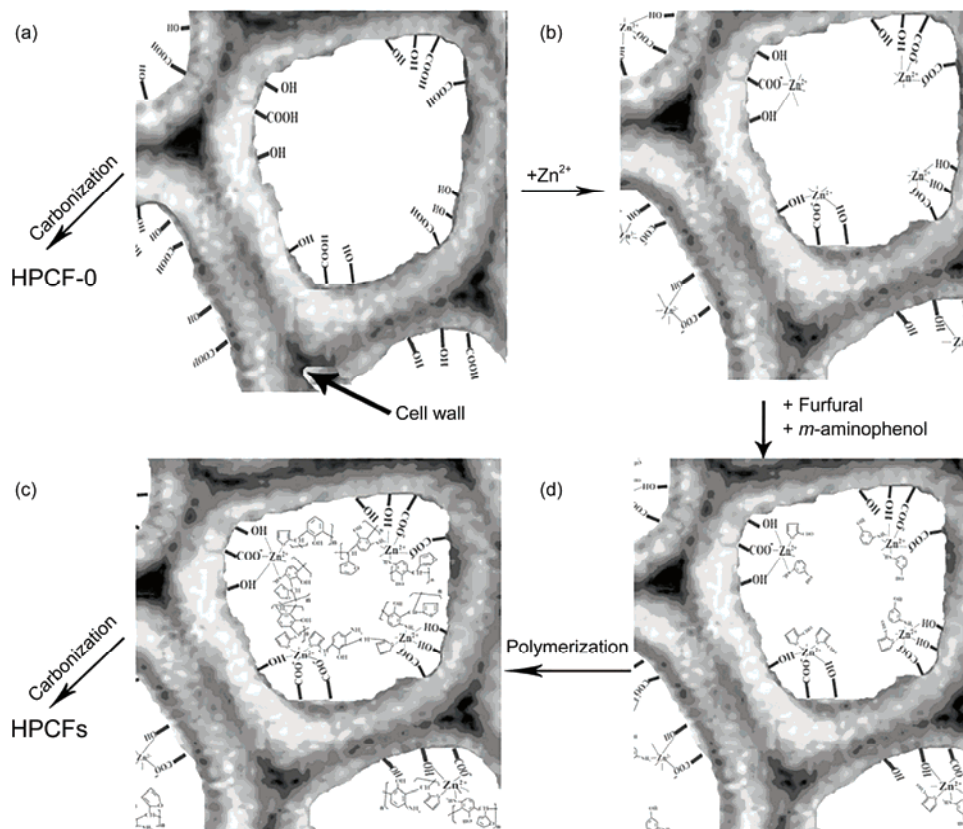


图1 由香蕉皮构筑分级孔碳泡沫HPCFs的合成过程示意图^[39]

Figure 1 Schematic illustration of the formation process of HPCFs^[39]

子、表面活性剂和嵌段共聚物作为模板剂制备多孔碳球. Xu和Guo^[46]在水溶液中以苯酚为前驱体和六亚甲基四胺为固化剂制备得到了单分散好、粒径为300~1000 nm的酚醛树脂纳米球. 随着苯酚/HMTA的摩尔比的增加, 制备的碳纳米球的球径减小, 即六亚甲基四胺的用量越大, 所得碳纳米球的球径越大. 而Choma等人^[47]则以间苯二酚和甲醛作为碳前驱体, 氨水作催化剂, 利用二氧化硅制造介孔制备了单分散好、粒径为120~500 nm的介孔碳球, 其比表面积为 $682 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积达到 $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Fang等人^[48]报道了一种新的低浓度水热方法合成大小均一、高度有序体心立方结构的介孔球状碳纳米粒子. 该方法以嵌段共聚物F127作模板, 酚醛树脂为碳源, 通过调节反应物浓度制得了球径在20~140 nm的有序介孔碳球. 研究表明, 当反应体系中苯酚与水的摩尔比为1:250时, 制得的碳球的比表面积为 $1131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 $1.52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 孔径集中在2.6 nm. Qiao等人^[49]使用酚醛树脂为聚合物前驱体, 硅酸盐低聚物为无机前驱体, 十六烷基六甲基氯化铵为模板制备介孔碳纳米球. 所得的碳纳米球尺寸均一, 球径为180~850 nm, 且球径可以通过乙醇用量得到调控. 乙醇与水的体积比为1:4.75时, 球径180 nm; 乙醇与水的体积比为1:2.38时, 球径增大至800 nm. Li等人^[50]采用酚醛树脂为碳源, 表面活性剂和嵌段共聚物F127为软模板, 二氧化硅泡沫球为硬模板, 制备出球径在3~5 μm , 孔径分布在3.5~60 nm范围内的分级孔结构碳球. 该分级孔碳球的比表面积为 $1320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积高达 $3.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. 当作为超级电容器电极材料, 在 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4/\text{C}_3\text{H}_6$ 电解液中, 电流密度为 0.5 A g^{-1} 时的比电容为 97 F g^{-1} ; 在 $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中, 电流密度为 0.5 A g^{-1} 时的比电容高达 208 F g^{-1} ; 电流密度为 30 A g^{-1} 时的比电容达到 146 F g^{-1} .

本课题组^[51]发展了一种新型的水热-乳液-活化的方法, 制备出粒径为0.5~2.0 μm , 比表面积为 $449\sim 1212 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔径在2.6~4.0 nm的介孔碳微球(图2(a)). 将介孔碳微球制成超级电容器电极材料, 在不同电流密度下的恒流充放电曲线如图2(b)所示, 以 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液为电解液时, 该电极在电流密度为 10 A g^{-1} 时的比电容达 157 F g^{-1} . 此外, 本课题组^[52]还提出了一种新型“种子”法制备多孔碳纳米球. 该方法以间苯三酚和对苯二甲醛为聚合前驱体, 通过控制反应时间获得粒径约为35 nm的胶体粒子为“种

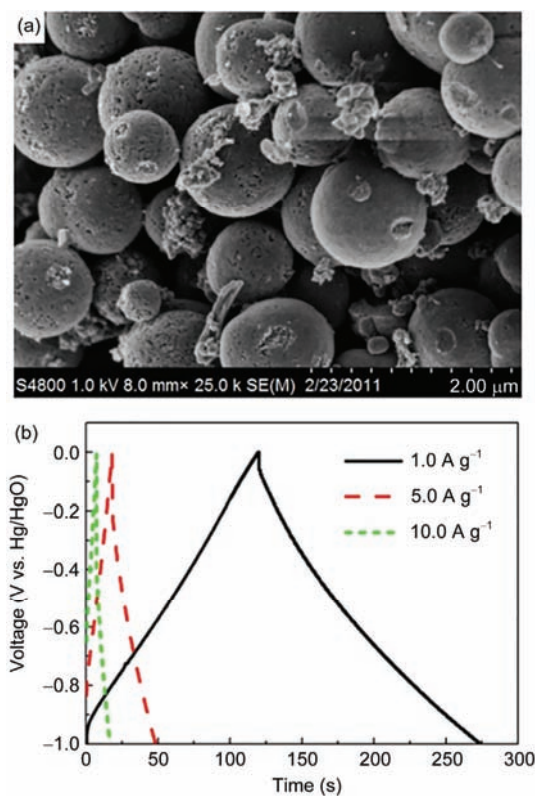


图2 (网络版彩色)介孔碳微球的扫描电子显微镜(SEM)(a)及其在不同电流密度下的恒流充放电曲线(b)^[51]

