

# 钠离子电池硬碳负极材料的改性研究

陈智强

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年12月20日; 录用日期: 2025年1月16日; 发布日期: 2025年1月28日

## 摘要

由于锂资源储量的短缺和价格上涨的压力, 钠离子电池重新受到公众的关注, 并在电网储能和低速车辆领域显示出巨大的应用潜力, 以达到与锂离子电池互补的目的。对于钠离子电池的负极材料, 硬碳是最有可能商业化使用的材料。然而, 在其商业化之前还有很多工作要做。本文首先介绍了硬碳的定义和微观结构。根据钠在硬碳中的储存机理, 将其大致分为“插入-填充”、“吸附-插入”、“吸附-填充”和“多级”四种模式。最后, 从提高硬碳电化学性能的角度, 对近年来提出的性能改进策略进行了总结。基于目前的认识, 本文从比容量、库伦效率、倍率性能和循环稳定性四个方面总结了硬碳性能增强策略。

## 关键词

钠离子电池, 硬碳, 负极材料, 改性

# Research on the Modification of Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries

Zhiqiang Chen

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Dec. 20<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jan. 16<sup>th</sup>, 2025; published: Jan. 28<sup>th</sup>, 2025

## Abstract

Due to the shortage of lithium resource reserves and the pressure of rising prices, sodium-ion batteries have regained public attention and have shown great application potential in the field of grid energy storage and low-speed vehicles to achieve the purpose of complementing lithium-ion batteries. For the anode material of sodium-ion batteries, hard carbon is the most likely material for commercial use. However, there is still a lot of work to be done before it can be commercialized. This article first introduces the definition and microstructure of hard carbon. According to the storage mechanism of sodium in hard carbon, it can be roughly divided into four modes: "insertion-filling", "adsorption-insertion", "adsorption-filling" and "multi-stage". Finally, from the perspective of improving the electrochemical performance of hard carbon, the performance improvement

strategies proposed in recent years are summarized. Based on the current understanding, this paper summarizes the hard carbon performance enhancement strategies from four aspects: specific capacity, coulombic efficiency, rate performance and cycle stability.

## Keywords

Sodium-Ion Battery, Hard Carbon, Anode Material, Modification

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

与其他负极材料相比,硬碳(HC)具有储钠比容量高、导电性强、充放电平台低、充放电体积变化小、不易粉碎、环保、价格低廉等特点。石墨的制备需要 2500°C 左右的烧结温度,而硬碳通常只需要 1000°C ~1400°C 的烧结温度[1]。这意味着用于钠离子电池(SIB)阳极的硬碳材料比用于锂离子电池(lib)阳极的石墨材料具有更低的生产成本。由于大的层间距和非晶态的微观结构特点,在 SIB 回归公众视野之前,通常使用 HC 来改善 lib 的低温性能,一直没有受到重视,所以技术路线还不成熟,成本降低的空间还很大。HC 的充放电电压曲线分为斜坡区(> 0.1 V)和平台区(< 0.1 V),硬碳较高的平台区容量使其具有较低的平均充放电电压,因此它显示出更高的能量密度[2]。本文对其微观结构、活性位点进行了研究。阐述了 HC 的钠储存机理,使读者对 HC 的钠储存过程有一个清晰的认识。然后,从提高 HC 电化学性能的角度,总结近年来提出的性能改进策略。

## 2. 硬碳的定义

自然界中的碳有很多种,其中软碳和硬碳都称为无定形碳,区别在于 2500°C 左右是否能石墨化[3]。最难石墨化的碳之一是硬碳,它的机械硬度比软碳高,甚至比石墨还要高。硬碳的制备方法比较典型的是采用一步碳化法,即在惰性气体的气氛下,利用高温管式炉对前驱体进行高温碳化[4]。两步碳化法可以在非晶碳区提供更多的准平衡六方碳表面。在碳化前驱体之前,通常要做一些预处理[5]。例如,水热碳化作为预处理:去除生物物质杂质,扩大微小的石墨样畴孔隙有利于 Na<sup>+</sup>的转移和储存,在水溶液中加入化学物质可以促进一些分解反应来修饰碳的结构;化学活化预处理: KOH 等物质改变硬碳的宏观结构和晶格间距;物理活化预处理:引入 CO<sub>2</sub> 诱导孔隙发育,球磨破坏石墨碳晶格,产生更多的非晶态。硬碳是通过在适当的温度下烧结富氧前驱体材料,如生物质、煤、树脂和糖类制备的[6]。由于硬碳通常可以保持其前驱体的微观形貌特征,因此硬碳可以表现出多种微观形貌,如线状、球形或多孔状[7]。在描述硬碳的结构之前,需要强调的是,碳杂化有 sp 杂化、sp<sup>2</sup> 杂化和 sp<sup>3</sup> 杂化三种,而碳杂化是碳同素异形体形成的本质原因[8]。例如,金刚石中的 sp<sup>3</sup> 杂化碳原子呈四面体构型,石墨中的 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子呈蜂窝状正六边形结构。然而,在 sp<sup>2</sup> 杂化碳中也存在非石墨碳,这是由于结晶度的差异。非石墨碳包括非平面六边形或非六边形碳结构[9]。“纸牌屋”模型是第一个被认可的描述硬碳微观结构的模型。该模型解释了横向延伸约 4 nm 的芳香小片段被堆叠成两层或三层平行微区,这些微区是随机堆叠的。这个特殊的微观结构图像与“纸牌屋”模型进行了比较[10]。经过二十多年的发展,目前硬碳微观结构的主流观点描述为:弯曲的石墨烯纳米片堆叠成短程有序的一类石墨微晶碎片,短程类石墨微晶杂乱组合形成无定形结构[11]。虽然 HC 和石墨都是由碳组成的,但主要区别在于 HC 不像石墨那样完全由 sp<sup>2</sup> 杂化碳组成。类石墨微晶

