

# 生物质衍生碳材料作为钾离子电池的研究进展

杨留超, 赵 虔

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年1月4日; 录用日期: 2024年2月22日; 发布日期: 2024年2月29日

## 摘 要

生物质碳材料因其资源丰富、来源广泛等优点而备受关注, 不同方法制备得到的生物质碳材料作为钾离子负极材料具有广阔的应用前景。但由于初始库伦效率低、离子储存位点有限等因素, 需要通过元素掺杂, 表面涂覆等方式修饰以提升电化学性能。本文综述了近年来钾离子电池碳负极材料的合成方法以及原子掺杂改性带来的影响。

## 关键词

钾离子电池, 生物质碳, 原子掺杂

# Research Progress on Biomass-Derived Carbon Materials as Potassium Ion Batteries

Liuchao Yang, Qian Zhao

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Jan. 4<sup>th</sup>, 2024; accepted: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2024; published: Feb. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Biomass carbon materials have received much attention due to their abundant resources and broad sources, and biomass carbon materials prepared by different methods have a broad application prospect as potassium ion anode materials. However, due to factors such as low initial Coulombic efficiency and limited ion storage sites, it is necessary to modify them by element doping, surface coating, etc. to improve electrochemical performance. Heteroatom doping is a simple and efficient performance enhancement method. This article reviews the synthesis methods of carbon anode materials for potassium ion batteries and the impact of atomic doping modification in recent years.

## Keywords

Potassium-Ion Battery, Biomass Carbon, Atomic Doping

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

锂原子与钾原子都属于同一个主群, 因此具有许多相似的物理化学属性。这种相似性也延伸到锂离子电池与钾离子电池的运作机制。在充电和放电过程中, 富含  $K^+$  的电解液在正负极间传输钾离子[1]。钾离子的存储能力是推动钾离子电池发展的关键因素之一, 尽管由于钾离子的大半径, 其存储能力受到限制[2]。目前, 寻找性能优秀的钾离子电池负极材料成为了研究焦点之一。

碳基材料作为负极材料, 其优势在于可以可逆地脱离或嵌入钾, 同时具有环保、无毒和稳定性强等特性。其中, 石墨类和非石墨类电极材料是两大主要的碳基材料[3]。石墨和石墨烯属于石墨类电极材料, 而软碳和硬碳则是非石墨类电极材料的代表。非晶碳是一种特殊的物质, 它具有无序的结构和有序的碳层, 其中软碳是其一种亚型[4]。要获得硬碳, 需要经历高度的石墨化过程。由石墨的微晶区和非晶区构成的碳基材料中, 存在大量的空隙和无序结构[5]。由于硬碳资源丰富、环保性好、可重复利用, 因此它引发了广大研究者的浓厚兴趣。碳材料的来源可以大致划分为植物源、动物源和微生物源。植物源碳材料包括但不限于大麻秸秆、柳树叶、松仁壳以及核桃壳等。动物源碳材料则有鸡骨等, 而微生物源碳材料则包含了灵芝孢子粉等[6] [7] [8] [9]。

硬碳材料作为钾离子电池的负极材料已经广泛应用, 然而, 其倍率性能和循环稳定性存在一定缺陷[7]。因此, 需要对其进行改良以提升其性能。研究表明, 通过杂原子掺杂, 可以有效提升离子和电子的传输速度和能量密度, 从而提高硬碳材料的速率性能[8]。本文将对生物质碳材料作为钾离子电池负极材料在杂原子掺杂方面的研究进展进行综述。

## 2. 生物质碳材料的合成

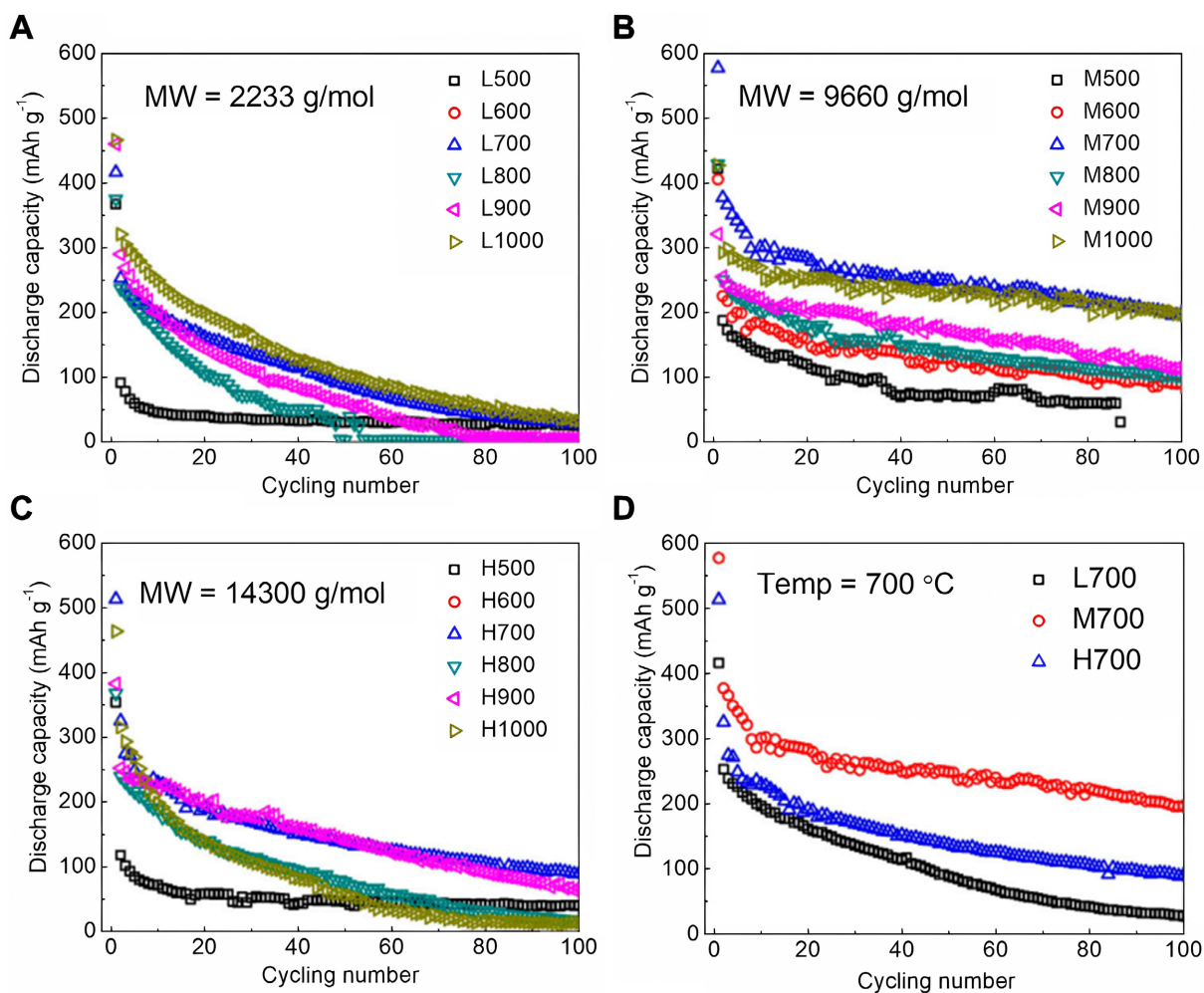
生物质碳材料的合成方法主要包括一步碳化法、两步碳化法以及水热法。碳化过程通常会伴随着活化、预碳化、酸碱处理、超声等步骤。通过在管式炉中进行预处理和碳化, 可以使得最终产生的碳材料具有更稳定的结构性能。此外, 水热法也得到了广泛的应用, 这种方法主要采用中低温液相控制, 工艺简洁。在无需高温的情况下, 可以得到结晶形状完整、粒度分布均匀且分散性良好的产品, 从而有效降低能源消耗。

