

储能测试与评价



硬碳负极材料的掺杂改性及其储钠性能

金 磊, 王欣茹, 李文倩, 王春婷, 张维民, 杨乃涛
(山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000)

摘 要: 受锂资源储量有限及储能市场需求快速扩张的双重驱动, 钠离子电池 (SIB) 凭借低成本、高安全性等突出优势为新型储能本体技术多元化发展提供了重要解决方案。硬碳 (HC) 是目前 SIB 负极的最优候选材料, 且已实现初步商业化应用。然而, 其普遍存在首次库仑效率低、可逆比容量较低 (约 300 mAh/g)、离子迁移动力学缓慢等关键瓶颈。针对上述问题, 本研究采用高电负性氟元素掺杂改性策略, 以四氟对苯二甲酸 (TFA) 为氟源, 通过简单的高温碳化与复烧工艺制备了一系列酚醛树脂衍生的氟掺杂硬碳负极材料 (FHC), 系统探究氟掺杂对硬碳微观结构及储钠性能的影响。研究表明, 氟掺杂可有效调整碳基质的层间距、缺陷及闭孔结构, 增加材料表面及体相储钠活性位点, 加快迁移动力学, 从而优化电化学储钠性能。电化学测试结果显示, 当 HC 与 TFA 质量比为 1:2、二次煅烧温度为 600℃ 时, 电极在 20 mA/g 的电流密度下所获得的首次库仑效率高达 92.61%, 可逆比容量为 354.64 mAh/g, 在 500 mA/g 的大电流密度下仍可稳定循环 800 次以上。

关键词: 钠离子电池; 硬碳; 氟掺杂; 储钠性能; 结构调控

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0437

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3344-12

Doping modification of hard carbon anode materials and sodium storage performance

JIN Lei, WANG Xinru, LI Wenqian, WANG Chunting, ZHANG Weimin, YANG Naitao
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: Driven by limitation in lithium supply and the rapidly growing demand for large-scale energy storage, sodium-ion batteries have emerged as promising alternatives because of their low cost and high safety. Hard carbon (HC) is currently regarded as one of the most promising anode materials for sodium-ion batteries and has already entered preliminary commercial use. However, its practical application remains restricted by several intrinsic issues, including relatively low initial Coulombic efficiency, limited reversible capacity (300 mAh/g), and slow Na⁺ diffusion kinetics. To address these challenges, this study proposes a fluorine-doping strategy that takes advantage of the strong electronegativity of fluorine. Using tetrafluoroterephthalic acid (TFA) as the fluorine source, a series of phenolic resin-derived fluorine-doped HC materials were successfully prepared through a simple high-temperature carbonization and secondary calcination process. The effects of fluorine doping on the

收稿日期: 2026-05-19; 修改稿日期: 2026-05-22。

基金项目: 山东理工大学研究生教育优质课程建设项目: 电化学工程 (SDUTYKC202425)。

第一作者: 金磊 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为能源化工与资源利用, E-mail: 15615538093@163.com; 通信作者: 张维民, 副教授, 研究方向为能源化工, E-mail: wmzhang@sdut.edu.cn。

引用本文: 金磊, 王欣茹, 李文倩, 等. 硬碳负极材料的掺杂改性及其储钠性能[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3344-3355.

Citation: JIN Lei, WANG Xinru, LI Wenqian, et al. Doping modification of hard carbon anode materials and sodium storage performance[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3344-3355.

microstructure and sodium storage behavior of HC were systematically investigated. The results demonstrate that fluorine doping effectively regulates the interlayer spacing, defect structure, and closed-pore characteristics of the carbon matrix. It also increases the availability of active sites for sodium storage and accelerates Na^+ transport kinetics, thereby improving overall electrochemical performance. Electrochemical measurements show that the optimal sample was obtained at an HC/TFA mass ratio of 1 : 2 and a secondary calcination temperature of 600 °C. This material exhibited a high initial Coulombic efficiency (92.61%) and delivered a reversible specific capacity of 354.64 mAh/g at 20 mA/g. In addition, the electrode maintained stable cycling performance over 800 cycles at a high current density (500 mA/g).

Keywords: sodium-ion batteries; hard carbon; fluorine doping; sodium storage performance; structural regulation

钠离子电池 (SIB) 因其资源丰富、价格低廉、环境友好等优势, 受到广泛关注^[1]。尽管 SIB 的商业化探索尚处于起步阶段, 但得益于材料体系的持续优化, 其能量密度已逐渐接近锂离子电池。相比于 Li^+ , Na^+ 较高的摩尔质量限制了 SIB 的容量发挥, 且其较大的粒子半径对正负极材料间的可逆嵌入/脱出提出了更为严苛的要求。目前主流的正极材料层状结构明显, 嵌钠空间大; 但具有典型层状结构的石墨材料却被证明无法有效储钠。因此, 开发结构稳定的高性能负极材料已成为推动 SIB 进一步发展的关键。在以硬碳、二氧化钛、锡 (等合金型材料)、硫化物、硒化物等为代表的储钠负极材料体系中, 硬碳 (HC, 在 2800 °C 高温下煅烧难以石墨化的碳) 材料通过不规则的碳闭孔、碳层错位的缺陷位点实现储钠^[2-3], 呈现出低于 0.1 V vs. Na^+/Na 的可逆电位, 在降低电极成本、提升电池能量密度等方面优势明显。然而, 其实际应用仍面临着首次库仑效率 (ICE) 较低、 Na^+ 迁移动力学缓慢等挑战。

近年来, 为改善 HC 的储钠性能, 研究人员已发展出优选碳源、优化碳化工艺及异质元素或物质多元复合等策略^[4]。在众多改性策略中, 元素掺杂被认为是一种调控材料结构的有效方法^[5]。He 等^[6]采用 ZIF 前体衍生策略构建了以吡啶氮为主导的 N 掺杂硬碳材料。N 掺杂能够调节硬碳电子结构并扩大层间距, 而吡啶 N 与 $\text{C}=\text{O}$ 基团的协同作用进一步优化了 Na^+ 的吸附/脱附行为, 该材料在 0.03 A/g 下可逆比容量达到 389.4 mAh/g, 初始库仑效率高达 98%。Zhang 等^[7]以酚醛树脂为碳源、三硫氰尿酸为 N/S 共掺杂前体, 制备了多孔 N/S 共掺杂硬碳

材料。研究发现, N/S 双元素协同掺杂有效增大了碳层间距, 同时引入了丰富缺陷与活性位点, 并提升电子电导率与离子扩散动力学; 同时, 多孔结构还能缓解循环过程中的体积膨胀, 提高结构稳定性。得益于上述协同作用, 该材料在 0.1 A/g 下比容量达到 649.5 mAh/g, 并在 10 A/g 下仍保持 100.1 mAh/g 的容量, 表现出优异的倍率性能与循环稳定性。

然而, 目前关于硬碳负极元素掺杂的研究仍存在一定局限性。一方面, 多数掺杂体系通常需要引入复杂的前体设计或后续活化工序, 导致制备流程繁琐、成本较高, 不利于大规模实际应用; 另一方面, 现有研究主要集中于 N、S、P 等非金属元素掺杂, 而对于具有强电负性和特殊电子调控能力的 F 元素研究相对较少, 其在硬碳储钠机制中的作用尚未得到充分揭示。此外, 部分多元素共掺杂体系虽然能够显著提升比容量, 但往往伴随着较低的初始库仑效率、较大的不可逆容量损失以及结构稳定性不足等问题。因此, 开发一种制备工艺简单、掺杂效率高且能够兼顾高容量与高初始库仑效率的硬碳负极材料, 仍是当前钠离子电池领域的重要研究方向。

