



预氧化调控无烟煤衍生硬碳结构及其储钠性能

汤锦慧, 伍发元, 王震, 钱志永, 赖信辉

(国网江西省电力有限公司电力科学研究院, 江西 南昌 330096)

摘要: 无烟煤作为钠离子电池硬碳负极的前驱体, 具有碳含量高和成本低的优势, 但其直接碳化易石墨化, 层间距过小, 限制了储钠能力。为此, 本研究系统对比了多种预氧化方法, 筛选出最优的混酸(硫酸/硝酸)氧化策略, 在预氧化温度70℃反应9 h条件下, 实现了对类石墨微区结构的有效调控。硫酸作为磺化剂和插层介质, 引入磺酸基团, 有效打破无烟煤的致密芳香结构并扩大碳层间距, 硝酸则作为强氧化剂, 通过引入含氮/氧官能团促进芳香片层间的交联, 抑制高温石墨化趋势, 并协同构建丰富的超微孔与闭孔结构。改性后的无烟煤衍生硬碳材料在0.02 A/g电流密度下可逆容量达321.15 mAh/g, 平台容量提升至210.7 mAh/g, 即使在2.0 A/g高倍率下仍可保持207.3 mAh/g的可逆容量。选择最佳硬碳材料研究其储钠机制, 通过循环伏安、恒电流间歇滴定(GITT)等测试, 可以推测低电位区(0.01~0.1 V)的容量贡献主要源于钠离子在闭孔中的填充和在层间的嵌入行为, 验证了“吸附-嵌入/填充”的储钠机制。本研究从分子层面实现了对硬碳前驱体结构的精准调控, 为低成本、高性能硬碳负极的开发提供了新思路。

关键词: 钠离子电池; 无烟煤基硬碳; 预氧化; 储钠性能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1048

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2104-14

Pre-oxidation modulated structure of anthracite-derived hard carbon for enhanced sodium storage performance

TANG Jinhui, WU Fayuan, WANG Zhen, QIAN Zhiyong, LAI Xinhui

(Electric Power Research Institute of State Grid Jiangxi Electric Power Co., Ltd., Nanchang 330096, Jiangxi, China)

Abstract: Anthracite is considered to be a promising precursor for hard carbon anodes in sodium-ion batteries (SIBs), primarily due to its naturally high fixed-carbon content, structural stability, and low cost. However, the direct carbonization of anthracite tends to induce excessive graphitization, which results in insufficient interlayer spacing (d_{002}) and consequently leads to limited sodium-storage capacity. In particular, it diminishes the plateau capacity in the low-potential region that is critical for achieving high energy density in SIBs. To overcome these structural limitations, in this work we systematically investigated and compared multiple pre-oxidation strategies—including air oxidation, single-acid treatments, and mixed-acid oxidation—aimed at modifying the microstructure of anthracite before carbonization. We identified a mixed-acid oxidation method using sulfuric acid (H_2SO_4) and nitric acid (HNO_3) as the most effective one. Under optimized conditions of 70℃ for 9 hours,

收稿日期: 2025-11-19; 修改稿日期: 2026-01-14。

基金项目: 国网江西省电力公司项目 (52182025000N)。

第一作者及通信联系人: 汤锦慧 (1991—), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向为电网化学与环保, E-mail: 15070991755@163.com。

引用本文: 汤锦慧, 伍发元, 王震, 等. 预氧化调控无烟煤衍生硬碳结构及其储钠性能[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2104-2117.

Citation: TANG Jinhui, WU Fayuan, WANG Zhen, et al. Pre-oxidation modulated structure of anthracite-derived hard carbon for enhanced sodium storage performance[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2104-2117.

this method successfully modulates the graphite-like microdomains in the carbon precursor. In this process, sulfuric acid acts as a sulfonating and intercalating agent, introducing sulfonic groups ($-\text{SO}_3\text{H}$) that help break the dense aromatic structure of anthracite and expand the interlayer spacing. Nitric acid serves as a strong oxidant, incorporating nitrogen- and oxygen-containing functional groups that promote cross-linking between aromatic layers, thereby suppressing graphitization during high-temperature treatment. The synergistic effect of both acids also facilitates the formation of abundant ultramicropores and closed pores. The optimized hard carbon material exhibits significantly improved electrochemical performance. It delivers a reversible capacity of 321.15 mAh/g at 0.02 A/g, with a plateau capacity of 210.7 mAh/g. Even at the high current density of 2.0 A/g, it maintains a capacity of 207.3 mAh/g, demonstrating excellent rate capability. To investigate the sodium-storage mechanism of the best-performing sample, we employed cyclic voltammetry and a galvanostatic intermittent-titration technique. The results suggest that the capacity in the low-potential region (0.01–0.1 V) arises mainly from sodium-ion insertion into the expanded interlayers and filling into closed pores, supporting a combined "adsorption-intercalation/filling" mechanism. In summary, this study demonstrates a rational and effective pre-oxidation strategy for achieving molecular-level structural tailoring of anthracite-derived hard carbon. The proposed mixed-acid treatment not only enhances the interlayer spacing and introduces beneficial functional groups but also creates a favorable pore structure for sodium storage. These findings offer valuable new insights into the design of low-cost, high-performance carbon anodes for SIBs and underscore the importance of precursor engineering in regulating sodium-storage behavior for next-generation energy-storage systems.

Keywords: sodium-ion batteries; anthracite-derived hard carbon; pre-oxidation; sodium storage performance

在“双碳”目标驱动下，发展低成本、高安全性的储能技术是推动能源结构转型的关键。钠离子电池（SIBs）与锂离子电池（LIBs）的工作原理相近、结构设计类似，其凭借钠储量丰富（地壳丰度 2.3%）、分布广泛及成本低廉等优势，在大规模储能领域展现出巨大潜力^[1-4]。然而，钠离子半径较大（0.102 nm vs. 锂离子 0.076 nm），导致锂电体系中成熟的石墨负极难以直接应用于钠电体系，使得高性能储钠负极材料的开发成为推进钠离子电池实用化的关键挑战。目前钠离子电池负极材料的研究主要集中在有机材料^[5]、转化基材料^[6]、钛基材料^[7]、合金类材料^[8]与碳质材料^[9]等方向。碳材料具有来源广泛、成本低等优势，其中硬碳因其较低的工作电位（约 0.1 V vs. Na^+/Na ）、较高的比容量和较低的成本，被认为是最具应用前景的钠电负极材料之一^[10-12]。硬碳是指 2500℃ 以上高温也难以石墨化的非静态碳材料，通常由有机聚合物^[13]、化石燃料^[14]

和生物质^[15]热解制得。其结构主要由无序堆叠的石墨烯片层构成，含有大量缺陷和纳米孔隙，呈现短程有序、长程无序的特征，有利于钠离子的嵌入和储存^[16]。

无烟煤具有资源丰富、成本低、碳产率高和杂质含量低等优点，被视为理想的硬碳前驱体之一。其结构主要由不同缩合程度的芳香环构成，富含碳、氢等元素，碳化过程中易趋向石墨化形成软碳。为抑制石墨化并优化储钠性能，常采用预氧化处理在结构中引入含氧官能团，增强芳香环间的交联作用，从而阻碍石墨片层的有序堆叠。研究表明，含氧官能团不仅调控碳材料结构，还可作为活性位点参与钠离子吸附与氧化还原反应，提升可逆容量^[17-20]。例如，Chen 等人^[17]通过无烟煤的简单碳化，制得的负极在 30 mA/g 电流密度下具有 222 mAh/g 的高钠存储容量，具有良好的倍率性能和较长的循环寿命，这一性能与含氧官能团的作用密切相关。

Tang 等人^[18]进一步发现若前驱体中预先引入不饱和含氧官能团,在碳化过程中C=O键的优先断裂将诱导形成更有序的碳层结构,优化钠离子传输路径。此外,Shao 等人^[19]利用酸处理制备表面含氧官能团的纳米泡沫碳(NCCF),在100 mA/g 电流密度下容量可达152 mAh/g,且1600次循环后容量保持率高达90%,充分证明了表面官能团对循环稳定性的促进作用。尽管上述工作证实了无烟煤作为储钠负极的潜力,验证了预氧化引入含氧官能团在构建交联结构和提供活性位点方面的关键作用,但仍存在比容量有限的问题,且缺乏对不同氧化方法在前驱体改性方面的系统性对比研究。

