

青年园地

# 生物质碳材料作为钠/钾离子电池负极材料的研究进展

王华燕<sup>1</sup>, 陈慧鑫<sup>1</sup>, 张桥保<sup>2</sup>, 张 力<sup>3</sup>

(1. 中国科学院海西研究院厦门稀土材料研究所, 厦门市稀土光电功能材料重点实验室, 福建 厦门 361021)

(2. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

(3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 由于钠、钾元素储量丰富且与锂元素相近的化学性质, 钠/钾离子电池(SIB/PIB)在低成本可再生能源和储能领域引起了广泛关注。作为推动 SIB/PIB 发展的关键, 低成本、高性能负极材料的发展有助于提高其竞争力和可行性。因此, 具有精细生物分级结构、优异表面电学活性和导电性, 且环境友好、成本低廉的生物质基硬碳材料几乎可以作为 SIB/PIB 负极材料的优选, 其固有的较大层间间距有利于半径较大的钠、钾离子的脱嵌。基于此, 综述了生物质碳材料作为 SIB/PIB 负极材料的最新研究进展, 介绍了具有不同微结构的生物质碳材料的制备方法, 分析了其电化学性能与结构的关系, 最后讨论了其目前面临的挑战和未来发展方向。

**关键词:** 钠离子电池; 钾离子电池; 负极材料; 硬碳; 电化学性能

**中图分类号:** TM911; TQ127.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0596-11

## Research Progress of Biomass Carbon Materials as Anode Materials for Sodium/Potassium Ion Batteries

WANG Huayan<sup>1</sup>, CHEN Huixin<sup>1</sup>, ZHANG Qiaobao<sup>2</sup>, ZHANG Li<sup>3</sup>

(1. Xiamen Key Laboratory of Rare Earth Photoelectric Functional Materials, Xiamen Institute of Rare Earth Materials, Haixi Institute, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

(2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Sodium/potassium ion batteries (SIB/PIB) have attracted widespread attentions in the fields of low-cost renewable energy and energy storage due to the abundant reserves of sodium and potassium, as well as their chemical properties similar to lithium. As the key factors to promoting the development of SIB/PIB, the development of low-cost and high-performance anode materials will improve their competitiveness and feasibility. In this regard, the environment-friendly and low-cost biomass-based hard carbon materials with fine biological hierarchical structure, excellent surface electrochemical activity and conductivity can almost be the preferred materials for anode materials of SIB/PIB. The inherent larger interlayer spacing of SIB/PIB facilitates the insertion and deintercalation of sodium and potassium ions with large ionic radius. Based on this, the latest research progress of biomass carbon materials as anode materials of SIB/PIB was reviewed. The preparation methods of biomass carbon materials with different microstructures were introduced. And, the relationship between electrochemical performances and structures of biomass carbon materials was analyzed. Finally, the facing challenge and future development of biomass carbon materials were discussed and prospected.

**Key words:** sodium ion battery; potassium ion battery; anode material; hard carbon; electrochemical performance

收稿日期: 2021-06-17 修回日期: 2021-07-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21805278, 52072323, 51872098)

第一作者: 王华燕, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈慧鑫, 男, 1985 年生, 高级工程师,

Email: chenhuixin@fjirsm.ac.cn

张桥保, 男, 1983 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zhangqiaobao@xmu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106013

## 1 前言

随着社会经济的发展, 人们对能源的需求持续增长。

传统化石能源的大量消耗引起了全球气温升高、环境恶化等问题,已经威胁到人类的生存。在这种形势下,2020年9月,我国正式在联合国大会宣布,努力在2060年前实现“碳中和”,并采取更有力的政策和措施在2030年之前达到碳排放峰值。发展可再生能源和储能技术是实现“碳中和”目标的有效手段。锂离子电池作为一类具有高密度能量的储能技术,已经被广泛应用于电动汽车和智能电网等大规模化储能体系中<sup>[1,2]</sup>。然而,锂元素储量有限(锂地壳储量丰度为0.0065%)且分布不均匀,导致全球锂资源价格上涨,难以满足日益增长的需求<sup>[3,4]</sup>。因此,亟需发展新型低成本、高性能的储能电池体系。

相比锂元素,同一主族的钠、钾元素化学性质与其相近且储量丰富、价格便宜、对环境无污染<sup>[5-7]</sup>,因此钠/钾离子电池(sodium/potassium ion batteries, SIB/PIB)可作为锂离子电池规模化储能的有益补充。近年来,阻碍钠/钾离子电池快速发展的一个重要原因是缺少合适的负极材料,因此高性能负极材料的开发正成为现阶段的研究热点和重点<sup>[6,8]</sup>。负极材料包括石墨、非石墨碳、金属/合金、金属氧化物、金属硫化物/硒化物和各种复合材料等<sup>[9]</sup>,根据可能的钠/钾存储机制可分为插层、转化和合金化机制3类<sup>[5,6]</sup>。其中,基于插层机制的碳基负极材料主要包含石墨类材料、软碳材料和硬碳(hard carbon, HC)材料。HC材料由于具有长循环稳定性、低成本、良好的电化学性和安全性能以及结构可控等优点,符合大规模储能的要求,从而引起了广泛关注。

HC材料是难以被石墨化、孔隙分布不均匀且具有较大比表面积的碳质材料,其碳层间距较大,非常适合 $\text{Na}^+/\text{K}^+$ 的嵌入/脱嵌。HC材料通常由随机分布的石墨化微区、扭曲的石墨烯纳米片和上述微结构之间的空隙组成,主要是通过树脂、有机物、生物质材料等高温热解获得,而树脂和有机物作为HC前驱体成本较高且产率低,并不适合大规模的商业化<sup>[10-13]</sup>。丰度高、无毒、结晶度高且耐用性、导电性、稳定性和安全性好是负极材料商业化的关键,廉价环保的生物质碳材料几乎可以满足上述所有要求。生物质碳材料包括多种生物聚合物,来源广泛、合成工艺简单、环保可再生,具有一定的经济效益。此外,较大的层间通道有利于 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 的脱嵌,因此由生物质材料碳化得到的HC材料成为了SIB/PIB负极材料的优选。

鉴于此,本文总结了具有不同结构和尺寸的生物质碳材料作为SIB/PIB负极材料应用的最新进展,并对其目前面临的挑战和未来的发展方向进行了探讨和展望。

## 2 生物质碳材料

生物质材料作为最广泛使用的碳源,是形成化石燃

料的主要成分,主要来源于自然界中的动物或植物<sup>[14]</sup>。大多生物质材料由各种碳水化合物、淀粉、糖、蛋白质、纤维素、半纤维素和木质素组成。与具有长程有序结构的石墨不同,生物质碳材料作为一种HC材料,是由随机分布的小石墨化碎片和分级孔结构组成的非晶态碳,具有良好的几何形状、分级结构、导电性、稳定性、安全性和高的结晶度,因此被广泛用作金属离子电池负极材料。

### 2.1 结构及特点

自然界中,生物质材料通常在宏观结构中表现出广泛的多样性。其衍生碳材料可以遗传或演化出特殊的微观结构,如球状、纤维状、片状、管状、棒状、网状和石墨烯状等<sup>[15]</sup>,实现了生物质碳材料的各种结构设计。这些结构可为SIB/PIB提供优良的原位导电通道、理想的机械衬底和强大的吸附极性。例如,零维球形生物质碳材料通常具有固有的机械强度和内部支架,有利于缓冲电极材料的体积膨胀;一维纤维状生物质碳材料具有较短的双连续电子传输路径,这在反应动力学方面更具优势;随着微结构变得复杂并且尺寸增加到二维或三维,生物质碳材料的电化学活性表面积增加,更多的原子暴露在电解质中,这可以扩大用于离子存储的电容性位点。例如,三维碗形生物质碳材料的碳碗凹面和敞开表面有着高度互连的孔结构以实现低的扩散阻抗,三维网状生物质碳材料具有丰富的空隙、边缘和缺陷,可产生高效的金属离子吸附和出色的电容动态特性,互连的中空纳米笼三维结构改善了电子转移路径,减少了离子扩散距离和缓冲层间膨胀<sup>[9]</sup>。总体而言,这些多级体系结构可确保在负极和电解质界面中进行大量的离子/电子转移。

