Journal of Electrochemistry

Volume 21 Issue 6 Special Issue of Electrochemistry of Carbon Nanomaterials (Editor: Professor CHEN Wei)

2015-12-23

Applications of Carbon Materials in Electrochemical Energy Storage

Ji LIANG

Lei WEN

Hui-ming CHENG

Feng LI

Advanced Carbon Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;, fli@imr.ac.cn

Recommended Citation

Ji LIANG, Lei WEN, Hui-ming CHENG, Feng LI. Applications of Carbon Materials in Electrochemical Energy Storage[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(6): 505-517. DOI: 10.13208/j.electrochem.150845 Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss6/2

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150845

Cite this: J. Electrochem. 2015, 21(6): 505-517

Artical ID:1006-3471(2015)06-0505-13 Http://electrochem.xmu.edu.cn

碳材料在电化学储能中的应用

梁 骥,闻 雷,成会明,李 峰*

(中国科学院金属研究所先进炭材料研究部,辽宁沈阳110016)

摘要:电化学储能材料是电化学储能器件发展及性能提高的关键之一.碳材料在各种电化学储能体系中都起到 了极为重要的作用,特别是近期出现的各类新型碳材料为电化学储能的发展带来了新动力,并展现了广阔的应用 前景.本文综述了碳材料,特别是以碳纳米管和石墨烯为代表的纳米碳材料,在典型电化学储能器件(锂离子/钠离 子电池、超级电容器和锂硫电池等)、柔性电化学储能和电化学催化等领域的研究进展,并对碳材料在这些领域的 应用前景进行了展望.

关键词:碳材料;电化学;储能;催化;锂硫;氧还原 中图分类号:O646

交通、信息等领域的高速发展,对具有高能量/ 功率密度、长寿命、安全、廉价以及环境友好等特 性的电化学储能器件提出了愈加迫切的需求.为 实现电化学储能器件的快速充放电,需提高其功 率密度;为增强续航能力,需提高其能量密度;为 延长使用寿命,需提高其循环性能;为实现便携 性,需轻、薄、可弯折等特性,而影响这些性能的根 本因素在于电化学储能材料(电极材料)的特性. 因此,研究开发高性能、低成本的电极材料是电化 学储能器件研发工作的核心.

目前,高性能电极材料已成为材料和电化学 储能应用研究领域的热点,而针对未来的电池系 统,如锂硫电池和柔性电池等,电极材料的研究具 有更大的科学意义和应用潜力,并受到了广泛关 注.然而电化学储能体系十分复杂,诸多热力学和 动力学行为(包括化学、物理、力学等行为)在电化 学过程中于不同尺度同时发生,这些行为与电极 材料的结构和性质密切相关,但由于研究手段的 制约,人们对这些行为的认识并不深入.尽管对于 电化学储能的材料和器件的研究已经取得较大进 展,但迄今尚未取得根本性的突破,目前的电化学 储能材料难以满足未来新型电子器件的要求^{II}. 文献标识码:A

碳材料具有结构多样、表面状态丰富、可调控 性强、化学稳定性好等优点,同时具有优异的电输 运特性和高活性表面,长久以来一直是各类电化 学储能器件的理想材料,同时也是电化学储能体 系中的关键组分,以活性物质、导电剂、包覆层、柔 性基体、电催化剂(载体)等多种形式应用于电化 学储能器件/体系中并发挥重要作用.特别是以碳 纳米管和石墨烯为代表的新型碳纳米材料,具有 优异的导电性、高比表面积和可构建三维网络结 构的特点,在电化学储能领域表现出巨大的应用 潜力,近年来得到了快速发展^[2].

1 碳材料概述

碳材料的发展不断给科学和研究拓展新的领 域并带来新的方向.从上个世纪发现的富勒烯、碳 纳米管到近期出现的石墨烯和石墨炔一直被广大 研究人员和产业部门所关注,形成了持续热点.碳 元素在自然界中广泛存在,具有构成物质多样性、 特异性特点.作为单质,碳原子可由 sp¹、sp²、sp³三 种杂化方式形成结构和性质完全不同的固体.其 中,sp²杂化的碳原子构成的碳质材料形式最为多 样,新型碳材料基本都是以 sp²杂化为主.

sp²杂化的碳材料由石墨片层或石墨微晶构

收稿日期: 2015-09-11,修订日期: 2015-11-04 * 通讯作者, Tel: (86-24)83970065, E-mail: fli@imr.ac.cn 沈阳材料科学国家 (联合)实验室葛庭燧奖研金项目、科技部国家重大科技研究计划项目 (No. 2011CB932604, 2014CB932402)、国家自然科学基金(No. 51221264, No. 51525206, No. 51172239, No. 51372253, No. U14012436)、中国科学院 战略性科技先导专项(No. XDA01020304)和重点部署项目(No. KGZD-EW-T06)资助

成.sp²杂化碳原子形成以六元环为基本单元的单 层碳原子片层,片层直接弯曲并拼合形成一维碳 纳米管.单层或少层堆叠形成二维石墨烯,而多层 堆叠则形成三维石墨晶体 (图1)³³.每种碳纳米材 料也具有多种不同结构,如碳纳米管分为单壁碳 纳米管和多壁碳纳米管两种,是分别由单层和多 层石墨烯卷曲而成的中空管状碳材料.当石墨片 层中存在一定数量五元碳环时,石墨片层就会发 生弯曲,当五元环数量较多时,则可能形成封闭碳 结构,如存在12个五元环时会形成零维富勒烯纳 米球.

各种 sp²杂化的碳材料构筑的纳米级微观导 电网络可作为电化学反应的活性位,同时该网络 又可高效传质并导电,是实现高效电化学储能的 关键组分,形成的宏观材料则具有较大的比表面 积、极佳的电化学稳定性和力学性能,同时碳材料 资源丰富、价格低,已成为重要的电化学储能材料. 因此,自从上个世纪锂离子电池的出现和发展,作 为负极材料的碳材料(人造石墨/天然石墨)已经形 成了完整的产业.随着电化学储能产业的进一步 发展,碳材料,特别是具有优异性能的新型纳米碳 材料,将发挥更加广泛和重要的作用^[1,4].

