

综述（翻译：郭名浩）

材料科学

## 面向新型碳材料电化学储能的离子通道设计

Jianglin Ye<sup>1</sup>, Patrice Simon<sup>2,3</sup> and Yanwu Zhu<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale, & CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion & Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

<sup>2</sup>CIRIMAT UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, Toulouse 31062, France

<sup>3</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, Amiens 80039, France

<sup>4</sup>iChEM, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

\*Corresponding author. E-mail: [zhuyanwu@ustc.edu.cn](mailto:zhuyanwu@ustc.edu.cn)

### 摘要

由于很多碳材料具有高比表面积、优良的导电性、良好的机械性能等优点，研究人员投入了大量努力并使用微纳加工等诸多技术手段，希望开发基于新型碳材料电极的高性能储能器件。在电化学电极中，离子会在材料体相中反复嵌入/脱出（例如在电池电极中）或在表面反复吸附/脱附（例如在电化学电容器中）。在诸多因素中，由活性电极中离子通道决定的快速离子迁移过程，是碳材料进行有效储能的先决条件。在这篇综述中，我们总结了近些年来在新型碳材料中离子通道的设计策略，并对基于碳材料中影响离子通道特性的一些因素进行了评述。

**关键词：**碳材料，离子通道，离子动力学，电化学储能

## 介绍

在过去的两个世纪中,各种离子已被广泛用于电化学储能。离子电池依赖于  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  等离子的插层和运动 [1-4]; 电化学电容器通过离子吸附(在电化学双电层电容器中)或者快速的表面氧化还原反应(在赝电容电容器中)进行储能[5]。相比于电子传导,电极中离子迁移的速度不仅很慢,也非常复杂。为了有效利用碳层内空间和内部孔道,电池中充放电过程通常需要几个小时[6];而在电化学双电层电容器中,如果离子迁移足够快,可能在几秒内充电完毕[7]。显而易见,碳电极中高离子电导和优化的离子动力学将有利于更高性能的电化学储能实现(图 1)。

近年来,包括活性炭、碳纳米管、石墨烯及其衍生物等在内的以  $sp^2$  杂化为主的碳纳米材料已经被广泛研究;研究人员通过调控其结构,以及利用优异的电导性、良好的机械性能和热稳定性在内的多种性质,来提升其储能性能[8-10]。虽然这些纳米碳材料在实验室条件下已经表现出巨大储能应用潜力,但充放电过程本质上受到电极内离子动力学/通量的限制,这可能成为在极端工作条件下一个很大的挑战(例如在温度低于-30℃ 或在电池中倍率高于 10C 情况下)[11]。特定的充电机制使电化学双电层电容器拥有显著的功率性能,但其整体容量( $<10 \text{ Wh/kg}$ )仍受限于离子可及的离子活性存储位点。整体而言,内孔的离子迁移和从电解液到孔的外部离子扩散是影响离子动力学的主要因素;当这两个离子扩散阻抗明显较大时,显著的电极电压降(尤其在大电流下)和低离子可浸润面积不可避免,从而使储能性能严重恶化。当碳电极的厚度或者单位面积的质量负载达到实用水平(高于  $100 \mu\text{m}$  厚度或  $10 \text{ mg/cm}^2$  的面积负载量),离子扩散限制将会更加显著[12-14]。理想条件下,碳电极内高效的离子通道应有助于实现基于迁移和扩散的快速电解液传输,电解液在孔内的优异浸润性,以及包括法拉第过程在内的快速阳极/阴极反应过程。

此外,在不同的碳材料中,离子通道应该分别看作是不同的电化学过程。例如,作为锂离子电池优异负极材料的石墨[15-16],在作为钠离子电池负极时由于相对较小的层间通道距离导致  $\text{Na}^+$  插入/脱出时具有更大的能垒[17-18],表现出低得多的容量。相对而言,有着更大的层间距的膨胀石墨表现出更高的储钠容量[19]。的确,具备更高比表面积和可控离子通道的新型碳材料,由于可以促进离子迁移和改善电解液的浸润面积,通常认为是理想的储能电极。同时,碳材料/电解液界面的副反应也应该被考虑[20-21]。

本文将简要总结用于电化学储能的新型碳材料中离子通道的设计、制备和离子传输过程。首先,本文对碳材料中离子通道的制备方法和储能应用的研究现状综述,重点强调了离子通道与储能性能的关系;然后,将展示离子通道中的离子响应和动力学,其中包括尺寸和表面化学的本构关系;此后将展示石墨烯堆叠作为二维离子通道的一种简单模型,用来从根本上理解受限空间中的离子吸附/输运;最后以本领域中未解决的挑战和展望结束。