在选择掺杂元素时, 考虑到碳材料的富电子结构与 F 的强吸电子能力, C 与 F 的原子间结合能够显著改变碳骨架局域电子分布, 进而为 Na^+ 提供更多潜在储存位点, 提升性能^[8]。因此, F 元素掺杂策略优势明显。与传统无机氟盐相比, 四氟对苯二甲酸 (TFA) 兼具含氟官能团与有机芳香骨架结构, 在热解过程中能够实现氟元素的缓释掺杂, 有助于提高氟元素在碳基体中的分散均匀性, 避免局部氟浓度过高导致的结构塌陷或副反应。与此同

时, TFA热分解过程中释放的小分子气体还能够一定程度上诱导微孔结构形成, 进一步优化硬碳材料的孔道结构与离子传输路径。

本研究采用F元素掺杂策略来优化HC材料储钠性能。硬碳前体采用酚醛树脂是基于其材料结构稳定性高、结构一致性好且性能重现性强, 是研究材料改性的优选原料。通过控制酚醛树脂衍生HC与有机氟源TFA的二次煅烧原料质量比(FHC-x:y, 其中HC为x; TFA为y)与二次煅烧温度筛选掺杂条件。结合对比实验及XRD、XPS、Raman等表征手段探究了F元素掺杂对硬碳层间距、表面缺陷状态及孔结构等关键参数的影响机制。通过系列样品的电化学测试对比, 阐明结构调控与储钠性能之间的构效关系。

1 实验部分

1.1 原料

酚醛树脂(浙江自立); 四氟对苯二甲酸、对苯二甲酸、金属钠, 均为分析纯; 电解液为1 mol/L的 NaPF_6 乙二醇二甲醚(DME)溶液; 去离子水(自制)。

1.2 材料制备

将块状酚醛树脂打磨(SS-1022)粉碎, 使用马弗炉将粉末材料在空气环境下220℃恒温24 h预氧化。将预氧化后的材料于 N_2 气氛(40 mL/min)下, 先以2℃/min的速率升温至500℃后恒温热处理2 h, 再保持 N_2 气氛以1℃/min的速率升温至1300℃并恒温煅烧2 h碳化, 最终获得酚醛树脂衍生的未改性硬碳材料(记为HC)。随后, 按照梯度质量比例(HC与TFA混合的质量比分别为2:1、1:1、1:2、1:3、1:4)分别称取HC与TFA, 在研钵中充分研磨混合, 再于 N_2 气氛下以3℃/min的速率升温至600℃, 恒温3 h二次煅烧。所得掺杂样品分别记为FHC-2:1、FHC-1:1、FHC-1:2、FHC-1:3、FHC-1:4。为探究F元素掺杂对材料结构与电化学性能的影响机制, 采用同样的工艺合成了一系列以不含F的对苯二甲酸(TA)为掺杂剂的硬碳(THC-x:y)作为对比样品。

1.3 材料表征

采用型号为Quanta 250的扫描电子显微镜(SEM), 型号为JEM-F200的透射电子显微镜(TEM), 搭配能量色散X射线能谱仪(EDS)表征

硬碳几何微观形态和形貌结构; 利用德国Bruker AXS D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 扫描角度范围为10°~90°, 扫描速率为10°/min; 采用LabRAM HR 800型激光拉曼光谱仪分析样品缺陷结构; 采用AXIS SUPRA型X射线光电子能谱仪(XPS)分析材料掺杂前后元素组成及含量变化; 材料氮气吸脱附实验则使用了ASAP 2460型比表面积与孔隙度分析仪, 主要分析材料的比表面积和孔径分布。

1.4 电池组装及电化学性能测试

为接近实际应用条件, 按92.5:3:1.5:3的质量比将活性物质(1.2节所制备的材料)、Super P(导电剂)、羧甲基纤维素钠(CMC, 增稠剂和分散剂)及丁苯橡胶(SBR, 黏结剂)使用高性能搅拌机(ARE310)在2000 r/min的转速下搅拌30 min以得到混合均匀的浆料。随后, 使用四面涂布器将电极浆料均匀涂布在干净铝箔上, 之后在600℃的鼓风干燥箱中干燥3 h, 再转移至120℃真空烘箱中干燥12 h。接下来将干燥电极片使用手动切片机(深圳科晶)裁剪为12 mm直径的圆形电极片, 所得电极片载量为3.5~4.5 mg/cm²。以裁切好的极片为工作电极、金属钠片为对电极、Whatman GF/D玻璃纤维为隔膜、1 mol/L NaPF_6 in DME为电解液于氩气氛围的手套箱(水含量<0.080 mg/m³, 氧含量<0.143 mg/m³)中组装CR2032型SIB半电池。随后, 将电池室温静置8 h后进行相应材料的储钠电化学性能测试。循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试采用新威电池测试系统(NEWARE, CT-4000)对电池进行恒电流充放电测试(GCD)、间歇滴定技术(GITT)测试。循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)等其他电化学测试采用东华电化学工作站(DH7000D)。进一步地, SIB全电池的组装方式与半电池类似, 使用制备好的磷酸钒钠(NVP)正极极片代替钠片。所有电化学测试均在30℃恒温下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌

材料掺F前后的形貌及结构特征采用SEM与TEM表征, 相应掺杂样品以FHC-1:2作为代表。图1(a)、(b)显示掺杂前后两种材料均呈现不规则的微米级块状形态, 这表明氟掺杂未改变原始的形貌

特征。通过粒径分析可得, FHC-1:2 材料平均粒径相对较小(约 1.76 μm), 这是二次煅烧前机械研磨过程中材料受力所导致。HRTEM[图 1(c)、(d)]表明掺杂前后的样品均存在局部有序的石墨化碳微晶区与长程无序的碳晶体结构, 且材料内部存在大量的微孔和介孔, 这是 HC 的典型结构特征^[9]。经

傅里叶变换分析可得, FHC-1:2 样品的平均层间距(0.4103 nm)高于 HC (0.3892 nm), 这表明 F 元素掺入可有效提升碳材料碳层间距, 这有助于减轻材料嵌钠阻力, 提供更多嵌钠位点^[10]。在材料中, C 和 F 的分布区域高度重合[图 1(e)], 说明基于 TFA 前体可实现 F 掺杂的均匀性与有效性。

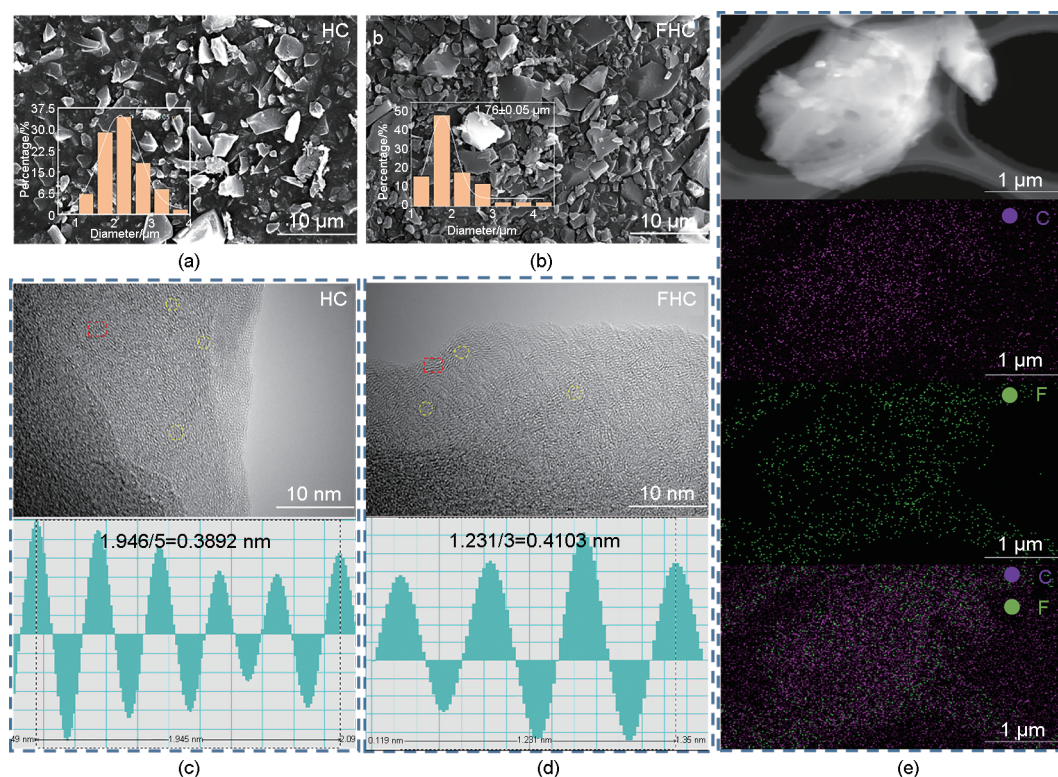


图1 (a) HC和(b) FHC-1:2的SEM图像及其相应粒径分布(插图); (c) HC和(d) FHC-1:2的HRTEM图像以及相应红色虚线框区域碳层间距; (e) FHC-1:2的EDS元素分布

