

引文格式:李鑫,张瑾,严轶阳,等. 锌蒸气逸出调控无烟煤基硬碳结构及储钠性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 601-609.

LI Xin, ZHANG Jin, YAN Yiyang, et al. Structural and sodium storage properties of anthracite-based hard carbon regulated by the escape effect of zinc compounds[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 601-609.

锌蒸气逸出调控无烟煤基硬碳结构 及储钠性能研究

李鑫¹, 张瑾¹, 严轶阳¹, 张嘉存², 常茂林¹, 杨哲伟¹

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原; 2. 太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原)

摘要:【目的】传统煤基硬碳制备过程存在多次碳化及酸碱后处理等复杂工艺的问题, 本研究旨在开发一种简单、高效制备高性能煤基硬碳的方法。【方法】利用锌化合物与无烟煤在高温过程中反应, 逸出锌蒸气的原理, 实现对无烟煤前驱体层间距、无序程度、孔隙、表面官能团等结构的调控, 一步制备高性能的无烟煤基硬碳材料。探究不同锌化合物(氧化锌、乙酸锌和硝酸锌)对硬碳结构调控的影响及其储钠性能。【结果】通过锌化合物对无烟煤的处理, 增大了硬碳材料的层间距, 提高了无序程度, 形成大量孔隙和缺陷, 增大了比表面积, 为钠离子的存储和传输提供更多的活性位点和便捷的传输通道。其中, 使用氧化锌改性无烟煤的硬碳材料具有最高的储钠容量, 优异的倍率性能和循环性能: 在 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $268 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量; 在 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仍具有 $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量; 在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环300次后, 容量保持率为90.9%。【结论】此工作可以为高性能、低成本的钠离子电池负极材料的开发提供理论基础和技术参考。

关键词: 硬碳; 钠离子电池; 无烟煤; 锌; 电化学性能

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250144

文章编号: 1007-9432(2026)03-0601-09

Structural and Sodium Storage Properties of Anthracite-based Hard Carbon Regulated by the Escape Effect of Zinc Compounds

LI Xin¹, ZHANG Jin¹, YAN Yiyang¹, ZHANG Jiacun², CHANG Maolin¹, YANG Zhewei¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China;

2. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: 【Purposes】 The traditional coal-based hard carbon preparation process has the problem of complicated processes such as multiple carbonization and acid-base post-treatment. The aim of this work is to develop a simple and efficient method to prepare high-performance coal-based hard carbon. 【Methods】 In this work, by taking advantage of the theory of zinc compounds that undergo zinc vapor escape at high temperatures, the structural modulations of the layer spacing, degree of disorder, pores, surface functional groups, etc. were achieved, and the high-performance anthracite-based hard carbon materials was prepared by one step. 【Results】 The treatment of anthracite with zinc com-

收稿日期: 2025-03-12; 修回日期: 2025-04-10

基金项目: 山西省基础 Research 计划(202403021211028)

第一作者: 李鑫, 硕士研究生, (E-mail) 975406445@qq.com

通信作者: 杨哲伟, 博士, 副教授, 主要从事储能用碳基新材料的研究, (E-mail) yangzhewei@tyut.edu.cn

pounds increases the layer spacing, reduces the grain size of the graphite layer, increases the degree of disorder, forms a large number of voids and defects, and increases, the specific surface area of hard carbon, which could provide more active sites and convenient transport channels for sodium ion storage and transport. The hard carbon material modified by zinc oxide exhibits the highest sodium storage capacity, superior rate and cycling performances. It delivers a reversible capacity of 268 mAh g^{-1} at a current density of $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Even at a high current density of $2\,000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, it still delivers a reversible capacity of $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. After 300 cycles at $1\,000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the capacity retention rate remains 90.9%. **【Conclusions】** This work provides a theoretical basis and technical reference for the development of high-performance and low-cost anode materials for sodium-ion batteries.

Keywords: hard carbon; sodium-ion batteries; anthracite; zinc; electrochemical performance

以风能、光伏为主导的间歇性能源大规模并网,需构建低成本、高安全性的规模化储能体系作为支撑。在大规模储能领域,钠离子电池因资源丰富度、低温性能优异等特性,被认为是锂离子电池最具竞争力的替代技术^[1-3]。作为钠离子电池核心组件,负极材料的储钠性能与成本直接影响其产业化进程。其中,硬碳材料由于具有较低的平台电位、良好的结构稳定性和低廉成本,被认为是钠离子电池中最有可能商业化应用的负极材料^[4-6]。

目前,生物质^[7-9]、树脂^[10]和矿物材料(煤或沥青)是制备硬碳的三类前驱体。其中无烟煤是一种变质程度最高的煤,主要由芳香片层连接烷基侧链所组成,在碳化热解后具有高的碳产率(60%~85%),远高于生物质(10%~30%)和树脂(20%~45%),并且有着明显的成本优势,是最具应用潜力的硬碳前驱体。但是,直接热解无烟煤制备的硬碳材料,微晶结构相对规整,储钠活性位点较少,可逆储钠容量低,动力学较差,制约其实际应用。常见的改性方法为预氧化^[11-14]、熔融盐模板法^[15,16]以及软硬碳复合法^[17],通过扩大碳层间距、提升无序度与孔隙率以及表面修饰等策略,能够增加储钠位点,加快钠离子传输动力学,进而提升硬碳材料的电化学性能。这些策略的实施工艺存在复杂(多步处理)、环境负荷高(强酸/碱试剂使用)的问题,难以满足产业化需求。

