doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2026.02.014

引用格式：戎毅，房依林，许德平，杨颖，沈万慈，康飞宇，黄正宏. 天然石墨球形尾料喷雾造粒制备锂离子电池负极材料[J]. 矿冶，2026，35(2)：285-294.

RONG Yi, FANG Yilin, XU Deping, YANG Ying, SHEN Wanci, KANG Feiyu, HUANG Zhenghong. Preparation of lithium-ion battery anode material from natural graphite spherical tailings via spray granulation[J]. Mining and Metallurgy, 2026, 35(2): 285-294.

天然石墨球形尾料喷雾造粒制备锂离子电池负极材料

戎 毅[1,2] 房依林[1] 许德平[1] 杨 颖[3] 沈万慈[2] 康飞宇[2] 黄正宏[2]

（1. 中国矿业大学（北京）化学与环境工程学院，北京 100083；
2. 清华大学 材料学院，北京 100084；
3. 清华大学 电机工程与应用电子技术系，北京 100084）

摘 要：天然石墨球形尾料（NGST）是天然石墨负极材料球形化加工过程中产生的主要副产物，目前多被废弃或低值化利用，造成了资源浪费与环境压力。为实现NGST的高附加值利用，本研究以粒径*D*50为4.37 μm的天然石墨球形尾料（NGST4）为原料，采用水溶性酚醛树脂（WSPR）作为黏结剂与硬碳前驱体、高温沥青（HTP）作为软碳前驱体，通过喷雾造粒结合高温碳化工艺，制备了具有软-硬碳复合包覆结构的二次颗粒复合负极材料。当WSPR与HTP质量比为2∶8时，所得材料（记为H2S8G）的*D*50提高至17.80 μm，振实密度由NGST4的0.20 $g\cdot cm^{-3}$提升至0.38 $g\cdot cm^{-3}$，比表面积由14.58 $m^2\cdot g^{-1}$降至6.29 $m^2\cdot g^{-1}$。表征分析表明，石墨表面形成了致密的无定形碳复合包覆层，该结构有效抑制了电解液副反应，促进了锂离子界面传输。电化学测试结果显示，H2S8G在6 C倍率下的放电比容量达到177.17 $mAh\cdot g^{-1}$，远高于NGST4的27.08 $mAh\cdot g^{-1}$，表现出优异的倍率性能。本研究为NGST的高性能化利用提供了一条可行的技术路线。

关键词：锂离子电池；天然石墨；球形尾料；二次造粒；负极材料；倍率性能

中图分类号：TM912；X754 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854（2026）02-0285-10

Preparation of lithium-ion battery anode material from natural graphite spherical tailings via spray granulation

RONG Yi[1,2] FANG Yilin[1] XU Deping[1] YANG Ying[3] SHEN Wanci[2]
KANG Feiyu[2] HUANG Zhenghong[2]

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3. Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Natural graphite spherical tailings (NGST) are the main by-product generated during the spheroidization processing of natural graphite anode materials. Currently, NGST are mostly discarded or utilized in low-value applications, leading to resource waste and environmental pressure. To achieve high-value utilization of NGST, this study used natural graphite spherical tailings with a *D*50 of 4.37 μm (NGST4) as the raw material. Water-soluble phenolic resin (WSPR) was employed as both the binder and hard carbon precursor, while high-temperature pitch (HTP) served as the soft carbon precursor. Through spray granulation combined with high-temperature carbonization,

收稿日期：2026-01-23 **修回日期：**2026-02-04 **录用日期：**2026-02-09

基金项目：中建材石墨新材料项目(TC240H9WA/191)；国家自然科学基金资助项目(52450072)

第一作者：戎毅，硕士研究生，研究方向为锂离子电池负极材料。E-mail：ryi2023@163.com

通信作者：黄正宏，博士，教授；E-mail：zhhuang@mail.tsinghua.edu.cn
许德平，博士，教授；E-mail：xdp1073@163.com

©Mining and Metallurgy Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

a secondary particle composite anode material with a hard-soft carbon hybrid coating structure was prepared. When the mass ratio of WSPR to HTP was 2∶8, the resulting material (denoted as H2S8G) exhibited an increased *D*50 of 17.80 μm. Its tap density rose from 0.20 $g \cdot cm^{-3}$ (NGST4) to 0.38 $g \cdot cm^{-3}$, and its specific surface area decreased from 14.58 $m^2 \cdot g^{-1}$ to 6.29 $m^2 \cdot g^{-1}$. Characterization revealed that a dense amorphous carbon composite coating formed on the graphite surface, which effectively suppressed electrolyte side reactions and facilitated lithium-ion interfacial transport. Electrochemical tests showed that the discharge specific capacity of H2S8G reached 177.17 $mAh \cdot g^{-1}$ at 6 C, significantly higher than the 27.08 $mAh \cdot g^{-1}$ of NGST4, demonstrating excellent rate performance. This study provides a feasible technical pathway for the high-performance utilization of NGST.

Key words: lithium-ion batteries; natural graphite; spherical tailings; secondary granulation; anode materials; rate performance

随着“双碳”目标的提出，新能源汽车产业得到了快速地发展，锂离子电池作为其核心部件之一也受到了广泛关注[1]。石墨因资源丰富、结构稳定和成本低等优势，被广泛地用作锂离子电池负极材料[2]。根据制造工艺的不同，石墨分为人造石墨（artificial graphite，AG）和天然石墨（natural graphite，NG）[3]。AG通常以针状焦和石油焦等易石墨化的前驱体为原料，通过高温石墨化工艺制得；而NG则是通过自然环境中极端高温高压地质条件而形成[4]。与AG相比，NG具有高容量和低成本的优点[5]。目前，NG负极材料的典型生产工艺包括浮选、粉碎分级、球化、纯化、碳化和筛分等环节。然而，在球化阶段的收率仅为50%~60%，因此产生了大量粒径*D*50<10 μm的球形尾料[6]。这些球形尾料通常被直接丢弃或应用在铅笔芯和润滑剂等低端领域，造成了资源浪费和环境污染[7]。但是，天然石墨球形尾料（Natural Graphite Spherical Tailings，NGST）本质上仍是天然石墨，具有粒径小、晶型完美和纯度高的优点，是锂离子电池负极材料的极具潜力的原料[8]。对天然石墨球形尾料进行高附加值利用，不仅可以提高资源利用率，也有助于减少环境污染，符合绿色发展的方向。