### 2.1. 一步碳化法

在一步碳化过程中, 生物质前体通常会立即在氮气或氩气气氛下进行碳化。在经过预处理活化或超声处理后, 也可以进行碳化处理。这种方法主要用于制备纯生物碳材料, 其优点在于操作简单且环保。

吴等[9]利用木质素直接进行碳化, 无需任何预处理步骤。木质素在细胞壁形成过程中起着重要的作用, 尤其在木材和树皮中。因此, 植物生物质前体中的木质素含量会影响产生的碳材料的结构和性能。在本研究中, 我们在  $500^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $700^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$  和  $1000^{\circ}\text{C}$  的氮气气氛下, 对木质素进行了 2 小时的碳化处理, 以研究木质素分子量与热解温度及硬碳结构之间的关系。结果发现, 相同温度下, 高

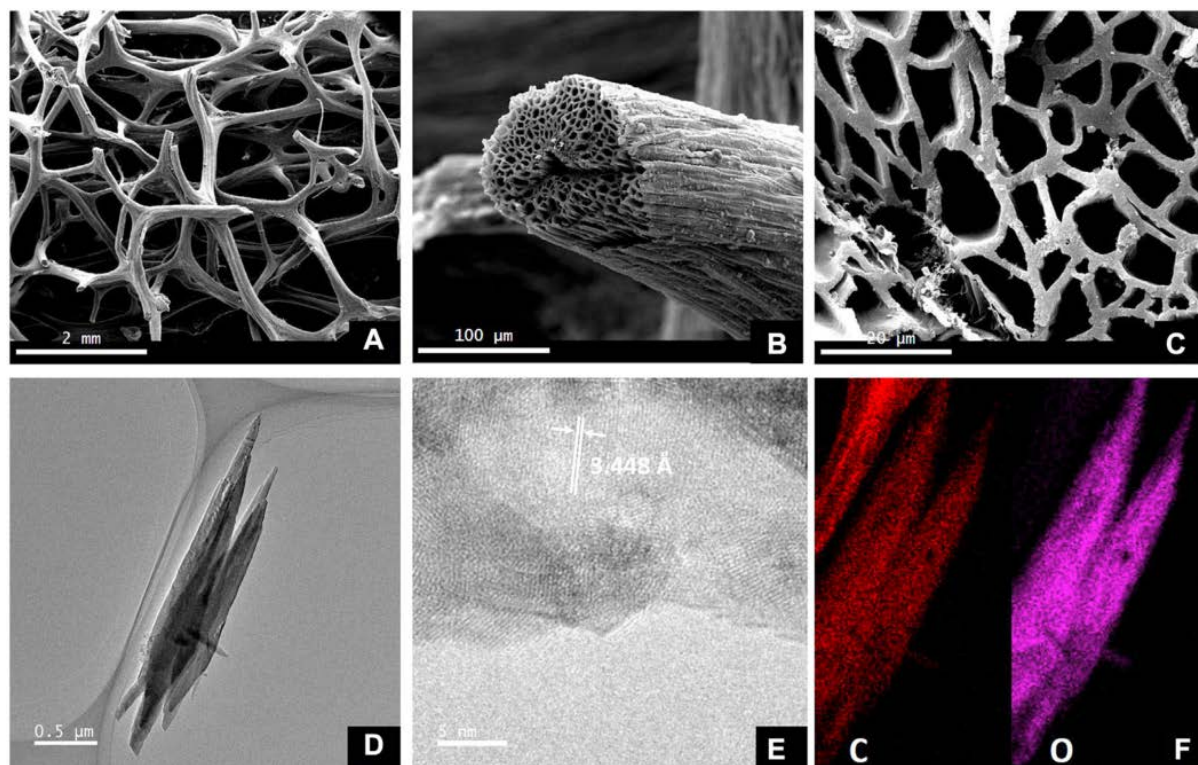
分子量木质素产生的孔隙相对较多。木质素分子量越高, 其转化为无序碳的速度就越慢。在所有样本中, 700°C下碳化的木质素产生的碳材料性能最优, 其可逆比容量为 300  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而在 200  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的保持率高达 69%, 在经过 100 次循环后的保持率为 79% (图 1)。相对而言, 中等分子量的木质素在比容量和循环稳定性方面均优于低分子量和高分子量的木质素。因此, 在选择植物生物质碳材料前体时, 应考虑木质素的分子量。



**Figure 1.** (A) Pyrolysis temperature range of L-HCS; (B) M-HCS; (C) H-HCS from 500°C to 1000°C; (D) cyclic performance of L700, M700, and H700. All samples were measured at a current density of 50  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  [9]

**图 1.** (A) L-HCS; (B) M-HCS; (C) H-HCS 在 500°C~1000°C 热解温度范围内; (D) L700、M700 和 H700 的循环性能。所有样品在 50  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下进行测量[9]

在单相碳化过程中, 吴等人[10]首先使用碱处理原料, 成功合成了丝瓜络生物质碳材料(LPG)。研究发现, 碱处理能有效去除  $\text{SiO}_2$  等杂质, 同时生成大量的钾储存活性表面位点。由于丝瓜络富含纤维素, 这使得研究者能制备出具有高能量密度、高功率密度及高质量负载的纤维素基电极, 该领域已成为近年来的研究热点。丝瓜络拥有一种三维互联的多通道结构, 透射电子显微镜观察显示, 丝瓜络具有类似石墨烯的微晶无定形“毛细管屋”结构(图 2)。在钾离子电池中, 其比可逆容量达到 150  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在电流密度为 200  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的条件下, 可逆容量大约为 70  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于其优良的循环稳定性, 经过 400 次循环后容量保持为 225  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库仑效率接近 100%。



