

锂/钠离子电池硬碳负极材料的研究进展

胡梦菲^{1,2}, 黄丽萍¹, 李贺², 张国军¹, 吴厚政²

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 功能材料研究中心 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 赛迈科先进材料股份有限公司, 湖州 313100)

摘要: 随着锂离子电池的发展和钠离子电池的兴起, 硬碳材料作为一种新型负极材料, 受到了广泛关注。硬碳来源丰富, 价格便宜, 具有比锂离子电池石墨负极更高的储锂容量和优异的倍率性能, 并且是最有商业化潜质的钠离子电池负极材料。然而, 硬碳普遍存在电池首周库仑效率低的问题, 且对于硬碳的储锂/钠机制仍存在争论, 其比容量仍有较大的提升空间。近年来, 研究人员围绕硬碳负极材料的电化学机理展开了各种研究和模型假设, 针对硬碳负极存在的问题, 提出了各种解决策略。本文介绍了硬碳的基本结构和常用的制备方法, 并结合硬碳的优势, 梳理了硬碳在锂离子电池和钠离子电池中的应用情况, 重点介绍了其在快充、包覆等细分领域的应用进展, 并分别针对硬碳提升比容量和改善首周库仑效率的需求, 归纳了孔结构设计、元素掺杂、优化材料与电解液界面等不同改性策略。

关键词: 负极材料; 锂离子电池; 钠离子电池; 硬碳; 综述

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)01-0032-13

Research Progress on Hard Carbon Anode for Li/Na-ion Batteries

HU Mengfei^{1,2}, HUANG Liping¹, LI He², ZHANG Guojun¹, WU Houzheng²

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Institute of Functional Material, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. SIAMC Advanced Materials Corporation, Huzhou 313100, China)

Abstract: With rapid development of lithium ion batteries (LIB) and sodium ion batteries (SIB), hard carbon (HC) as new anode material has earned much attention. Besides its rich precursor sources and low cost, HC has higher Li⁺ storage capacity and better rate performance than graphite for LIB. Furthermore, it is also recognized as the most commercially potential anode material for SIB. However, low initial Coulombic efficiency is a common issue for HC. In addition, it is believed that the specific capacity can be further improved with the clarification of the Li/Na ion storage mechanism. In recent years, many researches on electrochemical mechanism have been conducted with some model assumptions proposed for better understanding the mechanism. This review introduced the structures and preparation approaches of HC as well as its application in LIB and SIB. The advantages, especially in fast charging, coating and other subdivision were discussed, and the different modification strategies such as pore structure design, doping, optimizing interface between electrode and electrolyte were summarized, aiming at the increase of capacity

收稿日期: 2023-08-10; 收到修改稿日期: 2023-11-02; 网络出版日期: 2023-11-10

基金项目: 浙江省领军型创新创业团队(2022R01017)

Leading Innovative and Entrepreneur Team Introduction Program of Zhejiang (2022R01017)

作者简介: 胡梦菲(1993-), 女, 博士. E-mail: mfh1993@163.com

HU Mengfei (1993-), female, PhD. E-mail: mfh1993@163.com

通信作者: 张国军, 教授. E-mail: gjzhang@dhu.edu.cn; 吴厚政, 博士. E-mail: wuhz@sinosteelamc.com

ZHANG Guojun, professor. E-mail: gjzhang@dhu.edu.cn; WU Houzheng, PhD. E-mail: wuhz@sinosteelamc.com

and the improvement of Coulombic efficiency of batteries.

Key words: anode material; lithium ion battery; sodium ion battery; hard carbon; review

在短短数十年的时间里, 二次电池的发展日新月异, 在电动汽车、电子产品和储能领域得到了广泛应用。锂离子电池作为其中的佼佼者, 受到许多企业和研究者的关注, 正向着更高的能量密度、功率密度, 以及更低的成本发展。钠离子电池作为新生代解决方案, 因其低廉的成本、优良的低温性能和循环寿命, 在大规模储能电站和二轮低速电动车等领域具有广阔的应用前景。但二次电池的大规模应用依然存在着一些亟待解决的问题, 如锂离子电池的快速充电性能不佳、低温性能差、析锂和产气等安全隐患; 钠离子电池的能量密度和首周库仑效率不能满足要求等。另外, 由于锂矿资源限制和石墨价格浮动, 在提高锂电池性能的同时降低成本依然是业内研究人员的工作重点。

二次电池的正负极材料是决定电池性能的关键。其中, 负极材料对电池的安全性、循环寿命、能量/功率密度等性能都有重要的影响。在锂离子电池中, 石墨是商业化最成熟和使用最广泛的负极材料, 其具有较低的工作电位和出色的循环稳定性^[1]。然而, 无论是天然石墨还是人造石墨, 其比容量已几乎到达理论极限(理论比容量为 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 难以突破。除此之外, 在钠离子电池中, 溶剂化的钠离子半径较大, 难以嵌入石墨内部, 因此无法使用石墨作为负极材料。在锂离子电池和钠离子电池的众多负极材料中, 硬碳材料均占据一席之地。硬碳材料的循环稳定性较好, 且其具有良好的锂离子传输能力, 在快速充放电和低温充放电场景, 硬碳材料也能具有较高的比容量。这对于解决目前电动汽车和数码产品的续航焦虑和低温充电等问题, 具有重要意义。本文主要介绍硬碳的特征及制备方法, 讨论近期锂/钠离子电池中硬碳负极材料的研究进展, 并针对硬碳在应用中遇到的问题, 分析和探讨解决策略(图 1)。

1 硬碳简介

1.1 材料结构

在 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温进行热处理, 碳材料的结构会发生变化, 无序的碳原子重新排列, 向更规整的石墨结构转变。能被高温石墨化的碳材料为软碳, 而在足够高的处理温度(例如 $2500 \text{ }^\circ\text{C}$)下依然

无法被石墨化的碳材料, 则为硬碳^[2]。石墨和软碳材料内部的结构存在较高的无序度, 而在硬碳的微观结构中, 大量卷曲的石墨片层呈现更无规则的排列, 且层间距比石墨和软碳更大, 超过 0.37 nm (图 2)^[3]。硬碳的碳源一般具有丰富的官能团, 在碳化过程中会形成丰富的孔结构、边界和缺陷位, 因此可以为金属离子在碳材料内部传输提供快速通道。

1.2 制备方法

硬碳通常可由有机物或生物质热解得到, 来源非常广泛。生物质类碳源来自生物体组织, 在元素组成、形态、微观结构等方面都具有丰富的多样性(图 3(a))^[4]。纤维素是应用非常广泛的生物质碳源, 它是由葡萄糖组成的大分子多糖, 存在于大多数植

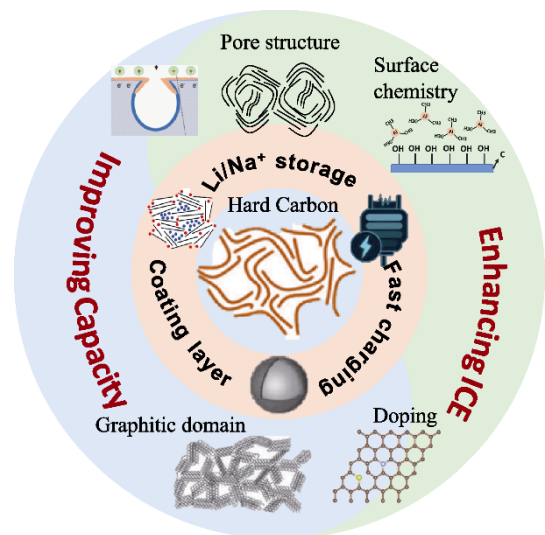


图 1 锂/钠离子电池硬碳负极材料的应用与改性策略概览
Fig. 1 Over-view on the application and modification strategies of hard carbon in Li/Na ion batteries

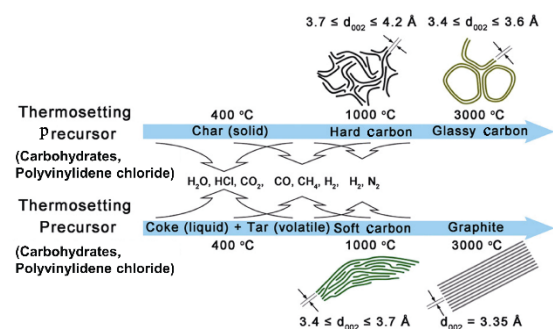


图 2 硬碳、软碳和石墨的形成机制^[3]
Fig. 2 Formation scheme of hard carbon, soft carbon and graphite^[3]

