

# 生物质炭材料在金属锂负极中的应用

刘 奥, 刘铁峰, 袁华栋\*, 王 垚, 刘育京, 罗剑敏, 佺建威, 陶新永\*

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘 要:** 金属锂具有超高理论容量和最低还原电位, 被认为是高能量密度电池负极材料的“圣杯”。然而, 由于金属锂无宿主、锂枝晶不可控生长、固态电解质界面膜 (SEI 膜) 不稳定以及“死锂”累积等一系列问题, 严重制约着金属锂负极的实用化进程。生物质炭材料具有高机械强度、高导电性、高比表面积和良好的化学稳定性等特性, 是金属锂宿主材料的理想候选者之一。本文综述了近年来利用生物质炭材料构建金属锂沉积骨架的研究进展。通过讨论生物质炭材料的结构、孔隙大小、孔隙率及亲锂基团修饰等对抑制金属锂枝晶生长, 构筑循环稳定金属锂负极的影响, 总结生物质炭材料的合理设计和应用, 提出了生物质炭材料未来发展的趋势以及所面临的挑战。

**关键词:** 锂金属负极; 生物质炭材料; SEI 膜; 锂枝晶

**文章编号:** 1007-8827(2022)04-0658-17

**中图分类号:** TQ127.1<sup>†</sup>

**文献标识码:** A

## 1 引言

近年来, 全球能源危机和环境恶化促进了清洁和可持续能源的快速发展<sup>[1, 2]</sup>。锂离子二次电池 (LIBs) 具有能量密度高、安全性强、输出功率大、循环寿命长以及重量轻等优点, 已广泛应用于电动汽车和便携式电子设备<sup>[3-5]</sup>。然而, 以石墨为负极的传统锂离子电池经多年发展, 其能量密度已接近理论极限, 但仍无法满足高端存储设备对高能量密度电池的需求。发展先进负极材料已然成为构建下一代高比能二次电池的关键<sup>[6, 7]</sup>。

近年来, 金属锂作为锂电池负极材料引起了研究人员的广泛关注, 其具有极高的理论比容量 (3 860 mAh/g)、最低的负电位 (-3.04 V vs 标准氢电极) 和较低的重量密度 (0.534 g/cm<sup>3</sup>), 与单质硫或氧气等高容量正极材料匹配, 其理论能量密度可达到 2 600 Wh/kg。然而, 金属锂负极在实际应用过程中仍面临巨大挑战<sup>[8-12]</sup>, 金属锂的不可控沉积引起枝晶生长, 刺穿隔膜导致电池短路并引起热失控, 造成电池爆炸; 金属锂化学性质活泼, 在充放电过程中与电解液发生不可逆副反应, 形成不稳定的固态电解质界面膜 (SEI 膜); 在充放电过程中金属锂脱锂不均匀和不彻底容易形成大量与电极失去电接触的“死锂”, 这些“死锂”的产生和累积不仅会造成活性物质

大量流失和电池性能迅速衰减, 而且由于其尺寸较小和比表面积较大, 具有更高化学反应活性导致严重副反应, 给电池带来巨大安全隐患<sup>[13-20]</sup>。

为了实现锂金属负极的商业化应用, 研究人员提出了诸多有关锂金属负极的保护策略: (1) 设计三维 (3D) 亲锂骨架沉积锂金属, 诱导金属锂均匀沉积, 改变金属锂的沉积行为和微观形貌, 抑制金属锂充放电过程中的体积效应<sup>[21-27]</sup>; (2) 制备人工 SEI 膜和保护层, 弥补原 SEI 的不足, 保护金属锂负极, 抑制其与电解液的不可逆反应<sup>[28-32]</sup>; (3) 引入电解液添加剂, 优化 SEI 膜组分配置, 有利于形成稳定的 SEI 膜<sup>[33-35]</sup>; (4) 发展新型固态电解质。具有隔膜和电解液双重功能的固态电解质作为一层物理屏障, 在阻碍锂枝晶生长方面具有天然的优势<sup>[34, 36-38]</sup>。

生物质炭材料是生物质在限氧条件下热解制备的碳质材料, 在能源与环境领域中具有广泛的应用前景。生物质炭不仅具有较大的比表面积 (SSA)、丰富可调节的孔隙结构、良好的导电性、稳定的电化学性能<sup>[39]</sup>, 还可以通过自掺杂效应 (例如, 氧、氮、硫等元素), 增加碳质材料的导电性和额外的活性位点<sup>[9, 40]</sup>; 同时生物质原料来源丰富, 对环境友好, 易进行加工和结构设计 (图 1)。这些独特的天然优势使生物质炭材料成为锂金属沉积骨架理想的候选材料, 可以保护金

收稿日期: 2022-04-12; 修回日期: 2022-06-07

通讯作者: 袁华栋, 博士后. E-mail: hdyuan@zjut.edu.cn;

陶新永, 教授. E-mail: tao@zjut.edu.cn

作者简介: 刘 奥, 工学硕士. E-mail: 1633827493@qq.com

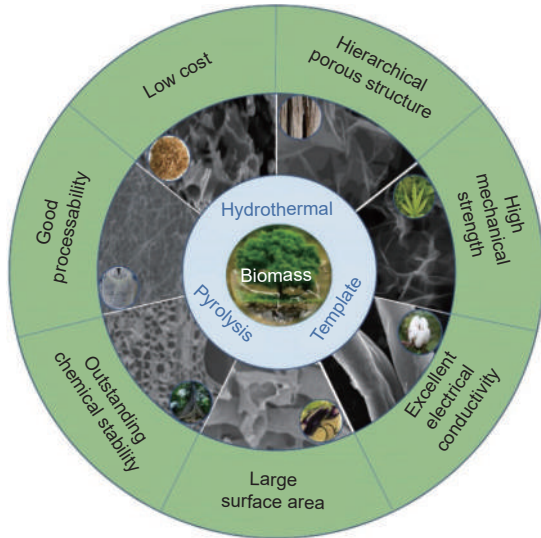


图1 生物质炭材料应用在金属锂负极的优势

Fig. 1 The advantages of biomass-derived carbon materials for Li metal anodes.

属锂负极免受电解液腐蚀,抑制电极体积变化,并提供理想的电子传输通道<sup>[41, 42]</sup>。此外,研究人员通过基团修饰,使生物质炭材料表界面功能化,对其亲锂性进行改善,诱导锂的均匀成核,避免锂枝晶的不可控生长,延长了锂金属负极的实际寿命以及提高了库伦效率<sup>[43]</sup>。

本综述从维度出发,重点介绍了生物质炭材料作为锂金属沉积骨架的研究进展。着重分析了生物质炭材料的微纳结构、孔隙率、比表面积等与锂金属沉积行为和电化学性能之间的关系,为合理设计和构筑生物质碳基锂金属负极提供指导。最后本文概述了生物质炭材料在金属锂负极应用中所面临的问题和挑战,并对生物质炭材料在锂金属负极中的应用前景进行了展望。

## 2 生物质炭作为金属锂沉积骨架

生物质炭材料具有高导电性、丰富的空隙结构、高比表面积(SSA)、表界面易于修饰及异质元素自掺杂等优势,表现出优异的储锂和固锂能力<sup>[44, 45]</sup>。一方面,生物质炭材料天然的多级多孔结构,有助于电解质渗透并缩短离子扩散距离<sup>[46, 47]</sup>。另一方面,常见的生物质前驱体中天然大分子富含O、N、S等元素,而生长在污泥中的生物质通常会富含Fe、Al等重金属元素。通过高温炭化过程会将O、N、S等非金属元素和Fe、Al等重金属元素掺杂进入炭材料,其含量一般

为0.75%~3.48%。此外,植物生物质中(例如竹子、稻壳)中富含硅元素,炭化后以掺杂或Si-C-O的形式存在,其含量较高,一般可以高达10%以上<sup>[48]</sup>。因此,在生物质热解过程中形成的大量空位、边缘和杂原子在内的缺陷,极大地增加了炭材料的导电率和丰富了材料的活性位点<sup>[49]</sup>。更重要的是,生物质材料可以从森林作物/残留物、农业作物/残留物、工业废物、生活废物和海洋废物中大量回收,不仅绿色环保,而且容易投入工业化生产。利用生物炭材料构建3D碳骨架保护金属锂负极是近些年的研究热点。

目前常用的生物质炭制备方法有热解炭化法、水热炭化法、微波辅助炭化法、离子热炭化法等<sup>[50-54]</sup>。(1)热解炭化是一种简单且可大规模制备生物质炭材料的方法,一般在惰性流动氛围下进行高温炭化,该方法可以保留生物质前驱体的原始结构,但在一定程度上会降低生物质炭材料结构和形貌的可加工性。而通过引入适用活化剂可以有效地解决这一问题,高效制备高比表面积、高孔隙率的生物质炭材料<sup>[55]</sup>。(2)水热炭化是在相对较低的温度下(一般为120~250℃),在加压水性环境中将生物质前驱体转化为含炭材料。相比之下,水热炭化是一种更高效、更可持续的方法,这是因为所有材料都限制在容器内,方便后期分离和回收副产品/废弃物。此外,由于高温/高压反应高度可控,水热炭化可能是设计和制备具有复杂层次结构生物质炭材料的更优选择。但是水热炭化制备的生物质炭材料炭化程度低,所得样品导电性差,需要后期深加工<sup>[56]</sup>。(3)微波辅助炭化法是通过被加热体内部偶极分子的高频往复运动,使分子间相互碰撞产生大量摩擦热量,继而使物料内外部同时快速均匀升温。微波加热具有操作简单、升温速率快、反应效率高、可选择性均匀加热等优点,适合大规模生产。微波炭化的不足在于物料的反应温度不能精确控制,且过量的微波辐射将损害健康<sup>[57]</sup>。(4)离子热炭化法(即离子液体的热解)也是制造具有高表面积和大孔体积的生物质衍生炭材料的重要方法。离子热炭化法是指以离子液体作为反应媒介用于材料合成。离子液体的阴阳离子能够与生物质形成氢键,从而快速、高效地溶解生物质,并表现出热稳定性好、不挥发、无蒸汽压和沸点高等优点。此外,通过改变

阴离子的尺寸可以精确地控制多孔炭材料的孔隙率,并且在离子热炭化中不需要模板或添加剂。但是,该方法也存在着制备过程复杂、成本高昂等缺陷,并不适合工业化生产<sup>[58]</sup>。