碳材料在电化学体系中起到的作用,主要可 概括为以下4个方面:1)碳材料可有效构建三维 导电网络,并且形成稳定微观电子、离子输运界 面,优化电极反应的动力学特性,同时网络中的孔 道有利于离子的快速扩散,促进电极材料的离子



图 1 各种碳材料形成结构示意图^{3]}

Fig. 1 Diagram showing the formations of different carbon materials from graphene building blocks^[3]

扩散,提高电极材料的利用率:2)碳材料较大的比 表面积可有效固定、分散和担载活性物质,防止电 极材料发生团聚及流失,其大的孔容及丰富的孔 结构,可以形成双电层贡献容量,同样可有效缓冲 电极材料在电化学反应中体积变化所产生的应 力;3)碳材料可以作为活性物质,如在锂离子电池 作为负极、在超级电容器中作为电极材料.碳材料 可形成表面丰富的官能团,除可以贡献容量外,也 可以成为活性物质的形核位,将其固定在碳材料 表面形成电催化反应活性中心:4)碳材料,特别是 纳米碳材料,具有良好的柔韧性,有利于构建用于 柔性电化学储能器件的碳基柔性电极. 通过对复 合材料中碳材料的形貌、维度、尺寸、孔结构和表 面化学进行合理的设计和调控可以提高电极材料 的动力学特性和结构稳定性,最终使电化学储能 器件的容量、倍率性能及循环稳定性得到显著改 善.

下面就碳材料在锂离子/钠离子电池、超级电容器、锂硫电池、柔性电化学储能器件和电催化领域的研究进展分别进行介绍.

2 碳材料在电化学储能中的应用

2.1 在锂离子/钠离子电池中的应用

锂离子电池是目前综合性能最为优良的二次 化学电源,具有比能量高、工作电压高、使用温度 范围宽、自放电率低、循环寿命长、无记忆效应、污 染低和安全性能好等突出优点.自从 1990 年商品 化以来,其应用范围越来越广泛.碳材料在锂离子 电池中,除常用作负极材料外也作为电极导电剂, 起着非常重要的作用^[45].

碳材料是最早被人们研究并成功应用于商品 化锂离子电池的负极材料,至今仍是研究的重点 之一.用于锂离子电池负极的碳材料根据其结构 特点可分成易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬 碳)和石墨类碳材料^[6].石墨类负极具有优良的综 合特性,因此绝大多数的锂离子电池都使用石墨 作为负极材料.近期,以碳纳米管和石墨烯为代表 的新型碳材料也作为锂离子电池的负极材料被广 泛研究.从报道来看,碳纳米管、石墨烯的性能与 其形态、结构和制备过程密切相关,因此报道的数 据相对离散.总体来说,碳纳米管和石墨烯的储锂 性能类似硬碳,储锂容量很高,一般容量在400~ 1400 mAh·g⁻¹之间,超过石墨材料 372 mAh·g⁻¹的 理论容量.但与石墨材料相比,碳纳米管和石墨烯 作为电极材料也存在自身的缺点,表现为首次效 率较低、无放电平台、循环性能差、充放电曲线滞 后严重等.因此,碳纳米管或石墨烯难以直接作为 电极材料用于锂离子电池^[5,79].

目前,针对碳基锂离子电池负极材料的产业 化研究和进一步开发主要集中在采用各种手段对 石墨材料表面进行改性,从而改善电池的安全性, 同时更有效地利用廉价的天然石墨并开发新型碳 负极材料以进一步提高电池容量.未来新型碳负 极的发展将主要集中在锂离子动力电池用高功率 石墨负极(主要包括人造石墨及中间相碳微球的 结构优化及性能提高等)和非石墨类高容量碳负 极(主要包括新型的高容量硬碳负极材料).新型 硬碳负极不仅具有相对较低的放电平台和高的比 容量,也具有可大电流放电的特性,在动力电池领 域也将具有一定的应用前景,石墨基复合负极材 料可与其它高容量负极材料(如硅、锡等)复合,并 添加碳纳米管和石墨烯,以提高负极材料的比容 量和综合性能.

除用作负极材料外,碳材料作为电极材料的 导电剂也起着非常重要的作用.碳黑和高导电性 石墨作为正极和负极导电剂在锂离子电池中得到 了广泛的应用,虽然在极片中所占比例不大(通常 不超过 5%),但其结晶度、形态、添加量及分散状 态等对于电池的整体性能会产生较大的影响.碳 材料作为导电剂主要在以下3个方面改善锂离子 电池的性能[10-11]:1)改善活性材料颗粒之间及活性 材料与集流体之间的电接触,提高电极的电子电 导率:2)在活性颗粒之间形成不同大小和形状的 孔隙,使活性材料与电解质得到充分浸润,提高极 片的离子电导率:3)提高极片的可压缩性,改善极 片的体积能量密度,并增强可弯折性、剥离强度等. 碳黑是目前使用最为广泛的导电剂,有时也利用 小颗粒人造石墨作为导电剂.新型碳材料,如碳纳 米管、石墨烯等,具有特殊的一维和二维柔性结 构、良好的导电和导热特性,成为新一代导电剂. 特别是碳纳米管,已逐渐开始取代碳黑,成为锂离 子电池的导电剂. 与碳黑相比,碳纳米管具有如下 突出优点[1,12-13]:1)碳纳米管具有极佳的导电性和 纤维状的一维结构,能够更好地连通活性材料,形 成连续的三维导电"网络"(如图2所示),提高电 极的导电能力和活性物质的利用率:2)碳纳米管 具有良好的力学性能,可提高电极极片的强度与

韧性,有效阻止极片在充放电过程中因体积变化 而产生结构破坏,使活性物质在充放电过程中始 终能够保持良好的电接触,从而提高电极的循环 寿命;3)碳纳米管具有一定的嵌锂能力,不会降低 负极材料的容量,同时均匀分散的碳纳米管可大 幅度提高电解液在电极材料中的渗透能力.因此, 将适量的碳纳米管引入电极材料中并实现均匀分 散,将使锂离子电池的功率密度和循环性能同时 得到极大改善,具有很高的实用价值^[14].当然石墨 烯也可以作为导电剂在锂离子电池中发挥作用, 但与碳黑、碳纳米管相比优势不明显.随着石墨烯 制备技术的发展和价格不断降低,在不久的将来, 也许可以与碳黑和碳纳米管在导电剂市场上形成 三足鼎立的局面.