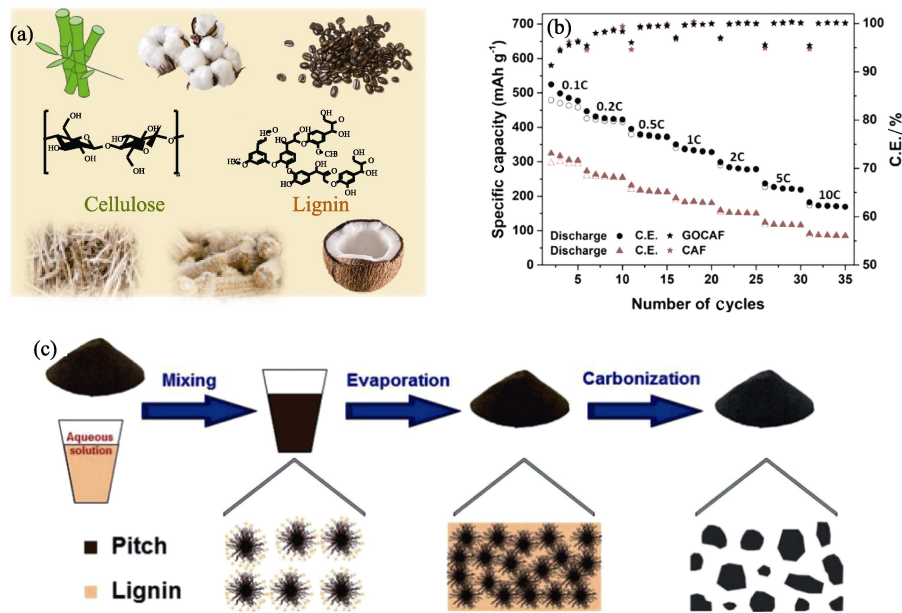


图 3 生物质碳源及其性能

Fig. 3 Biomass carbon precursors and their properties

(a) General biomass carbon precursors; (b) Rate performance and Coulombic efficiency of carbon from coffee waste in LIB^[16]; (c) Schematic of synthesis and proposed mechanism of pitch/lignin-derived carbon^[22]

物的根茎叶中。例如将竹子^[5]、棉花^[6-7]、秸秆^[8]、玉米芯^[9-10]等植物作为碳源，直接高温碳化，能得到孔结构丰富的硬碳材料。木质素也是植物根茎中富含的一种含碳量较高的生物质碳源^[11-13]。不少适用于制备锂/钠离子电池负极的生物质碳同时含有纤维素和木质素：椰子壳中含有大于 50% 的纤维素和大于 30% 的木质素^[14-15]，咖啡渣中含有 48% 的纤维素和 25% 的木质素^[16]，其烧制后的残碳率较高，改性后均可应用于二次离子电池和超级电容器。例如，图 3(b) 中的咖啡渣制得的硬碳(CAF)，经氧化石墨烯复合改性后得到的材料(GOCAF)具有优异的倍率性能。获得生物质碳的主要方法是上述碳源直接高温热解碳化。除此之外，水热法^[17-18]和空气膨胀^[19]等方法也可得到性能良好的碳材料。生物质碳源具有独特的微观结构和各种杂原子(如氮、磷、硫等)，所制得的硬碳具有较高的性能，且原料廉价易得，制备工艺简单。然而，生物质容易受环境的影响，批次稳定性欠佳。

合成树脂是一类非常重要的硬碳碳源，其分子交联结构复杂，含碳量较高，且结构可调。通过对酚醛树脂、环氧树脂等材料结构设计，可得到孔径结构可控，表面化学组成可调的多孔硬碳，在锂/钠离子电池中均具有较高的比容量和优秀的倍率性能^[20-21]。对树脂进行杂原子掺杂改性，碳化后可得到氮、磷、硫等元素掺杂的硬碳，可以显著提高电池容量和库仑效率。

沥青作为一种高含碳量的物质，也可用于制备硬碳^[22-23]。但沥青在高温碳化过程中，容易形成规整的石墨结构，更倾向于制备软碳。经过低温预氧化等处理，沥青中可形成富氧的活性位点，并形成交联，从而抑制规则的石墨结构，最终可得到硬碳。通过与其他碳前驱体混合，破坏沥青碳的规整性，也可得到低石墨化度的硬碳材料。例如图 3(c) 所示，沥青与木质素的液相混合后，乳化过程可以抑制沥青的石墨化，最终得到高碳含量的非晶态硬碳材料。

以上述材料为碳源制备硬碳，往往伴随着有机物的脱氢反应和异构化。在高温处理的过程中，有机物发生高温裂解(<500 °C)，水、二氧化碳及含氢氧的小分子化合物逸出，碳含量逐步升高。当温度进一步升高到 600~1400 °C 时，局部的石墨片层结构逐渐形成，最终因单元内的石墨微晶排列不规则和卷曲，形成硬碳^[24]。因此，由不同碳源制备硬碳的机理相似，工艺简单；然而，选择碳源对碳材料的结构参数非常重要，往往影响最终呈现的电池性能。通过不同碳源和碳化工艺的组合，可得到性能更好的硬碳材料，满足储能领域不同的应用场景。

2 硬碳在锂/钠离子电池中的应用

硬碳应用于锂离子电池有以下优点：循环稳定性高，安全性好；在充电过程中锂离子迁移速率快，倍率性能好，适合用于快充类电池，且具有出色的

低温性能; 与石墨不同, 硬碳能与碳酸丙烯酯体系的电解液兼容, 可适应不同电解液体系的电池; 制备硬碳无需高温石墨化过程, 能耗较低^[24]。因此, 目前许多企业选择开发硬碳作为锂离子电池负极材料。在钠离子电池中, 由于石墨无法作为负极材料, 硬碳更是多数企业的首选。并且相较于钛基和合金类(锡基、磷基等)材料, 硬碳材料具有良好的循环稳定性, 且制备工艺简单, 原料易得^[2]。除了直接作为负极材料, 硬碳在其他细分领域中也表现出色。

2.1 锂/钠离子电池负极活性物质

在锂离子电池负极材料中, 石墨始终占据主导地位。和石墨相比, 硬碳具有更强的储锂能力, 即更高的充电比容量, 同时也具有更优良的倍率性能、优异的低温性能和良好的循环性能。对钠离子电池来说, 硬碳是比石墨更合适的负极材料。1993 年, Deoff 等^[25]尝试了多种碳材料(石墨、焦炭、乙炔黑等)用于钠离子电池负极, 发现钠离子很难与石墨形成高比容量富钠的插层结构化合物, 而乙炔黑和焦炭反而表现出更高的嵌钠容量。2000 年, Steven 和 Dahn 等^[26]采用从葡萄糖制备的硬碳作为钠离子电池负极, 研究了硬碳的储钠机制, 该钠离子电池具有 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。

对于硬碳的储锂/钠机理, 研究者们提出了多种模型。锂/钠离子在硬碳中的存储机制(图 4(a))可分为(1)孔内填充机制; (2)缺陷位吸附机制; (3)石墨微晶层间嵌入机制^[27-29]。早在 20 世纪 90 年代, Winter 等^[30]就提出, 在硬碳负极中, 锂离子除了能在石墨微晶中脱嵌产生一定容量, 同时也能存储在硬碳的一些特殊的孔道中, 因此产生了较高的比容量。与石墨不同的是, 整个充电曲线中并没有明显的充电平台, 而是一个斜坡, 即锂离子嵌入从 0.8 V 的位置开始。根据锂离子在硬碳中的三种储存行为, 研究者们分别提出了“插层-填充”^[31]和“吸附-插层”^[3]机制。

Stevens 等^[26]在 2000 年关于葡萄糖热解硬碳的电化学储锂和储钠性质的研究中, 发现二者的充放电曲线极为相似, 认为锂离子与钠离子在硬碳材料中有着相似的嵌入/脱出机理, 并首次提出了“House of cards”(纸牌屋)结构模型。硬碳由大量无序的微晶碳层随机堆叠而成, 一部分碳层平行排列形成石墨微晶区, 另一部分碳层杂乱无序排列形成纳米尺寸的微孔区。随后, 研究者们也提出与硬碳储锂机制相似的四种储钠机制模型(图 4(b)): “插层-填充”^[32-33]、“吸附-插层”^[34-36]、“吸附-填充”^[37-38]和“吸附-插层-填充”^[39-40]。