碎片的堆叠层数通常为 2~6 层，横向尺寸通常在 4 nm 左右。大量类石墨微晶碎片各向异性堆叠形成丰富的纳米孔，包括开孔和闭孔[12]。即使在 2500℃ 以上，这些扭曲的类石墨烯薄片也很难完全平铺或展开形成石墨，这可能是由于在碳化[13]的早期阶段  $sp^3$  杂化碳形成三维交联结构所致。石墨的层间距为 0.335 nm，而硬碳的层间距通常大于 0.37 nm。造成这一结果的原因可能是硬碳中大量的非  $sp^2$  杂化碳导致类石墨烯纳米片的弯曲，弯曲的类石墨烯纳米片增加了碳层之间的排斥力。从微观上看，硬碳具有大量的缺陷，包括空位、边缘和缺陷部位。由于碳的  $sp$  和  $sp^3$  杂化，碳原子也会以五元环和七元环的形式存在。在类石墨畴中引入 N、P、B、S、O 等元素也会产生缺陷位点[14]。

准确了解 HC 的微观结构和储钠机理是开发性能优良的商用 HC 的必要前提。然而，由于不同前体或不同制备工艺获得的 HC 微观结构不同，不同类型钠储存的活性位点比例也不同，难以控制变量。这阻碍了研究不同类型的钠存储位点对应于充放电曲线的高压区还是低压区，以及它们各自的贡献有多大。而且表征方法还不发达，目前学术界对 HC 的储钠机理还没有统一的结论[15]。目前主要流行的钠储钠机制分为：“插入-填充”、“吸附-插入”、“吸附-填充”和“多级”（图 1(a)~(d)）。

