钠离子电池碳负极材料的研究进展

吴权, 刘彦辰, 朱卓, 李海霞, 李福军*

南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: fujunli@nankai.edu.cn

收稿日期: 2020-11-14; 接受日期: 2020-12-10; 网络版发表日期: 2021-06-08

国家自然科学基金(编号: 51761165025, 21835004)资助项目

摘要 钠离子电池具有资源丰富和成本低等优势, 在大规模储能领域受到广泛的关注. 开发具有高比容量和长循环稳定性的电极材料是钠离子电池走向应用的关键. 碳材料作为钠离子电池的负极材料, 具有可调控性高与稳定性好等优势, 具有应用潜力. 目前, 研究较为广泛的碳材料主要包括石墨、无定形碳、杂原子掺杂碳、生物质合成碳, 但这些碳负极材料存在着钠-石墨化合物热力学不稳定、较大的体积变化以及初始库伦效率低等问题, 制约了钠离子电池的发展与广泛应用. 通过对碳材料的结构进行修饰改性及将其与电解液进行匹配, 可以有效提升其储钠性能. 本文对这几类碳材料的结构特点、电化学性能、储钠机理、面临的问题、改进方法以及商业化前景进行总结, 为钠离子电池碳负极材料的发展提供新见解.

关键词 钠离子电池, 负极材料, 石墨, 无定形碳, 杂原子掺杂碳, 生物质碳

1 引言

随着社会的发展, 化石能源短缺所带来的环境问题引起人们高度重视. 因此, 亟待研发新的储能体系以满足可再生能源的高效利用^[1,2]. 锂离子电池由于具有较高的能量密度, 已被广泛用于我们的日常生活中^[3], 但锂资源在地壳中含量有限且分布不均, 难以满足大规模储能的需求. 钠在地壳和海洋中储量丰富, 从成本方面考虑, 钠离子电池(SIBs)有成为大规模电化学储能设备的潜力^[4,5]. 然而, 由于钠的标准电极电势(-2.71 V vs. SHE)高于锂(-3.04 V vs. SHE), 且离子半径大, 导致钠离子电池的能量密度低于锂离子电池, 缺乏合适的储钠材料限制着钠离子电池的发展^[6]. 发展高性能及低成本的电极材料是实现钠离子电池商业化

的关键^[7].

钠离子电池负极材料的选择很有限, 其电化学性能也不足以与作为锂离子电池负极的石墨相媲美. 硬碳可以提供约 300 mAh g^{-1} 的高可逆储钠容量, 但循环性能难以满足实际应用. 到2010年, 关于钠离子电池电极材料的相关报道逐渐增多, 一些高性能的电极材料被发现^[8]. 在目前研究的各类负极材料中, 碳材料具有成本低、导电性良好、储钠容量高($200\sim 500\text{ mAh g}^{-1}$)以及嵌钠电势低等优势, 具有商业化应用前景^[9,10]. 目前, 碳材料的研究集中在石墨、无定形碳、杂原子掺杂碳以及生物质合成碳上. 碳材料可以满足大规模商用电池电极材料应具备的安全性高、无毒以及成本低廉等特征^[11].

本文主要针对目前研究较为广泛的几类碳材料,

引用格式: Wu Q, Liu Y, Zhu Z, Li H, Li F. Research progress of carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 862–875, doi: 10.1360/SSC-2020-0217

分别对其结构特征、电化学性能以及储钠机理等研究现状进行总结. 同时, 针对不同材料存在的问题、面临的挑战与局限性进行讨论. 结合其结构特点与储钠形式, 提出了提升其电化学性能及实现商业化应用的思路与策略, 并且对钠离子电池未来的发展方向进行了讨论.

2 钠离子电池碳负极材料

2.1 石墨

石墨由于具有长程有序的堆叠结构与良好的电导率, 并且具有较高的比容量(372 mAh g^{-1})与较好的循环性能, 成为商业化锂离子电池最常见的负极材料^[9,12]. 然而, 将石墨用作钠离子电池负极材料时, 由于钠-石墨插层化合物(Na-GIC)热力学不稳定, 所形成的钠碳化合物 NaC_{70} 仅提供 31 mAh g^{-1} 的容量^[10]. Nobuhara等^[13]通过第一性原理和密度泛函理论(DFT)计算发现, 碱金属形成二元石墨插层化合物(GIC)的形成能(E_f)大小顺序依次为 $\text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ^[13]. 图1(a)展示了通过计算得出的M-石墨(M=Na, Li, K, Rb, Cs)二元化合物的形成能, 除了钠以外的四类元素与石墨形成的化合物都具有负形成能, 因此, 只有Na-GIC为热力学不稳定状态^[14]. 克服平行石墨层之间的范德华力并扩大石墨层间距, 可以降低Na-GIC的形成能并为 Na^+ 嵌入提供更多空间, 从而提升石墨作为钠离子电池负极的性能^[15-17]. 目前, 研究较为广泛的两种方法为: (1)利用溶剂共嵌机制, Na^+ 与溶剂分子形成配合物共嵌入石墨层间^[18]; (2)扩大石墨层间距, 使得 Na^+ 易于插入石墨层间, 如制备氧化石墨(GO)和膨胀石墨(EG)^[19,20].

2014年, Adelmhelm等^[18]发现使用二乙二醇二甲醚作为电解质溶剂时, 石墨在 37 mA g^{-1} 的电流密度下, 通过形成一阶三元插层化合物($\text{Na}(\text{diglyme})_2\text{C}_{20}$), 在1000次循环后保持约 100 mAh g^{-1} 的可逆容量, 库伦效率 $>99.87\%$ (图1(b)). Chen等^[21]使用线性醚四乙二醇二甲醚作为电解液时, 石墨能够提供约 110 mAh g^{-1} 的可逆比容量, 平均工作电压约为 0.75 V . 并且具有优异的长循环性能与倍率性能, 经过6000次循环后容量稳定在 110 mAh g^{-1} , 库伦效率接近100%, 容量保持率高达95%, 在高电流密度下(10 A g^{-1})时, 可提供 102 mAh g^{-1} 的容量. 其石墨电化学性能提升归因于溶剂化 Na^+ 嵌入

