

REVIEW

钠离子电池硬碳基负极材料的研究进展

殷秀平, 赵玉峰*, 张久俊*

上海大学理学院 & 可持续能源研究院, 上海 200444

摘要

本文系统地总结了近年来钠离子电池中硬碳负极材料的研究进展以及相应储钠机理的发展历程, 并从结构设计和电解液调控两方面综述了硬碳材料性能的提升策略。简述了前驱体的选择、碳化温度、预处理、造孔剂、杂原子掺杂、材料复合、电解液调控以及预钠化等策略对硬碳负极材料储钠性能的影响。本文为高性能低成本硬碳材料的设计合成和电解液匹配提供了新的见解, 并展望了未来硬碳负极材料进一步研发的方向。

关键词: 钠离子电池; 硬碳; 负极材料; 储钠性能

1. 引言

钠离子电池与锂离子电池的互补性在电网储能领域显示出广阔的应用前景。对于钠离子电池来说, 开发低成本、高性能的电极材料是实现钠离子电池商业化应用的关键。而在各种负极材料中碳基材料因其原料丰富、合成简单、成本低廉等优点而备受青睐 [1-3]。实际上, 硬碳材料是所有碳基材料中最成熟的商业化应用的负极材料, 但其研究现状距离大规模工业化还有很大的差距 [4]。下面将详细介绍硬碳的基本结构以及储钠机理的研究现状。

2. 硬碳负极材料的结构和储钠机理

2.1. 硬碳的结构

硬碳是一种即使在 2500 °C 以上也难以石墨化的碳, 因其高的机械硬度而得名 [5]。硬碳的形态可以是球形的、线状的或多孔的。在材料合成过程中其通常能够保持前驱体的形貌。高温碳化后硬碳中的短石墨烯片 (也称为石墨域或伪石墨) 呈短程有序排列, 形成 2 到 6 层不等的有限堆叠, 长度可达 40 Å (图 1) [6, 7]。相关研究表明石墨域的平行碳层通常是弯曲的或湍流的, 而这种弯曲的石墨化碳

层相互堆叠和连接会形成高度扭曲的结构, 并呈现出许多纳米孔, 从而为钠离子在硬碳中的嵌入提供更多的空间。与石墨 (0.335 nm) 相比, 硬碳扭曲的碳层结构增加了石墨化碳层之间的排斥力, 从而使其具有更大的层间距 (约 0.38 nm) [8]。这种大的层间距和纳米孔也有利于钠离子的扩散和循环过程中结构的稳定。此外, 碳化过程中的杂原子还会在碳层中形成缺陷位点。而除了石墨域之外, 硬碳结构中还存在大量的空位、边缘和缺陷位点 [9]。

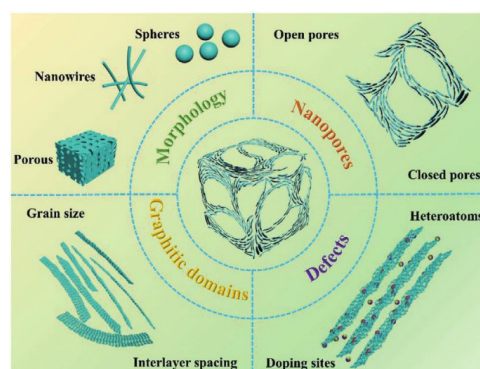


图 1 硬碳结构示意图 [3]

Fig. 1 Illustration of the structures for hard carbons (HC) (Reproduced with permission of Ref. [3], copyright 2021, WILEY-VCH)

收稿日期: 2022-04-30; 修订日期: 2022-06-03; 录用日期: 2022-06-13; 网络出版日期: 2022-06-13

*通讯作者, 赵玉峰, Tel: (86-21)66131385, E-mail: yufengzhao@shu.edu.cn

*通讯作者, 张久俊, Tel: (86-21)66131385, E-mail: jiujuan.zhang@i.shu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 51774251) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2204301>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license. (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

2.2. 硬碳的储钠机理

储钠机理的探索对于深入了解硬碳结构对其电化学性能的影响以及指导硬碳材料的前期设计合成是至关重要的 [1–3]。然而，作为一种无定形碳材料，硬碳通常由大量无序的石墨微晶和无定形区域组成（“纸牌屋”结构），没有精确的晶体结构模型，在理论上研究硬碳嵌钠/脱钠过程中的物理化学变化较为困难 [8]。这样，硬碳储钠机制的不确定性会阻碍前期微观结构的合理设计和电化学性能的优化。因此，深入研究硬碳材料的储能机理十分重要。

基于现有观察到的实验现象，各种机理模型已被提出，包括“插层-填充”、“吸附-插层”、“吸附-填充”、“吸附-插层/填充”等 [7–9]（图 2）。综合来看，硬碳材料中的储钠行为主要包括：(1) 表面、缺陷位点和官能团的吸附；(2) 微孔填充；(3) 石墨化碳层的插层。另外，常规硬碳的电化学充放电曲线一般分为两个部分：平台区（0.1 V 以下）和斜坡区（0.1 V 以上）。目前的争议主要集中在平台和斜坡区域所分别对应储钠机理的认识。在锂/钠离子电池发展的早期，Dahn 和 Stevens 提出了锂/钠离子在负极中嵌入和脱出的插层-填充模型 [10]。他们的研究使用了葡萄糖衍生的硬碳作为电极材料。实验结果表明硬碳在锂离子电池和钠离子电池中的充放电曲线非常相似，间接地表明锂离子和钠离子在硬碳中的存储机制类似。其中电势斜坡区和平台区分别对应于钠在层间的插入和纳米孔中的填充。但是，在后续的研究中发现提高热解温度会导致硬碳的比表面积和缺陷浓度降低以及石墨化程度的增加，从而导致斜坡区容量明显降低而平台容量的提升 [11–14]。在此基础上，Cao 等人提出了一种与上述“插层-填充”模型相反的“吸附-插层”机制 [15]。通过理论计算表明，有利于钠插入硬碳的层间距应大于 0.37 nm。随后 Mitlin 等人在研究藓类衍生硬碳的钠储存特性时发现，当硬碳材料从 0.1 V 放电到 0.001 V 时，层间距从 3.96 Å 扩大到 4.16 Å，即表明平台区域对应于插层机制 [12]。

Yang 等人通过高分辨透射电镜（HRTEM）测量发现，钠离子的插入导致纤维素衍生硬碳的层间距变大 [16]。随后 Li 等人通过掺杂不同的元素来调控硬碳层间距的大小 [17]，其中磷和硫的引入能够扩大层间距，而硼的掺杂则减小了层间距。电化学测试表明，P-HC 和 S-HC 的平台容量明显高于原始硬碳的平台容量，而 B-HC 的平台容量会下降。这些均表明增大层间距有利于钠的嵌入，从而提升平台区域的容量。

然而，大多数在低碳化温度下制备的硬碳具有较多的无序结构和大的层间距、其充放电曲线上却没有平台区。因此，Cao 等人对“吸附-插层”模型进行了拓展 [9]。他们把层间距 4.0 Å 以上的石墨化碳层定义为特殊的“缺陷”，这种碳层对钠离子呈现出“伪吸附”的现象。如图 3 所示，当层间距大于 0.4 nm 时，这种超大层间距的石墨化碳层和常规的“缺陷”（如孔、边、杂原子）一起可导致 0.1 V 以上的斜坡区容量。层间距为 0.36–0.40 nm 时，伪石墨化碳层则通过“层间嵌入”机制存储 Na，所产生的 NaC_8 可提供理论容量为 $279 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的平台比容量。而层间距小于 0.36 nm 的类石墨化碳层则无法储存钠。随后，Lu 等人通过简单的球磨方法也探索了钠的储存机制 [18]。球磨处理后硬碳的平台容量急剧下降，这与锂离子电池中石墨化结构塌陷造成的现象一致，表明了平台区域的插入机制是合理的（图 4a）。但是，球磨也会破坏封闭的微孔，导致平台容量降低。Sun 等人在嵌钠/脱钠过程中对富含羧基和不含羧基的硬碳进行了原位 X 射线衍射（XRD）测量，观察到不同的现象 [19]。比如，对于富含羧基的硬碳来说，吸附在碳层边缘的钠离子趋向于增加排斥力并导致层间距逐渐扩大，而无羧基硬碳中钠的嵌入则发生在低压平台区域中（图 4b–d）。此观察表明嵌入机制确实存在，但杂原子掺杂和非掺杂碳的储钠过程会略有不同。

尽管有大量文献支持“吸附-插层”机制，但该模型仍然无法解释另外一些实验现象。例如，Li 等人通过高分辨透射电子显微镜（HRTEM）发

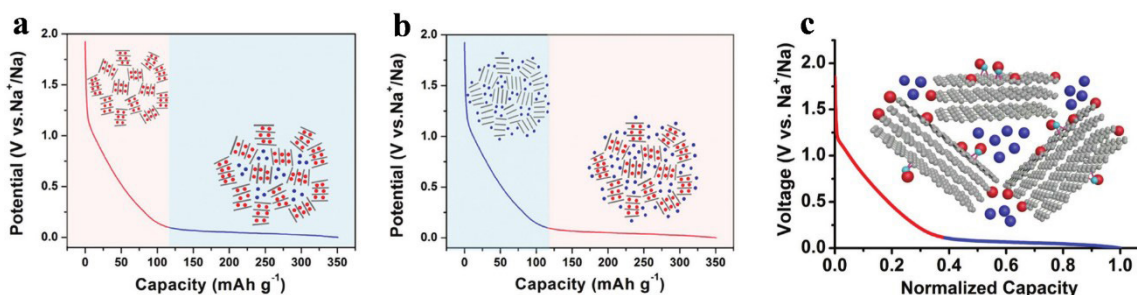


图 2 硬碳的储钠机理模型：(a) 插层-填充模型，(b) 吸附-插层模型，(c) 吸附-填充模型 [7]

Fig. 2 Sodium storage mechanisms of hard carbons: (a) intercalation-filling model, (b) adsorption-intercalation model, (c) adsorption-filling model (Reproduced with permission of Ref. [7], copyright 2017, WILEY-VCH)

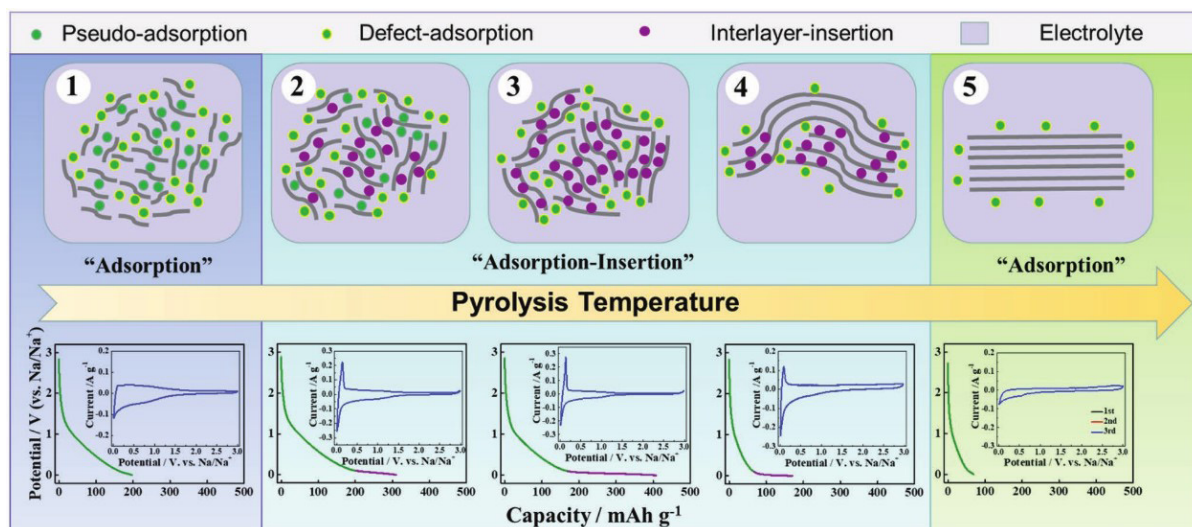


图3 扩展的吸附-插层模型 [9]

Fig. 3 Extended adsorption-intercalation model (Reproduced with permission of Ref. [9], copyright 2019, WILEY-VCH)

