

引用格式:王新宇,张凯洋,者荣杰,等.钠离子电池煤基硬碳负极材料的改性制备与应用挑战[J].石油化工高等学校学报, 2024,37(6):25-34.

WANG Xinyu, ZHANG Kaiyang, ZHE Rongjie, et al. Challenges in Modified Preparation and Application of Coal-Based Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(6): 25-34.

钠离子电池煤基硬碳负极材料的改性制备与应用挑战

王新宇^{1,2,3}, 张凯洋^{1,2}, 者荣杰^{1,2}, 刘汉浩^{1,2}, 谷振一^{1,2}, 何晓燕³, 吴兴隆^{1,2}

(1. 东北师范大学 物理学院, 吉林 长春 130024; 2. 东北师范大学 紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 吉林 长春 130024; 3. 伊犁师范大学 化学化工学院, 新疆 伊犁 835100)

摘 要: 在应对能源危机和实现环境可持续发展的大背景下,能源储存系统受到了广泛关注。随着锂资源的快速消耗及其分布不均带来的挑战,具有相似电化学性质的钠离子电池(SIBs)逐渐成为研究热点。硬碳(HC)材料因其资源丰富、成本效益高和碳转化率高,已经成为SIBs中极具潜力的负极材料之一。煤基硬碳(CHC)因其低廉的成本和高碳转化率,成为HC前驱体中极具竞争力的材料之一。综述了近几年关于CHC材料的制备策略、优化改性及其电化学性能方面的研究成果,并对CHC材料的发展前景、应用和研究方向进行了展望。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 煤基硬碳; 制备方法

中图分类号: TQ536 **文献标志码:** A **doi:**10.12422/j.issn.1006-396X.2024.06.003

Challenges in Modified Preparation and Application of Coal-Based Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries

WANG Xinyu^{1,2,3}, ZHANG Kaiyang^{1,2}, ZHE Rongjie^{1,2}, LIU Hanhao^{1,2}, GU Zhenyi^{1,2}, HE Xiaoyan³, WU Xinglong^{1,2}

(1. Faculty of Physics, Northeast Normal University, Changchun Jilin 130024, China; 2. MOE Key Laboratory for UV Light-Emitting Materials and Technology, Northeast Normal University, Changchun Jilin 130024, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yili Xinjiang 835100, China)

Abstract: In the context of addressing the energy crisis and realizing environmental sustainability, energy storage systems have received much attention. With the challenges posed by the rapid depletion of lithium resources and its uneven distribution, sodium-ion batteries (SIBs) with similar electrochemical properties have gradually become a research hotspot. Hard carbon (HC) materials have become one of the highly promising anode materials for SIBs due to their abundance of resources, cost-effectiveness and high carbon conversion. Coal-based hard carbon (CHC) has become one of the competitive materials in HC precursors due to its low cost and high carbon conversion. This article reviews recent research on the preparation strategies, optimization modifications, and electrochemical properties of coal-based hard carbon materials. Furthermore, we discuss the development prospects and research directions for coal-based hard carbon materials.

Keywords: Sodium-ion batteries; Anode material; Coal-based hard carbon; Prepare method

能源危机和环境污染是当今人类面临的主要问题。因此,无污染、低成本和可持续再生能源的开发和使用受到了广泛关注^[1-3]。实现高效、经济和环保的能源储能系统是当前和未来的主要研究方

收稿日期:2024-09-03 修回日期:2024-09-30

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(91963118)。

第一作者:王新宇(2001-),男,硕士研究生,从事钠离子电池负极材料方面的研究;E-mail:1620950842@qq.com。

通信作者:吴兴隆(1982-),男,博士,教授,博士生导师,从事电化学、电池材料等方面的研究;E-mail:xinglong@nenu.edu.cn。

向。锂离子电池(LIBs)是20世纪成功开发的新型二次电池,因其具有比能和电压高、工作温度范围宽、寿命长等优点,已广泛应用于电动汽车、手机等领域^[4]。然而,由于锂资源分布不均匀,探索新的可替代的能源储存系统对可持续发展至关重要。目前,具有类似电化学机制的其他离子电池已被广泛研究,如钠离子电池(SIBs)和钾离子电池(PIBs)^[5]。但是,与锂离子半径(0.076 nm)相比,钠离子具有更大的半径(0.102 nm),使其难以插入传统LIBs负极(石墨,层间距为0.332 nm)的夹层中。因此,探索合适的负极材料对SIBs而言显得尤为重要。SIBs的负极材料大致可分为3种类型:插层型材料(如碳基材料、钛基氧化物等)、转化型材料(如过渡金属的氧化物、硫化物、氮化物等)以及合金型材料(如锡、铋、硅等)^[6-7]。其中,后两种材料的氧化还原反应平台较高,副反应严重,难以提供长期的循环稳定性。因此,将插层型负极材料作为钠离子电池的负极,是相对较好的选择。其中,硬碳(HC)相对于钛基氧化物等材料具有显著的价格优势,成为最有希望实现应用的插层型负极材料^[8-10]。

HC的前驱体可从多种材料中选择。树脂基前驱体是一种优异的HC制备材料,但其成本昂贵,且合成过程中伴随化学毒性,使产业化面临较大挑战。生物质前驱体的生产工艺较为简单,但由于前驱体的来源和种类很难统一,导致工业生产的HC存在电化学稳定性差、产碳率低等问题,限制了其大规模应用^[11]。

煤基硬碳材料(CHC)是利用煤及其衍生物(包

括煤沥青、针状焦、无烟煤等)制备的HC材料。煤具有碳转化率高、可制得丰富的副产品的特点,可作为离子电池负极材料的前驱体,有助于减少环境污染并提升其利用价值^[12-16]。然而,CHC存在首次库伦效率(ICE)低、能量密度较低等缺点^[17-19]。本文综述了近年来CHC的制备方法及其改性策略,包括强酸、强碱处理后高温碳化,表面化学活化,预氧化处理,杂原子掺杂,软-硬碳复合等。这些改性策略能够有效提升CHC在负极储能领域的竞争力,使其得到广泛应用^[20-21]。

