

钠离子电池硬碳负极材料的储钠机制及性能优化策略综述

张贺然, 何明益, 刘少敏*

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年9月30日; 录用日期: 2025年10月22日; 发布日期: 2025年10月31日

摘要

本文关注钠离子电池硬碳负极材料的技术瓶颈与突破。指出硬碳材料依靠多级孔道结构与低电位平台有着较高的储钠容量, 却存在储钠机理上“插层-孔隙填充”与“吸附-插层复合”学术争议。而针对容量衰减与倍率性能不足问题提出的优化策略, 突出依靠纳米形貌调控来提升离子传输效果, 杂原子掺杂技术被用来制造活性储钠位置, 开发闭孔结构定向设计以加强首效稳定性。该文通过机制剖析与方法论改进, 给予高性能储能材料研发以理论支撑和实际参照作用。

关键词

钠离子电池, 硬碳, 负极, 储钠机制, 优化

A Review of Sodium Storage Mechanisms and Performance Optimization Strategies for Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries

Heran Zhang, Mingyi He, Shaomin Liu*

School of Earth and Environmental Sciences, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: September 30, 2025; accepted: October 22, 2025; published: October 31, 2025

Abstract

This paper focuses on the technological bottlenecks and breakthroughs of hard carbon anode materials

*通讯作者。

文章引用: 张贺然, 何明益, 刘少敏. 钠离子电池硬碳负极材料的储钠机制及性能优化策略综述[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(4): 493-505. DOI: 10.12677/amc.2025.134050

for sodium-ion batteries. It points out that hard carbon materials, due to their multi-level pore structure and low-potential platform, have high sodium storage capacity, but there is academic controversy regarding the sodium storage mechanism: “intercalation-pore filling” versus “adsorption-intercalation composite”. Optimization strategies proposed to address capacity fading and insufficient rate performance emphasize nanomorphology manipulation to enhance ion transport, heteroatom doping techniques to create active sodium storage sites, and the development of closed-pore structure design to enhance initial efficiency stability. Through mechanism analysis and methodological improvements, this paper provides theoretical support and practical reference for the development of high-performance energy storage materials.

Keywords

Sodium-Ion Battery, Hard Carbon, Anode, Sodium Storage Mechanism, Optimization

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球气候危机资源枯竭之际，风能、太阳能等可再生能源的时空不均限制了利用，规模化储能技术成破局的关键所在。新能源汽车和便携设备更推动着移动储能的需求，大规模储能电站和移动式储能技术突破被推动[1]。锂离子电池主导市场，但锂资源储量少且分布不均的问题制约锂离子电池长期发展，多元储能技术需求日益迫切。

钠离子电池(SIB)凭资源优势初露锋芒。钠的储量是 2.74%，比锂的 0.0065%大很多，而且分布很均匀，提取成本较低，原料供应压力减小。跟锂电池相比，SIB 正极所用的是铜基材料，其成本比磷酸铁锂少大概 60%；而且正负极的收集都用到铝箔取代铜箔，这样又减少了不少的材料开支。安全上来说，在做短路、针刺这类检测的时候也较为稳固，并且能做到 0 V 的运输，这样大大削减了存库方面的危险情况[2]。另外一点是由于钠离子所形成的溶剂化结构要比锂离子的要小些，使得电解质液体的电导性能更高，从而使得电池具备非常好的快充能力和对低温天气的适应性。

当下硬碳材料钠离子储存能力不佳、高倍率充放电表现差强人意、第一次充放电效率不高这类问题屡见不鲜。研究显示，它的储钠特性同前驱体原有结构，热处理初始碳层有序化水平紧密关联起来。通过改善碳源选取策略、调节微纳米结构等方法，可以达到改善材料性能的目的。这样的针对性改变为克服硬碳材料性能瓶颈、促使钠离子电池走向实用化给予了关键性技术路线。

2. 钠离子电池的工作原理

SIB 的主要构造是正极材料、负极材料、隔膜组成以及电解质系统这四大要素[3]。正极的储钠介质包含层状金属氧化物、聚阴离子骨架材料、普鲁士蓝类似物、转化型化合物及有机储钠体系；而负极主要使用嵌入型、合金型、转化型以及有机储钠材料。传统的电极采用了膜电极结构，将功能组分按照比例混合成浆料，然后涂覆在铜/铝集流体上形成。隔膜起到离子通道和电子绝缘层的作用，一般选用玻璃纤维隔膜。电解液主要是由 Na^+ 载体盐溶解于碳酸酯类(PC)或者醚类(DME)有机溶剂来构成，其功能为钠离子迁移和电荷传输。图 1 给出了 SIB 的基本工作原理。

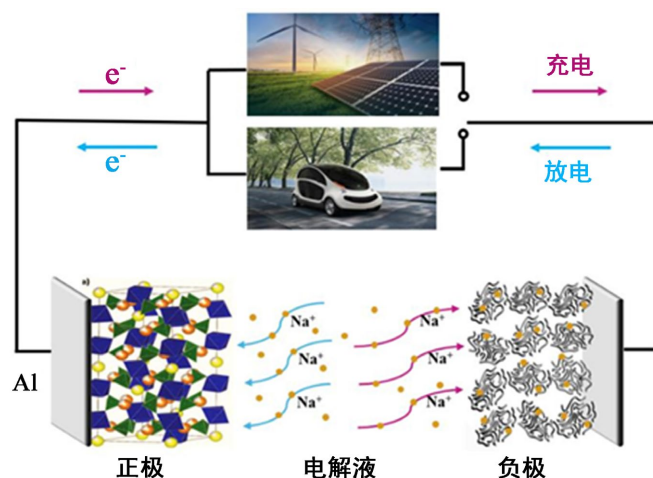


Figure 1. Basic working principle diagram of SIB [4]

图 1. SIB 基本工作原理图[4]

如图 1 所示, SIB 通过电化学吸脱附来实现储能: 充电时, 外电路的电子由正极向负极流动, 此时正极钠离子脱嵌并随电解液流向负极, 放电则相反。正极是高电位嵌钠端, 负极是低电位储钠端, 这个过程依赖于活性材料与电解液的界面反应, 再结合集流体的导电网络实现电荷的平衡, 完成钠离子在正负极间的可逆转移。

3. 钠离子电池负极材料

负极材料属于 SIB 的关键部分, 它对 SIB 的能量密度、循环稳定性和倍率性能等主要指标有着决定意义。理想的负极需要在可逆容量、循环稳定性、电导率、安全性、原材料成本和生产技术等方面与正极材料配合。但更重要的是, 在确保安全的前提下, 其氧化还原电位很低。这种电位特性可以和负极电位相互作用, 提高全电池的能量密度, 进而实现高比能储能需求。