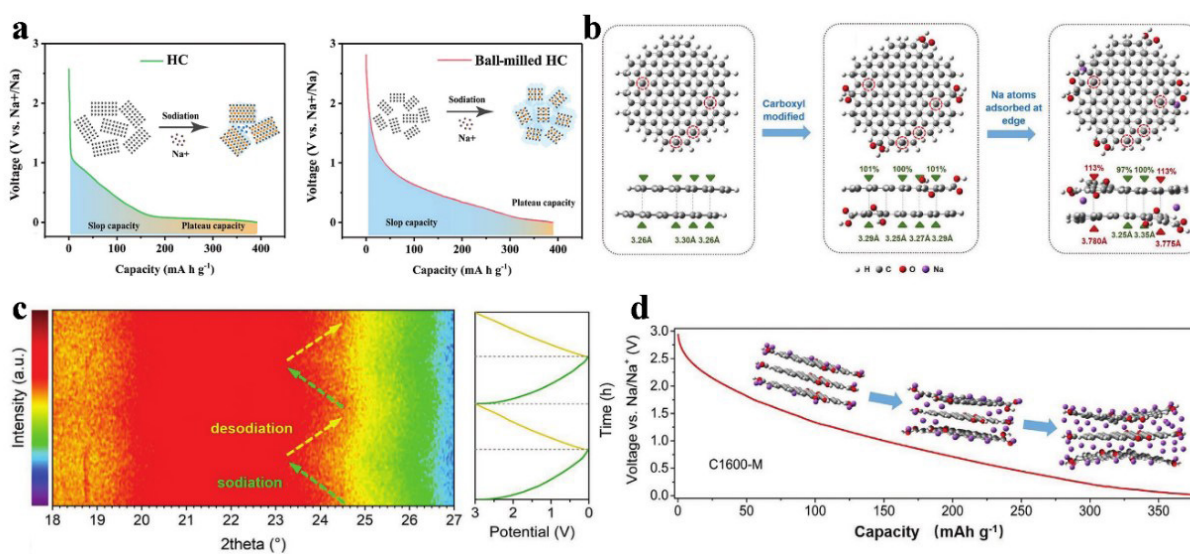


图4 (a) 球磨硬碳的储钠机理示意图 [18]; (b) 钠离子吸附在羧基硬碳边缘的示意图; (c) 原位 XRD 图谱; (d) 羧基硬碳的储钠机理示意图 [19]
 Fig. 4 (a) Schematic diagram of sodium storage mechanism of ball-milled hard carbon (Reproduced with permission of Ref. [18], copyright 2018, WILEY-VCH). (b) Schematic diagram of sodium ion adsorption on the edge of carboxyl hard carbon. (c) *In-situ* XRD pattern. (d) Schematic diagram of sodium storage mechanism of carboxyl hard carbon (Reproduced with permission of Ref. [19], copyright 2021, WILEY-VCH)

现，放电至 0 V 后硬碳材料的层间距并没有发生变化，表明钠几乎没有嵌入到硬碳中 [20]。更重要的是，石墨化碳层的边缘和纳米孔隙在钠化后变得非常模糊，表明这些位置已被钠所填满。为了进一步阐明纳米孔填充机制的合理性，Hong 等人通过真空蒸发的方法将硫填充到硬碳中以消除内部的纳米孔隙。他们发现硫填充后材料的平台区域消失。但是，非原位拉曼光谱显示材料的 G 带峰并没有发生明显的移动，而通常情况下钠的嵌入会影响相应峰的位

置 [20]。此外，XRD 测量也直接证明了层间距与电荷状态无关。与消除材料内部微孔的方法相比，Hu 等人合成了具有多壳空心碳纳米结构 (MS-HCNs) 的硬碳以调控孔的体积 [21]。如图 5 所示，随着硬碳壳层数的增加斜坡区容量并没有发生变化，而平台的容量却有所增加，这证实了纳米孔的填充机制以及纳米孔在钠的储存中所起到的重要作用。

目前看来，钠在层状空间内的扩散和储存行为以及纳米孔的优化方法研究较少。一般情况下，适

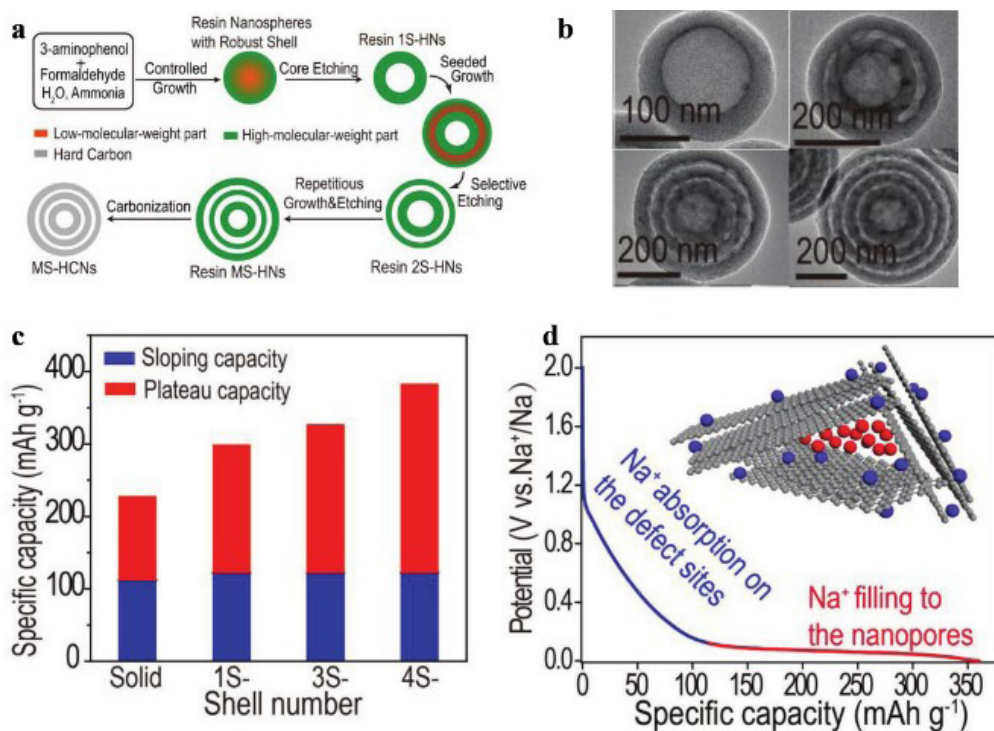


图 5 (a) MS-HCNs 的合成示意图; (b) 对应的 TEM 图; (c) 样品第二次循环的斜坡容量和平台容量分布; (d) 储钠机理示意图 [21]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the synthesis of MS-HCNs. (b) TEM image of the MS-HCNs. (c) Slop capacity and plateau capacity distribution of the sample in the second cycle. (d) schematic diagram of sodium storage mechanism (Reproduced with permission of Ref. [21], copyright 2018, WILEY-VCH)

当提高碳化温度会降低 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积, 同时有利于增加闭孔体积和孔径 [22]。然而, 富集的孔体并不总是有利于增加平台区域的容量。有时这些过度发达的孔隙会导致石墨化碳层和缺陷的扩散路径减少, 致使钠离子无法进入一些孔内, 限制了材料的容量。最近, Lu 等人合成了表面具有含氧官能团的超微孔 (约 0.5 nm) 和富含吸附钠活性位点的硬碳材料, 其中的超微孔可以防止电解质的进入 [23]。这种特殊的表面结构在充电过程中表现出双重电位平台, 相对较高电压的平台能够极大地促进倍率性能。这种现象也在使用富孔的商业碳分子筛电极材料时出现 [24]。

从上述储钠机理的研究可以看出, 目前有限的表征手段有可能只获取部分的事实, 从而导致不同研究者所获取的信息不同而得出迥然不同的结论。而随着实验表征方法在技术上的突破和发展, 相信许多科学推测能够通过实验表征直接给予证明。此外平台区域的储钠机制仍然存在争议, 平台区域是否同时存在钠的插层和纳米孔填充两种机制仍有质疑。对于不同的碳材料, 研究者通常只关注到更明显的一种机理而忽略了另一种机理的存在。为进一步研究储钠机理, Yamada 等人通过非原位小角和广角 X 射线散射 (SAXS/WAXS) 技术对钠化过程

进行了详细的研究 (图 6) [25]。WAXS 表明 (002) 峰在钠化后向较低角度移动, 表明其层间距的扩大。而通过 WAXS 光谱可观察到钠化过程散射强度较低, 证明了纳米孔被钠填充, 而且纳米孔填充与嵌入同时发生。因此, 他们认为平台容量由插层和纳米孔填充机制共同贡献, 但这两种机制的贡献对于不同的碳材料是不同的。此外, 其它研究者也证明了平台容量是由插层和纳米孔填充机制共同贡献的, 但这两个钠化过程不是同时发生而是分阶段发生的, 这与上述机制略有不同 [26]。先进的表征手段将加深对反应机理的理解并提供更多的信息, 可进一步揭示钠储存的机制。可以预见, 随着先进测量技术的发展, 储钠机理的研究将会取得更多的进展。

3. 硬碳性能提升策略

硬碳作为钠离子电池负极材料时也存在一些缺点, 比如低的电极电位和首圈库仑效率以及差的循环稳定性和倍率, 这些因素严重阻碍着硬碳基负极材料的产业化应用。虽然对硬碳材料的储能机理还有待进一步的确认, 但是关于硬碳储钠性能的提升策略却存在一些共通之处。基于对硬碳储钠机理

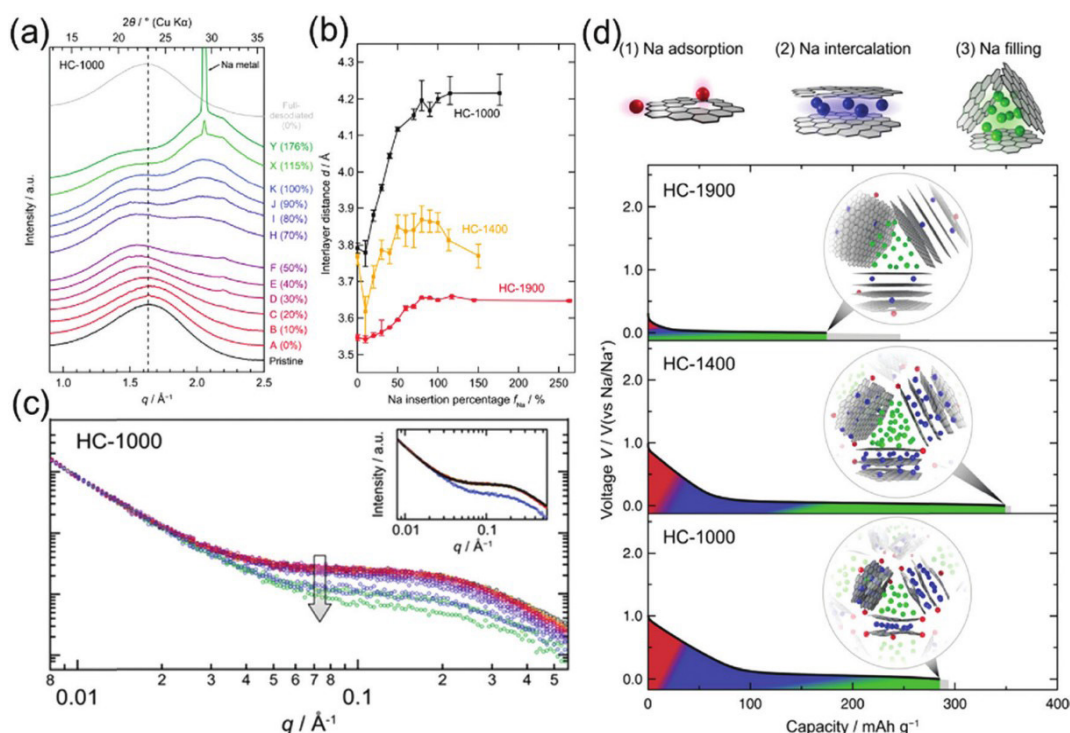


图 6 (a) WAXS 图; (a) 钠化后的平均层间距离; (a) 不同阶段的 SAXS 图; (a) 储钠机理示意图 [25]

Fig. 6 (a) WAXS patterns; (b) Average interlayer distance after sodiation; (c) SAXS patterns at different stages of sodiation; (d) Schematic diagram of sodium storage mechanism (Reproduced with permission of Ref. [25], copyright 2019, WILEY-VCH)

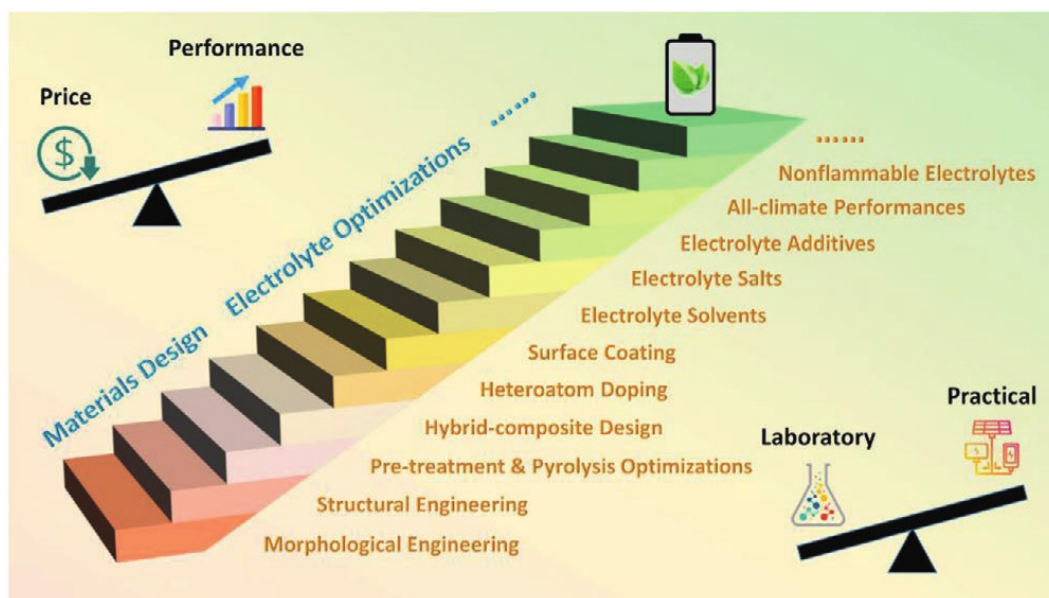


图 7 硬碳材料性能提升策略 [3]

