

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2024.05.013

硬碳储钠负极材料研究进展

吉 顺^{1,2} 王金林^{1,2} 郭雨洁^{1,2} 章艳佳^{1,2} 朱子翼^{1,2} 曾晓苑^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 锂离子电池材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明 650093)

摘 要: 钠离子电池因其优异的低温性能、成本低和安全性高, 有潜力在电动自行车和储能领域取代锂离子电池。然而, 开发低成本、高可逆容量和优异循环稳定性的钠离子电池负极材料成为限制钠离子电池进一步发展的因素。硬碳材料因其丰富的原料来源、低廉的成本、易于获取、高碳产率、环境友好性以及含有多种元素等特点, 受到了业界的广泛关注。为开发高性能硬碳材料, 探讨了硬碳材料储钠机制, 分析了前驱体选择和微观结构对硬碳材料性能的影响, 总结了硬碳负极的研究现状, 展望了硬碳材料在钠离子电池中的应用前景。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 硬碳; 生物质; 前驱体选择

中图分类号: TM911; TQ15; TK9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2024)05-0757-09

Research progress of hard carbon sodium storage anode materials

JI Shun^{1,2} WANG Jinlin^{1,2} GUO Yujie^{1,2} ZHANG Yanjia^{1,2} ZHU Ziyi^{1,2} ZENG Xiaoyuan^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National and Local Joint Engineering Research Center for Lithium-ion Batteries and Materials Fabrication Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Sodium ion batteries have the potential to replace lithium-ion batteries in the fields of electric bicycles and energy storage due to their excellent low-temperature performance, low cost, and high safety. However, the development of low-cost, high reversible capacity, and excellent cycling stability sodium ion battery negative electrode materials has become a limiting factor for the further development of sodium ion batteries. Hard carbon materials have attracted wide spread attention in the industry due to their abundant raw material sources, low cost, easy accessibility, high carbon yield, environmental friendliness, and the presence of multiple elements. To develop high-performance hard carbon materials, the sodium storage mechanism of hard carbon materials was explored, the influence of precursor selection and microstructure on performance was analyzed, the research status of hard carbon negative electrodes was summarized, and the application prospects of hard carbon materials in sodium ion batteries were discussed.

Key words: sodium ion battery; negative electrode material; hard carbon; biomass; precursor selection

收稿日期: 2024-09-13

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(202401AW070016);
云南省重大科技专项(202202AG0500003)

第一作者: 吉顺, 硕士研究生, 研究方向为钠离子负极材料。
E-mail: jishun20010116@163.com

通信作者: 曾晓苑, 博士, 教授; E-mail: zengxiaoyuan@kust.edu.cn

随着现代科技的进步, 人们对电池和其他储能设备的需求量不断增加, 然而, 地球上的锂资源有限, 且价格波动较大, 促使研究人员寻找具有相似容量和使用寿命、成本更低、安全性更好的替代品。钠离子电池(SIBs)与锂离子电池 LIBs 的工作原理相同, 依靠更丰富和低廉的资源丰度、更优异的循环稳定性和安全性, 成为 LIBs 最有应用前景

的替补之一^[1]。

SIBs 负极材料的研发是其发展和应用的关键影响因素之一。负极材料主要为 SIBs 工作时提供可以储存离子的位点和低电位氧化还原电对，对离子电池性能的影响较大。目前，可用的 SIBs 阳极材料可分为碳基材料和非碳基材料。非碳基材料在储能领域的应用研究中，主要包括钛基材料、有机类材料、合金类材料和金属氧化物/硫化物等。钛基材料在充放电过程中体积变化较小，但其容量相对较低。有机类材料具有成本低廉和环境友好的特点，但电子电导率较差，且容易与电解液发生副反应。合金类材料虽然储钠电位较低，但嵌钠后体积膨胀较大，导致循环性能不佳。金属氧化物/硫化物具有较高的理论容量，但导电性较差，且存在易团聚和转化反应不可逆等问题。其中，硬碳(HC)具有原料丰富、成本低廉，制备工艺简单、易于操作的优点，有利于实现商业化生产，被认为是最具应用前景的阳极材料^[4]。然而，HC 阳极面临着初始库伦效率低、电压平台滞后、储钠机理不明确等问题。尽管已研究了能够提高 HC 阳极电化学性能的方法，如杂原子掺杂^[5,6]、表面改性^[7,8]等，但复杂的前驱体种类、难控的微观结构使探究结构与储钠机理、电化学性能之间的关系仍存在困难。

本文在前人研究的基础上，介绍了硬碳的来源及结构特点，讨论了有争议的四种钠离子存储机制，对硬碳材料的前驱体可选性及其微观结构特点进行了较为详细的阐述。有助于指导合成兼具性能和成本优势的硬碳材料，尽快实现以硬碳作为负极