针对上述问题,本研究利用锌化合物在高温过程中与无烟煤发生反应,逸出锌蒸气的原理,实现对无烟煤前驱体层间距、无序程度、孔隙、表面官能团等结构的调控,提升其电化学性能。探究不同锌化合物(氧化锌、乙酸锌和硝酸锌)对于硬碳结构调控的影响及其储钠性能。此外,采用循环伏安法(CV)和恒流间歇滴定技术(GITT)对材料进行动力学研究,探讨微观结构对钠离子存储行为的

影响。

1 实验部分

1.1 材料制备

以山西晋城的无烟煤为前驱体,通过一步高温热解合成硬碳材料。首先将2 g的无烟煤与1 g的氧化锌(ZnO)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)以及硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)分别进行球磨混合,得到的固体产物在氩气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $1\,300^\circ\text{C}$,恒温保持2 h,冷却后,获得硬碳材料。根据使用锌化合物的种类(ZnO 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$),将制备的硬碳分别命名为HC-ZnO、HC-Zn(CH_3COO)₂和HC-Zn(NO_3)₂。空白样品命名为HC-Blank。

1.2 材料表征

利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Geimini 300)观察样品的微观形貌;通过透射电子显微镜(TEM, JEOLF200)观测材料的显微结构;通过X射线粉末衍射仪(XRD, Empyrean)研究材料的物相以及晶体结构;通过拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fischer DXR)表征材料的有序/无序程度;通过X射线光电子谱(XPS, K-Alpha+)表征样品的表面化学性质;通过比表面积分析仪(BET, ASAP 2460)测定材料的比表面积及其孔隙结构。

1.3 电化学测试

极片制备。按质量比95:5的比例称取硬碳材料(活性材料)和海藻酸钠(黏结剂)置于研钵中研磨均匀,然后滴加适量去离子水并控制其黏度,将其均匀涂布在铜箔上,在 120°C 鼓风干燥箱中干燥12 h,取出,经油压机压实后(压力为30 MPa)制成直径12 mm的圆片作为负极极片,极片的活性物质质量为 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

扣式半电池组装。将制备好的负极片置于

60℃真空干燥箱中进行干燥处理。在氩气保护的手套箱中将干燥后的极片与钠片、隔膜以及电解液组装成CR2032型扣式电池。隔膜使用Whatman-GF/D, 电解液使用1 mol/L NaPF₆溶解在EC/DMC(1:1)。

电化学测试。采用新威电池测试系统(Neware GCD system)对扣式电池进行充放电、倍率以及循环性能测试,充放电窗口为0.01~2.5 V。在辰华电化学工作站(CHI760E)进行循环伏安测试(CV)。恒电流间歇滴定测试(GITT)的条件为:30 mA·g⁻¹下进行30 min的放电/充电循环,随后静置5 h,以使系统达到准平衡电位。

2 结果与讨论

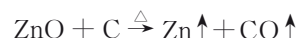
无烟煤是一种煤化程度最高的煤种,由以不同缩合程度的芳香环为基本结构单元构成。高温碳化过程中,无烟煤的初级微晶倾向于形成具有较小层间距的长程有序的石墨化结构,这种结构会阻碍钠离子在硬碳结构中的存储以及快速扩散,因此需要发展具有较大层间距的短程有序微晶结构,以增强钠离子的储存和输运。本工作利用锌化合物(氧

化锌、乙酸锌和硝酸锌)在与无烟煤的高温碳化(>1 200℃)过程中,逸出锌蒸气的原理,调控硬碳材料的结构。具体机理如下:

首先,在低温条件下(<350℃),乙酸锌和硝酸锌发生分解反应,生成氧化锌和相关气体。



随后,在高温条件下(>900℃),氧化锌与无烟煤发生固-固反应,生成金属锌蒸气和一氧化碳(CO)气体:



整个过程中,产生的固相产物ZnO以及气相产物锌蒸气,能够破坏碳层的连续生长,阻碍石墨微晶的取向排列,导致碳结构无序度增加以及层间距增大;ZnO纳米颗粒作为硬模板嵌入碳前驱体中,碳化后去除,留下孔隙和局部无序结构,增大了比表面积;在高温下,部分分解产生活性氧物种(如O⁻),与碳表面反应形成C=O、C—O等官能团;产生的其他气相产物CO、O₂、CO₂等,也会对材料的无序程度、层间距、孔结构和表面性质进行调控,如图1所示。