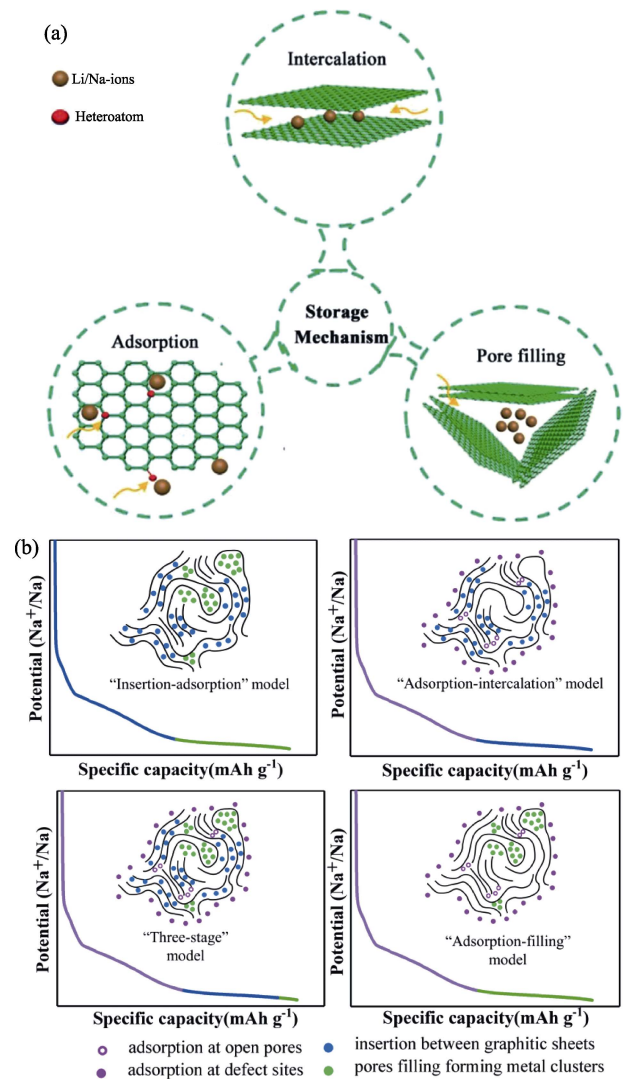


图 4 (a) 硬碳储锂/钠离子的三种方式^[28]及(b) 硬碳储钠的四种模型^[39]

Fig. 4 (a) Three different mechanisms of lithium/sodium ion storage in hard carbon^[28], and (b) four different models of sodium storage in hard carbon^[39]

迄今为止, 多种硬碳材料, 包括多孔碳^[41]、中空碳球^[42]、碳纳米纤维^[10]等, 已应用于锂/钠离子电池中。尤其在钠离子电池中, 与后来发现的红磷负极、锡基负极、氧化钛负极等相比, 硬碳负极表现出更高的比容量, 且更重要的是, 硬碳材料来源广泛, 制备简单, 易于规模化生产, 价格更便宜。目前, 全球已经有二十余家公司进行了钠离子电池产业化布局, 这些公司所采用的技术路线几乎都是基于硬碳负极。日本可乐丽公司推出的以椰子壳为原料的生物质硬碳材料, 可用于超级电容器、锂离子电池电负极和钠离子电池负极。佰思格开发了电池比容量 $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的生物质硬碳, 首周库仑效率可达到 88%。2021 年 7 月, 宁德时代也推出了首款钠离子电池, 负极侧同样选择了硬碳材料, 能量密度达

到了 $160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。随着钠离子电池产业化不断推进,硬碳材料将会形成巨大的市场需求。

2.2 锂离子电池快充负极

电动汽车在启停、上坡、大功率机械运转,以及快速充电时,需要锂离子电池在较大的电流密度下快速地放电或充电,这个过程要求电极材料具有较强的锂离子传输能力,促进锂离子快速迁移。在石墨负极的运行过程中,锂离子去溶剂化后进入石墨片层之间的速度缓慢。在快速充放电场景下,锂离子的脱嵌速率难以满足要求,不仅快充受到限制,还会因通道堵塞而产生“析锂”现象,引发安全问题^[43]。硬碳负极中,得益于硬碳特殊的储锂机制,情况有明显改善。由于具有短程的石墨微晶和扩大的层间距,且存在大量的纳米孔道和缺陷,因此硬碳能极大缩短锂离子的传输距离,并提供丰富的活性位点,使其同时具备较高的电子电导率和离子电导率,这对于材料在快速充放电场景中的应用具有很大的优

势。此外,还可以通过造孔使硬碳内部具有更加合理的孔结构,进一步缩短锂离子传输路径,加快充放电速度^[44]。

Gong 等^[45]制备了一种花状纳米结构的硬碳球,在与三元正极组成的全电池中,可在较高电流密度($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充电, 1 或 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电)下表现出优异的性能,电池 200 周循环比容量保持约 70% (图 5(a~c))。

Qiu 等^[46]制备了一种分级孔结构的多孔硬碳,在高氯酸钾的活化作用下,材料具有较大的比表面积和孔容,且孔径以中孔为主。电池的可逆比容量达到 $1064 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且在 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下具有 $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,兼备高比容量和高倍率性能。Qiu 等^[47]将煤沥青引入聚丙炔腈,通过静电纺丝和两步碳化工艺,制备了具有高倍率和循环性能的柔性氮掺杂碳纳米纤维。由煤沥青引入的 sp^2 杂化碳团簇显著提高了复合碳纳米纤维(CNFs)的离

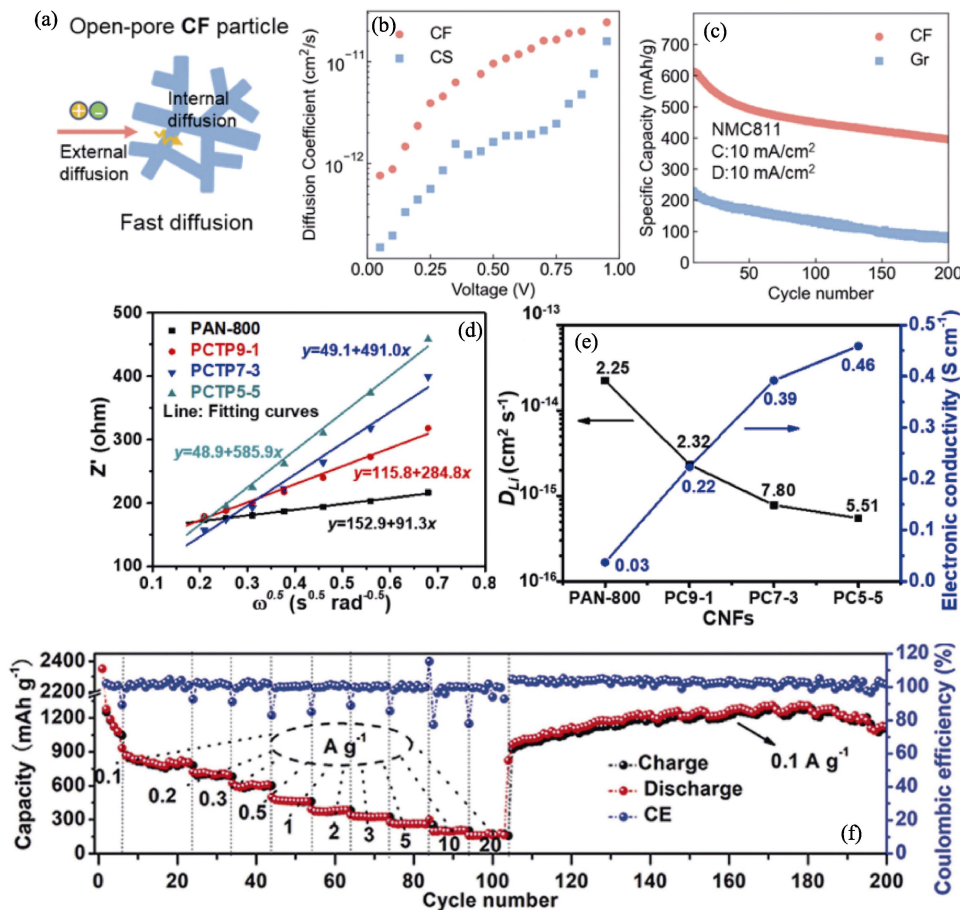


图 5 硬碳在快充领域的应用

Fig. 5 Hard carbon in fast-charging application

- (a) Schematic of ion diffusion pathways in carbon fiber (CF); (b) Lithium-ion diffusion coefficient of CF and carbon sphere (CS) measured by potentiostatic intermittent titration technique (PITT); (c) Cycling performance of Li||CF and Li||graphite cells^[45]; (d) $Z'-\omega^{0.5}$ plots in low-frequency region calculated from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement; (e) D_{Li} and electrical conductivity plots of CNFs^[47] in which the mass ratio of polyacrylonitrile to pitch can be tuned as 10/0, 9/1, 7/3, and 5/5 for PAN-800, PCTP9-1, PCTP7-3, PCTP5-5, respectively; (f) Rate performance of N-GCNs in LIBs from 0.1 to $20 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (CE: Coulombic efficiency)^[49]

