

文章编号: 1006-3080(2025)04-0476-10

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20241009003

# FCC 油浆基高软化点沥青包覆天然石墨负极材料的 电化学性能

黄世伟<sup>1</sup>, 朱帅波<sup>1</sup>, 王际童<sup>1</sup>, 乔文明<sup>1</sup>, 张寅旭<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学化学工程与低碳技术全国重点实验室, 上海 200237;

2. 合盛硅业(鄞善)有限公司, 新疆吐鲁番 838200)

**摘要:**天然石墨来源广泛、成本低廉, 并且具有相对较高的比容量以及稳定的嵌/脱锂电位, 是目前商业化锂离子电池负极的主要材料。但其存在与有机电解液相容性差, 溶剂共嵌入导致石墨层剥离, 因而库仑效率和循环性能不理想等问题。本文以催化裂化油浆为原料, 通过空气吹扫-氮气氛围热缩聚的方法制备高软化点沥青, 并将其作为包覆剂, 通过液相包覆的方法改性天然石墨材料。结果表明, 沥青包覆量为 10% 时可以在天然石墨表面形成完整的包覆层, 降低比表面积, 从而改善天然石墨材料的循环性能和倍率性能, 所得的包覆石墨材料在 0.5 C 下循环 200 次时容量保持率由 69.01% 提高到 88.53%, 展现出较佳的电化学性能。

**关键词:**催化裂化油浆; 高软化点沥青; 包覆; 天然石墨; 负极材料

**中图分类号:**TE626

**文献标志码:**A

在世界能源危机的大背景下, 科学界为寻求高效的储能策略投入了大量的努力<sup>[1]</sup>。锂离子电池具有能量密度高、循环稳定性好、低自放电特性等优点<sup>[2]</sup>, 是目前替代传统化石能源的关键开发产品, 其具有优异的质量比能量和体积比能量, 是手机等各种便携式设备最有效的储能策略<sup>[3-4]</sup>。天然石墨因来源广泛、成本低廉<sup>[5]</sup>, 并且具有相对较高的比容量以及稳定的嵌/脱锂电位, 是目前商业化锂离子电池负极的主要材料<sup>[6]</sup>。但石墨材料的表面结构存在诸多缺陷, 在嵌脱锂的过程中会导致可逆比容量大幅下降, 影响锂离子电池的循环性能<sup>[7-8]</sup>。若要将石墨应用于锂离子电池负极材料中, 需要对石墨表面进行改性处理<sup>[9-11]</sup>。其中, 采用碳基材料进行包覆改性是一种常见且有效的方法。

碳包覆改性主要是利用碳材料或无机化合物在石墨表面形成一层无定形碳, 避免溶剂共嵌入造成

石墨片层脱落。主要包覆方法有: 机械混合法、真空液相法、化学气相沉积法、液相浸渍法等<sup>[12]</sup>。Ding 等<sup>[13]</sup>利用化学气相沉积法制备了碳膜涂层改性的石墨颗粒。碳膜均匀地涂覆在石墨表面, 形成了一层无序碳, 有效地阻碍了溶剂对石墨颗粒的侵蚀, 提高了石墨电极的首次库仑效率, 具有良好的循环性能。Kim 等<sup>[14]</sup>制备了一种具有核壳结构的硅/碳/石墨复合材料, 即将煤焦油沥青溶解于四氢呋喃中, 然后加入天然石墨和纳米硅颗粒, 搅拌并超声混合, 液相浸渍后在 1000 °C 下炭化 2 h 得到最终产品。该复合材料具有稳定的循环性能以及较高的可逆容量。刘洪波等<sup>[15]</sup>采用真空液相法用两种煤沥青对人造石墨进行改性研究, 沥青炭填充石墨缺陷, 使石墨的平均孔径减少。该法制备的包覆石墨用作锂电池负极时循环性能有所改善。

催化裂化 (FCC) 油浆一般作为调和组分返回催

收稿日期: 2024-10-09

基金项目: 国家自然科学基金 (22178107); NSFC-山西煤基低碳联合基金 (U21A2060); 新疆维吾尔自治区重点研发计划 (2022B01031)

作者简介: 黄世伟 (2001—), 男, 河南信阳人, 硕士生, 主要研究方向为新型炭材料。E-mail: y82230141@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 乔文明, E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

引用本文: 黄世伟, 朱帅波, 王际童, 等. FCC 油浆基高软化点沥青包覆天然石墨负极材料的电化学性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(4): 476-485.

**Citation:** HUANG Shiwei, ZHU Shuaibo, WANG Jitong, *et al.* Electrochemical Property of Natural Graphite Anode Coated with High Softening Point Pitch Derived from FCC Oil Slurry[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(4): 476-485.

化裂化装置中进行回炼,经济价值较低。由于工艺的差别,各炼厂所产 FCC 油浆的组成和性质也不尽相同。但 FCC 油浆中稠环芳烃的质量分数大都超过 50%,且碳氢比 ( $n(\text{C})/n(\text{H})$ ) 高,可作为原料生产不同需求的新型碳材料和多种化工产品<sup>[16]</sup>。通过空气吹扫法<sup>[17]</sup>和氮气热缩聚法<sup>[18]</sup>可以将 FCC 油浆转化为具有高附加值、高软化点和完全各向同性织构沥青。若仅使用空气吹扫法制备,则沥青产物收率虽高但软化点却难以提升;若仅使用氮气热缩聚法,虽可较快地提升软化点但很容易形成各向异性织构,并且易生成大量次生喹啉不溶物(QI)。

本研究选用 FCC 油浆为原料,通过空气吹扫-氮气热缩聚的方法制备高软化点沥青,将其作为包覆剂,通过液相包覆的方法改性天然石墨材料,并将其作为锂离子电池负极材料,进一步探究沥青包覆处理对天然石墨在材料结构和电化学性能等方面的改性影响,从而选择最优的包覆比例。

## 1 实验部分

### 1.1 天然石墨原料

石墨原料为上海杉杉科技有限公司生产的球形天然石墨(NG),表 1 所示为 NG 的基本性质,其中  $D_{50}$  表示样品的累积粒度分布百分数达到 50% 时对应的粒径,即中位径。