1 煤基硬碳材料制备过程调控

1.1 强酸、强碱处理后高温碳化

高温碳化制备注重煤种类的选择。在过去的八十年,已经提出了超过134种煤的结构模型,包括褐煤、亚烟煤、烟煤和无烟煤等模型。图1为褐煤、亚烟煤、烟煤、无烟煤的有机高分子结构模型^[22]。4种煤的煤化程度从低到高的顺序为褐煤、亚烟煤、烟煤和无烟煤。无烟煤被认为是制备CHC材料的典型代表。当碳的质量分数大于90%时,无烟煤基本结构单元核的芳香环数急剧增大,逐渐向石墨结构转变,从而降低金属存储的能力。煤中的灰分对电池的性能和寿命有重要影响,主要包括以下几个方面:灰分属于非活性物质,没有电导性,会造成Na⁺存储容量降低;灰分的存在会占据负极材料的有效空间,减小电极材料的真实密度,影响CHC的产业化应用;在高温碳化时,灰分中的无机金属会催化诱导局部石墨化,使石墨碳层难以弯曲变化,形成无序的HC结构,降低Na⁺的存储能力。

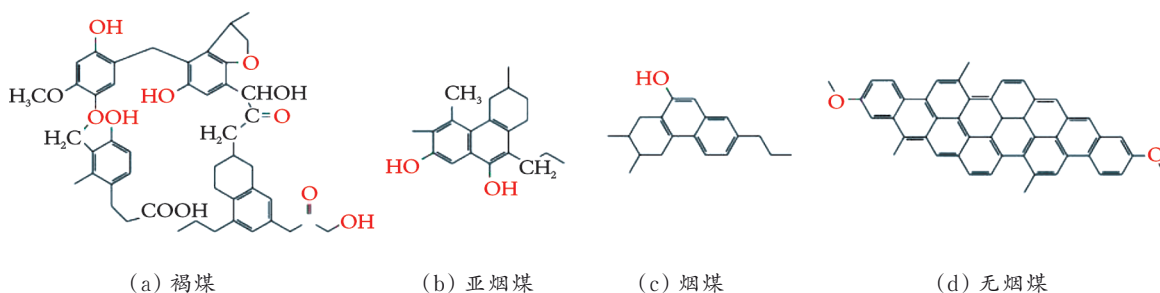


图1 褐煤、亚烟煤、烟煤、无烟煤的有机高分子结构模型^[22]

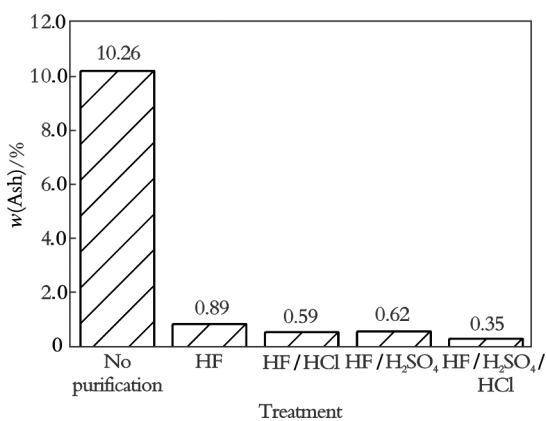
Fig.1 Organic polymer structure model of lignite, bituminous coal, bituminous coal and anthracite^[22]

图2为强酸、强碱处理后CHC的灰分的质量分数及其电化学性能曲线。J.YANG等^[23]探讨了用不同的酸溶液(HF、HF/HCl、HF/H₂SO₄和HF/H₂SO₄/HCl)处理煤基焦粉后CHC的灰分的质量分数(见图2(a))。结果表明,用HF/H₂SO₄/HCl处理的煤基焦粉,可将CHC的灰分的质量分数降低到0.35%,去除灰分的效果十分显著。M.Y.LI等^[24]通

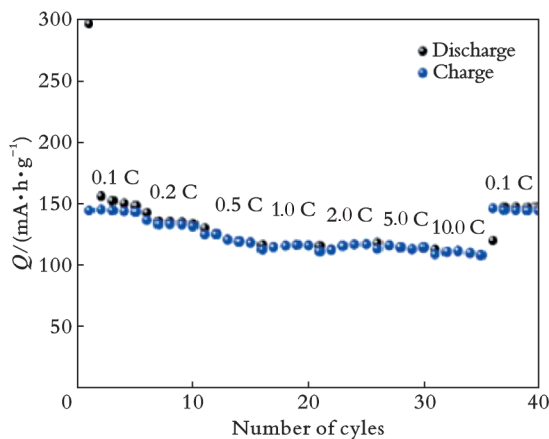
过强酸处理的方法改性煤炭负极,将煤焦油颗粒和硝酸(HNO₃)混合加热后洗去HNO₃,在1 000 ℃的Ar气氛下进一步退火得到CHC。结果表明,在10 C的倍率下,CHC可为Na⁺半电池提供109 mA·h/g的比容量(见图2(b));CHC作为Na⁺半电池循环100次后仍保持92.7%的可逆比容量。M.K.LE等^[25]用NaOH和H₂SO₄处理初始无烟煤(RAW),

成功地去除其中的灰分,得到CHEM,将CHEM在900 °C的温度下分别加热3、6、12 h得到9003、9006、90012样品。性能测试结果表明,90012样品在倍率性能和循环性能方面都得到了显著改善(见

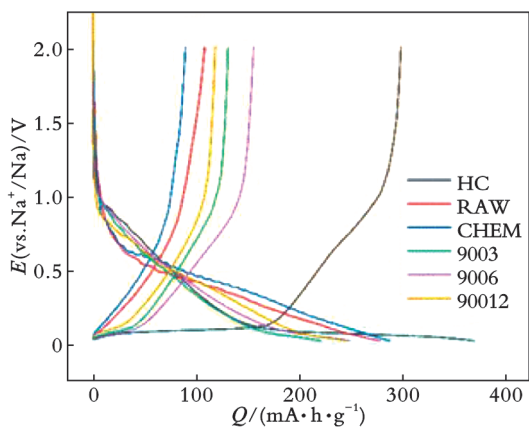
图2(c)–(d))。虽然90012样品的电化学性能还不能达到商业HC的标准,但选择合适的酸、碱溶液去除灰分会使CHC的电化学性能得到有效改善^[26–27]。