图 2 碳纳米管作为导电剂的示意图 Fig. 2 Diagram of carbon nanotube as a conductive additive

碳纳米管除了作为导电剂,还可与某些在循 环过程中易发生严重体积膨胀的材料(如锡、硅、 氧化锡、氧化铁等)复合,利用其高强度与一维结 构的特性缓冲这些材料在循环过程中的体积变 化,保持完整的导电网络,提高这些材料的循环性 能^[9].近年来,石墨烯也逐渐发挥这个作用,因为石 墨烯不仅具有良好的化学稳定性和导电性,还具 有更大的比表面积及更灵活的空间构筑特性(图 3).因此,石墨烯基电极材料可能具有更加优越的 电化学性能,有望发展成为高性能的电极材料.现 有研究结果表明,与碳黑相比,石墨烯与硅、锡等 高容量负极材料或与磷酸亚铁锂等正极材料构建 复合电极材料,无论在容量、快速充放电性能,还 是在循环寿命等方面都显示出更加优异的性能, 在锂离子电池等储能器件中具有巨大的应用潜力. 将具有高导电性的柔性石墨烯与具有高储钾容量 的活性物质纳米颗粒进行复合,可得到高强度的 柔性电极结构:一方面,纳米粒子的间隔作用可有 效抑制石墨烯的团聚,以保持其二维结构的特点, 发挥其大的比表面积特性,同时可形成灵活的多 孔结构,另一方面,石墨烯柔韧的二维结构、大的 比表面积和优异的导电特性可有效阻止活性物质 纳米粒子的团聚,从而实现石墨烯和纳米粒子间 的良好接触并建立起高速电子传输通道.石墨烯 优异的力学性能可有效抑制活性物质在充放电过 程中由于体积变化造成的结构破坏或从集流体剥 落,同时石墨烯表面具有较多官能团,特别是采用 化学法制备的石墨烯能够形成分散性好的溶液, 所以很容易与其它材料如氧化锡、四氧化三铁、氧 化钴等氧化物以及硅、锡等形成均匀分散的高容 量复合电极材料.同时,利用石墨烯具有较高导电 性也可以与磷酸亚铁锂和氧化钛等形成复合材 料,这些复合材料的功率密度均有较大提高.因 此,石墨烯复合电极材料有望在高容量锂离子电 池及锂离子动力电池领域得到广泛应用[15-16].



图 3 石墨烯基复合结构示意图[16]

Fig. 3 Schematic representation of structural models for graphene/metal oxide composites^[16]

与锂离子电池的工作原理类似,钠离子电池的 储能机制也是充放电过程中钠离子在正负极之间 发生穿梭和在电极材料上的嵌入与脱嵌.与锂元素 相比,钠元素在地球上的储量更加丰富并且易于获 得,因而钠离子电池具有潜在的成本优势,可望用 于未来的大规模储能.钠离子电池的电极材料用于 负极主要包括各类合金(Sn、Sb等金属合金)、氧化 物(TiO₂、Sb₂O₄等)、含钠化合物(Na_xTi_yO₂等)或硬 碳材料,用于正极包括各类具有储钠能力的材料, 如 Na_xMO_2 或 $NaMPO_4(M = Fe_Ni_Co 等)^{[17-18]}$.

与锂离子相比,钠离子的半径显著增大(钠、 锂离子的半径分别为 0.106 与 0.076 nm)^[19],因而 钠离子在用于锂离子电池负极的石墨材料中的嵌 入和脱出非常困难,所以石墨类材料的容量通常 偏小(约 55 mAh·g⁻¹),难以直接作为钠离子电池 的负极材料.要实现碳材料较大容量地存储钠离 子,需要提高碳材料中石墨的层间距^[20-21],如利用 焦炭、蔗糖或酚醛树脂等合成的不同结构的无定 形硬碳材料(微球^[22-23]、碳纤维^[21]或多孔碳^[24-25]等), 相比石墨其容量有显著提高,通常可达 100~200 mAh·g⁻¹,甚至更高.

而在钠离子电池的正极中,与锂离子电池相 似,碳材料主要作为高性能导电剂,与活性物质通 过包覆、混合或负载等形式相结合,以提高电极的 电子电导率从而改善电池的性能.尽管关于碳材 料用于钠离子电池正极的报道较少,但现阶段用 于锂离子电池正极的各类高导电性碳材料均具有 应用到钠离子电池正极的潜力.

2.2 在超级电容器中的应用

在现有的各种化学储能技术中,电化学电容 器或超级电容器是功率密度最高的二次化学储能 器件,尤其适用于电动汽车的负载均衡装置^[26].碳 材料是最早应用于超级电容器、也是目前研究最 为广泛的电极材料,主要包括各类多孔碳和纳米 碳材料^[27-39].尽管碳材料的高比表面积提供了极其 丰富的表面电化学活性位,但电化学作用仅仅发 生在材料表面,材料内部没有储存电荷过程,这从 本质上制约了超级电容器能量密度的提高^[29].因此, 在保持超级电容器高功率特性的同时,进一步提 高其容量是目前基础研究和产业化开发的主要方 向.对于碳材料而言就是通过有效调节其孔结构, 以增加材料整体的电荷储存能力^[3031].

活性炭是最早用于超级电容器的电极材料, 其原料来源丰富,木材、煤、椰果壳、稻壳和动物骨 头等生物质前驱体或者聚合物前驱体都可用来制 备活性炭.将上述前驱体经高温碳化和活化即可 得到活性炭.活化方法分化学活化和物理活化两 种,前者使用氢氧化钾、氯化锌、硝酸和磷酸等化 学活化剂,后者采用具有氧化性的气体活化剂,如 二氧化碳和水蒸气.通过活化,活性炭的比表面积 和孔隙率大幅提高,比表面积可达 2000 m²·g¹以 上.针对超级电容器对于碳材料的结构和化学组 分的要求,通过选择不同的前驱物、活化剂和活化 工艺,可调节活性炭的孔结构和化学组分,进而可 有效提高其容量.

