

硬碳材料的功能化设计及其在钠离子电池负极中的应用

冯 鑫¹, 李 莹¹, 刘明权^{1,2}, 李巧君¹, 赵 洋¹, 白 莹¹, 吴 川^{1,2}

(1. 北京理工大学材料学院 环境科学与工程北京市重点实验室 北京 100081;

2. 北京理工大学长三角研究院, 浙江 嘉兴 314019)

摘 要: 硬碳拥有容量高、工作电位低、成本低等优势, 在钠离子电池负极中展现出潜在的应用前景。其最重要的特点是拥有丰富的微晶结构, 这对钠离子的吸附及嵌入/脱出过程十分有益, 使硬碳展现出优异的储钠性能。在实际应用中, 硬碳存在首效低、稳定性不足以及倍率性能较差等问题, 功能化设计是针对性改善硬碳上述缺陷的有效策略。结合目前硬碳功能化改性方面的研究工作, 系统介绍了近年来关于硬碳负极在功能化设计方面的典型策略及最新研究进展, 并探讨了功能化设计的优势与不足, 为指导未来钠离子电池硬碳负极的商业化应用提供理论基础和技术支撑。

关键词: 硬碳; 微晶结构; 功能化设计; 钠离子电池; 负极材料

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1838-14

网络出版时间: 2022-06-13



Functional Design of Hard Carbon and Its Application in Sodium-Ion Battery Anode

FENG Xin¹, LI Ying¹, LIU Mingquan^{1,2}, LI Qiaojun¹, ZHAO Yang¹, BAI Ying¹, WU Chuan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314019, Zhejiang China)

Abstract: Hard carbon (HC) materials are considered as promising anode materials for sodium-ion batteries (SIBs) due to their advantages of high capacity, low working potential, and low cost. The most important feature of HC materials is a rich microcrystalline structure that is conducive to the sorption and insertion/extraction of sodium ions, which in turn enables HC materials to exhibit a superior sodium ion storage performance. However, HC materials have some problems such as low initial Coulombic efficiency (ICE), insufficient long-cycle stability, and poor rate performance in the application. A functional design can be an effective strategy to improve these problems of HC. This review mainly summarized recent studies on the modification of HC anode for SIBs, and provided the related information on some typical optimization strategies and the latest research progress in the functional design of HC anodes. The advantages and disadvantages of functional design were also discussed, providing a theoretical basis and technical support for guiding the commercial application of HC anodes for SIBs.

Keywords: hard carbon; microcrystalline structure; functional design; sodium-ion batteries; anode materials

随着“碳达峰、碳中和”成为全球共识, 新能源在整个能源体系中的比重将快速增加, 储能迎来爆发式增长, 带来机遇的同时, 也面临着巨大的挑战。自 20 世纪 90 年代商品化锂离子电池(C/LiCoO₂)问

世以来, 基于锂离子嵌入电极的电池一直占据市场主导地位。随着锂离子电池的迅速发展和锂资源的短缺, 与锂离子电池具有相似的电化学性质及含量丰富的钠离子电池逐渐显示出良好的商业潜力^[1-4]。

收稿日期: 2021-11-28。 修订日期: 2021-12-22。

基金项目: 国家自然科学基金 (21975026)。

第一作者: 冯 鑫(1989—), 男, 博士研究生。

通信作者: 白 莹(1975—), 女, 教授。

吴 川(1974—), 男, 教授。

Received date: 2021-11-28. Revised date: 2021-12-22.

First author: FENG Xin (1989—), male, Doctoral candidate.

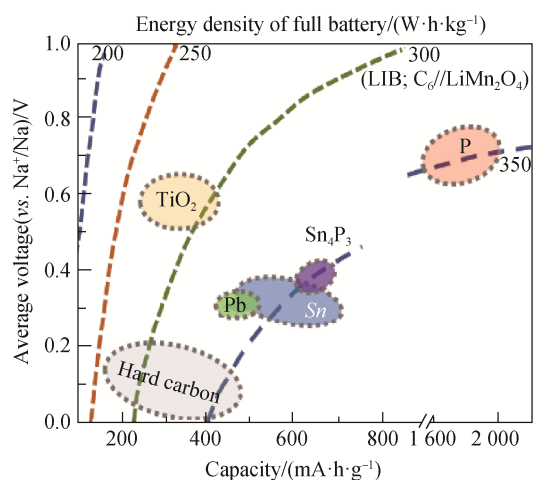
E-mail: fx_china@yeah.net

Correspondent author: BAI Ying (1975—), female, Professor;

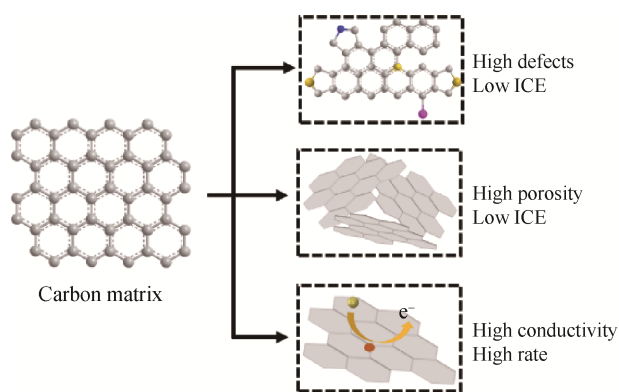
WU Chuan (1974—), male, Professor.

E-mail: membrane@bit.edu.cn; chuanwu@bit.edu.cn

虽然钠离子电池的能量密度不及锂离子电池,但在对电池能量密度要求不高的大规模储能领域,是一项极有前途的技术(图 1a)。



(a) Average voltage and capacity of different anode materials



(b) Currently issues of HC

图 1 不同负极材料的平均电压与容量图和硬碳材料目前存在问题

Fig. 1 Average voltage and capacity of different anode materials and currently issues of HC

相较于锂(-3.04 V vs. SHE), 钠具有更高的标准电极电势(-2.71 V vs. SHE), 导致钠离子电池的能量密度低于锂离子电池, 而大的离子半径使得 Na^+ 很难发生嵌入/脱出反应^[5-6]。合适的储钠材料将会极大地促进钠离子电池的发展。构建安全、高性能和低成本的电极材料对实现钠离子电池商业化将起到关键作用^[7]。作为钠离子电池关键材料之一的负极材料就此成为研究的重点。目前钠离子电池负极材料主要包括锡基^[8]、锑基^[9]、磷单质^[10]、二氧化钛^[11-12]和硬碳^[13]等。转化反应和合金反应的材料都存在体积膨胀严重, 导电性差的问题; 二氧化钛则面临容量低的问题。因此, 在众多负极材料中硬碳因储量丰富、成本低、导电性良好、储钠容量高、环境友

好和低氧化还原电位($0.1\sim 1.0\text{ V}$)等优点, 被认为是最可能率先实现工业化的钠离子电池负极材料。不仅如此, 硬碳材料还可以通过结构设计、杂原子掺杂、表面功能化和预钠化等手段, 可控设计调节层间距、孔结构、表面官能团及表面缺陷等, 从而针对性的改善钠离子电池在实际应用过程中面临的首次 Coulombic 效率(ICE)低、循环稳定性和倍率性能差等瓶颈问题(图 1b)^[13-17]。本文以解决钠离子电池硬碳负极的瓶颈问题为出发点, 通过总结目前报道的对硬碳负极材料设计和优化方案, 提出了针对硬碳高容量、高首效、高倍率和长循环性能的功能化设计策略。

1 钠离子电池硬碳负极概述

1.1 硬碳微观结构模型发展历程

众所周知, 硬碳不像石墨一样有标准的结构模型。其微观结构是由弯曲的类石墨片无序堆叠形成短程有序的微区, 往往伴随着较多纳米孔洞。硬碳中 sp^2 杂化纳米区域之间的高取向无序结构和孔隙率对前驱体的选择和合成条件非常敏感。因此, 构建一个通用的硬碳结构模型是十分困难的。从 20 世纪 50 年代至今, 一些有代表性的硬碳结构模型被不断提出(图 2)^[18-20]。如, Franklin^[21]在 1951 年将硬碳描述为被非石墨化碳包围的随机取向的石墨纳米域, 这些非石墨化区域作为链接位点会抑制材料进一步石墨化, 并导致产生大量微孔。该模型对于理解二维硬碳结构性质的有重要意义, 但仍然很难解释复杂的三维微观结构。Ban 等^[22]建立了一个由交错网络的弯曲石墨纳米带组成的模型, 不足在于不能解释石墨化的原因。20 世纪 90 年代, 随着先进的表征技术和计算模拟能力的发展, 使得该模型逐渐得到完善。Townsend 等^[23]在 1992 年提出硬碳中存在类富勒烯结构, 该结论于 1997 年被 Harris 和 T Sang 通过高分辨透射电镜得以证实^[24]。Terzyk 等^[25]在前人研究的基础上进一步提出了 1 个由离散曲线状碳层组成的新硬碳模型。模型中指出在弯曲的碳结构中, 由于五角形和七角形结构的随机分散稳定了硬碳石墨化曲率。改进后的 3D 模型进一步的揭示了硬碳的不同结构特性。尽管在结构模型方面取得了这些进展, 但对硬碳结构性质的全面理解仍在讨论中, 需要更多可靠的模型和可靠证据。对于钠离子电池而言, 自 20 世纪 80 年代提出以来, 经历的缓慢的发展过程, 直到 2000 年, Stevens 等^[26]提出了“纸牌屋”模型, 是钠离子电池硬碳负极中首个被广泛接受的硬碳结构模型。