Figure 2 (Color online) SEM images (a) and GCD curves (b) at different current densities of mesoporous carbon nanospheres^[51]

子”, 在氨水的催化作用下, 间苯二酚和甲醛在“种子”表面进行聚合反应, 经碳化、活化合成出粒径约为90 nm, 比表面积为 $2123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔体积为 $2.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 的多孔碳纳米球. 该多孔碳纳米球作超级电容器电极, 以 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 为电解液, 在电流密度为 10 A g^{-1} 时的比电容达到了 238 F g^{-1} . 这种“种子”策略还可以用来制备其他一些中空或是复合结构的聚合物、碳、硅等纳米材料, 具有一定的普适性. 本课题组^[53]还以间苯二酚-甲醛合成酚醛树脂预聚物为前驱体, 在氨水作为催化剂的条件下加入硅溶胶, 通过聚合、高温碳化、去模板, 再经过化学活化制得了粒径约为500 nm的微孔-介孔碳球(MMCSs)(图3), 典型的MMCSs的介孔孔径为11.0 nm, 同时出现2 nm以下的微孔, MMCSs的总孔体积高达 $1.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 其中的 $0.63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 为介孔体积, 比表面积高达 $1620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 其中 $847 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的贡献来自于微孔, 大量微孔的存在为电荷的存储提供了巨大的比表面, 因此, 由该碳球制备的电极在 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中可以表现出优

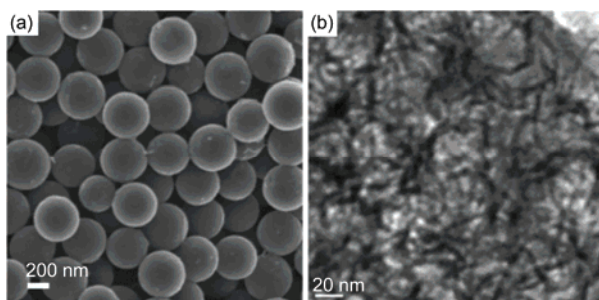


图3 微孔-介孔碳球SEM(a)和透射电子扫描显微镜(TEM)(b)图片^[53]
Figure 3 SEM (a) and TEM (b) images of micro-mesoporous carbon nanospheres^[53]

良的电化学性能：当电流密度为 0.5 A g^{-1} 时，比电容达 314 F g^{-1} ，且在500次充放电后，比电容仍保持在 301 F g^{-1} 。

本研究组还通过模板法制备得到了孔道大小易于调控的介孔碳微球^[54]。在乙醇-水-氨水混合溶剂体系中，通过控制正硅酸乙酯的浓度及其水解-缩聚反

应时间，得到了不同粒径的 SiO_2 纳米粒子。向体系中分别加入间苯二酚和甲醛，经过溶胶-凝胶过程、聚合反应、碳化得到 $\text{SiO}_2@\text{C}$ 微球。经 NaOH 蚀刻二氧化硅模板，最后获得了粒径大约为 500 nm ，比表面积为 $659\sim 872 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，孔径为 $3.2\sim 14 \text{ nm}$ 的介孔碳微球(MCMs)(图4)。以 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液时，MCMs电极材料在电流密度为 1.0 A g^{-1} 时的比电容达 289 F g^{-1} 。随后，我们发展“种子”法合成超微孔@微孔碳纳米球。通过控制间苯三酚和对苯二甲醛的聚合得到小粒径的表面富含羟基基团的微孔聚合物纳米粒子，以该微孔聚合物纳米粒子为“核”，利用第二碳源间苯二酚/甲醛作为壳组分，通过第二碳源与微孔聚合物纳米粒子“核”之间的氢键作用，结合氨水作用下的乳液聚合反应制备核壳结构的微孔聚合物纳米球，经碳化-活化过程制备得到具有核壳结构的超微孔@微孔碳纳米球(UMCNs)，UMCNs的合成过程如图5(a)所示^[55]。所得UMCNs的粒径为 $52\sim 74 \text{ nm}$ ，比表面积

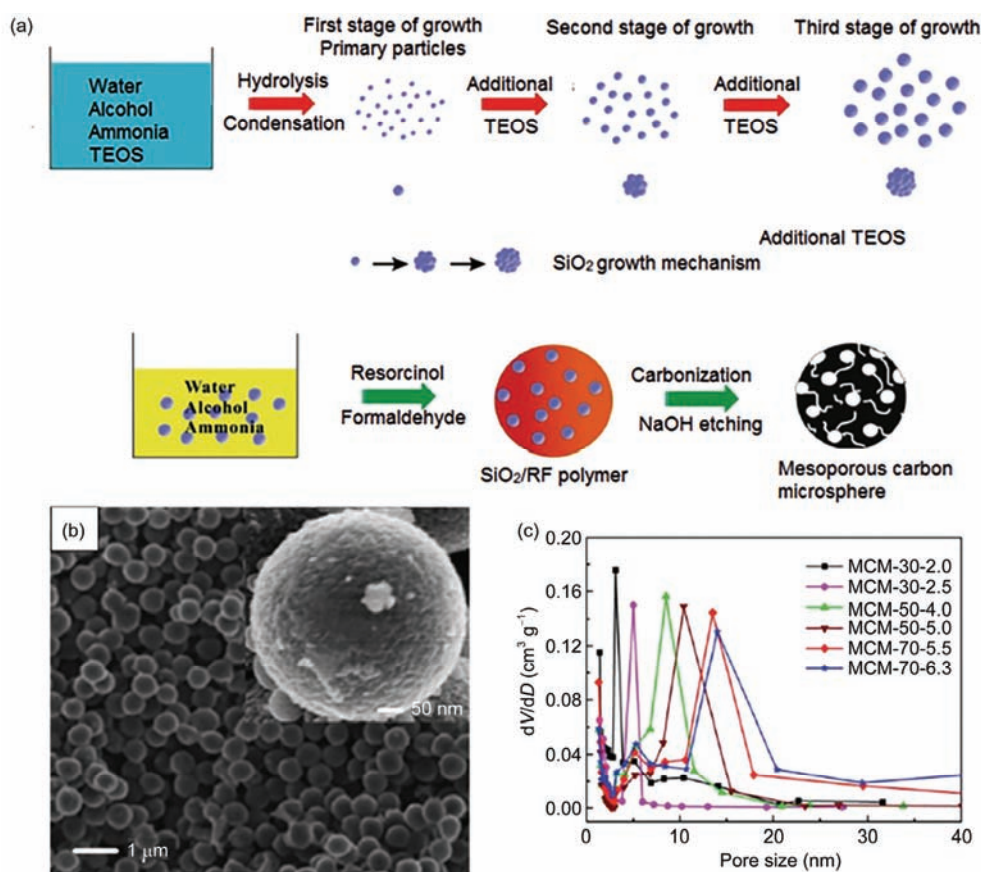


图4 (网络版彩色)(a) MCMs的合成过程示意图; (b) MCMs的SEM图; (c) MCMs的孔径分布曲线^[54]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic illustration of the formation process. SEM images (b) and pore size distribution curves (c) of MCMs^[54]