本研究以无烟煤为前驱体,系统比较了空气氧化和酸氧化等预氧化策略对其衍生硬碳材料储钠性能的影响。结果表明,混酸(浓硫酸/浓硝酸)氧化处理可显著提升材料的首周效率(initial coulombic efficiency, ICE)和平台容量。其作用机制主要包括:混酸氧化通过硫酸、硝酸分子插层扩大碳层间间距,酸刻蚀增加缺陷度,并在无烟煤芳香基侧链嫁接含氧官能团(羧基、羟基等),形成富氧前驱体。这些官能团可通过氢键作用交联,促使平面芳香环组装形成复杂的三维网络结构。在后续高温碳化过程中,前期形成的交联结构有效抑制了石墨微晶的定向生长,促使碳层呈现无序排列,进而构建出丰富的封闭超微孔。得益于上述结构优势,混酸氧化处理制得的硬碳材料表现出优异的储钠性能:比容量高达321 mAh/g,平台区容量显著提升至210.7 mAh/g;扩大的层间距与优化的三维导电网络使其表现出优异倍率性能,在2.0 A/g 电流密度下仍可保持207.3 mAh/g的可逆容量。电化学行为分析进一步证实其储钠行为符合“吸附-嵌入/填充”机制。本工作为开发兼具高容量与优异倍率性能的无烟煤基碳材料提供了明确可行的材料设计路径。

1 实验部分

1.1 材料合成

1.1.1 空气氧化

将球磨后的山西无烟煤(Anthracite)经2 mol/L 盐酸除杂后,取3 g 样品置于马弗炉中,在空气气氛下于300℃预氧化处理24 h。所得样品记作Q-HC-Air。

1.1.2 酸氧化

将球磨后的无烟煤(8 g)置于250 mL 圆底烧瓶中,加入100 mL 浓度为65%(体积比)的硝酸溶液。于80℃连续搅拌12 h。反应结束后,离心分离,并用蒸馏水反复洗涤直至中性,最后于80℃下烘干,所得样品记为Q-HC-HNO₃。

为探究混酸氧化的影响,将无烟煤(8 g)置于250 mL 圆底烧瓶中,加入体积比为1:1的65%的硝酸溶液和98%的硫酸混合溶液(总体积80 mL)。控制预氧化时间为6 h,改变温度,分别在60℃、70℃、80℃条件下搅拌。控制温度为70℃,调节反应时间为3 h、6 h、9 h。反应完成后,经离心分离,用蒸馏水洗涤直至中性。处理后无烟煤在80℃下烘干,所得样品记为Q-HC-Mixed-x-y(其中,x为氧化温度,y为氧化时间)。

1.1.3 高温碳化

将原始以及处理后的无烟煤材料进行高温碳化。在氮气气氛下,以5℃/min 的速率升温至1300℃,保温2 h,随后自然冷却至室温。最终得到的硬碳材料分别命名为HC、HC-Air、HC-HNO₃、HC-Mixed-x-y。

1.2 电化学测试

将活性物质、Super P 导电剂和聚丙烯酸(PAA)黏结剂以8:1:1的质量比混合,添加适量去离子水研磨形成均匀浆料,随后均匀刮涂于铜箔集流体上,所得极片经100℃真空干燥12 h后,采用冲片机将其冲裁为直径12 mm 的圆形电极片。

本研究采用CR2032型扣式电池组件进行组装。在氩气保护手套箱(H₂O、O₂含量均<0.01 ppm,1 ppm=10⁻⁶)中,依次放置正极壳、电极片、25 μL 电解液(采用NaPF₆作为电解质盐,二乙二醇二甲醚为溶剂,浓度为1 mol/L,下同)、三层隔膜、25 μL 电解液、钠片、垫片、弹片与负极壳,封装成型。使用新威电池测试系统在室温下进行恒流充放电测试。使用 IviumNstat 电化学工作站进行循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)以及恒电流间歇滴定技术(GITT)测试。

1.3 药品与仪器

实验所用硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、金属钠(Na)及六氟磷酸钠(NaPF₆)均购自国药化学试剂有限公司;聚丙烯酸(PAA)购自Aladdin

公司，超级导电碳（Super P）购自 Timical & Graphite 公司。

采用 XPS（Thermo Scientific K-Alpha）分析元素分布、元素组成和键合类型；采用傅里叶变换红外光谱测试（FT-IR，FEI Tecnai F30）分析样品表面官能团种类；利用 X 射线衍射（XRD，Smartlab SE，Cu K α 辐射）和拉曼光谱（Raman，DXR2，532 nm 激光）分别对样品的晶体结构和缺陷程度进行表征；通过场发射扫描电子显微镜（SEM，ZEISS Merlin Compact）和透射电子显微镜（TEM，FEI Tecnai F20）观察样品的形貌和微观结构；采用高精度比表面积与孔径分析仪（iPore 450）测定样品的孔隙结构，其中比表面积通过 BET 方法计算 N₂ 吸附等温线获得，孔径分布通过 DFT 模型拟合得到（1~2 nm 范围采用 N₂ 吸附数据，<1 nm 范围采用 CO₂ 吸附数据）；使用装配有 Cu K α 光源的 Rigaku 3.5 m NANOPIX 系统在透射模式下收集得到碳材料的 SAXS 曲线，随后使用 Nano Solver 软件对其进行拟合从而得到碳材料的平均孔径。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 展示了基于不同预氧化方法的无烟煤衍生硬碳制备流程。无烟煤分别经过空气、硝酸和混酸（浓硫酸/浓硝酸）氧化预处理后，再经高温碳化得到最终硬碳材料。在混酸氧化过程中，硫酸通过磺化反应引入—SO₃H 基团有效扩大层间距，硝酸则协同引入—NO₂ 及多种含氧官能团，实现对前驱体的深度氧化。这些官能团在碳化过程中，通过空间位阻与交联作用，显著抑制了碳层的定向排列与石墨化进程，进而诱导形成丰富的超微孔结构，最终实现材料储钠性能的显著提升。不同预氧化条件下硬碳材料的主要性能参数见表 1，通过对碳层间距、比表面积以及孔体积等主要结构参数，以及可逆容量、首周库仑效率和平台容量等电化学性能参数的对比分析，可知混酸预氧化后的硬碳材料在结构和性能上均表现更优，其中在 70℃ 反应 9 h 的预氧化条件下所得硬碳材料的综合性能最佳，记为 HC-Mixed。

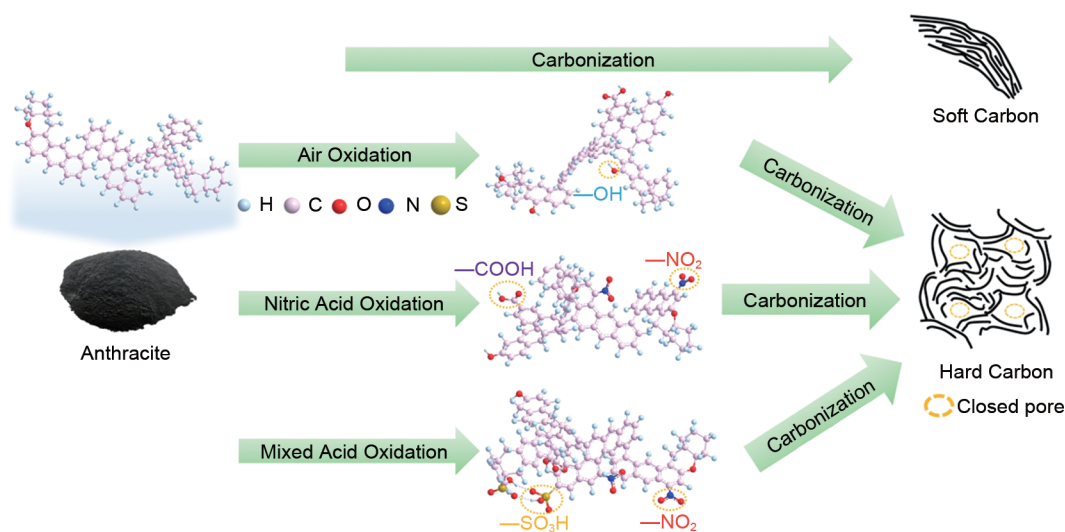


图 1 不同预氧化方法下无烟煤衍生硬碳的制备流程及微观结构变化示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process and microstructure changes of hard carbon derived from anthracite under different pre-oxidation methods

采用 X 射线光电子能谱(XPS)揭示了高温碳化后硬碳材料表面官能团的化学演化过程。如图 2(b) 和(e)所示，对比两者的 C1s 谱图可以看出，混酸氧化后的硬碳材料 HC-Mixed 含氧官能团 C=O、C—O 等的峰更明显，积分面积更大。进一步分析两者的 O1s 谱图[图 2(c)]和[2(f)]发现，HC-Mixed

中代表醚键/羟基（C—O）的峰面积占比显著高于未处理的 HC，而代表羰基（C=O）的峰面积占比则相对降低。这一区别证实了混酸预氧化处理在硬碳表面及浅表层成功诱导了氧化交联反应，通过表面碳原子的 sp³ 杂化重构，将初始生成的羰基等活性位点转化为稳定的 C—O—C 醚键交联结构。