碳纳米管具有均一的孔径分布、高比表面积、高电导性和高电化学稳定性,作为超级电容器的电极材料具有较大的潜力和应用前景.多壁碳纳米管和单壁碳纳米管的比容量一般在 50~200 F·g⁻¹(水系电解液)或 20~100 F·g⁻¹(有机电解液),与活性炭相当.与金属基体垂直生长的碳纳米管阵列,与作为集流体的金属基体接触电阻较低,同时具有规则的孔结构,因而其倍率性能更高.碳纳米管也可经电化学氧化或者硝酸氧化法处理以提高其比表面积和亲水性,从而使其比电容大幅提高^[14,39].

石墨烯作为一种二维碳材料,具有很高的比 表面积和电导率, 化学法制备的石墨烯还具有丰 富的表面官能团,是非常理想的超级电容器电极 材料.在各种体系下,石墨烯容量均较活性炭和碳 纳米管有所提高[4.15,33-35]. 虽然石墨烯理论比表面积 高达 2670 m²·g⁻¹,但实际上石墨烯片层之间存在范 德华力,容易堆叠,导致其实际比表面积较低(< 1000 m²·g⁻¹),因此限制了容量发挥.通过控制石墨 烯结构可抑制其堆叠,如制备具有丰富介孔结构 的弯曲石墨烯或采用其它纳米碳材料(如洋葱碳、 碳黑、碳纳米管等)作为"间隔"材料填充在石墨烯 片之间,可防止石墨烯再堆叠,提高石墨烯基材料 的电化学性能. 与活性炭相类似,也可以对石墨烯 进行活化,得到超高比表面积的碳材料以提高容 量^[36]. 石墨烯的表面化学组分也会影响其容量, 如 将氧化石墨烯进行低温热还原,可保持其表面的 大量含氧官能团,这些含氧官能团能够提供较高 的赝电容,因而与高温热还原制得的石墨烯相比, 具有更高的比容量,可达230~280 F·g⁻¹. 除此之 外,对石墨烯进行硼、氮或其它元素掺杂也可大幅 提高比电容^[37].

活性炭的孔径分布较宽且孔道不规则, 使得 电解液离子在其内部难以顺利传输,与之相比,采 用模板法制备的各类多孔碳具有比表面积高、孔 结构规则可控等特点,因而离子传输性能大大增 强,作为超级电容器电极材料具有突出的倍率性 能. 根据模板剂的不同,模板法制备多孔碳又可分 为硬模板法和软模板法[29]. 硬模板法通常以多孔氧 化硅分子筛、氧化硅/高分子微球等为模板剂,将有 机物前驱体填充入模板剂的孔中, 高温碳化后除 去模板剂得到具有规则孔道结构的多孔碳,而软 模板法则利用表面活性剂与碳前驱体分子进行自 组装形成有序微观结构,在前驱体碳化过程中模 板剂分解,最终得到有序多孔碳,虽然这些有序多 孔碳的倍率性能突出,但仍然不能满足高速的充 放电需要.理论和实验表明,将微孔(<2 nm)、中孔 (2~50 nm)和大孔(>50 nm)进行有机结合,得到 具有层次孔结构的电极材料会有更高的倍率性能 (图 4). 其中,大孔可降低离子传输距离,中孔可提 高离子传输速率,微孔则具有更高的电荷储存密 度. 例如,采用多种不同颗粒尺寸的无机盐作为模 板,可实现层次孔碳的制备,得到的层次孔碳电极 材料兼具高比电容和高倍率特性^[30]. 最近,从聚合 物、特别是多孔聚合物碳化而得到的孔结构及表 面状态可控的多孔碳也广泛用于超级电容器并成 为研究的热点[38]

未来用于新型超级电容器的碳材料发展将主要集中于:1)发展用于高电压超级电容器的碳材料.当前超级电容器的电解液体系已由水系向有机系转变,锂离子电容器成为当前研究的重点,高电压意味着更高的能量密度,但碳材料作为正极,当电压超过 4.3 V 时表面会与电解液发生不可逆





Fig. 4 Scheme and microscopic images of hierarchical pore carbon material^[30]

的氧化还原反应.因此,开发出具有高电压稳定的 碳材料具有重大的意义;2)石墨烯具有非常丰富 的表面官能团和可控的孔结构,是超级电容器理 想的电极材料之一^[37],然而为充分发挥其性能,须 进一步调控石墨烯宏观体的形态及微观结构,同 时由于石墨烯材料的密度通常较低,提高其体积 能量密度也成为研究方向^[39];3)由于材料发展与器 件设计之间的关系更加紧密,因而从器件需求来 发展材料也将成为未来的趋势^[40].

2.3 在锂硫电池中的应用

单质硫作为正极,理论比容量高达1675mAh·g⁻¹, 由金属锂和单质硫组成的锂硫电池体系的理论能 量密度高达2600Wh·kg⁻¹,是目前商业化锂离子电 池理论能量密度为5倍以上(钴酸锂/石墨电池体 系的理论能量密度为387Wh·kg⁻¹).同时,锂硫电 池体系具有优异的过充保护特征,工作温度范围 宽,无记忆效应.且硫单质价格低廉、安全无毒、环 境友好、资源丰富,为锂硫电池的发展提供了良好 的基础^[41-42].碳材料在锂硫电池中也发挥着重要作 用,通过形成各种硫/碳复合材料,从担载硫的基体 和吸附材料,发展到作为复合隔膜,形成阻挡层抑 制穿梭效应^[43-46].

硫/碳复合材料均利用碳质材料来构建导电网 络结构,从而克服硫及多硫化锂低电导率问题.碳 材料大的孔容可负载大量的硫、丰富的孔结构可 吸附硫并限制硫的体积膨胀,同时提供离子有效 扩散孔道,改善了离子扩散动力学,大量的微孔有 较强吸附能力从而限制硫及多硫化物溶解与迁 移,提高硫的利用率,可获得较高可逆容量和良好 的循环稳定性.碳材料表面可得到丰富的修饰和 掺杂,与多硫离子形成较强化学作用进一步稳定 硫正极. 与多孔碳相比, 石墨烯具有更高的电导 率、更大的理论比表面积和柔性的平面结构,可有 效包覆硫颗粒形成导电网络结构、缓冲硫的体积 改变并提高硫的电化学活性.同时,石墨烯具有易 官能化的特点,可与多硫离子形成较强的化学相 互作用来稳定硫正极.但石墨烯在锂硫电池应用 中自身也面临容易发生团聚和再堆叠的问题,使 石墨烯的优势难以得到充分发挥.碳纳米管由于 具有独特的管状结构、大的长径比及优异的导电 性,同时其较薄的管壁也为电化学反应提供了良 好的电子和离子传输能力,具有用于锂硫电池并 改善其性能的潜力.然而,一般碳硫复合的方法不 可避免会使硫暴露在碳管表面,容易在充放电过 程中出现硫反应并溶解于电解液中,因而需要进 一步的研究以解决这个问题^[45].