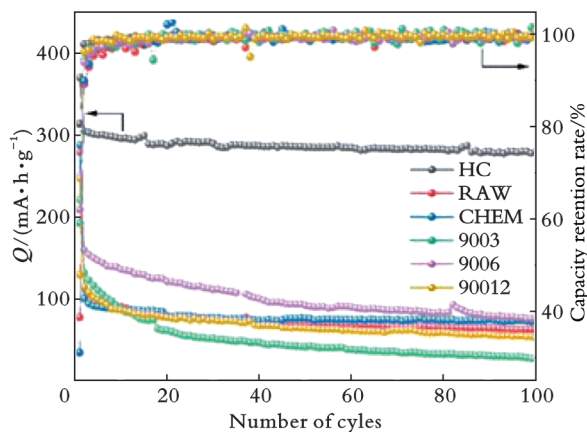
(a) 灰分的质量分数^[23]



(b) 倍率性能^[24]



(c) GCD 电化学性能^[25]



(d) 循环性能^[25]

图2 强酸、强碱处理后CHC的灰分的质量分数及其电化学性能曲线

Fig.2 Ash mass fraction and electrochemical properties curves of CHC after strong acid and alkali treatment

1.2 表面化学活化

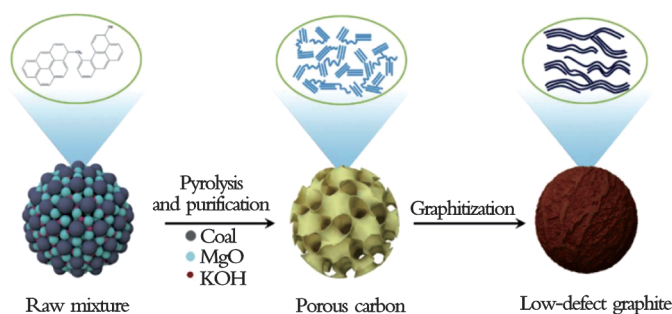
煤的结构在制备HC的过程中难以被改变,因此需通过表面化学活化的方法对前驱体的结构进行改性。通过该方法可以在材料的表面增加缺陷,以获得更多的Na⁺储存位点;增加微孔和中孔的数量,有利于电解液进入电极材料。该方法中活化剂的作用主要表现在两个方面:一方面,溶解可溶性物质,从而在制造空隙的同时清理孔道灰分;另一方面,对已形成的微孔内壁进行刻蚀,提高其粗糙程度^[28–29]。

图3为表面化学活化制备CHC与储钠机制示意图。L.HAN等^[30]以无烟煤、MgO和KOH活化剂为原料,采用两步法制备一种多孔CHC电极材料(见图3(a)),并对其储钠机制进行了研究(见图3(b))。结果表明,制备的材料可适应体积膨胀,具有较低的表面积;具有良好的离子存储能力,在

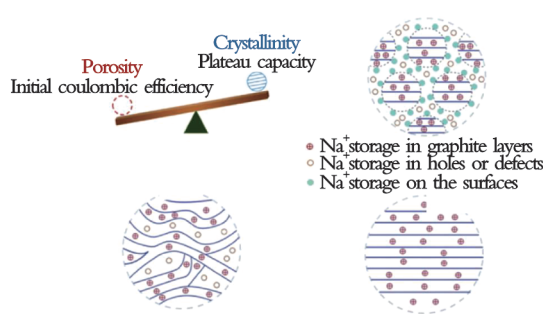
0.1 C下可逆比容量高达347 mA·h/g,并且在1 000次循环中具有稳定的循环性能;在充放电过程中,CHC电极材料的表面、层间、空隙都能存储金属离子。MgO和KOH的作用是增加表面吸附和空隙填充的离子数量,使CHC的离子存储能力得到加强。Z.L.ZHU等^[31]对煤进行预处理,然后通过HF/HCl除去了灰分;将煤溶于浓HSO₄中,并在25 °C的温度下连续搅拌,加入不同质量的高锰酸钾(KMnO₄);在浆液中加入去离子水,并在60 °C的温度下保持12 h;用蒸馏水将浆液冲洗至中性,并在60 °C的温度下干燥12 h,得到了活化处理的目标样品CHC(见图3(c))。该样品在0.05 A/g时的可逆比容量为385 mA·h/g。K.F.WANG等^[32]通过改变热转化途径成功制备了CHC负极(见图3(d))。结果表明,该方法通过KOH的辅助化学活化过程引入开孔结构,可以抑制碳晶体的过长生长,在随

后的碳化过程中碳层发生扭曲形成封闭的孔隙结构;CHC 负极在 0.1 C 下的可逆比容量为 308.4 mA·h/g, ICE 为 82.3%, 在 2.0 C 的倍率下具备优良的可逆比容量(86.4 mA·h/g)以及良好的循环稳定性(在 0.3 C 倍率下经过 800 次循环后的可逆比容量为 215.5 mA·h/g)。这是因为闭合孔数量的增加为

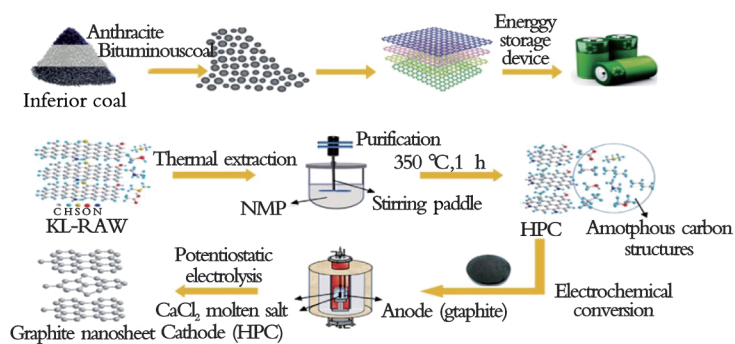
Na⁺的存储增加了更多的活性位点,提高了 Na⁺的可逆性能。综上可知,对表面活性剂的选择、用量及作用时间需要进行全面的考虑;化学活化剂在与 CHC 反应刻蚀的同时,可增大 CHC 的比表面积,但过量添加会降低材料的 ICE,从而降低其离子存储能力。