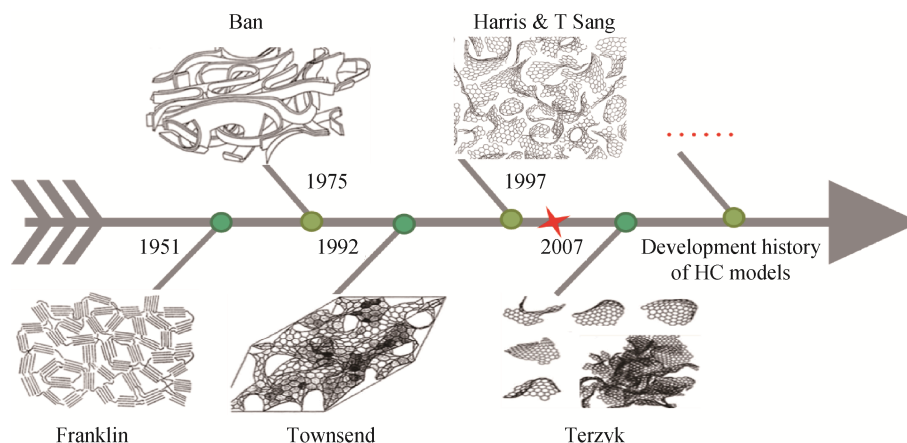


图2 硬碳结构模型发展史

Fig. 2 Development history of the HC structure model

1.2 硬碳材料分类

前驱体纳米结构和合成条件对制备硬碳的微观结构和电化学性能有重要影响。在电化学储能领域, 用作钠离子电池负极的硬碳主要通过水热或化学过程处理有机化合物或生物质基前驱体获得。如图3所示, 根据前驱体来源不同可以分为树脂基(酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇等)、沥青基(煤焦油沥青、石油沥青、天然沥青等)和生物质基(纤维素、木质素、淀粉等)硬碳。从有机单体交联聚合的角度出发构建的硬碳为树脂基硬碳。这种类型的硬碳成本是最高的, 但同样表现出最佳的电化学性能。其优势还在于可以精确、可控地构建可调节的孔结构、表面化学成分和分子水平上的活性位点。除此之外, 这也为研究硬碳负极微结构和性能之间的关系提供了良好的模型材料^[27–28]。由于制备价格低廉、来源广泛和残碳率高, 沥青成为一系列高质量硬碳前驱体。然而, 由于原始沥青具有石墨化的性质, 直接碳化很容易形成类石墨结构。因此, 在形成硬碳前预氧化是一种常用的优化手段, 因为碳化前的预氧

化过程产生的富氧活性中心会促进交联的形成, 并阻碍碳化过程中类石墨结构的生长^[29–31]。生物质除了拥有独特的微观结构外, 本身还具有自掺杂效应(如氧、氮和硫代磷酸盐), 这些优点使得生物质经过特定处理后已成为一类很有应用前景的高性能硬碳负极前驱体^[13, 32–33]。

1.3 硬碳负极储钠机理

硬碳作为钠离子电池的负极材料已经得到了广泛的研究, 随着研究的深入, 人们开始关注硬碳中钠的存储机理和结构与功能的构效关系。虽然已经提出了一些有趣的机制, 但仍然缺乏对观察到电化学过程的普适性认识, 这主要是源于对复杂硬碳结构的不确定性。因此, 深入了解嵌钠过程, 对于合理设计和优化硬碳材料是非常重要的。根据硬碳材料微结构的不同, 研究者们近年来也提出了符合自身实验现象的不同的 Na^+ 存储机制。储钠机制主要分为“嵌入–孔填充”机制^[26, 34]、“吸附–嵌入”机制^[35]、“吸附–嵌入–孔填充”机制^[36–37]和“吸附–嵌入–钠析出”机制^[38]。Stevens等^[26]报道了葡萄糖热解硬碳中 Na^+ 的存储现象, 并将斜坡区域的容量归结于 Na^+ 在石墨层中嵌入, 低电压平台区域归因于 Na^+ 在纳米孔中填充/沉积。Komaba等^[39]用X射线衍射(XRD)分析表明, 当放电至0.1 V时, 石墨的(002)峰位置往小角度偏移(由 23.4° 移动到 $21^\circ\sim 22^\circ$), 当充电至2.0 V时峰位置又恢复到初始位置, 表明石墨层可以实现 Na^+ 的可逆嵌入和脱出。当硬碳从0.2 V放电到0 V时, XRD测得纳米孔中的电子密度明显减少, 表明纳米孔中发生了 Na^+ 填充过程。同时, Raman G峰在倾斜区域发生红移, 在平台区域没有发生位移, 进一步表明斜坡区域的容量来源于石墨层之间的 Na^+ 嵌入。Cao等^[35]报道了聚苯胺热解后的硬碳在储

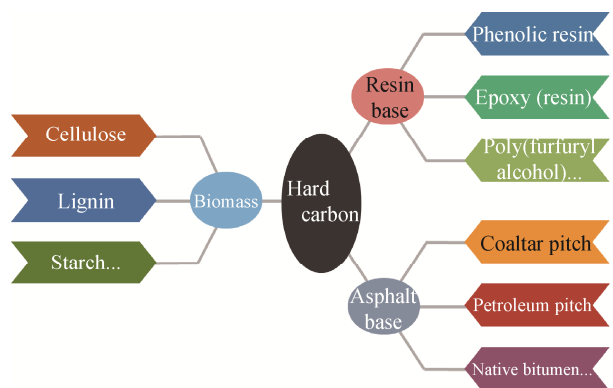


图3 钠离子电池硬碳负极所用的不同前驱体

Fig. 3 Different precursors used in the HC anode of sodium ion batteries

钠方面的研究。研究提出 0~0.1 V 的低电位平台与 Na^+ 嵌入类石墨微晶有关, 高电位斜坡区域与 Na^+ 在表面活性位上的吸附有关, 即“吸附-插入”机制。Ding 等^[40]通过原位 XRD 计算得到, 当放电电压从 0.100 V 至 0.001 V 时, 材料的层间距从 0.396 nm 扩大到 0.416 nm。该结论也验证了该平台区域发生的是 Na^+ 的嵌入过程。Bommier 等^[36]使用恒电流间歇滴定技术发现葡萄糖热解得到的硬碳在斜坡区域比在平台区域有更高的 Na^+ 扩散率, 这是由于 Na^+ 在表面位置比层间空间更容易传输。此外理论模拟计算也证实 Na^+ 可以很容易地嵌入到层间距为 0.37 nm 的层状碳材料中。通过扩散系数、非原位 XRD 和钠沉积实验的结果分析可知, 在斜坡区域的存储机制属于 Na^+ 的吸附, 而在低电压平台区域的存储机制是由于 Na^+ 在石墨片之间的插层和少量的 Na^+ 在孔表面的吸附。 Na^+ 的插入机制会影响碳负极的 Coulombic 效率, 进而限制了整个电池的性能。虽然已经有许多研究旨在阐明钠与硬碳的相互作用, 但是钠储存机制在不同电压区域的分配仍然存在争议。但总体可以将放电过程分为 2 部分和 3 种相应的钠与硬碳的相互作用模式 0.1 V 以上的斜坡部分和 0.1 V 以下的平台部分以及表面活性位的吸附、石墨层间的嵌入和孔填充(钠析出)(图 4)。

随着研究的不断深入, 人们对于 Na^+ 在硬碳中具体的存在形式越来越感兴趣。为了探究钠在硬碳中的存在形式, Wang 等^[3]将不同放电深度的极片与乙醇反应, 通过无机化学反应的基本原理来验证 Na^+ 的存在状态。实验结果显示, 随着放电深度的加深, 溶液的电导率在增加, 并且反应过程中产物会使酚酞溶液变红并产生气泡, 确定反应后的溶液呈酸性, 用气相色谱确定气体成分为氢气。基于此, 文章提出了 Na^+ 在硬碳材料内部“准金属”形态而非

正一价的存储机理, 结合理论计算进一步验证了该存储机理。

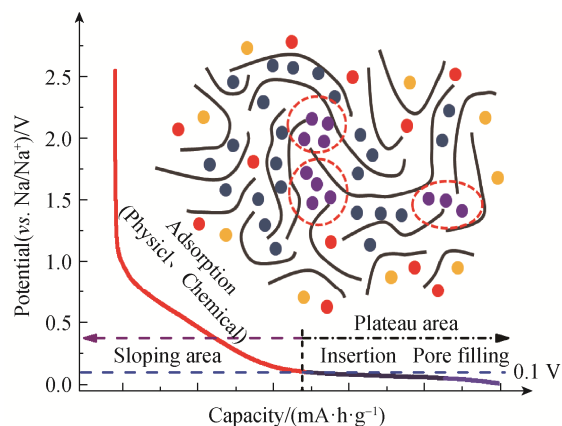


图 4 钠离子负极材料放电过程划分和 3 种相应的钠与硬碳的相互作用模式

Fig. 4 Division of the discharge process of sodium ion anode materials and three corresponding interaction modes of sodium and HC

2 钠离子电池硬碳负极功能化设计与策略

2.1 结构工程-离子扩散路径调控

Na^+ 的离子半径比 Li^+ 的离子半径大 55% 且扩散动力学缓慢, 使得 Na^+ 在电池材料中嵌入与脱出更难。一般来说, 储钠行为通常表现为斜坡电位区域(0.1~2.8 V)和平台区域(0.01~0.10 V), 其中低于 1.00 V 的容量被认为是有益于贡献能量密度的区域, 但在实际中占比通常低于 50%。为解决这些瓶颈问题, 设计合成硬碳结构成为主要突破口, 旨在提高可逆容量和倍率性能的同时, 增加可逆容量(低于 1.00 V)的利用率。获得高性能硬碳负极材料通常可以通过结构工程、缺陷工程、表面工程及预钠化等手段来实现(图 5)。