生物质碳材料具备的超高比表面积、分级孔结构以及丰富体孔隙,也是电化学过程中促进离子转移和扩散的重要影响因素<sup>[16]</sup>。因此,合理控制生物质碳材料的结构对于其在SIB/PIB负极材料的应用至关重要。目前,关于用于SIB/PIB的生物质碳材料已经有了相当多的研究工作<sup>[17]</sup>。其结构继承于自然结构,显示出了作为上述电池体系负极材料替代品的潜力,在结构和性能上的内在优势主要体现在4个方面:①较大的层间距保证了电极在离子嵌入/脱嵌过程中的力学稳定性;②活性表面可以与其他活性物质进行化学整合和改性;③纳米尺度、高比表面积、优异的热稳定性和简单的加工工艺都有利于纳米孔碳衬底的电化学稳定性可控、孔结构可控和离子输送可控;④广泛的可及性使得以各种类型的生物质碳材料及其复合材料为基础构建开发多种电极材料成为可能<sup>[18-23]</sup>。因此,具有独特纳米结构和表面物理化学性质的新型生物质基多孔碳材料已成为研究热点。

## 2.2 前驱体的选择及应用前景

为实现大规模实际应用,生物质前驱体的选择标准有以下几个方面:①应在地球上广泛分布且容易获得;②具有独特的微观结构,采用不同的前驱体可以制备出不同结构的生物质衍生多孔 HC 材料,这直接决定衍生多孔碳的结构、形貌和组成,最终影响其电化学储能性能;③具有较高的比表面积和孔隙率;④含有木质素、纤维素等成分,使其易碳化且产率高;⑤含有 N, O, S 等杂原子,这些杂原子对于提高电池的电化学性能具有重要意义,故所选择的前驱体应通过碳化处理可以直接得到掺杂这些杂原子的碳材料。

研究生物质碳材料在储能系统中的应用前景需要涉及 4 个基本要素,即合成策略、结构特征、反应机理和性能评价<sup>[24-26]</sup>。从合成策略来看,常用的生物质碳材料的制备技术有高温碳化、水热碳化和活化碳化等;就结构特征而言,影响生物质碳负极存储金属离子行为的关键因素是其电导率、微观形貌、表面电化学活性和孔隙率,在利用过程中需要精心调控和优化;关于储能机理,人们普遍认识到生物质碳负极的电化学性能主要受表面驱动过程控制,该过程既包含类似于石墨结构的扩散嵌入过程,又包含靠近表面缺陷或官能团的电容吸附过程<sup>[27-29]</sup>。HC 材料的离子存储机理主要是可逆的氧化还原反应和吸附过程,即嵌入/脱嵌产生的法拉第贡献和由双层电容/伪电容效应产生的电容贡献;在性能评估方面,生物质碳负极的固有特性和电化学特性之间的关系通常通过其比容量、倍率性能、循环性能和阻抗等来判断。

## 3 生物质碳材料的制备及应用

### 3.1 钠离子电池负极材料

Dahn 等<sup>[30]</sup>首次报道了以葡萄糖为前驱体通过简单碳化处理得到的 SIB 负极材料,该材料具有高达  $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量,引起了科研人员的研究兴趣。近年来,研究人员已报道了大量不同形貌的生物质碳材料作为 SIB 负极材料,这些材料均具有优异的电化学性能。这些研究工作中常用的生物质碳材料的制备方法主要包括直接碳化法、水热碳化法和化学活化法等。

直接碳化法是一种比较便捷且经济环保的方法,得到的是纯生物质碳材料。Wang 等<sup>[31]</sup>将山竹果壳粉末直接在  $1500^\circ\text{C}$  下碳化 2 h 后得到 HC-1500-2h。HC-1500-2h 具有独特稳定的三维无序结构——平行的碳六方层包围的纳米空洞(图 1a)。在电流密度为  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下,HC-1500-2h 可获得约  $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,初始库仑效率(ICE)约为 83.0%,循环 100 圈后,其容量保持率约

为 98%(图 1b)。Chen 等<sup>[32]</sup>选择了富含酯键的废弃工程塑料聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚碳酸酯(PC)作为前驱体,将其切成小块分别于  $1400^\circ\text{C}$  碳化 2 h,研磨后得到 PET-1400 和 PC-1400。PET-1400 因具有由短程纳米畴、弯曲的石墨烯纳米片和封闭的空洞组成的无序结构(图 1c),其倍率性能优异,在 50, 100 和  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下分别提供了 303, 203 和  $92 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量(图 1d)。在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, PET-1400 表现出  $342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高可逆比容量和 86.1% 的高 ICE,即使在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下循环 140 圈仍有  $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。Rath 等<sup>[33]</sup>也是直接将甘蔗渣(SB)研磨成粉,于  $950^\circ\text{C}$  碳化 6 h 得到具有片状结构的 SB-950,如图 1e 所示。其片状结构在厚度方向上的短扩散距离可以促进  $\text{Na}^+$  的传输,因此显示出出色的循环性能。在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,循环 300 圈后 SB-950 仍具有  $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量(图 1f);在  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,SB-950 的初始充电比容量为  $290 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , ICE 为 70.0%。

处理生物质前驱体较常用的方法是直接碳化后再用各种活化剂处理。Zhang 等<sup>[34]</sup>使用果壳酮(PHC)作为碳源,将 PHC 粉末在  $500^\circ\text{C}$  预碳化 2 h,经 KOH 活化后在  $1400^\circ\text{C}$  下再次碳化 2 h 得到 PHC1400。PHC1400 的涡轮层状石墨微结构(图 1g)使其具有优良的电化学性能,在  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下,其可逆比容量为  $370 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , ICE 高达 85.4%,循环 120 圈后仍可保持  $334 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量(图 1h)。Yu 等<sup>[35]</sup>将丝瓜切成小块浸入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{ZnCl}_2$  溶液中 24 h,干燥后于  $800^\circ\text{C}$  碳化 1 h,酸洗、水洗后干燥研磨得到丝瓜衍生碳材料。该材料由网状纤维(图 1i)组成,无序的微结构有利于  $\text{Na}^+$  的储存,在  $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下提供了约  $695 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高放电比容量,当电流密度增加到  $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,循环 100 圈后仍保持  $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。即使在电流密度高达  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的情况下,该材料的可逆放电比容量仍稳定保持在约  $171 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 1j)。

部分生物质材料由于光合作用或生长环境等因素造成自身含有杂质,需要通过酸洗或者碱洗去除如碱金属和过渡金属等杂质,再进行碳化,除杂的同时又能造成缺陷提供活性位点。Dahbi 等<sup>[36]</sup>用丙酮洗涤坚果壳并将其粉碎成粉末,分散在  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中于  $60^\circ\text{C}$  洗涤 20 h,干燥后于  $1200^\circ\text{C}$  碳化 1 h 得到 Argan-1200W(图 2a)。酸处理后材料纯度提高且具有更多活性位点,从而带来优异的电化学性能(图 2b)。Argan-1200W 在电流密度为  $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下具有  $333 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量, ICE 高达 79.0%,循环 100 圈后仍有约为  $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。Wang 等<sup>[37]</sup>将海带(KHC)切块,在  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的



HCl 溶液中洗涤 6 h, 随后在 10% (质量分数) HF 溶液中洗涤 15 h, 将纯化的样品于 1300 °C 碳化 2 h 得到 KHC-1300。为获得 KHC-1300 的结晶度信息, 进行了 X 射线衍射 (XRD) 和拉曼分析, 结果表明 KHC-1300 的层间间距和

涡轮层状纳米晶尺寸 (图 2c) 可以通过碳化温度来调节。KHC-1300 的层间间距膨胀是高度可逆的, 从而使其具有高的可逆比容量、优异的倍率性能 (图 2d) 和出色的循环性能 (图 2e)。在  $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, KHC-1300