### 1.2 FCC 油浆原料

FCC 澄清油来自中科炼化东兴分厂,常温下为棕黑色的黏稠液体,表 2 所示是 FCC 油浆的一些基本物性。可以看出,FCC 油浆中氮元素质量分数很低,硫元素质量分数为 0.48%。通过族组成分析可以

表 1 NG 的基本性质

Table 1 Basic properties of NG

Sieving rate/%	$D_{50}/\mu\text{m}$	Tap density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
100	11.67	0.87	9.59	0.0291

看出 FCC 油浆的芳香分质量分数为 74.61%,且碳氢比较高,表明油浆中含有较多的芳烃结构,适合作为调制高附加值产品的前驱体。

### 1.3 高软化点沥青的制备

首先采用空气吹扫法处理 FCC 油浆,向 0.5 L 的反应釜中加入 250 g 左右 FCC 油浆,空气流速为 1.0 L/min,先以 5 °C/min 升温速率从室温升至 300 °C,再以 1 °C/min 的升温速率升温至氧化温度 350 °C,并控制氧化时间为 8 h,空气吹扫完成后将通入釜内的气体置换为  $\text{N}_2$ ,流速保持为 1.0 L/min,并以 1 °C/min 的升温速率将釜内温度提高至 400 °C 进行 3 h 的热缩聚实验,所获得的高软化点沥青产品标记为 AN350,其基本性质见表 3。

### 1.4 包覆处理

首先采用索氏抽提法从 AN350 中分离出 QI<sup>[19]</sup>,将 0.3 g 喹啉可溶物(QS)研磨粉碎后加入 30 mL 四氢呋喃中,通过搅拌、超声配制成沥青溶液,然后加入 3.0 g 天然石墨,再经过搅拌、超声形成均匀包覆的石墨悬浊液,以 60 °C 水浴加热回收溶剂。随后对其进行炭化处理,先以 2 °C/min 的速率从室温升温至 550 °C,再以 4 °C/min 的速率升温至 1000 °C 后再恒温 2 h,而后将炭化后得到的样品进行研磨并过 400 目(38  $\mu\text{m}$ )筛,最后得到包覆量 ( $m(\text{QS})/m(\text{NG})$ ) 为 10% 的沥青包覆天然石墨样品 AN350-10%。以同样的方法制备包覆量依次为 5%、15%、20% 的沥青

表 2 FCC 的基本物性

Table 2 General physical properties of FCC

$w(\text{Element})/\%$					$n(\text{C})/n(\text{H})$	SP/°C	$w(\text{Family composition})/\%$			
C	H	N	S	O			Saturation component	Aromatic component	Colloid	Asphaltene
91.37	7.12	0.12	0.48	0.91	1.07	<25	9.96	74.61	13.01	2.42

SP—Softening point

表 3 高软化点沥青基本性质

Table 3 Basic properties of pitch at high softening points

Sample	SP/°C	CV/%	$w(\text{TI})/\%$	$w(\text{QI})/\%$	$w/\%$					$n(\text{C})/n(\text{H})$
					C	H	N	S	O	
AN350	275	53.4	44.7	10.7	93.13	5.20	0.15	0.48	1.04	1.49

SP—Softening point; CV—Coking value; TI—Toluene insoluble; QI—Quinoline insoluble

包覆天然石墨样品,分别记为 AN350-5%、AN350-15% 及 AN350-20%。

### 1.5 电池组装

将石墨样品、导电炭黑 (Super P) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以质量比 92 : 5 : 3 均匀分散在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中并充分搅拌形成均匀浆料,采用自动涂布机将浆料均匀涂在覆碳铜箔上,在 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h 后,使用切片机将其切成  $\phi 12$  mm 的电极片,在冲压机上以 4 MPa 的压力压制成型,最后将极片转移至 110 °C 真空烘箱中干燥 12 h 备用,极片的活性物质面载量约为 2 mg/cm<sup>2</sup>。组装的电池为 CR2016 扣式半电池,对电极为金属锂片,隔膜为 Celgard 2500,电解液 (1 mol/L LiPF<sub>6</sub>) 溶在碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC)/碳酸甲乙酯 (EMC) 混合溶液 (体积比 1 : 1 : 1) 中并添加质量分数为 1.0% 的碳酸亚乙烯酯溶液,每枚电池使用 40  $\mu$ L 电解液,在充满氩气的手套箱中进行组装。

### 1.6 分析与表征

采用美国康塔公司的 Quadrasorb SI 型全自动氮气吸附仪表征样品的孔隙结构;采用法国 Dilor 公司的 Invia Reflex 型拉曼 (Raman) 光谱仪和日本理学仪器公司的 D/Max 2550VB X 型射线衍射仪 (XRD) 表征样品的晶体结构;采用美国 FEI 公司的 NovaNanoSEM450 型场发射扫描电镜 (SEM) 表征样品的显微结构;采用美国 Gamry 公司的 IM6e 型交流阻抗仪和美国 Arbin 公司 BT2000 型电化学工作站表征样品的电化学性能;组装好的扣式电池在室温下静置 6 h,然后采用 LAND CT2001A 电池测试系统进行电池的恒流充放电测试,电压范围 0.001~2.0 V(vs. Li<sup>+</sup>/Li);采用上海辰华多通道电位仪测定循环伏安曲

线,扫描速率为 0.1 mV/s;采用 Gamry PCI4/300 电化学工作站测试电化学交流阻抗谱 (EIS),测试频率范围为 0.01~100 kHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径与吸附性能分析

图 1(a) 所示为沥青包覆量不同的石墨的粒度分布曲线,可以看出经过沥青包覆改性后,天然石墨样品的粒径增大,且随着包覆量的提高,大颗粒出现的频率逐渐提高, $D_{50}$  由 11.67  $\mu$ m 增加到 14.12  $\mu$ m。这是由于沥青包覆会形成无定形碳包覆层,从而使石墨颗粒大小增加。图 1(b) 所示为不同包覆量的石墨的粒度分布频数减去原料的频数得到的粒度频数变化曲线,可以发现包覆后石墨颗粒的粒径范围为 10~12  $\mu$ m 时频数减小程度最大,在 22~25  $\mu$ m 时频数增大程度最大,且包覆量越大则频数变化程度越大,两者呈正相关。这可能是由于部分小颗粒石墨在沥青包覆过程中相互黏结,形成较大的颗粒团簇。随着包覆量增加,过量的沥青会进一步增多,从而加剧了颗粒之间的黏结效应,使得颗粒团簇的尺寸逐渐增大。