NGST具有结构缺陷多、比表面积大、振实密度小等问题[9]，需要通过二次造粒来改善。同时，二次造粒还可以增加材料在电极中分布的各向同性，暴露更多的活性表面，进而改善材料的倍率性能[10]。目前，石墨负极材料二次造粒的常用方法包括共热解造粒、滚筒造粒和喷雾造粒[11]。共热解造粒是指将石墨和黏结剂进行混合后在管式炉中进行高温碳化，通过黏结剂在高温下的热解实现造粒；滚筒造粒是指通过回转炉在高温动态环境下，使石墨和黏结剂进行滚动黏结造粒；喷雾造粒指将石墨和黏结剂分散到溶剂中形成分散均匀的悬浮液，之后通过喷雾干燥进行造粒，得到二次颗粒前驱体，之后通过高温碳化得到负极材料[12]。FU等[13]采用共热解造粒法，以高硫煤为黏结剂，将NGST黏结成二次颗粒，制备了具有各向同性的复合负极材料，通过二次造粒改变了NGST的片状堆叠形态，同时降低了其各向异性，从而提高了Li^+传输效率。郭明聪等[14]采用滚筒造粒法，以小颗粒煤系针状焦焦粉为原料，煤沥青为黏结剂制备了高能量密度和倍率性能的人造石墨二次颗粒负极材料。LIU等[15]采用喷雾造粒法，以液态聚丙烯腈（LPAN）为黏结剂将NGST进行二次造粒，制备了比表面积小振实密度高的二次颗粒。由于采用LPAN可进行独特的碳层重建表面并修复缺陷，同时各向同性结构的二次颗粒减弱了Li^+扩散路径的各向异性，提高了倍率性能。喷雾造粒常见的黏结剂还有羧甲基纤维素钠[16]和聚乙烯醇[17]等水溶性溶剂。在二次造粒过程中，黏结剂的选择会显著影响材料的性能：采用硬碳前驱体作为黏结剂时，最终形成的多孔硬碳包覆层会提高材料的导电性，但是在电解液接触时导致不可逆的容量损失[18]；当使用软碳前驱体作为黏结剂时，软碳包覆层缺陷位点较少的优点，减少了石墨界面与电解液的直接接触，从而提高了首次循环的库仑效率[19]。但是，由于软碳包覆层活性位点不足，倍率性能提升有限。

在本研究中，我们提出了一种喷雾造粒制备二次颗粒复合材料的制备方法。以NGST为原料，使用水溶性酚醛树脂（Water-soluble Phenolic Resin，WSPR）和高温沥青（High-temperature Pitch，HTP）为黏结剂，同时分别作为硬碳前驱体和软碳前驱体，通过喷雾造粒法和高温碳化将NGST制备成二次颗粒的同时实现硬碳、软碳和石墨的复合。WSPR起到黏结作用的同时热处理后形成硬碳导电网络，提升材料的导电能力，但其在热解过程中会形成大量的

孔隙，导致容量损失；而HTP具有高的残碳率，使其热处理后形成的软碳来填补硬碳形成的孔隙，最终形成均匀且致密的包覆结构。通过硬碳和软碳的协同作用使得材料的物理和电化学性能得到提升。

1 实验部分

1.1 材料的制备

采用的天然石墨球形尾料（*D*50为4.37 μm，NGST4）和高温沥青均由中建材黑龙江石墨新材料有限公司提供；水溶性酚醛树脂和聚乙烯吡咯烷酮（PVP，K30）分别购自绍兴益通塑化有限公司和北京沃凯生物科技有限公司。

采用喷雾造粒法制备二次颗粒复合材料。以去离子水为溶剂，NGST4为石墨组分，PVP为分散剂，WSPR和HTP分别作为黏结剂兼硬碳前驱体和软碳前驱体。具体步骤为：1）将0.4 g的PVP和4 g的（WSPR+HTP）加入到100 g去离子水中，于60 ℃水浴搅拌30 min，形成均匀分散液；2）向该分散液中加入20 g的NGST4，超声分散30 min；3）在1 200 r·min^{-1}转速下搅拌2 h，得到悬浮液。

将上述悬浮液进行喷雾干燥，工艺参数为：入口温度165 ℃、进料流量25 mL·min^{-1}、气流速率45 L·h^{-1}。收集干燥产物，得到二次颗粒前驱体。将该前驱体置于管式炉内，在氩气气氛下（气体流速200 mL·min^{-1}）以5 ℃·min^{-1}的升温速率加热至900 ℃，并保温2 h，最终得到二次颗粒复合负极材料。

通过调节WSPR和HTP的质量比制备不同的样品，WSPR∶HTP的质量比分别为10∶0、8∶2、5∶5、2∶8、0∶10，所得相应样品分别记为H10S0G、H8S2G、H5S5G、H2S8G、H0S10G。

1.2 材料的表征

采用扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，SEM，Carl Zeiss Gemini SEM500型扫描电子显微镜）对材料的结构和表面形貌进行表征。采用JEOL JEM-2100F型高分辨透射电子显微镜来表征材料的晶体结构。采用比表面及孔隙度分析仪（Belsorp-Max/Mini）进行材料比表面积分析，根据材料的吸脱附曲线数据，通过BET或DFT方法计算出比表面积和孔径分布。使用激光粒度仪（马尔文帕纳科MS3000）对样品的粒度进行分析。使用拉曼光谱仪器型号为HORIB LabRAM HR Evolution，光源波长为532 nm进行样品结构的表面分析。使用仪器型号为ESCALAB 250XI的XPS，用于标定的污染碳源的C1s的结合能为284.8 eV分析表层的元素种类、占比及价态。

1.3 电化学性能测试

采用CR2032型纽扣电池对材料的电化学性能进行测试。工作电极的制备过程如下：将活性物质、导电炭黑（Super P）、丁苯橡胶（SBR）和羧甲基纤维素钠（CMC）按质量比90∶5∶3∶2混合，分散于去离子水中，形成固含量为30%的浆料。将浆料均匀涂覆于铜箔表面，随后置于100 ℃真空条件下干燥12 h。干燥后，将极片裁剪为直径12 mm的圆片，并称量质量，确保面密度控制在3±0.2 mg·cm^{-2}。对电极为金属锂片。电解液采用1 M $LiPF_6$（六氟磷酸锂），溶剂组成为DMC（碳酸二甲酯）∶EC（碳酸乙烯酯）∶EMC（碳酸甲乙酯）=1∶1∶1（体积比），并添加5% FEC（氟代碳酸乙烯酯）。电池组装在H_2O和O_2含量均低于0.1 ppm（1 ppm=10^{-6}）的手套箱中进行。

