

引文格式:常茂林,严轶阳,张瑾,等. NaClO_4 改性煤沥青基硬碳材料及其储钠性能研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 118-127.

CHANG Maolin, YAN Yiyang, ZHANG Jin, et al. NaClO_4 modified coal tar pitch-based hard carbon material and its sodium storage performance[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 118-127.

NaClO_4 改性煤沥青基硬碳材料及其储钠性能研究

常茂林¹, 严轶阳¹, 张瑾¹, 张嘉存², 姜璐¹, 杨哲伟¹, 柯平超³

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 电气与动力工程学院, 山西 太原 030024;

3. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013)

[摘要] 煤沥青(Coal tar pitch, CTP)是煤焦油加工后的产物,富含稠环芳烃,具有碳产率高、孔隙可调、成本低及易加工等特点,是制备钠离子电池硬碳负极材料理想的前驱体。然而,在高温碳化过程中,CTP的稠环芳烃结构易形成致密石墨微晶,阻碍钠离子嵌入/脱出,从而限制其在钠离子电池中的应用。针对上述问题,本文提出“气固双干扰”调控策略,利用高氯酸钠(NaClO_4)热分解产生的气相与固相产物协同调控煤沥青前驱体的微观结构。具体作用机制为:①气相分解产物(O_2)可促进煤沥青分子链发生交联反应,有效抑制其石墨化进程;②固相分解产物(NaCl)能够阻碍沥青芳香族链间的强 π - π 共轭堆叠,缓解过度堆积,同时优化材料的孔道结构。经优化制备的CTP硬碳(P_{20} -500-1400)表现出胶囊状纳米石墨筹结构,且富含大量孔隙结构,这种结构为钠离子的存储提供了丰富的活性位点,同时为钠离子的传输提供了便捷的通道,显著提升了材料的储钠性能。相较于未改性样品, P_{20} -500-1400的可逆容量提升了1.8倍,达到 $232.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首效为84%。在 $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下,容量为 $187.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $0.3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环1 000圈后容量仍能保持在 $190.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为91%。本工作可为高性能、低成本钠离子电池负极材料的开发提供理论基础和技术参考。

[关键词] 钠离子电池; 钠储存性能; 煤焦油沥青; 沥青基硬碳材料; 改性机理; 储存机制; 电化学性能; 气固双干扰

[中图分类号] TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0118-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.013

0 引言

随着全球新能源产业的快速发展,储能器件的市场需求日益增长,锂离子电池作为当前技术最成熟的储能体系,已在诸多领域实现规模化应用^[1-5]。然而,锂资源的有限性促使人类寻求锂的替代资源,其中钠因其拥有与锂相似的化学性质及更高的

稳定性,被认为是极具潜力的下一代储能技术之一。近年来钠离子电池在材料研发和商业化应用等领域取得良好进展,展现出巨大的市场潜力。传统的石墨负极材料由于较小的层间距,难以实现钠离子的可逆嵌入/脱出^[6],限制了其在钠离子电池中的应用。硬碳材料则凭借其较大的层间距和丰富的活性位点^[7],成为钠离子电池负极材料的理想选择。

煤沥青(Coal tar pitch, CTP)作为一种重要的碳材料前驱体,通常通过煤蒸馏或热氧化等工艺制得^[8,9],具有较高的碳产率并且来源稳定,其低成本、高碳产率以及良好的可塑性特点使其成为制备硬碳材料的首选。但煤沥青分子中氢含量较高,且沥青芳香族链之间存在强 π - π 共轭作用,在高温下易发生不可控的熔融缩聚,导致其结构中的稠环芳香

[收稿日期] 2025-11-28 [修订日期] 2026-01-08

[录用日期] 2026-01-09 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 常茂林(1996—),硕士研究生,主要从事储能用碳基新材料方面的研究。

[通信作者] 杨哲伟(1990—),博士,副教授,主要从事储能用碳基新材料方面的研究。

[基金项目] 山西省基础研究计划(202403021211028)。

平面发生定向堆叠^[10,11],形成有序的石墨化结构,进而大幅降低其储钠性能。针对这一问题,有学者通过调控CTP的碳化工艺,优化硬碳材料的微观结构及表面特性,成功研制出兼具高容量和高倍率性能的负极材料。例如,Guo等^[12]在空气气氛下通过预氧化引入含氧官能团诱导CTP建立交联结构,限制碳化过程中碳层的重排,最终得到微观结构无序的无定型碳。Lu等^[13]通过简单的NaCl模板辅助方法合成了具有无序结构的三维非晶碳,丰富的孔结构为钠离子的嵌入/脱出提供了便利。当其用作钠离子电池的负极材料时,表现出优异的倍率能力(在9.6 A/g时为66 mAh/g)。这为CTP的高附加值利用提供了重要的理论与实践意义。然而,单一的调控策略难以使CTP达到理想的结构。

鉴于此,本文提出了一种“气固双干扰”调控策略,利用NaClO₄在低温(500℃)分解成O₂气相产物和NaCl固相产物,协同调控CTP前驱体的交联程度和孔道结构,成功制备出富缺陷的煤沥青基硬碳材料。在碳化过程中,NaClO₄分解形成的气相产物(O₂)可促进CTP分子间发生非平面交联反应,抑制其有序堆积,从而阻碍微观结构的有序化;同时,分解产生的固相产物(NaCl)能够抑制芳香环间的强 π - π 共轭作用,扩大了碳层间距;此外,NaCl经洗脱后可形成大量孔隙结构,显著提升了材料的比表面积和活性位点。研究以煤焦油沥青为原料,利用NaClO₄作为改性剂,通过在氩气氛围中加热制备高性能储钠的沥青基硬碳材料,研究采用各表征分析方法探究材料的性能,并分析NaClO₄对煤焦油沥青的改性机理,最后对不同沥青基硬碳样品进行电化学性能测试,探讨微观结构变化对钠离子储存过程的影响。本研究结果可为钠离子电池的商业化应用提供理论基础和技术参考。

