

褐煤基硬炭微观结构调控及其储钠特性

邢宝林^{1,2,3}, 徐巧妙^{1,2}, 曾会会^{1,2}, 冯来宏⁴, 张传祥^{1,2,3}, 黄光许^{1,2,3}, 韩学锋³, 康伟伟^{1,2,3},
屈笑笑^{1,2}, 程松^{1,2,3}

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454003; 2. 河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南 焦作 454003; 3. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部
共建协同创新中心, 河南 焦作 454003; 4. 华能煤炭技术研究有限公司, 北京 100000)

摘要: 煤炭的多元化清洁高值利用对促进我国煤炭工业低碳可持续发展具有重要作用, 而煤的材料化是提升煤炭清洁高效利用水平的重要途径之一。充分利用褐煤含芳环结构、原生孔隙发达、表面活性基团丰富等特点, 通过高温炭化(1 000~1 600 °C)处理华亭褐煤制备出褐煤基硬炭, 探究褐煤基硬炭中类石墨微晶、无定形碳与纳米孔及表面官能团等缺陷结构在高温炭化过程中的形成机制与演变规律, 揭示炭化温度对煤基硬炭微观结构的影响, 并通过恒电流充放电、恒电流间歇滴定及循环伏安测试等研究不同褐煤基硬炭用作钠离子电池负极材料的电化学性能, 探索微观结构对负极材料电化学储钠性能的影响机制及褐煤基硬炭的电化学储钠机理。研究表明, 通过调节炭化温度可实现对褐煤基硬炭中类石墨微晶、无定形碳、纳米孔、含氧/含氮官能团等缺陷结构的调控。当炭化温度为1 400 °C时, 所制褐煤基硬炭LHC-1400富含合理层间距(0.371 nm)的类石墨微晶, 兼有适宜含量的无定形碳和纳米孔等缺陷结构, 其比表面积为4.92 m²/g, 且含有C—O、C=O、O—C=O及吡啶氮、吡咯氮、石墨氮等含氧/含氮官能团。该硬炭用作钠离子电池负极材料的可逆容量达275 mAh/g, 且在0.2 A/g电流密度下可逆容量为111 mAh/g, 经200次循环后容量保持率仍可达96%, 展现出良好的倍率性能和循环稳定性。褐煤基硬炭优异的储钠性能与其不同微观结构所发挥的功能与作用密切相关。硬炭中合理层间距的类石墨微晶可为Na⁺的快速嵌入/脱出提供传输通道, 以插层储钠来提供容量; 硬炭中的无定形碳、开放的纳米孔和含氧/含氮等缺陷结构可为Na⁺存储提供足够的活性位点, 以吸附储钠来贡献容量; 而硬炭中少量封闭孔则可为Na⁺的存储提供足够的空间, 以填充储钠来提供容量。褐煤基硬炭中“吸附-插层-填充”3种储钠方式相互协同, 最终实现其高效的电化学储能。

关键词: 褐煤基硬炭; 储钠性能; 微观结构调控; 钠离子电池; 负极材料

中图分类号: TM242 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)04-2086-13

Microstructure regulation of lignite-based hard carbons and their sodium storage properties

XING Baolin^{1,2,3}, XU Qiaomiao^{1,2}, ZENG Huihui^{1,2}, FENG Laihong⁴, ZHANG Chuanxiang^{1,2,3},
HUANG Guangxu^{1,2,3}, HAN Xuefeng³, KANG Weiwei^{1,2,3}, QU Xiaoxiao^{1,2}, CHENG Song^{1,2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, Jiaozuo 454003, China; 3. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China; 4. Huaneng Coal Technology Research Co., Ltd., Beijing 100000, China)

收稿日期: 2023-11-21 修回日期: 2023-12-21 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1578

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274261, 51974110, 52304284)

作者简介: 邢宝林(1982—), 男, 湖北红安人, 教授, 博士生导师, 博士。Tel: 0391-3986829, E-mail: baolinxing@hpu.edu.cn

通讯作者: 曾会会(1990—), 女, 河南周口人, 讲师, 博士。E-mail: HuiZeng@hpu.edu.cn

引用格式: 邢宝林, 徐巧妙, 曾会会, 等. 褐煤基硬炭微观结构调控及其储钠特性[J]. 煤炭学报, 2024, 49(4): 2086-2098.

XING Baolin, XU Qiaomiao, ZENG Huihui, et al. Microstructure regulation of lignite-based hard carbons and their sodium storage properties[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(4): 2086-2098.



移动阅读

Abstract: The diversified clean and high-value utilization of coal plays an important role in promoting the low-carbon sustainable development of China's coal industry, and the materialization of coal is one of the important ways to enhance the level of its clean and efficient utilization. In this study, lignite-based hard carbons (LHC) were prepared by high-temperature carbonization (1 000–1 600 °C) method using Huating lignite as precursor, taking full advantage of lignite's aromatic ring structure, well-developed primary pores and abundant surface active groups. The formation mechanism and evolution behavior of graphite-like microcrystals and defect structures including amorphous carbon, nanopores, and surface functional groups in LHC was explored, while the influence of carbonization temperature on the microstructure of LHC was further revealed. The electrochemical performance of different LHC as anode for sodium ion batteries (SIBs) was also tested by galvanostatic charge/discharge, galvanostatic intermittent titration and cyclic voltammetry, the influence mechanism of microstructure on the electrochemical sodium storage performance of anode materials was explored, and the electrochemical sodium storage mechanism of LHC was eventually elucidated. The results show that graphite-like microcrystalline structure and defective structures such as amorphous carbon, nanopores, and oxygen/nitrogen-containing functional groups of LHC can be effectively regulated by adjusting the carbonization temperature. When the carbonization temperature was 1 400 °C, the LHC-1400 was rich in graphite-like microcrystals with reasonable layer spacing (0.371 nm), and also had appropriate amorphous carbon and nanopores with a specific surface area of 4.92 m²/g, and oxygen/nitrogen-containing functional groups including C—O, C=O, O—C=O, pyridinic-N, pyrrolic-N, graphitic-N. The LHC-1400 as anode for SIBs can deliver a high reversible capacity of 275 mAh/g, and has a reversible capacity of 111 mAh/g at a current density of 0.2 A/g with a capacity retention rate 96% after 200 cycles, which exhibits good rate performance and cycle stability. The excellent sodium storage performance of LHC is closely related to the functions and roles of their different microstructures. The graphite-like microcrystals with reasonable layer spacing in LHC can provide a transport channel for the rapid intercalation and de-intercalation of Na⁺ to provide capacity with intercalated sodium storage; the defect structures such as amorphous carbon, open nanopores, and oxygen/nitrogen-containing in LHC can provide sufficient active sites for Na⁺ storage to contribute capacity by adsorption, and a small amount of closed pores in LHC can provide sufficient space for the storage of Na⁺ and supply sodium storage capacity by pore filling. The “adsorption-insertion-filling” sodium storage methods in LHC are synergistic with each other to realize its efficient electrochemical energy storage.

Key words: lignite-based hard carbon; sodium storage performance; microstructural regulation; sodium-ion batteries; anode material

煤炭作为我国的主体能源,为国民经济和社会发展做出了巨大贡献^[1]。但目前以燃烧为主的煤炭利用方式,不仅造成较为严重的环境问题,且存在资源浪费。因此,根据我国以煤炭为主的能源资源赋存条件和“双碳”目标能源发展战略的基本要求,如何实现煤炭资源的多元化高附加值洁净利用是当前我国煤炭工业可持续发展面临的重大课题^[2-8]。

另一方面,发展绿色高效储能技术是实现“双碳”目标、改善生态环境、缓解能源危机的重大战略需求。钠离子电池作为新一代绿色能量储存和转换装置,因钠资源储量丰富、分布广泛、价格低廉且电池自身安全性高等优势,被认为是最可能成为未来低成本、大规模应用的理想储能器件之一^[9-10]。由于Na⁺半径(0.103 nm)比Li⁺大(0.071 nm),现有锂离子电池常用负极材料(如石墨)不适合直接用于钠离子电池。其主要原因在于:石墨负极材料较小的层间距严重阻碍Na⁺的嵌入和脱出,且能够提供的储钠空间非常有限,

进而影响负极材料的储钠性能。高性能钠离子电池负极材料成为“卡脖子”的关键问题,严重限制我国钠离子电池的快速发展和推广应用^[11-12]。因此,开发适合Na⁺快速传输和高效存储的碳基负极材料对于提升钠离子电池的性能具有重要作用^[13-14]。

在众多碳基负极材料中,硬炭具有可逆容量高、储钠电位低以及循环性能好等优势,被广泛认为是最具商业化应用潜力的钠离子电池负极材料^[15-18]。STEVENS等^[17]以葡萄糖为碳源通过炭化法成功制备硬炭(收率为22%),用作钠离子电池负极材料具有良好的电化学性能,储钠容量为300 mAh/g;SUN等^[19]以银杏叶为前驱体采用炭化法制备出生物质基硬炭,可逆容量达393 mAh/g。此外,国内外研究者也报道了以生物质废物、碳水化合物以及聚合物等为碳源制备钠离子电池硬炭负极材料研究,均展现出良好的储钠性能^[20-22]。然而,上述碳质前驱体存在资源储量有限和硬炭收率较低等问题,因此,亟待寻求一种价格