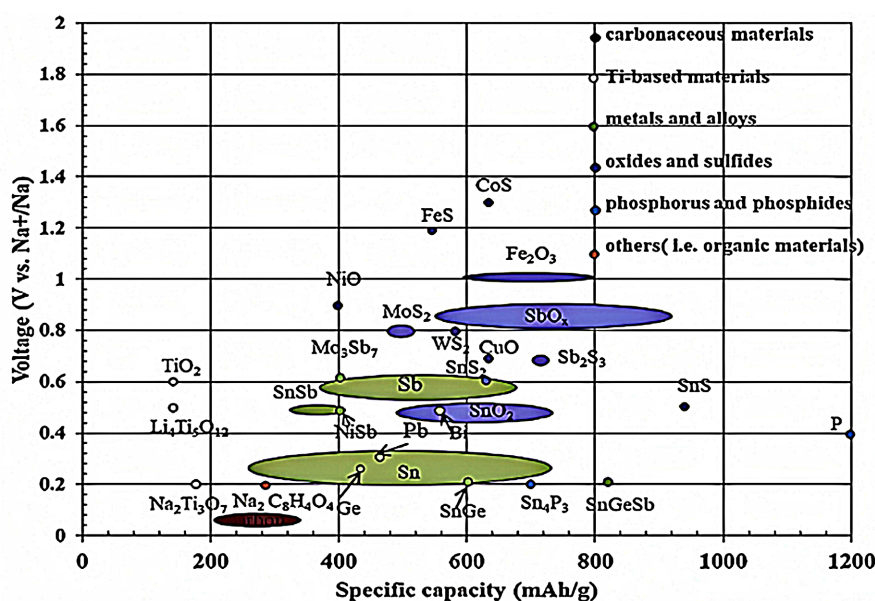


Figure 2. Average voltage and specific capacity diagram of different SIB anode materials [5]

图 2. 不同 SIB 负极材料平均电压与比容量图[5]

SIB 的负极材料有很多种类,如图 2 所示,各种类型的材料都有各自的电压和比容量。按照储钠机理, SIB 负极材料可以分为四类:嵌入类、合金类、转化类以及有机物。嵌入型负极材料依靠钠离子在层状结构的可逆嵌入/脱出实现储能,依照元素组成又可被归类为碳基氧化物和钛基氧化物两类[6] [7]。

3.1. 碳基 SIB 负极材料

碳基负极材料按晶相结构分为石墨化和非石墨化。石墨化碳包括石墨、膨胀石墨、石墨烯、碳纳米管,石墨是由石墨烯层堆叠而成,天然层间距 3.35 Å,是锂离子电池已经实现商业化成熟的负极材料(理论比容量 372 mAh/g),但由于钠离子半径较大(1.06 Å vs Li⁺ 0.76 Å) [8],其储钠容量仅为 35 mAh/g。膨胀石墨层间距扩大提高钠离子脱嵌能力,石墨烯与碳纳米管虽然导电性优异,但成本过高无法商业化。非石墨碳主要由无序的类石墨微晶构成,分为软碳和硬碳,前者来自碳氢化合物、沥青等热塑性材料[9],石墨化程度高导致高电导率,层间距小限制了储能能力;后者从聚合物、生物质等前体制得[10] [11],层间距大,多的储钠位置实现较大容量,但倍率与循环性能需要改善。利用熔融盐模板法制备软碳纳米片(厚度 < 20 nm) [12],可使储钠量达 279 mAh/g,明显好于直接碳化产物约 175 mAh/g。

3.2. 钛基 SIB 负极材料

钛基化合物因资源丰富、结构稳定,成本低是钠电负极的研究热点,含 TiO₂、Li₄Ti₅O₁₂ 以及 Na_xTi_yO_z 三种[13]。TiO₂ 含锐钛矿等四种晶型,利用 Ti⁴⁺/Ti³⁺氧化还原来储存能量,理论比容量达 335 mAh/g,该类材料的氧化还原电位大多在 0.5~1.0 V,安全性比较高,但是由于宽带隙(~3.2 eV),导致电导率较低,钠离子的扩散速度较慢[14]。为了改善其性能,经常用到纳米结构设计、表面包覆、杂原子掺杂和氧空位调控等手段。像在碳包覆的青铜相 TiO₂ 纳米带里添加氧空位[15],这使得层间距增大了,Na⁺插入的势垒变小,0.5 C 时的比容量由原来的 102.7 mAh/g 增至 210 mAh/g,经过 10 C 循环 5000 次之后,容量保留率达 94.4%。

综上所述,钛基类材料由于具备安全优势明显、晶格应变小、资源丰富与环保等优势被重视,但其能量密度较小;硬碳材料由于稳定性强、来源丰富、成本低、产能线迁移容易、储钠电位低以及能量密度提升潜力巨大而最受期待,产业化发展前景最好,但仍需要重点改善其储钠容量、循环寿命、初始库伦效率及倍率性能,同时需要关注其储钠机理尚未明确,有学术争论需要继续加大投入推进商业化。

3.3. 硬碳负极材料

2000 年,硬碳材料加入到 SIB 体系[16]中。这种材料有着极为良好的钠离子存储能力,打破了长期以来钠电缺少合适负极材料的困扰。这一重大突破既证明了硬碳可用作钠电负极,又直接促使 SIB 技术研究复兴,并促进了 SIB 技术的研发及商业化进程,在后续发展中具有重要意义的基础。

硬碳的制备主要采用固相碳化工工艺,形成过程包括热解和碳化两个阶段,具体如图 3 所示。

如图 3 所示,在热解阶段,前驱体分子在升温过程中经历了脱氢、缩合、氢转移和异构化等复杂的热反应,碳原子发生了重新排列,逐渐芳构化(脂肪烃向芳香烃转变),并伴随着 H₂O、CO₂、N₂ 等气体的释放,发生大量的质量损失,形成了类石墨层雏形。在碳化阶段,随着温度的升高,碳层不断生长, H、O 原子少许逸出,热失重消失,碳收率趋于稳定,最终形成了“石墨烯结构域随机扭曲、平移形成的无序涡轮层交错堆垛”的高度无序结构。这种独特的结构使得硬碳在 2800℃ 以上的温度条件下也很难石墨化,前驱体的强交联结构不仅影响热转化过程中的碳层排列状态,更是影响硬碳最终结构的根本原因。通过这种方法获得的硬碳实现了规模化生产,但仍需要对其微观结构调控机制进行深入的研究。

硬碳前驱体来源繁杂,大致分为合成聚合物前驱体和生物质前驱体两类。合成聚合物前驱体主要包括环氧树脂、酚醛树脂、聚苯胺等,分子结构可调性较强,可以调整不同的单体,改变固化剂加入量及