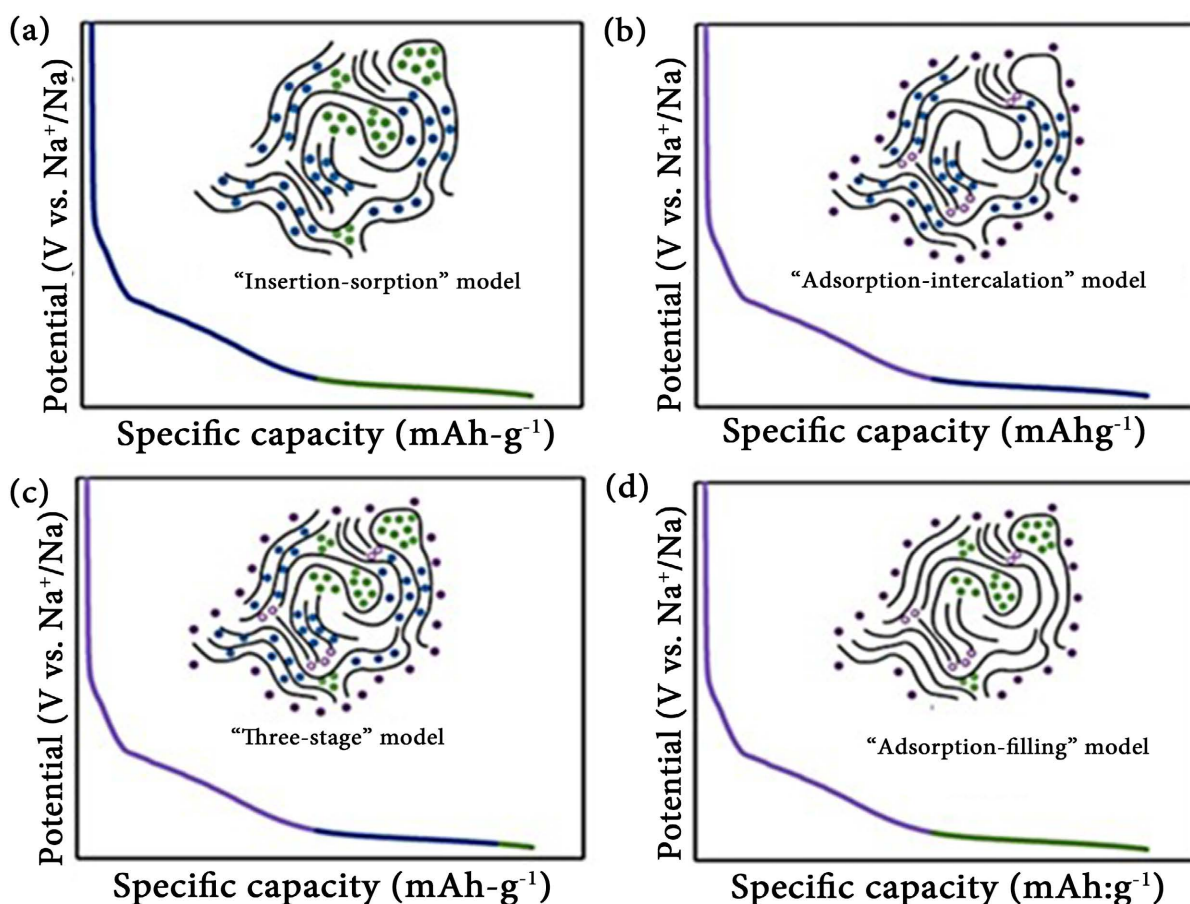


Figure 1. (a)~(d) Schematic representation of the four sodium storage mechanisms of HC [16]

图 1. (a)~(d) HC 的四种钠储存机制示意图[16]

### 3. 提升比容量策略

高比容量的负极材料需要同时具备低钠电位和高可逆比容量的特点[17] [18]。对于 sib，要注意区分阳极的可逆容量为脱钠容量，阴极的可逆容量为嵌钠容量。因此，不仅要提高 HC 的比容量，更重要的

是提高充电电压剖面的高原区容量[19]。通常，增加开口和缺陷的数量可以增加倾斜区容量，这有利于倍率性能(rate)的提高。然而，低工作电压对能量密度增强的影响不大，对库伦效率(ICE)的不良影响较大，因此实际应用价值有限。合理构建封闭孔隙和增加石墨烯纳米片层间距可以提高高原区钠的存储容量，但其倍率性能往往受到影响。比容量性能的提高使得 ICE 和 rate 性能很难同时平衡，这是一个我们需要做大量工作来克服的难题。

然而采用杂原子掺杂策略也可以提高硬碳的比容量，并通过调整层间距、改变表面电子结构、增加缺陷位点等方式增强钠的存储能力。因此，该方法是学术界和工业界都经常使用的经典方法。然而，由于掺杂导致的硬碳阳极电压升高不可避免地影响了电池的实际能量密度。杂原子不可逆地捕获电解液中的钠离子，引发更多的副反应，形成较厚的 SEI 并导致较低的 ICE。Alvin 等人[20]设计了一种低能杂原子碳化的方法，成功地平衡了增加高压区比容量和保持高 ICE 的需要。通过在 1300°C 下掺杂 P 制备硬碳在 50 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度下显示出 328 mAh·g<sup>-1</sup> 的高能量密度。由于过量杂原子掺杂的激活作用，微量的杂原子掺杂策略抑制了缺陷的形成，有利于保持高 ICE。P 原子的掺入使平台区容量显著增强，而斜坡区容量变化不明显，这是由于 P 原子的掺入增加了石墨烯纳米片的层间距。杂原子掺杂除了可以增加层间距外，还可以优化硬碳的结构，增强电子导电性等优化效果。此外，多元素共掺杂的协同效应通常比单元素共掺杂带来更大程度的可逆容量改善。如 Jin 等[21]提出了 N、S 共掺杂策略，所制备的 HC 表现出伪电容性储钠机制，具有良好的可逆容量，这是由于 N、S 共掺杂增加了有效共价键，N、S 的协同作用比单 N 原子掺杂更有效地提高了可逆容量。Wang 等人[22]提出了一种机械化学策略，专门在干冰存在的情况下增加纤维素的氧含量和羧基，优异的电化学性能和密度泛函理论表明，机械化学过程中引入的羧基促进了 HC 表面对 Na<sup>+</sup> 的吸附，增加了高压斜坡区容量。降低纤维素的结晶度可以增加类石墨结构域，从而提高 HC 的比容量。Tang 等[22]以不同纤维素结晶度的天然木材为研究对象，发现结晶度高的天然木材有利于大面积类石墨烯片的分解，大面积类石墨烯片的弯曲导致孔隙的形成，因为非晶成分阻碍了 HC 的进一步石墨化，优化后样品的可逆容量为 430 mAh·g<sup>-1</sup>，这一研究结果有助于加深对 HC 中封闭孔隙形成的认识。Shao 等人[23]以具有柔性结构的环氧树脂为前驱体，通过调整芳基和烷基的比例，制备了微观结构微调的硬碳。他们使用了多种表征技术，如原位傅里叶变换红外(FTIR)光谱、同步热重红外(STIR)光谱、气相色谱(GC)和动态机械分析(DMA)，发现用芳基取代树脂中的烷基增加了交联密度，抑制了降解和重排过程。并促进更无序的微观结构的形成[24]。将以上不同改善比容量的方法总结如表 1。