作为金属沉积的骨架材料,碳纤维、类层状石墨烯和炭粉等通常称为内部碳骨架<sup>[59,60]</sup>。这些碳骨架可以埋入锂金属中,调节内应力并保持锂金属负极的结构,同时在整个电极内提供良好的电子传输网络。相比之下,炭管、炭球和炭笼等被称为外部碳骨架<sup>[61,62]</sup>,因其具有较大的比表面积和多孔结构,可以容纳金属锂沉积,并减轻电极的体积变化。功能性炭复合材料由于其特定的表界面化学(例如杂原子掺杂、官能团修饰等)<sup>[32,63]</sup>,可以增强金属锂和功能原子/基团之间的相互作用,促进稳定 SEI 的形成,非活性 Li 的再活化,诱导金属锂的均匀沉积。因此,合理利用不同维度的生物质炭材料构建金属锂沉积骨架,在金属锂负极保护方面具有重要意义。

### 2.1 一维生物质炭材料构建金属锂沉积骨架

自然界中,具有纤维结构的生物质原材料十分丰富,如亚麻<sup>[64]</sup>、苧麻<sup>[65]</sup>、茎皮<sup>[66]</sup>、莲子菜<sup>[67]</sup>和细菌纤维素<sup>[68-71]</sup>等。这些材料含有丰富的纤维素和木质素,炭化后呈现出丰富的孔隙结构、良好的力学性能、高表面积以及优异的化学稳定性,是沉积金属锂的理想骨架材料。纤维结构的生物质炭材料一般具备以下优点:(1)良好的柔韧性和高抗拉强度(2~3 GPa 的抗拉强度),使其成为高强度的自支撑电极材料;(2)表面丰富的反应性羟基基团能与高活性材料复合形成 1D 复合电极材料;(3)1D 材料高纵横比可组装成相互连接的三维网络膜或衬底,不仅可以提供充足的锂沉积空间也有利于电子的快速传输。目前,制备 1D 生物质炭材料的主要方法有水热炭化—活化法、一步炭化—活化法、热解炭化法以及模板法等。研究表明,生物质前驱体和热解方式的不同(包括炭化温度,升温速率和催化活化改性等步骤)都会严重影响 1D 生物炭材料的结构以及材料的电化学性能。

细菌纤维素(BC)是一种具有织态互联结构的天然纳米纤维材料,具有高的机械可调性、大的拉伸强度和独特的纤维结构,被认为是制备微米纤维复合材料的理想前驱体。BC 不仅价格低廉,且储量丰富可再生,炭化后可以获得优质

的导电碳骨架。张云博等<sup>[72]</sup>以 BC 为前驱体,通过冷冻干燥和高温热解炭化,成功制备具有连通网络的轻质 3D 碳骨架(图 2a-c)。通过炭化 BC 制备的 3D 炭材料由超细纳米纤维组成,多孔的网络结构使得 3D 炭材料具有优异的机械稳定性,利于电子的快速传输。良好力学性能、高导电性及超高比表面积的 3D 多孔骨架可有效降低局部电流密度和增加含氧官能团位点,促进金属锂均匀成核,抑制锂枝晶生长。制备的 3D 碳骨架材料与 3 mAh/cm<sup>2</sup> 锂金属复合获得的复合锂金属负极,其面密度仅为 0.32 mg/cm<sup>2</sup>,质量占比仅为 28.8%。电化学测试结果表明,在 3 mA/cm<sup>2</sup> 的高电流密度下,沉积 4 mAh/cm<sup>2</sup> 金属锂,其复合锂金属负极的稳定循环超过 150 次,并且与 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub> 匹配组装的全电池也表现出良好的电化学性能。

除了利用生物质本身的结构特点外,越来越多的研究者开始研究热解方式(包括炭化温度,升温速率和活化改性等)对生物质碳骨架性能的影响。生物质材料通常由多糖、蛋白质、核酸、脂类等有机高分子物质组成。在高温热解或炭化过程中,大部分大分子将分解为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>,从材料中逸出形成孔隙。通过添加一些活化剂,还可以获得具有特殊孔隙结构的生物质炭材料<sup>[39]</sup>。唐谊平课题组<sup>[73]</sup>通过改变脱脂棉和 KOH 的质量比,研究化学活化法对以脱脂棉为炭源制备的生物质多孔炭(HPC)的影响,研究结果表明微孔表面积和孔体积取决于 KOH 的用量和热处理温度(图 2d-e)。如表 1 所示,在不使用活化剂的条件下,生物质炭材料的比表面积和空隙体积会随着炭化温度的提高而变大。但这种提升是有限的。只有当引入活化剂(例如 KOH 和尿素)后,生物质炭材料的比表面积和空隙体积才能得到较大提升。尤其是用 KOH 作为活化剂,在 800 °C 的炭化温度下,其比表面积和孔隙率可高达 1 436 m<sup>2</sup>/g 和 0.697 m<sup>3</sup>/g<sup>[74]</sup>。随后,通过化学修饰获得 ZnO 修饰的 3D 生物质多孔炭(ZnO@HPC),应用于锂金属负极。ZnO@HPC 复合材料不仅可以在充放电过程中降低局部电流密度,承受 Li 沉积/剥离过程中剧烈的体积变化,而且表面修饰的 ZnO 纳米颗粒可以诱导金属锂均匀形核,实现 Li 均匀沉积,进一步抑制锂枝晶的生长。ZnO@HPC/Li 负极在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下可

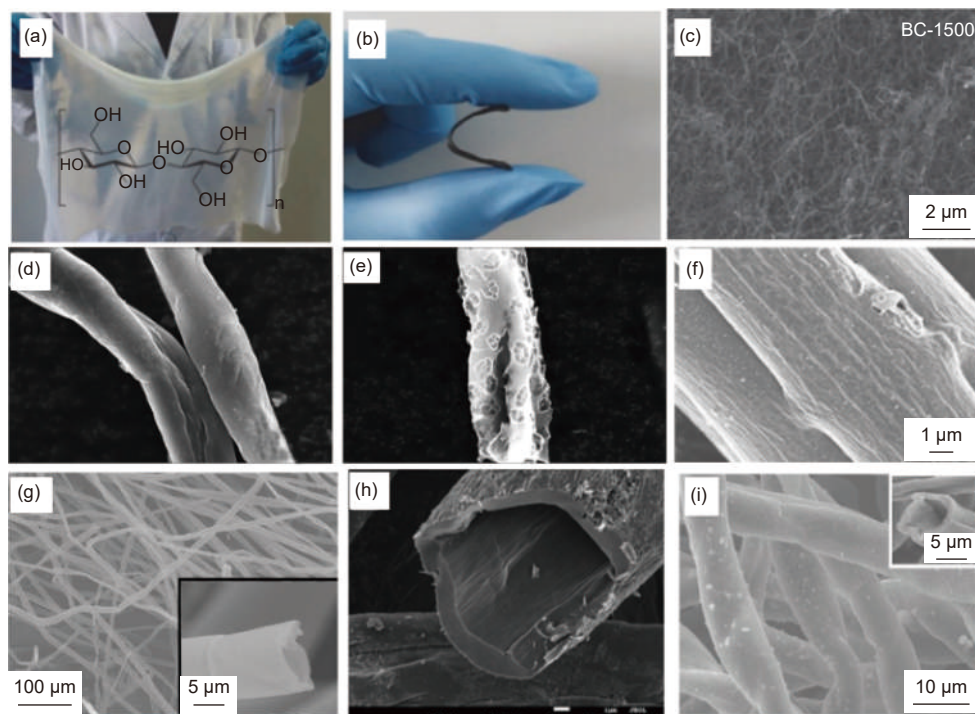


图 2 (a)原始 BC 膜的数字图像<sup>[72]</sup>; (b)炭化 BC 膜的数字图像<sup>[72]</sup>; (c)样品 BC-1500 的 TEM 图像<sup>[72]</sup>; (d)棉花的 SEM 图<sup>[73]</sup>; (e)1 : 0.5 棉碱质量比下活化后样品的 SEM 图<sup>[73]</sup>; (f)蒲公英的 SEM 图<sup>[79]</sup>; (g)柳絮的 SEM 图<sup>[80]</sup>; (h)棉花的 SEM 图<sup>[74]</sup>; (i)木棉的 SEM 图<sup>[75]</sup>

Fig. 2 (a) The digital image of a pristine BC film<sup>[72]</sup>; (b) The digital image of a soft carbonized BC film<sup>[72]</sup>; (c) TEM image of BC-1500<sup>[72]</sup>; (d) SEM image of original morphology before activation<sup>[73]</sup>; (e) SEM image of sample morphology after activation under the cotton-alkali mass ratios of 1 : 0.5<sup>[73]</sup>; (f) SEM image of dandelion<sup>[79]</sup>; (g) SEM image of the morphology of catkin<sup>[80]</sup>; (h) SEM image of cotton<sup>[74]</sup>; (i) SEM image of kapok<sup>[75]</sup>. Reprinted with permission.

表 1 活化剂和炭化温度对生物质炭材料比表面积和孔结构的影响

Table 1 The effects of activator and carbonization temperature on specific surface area and pore structure of biomass-derived carbon materials.

Raw material	Active agent	Carbonization temperature	Mass ratio of cotton and active agent	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Pore volume(m <sup>3</sup> /g)	Reference
Cotton	KOH	700	1:0.5	354.2	0.139	[73]
Cotton	KOH	700	1:1	715.5	0.280	[73]
Cotton	KOH	700	1:2	401.3	/	[73]
Cotton	KOH	700	1:0	23.1	/	[73]
Cotton	/	600	/	314	0.188	[74]
Cotton	/	800	/	401	0.268	[74]
Cotton	KOH	600	/	1281	0.477	[74]
Cotton	KOH	800	/	1436	0.697	[74]
Cotton	Urea	600	/	387	0.194	[74]
Cotton	Urea	800	/	452	0.219	[74]
Cotton	KOH/Urea	600	/	1087	0.514	[74]
Cotton	KOH/Urea	800	/	1077	0.532	[74]

稳定循环 500 h 以上, 库伦效率保持在 94.5%。结果表明, 化学活化法是提升炭材料孔隙率最好的办法之一, 通过改变活化剂用量、反应温度与反应时间等条件调节生物质炭材料的孔隙结构与孔隙率, 从而构建具有高比表面积和优异力学强度的 3D 骨架。

与纤维状炭材料相比, 管状炭材料不仅可以

提供有效的电子传输途径, 而且可以在充放电过程中形成缓冲空间, 抑制金属锂的体积效应。此外, 管状炭材料比纳米纤维具有更高的比表面积, 可以提供更多的活性位点。其中具有管状结构生物质前驱体, 如木棉<sup>[75]</sup>、棉花<sup>[76, 77]</sup>、蒲公英<sup>[78, 79]</sup>、柳絮<sup>[80-82]</sup>, 经炭化和化学活化后, 这些材料仍可以保留中空多孔结构(图 2f-i), 是构建

