

文章编号: 1000-7032(2021)08-1182-14

碳点在钠离子电池中的应用

郭瑞婷, 李 林, 项赢尔, 李 硕, 邹国强, 侯红帅*, 纪效波*

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 碳点是一类新兴的碳材料, 由于其超小的尺寸、丰富的可控表面官能团、良好的生物相容性、无毒性和光致发光等特点, 自发现以来得到了广泛研究, 逐渐被应用于各个领域。近年来, 碳点在新一代电池中的应用受到了广泛关注, 针对碳点在钠离子电池电极材料方面的应用优势和存在的挑战, 本文以碳点衍生碳材料、碳点对电极材料的表面修饰和形貌调控为脉络, 系统总结了碳点在钠离子电池电极材料方面的应用, 探讨了碳点在电极材料构筑方面起到的关键作用, 分析了碳点在钠离子电池应用中存在的挑战与未来的发展方向。本综述旨在为碳点在新一代储能电池方面的应用研究提供一定的参考和依据。

关键词: 碳点; 钠离子电池; 衍生碳材料; 表面修饰; 形貌调控

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210140

Applications of Carbon Dots in Advanced Sodium Ion Batteries

GUO Rui-ting, LI Lin, XIANG Ying-er, LI Shuo, ZOU Guo-qiang, HOU Hong-shuai*, JI Xiao-bo*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

* Corresponding Authors, E-mail: hs-hou@csu.edu.cn; xji@csu.edu.cn

Abstract: Carbon dots are a new class of carbon materials. Due to their ultrasmall size, abundant surface functional groups, good biocompatibility, non-toxicity and photoluminescence characteristics, they have been widely studied since their discovery and have been gradually applied in various fields. In recent years, the application of carbon dots in the new generation of secondary rechargeable batteries has attracted wide attention. In view of the advantages and challenges of the applications of carbon dots in electrode materials of sodium ion batteries, this review takes carbon dots derived carbon materials, surface modification and morphology control of carbon dots on electrode materials as the context, and systematically summarized the applications of carbon dots in electrode materials of sodium ion batteries. The key role of carbon dots in the construction of electrode materials is discussed, and the challenges and future development directions of carbon dots in the applications of sodium ion batteries are analyzed. This review aims to provide a certain reference and basis for the application of carbon dots in energy storage batteries.

Key words: carbon dots; sodium ion batteries; derived carbon materials; surface modification; morphology control

收稿日期: 2021-04-20; 修订日期: 2021-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(52074539, 51904342); 湖南省优秀青年基金((2020JJ3048); 湖南省科技创新计划(2020RC4005, 2019RS1004); 贵州省科技支撑计划(QKHZC[2020]2Y037)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11075026); Excellent Youth Scholars Foundation of Hunan Province(2020JJ3048); Science and Technology Innovation Program of Hunan Province(2020RC4005, 2019RS1004); Science and Technology Support Plan of Guizhou Province(QKHZC[2020]2Y037)

1 引 言

碳纳米材料一直是研究者们高度关注的材料,如碳纳米管、石墨烯等碳材料已经被广泛应用于各个领域。碳点(Carbon dots, CDs)是一类新兴的碳材料,以其超小的尺寸、丰富的表面官能团、均匀分散性、可调的组成和结构、良好的生物相容性和光致发光特性等特点在碳族成员中脱颖而出。2004年, Xu 等^[1]用电泳法从电弧烟尘中纯化分离单壁碳纳米管时,发现了一组尺寸小于 18 nm 的荧光纳米粒子,这种新型的荧光碳纳米材料很快引起了研究者的关注。2006年, Sun 等^[2]首次应用激光销蚀法,以氩气为载气、在水蒸气存在下激光销蚀碳靶,再经过表面钝化、官能化等后续处理制备了类似的碳纳米颗粒(CNPs),其直径约为 5 nm,具有增强的荧光发射效应。之后,他们对纳米 CDs 进行了更全面的研究,发现表面钝化处理可明显提高 CDs 的量子产率,经过柱色谱分离纯化后的 CDs 的量子产率高达 60%^[3]。2007年, Liu 等^[4]首次通过一种简单燃烧的方法获得了 CNPs,用氧化酸处理蜡烛燃烧后的烟灰,再经电泳纯化得到了荧光 CNPs,为 CDs 的制备提供了一种新的可行性办法。同年, Zhou 等^[5]首次报道了一种电化学制备 CDs 的新方法,即以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸四丁基铵为电解质(溶于乙腈中),以化学气相沉积法生长的碳纳米管薄膜为负极,进行多次充放电,实现了 CDs 的电化学制备。与激光销蚀法相比,电化学方法具有尺寸可控、纯度高等优点。之后,研究者们对制备 CDs 的碳源和方法进行了更广泛的拓展研究,制备了不同类型的 CDs,还通过对 CDs 进行杂原子掺杂^[6-7]、表面修饰^[8]等方法来改善荧光特性和提高量子产率,采用控制反应条件^[9-10]的方法制备不同尺寸和荧光特性的 CDs。目前,研究人员正在追求精确控制 CDs 结构和形貌的技术方案,如构建手性 CDs^[11]和三角形 CDs^[12]。此外,人们还以生物质^[13-15]等自然资源来制备 CDs,这种绿色、简单制备 CDs 的方法可以减少化学品和废物的消耗,是未来经济制备 CDs 的主要发展方向。

由于 CDs 良好的生物相容性、无毒性等特点在 2009 年被成功地应用于生物活体成像^[16],随后在药物输送^[17]、发光二极管^[18]、离子检测^[19]、

催化^[20]等领域的研究也层出不穷。近年来, CDs 在能量储存与转换领域的应用逐渐成为研究热点,包括电容器^[21]、太阳能电池^[22]以及金属离子电池^[23]等能量储存系统。研究者们针对怎样充分有效利用碳点的表面结构特性、调控构建高性能复合材料、以及利用碳点的独特性质设计先进碳材料等方面展开了大量研究。近年来的研究工作表明, CDs 基改性电极在提高库仑效率、延长循环寿命、增大容量等方面都有显著的改善(如图 1 所示)^[24]:(1)增强界面润湿性,提高库仑效率;(2)提高电极材料导电性,改善倍率性能;(3)增强结构稳定性,延长循环寿命;(4)调节电极材料的形貌与结构,提供更好的钠存储性能。

已报道的碳点综述多是围绕碳点在合成方法、荧光分析、生物成像、光电器件等方面的应用。本综述主要总结了碳点在钠离子电池方面的研究进展,系统阐述了碳点在衍生碳材料、表面修饰、形貌调控等方面的作用机理,旨在为下一代高性能储能电池的设计提供一定的指导和参考。

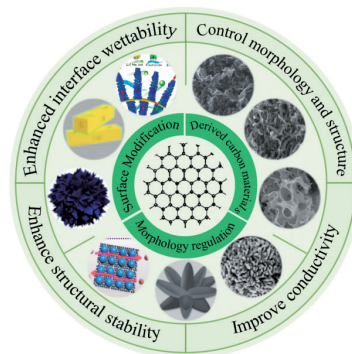


图 1 碳点在钠离子电池电极材料方面的应用及其作用
Fig. 1 Applications and functions of carbon dots in electrode materials of sodium ion batteries

2 碳点的制备方法与结构特性

从广义上讲,碳点(CDs)通常是指 3 个维度尺寸均在 10 nm 以下的碳纳米材料,通常具有荧光特性。CDs 主要包括石墨烯量子点(GQDs)^[25]、碳量子点(CQDs)^[4]、碳纳米点(CNDs)^[26]和碳化聚合物点(CPDs)^[27](如图 2 所示)。在相关文献报道中这类材料也被称为碳纳米颗粒(CNPs)^[28]、聚合物-碳纳米点(PCNDs)^[29]、碳质点(Carbogenic dots)^[30]、碳纳米晶(CNCs)^[31]等。

CDs 由两部分组成:碳质核心和表面钝化

层^[32]。碳质核心构成了 CDs 的骨架,尺寸一般小于 10 nm,其既可以是 sp^2 杂化的石墨烯碎片,也可以是 sp^2 和 sp^3 杂化碳构成的碳纳米点,甚至可以是非共轭类聚物构筑的聚合物点。CDs 比表面积较大,表面相原子配位不足,不饱和键较多。因此,一般情况下,CDs 将通过键连其他基团,形成

