

# 面向高性能能源应用的碳纳米材料结构调控

**摘要:** 碳纳米材料具备优异的导电性及导热性、良好的力学性能和高比表面积等诸多优点,被认为是高性能能源应用的理想选择之一。研究证明,碳纳米材料的电化学性能很大程度取决于其电子结构及微观结构,可以通过合理的缺陷工程、异质原子掺杂、异质结构耦合和孔结构构造等方法进行精确调控,从而改善活性位点的特性并促进离子或电子转移。本文总结了面向高性能电催化和超级电容器等应用方向的碳材料纳米结构调控研究成果,重点关注合成策略、先进表征及对结构-性能关系的深入分析。本文还论述了各种用于调控碳纳米材料的设计及检测方法,所面临的挑战和发展机遇,希望能够进一步提高对能量储存和转化领域一些问题的基本理解和实际应用。

**关键词:** 碳纳米材料; 电子结构; 高性能能源应用; 微观结构; 结构-性能关系

## 1. 介绍

促进可持续能源的综合利用,是应对能源枯竭和环境恶化挑战的策略之一。普遍认为电化学过程是能在不产生额外污染物的条件下,实现化学能源和电力转换的一个重要手段。至今为止,通过对电化学过程的努力研究,使得便携式电子设备、氢能源汽车和其他新型能源装置得到广泛的应用。然而,几个关键挑战还尚需要克服。例如,超级电容器通过在电极材料表面吸附离子来储存电荷并实现高功率输出,但是其应用却受制于相比于电池更低的能量密度。而电解水系统和类似装置的性能则受制于电极上某些重要电催化反应相关的缓慢动力学过程。随着纳米科学和纳米技术的快速发展,大量不同种类的纳米材料被用来降低能量势垒并调制反应速率,从而更加有效实现电化学反应的最终目标。回顾以前的研究可以认为,纳米材料的微观结构和电子结构是决定能量储存和转化器件的性能一个重要因素。因此,精确调控纳米材料的结构,并建立起对结构-性能关系的基本理解至关重要。

在众多的纳米材料中,碳纳米材料和结构因其具备丰富的结构特征和引人注目的性能受到了广泛研究,并显著提高了能量储存和转化器件的综合性能。碳原子间结合形成牢固共价键,所形成的不同杂化态( $sp$ 、 $sp^2$ 和 $sp^3$ )赋予了碳各种同素异形体显著差异的物理化学性质。其中 $sp^2$ 杂化碳纳米材料,如一维碳纳米管和二维石墨烯,因其具备良好的导电性及热导性、优异的力学性能和高比表面积等特点,在能量相关应用占据重要地位。例如,最近兴起的金属有机骨架和共价有机骨架化合物被用作牺牲模板,以制备不同的碳纳米材料,这一方法进一步优化了碳纳米材料的性能,特别在于构造高比表面积和高孔隙体积导致的分级多

孔结构，进而促进了高性能能源应用的发展。另一方面，具备独特性质的碳纳米材料常被用作活性电极或活性材料载体，以促进体系电子转移并扩大与电解质的接触面积。更重要的是，碳纳米材料可以很容易地通过引入本征缺陷、掺杂原子和官能团来调整其表面性质，这为进一步合理设计先进碳基电极材料提供了契机，并将有助于更好地理解结构-性能之间的关系。

研究人员已经发展了多种原则和策略，来调控碳纳米材料的电子结构和微观形貌。这些工作主要可以分为：1) 利用缺陷以实现暴露更多的活性位点；2) 精确调控杂化原子的数目和种类，以促进基面电荷分布；3) 加强碳载体与纳米颗粒之间的化学耦合效应，加速电子转移并遏制纳米材料团聚；4) 调控孔隙分布并优化碳同素异形体的多维微观结构，以促进离子迁移和电荷转移。在本进展报告中，我们从缺陷工程、杂化原子掺杂、异质结构耦合和微观结构调控几个方面，简要总结调控碳纳米材料的现有进展，主要包括高性能碳纳米材料的合成策略、物理表征和性能评估。并且，针对前述能源相关应用中仍未解决的挑战，我们讨论并提出了一些可行方案。

## 2. 本征缺陷工程

如图 1a 所示，碳纳米材料本征缺陷会显著影响其内在性质。实验数据和理论计算都证明，石墨烯平面中的拓扑点缺陷会导致带隙的打开，或者在费米能级附近产生比完美晶体更多的电子态（图 1b）。此外，碳纳米材料中点缺陷可以提高自旋向上和自旋向下占据电子的数目差别。这些自旋电子能够在化学反应中提供高活性，并且在自旋电子学中有潜在应用。类似的，碳纳米材料的边缘位置可以看作一排连接起来的缺陷，产生大量区域自旋电子，提升化学活性和磁性。因此，缺陷工程是操控电子结构的一种实用且有效的方式，而且还提供了机会来认识关于缺陷和性能之间的定量关系。

### 2.1 富缺陷碳纳米材料的合成与表征

实验上已经发展了很多制备拓扑缺陷和边缘缺陷的方法，粗略来说可以分为原位生长法和后处理法。原位策略是常用于调节碳纳米材料合成过程中本征缺陷种类和密度，包括基于模板的化学气相沉积、高温热解和自下而上的合成。Yu 等最近开发出一种新型一步化学气相沉积 (CVD) 方法，通过用原位形成的  $\text{SiO}_x$  纳米线作为模板，来获得具有丰富尖锐边缘的垂直石墨烯纳米片。高分辨透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 图像清楚地表明，具有高密度裸露边缘的石墨烯纳米片垂直地在  $\text{SiO}_x$  纳米线上生长，且这一过程可以简单地通过调节生长时间、 $\text{SiO}_x$  纳米线的密度和碳前驱体浓度来控制。边缘的缺陷由拉曼

图谱中 D 峰相对较高的强度，以及在选区电子衍射（SAED）中多晶特征的出现进行确认。然而，此类方法中所包含的复杂制备过程可能对富缺陷碳纳米材料生产的成本和可拓展性造成不利影响。

相比之下，球磨和等离子体处理是典型且易实施的后处理法，可以用来提高碳材料中边缘暴露原子和基体原子的比例。值得注意的是，等离子体化处理是一种极具潜力的方法，可以获得具有一致性缺陷的碳纳米材料，且有良好可控性和重现性，类似于电子束和高能激光处理。另外，在较高温度对碳纳米材料进行热处理，是另一种有效的控制缺陷重建的后处理方法。例如，Yao 等报道了一种较低温度下的控制策略来移除掺氮石墨烯中的氮原子，从而导致拓扑缺陷（五元环、六元环或八元环）的形成，其本质为碳晶格的重构。如图 1c 中所示，亚埃级高角环形暗场-扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图像清晰地表明，在孔洞的边缘有着多种结构缺陷。这些合成方法同样适用于以下所讨论的碳纳米材料的结构调控策略。