聚合条件，从而精准调控硬碳的微纳结构和表面活性位点，钠存储性能好，批次间性能稳定，但是成本较高、制备工艺复杂。生物质前驱体包括植物(竹子、柚子皮、棉花等)、动物(蟹壳、蚕丝等)及淀粉、纤维素提取物[18]等，资源丰富、成本低廉、绿色环保，但是需要酸、碱活化处理，产碳率低且不同批次硬碳性能差异大，部分原料供应不稳定，两种前驱体各有利弊，需要通过工艺改进平衡性能和成本，推动硬碳产业化。

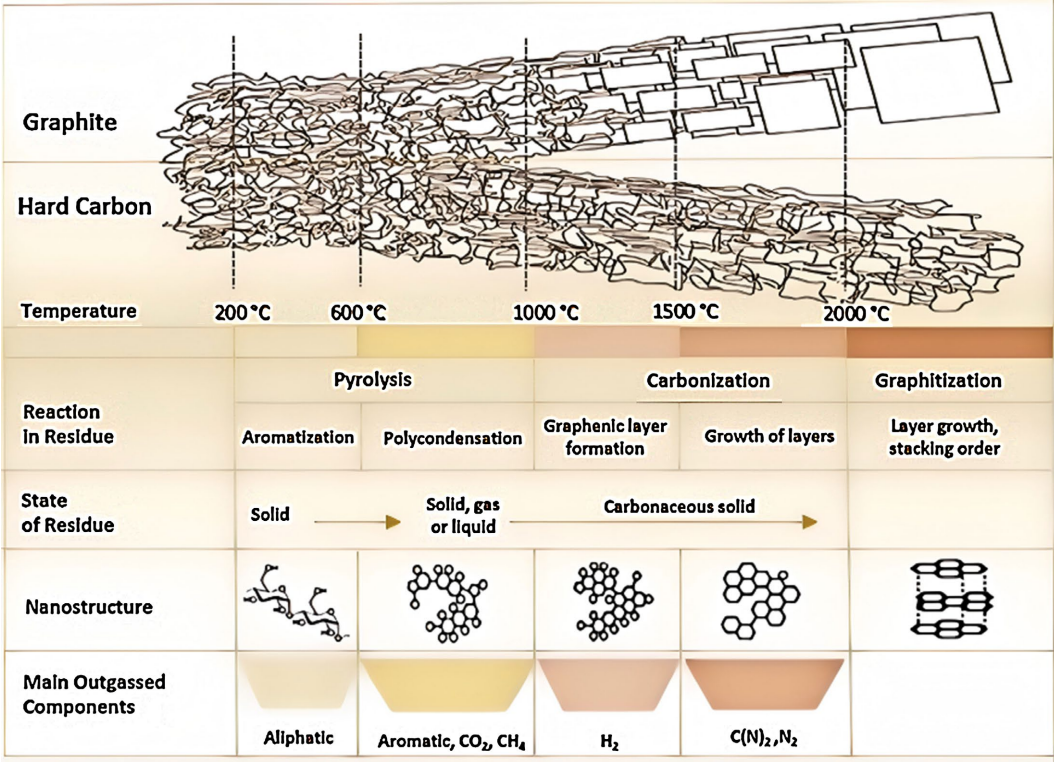


Figure 3. Explanation diagram of the formation of hard carbon [17]

图 3. 硬碳的形成解释图[17]

4. 储钠机理

硬碳材料由于自身特殊的结构，在恒流充放电的过程中，与石墨、石墨烯、软碳的钠存储曲线有着明显的区别。图 4 就是充、放电所对应的曲线。

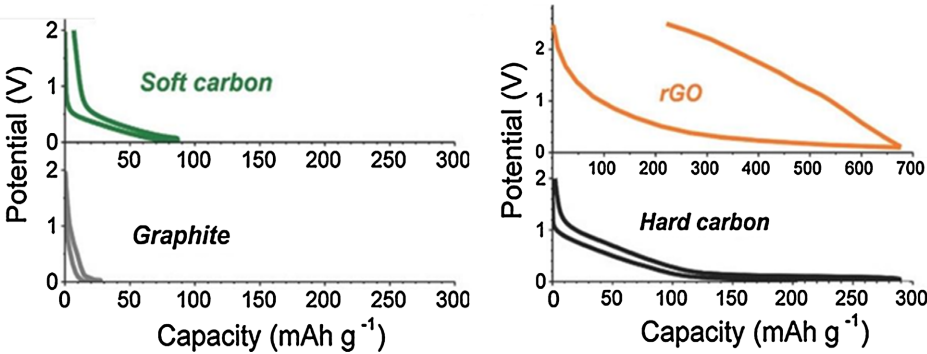


Figure 4. Constant current charge and discharge curve of hard carbon [19]

图 4. 硬碳恒流充放电曲线图[19]

如图 4 所示, 放电或充电的时候, 石墨、石墨烯以及软碳的比容量, 随着电压下降或者上升, 呈线性变化, 它们的充放电曲线在全部电压范围内都是单斜坡状。不过硬碳的储钠曲线是由两部分组成的, 高电压区段也就是大于 0.1 伏, 斜坡区段和低电压区段是常常小于 0.1 伏的平台区段, 这种斜坡加上平台的曲线形状就是它的标识特征。而且要注意一点, 就是低电压平台的存在与硬碳的碳化温度紧密相关, 因为碳化温度低、材料结构不完备的情况下, 低电压平台可能就很少或者说几乎没有表现出斜坡形状曲线。这种曲线差异是硬碳的无序涡轮层结构导致的, 它不仅给钠离子吸附赋予了斜坡位点, 而且凭借纳米孔隙或者闭孔结构, 形成了钠离子的嵌入平台, 做到高容量和稳定循环的兼顾。随着深入研究, 学者们提出了不少观点, 比如插层 - 孔隙填充、吸附 - 插层复合、吸附 - 孔隙填充等[19]。

4.1. 插层 - 孔隙填充机制

图 5 给出了插层 - 孔隙填充储钠机制的解释图[20]。

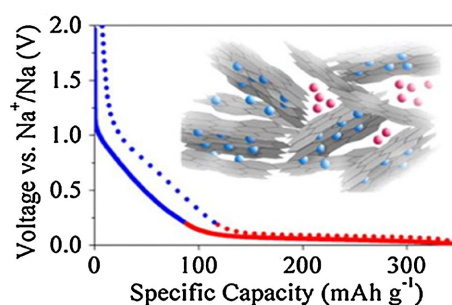


Figure 5. Intercalation-pore filling sodium storage mechanism diagram of hard carbon anode
图 5. 硬碳负极的插层 - 孔隙填充储钠机制图

