

酚醛树脂改性沥青基硬碳的制备及储钠性能研究

李旭东, 谭晓杰, 刘亚超, 王 瑞, 刘钦莲, 赵青山*

(中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛 266580)

摘要:石油沥青作为炼油副产品被用作多种碳质材料前驱体,但在高温碳化过程中易石墨化,不利于钠离子储存。将酚醛树脂引入硬质沥青共碳化,促进沥青分子与酚醛树脂分子间的交联,抑制碳层熔融重排,得到酚醛树脂改性沥青基硬碳材料。当酚醛树脂添加质量比例为 1:1 时,在 1 200°C 碳化所得硬碳材料具有最佳的储钠电化学性能。在 0.05 A/g 电流密度下,比容量达 270.2 mAh/g,首次库仑效率为 63.8%。在 0.3 A/g 电流密度下,循环 1 200 圈后容量保持率达 71.6%。

关键词:硬质沥青;酚醛树脂;改性;硬碳;钠离子电池

中图分类号:TM242

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S1-0118-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.022

Preparation of hard carbon from phenolic resin modified petroleum asphalt and study on its sodium storage performance

LI Xu-dong, TAN Xiao-jie, LIU Ya-chao, WANG Rui, LIU Qin-lian, ZHAO Qing-shan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Hard carbon is regarded as the most promising anode material for sodium-ion batteries (SIBs) due to its high specific capacity and good cyclic stability. As a by-product of oil refining, petroleum asphalt is commonly used as a precursor for various carbonaceous materials. However, its tendency to graphitize during high-temperature carbonization limits its application for sodium-ion storage. To address this issue, the co-carbonization of hard asphalt with phenolic resin is proposed. This strategy promotes cross-linking between asphalt and phenolic resin molecules, preventing carbon layers from melting and rearrangement. Consequently, a hard carbon material based on phenolic resin-modified asphalt is obtained. Notably, the hard carbon material obtained at 1 200°C with a phenolic resin addition ratio of 1:1 yields the best electrochemical performance for sodium-ion storage, which exhibits a specific capacity of 270.2 mAh·g⁻¹ at a current density of 0.05 A·g⁻¹, and delivers an initial coulomb efficiency (ICE) of 63.8%. Moreover, the capacity retention rate remains at 71.6% even after 1 200 cycles under a current density of 0.3 A·g⁻¹.

Key words: hard asphalt; phenolic resin; modification; hard carbon; sodium-ion battery

随着化石能源的消耗和环保问题的加剧,太阳能、风能、潮汐能等可再生清洁能源的开发利用备受关注,然而可再生能源因分布不均、产出间歇的特点,无法持续稳定输出电能,储能系统是解决这一问题的关键^[1-2]。锂离子电池因其高比容量、高稳定性及长循环寿命等优势,在电化学储能系统中得到广泛应用^[3]。然而,锂资源稀缺且分布不均匀无法满足不断增加的需求,同为碱金属元素、性质相似且储量丰富、分布广泛的钠得到了人们的关注,钠离子电池具有成本低、安全性高的优点,是锂离子电池理想的补充与替代。然而钠离子的半径(0.102 nm)远大于锂离子半径(0.076 nm)使得石墨负极无法

直接应用于钠离子电池。因此,开发高性能的钠离子电池负极材料是其实现大规模应用的关键因素^[4]。

目前,钠离子电池负极材料主要包括碳基负极^[5-6]、合金负极^[7]及金属氧化物负极^[8]等,碳基负极性能良好、成本相对低廉,具有较好的应用前景。其中,硬碳材料具有高储钠比容量、长循环寿命等优势,得到研究工作者和产业界的广泛关注。硬碳是指在高温下也难以石墨化的碳,具有较大的层间距和较多的缺陷,能提供更多的储钠活性位点,是理想的钠离子电池负极材料^[9]。硬碳的前驱体通常包含生物质^[10]、合成树脂^[11]、有机聚合物^[12]及化石燃料^[13],其中生物质来源广泛但受地域环境制约较