目前,通过对碳材料孔结构的设计和表面化 学修饰,能够有效地提高硫正极的利用率、循环稳 定性和倍率性能.这些研究主要集中在正负极材 料的选择、孔结构设计以及电解液优化方面,却很 少综合考虑锂硫电池各影响因素之间的联系,进 而从电池结构上进行设计优化,从而实现锂硫电 池性能的大幅度提升,针对这个问题,本文作者提 出了锂硫电池三明治正极结构的设计思路、即利 用石墨烯作为集流体替代传统的铝箔、将纯硫涂 覆到石墨烯集流体上,与涂覆石墨烯的隔膜组成 三明治正极结构^[47].石墨烯集流体具有较高的表面 粗糙度和柔性层状堆叠结构,可以实现与活性电 极材料良好的电接触 (明显优于传统铝箔集流 体).也可有效缓冲单质硫在充放电过程中的体积 膨胀,从而进一步保证稳定的电接触.相比于传统 锂硫电池的结构,石墨烯集流体对硫及多硫产物 具有吸附能力,在电化学反应过程中,可以减少多 硫化物溶于电解液而产生的活性物质流失.石墨 烯复合隔膜中的石墨烯层,可有效抑制溶解的多 硫离子发生迁移,循环稳定性显著提高.除了利用 不同碳材料进行结构设计以优化锂硫电池的循环 性能,也可以通过化学作用将(可溶性)多硫化物 吸附于材料表面,使之不溶于电解液,以达到减小 穿梭效应的目的[48]. 如将氮、磷、氧等元素以掺杂或 表面官能团的形式引入碳材料的石墨晶格,在其 上形成局部的正-负电中心,以吸附带有负电的多 硫离子,从而提高锂硫电池的循环稳定性.除此之 外,还可以利用高分子材料对多碳表面进行修饰, 改变其表面对多硫化物的亲和性,以达到吸附多 硫化物的目的.例如,将聚乙二醇等修饰到石墨烯 表面,可以提高碳材料表面对(多)硫化物和单质 硫的亲和性,进而达到吸附可溶性多硫化物的目 的^[49-50]

碳材料用于锂硫电池的研究目前主要集中在 优化孔道结构和表面化学,通过物理或化学作用 达到阻碍可溶性多硫化物迁移的目的^[45].然而,多 数研究只针对上述的某一方面对碳材料进行构 建,很少有研究设计最优微观结构的同时来进行 化学组分调控.若将这两方面进行有效整合将可 能促进锂硫电池性能的进一步提高,如图5给出



图 5 碳材料在锂硫电池发展趋势图⁴⁵

Fig. 5 Roadmap towards better performance of carbon materials for Li-S batteries^[45]

的碳材料在锂硫电池中的发展趋势.

2.4 在柔性电化学储能中的应用

新一代便携式电子产品在设计上均朝着"轻、 薄、小、柔"的方向发展.例如,在柔性智能手机中, 比较容易实现柔性的部分是显示屏及封装材料, 较难实现柔性的部分包括内部各柔性功能单元的 设计和集成,而作为能源供应的电池系统是各柔 性单元中最为关键、同时也是实现难度最大的部 分^[2,51].目前,作为电子产品供电装置的各类电池和 电容器,很难实现灵活弯折,难以满足未来柔性电 子技术发展的要求,因此,发展柔性电子器件必须 要发展与之匹配的轻薄且具有柔性的新型电化学 储能器件(图 6).目前,基于碳纳米管、石墨烯、碳 布、导电纸、织物、低维纳米材料及相应复合材料 的柔性电极和一些柔性器件原型的研究已经取得 了初步进展^[52-53].

在可能构建柔性电极的众多材料中(如高分子薄膜、纸张、纤维、纳米碳等),碳材料因其独特的性质而具有较大的潜力.目前,在柔性电化学储能器件研究中,碳基柔性载体材料(碳纤维、石墨 烯和碳纳米管等)最为广泛.碳基柔性载体的优势 在于:1)本身具有很高机械强度和柔性,导电性能 好无需外加导电层;2)表面积大可负载更多活性 物;3)耐高温、腐蚀和氧化,有利于使用更多手段





Fig. 6 Schematic illustration of conventional (A) and carbon based flexible (B) electrode components in lithium ion batteries

负载活性物.在可弯折的柔性电化学储能器件中, 碳基柔性载体主要应用于3个方面:1)作为导电 增强相,借助高分子、纸、纺织布提供柔性骨架以 提高柔性极片的电子导电特性,获得复合导电基 体,并担载活性物质;2)碳基材料直接作为柔性基 体或柔性电极,用于组装成柔性超级电容器,其储 能遵循双电层电容机制,所以容量一般不高,但循 环性能稳定,主要包括碳纤维布、碳毡、石墨烯膜 和碳纳米管等;3)碳基材料作为柔性集流体,如碳 纤维布、碳毡、石墨膜、石墨烯泡沫膜、石墨烯膜、 碳纳米管膜和石墨烯/碳纳米管复合膜作为活性物 的柔性集流体,将活性物与碳纤维、石墨烯或碳纳 米管复合成膜,形成自持柔性电极材料^[2].

柔性电化学储能器件除用于超级电容器和锂 离子电池体系,还可用于锂硫电池等新型储能器 件中.利用三维柔性泡沫石墨烯材料开发出的锂 硫电池,能够充分发挥能量密度优势并且兼顾柔 性器件轻薄柔的特性,在反复变形过程中性能不 发生明显变化 (图 7).利用柔性的石墨烯/聚合物 泡沫替换常规锂硫电池中的铝箔集流体,并将硫 负载在其中,可获得较高的硫担载量,将其用于锂 硫电池,面积容量显著高于目前商业用锂离子电 池,并能保持优越的循环稳定性^[54].