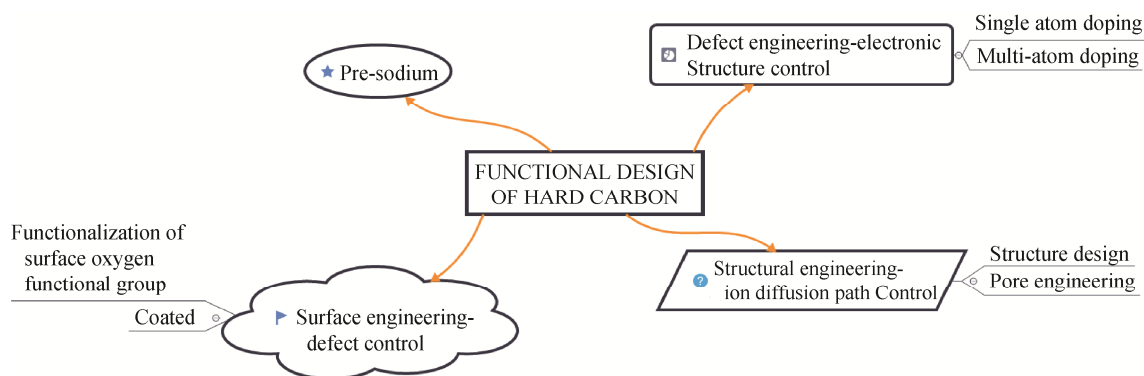


图 5 钠离子电池硬碳负极功能化设计策略

Fig. 5 Functional design strategy of HC anode for sodium ion battery

2.1.1 形貌设计 硬碳的微观结构是由无定型结构和弯曲的类石墨片堆叠形成短程有序的微区,同时各短程有序的类石墨片随机无序堆叠时还会形成较多纳米孔结构。 Na^+ 在硬碳中以缺陷吸附,层间嵌入,以及纳米孔填充等方式储存,因此硬碳的储钠能力受微观结构的影响很大。调控碳化过程(碳化温度、变温速率、碳化方式等)被认为是一种非常有效的调控硬碳微观结构的思路。高碳化温度和低升温速率可为碳原子重排提供足够的能量和充足的时间,因此得到的硬碳结构更加有序,缺陷和孔隙更少,从而提升 ICE 和循环稳定性^[14, 41–50]。

由于 Na^+ 的离子半径较大,导致动力学缓慢,因此通过形貌设计来增加扩散通道、缩短扩散距离,进而优化倍率性能是一种非常有效的改善策略。越来越多的零维的碳量子点、一维碳纤维、二维碳纳米片、三维碳球、碳骨架等,以及空心结构、多孔结构、分级结构等被设计出来,在钠离子电池负极材料中都展现出了优异的性能^[54–59]。Hou 等^[51]研究了碳量子点及其衍生物三维多孔碳框架的极简化合生产成过程并探讨了碳量子点和三维多孔碳骨架的相应机理。所制得的三维多孔碳骨架应用于钠离子电池的负极材料,展现出超长的循环寿命(5 A/g 的电流密度下,循环 5 000 周后容量可以保持在 137 mA·h/g)优异的倍率性能(20 A/g 的电流密度下,容量可以保持在 90 mA·h/g)。Fu 等^[52]报道了由聚吡咯制备的掺氮多孔碳纤维。该方法制备的掺氮多孔碳纤维拥有较大的层间距和较高的比表面积和优异的导电性,因此作为钠离子电池的负极材料时,具有很高的可逆容量和优异的倍率性能(在 0.05 A/g 和 10.00 A/g 电流密度下,容量分别有 296 mA·h/g 和 72 mA·h/g)。Ding 等^[40]利用泥炭苔藓细胞壁中聚合物的交联组织,在高度膨胀的石墨层间距下实现了高度有序的类石墨结构。这种结构使得 Na^+ 可以很容易地嵌入到碳材料的本体中,高度有序结构为插入离子创造了化学均匀的环境,因此低电位电压平台较长。合成的碳在许多方面表现出卓越的电化学性能,包括总可逆容量,循环稳定性,倍率性能。优化结构后的碳纳米片获得了 298 mA·h/g 的可逆容量和 150 mA·h/g 的 0.1 V 下的平台容量。Wang 等^[53]采用中性盐熔融蒸发法制备富氮互通的多孔硬碳作为 Na^+ 电池负极材料。这种方法制备的硬碳材料具有多孔结构,导电性高,并且比传统的多孔结构具有更高的倍率性能。实验结果表明,由于独特的孔隙率和氮杂原子掺杂加速了电荷转移,提高

了电极动力学和电子电导率,获得了高的可逆容量(358 mA·h/g)和优越的倍率性能(239.8 mA·h/g, 2 A/g)。值得关注的是,得到硬碳比表面积虽然增加但并没有导致初始效率降低,并且在 0.1 V 以下获得了较高的平台容量(172.8 mA·h/g),在全电池中显示出较大的实际应用潜力。

2.1.2 孔调控 自从 Stevens 等将葡萄糖衍生的硬碳用于容量为 300 mA·h/g 的高容量钠离子电池负极以来^[26],大量的研究集中在利用合适的碳源、调节结构和组成来制备性能优异的硬碳材料。研究表明,孔结构对于硬碳负极的性能提升是一项非常重要的影响因素。硬碳复杂的微观结构给深入理解其结构与性能的相关性带来了困难。尤其是孔结构如何影响储钠性能仍然存在争议,合理的设计孔结构仍然是非常有必要的。虽然对于孔结构很难在钠离子电池中建立明确的结构与性能之间的关系,大量的研究表明不同的孔结构(超微孔、介孔和闭孔等)对于电池性能的影响不同,但都有益于电池不同方面的提升。Liu 等^[15]采用巧妙可控的相转化方法,构建了具有丰富连通性隧道状的多孔硬碳,这种结构可以促进离子扩散,提高了电极与电解质的界面亲和力。根据该结构与性能的研究结果表明,具有交叉耦合大孔结构的多孔硬碳可以全面提高钠的储存性能。与孔径可忽略的原始硬碳相比,优化后的多孔硬碳负极的 ICE 为 68.3%,高于原始硬碳的 51.5%,0.05 A/g 时的可逆容量为 332.7 mA·h/g,在 2 A/g 下的容量保持率为 67.4%(原始硬碳保持率为 46.5%),循环稳定性达到 95.0%,比原始硬碳高 8.6%。该项工作为利用孔工程优化硬碳负极的储钠性能提供了重要的思路,有望推广到其他电极材料中。调整封闭的多孔结构来提高平台能力是另一个提高硬碳负极材料性能的方向。Meng 等^[60]采用酚醛树脂作为碳前驱体,乙醇作为造孔剂,在溶剂热过程中,通过精确的化学调节其相对含量,获得了含闭孔结构的硬碳。通过研究发现,乙醇的作用在于产生蒸气,在交联基质中形成闭孔结构。由于闭孔结构是由于石墨氮石墨层的无序堆叠而成,其中钠离子可以通过孔填充的方式存储到硬碳材料当中,因此可以显著增加其平台区域的容量。优化后的材料具有约 410 mA·h/g 的钠存储容量,与正极匹配时,电池的 ICE 高达 83%,基于负极的能量密度也达到了约 300 W·h/kg。超微孔被认为是获得高倍率容量和高 ICE 的关键,硬碳的超微孔(小于 0.5 nm)可以起到离子筛的作用,减少 Na^+ 的扩散,但允许

未溶剂化 Na^+ 进入孔内, 从而在不牺牲扩散动力学的情况下, 减少电解液与内孔之间的界面接触, 提高材料的 ICE。在碳材料中引入超微孔(孔径小于 0.7 nm)可以有效地改善钠离子电池的负极性能。然而, 由于超微孔碳的合成和均匀性调节的难度较大, 超微孔碳作为先进的钠离子电池负极及其储钠机理成为研究的难点。Yang 等^[62]提出了一种熔融扩散碳化的方法, 将碳内部的微孔(大于 1.0 nm)转变为超微孔(小于 0.5 nm)。实验结果表明, 该方法设计的硬碳负极在 30 mA/g 下比容量提高到 346 mA·h/g, 首周效率约为 80.6%, 1.0 V 以下的容量占比达到 90%。此外, 高负载电极($\sim 19 \text{ mg/cm}^2$)在低温下展现出良好电化学性能, 25 °C 时的面积比容量达 6.14 mA·h/cm², -20 °C 时的面积比容量为 5.32 mA·h/cm²。此外根据原位 X 射线衍射和非原位固态核磁共振结果表明, 所设计的超微孔提供了额外的 Na^+ 储存位, 从而显著提高了材料的容量。Yu 等^[61]通过热解处理和微波活化相结合的方法, 以甘蔗渣为原料合成了能够协同调控层间距和孔隙率的硬碳材料。具体而言, 微波活化会在硬碳中产生狭缝孔隙, 这些孔隙有利于 Na^+ 的吸附以增加斜坡容量; 热解处理会促进石墨化, 有益于 Na^+ 的嵌入从而增加平台容量。结合实验建立了孔隙率和斜坡容量之间的关系, 并证明了平台容量主要来源于嵌入层间的 Na^+ 。优化

层间距和孔隙率后的样品在 50 mA/g 的电流密度下, 可逆容量达到 323.6 mA·h/g, 循环 500 周后容量保持率仍然在 96.7% 以上。这项工作为理解 Na^+ 在硬碳中的存储机理以及通过合理调控硬碳材料的石墨化程度和孔隙率来提高斜坡/平台容量提供了一定见解。