**Figure 2.** (A~C) SEM and (D~F) TEM of loofah-derived pseudographite (LPG) [10]

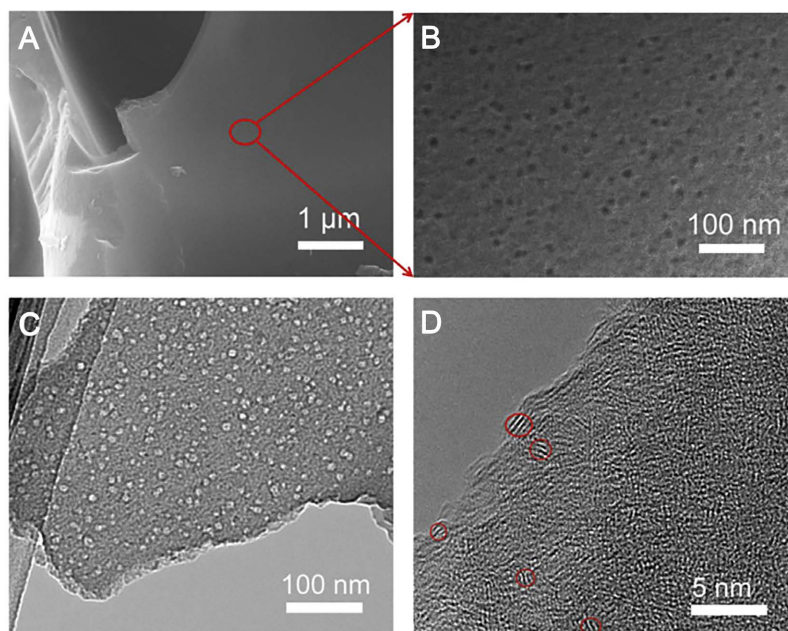
**图 2.** (A~C)丝瓜衍生伪石墨(LPG)的 SEM 和(D~F) TEM [10]

钾的存储能力受到层间距离的约束, 同时又受到酸碱处理对活性位点生成能力的影响。实验结果显示, 氮掺杂和  $\text{ZnCl}_2$  熔盐的联合作用会导致饼状层状多孔结构的形成。路等人[11]将松果粉与  $\text{ZnCl}_2$  按不同的质量比混合, 运用了熔盐法和一步碳化法来制备松果衍生碳。实验结果表面, 随着  $\text{ZnCl}_2$  添加量的增加, 碳材料的层间距离、无序度、缺陷浓度、比表面积、平均孔径和中孔比例均呈现先增大后减小的趋势。总的可逆容量也表现出类似的变化趋势。这种结构拥有丰富的缺陷和活性位点, 层间距离较大, 从而保证了钾离子电池性能的优越性和稳定性。

## 2.2. 两步碳化法

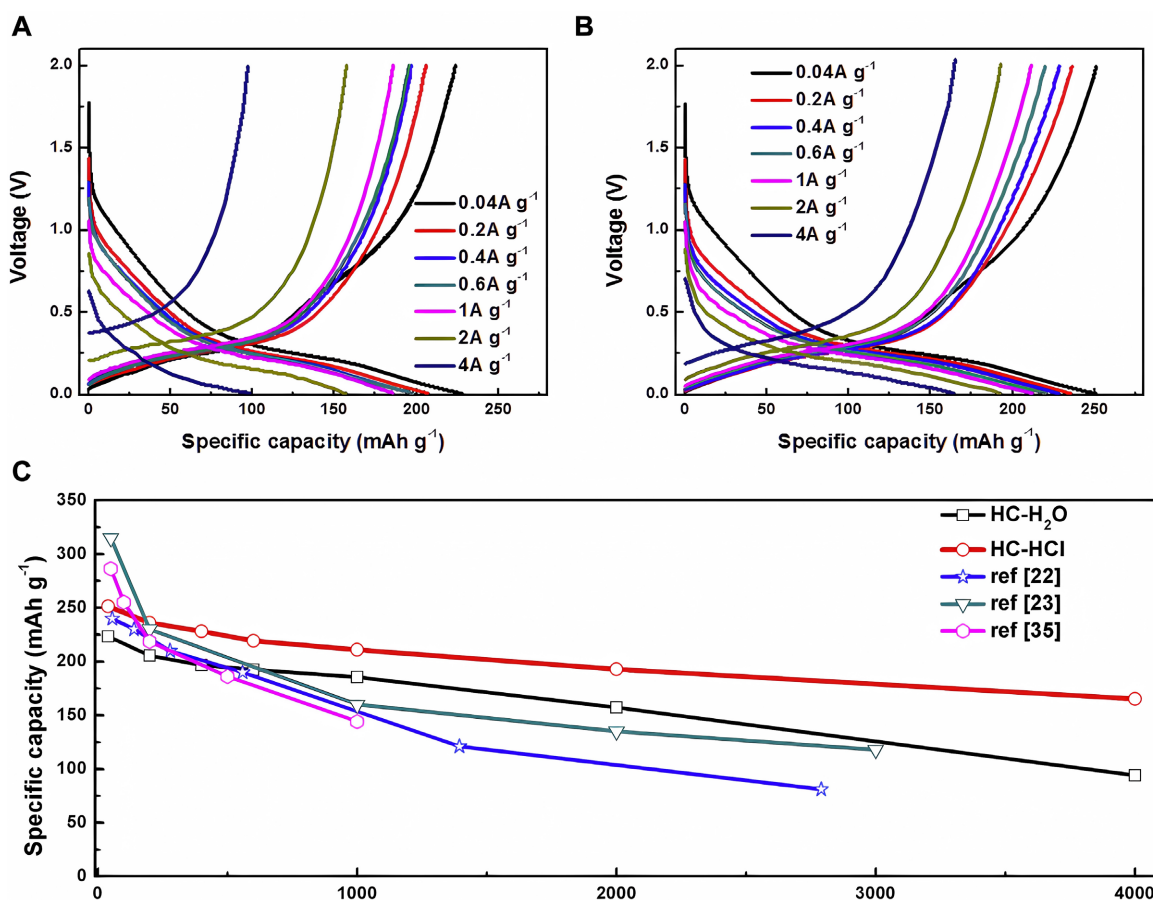
有研究针对材料进行了一次和二次碳化活化处理。例如, 曹等[12]通过两步碳化法制备了具有多孔结构的马铃薯生物质多孔碳材料。这种两步碳化方法通常需要在—个容器中进行预碳化, 但首先要将材料放入另一个容器中。预碳化可以有效地降低石墨化的成本。扫描电子显微镜(SEM)图像(图 3)清晰地显示出, 在 10 纳米范围内, 马铃薯生物质多孔碳(PBPC)的表面存在着许多介孔, 且这些介孔连续且光滑, 没有出现开裂现象。马铃薯前驱体首先在  $500^\circ\text{C}$  下预碳化 3 小时, 然后在  $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1100^\circ\text{C}$  下各预碳化 3 小时, 最后在  $100^\circ\text{C}$  下预碳化 3 小时。通过 X 射线衍射(XRD)进一步表征了不同温度下(PBPC-900、PBPC-1000 和 PBPC-1100)碳化后的微观结构。在经过  $1000^\circ\text{C}$  碳化后, 材料表面平均分布着大量的介孔。由于其多孔性, 这种材料具有更多的反应和相互作用位点, 从而促进了离子的传递, 其无序度比其它样品低。在  $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下进行碳化, 并循环 400 次后, 它的库仑效率接近 100%。