使用Land CT2001A电池测试系统进行恒电流充放电测试，测试电压窗口为0.01~1.5 V，并采用不同倍率电流进行充放电。循环伏安（CV）测试在BioLogic VSP-300电化学工作站上完成，扫描速率范围为0.1~1.0 mV·s^{-1}。电化学阻抗谱（EIS）测试频率范围为100 kHz至0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG分析

图1为WSPR和HTP的热重分析结果。由图1(a)可以看出，WSPR的热解主要分为三个阶段：第一阶段（<150 ℃）主要为物理吸附水的蒸发；第二阶段（150~400 ℃）主要发生分子链的断裂、交联和固化，同时释放结合水并分解产生CH_4、CO、CO_2等小分子气体，导致快速失重；第三阶段（>400 ℃），残留物进一步分解和碳化，最终形成硬碳，残碳率为9.57%[20]。由图1(b)可以看出，HTP在300 ℃以前主要发生物理吸附水的蒸发而导致轻微的失重；在300~500 ℃，其重胶质和沥青质等重组分发生分子链的断裂，产生大量的挥发性产物，重量快速降低；在500 ℃之后，残余物进一步缩合、芳构化，形成软碳，最终残碳率为56%[21]。结合热重结果分析可知，WSPR具有较低的残碳率，有利于形成硬碳包覆层并构建导电网络；HTP有更高的残碳率，更有利于形成致密的软碳包覆层，从而减少副反应的发生。将二者协同使用，在提高材料的导电性的同时形成薄而致密的包覆层，进而改善材料的电化学性能。

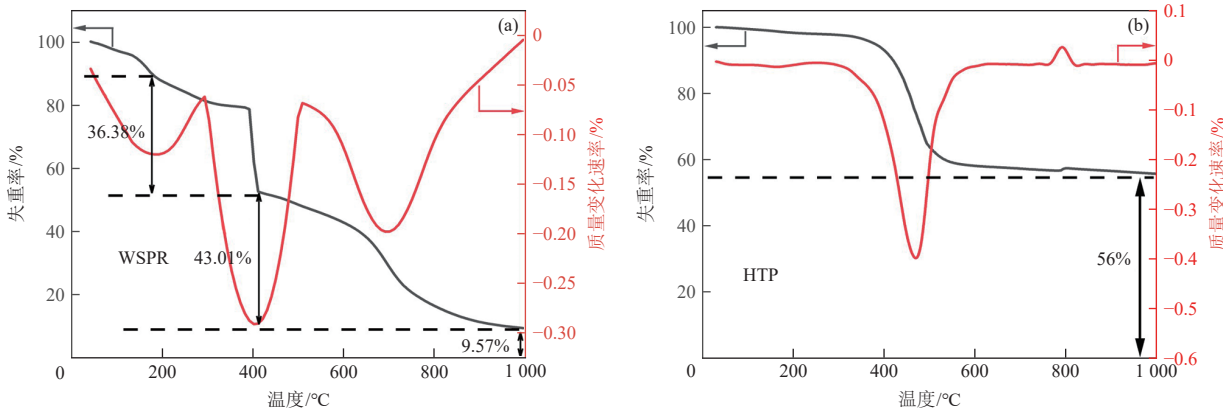


图1　水溶性酚醛树脂(WSPR)和高温沥青(HTP)的TG-DTG曲线

Fig. 1　TG-DTG curves of water-soluble phenolic resin (WSPR) and high-temperature pitch (HTP)

2.2　SEM分析

图2为不同样品的SEM图像。图2(a)表明，原料NGST4呈片状结构，粒径小于10 μm。从图2(b)至图2(f)不同WSPR与HTP质量比下所得喷雾造粒样品的微观形貌可以看出，当样品中含有WSPR时，通过喷雾造粒得到的二次颗粒呈规则的球形，粒径普遍大于10 μm。这归因于WSPR在造粒过程中良好的黏结与成球作用。结合热重分析结果(图1(b))，HTP在喷雾造粒温度(165 ℃)附近仅是水分的蒸发，难以发挥黏结作用。因此，当样品中仅含HTP时(图2(f))，二次颗粒仅是无规则的团聚，未能形成规则的球形结构。

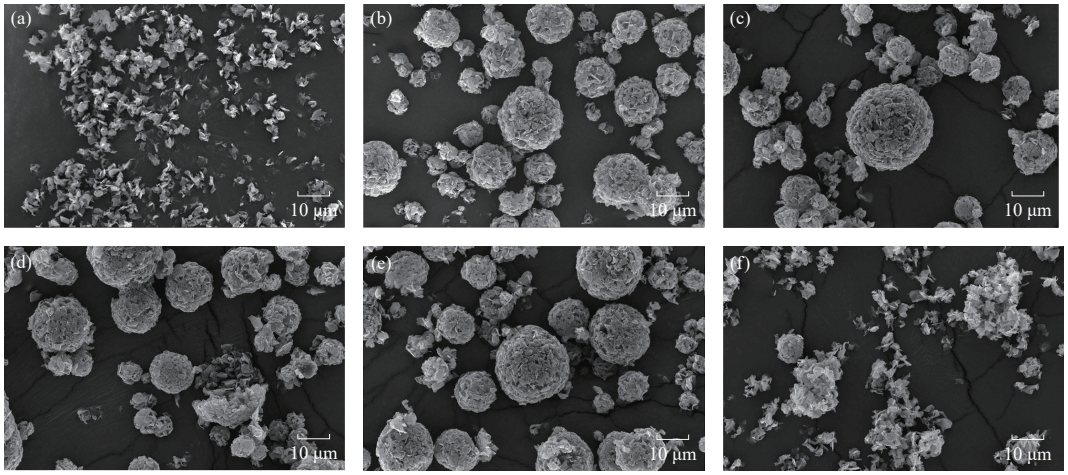


图2　天然石墨球形尾料以及水溶性酚醛树脂(WSPR)和高温沥青(HTP)配比不同时所得样品的SEM图像：(a)天然石墨球形尾料(NGST4)；(b) H10S0G (WSPR∶HTP=10∶0)；(c) H8S2G (WSPR∶HTP=8∶2)；(d) H5S5G (WSPR∶HTP=5∶5)；(e) H2S8G (WSPR∶HTP=2∶8)；(f) H0S10G (WSPR∶HTP=0∶10)