## 2.2 电化学反应中缺陷与活性的关系

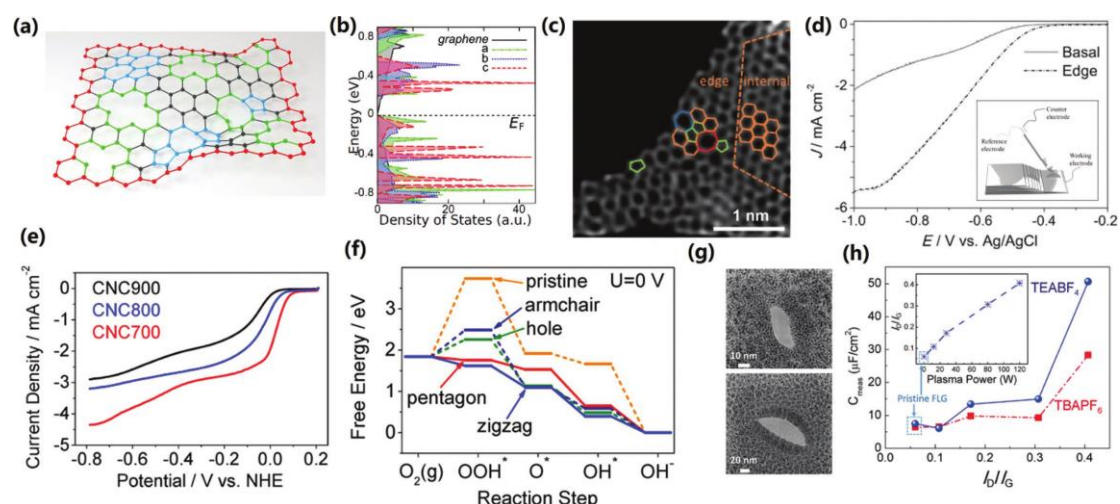


图 1. a) 石墨烯材料中点缺陷和边缘示意图，红色原子表示边缘，绿色原子表示缺位，蓝色原子表示拓扑缺陷；b) 原始石墨烯和缺陷石墨烯的电子态密度；c) 石墨烯中缺陷的 HAADF 图，六元环、五元环、七元环和八元环分别用橙色、绿色、蓝色和红色标记；d) HOPG 边缘和基面 ORR 测试的 LSV 曲线，插图：ORR 电化学实验装置示意图；e) CNC700、CNC800 和 CNC900 的 LSV 曲线，缺陷浓度逐次降低；f) 不同曲线 ORR 活性的 DFT 计算自由能图解；g) 暴露在  $\text{Ar}^+$  下的 FLG 纳米孔的 TEM 图；h) FLG 测量电容值与缺陷密度变化关系（缺陷密度由  $I_D/I_G$  比值算出）：i) 含有 0.25 M TEABF<sub>4</sub> 的乙腈溶液（蓝色点和实线）；ii) 含有 TBAPF<sub>6</sub> 的乙腈溶液（红色方块和虚线）；插图， $I_D/I_G$  比值随  $\text{Ar}^+$  等离子功率的变化，近乎呈线性关系。

对于电化学催化应用来说，缺陷可以用于优化碳纳米材料的电子结构以及对关键中间体的吸附，使动力学过程得到增强，从而提高电催化性能。Wang 和同

事设计了一个用来证明理论结果的微电化学测试装置，它可以用于研究高定向热解石墨（HOPG）边缘和平面的氧还原反应（ORR）活性（图 1d 的插图）。对空气饱和的水滴区域进行线性扫描伏安法（LSV）测试表明：相比于平面内，HOPG 边缘处的 ORR 活性相对较高（图 1d）。在此背景下，Hu 和同事用基于模板的 CVD 法制备具有富缺陷的无掺杂碳纳米笼（CNCs），其中富含处于边角位置的五元环缺陷、破损处的边缘缺陷和微孔中的孔缺陷。结果表明缺陷的增加与 ORR 活性的增强之间存在明确的正相关（图 1e）。密度泛函理论模拟进一步证实，五元环缺陷和具有 OOH\* 形成自由能更低的“之”字形边缘缺陷等都可能是潜在的 ORR 活性位点，这些发现与之前已发表的工作也是一致的。此外，通过模板热解法制备了一种新型掺 N 富缺陷石墨烯催化剂，相比于只含有少量平面的掺 N 石墨烯，该石墨烯催化剂表现出显著增强的氧还原/析出性能（ORR/OER）。更令人关注的是，密度泛函（DFT）计算结果表明，边缘处的拓扑缺陷甚至比掺杂 N 组分在 ORR 反应中更活泼。因此，碳基中的本征缺陷和杂化原子掺杂都已证明对电催化活性有着深远的影响。从理论和实验的角度来看，碳纳米材料中受调控的本征缺陷在电催化上有重要影响，更好的理解其特征有助于建立起结构-性能之间的关系，从而助力未来理性设计理想的富缺陷碳基催化剂，有望实现高效的目标反应。

缺陷工程也是一种提高碳基双电层电容（EDLCs）的可行手段，尤其对碳基电极中的量子电容（ $C_Q$ ）产生影响。举例来说，在高电解质液浓度中，石墨烯电极材料的电解质界面电容可以用双电层电容（ $C_{EDLC}$ ）和  $C_Q$  串联体系描述。而完美石墨烯由于在费米能级（DOS（ $E_F$ ））附近低的电子态密度而具有受限的  $C_Q$ ，进一步降低了本身有限的容量和较低的能量密度。对于本征石墨烯结构来说， $C_Q$  一般约为  $3-4 \mu\text{F cm}^{-2}$ ，更详细的 DFT 计算显示，碳/石墨烯层中的缺陷可以产生很高的 DOS（ $E_F$ ）并减轻  $C_Q$  对整体电容的影响（ $C_Q=e^2\text{DOS}（E_F）$ ，这里  $e$  为  $1.6\times 10^{-19} \text{ C}$ ）。等离子体处理和电子辐照是最常用的在碳基体中引入本征缺陷的方法，可以显著地提高  $C_Q$  和接触面积，以解决能量储存的原有限制且不损害碳纳米材料的固有性质。Zhu 等通过氩（Ar）等离子体蚀刻少数层石墨烯（FLG）泡沫，构造本征缺陷，使得 FLG 中含有大量纳米孔隙。缺陷浓度可以通过拉曼图谱中的  $I_D/I_G$  比来确认，其值取决于 Ar 等离子体的功率。由于 DOS（ $E_F$ ）值的增加，电化学性能进一步加强（图 1h）。同时在石墨烯纳米片中，超过 1 nm 的纳米孔隙缺陷会更有助于电解质离子渗透/扩散，使纳米孔隙的边缘碳原子与离子间化学结合的相互作用减弱，从而进一步提高了材料的电容值。

