软硬炭复合材料的制备及其储钠性能研究

徐家豪^{1,2},张兆华^{1,2},刘宇昊^{1,2},赵 玮³,李秀春⁵,贾建波^{1,2,4},黄光许^{1,2,4},邢宝林^{1,2,4},张传祥^{1,2,4} (1.河南理工大学化学化工学院,河南省煤炭绿色转化重点实验室,454003河南焦作;2.河南理工大学鄂尔多斯煤炭清洁开发利用研究院,017010 内蒙古鄂尔多斯;3.哈密职业技术学院,839000新疆哈密;4.煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心,454003河南焦作; 5.中煤华利新疆炭素科技有限公司,839200新疆哈密)

摘 要: 納离子电池 (SIBs) 作为储能器件备受人们关注,负极材料作为钠离子电池的重要组成部分是 研究的热点之一。以煤化工副产物低灰煤焦油沥青为原料,通过直接与酚醛树脂混合,加以高温炭化, 成功制备出煤沥青基软硬炭复合材料,考察了不同沥青/酚醛树脂质量比对所制材料结构的影响并应 用于钠离子电池。通过 SEM、TEM、XRD、Raman、XPS、FTIR 等测试表明,酚醛树脂可以有效地抑制沥 青在高温过程的过度石墨化,沥青也可以修复酚醛树脂在炭化过程中所产生的不可逆缺陷,同时沥青 与酚醛树脂二者可在炭化过程中发生交联反应,有利于复合材料中伪石墨结构的形成,从而引入更多 吸附和插层位点。随着沥青与酚醛树脂质量比的逐渐增加,复合材料的伪石墨结构含量呈现先上升后 下降的趋势,其中质量比为1:4所制复合材料 (LF-1:4)的伪石墨结构含量呈现先上升后 无效 动青直接炭化所制材料 (LQ)的21.28%和纯酚醛树脂直接炭化所制材料 (FQ)的27.08%。恒流充放 电、循环代安法等电化学测试表明,沥青与酚醛树脂制备的复合材料具有较好的储钠性能,其中 LF-1:4的首圈库伦效率和可逆容量分别为80.87%和249.10mAh/g,对比 LQ 的48.39% 与90.39mAh/g 和 FQ 的73.46% 与230.48mAh/g 具有明显的优势。同时,利用 LF-1:4 所制备出的全电池表现出 251.37mAh/g 的可逆容量,经过计算得出该全电池的能量密度为214Wh/Kg。

关键词:煤沥青;酚醛树脂;负极材料;钠离子电池;电化学性能

中图分类号: TM912; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)01-0078-10

Preparation and sodium storage performance of hard-soft carbon composite materials

XU Jiahao^{1,2}, ZHANG Zhaohua^{1,2}, LIU Yuhao^{1,2}, ZHAO Wei³, LI Xiuchun⁵, JIA Jianbo^{1,2,4},

HUANG Guangxu^{1,2,4}, XING Baolin^{1,2,4}, ZHANG Chuanxiang^{1,2,4}

(1. Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Henan Polytechnic University Ordos Research Institute of Clean Coal Development and Utilization, Ordos 017010, China; 3. Hami Vocational and Technical College, Hami 839000, China; 4. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China; 5. China Coal Huali Xinjiang Carbon Technology Co., Ltd., Hami 839200, China)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) have attracted significant attention as energy storage devices, while the anode material, which represents a crucial component of SIBs, has emerged as a central point of investigation in related research. The low-ash coal tar pitch, a by-product of the coal chemical industry, as a raw material for further research. The preparation of pitch based hard-soft carbon composite material was achieved by mixing the coal tar pitch directly with phenolic resin and subjecting it to a high-temperature carbonization process. The resulting materials were successfully applied to SIBs. The results of the SEM, TEM, XRD, Raman, XPS and FTIR tests demonstrate that phenolic resin have the ability to effectively inhibit the excessive graphitization of pitch during high temperatures. Furthermore, pitch can also repair irreversible defects created by phenolic resin during the carbonization process. This phenomenon is conducive to the formation of

收稿日期: 2024-09-19; 策划编辑:常明然; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24091902

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074109);呼包鄂国家自主创新示范区建设科技支撑资助项目(2023XM10);中煤

华利新疆炭素科技有限公司委托资助项目(TSFWCG2023-11-002)

作者简介:徐家豪(1999—), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生。E-mail: 212212010011@home.hpu.edu.cn 引用格式:徐家豪, 张兆华, 刘宇昊, 等.软硬炭复合材料的制备及其储钠性能研究 [J].洁净煤技术, 2025, 31(1): 78-87.