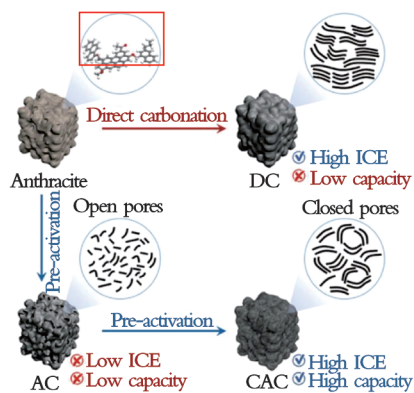
(a) MgO 和 KOH 活化制备 CHC^[30]



(b) MgO 和 KOH 活化制备 CHC 的储钠机制^[30]



(c) KMnO₄ 活化制备 CHC^[31]



(d) KOH 活化制备 CHC^[32]

图 3 表面化学活化制备 CHC 与储钠机制示意图

Fig.3 Schematic diagram of the mechanism of CHC prepare and sodium storage under surface chemical activation

1.3 预氧化处理

预氧化处理是煤化工中常用的手段,该手段通过将氧官能团修饰到 HC 碳层中,改变碳前驱体的热化学特性。文献[33—35]的结果表明,随着温度的升高,煤大分子晶格的堆积高度(L_c)整体呈增加趋势,说明预氧化处理可以使晶体晶格膨胀,而增大的碳层间距可以使更多的 Na⁺嵌入 CHC 中。

图 4 为预氧化处理制备 CHC 示意图。Z.J.LOU 等^[33]以烟煤作为制备 HC 的起始材料(见图 4(a)),用 HCl 和 HF 去除矿物成分,将酸洗产物与 9.79 mol/L 的 H₂O₂ 溶液混合搅拌,过滤得到固体氧化产物,分别在 1 000、1 200、1 400、1 600 °C 的惰性气氛下将氧化产物热解 2 h。结果表明,1 600 °C 下制备的 HC 负极具有 274.2 mA·h/g(在 0.03 A/g 的电流密度下)的可逆比容量,比未经预氧化处理制备的 CHC 高 24%。M.Y.SU 等^[34]通过空气预氧化和在后碳

化过程中引入官能团,促进了芳香碳碎片的相互连接,从而增大了层间距,使碳层更易发生扭曲,产生封闭的孔隙结构,增加了缺陷位点(见图 4(b))。这种独特的微观结构特征有助于平台容量和斜坡容量之间的平衡。由于这些结构的修饰,HC 负极展现出快速的反应动力学特性,并在酯类电解质中表现出显著的倍率性能。在 0.03 A/g 时,HC 负极的可逆比容量为 306.3 mA·h/g,在 0.10 A/g 时为 289.2 mA·h/g(约为 0.03 A/g 时的 94.5%)。此外,所构建的全电池还提供了 410.6 W·h/kg 的高能量密度。综上可知,在煤的碳化过程中,其微晶结构随温度的升高呈层间紧密、横向生长、纵向堆叠的石墨化发展态势。通过引入含氧官能团,特别是 C=O,促进了交联结构的生成,抑制了煤在碳化过程中的过度石墨化过程,同时碳层间的间距在预氧化过程中增大,微观结构更加杂乱,使 CHC 获得更多的储钠位点。