石墨层间形成一阶钠-石墨-溶剂三元插层化合物以及赝电容行为的存在. 2017年, Kang等^[22,23]探索了碱金属离子、溶剂和石墨之间的相互作用, 揭示了Na-GIC不稳定的原因为 Na^+ 与石墨层之间具有局部的排斥作用, 通过 Na^+ 与溶剂分子共嵌后排斥作用显著降低. 如图1(c)所示, 通过检测线性醚、环状醚和碳酸酯等各种溶剂的电化学行为表明, 只有线性醚及其衍生物可以共嵌入石墨中^[18,22,24]. 与碳酸酯或者环状醚相比, 具有更多的氧原子的线性醚可以用于稳定 Na^+ , 因此, 线性醚具有更强的溶剂能量. Kang等^[25]发现当石墨电极在不同的线性电解质(乙二醇二甲醚(DME), 二乙二醇二甲醚(DEGDME)和四乙二醇二甲醚(TEGDME))中循环时, 随着电解质链长的增加, 平均储钠电位从 0.60 V 增加到 0.78 V . 该行为表明电解质溶剂参与电化学反应并影响共嵌电位. 电化学分析表明, 插层行为和电容反应对储钠容量的贡献在不同的储钠阶段不同(如图1(d)所示). 而钠盐对于溶剂共嵌行为的影响可忽略不计. 高溶剂化能会形成稳定的钠-溶剂化合物, 便于共嵌入石墨中, 因此, 石墨可逆储钠的两个条件为: (1)钠-溶剂化合物具有大的溶剂能; (2)高的最低未占分子轨道(LUMO)能级, 可以避免嵌入的钠-溶剂化合物分解(图1(e)). 当钠-溶剂化合物的LUMO能级低于费米能级, 嵌入的钠-溶剂化合物会接受来自石墨供体的电子, 导致其分解并产生气体, 进一步引起石墨剥离以及不可逆共嵌行为^[23].

Cohn等^[26]通过化学气相沉积法(CVD)制备得到了少层石墨烯泡沫(FLG), 材料具有高电导率、大孔隙结构、高表面积和独立式结构, 保证较大的电解质/电极界面, 可实现高倍率性能. 利用溶剂共嵌的FLG电极可提供 150 mAh g^{-1} 的可逆比容量, 在8000次循环后表现出96%的高容量保持率(图2(a, b)). 在 30 A g^{-1} 的电流密度下保持约 100 mAh g^{-1} 的容量(最大容量的65%)(图2(c~e)). 优异的倍率性能来源于快速的 Na^+ 扩散($2 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)以及溶剂共嵌. 因此, 通过选择合适的电解质溶剂使 Na^+ 与溶剂分子共嵌, 可以使石墨电极具备高可逆性和快速的钠插层反应, 为石墨用作钠离子电池高性能负极开辟新途径^[21,24,27].

石墨溶剂共嵌钠的优势包括: 高倍率性能、长循环寿命、高库伦效率以及稳定的界面, 这对于大规模应用十分有利. 目前仍然存在一些问题: 第一, 电极存在较大的体积膨胀(79%~100%); 第二, 由于溶剂参与

图 1 (a) 碱金属形成二元石墨插层化合物示意图^[15]; (b) 二乙二醇二甲醚作为电解质溶剂时石墨的恒电流放电/充电曲线, 电流为 37 mA g^{-1} ^[18]; (c) 石墨在不同电解液中的循环伏安曲线图(PC: 碳酸丙烯酯; EC: 碳酸乙烯酯; DEC: 碳酸二乙酯; DMC: 碳酸二甲酯; THF: 四氢呋喃; DOL: 二氧戊环; TEGDME: 四乙二醇二甲醚; DEGDME: 二乙二醇二甲醚; DME: 乙二醇二甲醚)^[23]; (d) 插层行为和电容反应对不同储钠阶段示意图^[23]; (e) 溶剂能量以及LUMO能级对于石墨溶剂共嵌钠离子的影响示意图^[23] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Formation energy of binary graphite intercalation compounds with alkali metals ^[15]; (b) discharge/charge curves of graphite at 37 mA g^{-1} ^[18]; (c) cyclic voltammetry curves of graphite in various electrolytes (PC: propylene carbonate; EC: ethylene carbonate; DEC: diethyl carbonate; DMC: dimethyl carbonate; THF: tetrahydrofuran; DOL: dioxolane; TEGDME: tetraethylene glycol dimethyl ether; DEGDME: diethylene glycol dimethyl ether; DME: ethylene glycol dimethyl ether) ^[23]; (d) contribution of intercalation and capacitance responses in different Na⁺ storage stages ^[23]; (e) influence of solvent energy and LUMO energy level on the co-intercalation behavior ^[23] (color online).

了电化学反应, 大量的溶剂被消耗, 不利于电池的成本效益; 第三, 比容量介于 $100\sim150 \text{ mAh g}^{-1}$, 储钠电位在 $0.6\sim0.8 \text{ V}$ 之间, 导致其具有较低的能量密度; 第四, 关于溶剂共嵌的机理尚不完全明确, 需要进一步探索. 因

此, 后续的研究着重于调控溶剂与石墨间的相互作用, 以提高其比容量、初始库伦效率(ICE)以及循环寿命, 降低工作电位.

制备石墨层间距较大的氧化石墨(GO)或者膨胀

图 2 FLG电极(a) 在 0.2 A g^{-1} 时前五圈恒电流放电/充电曲线; (b) 在 $1/5/10/20/30 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度下的恒电流放电/充电曲线; (c) 倍率性能; (d) 循环性能; (e) 循环10/4000/8000圈后的放电/充电曲线^[26] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Discharge/charge curves of the first five cycles at 0.2 A g^{-1} ; (b) discharge/charge curves at $1/5/10/20/30 \text{ A g}^{-1}$; (c) rate capability; (d) cycling performances; (e) discharge/charge curves after 10/4000/8000 cycles of FLG anodes^[26] (color online).