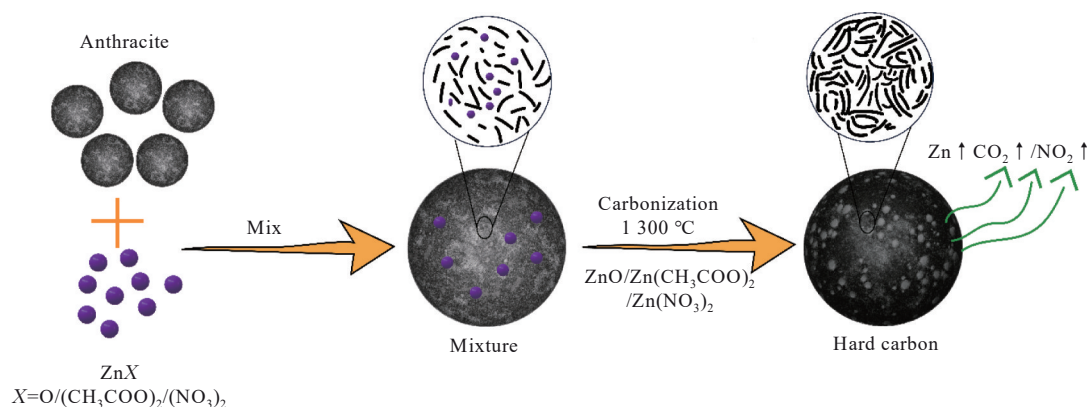


图1 硬碳材料的制备示意图

Fig.1 Preparation diagram of hard carbon material

图2(a)为制备硬碳材料的XRD图。如图所示,4个样品均在22°和43°左右存在两个严重宽化的衍射峰,分别对应(002)和(100)晶面,说明材料为无定形结构,为典型的硬碳特征峰^[18]。此外,4个样品无其他杂峰,说明在碳化过程中氧化锌、乙酸锌以及硝酸锌进行了分解并与无烟煤发生反应并以锌蒸气的形式逸出,只留下高温碳化后的硬碳样品。通过布拉格方程可以计算样品的层间距 d_{002} ,如表1所示。HC-Blank的 d_{002} 为0.354 nm,经锌化合物改性后,样品的层间距增大,其中HC-ZnO的层间距最大为0.365 nm。

图2(b)为制备材料的Raman图。所有材料均

在1 330 cm⁻¹和1 580 cm⁻¹左右出现两个谱峰。1 330 cm⁻¹峰对应于石墨边缘的缺陷振动模式,称为D峰,而1 580 cm⁻¹峰对应碳原子sp²键的E_{2g}振动模式,称为G峰^[19]。通过拟合,可以获得D峰和G峰的强度比值,即I_D/I_G,通常I_D/I_G值与碳材料的无序程度相关,其值越高表明碳材料结构更加无序。HC-Blank的I_D/I_G为1.60,而HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂和HC-Zn(NO₃)₂的I_D/I_G分别为1.68、1.70和1.64。说明,经锌化合物改性后,样品的无序程度提高。

图3为制备硬碳材料的SEM图。HC-Blank表现为视野内粒径约为11 μm的无规则颗粒,并且表

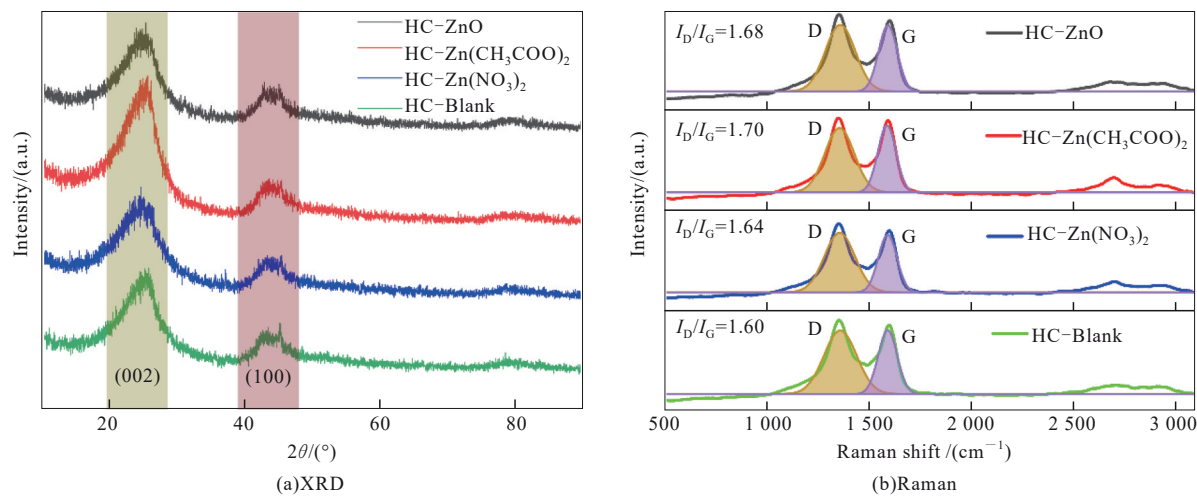


图 2 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂、HC-Blank 的 XRD 图及 Raman 图
Fig.2 XRD patterns and Raman spectra of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, HC-Zn(NO₃)₂, and HC-Blank

表 1 硬碳材料物相属性
Table 1 Phase properties of hard carbon materials

材料名称	d_{002}/nm	I_D/I_G	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔隙体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$n(\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C})$	$n(\text{C}-\text{O})$	$n(\text{C}=\text{O})$	$n(\text{O}-\text{C}=\text{O})$
HC-ZnO	0.365 4	1.68	7.626	0.046	62.82%	25.29%	9.41%	2.68%
HC-Zn(CH ₃ COO) ₂	0.362 4	1.70	5.482	0.037	63.42%	25.77%	10.11%	5.34%
HC-Zn(NO ₃) ₂	0.361 3	1.64	7.711	0.035	63.72%	25.48%	7.06%	3.75%
HC-Blank	0.354 0	1.60	2.883	0.018	63.03%	27.00%	6.30%	3.67%

面平整。经锌化合物改性后,样品的粒径减小,材料表面变粗糙,出现孔隙。视野内 HC-ZnO 的粒径约为 7 μm,并且表面出现了较多的孔隙(可见的孔隙尺寸在 100~200 nm 之间)。对 HC-ZnO 和 HC-Blank 样品进行高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)表征分析。如图 3(e、f)所示,两种材料均呈现部分长程有序的一类石墨相和无序层结构域,但存在显著差异:HC-ZnO 结构中长程有序的一类石墨相占比明显少于 HC-Blank,说明经 ZnO 改性后,减小了硬碳材料类石墨相的晶粒尺寸,提高了材料的无序程度。此外,通过 HR-TEM 图像可清晰观测到 HC-ZnO 样品相较于 HC-Blank 的硬碳厚度显著减小,这归因于 ZnO 在碳化过程中发挥了显著的造孔作用,更多的孔隙导致碳壁结构变薄。