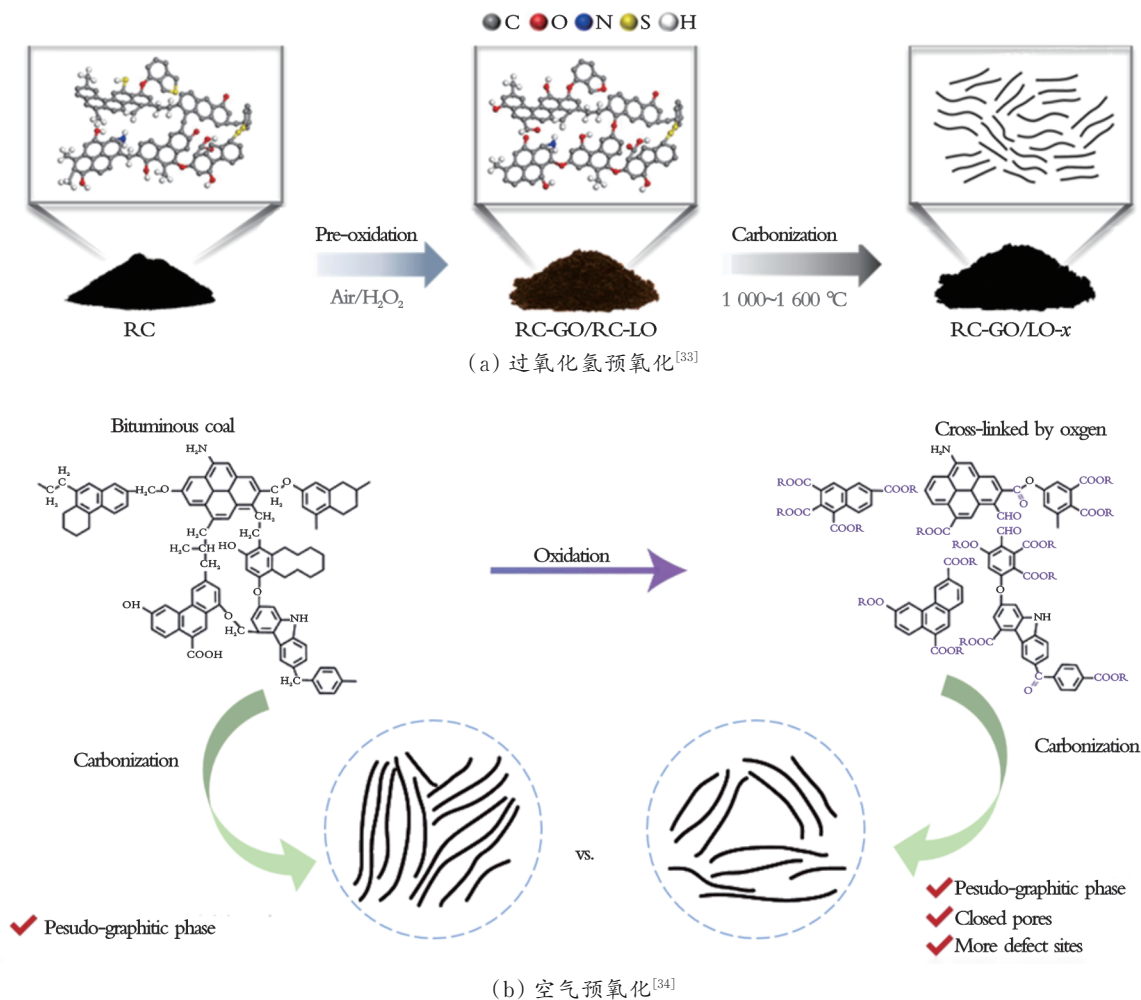


图 4 预氧化处理制备 CHC 示意图

Fig.4 Schematic diagram of CHC preparation in pre-oxidation treatment

1.4 杂原子掺杂

Na^+ 半径较大, 因此其在 CHC 碳层中的扩散是一种较慢的动力学过程。将 CHC 与 N、S、B、P 等杂原子复合掺杂, 不仅可以增大 HC 材料的层间距, 从而降低 Na^+ 的嵌入势垒, 使其更容易在材料中嵌入与脱出, 还可以引入缺陷和活性位点, 提高电导率, 增强材料的电负性^[36-44]。

图 5 为杂原子掺杂制备 CHC 示意图。W. J. SONG 等^[45]通过一种简单、温和的预处理方法, 制备了与硝酸钠和磷酸共活化的亚烟煤基 P 掺杂 HC, 同时实现了 CHC 和 P 元素的均匀复合 (见图 5(a))。作为 SIB 的负极, 从预处理煤中获得的 P 掺杂 CHC 具有高可逆比容量 284.4 mA·h/g (在 0.03 A/g 的电流密度下) 和良好的循环稳定性。连续电化学活化引起的石墨层间距的增大, 使 Na^+ 的插层位点增加, 因此平台容量增加。H. LIANG 和 H. H. ZENG 等^[46-47]提出了一种通过抑制有序结构的产生、引入杂原子和去除不可逆杂原子来调节 CHC 微晶结构的策略 (见图 5(b))。该策略以无烟煤为碳前驱体,

用氨基化合物对其进行预处理, 得到富含缺陷的硬碳; 对前驱体进行二次碳化, 制备微晶参数得到优化的 CHC。结果表明, 高温下用氨基化合物进行预处理产生的 H_2 、 NH_3 和氨基等活性物质, 将 N-5 (吡咯 N)、N-6 (吡啶 N) 和 N-Q (石墨 N) 引入煤的结构中; 该工艺可以有效地抑制二次碳化过程中的石墨化过程; N 原子的引入可以将碳层间距扩大到 0.380~0.385 nm, 有利于提高 Na^+ 的存储能力; 氨处理后的碳负极在电流密度为 0.10 A/g 的情况下, 实现了 220 mA·h/g 的高可逆比容量^[48]。

1.5 软-硬碳复合

直接在煤的表面碳化会引起大量的副反应。因此, 为提高 CHC 的 ICE, 对材料采用软碳 (SC)/HC 复合, 在 HC 表面沉积的 SC 会形成伪石墨相。SC 通过表面的含氧官能团与 HC 交联, 调节微晶结构, 生成用于 Na^+ 存储的伪石墨相。同时, 高度有序的微晶石墨相涂层有效减少了表面缺陷, 促进了电子转移, 从而提高了 CHC 的 ICE。图 6 为软-硬碳复合制备 CHC 示意图。

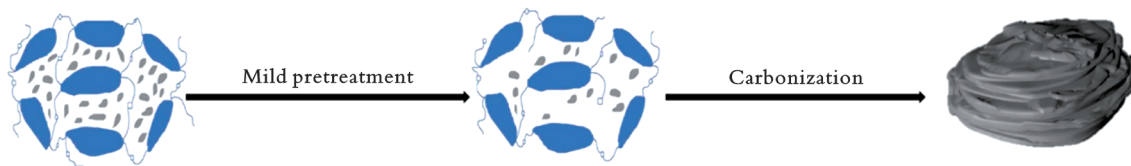
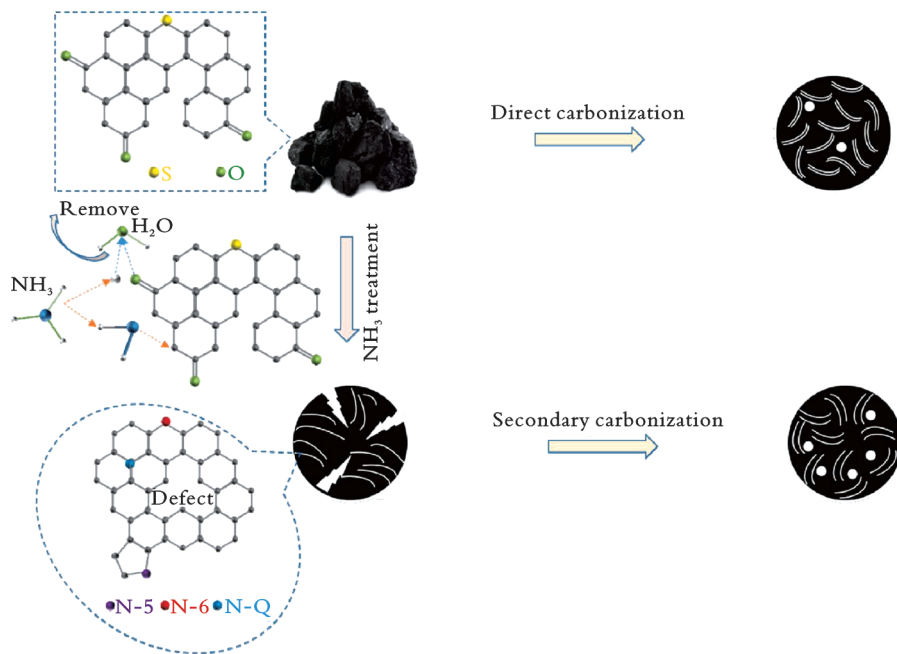
(a) P 原子掺杂^[45](b) N 原子掺杂^[46]

