# 花生壳基硬碳孔结构调控及储钠性能研究

左宇程,吉 闫,张京涛,邹飞杨,葛志清,陈召勇*
(长沙理工大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410114)

**摘要**:以花生壳为原料,采用固相熔融扩散碳化法调控花生壳基衍生硬碳的孔结构制得改性的花生壳衍生硬碳负极材料;通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、全自动比表面及孔隙度分析仪对其进行表征分析,并对组装的钠离子半电池进行恒电流电化学充放电测试、循环伏安测试(CV)以及电化学阻抗测试。结果表明,在30 mA/g的电流密度下,材料的可逆容量达到350 mAh/g,在300 mA/g的电流密度下仍能稳定保持335 mAh/g的可逆容量,并且能在高倍率充放电下具有优异的倍率性能。

**关键词**:硬碳;钠离子电池;负极材料;电化学性能;孔结构
**中图分类号**:TQ152 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)08-0110-05
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.021

## Study on regulation of pore structure and sodium storage performance of peanut shell-based hard carbon

*ZUO Yu-cheng, JI Yan, ZHANG Jing-tao, ZOU Fei-yang, GE Zhi-qing, CHEN Zhao-yong**
(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract**: Using peanut shell as raw material, the modified peanut shell based hard carbon anode material is prepared through using solid phase melting diffusion carbonization method to regulate the pore structure of peanut shell based hard carbon. It is characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and automatic specific surface and porosity analyzer. Constant current electrochemical charge-discharge test, cyclic voltammetry test (CV) and electrochemical impedance test are carried out on the assembled sodium ion half battery. Results show that the reversible capacity of the material can reach 350 $mAh\cdot g^{-1}$ at a current density of 30 $mA\cdot g^{-1}$, and maintain at 335 $mAh\cdot g^{-1}$ stably at a current density of 300 $mA\cdot g^{-1}$. The material can have excellent magnification-rate performance at higher rate charge and discharge.

**Key words**: hard carbon; sodium ion battery; negative electrode material; electrochemical performance; pore structure

锂离子电池(LIBs)被认为是最先进的储能技术之一,在不同的设备中得到应用[1]。由于锂资源有限,并没有在世界范围内广泛应用,因此,需要替代品来替代锂元素。

钠在地壳和海水中含量丰富,在钠离子电池(SIBs)的开发中受到了极大地关注[2-6]。作为钠离子电池的负极材料,无孔、无序的硬碳比传统的石墨负极性能更多。此外,与石墨相比,在中等温度(1 100~1 500℃)和较短的退火时间下[7],生物质或聚合物的简单热解可以产生硬碳。到目前为止,硬碳制备的大部分工作都是利用废弃生物质[8-10],因为其具有丰度高、成本低、环境友好等优点。硬碳是一种在2 000℃下也无法石墨化的碳,是一种无序的类石墨碳,具有不规则的多晶结构,含有大量缺陷、棱柱状表面和封闭的孔隙。由于其结构复杂,其钠储存机制由3个步骤组成[11-14],即“吸附”、“嵌入”和“孔隙填充”,在硬碳储钠过程中,容量分为两个部分,分别由0.1 V以上的斜坡容量以及0.1 V以下的平台容量组成。到目前为止,各种天然生物质材料如澳洲坚果壳[15]、柑橘皮[16]、玉米秸秆[17]、莲茎[18]和油菜种子[19]等都被报道可作为钠离子电池硬碳负极材料的前体。

部分生物质具有多孔结构,其中孔径小于2 nm的微孔具有储钠性能,即与储钠过程中的平台容量相关[11],而大孔(孔径>50 nm)与介孔(2~50 nm)几乎不具备储钠能力,所以孔结构的调控是提升多孔硬碳性能的有效方式[20-21]。如今的研究普遍是对生物质碳本身造孔,如用KOH[20]、葡萄糖酸