收稿日期:2024-01-17;修回日期:2024-04-17

基金项目:国家自然科学基金(22208375)

作者简介:李旭东(1998-),男,硕士生,研究方向为钠离子电池负极材料,1228653185@qq.com;赵青山(1987-),男,博士,副教授,研究方向为能量储存与转化、新型碳纳米材料、非均相催化,通讯联系人,qszhao@upc.edu.cn。

大,合成树脂及有机聚合物价格较高,化石燃料如石油沥青具有来源广泛、成本低廉、碳收率高及易调控的优点,成为多种碳质材料前驱体。然而,石油沥青在高温碳化的过程中碳层易熔融重排,不利于 Na^+ 的储存,需要进行预处理。常用的预处理方式有氧化改性、交联聚合和化学活化等。Lu等^[14]将沥青在空气中预氧化后在1400℃碳化,得到硬碳材料,在30 mA/g的电流密度下能够达到300.6 mAh/g的比容量。Wang等^[15]以煤焦油沥青为原料,在对甲苯磺酸的催化下以1,4-苯二甲醇为交联剂得到改性沥青,同时以氯化钠为模板制备多孔碳负极,在0.1 A/g的电流密度下达到272 mAh/g的比容量,即使在10 A/g的大电流密度下仍有121 mAh/g的比容量。Wang等^[16]以KOH为活化剂,煤沥青经活化后于1300℃下碳化,制备了富含闭孔的硬碳,在30 mA/g的电流密度下达到300 mAh/g的高比容量。需要指出的是,预氧化处理虽操作简单,但需采用高软化点的沥青才可制得高性能硬碳负极材料,而交联聚合和化学活化过程复杂且会产生污染,这些都带来了额外的成本消耗^[17]。因此,开发工艺简单、对环境影响小的沥青预处理调控方法具有重要的意义。

基于此,本文在沥青中引入高氧含量的酚醛树脂共碳化制备了改性沥青基硬碳负极,并对酚醛树脂的添加比例、碳化温度等对材料结构及作为钠离子电池负极电化学性能的影响进行探究。通过引入酚醛树脂使碳化过程中酚醛树脂分子与沥青分子交联,抑制高温下沥青碳层的熔融重排,促进硬碳结构的形成,为探索石油沥青基钠离子电池硬碳负极提供一定思路。

1 仪器与试剂

1.1 材料与试剂

酚醛树脂(PF)来自阿拉丁生化科技股份有限公司;硬质石油沥青(HA)来自中国石油化工股份有限公司九江分公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、金属钠来自国药集团化学试剂有限公司;GF/D玻璃纤维隔膜来自Whatman公司;导电炭黑、聚偏二氯乙烯(PVDF)来自科路得新能源科技有限公司。

1.2 仪器

通过使用场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-9600F)和透射电子显微镜(TEM, FEI-Tecnai G2 F30)对材料进行了微观形貌表征。通过X射线衍射(XRD, X'Pert PRO MPD)和拉曼光谱(Raman,

Horiba LabRAM HR Evolution)测量了晶体结构。通过X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific Escalab Xi+)分析元素组成。在Land2001A上对所组装的半电池进行恒流充放电测试(GCD)。循环伏安法(CV)测试在电化学工作站(Corrtest CS3104)上进行。采用恒流间歇滴定技术(GITT)测量 Na^+ 的表观扩散系数。采用辰华CHI760E电化学工作站对电池的电化学阻抗谱(EIS)进行测试。

2 实验方法

2.1 材料的准备

称取0.5 g酚醛树脂、0.5 g硬质石油沥青在研钵中进行充分研磨混合后放入刚玉舟中,将刚玉舟转移至高温管式炉中,在氮气气氛保护下以5℃/min的升温速率升温至1200℃并保持恒温2 h,得到的产物命名为PFHA-55;将酚醛树脂在1200℃单独直接碳化得到的产物命名为PF;将硬质石油沥青在1200℃直接碳化得到的产物命名为HA;与此同时,制备了在 $T^\circ\text{C}$ ($T=1000、1400$)碳化的材料PF-T和PFHA-55-T作为对比。