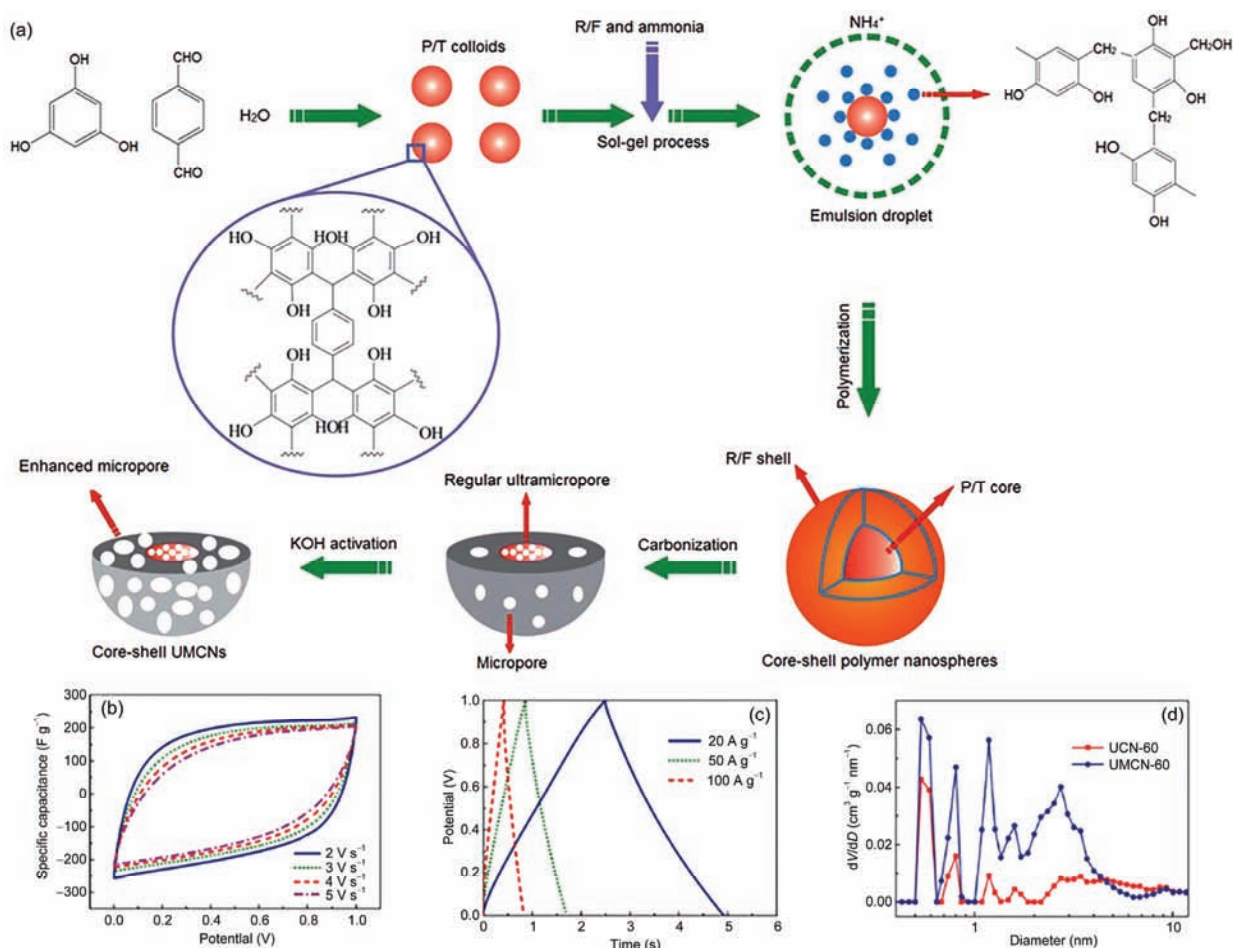


图5 (网络版彩色) (a) UMCNs的合成过程示意图; (b) UMCNs在不同扫速下的循环伏安曲线; (c) UMCNs在不同电流密度下的恒流充放电曲线; (d) UCNs和UMCNs的孔径分布曲线^[55]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration of the formation process, (b) CV curves at various scan rates and (c) GCD curves at different current densities of UMCNs. (d) Pore size distribution curves of UCNs and UMCNs^[55]

为 $2156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 具有丰富的微孔和介孔孔道(图5(d)). 研究表明, 当扫描速率从 1000 mV s^{-1} 不断增加到 5000 mV s^{-1} , 由UMCNs碳纳米球制备的电极的循环伏安曲线仍保持着相当好的对称性和矩形性(图5(b)), 表现出极其优异的快速充放电性能. 当电流密度从 10 A g^{-1} 增大到 100 A g^{-1} 时, UMCNs电极的恒流充放电曲线依然保持着良好的对称性和直线性(图5(c)), UMCNs电极展现出超高的倍率性能. 值得指出的是, 当电流密度为 1.0 A g^{-1} 时, UMCNs电极在 $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中的比电容竟然高达 411 F g^{-1} . 一定比例的介孔和大孔可以在电极进行快速充放电时提供离子迁移的通道, 提高电极的电化学性能. 该方法为新型纳米结构碳材料在超级电容器中的应用提供了一种可靠的方法.

1.3 超微孔碳

根据国际纯粹与应用化学会(IUPAC)的规定, 可将多孔材料按照其孔径大小分为微孔($<2 \text{ nm}$)、介孔($2\sim50 \text{ nm}$)和大孔($>50 \text{ nm}$)材料3类, 其中微孔可进一步分为超微孔(或亚纳米级孔)($<0.7 \text{ nm}$)和亚微孔($0.7\sim2 \text{ nm}$), 因此将直径小于 0.7 nm 的微孔材料称为超微孔材料. 微孔有机聚合物具有密度低、比表面积大、稳定性高、孔道互通且尺寸均一可控等优点, 还可以大范围地通过改变有机分子的官能团和采用不同的合成手段实现对微孔有机聚合物的功能化调节^[56~61], 并将其应用于超微孔材料的制备中. 近年来, 已有文献报道了亚纳米级孔对超级电容器电化学性能的影响, 结果表明孔径小于 1 nm 的微孔可以显著提高电极材料的比电容, 尤其是直径在 $0.5\sim1 \text{ nm}$ 的

微孔可以被水系电解质离子所利用^[62~65]。因此,孔径小于0.7 nm的超微孔碳材料作为超级电容器电极材料有着良好的应用前景。Xu等人^[66]采用聚偏二氟乙烯为前驱体,制备一种孔径为0.55 nm的超微孔材料。作为超级电容器电极材料,在1.0 A g⁻¹电流密度下的比电容为194 F g⁻¹;在电流密度增加至10 A g⁻¹时其比电容仍有145 F g⁻¹,表明具有规则孔径的超微孔碳材料是一种新型的极具应用潜力的超级电容器电极材料。

本课题组^[67]以间苯三酚和对苯二甲醛为单体,在溶剂热条件下制备微孔有机聚合物,并以该聚合物为前驱体,经高温碳化制得一系列新型的超微孔碳微球(UCMs)和超微孔碳纳米粒子(UCNs),超微孔碳的合成过程示意图如图6(a)所示。典型样品UCN-0.15-220-850由粒径约为30 nm的碳纳米粒子构成(图6(b)),其比表面积为842 m² g⁻¹,孔体积为0.74 cm³ g⁻¹,且具有规则的超微孔(0.54 nm);作为超级电容器电极材料,UCN-0.15-220-850电极在电流密度1.0 A g⁻¹时的比电容为206 F g⁻¹,经过5000次循环充放电后其比电容衰减率仅为2.4%,表现出优秀的电化学循环稳定性。此外,当电流密度增加至50 A g⁻¹时比电容仍保持在135 F g⁻¹,表明其在超大电流密度下仍具有良好的双电层电容特性。超微孔碳纳米粒子/微球(UCNs/UCMs)作为一种新型碳材料,克服了传统微孔碳材料不能在大电流下充放电的缺陷,在超级电容器电

