

煤沥青族组分衍生碳储钾性能研究

刘畅¹, 杨云磊¹, 王乐¹, 王新海¹, 李晓¹, 郑勇¹, 李红梅³

(1. 中煤(深圳)研究院有限责任公司, 深圳 518100; 2. 辽宁大学 化学学院, 沈阳 110036; 3. 沈阳航空航天大学 材料学院, 沈阳 110136)

摘要:近年来,煤系沥青衍生碳材料因其结构可调和导电性高等特点,被广泛应用于钾离子电池负极材料。然而,煤沥青分子结构与组成复杂多样,不同沥青分子间的结构差异会影响沥青衍生碳材料的结构和电化学性能,精确控制碳材料微观结构颇具挑战,特别是煤沥青族组分与其衍生碳材料储钾性能间的构效关系仍不明晰。因此,迫切需要充分了解沥青的组成和结构特征,考察煤沥青原料组成对其衍生碳微观结构与储钾性能的影响。本研究采用溶剂分级萃取技术对煤沥青进行族组分分离,成功分离出甲苯可溶物(TS)、甲苯不溶-喹啉可溶物(TI-QS)和喹啉不溶物(QI)。TS在800℃时的衍生碳材料(TS-800)主要以插层储钾为主,受限于较少的存储位点和较低的碳层间距,其容量和循环稳定性均较差;TI-QS-800由于插层和吸附储钾共同作用,在低电流密度下容量相对较高(333 mAh g⁻¹),但在大电流下倍率性能明显降低;QI-800具有较大的层间距和无序度,有利于钾离子的快速迁移,大电流密度下的倍率性能最佳,循环性能相对更优。本文不仅为煤沥青基碳材料的设计和制备提供了新的思路,也为钾离子电池负极材料的开发提供了重要的实验数据和理论支持。

关键词:煤沥青;族组分;碳材料;钾离子电池;负极

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0161-10

Fabrication of coal tar pitch group component based carbon materials for high-performance potassium storage

LIU Chang¹, YANG Yunlei¹, WANG Le¹, WANG Xinhai¹, LI Xiao¹, ZHENG Yong¹, LI Hongmei³

(1. China Coal (Shenzhen) Research Institute Co., Ltd, Shenzhen, 518100, China; 2. School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang, 110036, China; 3. School of Material Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang, 110136, China)

Abstract: Recently, coal tar pitch-derived carbon materials have been widely used as anode materials for potassium-ion batteries due to their adjustable structure and high conductivity. However, the molecular structure and composition of coal tar pitch are complex and diverse, and the structural differences between different pitch components may affect the structure and electrochemical performance. Precise control over the microstructure of carbon materials is quite challenging, especially the relationship between the structural properties of coal tar pitch components and the potassium storage performance of their derived carbon is still unclear. Therefore, it is urgent to fully understand the composition and structural characteristics of the pitch, and investigate the impact of pitch composition on the formation of carbon microstructure and potassium storage performance. This work used solvent extraction technology to fractionate coal tar pitch, successfully separating toluene-soluble (TS), toluene insoluble-quinoline soluble (TI-QS) and quinoline insoluble (QI) component. The TS-derived carbon materials (TS-800) is primarily dominated by intercalation potassium storage. However, due to the limited number of storage sites and reduced spacing between carbon layers, it exhibits poor capacity and cycling stability. TI-QS-800, due to the combination of intercalation and adsorption potassium storage, has a relatively higher capacity at low current density (333 mAh g⁻¹), but its rate performance significantly decreases under high current densities. QI-800 has a larger layer spacing and disorder degree, which is beneficial for rapid migration of potassium ions, and has the best rate performance, with relatively better cycling performance. This work not only provides new insights into the design and preparation of coal tar pitch-based carbon materials, but also

收稿日期: 2024-12-04; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24120402

基金项目: 沈阳市科技计划资助项目(23-407-3-22); 西部富油煤绿色低碳开发国家重点实验室开放课题资助项目(SKLCRKF21-15)

作者简介: 刘畅(1988—), 男, 辽宁锦州人, 中级。E-mail: liuchang2596@163.com

通讯作者: 李红梅(1988—), 女, 山东泰安人, 中级, 讲师。E-mail: hmli2011@126.com

引用格式: 刘畅, 杨云磊, 王乐, 等. 煤沥青族组分衍生碳储钾性能研究[J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 161-170.

LIU Chang, YANG Yunlei, WANG Le, et al. Fabrication of coal tar pitch group component based carbon materials for high-performance potassium storage[J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 161-170.



offers important experimental data and theoretical support for the development of anode materials for potassium-ion batteries.

Key words: Coal tar pitch; Group component; Carbon materials; Potassium-ion batteries; Anode

0 引言

随着便携式电子设备和电动汽车等领域的快速发展,对高性能和低成本的能源存储技术的需求日益增长,基于二次电池的高效储能技术已经成为可持续和碳中和能源解决方案的关键技术^[1-2]。目前,锂离子电池凭借其在能量密度、工作电压和循环稳定等方面的优点,被广泛应用于便携式电子产品、电动工具和电动汽车等领域^[3-4]。由于锂仅占地壳总质量的0.0065%,且在全球分布不均,限制了锂离子电池的大规模应用。钾具有丰富的资源储量(0.09 wt%),其标准电极电势(-0.936 V vs. K/K⁺)比钠(-0.714 V vs. Na/Na⁺)低,与锂(-0.04 V vs. Li/Li⁺)相近^[5-7],因此钾离子电池有望作为锂离子电池的补充,用于规模化储能器件。尽管钾离子电池具有巨大的应用潜力,但钾离子的半径(1.38 Å)大于锂离子的半径(0.76 Å),导致严重的体积膨胀,锂离子电池的石墨负极材料难以用于钾离子电池。因此,开发安全、高性能和环保的负极材料,已成为钾离子电池应用推广的关键^[8]。

软碳是由相对有序的sp²碳团簇组成的无定形碳^[9-12],短程有序、长程无序的碳微观结构有利于提高电子和钾离子的迁移,并适应离子插入引起的体积膨胀,获得理想的速率和循环性能^[13]。研究表明,软碳材料得益于其高度可调的结晶度和晶格间距,有望率先应用于钾离子电池负极。煤沥青作为焦化行业主要的副产品,主要由三环及以上带有烷基侧链的稠环芳烃组成,是优质的软碳前驱体^[14-15]。在分子层面,这些稠环芳烃是构成高质量沥青基碳纤维、高纯度石墨等石墨化碳材料,以及富勒烯、碳纳米管和石墨烯等纳米碳材料的基本结构单元^[16]。此外,煤沥青分子量较低、缩合度高、碳收率高、金属和杂原子含量较低等特点,是制备高品质碳材料优质的软碳前驱体^[17-18]。

