

## 沥青炭包覆对球形石墨电化学性能的影响

刘淮亮, 张凌燕, 邱杨率, 丁大发, 尹伟飞

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室,  
湖北 武汉 430070)

**摘要:** 这是一篇矿物材料领域的论文。通过沥青包覆球形晶质石墨和炭化处理制备出锂离子电池负极材料, 系统探究了沥青软化点对沥青炭化包覆球形晶质石墨负极材料结构和电化学性能的影响。结果表明, 沥青炭化包覆后在石墨表面形成了一层无定形炭, 改善了球形晶质石墨的表面形貌, 但未改变其晶体结构; 高沥青软化点包覆后的复合材料具有更好的电化学性能和循环稳定性, 在温度为 280 °C 条件下, 经过 30 次循环充放电后容量没有明显的衰减, 容量保持率为 85.07%, 比未处理的试样提高了 4.74%。

**关键词:** 矿物材料; 锂离子电池; 沥青; 球形晶质石墨; 电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.01.024

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 01-0181-06

**引用格式:** 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.

LIU Huailiang, ZHANG Lingyan, QIU Yangshuai, et al. Effect of pitch carbon coating on electrochemical properties of spherical graphite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(1): 181-186.

21 世纪随着交通、储能、智能电子产品领域的快速发展, 锂离子电池的需求量也在不断增长, 同时对其性能的要求也不断提高。天然石墨由于具有石墨化度高、可逆容量高、低且平坦的充放电电压平台等特点, 同时生产成本低, 是锂离子电池负极材料重点研究开发的方向之一<sup>[1-2]</sup>, 被广泛用作锂离子电池的负极材料<sup>[3-4]</sup>。但天然石墨与电解液的相容性较差, 且在嵌/脱锂过程中易发生石墨层的剥离而导致循环性能下降<sup>[5]</sup>, 因而限制了纯天然石墨在锂离子电池中的应用, 因此有必要对石墨进行改性处理。目前对天然石墨改性的方法有包覆改性、掺杂改性、表面氧化改性等<sup>[6]</sup>, 这些改性都能一定程度提高天然石墨负极材料的性能, 其中包覆是使用最广泛的改性工艺, 如通过气相热分解<sup>[7]</sup>, 有机溶剂热分解<sup>[8]</sup>等方法在

天然石墨表面制备出外表包覆有一层无定形炭的核壳结构石墨材料, 可以改善天然石墨负极材料的电化学性能。

本文以晶质球形石墨为原料, 通过沥青炭包覆改性, 制备出具有沥青炭化包覆层的晶质石墨材料, 系统研究了包覆处理对晶质石墨表面形貌, 晶体结构和电化学性能的影响。

### 1 实验

#### 1.1 原料、试剂和仪器

**石墨原料:** 采用经过球形化和纯化处理的晶质石墨, 晶质球形石墨的粒度  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  和  $D_{90}$  分别为 7.25、14.57 和 21.27  $\mu\text{m}$ , 固定碳含量 99.95%, 振实密度 0.93  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 比表面积 5.7346  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

**石油沥青:** 采用 XD 系列石油沥青, 粒度

收稿日期: 2021-07-16

基金项目: 十三五国家重点研发计划 (2020YFC1909604)

作者简介: 刘淮亮 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事石墨选矿及石墨深加工研究工作。

通信作者: 邱杨率 (1987-), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事非金属矿选矿与深加工、超细矿物粉体及矿物材料的研究。

$D_{50}$  在 10  $\mu\text{m}$  左右。根据软化点的不同将沥青编为石油沥青 1, 石油沥青 2, 石油沥青 3 三种编号, 基本性质见表 1。

试剂: 盐酸, 氢氟酸, 氢氧化钠, 四氢呋喃。

仪器: DHG-9053A 电热鼓风干燥箱, DZF-6090B 真空干燥箱, DL-9000A 手套箱, GB/T6003 1-2012 标准筛, BT-301 振实密度仪, QCJ-60/50/30 气流涡旋微分机。

