石油沥青基碳材料在电化学储能中的应用

宁汇¹, 赵青山¹, 张浩然², 李忠涛¹, 吴文婷¹, 王路海^{2*}, 吴明铂^{1*}

1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 青岛 266580

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206

*通讯作者, E-mail: wlh459@petrochina.com.cn; wumb@upc.edu.cn

收稿日期: 2017-10-13; 接受日期: 2017-12-25; 网络版发表日期: 2018-02-13

国家自然科学基金(编号: 51572296, U1662113, 51372277)、中央高校基础研究基金(编号: 15CX08005A, 14CX02127A)和中国石油天然气股份有限公司联合技术开发项目(编号: PRIKY16068)资助

摘要 石油沥青是石油加工过程中产生的最难处理的副产品之一, 对其进行经济、高效的定向转化是具有重要市场价值和重大战略意义的研究. 石油沥青的结构和组成复杂, 本文从石油沥青氢碳比低且富含多环芳烃的特点出发, 针对电化学储能应用领域, 重点综述和展望了石油沥青基纳米碳材料的制备、改性及其在二次电池和超级电容器电极材料方面的应用研究进展, 为石油沥青的高附加值利用提供技术方法和研究思路.

关键词 石油沥青, 碳材料, 电化学储能

1 引言

随着经济和社会的快速发展, 全球能源消耗急剧增加, 能源短缺与环境污染问题日益突出, 必须大力发展低成本、可持续且环境友好的新型能量转换体系和存储装置以满足现代社会的发展需求. 电化学储能作为目前最有效的储能手段之一, 引起了社会各界的广泛关注^[1-3]. 随着电化学储能行业的快速发展, 市场对储能器件的性能要求不断提升, 而电极材料是制备高性能储能器件的关键要素. 碳材料具有结构多样、化学稳定性好、电传输特性优异和表面活性高等优点, 是电化学储能器件的理想电极材料之一^[4-8].

石油沥青是原油加工过程中的一种产品, 通常由减压渣油、催化裂化油浆、乙烯裂解重焦油等重质油热加工得到, 是石油中最重、组成结构最复杂的组

分^[9-11]. 常温下石油沥青通常呈黑色无定型固体状态, 有脆性, 断面有光泽. 本文中的石油沥青包括直接从原油中提炼出的沥青以及石油沥青的衍生品, 如中间相沥青、磺化沥青等. 以石油沥青为原料制备碳材料有以下优势: 首先, 石油沥青中碳元素的含量高, 炭化后所得碳材料的收率高^[12], 且石油沥青中的芳香基片层结构有利于形成类石墨结构; 其次, 石油沥青产量巨大、来源丰富、价格低廉, 有利于实现储能碳材料的规模化制备. 本文针对石油沥青基碳材料的制备方法及其结构与电化学性能之间的关系进行了综述.

2 石油沥青基碳材料的制备

石油沥青基碳材料的制备方法有热解法、化学气相沉积法(CVD)、脉冲电弧放电法等. 石油沥青基碳

引用格式: Ning H, Zhao Q, Zhang H, Li Z, Wu W, Wang L, Wu M. Application of petroleum asphalt-based carbon materials in electrochemical energy storage. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 329–341, doi: [10.1360/N032017-00166](https://doi.org/10.1360/N032017-00166)

表 1 石油沥青基碳材料制备方法对比

方法	优点	缺点
热解法	方法简单	比表面积小, 形貌不可控
模板法	温度较低, 比表面积和形貌可控	模板剂难回收, 易残留
熔盐法	熔盐可重复使用	能耗高
CVD法	形貌好, 结构均一	技术要求高, 收率低
脉冲电弧放电法	可实现规模化制备	电压高, 结构不均匀

材料的制备方法互有优势和不足(表1), 在具体应用过程中需根据原料性质以及对碳材料结构和性能的要求进行选择。以下对几种常用的石油沥青基碳材料制备方法进行了介绍。

2.1 热解法

热解法是最易操作的制备石油沥青基碳材料的方法之一。将石油沥青置于加热炉内, 在惰性气氛下进行高温(一般 $>500^{\circ}\text{C}$)煅烧, 得到沥青热解碳。沥青热解碳的外观呈粉末状(图1)^[13], 在扫描电子显微镜(SEM)下可以观察到明显的层状结构, 其(002)晶面的衍射峰较宽, 呈馒头峰形状, 属于无序、层状点阵结构, 石墨化程度较低, 碳微晶之间几乎没有间隙, 没有纳米孔道结构, 比表面很小。

温度是影响沥青热解碳结构和性质的关键要素。刘小军等^[14]研究了 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围内, 炭化温度对沥青热解碳结构和性质的影响, 发现随着温度升高, 热解碳的结构有序性增强, 碳微晶之间的孔隙减小, 比面积逐渐下降。在更高温度下, 如 $1000\sim 2800^{\circ}\text{C}$ 范围内加热, 随着温度升高, 石墨晶格向层面方向扩展, 石墨微晶的层面堆垛更加有序, 层面间距越来越接近单晶石墨($d_{002}=0.3354\text{ nm}$), 且石墨微晶的尺寸越来越大, 结构越来越完整^[15]。

沥青热解碳的微观形貌、晶体结构及表面化学组成与原料组成和预处理过程相关^[16-18]。Kim等^[19]研究了软化点与沥青热解碳结构之间的关系, 发现沥青的软化点越高, 炭化后得到的沥青热解碳的结晶度越高, 其原因可能是高软化点的沥青含有更多高分子量的沥青组分, 这些组分炭化后有利于得到高结晶度的碳材料^[20]。

为改善沥青热解碳的性质, Hu等^[12]在沥青中加入木质素, 与沥青一起热解, 发现在炭化过程中, 木质素可以抑制碳微晶的聚集, 增加碳材料的缺陷, 降低沥青

热解碳的结晶度。Shi等^[21]将沥青和聚丙烯腈(PAN)一起溶解后经电纺丝制成纤维, 然后热解得到一种柔性的软碳/硬碳复合材料, 因为沥青与PAN在炭化过程中发生的热解反应不同, 所以在所得材料中形成了大量不规则的孔结构, 增大了沥青碳的比表面。

在炭化反应之前, 如果对原料进行某种程度的预处理, 也会影响沥青热解碳的结构和形貌。Wang等^[22]首先将沥青在空气中加热至 290°C 进行预氧化, 然后在氮气氛围下 1000°C 炭化1 h得到沥青热解碳, 发现预氧化过程提高了沥青的熔点, 防止了沥青在炭化时的重新融化, 有利于得到结构更均一的碳材料(图2)。

2.2 模板法

模板法是指用模板剂为主体构型控制、影响和修饰材料的形貌、尺寸等, 进而调控材料性质的一种方

图 1 沥青热解碳(a)和葡萄糖热解碳(b)的扫描电子显微镜照片^[13]