2.2 电化学性能测试

将制备的材料、导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按照质量比为8:1:1称取于研钵中充分研磨混合,加入适量的NMP并继续研磨至粘度适中的浆料。选用铜箔作为集流体,将浆料转移至干净的铜箔上,使用刮刀式涂布机均匀涂于铜箔表面,随后置于80℃真空干燥箱内干燥12 h,冷却至室温后裁切为直径12 mm的圆形电极片。在充满氩气的手套箱中组装电池,以金属钠为对电极,1.0 mol/L NaClO_4 溶于EC:DMC:EMC(体积比为1:1:1)和5% FEC为电解液、GF/D玻璃纤维为隔膜组装CR2032电池。

3 结果与分析

3.1 微观形貌与结构表征

3种材料的SEM及TEM图见图1。

如图1(a)所示,酚醛树脂直接碳化得到的材料PF为不规则的破碎块状颗粒,图1(c)显示出沥青直接碳化材料HA呈现大体积块状结构。在图1(e)中二者复合后碳化所得材料PFHA-55的表面为尺寸更小的不规则块状结构,说明酚醛树脂的引入会抑制沥青在碳化过程中发生的融化和颗粒团聚过程,促进了颗粒的分散。分散的小尺寸颗粒有效增加材料的储钠活性位点。在TEM图中更进一步观察三者的微观结构差异,可以看出,PF是几乎不

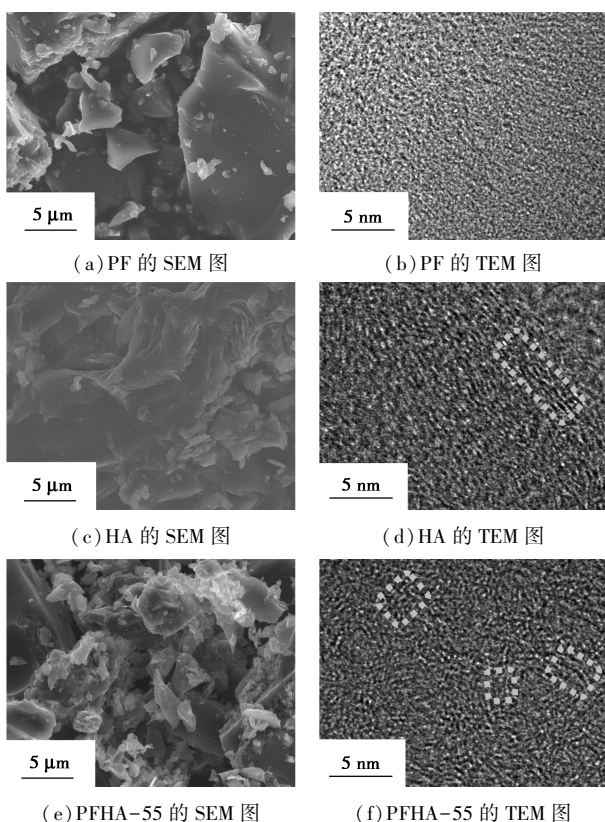


图 1 材料的 SEM 图及 TEM 图

含有微晶结构的无定形碳,酚醛树脂的高氧元素含量使其在高温下碳层无法重排,而 HA 中有明显的长程有序的碳层,源自于沥青碳化过程中碳层的熔融重排。在 PFHA-55 中存在明显的“长程无序,短程有序”的涡轮层碳结构。通过碳的层间移动和折叠,会产生大量空隙,增加储钠活性位点。

为探究不同酚醛树脂添加比例对材料形貌的影响,对 PFHA-73 及 PFHA-37 进行了电镜分析。PFHA-73 和 PFHA-37 的 SEM 图及 TEM 图见图 2。