1 实验介绍

1.1 原料及辅料

实验用到的主要原料及辅料包括:煤沥青(工业级,太原煤炭焦化有限公司)、NaClO₄(分析纯,阿拉丁)、HCl(分析纯,天津耀华化学试剂责任有限公司)等。

1.2 实验设备

实验用到的主要设备包括:管式炉(KS-5200DB,合肥科晶材料技术有限公司)、磁力搅拌器

(TDL-5-A,常州国宇仪器制造有限公司)、超声波清洗仪(SZCL-2,昆山洁力美超声仪器有限公司)、鼓风干燥箱(DHG-9145A4,上海一恒科学仪器有限公司)等。

1.3 材料制备

沥青基硬碳材料(P₂₀-500-1400)的制备过程如图1所示。以20% NaClO₄添加比例(质量比)为例,制备过程如下。

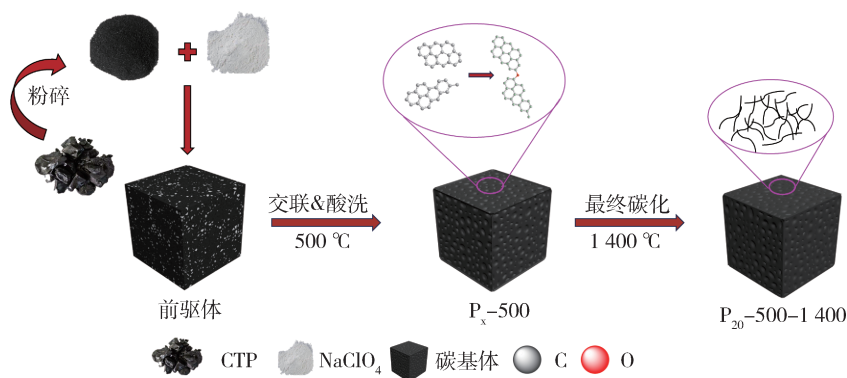
首先,将煤沥青粉末(2 g)与NaClO₄(0.4 g)混合,放入刚玉舟中。在氩气氛围中以5℃/min加热至500℃并保温2 h。随后,将得到的产物充分研磨,并用0.5 mol/L HCl溶液和去离子水洗涤至溶液pH值接近7,过滤,烘干得到改性的煤沥青碳材料(P_x-500)标记为P₂₀-500。然后,取1 g的P₂₀-500样品,在氩气氛围中以5℃/min加热至1 400℃并保温2 h。最后将获得的最终产物用0.5 mol/L HCl溶液和去离子水洗涤至中性,随后,将过滤后的滤渣烘干,得到煤沥青基硬碳材料。为了明确NaClO₄添加量对沥青改性的影响以筛选最佳比例,设置了0、10%、20%、50%四个添加比例,分别命名为P₀-500-1400、P₁₀-500-1400、P₂₀-500-1400、P₅₀-500-1400。另外,还选取性能较好的添加比例(即20%)的样品进行了温度梯度测试,将其在1 300℃和1 500℃的温度下进行最终碳化,并命名为P₂₀-500-1300、P₂₀-500-1500。

1.4 材料表征

样品的形貌通过扫描电子显微镜(FE-SEM,蔡司)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100F)进行表征。为了研究预碳化过程中NaClO₄的改性机理,采用热重分析(TGA, TG 209 F3 Tarsus)和X射线光电子能谱(XPS, PHI-5000)对样品进行分析。借助X射线衍射(XRD, PHI-5000, λ =1.54 Å,扫描范围为10°至90°)以及拉曼光谱(激光波长532 nm, MIRA3)对样品的晶体结构进行研究。硬碳样品的多孔结构通过N₂自动吸附系统(BSD-660MC A3MC)进行吸附-脱附等温线分析。所有电化学性能测试均在半电池系统中进行。循环伏安法(CV)测试采用CHI 660E电化学工作站,循环稳定性和恒电流充放电(GCD)测试则在新威电池测试系统中开展。

1.5 电池组装

负极材料由质量占比95%的硬碳粉和5%的

图1 $P_{20}-500-1400$ 的制备过程示意图Fig. 1 Preparation process schematic of $P_{20}-500-1400$

海藻酸钠混合制备而成。首先,将混合后的浆料研磨并均匀涂布于铜箔表面,并在真空干燥箱中 100°C 下干燥 12 h。最后,用裁片机将铜箔裁剪成直径 12 mm 的圆形电极片。将精确称量的电极片放在 60°C 的真空干燥箱中干燥 12 h。同时用乙醇清洗正极壳、不锈钢弹片、不锈钢垫片以及负极壳备用。之后,在手套箱中组装成 CR2032 型纽扣电池。其中钠片作为对电极,隔膜采用 Whatman-GF/D 玻璃纤维隔膜,电解液为 1 mol/L NaPF_6 溶解在 EC/DMC (1:1) 的混合溶剂中。电池组装完成后,需静置 4~6 h,以确保稳定的开路电压,再选取开路电压正常的电池进行后续电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 改性CTP材料SEM表征

为了解决 CTP 材料在碳化过程中容易发生石墨化的问题,以及低温碳化时易于缩聚成块且不利于形成空隙结构的挑战,本研究采用了 NaClO_4 作为改性剂,其在加热过程引发式(1)反应。



对 CTP 进行改性后其微观形貌发生明显变化,其中 NaClO_4 分解产生的 NaCl 固相产物抑制了芳香链之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用。同时,气相产物氧气促进了稳定交联结构的形成,进而阻碍了有机分子的定向重排。这一过程显著减小了样品的粒径,通过 SEM 结果(图2)观察到,与 P_0-500 相比,改性后的样品颗粒呈现出更加圆润的棱角,表面更为粗糙,并且在表面出现了明显的凹坑。