表面钝化层,降低系统吉布斯自由能。如果没有引入额外的表面钝化剂,一般得到的 CDs 表面原子都与大量的含氧官能团相连,主要以羟基、羧基为主^[33]。在 CDs 表面键连其他钝化修饰剂,如寡聚物、高聚物或生物分子等,将进一步改善 CDs 的极性、光学性质和化学活性^[34]。

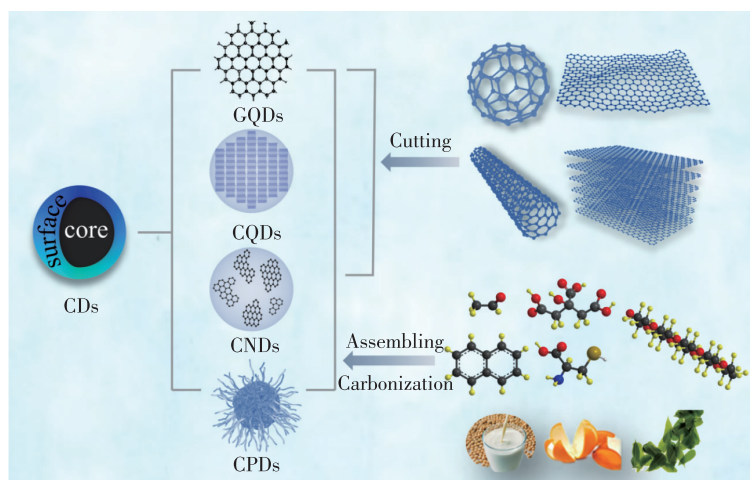


图 2 碳点的合成和分类

Fig. 2 Synthesis and classification of carbon dots

碳点的合成方法多种多样(如图 2 所示),根据碳源的不同主要分为“自上而下”和“自下而上”两种方法,合成的粗产物再通过透析、离心、电泳、柱层析等方法进行提纯。“自上而下”法合成碳点的碳源一般为碳纳米管^[5]、石墨棒^[35]、碳纤维^[36]、石墨烯^[37]和蜡烛烟尘^[28]等物质,然后通过电弧放电、激光销蚀、化学氧化、电化学合成等方法将这些富碳物质进行切割、剥离,最终形成碳点。“自下而上”法合成碳点的碳源多采用柠檬酸^[38]、葡萄糖^[39]、聚乙二醇^[40]、离子液体^[41]、氨基酸^[11]等有机小分子或低聚物,甚至还可以是各种生物质,比如豆浆^[26]、甘蔗渣^[42]、果皮^[43]、树叶^[44]、咖啡渣^[45]等,经过脱水、缩聚和碳化形成碳点。常见的制备方法主要有燃烧法、水热/溶剂热法、化学氧化法、模板法、微波合成法等。这两类合成方法各有不同的优缺点,“自上而下”法是通过将骨架彻底粉碎产生碳点,量子产率较低;“自下而上”法则是以有机小分子为碳源合成碳点,但是只有当碳源为小分子有机物时,该方法才会获得较高的产率,其中化学氧化法和水热合成法等较为常见。

碳点的合成方法多种多样,碳源也层出不穷,其化学结构因合成方法的不同而不同。一般情况

下,以石墨或类石墨结构的碳源为起始原料,通过刻蚀、剥离的方法制备的 CDs 碳核具有石墨微晶结构^[32]。例如,GQDs 具有单个或几个石墨层,边缘上有连接的化学基团,它们是各向异性的,横向尺寸大于其高度,由于碳核的存在,GQDs 具有一定的结晶度^[46]。由小分子有机物通过微波或水热等方法制备得到的 CDs 呈现无定形碳或聚合物团聚体结构。其中,CNDs 和 CQDs 通常是球形的,区别主要是 CNDs 的碳核通常是非晶碳,而 CQDs 的碳核则是结晶碳,通过高分辨透射电镜可观察到明显的晶格条纹,也有很多研究人员将 CNDs 和 CQDs 统称为碳量子点;CPDs 是由线性非共轭聚合物聚合/组装或交联而成的未完全碳化的聚合物。CDs 的表面基团既可以直接在制备过程中引入,也可以通过后续钝化处理的方式,键连上各种有机官能团。“自下而上”制备途径得到的 CDs 表面往往会被前驱体分子钝化;而对于“自上而下”制备途径,由于需要氧化、刻蚀固体碳源等步骤,一般情况下得到的 CDs 表面以含氧官能团为主。如果在 CDs 制备过程中引入有杂原子(N、S、B、P 等)的前驱体或助剂,可以实现 CDs 的原子掺杂,有效地调节其电子特性、表面态和局部化学特性^[47]。

随着碳点的广泛应用,对碳点的制备提出了更高的要求。尽管 CDs 可以利用多种碳源、通过多种方法合成,但大部分方法合成的 CDs 产量较低,扩大 CDs 的合成规模仍然是一个难点。MAI 等^[48]使用甘油作为高沸点溶剂,使柠檬酸和乙二胺的混合物能够在几分钟内通过加热或微波合成 10 g 以上的 CDs,纯化后的 CDs 为球形,直径为 2~8 nm。我们课题组提出了基于乙醛、丙酮的羟醛缩合反应低成本宏量制备碳点的方法,实现了常温、常压、开放体系碳点的公斤级制备^[49,51]。

CDs 应用于储能领域,其表面组成和结构尤为重要。如氨基对赝电容有很大的贡献,羧基、羟基有助于增强电极材料和电解液之间的润湿性,量子尺寸的 CDs 也可以调控金属氧化物晶体的形成^[24,52]。CDs 可以通过其丰富的表面官能团与一些金属离子进行配位,从而对最终产物的形貌、颗粒尺寸等产生重要影响。

3 碳点在钠离子电池中的应用

随着传统不可再生化石能源的持续消耗,能源危机和环境污染状况逐渐严峻,开发可再生新型能源引起了人们的高度关注^[53]。在该背景下,电化学储能技术因其安全性、低成本、高效率等特点,成为当今能源储存系统的重要发展方向。随着安全可靠、低成本锂离子电池的成功应用,与之相似的钠离子电池的研究层出不穷。而锂离子电池(LIBs)和钠离子电池(SIBs)等可充电电池的实际电化学性能在很大程度上取决于它们的电极材料,由于 Na^+ 半径较大(比 Li^+ 大 55%),已经开发的 LIBs 电极材料在 SIBs 中的应用效率低下,如 LIBs 商业化石墨负极作为 SIBs 负极时,仅提供 $31 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量。因此,开发工业实用的 SIBs 负极材料是当前的迫切需要。大量的材料已经被探索用作 SIBs 的负极,其中包括金属/合金、金属氧化物/硫化物和碳基材料,这些材料都存在各自固有的缺陷。CDs 修饰电极材料是解决许多问题的有效方法,如提高电子导电性和加快离子传输、增加复合材料的活性面积、调节金属/金属氧化物的尺寸与形貌等。