曹安民等提出,以煤沥青为原料,经1200℃碳化得到的软碳负极材料更易形成相对有序的碳晶体结构,比硬碳具有更高的输出电压和能量密度,且能够在一定程度上缓冲大尺寸钾插层引起的体积变化^[13]。鞠治成等通过水热法处理得到氧化沥青结构单元,在随后碳化过程中含氧官能团被去除,从而在碳材料中引入大块缺陷,整体碳负极实现了低电压迟滞,高可逆容量低于1 V(248 mAh g⁻¹, 0.05 A g⁻¹)和高倍率(192 mAh g⁻¹, 1 A g⁻¹)^[19]。

本课题组采用低温碘化/脱碘化氢工艺,通过烷基桥键有效交联平面芳烃,成功制备了具有丰富本征缺陷的煤沥青基碳纳米片。与未碘化的碳纳米片相比,碘化后的碳纳米片在1 A g⁻¹下循环1000次后,仍保持了87.4%的容量^[20]。尽管此前研究揭示了煤沥青在储钾性能方面的显著优势,但此类工作通常是将煤沥青作为整体研究,而煤沥青组成复杂,不同的族组分即使在相同的碳化条件下,其形貌和内在结构也会存在显著差异。因此,基于大半径钾离子存储和快速迁移的需求,充分理解和诠释煤沥青族组分的分子结构与碳微晶结构的关联规律,是当前亟待解决的关键科学问题之一。

本文将煤沥青分离成为不同分子量和结构的甲苯可溶物(TS)、甲苯不溶-喹啉可溶物(TI-QS)和喹啉不溶物(QI),详细研究了不同族组分对沥青衍生碳微观结构的影响。研究表明,TS在800℃时的衍生碳材料(TS-800)主要以插层储钾为主,受限于较少的存储位点和较低的碳层间距,其容量和循环稳定性均较差;TI-QS-800由于插层和吸附储钾共同作用,在低电流密度下容量相对较高,但在大电流下倍率性能明显降低;QI-800具有较大的层间距和无序度,有利于钾离子的快速迁移,大电流密度下的倍率性能最佳,循环性能相对更优。

1 实验

1.1 实验方案

本研究采用鞍钢中温煤沥青(软化点为78.01℃)作为起始原料,将5g球磨后煤沥青和100mL甲苯加入到500mL的三颈烧瓶中,置于恒温油浴锅内,65℃下以300 r min⁻¹的速率搅拌6h,以实现煤沥青的热提取过程。提取出的产物经过多次抽滤,在抽滤过程中使用热甲苯对甲苯不溶物进行冲洗,以得到甲苯不溶物TI。滤液经蒸馏除去甲苯得到甲苯可溶物TS。随后,在75℃下用喹啉对干燥的TI进行萃取,得到甲苯不溶-喹啉可溶物TI-QS和喹啉不溶物QI。上述组分经真空干燥和研磨后,在氮气的保护下,800℃碳化2h(升温速率:5℃ min⁻¹)由,得到的材料分别标记为TS-800、TI-QS-800和QI-800。

1.2 样品结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU-8010)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010)对TS-800、TI-QS-

800 和 QI-800 的表面形态和微观结构进行观察。使用 X 射线衍射仪 (德国布鲁克 D8 Advance) 对材料的晶体结构进行表征。使用拉曼光谱仪 (LabRAM HR Evolution) 对样品进行拉曼光谱分析, 激光波长为 532 nm。使用热重分析 (TA, 耐驰) 对材料进行热重分析。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha) 对材料进行表面元素和官能团分析。使用美国 Micromeritics ASAP 2460 在 77 K 下测试获得 N_2 吸脱附等温线。使用 NETZSCH STA 449C Jupiter 同步热分析仪, 通过在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热, 收集与傅立叶变换红外光谱 (TG-IR) 结合的热重分析数据。

1.3 电极片制备及电池的组装

将样品、乙炔黑和聚偏氟乙烯粘结剂按 7:2:1 的比例分散在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 经研磨制成浆料, 涂覆在直径为 12 mm 的铝箔上, 并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空中干燥 12 h, 活性物质质量范围为 0.9 至 1.0 mg cm^{-2} 。将干燥的电极片放入充满氩气的手套箱 ($H_2O < 0.1\text{ ppm}$ 、 $O_2 < 0.1\text{ ppm}$) 中, 以金属钾箔为对电极, Whatman GF/D 玻璃纤维为隔膜, 0.8 mol/L KPF_6 溶于碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二乙酯 (DEC) 混合溶剂 (体积比 1:1) 作为电解液, 组装成 CR2025 纽扣型半电池。

1.4 电化学性能测试

使用循环伏安测试 Biologic VMP3 多通道电化学工作站对电池进行循环伏安 (CV) 测试, 电压范围为 0.01 - 0 V , 扫速为 0.1 mV s^{-1} 。采用 Neware CT-4008 (深圳市新威电子有限公司) 测试电池的恒流充放电、倍率和循环性能, 电压范围为 0.01 - 3 V 。采用恒电流间歇滴定技术 (GITT) 测试材料表观扩散系数, 以 0.05 A 的脉冲电流进行 900 s 充/放电, 然后静置 2 h 。电化学阻抗谱 (EIS) 使用 CHI 760E 工作站 (上海辰华) 测试, 测试的频率范围为 100 kHz 至 10 mHz , 振幅为 10 mV 。

2 实验结果与讨论

2.1 结构特征

煤沥青族组分分割流程如图 1 所示, 使用甲苯和喹啉作为溶剂得到三种族组分 (TS、TI-QS 和 QI), 其收率分别为 41.2% 、 35.4% 和 4% 。三种族组分的红外光谱如图 2a 所示, 3050 cm^{-1} 处的特征峰对应芳香 C-H 键的伸缩振动; 2924 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处对应脂肪 C-H 键的伸缩振动; 1600 cm^{-1} 处的峰归因于被脂肪族取代芳香部分的 C-C (sp^2) 伸缩振动; 1440 和 1370 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 引起的弯曲振动, 进一步说明了烷基取代基