2.2 改性CTP材料热重、XRD、XPS 光谱、 N_2 吸附/脱附等温线、孔径分析

为进一步探究预碳化过程中的改性机理及混合材料的结构变化,本研究对 CTP、 NaClO_4 及二者混合物进行了热重分析,结果如图 3(a) 所示。其中 NaClO_4 在 500°C 时出现了显著的质量损失,此为分解产生氧气的过程。CTP 在 300°C 之前几乎没有质量损失,而在 700°C 时,CTP 的残余质量为 64%, NaClO_4 的残余质量为 50%,而二者的混合物残余质量为 62%,略低于按比例计算的 63%。这表明,CTP 与 NaClO_4 之间不是简单的物理混合,还发生了复杂的化学反应,即气相产物氧气攻击了芳香族分子 α 碳原子处的 C-H 键,从而形成自由基,并进一步转化为含氧交联结构。

通过 XRD 表征,分析 NaClO_4 添加量对材料结构的影响,并对比分析改性中间碳材料酸洗处理前后样品的衍射特征,结果如图 3(b) 所示。未酸洗的预碳化样品 ($P_{\text{NW}50}-500$) 在 27.3° 、 31.7° 、 45.5° 等位置出现了明显的衍射峰,与 NaCl 标准卡片 (JCPDS No. 05-0628) 完全吻合,证实了 NaClO_4 加热分解生成 NaCl 的化学反应过程。这些 NaCl 晶体在碳化过程中会产生两方面的重要影响:一方面作为固体晶粒阻碍 CTP 分子链的有序排列,抑制石墨微晶的形成;另一方面,后续酸洗去除 NaCl 后会在碳骨架中留下丰富的介孔结构,大量的孔结构会显著提升硬碳材料的无序程度。值得注意的是,所有样品在 23° 附近存在一个强峰,为 (002) 晶面衍射峰。随着 NaClO_4 添加量的增加,(002) 衍射峰呈现明显的宽化趋势,且峰位向低角度方向偏移,表明 NaClO_4 的

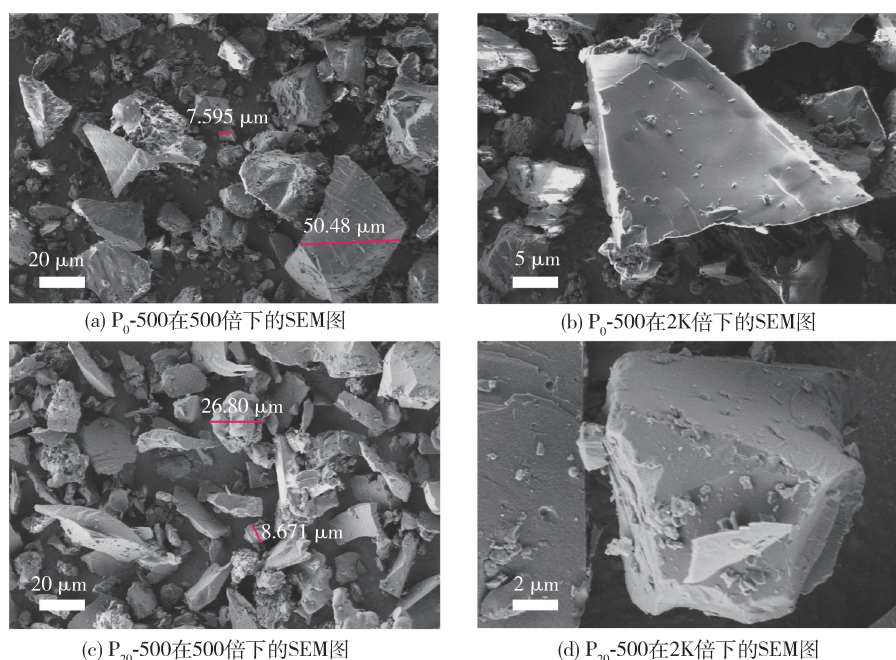
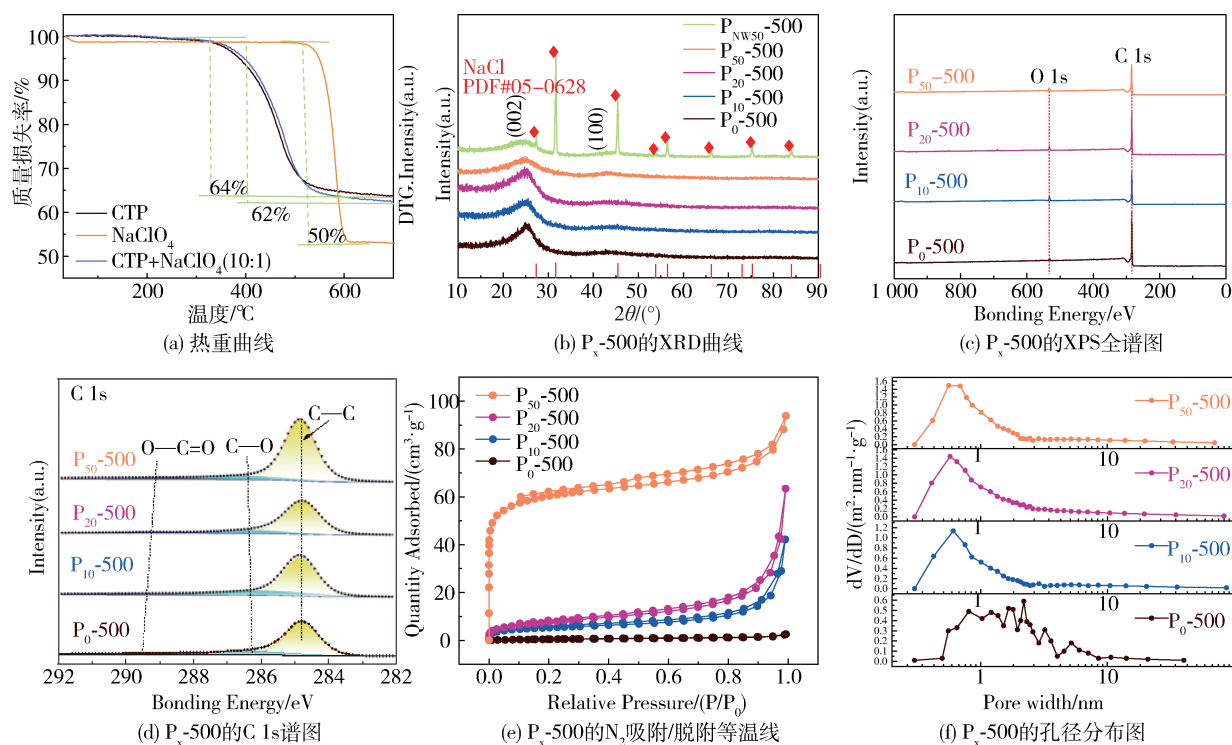