## 碳材料中离子通道的制备策略

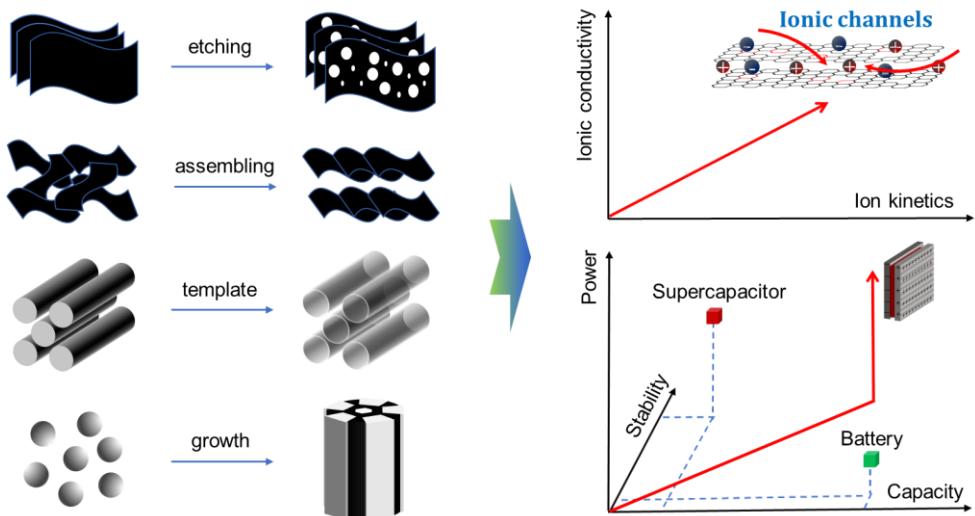


图 1. 微观到宏观尺度上构建离子通道的典型方法，以及相应的储能目标。

在大多数情况下，离子通道主要来源于碳材料中的多孔结构。基于若干技术方案，图 1 总结了制备碳孔道和相关碳结构的主要策略。到目前，制备碳材料中离子通道的尝试主要包括[9,10,22-24]：(1) 在表面或基体材料上使用例如物理或化学活化/刻蚀的方法制造孔道或缺陷；(2) 多维碳材料和高活性材料耦合/自组装形成复合材料；(3) 借助模板调整微观结构；(4) 利用纳米尺度前驱体的团聚与自组装。这些方法的成功要求深入认识微观结构和充电机理怎样影响储能。一般认为，尤其是在电化学双电层电容器中，微孔有利于离子吸附，而介孔/大孔离子通道有助于离子从电解液向碳基电极的内表面渗透或迁移[25,26]。在这种情况下，离子迁移时间( $\tau$ )是实现快速离子动力学的关键，可由方程  $\tau=L^2/D$  得出，其中  $L$  是离子迁移长度， $D$  是离子迁移常数[27,28]。微孔通常有一个较长的扩散距离，而介孔通道可能提供纳米尺度的扩散路程（例如， $<100\text{ nm}$ ）[29]。根据这个原则，由于相邻离子通道可能存在纳米尺度的迁移距离，分级多孔碳材料（宽孔径分布）可以实现超级电容器中较短的离子迁移时间，从而提高微孔利用率以及功率特性，因此增大离子迁移常数也是电池中实现快速离子动力学的有效方法。

在以上提到的方法中，模板辅助法已经被广泛应用来制备离子通道[26,30]，其中碳材料微观结构和微观碳环境可直接“复制”模板中预先明确的微孔或介孔图案[31]，并且可以通过改变模板的特征来调整离子通道的尺寸和形状。到目前为止，介孔硅、NaCl 晶体和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  超晶格等几种模板材料已经被研究用于实现超阵列通道；各种纳米结构模板，例如  $\text{SiO}_2$  空心纳米管和普鲁士纳米球已经被用于合成具有有序排列的纳米通道网络[32,33]。如图 2a 所示的模板辅助制备介孔碳为例，通过使用介孔  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  模板得到了和预期相符的有序介孔氮掺杂碳[34]。该离子通道具有高度的有序性和均匀性(宽 4~6 nm)，被认为有利于离子和溶剂向内壁上的活性氮位点进行传输。此外，多孔管含有直径为 1~2 nm 的均匀孔道（图 2b），有助于减小厚电极中的固态扩散路径长度。如图 2c 所示，该有序介孔碳材料在水性电解液中表现出高达 855 F/g 的单位质量容量，且优异性能一直保持到质量负载达到 8.0 mg/cm<sup>2</sup>，表明电解液和电极具有良好接触，没有明显离子扩散的限制。在 50000 次循环后容量保持率超过 90%，说明电极具有稳固的多孔结构。尽管由于纳米模板在高温或溶剂处理下的不稳定性，模板合成仍然存在挑战，这种周期性碳材料也可能作为研究结构-性能关系的一个模型平台。

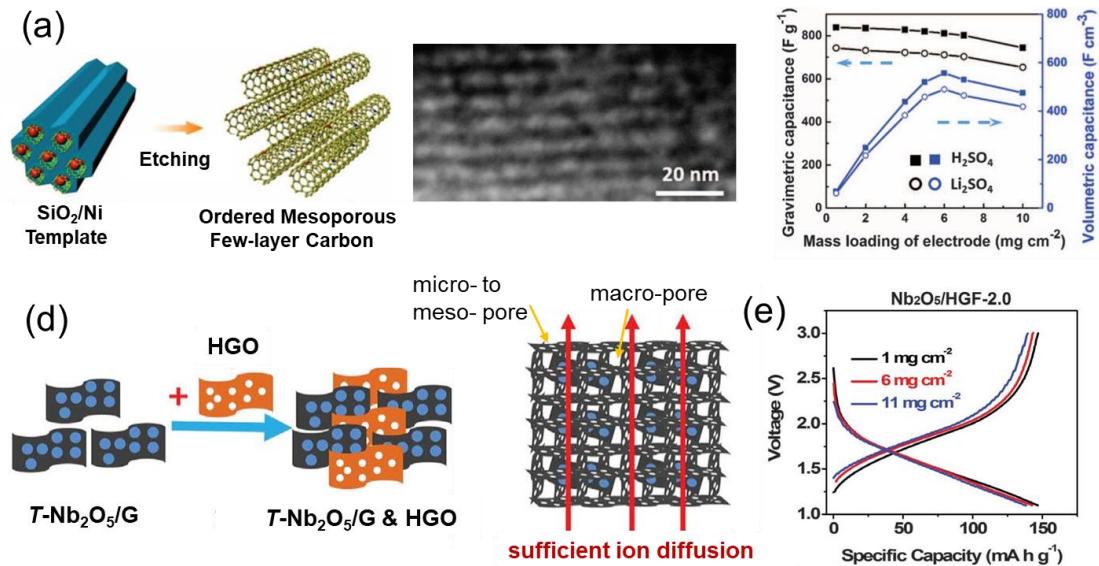


图 2. (a) 模板去除后有序介孔少层碳的结构示意图；(b) 有序介孔碳的高度环形暗场透射电镜 (HAADF-TEM) 图像，其中暗区显示连接的离子通道；(c) 对称电化学池装置的重量比和体积比电容 (在 1 A/g 下测量) 与相应有序介孔碳电极在水性电解质中面积质量负载的关系 [34]。 (d) 两步法制备具有有效离子扩散的三维分层多孔复合碳结构示意图；(e) 不同质量负载下多孔石墨烯/五氧化二铌 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HGF}$ ) 的恒电流充放电曲线 [40]。

除了提供离子储存位点和良好电子输运能力，形成高度互联网络的碳基添加剂还可以增加活性成分的离子输运/迁移 [35,36]，特别是对于高倍率电池电极（例如大于 10C）和/或质量负载大于  $10 \text{ mg/cm}^2$  的情况。比如，文献已报道， $70 \mu\text{m}$  厚的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  电极在 C/2 的电流下显示出  $131 \text{ mAh/g}$  的容量，而  $320 \mu\text{m}$  的该电极在相同倍率下容量下降到  $86 \text{ mAh/g}$  [37]。在碳复合电极中，更均匀的电位分布有利于活性位点的离子接触性和反应，并可调节离子和溶剂分子的输运 [32]，从而改善电极内的传质行为 [38]。若干复合技术例如水热、毛细汲取、逐层法和静电自组装，已经被用来制备含导电碳材料和其他活性组分的复合材料 [39]。如图 2d 所示 [40]，一个例子就是以三维多孔碳骨架 (HGF) 为离子/电子导电骨架、以正交相氧化铌为电化学活性材料的电极。质量负载为  $11 \text{ mg/cm}^2$  (图 2e) 的三维  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HGF}$  电极在 10C 电流下表现出  $139 \text{ mAh/g}$  的优异倍率性能，比常用的高倍率石墨负极 (1C 电流下为  $\sim 80 \text{ mAh/g}$ ) 高出很多 [41]。该电极在 10C 电流下可稳定循环 10000 次，库仑效率在 99.9% 以上，证明了离子通道的稳定性，向大功率锂离子电池实际应用迈出了关键一步。其他有希望的复合材料，如锚定在相互连接的石墨烯纤维上的硫纳米晶，以及碳材料离子通道上高分散性的金属/金属氧化物，也见诸于报道 [42-45]，为实现高倍率下的容量发挥提供了有效的质量传输途径。