Fig. 2　SEM images of natural graphite spherical tailings and samples obtained with different ratios of water-soluble phenolic resin (WSPR) and high-temperature pitch (HTP): (a) natural graphite spherical tailings (NGST4); (b) H10S0G (WSPR∶HTP=10∶0); (c) H8S2G (WSPR∶HTP=8∶2); (d) H5S5G (WSPR∶HTP=5∶5); (e) H2S8G (WSPR∶HTP=2∶8); (f) H0S10G (WSPR∶HTP=0∶10)

2.3　物理性能

图3展示的是不同样品的粒径分布曲线和比表面积与振实密度对比结果。如图3(a)所示，随着HTP比例的增加(由1∶0增加至2∶8)，样品的粒径逐渐增大，*D*50由原料NGST4的4.37 μm提升至H2S8G的17.80 μm。这主要归因于喷雾造粒过程中，一次颗粒在黏结剂的作用下聚集为形貌规则的球形二次颗粒，从而增大了材料的粒径。同时，二次颗粒具有更宽的粒径分布，有利于小颗粒填充到大颗粒之间，从而提升振实密度[22]。然而，HTP在喷雾造粒温度下黏结性较差，H0S10G样品未能形成规则的球形结构，而只是简单的团聚，导致粒径较其他含有WSPR的样品有所降低，这与SEM观察到的形貌结果一致。由图3(b)可知，喷雾造粒在使颗粒球形化与增大粒径

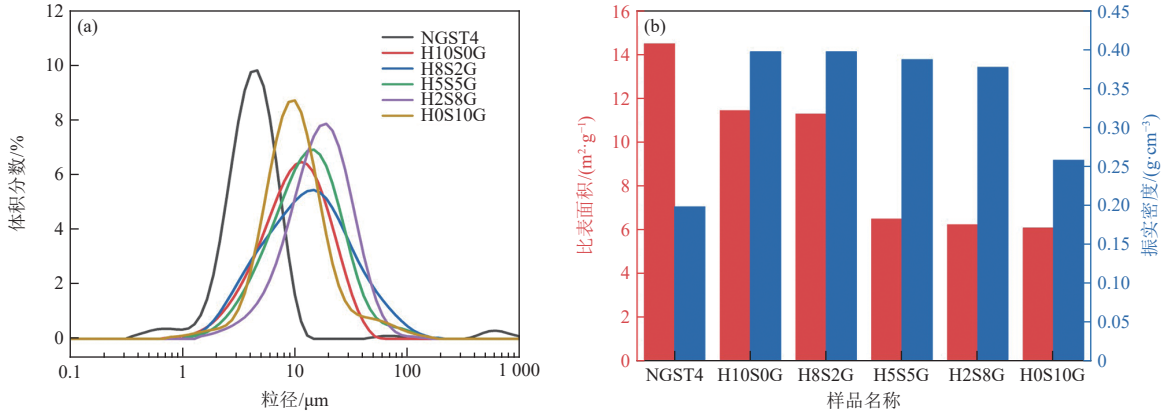


图3 (a)不同样品的粒径分布；(b)不同样品的比表面积和振实密度

Fig. 3 (a) Particle size distribution of different samples; (b) Specific surface area and tap density of different samples

的同时，也显著提高了样品的振实密度。但H0S10G因形貌不规则、结构松散，其振实密度出现明显的下降。此外，样品的比表面积随着HTP比例的增加而呈现下降趋势。这是由于HTP在石墨表面形成无定形碳包覆层，从而降低比表面积。

2.4 XRD和TEM分析

图4(a)为不同样品的XRD图谱，所有样品均在26.6°出现尖锐的衍射峰，对应石墨的(002)晶面[23]。原料NGST4的(002)峰强度最高，表明其具有最高的石墨化度。随着HTP比例的增加，样品的(002)峰强度呈现出先增加后降低的趋势，其中H2S8G的衍射峰强度相对最高。当仅含WSPR时，其热解形成的硬碳无序度高，石墨微晶少且堆叠差[18]，导致(002)峰强度降低。当加入HTP后，HTP促进了石墨微晶的生长，同时WSPR也抑制了HTP的挥发和收缩[19]，相互协同作用使结构更加致密，有利于石墨微晶的有序堆叠，导致(002)峰强度增加，当WSPR与HTP比例为2:8时，协同作用效果最佳。当仅含HTP时，缺乏WSPR的相互作用导致(002)峰强度降低。样品在54.79°左右的(004)衍射峰代表了石墨层结构平行于电极片平面的晶面衍射强度，在77.79°左右的(110)衍射峰代表了石墨层结构垂直于电极片平面的晶面衍射强度[24]。通过计算样品的*OI*值(*OI*=*I*(004)/*I*(110))衡量石墨材料在负极中的取向性：*OI*值越高，表明更多的石墨片层平行于电极片平面，呈现各向异性，可能阻碍Li^+扩散；*OI*值越低，表明更多的石墨片层垂直于电极片平面，呈现各向同性，更有利于Li^+的扩散[24]。通过计算表明，经过喷雾造粒之后所有样品的*OI*值均由NGST4的2.82均降至1.00，说明通过喷雾造粒可以有效降低材料的取向性，从而改善样品的倍率性能。图4(b)为H2S8G的TEM图像，由于WSPR与HTP的相互作用在石墨表面形成了薄而致密的无定形碳包覆

