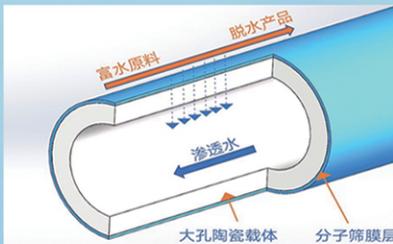
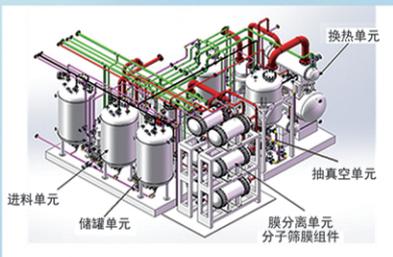




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



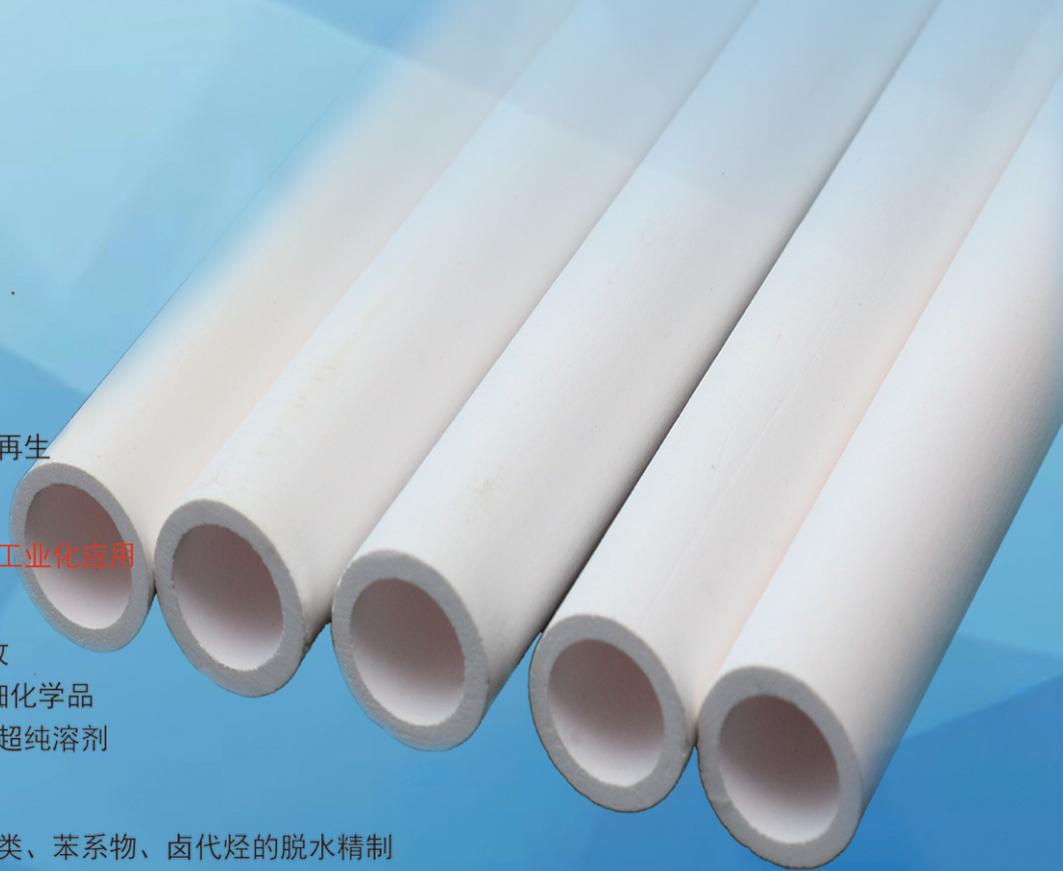
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



农林生物质衍生多孔碳构筑锂电池负极新材料

肖高^{1,2,3,4}, 郑明珠^{1,3}, 毛诗钰², 李晓慧^{1,3}

(1. 福州大学 环境与安全工程学院, 福建 福州 350108; 2. 福州大学至诚学院 环境资源工程系, 福建 福州 350002; 3. 福建省生物质资源化技术开发基地, 福建 福州 350108; 4. 福州大学 能源与环境光催化国家重点实验室, 福建 福州 350108)

摘要: 农林生物质废弃物作为一种价廉易得的可再生资源, 具有丰富的碳源和多孔通道优势。其通过炭化和活化等制备方法及其他复合改性方法可得到具有优良性能的新型多孔材料, 该材料在储能方面具有广阔的应用前景。特别是在锂离子电池中的应用方面, 生物质衍生多孔碳具备可提高电池的循环性能、容量和倍率性能等优势。该文对基于生物质构建锂离子电池负极材料的应用现状进行了总结, 主要介绍了稻壳、玉米秸秆、棉花和果壳等生物质衍生多孔碳应用于锂离子电池负极的电化学性能, 并探讨了目前生物质基负极材料存在的问题。另外, 还讨论了未来生物质在储能领域的研究方向和应用前景, 为化工新型碳材料和锂离子电池的可持续发展提供了新途径和新思路。

关键词: 生物质衍生多孔碳; 锂离子电池; 负极材料; 农林废弃物; 应用方向

中图分类号: TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 02-0233-11

New anode materials for lithium batteries constructed from porous carbon derived from agricultural and forestry biomass

XIAO Gao^{1,2,3,4}, ZHENG Mingzhu^{1,3}, MAO Shiyu², LI Xiaohui^{1,3}

(1. College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2. Department of Environment and Resources Engineering, Fuzhou University Zhicheng College, Fuzhou 350002, Fujian, China; 3. Fujian Provincial Technology Exploitation Base of Biomass Resources, Fuzhou 350108, Fujian, China; 4. State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China)

Abstract: Agricultural and forestry biomass, a cheap and easily available renewable resource with abundant carbon sources and porous channels, could be used to synthesize new porous chemical materials with excellent properties via carbonization, activation and other composite modification methods. The derived materials has broad application prospects in energy storage, especially in lithium-ion batteries, due to their enhancement in cycle performance, capacity and rate performance of batteries. In this review, the latest research progress and development status of biomass-based anode materials for lithium-ion batteries were summarized, and the electrochemical performance of biomass-based (rice husks, corn straws, cotton and fruit husks, *et al*) anode materials for lithium-ion batteries was mainly introduced. The existing problems of biomass-based anode materials were also discussed. In addition, the future development direction of biomass in the field of energy storage was prospected to provide new ways and strategies for the synthesis of new carbon materials in chemical industry and the sustainable development of lithium-ion batteries.

Key words: biomass derived porous carbon; lithium-ion batteries; anode materials; agricultural and forestry wastes; application direction

收稿日期: 2024-01-15; 定用日期: 2024-03-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240058

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划重点支持项目 (202313470001); 福建省自然科学基金面上项目 (2022J01564, 2017J01412); 国家自然科学基金青年项目 (21506036); 中国博士后科学基金特别资助项目 (2020T130599); 福州大学贵重仪器设备开放测试基金项目 (2023T004)

作者简介: 肖高 (1986—), 男, 博士, 副教授, E-mail: xiaogao@fzu.edu.cn。

近年来, 由于现代社会能源消耗的急剧增加, 特别是化石燃料的大量使用, 环境污染变得越来越严重^[1-4]。因此, 发展可再生清洁能源受到人们的广泛关注, 如风能、氢能和太阳能。然而, 这些能源由于其间歇性、低能量密度和波动性而受到限制, 需要用新能源材料来替代传统化石能源^[5-6]。而人们对电动汽车和便携式电子设备快速增长的需求更加刺激了新能源经济的发展, 提高了人们对廉价、可持续且安全的能源供应的需求, 这成为了开发新能源的一项重要的科学技术挑战。锂 (Li) 离子电池 (LIBs) 具有高能量密度和高能效^[7-8], 是在便携式电子设备和电动汽车中使用最广泛、最有前途的动力资源^[9-10]。从全球 Li 电池消费市场来看, 中国已经连续 5 年成为全球最大的市场^[11]。2021 年, 全球 Li 离子动力电池市场规模已经达到 545 GW·h^[12], 而中国贡献的产能规模约 324 GW·h, 占全球市场的 59.4%。Li 元素在地壳和海水中含量十分丰富^[13], 其无毒、经济高效、性质活泼, 用作阴极材料时也表现出较高的理论比容量和体积容量密度^[14], 特别是当与碱金属阳极相匹配时, 碱金属-Li 电池表现出各种优点, 具有很大的商业应用前景。而负极材料作为 LIBs 的重要组成部分, 其研究对象多种多样, 主要归纳为两大类: 一是碳材料, 包括石墨化和无定形碳材料; 二是非碳材料, 主要包括硅基、锡基、过渡金属氧化物、金属氮化物及其他合金负极材料等^[15-19]。

