

包覆沥青软化点对预氧化路径及其衍生硬炭储钠性能的调控研究

吕小军¹, 刁晶晶¹, 赵卿波¹, 蔡天凤^{2,*}, 韩冬云², 杨占旭², 曹祖斌^{1,2}

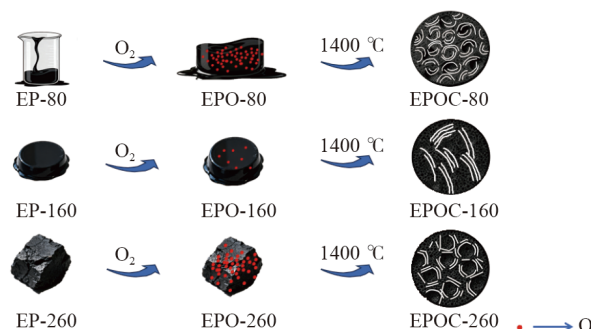
(1. 新疆天利石化股份有限公司, 新疆 克拉玛依 833699; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 本研究阐明了包覆沥青软化点对其氧化交联过程及衍生硬炭材料储钠性能的非线性作用机制。通过对低(80 °C)、中(160 °C)和高(260 °C)三种软化点沥青的对比分析发现, 80 与 260 °C 沥青在氧化过程中可引入较高氧含量(20%–25%), 形成以酸酐/酯基为主的深度交联结构, 有效抑制了炭化过程中的石墨化倾向, 最终获得层间距大、无序度高且闭孔丰富的硬炭材料。该材料展现出优异的储钠性能: EPOC-80 和 EPOC-260 的首次充电容量分别达 314.7 与 306.6 mA·h/g, 首次库伦效率分别为 81.3% 与 79.3%, 并具备良好的循环稳定性和倍率性能。相比之下, 中等软化点(160 °C)沥青氧化后氧含量较低(约 5%), 交联程度不足, 导致所得硬炭结构致密、层间距较小(3.46 Å)、可用于储钠的有效空间有限, 其容量显著降低至 173.2 mA·h/g。本研究为通过前驱体软化点的精准调控以优化硬炭负极结构提供了新的设计思路与理论支撑。

关键词: 包覆沥青; 软化点; 预氧化; 硬炭; 储钠性能

中图分类号: TQ127.1

文献标识码: A



Effect of coating asphalt softening point on the pre-oxidation pathway and sodium storage performance of derived hard carbon

LÜ Xiaojun¹, DIAO Jingjing¹, ZHAO Qingbo¹, CAI Tianfeng^{2,*}, HAN Dongyun²,
YANG Zhanxu², CAO Zubin^{1,2}

¹Xinjiang Tianli Petrochemical Co., Ltd., Karamay 833699, China;

²Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China

Abstract: This study clarifies the nonlinear relationship between the softening point of coating asphalt and its oxidative cross-linking behavior, as well as the sodium storage performance of the derived hard carbon. Comparative analysis of asphaltes with low (80 °C), medium (160 °C) and high (260 °C) softening points revealed that both the 80 and 260 °C asphaltes incorporated a higher oxygen content (20%–25%) during oxidation, leading to the formation of a deeply cross-linked structure dominated by anhydride and ester groups. This effectively suppressed graphitization during carbonization, yielding hard carbon with large interlayer spacing, high disorder, and abundant closed pores. The derived hard carbon exhibited superior sodium storage performance, the initial charge capacities of EPOC-80 and EPOC-260 reached 314.7 and 306.6 mA·h/g, with first-cycle coulombic efficiencies of 81.3% and 79.3%, respectively, along with excellent cycling stability and rate capability. In contrast, the medium softening point asphalt (160 °C) showed limited oxygen incorporation (~5%) and insufficient cross-linking after oxidation, resulting in a densely packed hard carbon with smaller interlayer spacing (3.46 Å) and restricted sodium storage sites, which led to a significantly reduced capacity of 173.2 mA·h/g. This work provides new design principles and theoretical support for

Received: 2025-09-29; Revised: 2025-11-03

Foundation items: Supported by the Key Research and Development Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2024B04008) and the Basic Scientific Research Project of the Liaoning Provincial Department of Education for Higher Education Institutions (LJ212410148007).

新疆维吾尔自治区重点研发项目(2024B04008)和辽宁省教育厅高校基本科研基金项目(LJ212410148007)资助

*Corresponding author. E-mail: ctf0215@163.com.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0032 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0183

optimizing hard carbon anode structures through precise control of the precursor softening point.

Key words: coating asphalt; softening point; pre-oxidation; hard carbon; sodium storage performance

钠离子电池凭借其资源丰富和成本低廉的优势,在大规模储能与低速电动车领域展现出广阔的应用前景^[1-3]。然而,其商业化进程在很大程度上受制于高性能负极材料的开发。在众多候选材料中,硬碳因其合适的嵌钠电位、高理论容量和优异的结构稳定性,被公认为最具应用前景的先行者^[4-6]。

为实现硬碳材料的产业化应用,寻求来源广泛、价格低廉的前驱体已成为当前的研究热点。其中,石油沥青以其碳含量高、供应充足等优点而备受关注^[7]。硬碳的储钠性能由其微观结构协同决定,适中的碳层间距便于钠离子的可逆嵌入与脱出;丰富的缺陷与边缘位点提供了额外的表面吸附容量;而发达的孔结构(尤其是闭孔)则实现了钠离子的填充与存储^[8-9]。研究表明,预氧化是调控沥青衍生硬碳结构的有效手段,通过形成稳定的氧桥键(如 C=O, C-O-C)能有效抑制沥青在后续高温碳化过程中的熔融、流动和石墨化倾向,从而稳定无序碳骨架^[10]。