采用同步辐射 X 射线衍射(XRD)和原位小角 X 射线散射(SAXS)联用方法, 可以实时观察钠离子存储于石墨基负极的过程。在充放电曲线斜坡上(1.5 V 以上), XRD 图中石墨层间距会周期性地膨胀、收拢, 证明钠离子用电化学插层的方式有序进入层状结构之中。此时 SAXS 信号没有明显的散射现象, 这就体现出离子主要同碳层存在范德华力, 形成有序插层化合物。然而当电压下降至 0.5 V 以下平台区域之后, SAXS 散射信号明显上升, 而且散射矢量 q 处于纳米级范围内的孔道结构当中, 这就表现出主导机制变成了孔隙填充。XRD 衍射峰变宽, 层间距趋于稳定, 意味着钠离子不再以层间插层方式存储, 而是通过毛细作用渗透进石墨微晶的缺陷处以及预先锂化产生的纳米孔道里。这种分阶段存储形成插层 - 孔隙填充双机制, 高电位区依靠石墨层间有序嵌入完成快速离子传输, 低电位区用无序孔隙填充提高比容量。这两种技术互补证明了储能过程从二维平面插层走向三维空间填充的动态演变, 给设计出高容量钠离子电池负极材料赋予了结构演变方面的实验证据。

4.2. 吸附 - 插层复合机制

图 6 给出了吸附 - 插层复合储钠机制的解释图。

聚苯胺基中空纳米线硬碳拥有类似石墨的锂离子存储特性, 产生独有的“吸附 - 插层”协同储钠机理, 把充放电过程分成两个阶段: 高电位斜坡区域靠类石墨微晶表面的电荷转移现象达成快速的钠离子吸附, 低电位平台段依靠碳层之间的钠离子可逆嵌入/脱出达成容量贡献。理论模拟表明, 碳层间距(d_{002})高于 0.37 纳米时, 钠离子在层间的迁移能垒明显减少, 随着层间距增大, 能垒持续减少。2019 年, Sun 团队[22]经过结构剖析得知, 硬碳中存在三种微结构。第一种是层间距大于 0.40 纳米的很无序的结构, 这种结构钠离子的嵌入能垒趋近于零, 储钠行为更接近活性表面/缺陷位点的伪吸附现象; 第二种是层间

距处在 0.36~0.40 纳米之间的类石墨结构, 这种结构给了钠离子很好的嵌入路径; 第三种是层间距小于 0.36 纳米的致密类石墨结构, 由于溶剂化的钠离子不能进入, 几乎没有储钠能力。这种不同尺度的结构共存, 解释了为何硬碳材料会具有快速动力学和高容量的这种矛盾特性, 也为我们如何更好地设计新型钠离子电池负极材料提供了结构上的优化思路。

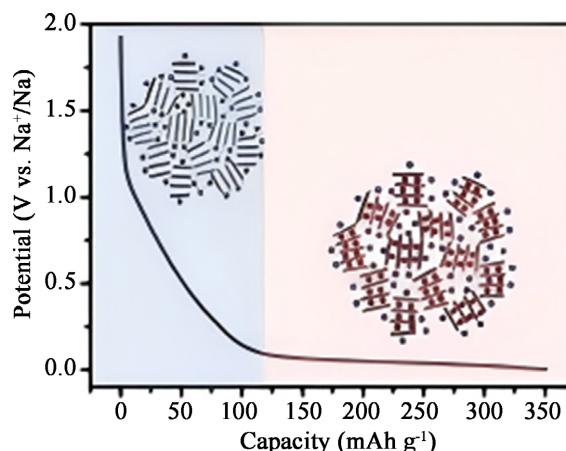


Figure 6. Schematic diagram of the adsorption-intercalation composite sodium storage mechanism of hard carbon anode [21]

图 6. 硬碳负极的吸附 - 插层复合储钠机制图[21]

4.3. 吸附 - 孔隙填充机制

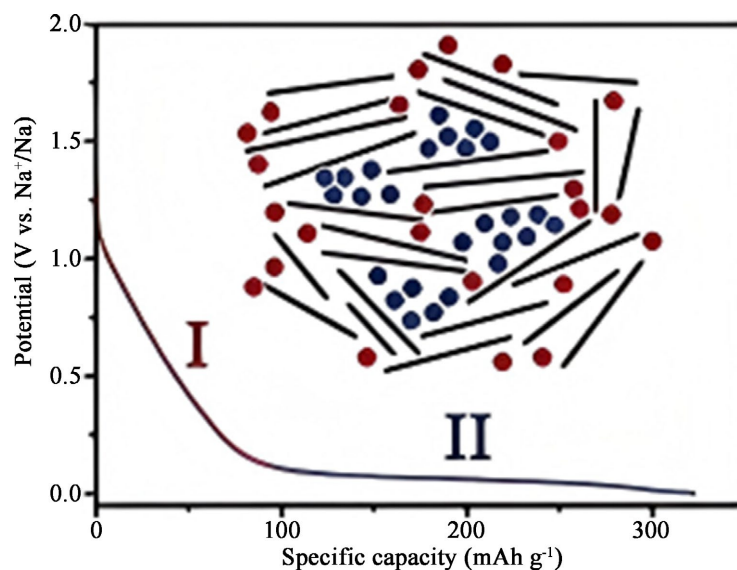


Figure 7. Adsorption-pore filling sodium storage mechanism diagram of hard carbon anode [23]

图 7. 硬碳负极的吸附 - 孔隙填充储钠机制图[23]

图 7 给出了吸附 - 孔隙填充储钠机制的解释图。Zhang 团队[24]在对聚丙烯腈基硬碳材料储钠机制开展细致探究之时, 借助原位 X 射线衍射技术观测到了关键现象, 那就是这种材料标志性的(002)衍射峰在钠离子嵌入期间未表现出任何明显的位移状况。这就跟传统的插层反应机理有着根本性的差异, 按照传统理论来讲, 钠离子要在层状结构内部嵌入的话, 必然引发晶格参数产生变动, 进而使得衍射峰的位置有所偏移。

基于此异常情况,研究团队提出了全新的“吸附-填充”双模式储钠机理。把放电曲线 0.1 V 以上斜坡部分当作钠离子在材料表面缺陷位点及石墨烯层边缘物理吸附的过程,把 0.1 V 以下低电位平台看作钠离子在材料内部微孔结构中的填充情形。这个理论冲破了传统插层反应的单一解释框架,给理解非石墨化碳材料的储钠特征供应了新思路。之后许多研究也证明了这一双模式储钠机制是有效的,不过在低压平台区域钠离子到底填充到哪种类型的孔隙上这个问题上,学者们没形成统一意见。有的觉得钠离子会先填满开放孔隙,也有观点觉得闭合孔隙的填充占据上风,这样的差异表现出硬碳材料复杂的孔道构造及其同钠离子交互的机理还存在着许多未解之谜。综上所述,插层-孔隙填充机制强调钠离子在高电位区通过插层方式有序进入层状结构,而在低电位区则通过孔隙填充提高比容量。这一模型通过同步辐射 X 射线衍射和原位小角 X 射线散射联用技术得到了实验验证,证据较为可靠。然而,其局限性在于未能充分解释斜坡区与平台区之间的动态演变过程。