Prabakar 等人[13]使运用两步碳化工艺, 对比研究了蔗糖基硬碳(SHCs)和橡木基硬碳(OHCs)的电化学性能。他们首次发现, 在优化温度( $1100^\circ\text{C}$ )下硬木(如橡木)的碳化过程中, 能自发形成从微米至纳米级别的互连通道。这种独特的微观结构特性使得 OHC1100 具有较高的电阻。



**Figure 3.** PBPC-1000: (A, B) SEM images; (C) TEM image; (D) high-resolution TEM image [12]

**图 3.** PBPC-1000 的: (A, B) SEM 图像; (C) TEM 图像; (D) 高分辨率 TEM 图像[12]



**Figure 4.** Battery cycling performance: (A) HC-H<sub>2</sub>O A; (B) HC-HCl; (C) Comparison with the literature [14]

**图 4.** 电池循环性能: (A) HC-H<sub>2</sub>O A; (B) HC-HCl; (C) 与文献比较[14]

何等人[14]通过对脱脂棉花进行去离子水或盐酸处理, 然后在 900°C 的条件下分解 2 小时, 随后在 1200°C 的氩气环境下进行 2 小时的碳化, 他们成功得到了 HC-H<sub>2</sub>O 和 HC-HCL 样品。这些碳化后的样品均呈现出空心管状结构和编织纤维形态。酸处理破坏了高聚合的碳纤维链, 导致原始结构的无序性增加。电化学性能测试(图 4)显示, 当电流密度为 0.04、0.2、0.4、0.6 和 1 mA·g<sup>-1</sup> 时, HC-HCL 样品的可逆容量依次为 251.3、236.1、228.3、219.4 和 211.1 mAh·g<sup>-1</sup>。相较而言, HC-H<sub>2</sub>O 样品的容量则分别为 223.4、205.6、196.8、192.6 和 185.7 mAh·g<sup>-1</sup>。在相同的电流密度下, HC-HCL 的速率性能优于 HC-H<sub>2</sub>O。在 2 和 4 Ag<sup>-1</sup> 电流密度下, HC-HCL 显示出特别高的容量, 分别为 192.9 和 165.2 mAh·g<sup>-1</sup>。HC-H<sub>2</sub>O 则只有供 157.4 和 94.2 mAh·g<sup>-1</sup>。

尽管一步直接热解是一个非常简单的过程, 但它可能没有给碳原子足够的时间进行重新排列, 从而产生伪石墨结构。另一方面, 两步碳化可能会导致在非晶碳空间中嵌入更均匀的六边形碳平面。因此, 两步碳化策略可以获得最佳的电化学性能、可逆性能和高速性能。

### 2.3. 水热法

生物质碳材料的制备也可以通过水热法完成, 这种方法的优点在于成本低且不易产生环境污染。然而, 这种反应需要在特定的反应容器, 即反应釜中进行。陈等人[6]通过一个简单的两步水热法, 直接从山茶壳的原始废弃生物质中制备出了多孔碳微球(CSHP)。他们首先将处理过的山茶壳粉末分散在去离子水中, 然后在 180°C 下加热 24 小时, 接着在 800°C 的氩气环境下退火 2 小时, 完成了第一次水热碳化。经过高锰酸钾的二次水热处理后, 碳微球的表面变得粗糙, 微孔数量增加, 这有利于钾离子的储存(如图 5 所示)。在 100 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度下循环 100 次后, 其比容量仍可达到 237.6 mA·hg<sup>-1</sup>, 且容量保持率为 89.8%。在电流密度为 100 mA·g<sup>-1</sup> 时, 其比容量为 264.5 mAh·g<sup>-1</sup>。这种微孔结构和球形形态使其具有良好的电化学性能。

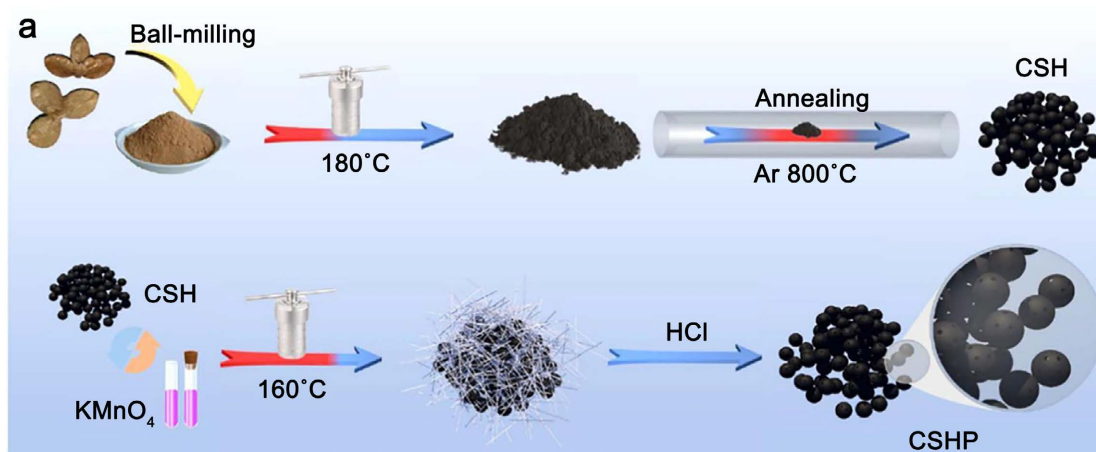


Figure 5. Schematic illustration of the synthesis of porous carbon microspheres by CSHP [6]

