

DOI: 10.11949/0438-1157.20211503

调控炭化过程优化煤基硬炭负极储钠性能

郭行, 韩纹莉, 董晓玲, 李文翠

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 我国煤炭资源丰富多样、价格低廉、分布广泛, 将煤转化为新材料, 是提高其附加价值和技术含量的有效途径。煤含碳量高、芳环结构丰富, 热解炭化可制备钠离子电池硬炭负极材料。这里以新疆烟煤为碳源, 采用低温热解复合高温炭化的两步过程, 并调控相应工艺条件, 研究了烟煤中间相的发展过程对硬炭结构及其储钠行为的影响。经研究发现, 改变低温热解的温度区间、载气流速和升温速率, 可以调节胶质体生成阶段内的分解和解聚反应, 调节挥发分生成和逸出以及胶质体固化等过程进行的程度, 从而调控硬炭的比表面积和石墨化程度等。在温度区间为 350–550°C、载气流速为 60 cc·min⁻¹、升温速率为 1°C·min⁻¹ 条件下, 炭化得到的硬炭负极可逆比容量和首周库仑效率最佳, 在 0.02 A·g⁻¹ 的电流密度下分别达到 314.3 mA·h·g⁻¹ 和 82.8%, 良好的性能归因于煤基硬炭材料中有序结构和缺陷结构的协调和平衡。

关键词: 电化学; 钠离子电池; 负极材料; 烟煤; 炭化条件; 热解; 制备

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Adjusting carbonization process to optimize sodium storage performance of coal-based hard carbon anode

GUO Hang, HAN Wenli, DONG Xiaoling, LI Wencui

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Coal is a precious carbon-containing resource, which is widely distributed in China. With its abundant resource, low price, high carbon contents, rich aromatic ring structures, coal can be considered as a high-quality precursor for carbon-based anode materials, which is capable of increasing added value and technical content. We can prepare hard carbon anode materials for sodium ion batteries by pyrolysis and carbonization. This paper uses Xinjiang bituminous coal as the carbon source, adopts a two-step process of low-temperature pyrolysis and high-temperature carbonization, and adjusts the corresponding process conditions. The effect of the development process of bituminous coal mesophase on the structure of hard carbon and its sodium storage electrochemical behavior was studied. We have found that changing the temperature range, carrier gas flow rate, and heating rate of low-temperature pyrolysis can adjust the decomposition and depolymerization reactions in the formation stage of colloids, then adjust the degree of volatile matter generation and escape, and the degree of colloidal solidification, so as to adjust the specific surface area, graphitization degree and heteroatom content of the obtained hard carbon. The

收稿日期: 2021-10-21 修回日期: 2022-02-14

通信作者: 李文翠(1969—), 女, 博士, 教授, wencui@dlut.edu.cn

第一作者: 郭行(2000—), 男, 硕士研究生, guohang121@mail.dlut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21776041, 21905038); 辽宁省兴辽英才计划项目(XLYC1902045); 大连市科技创新基金项目(2020JJ26GX030)

引用本文: 郭行, 韩纹莉, 董晓玲, 李文翠. 调控炭化过程优化煤基硬炭负极储钠性能[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20211503

Citation: GUO Hang, HAN Wenli, DONG Xiaoling, LI Wencui. Adjusting carbonization process to optimize sodium storage performance of coal-based hard carbon anode[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20211503

electrochemical performance test demonstrated that the carbonized anode electrode material under low-speed heating range of 350–550°C, carrier gas flow rate of 60 cc·min⁻¹, and heating rate of 1°C·min⁻¹ has the best reversible specific capacity and initial coulombic efficiency, reaching 314.3 mA·h·g⁻¹ and 82.8% at a current density of 0.02 A·g⁻¹, respectively. These excellent performances should be attributed to the coordination between the ordered carbon structure and the defect structure of the coal-based hard carbon material.

Key words: electrochemistry; sodium-ion batteries; anode material; bituminous coal; carbonization conditions; pyrolysis; preparation

引 言

中国可再生能源利用比重逐年增加,借助电化学储能技术可有效解决可再生能源消纳问题^[1]。锂离子电池能量密度和转化效率较高,颇受人们青睐。但是锂的全球储量有限、价格高昂、资源分布不均匀^[2],而且锂离子电池由高活性的电极材料和有机电解液组成,受热时非常容易发生剧烈的化学反应而热失控,因而安全性较低^[3],亟待寻求更廉价、更安全的储能技术来满足市场对大规模储能的需求^[4]。钠离子电池以资源丰富、成本低廉和安全性高等优势,有望用于大规模储能^[5,6]。但钠离子的尺寸明显大于锂离子,探索合适的电极材料是钠离子电池商业化的关键前提^[7]。目前钠电负极材料根据反应类型可以分为四类:有机类、合金类、转化类和嵌入类。其中,硬炭材料储钠容量高、嵌钠电位低,应用前景广泛^[8,9]。

近些年来,有文献报道用煤热解炭化制备钠离子电池硬炭负极。一方面,煤作为宝贵的含碳资源,炭收率高、价格低廉、资源丰富,是优秀的硬炭材料前体,有利于发挥钠离子电池的低成本优势^[10]。另一方面,将煤由传统的燃料煤、原料煤转变为材料煤,丰富了煤炭利用方式,实现了煤炭清洁高效利用。无烟煤^[11]经 1200°C 炭化后得到的炭材料在 0.03 A·g⁻¹ 电流密度下表现出 222 mA·h·g⁻¹ 的可逆比容量和 81% 的首周库仑效率。通过酸洗脱灰处理,无烟煤基炭材料的性能得到改善^[12],脱灰后再炭化所得材料在 0.02 A·g⁻¹ 电流密度下可逆比容量达到 252.0 mA·h·g⁻¹,比直接炭化的容量提高了 52.4%。Lu 等炭化次烟煤^[13]制备负极材料,当电流密度为 0.02 A·g⁻¹ 时,可逆比容量达到 291 mA·h·g⁻¹。另外,煤中杂原子丰富,特别是 C=O 和 O-H 基团会参与 Na⁺ 的氧化还原反应和化学吸收,增强电容量型储钠行为^[14]。

煤基硬炭的电化学性能决定于其物理结构,而

结构变化与炭化过程密切相关。黏结性烟煤的炭化过程大致可以分为三个阶段:(1)室温至 300°C 是干燥脱吸阶段;(2)300–550°C 是胶质体的生成和固化阶段;(3)550–1000°C 是半焦转化为焦炭的阶段。其中,胶质体的生成和固化阶段可用中间相概念来描述,对最终炭结构影响显著。煤热解时,首先发生胶质体芳香分子层片定向排列而形成微小的中间相小球体,这些小球体会不断地长大、互相接触。如果环境的流动性足够高,小球体在接触时会互相融合,形成复球,使这个过程继续进行,各向异性得以发展。如果流动性不够高,小球体在接触时就不会融合而保持各自的原状,这样尽管小球体本身为各向异性,但是从宏观的角度来说材料为各向同性^[15],材料最终表现为低石墨化程度,整体杂乱无序的分子排列不利于钠离子在其中的传输和存储。中间相的发展过程十分复杂,除了与原料本身性质有关外,还受工艺条件的影响,如温度、升温速率和恒温停留时间等。