3D 导电骨架的优秀候选者。长度为几毫米的管状炭材料可提供超长的电子通道,而 KOH/NaOH 活化可在纤维壁上形成的大量纳米孔,实现跨壁间的快速电子传输。

棉纤维因其中空度高(86%以上)、力学性能优异、成本低且易于获得,是优质碳骨架材料的候选者。2014年,申文忠等<sup>[74]</sup>首次以棉花为前驱体成功制备结构中空且富含含氧基团的多孔碳纤维(图 3f)。研究人员利用 KOH/尿素溶液浸渍棉花,然后在较低温度条件下炭化,炭化过程中尿素的分解可以成功将含氮基团修饰到碳基体

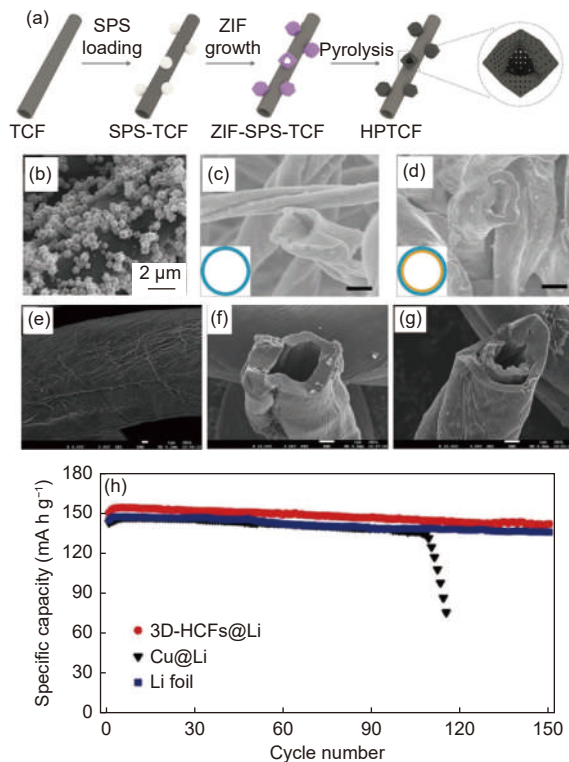


图 3 (a)HPTCF 制备示意图<sup>[83]</sup>; (b)HPTCF 的 SEM 图像<sup>[83]</sup>; (c)原始 3D-HCF 的横截面的 SEM 图像<sup>[75]</sup>; (d)电镀 1 mAh/cm<sup>2</sup> 金属锂横截面的 SEM 图像; 标尺为 50 μm<sup>[75]</sup>; (e)用 KOH/尿素溶液浸渍样品的 SEM 图像<sup>[74]</sup>; (f)KOH/尿素溶液浸渍样品在 600 °C 炭化后的 SEM 图像<sup>[74]</sup>; (g)KOH/尿素溶液浸渍样品在 800 °C 炭化后的 SEM 照片<sup>[74]</sup>; (h)以 LiFePO<sub>4</sub> 为正极, HCFs@Li (Cu@Li 或 Li 箔) 为负极的全电池循环性能<sup>[75]</sup>

Fig. 3 (a) The schematic diagram of HPTCF preparation<sup>[83]</sup>; (b) SEM image of HPTCF;<sup>[83]</sup> (c) SEM image of the pristine 3D-HCFs<sup>[75]</sup>; (d) SEM image after plating Li into the 3D-HCFs at 1 mAh / cm<sup>2</sup>; Scale bars, 50 μm<sup>[75]</sup>; (e) SEM image of samples impregnated with KOH/urea solution<sup>[74]</sup>; (f) SEM image of samples impregnated with KOH/urea solution carbonized at 600 °C<sup>[74]</sup>; (g) SEM image of samples impregnated with KOH/urea solution carbonized at 800 °C<sup>[74]</sup>; (h) Cycling performance of the full cells with LiFePO<sub>4</sub> as the cathode and 3D-HCFs@Li (Cu@Li, or Li foil) as the anode at 0.2 C<sup>[75]</sup>. Reprinted with permission.

表界面,而 KOH 可以在炭化过程中腐蚀材料,引入多孔结构,增加碳纤维的孔隙率和表面积。KOH 改性的炭材料具有微孔结构,孔径分布在 0.7 ~ 2.0 nm。同时,温度对炭材料的比表面积和孔隙大小也会产生影响,研究发现炭化温度越高,比表面积和孔隙体积越大(图 3f-h);当炭化温度达到 800 °C 时,表面积和孔隙体积高达 1 436 m<sup>2</sup>/g 和 0.697 cm<sup>3</sup>/g。3D 中空碳纤维已经被研究人员证实可以改善金属锂的沉积行为。刘林等<sup>[75]</sup>采用热解炭化法,将商用棉花在氩气氛围中高温炭化。炭化后所得样品 3D-HCFs 具有出色的柔韧性和机械耐久性,微观上保留了相互连接的中空管状网络结构(图 3c)。中空碳纤维的比表面积为 140.1 m<sup>2</sup>/g,孔径范围为 0.6 ~ 2.5 nm。实验证明 3D-HCFs 的空心结构为金属锂沉积和体积变化提供了足够的空间,理论上能够达到 37.7 mAh/cm<sup>2</sup> 的高面积容量。另一方面,沉积的金属锂被限制在纤维网络之间的孔隙处和中空管状纤维内部,在空间上限制锂的沉积行为并降低局部电流密度。如图 3c-d 所示,随着 Li 沉积面积容量的增加,管状纤维的壁厚逐渐增加,内径逐渐减小。在 0.5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 2 mAh/cm<sup>2</sup> 的限制容量下,3D-HCF/Li 复合负极表现出较高的库仑效率(超过 350 次循环时为 99.5%)。与 LiFePO<sub>4</sub> 正极组装的全电池也显示出稳定的循环性能(图 3h)。

利用异质原子掺杂能够有效地提升炭材料的比表面积、导电性和诱导金属锂均匀成核。朱永春团队<sup>[83]</sup>合成了一种 Co、N 共掺杂的空心多面体炭材料,将空心炭多面体和管状炭织物(HPTCF)复合作为金属锂沉积的自支撑骨架(图 3a)。利用商业棉织物直接热解得到的管状碳纤维织物(TCF)具有高长径比,内径为几微米,管壁厚度约为 1 μm,并以螺旋方式缠绕在一起,表现出优异的力学性能。大量中空的多面体 ZIF 材料均匀地修饰在 HPTCF 表面,赋予 HPTCF 较高的孔隙率,且增强了材料表面的亲锂性,提高了电极的导电性(图 3b)。作为金属锂沉积骨架,3D 导电 HPTCF 骨架有利于电荷的传导、降低局部电子/离子通量、缓冲体积变化和诱导金属锂均匀成核,实现高度可逆的锂剥离/电镀,并有效抑制枝晶的生长。

## 2.2 二维生物质炭材料构建金属锂沉积骨架

2D 生物质炭材料, 是以木材、工业废弃物以及植物纤维等生物质为原料, 在惰性气氛中高温煅烧得到具有层状、片状或条带状结构的 2D 材料<sup>[84]</sup>。和其他诸如天然石墨、石墨化纤维和活性炭电极材料相比, 其优点可概括为以下几方面<sup>[85-87]</sup>: (1) 2D 生物质炭材料具有相互连结的分层多孔结构, 微孔利用率高, 大而开放的平面结构完全暴露了 2D 碳纳米片两侧的表面原子, 提供了丰富的电化学活性位点, 降低了电极-电解质界面阻抗; (2) 具有良好的化学稳定性、高导电性及良好的离子传输能力; (3) 良好的吸脱附性能, 2D 生物质炭材料具有高比表面积, 有利于电解质的渗透, 也为锂离子的快速嵌入和脱嵌提供了有效途径; (4) 良好的力学性能。

研究人员利用可再生的生物质材料(如淀粉<sup>[88, 89]</sup>、麦秸<sup>[90, 91]</sup>、大麻<sup>[92]</sup>、椰子壳<sup>[93]</sup>、西柚皮<sup>[94]</sup>等)作为炭源, 通过高温热解炭化、水热炭

化、活化等工艺步骤成功制备了 2D 类石墨烯纳米炭片材料(图 4a-d)。王等<sup>[92]</sup>以大麻纤维素为前驱体, 通过水热与 KOH 活化法制备纳米炭片。由于麦草和大麻韧皮纤维是由纤维素、半纤维素和木质素组成的多层结构, 大部分半纤维素和部分木质素可以转化为可溶性有机化合物, 而结晶纤维素通过水热处理部分炭化。在随后的活化过程中, KOH 溶体渗透到超细纤维之间的松散连接处, 形成分离层, 并产生大量微孔和中孔结构(图 4e)。

杂原子掺杂是调整纳米炭材料表面化学特性、降低成核过电位的一种有效策略。掺杂改性包括金属元素掺杂和非金属元素掺杂, 可引入 Fe、Ag、N、F、O、S、P 等元素<sup>[95-98]</sup>, 这些掺杂元素可作为电子供体, 改变材料的嵌锂行为, 改善生物质炭材料对金属锂的浸润性, 诱导 Li 均匀成核和生长。张强教授课题组<sup>[89]</sup>采用生物基糊化