图 2 (a) 未预氧化的沥青热解碳; (b) 经预氧化的沥青热解碳^[22]

法. 在沥青基碳材料的制备过程中, 金属氧化物是最常用的模板之一^[23]. 吴明铂等^[24]以直径30 nm左右的 Fe_2O_3 作模板, 与石油沥青均匀混合后, 在800℃, 氮气氛围下煅烧1 h, 然后用盐酸洗去模板, 得到了一种多孔碳(PC). 在炭化过程中, Fe_2O_3 既作为模板剂增加了碳材料中的孔数量, 也作为催化剂促进了包覆在 Fe_2O_3 表面的沥青组分的石墨化. 实验中发现, Fe_2O_3 在高温下可以被碳还原为单质Fe和形成 Fe_3C , 因此在选择模板时, 必须考虑模板剂与碳及碳的前驱体之间可能发生的所有反应, 并判断这些反应对所得碳材料的结构和性能的影响. 吴明铂等^[25]用ZnO代替 Fe_2O_3 作为模板, 通过改变反应条件, 制备了一种结构规整的中空碳纳米结构(图3), 这种空心碳材料中存在数量不等的微孔、介孔及大孔, 具备多级孔结构特征.

与金属氧化物相比, 非金属氧化物作为沥青基碳材料模板的研究较少. Jung等^[26]以中间相沥青为碳源, 以球形 SiO_2 为模板, 制备出的多孔碳如图4所示, 孔结构的形成来源于加热过程中中间相沥青分解释放出的小分子气体, 以及 SiO_2 模板在高温下的聚集, 其中介孔/大孔的比例达到85%~90%, 平均孔径和比表面积可以通过 SiO_2 模板的尺寸进行调节.

有机聚合物也可以作为模板剂用于石油沥青基碳材料的制备. 范维玉等^[27]用电纺丝制备了PAN/沥青纤维, 以Pluronic F127作模板, 炭化后得到具有介孔结构的自支撑碳纤维, 碳材料中的孔来自于Pluronic F127的熔化和炭化, 如图5所示. 相比金属氧化物、 SiO_2 等无机物, 有机聚合物作为模板时不需要经过复杂的脱模板过程, 大大减少了酸碱废液的产生, 节省了制备时间, 为制备多孔碳材料提供了一种环保、高效的新方法.

2.3 熔盐法

熔盐法是指采用一种或数种低熔点的盐类作为反应介质, 当加热温度超过熔盐熔点, 熔盐熔化并提供液相环境, 反应结束后采用合适的溶剂将盐类溶解, 经过滤、洗涤、干燥后得到反应产物, 具有工艺简单、合成温度低、时间短、所得材料成分均匀、晶体形貌好、物相纯度高、熔盐方便回收并可重复使用等优点.

吴明铂等^[28]将石油沥青用甲苯溶解后, 与NaCl/KCl的混合物均匀混合, 蒸干溶剂后在800℃, 氮气氛围下保持2 h, 用去离子水将NaCl/KCl洗掉之后得到沥

图3 石油沥青基碳纳米结构. (a) 热解法; (b~f) 模板法; (g~i) 中空碳壳^[25] (网络版彩图)

图4 不同尺寸 SiO_2 模板制备的多孔碳. (a) 10~20 nm; (b) 15~30 nm; (c) 30~50 nm; (d) 80~100 nm^[26] (网络版彩图)

青基碳材料(MSC). 如图6所示, 熔盐法所得碳材料的形貌与直接将沥青热解得到的碳材料明显不同. 熔盐法所得碳材料呈现片层结构, 碳层平均厚度为

图5 多孔碳纤维. (a, b) SEM照片; (c, d) TEM照片^[27] (网络版彩图)

图6 熔盐法制备石油沥青基碳材料示意图^[28] (网络版彩图)

13.8 nm, 石墨化程度较低, 且具有平均尺寸为0.86 nm的微孔和14.6 nm的介孔, 如图7所示。

2.4 气相沉积法

气相沉积法(CVD)是制备石墨烯、碳纳米管等材料的常用方法^[29,30]。以石油沥青为原料, 利用CVD法, 李丽等^[31]制备了碳纳米管(CNTs), 通过SEM和TEM表征发现, 所得CNTs的石墨化程度较低, 其管壁由几十层片状的石墨层构成, 厚度约为25 nm, 直径为40~80 nm, 长度为0.5~3.0 μm, 呈弯曲的竹节形结构, 表面不光滑, 附有少量片状物质, 如图8所示。除CNTs之外, CVD法还可以用来制备石油沥青基碳纤维、碳微球、富勒烯等多种形貌的碳材料^[32]。

图7 熔盐法制备的石油沥青基碳. (a, b) SEM照片; (c, d) TEM照片^[28]

图8 石油沥青基碳纳米管^[31]. (a, b) SEM照片; (c) TEM照片

2.5 脉冲电弧放电法

李永峰等^[33~37]利用廉价的石油残渣, 包括重油残渣、沥青及焦炭为原料成功制备出高附加值的碳纳米管、石墨烯薄膜及三维多孔石墨烯, 并实现了碳纳米管和石墨烯在太阳能电池领域的应用。

电弧放电法通过对放电气氛、碳源种类及扩散浓度的控制不仅可以实现单壁、双壁及三壁碳纳米管的选控制备, 还可以制备出三维多孔石墨烯, 通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱及能量色散X射线光谱对得到的碳纳米管和石墨烯材料进行表征发现, 以石油残渣为原料可以成功实现高质量碳纳米材料的规模化制备。

3 石油沥青基碳材料的改性

3.1 化学活化

化学活化法是利用活化剂与原材料之间的反应, 改变原材料结构和组成的一种方法^[38], KOH是最常用的活化剂, 其主要目的是在碳材料中构建孔结构^[39], 增大碳材料的比表面积, 其活化机理是^[40]: 当炭化温度大于400℃时, 主要发生反应(1), 产生的H₂逸出从而生成一部分孔结构; 当炭化温度大于700℃时, 主要发生反应(2), 释放的CO₂会继续形成一部分孔道; 当炭化温度大于800℃时, 生成的K蒸气插入碳层, 增大碳层的晶格间距。

活化过程可与炭化过程同时进行^[41,42], 也可在炭化后进行^[14,31,39]。活化后碳材料的结构和性质与石油沥青的性质、KOH的用量以及反应条件有关。

软化点是石油沥青的关键性质之一。Wang等^[43]研究了两种软化点的沥青通过KOH活化得到的活性炭的结构和性质, 发现以低软化点的沥青为原料得到的活性炭具有更多的介孔, 而以高软化点的沥青为原料得到的活性炭具有更多的微孔, 其原因是后者含有更多的多环芳烃, 在炭化过程中容易形成结晶度更高的碳, 抑制KOH对碳的刻蚀。