表 4 列出了沥青包覆量不同的石墨的基本属性,可以看出随着沥青包覆量的提高,石墨样品的比表面积和总孔容逐渐降低,说明沥青在石墨表面形成包覆层,并填充了部分孔隙,从而导致比表面积减小,这可以通过密度泛函理论 (DFT) 计算石墨样品的孔径分布得到验证。图 2(a) 所示为沥青包覆量不同的石墨的氮气吸/脱附等温线,可以看出包覆量不同的石墨样品呈现出基本一致的吸/脱附等温线形式,

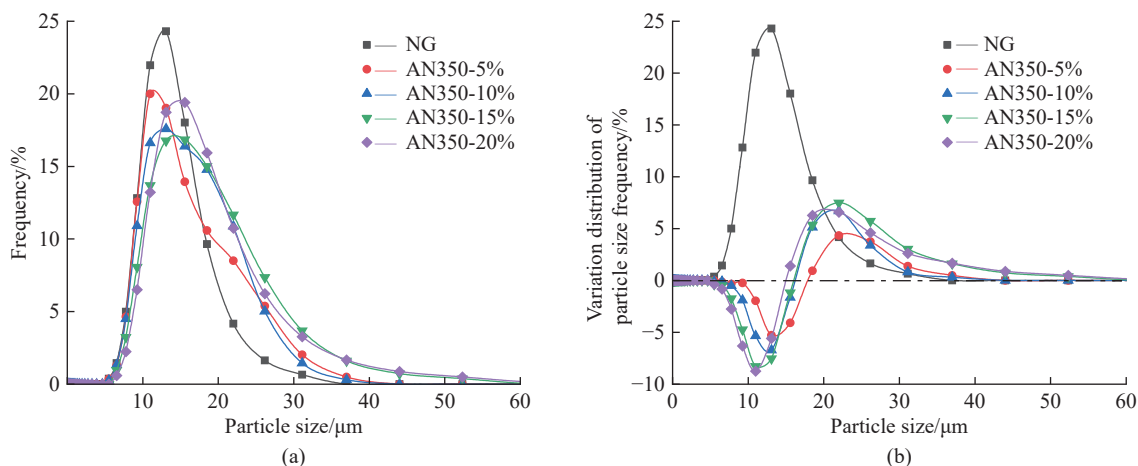


图 1 沥青包覆量不同的石墨的粒度分布曲线 (a) 和相对于原料的粒度频数变化曲线 (b)

Fig. 1 Particle size distribution curves (a) and variation distribution of particle size frequency (b) of graphite coated with different amounts of pitch

表 4 沥青包覆量不同的石墨的基本属性  
Table 4 General properties of graphite coated with different amounts of pitch

Sample	Sieving rate/%	$D_{50}/\mu\text{m}$	Tap density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
AN350-5%	99.2	12.13	0.84	5.89	0.0129
AN350-10%	98.6	12.93	0.82	4.85	0.0085
AN350-15%	94.1	14.09	0.88	4.11	0.0058
AN350-20%	91.2	14.12	0.88	2.71	0.0046

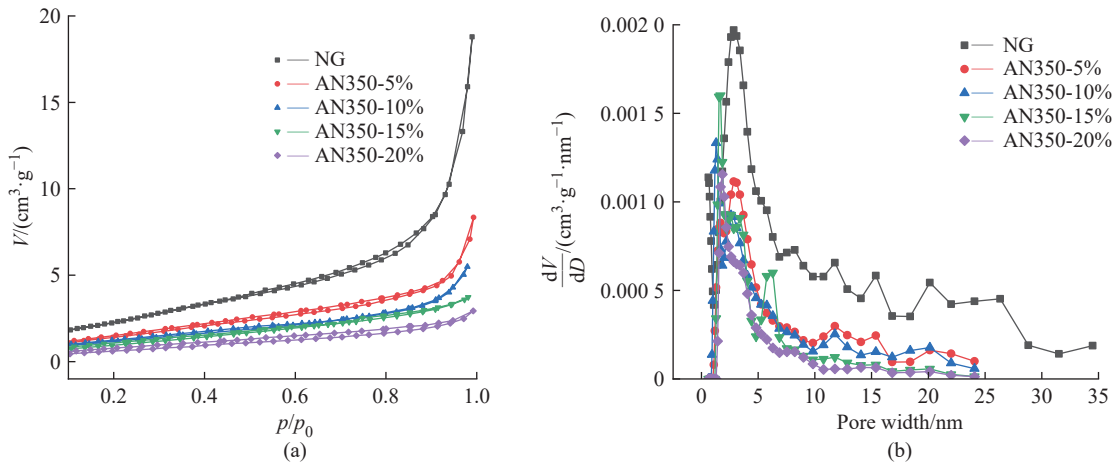


图 2 沥青包覆量不同的石墨的氮气吸/脱附等温线 (a) 和 DFT 孔径分布图 (b)

Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms (a) and DFT pore size distributions (b) of graphite coated with different amounts of pitch

均为 II 型等温线, 且随着包覆量的提高, 样品的饱和吸附量不断减小, 反映出沥青包覆层的完整性不断提高。由图 2(b) 可以看出, 石墨原料中主要含孔径 35 nm 以下的中孔和少量微孔, 而经过沥青包覆后, 孔径大于 10 nm 的中孔和小于 1 nm 的微孔随着包覆量的提高逐渐减少甚至消失。

### 2.2 结构分析

图 3 所示是沥青包覆天然石墨负极材料的 XRD 图谱, 表 5 所示为沥青包覆量不同的石墨的晶体结构参数。可以看出, 随着沥青包覆量的提高, (002) 面的衍射峰逐渐向低衍射角移动, 且衍射峰峰宽( $\beta$ )变大, 石墨样品的微晶层间距  $d_{(002)}$  逐渐增大, 而晶胞参数  $L_c$  和石墨化度  $g$  逐渐减小。这是由于包覆层的沥青炭属于无定形结构, 其微晶结构的结晶度低, 晶粒尺寸小, 晶面间距较大, 与原料石墨的微晶结构有差异, 这种差异导致石墨样品的结构参数产生变化, 且随着包覆量的增大而变得更显著。