2.2 缺陷工程-电子结构调控

硬碳有限的活性位点限制了 Na^+ 的吸附, 使其在实际应用中仍然达不到令人满意的容量和倍率性能。在硬碳中引入杂原子是一条有效解决该问题的策略。杂原子掺杂和结构缺陷同时存在, 在改善掺杂硬碳材料的电化学存储性能方面具有相似的效果。如图 6a 所示, 通过引入杂原子(N、O、P、S 等)和阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等)可以优化硬碳材料的层间距、表面润湿性、电子导电性等微观性质, 从而改善其储钠性能^[63-65]。针对杂原子能掺杂的研究也从最开始的掺杂性能逐渐向机理方向转变。如图 6b~图 6e 所示, 一般来说, 同一原子掺杂后会产生不同的掺杂构型, 而构型不同往往会造成性能的不同。因此, 目前关于杂原子掺杂的硬碳研究方向主要集中在杂原子掺杂种类、掺杂构型和掺杂量与性能的构效关系方面, 多重掺杂的改性机理仍不清楚。因此, 有必要在后续研究中对多杂原子掺杂进行更深入的研究。

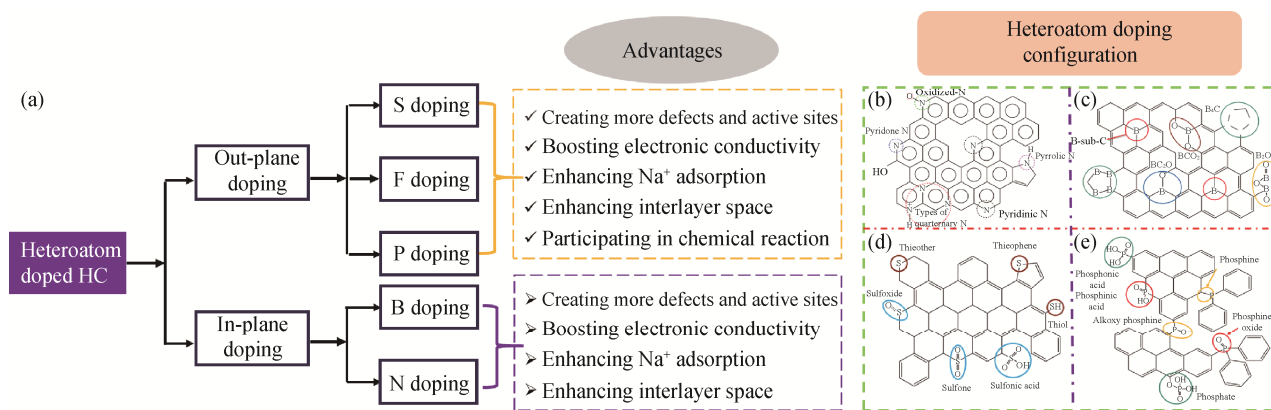


图 6 无金属掺杂电极材料设计指导(a); 不同原子掺杂后的可能掺杂构型^[1]: 氮原子(b); 硼原子(c); 硫原子(d); 磷原子(e)
Fig. 6 Design guideline for metal-free doped electrode materials of SIBs (a); possible doping configuration after different atoms doping^[1]: nitrogen atom (b); boron atom (c); sulfur atom (d); phosphorus atom (e)

2.2.1 单原子掺杂 对于碳材料中的杂原子掺杂而言, 氮原子和硼原子属于面内掺杂, 掺杂能创造更多的缺陷和活性位点、增强电子导电、增强 Na^+ 的吸附并能一定程度上拓宽石墨层间距。而硫、氟、磷掺杂属于面外掺杂, 除了上述优势外, 能更大程度上拓宽层间距。虽然传统的石墨不能提供足够的层间距(约 0.34 nm)来容纳更大的 Na^+ , 但实验结果

和理论计算都表明, 一旦层间距增加到 0.37 nm, 就可将 Na^+ 插入石墨层的能垒降低到可克服的水平。因此, 增加层间距是合理设计材料重要策略, 以此释放其 Na^+ 的储存能力。杂原子掺杂是一种扩大硬碳负极的层间距非常有效的方法。氮在众多杂原子中是研究最广泛的元素之一。扩大层间距和提高电导率是杂原子掺杂碳材料作为钠离子电池的负极得

到了广泛的研究主要原因。然而, 如何进一步扩大层间距, 揭示杂原子掺杂对碳纳米结构的影响, 以开发更高效的钠离子电池负极材料, 还有待进一步探索。

为了了解氮掺杂硬碳对钠离子电池性能的影响, Agrawal 等^[70]采用水热法合成了氮掺杂和未掺杂的微米级和纳米级碳球, 并研究了氮掺杂对碳球的尺寸效应。实验结果表明, 氮掺杂可以增加碳球的缺陷和孔隙率, 由此增加了活性储存位, 提高了碳球的电化学性能。通过提高电导率和控制体积膨胀, 进一步提高电化学性能。密度泛函理论研究表明, 与钠嵌入相关的体积膨胀降低, 由于氮掺杂的体积膨胀从 21.7% 降至 7.9%。此外, 氮掺杂后微米级和纳米级碳球的容量与未掺杂的相比分别提高了 38.6% 和 39.5%。在这 4 种硬碳负极中, 氮掺杂纳米碳球的性能最好, 首次可逆容量为 286 mA·h/g, 在 30 mA/g 的电流密度下循环 200 次, 容量保持 85%。由于掺氮硬碳样品表现出了高电导率、高缺陷、高孔隙率和较小的体积膨胀等优点, 使其成为优异的钠离子电池负极材料。Liu 等^[66]选择锌为催化剂, 不同的碳化温度($T=700$ 、 800 °C 和 900 °C)对石墨氮化碳进行退火处理, 成功地合成了一系列层间距在 0.45~0.51 nm 之间, 可调的富氮层间石墨(N-FLG)。更重要的是, N 掺杂量与富含氮层间石墨的层间距之间的相关性描述了吡咯 N 对石墨的层间距增大的影响, 这是因为吡咯 N 具有较强的静电斥力。因此, N-FLG-800 在层间距、氮构型和电子导电性方面实现了最佳性能。作为钠离子电池负极时, N-FLG-800 表现出优异的 Na^+ 储存性能, 具有超高倍率容量(电流密度为 40 A/g 时容量仍然保持在 56.6 mA·h/g)和优异的循环稳定性(0.5 A/g 的电流密度下循环 2000 周循环后容量仍然有 211.3 mA·h/g)。但是文章中基于 XPS 分析得到的吡咯氮含量仅为总氮含量的 29.16%, 与石墨氮的 27.90% 接近远并且小于吡啶氮的 42.93%。因此关于吡咯氮的讨论不能忽视吡啶氮和石墨氮对性能的影响, 分析结果也仍然存在一定的认知偏差。基于此, Feng 等利用含氮小分子先在室温生成离子液体, 而后高温下离子液体发生聚和反应生成了氮掺杂的碳材料^[67, 71]。通过控制小分子的含氮类型, 合成一系列不同氮构型占主导的碳材料并研究了其在储钠方面的差异。通过实验结果发现, 当吡咯氮占主导的碳材料作为钠离子电池负极材料时, 分别在 50 mA/g 和 2000 mA/g 的电流密度下容量可以达到 434.5 mA·h/g 和 146.7 mA·h/g。密

度泛函理论计算和电子轨道理论分别表明吡咯氮具有更合适的吸附能和更大的层间距, 二者协同使该材料获得优异的电化学性能。Li 等^[68]通过静电纺丝技术合成了具有特定“蜂窝煤球状”的磷功能化硬碳。当用作钠离子电池负极材料时, 其表现出 393.4 mA·h/g 的高可逆容量, 100 周循环后容量保持率仍然高达 98.2%。根据第一性原理计算, 获得的磷掺杂硬碳负极的超高容量是由于掺杂磷后通过在石墨层中形成 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{C}$ 键来增强 Na^+ 的吸附。此外, 计算结果表明 Fermi 能级附近电子密度的增加主要是由 O 原子而不是 P 原子引起的。Wu 等^[13]分别使用聚丙烯腈为碳源, H_3PO_4 为磷源通过静电纺丝后热处理工艺成功合成了具有大孔结构的磷掺杂硬碳纳米纤维。通过 X 射线光电子能谱分析表明, 掺杂的磷原子可以碳骨架中的原子结合, 并且大部分与碳原子连接形成 $\text{P}-\text{C}$ 键。经计算获得的 P 掺杂硬碳纳米纤维的大间距为 3.83 Å。当该样品用作钠离子电池负极时, 所制备的 P 掺杂硬碳纳米纤维分别可以在 50 mA/g 和 2 A/g 的电流密度下提供 288 mA·h/g 和 103 mA·h/g 的可逆容量。在 50 mA/g 下循环 200 次后, 容量保持率仍保持在 87.8%, 表现出良好的循环稳定性。总结来说, P 掺杂硬碳纳米纤维的这些优异电化学性能主要因于大孔结构、大层间距和形成 $\text{P}-\text{C}$ 键的协同作用。Wu 等^[69]报道了 1 种通过直接碳化高含钾的椰子内果皮的方法, 获得了一类低成本的天然掺钾碳材料。由于钾的含量极高(6654 mg/kg), 使获得的硬碳结构层间距更宽(0.4 nm)。由于电荷转移动力学和导电性能的改善, 钾掺杂的硬碳负极在钠离子电池中表现出良好的电化学性能, 初始可逆容量达到 314 mA·h/g, 200 周循环后容量为 289 mA·h/g, 并展现出良好的循环稳定性。此外, 这项工作从自然环境友好的角度出发, 为杂原子掺杂碳材料的设计开辟了新途径。事实证明, 将阳离子掺入硬碳可以有效地调节石墨层间距, 可以改进钠离子电池的性能。Yu 等^[32]通过以自然富集钙离子的罗望子果实作为前驱体, 提出了 1 种成本低宏量制备方法来制备钙离子掺入的硬碳材料。凭借一步热解的方法使罗望子果实中自吸收且分布良好的 Ca 离子成功掺杂, 并作为缓冲层扩大了硬碳材料的层间距。此外, 通过优化煅烧温度更大程度上保持原始的孔隙率。因此, 富含钙的硬碳材料表现出优化的循环性能, 在 50 mA/g 的电流密度下容量达到 326.7 mA·h/g, 经过 250 次循环后容量保持率仍为 89.40%, ICE 高达 70.39%。这项工作作为应用生