鉴于理想碳材料在一定程度上对离子的吸附和反应活性较低，因此人们对  $\text{sp}^2$  杂化碳材料的功能化如缺陷工程、掺杂等也进行了广泛的研究，以提高超级电容器 [46,47] 和电池 [48] 的容量。例如， $\text{H}_2\text{O}_2$  可在石墨烯片上刻蚀出孔径为  $1\text{~}2 \text{ nm}$  的纳米孔，尺寸大于常用的有机电解液离子 [49]。与蠕虫状曲折的孔相比，该类面内孔可有利于相邻层间的离子运输，实现表面积最大化利用。在 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐/乙腈电解液 (EMI  $\text{BF}_4/\text{ACN}$ ) 里，多孔石墨烯框架在  $100 \text{ A/g}$  的电流密度下测试，表现出高达  $200 \text{ F/g}$  的重量容量。另一方面，被硼，氮，硫和氟原子取代的杂原子掺杂也表现出对新型碳材料的电、化学和其他性质的调控能力 [50]。其中，氮原子可以提高碳的 n 型载流子浓度和表

面能，提高表面活性[51]。例如，在化学气相沉积（CVD）制备有序介孔碳的过程中，通过在反应气体中引入  $\text{NH}_3$ ，实现了碳材料通道中可控氮掺杂[34]。大约 8.2 at.% 氮掺杂可提升润湿性、减低界面扩散阻力，使得含氮类型的氧化还原反应可以以数秒的速度（典型的弛豫时间为 2.1s）进行双极性充放电，得到的电容大于 500 F/g。此外，氮掺杂碳材料中高活性的电化学反应位点和有效的离子可接触面积也已经用于改善  $\text{Na}^+$  的输运力学。在这方面，具有开放离子通道的多孔二维或三维氮掺杂碳材料有望用于高性能钠离子电池电极（例如，0.1 A/g 的电流密度下容量为 400 mAh/g）[52,53]。也有其他研究致力于提高基于掺杂耦合效应的性能，包括使用多个杂原子和优化原子结构[50,54]。尽管如此，可控缺陷通道依然需更多的努力。

### 具有尺寸、缺陷和杂原子效应的离子通道中的离子响应机制

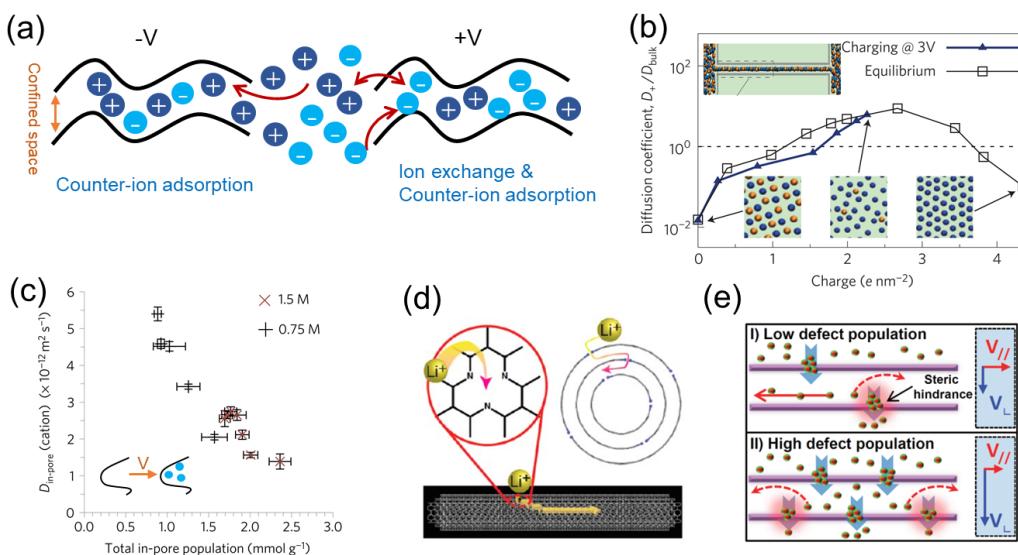


图 3. (a) 电化学石英晶体微天平实验确定的 EMI TFSI 电解液中典型电荷存储过程的示意图。(b) 阳离子在狭缝型碳通道（宽度：0.53 nm）中平衡路径和 3 V 脉冲充电的扩散系数；插图显示了所用的分子动力学模拟模型 [62]。(c) 原位核磁共振（NMR）实验用于分析离子扩散系数（额外示意图显示初始未填充孔道中  $D_\delta$  增加）：以四乙基膦四氟硼酸盐(PEt<sub>4</sub> BF<sub>4</sub>)盐为电解液的微孔碳电极（YP-50F）孔内阳离子自扩散系数（ $D_\delta$ ）与孔内总离子数的关系[59]。(d) 示意图表明，碳纳米管壁上的缺陷氮结构为锂离子插层提供了有效的离子通道[65]。(e) 不同缺陷程度的碳基面上 Li 扩散机制示意图[66]。