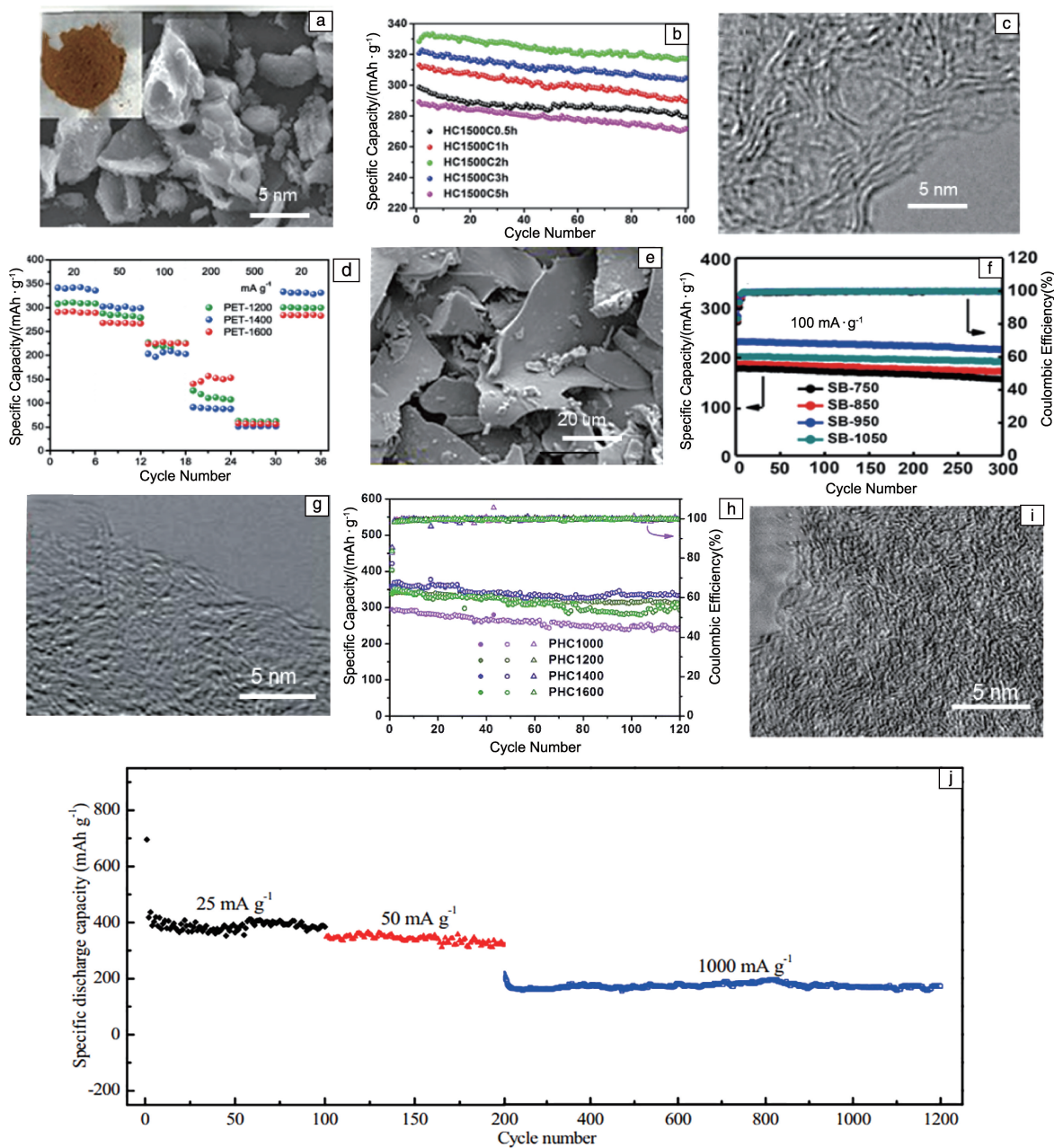


图 1 在 1500 °C 下碳化 2 h 后的山竹果壳衍生碳材料 (HC-1500-2h) 的 SEM 照片 (a) 及其循环性能 (电流密度为  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (b)<sup>[31]</sup>; 在 1400 °C 下碳化 2 h 后的聚对苯二甲酸乙二醇酯衍生碳材料 (PET-1400) 的高分辨率透射电镜 (HRTEM) 照片 (c) 及其倍率性能 (d)<sup>[32]</sup>; 在 950 °C 下碳化 6 h 后的甘蔗渣衍生碳材料 (SB-950) 的 SEM 照片 (e) 及其循环性能 (f)<sup>[33]</sup>; 松果酮衍生碳材料 (PHC1400) 的 HRTEM 照片 (g) 及其循环性能 (电流密度为  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (h)<sup>[34]</sup>; 旧丝瓜衍生碳材料的 HRTEM 照片 (i) 及其循环特性 (j)<sup>[35]</sup>

Fig. 1 SEM image (a) and cycling performance at  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (b) of mangosteen carbonized at 1500 °C for 2 h (HC-1500-2h)<sup>[31]</sup>; HRTEM image (c) and rate performance (d) of PET carbonized at 1400 °C for 2 h (PET-1400)<sup>[32]</sup>; SEM image (e) and cycling performance (f) of sugarcane bagasse carbonized at 950 °C for 6 h (SB-950)<sup>[33]</sup>; HRTEM image (g) and cycling performance at  $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (h) of pinecone-derived hard carbon (PHC1400)<sup>[34]</sup>; HRTEM image (i) and cycling performance (j) of the old-loofah-derived hard carbon<sup>[35]</sup>



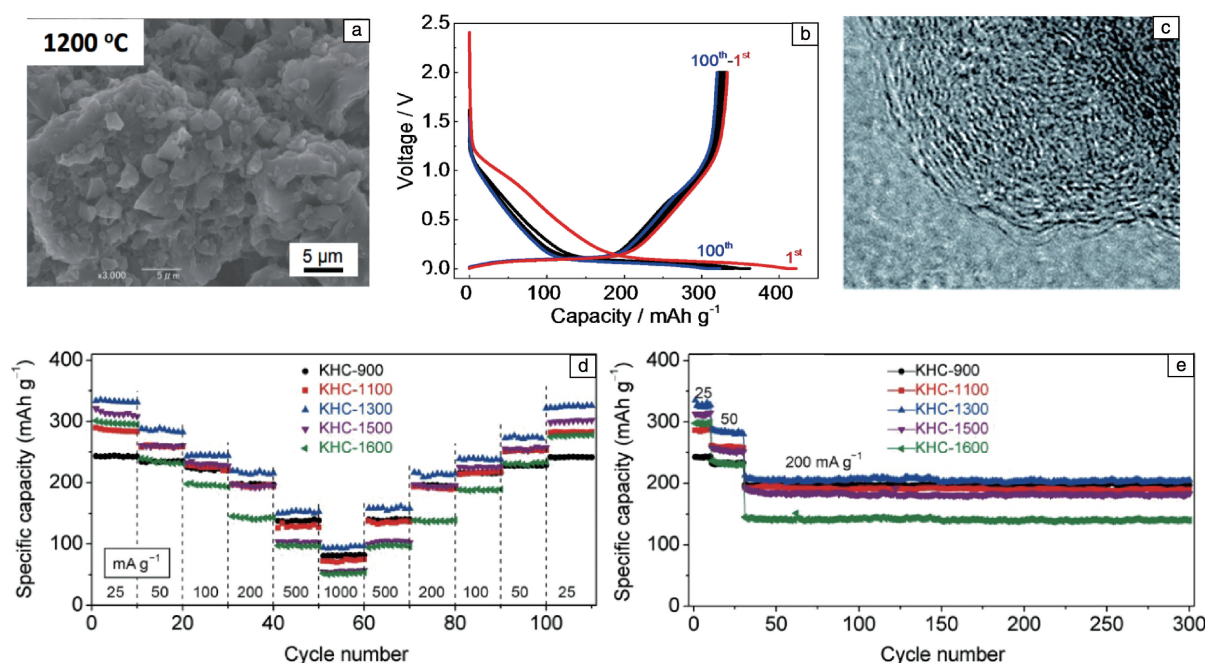


图2 经稀盐酸处理后在 1200 °C 下碳化 1 h 后的坚果壳衍生碳材料 (Argan-1200W) 的 SEM 照片 (a) 及其恒电流充电/放电曲线 (电流密度为 25 mA·g<sup>-1</sup>) (b)<sup>[36]</sup>; 经稀盐酸和氢氟酸处理后在 1300 °C 下碳化 2 h 后的海带衍生碳材料 (KHC-1300) 的 HRTEM 照片 (c) 及其倍率性能 (d) 和循环性能 (e)<sup>[37]</sup>