3.1 碳点衍生碳材料

碳材料具有资源丰富、成本低、无毒、安全性高等优点,其储钠的可行性已经得到证实,大量的研究表明,碳材料可以成为 SIBs 的有效电极材

料。在这方面,已经有众多研究人员开展了系列研究,但从进一步优化电池整体性能的角度出发,开发高容量、长循环寿命、低成本的新型碳材料依然迫在眉睫。

CDs 作为碳纳米材料的成员,理论上也可以作为碳基电极材料,Javed 等^[54]首次用葡萄糖碳化得到的 CDs 作为活性电极材料,直接用于 SIBs。从 TEM 图像可以看出(如图 3(a)~(d)所示),制备的 CDs 是直径为 3~5 nm、粒径分布较窄的单分散球形粒子,晶面间距为 0.32 nm 的晶面对应于石墨结构中的(002)晶面。该 CDs 具有球形结构,表面富含羟基、羧基等含氧官能团,对钠离子具有良好的存储和传输通道,当作为 SIBs 的负极时,CDs 在 0.5 C 的电流密度下的比容量为 $323.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电循环 500 圈后,容量保持率为 72.4%,循环稳定性良好。此外,该 CDs 在 20 C 的电流密度下还实现了相对稳定的倍率性能($123.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。这种优异的电化学性能得益于其较大的比表面积,有助于钠离子的吸附,CDs 的量子尺寸有助于减小 Na^+ 扩散距离,提供连续的传输通道,使得 CDs 负极具有高的钠存储容量,从而显示了该材料应用于 SIBs 负极的潜能。Saroja 等^[55]以甲烷为碳源,采用化学气相沉积技术简单制备了 GQDs 和硼掺杂、氮掺杂 GQDs,并研究了掺杂和未掺杂 GQDs 的钠离子存储特性(如图 3(e)、(f)所示)。硼掺杂的 GQDs 作为 SIBs 负极,在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出 $310 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。详细的研究表明,GQDs 和掺杂的 GQDs 中存在的边缘缺陷有助于提高钠离子的电化学存储性能。

CDs 在惰性气氛下与金属盐共热处理可转化为多种功能碳材料。我们课题组^[49]以 CDs 为前驱体构建了 3D 多孔碳骨架(PCFs),扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图像如图 4(b)、(c)所示,显示了其由相互连接和扭曲的纳米片组成的蓬松多孔的 3D 框架结构,从高分辨率 TEM 图像可以清楚地观察到 0.42 nm 的层间距,表明 3D-PCFs 适合 Na^+ 的插入。制备的 3D-PCFs 用于 SIBs 负极,具有超长的循环寿命(可稳定循环 10 000 圈)和优异的倍率性能。

如图 4(d)~(f)所示,我们课题组^[50]还把 CDs 与 NaH_2PO_4 共热处理制备了大比表面积的磷掺杂碳纳米片(P-CNSs),实现了从零维 CDs 到

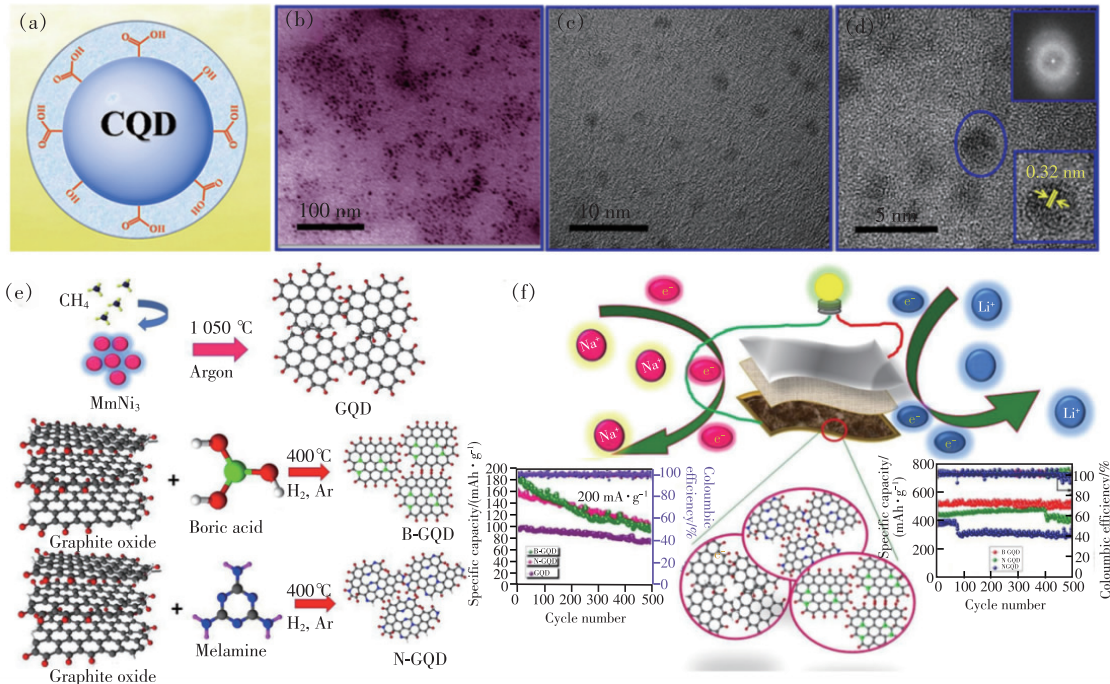


图 3 (a)~(d) CQD 示意图和不同放大倍数的 TEM 图像^[54]; (e) GQDs、B-GQDs 和 N-GQDs 合成示意图; (f) GQDs、B-GQDs 和 N-GQDs 作为负极的电池示意图和电化学性能^[55]。

Fig. 3 (a) - (d) Schematic and TEM images of CQDs with different magnifications^[54]. (e) Schematic of synthesis of GQDs, B-GQDs and N-GQDs. (f) Battery schematic and electrochemical performance of GQDs, B-GQDs and N-GQDs^[55].

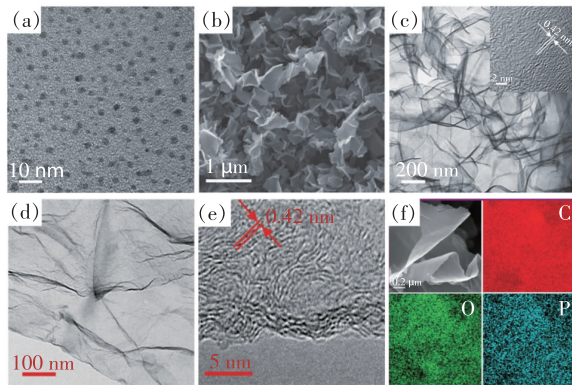


图 4 (a) CDs 的 TEM 图像; 3D PCFs 的 SEM (b) 和 TEM (c) 图像^[49]; P-CNSs 的 TEM (d)、HRTEM (e) 图像和元素分布图 (f)^[50]。

Fig. 4 (a) TEM images of CDs. SEM (b) and TEM (c) images of 3D PCFs^[49]. TEM (d), HRTEM (e) images, and elemental mappings (f) of P-CNSs^[50].

二维磷掺杂碳纳米片的转换。并探索了碳点向磷掺杂纳米碳片的转化过程: 热处理温度对纳米片形成过程中的组装和转变过程有重要的调控作用, 添加的 NaH_2PO_4 对纳米片的形成、调控和形态演变至关重要, CDs 与 NaH_2PO_4 的质量比对煅烧产物的形貌、结构和组成也有一定影响。P-CNSs 作为 SIBs 的负极材料时, 具有优异的储钠

性能。在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环时, P-CNSs 电极可以提供 $328 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆容量, 即使在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下, 容量仍可以达到 $108 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 证明其极好的倍率性能。这项工作将为 CDs 衍生碳材料的发展提供一定的参考, 此后的工作中, 我们课题组在 CDs 合成或者演化的过程中引入氮源、硫源、磷源等物质制备了氮掺杂、硫掺杂、氮硫共掺杂、磷硫共掺杂的碳材料, 均表现出了良好的储钠性能^[56-59]。

此外, 我们课题组^[60] 还利用低成本盐 (ZnCl_2 、 NiCl_2 和 CuCl) 中间体的催化特性和零维 CDs 的自组装效应, 将 CDs 在热处理过程中与盐的中间体的辅助下自组装成一维碳纤维 (CNFs, 图 5(b))、二维大尺寸碳纳米片 (CNSs, 图 5(c)) 和三维多孔碳骨架 (CFW, 图 5(d))。碳点在热处理过程中组装演化为不同结构的碳材料, 该过程主要是受不同氯化物在处理过程中形成不同的中间体的影响。在高温下, 盐与含氧碳点发生化学反应, 二者的化学和物理性质都发生巨大变化。其形成机理如图 5(a) 所示: (1) ZnO “定向诱导”的“藤蔓式”生长; (2) Ni 的“表面沉积生长”; (3) Cu 的“表面吸附被包裹生长”。多维碳的形成是