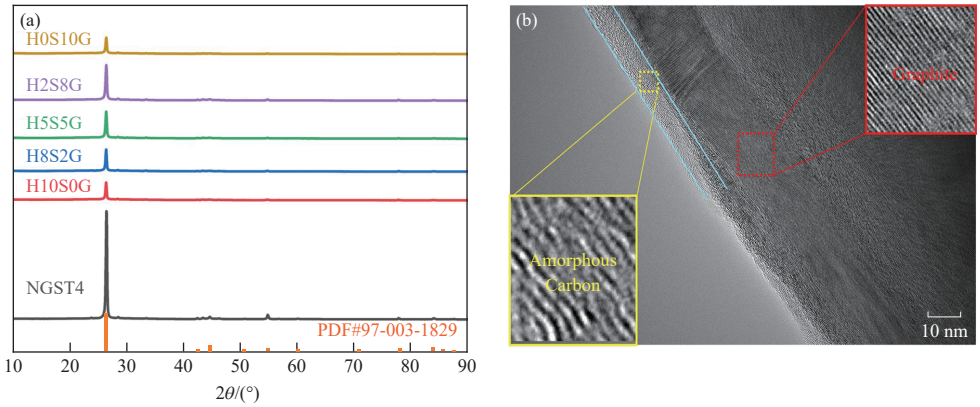


图4 (a)不同样品的XRD图谱；(b) H2S8G的TEM图像

Fig. 4 (a) XRD patterns of different samples; (b) TEM image of H2S8G

层，有助于提高样品的电化学性能。

2.5 拉曼光谱（Raman）和X射线光电子能谱分析（XPS）分析

图5(a)为不同样品的拉曼光谱。其中在1 360 cm^{-1}左右的D峰是由于sp^3碳原子的呼吸振动，与石墨晶体和边缘的缺陷有关；在1 579 cm^{-1}左右的G峰是由于sp^2碳原子的伸缩振动，是石墨化的特征峰[25]。D峰与G峰的比值（I_D/I_G）可以反应材料的石墨化程度，I_D/I_G越小表明材料的石墨化度越高[26]。NGST4的I_D/I_G值最小（0.18），表明其具有较高的石墨化度，这与XRD的结果一致。随着HTP比例的增加，样品中的无定形碳含量增加，引入了更多的缺陷，因此I_D/I_G值逐渐增大，石墨化度逐渐降低。

采用XPS分析样品表面的元素含量。图5(b)为不同样品的全谱对比。从图5(b)可以看出，WSPR的加入增加了样品中的O含量，由原料NGST4的3.43%增加到H10S0G的6.51%。这主要是由于WSPR热解后在石墨表面形成了含氧官能团，这有助于增加石墨之间的黏附力。随着HTP比例的增加，O含量将呈现下降趋势。由于HTP碳化后产生了更多的sp^2杂化碳原子，有利于提升材料的电子传导能力[27]，进而提升材料的电化学性能。

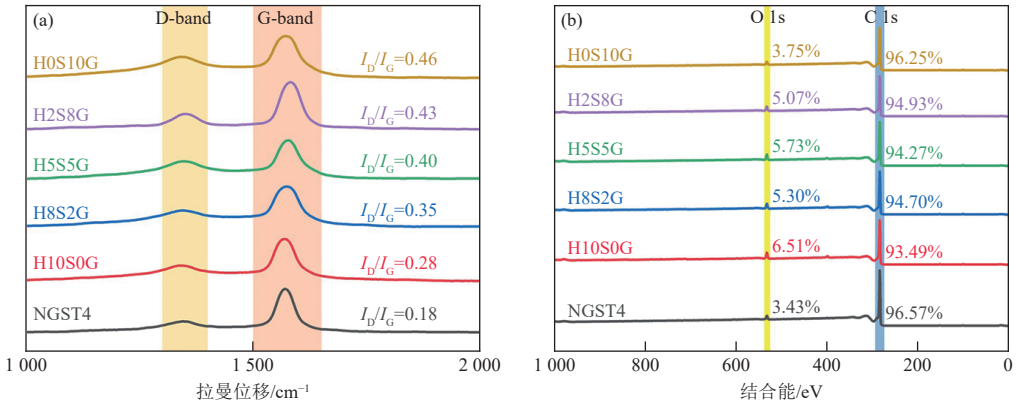


图5 (a)不同样品的拉曼光谱图；(b)不同样品XPS谱图

Fig. 5 (a) Raman spectra of different samples; (b) XPS spectra of different samples

2.6 电化学性能

为了研究不同WSPR和HTP质量比对复合负极材料电化学性能的影响，将六种样品组装为半电池进行恒流充放电测试。图6(a)展示的是首次库伦效率和充放电容量的变化。可以看出，随着HTP比例的增加，在石墨表面包覆的无定形碳层趋于致密，有效降低了比表面积，从而减少了副反应的发生，提高了首次库伦效率。其由原料的NGST4的75.79%逐渐提升至H0S10G的81.41%。同时，样品的I_D/I_G值增加表明无定形碳的引入增加了表面的缺陷和活性位点，使样品的可逆容量得到了显著提升，由原料NGST4的348.47 $mAh\cdot g^{-1}$提升至H0S8G的364.84 $mAh\cdot g^{-1}$。图6(b)为不同倍率下的放电（嵌锂）比容量对比。H10S0G倍率性能的提升主要是由于喷雾造粒显著降低了样品*OI*值的同时在石墨表面形成了硬碳包覆层，促进了Li^+的传输，进而提升了倍

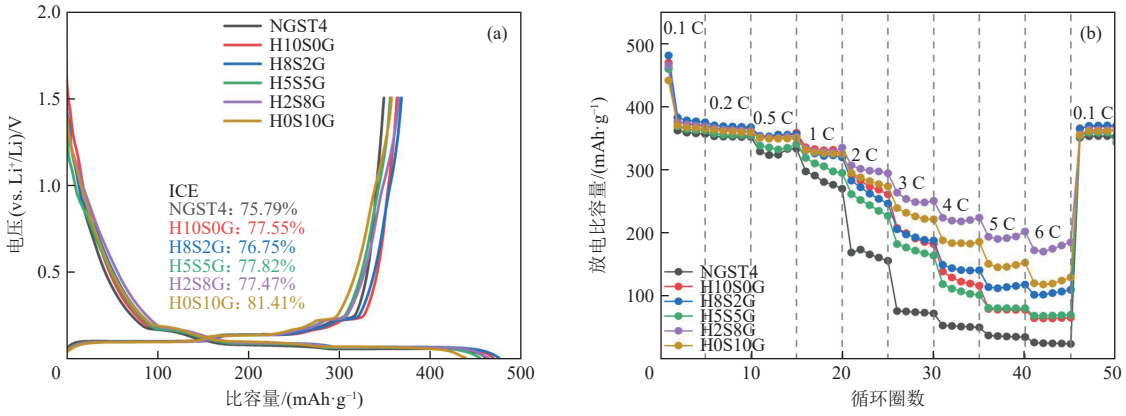


图6 不同样品的首次库伦效率(a)和倍率性能(b)

Fig. 6 (a) Initial Coulombic efficiency and (b) rate performance of different samples

率性能。H0S10G倍率性能的改善主要是由于HTP在石墨表面包覆了软碳包覆层，从而提高了倍率性能。当WSPR与HTP协同作用且比例为2∶8（H2S8G）时，倍率性能最佳，这与XRD中H2S8G具有最高的（002）峰强度的结构特征一致。在6 C倍率下，其放电比容量达到177.18 mAh·g^{-1}，约为NGST4（27.08 mAh·g^{-1}）的6倍。