尽管预氧化工艺至关重要,但目前研究报道多聚焦于预氧化工艺参数(如温度、时间)的优化,而普遍忽略了一个更为根本的科学问题:前驱体本征特性——尤其是作为芳香度与化学组成宏观综合体现的软化点,对氧化路径及最终碳化结构具有决定性影响。即不同软化点的沥青在熔融行为、氧气扩散与交联反应活性方面存在显著差异^[11],进而影响交联程度与炭化结构演变。然而,前驱体软化点对预氧化行为及硬碳结构的系统性影响机制尚不明确,制约了材料精准调控。

基于此,本研究选取同源制备、软化点差异显著(80、160、260 °C)的三种包覆沥青作为模型前驱体,旨在揭示软化点对预氧化反应路径及衍生硬碳微观结构的非线性调控机制。通过综合运用多尺度结构表征与电化学分析,阐明不同软化点前驱体在构建高交联度、大层间距与丰富闭孔结

构方面的构效关系,为实现从源头定向设计高性能沥青基硬碳材料提供新视角与理论依据。

1 实验部分

1.1 沥青基硬碳材料的制备

将不同软化点的包覆沥青前驱体置于刚玉舟中,在氧化性气氛下进行热处理,制得氧化沥青。根据所采用前驱体软化点的差异,将所得氧化沥青样品分别标记为 EPO-*X* (*X*代表前驱体的软化点温度)。将上述氧化沥青样品置于高温管式炉中,在惰性气氛保护下程序升温至 1400 °C(选择该温度是基于前期研究及文献报道。该温度下,碳基体能形成较小的石墨微晶尺寸和适宜闭孔结构),保温 2 h 后自然冷却至室温,即可制得硬碳材料。基于不同前驱体制备的硬碳样品标记为 EPOC-*X* (*X*代表前驱体的软化点温度)。

1.2 材料表征

三种沥青前驱体的基本性能如表 1 所示,软化点作为一项综合反映沥青结构演变的宏观参数,被选用为区分前驱体类型的关键分类依据。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700)对氧化沥青的官能团结构进行分析。采用元素分析仪(EA, EA3000)对氧化沥青 C、H、O 含量进行分析。采用电子顺磁共振波谱(EPR, ESR-5000)对包覆沥青前驱体氧化交联过程自由基的类型及相对含量进行分析。采用热质联用分析仪(TG-MS, NETZSCH STA449 F5)对氧化沥青热解炭化路径进行分析。采用 X 射线衍射(XRD, Bruker D8 Advance)对硬碳材料的石墨化程度进行分析。采用拉曼光谱仪(XploRA Plus, 激发光波长为 532 nm)对硬碳材料的缺陷结构和结晶度进行分析。采用物理吸附测试仪(BET, BSD-660T)对硬碳材料的比表面积和孔径分布进行测试。采用真密度测试仪(True Density, BSD-TD),通过氦气置换法对硬碳材料的骨架密度进行精确测定,以评估其内部闭孔结构的含量。

表 1 不同软化点包覆沥青的基本性能

Table 1 Basic properties of coating asphalts with different softening points

Asphalt precursor	Softening point/°C	Coke yield/%	Toluene-insoluble (TI)/%	Quinoline-insoluble (QI)/%
EP-80	78.4	37.7	4.7	<0.1
EP-160	156.8	60.2	20.4	<0.1
EP-260	263.2	75.3	38.6	0.42

Note: the basic properties of the above-mentioned asphalt were determined in accordance with Chinese National Standards (GB).

1.3 电池组装及电化学测试

将活性物质、导电剂(Super P)与黏结剂(PVDF)按 8:1:1 的质量比混合,分散于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,充分搅拌均匀后涂覆于铜箔集流体上,制备得到工作电极。所得电极于 120 ℃ 真空条件下干燥 4 h,活性物质的面负载量控制在 2–3 mg/cm²。以金属钠作为对电极,玻璃纤维膜(GF/D)作为隔膜,电解液为 1 mol/L NaClO₄ 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)混合溶液(体积比 1:1)。电池组装在氩气保护的手套箱中完成(H₂O、O₂ 含量均低于 1.0×10⁻⁷),电池型号为 CR2032。采用深圳新威尔电子有限公司的 CT-4008Tn 电池测试系统对组装电池进行电化学性能测试,包括恒电流充放电、倍率性能、循环稳定性以及恒电流间歇滴定技术(GITT)测试。在 30 mA/g 的恒定电流下,0.005–3 V 的电压下以先放电后充电的方式进行恒电流充放电、循环性能的测试。倍率性能测试:依次在 30、60、150、300、600 和 1500 mA/g 的电流密度下各循环 10 圈,完成该阶梯测试后再次回到 30 mA/g 循环 10 圈。GITT 测试(恒流间歇滴定)是将电池在 30 mA/g 的电流下充电/放电 30 min 后转变为静置 2 h 的循环方式测试。

2 结果与讨论

2.1 不同软化点包覆沥青氧化交联路径演化

包覆沥青的软化点高低显著影响其在预氧化过程中的形态演变与组成变化。在氧化性气氛下,软化点为 80 和 160 ℃ 的沥青发生熔融并逐渐聚集;相反,软化点高达 260 ℃ 的沥青始终保持固态粉末状态,未见明显熔融现象(图 1)。元素分析结果表明(表 2),不同软化点的包覆沥青在氧化过程中的氧掺入行为存在显著差异。EP-80 和 EP-260 的氧含量分别上升至 20.56% 和 25.19%,而 EP-160 仅增至 5.69%。结合宏观形貌观察可知,低软化点沥青(EP-80)因 C/H 比低(1.11)、富含易反应的轻

质组分,氧化中发生剧烈熔融并迅速固化,形成高氧含量固体;相反,高软化点样品(EP-260)因分子量较高、稠环芳香结构发达,在相同氧化温度下表现出更优异的热稳定性,避免了熔融聚集,增大了气固反应界面,有利于氧气持续扩散和深度氧化,因此,最终氧掺入程度更高^[11]。EP-160 由于分子结构适中,既不具备低软化点沥青的高反应活性,也不具备高软化点沥青的稳定的骨架结构,导致氧气扩散受限,氧化程度最低。

