树脂基硬碳预氧化与包覆调控机制及储钠性能研究①

汤刚，王艳华，李丹杨，何鲁华
（长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012）

摘　要：研究了预氧化和包覆对树脂基硬碳结构以及储钠性能的影响。结果表明，预氧化和包覆联合调控可有效调节硬碳中的闭孔、石墨微晶和缺陷结构，提升钠离子储存位点和可逆钠脱嵌位点。合成的硬碳在 0.1*C* 倍率下放电比容量达 399 mAh/g，首次库仑效率为 87.3%，50 次循环后容量保持率达 96.4%，满足钠离子电池对高首次库仑效率、长循环性能硬碳负极的需求。

关键词：钠离子电池；负极材料；树脂；硬碳；储钠；闭孔结构；预氧化；包覆
中图分类号：TM911；TB302　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.038
文章编号：0253-6099(2026)03-0251-05

Regulating Pre-oxidation and Coating in Resin-Based Hard Carbon: Mechanism Insight and Sodium Storage Performance

TANG Gang, WANG Yanhua, LI Danyang, HE Luhua
(*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha* 410012, *Hunan*, *China*)

Abstract: The effects of pre-oxidation and coating on the structure and sodium storage performance of resin-based hard carbon were investigated. The study reveals that the combined regulation of pre-oxidation and coating can effectively modify closed pores, graphite microcrystals and defect structures of hard carbon, thereby increasing available sodium ion storage and reversible deintercalation/intercalation sites. The as-synthesized hard carbon delivers a discharge capacity of 399 mAh/g at 0.1*C* rate, with an initial Coulombic efficiency of 87.3%, and retains 96.4% of this capacity after 50 cycles, which can satisfy the demand of sodium-ion batteries for hard carbon materials with high initial efficiency and long cycling life.

Key words: sodium-ion battery; anode material; resin; hard carbon; sodium storage; closed pore structure; pre-oxidation; coating

硬碳具有独特的 sp^3 杂化轨道结构（简称 sp^3）和较大的层间距，可为钠离子的存储提供更多的位点，成为钠离子电池的关键负极材料[1-3]。然而硬碳碳化过程中内部开孔结构会形成较大的比表面积，导致首次库仑效率（简称首效）较低，阻碍了其产业化发展[4]。

树脂作为硬碳合成过程中的三大前驱体之一，具有合成体量大、杂质含量低、结构易控制等优点，成为未来极有产业化潜力的关键前驱体之一[5-7]。然而如何有效解决树脂基硬碳应用过程中存在的首效低、循环稳定性差问题，是其未来规模化应用的关键[8-10]。

本文以酚醛树脂为原材料，探究预氧化和包覆调控机制对硬碳内部结构的影响，旨在解决树脂硬碳应用过程中存在的首效低和循环稳定性差问题。该联合调控的有效实施可为树脂基硬碳负极未来产业化应用提供技术支撑。

1　实验方法与仪器设备

1.1　实验原料

实验原料包括树脂（酚醛树脂，阿拉丁生化科技股份有限公司）、沥青（PE150，辽宁奥亿达新材料有限公司）、导电碳黑[SP，法国益瑞石（原特密高）]、黏结剂（LA133，眉山茵地乐科技有限公司）、金属钠片（东莞市科路得新能源科技有限公司）、隔膜（GF/D，东莞市科路得新能源科技有限公司）、电解液（KLD-NF53，

① **收稿日期**：2025-11-20
基金项目：湖南省自然科学基金（2023JJ40008）
作者简介：汤刚（1990—），男，湖南岳阳人，硕士，主要研究方向为锂/钠离子电池负极材料开发。E-mail：20221801055g@stu.cqu.edu.cn
通信作者：何鲁华（1991—），男，江西宜春人，硕士，主要研究方向为有色金属材料及新能源材料开发。E-mail：hlh080358@163.com