物质前体的超积累效应,生产具有离子自掺入和优化层间距掺杂的硬碳材料提供了见解,有望推动其在大规模、高性能钠离子电池中的应用。

2.2.2 多重杂原子掺杂 除了单原子掺杂策略外,不同功能的双杂原子掺杂是实现钠离子电池高电化学性能的新途径。双重杂原子掺杂的协同作用可以提高钠离子和电子在晶体结构中的本征转移特性,从而加速反应动力学获得理想的钠离子存储性能。人们已经研究了许多多重掺杂材料,包括碳纳米片^[72]、碳纳米纤维^[73]、碳球^[74]、纳米多孔碳^[75]碳多面体等^[76]。由于 S/N 共掺杂的协同效应,材料表现出比单掺杂材料更好的 Na^+ 存储容量。N 掺杂在碳表面可以诱导出更多的缺陷,而 S 掺杂增大了层间距并起到活性中心的作用,因此, S/N 共掺杂是一种潜在的同时发挥其优势的方法。Xu 等^[74]通过热解含有十二烷基苯磺酸(DBSA)的纤维素和聚苯胺(PANI)制备了 N/S 共掺杂碳微球(NSC-SP)。PANI 和 DBSA 的分解为最终产物提供了氮和硫元素。N、S 双掺杂不仅产生了更多的面内缺陷和扩展的碳层间,而且造成了碳微球的分层微米和纳米结构。与未掺杂样品相比, N/S 共掺杂样品具有更高的可逆容量和更好的倍率性能。为了研究杂原子引入石墨层后对动力学的影响, Yang 等^[72]用 $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ 混合气体处理富 N 碳纳米片,用混合气体均匀取代 N 制备富含硫元素的碳纳米片(S-N/C)。XPS 结果显示 S 原子成功地掺杂到富 N 的碳纳米片中,并主要取代吡咯 N 形成噻吩类结构,得到边缘弯曲状纳米片,该结构的 S-N/C 具有较大的比表面积、拓宽的层间距和丰富的孔道,这些特点都有利于 Na^+ 的扩散和储存。因此, S-N/C 在 10 A/g 的电流密度下可逆容量为 110 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 1 000 次循环后在 1 A/g 下的可逆容量为 211 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 没有明显的容量衰减。用 S 原子取代吡咯 N 可以形成致密的 C—S—C, 防止 C—S 键的断裂和复合,提高了结构稳定性和循环寿命。结合了 B 掺杂和 N 掺杂的优点, Wang 等^[77]采用将 $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 充分渗透到细菌纤维素薄膜中,然后在氩气气氛中碳化的方法设计了一种三维互连碳纳米纤维薄膜(BN-CNFS)。从实验表征数据可以得到,当 B/N 共掺杂后,材料的石墨层的平均层间距增大,结构变得更加无序。计算结果表明, B、N 共掺碳的理论硼含量上限可达 12%(摩尔分数),表明 B、N 共掺材料比单一杂原子材料更稳定、更容易制备。此外,共掺杂的 B、N 原子将形成一个整体吸附 Na^+ 的区域,提高了材料的 Na^+ 吸附能力。

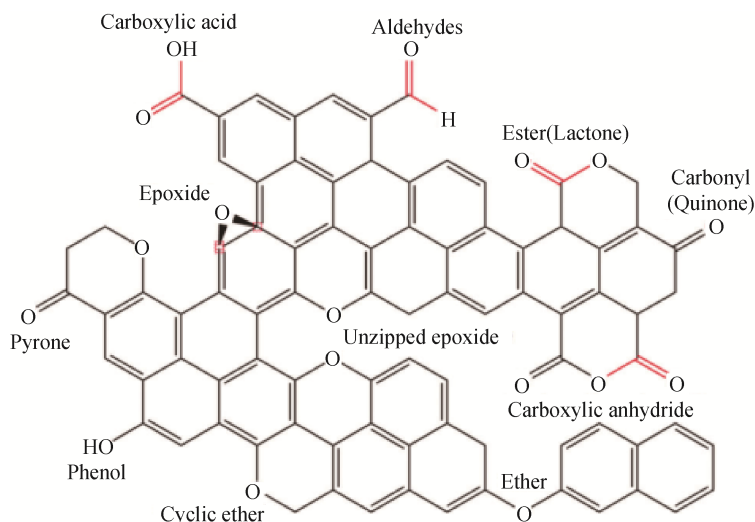
得益于上述优点,所制备的 BN-CNF 在钠离子存储方面表现出了优异的电化学性能, 100 mA/g 的电流密度下循环 120 周后容量为 581 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 在 10 A/g 的大电流密度下 1 000 次循环后,容量仍稳定在 277 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。An 等^[78]通过溶剂热的方法制备 F/N 共掺杂石墨烯纸(FNGP)作为钠离子电池负极材料。文章指出 F 和 N 共掺杂在石墨烯骨架中,可以增加结构缺陷和活性中心,同时增加了石墨层的层间距,提高了 Na^+ 的储存能力。此外,在溶剂热温度为 120 $^\circ\text{C}$ 时制备的 FNGP 中的半离子型 C—F 键显示出增强的导电性和促进电极中的电子传输。

简言之,非金属杂原子掺杂材料电化学性能的提高可以归因于以下几个因素: 1) 不同原子半径引起的缺陷增多、畸变和层间距增大; 2) 调整电子分布导致 Na^+ 吸附和电子电导增强; 3) 杂原子产生额外的活性中心和反应位点; 4) 杂原子之间的协同效应。双杂原子掺杂材料的性能已被证实优于单一掺杂材料,类似地,三重杂原子掺杂电极材料有望取得突破性进展。到目前为止,有关三重及以上掺杂的研究尚不充分,储钠机理也需要进一步的研究完善。

2.3 表面工程-物理化学性质调控

根据表面功能化对碳材料结构的影响,经分类总结后,将碳材料分为 3 大类: 杂原子掺杂、官能团嫁接和缺陷屏蔽。杂原子掺杂可以提高电化学反应活性,官能团的嫁接可以促进扩散控制体过程和表面限制电容过程。缺陷屏蔽可以在不牺牲可逆容量的情况下进一步提高效率和循环稳定性。

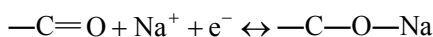
2.3.1 表面氧官能团功能化 氧官能团工程是调整碳基材料表面化学和电化学性质的一种动态策略。含氧基团是材料中最常见的基团(图 7),因为其既可以由碳前驱体、氧化环境引入,也可以与其他掺杂元素共存。因此,最近进行了大量的实验和计算研究,以阐明含氧官能团在 Na^+ 储存过程中的作用。Zhao 等^[79]在排除层间距变化、外在缺陷、其他杂原子(如 N、S)等干扰的情况下,系统地研究了有序介孔碳表面有机基团的种类和含量及其对 Na^+ 存储性能的影响,理论计算表明,与羧酸基团相比,醌和羧酸酐基团具有 2 个构型稳定、导电性好、钠吸附能力强的 C=O 键,对 Na^+ 的储能有很大贡献。非原位技术揭示了氧官能团的演化过程,表明即使在长循环后, Na^+ 与 C=O 仍有稳定的结合。优化后的氧官能团提高了 Na^+ 氧化还原反应动力学,提高了表面电容贡献,比原始有序介孔碳的容量提高了

图7 单掺杂碳中典型的氧位点和氧官能团^[1]Fig. 7 Typical oxygen species and oxygen-functionalized groups in single doped carbon^[1]

64.7%。Xia 等^[80]通过界面组装策略合成的具有集中超微孔(约 0.5 nm)和含羰基(C=O)/羟基(O—H)的硬碳纳米片,展现出高容量(318 mA·h/g, 0.02 A/g),优异的倍率性能(145 mA·h/g, 5.00 A/g),以及大约 95%的可逆容量(1.00 V 以下)。更重要的是,提出了一种有利于双电位平台快速电容式钠存储的新的电荷模型。简言之,Na⁺从石墨层的脱嵌表现为低电位平台区(0.01~0.10 V),有助于稳定的嵌入容量;Ghimbeu 等^[81]用浓硝酸对纤维素硬碳进行改性,使其表面基团含量增加 5 倍。采用程序升温脱附—质谱联用确定表面含氧官能团的性质和数量,然后进行氧化化学吸附,以活性表面积值表示碳边缺陷的数量。随着热解温度的升高,催化剂的氧基团数量和活性表面积减少,斜坡容量也逐渐降低。这些结果也揭示了这种材料的储存机制,斜坡区主要归因于 Na⁺与碳边缘缺陷的相互作用和在微孔中的吸附,而平台区主要归因于 Na⁺在类石墨纳米片层中的嵌入。同时,C=O 和 O—H 基团的表面脱钠过程对应于高电位平台区(0.40~0.70 V),有助于快速电容存储。Xie 等^[82]提出了一种简便的氧等离子体处理策略来修饰硬碳的表面以稳定固体电解质界面。通过这种方法,改性样品表现出良好的循环稳定性和显著提高的倍率性能,并且在 50 mA/g 的电流密度下,比容量从原始硬碳样品的 225 mA·h/g 显著提高到 325 mA·h/g。通过对结果分析得到,性能得到提升的原因在于电解质与表面氧官能团之间的相互作用稳定了固体电解质界面,减少了电解质的持续消耗。Sun 等^[83]通过实验和密度泛函理论相结合的研究,揭示了 ICE 与氧基团之间的相关性,由此得