Fig. 7 Performance improvement strategy of hard carbon materials (Reproduced with permission of Ref. [3], copyright 2021, WILEY-VCH)

的认识，硬碳材料储钠性能（倍率，比容量，首圈库仑效率（initial coulomb efficiency, ICE））提升的策略主要集中在以下几个方面（图 7）：(1)

通过调控前驱体的合成以及热解过程在微观上调控硬碳的孔隙结构和层间距；(2) 与其他材料的包覆和复合、杂原子掺杂等来调控材料的缺陷程度和层

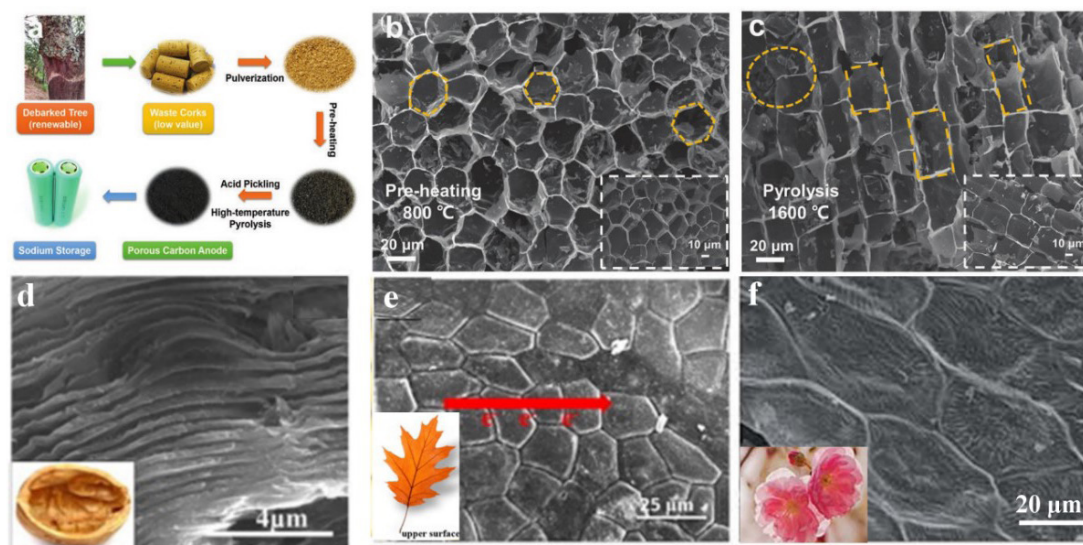


图 8 (a) 软木塞衍生硬碳的合成示意图; (b, c) 800 °C 和 1600 °C 碳化后的软木塞衍生硬碳 SEM 图 [20]; (d) 核桃壳衍生硬碳的 SEM 图 [29]; (e) 枫树叶衍生硬碳的 SEM 图 [30]; (f) 樱花瓣衍生硬碳的 SEM 图 [31]

Fig. 8 (a) Schematic of the material synthesis for waste corks, SEM images of (b) CC-Pre-800 and (c) CC-1600 (Reproduced with permission of Ref. [20], copyright 2016, WILEY-VCH), (d) hard carbon derived from walnut shell (Reproduced with permission of Ref. [29], copyright 2017, American Chemical Society), (e) hard carbon derived from maple leaves (Reproduced with permission of Ref. [30], copyright 2016, American Chemical Society), and (f) hard carbon derived from cherry petals (Reproduced with permission of Ref. [31], copyright 2018, Royal Society of Chemical)

间距; (3) 电解液的调控以及预钠化的处理。

3.1. 硬碳材料的设计与合成

硬碳材料的合成中前驱体一般由树脂、生物质、和煤基等富氧物质(或缺氢材料)。在超过 1000 °C 的温度下将此前驱体进行烧结而成硬碳 [20, 27–38]。通常来讲,硬碳前驱体中有机大分子的交联程度较高,基本的结构单元不易形成平行排列,因此在任何温度下都难以石墨化。从宏观结构的角度来看,硬碳能够保留其前驱体的结构形态(图 8),这样前驱体的选择和热处理就显得尤为重要了。如图 8a-c 所示,通过废弃软木塞在高温下碳化得到的硬碳材料保留了其天然的多孔结构,而得益于这样独特的分层多孔结构,其在钠离子电池中展现了优异的电化学性能 [20]。此外,利用各种生物质例如果壳、木材、秸秆等也能够获得各种独特微孔孔隙结构的硬碳材料(图 8d-f) [29–38]。此外,生物质的利用也能够降低硬碳材料的综合成本。除此之外,最常见的为酚醛树脂衍生的硬碳材料。由于酚醛树脂的合成可控,便于研究硬碳材料中不同组分含量以及特殊孔隙结构对硬碳材料储钠性能的影响。

通常,高温热解过程中所发生的反应和硬碳的微观结构密切相关,能够直接影响硬碳材料的储钠性能。但热解过程中的反应机理是一个非常复杂的过程,目前研究者尚未完全了解其具体的反应机理

和中间过程。其中,脱氢、缩合、氢转移和异构化可能会同时发生在热解过程中,并释放出 H_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 等气体 [8]。如图 9 所示,在热解过程中前驱体将逐渐从三维无定形相演变为二维规则的石墨化碳层,即短程有序的石墨微晶。有序区域则由扭曲的石墨化碳层相互连接,其中丰富的氧和缺陷能够抑制前驱体的石墨化历程。这些高温热解过程涉及到有机组分的分解和碳的生成,该过程也被称为碳化过程。通常随着碳化温度的不断升高,碳材料中的缺陷和杂原子基团会慢慢消失且逐渐转变成有序的碳层结构。基于此,不难发现在碳化过程中前驱体中的氧起着非常重要的作用。一般情况下,富氧前驱体倾向于通过固相碳化形成硬碳,即非石墨化碳,而富氢前驱体通常通过液相碳化形成石墨化碳(软碳)。值得注意的是,通过固相碳化形成的硬碳材料中存在丰富的孔隙结构,而通过液相碳化形成的软碳基本上是无孔的大块状结构。

在碳化过程中碳化温度的控制非常关键,也是必不可少的。这是因为温度对硬碳材料的结构和性能有着决定性的影响。图 10 显示了在不同温度下热解硬碳的典型结构及初始充放电曲线。由此可见,当硬碳在相对较高的温度下热解时,充放电曲线通常会出现平台区域。当前驱体在低温(600–800 °C)下碳化时,其微观碳层结构通常表现出相对较低的石墨化程度且含有丰富的缺陷和孔隙率 [37, 38]。此外,低温碳化的碳材料具有较大的比表面积,从而导致第一次循环中的材料表面上形成大量的 SEI

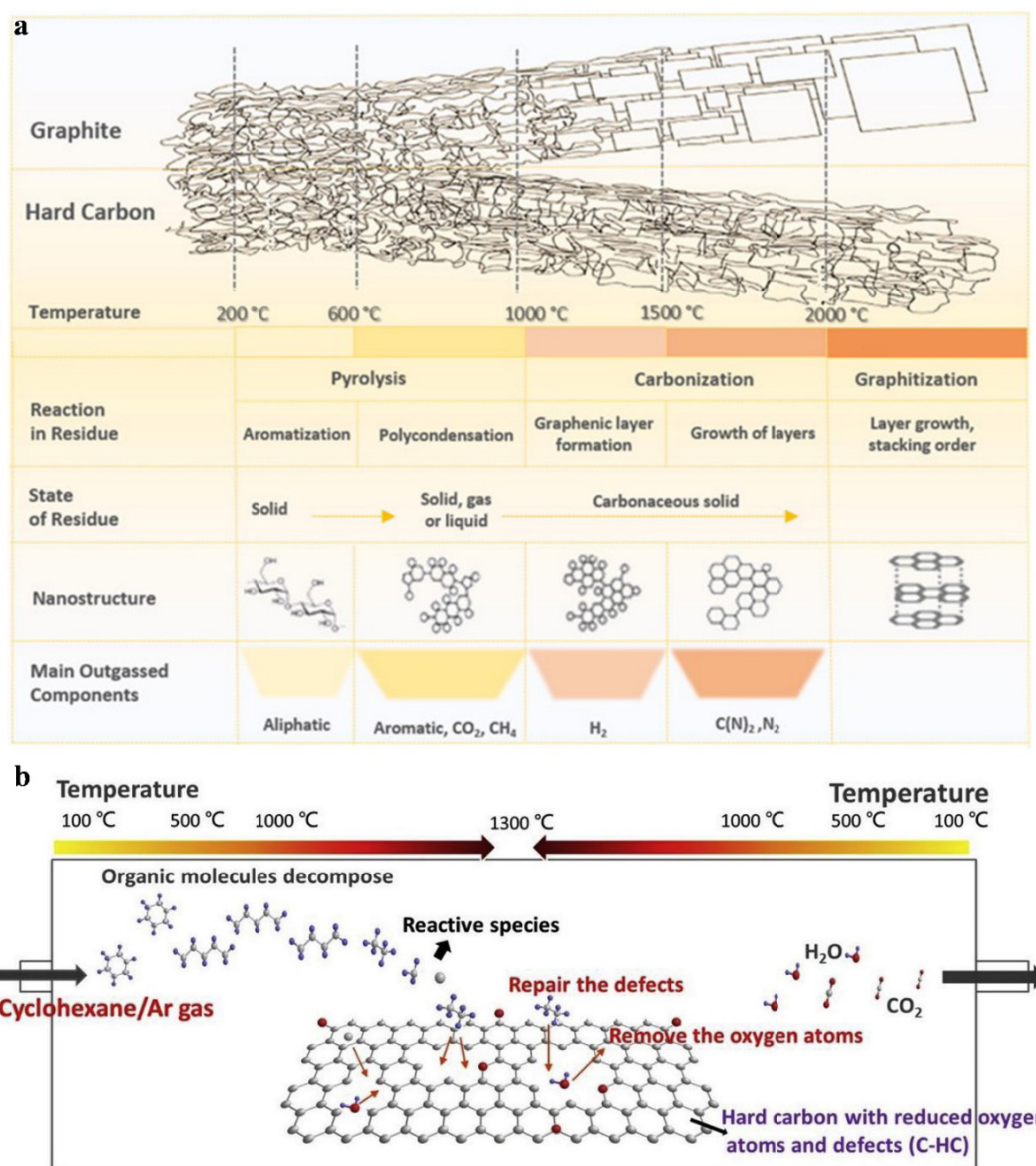


图 9 (a) 高温碳化中硬碳结构和组分变化 [6]; (b) 硬碳的原位碳化过程 [8]

Fig. 9 (a) Structure and composition changes of hard carbon during high temperature carbonization (Reproduced with permission of Ref. [6], copyright 2006, Elsevier). (b) The *in-situ* engineering process of hard carbon (Reproduced with permission of Ref. [8], copyright 2019, Elsevier)

膜。随着碳化温度的升高，硬碳材料的石墨化程度会有所增强，材料中存在的孔隙也会逐渐塌陷和闭合，导致较低的表面积，使充放电循环中材料表面SEI膜减少 [39]。因此，在较高温度下热解的硬碳材料可给出较高的ICE和比容量。

一般来说，ICE和比容量随着碳化温度的升高而逐渐提高。提高碳化温度是减少缺陷的有效方法，但过高的温度会促进硬碳材料过度石墨化，从而带来比容量和钠离子扩散势垒方面的不利影响。因此，合成温度过高反而会导致ICE和比容量的衰减，这可能与碳化温度范围和前驱体的性质有关 [40, 41]。鉴于此，为了获得理想的ICE和高的可逆比容量，

碳化条件应控制在合理的范围内。

在这方面 Tarascon 等人在 650 °C 到 2800 °C 之间热解合成了 PAN 衍生硬碳，并用控温方式对其微观结构进行了调制。他们发现，在 1100 °C 下热解的硬碳具有最高的可逆比容量 (250 mAh·g⁻¹) 和最佳的 ICE (74%)。通常，对大多数硬碳材料，最佳的处理温度在 1000 °C 到 1600 °C 之间 [42]。尽管调节碳化温度似乎是调制硬碳材料微观结构的有效方法，其它一些外部条件也对微观结构有显著影响。例如，在前驱体反应物中添加一些有利于提高碳化过程石墨化程度的金属离子可以改变硬碳的微观结构 [43, 44]。Goodenough 等人发现 Fe 能