现阶段, LIBs 体系的单体电芯能量密度基本能够满足 Li 电池产业链终端应用的动力电池需求。所以, 未来发展首先需要通过优化电池结构以增强其安全性, 其次是继续开发新型电极材料达到更高使用条件的能量密度。由于碳材料具有来源广泛、环境友好、结构多样等特点, 被认为是 LIBs 中最具商业价值的负极材料。目前, 已有通过热解、水热反应等各种合成策略开发出的各种碳及其复合材料, 与市售石墨相比, 大多数已开发的碳基负极材料已极大地改善了 Li 存储和循环性能, 有利于改善国家能源输出、能源供应潜力和 CO₂ 减排^[20]。在特斯拉 (上海) 有限公司宣布后续开发的电动汽车中将用硅阳极取代经典石墨电极后, 硅纳米材料的大规模生产迫在眉睫。生物质作为一种储量丰富的可再生能源, 因其价廉易得和环境友好性而被广泛应用于制备 LIBs 负极材料优良的前驱体碳载体^[21]。

生物质农林废弃物 (如稻壳、秸秆、花生壳等) 主要由碳、氢、氧、氮等元素组成, 现实生活中的很多生物质都与人类的生产、生活密切相关。目前, 生物质衍生多孔碳作为 LIBs 负极材料的研究已取得了一些进展, 但仍存在一些挑战和问题, 如制备

方法的优化、多孔结构的调控以及与其他材料的组装等。生物质衍生碳材料的两个关键制备过程为炭化和活化, 可分步进行, 也可同时进行。制备前要对生物质进行预处理, 以达到在活化过程中降低温度、缩短时间或提高活性炭产率的目的。炭化和活化后, 生物炭材料的结构和性能发生了显著变化。因此, 使用废弃农林生物质为碳源制备 LIBs 负极材料具有低成本优势和可持续性^[22]。废弃农林生物质材料具有独特的天然网络结构, 产生的生物质碳呈现天然多孔或分级结构的特征, 这有利于促进电池体系中电解质的渗透并缩短离子扩散距离。此外, 大多数天然生物质材料包含氮、硼和其他元素, 杂原子可以作为掺杂元素, 从而使最终制得的生物质衍生多孔碳纳米复合材料产生额外的活性位点^[23]。因此, 农林生物质碳材料作为替代传统碳材料的优良模板, 用于制备 LIBs 负极材料具有较好的应用前景。本文主要归纳几种常见农林生物质衍生多孔碳构建的 LIBs 负极材料及其电化学性能, 为废弃农林生物质的高值化利用和 LIBs 的可持续发展及“以废治废”的双碳视域下的绿色化工开辟新途径。

1 农林生物质基负极材料的研究现状

农林生物质具有不同的形态和结构, 不仅可以形成生物质衍生碳材料, 而且易实现碳网络中的杂原子同步掺杂^[24]。农林生物质衍生的碳电极因其高比表面积、均一的孔径分布、优异的导电性、结构多样性、可调的物理/化学性质、环境友好性、可观的经济价值和易于修饰的表面而引起了人们的广泛关注。基于农林生物质制备碳复合材料作为 LIBs 负极材料, 可望获得理想的电化学性能, 在储能领域具有巨大的潜力^[25]。不同种类的农林生物质材料, 如稻壳、玉米秸秆、棉花和果壳等^[25-27]在 LIBs 负极材料制备中的应用见图 1。农林生物质衍生多孔碳在 LIBs 负极材料中具有诸多优势。首先, 其多孔结构有利于 Li⁺ 的扩散和嵌入; 其次, 农林生物质衍生多孔碳具有较高的比表面积和孔容, 能提供更多活性位点和储存空间; 此外, 农林生物质衍生多孔碳还具有优异的电化学稳定性和循环使用性。因此, 它在提高电池使用寿命、容量和倍率性能等方面具有潜在应用价值^[28]。

1.1 稻壳基衍生多孔碳负极材料

在稻米生产国, 每年都要产生大量的稻壳废弃物^[29]。稻壳包含二氧化硅、纤维素、半纤维素和木质素等多种成分^[30]。稻壳的再利用一直是重要的研究课题, 人们积极地追求将稻壳转化为有价值的能源材料。TAYEH 等^[31]通过在 900 °C 的 Ar/H₂ 气氛下

进行热处理, 将稻壳直接转化为 SiO_x/C 复合材料, 该复合材料包含被无定形碳基质包裹的 SiO_x 。在 100 mA/g 电流密度下循环 100 次后, 其可逆比容量仍达 $600 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。FAN 等^[32]将稻壳 (RHs) 经 HCl 预处理后与硝酸铁和尿素混合, 通过在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对前驱体预处理的 RHs 进行高温水热处理, 然后用 NaOH 水溶液处理溶解二氧化硅并产生中孔, 最终制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{稻壳基多孔碳}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RHPC}$)。大孔/中孔能够提供快速的 Li^+ 转移通道, 并在循环过程中适应 Fe_3O_4 纳米颗粒的体积变化。所制备的负极材料在 0.2 A/g 下提供的初始可逆比容量高达 $918 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 在 1.0 A/g 下经过 200 次循环后仍保留了 $681 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量。在 5.0 和 10.0 A/g 的高电流密度下, 可逆比容量分别保持在 463 和 $221 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。YU 等^[33]通过活化和煅烧稻壳得到多孔硅/碳复合材料, 再利用超声波将还原氧化石墨烯 (RGO) 引入到多孔硅/碳复合材料中, 当用作 LIBs 负极时, 经 80 个充放电循环后, 其可逆比容量仍达 $760 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。由于碳块和石墨烯形成的多孔骨架的存在, 该负极材料表现出优异的倍率性能。此外, YU 等^[34]在 3D 无定形稻壳衍生的碳基质表面上固载锌钴双金属氧化物 ($\text{ZnO}/\text{CoO}@\text{RHC}$) 作为负极材料, 在 100 mA/g 下经 150 个充放电循环后, LIBs 的充电比容量仍高达 $972 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。SHI 等^[35]首先将稻壳炭化和活化, 获得稻壳基多孔碳 (RHPC) 材料, 再经热处理制得 RHPC/ SnO_2 复合材料, 其平均孔径为 3.0948 nm , 比表面积为 $270.63 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔隙体积达 $0.2094 \text{ cm}^3/\text{g}$, 这为活性 Li^+ 提供了更多的嵌入位点, 并且由于传输距离缩短而加速了 Li^+ 传输速率。该负极材料在电流密度为 100 mA/g 时, 其放电比容量为 $550 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ (SnO_2 负极为 $180 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 这说明引入 RHPC 基体后, RHPC/ SnO_2 负极的电化学性能, 与 SnO_2 负极相比得到显著增强。LI 等^[36]将纳米棒状的 ZnO 无序分布在稻壳衍生的碳骨架表面上, 其三维中空碳纳米球的骨架提供了更大的接触面积, 这也有利于电子和 Li^+ 的扩散和转移, 并有效地缩短了转移路径。当将其用作 LIBs 负极时, 表现出优异的储 Li 性能, 在 0.2 C 下循环 100 次后, 仍具有 $920 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高放电比容量。他们提出了基于深共晶溶剂 (DES) 的绿色、廉价和有效的溶剂, 用于 RHs 生物质的预处理。PADWAL 等^[37]采用单步热解法将 DES 预处理的 RHs 转化为硅/碳 (Si/C) 纳米复合材料, 并用作 LIBs 的负极材料。通过在 Si/C 材料中添加额外的 Si, 可以实现性能的进一步调控优化。结果表明, DES 显著影响了 Si/C 材料的结构和形态性能。所得样品均具有优异的电化学性能, 最大比容量为 $372.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并具有较长的循环稳定性 (图 2)。



图 1 多种生物质衍生多孔碳在 LIBs 负极材料中的应用
Fig. 1 Application of various biomass-derived porous carbons in anode materials of lithium ion batteries