KOH与碳源的比例对活化后碳材料的结构和性质影响很大。Wang等^[42]研究了碳材料的孔结构和比表面与KOH/碳源比例的关系, 发现KOH的比例越大, 所得碳材料的比表面积越大, 介孔增加, 微孔减少, 材料的密度明显降低。同时, 在X射线衍射光谱(XRD)中观察到的无定型碳的特征峰强度(*I_D*)与石墨化碳的特征峰强度(*I_G*)之比(*I_D*/*I_G*)也增大, 说明所得碳材料的结构有序度降低。

在所有反应条件中, 反应温度对活化后碳材料的结构和性质的影响最为显著。一般来说, 随着炭化温度的升高, 活性炭的结晶度、密度逐渐上升, 材料的比表面积、微孔孔容和介孔孔容明显降低^[39], 其原因是温度升高使碳材料的结构有序度增加, 内部活性位点减少, 抑制KOH对碳层的刻蚀^[14,41,44]。

除用KOH活化外, 还可以用酸对碳材料进行活化。

刘仕涛等^[31]将石油沥青基CNTs在混酸(浓硝酸和浓硫酸的混合物)中浸泡12 h后抽滤、洗涤、蒸干得到活化后的CNTs, 其活化机理是CNTs表面在酸的氧化作用下生成羧基及其他含氧官能团, 从而改善碳材料表面的亲水性, 这对提升某些在水相电解液体系中使用的电极性能具有重要意义。

3.2 杂原子掺杂

杂原子掺杂是对碳材料进行改性的常用方法^[45-51]。Fujimoto等^[52]用沥青为原料, 与含B化合物(硼酸、三氧化二硼、碳化硼)充分混合后, 以对甲苯磺酸为催化剂, 首先在300℃进行聚合反应, 然后在800℃, 氮气氛围下炭化, 最后在氩气氛围下, 2400~3100℃石墨化, 得到B掺杂的碳材料, 在高温石墨化过程中, B促进了碳的石墨化并取代了部分骨架碳原子, 得到B₄C结构, 且B的掺杂量越多, 石墨层间距越小, 甚至可以小于纯石墨的理论层间距。魏飞等^[53]以蛭石为模板, 首先吸附三聚氰胺, 然后吸附石油沥青, 再经炭化后得到了N原子掺杂的石墨烯纳米片/碳纳米管复合结构; 如果没有三聚氰胺, 以蛭石为模板吸附沥青后直接炭化, 只能得到石墨烯纳米片结构, 其原因是三聚氰胺可以在高温下分解释放出氨气, 氨气将蛭石中含有的铁元素还原为铁纳米粒子, 这些铁纳米粒子在碳纳米管的生长过程中起到了催化剂的作用, 最终形成了石墨烯纳米片和碳纳米管的复合结构(图9)。以上研究说明杂

图9 (a) 蛭石吸附石油沥青炭化制备石墨烯纳米片示意图; (b) 蛭石照片; (c) 蛭石的SEM照片; (d) 蛭石吸附石油沥青并炭化后的SEM照片; (e) 石墨烯纳米片的SEM照片; (f, g) 提纯后的石墨烯纳米片的TEM照片^[53] (网络版彩图)

原子掺杂在石油沥青基碳材料的组成、结构和形貌调控方面有重要作用,但因石油沥青组分复杂,具体掺杂机理仍不明确.

4 石油沥青基碳材料的电化学性能

4.1 锂离子电池

锂离子电池具有比能量高、工作电压高、使用温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、无记忆效应、污染低和安全性能好等突出优点^[54]. 石墨作为商业锂离子电池负极材料,其理论比容量为 372 mA h g^{-1} . 近年来,随着动力电池的发展,对锂离子电池性能的要求不断提高,传统石墨负极材料已无法满足需求,主要表现为过低的理论容量和较差的倍率性能及与电解液的不相容性而导致的循环性能下降等问题^[55-58]. 为了寻找性能更优的碳材料,研究人员进行了多种尝试,如碳纳米管^[59-61]、石墨烯^[62-64]、多孔碳等^[65-67]. 石油沥青作为一种廉价碳源,由其制备高性能锂离子电池用碳材料成为当前研究热点之一.

石油沥青基碳材料的性能与其结构(层状结构、结晶度、孔结构)、形貌和表面化学组成密切相关. 锂离子在碳材料中的存储位置主要有4种:在石墨层的边缘;在晶体平面之上;在石墨层之间;在体相碳形成的间隙中. 对于晶体尺寸较大的石墨,锂离子更倾向于存储于石墨层间;而对于晶体尺寸较小的碳材料,锂离子更倾向于存储于其他3个位置. 通过长期研究,人们逐渐总结出了碳材料的结构参数与其作为锂离子电池负极时的电化学性能之间的关系:

$$L_a = 1.84\lambda / B_a \cos\theta, \quad (4)$$

$$L_c = 0.89\lambda / B_c \cos\theta, \quad (5)$$

$$N = L_c / d_{002} + 1, \quad (6)$$

其中, L_a 是晶格的横向尺寸, L_c 是晶格的堆垛高度, N 是

堆叠层数, λ 是X射线的波长, B_a 和 B_c 分别是(100)晶面和(002)晶面的半峰宽, d_{002} 是(002)晶面的间距. 对于无定型碳, L_a 与活性比表面积成反比,与不可逆活性损失成反比; L_c 与加热温度成正比,而与半电池的容量成反比; N 与比容量成反比.

直接将石油沥青炭化得到的碳材料用作锂离子电池的负极时的电化学性能列于表2.

在制备高性能锂离子电池负极用碳材料的过程中,需要综合考虑如下4个因素. (1) 控制碳材料的石墨化程度. 石墨化程度越高,导电性越好,但碳层之间的间距和材料的比表面积越小,不利于锂离子的嵌入和脱出,在充放电过程中石墨结构容易被破坏,在首次充电时难以形成均匀、致密的SEI膜,因而首次充放电效率低,循环性能不理想^[69];反之,石墨化程度低、碳层之间的间距大,有利于锂离子的嵌入和脱出,容易形成非连续结构和缺陷位,对锂离子的储存和扩散都有利,但导电性降低^[25]. 因此,需要在碳材料的导电性和离子储存和传输特性之间找到平衡^[70]. 石油沥青基碳材料的石墨化程度一般通过炭化反应温度进行调节^[19],温度越高,反应时间越长,石墨化程度越高^[22]. 石墨化程度也与原料性质有关,高软化点的石油沥青比低软化点的石油沥青具有更好的结晶度,在同样条件下可以得到石墨化程度更高的碳材料^[20]. (2) 碳层的厚度需要调节. 碳层的厚度越薄,越有利于锂离子的传输,但其循环稳定性有所降低. (3) 锂离子的储存和传输需要合适的孔结构,孔的大小需要与锂离子的动力学半径相适应,同时要兼顾碳材料的比表面积^[15,25]. (4) 炭化后残余的杂原子对其电化学性能有一定影响,需要在反应过程中加以控制和利用. 例如, Chung等^[71]研究表明,碳材料的表面含氧量越低,其容量损失越小. 吴明铂等^[25]的研究表明碳材料表面的N元素有利于Li离子的化学吸附.