2.7 机理分析

根据以上分析结果可知，通过调控WSPR和HTP两种前驱体衍生的碳结构之间的相互作用，在提升材料首次库伦效率的同时，也改善了其倍率性能。具体而言，WSPR热解形成的硬碳结构在二次颗粒之间构建了三维导电网络[28]，同时其丰富的缺陷结构（表现为拉曼光谱中I_D/I_G值增大）提供了更多的活性位点，有利于锂离子的快速迁移，从而增强了材料的倍率性能。另一方面，HTP热解形成的软碳结构有效填充了硬碳骨架内部的孔隙[29]，在降低材料比表面积（图3(b)）的同时，形成了致密均匀的无定形碳包覆层（图4(b)）。该包覆层减少了电解液与石墨活性表面的直接接触，抑制了副反应的发生，因而显著提高了首次库伦效率（图6(a)）。结合XPS分析结果（图5(b)）可以看出，随着HTP比例的增加，材料表面氧含量降低，sp^{2}杂化碳比例上升，这有助于提高材料的电子导电性与结构稳定性。综上，通过优化WSPR与HTP的比例，实现了软碳与硬碳的协同效应，最终提升了复合材料的综合电化学性能。

为探究H2S8G的储锂机理，采用循环伏安法（CV）对样品进行了测试。图7(a)为样品在0.1 mV·s^{-1}扫速下的前五圈CV曲线。首次阴极扫描过程中，在0.8 V附近未出现明显的还原峰，表明首次嵌锂过程中未形成稳定的SEI膜[30]。位于0.18 V处的还原峰对应于石墨的嵌锂过程，而0.19 V处的氧化峰则对应脱锂过程，其峰位的偏移主要源于材料的极化效应。经过四次循环后，CV曲线基本重合，说明材料结构及界面趋于稳定。从图7(b)不同扫速下的CV曲线可以看出，随着扫速提高，位于约0.1 V的嵌锂

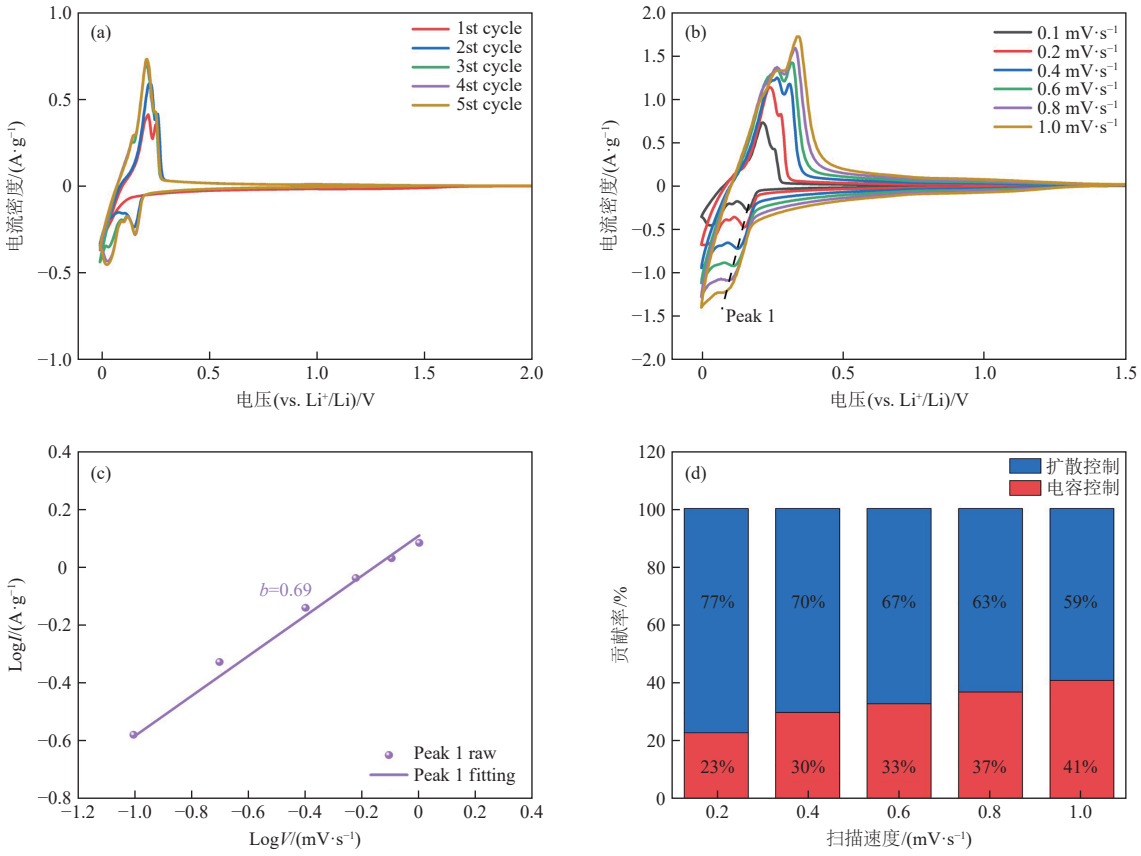


图7 (a) H2S8G样品0.1 mV·s^{-1}前5圈CV曲线；(b) H2S8G样品不同扫描速度时的CV曲线；(c) H2S8G样品峰值电流密度与扫描速度拟合曲线图；(d) H2S8G样品不同扫描速度下的电容控制

Fig. 7 (a) The first five cycles of CV curves for H2S8G at 0.1 mV·s^{-1}; (b) CV curves of H2S8G at different scan rates; (c) Fitted curves of peak current density versus scan rate for H2S8G; (d) Capacitance-controlled contribution of H2S8G at different scan rates

还原峰(Peak 1)电流逐渐增大。根据公式(1)[31]中峰值电流密度$I(v)$(单位：A·g^{-1})与扫描速度(单位：mV·s^{-1})的关系，取对数后可得公式(2)，其线性拟合斜率(b值)介于0.5与1之间，b值越大，表明赝电容贡献越大[31]；当b=1时，反应完全由电容行为控制，b=0.5则表示完全由扩散控制的电池行为主导[32]。经拟合，H2S8G的b值为0.69(图7(c))，说明其嵌锂过程受扩散控制与表面吸附赝电容共同作用。