XU Jiahao, ZHANG Zhaohua, LIU Yuhao, et al. Preparation and sodium storage performance of hard-soft carbon

composite materials[J].Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 78–87.



pseudo-graphite structure in the composite materials, which results in the creation of additional adsorption and intercalation sites. As the mass ratio of pitch to phenolic resin increased gradually, the pseudo-graphitic structure content of the composites displayed an upward trajectory, followed by a decline. The composite material, comprising a mass ratio of 1 : 4 (LF-1:4), exhibited the highest pseudo-graphite structure content, at 32.88%. This was superior to the 21.28% observed in the material produced by direct heating of pure pitch (LQ) and the 27.08% observed in the material produced by direct carbonization of pure phenolic resin (FQ). The electrochemical tests, including constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry, have demonstrated that the composite material of coal tar pitch and phenolic resin exhibited superior sodium storage performance. The hard-soft carbon composite material had an initial coulombic efficiency of 80.87% and a reversible capacity of 249.10 mAh/g with a pitch to phenolic resin ratio of 1 : 4 (LF-1:4), which had a significant advantage over the material obtained by direct carbonization of pure coal tar pitch (LQ), which was 48.39% and 90.39 mAh/g, and pure phenolic resin (FQ) of 73.46% and 230.48 mAh/g. In contrast, the full cell prepared using LF-1:4 displayed a reversible capacity of 251.37 mAh/g, with an energy density of 214 Wh/kg.

Key words: coal tar pitch; phenolic resin; negative electrode material; sodium ion battery; electrochemical performance

1 引 言

随着时代的发展,能源危机和环境污染问题日 趋严重,寻找一种清洁可持续能源迫在眉睫。二次 电池作为一种新型的清洁储能器件在各领域得到广 泛应用。在上个世纪,锂离子电池因为其较高的能 量密度被成功商业化。但是由于锂资源分布不均以 及过度消耗所引起的锂资源短缺等问题,致使人们 不得不寻找锂的替代元素^[1-2]。与锂同一主族的钠元 素在地壳中含量丰富、分布广泛,使钠离子电池成 为极具竞争潜力和可能商业化的储能器件^[3]。然而, 较低的能量密度阻碍了钠离子电池商业化的进程。

负极材料是决定钠离子电池电化学性能的重要 组成部分。近些年来,各种各样的负极材料相继被 开发出来,其中包括碳基材料^[4-5]、金属及金属氧化 物^[6]、有机化合物^[7]等等。由于碳基材料具有成本 低、分布广泛、结构稳定等优点被认为是最具潜力 的负极材料^[8-9]。碳基材料可以分为石墨材料和非晶 碳材料^[10]。虽然石墨材料被成功应用于锂离子电 池,使得锂离子电池快速的商业化,并且容量达到 了 372 mAh/g,但是由于狭窄的层间距以及热力学 问题使其应用于钠离子电池表现得不尽人意。因此人 们开始转向非晶碳材料如硬炭^[11]、软炭^[12]等的研究。

软炭是指在 2 800 ℃ 高温条件下能够石墨化的 碳材料,例如煤沥青、石油焦等。软炭直接炭化后 结构有序度高、层间距低,不适合用于钠离子电池^[13]。因此需要对软炭材料进行改性处理^[14]。WANG 等^[15]利用煤沥青为原料,通过模板法制备的碳材料在电 流密度为 0.1 A/g 时其储钠可逆容量可达 272 mAh/g,并且在 2 A/g 时循环 1 000 圈之后容量保持率可以达到 93.4%。MIAO 等^[16]通过向沥青中混入磷酸,制 备出了磷掺杂的软炭材料,在 100 mA/g 的电流密度 下,该材料的可逆充电容量可以达到 251 mAh/g,循环 200 圈后容量可以保持在 201 mAh/g。通过各

类处理手段如碱活化法^[17]、模板法^[18]、杂原子掺杂^[19] 等等都可以增加软炭的活性位点,用以提高其储钠 性能,但是工序繁琐并且制作成本较高。硬炭材 料,是一种典型的非石墨碳材料,因其独特的纸牌 屋结构中含有更多的储钠活性位点被广泛应用于钠 离子电池。常见的硬炭材料包括生物质、树脂类 等。MAIER 等^[20] 热解葡萄糖制备出的空心球碳材 料在 50 mA/g 的电流密度下,表现出 223 mAh/g 的 可逆容量,但是首周库伦效率(ICE)仅为41.5%。 XIA 等^[21] 以合成的酚醛树脂为前驱体制备了硬炭材 料,在 30 mA/g 的电流密度下可逆充电容量可以达 到 303.6 mAh/g, 首周库伦效率为 72%。可以看 出,硬炭材料虽然具有较高的储钠容量,但是较低 的首周库伦效率以及收率低导致的成本问题阻碍了 其在钠离子电池中的发展^[22-23]。综上所述,软炭和 硬炭各有优缺点且具有一定的互补特性,因此将两 者复合,是一种可以获得良好电化学性能碳材料的 有效方法。HU 等^[24] 将木质素与沥青混合高温炭化 后,所得的复合材料在 30 mA/g 的电流密度下可逆 充电容量可达 254 mAh/g, 首周库伦效率为 82%。 徐斌团队利用褐煤与蔗糖之间的热解交联反应,制 备出了具有良好微晶结构的复合材料。该材料具有 较高含量的伪石墨和较大的碳层间距,大大提高了 钠离子的储存与运输^[25],应用于钠离子电池表现出 了高达 356 mAh/g 的容量以及 82.9% 的 ICE。因 此,通过制备软硬炭复合材料有望推进低成本、高 性能钠离子电池的商业化进程。