图2 改性前驱体的SEM图

Fig. 2 SEM image of the unmodified precursor

图3 CTP, NaClO_4 , CTP+ NaClO_4 (10:1)的热重曲线以及 P_x -500的XRD图、XPS光谱、 N_2 吸附/脱附等温线、孔径分布曲线Fig. 3 Thermogravimetric curves of CTP, NaClO_4 , CTP+ NaClO_4 (10:1), as well as the XRD pattern, XPS spectrum, N_2 adsorption/desorption isotherm, and pore size distribution curve of P_x -500

添加导致了CTP微观结构的变化,使无序程度增大,此现象证明了 NaClO_4 对CTP碳化过程的显著调控作用。这一结论在中间碳产物的XPS结果(图3(d))和 N_2 吸附/脱附等温线(图3(e))分析中得到了进一步证实。 $\text{C}1\text{s}$ 高分辨率XPS结果指出,随着交联程度的增加, $\text{C}-\text{C}$ 键的比例逐渐下降,而 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键的比例上升,这表明氧气的交联作用促使线性多环芳烃转化为非平面大分子,并在碳化阶段抑制了分子的有序重排^[14],所测样品的元素组成如表1所示。所测样品的吸脱附曲线如图3(e)所示,均呈现为I型与IV型混合吸附曲线,孔隙结构与比表面积结果如表2所示,处理后样品的比表面积显著提高,最高为 $228\text{ m}^2/\text{g}$ 。这归因于 NaCl 的刻蚀作用。

综上所述,高氯酸钠(NaClO_4)分解时产生的气相产物和固相产物,可显著提升CTP前驱体的交联程度,并同步增大孔隙率。其中, $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 基团的

表1 P_x -500改性样品XPS测试结果(原子比)

Table 1 XPS analysis of P_x -500(atomic ratio) %

样品编号	C原子	O原子
P_0 -500	97.2	2.8
P_5 -500	95.0	5.0
P_{10} -500	93.1	6.9
P_{20} -500	95.0	5.0
P_{50} -500	94.3	5.7

表2 P_x -500的结构特性

Table 2 Textural properties of P_x -500

样品编号	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^c/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
			$V < 2\text{ nm}$	$V > 2\text{ nm}$
P_0 -500	2	0.003 7	0	0.004 1
P_{10} -500	19	0.064 8	0.003 4	0.060 6
P_{20} -500	28	0.094 7	0.002 3	0.091 5
P_{50} -500	228	0.142 6	0.083 3	0.069

注:a-比表面积,通过BET模型计算;b-总孔体积,在 $\text{P}/\text{P}_0=0.99$ 时获得;c-孔径范围,通过DFT模型获得。

生成和孔隙结构的构筑,能够有效抑制碳化过程中碳层的有序重排,进而提高CTP碳材料的结构无序度。前驱体的微观结构差异为制备具有丰富类石墨相和较大层间距的CTP基硬碳材料奠定了重要结构基础。

2.3 改性CTP材料HR-TEM、XRD图、拉曼光谱图、XPS光谱、 N_2 吸附/脱附等温线、孔径分析

基于上述实验结果,选取了四种不同 NaClO_4 添加比例所得硬碳材料进行详细表征,以进一步分析其微观结构、表面性质以及改性策略的有效性。如图4所示, P_{20} -500-1400样品的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图像呈现出丰富的胶囊状结构和封闭孔隙,而 P_0 -500-1400则显示出典型的长程有序的石墨层特征。

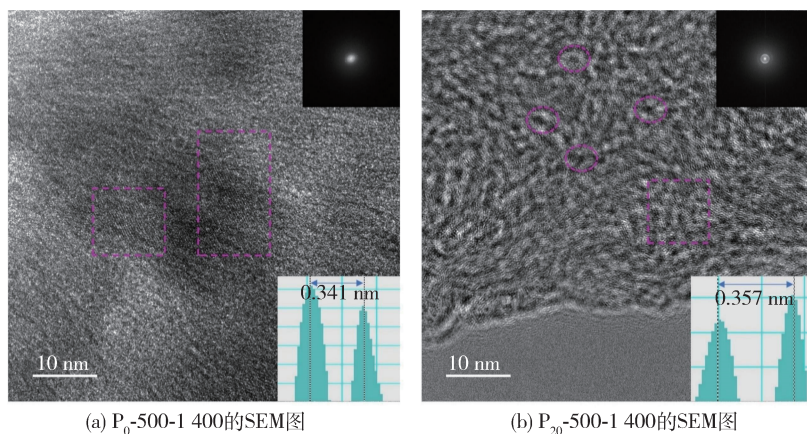


图4 沥青基硬碳的HR-TEM图

Fig. 4 HR-TEM image of pitch-based hard carbon

在图5(a)所示的XRD结果中, P_0 -500-1400样品在约 22° 处出现明显的(002)晶面衍射尖峰,表明其具有较高的石墨化度。相比之下,添加 NaClO_4 后的 P_{10} -500-1400、 P_{20} -500-1400和 P_{50} -500-1400样品的衍