尽管稻壳自身的结构特性为 Li^+ 和电子提供了良好的传输路径, 也为过渡金属、Si 等元素在充放电过程中产生的体积膨胀形成缓冲, 使得稻壳基负极材料的电化学性能得到改善。但在一定程度上依旧对碳材料结构的完整性造成一定程度的破坏, 这可能是由于稻壳自身的特点决定了其在 Li^+ 嵌入/脱嵌过程中会发生体积变化, 从而导致碳材料的结构发生改变。另外, 稻壳中存在的杂质和缺陷也可能加剧了碳材料的破坏程度。从而使得在循环性能、倍率性能上无法满足 Li 电池的使用要求。为了能够达到商业化要求, 还需进一步的研究探索。

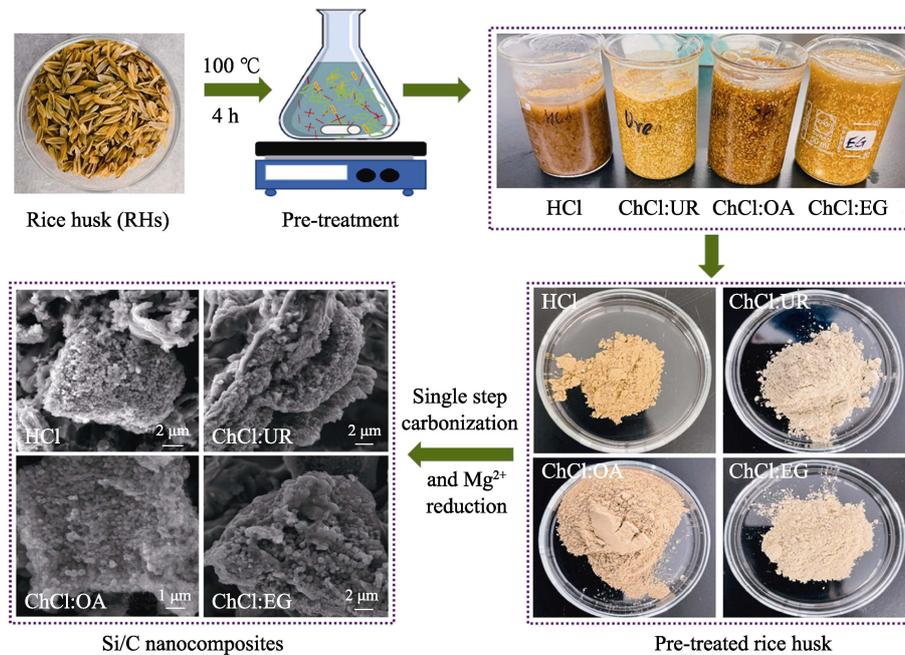
1.2 玉米秸秆基衍生多孔碳负极材料

玉米秸秆是一种产量巨大的农业废弃物, 价格低廉、可循环再生、资源利用率低。以此作为原材料制备 LIBs 负极材料, 不仅能实现对农业废弃物的合理利用, 而且能有效缓解环境污染和能源危机等问题。利用玉米秸秆制备的生物质衍生多孔碳具有孔径可调、比表面积高、孔容体积大、导电性和导热性良好等特点, 不仅可有效抑制 Li 枝晶生长, 还能提供更多 Li^+ 传递通道^[38-39]。

QIAN 等^[40]使用玉米秸秆制得的生物炭经 KOH 高温活化后, 成功制得具有层级多孔结构的生物质碳材料 (图 3a)。李义等^[41]以玉米秸秆为原料、 CaCl_2 为活化剂, 制备了多孔生物质碳作为负极材料。在一定温度下, 玉米秸秆中的 CaCl_2 将溶解其中的纤维素、半纤维素和木质素, 并在秸秆内部形成孔道, 这些孔道将成为碳的活化中心。而 CaCl_2 留在碳中形成分层石墨微晶结构骨架。当进一步加热活化时, 碳在 CaCl_2 骨架上发生沉积和重排, 当用水洗去 CaCl_2 后, 巧妙地得到了具有独特的介孔结构的玉米

秸秆活性炭材料。该负极材料在 0.2 C 的电流密度下经过 100 次循环后其放电比容量为 783 mA·h/g, 在 10 C 的电流密度下循环 1000 次后, 其比容量仍达 347 mA·h/g。这是由于, 玉米秸秆带有孔状结构的层片结构相互交错形成了狭缝, 提高了样品的比表面积, 增大了反应物与电解液的接触面积, 从而使得玉米秸秆基多孔碳 Li 电负极材料具有良好的倍

率性能和循环稳定性。MA 等^[42]利用水热反应, 使 MoS₂ 纳米片在炭化后的玉米秸秆 (CCS) 内外表面垂直生长, 形成具有二维层状结构的 MoS₂/CCS 负极材料, 在 100 mA/g 下显示出 1409.5 mA·h/g 的高比容量, 250 次循环后, 放电比容量仍高达 1230.9 mA·h/g。JU 等^[43]利用玉米秸秆构筑 SiO_x/C 复合碳材料, 其制备过程如图 3b 所示。



ChCl 为氯化胆碱; UR 为尿素; OA 为草酸; EG 为乙二醇

图 2 稻壳生物质预处理和 Si/C 纳米复合材料合成步骤示意图^[37]

Fig. 2 Schematic diagrams of rice husk biomass pre-treatment and Si/C nanocomposites synthesis steps^[37]

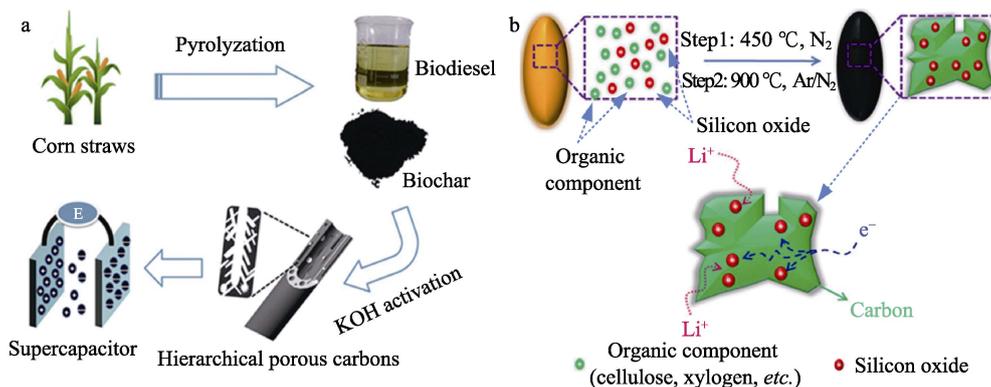


图 3 玉米秸秆衍生多孔碳材料的合成示意图 (a)^[40]; 基于玉米秸秆构筑 SiO_x/C 复合碳材料示意图 (b)^[43]

Fig. 3 Schematic diagrams of synthesis of carbon materials derived from corn straws (a)^[40] and SiO_x/C composite carbon material based on corn straws (b)^[43]

首先将粉末状前体置于方舟中放入管式炉内, 在氮气氛下 450 °C 预碳化 1 h, 接着在氩气/氢气 (Ar/H₂) 混合气氛下, 在管式炉中以 2 °C/min 的加热速率升温至所需温度 (900 °C) 下煅烧 4 h, 然后将样品冷却至室温, 最后得到 SiO_x/C 复合材料。其在电流密度 4.0 A/g 下, 显示出 777.7 mA·h/g 的高比容量。该过程利用炭化玉米秸秆代替石墨粉, 作

为 MoS₂ 生长的基体, 可有效防止电极在长周期和高电流密度下进一步分解, 垂直的生长结构不仅提高了 Li⁺和电子的传输速率, 也避免了纳米片的团聚。ZHANG 等^[44]将制备的玉米秸秆-SnO₂ 复合材料 (CSC-SnO₂) 作为 LIBs 负极, 在 0.2 C 的电流密度下, 该负极材料显示出 691 mA·h/g 的高可逆比容量。其出色的循环使用性能也归功于从玉米秸秆

和二氧化锡复合过程中获得的独特三维结构, 该结构可有效防止 SnO_2 纳米颗粒在循环过程中从 3D 碳骨架网络中脱落。此外, 以玉米秸秆废物为碳材料, 掺杂 N 得到的多孔碳纳米纤维/纳米片复合 (CNFS) 材料作为 LIBs 负极, 也表现出了高倍率性能和良好的循环稳定性^[45]。基于玉米秸秆构建的 LIBs 负极材料, 形成的层级孔状结构增大了碳材料的比表面积, 为 Li^+ 扩散提供了一个低阻抗的途径, 而且材料在结构上存在许多的边缘和缺陷, 改善了 Li 储存性能。