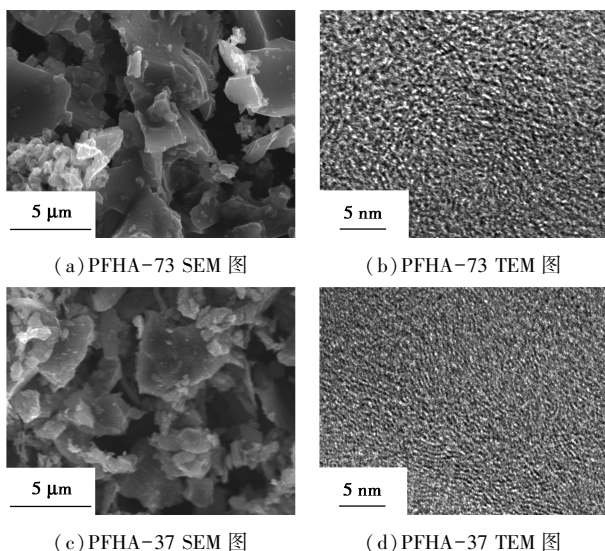
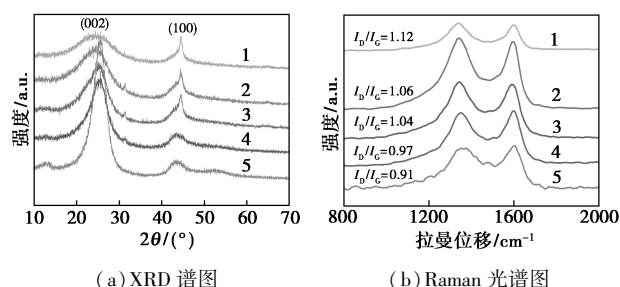


图 2 PFHA-73 和 PFHA-37 的 SEM 图及 TEM 图

图 2(a)、图 2(c) 为 2 种材料的 SEM 图,PFHA-73 和 PFHA-37 均为破碎的不规则颗粒状。PFHA-73 存在一定涡轮层碳结构但整体的无序化程度高于 PFHA-55 与 PF 类似[见图 2(b)],高度无定形的结构使得 Na^+ 在类石墨层的嵌入减少,导致储钠活性位点减少^[18]。PFHA-37[见图 2(d)]碳层更加有序与 HA 相似,存在明显的软碳结构。酚醛树脂不同添加比例会影响材料的微观结构,二者的碳化过程不是简单 2 种不同材料的混合,而会产生相互的影响促进硬碳结构的形成。

通过 XRD 和 Raman 光谱对材料的微观结构进一步分析。不同材料的 XRD 光谱及 Raman 光谱图见图 3。



1—PF;2—PFHA-73;3—PFHA-55;4—PFHA-37;5—HA

图 3 不同材料的 XRD 光谱及 Raman 光谱图

图 3(a) 中材料的 XRD 均在 24° 和 43° 附近存在 2 个特征衍射峰,分别对应石墨的(002)和(100)晶面。5 种材料的(002)衍射峰随着酚醛树脂混合比例的提高逐渐变宽变弱并向小角度偏移,这表示材料的石墨化程度降低、无序度增大,与 TEM 中的结果一致。根据布拉格方程计算出材料的层间距(d_{002})随着酚醛树脂混合比例的提高逐渐增大。图 3(b) 为材料的 Raman 光谱图,5 种材料均存在 2 个特征峰,分别是 1350 cm^{-1} 左右的 D 峰(来源于无序碳以及缺陷石墨中的 sp^3 杂化 C—C 键震动)和 1580 cm^{-1} 左右的 G 峰(来源于石墨晶体中 sp^2 杂化的 C=C 键平面拉伸运动),通常采用 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)来表示材料的缺陷和无序化程度^[19]。5 种材料随酚醛树脂混合比例的提高 I_D/I_G 的值逐渐提高,说明材料的无序化程度提高,碳层的重排被抑制。与 TEM 中结果一致,碳层逐渐从 HA 中的长程有序变为 PFHA-55“长程无序,短程有序”的结构,最后在 PF 中表现为几乎不含有石墨微晶的无序碳结构。