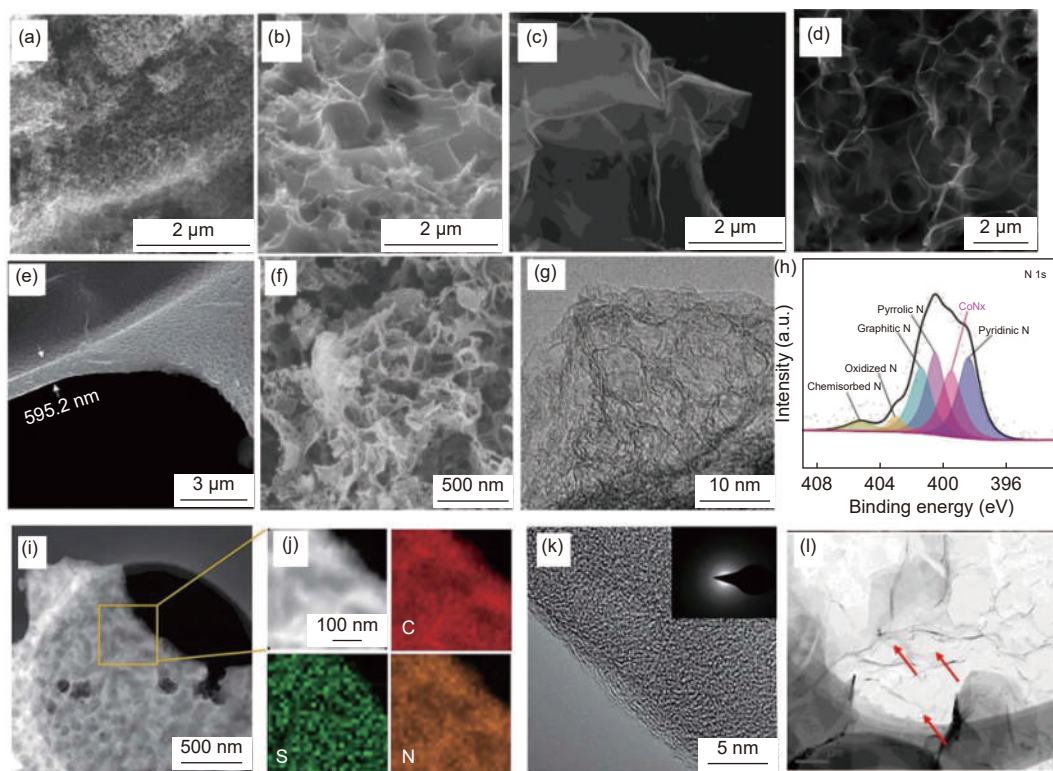


图 4 (a) 淀粉制生物质炭的 SEM 图<sup>[88]</sup>; (b) 黄麻制生物质炭的 SEM 图<sup>[88]</sup>; (c) 麦秸制生物质炭的 SEM 图<sup>[90]</sup>; (d) 大麻纤维素制生物质炭的 SEM 图<sup>[92]</sup>; (e) SNC 的 SEM 图<sup>[5]</sup>; (f) CoNC 材料的 SEM 图<sup>[89]</sup>; (g) CoNC 材料的 HRTEM 图<sup>[89]</sup>; (h) CoNC 材料 N 1s 的 XPS 光谱图<sup>[89]</sup>; (i) SNC 的 STEM 图<sup>[5]</sup>; (j) SNC 的元素分析图<sup>[5]</sup>; (k) SNC 的 TEM 图像(插图显示 SAED 模式)<sup>[5]</sup>; (l) 麦秸制生物质炭的 TEM 照片<sup>[90]</sup>

Fig. 4 (a) SEM image of starch-based biomass carbon<sup>[88]</sup>; (b) SEM image of jute-based biomass carbon<sup>[88]</sup>; (c) SEM image of wheat straw-based biomass carbon<sup>[90]</sup>; (d) SEM image of hemp cellulose-based biomass carbon<sup>[92]</sup>; (e) SEM image of SNC<sup>[5]</sup>; (f) SEM image of CoNC<sup>[89]</sup>; (g) HRTEM image of CoNC<sup>[89]</sup>; (h) XPS spectrum of N 1s of CoNC<sup>[89]</sup>; (i) SEM image of SNC<sup>[5]</sup>; (j) elemental map of SNC<sup>[5]</sup>; (k) TEM image of SNC (inset shows SAED mode)<sup>[5]</sup>; (l) TEM image of wheat straw-based biomass carbon<sup>[90]</sup>. Reprinted with permission.

支链淀粉作为炭源,通过高温炭化,成功制备了  $\text{CoN}_x$  修饰的分层多孔生物质炭作为金属锂沉积骨架(图 4f)。如图 4g 所示,制备的类石墨烯片状炭材料具有纳米尺寸的孔结构,范围从几纳米到几十纳米。该结构有利于锂离子在重复的电镀/剥离过程中快速扩散,提高循环性能。此外,Co 与 N 的协同作用,能够调节炭骨架材料局域位置的电子分布,实现对锂离子的吸附,降低金属锂的形核过电势,从而促进金属锂均匀形核(图 4h)。通过扫描和透射电子显微镜表征发现,金属锂在  $\text{CoN}_x$  掺杂的生物质炭材料表面的形核更加均匀,沉积形貌更加平整,无枝晶出现,并表现出优异的电化学循环性能。当锂沉积容量为  $2.0 \text{ mAh/cm}^2$ , 电流密度为 2.0、5.0、10.0  $\text{mA/cm}^2$  时,金属锂电极库伦效率可分别达到 99.2%(约 400 圈)、99.2%(约 350 圈)、98.2%(约 200 圈)。当匹配磷酸铁锂正极材料制备全电池时,依然可以获得 340 圈(1.0 C)的循环寿命(普通锂片:240 圈)。该工作提出的 Co/N 双掺杂策略能够有效调控生物质炭材料表面的局域电子结构,实现对金属锂沉积行为的调控。

陶新永教授团队<sup>[5]</sup>以壳聚糖和明胶为前驱体,成功制备硫/氮共掺杂多孔碳纳米片(SNC),作为锂金属沉积的骨架材料(图 4i-k)。通过第一性原理计算发现, Li-s 和 S-p/N-p 轨道杂化程度越高, Li 的吸附能力越强。结果表明, S、N 共掺杂具有协同效应,掺杂得到的 SNC 材料和 Li 锂离子之间具有较强的结合能和较短的键长,有利于抑制 Li 枝晶生长,达到 Li 均匀沉积的效果。此外,由于 SNC 的高比表面积, SNC 还可以为 Li 沉积提供充足的空间并有效地降低局部电流密度(图 4e)。在半电池中,基于 SNC 的金属锂负极表现出更低的形核过电位、更长的循环寿命、更优异的循环稳定性和更高的库仑效率。匹配  $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料制备的全电池也展现出优异的循环稳定性。

### 2.3 三维生物质炭材料构建金属锂沉积骨架

随着纳米材料制备技术的发展,利用具有微纳米孔隙结构的炭材料构筑 3D 金属锂沉积骨架是一种极具应用前景的策略<sup>[99-101]</sup>。随着维度的增加, 3D 结构可以最大程度地使材料的表界面

暴露在电解液中,扩大有效比表面积,提高锂负载量,降低局部电流密度;同时轻质生物质炭材料可以提高电池的能量密度,并且多孔结构也可以缓冲金属锂负极循环过程中的体积变化,是作为金属锂负极骨架的理想材料。合适的 3D 骨架结构与亲锂位点的引入对锂金属沉积骨架材料性能的提高起着关键的作用<sup>[102]</sup>。

目前,研究人员通过活化法和热解法,以银杏叶<sup>[103]</sup>、棉秆<sup>[104]</sup>、松针<sup>[105]</sup>、相思胶<sup>[106]</sup>、柚皮<sup>[107]</sup>、爆米花<sup>[108]</sup>、玉米秆<sup>[109]</sup>、核桃壳<sup>[110]</sup>等为碳源,成功制备了具有丰富微孔结构的生物质炭材料。具有丰富开放和细长微孔结构的 3D 生物质炭材料是沉积锂金属骨架的良好选择。天然木材具有沿生长方向排列的通道结构,用于输送水、离子和其他营养物质。高温炭化后的木材保留了原始的 3D 孔道结构,而这些开放、细长且整齐排列的通道结构可以很好地容纳沉积的金属锂,降低局部电流密度,实现均匀的锂离子通量。而且木材作为一种主要成份为纤维素的生物质,炭化后制备的电极具有优异的力学强度和稳定性,能有效适应锂沉积、剥离过程中的体积膨胀,避免机械应力导致的结构坍塌。目前,很多研究人员利用炭化木材作为锂金属沉积的骨架材料<sup>[83, 111]</sup>。张莹等<sup>[112]</sup>报道了一种采用炭化木材(C-wood)作为锂金属沉积的骨架,制备了具有低弯曲度和通道导向的锂金属负极(图 4e-f)。木材原本直通的孔道结构在高温热解炭化后被完美的保留下来。在锂沉积过程中,这种骨架结构可促进锂离子束流的均匀传输,降低局部电流密度,实现锂的均匀形核与生长,有效缓解电镀/剥离过程中较大的体积变化。此外,考虑到炭材料对锂的亲合度问题,将高度亲锂的氧化锌纳米颗粒修饰到炭化后木材的天然孔道中,改善炭骨架和锂之间的浸润性。基于 ZnO 修饰的 C-wood 骨架材料开发的锂金属负极,展现出较低过电位(3  $\text{mA/cm}^2$  时为 90 mV)和较长的循环寿命(超过 225 圈),表现出良好的应用前景。

崔屹课题组<sup>[113]</sup>将经冷冻干燥的茄子切片直接热解炭化,制备成沉积金属锂的骨架材料(图 4a-d)。炭化茄子(EP)具有高的比表面积(1 174.2  $\text{m}^2/\text{g}$ )以及分级多孔结构,可以容纳大量

金属锂的沉积, 并且抑制循环过程中金属锂的体积变化; 另一方面, 修饰在复合金属锂负极外表面的 LiF 涂层可以促进锂在界面的扩散, 抑制锂枝晶生长, 改善了半电池和全电池的电化学性能。制备的 EP-LiF 复合电极具有极高的比容量 (3 461 mAh/g), 是锂金属理论容量的 90%; 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 1 mAh/cm<sup>2</sup> 的限制容量下, 复合负极组装的锂对称电池可以稳定地循环 500 h; 在 1 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度和 3 mAh/cm<sup>2</sup> 的限制容量下, 复合负极组装的锂对称电池可以稳定循环 200 h; 在 2.2 mAh/cm<sup>2</sup> 的容量下, 库仑效率可高达 99.1%。

由于银纳米粒子的亲锂性, 可作为诱导金属锂沉积的种子, 帮助金属锂在碳骨架材料的孔道中均匀沉积, 抑制锂枝晶生长。Song 等<sup>[111]</sup> 将银纳米粒子负载在炭化后得到的 3D 木材孔道中, 然后利用电化学沉积足量的金属锂, 成功制备了一种在长时间电池循环过程中不产生锂枝晶的复合金属锂负极(图 5g)。该复合电极利用了天然木材所保留的结构完整且排列整齐的孔道作为骨架, 有着足够的空间供锂沉积, 减小循环过程中锂负极的体积变化。同时, 银纳米粒子作为诱导锂沉积的种子, 帮助锂在碳骨架的孔道之中均匀沉积, 抑制锂枝晶的形成。半电池测试及全电池测试结果表明, 负载银的复合锂金属负极展现出优异的电化学性能。半电池测试中, 在电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup> 及 3 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下, 循环寿命长达 450 h 和 300 h 以上。同时与磷酸铁锂匹配的全电池也能稳定循环 200 圈。

由于贵金属价格昂贵, 科研人员开始研究以过渡金属、金属氧化物等作为亲锂基团对生物质碳骨架进行改性。陶新永教授课题组<sup>[114]</sup> 报道了一种金属氧化物纳米颗粒修饰的 3D 多孔木材衍生碳骨架材料。采用巴沙木制备的高比表面积多孔炭材料(WC)作为锂沉积骨架, 并引入金属氧化物纳米颗粒作为亲锂基团, 诱导锂金属的均匀成核和生长(图 6a)。如图 6b 所示, 锂金属可以均匀地沉积在金属氧化物修饰的木材衍生炭材料的孔道中。研究表明, 金属锂优先在金属氧化物纳米颗粒周围形成的台阶处形核, 并调控随后的锂金属沉积行为, 实现无枝晶沉积。基于金属氧化物修饰的木材衍生炭材料制备的锂金属