的存在^[21]。通过红外光谱分析可知, TS 和 TI-QS 组分中含有较多的脂肪族取代成分^[22]。

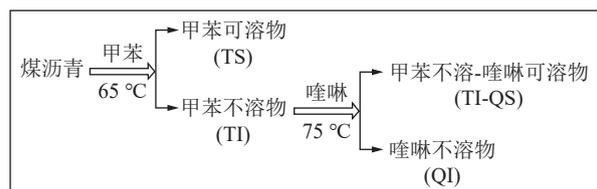
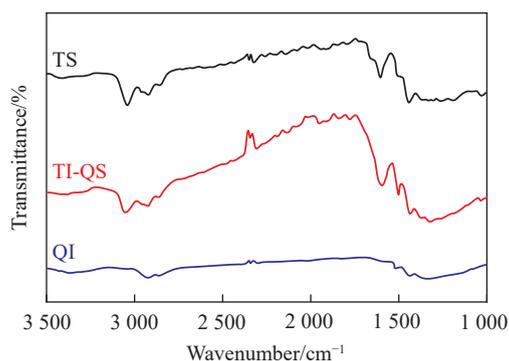
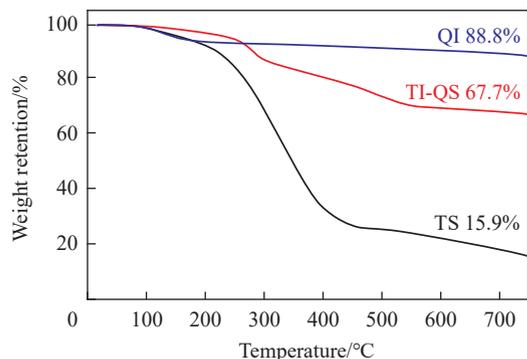


图 1 煤沥青族组分分割流程简图

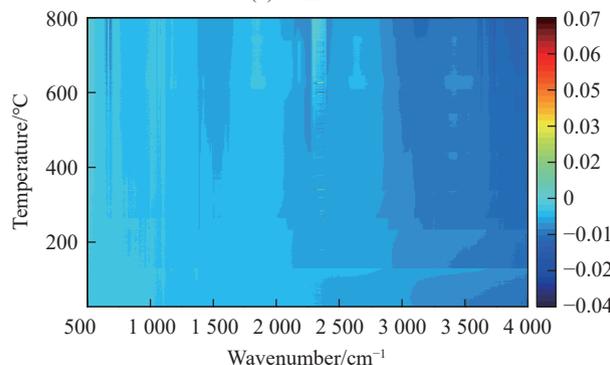
Fig. 1 Flowchart of fractionation coal tar pitch fractionation via solvent extraction



(a) 红外光谱



(b) 热重分析



(c) TS 的热重测试期间热解气体物种的原位 FTIR 光谱

图 2 TS、TI-QS 和 QI

Fig. 2 TS, TI-QS, and QI

采用热重分析 (TG) 对煤沥青的族组分进行分析, 由图 2b 可知, 三种族组分均经历了三段热解: 1) $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以内低温段, 主要为吸附水分脱除; 2) $200\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $550\text{ }^\circ\text{C}$ 为族组分的主要失重区间, 随着温度的

升高, 各组分中的化学键断裂, 生成自由基碎片, 一部分自由基会挥发, 另一部分自由基碎片进行重组; 3) 温度超过 550 °C, 以热缩聚为主, 只有少量小分子逸出, 失重率趋于平缓。结合红外光谱分析结果可知, TS 组分含有相对较高的脂肪族含量, 因而热稳定性较差, 残碳率仅为 15.9%; TI-QS 组分的残碳率明显提高至 67.7%; 有研究表明, QI 作为煤沥青中的一种重要组分, 是由分子量极大的稠环高分子化合物和少量碳质颗粒组成, 其大分子碳质颗粒在焦化过程中经过了重度缩聚^[23-24], 因而 QI 热稳定性较好, 残碳率高达 88.8%。对 TS、TI-QS 和 QI 中的元素组成进行分析, 由表 1 可知, TS、TI-QS 和 QI 中的元素组成相似, 碳含量均超过 90%, 氢和氧的含量较低, 且含有少量的氮和硫元素。碳氢原子比与其芳香程度密切相关^[25-26], 碳含量和碳氢比逐渐递增, 说明其缩合程度逐渐升高, 分子量增加, QI 中碳质颗粒在焦化过程中经过了重度缩聚, 因此碳含量最高 (9.21%), C/H 高达 2.6。采用原位热重分析-红外光谱 (TG-IR) 研究了煤沥青的族组分 QS 的气体逸出成分 (图 2c), QS 的碳化可分为三个阶段首先, 在 100-200 °C 温度范围内, 可以检测到微量的水 (2 750-3 750 cm⁻¹); 在 200-550 °C 期间, 观察到微量的 CS₂ (1 522-1 541 cm⁻¹), NH₃ (700-1 250、1 400-1 800 和 3 250-3 500 cm⁻¹) 和大量 CH_x (约 3 000 cm⁻¹), 这表明了 QS 中的大量脂肪族链在此温度区间断裂; 随后, 在 600 °C 以上仅检测到少量的 CH_x, 表明了此时仅有一些小分子逸出, 这也与热重的结果类似。

表 1 煤沥青、TS、TI-QS 和 QI 的元素分析
Table 1 Elemental analysis for coal tar pitch, TS, TI-QS, and QI

组分	元素分析 (wt%)					C/H比
	C	H	N	S	O*	
煤沥青	91.87	4.03	.09	1.10	0.91	1.90
TS	90.21	4.58	1.73	1.06	.42	1.64
TI-QS	91.21	.50	.77	1.02	0.51	.17
QI	9.21	.40	.17	1.21	1.01	.26

*: 差减法

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的微观形貌进行表征。TS-800 (图 3a) 和 TI-QS-800 (图 3b) 均表现为相互堆叠的片层结构, 主要是由于 TS 和 TI-QS 中稠环芳烃经液相碳化, 稠环芳烃自由重排所致。从图 3c 中观察到 QI-800 的形貌与前两者有明显区别, 为亚

微米颗粒。通过透射电子显微镜 (TEM) 进一步观察 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的微观形貌。可以观察到 TS-800 (图 3d) 和 TI-QS-800 (图 3e) 形貌相似, 均为由片层组成的块体, QI-800 的微观结构与 TS-800 和 TI-QS-800 不同, 为粒径为 20-500 纳米的球状结构 (图 3f), 与 SEM 观察到的微观结构一致。此外, 由 HRTEM 可以观察到 TS-800 和 TI-QS-800 具有连续的碳簇, 表现为短程有序的碳微观结构 (图 3g 和 3h), 而 QI-800 表现为相对较无序的乱层结构 (图 3i), 这一微观结构将更有利于钾离子的快速嵌入与脱出, 有望获得较高倍率。