### 3. 异质原子掺杂

异质原子掺杂对碳纳米材料的影响已有广泛研究。一般而言，纳米碳的性质（如电荷转移、热稳定性、带隙、功函数、局域电子态、自旋分布和力学性能）可能因杂化原子的出现而彻底改变。元素周期表中 C 周围的非金属元素是在碳基体掺杂中优先考虑的物质，因为它们有着相近的原子尺寸且和 C 之间有强烈的化学作用。相反的是，金属原子在碳纳米材料表面有形成团聚的趋势，因为金属和 C 原子的结合能远低于金属原子间的结合能。为了稳定客体的金属原子，使用杂化原子、官能团或孔洞缺陷等作为主体纳米碳的锚定位点最近发展迅速。单金属原子掺杂的碳纳米材料在多相催化领域具有广阔的应用前景，除了相邻 C 原子电子结构发生调整之外，单金属位点还可以直接作为活性位点。因此，关于这些异质原子掺杂形式及其对性能的影响，我们将进行比较详细的讨论。

### 3.1 非金属原子掺杂碳纳米材料

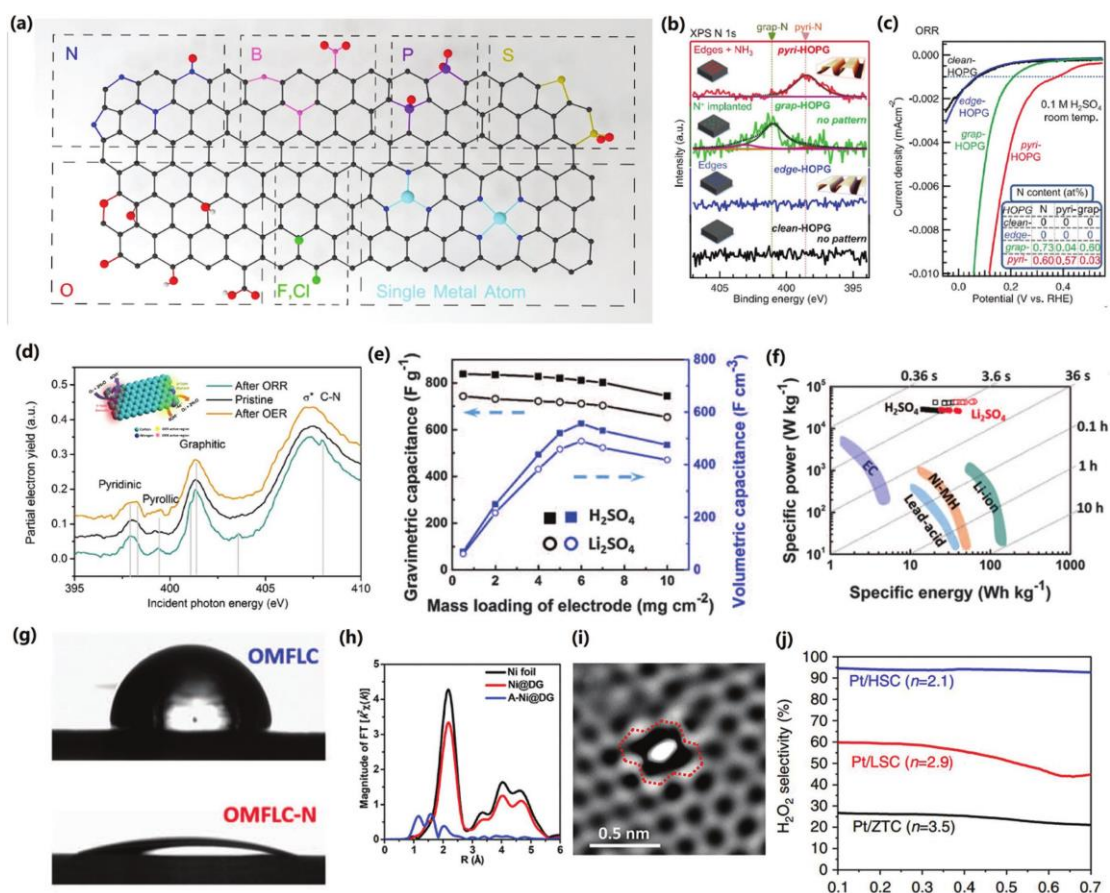


图 2. a) 石墨烯晶格中可掺杂原子的不同掺杂类型示意图; b) 不同掺 N 类型的 HOPG 模型催化剂的 XPS N 1s 谱图; c) 对应的 ORR 结果; d) 掺 N 催化剂 N 的 K 边 XANES 图, 本征 (黑色), ORR 后 (黄色), OER 后 (蓝色), 插图: 催化剂 n 型区域和 p 型区域不同活性位点发生的 ORR 和 OER 示意图; e) 对称电化学电池装置的 (仅计算电极质量和体积) 质量比容量 (左) 和体积比容量 (右) (在  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) 与在两种水系电解质中 OMFLC-N 的单位面积负载量的关系图; f) 使用  $0.5 \text{ M}$  硫酸 (方块) 和  $2 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$  (圆圈) 电解质的 OMFLC-N 对称装置 (计算所有装置重量) 的比能量与比功率的 Ragone 图, 以及几个标准设备, 电化学电容器 (EC)、铅酸电池、镍氢电池和锂离子电池 (仅仅计算电极质量) 的 Ragone 图;

注: 本译文仅供学术传播使用, 所有版权属于原文出版机构 Wiley 出版社

g) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液滴在 OMFLC (85°) 和 OMFLC-N (21°) 的湿润角; h) Ni@DG、A-Ni@DG 和 Ni 箔参比样品的镍 K 边的 k<sup>2</sup> 加权傅里叶转换 X 射线拓展边吸收图; i) A-Ni@DG 缺陷区(含捕获的 Ni 原子)的 HADDF-STEM 图, 双空位用红色虚线标记; j) 旋转环盘电极(RRDE) 估算 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选择性。

当非金属掺杂物质引入到碳基体中, 因为电负性不同会引起掺杂原子和邻近 C 原子间的电荷极化。例如掺 B 碳纳米材料是典型的 p 型掺杂材料, 因空穴掺杂效应从而有更多的电子态, 使费米能级降低; 而 N 掺杂形成 n 型半导体纳米材料, 使费米能级向狄拉克点升高, 打开更多的电子态。除此之外, 掺杂物质的浓度也是一个关键因素, 根据 DFT 计算可得, 其与带隙打开保持一个正相关关系。因此, 可以通过改变掺杂物质和调整其浓度来改变碳纳米材料的带隙。