吸附-插层复合机制则将储钠过程分为高电位斜坡区的快速钠离子吸附和低电位平台区的可逆嵌入/脱出。理论模拟和结构剖析支持了这一模型,尤其是碳层间距对钠离子迁移能垒的影响得到了广泛认可。但该模型在解释硬碳材料快速动力学与高容量之间的矛盾特性时,仍显不足。

吸附-孔隙填充机制提出了钠离子在材料表面缺陷位点及石墨烯层边缘的物理吸附,以及在内部微孔结构中的填充。这一模型通过原位 X 射线衍射技术观测到了关键现象,即(002)衍射峰在钠离子嵌入期间未发生明显位移。然而,该模型在低压平台区域钠离子填充的具体孔隙类型上存在争议,影响了其完整性。

本文认为,这三种机制并非完全独立,而是可能在不同条件下共同作用。例如,在高电位区,吸附与插层可能同时发生;在低电位区,孔隙填充则可能占据主导地位。未来验证这些机理的关键实验设计应包括:利用更先进的原位表征技术,如原位透射电镜和原位拉曼光谱,实时观测钠离子在硬碳材料中的动态行为;设计不同微纳结构的硬碳材料,系统研究其储钠性能与结构之间的关系;以及通过理论计算,深入探讨钠离子与硬碳材料之间的相互作用机制。

5. 钠离子电池硬碳负极的性能优化策略

硬碳负极的储钠性能与其微纳结构关系密切,后者是由碳源特性(形态、组成等)、改性策略相互影响形成的。选定了碳源以后,合理的结构调控就变成提高电化学性能的关键,而本文依照改性前后材料微观结构演变规律来归类,发现文献中常见的改性路径可以概括成三类。第一类是纳米形貌调控,在调整好颗粒尺寸和表面结构的基础上改善反应动力学;第二类则是杂原子掺杂与缺陷工程,依靠异质原子引入新的活性位点;第三类涉及闭孔结构定向设计,从而改善钠离子的储存空间。

5.1. 纳米形貌调控

图 8 给出了相关研究中不同形貌的硬碳形态。天然生物质材料以及金属有机框架(MOFs)有着自己独特的微观结构特性,因此其制成的硬碳材料经常会显示出一些特别的表面形态,而且这些 MOFs 可以充当结构导向剂及杂原子添加的来源以协助合成高分子,生物质衍生物前驱物等其他类型的碳源并生成拥有特定外形的硬碳结构、针对合成高分子,生物质衍生的化合物,煤基碳源之类的碳源时则会采用喷雾干燥,乳液模板或是静电纺丝之类先进的制备手段来控制微细颗粒形貌方面的情形。但是这种特殊的表面形态也意味着会有较高的比表面积,这就很有可能使得电解液界面的副反应变得更加激烈,并引发更多无法逆转的钠离子被消耗,这样一来该类材料的初始库伦效率(ICE)就会变差[31]-[35]。

所以,硬碳材料的形貌调控要和表面包覆、元素掺杂等技术配合起来,从多个角度改进储钠容量和循环稳定性,这样的复合改良办法可以保存特殊形貌的结构优点,又能让高比表面积的缺点得到控制,

给做高性能的钠离子电池负极材料赋予了有效途径。

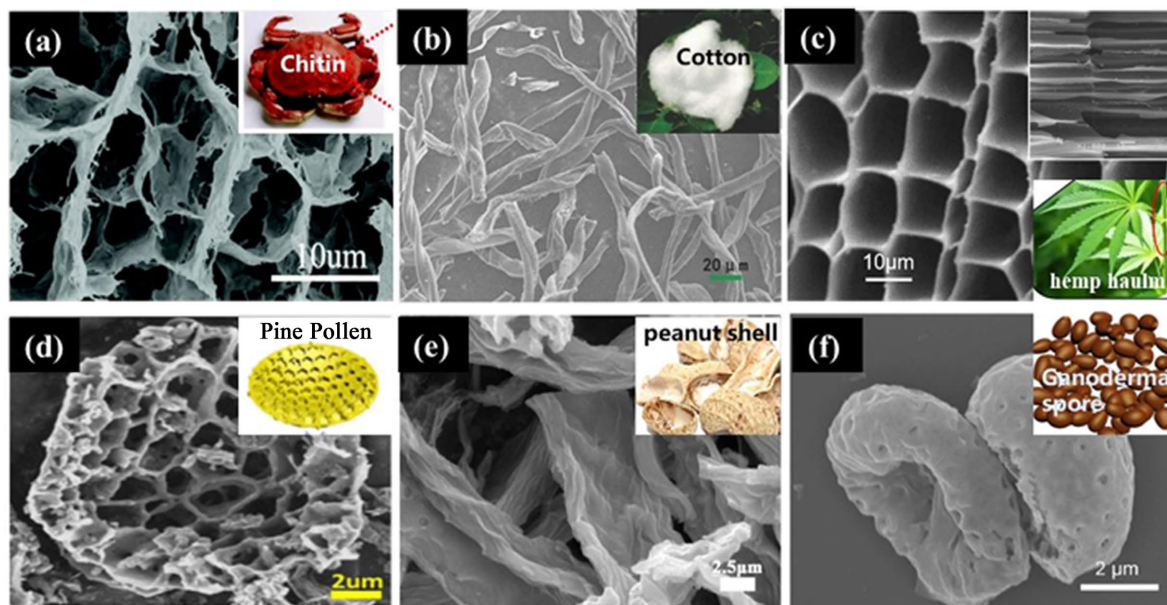


Figure 8. Morphological diagrams of hard carbon with different morphologies [25]-[30]

图 8. 不同形貌的硬碳形态图[25]-[30]

5.2. 杂原子掺杂与缺陷工程

硬碳材料的杂原子/缺陷定制化，主要是依靠外部引入掺杂剂、自身元素调控、预氧化处理、碳化温度调控以及气氛调控等策略来实现的，涉及 B、N、P、S、O 这些非碳原子。对于氧元素而言，它的调控需要格外慎重，过高的氧含量会让不可逆的离子吸附现象变得更加严重，这就会造成初期的库伦效率(ICE)出现下滑的情况；如果把前驱体中的氧含量降得太多，就有可能破坏掉那些交联结构，并且还会破坏掉它的热稳定性，从而造成比表面积异常变大这种状况的发生，这也会影响到 ICE。对于 P、S、B 等原子半径大的元素掺杂，有利于扩展硬碳 d002 层间距、促进钠离子迅速扩散并嵌入/脱出，同时提高材料容量和倍率性能[36][37]。故而，在元素的种类、掺杂浓度和分布均一上需协同设计，以取得结构缺陷与电化学性能的协同，获得高 ICE 和高循环稳定的钠离子电池负极材料。