东莞市科路得新能源科技有限公司)等。实验用水为去离子水。

1.2 材料制备

图 1 为酚醛树脂 TG-DTG 曲线。从图 1 可知,其初始挥发温度为 180 ℃,主要是内部水分和有机气氛的挥发;400 ℃和 600 ℃附近均为气体快速挥发的关键阶段,其失重率较大,过程中产生的 H_2O、CO_2、CO 等气体逸出对硬碳孔结构的形成至为关键;800 ℃时,气体已基本逸出。参考相关研究,1 300 ℃时,硬碳的闭孔结构和层间距等结构更为均衡[11]。因此选择 1 300 ℃进行硬碳碳化。

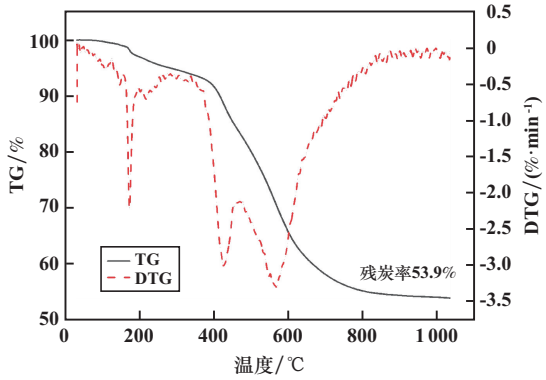


图 1 酚醛树脂 TG-DTG 曲线图

Fig. 1 TGA curves of phenolic resin

常规树脂基硬碳负极制备:将酚醛树脂置于管式炉中,N_2 保护进行碳化处理,升温速率 2 ℃/min 条件下升温至 200 ℃、保温 10 h,升温速率 5 ℃/min 条件下升温至 800 ℃、保温 1 h,继续在升温速率 5 ℃/min 条件下升温至 1 300 ℃、保温 4 h,然后冷却至室温。冷却物料经万能破碎机在 2 000 r/min 下破碎 1 h,产品命名为 HC-1300。

预氧化树脂基硬碳负极制备:将酚醛树脂置于马弗炉中进行预氧化处理,升温速率 2 ℃/min 条件下升温至 200 ℃、保温 10 h,冷却至室温。冷却物料经万能破碎机在 2 000 r/min 下破碎 1 h,得到破碎产品。将破碎产品置于管式炉中进行碳化处理,升温速率 5 ℃/min条件下升温至 800 ℃、保温 1 h,继续在升温速率 5 ℃/min 条件下升温至 1 300 ℃、保温 4 h,然后冷却至室温。冷却物料经万能破碎机在 2 000 r/min 下破碎 1 h,产品命名为 YHC-1300。

包覆树脂基硬碳负极制备:按质量比 20∶1称取 YHC-1300 和低温沥青,混合后置于管式炉中,在 N_2 保护下进行碳化处理,升温速率 2 ℃/min 条件下升温至 150 ℃、保温 2 h,在升温速率 5 ℃/min 条件下升温至 800 ℃、保温 1 h,然后冷却至室温。冷却物料经万能破碎机在 2 000 r/min 下破碎 1 h,破碎产品命名为 YLHC-1300。

1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司 Sigma 300)和透射电子显微镜(TEM)观察硬碳表面形貌。利用 X 射线衍射仪(XRD,SmartLab SE)并采用 Cu 靶分析材料的晶体结构。使用波长 532 nm 的 XploRA PLUS 拉曼显微镜表征样品的有序度和石墨化程度。采用 Micromeritics TriStar Plus 3030 比表面积分析仪,通过氮气吸附-脱附技术测定硬碳样品的比表面积、孔径分布及总孔体积。