图 4 分别为 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的 X 射线衍射图 (XRD) 和拉曼 (Raman) 光谱图。由图 4a 可知, TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 在 25° 和 43° 附近的衍射峰, 分别对应了碳的 (002) 和 (100) 晶面, 根据布拉格方程计算 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的层间距分别为 0.35 nm、0.35 nm 和 0.38 nm。这表明了 TS-800 和 TI-QS-800 有着更有序的结构, 而 QI-800 的碳层间距明显增加, 排列更加无序, 与 HRTEM 观察结果一致。Raman 光谱中 (图 4b), TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 都具有表示无定形碳的 D 峰 (1 350 cm⁻¹) 和石墨化区域的 G 峰 (1 580 cm⁻¹)。TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的 I_D/I_G 值分别为 1.10、1.07 和 1.14, 说明 QI-800 的无定形程度最高, 碳材堆叠排列更加无序, 这为钾离子的可逆吸附提供了更多的活性位点, 促进了钾离子的扩散。

X 射线光电能谱 (XPS) 如图 4c 所示。TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 中, 均仅观察到较强的碳峰和较弱的氧峰。三种样品的 C 1s XPS 光谱可进一步拟合为 4 个特征峰, 分别对应于 sp² (284.3 eV)、sp³ (285.12 eV)、C-N 或 C-S 键 (286.84 eV) 和 C-O 键 (289.47 eV)。通常用 sp² 碳杂化碳与 sp³ 碳杂化碳的比值表示碳材料的石墨化程度, TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 三者的 sp²/sp³ 比值分别为 .1、.2 和 1.8, 说明 QI-800 的石墨化程度最低, 分析结果与拉曼光谱和 HRTEM 一致。采用氮气吸/脱附对所制备样品的比表面积进行表征测试。图 4e 为 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 三种族组分的比表面积, 三种族组分均呈现为 II 型等温线。TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的比表面积分别为 .09、.24 和 4.62 m²/g。并从图孔径分布 (图 4f) 中可以看出, 所有样品均表现出微孔和中孔结构, 孔径集中在 1-5 nm 间。细微的区别表明了通过溶剂分级萃取技术分离的三种族组分不同的微观结构。

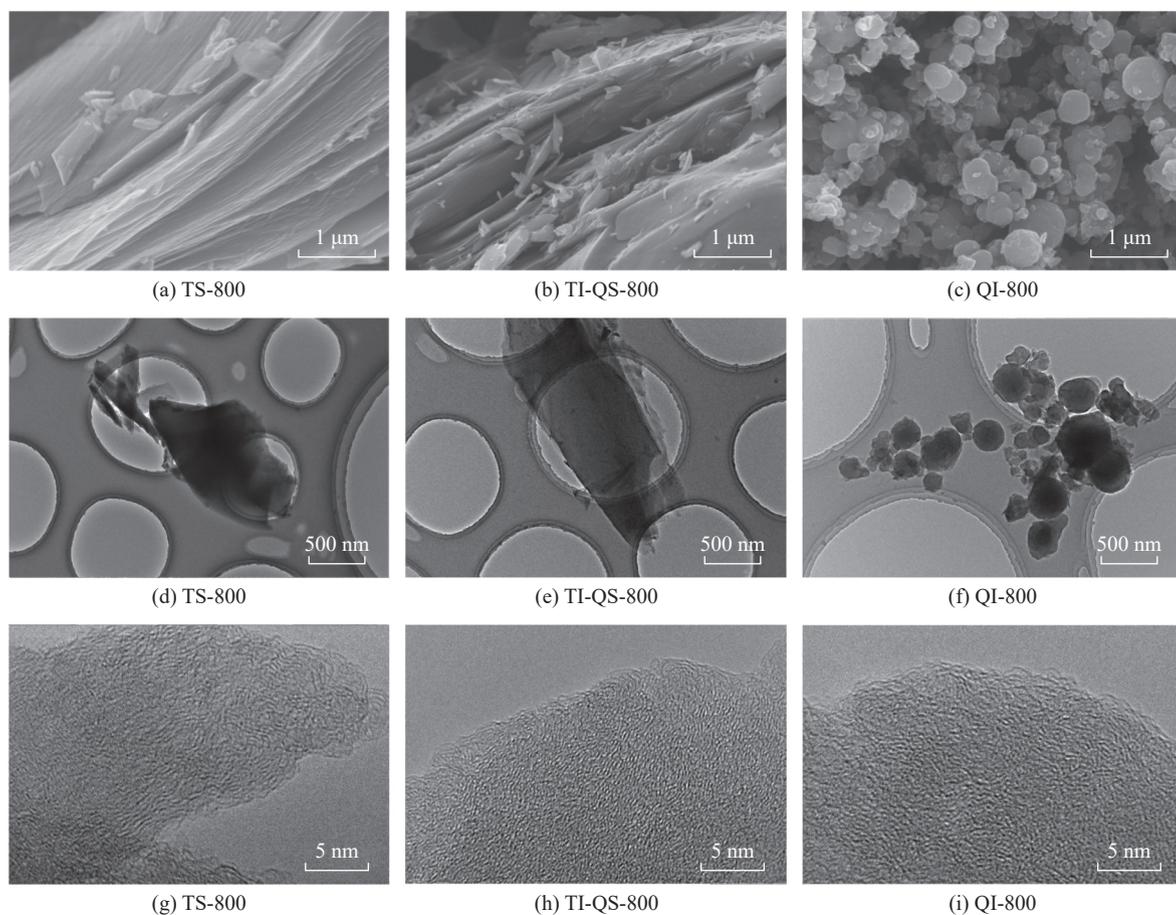
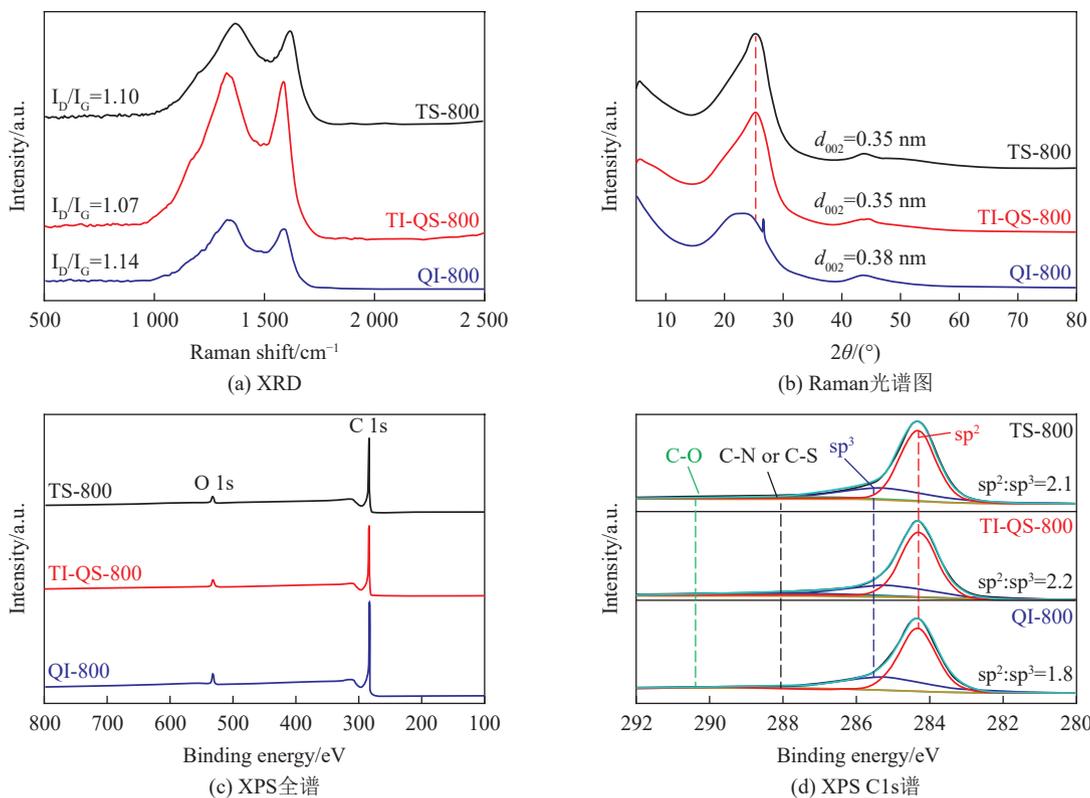