石墨(EG)同样可以提高石墨负极的储钠性能^[28]。Cao等^[29]基于碳层间的范德华力和 Na^+/Li^+ 与碳间的斥力平衡模拟了 Na^+/Li^+ 插层能垒与层间距之间的关系,发现了以下结论: (1) Na^+/Li^+ 在层间形成 $\text{NaC}_6/\text{LiC}_6$ 后,层间引力与斥力平衡时形成的平衡层间距分别是 0.45 nm 和 0.37 nm ; (2) 石墨层间距为 0.335 nm , Na^+/Li^+ 插入层间的能垒分别是 0.12 和 0.03 eV 。室温下离子热运动的能量是 0.0257 eV , 因此, Li^+ 易嵌入石墨层间, 而 Na^+ 难以嵌入; (3) 当层间距离增大至 0.37 nm 时, Na^+ 插层能垒降至 0.053 eV , 此时, Na^+ 可克服能垒嵌入层间。因此, 扩大石墨层间距得到的氧化石墨及膨胀石墨可以可逆地储存 Na^+ 。

膨胀石墨是通过两步氧化还原工艺(modified Hummers' method)形成的石墨衍生材料, 该工艺保留了石墨的长程有序层状结构, 同时产生较大的层间距。制备过程如图3所示, 通过氧化原始石墨制备GO, 大量的含氧基团被引入到石墨层间, 增加了层间距, Na^+ 可以可逆地嵌入GO中, 但是插层行为受到大量含氧基团的空间位阻限制。为了减少GO石墨层间大量的含氧官能团, 在合适温度下对其进行退火处理, 获得层间距相

较原始石墨更大且含氧基团更少的还原氧化石墨(rGO), 也就是膨胀石墨(EG), 可以使更多的 Na^+ 可逆地在rGO中脱嵌。然而, 低温退火制备的rGO由于存在含氧基团导致其具有较低的电导率以及ICE。如图3(d)所示, 为了在不降低石墨层间距的条件下获得高的电导率, Hu等^[30]提出一种快速退火的方法制备还原氧化石墨。通过在几分钟甚至几秒钟的时间内完成快速退火可以避免在还原GO的过程中发生氧化石墨片堆叠, 保证了大表面积单层rGO的形成, 为储钠提供更多的位点。快速还原的氧化石墨表现出 450 mAh g^{-1} 的高可逆比容量, 并且在750次循环后容量可保持约 200 mAh g^{-1} (图4)。尽管氧化石墨负极具有较好的循环稳定性以及储钠容量, 但也存在一些问题: 第一, rGO具有低的ICE, 主要是因为难以避免的电解质分解以及rGO片上 Na^+ 与含氧官能团之间的不可逆反应, 导致形成厚的SEI膜。低的ICE可以通过表面修饰或者预钠化处理进行优化提升^[31]; 第二, Na^+ 在还原氧化石墨中的储存机理仍不明确, 需要进一步探索。尽管用石墨作为钠离子电池负极仍存在局限性, 但溶剂共嵌与膨胀石墨的制备为钠离子电池商业化提供了新的思路与途径。未来通过探究

图3 (a) 原始石墨; (b) 氧化石墨(GO); (c) 还原氧化石墨(rGO); (d) 快速还原氧化石墨^[19] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Pristine graphite; (b) graphite oxide; (c) reduced graphite oxide; (d) rapidly reduced graphite oxide ^[19] (color online).

图4 快速还原氧化石墨在25/50/125/250/500 mA g⁻¹时的(a) 放电/充电曲线; (b) 倍率性能; (c) 循环性能^[30] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Discharge/charge curves at 25/50/125/250/500 mA g⁻¹; (b) rate capability; (c) cycling performance of rapid rGO ^[30] (color online).

合适的溶剂类型以及成熟且低成本的膨胀石墨合成技术, 石墨可能成为未来钠离子电池工业极具前景的负极材料^[32].

2.2 无定形碳

无定型碳缺乏平面内长程有序结构和类似石墨的有序堆叠结构, 通常由随机分布的石墨化微结构、扭曲的石墨烯纳米片和上述微结构之间的孔隙组成. *c*轴方向上的无序和平面中碳原子组成的六边形网络使其石墨化困难. 无定型碳材料可以进一步分为软碳和硬

碳^[19]. 经过2000 °C以上的石墨化处理, 软碳可以转变为石墨, 而硬碳始终保持无序的结构. 石墨化难易程度与碳前体的性质密切相关, 当芳香烃为前体时, 石墨化程度可以大大提高. 通常, 热解芳香族化合物和聚合物制得的产物是软碳材料, 而生物质且芳族结构不足的前体热解产物是硬碳材料^[33].

2.2.1 软碳

软碳, 又称易石墨化碳, 在2000 °C以上的石墨化热处理后转变为石墨. 晶体结构类似石墨, 但石墨微晶

层有序程度较低, 存在少量褶皱和层错结构, 呈现出短程有序-长程无序的堆积特点. 短程有序的石墨化微晶结构有利于插层储钠, 可提高小电流密度下的比容量. 软碳的碳层排列规整度高于硬碳, 具有更高的导电性, 因此倍率性能相对较好. 软碳的比表面积及表面缺陷程度较低, 能减少对酯类电解液的消耗, 有助于提高 ICE. 软碳工作电压区间(0.2~1.2 V)远高于产生钠枝晶的电压, 安全性较好. 然而, 使用软碳组装全电池工作时, 高工作电压会减小电池的电压窗口, 导致较低的能量密度. 从商业化角度来看, 软碳价格较低、碳化收率高、安全性好且具有一定的电化学性能, 具备商业化的潜力^[34].

Na^+ 在首次嵌入软碳的石墨微晶层间时, 会在 ~ 0.5 V(vs. Na^+/Na)产生一个不可逆的准平台, 通过原位TEM可以检测到不可逆的层间距扩张与体积膨胀现象(图5). 较高电位的平台与软碳中涡轮层堆积的局部缺陷结构有关, 还与 Na^+ 的高结合能有关. 此外, 软碳在准平台上方与下方展示出高度可逆的斜率区, 这是由于软碳具有较多的局部缺陷结构^[34]. 因此, 为了提高软碳的可逆储钠容量, 可以对软碳的微观结构进行修饰, 例如扩大石墨微晶层间距或者构造微孔结构, 从而有效抑制体积变化, 还可以为 Na^+ 扩散提供路径, 提高倍率性能与库伦效率.

Song等^[35]以纳米碳酸钙作为模板剂与中间相沥青混合进行热处理, 再用稀盐酸洗去模板剂得到含介孔的软碳(MSC). MSC具有相互连接的介孔结构, 孔径约为40~50 nm, 其晶体结构由高度无序区域和有序的石墨化区域两部分组成. 高度无序区域层间距较大, 有利于 Na^+ 的脱嵌. 石墨化区域具有良好的电子传导性, 介孔结构可以缩短 Na^+ 扩散路径, 有利于非水电解质的浸润. MSC在30 mA g^{-1} 时可逆比容量为331 mAh g^{-1} , 当电流密度为500 mA g^{-1} 时循环3000圈后, 比容量仍可以保持在103 mAh g^{-1} , 表现出优异的倍率性能和循环性能. 因此, 构造层间距大、具有孔结构的软碳材料是提升其电化学性能的有效策略.