在电催化方面, 非金属原子掺杂碳纳米材料被认为是 Pt 族金属催化剂最有潜力的替代者。Dai 和同事的开拓性工作表明, 垂直排列的掺 N 碳纳米管 (VA-NCNT) 电极有更好的 ORR 性能, 相比于商用的碱性介质中的 Pt 催化剂, 它具有更高的耐久性, 对 CO 毒化和 (甲醇) 渗透效应耐受性也更好。理论模拟进一步表明, N 掺杂物可以诱导电荷再分布, 以影响更多相邻碳原子的电荷密度。结果是 N 掺杂将氧分子的化学吸附模式从端点吸附 (鲍林模式) 改变为侧面吸附 (耶格尔模式), 故而 VA-NCNT 可以提供四电子反应过程, 因此具备优异的性能。之后就出现各种各样在不同 sp<sup>2</sup> 碳同素异形体中嵌入杂化原子的方法, 如掺 N 石墨烯, 掺 B 碳纳米管、掺 S、掺 P 及卤素掺杂石墨烯, 它们与未掺杂的碳纳米材料相比具有更优越的电催化性能。一般而言, 杂化原子可以替代在碳基体中不同位置的碳原子形成多种类型, 例如掺 N 石墨烯中的吡咯氮、吡啶氮和石墨氮, 这也引起了关于哪种氮类型对 ORR 活性贡献最大的争议。最近, 提出了一种新型的具有可控掺 N 种类的 HOPG 基模型催化剂, 以确定 ORR 活性位点, 如图 2b, c 所示, 吡啶型氮可以引发相邻碳原子成为路易斯碱, 作为 ORR 活性位点。相反, 一些报道表明石墨氮主要与 ORR 有关。借助 X 光吸收近边 (XANES) 技术 (图 2d), Liu 和同事证明 ORR 活性与石墨烯氮的 n 型掺杂有关, 而吡啶氮的 p 型掺杂则与 OER 有关。另一方面, 多种原子的共掺杂碳纳米材料因为存在协同效应, 可以进一步提高电催化性能。最新的研究进一步表明, 催化活性的协同主要取决于两种掺杂物的具体的配位环境, 如示例中的碳基体里结合或分离的硼原子和氮原子。

由于额外的赝电容效应, 碳基电极的电容量通过异质原子掺杂可以得到较大的提高。例如, 掺氮碳纳米材料表现出容量显著提升, 并且提高碳表面负电荷的流动性。Jeong 等人用氮气等离子体处理合成了掺氮石墨烯, 比容量高达 280F g<sup>-1</sup>, 是未处理石墨烯的四倍。另外, 一种高度有序掺 N 介孔少数层石墨烯 (OMLC-N) 具有很高比表面积 (1580 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), 含 N 量为 8.2 at.%, 在水电解质中最高可达

855F g<sup>-1</sup> 的比容量, 并且还具有快速充放电性质 (图 2e, f)。进一步表明, 提高的性能是来源于吡啶氮 (N-6) 和吡咯 (N-5) 氮缺陷的快速氧化还原反应, 这成功将惰性的石墨烯, 转变为电化学性质活泼的介孔碳材料。当然, 其余的杂化原子例如 S、B 和 P 也可以用于调节碳材料的电子结构。比如, 最近的研究表明, 掺 S 石墨烯膜具有高导电性 (95 S cm<sup>-1</sup>) 和增大的层间距 (0.4 nm), 以及高达 582 F cm<sup>-3</sup> 的体积比容量。至于共掺杂的碳纳米材料, Zhou 等人揭示了 F 掺杂物作为电子受体, 而 N 原子作为一个电子供体, 额外的法拉第相互作用造成高赝电容效应。N、F 掺杂无孔碳微球在硫酸电解质中表现出超高体积比容量, 达 521 F cm<sup>-3</sup>, 已经比得上较为昂贵的 RuO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> 赝电容材料了。

### 3.2 单金属原子掺杂碳纳米材料

因为具有最大的原子利用率、均匀催化活性位点、较低的金属配位数和易受调控的电子结构等优势, 单金属原子掺杂的碳纳米材料表现出与对应的块体材料显著不同的催化性质。为了降低金属组分的结合能并使其稳定在碳支架上, 研究人员进行了许多工作发展可行的合成方法。例如, 质量选择着陆法和原子层沉积法都是精确制备碳基单原子催化剂 (SACs) 的技术, 但它们的大规模应用受到高成本和低产量的阻碍。湿化学方法属于易操作且可用于生产的方法, 通过共沉淀、浸渍或强静电吸附将单金属原子物质固定在碳支架上, 这些方法的共同特性是在捕获金属原子之前, 先要在碳支架上建立锚定位点。然而因为锚定位点的不均一和低密度, 很难实现很高的金属物质附着浓度。Song 和同事开发原位热解法来制备含高密度单金属原子的掺 N 石墨烯, 在 Pt@掺 N 石墨烯上实现了 Pt 单原子含量高达 9.26 wt%。掺入碳基体的 N 前驱体在分解后, 原位形成可以捕获金属原子的锚定位点。另外, 先进表征技术的快速发展有助于对碳支架上的 SACs 有更好的理解。HAADF-STEM 技术是鉴别孤立原子和判断其位置的基本方法, 其分辨率达到亚埃级, 图像对比度与原子数存在正相关。X 射线吸收精细结构 (XAFS) 技术也被用来研究更具体的金属物质结构信息, 例如配位环境、键长和氧化态。通过结合 HAADF-STEM 和 XAFS 技术, 可以准确证实孤立金属原子的存在。此外, 因为可能与对应的块体不同, 理论模拟不仅可以用来支持关于 SACs 结构-性能关系的深层信息的解读, 而且还能开辟在碳支架上合理设计 SACs 的道路。

SACs 的高活性和独特的化学选择性, 很大程度是由它们的局域原子和金属位点的电子结构决定的。例如, Yao 和同事采用浸渍法及随后的酸浸出, 用有缺陷的石墨烯纳米结构来捕获原子级 Ni 组分, 结果表现出卓越的 HER/OER 性能并拥有超高 TOF 值。XAFS 和 HAADF-STEM 分析清楚表明, Ni 组分束缚在石墨烯基体的本征缺陷处, 形成平面正方形 Ni-C<sub>4</sub> 结构 (图 2h, i)。Ni 位点的独

特性可以在费米能级周围有更高态密度，有利于更快速的动力学，从而改善电催化性能。而且，拥有孤对电子的氮可以作为锚点，通过形成金属-N<sub>x</sub> 配位，来稳定未成对金属原子。不同的氮配位数可以通过调整前驱体和合成路线来精确调节，形成不同的催化性能。大部分情况下，金属-N<sub>4</sub>/碳纳米结构是具有最低形成能的最稳定构造，被广泛研究作为高效电催化的潜在价值。例如，Wang 等人用到了自组装的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米管超晶格，通过原位配体碳化，酸蚀和 NH<sub>3</sub> 活化，合成了高度分散的 Fe 单原子嵌入带有卟啉状 FeN<sub>4</sub>C<sub>12</sub> 基团的碳纳米笼内。相比于碱性介质中带有典型四电子通道的 Pt/C，合成的 Fe-N-C 催化剂表现出卓越的 ORR 性能。但是，这里也存在关于 Fe-N<sub>2</sub> 位点比 Fe-N<sub>4</sub> 位点更有利于 ORR 的争议，因为其具有更温和的与 \*O<sub>2</sub> 和 \*OH 中间体的相互作用及更强的电子转移。另外，金属组分和配位环境的精确调控也可以提供独特的实现不同化学选择性的机会。Choi 等人利用 S 官能化的沸石矿模板碳作为主体来稳定高单原子负载（5 wt.%）（Pt/HSC），Pt 处于氧化态的 Pt-S<sub>4</sub> 结构中，有利于通过两电子通道生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（图 2j）。