表 1 材料主要的性能参数

Table 1 The main performance parameters of the material

Samples	d_{002} /nm	L_c /nm	O content/%	A_D / A_G	S_{BET-N_2} /(m^2/g)	S_{BET-CO_2} /(m^2/g)	Open PoreVolume/(cm^3/g)	Reversible capacity/(mAh/g)	ICE/%	Plateau capacity/(mAh/g)
HC	0.362	1.78	0.00	1.36	1.851	1.968	0.00066	191.1	66.6	80.6
HC-Air	0.363	1.77	0.01	1.33	1.972	2.007	0.00088	204.8	69.6	100.2
HC-HNO ₃	0.368	1.72	0.07	1.52	11.978	22.719	0.00695	252.9	72.4	143.5
HC-Mixed-70-3	0.368	1.78	0.21	1.37	57.314	137.780	0.037	263.5	72.5	157.6
HC-Mixed-70-6	0.378	1.71	0.48	1.56	41.624	168.819	0.050	309.8	75.7	191.1
HC-Mixed-70-9	0.380	1.56	0.27	1.67	67.609	164.222	0.064	321.15	76.7	210.7
HC-Mixed-60-6	0.368	1.77	0.20	1.46	20.664	57.109	0.019	273.6	75.9	168.0
HC-Mixed-80-6	0.380	1.57	0.35	1.59	42.216	278.643	0.076	310.9	76.8	198.8

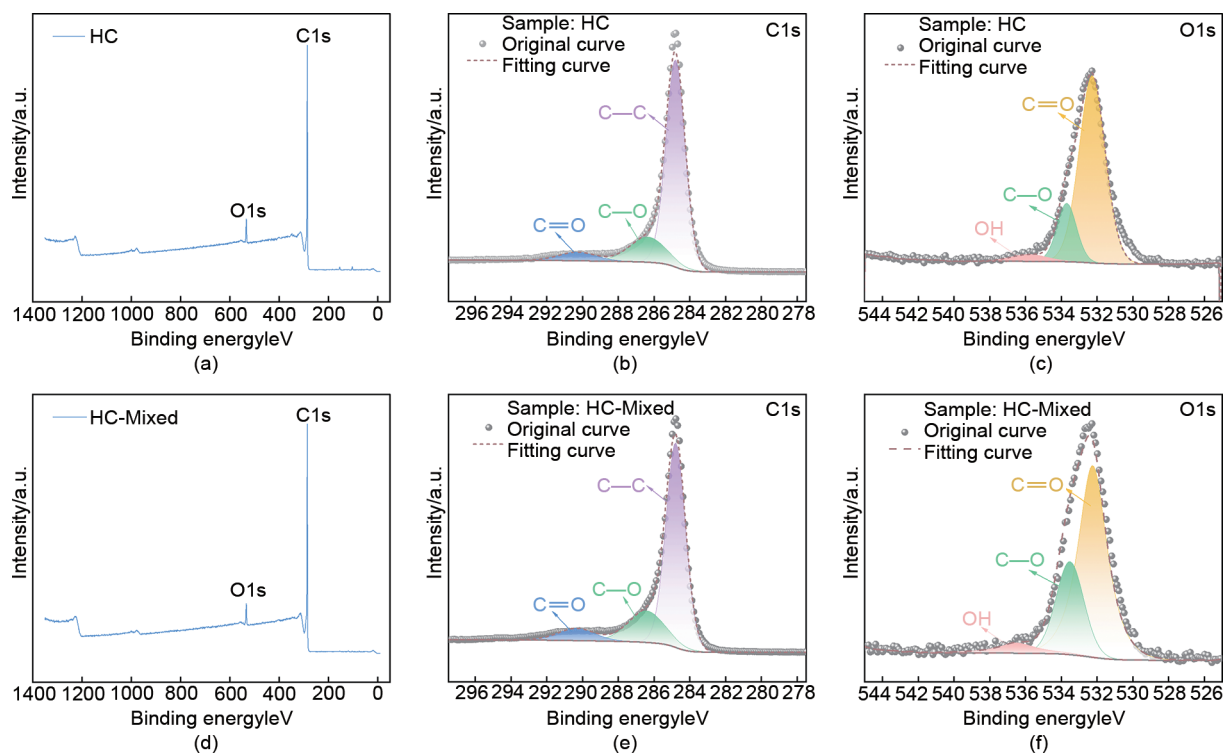


图2 HC的(a) XPS全谱, (b) C1s谱, (c) O1s谱; HC-Mixed的(d) XPS全谱, (e) C1s谱, (f) O1s谱
Fig. 2 (a) XPS survey spectrum, (b) C1s spectrum, and (c) O1s spectrum of HC; (d) XPS survey spectrum, (e) C1s spectrum, and (f) O1s spectrum of HC-Mixed

采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析了预氧化处理对无烟煤前驱体化学结构的影响, 如图3(a)所示, 四种前驱体在 1600 cm^{-1} 附近均出现芳香环骨架 ($\text{C}=\text{C}$) 的振动峰, 表明其基本碳结构得以保留。经酸氧化处理后的两种前驱体 (Q-HC-HNO₃ 和最优条件下的 Q-HC-Mixed) 在约 3450 cm^{-1} 处显示出较明显的一OH宽峰振动, 并在 1700 cm^{-1} 附近出现羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 峰。值得注意的是, Q-HC-HNO₃ 和 Q-HC-Mixed 样品的一C=O峰蓝移至 1720 cm^{-1} , 这可能源于强酸氧化将芳香环侧链上的基团直接氧化成羧基 (COOH); 且

HC-Mixed的一C=O峰显著增强, 表明硫酸可协同硝酸氧化, 通过强质子化作用促进硝化反应。此外, 在 1530 cm^{-1} 与 1340 cm^{-1} 处, 两者均出现明显吸收峰, 分别对应一NO₂基团的反对称和对称伸缩振动, 证实了酸氧化成功引入了硝基官能团。HC-HNO₃ 和 HC-Mixed 均在 1300 cm^{-1} 显示较强峰, 可能由一C—O—C—或—SO₃的伸缩振动引起。以上结果共同表明, 酸氧化处理, 尤其是混酸氧化策略, 可在无烟煤结构中有效引入含氧与含氮官能团, 为后续碳化过程中的结构调控奠定基础。