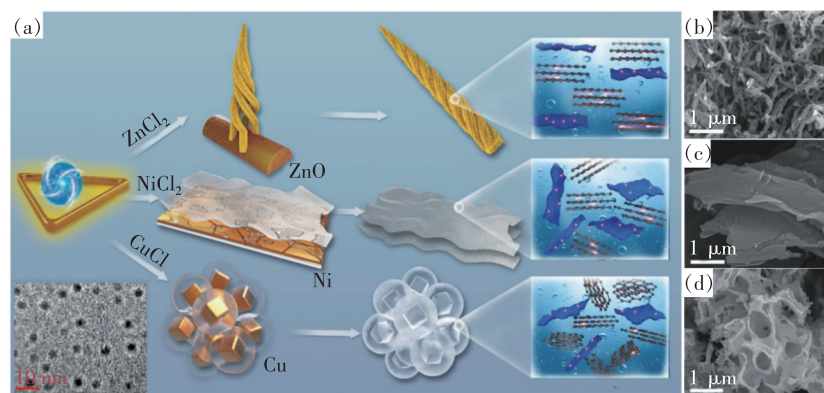


图 5 (a)一维 CNFs、二维 CNSs 和三维 CFW 生长示意图(插图是 CDs 的 TEM 图像);一维 CNFs(b)、二维 CNSs(c)和三维 CFW(d)的 SEM 图像^[60]。

Fig. 5 (a) Schematic illustration of 1D CNFs, 2D CNSs and 3D CFW (the insert is the TEM image of CDs). SEM images of 1D CNFs (b), 2D CNSs (c) and 3D CFW (d) ^[60].

金属盐与 CDs 的反应产物诱导 CDs 组装的结果。这种演变形成的碳结构具有不同的电化学性能, 700 °C 的一维 CNFs 作为 SIBs 负极, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下表现出 $324.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的钠存储容量, 循环 200 圈后, 依然可以提供 $301.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 在 $5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 5 000 次后, 可以提供 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的钠存储容量。此外, 二维 CNSs 和三维 CFW 也显示出良好的倍率性能和循环性能, 在 $5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下循环 3 000 圈后分别提供 $92.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $90.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的钠存储容量。该研究为功能碳材料的设计提供了新途径。

硬碳以其优异性价比被认为是有前途的 SIBs 负极材料。然而, 与 LIBs 的石墨负极相比, 其比容量和首次库仑效率 (ICE) 仍然较低。Xie 等以水热碳化工艺上清液和沉积物分别为前驱体, 直接干燥并进一步碳化纤维素衍生 CDs 作为 SIBs 负极, 发现水热得到的上清液中的碳点 (CCDs) 和沉积物中的碳 (CHTC) 碳化后具有不同的钠储存性能 (CCDs 具有更高的能量密度, 而 CHTC 具有更好的倍率性能), 与传统的固相碳球相比, 碳化后的 CCDs 由于比表面积较小、缺陷较少、石墨化程度高, 表现出明显提高的 ICE, 碳化至 $1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 CCDs 具有高达 91% 的 ICE。CCDs 在 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时表现出超过 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 在与 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 作为正极组成的全电池中, 提高的首次库仑效率有利于提高电池体系的能量密度。碳点在直接煅烧和在不同辅助剂的加入下煅烧可以衍生出不同的碳基材料, 而

且表现出优异的电化学性能, 为高性能储能碳基材料的设计提供了新思路。

3.2 表面修饰

3.2.1 碳点修饰正极材料

CDs 可以作为表面涂层对钠离子电池正极材料进行改性。Chao 等^[62] 设计了 3D 石墨烯泡沫 (GF) 骨架支撑、GQDs 涂敷的 VO_2 纳米带阵列 (GVD, 如图 6(a)、(b) 所示), 作为钠离子电池正极材料, 表现出了优异的高倍率性能和循环稳定性。这种电极通过 GQDs-GF 网络构建了电子和钠离子转移双通道, 无需添加额外的导电剂, 在钠化过程中, 电解液可以进入 GF 内外表面纳米阵列之间的间隙, 使 Na^+ 和电子直接与 VO_2 纳米阵列接触。GQDs 涂层改善了离子扩散和电荷传输动力学, 均匀的 GQDs 覆盖层还可以抑制 VO_2 的溶解和阵列的团聚。生长在 GF 上涂敷 GQDs 的 VO_2 纳米阵列 GVG 作为 SIBs 的正极时, 经过设计的 GVG 电极结构使 SIBs 能够在 $1/3 \sim 120 \text{ C}$ 的高电流密度下进行充放电, 在 1 C 和 120 C 的倍率下, 它可以分别达到 $284 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $93 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 然后在电流密度回到 1 C 时容量可恢复到 $281 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即使在以 60 C 的倍率下循环 1 500 次之后, 放电容量也可以稳定在 $111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 提供了超过 88% 的容量保持率, 其储钠性能远优于之前所报道的氧化钒电极。Balogun 等采用水热法在三维碳布上生长 VO_2 纳米线, 然后直接浸入 CQDs 溶液进行表面修饰 (C-VOCQD, 如图 6(c)、(d) 所示)。交织纳米线表面的 CQDs 不仅使离子在结构中更容易和更快速传

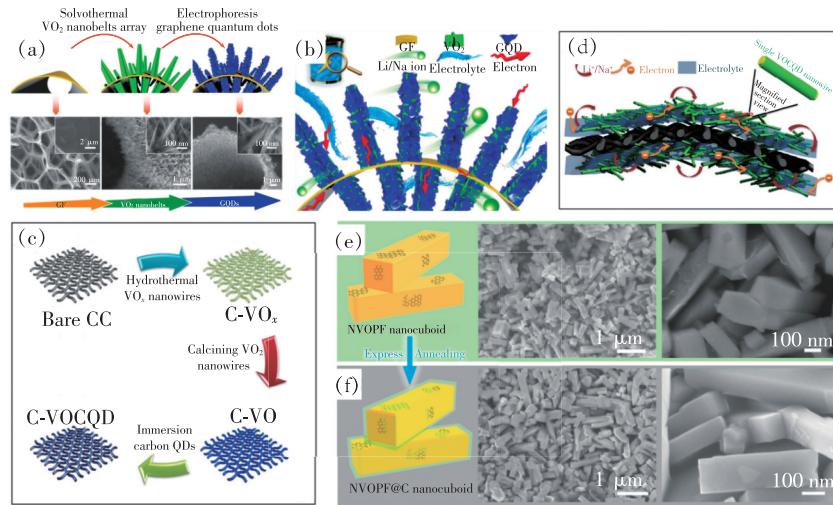


图 6 (a)GF 支撑 GQDs 包覆的 VO_2 纳米带阵列合成示意图;(b)具有双连续电子和 Li/Na 离子转移通道的 GVG 电极示意图^[62];(c)CQDs 表面工程化碳布支撑的 VO_2 交织纳米线合成示意图;(d)具有稳定的电子和 Li/Na 离子转移路径的 C-VOCQD 交织纳米线电极示意图^[65];(e)NVOPF(e)和 NVOPF@C(f)示意图及其 SEM 图像^[66]。

Fig. 6 (a)Fabrication processes of GF supported GQDs-coated VO_2 nanobelts array. (b)Schematic illustration of the GVG electrode with bicontinuous electron and Li/Na ion transfer channels^[62]. (c)Schematic illustration of the carbon cloth supported CQDs-surface engineered VO_2 interwoven nanowires. (d)Schematic representation of the C-VOCQD interwoven nanowire electrode with steady electron and Li/Na ion transfer routes^[65]. Schematic illustration of NVOPF (e) and NVOPF@C (f), and their related SEM images^[66].