**收稿日期**:2023-12-07;**修回日期**:2024-06-07
**基金项目**:国家自然科学基金面上项目(51874048)
**作者简介**:左宇程(1999-),男,硕士生,研究方向为钠离子电池硬碳负极材料,1017082205@qq.com;陈召勇(1974-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为先进电池与材料,通讯联系人,chenzhaoyongcioc@126.com。

镁[22]、碘[23]对硬碳结构本身进行造孔,可以提升其平台容量,从而提升硬碳的总储钠容量,然而,对于自身已经含有大量孔结构的生物质来说,对其本身的孔结构调控的研究甚少。

因此,笔者以废弃花生壳为原料制备了硬碳,并采用固相熔融扩散法用各种糖类对其衍生硬碳进行了改性研究[24]。研究了各种糖改性对其形貌、结构和电化学性能的影响。

## 1　材料的制备

### 1.1　实验原料和试剂

实验所用原料和试剂如表 1 所示。

**表 1　原料和试剂**

| 药品名称 | 规格 | 生产厂家 |
|---|---|---|
| 盐酸(HCl) | 分析纯 | 成都科隆化学 |
| 聚偏氟乙烯(PVDF) | FR905 | 上海德源 |
| *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) | 分析纯 | 天津大茂 |
| 电解液 | 1 mol/L $NaPF_6$ in DIGLYME | 多多化学 |
| 导电炭黑(乙炔黑) | 分析纯 | 上海和氏璧化工 |
| 隔膜 | 玻璃纤维 | 英国沃特曼 |

### 1.2　硬碳材料的制备

以废弃花生壳为原料,用去离子水清洗花生壳,洗净表面的杂质和灰尘。随后在鼓风干燥箱中于 80℃干燥,粉碎并过筛,取 150 μm 以下花生壳粉为原料并置于管式炉中,在氩气气氛下以 5℃/min 升温至 500℃并保温 2 h,得到花生壳衍生硬碳前驱体。将得到的硬碳前驱体用 2 mol/L HCl 溶液洗涤 2 h,然后用去离子水洗涤数次,直到 pH 约为 7,并在 80℃烘箱中干燥 12 h。利用熔融扩散法,将洗涤后的硬碳前驱体分别与葡萄糖、蔗糖、淀粉按一定质量比混合均匀,并且在保护气氛(Ar)或真空条件下,在略高于所加入糖类熔点的温度下保温 2 h,使其充分熔融扩散后填充入硬碳的大孔与介孔中,待样品冷却后,将混合样品以 5℃/min 升温至 1 300℃并且保温 2 h,样品及其实验工艺如表 2 所示。

**表 2　样品制备工艺**

| 样品名称 | 糖类 | $m$(前驱体):$m$(糖类) |
|---|---|---|
| HC-0 | 无 | — |
| HC-1 | 葡萄糖 | 8:2 |
| HC-2 | 蔗糖 | 8:2 |
| HC-3 | 淀粉 | 8:2 |
| HC-4 | 蔗糖 | 1:1 |

### 1.3　电极材料的制备

按质量比 8:1:1将硬碳负极材料、乙炔黑和 PVDF 混合,加入适量溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮溶液调浆。将其均匀涂布在 20 μm 厚的铜箔上,然后于 80℃真空干燥 8 h。用压片机冲成直径为 12.0 mm 的复合电极圆片。将得到的圆片作为正极,金属钠片作为负极,玻璃纤维作为隔膜,1 mol/L $NaPF_6$ in DIGLYME 为电解液,在充满氩气的手套箱内组装 CR2025 型扣式电池。

## 2　表征与测试

### 2.1　结构表征

利用日本科学研究所生产的 Rigaku D/MAX 2000/PC X 射线衍射仪对样品进行了 XRD 分析,Cu 靶 Kα 辐射,工作电压为 30 kV,工作电流为 30 mA,扫描角度范围为 10~80°,扫描速度为 5°/min。利用 JEM-2100F 场发射扫描电子显微镜观察合成样品的表面形貌。利用全自动比表面积孔隙度分析仪测定样品的孔隙大小和分布。