1.3 棉花衍生多孔碳负极材料

中国每年种植的棉花约为 5.5 亿 t, 从废弃的衣服、医用酒精棉等废弃生物质中皆可提取出棉花产品。而且许多废弃的棉花产品会引发环境污染等问题。为实现棉花的高值化利用, 可将其用作模板材料或碳源, 进而制得新型多孔碳材料用于 LIBs 负极材料。

XIONG 等^[46]以棉花作为碳源制备出具有大比

表面积的多孔碳, 在硫脲存在的条件下, 热处理后获得硫-氮共掺杂多孔碳 LIBs 负极材料。该策略通过向碳材料中掺杂 N 和 S 原子, 从而产生更多的空位和缺陷, 为锂离子存储提供更多的活性位点, 从而提高电化学性能。该负极材料在电流密度 0.2 A/g 的条件下, 循环 150 次后, 其可逆比容量仍高达 1101.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 并且在 10.0 A/g 下, 5000 次充放电循环后仍能保持 531.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量。DENG 等^[47]以具有天然丰富孔道结构的棉花为模板和碳源, 制备出碳涂层多孔 Co_3O_4 纳米片。该负极材料在 200 mA/g 的电流密度下显示出 1735.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高比容量, 并在 1 A/g 的高电流密度下, 循环 600 次后, 电池比容量仍保持在 940 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。可见, 纳米结构和碳涂层提供了大的比表面积和大量的活性位点, 缓冲了过渡金属的膨胀, 表现出优异的倍率性能。和其他电极相比, ZHANG 等^[48]通过使用棉花作为生物模板获得核/壳结构的 $\text{Cu}_x\text{O/C}$ ($x = 1, 2$) 显示出更加稳定的电化学性能 (图 4)。

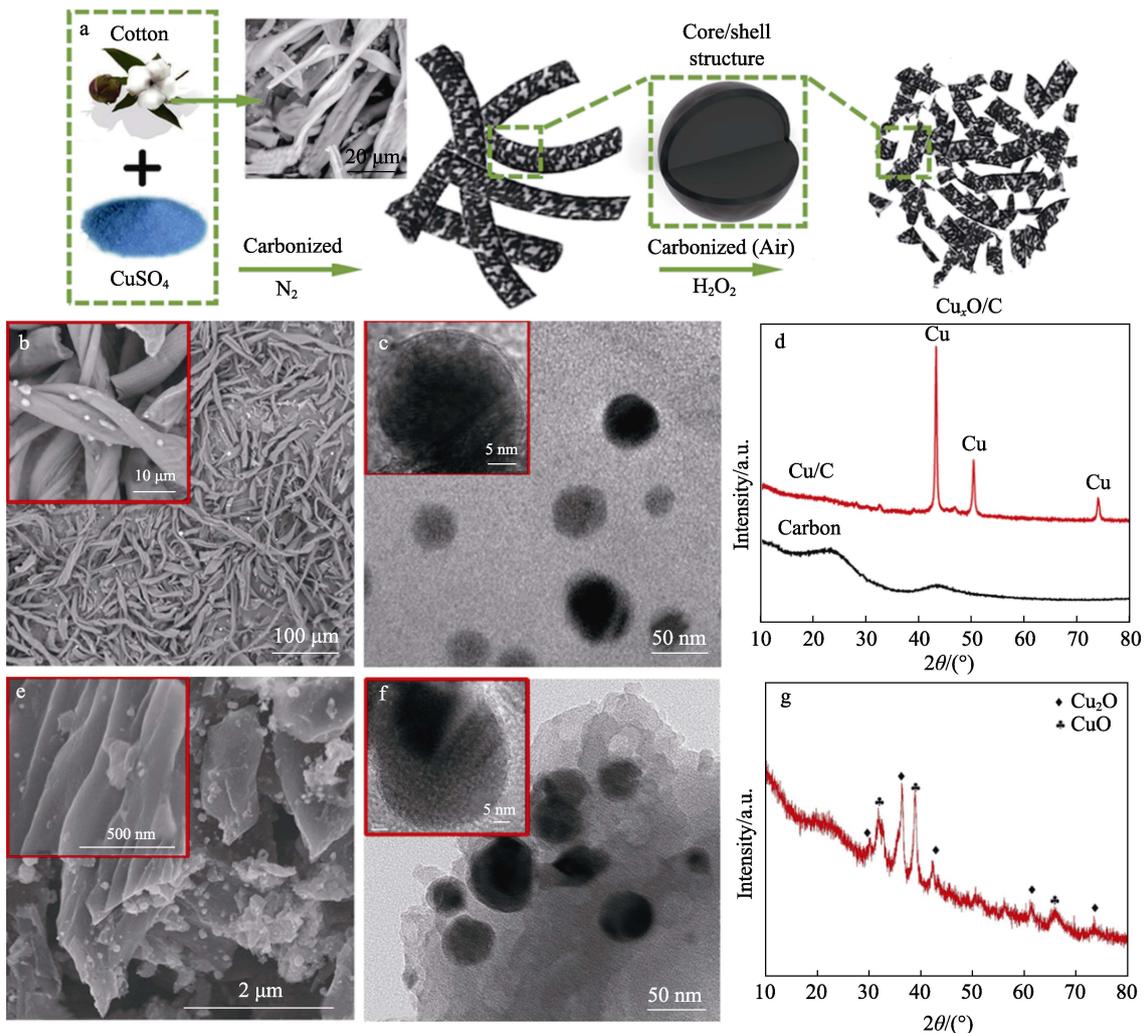


图 4 $\text{Cu}_x\text{O/C}$ 的合成示意图 (a); Cu/C 的 SEM 图 (b)、TEM 图 (c) 和 XRD 谱图 (d); $\text{Cu}_x\text{O/C}$ 的 SEM 图 (e)、TEM 图 (f) 和 XRD 谱图 (g)^[48]

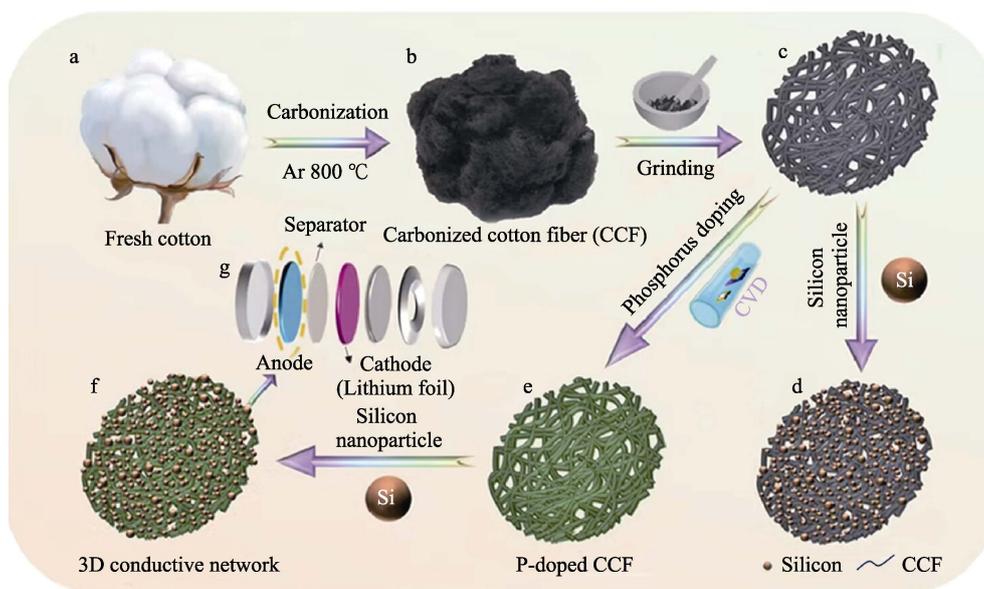
Fig. 4 Schematic diagram of $\text{Cu}_x\text{O/C}$ synthesis process (a); SEM image (b), TEM image (c) and XRD pattern (d) of Cu/C ; SEM image (e), TEM image (f) and XRD pattern (g) of $\text{Cu}_x\text{O/C}$ composite^[48]