尽管近年来碳基柔性电极材料及器件取得了 一定发展,但研究仍处于早期阶段.目前,电极材 料和柔性器件的电化学和力学性能尚不能满足未 来便携式电子产品的需要.碳基柔性电极材料和 器件未来发展方向在于:1)进一步提高材料的力 学性能和电化学性能,特别是针对柔性需求来研 发电极材料;2)开发新的柔性电极制备技术,如3D 打印与溅射等;3)设计具有自修复等功能性电极 材料,并实现与整个器件集成.

2.5 在电催化中的应用

除各类电化学储能器件外,各种碳材料在电 化学催化领域也发挥着不可或缺的作用.近年来, 碳材料正由传统的高导电性催化剂载体逐渐转变 为兼具催化活性的催化材料.

传统碳材料,包括碳黑和石墨,在电化学催化 方面主要利用其高导电性作为催化剂载体、如用 于低温燃料电池正负极的铂碳催化剂。即是由具 有较高比表面积高导电性炭黑担载金属铂纳米颗 粒制备而成,是目前应用最为广泛的商品化氢气 氧化或者氧气还原反应催化剂.尽管碳黑具有较 高的导电性, 但是其晶体结构为远程无序的非晶 态,较多的缺陷导致其在大多数的电化学体系中 易于发生腐蚀而导致催化剂失活[55-56]. 人们尝试了 利用具有高结晶性的石墨材料来替代碳黑作为催 化剂载体,同时将其进行机械粉碎处理,以期有效 负载更多的贵金属催化材料.然而,这样的过程虽 然能达到增大表面积的目的,但也导致了石墨晶 体的严重损坏,形成了大量缺陷,抗电化学腐蚀能 力下降^[57]. 另一种尝试是将无定型碳材料进行高温 处理以达到更高的石墨化程度,但在这个重结晶的 过程中,碳原子的迁移与重排通常会导致材料内部





Fig. 7 Schematic representation of the procedure in fabricating flexible electrodes for Li-S batteries^[54]

孔道结构的严重破坏,使其表面积显著降低[5859],碳 纳米材料的快速发展使制备高比表面积和高石墨 化程度的碳材料成为可能,这些材料理论上可以 同时得到大量的表面以高效负载纳米金属催化剂 以及极少的缺陷而具有更高的催化稳定性^[3]. 然而, 这类材料过于完美/惰性的表面使得金属纳米颗粒 难以均匀沉积,需要一定的表面缺陷以提供一定 数量的形核位点.常见的处理方法为通过化学氧 化处理在材料表面接枝含氧官能团, 作为金属颗 粒的沉积位^[60].除了利用酸处理,碳纳米材料表面 还可以预沉积某些金属作为贵金属的形核位点^[0]. 另一类广泛用于电化学催化剂载体的材料为多孔 碳材料.这类材料包括传统的活性炭材料以及近 年出现的各类有序微/介孔材料. 与碳纳米材料相 比,多孔碳材料不仅具有更大的比表面积,还具有 更加可控的微观孔道结构,尤其适于针对不同的 催化反应需求进行特定的结构优化与调控.

随着碳材料在电催化方面研究的不断进展, 近年出现了一类新型的碳材料,在掺杂某些元素 或与某些非金属化合物复合的情况下,其本身就 可具有一定的催化活性[62]. 如利用含氮前驱物直接 碳化或将碳材料在富氮气氛下高温处理,可在碳 材料的石墨层中掺杂一定含量的氮元素, 这类材 料可以直接作为氧还原反应的催化剂[63].其催化活 性来自于石墨层内带有更大电负性的氮元素所引 起的碳材料表面电荷重整而产生的氧分子吸附能 力.与此类似,将硼、磷、硫、碘等元素掺杂进碳材 料也可获得一定的非金属催化活性[64-68]. 最近的研 究表明,利用多元素如氮-硫、氮-硼等对碳材料进 行共掺杂,可以进一步提高其催化能力(图 8)^[68-69]. 除此之外,某些金属元素也可掺杂到碳材料中,作 为活性中心催化电化学反应. 例如,将铁与氮同时 掺杂,可在碳材料上获得高活性的 Fe-N₄ 活性位 点,在碱性条件下,其对氧还原反应的催化可以达 到铂碳催化剂相同的活性,并具有更好的选择性 与稳定性^[70]. 除此之外,将碳材料与氮化碳相复合 也可以得到多功能的电催化材料,如将多孔碳材 料与氮化碳复合,得到的非金属材料具有一定的 氧还原催化活性,而以石墨烯为基底制得的氮化 碳/碳复合材料可以作为非金属的电化学产氢反应 催化剂[71-72].

自上个世纪以来,碳材料在电化学催化领域 得到了广泛的应用.以碳黑、石墨为代表的传统碳



图 8 氮-硫共掺杂石墨烯材料对氧还原反应的协同催化 效应^[69]

Fig. 8 Synergistic catalytic activity enhancement for oxygen reduction reaction induced from nitrogen and sulfur dual-doping^[69]

材料作为载体得到的催化剂已经实现了大规模制 备和商业化应用,而新兴的各类碳纳米材料和多 孔碳材料也在电催化的研究领域获得越来越大的 重视,其产业化推广仍在进行.最近出现的各类非 (贵)金属的碳基催化材料,具有独特催化性能的 同时更具有成本低廉的特殊优势,具有很大的发 展前景.针对目前新型碳材料的优点和不足,未来 的电化学催化碳材料的发展方向将主要着眼于: 1)非贵金属催化剂的进一步探索,用以替代目前 广泛使用的各类基于铂、钯、钌等金属的商业化催 化剂;2)材料成本控制,尤其是以碳纳米管和石墨 烯为代表的新型碳纳米材料以及各类多孔碳材料.