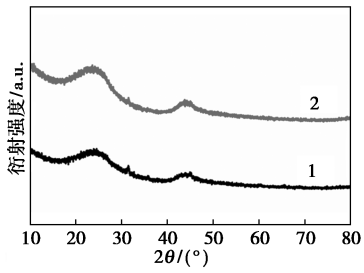
### 2.2　电化学测试

将电池在氩气氛围下组装并静置 12 h 后,用 LAND CT2001A 型电池测试系统进行充放电循环以及倍率性能测试。用 Arbin BT-2000 电化学工作站对电池进行循环伏安和电化学阻抗测试。

## 3　结果与讨论

### 3.1　形貌与结构分析

HC-2 与 HC-0 的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2$\theta$ 在 23°和 43°附近出现 2 个宽峰,分别对应于硬碳的 D(002)和(100)特征衍射峰。通过布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可以计算出硬碳的 23°附近的 D(002)衍射峰平均层间距约为 3.755 Å 和 3.775 Å,由计算结果可以得出,加入糖类后的层间距略大于空白样品 HC-0,这符合糖类

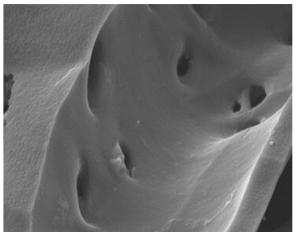



1—HC-0;2—HC-2

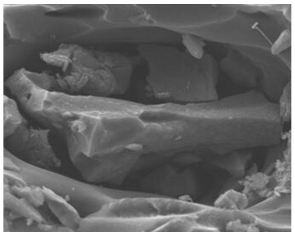
图 1　HC-0 与 HC-2 的 XRD 衍射图

衍生硬碳相比于生物质硬碳在相同的碳化温度下具有更高的结晶度，也就是层间距更低的情况，并且 HC-2 在 10~40°的整体峰强均高于 HC-0，这也对应了更高的结晶度。

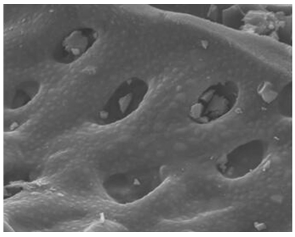
不同条件下合成样品的扫描电镜（SEM）图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出，HC-0 在碳化后硬碳形貌仍维持花生壳的多孔结构。由图 2(b)~图 2(d)可知，HC-1、HC-2、HC-3 所对应的 3 种糖类在硬碳的孔隙中均发现碳颗粒填充或包覆情况，这是由糖类碳化形成的，说明硬碳的孔结构均发生了变化，大孔已经部分被熔融的糖类所填充。由图 2(e)可知，HC-4 中，随着填充量的增加，在电镜图中基本上观察不到大孔结构，但仍保持着花生壳的多层状结构，说明在硬碳结构中的大孔与介孔孔结构已经发生了填充与覆盖，孔隙已经缩小为更小的微孔。