图 5. CSHP 合成多孔碳微球示意图[6]

蒲等人[15]以栗子壳(CS)、核桃壳(WS)和夏威夷坚果壳(MS)作为原料, 通过水热法制备碳材料。首先, 将这些原料与去离子水在 250°C 下进行水热反应 2 小时, 然后将其放入磁力搅拌器中搅拌 12 小时。将干燥后的样品放入管式炉进行碳化。在钾离子电池中, 这种硬碳可以提供 248 mAh·g<sup>-1</sup> 的高可逆容量。当电流密度分别为 200、500、1000 和 2000 mA·g<sup>-1</sup> 时, 电池的性能分别为 251、206、152 和 93 mAh·g<sup>-1</sup>。此外, N-SHC 材料还展现出了优异的长期循环稳定性, 特别是在 200 mAh·g<sup>-1</sup> 时, 它能保持较高的可逆

容量, 且在进行 600 次循环后, 其容量保持率仍然高达 81%。

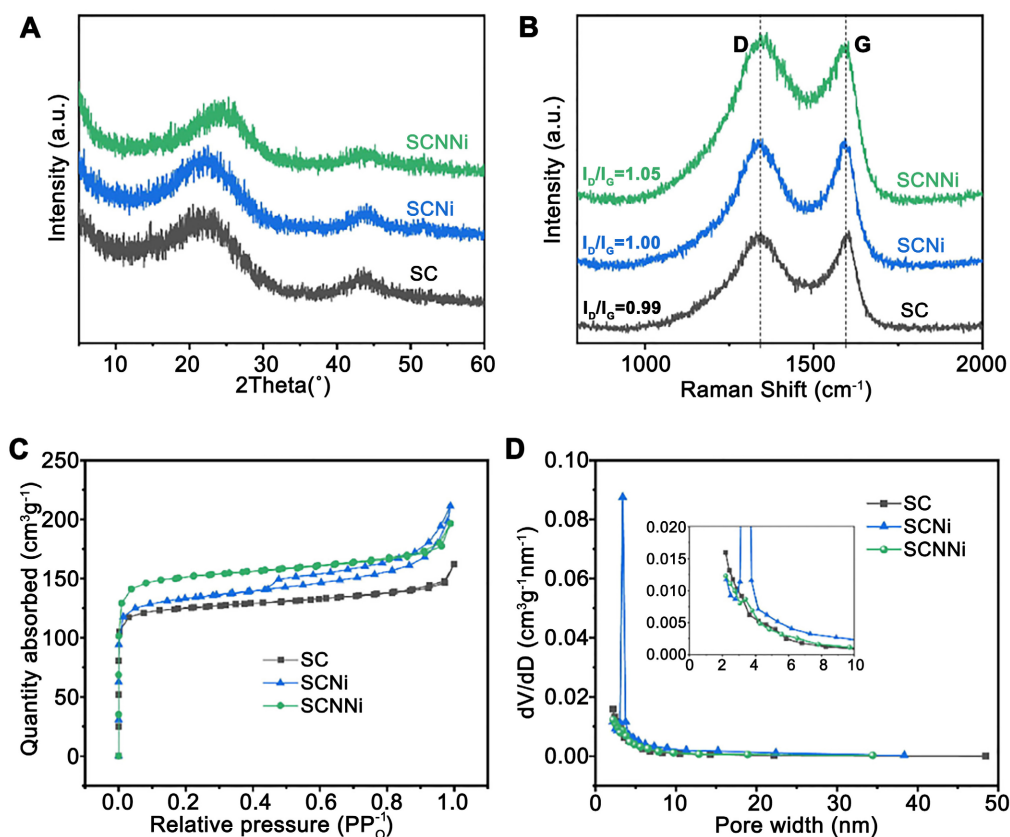
目前, 生物质碳材料的制备方法已经相当成熟, 其中直接一步碳化法主要用于制备纯生物质碳。这种处理方式可以得到结构上佳的碳材料, 适用于钾离子电池、钠离子电池、锂离子电池等负极材料的研究。

### 3. 原子掺杂对生物质碳材料改性的影响

尽管纯生物质碳材料的制备方法和结构相对简单, 但这种材料无法充分发挥生物质碳材料的独特优势。尽管硬碳材料在钾离子电池中具有巨大的应用潜力, 但纯碳材料在钾离子储存过程中主要依赖于插层机制, 其钾储存能力有限, 反应动力学性质较差, 这导致纯碳材料的能量密度和速率能力不高。因此, 我们需要对纯碳材料进行原子掺杂。原子掺杂可以在材料表面产生大量活性位点, 有利于碱金属离子的储存, 同时还可以增加离子/电子的传输速度, 提高碳材料的速率能力。掺杂方法一般分为单原子掺杂和多原子掺杂, 常见的掺杂原子包括 N、S、P、F 等[16]。

#### 3.1. N 掺杂

氮原子被广泛用于掺杂, 包括吡啶 N、吡咯 N 以及氧化 N 等形式。氮官能团作为亲水性官能团, 可以提升电极材料的表面亲水性, 从而促进电解质离子与电极之间的接触。此外, 通过提升生物质碳材料的孔结构, 可以进一步增强其电化学性能。



**Figure 6.** (A) XRD patterns; (B) Raman spectra of SC, SCNi, and SCNNi; (C) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (D) Pore size distribution of SC, SCNi, and SCNNi [17]

**图 6.** (A) SC、SCNi 和 SCNNi 的 XRD 谱图; (B) 拉曼光谱; (C) 氮气吸附 - 解吸等温线; (D) SC、SCNi 和 SCNNi 的孔径分布[17]

邓的研究团队[17]以甘蔗渣为原料,制备了氮掺杂的三维多孔碳材料,用作钾离子电池负极材料电化学性能的研究。首先,经 KOH 活化后,将甘蔗渣与尿素和  $\text{NiCl}_2$  按一定比例混合。然后,在  $800^\circ\text{C}$  的氮气环境中退火 2 小时,制备出 SCNNi、SCNi 和 SC 材料。其中,氮掺杂和 Ni 多孔的 SCNNi 样品石墨化程度最低。由于氮掺杂后氧/氮官能团增加,高温热解下分解严重,导致缺陷增多,有序性减弱。相比其他两种样品,合成的 SCNNi 样品具有更大的比表面积,优越的平均孔径和比孔容,为  $\text{K}^+$  的运输提供了通道,增强了钾的储存能力,从而更有利于  $\text{K}^+$  在主体材料中的插入和提取(图 6)。在  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下,经过 50 次循环后,SCNNi 样品的可逆比容量为  $165.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,经过 400 次循环后,SCNNi 样品的比容量为  $100.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