基于此,本文选取新疆烟煤为原材料,主要调节低温热解温度区间、载气流速、升温速率,研究其对煤基硬炭结构及储钠性能的影响。研究发现,经过较低的低温热解温度区间处理,材料石墨化度和比表面积均降低,有利于缺陷吸附储钠以及首周库仑效率的提高。适当降低气速可以降低材料石墨化度和比表面积,提高首次充放电时斜坡区容量占比。随着升温速率的降低,石墨化度升高,有利于层间脱嵌钠,比表面积变化趋势并不明显,低速升温得到的材料表现出更高的首周可逆容量和更好的倍率性能。

1 实验材料和方法

1.1 材料制备

本文选取新疆烟煤为原材料,破碎后用 100 目筛子筛分,再分别用 4 mol·L⁻¹ 的盐酸和 10%(质量)

的氢氟酸酸洗处理筛分后煤样,搅拌 12 h,用去离子水抽滤至中性后置于 50℃烘箱干燥 12 h。然后依次进行低温热解和高温炭化。重点考察低温热解对硬碳结构的影响,固定高温炭化的条件为终温 1400℃停留 2 h,环境为氩气气氛。制得的材料命名为 XJM-A-B-C, XJM 代表新疆煤前体, A 代表炭化程序(A 为 1 时表示低温热解时温度区间为 400–600℃, 为 2 时表示低温热解时温度区间为 350–550℃), B 代表低温热解时的升温速率(单位为 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), C 代表载气流速(单位为 $\text{cc}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.2 材料表征与分析

通过 STA 449 F3 热重分析仪(NETZSCH)在氩气气氛下以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 1000℃以表征煤的热解反应信息。用氮气吸附仪(Microstaritics TriStar 3000)表征样品的比表面积,用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D/max 2400, Cu $K\alpha$)和拉曼光谱仪(Thermo Fisher DXR Microscope Raman microscope)表征材料的晶体结构和石墨化度,采用红外光谱仪(Nicolet 6700)表征不同变质程度煤的有机官能团结构信息。采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF, S8 TIGE, Bruker)分析煤样的矿物组成,样品的元素组成借助元素分析仪(Vario EL)表征。

1.2 电池组装与电化学性能测试

按质量比 8:1:1 将活性物质、碳纳米管(CNTs)和海藻酸钠(SA)调制成浆液充分搅拌,混合均匀后涂在铜箔上。在真空干燥箱中 100℃干燥 12 h 后,切成直径 12 mm 的电极片(活性物质的负载量约为 $0.9\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。以钠片为对电极,玻璃纤维膜(Whatman, GF/F)为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaPF_6 的碳酸乙烯酯+碳酸二乙酯(体积比为 1:1)溶液为电解液,在手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。电池的恒电流充放电测试在蓝电测试系统(CT2001A, 武汉蓝电)上进行,电压范围为 0.01–3.00 V。在上海辰华公司 CHI 660C 电化学工作站上进行循环伏安测试和交流阻抗图谱测试, CV 时电位窗口为 0.01–3.00 V, 扫速为 $0.1\text{--}1.0\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

酸洗脱灰前后煤样的工业分析结果和 X 射线荧光光谱分析结果见表 1, 原煤中灰分以金属氧化物(如 CaO 、 Fe_2O_3)和 SiO_2 为主, 经酸洗处理后, 煤中灰分含量降幅达到 89%。本实验通过改变低温热解时温度区间、载气流速和升温速率制备六组样品, 对样品进行结构表征和数据处理分析, 结果如表 2 所示。

表 1 原煤和脱灰后煤的工业分析和 X 射线荧光光谱分析结果

Table 1 Industrial analysis and X-ray fluorescence spectroscopy results of raw coal and deashed coal

煤样	工业分析/(% (质量))			X 射线荧光光谱分析/(% (质量))							
	$M_{\text{ad}}^{\text{①}}$	$A_{\text{d}}^{\text{②}}$	$V_{\text{daf}}^{\text{③}}$	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	Na_2O	CuO
原煤	2.32	3.78	30.72	0.320	0.300	1.210	2.690	0.360	0.033	0.000	0.000
脱灰煤	3.20	0.41	28.01	0.093	0.130	0.166	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000

注:① 空气干燥基水分。② 干燥基灰分。③ 干燥无灰基挥发分。

表 2 炭化后样品的结构信息

Table 2 Structure information of the samples after carbonization

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{002}/(\text{nm})$	$L_c/(\text{nm})$	$L_a/(\text{nm})$	A_c/A_D	$C/(\text{wt}\%)$	$N/(\text{wt}\%)$	$H/(\text{wt}\%)$	$O/(\text{wt}\%)$
XJM-1-3-60	44.35	0.371	1.17	3.68	0.37	96.27	0.36	0.30	3.07
XJM-2-3-60	14.50	0.368	1.15	3.51	0.28	97.51	0.24	0.20	2.05
XJM-2-3-130	29.93	0.368	1.18	3.51	0.28	96.27	0.25	0.28	3.20
XJM-2-3-20	3.17	0.373	1.14	3.37	0.27	97.99	0.31	0.19	1.51
XJM-2-1-60	10.55	0.370	1.16	3.51	0.33	97.25	0.25	0.20	2.30
XJM-2-5-60	9.41	0.369	1.15	3.30	0.25	96.81	0.27	0.16	2.76

注:氧含量为差减法所得。

2.1 温度区间对煤基硬碳结构和性能的影响

初步脱水后对新疆烟煤进行热重测试, 结果见图 1。由 DTG 曲线可得, 新疆烟煤在 450℃ 附近出现

最大失重峰, 对应小分子气体化合物的挥发^[16], 质量损失主要发生在 400–600℃。黏结性烟煤的热解一般需要经历干燥脱吸阶段、胶质体的生成及固化阶

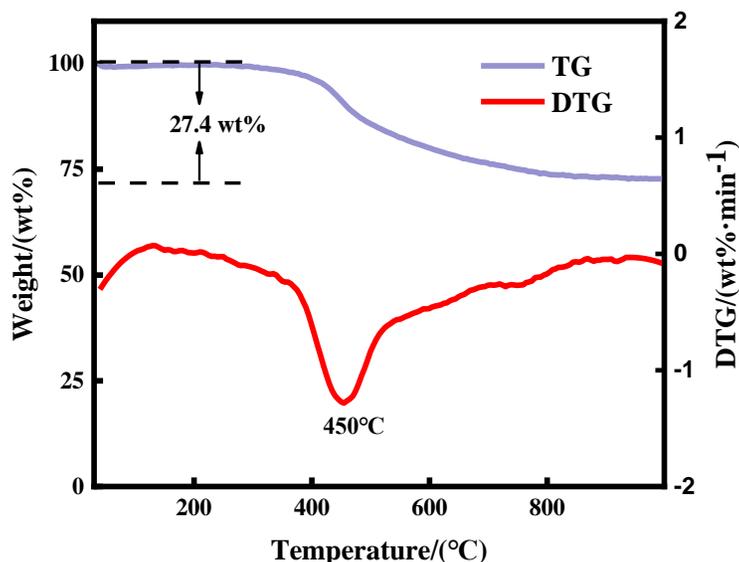


图1 新疆烟煤的TG和DTG曲线

Fig.1 TG analysis results of Xinjiang bituminous coal

段和成焦阶段三个阶段。胶质体的生成和固化一般发生在 300–550°C 区间内, 此阶段内存在的胶质体和中间相的发展情况对热解后所得炭材料的结构具有重要影响, 结合热重分析结果, 本实验确定两个低温热解的温度区间, 分别为 400–600°C 和 350–550°C。