采用Raman光谱仪分析了不同预氧化方法对硬

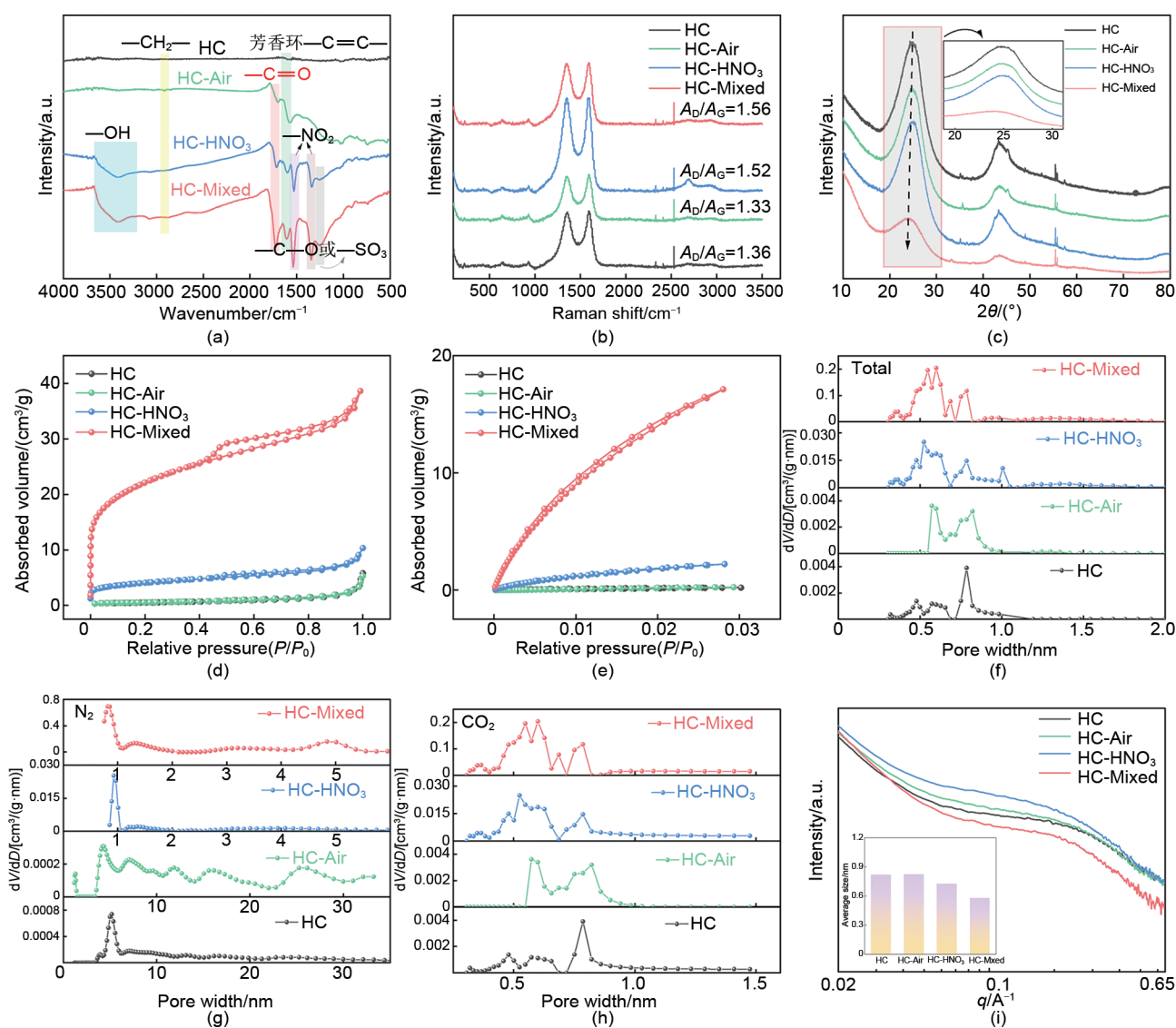


图3 (a) 不同预氧化处理方法得到前驱体的红外谱图; HC、HC-Air、HC-HNO₃、HC-Mixed的 (b) 拉曼谱图; (c) XRD谱图; (d) N₂和(e)CO₂吸脱附等温线及 (g) 和 (h) 对应的孔径分布, (f) 全孔的孔径分布图; (i) SAXS曲线及其相应的平均孔径

Fig. 3 (a) FTIR spectra of precursors obtained via different pre-oxidation treatment methods; (b) Raman spectra, (c) XRD patterns of HC, HC-Air, HC-HNO₃, and HC-Mixed; (d) N₂ and (e) CO₂ adsorption-desorption isotherms, along with (g), (h) the corresponding pore size distribution curves; (f) comprehensive pore size distribution profile; (i) SAXS curve and the corresponding average pore size

碳材料缺陷程度的影响。如图3(b)所示, 所有样品均在约1340 cm⁻¹ (D峰) 和约1590 cm⁻¹ (G峰) 处表现出两个特征峰。D峰来源于碳层缺陷和边缘处的六元环中sp²碳原子的环呼吸振动导致的A_{1g}振动模式; 而G峰来源于环或链中sp²碳原子面内伸缩振动引起的E振动模式^[20-22]。通过分峰拟合, 计算得到HC, HC-Air, HC-HNO₃, HC-Mixed的峰面积比(A_D/A_G)分别为1.36、1.33、1.52和1.56。结果表明, 除了空气氧化对缺陷影响较小外, 酸氧

化处理显著提升了材料的缺陷程度。酸氧化过程中, 硝酸与混酸不仅刻蚀碳层、产生空位与边缘缺陷, 还引入了含氧/含氮官能团(如羧基、硝基、磺酸基等), 这些基团作为化学缺陷破坏了碳六元环的完整性。其中, 混酸氧化缺陷程度最高, 归因于硫酸的插层与磺化作用为硝酸的深度氧化提供了通道与位点, 两者协同加剧了碳层扭曲与缺陷密度。

为了进一步研究预氧化对硬碳材料微观晶体结

构的影响,对样品进行了X射线衍射(XRD)分析。如图3(c)所示,四种硬碳材料均在 23° 和 43° 附近表现出典型的宽衍射峰,分别对应于类石墨微区的(002)和(100)晶面。根据Bragg等^[23]的研究和Debye-Scherrer^[24]方程,见公式(1)和(2),可分别计算出类石墨微区(002)晶面对应的平均层间距(d_{002})和平均尺寸(L_a :平均宽度, L_c :平均厚度),相关结果总结于表1中。

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

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

其中, 2θ 为(002)峰的衍射角, λ 为X射线衍射波长(0.154056 nm), n 为衍射级数, k 为Scherrer常数(L_a 取1.84, L_c 取0.90), B 为相应衍射峰的半峰宽。类石墨微区的平均堆叠层数(N)可以通过公式(3)计算:

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3)$$

通过计算得到HC, HC-Air, HC-HNO₃, HC-70-9-Mixed的平均层间距分别为3.62 Å、3.63 Å、3.68 Å和3.80 Å,表明酸氧化可以通过分子插层作用有效扩大硬碳材料的碳层间距,混酸氧化后效果尤其明显。这归因于混酸体系中硫酸在氧化过程中对芳香环的磺化作用,引入体积较大的一SO₃H基团(磺酸基),起到“支柱”效应,进一步撑大层间距离。此外,四种材料对应的类石墨微区平均厚度(L_c 值)分别为1.78 nm、1.77 nm、1.72 nm和1.56 nm,说明预氧化过程会破坏碳层的有序堆叠,导致类石墨微区厚度减小。XRD图谱中(002)峰随着预氧化程度的增加向低角度偏移,同时峰强度相对减弱,半峰宽(FWHM)增大,进一步证实了碳层间距扩大与结构无序度增加。

采用气体吸脱附分析仪研究了预氧化处理对硬碳材料孔结构的影响。图3(d)和(e)分别为样品的N₂和CO₂吸脱附等温线。HC与HC-Air样品的N₂吸脱附曲线呈典型的II型等温线,且在低压区吸附量极低,表明其孔隙结构不发达,以非孔或大孔为主。相比之下,HC-HNO₃与HC-Mixed样品的N₂吸脱附曲线呈现IV型等温线特征,并伴有明显的回滞环,说明酸氧化处理在材料中引入了明显的介孔结构;其在极低压区($P/P_0 < 0.01$)的显著吸附增量进一步证实了微孔的存在。相比之下,四种样品的CO₂吸脱附曲线主要集中在较低相对压力区(0~

0.03 P/P_0), HC、HC-Air和HC-HNO₃吸脱附曲线基本保持稳定(接近0),说明三种材料对CO₂的吸附能力极弱,几乎不发生吸附,表明其孔隙结构以非孔为主;而HC-Mixed样品的曲线呈现先快速上升、后缓慢下降的趋势,表明该样品相对低压区以微孔填充为主,高相对压力区以介孔/大孔的多层吸附为主,说明该材料具有丰富的孔隙结构,与前述N₂吸脱附曲线分析结果一致。如表1所示,BET比表面积分析表明,HC及HC-Air的比表面积极低($S_{BET-N_2} < 2 \text{ m}^2/\text{g}$),且与 S_{BET-CO_2} 相近,进一步印证其几乎无孔的结构特征。经硝酸氧化后,HC-HNO₃的比表面积显著增加,其 S_{BET-CO_2} (22.719 m^2/g)远高于 S_{BET-N_2} (11.978 m^2/g),表明超微孔(<1 nm)占比增加。而混酸氧化样品HC-Mixed的这一趋势更为突出,其 S_{BET-CO_2} 高达164.222 m^2/g ,约为 S_{BET-N_2} (67.609 m^2/g)的2.4倍,表明其超微孔结构丰富。由图3(g)可以观察到,HC与HC-Air的孔径主要分布于3~20 nm的介孔/大孔范围;而总孔径分布图[图3(f)]可看出,HC-HNO₃与HC-Mixed的孔径高度集中于0.3~1.1 nm的超微孔范围。相应地,样品的开孔体积也从HC的0.00066 cm^3/g 急剧增大至HC-Mixed的0.064 cm^3/g 。上述结果表明,预氧化处理,特别是混酸氧化,能够显著提升硬碳材料的比表面积,并有效构建以超微孔为主的发达孔隙结构。SAXS技术可以同时检测到材料中的开放孔和闭合孔,通过拟合SAXS曲线可以得到材料的平均孔径。图3(i)为HC、HC-Air、HC-HNO₃、HC-Mixed的SAXS曲线。图中水平轴为散射矢量(q),其定义为:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

其中 2θ 是散射角, λ 为X射线衍波长(0.154056 nm)。硬碳的散射强度是电子密度波动的函数,而碳材料的电子密度在碳骨架和孔隙中不同,会产生波动。如图3(i)所示,硬碳材料的SAXS曲线可以观察到两个散射区域。在0.02~0.06 $\text{\AA}^{-1}$ 处的散射来源于材料的中孔、大孔和颗粒的表面;在0.1~0.5 $\text{\AA}^{-1}$ 的肩峰来源于碳材料中的微孔。为了量化孔径,使用Nano Solver软件拟合SAXS曲线,拟合时使用柱状孔模型,采用 $q=0.1\sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 的范围。如图4所示,拟合曲线与原始数据较为吻合。HC、HC-Air、HC-HNO₃、HC-Mixed拟合出的平均孔径直径分别为0.819 nm、0.821 nm、