**Table 1.** Comparative analysis of different methods to improve ICE

**表 1.** 不同提高比容量方法的对比分析

序号	作者	方法	原理
1	Alvin	低能杂原子碳化	抑制缺陷的形成
2	Jin	多元素共掺杂	增加有效共价键
3	Wang	机械化学策略	增加氧含量和羟基
4	Tang	降低纤维素的结晶度	增加孔隙数量
5	Shao	调整芳基和烷基的比例	促进更无序的微观结构的形成

#### 4. 提升库伦效率策略

影响电池库伦效率的因素包括电池的电化学反应、充放电速率、温度、电池老化、设计与材料选择、过充过放、电池内阻以及电池管理系统等[25]。为了提高电池的库伦效率，需要从多个方面入手，包括优

化电池设计、合理控制充放电速率、选择适合的材料、监控电池温度和健康状态等[26]。硬碳具有性能优异、制备难度低、成本低、前驱体储量大、易获取等优点,被认为是最有潜力的 SIBs 负极材料[27]。然而,由于大量的硬碳缺陷、无定形结构和丰富的孔隙结构,低 ICE 仍然是限制其应用的巨大障碍[28]。若半电池的阳极是钠片,所以钠含量非常充足,在后续的充放电过程中,低 ICE 并不影响半电池的容量[29]。但是,充满电池的钠含量并不过量,低 ICE 会导致钠含量被消耗,最终导致电池容量受限[30]。低 ICE 的原因是第一次充放电过程中大量的不可逆反应消耗了大量的钠,主要包括 SEI 膜的形成和大表面积硬碳、缺陷、开孔和官能团的不可逆反应[31]。因此,改善 ICE 的关键是调节 HC 的比表面积、缺陷、开口和官能团,以减少副反应的发生,构建良好的固体电解质界面。较常见的方法是采用软碳与硬碳复合或包覆人工 SEI、预钠法来帮助改善 ICE。此外,选择合适的阳极结合剂和醚基电解质也有助于促进 ICE 的发展。

通过调节 HC 的微观结构来改善 ICE 的方法包括调节开孔结构、减少 HC 的缺陷和提高石墨化程度。例如 Yang 等人提出的熔融扩散碳化[32]。将硬碳内部的微孔转化为超微孔,其作为离子筛允许裸  $\text{Na}^+$  通过并阻碍溶剂化  $\text{Na}^+$  的扩散,从而减少电解质与内部孔的接触,从而增强 ICE。虽然提高石墨化程度有利于 ICE 的改善,但生物质前驱体即使在  $2500^\circ\text{C}$  以上也难以石墨化,通过提高热解过程温度来提高石墨化程度显然是困难且不经济的。Zhao 等人[33]提出了一种利用石墨与碳源直接机械接触催化类石墨微晶形成的策略,使得 HC 中的类石墨微晶可以在较低的温度下形成。该方法制备的硬碳类石墨畴结构相对有序,缺陷明显减少。Zhao 等人[34]提出了一种利用  $\text{Mn}^{2+}$  催化修复缺陷来提高 ICE 的方法,他们制备的 HC 具有高达 92.05% 的 ICE。他们发现,在炭化过程中,  $\text{Mn}^{2+}$  可以破坏硬碳结构中的  $\text{sp}^3$  杂化碳,更有利于  $\text{sp}^2$  杂化碳相互连接,形成横向面积更大、缺陷更少的类石墨烯片。软碳具有较有序的一类石墨结构和较低的缺陷,具有良好的 ICE 性能。然而,软碳的类石墨烯纳米片间距小于 HC,并且由于缺乏闭孔结构,导致其比容量低于硬碳。因此,在 HC 表面涂敷软碳涂层的策略不仅会影响 HC 阳极的高比容量特性,还会减少硬碳表面的缺陷和官能团,提高表面碳结构的有序度,有利于改善 ICE。除了软碳与硬碳结合的策略外,人工电解质界面的构建也可以提高硬碳的 ICE。例如, Lu 等人[35]。采用直接原子层沉积(ALD)法制备了超薄硬碳材料。他们发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的人工电解质界面结构有效地抑制了副反应的发生,并且 ICE 得到了显著改善。通过 HC 阳极的预沉淀方法可以补偿不可逆的钠离子损失,从而提高钠离子电池的 ICE。在预沉淀过程中,可以在阴极-电解质界面处形成一层厚的钝化层,以防止活性物质溶解和沉积在表面。该技术具有成本优势,并且可以通过控制机械压力和接触时间来调节钝化层的厚度和均匀性,具有良好的实用价值。也可通过硬碳阳极预浸渍钠-有机配合物实现钠补偿,提前与含氧官能团反应,避免类金属钠在含氧官能团上的不可逆吸附,并与五元环、七元环等本征缺陷位点反应,实现 ICE 的改善。电池的库伦效率直接与电池内部的电化学反应效率相关[36]。理想情况下,电池的电荷应完全用于正负极的氧化还原反应,但在实际使用中,可能会发生副反应[37],如:电解液分解:在充电过程中,电解液的分解会导致电子无法参与有效的电化学反应,导致电池的库伦效率下降[38]。析氢反应:在过充时,可能发生析氢反应,导致电池内部的电荷无法完全被储存和利用。析氧反应:在过充过程中,电池正极材料可能发生析氧反应,导致电池库伦效率降低[39]。将以上不同改善 ICE 的方法总结如表 2。