子扩散能力和导电性(图 5(d, e)), 通过 EIS 测试可得到 $Z-\omega^{0.5}$ 关系, 从而计算材料的锂离子扩散系数, 并对比说明材料之间的导电能力强弱), 作为负极材料表现出优异的倍率性能, 在 $0.1\sim 5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度范围内锂离子电池均具有较高的比容量, 在 1000 周循环后比容量能保持 99.7%。在碳基体上引入杂原子, 例如 N、O、P、S 等元素, 可以为碳材料带来更多缺陷和活性位点, 同样能提高碳材料的导电性和离子传导能力, 从而起到提高电池倍率性能的作用。Fu 等^[48]利用乙烯裂解制备碳微球, 通过水蒸气高温处理在材料表面增加含氧官能团, 从而提高材料的倍率性能, 在 $8C$ 电流密度下可以稳定循环 1000 周。氮元素掺杂对提升电化学性能也有一定效果, Huang 等^[49]在壳聚糖碳源中引入氮元素, 并用镍离子对碳源预整合, 通过限制碳源石墨化的方式制备石墨化程度和缺陷位置可控的硬碳材料(N-GCNs)。其石墨微晶分布更均匀, 纳米孔结构更合理, 引入的氮原子可增强材料与锂离子的结合能力, 同时提高电荷转移能力, 从而改善材料在电池中的比容量($1253\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和倍率性能(图 5(f))。

2.3 负极包覆材料

虽然硬碳作为负极材料的锂离子电池表现出较高的比容量, 且具有较好的倍率性能, 但首周库仑效率和压实密度较低。在实际应用中, 硬碳很少直

接用作负极材料, 而是用于改性石墨负极和硅基负极材料。石墨负极材料的层间距小, 因单元结构的各向异性, 锂离子的嵌入通道受限, 在大电流下充放电能力减弱, 且容易出现析锂的安全隐患。并且, 电解液中的碳酸丙烯酯溶剂在石墨层间共嵌入, 会形成低质量的固体电解质界面膜(SEI 膜), 致使材料性能下降。而天然石墨负极材料中, 这些问题愈发明显。Zhang 等^[50]利用聚氯乙烯(PVC)为原料, 对天然石墨进行包覆改性, 寻找合适的碳化程序, 制得低比表面积的硬碳层(图 6(a))。天然石墨经过修饰后, 在锂离子电池中的比容量能提升至 $330\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 6(b)), 且形成的 SEI 膜具有较低的阻抗。Lin 等^[51]以葡萄糖为碳源, 采用曲拉通作为表面活性剂, 在中间相沥青微球(MCMB)负极表面均匀包覆厚度可控的碳层。合适厚度的碳包覆层可为 SEI 膜的形成建立保护层, 并为锂离子传输构建合适的通道。研究结果显示, 4 nm 厚度的无定形碳有利于 MCMB 负极的锂离子电池的电化学性能, 比容量从 $295\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提升至 $347\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时负极材料较低的电荷转移电阻使电池表现出良好的倍率性能和循环稳定性。Lin 等^[52]以中间相沥青碳为基体, 用酚醛树脂为碳源制备包覆层, 使得电池的比容量提升了近 $70\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

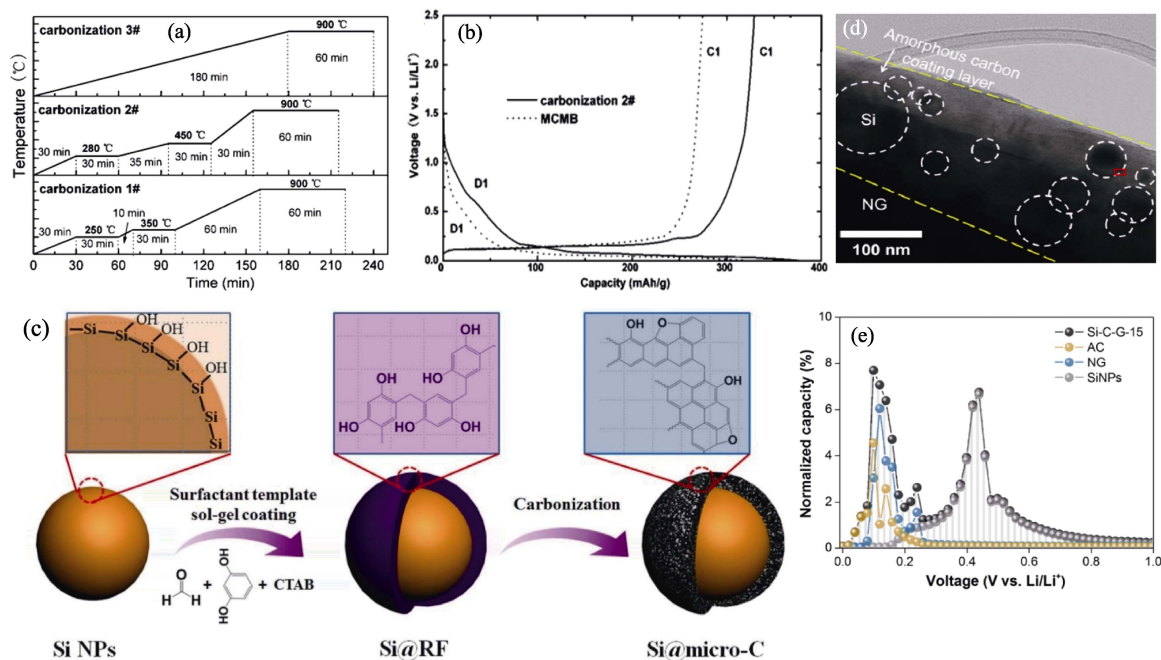


图 6 硬碳用作负极材料包覆层

Fig. 6 Hard carbon as coating layer for anode

(a) Multistep heating in different carbonization procedures; (b) Charge-discharge profiles of the sample with carbonization 2# in (a)^[50]; (c) Illustration of resorcinol-formaldehyde resin (RF) coated nano $\text{Si}^{[53]}$; (d) TEM image of Si-C-G-15 composite; (e) PITT results of Si-C-G-15 and capacity contributions of each component (AC: amorphous carbon; NG: natural graphite; SiNPs: silicon nano-particles)^[54]

在硅基负极中,为了减缓硅在充放电过程中产生的体积膨胀导致的破坏作用,碳层的保护作用更为重要。Luo 等^[53]在硅纳米颗粒上设计了一种界面微孔碳涂层策略,以形成均匀的同轴核壳纳米结构,即采用溶胶凝胶法制备酚醛树脂包覆层,得到微孔裂解碳包覆的纳米硅,从而实现锂离子的快速传输和形成稳定的 SEI 膜(图 6(c))。精细控制酚醛树脂基碳的厚度,可以保护硅纳米颗粒,实现优良的电化学性能。当包覆碳层的厚度为 10 nm 时,电池在 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,充放电循环 500 周后依然有 $1006 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量和 99.5% 的库仑效率。Kim 等^[54]采用炭化煤焦油沥青包覆硅纳米颗粒和天然石墨的复合物(Si-C-G-15),因包覆的非晶碳层具有足够的导电性和弹性,有利于应对硅的体积膨胀,提高硅材料的利用率,辅助电池提高比容量(图 6(d, e))。

在负极材料的大规模生产过程中,加入包覆材料是必不可少的环节。不同的包覆材料所针对的问题不同,导致材料性能各有千秋,因此碳包覆也成为负极材料制备工艺中最有差异化的步骤。随着新能源行业的蓬勃发展,行业领域不断细分,专业提供各种包覆碳源,如沥青、树脂等材料的企业也顺势而生。

3 硬碳的改性策略

硬碳在锂离子电池和钠离子电池负极中均有较多应用场景,为改善比容量、倍率性能以及循环性能提供助力。然而,在实际应用中,硬碳仍面临一些问题。首先,硬碳作为负极主材,电池的比容量在 $200\sim 350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,相较于一些高比容量负极材料,尤其是硅基负极而言,竞争力较弱。其次,硬碳的比表面积比石墨更大,会消耗更多的金属离子用于形成 SEI 膜,并且锂/钠离子会被硬碳中的一些缺陷位捕获,在放电时离子并不能顺利脱出。因此,电池的不可逆比容量较高,造成库仑效率相对较低,这也成为阻碍硬碳负极大规模应用的致命缺点之一^[55-56]。另外,首周库仑效率偏低,在实际应用中也给硬碳与正极材料的匹配带来了难度。最后,与石墨及其他负极相比,硬碳丰富的孔结构导致其密度偏低,造成所制极片的压实密度不高。近年来围绕这些问题展开了大量研究工作,获得了显著效果。本节主要梳理了研究人员在提高比容量和首周库仑效率方面的工作进展。