Fig. 2 SEM image (a) and first galvanostatic charge/discharge profiles at 25 mA·g<sup>-1</sup> (b) of argan carbonized at 1200 °C for 1 h after HCl treatment (Argan-1200W)<sup>[36]</sup>; HRTEM image (c), rate performance (d) and cycling performance (e) of kelp hard carbon carbonized at 1300 °C for 2 h after HCl and HF treatment (KHC-1300)<sup>[37]</sup>

的初始比容量高达 334 mAh·g<sup>-1</sup>, ICE 约为 64.0%。即使在 1000 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 其比容量也有 96 mAh·g<sup>-1</sup>。在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 循环 300 圈后仍有 205 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量。

水热处理是合成多孔碳材料的一种简单方法, 其中最常用的方法是物理活化法, 但该方法仍存在严重的缺陷, 如杂原子的副反应或需要有毒试剂。Li 等<sup>[38]</sup> 将油菜花和 3.0 mol·L<sup>-1</sup> 的稀硫酸溶液放入不锈钢高压釜中并在烘箱内 (180 °C) 放置 24 h, 随后在 600 °C 的管式炉内碳化 1 h 得到三维空心网状结构 RPC-600, 如图 3a 所示。三维空心网状结构 RPC-600 含有大量含 O 官能团, Na<sup>+</sup> 易与含 O 官能团结合形成 C—ONa, 吸附在结构缺陷部位或孔表面, 这对其 Na<sup>+</sup> 储存性能具有至关重要的作用。因此, RPC-600 表现出优良的可逆比容量和循环稳定性 (图 3b 和 3c), 在 100 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 经过 400 和 1000 圈循环, RPC-600 保留了 145 和 135 mAh·g<sup>-1</sup> 的可逆比容量, 对应于初始可逆比容量 (150 mAh·g<sup>-1</sup>) 的容量保持率分别高达 97% 和 90%。

化学活化法也是一种制备生物质碳材料的有效方法, 它可以在 HC 材料表面引入含 P 和含 O 官能团<sup>[39-41]</sup>。这

些官能团可以增强 HC 材料的反应动力学和电子传导性, 有利于提高其电化学性能<sup>[42-45]</sup>。Hong 等<sup>[46]</sup> 利用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 活化法制备生物质碳材料, 将柚子皮的白色部分切片, 真空冷冻干燥后浸入 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中 24 h, 干燥后于 700 °C 碳化 2 h 得到 HC 材料。经 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液处理的 HC 材料具有三维多孔结构 (图 3d), 该材料具有较高的比表面积, 表现出良好的循环稳定性和倍率性能 (图 3e 和 3f)。在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 循环 220 圈后仍能提供 181 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量; 即使在 5000 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 仍具有 71 mAh·g<sup>-1</sup> 的比容量。

与其他已报道的 SIB 碳负极材料相比, 生物质碳材料的 Na<sup>+</sup> 储存性能非常出色, 主要从以下几点中受益: ① 高比表面积和多孔结构可提供大量的反应活性位点容纳 Na<sup>+</sup>, 且使电解质和电极完全接触, 缩短了 Na<sup>+</sup> 和电子的扩散路径, 促进其迁移和传输; ② 层间间距比其他碳材料 (如石墨) 大, 使 Na<sup>+</sup> 能够有效嵌入和脱嵌到材料中; ③ 杂原子掺杂改善了 HC 材料的电导率, 主要是通过改变碳的微观结构和电子状态, 从而影响其电导率和缺陷数量, 最终改善其储钠性能。表 1 为典型生物质碳材料作为 SIB 负极材料的电化学性能<sup>[31-38, 46]</sup>。

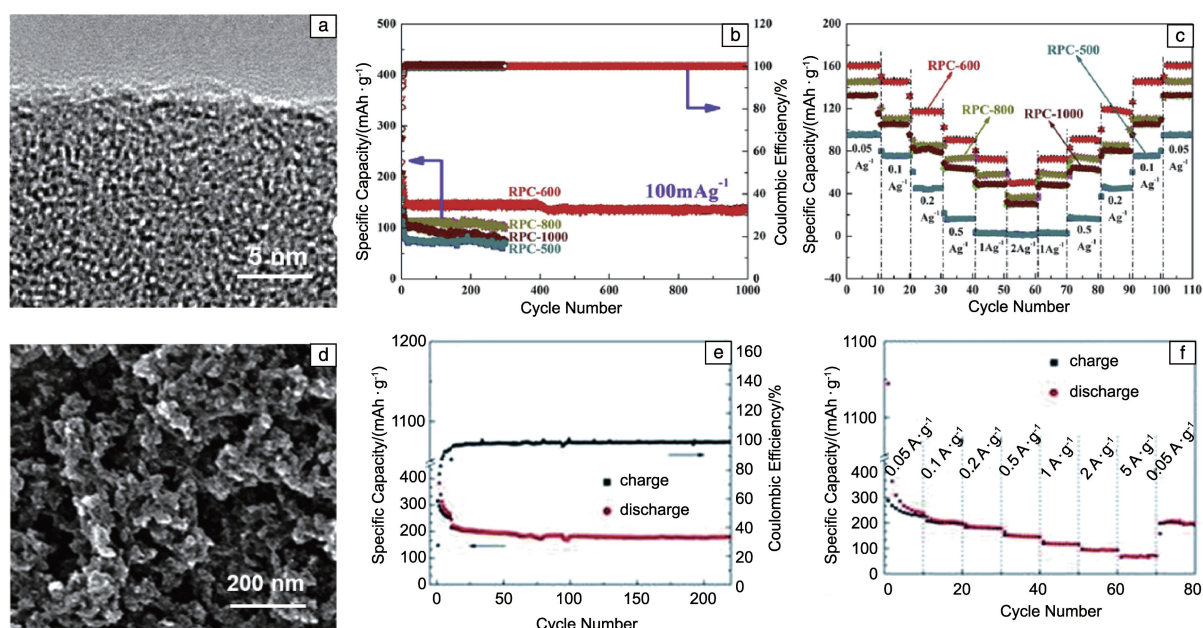


图3 经稀硫酸处理后在 600 °C 下碳化 1 h 的油菜花衍生碳材料(RPC-600)的 HRTEM 照片(a)及其循环性能(b)和倍率性能(c)<sup>[38]</sup>；经 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理后在 700 °C 下碳化 2 h 的柚子皮衍生碳材料的 SEM 照片(d)及其循环性能(电流密度为 200 mA · g<sup>-1</sup>)(e)和倍率性能(f)<sup>[46]</sup>

Fig.3 HRTEM image (a), cycling performance (b) and rate performance (c) of rape pollen carbon carbonized at 600 °C for 1 h after H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment (RPC-600)<sup>[38]</sup>; SEM image (d), cycling performance at 200 mA · g<sup>-1</sup>(e) and rate performance (f) of pomelo peels-derived porous carbon electrode carbonized at 700 °C for 2 h after H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> treatment<sup>[46]</sup>

表 1 生物质碳材料作为钠离子电池(sodium ion battery, SIB) 负极材料的电化学性能<sup>[31-38, 46]</sup>

Table 1 Electrochemical performance of biomass carbon materials as anode materials of SIB<sup>[31-38, 46]</sup>