表 1 石油沥青基本性质

Table 1 Basic properties of petroleum asphalt

原料	编号	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	结焦值/%	喹啉不溶物/%	灰分/%
石油沥青1	XD-150	157.4	40.75	0.22	0.039
石油沥青2	XD-200	202.0	53.44	0.11	0.010
石油沥青3	XD-280	272.8	76.61	0.19	0.017

## 1.2 沥青包覆石墨样品的制备

采用液相法对球形石墨进行包覆, 具体步骤为: 取 80 g 球形晶质石墨加入三口烧瓶, 抽负压, 使三口烧瓶在 -0.1 MPa 的气压下保存 30 min, 再加入 250 mL 混有沥青的四氢呋喃溶剂, 充分搅拌 40 min, 随后在 70  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴锅中不断搅拌, 待溶剂挥发完后干燥和解聚, 最后进行炭化, 制得沥青包覆石墨负极材料。

## 1.3 结构与形貌分析

使用 TriStar II 3020 型多通道比表面积及孔径分析仪测试实验样品的比表面积, 测试条件为  $\text{N}_2$  气氛, 77K; 采用 BT-301 型振实密度测试仪测试试样的振实密度, 振动冲程为 3 mm, 振动频率为 200 次/min, 振动时间为 15 min; 采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析试样的矿物组成、晶体结构、石墨化度和晶粒大小; 用 INVIA 型共焦显微拉曼光谱仪进行测定石墨类材料的石墨化度及表面有序度的情况; 采用 JSM-IT300 型扫描电子显微镜表征材料的表面形态、微区组织及断面形貌。

## 1.4 电池组装及电化学性能测试

将改性好的沥青炭包覆石墨颗粒与导电剂乙炔黑 (AB)、粘结剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 和丁苯橡胶 (SBR) 按 95:1:1.5:2.5 的质量比溶于一定量的 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 有机溶剂中, 将混合物料在玛瑙研钵中手工充分混合均匀, 调浆至粘稠不滴, 将混合的浆料涂布在铜片上, 置于 85  $^{\circ}\text{C}$  的鼓风干燥箱中放置 30 min 后, 转移至真空干燥箱中, 在 120  $^{\circ}\text{C}$  下放置 24 h 除去浆料中残余的有机溶剂。将烘干的 Cu 片在压片机上冲压出直径为 14 mm 的圆形极片作为工作电极。以 1 mol/L

的  $\text{LiPF}_6$  有机溶剂 (EC/DMC/DEC 体积比 1:1:1) 为电解液, 以 Celgard2300 聚丙烯薄膜为隔膜, 将压制好的负极极片转移到手套箱中, 装配 CR2032 型扣式电池。实验扣式电池的 electrochemical performance 测试在室温 25  $^{\circ}\text{C}$  条件下进行, 采用 LAND 电池测试系统 CT2001A 型对其进行充放电测试。以恒定电流进行充放电, 电流密度设置为 0.1 C, 充放电的截止电压分别为 3.0 V 和 0.001 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沥青炭包覆晶质石墨的结构与表面形貌

本次实验采用温度为 150、200、280  $^{\circ}\text{C}$  软化点的沥青对石墨进行炭化包覆, 由图 1 可知, 晶质石墨经过沥青炭化包覆改性后对自身结构没有明显的影响, 三个试样的石墨  $d_{002}$  特征峰的衍射角在 26 $^{\circ}$  左右,  $d_{101}$  和  $d_{004}$  的衍射角分别在 45 $^{\circ}$  和 55 $^{\circ}$  左右, 基本保持了原晶质石墨的晶体结构。对 (002) 面网特征峰的图进行局部放大, 可以看到随着软化点温度的提高, 衍射峰有一定的偏移且  $d_{002}$  的间距也逐渐增大, 说明经过炭化处理后沥青被有效包覆在石墨表面。三种不同软化点试样的  $d_{002}$  值分别为 0.33576、0.33629 和 0.33646 nm, 对应的石墨化度为 95.79%、89.70% 和 87.67%, 这说明使用高软化点的沥青会加快试样石墨化度的下降。