通过对石油沥青基碳材料进行杂原子掺杂、构建

表2 石油沥青直接炭化所得碳材料在锂电中的性能

材料	比表面积 ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	电流密度 (mA g^{-1})	容量 (mA h g^{-1})	循环次数	容量保留率 (%)	参考文献
MSC	11	1000	600	500	~100	[28]
CNBs	—	372	500	100	98	[68]
PACS	188	1000	334	1000	90	[25]
PP-290-24-C	185	100	258.6	100	90.6	[22]

复合材料等方法, 可以大幅提高沥青基碳材料用作锂离子电池负极的电化学性能。

掺杂型碳材料在锂离子电池中的应用已有综述报道^[72], 但掺杂型沥青基碳材料用于锂离子电池的研究较少。魏飞等^[53]以石油沥青为原料, 以三聚氰胺为氮源, 用模板法制备了氮掺杂的石墨烯薄片/碳纳米管复合材料, 用作锂离子电池负极, 在电流密度为 50 mA g^{-1} 时, 首次放电和充电容量分别达到 853 和 692 mA h g^{-1} , 在大电流密度 1000 mA g^{-1} 下循环时, 容量能够稳定在 380 mA h g^{-1} , 较高的容量主要归因于 N 掺杂过程在碳材料中引入的大量缺陷以及形成的吡啶 N 结构有利于锂离子的嵌入及存储。Fujimoto 等^[52]研究发现, B 掺杂的石油沥青基碳材料具有更高的石墨化程度, 材料的性能主要取决于 B 的掺杂量, 但过高的 B 掺杂量会降低材料的容量, 因此, 在进行杂原子掺杂时, 必须考虑杂原子掺杂对石油沥青基碳材料的形貌、结构和表面化学组成的影响, 同时注意掺杂量并非越高越好。

利用碳材料导电性能和结构稳定性好的特点, 对其他材料进行包覆或与其他材料复合是制备高性能锂离子电池负极材料的常用方法^[73]。石油沥青基碳复合材料用于锂离子电池负极的性能见表 3。

金属氧化物作为锂离子电池的负极材料时, 具有非常高的比容量, 但在充放电过程中, 体积会发生较大改变, 导致活性物质结构的破坏, 存在容量衰减严重的问题^[79]。碳材料具有良好的循环稳定性, 特别是无定形碳, 在充放电过程中体积几乎保持不变^[70]。利用碳材料包覆金属氧化物, 能够在一定程度上抑制或缓冲金属氧化物的体积膨胀, 防止因金属氧化物颗粒粉化而造成的容量衰减, 提高电池的稳定性 and 安全性。吴明铂等^[74]首先用模板法制备了中空碳纳米结构

(PCF), 然后以硝酸锌和硝酸锰为前驱体, 通过浸渍、煅烧得到了 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{PCF}$ 复合材料, 如图 10 所示。

电化学性能测试结果表明, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{PCF}$ 复合材料在 100 mA g^{-1} 的电流密度下, 其比容量可达 760 mA h g^{-1} , 而同样条件下的 PCF 和 ZnMn_2O_4 的比容量仅为 520 和 257 mA h g^{-1} , 其性能提升主要归因于 PCF 的大比表面促进了 ZnMn_2O_4 的分散, 同时其特有的壳状结构有效抑制了 ZnMn_2O_4 在充放电过程中的体积膨胀。

将不同类型的碳材料进行复合, 也是一种提升石油沥青基碳材料电化学性能的有效手段^[80]。杨绍斌等^[77]将沥青用煤油溶解, 并与球状石墨充分混合, 蒸发溶剂后炭化得到沥青碳包覆石墨的复合材料, 研究发现随着沥青碳包覆量增加, 裸露的天然石墨表面减少, 锂离子的溶剂化共嵌入反应减少, 不可逆容量降低, 首次充放电效率升高, 而当包覆量过高时, 材料比表面积反而增大, 石墨的不可逆容量升高, 由于包覆量的增大使壳层材料在复合材料中占的比例相对增大, 且壳层材料本身具有比较大的不可逆容量, 导致包覆碳材料的不可逆容量增加, 首次充放电效率降低。Kim 等^[81]以天然石墨为原料, 用氧化法制备了膨胀石墨, 然后用石油沥青浸渍, 炭化后得到沥青基碳/膨胀石墨复合材料, 沥青碳的均匀包覆使得膨胀石墨的表面趋向球形, 通过测试其电化学性能发现, 复合材料的初始效率由 60% 提高到 78% , 但容量从 400 mA h g^{-1} 降低到 389 mA h g^{-1} 。Lin 等^[82]用酚醛树脂修饰中间相沥青的表面, 炭化后形成以沥青基碳材料为核、以酚醛树脂基碳材料为壳的复合材料, 考察了其用作锂离子电池负极时的电化学性能, 发现在 $0\sim 0.25 \text{ V}$ 的电压范围内, 比容量主要取决于锂离子在沥青基碳核中的脱出, 而在 0.25 V 以上, 比容量主要取决于锂离子从酚醛树脂

表 3 石油沥青基复合碳材料在锂电中的性能

材料	比表面积 ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	电流密度 (mA g^{-1})	容量 (mA h g^{-1})	循环次数	容量保留率 (%)	参考文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PC}$	—	200	785	100	99	[24]
$\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{PCF}$	97.5	100	760	30	—	[74]
MnO/C	—	100	601.8	50	—	[75]
GS900	—	20	351	40	99.6	[76]
PC8-1100	1.9	20	337	20	92	[77]
MP/GNPs	—	80	289.5	50	75.9	[78]
CNFs	—	200	255	200	91.4	[21]

 图 10 三维 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{PCF}$ 的制备过程^[74] (网络版彩图)

基碳壳中的脱出. 由此可见, 复合材料中不同类型的碳对电化学性能的贡献不同. 目前, 关于不同类型碳材料之间复合的研究还相对较少.

4.2 钠离子电池

钠离子电池工作原理与锂离子电池类似, 与锂离子电池相比, 钠离子电池的主要优势在于其原材料储量丰富, 成本较低^[83-87], 但钠离子的半径(0.106 nm)比锂离子的半径(0.076 nm)大, 需要碳材料具有更大的层间距^[88], 才能实现对钠离子的有效存储.