5.3. 闭孔结构的定向设计

硬碳材料的低电压储钠平台为其特性所在，与软碳和石墨化碳有所不同，如果提高平台区容量所占比例，电池工作电压即可降低，从而提高全电池能量密度，已有研究认为，闭孔结构调控可以改善硬碳的储钠性能。

一方面碳化条件改良属典型调控举措，通过改变热转化途径、温度、时间等，就能准确控制闭孔。Wang 等把无烟煤 KOH 活化，用酸洗除去杂质，然后在高温下碳化，把开放纳米孔变成被短程碳结构包围起来的封闭孔[38]，从而做出 CAC1300 电极，在 30 mA/g 的放电速率条件下得到 308 mAh/g 的可逆容量，其平台区占总区的 70.3%。图 9 给出了其制备过程和储钠机制。

Li 等[39]则采用碳化温度(800℃~1600℃)对废木塞制得硬碳，发现随温度升高闭孔孔径增大，开孔降低，1600℃样品平台容量占比升至 64.5%，可逆容量达到 358 mAh/g，原位 XRD 及非原位 XPS/SAXS 表征证实，闭孔填充机理为钠存储增强的根本原因。

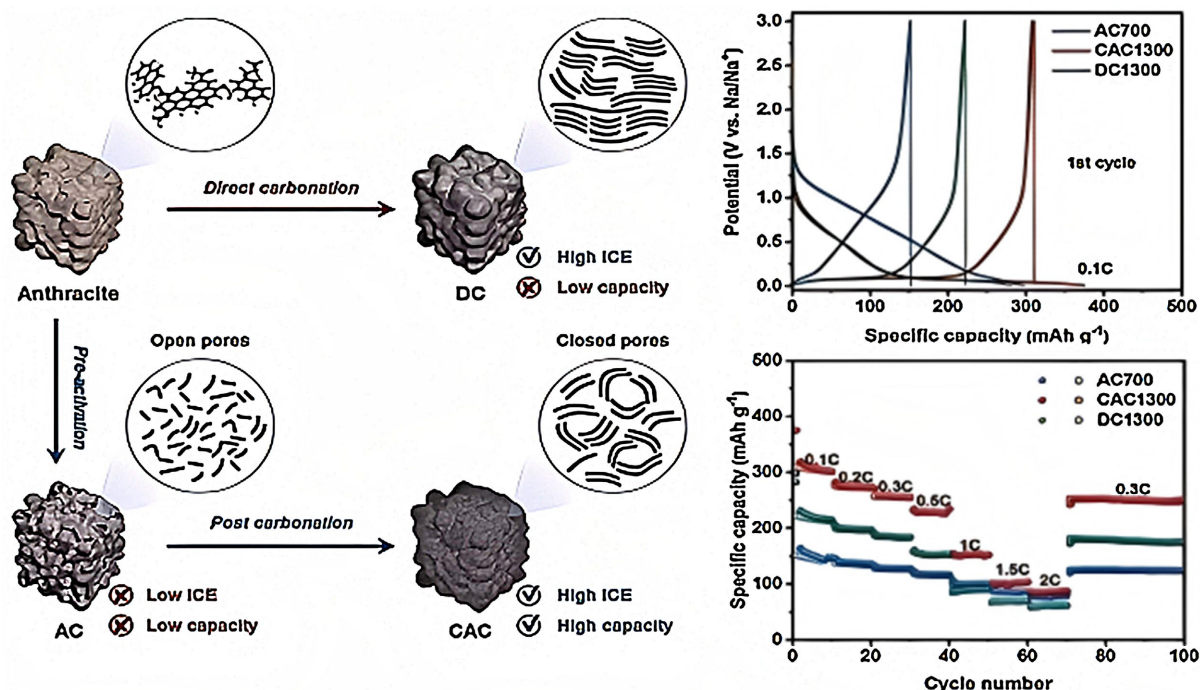


Figure 9. CAC1300 preparation process and its sodium storage mechanism diagram

图 9. CAC1300 的制备过程及其储钠机制图

另一方面是通过前驱体组分设计来进行闭孔结构的定向调控,天然生物质中由于存在纤维素、半纤维素、木质素等复杂组分,其碳化产物微纳结构往往难以规律化,储钠性能受限[40]-[44],因而研究者使用化学预处理的方法有选择地去除影响成分。如 Zhou 等人[45]使用 $\text{NaClO}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ 混合溶液和 NaOH 溶液对红木粉进行分别脱木质素和半纤维素处理,经 1100°C 低温碳化得到富孔红木衍生硬碳 Cht-1100。这一工艺冲破了传统的高温卷曲才可能闭孔的限制,用减薄类石墨微晶壁($<2\text{ nm}$)来创建大量的闭孔,给钠离子留下很多存储地方,根据电化学检测显示,在 20 mA/g 的条件之下, Cht-1100 得到的 326 mAh/g 的比容量,其中平台区所占比例达 55.9% ,而且其薄壁构造还可以明显加快钠离子的扩散速度,在 5 A/g 这样的高倍率之下,容量就从原先的 33 mAh/g 一跃升到 230 mAh/g ,这种组分调整方法给定制化闭孔结构赋予了新想法。

6. ICE 影响因素及其与微观结构的内在联系分析

6.1. 影响 ICE 的主要因素及其与微观结构的内在联系

第一,比表面积。硬碳的比表面积直接影响电解液与电极材料的接触面积。较高的比表面积虽然能增加钠离子的吸附位点,但也会加剧电解液在电极表面的副反应(如电解液分解、固体电解质界面膜(SEI)的过度生长),导致不可逆的钠离子消耗,从而降低 ICE。研究表明,生物质衍生的硬碳由于具有较高的比表面积,其 ICE 通常较低。

第二,孔隙率。硬碳的孔隙率(包括开孔和闭孔)对 ICE 的影响具有双重性。一方面,适当的孔隙结构(尤其是闭孔)可以提供额外的储钠空间,提高可逆容量;另一方面,过多的开孔会导致电解液深入孔隙内部,增加副反应的概率,进而降低 ICE。此外,孔隙的尺寸和分布也会影响钠离子的传输效率,进而影响 ICE。

第三,表面官能团。硬碳表面的官能团(如羟基、羧基等)会与电解液发生化学反应,导致不可逆的钠离子消耗。例如,氧含量过高会加剧不可逆的离子吸附,从而降低 ICE。因此,控制表面官能团的种类和

数量是提高 ICE 的关键。

6.2. 优化策略对 ICE 的影响

第一，纳米形貌调控。通过调整硬碳的颗粒尺寸和表面结构，可以优化其比表面积和孔隙率。例如，采用喷雾干燥、乳液模板或静电纺丝等技术，可以制备出具有特定形貌的硬碳材料。较小的颗粒尺寸可以缩短钠离子的扩散路径，提高倍率性能；但过高的比表面积会加剧副反应，降低 ICE。因此，纳米形貌调控需要与表面包覆或元素掺杂等技术结合，以平衡储钠容量和循环稳定性。