在真空脱泡搅拌机中,按照质量比 92∶2∶6 将硬碳、SP、LA133 充分搅拌混合,形成均匀浆料后将其涂覆在铜箔基底上。随后,将涂覆后的铜箔置于真空烘箱中,80 ℃下干燥 12 h。电极平均面密度 3.0~4.0 mg/cm^2。在氩气保护手套箱(水、氧含量均低于 0.1×10^{-6})内组装成 CR2025 型扣式电池,测试硬碳充放电过程中的电化学性能。电池选用 Whatman GF/A 玻璃纤维作为隔膜、金属钠片作为对电极,电解液为含 1 mol/L六氟磷酸钠的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)混合溶液。采用新威测试仪(CT-4008-5V 10mA)进行恒电流充放电测试、恒电流间歇滴定技术测试(GITT)并评估循环性能。测试均在 0.001~1.5 V 电压窗口内进行,电流倍率为 0.1C(其中 1C=300 mA/g)。

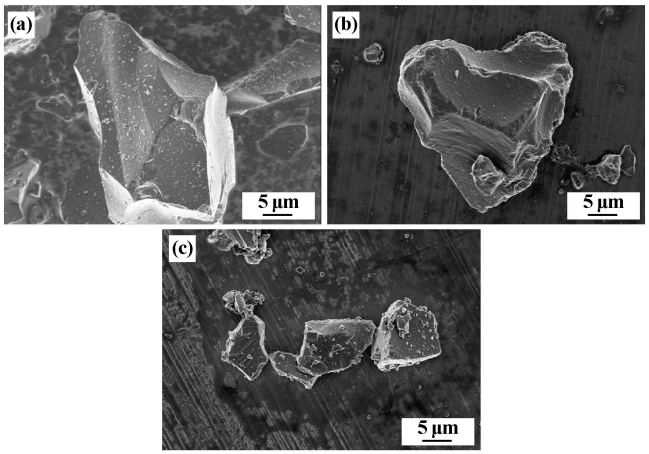
2 结果分析与讨论

2.1 微观形貌与结构表征

不同调控处理的树脂基硬碳负极材料 SEM 图像如图 2 所示。3 种树脂基硬碳表面状态类似,均呈颗粒状,直径 10~15 μm,且颗粒表面均较光滑。YHC-1300 表面存在褶皱状,说明预氧化处理有促进硬碳内部结构变细的趋势;YLHC-1300 表面更为光滑,表明沥青可有效改善颗粒表面[12];且 YLHC-1300 颗粒外表面沾附有小颗粒,说明一部分小颗粒也被沥青包覆于大颗粒表面,可在一定程度上降低细粉对后续储钠性能的影响。

不同调控处理的树脂基硬碳 TEM 图像如图 3 所示。HC-1300 中显示大的开孔结构,且存在较多无定型碳结构,说明常规碳化过程很难形成闭孔结构。YHC-1300 中开孔结构消失,闭孔结构增多,表明预氧化可促使树脂高分子更快地聚合交联,促使开孔结构转化成可储存钠离子位点的闭孔结构。YLHC-1300 中形成层状更分明的软碳结构且包覆厚度 3~4 nm;同时,闭孔结构进一步缩小,且存在弯曲的石墨微晶结构

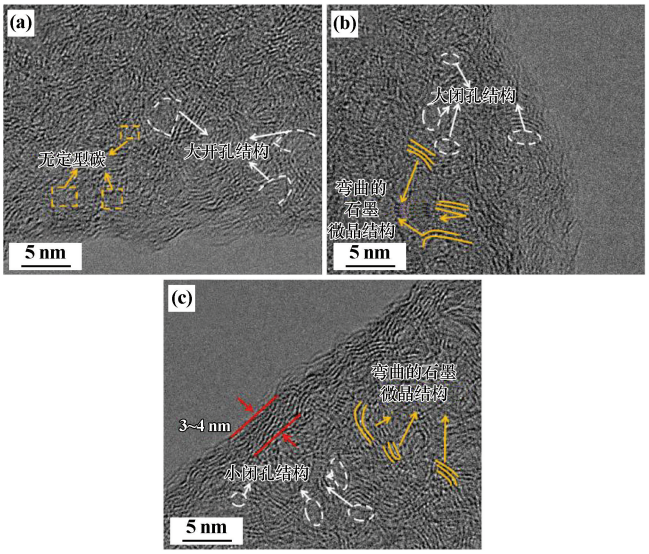
并向更小尺寸演变，说明 sp^3 无序结构碳逐步向小范围内的层状结构靠拢，该结构的形成有利于钠离子储存位点的形成[13]。