通过 N₂ 吸附-脱附测试对样品的比表面积和孔结构进行分析,如图 4(a)所示。HC-Blank 的比表面积为 2.883 m²·g⁻¹,经锌化合物改性后,样品的比表面积增大。样品 HC-ZnO 与 HC-Zn(CH₃COO)₂ 以及样品 HC-Zn(NO₃)₂ 的比表面积分别为 7.626、5.482 和 7.711 m²·g⁻¹。通过分析材料孔径分布曲线,如图 4(b)所示,发现 HC-ZnO 的孔体积最大为 0.046 m³·g⁻¹。这主要是由于锌化合物在高温条件下与无烟煤发生反应,产生的固相产物 ZnO 以及气

相产物锌蒸气,一方面能够刻蚀碳骨架,另一方面可以作为模板剂,生成孔隙结构,增大材料的比表面积。另外,产生的气相产物 CO、O₂、CO₂ 等,也能够造孔以及增大材料的比表面积。较大的比表面积和较高的孔体积可以为钠离子的存储提供更多的活性位点。

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品表面的化学元素及其结合态进行分析。相比于 HC-Blank,使用 ZnO 改性后,制备的硬碳 HC-ZnO 的氧含量提升至 5.63%。此外,进一步通过反旋样品的 C 1s 光谱分析(图 4(d)所示),得到了 4 个子峰,C—C/C=C(石墨碳,位于 284.8 eV)、C—O(环氧或苯酚基团,位于 286 eV)、C=O(羰基,位于 287.6 eV)和 O—C=O(羧基,位于 288.9 eV)。发现:HC-Blank 的 C=O 和 O—C=O 的含量为 9.97%,经过锌化合物改性后,样品的 C=O 和 O—C=O 的含量增大。这一变化表明,羧基和羰基的形成有助于增强无烟煤分子基团之间的相互作用,从而抑制在高温碳化过程中向长程有序石墨化结构的转变。

通过以上结构表征及分析,得出以下结论:通过锌化合物对无烟煤的处理,增加了硬碳材料的层间距,提高了无序程度,形成大量孔隙和缺陷,增大了比表面积,为钠离子的存储和传输提供更多的活

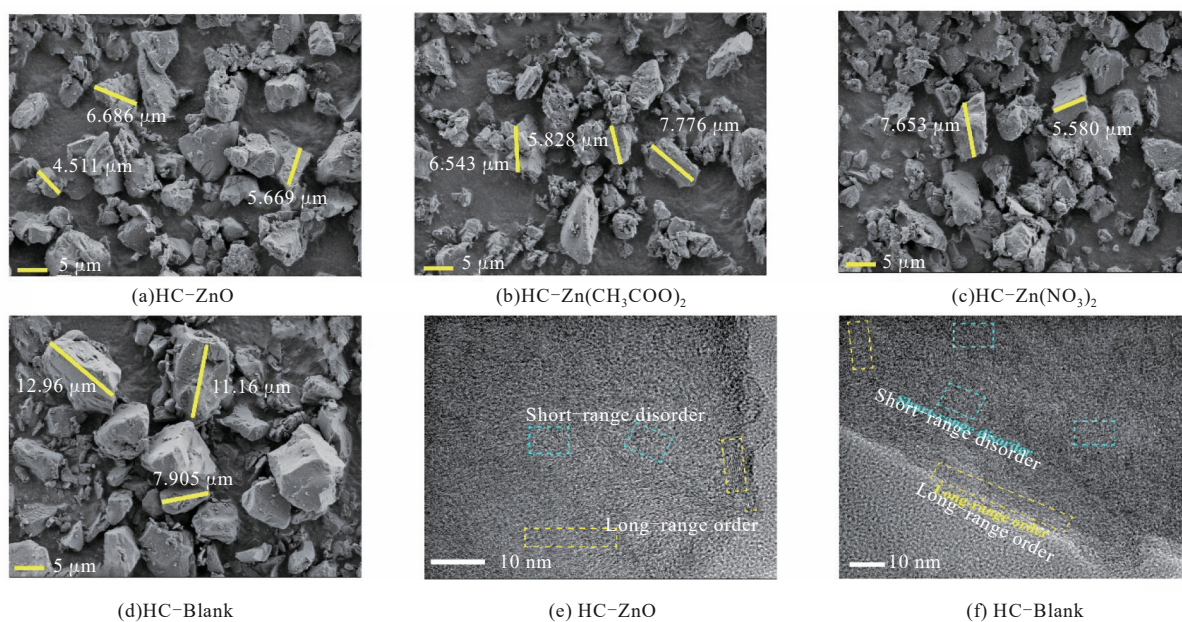


图3 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂、HC-Blank 的SEM图像以及HC-ZnO与HC-Blank的HR-TEM图
Fig.3 SEM images of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, HC-Zn(NO₃)₂, HC-Blank, and HR-TEM images of HC-ZnO and HC-Blank