通过 XPS 对材料表面元素组成进行分析,不同材料的 XPS 谱图见图 4。

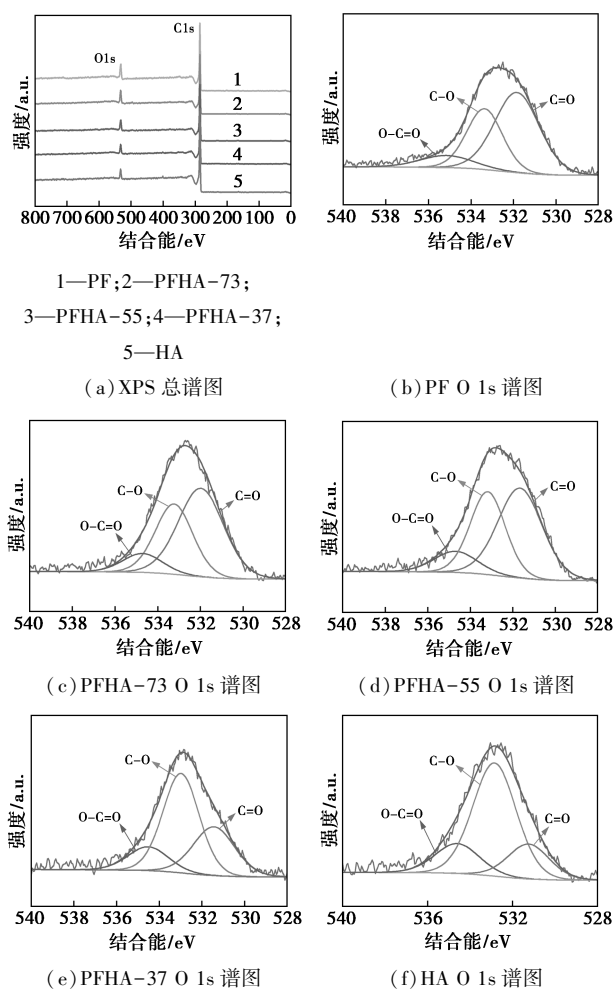
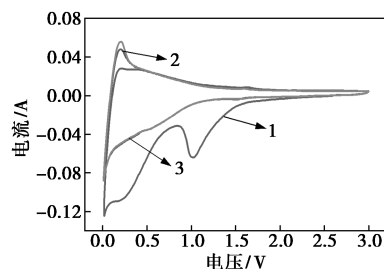


图4 不同材料的 XPS 谱图

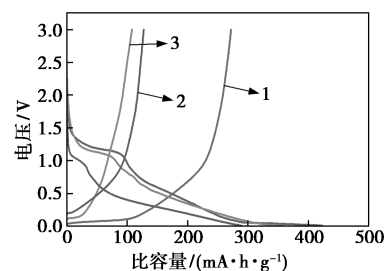
图4(a)为5种材料的总谱图,结果显示了材料主要由C、O两种元素组成,其中O 1s 峰的强度随酚醛树脂混合比例的提高而增强,而说明酚醛树脂的引入提高了材料中氧元素含量。将O 1s 分为C=O(531.6 eV)、C—O(533.2 eV)和O—C=O(534.6 eV)3个特征峰^[20]。从图4(b~f)中可看出,酚醛树脂的引入,使得材料在碳化过程中形成了大量的C=O键,表明此时氧主要存在于羰基中,HA中C=O含量最低,在碳化过程中碳层不能有效交联,形成有序的微晶结构。随酚醛树脂的引入,C=O含量上升,碳层的熔融重排受到抑制,涡轮碳层结构形成。PF具有最高的C=O含量,在高温也保持了无序化的结构。可以看出C=O在碳化过程中促进了酚醛树脂分子与沥青分子的交联,抑制碳层熔融重排过程,使整体结构由有序向无序发展。