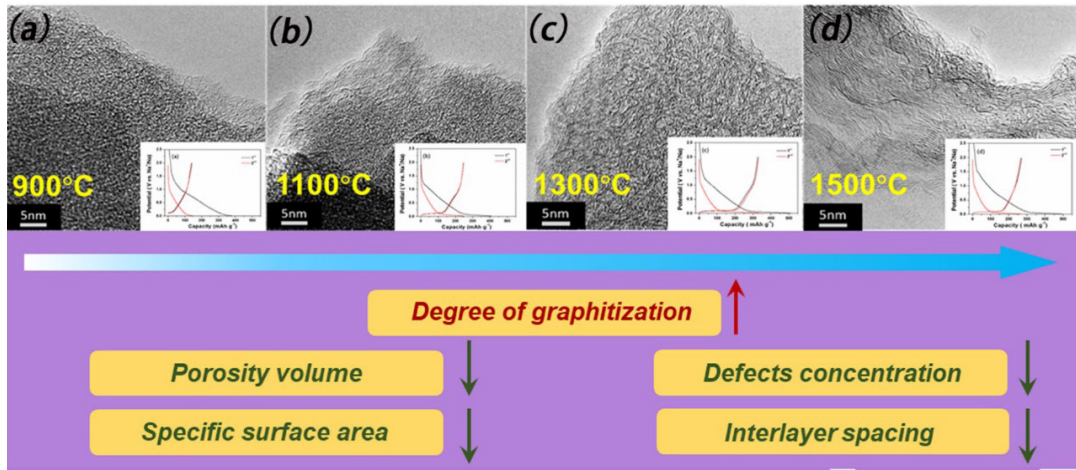


图 10 (a-d) 不同碳化温度对硬碳材料结构的影响 [37]

Fig. 10 (a-d) The effect of carbonization temperature on the structure of hard carbon materials (Reproduced with permission of Ref. [37], copyright 2016, Royal Society of Chemistry)

够破坏 C-sp³ 键并使 Fe 离子周围的石墨烯片重新排列 [43]。此外, Zhao 等人合成出前驱体粘黏在两个石墨片中间的碳材料, 通过外层石墨有效地催化了硬碳材料的石墨化, 使 ICE 从 56% 提高到 89% [45]。

预氧化也是合成硬碳材料的一种处理方法。在碳化的早期阶段预氧化原材料能够将可石墨化的聚合物转化为不可石墨化的硬碳。目前, 这是一种能

够将前驱体改性为适用于生产钠离子电池负极硬碳材料的常规方法。例如, 热空气中预氧化羟基化合物可以增强交联而使其锚定到木质素前驱体中 [46]。预氧化可使碳化过程中抑制石墨畴的定向生长, 从而构建出更多的乱层石墨微结构并进一步形成丰富的孔隙以容纳更多钠离子的填充。Hou 等人使用预氧化处理富含纤维素组织 [47], 结果表明高温碳化后的组织仍保持原有的柔韧性, 并且提高

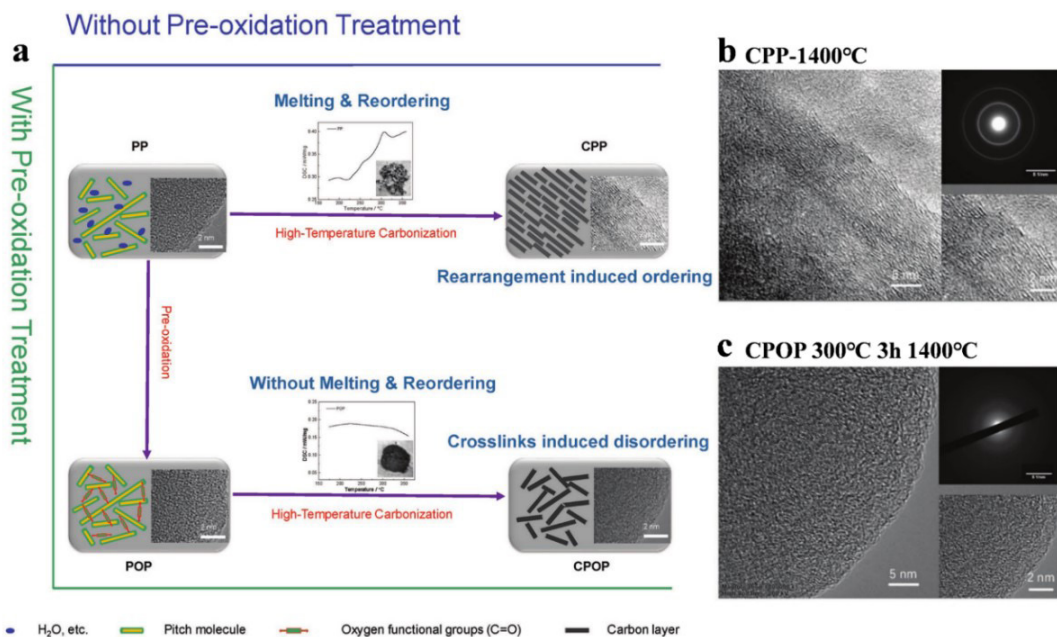


图 11 (a) 预氧化处理对硬碳结构影响的示意图; (b) 1400 °C 碳化形成的 CPP 的 TEM 和 SAED 图; (c) 300 °C 预氧化处理后在 1400 °C 碳化形成的 CPOP 的 TEM 和 SAED 图 [49]

Fig. 11 (a) Schematic diagram showing the effect of pre-oxidation treatment on the structure of hard carbon. (b) HRTEM and SAED images of CPP-1400 °C. (c) HRTEM and SAED images of CPOP-1400 °C (Reproduced with permission of Ref. [49], copyright 2018, WILEY-VCH)

了硬碳产量。所得的硬碳比容量为 $337.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，并在 -25°C 的低温下显示出优异的电化学性能 ($300.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。 ^{13}C NMR (nuclear magnetic resonance) 测试表明，纤维素的预氧化能够促进前驱体中有机分子的脱水和交联，从而诱导碳化过程中形成大量的封闭孔 [48]。此外，将氧气引入沥青中可以防止碳化过程中前驱体的熔化（液相碳化）和碳重排，从而将软碳转化为适合储钠的无序硬碳材料（图 11） [49]。另一项研究发现，较高的碳化温度会促进废软木衍生的硬碳形成更多的封闭

孔隙 [50]。通过 SAXS 测量发现当闭孔体积从 $0.11 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $0.29 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 时，平台容量从 $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $213 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明大量内部孔隙的形成，有利于平台容量的提升。

还可通过造孔剂和模板对硬碳材料的孔隙进行调控。利用小分子溶剂和模板剂等预处理前驱体能够调控材料的孔隙结构，从而改善硬碳的电化学性能（图 12）。例如，采用乙醇作为造孔剂，通过溶剂热法固化液态的酚醛树脂可使乙醇均匀地分散在前驱体中 [51]。其中，前驱体的碳化过程会逐步

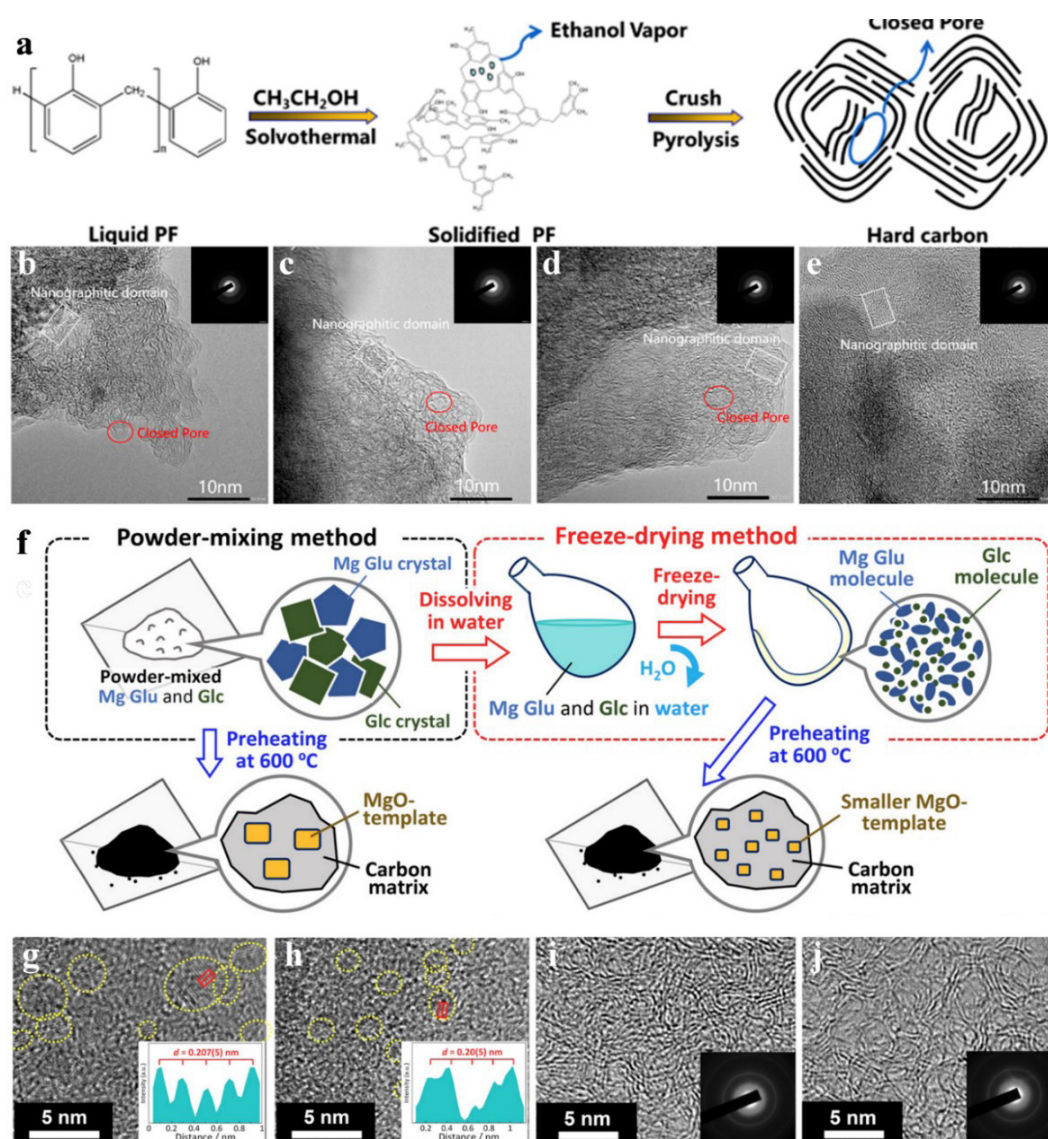


图 12 (a) 以液态苯酚-甲醛 (PF) 树脂为前驱体，乙醇为成孔剂合成硬碳的示意图；(b-e) HC-11-1550、HC-21-1550、HC-81-1550 和 HC-1550 的 TEM 图 [51]；(f) 制备 Mg Glu 和 Glc 混合物的示意图；(g-j) HC600-(P100:0)、HC600-(F100:0)、HC600-500(F0:100) 和 HC600-1500(F50:50) 的 TEM 图 [53]

Fig. 12 (a) Illustration for the synthesis process of HC using phenol-formaldehyde (PF) resin as the precursor and EtOH as the pore-forming agent. (b-e) HRTEM and SAED images of HC-11-1550, HC-21-1550, HC-81-1550, and HC-1550 (Reproduced with permission of Ref. [53], copyright 2019, American Chemical Society). (f) Synthetic schematic of Mg Glu and Glc. (g-j) HRTEM images of HC600-(P100:0), HC600-(F100:0), HC600-500(F0:100), and HC600-1500(F50:50) (Reproduced with permission of Ref. [53], copyright 2021, WILEY-VCH)

释放内部的乙醇分子来充当活化剂并构建出大量的纳米级封闭微孔,使得该硬碳的比容量高达 $410 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 12a)。当然,过量的造孔剂也会导致形成大量的开孔,导致硬碳的微观结构遭到破坏,造成硬碳比容量和 ICE 的急剧下降。Azusa 等人采用了类似的造孔方法,以有机聚合物为造孔剂,福尔马林/马来酸为碳源合成出硬碳材料 [52]。其中的前驱体经过固化反应后被水冲洗以除去造孔剂,从而得到了大孔的酚醛树脂。随后,这些微孔在高温碳化后会逐渐转变为封闭的纳米孔。这种方法所得的硬碳的比容量可达 $386 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

最近的另一项研究以纳米氧化镁颗粒为造孔模板,获得了具有丰富纳米空隙的硬碳。其中,冷冻干燥工艺用来处理含有葡萄糖酸镁和葡萄糖 (50:50, mol/mol) 的混合溶液,使得 MgO 颗粒均匀分布,高温碳化后的硬碳材料具有超高的 $478 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 储钠容量和 $401 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的平台容量 [53]。此外,他们还通过第一性原理和分子动力学计算模拟了 MgO 在退火过程中的作用。计算结果表明在去除 MgO 模板后所获得的空孔在随后的高温碳化过程中能保持足够的稳定性 (图 12f)。最近,天津大学杨全红教授等人提出使用筛分碳作为实用化钠离子电池的高能量负极材料 [54]。他们利用可控的甲烷化学气相沉积来收紧在商业多孔碳的孔隙入口,同时保持类似的孔体直径 (PBD, pore body diameter) 和孔隙表面积,从而制备出高度可调的纳米孔和更紧的孔入口。一系列实验研究表明,更有限的孔隙入口 ($< 0.4 \text{ nm}$) 筛分碳被证明是筛分溶剂化钠离子和促进钠在纳米孔内聚集以产生低充放电平台的先决条件。此外,通过光谱和理论分析发现团聚的钠原子数量随筛分碳的比表面积 (PBD 上限为约 2.0 nm) 线性增加。因此,样品 SC-4 达到了创纪录的 $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 平台容量以及 $482 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。