3 碳材料发展和应用展望

碳材料在未来电化学储能中仍将发挥重要作 用,也会保持研究的热度.纳米碳材料已经从研究 领域逐渐向产业化方向发展,特别是在解决了纳 米碳材料工业化规模生产的难题之后,其应用领 域的拓展就更为重要.目前,碳纳米管复合电极材 料已经逐渐开始为电池厂家所采用,尤其是在高 功率锂离子动力电池方面将具有广阔的市场发展 空间.作为新兴材料的石墨烯具有较大的比表面 积、良好的导电性和导热特性,是很有潜力的储能 材料.化学剥离法制备石墨烯的原料为石墨,储量 丰富、价格低廉,而且制备成本较小.石墨烯具有 柔性结构和良好的导电性,作为锂离子电池复合 添加材料优势非常明显,不仅功率特性改善,同时 循环寿命也获得了较大提高.石墨烯本身作为超 级电容器电极材料,大比表面积和较多官能团决 定了其具有较高的能量密度,同时可控的孔结构 可形成电解质离子迅速扩散的通道而具有非常好 的功率特性.

今后,碳材料在电化学的应用将在以下3个 方面持续发展:1)碳材料表面及孔结构设计与调 控:研究电化学过程中表面、界面和孔中反应过 程,发现电化学过程中的电荷转移、存储和传递/ 输运机制,并针对不同需要进行碳材料表面化学 进行设计,找到电化学过程的共性问题,充分提 高电化学活性,发展全新碳材料结构设计与构 筑;2)发展高性能器件用碳基材料:发展碳材料在 动力锂离子电池、获得高电压、高能量超级电容器 和锂硫电池以及柔性电化学储能器件等应用技 术;3)碳基材料电化学应用拓展:碳材料在全钒液 流电池^[73]、锂空气电池^[4],74]和钠离子电池^[75-76]等电化 学储能系统中发挥重要作用,同样在发展新电化 学体系中也会起到至关重要作用^[77],需要进一步拓 展碳材料在不同电化学体系中的功能和作用形式.

参考文献(References):

- Liu C, Li F, Ma L P, et al. Advanced materials for energy storage[J]. Advanced Materials, 2010, 22(8): E28-E62.
- [2] Wen L, Li F, Luo H Z, et al. Graphene for flexible lithium-ion batteries: Development and prospects[M].Nanocarbons for Advanced Energy Storage, Wiley, 2015, DOI: 10.1002/9783527680054.ch5.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] Choi N S, Chen Z H, Freunberger S A, et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2012, 51(40): 9994-10024.
- [5] Wen L(闻雷), Song R S(宋仁升), Shi Y(石颖), et al. Lithium storage characteristics and possible applications of graphene materials[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2014, 72(3): 333-344.
- [6] Dahn J R, Zheng T, Liu Y H, et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials[J]. Science, 1995, 270 (5236): 590-593.
- [7] de las Casas C, Li W Z. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 74-85.
- [8] Pan D Y, Wang S, Zhao B, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3136-3142.

- [9] Wu Y, Wang J P, Jiang K L, et al. Applications of carbon nanotubes in high performance lithium ion batteries [J]. Frontiers of Physics, 2014, 9(3): 351-369.
- [10] Spahr M E, Goers D, Leone A, et al. Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3404-3413.
- [11] Wang Q, Su F Y, Tang Z Y, et al. Synergetic effect of conductive additives on the performance of high power lithium ion batteries[J]. New Carbon Materials, 2012, 27 (6): 427-432.
- [12] Liu C, Cheng H M, Carbon nanotubes: Controlled growth and application[J]. Materials Today, 2013, 16(1/2): 19-28.
- [13] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs)—Basic properties and their battery applications[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1287-1297.
- [14] Zhang Q, Huang J Q, Qian W Z, et al. The road for nanomaterials industry: A review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage[J]. Small, 2013, 9(8): 1237-1265.
- [15] Sun Y Q, Wu Q O, Shi G Q. Graphene based new energy materials[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4 (4): 1113-1132.
- [16] Wu Z S, Zhou G M, Yin L C, et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage[J]. Nano Energy, 2012, 1(1): 107-131.
- [17] Kim S W, Seo D H, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7): 710-721.
- [18] Wang L P, Yu L, Wang X, et al. Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18): 9353-9378.
- [19] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(8): 947-958.
- [20] Thomas P, Ghanbaja J, Billaud D. Electrochemical insertion of sodium in pitch-based carbon fibres in comparison with graphite in NaClO₄-ethylene carbonate electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(3): 423-430.
- [21] Cao Y, Xiao L, Sushko M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [22] Alcantara R, Lavela P, Ortiz G F, et al. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as highcapacity electrodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(4): A222-A225.
- [23] Li Y M, Xu S Y, Wu X Y, et al. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode materi-

al for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1): 71-77.

- [24] Alcantara R, Jimenez-Mateos J M, Lavela P, et al. Carbon black: A promising electrode material for sodium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3 (11): 639-642.
- [25] Wenzel S, Hara T, Janek J, et al. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3342-3345.
- [26] Shukla A K, Banerjee A, Ravikumar M K, et al. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets[J]. Electrochimica Acta, 2012. 84: 165-173.
- [27] Simon P, Gogotsi . Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 7(11): 845-854.
- [28] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.
- [29] Zhai Y P, Dou Y Q, Zhao D Y, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. Advanced Materials, 2011, 23(42): 4828-4850.
- [30] Wang D W, Li F, Liu M, et al. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(2): 373-376.
- [31] Simon P, Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems[J]. Accounts of Chem-Chemical Research, 2013, 46(5): 1094-1103.
- [32] Lota G, Fic K, Frackowiak E. Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(5): 1592-1605.
- [33] Li X, Wei B Q. Supercapacitors based on nanostructured carbon[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 159-173.
- [34] Revo S L, Budzulyak I M, Rachiy B I, et al. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013, 49(1): 68-72.
- [35] Mahmood N, Zhang C Z, Yin H, et al. Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(1): 15-32.
- [36] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene[J]. Science, 2011, 332(6037): 1537-1541.
- [37] Huang Y, Liang J J, Chen Y S. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors[J]. Small, 2012, 8(12): 1805-1834.