射峰明显减弱、变宽,并发生了左移,表明其生成了不规则排列的无定形结构,且石墨化程度降低。该结论在拉曼光谱图(图5(b))中得到了进一步验证。其中 1330 cm^{-1} 与 1580 cm^{-1} 附近的谱峰分别代表无

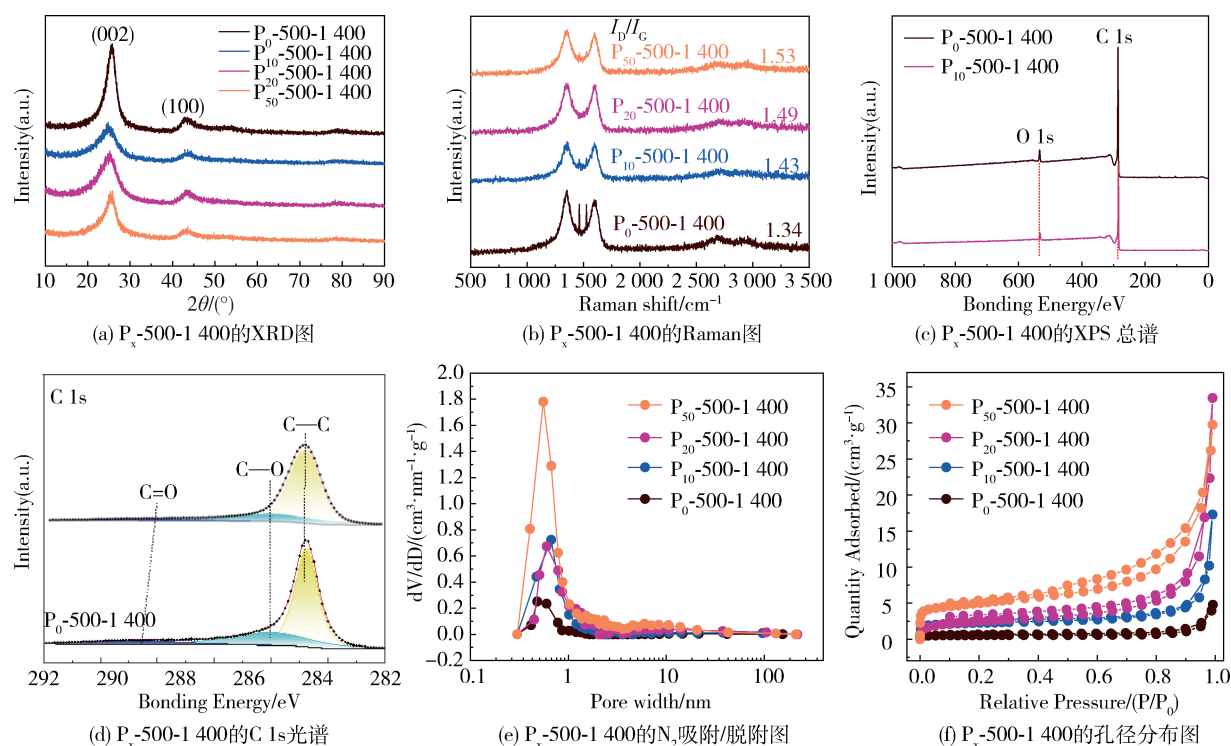


图5 沥青基硬碳的XRD图、拉曼光谱图、XPS光谱、N₂吸附/脱附等温线、孔径分布曲线

Fig. 5 XRD pattern, Raman spectrum, XPS spectrum, N₂ adsorption/desorption isotherm, and pore size distribution curve of pitch-based hard carbon

定形碳D峰和石墨碳G峰,对应于碳材料中的无序结构(sp³杂化碳)和有序石墨结构(sp²杂化碳)。通过高斯拟合计算峰的强度比值即 I_D/I_G 值可分析其无序程度,其值越大代表材料无序程度越高,可知添加NaClO₄后材料的无序程度提升。上述表征结果表明,双干扰剂(NaClO₄)的引入显著延缓了CTP的石墨化过程。

图5(c),(d)展示的XPS结果表明,相较于P₀-500-1400样品,NaClO₄添加后,C-C键比例明显下降,氧含量则显著上升。这一变化归因于NaClO₄引起的CTP交联反应,在反应过程中引入了含氧官能团,并进一步形成更加稳定的结构,抑制了CTP在碳化过程中的石墨化^[15],提升了电荷储存能力。元素组成的XPS结果如表3所示,处理后C-O和C=O基

表3 沥青基硬碳材料的XPS结果(原子比)

Table 3 XPS analysis of asphalt-based hard carbons (atomic ratio) %

样品编号	C原子	O原子	C-C结构	C-O结构	C=O结构
P ₀ -500-1400	95.3	4.7	62.9	27.9	9.2
P ₂₀ -500-1400	94.5	5.5	60.8	28.3	10.9

团含量提升显著。如图5(e)中的比表面积数据所示,相比于P₀-500-1400样品,添加NaClO₄的材料比表面积均有显著提升。这些增加的孔隙结构有效地扩大了碳材料与电解液的接触面积,同时为钠离子的传输与吸附提供了有利条件。需要注意的是,相较于中间产物,P₂₀-500-1400样品的比表面积略有下降(9 m²/g⁻¹),这主要是由于高温碳化过程中孔壁的塌陷或闭合导致比表面积降低,这会有效降低电解液的过度消耗,从而提高首次库伦效率^[16]。具体孔结构参数见表4。

2.4 改性CTP材料电化学性能分析

通过对不同沥青基硬碳样品进行电化学性能测试,探讨了微观结构变化对沥青衍生碳电极在钠离子储能过程中的影响。图6(a)、(b)分别展示了P₀-500-1400和P₂₀-500-1400电极在0.03 A/g电流密度下的前三圈充放电曲线。由于P₀-500-1400具有较高的石墨化程度,钠离子难以嵌入石墨层中^[17],因此其充放电曲线在0.2 V以下呈现出较短的平台区,而P₂₀-500-1400在0~0.01 V电压范围内则存在典型的长平台区。富缺陷的无序结构使得P₂₀-500-