包覆沥青的软化点直接反映了其初始分子构型与芳香度的差异。这种结构差异显著影响了其在预氧化过程中的反应活性与氧气扩散速率,进而导致氧化程度及所生成含氧官能团的种类与含量产生明显区别。FT-IR 分析结果(图 2)表明,与氧化产物 EPO-160 相比,EPO-80 和 EPO-260 在 1845 和 1771 cm⁻¹ 处出现了属于酸酐中 C=O 基团的不对称伸缩振动特征峰,同时在 1180–1120 cm⁻¹ 醚键(C–O–C)的吸收明显增强,说明两者发生了更深程度的氧化并形成深度交联结构^[10]。此外,EPO-80 和 EPO-260 在 2920、2850 cm⁻¹ (分别对应 –CH–和 –CH₂–的伸缩振动)以及 850–740 cm⁻¹ 处的振动峰显著减弱,且 1600 cm⁻¹ 处 C=C 伸缩振动峰的强度明显低于 EPO-160,进一步支撑烷基侧链的高氧化活性以及芳环的氧化开环形成醚键和羰基桥键,有利于形成体相交联结构^[12]。

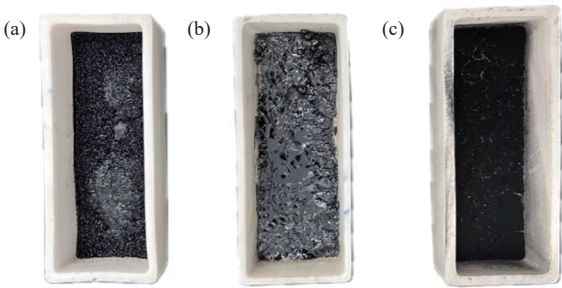


图 1 (a) EPO-80、(b) EPO-160、(c) EPO-260 的宏观形貌
Fig. 1 Macroscopic morphology of (a) EPO-80, (b) EPO-160, (c) EPO-260

表 2 不同软化点沥青氧化前后元素分析

Table 2 Elemental analysis of asphalt with different softening points before and after oxidation

Asphalt precursor	C w/%	H w/%	O w/%	C/H
EP-80	92.04	6.88	1.08	1.11
EP-160	93.74	6.19	0.07	1.26
EP-260	94.36	5.61	0.03	1.40
EPO-80	76.05	3.39	20.56	1.87
EPO-160	89.52	4.79	5.69	1.55
EPO-260	72.02	2.79	25.19	2.15

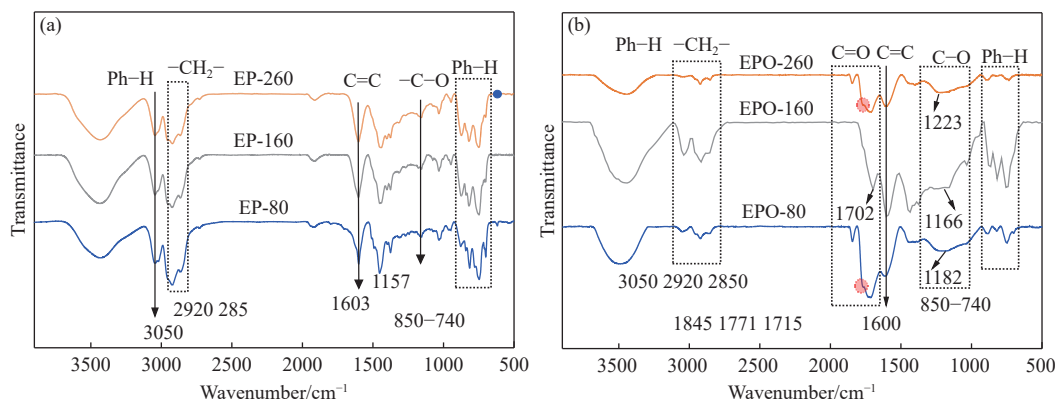


图2 沥青氧化前(a)后(b)的红外光谱谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of asphalt before oxidation (a) and after oxidation (b)

Note: The sample was mixed and ground with potassium bromide (KBr) at a mass ratio of 1 : 100 and then pressed into a pellet for Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic analysis, and the spectrum was recorded in the wavenumber range of 4000 to 600 cm^{-1} .

电子顺磁共振(EPR)波谱中的 g 因子是表征未配对电子所处化学环境的关键参数。当 g 值越接近于自由电子($g_e=2.0023$)时,表明未配对电子主要离域于共轭芳香结构中;而 g 值的显著偏移,则通常归因于氧等杂原子的存在。此外,EPR 信号强度直接对应于材料中的未配对电子浓度,即自旋浓度。

沥青原料及氧化沥青的 EPR 谱图(图 3(a),(b))表明,所有样品经氧化处理后,所有样品经氧化处理后,其自旋浓度均显著高于氧化前。然而,一个值得注意的现象是:轻度氧化的 EPO-160 其自由基信号强度,反而超过了深度氧化的 EPO-80 与 EPO-260。这一“反常”现象可归因于 EPO-160 的氧化程度较低,且其含氧官能团分布较为分散,未能有效地形成高密度的交联网络。这种松散的结构使得大量未配对电子无法通过交联作用被稳定地捕获与淬灭,从而表现出更高的可观测自旋浓

度^[13-14]。与此相反,EPO-80 和 EPO-260 经历了深度氧化,其 g 因子显著增大,表明其内部成功构筑了高密度且稳定的共轭交联结构。这种特殊的微观结构不仅赋予了材料优异的热稳定性,使其在高温下能够有效抑制石墨化进程,而且为后续碳化过程形成理想的微结构奠定了坚实基础。