图 4a 为 $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 的制备过程示意图。图 4b-f 为 $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 和 Cu/C 的微观形貌,可以看出, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 带有碳层外壳的颗粒均匀分布在碳基体中,且其基本失去了原始 Cu/C 材料的纤维状形貌(图 4b、c)。由图 4d 和 g 对比分析可知, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 纳米颗粒主要是由 CuO 和 Cu_2O 组合而成。此外,电化学性能循环测试结果表明, $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 电极在电流密度为 335 mA/g 下经过 350 次循环后达到 $381 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量,而单独的 Cu/C 电极的比容量在几次循环后迅速下降,可见特殊的核壳结构和混合多价态的纳米颗粒,使得 $\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 电极在整个循环过程中结构更加稳定。

XUE 等^[49]将棉花作为前驱模板和碳源进行了多孔碳纳米复合电极材料的研究。在强还原气氛下对前驱体进行烧结,从而将碳涂覆到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒上。而炭化进一步加强了还原气氛,将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ,使得晶格参数增大,扩展了 Li^+ 的扩散通道,从而进一步提高其电化学性能。结果表明, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CF}$ (棉纤维)电极在 0.57 C 电流倍率下,电池比容量为 $183.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,且在 10 C 的

电流倍率下仍能保持高于 $90 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的充电比容量。与纯尖晶石状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比,其导电性和 Li^+ 扩散速率都得到了较大的改善。CAO 等^[50]采用经济高效、环保的棉纤维生物炭 (CCF),通过磷掺杂进一步提高材料的导电性,建立了一种全面持久的导电网络。经证明,最佳的磷掺杂温度为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$,磷质量分数为 2.5%。掺杂过程中在纤维中引入了大量缺陷,不仅可以进一步提高材料的导电性,还可为体电极中的表面电荷存储提供活性法拉第位点,促进电极的赝电容行为。所制备的连续导电 $\text{Si}@\text{P}$ 掺杂炭化棉纤维电极在循环性能(在 0.3 C 下 150 次循环后比容量仍保持在 $1777.15 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和倍率性能方面均优于非连续 $\text{Si}@\text{C}$ 阳极(如图 5 所示)。

总之,利用棉花基衍生多孔碳作为负极材料呈现出优异的电化学性能,得益于大的比表面积和独特的形貌结构,但是,棉花基负极材料的形貌结构受煅烧温度的影响,制备出的负极材料存在容量低的问题,因此,还需要不断探索,优化制备条件,进一步提高棉花基多孔碳纳米复合材料的电化学性能。



a—棉花原料; b—炭化棉纤维; c—研磨的微米级炭化棉纤维; d— $\text{Si}@$ 炭化棉纤维电极; e—P 掺杂炭化棉纤维; f— $\text{Si}@\text{P}$ 掺杂炭化棉纤维电极; g—硬币型半电池组成; CVD 代表化学气相沉积

图 5 炭化棉纤维和掺磷炭化棉纤维的制备示意图^[50]

Fig. 5 Schematic diagram of fabrication of carbonized cotton fiber and P-doped carbonized cotton fiber^[50]

1.4 果壳基衍生多孔碳负极材料

中国每年都要生产和加工大量的花生、核桃等干果,由此产生的果壳却很少被再次利用。果壳中含有丰富的脂肪、淀粉、矿物质等多种营养物质。而且果壳大都具有硬度高、耐酸碱和丰富的微型孔道。将废弃果壳转化为有价值的电极材料,用于高需求的储能设备,既可以降低严重的环境污染,又能缓解能源短缺。

CAO 等^[51]通过对花生壳进行酸处理和热解处理,在 $620 \text{ }^\circ\text{C}$ 下制得了大比表面积和高结构强度的多孔碳 (PC) 负极材料,使得电池具有 $608 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆比容量,61.6%的初始库仑效率,循环 20 圈后,仍保持 $418 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量,较其他温度条件下的 PC 材料具有更好的循环稳定性。LIU 等^[52]以花生壳为原料,采用一锅法(同时掺杂和炭化)制备了氮掺杂碳的多孔 LIBs 负极材料,研究表

明, 该材料具有更好的循环稳定性, 比容量达到 $570 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。ZHANG 等^[53]利用椰子壳为碳源制得纳米碳/氧化锡复合材料, 该负极材料在 100 次循环后仍保留 $405 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆比容量。TAO 等^[54]将核桃壳-聚乙烯醇 (PVA) 混合液通过常规静电纺丝制得碳纳米纤维 (CNF), 该负极材料在 100 mA/g 下具有 $150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 初始库仑效率达 50.4%。

果壳模板具有硬度高、层级结构和多孔性等特性, 尽管以之为碳源所制得的负极材料表现出优异的倍率性能和稳定性, 但仍存在容量低的问题, 无法完全满足市场需要。因此, 如何进一步提高果壳基负极材料的容量, 是未来重点研究的目标之一。

1.5 其他生物质基衍生多孔碳负极材料

除了上述提到的生物质材料外, 还有其他的生物质衍生多孔碳材料也被应用在 LIBs 负极材料中, CHEN 等^[55]以天然胶原纤维 (CF) 为生物模板, 成功制备了 1D TiO_2 纳米纤维束 (TBs), 并作为 LIBs 负极材料 (图 6), 这种一维层级介孔结构不仅能够提供缩短的离子扩散路径, 而且能够确保离子进入的电解质有效渗透并保持结构的完整性。其在 5 C 下可提供 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高放电比容量, 且具有长期循环稳定性, 在 500 次循环中, 该电极仅有 0.03%

的容量衰减。NOWAK 等^[56]对木质素基碳纤维 (LCF) 作为 LIBs 负极材料进行了研究, 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下木质素强度和刚度最佳, 炭化温度的升高导致无序度的轻微降低和结晶度的增加, 该材料显示出良好的循环稳定性。ZENG 等^[57]利用水葫芦制备 N 掺杂分级多孔碳材料, 并作为负极, 由于 N 掺杂和分级多孔的存在表现出优异的电化学性能。ZHANG 等^[58]利用海藻酸钠制备 N 掺杂的具有高比表面积 ($2136 \text{ m}^2/\text{g}$) 和三维多孔结构的生物炭气凝胶。其三维孔道结构不仅为电解质和电极提供了更多的连接机会, 而且促进了电荷转移反应。该材料经过 300 次循环后, 在 1 C 电流倍率下表现出约 $550 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量。另外, 竹笋粉末除了富含纤维素、半纤维素和木质素 3 种生物质成分外, 还存在着大量的糖、胺和蛋白质, CHEN 等^[59]将竹笋皮剥去, 切成碎片, 在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜晾干, 再将干燥后的竹笋磨成粉末, 通过水热处理法制备多孔氮掺杂碳材料, 这种材料具有较大的 BET 比表面积、分层互联的多孔框架和均匀的氮掺杂剂分布。利用其结构和组成的优点, 这类农林生物质材料在氢氧化钾电解质中表现出优异的电化学性能, 且经过 5000 次循环后容量保持率为 99.5%。上述材料的容量较低, 未来还需进一步的研究。