低廉、资源丰富、含碳量高的碳质前驱体来制备硬炭。煤炭是由众多芳环结构单元和侧链及官能团相互交联而形成的独特三维有机大分子,富含类石墨微晶芳香片层和 O、N 等杂原子及微纳米级孔隙等缺陷结构,是制备硬炭材料的优质前驱体^[23-27]。LI 等^[28]采用一步炭化对无烟煤进行热处理制备出煤基硬炭负极材料,储钠容量为 222 mAh/g; LOU 等^[29]通过预氧化耦合炭化的策略制备烟煤基硬炭负极材料,可逆容量达 274 mAh/g。上述研究均证实以资源丰富、价格低廉的煤炭为原料制备适于钠离子电池用硬炭负极材料具有切实可行性。但在煤基硬炭用作钠离子电池负极材料时,其微观结构是影响储能特性的关键因素。研究表明,合适的类石墨微晶层间距和适量无定形碳、纳米孔及表面活性基团等缺陷结构均有利于提升对应负极材料的电化学性能^[11]。而煤基硬炭的微观结构与炭化工艺条件密切相关。因此,探究煤炭有机大分子结构在炭化过程的演变行为对于硬炭微观结构的精准调控具有重要意义。

为此,笔者利用褐煤含芳环结构、原生孔隙发达、表面活性基团丰富等优点,通过高温炭化(1 000~1 600 °C)处理华亭褐煤制备出含有类石墨微晶和无定形碳、纳米孔及含氧/含氮官能团等缺陷结构的褐煤基硬炭,探究褐煤基硬炭中类石墨微晶、无定形碳与纳米孔及表面官能团等缺陷结构在高温炭化过程中的形成机制与演变规律,揭示炭化温度对褐煤基硬炭微观结构的影响;将所制褐煤基硬炭用作钠离子电池负极材料,测试其电化学性能,探究硬炭中类石墨微晶、无定形碳、纳米孔和活性官能团在电化学储钠过程中的功能与作用,并阐明了褐煤基硬炭的储钠机制。

1 实 验

1.1 实验原料

选用甘肃华亭褐煤为原料,通过破碎、球磨筛分和浮选脱灰后,获得粒径小于 0.075 mm 的低灰精煤,其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 原料煤的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of

raw coal										%
工业分析				元素分析						
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	$S_{t,daf}$		
0.92	5.41	40.43	59.57	69.58	6.68	21.19	1.34	1.21		

注: *为差值法。

1.2 褐煤基硬炭的制备

以低灰精煤为原料,采用高温炭化法制备褐煤基硬炭。具体步骤为:将 2 g 低灰精煤置于高温管式炉中,在 Ar 气氛保护下,以 5 °C/min 升温速率升温至预定温度(1 000、1 200、1 400、1 600 °C),保温 2 h,待冷却至室温后,获得褐煤基硬炭样品,将 4 个温度下炭化所制的褐煤基硬炭分别命名为 LHC-1000、LHC-1 200、LHC-1400 和 LHC-1600。

1.3 褐煤基硬炭微观结构表征

利用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)表征样品的微观形貌结构;通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab)和拉曼光谱仪(Raman, inVia Confocal)分析样品中类石墨微晶以及无定形组分;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20)并结合 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi)测试样品的表面化学组成;通过低温氮气物理吸附仪(Autosorb-iQ-MP)对样品的孔结构特征进行分析。

1.4 负极材料的制备及其电化学性能测试

将褐煤基硬炭、导电炭黑与黏结剂(聚偏氟乙烯)按质量比 8 : 1 : 1 均匀混合,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮制成浆料,将其涂在铜箔上并在 80 °C 真空条件下烘干,而后裁成直径为 14 mm 圆片作为工作电极。以金属钠作为对电极,以玻璃纤维(GF/C, Whatman, UK)为隔膜、1 mol/L NaPF₆(EC : DMC=1 : 1, 体积比)为电解液,在充满高纯氩气的手套箱中组装成 CR2032 型纽扣电池。恒流充放电(GCD)和倍率性能采用新威尔测试系统(BTS-4 000 型)进行测试,电压 0.1~2.8 V;循环伏安曲线(CV)和恒电流间歇滴定(GITT)曲线通过电化学工作站(CHI760D 型)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 褐煤基硬炭的微观结构特征

原料煤和褐煤基硬炭的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a)可知,褐煤表面较为粗糙,且其整体结构呈各向异性,没有明显的定向排列特征。褐煤在经过高温炭化(1 000~1 600 °C)处理后,得到的褐煤基硬炭表面较光滑、结构较致密,并在局部呈定向排列的趋势(图 1(b)~(e)),并随着炭化温度的升高,褐煤基硬炭的局部有序性越来越明显,尤其是 LHC-1400 和 LHC-1600,存在明显的类石墨微晶片层有序堆叠现象,形成片层纹理清晰的致密结构,表明褐煤的芳环结构在炭化过程中逐渐演变为硬炭中的类石墨微晶,且随着炭化温度的升高,类石墨微晶片层逐渐发育。

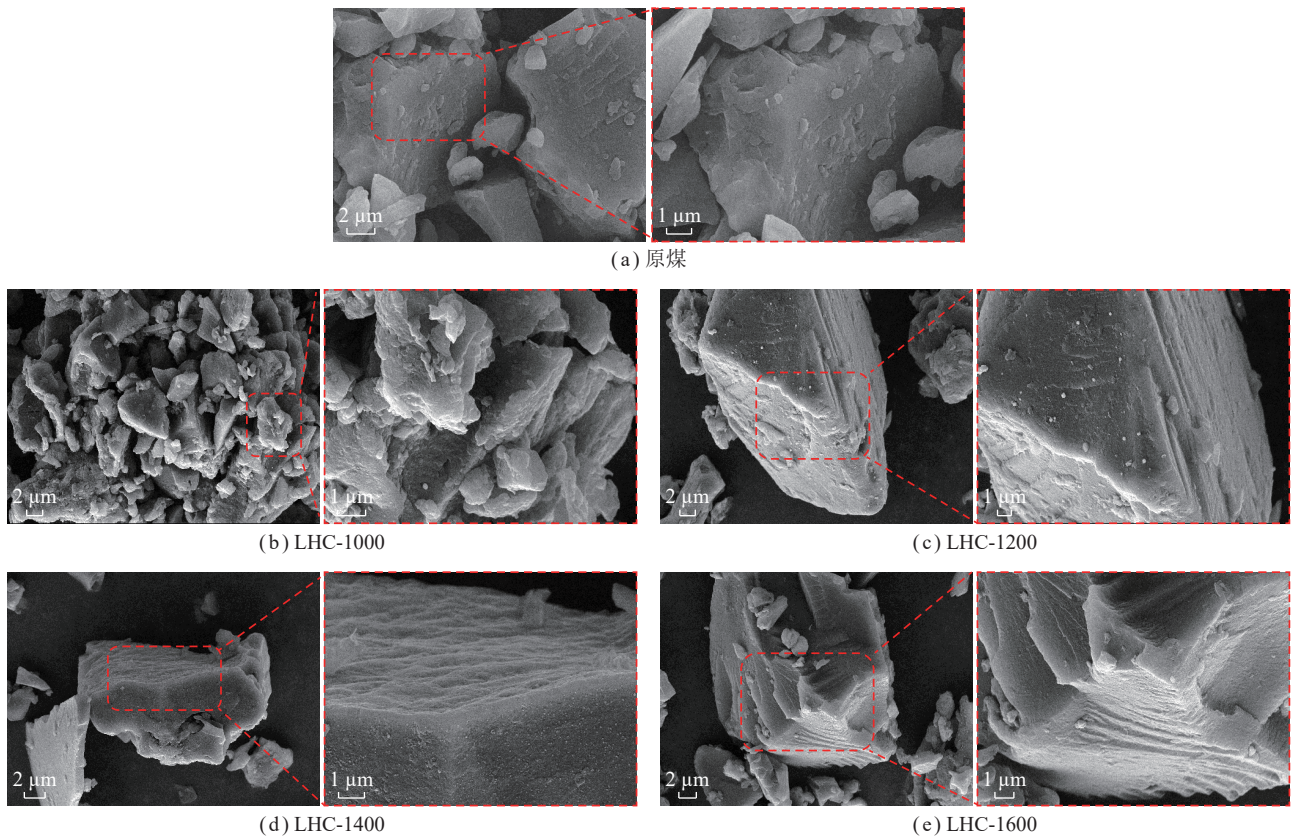


图 1 褐煤原料与褐煤基硬炭的 SEM 图

Fig.1 SEM images of lignite and lignite-based hard carbons

不同炭化温度制得的褐煤基硬炭的 TEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出, LHC-1000 富含无序类石墨微晶结构, 且呈典型的短程有序而长程无序的形貌特征; 从图 2(b)~(d) 可以观察到, 随着炭化温度升高, LHC-1200、LHC-1400 和 LHC-1600 褐煤基硬炭中类石墨微晶逐渐趋于有序化, 且层间距逐渐减小。其中 LHC-1400 和 LHC-1600 呈现扭曲状较长程的类