董伟等^[13]直接将石油沥青在高温下热解得到粉末状碳材料, 用作钠电池的负极, 因为这种方法得到的碳材料层间距较小、孔结构缺乏、比表面低, 因此首次放电容量仅为 79.2 mA h g^{-1} , 说明直接将石油沥青热解得到的碳材料用于储钠性能很差. Yang等^[89]通过简单的热处理, 使石油沥青嵌入到还原氧化石墨层间, 在接下来的炭化过程中, 沥青转化成无定型碳, 增大了石墨层的层间距, 从而提高了材料的储钠能力, 首次放电比容量达到 $268.4 \text{ mA h g}^{-1}$, 库伦效率达到79.2%. 在 20 mA g^{-1} 电流密度下, 循环50次, 容量稳定在 $239.0 \text{ mA h g}^{-1}$ 左右, 容量保留率达到88.7%. Hu等^[12]在沥青炭化过程中加入木质素, 减小了沥青热解碳的石墨化程度, 增加了碳材料的缺陷, 利用多种因素的协同作用, 使石油沥青基碳材料的比容量提高到 254 mA g^{-1} , 循环100次后, 容量保留率为97%. Xu等^[90]以纳米 CaCO_3 为硬模板, 制备了石油沥青基介孔软碳材料(图11), 在 500 mA g^{-1} 的电流密度下循环3000次, 比容量保持在 103 mA h g^{-1} , 研究发现, 材料中无序分布且有较大层间距的介孔碳有利于钠离子的嵌入和脱出, 使材料表现出较大的容量, 较好的循环稳定性和倍率性能; 同时, 较高的石墨化程度使材料具有良好的导

 图 11 纳米 CaCO_3 为模板制备石油沥青基介孔碳示意图^[90] (网络版彩图)

电性, 从而表现出较高的能量密度, 有利于减少充放电过程中的电能损耗. 由此可见, 碳材料的孔结构和石墨化程度对其在钠离子电池中的电化学性能影响各不相同, 两者之间的平衡是保证材料同时具有高容量和高循环稳定性的关键.

范维玉等^[27]以Pluronic F127作为软模板, 用电纺丝加炭化的方法制备了自支撑的多孔碳纤维, 在沥青的炭化过程中, Pluronic F127产生的介孔有利于钠离子的嵌入和脱出, 因此所得材料在 500 mA g^{-1} 电流密度下获得了 210 mA h g^{-1} 的比容量, 循环1000圈, 性能稳定. 吴明铂等^[28]用熔盐法制备了层状碳材料, 用作钠离子电池的负极, 在 2 A g^{-1} 的大电流密度下可获得 95 mA h g^{-1} 的比容量, 循环10000次, 容量保留率接近100%, 其优越的电化学性能来源其特殊的结构: 较大的碳层间距和丰富的缺陷有利于钠离子的存储; 二维纳米片状结构有利于电解液与电极的充分接触, 促进电极与导电网络的相互作用; 坚固的碳骨架有利于保持其循环稳定性. 理论上, 用于锂离子电池负极的各类碳材料均具有应用于钠离子电池的潜力, 但目前的研究还较少, 其比容量较低, 需要继续加强理论和实验研究.

4.3 铅酸电池

铅酸电池是最早商业化的储能电池, 自诞生至今已有100多年的历史, 目前仍是使用最广泛的蓄电池之一, 具有质量稳定、经济耐用等优点^[91-93]. 目前, 铅酸电池的制备技术已非常成熟, 其主要缺点是能量密度较低, 使用铅合金网作为集流体, 使得铅蓄电池质量较重, 同时存在污染环境的危害. 碳材料作为集流

体在提高铅酸电池的质量能量密度和减轻铅蓄电池的重量方面具有明显优势. Yuan等^[94]用模板法制备了石油沥青基泡沫碳, 考察了其作为铅酸电池负极时的性能, 结果发现, 在2.4 V、10 h的放电倍率下, 泡沫碳的活性物质利用率比铅网高30%, 这归于碳材料均匀的孔结构、大的比表面以及内部的三维网络结构. 但这种碳材料不适合用作铅酸电池的阳极, 因为会发生严重的析氧反应^[95], 造成电池不稳定, 存在安全隐患. 若将这种石油沥青基泡沫碳通过电沉积的方法沉积铅, 用作铅酸电池的正极材料^[96], 则即可以避免析氧反应的发生, 又可以发挥碳材料的优势, 实验证明这种复合材料比金属铅的放电容量高、使用寿命长, 其原因是沥青基泡沫碳具有较高的比表面积, 沉积铅后具有更多的活性位, 且沥青基泡沫碳的三维网络结构可以有效防止铅的脱落, 提高电池的使用寿命. 这种复合材料的质量仅有金属材料的1/10, 有利于降低铅酸电极的重量. 目前, 沥青基碳材料用于铅酸电池的研究非常少, 但由于沥青的成本优势, 且用作碳源制备碳材料的产率较高, 使得其在制备铅酸电池集流体方面具有一定的研究价值和广阔的应用前景.

4.4 电化学电容器

电化学电容器或超级电容器是现有的各种电化学储能技术中功率密度最高的储能器件^[97-99]. 碳材料是最早应用于电化学电容器, 也是目前研究最为广泛的电极材料^[100-102]. 电化学电容器不仅要求碳材料具有较高的比表面积, 可以储存电解液中的离子, 同样需要互相交联的结构以缩短电子传输的距离, 进而减小电阻以提高倍率性能. 尽管碳材料的高比表面提供了极其丰富的表面电化学活性位, 但电化学作用仅发生在材料表面, 材料内部没有储存电荷的过程, 这从本质上制约了超级电容器能量密度的提高. 因此, 在保

持超级电容器高功率特性的同时, 如何进一步提高其容量是目前基础研究和产业化开发的主要方向^[88].

石油沥青基碳材料在电化学电容器方面的研究情况如表4所示. 研究发现, 电化学电容器用石油沥青基碳材料需要具有如下特征: 大比表面、高导电性以及与电解液相匹配的孔结构.

在通常情况下, 热解温度越高, 石油沥青基碳材料的比表面和孔越小, 但导电性会变好. 刘小军等^[14]以石油沥青为原料, 采用化学活化法制备出活性炭, 发现随着热解温度升高, 活性炭的比表面从2011 m² g⁻¹降低到1100 m² g⁻¹, 碳材料中的孔由中孔向微孔变化, 最终导致其比容量从187.8 F g⁻¹降低到80 F g⁻¹.