用 TEM 分别对低温热解后的材料和高温炭化后的材料进行表征, 如图 2 所示。与低温热解后的样品相比, 高温炭化后的样品均可观察到明显的明暗相间的石墨条纹, 说明经过高温炭化处理, 样品发生了明显的石墨化, 最终表现出短程有序、长程无序的无定形炭结构。比较图 2(c) 和图 2(d) 可得, XJM-1-3-60 样品的石墨微晶数量更多, 排列更加有序, 推测其石墨化度也较高。

图 3(a) 表示对两种材料进行氮气等温物理吸附的结果。由图可知, 两种样品的吸附等温曲线属于典型的 II 型等温曲线, 并伴随有回滞环, 材料中含有少量的微孔和介孔结构。由 BET 方程可算出 XJM-1-3-60、XJM-2-3-60 的比表面积分别为 $44.35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $14.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, XJM-2-3-60 样品的比表面明显较小。胶质体生成大概发生在 300–450°C, 转化为半焦发生在 450–550°C, 将温度区间由 400–600°C 提前至 350–550°C 为胶质体的生成争取更多的时间。XJM-2-3-60 在胶质体发展阶段内进行的分解、解聚反应更加充分, 胶质体中饱和液相占比增多, 流

动性增加, 有利于煤黏结; 同时胶质体黏结煤粒的时间也增长, 进而导致比表面积较小。

对 XJM-1-3-60 和 XJM-2-3-60 进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3(b) 所示。可以看到两种样品的 XRD 图均在衍射角为 24° 和 43° 左右时表现出两个明显的峰, 分别对应于炭材料的 (002) 和 (100) 衍射晶面, 衍射角为 80° 时有一个宽峰, 对应 (110) 衍射晶面, 制得的两种材料均呈现为短程有序, 长程无序的结构。通过布拉格方程和谢乐公式可以算出具体的晶体结构参数, 如表 2 所示。XJM-1-3-60 的 (002) 峰峰值对应衍射角略小于 XJM-2-3-60 的峰值对应衍射角, 石墨层间距 d_{002} 和 a 轴方向平均微晶尺寸 L_a 则略大于 XJM-2-3-60。为了更加准确的对晶体石墨化度进行表述, 采用显微共焦拉曼光谱仪对两种样品进行拉曼测试, 结果见表 2 和图 3(c)。两种样品的拉曼光谱均在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近出现特征峰, 分别对应炭材料的 D 和 G 峰。D 峰信号代表石墨的 A_{1g} 模式振动, 属于无序炭结构; G 峰信号代表 sp^2 杂化的 C 原子的 E_{2g} 模式伸缩振动, 属于有序炭结构^[7]。G 峰的峰面积与 D 峰峰面积的比值可以定量表征材料的石墨化度, 比值越大, 说明缺陷越少, 石墨化程度越高^[8]。经过炭化程序的改变, 材料 A_c/A_D 由 0.37 降低至 0.28, 石墨化度降低。降低热解温度区间促进了分解和解聚反应地充分发生, 有利于热解一次气体(主要是指在低温区生成的甲

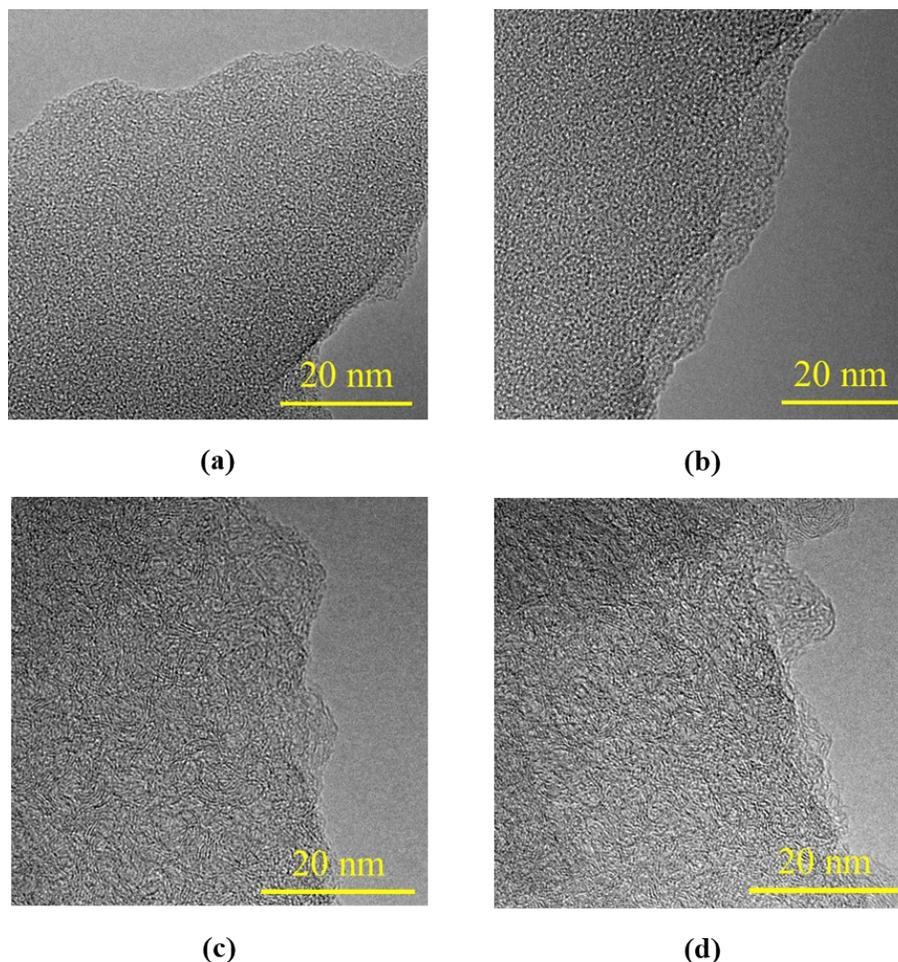


图2 不同样品的TEM图:XJM-1-3-60的(a)低温热解样品,(c)高温炭化样品;XJM-2-3-60的(b)低温热解样品,(d)高温炭化样品

Fig.2 TEM images of different samples: XJM-1-3-60(a) Sample after low temperature pyrolysis, (c) Sample after high temperature carbonization; XJM-2-3-60(b) Sample after low temperature pyrolysis, (d) Sample after high temperature carbonization

烷、氢气以及小分子不饱和烃等气体和部分焦油蒸气)的生成和析出,而这一过程不利于碳层的有序排列,从而形成一定的缺陷,降低石墨化度。

两种样品的红外光谱如图3(d)所示。对红外光谱进行定性分析,可得两种样品均在 $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 区间内出现一个吸收峰,对应胺基或者酚羟基在分子之间或者分子内部发生缔合而形成氢键^[19]。在 2900 cm^{-1} 附近出现的吸收峰主要由饱和碳上的C-H伸缩振动引起, $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 区间内的峰则主要由芳环中骨架的伸缩振动引起^[20], 1670 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 附近出现的峰分别对应于C=O和C-O的伸缩振动。进一步对所得炭材料进行元素分析,由表2中结果可知,在胶质体发展阶段反应较长时间有利于杂原子以气体形式挥发走,从而降低杂原子含量,这也符合之前的分析。