输,改善材料的导电性和动力学,同时也作为敏化剂和保护剂,起到防止交织纳米线快速团聚的作用,从而使 VO_2 纳米线具有优异的结构稳定性。C-VOCQD 作为 SIBs 正极时,在第一个循环中,在 0.3 C 的电流密度下提供 $328 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量和 $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充电容量,在 60 C 的大电流密度下循环后回到 0.3 C 时,容量保持率达 97%,证明了 C-VOCQD 正极良好的可逆性。此外,如图 6(e)、(f)所示,Deng 等^[66]设计并构建了一种优良的沿方向择优取向生长的 GQDs 包覆 $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}@C$ 纳米长方体(NVOPF@C),在 NVOPF 纳米长方体表面涂覆 GQDs,不仅可以防止 NVOPF 纳米长方体团聚,还可以加速电荷转移和提高离子导电性。NVOPF@C 纳米长方体在 0.2 C (1 C = $130 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的条件下放电容量为 $127 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 45 C 的大倍率下可以提供 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,循环 2 000 圈后容量保持率为 81%,库仑效率也接近 100%,表明即使在长期大倍率下循环,也有良好的电化学可逆性和结构稳定性。

3.2.2 碳点修饰碳材料

Fan 等利用苯胺单体在氧化石墨烯层中自聚,合成了具有超高体积/质量容量和超长循环稳定性钠离子存储性能的边缘富氮碳点柱撑石墨烯嵌段

(N-CDGB)负极材料(如图 7(a)所示)。由于具有大的体积密度($1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、柱撑石墨烯结构和高含量的边缘氮掺杂(95%),致密的 N-CDGB 表现出强的结构稳定性、快的离子/电子转移速率和更多的钠储存活性位点。理论计算表明,在石墨烯片中嵌入边缘富氮碳点,可以大幅度提高 Na^+ 的吸附能,有利于嵌钠和脱钠。N-CDGB 电极在 $0.02 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下表现出高达 $780 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}/520 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的体积/质量比容量,远远超过石墨烯($108 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}/290 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和硬碳($297 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}/311 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)材料。此外,N-CDGB 电极在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下体积/质量比容量也能保持在 $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}/177 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$,循环 10 000 圈后电极结构和容量都能够很好地保持,证明 CDs 修饰的石墨烯电极材料具有更高的可逆容量、极好的倍率性能和优异的长循环稳定性。

3.2.3 碳点修饰钛基材料

具有较高能量密度的层状氧化钠($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$),因其低成本、良好的循环稳定性、适当的电压平台,被认为是 SIBs 重要负极材料之一,碳涂层通常也被认为是改善其电导率、 Na^+ 扩散系数的有效手段。Yang 等利用 N-GQDs 修饰的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米纤维阵列设计了一种新型的无粘结剂负极,

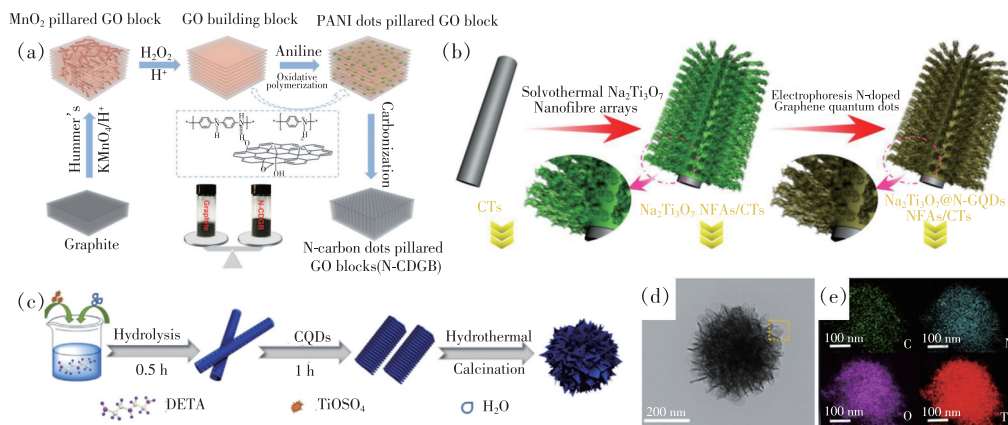


图 7 (a) N-CDGB 合成示意图; (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{N-GQDs}$ NFAs 制备示意图; (c) CT-500 制备示意图; CT-500 的 TEM 图像 (d) 和相应元素分布 (e) [69]。

Fig. 7 (a) Schematic illustration of the fabrication process for the N-CDGB. (b) Schematic illustration of the preparation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{N-GQDs}$ NFAs. (c) Schematic illustration for the growth process of CT-500. TEM images (d) and corresponding elemental mapping (e) of CT-500 [69]。

该阵列直接生长在柔性碳纤维上 ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{N-GQDs}/\text{CTs}$, 图 7(b))。由超薄 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米片构建的三维层状 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米阵列对离子和电子提供了大的比表面积和较短的扩散路径, N-GQDs 的保护极大地提高了纳米纤维阵列结构的导电性和稳定性, 有利于提高 Na^+ 的扩散动力学。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{N-GQDs}/\text{CTs}$ 电极作为 SIBs 的无粘结剂负极, 在 4 C ($1 \text{ C} = 177 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的大倍率下循环 30 圈后可提供 $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 循环 1 000 圈后容量保持率约为 92.5%, 表现出极好的循环性能。此外, 该负极还可以与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@ \text{NC}/\text{CTs}$ 正极组装成柔性全电池, 表现出高的柔韧性、优良的长循环稳定性和极高的能量/功率密度。

Wu 等 [69] 在水热过程中加入 CQDs 溶液, 合成了一种新的氮掺杂锐钛矿型 TiO_2 介孔纳米结构 (CQDs@ TiO_2 , 图 7(c) ~ (e))。所制备的 CQDs@ TiO_2 材料具有结晶度好、电导率高、比表面积大、介孔丰富等特点, 该 CQDs@ TiO_2 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 (CT-500) 表现出优越的钠储存性能。当电流密度从 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, CT-500 电极的放电容量分别为 $168.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $109.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度恢复到 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 放电容量仍能恢复到 $158.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于未被 CQDs 修饰的 T-500 电极。大的表面积可以增加电极与电解液的接触面积, 纳米片组装的丰富介孔结构可以缩短钠离子和电子在循环过程中的扩散路径, 促进钠离子和电子的传

输, 碳氮掺杂还可以提高电极的导电性和为钠的储存提供更多的表面缺陷。最重要的是, CQDs 本身具有优良的导电性和储存特性, 可以加速钠离子插入/脱出过程中的电子转移, 从而提高钠的储存性能。

3.3 形貌调控

3.3.1 碳点调控金属氧化物材料

TiO_2 因其有高功率密度、安全性、低成本、长循环寿命和环境友好性等特点而被广泛研究, 是一种有潜力的 SIBs 负极材料。许多研究表明, 在金属氧化物的合成体系中加入一些碳添加剂, 不仅可以提高电极的导电性, 而且可以调整其形貌和结构, 从而优化其电化学性能。我们课题组 [70] 利用 CDs 作为碳添加剂和功能化诱导剂设计了碳均匀包覆锐钛矿型 TiO_2 的复合材料。球形的松果状结构是由多孔纳米树枝状纳米微粒组成的, 这些树枝状结构由 CDs 添加剂通过 $\text{Ti}-\text{C}$ 化学键均匀地剪裁而成。当用于钠储存时, 这种独特的碳耦合 TiO_2 复合材料 (CTO) 表现出显著的高倍率性能和长循环性能。CTO 在 0.1 C ($33.6 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的条件下提供 $264.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 即使在 10 C 下循环 2 000 圈, 容量仍保持在 $108.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率高达 94.7%。进一步的电化学动力学研究表明, 由于界面结构的不同, CTO 负极的插层电容行为使其具有很强的抗腐蚀性能, 经 CDs 修饰的 $\text{TiO}_2/\text{碳}$ 界面增强了 Na^+ 插层的赝电容行为, 促进了 (去) 钠化过程。

我们课题组 [71] 还将 CDs 作为金红石 TiO_2 的

“形貌设计添加剂”(称为 G/P-RTiO₂)。作为一种有效的功能化诱导剂,CDs 可将 TiO₂ 的形貌从纳米颗粒裁剪成纳米针状,进一步自组织成三维花瓣状结构(如图 8 所示),从而缩短钠离子的扩散路径,提高了 TiO₂ 材料的倍率性能;此外,在 TiO₂ 纳米花瓣表面原位形成了类石墨烯碳层,有效改善了电极材料的导电性。G/P-RTiO₂ 在 SIBs