表4 沥青基硬碳材料的结构特性

Table 4 Textural properties of asphalt-based hard carbons

样品编号	$S_{\text{BET}}^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^c/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
			$V < 2 \text{ nm}$	$V > 2 \text{ nm}$
P ₀ -500-1400	2	0.006 9	0.000 9	0.006 3
P ₁₀ -500-1400	9	0.026 1	0.002 4	0.023 2
P ₂₀ -500-1400	9	0.050 2	0.001 4	0.048 1
P ₅₀ -500-1400	18	0.045 5	0.003 7	0.040 7

注:a-比表面积,通过BET模型计算;b-总孔体积,在 $P/P_0=0.99$ 时获得;c-孔径分布,通过DFT模型获得。

1400具有更好的钠离子储存能力和更快的反应动力学,因此,P₂₀-500-1400的初始可逆比容量(232.5 mAh/g)显著高于P₀-500-1400(128.8 mAh/g),

达到了后者的1.8倍,且首效达到84%。此外,图6(c)展示了所有沥青基硬碳材料在0.03 A/g电流密度下的恒流充放电曲线。随着NaClO₄比例的增加,沥青基硬碳材料的可逆比容量逐渐增大,特别是P₅₀-500-1400,具有最高的可逆比容量241.7 mAh/g。这一现象可归因于NaClO₄的增加在碳材料中引发了更显著的造孔效应,导致其充放电曲线的斜坡区变长,从而提高了容量。然而,较高的孔隙结构会导致SEI膜形成时电解液的过度损失,从而降低了首次库仑效率(69.2%)。值得注意的是,P₂₀-500-1500展现出最高的首次库仑效率(85.2%),这可能是由于空隙结构在高温下得到了有效减少,减少了电解液的损耗。这表明,合适的NaClO₄比例对于优化沥青基硬碳材料的电化学性能至关重要。

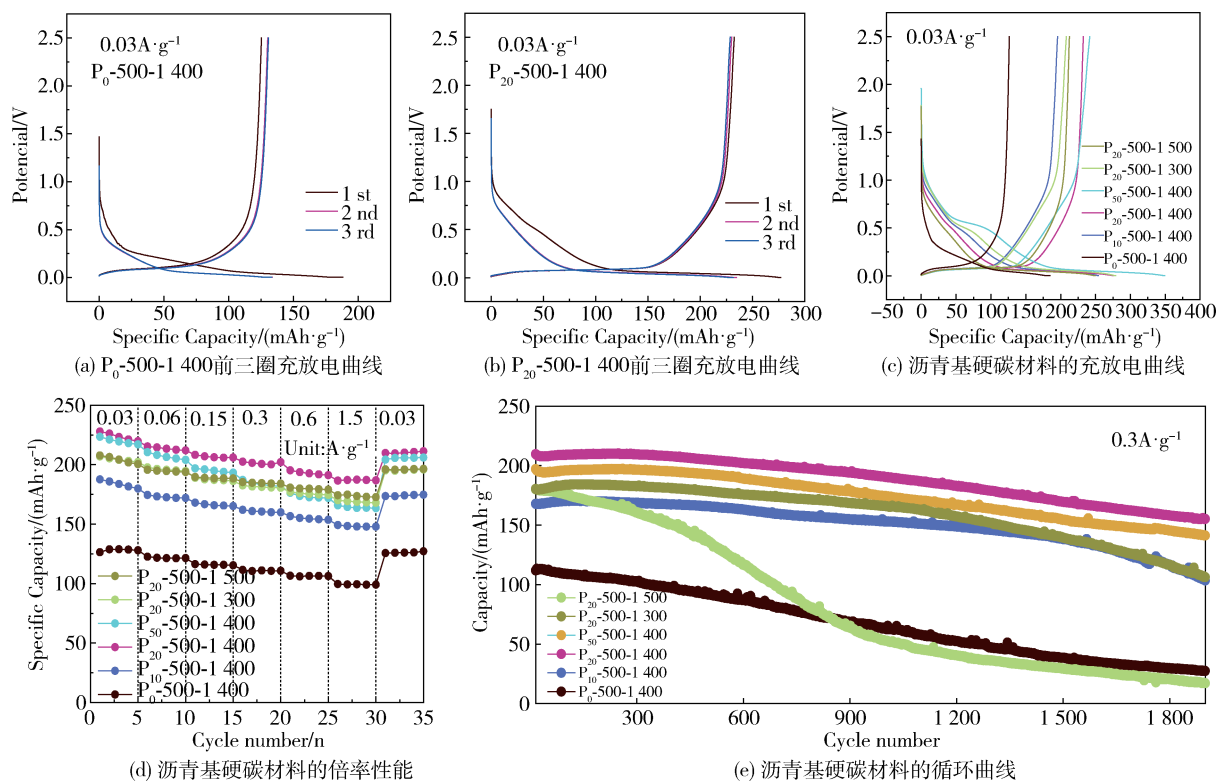


图6 沥青基硬碳的电化学性能曲线

Fig. 6 Electrochemical property profiles of pitch-derived hard carbon

如图6(d)所示,沥青碳材料的倍率性能曲线表明,P₂₀-500-1400在1.5 A/g的大电流密度下表现出所有样品中最高的可逆容量(187.4 mAh/g)。在0.3 A/g电流密度下,经过1 000次充放电循环后,仍能保持91.1%的容量(图6(f)),这一结果进一步证明了合适的NaClO₄添加比例和高温碳化温度对延

缓碳层石墨化过程(CTP)以及增大碳层间距具有显著作用,这对提升材料的循环稳定性和倍率性能起到了关键作用。该材料展现出卓越的倍率性能和循环稳定性,使其在商业化应用中具有巨大应用前景。