以制备的材料为负极,钠为对电极组装好半电

池进行恒流充放电测试,结果如图3(e,f)所示。两种样品的充放电曲线均可以分为 $0.01\text{--}0.1\text{ V}$ 的平台区和 $0.1\text{--}3\text{ V}$ 的斜坡区,目前主要认为平台区对应钠离子在炭层中的插层,斜坡区对应钠离子在炭层表面或缺陷位置的存储^[21]。在 $0.02\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,XJM-1-3-60的首周可逆容量达到 $298.0\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,首周库仑效率为 80.4% ,XJM-2-3-60的首周可逆容量达到 $304.0\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,首周库仑效率为 82.2% 。平台区提供可逆容量分别为 $143.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $144.5\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,分别占总可逆容量的 48.22% 和 47.53% 。XJM-1-3-60平台区容量占比较高,主要是因为材料石墨化度较高,石墨微晶尺寸较大,有利于层间储钠,而XJM-2-3-60总容量略高,认为其存在更多的缺陷位点,促进斜坡区钠离子的可逆存储。两者首周库仑效率均大于 80% ,XJM-2-3-60首周库仑效率略高。在首次充放电过程中,负极表

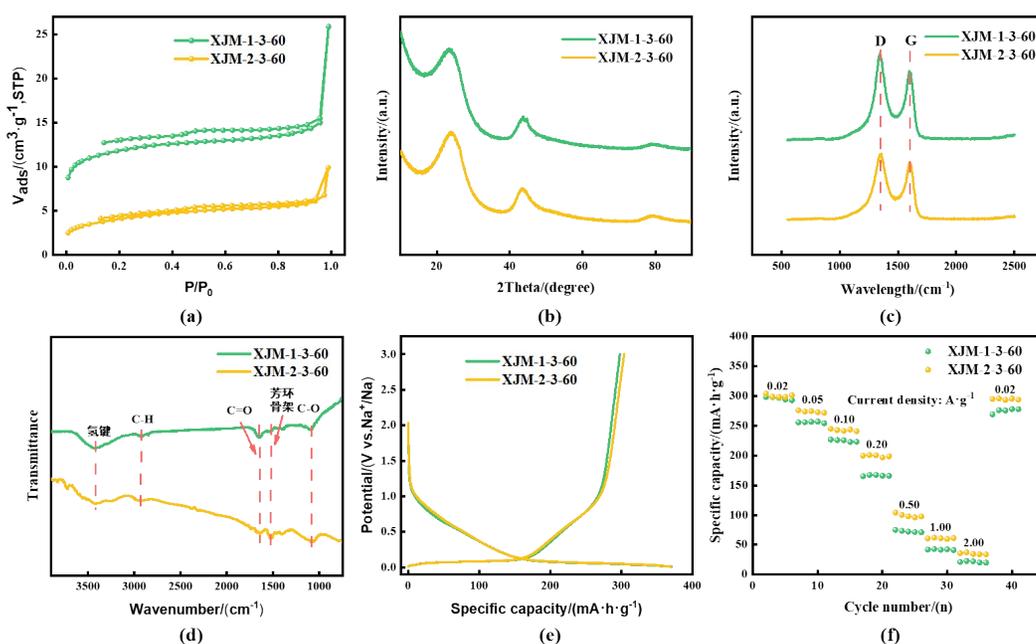


图3 XJM-1-3-60和XJM-2-3-60样品:(a)氮吸附等温曲线图;(b)XRD图;(c)拉曼光谱图;(d)红外光谱图;(e)首周充放电曲线图;(f)倍率性能图

Fig.3 XJM-1-3-60 and XJM-2-3-60: (a) Nitrogen sorption isotherms; (b) XRD patterns; (c) Raman spectra; (d) FT-IR spectra; (e) The first galvanostatic charge/discharge profiles; (f) Rate performance

面会形成一层SEI膜^[22],影响钠离子的可逆脱嵌,限制首周库仑效率。XJM-1-3-60较大的比表面积意味着较多的不可逆脱嵌的钠离子,即相对较低的首周库仑效率。由倍率性能图可得,XJM-2-3-60倍率性能较优,在0.02 A·g⁻¹、0.05 A·g⁻¹、0.10 A·g⁻¹、0.20 A·g⁻¹、0.50 A·g⁻¹、1.00 A·g⁻¹和2.00 A·g⁻¹的电流密度下,可逆比容量分别为304.0 mA·h g⁻¹、275.7 mA·h·g⁻¹、244.8 mA·h·g⁻¹、200.7 mA·h·g⁻¹、103.9 mA·h·g⁻¹、62.0 mA·h·g⁻¹和37.2 mA·h·g⁻¹,其丰富的缺陷位点有利于在大电流密度下快速充放电^[23],从而表现出较高的比容量。

2.2 低温热解时载气流速对煤基硬炭结构和性能的影响

对XJM-2-3-130和XJM-2-3-20样品的比表面积进行测试,结果如图4(a)所示。与图3(a)中的XJM-2-3-60相似,所有样品的吸附脱附等温曲线都表现为带有回滞环的II型曲线,孔隙率较低。通过BET方程可得XJM-2-3-130,XJM-2-3-60和XJM-2-3-20样品的比表面积分别为29.93 m²·g⁻¹、14.50 m²·g⁻¹和3.17 m²·g⁻¹。胶质体的生成和固化是黏结性烟煤热解过程的一个重要部分,在此阶段内,煤首先发生剧烈的分解反应,生成大量的甲烷、氢气以及小分子不饱和烃等气体和部分焦油蒸气。

一般情况下,上述一次气体在载气的吹扫作用下会被不断带走,作为尾气被排放出去。但当载气流速较低时,这些小分子气体或蒸气可能不会充分挥发而沉积在炭材料中,堵塞孔道降低炭材料的比表面积,导致比表面积与气速呈正相关。

XJM-2-3-130和XJM-2-3-20样品的XRD图谱如图4(b)所示,所有样品都在24°,43°和80°左右出现三个峰信号,分别对应石墨的(002),(100)和(110)衍射晶面。由布拉格方程和谢乐公式计算微晶参数,结果见表2。随着吹扫气速的降低,三组样品碳层间距逐渐增大,L_a和L_c值逐渐减小。这主要是因为挥发分的挥发和沉积不利于碳层排列以及碳网生长过程的进行,而气速较低时挥发分的沉积行为被加强,从而导致较大的碳层间距和较小的微晶尺寸。进一步进行拉曼测试,整理分析后结果见图4(c)和表2。当气速从130 cc·min⁻¹降至60 cc·min⁻¹,再降到20 cc·min⁻¹时,A_G/A_D的值略有减小,说明越来越多的挥发分沉积在材料中构成缺陷,导致石墨化程度逐渐降低。

两种样品的红外光谱如图4(d)所示。可以看出,XJM-2-3-130和XJM-2-3-20均分别在3400 cm⁻¹、3000 cm⁻¹、1600-1700 cm⁻¹、1400 cm⁻¹和1050 cm⁻¹附近出现强度不等的吸收峰,分别代表胺基或

酚羟基发生缩合作用构成的氢键、饱和碳原子上的C-H键、C=O键、芳环骨架上的C=C键和C-O键的伸缩振动^[19,20],与图3(d)中的XJM-2-3-60的峰信息相对应。元素分析结果见表2,低载气流速不利于