为进一步量化电容贡献比例，采用Dunn B提出的公式(3)[33]进行分析，其中k_1v项代表电容控制贡献，$k_2v^{0.5}$项代表扩散控制贡献。图7(d)显示，随着扫速从0.2 mV·s^{-1}增加至1 mV·s^{-1}，电容贡献占比由23%提高至41%，表明在较高扫速下，电容行为对总容量的贡献显著增强。

$$I=av^b \tag{1}$$

$$\log I=b\log v+b\log a \tag{2}$$

$$I=k_1v+k_2v^{0.5} \tag{3}$$

图8(a)展示了NGST4与H2S8G在循环后的电化学阻抗谱(EIS)奈奎斯特曲线及其等效电路。等效电路中，R_s代表电解液欧姆阻抗，R_{SEI}代表SEI膜阻抗，R_{ct}代表电荷转移电阻[34]。拟合结果表明，H2S8G的R_{SEI}为1.02 Ω，低于NGST4的1.17 Ω。这表明通过在石墨表面构建致密的无定形碳包覆层，能够优化SEI膜结构，降低界面阻抗，从而促进Li$^+$扩散动力学。锂离子扩散系数(D_{Li^+})可根据公式(4)[35]计算：

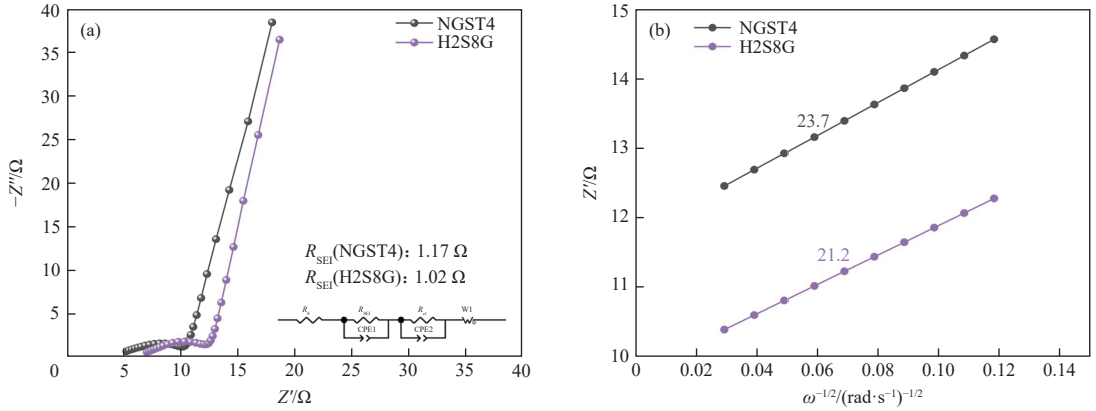


图8 (a) NGST4和H2S8G的EIS对曲线与等效电路图；(b) NGST4和H2S8G的Z'-$\omega^{-1/2}$关系拟合曲线图

Fig. 8 (a) Nyquist plots and equivalent circuit diagrams of NGST4 and H2S8G; (b) Fitted curves of Z' versus $\omega^{-1/2}$ for NGST4 and H2S8G

$$D_{Li^+}=\frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2\delta_W{}^2} \tag{4}$$

式中，D_{Li^+}为锂离子扩散系数，cm^2·s^{-1}；R为理想气体常数，8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T为绝对温度，K；A为电极反应面积，cm^2；n为电子转移数；F为法拉第常数，96 486 C·mol^{-1}；C为锂离子浓度，mol·cm^{-3}；δ_W为Warburg系数。由式(4)可知，D_{Li^+}与δ_W的平方成反比，δ_W越小，D_{Li^+}越大。Warburg系数δ_W可通过低频区EIS数据，根据公式(5)[35]进行线性拟合得到，拟合曲线如图8(b)所示。

$$Z'=R_s+R_{ct}+\delta_W\omega^{-1/2} \tag{5}$$

式中，Z'为阻抗实部，Ω；R_s为电解液电阻，Ω；R_{ct}为电荷转移电阻，Ω；δ_W为Warburg系数；ω为角频率，rad·s^{-1}。δ_W即为Z'对$\omega^{-1/2}$拟合直线的斜率。

如图8(b)所示，NGST4的拟合斜率为23.7，H2S8G为21.2，表明H2S8G具有更小的Warburg系数，因此其锂离子扩散系数更大，倍率性能更优。这主要归因于石墨表面形成的致密无定形碳包覆层，有效改善了锂离子在界面的传输动力学，从而提升了锂离子扩散速率。

3 结论

1)以天然石墨球形尾料(NGST4)为原料，采用喷雾造粒结合高温碳化工艺，利用水溶性酚醛树脂(WSPR)与高温沥青(HTP)分别作为硬碳与软碳前驱体，可实现在二次颗粒表面形成均匀致密的软-硬碳复合包覆层，制备NGST基软-硬碳协同包覆的复合负极材料。该材料结构有效降低了材料的比表面积(由14.58 m^2·g^{-1}降至6.29 m^2·g^{-1})，并提升了振实密度(由0.20 g·cm^{-3}提高至0.38 g·cm^{-3})，为改善电化学性能奠定了物理基础，为其在快充锂离子电池负极中的应用提供了可行路径。

2)软-硬碳包覆层协同优化了界面结构与锂离子传输动力学。WSPR衍生的硬碳构建了颗粒间导

电网络并提供了丰富的活性位点，有利于提升倍率性能；HTP衍生的软碳则填充硬碳孔隙、形成致密包覆层，抑制了电解液与石墨表面的副反应，首次库伦效率因此提高。EIS与Warburg系数分析表明，H2S8G具有更低的SEI膜阻抗（1.02 Ω）和更高的锂离子扩散系数，证实其界面传输动力学显著改善。

3）在最佳材料配比（WSPR∶HTP=2∶8）下制备的H2S8G材料在6 C倍率下放电比容量达到177.17 mAh·g^{-1}，较原始NGST4（27.08 mAh·g^{-1}）大幅提升，展现出优异的电化学性能。循环伏安与电容贡献分析进一步表明，其储锂过程由扩散控制与赝电容行为共同贡献，高扫描速度下电容贡献占比可达41%，材料兼具高倍率与高容量特性。

参考文献

[1] DONG Y, LIU C, RUI M, et al. Review on graphite anodes for fast-charging lithium-ion batteries: mechanism, modification and characterizations[J]. Advanced Functional Materials, 2025: 2506190.