负极具有较低过电位、更稳定的剥离/电镀行为以及更好的循环性能。改性后的金属锂负极能够在 15 mA/cm<sup>2</sup> 的超高电流密度下工作, 库仑效率约为 96%。许多传统设计中, 亲锂纳米晶种(如 ZnO、SiO<sub>2</sub>、Ag 和 Au 等)主要通过形成导电合金来优化锂金属负极<sup>[100, 101, 111]</sup>, 从而控制锂沉积。相比之下, 引入金属氧化物纳米颗粒以增加纳米级台阶面积首次被证实了可以用来指导锂的可控沉积<sup>[114]</sup>。因此, 将具有良好导电性的 3D 多孔生物炭材料与过渡金属氧化物结合作为金属锂负极骨架是行之有效的解决策略。

此外, 陶新永教授课题组<sup>[100]</sup> 以竹子作为炭源制备了新型 3D 分层多孔碳(HPC)。由于竹子具有独特的 3D 微纹理结构, 经过热解炭化后更是具备多层次和丰富的孔结构(图 6c)。此外, 为了改善碳骨架的亲锂性, 采用化学沉淀法, 将亲锂 ZnO 量子点沉积到 3D@HPC 中, 制备了一种具有良好电化学性能的亲锂性 3D 骨架(ZnO@HPC)。该骨架材料具备丰富的大孔(~0.9 μm)和中孔(~32 nm)结构, 能够为锂沉积提供足够的空间。研究证实 ZnO@HPC 材料的内部孔隙可容纳的锂金属容量高达 131 mAh/cm<sup>2</sup>。HPC 的比表面积约为 958 m<sup>2</sup>/g, 能够有效降低局部电流密度, 调节锂离子的空间分布浓度。亲锂性 ZnO 的存在使得锂优先在多孔碳质骨架内部沉积, 抑制锂枝晶的生长。因此, 该 3D 骨架既具有物理限域作用, 可以缓解循环过程中金属锂的体积膨胀。同时, 亲锂性的纳米颗粒可以提供更多的形核位点来诱导金属锂的均匀沉积。

除竹子和木材外, 稻壳作为一种常见的农业废弃物, 具有天然多孔通道和丰富的 SiO<sub>2</sub> 组分, 可用于制备负载锂金属的多功能骨架。陶新永教授课题组<sup>[101]</sup> 利用稻壳为碳源制备了一种多功能炭材料, 作为金属锂沉积骨架(图 6d)。在惰性气氛下对稻壳进行直接热解炭化, 得到由 SiO<sub>2</sub> 修饰的碳骨架材料。随后通过 HF 刻蚀以调整 SiO<sub>2</sub> 的含量, 同时在炭材料的表界面富集了含氟基团。实践证明, 表面功能化的谷壳衍生炭材料可以有效地实现锂金属的可控沉积, 抑制 Li 枝晶生长。含氟基团有利于形成良好的 SEI 组分, SiO<sub>2</sub> 修饰的多孔结构可以控制 Li 的沉积行为, 降低成核过电位。电化学性能表明, 半电池的库仑效率和循环稳定性都得到了极大地提高。

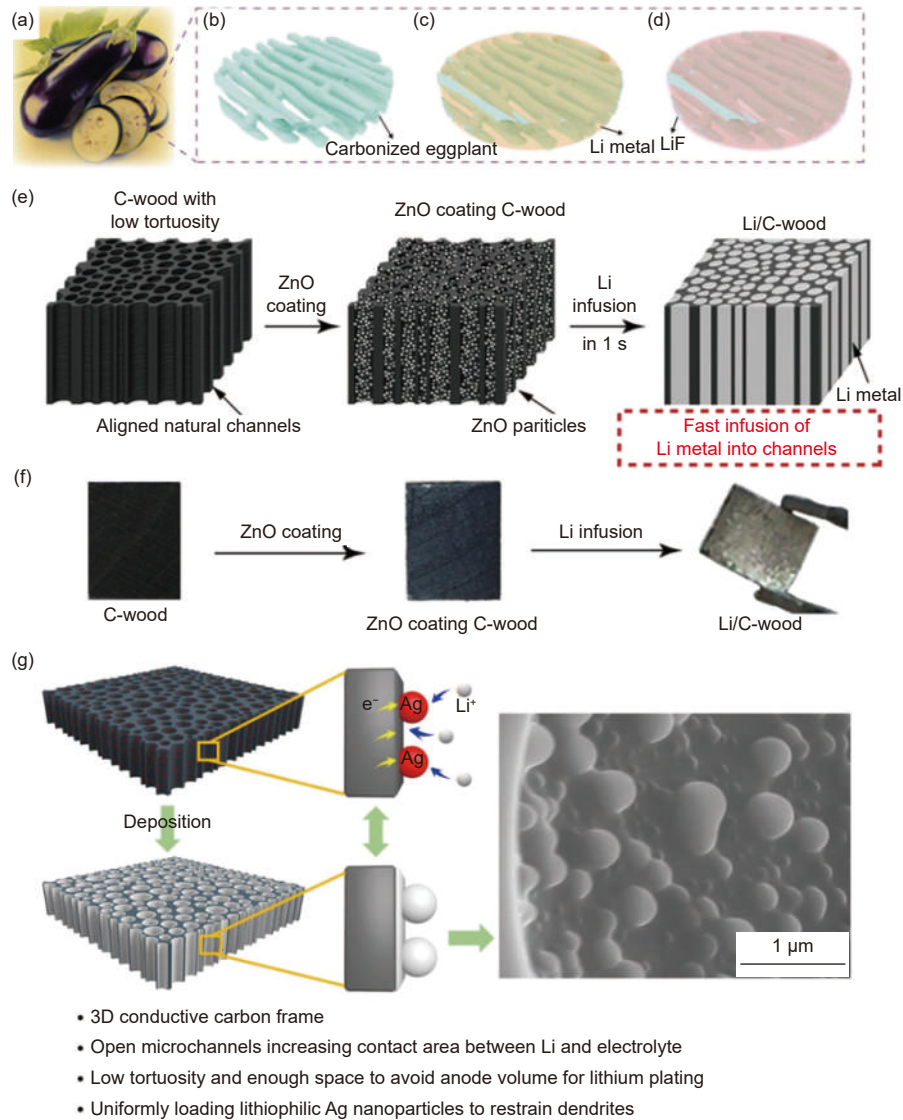


图 5 (a) 茄子及其横截面形貌的数字图像<sup>[113]</sup>; (b) 具有互连通道状结构的 EP 示意图<sup>[113]</sup>; (c) 熔融锂金属复合 EP 的示意图<sup>[113]</sup>; (d) EP-Li 金属锂复合负极涂覆 LiF 薄膜的示意图<sup>[113]</sup>; (e) Li/C-wood 复合锂金属负极制备示意图<sup>[112]</sup>; (f) C-wood、ZnO 修饰 C-wood 和 Li/C-wood (尺寸为 5 mm×7 mm) 负极的数字图像, 显示锂金属成功注入 C-wood 孔道中<sup>[112]</sup>; (g) 银纳米颗粒修饰木材衍生炭材料(Ag@WDC)的结构示意图和 SEM 图<sup>[111]</sup>

Fig. 5 (a) The Photograph of eggplant and its cross-sectional morphology<sup>[113]</sup>; (b) The schematic diagram of EP with interconnected channel-like structure<sup>[113]</sup>; (c) The schematic diagram of EP after Li metal droplet<sup>[113]</sup>; (d) The schematic diagram carbide of EP-Li metal composite anode, and a layer of LiF film was further coated<sup>[113]</sup>; (e) The schematic diagram of material design and subsequent synthesis, from C-wood (left), to ZnO-coated C-wood (middle), and finally to Li/C-wood composite (right)<sup>[112]</sup>; (f) The digital images of C-wood, ZnO-coated wood and Li/C-wood (dimensions of 5 mm × 7 mm), showing successful infusion of Li metal into C-wood<sup>[112]</sup>; (g) The schematic diagram and SEM of the composite of dendrite-free lithium anode with silver wood-derived carbon (Ag@WDC)<sup>[111]</sup>. Reprinted with permission.

#### 2.4 金属锂沉积骨架设计原则和影响因素

崔屹和张强课题组研究了电流密度对金属锂初始成核行为的影响。结果表明, 电流密度决定了 Li 成核的初始尺寸, 并证实高比表面积的电极结构可有效降低局部电流密度<sup>[115, 116]</sup>。遵循这一策略, 设计 3D 生物质碳沉积骨架能有效降低局部电流密度, 促使金属锂均匀成核并抑制枝晶生长。此外, 3D 骨架中的多孔结构可适应充放

电循环过程中的体积变化, 获得更加稳定的锂金属负极。然而, 超高的 SSA 和孔隙率可能会增加金属锂和电解液之间的副反应, 引起不稳定 SEI 生长并加速电解液的消耗, 过多的孔隙还会造成互连多孔结构崩溃, 导致更多的点对点接触, 降低炭材料的导电性。2020 年, 张强课题组<sup>[115]</sup>采用理论计算对锂金属负极中 3D 骨架比表面积的作用机制进行了定量分析和探究, 发现

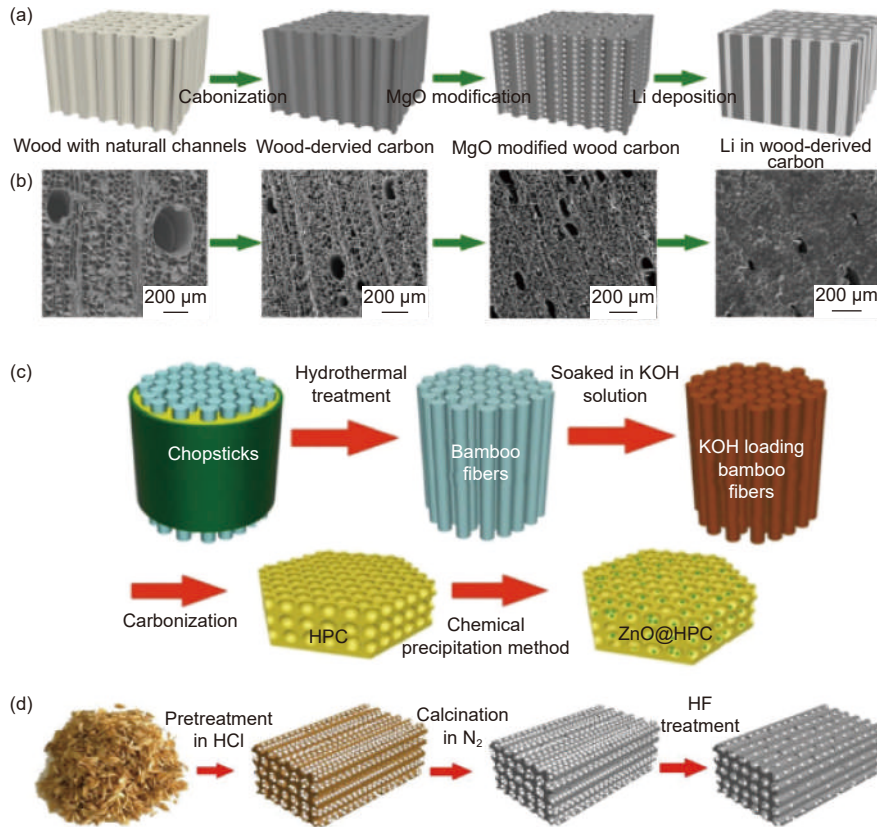


图 6 (a)MgO@WC/Li 复合锂金属负极合成示意图<sup>[114]</sup>; (b)木材、WC、MgO@WC 和 MgO@WC/Li 复合材料相应的 SEM 图<sup>[114]</sup>; (c)ZnO@HPC 合成示意图<sup>[100]</sup>; (d)稻壳制炭材料合成示意图<sup>[101]</sup>