石墨微晶堆叠结构, 且层间距由 LHC-1000 的 0.385 nm 减小为 0.372 nm 和 0.360 nm。此外, 还可以看出, 随着炭化温度的升高, 褐煤基硬炭中逐渐出现了少量由类石墨微晶交联堆叠而形成的封闭孔, 这与 DONG 等^[30]以无烟煤为原料, 采用高温炭化法制备硬炭时的现象一致。另外, 通过真密度测试计算得出 LHC-1000、LHC-1200、LHC-1400 和 LHC-1600 的封闭孔

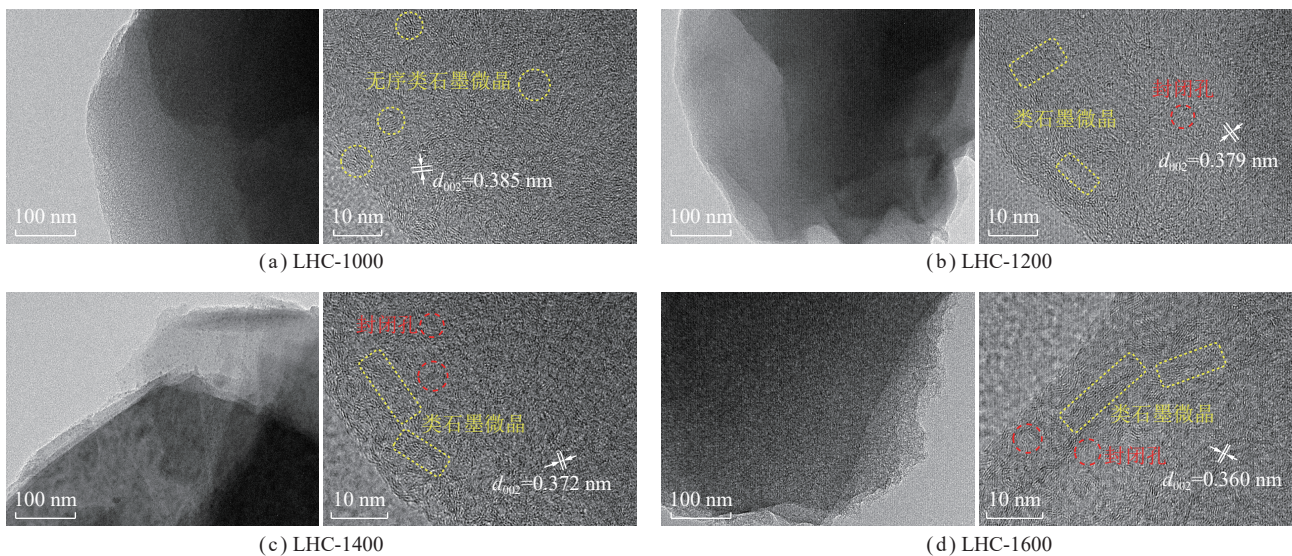


图 2 褐煤基硬炭的 TEM 图

Fig.2 TEM micrographs of lignite-based hard carbons

体积分别为 0.05、0.09、0.12 和 0.13 cm^3/g , 表明 4 种褐煤基硬炭的封闭孔体积随着炭化温度的升高逐渐增大, 这与 TEM 测试结果相互佐证。研究表明^[31], 封闭孔的存在有利于增加负极材料对 Na^+ 的存储位点, 从而能有效提升其储钠容量。SEM 和 TEM 测试结果表明, 褐煤经高温炭化处理可制备出富含类石墨微晶和少量封闭孔的硬炭。随着炭化温度的升高, 硬炭中类石墨微晶缓慢发育, 逐渐趋于长程有序化, 其层间距逐渐减小。此外, 硬炭中少量石墨微晶因相互错位交联而形成封闭孔。

不同褐煤基硬炭的 XRD 谱图如图 3(a) 所示。由图 3(a) 可以看出, 4 种褐煤基硬炭均在 23.9° 和 43.3° 附近出现 2 个对应类石墨结构的 (002) 和 (100) 晶面特征峰, 说明 4 种褐煤基硬炭中均含有较丰富的类石墨微晶^[16, 21]。值得注意的是, 随着炭化温度升高, 褐煤基硬炭的 (002) 特征峰逐渐向右偏移, 表明其碳层间距逐渐减小, 由 Bragg 方程计算可得^[16], LHC-1000、LHC-1200、LHC-1400 和 LHC-1600 相应的层间距分别为 0.381、0.376、0.371 和 0.364 nm, 进一步说明褐煤基硬炭中类石墨微晶随着炭化温度升高逐渐趋于致密, 层间距逐渐减小, 这与 SEM 和 TEM 结果相符。为评估褐煤基硬炭中类石墨微晶 (sp^2 碳) 和无定形碳 (sp^3 碳) 含量, 通过高斯拟合对褐煤基硬炭 XRD 图谱中的 (002) 峰进行分峰拟合, 分别得到 γ 峰和 (002) 峰, 其中 γ 峰所占比例代表无定形碳 (sp^3 碳) 含量, (002) 峰所占比例代表类石墨微晶 (sp^2 碳) 含量^[21, 29]; 相关分峰拟合结果如图 3(b) 所示, 随着炭化温度升高, 褐煤基硬炭中类石墨微晶含量由 LHC-1000 的 48.98% 逐渐增加到 LHC-1400 的 57.89% 和 LHC-1600 的 58.39%, 而无定形碳含量则由 51.02% 分别降至 42.11% 和 41.61%, 表明炭化温度是影响褐煤基硬炭中类石墨微晶和无定形碳含量的重要因素, 升高炭化温度, 有利于提升硬炭中类石墨微晶含量。

为了进一步评估硬炭中石墨化结构和无定形碳等缺陷结构的相对含量, 对 4 种褐煤基硬炭进行拉曼光谱测试, 如图 3(c) 所示。4 种褐煤基硬炭均在 $1\ 343\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处出现代表缺陷结构的 D 峰和石墨化结构的 G 峰^[29, 32], 通过高斯拟合对其分峰拟合可得到 D_4 峰 ($1\ 200\ \text{cm}^{-1}$)、 D_1 峰 ($1\ 340\ \text{cm}^{-1}$)、 D_3 峰 ($1\ 500\ \text{cm}^{-1}$) 和 G 峰 ($1\ 580\ \text{cm}^{-1}$), 并根据 $A_{\text{D}_1}/A_{\text{G}}$ 评估褐煤基硬炭的相对无序度^[21]。经计算可得, LHC-1000、LHC-1200、LHC-1400 和 LHC-1600 的 $A_{\text{D}_1}/A_{\text{G}}$ 分别为 2.05、1.89、1.85 和 1.68, 说明褐煤基硬炭中缺陷结构随炭化温度升高逐渐减少, 而类石墨微晶含量

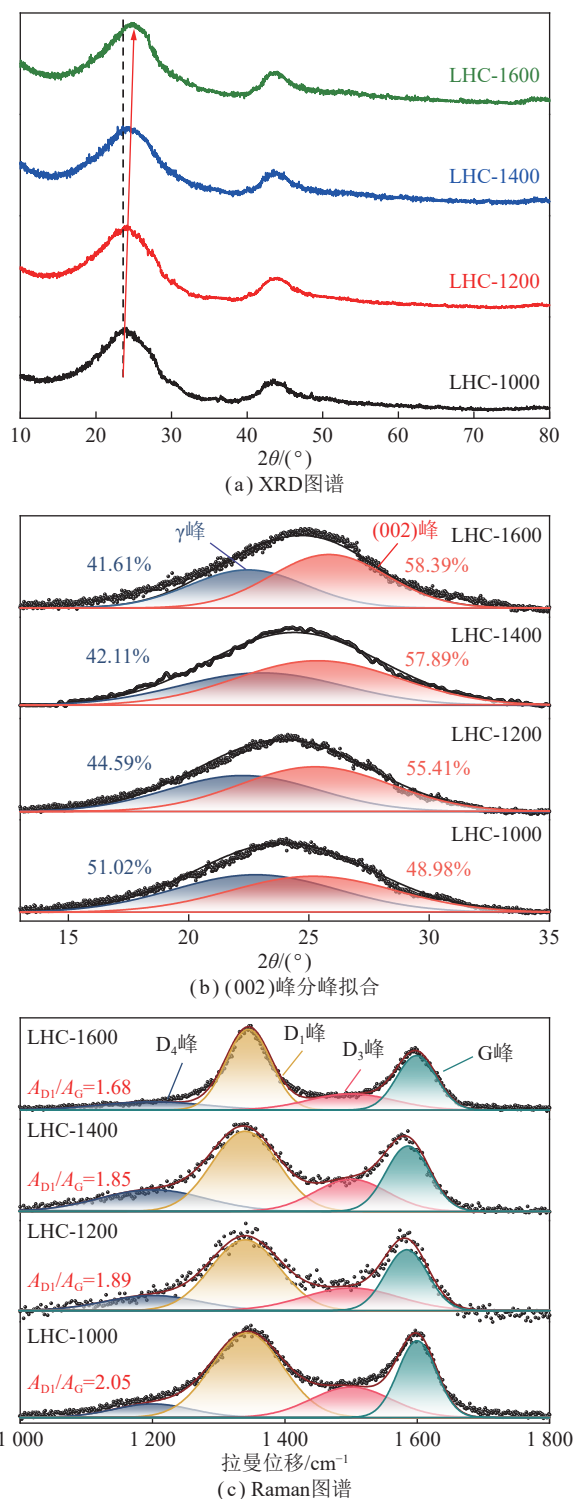


图3 褐煤基硬炭的 XRD 图谱和 Raman 图谱

Fig.3 XRD patterns and Raman spectra of lignite-based hard carbons

则增多, 这与 XRD 测试结果一致。

通过低温 N_2 物理吸附脱附对褐煤基硬炭的孔结构特征进行分析, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 4 种褐煤基硬炭的 N_2 吸附-脱附等温线均属于 IV 型, 且具有 H3 型的迟滞回线, 说明 4 种褐煤基硬炭中均含有较多的纳米孔结构^[33-35]。由 Brunauer-Emmett-Tell-

er 法计算其 BET 比表面积 (S_{BET}) 分别为 3.50、3.35、4.92 和 4.25 m^2/g 。4 种褐煤基硬炭的比表面积与文献报道的樟木残渣硬炭 (3.74 m^2/g)^[36]、煤基硬炭 (2.11 m^2/g)^[30]和酚醛树脂硬炭 (1.44 m^2/g)^[22]等负极材料的比表面积相当。由孔径分布曲线 (图 4(b)) 可知, 褐煤基硬炭的孔径主要分布在 2 ~ 150 nm, 其中孔径为