图 4 所示是沥青包覆量不同的石墨样品的 Raman 光谱图, 可以通过计算样品的 D 峰与 G 峰的积分强度之比 ( $I_D/I_G$ ) 来表征石墨表面的无序化程度<sup>[20]</sup>。由图 4 可以看出, 石墨经过沥青包覆后,  $I_D/I_G$  由天然石墨样品的 0.478 增大至 AN350-20% 样品的 1.004, 这是由于高软化点沥青具有更高的残炭率, 炭化后构

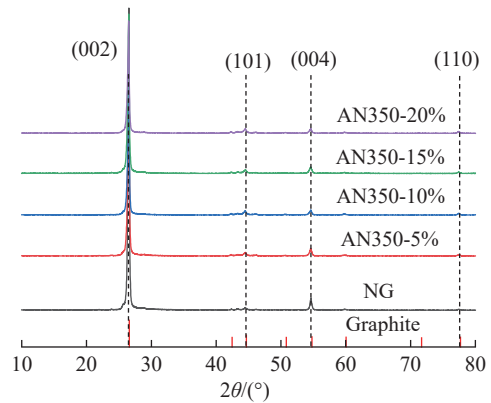


图 3 沥青包覆量不同的石墨的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of graphite coated with different amounts of pitch

表 5 沥青包覆量不同的石墨的晶体结构参数

Table 5 Crystal structure parameters of graphite coated with different amounts of pitch

Sample	$2\theta/(\text{°})$	$d_{(002)}/\text{nm}$	$\beta$	$L_c/\text{nm}$	$g/\%$
NG	26.510	0.3360	0.226	35.71	93.60
AN350-5%	26.495	0.3364	0.251	32.15	91.45
AN350-10%	26.493	0.3364	0.273	29.56	91.16
AN350-15%	26.486	0.3365	0.276	29.24	90.23
AN350-20%	26.483	0.3366	0.289	27.93	89.71

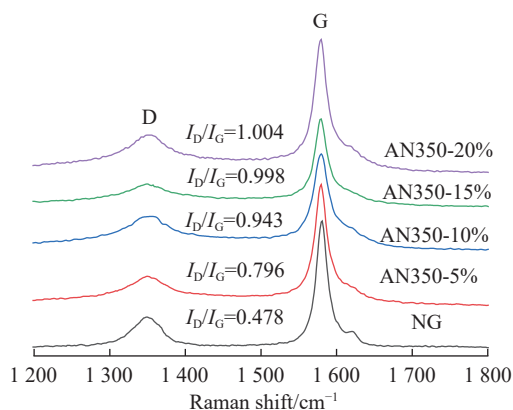


图 4 沥青包覆量不同的石墨的 Raman 光谱图

Fig. 4 Raman spectra of graphite coated with different amounts of pitch

成包覆层的衍生炭更多,从而获得了厚度更大的包覆层,材料的结构无序度变高,石墨化度也会相应降低。

### 2.3 形貌分析

图 5 示出了不同包覆量下石墨样品的 SEM 照片。由图 5(a)、5(f) 可以观察到天然石墨原料的部分颗粒呈现出较为尖锐的棱角,且其表面存在许多裂缝及孔隙,反映了其原始状态的表面缺陷;当添加 5% 的包覆沥青后(如图 5(b)、5(g) 所示),石墨颗粒表面的缺陷有所减少,但仍能观察到石墨表面存在部分裂缝;随着沥青包覆量的增加,如图 5(c)、5(h) 所示,样品 AN350-10% 的颗粒表面形成了更为完整且致密的包覆层,只能观察到少量孔隙,颗粒表面变得更为光滑;进一步提高沥青包覆量,从图 5(d)~5(j) 中可以看出小颗粒石墨开始发生团聚现象,同时 AN350-15% 和 AN350-20% 样品表面出现了沥青炭化残留物的堆积,这可能是由于过量包覆导致的沥青不完全渗透或过度反应所致。

采用 TEM 进一步研究不同包覆量的石墨的微观结构,结果如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出天然石墨呈片层堆叠结构,图 6(d) 进一步展示了石墨原料高度有序的石墨化片层结构,石墨微晶的径向尺寸较大,微晶片层数较多,具有较大的晶粒尺寸。由图 6(b) 和图 6(e) 可以观察到样品 AN350-10% 的有序片层结构外包覆着一层较薄的乱层结构,来源于沥青包覆层所形成的无定形碳,但包覆层并不均匀,仅部分堆积在石墨结构的外侧。当沥青包覆量更大时,由图 6(c)、6(f) 可以观察到样品 AN350-20% 存在有序和乱序堆叠的两个区域,与 AN350-10% 相比,其无定形碳结构区域的厚度明显增加,结构堆叠也更为密集,包覆层结构逐渐完整。

### 2.4 电化学性能分析

图 7 所示为不同沥青包覆量的石墨在 0.1 C 下的首次充放电曲线。在图 7(a) 中可以观察到各样品首次放电曲线均可分为斜坡区 (1.25~0.2 V) 及平台区 (0.2 V 以下),分别对应于无定形碳和石墨的嵌锂过程;从插图可以看出,各样品均在约 0.7~0.6 V 间出现了一个较短的电位平台,对应于首次嵌锂时 SEI 膜的形成<sup>[21]</sup>,且对石墨进行沥青包覆改性后,此平台略微缩短,即减少了不可逆容量<sup>[22-23]</sup>;另外斜坡区贡献的容量也随着包覆量的提高而逐渐增大,反映出材料中沥青衍生的无定形碳逐渐增多。图 7(b) 对比了不同包覆量的石墨样品在 0.2 V 以下首次放电的平台区,可以看出原料及沥青包覆量为 5% 时的改性石墨仅出现了两个放电平台,而当沥青包覆量超过 10% 后能够明显观察到 3 个放电平台,表明包覆改性有利于嵌脱锂的阶结构的形成。