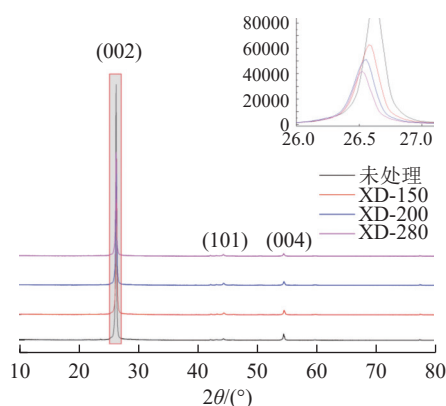


图 1 不同软化点沥青包覆试样 XRD

Fig.1 XRD of asphalt-coated specimens with different softening points

所制备的样品石墨化度比较低, 这主要是由于沥青经过炭化处理后晶粒发育不完全、层间距大导致的。低温沥青中的轻质组分较多, 在 1100  $^{\circ}\text{C}$  的炭化环境中绝大部分组分溢出, 石墨颗粒表面包覆层较薄。高温沥青中, 大分子烃类物质的缩聚反应更为温和, 残留的碳质组分更多, 包覆层更厚, 增大了试样的平均层间距, 导致石

墨化度下降。不同软化点的沥青热分解过程及结晶值有所不同，其在沥青表面的包覆状态也不同。

图2是经过不同沥青软化点炭化包覆的晶质石墨拉曼图谱。利用拉曼光谱图可以分析样品的微曲结构和表面原子的无序度，从而反应报复情况。由图可知，拉曼图谱上有三个突出的峰，分别是位于 $1580\text{ cm}^{-1}$ 附近的G峰，位于 $1330\text{ cm}^{-1}$ 附近的D峰，位于 $2680\text{ cm}^{-1}$ 附近的2D峰。其中G峰强度最大，G峰代表的是C原子 $\text{sp}^2$ 杂化的面内伸缩振动，D峰代表的是C原子晶格的缺陷，表现的是碳晶格的缺陷和无序，二者都是石墨的特征峰，2D峰是D峰的倍率峰，主要反映石墨层数的多少。D峰和G峰的强度值比R可以表征石墨表面的无序度。由图可知随着沥青软化点的提高，G峰和D峰的强度逐渐下降，R值依次为0.7454、0.7665和0.8571，这说明石墨表面已经形成了一层无序炭层，并且随着沥青软化点的提高，无序结构含量增多，提高了石墨表面的无序度，也反映出石墨表面的包覆层逐渐变厚。

较厚的包覆层能够避免碳原子裸漏在电解液中，但也增加了锂离子进出石墨的难度，降低锂离子的传导率，大量的微孔等结构也会造成一定的不可逆容量。

图3为未经沥青包覆与经过不同软化点沥青炭化包覆的晶质石墨SEM对比图。经过球形化整形处理后，晶质石墨呈现出明显的类球形。包覆处理前后晶质石墨的形态没有改变，但是颗粒表面变得更加光滑和平坦，颗粒表面的凹坑与断裂面也变少了，不再有明显的棱角。因此可以认为，在炭化处理过程中石墨表面形成了一层均匀的无定形炭，得到了一种具有核壳结构的无定形炭包覆的石墨试样。