图 3 SEM 图像

Fig. 3 SEM images



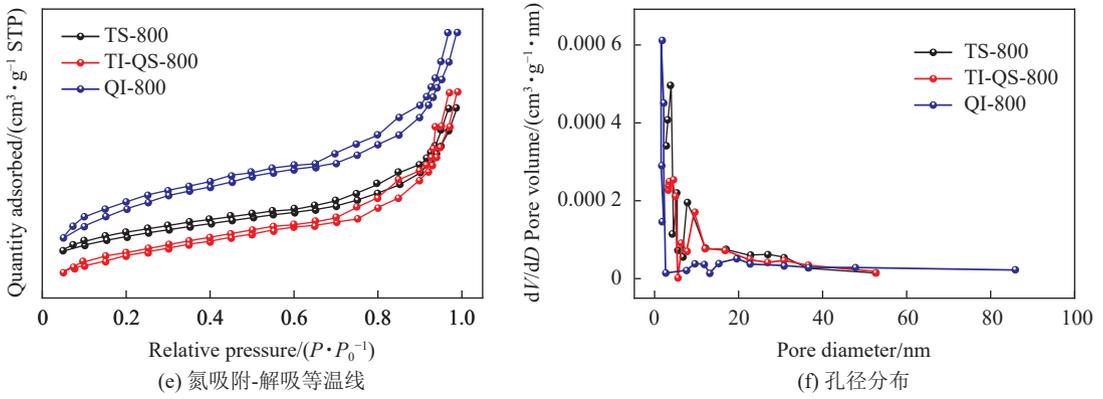


图4 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800

Fig. 4 TS-800, TI-QS-800, and QI-800

3 电化学性能

将以上三种材料作为负极，未经造粒等后续处

理，组装成钾离子电池半电池，测试其电化学性能。图 5a-c 为 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 在 0.1 mV s^{-1} 的扫速下前 5 次循环的 CV 曲线。首次放