沥青作为一种典型的软炭材料,具有含碳量 高、成本低、来源广泛等优点,在超级电容器和锂 离子电池等应用领域内表现出了优异的性能^[26-28], 沥青炭化后具有良好的导电性,但是由于较小的层 间距导致其储钠容量较低。酚醛树脂,作为一种典 型的硬炭材料前驱体,炭化后层间距相对于软炭较 大,具有较多的储钠活性位点,但不可逆缺陷的存 在会导致首次库伦效率低等问题。因此,当沥青和 酚醛树脂复合后炭化时,沥青可以有效地修复酚醛 树脂的表面缺陷从而提高材料的首次库伦效率,而 酚醛树脂可以在一定程度上阻碍沥青的石墨化进程 从而提高材料的储钠容量。

笔者以煤沥青与酚醛树脂为前驱体,混合炭化 后制备了伪石墨结构较多的软硬炭复合材料。材 料 LF-1:4 伪石墨拟合峰面积比例为 32.88%,储钠 容量为 249.10 mAh/g,首周库伦效率可达 80.87%。 本文为新型软硬炭复合材料的制备及其微观结构和 电化学性能之间的"构效关系"提供了较为全面的 见解,并为低成本、高性能的钠离子电池负极材料 研究提供参考。

2 试验部分

2.1 材料制备

煤沥青产自内蒙古, 酚醛树脂由上海麦克林生 化科技有限公司提供。将煤沥青与酚醛树脂按照不 同比例均匀混合, 随后送入高温管式炉在氩气 (Ar) 环境下以 3℃/min的升温速率升温至 1400℃, 并 保温 2 h, 降温至室温后取出并进行研磨, 过 200 目 筛后得到最终样品, 记为 LF-X, 其中 X 为煤沥青 与 酚 醛 树 脂 的 质 量比 (X=1:1、1:2、1:3、 1:4、1:5)。作为对比,分别将纯沥青与纯酚醛树 脂直接进行相同的高温炭化工艺,分别用 LQ、 FQ 表示。

2.2 样品结构表征

采用场发射扫描电镜 (SEM, ZEISS-sigma300, 德国)和透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-F200, 日本)对碳材料的表面形貌和微晶结构进行表征。 使用 X 射线衍射仪 (XRD, Smart Lab(9 kW), 日 本)和拉曼光谱仪 (Raman, Hrobia Xplra plus raman,日本)对材料的微观结构进行分析表征。利 用元素分析仪 (elementar vario MACRO cube,德 国)进行样品的元素分析。X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo-SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi,美 国)用于分析材料表面的原子组成以及赋存状态,运 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, IR Tracer 100,日 本)对材料表面官能团进行表征。

2.3 电极片制备与电池组装

将导电剂炭黑、粘结剂 PVDF、活性材料按照 质量比为1:1:18 的比例混合均匀制作成浆料。将 浆料均匀的涂抹在铜箔纸上,80 ℃ 真空干燥 10 h。 冷却至室温后,利用圆形切割机将铜片剪切为直径 14 mm 的圆片作为工作电极,活性物质的负载质量 为2.0±0.1 mg。以金属钠作为电池的对电极,玻璃 纤维膜为隔膜,用1MNaPF₆的EC/DEC(体积比为 1:1)溶液作为电解液,在充满氩气(Ar)气氛的真 空手套箱内进行纽扣电池(CR2032)的组装。

利用新威电池测试系统在 0.01~2 V 的电压范 围和不同电流密度下对电池进行充放电测试。在 CHI 760E 电化学工作站上进行 0.01~2 V 的循环伏 安测试 (CV)。