图 5 杂原子掺杂制备CHC示意图

Fig.5 Schematic diagram of heteroatom-doped CHC preparation

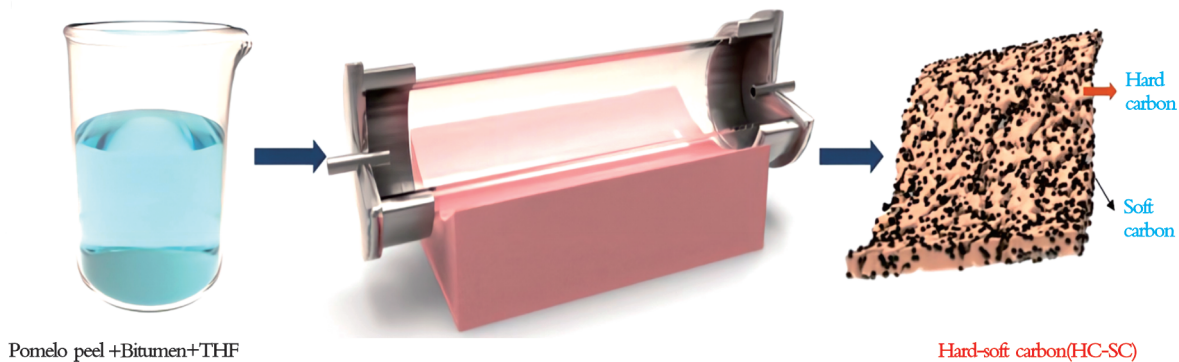
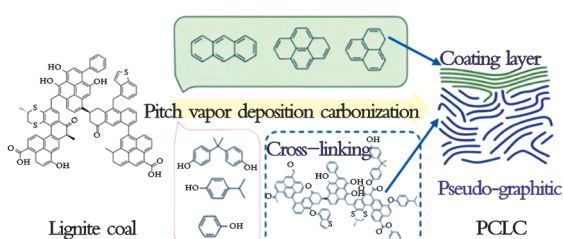
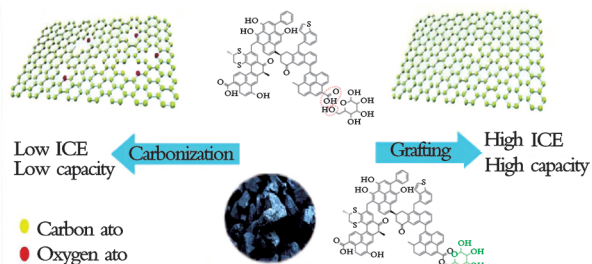
(a) 煤废料和生物质复合^[49](b) 沥青和煤复合^[50](c) 煤和葡萄糖复合^[51]

图 6 软-硬碳复合制备CHC示意图

Fig.6 Schematic diagram of the preparation of soft-hard carbon composite CHC

C.H.WEI等^[49]通过热解废弃生物质和煤的混合物制备了一种软-硬碳复合CHC(见图6(a))。结果表明,煤碳化后呈多孔结构;将煤与废弃生物质复合后,部分表面孔隙结构被填充,降低了复合材料的比表面积,有效地减小了SEI的形成面积,使复合物的ICE提高到92.7%;100次循环后容量保留率为92.3%,且具有优异的倍率性能。H.CHEN等^[50]通过沥青蒸汽沉积处理,成功制备了高效的CHC(见图6(b))。结果表明,沥青的羟基可与褐煤的官能团羧基进行富氧交联,防止CHC在碳化过程暴露过多不可逆的存储位点,使复合材料在0.3 A/g电流密度下的可逆钠存储容量高达312.2 mA·h/g,以平台区容量为主,并使复合材料的ICE提高到85.3%。Z.R.ZHOU等^[51]采用一种交联的方式处理缺陷,引入葡萄糖分子与褐煤,通过简单的一步碳化过程制备了CHC(见图6(c))。结果表明,在低温碳化过程中,含有许多羟基的葡萄糖可以接枝到褐煤表面的活性基团上,有效地减少气体的逸出和分解形成的大孔缺陷,而较少的缺陷和低比表面积可显著改善褐煤衍生的HC的ICE和倍率性能,扩展HC层间距使 Na^+ 能够快速转移,从而优化 Na^+ 的存储性能,使CHC在0.3 A/g的电流密度下具有293 mA·h/g的比容量和250 mA·h/g的可逆比容量。

2 结论与展望

资源丰富的煤前驱体及高碳转化率使CHC在碱金属离子电池中得到了广泛研究^[52-57]。煤在储能领域具有广阔的应用前景,但距离广泛应用还面临较大的挑战。基于CHC相关的挑战和问题,高性能CHC负极的潜在发展方向和改性策略总结如下。

1) 杂原子掺杂的优化。通过掺杂原子增加层间距可以提高CHC的比容量、循环稳定性和倍率性能。在CHC中掺杂N、P、S原子可以扩大层间距,以增强 Na^+ 嵌入数量并增加容量。目前为止,

研究人员只对少数几种掺杂原子进行了详细的研究,仍有许多掺杂元素值得进一步探索。同时,在电化学过程中对杂原子掺杂作用机制的了解还不够充分,通过一些原位表征仅可以观察到电荷储存过程中掺杂碳的表面和微晶结构的变化,但很难在合成过程中准确调控掺杂位点以及掺杂量。因此,如何精确设计杂原子的掺杂位点和控制掺杂量尤为重要。

2) 表面缺陷的优化。CHC的缺陷在SIBs中起着双重作用。一方面,缺陷可以促进更多的 Na^+ 在CHC表面吸附和插入,从而增强电池的初始钠化。另一方面,缺陷会导致 Na^+ 聚集并沉积在CHC表面难以脱出,从而限制电池的循环性能。通过改变碳化工工艺条件和引入还原剂,可以调节CHC中的表面缺陷数量,增加CHC的石墨化程度,从而降低比表面积。因此,调节空隙结构、控制表面空隙的孔口大小/孔径尺寸成为表面缺陷孔隙工程的研究重点。

3) 包覆、复合的优化。煤与其他碳化物进行包覆,复合的CHC可以显著缩短 Na^+ 的扩散路径,且包覆的碳层可以减少电极与电解质之间的直接接触,防止电极-电解质界面之间的副反应,从而影响SEI膜的形成,提高离子嵌入、脱出的可逆性。但是,HC和复合材料之间的协同作用机制仍不能确定,控制复合材料在HC中的质量分数,从而提高复合材料 Na^+ 的存储性能,是今后的重点研究方向。