TG-MS 分析结果(图 4)揭示了不同软化点包覆沥青预氧化后的炭化路径存在显著差异,这直接决定了其硬炭产物的微观结构。EPO-160 炭化过程中,伴随着大量 H_2 的释放,其路径以热缩聚为主导,较高的残炭率及 430 $^{\circ}\text{C}$ 附近 TG 曲线的回弹点,均证实有大量中间相生成。该路径有利于石墨化有序结构的生长,故而难以形成理想的硬炭无序结构。反之,EPO-80 和 EPO-260 则展现出由深度氧化触发的交联炭化路径。它们较高的起始分解温度证明了交联网络赋予的热稳定性。

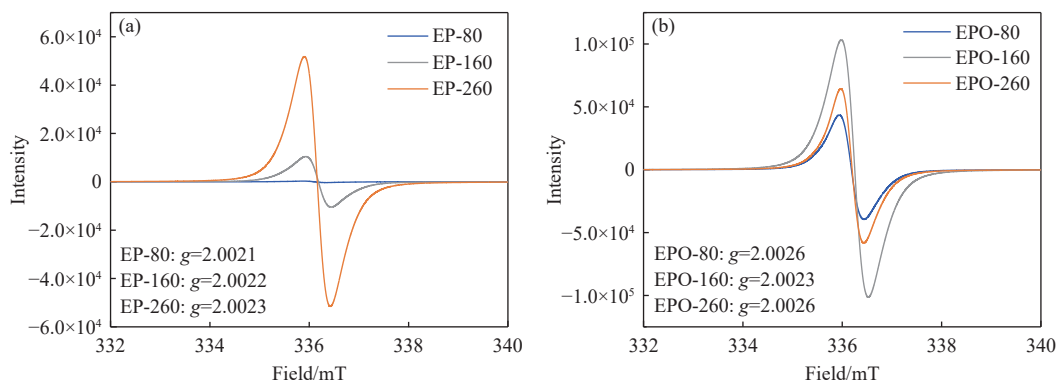


图3 (a)沥青原料和(b)氧化沥青的 EPR 波谱谱图

Fig. 3 EPR spectra of (a) raw asphalt and (b) oxidized asphalt

Note: Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were conducted at room temperature with a magnetic field sweep range of 332 to 340 mT.

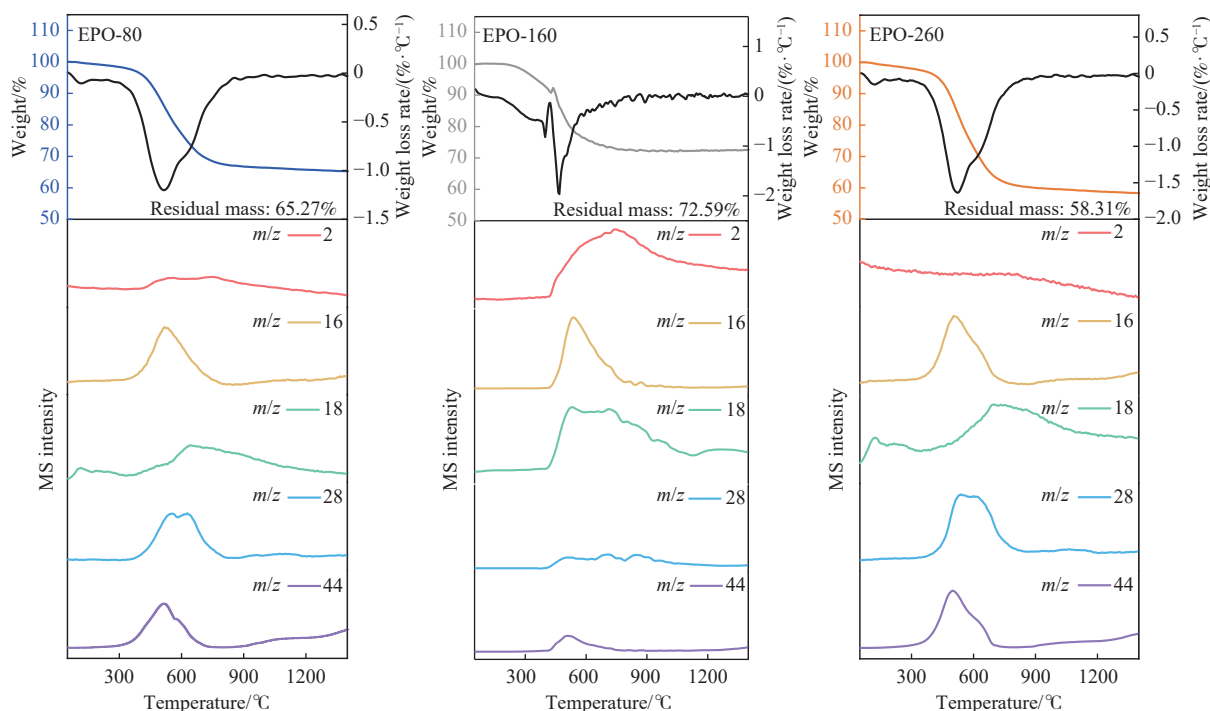


图4 EPO-80、EPO-160 和 EPO-260 的 TG-MS 曲线

Fig. 4 TG-MS curves of EPO-80, EPO-160 and EPO-260

Note: For the thermogravimetric analysis, the sample was heated to 1400 °C at a heating rate of 10 °C/min, and the signals at mass-to-charge ratios (m/z) of 2, 16, 18, 28 and 44 were tracked using the selected ion monitoring mode.