Fig. 1 SEM images and particle size distribution diagrams of (a) HC and (b) FHC-1:2; HRTEM images and corresponding lattice spaces of (c) HC and (d) FHC-1:2; EDS element maps of (e) FHC-1:2

为精细化表征材料结构, 图 2(a)对比了 HC、THC-1:2 和 FHC-1:2 的 XRD 衍射花样, 在 2θ 为 23° 和 44° 附近的两个宽衍射峰分别对应于碳结构中的(002)和(101)晶面。根据 Bragg 公式^[11][式(1)]计算得到(002)峰对应层间距 d_{002} :

$$2d_{002} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

式中, λ 为 X 射线的波长; θ 为(002)衍射角的一半。根据公式计算出 HC 的碳层间距为 0.3979 nm, THC-1:2 的碳层间距为 0.3983 nm, FHC-1:2 的碳层间距为 0.4038 nm。与 HC 的峰位相比, 掺 F 样品的峰位均向低角度方向发生微小偏移, 说明 F 掺杂有利于拓宽材料层间距, 与 HRTEM 结论一致。需要指出的是, F 原子本身原子半径较小(约

0.064 nm), 因此层间距的增大并非来源于简单的尺寸效应, 而是高电负性 F 元素的掺杂对含有局域共轭电子的硬碳微晶层间缺陷调控作用。一方面, F 元素具有较强的电负性, 其引入后会改变碳骨架局部电子云分布, 削弱石墨微晶之间的有序堆积; 另一方面, F 掺杂过程能够诱导更多缺陷位点及无序结构形成, 从而降低碳层排列规整性, 导致石墨微晶发生畸变与扭曲。为了进一步评估硬碳材料的微观结构变化趋势以及晶体尺寸的变化趋势, 根据 Scherrer 方程[式(2)、式(3)]估算得出碳层的横向尺寸 (L_a) 和堆叠高度 (L_c)^[12]:

$$L_a(100) = \frac{1.84\lambda}{\beta_{(100)} \cos \theta_{(100)}} \quad (2)$$

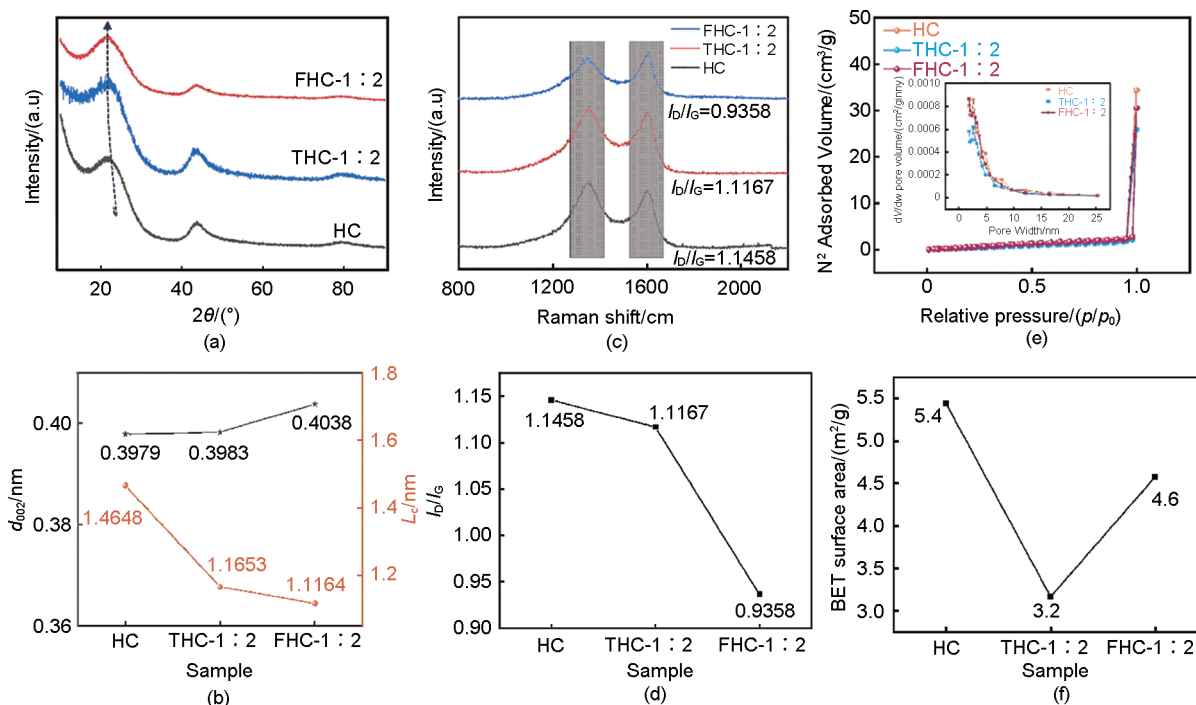


图2 HC、THC-1:2和FHC-1:2的(a) XRD衍射花样及相应(b) d_{002} 和 L_c ; (c) Raman光谱及相应的(d) I_b/I_g 值; (e) N_2 吸脱附等温线、相应BJH孔径分布(插图)及(f)相应比表面积

Fig. 2 (a) XRD patterns of HC, THC-1:2 and FHC-1:2; (b) d_{002} and L_c of HC, THC-1:2, and FHC-1:2; (c) Raman spectra, (d) I_b/I_g ratios of HC, THC-1:2, and FHC-1:2; (e) N_2 adsorption-desorption isotherms (inset: pore size distribution obtained by BJH), (f) specific surface area values of HC, THC-1:2, and FHC-1:2

$$L_c(100) = \frac{0.89\lambda}{\beta_{(002)} \cos \theta_{(002)}} \quad (3)$$

式中, θ 为对应衍射角的半值; λ 为X射线波长(Cu靶为0.15418 nm); β 为峰的半峰宽; L_c 是沿(100)晶面的晶体尺寸,反映了材料的横向结构; L_c 反映了碳材料在(002)晶面方向的晶体尺寸,较大的 L_c 值通常与较高的电导性和稳定性相关。经过对比可知, HC的 $L_c(002)$ 最大(1.4648 nm),而FHC-1:2的 $L_c(002)$ 最低(1.1164 nm),这表明F掺杂处理会抑制碳材料的晶体生长,诱导小尺寸多缺陷结构的生成。

进一步地,由图2(c)所示HC、THC-1:2和FHC-1:2的Raman谱可得,在约 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 存在两个特征峰分别对应D峰和G峰。其中G峰对应于有序石墨晶格面内的伸缩振动,而D峰则与结构缺陷及无序程度相关。经计算,3种材料的 I_b/I_g 分别为1.1458、1.1167、0.9358。TA、TFA掺杂导致碳材料的无序度减小,FHC-1:2的 I_b/I_g 值最小。该结果表明,O、F掺杂促进了局部 sp^2 碳结构的形成,提高了碳骨架的局部有序性。