（a）HC-1300；（b）YHC-1300；（c）YLHC-1300

图 2　不同调控处理的树脂基硬碳 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of HC samples by different treatment

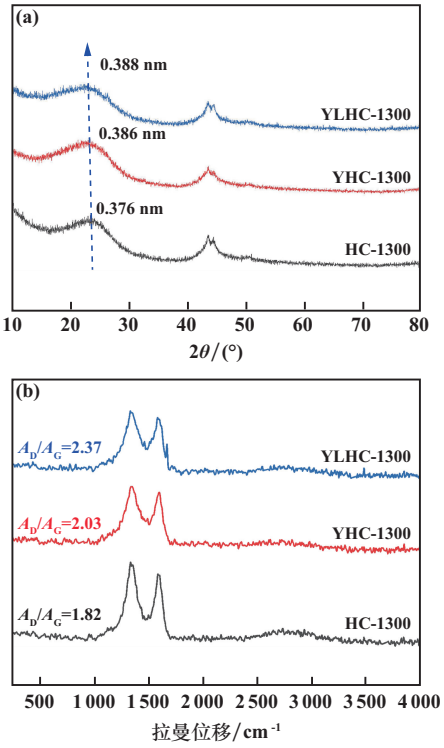


（a）HC-1300；（b）YHC-1300；（c）YLHC-1300

图 3　不同调控处理的树脂基硬碳 TEM 图

Fig. 3　TEM images of HC samples by different treatment

不同调控处理的树脂基硬碳的 XRD 和 Laman 图谱如图 4 所示。从 XRD 图谱中可以观察到，3 种材料均呈现明显的硬碳谱图，在 24° 和 44° 出现 2 个特征峰，分别对应硬碳结构中（002）和（100）晶面[14]。通过布拉格方程可以计算硬碳材料的层间距，HC-1300 的层间距为 0.376 nm，YHC-1300 的层间距为 0.386 nm，该层间距的增大可提高钠离子在层间的吸附和层中的插层位点，提升储钠性能。LYHC-1300 层间距提升至 0.388 nm，表明包覆可提升钠离子在层间的吸附和插层位点，从而提升硬碳负极的储钠性能。此外，随着预氧化调控和包覆机制的实施，硬碳（002）晶面逐步变宽变弱，且向小角度迁移，说明硬碳结构在向无序度更大的方向发展。从拉曼曲线可观察到，材料分别在 1 350 cm^{-1} 和 1 580 cm^{-1} 附近存在 2 个特征峰，分别对应硬碳中的 D 峰和 G 峰。其中 D 峰代表无序碳以及缺陷中的 sp^3 杂化碳，G 峰代表石墨微晶中的 sp^2 杂化碳[15]。HC-1300 和 YHC-1300 的 D 峰面积与 G 峰面积的比（A_D/A_G）分别为 1.82 和 2.03，说明预氧化调控能在一定程度上提升硬碳内部结构中的无序结构以及缺陷结构。YLHC-1300 的 A_D/A_G 提升至 2.37，说明沥青包覆亦可提高硬碳结构中的无序化程度和缺陷结构。此外，根据 A_D/A_G 值，通过计算可得：预氧化和包覆调控机制双重作用下，硬碳结构中的碳层横向宽度（L_a）更小，说明结构中碳层具有更短且弯曲度更高的结构，更有利于在碳化过程中形成大量封闭孔隙和短层有序的碳层微晶结构，更有利于储钠位点的形成。



（a）XRD；（b）Laman

图 4　不同调控处理的树脂基硬碳的 XRD 和 Laman 曲线

Fig. 4　XRD patterns and Raman spectra of HC samples by different treatment

不同调控处理的树脂基硬碳结构参数如表 1 所示。从表 1 可知，HC-1300 比表面积为 14.167 m^2/g，孔体积为 0.04 cm^3/g，YHC-1300 比表面积减小至 9.315 m^2/g，孔体积增大至 0.08 cm^3/g，这一看似反常的变化揭示了预氧化诱导的特定孔结构演变。原始硬碳