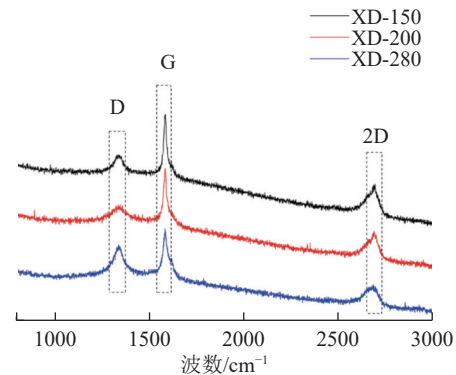
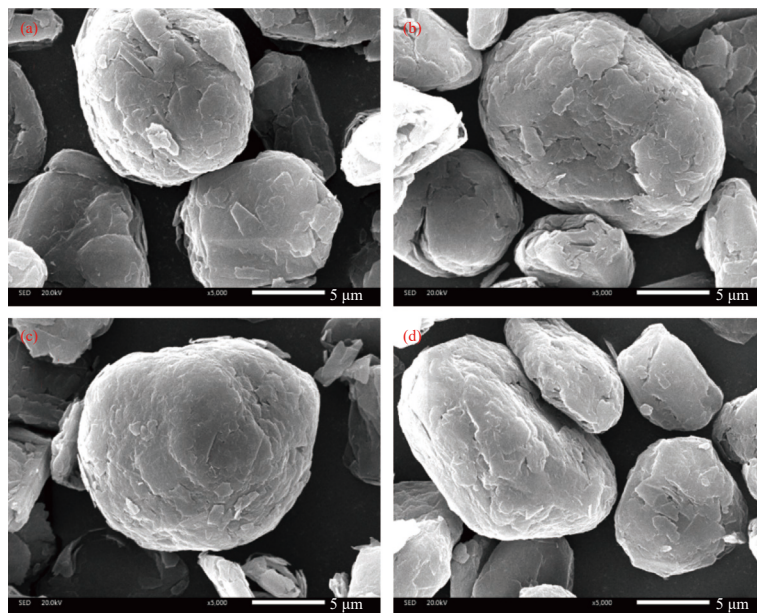


图2 不同软化点沥青包覆试样 Roman 光谱  
Fig.2 Roman spectra of asphalt-coated specimens with different softening points



a: 未处理晶质石墨; b: XD-150 包覆; c: XD-200 包覆; d: XD-280 包覆  
a: untreated crystalline graphite; b: XD-150 coated; c: XD-200 coated; d: XD-280 coated

图3 沥青炭化包覆前后高纯球形化晶质石墨 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of high-purity sphericalized crystalline graphite before and after asphalt carbonization coating

## 2.2 沥青软化点对晶质石墨电化学性能的影响

对石墨类负极材料来说，产生不可逆容量的

原因有3个：①有机溶剂或者电解质在石墨表面被还原，形成具有钝化作用的SEI膜；②有机溶



剂分子与锂离子反应生成溶剂化锂离子与可逆锂离子共嵌到石墨层中；③石墨内部结构缺陷形成不可逆的锂离子。其主要原因还是前两者<sup>[9]</sup>。图 4 与表 2 是不同软化点下沥青炭化包覆的晶质石墨在 0.1 C 电流密度下的首次充放电数据。从图中可以看出，包覆前与包覆后的晶质石墨充放电曲线均呈“U”型，四种电极材料在随着嵌锂量的增加电压快速下降到 0.85 V 左右，在 0.85~0.2 V 之间，电压开始缓慢降低，在这期间固体电解质膜（SEI 膜<sup>[10]</sup>）开始形成。软化点的提高使形成的包覆层变厚，沥青炭所含有的无序结构增多，增大了嵌锂空间，使得试样在 SEI 膜生成阶段产生的嵌锂容量逐渐增大，放电曲线向右偏移。在 0.2~0.005 V 之间，出现了一个较长的电压平台，电压逐渐降低至 0。但是不同沥青软化点的嵌锂电位有所不同，与未处理的石墨相比，沥青软化点为 150 °C 时，嵌锂电位低于未处理的石墨，沥青软化点为 200 °C 时，嵌锂电位与未处理的石墨相似，当沥青软化点为 280 °C 时，嵌锂电位高于未处理的石墨。说明低软化点沥青包覆有利于锂离子在石墨层内的嵌入与脱出，而高软化点沥青结焦值较大会增加锂离子的迁移距离，导致嵌锂电位上升。