[2] 李达，黄冬梅．锂/钠离子电池用石墨负极材料改性技术研究进展[J]. 矿冶，2025, 34(5): 685-692.
LI D, HUANG D M. Research progress on modification technologies of graphite anode materials for lithium/sodium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(5): 685-692.

[3] HE L, WEI S, ZHANG X, et al. Research progress on high-rate graphite anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 111: 115426.

[4] CAO B, DU M, GUO Z, et al. The future of carbon anodes for lithium-ion batteries: the rational regulation of graphite interphase[J]. Carbon Future, 2024, 1(3): 9200017.

[5] 刘偲，王庆东，董宇，等．天然石墨/人造石墨复合锂离子电池负极[J]. 矿冶，2025, 34(5): 810-814.
LIU C, WANG Q D, DONG Y, et al. Natural graphite/artificial graphite composite anode for lithium-ion batteries[J]. mining and metallurgy, 2025, 34(5): 810-814.

[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] 康泽琦，罗奇峰．天然石墨球形化生产线关键工艺优化[J]. 矿冶，2025, 34(5): 824-834.
KANG Z Q, LUO Q F. Key process optimization of the natural graphite spheroidization production line[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(5): 824-834.

[8] ZHAO Y, FU Y, MENG Y, et al. Challenges and strategies of lithium-ion mass transfer in natural graphite anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 148047.

[9] 贺征，付雨龙，刘月华，等．水蒸气可控膨胀法制备天然石墨球形尾料基负极材料及其电化学性能[J]. 矿冶，2025, 34(5): 815-823.
HE Z, FU Y L, LIU Y H, et al. Controlled water-vapor expansion of natural graphite spheroidization tailings for high-performance anode and its electrochemical properties[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(5): 815-823.

[10] BIAN K, MENG Y, FU Y, et al. Isotropic structure and polymer interface intensified lithium-ion transmission in spherical graphite tailings/coke composite anode[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2024, 171(5): 050550. DOI: 10.1149/1945-7111/ad4b5e.

[11] 谢曙钊，胥会祥，区汉东，等．造粒方法及设备的研究进展[J]. 化工装备技术，2022(1): 43-47.
XIE S Z, XU H X, OU H D, et al. Research progress of granulation methods and equipment[J]. Chemical Equipment Technology, 2022(1): 43-47.

[12] GRIGORIEV S N, SOE T N, MALAKHINSKY A, et al. Granulation of silicon nitride powders by spray drying: a review[J]. Materials, 2022, 15(14): 4999. DOI: 10.3390/ma15144999.

[13] FU Y, JIN Y, MA J, et al. Lithium-ion transfer strengthened by graphite tailings and coking coal for high-rate performance anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136184.

[14] 郭明聪，马畅，郑海峰，等．二次颗粒人造石墨负极材料的制备及储锂性能[J]. 煤炭转化，2022, 45(1): 65-72.
GUO M C, MA C, ZHENG H F, et al. Preparation and lithium storage properties of secondary-particles-based artificial graphite anode materials[J]. Coal Conversion, 2022, 45(1): 65-72.

[15] LIU P, WANG H, HUANG T, et al. Cost-effective natural graphite reengineering technology for lithium ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(1): 108330.

[16] ABREGO-MARTINEZ J C, WANG Y, VANPEENE V, et al. From waste graphite fines to revalorized anode material for Li-ion batteries[J]. Carbon, 2023, 209: 118004.

[17] WU X, YANG X, ZHANG F, et al. Carbon-coated isotropic natural graphite spheres as anode material for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 9458-9464.

[18] HORI H, SHIKANO M, KOBAYASHI H, et al. Analysis of hard carbon for lithium-ion batteries by hard X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2013, 242(35): 844-847.

[19] 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.

[20] 李琼，王治安，朱利民，等．酚醛树脂基硬碳负极材料的性能[J]. 电池，2024, 54(3): 354-357.
LI Q, WANG Z A, ZHU L M, et al. , Performance of phenolic resin-based hard carbon anode material[J]. Dianchi(Battery Bimonthly), 2024, 54(3): 354-357.

[21] HAN Y J, KIM J, YEO J S, et al. Coating of graphite anode

with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: effects of composition and softening points of coal tar pitch[J]. Carbon, 2015, 94: 432-438.

[22] BLÄUBAUM L, RÖDER F, NOWAK C, et al. Impact of particle size distribution on performance of lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(23): 4755-4766.

[23] YU H, CHEN X, ZHOU J, et al. Premium defect enriched graphite from spent anodes of lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170876.

[24] LIANG J, WANG P, LIU Z, et al. A microcrystalline soft carbon modified hard carbon coating enhances cycling stability and initial efficiency in natural graphite anodes[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2025, 9(13). DOI: 10.1039/D5SE00281H.

[25] SUN D, ZHAO L, XIAO Z, et al. Boosting of reversible capacity delivered at a low voltage below 0.5 V in mildly expanded graphitized needle coke anode for a high-energy lithium ion battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 74: 100-110.

[26] LI H, PENG J, LIU P, et al. Reutilization of waste graphite anode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 932: 117247.

[27] KO M, JAYASUBRAMANIYAN S, KIM S, et al. Surface fluorinated graphite suppressing the lithium dendrite formation for fast chargeable lithium ion batteries[J]. Carbon, 2024, 219: 118808.

[28] TSENG L C, JAO W Y, TAI C W, et al. Novolak-derived hard carbon negative electrodes for lithium-ion batteries: closed pore engineering via cross-linking density of precursors[J]. Advanced Functional Materials, 2025: e07847.

[29] 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.

[30] WANG Y, ZHANG H, QU Q, et al. Enhancing electrochemical properties of graphite anode by using poly(methylmethacrylate)–poly(vinylidene fluoride) composite binder[J]. Carbon, 2015, 92: 318-326.

[31] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R, et al. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 6738-6782.

[32] LI Y, WANG D, LIU Z, et al. Integrating highly active graphite nanosheets into microspheres for enhanced lithium storage properties of silicon[J]. RSC Advances, 2023, 13(6): 4102-4112.

[33] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1597-1614.

[34] XU L, XIAO Y, YU Z X, et al. Revisiting the electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes in Li-ion batteries by employing reference electrode[J]. Angewandte Chemie, 2024, 136(41): e202406054.

[35] LU Y, ZHAO C Z, ZHANG R, et al. The carrier transition from Li atoms to Li vacancies in solid-state lithium alloy anodes[J]. Science Advances, 2021, 7(38): eabi5520.