罗等人[18]将蚕丝加入到  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的混合溶液中。处理后,在  $150^\circ\text{C}$  下以  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  的加热速率快速加热 1 h,以去除水分。然后分别在  $750^\circ\text{C}$ 、 $90^\circ\text{C}$  和  $1050^\circ\text{C}$  下碳化 1 h 制备 SHPNC 样品。SHPNC-900 在  $25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 163 次后,仍可提供  $300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆容量。在  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,SHPNC-900 电极经过 923 次循环后显示出  $270\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆容量。稳定的循环性能显示,在 330 次和 593 次循环后,其比容量分别为  $271(50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$  和  $164\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}(1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 。

### 3.2. P 掺杂

氮原子和磷原子共享同一价电子,因此 P-C 和 P-O 键可以将磷原子掺杂到碳层中。然而,磷原子由于其较大的半径和电子供应能力,既能扩大层间距,又能显著提高硬碳材料的导电性。

Alvin 等人[19]发现,尽管杂原子掺杂会产生大量的缺陷位点,但过多的缺陷位点会导致较低的初始库仑效率(ICE)。通过结合高温碳化和低杂原子掺杂的实验方法,可以改善这一现象。他们采用木质素作为磷掺杂的前体,将纯化后的木质素与磷酸混合,过滤掉未吸收的  $\text{PO}_4^{3-}$ ,以避免过量的磷掺杂和硬碳的过度活化,然后在  $1300^\circ\text{C}$  下进行碳化。P 掺杂后, $0.25\text{ V}$  以下的低压容量从  $153\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $192\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,总可逆容量从  $245\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $302\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这一实验为今后对杂原子掺杂量和缺陷位点的研究奠定了基础。实验结果显示,低浓度 P 掺杂的木质素衍生硬碳是制备高能量密度且高 ICE 负极的有效途径。

刘等人[20]将面粉与磷酸溶液混合,形成一种均匀的凝胶状物质。样品在氩气气氛下以  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  的升温速率干燥,分别在  $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  下退火 3 h。最后用盐酸洗涤法制备 PPDC。以廉价面粉为碳源制备的碳材料具有高比表面积和分层多孔结构等特点。P 原子的掺杂可以为  $\text{K}^+$  的储存提供更多的活性位点,并提高其电导率。在碳骨架中 C、O、P 元素分布均匀。不同之处在于元素含量随温度的变化而变化。温度过高和过低都不利于 PPDC 作为钾离子电池的优良负极材料。当退火温度为  $700^\circ\text{C}$  时,孔隙结构和电化学性能均达到最佳。PPDC-700 的初始放电比容量为  $565\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,充电比容量为  $376\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。连续循环 50 次后,PPDC-700 的可逆容量为  $310\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明 PPDC-700 具有较高的可逆容量和良好的循环稳定性。

### 3.3. S 掺杂

硫原子具有增加碳层间距离的特性。其掺杂方式包括替换碳原子,这会导致更多的空位和缺陷,从而在充放电过程中容纳更多的电解质离子。此外,硫的氧还原活性可以作为生成的 C-S-C 键的活性位点,进而在电催化活性和循环稳定性方面发挥关键作用。硫掺杂硬碳的层间距离与纯硬碳相似,甚至有时更小。由于 C-S 键的键长(约  $1.78\text{ \AA}$ )比 C-C 键长(约  $1.53\text{ \AA}$ )增加约 16%,这可以使晶格间隙扩张,从而有利于离子的储存。硫掺杂还有助于提高碳材料的亲水性和导电性[21]。

田等人[22]首先对竹粉进行 KOH 活化处理,主要目的是扩大比表面积。然后在  $150^\circ\text{C}$  下进行水处理 12 小时。在  $700^\circ\text{C}$  下退火 2 小时后,用不同质量的硫粉进行硫化,最终得到 S-BC。他们发现,尽管



硫掺杂含量增加, 材料的比表面积变化并不显著。然而, 不同碳硫比制备的材料表面微观结构差异明显。随着硫含量的增加, 材料中硫原子的比例和氧含量都会增加。这种现象使得合成的 S-BC 材料表现出不同的电化学性能, 其性能提升主要归因于 C-S-K 键, 该键的 K 离子储存容量超过碳(KC<sub>8</sub>)。这种材料具有优良的化学性能, 在 50 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 经过 50 次循环后, S-BC<sup>-1</sup> 的最大比容量为 296.6 mAh·g<sup>-1</sup>。即使在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的高电流密度下, 300 次循环后的比容量仍保持在 203.8 mAh·g<sup>-1</sup>。S-BC 的优秀性能得益于 KOH 活化和适量硫掺杂的协同作用。

王等人[23]在麻芯上不断滴入硫磺溶液。然后在氩气中加热至 800℃, 最后得到 CHP/S。由于硫熔渗透, CHP/S 呈盘状结构(图 7)。由于温度的升高有利于离子的快速传输, 研究小组研究了 CHP/S 电极在不同温度下的速率能力。在 60℃下, 当电流密度为 30 mA·g<sup>-1</sup> 时, 电极的放电容量为 589 mAh·g<sup>-1</sup>。当电流密度为 2000 mA·g<sup>-1</sup> 时, 放电容量为 260 mAh·g<sup>-1</sup>。此外, 电极在 60℃时的优异速率性能远远超过 25℃ 时。