0.726 nm 和 0.577 nm。可以看出酸氧化在芳香基末端嫁接了大量含氧官能团, 提高了交联程度, 显

著增加了超微孔/闭孔结构, 有利于 Na^+ 在闭孔中形成钠团簇, 提供了更多的储钠活性位点。

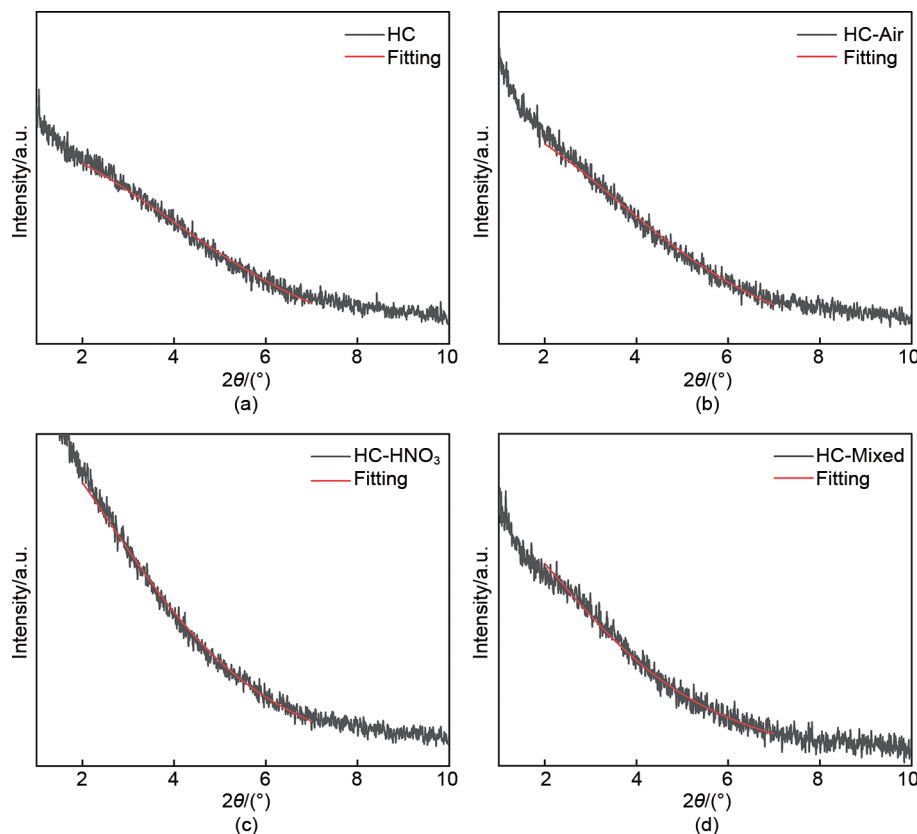


图 4 (a) HC、(b) HC-Air、(c) HC-HNO₃ 和 (d) HC-Mixed 的 SAXS 曲线拟合结果
Fig. 4 Fitted SAXS results of (a) HC, (b) HC-Air, (c) HC-HNO₃, and (d) HC-Mixed

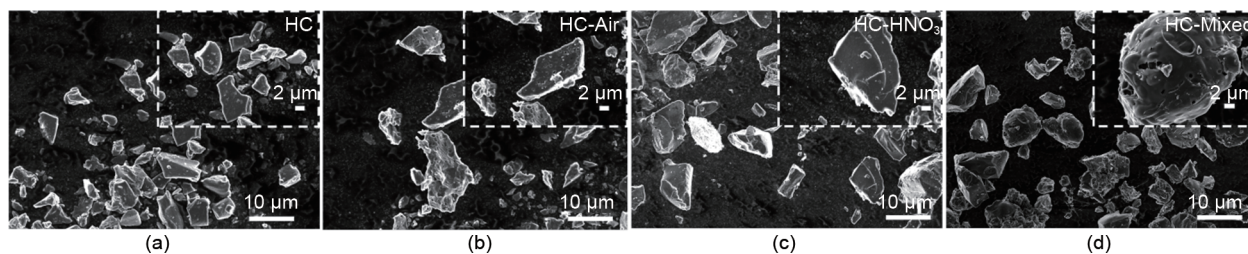


图 5 (a) HC、(b) HC-Air、(c) HC-HNO₃、(d) HC-Mixed 的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of the (a) HC, (b) HC-Air, (c) HC-HNO₃, and (d) HC-Mixed samples

图 5(a)~(d) 展示了未处理无烟煤和不同预氧化方法所得无烟煤衍生硬碳的 SEM 图像。所有样品均呈现不规则的微米级碳颗粒相貌, 但经预氧化处理的样品表面更为粗糙并产生裂纹。该现象可归因于预氧化引入的含氧、含氮及含硫官能团 (如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等) 在高温碳化过程中发生热分解, 释放出 CO_2 、 NO_x 等气体, 气体逸出产生的内部压力撑开碳骨架, 从而形成表面裂纹。值得注意的是, 仅混酸氧化处理样品 (HC-

Mixed) 中观察到独特的膨胀气泡状大孔结构, 而单一硝酸氧化样品 (HC-HNO₃) 中则几乎未见。这证明硫酸在造孔过程中起到关键作用: 一方面通过插层效应扩大碳层间距, 另一方面凭借磺化反应引入热不稳定的一 SO_3H 基团。在高温碳化时剧烈产气逸出, 从而在材料内部构造出独特的泡状大孔。碳材料表面粗糙多孔的形貌有助于增加电极-电解液接触面积, 缩短钠离子扩散路径, 从而提高材料的倍率性能。

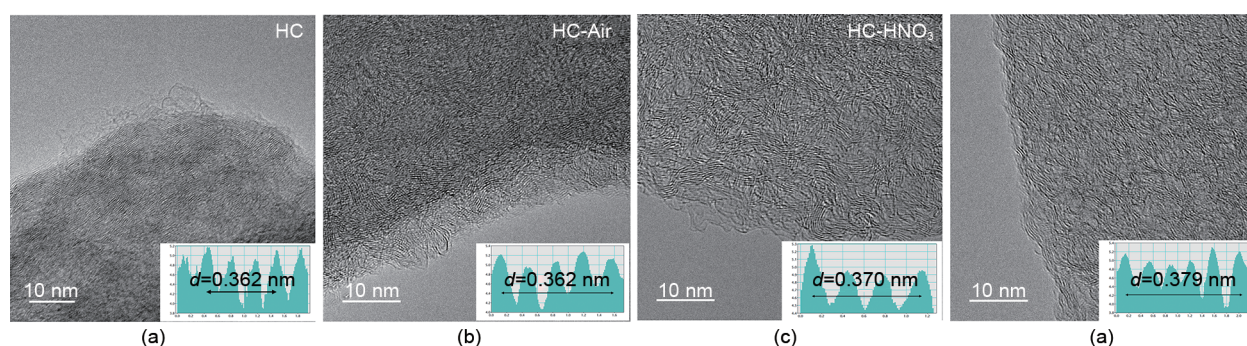


图6 (a) HC、(b) HC-Air、(c) HC-HNO₃、(d) HC-Mixed的HRTEM图

Fig. 6 HRTEM images of the (a) HC, (b) HC-Air, (c) HC-HNO₃, and (d) HC-Mixed samples

通过高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 对比了不同预氧化方法得到的硬碳样品微观结构, 如图6所示, 原始样品 HC 呈现出高度有序、排列紧密的石墨化碳层结构, 层间距约为 0.361 nm, 具有典型的石墨微晶特征。经空气氧化后, HC-Air 的碳层开始出现一定程度无序, 但仍保持部分长程有序性。而经硝酸处理的 HC-HNO₃ 则形成明显无序的涡轮层状结构, 由随机堆叠的弯曲碳层和丰富的纳米孔/封闭孔组成, 其层间距扩大至 0.370 nm。这主要源于硝酸处理引入的含氮/氧官能团, 有效抑制了碳层在热解过程中的重排, 并通过空间位阻效应扩大了层间距离。值得注意的是, 混酸处理的 HC-Mixed 的层间距进一步扩大至 0.379 nm, 主要归因于混酸处理中磺酸根与含氧官能团的协同插层, 提供了更强的空间支撑作用。以上 TEM 分析得到的层间距与上述 XRD 结果相符。