由分解反应产生的碳氢和碳氧化合物的挥发,从而使XJM-2-3-130、XJM-2-3-60和XJM-2-3-20的C含量逐渐增大。

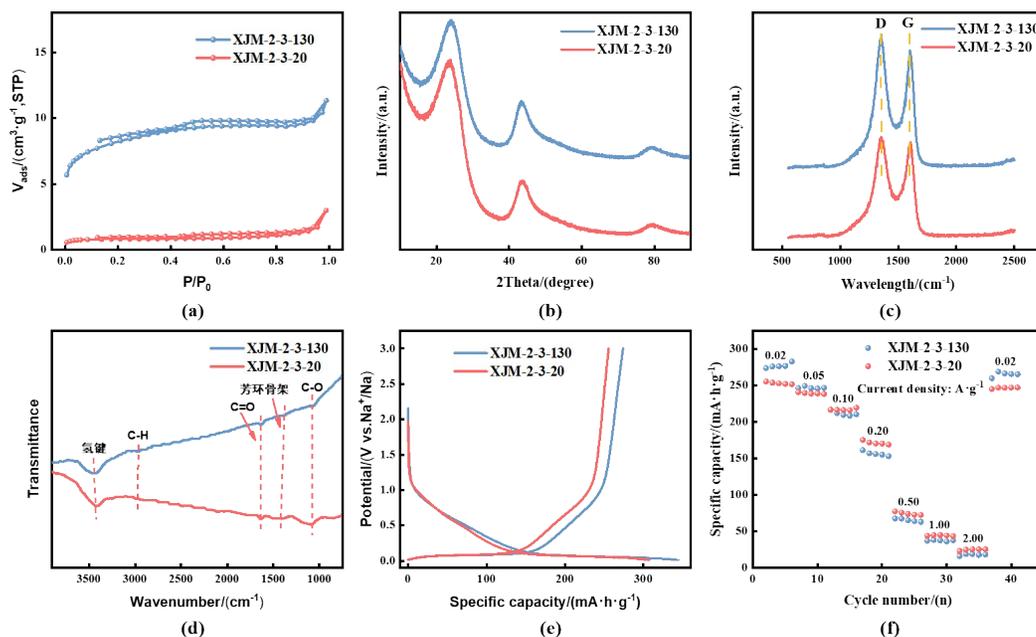


图4 XJM-2-3-130和XJM-2-3-20样品:(a)氮吸附等温曲线图;(b)XRD图;(c)拉曼光谱图;(d)红外光谱图;(e)首周充放电曲线图;(f)倍率性能图

Fig.4 XJM-2-3-130 and XJM-2-3-20: (a) Nitrogen sorption isotherms; (b) XRD patterns; (c) Raman spectra; (d) FT-IR spectra; (e) The first galvanostatic charge/discharge profiles; (f) Rate performance

对两种材料进行电化学性能测试,得到首周充放电曲线如图4(e)。结合图3(e),在 $0.02 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行首次的充放电,XJM-2-3-130,XJM-2-3-60和XJM-2-3-20首周可逆容量分别为 $274.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, $304.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $255.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,首周库仑效率分别为79.5%,82.2%和83.2%。斜坡区容量分别为 $136.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, $159.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $139.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,分别占比49.82%,52.47%和54.53%。随着气速降低,拉曼峰面积比 A_G/A_D 减小,材料石墨化程度逐渐降低,缺陷活性位点变多,斜坡区容量占比增加,对总容量的贡献增大,说明适量的缺陷可以提高总可逆容量^[24,25]。但气速过低时,以XJM-2-3-20为例,材料石墨化度较低,石墨微晶尺寸较小,平台区容量占比减少,导致总可逆容量也降低。首周库仑效率与材料比表面积呈负相关,再次印证较大的比表面积将增大首次充放电过程中用于形成SEI膜的 Na^+ 的用量,而降低比表面积有利于减少不可逆容量损失,提高首周库仑效率。由图4(f)可得,XJM-

2-3-60倍率性能最佳,这是因为其石墨化度适中,层间储钠与缺陷吸附储钠充分发挥综合作用。电流密度较大时,XJM-2-3-20可逆比容量大于XJM-2-3-130,原因是XJM-2-3-20中较多的缺陷有利于快速充放电^[23]。

2.3 低温热解时升温速率对煤基硬碳结构和性能的影响

XJM-2-1-60和XJM-2-5-60的氮气吸附脱附曲线如图5(a)所示,曲线均为II型等温曲线,伴随有回滞环。由表2可得,通过BET方程算出XJM-2-1-60,XJM-2-3-60和XJM-2-5-60的比表面积分别为 $10.55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $14.50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。总的来看,三组样品比表面积均处于一个比较低的水平,低的比表面积可以降低电极材料与电解液的接触面积,减少SEI膜的形成,有利于提高首周库仑效率^[26]。

进一步对两组样品进行X射线衍射分析,结果如图5(b)所示。所有样品均在 24° 和 43° 左右表现出较为尖锐的(002)峰和(100)峰,在 80° 左右表现出一

个较为平缓的(110)峰。由布拉格方程和谢乐公式算出的微晶参数见表2, XJM-2-1-60, XJM-2-3-60和 XJM-2-5-60的炭层间距 d_{002} 分别为 0.370 nm、0.368 nm 和 0.369 nm, 最大差值仅为 0.002 nm, 可以认为升温速率对炭层间距影响不是很大, 但 L_a 和 L_c 逐渐减小。进一步通过拉曼光谱对材料结构进行分析, 谱图如图 5(c)所示。所有样品均在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近出现特征峰, 分别对应 D 峰和 G 峰, 对两个峰进行数据处理和拟合, 可算出两峰峰面积的比值, 见表 2。由表可知, 随着 $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内升温速率的升高, A_c/A_D 的值逐渐降低, 即石墨化度逐渐降低, 与 L_a 和 L_c 逐渐减小相对应。低温热解过程中, $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内主要发生从中间相小球体产生到胶质体固化成半焦这一历程, 而中间相的发展情况与炭化工艺条件相关。在该塑性阶段(指从煤软化开始, 到固化形成半焦的阶段, 此阶段内煤为塑性状态)内, 升温速率对中间相有重要的影响。一般地, 煤在热解时会在该区间内发生氢的再分配, 一些产物得氢生成饱和液相, 另一些则失氢形成不饱和的自由基或小分子气体。胶质体中的

液相在提高流动性的同时, 可以阻碍不饱和自由基迅速反应生成大分子进而使胶质体逐渐固化。但是液相在生成的同时也发生着分解, 考虑到反应物量多少的原因, 生成速度先快后慢, 分解速度则反之, 在这一点两组速度相等, 此时胶质体液相数量最多, 此后分解速度大于生成速度, 液相数量逐渐减少, 直至固化形成半焦。胶质体固化过程中, 芳香层逐渐发展, 排列趋于有序化, 芳构化程度增加, 石墨化度升高。炭化时, 升温速率越快, 煤分解速度即胶质体中液相生成速度越快, 短时间内可以形成更多的饱和液相并析出更多的不饱和气相。如此一来, 液相生成速度与分解速度相等的临界点后移, 使软化所占时间与固化所占时间的比值增大。反之, 较慢的升温速率可以为煤的固化及中间相体发展后期的变形过程争取更多的时间, 在固化、变形过程中发生的变化将更加充分, 意味着芳香层排列更加有序, 芳香碳网生长更加充分, 芳构化程度和石墨化度都将更高, 与所得的石墨微晶尺寸和 A_c/A_D 值的变化趋势相符合。