2 ~ 50 nm 的中孔占主导。褐煤基硬炭中适宜的比表面积和适量的纳米孔可为 Na^+ 的吸附储存提供充足的空间和活性位点, 进而提升负极材料的储钠容量; 而由中孔-大孔组成的梯级纳米孔道则可作为高效的离子传输通道, 强化 Na^+ 的嵌入/脱出行为, 进而改善负极材料的倍率性能^[37-38]。

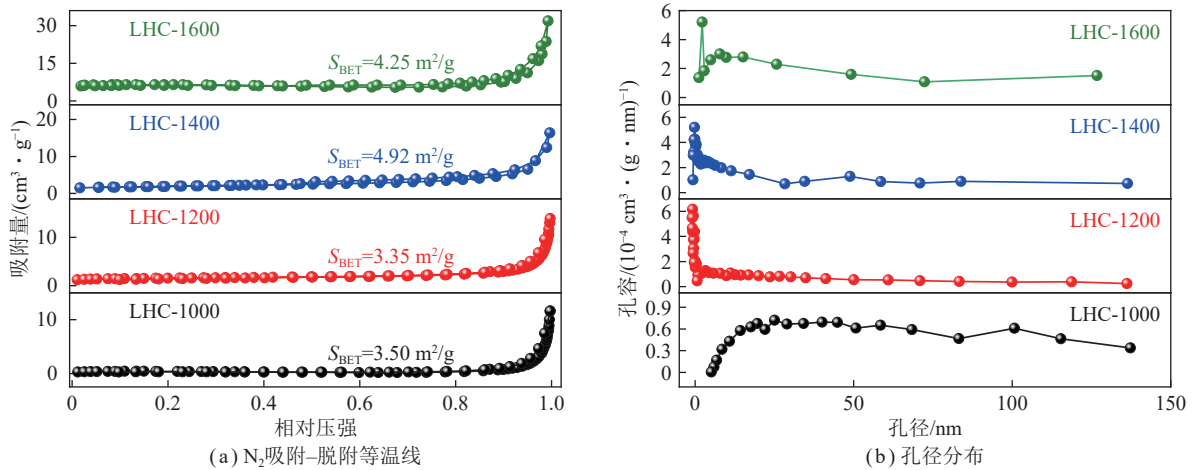


图4 褐煤基硬炭的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of lignite-based hard carbons

4 种褐煤基硬炭的红外光谱 (FTIR) 如图 5(a) 所示。在波数 3 200~3 800 cm^{-1} 处出现一个较宽的特征峰, 对应于结晶水羟基官能团的伸缩振动; 在 2 977 cm^{-1} 和 2 924 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于脂肪链中的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动; 在 2 250~2 400 cm^{-1} 附近的特征峰对应于 $-\text{CN}$ 的伸缩振动^[39], 在 1 570~1 700 cm^{-1} 附近出现的吸收峰对应于芳香族中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动; 在 1 500 cm^{-1} 的较宽特征峰归属于脂肪族 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动; 而在 1 300~800 cm^{-1} 处的较宽特征峰归属于 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动^[40]。FTIR 测试结果表明, 褐煤基硬炭中同时富含 sp^2 芳香碳和 sp^3 脂肪碳, 且含有部分含氧官能团和含氮官能团。此外, 随着炭化温度升高, 相同条件下 1 300~800 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动特征峰逐渐变弱, 表明含氧基团逐渐减少。这主要归因于褐煤炭化是一个富碳脱氧过程, 升高炭化温度有利于炭基体中含氧基团脱出, 进而降低硬炭中缺陷结构的相对含量。此外, 褐煤高温炭化过程中含氧官能团的适度脱出有利于促进炭基体中开放纳米孔的闭合, 最终在褐煤基硬炭中形成封闭孔, 进而强化对应负极材料的填充式储钠行为, 提升储钠容量^[21]。

为进一步分析褐煤基硬炭的表面化学键合特征, 以 LHC-1400 为例进行 XPS 测试, 如图 5(b) 所示, LHC-1400 主要含有 C 元素和少量的 O、N 元素, 3 种

元素的原子百分比分别为 88.1%、10.44% 和 1.42%。由图 5(c) 可知, 在 284.8、285.3、287.2、289.4、290.7 eV 处的特征峰分别对应 $\text{C}=\text{C}$ (58.4%)、 $\text{C}-\text{C}$ (13.9%)、 $\text{C}-\text{O}$ (10.1%)、 $\text{C}=\text{O}$ (9.9%) 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 键 (7.7%), 进一步表明 LHC-1400 中含有适量的类石墨微晶 (sp^2) 结构, 同时含有丰富的无定形碳 (sp^3) 和含氧官能团等缺陷结构。由图 5(d)、(e) 可知, LHC-1400 中 O 元素主要以 $\text{C}=\text{O}$ (530.6 eV, 6.3%)、 $\text{C}-\text{OH}$ (531.8 eV, 39.4%) 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (533.3 eV, 54.3%) 等键合形式存在, 而 N 元素主要以吡啶氮 (398.70 eV, 14.8%)、吡咯氮 (400.07 eV, 77.2%) 和石墨氮 (402.07 eV, 8.0%) 等形式存在 (图 5(e))。褐煤基硬炭表面的含氧/含氮等官能团有助于改善材料表面化学环境, 强化负极材料与电解液离子间的亲和力, 进而提升电化学储钠性能^[41]。

综上, 褐煤经高温炭化 (1 000~1 600 $^{\circ}\text{C}$) 处理可制备兼有类石墨微晶结构和无定形碳、纳米孔、含氧/含氮官能团等缺陷结构的褐煤基硬炭。炭化温度是影响褐煤基硬炭微观结构的重要因素。随着炭化温度升高, 褐煤基硬炭微观结构的演变主要体现在 3 个方面 (图 6): ① 类石墨微晶的演变。随着炭化温度升高, 褐煤基硬炭中类石墨微晶由短程有序而长程无序状态逐渐向扭曲的长程有序状态转变, 微晶片层长大, 类石墨微晶含量增多, sp^2 碳含量增加, 微晶片层的层