目前,CHC材料可通过直接高温碳化、化学活化、杂原子掺杂、预氧化、复合等工艺来调控材料的微观形貌和理化性质。但是,这些工艺远远不够,还需要准确地设计、调控CHC分子的构成,清晰地认识制备的CHC材料与其储 Na^+ 性能的内在联系,为大规模生产提供有力的科学依据。这种缜密的设计思路和分子层面的结构认识及调控手段,将会为未来CHC负极的商业化应用提供强有力的理论基础和技术支撑,并推动CHC材料的工业化进程。

参 考 文 献

- [1] SHEN H T, ZHAO H Q, KANG M M, et al. Sodium storage in coal/biomass-derived carbon/carbon 3D networks[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(17): 4541-4544.
- [2] XUE H T, SUN Q, LU R F, et al. Pyrolysis of coal pitch-infused melamine foam to construct N-doped carbon anodes for high-performance sodium-ion battery[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 902: 115809.
- [3] ZHANG M H, LI Y, WU F, et al. Boosting the ultrahigh initial coulombic efficiency of porous carbon anodes for sodium-ion batteries fabrication of a passivation interface[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(17): 10780-10788.

- [4] LI H Q, HE X J, WU T T, et al. Synthesis, modification strategies and applications of coal-based carbon materials[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 230: 107203.
- [5] LI Q, LIU X S, TAO Y, et al. Sieving carbons promise practical anodes with extensible low-potential plateaus for sodium batteries[J]. National Science Review, 2022, 9(8): nwac084.
- [6] SONG M X, YI Z L, XU R, 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.
- [7] ZHAO H Q, ZHAO D, YE J Q, et al. Directional oxygen functionalization by defect in different metamorphic-grade coal-derived carbon materials for sodium storage[J]. Energy & Environmental Materials, 2022, 5(1): 313-320.
- [8] CHU Y, ZHANG J, ZHANG Y B, et al. Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: A perspective [J]. Advanced Materials, 2023, 35(31): 2212186.
- [9] MERCER M P, NAGARATHINAM M, GAVILAN-ARRIAZU E M, et al. Sodiation energetics in pore size controlled hard carbons determined via entropy profiling[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(12): 6543-6555.
- [10] SONG M H, SONG Q, ZHANG T, et al. Growing curly graphene layer boosts hard carbon with superior sodium-ion storage[J]. Nano Research, 2023, 16(7): 9299-9309.
- [11] 程婷, 时志强. 钠离子电池硬炭负极研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(20): 120-122.
CHENG T, SHI Z Q. Research progress of hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(20): 120-122.
- [12] THAPALIYA B P, LUO H M, LI M Y, et al. Molten salt assisted low-temperature electro-catalytic graphitization of coal chars[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(4): 046504.
- [13] CHEN H, SUN N, ZHU Q Z, et al. Microcrystalline hybridization enhanced coal-based carbon anode for advanced sodium-ion batteries[J]. Advances Science, 2022, 9(20): 2200023.
- [14] MOHAMED A M A, DONG S, ELHEFNAWEY M, et al. A comparison of the electrochemical performance of graphitized coal prepared by high-temperature heating and flash Joule heating as an anode material for lithium and potassium ion batteries[J]. Chemical Physics Letters, 2023, 815: 140362.
- [15] ZHANG H, ZHANG Y G, LI J, et al. Advantages of structure and electrochemical properties of graphene prepared from tectonically deformed coal[J]. ACS Omega, 2023, 8(28): 25142-25154.
- [16] ZHANG W, SUN N, CHEN H, et al. Molten salt assisted fabrication of coal-based carbon anode materials for efficient Na ion storage[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10(17): 5117-5126.
- [17] 黄晓伟, 温裕丰. 钠离子电池用硬碳负极材料研究进展[J]. 当代化工研究, 2023(21): 7-9.
HUANG X W, WEN Y F. Research progress of hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J]. Modern Chemical Research, 2023(21): 7-9.
- [18] 荣强, 周露. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. 电源技术, 2023, 47(9): 1130-1134.
RONG Q, ZHOU L. Research progress on electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(9): 1130-1134.
- [19] 谢浩杰, 郑冬芳, 罗霞, 等. 钠离子电池关键材料研究进展[J]. 浙江化工, 2023, 54(12): 8-14.
XIE H J, ZHENG D F, LUO X, et al. Research progress on key materials for sodium-ion batteries[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(12): 8-14.
- [20] 赵旭瞳, 龚文琦, 沈琪彬, 等. 嵌钠深度对钠离子电池硬碳负极存储性能的影响[J]. 广州化学, 2023, 48(6): 57-60.
ZHAO X T, GONG W Q, SHEN Q B, et al. Effect of sodiated degree on storage performance of hard carbon anode in sodium ion batteries[J]. Guangzhou Chemistry, 2023, 48(6): 57-60.
- [21] 郑海峰, 郭明聪, 马畅, 等. 钠电负极用碳材料的种类概述与研究现状[J]. 炭素, 2023(3): 30-33.
ZHENG H F, GUO M C, MA C, et al. Overview of the development process and types of sodium-electric carbon-based anode materials[J]. Carbon, 2023(3): 30-33.
- [22] 张利星, 张熊, 李晨, 等. 煤基碳负极材料在锂离子电池中的应用研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(6): 10-18.
ZHANG L X, ZHANG X, LI C, et al. Research progress of application of coal-based carbon anode materials in lithium-ion batteries[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2022, 35(6): 10-18.
- [23] YANG J, MA L L, ZHOU X Y. Purification process of coal-based coke powder as anode for Li-ion batteries[J]. Journal of Central South University, 2014, 21(3): 857-861.
- [24] LI M Y, TSAI W Y, THAPALIYA B P, et al. Modified coal char materials with high rate performance for battery