出结论,氧基团的吸附能过负不利于脱钠过程,从而增加不可逆性的容量。因而,并不是所有的含氧官能团都能引起类似的电化学性能改善。Na⁺和氧基团之间合适的吸附能是有效的提升材料的储钠性能的影响因素之一。Sun 等^[84]利用 CO₂ 辅助球磨的方法将纤维素硬碳中氧的含量提高到 19.33%(摩尔分数),通过针对性的引入特定氧官能团(实现碳骨架中 20.12%羧基的精确掺杂)从而增强可逆的 Na⁺吸附过程。结合实验和理论计算得到,羧基不仅通过适当的静电相互作用作为 Na⁺电容吸附的活性中心,而且通过在预吸附 Na⁺的碳层之间诱导排斥力来逐渐扩大层间距,从而促进扩散控制的 Na⁺插入过程。为了阐明羧基官能团对协同促进扩散控制和表面电容过程的影响,使用不同含氧基团修饰的碳表面的经典团簇模型进行了密度泛函理论计算,计算了 Na 在这些碳表面上的吸附构型和吸附能量。计算结果表明,当 Na 在碳表面的吸附能低于 Na 结合能时,Na 原子倾向于以金属键结合,同时,过负的吸附能可能引起不可逆吸附从而导致不可逆容量。钠在未修饰石墨烯表面、羟基(—OH)和环氧基(C—O—C)上的吸附能均低于金属结合能,表明这 3 种模型都不能增强钠的吸附;同时,醌(C=O)基团的吸附能(−243 kJ/mol)高于上限,这需要较高的氧化还原电位进行脱附,因此被认为是不可逆吸附。相比之下,醚基(C—O—C)、羰基(C=O)或羧基(COOH)的吸附能介于低限和高限之间,对应于可逆吸附。尤其是羧基上的 Na 吸附能比醚基和羰基上的负值更大,说明羧基具有更强的 Na⁺捕获能力。具体地说,碳—含氧官能团与钠之间的氧化还原反

应可表示为:



关于含氧官能团对 Na^+ 储存的影响, 人们提出了不同的解释, 争议主要是不同的碳前体和处理程序, 以及各种含氧官能团的共存所导致。因此, 为了准确揭示含氧官能团在 Na^+ 储存过程中的作用, 对碳骨架中特定含氧官能团进行精确掺杂是非常必要的。

2.3.2 包覆/复合 硬碳材料存在 ICE 低和前驱体碳产率低的问题, 导致其成本高从而限制其商业化应用。提升其 ICE 的方法之一就是减少电极界面缺陷从而减少副反应和电解液的分解。电极和电解液之间的界面接触可以通过表面工程策略来调节, 如表面涂覆或将纳米结构材料与导电材料(特别是研究最多的碳质材料)相结合。常用改进策略有 Al_2O_3 ^[84]、 AlF_3 ^[85]、 SnO_2 ^[87]和 SnS—SnS_2 ^[88]等无机分子包覆和碳复合^[89]。Lin 等^[90]用 Al_2O_3 纳米团簇包覆使硬碳表面缺陷减少, 这是解决这些问题的一种有效而简单的方法。以三维多孔石墨烯块体(PGM)为模型材料, 在石墨烯缺陷上生长了约 1 nm 的 Al_2O_3 纳米团簇。实验结果表明, 包覆的 Al_2O_3 纳米团簇可以抑制电解质中盐的分解, 形成了薄而均匀的固体电解质界面。此外, Al_2O_3 纳米团簇还可以减少了 HF 对 SEI 的有害刻蚀, 提高其稳定性。因此, 引入 Al_2O_3 纳米团簇后, PGM 的 ICE、循环稳定性和倍率性能都有了很大的提高。与报道的大比表面积碳材料相比, 拥有更高的 ICE(70.2%)和容量保持率(0.5 A/g 循环 500 次后容量保持率为 82.9%)。Li 等^[91]以蔗糖为原料合成了单分散碳球, 并研究了碳化温度对其微观结构和电化学性能的影响。通过甲苯热解在 HCS 表面涂覆一层软碳, 使 HCS 的 ICE 提高到 83%。He 等^[92]开发了一种在独立硬碳电极上涂覆软碳涂层的策略, 这种涂层极大地阻碍了硬碳表面缺陷和含氧基团的形成。电化学结果表明, 涂有软碳的硬碳电极具有 94.1%的超高 ICE 和较长的循环性能(在 20 mA/g 电流密度下 100 次循环后容量保持率为 99%), 在钠离子电池实际应用中显示出很大的潜力。

碳复合纳米活性材料可以提供多方面的优点:

1) 纳米结构可以缩短离子扩散路径; 2) 电子导电碳层可以促进电子和离子对活性材料的传导和迁移; 3) 碳层可以减少电极和电解质之间的直接接触, 防止电极-电解质界面之间的副反应。这些优点将改善反应动力学, 从而影响 SEI 膜的形成, 提高

离子嵌入/脱出的可逆性。硬碳和软碳之间的协同作用导致了优异的性能, 这是因为软碳一方面可以堵塞硬碳中的一些开孔, 另一方面, 也可以减少硬碳的表面缺陷和比表面积, 从而抑制固体电解质界面的形成, 获得稳定的循环性能和高的可逆容量。

2.4 预钠化

预钠化是一种提高钠离子电池硬碳负极 ICE 的有效策略, 可以有效地解决 ICE 低以及循环稳定性差等问题, 然而电化学和化学预钠化法工艺较为繁琐且耗时长, 而且无法抑制电解液在碳表面的分解副反应, 不利于提升 Na^+ 电池的长循环稳定性, 因此提供简单有效的预钠化策略是研究的重点之一。Zheng 等^[93]选择了具有高倍率、低首效的还原氧化石墨烯(rGO)作为模型碳材料, 萘钠(Na-Nt)作为预钠化剂, 在 10 s 以内实现了 rGO 的快速预钠化, 使 ICE 从 78.0%提升至 96.8%。在预钠化过程中形成了稳定的人工 SEI, 从而有效避免了电解液的持续分解和 Na^+ 不可逆消耗。经过预钠化后的 rGO 作为钠离子电池负极材料时展现出了优异的储钠容量(5 A/g 的大电流下比容量达到约 200 mA·h/g)和循环稳定性(0.5 A/g 电流密度下 1 000 次循环后容量保持率达 68.4%)。这对硬碳材料的预钠化有重要的指导意义。

3 展望

硬碳材料功能化设计一直是研究的重点, 针对不同 Na^+ 存储形式可以细化为: 1) 扩大石墨的层间距以允许大半径的 Na^+ 插入; 2) 优化孔网络以便于 Na^+ 的运输或储存; 3) 将杂原子或缺陷引入碳晶格以诱导电容吸附或反应; 4) 构建良好的 3D 缩短离子/电子传输长度的碳形态或骨架; 5) 表面工程优化其物理化学性质; 6) 通过预钠化提高材料的 ICE, 减少首周容量损失。可以采用以下的功能化设计来有效的提升材料的电化学性能: 1) 通过杂原子掺杂和高升温速率等方法来扩宽层间距, 提升硬碳材料的平台容量; 2) 采用 S、P、B、N、F 掺杂或共掺杂碳以及本体五元环、七元环等本征缺陷来有效提升材料的电容吸附或反应, 提升硬碳材料的斜坡容量及倍率性能; 3) 通过设计材料的微观结构(如 3D 碳纳米片和碳球)、构建合适的孔结构(闭孔、超微孔和隧道型大孔结构)以及表面氧功能团化来提升 Na^+ 的运输或储存, 以此提高硬碳材料的容量及倍率性能; 4) 采用低升温速率、包覆和预钠化等手段来减少缺陷提高材料首效。然而, 这些多尺度结构通

常在碳材料中呈现出高度依赖和相互作用的关系,并共同影响钠的储存行为。结合各种手段的优势,通过合理组合,开发多尺度结构的硬碳负极,对实现 Na^+ 的高性能存储方面仍有很大的提升空间。

对于硬碳材料功能化设计势必也会对电解液造成一定的影响。电池在放电过程中负极表面形成的固体电解质界面(SEI)对金属离子在界面上的传输、稳定电极的完整性起着重要作用,影响最终的电池性能^[94–98]。SEI 形成机制中涉及到复杂的化学或电化学反应,目前大量研究致力于了解 SEI 的形成、组分、结构和演变过程^[99]。研究表明,SEI 的形成受到离子在电解液中的溶剂化配位行为以及电极表面的特性吸附共同影响。特异性吸附控制了界面的初始结构与化学成分。且特异性吸附行为与电极/电解质间相互作用密切相关。因此,研究 SEI 形成机制时应考虑电极结构对其的影响。尽管电解质的性质很大程度上决定了 SEI 的形成与组分,但电极作为 SEI 的生长载体,不可避免地 SEI 的组分分布和结构产生影响。例如,电极材料的微观结构(如缺陷和孔结构)会对电解液组分的分解以及离子的脱溶剂化等行为产生影响。目前大部分研究集中在调控电解质成分(如溶剂、盐和添加剂)以获得稳定的 SEI 结构,电极结构的影响大多被忽略。总结并强调电极对 SEI 的影响对进一步了解界面化学至关重要。Li 等^[100]强调了电极对 SEI 的关键影响和电解质还原的关键催化作用。探索总结出含氧基团和杂原子掺杂缺陷等缺陷构型是促进电解质催化还原的直接因素。而孔结构作为间接影响因素,可以通过控制初始吸附行为和离子脱溶剂化来调节 SEI 的性能。这些不同的因素决定了 SEI 物理化学性质。另外,电极材料的结构工程和表面重构可以有效地控制电解液还原的催化效应。为了更好地建立稳定合理的 SEI,提出了未来可深入开展研究的方向:

1) 由于电极材料受多种复杂因素共同影响,需要通过单一因素的精确调控,了解单一因素对催化电解液还原的影响;2) 设计合理的电极,从而控制催化电解质还原路径,形成理想的 SEI 结构;3) 揭示电极结构/组成与催化电解液还原和 SEI 形成的具体关系及内在原因;4) 提出合理、准确的测量标准或参数来表示电解质还原的催化效果,并且通过合理的测试手段与先进表征技术研究电极与界面分解反应的关系;5) 通过控制电极的结构和组成,实现对目标电解液组分的选择性催化还原,实现 SEI 的人工调控。可以考虑通过先进的表征技术、理论计算和

数学模拟等手段的结合,来定量研究电极结构、组成和界面性质之间的关系;6) 了解电解液的催化还原过程中可能伴随的产气和安全性问题,在此基础上,启发催化电解液还原的调控措施,以利于构建稳定的界面性质,提高电池的热稳定性。该工作对研究电极对电解液的催化作用提供了很好的指导作用。

目前为止,研究人员只对少数几种掺杂元素进行了仔细的研究,仍有许多掺杂元素值得在钠离子电池中进一步探索。目前对电化学过程中杂原子掺杂的了解还不够充分。需要进行原位表征,以观察电荷储存过程中掺杂碳的表面和微晶结构的变化。此外,杂原子可以为 Na^+ 的存储引入额外的活性位点,因此实现高含量的杂原子掺杂就变得尤为重要。硬碳表面官能化导致物理和化学性质的改变直接增加了表面限制的电容反应,而由表面官能化引起的反应活性的提高和微观结构的变化也会促进扩散控制的体相过程。功能基团的掺杂通常在相对较高的温度下进行热处理,因此单独研究表面化学或体相结构对碳的 Na^+ 存储的影响仍然是一个相当大的挑战。协调优化碳的表面功能化和微观结构,以改善碳的表面和体电荷存储过程。表面缺陷(内部缺陷和外部缺陷)为电荷储存提供了活性中心,并引起不可逆反应,因此如何在牺牲缺陷带来的额外电荷储存能力的前提下使副反应最小化是一个关键问题。关于缺陷引起副反应的研究很少,导致严重电解质反应的具体缺陷类型仍不清楚。因此,应重视缺陷引起的副反应的表征和分析和保护缺陷是一种可行的方法,可以在不降低总体容量的情况下将副反应降至最低。采用功能化设计的思路可以为未来钠离子电池硬碳负极的商业化应用提供强有力的理论基础和技术支撑,并可以明显的推动其工业化进程。

参考文献:

- [1] FENG X, BAI Y, LIU M, et al. Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 2036–2089.
- [2] ZHANG K, WU F, WANG X, et al. An ion-dipole-reinforced polyether electrolyte with ion-solvation cages enabling high-voltage-tolerant and ion-conductive solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Func Mater*, 2022, 32(7): 2107764.
- [3] WANG Z, FENG X, BAI Y, et al. Probing the energy storage mechanism of quasi-metallic Na in hard carbon for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(11): 2003854.
- [4] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉, 等. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 256–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui, et al. *J Chin*

- Ceram Soc, 2021, 49(2): 256–271.
- [5] WANG L, LU Y, LIU J, et al. A superior low-cost cathode for a Na-ion battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125(7): 2018–2021.
 - [6] SONG J, WANG L, LU Y, et al. Removal of interstitial H₂O in hexacyanomellates for a superior cathode of a sodium-ion battery[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(7): 2658–2664.
 - [7] 潘都, 戚兴国, 刘丽露, 等. 钠离子电池正负极材料研究新进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(4): 479–498.
PAN Du, QI Xingguo, LIU Lilu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(4): 479–498.
 - [8] ZHU H, JIA Z, CHEN Y, et al. Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(7): 3093–3100.
 - [9] HOU H, JING M, YANG Y, et al. Antimony nanoparticles anchored on interconnected carbon nanofibers networks as advanced anode material for sodium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 284(15): 227–235.
 - [10] ZHANG C, WANG X, LIANG Q, et al. Amorphous phosphorus/nitrogen-doped graphene paper for ultrastable sodium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(3): 2054–2060.
 - [11] RUBIO S, MAÇA R R, ARAGÓN M J, et al. Superior electrochemical performance of TiO₂ sodium-ion battery anodes in diglyme-based electrolyte solution[J]. *J Power Sources*, 2019, 432(31): 82–91.
 - [12] NI Q, DONG R, BAI Y, et al. Superior sodium-storage behavior of flexible anatase TiO₂ promoted by oxygen vacancies[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25(1): 903–911.
 - [13] WU F, DONG R, BAI Y, et al. 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.
 - [14] XIAO L, LU H, FANG Y, et al. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(20): 1703238.
 - [15] LIU M, WU F, BAI Y, et al. Boosting sodium storage performance of hard carbon anodes by pore architecture engineering[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(40): 47671–47683.
 - [16] LI Y, QIAN J, ZHANG M, et al. Co-construction of sulfur vacancies and heterojunctions in tungsten disulfide to induce fast electronic/ionic diffusion kinetics for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(47): 2005802.
 - [17] LI Y, XU Y, WANG Z, et al. Stable carbon–selenium bonds for enhanced performance in tremella-like 2D chalcogenide battery anode[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(23): 1800927.
 - [18] KASKHEDIKAR N A, MAIER J. Lithium storage in carbon nanostructures[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(25/26): 2664–2680.
 - [19] DOU X, HASA I, SAUREL D, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry[J]. *Mater Today*, 2019, 23: 87–104.
 - [20] SHINN J H. From coal to single-stage and 2-stage products—a reactive model of coal structure[J]. *Fuel*, 1984, 63(9): 1187–1196.
 - [21] FRANKLIN R E. Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbons[J]. *Proc R Soc A*, 1951, 209(1097): 196–218.
 - [22] BAN L L, CRAWFORD D, MARSH H. Lattice-resolution electron microscopy in structural studies of non-graphitizing carbons from polyvinylidene chloride (PVDC)[J]. *J Appl Crystallography*, 1975, 8(4): 415–420.
 - [23] TOWNSEND S J, LENOSKY T J, MULLER D A, et al. Negatively curved graphitic sheet model of amorphous carbon[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(6): 921–924.
 - [24] HARRIS P J F, TSANG S C. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons[J]. *Philos Mag A*, 1997, 76 (3): 667–677.
 - [25] TERZYK A P, FURMANIAK S, HARRIS P J, et al. How realistic is the pore size distribution calculated from adsorption isotherms if activated carbon is composed of fullerene-like fragments?[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9(44): 5919–5927.
 - [26] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1271–1273.
 - [27] NI J, HUANG Y, GAO L. A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application[J]. *J Power Sources*, 2013, 223(1): 306–311.
 - [28] PIOTROWSKA A, KIERZEK K, RUTKOWSKI P, et al. Properties and lithium insertion behavior of hard carbons produced by pyrolysis of various polymers at 1 000 °C[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2013, 102(3): 1–6.
 - [29] JIAN Z, BOMMIER C, LUO L, et al. Insights on the mechanism of na-ion storage in soft carbon anode[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(5): 2314–2320.
 - [30] QI Y, LU Y, LIU L, et al. Retarding graphitization of soft carbon precursor: From fusion-state to solid-state carbonization[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 26(4): 577–584.
 - [31] MIURA K, NAKAGAWA H, HASHIMOTO K. Examination of the oxidative stabilization reaction of the pitch-based carbon fiber through continuous measurement of oxygen chemisorption and gas formation rate[J]. *Carbon*, 1995, 33(3): 275–282.
 - [32] YU K, ZHAO H, WANG X, et al. Hyperaccumulation route to Ca-rich hard carbon materials with cation self-incorporation and interlayer spacing optimization for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(9): 10544–10553.
 - [33] WU F, ZHANG M, BAI Y, et al. 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.
 - [34] BAI P, HE Y, ZOU X, et al. Elucidation of the sodium-storage mechanism in hard carbons[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(15): 1703217.
 - [35] CAO Y, XIAO L, SUSHKO M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3783–3787.
 - [36] BOMMIER C, SURTA T W, DOLGOS M, et al. New mechanistic insights on na-ion storage in nongraphitizable carbon[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(9): 5888–5892.
 - [37] ANJI REDDY M, HELEN M, GRO A, et al. Insight into sodium insertion and the storage mechanism in hard carbon[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(12): 2851–2857.
 - [38] ZHANG B, GHIMBEU C M, LABERTY C, et al. Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(1): 1501588.
 - [39] KOMABA S, MURATA W, ISHIKAWA T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries[J]. *Adv Func Mater*, 2011, 21(20): 3859–3867.
 - [40] DING J, WANG H, LI Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes[J].