中用作负极时,在 0.25 C (1 C = 335 mA · g⁻¹) 的倍率下提供 245.3 mAh · g⁻¹ 的容量,在极高的倍率(10 C)下循环 4 000 圈后,容量保持率为 94.4%,表现出优异的长循环稳定性。这项研究证明了 CDs 诱导调控的独特纳米结构,辅以类石墨烯碳的包覆封装,是有效改善金属氧化物材料电化学储能系统性能的重要方法。

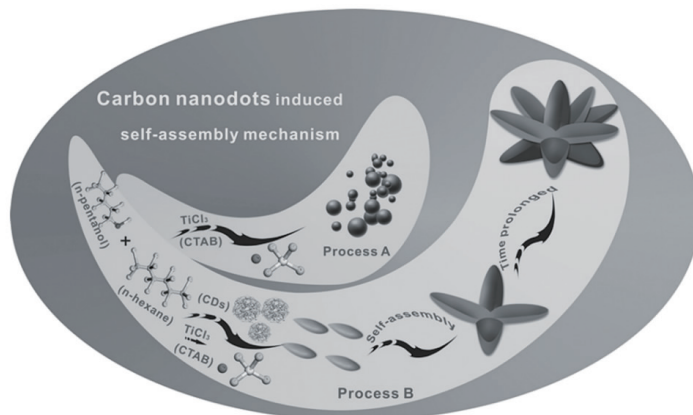


图 8 G/P-RTiO₂ 合成示意图^[71]

Fig. 8 Schematic representation of the formations of G/P-RTiO₂^[71]

此外,我们课题组^[72]还结合 CDs、掺杂和结构设计的优点,设计了一种由 CDs 修饰的 N 掺杂 TiO₂ 纳米棒(N-TiO₂/C-dots)。N-TiO₂/C-dots 复合材料作为 SIBs 的负极具有优异的循环稳定性(在 5 C 的电流密度下循环 300 圈后容量保持率为 93.6%)和良好的倍率性能(在 5 C 和 20 C 的电流密度下容量分别为 176 mAh · g⁻¹ 和 131 mAh · g⁻¹)。N-TiO₂/C-dots 复合材料的电化学储钠性能远高于未加碳点修饰的 N 掺杂 TiO₂ 纳米棒(N-TiO₂),主要得益于 N-TiO₂ 纳米棒上 CDs 的引入提高了电极材料的导电性和结构稳定性,直接测得的 N-TiO₂/C-dots 复合材料的电导率约为 N-TiO₂ 材料的 10 倍,N-TiO₂ 材料的阻抗也大于 N-TiO₂/C-dots 复合材料,证明了 CDs 的加入提高了材料的电导率和电荷转移动力学。

3.3.2 碳点调控金属材料

Sn、Ge、Sb、Bi 等金属可与钠形成合金而进行钠存储,是一类重要的钠离子电池负极材料。其中锑(Sb)因具有高的理论容量(660 mAh · g⁻¹)、合适的氧化还原电位范围(0.5 ~ 0.8 V vs. Na⁺/Na)和高电导率(2.56 × 10⁶ S · m⁻¹)而引起研究者的广泛关注。然而,锑负极在钠化/去钠化过程中,显著的体积膨胀(高达 390%)和缓慢的动力

学导致其循环稳定性很差。为了改善这一问题,研究人员致力于用碳或其他导电基底来支撑和分散活性纳米锑颗粒。Liu 等^[73]以 CQDs 为分散剂、硼氢化钠为还原剂,在室温下合成了 Sb@CQDs 复合材料(如图 9(a) ~ (c) 所示)。CQDs 作为功能化诱导剂可以调节 Sb 颗粒在还原过程中的成核和生长,防止 Sb 粒子聚集。随着 CQDs 剂量的增加,Sb@CQDs 的尺寸可以进一步减小,证明了通过调节 CQDs 的加入量可以实现 Sb 粒子尺寸可控。制备的粒径约为 7 nm 的 Sb@CQDs 复合物颗粒可以缓解体积膨胀、减小钠离子的扩散距离,所得复合材料中的残余 CQDs 还可以作为电子导电通道,增强电子导电性。在 0.1 A · g⁻¹ 和 2 A · g⁻¹ 的电流密度下,Sb@CQDs 复合材料的比容量达 635 mAh · g⁻¹ 和 334 mAh · g⁻¹,在大电流循环后,当电流密度降至 0.1 A · g⁻¹ 时,其容量可以恢复到 633 mAh · g⁻¹,证明了其具有优异的倍率性能(如图 9(d) 所示)。此外,Sb@CQDs-H(高 CQDs(0.2 g) 含量 Sb)在电流密度为 0.5 A · g⁻¹ 下 120 次循环后可以保持 510 mAh · g⁻¹ 的容量,表现出比 Sb@CQDs-L(低 CQDs(0.1 g) 含量 Sb) 和 Sb 电极更好的循环性能(如图 9(e) 所示)。

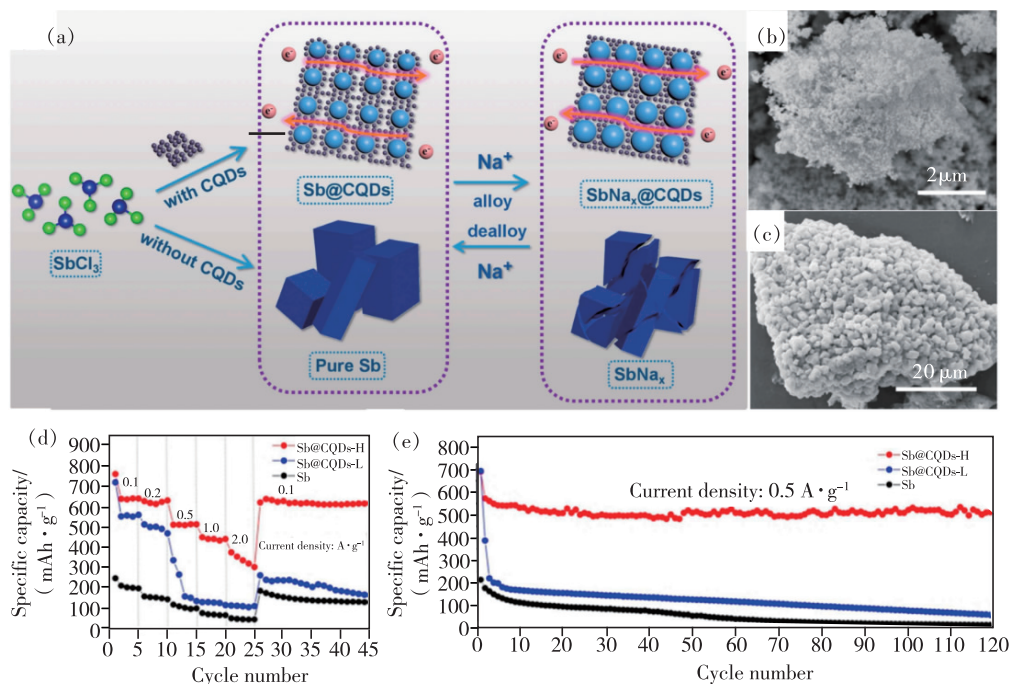


图 9 (a) 纯 Sb 和 Sb@CQDs 复合材料合成示意图; Sb@CQDs-H (b) 和 Sb (c) 的 SEM 图; Sb@CQDs-H、Sb@CQDs-L 和 Sb 的倍率性能 (d) 和循环性能图 (e) [73]。

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the formation process of pure Sb and Sb@CQDs composites. SEM images of Sb@CQDs-H (b) and Sb (c). Rate performances at different current densities (d) and cycle performances (e) of Sb@CQDs-H, Sb@CQDs-L and Sb [73].