更重要的是, 其 MS 谱图在中间相生成的关键温度区间内, 持续检测到来自酯基与酸酐分解的 CO 和 CO₂ 小分子^[15]。这些气体的逸出有效破坏了石墨微晶的有序堆叠, “原位”构筑了丰富的纳米孔隙与缺陷, 最终直接促成了高度无序的硬炭微观结构。

2.2 不同软化点包覆沥青氧化交联制备硬炭微结构分析

为了进一步分析不同软化点包覆沥青氧化交联制备硬炭微结构, 进行了一系列表征。XRD 分析结果进一步揭示了由不同软化点前驱体制备的硬炭材料在石墨化程度与层间距方面的差异(图 5(a))。所有样品均仅呈现出宽化的 (002) 和 (100) 衍射峰, 表明其整体为无序炭结构^[16]。然而, 不同前驱体所对应的硬炭在 (002) 峰的位置和形态上存在明显区别: EPOC-80 与 EPOC-260 的 (002) 峰均向低角度区域偏移(约 $2\theta=22^\circ$), 峰形宽而弱; 而 EPOC-160 的 (002) 峰则位于较高角度(约 $2\theta=25^\circ$), 且峰形较为尖锐。根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算得到的平均层间距 (d_{002}) 表明, EPOC-80 和 EPOC-260 分别为 3.99 和 3.89 Å, 均显著大于石墨的标准层间距 (3.35 Å); 而 EPOC-160 的层间距仅为 3.46 Å。需要指出的是, 当 d_{002} 小于 3.7 Å 时, 硬

炭难以以为钠离子提供足够的通道以实现可逆嵌入^[17]。因此, EPOC-80 和 EPOC-260 所具有的较大层间距更有利于钠离子的脱嵌行为。此外, 根据 Scherrer 公式 $L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ 和 $N = \frac{L_c}{d_{002}} + 1$ 估算的微晶尺寸 (L_c) 和堆叠层数 (N) 显示出与层间距相反的变化趋势: EPOC-160 具有较大的 L_c 和更多的堆叠层数, 说明其内部碳层排列较为有序; 而 EPOC-80 和 EPOC-260 则表现出较小的微晶尺寸和较少层数堆叠, 反映出更高的结构无序性。

通过 Raman 光谱可进一步对碳材料的无序结构进行表征。如图 5(b) 所示, EPOC-80、EPOC-160 和 EPOC-260 均在 1350 和 1600 cm⁻¹ 附近出现明显的特征峰, 分别对应于碳材料中缺陷和无定形结构引起的 D 峰(代表 sp^2 碳悬键振动), 以及 sp^2 杂化碳原子面内伸缩振动产生的 G 峰^[18-19]。通过计算 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 可定量评估材料的无序程度: 该比值越高, 表明无序度越大。拟合结果显示, EPOC-80、EPOC-160 和 EPOC-260 的 I_D/I_G 值分别为 1.91、1.52 和 1.84, 说明 EPOC-80 和 EPOC-260 具有较高的结构无序性, 而 EPOC-160 的有序程度相对较高。这一结论与 XRD 分析结果一致, 进一步验证了前驱体软化点对硬炭微观结构有序性的显著影响。

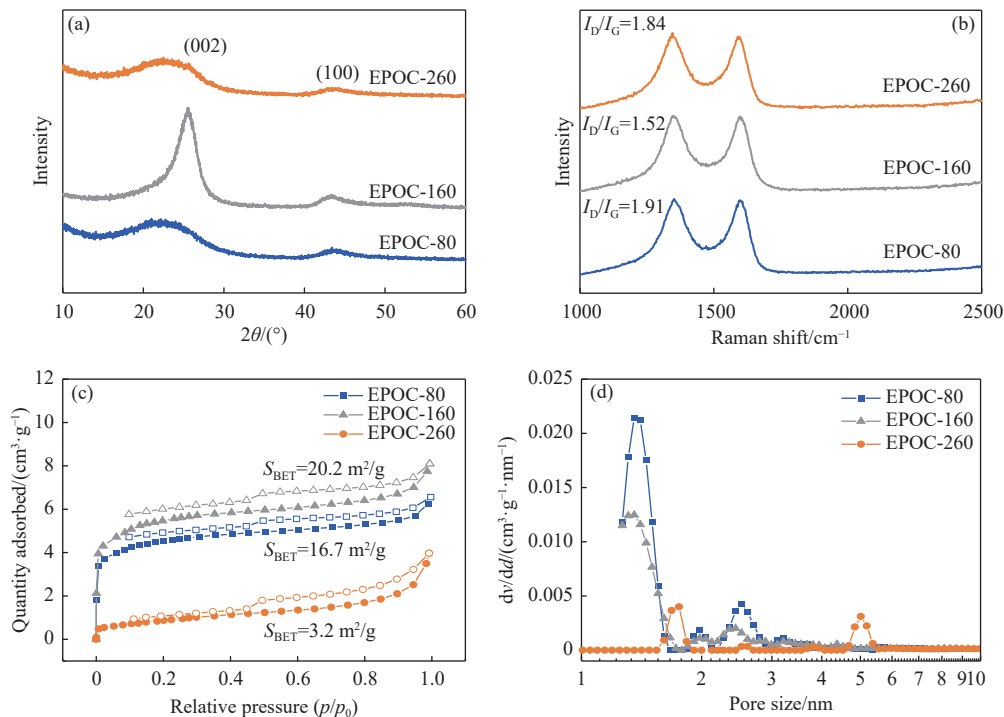


图 5 (a)不同软化点沥青衍生硬碳 XRD 谱图、(b)Raman 光谱谱图、(c)N₂ 吸附-脱附等温线和 (d)孔径分布
Fig. 5 XRD patterns (a), Raman spectra (b), N₂ adsorption/desorption isotherm (c) and pore size distribution curves (d) of asphalt-derived carbon with different softening points

Note: X-ray diffraction (XRD) patterns were collected within a 2θ range of 10° to 60° . Raman spectra were acquired in the wavenumber range of $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. The specific surface area and pore structure were determined by nitrogen adsorption-desorption measurements at 77 K and the BET model was applied to calculate the surface area.