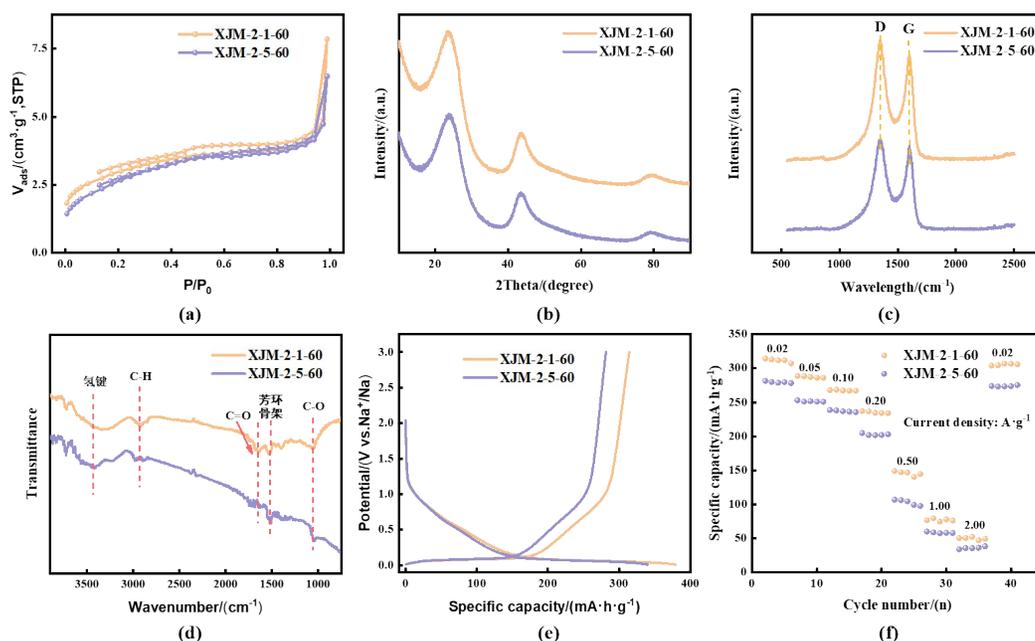


图5 XJM-2-1-60和XJM-2-5-60样品:(a)氮吸附等温曲线图;(b)XRD图;(c)拉曼光谱图;(d)红外光谱图;(e)首周充放电曲线图;(f)倍率性能图

Fig.5 XJM-2-1-60 and XJM-2-5-60: (a) Nitrogen sorption isotherms; (b) XRD patterns; (c) Raman spectra; (d) FT-IR spectra; (e) The first galvanostatic charge/discharge profiles; (f) Rate performance

通过红外光谱仪对样品进行表征, 结果如图 5(d)所示。与标准红外光谱官能团对照表进行比对,

发现所有样品均分别在 3420 cm^{-1} 、 2930 cm^{-1} 、 $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 、 1520 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 附近出现强度不等

表3 不同钠离子电池炭基负极的电化学性能比较^[27-32]

Table 3 Comparisons of electrochemical performance of different carbon-based anodes for sodium-ion batteries

炭前体	电流密度/ (mA·g ⁻¹)	首周可逆比容量/ (mA·h·g ⁻¹)	首周库仑效率/(%)	参考文献
烟煤	20	314.3	82.8	本研究
淀粉	30	305.0	90.5	[9]
无烟煤	20	252.2	69.6	[12]
次烟煤	20	291.0	79.5	[13]
聚苯胺	20	319.0	71.0	[14]
沥青和酚醛树脂	30	268.3	82.0	[17]
沥青和酚醛树脂	30	284.0	88.0	[22]
植酸和大豆蛋白	50	359.5	50.1	[24]
沥青	30	280.1	75.0	[27]
杏壳	25	400.0	79.0	[28]
中间相沥青	30	331.0	45.0	[29]
海带	25	334.0	64.0	[30]
无烟煤	30	368.0	47.7	[31]
无烟煤和氧化石墨	50	415.5	37.7	[32]
烟煤	100	306.0	54.3	[35]

的吸收峰,分别对应于胺基或酚羟基发生缩合作用构成的氢键、饱和碳原子上的C-H键、C=O键、芳环骨架上的C=C键和C-O键的伸缩振动。样品元素分析的结果见表5.3。升温速率由1°C·min⁻¹增加至3°C·min⁻¹时,杂原子转化为挥发分的速率增加,加上逸出时间较为充分,造成杂原子含量降低。然而,当升温速率继续增加至5°C·min⁻¹时,虽然挥发分生成速度更大,但是逸出时间较短,导致未被载气带走的以挥发分形式存在的杂原子沉积下来。

将两种样品作为负极材料组装成半电池进行恒流充放电测试,结果如图5(e,f)所示。电流密度为0.02 A·g⁻¹时,XJM-2-1-60,XJM-2-3-60和XJM-2-5-60的首周可逆脱嵌钠容量分别为314.3 mA·h·g⁻¹,304.0 mA·h·g⁻¹和281.5 mA·h·g⁻¹,首周库仑效率分别为82.8%,82.2%和82.8%。可见,随着350-550°C内升温速率的提高,首周可逆容量逐渐降低。0.02 A·g⁻¹下,电压平台区提供的可逆容量分别为156.4 mA·h·g⁻¹,144.5 mA·h·g⁻¹和131.3 mA·h·g⁻¹,分别占总可逆容量的49.76%,47.53%和46.64%。总可逆容量、平台区可逆容量及占比变化趋势与石墨化度变化趋势相符合,表明高的石墨化度促进了钠离子的插层可逆存储。所有样品首周库仑效率都比较高,均在80%以上且差别不大,与氮气等温吸附分析结果一致。如表3所示^[27-32],相较于之前的研究中报道的炭基材料,综合考虑可逆比容量和首周库仑效

率,本工作制备的硬炭负极电化学性能处于较佳水平。与那些未经特殊处理,仅是将原煤粉碎后除灰、炭化^[12]或直接炭化^[13]的材料对比,本文中的材料首周可逆容量和首效都较优。尤其是首周库仑效率要明显高于其他经过改性的煤基炭材料,掺氧的富羧基无烟煤基炭首效仅为47.7%^[31],三维煤基石墨微晶/石墨烯复合材料(3D-CGC/G)首效为37.1%^[32],以经过溶剂萃取后的烟煤为原料合成的负极材料首效仅有54.3%^[35],虽然它们的容量比本文中的材料要高,但首效过低,缺陷比较明显。与以其他前体比如沥青、生物质等制备的硬炭或软炭材料^[9,14,17,22,24,27-30]相比,本研究制备的硬炭负极优势体现在首周可逆容量和首效都较高且比较均衡,并非只追求高的比容量而放弃首效。对升温速率不同的三组样品进行倍率性能测试,发现XJM-2-1-60在0.02 A·g⁻¹、0.05 A·g⁻¹、0.10 A·g⁻¹、0.20 A·g⁻¹、0.50 A·g⁻¹、1.00 A·g⁻¹和2.00 A·g⁻¹的电流密度下,可逆比容量分别为314.3 mA·h·g⁻¹、288.7 mA·h·g⁻¹、268.4 mA·h·g⁻¹、237.2 mA·h·g⁻¹、149.1 mA·h·g⁻¹、79.4 mA·h·g⁻¹和52.2 mA·h·g⁻¹,倍率性能较优,得益于其石墨化程度较高,导电性较好。选择首周可逆容量较高、倍率性能较优的XJM-2-1-60和XJM-2-3-60进行长循环性能测试,结果如图6(a)所示。两者在1.00 A·g⁻¹的电流密度下循环500次后容量分别达到41.4 mA·h·g⁻¹和45.8 mA·h·g⁻¹,保持率分别为