2.2.2 硬碳

硬碳为非石墨化碳, 与石墨的长程有序层状结构相比, 硬碳在分子水平上的结构更为复杂^[36]. 如图6所示, 硬碳的独特结构决定了其具有多种类型的可逆储钠位点, 包括: (1) 通过嵌入反应储钠; (2) 在闭孔内形

图5 软碳的恒电流充放电曲线与不同电位下的选区电子衍射图(插图)^[34] (网络版彩图)

Figure 5 Discharge/charge curves and selected area electron diffraction patterns (inset) at different states of soft carbon ^[34] (color online).

图6 硬碳储钠位点示意图^[37] (网络版彩图)

Figure 6 Na^+ storage sites in hard carbon ^[37] (color online).

成原子团簇储钠; (3) 在接触电解液的表面通过电容型吸附储钠; (4) 在内部表面与缺陷有关的位点通过赝电容的方式储钠^[37,38]. 对硬碳结构进行调控改性, 如扩大石墨微晶层间距、调控孔结构(类型、孔径、孔隙率)、控制缺陷构造(数量、类型、位置)以及控制材料表面积, 以提升其电化学性能^[29].

硬碳的实际应用很大程度上被其较低的ICE所限制. 一方面, 硬碳首圈的不可逆容量损失来源于在硬碳表面形成SEI膜的副反应, 较大的比表面积会为钠离子嵌入提供更多路径, 但会加速硬碳与电解液之间的副反应, 导致ICE较低. 因此, 降低表面积可以防止电解液分解, 并且提高ICE. 另一方面, 硬碳石墨微晶层间的缺陷浓度也会对ICE造成影响. Xiao等^[39]研究了石墨层中孔隙率和缺陷量对硬碳材料电化学性能的影响. 将蔗糖作为前体, 以0.5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率对前

体进行1300 °C碳化处理, 得到的硬碳材料(HC-0.5)具有极低的平面内缺陷量(in-plane defect)和极低的孔隙率(几乎不可检测), 可以实现86.1%的高ICE(如果扣除导电炭黑容量损失的影响, 纯HC-0.5材料ICE为94.5%)和361 mAh g⁻¹的可逆容量(图7(a)). 此外, HC-0.5在100次循环后的容量保持率为94%(图7(b)), 循环性能优异. 根据理论计算结果, 碳层中的平面内缺陷会通过捕获Na⁺并且产生排斥电场而破坏Na⁺的连续流通, 导致不可逆容量的产生以及低ICE. 因此, 可通过减少平面内缺陷的数量来提高其电化学性能. Li等^[37]提出了开孔结构会产生不可逆容量以及低ICE^[40], 而根据填孔模型(pore-filling model)估算, 闭孔结构提供的理论容量可以高达248 mAh g⁻¹. 同时, 以层间距较大的石墨烯/氧化石墨烯层作为模型, 估算出硬碳中插层行为贡献的理论容量为279 mAh g⁻¹. 结合计算结果, 硬碳在理想状态下可提供约530 mAh g⁻¹的理论容量^[37]. 据Zhou等^[41]人报道, 硬碳在酯类和醚类电解液中展现出不同的电化学性能. 当使用醚类电解液时, 在30 mA g⁻¹的电流密度下, 硬碳能提供320 mAh g⁻¹的高可逆容量,

ICE为63%; 当使用酯类电解液时, 可逆容量为280 mAh g⁻¹, ICE为41%. 随着电流密度的提高, 硬碳在酯类电解液中的可逆容量快速下降, 而在醚类电解液中表现出更加稳定的循环性能. 当电流密度为0.9 A g⁻¹时, 硬碳可以在醚类电解液中发挥143 mAh g⁻¹的平台区容量, 远高于在酯类电解液中的16 mAh g⁻¹. 高倍率下容量的快速衰减来源于电化学极化导致的过电位, 而醚类电解液可以有效地限制双电子体系中的极化并且提升高倍率下的容量. 同时, 硬碳在醚类电解液中可以形成薄的SEI膜, 而在酯类电解液生成的SEI膜较厚, 阻碍Na⁺的脱嵌. 此外, 醚类电解液有利于电子在电池中传导. 因此, 通过对硬碳负极的电解液进行优化调整有助于提升硬碳的电化学性能. Guo等^[42]设计了一种夹心状的分层多孔碳/石墨烯复合材料(G@HPC, 图7(c, d)), 层间距约为0.42 nm的多孔碳均匀分布在石墨烯的两侧, 较大的层间距可确保Na⁺的脱嵌. 充当Na⁺储存库的分层多孔结构, 可以促进Na⁺的迁移. 一方面, 石墨烯的引入增加了氧化还原反应的活性位点; 另一方面, 石墨烯夹在多孔碳中形成类三明治结构, 提高了

图7 HC-0.5的(a)恒电流放电/充电曲线与(b)倍率性能^[39], G@HPC复合材料的(c) SEM图像与(d)恒电流放电/充电曲线^[42] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Discharge/charge curves; (b) rate capability of HC-0.5 ^[39]; (c) SEM image; (d) discharge/charge curves of G@HPC ^[42] (color online).

电导率,使其具有足够的电子进行氧化还原反应,倍率性能得到提升.在 0.05 A g^{-1} 的电流密度下,可逆容量可以达到 400 mAh g^{-1} ;在 1 A g^{-1} 的电流密度下,经过1000次稳定循环后仍可提供 250 mAh g^{-1} 的可逆容量.从硬碳的充放电曲线可以得知其在低压平台区提供了近50%的容量,但平台区电压($<0.1\text{ V}$)接近钠的沉积电位,易导致钠枝晶的产生,不利于电池的长循环稳定性与安全性.目前,硬碳的实际容量与理论容量仍存在较大的差距,通过对表面积、层间距、缺陷量以及孔径等方面进行调控,可实现更高的储钠容量.

微观结构对碳材料的储钠性能起着关键的作用.由于石墨和软碳的层间距窄,而石墨烯没有堆叠的结构,因此,这三者的储钠方式主要为表面对 Na^+ 的吸附.由于微观结构不同,它们的脱/嵌钠曲线存在一些区别.几乎没有微孔结构与官能团的石墨烯与石墨的嵌/脱钠曲线及容量曲线相似.具有微孔结构和官能团的软碳材料具有一些特殊的储钠位点,因此相应的曲线更加弯曲.而硬碳的储钠行为与上述碳材料存在较大差异,在高电势区和低电势区,分别呈现斜线和平台状态^[19].