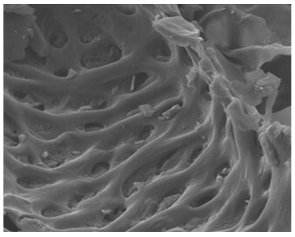
(a) HC-0



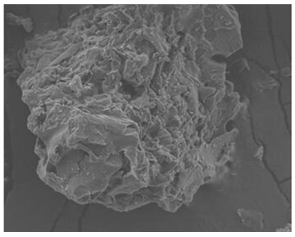
(b) HC-1



(c) HC-2



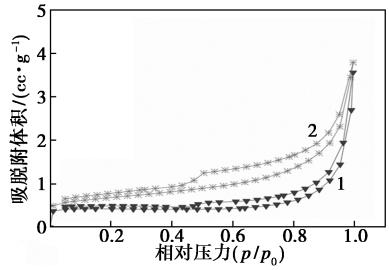
(d) HC-3



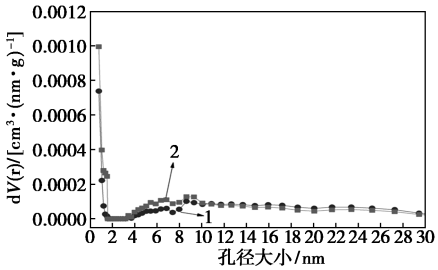
(e) HC-4

图 2　样品的 SEM 照片

HC-0 与 HC-2 的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出，在吸附初始阶段，$p/p_0$<0.1 时，曲线急剧上升，这对应着微孔的吸附，并且 HC-2 的吸附量大于 HC-0，随着 $p/p_0$ 的增大，吸附量缓慢上升，经计算，HC-0 与 HC-2 的比表面积分别为 1.525 6 $m^2/g$ 和 2.430 4 $m^2/g$，并且微孔比表面积为 0.873 8 $m^2/g$ 和 1.396 0 $m^2/g$，说明比表面积的提升主要来源于微孔数量的增加，而吸脱附曲线不重合是由于材料比表面积本身较小（<10 cc/g）所致。由图 3(b)也可以看出，HC-2 下小于 2 nm 的各孔径尺寸的孔隙含量也大于 HC-0，这也证明了微孔含量的增加，并且可以看出较大的介孔（>10 nm）的数量已经小于 HC-0，说明介孔的孔径发生了缩小。与此同时，HC-0 和 HC-2 的平均孔径为 14.422 1 nm 和 10.912 3 nm，说明在加入糖类后孔隙特别是大孔发生了填充，使得平均孔径下降。




(a) 氮气吸脱附曲线



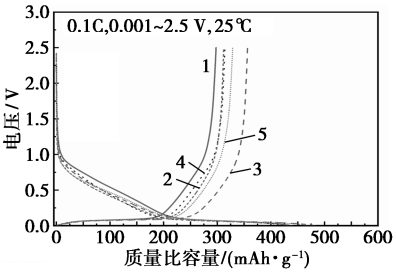

(b) 孔径分布曲线

1—HC-0；2—HC-2

图 3　HC-0 与 HC-2 的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线

### 3.2　电化学性能分析

硬碳样品在 30 mA/g 电流密度下的首次充放电曲线如图 4 所示。由图 4 可知，材料的充放电容量曲线分为两个部分，分别为 0.1 V 以下的平台容量与 0.1 V 以上的平台容量。通过进一步观察可




1—HC-0；2—HC-1；3—HC-2；4—HC-3；5—HC-4

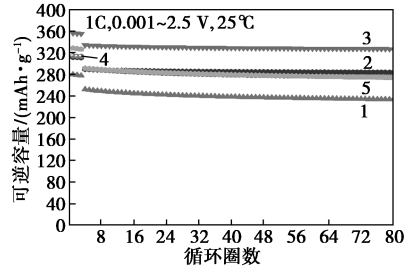
图 4　样品的首次充放电曲线

知,改性后各样品的首次充放电容量相对于空白样品 HC-0 均有所提升,并且库仑效率也有所提升,具体表现为平台容量的提升,这也对应着微孔数量的增加,具体数值如表 3 所示

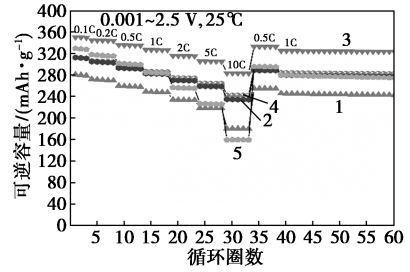
**表 3　样品的电化学性能**

| 样品编号 | 首次可逆容量/(mAh·g$^{-1}$) | 平台容量/(mAh·g$^{-1}$) | 平台容量占比/% | 首次库伦效率/% |
|---|---|---|---|---|
| HC-0 | 280 | 168.12 | 60.0 | 67.84 |
| HC-1 | 311 | 196.53 | 63.0 | 71.90 |
| HC-2 | 350 | 227.27 | 65.0 | 70.66 |
| HC-3 | 314 | 192.51 | 62.0 | 73.56 |
| HC-4 | 328 | 205.06 | 62.5 | 69.34 |