Fig. 6 (a) A schematic of the material design and the subsequent synthesis from natural wood, to WC, MgO@WC, and, finally, to MgO@WC/Li composite within 20 mAh/cm<sup>2</sup> Li<sup>[114]</sup>; (b) The corresponding SEM images of wood, WC, MgO@WC and MgO@WC/Li composite<sup>[114]</sup>; (c) The schematic diagram of the synthesis of ZnO@HPC scaffolds<sup>[100]</sup>; (d) The schematic diagram of carbon materials from rice husk<sup>[101]</sup>. Reprinted with permission.

了比表面积调控金属锂沉积行为的作用机理,在孔隙锂离子浓度耗至底点前的前期阶段,高比表面积提供更多电化学反应位点,有利于降低电化学沉积阻力;在孔隙锂离子浓度耗至底点后的后期阶段,高比表面积可能带来较小的孔隙直径,使离子传输受限,提高电化学沉积阻力。在选取合适比表面积的基础上,通过提高孔隙容量,使其在充放电循环中尽量保持在孔隙锂离子浓度未耗尽的前期阶段,最大程度发挥碳骨架结构对金属锂沉积的积极调控作用。

在实际应用中,非极性炭材料与锂的亲合力较差,锂沉积存在较大的成核壁垒,需要额外的能量来克服锂在碳骨架上的异质成核障碍,不利于金属锂的均匀沉积。目前,为了增加生物质炭材料的“亲锂”性,常见的生物质炭材料改性方法就是异质原子掺杂、贵金属、金属氧化物、氟化物等“亲锂”基团修饰。根据“亲锂”基团的不同,该方法的优缺点也有所不同。例如 Au, Ag 等贵

金属尽管可以有效地诱导金属锂均匀沉积,抑制锂枝晶的生长,但由于其价格昂贵,限制了其进一步的实际应用<sup>[111]</sup>。与贵金属相比,金属氧化物 (ZnO, MgO, SnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等)、金属氟化物、溴化物等无机金属化合物,也可以诱导锂的均匀沉积,获得较低的剥离/镀过电位、较长的使用寿命和较高的库伦效率,但是存在制备过程复杂的缺点<sup>[100]</sup>。而异质原子掺杂使生物质炭材料具有优异的导电性、丰富的“亲锂”位点,是功能化碳骨架的一种有效方法,且制备工艺简单,适用于大规模生产制备,符合未来生物质碳骨架改性的趋势<sup>[5]</sup>。张强<sup>[117]</sup>课题组通过第一性原理计算和实验,研究了杂原子掺杂的亲锂化学,利用电负性、局部偶极和电荷转移揭示掺杂位点的亲锂性。在单掺杂和共掺杂炭中,O 掺杂和 O/B 共掺杂炭表现出最好的亲锂性。通过 Li 形核过电位的测量,进一步验证了 O 掺杂炭材料具有优异的亲锂性。这项工作揭示了杂原子掺杂炭的亲锂化学,

并为锂金属负极的骨架设计提供了指导。

由于生物质原材料和生物质碳结构、组分的多样性,改性后的金属锂负极存在着很大的差异。但是,这些锂负极的改性策略都是基于建造稳定的负极骨架出发的,使金属锂在骨架中均匀沉积和剥离。因此作为沉积金属锂骨架的生物质炭材料应具有以下特性:(1)炭材料足够轻,以实现高能量密度;(2)较大的比表面积,可降低局部电流密度,降低锂枝晶的生长;(3)具有足够的空间和力学强度,可以适应锂沉积导致的体积膨胀,避免机械应力导致结构坍塌;(4)具有亲锂性

质,减少成核过电位,调控锂金属成核与生长行为,确保锂均匀沉积;(5)良好的导电性(利于电子传输);(6)生物质碳的制备方法可应用于大规模生产。

表 2 介绍了一些典型生物质炭材料的制造方法和结构特征(比表面积、孔隙率)。这些生物质炭材料具有优异的力学性能、丰富的官能团、良好的导电性以及巨大的比表面积,能有效抑制锂枝晶生长,提高电极稳定性和电化学性能,作为金属锂沉积的 3D 导电骨架,引起了研究人员极大的关注和兴趣。

表 2 不同生物质炭材料结构、比表面积以及作为金属锂沉积骨架的电化学性能差异

Table 2 Comparison of structure, surface area and electrochemical performance of different biomass-derived carbon materials as host for Li metal.

Synthetic schemes	Raw materials	Production	Structure	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	Performance	Reference
Freeze-drying and Pyrolysis carbonization	Bacterial cellulose	3D Li-BC	1D	/	600 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[72]
Pyrolysis carbonization and Activation	Cotton	ZnO@HPC@Li	1D	715.5	500 h at 0.5 mA/cm <sup>2</sup>	[73]
Pyrolysis carbonization	Cotton	3D-HCFs@Li	1D	1436	1200 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[75]
Pyrolysis carbonization	Cotton fabric	HPTCF@Li	1D	631	300 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[83]
Pyrolysis carbonization and Template	Starch	CoNC@Li	2D	719.7	400 cycles at 2 mA/cm <sup>2</sup>	[89]
Pyrolysis carbonization	Gelatin and Chitosan	SNC@Li	2D	1576	1500 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[5]
Pyrolysis carbonization	Wood	Li/C-wood	3D	/	560 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[112]
Freeze-drying and Pyrolysis carbonization	Egg plant	EP-LiF	3D	1174.2	500 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[113]
Pyrolysis carbonization	Wood	Ag-WDC	3D	/	450 h at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[111]
Pyrolysis carbonization and Activation	Bamboo fiber	ZnO@HPC	3D	958	200 cycles at 2.0 mA/cm <sup>2</sup>	[100]
Pyrolysis carbonization	Rice husk	RC@Li	3D	/	240 cycles at 1 mA/cm <sup>2</sup>	[101]

综上所述,生物质炭材料因其良好的可加工性,丰富的孔隙结构、优异的导电性等特性,在构建功能性金属锂沉积骨架材料方面极具优势。高比表面积生物质炭材料的引入不仅有利于减轻金属锂负极循环过程中的体积变化和降低局部电流密度,更有利于调节锂金属在循环过程中的沉积行为。然而,超高的比表面积和丰富的孔隙结构可能导致严重的副反应以及电解质和活性锂源的损失,引起初始库伦效率降低。因此,锂金属负极用生物质炭材料的比表面积和孔结构的设计原则应遵循以下三点:(1)通过适量扩大比表面积以获得更丰富的锂结合位点;(2)设计先进的分层多孔结构,以促进离子的快速扩散;(3)利用功能杂原子/缺陷/表面基团对碳骨架进行改性,制备新型“亲锂”生物质碳骨架材料,解决碳骨架中不可逆锂损失和电解质分解导致

的初始库伦效率低的问题。此外,可通过扩展策略(如预锂化、过量锂供应等)解决 SEI 膜形成过程中额外金属锂和电解质的损失。

### 3 总结与展望

锂金属作为下一代高能量密度电池的负极材料,具有广阔的应用前景。然而,由于锂枝晶生长、金属锂/电解质界面不稳定、“死锂”累积等原因,锂负极存在严重的安全隐患和使用寿命差等缺陷,严重阻碍了其实用化进程。目前研究人员涉及的金属锂负极保护策略有:引入金属锂沉积骨架,采用固态电解质,构筑人工 SEI 膜以及优化电解液组分等方法,但存在前驱体价格昂贵、工艺复杂等诸多问题,难以用于工业生产。生物质材料具有可持续性和可降解等特性,且价格低廉、来源丰富,是制备炭材料的优质前驱

体。但生物质炭材料本身与锂的亲合力较差,不利于金属锂的均匀沉积。通过引入贵金属、氧化物、氟化物、杂原子等“亲锂性”基团对3D多孔碳骨架进行表界面改性,增强炭材料对锂的亲合力,为金属锂提供更多的形核位点,诱导锂金属在生物质碳骨架中均匀成核,较好地改善了锂金属负极的循环性能。在锂沉积过程中,贵金属单质(例如Ag、Au等)可以通过与锂固溶反应来诱导锂的均匀沉积。但是由于价格昂贵,限制了其实际应用。与贵金属相比,金属氧化物、金属氟化物、硫化物、异质原子掺杂等由于其价格优势,具有更高的可行性。尤其是异质原子掺杂使生物质炭材料具备优异的导电性、丰富的“亲锂”位点,是功能化生物质碳骨架的一种有效方法。采用生物质材料制备比表面积大、孔隙结构丰富及表界面“亲锂”的炭材料对于金属锂负极的实际应用具有极大地推动作用。

本文综述了生物质炭材料在构筑金属锂沉积骨架中的应用。讨论了生物质炭材料的合成方法,及其孔隙结构、力学性能、比表面积和“亲锂”改性等对金属锂沉积行为和电化学性能的影响,并总结了金属锂骨架的设计原则。研究发现生物质碳骨架比表面积和孔隙率越大、力学强度越高,越有利于缓解锂金属负极在循环过程中体积变化所带来的影响,降低局部电流密度,抑制锂枝晶生长,提高电池性能;此外,通过异质原子掺杂、贵金属、过渡金属以及金属氧化物等“亲锂”基团修饰能有效改善生物质碳骨架的亲锂性,诱导金属锂定向均匀沉积。

尽管取得了丰硕的成果,但生物质炭材料在锂金属负极中的应用仍有待进一步开发:

(1)选择正确的生物质前驱体。目前生物质在选材方面存在随机不确定性,尚无相关标准或依据,不能对最终结构和形貌实现既定调控策略或要求。建立完备的生物质材料数据库可以有效地加速前驱体筛选过程,确定前驱体形貌、结构、组分等,为锂负极保护策略设计提供灵感。

(2)设计和制备新型生物质炭材料。尽管已经有大量方法将生物质资源转化为碳基材料,但这些方法仍未达到实际应用价值,或者说制备的生物质炭材料性能远低于人们的期望。通过研

究物理、化学活化方法以及炭材料表界面修饰方法制备高性能生物质炭材料已迫在眉睫。

(3)最小化锂金属复合电极中碳骨架的比例。金属锂骨架相对较高的比重降低了电池的质量和体积能量密度,限制了锂金属负极的实际应用。因此,为高能量密度锂金属电池设计轻质碳骨架至关重要。具有分级多孔结构的生物质炭材料电子通路发达,极大地改善了骨架材料与外部电路之间的连接,有助于降低金属锂复合电极中碳骨架的质量比。

(4)先进的表征技术。通过先进表征技术(冷冻电镜等)观察工作电池中生物质碳骨架表界面金属锂沉积行为的演变,明确了解其抑制锂枝晶的工作机制,为今后设计有效策略提供重要指导。

综上所述,将生物质炭材料引入锂金属电池不仅有助于推动绿色能源的发展,并且能有效解决锂金属电池中的关键问题,实现高能量密度和高安全性的锂金属电池开发。未来的研究工作应集中在生物质前驱体筛选、高性能生物质炭材料的大规模制备以及实现金属锂稳定循环的机理研究上。鉴于此,我们希望该综述能够指导生物质电池材料的设计和制备,也为其他先进储能系统的功能性生物质材料的制备提供合理设计思路。

## 致谢

感谢国家自然科学基金(U21A20174, 51722210和51972285),浙江省科学基金(LY17E0202010, LD18E020003, LQ20E030012),及浙江省领先创新团队引进项目(2020R011002)。

## 参考文献

- [1] 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): 133-158.
- [2] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [3] Hua X, Eggeman A S, Castillo-Martinez E, et al. Revisiting metal fluorides as lithium-ion battery cathodes[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(6): 841-850.
- [4] Xiao A W, Lee H J, Capone I, et al. Understanding the conversion

- mechanism and performance of monodisperse FeF<sub>2</sub> nanocrystal cathodes[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(6): 644-654.
- [ 5 ] Chen M, Zheng J, Sheng O, et al. Sulfur–nitrogen co-doped porous carbon nanosheets to control lithium growth for a stable lithium metal anode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18267-18274.
- [ 6 ] Zhang X Q, Cheng X B, Zhang Q. Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(2): 1701097.
- [ 7 ] Yuan H D, Nai J W, Tian H, et al. An ultrastable lithium metal anode enabled by designed metal fluoride spines[J]. *Science Advances*, 2020, 6(10): eaaz3112.
- [ 8 ] Wang H S, Lin D C, Liu Y Y, et al. Ultrahigh-current density anodes with interconnected Li metal reservoir through overlithiation of mesoporous AlF<sub>3</sub> framework[J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1701301.
- [ 9 ] Yuan H D, Liu T F, Liu Y J, et al. A review of biomass materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(32): 7484-7495.
- [ 10 ] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O-2 and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 19-29.
- [ 11 ] Yuan H D, Ding X F, Liu T F, et al. A review of concepts and contributions in lithium metal anode development[J]. *Materials Today*, 2022, 53: 1369-7021.
- [ 12 ] Zheng J H, Ju Z J, Zhang B L, et al. Lithium ion diffusion mechanism on the inorganic components of the solid-electrolyte interphase[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(16): 10251-10259.
- [ 13 ] Xia C, Kwok C Y, Nazar L F. A high-energy-density lithium-oxygen battery based on a reversible four-electron conversion to lithium oxide[J]. *Science*, 2018, 361(6404): 777-781.
- [ 14 ] Yan C, Cheng X B, Tian Y, et al. Dual-layered film protected lithium metal anode to enable dendrite-free lithium deposition[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1707629.
- [ 15 ] Zhang T, Lu H C, Yang J, et al. Stable lithium metal anode enabled by a lithiophilic and electron/ion conductive framework[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5618-5627.
- [ 16 ] Harry K J, Hallinan D T, Parkinson D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 69-73.
- [ 17 ] Liu L, Yin Y X, Li J Y, et al. Uniform lithium nucleation/growth Induced by lightweight nitrogen-doped graphitic carbon foams for high-performance lithium metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1706216.
- [ 18 ] Jin C B, Liu T F, Sheng O W, et al. Rejuvenating dead lithium supply in lithium metal anodes by iodine redox[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(4): 378-387.
- [ 19 ] Liu Y J, Ju Z J, Zhang B L, et al. Visualizing the sensitive lithium with atomic precision: Cryogenic electron microscopy for batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(9): 2088-2099.
- [ 20 ] Yuan H D, Wu M, Zheng J H, et al. Empowering metal phosphides anode with catalytic attribute toward superior cyclability for Lithium-Ion storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(17): 1809051.
- [ 21 ] Deng W, Zhou X F, Fang Q L, et al. Microscale lithium metal stored inside cellular graphene scaffold toward advanced metallic lithium anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(12): 1703152.
- [ 22 ] Zhang R, Cheng X B, Zhao C Z, et al. Conductive nanostructured scaffolds render low local current density to inhibit lithium dendrite growth[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(11): 2155-2162.
- [ 23 ] Yin Y C, Yu Z L, Ma Z Y, et al. Bio-inspired low-tortuosity carbon host for high-performance lithium-metal anode[J]. *National Science Review*, 2019, 6(2): 247-256.
- [ 24 ] Sun Z W, Jin S, Jin H C, et al. Robust expandable carbon nanotube scaffold for ultrahigh-capacity lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1800884.
- [ 25 ] Jin C B, Sheng O W, Chen M, et al. Armed lithium metal anodes with functional skeletons[J]. *Materials Today Nano*, 2021, 13: 100103.
- [ 26 ] Liu Y J, Wu Y X, Zheng J L, et al. Silicious nanowires enabled dendrites suppression and flame retardancy for advanced lithium metal anodes[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105723.
- [ 27 ] Zhang B L, Shi H D, Ju Z J, et al. Arrayed silk fibroin for high-performance Li metal batteries and atomic interface structure revealed by cryo-TEM[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(48): 26045-26054.
- [ 28 ] Wu H, Zhuo D, Kong D S, et al. Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5-6. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms6193>.
- [ 29 ] Lee H, Ren X D, Niu C J, et al. Suppressing lithium dendrite growth by metallic coating on a separator[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1704391.
- [ 30 ] Liu Y J, Tao X Y, Wang Y, et al. Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries[J]. *Science*, 2022, 375(6582): 739-745.
- [ 31 ] Ju Z, Nai J, Wang Y, et al. Biomacromolecules enabled dendrite-free lithium metal battery and its origin revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 488.
- [ 32 ] Chen M, Zheng J H, Liu Y J, et al. Marrying ester group with lithium salt: Cellulose - acetate - enabled LiF - enriched interface for stable lithium metal anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(36): 2102228.
- [ 33 ] Piao N, Ji X, Xu H, et al. Countersolvent electrolytes for lithium - metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(10):

- 1903568.
- [34] Sheng O W, Jin C B, Ding X F, et al. A decade of progress on solid-state electrolytes for secondary batteries: Advances and contributions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(27): 2100891.
- [35] Sheng O W, Zheng J H, Ju Z J, et al. In situ construction of a LiF-Enriched interface for stable all-solid-state batteries and its origin revealed by Cryo-TEM[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(34): 2000223.
- [36] Ma C, Dai K, Hou H S, et al. High ion-conducting solid-state composite electrolytes with carbon quantum dot nanofillers[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(5): 1700996.
- [37] Bouchet R, Maria S, Meziane R, et al. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(5): 452-457.
- [38] Liu T F, Zheng J L, Hu H L, et al. In-situ construction of a Mg-modified interface to guide uniform lithium deposition for stable all-solid-state batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 272-278.
- [39] Zhu Z H, Liu Y J, Ju Z J, et al. Synthesis of diverse green carbon nanomaterials through fully utilizing biomass carbon source assisted by KOH[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(27): 24205-24211 DOI.org/10.1021/acsami.9b08420.
- [40] Huang G, Han J, Zhang F, et al. Lithiophilic 3D nanoporous nitrogen-doped graphene for dendrite-free and ultrahigh-rate lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(2): 1805334.
- [41] Chen D, Huang S, Zhong L, et al. In situ preparation of thin and rigid COF film on Li anode as artificial solid electrolyte interphase layer resisting Li dendrite puncture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(7): 1907717.
- [42] Liu J, Yuan H, Tao X Y, et al. Recent progress on biomass - derived ecomaterials toward advanced rechargeable lithium batteries[J]. *EcoMat*, 2020, 2(1): e12019.
- [43] Zheng G Y, Lee S W, Liang Z, et al. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(8): 618-623.
- [44] Siwal S S, Zhang Q B, Devi N, et al. Carbon-based polymer nanocomposite for high-performance energy storage applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 505.
- [45] Deng J, Li M M, Wang Y. Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(18): 4824-4854.
- [46] Zheng X Y, Luo J Y, Lv W, et al. Two-dimensional porous carbon: Synthesis and ion-transport properties[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5388-5395.
- [47] Chen Y, Shi J L. Mesoporous carbon biomaterials[J]. *Science China Materials*, 2015, 58(3): 241-257.
- [48] Song G, Qin F Z, Yu J F, et al. Tailoring biochar for persulfate-based environmental catalysis: Impact of biomass feedstocks[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127663.
- [49] Tang X F, Liu D, Wang Y J, et al. Research advances in biomass-derived nanostructured carbons and their composite materials for electrochemical energy technologies[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100770.
- [50] Gaddam R R, Yang D F, Narayan R, et al. Biomass derived carbon nanoparticle as anodes for high performance sodium and lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 346-352.
- [51] Lai F L, Miao Y E, Zuo L Z, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon nanofiber network: A facile template for decoration of ultrathin nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance asymmetric supercapacitor electrode[J]. *Small*, 2016, 12(24): 3235-3244.
- [52] Stanzione J, La Scala J. Sustainable polymers and polymer science: Dedicated to the life and work of Richard P. Wool[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(45): 44212.
- [53] Niu J, Shao R, Liang J, et al. Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 322-330.
- [54] Yu H, Zhang W L, Li T, et al. Capacitive performance of porous carbon nanosheets derived from biomass cornstalk[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 1067-1074.
- [55] Wang Z H, Shen D K, Wu C F, et al. State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(22): 5031-5057.
- [56] Jin C B, Nai J W, Sheng O W, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1326-1379.
- [57] Wang Y L, Zhang M C, Shen X Y, et al. Biomass-derived carbon materials: Controllable preparation and versatile applications[J]. *Small*, 2021, 17(40): 2008079.
- [58] Yang Q W, Zhang Z Q, Sun X G, et al. Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(6): 2020-2064.
- [59] Chang J, Shang J, Sun Y, et al. Flexible and stable high-energy lithium-sulfur full batteries with only 100% oversized lithium[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-11.
- [60] Shi P, Li T, Zhang R, et al. Lithiophilic LiC<sub>6</sub> layers on carbon hosts enabling stable Li metal anode in working batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(8): 1807131.
- [61] Wang T, Villegas Salvatierra R, Jalilov A S, et al. Ultrafast charging high capacity asphalt-lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10761-10767.
- [62] Xiong W S, Xia Y, Jiang Y, et al. Highly conductive and robust three-dimensional host with excellent alkali metal infiltration boosts ultrastable lithium and sodium metal anodes[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2018, 10(25): 21254-21261.
- [63] Wu H L, Zhang Y B, Deng Y Q, et al. A lightweight carbon