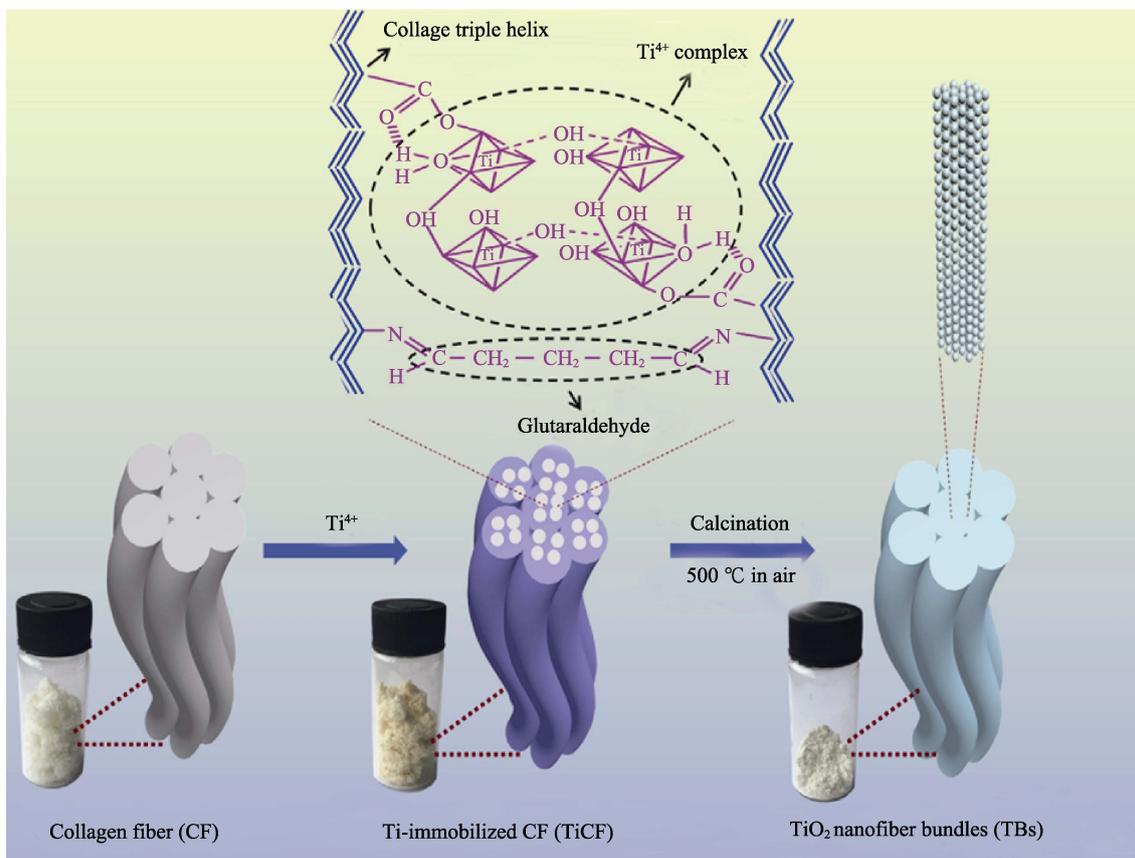


图 6 1D TiO_2 纳米纤维束的制备示意图^[55]

Fig. 6 Schematic illustration for preparation of 1D TiO_2 nanofiber bundles^[55]

2 不同农林生物质基 LIBs 负极材料性能比较

农林生物质基电极材料来源于农林废弃物、秸秆、果壳、竹材等天然生物质，作为一种可再生、

环保的资源，在能源存储与转换领域备受关注。为了提高这些生物质基电极材料的性能，可通过多种手段进行深入研究。表 1 列出前文所述多种农林生物质基 LIBs 负极材料的电化学性能（包括导电性能、比表面积、结构稳定性、可再生性等）。

表 1 部分农林生物质基 LIBs 负极材料的电化学性能
Table 1 Electrochemical properties of partial biomass-based anode materials for LIBs

生物质类别	所制备电极样品	可逆比容量(mA·h/g)/电流密度	循环圈数/圈	初始充/放电容量/(mA·h/g)	库仑效率/%	参考文献
稻壳	SiO ₂ /C	600/0.1 A/g	100	998.5/466.0	46.67	[31]
	Fe ₃ O ₄ /RHPC	681/1.0 A/g	200	1401/918	65.5	[32]
	ZnO/CoO@RHC	972/0.1 A/g	150	1452.6/966.9	66.5	[34]
	RHC/ZnO	920/0.2 C	100	1679.7/1024.1	70.0	[36]
棉花	NS-CC	1101.1/0.2 A/g	150	4179.1/1823.3	43.6	[46]
椰子壳	Sh-SnO ₂ /C	405/156 mA/g	100	1500/893	70.0	[53]
核桃壳	WS-CNFs	150/100 mA/g	100	341.7/178.5	50.4	[54]

注：RHC 为稻壳基碳；NS-CC 为氮硫共掺杂棉花基碳材料；Sh-SnO₂/C 为椰子壳基碳与 SnO₂ 复合材料（C 与 Sn 物质的量比为 1 : 0.3）；WS-CNFs 为核桃壳衍生碳纳米纤维。

由表 1 可见，多种农林生物质基电极材料的制备和电化学性能在不同维度都有各自的优缺点。可通过改进材料制备方法、优化结构设计以及合成复合材料等手段来提高这些农林生物质基材料的性能，以满足不同电化学应用的需求。如多种生物质基负极材料制备研究的核心之一就是多孔结构的优化。通过优化炭化工艺，调控炭化条件（温度、时间和气氛）、引入活化剂或采用模板法等手段，成功调整了电极材料的多孔结构，以增加比表面积、改善电极材料的嵌套能力，并提高其电化学性能。其次，为提高生物质基电极材料的导电性，可引入导电添加剂，如碳黑、碳纳米管等。这些导电添加剂有助于提高电极材料的电导率，从而改善整体性能。最后，将农林生物质基材料与其他功能性材料（如导电聚合物、纳米材料）组合，形成复合材料，以克服单一生物质基材料的局限性。此外，在农林生物质基碳电极材料的研究中，金属和非金属元素的掺杂被广泛用于调控其电化学性能。这种掺杂可以改变材料的导电性、嵌套能力、储能性能等方面，从而提高电极材料在储能设备中的性能。过渡金属掺杂方面，铁、锌、锰、镍、铜、锡、钴、钼等的引入提高了材料的导电性，改善了电子传输性能。同时，过渡金属的嵌套作用优化了材料的储能性能，提高了电极的循环稳定性。非金属掺杂方面，氮、硫、磷等元素的引入调节了碳材料的电子结构，提高了导电性。嵌套能力的增强使材料在锂离子电池等储能系统中表现出更好的性能。肖高课题组^[60-61]在生物质高值化利用方面主要基于金属多酚网络改性策略，聚焦皮革固体废物、木质素、纤维素和植物

单宁等生物质基材料，成功制备了一系列具有优异性能和循环使用寿命的金属与非金属掺杂及复合改性的电极材料。未来的研究可进一步深化对掺杂机制的理解，设计更智能的掺杂方案，以进一步提高农林生物质基碳材料的性能，推动其在能源领域的广泛应用。同时，对于环境友好性、生产成本等方面的考虑也将是未来研究的重要方向。

3 农林生物质基 LIBs 负极材料的缺陷

农林生物质作为一种可再生能源，因低成本、易获得、环境友好等优点，将其用于新型 LIBs 负极材料的开发，已经开展了广泛的研究。尽管 LIBs 具有良好的商业适应性，在所有可充电电池中处于领先地位，但由于 Li 和其他原材料（镍和钴）的短缺，LIBs 的未来仍然充满着不确定性。

目前，生物质碳材料用于 LIBs 电极材料的研究报道越来越多，虽然其具有众多优点，但也存在着合成的电极材料导电性能千差万别，首次不可逆容量较大，高温炭化残炭量低等缺点，以及比容量与倍率性能有待进一步提升。综合国内外的研究成果^[60-66]，目前基于生物质构建 LIBs 负极材料的研究还存在许多的问题^[67]：（1）合成过程复杂。农林生物质材料虽然廉价易得，但大都含有大量杂质，影响电化学性能，而目前的杂质去除工艺较为复杂。农林生物质衍生多孔碳的合成路径应该更加简易、绿色、温和，同时采用简易的转化方法、活化方法、催化剂种类与含量来调控生物质多孔碳的综合性能，如孔结构、表面官能团含量及种类等。（2）容量低。利用农林生物质制备负极材料在容量上依旧无法满

足使用要求,大都处在实验室研发阶段,离产业化还有很大的距离。(3)结构完整性问题。LIBs在充放电过程中,由于Li的插入与脱出致使产生较低程度的体积效应,引起碳材料结构的形变或断裂,引入过渡金属、Si等元素还存在严重的体积膨胀问题,较大幅度破坏了材料结构完整性,影响其循环稳定性。(4)不可逆容量大。在首次放电过程中,需要形成固体电解质膜(SEI)保护电极材料,避免溶剂分子共嵌入对电极材料造成破坏,因此消耗了部分 Li^+ ,致使不可逆容量增加,降低充放电效率,该问题在 Li^+ 电池中普遍存在。(5)导电性不足。生物质基电极材料通常由有机物质组成,与传统的金属电极材料相比,其导电性较差。这是因为有机物质通常具有较高的电阻率,限制了电流在电极中的传输速度和效率,导致电极材料的电化学性能相对较差,包括反应速率和电流密度的限制。(6)比表面积和孔隙度不足。农林生物质基模板通常具有较低的比表面积和孔隙度。较低的比表面积限制了电极与电解质反应物质的扩散速率和电子传输速率,导致反应速率较慢和能量转换效率较低的问题。另外,生物质基电极材料的孔隙度不足、孔隙结构不合理或者颗粒间的连接不良等缺陷不利于其电化学性能的提升。(7)活性物质的包覆问题。如果生物质基电极材料中的活性物质(如金属氧化物或导电聚合物)没有有效包覆,可能导致活性物质与电解质的不良相互作用,从而降低电极的性能。(8)机械强度问题。生物质基电极材料通常具有较低的机械强度,容易受到外界力的破坏。这可能是由于生物质基材料的结构特性,以及制备过程中存在的缺陷或不均匀性等因素所致。机械强度低会导致电极在使用过程中容易断裂或变形,从而影响电极的性能和寿命。(9)标准化生产问题。生物质基电极材料的生产目前仍缺乏标准化的工艺和质量控制,导致材料的性能和质量存在较大的差异,难以实现一致的性能和可靠性。标准化生产的缺乏也使得大规模应用和商业化生产变得困难。