3 实验结果与讨论

3.1 材料表征

图 1a—图 1c为材料的 SEM 图,可以看出, 3 种样品整体呈现为不规则的块状结构。其中 FQ 与 LQ 表面光滑,LQ 较 FQ 表面附着较多的碎 屑,复合材料 LF-1:4 表面粗糙,这可能是由于酚 醛树脂与沥青混合炭化过程中发生了交联反应。如 图 1d—图 1f 所示,所有样品的微观结构不均匀, 表现为多种微晶结构并存。其中 LQ 的结构多呈现 长程有序,说明沥青在高温炭化的作用下,石墨微 晶结构发育良好;FQ 的结构则是短程无序,证明 FQ 的石墨微晶结构在高温炭化的过程中发育缓 慢。而 LF-1:4 的晶格条纹长度介于 LQ 与 FQ 之 间且相较于二者更加弯曲,这说明在炭化的过程 中,酚醛树脂有效地抑制了沥青的石墨微晶发 育,而且两者之间发生了反应使部分碳架结构发生 重排。



(d) LQ的TEM图 (e) FQ的TEM图 (f) LF-1:4的TEM图 图 1 LQ、FQ、LF-1:4的SEM图和TEM图
Fig. 1 SEM images and TEM images of LQ、FQ、LF-1:4

表1为样品的元素分析结果,所有样品碳元素的质量分数较高而氮元素的质量分数较低,其中样品 LF-1:4 氧元素的质量分数为 3.12%,高于 LQ 的 2.52% 和 FQ的 2.18%,证明沥青与酚醛树脂在炭化过程中发生了反应并抑制了一些含氧官能团的分解。

图 2a 为样品的 FT-IR 测试结果。可以看出, 所有样品均在 3 450 cm⁻¹、1 580 cm⁻¹、1 097 cm⁻¹、

表 1 不同样品元素分析 Table 1 The element parameters of different

samples				%
样品	С	Н	N	0
LQ	96.37	0.12	0.99	2.52
FQ	97.63	0.13	0.06	2.18
LF-1:4	96.74	0.13	0.01	3.12

891 cm⁻¹和485 cm⁻¹等位置有明显的吸收峰,分别 对应羟基(-OH)、碳碳双键(-C=C)、醚键(C-O-C) 以及亚甲基(-CH₂-)的伸缩振动^[29-31]。相较于沥青 与酚醛树脂2种原料,复合材料的碳碳双键吸收强 度上升,醚键吸收强度下降,这表明沥青与酚醛树 脂之间有化学反应发生,产生了含有碳碳双键的官 能团。随着酚醛树脂的配比增加,碳碳双键的吸收 峰逐渐加强,形成更多的含有碳碳双键的官能团, 同时醚键的吸收强度逐渐下降。值得注意的是当沥 青与酚醛树脂的比例达到1:5时,醚键的吸收峰再 一次增强,表明1:4可能是酚醛树脂和沥青高温反 应的最佳比例。图 2b 是材料的 XPS 谱图,所有样 品在 284.8 eV 和 532.2 eV 附近有 2 处明显的特征峰, 分别对应着 C1s 和 O1s^[32]。样品 LQ、FQ 和 LF-1:4 的氧元素占比分别为 6.68%、11.23% 和 11.88%,与上 述元素分析结果的规律一致。在图 2c 中 531.5 eV、 532.7 eV、533.3 eV 3 个峰位分别代表了 O Ⅲ(C=O)、 O II (C-OH,C-O-C), O I (-COOH)^[33-35], LF-1:4 的OI、OⅡ的拟合峰面积比例介于沥青和酚醛树 脂之间。LF-1:4的 C=O 的拟合峰面积比例为 22.41%, 比 LQ(18.58%)、FQ(19.36%)两者要高, 证 明沥青与酚醛树脂在炭化过程中发生了能够抑制含 有碳氧双键官能团溢出的交联反应。图 2d 中 284.6 eV、284.9 eV、285.7 eV、286.5 eV 4 个峰位分 别代表 C=C、C-C、C-O、C=O4种结构^[36],其中 LQ的 C=C 拟合峰面积比例为 30.60%, 相比其他 2种样品 FQ(20.03%)、LF-1:4(21.02%) 较多,证明 沥青中石墨微晶的有序程度很高,相反 FQ 中 C-C的面积比例为 44.18%, 是 3 种样品中 C-C 面 积占比最多的,证明其石墨微晶结构的无序程度相 较于其他两种材料更高。LF-1:4 具有最高的 C=O 峰面积比例为 22.50%, 与 O1s 图谱的结果一致。

不同样品的 XRD 图像如图 3a 所示,所有样品 在 26°与 44°左右有 2 个明显的特征峰,分别对应着 (002) 峰与 (100) 峰^[37]。LQ 表现出一个尖而窄的 (002) 峰,这证明经过高温炭化后沥青中的石墨微晶 结构较为有序。而 FQ 的 (002) 峰较宽,峰位偏左, 这与其较高的无序度相对应。随着酚醛树脂比重的