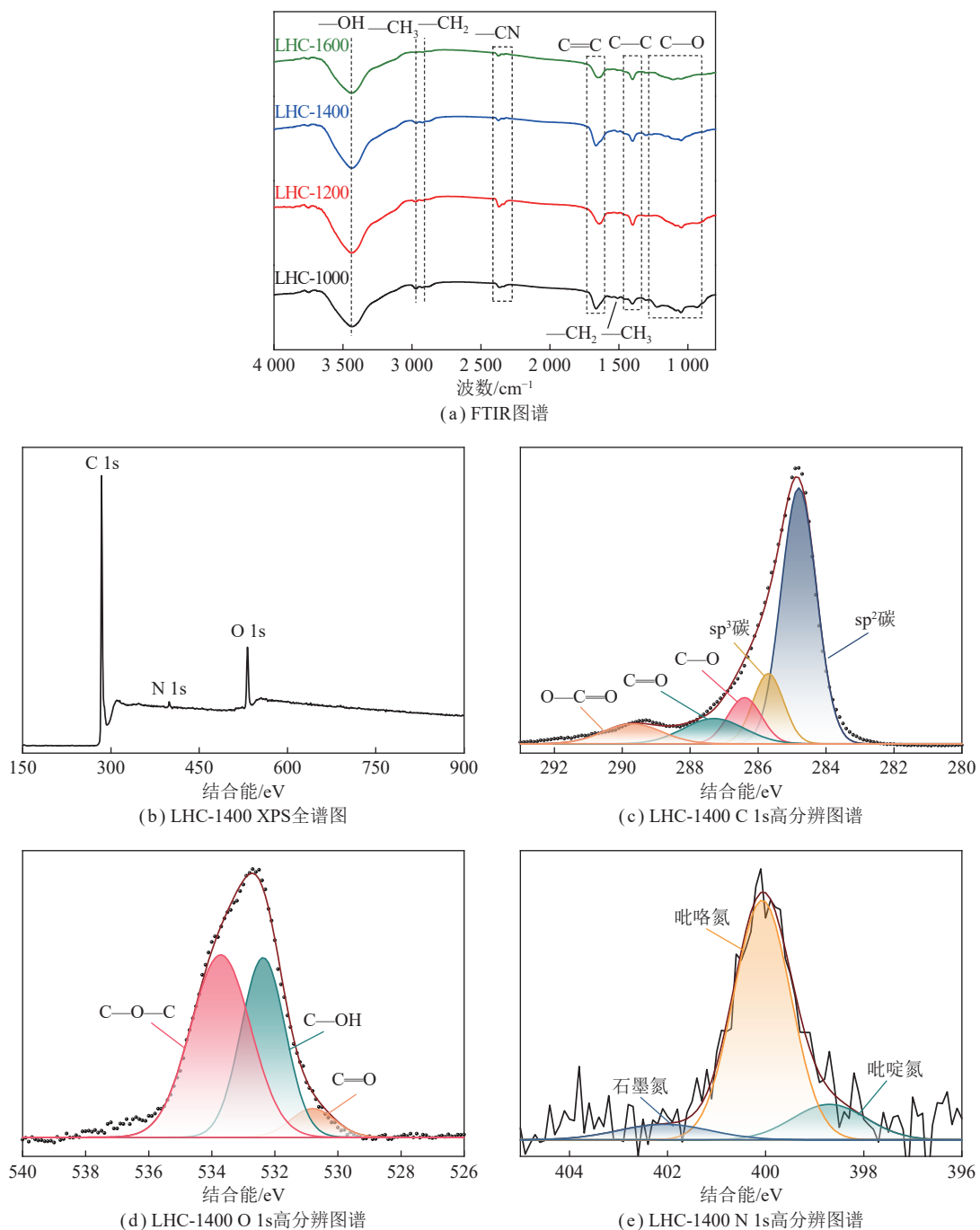


图5 褐煤基硬碳的 FTIR 图谱和 LHC-1400 的 XPS 图谱

Fig.5 FTIR spectra of lignite-based hard carbon and XPS survey spectra of LHC-1400

间距减小;② 含氧/含氮官能团的演变。随着炭化温度升高,煤中侧链和含氧/含氮官能团逐渐断裂并以气态小分子形式脱出,并在炭基体中留下开放的纳米孔,褐煤基硬碳中的表面官能团逐渐减少;③ 纳米孔的演变。在高温炭化过程中,褐煤有机大分子发生裂解,部分小分子的逸出会在炭基体中创造出开放的纳米孔,且炭基体中部分类石墨微晶相互交错堆叠,也会形成少量封闭孔。随着炭化温度的升高,褐煤基硬碳中的封闭孔数量逐渐增加,且其比表面积基本维持在 $3.0\sim 5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.2 褐煤基硬碳的电化学性能

4种褐煤基硬碳在 0.02 A/g 电流密度下的首次循环恒流充放电曲线如图7(a)所示。由图7(a)可知,4种褐煤基硬碳首次充/放电容量依次为 $218/330$ 、 $247/345$ 、 $275/356$ 和 $205/307\text{ mAh/g}$,对应的库伦效率分别为 66% 、 72% 、 77% 和 67% ,表明随着炭化温度升高,褐煤基硬碳的可逆储钠容量先升高后降低,当炭化温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LHC-1400 具有最高的储钠容量 (275 mAh/g) 和首次库伦效率 (77%)。通过补充测试褐煤基硬碳 LHC-1300 ($255/335\text{ mAh/g}$) 和 LHC-1500

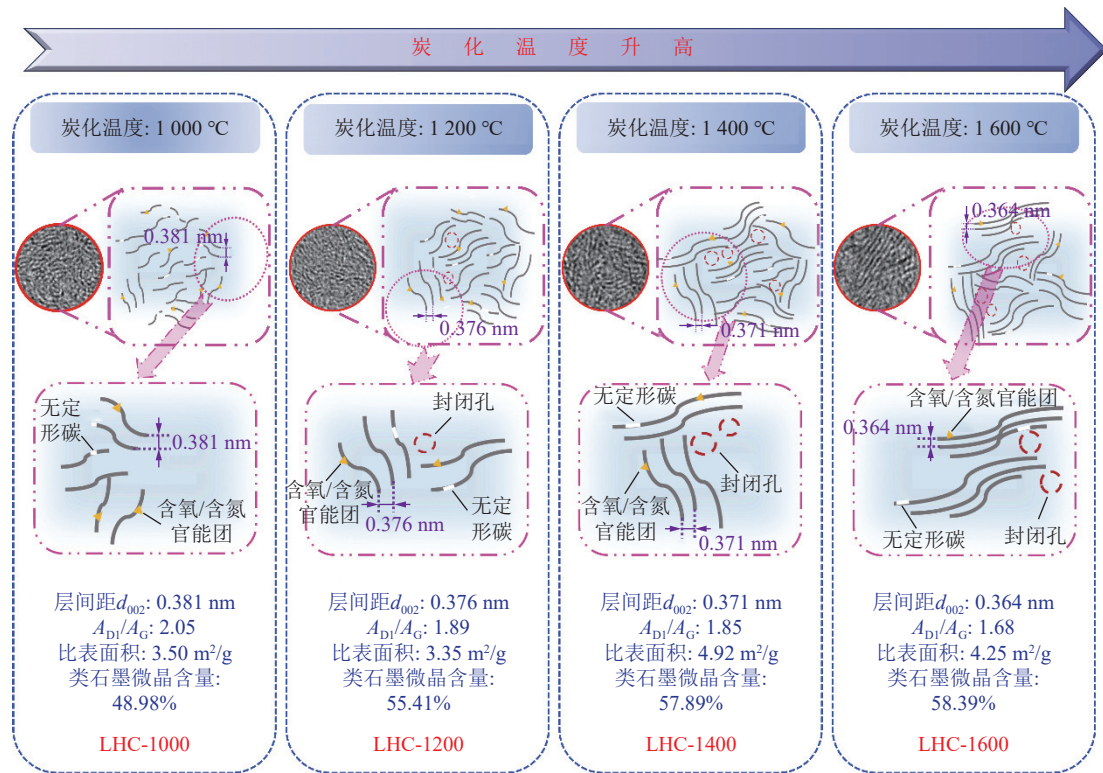


图6 不同炭化温度下褐煤基硬炭微观结构演变的示意

Fig.6 Schematic diagram of microstructure evolution for lignite-based hard carbons under different carbonization temperatures

(263/384 mAh/g)的首次充放电性能,进一步优化褐煤基硬炭的最佳层间距为 0.369~0.373 nm。为了展现 LHC-1400 的电化学性能优势,图 7(b)给出了其在 0.02 A/g 电流密度下前 3 次循环恒流充放电曲线。在首次放电过程中,在 0.5 V 附近出现一个明显的平台,对应于固体电解质表面 (SEI) 膜的形成,且在之后的循环过程中该平台消失,说明 SEI 膜在首次充放电后已经基本形成^[42-43]。图 7(c)为 LHC-1400 在扫描速率为 0.1 mV/s 下前 3 次循环伏安曲线。由图 7(c)可知,首次放电过程中,在 0.5 V 附近出现一个较宽的还原峰,主要对应于电极表面 SEI 膜的形成^[29],在第 2 次和第 3 次循环中该还原峰消失,表明经首次循环后负极材料表面已形成了较为稳定的 SEI 膜;而循环伏安曲线在 0.01 V 和 0.24 V 附近出现的一对还原/氧化峰,分别对应于 Na⁺在类石墨微晶片层中嵌入和碳层表面的吸附以及 Na⁺从碳层表面的脱出^[44-45]。第 2 次和第 3 次循环伏安曲线几乎重叠,表明经首次充放电后 LHC-1400 具有高度可逆的 Na⁺的嵌入/脱出过程,这与恒流充放电测试结果相一致。

4 种褐煤基硬炭在不同电流密度下的倍率性能如图 7(d)所示。在 0.02 A/g 电流密度下,4 种褐煤基硬炭经 10 次循环充放电的平均可逆容量分别为 210、237、275 和 205 mAh/g。电流密度从 0.02 A/g 增至 2.00 A/g 过程中,4 种褐煤基硬炭的可逆容量均呈不

同程度的降低,但 LHC-1400 总体上展现出最优的储钠容量和良好的倍率特性,其在电流密度为 0.05、0.10、0.20 和 0.50 A/g 条件下的可逆容量分别可达 251、202、111 和 66 mAh/g;而在 1.00 A/g 和 2.00 A/g 大电流密度下的可逆容量仍可保持在 53、25 mAh/g,稍高于同等温度下 (1 400 °C) 制得的木质素基硬炭 (49 mAh/g(1.00 A/g))^[9],表明 LHC-1400 具有较高的可逆容量和良好的倍率性能。此外,经过不同电流密度下 70 次循环后,当电流密度再次恢复到 0.02 A/g 时,LHC-1400 的可逆容量仍保持在 261 mAh/g,表现出优异的循环稳定性。图 7(e)为褐煤基硬炭在 0.20 A/g 电流密度下经 200 次循环的性能,4 种褐煤基硬炭在 200 次循环充放电过程中的容量变化基本维持稳定,表现出良好的长循环稳定性,其中 LHC-1400 经 200 次循环后的可逆容量为 107 mAh/g,容量保持率达 96%,进一步表明 LHC-1400 具有优异的循环稳定性。