3.1 比容量提高策略

提升电池的比容量一直是电极材料的研究重

点。调控硬碳材料的孔隙结构、缺陷程度和层间距等微观结构,可以有效地提升电池比容量。引入杂原子掺杂(例如 B、N、O、P、S 等)也会改变硬碳微观结构的电子状态,进而有效改变材料的层间距、电子导电性和缺陷数量,从而改善其储锂/钠性能。硼掺杂能提高硬碳负极的可逆比容量,这是由于硼的缺电子特性能够增加钠与硼掺杂碳材料的相互作用。Wu 等^[57]以硼酸和葡萄糖作为硼和碳源进行高温碳化制备了硼掺杂硬碳纳米球材料,结果表明掺硼碳负极的平台容量比未掺硼碳负极提高了 67%,钠离子插层容量提高了近 3 倍,所构建的全电池具有 $244.6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高能量密度和优异的循环稳定性。N 掺杂可以引入缺陷,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,得到了广泛研究。上述由 N 掺杂壳聚糖制备的硬碳,因 N 掺杂与纳米孔缺陷之间的协同效应,对储锂和储钠的能力均有提升^[49]。Zheng 等^[41]使用 K_2CO_3 浸渍活化的葵花籽壳粉末,构建了一种具有分级多孔结构和丰富表面缺陷的富氮多孔硬碳。当应用于钠离子电池负极时,在 $0.2\text{C}(1\text{C}=279 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1})$ 倍率下电池具有 $609 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量,并在 1C 倍率下表现出优异的循环稳定性,1000 周循环后电池容量保持率达 80%。优越的储钠性能归功于其分级孔隙结构和自掺杂 N 导致的表面缺陷的协同效应。Chen 等^[58]通过对含氮 MOF(Metal-Organic Framework)材料热解制备了氮掺杂的纳米多孔碳材料。该材料作为锂/钠离子电池负极,分别表现出 986 和 $315 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆比容量。研究表明,优异的电化学性能得益于其独特的氮掺杂耦合富缺陷石墨化结构,不仅可以增强硬碳纳米壳的电荷转移能力和离子扩散动力学,同时其特有的开口型的壳层结构可以缓解材料在离子嵌入过程中的体积膨胀问题。相比于 N 元素,P 和 S 具有更大的原子半径,常常会引起硬碳结构畸变,导致层间距增大和无序度增加,这不仅可以提高储钠容量,同时也提升了钠离子的快速扩散动力学^[59]。此外,研究者们发现两种或多种杂原子掺杂可以产生协同效应,有助于性能进一步优化^[60-61]。Sun 等^[62]通过一种简单通用的原位织构化的方法,制备出储钠性能优异,N、S 共掺杂的富缺陷多孔硬碳材料(S-NCNFs, 图 7(a, b))。作为钠离子电池的负极,该硬碳材料具有高可逆比容量($0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量达 $430 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和倍率性能($5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时比容量达 $277 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)以及优秀的循环稳定性(1000 周循环后比容量保有率 86.1%)。

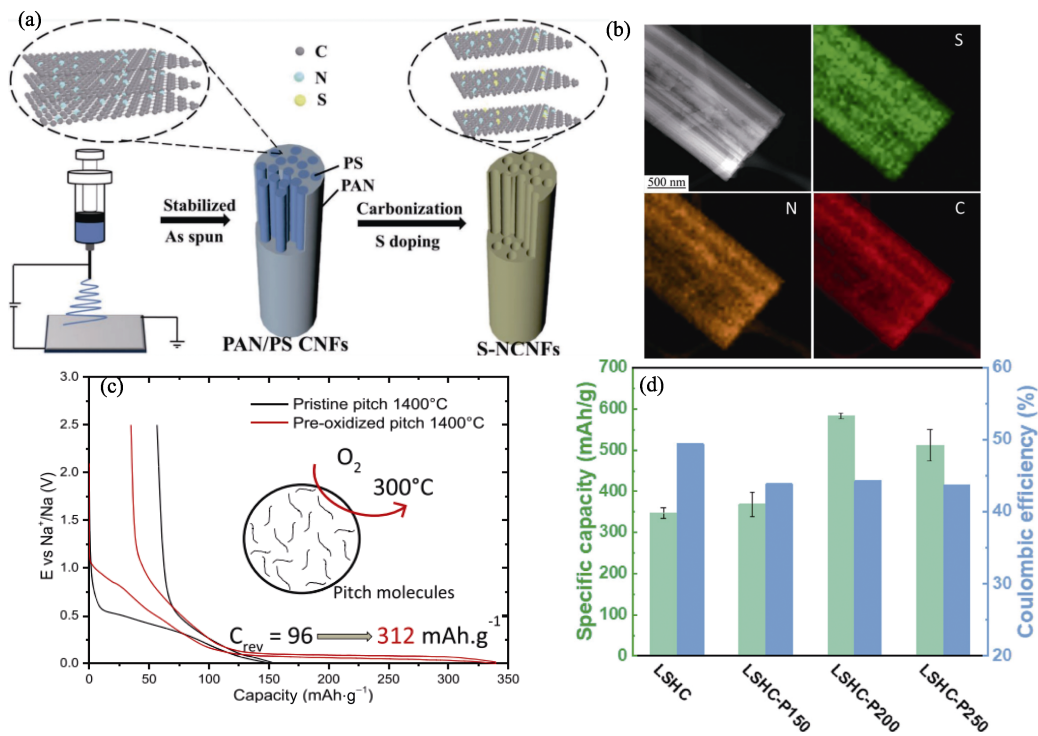


图 7 元素掺杂策略和预氧化策略

Fig. 7 Doping and pre-oxidation strategies

(a) Schematic illustration of fabrication process of S-NCNFs; (b) TEM image of S-NCNFs and corresponding S, N, and C elemental mappings^[62]; (c) Capacity of hard carbon derived from pitch (HCP) with and without pre-oxidation^[64]; (d) Specific capacity and initial Coulombic efficiency of lignin spheres hard carbon (LSHC) with pre-oxidation at different temperatures^[65]

优化材料的微观结构也可通过改变热处理方式来实现。预氧化可以在碳化过程中抑制石墨微晶的定向生长,从而构建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离子。Zhao 等^[63]在 290 °C 空气中将低质沥青预氧化,碳化得到的硬碳材料作为负极材料,锂离子电池的比容量达到 276.9 mAh·g⁻¹。Daher 等^[64]研究了以低成本沥青为前驱体合成硬碳的简易路线。温度合适的预氧化可以抑制沥青热解后的石墨化,并诱导形成具有较高储钠容量的非晶状微观结构(图 7(c))。该材料在 C/20 电流密度下具有 312 mAh·g⁻¹ 的可逆比容量,首周库仑效率高达 90%。Du 等^[65]对比了不同温度预氧化处理木质素基硬碳材料(LSHC-Px, x 为预氧化温度),结果表明在预氧化过程中,木质素的本质结构发生演变的同时引入了氧元素。氧不仅促进了木质素的本质结构反应,而且通过酯基形式增强了木质素分子间的交联。与直接碳化样品相比,其电池的可逆比容量从 347 mAh·g⁻¹ 提升至 584 mAh·g⁻¹(图 7(d))。

由于硬碳储锂/钠机制中离子特殊的“吸附”、“填孔”行为,孔结构参数对硬碳锂/钠离子电池的比容量有较大影响。Qiu 等^[46]制备的以介孔为主的分级孔结构硬碳具有超高的锂离子存储性能,作为锂离子电池电负极表现出较高的可逆比容量(在 0.1 A·g⁻¹

时为 1064 mAh·g⁻¹),优异的倍率性能(10 A·g⁻¹ 时为 250 mAh·g⁻¹)和长循环寿命(2000 周后保留 93%)。Li 等^[66]提出使用分子筛碳作为钠离子电池负极,其具有可扩展和可逆的低充放电平台(<0.1 V),以及高度可调的纳米孔和更小的孔道入口。研究表明,创建更大的孔表面可促成钠离子团簇和低的充放电平台,从而提高材料比容量;而更小的孔入口直径(Pore Entrance Diameter, PED)阻碍了纳米孔内部形成 SEI 膜(图 8(a)),有助于过滤溶剂化钠离子,使材料的不可逆容量降低。因此,分子筛碳优化孔参数后,比容量和首周库仑效率明显高于一般多孔碳(图 8(b, c))。