为了构造丰富的孔结构, 可以用KOH活化石油沥青基碳材料, 但KOH的用量与孔结构密切相关. 虽然大孔有利于离子传输, 对提高功率密度有利, 但会降低电导率, 对能量密度不利; 孔太小则离子嵌入脱出的阻力大, 不利于电容器的容量^[14], 因此孔的大小必须与电解质离子的大小相适应, 太大或太小都可能造成容量的降低^[41]. Wang等^[42]发现KOH的加入量越多, 材料的比表面越大, 介孔增加而微孔减少, 同时材料的导电性随着KOH加入比例的增大而减弱. 当KOH与碳材料前驱体的比例为1.5时, 材料的比电容已经达到最优(205 F g⁻¹), 其优异的电化学性能来源于碳材料内部特殊的三维孔道结构, 这种结构中的介孔(2~5 nm)可以为离子传输提供快速通道, 同时减小电荷传输的阻力; 沿介孔孔道大量分布的微孔(0.6~0.8 nm)有利于电解质离子与材料表面的接触; 同时, 材料中的大孔(~125 nm)可以作为离子缓冲存储器. 各种孔结构的作用相互协同, 使得这种三维多级孔材料表现出良好的电化学性能. 何孝军等^[104]用层状MgO为模板, 结合KOH原位活化技术, 制备了石油沥青基石墨烯纳米片(图12), 其丰富的孔结构有利于离子的吸附, 短的孔道

表4 石油沥青基碳材料在超级电容器中的性能

材料	比表面积 (m ² g ⁻¹)	电流密度 (A g ⁻¹)	容量 (F g ⁻¹)	容量保留率 (%)	参考文献
SHPCs	2646	20	237	96.5	[103]
CGNS	2132	20	233	83.2	[104]
AC500-800	1100	0.05	187.8	90	[14]
HPC-1.5	2602	100	157	98.4	[42]
MP 481	2258	20	145	—	[41]
CNTs	—	0.5	42	83.8	[31]

图 12 石油沥青基石墨烯纳米片制备示意图^[104] (网络版彩图)

有利于离子的传输, 内部相连的石墨烯结构有利于电子的传递, 将这种材料用于双电层电容器, 以 6 mol L^{-1} KOH 水溶液为电解液, 测得在 20 A g^{-1} 电流密度下的比电容为 233 F g^{-1} , 在 1 A g^{-1} 电流密度下循环 1000 次后电容保留率为 96.8%。

在超级电容器中, 常用的电解液体系有两种, 一种是以 KOH 溶液为代表的水相体系, 另一种是以离子液体/碳酸酯溶液为代表的有机相体系。沥青基碳材料与电解液的润湿性也会对其电化学性能产生影响。改变电极表面的化学组成, 增强电极材料与对应电解液体系的润湿性, 有利于电解液中离子与电极材料的传质, 从而增强其电化学性能。例如, 李丽等^[31]通过用混酸处理, 在碳纳米管表面引入羟基、羧基等含氧官能团, 增强了碳纳米管的亲水性, 在以 6 mol L^{-1} KOH 水溶液为电解液的测试体系中, 发现碳纳米管的比电容从未经酸处理的 5.79 F g^{-1} 升高至酸处理后的 39.75 F g^{-1} 。

目前, 沥青基碳材料在超级电容器方面的研究还方兴未艾, 仍有很多问题有待解决, 其中如何调节其孔结构, 在保证材料导电性的同时增加材料整体的电荷储存能力是将来研究的重点和难点。

5 结论与展望

综上所述, 石油沥青作为一种廉价富碳的复杂混合物, 根据其独特的物理性质和化学组成, 将其转化为具有高附加值的电化学储能材料, 一方面可以降低储能材料的制备成本, 另一方面可以提升石油沥青的附加值, 对延长传统石油加工过程的产业链, 实现资源的综合可持续利用具有重大意义。

以石油沥青为碳源制备电化学储能用碳材料是当前的研究热点之一, 虽然石油沥青作为碳源具有明显的成本优势, 但所得碳材料的电化学性能仍不理想, 为此, 还需要从如下 3 个方面继续加强研究。(1) 在石油沥青基碳材料的制备方面, 由于石油沥青是一种组成非常复杂的混合物, 现有技术手段难以从分子水平上准确描述其化学组成, 明确沥青化学组成和沥青碳材料性质之间的关系仍存在很大困难。同时, 沥青中的杂质, 如灰分、微量金属元素等都可能对所得碳材料的性能产生一定影响, 而这在很多研究中往往被忽视。因此应加强对石油沥青化学组成解析的基础研究, 探究石油沥青中各组分的炭化反应规律, 确定石油沥青中决定碳材料性质的关键组分, 明确炭化过程中各组分之间的相互作用。结合先进表征技术和计算机模拟, 建立石油沥青化学组成与石油沥青基碳材料的结构和性能之间的内在联系, 从分子水平上实现电化学储能用碳材料的设计和制备。(2) 在石油沥青基碳材料的改性方面, KOH 活化已成为碳材料造孔的主要方法, 但存在孔径难控制、孔径分布不均等问题, 亟需开发更有效的调控碳材料孔结构的新方法; 同时, 文献中对石油沥青基碳材料的形貌和结构进行改性的研究较多, 而对其表面化学组成进行调控的研究较少, 因此应加强对石油沥青基碳材料表面官能团与其电化学性能之间的构效关系的研究。(3) 石油沥青基碳材料的制备过程能耗较高, 热解反应造成的原料损失较大, 造成碳材料的收率较低。另外, 如何保证大规模制备过程中石油沥青基碳材料结构的均一性和性质的稳定性, 也是未来石油沥青基碳材料在电化学储能领域实现工业化应用的研究重点。

参考文献

- 1 Li B, Gu P, Feng Y, Zhang G, Huang K, Xue H, Pang H. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605784