**Table 2.** Comparative analysis of different methods to improve ICE

**表 2.** 不同提高 ICE 方法的对比分析

序号	作者	方法	原理
1	YANG	熔融扩散碳化	微孔转化为超微孔
2	ZHAO	机械接触法	催化石墨微晶形成
3	ZHAO	$\text{Mn}^{2+}$ 催化	修复缺陷
4	LU	原子层沉积	抑制副反应

## 5. 提升倍率性能策略

为了满足实际应用的需要,需要研制大功率钠离子电池。然而,作为钠离子电池最有前途的负极材料,HC在倍率性能方面的表现并不令人满意,尤其是钠离子在低电位下的缓慢扩散动力学[40]。由于过电位的存在,硬碳电极在嵌入钠达到充分之前就截止电压,HC的充放电曲线平台区与金属钠的充放电曲线平台区电压差非常小,因此,在高电流密度下,低电位区容量损失了大量容量。这就是硬碳速率性能差的原因。用KOH、 $H_3PO_4$ 等促孔重整剂活化硬碳前驱体,可显著增加硬碳的孔数和比表面积,从而大大缩短高原区容量,增加斜坡区容量,提高速率性能。然而,阳极电压升高引起的电池能量密度下降和大表面积引起的ICE降低使其不适合应用。在平衡高原区容量和ICE效率的同时提高速率性能是高速率硬碳阳极设计的关键。结合现有文献,硬碳速率性能的修饰策略可通过孔结构设计和纳米形态调控显著提升。

由于闭孔储钠容量大、储钠电位低,调控硬碳的孔隙结构是一种重要的改性策略。Yang等[41]发现介孔可以促进钠离子的插层,而微孔则阻碍钠离子的扩散。微孔较少而介孔丰富的硬碳表现出较好的动力学行为。虽然微孔的钠储存动力学较差,但超微孔可以作为离子筛,阻碍溶剂化的钠离子,但允许裸 $Na^+$ 通过,这将改善钠的储存动力学[42]。合理设计HC的微观形貌,缩短钠离子对硬碳的扩散距离,有利于提高速率性能。Yin等[43]报道了一种通过简单的ZnO辅助体蚀刻法精细调节类石墨碳畴长度和厚度的方法,并引入了O元素,显著提高了钠离子的扩散系数,使钠离子能够快速储存在高原区域,显著提高了HC在高电流密度下的电化学性能。

## 6. 提升循环稳定性策略

循环寿命是指经过多次循环后容量下降到初始容量80%的循环圈数,是sib投入实际应用的重要指标。然而,硬碳作为sib最容易工业应用的阳极材料,其循环稳定性还有很大的提高空间。通常,我们认为循环后HC的容量衰减与HC结构的断裂无关,这是因为硬碳具有紧密交联的无定形结构,循环后不容易坍塌。硬碳容量衰减的原因可能与两个方面有关:一是电解质在表面缺陷和氧官能团的不断催化下分解。其次,表面SEI组分不断溶解和破坏。后者是硬碳容量衰减的主要原因。针对硬碳阳极容量退化的内在原因,人工固体电解质界面的构建和包裹处理是提高循环稳定性的最关键方法之一,其中使用石墨烯等缺陷较少的碳进行包裹可以减少硬碳表面缺陷和官能团催化电解质的问题。这将导致循环稳定性的提高[44]。由于富氢前驱体热解倾向于形成软碳,富氧前驱体热解倾向于形成HC,因此软硬碳复合可以在考虑比容量的同时减少硬碳表面缺陷和氧官能团的数量,从而增强循环稳定性[45]。“良好的”SEI形成对循环稳定性的增强起着至关重要的作用,主要与电解质有关。与酯基电解质相比,醚基电解质形成薄而均匀的SEI,使HC能够在不同电流密度下执行稳定的循环行为[46]。此外,电解液的副反应也是影响循环稳定性的重要因素。虽然醚基电解质因其优异的性能更适合硬碳阳极的储钠工艺,但其易氧化最终会导致大量副反应,影响循环的稳定性。即使配上电压相对较低的聚阴离子型阴极,仍容易被氧化,并发生副反应,极大地影响了其实用性。合理的结构设计可以改善高压副反应的发生,提高循环稳定性。有学者认为,游离溶剂尽可能完全的 $Na^+$ 配位有利于电解质抗氧化性的提高。在此理论的基础上,选择合适的添加剂,调整合适的盐与溶剂比例,可以有效提高抗氧化能力,从而提高循环稳定性[47]。