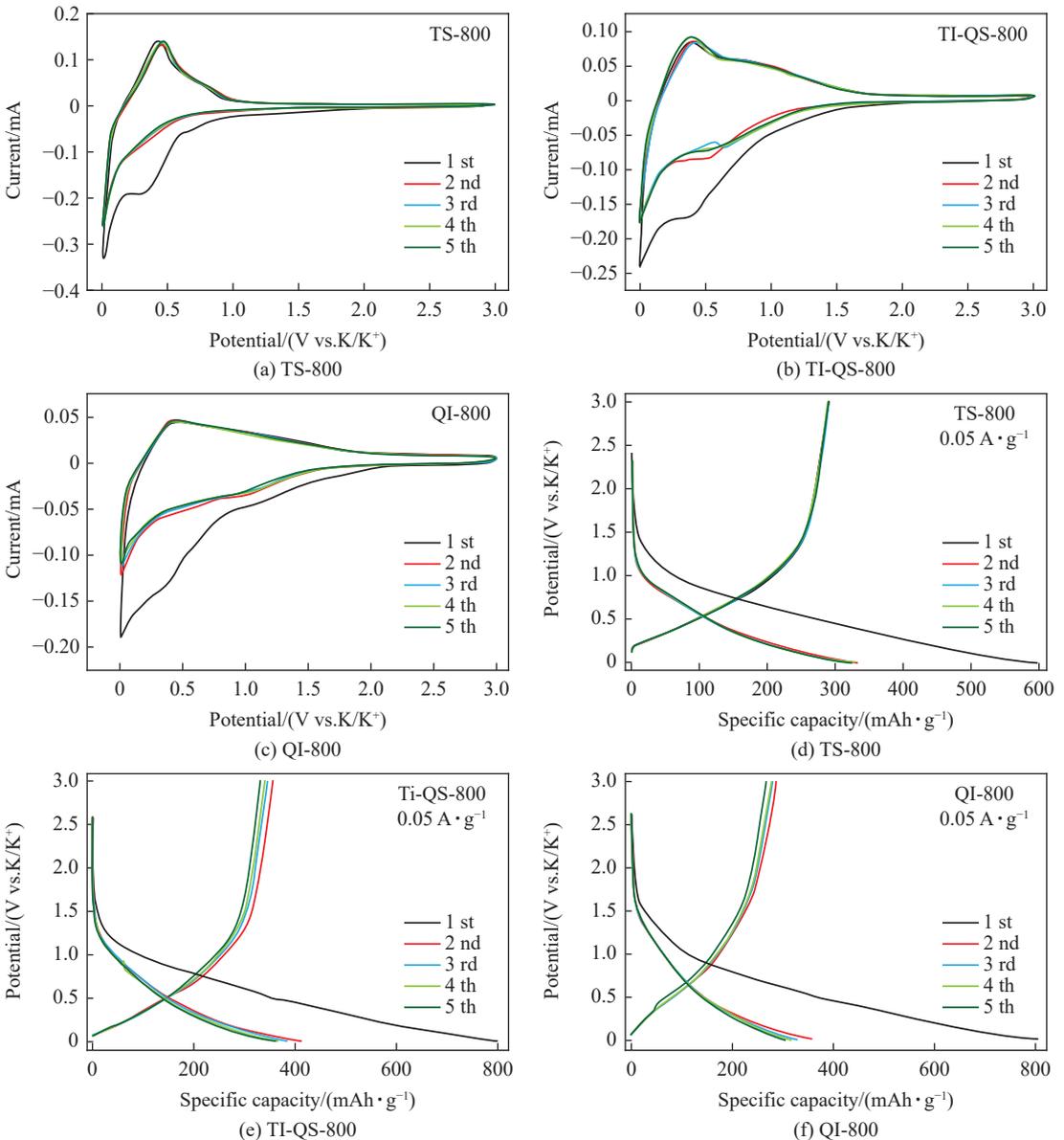


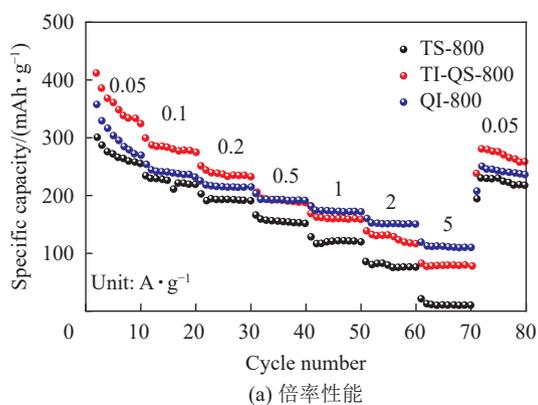
图5 CV 曲线

Fig. 5 CV curves

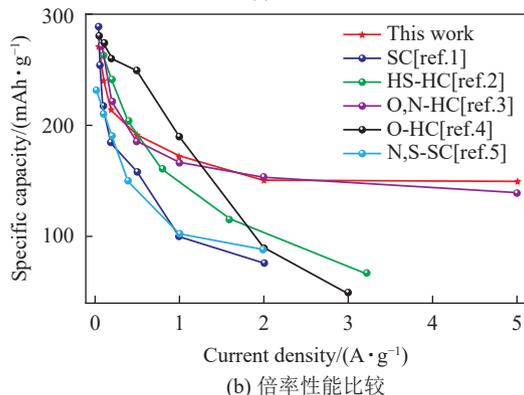
电过程中,在 0.43 V、0.51 V 和 0.75 V 处出现明显的还原峰,可归因于固体电解质膜(SEI)的形成^[27]。在随后的循环过程中,TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的 CV 曲线重叠良好,说明了 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 电极材料中钾离子的插入与脱除具有较好的循环可逆性。在充电过程中,TS-800 在 0.4 V 附近的氧化峰表明钾离子嵌入碳层中,与 TEM 中 TS-800 的堆叠片层结构相对应。在 1.0 V 后电流基本为零,说明储钾过程基本停止,主要以插层储钾为主。TI-QS-800 的插层储钾与 TS-800 基本一致,但其 CV 充电过程在 1.5 V 以后才逐渐归零,说明其吸附储钾较 TS-800 更加明显。而在 QI-800 中,由于其石墨化程度较低,缺陷和层间距较大,表现为明显的吸附储钾,因而图 5c 充电大于 0.5 V 后,呈现相对平缓的曲线,吸附储钾电压范围较宽。

图 5d-e 是电流密度为 0.05 A g⁻¹ 时 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的恒流充放电曲线。由图可以看出,TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的首次放电/充电容量分别为 597/291 mAh g⁻¹、801/356 mAh g⁻¹ 和 806/286 mAh g⁻¹,其对应的首次库仑效率(ICE)分别为 48.8%、44.4% 和 35.5%。ICE 通常与负极材料的缺陷和孔隙结构相关,适当的缺陷浓度提供可逆的储钾位点,有利于钾离子的扩散。而缺陷过多会导致“死钾”形成,降低 ICE。因此,必须在电极材料的设计和 optimization 过程中加以平衡。

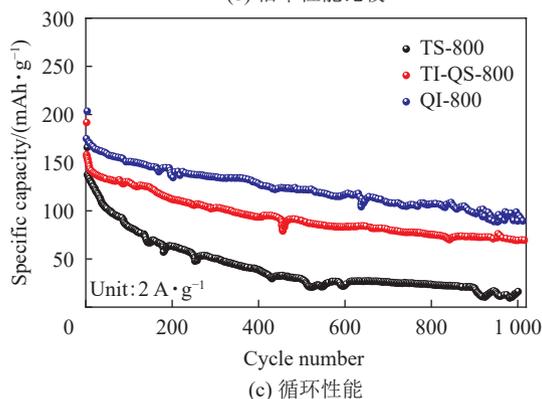
TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 的倍率性能如图 6a 和表 2 所示。TS-800 由于插层储钾为主,其比容量和倍率性能较差,在电流密度 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 A g⁻¹ 下的可逆放电比容量分别为 257、219、192、154、121、82 和 9 mAh g⁻¹。相比之下, TI-QS-800 由于插层和吸附储钾均较为显著,因此其在小电流密度下容量相对较高,且倍率性能明显提升,在电流密度 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 A g⁻¹ 下的放电比容量分别为 333、279、234、190、160、128 和 79 mAh g⁻¹。QI-800 虽然由于吸附储钾占主导,其在低电流密度下的容量低于 TI-QS-800,然而在较大电流密度下(5 A g⁻¹),比容量仍能保持 111 mAh g⁻¹。倍率性能测试结果表明, TI-QS-800 具有最高的放电比容量,然而当电流密度大于 0.5 A g⁻¹ 时,其容量保持率低于 QI-800,5 A g⁻¹ 与 0.05 A g⁻¹ 的可逆容量比值仅为 7%。相比之下, QI-800 在 5 A g⁻¹ 与 0.05 A g⁻¹ 的可逆容量比值为 40.1%,虽然低电流初始容量居中,但倍率性能更为优异。将 QI-800 与已发表的部分文献比较,仍可表现出较为优异的性能(图 6b)。图 6c 为 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 在 2 A g⁻¹ 下的循环



(a) 倍率性能



(b) 倍率性能比较



(c) 循环性能

图 6

Fig. 6

表 2 TS-800、TI-QS-800 和 QI-800 在不同电流密度下的比容量

Table 2 Specific capacity of TS-800, TI-QS-800, and QI-800 at various current densities

样品	比容量 (mAh g ⁻¹)							容量保持率 (%)
	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5	
TS-800	257	219	192	154	121	82	9	86.3
TI-QS-800	333	279	234	190	160	128	79	8.5
QI-800	271	240	214	192	172	151	111	90.4