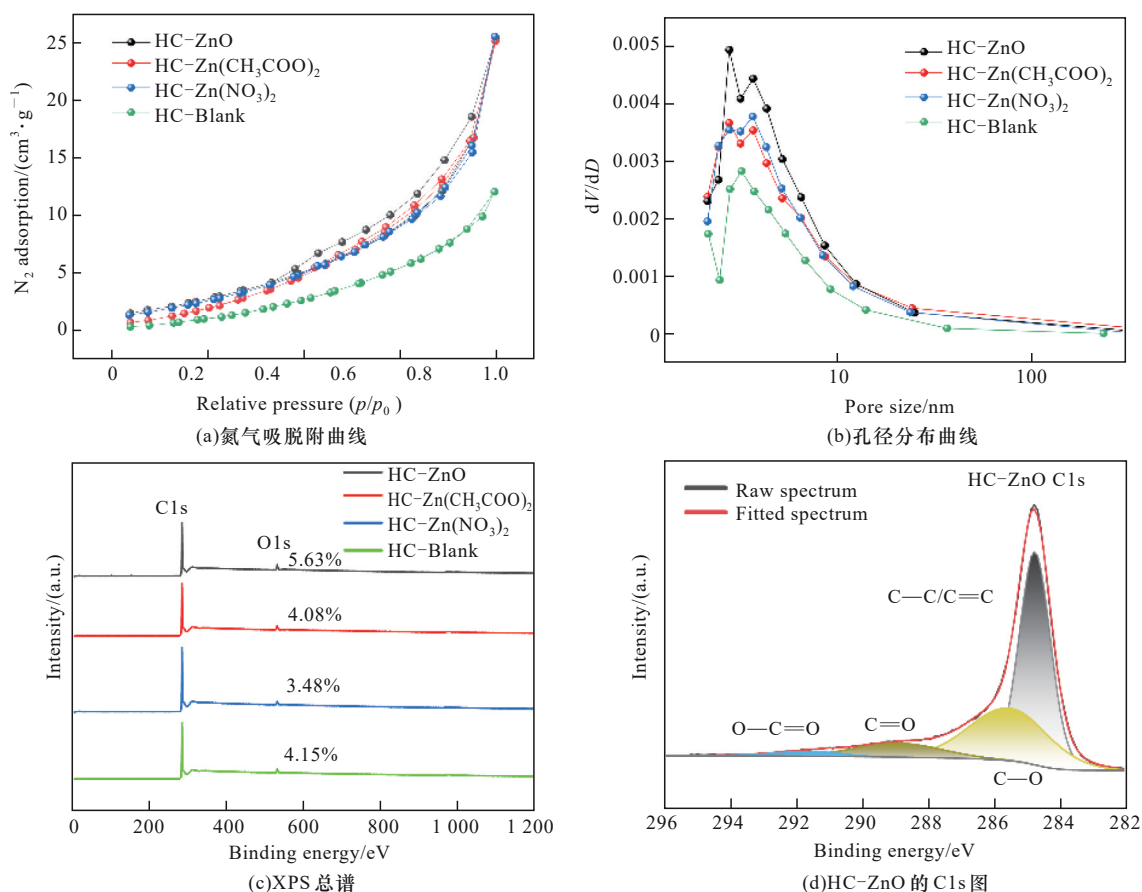


图4 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂、HC-Blank的氮气吸附曲线(a)及孔隙分布图(b)、XPS总谱(c)以及HC-ZnO的C1s谱图(d)

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a), pore size distribution curves(b), XPS survey spectra(c) of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, HC-Zn(NO₃)₂, HC-Blank, and the C1s spectrum of HC-ZnO(d)

性位点和便捷的传输通道。

材料的电化学性能在扣式半电池中进行测试。图5(a—d)为硬碳材料的前三次充放电曲线。HC-

Blank的可逆容量为202.2 mAh·g⁻¹,首效为80.42%。经锌化合物改性后,样品的可逆容量增大,首效降低,这主要是由于材料的比表面积增大,

表面活性位点增多,提升了材料的储钠容量,但是大的比表面积增大了与电解液的接触面积,导致更多 SEI 膜形成和副反应,降低了首效。其中 HC-ZnO 的可逆容量最高为 $268.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但是首效降低至 74.6%。图 5(e)为材料的倍率性能图。通过计算在 $2000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流条件下,材料容量的比值,发现 HC-Zn(CH₃COO)₂ 的比值最高为 78.45%,说明其具有最优的倍率性能。但是在

高电流密度测试条件下,HC-ZnO 表现出更高的可逆容量,在 30、100、200、500、1 000 和 2 000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流下,比容量分别为 268、236、224、212、204 和 $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 5(g)为材料的循环性能图。在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 300 次后,HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂ 和 HC-Blank 的容量保持率分别为 90.9%、87.9%、87.2% 和 87.8%。HC-ZnO 具有最优的循环性能。