还可以通过杂原子掺杂对硬碳材料进行改性。为了发挥硬碳材料的潜力,杂原子掺杂 (通常是氮、硼、硫和磷) 可以用来改善硬碳材料的特性,如表面结构、电子导电性、层间距等。一般来讲,氧元素广泛存在于大多数的有机前驱体中,由此所得的大多数硬碳材料都含有含氧官能团。这些含氧官能团的引入能够提供一些储钠的活性位点,从而增强可逆容量 (图 13a) [19,55]。但在许多研究中,含氧官能团被认为能催化电解质的分解并形成更厚的 SEI 层。因此,高氧含量通常与低的硬碳材料的 ICE 相关 [8]。基于此,通过适当地提高碳化温度可以有效地降低硬碳材料的氧含量从而提高 ICE。氮掺杂的碳材料可以通过含氮前驱体 (生物质废物 [56]、聚丙烯腈 [57]、

聚乙烯吡咯烷酮 [58] 等) 或在 N_2 或 NH_3 气氛中进行碳化,也可以将前驱体与富含氮的有机化合物 (尿素、双氰胺等) 混合碳化获得。通常,氮掺杂可以显著提高电子电导率并为硬碳材料提供更多的钠活性存储位点,因此被广泛应用于电化学储能系统 [59–61]。一般来说,碳材料中氮元素主要有三种掺杂的类型:吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N。其中不同类型的掺杂氮在电化学过程中起着不同的作用。吡啶-N 具有一对孤电子,因此表现出高的活性,从而提供更多的活性位点有助于增加可逆容量,但也会不可避免地催化电解质的分解而造成低的 ICE [60]。而吡咯-N 能够扩大硬碳材料的层间距,更有利于钠离子的储存和扩散 (图 13b)。

实现硫掺杂的最常用方法是在碳化之前将元素硫与前驱体混合或选择含硫前驱体 [60]。但是由于硫元素的升华,很难获得高的硫掺杂浓度。硫也可以作为电化学活性元素与钠离子发生可逆反应,有助于提高硬碳材料的可逆容量 (图 13c) [62]。然而,与氮掺杂一样,硫掺杂对容量的提高也伴随着平台电压的提高,不可避免地给电池的实际能量密度带来负面影响 [62]。另外一个优势是硫原子的原子半径大,硫的掺杂可以有效地扩大硬碳材料的层间距,从而有利于钠离子的嵌入和脱嵌。与氮相似,磷也可以掺入硬碳中。但由于磷原子半径明显大于氮,很难进入并占据石墨的晶格位置。事实上,磷更容易与 C 和 O 结合。与硫掺杂一样,磷掺杂可以有效地扩大层间距并增加可逆容量。例如 Lu 等人通过静电纺丝技术合成了具有特定“蜂窝煤块”结构的磷化硬碳,通过 P-O 和 P-C 键增强对钠的吸附从而得到高达 $393.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量 (图 13d) [63]。

将其它材料与硬碳材料复合是解决硬碳材料固有大比表面积和导电性不足的一种有效方法。例如,导电性碳材料 (软碳、石墨、石墨烯、碳纳米管等) 和硬碳材料的复合能够在一定程度上提高硬碳负极材料在钠离子电池中的电化学性能 (图 14) [64–66]。例如,通过甲苯的热解使硬碳微球的表面包覆上一层软碳涂层,可使复合负极材料的 ICE 提高到 83% [1]。另外,由低成本的沥青和酚醛树脂直接混合热解得到的碳材料表现出 $288 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量 [64]。Ma 等人利用碳纳米管和硬碳微球复合为电子传输提供长程有序的导电通道并提高其离子扩散 [65]。此外,Xu 等人利用还原氧化石墨烯 (rGO) 作为多功能的粘合剂制备了高性能的柔性硬碳负极材料 [66]。其中,氧化石墨烯不仅可以作为柔性骨架也能作为导电剂和活性材料,从而提高该柔性硬碳负极材料的储钠性能 ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。此外我们汇总了不同前驱体和碳化温度下硬碳的电化学性

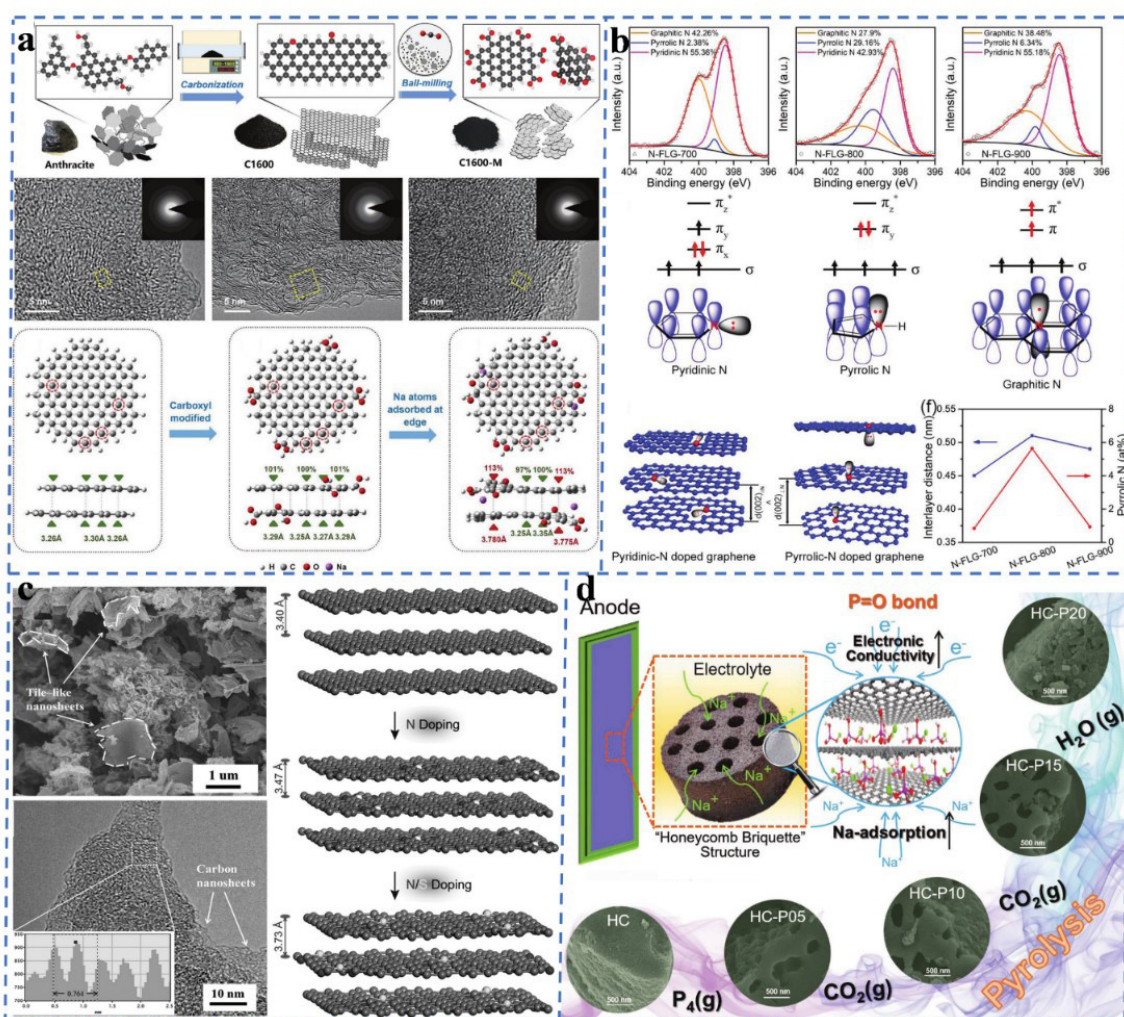


图 13 (a) 通过球磨实现羧基掺杂硬碳的示意图及其 TEM 图和 DFT 计算 [19]; (b) 样品的高分辨率 N 1s 光谱和吡啶、吡咯的电子构型对石墨烯层间距离影响的示意图 [60]; (c) DFT 计算原始石墨、N/C 和 S-N/C 的层间距离变化 [62]; (d) 磷功能化硬碳示意图及其形貌变化 [63]

Fig. 13 (a) Schematic diagram of realizing carboxyl-doped hard carbon by ball milling, and the corresponding TEM images and DFT calculation configurations (Reproduced with permission of Ref. [19], copyright 2020, WILEY-VCH), (b) high-resolution N 1s spectra of the sample and the effect of electronic configurations of pyridine and pyrrole on the distance between graphene layers (Reproduced with permission of Ref. [60], copyright 2016, WILEY-VCH); (c) DFT calculation data of the layer spacing changes of original graphite, N/C and S-N/C (Reproduced with permission of Ref. [62], copyright 2017, WILEY-VCH), (d) phosphorus-functionalized hard carbon diagram and its morphological changes. (Reproduced with permission of Ref. [63], copyright 2018, WILEY-VCH)

能,包括比容量、首周库仑效率和循环寿命等(表1)。

3.2. 电解液调控和预钠化策略

通过电解液调控提高硬碳负极材料的电化学性能。作为电池体系中传输离子连接电流通道的反应介质,电解液体系的物性极大地影响着电池材料的电化学性能。因此,选择合适的电解液体系对实现电池的高能量密度,长循环寿命以及高安全性是至关重要的。由于酯类溶剂具有良好的抗氧化性,锂离子电池中广泛使用的电解液以碳酸乙烯酯(EC)为主,搭配其他线性碳酸酯的电解液体系。延用锂离子电池的经验,目前钠离子电池中主流的电解液

体系也基本以酯类(EC-DEC, EC-DMC)为主[67]。研究表明,纯溶剂中使用EC作为电解液能够获得最高的ICE,但单一的EC在常温下为固态因此不适合单独作为电解液的溶剂使用。而二元的混合溶剂中,EC-DEC则表现出最佳的循环性能和ICE,并且混合溶剂电解液比单一的溶剂具有更高的电导率,其中EC的引入能够极大地提高电解质的离子电导率[68]。此外,Li等人在研究TiO₂负极在醚基和酯基电解液中SEI膜和电化学性能的差异时发现醚基体系中的SEI层表面主要是由有机化合物组成,而更多的无机化合物存在于SEI内部[69]。他们在酯的SEI膜中检测到更多的有机化合物,这使得SEI膜更厚,并导致更高的电荷转移电阻和能量

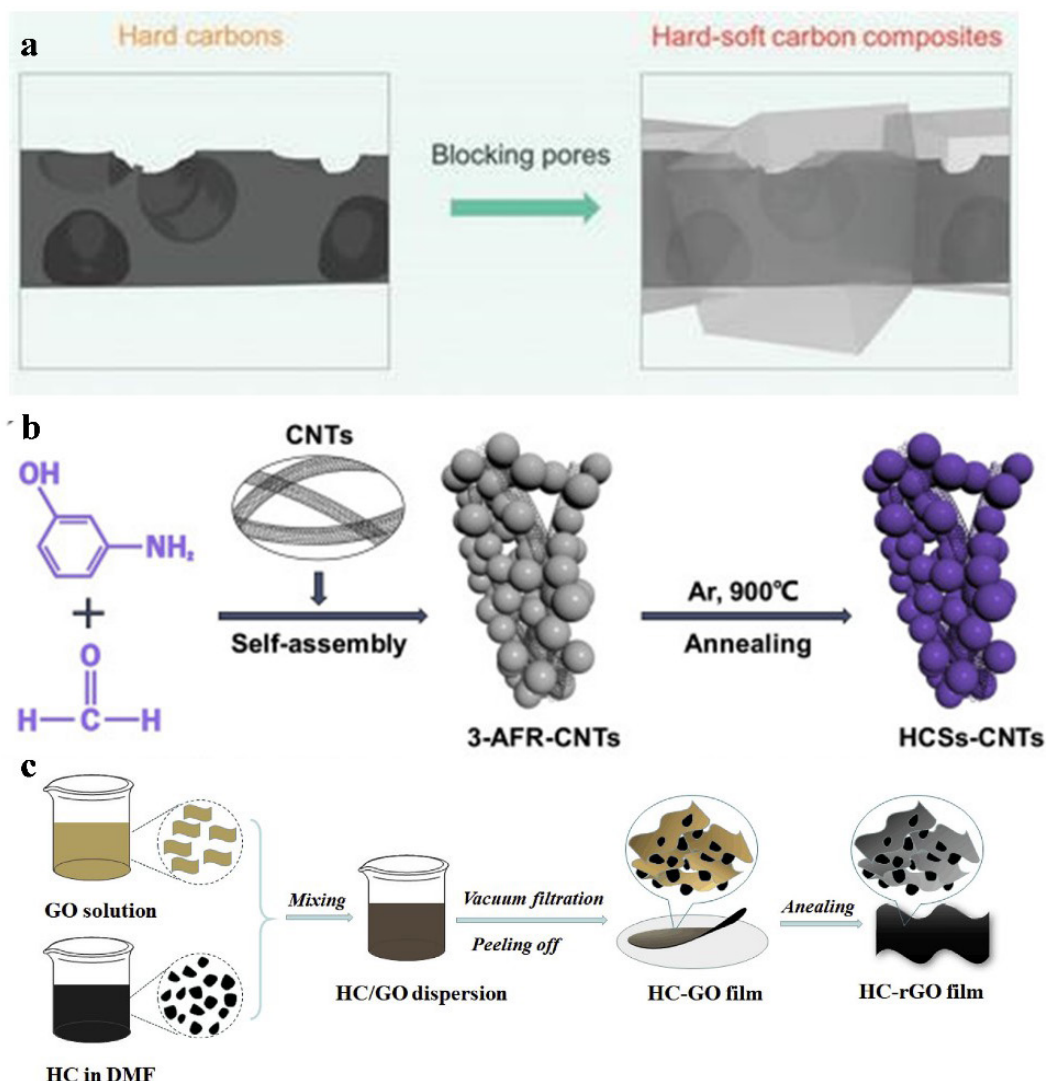


图 14 (a) 软碳-硬碳复合的示意图 [64]; (b) 碳纳米管和硬碳复合的示意图 [65]; (c) 氧化石墨烯和硬碳材料制备柔性电极的示意图 [66]