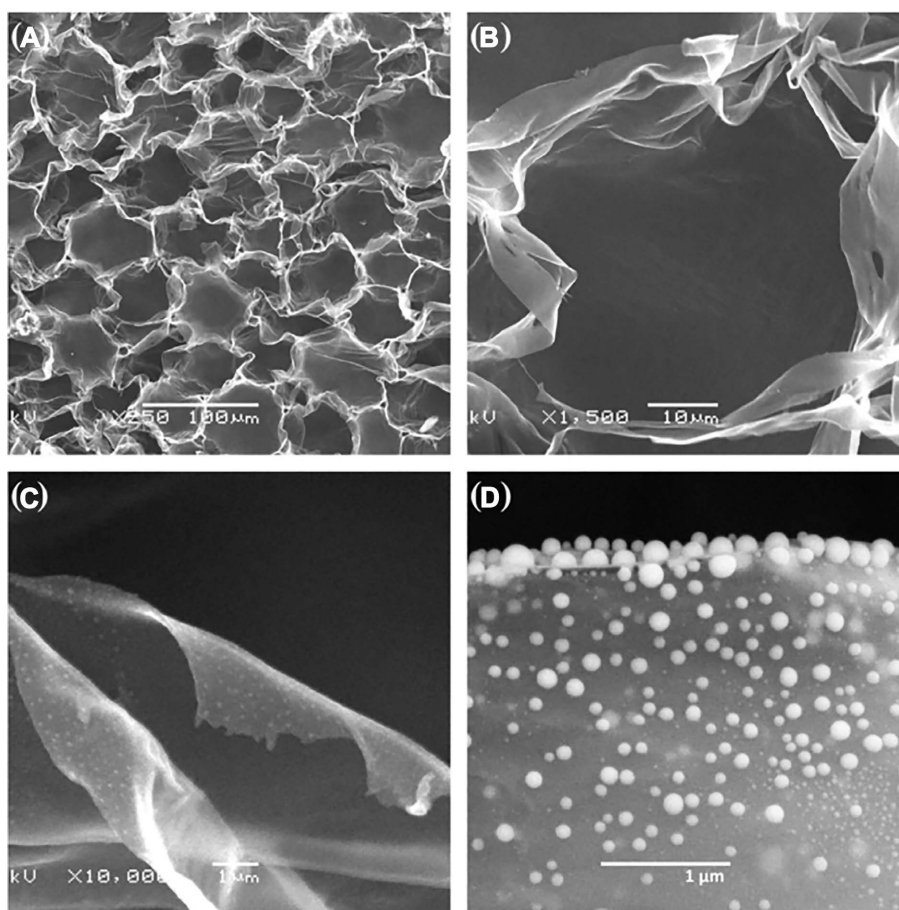


Figure 7. (A~D) SEM images of CHP/S at different magnifications [23]

图 7. (A~D) 不同放大倍率下 CHP/S 的 SEM 图像[23]

### 3.4. 其它原子掺杂碳材料

同样, Wang 等人[24]采用大麻秸秆作为前体, 合成了掺杂了三种不同氟化剂的生物质碳。其中, 聚四氟乙烯处理的生物质碳(PTFE-CHEMP)由于被含氟纳米管包裹, 其缺陷最多, 氟掺杂量最大, 孔径最佳。作为钾离子电池的负极材料, 此材料具有优异的电化学性能。在 200 mA·g<sup>-1</sup> 的电流密度下, 经过 500

次循环后, 仍能提供  $369.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的平均可逆容量。即使在  $2000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的大电流下, 此材料仍能提供  $229.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量。这是因为氟具有很强的电负性, 这不仅增加了层间距, 还降低了嵌入钾离子的能垒。虽然与纯生物质碳材料相比, 单原子掺杂的电化学性能有所提高, 但在提高比容量、初始库仑效率、速率性能及长周期稳定性等方面仍存在不足。研究发现, 多杂原子共掺杂的协同效应可以更有效地提高碳材料的钾离子储存性能。

为了更好地比较不同改性策略, 我们将各类碳基材料作为 PIBs 负极的电化学性能汇总在表 1 中。

**Table 1.** Comparison of different carbon-based anode materials for PIBs

**表 1.** PIBs 不同碳基负极材料的比较

| 实验方案  | 原材料   | 电流密度 | 循环圈数 | 电池性能( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Ref. |
|-------|-------|------|------|--|------|
| 一步碳烧法 | 木质素   | 300  | 100  | 200.0                                  | [9]  |
|       | 丝瓜    | 200  | 400  | 225.0                                  | [10] |
| 两步碳烧法 | 马铃薯   | 500  | 400  | 196.0                                  | [12] |
|       | 脱脂棉花  | 40   | 150  | 253.0                                  | [14] |
| 水热法   | 山茶花壳  | 100  | 100  | 237.6                                  | [6]  |
|       | 栗子壳   | 200  | 600  | 248.0                                  | [15] |
| N 掺杂碳 | 甘蔗渣   | 100  | 50   | 165.2                                  | [17] |
|       | 蚕丝    | 200  | 923  | 270.0                                  | [18] |
| P 掺杂碳 | 木质素   | 300  | 700  | 302.5                                  | [19] |
|       | 面粉    | 100  | 80   | 292.0                                  | [20] |
| S 掺杂碳 | 竹粉    | 50   | 50   | 296.6                                  | [22] |
|       | 麻芯    | 30   | 60   | 591.7                                  | [23] |
|       | 葡萄糖   | 50   | 100  | 317.7                                  | [24] |
| 其它掺杂  | 灵芝孢子粉 | 500  | 1500 | 251.2                                  | [16] |
|       | 尘菌    | 500  | 100  | 408.9                                  | [16] |
|       | 脱脂棉   | 2000 | 500  | 120.0                                  | [25] |

## 4. 结论

随着生物碳材料研究的深入, 众多生物质材料已被证实为优秀的储能材料候选者。这些材料作为钾离子电池的组成部分, 展示出了良好的电化学性能, 为新型环保材料的应用开启了新的领域。本文主要关注了原子掺杂生物质碳材料在钾离子电池负极材料应用的研究, 以及纯生物质碳材料的最新制备技术。

在生物质碳材料的开发中, 需要考虑以下几个核心问题: 首先, 生物质碳复合材料的生产过程相对简单, 且成本较合成材料低, 这是其主要优势。其次, 通过利用废弃资源, 可以大规模生产, 减少资源浪费, 使产品更接近商业化。再次, 为了实现环保, 应充分利用生物质碳材料的优点, 避免使用昂贵和/或危险的化学品, 推荐在温和的温度下进行碳化。最后, 关于初始库仑效率(ICE)的提高: 低 ICE 是由孔隙、官能团和层间距中不可逆的钾积累以及一定程度的电解质分解所导致的。通过化学预处理和减少添加剂的使用, 可以有效提升 ICE。未来的研究重点应放在寻找具有更高电化学性能的优质负极材料上。

## 参考文献

- [1] Li, J., Cai, Y., Wu, H., Yu, Z., Yan, X., Zhang, Q., Gao, T. Z., Liu, K., Jia, X. and Bao, Z. (2021) Polymers in Lithium-