#### 4. 碳基异质结构强烈的耦合效应

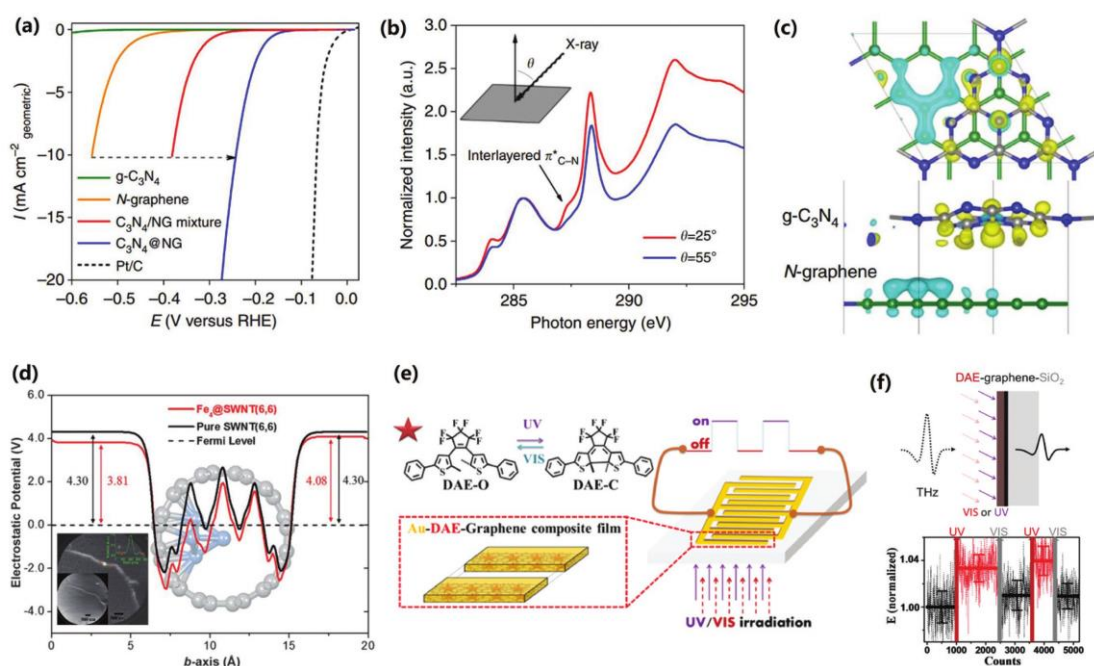


图 3 a) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG 和参比物质的 HER 极化曲线；b) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG 依赖极化的碳 K-边 XANES 图，实验的几何特征如插图；c) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG 的界面电子转移，电子累积（黄色）和电子消耗（青色）；d) 垂直于 b 轴平面的平均静电势与碳包覆 Fe<sub>4</sub>@SWNT 超晶胞（如背景图所示）和纯 SWNT 的 b 轴的关系曲线，插图：豆荚状 Fe 的 PEEM 图，其激光起始电压为 1.7 V（顶部插图显示沿绿线亮度分布，底部插图显示相同区域的响应 LEEM 图像）；e) 石墨烯电极顶部具有 DAE 的光响应器件的示意图；f) 通过紫外和可见光测量的二氧化硅负载石墨烯



烯上 DAE 的 THz 电导率表征示意图, 以及由紫外及可见光调制的 THz 电场的相对变化, 原始数据用点线表示, 水平实线对应静态周期内的平均值。

由于  $\pi$  电子共轭,  $sp^2$  杂化碳纳米材料与其他材料在一块时可以作为电子供体或受体。异质结构间的电子转移会改变费米能级位置, 在费米能级处提供更多的电子态, 最小化电化学过程的能垒。除此之外, 由于碳纳米材料的通用表面结构, 提供了以不同形式与其他材料耦合的可行方案, 例如面内/面外异质结构和碳包覆的纳米结构等耦合形式, 已经被广泛探索并且证明是非常有效的。强烈的耦合效应可以通过它们紧密的界面来诱导电子和化学上的调整, 从而使杂化物具备更高的电化学性能。

碳纳米材料及其他材料间化学位差异引起的电荷转移应当会促进电子态的再分布和杂物质局部功函数的变化, 从而优化关键中间体的吸收能, 提高电催化性能。为了证实假设, Qiao 和同事合成了一种无金属元素的  $C_3N_4@NG$  杂化物, 通过热解法将氮化碳和掺 N 石墨烯耦合, 相比于  $C_3N_4$ 、NG 和它们的混合物, 其表现出异常高的 HER 活性(图 3a)。更重要的是, 用极化依赖性的 XANES 技术检测  $C_3N_4@NC$  的横向结构, 发现碳 K 边光谱在 287.4 eV 有一个伴峰, 与 C-N 键对  $\pi^*$  的贡献有关, 但这个峰与面内的 C-N-C 和 C=C 键特点相比有不同的角度依赖性, 可能和平面外物质的作用相关。DFT 模拟进一步证实, 因为化学和电子上的耦合所引起的协同可以诱导电荷转移, 以增强质子吸收和还原反应等动力学。并且, 过渡金属化合物(如氧化物、氢氧化物、磷化物、氮化物和碳化物)同碳纳米材料复合可以在恶劣工作环境下表现出更高的活性和稳定性。结合 XAFS 和 DFT 计算, Song 和同事证明, 通过单壁碳纳米管和 1T-MoS<sub>2</sub> 之间界面工程的电子掺杂效应, 对改善 HER 活性至关重要。面内异质结构是深入理解强耦合效应的另一个极佳模型, 它导致费米能级处电子密度的增加, 加速催化剂表面反应动力学。也有一些有趣的关于最新理论和实验工作的报道, 像石墨烯/BN 用于 ORR 以及  $C_{ring}-C_3N_4$  用于光催化水分解。

另外, 碳包覆的纳米结构也可以通过引入不同的底层金属纳米颗粒、不同厚度的碳层和杂化原子(如 N), 来精确调整碳重叠层的电子结构, 同时, 防止在恶劣环境中金属物质发生腐蚀及中毒行为。Deng 等人发现, ORR 活性可以通过在石墨碳层中包覆合金催化剂得到显著增强, 这与它们强烈的相互作用和不同的功函数有关, 这个结论也被基于同步加速器的扫描透射 X 射线显微镜和紫外光增强光电子显微镜 (PEEM) 进一步证实。如图 3d 所示, 在金属纳米颗粒区域碳表面局域功函数降低, 促进氧分子催化活性的提高以改善性能。同时, 碳层厚度降低和引入更多杂化原子掺杂物给碳层外表面带来更多的能态, 有助于电子积累并可能促进催化反应。