为探究 LHC-1400 在充放电过程中的储钠行为,采用恒电流间歇滴定技术 (GITT) 测定 LHC-1400 用作钠离子电池负极时的 Na⁺扩散系数 (D_{Na^+}),如图 7(f)所示。Na⁺在 LHC-1400 中的扩散曲线主要由高压区 (0.1~1.0 V) 和低压区 (0.01~0.10 V) 组成。在放电开始时,高压区的扩散系数较大, D_{Na^+} 为 (0.25~0.10)×10⁻¹⁰ cm²/s,表明 LHC-1400 高压区对 Na⁺存储具有更好的反应动力学,这主要与硬炭中丰

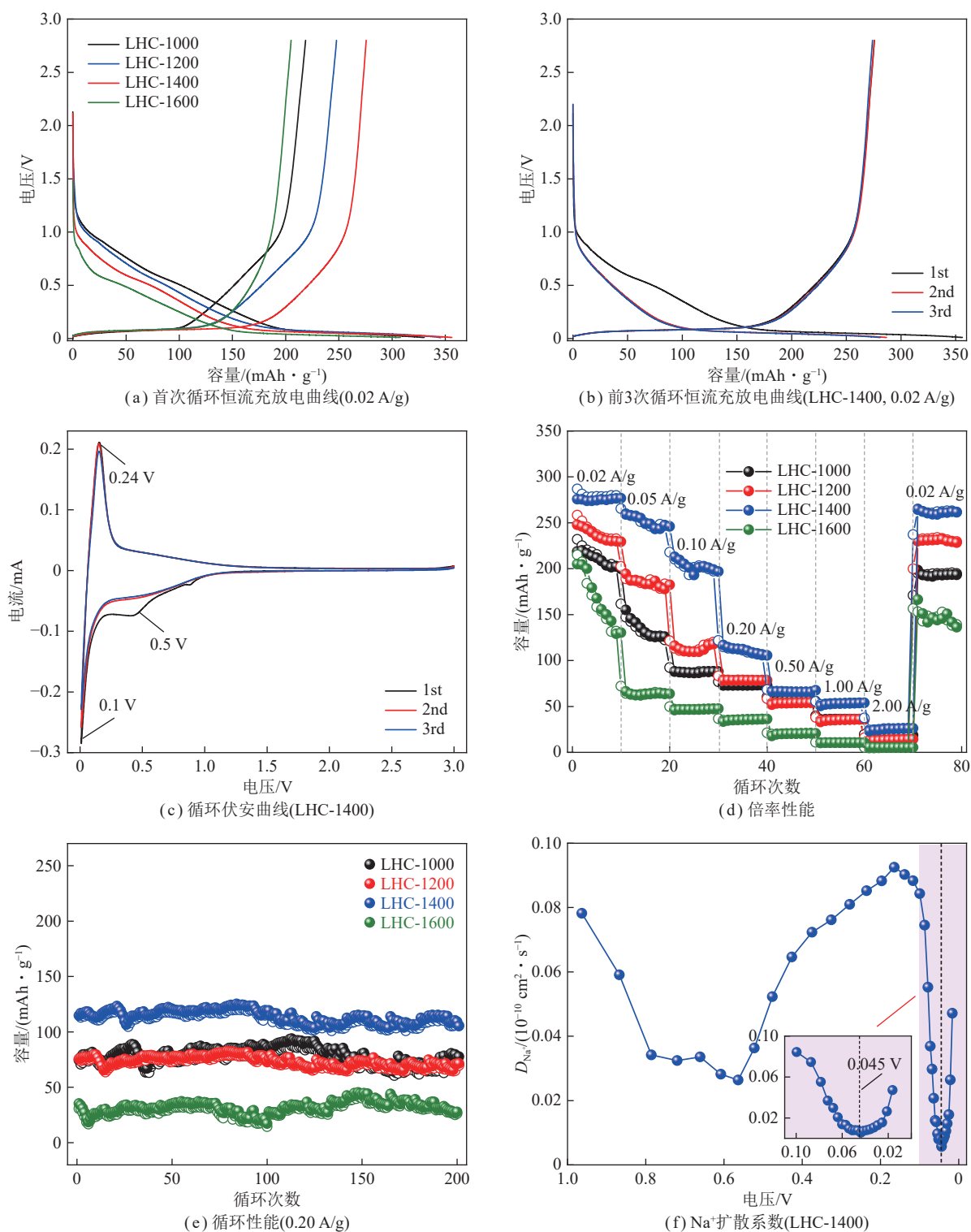


图7 褐煤基硬炭的电化学性能

Fig.7 Electrochemical performance of lignite-based hard carbons

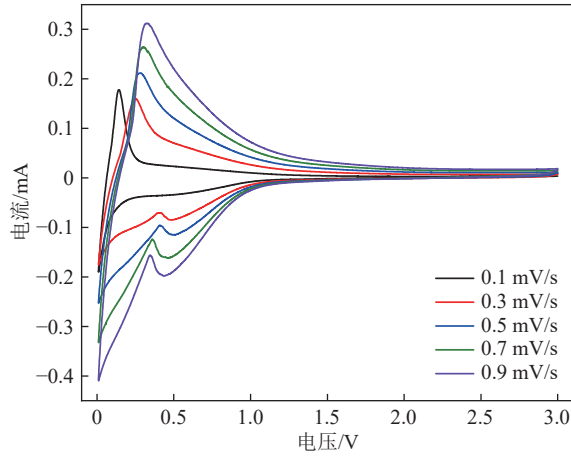
富的无定形碳 (sp^3 碳)、开放的纳米孔和含氧/含氮官能团等缺陷结构对 Na^+ 吸附式存储相关^[29]。电压从 0.1 V 降到 0.045 V 时, D_{Na^+} 降至最小, 此过程对应于 Na^+ 在类石墨微晶之间的插层行为^[19, 21, 46]; 在电压 0.001~0.045 V 内, D_{Na^+} 逐渐增大, 对应于封闭孔对 Na^+ 的填充行为^[38]。

褐煤基硬炭优异的电化学储钠特性与其微观结构密切相关。具有合理层间距 (0.369~0.373 nm) 的类石墨微晶结构可为钠离子的插层嵌入式存储提供高效的嵌入/脱出通道, 适量的封闭孔可为 Na^+ 储存提供填充位点; 而合适含量的无定形碳 (sp^3 碳)、开放的纳米孔和含氧/含氮官能团等缺陷结构可为钠离子的

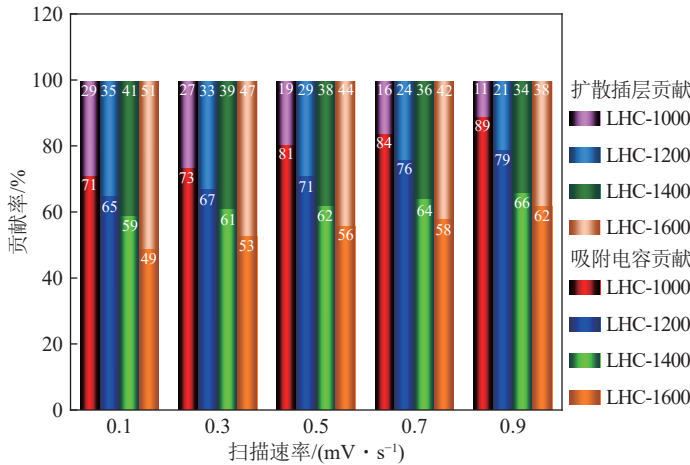
吸附式存储提供足够的活性位点和空间, 3个方面相互协同, 最终实现高效的电化学储能。

为深入解析褐煤基硬炭的储钠行为及其微观结构对储钠过程的影响, 测试 LHC-1400 在不同扫描速率下的循环伏安曲线 (扫描速率: 0.1~0.9 mV/s), 结果如图 8(a) 所示。根据循环伏安曲线, 通过 $i=k_1v+k_2v^{1/2}$

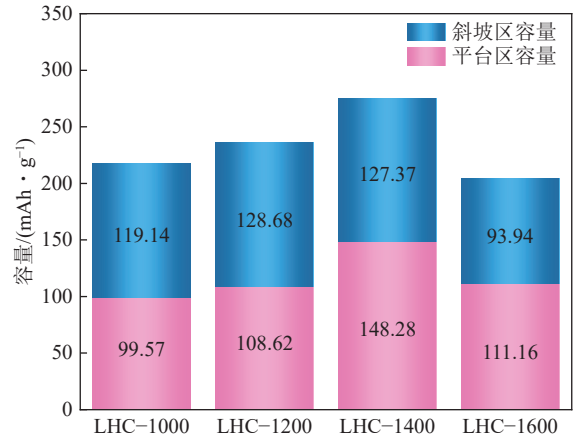
对 4 种褐煤基硬炭的吸附电容贡献 (k_1v) 与扩散电容贡献 ($k_2v^{1/2}$) 容量贡献率 i 进行计算^[47], 结果如图 8(b) 所示。在不同扫描速率下, 褐煤基硬炭的储钠容量主要由表面吸附电容和扩散插层电容组成, 其中以吸附电容贡献为主, 而随着炭化温度的升高, 吸附容量占比降低, 这与褐煤基硬炭中缺陷结构逐渐减少、类石