各样品循环与倍率曲线如图 5 所示。由图 5(a)可知,在 0.1 C 下循环活化 3 次后,各材料在 1 C 下的容量衰减均非常平缓,HC-0 在 1 C 下 80 圈后的容量保持率为 93%,HC-1、HC-2、HC-3、HC-4 的容量保持率分别为 94.8%、97.9%、97.8%、94.2%,HC-2 具有最佳的循环性能,相比于 HC-0,循环保持率具有较大的提升,说明填充物为蔗糖,碳糖质量比例为 8∶2的质量比对硬碳孔隙的填充效果最佳,0.1 C 下比容量达到了 350 mAh/g,1 C 下也达到了 335 mAh/g,同时,由 HC-4 可知,随着蔗糖添加质量分数的增加,材料的容量反而下降,这是因为未进行填充的糖类自身团聚产生了衍生硬碳,使得比容量下降。由图 5(b)可知,随着电流密度的增




(a)循环性能曲线



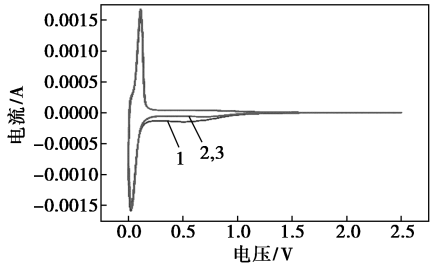

(b)倍率性能曲线

1—HC-0;2—HC-1;3—HC-2;4—HC-3;5—HC-4

图 5　样品的循环与倍率图

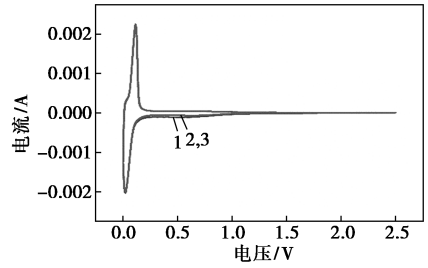
大,材料比容量逐渐减小,除了 HC-4 以外,其余改性样品 HC-1~HC-3 在高倍率均保持着较高的性能,其衰减均小于空白样品 HC-0 且可逆容量也大于 HC-0,而 HC-4 存在未进行填充的糖类衍生硬碳,使得高倍率下容量衰减较多,这在 10 C 下表现得更为明显,甚至低于空白样品。所有样品在完成倍率测试后,当电流密度回到 300 mAh/g 时,均能保持测试前最初 1 C 的容量,这与花生壳前体自身具有的多孔层状结构密不可分。

样品在 2.5~0.01 V 电压范围内,扫描速率为 0.1 mV,3 次扫描的循环伏安曲线及电化学阻抗图如图 6 所示。从图 6(a)~图 6(e)中可以看出,在第 1 次扫描期间,每个样品在 0.2~1 V 处都表现出相对平缓的不可逆还原峰,这是由于钠离子在电解液与硬碳材料表面反应形成的固体电解质(SEI)膜,进一步观察可以发现,图 6(b)~图 6(d)的还原峰面积相比于图 6(a)与图 6(e)较小,这与首次充放电曲线中的 HC-1、HC-2、HC-3 具有较高的首次库仑效率相对应。并且在所有样品中,此还原峰仅出现在首圈中,随后的曲线几乎完全重合,说明 SEI 膜仅出现在首次放电过程中,此后材料的可逆性能极佳。在随后的扫描过程中 0.01~0.1 V 处的尖峰对应材料的平台容量过程,而在 0.1~1.2 V 电压区间的缓坡代表着材料的斜坡容量过程,这两部分均与钠离子在材料中的储存/脱出相关。由图 6(f)可知,所有硬碳材料的阻抗都比较低,相比之下,空白样品 HC-0 阻抗高于所有改性样品,HC-2 的阻抗