图2 不同样品的表面化学状态

Fig. 2 Surface chemical state of different samples





Fig. 3 Microstructure characteristics

增加(002)峰不断左移,半峰宽逐渐变宽,说明酚 醛树脂的加入可以抑制沥青在高温过程中的石墨化 进程。根据布拉格方程拟合计算层间距(d_{nn2}),数据见 表 2。随着酚醛树脂的占比增加, 层间距从 0.345 nm (LQ) 扩大到 0.365 nm(LF-1:4),发生这一变化的 原因是酚醛树脂的加入阻止了沥青在高温环境下的 石墨化趋势,并且沥青与酚醛树脂两者在混合炭化 的过程中发生交联反应使得材料形成新的结构。为 了进一步观察样品在炭化过程中结构的变化,对样 品的 (002) 峰进行分峰处理,其结果如图 3c。样品 的 (002) 峰被分为了 3 个部分: 层间距大于 0.4 nm 的无序碳结构; 层间距介于 0.36~0.4 nm 之间的伪 石墨结构; 层间距小于 0.36 nm 的类石墨结构^[38]。 LQ 中类石墨结构比例最高,为 73.40%, FQ 中则是 无序碳结构居多, 拟合峰面积比例为 39.23%。特别 注意的是,样品 LF-1:4 的伪石墨结构峰面积比例 最高为 32.88%, 伪石墨结构有利于充放电过程中 Na[⁺]的嵌入/脱出,从而提高储钠容量^[39]。拉曼测试 结果如图 3b 所示:图中所有的样品都有两个明显的 特征峰即~1345 cm⁻¹处的 D 峰与~1582 cm⁻¹ 处的 G峰,分别对应着碳材料的非晶无序结构与 sp²杂 化石墨碳结构, 以 D 峰与 G 峰的面积强度比 (I_{D}/I_{G})

表示材料的无序程度^[40]。根据表 2 的 I_D/I_G数值变 化可以看出: LQ 的比值为 0.97 相较于其他材料较 低,证明其有序程度最高,而 FQ 的则是 1.70,证 明其有最高的无序度。随着酚醛树脂的增多, I_D/I_G 的比值从 1.28(LF-1:1)增加到 1.54(LF-1:5),意 味着材料结构中的无序结构在不断增加。这进一步 证明了酚醛树脂能够在炭化过程中有效地抑制沥青 的石墨化。

	表 2	不同样品的微晶参数
Table 2	The microci	rystal parameters of different samples

		•
样品	d ₀₀₂ /nm	I _D /I _G
LQ	0.347	0.97
FQ	0.366	1.70
LF-1 : 1	0.362	1.28
LF-1 : 2	0.363	1.33
LF-1 : 3	0.365	1.36
LF-1 : 4	0.365	1.51
LF-1 : 5	0.365	1.54

3.2 电化学性能

图 4a 为不同样品在 20 mA/g 电流密度下的首次





恒流充放电曲线,均由电压在 0.01~0.1 V 范围内的 平台区域和大于 0.1 V 的斜坡区域组成, 分别对应 于钠离子的层间插入和表面吸附^[41]。LO 的充放电 曲线表现为典型的斜坡,没有明显的平台区域,首 圈充电容量仅有 90.39 mAh/g, 首周库伦效率仅为 48.39%(表 3),这是因为其微晶结构有序度较高,层 间距 (0.347 nm) 较小, 较高比例的类石墨结构不能 提供储钠容量。FQ 表现出 230.48 mAh/g 的可逆容 量,但是其较高比例的无定形碳中存在较多的不可 逆缺陷,致使材料的首周库伦效率不高,为73.46%。 样品 LF-1:4 的容量和首周库伦效率最高,分别为 249.10 mAh/g 和 80.87%。这主要得益于材料中较高 的伪石墨结构。随着酚醛树脂的比例上升,容量与 ICE 逐渐提升,当沥青与酚醛树脂的比例达到 1:4时可逆容量和 ICE 达到最高,而沥青与酚醛树 脂的比值达到1:5时性能下降,这与材料中伪石墨 结构比例的下降有关,表明沥青与酚醛树脂的最佳 比例为1:4。

为了更加清楚地了解充放电过程中样品的储钠 机制,不同样品的斜坡区以及平台区比容量分析结 果如图 4b 所示。LQ 的斜坡区占比为 70.97%,这是 由于其含有较多窄层间距的类石墨结构,钠离子不 适合插入类石墨碳层之中,储钠行为以吸附为主。 FQ 的平台容量较大,为 187.02 mAh/g,这是因为酚 醛树脂本身作为一种典型的硬炭材料,炭化后层间 距较大且具有较多的储钠活性位点。对于复合材 料,随着酚醛树脂的比例上升,平台容量呈现出先升 高后减小的趋势,LF-1:4达到峰值 193.14 mAh/g, 占比为 62.70%。这主要是因为酚醛树脂与沥青在炭 化过程中发生的交联反应,产生了更多能够提供钠 离子发生插层反应的伪石墨结构。当比例达到 1:5时,平台容量下降至 176.68 mAh/g,斜坡占比 升高,这是由于过多的酚醛树脂使复合材料中的无 定形结构增多,伪石墨结构占比降低。