对于超级电容器而言，高比表面积、高电导率的碳纳米材料可以用作支架，结合其他的赝电容材料，使形成的复合材料的电荷/离子转移、倍率性能和力学性能得到提升。例如，聚苯胺（PANI）作为一种典型的导电高分子，具有很高的理论电容量，但应用受制于在去质子化状态下较低的导电率和因循环过程溶解导致较差的稳定性。为了克服这些困难，多种碳纳米材料已被用于和 PANI 复合，结果表明倍率性能和稳定性得到显著提升。通过限制苯胺单体吸附并在石墨烯表面聚合，制备出紧密结合的 PANI/碳复合物，结果表明有着高达  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$  的密度，实现了  $802 \text{ F cm}^{-3}$  的体积比容量。而且，石墨烯提供了一个操控大分子掺杂和耦合效应的兼容平台，可进行对电容特性的精准调节，获得精巧的能量储存器件。Liu 等人结合了石墨烯和二芳基乙烯衍生大分子（DAE），其具有开关特性并有高达 20% 的良好可逆容量调节。令人关注的是，单位面积比容量表现出与紫外光辐射直至饱和有良好的线性关系，而且在白光照射下能回到初始态。如图 3f 所示的太赫兹光谱（THz），进一步表明 DAE/石墨烯界面可进行电荷平衡的可逆转变以及容量的可逆调节，这是由于 DAE 有效的光异构化行为。但是，整合其它外部刺激（如机械应力，pH 值和磁场）且不牺牲智能能量储存器件性能仍存在诸多挑战。

## 5. 微结构调控

除了电子结构之外，碳纳米材料的微观结构也对电化学性能有巨大的影响，且在某种程度上，其与比表面积/孔隙和电子/离子电导紧密相关。另外，巧妙设计的结构也能促使碳纳米材料有一个牢固的机械/化学稳定性。事实上，碳纳米材料很容易在制备过程中形成不同尺寸的孔隙（如微孔、介孔和大孔）（图 4a），因为碳纳米材料的柔性键合和表面性质。试验和理论研究都表明，微孔能增强能源相关应用的性能，而介孔和大孔可以促进从电解质到碳基电极表面的离子迁移通道。因此通过对孔径分布的调节制备分级多孔碳纳米材料，是实现电化学性能提高的有效途径。另外，相比于只有一种形式的碳，组装复合物碳材料可以继承每种碳同素异形体的独特优势，使能源相关器件的性能进一步提升。例如在太阳能光转化上， $\text{C}_{60}/\text{CNT}$  复合物是典型的“供体-受体”二元系统，CNT 和  $\text{C}_{60}$  分别作为电子供体和电子受体。

本节主要面向超级电容器应用，对碳纳米材料的微观结构调节和活性进行深入讨论。EDLCs 的比容量主要取决于离子吸附的电极表面上所储存的电荷数量，但两者之间并非呈线性关系，关于孔径对比容量的影响仍存在激烈的争议。Chimiola 等人用具有均匀孔径（0.6-2.25 nm）的碳化物衍生碳（CDC），来研究

在有机电解质中的双电层电容。电容值在 CDC 孔径低于 1 nm 的时候出现异常增长，这个发现表明，制备亚纳米的孔径是有效最大化电容的方法，这也与溶剂化电解质离子的变形导致电荷间距离缩短有关。然而，也只有在适当的充放电比率下才能获得高比容量，因为离子和壳层间溶剂合分子的脱溶及离子在微孔中的转移都很慢，而反过来，介孔碳可以产生快离子转移通道，在中等孔隙中表现出很高的功率密度。均匀可调控的介孔碳可以显著促进离子转移，实现有更多暴露活性位点的高度利用。另外，大孔碳可以用平板电容 EDLC 模型公式  $C = (A \epsilon_0 \epsilon_A) / d$  粗略计算（这里  $\epsilon_0$  是电解质介电常数， $\epsilon_A$  是真空介电常数， $A$  是电极比表面积，还有  $d$  是双电层有效厚度），因为比表面积的减小，计算所得的值远小于介孔/微孔碳。不过，连通的大孔不仅可以加速活性物质的插入和脱出，还可以作为离子缓冲储层以缩短电解质离子的扩散距离，有助于电荷在高电流密度下的输出。还值得注意的是体积性能也是工业应用中的一个重要参数。因此，在受限孔空间里，设计调控具有合适的电解质可及孔的碳纳米材料将成为研究重点。