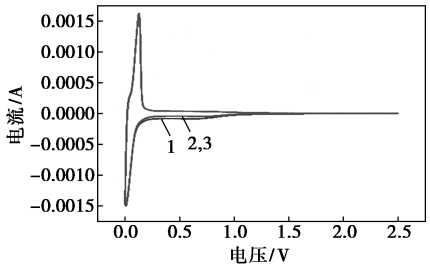

1—1st;2—2nd;3—3rd

(a)HC-0 的 CV 曲线



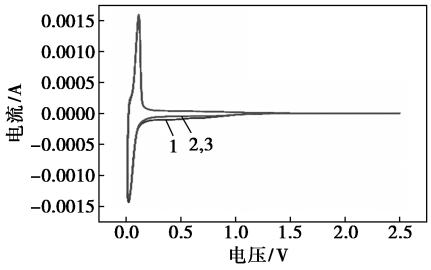

1—1st;2—2nd;3—3rd

(b)HC-1 的 CV 曲线



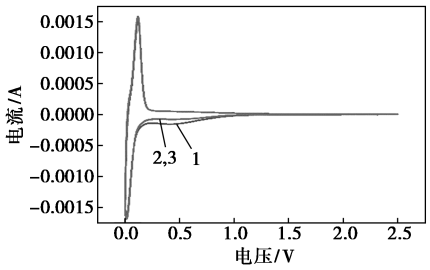

1—1st;2—2nd;3—3rd

(c) HC-2 的 CV 曲线



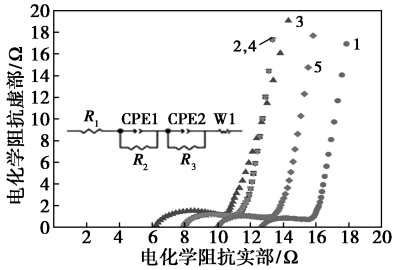

1—1st;2—2nd;3—3rd

(d) HC-3 的 CV 曲线




1—1st;2—2nd;3—3rd

(e) HC-4 的 CV 曲线




1—HC-0;2—HC-1;3—HC-2;3—HC-3;4—HC-4;5—HC-5

(f) 电化学阻抗对比图

图 6 样品的 CV 曲线图以及电化学阻抗图谱

最低,这与其倍率性能一致,而且对于 HC-4,其阻抗在改性样品中最高,这是因为过量的糖类自身团聚产生了衍生硬碳,并且与电解液反应产生了 SEI 膜,使得阻抗略微增大。

## 4 结论

以花生壳为原料,采用固相熔融扩散碳化法,利用糖类在熔融状态下的流动性,经过热解-混合-熔融扩散-碳化成功制备了改性的花生壳衍生硬碳,调控了其孔结构,提升了其储钠性能。当填充物为蔗糖,硬碳前驱体与蔗糖的质量比为 8∶2时,合成的硬碳具有最佳的电化学性能,结果表明,其 30 mA/g 的首次可逆容量为 350 mAh/g,1 C 循环 80 圈后可逆容量为 335 mAh/g,容量保持率为 97.9%;相比于空白花生壳衍生硬碳样品,30 mA/g 的首次可逆容量为 280 mAh/g,1 C 循环 80 圈后可逆容量为 239 mAh/g,容量保持率为 93%,循环与倍率性能均有较大提升。加入过量的糖类会自身形成团聚和衍生,导致材料的性能反而降低,因此,适当的填充量是提升花生壳衍生硬碳性能的关键。随后对各样品进结构表征,在 SEM 图中均能发现糖类在花生壳中的填充行为,在 XRD 和 BET 测试中均能证明这点。以成本低廉、来源广泛的花生壳与糖类作为制备钠离子电池硬碳负极材料,提供了一种调控生物质孔结构的新思路,并且实现了储能与环境的和谐共处,同时,由于其优异的循环保持率以及倍率性能,其未来在新能源储能系统上的应用发展不可估量。

## 参考文献

[1] Nitta N, Wu F X, Lee J T, *et al*. Li-ion battery materials: Present and future[J]. Materials Today, 2015, 18(5): 252-264.