- 2 Cakici M, Kakarla RR, Alonso-Marroquin F. *Chem Eng J*, 2017, 309: 151–158
- 3 Gao Z, Zhang Y, Song N, Li X. *Mater Res Lett*, 2017, 5: 69–88
- 4 闻雷, 宋仁升, 石颖, 李峰, 成会明. 科学通报, 2013, 31: 3157–3171
- 5 Zeiger M, Jäckel N, Mochalin VN, Presser V. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3172–3196
- 6 Wen L, Li F, Cheng HM. *Adv Mater*, 2016, 28: 4306–4337
- 7 Du WC, Yin YX, Guo YG, Wan LJ. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1110–1118 (in Chinese) [杜文城, 殷雅侠, 郭玉国, 万立骏. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1110–1118]
- 8 Chen SM, Li GL, Xie YY. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 614–623 (in Chinese) [陈思妹, 李光兰, 谢洋洋. 中国科学: 化学, 2015, 45: 614–623]
- 9 Mukhamedzyanov AT, Mukhamedzyanova AA, Khaibullin AA, Lebedev YA. *Pet Chem*, 2017, 57: 466–470
- 10 Diez N, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez R. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 3243–3250
- 11 Fischer HR, Cernescu A. *Fuel*, 2015, 153: 628–633
- 12 Li Y, Hu YS, Li H, Chen L, Huang X. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 96–104
- 13 董伟, 杨绍斌, 沈丁, 王晓亮, 李思南, 孙闻. 新型炭材料, 2017, 32: 227–233
- 14 刘小军, 崔华莉. 精细化工, 2011, 28: 959–963
- 15 郑洪河, 张虎成, 徐仲榆. 河南师范大学学报(自然科学版), 2002, 30: 60–65
- 16 Daguerre E, Guillot A, Py X. *Carbon*, 2000, 38: 59–64
- 17 Cho T, Lee YS, Rao R, Rao AM, Edie DD, Ogale AA. *Carbon*, 2003, 41: 1419–1424
- 18 Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T. *Carbon*, 2000, 38: 953–973
- 19 Kim BH, Kim JH, Kim JG, Im JS, Lee CW, Kim S. *J Indust Eng Chem*, 2017, 45: 99–104
- 20 Kim BH, Kim JH, Kim JG, Bae MJ, Im JS, Lee CW, Kim S. *J Indust Eng Chem*, 2016, 41: 1–9
- 21 Shi Z, Chong C, Wang J, Wang C, Yu X. *Mater Lett*, 2015, 159: 341–344
- 22 Zhao PY, Tang JJ, Wang CY. *J Solid State Electrochem*, 2017, 21: 555–562
- 23 Ma C, Zhao Y, Li J, Song Y, Shi J, Guo Q, Liu L. *Electrochim Acta*, 2013, 112: 394–402
- 24 Liu Y, Li P, Wang Y, Liu J, Wang Y, Zhang J, Wu M, Qiu J. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 2612–2618
- 25 Li P, Liu J, Wang Y, Liu Y, Wang X, Nam KW, Kang YM, Wu M, Qiu J. *Chem Eng J*, 2016, 286: 632–639
- 26 Nam K, Jung D, Kim SK, Peck D, Ryu S. *J Power Sources*, 2007, 173: 149–155
- 27 Qi Y, Fan W, Nan G. *Mater Lett*, 2017, 189: 206–209
- 28 Wang Y, Wang Y, Liu J, Pan L, Tian W, Wu M, Qiu J. *Carbon*, 2017, 122: 344–351
- 29 Cheng IF, Xie Y, Allen Gonzales R, Brejna PR, Sundararajan JP, Fouetio Kengne BA, Eric Aston D, McIlroy DN, Foutch JD, Griffiths PR. *Carbon*, 2011, 49: 2852–2861
- 30 Zou ZY, Dai BY, Liu ZF. *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1–17 (in Chinese) [邹志宇, 戴博雅, 刘忠范. 中国科学: 化学, 2013, 43: 1–17]
- 31 刘仕涛, 陈晓南, 李丽. 新疆大学学报(自然科学版), 2017, 34: 177–182
- 32 杨永珍, 刘旭光, 郭明聪, 刘红艳, 罗秋苹, 文海荣, 许并社. 材料导报, 2009, 23: 59–64
- 33 Li Y, Chen Q, Xu K, Kaneko T, Hatakeyama R. *Chem Eng J*, 2013, 215–216: 45–49
- 34 Li Y, Wang H, Wang G, Gao J. *Chem Eng J*, 2012, 211–212: 255–259
- 35 Xu K, Li Y, Xu C, Gao J, Liu H, Yang H, Richard P. *Chem Eng J*, 2013, 225: 210–215
- 36 Xu K, Li Y, Yang F, Yang W, Zhang L, Xu C, Kaneko T, Hatakeyama R. *Carbon*, 2014, 68: 511–519
- 37 Liu Z, Tu Z, Li Y, Yang F, Han S, Yang W, Zhang L, Wang G, Xu C, Gao J. *Mater Lett*, 2014, 122: 285–288
- 38 Wu M, Zha Q, Qiu J, Han X, Guo Y, Li Z, Yuan A, Sun X. *Fuel*, 2005, 84: 1992–1997
- 39 Choi PR, Kim SG, Jung JC, Kim MS. *Carbon Lett*, 2017, 22: 70–80
- 40 Wu M, Zha Q, Qiu J, Guo Y, Shang H, Yuan A. *Carbon*, 2004, 42: 205–210
- 41 Zhai D, Li B, Kang F, Du H, Xu C. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, 130: 224–228
- 42 Guo Y, Shi Z, Chen M, Wang C. *J Power Sources*, 2014, 252: 235–243
- 43 Wang M, Wang C, Chen M, Wang Y, Shi Z, Du X, Li T, Hu Z. *New Carbon Mater*, 2010, 25: 285–290
- 44 Zhai D, Li B, Du H, Wang G, Kang F. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15: 787–794
- 45 Guo D, Shibuya R, Akiba C, Saji S, Kondo T, Nakamura J. *Science*, 2016, 351: 361–365