Anode materials	Initial specific capacity /(mAh · g <sup>-1</sup> )	ICE/%	Capacity retention /(mAh · g <sup>-1</sup> )	Best rate performance /(mAh · g <sup>-1</sup> )	Ref.
Mangosteen	330(at 20 mA · g <sup>-1</sup> )	83.0	323(at 20 mA · g <sup>-1</sup> after 100 cycles)	175(at 80 mA · g <sup>-1</sup> )	[31]
PET	342(at 20 mA · g <sup>-1</sup> )	86.1	177(at 100 mA · g <sup>-1</sup> after 140 cycles)	92(at 200 mA · g <sup>-1</sup> )	[32]
Sugarcane bagasse	290(at 30 mA · g <sup>-1</sup> )	70.0	~220(at 100 mA · g <sup>-1</sup> after 300 cycles)	162(at 2000 mA · g <sup>-1</sup> )	[33]
Pinecone	370(at 30 mA · g <sup>-1</sup> )	85.4	334(at 30 mA · g <sup>-1</sup> after 120 cycles)	125(at 560 mA · g <sup>-1</sup> )	[34]
Old loofah	695*(at 25 mA · g <sup>-1</sup> )		320*(at 50 mA · g <sup>-1</sup> after 100 cycles)	171*(at 1000 mA · g <sup>-1</sup> )	[35]
Argan	333(at 25 mA · g <sup>-1</sup> )	79.0	320(at 25 mA · g <sup>-1</sup> after 100 cycles)		[36]
Kelp	334(at 25 mA · g <sup>-1</sup> )	64.0	205(at 200 mA · g <sup>-1</sup> after 300 cycles)	96(at 1000 mA · g <sup>-1</sup> )	[37]
Rape pollen	150(at 100 mA · g <sup>-1</sup> )		135(at 100 mA · g <sup>-1</sup> after 1000 cycles)	50(at 1000 mA · g <sup>-1</sup> )	[38]
Pomelo peels	315(at 50 mA · g <sup>-1</sup> )	27.0	181(at 200 mA · g <sup>-1</sup> after 220 cycles)	71(at 5000 mA · g <sup>-1</sup> )	[46]

Note: \* is specific discharge capacity, and the rest is specific charge capacity.

### 3.2 钾离子电池负极材料

生物质碳材料具有丰富的微观结构,如纤维状、球状、碗状、网状和笼形等,这些结构对生物质碳材料内部孔隙设计、表面化学性质和电化学活性都有很大的影响,从而导致其电化学行为多样化。因此,通过对生物质碳材料的微观结构进行调控,可以改善其储钾性能。

纤维状生物质碳材料具有一维纳米结构,被认为是面向高性能 PIB 负极材料应用的可行结构,其优点主要有:①广泛分布,如植物组织和细菌分泌物,当有机前体被热解时,剩余的纤维状支架被相应地保存下来;②一维线性结构赋予其高长径比、高比表面积和广泛的离子/电子通道;③典型的细长形态可以构建各种无需粘结剂的网络结构,该结构可以提供更多的活性位点,同时更有利于电子/离子的传递。应用于 PIB 负极材料的典型纤维状生物质碳材料有甲壳素、细菌纤维素、脱脂棉和竹子。

Hao 等<sup>[47]</sup>直接将甲壳素热解得到的氮掺杂碳纳米纤维(NCF)于 700 °C 碳化 2 h,得到纳米纤维状的 NCF-700,如图 4a 所示。NCF-700 在 28 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下,可

逆比容量达 240 mAh · g<sup>-1</sup>, ICE 为 37.8%,在随后的放电和充电过程中 ICE 迅速提高,循环 100 圈后仍保持在 90%以上(图 4b)。即使在 560 mA · g<sup>-1</sup> 的高电流密度下, NCF-700 的比容量也高达 103 mAh · g<sup>-1</sup>。Li 等<sup>[48]</sup>将木醋杆菌大规模发酵过程中产生的 BC 冷冻干燥后获得 BC 气凝胶,使其在 1000 °C 裂解获得材料 CNFF。CNFF 具有层次化的多孔结构和三维纳米纤维网状结构,如图 4c 所示。基于上述结构, CNFF 在 50 和 100 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下,分别可提供 240 和 214 mAh · g<sup>-1</sup> 的高初始可逆比容量。在 5000 mA · g<sup>-1</sup> 的高电流密度下循环 1000 圈后, CNFF 仍具有 122 mAh · g<sup>-1</sup> 的稳定比容量(图 4d)。He 等<sup>[49]</sup>将脱脂棉酸处理后于 900 °C 预碳化 2 h,随后在 1200 °C 下再次碳化 2 h 得到材料 HC-HCl。HC-HCl 在 40 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下,可产生 253 mAh · g<sup>-1</sup> 的可逆比容量,且 ICE 高达 73.0%,这归功于其多孔结构(图 4e)。在 200 mA · g<sup>-1</sup> 的电流密度下, HC-HCl 可提供 236 mAh · g<sup>-1</sup> 的高比容量,循环 150 圈后其比容量保持率高达 92%。此外, HC-HCl 还拥有优异的倍率性能(图 4f),在电流密度分别为 400, 600, 1000, 2000 和

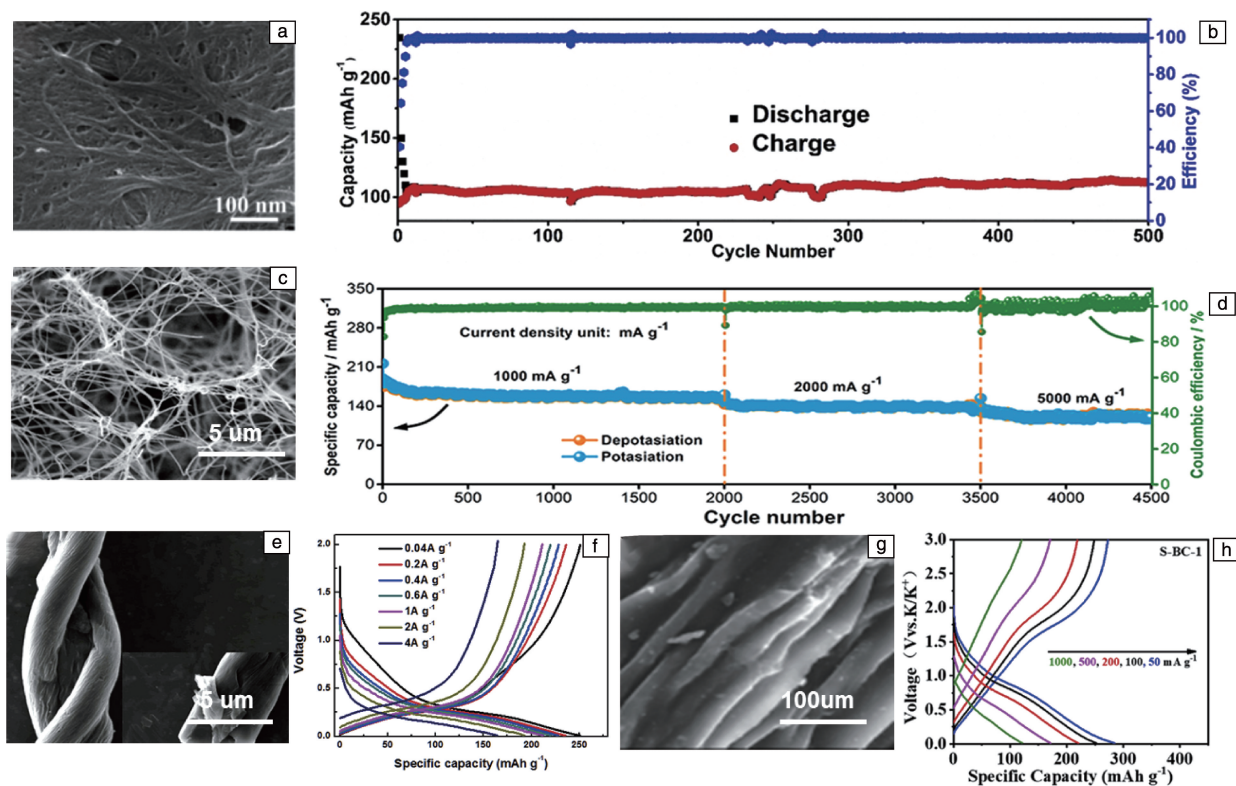


图 4 在 700 °C 下碳化 2 h 后的甲壳素衍生碳材料(NCF-700)的 SEM 照片(a)及其循环性能(电流密度为 28 mA · g<sup>-1</sup>)(b)<sup>[47]</sup>; 细菌纤维素裂解产物(CNFF)SEM 照片(c)及其循环性能(d)<sup>[48]</sup>; 经酸化、碳化处理的脱脂棉衍生碳材料(HC-HCl)的 SEM 照片(e)及其倍率性能(f)<sup>[49]</sup>; 竹子衍生碳材料(S-BC-1)的 SEM 照片(g)及其倍率性能(h)<sup>[50]</sup>