性能图^[28-31]。其中,TS-800 在 2 A g⁻¹ 下循环 1000 次后,容量迅速衰减,容量仅为 12 mAh g⁻¹,这可能是由于钾离子反复嵌入与脱出,造成紧密堆叠碳层发生不可逆的破坏,进而循环性能迅速恶化。TI-

QS-800和QI-800在 2 A g^{-1} 循环1000圈后,可逆容量分别为 70 和 98 mAh g^{-1} ,循环性能相对较好,这可能是由于吸附储钾对材料体积膨胀影响相对较小,结构保持较完整。

为进一步评估TS-800、TI-QS-800和QI-800中钾离子的插入/脱出过程中钾离子的扩散系数,采用恒流间歇滴定技术(GITT)测试钾离子的扩散系数(图7a),如图7c所示,充电过程的GITT曲线可分为两个阶段:0.01-0.5 V对应钾离子的脱嵌过程,随着充电过程的进行,0.5 V以后主要为钾离子在碳材料表面和缺陷上的吸附过程。三者的扩散系数在0.3 V左右均有不同程度降低,其中TS-800降低更

为显著,进一步表明TS-800中钾离子以插层存储为主。三者之中,QI-800具有快速的扩散动力学,主要得益于其较低的石墨化程度和较高的缺陷程度,有助于获得较高的倍率性能。此外,采用电化学阻抗谱(EIS)评价TS-800、TI-QS-800和QI-800的阻抗特性,如图7d所示,高频区半圆和低频区斜线分别对应电荷转移电阻(R_{ct})和Warburg离子扩散过程有关^[32]。QI-800相比于TS-800和TI-QS-800,在高频区表现出更小的半圆,说明QI-800具有更低的电荷转移电阻。GITT和EIS结果表明,QI-800较大的层间距和相对无序的乱层结构,有利于钾离子快速迁移。

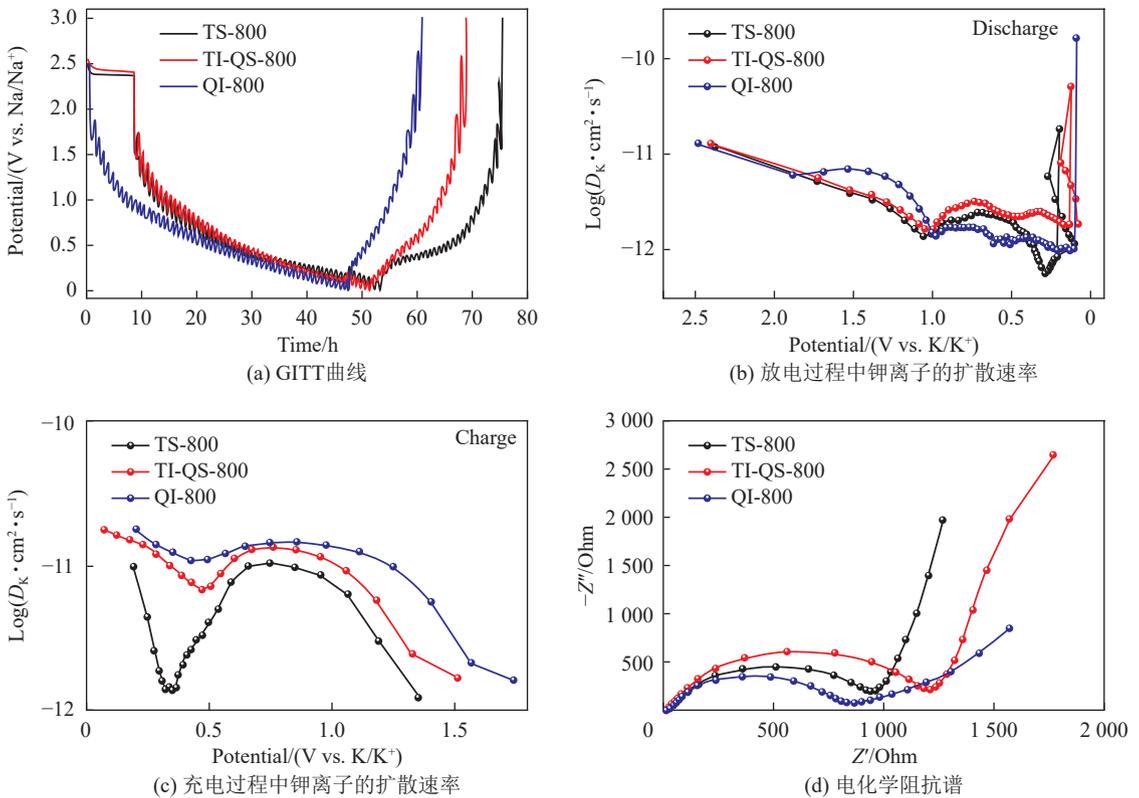


图7 三种样品的

Fig. 7

4 结论

本文通过使用甲苯和喹啉溶剂分级萃取技术对煤沥青进行族组分分离,成功分离出甲苯可溶物(TS)、甲苯不溶-喹啉可溶物(TI-QS)和喹啉不溶物(QI),详细研究了不同族组分对沥青衍生碳微观结构及其电化学性能影响规律。研究结果表明,TS中富含带有较多脂肪侧链的低分子稠环芳烃,TI-QS的芳香组分明显增加,而QI的缩合程度最高,热稳定性随芳香度增加而不断提高。TS-800和TI-QS-800表现为片状堆叠结构,而QI-

800则为球状结构,且QI-800具有最大的层间距 0.38 nm 和碳层无序度。电化学性能测试表明,TS-800由于主要以插层储钾为主,受限于较少的存储位点和较低的碳层间距,其容量和循环稳定性均较差;TI-QS-800由于插层和吸附储钾共同作用,在低电流密度下容量相对较高(333 mAh g^{-1}),但在大电流下倍率性能明显降低;QI-800具有较大的层间距和无序度,在 5 A g^{-1} 电流密度下的倍率性能最佳,达到 111 mAh g^{-1} ,并且在 2 A g^{-1} 电流密度下循环1000次后,可逆容量保持为 98 mAh g^{-1} ,循环性能相对更优。动力学结果表明,QI-800具有较大

的层间距和相对无序的乱层结构,有利于钾离子的快速迁移,有助于获得较高的倍率性能。本研究为开发高性能煤沥青基钾离子电池负极碳材料提供了理论支撑,并有望为精确调控煤沥青基碳材料的结构和性能开辟新途径。

参考文献 (References):