同时,TEM与XRD结果均说明高电负性F原子的引入导致碳层堆叠受到扰动,从而增大了层间距。综合以上测试,认为F掺杂对硬碳微观结构具有“局部有序化一层间疏松化”的协同调控作用。图2(e)为表征材料的比表面积和孔隙特性, N_2 吸脱附测试显示3种材料均具有较小的比表面积($5.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $4.6\text{ m}^2/\text{g}$),为材料首次库仑效率的提升提供前提。

为进一步表征材料精细结构及F元素掺杂对电极性能提升的构效关系,对掺F前后样品进行XPS采集。图3(a)、(b)显示HC与FHC-1:2粉末样品的C 1s高分辨谱,其中均含有位于284.8 eV、285.6 eV和288.8 eV的3个特征峰,分别对应于C—C、C—O和C=O键,而且FHC-1:2在291.5 eV处显示出一个额外C—F键特征峰^[6],说明F原子已有效参与碳骨架构筑,并可能通过调节表面电子结构影响电极/电解液界面反应。如图3(c)所示,HC电极循环前的F 1s谱无明显特征峰,说明对比样品硬碳表面几乎没有氟化物成分。而FHC-1:2的高分辨F 1s谱[图3(e)]表现出分别位于684.7 eV

和 689 eV 两个明显特征峰, 对应于 C—F 和 $-\text{CF}_2$ 键, 确认了 F 元素的成功掺杂。通常情况下, F 元素在硬碳中的存在形式主要包括半离子型 C—F 键与共价型 C—F 键。其中, 共价型 C—F 键具有较高键能, 能够在循环过程中维持较好的结构稳定性, 而半离子型 C—F 键则有利于调节碳材料表面的电子环境与极化特性, 从而增强 Na^+ 吸附能力。如图 3(d) 所示, 循环后 HC 电极表面形成了富氟的固态电解质界面 (SEI) 层, 其中包括 Na—F 和 C—F 化合物, 这主要源于电解液中电解质盐

(NaPF_6) 的分解。多数研究表明, NaF 的存在可明显增强 SEI 层的机械强度和稳定性, 抑制副反应的发生, 进而提升材料的循环稳定性。相比于未改性的 HC, FHC-1 : 2 所制备的电极循环后 [图 3(f)] 对应于 Na—F 键的特征峰占比更高, 这归因于材料中氟元素掺杂的引入。在 SEI 膜中, 以 NaF 为代表的无机物组分有助于调控界面化学组成, 减少电解液的持续分解, 并进一步增强电极/电解液界面的稳定性, 从而为材料高稳定电化学性能提供保障。

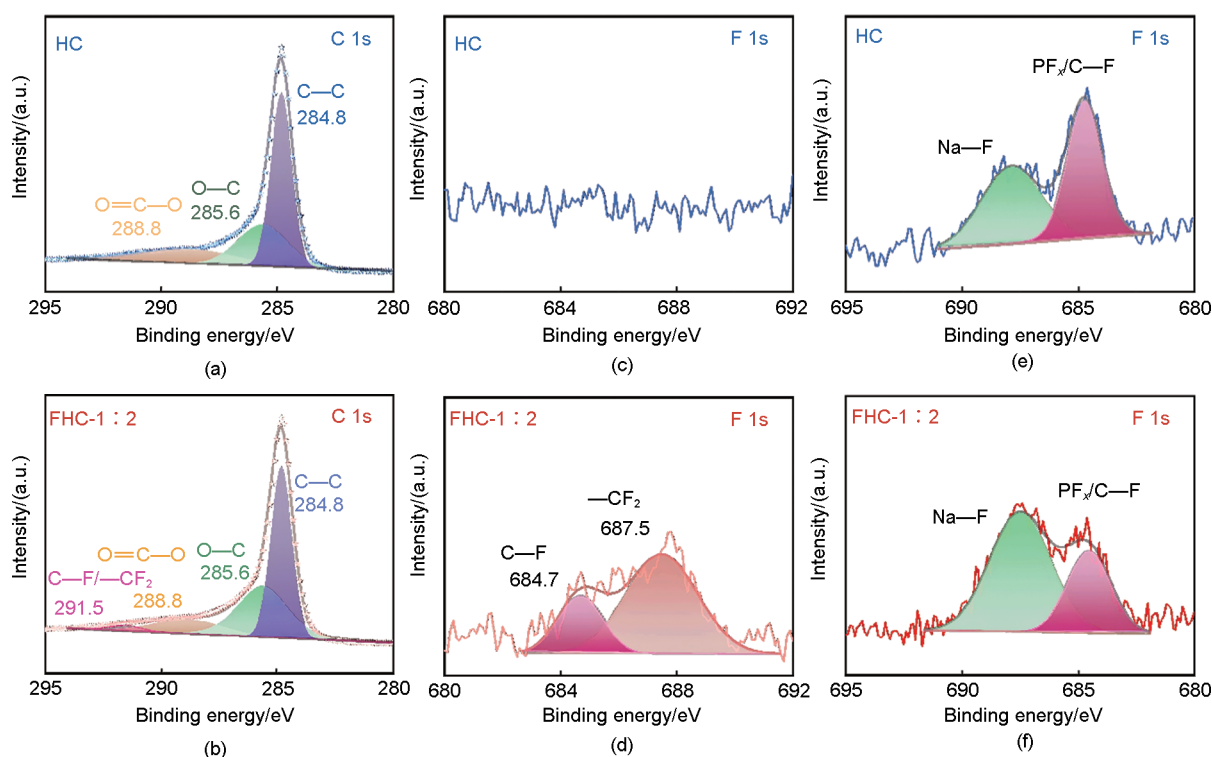


图 3 (a) HC 的高分辨 C 1s 谱, (b) FHC-1 : 2 的高分辨 C 1s 谱, (c) HC 的高分辨 F 1s 谱; (d) 循环后 HC 的高分辨 F 1s 谱, (e) FHC-1 : 2 的高分辨 F 1s 谱, (f) 循环后 FHC-1 : 2 的高分辨 F 1s 谱

Fig. 3 (a) High-resolution C 1s spectrum of HC, (b) High-resolution C 1s spectrum of FHC-1 : 2, (c) High-resolution F 1s spectrum of HC; (d) High-resolution F 1s spectrum of cycled HC, (e) High-resolution F 1s spectrum of FHC-1 : 2, (f) High-resolution F 1s spectrum of cycled FHC-1 : 2

2.2 材料的电化学性能

为实现最优的电化学性能, 通过不同复烧比例及复烧温度设置交叉实验筛选最佳 F 元素掺杂条件。图 4(a) 为 FHC- x : y 电极在 20 mA/g 的电流密度下的首圈可逆容量, 其中 FHC-1 : 2 负极容量最高, 为 354.64 mAh/g。最关键的是, 图 4(b) 显示该材料表现出所有样品中最高的首次库仑效率 (92.61%)。此外, 其在 50 mA/g 的电流密度下循环性能表现较好,

120 次循环后还可表现出 320.2 mAh/g 的可逆容量, 对应 90.29% 的容量保持率 [图 4(c)]。为考察掺杂温度对样品性能的影响, 对在 500℃、600℃、700℃ 的二次煅烧温度下制备的 FHC-1 : 2 进行了电化学性能采集。图 4(d)~(f) 表明, FHC-1 : 2 材料中, TFA 的最优掺杂温度为 600℃, 该条件下获得的 FHC 材料具有最高的首次库仑效率及可逆容量。TFA 材料为含氧有机材料, 其分解温度低于 600℃。