的钠离子电池规模化的应用。

1 硬碳储钠模型与机理

由于硬碳的前驱体多种多样，从不同的前驱体制备出的硬碳在结构和形态上呈现出显著差异，这些差异性导致了它们在钠离子存储容量上的显著变化。硬碳的钠离子存储机制是钠离子电池负极材料设计中的一个复杂问题。为了明晰硬碳的储钠机理，研究学者展开了大量探索研究。本文重点总结了四种经典的钠离子存储模型，其中包括“吸附-插层”、“插层-填充”、“吸附-填充”和“吸附-插层-填充”模型。HC 典型的充/放电曲线可分为高电压斜坡区(电压高于 0.1 V)和低电压平台区(电压在 0.0~0.1 V)两部分，比容量主要来源于平台容量，探究 HC 在平台区域的储钠机制对提高 SIBs 的电化学性能至关重要^[9]。

1.1 “吸附-插层”模型

CAO 等^[10]对聚苯胺热解得到管状硬碳并提出了与“插入-吸附”模型相反的“吸附-插入”模型，该模型中，硬碳在较高的电势区域斜坡区主要通过其缺陷位点吸附钠离子，而在较低的电势区域平台区，钠离子则通过插入石墨层间来存储(图 1(a))“吸附-插层”机制的关键观点是低压平台区的容量与负极材料的孔隙率正相关，基于这一理论，可以通过提高碳化温度来提高低压平台区的储钠能力，然而，随着热解温度的升高，硬碳的比表面积往往会减少，这与“插层-填充”机理相反，因而，这种模型并未得到广泛的认可。

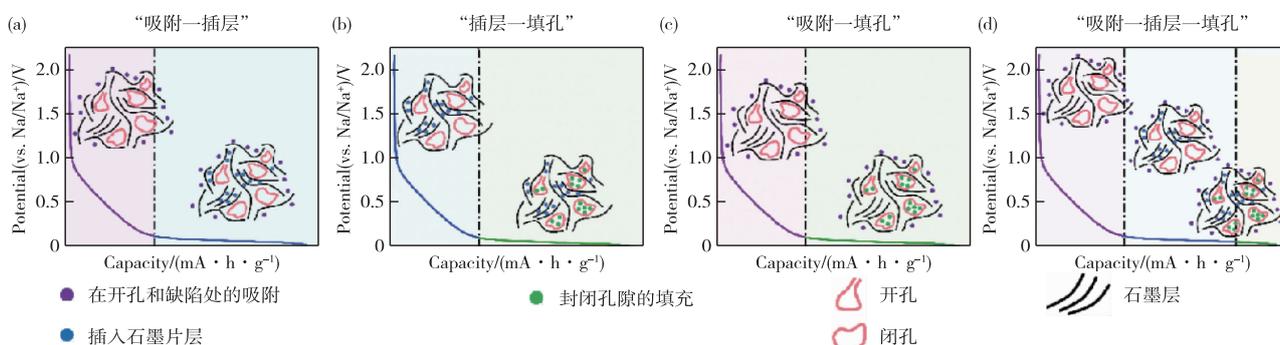


图 1 硬碳中钠储存的四种不同机制^[9]

Fig. 1 Four different mechanisms of sodium storage in hard carbon^[9]

1.2 “插层-填充”模型

STEVENS 等^[11]在 2000 年提出了“插层-填充”模型，他们通过热解葡萄糖制得了钠离子电池硬碳负极材料，并首次提出了钠离子在硬碳负极中

的存储机制：在高电压斜坡区，钠离子主要通过嵌入硬碳的层间进行存储，而在低电压平台区，钠离子则存储在由纳米级石墨微晶乱层堆叠形成的微孔中^[12](图 1(b))。之后，STEVENS 等^[13]进一步验

证了这种模型，其通过广角原位 X 射线衍射研究发现，钠离子的插入会导致石墨烯层间距的增大，他们还进行了小角度衍射研究，并在硬碳材料的纳米孔中发现了钠离子。嵌入的电压随钠离子嵌入量的增加而降低，容量的贡献，主要是来源于钠离子在碳层间的插入，这一时期对钠离子在孔隙中的填充对于容量的贡献还没有得到深入的探究。

1.3 “吸附-填孔”模型

鉴于目前对于硬碳在钠离子电池中储钠机制的两种主要模型存在一定的争议，随着试验方法和表征手段的不断进步，研究者们探索并发现了新的钠离子存储机制。并提出更简洁的“吸附-填孔”模型(如图 1(c))。LI 等^[14]使用棉花为前驱体在 1 300 °C 下采用热解法制备得到硬碳材料，并通过非原位 X 射线光电子能谱 XPS 和恒电流间歇滴定技术(GITT)证实硬碳材料的储钠机制是吸附和孔隙填充两种形式。简而言之，在高电势区域，钠离子主要通过硬碳的表面、边缘或缺陷位点上进行吸附来存储；而在低电势平台区域，钠离子的存储则主要通过填充硬碳的纳米孔隙实现。