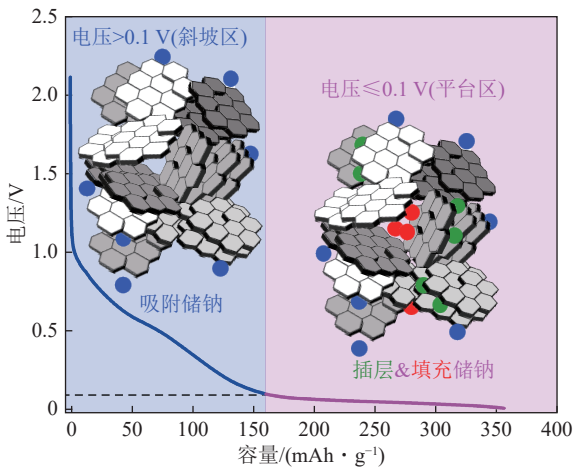
(a) LHC-1400的循环伏安曲线



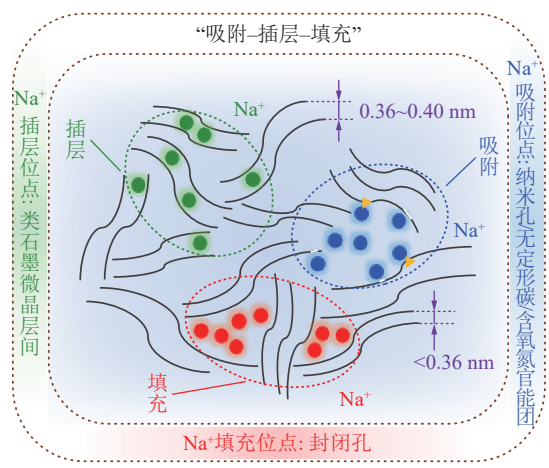
(b) 4种褐煤基硬炭的电容容量贡献率



(c) 平台区和斜坡区的首次可逆容量



(d) Na⁺“吸附-插层-填充”示意



(e) 储钠机理示意

图 8 褐煤基硬炭的储钠机制
Fig.8 Sodium storage mechanism of lignite-based hard carbon

墨微晶逐渐增多密切相关。以 LHC-1400 为例,随着扫描速率增加,吸附电容贡献率增加,当扫描速率为 0.9 mV/s 时, LHC-1400 的吸附电容贡献率达 66%,说明在高扫描速率下 LHC-1400 中“吸附”式储钠方式占主导,说明褐煤基硬炭中无定形碳、开放的纳米孔和活性官能团等缺陷结构有利于强化其吸附式储钠行为。

硬炭的电化学充放电曲线一般可分为斜坡区 (>0.1 V) 和平台区 (≤ 0.1 V), 根据“吸附-插层-填充”储钠机理可知: 斜坡区容量主要对应于缺陷结构对 Na^+ 的吸附作用^[38], 平台区容量是由插层和孔填充 2 种方式共同贡献。进而对 4 种褐煤基硬炭的平台区和斜坡区容量随炭化温度升高的演变规律进行分析, 图 8(c) 为 4 种褐煤基硬炭斜坡区和平台区容量。随着炭化温度升高, 4 种褐煤基硬炭的斜坡区和平台区容量均呈先增加后减小的趋势, 其中 LHC-1200 和 LHC-1400 的斜坡区容量分别为 128.68 mAh/g 和 127.37 mAh/g, 容量无明显变化, 而 LHC-1400 平台区的容量明显高于其他 3 种褐煤基硬炭, 因而 LHC-1400 整体上表现出最优的储钠容量。LHC-1400 可能遵循的“吸附-插层-填充”储钠机制示意如图 8(d) 所示。LHC-1400 具有优异的储钠性能与其独特的微观结构特征密切相关。LHC-1400 中丰富的缺陷结构为 Na^+ 存储提供了丰富的活性位点, 进而提高了其斜坡区的储钠容量; 而具有合理层间距的类石墨微晶以及少量封闭孔结构为 Na^+ 嵌入和填充式存储提供结构基础, 进而提高了平台区 Na^+ 的存储容量。

综上, 褐煤基硬炭微观结构是影响其电化学性能的关键因素。在褐煤基硬炭电化学储能过程中, 钠离子主要通过“吸附-插层-填充”3 种存储方式来协同贡献容量, 而这 3 种储钠行为又与硬炭中所含类石墨微晶、无定形碳、纳米孔和活性官能团等微观结构发挥的功能与作用密切相关。褐煤基硬炭的具体储钠机理示意如图 8(e) 所示。其储钠行为主要体现: ① 褐煤基硬炭中合理层间距的类石墨微晶可为 Na^+ 的快速嵌入/脱出提供传输通道, 主要以插层嵌入储钠来提供容量, 其在放电曲线中表现为 0.1 V 及其以下的放电平台 (图 8(d)); ② 褐煤基硬炭中的无定形碳、开放的纳米孔和含氧/含氮等缺陷结构可为 Na^+ 存储提供足够的活性位点, 主要是以吸附储钠来贡献容量, 其在放电曲线中对应于 0.1 V 以上的斜坡区 (图 8(d)); ③ 硬炭中由部分类石墨微晶交联堆叠而形成的少量封闭孔可为 Na^+ 的存储提供足够的空间, 主要以填充储钠来提供容量, 为放电曲线中 0.1 V 及其以下平台区储钠容量的提升起到重要补充作用。基于上述分

析可知, 褐煤基硬炭中类石墨微晶结构和无定形碳、纳米孔及表面活性基团等缺陷结构等是影响其电化学储钠行为和储钠性能的重要因素, 合理调控褐煤基硬炭的微观结构有利于提升对应负极材料的电化学储钠特性。

3 结 论

(1) 利用褐煤含芳环结构、原生孔隙发达、表面活性基团丰富等特点, 通过高温炭化 (1 000~1 600 °C) 处理华亭褐煤制备出含有类石墨微晶和无定形碳、纳米孔及含氧/含氮官能团等缺陷结构的褐煤基硬炭。通过调节炭化温度可实现硬炭中类石墨微晶含量、层间距等结构参数的调控。随着炭化温度升高, 褐煤基硬炭中类石墨微晶由短程有序而长程无序状态逐渐向扭曲的长程有序状态转变, 类石墨微晶含量增多, 微晶层间距减小; 无定形碳和含氧/含氮官能团等缺陷结构逐渐减少。

(2) 当炭化温度为 1 400 °C 时, 所制得的褐煤基硬炭 LHC-1400 富含合理层间距 (0.371 nm) 的类石墨微晶, 兼有适当含量的无定形碳和纳米孔等缺陷结构, 其比表面积为 4.92 m²/g, 且含有 C—O、C=O、O—C=O、吡啶氮、吡咯氮和石墨氮等含氧/含氮官能团。

(3) 褐煤基硬炭 LHC-1400 用作钠离子电池负极材料表现出优异的储钠性能。在 0.02 A/g 电流密度下可逆容量为 275 mAh/g, 且在 0.20 A/g 电流密度下可逆容量仍有 111 mAh/g, 经 200 次循环后容量保持率可达 96%, 表现出良好的倍率性能和循环稳定性。褐煤基硬炭优异的储钠性能与其不同微观结构所发挥的功能与作用密切相关。

(4) 褐煤基硬炭的储钠行为由“吸附-插层-填充”3 种储钠方式组成。褐煤基硬炭中合理层间距的类石墨微晶可为 Na^+ 的快速嵌入/脱出提供传输通道, 主要以插层储钠来提供容量; 褐煤基硬炭中的无定形碳、开放的纳米孔和含氧/含氮等缺陷结构可为 Na^+ 存储提供足够的活性位点, 主要是以吸附储钠来贡献容量; 硬炭中由部分类石墨微晶交联堆叠而形成的少量封闭孔可为 Na^+ 的存储提供足够的空间, 主要以填充储钠来提供容量; 3 种储钠方式相互协同, 最终实现褐煤基硬炭高效的电化学储能。

参考文献(References):

- [1] 吴吟. 2022—2023 年中国煤炭产业经济形势研究报告[J]. 中国煤炭, 2023, 49(3): 2-10.
WU Yin. Research report on the economic situation of China's coal industry from 2022 to 2023[J]. China Coal, 2023, 49(3): 2-10.