物理吸附与真密度表征共同揭示了材料孔隙结构(图 5(c)、(d)和表 3)与其电化学性能的内在关联。分析表明,高比表面积并非理想硬炭材料的必要条件,孔隙的类型、尺寸及连通性才是决定其储钠行为的关键。具体而言,EPOC-80与EPOC-160较高的比表面积主要源于1–2 nm的开放微孔。然而,尤其是EPOC-160,其较小的层间距阻碍了钠离子的嵌入与传输,同时其较低的闭孔含量直接限制了有效的储钠空间。此外,大量存在的开放孔还导致了严重的不可逆 SEI 副反

应。这表明,单纯追求高比表面积与微孔含量反面对性能不利。反之,EPOC-260 提供了一个优化范例,其极低的 BET 比表面积表明有害的开孔微孔显著减少,而存在的 5–6 nm 介孔则为离子传输提供了优良的动力学通道。更重要的是,其显著较低的真密度是内部存在大量闭孔的直接证据。这类闭孔是实现高效钠存储的关键:它们既能作为稳定的储钠空间贡献容量,又能最大限度地避免与电解液的接触和分解,从而为实现高可逆容量与高首效奠定了基础^[20–21]。

表 3 不同软化点沥青衍生碳的结构参数

Table 3 Structural parameters of pitch-derived carbon with different softening points

Sample	$d_{002}/\text{\AA}$	L_c/nm	N	$S_{\text{BET-(N}_2\text{)}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Open pore $v_{\text{N}_2}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore $d_{\text{N}_2}/(\text{nm})$	Ture density $\rho_{\text{He}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Closed pore $v_{\text{He}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
EPOC-80	3.99	1.23	3	16.7	0.0067	4.04	1.61	0.179
EPOC-160	3.46	2.51	8	20.2	0.0081	4.20	1.87	0.092
EPOC-260	3.89	1.43	4	3.2	0.0011	5.99	1.62	0.175

Note: The d_{002} , L_c and N were measured by XRD; the surface area, pore size and volume were determined from nitrogen sorption isotherms by BET and NLDFT methods; closed pore v was measured by true density, respectively.

2.3 硬炭微观结构与储钠性能的构效关系

电化学测试结果表明,材料的结构差异对其储钠性能具有显著影响。在 0.1 C 的电流密度下(图 6(a)),EPOC-80 和 EPOC-260 的首周可逆容量

分别为 314.7 和 306.6 mA·h/g,明显高于 EPOC-160 的 173.2 mA·h/g,在沥青基硬炭材料中展现了优势(表 4)。

首周库伦效率也呈现一致趋势:EPOC-80 为

81.3%, EPOC-260 为 79.3%, 均优于 EPOC-160 的 69.5%。这一差异可归因于三者不同的微观结构: EPOC-160 的层间距较小(3.46 Å), 限制了钠离子的有效嵌入; 同时其缺乏闭孔作为补充储钠空间, 较高的比表面积还导致首次充放电过程中形成大量固体电解质界面(SEI)膜, 消耗大量钠离子, 造成容量偏低和较高的不可逆损失。相比之下, EPOC-80 和 EPOC-260 具有更适宜储钠的结构特征: 扩大的层间距和高度无序的碳基质提供了更多钠离子嵌入位点; 一定比例的闭合孔可在低电位下存储钠离子而不直接接触电解液, 有助于提升可逆容量; 此外, 两者中较高的 sp^2 碳含量改善了电子电导, 促进了初始嵌钠过程中稳定 SEI 膜的形成并降低极化, 因此, 表现出更高的首周容量和库伦效率。倍率性能测试也进一步表明, EPOC-80 和 EPOC-260 优于 EPOC-160(图 6(b))。在循环稳定性方面(图 6(c)), 三种材料均表现出良好的长效性能。经过 0.1 C 下 100 次循环后, EPOC-80、EPOC-160 和 EPOC-260 的容量保持率分别为 83.2%、81.6% 和

81.4%。尽管 EPOC-80 具有较大比表面积, 可能引起持续的副反应, 但其容量衰减与其余样品相当, 这主要归因于闭孔与无序碳骨架的协同作用: 闭孔在初始 SEI 形成后抑制了进一步电解液渗透, 稳定了界面; 高导电性碳框架则促进了均匀的钠离子沉积/脱嵌行为, 避免局部应力集中。EPOC-160 中较高的 sp^3 碳含量有助于维持循环过程中结构的完整性; 而 EPOC-260 中的闭孔虽限制了离子扩散速率, 却为体积变化提供了缓冲空间, 增强了材料稳定性。因此, 三类硬炭材料均表现出 80% 以上的容量保持率, 充分体现了氧化改性沥青衍生的硬炭材料在钠离子电池应用中的结构优势与循环耐久性。总的来说, 不同软化点前驱体所得硬炭在电化学性能上各有特点: 交联度高的样品(EPOC-80、EPOC-260)容量优势明显且循环稳定, 而交联度低的样品(EPOC-160)动力学稍优但受限于容量不足。在钠离子电池应用中, 显然材料的容量潜力更为关键, 因此, 提高硬炭的层间距和有效存储孔隙比降低界面阻抗更能显著提升电池的能量密度。