表 6 所示为不同沥青包覆量的石墨在 0.1 C 下

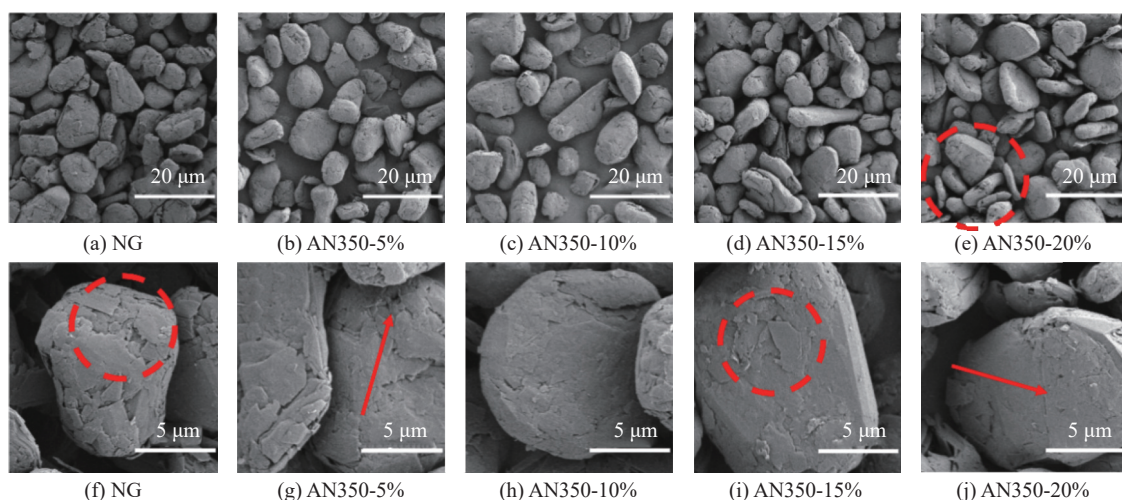


图 5 沥青包覆量不同的石墨的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of graphite coated with different amounts of pitch

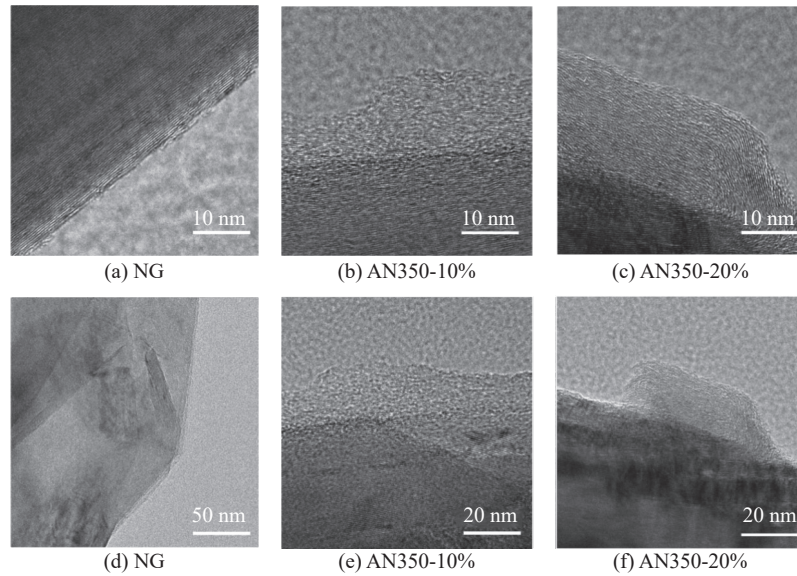


图 6 沥青包覆量不同的石墨的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of graphite coated with different amounts of pitch

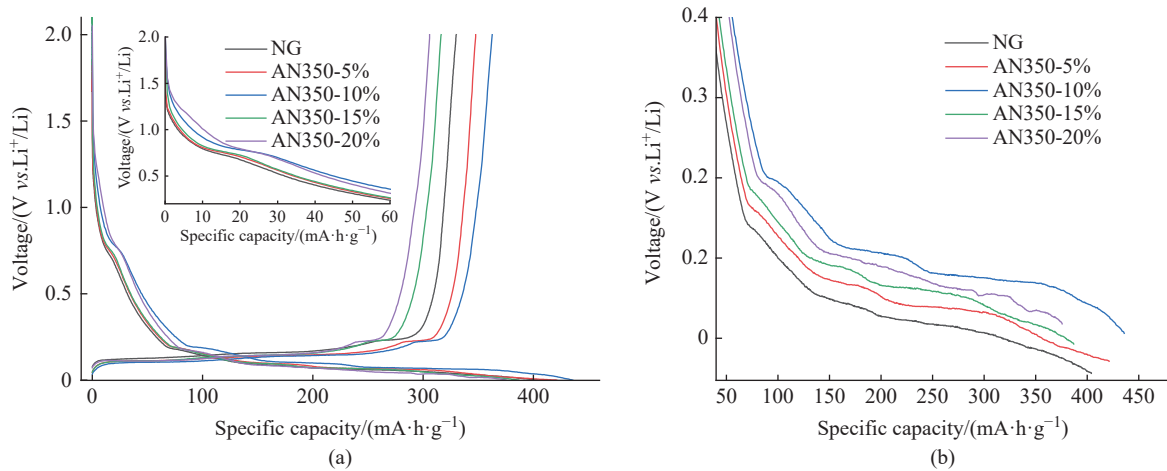


图 7 沥青包覆量不同的石墨在 0.1 C 下的首次充/放电曲线 (a) 及其局部放大曲线 (b)

Fig. 7 Curves during the initial charge/discharge cycle (a) and its partial enlarged detail (b) of graphite coated with different amounts of pitch at 0.1 C

的首次充/放电性能(首次放电容量为锂片上的锂首次嵌入到石墨里面的量,首次充电容量为锂首次从石墨里面脱嵌出来的量),结果显示,随着沥青包覆量的增加,石墨的首次放电容量逐渐降低,这一现象可归因于沥青在高温处理过程中衍生的无定形碳具有较低的储锂比容量,相较于石墨本身而言,无定形碳的引入降低了复合材料的整体储锂比容量。但沥青包覆改性能够减少石墨的不可逆容量损失,并使得改性后的石墨获得了更高的首次库仑效率,其中样品 AN350-10% 具有最高的首次库仑效率。然而,过高的沥青包覆量不仅导致沥青衍生炭在首次放电过程中产生更多的不可逆容量损失,而且形成的厚重且高强度的包覆层还可能抑制石墨片层在充/放电过程中的正常体积变化,进而限制了锂离子的充分

嵌入与脱出,从而造成了库仑效率的降低。这说明在追求高包覆量的同时,也需要考虑其对石墨材料电化学性能的潜在负面影响。

表 6 沥青包覆量不同的石墨的首次充/放电性能

Table 6 Initial charge/discharge performance of graphite coated with different amounts of pitch