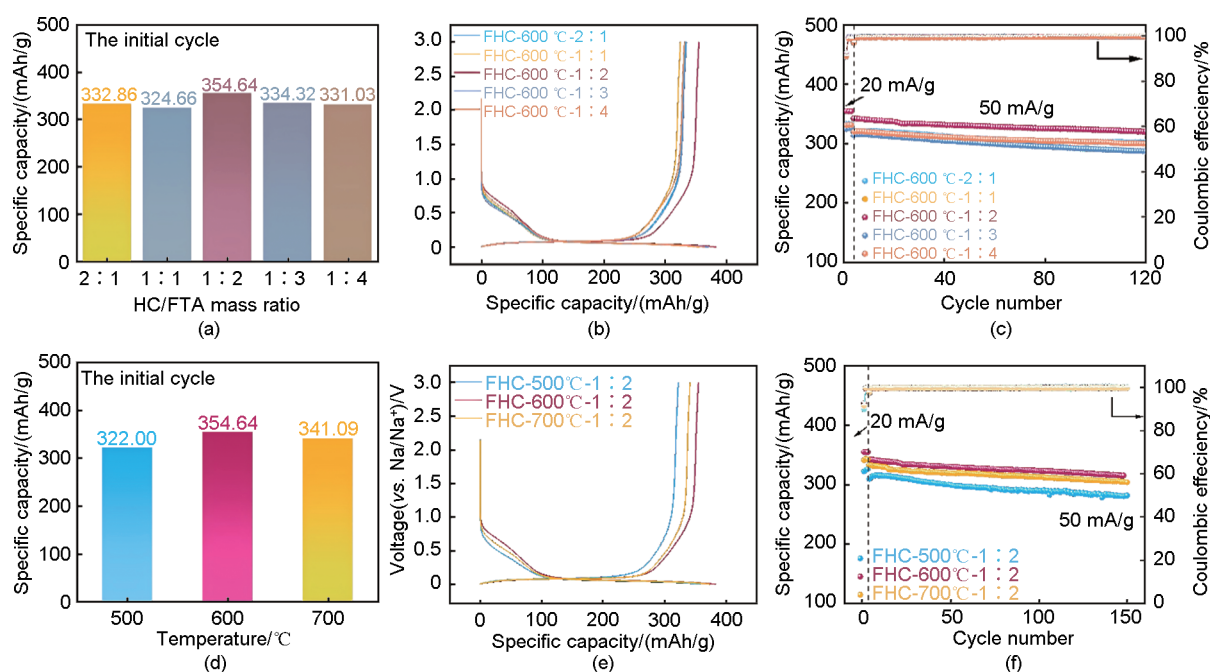


图4 600 °C温度下复烧的不同比例FHC的(a)首圈可逆容量对比、(b)GCD曲线与(c)循环性能；最佳质量比下，不同复烧温度的FHC-1:2的(d)首圈可逆容量对比、(e)GCD曲线与(f)循环性能

Fig. 4 (a) First-cycle capacity, (b) GCD curves, and (c) cycling performance of FHC with different ratios at 600 °C. (d) First-cycle capacity bar chart, (e) GCD curves, and (f) cycling performance of FHC-1:2 with the optimal ratio at different temperatures

为对比分析TFA中O元素与F元素在材料性能提升中的作用，使用对苯二甲酸(TA)作为典型的对比掺杂剂合成了THC-1:2材料。图5(a)为HC、THC-1:2、FHC-1:2三种硬碳负极材料在20 mA/g电流密度下的GCD曲线，所有样品的容量分布均包含斜坡区(2.5~0.1 V)和平台区(0.1 V以下)两部分容量。随着O、F元素的引入，HC负极首次库仑效率从90.63%逐步提升。HC、THC-1:2和FHC-1:2样品首次可逆容量分别为323.82 mAh/g、334.85 mAh/g和354.64 mAh/g，FHC-1:2样品相较于THC-1:2和HC样品首次可逆容量有明显提升，这证实了F元素的掺杂更有利于可逆容量及首次库仑效率的提升。对材料进行容量贡献率分析[图5(b)]可得，相较于HC，FHC-1:2和THC-1:2容量提升主要在平台区域，而FHC-1:2相较于THC-1:2在斜坡容量有明显提升。平台容量的提升可能是因为F元素的掺杂增加了微孔结构的比表面积、优化了孔径分布，从而提升平台区的Na⁺存储能力，提高了电极的比容量。而斜坡容量的提升体现了FHC-1:2材料以碳层之间的嵌入脱出与材料表面和缺陷处的吸脱附为主导

的存储机制。在50 mA/g电流密度下，HC、FHC-1:2在经过150次循环后的容量保持率分别为91.25%、91.94%，这充分显示了FHC-1:2材料更为优异的循环稳定性[图5(c)]。如图5(d)所示，FHC-1:2负极在20 mA/g、50 mA/g、100 mA/g、200 mA/g和500 mA/g时的倍率容量分别为350.64 mAh/g、339.86 mAh/g、326.4 mAh/g、309.75 mAh/g和278.93 mAh/g，当电流密度回归20 mA/g进行充放电时，容量仍可以维持在350 mAh/g左右，体现了FHC-1:2稳定的倍率性能。图5(e)展示了HC、THC-1:2和FHC-1:2样品经历20 mA/g活化3圈后，在500 mA/g的电流密度下进行800圈的长循环测试结果。HC在500 mA/g电流密度下循环800次后，容量衰减到163.80 mAh/g，保持率仅为49%。而FHC-1:2在500 mA/g电流密度下循环800圈后仍保持233.28 mAh/g的容量，库仑效率几乎为100%，容量保持率为67%。此结果表明，与HC样品相比，掺杂F元素的硬碳负极在大电流密度下展现出更优异的循环稳定性。

为进一步评估本工作所制备FHC-1:2材料的储钠性能水平，将其与近年来部分文献报道的典型

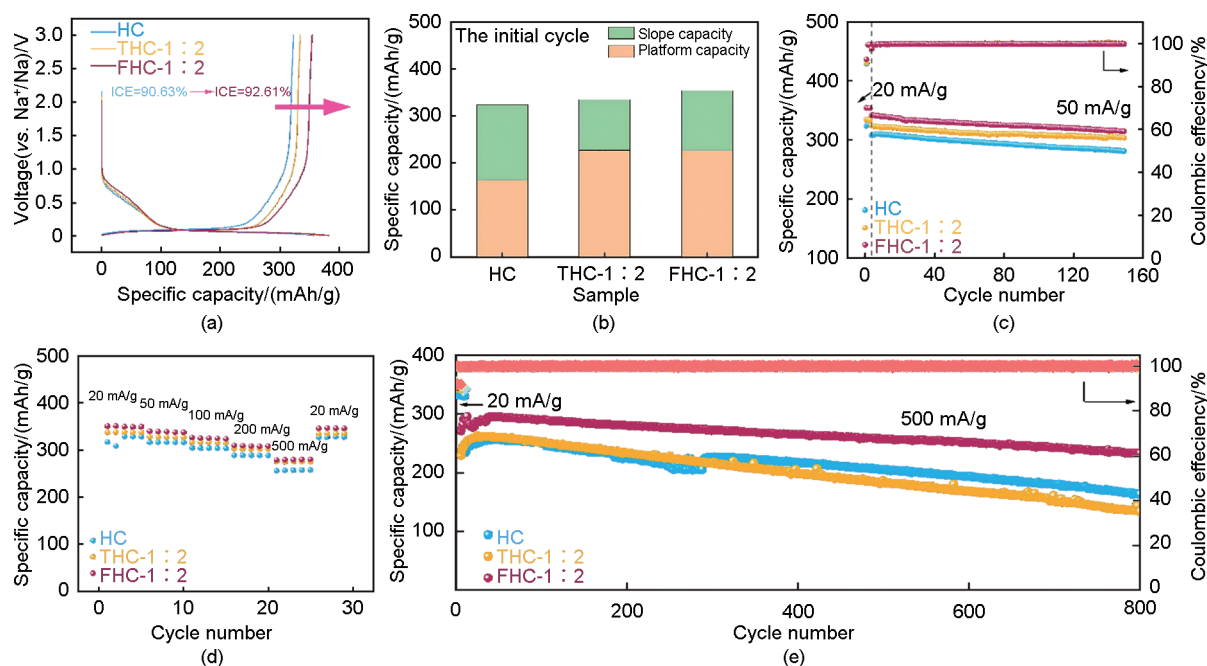


图 5 HC、THC-1 : 2 和 FHC-1 : 2 的 (a) GCD 曲线, (b) 平台容量和斜坡容量占比图, (c) 循环性能, (d) 倍率性能; (e) 500 mA/g 电流密度下 HC、THC-1 : 2 和 FHC-1 : 2 的循环性能