综上所述,生物质资源的使用和选择面临着与其类型和组成有关的若干问题。此外,生物质资源的数量、类型和组成也在很大程度上受周围环境、经济、政策和社会条件的影响。当农林生物质作为材料开发和制造的主要前体,因为制造方法严重依赖于生物质化学成分,而原料成分经常发生不同批次的变化及不稳定属性被认为是一个主要缺点,这是基于生物质负极材料目前的处境。

4 结束语与展望

中国是一个传统的农业大国,每年产生大量的

农作物秸秆、农产品废料等农林废弃生物质资源。农林生物质材料具有低成本、环境友好、结构丰富等优势,且其衍生的碳纳米材料能很好地继承天然材料的优异特性,在稳定界面SEI及调控负极Li结晶生长方面具有很大的应用潜力。功能骨架天然生物材料衍生的纳米碳材料则具有丰富多孔结构、高导电性能和结构多样化等优势,并展现出高比容量、优异的循环和倍率性能,在构建功能性骨架或Li负极宿主等方面具有重要的应用前景。生物质碳材料作为硬碳的一种,其内部碳元素的丰富性和代谢过程的定向通道使其作为电极材料时能够实现 Li^+ 的快速迁移,非常适用于储能材料。同时,因为其广泛的可用性、可再生性和低成本,当被用于储能材料时,可极大地降低其产业化成本,多方因素促使其成为目前 Li^+ 电池的首选电极材料。如果可以将存储在这些生物质材料中的炭尽可能转化为碳基功能材料,这不仅将开辟一条将废弃生物质转化为高附加值产品的新途径,还可以提供减少氮氧化物和 CO_2 排放的有效方案。

通过专利检索,目前中国关于生物质基多孔碳材料用于LIBs材料的专利有十几项,国外关于生物质衍生碳及其复合材料用于电池负极材料大多停留在研究阶段。然而,受限于生物质成分组成复杂及固有微观形貌结构,生物质衍生碳的灵活性以及与其他活性材料多样性组合的能力较差,限制了其储Li性能的进一步提升和工业化应用。对于各种生物质材料的应用,与传统碳材料相比,由于其独特的结构和形貌,提高了LIBs储Li性能、倍率性能和循环性能,而且可以有效缓解生物质废弃物带来的环境污染以及能源危机等问题,在LIBs负极材料的应用上具有很大的潜力。但是,生物质制备的碳材料不具备很强的柔韧性,与其他多功能材料复合存在一定难度,且在锂化过程中存在形变问题,难以进一步提高LIBs的电化学性能。因此,如何提高生物质基负极材料的电化学性能,并将其生产规模从实验室阶段扩展到实际工业应用,推向商业化,仍面临着巨大的挑战。针对农林生物质基材料作为LIBs负极存在的问题提出以下建议:(1)准确选择生物质。碳材料的结构对电池性能至关重要,且不同孔径的材料对LIBs性能起着积极作用,应根据结构特征选择更适合的生物质以满足实验要求。(2)对农林生物质进行预处理。通过预处理有效地去除杂质,改善材料形貌结构,从而得到具有优异电化学性能的高质量产品。(3)选择能量密度高、理化性质稳定的元素,且易与生物质碳材料复合,制备生物质衍生碳及其复合材料,进一步提高电池的电化学性能。与传统材料中的结构控制不同,生物质的

这种自身更有序的结构可以降到纳米级。为了更有效地利用生物质资源,要深刻研究碳材料化学,更好地调节碳材料的参数,通过调整这些参数,使用纳米化和杂原子掺杂的方法可以有效提高其电化学性能,并使之适应各种储能器件,以发挥出更多更高的价值。随着对生物质基衍生碳负极材料的不断深入研究,进一步提高 LIBs 的电化学性能,定能为制备新型生物质基 LIBs 负极材料和实现商业化奠定良好的基础。此外,提高对价廉易得、环境友好的生物质材料的应用,减少对金属资源的依赖,不仅缓解了由此带来的环境污染问题,还可进一步拓宽生物质资源的应用范围,是 LIBs 可持续发展的重要思路。

参考文献:

- [1] RANI T, WANG F, RAUF F, *et al.* Linking personal remit trace and fossil fuels energy consumption to environmental degradation: Evidence from all SAARC countries[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2023, 25(8): 8447-8468.
- [2] DU W, WANG J, FENG Y, *et al.* Biomass as residential energy in China: Current status and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 186: 113657.
- [3] DINCER I, AYDIN M I. New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 283: 116950.
- [4] RAIHAN A, RASHID M, VOUMIK L C, *et al.* The dynamic impacts of economic growth, financial globalization, fossil fuel, renewable energy, and urbanization on load capacity factor in Mexico[J]. *Sustainability*, 2023, 15(18): 13462.
- [5] LING G Z S, FOO J J, TAN X Q, *et al.* Transition into net-zero carbon community from fossil fuels: Life cycle assessment of light-driven CO₂ conversion to methanol using graphitic carbon nitride[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(14): 5547-5558.
- [6] HAMILTON O, NYBERG D, BOWDEN V. Elements of power: Material-political entanglements in Australia's fossil fuel hegemony [J]. *Environment and Planning E: Nature and Space*, 2023, 6(4): 2295-2317.
- [7] XU J, CAI X, CAI S, *et al.* High-energy lithium-ion batteries: Recent progress and a promising future in applications[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(5): e12450.
- [8] SHI Y, YIN P, LI J, *et al.* Ultra-high rate capability of *in-situ* anchoring FeF₃ cathode onto double-enhanced conductive Fe/graphitic carbon for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 108: 108181.
- [9] WU Q Y (吴沁宇), WANG S (王帅), MA Z Y (马子洋), *et al.* Application progress of COFs structure in anode materials of lithium ion batteries [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2138-2148.
- [10] SONG H, SHEN L, WANG J, *et al.* Phase segregation and self-nanocrystallization induced high performance Li-storage in metal-organic framework bulks for advanced lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 47-57.
- [11] ALTIPARMAK S O. China and lithium geopolitics in a changing global market[J]. *Chinese Political Science Review*, 2023, 8(3): 487-506.
- [12] MIAO Y, LIU L, ZHANG Y, *et al.* An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127900.
- [13] DUGAMIN E J M, CATHELIN M, BOIRON M C, *et al.* Lithium enrichment processes in sedimentary formation waters[J]. *Chemical Geology*, 2023, 635: 121626.
- [14] LI H, CHEN Z, KANG Z, *et al.* High-density crack-resistant Si-C microparticles for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 40-49.
- [15] WANG Y (王珏), YU P (于平), FU D (付东), *et al.* Preparation and electrochemical properties of graphene/SnO₂/Si@PPy composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 257-263.
- [16] ELIA G A, PANERO S, SAVOINI A, *et al.* Mechanically milled, nanostructured SnC composite anode for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90: 690-694.
- [17] WU Q C (吴启超), ZHAN L Y (战蕾宇), ZHANG C Y (张沉鱼), *et al.* Two-step synthesis of cross-linked carbon/nitrogen double-doped Fe₃O₄ lithium ion anode materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 356-361.
- [18] KHAN F M N U, RASUL M G, SAYEM A S M, *et al.* Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 108033.
- [19] DENG J, LI M, WANG Y. Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(18): 4824-4854.
- [20] ROEBROEK C T J, DUVEILLER G, SENEVIRATNE S I, *et al.* Releasing global forests from human management: How much more carbon could be stored?[J]. *Science*, 2023, 380(6646): 749-753.
- [21] LUO F, LYU T, WANG D, *et al.* A review on green and sustainable carbon anode for lithiumion batteries: Utilization of green carbon resource and recycling waste graphite[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(22): 1039.
- [22] LONG W, FANG B, IGNASZAK A, *et al.* Biomass-derived nanostructured carbons and their composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(23): 7176-7190.
- [23] CHEN F, YANG J, BAI T, *et al.* Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 99-109.
- [24] SHABIR A, HASHMI S A, HOR A A, *et al.* Long-term prospects of nano-carbon and its derivatives as anode materials for lithium-ion batteries-A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108178.
- [25] BIBER B, SANDER S, MARTIN J, *et al.* Improved production process with new spheroidization machine with high efficiency and low energy consumption for rounding natural graphite for Li-ion battery applications[J]. *Carbon*, 2023, 201: 847-855.
- [26] YU K, ZHANG Z, LIANG J, *et al.* Natural biomass-derived porous carbons from buckwheat hulls used as anode for lithium-ion batteries[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 119: 108553.
- [27] ZHENG F, LIU D, YANG Y, *et al.* Biomass waste inspired nitrogen-doped porous carbon materials as high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 1197-1204.
- [28] MOLAIYAN P, DOS R, KARUPPIAH D, *et al.* Recent progress in biomass-derived carbon materials for Li-ion and Na-ion batteries-A review[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 116.
- [29] PODE R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1468-1485.
- [30] SOLTANI N, BAHRAMI A, PECH-CANUL M I, *et al.* Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 899-935.
- [31] TAYEH B A, ALYOUSEF R, ALABDULJABBAR H, *et al.* Recycling of rice husk waste for a sustainable concrete: A critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 312: 127734.