Sample	Discharge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Charge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Coulombic efficiency/%
NG	404.6	330.1	81.59
AN350-5%	421.3	347.7	82.53
AN350-10%	435.8	362.6	83.21
AN350-15%	386.9	316.3	81.75
AN350-20%	375.7	306	81.45

图 8(a) 所示是不同沥青包覆量在 0.5 C 下的石墨样品循环性能曲线, 相关常数如表 7 所示。可以看出, 经过 200 次循环后, 未包覆石墨样品的放电容量由 384 mA·h/g 降低到 265.3 mA·h/g, 容量保持率为 69.01%。这主要是由于石墨表面的缺陷和裂纹在充/放电过程中容易使电解液大分子进入, 引起体积膨胀和石墨片层剥离, 导致循环性能降低<sup>[24]</sup>。采用沥青包覆后, 200 次充/放电循环的容量保持率大幅度提高, 其中样品 AN350-10% 的容量保持率最高, 达到了 88.53%。这归因于沥青包覆在石墨表面形成了无定形碳包覆层, 有助于减少溶剂分子共嵌入导致的石墨层剥离, 从而改善循环性能。表 8 比较了近年来沥青包覆石墨材料作为锂离子电池负极的研究现状。Gao 等<sup>[25]</sup>制备了一种沥青包覆的纯化石墨 (AC@PG), 在 0.1 C 下循环 50 次后容量保持率为 96.60%。刘亚雄等<sup>[26]</sup>以沥青为原料通过真空浸渍法包覆球形天然石墨 (VNG), 在 0.2 C 下循环 100 次后容量保持率为 97.02%。文献 [27]和 [28]采用乙烯焦油为原料制备沥青, 并对天然石墨进行了包覆, 包覆

后的石墨材料在 0.5 C 下循环 150 次后容量保持率由 89.74%<sup>[27]</sup>提高到 94.27%<sup>[28]</sup>。综合电流密度和循环次数, 显然, 本文容量保持率更优。图 8(b) 所示为各样品循环充/放电时库仑效率随循环次数的变化曲线, 可以看出包覆改性的石墨样品的首次库仑效率得到了提高, 各样品的库仑效率均在循环 4 次后超过了 99%, 并在后续循环中保持稳定, 说明石墨在循环初期形成完整的 SEI 膜后, 充/放电的容量就能够实现可逆转化。通过对比不同沥青包覆量石墨的循环性能, 可以看出选择适中的包覆量是实现石墨循环稳定性与充/放电容量双重提升的关键。适量的沥青包覆能够有效增强石墨的结构稳定性, 减少在循环过程中因体积变化导致的结构破坏, 从而显著提高循环稳定性。同时, 这一适中的包覆量还能在保证石墨核心材料高效储锂能力的基础上, 避免因无定形碳的过多引入而导致的比容量损失, 进而维持较高的充/放电容量。因此, 精确控制沥青包覆量对于优化石墨材料的电化学性能至关重要。

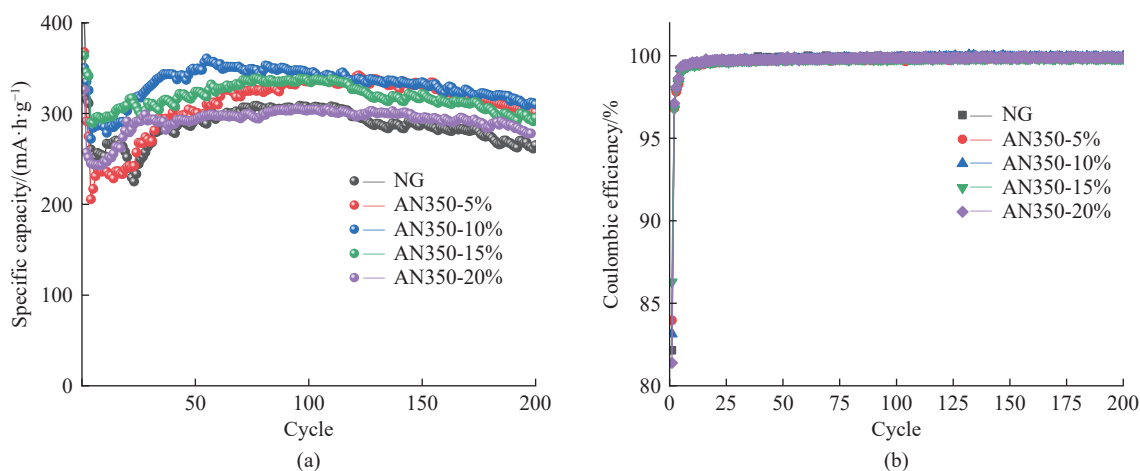


图 8 沥青包覆量不同的石墨在 0.5 C 下的循环性能 (a) 和库仑效率 (b)

Fig. 8 Cycle performance (a) and Coulombic efficiency (b) of graphite coated with different amounts of pitch at 0.5 C

表 7 沥青包覆量不同的石墨的循环性能

Table 7 Cycle performance of graphite coated with different amounts of pitch

Sample	Initial capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	The 200th discharge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Capacity retention ratio/%
NG	384	265.3	69.01
AN350-5%	367.1	301.5	82.13
AN350-10%	350.4	310.2	88.53
AN350-15%	364.1	295.3	81.13
AN350-20%	326.3	278.1	85.20

图 9 对比了沥青包覆量不同的石墨样品在 0.1~4.0 C 下的倍率性能曲线, 可以看出, 经过沥青包覆后, 石墨样品在高电流密度条件下的放电容量得到了提高, 倍率性能得到了改善, 这主要是由于无定型碳的层间距大于石墨层, 有助于 Li<sup>+</sup> 在其中的扩散。其中样品 AN350-10% 表现出更优的电化学性能, 这主要与沥青包覆层的完整度相关。

电化学阻抗谱可以用来分析电极过程动力学和扩散规律, 揭示电极材料反应机理。图 10(a) 示出了各样品循环充/放电 4 次后处于完全脱锂状态的 EIS 图, 根据图 10(b) 中插图所示的电路模型 (其中,  $R_s$ 、