- applications[J]. Carbon, 2021, 172: 414-421.
- [25] LE M K, TRAN T N, HUYNH T K T, et al. Development of Vang Danh anthracite as a cost-effective anode for sodium-ion batteries through a heat-treatment process[J]. RSC Advances, 2022, 12(46): 29900-29907.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] CHEN F, MA L L, REN J G, et al. Surface modification of coal-based coke powder with pitch powder for lithium ion batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(3): 2206-2218.
- [29] ZHAO D, ZHAO H Q, YE J Q, et al. Oxygen functionalization boosted sodium adsorption-intercalation in coal based needle coke[J]. Electrochimica Acta, 2020, 329: 135127.
- [30] HAN L, ZHU X, YANG F, et al. Eco-conversion of coal into a nonporous graphite for high-performance anodes of lithium-ion batteries[J]. Powder Technology, 2021, 382: 40-47.
- [31] ZHU Z L, ZUO H B, LI S J, et al. A green electrochemical transformation of inferior coals to crystalline graphite for stable Li-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7533-7540.
- [32] WANG K F, SUN F, WANG H, et al. Altering thermal transformation pathway to create closed pores in coal-derived hard carbon and boosting of Na⁺ plateau storage for high-performance sodium-ion battery and sodium-ion capacitor[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(34): 2203725.
- [33] LOU Z J, WANG H, WU D Y, et al. Microcrystalline regulation of bituminous coal derived hard carbon by pre-oxidation strategy for improved sodium-ion storage[J]. Fuel, 2022, 310(Part B): 122072.
- [34] SU M Y, ZHANG K Y, ANG E H, et al. Structural regulation of coal-derived hard carbon anode for sodium-ion batteries via pre-oxidation[J]. Rare Metals, 2024, 43(6): 2585-2596.
- [35] XIAO N, ZHANG X Y, LIU C, et al. Coal-based carbon anodes for high-performance potassium-ion batteries[J]. Carbon, 2019, 147: 574-581.
- [36] ZHANG Y T, ZHANG K B, REN S Z, et al. 3D nanoflower-like composite anode of α -Fe₂O₃/coal-based graphene for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 792: 828-834.
- [37] CHEN J F, FENG J M, DONG L, et al. Nanoporous coal via Ni-catalytic graphitization as anode materials for potassium ion battery[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 862: 113902.
- [38] DONG D, ZHANG Y S, XIAO Y, et al. High performance aqueous supercapacitor based on nitrogen-doped coal-based activated carbon electrode materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 580: 77-87.
- [39] LIU H M, HUANG X N, LU Z J, et al. Trace metals dramatically boost oxygen electrocatalysis of N-doped coal-derived carbon for zinc-air batteries[J]. Nanoscale, 2020, 12(17): 9628-9639.
- [40] ZHOU X Y, MA L L, YANG J, et al. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 698: 39-44.
- [41] LI X, SUN N, TIAN X D, et al. Electrospun coal liquefaction residues/polyacrylonitrile composite carbon nanofiber non-woven fabrics as high performance electrodes for lithium/potassium battery[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(2): 2445-2451.
- [42] YAN S X, WANG Q, LUO S H, et al. Coal-based S hybrid self-doped porous carbon for high-performance supercapacitors and potassium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 461: 228151.
- [43] GAO S S, LIU L, MAO F F, et al. Coal-based ultrathin N-doped carbon nanosheets synthesized by molten-salt method for high-performance lithium-ion batteries[J]. Nanotechnology, 2022, 33(42): 425401.
- [44] TAN Y C, LIU W W, WANG W Y, et al. Embedment of red phosphorus in anthracite matrix for stable battery anode[J]. Rare Metals, 2022, 41(8): 2819-2825.
- [45] SONG W J, TANG Y K, LIU J M, et al. Mild pretreatment synthesis of coal-based phosphorus-doped hard carbon with extended plateau capacity as anodes for sodium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 946: 169384.
- [46] LIANG H, ZENG H H, XING B L, et al. N/O/P ternary-doped coal-based hierarchical porous carbon networks for high lithium-ion storage performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968: 172015.
- [47] ZENG H H, XING B L, ZHANG C X, et al. Edge-boron-functionalized coal-derived graphite nanoplatelets prepared via mechanochemical modification for enhanced Li-ion storage at low-voltage plateau[J]. Applied Surface Science, 2023, 621: 156870.

- [48] LI R, YANG B R, HU A J, et al. Heteroatom screening and microcrystal regulation of coal-derived hard carbon promises high-performance sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2023, 215: 118489.
- [49] WEI C H, DANG W L, LI M J, et al. Hard-soft carbon nanocomposite prepared by pyrolyzing biomass and coal waste as sodium-ion batteries anode material[J]. Materials Letters, 2023, 330: 133368.
- [50] CHEN H, SUN N, WANG Y X, et al. One stone two birds: Pitch assisted microcrystalline regulation and defect engineering in coal-based carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 532-541.
- [51] 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.
- [52] 王国良, 狄心莹. 一种基于 PCA 和相关向量机的锂电池在线寿命预测方法研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2022, 42(6): 84-89.
- WANG G L, DI X Y. A method for online life prediction of lithium batteries based on PCA and relevance vector machine [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2022, 42(6): 84-89.
- [53] 沈紫烨, 王利娟. 高比容量 $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C-N}$ 负极材料储锂性能研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2022, 35(3): 1-9.
- SHEN Z Y, WANG L J. Li-storage of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C-N}$ anode materials with high specific capacities [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2022, 35(3): 1-9.
- [54] 颜冬, 张舒冬, 李昱颖, 等. 双碳基电极锂离子电容器的研究进展[J]. 当代化工, 2023, 52(7): 1721-1728.
- YAN D, ZHANG S D, LI Y Y, et al. Research progress of lithium-ion capacitors with double carbon-based electrodes[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(7): 1721-1728.
- [55] 王昱官, 王伟. 二硒化锡纳米片的制备及其储钠行为研究[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(6): 76-82.
- WANG Y G, WANG W. Study on preparation of tin diselenide nanosheets and their sodium storage behaviors[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(6): 76-82.
- [56] 刘文蕊. 废旧锂离子电池关键组件回收技术研究进展[J]. 化工环保, 2024, 44(4): 469-478.
- LIU W R. Research progress on recycling technology of key components for spent lithium-ion batteries[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(4): 469-478.
- [57] 朱凌岳, 朱丽娜, 纪德强, 等. 低阶煤熔融体系电化学转化过程[J]. 东北石油大学学报, 2020, 44(4): 72-76.
- ZHU L Y, ZHU L N, JI D Q, et al. Electrochemical conversion process of low-rank coal in the molten system[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2020, 44(4): 72-76.

(编辑 喻育红)