Fig. 14 (a) Schematic diagram of soft carbon-hard carbon composite (Reproduced with permission of Ref. [64], copyright 2019, WILEY-VCH); (b) Schematic diagram of carbon nanotube and hard carbon composite (Reproduced with permission of Ref. [65], copyright 2019, Elsevier); (c) Schematic diagram of graphene oxide and hard carbon materials to prepare flexible electrodes (Reproduced with permission of Ref. [66], copyright 2018, Elsevier)

势垒 (图 15a)。因此, 电池在醚类电解质中通常表现出更好的倍率性能。他们的结果对于明确硬碳电极在醚类和酯类电解液中的差异具有一定的指导意义。近期, Wu 等人通过实验和理论计算证明了在醚类体系中快的钠离子扩散系数以及薄且低内阻的 SEI 膜可促进硬碳材料倍率性能的提升 (图 15b) [70]。另外, 电解液添加剂也能够改善电解液的性能。例如, 碳酸亚乙烯酯 (VC) 和氟代碳酸亚乙烯酯 (FEC) 被常用于电解液的添加剂。理论计算表明这些添加剂能够促进生成富含 NaF 的 SEI 膜 (图 15c, d) [71, 72]。此外, 在存在添加剂的情况下, 电解质的优先还原路径可发生变化, 从而形成了更稳定的 SEI 膜。除溶剂外, 钠盐的种类和

浓度对电池的循环稳定性也有显著影响 [73, 74]。通常, 适当增加钠盐浓度可以诱导盐的优先还原, 形成稳定的富含无机物的 SEI 膜。对于钠盐种类, SEI 膜中有机物的浓度逐渐降低, 其顺序为 $\text{NaPF}_6 > \text{NaClO}_4 > \text{NaTFSI} > \text{NaFTFSI} > \text{NaFSI}$ [75]。Chang 等人研究发现中等浓度的 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaFSI 在 EC/PC 电解液中能显示出优异的导电性和黏度, EC 的引入能够促进 FSI 和 Na^+ 之间的配位, 从而形成稳定和致密的 SEI 膜 [76]。Takada 等人 [77] 通过实验和理论计算发现 NaFSA 中 FSA 的未占据能级低于 SN, 因此会优先分解形成富含无机物的 SEI 膜 (图 15e)。另外, 他们还开发出 $3.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaFSA 磷酸三甲酯 (TMP) 这种具有高盐浓度的阻燃性和高

表 1 硬碳作为钠离子电池负极的性能汇总表
Table. 1 Summary of representative publications of hard carbon as SIB anode

Precursor	Carbonization temperature (°C)	Capacity-ICE (mAh·g ⁻¹)	Rate capability (mAh·g ⁻¹)	Cycle number	Cyclability (mAh·g ⁻¹)	Ref.
Renewable Cotton	1300	315%–83%	180/0.3 A·g ⁻¹	100	305(97%)	[20]
Polyaniline	1150	270%–51.6%	40/3 A·g ⁻¹	500	207(77%)	[27]
Walnut shell	1000	257%–71%	48/2 A·g ⁻¹	300	170(70.8%)	[29]
Oak leaves	1000	360%–74.8%	270/0.04 A·g ⁻¹	200	243(90%)	[30]
Cherry petals	1000	310.2%–67.3%	25/1 A·g ⁻¹	500	131.5(89.8%)	[31]
Kelp	1300	334%–64.1%	96/1 A·g ⁻¹	200	205(93%)	[32]
Lignin	1100	299%–68%	77/3 A·g ⁻¹	300	298(98%)	[33]
Honeycomb	900	221.5%–59.8%	87.3/5 A·g ⁻¹	200	203(91.6%)	[35]
Pomelo peels	700	314.5%–27%	71/5 A·g ⁻¹	220	181(99.3%)	[37]
Lotus stems	1400	351%–70%	150/0.5 A·g ⁻¹	450	330(94%)	[42]
Chitosan	800	245%–32.3%	55/5 A·g ⁻¹	100	155(63.3%)	[43]
Artemia cyst shell	850	325%–32%	63/5 A·g ⁻¹	200	174(53.3%)	[44]
Eggshell membranes	1300	310%–89%	142/0.5 A·g ⁻¹	250	236(99%)	[45]
Tissue	1300	338.2%–91.2%	170/2 A·g ⁻¹	1000	286.5(93%)	[47]
Pitch	1400	300.6%–88.6%	—	200	279.8(93.1%)	[49]
Cork-derived	1600	358%–81%	—	200	312(87%)	[50]
Phenol-Formaldehyde	1400	410%–84%	—	40	393.6(96%)	[51]
Mg(C ₆ H ₁₁ O ₇) ₂	1500	478%–88%	360/2.5 A·g ⁻¹	35	450(94.1%)	[53]
polyvinylpyrrolidone	1000	393.4%–89%	79.9/2 A·g ⁻¹	100	399.5(97.2%)	[58]
Graphene oxide	1000	417%–57.3%	83/5 A·g ⁻¹	100	133(83%)	[62]
Filter paper-pitch	1000	282%–80%	75/1.2 A·g ⁻¹	100	191(74%)	[66]
Xylose	1200	363.8%–84.93%	214/10 A·g ⁻¹	400	337(92.6%)	[70]

钝化能力的电解质 [78]。由于 Na⁺ 的 Stokes 半径和去离子能比 Li⁺ 小，因此提出了一种不同寻常的超低浓度电解质 (0.3 mol·dm⁻³) 用于 Na 离子电池中，此稀释的浓度不仅大大降低了成本，而且得益于低浓度的 NaPF₆ 降低了电解液的黏度从而扩大了电池的工作温度范围 (-30 – 55 °C, 图 15f) [78]。

还可以通过预钠化策略来提高硬碳负极材料的 ICE。在锂离子电池中，可通过预锂化技术（锂粉，预锂剂）去避免较低的 ICE 对全电池能量密度和循环性能的不利影响，这在钠离子电池中也同样适用。如图 16 所示，目前主流的预钠化策略有：(1) 原位

掺杂预钠化：将钠粉末分散在正己烷中，然后滴加到碳电极上进行补钠 [79]；(2) 接触预钠化：在电解液的润湿下负极片紧贴金属钠粉末或者钠片，通过调节机械压力和时间控制钠化的深度和均一性 [80]；(3) 化学反应法：通过水热（金属盐体系）或者浸泡以及预钠化试剂（钠-有机复合物）等化学反应实现钠补偿，然后加工成电极 [81, 82]；(4) 电化学法：待处理电极与钠金属相连插入电解液中或组装成半电池在小电流下放电或者循环几圈，再拆开电池取出电极片备用。(5) 正极预钠剂：利用富含钠的化合物如草酸钠 (Na₂C₂O₄) [83, 84]、碳酸钠 (Na₂CO₃)

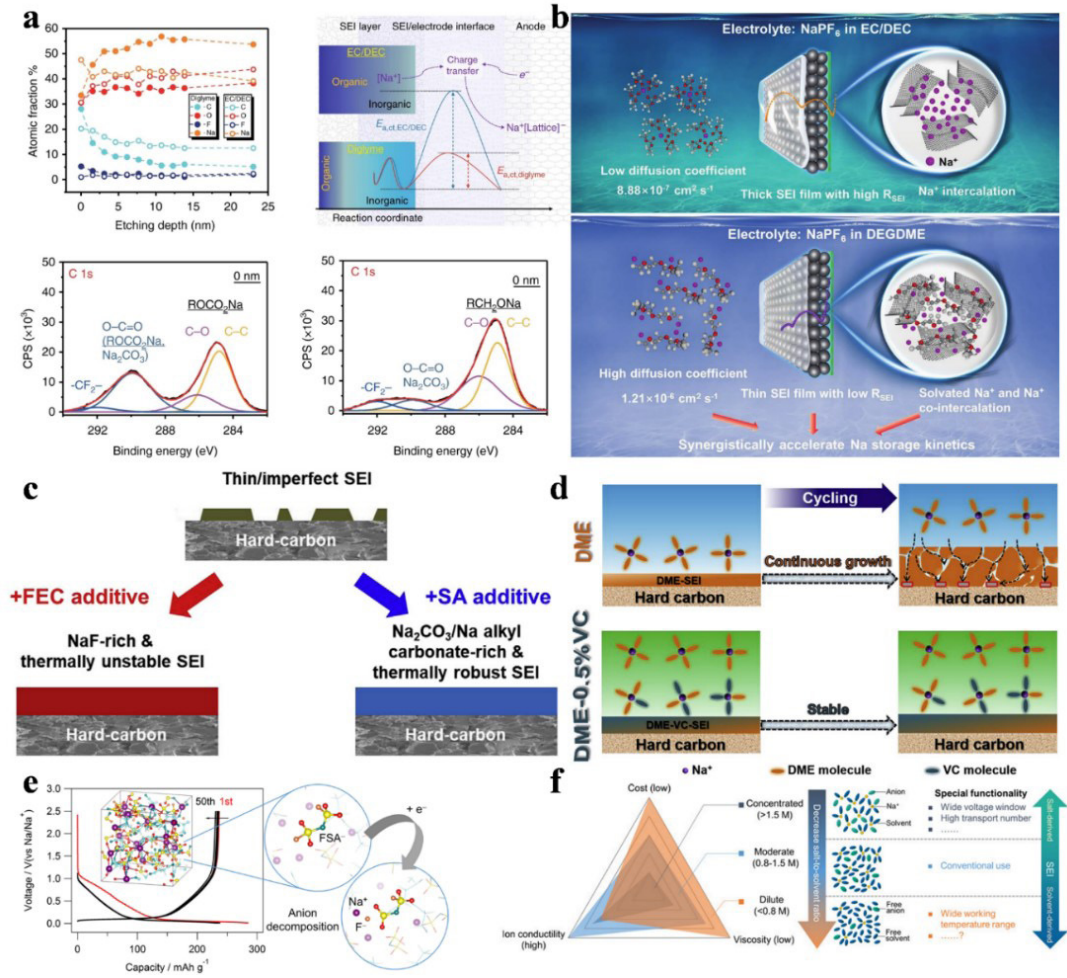


图 15 (a) 醚类和酯类电解液中 SEI 膜的不同组分含量变化及 SEI 层的化学和电荷转移过程 [69]; (b) 乙醚电解质在 HC 中的快速 Na 储存动力学示意图 [70]; (c) FEC 和 SA 在硬碳上形成 SEI 膜的示意图 [71]; (d) 长循环后 DME 和 DME-0.5% VC 电解质中 SEI 膜的演变示意图 [72]; (e) 50 mol% 溶液和 FSA-阴离子 (NaFSA/SN) 的 DFT-MD 模拟的轨迹快照 [77]; (f) 电解质从高浓度到低浓度时有关理化性质、分子/离子之间的相互作用和界面成分变化的概述 [78]

Fig. 15 (a) Changes in the contents of different components of SEI membranes in ether and ester electrolytes, and the chemistry and charge transfer process of SEI (Reproduced with permission of Ref. [69], copyright 2019, Nature), (b) Schematic diagram of fast Na storage kinetics of ether electrolyte in HC (Reproduced with permission of Ref. [70], copyright 2021, WILEY-VCH); (c) Schematic diagram of additives FEC and SA forming SEI layer on hard carbon (Reproduced with permission of Ref. [71], copyright 2016, American Chemical Society); (d) Schematic diagram of the evolution of SEI membrane in DME and DME-0.5% VC electrolyte during long cycles (Reproduced with permission of Ref. [72], copyright 2011, American Chemical Society); (e) A snapshot of the trajectory of the DFT-MD simulation of a 50 mol% solution and FSA-anion (NaFSA/SN) (Reproduced with permission of Ref. [77], copyright 2017, American Chemical Society); (f) Overview of the physical and chemical properties, molecular/ion interactions and interface composition changes when the electrolyte changes from high concentration to low concentration (Reproduced with permission of Ref. [78], copyright 2020, American Chemical Society)