3.2 电化学性能测试

为了比较不同材料的储钠性能,将材料组装为扣式电池进行测试。PFHA-55的CV图及3种材料的第一圈充放电曲线见图5。



(a) PFHA-55 的 CV 图



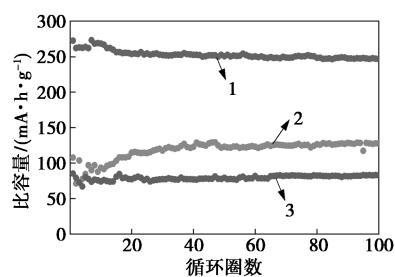
(b) 0.05 A/g 电流密度下的第一圈充放电曲线

图5 PFHA-55 的 CV 图及 3 种材料的第一圈充放电曲线

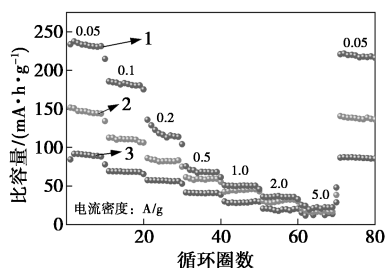
图5(a)为PFHA-55在0.1 mV/s扫描速率下的CV曲线,对材料的储钠过程进行分析,在首圈循环中材料在1.1 V和0.2 V附近存在宽峰,来源于电解液的分解和电极材料表面的不可逆反应以及固态电解质膜(SEI层)的形成。在后续的扫描过程中,曲线基本重合说明材料具有良好的可逆性。图5(b)是材料在0.05 A/g的电流密度下第一次充放电曲线。得益于硬碳结构带来更多的储钠位点,PFHA-55具有最高的首次库仑效率(63.8%)以及最高的可逆容量(270.2 mAh/g),充放电曲线由斜坡区和平台区组成,3.0~0.1 V的斜坡区储钠机制可能与Na⁺在石墨结构中的插入/脱出有关,0.1~0.01 V的平台区可能源于Na⁺在材料表面缺陷或活性位点的吸附/解吸^[9]。HA因在高温碳化过程中碳层重排层间距较小,不利于Na⁺的储存,PF高无序化的结构以及高含氧官能团含量导致不可逆反应的增加,使得首次库仑效率较低。

为进一步评价3种材料的储钠能力,对材料进行循环稳定性和倍率性能测试。循环稳定性及倍率性能测试见图6。

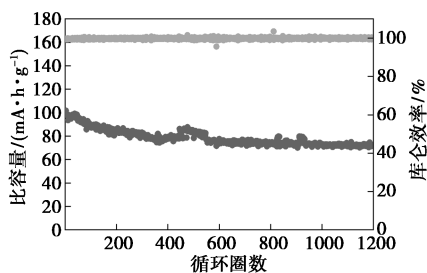
图6(a,b)为PF、HA和PFHA-55在0.05 A/g电流密度下的循环曲线及倍率性能测试曲线,PFHA-55具有最好的循环稳定性和倍率性能,循环100次后可逆比容量为247.2 mAh/g,容量保持率为



1—PFHA-55;2—PF;3—HA
(a) 0.05 A/g 电流密度下循环性能对比



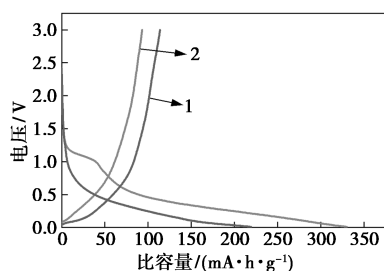
1—PFHA-55;2—PF;3—HA
(b) 倍率性能对比



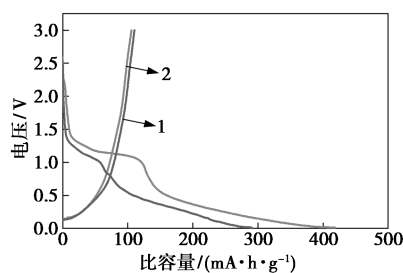
(c) PFHA-55 在 0.3 A/g 电流密度下循环性能
图 6 循环稳定性及倍率性能测试