Fig. 5 (a) GCD curves, (b) distribution of plateau and slope capacities, (c) cycling performance, and (d) rate capability of HC, THC-1 : 2, and FHC-1 : 2; (e) Cycling performance of HC, THC-1 : 2, and FHC-1 : 2 at a current density of 500 mA/g

硬碳负极材料对比, 包括首次库仑效率 (ICE) 和可逆比容量等关键指标, 结果见表 1。从表可以看出, 本工作制备的 FHC-1 : 2 材料拥有较高的首次库仑效率, 同时其可逆比容量 (354.6 mAh/g) 也处于较高水平。

表 1 本工作 FHC-1 : 2 与部分文献报道硬碳负极材料的储钠性能对比

Table 1 Sodium storage performance comparison between FHC-1 : 2 (this work) and previously reported hard carbon anode materials

材料	首次库仑效率/%	可逆容量/(mAh/g)	参考文献
FHC-1 : 2	92.61	354.6 (20 mA/g)	本工作
NSPC1200	50.82	314.2 (20 mA/g)	[13]
CSSHCs	80.21	270.0 (30 mA/g)	[14]
HM-420-6h	87.10	282.9 (20 mA/g)	[15]
N-CNS-1050	79.52	304.7 (50 mA/g)	[16]
GG0.1	84.00	293.0 (30 mA/g)	[17]

为深入探究掺 F 材料电化学性能提升的动力学原因, 采集了 FHC-1 : 2 电极在 0.1~1 mV/s 扫速下的 CV 曲线[图 6(a)]。在 0.1 mV/s 的扫描速率下, HC、THC-1 : 2 和 FHC-1 : 2 的 CV 曲线在约 0.1 V

处呈现出显著差异[图 6(b)], 表明 F 掺杂可拓宽材料平台区储钠容量, 与 GCD 分析结论一致^[18]。THC-1 : 2 的峰形略显宽化且峰电流有所提升, 表明 TA 的引入增加了表面活性位点或调控了碳骨架缺陷结构, 增强了中低电位区的电荷存储能力; FHC-1 : 2 的 CV 曲线则在 0~0.5 V 区间展现出更宽的峰宽与更高的峰电流, 同时高电位区 (>0.5 V) 的电流响应也更明显, 这是由于 F 掺杂通过强电负性诱导电荷重分布, 强化了 C 对 Na⁺ 的吸附作用, 同时 C—F 键的形成优化了离子扩散路径, 使电极在宽电位范围内均能高效存储电荷, 与 HC、THC-1 : 2 相比其具有更对称的峰形与更小的极性, 则证明 F 掺杂有效提升了反应可逆性与动力学性能, 显著提升了硬碳负极的储钠容量与反应可逆性。如图 6(c) 所示, FHC-1 : 2 样品在 0.1 mV/s 扫速下的前 3 圈 CV 曲线基本重合, 展现出优异的电化学可逆性和结构稳定性。为了更清晰地分析电容贡献率, 利用在固定电压下获得的电流响应进一步量化电容的贡献。如图 6(d) 所示, 在 0.2~1 mV/s 的扫描速率下, 电容贡献占比从 47% 显著增长至 81%, 而扩散贡献则从 53% 相应降至 19%。这一现象表

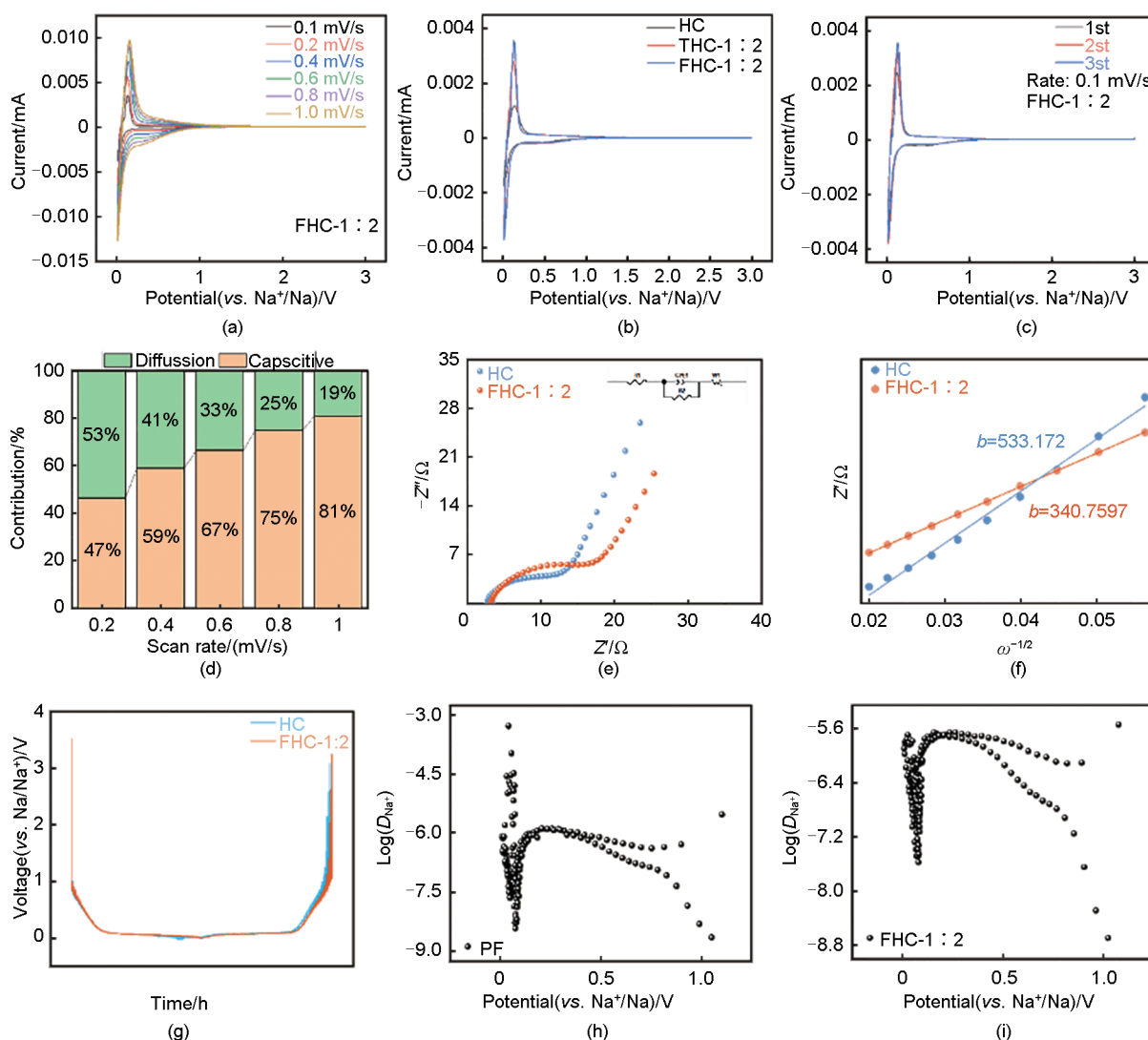


图6 (a) FHC-1 : 2在不同扫描速率(0.1~1 mV/s)下的CV曲线; (b) HC、THC-1 : 2和FHC-1 : 2在0.1 mV/s下的CV曲线; (c) FHC-1 : 2在0.1 mV/s下前3圈的CV曲线; (d) FHC-1 : 2在不同扫描速率(0.2~1 mV/s)下的电容电荷储存贡献; (e) HC和FHC-1 : 2的EIS图; (f) Z' 和频率 $\omega^{-1/2}$ 的线性图; (g) HC、THC-1 : 2和FHC-1 : 2的嵌钠/脱钠过程的GITT曲线; (h) HC的 D_{Na^+} ; (i) FHC-1 : 2的 D_{Na^+}