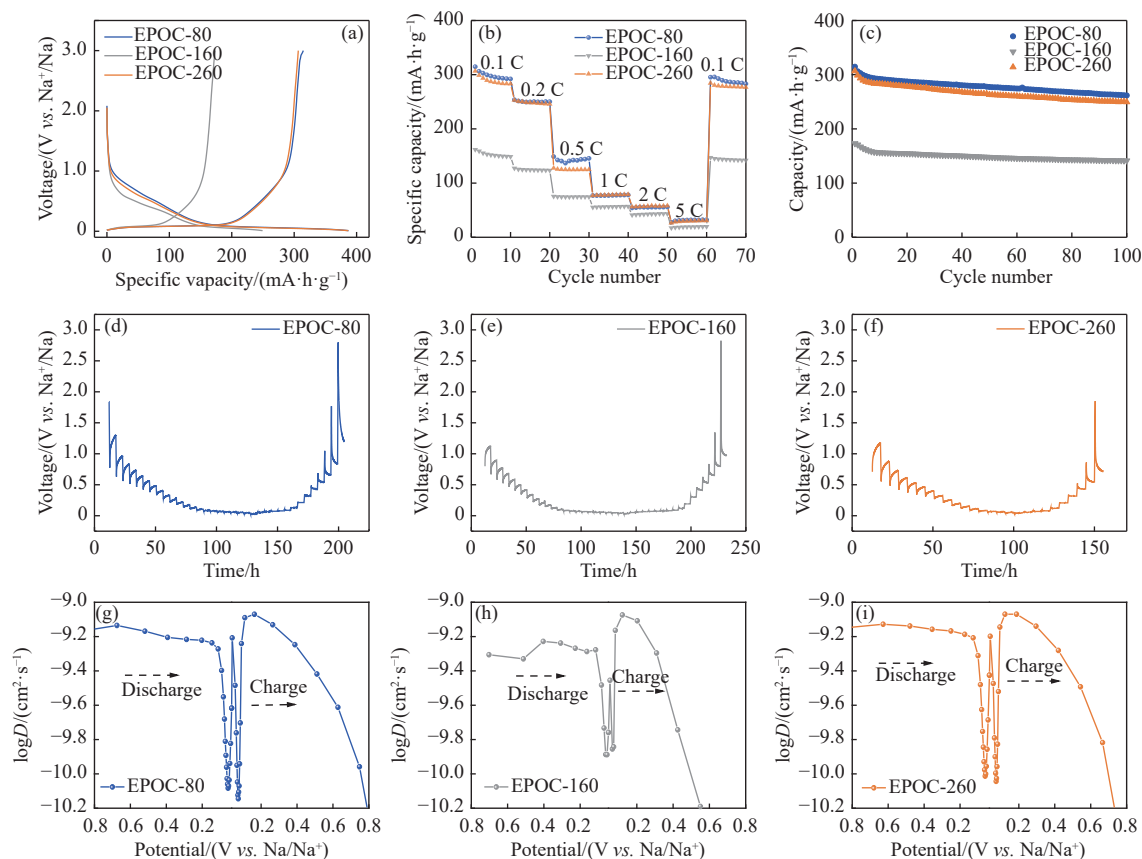


图 6 电化学性能: (a) 首周充放电曲线, (b) 倍率曲线, (c) 100 圈循环曲线; GITT 充放电曲线: (d) EPOC-80, (e) EPOC-160, (f) EPOC-260; 钠离子扩散系数: (g) EPOC-80, (h) EPOC-160, (i) EPOC-260

Fig. 6 Electrochemical performance: (a) First cycle charge-discharge curve, (b) Rate performance curve, (c) 100-cycle stability curve; GITT charge-discharge curves: (d) EPOC-80, (e) EPOC-160, (f) EPOC-260; sodium ion diffusion coefficient curves: (g) EPOC-80, (h) EPOC-160, (i) EPOC-260

表 4 近期相关研究工作对比分析
Table 4 Comparative analysis of recent related studies

Precursor	Experimental method	Carbonization temperature/°C	Reversible capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Reference
Coal tar pitch	air pre-oxidation	1400	300.6	[7]
Isotropic pitch	oxygen pre-oxidation	1400	312.7	[10]
Cross-linked pitch	oxygen pre-oxidation	1100	300.8	[17]
Coal pitch	solvothermal oxidation	1100	306.7	[26]
Key component of petroleum asphalt (THFI)	air pre-oxidation	1400	309.7	[27]

为深入探究硬炭材料中钠离子的存储机制,本研究采用恒电流间歇滴定技术(GITT)对不同电压下的钠离子扩散系数 D_{Na^+} ($D_{Na^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2$),进行了分析(图 6(d)-(j))。结果显示,硬炭的储钠过程可分为多个特征阶段:在放电电压高于 0.1 V 时, D_{Na^+} 处于较高水平并随电压下降缓慢降低,表明该阶段以表面吸附和近表面缺陷填充为主,离子迁移阻力较小、动力学较快^[22];当电压处于 0.1–0.05 V 时, D_{Na^+} 急剧下降,对应钠离子向碳层间的大规模嵌入,扩散阻力显著增加;电压低于 0.05 V 后, D_{Na^+} 出现回升,说明钠离子开始进入闭孔或超微孔结构并发生填充聚集^[23–25]。EPOC-80、EPOC-260 闭孔含量高,低压区钠离子扩散系数(D_{Na^+})更大,平台容量更高。充电过程中 D_{Na^+} 的变化趋势与放电基本对称,表明钠的脱/嵌行为具有良好可逆性。

3 结 论

本研究系统揭示了沥青前驱体软化点通过调控预氧化路径,进而定向构筑硬炭微观结构并影响储钠性能的构效关系。研究表明,前驱体软化点通过差异化交联决定了最终硬炭的结构:高软化点沥青(EP-260)凭借其固有稠环芳香结构,在预氧化过程中形成稳固交联骨架,有效抑制了炭化过程中的石墨化倾向,并诱发大量闭孔形成;低软化点沥青(EP-80)则利用其高反应活性实现深度交联,并在炭化过程中因挥发性组分释放而构筑出丰富的闭孔。两者均成功构建出具有大层间距与发达孔结构的高度无序炭,因此,在钠离子嵌入与低压填充阶段均表现出高可逆容量(>300 mA·h/g)与优良的循环稳定性(100 次循环容量保持率>81%)。相比之下,中等软化点前驱体(EP-160)因处于“交联不足”的过渡状态,最终形成有序度较高、闭孔稀少的劣势结构,导致其储钠行为以表面吸附为主,容量显著偏低。本工作

明确了前驱体软化点是调控硬炭关键结构参数(如层间距与闭孔含量)的关键变量,为实现高性能硬炭负极材料的理性设计与前驱体筛选提供了重要的理论依据与制备策略。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] FAN C, ZHANG R, LUO X, et al. Epoxy phenol novolac resin: A novel precursor to construct high performance hard carbon anode toward enhanced sodium-ion batteries[J]. Carbon, 2023, 205: 353–364.