91.4%, 远高于 PF 和 HA。PF 由于电解液在循环过程中对材料的浸润程度提高容量随循环增加。在倍率性能曲线中, PFHA-55 从 5 A/g 电流密度恢复到 0.05 A/g 时容量仍有初始容量的 95.6%, 说明材料具有良好的可逆性。图 6(c) 为 PFHA-55 在 0.3 A/g 电流密度下的长循环曲线, 1 200 圈循环后比容量 (72.9 mAh/g) 仍为其初始容量 (101.8 mAh/g) 的 71.6%, 说明在大电流密度下材料仍保持较好的循环稳定性。

对不同碳化温度所得材料进行电化学性能测试。不同温度碳化材料的性能对比见图 7。



(a) 1 000℃ 碳化材料在 0.05 A/g 电流密度下第一圈充放电曲线

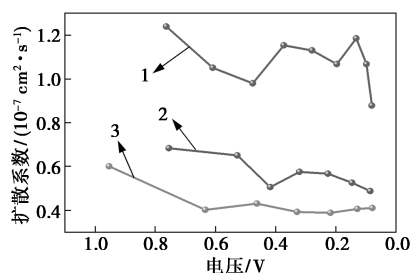


1—PFHA-55-1400;2—PF-1400
(b) 1 400℃ 碳化材料在 0.05 A/g 电流密度下第一圈充放电曲线

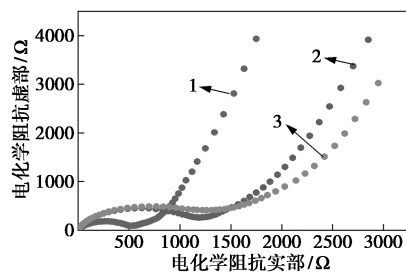
图 7 不同温度碳化材料的性能对比

图 7(a) 为 1 000℃ 碳化所得材料在 0.05 A/g 电流密度下的充放电曲线, PF-1000、PFHA-55-1000 几乎不存在平台容量。在图 7(b) 中 PF-1400 出现“斜坡-平台”型充放电曲线, 说明当碳化温度进一步提高酚醛树脂开始出现硬碳的结构, 但容量及首次库仑效率低, 仍存在较多不可逆反应。PFHA-55-1400 几乎不存在平台容量, 当 1 400℃ 时碳的涡轮层结构几乎消失, 石墨化程度升高, 缺陷减少, 储钠容量下降。因此, 材料的最佳碳化温度为 1 200℃, 酚醛树脂和沥青的共同碳化过程使得在 1 400℃ 下才出现较多硬碳结构的酚醛树脂在较低碳化温度下得到硬碳材料。酚醛树脂的引入一定程度阻止了沥青在碳化过程碳层的重排, 促使易石墨化的沥青形成硬碳, 二者共同碳化的过程不是简单的“相加过程”, 而存在相互影响。

对 3 种材料进行了恒流间歇滴定 (GITT) 测试和电化学阻抗测试, GITT 及电化学阻抗测试见图 8。



1—PFHA-55;2—HA;3—PF
(a) 材料的 GITT 曲线



1—PFHA-55;2—HA;3—PF
(b) 材料电化学阻抗对比

图 8 GITT 及电化学阻抗测试

如图8(a)所示,PFHA-55在充放电过程中有着最高的扩散系数(D_{Na^+}),说明涡轮层碳结构更有利于 Na^+ 的迁移。图8(b)为电化学阻抗图,PFHA-55拥有更小的高频区半圆和更大斜率的低频区斜线,表明其具有最小的电荷转移阻抗和最高的电导率^[21-22],更有利于 Na^+ 的储存。

4 结论

通过将酚醛树脂与硬质沥青共同碳化得到了用于钠离子电池的硬碳负极材料。通过引入富氧的酚醛树脂对硬质沥青进行改性,在热处理过程中促使酚醛树脂分子与沥青分子交联,形成大分子抑制碳层熔融重排,产生了“长程无序,短程有序”的硬碳涡轮层碳结构,提供了更多 Na^+ 储存位点。当二者的质量混合比例为1:1并在1200℃碳化得到的材料PFHA-55具有最佳电化学性能,在0.05 A/g电流密度下,比容量达到270.2 mAh/g,首次库仑效率达到63.8%。在0.3 A/g电流密度下循环1200圈后容量保持率达71.6%,表现出良好的循环稳定性。