76.4%和90.1%,库仑效率均接近100%。XJM-2-1-60石墨化度较高,更依赖于层间储钠,而由于其比表较低,孔结构较少,无法缓解炭材料在循环过程中的体积膨胀,易导致石墨片层剥离,材料粉化,循环性能变差。相比之下,XJM-2-3-60缺陷位点较丰富,有利于吸附储钠,相较于插层储钠,减少了对结构的破坏,有利于保持结构的稳定性。

在 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下对XJM-2-1-60进行循环伏安测试,结果如图6(b)所示。首次循环曲线中,0 V和0.1 V附近的一对还原氧化峰分别代表钠离子在层间的嵌入和脱出,0.5 V附近的还原峰代表负极材料表面SEI膜的形成。此后的两次循环中,0.5 V附近的还原峰消失,再次说明SEI膜的形成主要发生在首次充放电的过程中^[33]。然后对XJM-2-1-60材料CV前后的半电池进行电化学阻抗图谱测试,结果如图6(c)所示。谱图在中频区变现为半圆形,此后变为一条直线^[34],分别代表电荷转移电阻和钠离子在电极材料中的扩散电阻^[35]。CV后的中频区半圆明显变宽,说明经过连续的充放电过程后,电极材料表面形成SEI膜,电荷传递阻力增大。

由根据上述分析可知,比表面积和石墨化度作为两个主要结构参数对硬炭负极储钠性能有着重要影响。比表面积的影响主要体现在它对首周库仑效率的限制,比表面积过大时,会引起首次充放电过程中电解液大量分解形成SEI膜,进而导致不可逆容量损失增大,首周库仑效率降低。其次,比表面积还能在一定程度上反映材料的孔隙特征,比表面积小的材料一般开孔结构比较少,钠离子扩散速率较低。石墨化度常用来表征材料的结构有序性程度,石墨化度较高,意味着结构比较有序,缺陷位点较少,导电性比较好。石墨化度、炭层间距与石墨微晶尺寸等因素共同影响着层间储钠行为,本文中制备的煤基硬炭负极材料石墨化度越高、石墨微晶尺寸越大越有利于层间储钠行为。目前的储钠机理认为低电位区对应于 Na^+ 嵌入石墨微晶层间^[21],所以石墨化度较高的材料在低电位下的可利用容量较高,有利于增加全电池的电压窗口。但这并不代表石墨化度越高,储钠性能就更优秀。层间储钠在大电流密度下的响应速度要慢于缺陷吸附储钠,而且长循环时石墨微晶的结构容易因频繁地脱嵌钠行为而被破坏,因此石墨化度过高会导致倍率性能和循环性能变差。所以一般情况下都要根据实际需要采取措施调控石墨化度到合适的范围,

如改变炭化过程升温速率或炭化温度等。

为进一步探究钠离子在电极材料中存储时的扩散行为和电容行为,在 $0.1\text{--}1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 不同扫速下对XJM-2-1-60进行循环伏安测试,并基于等式 $i=av^b$ 对扫描速度和电流峰值进行线性拟合,式中的a和b值均可调^[36],结果如图6(d-f)所示。b值可以在一定程度上反映钠离子的存储机制,当b接近0.5时,扩散行为占据主导地位;当b接近于1时,电容行为占主导地位^[37];b在两者之间时为混合的动力学过程^[38]。对等式 $i=av^b$ 的两侧取对数,以 $\ln(v)$ 为自变量, $\ln(i)$ 为因变量进行拟合可得一条斜率为b的直线,代入数据算出氧化峰和还原峰的b值分别为0.216和0.333,说明在制得的电极材料中,钠离子的存储为扩散控制过程。

3 结论

本论文围绕低温热解过程中工艺条件对煤基硬炭结构及电化学储钠性能的影响进行探究。降低低温热解时的温度区间,有利于胶质体生成和固化前期阶段分解、解聚反应的充分发生,生成的热解一次气体在逸出过程中会阻碍碳层的有序定向排列,从而使材料石墨化程度降低。低载气流速不易充分吹走生成的挥发分,留存的挥发分沉积在材料中构成缺陷并堵塞孔道,通过选择适中的载气流速可以调控材料的石墨化度,使层间储钠行为与缺陷储钠行为达到最佳的平衡。低速升温为中间相体的变形、有序排列和胶质体的固化争取更多有利的条件,进而提高材料的芳构化程度和石墨化度,增强层间储钠行为。在温度区间为 $350\text{--}550^\circ\text{C}$,载气流速为 $60\text{ cc}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下炭化得到的负极材料可逆比容量和首周库仑效率最佳,在 $0.02\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下分别达到 $314.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和82.8%。本文从炭化条件对黏结性烟煤胶质体发展历程的影响出发,探究了几个重要的工艺条件对煤基硬炭结构和性能的影响规律,对设计高性能钠离子电池硬炭负极材料具有一定的参考意义。

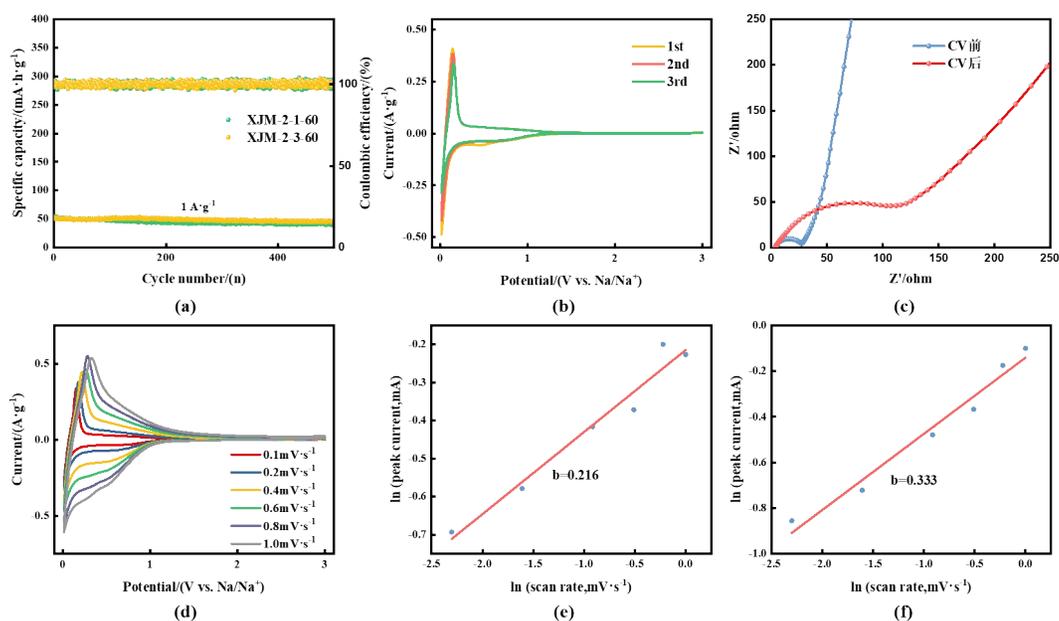


图6 (a) XJM-2-1-60和XJM-2-3-60样品在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能图;XJM-2-1-60样品:(b)在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线图;(c)交流阻抗图;(d)在 $0.1\text{--}1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫速下的循环伏安曲线图;(e)扫速与氧化峰峰值的线性关系;(f)扫速与还原峰峰值的线性关系