Fig. 4 SEM image (a) and cycling performance at 28 mA · g<sup>-1</sup>(b) of fiber-shaped chitin carbonized at 700 °C for 2 h (NCF-700)<sup>[47]</sup>; SEM image (c) and cycling performance (d) of bacterial cellulose dissociated products (CNFF)<sup>[48]</sup>; SEM image (e) and rate performance (f) of skimmed cotton-derived hard carbon materials after acidification and carbonization (HC-HCl)<sup>[49]</sup>; SEM image (g) and rate performance (h) of bamboo-derived hard carbon materials (S-BC-1)<sup>[50]</sup>



4000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 其可逆比容量分别为 228, 219, 211, 193 和 165  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Tian 等<sup>[50]</sup>将竹子打成碎片, 在 KOH 溶液中水热处理 12 h, 加入硫粉于 700  $^{\circ}\text{C}$  碳化 2 h 获得材料 S-BC-1(图 4g)。由于活化、碳化以及硫化过程中形成的独特结构和成分, S-BC-1 表现出稳定的电化学性能, 在 200  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 300 圈后, 其比容量仍有 204  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。即使在 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, S-BC-1 的可逆比容量仍保持在 124  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4h)。

大多数碳球是从糖源(蔗糖和葡萄糖)中以水热法获得的, 但是通过水热法合成的大多数为简单球结构, 不利于电解质离子在材料内部的传输和扩散, 因此, 多孔碳球和空心碳球受到了广泛关注。Chen<sup>[27]</sup>等通过直接碳化交联的分级多孔甲壳素微球制备出分级多孔氮掺杂碳微球(图 5a), 该微球的碳结构是高度无定形的, 与一些其他报道的 HC 材料相似, 该材料的非晶区域占比很大, 仅有部分微小纳米晶体区域。在约 20 000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下, 该电极表现出 154  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的优异可逆比容量。

而且, 其循环性能也十分出色, 在 504  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 4000 圈后仍具有 180  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量。

碗形碳是一种具有半圆形碗状三维结构的 HC 材料, 这种独特的结构有利于限制电极的体积膨胀。碳碗的凹面和开放的表面有利于暴露两侧的原子, 提供了较高的比表面积, 为离子的存储提供丰富的电化学位点。Zhang 等<sup>[51]</sup>以生物质甘蔗、西瓜和葡萄为原料, 采用乳化模板法制备了 N/O 掺杂碳碗(CHMBs), 创新性地合成了一种中空多孔碗状纳米结构。将 CHMBs 用 KOH 活化, 活化后得到的材料 CHMBs 具有清晰的碗状形貌(图 5b), 尺寸为 400~500 nm。随着生物质 HC 材料尺寸的增大, 其高比表面积和富活性面可使电极材料更多地接触电解液, 从而扩大了电极材料的电化学活性表面积, 有利于电荷的存储。CHMBs 在 100  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下可提供 463  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高可逆比容量。同时, CHMBs 还具有优异的长期循环稳定性(图 5c), 在 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下循环 1000 圈后仍具有 133  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量。

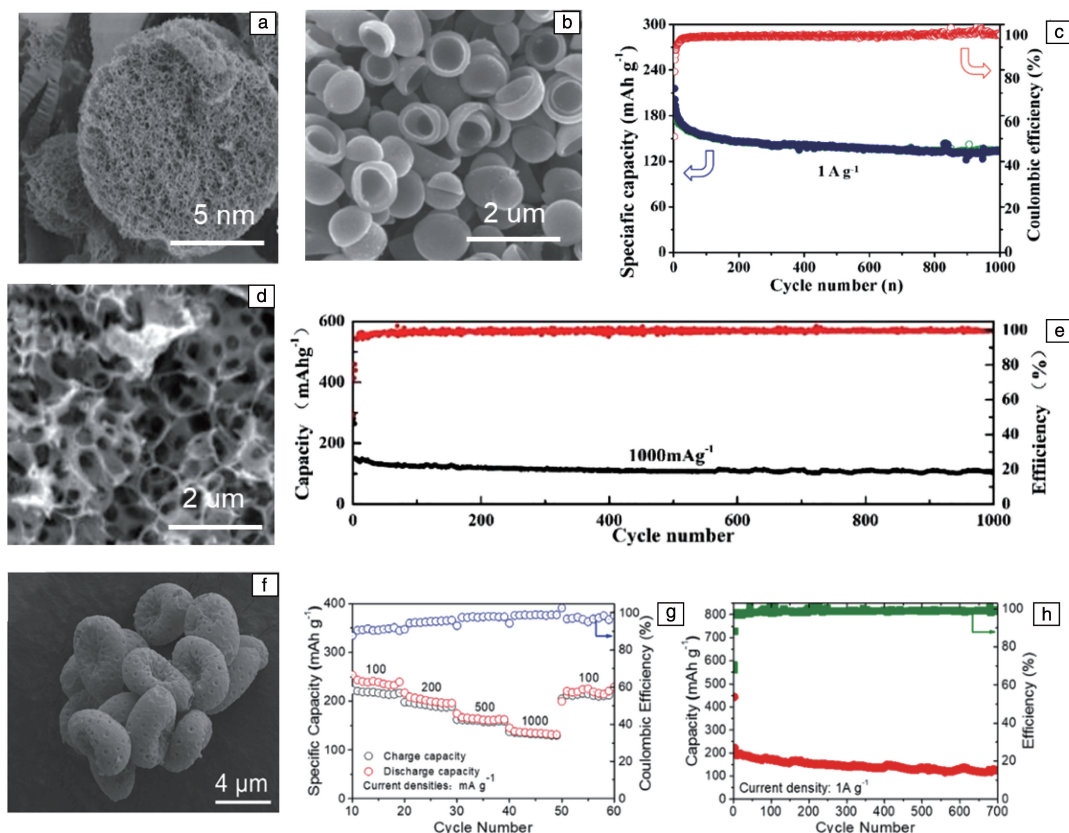


图 5 分级多孔氮掺杂碳微球(NCS)的 SEM 照片(a)<sup>[27]</sup>; N/O 掺杂碳碗(CHMBs)的 SEM 照片(b)及其在 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下的循环特性(c)<sup>[51]</sup>; N/O 共掺杂分级多孔碳(NOPC)的 SEM 照片(d)及其在 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的高电流密度下的循环性能(e)<sup>[52]</sup>; 在 850  $^{\circ}\text{C}$  下碳化 3 h 得到的空心笼状生物质碳材料(CPC-850)的 SEM 照片(f)及其倍率性能(g)和循环特性(h)<sup>[53]</sup>

Fig. 5 SEM image of hierarchically porous N-doped carbon microspheres (NCS) (a)<sup>[27]</sup>; SEM image (b) and cycling performance at 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (c) of N/O co-doped carbon hollow multihole bowls (CHMBs)<sup>[51]</sup>; SEM image (d) and cycling performance at 1000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  (e) of N/O co-doped hierarchically porous carbon materials (NOPC)<sup>[52]</sup>; SEM image (f), rate performance (g) and cycling performance (h) of hollow cage-like porous carbon (CPC-850) from carbonizing at 850  $^{\circ}\text{C}$  for 3 h<sup>[53]</sup>