第二，杂原子掺杂与缺陷工程。杂原子掺杂(如 B、N、P、S 等)可以引入新的活性位点，扩展硬碳的层间距，促进钠离子的快速扩散和嵌入/脱出。例如，P、S、B 等原子半径较大的元素掺杂，有利于提高材料的容量和倍率性能。然而，氧元素的调控需要格外慎重，过高的氧含量会加剧不可逆的离子吸附，导致 ICE 下降。因此，杂原子掺杂需要精确控制掺杂剂的种类、浓度和分布，以实现结构缺位与电化学性能的协同优化。

第三，闭孔结构的定向设计。闭孔结构可以提高硬碳在低电压区的储钠平台容量，从而降低全电池的工作电压，提高能量密度。通过改变碳化条件(如温度、时间)或前驱体组分设计，可以准确控制闭孔的形成。例如，采用化学预处理的方法去除生物质前驱体中的影响成分(如木质素、半纤维素)，可以创建大量的闭孔，提高平台区容量占比，进而提高 ICE。

6.3. 高 ICE 硬碳设计的操作性指导

第一，选择合适的前驱体。合成聚合物前驱体(如环氧树脂、酚醛树脂)具有可调的分子结构，可以精准调控硬碳的微纳结构和表面活性位点，但成本较高。生物质前驱体(如植物、动物组织)资源丰富、成本低廉，但需要酸、碱活化处理，产碳率低且批次间性能差异大。因此，需要根据实际应用场景选择合适的前驱体，并通过工艺改进平衡性能和成本。

第二，优化碳化工艺。碳化温度和时间对硬碳的微观结构有重要影响。较高的碳化温度可以促进闭孔的形成，提高平台区容量占比；但过高的温度会导致材料结构破坏，降低 ICE。因此，需要通过实验确定最佳的碳化条件。

第三，结合多种优化策略。单一的优化策略往往难以同时提高储钠容量和 ICE。因此，建议结合纳米形貌调控、杂原子掺杂与缺陷工程、闭孔结构定向设计等多种策略，从多个角度改进硬碳的性能。例如，可以在纳米形貌调控的基础上进行杂原子掺杂，再通过闭孔结构定向设计提高平台区容量占比，从而实现高 ICE 和高循环稳定性的硬碳材料。

7. 总结

本研究全面阐述了钠离子电池硬碳负极材料的储钠行为特征及其性能调控制度，彰显出硬碳作为高能量密度储能载体的优势并暴露其存在的问题。通过多尺度结构设计与表面修饰工程，做到储钠量和循环稳定性二者同时提高，给突破硬碳材料实用化的障碍赋予了重要的理论支持和操作手段。针对之后的研究可加强原位表征技术和多种物理场相结合的模仿，加深对钠离子传输-存储机理的认识，而且还要探寻生物质前驱体的有效转化工艺，推进低成本高性能硬碳负极的大批量生产。这项工作给钠离子电池全产业链的发展给予从基础研究到应用研发的整体性考虑，有着比较突出的学术意义和产业指导价值。

参考文献

- [1] Goikolea, E., Palomares, V., Wang, S., de Larramendi, I.R., Guo, X., Wang, G., *et al.* (2020) Na-Ion Batteries—Approaching Old and New Challenges. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 2002055.

- <https://doi.org/10.1002/aenm.202002055>
- [2] Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D.L. and Notten, P.H.L. (2020) From Li-Ion Batteries toward Li-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 2001310. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001310>
- [3] Xu, G., Amine, R., Abouimrane, A., Che, H., Dahbi, M., Ma, Z., *et al.* (2018) Challenges in Developing Electrodes, Electrolytes, and Diagnostics Tools to Understand and Advance Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1702403. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702403>
- [4] Pan, H., Hu, Y. and Chen, L. (2013) Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage. *Energy & Environmental Science*, **6**, 2338-2360. <https://doi.org/10.1039/c3ee40847g>
- [5] Li, L., Zheng, Y., Zhang, S., Yang, J., Shao, Z. and Guo, Z. (2018) Recent Progress on Sodium Ion Batteries: Potential High-Performance Anodes. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2310-2340. <https://doi.org/10.1039/c8ee01023d>
- [6] 班荣泽, 赵麒, 刘璐, 等. 碳基复合材料用于钠离子电池负极研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(14): 100-102.
- [7] 高远鹏, 袁文波, 刘嘉曦. 不同暴露晶面 TiO₂ 基钠离子电池负极材料的合成及电化学性能[J]. 广州化工, 2024, 52(23): 55-59, 113.
- [8] Li, Y., Lu, Y., Adelhelm, P., Titirici, M. and Hu, Y. (2019) Intercalation Chemistry of Graphite: Alkali Metal Ions and Beyond. *Chemical Society Reviews*, **48**, 4655-4687. <https://doi.org/10.1039/c9cs00162j>
- [9] 曾杰, 张文华, 王帅, 等. 钠离子电池软硬碳负极材料研究进展[J]. 南昌工程学院学报, 2024, 43(3): 75-81.
- [10] 赵琨瑀, 王英帅, 樊博建, 等. 钠离子电池生物质衍生硬碳负极材料的制备与研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2025, 38(3): 32-43.
- [11] 邓涛, 张斌伟. 生物质衍生硬碳负极材料首圈库伦效率提升策略[J/OL]. 湘潭大学学报(自然科学版): 1-16. <https://doi.org/10.13715/j.issn.2096-644X.20250320.0002>, 2025-09-20.
- [12] Wang, Y., Wang, Y., Liu, J., Pan, L., Tian, W., Wu, M., *et al.* (2017) Preparation of Carbon Nanosheets from Petroleum Asphalt via Recyclable Molten-Salt Method for Superior Lithium and Sodium Storage. *Carbon*, **122**, 344-351. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.086>
- [13] 李智萌. 钛基负极材料的设计、制备及其储钠性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2024.
- [14] 王沁云. 钛基钠离子电池负极材料的制备、电化学性能及理论计算研究[D]: [硕士学位论文]. 宁波: 宁波大学, 2021.
- [15] Zhang, Y., Ding, Z., Foster, C.W., Banks, C.E., Qiu, X. and Ji, X. (2017) Oxygen Vacancies Evoked Blue TiO₂(B) Nanobelts with Efficiency Enhancement in Sodium Storage Behaviors. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1700856. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700856>
- [16] Pothaya, S., Poochai, C., Tammanoon, N., Chuminjak, Y., Kongthong, T., Lomas, T., *et al.* (2023) Bamboo-Derived Hard Carbon/Carbon Nanotube Composites as Anode Material for Long-Life Sodium-Ion Batteries with High Charge/Discharge Capacities. *Rare Metals*, **43**, 124-137. <https://doi.org/10.1007/s12598-023-02414-w>
- [17] Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., *et al.* (2019) Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries: Structure, Analysis, Sustainability, and Electrochemistry. *Materials Today*, **23**, 87-104. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>
- [18] 所聪. 基于生物质基硬碳的钠离子电池电解液的性能优化[J]. 当代化工, 2025, 54(6): 1296-1303, 1309.
- [19] Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X. and Rojo, T. (2018) From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1703268. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703268>
- [20] Bommier, C., Surta, T.W., Dolgos, M. and Ji, X. (2015) New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Letters*, **15**, 5888-5892. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01969>
- [21] Sun, N., Qiu, J. and Xu, B. (2022) Understanding of Sodium Storage Mechanism in Hard Carbons: Ongoing Development under Debate. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2200715. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200715>
- [22] Sun, N., Guan, Z., Liu, Y., Cao, Y., Zhu, Q., Liu, H., *et al.* (2019) Extended “Adsorption-Insertion” Model: A New Insight into the Sodium Storage Mechanism of Hard Carbons. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1901351. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901351>
- [23] Zhang, L., Wang, W., Lu, S. and Xiang, Y. (2021) Carbon Anode Materials: A Detailed Comparison between Na-Ion and K-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003640. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003640>
- [24] Zhang, B., Ghimbeu, C.M., Laberty, C., Vix-Guterl, C. and Tarascon, J. (2015) Correlation between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1501588. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501588>