1.4 “吸附-插层-填孔”模型

除以上三种储钠模型外，还有一种更切合实际的模型，即“吸附-插层-填孔”储钠机制(图 1(d))。REN 等^[15]使用滤纸作为前体并通过简单的石墨板辅助方法，在 900~1 500 °C 热解制备出一系列柔性微纤维碳纸(MFCP)，作为钠离子电池负极材料，发现 1 300 °C 下制备的 MFCP-1300 展现出了优异的电化学性能，原因是 MFCP-1300 具有类石墨结构和较低的缺陷及孔隙率。MFCP-1300 的钠存储机制可以划分为三个主要阶段：1)电压高于 0.1 V 时，钠离子主要吸附在硬碳的边缘和表面缺陷处；2)在 0.03~0.10 V，钠离子注入到石墨烯层间的夹层中；3)电压低于 0.03 V 时，钠离子填充到封闭的孔隙中。

由于硬碳材料的前驱体种类多样，且受到碳化温度等因素的影响，最终材料展现出多样的微观形态和结构特征。要准确揭示钠离子在硬碳中的存储行为是一个颇具挑战性的任务，到目前为止对硬碳的储钠机理仍然没有一个统一的理论解释，目前主流的储钠模型可分“插层-填孔”、“吸附-插层-填孔”和“吸附-填孔”模型，平台区的钠存储机制依旧是焦点所在，这对未来的研究也提出了明确的要求。

2 前驱体选择

研究^[16]表明，前驱体的本征特性直接影响硬碳的微观形貌，硬碳的结构、微观形貌和性能与前驱体种类及其制备工艺有直接关系。目前，理想的硬碳前驱体材料为聚合物、煤和生物质。其中，聚合物热解碳化工工艺较为成熟，以其制备出的硬碳通常具有着良好的导电性和高的机械强度，但因孔隙率较低，不利于提高平台容量；煤炭衍生物是目前规模化制备硬碳最具成本效益的材料，但以其制备的硬碳材料在电化学性能的方面仍面临着困难；生物质硬碳原料来源十分丰富，且对环境绿色友好，但其初始库伦效率较低，循环稳定性较差。

2.1 聚合物衍生硬碳

制备硬碳的聚合物原料主要有天然聚合物和合成聚合物两类。天然聚合物不仅环保且结构中含有的芳香环有助于提高碳材料的石墨化程度，但因较低的孔隙率导致材料的比表面积不大，可能会限制所制硬碳在低电压下的性能表现^[17]。合成聚合物则具有更多的灵活性，因为它们的主链结构和空间构型可以通过选择不同的单体和聚合技术来调整，选择适宜种类的前驱体或采用不同的处理方法，可以制备出具有特定微观形貌和结构特性的硬碳材料^[18]。目前研究者们已有许多聚合物被用于制备硬碳材料，如聚对苯二胺^[19]、酚醛树脂及其衍生物^[20]、聚酰亚胺及其衍生物^[21]等。

值得注意的是，即使源自相同的聚合物前驱体，也会在不同的处理条件下碳化成多样的形貌，进而展现出不同的电化学性能。XIAO 等^[22]利用化学氧化聚合苯胺，制备了纳米级聚苯胺颗粒，随后通过一步热解法制备了硬碳纳米颗粒，并发现对于这类颗粒状硬碳材料，颗粒尺寸的减小有助于提升硬碳材料的电化学性能。HE 等^[23]采用自降解模板法合成了含硫的聚苯胺纳米管，经过两步热解过程，成功制备了硫和氮共掺杂的硬碳纳米管材料，这种硬碳纳米管材料具有较高的比表面积和较大的碳层间距，降低了充放电过程中的电荷转移阻抗，并增强了钠离子的反应动力学。HAN 等^[24]通过热解聚苯胺中空纳米纤维，制备了具有中空结构的硬碳纳米纤维(HCNFs)。这种材料在 1.6 A·g⁻¹ 的电流密度下经过 5 000 次循环后，容量保持率达到了 70%，显示出优越稳定性。他们认为这种良好的性能归功于材料所具有的特殊中空纳米纤维结

构,为电子传输提供了连续的通道,增强了材料的电子导电性。

总之,通过设计的合成策略,可以有效控制合成聚合物的形态。根据不同的应用场景需求,选用不同单体种类和聚合方法制备聚合物材料,再通过某些前处理,如静电纺丝^[25]等,就能获得一些特殊的形貌,进而得到电化学性能更加优异的硬碳材料。