## 7. 结论

综上所述,HC具有电压低、比容量小、成本低、不易粉碎等优点,无疑是sib最理想的阳极材料。明确硬碳的微观结构和储钠机理,可以有效指导高性能硬碳的设计。但是,为了满足工业生产的实际需要,还需要同时考虑硬碳的比容量、低电压、倍率、ICE、循环稳定性、比表面积、粒度分布、抽头密度、

压实密度、真密度、充放电膨胀程度等方面的研究工作。我们相信，通过努力解决上述难题后，硬碳作为钠离子阳极材料将投入大规模的实际应用。

## 参考文献

- [1] Morikawa, Y., Nishimura, S., Hashimoto, R., Ohnuma, M. and Yamada, A. (2019) Mechanism of Sodium Storage in Hard Carbon: An X-Ray Scattering Analysis. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903176. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903176>
- [2] Xu, Z., Wang, J., Guo, Z., Xie, F., Liu, H., Yadegari, H., *et al.* (2022) The Role of Hydrothermal Carbonization in Sustainable Sodium-Ion Battery Anodes. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2200208. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200208>
- [3] Cai, W., Yao, Y., Zhu, G., Yan, C., Jiang, L., He, C., *et al.* (2020) A Review on Energy Chemistry of Fast-Charging Anodes. *Chemical Society Reviews*, **49**, 3806-3833. <https://doi.org/10.1039/c9cs00728h>
- [4] Mühlbauer, M.J., Dolotko, O., Hofmann, M., Ehrenberg, H. and Senyshyn, A. (2017) Effect of Fatigue/Ageing on the Lithium Distribution in Cylinder-Type Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **348**, 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.077>
- [5] Kabir, M.M. and Demirocak, D.E. (2017) Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries: A State-Of-The-Art Review. *International Journal of Energy Research*, **41**, 1963-1986. <https://doi.org/10.1002/er.3762>
- [6] 戴海峰, 王楠, 魏学哲, 等. 车用动力锂离子电池单体不一致性问题研究综述[J]. *汽车工程*, 2014, 36(2): 181-188, 203.
- [7] Yu, Y. (2022) *Sodium-Ion Batteries: Energy Storage Materials and Technologies*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527831623>
- [8] Yang, W., Liu, Q., Zhao, Y., Mu, D., Tan, G., Gao, H., *et al.* (2022) Progress on Fe-Based Polyanionic Oxide Cathodes Materials toward Grid-Scale Energy Storage for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods*, **6**, Article ID: 2200555. <https://doi.org/10.1002/smt.202200555>
- [9] Ud Din, M.A., Li, C., Zhang, L., Han, C. and Li, B. (2021) Recent Progress and Challenges on the Bismuth-Based Anode for Sodium-Ion Batteries and Potassium-Ion Batteries. *Materials Today Physics*, **21**, Article ID: 100486. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100486>
- [10] Liu, Y., Jiang, S.P. and Shao, Z. (2020) Intercalation Pseudocapacitance in Electrochemical Energy Storage: Recent Advances in Fundamental Understanding and Materials Development. *Materials Today Advances*, **7**, Article ID: 100072. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>
- [11] Fatima, H., Zhong, Y., Wu, H. and Shao, Z. (2021) Recent Advances in Functional Oxides for High Energy Density Sodium-Ion Batteries. *Materials Reports: Energy*, **1**, Article ID: 100022. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2021.100022>
- [12] Cheng, H., Shapter, J.G., Li, Y. and Gao, G. (2021) Recent Progress of Advanced Anode Materials of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **57**, 451-468. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.056>
- [13] Tan, H., Chen, D., Rui, X. and Yu, Y. (2019) Peering into Alloy Anodes for Sodium-ion Batteries: Current Trends, Challenges, and Opportunities. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1808745. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808745>
- [14] He, W., Chen, K., Pathak, R., Hummel, M., Reza, K.M., Ghimire, N., *et al.* (2021) High-Mass-Loading Sn-Based Anode Boosted by Pseudocapacitance for Long-Life Sodium-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **414**, Article ID: 128638. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128638>
- [15] Darwiche, A., Dugas, R., Fraisse, B. and Monconduit, L. (2016) Reinstating Lead for High-Loaded Efficient Negative Electrode for Rechargeable Sodium-Ion Battery. *Journal of Power Sources*, **304**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.087>
- [16] Ezpeleta, I., Freire, L., Mateo-Mateo, C., Nóvoa, X.R., Pintos, A. and Valverde-Pérez, S. (2022) Characterisation of Commercial Li-ion Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ChemistrySelect*, **7**, e202104464. <https://doi.org/10.1002/slct.202104464>
- [17] Chahbaz, A., Meishner, F., Li, W., Ünlübayir, C. and Uwe Sauer, D. (2021) Non-Invasive Identification of Calendar and Cyclic Ageing Mechanisms for Lithium-Titanate-Oxide Batteries. *Energy Storage Materials*, **42**, 794-805. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.08.025>
- [18] Hogrefe, C., Waldmann, T., Hölzle, M. and Wohlfahrt-Mehrens, M. (2023) Direct Observation of Internal Short Circuits by Lithium Dendrites in Cross-Sectional Lithium-Ion in Situ Full Cells. *Journal of Power Sources*, **556**, Article ID: 232391. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232391>