目前,对于硬碳的储钠机理存在较大的争议.研究较为广泛的两种储钠机理分别为:“插层-吸附”和“吸附-插层”.“插层-吸附”机理最早来源于Stevens和Dahn提出的“house of cards”模型^[43,44],该模型认为无定形碳由众多短小的少层微晶碳层随机堆叠而成,部分微晶碳层彼此平行排列,部分杂乱无序排列形成微孔.在充放电过程中,高电位区($0.2\sim 1.2\text{ V}$)对应 Na^+ 在微晶碳层中的可逆脱嵌,低电压平台($0.02\sim 0.2\text{ V}$)接近 Na^+ 的沉积电位,因此,电压平台可能对应 Na^+ 在微孔中的嵌

入或脱出(图8(a)).2012年,Cao等^[45]裂解聚苯胺制备得到碳纳米管,分别用于储钠和储锂,显示出两者具有不同的电化学特征,且储钠的充放电曲线和循环伏安曲线与石墨储锂的特征较为类似,于是提出“吸附-插层”机理.通过计算得出适合于 Na^+ 嵌入的微晶碳层间距(最低值为 0.37 nm).“吸附-插层”理论认为斜坡区容量来源于 Na^+ 在碳表面的吸附,吸附位点包括表面的缺陷位点、活性位点以及官能团等,平台区则对应于 Na^+ 在碳微晶间的插层行为(图8(b)).2019年,Kim等^[46]进一步揭示了 Na^+ 在硬碳中的储存机理,提出了“吸附-填孔-插层-填孔”理论.在储钠过程的开始,硬碳在缺陷/边缘部位吸附 Na^+ ,在 0.1 V 以上的斜线区发生部分微孔填充,在 0.1 V 以下的平台区 Na^+ 嵌入层间,并且在截止电位附近发生了进一步的微孔吸附填充.此外,由于微孔中 Na^+ 浓度高,在 0.1 V 以下时钠发生团聚(图8(c)).硬碳的储钠机理的争论点主要为斜坡区和平台区储钠方式的归属问题.鉴于许多研究者提出的储钠机理是建立在使用非原位表征技术获得的结构信息,在此过程中难以保证硬碳的储钠状态,难以获得可靠的结构信息.因此,对于硬碳的储钠机理需要通过更加先进的表征技术,以建立更加准确的储钠模型.

2.3 杂原子掺杂碳

对碳材料进行轻质杂原子掺杂(例如B^[47], N^[48], P^[49]和S^[50])可以增加碳材料的表面缺陷结构,扩大石墨微晶层间距,同时,材料的电导率和电解液表面浸润性可得到明显的提升,从而提高电极的电子传输速度及比容量.

Huang等^[51]首次报道了N掺杂互连碳纳米纤维

图8 硬碳的储钠机理示意图: (a) 插层-吸附机理; (b) 吸附-插层机理^[45]; (c) 吸附-填孔-插层-填孔机理^[46] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic diagrams of sodium storage mechanisms for hard carbon materials. (a) Intercalation-adsorption mechanism; (b) adsorption-insertion mechanism^[45]; (c) adsorption-pore filling-insertion-pore filling mechanism^[46] (color online)

(FN-CNF), 在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下, 经过200次循环后, 容量保持在 134.2 mAh g^{-1} ; 当电流密度为 20 A g^{-1} 时, 可逆容量可达到 73 mAh g^{-1} . 此后, 三维N掺杂石墨烯泡沫^[52]、N掺杂有序介孔碳^[53]、游离态N掺杂碳纳米纤维薄膜^[54]、N掺杂碳纤维^[51]以及多孔氮掺杂碳球^[55]等N掺杂的碳材料都表现出优良的储钠性能. Lou等^[54]提出通过静电纺丝法, 以聚酰胺酸(PAA)作为聚合物前体来制造N掺杂碳纳米纤维薄膜(N-CNF). 将PAA纳米纤维酰亚胺化转变为具有高热稳定性和高碳含量的聚酰亚胺(PI)纳米纤维. 然后进行碳化处理得到柔性且结构稳定的N-CNF. N-CNF包含多种尺寸的孔结构, N含量为7.15 wt%, 在 5 A g^{-1} 的电流密度下, 7000次循环后显示出 210 mAh g^{-1} 的高可逆容量, 容量保持率高达99%. 在 15 A g^{-1} 的电流密度下, N-CNF仍可提供 154 mAh g^{-1} 的容量(图9). 优异的倍率性能和循环寿命可归因于3D互连导电结构、基体中均匀分布的微孔、高含量氮掺杂以及稳定的结构.

Qie等^[56]报道了一种S掺杂的碳材料(SC). 通过化学氧化聚合法制备SC的前体聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT), 然后在氩气氛下 700°C 碳化2 h得到SC. S (102 pm) 的共价半径比C(77 pm)和N(75 pm)大, 因此, 引入S原子可以显著扩大层间距, 促进 Na^+ 的脱嵌. 通过将高含量(15.17 wt%)的S原子引入碳中, SC显示出

较大的层间距($3.86 \text{ \AA}$). SC展现出73.6%的高ICE和稳定的循环性能, 在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下循环700次, 其比容量仍高达 303.2 mAh g^{-1} .

类似N和S, P掺杂同样可以提高碳材料的电化学性能. Zhou等^[49]通过在氩气氛下煅烧碳点与 Na_2HPO_4 得到P掺杂碳纳米片(P-CNS), 其层间距离为 0.42 nm . P-CNS在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下, 可逆容量达到 328 mAh g^{-1} , 在 20 A g^{-1} 的高电流密度下, 可逆容量为 108 mAh g^{-1} . 5000次循环后, P-CNS在 5 A g^{-1} 的电流密度下容量为 149 mAh g^{-1} . 较高的容量以及优异的倍率性能归因于: (1) 超薄纳米片结构和大的比表面积可提供更多的活性位点和较短的 Na^+ 扩散距离; (2) 扩大的层间距可以促进 Na^+ 的脱嵌; (3) 由P掺杂引起电子状态的改变, 有利于电解质离子的吸附.

具有较低电负性以及和C相似原子大小的B元素同样为碳材料的有效掺杂剂. Wang等^[47]阐述了B和O之间的强化学键可以作为扩大还原氧化石墨烯层间距的支柱, B的引入可以产生丰富的缺陷, 从而增加了储钠位点. B掺杂的rGO在 0.02 A g^{-1} 的电流密度下可提供 280 mAh g^{-1} 的容量, 远高于未掺杂的rGO^[57].