极材料方面必将展现出极其广阔的应用前景。

1.4 功能化碳材料

通常来说,碳材料表面呈现疏水特性,使得其在水系电解液中有些孔无法或很难被电解液润湿,从而降低了电化学性能。因此在碳材料表面引入特殊官能团或者杂原子(如N, O, P, S, B等)已成为一种常见的提高碳材料电化学性能的方法^[68~72]。特殊官能基团或者杂原子的引入可以在维持碳材料本身的优良性能的基础上增加其亲水性、导电性和表面法拉第反应位点。在碳材料中引入氮元素可以实现碳材料的氮功能化,实现氮功能化主要有两种方法,即原位合成法和后处理法。原位合成法是指通过碳化不同的含氮前驱体制备含氮碳材料,包括聚苯胺、聚吡咯^[73]、聚丙烯腈^[74]、三聚氰胺类似物^[75]和含氮离子液体^[76,77]等;而后处理法是指通过氨、尿素或氮等离子体^[78]处理多孔碳材料制备含氮碳材料。在材料中引入的氮元素分为两类:化学氮和结构氮,其中化学氮主要以氨基和亚硝酰基等官能团的形式存在;而结构氮主要以吡咯型氮、嘧啶型氮和石墨型氮等形式存在^[79]。通常后处理法引入的是化学氮,该法引入的氮元素含量有限且分布不均匀,其主要位于碳材料的边缘或者缺陷上,只能局部改变碳材料的性质,而且在处理过程中会产生有毒气体,对环境造成危害。而原位法引入的是结构氮,该法直接利用含氮碳源前驱体,步骤更为简单,可以在分子水平上对产物的组成进行有效控制,使得氮元素均匀分布在材料中,从整体上提高材料的导电性和化学稳定性^[80]。因此,原位合成法是目前更为常用的氮功能化的方法。Xu等人^[81]通过含氮有机盐的直接碳化制备掺氮多孔碳材料,所得碳材料的比表面积为408~1171 m² g⁻¹,

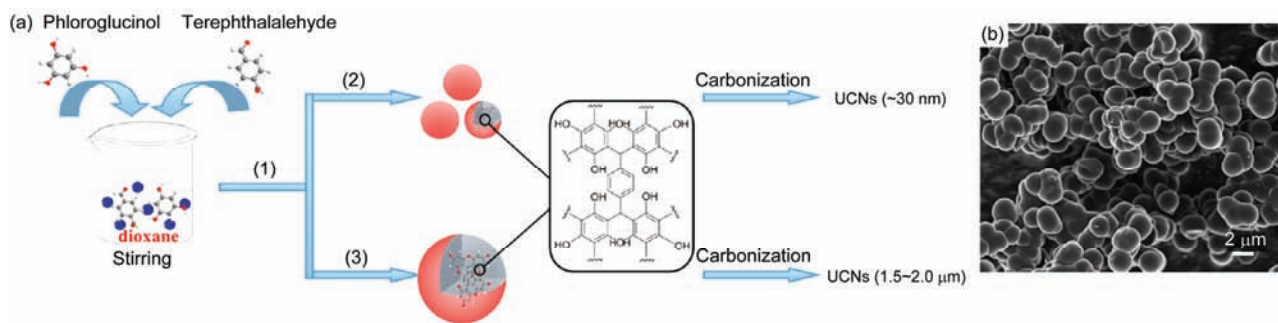


图6 (网络版彩色)超微孔碳的合成过程示意图(a)和SEM图像(b)^[67]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the formation process and (b) SEM images of ultramicroporous carbons^[67]

含氮量为1.02%~8.59%(原子百分比),作为超级电容器电极材料时在电流密度为 20 A g^{-1} 时的比电容高达 188 F g^{-1} . Sun等人^[82]选用葡萄糖为碳源、三聚氰胺为氮源,采用硬模板法直接合成含氮多孔石墨碳材料,其比表面高达 $1027\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,含氮量为7.72%(质量百分比),在 1 A g^{-1} 电流密度下的比电容为 293 F g^{-1} ;在有机电解液中的能量密度和功率密度分别为 47.5 和 10.5 Wh k g^{-1} .

本课题组^[83]首次选用间苯二胺为碳源和氮源,利用间苯二胺和对苯二甲醛在醋酸催化作用下发生席夫碱反应,制备一种新型的含氮微孔有机聚合物,经碳化后直接得到氮功能化的微孔碳纳米粒子(N-MCNs). 图7(a)基于席夫碱反应的N-MCNs合成过程示意图. 典型样品N-MCN_{4,850}展现出极高的比表面积($1756\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)、较大的孔体积($1.01\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$)和丰富的微孔分布(图7(b)); X射线光电子能谱(XPS)和元素分析表明,样品N-MCN_{4,850}含有2.21%(质量百分数)的氮元素;作为超级电容器电极材料,样品N-MCN_{4,850}不仅在低电流密度下具有极高的比电容(在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比电容为 391 F g^{-1}),而且在超高电流密度下仍保持高的比电容,例如在 100 A g^{-1} 电流密度下比电容为 145 F g^{-1} ,展现出超高倍率充放电性能. 经5000次循环充放电后其电容衰减率仅为2%(图7(c)),因

此,该氮功能化微孔碳纳米粒子可作为大容量高功率密度超级电容器的理想电极材料.

本课题组^[84]还利用1,5-萘二胺为碳源和氮源,在过硫酸铵作用下合成了含氮碳微球(NCMs),合成过程如图8所示. 典型的含氮碳微球样品NCM-700的比表面积为 $403\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,含氮量为5.94%(原子百分比),微球直径为 $0.2\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$;作为超级电容器电极材料,在 1 A g^{-1} 电流密度时的比电容为 228 F g^{-1} ,经5000次充放电循环后比电容保持率为86%,展现出良好的循环稳定性. 综上所述,诸如以上两种原位氮功能化的方法,无需附加模板和后续化学活化,操作简易可行,为制备满足实际应用需求的大容量高功率密度超级电容器电极材料提供了可靠而有效的解决方案.

1.5 多孔碳复合材料

基于所用电极材料的不同,超级电容器可分为两种类型:(1) 高比表面积、惰性及导电材料. 这些材料通过电荷在电极和电解液表面的聚集和分离进行存储和释放能量如碳材料;(2) 通过材料表面上的快速、可逆的氧化还原反应存储和释放能量(即赝电容)的氧化还原活性材料,如过渡金属氧化物. 与碳材料相比,金属氧化物可以为电化学超级电容器提供更高的能量密度,然而,金属氧化物自身存在的弱电导