因此,为了提高硬碳材料的比容量,应对硬碳的晶体结构、孔结构等多个参数进行设计。元素掺杂、热处理过程优化、表面修饰等,都能达到一定的提升效果。在实际生产应用中,为了兼顾成本和工艺的规模化可行性,一般可以从原料的选择和碳化工艺优化方面着手。

3.2 库仑效率提高策略

库仑效率是电池充电容量与放电容量之间的比例,是衡量材料脱嵌离子反应可逆程度的重要指标。全电池的库仑效率会影响电池的比容量保持率。通常情况下,硬碳具有较大的比表面积和较多的缺

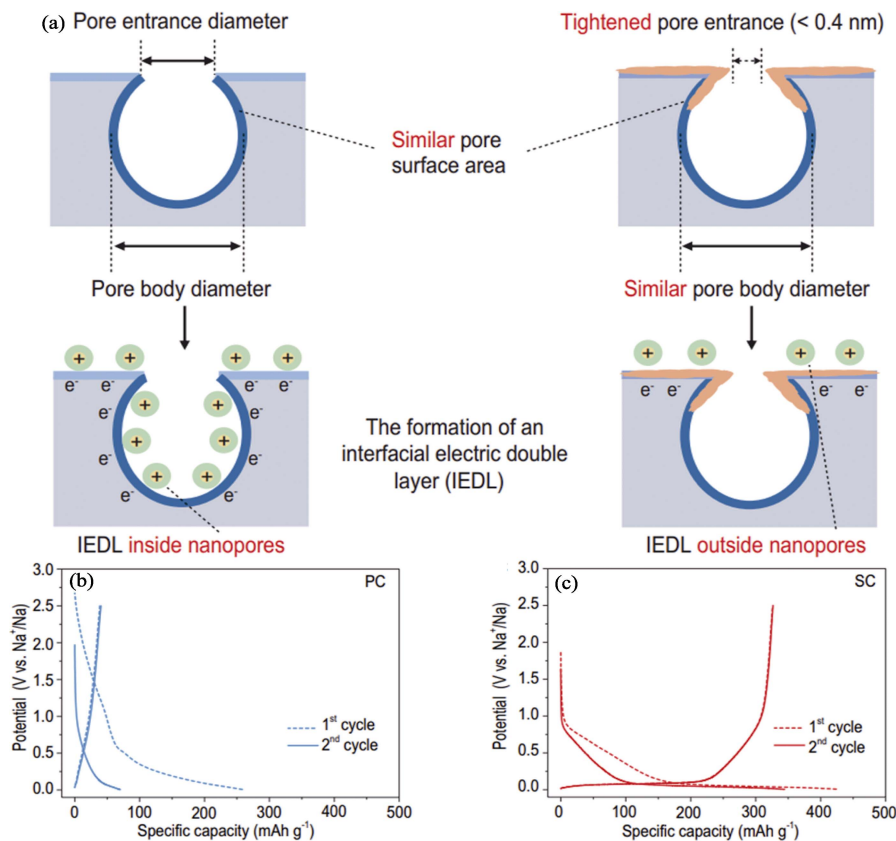


图 8 (a) (左)典型多孔碳和(右)分子筛型碳及界面双电层示意图, (b) 多孔碳和 (c) 分子筛型碳的前两周充放电曲线^[66]

Fig. 8 (a) Schematic showing the control of the nanopores in a typical porous carbon (left) to produce molecular sieve carbon (right), and comparison between their different IEDLs, charge/discharge curves for first two cycles of (b) porous carbon and (c) molecular sieve carbon anodes^[66]

陷位点, 需要牺牲更多的离子来形成 SEI 膜, 这导致不可逆比容量增加, 库仑效率降低。石墨负极的首周库仑效率超过 90%, 相比之下, 硬碳负极通常只有 60%~80%。这也是硬碳负极难以大规模应用于锂离子电池的关键原因。

电极与电解液的界面行为影响着 SEI 膜的形成过程和性质。因此, 设计和构建有利于高质量 SEI 膜形成的界面十分重要。表面包覆可以减少界面副反应, 因此 Lu 等^[67]采用直接原子层沉积法(ALD)合成了超薄 Al_2O_3 包覆硬碳材料(图 9(a))。研究表明在钠离子电池中, 负极表面沉积的 Al_2O_3 薄膜作为“人造 SEI 膜”, 有效抑制了电解质分解, 提高了首周库仑效率(75%)和循环稳定性。同时, Al_2O_3 涂层降低了界面电阻和电极过电位, 从而提高了钠离子电池的可逆比容量($355 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。Tao 等^[68]在多孔硬碳材料表面引入 P-O 键, 改变了 SEI 膜的结构和组成, 得到了更薄而致密的 SEI 膜, 可阻止电解液中 PF_6^- 向负极材料内部穿透, 抑制不可逆比容量(图 9(b, c))。Guo 等^[69]将纳米锡颗粒嵌入介孔硬碳球(HCS)的孔道中, 形成的复合负极材料 HCS-Sn 的首周库仑效

率高达 96%, 远高于纯碳球的 62%。这是由于引入的纳米锡催化分解了 SEI 层中的 ROCO_2Li 类物质。由此可见, 高质量的 SEI 膜对提高库仑效率和循环稳定性具有重要意义。

通过改变对碳源材料的热处理方式, 如温度、压力等碳化条件, 以及碳化前的交联、预氧化等处理, 改善硬碳内部结构, 尤其是孔结构, 也可以提高库仑效率。Meng 等^[70]将低成本沥青和酚醛树脂在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解制备了一种硬碳材料, 作为钠离子电池负极材料, 实现了较高的首周库仑效率(88%)。研究发现, 较高的热解温度可以在宏观和微观尺度上诱导出更有序的内部闭孔结构, 可以有效提高电池的库仑效率(图 9(d, e))。因此, 一般来说, 碳材料合成过程中较高的煅烧温度有助于提高电池的库仑效率。Wang 等^[71]将低成本的生物质榛子壳在盐酸处理后碳化, 得到硬碳。盐酸处理可以去除杂质, 使硬碳材料的活性位增加, 层间距增大, 电池的可逆比容量大大提高, 最终实现 91% 的高首周库仑效率。Han 等^[72]对硬碳的热处理方式进行优化, 同样改善了材料结构和电池的首周库仑效率。在 $450\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$

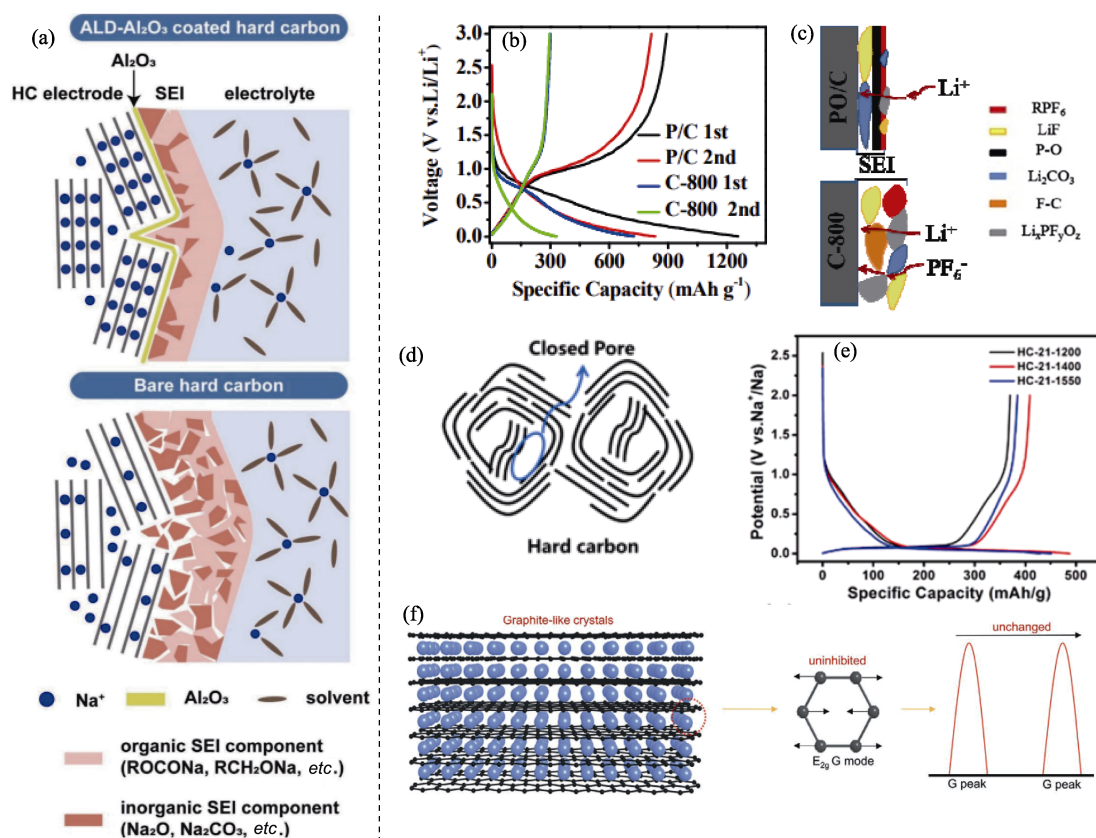


图 9 提高首周库仑效率的方案

Fig. 9 Strategies for improving initial Coulombic efficiency

(a) Schematic of the influence of ALD-Al₂O₃ coating on hard carbon^[67]; (b) Charge/discharge curves of P-doped C (PO/C) and C prepared at 800 °C without doping (C-800) at 0.1 A·g⁻¹; (c) Illustration of different compositions of the SEI on the surface of PO/C electrode^[68]; (d) Illustration of closed pore in hard carbon; (e) Galvanostatic initial discharge-charge profiles of HC-21-x (x: pyrolysis temperature)^[70]; (f) Schematic illustration of Na storage mechanism in HC-GLC electrode^[73]