三维网状碳材料具有高度互联的孔洞，缩短了离子/电子转移路径，具有优良的比电容。该结构提供了较低的扩散阻抗，以确保电极和电解质界面附近有大量的电荷转移。Sun 等<sup>[52]</sup>报道了一种利用蓝藻细菌作为前驱体的 N/O 共掺杂分级多孔碳(NOPC)用于 PIB 负极，如图 5d 所示。NOPC 的合成过程如下：将蓝藻细菌粉末和混合盐(NaCl、KCl)球磨 2 h，并在管式炉内 800 ℃ 碳化 3 h 得到 NOPC。表面化学分析表明，N 原子和 O 原子均匀地掺杂在 NOPC 中，使其拥有高倍率能力和循环稳定性。在 50 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下，NOPC 的初始放电和充电比容量分别为 912 和 352 mAh·g<sup>-1</sup>，ICE 为 38.7%。NOPC 显示出优异的倍率性能，在 50，100，200，500 和 1000 mA·g<sup>-1</sup> 时分别提供 352，252，217，180 和 155 mAh·g<sup>-1</sup> 的可逆比容量。此外，在 1000 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下，循环 1000 圈后 NOPC 不会出现明显的容量衰减，这表明其具有出色的循环稳定性(图 5e)。

笼形生物质碳材料是一种由孢子特有的层次结构衍

生而来的三维准球形多孔碳材料，其内部孔隙结构提供了丰富的自由空间，以缓冲充放电过程中的体积变化，并迅速容纳离子/电子。由于生物质材料具有固有的网状结构，这类负极结构的发展还需要进一步的探索和研究。

Yang 等<sup>[53]</sup>利用灵芝孢子粉生产了一种具有空心笼状微结构的生物质碳材料(CPC-850)，如图 5f 所示，是通过孢子前体在 850 ℃ 下碳化 3 h 得到的。CPC-850 在 50 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下，循环 50 圈后显示出 407 mAh·g<sup>-1</sup> 的高可逆比容量。在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下，循环 100 圈后其可逆比容量为 164 mAh·g<sup>-1</sup>。值得注意的是，CPC-850 也表现出优异的倍率性能(图 5g)，当电流密度分别为 100，200，500 和 1000 mA·g<sup>-1</sup> 时，循环 10 圈后其可逆比容量分别为 239，202，164 和 133 mAh·g<sup>-1</sup>。即使在高电流密度下仍表现出良好的循环稳定性，在 1000 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下循环 700 圈后 CPC-850 的放电比容量为 125 mAh·g<sup>-1</sup>(图 5h)。表 2 为典型生物质碳材料作为 PIB 负极材料的电化学性能<sup>[27, 47-53]</sup>。

表 2 生物质碳材料作为钾离子电池 (potassium ion battery, PIB) 负极材料的电化学性能<sup>[27, 47-53]</sup>

Table 2 Electrochemical performance of biomass carbon materials as anode materials of PIB<sup>[27, 47-53]</sup>

Anode materials	Initial specific capacity /(mAh·g <sup>-1</sup> )	ICE/%	Capacity retention /(mAh·g <sup>-1</sup> )	Best rate performance /(mAh·g <sup>-1</sup> )	Ref.
Fiber-shaped chitin	240(at 28 mA·g <sup>-1</sup> )	37.8	215(at 56 mA·g <sup>-1</sup> after 200 cycles)	103(at 560 mA·g <sup>-1</sup> )	[47]
Bacterial cellulose	240(at 50 mA·g <sup>-1</sup> )		158(at 1000 mA·g <sup>-1</sup> after 200 cycles)	122(at 5000 mA·g <sup>-1</sup> )	[48]
Skimmed cotton	253(at 40 mA·g <sup>-1</sup> )	73.0	217(at 200 mA·g <sup>-1</sup> after 150 cycles)	165(at 4000 mA·g <sup>-1</sup> )	[49]
Bamboo charcoal	339(at 50 mA·g <sup>-1</sup> )		204(at 200 mA·g <sup>-1</sup> after 300 cycles)	124(at 1000 mA·g <sup>-1</sup> )	[50]
Sphere-shaped chitin	250(at 34 mA·g <sup>-1</sup> )	~88.0	180(at 504 mA·g <sup>-1</sup> after 4000 cycles)	154(at 20 000 mA·g <sup>-1</sup> )	[27]
Sugarcane	463(at 100 mA·g <sup>-1</sup> )	60.0	304(at 100 mA·g <sup>-1</sup> after 150 cycles)	182(at 2000 mA·g <sup>-1</sup> )	[51]
Cyanobacteria	352(at 50 mA·g <sup>-1</sup> )	38.7	266(at 50 mA·g <sup>-1</sup> after 100 cycles)	155(at 1000 mA·g <sup>-1</sup> )	[52]
Ganoderma lucidum spore	824*(at 50 mA·g <sup>-1</sup> )	77.3	125*(at 1000 mA·g <sup>-1</sup> after 700 cycles)	133*(at 1000 mA·g <sup>-1</sup> )	[53]

Note: \* is specific discharge capacity, and the rest is specific charge capacity.

4 结 语

由于生物质材料固有的结构和优势，多种生物质衍生碳材料已经被制备出来并应用于钠/钾离子电池(SIB/PIB)负极材料的研究，实验证明大量生物质材料非常适合用作储能材料，这为负极材料的设计及其在

SIB/PIB 中的应用打开了一个新的关键领域。本文总结和归纳了具有不同结构和尺寸的生物质碳材料作为 SIB/PIB 负极材料应用的最新进展。希冀通过本文中的评述，能够帮助研究人员更深入地理解如何调控并优化生物质碳材料作为 SIB/PIB 负极材料的电化学性能，为设计和构筑高性能 SIB/PIB 负极材料提供重要的科学依

据和实验策略。不难发现, 生物质碳材料作为 SIB/PIB 负极材料的未来发展仍然面临着诸多挑战:

(1) 生物质碳材料的制备过程应该是低成本、易于控制和便于自动化的, 以促进其进一步产业化应用。但是受诸如杂质去除、真空过滤器和管式炉之类的合成技术和设备的限制, 大规模制造生物质碳材料电极仍然存在挑战;

(2) 不同生物质材料的微观结构和表面化学组成决定了其不同的电化学性能, 深入理解这些因素对电极材料电化学性能的影响和调控机制是非常必要的;

(3) 低库仑效率是影响生物质碳材料在 SIB/PIB 中实际应用的关键问题之一, 可通过材料结构设计、表面包覆或改性、电解液优化等方式提高其初始库仑效率;

(4) 将低维材料设计成多孔的三维结构有助于缓冲材料体积变化和缩短离子/电子扩散路径, 因此具有高比表面积的生物质碳材料通常通过化学活化法来制备, 但此过程中不可避免地会产生大量微孔结构, 导致生物质碳材料体积密度降低, 对整个电池的能量存储行为产生负面影响;