4 结论与展望

根据近年来的研究成果,我们总结了 CDs 在钠离子电池方面的应用。由于 CDs 独特的量子尺寸特性、丰富的表面官能团以及易表面功能化等特点,在电池体系的电极材料的设计方面表现出了良好的应用潜力。CDs 直接作为 SIBs 负极时,其合适的层间距可以为 Na^+ 提供嵌入位点,并且它还可以缓解插入/脱出过程中的体积变化,CDs 的小尺寸有助于减小 Na^+ 扩散距离,使得 CDs 负极具有高的钠存储容量。此外,其较大的比表面积、表面丰富的含氧官能团也有助于钠的存储。CDs 在直接煅烧或者与金属盐共热处理的条件下,可以转变成多维碳纳米材料。在 CDs 自组装的过程中引入 NaH_2PO_4 、三聚氰胺等磷源和氮源不仅可以调控碳材料形貌结构,还可以引入杂原子,提供更多储钠活性位点。CQDs 和 GQDs 表面修饰碳材料、金属氧化物等电极材料时,可以提供更多的电化学活性位点,提高复合电极材料的导电性,改善材料的离子扩散和电荷传输动力学,同时也作为敏化剂和保护剂,起到防止活性材料快速团聚的作用,从而使电极材料具有优异的

结构稳定性,进一步提高其电化学性能。在金属氧化物和金属单质的合成体系中加入 CDs,不仅可以提高电极材料的导电性,CDs 作为功能化诱导剂,还可以调整其形貌和结构、减小颗粒尺寸,为高容量电极材料的设计提供了新的可能。

尽管 CDs 拥有了在储能电池方面应用的巨大潜力,但其仍然面临着巨大挑战。一是对于 CDs 本身的研究还缺乏更加详细的探讨,合成出具有优异性能的 CDs 也是一个难点,如 CDs 可控的表面官能团对电极材料的修饰诱导作用和对电容的贡献等。此外,还有许多基础科学问题,如成核和生长过程,CDs 的合成方法和条件对其结构和性能、形貌和尺寸控制等方面的影响还没有得到深入的研究。因此,揭示 CDs 在合成与性质之间的联系具有重要意义。二是不同方法制备的 CDs 结构与性能方面存在较大的差异,对电极材料的修饰调控方面也具有不同的作用。因此需要针对不同方法得到的 CDs,统筹考虑其尺寸、晶型、表面状态和掺杂修饰等因素对其进行严格的分类,并对不同类型 CDs 对电极材料的调控、修饰机理进行详细的研究,以便能够调整和预测复合材料的电化学性能,为

其实际应用提供理论指导。此外,CDs 在钠离子电池中的应用还局限于电极材料方面,CDs 应用在隔膜和电解液中抑制枝晶的形成还有待进一步的探索。

CDs 在钠离子电池中已经显示出了良好的应用前景,进一步研究其规模化制备方法和深入研

究系统化的调控机制,是未来 CDs 在储能电池中走向实际应用的重要研究方向。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210140>.

参 考 文 献:

- [1] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(40):12736-12737.
- [2] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [3] WANG X, CAO L, YANG S T, *et al.* Bandgap-like strong fluorescence in functionalized carbon nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(31):5310-5314.
- [4] ZHAN J, GENG B J, WU K, *et al.* A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence [J]. *Carbon*, 2018, 130:153-163.
- [5] ZHOU J G, BOOKER C, LI R Y, *et al.* An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(4):744-745.
- [6] WANG C F, WU X, LI X P, *et al.* Upconversion fluorescent carbon nanodots enriched with nitrogen for light harvesting [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(31):15522-15525.
- [7] DING H, YU S B, WEI J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1):484-491.
- [8] BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLOS D, *et al.* Surface functionalized carbogenic quantum dots [J]. *Small*, 2008, 4(4):455-458.
- [9] BAO L, LIU C, ZHANG Z L, *et al.* Photoluminescence-tunable carbon nanodots; surface-state energy-gap tuning [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(10):1663-1667.
- [10] PENG H, TRAVAS-SEJDIC J. Simple aqueous solution route to luminescent carbogenic dots from carbohydrates [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(23):5563-5565.
- [11] LI F, LI Y Y, YANG X, *et al.* Highly fluorescent chiral N-S-doped carbon dots from cysteine: affecting cellular energy metabolism [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(9):2377-2382.
- [12] YUAN F L, YUAN T, SUI L, *et al.* Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1):2249-1-11.
- [13] DAS R, BANDYOPADHYAY R, PRAMANIK P. Carbon quantum dots from natural resource: a review [J]. *Mater. Today Chem.*, 2018, 8:96-109.
- [14] FAN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, *et al.* Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection [J]. *Trends Food Sci. Technol.*, 2020, 95:86-96.
- [15] RANI U A, NG L Y, NG C Y, *et al.* A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 278:102124.
- [16] YANG S T, CAO L, LUO P G, *et al.* Carbon dots for optical imaging *in vivo* [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(32):11308-11309.
- [17] DING H, DU F Y, LIU P C, *et al.* DNA-carbon dots function as fluorescent vehicles for drug delivery [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(12):6889-6897.
- [18] FENG T L, ZENG Q S, LU S Y, *et al.* Color-tunable carbon dots possessing solid-state emission for full-color light-emitting diodes applications [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2):502-510.
- [19] HU C, YU C, LI M Y, *et al.* Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu

- (II) detection [J]. *Small*, 2014,10(23):4926-4933.
- [20] ZHUO S J, SHAO M W, LEE S T. Upconversion and downconversion fluorescent graphene quantum dots; ultrasonic preparation and photocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2012,6(2):1059-1064.
- [21] 朱家瑶, 董玥, 张苏, 等. 炭-/石墨烯量子点在超级电容器中的应用 [J]. *物理化学学报*, 2020,36(2):1903052-1-16.
ZHU J Y, DONG Y, ZHANG S, *et al.* Application of carbon-/graphene quantum dots for supercapacitors [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2020,36(2):1903052-1-16. (in Chinese)
- [22] ZHANG X Y, ZENG Q S, XIONG Y, *et al.* Energy level modification with carbon dot interlayers enables efficient perovskite solar cells and quantum dot based light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020,30(11):1910530-1-9.
- [23] LI Z Y, WANG L, LI Y, *et al.* Frontiers in carbon dots: design, properties and applications [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019,3(12):2571-2601.
- [24] WEI J S, SONG T B, ZHANG P, *et al.* A new generation of energy storage electrode materials constructed from carbon dots [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020,4(3):729-749.
- [25] PARK J, MOON J, KIM C, *et al.* Graphene quantum dots; structural integrity and oxygen functional groups for high sulfur/sulfide utilization in lithium sulfur batteries [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016,8(5):e272-1-10.
- [26] ZHU C Z, ZHAI J F, DONG S J. Bifunctional fluorescent carbon nanodots; green synthesis *via* soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Chem. Commun.*, 2012,48(75):9367-9369.
- [27] TAO S Y, FENG T L, ZHENG C Y, *et al.* Carbonized polymer dots; a brand new perspective to recognize luminescent carbon-based nanomaterials [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019,10(17):5182-5188.
- [28] LIU H P, YE T, MAO C D. Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007,46(34):6473-6475.
- [29] LU S Y, SUI L, LIU J J, *et al.* Near-infrared photoluminescent polymer-carbon nanodots with two-photon fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017,29(15):1603443-1-6.
- [30] BOURLINOS A B, STASSINOPOULOS A, ANGLIOS D, *et al.* Photoluminescent carbogenic dots [J]. *Chem. Mater.*, 2008,20(14):4539-4541.
- [31] ZHENG L Y, CHI Y W, DONG Y Q, *et al.* Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009,131(13):4564-4565.
- [32] 胡超, 穆野, 李明宇, 等. 纳米碳点的制备与应用研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2019,35(6):572-590.
HU C, MU Y, LI M Y, *et al.* Recent advances in the synthesis and applications of carbon dots [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2019,35(6):572-590. (in Chinese)
- [33] DONG Y Q, SHAO J W, CHEN C Q, *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid [J]. *Carbon*, 2012,50(12):4738-4743.
- [34] ZHU S J, SONG Y B, SHAO J R, *et al.* Non-conjugated polymer dots with crosslink-enhanced emission in the absence of fluorophore units [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015,54(49):14626-14637.
- [35] LI H T, HE X D, KANG Z H, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010,49(26):4430-4434.
- [36] PENG J, GAO W, GUPTA B K, *et al.* Graphene quantum dots derived from carbon fibers [J]. *Nano Lett.*, 2012,12(2):844-849.
- [37] HU C F, LIU Y L, YANG Y H, *et al.* One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2013,1(1):39-42.
- [38] ZHU S J, ZHAO X H, SONG Y B, *et al.* Beyond bottom-up carbon nanodots; citric-acid derived organic molecules [J]. *Nano Today*, 2016,11(2):128-132.
- [39] ZHU H, WANG X L, LI Y L, *et al.* Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties [J]. *Chem. Commun.*, 2009,(34):5118-5120.
- [40] JAISWAL A, GHOSH S S, CHATTOPADHYAY A. One step synthesis of C-dots by microwave mediated caramelization of poly(ethylene glycol) [J]. *Chem. Commun.*, 2012,48(3):407-409.
- [41] NIU F S, XU Y H, LIU M L, *et al.* Bottom-up electrochemical preparation of solid-state carbon nanodots directly from