表 8 沥青包覆石墨材料作为锂离子电池负极的研究现状比较

Table 8 Comparison of the recent work on pitch coating graphite material as anodes for lithium-ion batteries

Sample	Current density/C	Initial capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Cycle	Discharge capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Capacity retention ratio/%	Reference
AC@PG	0.1	334.5	50	323.1	96.60	[25]
VNG	0.2	321.7	100	312.1	97.02	[26]
ETP-NG	0.5	378.1	150	339.3	89.74	[17]
XD-280	0.1	402.1	30	342.1	85.07	[27]
PCNG-10	0.5	366.8	150	345.8	94.27	[28]
AN350-10%	0.5	350.4	200	310.2	88.53	This work

$R_f$ 、 $R_{ct}$  分别表示溶液电阻、界面阻抗、电荷转移阻抗,  $C_f$ 、 $C_{dl}$  均为双电层电容,  $W_1$  为 Warburg 阻抗), 采用 ZView 软件进行了拟合, 拟合后相关参数见表 9。可以看出各样品的 EIS 拟合曲线均由高频区和中频区的 2 个圆弧及低频区的 1 条斜线组成, 圆弧越小则对应的抗阻越小。由表 9 可以看出, 对石墨进行包覆改性后能够有效降低材料的  $R_f$  及  $R_{ct}$ , 当包覆量为 10% 时  $R_f$  最小, 继续提高包覆量时  $R_f$  略有增大; 当包覆量为 10% 时  $R_{ct}$  最小, 继续提高包覆量时  $R_{ct}$  也逐渐增大。总体而言, 样品 AN350-10% 具有最低的  $R_f$ , 与其表现出最优的倍率性能相一致, 表明完整的包覆层有利于石墨 SEI 膜中的电荷传导。

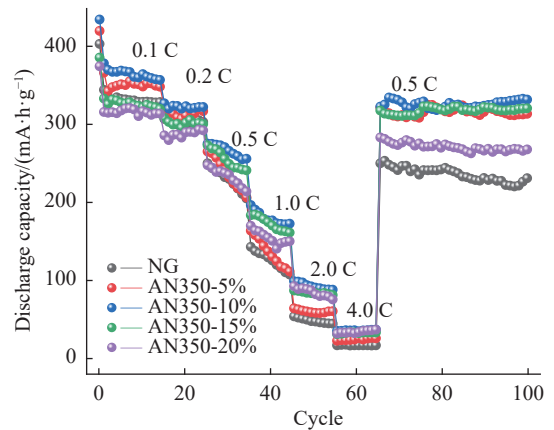


图 9 沥青包覆量不同的石墨的倍率性能

Fig. 9 Rate performance of graphite coated with different amounts of pitch

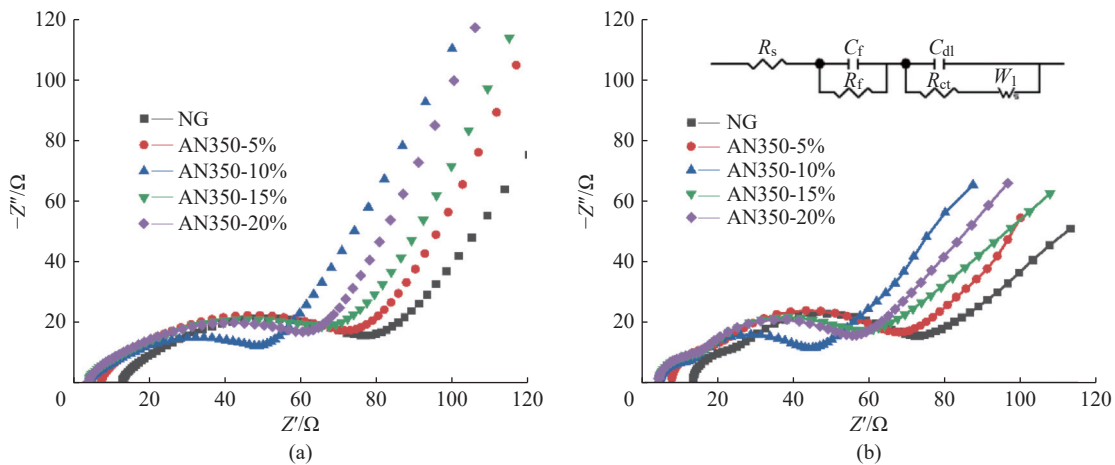


图 10 沥青包覆量不同的石墨循环 4 次后的电化学阻抗谱 (a) 及其拟合曲线 (b)

Fig. 10 Electrochemical impedance spectra (a) and its fitted curves (b) of graphite coated with different amounts of pitch after four cycles

表 9 沥青包覆量不同的石墨的电化学阻抗谱参数

Table 9 EIS parameters of graphite coated with different amounts of pitch

Sample	$R_s / \Omega$	$R_f / \Omega$	$R_{ct} / \Omega$
NG	13.77	12.75	40.27
AN350-5%	7.949	13.65	42.95
AN350-10%	4.72	8.811	29.48
AN350-15%	4.691	12.29	39.91
AN350-20%	4.496	11.45	38.14

### 3 结 论

(1) 以 FCC 为原料, 以通过空气吹扫-氮气氛围热缩聚方法制备的催化油浆基高软化点沥青为包覆剂, 以液相包覆法包覆天然石墨材料, 有效改善了天然石墨材料的表面缺陷, 可在石墨表面形成完整且稳定的无定形碳包覆层, 覆盖颗粒表面的裂缝及孔隙, 从而形成薄而致密的 SEI 膜, 减少不可逆容量损失, 同时抑制溶剂化锂的共嵌入, 最终提高石墨材料

的首次库仑效率、循环性能和倍率性能。

(2) 沥青包覆量对石墨材料的性能具有重要影响, 低沥青包覆量不能形成完整的包覆层, 过高的沥青包覆量会对结构造成不利影响, 引起电容量下降。当沥青包覆量为 10% 时, 石墨样品可以获得最佳的包覆层, 同时呈现出最优的电化学性能, 与石墨原料相比, 其在 0.5 C 下循环 200 次时容量保持率由 69.01% 提高到 88.53%。