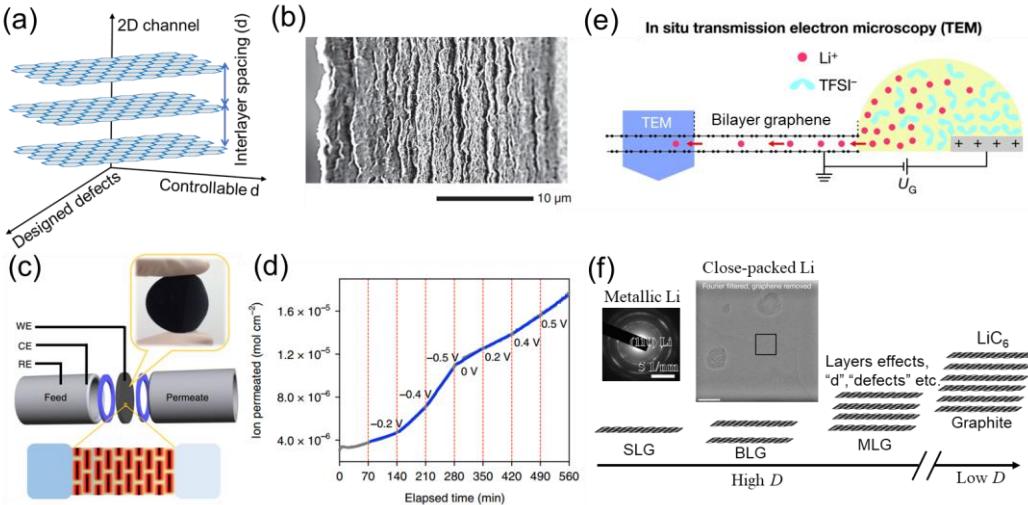
尽管有上述各种进展，但人们对限制空间中离子吸附和扩散的详细机制尚不完全清楚，因而需要进一步认识孔隙/通道的尺寸和表面性质如何影响离子行为。第一性原理模拟研究表明，在超级电容器中的少层碳纳米电极中，尺寸远大于电解质离子的纳米通道（例如，1 nm 的孔相对于 0.45 nm 的四乙基铵离子 ( $\text{TEA}^+$ )）有利于离子的穿透/扩散，而尺寸较大的离子（例如，同样孔道中的 0.8 nm 四丁基铵离子 ( $\text{TBA}^+$ )）通过化学键与纳米孔边缘的碳表现出更强的相互作用 [55]。原位测试例如核磁共振（NMR）、电化学石英晶体微天平（EQCM）和散射方法，已经表明：在电化学双电层电容器中，电极的充电商机制与碳电极上的施加电位相关联 [56]。研究发现，在 1-乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲磺酰）酰亚胺（EMI TFSI）离子液体电解液中，碳化物衍生碳（CDC，孔径约 1 nm）阳极在低充电商量时的响应机制主要为离子交换；在更高充电商量时，反离子吸附占主导地

位（图 3a）[57]。然而，做为阴极时，反离子吸附似乎在所研究的整个充电范围内占主导地位。在具有较小纳米孔（约 0.65nm）的碳化物衍生碳电极中，循环过程中石英天平上没有观察到质量变化，这意味着离子不能进入超微孔。此外，当用乙腈稀释离子液体电解液时，在负极中证实了额外增加的质量变化，主要归因于  $\text{EMI}^+$  携带的溶剂分子在极化时同时进入孔道中（进入纳米孔时部分去溶剂化）。原位核磁共振和电化学石英晶体微天平结合手段，也观察到了微孔活性炭电极（YP-50F）上离子吸附的类似现象[58]。以此推断，离子交换和反离子吸附过程可能是多孔碳电极的普遍充电机制[56]。然而，如在 YP-50F 上进行的原位核磁共振波谱实验所示，充电过程中由于受限空间中离子-离子相互作用的增加（空间和静电效应）[56,59]，离子尺寸和孔内离子填充等因素会带来更多的孔内离子扩散变化。Kaneko 及其同事[60]发现，限制在碳纳米孔内的单层离子液体破坏了其库仑有序性，导致共离子对的形成和电容的增加。因此，在物理限制条件下，充电机制应与离子-离子和离子-碳相互作用以及阴离子和阳离子的运动速率有关，而通过优化离子通道和孔道的尺寸和表面可能实现可控碳储能性能[56]。

由于缺陷间电负性、表面能和载流子浓度的显著差异，与“平滑”碳通道相比，表面化学如掺杂改性或缺陷工程等，必然会对离子的行为产生影响。同样以氮掺杂为例，通过氮改性提高润湿性是改善电化学双电层电容器和赝电容电容器电化学性能的有效途径，但在一定程度上牺牲了导电性[61]。显然，在过度富集的离子效应和导电性效应之间可能存在一个平衡。平均场理论（MFT）和分子动力学（MD）模拟都表明，在室温离子液体中，单狭缝型（0.53 nm）的碳层通道具有更好的充电速率，表现为较大的自扩散系数 ( $D_s$ ,  $2.57 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ )，相当于或高于液体电解液，图 3b) [62]。另一方面，在某些情况下，亲离子型孔的充电速度可能比空的疏离子型孔慢，尽管完全疏离子型孔或通道尚未在实验上实现[63]。针对活性炭的原位核磁共振（图 3c）[59]研究中也发现了类似的假设。尤其是发现：因微孔中的空间限制，离子的  $D_s$  比液体电解质降低了两个数量级以上。这些结果表明，与理论模拟情况相比，实际碳通道中的局部不均匀性（如缺陷）可导致离子动力学的显著差异，这意味着如果碳通道中的高扩散系数能很好地保持，其性能将可进一步提高。另一方面，离子通道中的氮原子位点（对应于亲离子的自填充碳通道）也可能提高超级电容器充电时的动力学势垒。对于杂原子对离子响应的影响，特别是那些针对非水电解质[64]应用的影响，还有待获得更深入的理解。

在电池中，弯曲和掺杂可以有效地提高  $\text{Li}^+$  在碳表面的吸附，这可以归因于缺陷/电解质界面上电子转移的增加 [18,48]。具有缺陷氮原子结构的碳纳米管可表现出 2000 mAh/g 的高容量[65]，通过该结构， $\text{Li}^+$  可以更容易扩散，从而占据更多的壁间纳米空间作为，显示了掺杂碳在高容量锂离子电池中的潜力（图 3d）。但缺陷的影响并不如此简单：如图 3e[66]所示，缺陷可能促进  $\text{Li}^+$  垂直于碳基面的扩散，而平行扩散则受到限制，因为大量的  $\text{Li}^+$  聚集在缺陷位置可能会产生空间位阻。值得注意的是，缺陷也可能会在电池中引起不希望发生的副反应，这对于高比表面积的碳材料尤其显著，导致电极与电解液的反应增加，因此在首次循环中可生成具有高度不可逆容量和不可控制的固体电解质界面膜（SEI）[21,32,67]。

## 石墨烯堆叠薄膜用于高效功能化离子通道



**图 4.** (a) 石墨烯层间二维离子通道示意图。(b) 提供离子储存和传输通道的石墨烯薄膜横截面扫描电镜图像[69]。(c) 研究带电层状石墨烯膜离子扩散的实验装置示意图, 以及(d)在设计电位下获得的稳态扩散曲线[74]。(e) 双层石墨烯电极的原位透射电子显微镜 (TEM) 研究装置示意图 [80], (f) 显示单层石墨烯上金属锂的 TEM 图像[81], 以及双层石墨烯中锂化过程中形成的多层密排锂晶体[80]。