- [32] FAN X, LI S, CUI Y, *et al.* Fe₃O₄/rice husk-based macro-/mesoporous carbon bone nanocomposite as superior high-rate anode for lithium ion battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(1): 27-34.
- [33] YU K, ZHANG H, QI H, *et al.* High performance of porous silicon/carbon/RGO network derived from rice husks as anodes for lithium-ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(24): 19811-19817.
- [34] YU K, WANG L, WANG X, *et al.* Synthesis of zinc-cobalt bimetallic oxide anchored on the surface of rice husk carbon as anode for high-performance lithium ion battery[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 135: 109112.
- [35] SHI J, LIN N, LIU D, *et al.* Preparation of C/SnO₂ composite with rice husk-based porous carbon carrier loading ultrasmall SnO₂ nanoparticles for anode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 857: 113634.
- [36] LI Y, GAO Y, QI H, *et al.* A ZnO/rice husk-based hollow carbonaceous nanosphere composite as an anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(58): 33019-33024.
- [37] PADWAL C, PHAM H D, HOANG L T M, *et al.* Deep eutectic solvents assisted biomass pre-treatment to derive sustainable anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 35: e00547.
- [38] HUANG Q, WANG S, ZHANG Y, *et al.* Hollow carbon nanospheres with extremely small size as anode material in lithium-ion batteries with outstanding cycling stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(6): 3139-3144.
- [39] WICKRAMARATNE N P, XU J, WANG M, *et al.* Nitrogen enriched porous carbon spheres: Attractive materials for supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9): 2820-2828.
- [40] QIAN L, GUO F, JIA X, *et al.* Recent development in the synthesis of agricultural and forestry biomass-derived porous carbons for supercapacitor applications: A review[J]. *Ionics*, 2020, 26: 3705-3723.
- [41] LI Y (李义), LI C (李纯), YU K F (于开锋). Preparation, characterization and electrochemical properties of corn straw-based porous biomass carbon [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2018, 39(4): 607-613.
- [42] MA L, ZHAO B, WANG X, *et al.* MoS₂ nanosheets vertically grown on carbonized corn stalks as lithium-ion battery anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22067-22073.
- [43] JU Y, TANG J A, ZHU K, *et al.* SiO₂/C composite from rice husks as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 411-416.
- [44] ZHANG Z, XUE J, SONG K, *et al.* Corn stalks-derived carbon-SnO₂ composite as anodes for lithium-ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(5): 1557-1561.
- [45] WANG S, XIAO C, XING Y, *et al.* Carbon nanofibers/nanosheets hybrid derived from cornstalks as a sustainable anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 6742-6746.
- [46] XIONG J, PAN Q, ZHENG F, *et al.* N/S co-doped carbon derived from cotton as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 78.
- [47] DENG J, LYU X, ZHONG J, *et al.* Carbon coated porous Co₃O₄ nanosheets derived from cotton fibers as anodes for superior lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 446-452.
- [48] ZHANG H, CHEN R, ZHANG X F, *et al.* Cotton as a sustainable source of Cu₂O/C anode for high-performance Li-ion battery[J]. *Ionics*, 2018, 25(6): 2519-2524.
- [49] XUE B, WANG K, TAN Y, *et al.* Fabrication and performance of Li₄Ti₅O₁₂/cotton-driven carbon fibers anode for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2019, 25(6): 2535-2542.
- [50] CAO J, GAO J, WANG K, *et al.* Constructing globally consecutive 3D conductive network using P-doped biochar cotton fiber for superior performance of silicon-based anodes[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 173: 181-191.
- [51] CAO X, CHEN S, WANG G. Porous carbon particles derived from natural peanut shells as lithium ion battery anode and its electrochemical properties[J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10(4): 819-826.
- [52] LIU L, YANG L, WANG P, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon derived from peanut shell as anode material for lithium ion battery[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2017, 12(10): 9844-9854.
- [53] ZHANG C, QUINCE M, CHEN Z, *et al.* Three-dimensional nanocarbon and the electrochemistry of nanocarbon/tin oxide for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(11/12): 2645-2652.
- [54] TAO L, ZHENG Y, ZHANG Y, *et al.* Liquefied walnut shell-derived carbon nanofibrous mats as highly efficient anode materials for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(43): 27113-27120.
- [55] CHEN H, LIU H, GUO Y, *et al.* Hierarchically ordered mesoporous TiO₂ nanofiber bundles derived from natura collagen fibers for lithium and sodium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 844-852.
- [56] NOWAK A P, HAGBERG J, LEIJONMARCK S, *et al.* Lignin-based carbon fibers for renewable and multifunctional lithium-ion battery electrodes[J]. *Holzforschung*, 2018, 72(2): 81-90.
- [57] ZENG G, ZHOU B, YI L, *et al.* Green and facile fabrication of hierarchical N-doped porous carbon from water hyacinths for high performance lithium/sodium ion batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(4): 855-861.
- [58] ZHANG J, ZHANG L, YANG S, *et al.* Facile strategy to produce N-doped carbon aerogels derived from seaweed for lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 256-261.
- [59] CHEN X, ZHANG J, ZHANG B, *et al.* A novel hierarchical porous nitrogen-doped carbon derived from bamboo shoot for high performance supercapacitor[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 7362.
- [60] XIAO G, LIN Y, LIN H, *et al.* Bioinspired self-assembled Fe/Cu-Phenolic blocks building of hierarchical porous biomass-derived carbon aerogels for enhanced electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 128932.
- [61] XIAO G, LIN H, LIN Y, *et al.* Self-assembled hierarchical metal-polyphenol-coordinated hybrid 2D Co-CTA@g-C₃N₄ heterostructured nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12: 4653-4661.
- [62] WANG J, NIE P, DING B, *et al.* Biomass derived carbon for energy storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(6): 2411-2428.
- [63] JIANG L, SHENG L, FAN Z. Biomass-derived carbon materials with structural diversities and their applications in energy storage[J]. *Science China Materials*, 2017, 61(2): 1-26.
- [64] GAO Y P, ZHAI Z B, HUANG K J, *et al.* Energy storage applications of biomass-derived carbon materials: Batteries and supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 40(20): 11456-11470.
- [65] ZHAO J F (赵俊锋). Preparation and properties of anode materials for biomass carbon-based lithium batteries[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2019.
- [66] LIEDEL C. Sustainable battery materials from biomass[J]. *ChemSus Chem*, 2020, 13(9): 2110-2141.
- [67] MOLAIYAN P, REIS G S, KARUPPIAH D, *et al.* Recent progress in biomass-derived carbon materials for Li-ion and Na-ion batteries-A review[J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 116.