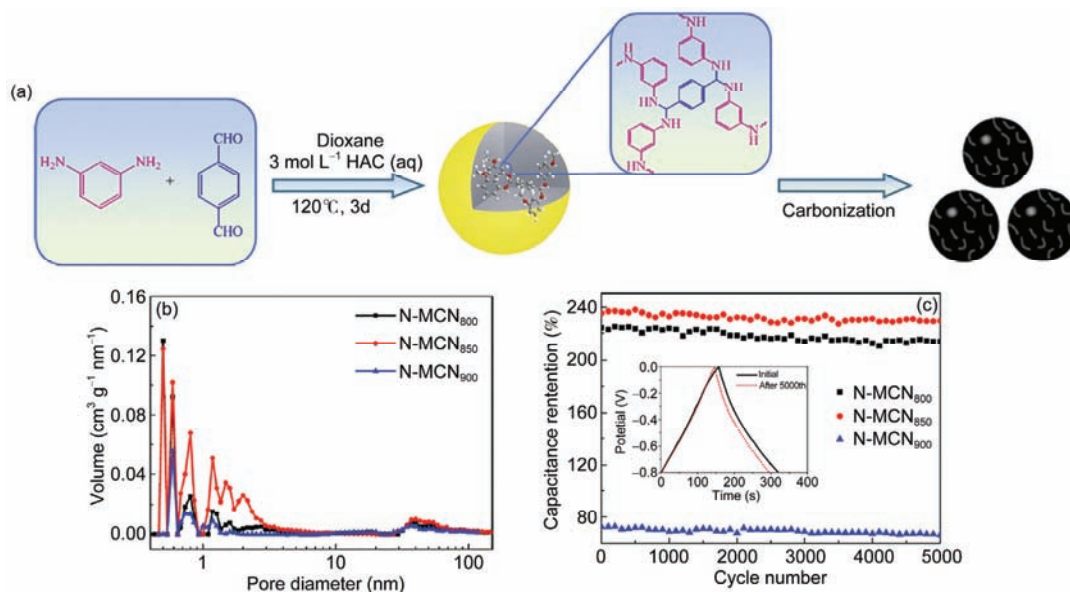


图7 (网络版彩色)(a)基于席夫碱反应的N-MCNs合成过程示意图; (b) N-MCNs的孔径分布曲线; (c) N-MCNs电极在 2.0 A g^{-1} 时的恒流充放电曲线及其循环稳定性^[83]

Figure 7 (Color online) (a) Schematic illustration of the formation process. (b) Pore size distribution of N-MCNs. (c) Cycling stability of N-MCNs electrode at 2 A g^{-1} over 5000 cycles^[83]

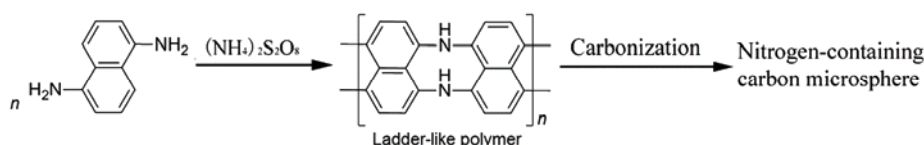


图8 氮功能化碳微球的制备过程示意图^[84]

Figure 8 The schematic synthesis of nitrogen-containing carbon microspheres^[84]

性使得其实际比电容远远小于其理论比电容。为了提高金属氧化物的比电容性能,人们将研究重点集中在导电材料与金属氧化物的复合材料的制备研究。这类电极材料主要有两种制备方法:(1)直接通过纳米制造技术制备,即将金属氧化物薄膜直接涂层在三维电导纳米材料上,如金属(Ni^[85], Mn^[86])、半导体材料(Co₃O₄^[87], ZnO^[88])、导电聚合物(聚吡咯^[89]、聚苯胺^[90]、聚噻吩^[91])和三维石墨烯^[75]。虽然此类电极材料能够表现出高比电容,但制备工艺复杂,活性材料量低(通常低于0.5 mg cm⁻²);(2)将金属氧化物负载在粉末碳材料上获得粉末电极材料。这类粉末电极材料中的活性材料的含量明显增加,从而显著提高了整个电极材料的能量密度。结合工业化生产的简易性, MnO₂/C, NiO/C等粉末电极材料有着广泛而深远的应用前景。近年来,研究者都致力于MnO₂/C, NiO/C复合材料的制备研究。Lu等人^[92]使用模板电化学沉积法制备得到中空网络结构的三维NiO/C复合材料,该复合材料作为超级电容器电极在1 mol L⁻¹ KOH电解液中,电流密度为2.5 A g⁻¹时的比电容值高达572.5 F g⁻¹,但该方法步骤繁琐,制备过程复杂。本课题组^[93]通过乳液-水热-活化及NiO负载方法制备负载NiO的介孔碳微球复合材料Ni-AMCMs。Ni-AMCMs表现出高比表面积(1096 m² g⁻¹),具有均一的介孔(4.0 nm)及0.5~1.0 μm的规则微球形貌(图9(a))等优点。当Ni源与AMCMs的质量比达0.02时,制备的Ni(0.02)-AMCMs作为超级电容器电极,在6 mol L⁻¹ KOH电解液中,电流密度为1.0 A g⁻¹时的比电容达361 F g⁻¹,展现出相当好的电化学性能。也有一些研究者致力于MnO₂/C复合材料的制备与性能研究, Mao等人^[95]将不同形貌的纳米结构MnO₂负载在石墨烯上得到MnO₂(N-Mn)/GTR复合材料。其中, N-Mn/GTR13作超级电容器电极材料在0.1 mol L⁻¹ K₂SO₄电解液中,电流密度为0.2 A g⁻¹时的比电容值高达280 F g⁻¹。Feng等人^[96]使用一步水热法通过改变锰源的含量制备得到新型花瓣状MnO₂纳米片/石墨烯复合

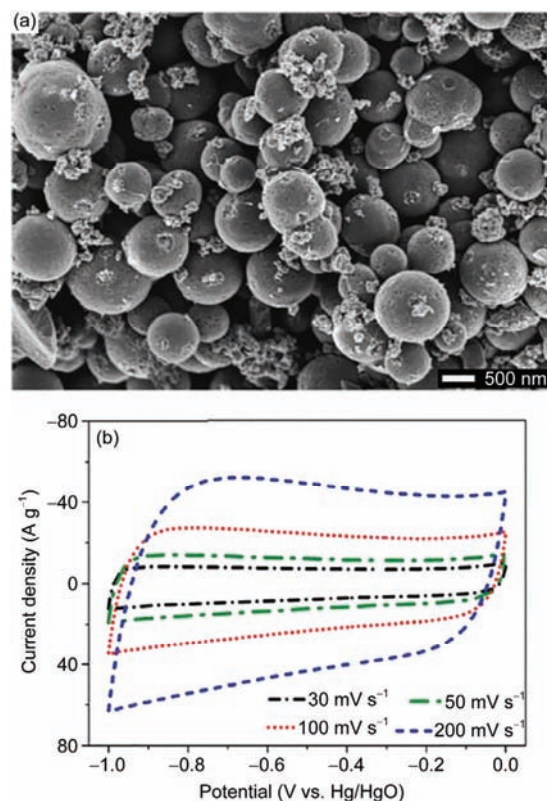


图9 (网络版彩色)(a) Ni/C复合材料的SEM图^[93]; (b) MnO₂/C的循环伏安曲线^[94]

Figure 9 (Color online) (a) SEM images of Ni/C composite material^[93] and (b) CV curves of MnO₂/C^[94]

物,该复合材料电极在1 mol L⁻¹ Na₂SO₄电解液中,扫速为1.0 mV s⁻¹时的比电容高达516.8 F g⁻¹。Kiani等人^[97]将MnO₂负载在有序介孔碳(CMK-3)基质上制备了MnO₂/CMK-3。MnO₂/CMK-3作为超级电容器电极在0.5 mol L⁻¹ Na₂SO₄电解液中,电流密度为1.0 A g⁻¹时的比电容高达640 F g⁻¹。近年来,本课题组也制备了金属氧化物负载碳材料的复合材料。例如,将MnO₂负载在部分石墨烯结构的多孔碳微球上得到MnO₂/C复合材料^[94]。首先,通过水热-乳液聚合反应和活化法制备的碳微球的孔洞中引入硝酸锰盐,经水热处理得到无定型MnO₂。制得的MnO₂/C的比表面

积高达 $1135\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$,且有规则球貌(粒径约 $0.5\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$),这些都有利于离子的快速传输及快速充放电,从而提高其作为超级电容器电极材料的电化学性能(图9(b)).当电流密度为 1.0 A g^{-1} 时, MnO_2/C 电极在 $6\text{ mol L}^{-1}\text{ KOH}$ 电解液中的比电容达到 459 F g^{-1} .