2.2 电化学性能

图7(a)为 HC, HC-Air, HC-HNO₃, HC-Mixed 电极在 20 mA/g 电流密度下的首周充放电曲线。其首周充电比容量分别为 191.1 mAh/g、204.8 mAh/g、252.9 mAh/g 和 321.2 mAh/g, 相应的首周库仑效率 (ICE) 分别为 66.6%、69.6%、72.4% 和 76.7%。所有电极的充放电曲线均呈现出典型的硬碳材料特征, 即同时具有高电位斜坡区域 [>0.1 V (vs. Na⁺/Na)] 和低电位平台区域 [<0.1 V (vs. Na⁺/Na)]。比表面积较大的 HC-HNO₃、HC-Mixed 电极的 ICE 反而高于 HC、HC-Air 电极, 这主要归因于硝酸氧化与混酸氧化引入的含氧官能团, 不仅有效扩大了碳层间距, 还在高温碳化过程中促进了无烟煤内部芳香结构的交联, 从而诱导形成更多闭孔, 闭孔内部可储存钠离子, 且不与电解液接触, 避免了副反

应对活性钠的消耗, 因此预氧化后的材料 ICE 得到显著提升。

如图7(b)所示, 从原始无烟煤硬碳到空气、硝酸及混酸预氧化硬碳材料, 低电位平台容量占比依次增大, 其中, HC-Mixed 电极的低电位平台容量达 191.14 mAh/g, 占比由 HC 的 42.1% 提升至 65.6%。这可归因于两方面: 磺酸根与硝酸根协同插层作用显著增大碳层间距, 有利于 Na⁺ 嵌入/脱出; 同时, 混酸引入含氧官能团在碳化过程中剧烈分解释放气体, 在交联碳骨架内构造丰富超微孔与闭孔结构, 为 Na⁺ 填充提供更多位点。进一步评估了这些预氧化硬碳材料的倍率性能和循环性能。如图7(c)所示, HC-Mixed 电极表现出最佳的倍率性能, 该电极在 20 mA/g、50 mA/g、100 mA/g、200 mA/g、500 mA/g、1000 mA/g 和 2000 mA/g 电流密度下的储钠可逆容量分别为 321.15 mAh/g、306.2 mAh/g、297.4 mAh/g、287.5 mAh/g、270.8 mAh/g、248.1 mAh/g 和 207.3 mAh/g。其优异的倍率性能得益于三方面: 扩大的层间距为 Na⁺ 嵌入提供通道; 丰富的多孔结构 (SEM 所示) 构建了快速离子传输路径; 丰富的超微孔在提供储钠位点的同时, 有效抑制了副反应, 共同优化了离子传输动力学。同时, HC-Mixed 电极表现出优异的循环稳定性, 如图7(d)所示, 在 50 mA/g 电流密度下循环 200 周后, 仍可保持 249.7 mAh/g 的可逆比容量, 容量保持率为 87.6%。综上所述, 混酸氧化无烟煤衍生硬碳电极在平台容量、倍率性能及循环稳定性方面均表现出最佳电化学性能。

2.3 储钠机制探究

由图8(a)观察到, 在 0~0.1 V 范围内存在一对尖锐的氧化还原峰, 对应硬碳充放电曲线中的平台

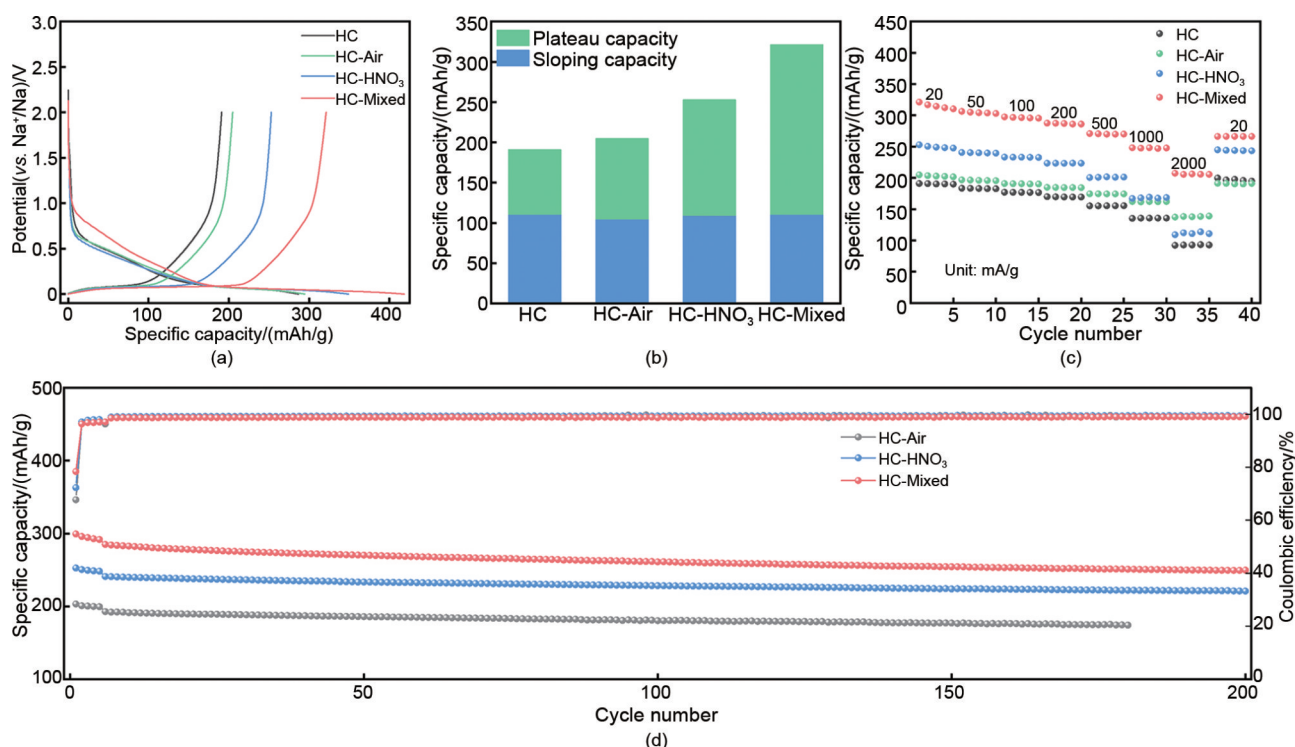


图7 HC, HC-Air, HC-HNO₃, HC-Mixed电极 (a) 在20 mA/g电流密度下的首周充放电曲线; (b) 高电位斜坡和低电位平台容量的变化趋势; (c) 倍率性能图和(d) HC-Air, HC-HNO₃, HC-Mixed在50 mA/g电流密度下的循环性能图

Fig. 7 (a) Initial charge/discharge profiles of the HC, HC-Air, HC-HNO₃, and HC-Mixed electrodes at a current density of 20 mA/g; (b) Variation trends of the capacity in the high-potential sloping region and the low-potential plateau region; (c) Rate performance plots; and (d) Cycling performance of the HC-Air, HC-HNO₃, and HC-Mixed electrodes at a current density of 50 mA/g

区。在首周测试中, 0.3~0.5 V区间存在一个还原峰, 在后续测试中消失, 这是由于电解液不可逆分解形成SEI膜。第2、3圈CV曲线高度重合, 表明电极反应具有优良的可逆性。图8(b)给出了混酸预氧化后的硬碳材料HC-Mixed电极在不同扫描速率下(0.1~1.0 mV/s)的循环伏安曲线。随扫速增加, 氧化还原峰向高电位偏移, 氧化还原电流(i_p)也逐渐增大, CV曲线形状保持不变, 以图9空白样HC的多扫速CV图为对比, HC-Mixed电极的氧化还原峰电位差(ΔE_p)更小, 这表明该电极在快速的钠离子嵌入/脱出过程中结构稳固, 电化学极化小, 具备高倍率性能所需的结构稳定性与动力学优势, 与前述的倍率性能测试结果一致。

硬碳材料的储钠机制通常由扩散行为与电容行为共同贡献: 扩散过程主导钠离子在碳层间的嵌入及微孔中的填充, 反映在低电位平台容量; 而电容行为则源于钠离子在缺陷、官能团及孔表面的快速吸附/脱附, 主导高电位斜坡容量。根据峰值电流(i)和扫描速率(v)符合以下关系方程, 如公式

(4)^[25], 可对储钠动力学机制进行定量分析。

$$i = av^b \quad (5)$$

对此公式变形:

$$\log(i) = \log a + b \log(v) \quad (6)$$

对实验数据进行线性拟合, 如图8(c)所示, 低电位区还原峰(Peak A)的 b 值为0.49, 接近0.5, 表明该过程主要由扩散控制; 而高电位区(Peak B)的 b 值为1.06, 接近1.0, 表明斜坡容量主要由电容行为主导。进一步结合放电曲线分析[图8(d)], 在放电末端出现电势拐点, 且斜率急剧下降, 表明存在明显的浓差极化, 根据“电化学指针”概念^[26], 低电位平台容量为层间嵌入和孔填充共同贡献, 其中层间嵌入占主导。