2.2 煤衍生硬碳

煤炭作为一种储量丰富且成本较低的资源,被认为是生产硬碳的潜在原料,有望实现工业化规模的生产。不过,由于煤炭种类的多样性以及它们含有较高比例的无机杂质,使得通过热解煤炭得到的硬碳材料在表面化学成分和形貌结构上较为复杂,进而给优化其电化学性能带来了挑战^[13,26]。ZOU等^[27]通过热解方法制备了在不同温度下碳化的褐煤衍生硬碳材料,发现碳化温度对硬碳的形貌影响不大,但对微观结构有显著影响。WANG等^[28]以变质程度不同的煤(无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤)为前驱体制备了一系列硬碳材料,并发现煤炭的变质程度显著影响硬碳材料的电化学性能。一般而言,变质程度较低的煤炭含有较少的稳定芳香环和较多的不稳定脂肪烃侧链,这些在碳化过程中会释放出来,而杂原子的存在能够阻碍碳原子重排,从而影响硬碳的电化学性能。ZHAO等^[29]通过预氧化手段,成功地制造了一种源自烟煤的硬碳材料(命名为PCBCx),并进一步探讨了烟煤的分子结构对PCBCx的影响。结果发现镜质组烟煤(含有较少的稳定芳香环和较多的不稳定脂肪侧链)在氧化反应中比惰质组烟煤(含有较多的稳定芳香环)更为活跃,这一特性使得它在碳化过程中能够促进形成更多的交联结构,这种结构变化导致碳化后的硬碳材料出现了大量超微孔,这些超微孔的存在有助于提高材料的储钠容量。而采用惰质组烟煤前驱体制备的硬碳材料的石墨化程度相对较高,同时缺陷的浓度也相对较低。

2.3 生物质衍生硬碳

生物质作为一种丰富的自然资源,因其成本低廉和快速的再生能力,用于制备硬碳材料的原料时具有绝对优势。生物质衍生硬碳材料通常具有较高的孔隙率,而且生物质中天然含有的氮(N)、硫(S)等杂元素可以在碳化过程中实现自然的掺杂,有助于提升电池的可逆容量。然而,往往也会

具有较大的比表面积,这会导致初始库伦效率较低。此外,孔径的控制对于硬碳的性能同样至关重要^[17]。以上问题导致该材料商业化进程推进较慢。迄今为止,已经有很多生物质被用来制备硬碳,如稻壳^[30]、油菜籽^[31]、松花粉^[32]、椰壳^[33]、柳枝^[34]、松木^[35]、枫树^[36]、莲花茎^[37]及芦苇秆^[38]等。

在硬碳制备过程中,生物质源的选取非常关键。TANG等^[39]通过对软木、黄檀木和红木进行化学预处理后制备硬碳材料,并研究了原料组分对硬碳微观结构的影响,结果发现,生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。纤维素在高温碳化时分解,形成类石墨结构,有助于封闭孔隙生成;半纤维素和木质素则防止过度石墨化,增加材料表面缺陷,这些缺陷有利于提升电化学性能。WANG等^[40]在研究中指出,适度去除竹子中的木质素能够增加纤维素自由基的暴露,这有助于碳层结构的形成和封闭孔隙的生成,但若木质素去除过度,则可能会抑制封闭孔隙的形成,从而影响硬碳材料的性能。GAO等^[41]利用植酸和过氧化氢作为辅助剂,制备了甲壳质纳米片,并通过热解过程成功合成了具有层状多孔结构的二维硬碳纳米片材料。由于甲壳质分子结构中富含氮(N)和氧(O)原子,这些杂原子的引入不仅为硬碳材料带来了更多的活性位点,增加了额外的比容量,而且氧原子的存在还有助于提高电极的润湿性,使得直接热解甲壳质能够获得均匀掺杂了N、O的硬碳材料。

前驱体的选取对于硬碳的微观结构和电化学行为有着决定性的作用,根据特定的应用需求精心挑选前驱体材料至关重要。前驱体的类型繁多,包括但不限于各种生物质、合成聚合物等,它们可以通过多种不同的方法转化为硬碳。除前驱体多样外,硬碳的制备技术同样多样化,主要包括热解碳化和水热碳化等方法^[19]。热解碳化是一种常见制备硬碳的方法,它涉及在惰性气氛(如氩气或氮气)中将前驱体加热至特定温度并保持一段时间,使得前驱体经历一系列化学反应(例如脱氢和缩聚反应),最终转化为硬碳。这种方法因操作简便、成本相对较低而被广泛采用。水热碳化通常用于硬碳前驱体的处理或在硬碳表面形成碳层,这种方法一般在较低的温度下进行,大约在250℃以下。与直接热解碳化相比,水热处理的硬碳材料通常展现出更高的孔隙率,这有助于提高前驱体的碳产率,并且可以通过调控过程参数来控制HC的微观结构^[42]。

3 硬碳微观结构对性能的影响

硬碳是一种典型的无定形碳，即使在 2 800 °C 的温度下加热，其内部的短程有序结构也很难转变为长程有序的石墨结构^[5,8]。这种特殊的内部结构有助于钠离子的存储。STEVENS 和 DAHN^[11]对硬碳的储钠机制进行了深入研究，并提出了一个被称为“纸牌屋”（House of Cards）的结构模型。提出硬碳是由许多无序排列的微晶碳层随机堆叠构成的，其结构可以大致分为两个区域：一是伪石墨微晶区域，也就是涡轮堆叠的石墨烯层；二是非晶区域，包括边缘和石墨烯层中的缺陷。这个模型因其直观地描述了硬碳的微观结构，得到了广泛认可。