除单一杂原子掺杂外, 两种不同杂原子共掺杂同样可以显著改善碳材料的储钠性能. 由于N掺杂可以增强电导率, S或P掺杂可以扩大碳层间距离并提供活

图9 N-CNF的(a) SEM图像、(b) TEM图像、(c) 恒电流放电/充电曲线、(d) 倍率性能^[54] (网络版彩图)

Figure 9 (a) SEM image; (b) TEM image; (c) discharge/charge curves; (d) rate performance of N-CNF^[54] (color online).

性位点, 因此, N和S共掺杂以及N和P共掺杂可以协同对碳材料的结构进行调节. Zhang等^[58]由纤维素/聚苯胺复合材料合成分层的N/S掺杂碳微球(NSC-SP). NSC-SP在30 mA g⁻¹时可提供约280 mAh g⁻¹的高可逆容量, 在3400个循环后, 可逆比容量为150 mAh g⁻¹, 展现出稳定的循环性能. 在10 A g⁻¹时可逆容量保持在130 mAh g⁻¹, 倍率性能优异. Li等^[59]通过水热合成和热处理, 制备得到N/P掺杂的碳微球, 在0.1 A g⁻¹的电流密度下发挥305 mAh g⁻¹的可逆容量, 在5 A g⁻¹的电流密度下可逆容量保持在136 mAh g⁻¹.

轻质杂原子掺杂可以有效提高电导率, 加速电子传输以及电荷转移, 同时还可以扩大碳层层间距以提供更多的储钠容量并提高电极表面浸润性, 促进电极/电解质相互作用. 与原始碳材料相比, 通过选择合适的杂原子掺杂剂与掺杂量对碳材料的结构进行调控, 可显著提升其容量、倍率性能以及循环稳定性.

2.4 生物质碳

生物质碳是通过高温裂解自然界有机质(生物质)制备的碳材料, 从微观结构的角度看, 生物质碳大部分属于硬碳, 即难石墨化碳^[60]. 大多数生物质碳都可以从丰富的天然微结构中继承多孔结构和层状结构, 从而促进电解质的渗透和Na⁺的扩散, 有利于提高倍率性能与循环稳定性^[61]. 此外, 天然生物质通常含有杂原子, 例如氮^[62], 氟^[63], 硫^[64], 硼^[65]和钾^[66]等, 天然杂原子掺杂可以增加碳材料的结构缺陷、层间距以及电导率, 有利于提高储钠性能^[67,68]. 由于植物生物质具有来源广泛、便于储存、可再生性好及对环境友好等特点, 以植物作为前体的生物质碳材料获得了广泛的研究^[69-71].

选择植物前体一般遵循以下原则: 第一, 植物前体应易于收集和储存; 第二, 所选的植物应具有高碳含量和低灰分含量; 第三, 选定的植物前体应具有多孔或多层的微观结构. 例如, 杏壳含有大量自然孔和通道结构用作水和养分的输送通道, 碳化后可形成多孔联结的结构^[72]. 柚皮具有白色的海绵状层, 碳化后具有丰富以及紧密排列的多孔结构^[73].

热解是制备生物质碳材料的主要方法, 热解温度以及加热过程中的升温速率会影响所制备碳材料的层间距以及缺陷类型与数量. 通过调节热解温度可以将碳层之间的层间距调整为适合Na⁺的脱嵌的最佳值

(0.38~0.40 nm). 原始生物质材料通常具有多官能团和活性位点的多孔或多层结构, 当碳化温度过高时, 这些结构可能会被破坏, 但是, 生物质碳的合成必须在相对较高的温度下进行. 因此, 杂原子掺杂和活化剂改性等方法被用于保留生物质碳的独特微观结构以提升其性能.

Gaddam等^[74]用乙二醇和氮气稀释芒果干粉制备了氮掺杂的生物质碳, 在电流密度为20 mA g⁻¹时, 可提供520 mAh g⁻¹的高可逆比容量. 此外, 由于部分植物本身存在杂原子, 生物质碳材料可以通过自掺杂进行改性. Wu等^[66]选择天然富含K的椰子内果皮作为前体制备掺K的碳材料. 结果表明, K掺杂后的碳材料碳层层间距显著提高, 可提供314 mAh g⁻¹的可逆容量, 200次循环后, 容量保持率为92.1%. 虽然杂原子掺杂或添加活化剂对生物质碳的改性可以显著提高其比容量和倍率性能, 但也会增加缺陷构造的量与比表面积, 导致较低的ICE. 因此, 生物质碳在改性过程中需要对热解温度以及杂原子或活化剂的添加量进行调控以平衡材料的电化学性能^[75]. Mitlin课题组^[76]报道了一种由泥炭藓为前体合成的生物质碳, 泥炭藓是一种覆盖地球表面3%的野生植物, 如图10所示, 由于独特的细胞结构, 所得材料泥炭藓衍生碳(CPM)由碳纳米片(60 nm)的三维宏观空心大孔互连网络结构组成, 其层间距为0.388 nm. 通过加入温和的(300 °C)空气活化步骤, 引入了分级的微孔和中孔结构, 进一步缩短了Na⁺扩散距离, 倍率性能得到明显提升. 电流密度在0.05 A g⁻¹时, 首次充/放电比容量分别为306/532 mAh g⁻¹, 循环10圈之后, 容量稳定在298 mAh g⁻¹, 电流密度增加至0.1 A g⁻¹, 循环200圈后, 可逆比容量仍保持在255 mAh g⁻¹. Sun等^[77]报道了在惰性气氛下, 通过一步法热解柚子皮, 制备得到具有较大层间距的热解碳. 在30 mA g⁻¹的电流密度下具有430.5 mAh g⁻¹的可逆容量, 200次循环后, 仅有2.5%的容量损失, 循环稳定性优异. 由于热解后形成独特的蜂窝状结构, 有利于电解液的渗透并且缩短了Na⁺的扩散距离, 层间距的扩大利于Na⁺的嵌入, 有效提高其倍率性能及可逆容量.

选择具有丰富资源、低廉成本、合适微观结构、高碳含量以及低杂质含量的植物前体, 通过调整热解温度以及掺杂剂与活化剂的添加量来控制所得碳材料的层间距、缺陷构造和孔结构, 以制备低成本生产以

图 10 CPM的 (a) 低倍SEM图、(b) 高倍SEM图、(c) HAADF TEM图像、(d) 恒电流放电/充电曲线^[76] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Low magnification SEM image; (b) higher magnification SEM image; (c) HAADF TEM image; (d) discharge/charge curves of CPM [76] (color online).