图8(f)为HC-Mixed电极在未放电状态下的EIS图谱, 由高频区的一段半圆弧和低频区的一段斜线组成。半圆弧与实轴的截距反映电池内部阻抗, 而斜线的斜率则与Na⁺在硬碳材料中的固相扩散速率相关。较低的电荷转移阻抗和较高的Na⁺迁移速率共同决定了HC-Mixed在半电池测试中表现出的优

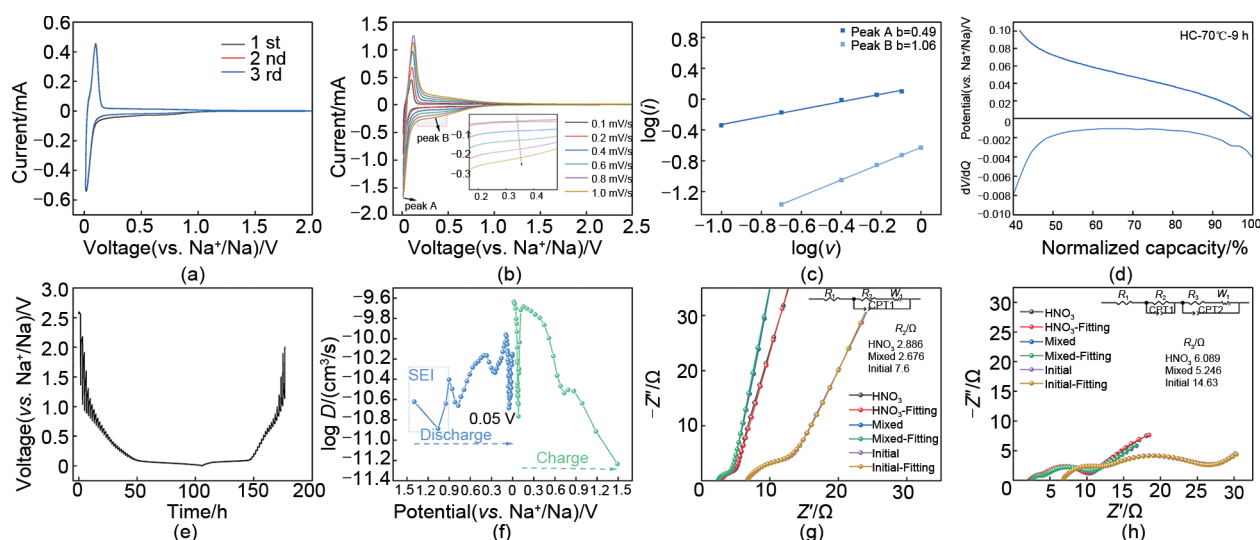


图8 (a) HC-Mixed电极在0.1 mV/s扫描速度下的前三周循环伏安曲线; (b) HC-Mixed电极在不同扫描速率下的CV曲线; (c) HC-Mixed电极 $\log(i)$ 和 $\log(v)$ 之间的线性拟合结果; (d) HC-Mixed电极(上)放电电位与归一化放电比容量的关系图及(下)相应的微分曲线; (e) GITT曲线及(f)充放电过程中扩散系数的变化; HC-Mixed电极与金属钠组成半电池的(g)未放电时的EIS谱(h)放电后的EIS谱图S

Fig. 8 (a) The first three cyclic voltammetry(CV) curves of the HC-Mixed electrode at a scan rate of 0.1 mV/s; (b) CV curves of the HC-Mixed electrode at different scan rates; (c) Linear fitting results between $\log(i)$ and $\log(v)$ for the HC-Mixed electrode; (d) (Top) Discharge potential vs. normalized discharge specific capacity and (bottom) the corresponding differential curve for the HC-Mixed electrode; (e) GITT curve and (f) variation of diffusion coefficient during charge/discharge presses; (g) EIS spectrum before discharge and (h) EIS spectrum after discharge for a half-cell composed of the HC-Mixed electrode and metallic sodium

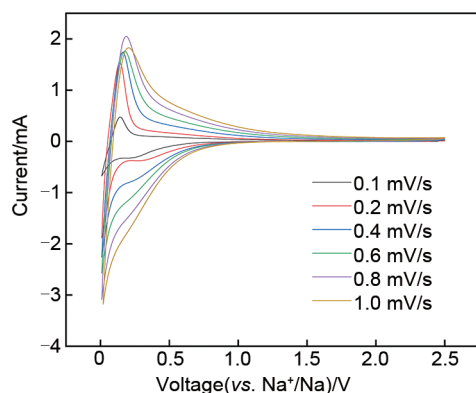


图9 空白样HC电极在不同扫描速率下的CV曲线
Fig. 9 CV curves of the HC electrode at different scan rates

异倍率性能。图8(g)则为放电后的EIS谱图,由两段半圆弧和一段斜线组成。高频区的半圆弧可归因于 Na^+ 在SEI中的传输过程,中频区半圆弧则对应电极表面的电荷转移过程。拟合结果显示,HC阻抗最大,而经酸氧化后的材料阻抗明显降低,且HC-Mixed的欧姆阻抗(2.676 Ω)小于HC-HNO₃(2.886 Ω),这表明硫酸的插层作用为硝酸的深度氧化提供了分子通道,二者协同实现了对沥青芳香

片层的选择性氧化与交联固定,进而抑制了高温碳化过程中石墨微晶的纵向生长,促成了一种由扭曲芳香片层构成、具有大层间距(约0.38 nm)的类二维疏松结构。这种结构不仅为 Na^+ 的嵌入/脱出提供了优化的扩散通道,显著降低了固相扩散能垒。同时,其短程有序、长程无序的开放框架缩短了离子传输路径,并通过表面诱导的赝电容行为促进了 Na^+ 的快速表面吸附/脱附。

为深入探究混酸预氧化硬碳材料HC-Mixed的储钠动力学特性,测试了该电极在充电过程的GITT曲线。并根据菲克第二定律的简化方程[公式(6)]计算钠离子扩散系数(D):

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_b V_m}{M_b S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (7)$$

其中, τ 为脉冲时间, m_b 、 V_m 和 M_b 分别为活性物质的载量、摩尔体积和摩尔质量, S 为电极与电解液的接触面积, ΔE_s 和 ΔE_t 分别代表稳定电位之间的差值和恒流期间的瞬时电位变化。根据GITT测试结果及相应的钠离子扩散系数(D)计算[图8(f)],可观察到充电过程 D 值变化与放电过程相反,表明充电过程的钠离子动力学行为是放电的逆过程。在放电过程

中,当电位从0.15 V降至0.05 V时,扩散系数 D 呈迅速下降趋势,反映钠离子在碳层间嵌入过程逐渐受限;而在0.05 V附近出现明显拐点,随后在0.05~0 V电位范围内, D 值呈现上升趋势,说明孔填充机制发生转变,可能存在着不同模式的储钠行为。这一现象进一步支持了HC-Mixed材料的储钠机制符合“吸附-嵌入/填充”混合模型,其中平台区域同时包含层间嵌入与微孔填充的协同作用。

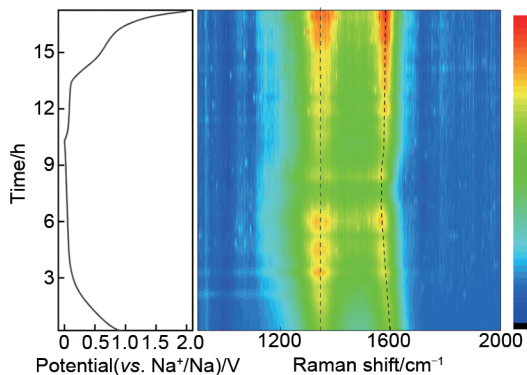


图 10 HC-Mixed 电极在 30 mA/g 电流密度下充放电过程中的原位 Raman 光谱

Fig. 10 *In-situ* Raman spectra of the HC-Mixed electrode during the first charge-discharge cycle at a current density of 30 mA/g

为进一步验证混酸预氧化硬碳材料 HC-Mixed 的储钠机制,对其进行了原位拉曼测试。已有研究表明,Na⁺在硬碳中的嵌入行为会明显改变其拉曼

光谱中 D 峰与 G 峰的强度、形状和位置。如图 10 所示,在充放电过程中,D 带峰位置基本都没有改变,但峰强度逐渐减弱,导致 I_D/I_G 下降,这是因为 Na⁺在材料表面活性位点及缺陷处的吸附^[27-28]。至于 G 带峰,除了峰强度降低外,在放电过程中还有明显的红移,这是由于 Na⁺插层到类石墨微区层间,削弱和拉长了 C—C 键,从而导致电子占据 π^* 反键轨道^[29-30]。当电位进入 0.1~0.001 V 的深放电区间时,G 峰位置不再发生明显偏移,表明嵌入过程趋于饱和。结合此时的 GITT 曲线得到的 D_{Na^+} 呈上升趋势,反映了该低电位区间内可能的孔隙填充或准金属钠沉积行为。反向充电后,D 和 G 带都恢复到初始状态,表明 HC-Mixed 的 Na⁺ 存储行为是高度可逆的。