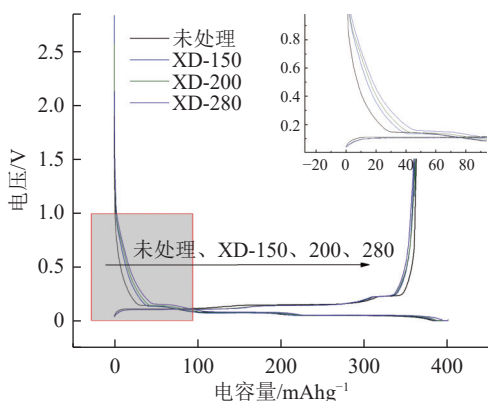


图 4 不同软化点沥青包覆试样首次充放电性能  
Fig.4 First charge/discharge performance of asphalt-coated specimens with different softening points

由表 2 可知，沥青软化点升高时，炭化包覆的石墨试样的不可逆容量也逐渐增加，导致了首次充放电效率逐渐降低。在沥青软化点为 280 °C 时，试样的放电容量为 402.1 mAhg<sup>-1</sup>，充电容量为 361.1 mAhg<sup>-1</sup>，不可逆容量相比未处理石墨增加 11.4 mAhg<sup>-1</sup>，首次充放电效率降低 2.68%。这是因为高沥青软化点所形成的包覆层较厚，增大

了嵌锂空间，使得锂离子的迁移距离增大，影响锂离子在石墨层间的嵌入与脱出，从而降低了首次充放电效率。

表 2 不同软化点沥青包覆试样首次充放电性能  
Table 2 First charge/discharge performance of asphalt-coated specimens with different softening points

试样	充电容量 /mAhg <sup>-1</sup>	放电容量 /mAhg <sup>-1</sup>	不可逆容量 /mAhg <sup>-1</sup>	首次充放电效率/%
未处理	364	393.6	29.6	92.48
XD-150	361.6	394.8	33.2	91.59
XD-200	362.7	397.0	34.3	91.36
XD-280	361.1	402.1	41	89.80

对未处理的晶质石墨和不同软化点炭化包覆的晶质石墨进行循环充放电测试，实验数据见图 5。从图 5 可知，随着充放电循环次数的增加，试样的放电容量逐渐下降，但是对比炭化包覆的石墨试样，未经处理的晶质石墨放电容量下降的更快，30 次循环过后放电容量下降至 327.7 mAhg<sup>-1</sup>。经过沥青炭化处理过后的石墨表现出较好的循环性能。特别是软化点为 280 °C 的试样循环性能最好，经过 30 次循环充放电后，放电容量为 342.1 mAhg<sup>-1</sup>，放电容量保持率为 85.07%，比未处理的晶质石墨提高了 4.74%。其主要原因在于沥青炭包覆层的存在不但有效阻止了溶剂分子与锂离子的共嵌所引起的石墨结构破坏，而且在表面形成的 SEI 膜可以阻止反复充放电过程中石墨因体积变化引起的剥层，提高了负极材料的循环稳定性。较高沥青软化点的循环充放电性能更好的主要原因是沥青中轻质组分与重质组分比例的不同，在炭化过程中气体的溢散导致形成的炭包覆膜有所差异，且软化点越高其包覆层越厚，也说明高软化点的沥青更有利于循环放电容量的稳定性。

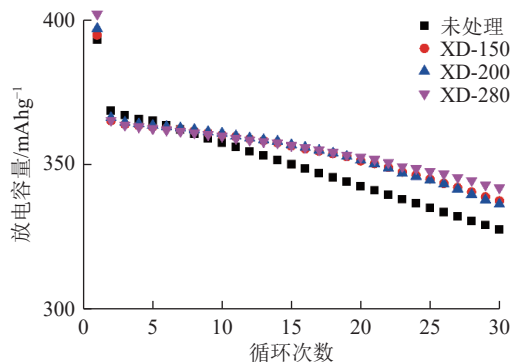


图 5 不同软化点沥青包覆试样循环充放电性能  
Fig.5 Cyclic charge/discharge performance of asphalt-coated specimens with different softening points