的低温范围内对硬碳进行预处理, 在碳化之前优化了结构, 为制备孔结构合适的材料做了铺垫, 从而提高了电池的首周库仑效率。Li 等^[73]以棉花为前驱体, 石墨为晶体模板, 合成了具有大面积类石墨晶体的硬碳(HC-GLC), 且其层间距比石墨相大, 从而同时实现电池的高比容量和高首周库仑效率(95%)。然而石墨晶体结构也会影响电池的平台容量, 因此需要平衡无定型结构和石墨结构对电池综合性能的影响(图 9(f))。

提升库仑效率不仅需要优化材料本身, 电解液的配合也非常重要。另外, 硬碳负极的预锂化/预钠化的补锂/钠手段, 也可以提高电池的库仑效率达到 90% 以上, 得到更高的比容量, 因此企业中补锂/钠的方式十分常见。

4 总结与展望

硬碳具有高度无序的内部结构和丰富的孔结构, 作为锂/钠离子电池负极材料均有较好的应用前景, 其在锂离子电池中主要用于快充型负极及包覆材料,

而在钠离子电池的应用更重要, 是目前主流的钠离子电池负极材料。随着二次离子电池的快速发展, 对硬碳负极的研究将会更加深入, 但也存在不少问题需要解决。本文梳理了硬碳当前主流的储锂/钠机制, 总结了其作为电池负极材料的应用情况。另外, 针对其电池的比容量和库仑效率低的问题, 本文总结了不同的改性策略。

为了解决硬碳存在的问题, 首先需要进一步探究硬碳的储锂/钠机制, 明确工作原理, 才能设计和优化材料的石墨微晶结构、孔结构、表面化学等参数。对硬碳负极的改性需要兼顾电池的比容量、首周库仑效率, 以及包括压实密度、比表面积等在内的其他性能指标。如材料的孔结构能同时影响比容量和库仑效率。丰富的孔结构能在一定程度上提高比容量, 但比表面积过大又会消耗太多锂/钠离子用于形成 SEI 膜, 因此需要有所取舍, 找到一个平衡点。如图 8 所示, “小口大肚”的孔结构就能兼顾比容量和首周库仑效率的不同要求。另外, 碳源的选择也十分重要, 生物质、树脂等大部分有机碳源, 在合适的碳化条件下, 都能得到孔结构丰富的硬碳, 而

沥青碳包覆和气相碳源裂解沉积,能使硬碳表面形成相对致密的结构,改善材料的首周库仑效率。引入杂原子也有不同的改性效果:对材料主体掺杂,可以抑制石墨化结构,增加缺陷位,增大无序度和层间距,进而增大材料的比容量,但同样会增加与电解液的反应,消耗电解液;在表面引入杂原子,可改变 SEI 膜的结构,改善库仑效率。因此,共同提升比容量和首周库仑效率需要从碳源的选择,热处理程序的优化及表面包覆等各方面综合考虑。

除此之外,硬碳负极要实现大规模生产,还需要解决如下实际应用中的问题。

(1)硬碳负极的压实密度

极片的压实密度一定程度上影响着电池的体积能量密度,而压实密度与电极材料的结构和物理强度有关,与材料粉末的振实密度也成一定的比例关系。硬碳的孔结构丰富,压实密度较低,这也是限制硬碳实际应用的缺点之一,因此通过改善硬碳孔结构分布、提高碳源残碳率、改善材料粒径分布等方法,提升材料压实密度,需要开展更多研究。

(2)硬碳负极的低温充放电性能

硬碳由于其无序结构和较多的活性位点,锂/钠离子传导能力较强,因此往往具有良好的快充性能。而低温场景,如冬季或寒冷地区的电动汽车启动及储能电站运行,需要电极材料在低温下具有良好的离子传导能力,与常温情况有较大区别,有必要系统地研究硬碳负极的低温性能。

参考文献:

- [1] LU J, CHEN Z W, PAN F, *et al.* High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochem. Energy Rev.*, 2018, **1**: 35.
- [2] DOU X W, HASA I, SAUREL D, *et al.* Hard carbons for sodium-ion batteries: structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today*, 2019, **23**: 87.
- [3] SAUREL D, ORAYECH B, XIAO B, *et al.* From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**(17): 1703268.
- [4] HAO J, WANG Y X, CHI C X, *et al.* Enhanced storage capability by biomass-derived porous carbon for lithium-ion and sodium-ion batteries anodes. *Sustain. Energy Fuels*, 2018, **2**(10): 2358.
- [5] FROMM O, HECKMANN A, RODEHORST U C, *et al.* Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: new insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance. *Carbon*, 2018, **128**: 147.
- [6] MARTÍNEZ-SANZ M, PETTOLINO F, FLANAGAN B, *et al.* Structure of cellulose microfibrils in mature cotton fibres. *Carbohydr. Polym.*, 2017, **175**: 450.
- [7] LEE C M, KAFLE K, BELIAS D W, *et al.* Comprehensive analysis of cellulose content, crystallinity, and lateral packing in gossypium hirsutum and gossypium barbadense cotton fibers using sum frequency generation, infrared and Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. *Cellulose*, 2015, **22**: 971.
- [8] CHEN Y Y, WANG Q, CHEN N J, *et al.* Internally-externally molecules-scissored ramie carbon for high performance electric double layer supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2023, **439**: 141583.
- [9] GHOSH S, SANTHOSH R, JENIFFER S, *et al.* Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. *Sci. Rep.*, 2019, **9**: 16315.
- [10] ZHU Y E, GU H C, CHEN Y N, *et al.* Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries. *Ionics*, 2018, **24**: 1075.
- [11] YANG Z W, GUO H J, LI F F, *et al.* Cooperation of nitrogen-doping and catalysis to improve the Li-ion storage performance of lignin-based hard carbon. *J. Energy Chem.*, 2018, **27**(5): 1390.
- [12] ZHANG H M, ZHANG W F, MING H, *et al.* Design advanced carbon materials from lignin-based interpenetrating polymer networks for high performance sodium-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2018, **341**: 280.
- [13] CHANG Z Z, YU B J, WANG C Y, *et al.* Influence of H₂ reduction on lignin-based hard carbon performance in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, **176**: 1352.
- [14] JAYARAMAN S, JAIN A, ULAGANATHAN M, *et al.* Li-ion vs. Na-ion capacitors: a performance evaluation with coconut shell derived mesoporous carbon and natural plant based hard carbon. *Chem. Eng. J.*, 2017, **316**: 506.
- [15] JAIN A, ARAVINDAN V, JAYARAMAN S, *et al.* Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 3002.
- [16] GÓMEZ-URBANO J L, MORENO-FERNÁNDEZ G, ARNAIZ M, *et al.* Chemical, graphene-coffee waste derived carbon composites as electrodes for optimized lithium ion capacitors. *Carbon*, 2020, **162**: 273.
- [17] WANG L, SCHNEPP Z, TITIRICI M M, *et al.* Rice husk-derived carbon anodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**: 5269.
- [18] MING J, WU Y Q, LIANG G F, *et al.* Sodium salt effect on hydrothermal carbonization of biomass: a catalyst for carbon-based nanostructured materials for lithium-ion battery applications. *Green Chem.*, 2013, **15**(10): 2722.
- [19] HAN P, YANG B, QIU Z, *et al.* Air-expansion induced hierarchically porous carbonaceous aerogels from biomass materials with superior lithium storage properties. *RSC Adv.*, 2016, **6**(9): 7591.
- [20] NI J F, HUANG Y Y, GAO L J. A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application. *J. Power Sources*, 2013, **223**: 306.
- [21] XU R, SUN N, ZHOU H Y, *et al.* Hard carbon anodes derived from phenolic resin/sucrose cross-linking network for high-performance sodium-ion batteries. *Battery Energy*, 2023, **2**(2): 20220054.
- [22] LI Y, HU Y, LI H, *et al.* A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**: 96.
- [23] LI Y, MU L, HU Y, *et al.* Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2016, **2**: 139.
- [24] XIE L J, CHENG T, BI Z H, *et al.* Hard carbon anodes for next-generation Li-ion batteries: review and perspective. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **11**(38): 2101650.
- [25] DOEFF M M, MA Y P, VISCO S J, *et al.* Electrochemical insertion of sodium into carbon. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**: L169.