中存在大量比表面积较大但孔体积较小的超微孔(<1 nm)以及部分较大介孔。预氧化促使碳骨架重构,导致超微孔坍塌或闭合,同时将无序碳层重排为尺寸更小(2~10 nm)且数量更多的介孔。超微孔的消失使比表面积显著下降,而新生小介孔的总体积超过原有介孔的损失,故总的孔体积增大。将预氧化硬碳进行沥青包覆后,LYHC-1300 比表面积进一步减小至 3.514 m^2/g,孔体积增大至 0.09 cm^3/g。沥青碳化形成的无定形碳层覆盖于硬碳表面并堵塞部分介孔开口,进一步减少了氮气可及的表面积;同时,包覆层自身热解可能形成新的纳米级孔隙,或与硬碳基体间产生界面孔,这些新孔隙的容积弥补甚至略微超过被堵塞孔道的容积损失,从而使总的孔体积轻微增大。从中位孔径数据可进一步佐证结构演变规律:所有样品的孔径均处于介孔范围(2~50 nm),该尺度的孔道可为钠离子嵌入与脱出提供良好的传输通道。经过预氧化与沥青包覆处理后,中值孔径依次降至 6.278 nm 和 3.923 nm。这一持续下降的趋势表明,预氧化与沥青包覆均优先消除或堵塞了较大的介孔,同时保留或创造了更小的介孔通道,实现了介孔结构的逐步细化。较低的比表面积有利于减少电极/电解液界面副反应,促进形成稳定的 SEI 膜;而丰富的小介孔储钠空间与短程有序石墨微晶结构(TEM 结果)共同为钠离子提供了高效的嵌入/脱出通道。综上,预氧化与沥青包覆协同实现了硬碳孔结构的多尺度调控,在降低开孔比表面积的同时增加了总的孔体积并细化了介孔孔径,优化了储钠活性位点的分布。

表 1 不同调控处理的树脂基硬碳结构参数

Table 1 Structural parameters of HC samples by different treatment

样品名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
HC-1300	14.167	0.04	12.021
YHC-1300	9.315	0.08	6.278
YLHC-1300	3.514	0.09	3.923

2.2 电化学性能测试

图 5 为不同结构硬碳的充放电曲线。HC-1300 的首次放电比容量为 327.94 mAh/g,首效为 74.1%,可逆比容量为 243.16 mAh/g。YHC-1300 的首次放电比容量提升至 367.23 mAh/g,首效提升至 87.8%,可逆比容量提升至 322.43 mAh/g,表明预氧化调控可大幅提升储钠位点。YLHC-1300 的首次放电比容量提升至 399.89 mAh/g,首效 87.3%,可逆比容量进一步提升至 349.27 mAh/g,表明沥青的包覆一定程度上提升了储钠位点,同时降低钠离子的不可逆消耗。

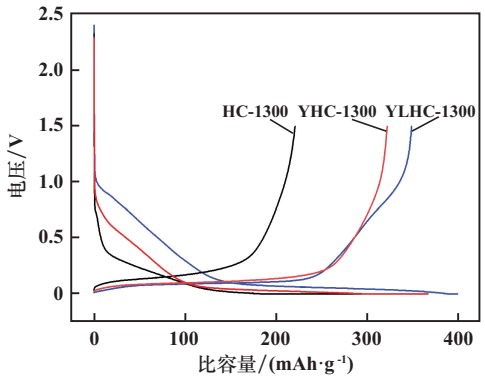


图 5 不同结构硬碳的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of HC samples

将放电容量划分为斜坡区容量(>0.1 V)和平台容量(<0.1 V)[16],不同结构硬碳的斜坡区与平台区容量对比如表 2 所示。分析表 2 数据可知,预氧化处理可一定程度上提高斜坡区和平台区容量,表明储钠吸附位点和填充位点均有一定程度提升;进一步包覆处理后,储钠的吸附位点有大幅提升。