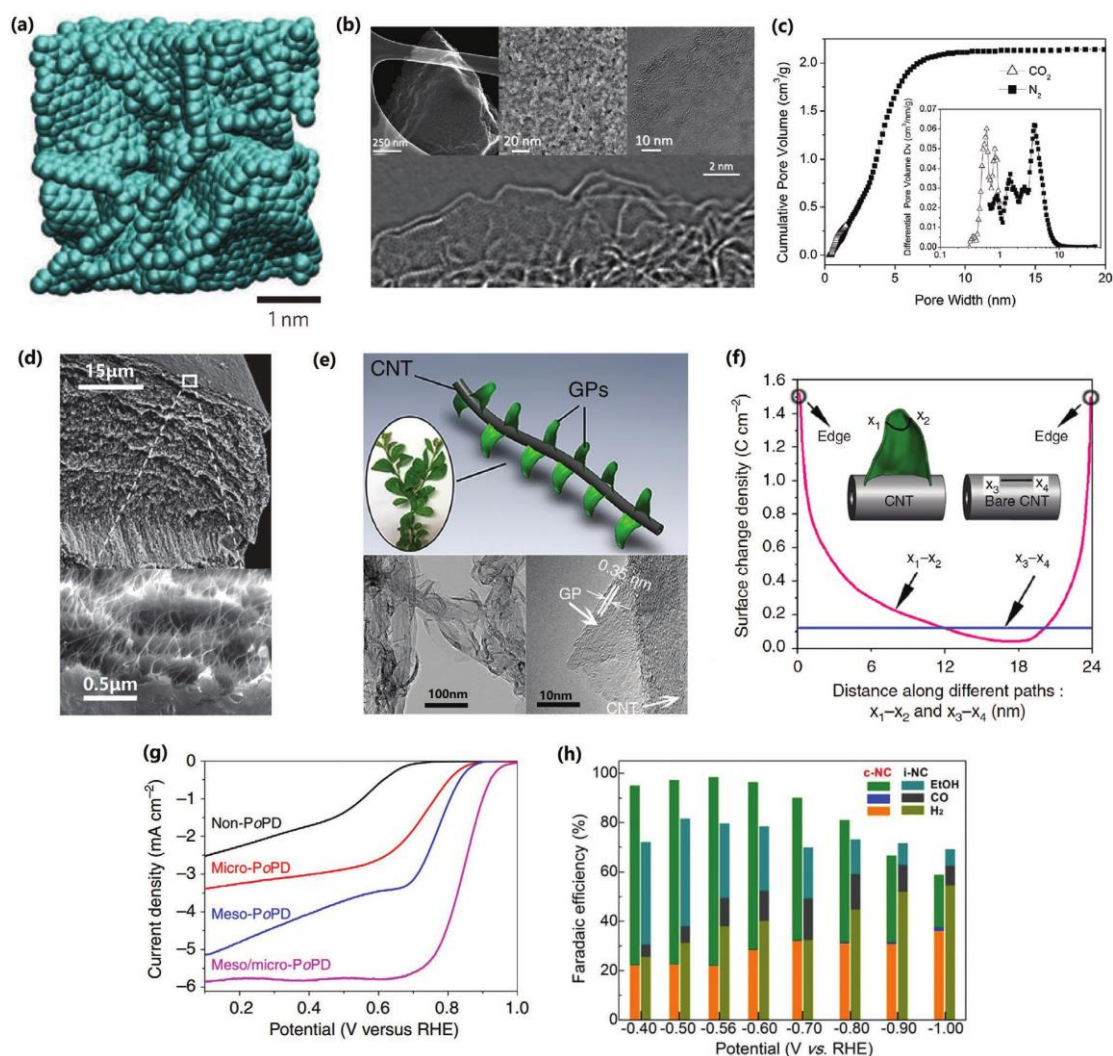


图 4 a) 大部分超级电容器中所用的无序纳米孔碳；b) 三维活化石墨烯(a-MEGO)的 SEM 和 HAADF-STEM 图，验证为多孔结构形貌；c) a-MEGO 样品的 N<sub>2</sub> (用狭缝型或圆柱形 NLDFT

模型计算所得)和 CO<sub>2</sub> (用狭缝孔 NLDFT 模型计算所得) 累积孔体积和孔径分布 (插图); d) CNT/石墨烯复合纤维的 SEM 图和放大的横截面区域; e) 用于高性能超级电容器, 呈叶-枝纳米结构 CNT/GP 的 TEM; 图 f) CNT/GP 与 CNT 表面电荷密度比较, 洋红色线对应路径 x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub>, 蓝色线对应 x<sub>3</sub>-x<sub>4</sub>; g) meso/micro-PoPD 和参比催化剂的 ORR 极化曲线; h) 在不同施加电位下, c-NC 和 i-NC 的 CO<sub>2</sub> 电还原产物的法拉第效率。

为了创造具有优化孔径分布的分级多孔碳纳米结构, 已经开发出很多合成策略, 包括软/硬模板法、碳化法、活化法和自组装。例如, KOH 活化的微波剥离氧化石墨烯, 可以制备出由高度卷曲的含多元碳环的单层碳片组成的三维多孔材料, 测量的比表面积高达 3100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 这是因为三维网络的存在且包含尺寸为 1-10 nm 的孔隙 (图 4b, c)。这些活化的石墨烯有很高质量比容量, 在有机电解质中为 166 F g<sup>-1</sup>, 在离子液体电解质中为 200 F g<sup>-1</sup>, 并且可以在 -50 到 80 摄氏度较宽的温度范围内工作。Zhu 等进一步结合了海绵模板法和 KOH 活化, 制备出具有连通结构和大量微孔的三维分级多孔碳。所制备的碳材料具有约为 0.7 g cm<sup>-3</sup> 实用密度, 表现出较高的电化学性能, 在有机电解质中其比容量达到 207 F g<sup>-1</sup>, 体积比容量达到 149 F cm<sup>-3</sup>。此外, 利用棉花、香蕉皮、可再生纸等所得的生物衍生碳纳米材料也受到广泛研究, 因为它们本身就自然存在的分级结构带来高比表面积及优化的孔结构。大部分具有优化活性碳电极商用 EDLC 器件在有机电解质中, 其比能量可达 6-7 Wh kg<sup>-1</sup>。虽然对优化碳纳米材料的孔径分布做了许多努力, 但迄今为止, 200 F g<sup>-1</sup> 左右的电容量还是不能满足日益增长的高能量密度的商用需要。

另一方面, 多维碳纳米材料组装可以防止碳同素异形体的团聚, 从而实现孔径分布的调节。而且, 特性各异的不同素异形碳体可能引发协同, 使容量进一步提高。例如, 将碳纳米管插入到石墨烯层间, 可以抑制石墨烯间团聚, 来维持石墨烯的高比表面积。让人关注的在于石墨烯和碳纳米管间加强的  $\pi$ - $\pi$  作用, 可以提高组装复合物的导电性和机械强度。基于此观点, Yu 等人制备了连续的具有明确介孔结构的 CNT/石墨烯复合纤维, 其具有 396 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 的高比表面积, 电导率达到 102 S cm<sup>-1</sup>。该纤维型柔性超级电容器有着 305 F cm<sup>-3</sup> 的体积比容量 (对应体积能量密度为 6.3 mWh cm<sup>-3</sup>), 可以比得上能量密度为 4V-0.5 $\mu$ Ah 的薄膜锂离子电池。并且如图 4e 所示, Fische 等人报道了一种由生物上枝叶结构启发的微分级设计, 它是碳纳米管阵列作为枝, 石墨烯瓣作为叶, 用于高效电极。获得的分级电极具有多中空通道, 具有高达 2.35 F cm<sup>-2</sup> 的面积比容量。而能斯特-普朗克-泊松计算进一步表明, 电荷转移和储存主要是石墨烯瓣的尖锐边缘所控制的。

具有优化孔径分布的分级多孔碳纳米结构对于电催化来说也是非常理想的, 不同的孔径可以影响催化反应的不同步骤: 1) 微孔可以使更多活性位点暴露, 更易接触到电解液; 2) 介孔可以促进催化层的质量输送; 3) 大孔能保证催化剂

的长期稳定性，使催化剂表面形成的气泡快速解离。Liang 等人通过硬模板热解和  $\text{NH}_3$  活化，制备了具有微孔/介孔多峰孔径分布 (meso/mico-PoPD) 的掺 N 分级碳纳米材料。所制备的催化剂有高比表面积 ( $1289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )，相比于 micro-PoPD 和 meso-PoPD，在碱性介质中有相应更高的 ORR 活性 (半波电压  $E_{1/2}$  为  $0.85 \text{ V vs RHE}$ ) (图 4g)。相比之下，MOF 衍生碳纳米材料很容易形成分级孔结构。通过 ZIF-67 的直接碳化及后续磷化过程，使  $\text{CoP}_x$  包覆在 MOF 衍生掺 N 碳杂化物里，在碱性电解槽中  $2.0 \text{ V}$  条件下获得  $165 \text{ mA cm}^{-2}$  的优异性能，这归功于三维连通介孔和均匀包覆的  $\text{CoP}_x$  纳米颗粒。有趣的是，碳纳米材料的孔结构还可以影响催化中的化学选择性，尤其是涉及  $\text{CO}_2$  电还原的多电子过程。比如具有圆柱通道结构 (c-NC) 的介孔掺 N 碳，在  $-0.56 \text{ V (vs RHE)}$  表现出对生产乙醇的特殊选择性，法拉第效率达到 77%。用 DFT 计算进一步表明，活性吡啶 N 和吡咯 N 被限制在圆柱通道内表面，与  $\text{CO}^*$  中间体二聚合产生乙醇有关。