- [25] Li, Y., Xu, S., Wu, X., Yu, J., Wang, Y., Hu, Y., *et al.* (2015) Amorphous Monodispersed Hard Carbon Micro-Spherules Derived from Biomass as a High Performance Negative Electrode Material for Sodium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 71-77. <https://doi.org/10.1039/c4ta05451b>
- [26] Yu, Z., Lyu, Y., Wang, Y., Xu, S., Cheng, H., Mu, X., *et al.* (2020) Hard Carbon Micro-Nano Tubes Derived from Kapok Fiber as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries and the Sodium-Ion Storage Mechanism. *Chemical Communications*, **56**, 778-781. <https://doi.org/10.1039/c9cc08221b>
- [27] Gao, L., Ma, J., Li, S., Liu, D., Xu, D., Cai, J., *et al.* (2019) 2D Ultrathin Carbon Nanosheets with Rich N/O Content Constructed by Stripping Bulk Chitin for High-Performance Sodium Ion Batteries. *Nanoscale*, **11**, 12626-12636. <https://doi.org/10.1039/c9nr02277e>
- [28] Wang, P., Zhu, K., Ye, K., Gong, Z., Liu, R., Cheng, K., *et al.* (2020) Three-Dimensional Biomass Derived Hard Carbon with Reconstructed Surface as a Free-Standing Anode for Sodium-Ion Batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, **561**, 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.091>
- [29] Zhang, Y., Li, X., Dong, P., Wu, G., Xiao, J., Zeng, X., *et al.* (2018) Honeycomb-Like Hard Carbon Derived from Pine Pollen as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 42796-42803. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13160>
- [30] Ren, X., Xu, S., Liu, S., Chen, L., Zhang, D. and Qiu, L. (2019) Lath-Shaped Biomass Derived Hard Carbon as Anode Materials with Super Rate Capability for Sodium-Ion Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **841**, 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.033>
- [31] 洪康, 张冲, 马宏莉, 等. 生物质硬碳基钠离子电池负极材料研究进展[J]. 化工进展: 1-10. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0597>, 2025-09-20.
- [32] 刘畅, 王彦淇, 周佰洵, 等. 钠离子电池硬碳负极材料的研究进展: 从材料设计到电化学性能优化[J]. 石油化工高等学校学报, 2025, 38(3): 1-9.
- [33] 田中原, 吴洪钦, 王梓荃, 等. 木质素基钠离子电池负极材料研究进展[J]. 中国造纸, 2025, 44(4): 1-15.
- [34] 比约恩·尼克维斯特, 李威. 钠离子电池能否取代锂离子电池? [J]. 世界科学, 2025(4): 1.
- [35] 吴朝晖, 黄军同, 陈亚兵, 等. 静电纺丝制备三明治结构的 C@MoS₂/C@C 用于高性能钠离子电池[J]. 铜业工程, 2025(1): 47-55.
- [36] Xiao, Z.X., Xia, C.C., Li, Z.F., *et al.* (2018) Mechanism of Na-Ion Storage in Hard Carbon Anodes Revealed by Heteroatom Doping. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1804168.
- [37] Alvin, S., Chandra, C. and Kim, J. (2020) Extended Plateau Capacity of Phosphorus-Doped Hard Carbon Used as an Anode in Na- and K-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **391**, Article ID: 123576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123576>
- [38] Wang, K., Sun, F., Wang, H., Wu, D., Chao, Y., Gao, J., *et al.* (2022) Altering Thermal Transformation Pathway to Create Closed Pores in Coal-Derived Hard Carbon and Boosting of Na⁺ Plateau Storage for High-Performance Sodium-Ion Battery and Sodium-Ion Capacitor. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2203725. <https://doi.org/10.1002/adfm.202203725>
- [39] Li, Y., Lu, Y., Meng, Q., Jensen, A.C.S., Zhang, Q., Zhang, Q., *et al.* (2019) Regulating Pore Structure of Hierarchical Porous Waste Cork-Derived Hard Carbon Anode for Enhanced Na Storage Performance. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1902852. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902852>
- [40] 沈雨可, 李欢, 马紫峰, 等. 钠离子电池硬碳负极材料的孔结构表征方法综述[J]. 石油化工高等学校学报, 2025, 38(3): 10-19.
- [41] 于鑫, 郭华军, 王志兴, 等. 调控竹制硬碳微观结构助力钠离子电池高效储钠(英文) [J]. 中南大学学报(英文版), 2024, 31(12): 4497-4509.
- [42] 余雁, 贺杰, 于改改, 等. 钠离子电池硬碳负极闭孔结构与平台容量的研究进展[J]. 电池工业, 2024, 28(6): 352-357.
- [43] 张京涛, 吉闰, 左宇程, 等. 柚子皮基钠离子电池硬碳孔结构的调控及其储钠性能研究[J]. 现代化工, 2024, 44(9): 114-118.
- [44] 王阳峰, 侯佳傲, 朱紫宸, 等. 钠离子电池硬碳闭孔结构研究进展[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(2): 555-569.
- [45] Zhou, S., Tang, Z., Pan, Z., Huang, Y., Zhao, L., Zhang, X., *et al.* (2022) Regulating Closed Pore Structure Enables Significantly Improved Sodium Storage for Hard Carbon Pyrolyzing at Relatively Low Temperature. *SusMat*, **2**, 357-367. <https://doi.org/10.1002/sus2.60>