Fig. 6 (a) CV curves of FHC-1 : 2 at different scan rates (0.1—1 mV/s); (b) CV curves of HC, THC-1 : 2, and FHC-1 : 2 at 0.1 mV/s; (c) CV curves for three cycles at 0.1 mV/s of FHC-1 : 2; (d) capacitive charge storage contribution of FHC-1 : 2 at different scan rates (0.2—1 mV/s); (e) EIS spectra, (f) Linear plot of Z' vs. frequency $\omega^{-1/2}$ of HC and FHC-1 : 2; (g) GITT curves of the sodiation/desodiation process for HC, THC-1 : 2 and FHC-1 : 2; (h) D_{Na^+} of HC; (i) D_{Na^+} of FHC-1 : 2

明,在较低扫描速率下,离子在硬碳基体内部的固态扩散过程对电荷存储的贡献较为突出,反映了嵌钠/脱钠过程中离子长程扩散的动力学行为;而当扫描速率升高时,离子扩散的时间窗口被压缩,电荷存储的主导机制逐渐从扩散控制转变为电容控制,这与CV曲线中峰形随扫速变化的趋势一致,也验证了氟掺杂通过优化碳骨架结构、引入活性位点及增强电子效应,有效提升了电极在高倍率下的

电容型电荷存储能力,使FHC-1 : 2在宽扫描速率范围内兼具优异的容量输出与动力学响应特性。为深入了解不同样品的电荷转移动力学过程,采用EIS分析所有材料的反应动力学。HC、FHC-1 : 2电极的Nyquist曲线如图6(e)所示,通过式(4)拟合曲线,可以得到欧姆电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。其中,Nyquist曲线的半圆部分对应高频区,与电荷转移过程相关;斜线部分代表低频区,与

Na^+ 的扩散过程有关^[19]。四氟对苯二甲酸掺杂的硬碳的 R_{ct} 为 $2.38\ \Omega$, 明显小于硬碳样品 ($2.46\ \Omega$), 对应于更快的电化学反应动力学。另外, 可通过式(5)计算其钠离子扩散系数 (D_{Na^+}):

$$Z' = R_{ct} + R_s + \sigma\omega^{-1/2} \quad (4)$$

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{AnF^2C\sigma} \right)^2 \quad (5)$$

式中, R 为气体常数, $R=8.314\ \text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; T 为绝对温度; A 为电极面积; n 为转移电子数; F 为法拉第常数, $F=96500\ \text{C}/\text{mol}$; C 为钠离子浓度; σ 为Warburg系数^[20]。通过式(4)可知, D_{Na^+} 与 σ^2 成反比。由计算结果可知, FHC-1:2样品的 D_{Na^+} 是HC样品的1.3倍。不同电极在钠化/去钠化过程中的钠离子扩散系数 (D_{Na^+}) 由GITT测试提供^[21]。图6(g)为HC和FHC-1:2电极在充放电过程中的GITT曲线, HC与FHC-1:2的电压-时间曲线整体趋势相近, 但FHC-1:2的电压平台更平缓、过电位更小, 表明其钠化/脱钠过程中极化程度更低, 离子迁移的动力学阻力更小。如图6(h)、(i)所示, 根据Weppner-Huggins公式^[22]计算得出 D_{Na^+} 。

$$D_{\text{Na}^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_b V_m}{M_b S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (6)$$

式中, τ 为电流脉冲时间; S 为电极片面积; ΔE_r 和 ΔE_s 为单个脉冲过程电压变化的绝对值和相邻两个状态下电压变化的绝对值; M_b 、 V_m 和 m_b 分别为电极活性物质的摩尔质量、摩尔体积以及负载量。可以看出, HC的 $\text{Log}(D_{\text{Na}^+})$ 随电位变化呈现先快速上升、后缓慢下降的趋势, 且在大部分电位区间 (尤其是 $0.5\sim 1.0\ \text{V}$) $\text{Log}(D_{\text{Na}^+})$ 低于 -6 (即 $D_{\text{Na}^+} < 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$), 说明HC中 Na^+ 的扩散速率整体较慢, 且扩散行为对电位的依赖性强。FHC-1:2的 $\text{Log}(D_{\text{Na}^+})$ 在相同电位区间显著高于HC (如 $0.0\sim 0.5\ \text{V}$ 内 $\text{log}(D_{\text{Na}^+})$ 更接近 -5.5 , 这相当于 D_{Na^+} 提升约1个数量级), 且扩散系数的波动更小、整体更稳定。FHC-1:2较低过电位不仅来源于电子导电性的改善, 同时也与 Na^+ 扩散动力学的提升密切相关。一方面, F掺杂能够调节碳骨架电子结构, 促进电子在碳层之间的传输, 从而降低电荷转移阻抗; 另一方面, 增大的层间距、丰富的缺陷结构以及优化后的孔道结构进一步降低了 Na^+ 扩散能垒, 为钠离子的快速嵌入/脱出提供了更多活性位点与传输通

道。结合EIS与GITT结果可以发现, 相较于电子导电性的提升, Na^+ 扩散动力学的改善对过电位降低的贡献更加显著, 这也是FHC-1:2表现出优异倍率性能的重要原因。

基于FHC-1:2展现出的优异 Na^+ 储存性能, 为进一步探究其实际应用价值, 以FHC-1:2为负极、商业化 $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ (NVP) 为正极, 组装NVP||FHC-1:2全电池。图7(a)显示, NVP正极在首圈可展现出 $114.33\ \text{mAh/g}$ 的高可逆充电容量与 98.80% 的初始库仑效率, 具有高可逆性与结构稳定性特点。全电池测试中, 基于两电极实际容量, 负极和正极的质量比容量比例 (NP比) 调为 $3.1:1$ 。图7(b)显示了NVP||FHC-1:2在 $20\ \text{mA/g}$ 电流密度下的GCD曲线, 首次可逆容量和库仑效率分别为 $272.08\ \text{mAh/g}$ 与 92.96% 。此外, 全电池在 $20\ \text{mA/g}$ 电流密度下循环100圈后, 可逆容量仍可稳定在 $250\ \text{mAh/g}$, 容量保持率为 92% , 展现出优异的长循环稳定性。图7(d)中, 全电池在 $20\ \text{mA/g}$ 、 $50\ \text{mA/g}$ 、 $100\ \text{mA/g}$ 、 $200\ \text{mA/g}$ 和 $500\ \text{mA/g}$ 的电流密度下容量输出十分稳定, 恢复至低电流密度时容量几乎无损失, 证实FHC-1:2负极具备出色的倍率性能与结构稳定性。

3 结 论

以酚醛树脂为前体, 采用TFA作为掺杂剂, 通过优化掺杂比例与复烧温度, 制备了一系列FHC- $x:y$ 并探究其储钠性能。TEM、XRD、Raman、BET、XPS等物性表征结果表明, TFA在保留材料原有结构特征的基础上, F元素的引入可拓宽材料碳层间距, 优化孔隙结构、诱导高NaF成分的SEI膜的生成。电化学测试结果表明, 当HC与TFA质量比为 $1:2$ 、复烧温度为 600°C 时, 所制FHC-1:2材料的性能最优, 首次库仑效率高达 92.61% , 可逆容量高达 $354.64\ \text{mAh/g}$ 。CV、GITT等结果表明, F元素的引入实现了优异的嵌钠动力学。进一步地, 基于FHC-1:2负极组装的全电池同样表现出优异的循环稳定性和倍率性能, 证实了其在SIB中的良好应用前景。研究表明, 通过TFA实现的F掺杂是一种提升硬碳储钠性能的有效策略, 可为高性能钠离子电池硬碳负极材料设计提供参考。