- ACS Nano, 2013, 7(12): 11004–11015.
- [41] WANG S, XIA L, YU L, et al. Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films: Integrated electrodes for sodium-ion batteries with ultralong cycle life and superior rate capability[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(7): 1502217.
- [42] ZHANG X, DONG X, QIU X, et al. Extended low-voltage plateau capacity of hard carbon spheres anode for sodium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2020, 476(11): 228550.
- [43] LUO W, WANG B, HERON C G, et al. Pyrolysis of cellulose under ammonia leads to nitrogen-doped nanoporous carbon generated through methane formation[J]. *Nano Lett*, 2014, 14(4): 2225–2229.
- [44] ZHENG Y, WANG Y, LU Y, et al. A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode[J]. *Nano Energy*, 2017, 39(9): 489–498.
- [45] QIU S, XIAO L, SUSHKO M L, et al. Manipulating adsorption–insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(17): 1700403.
- [46] ZHENG Y, LU Y, QI X, et al. Superior electrochemical performance of sodium-ion full-cell using poplar wood derived hard carbon anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 18(3): 269–279.
- [47] QI Y, LU Y, DING F, et al. Slope-dominated carbon anode with high specific capacity and superior rate capability for high safety Na-Ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(13): 4361–4365.
- [48] JIN Q, WANG K, LI W, et al. Designing a slope-dominated hybrid nanostructure hard carbon anode for high-safety and high-capacity Na-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(43): 22613–22619.
- [49] XIAO L, CAO Y, HENDERSON W A, et al. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 19(1): 279–288.
- [50] YUAN G, LIU D, FENG X, et al. 3D carbon networks: Design and applications in sodium ion batteries[J]. *Chempluschem*, 2021, 86(8): 1135–1161.
- [51] HOU H, BANKS C E, JING M, et al. Carbon quantum dots and their derivative 3D porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(47): 7861–7866.
- [52] FU L, TANG K, SONG K, et al. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1384–1389.
- [53] WANG Z, WANG X, BAI Y, et al. Developing an interpenetrated porous and ultrasuperior hard-carbon anode *via* a promising molten-salt evaporation method[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(2): 2481–2489.
- [54] ZHOU X, ZHU X, LIU X, et al. Ultralong cycle life sodium-ion battery anodes using a graphene-templated carbon hybrid[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(39): 22426–22431.
- [55] LU P, SUN Y, XIANG H, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(8): 1702434.
- [56] TANG K, FU L, WHITE R J, et al. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(7): 873–877.
- [57] LUO J M, SUN Y G, GUO S J, et al. Hollow carbon nanospheres: syntheses and applications for post lithium-ion batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2020, 4(8): 2283–2306.
- [58] NI D, SUN W, WANG Z, et al. Heteroatom-doped mesoporous hollow carbon spheres for fast sodium storage with an ultralong cycle life[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(19): 1900036.
- [59] YUE L, XU W, LI K, et al. 3D nitrogen and sulfur equilibrium co-doping hollow carbon nanosheets as Na-ion battery anode with ultralong cycle life and superior rate capability[J]. *Appl Surface Sci*, 2021, 546: 149168.
- [60] MENG Q, LU Y, DING F, et al. Tuning the closed pore structure of hard carbons with the highest Na storage capacity[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(11): 2608–2612.
- [61] YU K, WANG X, YANG H, et al. Insight to defects regulation on sugarcane waste-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2021, 55(7): 499–508.
- [62] YANG J, WANG X, DAI W, et al. From micropores to ultramicropores inside hard carbon: toward enhanced capacity in room-/low-temperature sodium-ion storage[J]. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 1–14.
- [63] WANG Y, NIU P, LI J, et al. Recent progress of phosphorus composite anodes for sodium/potassium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 34: 436–460.
- [64] LI L, ZHENG Y, ZHANG S, et al. Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2310–2340.
- [65] MUÑOZ-MÁRQUEZ M Á, SAUREL D, GÓMEZ-CÁMER J L, et al. Na-ion batteries for large scale applications: a review on anode materials and solid electrolyte interphase formation[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(20): 1700463.
- [66] LIU J, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-derived N-rich graphene with tuneable interlayer distance as a high-rate anode for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(24): 1901261.
- [67] FENG X, BAI Y, ZHENG L, et al. Effect of different nitrogen configurations on sodium storage properties of carbon anodes for sodium ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(47): 56285–56295.
- [68] LI Y, YUAN Y, BAI Y, et al. Insights into the Na⁺ storage mechanism of phosphorus-functionalized hard carbon as ultrahigh capacity anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1702781.
- [69] WU F, LIU L, YUAN Y, et al. Expanding interlayer spacing of hard carbon by natural K⁺ doping to boost Na-ion storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(32): 27030–27038.
- [70] AGRAWAL A, JANAKIRAMAN S, BISWAS K, et al. Understanding the improved electrochemical performance of nitrogen-doped hard carbons as an anode for sodium ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 317(9): 164–172.
- [71] JIN H, FENG X, LI J, et al. Heteroatom-doped porous carbon materials with unprecedented high volumetric capacitive performance [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(8): 2397–2401.
- [72] YANG J, ZHOU X, WU D, et al. S-doped N-rich carbon nanosheets with expanded interlayer distance as anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(6): 1604108.
- [73] CHEN C, LI G, ZHU J, et al. *In-situ* formation of tin-antimony sulfide in nitrogen-sulfur Co-doped carbon nanofibers as high performance anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 120(8): 380–391.
- [74] XU D, CHEN C, XIE J, et al. A hierarchical N/S-codoped carbon anode fabricated facilely from cellulose/polyaniline microspheres for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(6): 1501929.

- [75] NIU J, LIANG J, SHAO R, et al. Tremella-like N, O-codoped hierarchically porous carbon nanosheets as high-performance anode materials for high energy and ultrafast Na-ion capacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 41(11): 285–292.
- [76] HAN F, LV T, SUN B, et al. In situ formation of ultrafine CoS₂ nanoparticles uniformly encapsulated in N/S-doped carbon polyhedron for advanced sodium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(49): 30699–30706.
- [77] WANG M, YANG Y, YANG Z, et al. Sodium-ion batteries: improving the rate capability of 3D interconnected carbon nanofibers thin film by boron, nitrogen dual-doping[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(4): 1600468.
- [78] AN H, LI Y, GAO Y, et al. Free-standing fluorine and nitrogen co-doped graphene paper as a high-performance electrode for flexible sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 116(5): 338–346.
- [79] ZHAO H, YE J, SONG W, et al. Insights into the surface oxygen functional group-driven fast and stable sodium adsorption on carbon[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(6): 6991–7000.
- [80] XIA J L, YAN D, GUO L P, et al. 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.
- [81] MATEI GHIMBEU C, GÓRKA J, SIMONE V, et al. Insights on the Na⁺ ion storage mechanism in hard carbon: Discrimination between the porosity, surface functional groups and defects[J]. *Nano Energy*, 2018, 44(2): 327–335.
- [82] XIE H, WU Z, WANG Z, et al. Solid electrolyte interface stabilization via surface oxygen species functionalization in hard carbon for superior performance sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(7): 3606–3612.
- [83] SUN D, LUO B, WANG H, 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(10): 103937.
- [84] SUN F, WANG H, QU Z, et al. Carboxyl-dominant oxygen rich carbon for improved sodium ion storage: Synergistic enhancement of adsorption and intercalation mechanisms[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 11(1): 2002981.
- [85] LU H, CHEN X, JIA Y, et al. Engineering Al₂O₃ atomic layer deposition: Enhanced hard carbon-electrolyte interface towards practical sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 64(10): 103903.
- [86] LUO K, WANG D, CHEN D, et al. Solid electrolyte interphase composition regulation via coating AlF₃ for a high-performance hard carbon anode in sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(8): 8242–8251.
- [87] LI D, ZHANG J, AHMED S M, et al. Amorphous carbon coated SnO₂ nanosheets on hard carbon hollow spheres to boost potassium storage with high surface capacitive contributions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 574(8): 174–181.
- [88] ZHANG S W, LV W, QIU D, et al. An ion-conducting SnS–SnS₂ hybrid coating for commercial activated carbons enabling their use as high performance anodes for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(17): 10761–10768.
- [89] XIE F, XU Z, JENSEN A C S, et al. Hard–soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance[J]. *Adv Func Mater*, 2019, 29(24): 1901072.
- [90] LIN Q, ZHANG J, KONG D, et al. Deactivating defects in graphenes with Al₂O₃ nanoclusters to produce long-life and high-rate sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(1): 1803078.
- [91] LI Y, XU S, WU X, et al. Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 71–77.
- [92] HE X X, ZHAO J H, LAI W H, et al. Soft-carbon-coated, free-standing, low-defect, hard-carbon anode to achieve a 94% initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(37): 44358–44368.
- [93] ZHENG G, LIN Q, MA J, et al. Ultrafast presodiation of graphene anodes for high-efficiency and high-rate sodium-ion storage[J]. *InfoMat*, 2021, 12(1): 1445–1454.
- [94] LI Y, NI Q, ZHANG M, et al. Co-construction of sulfur vacancies and heterojunctions in tungsten disulfide to induce fast electronic/ionic diffusion kinetics for sodium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(47): 2005802.
- [95] WANG Z, YANG H, LIU Y, et al. Analysis of the stable interphase responsible for the excellent electrochemical performance of graphite electrodes in sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2020, 16(51): 2003268.
- [96] NATALIA V, SEUNG T. Recent advances in electrode materials with anion redox chemistry for sodium-ion batteries[J]. *Energy Mater Adv*, 2021, 2021(1): 9819521.
- [97] ZHU N, ZHANG K, WU F, et al. Ionic liquid-based electrolytes for aluminum/magnesium/sodium-ion batteries[J]. *Energy Mater Adv*, 2021, 2021(1): 9204217.
- [98] ZHANG R, RAVEENDRAN V, HE Y, et al. A porous nanoflake-assembled flower-like Ni₅P₄ anode for high performance sodium-ion batteries[J]. *Energy Mater Adv*, 2021, 2021(1): 2124862.
- [99] DONG R, ZHENG L, BAI Y, et al. Elucidating the mechanism of fast Na storage kinetics in ether electrolytes for hard carbon anodes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(36): 2008810.
- [100] LI Y, LIU M, FENG X, et al. How can the electrode influence the formation of the solid electrolyte interface?[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(9): 3307–3320.