及具有高电化学性能的生物质碳, 是其未来的发展趋势^[74,78].

3 总结与展望

碳材料由于具有成本低、可调控性高以及稳定性好等优势, 已被广泛应用于钠离子电池的负极材料. 利用溶剂共嵌及扩大石墨层间距等方法可以有效提升石墨的可逆容量及循环性能. 在无定形碳材料中构造微/纳米结构可以控制材料的孔隙率、孔径、比表面积、缺陷以及石墨烯层间距等参数, 为 Na^+ 脱嵌提供更丰富的活性位点, 有效提高其储钠容量. 轻质杂原子掺杂可

提高碳材料的电导率、增加表面缺陷以及扩大层间距, 从而显著提高碳材料的电化学性能. 由生物质作为前体制备的碳材料具有成本低廉且可大规模制备等优势, 得益于独特的生物质结构以及生物质中含有的丰富元素, 由生物质前体衍生的碳材料性能优良. 目前, 碳负极材料仍存在很多科学问题和技术难题, 亟需进一步探索. 从实际应用的角度来说, 降低加工成本和提高钠的储存能力至关重要, 同时, 碳材料的初始库仑效率和倍率性能还需进一步优化提升. 随着研究的不断深入, 碳材料有望成为未来商业化钠离子电池负极材料.

参考文献

- 1 Liu YC, Wang CC, Li HX, Li FJ. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1351–1360 (in Chinese) [刘彦辰, 王晨晨, 李海霞, 李福军. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1351–1360]
- 2 Adams RA, Varma A, Pol VG. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900550
- 3 Liu Y, Wang C, Zhao S, Zhang L, Zhang K, Li F, Chen J. *Chem Sci*, 2021, doi:10.1039/D0SC05427E
- 4 Ren M, Fang H, Wang C, Li H, Li F. *Energy Fuels*, 2020, 34: 13412–13426
- 5 Lu Y, Zhao Q, Zhang N, Lei K, Li F, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 911–918

- 6 Fang C, Huang Y, Zhang W, Han J, Deng Z, Cao Y, Yang H. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501727
- 7 Song M, Wang C, Du D, Li F, Chen J. *Sci China Chem*, 2019, 62: 616–621
- 8 Wang C, Wang L, Li F, Cheng F, Chen J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702212
- 9 Dahbi M, Yabuuchi N, Kubota K, Tokiwa K, Komaba S. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 15007
- 10 Doeff MM, Ma Y, Visco SJ, De Jonghe LC. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: L169–L170
- 11 Irisarri E, Ponrouch A, Palacin MR. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2476–A2482
- 12 Yang C, Chen J, Ji X, Pollard TP, Lü X, Sun CJ, Hou S, Liu Q, Liu C, Qing T, Wang Y, Borodin O, Ren Y, Xu K, Wang C. *Nature*, 2019, 569: 245–250
- 13 Nobuhara K, Nakayama H, Nose M, Nakanishi S, Iba H. *J Power Sources*, 2013, 243: 585–587
- 14 Fan L, Ma R, Zhang Q, Jia X, Lu B. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 10500–10505
- 15 Chen J, Fan X, Ji X, Gao T, Hou S, Zhou X, Wang L, Wang F, Yang C, Chen L, Wang C. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1218–1225
- 16 Kim H, Lim K, Yoon G, Park JH, Ku K, Lim HD, Sung YE, Kang K. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700418
- 17 Komaba S, Hasegawa T, Dahbi M, Kubota K. *Electrochem Commun*, 2015, 60: 172–175
- 18 Jache B, Adelhelm P. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10169–10173
- 19 Hou H, Qiu X, Wei W, Zhang Y, Ji X. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602898
- 20 Xu ZL, Yoon G, Park KY, Park H, Tamwattana O, Joo Kim S, Seong WM, Kang K. *Nat Commun*, 2019, 10: 2598
- 21 Zhu Z, Cheng F, Hu Z, Niu Z, Chen J. *J Power Sources*, 2015, 293: 626–634
- 22 Yoon I, Abraham DP, Lucht BL, Bower AF, Guduru PR. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600099
- 23 Yoon G, Kim H, Park I, Kang K. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601519
- 24 Kim H, Hong J, Yoon G, Kim H, Park KY, Park MS, Yoon WS, Kang K. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2963–2969
- 25 Xu ZL, Park J, Yoon G, Kim H, Kang K. *Small Methods*, 2019, 3: 1800227
- 26 Cohn AP, Share K, Carter R, Oakes L, Pint CL. *Nano Lett*, 2016, 16: 543–548
- 27 Kim H, Hong J, Park YU, Kim J, Hwang I, Kang K. *Adv Funct Mater*, 2014, 25: 534–541
- 28 Wang YX, Chou SL, Liu HK, Dou SX. *Carbon*, 2013, 57: 202–208
- 29 Cao Y, Xiao L, Sushko ML, Wang W, Schwenzer B, Xiao J, Nie Z, Saraf LV, Yang Z, Liu J. *Nano Lett*, 2012, 12: 3783–3787
- 30 Wan J, Shen F, Luo W, Zhou L, Dai J, Han X, Bao W, Xu Y, Panagiotopoulos J, Fan X, Urban D, Nie A, Shahbazian-Yassar R, Hu L. *Chem Mater*, 2016, 28: 6528–6535
- 31 Forney MW, Ganter MJ, Staub JW, Ridgley RD, Landi BJ. *Nano Lett*, 2013, 13: 4158–4163
- 32 Wen Y, He K, Zhu Y, Han F, Xu Y, Matsuda I, Ishii Y, Cumings J, Wang C. *Nat Commun*, 2014, 5: 4033
- 33 Bommier C, Ji X. *Isr J Chem*, 2015, 55: 486–507
- 34 Jian Z, Bommier C, Luo L, Li Z, Wang W, Wang C, Greaney PA, Ji X. *Chem Mater*, 2017, 29: 2314–2320
- 35 Cao B, Liu H, Xu B, Lei Y, Chen X, Song H. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6472–6478
- 36 Xiao L, Cao Y, Henderson WA, Sushko ML, Shao Y, Xiao J, Wang W, Engelhard MH, Nie Z, Liu J. *Nano Energy*, 2016, 19: 279–288
- 37 Xiao B, Rojo T, Li X. *ChemSusChem*, 2019, 12: 133–144
- 38 Saurel D, Orayech B, Xiao B, Carriazo D, Li X, Rojo T. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703268
- 39 Xiao L, Lu H, Fang Y, Sushko ML, Cao Y, Ai X, Yang H, Liu J. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703238
- 40 Yang Y, Tang DM, Zhang C, Zhang Y, Liang Q, Chen S, Weng Q, Zhou M, Xue Y, Liu J, Wu J, Cui QH, Lian C, Hou G, Yuan F, Bando Y, Golberg D, Wang X. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 979–986
- 41 Zhu YE, Yang L, Zhou X, Li F, Wei J, Zhou Z. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 9528–9532
- 42 Yan Y, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301584
- 43 Stevens DA, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1271–1273
- 44 Stevens DA, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A803
- 45 Qiu S, Xiao L, Sushko ML, Han KS, Shao Y, Yan M, Liang X, Mai L, Feng J, Cao Y, Ai X, Yang H, Liu J. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700403
- 46 Alvin S, Yoon D, Chandra C, Cahyadi HS, Park JH, Chang W, Chung KY, Kim J. *Carbon*, 2019, 145: 67–81
- 47 Wang Y, Wang C, Wang Y, Liu H, Huang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 18860–18866
- 48 Fu L, Tang K, Song K, Aken PA, Yu Y, Maier J. *Nanoscale*, 2014, 6: 1384–1389