表 2 不同结构硬碳的斜坡区与平台区容量对比

Table 2 Capacities in sloping and plateau regions of HC samples

样品名称	斜坡区容量/($mAh \cdot g^{-1}$)	平台区容量/($mAh \cdot g^{-1}$)
HC-1300	97.84	230.10
YHC-1300	110.10	256.13
YLHC-1300	150.83	249.06

不同材料循环性能如图 6 所示。可观测到,0.1C 倍率下,HC-1300 表现为常规树脂基硬碳的循环性能,循环 50 次后,容量保持率为 93.7%;YHC-1300 循环 50 次后容量保持率提升至 95.7%,说明预氧化调控可大幅提升硬碳内部结构的稳定性;YLHC-1300 具有更优异的循环稳定性,循环 50 次后容量保持率提升至 96.4%,说明包覆可进一步提升脱嵌钠过程中硬碳内外结构的稳定,确保更优的循环性能。

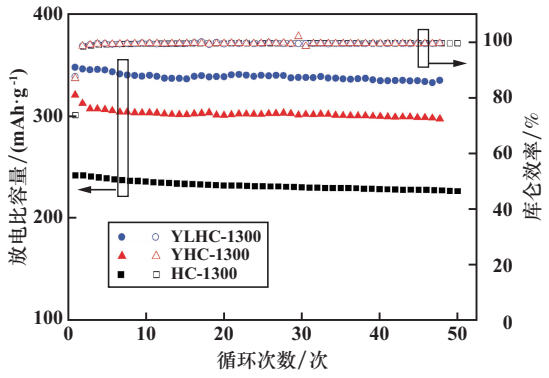


图 6 材料循环性能

Fig. 6 Cycling performance of HC samples

2.3　嵌钠机理分析

材料在 0.05C 倍率下的恒流间歇滴定测试(GITT)结果如图 7 所示。依据 Fick's second law 核算钠离子迁移速率[17]。树脂基硬碳材料在储钠过程中可分为 3 个阶段:第 1 阶段,电压 1.5~0.6 V,为迁移过程中钠离子在硬碳上的吸附;第 2 阶段,电压 0.6~0.1 V,为钠离子在硬碳内部层间的吸附和插入位点;第 3 阶段,电压 0.1~0.005 V,为钠离子在内部闭孔结构中的迁移。3 个阶段钠离子迁移速率 D 各有差异,其中在 0.06 V 左右钠离子迁移速率最低,说明钠离子在闭孔结构中的迁移是整个嵌钠过程中的控制步骤。同时,通过预氧化处理和包覆调控,一定程度上可提升钠离子的迁移速率,未来若涉及高倍率型树脂基硬碳,需大幅提升 0.06 V 左右的钠离子迁移速率。

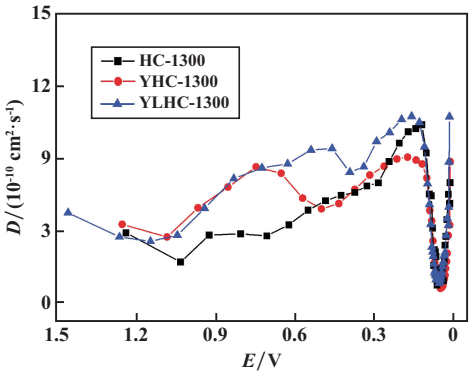


图 7　材料 GITT 曲线

Fig. 7　GITT curves of HC samples

3　结论

1) 预氧化调控可提高树脂基硬碳层间距,大幅度降低比表面积,提高孔体积和孔结构占比,进而提升储钠位点。

2) 将预氧化后的树脂基硬碳进行包覆,可进一步调节硬碳内部孔结构,大幅度提升储钠位点,平台容量贡献从 111.10 mAh/g 提升至 150.83 mAh/g。

3) 通过预氧化和包覆联合调控,制得的树脂硬碳材料在 0.1C 倍率下的放电比容量为 399.89 mAh/g,首效为 87.3%,50 圈循环后容量保持率为 96.4%。联合调控可在一定程度上提升钠离子的迁移速率。未来若涉及高倍率型树脂基硬碳,需大幅提升 0.06 V 左右的钠离子迁移速率。

参考文献(References):

[1] 潘文涛,余新玲,杨续来,等. 钠离子电池的机遇与挑战[J]. 材料工程, 2025,53(7):1-14.
PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, et al. Opportunities and challenges of sodium-ion battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2025,53(7):1-14.