图6为不同软化点包覆试样的倍率性能。由图6和表3可知，未经处理的晶质石墨循环倍率性能较差，0.5 C的电流密度下放电容量降至317.66 mAhg<sup>-1</sup>，1 C的电流密度下放电容量降至119.89 mAhg<sup>-1</sup>。而随着软化点的升高，试样在1 C下的放电容量保持率逐渐提高，经XD-280沥青炭包覆的试样循环性能显著增强，1 C下的放电容量为345.56 mAhg<sup>-1</sup>，比未处理晶质石墨提高了225.67 mAhg<sup>-1</sup>。在电流密度恢复为0.1 C时，四个试样的放电容量均恢复到之前的水平，包覆后产品的放电容量保持率较未包覆晶质石墨高，沥青炭包覆显著增强了晶质石墨在大电流密度（1 C）下的放电性能。

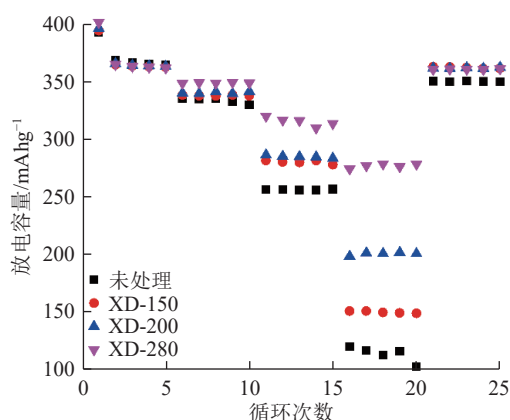


图6 不同软化点沥青包覆试样倍率充放电性能  
Fig.6 Multiplicity charge/discharge performance of asphalt-coated specimens with different softening points

表3 不同软化点沥青包覆试样倍率充放电性能  
Table 3 Multiplication rate charge/discharge performance of asphalt-coated specimens with different softening points

试样	放电容量保持率/%			0.1 C容量保持率/%
	0.2C	0.5C	1 C	
未处理	90.98	70.1	27.93	98.96
XD-150	93.21	77.63	41.5	99.56
XD-200	93.64	78.23	46.43	99.57
XD-280	96.08	86.62	76.69	99.59

锂离子在石墨层内的进出受扩散系数、扩散路径、SEI膜厚度等多种因素影响，在低电流密度下，锂离子在石墨层中的嵌入是一个相对缓慢而有序的过程，通过石墨表面的SEI膜锂离子能充分地嵌入到石墨结构中，所以显示的可逆容量较大。当电流密度增大时，锂离子迅速转移至SEI膜附近，受浓差极化的影响锂离子不能在短时间内进行有效的嵌入，截止电压“提前”达到，导

致材料的可逆容量降至较低的水平。在经沥青炭包覆后，材料表面包裹了一层无定形炭，其d<sub>002</sub>的值变大，有利于锂离子的扩散。而随着沥青软化点的提高，d<sub>002</sub>的平均层间距也逐渐变大，其中280℃条件下样品的d<sub>002</sub>值为0.33646 nm，明显高于150℃和200℃条件下样品的平均层间距，因此经过高温沥青软化包覆后的材料更有利于锂离子的扩散。

### 3 结论

(1) 球形石墨经过沥青炭化包覆后，明显修复了颗粒表面的凹坑和断裂面。通过XRD、SEM图谱可以证明，晶质石墨表面形成了一层无定形炭，颗粒表面变得更加光滑平坦，但没有改变石墨的晶体结构。

(2) 经过沥青炭化包覆的球形石墨会影响锂离子电池的首次充放电效率。数据表明随着沥青软化点的提高，试样的首次充放电效率逐渐降低，这是因为沥青软化点的提高会导致试样的不可逆容量逐渐增加，特别是当温度达到280℃的条件下，沥青炭化包覆后试样放电容量为402.1 mAhg<sup>-1</sup>，充电容量为361.1 mAhg<sup>-1</sup>，不可逆容量相比未处理石墨增加11.4 mAhg<sup>-1</sup>，首次充放电效率比未处理的试样降低了2.68%。