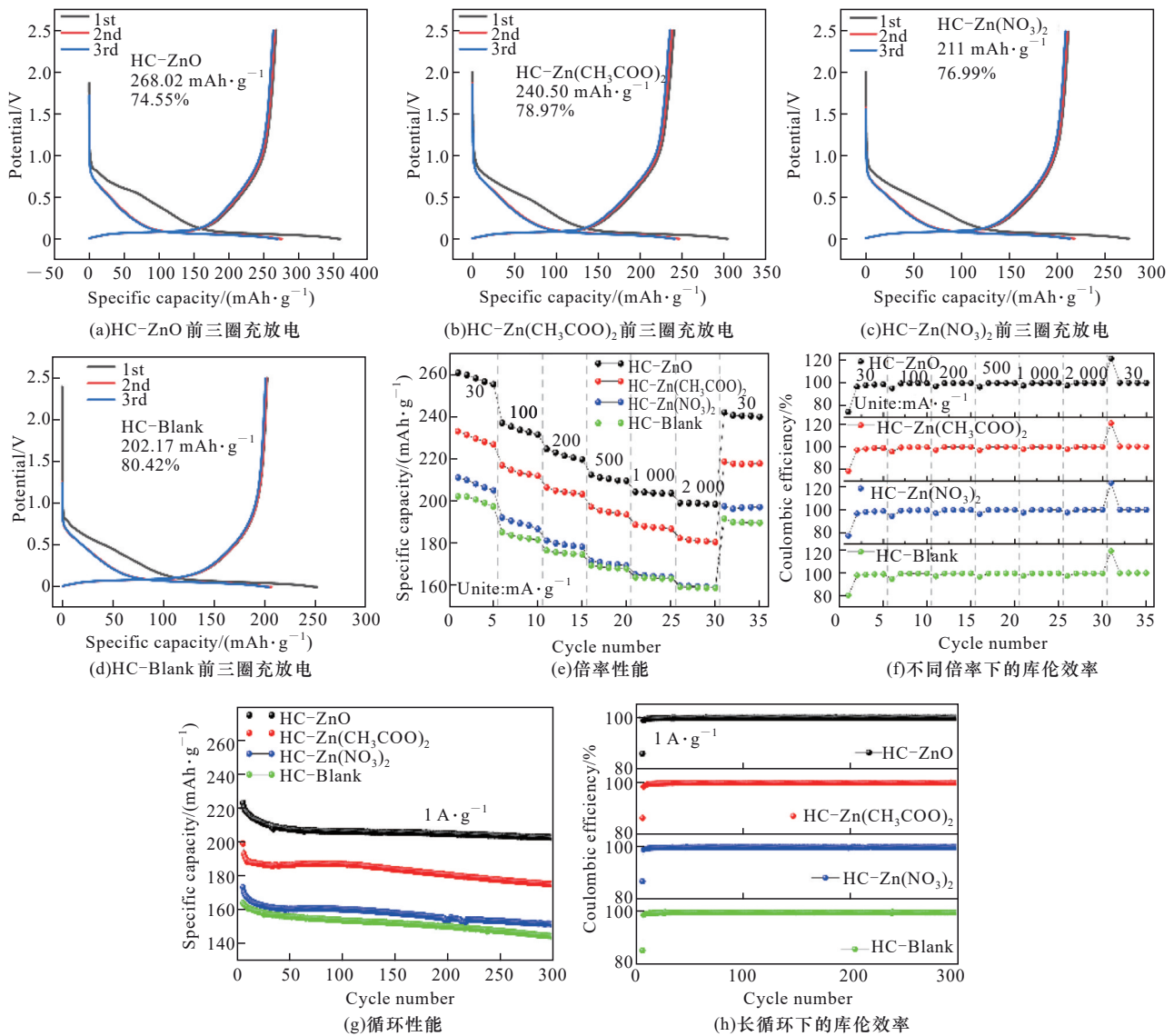


图 5 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂、HC-Blank 的前三圈充放电曲线及循环、倍率性能
Fig.5 The first three charge-discharge curves, cycling and rate performances of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, HC-Zn(NO₃)₂, and HC-Blank

HC-ZnO 具有最优的储钠性能,主要得益于 ZnO 对硬碳材料结构的有效调控,使得 HC-ZnO 具有最大的层间距、较高的无序程度、较大的比表面积以及孔体积,这为钠离子的存储提供了更多的活性位点以及为钠离子的输运提供了便捷的通道。

为了探讨微观结构对钠离子存储行为的影响,

采用循环伏安法(CV)和恒流间歇滴定技术(GITT)对材料进行动力学研究。

采用循环伏安法对 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂ 进行测试,如图 6(a-c)所示,展示了 0.2、0.5、1、2、5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线,发现其随着扫速的增加,其氧化峰逐渐向右偏

移,这与高扫描速率下的反应动力学滞后现象有关。接着对其进行了赝电容拟合,如图6(d-f),橙色区域代表其赝电容贡献的面积,在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂的赝电容贡献率分别为60.72%、78.67%、67.47%。不同扫速下的赝电容贡献率如图6(g-i)所示,随着扫描速率的增加,赝电容的贡献逐渐增大,而扩散过程的贡献则减少,在低电流密度下,硬碳材料的储钠行为主要受扩散动力学控制,表现为钠离子通过插层反应和孔隙填充等扩散机制实现电荷存储。此时,电极反应速率受限于钠离子在材

料内部的扩散过程。随着电流密度的提升,赝电容贡献比例显著增强,快速充放电条件下,缓慢的扩散机制(如插层)因动力学迟滞难以完全响应,而表面缺陷及吸附主导的赝电容行为因其快速动力学特性逐渐成为主导。这一机制转变与高电流密度下硬碳材料平台区容量衰减现象密切相关,平台容量主要来源于插层反应的扩散贡献,而赝电容效应(以表面吸附/脱附为主)无法有效维持插层过程所需的长程离子扩散,导致平台区储钠容量随电流密度增加而显著下降。