[2] Delmas C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 9-21.

[3] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529-3614.

[4] Zhang M, Li Y, Wu F, *et al*. Boost sodium-ion batteries to commercialization: Strategies to enhance initial Coulombic efficiency of hard carbon anode[J]. Nano Energy, 2021, 82: 105738.

[5] Nieto N, Noya O, Iturrondobeitia A, *et al*. On the road to sustainable energy storage technologies: Synthesis of anodes for Na-ion batteries from biowaste[J]. Batteries, 2022, 8(4): 11-23.

[6] Chu Y, Zhang J, Zhang Y, *et al*. Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: A perspective[J]. Adv Mater, 2023, 35(31): 2212186.

[7] Wang G, Dai Y, Yang H, *et al*. A review of recent advances in biomass pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 15557-15578.

[8] Wahid M, Puthusseri D, Gawli Y, *et al*. Hard carbons for sodium-ion battery anodes: Synthetic strategies, material properties, and storage mechanisms[J]. Chemsuschem, 2018, 11(3): 506-526.

[9] Yan M D, Qin Y C, Wang L X, *et al*. Recent advances in biomass-derived carbon materials for sodium-ion energy storage devices[J]. Nanomaterials, 2022, 12(6): 19.

[10] Matei Ghimbeu C, Zhang B, Martinez de Yuso A, *et al*. Valorizing low cost and renewable lignin as hard carbon for Na-ion batteries: Impact of lignin grade[J]. Carbon, 2019, 153: 634-647.

(下转第 120 页)

和 $Fe_xP$ 较强的电子传递能力以及存在较多的活性官能团。在所构建的 $Fe_xP/BC-2-NaHSO_3$ 高级氧化反应体系中,主要的活性氧物质为 $SO_4^{\cdot-}$·和·OH。

## 参考文献


[1] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al*. Adsorption of acid dye onto organobentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2/3): 138-144.

[2] 罗婷,李为为,吴桐,等.二硫化钼-磁性铈铁氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄Ⅱ[J].环境工程学报,2021,15(7):2274-2286.

[3] Zhou X, Li X, Xu C, *et al*. A persulfate oxidation system for removing acid orange from aqueous solution: Evaluation and degradation mechanism [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 322: 116054.

[4] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al*. Adsorption of acid dye onto organobentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2/3): 138-144.

[5] Zhao J, Wu F, He Q, *et al*. Enhanced degradation of amiloride over $Bi_2FeNbO_7$/bisulfite process: Key factors and mechanism [J]. Chemosphere, 2022, 300: 134573.

[6] 杨波,许妙玲,陈辉煌等.紫外活化过硫酸盐-亚硫酸盐降解三溴苯酚[J].深圳大学学报(理工版),2023,40(4):386-392.

[7] 陈明如,马可可,周律.基于亚硫酸盐的高级氧化活化方法最新进展[J].工业水处理,2022,42(6):109-115,124.

[8] 吴钊峰,沈超,孙启花等.生物质碳材料的制备与若干应用研究新进展[J].北京工业大学学报,2023(11):1-19.

[9] 刘合印,郭奎,陈凡立,等.零价铁改性生物碳材料去除废水中六价铬的研究[J].山东化工,2021,50(5):262-266.

[10] Peng Y, Tong W, Xie Y, *et al*. Yeast biomass-induced $Co_2P$/biochar composite for sulfonamide antibiotics degradation through peroxymonosulfate activation [J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115930.

[11] Zhang L, Chang C, Hsu C W, *et al*. Hollow nanocubes composed of well-dispersed mixed metal-rich phosphides in N-doped carbon as highly efficient and durable electrocatalysts for the oxygen evolution reaction at high current densities[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37): 19656-19663.