[85]、乙二胺四乙基二钠 (Na₂C₄O₄) [86] 等作为牺牲材料, 将其添加到正极中并通过初始充电过程中的自牺牲反应来补偿负极 SEI 形成过程中的钠损失。目前, 现有的补钠技术还不成熟, 补钠工艺复杂且成本高。因此, 研发简单可行的低成本补钠技术也能够一定程度上推进钠离子电池的产业化应用。

4. 展望

实现“2030 碳达峰”和“2060 碳中和”是我国

为应对全球气候变化和环境污染带来的挑战而作出的重大战略决策, 也是我国能源技术未来的发展方向。随后的《行动方案》中指出“在 2030 年新增新能源, 清洁能源动力比例达到 40%, 民用运输机场内车辆设备的全面电动化”。而新能源的核心技术之一在于电池技术的突破, 但是目前成本逐渐上升和资源日益匮乏的锂离子电池已经不能满足能源领域不断增长的需求。因此, 发展成本低廉、资源丰富、安全性高的钠离子电池势在必行。而硬碳作为唯一可能商业化应用的负极材料受到了广泛的

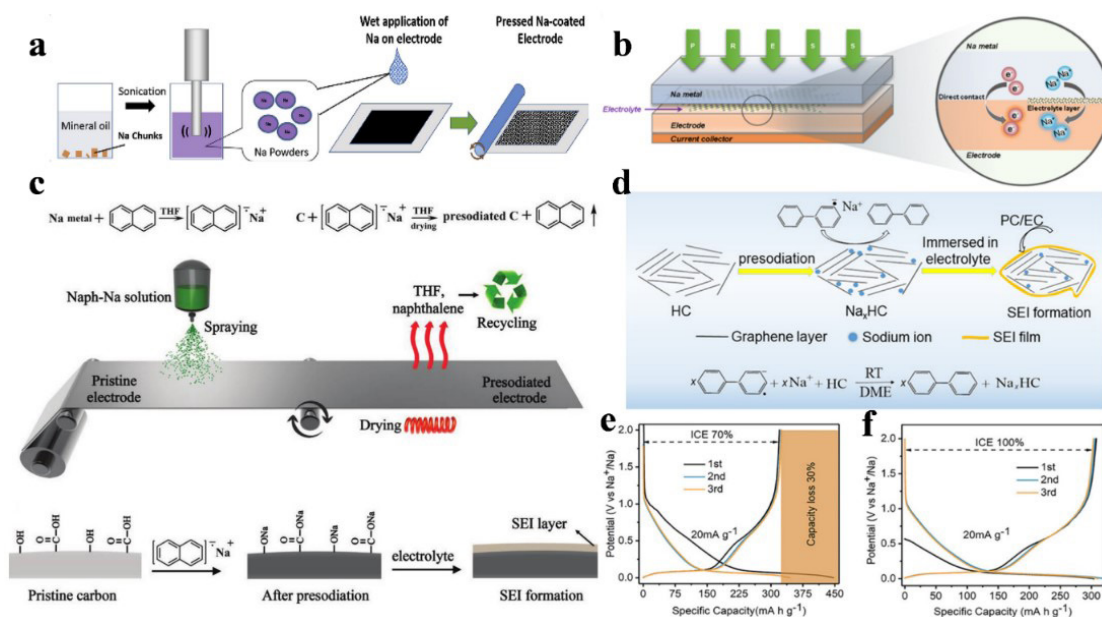


图 16 (a) 原位掺杂预钠化 [79]; (b) 直接接触预钠化 [80]; (c) 有机预钠剂 (Naph-Na) 预钠化示意图 [81]; (d) HC 负极上的化学预钠化和 SEI 层形成过程的示意图; 预钠化前 (e) 和预钠化后 (f) 的充放电曲线 [82]

Fig. 16 (a) *In-situ* doping pre-sodiumization method (Reproduced with permission of Ref. [79], copyright 2018, Elsevier). (b) Direct-contact pre-sodiumization method (Reproduced with permission of Ref. [80], copyright 2019, American Chemical Society). (c) Schematic diagram of organic pre-sodium agent (Naph-Na) pre-sodiumization (Reproduced with permission of Ref. [81], copyright 2018, WILEY-VCH). (d) Chemical pre-sodiumization on the HC negative electrode, and schematic diagram of the SEI formation process. Charge-discharge curves of pre-sodiumization (e) and after pre-sodiumization (f) (Reproduced with permission of Ref. [82], copyright 2020, American Chemical Society)

关注。因此设计合成钠离子电池硬碳负极材料以及研究其储钠机理，对促进钠离子电池的产业化应用和新一代新能源储存和转换的发展具有十分重要的意义。以下几点是后续研究的主要关注点：

(1) 硬碳的储钠性能通常和前驱体以及高温热解工艺密切相关。尽管通过前驱体的合成和选择、预氧化、高温碳化工艺以及其他工艺处理方法（球磨和冻干等）能够调控硬碳材料的微观形貌和理化性质，但是目前还没有一个清晰统一的认知。因此，研究合成和热解工艺与储钠性能之间的内在联系非常重要，并也能够有效指导硬碳材料的设计合成。

(2) 目前，硬碳材料的成本问题仍然是限制其商业化应用的瓶颈之一。因此，在保证电化学性能的同时降低其使用成本是调控硬碳材料合成中亟需解决的问题。

(3) 随着近年来研究的不断深化，硬碳的储钠机制也取得了很大进展，然而硬碳材料差的倍率性能、在低压平台区慢的离子扩散以及尚不清晰的储钠机理都极大地影响了硬碳材料的实际应用。还需要我们进一步研究开发高性能的硬碳材料，同时对硬碳储钠机理的清晰认识也有利于硬碳负极材料的进一步研发和实际应用。

(4) 电解液作为电池体系重要的反应介质极大

地影响着电池的性能。相对于酯类电解液体系，硬碳负极材料在醚类电解液体系中具有更高的倍率性能和循环稳定性，这被归属于薄且稳定的 SEI 膜的形成。因此，还需要进一步深入地从电化学、扩散动力学以及第一性原理相结合等方式深入研究其作用机理，为高性能电解液体系的调配提供指导。

参考文献 (References) :

- [1] Chen D Q, Zhang W, Luo K Y, Song Y, Zhong Y J, Liu Y X, Wang G K, Zhong B H, Wu Z G, Guo X D. Hard carbon for sodium storage: mechanism and optimization strategies toward commercialization[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14(4): 2244–2262.
- [2] Zhang M H, Li Y, Wu F, Bai Y, Wu C. Boost sodium-ion batteries to commercialization: strategies to enhance initial coulombic efficiency of hard carbon anode[J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105738.
- [3] Zhao L F, Hu Z, Lai W H, Tao Y, Peng J, Miao Z C, Wang Y X, Chou S L, Liu H K, Dou S X. Hard carbon anodes: fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond Li-ion and K-ion counterparts[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(1): 2002704.
- [4] Dou X W, Hasa I, Saurel D, Vaalma C, Wu L M, Buchholz D, Bresser D, Komaba S, Passerini S. Hard carbons for sodium-ion batteries: structure, analysis, sustainability, and electrochemistry[J]. *Mater. Today*, 2019, 23: 87–104.

- [5] Oberlin A, Terriere G. Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy[J]. *Carbon*, 1975, 13(5): 367–376.
- [6] Marsh H, Reinoso F R. Activated carbon[M]. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [7] Qiu S, Xiao L F, Sushko M L, Han K S, Shao Y Y, Yan M Y, Liang X M, Mai L Q, Feng J W, Cao Y L, Ai X P, Yang H X, Liu J. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(17): 1700403.
- [8] Sun D, Luo B, Wang H Y, Tang Y G, Ji X B, Wang L Z. Engineering the trap effect of residual oxygen atoms and defects in hard carbon anode towards high initial Coulombic efficiency[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103937.
- [9] Sun N, Guan Z R X, Liu Y W, Cao Y L, Zhu Q Z, Liu H, Wang Z X, Zhang P, Xu B. Extended “adsorption-insertion” model: a new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(32): 1901351.
- [10] Stevens D A, Dahn J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(4): 1271.
- [11] Bommier C, Surta T W, Dolgos M, Ji X L. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon[J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(9): 5888–5892.
- [12] Ding J, Wang H L, Li Z, Kohandehghan A, Cui K, Xu Z W, Zahiri B, Tan X H, Lotfabad E M, Olsen B C, Mitlin D. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11004–11015.
- [13] Lotfabad E M, Ding J, Cui K, Kohandehghan A, Kalisvaart W P, Hazelton M, Mitlin D. High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(7): 7115–7129.
- [14] Yun Y S, Park K Y, Lee B, Cho S Y, Park Y U, Hong S J, Kim B H, Gwon H, Kim H, Lee S, Park Y W, Jin H J, Kang K. Sodium-ion storage in pyroprotein-based carbon nanoplates[J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(43): 6914–6921.
- [15] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, Wang W, Schwenzler B, Xiao J, Nie Z M, Saraf L V, Yang Z G, Liu J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(7): 3783–3787.
- [16] Yang H, Xu R, Yu Y. A facile strategy toward sodium-ion batteries with ultra-long cycle life and high initial coulombic efficiency: free-standing porous carbon nanofiber film derived from bacterial cellulose[J]. *Energy Storage Mater.*, 2019, 22: 105–112.
- [17] Li Z F, Bommier C, Sen Chong Z, Jian Z L, Surta T W, Wang X F, Xing Z Y, Neufeind J C, Stickle W F, Dolgos M, Greaney P A, Ji X L. Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(18): 1602894.
- [18] Lu H Y, Ai F X, Jia Y L, Tang C Y, Zhang X H, Huang Y H, Yang H X, Cao Y L. Exploring sodium-ion storage mechanism in hard carbons with different microstructure prepared by ball-milling method[J]. *Small*, 2018, 14(39): 1802694.
- [19] Sun F, Wang H, Qu Z B, Wang K F, Wang L J, Gao J H, Gao J M, Liu S Q, Lu Y F. Carboxyl-dominant oxygen rich carbon for improved sodium ion storage: synergistic enhancement of adsorption and intercalation mechanisms[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(1): 2002981.
- [20] Li Y M, Hu Y S, Titirici M M, Chen L Q, Huang X J. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(18): 1600659.
- [21] Bin D S, Li Y M, Sun Y G, Duan S Y, Lu Y X, Ma J M, Cao A M, Hu Y S, Wan L J. Structural engineering of multishelled hollow carbon nanostructures for high-performance Na-ion battery anode[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(26): 1800855.
- [22] Au H, Alptekin H, Jensen A C S, Olsson E, O’Keefe C A, Smith T, Crespo-Ribadeneyra M, Headen T F, Grey C P, Cai Q, Drew A J, Titirici M M. A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(10): 3469–3479.
- [23] Xia J L, Yan D, Guo L P, Dong X L, Li W C, Lu A H. Hard carbon nanosheets with uniform ultramicropores and accessible functional groups showing high realistic capacity and superior rate performance for sodium-ion storage[J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(21): 2000447.
- [24] Zhang S W, Lv W, Luo C, You C H, Zhang J, Pan Z Z, Kang F Y, Yang Q H. Commercial carbon molecular sieves as a high performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2016, 3: 18–23.
- [25] Morikawa Y, Nishimura S, Hashimoto R, Ohnuma M, Yamada A. Mechanism of sodium storage in hard carbon: an X-ray scattering analysis[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(3): 1903176.
- [26] Alvin S, Yoon D, Chandra C, Cahyadi H S, Park J H, Chang W, Chung K Y, Kim J. Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon[J]. *Carbon*, 2019, 145: 67–81.
- [27] Xiao L F, Cao Y L, Henderson W A, Sushko M L, Shao Y Y, Xiao J, Wang W, Engelhard M H, Nie Z M, Liu J. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 279–288.
- [28] Gotoh K, Ishikawa T, Shimadzu S, Yabuuchi N, Komaba S, Takeda K, Goto A, Deguchi K, Ohki S, Hashi K, Shimizu T, Ishida H. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery[J]. *J. Power Sources*, 2013, 225: 137–140.
- [29] Wahid M, Gawli Y, Puthusseri D, Kumar A, Shelke M V, Ogale S. Nutty carbon: morphology replicating hard carbon from walnut shell for Na ion battery anode[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(7): 3601–3609.
- [30] Li H B, Shen F, Luo W, Dai J Q, Han X G, Chen Y N, Yao Y G, Zhu H L, Fu K, Hitz E, Hu L B. Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(3): 2204–2210.
- [31] Zhu Z Y, Liang F, Zhou Z R, Zeng X Y, Wang D, Dong P, Zhao J B, Sun S G, Zhang Y J, Li X. Expanded biomass-derived hard carbon with ultra-stable performance in sodium-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(4): 1513–1522.
- [32] Wang P Z, Zhu X S, Wang Q Q, Xu X, Zhou X S, Bao J C. Kelp-derived hard carbons as advanced anode materials for sodium-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(12): 5761–5769.
- [33] Dou X W, Hasa I, Hekmatfar M, Diemant T, Behm R J, Buchholz D, Passerini S. Pectin, hemicellulose, or lignin? impact of the biowaste source on the performance of hard carbons for sodium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(12): 2668–2676.
- [34] Gibertini E, Liberale F, Dossi C, Binda G, Mattioli B, Bettinetti R, Maspero A, Fiore M, Ruffo R, Magagnin L. Algae-derived hard carbon anodes for Na-ion batteries[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2021, 51(12): 1665–1673.
- [35] Zhang Y J, Li X, Dong P, Wu G, Xiao J, Zeng X Y, Zhang Y J, Sun X L. Honeycomb-like hard carbon derived from pine pollen as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(49): 42796–42803.
- [36] Cao L Y, Hui W L, Xu Z W, Huang J F, Zheng P, Li J Y, Sun Q Q. Rape seed shuck derived lamellar hard carbon as anodes for sodium-ion batteries[J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 695: 632–637.
- [37] Liu P, Li Y M, Hu Y S, Li H, Chen L Q, Huang X J. A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode

- material for sodium-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(34): 13046–13052.
- [38] Damodar D, Ghosh S, Rani M U, Martha S K, Deshpande A S. Hard carbon derived from sepals of Palmyra palm fruit calyx as an anode for sodium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2019, 438: 227008.
- [39] Zhang B A, Ghimbeu C M, Laberty C, Vix-Guterl C, Tarascon J M. Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(1): 1501588.
- [40] Chen T Q, Pan L K, Lu T, Fu C L, Chua D H C, Sun Z. Fast synthesis of carbon microspheres via a microwave-assisted reaction for sodium ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(5): 1263–1267.
- [41] Zhu J D, Chen C, Lu Y, Ge Y Q, Jiang H, Fu K, Zhang X W. Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polyacrylonitrile for use as anode material in sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 94: 189–195.
- [42] Zhang N, Liu Q, Chen W L, Wan M, Li X C, Wang L L, Xue L H, Zhang W X. High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2018, 378: 331–337.
- [43] Yu Z L, Xin S, You Y, Yu L, Lin Y, Xu D W, Qiao C, Huang Z H, Yang N, Yu S H, Goodenough J B. Ion-catalyzed synthesis of microporous hard carbon embedded with expanded nanographite for enhanced lithium/sodium storage[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(45): 14915–14922.
- [44] Huang S F, Li Z P, Wang B, Zhang J J, Peng Z Q, Qi R J, Wang J, Zhao Y F. N-doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(10): 1706294.
- [45] Zhao X, Ding Y, Xu Q, Yu X, Liu Y, Shen H. Low-temperature growth of hard carbon with graphite crystal for sodium-ion storage with high initial coulombic efficiency: a general method[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(10): 1803648.
- [46] Lin X Y, Liu Y Z, Tan H, Zhang B. Advanced lignin-derived hard carbon for Na-ion batteries and a comparison with Li and K ion storage[J]. *Carbon*, 2020, 157: 316–323.
- [47] Hou B H, Wang Y Y, Ning Q L, Li W H, Xi X T, Yang X, Liang H J, Feng X, Wu X L. Self-supporting, flexible, additive-free, and scalable hard carbon paper self-interwoven by 1D microbelts: superb room/low-temperature sodium storage and working mechanism[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(40): 1903125.
- [48] Yamamoto H, Muratsubaki S, Kubota K, Fukunishi M, Watanabe H, Kim J, Komaba S. Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(35): 16844–16848.
- [49] Lu Y X, Zhao C L, Qi X G, Qi Y R, Li H, Huang X J, Chen L Q, Hu Y S. Pre-oxidation-tuned microstructures of carbon anodes derived from pitch for enhancing Na storage performance[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(27): 1800108.
- [50] Li Y Q, Lu Y X, Meng Q S, Jensen A C S, Zhang Q Q, Zhang Q H, Tong Y X, Qi Y R, Gu L, Titirici M M, Hu Y S. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced Na storage performance[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(48): 1902852.
- [51] Meng Q S, Lu Y X, Ding F X, Zhang Q Q, Chen L Q, Hu Y S. Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity[J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(11): 2608–2612.
- [52] Kamiyama A, Kubota K, Nakano T, Fujimura S, Shiraishi S, Tsukada H, Komaba S. High-capacity hard carbon synthesized from macroporous phenolic resin for sodium-ion and potassium-ion battery[J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(1): 135–140.
- [53] Kamiyama A, Kubota K, Igarashi D, Youn Y, Tateyama Y, Ando H, Gotoh K, Komaba S. MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery[J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2021, 60(10): 5114–5120.
- [54] Li Q, Liu X S, Tao Y, Huang J X, Zhang J, Yang C P, Zhang Y B, Zhang S W, Jia Y R, Lin Q W, Xiang Y X, Cheng J, Lv W, Kang F Y, Yang Y, Yang Q H. Sieving carbons promise practical anodes with extensible low-potential plateaus for sodium batteries[J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2022, 9(8): DOI 10.1093/nsr/nwac084.
- [55] Shao Y Y, Xiao J, Wang W, Engelhard M, Chen X L, Nie Z M, Gu M, Saraf L V, Exarhos G, Zhang J G, Liu J. Surface-driven sodium ion energy storage in nanocellular carbon foams[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(8): 3909–3914.
- [56] Wu F, Zhang M H, Bai Y, Wang X R, Dong R Q, Wu C. Lotus seedpod-derived hard carbon with hierarchical porous structure as stable anode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(13): 12554–12561.
- [57] Wu F, Dong R Q, Bai Y, Li Y, Chen G H, Wang Z H, Wu C. Phosphorus-doped hard carbon nanofibers prepared by electrospinning as an anode in sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(25): 21335–21342.
- [58] Li Y, Yuan Y F, Bai Y, Liu Y C, Wang Z H, Li L M, Wu F, Amine K, Wu C, Lu J. Insights into the Na⁺ storage mechanism of phosphorus-functionalized hard carbon as ultrahigh capacity anodes[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(18): 1702781.
- [59] Hankel M, Ye D L, Wang L Z, Searles D J. Lithium and sodium storage on graphitic carbon nitride[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(38): 21921–21927.
- [60] Chen C, Lu Y, Ge Y Q, Zhu J D, Jiang H, Li Y Q, Hu Y, Zhang X W. Synthesis of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers as anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy Technol.*, 2016, 4(11): 1440–1449.
- [61] Sun X Z, Wang C L, Gong Y, Gu L, Chen Q W, Yu Y. A flexible sulfur-enriched nitrogen doped multichannel hollow carbon nanofibers film for high performance sodium storage[J]. *Small*, 2018, 14(35): 1802218.
- [62] Yang J Q, Zhou X L, Wu D H, Zhao X D, Zhou S. S-doped N-rich carbon nanosheets with expanded interlayer distance as anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(6): 1604108.
- [63] Guo M Q, Huang J Q, Kong X Y, Peng H J, Shut H, Qian F Y, Zhu L, Zhu W C, Zhang Q. Hydrothermal synthesis of porous phosphorus-doped carbon nanotubes and their use in the oxygen reduction reaction and lithium-sulfur batteries[J]. *New Carbon Mater.*, 2016, 31(3): 352–362.
- [64] Xie F, Xu Z, Jensen A C S, Au H, Lu Y X, Araullo-Peters V, Drew A J, Hu Y S, Titirici M M. Hard-soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(24): 1901072.
- [65] Suo L Y, Zhu J H, Shen X Y, Wang Y Z, Han X, Chen Z Q, Li Y, Liu Y R, Wang D, Ma Y W. Hard carbon spheres interconnected by carbon nanotubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2019, 151: 1–9.
- [66] Sun N, Guan Y B, Liu Y T, Zhu Q Z, Shen J R, Liu H, Zhou S Q, Xu B. Facile synthesis of free-standing, flexible hard carbon anode for high-performance sodium ion batteries using graphene as a multi-functional binder[J]. *Carbon*, 2018, 137: 475–483.
- [67] Huang Y X, Zhao L Z, Li L, Xie M, Wu F, Chen R J. Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(21): 1808393.
- [68] Ponrouch A, Marchante E, Courty M, Tarascon J M, Palacin M R. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(9): 8572–8583.
- [69] Li K K, Zhang J, Lin D M, Wang D W, Li B H, Lv W, Sun S, He Y B, Kang F Y, Yang Q H, Zhou L M, Zhang T Y.

- Evolution of the electrochemical interface in sodium ion batteries with ether electrolytes[J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 725.
- [70] Dong R Q, Zheng L M, Bai Y, Ni Q, Li Y, Wu F, Ren H X, Wu C. Elucidating the mechanism of fast Na storage kinetics in ether electrolytes for hard carbon anodes[J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(36): 2008810.
- [71] Kumar H, Detsi E, Abraham D P, Shenoy V B. Fundamental mechanisms of solvent decomposition involved in solid-electrolyte interphase formation in sodium ion batteries[J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(24): 8930–8941.
- [72] Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, Murata W, Ito A, Ohsawa Y. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(11): 4165–4168.
- [73] Dahbi M, Nakano T, Yabuuchi N, Fujimura S, Chihara K, Kubota K, Son J Y, Cui Y T, Oji H, Komaba S. Effect of hexafluorophosphate and fluoroethylene carbonate on electrochemical performance and the surface layer of hard carbon for sodium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(11): 1856–1867.
- [74] Chen C, Wu M Q, Liu J H, Xu Z Q, Zaghbi K, Wang Y S. Effects of ester-based electrolyte composition and salt concentration on the Na-storage stability of hard carbon anodes[J]. *J. Power Sources*, 2020, 471: 228455.
- [75] Eshetu G G, Diemant T, Hekmatfar M, Grugeon S, Behm R J, Laruelle S, Armand M, Passerini S. Impact of the electrolyte salt anion on the solid electrolyte interphase formation in sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 327–340.
- [76] Patra J, Huang H T, Xue W J, Wang C, Helal A S, Li J, Chang J K. Moderately concentrated electrolyte improves solid-electrolyte interphase and sodium storage performance of hard carbon[J]. *Energy Storage Mater.*, 2019, 16: 146–154.
- [77] Takada K, Yamada Y, Watanabe E, Wang J H, Sodeyama K, Tateyama Y, Hirata K, Kawase T, Yamada A. Unusual passivation ability of superconcentrated electrolytes toward hard carbon negative electrodes in sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(39): 33802–33809.
- [78] Li Y Q, Yang Y, Lu Y X, Zhou Q, Qi X G, Meng Q S, Rong X H, Chen L Q, Hu Y S. Ultralow-concentration electrolyte for Na-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1156–1158.
- [79] Tang J L, Kye D K, Pol V G. Ultrasound-assisted synthesis of sodium powder as electrode additive to improve cycling performance of sodium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2018, 396: 476–482.
- [80] Moez I, Jung H G, Lim H D, Chung K Y. Presodiation strategies and their effect on electrode–electrolyte interphases for high-performance electrodes for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(44): 41394–41401.
- [81] Liu X X, Tan Y C, Liu T C, Wang W Y, Li C H, Lu J, Sun Y M. A simple electrode-level chemical presodiation route by solution spraying to improve the energy density of sodium-ion batteries[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(50): 1903795.
- [82] Liu M C, Zhang J Y, Guo S H, Wang B, Shen Y F, Ai X P, Yang H X, Qian J F. Chemically presodiated hard carbon anodes with enhanced initial coulombic efficiencies for high-energy sodium ion batteries[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(15): 17620–17627.
- [83] Niu Y B, Guo Y J, Yin Y X, Zhang S Y, Wang T, Wang P, Xin S, Guo Y G. High-efficiency cathode sodium compensation for sodium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(33): 2001419.
- [84] Sun C K, Zhang X, Li C, Wang K, Sun X Z, Liu F Y, Wu Z S, Ma Y W. A safe, low-cost and high-efficiency presodiation strategy for pouch-type sodium-ion capacitors with high energy density[J]. *J. Energy Chem.*, 2022, 64: 442–450.
- [85] Sun C K, Zhang X, Li C, Wang K, Sun X Z, Ma Y W. A presodiation strategy with high efficiency by utilizing low-price and eco-friendly Na_2CO_3 as the sacrificial salt towards high-performance pouch sodium-ion capacitors[J]. *J. Power Sources*, 2021, 515: 230628.
- [86] Arnaiz M, Shanmukaraj D, Carriazo D, Bhattacharjya D, Villaverde A, Armand M, Ajuria J. A transversal low-cost pre-metallation strategy enabling ultrafast and stable metal ion capacitor technologies[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(8): 2441–2449.

Research Progress and Performance Improvement Strategies of Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries

Xiu-Ping Yin, Yu-Feng Zhao*, Jiu-Jun Zhang*

School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract

This paper systematically summarizes the research progress of hard carbon anode materials in sodium ion batteries (SIBs) and the development of the corresponding sodium storage mechanism in recent years, and reviews the performance improvement strategies of hard carbon materials from the aspects of structural design and electrolyte regulation. The effects of the selection of precursors, carbonization temperature, pretreatment, pore formers, heteroatom doping, material compounding, electrolyte regulation and pre-sodiumization on the sodium storage performance of hard carbon anode materials are briefly described. This paper provides new insights into the design, synthesis and electrolyte matching of high-performance and low-cost hard carbon materials, and looks forward to the direction of further research and development of SIBs hard carbon anode materials in the future.

Key words: Sodium-ion battery; Hard carbon; Anode material; Sodium storage performance