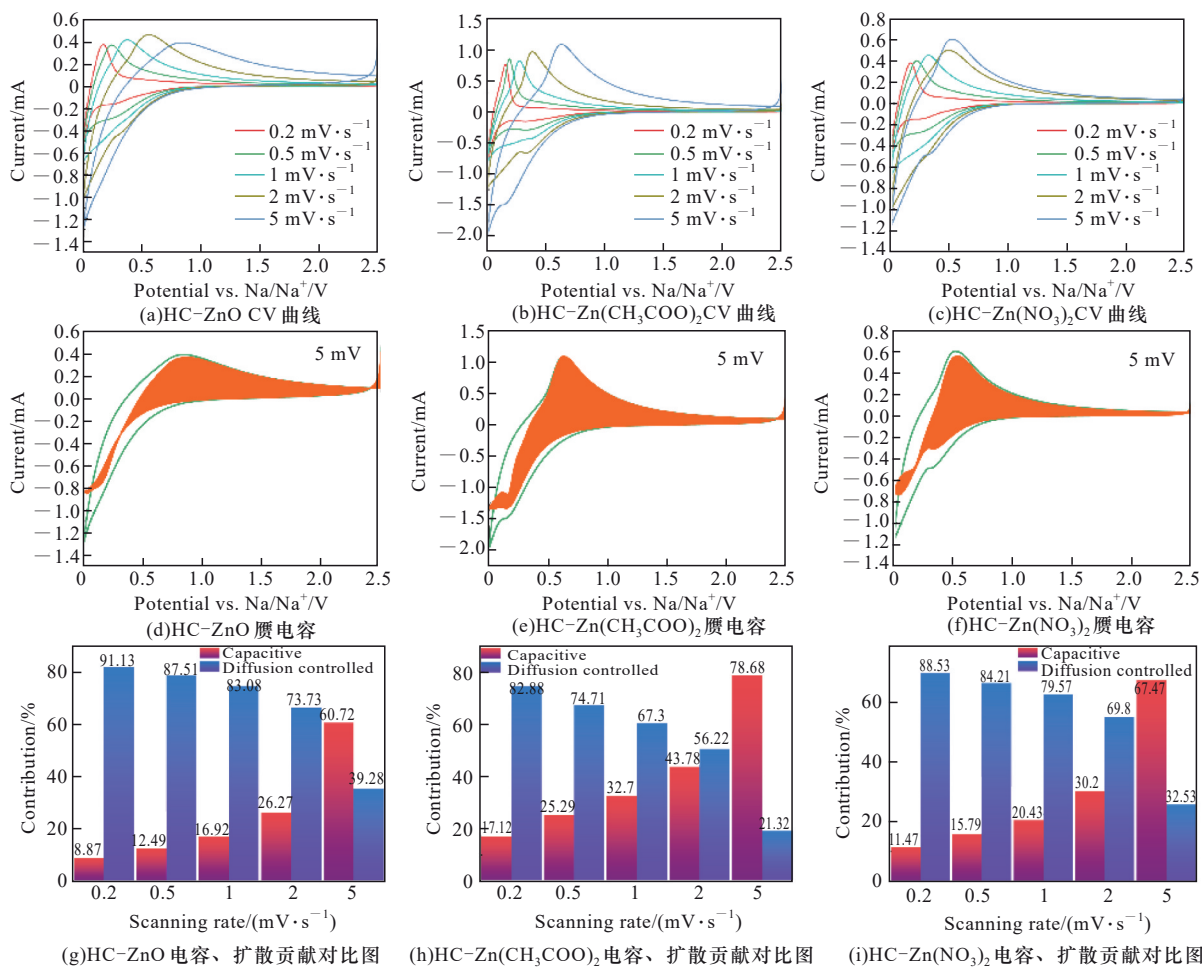


图6 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂的CV曲线(a-c)、赝电容曲线(d-f)及电容、扩散贡献图(g-i)
Fig.6 CV curves(a-c), pseudo-capacitance curves(d-f), and capacitance and diffusion contribution diagrams(g-i) of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, and HC-Zn(NO₃)₂

通过恒电流间歇滴定技术(GITT)对材料的钠离子扩散动力学进行了测试,结果如图7所示,揭示了不同电压区间的储钠机制。对锌化合物改性无烟煤硬碳的钠离子扩散系数(D_{Na^+})定量分析表明^[20],所有改性样品在充放电过程中均呈现相似的 D_{Na^+} 变化规律,其数值分布在 10^{-12} 与 $10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 之间。钠离子扩散系数在特征电位区的显著差异

揭示了硬碳材料中“平台区-斜坡区”两种特征储钠区域的电荷存储机制差异:平台区域($<0.1\text{ V}$ (vs. Na/Na⁺))扩散系数较低(量级为 $10^{-12}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),动力学受限于钠离子在石墨层间插层过程以及孔隙填充过程;斜坡区域($>0.1\text{ V}$ (vs. Na/Na⁺))扩散系数较高(量级为 $10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$),快速动力学行为与表面缺陷及吸附诱导的赝电容存储机制密切相关。

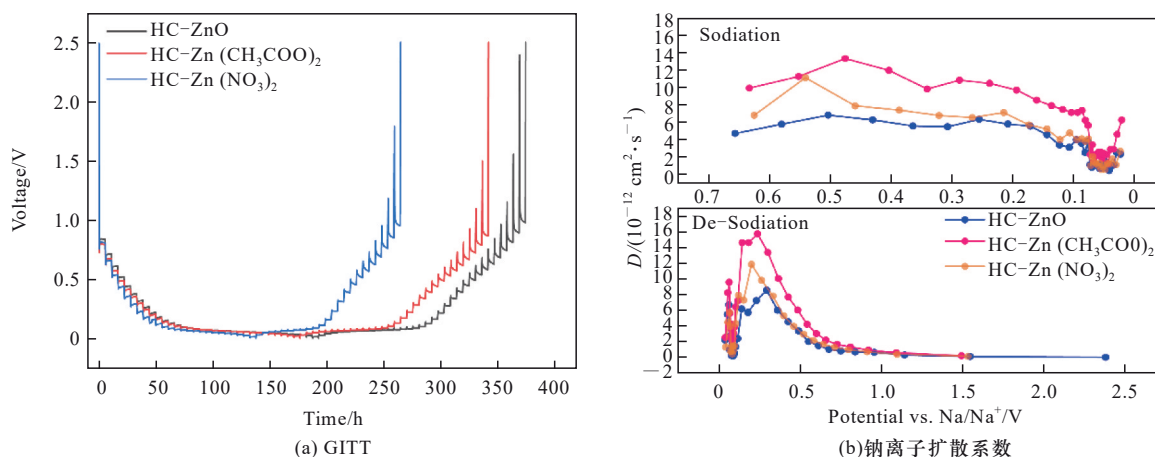


图 7 HC-ZnO、HC-Zn(CH₃COO)₂、HC-Zn(NO₃)₂ 的 GITT 曲线(a)及钠离子扩散系数(b)
Fig.7 GITT curves (a) and Na⁺ diffusion coefficients (b) of HC-ZnO, HC-Zn(CH₃COO)₂, and HC-Zn(NO₃)₂