与复杂的三维多孔碳相比, 石墨烯堆叠薄膜提供了一个相对简单的二维离子通道, 可用于研究离子在受限空间的吸附/传输 (图 4a) [68]。同时, 具有可设计缺陷含量的石墨烯可以模拟电解液/超高单位表面积碳界面上的电荷分离, 不受传统活性炭材料曲折孔结构的干扰。石墨烯薄膜的层间距离 (d) 可以在毛细凝聚作用力下实现亚纳米到几纳米范围内调控 (图 4b) [69], 例如, 通过将含水石墨烯膜与挥发性和非挥发性液体 (通常是硫酸) 的混合物进行交换来实现。研究表明, 即使当使用堆积密度为  $1.33 \text{ g/cm}^3$  的薄膜作为超级电容器电极时[69], 离子在其通道中也显示出  $0.73 \text{ s}$  的较快弛豫时间。受此鼓舞, 基于石墨烯的平面器件得到了较大关注, 以探索石墨烯层间空隙的更多潜在用途[70-72]。一个工作显示, 化学气相沉积的多层堆叠石墨烯层间平均间距约为  $1.2 \text{ nm}$ [73], 对应离子的 RC 时间常数为  $0.54 \text{ ms}$ , 用激光直写得到的叉指微电极显示了良好整流性能。此外, 离子在受限通道中的输运行为也可以通过表面电位来调节[74]。如图 4c 和 4d 所示, 在小于  $2 \text{ nm}$  的离子通道中, 根据电位不同, 发现  $\text{K}^+$  的扩散速率在  $\pm 0.5 \text{ V}$  范围内异常增加了 4~7 倍, Poisson-Nernst-Planck (PNP) 模拟揭示该行为可能与界面双电层(EDL) 中强离子关联有关。石墨烯堆叠还可用于研究原子尺度下的离子扩散和非对称离子输运的充电过程。例如, Wei[75] 和 Xia[76] 等人的工作, 证明了还原氧化石墨烯(rGO) 和氧化石墨烯(GO) 纳米通道内的水分子在外电场作用下变得更加有序, 从而导致电荷局部的重新分布和分离。因此, 有必要进一步研究在电化学充电过程中, 在有或无表面修饰的特定二维通道中, 离子填充和离子选择性是如何变化的。

另一方面, 在电池电极处于  $0.05 \text{ V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 的低电位下, 锂离子在石墨烯双层通道(BLG) 中的扩散系数( $D$ ) 可高达  $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 远高于石墨[78]。因此, 研究基于石墨烯堆叠和组装的碳电极的三维通道中是否存在类似的扩散现象将是非常有趣的。如前所述, 由于局部非均匀性导致离子束缚增加, 充电过程和离子动力学应与理想狭缝通道不同。最近, Ji 等人证明了 CRC 的锂堆积方式 ( $R$  是碳之间的内部  $\text{Li}$  层), 在最终得到的  $\text{LiC}_6$  组分之前依次形成数种  $\text{LiC}_x$  相, 然而在锂分布构型和锂动力学行为方面, 发现三维双层石墨烯泡沫与石墨电极之间没有根本区别[79]。不过, 当锂的嵌入量更大时, 情

况发生了变化。原位透射电子显微镜（TEM）已用于 LiTFSI 固体聚合物电解质和双层石墨烯电极的 Li 扩散研究（图 4e）[80]。有趣的是，离子交换机制可能使  $\text{Li}^+$  更容易扩散，并在双层石墨烯之间观察到多层紧密堆积 Li 相的形成，导致 Li 的储存容量远远超过石墨中的  $\text{LiC}_6$  构型（图 4f）。因此，这一发现指出，相比于块体材料，二维层状通道的电子性质和空间结构可在离子储存中发挥关键作用。最近一项关于单层石墨烯（SLG）上  $\text{Li}^+$  存储的研究也表明，可能存在嵌在固体电解质界面（SEI）中的金属锂相，这可能提供了许多纳米碳材料阳极中报告的超高比容量（图 4f）[81]。这些结果表明，石墨烯碳层之间的通道可能有助于探索新型的层间有序或离子扩散特性，从而更好地理解电化学储能过程。基于可设计的石墨烯叠层结构（图 4f），对  $\text{Li}^+$  及其他的新型电化学器件（如钠离子电池）[4,82] 进一步定量研究是颇具意义的研究课题之一。

## 展望

正如我们所看到的，纳米碳中的离子通道在能量密度和功率密度、寿命和稳定性方面显著改善了储能性能。展望未来，新型碳材料中离子通道的设计仍处于初级阶段，许多新现象有待解决。本方向的进一步发展可考虑以下方面。

(i) 材料可控设计：在许多制备方法中都需要模板，这涉及到除去此类模板的各种步骤。在商业应用中这种过程不容易推广；残留物对能源应用尤其重要。物理或化学刻蚀方法离离子通道可控设计仍有距离。一种方法是，使用具有更加明确结构例如良好导电性和高比表面积的金属有机框架（MOFs）和共价有机框架（COFs）。据报道，利用直径约为 1.5 nm 的一维柱状离子通道穿透的  $\pi$  共轭二维层，制备了电化学双电层电容器 [83]，另一种由 C-C 耦合制备的二维共轭芳香族聚合物晶体具有明显的层状结构，具有均匀的约 0.6 nm 的一维开放通道，允许钠离子电池中快速的  $\text{Na}^+$  扩散[84]。这可能有助于开发自下而上合成用作活性电极的碳材料晶体（如周期性  $\text{sp}^2$  碳材料）。总的来说，定向介孔孔道（憎水性或亲水性）以及孔道壁上的微孔可以促进离子在平面和垂直方向的渗透和扩散，这对于具有实际应用水平的能源应用是非常重要。

(ii) 结构性能相关性：对于离子通道，了解通道的有效尺寸、离子扩散系数、电解质润湿性和标准条件下的离子选择性等基本和关键参数至关重要。例如，当我们试图为设计的离子通道指定“传输/扩散效率”时，通常由  $\tau = RC$  给出时间常数，以及超级电容器和电池中的扩散系数（D），获得的值通常取决于活性电极的厚度，需要更加精确确定[85]。各种密度泛函理论和蒙特卡洛方法研究结果表明，碳-离子相互作用和离子-离子堆积可在纳米受限通道中同时发生作用，但这些作用尚待利用实验进行验证。因此，需要发展先进的原位或表征手段来明确电化学过程中离子通道的扩散系数和离子-碳相互作用等描述；就空间分辨率而言，核磁共振似乎是一种合适的离子扩散探测方法[59]。特别是，得益于准周期结构，有序石墨烯堆积和碳材料晶体可能有助于理解不同限制离子的扩散速率。在此基础上有可能控制动力学充机机制，从而进一步提高容量。