综上所述,适当的NaClO₄比例和优化的碳化条

件对于提高沥青衍生硬碳材料的电化学性能至关重要,尤其是在容量、倍率性能和循环稳定性方面。通过合理设计材料的微观结构,可为钠离子电池的高效能量存储提供潜在的解决方案。

2.5 动力学分析

为了研究微观结构调节对钠储存动力学行为的影响,采用循环伏安法(CV)和恒电流间歇滴定技术(GITT)对P₂₀-500-1400进行了详细的动力学分析。如图7(a)所示,P₂₀-500-1400在首次负向扫描过程中出现了位于0.7 V附近的不可逆峰,这一峰值归因于固体电解质界面膜(SEI)的形成。后续的CV

曲线表现出良好的重合性,表明该材料具有优异的电化学可逆性。在不同扫描速度(0.2、0.5、1.0、2.0和5.0 mV/s)下,P₂₀-500-1400电极的电容贡献率分别为26.52%、36.17%、45.54%、56.42%和87.31%(图7(d)),这表明随着扫描速度的增加,电容行为随之增强,进一步证明了其出色的倍率性能。图7(e)展示了P₂₀-500-1400在不同扫速下电流(Log(current, mA))与扫描速度(Log(scan rate, mV/s))的线性拟合关系,计算得到的b值为0.52(电压范围约为0.5 V),说明其在该区域是以插层为主并伴有电容行为的混合控制机制。

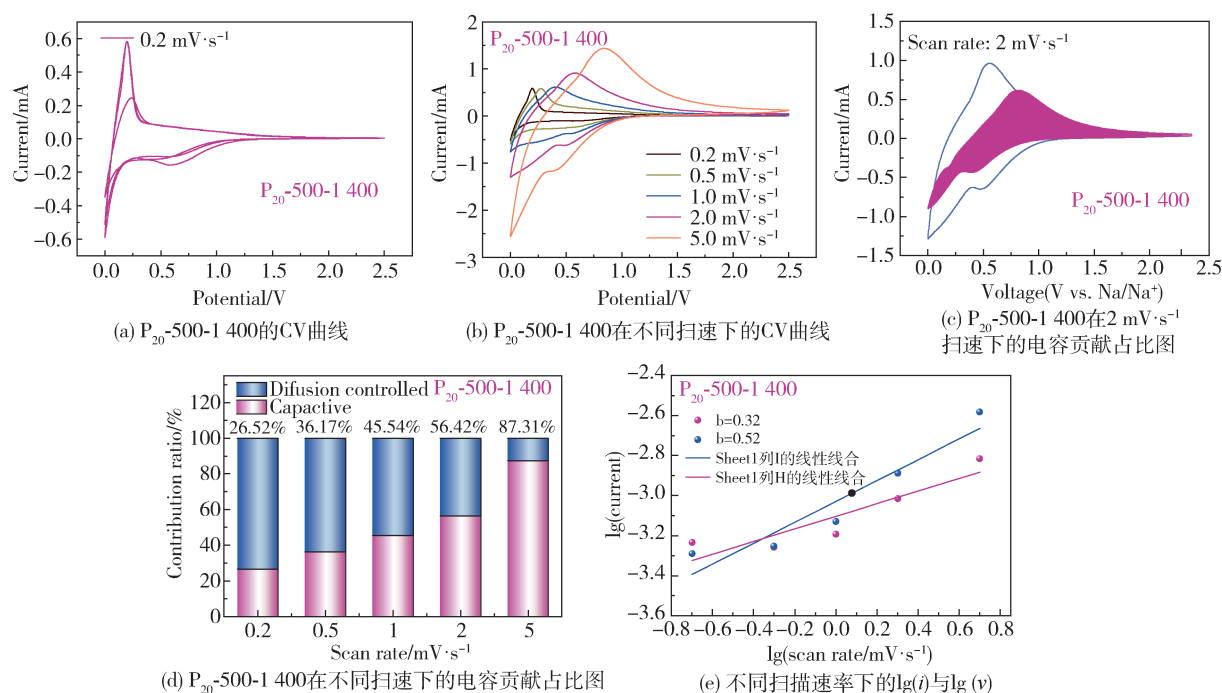


图7 P₂₀-500-1400 CV曲线以及不同扫速下的容量贡献

Fig. 7 Cyclic voltammetry (CV) profiles of P₂₀-500-1400 with capacitive/diffusion-controlled contribution analysis

综合以上分析,NaClO₄的引入可显著改善材料的离子传输性能,赋予P₂₀-500-1400较好的反应动力学,使钠离子能够快速完成嵌入-脱出过程,从而进一步提升其在钠离子电池中的应用潜力。

3 结论

针对采用煤沥青制备钠储存硬碳材料存在的问题,本研究利用NaClO₄作为改性剂,采用“气固双干扰”调控策略,对煤沥青基硬碳材料微观形貌和表面性质进行调控,并采用各表征分析方法探究材料的性能,分析NaClO₄对煤焦油沥青的改性机理,

最后对不同沥青基硬碳样品进行电化学性能测试,探讨微观结构变化对钠离子储存过程的影响,得到以下主要结论。

1) 最优钠储存性能的沥青基硬碳材料制备条件为NaClO₄添加质量比20%、加热速率5℃/min、温度1400℃、保温时间2 h、氩气氛围,此条件下成功制备了煤沥青基硬碳材料(P₂₀-500-1400)。

2) SEM分析结果表明,P₂₀-500-1400表面粗糙,具有丰富的介孔结构,且结构无序;XRD及XPS分析结果表明,NaClO₄的引入显著抑制了CTP的石墨化过程并提高结构无序度:一方面削弱芳香层有序

堆叠并促进无定形结构形成,另一方面引入含氧官能团并增强交联,从而优化孔结构并提升电荷储存能力。BET分析结果表明,经 NaClO_4 改性的材料比表面积显著提升,丰富的孔结构有助于增强电解液接触并促进钠离子的传输与吸附。