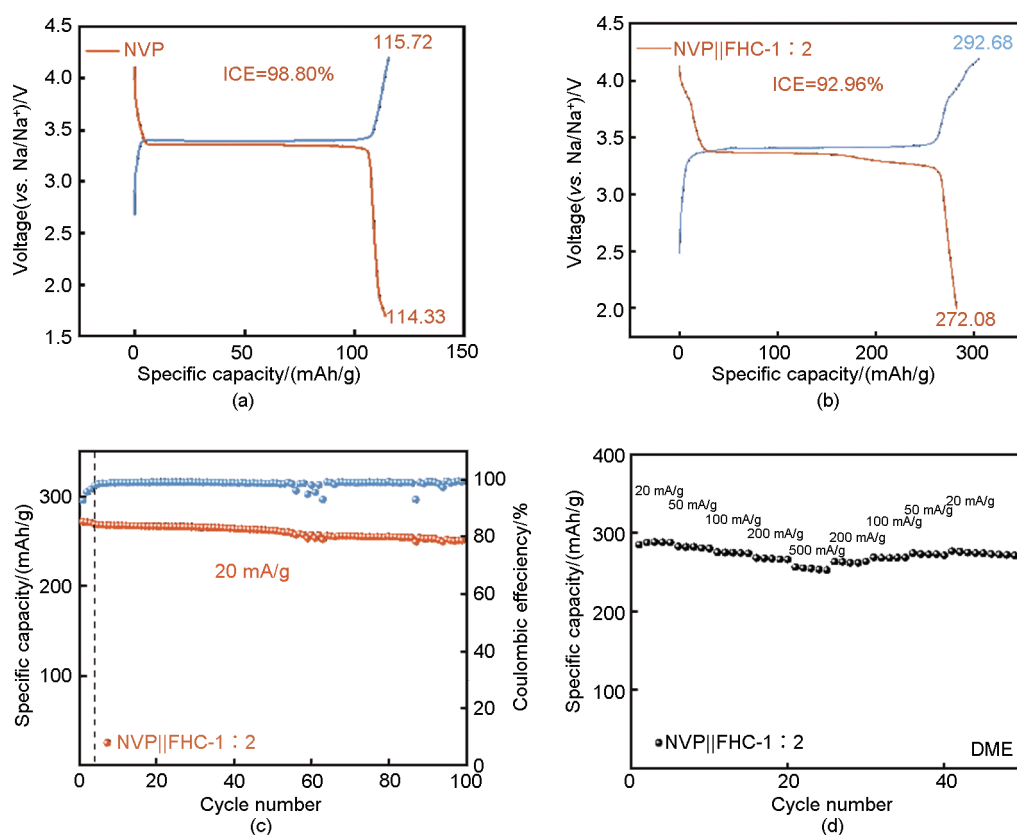


图7 (a) NVP的半电池GCD曲线; (b) NVP||FHC-1 : 2全电池的GCD曲线(比容量基于硬碳质量计算); (c) 循环性能; (d) 倍率性能

Fig. 7 (a) GCD curves of NVP in half-cell; (b) GCD curves (based on mass of hard carbon), (c) cycling performance, (d) rate capability of NVP||FHC-1 : 2

参考文献

- [1] SINGH A N, ISLAM M, MEENA A, et al. Unleashing the potential of sodium-ion batteries: Current state and future directions for sustainable energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(46): 2304617. DOI: 10.1002/adfm.202304617.
- [2] 常永刚, 张晋豪, 解炜, 等. 钠离子电池硬碳负极容量提升策略研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(2): 544-554.
CHANG Y G, ZHANG J H, XIE W, et al. Capacity enhancement strategy of hard carbon anode for sodium-ion battery: A review[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(2): 544-554.
- [3] 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.
WANG Y F, HOU J A, ZHU Z C, et al. Research progress on hard-carbon closed-pore structure of sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(2): 555-569.
- [4] HE X X, LI L, WU X Q, et al. Sustainable hard carbon for sodium-ion batteries: Precursor design and scalable production roadmaps [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(36): 2506066. DOI: 10.1002/adma.202506066.
- [5] LI Y, CHEN M H, LIU B, et al. Heteroatom doping: An effective way to boost sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(27): 2000927. DOI: 10.1002/aenm.202000927.
- [6] HE Y F, LIU D, JIAO J H, et al. Pyridinic N-dominated hard carbon with accessible carbonyl groups enabling 98% initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403144. DOI: 10.1002/adfm.202403144.
- [7] ZHANG C, WANG T, ZENG J J, et al. Structural engineering of N/S co-doped hard carbon anodes for enhanced potassium storage performance[J]. *FlatChem*, 2025, 52: 100889. DOI: 10.1016/j.flatc.2025.100889.
- [8] LU Y, SHIN K H, YU Y F, et al. Multiple active sites carbonaceous anodes for Na⁺ storage: Synthesis, electrochemical properties and reaction mechanism analysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(12): 2007247. DOI: 10.1002/adfm.202007247.
- [9] XIAO L F, LU H Y, FANG Y J, et al. Low-defect and low-porosity hard carbon with high Coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1703238. DOI: 10.1002/aenm.201703238.
- [10] SUN N, GUAN Z, LIU Y W, et al. Extended "adsorption-insertion" model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(32): 1901351. DOI: 10.1002/aenm.201901351.
- [11] BRAGG W H. IX. Bakerian Lecture. —X-rays and crystal structure

- [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1915, 215(523-537): 253-274. DOI: 10.1098/rsta.1915.0009.
- [12] YANG C Z, LOU Y W, ZHANG J, et al. Preparation and XRD analysis of carbon materials used for Li-ion batteries[M]// Materials and Working Mechanisms of Secondary Batteries. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023: 159-206. DOI: 10.1007/978-981-19-5955-4_8.
- [13] LIN Y J, JIA J B, WANG J, et al. A simple and effective low-temperature pyrolysis control strategy to enhance the sodium storage performance of lignite-based carbon materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 504: 158858. DOI: 10.1016/j.cej.2024.158858.
- [14] NIU H Z, WANG H H, SUN L Y, et al. N,S co-doped coal-based hard carbon prepared by two-step carbonization and a molten salt template method for sodium storage[J]. New Carbon Materials, 2024, 39(2): 297-307. DOI: 10.1016/S1872-5805(24)60842-5.
- [15] PENG J, TAN H D, TANG Y, et al. The induced formation and regulation of closed-pore structure for biomass hard carbon as anode in sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 101: 113864. DOI: 10.1016/j.est.2024.113864.
- [16] ZHAO Y H, HU Z, FAN C L, et al. Novel structural design and adsorption/insertion coordinating quasi-metallic Na storage mechanism toward high-performance hard carbon anode derived from carboxymethyl cellulose[J]. Small, 2023, 19(41): 2303296. DOI: 10.1002/smll.202303296.
- [17] ZHOU Z R, WANG Z J, FAN L S. *In-situ* capture defects through molecule grafting assisted in coal-based hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151428. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151428.
- [18] CHEN Y F, SUN H Y, HE X X, et al. Pre-oxidation strategy transforming waste foam to hard carbon anodes for boosting sodium storage performance[J]. Small, 2024, 20(12): 2307132. DOI: 10.1002/smll.202307132.
- [19] PANIGRAHI K, MAL S, BHATTACHARYYA S. Deciphering interfacial charge transfer mechanisms in electrochemical energy systems through impedance spectroscopy[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(24): 14334-14353. DOI: 10.1039/d4ta00537f.
- [20] TAYLOR S R, GILEADI E. Physical interpretation of the Warburg impedance[J]. Corrosion, 1995, 51(9): 664-671. DOI: 10.5006/1.3293628.
- [21] NOWAK A P, RUTECKI P, SZKODA M, et al. Determination of sodium ion diffusion coefficient in tin sulfide@carbon anode material using GITT and EIS techniques[J]. Energies, 2024, 17(13): 3233. DOI: 10.3390/en17133233.
- [22] MEJLBRO L. The complete solution of Fick's second law of diffusion with time-dependent diffusion coefficient and surface concentration[M/OL]//SANDBERG P. Durability of concrete in saline environment. Lund, Sweden: Cementa A B, 1996, 25: 127-158. <https://lucris.lub.lu.se/ws/portalfiles/portal/5608656/4146340.pdf>.