表 3 不同样品的电化学参数 Table 3 Electrochemical parameters of different samples

样品	放电比容量/ (mAh・g ⁻¹)	充电比容量/ (mAh・g ⁻¹)	库伦效率/%
LQ	186.78	90.39	48.39
FQ	313.77	230.48	73.46
LF-1 : 1	293.74	223.82	76.20
LF-1 : 2	301.03	235.25	78.15
LF-1:3	301.15	239.52	79.54
LF-1:4	308.04	249.10	80.87
LF-1:5	296.92	224.79	75.71

图 4c 为样品在 20~1000 mA/g 不同电流密度 下的可逆容量。在 200 mA/g 和 500 mA/g 的大电流密 度下, LF-1:4 的容量依旧最高,分别为 44.22 mAh/g 和 23.50 mAh/g。在电流密度为 1000 mA/g 时,所 有样品均表现出较低的可逆容量。经过高电流密度 循环重新恢复到 20 mA/g 时,所有样品都较好地保 持初始的比容量,证明材料具有优越的电化学稳定 性和可逆性。从图 4d 中可以看出 3 个样品在前 20 圈左右的循环时容量有所下降,随后趋于平稳, 并且 3 种样品的库伦效率都稳定地维持在 99% 左 右,这是由于稳定固体电解质膜 (SEI)的逐渐形 成。LF-1:4、FQ、LQ 在循环 1000 圈后的容量保持 率分别为 80.49%、78.28%、75.72%。其中 LF-1:4 的容量保持率最高,这是由于其有较多的伪石墨结 构,可实现钠离子可逆嵌入/脱出。

图 5a—图 5c 分别展示了 LQ、FQ、LF-1:43 种样品在电压窗口为 0~2.0 V,扫描速率为 0.001 V/s 的前三圈循环伏安特性曲线 (CV)。LF-1:4 在 0.01~0.10 V 之间出现最强尖峰,对应于钠离子在层间的

嵌入与脱出过程,这与其最高的伪石墨结构占比有 关。0.3~0.6 V 之间的还原峰对应固体电解质界面 膜 (SEI) 的形成以及一些不可逆副反应的发生^[42]。 LF-1:4 表现出最小的不可逆峰面积,对应其最高 的 ICE。第一个循环中的不可逆峰在接下来的循环 中消失, 证明 SEI 膜的形成较为稳定, 没有过多的不 可逆副反应发生。图 5d 为 LF-1:4 在 0.2~1.0 mV/s 扫速下的 CV 特性曲线,峰值电流 (i) 和扫描速度 (v) 遵循公式: $i = av^b$ 的函数关系, b 值由 log(i) 与 log(v)的曲线斜率确定 (log(i) = blog(v) + loga), b=0.5 表示扩散控制反应,如插层反应; b=1 表示表 面控制反应,如表面吸附/脱附^[43]。如图 5e 所示, log(v)—log(i)之间有良好的线性关系, 拟合曲线 的斜率为 0.65, 接近 0.5, 说明储钠过程主要由扩 散控制。通过公式: $i = k_1 v + k_2 v^{1/2}$ 可以定量计算出 电容贡献的比值,式中k₁v和k₂v^{1/2}分别代表电容贡献 和扩散贡献^[44],其结果如图 5f 所示。LF-1:4 电 容贡献的占比随着扫描速度的不断由 23% 增加 至40%。



Fig. 5 CV curves at 0.2mV/s of different samples

为了进一步考察样品 LF-1:4 的实际应用前 景,以镍铁锰酸钠 (NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂)为正极, LF-1:4 为负极,组装了全电池。如图 6a 所示, 在 20 mA/g 的电流密度下,负极 LF-1:4 能够稳定 提供 251.37 mAh/g 的可逆容量,在前4 圈的循环中 能够保持良好的稳定性。基于正、负极活性总质量 计算出全电池的能量密度为 214 Wh/Kg。图 6b 显示 了不同电流密度下全电池的倍率性能,当电流密度为 200 mA/g 时全电池的比容量依然较高为 95.27 mAh/g, 表现出良好的倍率性能。笔者参考了部分碳基负极 材料的文献(表4),与所参考文献相比,笔者所 制备的复合材料表现出更为优异的综合性能。