3.1 伪石墨结构

伪石墨微晶可以视为在硬碳材料中具有较大层间距的石墨烯层，其取向是随机的，堆叠层数较少，通常不超过几层，展现出长程无序但短程有序的微观结构特征。当碳化温度提升至 2 500 °C 或更高时，软碳和硬碳材料的 XRD 图谱会发生显著变化，如图 2 所示，衍射峰由宽变窄，变得更加尖锐，表明材料内部的无序结构逐渐减少，而长程有序的石墨化结构变得更加丰富。随着碳化温度的升高，硬碳的结晶度增加，即石墨化程度增加，晶体层间距增大，尺寸也有所增长，尽管整体上仍然保持短程有序的微观结构，但有助于提升钠离子的存储^[43,44]。

关于层间距对储钠性能的影响，硬碳的类石墨烯层的堆叠通常不是完全平行的，这种弯曲的平均曲率半径大约为 16 Å (1 Å = 0.1 nm)，这种结构上的无序性是硬碳内部的一个特征，也是造成硬碳的碳层间距（通常超过 0.37 nm）比石墨（大约 0.335 nm）大的原因^[45]。OLSSON 等^[26]探究了石墨烯层层间距对 Li、Na、K 扩散和存储的影响，发现碱金属离子在循环过程中的扩散和存储也受到石墨烯片层层间距的影响，且钠离子和钾离子需要更大的层间距。硬碳的碳层间距在 3.35~6.5 Å 时，更有助于金属离子的储存，但这并不会显著提升金属离子的扩散速率；而当碳层间距扩展至超过 6.5 Å 时，石墨烯层对金属离子的扩散和储存作用变得不那么关键，其影响可以被认为是微不足道的。

研究发现，向硬碳中引入杂原子可以增加石墨烯层之间的距离，从而提升电化学性能。LI 等^[45]以蔗糖为前驱体，制备了 P、B、S 原子掺杂的硬碳负极。其中，磷和硫的掺杂作用使得硬碳的层间距扩大，增加了低电压平台的容量。由于生物质前驱体中含有丰富的杂质元素，这些元素可以用来制备自掺杂的硬碳材料。WU 等^[33]通过直接热解椰壳制备了一种低成本的、天然掺钾的硬碳阳极，超高的钾含量使得碳层间距膨胀扩大，提高了钠离子的扩散动力学，对制备生物质衍生自掺杂硬碳有重要指导意义。

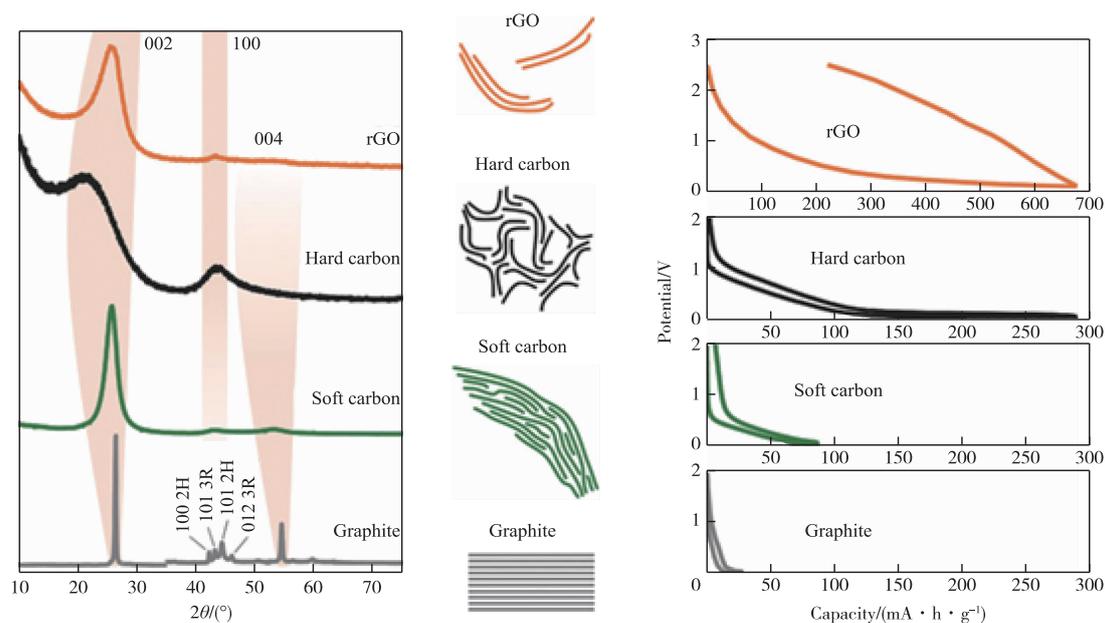


图 2 典型硬碳的 XRD 图谱及其电化学性能^[43]

Fig. 2 XRD patterns and of the electrochemical performance characteristics of typical hard carbon^[43]