[2] CHANG G, ZHAO Y, LI D, et al. A review of phosphorus and phosphides as anode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2020, 8: 4996–5048.

[3] PERVEEN T, SIDDIQ M, SHAHZAD N, et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2020, 119: 109549.

[4] WEN C, CHEN X, XIE R, et al. Construction of loose closed pore structure in asphalt derived hard carbon via molten activation strategy for high-performance sodium-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2025: 163754.

[5] LIU K, GUO Y, LIU B, et al. Achieving superior sodium storage performance of brown coal-derived hard carbon by pre-oxidation[J]. Chin Chem Lett, 2025: 111156.

[6] CHEN L, ZHANG L, JIANG Y, et al. Regulation of surface oxygen functional groups in starch-derived hard carbon via pre-oxidation: A strategy for enhanced sodium storage performance[J]. Mater Today Chem, 2024, 41: 102314.

[7] 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]. Adv Energy Mater, 2018, 8(27): 1800108.

[8] QI S, YANG T, SONG Y, et al. Impact of asphalt fraction oxidation on the structure and sodium storage properties of derived carbon materials[J]. New Carbon Mater, 2025, 40(2): 409–421.

[9] HUANG G, ZHANG H, GAO F, et al. Overview of hard carbon anode for sodium-ion batteries: Influencing factors and strategies to extend slope and plateau regions[J]. Carbon, 2024, 228: 119354.

[10] DAHER N, DA H, DAVOISNE C, et al. Impact of preoxidation treatments on performances of asphalt-based hard carbons for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3: 6501–6510.

- [11] YANG W, MO Y, ZHOU W, et al. Oxidation-induced molecular structural transformations in asphaltes with different softening points toward high performance sodium storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(44): 2509129.
- [12] ZENG Y, WANG F, CHENG Y, et al. Identifying the importance of functionalization evolution during pre-oxidation treatment in producing economical asphalt-derived hard carbon for Na-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103808.
- [13] WANG B, YAO Y Z, WANG W L, et al. Identifying the plateau sodium storage behavior of hard carbon through the spin state[J]. *Chem Eng J*, 2024, 448: 151055.
- [14] WANG B, FITZPATRICK J R, BROOKFIELD A, et al. Electron paramagnetic resonance as a tool to determine the sodium charge storage mechanism of hard carbon[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 3013.
- [15] SONG M, XIE L, CHENG J, et al. Insights into the thermochemical evolution of maleic anhydride-initiated esterified starch to construct hard carbon microspheres for lithium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 66: 448–458.
- [16] CHU Y, ZHANG J, ZHANG Y B, et al. Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: A perspective[J]. *Adv Mater*, 2023: 2212186.
- [17] XU R, YI Z L, SONG M M, et al. Boosting sodium storage performance of hard carbons by regulating oxygen functionalities of the cross-linked asphalt precursor[J]. *Carbon*, 2023, 206: 94–104.
- [18] 郭永强, 李晨, 黄鲜安, 等. 钠离子电池用负极材料煤沥青基硬炭制备[J]. *炭素技术*, 2021, 40(2): 36–41.
(GUO Yongqiang, LI Chen, HUANG Xian'an, et al. Preparation of coal asphalt-based hard carbon as anode material for sodium-ion batteries[J]. *Carbon Tech*, 2021, 40(2): 36–41.)
- [19] 邵文龙. 钠离子电池负极聚合物衍生材料结构设计及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- (SHAO Wenlong. Study on structure design and performance of polymer-derived anode materials for sodium-ion batteries[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022.)
- [20] LI J, YE X, ZHAO Y, et al. Structure-performance evolution on thermal-oxidative aging of CeO₂/SBS co-modified asphalt[J]. *Int J Pavement Eng*, 2023, 24(2): 2111425.
- [21] PIPINTAKOS G, CHING H, SOENEN H, et al. Experimental investigation of the oxidative ageing mechanisms in bitumen[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 260(10): 119702.
- [22] 张旭. 沥青基硬碳材料的结构调控和储钠性能研究[D]. 湖北: 华中科技大学, 2022.
(ZHANG Xu. Study on structure control and sodium storage performance of asphalt-based hard carbon materials[D]. Hubei: Huazhong University Science of Technology, 2022.)
- [23] WANG L, XU Z, PING L, et al. Oxygen-crosslinker effect on the electrochemical characteristics of asphalt-based hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(7): 2403084.
- [24] ZHOU S, TANG Z, PAN Z, et al. Regulating closed pore structure enables significantly improved sodium storage for hard carbon pyrolyzing at relatively low temperature[J]. *SusMat*, 2022, 2(3): 357–367.
- [25] BOMMIER C, SURTA T, DOLGOS M, et al. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(9): 5888–5892.
- [26] WANG J, LIE Y, LIU B, et al. A solvothermal pre-oxidation strategy converting pitch from soft carbon to hard carbon for enhanced sodium storage[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 34(4): 107526.
- [27] 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.

作者简介:



吕小军(1974), 本科, 高级工程师, 研究方向为乙烯裂解副产资源高质化综合利用, “天山英才”-优秀工程师, 获省部级科技进步奖三等奖 3 项, 发表核心期刊论文 8 篇, 授权发明专利 8 项, lyc_lvxiaoj@petrochina.com.cn。



蔡天凤(1987), 硕士, 高级实验师, 研究方向聚焦重质油分子剪裁、沥青基硬炭材料研发及储钠性能优化。获批省部级项目 2 项, 发表 SCI 论文 5 篇, 申请发明专利 4 件, ctf0215@163.com。