[2] WANG J R, XI L, PENG C X, et al. Recent progress in hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Advanced Engineering Materials, 2024,26(8):2302063.

[3] 杜晓慧,刘军海. 钠离子电池负极硬碳材料的来源及其制备方法研究进展[J]. 化工生产与技术, 2024,30(6):18-22.
DU Xiaohui, LIU Junhai. Research progress on sources and preparation methods of hard carbon materials for the negative electrode of sodium ion batteries[J]. Chemical Production and Technology, 2024, 30(6):18-22.

[4] CHEN D Q, ZHANG W, LUO K Y, et al. Hard carbon for sodium storage: Mechanism and optimization strategies toward commercialization[J]. Energy & Environmental Science, 2021,14(4):2244-2262.

[5] ZHANG G F, ZHANG L J, REN Q J, et al. Tailoring a phenolic resin precursor by facile pre-oxidation tactics to realize a high-initial-coulombic-efficiency hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(27):31650-31659.

[6] TSAI P C, CHUNG S C, LIN S K, et al. Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015,3(18):9763-9768.

[7] 李琼,王治安,朱利民,等. 酚醛树脂基硬碳负极材料的性能[J]. 电池, 2024,54(3):354-357.
LI Qiong, WANG Zhian, ZHU Limin, et al. Performance of phenolic resin-based hard carbon anode material[J]. Battery Bimonthly, 2024, 54(3):354-357.

[8] GUO L W, QIU C, YUAN R L, et al. Boosting molecular cross-linking in a phenolic resin for spherical hard carbon with enriched closed pores toward enhanced sodium storage ability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024,16(21):27419-27428.

[9] CHEN J J, LIU Y Q, DI J, et al. Improving the initial coulombic efficiency of phenolic resin-derived hardcarbon anodes for sodium-ion batteries by pore-forming[J]. Sci China Mater, 2025,68(9):3258-3266.

[10] ZHANG G F, ZHANG L J, REN Q J, et al. Tailoring a phenolic resin precursor by facile pre-oxidation tactics to realize a high-initial-coulombic-efficiency hard carbon anode for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(27):31650-31659.

[11] GAO Z X, ZHANG A X, GENG J Z, et al. Preparation of green and high-performance industrial polymer waste-derived hard carbon electrodes for sodium-ion battery[J]. Energy & Fuels, 2025,39(22): 10687-10694.

[12] CHEN D Q, ZHANG W, LUO K Y, et al. Hard carbon for sodium storage: Mechanism and optimization strategies toward commercialization[J]. Energy & Environmental Science, 2021,14(4):2244-2262.

[13] LIU P, LI Y M, HU Y S, et al. A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016,4(34):13046-13052.

(下转第 260 页)

2）PGO 比表面积为 506.46 m^2/g，是 GO 比表面积的 7.66 倍。PGO 疏水性显著增强，归因于脉冲放电对含氧基团的高效脱除及 sp^2 碳网络重构。PGO 对多种油类及其乳化液具有优异的油水分离能力，适用于连续化作业。

参考文献(References)：

[1] YANG X B, MARTINSON A B F, ELAM J W, et al. Water treatment based on atomically engineered materials: Atomic layer deposition and beyond[J]. Matter, 2021,4(11):3515-3548.

[2] PASSOW U, OVERTON E B. The complexity of spills: The fate of the deepwater horizon oil[J]. Annual Review of Marine Science, 2021,13:109-136.