关于晶粒尺寸对储钠性能的影响,其晶粒尺寸主要由三个参数而定: L_a 、 L_c 和 d_{002} 。 L_a 是指石墨烯层沿 a 轴方向的平均宽度, L_c 是指石墨烯层沿 c 轴方向堆叠的厚度, d_{002} 是指相邻两石墨烯片层之间的间距。 L_a 和 L_c 的大小与硬碳材料的石墨化程度有关,一般来说,石墨化程度越高, L_a 和 L_c 的值就越大^[46]。随着石墨化程度的提高,通常需要更高的能量来激活这一过程,因此,在较高温度下热解的硬碳材料往往具有更高的石墨化程度。研究表明,较大的 L_a (石墨烯层沿 a 轴方向的平均宽度)虽然有助于提高硬碳阳极的可逆容量,但同时也可能限制金属离子在石墨烯层之间的迁移。通过提高热解温度,可以增加硬碳材料的 L_a 和 L_c (石墨烯层沿 c 轴方向堆叠的厚度),这有助于钠离子的嵌入和脱出,进而提升电池的平台容量^[47]。

3.2 缺陷

在硬碳的结构中,石墨烯层的缺陷主要分为两大类:一类是外在缺陷,这类缺陷是由外来原子或分子引入的,例如取代基、官能团等,在硬碳中最常见的外在缺陷是含氧基团,大多出现在边缘和空位位置;另一类是内在缺陷,指由晶体本身的结构特点所导致的,这些缺陷通常由 sp^3 杂化的碳原子构成,包括点缺陷、位错、晶界等,另外,墨烯层的曲率也是缺陷的一种表现^[48]。

在石墨烯层中刻意创造缺陷能够显著提高其储钠能力。CHEN等^[49]研究人员以荞麦壳为原料,制备了一种氧掺杂的硬碳材料,通过第一性原理,证实了氧原子的引入对提高硬碳的储钠性能是有益的。SUN等^[50]通过原位工程的方法制备了一系列掺杂氧原子和缺陷浓度可控的硬碳材料,通过理论计算及Raman等表征方法发现含氧官能团对SEI膜形成及HC硬碳阳极的初始库伦效率有着非常重要的影响。GUO等^[51]通过使用葡萄糖作为碳源,合成了具有不同缺陷水平的硬碳,发现硬碳中的固有缺陷可以增强材料对钠离子的表面吸附能力,且这种吸附作用随着缺陷浓度的提高而增强。STEVENS等^[13]则采用微波技术制备了一种具有高缺陷浓度的硬碳材料,并将这些材料与传统热解法制备的硬碳进行了比较。他们发现,微波处理不仅能够节约能源,还能在硬碳的微观结构中保留空位。尽管高缺陷浓度的硬碳材料在理论上能够提供更多的活性位点,从而增加其在充放电过程中的斜坡容量,但实际上,电池容量的提升不仅仅取决于

缺陷浓度,还需要考虑到材料的离子和电子电导率。因此,即使缺陷浓度较高,如果离子和电子的传输性能不佳,硬碳材料的总体容量也可能不会很高。

总而言之,硬碳中的缺陷能够增强其电化学活性,为钠离子的存储提供丰富的活性位点,从而提升其电化学性能。但是,缺陷同时也可能引起电解液分解、副作用反应以及金属离子的不可逆吸附等问题,这些问题可能会导致材料的初始库伦效率(ICE)降低和循环稳定性变差^[13]。因此,尽管缺陷对提升硬碳的储钠能力有积极作用,但也需要控制缺陷的类型和浓度,以避免对电池性能产生负面影响。

3.3 纳米孔

硬碳的孔隙构造在SIBs的电化学性能中扮演着关键角色,尤其是纳米级别的孔洞,这些孔洞的存在,无论是开放的还是封闭的,通常使得硬碳拥有较大的比表面积,这有助于钠离子的存储。一般来说,较高的热解温度往往会导致孔隙体积减少,通过精确控制热解温度,可以优化硬碳的孔隙特性,进而调整其在能量存储和转换应用中的性能^[52]。

封闭孔隙对于低电压平台容量的贡献尤为显著,在低电压区域(<0.1 V)的平台容量主要来源于硬碳中的封闭孔隙,钠离子在这些封闭孔隙中以团簇形式存在,形成了准金属钠的状态^[19]。因此,研究人员对此进行了广泛的探索和研究,以期通过优化孔隙结构来提升硬碳作为电池阳极材料的性能。YANG等^[53]开发了一种熔融分散碳化技术,利用活性炭和茚四甲酸二酐(PTCDA)作为原料,制备出了一种具备超微孔(孔径 $0.3\sim 0.5$ nm)的硬碳材料,发现这些超微孔具有选择性通透性,允许未溶剂化的钠离子通过,而阻止了溶剂化钠离子的通过。这种特殊的孔隙结构不仅提供了大量的储钠活性位点,增加了电池的容量,而且还有助于提升电池的循环稳定性和充放电倍率性能。DAHBI等^[54]对不同热解温度下碳化得到的硬碳材料的结构进行表征后发现,容量的提升与储钠微孔的尺寸相关,与碳化温度也有关系。此外,AU等^[55]研究了结构与电化学性能之间的关系,并提出平台区域发生的准金属钠填充孔隙的行为与孔隙尺寸有关,平台容量随孔隙尺寸的增加而增加。而YAMAMOTO等^[56]认为硬碳自身的交联程度也对孔隙尺寸也有影响。他们发现在 $275\sim 300$ °C预氧