3 结论

通过锌化合物对无烟煤的处理,增加了硬碳材料的层间距,降低石墨层晶粒尺寸,提高了无序程度,形成大量孔隙和缺陷,增大了比表面积,为钠离子的存储和传输提供更多的活性位点和便捷的传输通道。其中,使用氧化锌改性无烟煤的硬碳材料具有最高的储钠容量,优异的倍率性能和循环性

能:在 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有 $268 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量;在 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仍具有 $199 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量;在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 300 次后,容量保持率为 90.9%。此外通过动力学分析,表明氧化锌改性无烟煤的硬碳材料的平台区容量($<0.1 \text{ V}$)主要来源于钠离子在石墨层间的插层存储及孔的填充行为,而斜坡区容量($0.1 \sim 2.0 \text{ V}$)则与表面官能团的吸附及缺陷的赝电容贡献密切相关。

参考文献:

- [1] CAI X S, YUE Y Y, YI Z, et al. Challenges and industrial perspectives on the development of sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2024, 129: 110052.
- [2] NIU J P, DONG J Y, ZHANG X H, et al. Sodium cluster-driven safety concerns of sodium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(5): 2474-2484.
- [3] HE S N, ZHANG R, HAN X, et al. Unraveling 3d transition metal (Ni, Co, Mn, Fe, Cr, V) ions migration in layered oxide cathodes: A pathway to superior Li-ion and Na-ion battery cathodes[J]. Advanced Materials, 2025, 37(3): e2413760.
- [4] XIE F, XU Z, GUO Z Y, et al. Disordered carbon anodes for Na-ion batteries—quo vadis?[J]. Science China Chemistry, 2021, 64(10): 1679-1692.
- [5] FENG X, LI Y, LI Y, et al. Unlocking the local structure of hard carbon to grasp sodium-ion diffusion behavior for advanced sodium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(4): 1387-1396.
- [6] FAN X Y, KONG X R, ZHANG P T, et al. Research progress on hard carbon materials in advanced sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 69: 103386.
- [7] ZHONG B, LIU C, XIONG D Y, et al. Biomass-derived hard carbon for sodium-ion batteries: Basic research and industrial application[J]. ACS Nano, 2024, 18(26): 16468-16488.
- [8] HUANG Z Y, HUANG J H, ZHONG L, et al. Deconstruction engineering of lignocellulose toward high-plateau-capacity hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Small, 2024, 20(50): e2405632.
- [9] YAN B T, HAN C, DAI Y M, et al. Biomass derived hard carbon materials for sodium ion battery anodes: Exploring the influence of carbon source on structure and sodium storage performance[J]. Fuel, 2024, 371: 132141.
- [10] LIU L K, YANG X R, ZHOU N G. Highly crosslinked resin prepares hard carbon anode for enhanced sodium storage performance and reduced cost[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155876.
- [11] JI L C, ZHAO Y, CAO L J, et al. A fundamental understanding of structure evolution in the synthesis of hard carbon from coal tar pitch for high-performance sodium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(48): 26727-26741.
- [12] MA H Z, TANG Y K, TANG B, et al. Enhancing the electrochemical performance of semicoke-based hard carbon anode through oxidation-crosslinking strategy for low-cost sodium-ion batteries[J]. Carbon Energy, 2024, 6(12): e584.
- [13] LOU Z J, WANG H, WU D Y, et al. Microcrystalline regulation of bituminous coal derived hard carbon by pre-oxidation strate-

- gy for improved sodium-ion storage[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122072.
- [14] LIU G K, YUAN J L, LI H Y, et al. Multieffect preoxidation strategy to convert bituminous coal into hard carbon for enhancing sodium storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(35): 46226-46236.
- [15] WANG X Y, ZHANG K Y, SU M Y, et al. Coal-derived flaky hard carbon with fast Na^+ transport kinetic as advanced anode material for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2024, 229: 119526.
- [16] WU R Y, YIN J, LIU Y, et al. Uncovering the salt-controlled porosity regulation in coal-derived hard carbons for sodium energy storage[J]. *Small*, 2025, 21(3): e2409116.
- [17] XIANG D S, ZHU W Z, SUN Z H, et al. A new soft-hard carbon composite derived from petroleum coke and glucose for high-performance sodium storage[J]. *Diamond and Related Materials*, 2025, 152: 111894.
- [18] HE H N, HE J, YU H B, et al. Dual-interfering chemistry for soft-hard carbon translation toward fast and durable sodium storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16): 2300357.
- [19] YUAN L, ZHANG Q Y, PU Y R, et al. Modulating intrinsic defect structure of fibrous hard carbon for super-fast and high-area sodium energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(23): 2400125.
- [20] XIE F, XU Z, JENSEN A C S, et al. Hard-soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(24): 1901072.

(编辑: 杨 鹏)