(3) 经过沥青炭化包覆后，试样的循环充放电性能和倍率充放电性能明显提高。在沥青软化点为280℃条件下，试样经过30次循环充放电后，放电容量为342.1 mAhg<sup>-1</sup>，放电容量保持率为85.07%，比未处理的晶质石墨提高了4.74%。这主要是由于包覆层的存在可以在锂离子发生共嵌时保护石墨结构不受破坏，并且SEI膜可以防止石墨因体积变化而被剥层，提高了负极材料的循环稳定性。

### 参考文献：

[1] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸浸出试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):128-134.  
LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):128-134.  
[2] 张翠, 王成扬, 陈明鸣. 磺化沥青包覆石墨用作锂离子电池负极材料[J]. *电源技术*, 2015, 39(5):889-890,924.

- ZHANG C, WANG C Y, CHEN M M. Sulfonated pitch-coated graphite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Power Supply Technology*, 2015, 39(5):889-890,924.
- [3] 徐乐, 刘洪波, 李富进, 等. 酚醛树脂炭包覆天然微晶石墨作锂离子电池负极材料[J]. *非金属矿*, 2010, 33(1):24-27.
- XU L, LIU H B, LI F J, et al. Phenolic resin carbon coated natural microcrystalline graphite as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Nonmetallic Mining*, 2010, 33(1):24-27.
- [4] 刘树和, 英哲, 王作明, 等. 天然石墨球-热解炭核壳结构的制备及电化学性能研究 (英文)[J]. *新型炭材料*, 2008(1):30-36.
- LIU S H, YING Z, WANG Z M, et al. Preparation and electrochemical properties of natural graphite spheres and pyrolyzed carbon core-shell structures[J]. *New Carbon Materials*, 2008(1):30-36.
- [5] 唐致远, 刘春燕, 徐国祥. 掺杂型炭材料在锂离子电池中的应用[J]. *新型炭材料*, 2001(1):71,72-75.
- TANG Z Y, LIU C Y, XU G X. Application of doped carbon materials in lithium-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2001(1):71,72-75.
- [6] 陆浩, 刘柏男, 褚赓, 等. 锂离子电池负极材料产业化技术进展[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(2): 109-119.
- LU H, LIU B N, CHU G, et al. Advances in industrialization technology of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(2): 109-119.
- [7] Wang H, Yoshio M. Carbon-coated natural graphite prepared by thermal vapor decomposition process, a candidate anode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 93(1):123-129.
- [8] Ohta N, Nagaoka K, Hoshi K, et al. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: graphite substrates for carbon coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2):985-990.
- [9] 陈秀, 何建平, 党王娟, 等. 可溶性酚醛树脂为碳源合成有序介孔炭及其电催化性能[J]. *新型炭材料*, 2008(3):281-288.
- CHEN X, HE J P, DANG W J, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbon using soluble phenolic resin as carbon source and its electrocatalytic properties[J]. *New Carbon Materials*, 2008(3):281-288.
- [10] Bryngelsson H, Stjern Dahl M, Gustafsson T, et al. How dynamic is the SeI?[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2):970-975.

## Effect of Pitch Carbon Coating on Electrochemical Properties of Spherical Graphite

LIU Huailiang, ZHANG Lingyan, QIU Yangshuai, DING Dafa, YIN Weifei

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, Hubei, China)

**Abstract:** This is an article in the field of mineral materials. The effect of pitch softening point on the structure and electrochemical performance of pitch carbonized spherical crystalline graphite anode materials were systematically investigated. The results show that a layer of amorphous carbon is formed on the surface of graphite after carbonization of pitch, which improves the surface morphology of spherical crystalline graphite, but does not change its crystal structure; The composites with high pitch softening point have better electrochemical performance and cycling stability. After 280 cycles of temperature, the capacity of the composites is not significantly reduced after 30 cycles of charge discharge, and the capacity retention rate is 85.07%, which is 4.74% higher than that of the untreated ones.

**Keywords:** Mineral materials; Lithium ion battery; Pitch; Spherical crystalline graphite; Electrochemical performance