(iii) 模拟自然方式：自然界中的离子通道是调节生命过程中的重要功能，而生命系统中特定的离子传输已成为若干可持续发展技术的灵感来源[86,87]。实验和模拟表明，通过在受限和功能化管壁（通常包含含氧官能团）[74,88]的帮助下减小液体阻力，水和离子通过在石墨烯间纳米通道进行超快和选择性渗透。此外，还可以从非对称带电纳米通道产生净离子扩散电流，这是功能性纳米流体器件的基础[89]。源于射流器件（如混合维异质结）结构或局部射流环境（如非均相碳材料纳米通道）[91] 非对称离子输运的对称性破坏[90]，其中离子传输和离子优先传输方向可以在

带电通道中控制。在化学浓度梯度的驱动下，荷电石墨烯氧化膜（GOM）的输出功率密度已接近  $0.77 \text{ W m}^{-2}$ [92]。在这种情况下，带负电荷的氧化石墨烯膜和带正电荷的氧化石墨烯膜可以分别从层状通道中的单极性阳离子流和负离子流中获得能量。因此，通过将相反极性的通道并联，可以产生更高的膜电位，这也被用于制备基于介孔碳材料的纳米流体能量转换器件[93]。在石墨烯和其他二维纳米流体器件中也报道了具有原子级平整的埃尺度通道。在这种情况下，尺寸接近溶剂化离子大小的可控通道已经清楚地证明了空间效应的作用，这一点可以从受限水化壳扭曲导致的离子非线性运动中得到证明[94]。另一方面，外加的电场使测量到的压力驱动离子输运在埃尺度的限制增加了 20 倍，这可能为控制分子和离子输运提供新的途径[95]。随着工程技术的不断进步和原子级精密通道和孔道的大规模构建，这些系统可以组合成多种装置，用于能源应用的多功能设计与开发。

## 致谢

P. Simon 感谢“Agence Nationale de la Recherche (labex Store-ex)”的支持. J. L. Ye 感谢“国家留学基金（CSC）”的基金支持。

## 基金

国家自然科学基金支持 (51322204, 51772282 and 51972299).

## 引用文献

- <sup>1</sup>. Frackowiak E and Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 2001; **39**: 937-50.
- <sup>2</sup>. Han S, Wu D and Li S *et al.* Porous graphene materials for advanced electrochemical energy storage and conversion devices. *Adv Mater* 2014; **26**: 849-64.
- <sup>3</sup>. Zhang X, Tang Y and Zhang F *et al.* A Novel Aluminum–Graphite Dual-Ion Battery. *Adv Energy Mater* 2016; **6**: 1502588.
- <sup>4</sup>. Kim H, Kim JC and Bianchini M *et al.* Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries. *Adv Energy Mater* 2018; **8**: 1702384.
- <sup>5</sup>. Chen XL, Paul R and Dai LM. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *Natl Sci Rev* 2017, **4**: 453-489.
- <sup>6</sup>. Park MS, Yamauchi Y and Liu HK *et al.* Preface for ‘Lithium ion batteries and beyond’. *APL Mater* 2018; **6**: 047401.
- <sup>7</sup>. Wu SL and Zhu YW. Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices. *Sci China Mater* 2017, **60**: 25-38.
- <sup>8</sup>. Liu DB, Ni K and Ye JL *et al.* Tailoring the Structure of Carbon Nanomaterials toward High-End Energy Applications. *Adv Mater* 2018; **30**: 1802104.
- <sup>9</sup>. Zhu YW, Ji HX and Cheng HM *et al.* Mass production and industrial applications of graphene materials. *Natl Sci Rev* 2017; **5**: 90-101.
- <sup>10</sup>. Wen L, Li F and Cheng HM. Carbon nanotubes and graphene for flexible electrochemical energy storage: from materials to devices. *Adv Mater* 2016; **28**: 4306-37.
- <sup>11</sup>. Zhang SS, Xu K and Jow TR. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells. *Electrochim acta* 2002; **48**: 241-46.
- <sup>12</sup>. Song Z, Li W and Bao Y *et al.* New route to tailor high mass loading all-solid-state supercapacitor with ultra-high volumetric energy density. *Carbon* 2018; **136**: 8-53.

- <sup>13.</sup> Gogotsi Y and Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science* 2011; **334**: 917-18.
- <sup>14.</sup> Cheng HM and Li F. Charge delivery goes the distance. *Science* 2017; **356**: 582-3.
- <sup>15.</sup> Nitta N, Wu F and Lee JT *et al.* Li-ion battery materials: present and future. *Mater Today* 2015; **18**: 252-64.
- <sup>16.</sup> Choi N-S, Chen ZH and Freunberger SA *et al.* Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angew Chem Int Ed* 2012; **51**: 9994-10024..
- <sup>17.</sup> Kundu D, Talaie E and Duffort V *et al.* The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angew Chem Int Ed* 2015; **54**: 3431-48
- <sup>18.</sup> Peng LL, Fang ZW and Zhu Y *et al.* Holey 2D nanomaterials for electrochemical energy storage. *Adv Energy Mater* 2018; **8**: 1702179.
- <sup>19.</sup> Wen Y, He K and Zhu Y *et al.* Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun* 2014; **5**: 4033.
- <sup>20.</sup> Guo YG, Hu JS and Wan LJ. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv Mater* 2008; **20**: 2878-87.
- <sup>21.</sup> Tang W, Goh B-M and Hu MY *et al.* In situ Raman and nuclear magnetic resonance study of trapped lithium in the solid electrolyte interface of reduced graphene oxide. *J Phys Chem C* 2016; **120**: 2600-8.
- <sup>22.</sup> Ni J and Li Y. Carbon nanomaterials in different dimensions for electrochemical energy storage. *Adv Energy Mater* 2016; **6**: 1600278.
- <sup>23.</sup> Kong DB, Gao Y and Xiao ZC *et al.* Rational design of carbon-rich materials for energy storage and conversion. *Adv Mater* 2018; 1804973.
- <sup>24.</sup> Yin YC, Yu ZL and Ma ZY *et al.* Bio-inspired low-tortuosity carbon host for high-performance lithium-metal anode. *Natl Sci Rev* 2019; **6**: 247-56.
- <sup>25.</sup> Yan RY, Heil T, and Presser V *et al.* Ordered mesoporous carbons with high micropore content and tunable structure prepared by combined hard and salt templating as electrode materials in electric double-layer capacitors. *Adv Sus Sys* 2018; **2**: 1700128.
- <sup>26.</sup> Zhao J, Jiang YF and Fan H *et al.* Porous 3D few-Layer graphene-like carbon for ultrahigh-power supercapacitors with well-defined structure-performance relationship. *Adv Mater* 2017; **29**: 1604569.
- <sup>27.</sup> Xu JD, Gao QM and Zhang YL *et al.* Preparing two-dimensional microporous carbon from Pistachio nutshell with high areal capacitance as supercapacitor materials. *Sci Rep* 2014; **4**: 5545.
- <sup>28.</sup> Wang DW, Li F and Liu M *et al.* Mesopore-aspect-ratio dependence of ion transport in rodtype ordered mesoporous carbon. *J Phys Chem C* 2008; **112**, 9950-5.
- <sup>29.</sup> Wang DW, Li F and Liu M *et al.* 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage. *Angew Chem Int Ed* 2008; **47**: 373-6.
- <sup>30.</sup> Zheng XY, Luo JY and Lv W *et al.* Two-dimensional porous carbon: synthesis and ion transport properties. *Adv Mater* 2015; **27**: 5388-95.
- <sup>31.</sup> Benzigar MR, Talapaneni SN and Joseph S *et al.* Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chem Soc Rev* 2018; **47**: 2680-721
- <sup>32.</sup> Li W, Liu J and Zhao DY. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nat Rev Mater* 2016; **1**: 16023.
- <sup>33.</sup> Zhang P, Qiao ZA and Dai S. Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications. *Chem Commun* 2015; **51**: 9246-56.
- <sup>34.</sup> Lin T, Chen IW and Liu F *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage. *Science* 2015; **350**: 1508-13.
- <sup>35.</sup> Fang RP, Chen K and Yin LC *et al.* The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and