- 49 Hou H, Shao L, Zhang Y, Zou G, Chen J, Ji X. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600243
- 50 Li W, Zhou M, Li H, Wang K, Cheng S, Jiang K. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2916–2921
- 51 Wang Z, Qie L, Yuan L, Zhang W, Hu X, Huang Y. *Carbon*, 2012, 55: 328–334
- 52 Xu J, Wang M, Wickramaratne NP, Jaroniec M, Dou S, Dai L. *Adv Mater*, 2015, 27: 2042–2048
- 53 Wang Z, Li Y, Lv XJ. *RSC Adv*, 2014, 4: 62673–62677
- 54 Wang S, Xia L, Yu L, Zhang L, Wang H, Lou XWD. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502217
- 55 Li D, Chen H, Liu G, Wei M, Ding L, Wang S, Wang H. *Carbon*, 2015, 94: 888–894
- 56 Qie L, Chen W, Xiong X, Hu C, Zou F, Hu P, Huang Y. *Adv Sci*, 2015, 2: advs.201500195
- 57 Ling C, Mizuno F. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 10419–10424
- 58 Xu D, Chen C, Xie J, Zhang B, Miao L, Cai J, Huang Y, Zhang L. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501929
- 59 Li Y, Wang Z, Li L, Peng S, Zhang L, Srinivasan M, Ramakrishna S. *Carbon*, 2016, 99: 556–563
- 60 Gaddam RR, Yang D, Narayan R, Raju K, Kumar NA, Zhao XS. *Nano Energy*, 2016, 26: 346–352
- 61 Hong K, Qie L, Zeng R, Yi Z, Zhang W, Wang D, Yin W, Wu C, Fan Q, Zhang W, Huang Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12733–12738
- 62 Ou J, Yang L, Zhang Z. *Powder Tech*, 2019, 344: 89–95
- 63 Wang P, Qiao B, Du Y, Li Y, Zhou X, Dai Z, Bao J. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 21336–21344
- 64 Wu T, Zhang C, Zou G, Hu J, Zhu L, Cao X, Hou H, Ji X. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1127–1138
- 65 Lu PR, Xia JL, Dong XL. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14841–14847
- 66 Wu F, Liu L, Yuan Y, Li Y, Bai Y, Li T, Lu J, Wu C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 27030–27038
- 67 Huang S, Li Z, Wang B, Zhang J, Peng Z, Qi R, Wang J, Zhao Y. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706294
- 68 Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 96–104
- 69 Li Y, Xu S, Wu X, Yu J, Wang Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 71–77
- 70 Li Y, Hu YS, Titirici MM, Chen L, Huang X. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600659
- 71 Lei KX, Wang J, Chen C, Li SY, Wang SW, Zheng SJ, Li FJ. *Rare Met*, 2020, 39: 989–1004
- 72 Zhu Y, Chen M, Li Q, Yuan C, Wang C. *Carbon*, 2018, 129: 695–701
- 73 Li R, Huang J, Li W, Li J, Cao L, Xu Z, He Y, Yu A, Lu G. *Electrochim Acta*, 2019, 313: 109–115
- 74 Gaddam RR, Farokh Niazi AH, Hankel M, Searles DJ, Kumar NA, Zhao XS. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22186–22192
- 75 Wang Y, Xiao N, Wang Z, Li H, Yu M, Tang Y, Hao M, Liu C, Zhou Y, Qiu J. *Chem Eng J*, 2018, 342: 52–60
- 76 Ding J, Wang H, Li Z, Kohandehghan A, Cui K, Xu Z, Zahiri B, Tan X, Lotfabad EM, Olsen BC, Mitlin D. *ACS Nano*, 2013, 7: 11004–11015
- 77 Sun N, Liu H, Xu B. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20560–20566
- 78 Wang L, Ni Y, Hou X, Chen L, Li F, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 22126–22131

Research progress of carbon anode materials for sodium-ion batteries

Quan Wu, Yanchen Liu, Zhuo Zhu, Haixia Li, Fujun Li^{*}

Key Lab of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

**Corresponding author (email: fujunli@nankai.edu.cn)*

Abstract: Due to the merits of abundant resources and low cost, sodium-ion batteries (SIBs) have attracted extensive attention in the field of large-scale energy storage. The deployment of SIBs is limited by electrode materials with high specific capacity and long cycling stability. Carbon materials are promising anode candidates for SIBs due to the advantages of high controllability and excellent stability. Up to now, the researches on carbon materials mainly involve graphite, amorphous carbon, heteroatom-doped carbon and biomass-derived carbon. However, the problems with carbon materials, including thermodynamic instability of sodium-graphite compounds, large volume expansion and low initial Coulombic efficiency, remain and restrict the development of SIBs. Modification on the carbon structure and interfacial optimization of carbon anodes and electrolytes has been demonstrated as effective strategies to promote the electrochemical performances. Herein, we summarize the structural characteristics, electrochemical performances, storage mechanisms, problems, and improvement methods of carbon materials, and provide insights into the researches of carbon anode materials for SIBs.

Keywords: sodium-ion batteries, anode materials, graphite, amorphous carbon, heteroatom-doped carbon, biomass-derived carbon

doi: [10.1360/SSC-2020-0217](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0217)