将本工作内容与近期同类研究进行对比,如表 2 所示,本研究采用混酸氧化法对无烟煤进行改性,在可逆比容量方面展现出较强的竞争力,在 20 mA/g 电流密度下达到 321 mAh/g,明显优于 NH₃ 处理及 KMnO₄/模板/活化联合处理的性能,且与 KOH 活化碳化(308.4 mAh/g)、H₂O₂ 氧化-淀粉交联(332 mAh/g)及酚醛环氧树脂交联(357.7 mAh/g, 50 mA/g)等方法处于相当水平。在首次库仑效率方面,本工作为 76.7%,虽稍低于除 KMnO₄ 氧化法(34.0%)外的其他方法,但其综合性能表明该改性方法在保持较高比容量的同时,工艺相对简单,具有较好的应用潜力与研究价值。

表 2 最近报道的无烟煤基硬碳材料改性方法及其性能

Table 2 Modification methods and electrochemical performance of recently reported anthracite-based hard carbon materials			
前驱体	改性方法	可逆比容量/(mAh/g)	ICE/%
无烟煤 ^[31]	H ₂ O ₂ 氧化后与淀粉交联	332(20 mA/g)	86.9
无烟煤 ^[13]	与酚醛环氧树脂交联	357.7(50 mA/g)	82.1
无烟煤 ^[32]	KOH 活化后高温碳化	308.4(20 mA/g)	82.3
无烟煤 ^[33]	热解时 NH ₃ 处理	220(100 mA/g)	83.2
无烟煤 ^[34]	KMnO ₄ 为氧化剂, NaCl 为模板剂, NaOH 为活化剂, 高温碳化	267(50 mA/g)	34.0
本研究	混酸(硫酸:硝酸体积比为 1:1)氧化	321(20 mA/g)	76.7

3 结 论

本研究系统考察了空气氧化、硝酸氧化及混酸氧化等多种预氧化方法对无烟煤衍生硬碳材料结构与性能的影响,揭示了混酸氧化在调控微观结构与提升储钠性能方面的显著优势。混酸氧化过程中,

磺酸根与硝酸根的协同插层作用有效扩大了碳层间距(达 0.380 nm),并结合硝酸的强氧化能力引入了多种含氧官能团,构建了丰富的超微孔与闭孔结构。得益于上述优化结构,所得 HC-Mixed 材料在 0.02 A/g 电流密度下可逆容量高达 321.15 mAh/g,平台容量提升至 210.7 mAh/g,同时在 2.0 A/g 高倍

率下仍保持 207.3 mAh/g 的优异性能。通过一系列电化学测试分析,进一步证实了其“吸附-嵌入/填充”的协同储钠机制。本研究为通过预氧化策略设计高性能煤基硬碳负极、推动钠离子电池实用化进程提供了有价值的参考。

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. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110052.
- [2] CHEN J W, ADIT G, LI L, et al. Optimization strategies toward functional sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(4): e12633. DOI:10.1002/eem2.12633.
- [3] DELMAS C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703137. DOI:10.1002/aenm.201703137.
- [4] PHOGAT P, RAWAT S, DEY S, et al. Advancements and challenges in sodium-ion batteries: A comprehensive review of materials, mechanisms, and future directions for sustainable energy storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1020: 179544. DOI:10.1016/j.jallcom.2025.179544.
- [5] JIA K K, ZHU L N, WU F. Phenylpyridine dicarboxylate as highly efficient organic anode for Na-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(15): 3124-3130. DOI:10.1002/cssc.202100872.
- [6] YIN B, HE H Y, LIN J D, et al. Bichannel design inspired by membrane pump: A rate booster for the conversion-type anode of sodium-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(7): 3373-3381.
- [7] OPRA D P, ZHELEZNOV V V, SINEBRYUKHOV S L, et al. Copper-doped sodium titanate with a hierarchical micro/nano structure as an anode material for Na-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 600: 234230. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234230.
- [8] YUAN Y T, JAN S, WANG Z Y, et al. A simple synthesis of nanoporous Sb/C with high Sb content and dispersity as an advanced anode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 5555-5559.
- [9] XIAO M J, DAI X H, JIANG Y. Recent advances modification of hard carbon materials and its application in sodium ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 111: 115411. DOI:10.1016/j.est.2025.115411.
- [10] MAHATO S, DAS A, BISWAS K. Experimental and theoretical investigation on boron, phosphorus dual doped hard carbon as anode for sodium-ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104: 114422. DOI:10.1016/j.est.2024.114422.
- [11] SCHUTJAJEW K, GIUSTO P, HÄRK E, et al. Preparation of hard carbon/carbon nitride nanocomposites by chemical vapor deposition to reveal the impact of open and closed porosity on sodium storage[J]. *Carbon*, 2021, 185: 697-708. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.09.051.
- [12] TIAN X R, LUO S H, WANG G, et al. Microstructure and surface chemistry modification strategies of lignite-based hard carbon anode by high temperature carbonization for enhanced sodium ion storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 113: 115684. DOI:10.1016/j.est.2025.115684.
- [13] WANG Q Q, HU Z, ZHANG R S, et al. Anode of anthracite hard carbon hybridized by phenolic epoxy resin toward enhanced performance for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(15): 6704-6716.
- [14] ZHANG X, LI J Y, LIANG H M, et al. Mechanistic study on the effect of acid leaching treatment on the microstructure evolution of different coal species and their macro-oxidative exothermic properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2025, 747: 179975. DOI: 10.1016/j.tca.2025.179975.
- [15] ZHONG H, HUANG Q H, ZOU M Y, et al. From food to hard carbon: Citric acid enhanced biomass-derived anodes for high-performance sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160879. DOI:10.1016/j.cej.2025.160879.
- [16] CHEN X Y, LIU C Y, FANG Y J, et al. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1133-1150. DOI:10.1002/cey2.196.
- [17] CHEN W M, CHEN C J, XIONG X Q, et al. Coordination of surface-induced reaction and intercalation: Toward a high-performance carbon anode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(6): 1600500. DOI:10.1002/advs.201600500.
- [18] TANG X H, XIE F, LU Y X, et al. Intrinsic effects of precursor functional groups on the Na storage performance in carbon anodes[J]. *Nano Research*, 2023, 16(11): 12579-12586. DOI: 10.1007/s12274-023-5643-9.
- [19] SHAO Y Y, XIAO J, WANG W, et al. Surface-driven sodium ion energy storage in nanocellular carbon foams[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3909-3914. DOI:10.1021/nl401995a.
- [20] FERRARI A C, BASKO D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235-246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
- [21] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095-14107. DOI:10.1103/physrevb.61.14095.
- [22] FERRARI A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects[J]. *Solid State Communications*, 2007, 143(1/2): 47-57. DOI:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [23] BRAGG W H, BRAGG W L. The reflection of X-rays by crystals [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, 88(605): 428-438. DOI:10.1098/rspa.1913.0040.
- [24] SCHERRER P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen[J]. *Nachr Ges Wiss Göttingen*, 1918, 2: 96-100.
- [25] BREZESINSKI T, WANG J, TOLBERT S H, et al. Ordered

- mesoporous α - MoO_3 with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 146-151. DOI:10.1038/nmat2612.
- [26] CHEN X Y, TIAN J Y, LI P, et al. An overall understanding of sodium storage behaviors in hard carbons by an "adsorption-intercalation/filling" hybrid mechanism[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(24): 2200886. DOI:10.1002/aenm.202200886.
- [27] 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. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.07.005.
- [28] JIANG M W, HOU Z D, WANG J J, et al. Balanced coordination enables low-defect Prussian blue for superfast and ultrastable sodium energy storage[J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107708. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107708.
- [29] ZHAO Y H, HU Z, ZHOU W, et al. Advanced structural engineering design for tailored microporous structure *via* adjustable graphite sheet angle to enhance sodium-ion storage in anthracite-based carbon anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(44): 2405174. DOI:10.1002/adfm.202405174.
- [30] ZHAO G X, XU T Q, ZHAO Y M, et al. Conversion of aliphatic structure-rich coal maceral into high-capacity hard carbons for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 67: 103282. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103282.
- [31] LI R, SU C B, YANG W, et al. Molecular level modulation of anthracite-based hard carbon precursors for efficient sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 506: 159968. DOI:10.1016/j.cej.2025.159968.
- [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. DOI: 10.1002/adfm.202203725.
- [33] 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. DOI:10.1016/j.carbon.2023.118489.
- [34] WANG J, CUI Y L, GU Y, et al. Coal-based modified carbon for high performance sodium-ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2021, 368: 115701. DOI:10.1016/j.ssi.2021.115701.