参考文献

- [1] 吕晗,陈雪,和风祥,等.钠离子电池炭基负极材料研究进展[J].炭素,2020,(2):28-33.
- [2] Qiao S Y,Zhou Q W,Ma M,*et al.*Advanced anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J].ACS Nano,2023,17(12):11220-11252.
- [3] Chen J W,Adit G,Li L,*et al.*Optimization strategies toward functional sodium-ion batteries[J].Energy & Environmental Materials,2023,6(4):e12633.
- [4] Alvira D,Antorán D,Manyá J J.Plant-derived hard carbon as anode for sodium-ion batteries:A comprehensive review to guide interdisciplinary research[J].Chemical Engineering Journal,2022,447:137468.
- [5] 蔡旭萍,赵冬冬,纪红伟,等.钠离子电池碳基负极材料研究进展[J].河南化工,2022,39(8):10-13.
- [6] Chen W,Chen C,Xiong X,*et al.*Coordination of surface-induced reaction and intercalation:Toward a high-performance carbon anode for sodium-ion batteries[J].Advanced Science,2017,4(6):1600500.
- [7] Lv Z,Xu H,Xu W,*et al.*Quasi-topological intercalation mechanism of $\text{Bi}_{0.67}\text{NbS}_2$ enabling 100 C fast-charging for sodium-ion batteries[J].Advanced Energy Materials,2023,13(25):2300790.
- [8] Yang Z,Qin X,Lin K,*et al.*Realizing ultra-stable SnO_2 anodes via in-situ formed confined space for volume expansion[J].Carbon,2022,187:321-329.
- [9] Chu Y,Zhang J,Zhang Y,*et al.*Reconfiguring hard carbons with emerging sodium-ion batteries: A perspective[J].Advanced Materials,2023,35(31):2212186.
- [10] 苑雪,李洪基,白文慧,等.生物质衍生碳基材料在钠离子电池负极中的应用[J].储能科学与技术,2023,12(3):721-742.
- [11] Guo D,Fu Y,Bu F,*et al.*Monodisperse ultrahigh nitrogen-containing mesoporous carbon nanospheres from melamine-formaldehyde resin[J].Small Methods,2021,5(5):2001137.
- [12] Zhang L,Wang R,Liu Z,*et al.*Porous organic polymer with hierarchical structure and limited volume expansion for ultrafast and highly durable sodium storage[J].Advanced Materials,2023,35(17):2210082.
- [13] Chen H,Sun N,Zhu Q,*et al.*Microcrystalline hybridization enhanced coal-based carbon anode for advanced sodium-ion batteries[J].Advanced Science,2022,9(20):2200023.
- [14] Lu Y,Zhao C,Qi X,*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.
- [15] 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.
- [16] Wang K,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.
- [17] 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.
- [18] Sun H,Zhang Q,Yuan F,*et al.*Unraveling the effect of carbon morphology evolution in hard carbons on sodium storage performance[J].Inorganic Chemistry Frontiers,2023,10(22):6547-6556.
- [19] Guo Z,Xu Z,Xie F,*et al.*Investigating the superior performance of hard carbon anodes in sodium-ion compared with lithium- and potassium-ion batteries[J].Advanced Materials,2023,35(42):2304091.
- [20] Xu Z,Wang J,Guo Z,*et al.*The role of hydrothermal carbonization in sustainable sodium-ion battery anodes[J].Advanced Energy Materials,2022,12(18):2200208.
- [21] Li J,Li Z,Tang S,*et al.*Improving the sodium storage performance of carbonaceous anode: Synergistic coupling of pore structure and ordered domain engineering[J].Carbon,2023,203:469-478.
- [22] Zheng Z,Hu S,Yin W,*et al.* CO_2 -etching creates abundant closed pores in hard carbon for high-plateau-capacity sodium storage[J].Advanced Energy Materials,2024,14(3):2303064. ■