Fig. 6 Full cell performance

表 4 不同材料所制备的钠离子全电池性能

 Table 4
 Performance of sodium ion full cells made from different materials

样品	可逆容量/ (mAh・g ⁻¹)	电流密度/ (mA・g ⁻¹)	ICE/%	能量密度/ (Wh・Kg ⁻¹)	参考文献
无烟煤	222	30	81	100	[45]
沥青	240	60	78	207	[24]
LF-1:4	251.37	20	83.06	213.03	本文

4 结 论

 1)在煤沥青与酚醛树脂的复合炭化过程中,煤 沥青可以修复酚醛树脂的表面缺陷,酚醛树脂能够
 阻止煤沥青的过度石墨化。

2)煤沥青与酚醛树脂在炭化过程中发生的交联 反应能够抑制含氧官能团的分解逸出,使制备的材 料中有更多的储钠活性位点和伪石墨结构。

3)得益于复合材料 LF-1:4 中最高的伪石墨 结构占比,在 20 mA/g 电流密度下的可逆容量最高 为 249.10 mAh/g,首周库效率达到 80.87%。该成果 为高性能钠离子电池软硬炭复合负极材料的制备提 供有价值的参考。

参考文献 (References):

- [1] 陈林,张兆华,康伟伟,等.煤沥青热解炭的制备及储钠性能研究[J].煤炭转化,2023,46(5):42-52.
 CHEN Lin, ZHANG Zhaohua, KANG Weiwei, et al. Preparation of coal tar pitch pyrolytic carbon and its sodium storage properties[J]. Coal Conversion, 2023, 46(5): 42-52.
- [2] 单婕,黄戒介,赵建涛,等.高硫石油焦基活性炭的制备及其在 二次电池负极材料中的应用 [J].煤炭转化,2022,45(2):93-102.
 SHAN Jie, HUANG Jiejie, ZHAO Jiantao, et al. Preparation of high-sulfur petroleum coke-based activated carbon and its application in secondary battery anode materials[J]. Coal Conversion, 2022, 45(2):93-102.

- [3] 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.
- [4] SUN N, QIU J S, XU B. Understanding of sodium storage mechanism in hard carbons: Ongoing development under debate[J].
 Advanced Energy Materials, 2022, 12(27): 2200715.
- [5] XIE F, XU Z, GUO Z Y, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond[J]. Progress in Energy, 2020, 2(4): 042002.
- [6] WANG L, WEI Z X, MAO M L, et al. Metal oxide/graphene composite anode materials for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 434–454.
- [7] HE X X, LIU X H, YANG Z, et al. Research progress of flexible sodium-ion batteries derived from renewable polymer materials[J]. Electrochemistry Communications, 2021, 128: 107067.
- [8] JIANG M C, SUN N, ALI SOOMRO R, et al. The recent progress of pitch-based carbon anodes in sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 55: 34–47.
- [9] 王俊冰洁, 邢宝林, 张兆华, 等. 褐煤基二维炭片的构筑与改性及电化学性能 [J].煤炭转化, 2023, 46(2): 53-63.
 WANG Junbingjie, XING Baolin, ZHANG Zhaohua, et al. Construction, modification and electrochemical performance of lignite-based two-dimensional carbon sheets[J]. Coal Conversion, 2023, 46(2): 53-63.
- [10] 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,2023,48(9):3522-3541.
 ZHANG Yong, YANG Qi, SHAO Yuan, et al. Synthesis of coal-based functional carbon materials and its application in energy storage[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(9): 3522-3541.
- [11] 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.
- YAO X H, KE Y J, REN W H, et al. Defect-rich soft carbon porous nanosheets for fast and high-capacity sodium-ion storage[J].
 Advanced Energy Materials, 2019, 9(8): 1900094.
- [13] ADELHELM P, CABRERA K, SMARSLY B M. On the use of mesophase pitch for the preparation of hierarchical porous carbon

monoliths by nanocasting[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2012, 13(1): 015010.