## 6. 总结和展望

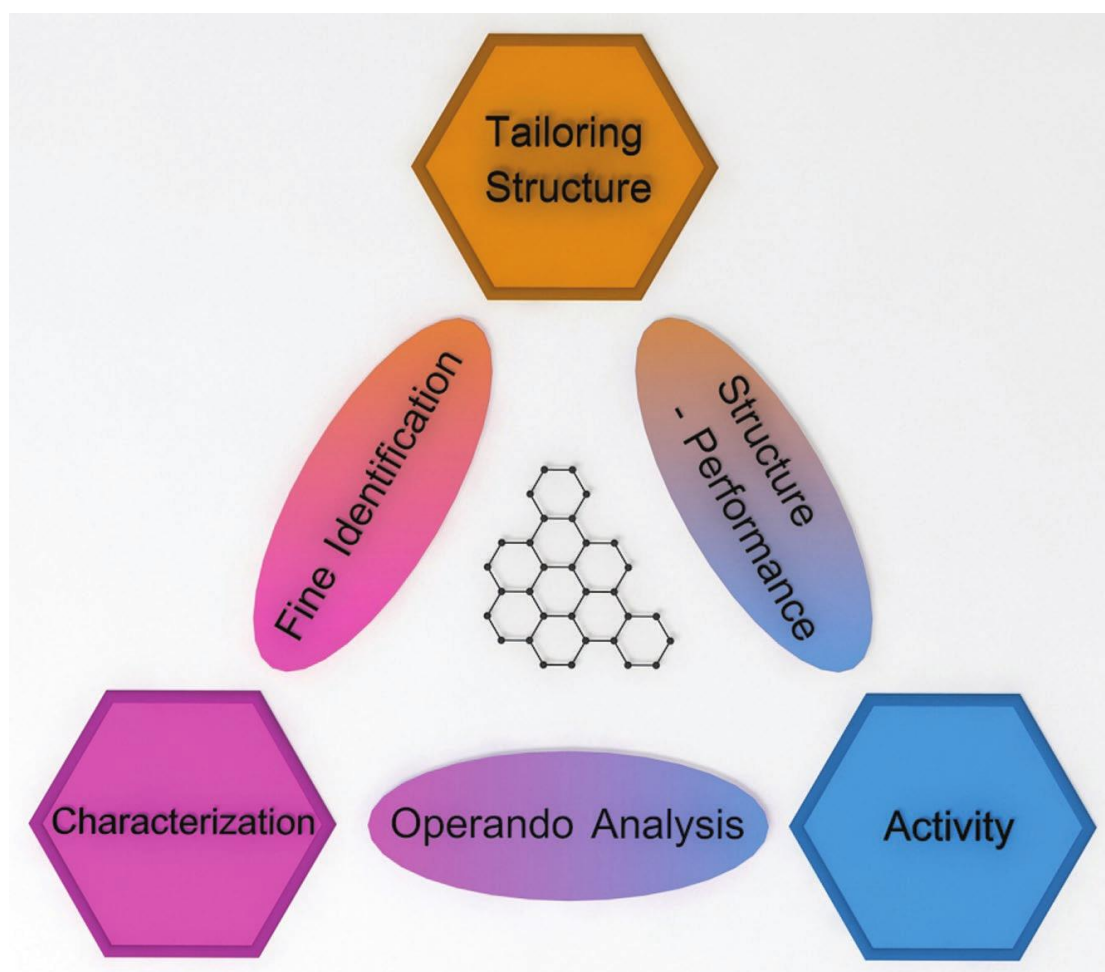


图 5 进一步研究调控结构、表征和性能之间的关系需要更有效的精细识别、原位分析和理

论计算。

最近几年的研究见证了在调控碳纳米材料结构方面朝着高性能能源应用所发生的巨大进步。在这里，本文从不同调控策略的角度，系统阐述结构变化对它们电催化和超级电容器性能的影响。对于每种策略，我们讨论了合成方法和精细表征，重点强调了对电化学性能提升机理的理解，如在图 5 所总结。可以推断出，不同的调控策略对碳纳米材料的结构有着不同的影响。通过先进表征、精确识别，可为后续的结构模型建立以及理论计算提供重要信息。动态电化学过程的原位分析，是更好地理解碳纳米材料在能量储存和转化中真正作用的关键。值得注意的是，对结构-性能关系的深入理解，可进一步打开理性设计理想碳纳米系统并朝着高性能能源应用的大门，如本文所重点包括的超级电容器和催化剂领域。

然而，虽然碳纳米材料的结构调控已做了大量工作，但还存在着阻碍其基础研究继续进展和大规模商业应用的挑战。例如，碳纳米材料中存在不同缺陷/掺杂物，会使结构性质和电子性质存在显著差异，很难建立起一个深入的对结构-性能关系的系统研究。掺 N 石墨烯有多种 N 类型（吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N），哪些是提升电化学性能的主要活性位点存在争议。因此，发展新型可控制备具有均匀缺陷或掺杂物的碳纳米材料的方法迫在眉睫。另外，非常需要像球差校正透射电子显微镜和同步辐射技术等先进表征手段，来获得精细的原子和电子结构鉴定，帮助我们理解正确的活性结构，并反过来促进合成策略的发展。

当前，该领域大部分相关文献都在关注提高电化学性能而一定程度上忽视了潜在的电化学机理。调控碳纳米结构的发展仍主要依赖于试错法，还远没有达到通过合理设计，这和缺乏有效的理论和表征方法有关。正如我们所知，在实际反应系统中，活性位点会动态变化，导致与理想的模拟模型存在较大差距。另外，碳纳米材料的结构在电化学过程中还会重建，对它的性能也会有重要影响。因此，急需发展原位表征技术来原位检测和分析活性位点的结构，可以用来修正模拟模型并为电化学机理提供更好的理解。

更进一步，急需一个全面评估电化学性能的标准方案，以满足最终应用的需求。例如，加强对超级电容器中碳电极体积比容量的评估就相当重要，因为它将显著影响能量密度和器件的体积。在大部分文献中的寿命稳定性测试，远达不到商业应用情况的要求（超过 1000000 次）。在电催化中也有相似问题：1）单位面积上的负载量和外界环境状况（如温度、大气压和湿度）对电催化性能有重要影响，导致不同的研究结果间存在很大偏差；2）碳基催化剂的稳定性在低电流密度下测量而不是高电流密度，不能很好地反映碳基催化剂的稳定性。

总结而言，碳纳米材料在高性能能量储存和转化器件上表现出巨大潜力，但仍有很多关键问题急需解决。未来研究需要结合实验与理论研究来揭示普遍规

律，以理性调控碳材料的结构和电子性质，帮助进一步提高电化学性能，为碳纳米材料的可控合成提供指导。我们希望本研究进展报告可以提供一些关于面向高性能能源应用进行碳材料理性设计的总结和观点，以促进本方向研究的更深入进行。