- lithium-sulfur batteries. *Adv Mater* 2019; **31**: 1800863.
- <sup>36</sup>. Shi Y, Wen L and Pei SF *et al.* Choice for graphene as conductive additive for cathode of lithium-ion batteries. *J Energy Chem* 2019; **30**, 19-26.
- <sup>37</sup>. Singh M, Kaiser J and Hahn H. Thick electrodes for high energy lithium ion batteries. *J Electrochem Soc* 2015; **162**: A1196-201.
- <sup>38</sup>. Wang N, Bai Z and Qian Y *et al.* Double-Walled Sb@ TiO<sub>2-x</sub> Nanotubes as a Superior High-Rate and Ultralong-Lifespan Anode Material for Na-Ion and Li-Ion Batteries. *Adv Mater* 2016; **28**: 4126.
- <sup>39</sup>. Yang Z, Ren J and Zhang Z *et al.* Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications. *Chem Rev* 2015; **115**: 5159-223.
- <sup>40</sup>. Sun H, Mei L and Liang J *et al.* Three-dimensional holey-graphene/nioobia composite architectures for ultrahigh-rate energy storage. *Science* 2017; **356**: 599-604.
- <sup>41</sup>. Billaud J, Bouville F and Magrini T *et al.* Magnetically aligned graphite electrodes for high-rate performance Li-ion batteries. *Nat Energy* 2016; **1**: 16097.
- <sup>42</sup>. Zhou GM, Yin LC and Wang DW *et al.* Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high-performance lithium–sulfur batteries. *ACS nano* 2013; **7**: 5367-75.
- <sup>43</sup>. Zhou GM, Wang DW and Li L *et al.* Nanosize SnO<sub>2</sub> confined in the porous shells of carbon cages for kinetically efficient and long-term lithium storage. *Nanoscale* 2013; **5**: 1576-82.
- <sup>44</sup>. Shi HF, Niu SZ and Lv W *et al.* Easy fabrication of flexible and multilayer nanocarbon-based cathodes with a high unreal sulfur loading by electrostatic spraying for lithium-sulfur batteries. *Carbon* 2018; **138**: 18-25.
- <sup>45</sup>. Zhou GM, Wang DW and Shan X *et al.* Hollow carbon cage with nanocapsules of graphitic shell/nickel core as an anode material for high rate lithium ion batteries. *J Mater Chem* 2012; **22**: 11252-6.
- <sup>46</sup>. Xu ZX, Zhuang X and Yang C *et al.* Nitrogen-Doped Porous Carbon Superstructures Derived from Hierarchical Assembly of Polyimide Nanosheets. *Adv Mater* 2016; **28**: 1981-87.
- <sup>47</sup>. Yao L, Wu Q and Zhang PX *et al.* Scalable 2D hierarchical porous carbon nanosheets for flexible supercapacitors with ultrahigh energy density. *Adv Mater* 2018; **30**: 1706054.
- <sup>48</sup>. Tan ZQ, Ni K and Chen GX *et al.* Incorporating pyrrolic and pyridinic nitrogen into a porous carbon made from C60 molecules to obtain superior energy storage. *Adv Mater* 2017; **29**: 1603414.
- <sup>49</sup>. Xu Y, Lin Z and Zhong X *et al.* Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage. *Nat Commun* 2014; **5**: 4554.
- <sup>50</sup>. Liu X and Dai LM. Carbon-based metal-free catalysts. *Nat Rev Mater* 2016; **1**: 16064.
- <sup>51</sup>. Lee WJ, Maiti UN and Lee JM *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications. *Chem Commun* 2014; **50**: 6818-30.
- <sup>52</sup>. Yang H, Xu R and Yao Y *et al.* Multicore-shell Bi@ N-doped carbon nanospheres for high power density and long cycle life sodium-and potassium-ion anodes. *Adv Funct Mater* 2019; **29**: 1809195.
- <sup>53</sup>. Zhang F, Alhajji E and Lei YJ *et al.* Highly doped 3D graphene Na-ion battery anode by laser scribing polyimide films in nitrogen ambient. *Adv Energy Mater* 2018; **8**: 1800353.
- <sup>54</sup>. Zhou J, Lian J and Hou L *et al.* Ultrahigh volumetric capacitance and cyclic stability of fluorine and nitrogen co-doped carbon microspheres. *Nat Commun* 2015; **6**: 8503.
- <sup>55</sup>. Zhu J, Childress AS and Karakaya M *et al.* Defect-engineered graphene for high-energy-and high-power-density supercapacitor devices. *Adv Mater* 2016; **28**: 7185-92.
- <sup>56</sup>. Forse AC, Merlet C and Griffin JM *et al.* New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors. *J Am Chem Soc* 2016; **138**: 5731-44.
- <sup>57</sup>. Tsai WY, Taberna PL and Simon P. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) study of ion dynamics in nanoporous carbons. *J Am Chem Soc* 2014; **136**: 8722-28.