- [19] Seaman, A., Dao, T. and McPhee, J. (2014) A Survey of Mathematics-Based Equivalent-Circuit and Electrochemical Battery Models for Hybrid and Electric Vehicle Simulation. *Journal of Power Sources*, **256**, 410-423. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.057>
- [20] 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>
- [21] Jin, Q., Wang, K., Feng, P., *et al.* (2020) Surface-Dominated Storage of Heteroatoms-Doping Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **27**, 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.014>
- [22] Tang, Z., Zhang, R., Wang, H., *et al.* (2023) Revealing the Closed Pore Formation of Waste Wood-Derived Hard Carbon for Advanced Sodium-Ion Battery. *Nature Communications*, **14**, Article No. 6024. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39637-5>
- [23] Shao, W., Cao, Q., Liu, S., *et al.* (2022) Replacing “Alkyl” with “Aryl” for Inducing Accessible Channels to Closed Pores as Plateau-Dominated Sodium-Ion Battery Anode. *SusMat*, **2**, 319-334. <https://doi.org/10.1002/sus2.68>
- [24] Svirinovsky-Arbeli, A., Juelsholt, M., May, R., Kwon, Y. and Marbella, L.E. (2024) Using NMR Spectroscopy to Link Structure to Function at the Li Solid Electrolyte Interphase. *Joule*, **8**, 1919-1935.
- [25] Chen, S., Peng, Q., Wei, Z., Li, Y., Yue, Y., Zhang, Y., *et al.* (2024) Revealing the Quasi-Solid-State Electrolyte Role on the Thermal Runaway Behavior of Lithium Metal Battery. *Energy Storage Materials*, **70**, Article ID: 103481. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103481>
- [26] Yang, M.Y., Zybin, S.V., Das, T., Merinov, B.V., Goddard, W.A., Mok, E.K., Hah, H.J., Han, H.E., Choi, Y.C. and Kim, S.H. (2022) Characterization of the Solid Electrolyte Interphase at the Li Metal-Ionic Liquid Interface. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2202949.
- [27] Hu, J.Y., Wang, H.W., Yuan, F., Wang, J.L., Zhang, H.D., Zhao, R.Y., Wu, Y.Y., Kang, F.Y. and Zhai, D.Y. (2024) Deciphering the Formation and Accumulation of Solid-Electrolyte Interphases in Na and K Carbonate-Based Batteries. *Nano Letters*, **24**, 1673-1678.
- [28] Heiskanen, S.K., Laszczynski, N. and Lucht, B.L. (2020) Perspective—surface Reactions of Electrolyte with  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  Cathodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, article ID: 100519. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab981c>
- [29] Hinkle, C. (2014) Chemical Synthesis, Computational Modeling, and Surface Reactions of Silicon Nanotube Anodes and Silicate Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *APS Meeting Abstracts*.
- [30] Ahn, J.Y., *et al.* (2023) Edge-Protected Ni-Enriched  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  Cathode Materials by Interface Modification with a Si- and F-Functionalized Surface Modifier. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 4342-4352.
- [31] Oh, J.A.S., Deysler, G., Ridley, P., *et al.* (2023) High-Performing All-Solid-State Sodium-Ion Batteries Enabled by the Presodiation of Hard Carbon. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2300776. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300776>
- [32] Yang, J., Wang, X., Dai, W., Lian, X., Cui, X., Zhang, W., *et al.* (2021) From Micropores to Ultra-Micropores Inside Hard Carbon: Toward Enhanced Capacity in Room-/Low-Temperature Sodium-Ion Storage. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 98. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00587-y>
- [33] Zhao, X., Ding, Y., Xu, Q., Yu, X., Liu, Y. and Shen, H. (2019) Low-Temperature Growth of Hard Carbon with Graphite Crystal for Sodium-Ion Storage with High Initial Coulombic Efficiency: A General Method. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1803648. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803648>
- [34] Zhao, J., He, X., Lai, W., Yang, Z., Liu, X., Li, L., *et al.* (2023) Catalytic Defect-Repairing Using Manganese Ions for Hard Carbon Anode with High-Capacity and High-Initial-Coulombic-Efficiency in Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article ID: 2300444. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300444>
- [35] Lu, H., Chen, X., Jia, Y., Chen, H., Wang, Y., Ai, X., *et al.* (2019) Engineering  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Atomic Layer Deposition: Enhanced Hard Carbon-Electrolyte Interface Towards Practical Sodium Ion Batteries. *Nano Energy*, **64**, Article ID: 103903. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103903>
- [36] Wang, G., Yu, M. and Feng, X. (2021) Carbon Materials for Ion-Intercalation Involved Rechargeable Battery Technologies. *Chemical Society Reviews*, **50**, 2388-2443. <https://doi.org/10.1039/d0cs00187b>
- [37] Kamiyama, A., Kubota, K., Nakano, T., Fujimura, S., Shiraiishi, S., Tsukada, H., *et al.* (2019) High-Capacity Hard Carbon Synthesized from Macroporous Phenolic Resin for Sodium-Ion and Potassium-Ion Battery. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 135-140. <https://doi.org/10.1021/acsam.9b01972>
- [38] Chen, B., Yang, L., Bai, X., Wu, Q., Liang, M., Wang, Y., *et al.* (2021) Heterostructure Engineering of Core-Shelled  $\text{Sb}@\text{Sb}_2\text{O}_3$  Encapsulated in 3D N-Doped Carbon Hollow-Spheres for Superior Sodium/Potassium Storage. *Small*, **17**, Article ID: 2006824. <https://doi.org/10.1002/smll.202006824>