此外,还开展了多孔碳作为锂离子电池复合负极材料的研究.硅、锆在循环脱嵌锂过程中容易产生严重的体积膨胀和机械损伤,导致其循环性能很差^[98],而多孔碳具有良好的电子导电性和循环稳定性,因此,本课题组^[99]通过正硅酸乙酯的水解和缩聚反应,反应产物 SiO_2 与十六烷基三甲基溴化铵的静电作用,再经水热、碳化及镁热还原反应,制备了介孔碳包覆Si纳米粒子的 $\text{Si}@\text{C}$ 介孔复合微球.该微球作为锂离子电池的负极材料,在 50 mA g^{-1} 时经100次循环充放电后的充电和放电比容量为1038和1053 mAh g^{-1} ,在保持高比电容量的同时,大幅提高了其电化学循环稳定性.制备的 $\text{Ge}@\text{C}$ 介孔复合微球在 50 mA g^{-1} 时经100次循环后的充电和放电比容量分别为1077和1099 mAh g^{-1} ,表现出非常优异的循环充放电稳定性^[100].

2 结论与展望

在各类能量存储器件中,超级电容器是一种新兴的绿色储能元件,在便携式电子产品、电动汽车和可再生能源等领域具有极其广阔的应用前景.但是,

超级电容器的能量密度远远低于二次电池,大幅限制了其作为动力电源系统的应用.电极材料是影响超级电容器储能性能的关键因素,超级电容器若要同时满足高能量密度和功率密度的需求,所用的电极材料必须具有比电容高、比表面积大、导电率高、循环寿命长和成本低等特点.目前超级电容器最常用的电极材料仍然是碳基材料,而且活性碳基超级电容器已经商业化,但其无法满足脉冲大电流充放电要求.多孔碳具有制备简捷和成本低廉的优点,容易实现对其结构控制,从而可以设计合成出高能量密度和倍率性能以及长循环寿命的用于超级电容器的多孔碳电极材料.因此,电化学性能高的低成本多孔碳材料的设计与可控合成研究仍将是该领域一个重要研究方向.超级电容器电化学性能的影响因素还有电解液和超级电容器结构等.对于对称型超级电容器,具有大比表面积、可控孔径分布多孔碳材料的宏量制备,以及高分解电压电解液的开发尤为重要;非对称型超级电容器具有较高的能量密度,特别是锂离子混合型超级电容器,其能量密度已接近锂离子电池,但其在大电流充放电过程中容量衰减比较显著,因此,满足实际应用中对储能器件的高功率和能量密度要求的非对称型超级电容器使用的新型电极材料的制备和应用研究,必将是能量存储与转化领域中的又一个重要的研究方向.

参考文献

- Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 2014, 343: 1210–1211
- Kötz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2483–2498
- Yang Z, Ren J, Zhang Z, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chem Rev*, 2015, 115: 5159–5223
- Wei W F, Cui X W, Chen W X, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1697–1721
- Nam K W, Kim K B. A study of the preparation of NiO_x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: 346–354
- Miller J M, Dunn B, Tran T D, et al. Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 309–311
- Lee H Y, Goodenough J B. Ideal supercapacitor behavior of amorphous $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in potassium chloride (KCl) aqueous solution. *J Solid State Chem*, 1999, 148: 81–84
- Sharma R K, Rastogi A C, Desu S B. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 268–272
- Shown I, Ganguly A, Chen L C, et al. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. *Energy Sci Eng*, 2015, 3: 2–26
- Wang Y, Xia Y. Recent progress in supercapacitors: From materials design to system construction. *Adv Mater*, 2013, 25: 5336–5342
- McCreery R L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem Rev*, 2008, 108: 2646–2687
- Mayer S, Pekala R, Kaschmitter J. The aerocapacitor: An electrochemical double-layer energy-storage device. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 446–451

- 13 Zhu J, Yang X, Fu Z, et al. Fabrication of ultra-low density, high surface area carbon aerogels and their application in supercapacitors. *Mater Sci Forum*, 2016, 852: 1349–1355
- 14 Futaba D N, Hata K, Yamada T, et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes. *Nat Mater*, 2006, 5: 987–994
- 15 Zhang H, Cao G, Wang Z, et al. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1056–1059
- 16 Huang Y, Liang J, Chen Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. *Small*, 2012, 8: 1805–1834
- 17 Zhang K, Mao L, Zhang L L, et al. Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7302–7307
- 18 Zhao Y, Liu J, Hu Y, et al. Highly compression-tolerant supercapacitor based on polypyrrole-mediated graphene foam electrodes. *Adv Mater*, 2013, 25: 591–595
- 19 Gao W, Wan Y, Dou Y, et al. Synthesis of partially graphitic ordered mesoporous carbons with high surface areas. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 115–123
- 20 Yan Y, Cheng Q, Zhu Z, et al. Controlled synthesis of hierarchical polyaniline nanowires/ordered bimodal mesoporous carbon nanocomposites with high surface area for supercapacitor electrodes. *J Power Sources*, 2013, 240: 544–550
- 21 Ren J, Li L, Chen C, et al. Twisting carbon nanotube fibers for both wire-shaped micro-supercapacitor and micro-battery. *Adv Mater*, 2013, 25: 1155–1159
- 22 Lv T, Yao Y, Li N, et al. Highly stretchable supercapacitors based on aligned carbon nanotube/molybdenum disulfide composites. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9191–9195
- 23 Li X, Zhao T, Wang K, et al. Directly drawing self-assembled, porous, and monolithic graphene fiber from chemical vapor deposition grown graphene film and its electrochemical properties. *Langmuir*, 2011, 27: 12164–12171
- 24 Pech D, Brunet M, Durou H, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 651–654
- 25 Chien H C, Cheng W Y, Wang Y H, et al. Ultrahigh specific capacitances for supercapacitors achieved by nickel cobaltite/carbon aerogel composites. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 5038–5043
- 26 Xie K, Qin X, Wang X, et al. Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 347–352
- 27 Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1113–1132
- 28 Li Y, Fu Z Y, Su B L. Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4634–4667
- 29 Vu A, Qian Y, Stein A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries—How to prepare them and what makes them special. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1056–1085
- 30 Jiang H, Lee P S, Li C. 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 41–53
- 31 Wei S, Zhang H, Huang Y, et al. Pig bone derived hierarchical porous carbon and its enhanced cycling performance of lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 736–740
- 32 Han Y, Dong X, Zhang C, et al. Easy synthesis of honeycomb hierarchical porous carbon and its capacitive performance. *J Power Sources*, 2013, 227: 118–122
- 33 Li H, Yuan D, Tang C, et al. Lignin-derived interconnected hierarchical porous carbon monolith with large areal/volumetric capacitances for supercapacitor. *Carbon*, 2016, 100: 151–157
- 34 Qie L, Chen W, Xu H, et al. Synthesis of functionalized 3D hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2497–2504
- 35 Tripathi P K, Liu M, Zhao Y, et al. Enlargement of uniform micropores in hierarchically ordered micro-mesoporous carbon for high level decontamination of bisphenol A. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8534–8544
- 36 Zhang P, Yuan J, Fellingner T P, et al. Improving hydrothermal carbonization by using poly(ionic liquid)s. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6028–6032
- 37 Qian D, Lei C, Hao G P, et al. Synthesis of hierarchical porous carbon monoliths with incorporated metal-organic frameworks for enhancing volumetric based CO₂ capture capability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6125–6132
- 38 Dutta S, Bhaumik A, Wu K C W. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: Effect of interconnected pores on energy applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3574–3592
- 39 Lv Y, Gan L, Liu M, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. *J Power Sources*, 2012, 209: 152–157
- 40 Wickramaratne N P, Xu J, Wang M, et al. Nitrogen enriched porous carbon spheres: Attractive materials for supercapacitor electrodes