- <sup>58</sup>. Griffin JM, Forse AC and Tsai WY *et al.* In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors. *Nat Mater* 2015; **14**: 812.
- <sup>59</sup>. Forse AC, Griffin JM and Merlet C *et al.* Direct observation of ion dynamics in supercapacitor electrodes using in situ diffusion NMR spectroscopy. *Nat Energy* 2017; **2**: 16216.
- <sup>60</sup>. Futamura R, Liyama T and Takasaki Y *et al.* Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores. *Nat Mater* 2017; **16**: 1225-32.
- <sup>61</sup>. Qiao M, Tang C and He G *et al.* Graphene/nitrogen-doped porous carbon sandwiches for the metal-free oxygen reduction reaction: conductivity versus active sites. *J Mater Chem A* 2016; **4**: 12658-66.
- <sup>62</sup>. Kondrat S, Wu P and Qiao R *et al.* Accelerating charging dynamics in subnanometre pores. *Nat Mater* 2014; **13**: 387-93.
- <sup>63</sup>. Kondrat S and Kornyshev AA. Pressing a spring: what does it take to maximize the energy storage in nanoporous supercapacitors?. *Nanoscale Horiz* 2016; **1**: 45-52.
- <sup>64</sup>. Yan RY, Antonietti M and Oschatz M. Toward the experimental understanding of the energy storage mechanism and ion dynamics in ionic liquid based supercapacitors. *Adv Energy Mater* 2018; **8**: 1800026.
- <sup>65</sup>. Shin WH, Jeong HM and Kim BG *et al.* Nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes for lithium storage with extremely high capacity. *Nano Lett* 2012; **12**: 2283-8.
- <sup>66</sup>. Yao F, Gunes F and Ta HQ *et al.* Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane of layered graphene. *J Am Chem Soc* 2012; **134**: 8646-54.
- <sup>67</sup>. Chen H, Guo F and Liu Y *et al.* A defect-free principle for advanced graphene cathode of aluminum-ion battery. *Adv Mater* 2017; **29**: 1605958.
- <sup>68</sup>. Raccichini R, Varzi A and Passerini S *et al.* The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat Mater* 2015; **14**: 271-9.
- <sup>69</sup>. Yang X, Cheng C and Wang Y *et al.* Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science* 2013; **341**: 534-7.
- <sup>70</sup>. Yoo JJ, Balakrishnan K and Huang JS *et al.* Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Lett* 2011; **4**: 1423-27.
- <sup>71</sup>. El-Kady MF, Kaner RB. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nat Commun* 2013; **4**: 1475.
- <sup>72</sup>. Wu ZS, Parvez K and Feng XL *et al.* Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities. *Nat Commun* 2013; **4**: 2487.
- <sup>73</sup>. Ye JL, Tan HB and Wu SL *et al.* Direct laser writing of graphene made from chemical vapor deposition for flexible, integratable micro-supercapacitors with ultrahigh power output. *Adv Mater* 2018; **30**: 1801384.
- <sup>74</sup>. Cheng C, Jiang G and Simon GP *et al.* Low-voltage electrostatic modulation of ion diffusion through layered graphene-based nanoporous membranes. *Nat Nanotechnol* 2018; **13**: 685-90.
- <sup>75</sup>. Zhang Q, Scrafford K and Li MT *et al.* Anomalous capacitive behaviors of graphene oxide based solid-state supercapacitors. *Nano Lett* 2014; **14**: 1938-43.
- <sup>76</sup>. Gao Y, Wan YY and Wei BQ *et al.* Capacitive enhancement mechanisms and design principles of high-performance graphene oxide-based all-solid-state supercapacitors. *Adv Funct Mater* 2018; **28**: 1706721.
- <sup>77</sup>. Banda H, Daffos B and Pétré S *et al.* Ion sieving effects in chemically tuned pillared graphene materials for electrochemical capacitors. *Chem Mater* 2018; **30**: 3040-47.
- <sup>78</sup>. Kühne M, Paolucci F and Popovic J *et al.* Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene. *Nat Nanotechnol* 2017; **12**: 895-905.
- <sup>79</sup>. Ji K, Han J and Hirata A *et al.* Lithium intercalation into bilayer graphene. *Nat Commun* 2019; **10**: 275.
- <sup>80</sup>. Kühne M, Börnert F and Fecher S *et al.* Reversible superdense ordering of lithium between two graphene

- sheets. *Nature* 2018; **564**: 234-40.
- <sup>81</sup>. Ni K, Wang XY and Tao ZC *et al.* In operando probing of lithium-ion storage on single-layer graphene. *Adv Mater* 2019; **31**: 1808091.
- <sup>82</sup>. Jian Z, Luo W and Ji X. Carbon electrodes for K-ion batteries. *J Am Chem Soc* 2015; **137**: 11566-9.
- <sup>83</sup>. Sheberla D, Bachman JC and Elias JS *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat Mater* 2017; **16**: 220-6.
- <sup>84</sup>. Liu W, Luo X and Bao Y *et al.* A two-dimensional conjugated aromatic polymer via C-C coupling reaction. *Nat Chem* 2017; **9**: 563-70.
- <sup>85</sup>. Schneider D, Mehlhorn D and Zeigermann P *et al.* Transport properties of hierarchical micro-mesoporous materials. *Chem Soc Rev* 2016; **45**: 3439-67.
- <sup>86</sup>. Feng Y, Zhu W and Guo W *et al.* Bioinspired energy conversion in nanofluidics: a paradigm of material evolution. *Adv Mater* 2017; **29**: 1702773.
- <sup>87</sup>. Wen L and Jiang L. Construction of biomimetic smart nanochannels for confined water. *Natl Sci Rev* 2013; **1**: 144-56.
- <sup>88</sup>. Yang Q, Su Y and Chi C *et al.* Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation. *Nat Mater* 2017; **16**(12): 1198-202.
- <sup>89</sup>. Guo W, Tian Y and Jiang L. Asymmetric ion transport through ion-channel-mimetic solid-state nanopores. *Accounts Chem Res* 2013; **46**: 2834-46.
- <sup>90</sup>. Ji DY, Wen Q and Cao LX *et al.* Electrokinetically controlled asymmetric ion transport through 1D/2D nanofluidic heterojunctions. *Adv Mater Technol* 2019; **4**: 1800742.
- <sup>91</sup>. Zhang XP, Wen Q and Wang L *et al.* Asymmetric electrokinetic proton transport through 2D nanofluidic heterojunctions. *ACS Nano* 2019; **13**: 4238-45.
- <sup>92</sup>. Ji J, Kang Q and Zhou Y *et al.* Osmotic power generation with positively and negatively charged 2D nanofluidic membrane pairs. *Adv Funct Mater* 2017; **27**: 1603623.
- <sup>93</sup>. Gao J, Guo W and Feng D *et al.* High-performance ionic diode membrane for salinity gradient power generation. *J Am Chem Soc* 2014; **136**: 12265-72.
- <sup>94</sup>. Esfandiar A, Radha B and Wang FC *et al.* Size effect in ion transport through angstrom-scale slits. *Science* 2017; **358**: 511-13.
- <sup>95</sup>. Mouterde T, Keerthi and Poggioli AR *et al.* Molecular streaming and its voltage control in ångström-scale channels. *Nature* 2019; **567**: 87-90.