- [14] LUO W, JIAN Z L, XING Z Y, et al. Electrochemically expandable soft carbon as anodes for Na-ion batteries[J]. ACS Central Science, 2015, 1(9): 516–522.
- [15] WANG Y W, XIAO N, WANG Z Y, et al. Rational design of highperformance sodium-ion battery anode by molecular engineering of coal tar pitch[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 342: 52–60.
- [16] MIAO Y L, ZONG J, LIU X J. Phosphorus-doped pitch-derived soft carbon as an anode material for sodium ion batteries[J]. Materials Letters, 2017, 188: 355–358.
- [17] CHANG P P, YANG F, XIE Q R, et al. 2D porous carbon nanosheet from sulfonated pitch-based graphene quantum dots for high volumetric performance EDLCs[J]. Journal of Power Sources, 2020, 479: 228825.
- [18] CAO B, LIU H, XU B, et al. Mesoporous soft carbon as an anode material for sodium ion batteries with superior rate and cycling performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(17): 6472–6478.
- [19] GAO C, FENG J Z, DAI J R, et al. Manipulation of interlayer spacing and surface charge of carbon nanosheets for robust lithium/sodium storage[J]. Carbon, 2019, 153: 372–380.
- [20] TANG K, FU L J, WHITE R J, et al. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7): 873–877.
- [21] ZHANG X, DONG X L, QIU X, et al. Extended low-voltage plateau capacity of hard carbon spheres anode for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 476: 228550.
- [22] LI Y M, HU Y S, TITIRICI M M, et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(18): 1600659.
- [23] XIE F, XU Z, JENSEN A C S, et al. Hard-soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(24): 1901072.
- [24] LI Y M, HU Y S, LI H, et al. A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(1): 96–104.
- [25] CHEN H, SUN N, ZHU Q Z, et al. Microcrystalline hybridization enhanced coal-based carbon anode for advanced sodium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2022, 9(20): 2200023.
- [26] XING B L, ZHANG C T, LIU Q R, et al. Green synthesis of porous graphitic carbons from coal tar pitch templated by nano-CaCO₃ for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 91–102.
- [27] HE X J, ZHANG H B, ZHANG H, et al. Direct synthesis of 3D hollow porous graphene balls from coal tar pitch for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(46): 19633–19640.
- [28] 李鹏, 张致远, 周群宗, 等. 煤沥青/聚丙烯腈基活性碳纤维无纺布的制备及电化学性能 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 1028–1036.
 LI Peng, ZHANG Zhiyuan, ZHOU Qunzong, et al. Preparation of

coal pitch/polyacrylonitrile based activated carbon fiber film and investigation on its electrochemical performance[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 1028–1036.

- [29] SUN Y, LU P, LIANG X, et al. High-yield microstructurecontrolled amorphous carbon anode materials through a preoxidation strategy for sodium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786; 468–474.
- [30] LI Y Q, LU Y X, MENG Q S, et al. Regulating pore structure of hierarchical porous waste cork-derived hard carbon anode for enhanced Na storage performance[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(48): 1902852.
- [31] LU Y X, ZHAO C L, QI X G, et al. Pre-oxidation-tuned microstructures of carbon anodes derived from pitch for enhancing Na storage performance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(27): 1800108.
- [32] ZHANG Z H, HUANG G X, QU X X, et al. An effective strategy to prepare non-graphitic carbon with increased pseudo-graphitic content for sodium-ion battery anode with enhanced plateau capacity[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 477: 147188.
- [33] CHEN H, SUN N, WANG Y X, et al. One stone two birds: Pitch assisted microcrystalline regulation and defect engineering in coalbased carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 532–541.
- [34] 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.
- [35] 张风梅, 邵奇臻, 张步勤, 等. 表面积对煤基电容炭电化学性能的影响[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 254-262.
 ZHANG Fengmei, SHAO Qizhen, ZHANG Buqin, et al. Effect of surface area on electrochemical performance of coal-based capacitive carbon[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 254-262.
- [36] 张兆华, 王谦, 张步勤, 等. 改性处理对煤基电容炭结构及电化 学性能的影响 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(4): 127–136.
 ZHANG Zhaohua, WANG Qian, ZHANG Buqin, et al. Effect of modification on structure and electrochemical properties of coal based activated carbon[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(4): 127–136.
- [37] XING B L, ZHANG C T, CAO Y J, et al. Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 172: 162–171.
- [38] DEY S C, WORFOLK B, LOWER L, et al. Phenolic resin derived hard carbon anode for sodium-ion batteries: A review[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(6): 2590–2614.
- [39] SUN N, GUAN Z, LIU Y W, et al. Extended "adsorption-insertion" model: A new insight into the sodium storage mechanism of hard carbons[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(32): 1901351.
- [40] SUN N, ZHU Q Z, ANASORI B, et al. MXene-bonded flexible hard carbon film as anode for stable Na/K-ion storage[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(51): 1906282.
- [41] HOU H S, QIU X Q, WEI W F, et al. Carbon anode materials for

86

advanced sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(24): 1602898.

- [42] 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, 2023, 29(2): 92–98.
 CHEN Tao, WU Jihao, CHE Xiaogang, et al. Fabrication of modified pitch-based hard carbon materials for high-performance sodium-ion storage[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(2): 92–98.
- [43] BOBYLEVA Z V, DROZHZHIN O A, DOSAEV K A, et al. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode mate-

rials for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 354: 136647.

- [44] ZHANG X F, YI Z L, TIAN Y R, et al. Insight into the effect of structural differences among pitch fractions on sodium storage performance of pitch-derived hard carbons[J]. Carbon, 2024, 226: 119165.
- [45] 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.