- 
- [39] Zhao, X., Gong, F., Zhao, Y., Huang, B., Qian, D., Wang, H., *et al.* (2020) Encapsulating Nis Nanocrystal into Nitrogen-Doped Carbon Framework for High Performance Sodium/potassium-Ion Storage. *Chemical Engineering Journal*, **392**, Article ID: 123675. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123675>
- [40] Cui, R.C., Xu, B., Dong, H.J., Yang, C.C. and Jiang, Q. (2020) N/O Dual-Doped Environment-Friendly Hard Carbon as Advanced Anode for Potassium-Ion Batteries. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1902547. <https://doi.org/10.1002/advs.201902547>
- [41] Zhao, Q., Zheng, Q., Li, S., He, B., Wu, X., Wang, Y., *et al.* (2023) Nitrogen/Oxygen/Sulfur Tri-Doped Hard Carbon Nanospheres Derived from Waste Tires with High Sodium and Potassium Anodic Performances. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **10**, 2574-2585. <https://doi.org/10.1039/d2qi02378d>
- [42] Ma, X., Xiao, N., Xiao, J., Song, X., Guo, H., Wang, Y., *et al.* (2021) Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Porous Carbons for High-Rate Potassium Ion Batteries. *Carbon*, **179**, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.067>
- [43] Xu, S., Cai, L., Niu, P., Li, Z., Wei, L., Yao, G., *et al.* (2021) The Creation of Extra Storage Capacity in Nitrogen-Doped Porous Carbon as High-Stable Potassium-Ion Battery Anodes. *Carbon*, **178**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.039>
- [44] Zhao, Q., Meng, Y., Yang, L., He, X., He, B., Liu, Y., *et al.* (2019) Facile Synthesis of Phosphorus-Doped Carbon under Tuned Temperature with High Lithium and Sodium Anodic Performances. *Journal of Colloid and Interface Science*, **551**, 61-71. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.021>
- [45] Zhao, Q., Meng, Y., Li, J. and Xiao, D. (2019) Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Porous Carbon Nanosheet Anode for Sodium Ion Storage with a Self-Template and Self-Porogen Method. *Applied Surface Science*, **481**, 473-483. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.143>
- [46] Akula, S., Balasubramaniam, B., Varathan, P. and Sahu, A.K. (2019) Nitrogen-Fluorine Dual Doped Porous Carbon Derived from Silk Cotton as Efficient Oxygen Reduction Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 3253-3263. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00100>
- [47] Yang, X., Li, L., Zhao, W., Wang, M., Yang, W., Tian, Y., *et al.* (2023) Characteristics and Functional Application of Cellulose Fibers Extracted from Cow Dung Wastes. *Materials*, **16**, Article 648. <https://doi.org/10.3390/ma16020648>