化会增加前驱体脱水交联的程度，进而影响硬碳的微观结构。脱水后形成的共价键能够拓宽石墨烯片层之间的距离，增大孔隙的尺寸，进而提高可逆容量，但孔隙尺寸对容量的影响并不是线性的，在热解温度过高时容量会逐渐减小。

尽管孔隙结构(尤其是封闭孔隙)对于提升硬碳在低电压平台区域的容量具有显著作用，但是硬碳的孔隙结构具有复杂性，且难以精确控制，这包括孔隙的尺寸、形态和开闭状态等因素。因此，为了更好地理解和优化硬碳的孔隙特性，有必要对封闭孔隙进行更加深入和系统的研究。这将有助于开发出具有更优电化学性能的硬碳材料，满足可充电电池等能量存储设备的需求。

4 总结与展望

硬碳储钠机制可归纳为“吸附-插层”、“插层-填充”、“吸附-填充”和“吸附-插层-填充”四种机制模型，并针对每一种储钠机制展开了详细的综述。目前硬碳储钠机理仍然存在争论，仍需更多更有力的证据帮助研究者们确定一个可靠的结论。生物质硬碳负极容量相较于锂离子电池石墨负极仍然比较低，仍需进一步提升。首次库伦效率及其稳定性仍需提升，仍需寻找与硬碳负极适配性更高的电解液。

硬碳材料因其高容量和成本效益在钠离子电池负极材料领域展现出巨大的商业潜力，且已有小规模化的应用，但在实际应用中仍面临一些挑战。原材料的一致性控制、前驱体的稳定供应、理论指导的统一性以及不同前驱体处理工艺的一致性方面仍面临挑战。

参考文献

- [1] WANG H G, WU Q, WANG Y, et al. Molecular engineering of monodisperse SnO₂ nanocrystals anchored on doped graphene with high-performance lithium/sodium-storage properties in half/full cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(3): 1802993.
- [2] PAN H L, HU Y S, CHEN L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2338-2360.
- [3] XIAO Y, DENG W, LI C. Research progress of electroactive organic electrode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(2): 1001-9731.
- [4] HUANG G, KONG Q Q, YAO W T, et al. Poly tannic acid carbon rods as anode materials for high performance lithium and sodium ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 832-845.
- [5] LIU Y J, TAI Z X, ZHOU T F, et al. An all-integrated anode via interlinked chemical bonding between double-shelled-yolk-structured silicon and binder for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(44): 1703028.
- [6] SEKAI K, AZUMA H, OMARU A, et al. Lithium-ion rechargeable cell with LiCO₂ and carbon electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 43(1-3): 241-244.
- [7] MENG J Q, JIA G F, YANG H J, et al. Recent advances for SEI of hard carbon anode in sodium-ion batteries: a mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 986541.
- [8] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(11): 1020-1035.
- [9] ZHOU H Y, SONG Y H, ZHANG B Y, et al. Overview of electrochemical competing process of sodium storage and metal plating in hard carbon anode of sodium ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103645.
- [10] CAO Y L, XIAO L F, SUSHKO M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3783-3787.
- [11] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1271-1273.
- [12] QIU S, XIAO L F, SUSHKO M L, et al. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700403.
- [13] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): A803-A11.
- [14] LI Y M, HU Y S, TITIRICI M M, et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016,