- p>and CO
- ₂
- adsorption.
- Chem Mater*
- , 2014, 26: 2820–2828
- 41 Guo C X, Li C M. A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4504–4507
 - 42 Zhou D D, Liu H J, Wang Y G, et al. Ordered mesoporous/microporous carbon sphere arrays derived from chlorination of mesoporous TiC/C composite and their application for supercapacitors. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1937–1943
 - 43 Fan Y, Liu P F, Huang Z Y, et al. Porous hollow carbon spheres for electrode material of supercapacitors and support material of dendritic Pt electrocatalyst. *J Power Sources*, 2015, 280: 30–38
 - 44 Lei Z, Christov N, Zhang L L, et al. Mesoporous carbon nanospheres with an excellent electrocapacitive performance. *J Mater Chem*, 2011, 21: 2274–2281
 - 45 Choma J, Jamiola D, Augustynek K, et al. New opportunities in Stöber synthesis: Preparation of microporous and mesoporous carbon spheres. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12636–12642
 - 46 Xu Z, Guo Q. A simple method to prepare monodisperse and size-tunable carbon nanospheres from phenolic resin. *Carbon*, 2013, 52: 464–467
 - 47 Choma J, Fahrenholz W, Jamiola D, et al. Development of mesoporosity in carbon spheres obtained by Stöber method. *Micropor Mesopor Mat*, 2014, 185: 197–203
 - 48 Fang Y, Gu D, Zou Y, et al. A low-concentration hydrothermal synthesis of biocompatible ordered mesoporous carbon nanospheres with tunable and uniform size. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 7987–7991
 - 49 Qiao Z A, Guo B, Binder A J, et al. Controlled synthesis of mesoporous carbon nanostructures via a “silica-assisted” strategy. *Nano Lett*, 2012, 13: 207–212
 - 50 Li Q, Jiang R, Dou Y, et al. Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor. *Carbon*, 2011, 49: 1248–1257
 - 51 Xiong W, Liu M, Gan L, et al. A novel synthesis of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes. *J Power Sources*, 2011, 196: 10461–10464
 - 52 Qian J, Liu M, Gan L, et al. A seeded synthetic strategy for uniform polymer and carbon nanospheres with tunable sizes for high performance electrochemical energy storage. *Chem Commun*, 2013, 49: 3043–3045
 - 53 Ma X, Liu M, Gan L, et al. Synthesis of micro-and mesoporous carbon spheres for supercapacitor electrode. *J Solid State Electr*, 2013, 17: 2293–2301
 - 54 Ma X, Gan L, Liu M, et al. Mesoporous size controllable carbon microspheres and their electrochemical performances for supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8407–8415
 - 55 Liu M, Qian J, Zhao Y, et al. Core-shell ultramicroporous@microporous carbon nanospheres as advanced supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11517–11526
 - 56 Xu S, Liang L, Li B, et al. Research progress on microporous organic polymers. *Prog Chem*, 2011, 23: 2085–2094
 - 57 Li B, Guan Z, Yang X, et al. Multifunctional microporous organic polymers. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11930–11939
 - 58 Dawson R, Stöckel E, Holst J R, et al. Microporous organic polymers for carbon dioxide capture. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4239–4245
 - 59 Jin Y, Voss B A, Jin A, et al. Highly CO₂-selective organic molecular cages: What determines the CO₂ selectivity. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6650–6658
 - 60 Wu H, Thibault C G, Wang H, et al. Effect of temperature on hydrogen and carbon dioxide adsorption hysteresis in an ultramicroporous MOF. *Micropor Mesopor Mat*, 2016, 219: 186–189
 - 61 Sekizkardes A K. An ultra-microporous organic polymer for high performance carbon dioxide capture and separation. *Chem Commun*, 2015, 51: 13393–13396
 - 62 Li X, Wei B. Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2013, 2: 159–173
 - 63 Dubal D, Ayyad O, Ruiz V, et al. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1777–1790
 - 64 Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828
 - 65 Lorrmann V, Reichenauer G, Weber C, et al. Electrochemical double-layer charging of ultramicroporous synthetic carbons in aqueous electrolytes. *Electrochim Acta*, 2012, 86: 232–240
 - 66 Xu B, Hou S, Duan H, et al. Ultramicroporous carbon as electrode material for supercapacitors. *J Power Sources*, 2013, 228: 193–197
 - 67 Zhao Y, Liu M, Gan L, et al. Ultramicroporous carbon nanoparticles for the high-performance electrical double-layer capacitor electrode. *Energy Fuel*, 2014, 28: 1561–1568
 - 68 Kurniawan A, Ong L, Kurniawan F, et al. Easy approach to synthesize N/P/K co-doped porous carbon microfibers from cane molasses as