- [38] Wu D C, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 3959-4015.
- [39] Zhang C, Lv W, Tao Y, et al. Towards superior volumetric performance: Design and preparation of novel carbon materials for energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(5): 1390-1403.
- [40] Weng Z, Li F, Wang D W, et al. Controlled electrochemical charge injection to maximize the energy density of supercapacitors[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(13): 3722-3725.
- [41] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [42] Manthiram A, Fu Y Z, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114 (23): 11751-11787.
- [43] Wang D W, Zeng Q C, Zhou G M, et al. Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: Status and prospects [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(33): 9382-9394.
- [44] Li Z, Huang Y M, Yuan L X, et al. Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Carbon, 2015, 92: 41-63.
- [45] Liang J, Sun Z H, Li F, et al. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement[J]. Energy Storage Materials, 2015, DOI: 10.1016/j. ensm.2015.09.007.
- [46] Zhang Q, Cheng X B, Huang J Q, et al. Review of carbon materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. New Carbon Materials, 2014, 29(4): 241-264.
- [47] Zhou G M, Pei S F, Li L, et al. A Graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(4): 625-631.
- [48] Jia Q, Huang Q, Wei F. Multifunctional interlayer/separator system for high-stable lithium-sulfur batteries: Progress and prospects[J]. Energy storage materials, 2015: DOI: 10.1016/j.ensm.2015.09.008.
- [49] Zheng G, Zhang Q, Cha J J, et al. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries[J]. Nano Letters, 2013, 13(3): 1265-1270.
- [50] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.
- [51] Jeong G, Kim Y U, Kim H, et al. Prospective materials and applications for Li secondary batteries[J]. Energy &

Environmental Science, 2011, 4(6): 1986-2002.

- [52] Zhou G M, Li F, Cheng H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. Energy & Environmental Science, 2014. 7(4): 1307-1338.
- [53] Wen L(闻雷), Chen J(陈静), Luo H Z(罗洪泽), et al. Graphene for flexible lithium-ion batteries: Applications and prospects[J]. Chinese Science Bulletin(科学通报), 2015, 60(7): 630-644.
- [54] Zhou G M, Li L, Ma C Q, et al. A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries[J]. Nano Energy, 2015, 11: 356-365.
- [55] Liang J, Zhou R, Hulicova-Jurcakova D, et al. Carbon materials and their energy conversion and storage applications[M]//Luque R, Balu A M, Eds. Producing Fuels and Fine Chemicals from Biomass Using Nanomaterials. London: CRC Press, 2013: 59-94.
- [56] Liang J, Qiao S Z, Lu G Q, et al. Chapter 18—Carbon-based catalyst support in fuel cell applications [M] //Tascon J M D, Ed. Novel Carbon Adsorbents. Amsterdam: Elsevier, 2012: 549-581.
- [57] Li H Q, Wang Y G, Wang C X, et al. A competitive candidate material for aqueous supercapacitors: High surface-area graphite[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(2): 1557-1562.
- [58] Hung C C, Lim P Y, Chen J R, et al. Corrosion of carbon support for PEM fuel cells by electrochemical quartz crystal microbalance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 140-146.
- [59] Coloma F, Sepulvedaescribano A, Rodriguezreinoso F. Heat-treated carbon-blacks as supports for platinum catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1995, 154(2): 299-305.
- [60] Yu X Y, Ye S Y. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172 (1): 133-144.
- [61] Tran T D, Langer S H. Graphite pre-treatment for deposition of platinum catalysts[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(11): 1551-1554.
- [62] Gong K, Du F, Xia Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915): 760-764.
- [63] Liang J, Du X, Gibson C, et al. N-doped graphene natively grown on hierarchical ordered porous carbon for enhanced oxygen reduction[J]. Advanced Materials, 2013, 25(43): 6226-6231.
- [64] Yang Z, Yao Z, Li G F, et al. Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction[J]. ACS Nano, 2012, 6(1): 205-211.

- [65] Liu Z W, Peng F, Wang H J, et al. Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(14): 3257-3261.
- [66] Yao Z, Nie H G, Yang Z, et al. Catalyst-free synthesis of iodine-doped graphenevia a facile thermal annealing process and its use for electrocatalytic oxygen reduction in an alkaline medium[J]. Chemical Communications, 2012, 48(7): 1027-1029.
- [67] Bo X G, Guo L P. Ordered mesoporous boron-doped carbons as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(7): 2459-2465.
- [68] Zheng Y, Jiao Y, Ge L, et al. Two-step boron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(11): 3110-3116.
- [69] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, et al. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(46): 11496-11500.
- [70] Liang J, Zhou R F, Chen X M, et al. Fe-N Decorated hybrids of CNTs grown on hierarchically porous carbon for high-performance oxygen reduction[J]. Advanced Materials, 2014, 26(35): 6074-6079.
- [71] Liang J, Zheng Y, Chen J, et al. Facile oxygen reduction on a three-dimensionally ordered macroporous graphitic C₃N₄/carbon composite electrocatalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(16): 3892-3896.
- [72] Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y H, et al. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst[J]. Nature Communications, 2014, 5: Article No. 3783.
- [73] Wei G J, Fan X Z, Liu J G, et al. A review of the electrochemical activity of carbon Materials in vanadium redox flow batteries[J]. New Carbon Materials, 2014, 29(4): 272-279.
- [74] Wang J J, Li Y L, Sun X L, Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries[J]. Nano Energy, 2013, 2(4): 443-467.
- [75] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [76] Ellis B L, Nazar L F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2012, 16(4): 168-177.
- [77] Lin M C, Gong M, Lu B G, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. Nature, 2015, 520(7547): 325-328.

Applications of Carbon Materials in Electrochemical Energy Storage

LIANG Ji, WEN Lei, CHENG Hui-ming, LI Feng*

(Advanced Carbon Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: An electrode material for electrochemical energy storage is one of the key components for high performance devices. In a variety of electrochemical energy storage systems, carbon materials, especially the lately emerged carbon nanomaterials including the carbon nanotube and graphene, have been playing a very important role and brought new vitality to the development and demonstration of the broad application prospects. In this review, we summarize the applications of various carbon materials in the typical electrochemical energy storage devices, namely lithium/sodium ion batteries, supercapacitors, and lithium-sulfur batteries, as well as flexible electrochemical energy storage and electrochemical catalysis. A perspective of novel carbon materials for the future energy storage and conversion will be drawn.

Key words: carbon; electrochemistry; energy storage; catalysis; lithium-sulfur; oxygen reduction