[3] YAN L L, YANG X B, ZHAO Y Y, et al. Bio-inspired mineral-hydrogel hybrid coating on hydrophobic PVDF membrane boosting oil/water emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022,285:120383.

[4] NIEHAUS D, HOFMANN S, KUMAR S B, et al. Experimental characterisation and field experience of a reusable, modified polyurethane foam for the mechanical clean-up of oil spills on the sea surface[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2022,10(10):1369.

[5] WU H B, HAO L, CHEN C H, et al. Superhydrophobic Fe_3O_4/OA magnetorheological fluid for removing oil slick from water surfaces effectively and quickly[J]. ACS Omega, 2020,5(42):27425-27432.

[6] YAP P L, KABIRI S, AUYOONG Y L, et al. Tuning the multifunctional surface chemistry of reduced graphene oxide via combined elemental doping and chemical modifications[J]. ACS Omega, 2019, 4(22):19787-19798.

[7] ADOTEY E, KURBANOVA A, OSPANOVA A, et al. Development of superhydrophobic reduced graphene oxide (rGO) for potential applications in advanced materials[J]. Nanomaterials, 2025,15(5):363.

[8] FENG M, FENG H B. Effect of reducing agent on the chemical reduction of graphene oxides[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013,13(2):937-941.

[9] LI Z M, ZHAO Y J, LIAO J H, et al. Physical adsorption and Raman spectra of hydrazine hydrate on the graphene surface[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2025,129(1):155-161.

[10] BYTEŠNÍKOVÁ Z, KOLÁČKOVÁ M, DOBEŠOVÁ M, et al. New insight into the biocompatibility/toxicity of graphene oxides and their reduced forms on Chlamydomonas reinhardtii[J]. NanoImpact, 2023,31:100468.

[11] SMIRNOV V A, DENISOV N N, PLOTNIKOV V G, et al. Photochemical processes in graphene oxide films[J]. High Energy Chemistry, 2016,50(1):51-59.

[12] MHLONGO J T, TLHAOLE B, LINGANISO L Z, et al. Microwave-assisted reduction of graphene oxide to reduced graphene oxide[J]. Processes, 2025,13(1):216.

[13] PATIL S, PATIL M, KULKARNI R, et al. Investigations on material removal rate of reduced graphene oxide coated copper electrodes for electric discharge machining[J]. Advances in Materials and Processing Technologies, 2023,10(4):2741-2760.

[14] LEE W, NAM J, PARK J, et al. Single process of pulsed wire discharge for defect healing and reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2023,201:1184-1192.

引用本文：江培宇，常维纯，唐秀之，等. 脉冲放电爆破还原法制备氧化石墨烯及其油水分离性能[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):256-260.

JIANG Peiyu, CHANG Weichun, TANG Xiuzhi, et al. Pulsed discharge for reduction of graphene oxide and its oil-water separation properties[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):256-260.

(上接第255页)

[14] LI X T, ZHANG J P, ZHANG J Y, et al. C60 to modulate the closed pore structures of hard carbon for high-performance sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2025,19(15):14829-14838.

[15] ZHAO Y F, ZHANG K, ZHENG J, et al. Closed-pore hard carbon nanospheresvia aldol condensation for sodium storage[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025,8(6):2785-2796.

[16] EREN E O, SENOKOS E, SCOPPOLA E, et al. An enhanced three-stage model for sodium storage in hard carbons[J]. Energy & Environmental Science, 2025,18(16):7859-7868.

[17] ANISKEVICH Y, YU J H, KIM J Y, et al. Tracking sodium cluster dynamics in hard carbon with a low specific surface area for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2024,14(18):2304300.

引用本文：汤刚，王艳华，李丹杨，等. 树脂基硬碳预氧化与包覆调控机制及储钠性能研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):250-255.

TANG Gang, WANG Yanhua, LI Danyang, et al. Regulating pre-oxidation and coating in resin-based hard carbon: Mechanism insight and sodium storage performance[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026, 46(3):250-255.