- a high performance supercapacitor electrode material. *RSC Adv*, 2014, 4: 34739–34750
- 69 Luo H, Liu Z, Chao L, et al. Synthesis of hierarchical porous N-doped sandwich-type carbon composites as high-performance supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3667–3675
 - 70 Si W, Zhou J, Zhang S, et al. Tunable N-doped or dual N, S-doped activated hydrothermal carbons derived from human hair and glucose for supercapacitor applications. *Electrochim Acta*, 2013, 107: 397–405
 - 71 Ramasahayam S K, Nasini U B, Shaikh A U, et al. Novel tannin-based Si, P co-doped carbon for supercapacitor applications. *J. Power Sources*, 2015, 275: 835–844
 - 72 Ling Z, Wang G, Zhang M, et al. Boric acid-mediated B,N-codoped chitosan-derived porous carbons with a high surface area and greatly improved supercapacitor performance. *Nanoscale*, 2015, 7: 5120–5125
 - 73 Ghenaatian H, Mousavi M, Rahmanifar M. High performance hybrid supercapacitor based on twonanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers. *Electrochim Acta*, 2012, 78: 212–222
 - 74 Zhong M, Kim E K, McGann J P, et al. Electrochemically active nitrogen-enriched nanocarbons with well-defined morphology synthesized by pyrolysis of self-assembled block copolymer. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14846–14857
 - 75 Wen Z, Wang X, Mao S, et al. Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. *Adv Mater*, 2012, 24: 5610–5616
 - 76 Guo D C, Mi J, Hao G P, et al. Ionic liquid $C_{16}mimBF_4$ assisted synthesis of poly(benzoxazine-co-resol)-based hierarchically porous carbons with superior performance in supercapacitors. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 652–659
 - 77 Zhang S, Mandai T, Ueno K, et al. Hydrogen-bonding supramolecular protic salt as an “all-in-one” precursor for nitrogen-doped mesoporous carbons for CO_2 adsorption. *Nano Energy*, 2015, 13: 376–386
 - 78 Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett*, 2011, 11: 2472–2477
 - 79 Wood K N, O’Hayre R, Pylypenko S. Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1212–1249
 - 80 Shen W, Fan W. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 999–1013
 - 81 Xu B, Zheng D, Jia M, et al. Nitrogen-doped porous carbon simply prepared by pyrolyzing a nitrogen-containing organic salt for supercapacitors. *Electrochim Acta*, 2013, 98: 176–182
 - 82 Sun L, Tian C, Fu Y, et al. Nitrogen-doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors. *Chem Eur J*, 2014, 20: 564–574
 - 83 Zhao Y, Liu M, Deng X, et al. Nitrogen-functionalized microporous carbon nanoparticles for high performance supercapacitor electrode. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 448–455
 - 84 Zhu D, Wang Y, Gan L, et al. Nitrogen-containing carbon microspheres for supercapacitor electrodes. *Electrochim Acta*, 2015, 158: 166–174
 - 85 Ho C L, Wu M S. Manganese oxide nanowires grown on ordered macroporous conductive nickel scaffold for high-performance supercapacitors. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 22068–22074
 - 86 Li Q, Wang Z L, Li G R, et al. Design and synthesis of $MnO_2/Mn/MnO_2$ sandwich-structured nanotube arrays with high supercapacitive performance for electrochemical energy storage. *Nano Lett*, 2012, 12: 3803–3807
 - 87 Liu J, Jiang J, Cheng C, et al. Co_3O_4 nanowire@ MnO_2 ultrathin nanosheet core/shell arrays: A new class of high-performance pseudocapacitive materials. *Adv Mater*, 2011, 23: 2076–2081
 - 88 He Y B, Li G R, Wang Z L, et al. Single-crystal ZnO nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites: Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1288–1292
 - 89 Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. Rational synthesis of MnO_2 /conducting polypyrrole@carbon nanofiber triaxial nano-cables for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16943–16949
 - 90 Jiang H, Ma J, Li C. Polyaniline- MnO_2 coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16939–16942
 - 91 Liu R, Lee S B. MnO_2 /poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2942–2943
 - 92 Lu X F, Lin J, Huang Z X, et al. Three-dimensional nickel oxide@carbon hollow hybrid networks with enhanced performance for electrochemical energy storage. *Electrochim Acta*, 2015, 161: 236–244
 - 93 Liu M, Gan L, Xiong W, et al. Nickel-doped activated mesoporous carbon microspheres with partially graphitic structure for supercapacitors. *Energy Fuel*, 2013, 27: 1168–1173
 - 94 Liu M, Gan L, Xiong W, et al. Development of MnO_2 /porous carbon microspheres with a partially graphitic structure for high performance

- supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2555–2562
- 95 Mao L, Zhang K, Chan H S O, et al. Nanostructured MnO_2 /graphene composites for supercapacitor electrodes: The effect of morphology, crystallinity and composition. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1845–1851
- 96 Feng X, Yan Z, Chen N, et al. The synthesis of shape-controlled MnO_2 /graphene composites via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12818–12825
- 97 Kiani M, Khani H, Mohammadi N. MnO_2 /ordered mesoporous carbon nanocomposite for electrochemical supercapacitor. *J Solid State Electr*, 2014, 18: 1117–1125
- 98 Zhou L, Zhao D, Lou X W. Double-shelled CoMn_2O_4 hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24: 745–748
- 99 Ma X, Liu M, Gan L, et al. Novel mesoporous Si@C microspheres as anodes for lithium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 4135–4142
- 100 Liu M, Ma X, Gan L, et al. A facile synthesis of a novel mesoporous Ge@C sphere anode with stable and high capacity for lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17107–17114

Summary for “多孔碳材料的设计合成及其在能源存储与转换领域中的应用”

Porous carbon materials: Design, synthesis and applications in energy storage and conversion devices

LIU MingXian, MIAO Ling, LU WenJing, ZHU DaZhang, XU ZiJie, GAN LiHua* & CHEN LongWu

Shanghai Key Lab of Chemical Assessment and Sustainability, School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

* Corresponding author, E-mail: ganlh@tongji.edu.cn

The dramatic environmental pollution and energy shortages have spurred internationally unprecedented interest in developing new energy technologies. Supercapacitors have emerged as a new class of green electrochemical devices for energy conversion and storage and are promising candidates for extensive applications. As a key component of supercapacitors, electrode materials are a crucial factor to the electrochemical performance based on its properties including surface area, pore structure, conductivity and surface functionalization. The well-designed synthesis strategies and conditions are usually fatal to tailor four mentioned properties. Due to the advantages of low cost, high specific surface area and conductivity, controllable microstructure, easy surface functionalization, remarkable chemical stability and outstanding electrolyte ion accessibility, porous carbon materials tailored through well-designed synthesis strategies and conditions, exhibit high energy density and power density as well as superb electrochemical cycling stability. In this review, we firstly provide a brief description of energy storage mechanisms for different types of electrode materials, followed by a comprehensive overview of recent advances in development of different carbon-based materials with activated carbon, carbon aerogels, carbon fiber, mesoporous carbon, carbon nanotube and graphene. Then we state the key parameters to evaluate the electrochemical properties, such as specific capacitance, energy density and power density, and also discuss the relationship between the influence parameters (e.g. surface area, pore structure, conductivity, and surface properties) and enhanced performances. Further, according to the research work of our group, we present a summary on the design, synthesis and applications in energy conversion and storage based on porous carbon materials, including carbons with different pore distributions (hierarchical porous carbon, porous carbon sphere, ultramicroporous carbon), functionalized porous carbon and porous carbon composite materials. In terms of carbons with different pore distributions, we list some characteristic synthetic methods (e.g. the self-template strategy for banana-peel-derived hierarchical porous carbon foams, the seeded synthetic strategy for phenolic-resin-derived porous carbon nanospheres and the solvothermal method for phloroglucinol-terephthalaldehyde-derived ultramicroporous carbon nanoparticles), which can be concluded that micropores (especially ultramicropores) are electrochemically available for electrolyte ions because the solvation shell is squeezed through the pores less than the solvated ion size and such distortion reduces distance between the electrode surface and the ion center, while mesopores offer highly efficient pore channels for ion penetration and transport. In terms of functionalized porous carbon, we adopt the *in situ* synthesis approach to prepare nitrogen-doped carbons (e.g. poly(1, 5-diaminonaphthalene)-derived nitrogen-containing carbon microspheres and phenylenediamine-terephthalaldehyde-derived nitrogen-functionalized microporous carbon nanoparticles), which demonstrate that heteroatom doping, on the one hand, increases the surface wettability in the aqueous electrolyte to improve the mass transfer efficiency, and on the other hand, endows additional pseudocapacitance for the electrode. In terms of porous carbon composite materials, we combine carbon-based materials with pseudocapacitive metal oxides (e.g. NiO and MnO₂) for achieving high-performance supercapacitors, which is a wise choice to increase the energy density without sacrificing the high power capability. These strategies and methods provide new ideas to simple and highly efficient design of porous carbon materials and may be extendable to other systems such as metal or metal oxide materials. Additionally, the future trend of carbon based electrode materials for energy conversion and storage device is discussed. There are extensive applications outside the area of high-rate electrochemical energy storage, such as drug delivery, photonic crystals, adsorption and separation, and catalysis.

porous carbon, synthesis, energy-storage material, supercapacitor, electrochemical performance

doi: 10.1360/N972016-00895