- [26] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 1271.
- [27] WU X, CHEN Y L, XING Z, *et al.* Advanced carbon-based anodes for potassium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9(21)**: 1900343.
- [28] ZHANG L P, WANG W, LU S, *et al.* Carbon anode materials: a detailed comparison between Na-ion and K-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(11)**: 2003640.
- [29] YANG G J, LI X Y, GUAN Z R X, *et al.* Insights into Lithium and sodium storage in porous carbon. *Nano Lett.*, 2020, **20(5)**: 3836.
- [30] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, *et al.* Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998, **10(10)**: 725.
- [31] DAHN J R, ZHENG T, LIU Y H, *et al.* Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 1995, **270**: 590.
- [32] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**: A803.
- [33] IRISARRI E, PONROUCH A, PALACIN M R. Review-hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**: A2476.
- [34] QIU S, XIAO L F, SUSHKO M L, *et al.* Manipulating adsorption- insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(17)**: 1700403.
- [35] CAO Y L, XIAO L F, SUSHKO M L, *et al.* Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Lett.*, 2012, **12(7)**: 3783.
- [36] DING J, WANG H L, LI Z, *et al.* Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano*, 2013, **7(12)**: 11004.
- [37] HU Y S, LU Y X. 2019 Nobel prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2019, **4(11)**: 2689.
- [38] 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. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(18)**: 1600659.
- [39] CHEN X Y, LIU C Y, FANG Y J, *et al.* Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes. *Carbon Energy*, 2021, **4**: 1133.
- [40] WANG Z H, FENG X, BAI Y, *et al.* Probing the energy storage mechanism of quasi-metallic Na in hard carbon for sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(11)**: 2003854.
- [41] ZHENG J, YU K F, WANG X F, *et al.* Nitrogen self-doped porous carbon based on sunflower seed hulls as excellent double anodes for potassium/sodium ion batteries. *Diam. Relat. Mater.*, 2023, **131**: 109593.
- [42] TANG K, FU L J, WHITE R J, *et al.* Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2(7)**: 873.
- [43] GAO T, HAN Y, FRAGGEDAKIS D, *et al.* Interplay of lithium intercalation and plating on a single graphite particle. *Joule*, 2021, **5(2)**: 393.
- [44] LI S Q, WANG K, ZHANG G F, *et al.* Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**: 2200796.
- [45] GONG H X, CHEN Y L, CHEN S C, *et al.* Fast-charging of hybrid lithium-ion/lithium-metal anodes by nanostructured hard carbon host. *ACS Energy Lett.*, 2022, **7**: 4417.
- [46] QIU D, KANG C, LI M, *et al.* Biomass-derived mesopore-dominant hierarchical porous carbon enabling ultra-efficient lithium ion storage. *Carbon*, 2020, **162**: 595.
- [47] LIU C, XIAO N, WANG Y W, *et al.* Carbon clusters decorated hard carbon nanofibers as high-rate anode material for lithium-ion batteries. *Fuel Process Technol.*, 2018, **180**: 173.
- [48] FU R S, CHANG Z Z, SHEN C X, *et al.* Surface oxo-functionalized hard carbon spheres enabled superior high-rate capability and long-cycle stability for Li-ion storage. *Electrochim. Acta*, 2018, **260**: 430.
- [49] HUANG S F, LI Z P, WANG B, *et al.* N-doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**: 1706294.
- [50] ZHANG H L, LI F, LIU C, *et al.* Poly(vinyl chloride) (PVC) coated idea revisited: influence of carbonization procedures on PVC-coated natural graphite as anode materials for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**: 7767.
- [51] LIN J H, CHEN C Y. Thickness-controllable coating on graphite surface as anode materials using glucose-based suspending solutions for lithium-ion battery. *Surf. Coat. Technol.*, 2022, **436**: 128270.
- [52] LIN J H, KO T H, KUO W S, *et al.* Mesophase pitch carbon coated with phenolic resin for the anode of lithium-ion batteries. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 4090.
- [53] LUO W, WANG Y X, CHOU S L, *et al.* Critical thickness of phenolic resin-based carbon interfacial layer for improving long cycling stability of silicon nanoparticle anodes. *Nano Energy*, 2016, **27**: 255.
- [54] KIM S Y, LEE J, KIM B H, *et al.* Facile synthesis of carbon-coated silicon/graphite spherical composites for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2016, **8**: 12109.
- [55] YAO Y X, YAN C, ZHANG Q. Emerging interfacial chemistry of graphite anodes in lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2020, **56(93)**: 14570.
- [56] ZHAO L F, HU Z, LAI W H, *et al.* Hard carbon anodes: fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond Li-ion and K-ion counterparts. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(1)**: 2002704.
- [57] WU D Y, SUN F, QU Z B, *et al.* Multi-scale structure optimization of boron-doped hard carbon nanospheres boosting the plateau capacity for high performance sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10(33)**: 17225.
- [58] CHEN C, WU M Q, XU Z Q, *et al.* Tailored N-doped porous carbon nanocomposites through MOF self-assembling for Li/Na batteries. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2019, **538**: 267.
- [59] PEI Z, MENG Q, WEI L, *et al.* Toward efficient and high rate sodium-ion storage: a new insight from dopant-defect interplay in textured carbon anode materials. *Energy Storage Mater.*, 2020, **28**: 55.
- [60] LI Z F, BOMMIER C, CHONG Z S, *et al.* Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(18)**: 1602894.
- [61] LI Y, YUAN Y, BAI Y, *et al.* Insights into the Na⁺ storage mechanism of phosphorus-functionalized hard carbon as ultrahigh capacity anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(18)**: 1702781.
- [62] SUN X Z, WANG C L, GONG Y, *et al.* A flexible sulfur-enriched nitrogen doped multichannel hollow carbon nanofibers film for high performance sodium storage. *Small*, 2018, **14**: 1802218.
- [63] ZHAO P Y, TANG J J, WANG C Y, *et al.* A low-cost attempt to improve electrochemical performances of pitch-based hard carbon anodes in lithium-ion batteries by oxidative stabilization. *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**: 555.

- [64] DAHER N, HUO D, DAVOISNE C, *et al.* Impact of preoxidation treatments on performances of pitch-based hard carbons for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**: 6501.
- [65] DU Y F, SUN G H, LI Y, *et al.* Pre-oxidation of lignin precursors for hard carbon anode with boosted lithium-ion storage capacity. *Carbon*, 2021, **178**: 243.
- [66] LI Q, LIU X S, TAO Y, *et al.* Sieving carbons promise practical anodes with extensible low-potential plateaus for sodium batteries. *Nat. Sci. Rev.*, 2022, **9**: nwac084.
- [67] LU H, CHEN X, JIA Y, *et al.* Engineering Al₂O₃ atomic layer deposition: enhanced hard carbon-electrolyte interface towards practical sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **64**: 103903.
- [68] TAO H C, DU S L, ZHANG F, *et al.* Achieving a high-performance carbon anode through the P–O bond for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2018, **10**: 34245.
- [69] GUO B K, SHU J, TANG K, *et al.* Nano-Sn/hard carbon composite anode material with high-initial Coulombic efficiency. *J. Power Sources*, 2008, **177**: 205.
- [70] MENG Q, LU Y, DING F, *et al.* Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity. *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**: 2608.
- [71] WANG J C, ZHAO J H, HE X X, *et al.* Hard carbon derived from hazelnut shell with facile HCl treatment as high-initial-Coulombic-efficiency anode for sodium ion batteries. *Sus. Mater. Technol.*, 2022, **33**: e00446.
- [72] HAN Y J, CHUNG D B, NAKABAYASHI K, *et al.* Effect of heat pre-treatment conditions on the electrochemical properties of mangrove wood-derived hard carbon as an effective anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, **213**: 432.
- [73] LI X, SUN J, ZHAO W, *et al.* Intergrowth of graphite-like crystals in hard carbon for highly reversible Na-ion storage. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **32**(2): 2106980.