Fig.6 (a) Cycle performance of XJM-2-1-60 and XJM-2-3-60 samples at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; XJM-2-1-60: (b) CV curves at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) Electrochemical impedance spectroscopy; (d) CV curves at scan rates of $0.1\text{--}1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (e) Linear relationship between $\log i$ (logarithm current) and $\log v$ (logarithm scan rate) of oxidation peaks; (f) Linear relationship between $\log i$ (logarithm current) and $\log v$ (logarithm scan rate) of reduction peaks

参考文献

- Chen H, Xu B B, Ping Q S, et al. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ as an anode material with high capacity for sodium ion batteries[J]. Rare Metals, 2020, **39**(9): 1045–1052.
- Zhao S Q, Guo Z Q, Yang J, et al. Nanoengineering of advanced carbon materials for sodium-ion batteries[J]. Small, 2021, **17**(48): 2007431.
- Lian P J, Zhao B S, Zhang L Q, et al. Inorganic sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium secondary batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(36): 20540–20557.
- 孙宁. 钠离子电池硬炭负极材料和电极的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
Sun N. Hard carbon anode materials and electrodes for sodium ion batteries[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, **114**(23): 11636–11682.
- Xia J L, Lu A H, Yu X F, et al. Rational design of a trifunctional binder for hard carbon anodes showing high initial coulombic efficiency and superior rate capability for sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(40): 2104137.
- Pu X J, Wang H M, Zhao D, et al. Recent progress in rechargeable sodium-ion batteries: toward high-power applications[J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2019, **15**(32): e1805427.
- 李云明. 钠离子储能电池碳基负极材料研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2017.
Li Y M. Studies on carbon-based anode materials for sodium-ion stationary batteries[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- Yang B, Wang J, Zhu Y Y, et al. Engineering hard carbon with high initial coulomb efficiency for practical sodium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2021, **492**: 229656.
- Abou-Rjeily J, Laziz N A, Autret-Lambert C, et al. Towards valorizing natural coals in sodium-ion batteries: impact of coal rank on energy storage[J]. Scientific Reports, 2020, **10**: 15871.
- Li Y M, Hu Y S, Qi X G, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications[J]. Energy Storage Materials, 2016, **5**: 191–197.
- Wang B Y, Xia J L, Dong X L, et al. Highly purified carbon derived from deashed anthracite for sodium-ion storage with enhanced capacity and rate performance[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(12): 16831–16837.
- Lu H Y, Sun S F, Xiao L F, et al. High-capacity hard carbon pyrolyzed from subbituminous coal as anode for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, **2**(1): 729–735.
- Xia J L, Yan D, Guo L P, et al. Hard carbon nanosheets with uniform ultramicropores and accessible functional groups showing high realistic capacity and superior rate performance for sodium-ion storage[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.), 2020, **32**(21): e2000447.

- [15] 张双全. 煤化学[M]. 4版. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2015: 159-164.
Zhang S Q. Coal Chemistry[M]. Xuzhou, China: China University of Mining & Technology Press, 2015: 159-164.
- [16] 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 B Y, Xia J L, Dong X L, 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.
- [17] Sun Y, Lu P, Liang X, et al. High-yield microstructure-controlled amorphous carbon anode materials through a pre-oxidation strategy for sodium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, **786**: 468-474.
- [18] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information[J]. Carbon, 2005, **43**(8): 1731-1742.
- [19] Xiong Y K, Jin L J, Li Y, et al. Hydrogen peroxide oxidation degradation of a low-rank Naomahu coal[J]. Fuel Processing Technology, 2020, **207**: 106484.
- [20] Liu X F, Song D Z, He X Q, et al. Insight into the macromolecular structural differences between hard coal and deformed soft coal[J]. Fuel, 2019, **245**: 188-197.
- [21] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. Nano Letters, 2012, **12**(7): 3783-3787.
- [22] Li Y M, Mu L Q, Hu Y S, et al. Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2016, **2**: 139-145.
- [23] Qi Y R, Lu Y X, Ding F X, et al. Slope-dominated carbon anode with high specific capacity and superior rate capability for high safety Na-ion batteries[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2019, **58**(13): 4361-4365.
- [24] Chen C, Huang Y, Lu M W, et al. Tuning morphology, defects and functional group types in hard carbon *via* phosphorus doped for rapid sodium storage[J]. Carbon, 2021, **183**: 415-427.
- [25] Xie F, Xu Z, Guo Z Y, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond[J]. Progress in Energy, 2020, **2**(4): 042002.
- [26] Zhao L F, Hu Z, Lai W H, et al. Hard carbon anodes: fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond Li-ion and K-ion counterparts[J]. Advanced Energy Materials, 2021, **11**(1): 2002704.
- [27] Lu P, Sun Y, Xiang H F, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, **8**(8): 1702434.
- [28] Zhu Y Y, Chen M M, Li Q, et al. A porous biomass-derived anode for high-performance sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2018, **129**: 695-701.
- [29] Cao B, Liu H, Xu B, et al. Mesoporous soft carbon as an anode material for sodium ion batteries with superior rate and cycling performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, **4**(17): 6472-6478.
- [30] Wang P Z, Zhu X S, Wang Q Q, et al. Kelp-derived hard carbons as advanced anode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, **5**(12): 5761-5769.
- [31] Sun F, Wang H, Qu Z B, et al. Carboxyl-dominant oxygen rich carbon for improved sodium ion storage: synergistic enhancement of adsorption and intercalation mechanisms[J]. Advanced Energy Materials, 2021, **11**(1): 2002981.
- [32] Kang M M, Zhao H Q, Ye J Q, et al. Adsorption dominant sodium storage in three-dimensional coal-based graphite microcrystal/graphene composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(13): 7565-7572.
- [33] Wang T, Wang Y B, Cheng G, et al. Catalytic graphitization of anthracite as an anode for lithium-ion batteries[J]. Energy & Fuels, 2020, **34**(7): 8911-8918.
- [34] Chen C, Huang Y, Meng Z Y, et al. N/O/P-rich three-dimensional carbon network for fast sodium storage[J]. Carbon, 2020, **170**: 225-235.
- [35] Xiao N, Wei Y B, Li H Q, et al. Boosting the sodium storage performance of coal-based carbon materials through structure modification by solvent extraction[J]. Carbon, 2020, **162**: 431-437.
- [36] Deng X L, Wei Z X, Cui C Y, et al. Oxygen-deficient anatase TiO₂@C nanospindles with pseudocapacitive contribution for enhancing lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, **6**(9): 4013-4022.
- [37] Kim H, Sadan M K, Kim C, et al. Simple and scalable synthesis of CuS as an ultrafast and long-cycling anode for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(27): 16239-16248.
- [38] Gu H C, Yang L P, Zhang Y, et al. Highly reversible alloying/dealloying behavior of SnSb nanoparticles incorporated into N-rich porous carbon nanowires for ultra-stable Na storage[J]. Energy Storage Materials, 2019, **21**: 203-209.