#### 参考文献:

- [1] TIAN Y, ZENG G, RUTT A, *et al.* Promises and challenges of next-generation “beyond Li-ion” batteries for electric vehicles and grid decarbonization[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 121(3): 1623-1669.
- [2] LI M, LU J, CHEN Z, *et al.* 30 Years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [3] 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.
- [4] TRAN M K, PANCHAL S, KHANG T D, *et al.* Concept review of a cloud-based smart battery management system for lithium-ion batteries: Feasibility, logistics, and functionality[J]. *Batteries*, 2022, 8(2): 19.
- [5] ALTIPARMAK S O. China and lithium geopolitics in a changing global market[J]. *Chinese Political Science Review*, 2023, 8(3): 487-506.
- [6] ZHAO L, DING B, QIN X Y, *et al.* Revisiting the roles of natural graphite in ongoing lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(18): 2106704.
- [7] 时杰, 刘庆, 臧浩宇, 等. 石墨基锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 42-46.
- [8] 叶振坤, 吴其修, 吴有铭, 等. 改性天然石墨在锂离子电池上的应用 [J]. *广东化工*, 2018, 45(9): 146, 125.
- [9] SPAHR M E, WILHELM H, JOHO F, *et al.* Purely hexagonal graphite and the influence of surface modifications on its electrochemical lithium insertion properties[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(8): A960-A966.
- [10] ZHANG H, YANG Y, REN D, *et al.* Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 147-170.
- [11] ZHANG W, YIN J, CHEN C, *et al.* Carbon nitride derived nitrogen-doped carbon nanosheets for high-rate lithium-ion storage[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 241: 116709.
- [12] 王永邦, 汤嘉伟, 乔文明, 等. 不同软化点沥青对天然石墨包覆性能影响 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2023, 49(5): 677-682.
- [13] DING Y S, LI W N, IACONETTI S, *et al.* Characteristics of graphite anode modified by CVD carbon coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 3041-3048.
- [14] KIM S Y, LEE J, KIM B H, *et al.* Facile synthesis of carbon-coated silicon/graphite spherical composites for high-performance lithium-ion batteries[J]. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(19): 12109-12117.
- [15] 刘洪波, 李富营, 何月德, 等. 真空-液相法制备沥青炭包覆人造石墨负极材料的研究 [J]. *湖南大学学报 (自然科学版)*, 2016, 43(6): 70-75.
- [16] 吴洪波, 文婕, 张连红, 等. 催化裂化油浆的净化以及综合利用生产高附加值产品 [J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2618-2624, 2635.
- [17] 郭永川, 林琳, 唐艳苹, 等. 制备条件对乙烯焦油调制包覆沥青性质的影响 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2024, 50(2): 170-177.
- [18] 赵琢, 贾晓川, 李晶, 等. 天然石墨负极的氧化改性 [J]. *新型炭材料*, 2013, 28(5): 385-390.
- [19] AN J C, LEE S Y, PARK J I, *et al.* Study of quinoline insoluble (QI) removal for needle coke-grade coal tar pitch by extraction with fractionalized aliphatic solvents and coke formation thereof[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(7): 2906.
- [20] 黄健, 闫慧青, 肖玮. 不同沥青包覆球形天然石墨负极材料结构和性能研究 [J]. *炭素技术*, 2018, 37(2): 42-47.
- [21] COLCLASURE A M, SMITH K A, KEE R J. Modeling detailed chemistry and transport for solid-electrolyte-interface (SEI) films in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 58: 33-43.
- [22] WU B, CHEN C, DANILOV D L, *et al.* Influence of the SEI formation on the stability and lithium diffusion in Si electrodes[J]. *American Chemical Society Omega*, 2022, 7(36): 32740-32748.
- [23] LI X, SUN X, HU X, *et al.* Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105143.
- [24] EL KHARBACHI A, ZAVOROTYNSKA O, LATROCHE M, *et al.* Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 153261.
- [25] GAO Y, ZHANG J, CHEN Y, *et al.* Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101089.
- [26] 刘亚雄, 李国栋, 郭星, 等. 包覆工艺对天然石墨负极材料的结构和性能影响研究 [J]. *炭素技术*, 2022, 41(6): 46-50.
- [27] 刘淮亮, 张凌燕, 邱杨率, 等. 沥青炭包覆对球形石墨电化学性能的影响 [J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(1): 181-186.
- [28] 王永邦, 汤嘉伟, 乔文明, 等. 沥青包覆对天然石墨性能影

响研究 [J]. 炭素技术, 2023, 42(1): 29-33.

## Electrochemical Property of Natural Graphite Anode Coated with High Softening Point Pitch Derived from FCC Oil Slurry

HUANG Shiwei<sup>1</sup>, ZHU Shuaibo<sup>1</sup>, WANG Jitong<sup>1</sup>, QIAO Wenming<sup>1</sup>, ZHANG Yinxu<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Hesheng Silicon Industry (Shanshan) Co. Ltd, Tolufan 838200, Xinjiang, China)

**Abstract:** Natural graphite, characterized by its wide availability, low cost, relatively high specific capacity, and stable intercalation/deintercalation potential, is the primary anode material for commercial lithium-ion batteries. However, its intrinsic surface defects and poor compatibility with organic electrolytes often lead to significant degradation in reversible specific capacity, primarily due to solvent co-intercalation and consequent graphite layer exfoliation, resulting in unsatisfactory Coulombic efficiency and cycling performance. Surface modification represents an effective strategy to address these limitations. Pitch, an important by-product of the petroleum refining industry, is widely utilized as a coating material for graphite modification. Upon high-temperature cracking in an inert atmosphere, the pitch coating seals surface defects and forms an amorphous carbon shell on the graphite surface. This resulting core-shell structure effectively enhances the reversible specific capacity and cycling stability of graphite. In this study, high-softening-point pitch was synthesized from fluid catalytic cracking oil slurry via air purging under a nitrogen atmosphere followed by thermal polycondensation. This pitch was then employed as a coating agent to modify natural graphite through a liquid-phase coating process. Results indicate that a 10% (mass fraction) pitch coating forms a complete layer on the natural graphite surface, reducing its specific surface area and thereby improving both cycling and rate performance. The coated graphite exhibits a significantly enhanced capacity retention rate of 88.53% after 200 cycles at 0.5 C, compared to 69.01% for the pristine material, demonstrating superior electrochemical performance.

**Key words:** fluid catalytic cracking slurry oil; high softening point of pitch; coating; natural graphite; anode material

(责任编辑: 张欣)