- nanofiber-based 3D structured matrix with high nitrogen-doping level for lithium metal anodes[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(1): 87-94.
- [ 64 ] He S J, Chen W. Application of biomass-derived flexible carbon cloth coated with MnO<sub>2</sub> nanosheets in supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 150-158.
- [ 65 ] Jiang Q, Zhang Z H, Yin S Y, et al. Biomass carbon micro/nano-structures derived from ramie fibers and corncobs as anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 379: 73-82.
- [ 66 ] Wei T Y, Wei X L, Gao Y, et al. Large scale production of biomass-derived nitrogen-doped porous carbon materials for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 186-194.
- [ 67 ] Liu B, Zhou X, Chen H, et al. Promising porous carbons derived from lotus seedpods with outstanding supercapacitance performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 55-63.
- [ 68 ] Rahman K U, Ferreira-Neto E P, Rahman G U, et al. Flexible bacterial cellulose-based BC-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ag membranes with self-cleaning, photocatalytic, antibacterial and UV-shielding properties as a potential multifunctional material for combating infections and environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104708.
- [ 69 ] Long C, Qi D, Wei T, et al. Nitrogen-doped carbon networks for high energy density supercapacitors derived from polyaniline coated bacterial cellulose[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(25): 3953-3961.
- [ 70 ] Shan D D, Yang J, Liu W, et al. Biomass-derived three-dimensional honeycomb-like hierarchical structured carbon for ultrahigh energy density asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(35): 13589-13602.
- [ 71 ] Hao X D, Wang J, Ding B, et al. Bacterial-cellulose-derived interconnected meso-microporous carbon nanofiber networks as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 352: 34-41.
- [ 72 ] Zhang Y L Q, Han J, et al. Bacterial cellulose-derived three-dimensional carbon current collectors for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Acta Physica-Chimica Sinica*, 2021, 37(2): 2008088.
- [ 73 ] Gong L, Zhang D, Jiang C, et al. 3D lithiophilic ZnO modified biomass porous carbon derived from absorbent cotton for highly stable lithium metal anode[J]. *Journal of Central South University of Science and Technology*, 2020, 51(11): 3233-3241.
- [ 74 ] Shen W, Hu T, Wang P, et al. Hollow porous carbon fiber from cotton with nitrogen doping[J]. *Chempluschem*, 2014, 79(2): 284-289.
- [ 75 ] Liu L, Yin Y-X, Li J-Y, et al. Free-standing hollow carbon fibers as high-capacity containers for stable lithium metal anodes[J]. *Joule*, 2017, 1(3): 563-575.
- [ 76 ] Liu Y, Shi Z, Gao Y, et al. Biomass-swelling assisted synthesis of hierarchical porous carbon fibers for supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2016, 8(42): 28283-28290.
- [ 77 ] Gao Z, Zhang Y, Song N, et al. Towards flexible lithium-sulfur battery from natural cotton textile[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 507-516.
- [ 78 ] Cheng P, Li T, Yu H, et al. Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(4): 2079-2086.
- [ 79 ] Wang C, Huang J, Qi H, et al. Controlling pseudographitic domain dimension of dandelion derived biomass carbon for excellent sodium-ion storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 358: 85-92.
- [ 80 ] Li Y, Wang G, Wei T, et al. Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 165-175.
- [ 81 ] Wang K, Yan R, Zhao N, et al. Bio-inspired hollow activated carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitors with high volumetric performance[J]. *Materials Letters*, 2016, 174: 249-252.
- [ 82 ] Wei Y. Activated carbon microtubes prepared from plant biomass (Poplar Catkins) and their application for supercapacitors[J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(2): 216-218.
- [ 83 ] Cai W, Li G, Luo D, et al. The dual - play of 3D conductive scaffold embedded with Co, N codoped hollow polyhedra toward high - performance Li -S Full cell[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(34): 1802561.
- [ 84 ] Wei L, Qin A, Guo S, et al. Research progress on the preparation of two-dimensional carbon materials based on biomass[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(1): 1067-1074.
- [ 85 ] Zhai Y, Dou Y, Zhao D, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(42): 4828-4850.
- [ 86 ] Xiao G, Cai W, Zhu L, et al. N-Doped carbon nanotubes decorated with Fe/Ni sites to stabilize lithium metal anodes[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(15): 2747-2752.
- [ 87 ] Zhang R, Chen X R, Chen X, et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(27): 7764-7768.
- [ 88 ] Ojha K, Kumar B, Ganguli A K. Biomass derived graphene-like activated and non-activated porous carbon for advanced supercapacitors[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(3): 397-404.
- [ 89 ] Liu H, Chen X, Cheng X B, et al. Uniform Lithium nucleation guided by atomically dispersed lithiophilic CoN<sub>x</sub> sites for safe lithium metal batteries[J]. *Small Methods*, 2018, 3(9): 1800354.
- [ 90 ] Chen F, Yang J, Bai T, et al. Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 768: 18-26.
- [ 91 ] Zhou X, Chen F, Bai T, et al. Interconnected highly graphitic

- carbon nanosheets derived from wheat stalk as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(7): 2078-2088.
- [ 92 ] Wang H, Xu Z W, Kohandehghan A, et al. Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5131-5141.
- [ 93 ] Sun L, Tian C, Li M, et al. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(21): 6462-6470.
- [ 94 ] Tian W Q, Gao Q M, Tan Y L, et al. Unusual interconnected graphitized carbon nanosheets as the electrode of high-rate ionic liquid-based supercapacitor[J]. *Carbon*, 2017, 119: 287-295.
- [ 95 ] Kannan A G, Samuthirapandian A, Kim D-W. Electric double layer capacitors employing nitrogen and sulfur co-doped, hierarchically porous graphene electrodes with synergistically enhanced performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 65-72.
- [ 96 ] Wang J, Yang Z, Pan F, et al. Phosphorus-doped porous carbon derived from rice husk as anode for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(68): 55136-55142.
- [ 97 ] Zhang X, Liu R R, Zang Y P, et al. Shrimp-shell derived carbon nanodots as precursors to fabricate Fe, N-doped porous graphitic carbon electrocatalysts for efficient oxygen reduction in zinc-air batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(7): 910-918.
- [ 98 ] Tao X Y, Wu R, Xia Y, et al. Biotemplated fabrication of Sn@C anode materials based on the unique metal biosorption behavior of microalgae[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3696-3702.
- [ 99 ] Puig A, Perez-Munuera I, Carcel J A, et al. Moisture loss kinetics and microstructural changes in eggplant (*Solanum melongena* L.) during conventional and ultrasonically assisted convective drying[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2012, 90(4): 624-632.
- [ 100 ] Jin C B, Sheng O W, Luo J M, et al. 3D lithium metal embedded within lithiophilic porous matrix for stable lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 37: 177-186.
- [ 101 ] Jin C B, Sheng O W, Zhang W K, et al. Sustainable, inexpensive, naturally multi-functionalized biomass carbon for both Li metal anode and sulfur cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 218-225.
- [ 102 ] Bi Z, Kong Q, Cao Y, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16028-16045.
- [ 103 ] Seo J K, Cho H-M, Takahara K, et al. Revisiting the conversion reaction voltage and the reversibility of the CuF<sub>2</sub> electrode in Li-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2017, 10(12): 4232-4244.
- [ 104 ] Tian X, Ma H, Li Z, et al. Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 88-96.
- [ 105 ] Zhu G, Ma L, Lv H, et al. Pine needle-derived microporous nitrogen-doped carbon frameworks exhibit high performances in electrocatalytic hydrogen evolution reaction and supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(3): 1237-1243.
- [ 106 ] Fan Y, Liu P, Zhu B, et al. Microporous carbon derived from acacia gum with tuned porosity for high-performance electrochemical capacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(18): 6188-6196.
- [ 107 ] Sun F, Gao J, Zhu Y, et al. A high performance lithium ion capacitor achieved by the integration of a Sn-C anode and a biomass-derived microporous activated carbon cathode[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 40990.
- [ 108 ] Liang T, Chen C, Li X, et al. Popcorn-derived porous carbon for energy storage and CO<sub>2</sub> capture[J]. *Langmuir*, 2016, 32(32): 8042-8049.
- [ 109 ] Liu C, Han G, Chang Y, et al. Properties of porous carbon derived from cornstalk core in high-performance electrochemical capacitors[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(2): 323-331.
- [ 110 ] Qiu X, Wang L, Zhu H, et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(22): 7408-7418.
- [ 111 ] Song H, Chen X, Zheng G, et al. Dendrite-free composite Li anode assisted by Ag nanoparticles in a wood-derived carbon frame[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2019, 11(20): 18361-18367.
- [ 112 ] Zhang Y, Luo W, Wang C, et al. High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(14): 3584-3589.
- [ 113 ] Wang H S, Lin D C, Xie J, et al. An interconnected channel - like framework as host for lithium metal composite anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(7): 1802720.
- [ 114 ] Jin C B, Sheng O W, Lu Y, et al. Metal oxide nanoparticles induced step-edge nucleation of stable Li metal anode working under an ultrahigh current density of 15 mA/cm<sup>2</sup>[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 203-209.
- [ 115 ] Zhang R, Shen X, Wang J, et al. Plating of Li ions in 3D structured lithium metal anodes[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(6): 2688-2695.
- [ 116 ] Shi F, Pei A, Vailionis A, et al. Strong texturing of lithium metal in batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114(46): 12138-12143.
- [ 117 ] Chen X, Chen X R, Hou T Z, et al. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes[J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaau7728.