- 46 Xu G, Han J, Ding B, Nie P, Pan J, Dou H, Li H, Zhang X. *Green Chem*, 2015, 17: 1668–1674
- 47 Zhong S, Zhan C, Cao D. *Carbon*, 2015, 85: 51–59
- 48 Zhang X, Ma L, Gan M, Fu G, Jin M, Lei Y, Yang P, Yan M. *J Power Sources*, 2017, 340: 22–31
- 49 Hou H, Shao L, Zhang Y, Zou G, Chen J, Ji X. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600243
- 50 Lei M, Cao Y, Lin XD, Yang XL, Cai SR, Yuan RM, Zheng MS, Dong QF. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 663–670 (in Chinese) [雷鸣, 曹勇, 林晓东, 杨续来, 蔡森荣, 袁汝明, 郑明森, 董全峰. 中国科学: 化学, 2017, 47: 663–670]
- 51 Wu Z, Zhang X. *Sci China Mater*, 2016, 59: 547–557
- 52 Fujimoto H, Mabuchi A, Natarajan C, Kasuh T. *Carbon*, 2002, 40: 567–574
- 53 Xu C, Ning G, Zhu X, Wang G, Liu X, Gao J, Zhang Q, Qian W, Wei F. *Carbon*, 2013, 62: 213–221
- 54 Lian XB, Yang Y, Xiao CM, Huang ML, Chen WJ, Sun XJ, Xu MQ, Zheng MS, Wu QH, Chen GL. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 626–631 (in Chinese) [连小兵, 杨阳, 肖春妹, 黄妙龄, 陈文杰, 孙雪娇, 许妙琼, 郑明森, 吴启辉, 陈国良. 中国科学: 化学, 2017, 47: 626–631]
- 55 Mo R, Rooney D, Sun K, Yang HY. *Nat Commun*, 2017, 8: 13949
- 56 Banerjee A, Ziv B, Luski S, Aurbach D, Halalay IC. *J Power Sources*, 2017, 341: 457–465
- 57 Xie Y, Saubanière M, Doublet ML. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 266–274
- 58 Deng Z, Jiang H, Hu Y, Liu Y, Zhang L, Liu H, Li C. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603020
- 59 Hays KA, Banek NA, Wagner MJ. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1635–A1643
- 60 Elizabeth I, Singh BP, Bijoy TK, Reddy VR, Karthikeyan G, Singh VN, Dhakate SR, Murugan P, Gopukumar S. *Electrochim Acta*, 2017, 231: 255–263
- 61 Su J, Zhao J, Li L, Zhang C, Chen C, Huang T, Yu A. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9: 17807–17813
- 62 Liu JY, Li XX, Huang JR, Li JJ, Zhou P, Liu JH, Huang XJ. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5977–5994
- 63 Du Y, Wu S, Huang M, Tian X. *Chem Eng J*, 2017, 326: 257–264
- 64 Chang P, Liu X, Zhao Q, Huang Y, Huang Y, Hu X. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9: 31879–31886
- 65 Niu J, Shao R, Liang J, Dou M, Li Z, Huang Y, Wang F. *Nano Energy*, 2017, 36: 322–330
- 66 Zhou X, Han K, Jiang H, Liu Z, Zhang Z, Ye H, Liu Y. *Electrochim Acta*, 2017, 245: 14–24
- 67 Luo H, Ji D, Yang Z, Huang Y, Xiong G, Zhu Y, Guo R, Wan Y. *Chem Eng J*, 2017, 326: 151–161
- 68 潘海玲, 李丽, 刘江华, 贾殿赠. 化学学报, 2013, 71: 787–792
- 69 覃韬, 林起浪, 郑敏枝. 材料导报, 2009, 23: 34–37
- 70 Han F, Lu AH, Li WC. *Prog Chem*, 2012, 24: 2443–2456
- 71 Lu W, Chung DDL. *Carbon*, 2003, 41: 945–950
- 72 唐致远, 刘春燕, 徐国祥. 新型炭材料, 2001, 16: 72–76
- 73 Yang Y, Wang Z, Yan G, Guo H, Wang J, Li X, Zhou Y, Zhou R. *Ceram Int*, 2017, 43: 8590–8595
- 74 Li P, Liu J, Liu Y, Wang Y, Li Z, Wu W, Wang Y, Yin L, Xie H, Wu M, He X, Qiu J. *Electrochim Acta*, 2015, 180: 164–172
- 75 Zhao XY, Bai X, Yang W, Shen D, Yang H, Lun N, Qi YX, Bai YJ. *New J Chem*, 2016, 40: 9986–9992
- 76 张翠, 王成扬, 陈明鸣. 电源技术, 2015, 39: 889–891
- 77 杨绍斌, 费晓飞, 蔡瑞萍, 王欢, 孟丽娜, 焦健. 电源技术, 2008, 32: 745–747
- 78 Yang YS, Wang CY, Chen MM, Shi ZQ, Zheng JM. *J Solid State Chem*, 2010, 183: 2116–2120
- 79 Kasnatscheew J, Evertz M, Streipert B, Wagner R, Nowak S, Cekic Laskovic I, Winter M. *J Power Sources*, 2017, 359: 458–467
- 80 Park JG, Yun NG, Park YB, Liang R, Lumata L, Brooks JS, Zhang C, Wang B. *Carbon*, 2010, 48: 4276–4282
- 81 Zheng H, Park DY, Kim MS. *Res Chem Interf*, 2014, 40: 2501–2507
- 82 Lin JH, Ko TH, Kuo WS, Wei CH. *Energy Fuels*, 2010, 24: 4090–4094
- 83 Cho JS, Ju HS, Lee JK, Kang YC. *Nanoscale*, 2017, 9: 1942–1950
- 84 Ma C, Alvarado J, Xu J, Clément RJ, Kodur M, Tong W, Grey CP, Meng YS. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4835–4845
- 85 Zhao R, Mieritz D, Seo DK, Chan CK. *J Power Sources*, 2017, 343: 197–206
- 86 Cao D, Yin C, Shi D, Fu Z, Zhang J, Li C. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701130
- 87 Pan HL, Hu YS, Li H, Chen LQ. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1269–1279 (in Chinese) [潘慧霖, 胡勇胜, 李泓, 陈立泉. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1269–1279]

- 88 梁骥, 闻雷, 成会明, 李峰. 电化学, 2015, 21: 505–517
- 89 Yang S, Dong W, Shen D, Li S, Sun W, Hong X, Wang M, Mao Y. *Chem Eng J*, 2017, 309: 674–681
- 90 Cao B, Liu H, Xu B, Lei Y, Chen X, Song H. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6472–6478
- 91 Xia H, Zhan L, Xie B. *J Power Sources*, 2017, 341: 435–442
- 92 Long Q, Ma G, Xu Q, Ma C, Nan J, Li A, Chen H. *J Power Sources*, 2017, 343: 188–196
- 93 Liu W, Tian J, Chen L, Guo Y. *Environ Pollut*, 2017, 220: 696–703
- 94 Chen Y, Chen BZ, Ma LW, Yuan Y. *J Appl Electrochem*, 2008, 38: 1409–1413
- 95 Chen Y, Chen BZ, Shi XC, Xu H, Shang W, Yuan Y, Xiao LP. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 2245–2249
- 96 Ma LW, Chen BZ, Chen Y, Yuan Y. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1609–1615
- 97 Abureden S, Hassan FM, Lui G, Sy S, Batmaz R, Ahn W, Yu A, Chen Z. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7523–7532
- 98 Wu S, Zhu Y. *Sci China Mater*, 2017, 60: 25–38
- 99 Wang S, Zhegn SH, Wu ZS, Sun CL. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 732–744 (in Chinese) [王森, 郑双好, 吴忠帅, 孙承林. 中国科学: 化学, 2016, 46: 732–744]
- 100 Zhang J, Yang Z, Wang X, Ren T, Qiao Q. *RSC Adv*, 2016, 6: 84847–84853
- 101 He X, Ma H, Wang J, Xie Y, Xiao N, Qiu J. *J Power Sources*, 2017, 357: 41–46
- 102 Śliwak A, Diez N, Miniach E, Gryglewicz G. *J Appl Electrochem*, 2016, 46: 667–677
- 103 He X, Liu Z, Ma H, Zhang N, Yu M, Wu M. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 236: 134–140
- 104 He X, Zhang N, Shao X, Wu M, Yu M, Qiu J. *Chem Eng J*, 2016, 297: 121–127

Application of petroleum asphalt-based carbon materials in electrochemical energy storage

Hui Ning¹, Qingshan Zhao¹, Haoran Zhang², Zhongtao Li¹, Wenting Wu¹, Luhai Wang^{2*}, Mingbo Wu^{1*}

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

² Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Ltd., Beijing 102206, China

*Corresponding authors (email: wlh459@petrochina.com.cn; wumb@upc.edu.cn)

Abstract: Asphalt is one of the most difficult byproducts to deal with in the petroleum processing process, and how to carry out economic and efficient directional transformation is an important research topic with high market value and great strategic significance. The composition and structure of petroleum asphalt are extraordinary complex, which have low hydrogen/carbon ratio and rich polycyclic aromatic hydrocarbons features. In view of the application of petroleum asphalt in the field of electrochemical energy storage, this review focuses on the research progress of the preparation and modification of petroleum asphalt-based nano carbon materials and their applications in the electrode materials of secondary battery and supercapacitor. This review may provide new technical approach and research ideas for the high value-added use of petroleum asphalt.

Keywords: petroleum asphalt, carbon material, electrochemical energy storage

doi: 10.1360/N032017-00166