- [2] 唐珏, 王俊. “双碳”目标下煤炭发展及对策建议[J]. *中国矿业*, 2023, 32(9): 22–31.
TANG Jue, WANG Jun. Coal development and countermeasures under the carbon peaking and carbon neutrality goals[J]. *China Mining Magazine*, 2023, 32(9): 22–31.
- [3] 传秀云, 鲍莹. 煤制备新型先进炭材料的应用研究[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(S1): 187–193.
CHUAN Xiuyun, BAO Ying. Application of coal as raw materials in preparing new advanced carbon materials[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(S1): 187–193.
- [4] 唐跃刚, 车启立, 李瑞青, 等. 黔西与湖南寒婆坳地区煤制石墨烯结构的演化特征[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(1): 357–372.
TANG Yuegang, CEH Qili, LI Ruiqing, et al. Evolutionary characteristics of coal based graphene structure in West Guizhou and Hanpo'ao, Hunan[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(1): 357–372.
- [5] 闫云飞, 高伟, 杨仲卿, 等. 煤基新材料——煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进展[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 443–454.
YAN Yunfei, GAO Wei, YANG Zhongqing, et al. Preparation of coal-based graphene and application research advances of graphene in the field of thermal conduction[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 443–454.
- [6] 解强, 张香兰, 梁鼎成, 等. 煤基活性炭定向制备: 原理·方法·应用[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 100–127.
XEI Qiang, ZHANG Xianglan, LIANG Dingcheng, et al. Direction preparation of coal-based activated carbon principles, approaches and applications[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 100–127.
- [7] 王绍清, 王小令, 沙吉顿, 等. 煤石墨化: 结构和差异性演化[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4300–4312.
WANG Shaoqing, WANG Xiaoling, SHA Jidun, et al. Coal graphitization: Structures and their differential evolution[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4300–4312.
- [8] 唐跃刚, 李瑞青, 樊江涛, 等. 宁夏碱沟山脱灰无烟煤石墨烯量子点制备与谱学特征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4278–4289.
TANG Yuegang, LI Ruiqing, FAN Jiangtao, et al. Preparation and spectroscopic characteristics of coal-based graphene quantum dots from demineralized anthracite in Jiangoushan, Ningxia[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4278–4289.
- [9] ALVIN S, YOON D, CHANDRA C, et al. Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon[J]. *Carbon*, 2019, 145: 67–81.
- [10] CLAUDE D. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703137.
- [11] XIAO Biwei, ROJO T., LI Xiaolin. Hard carbon as sodium-ion battery anodes: Progress and challenges [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 133–144.
- [12] CHEN Xueye, ZHANG Yaolong. The main problems and solutions in practical application of anode materials for sodium ion batteries and the latest research progress[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(7): 9753–9779.
- [13] SUN Yi, WU Qiujie, LIANG Xin, et al. Recent developments in carbon-based materials as high-rate anode for sodium ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(11): 4089–4106.
- [14] HOANG V C, HASSAN M, GOMES V G. Coal derived carbon nanomaterials: Recent advances in synthesis and applications[J]. *Applied Materials Today*, 2018, 12: 342–358.
- [15] HOU Hongshuai, QIU Xiaoqing, WEI Weifeng, et al. Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: 1602898.
- [16] SUN Ning, QIU Jieshan, XU Bin. Understanding of sodium storage mechanism in hard carbons: On going development under debate[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12: 2200715.
- [17] STEVENS D A, DAHN J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1271–1273.
- [18] DOU Xinwei, HASA Ivana, SAUREL Damien, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry[J]. *Materials Today*, 2019, 23: 87–104.
- [19] SUN Ning, GUAN Zhaoruxin, LIU Yuwen, et al. Extended “adsorption-insertion” model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9: 1901351.
- [20] YU Kaihua, WANG Xinran, YANG Haoyi, et al. Insight to defects regulation on sugarcane waste-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 499–508.
- [21] SONG Mingxin, YI Zonglin, XU Ran, et al. Towards enhanced sodium storage of hard carbon anodes: Regulating the oxygen content in precursor by low-temperature hydrogen reduction[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 620–629.
- [22] MENG Qingshi, LU Yaxiang, DING Feixiang, 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.
- [23] 张永, 杨琪, 邵渊, 等. 煤基功能碳材料的合成及储能应用[J]. *煤炭学报*, 2022, 48(9): 3522–3541.
ZHANG Yong, YANG Qi, SHAO Yuan, et al. Synthesis and application in energy storage of coal-based functional carbon materials[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 48(9): 3522–3541.
- [24] LI Kuo, LIU Qinfu, HOU Dandan, et al. Quantitative investigation on the structural characteristics and evolution of high-rank coals from Xinhua, Hunan Province, China[J]. *Fuel*, 2021, 289: 119945.
- [25] 张亚婷, 李可可, 任绍昭, 等. 煤基石墨烯/Fe₂O₃ 自支撑电极的制备及其储锂性能[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(4): 1173–1181.
ZHANG Yating, LI Keke, REN Shaozhao, et al. coal-based graphene/Fe₂O₃ nanostructures grow on nickel foams as an enhanced free-standing anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(4): 1173–1181.
- [26] 刘琬玥, 刘钦甫, 刘霖松, 等. 沁水盆地北部中高煤阶煤结构的 FTIR 特征研究[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(2): 181–187.
LIU Wanyue, LIU Qinfu, LIU Linsong, et al. Study on FTIR features of middle and high rank coal structure in north part of Qinshui Basin[J]. *Coal science and Technology*, 2019, 47(2): 181–187.
- [27] 邢宝林, 鲍倜傲, 李旭升, 等. 锂离子电池用石墨类负极材料结构调控与表面改性的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(15): 15063–15068.
XING Baolin, BAO Ti'ao, LI Xusheng, et al. Research progress on structure regulation and surface modification of graphite anode materials for lithium ion batteries[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(15): 15063–15068.
- [28] LI Yunming, HU Yong-Sheng, QI Xingguo, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: to-

- wards practical applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 5: 191–197.
- [29] LOU Zhuojia, WANG Hua, WU Dongyang, et al. Microcrystal-line regulation of bituminous coal derived hard carbon by preoxidation strategy for improved sodium-ion storage[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122072.
- [30] DONG Yu, YUAN Shaohui, ZHAO Wenqing, et al. Tailoring natural anthracite carbon materials towards considerable electrochemical properties with exploration of ester/ether-based electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(17): 9668–9681.
- [31] TANG Zheng, ZHANG Rui, WANG Haiyan, et al. Revealing the closed pore formation of waste wood-derived hard carbon for advanced sodium-ion battery [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1).
- [32] ZENG Huihui, XING Baolin, CAO Yijun, et al. Insight into the microstructural evolution of anthracite during carbonization-graphitization process from the perspective of materialization[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2022, 32(6): 1397–1406.
- [33] ZHAO Hanqing, ZHAO Dan, YE Jianqi, et al. Directional oxygen functionalization by defect in different metamorphic-grade coal-derived carbon materials for sodium storage[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2021, 5(1): 313–320.
- [34] 邢宝林, 曾会会, 郭晖, 等. 基于机械力化学作用煤基石墨纳米片的制备及其电化学储能特性[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(2): 958–968.
- XING Baolin, ZENG Huihui, GUO Hui, et al. Preparation of coal-based graphite nanoplatelets based on mechanochemistry and the characterization of their electrochemical energy storage performance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(2): 958–968.
- [35] 王博阳, 夏吉利, 董晓玲, 等. 不同变质程度煤衍生硬炭的储钠行为研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(11): 5738–5750.
- WANG Boyang, XIA Jili, DONG Xiaoling, et al. Study on sodium storage behavior of hard carbons derived from coal with different grades of metamorphism[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11): 5738–5750.
- [36] GUO Shuai, CHEN Yimeng, TONG Liping, et al. Biomass hard carbon of high initial coulombic efficiency for sodium-ion batteries: Preparation and application[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 410: 140017.
- [37] CHEN Xiaoyang, LIU Changyu, FANG Yongjin, et al. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1133–1150.
- [38] YUAN Man, CAO Bin, LIU Huan, et al. Sodium storage mechanism of nongraphitic carbons: A general model and the function of accessible closed pores[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(7): 3489–3500.
- [39] RODIL S. E. Infrared spectra of amorphous carbon based materials[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(8): 1262–1269.
- [40] 郝盼云, 孟艳军, 曾凡桂, 等. 红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 787–792.
- HAO Panyun, MENG Yanjun, ZENG Fangui, et al. Quantitative study on the chemical structure of different coal ranks by infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 787–792.
- [41] DING Juanxia, ZHOU Xiaozhong, GAO Jian, et al. Activating graphite with defects and oxygenic functional groups to boost sodium-ion storage[J]. *Nanoscale*, 2023, 581: 1286–1297.
- [42] 曾会会, 邢宝林, 徐冰, 等. 煤基碳纳米片宏观体的结构调控及电化学性能[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(4): 1182–1193.
- ZENG Huihui, XING Baolin, XU Bing, et al. Microstructural regulation of coal-based carbon nanosheets and their electrochemical performance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(4): 1182–1193.
- [43] 邢宝林, 张传涛, 谌伦建, 等. 高性能煤基石墨负极材料的制备及其储锂特性研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2019, 48(5): 1133–1142.
- XING Baolin, ZHANG Chuantao, CHEN Lunjian, et al. Preparation of high performance coal-based graphite anode materials and their lithium storage properties[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2019, 48(5): 1133–1142.
- [44] YANG Gaojing, LI Xiaoyun, GUAN Zhaoruxin, et al. Insights into lithium and sodium storage in porous carbon.[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3836–3843.
- [45] SUN Wei, SUN Qiang, LU Ruifang, et al. Sodium hypophosphite-assist pyrolysis of coal pitch to synthesis P-doped carbon nanosheet anode for ultrafast and long-term cycling sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161678.
- [46] XIA Jili, YAN Dong, GUO Liping, 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]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2000447.
- [47] CHEN Fuping, DI Yujie, SU Qiong, et al. Vanadium-modified hard carbon spheres with sufficient pseudographitic domains as high - performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2022, 5(2): 1–12.