- 6(18): 1600659.
- [15] REN Q J, WANG J, YAN L, et al. Manipulating free-standing, flexible and scalable microfiber carbon papers unlocking ultra-high initial Coulombic efficiency and storage sodium behavior [J]. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131656.
- [16] YANG C, ZHAO J H, DONG B, et al. Advances in the structural engineering and commercialization processes of hard carbon for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(3): 1340-1358.
- [17] ZENG Z, MAO Y Y, HU Z H, et al. Research progress and commercialization of biologically derived hard carbon anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(38): 15343-15359.
- [18] LI Y, FU H, FENG W. Recent progress of synthetic polymer-derived hard carbon in sodium-ion batteries[J]. *Journal of Tianjin University*, 2022, 55(1): 11-23.
- [19] ZHAO Z Y, SUN L D, LI Y, et al. Polymer-derived carbon materials for energy storage devices: a mini review[J]. *Carbon*, 2023, 210: 118066.
- [20] ZHAO D H, WANG H, BAI Y, et al. Preparation of advanced multi-porous carbon nanofibers for high-performance capacitive electrodes in supercapacitors[J]. *Polymers*, 2023, 15(1): 213.
- [21] LIU X G, MA C D, WEN Y L, et al. Highly efficient conversion of waste plastic into thin carbon nanosheets for superior capacitive energy storage[J]. *Carbon*, 2021, 171: 819-828.
- [22] XIAO L F, CAO Y L, HENDERSON W A, et al. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 279-288.
- [23] HE Y Z, HAN X J, DU Y C, et al. Conjugated polymer-mediated synthesis of sulfur-and nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient anode materials for sodium ion batteries[J]. *Nano Research*, 2018, 11(5): 2573-2585.
- [24] HAN H X, CHEN X Y, QIAN J F, et al. Hollow carbon nanofibers as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(45): 21999-22005.
- [25] LIU C, XIAO N, WANG Y W, et al. Carbon clusters decorated hard carbon nanofibers as high-rate anode material for lithium-ion batteries [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 180: 173-179.
- [26] OLSSON E, COTTOM J, AU H H, et al. Elucidating the effect of planar graphitic layers and cylindrical pores on the storage and diffusion of Li, Na, and K in carbon materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(17): 1908209.
- [27] ZOU Y J, LI H, QIN K Y, et al. Low-cost lignite-derived hard carbon for high-performance sodium-ion storage [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(14): 5994-6004.
- [28] WANG B, XIA J, DONG X, et al. Study on sodium storage behavior of hard carbons derived from coal with different grades of metamorphism [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11): 5738-5750.
- [29] ZHAO G X, XU T Q, ZHAO Y M, et al. Conversion of aliphatic structure-rich coal maceral into high-capacity hard carbons for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67: 103282.
- [30] RYBARCZYK M K, LI Y M, QIAO M, et al. Hard carbon derived from rice husk as low cost negative electrodes in Na-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 29: 17-22.
- [31] 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.
- [32] ZHANG Y J, LI X, DONG P, et al. Honeycomb-like hard carbon derived from pine pollen as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(49): 42796-42803.
- [33] WU F, LIU L, YUAN Y F, et al. Expanding interlayer spacing of hard carbon by natural K⁺ doping to boost Na-ion storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27030-27038.
- [34] ZHANG F, YAO Y G, WAN J Y, et al. High temperature carbonized grass as a high performance sodium ion battery anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 391-397.
- [35] DENG W T, CAO Y J, YUAN G M, et al. Realizing improved sodium-ion storage by introducing carbonyl groups and closed micropores into a biomass-derived hard carbon anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 47728-47739.
- [36] WANG Y S, FENG Z M, ZHU W, et al. High capacity and high efficiency maple tree-biomass-derived hard carbon as an anode material for sodium-ion batteries[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1294.
- [37] WANG P Z, QIAO B, DU Y C, et al. Fluorine-doped carbon particles derived from lotus petioles as

- high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(37): 21336-21344.
- [38] WANG J, YAN L, REN Q J, et al. Facile hydrothermal treatment route of reed straw-derived hard carbon for high performance sodium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 291: 188-196.
- [39] TANG Z, ZHANG R, WANG H Y, et al. Revealing the closed pore formation of waste wood-derived hard carbon for advanced sodium-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6024.
- [40] WANG Y L, YI Z L, XIE L J, et al. Releasing free radicals in precursor triggers the formation of closed pores in hard carbon for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(26): 11.
- [41] GAO L F, ZHANG G Q, CAI J, et al. Rationally exfoliating chitin into 2D hierarchical porous carbon nanosheets for high-rate energy storage [J]. *Nano Research*, 2020, 13(6): 1604-1613.
- [42] GUO Q F, ZHAO X Q, LI Z Y, et al. A novel solid-state electrochromic supercapacitor with high energy storage capacity and cycle stability based on poly (5-formylindole)/WO₃ honeycombed porous nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123370.
- [43] SAUREL D, ORAYECH B, XIAO B W, et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703268.
- [44] GUPTA V, SCHARFF P, ABELMANN L C, et al. C₆₀ intercalated graphite: a new form of carbon[J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2005, 13: 427-430.
- [45] LI Z F, BOMMIER C, SEN CHONG Z, et al. Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1602894.
- [46] MICHOT A, SMITH D S, DEGOT S, et al. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28 (14) : 2639-2644.
- [47] BOMMIER C, SURTA T W, DOLGOS M, et al. New mechanistic insights on na-ion storage in nongraphitizable carbon [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(9): 5888-5892.
- [48] YAZYEV O V, LOUIE S G. Topological defects in graphene: dislocations and grain boundaries [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(19): 195420.
- [49] CHEN C, HUANG Y, ZHU Y D, et al. Nonignorable influence of oxygen in hard carbon for sodium ion storage[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3): 1497-1506.
- [50] SUN D, LUO B, WANG H Y, et al. 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.
- [51] GUO R Q, LV C X, XU W J, et al. Effect of intrinsic defects of carbon materials on the sodium storage performance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(9): 1903652.
- [52] GOMEZ-MARTIN A, MARTINEZ-FERNANDEZ J, RUTTERT M, et al. Correlation of structure and performance of hard carbons as anodes for sodium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials Journal*, 2019, 31(18): 7288-7299.
- [53] 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.
- [54] DAHBI M, KISO M, KUBOTA K, et al. Synthesis of hard carbon from argan shells for Na-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 9917-9928.
- [55] AU H, ALPTEKIN H, JENSEN A C S, et al. A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3469-3479.
- [56] YAMAMOTO H, MURATSUBAKI S, KUBOTA K, et al. Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na-and K-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16844-16848.