- nitriles/ionic liquids using carbon-free electrodes and the applications in specific ferric ion detection and cell imaging [J]. *Nanoscale*, 2016,8(10):5470-5477.
- [42] JIANG B P,ZHOU B,SHEN X C,*et al.* Selective probing of gaseous ammonia using red-emitting carbon dots based on an interfacial response mechanism [J]. *Chem. - Eur. J.*, 2015,21(52):18993-18999.
- [43] DU W,XU X Q,HAO H,*et al.* Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots and carbon spheres from pericarp [J]. *Sci. China-Chem.*, 2015,58(5):863-870.
- [44] ZHU L L,YIN Y J,WANG C F,*et al.* Plant leaf-derived fluorescent carbon dots for sensing, patterning and coding [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(32):4925-4932.
- [45] HSU P C,SHIH Z Y,LEE C H,*et al.* Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots [J]. *Green Chem.*, 2012,14(4):917-920.
- [46] LIN L X,ZHANG S W. Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots *via* exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes [J]. *Chem. Commun.*, 2012,48(82):10177-10179.
- [47] LI Y,ZHAO Y,CHENG H H,*et al.* Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012,134(1):15-18.
- [48] MAI X D,CHI T T K,NGUYEN T C,*et al.* Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots [J]. *Mater. Lett.*, 2020,268:127595-1-4.
- [49] HOU H S,BANKS C E,JING M J,*et al.* Carbon quantum dots and their derivative 3D porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life [J]. *Adv. Mater.*, 2015,27(47):7861-7866.
- [50] HOU H S,SHAO L D,ZHANG Y,*et al.* Large-area carbon nanosheets doped with phosphorus: a high-performance anode material for sodium-ion batteries [J]. *Adv. Sci.*, 2017,4(1):1600243.
- [51] LI L,LI Y T,YE Y,*et al.* Kilogram-scale synthesis and functionalization of carbon dots for superior electrochemical potassium storage [J]. *ACS Nano*, 2021,15(4):6872-6885.
- [52] HU C,LI M Y,QU J S,*et al.* Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019,48(8):2315-2337.
- [53] CHU S,MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future [J]. *Nature*, 2012,488(7411):294-303.
- [54] JAVED M,SAQIB A N S,ATA-UR-REHMAN,*et al.* Carbon quantum dots from glucose oxidation as a highly competent anode material for lithium and sodium-ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2019,297:250-257.
- [55] SAROJA A P,GARAPATI M S,SHYIAMALADEVI R,*et al.* Facile synthesis of heteroatom doped and undoped graphene quantum dots as active materials for reversible lithium and sodium ions storage [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020,504:144430-1-12.
- [56] HONG D K,CHOI Y,RYU J,*et al.* Homogeneous Li deposition through the control of carbon dot-assisted Li-dendrite morphology for high-performance Li-metal batteries [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(35):20325-20334.
- [57] ZOU G Q,WANG C,HOU H S,*et al.* Controllable interlayer spacing of sulfur-doped graphitic carbon nanosheets for fast sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2017,13(31):1700762-1-10.
- [58] ZOU G Q,HOU H S,ZHAO G G,*et al.* Preparation of S/N-codoped carbon nanosheets with tunable interlayer distance for high-rate sodium-ion batteries [J]. *Green Chem.*, 2017,19(19):4622-4632.
- [59] GE P,HOU H S,LIU N C,*et al.* High-rate sodium ion anodes assisted by N-doped carbon sheets [J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2017,1(5):1130-1136.
- [60] GE P,HOU H S,CAO X Y,*et al.* Multidimensional evolution of carbon structures underpinned by temperature-induced intermediate of chloride for sodium-ion batteries [J]. *Adv. Sci.*, 2018,5(6):1800080-1-18.
- [61] XIE F,XU Z,JENSEN A C S,*et al.* Unveiling the role of hydrothermal carbon dots as anodes in sodium-ion batteries with ultrahigh initial coulombic efficiency [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(48):27567-27575.
- [62] CHAO D L,ZHU C R,XIA X H,*et al.* Graphene quantum dots coated VO₂ arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries [J]. *Nano Lett.*, 2015,15(1):565-573.
- [63] SU D W,WANG G X. Single-crystalline bilayered V₂O₅ nanobelts for high-capacity sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2013,7(12):11218-11226.

- [64] UCHAKER E, ZHENG Y Z, LI S, *et al.* Better than crystalline; amorphous vanadium oxide for sodium-ion batteries [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(43):18208-18214.
- [65] BALOGUN M S, LUO Y, LYU F, *et al.* Carbon quantum dot surface-engineered VO₂ interwoven nanowires: a flexible cathode material for lithium and sodium ion batteries [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(15):9733-9744.
- [66] DENG G, CHAO D L, GUO Y W, *et al.* Graphene quantum dots-shielded Na₃(VO)₂(PO₄)₂F@C nanocuboids as robust cathode for Na-ion battery [J]. *Energy Storage Mater.*, 2016, 5:198-204.
- [67] LIU Z, ZHANG L H, SHENG L Z, *et al.* Edge-nitrogen-rich carbon dots pillared graphene blocks with ultrahigh volumetric/gravimetric capacities and ultralong life for sodium-ion storage [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(30):1802042-1-12.
- [68] KONG D Z, WANG Y, HUANG S Z, *et al.* Surface modification of Na₂Ti₃O₇ nanofibre arrays using N-doped graphene quantum dots as advanced anodes for sodium-ion batteries with ultra-stable and high-rate capability [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(20):12751-12762.
- [69] WU M H, GAO Y P, HU Y, *et al.* Boosting sodium storage of mesoporous TiO₂ nanostructure regulated by carbon quantum dots [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, 31(3):897-902.
- [70] CHEN J, ZOU G Q, HOU H S, *et al.* Pinecone-like hierarchical anatase TiO₂ bonded with carbon enabling ultrahigh cycling rates for sodium storage [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(32):12591-12601.
- [71] ZHANG Y, FOSTER C W, BANKS C E, *et al.* Graphene-rich wrapped petal-like rutile TiO₂ tuned by carbon dots for high-performance sodium storage [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(42):9391-9399.
- [72] YANG Y C, JI X B, JING M J, *et al.* Carbon dots supported upon N-doped TiO₂ nanorods applied into sodium and lithium ion batteries [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(10):5648-5655.
- [73] LIU F, WANG Y P, ZHANG Y F, *et al.* A facile carbon quantum dot-modified reduction approach towards tunable Sb@CQDs nanoparticles for high performance sodium storage [J]. *Batteries Supercaps*, 2020, 3(5):463-469.



郭瑞婷(1997-),女,山东菏泽人,硕士研究生,2019年于哈尔滨理工大学获得学士学位,主要从事电化学储能材料的研究。

E-mail: 18845875170@163.com



纪效波(1980-),男,江苏淮安人,博士,教授,博士研究生导师,2007年于英国牛津大学获得博士学位,主要从事先进储钠材料与技术的研究。

E-mail: xji@csu.edu.cn



侯红帅(1988-),男,河南开封人,博士,副教授,2016年于中南大学获得博士学位,主要从事碳点的调控与储能应用、有色金属能源化学的研究。

E-mail: hs-hou@csu.edu.cn