3) NaClO_4 改性煤焦油沥青(CTP)的机理:碳化过程中, NaClO_4 分解形成的气相产物(O_2)可促进CTP分子间发生非平面交联反应,抑制其有序堆积;同时,分解产生的固相产物(NaCl)能够抑制芳香环间的强 π - π 共轭作用,扩大了碳层间距;此外, NaCl 经洗脱后可形成大量孔隙结构,可显著提升材料的比表面积和活性位点。

4) 该沥青衍生硬碳的钠离子储存机制遵循吸附-插层-填充模型,优化后的硬碳材料 $\text{P}_{20-500-1400}$ 显示出优异的电化学性能。在0.03 A/g下比容量为232.5 mAh/g,首效为84%。在1.5 A/g下容量为187.4 mAh/g,在0.3 A/g的电流密度下循环1 000圈后容量仍能保持在190.5 mAh/g,保持率为91%。

5) $\text{P}_{20-500-1400}$ 优异的电化学性能归因于合适的孔结构缺陷($9 \text{ m}^2/\text{g}$)和稳定的交联结构,该研究结果为煤沥青衍生硬碳材料在钠离子电池的商业化应用提供了理论基础和技术参考。

[参考文献]

- [1] GOODENOUGH J B, PARK K-S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [2] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles [J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75-86.
- [3] HUANG H, WANG J, YANG X, et al. Unveiling the advances of nanostructure design for alloy-type potassium-ion battery anodes via in situ TEM [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(34): 14504-14510.
- [4] LEE M H, LEE J, JUNG S-K, et al. A biodegradable secondary battery and its biodegradation mechanism for eco-friendly energy-storage systems [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(10). DOI: 10.1002/adma.202004902.
- [5] WU F, MAIER J, YU Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1569-1614.
- [6] 冯仁超,董宇,朱新宇,等. 钠离子电池氧化石墨基负极研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(6): 1835-48.
FENG Renchao, DONG Yu, ZHU Xinyu, et al. Research

progress on graphite oxide-based anodes for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(6): 1835-1848.

- [7] 黄洋洋,方淳,黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 256-271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. Recent development on electrode materials with high performance and low cost for sodium-ion batteries [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(2): 256-271.
- [8] CORBETT L W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elutionadsorption chromatography, and densimetric characterization [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 41(4). DOI:10.1021/ac60273a004.
- [9] GRANDA M, BLANCO C, ALVAREZ P, et al. Chemicals from coal coking [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1608-1636.
- [10] ZUO P, QU S, SHEN W. Asphaltenes: separations, structural analysis and applications [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 34: 186-207.
- [11] JIANG M, SUN N, SOOMRO R A, et al. The recent progress of pitch-based carbon anodes in sodium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 34-47.
- [12] GUO W, GENG C, SUN Z, et al. Microstructure-controlled amorphous carbon anode via pre-oxidation engineering for superior potassium-ion storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 1075-1084.
- [13] LU P, SUN Y, XIANG H, et al. 3D amorphous carbon with controlled porous and disordered structures as a high-rate anode material for sodium-ion batteries [J/OL]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702434>.
- [14] JI L, ZHAO Y, CAO L, et al. A fundamental understanding of structure evolution in the synthesis of hard carbon from coal tar pitch for high-performance sodium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(48): 26727-26741.
- [15] HE H, HE J, YU H, et al. Dual-Interfering chemistry for soft-hard carbon translation toward fast and durable sodium storage [J/OL]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(16). <https://doi.org/10.1002/aenm.202300357>.
- [16] LI X, DING C, LIANG Q, et al. Progress in hard carbons for sodium-ion batteries: Microstructure, sodium storage mechanism and initial Coulombic efficiency [J/OL]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 98. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112986>.
- [17] YUAN M, CAO B, LIU H, et al. Sodium storage mechanism of nongraphitic carbons: a general model and the function of accessible closed pores [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(7): 3489-3500.

NaClO_4 modified coal tar pitch-based hard carbon material and its sodium storage performance

CHANG Maolin¹, YAN Yiyang¹, ZHANG Jin¹, ZHANG Jiacun², JIANG Lu¹, YANG Zhewei¹, KE Pingchao³

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. School of Water Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Coal tar pitch (CTP), a product derived from coal tar processing, is rich in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and is an ideal precursor for the preparation of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries (SIBs) because of its high carbon yield, tunable porosity, low cost, and easy processability. However, during high-temperature carbonization, the polycyclic aromatic structure of CTP is prone to forming dense graphitic microcrystals, which hinder the insertion/extraction of sodium ions and limit its application in SIBs. To address this issue, this paper proposes a “gas-solid dual-interference” strategy, in which the gas-phase and solid-phase products generated during the decomposition of sodium perchlorate (NaClO_4) synergistically regulate the structure of the coal tar pitch precursor: ① the gas-phase decomposition product (O_2) promotes the cross-linking of coal tar pitch molecules and effectively suppresses the graphitization process; ② the solid-phase decomposition product (NaCl) hinders the strong π - π interactions between the aromatic chains of the pitch and alleviates excessive stacking while optimizing the pore structure. The optimally prepared CTP-based hard carbon (P20-500-1400) exhibits a capsule-like nano-graphitic structure and is rich in abundant pore structures, which provide abundant active sites for sodium-ion storage, as well as facilitated pathways for sodium-ion transport. Compared with the unmodified sample, the reversible capacity of P20-500-1400 is increased by 1.8 times to $232.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, with an initial coulombic efficiency of 84%. The capacity is $187.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high current density of $1.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and can still be maintained at $190.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 1 000 cycles at $0.3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, with a capacity retention of 91%. This work provides a theoretical basis and technical reference for the development of high-performance and low-cost anode materials for SIBs.

Key words: sodium-ion batteries; sodium storage performance; coal tar pitch; pitch-based hard carbon materials; modification mechanism; storage mechanism; electrochemical performance; gas-solid dual-interference