- [1] 陈涛,吴吉昊,车晓刚等.改性沥青基硬碳材料的可控制备及其储钠性能[J].洁净煤技术,20,29(02):92-98.
CHEN Tao, WU Jihao, CHE Xiaogang, et al. Fabrication of modified pitch-based hard carbon materials for high-performance sodium-ion batteries[J]. Clean Coal Technology, 20, 29(02): 92-98.
- [2] LIU C, Zheng H, Yu K, et al. Direct synthesis of P/O-enriched pitch-based carbon microspheres from a coordinated emulsification and pre-oxidation towards high-rate potassium-ion batteries[J]. Carbon, 20, 194: 176-184.
- [3] LIU Z, GONG Z, HE K, et al. Developments and prospects of carbon anode materials in potassium-ion batteries[J]. Science China Materials, 2024, <https://doi.org/10.1007/s40843-024-3056-0>.
- [4] 周权.高功率高安全钠离子电池研究及失效分析[D].北京:中国科学院大学(中国科学院物理研究所),2021.
ZHOU Q, Study and failure analysis of high power and high safety Na-ion batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences), 2021.
- [5] PRAMUDITA J C, SEHRAWAT D, GOONETILLEKE D, et al. An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(24): 1602911.
- [6] KOMABA S, HASEGAWA T, DAHBI M, et al. Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 60: 172-175.
- [7] PHAM T A, KWEON K E, SAMANTA A, et al. Solvation and dynamics of sodium and potassium in ethylene carbonate from ab initio molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(40): 21913-21920.
- [8] LIU C, YAO J, SUN Y, et al. Ultrafine red phosphorus confined in reasonably designed pitch-based carbon matrix built of well-interconnected carbon nanosheets for high-performance lithium and potassium storage[J]. Resources Chemicals and Materials, 2024, 3(1): 54-61.
- [9] LIU S, YANG B, ZHOU J, et al. Nitrogen-rich carbon-onion-constructed nanosheets: an ultrafast and ultrastable dual anode material for sodium and potassium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(31): 18499-18509.
- [10] TAN W, YANG F, YI T, et al. Fullerene-like elastic carbon coatings on silicon nanoparticles by solvent controlled association of natural polyaromatic molecules as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. Energy Storage Materials, 20, 45: 412-421.
- [11] CHEN X, LIU C, FANG Y, et al. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes[J]. Carbon Energy, 20, 4(6): 1133-1150.
- [12] DU Y, MENG X, WANG Z, et al. Graphene-based catalysts for CO₂ electroreduction[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 20, 38(2): 2101009.
- [13] LIU Y, LU Y, XU Y, et al. Pitch-derived soft carbon as stable anode material for potassium ion batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(17): 2000505.
- [14] 刘畅.沥青基锂/钾离子电池负极材料结构设计及性能研究[D].大连:大连理工大学,2019.
LIU C. Structural design and electrochemical performance of pitch-based anode materials for lithium and potassium-ion batteries[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [15] XIAO X, LI J, MENG X, et al. Sulfur-doped carbon-coated Fe_{0.95}S_{1.05} nanospheres as anodes for high-performance sodium storage[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024, 40(6): 2307006.
- [16] 张永,杨琪,邵渊,等.煤基功能碳材料的合成及储能应用[J].煤炭学报,20,48(9):3522-3541.
ZHANG Y, YANG Q, SHAO Y, et al. Synthesis of coal-based functional carbon materials and its application in energy storage[J]. Journal of China Coal Society, 20, 48(9): 3522-3541.
- [17] 肖雪,李佳纯,孟祥桐等.硫掺杂针状焦基多孔碳的制备及其储钠性能[J].洁净煤技术,20,29(9):162-170.
XIAO X, LI J, MENG X, et al. Preparation of sulfur-doped needle coke-based porous carbon for robust sodium-ion storage[J]. Clean Coal Technology, 20, 29(9): 162-170.
- [18] YU K, LIU C, WANG Y, et al. Molecular tuning of sulfur doped quinoline oligomer derived soft carbon for superior potassium storage[J]. Carbon, 20, 191: 10-18.
- [19] SUN Z, CHEN Y, GENG C, et al. Oxygen-driven bulk defect engineering in carbon to reduce voltage hysteresis for fast potassium storage at low voltage[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 12347.
- [20] LIU C, ZHENG H, WANG Y, et al. Microstructure regulation of pitch-based soft carbon anodes by iodine treatment towards high-performance potassium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 20, 615: 485-49.
- [21] ZHAO G, XU T, ZHAO Y, et al. Conversion of aliphatic structure-rich coal maceral into high-capacity hard carbons for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 67: 10328.
- [22] WU S, SONG Y, LU C, et al. High-rate soft carbon anode in potassium ion batteries: The role of chemical structures of pitches[J]. Carbon, 20, 203: 211-220.
- [23] FERNÁNDEZ-GARCÍA L, ÁLVAREZ P, PÉREZ-MAS A, et al. Role of quinoline insoluble particles during the processing of coal tars to produce graphene materials[J]. Fuel, 2017, 206: 99-106.
- [24] 岳莉,朱亚明,高丽娟,等.煤沥青中喹啉不溶物的基础物性及喹啉不溶物基沥青炭的微观结构研究[J].材料导报,2020,34(8):8077-808.
YUE L, ZHU Y, GAO L, et al. Study on the basic physical properties of quinoline insoluble components from coal tar pitch and micro-structure of its derived pitch carbon[J]. Materials Reports,

- 2020, 34(8): 8077–808.
- [25] ALCAÑIZ-MONGE J, CAZORLA-AMORÓS D, LINARES-SOLANO A. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation[J]. *Fuel*, 2001, 80(1): 41–48.
- [26] ZHANG X, YI Z, TIAN Y, Insight into the effect of structural differences among pitch fractions on sodium storage performance of pitch-derived hard carbons[J], *Carbon*, 2024, 226: 119165.
- [27] WU X, CHEN Y, XING Z, et al. Advanced carbon-based anodes for potassium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(21): 190034.
- [28] LIU S, SHAO W, ZHANG W, et al. Regulating microstructures of soft carbon anodes by terminations of Ti_3C_2Tx MXene toward fast and stable sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106097.
- [29] HONG Z, ZHEN Y, RUAN Y, et al. Rational design and general synthesis of S-doped hard carbon with tunable doping sites toward excellent Na-ion storage performance[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1802035.
- [30] WANG Y, XIAO N, WANG Z, et al. Rational design of high-performance sodium-ion battery anode by molecular engineering of coal tar pitch[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 52–60.
- [31] YAO X, KE Y, REN W, et al. Defect-rich soft carbon porous nanosheets for fast and high-capacity sodium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(6): 1803260.
- [32] CHENG J, YI Z, WANG Z, et al. Towards optimized Li-ion storage performance: insight on the oxygen species evolution of hard carbon by H_2 reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 135736.