- Ion and Lithium Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003239. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003239>
- [2] Liu, J., Xu, Z., Wu, M., Wang, Y. and Karim, Z. (2019) Capacity Contribution Induced by Pseudo-Capacitance Adsorption Mechanism of Anode Carbonaceous Materials Applied in Potassium-Ion Battery. *Frontiers in Chemistry*, **7**, Article 483521. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00640>
- [3] Yang, G., Wu, Y., Fu, Q., Zhao, H. and Lei, Y. (2022) Nanostructured Metal Selenides as Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, **6**, 2087-2112. <https://doi.org/10.1039/D2SE00067A>
- [4] Wan, H., Shen, X., Jiang, H., Zhang, C., Jiang, K., Chen, T., Shi, L., Dong, L., He, C. and Xu, Y. (2021) Biomass-Derived N/S Dual-Doped Porous Hard-Carbon as High-Capacity Anodes for Lithium/Sodium Ions Batteries. *Energy*, **231**, Article ID: 121102. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121102>
- [5] Kim, H., Jo, J., Choi, J., Voronina, N., Ahn, D., Jeon, T., Yashiro, H., Aniskevich, Y., Ragoisha, G. and Streltsov, E. (2021) Long Life Anode Material for Potassium Ion Batteries with High-Rate Potassium Storage. *Energy Storage Materials*, **40**, 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.012>
- [6] Chen, S., Tang, K., Song, F., Liu, Z., Zhang, N., Lan, S., Xie, X. and Wu, Z. (2022) Porous Hard Carbon Spheres Derived from Biomass for High-Performance Sodium/Potassium-Ion Batteries. *Nanotechnology*, **33**, Article ID: 055401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac317d>
- [7] Gao, Y., Wang Q., Ji, G., Li, A. and Niu, J. (2018) Doping Strategy, Properties and Application of Heteroatom-Doped Ordered Mesoporous Carbon. *RSC Advances*, **11**, 5361-5383. <https://doi.org/10.1039/D0RA08993A>
- [8] Wang, X., Jing, Y., De, X., Yong, X., Pan, C. and Ye, C. (2020) Bio-Derived Hierarchically Porous Heteroatoms Doped-Carbon as Anode for High Performance Potassium-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **871**, Article ID: 114272. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114272>
- [9] Wu, Z., Zou, J., Zhang, Y., Lin, X., Fry, D., Wang, L. and Liu, J. (2022) Lignin-Derived Hard Carbon Anode for Potassium-Ion Batteries: Interplay among Lignin Molecular Weight, Material Structures, and Storage Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, **427**, Article ID: 131547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131547>
- [10] Wu, Z., Huang, L., Zou, J., Chen, J. and Cheng, S. (2019) Loofah-Derived Carbon as an Anode Material for Potassium Ion and Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **306**, 446-453. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.165>
- [11] Lu, J.F., Kuai, H.X., Li, S.S., Lv, X.Y., Wen, Y.X. and Lei, F.H. (2022) Tuning the Structure and Electrochemical Performance of Pinecone-Derived Porous Carbon for Potassium-Ion Battery Anodes Using Molten ZnCl<sub>2</sub>. *Ionics*, **28**, 3799-3816. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04613-4>
- [12] Cao, W., Wang, E., Liu, J., Ge, Z., Yu, J., Yang, X. and Lu, H. (2019) Potato Derived Biomass Porous Carbon as Anode for Potassium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **293**, 364-370. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.036>
- [13] Prabakar, S.J.R., Han, S.C., Park, C., Bhairuba, I.A., Reece, M.J., Sohn, K.S. and Pyo, M. (2017) Spontaneous Formation of Interwoven Porous Channels in Hard-Wood-Based Hard-Carbon for High-Performance Anodes in Potassium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A2012-A2016. <https://doi.org/10.1149/2.1251709jes>
- [14] Liao, J., Tang, Z., Xiao, L., Ding, X., Hu, Q., Wen, Z. and Chen, C. (2018) Highly Disordered Hard Carbon Derived from Skimmed Cotton as a High-Performance Anode Material for Potassium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **396**, 533-541. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.073>
- [15] Pu, Q.Y., Zou, J.R., Wang, J.Y., *et al.* (2021) Systematic Study of Dynamic CO<sub>2</sub> Adsorption on Activated Carbons Derived from Different Biomass. *Journal of Alloys and Compounds*, **887**, Article ID: 161406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161406>
- [16] Yang, M., Kong, Q., Feng, W. and Yao, W. (2021) N/O Double-Doped Biomass Hard Carbon Material Realizes Fast and Stable Potassium Ion Storage. *Carbon*, **176**, 71-82. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.114>
- [17] Deng, Q., Liu, H., Zhou, Y., Luo, Z. and Yang, R. (2021) N-Doped Three-Dimensional Porous Carbon Materials Derived from Bagasse Biomass as an Anode Material for K-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **16**, Article ID: 115668. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115668>
- [18] Luo, H., Chen, M., Cao, J., Zhang, M. and Lu, B. (2020) Cocoon Silk-Derived, Hierarchically Porous Carbon as Anode for Highly Robust Potassium-Ion Hybrid Capacitors. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 113. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00454-w>
- [19] Alvin, S., Chandra, C. and Kim, J. (2019) Extended Plateau Capacity of Phosphorus-Doped Hard Carbon Used as an Anode in Na- and K-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **391**, Article ID: 123576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123576>
- [20] Liu, Y., Gong, Z. and Li, L. (2022) Flour Derived Porous Carbon as Anode for Highly Robust Potassium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, **10**, Article 1013929. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.1013929>
- [21] Ma, G., Ning, G. and Wei, Q. (2022) S-doped Carbon Materials: Synthesis, Properties and Applications. *Carbon*, **195**, 328-340. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.043>

- [22] Tian, S., Guan, D.C., Lu, J., *et al.* (2019) Synthesis of the Electrochemically Stable Sulfur-Doped Bamboo Charcoal as the Anode Material of Potassium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, **448**, Article ID: 227572. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227572>
- [23] Wang, P., Gong, Z., Wang, D., Hu, R., Ye, K., Gao, Y., Zhu, K., Yan, J., Wang, G. and Cao, D. (2021) Facile Fabrication of F-Doped Biomass Carbon as High-Performance Anode Material for Potassium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **389**, Article ID: 138799. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138799>
- [24] Zhang, Y., Li, L., Xiang, Y., Zou, G. and Ji, X. (2020) High Sulfur-Doped Hard Carbon with Advanced Potassium Storage Capacity via a Molten Salt Method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 30431-30437. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07616>
- [25] Xu, B.L., Qi, S.H., Li, F., Peng, X.X. and Cai, J.F. (2020) Cotton-Derived Oxygen/Sulfur Co-Doped Hard Carbon as Advanced Anode Material for Potassium-Ion Batteries. *Chinese Chemical Letters*, **31**, 217-222. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.10.009>