(5) PIB 负极材料未来研究可集中于提高生物质碳材料的存储容量和长期稳定性上。

## 参考文献 References

- [1] 陈亚伟, 牛树章, 潘郑泽, 等. 中国材料进展[J], 2016, 35(12): 905-917.  
CHEN Y W, NIU S Z, PAN Z Z, *et al.* Materials China[J], 2016, 35(12): 905-913.
- [2] 李煜宇, 李真. 中国材料进展[J], 2020, 39(4): 253-260.  
LI Y Y, LI Z. Materials China[J], 2020, 39(4): 253-260.
- [3] 韩瑞敏. 生物质衍生碳及异质原子掺杂多孔碳的可控制备及储钠性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2018.  
HAN R M. Study on Preparation of Biomass-Derived Carbon and Heteroatom-Doped Porous Carbon and Sodium Storage Performance[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2018.
- [4] 曲晓雷, 蒲凯超, 高明霞, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(4): 254-263.  
QU X L, PU K C, GAO M X, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(4): 254-263.
- [5] 赵虔, 郑乔天, 吴修龙, 等. 成都大学学报(自然科学版)[J], 2020, 39(3): 298-303.  
ZHAO Q, ZHENG Q T, WU X L, *et al.* Journal of Chengdu University (Natural Science)[J], 2020, 39(3): 298-303.
- [6] 杨蒙蒙, 姚卫棠. 化工进展[J], 2020, 40(3): 1495-1505.  
YANG M M, YAO W T. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2020, 40(3): 1495-1505.
- [7] 许希军, 于李涛, 张立国, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(11): 1041-1052.
- [8] LI Y Q, LU Y X, MENG Q S, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(48): 1902852.
- [9] XI K, MIN X, XIAO J, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2021, 14(4): 2186-2243.
- [10] RAJAGOPALAN R, TANG Y, JI X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(12): 1909486.
- [11] RUAN J, MO F, CHEN Z, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(15): 1904045.
- [12] SANG Z Y, SU D, WANG J S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 381: 122677.
- [13] ZHAO Y, REN X, XING Z, *et al.* Small[J], 2020, 16(2): 1905789.
- [14] MA Q, YU Y, SINDORO M, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(13): 1605361.
- [15] 赵亚彬. 山东化工[J], 2020, 49(9): 85-86.  
ZHAO Y B. Shandong Chemical Industry[J], 2020, 49(9): 85-86.
- [16] LIU T, LI X F. Materials Technology[J], 2019, 34(4): 232-245.
- [17] 马梦月, 王志超. 山东化工[J], 2020, 49(10): 143-144.  
MA M Y, WANG Z C. Shandong Chemical Industry[J], 2020, 49(10): 143-144.
- [18] HOU H, BANKS C E, JING M, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(47): 7861-7866.
- [19] HOU H, QIU X, WEI W, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(24): 1602898.
- [20] LI Z, SUN N, SOOMRO R A, *et al.* ACS Nano[J], 2020, 14(11): 16161.
- [21] XIONG X H, WALLER G, DING D, *et al.* Nano Energy[J], 2015, 16: 71-80.
- [22] XIONG X H, YANG C H, WANG G H, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2017, 10(8): 1757-1763.
- [23] ZHU J, MU S. Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(25): 2001097.
- [24] EFTEKHARI A, JIAN Z, JI X. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 9(5): 4404-4419.
- [25] GUO Q, LI S, LIU X, *et al.* Advanced Science[J], 2020, 7(11): 1903246.
- [26] KIM J, LEE D J, JUNG H G, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2013, 23(8): 1076-1080.
- [27] CHEN C J, WANG Z G, ZHANG B, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2017, 8: 161-168.
- [28] HONG W, ZHANG Y, YANG L, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 65: 104038.
- [29] HOU H S, SHAO L D, ZHANG Y, *et al.* Advanced Science[J], 2017, 4(1): 1600243.
- [30] STEVENS D A, DAHN J R. Journal of the Electrochemical Society[J], 2000, 147(4): 1271-1273.
- [31] WANG K, JIN Y, SUN S, *et al.* ACS Omega[J], 2017, 2(4): 1687-1695.



- [32] CHEN D Q, LUO K Y, YANG Z W, *et al.* Carbon[J], 2021, 173: 253–261.
- [33] RATH P C, PATRA J, HUANG H T, *et al.* ChemSusChem[J], 2019, 12(10): 2302–2309.
- [34] ZHANG T, MAO J, LIU X, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(66): 41504–41511.
- [35] YU C Y, HOU H Y, LIU X X, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(6): 3253–3260.
- [36] DAHBI M, KISO M, KUBOTA K, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(20): 9917–9928.
- [37] WANG P, ZHU X, WANG Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(12): 5761–5769.
- [38] LI W B, HUANG J F, FENG L L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 716: 210–219.
- [39] PUZİY A M, PODDUBNAYA O I, MARTÍNEZ-ALONSO A, *et al.* Carbon[J], 2002, 40(9): 1507–1519.
- [40] PUZİY A M, PODDUBNAYA O I, MARTÍNEZ-ALONSO A, *et al.* Carbon[J], 2005, 43(14): 2857–2868.
- [41] PUZİY A M, PODDUBNAYA O I, MARTÍNEZ-ALONSO A, *et al.* Carbon[J], 2003, 41(6): 1181–1191.
- [42] LI Y Q, UMER R, SAMAD Y A, *et al.* Carbon[J], 2013, 55: 321–327.
- [43] WANG H G, WU Z, MENG F L, *et al.* ChemSusChem[J], 2013, 6(1): 56–60.
- [44] WANG J, POLLEUX J, LIM J, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2007, 111(40): 14925–14931.
- [45] WANG Z H, QIE L, YUAN L X, *et al.* Carbon[J], 2013, 55: 328–334.
- [46] HONG K L, QIE L, ZENG R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(32): 12733–12738.
- [47] HAO R, LAN H, KUANG C W, *et al.* Carbon[J], 2018, 128: 224–230.
- [48] LI H Y, CHENG Z, ZHANG Q, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(11): 7407–7413.
- [49] HE X D, LIAO J Y, TANG Z F, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 396: 533–541.
- [50] TIAN S, GUAN D C, LU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2020, 448: 227572.
- [51] ZHANG Z, JIA B, LIU L, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(10): 11363–11371.
- [52] SUN Y, XIAO H, LI H, *et al.* Chemistry[J], 2019, 25(30): 7359–7365.
- [53] YANG M M, DAI J Y, HE M Y, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2020, 567: 256–263.

(编辑 王 瑶)



特约撰稿人任鹏荣



特约撰稿人张桥保

任鹏荣:男,1986年生,西安理工大学副教授。2013年于西北工业大学获得博士学位,2014年至今就职于西安理工大学。在SCI期刊上发表学术论文60余篇,其中以第一作者及通讯作者在*Mater. Today Phys.*,

*J Mater. Chem. C*, *Adv. Electron Mater.*, *Appl. Phys. Lett.*, *Scripta Mater.* 等国际著名期刊上发表学术论文38篇,SCI他引1300余次,H因子23;授权国家发明专利2项。主持国家自然科学基金面上项目、

青年项目、中国博士后特别资助项目等国家及省部级科研项目6项。荣获“陕西省青年科技新星”、“陕西省高校科协青年托举人才”等荣誉奖励。

张桥保:男,1983年生,厦门大学材料学院副教授,国家优秀青年科学基金获得者。2016年博士毕业于香港城市大学,2015年在佐治亚理工学院访学,2016年8月加入厦门大学。近年来,主要围绕二次电池关键电极材料的设计优化及其储能过程中的构效关系解析,开展系

统研究工作。先后主持国家自然科学基金优秀青年项目等7项科研项目,参与国家自然科学基金面上项目和重点项目各1项及科技部国家重点研发计划项目两项。以第一或通讯作者(含共同)在*Chem. Soc. Rev.*, *Prog. Mater. Sci.*, *Mater. Today*, *Coord. Chem. Rev.*, *Adv. Mater.*, *Nat. Commun.*, *Energy Environ. Sci.* 等国际著名期刊上发表论文60余篇,引用6800余次,H因子44;两篇论文入选2019年度中国科学技术信息研究所发布的“中国

百篇最具影响国际学术论文”。现担任中国颗粒学会青年理事、*Chin. Chem. Lett.* 副主编、*Rare Metals* 学术编辑、*J. Energy Chem.* 编委、*InfoMat*, *Nano Research*, *SmartMat* 及《物理化学学报》、《储能科学与技术》期刊青年编委及客座编辑。曾获第五届全国固态离子学青年会议优秀论文奖、厦门大学德贞社会课堂基金优秀指导教师奖、2020中国新锐科技人物卓越影响奖和*J. Mater. Chem. A* 期刊新锐研究者奖等。