[12] Xiao J, Li R, Dong H, *et al*. Activation of sulfite via zero-valent iron-manganese bimetallic nanomaterials for enhanced sulfamethazine removal in aqueous solution: Key roles of Fe/Mn molar ratio and solution pH [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121479.

[13] Huang W, Tang Y, Zhang X, *et al*. nZVI-biochar derived from $Fe_3O_4$-loaded rabbit manure for activation of peroxymonosulfate to degrade sulfamethoxazole [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102470.

[14] Jian H, Yang F, Gao Y, *et al*. Efficient removal of pyrene by biochar supported iron oxide in heterogeneous Fenton-like reaction via radicals and high-valent iron-oxo species [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 265: 118518.

[15] He Z, Zheng W, Li M, *et al*. $Fe_2P$/biocarbon composite derived from a phosphorus-containing biomass for levofloxacin removal through peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130928.

[16] Wu J, Sun Q, Lu J. Synthesis of magnetic core-shell $Fe_3O_4$@$SiO_2$@$Mg(OH)_2$ composite using waste bischofite and its catalytic performance for ozonation of antibiotics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104318.

[17] Ahmadi M, Ghanbari F. Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferriferrous oxide: Mechanism and identification of intermediates [J]. Materials Research Bulletin, 2019, 111: 43-52.

[18] Mei Y, Zeng J, Sun M, *et al*. A novel Fenton-like system of $Fe_2O_3$ and $NaHSO_3$ for Orange Ⅱ degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115866.■


(上接第 114 页)


[11] Chen X, Liu C, Fang Y, *et al*. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes[J]. Carbon Energy, 2022, 4(6): 1133-1150.

[12] Chen X, Fang Y, Tian J, *et al*. Electrochemical insight into the sodium-ion storage mechanism on a hard carbon anode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(16): 18914-18922.

[13] Liu L, Tian Y, Abdussalam A, *et al*. Hard carbons as anodes in sodium-ion batteries: Sodium storage mechanism and optimization strategies[J]. Molecules, 2022, 27(19): 87-101.

[14] Kim J B, Lee G H, Lau V W H, *et al*. Microstructural investigation into Na-ion storage behaviors of cellulose-based hard carbons for Na-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(27): 14559-14566.

[15] Zheng Y H, Wang Y S, Liu Y X, *et al*. A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode[J]. Nano Energy, 2017, 39: 489-498.

[16] Kim N R, Yun Y S, Song M Y, *et al*. Citrus-peel-derived, nanoporous carbon nanosheets containing redox-active heteroatoms for sodium-ion storage [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(5): 3175-3181.

[17] Zhu Y E, Gu H C, Chen Y N, *et al*. Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries[J]. Ionics, 2018, 24(4): 1075-1081.

[18] Zhang N, Liu Q, Chen W L, *et al*. High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 331-337.

[19] Cao L Y, Hui W L, Xu Z W, *et al*. Rape seed shuck derived-lamellar hard carbon as anodes for sodium-ion batteries[J]. Journal of Alloys And Compounds, 2017, 695: 632-637.

[20] Liu M, Wu F, Bai Y, *et al*. Boosting sodium storage performance of hard carbon anodes by pore architecture engineering[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(40): 47671-47683.

[21] Song N J, Guo N, Ma C, *et al*. Modulating the graphitic domains and pore structure of corncob-derived hard carbons by pyrolysis to improve sodium storage[J]. Molecules, 2023, 28(8): 3.

[22] Kamiyama A, Kubota K, Igarashi D, *et al*. MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(10): 5114-5120.

[23] Luo X, Wang Y, Shen Z, *et al*. Construction of hierarchically porous biomass carbon using iodine as pore-making agent for energy storage[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 599: 351-359.

[24] Yang J, Wang X, Dai W, *et al*. From micropores to ultra-micropores inside hard carbon: Toward enhanced capacity in room-/low-temperature sodium-ion storage[J]. Nano-micro letters, 2021, 13(1): 98.■