

文章编号: 1006-3080(2025)02-0187-10

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240306004

高软化点沥青的制备及其在锂电池中的应用

李志硕¹, 马 成², 王际童¹, 张永正¹, 凌立成¹

(华东理工大学 1. 化学工程联合国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及
相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:以乙烯渣油为原料, 利用空气氧化法制备出高软化点沥青, 并探索了其用作锂电池石墨负极的包覆材料的实用性。结合元素分析、飞行时间质谱、气质联用仪、红外光谱、核磁共振氢谱和热重分析等分析表征手段, 探讨了乙烯渣油原料的反应过程及其产物的结构特征, 并初步探索了所制沥青用作锂电池包覆材料时对石墨负极的电化学性能的影响。结果表明, 当反应温度为 300 °C 时, 氧化交联反应开始发生; 当反应温度为 330 °C 时, 延长反应时间可以提高沥青的软化点、碳含量、残炭率以及芳香度, 所制沥青具有多种复杂的稠环芳烃化合物结构; 当反应时间为 9.5 h 时, 所制备沥青的碳含量为 93.160%(质量分数), 软化点为 216.9 °C, 残炭率为 51.4%(质量分数), 以其作为锂电池负极的包覆材料效果最佳, 所得包覆石墨负极在 100 mA/g 电流密度下循环 100 次后, 与未包覆的材料相比, 其放电比容量提升 26.3%, 且循环稳定性大幅提升。

关键词: 乙烯渣油; 空气氧化法; 高软化点沥青; 包覆沥青; 锂电池

中图分类号: TQ524

文献标志码: A

基于碳自身结构的多样性及其良好的可设计性和可复合性, 以碳为主体的具有特殊结构与功能的材料日益引起科学界和产业界的广泛关注, 如富勒烯、碳纳米管、石墨烯、储能炭材料等^[1-5]。而在基建领域, 钢铝冶炼都需要超高功率针状焦石墨电极, 为降低成本、提高效率, 石墨负极对原料针状焦、黏结剂沥青以及浸渍剂沥青的纯度、残炭率、流动性等要求越来越高。无论是储能炭材料, 还是超高功率的石墨电极, 作为主要原料的高软化点沥青, 其组成与结构的调变都是重中之重^[6-7]。作为 21 世纪主要的能源存储材料, 锂离子电池(简称锂电池)因其具有高密度、长循环寿命和环境友好等优势, 已广泛应用于新能源汽车、便携式电子产品以及航空航天等领域^[8-10]。

目前, 商用锂电池负极主要以天然石墨或人造石墨为主, 然而在实际应用过程中发现, 石墨负极易

与电解液发生副反应, 导致电解液的分解^[11-12], 且石墨负极的层间间距较大、相互作用力较弱, 容易引起溶剂的共嵌入以及电极结构的破坏, 严重影响电池的容量和循环稳定性^[13]。

针对上述问题, 研究者们利用高软化点沥青对石墨负极表面进行包覆处理, 显著提升了电池的容量和循环稳定性。目前, 这种方法已成为该领域的研究热点。包覆沥青经热处理后在石墨负极表面形成一层均匀且可传导锂离子的无定形碳层, 其不仅能有效抑制电解液与石墨表面活性位点的直接接触, 减少副反应发生和有机溶剂分子共嵌入, 还能有效缓冲锂离子嵌入和脱出过程中引起的体积膨胀, 防止活性物质脱落。此外, 引入碳层还能优化电极与电解液的界面相容性, 减少界面阻抗^[14-15]。

乙烯渣油(ET)是石脑油裂解产生的主要副产品, 其成分主要由极其复杂的芳香族化合物、少量的

收稿日期: 2024-03-06

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U21A2060)

作者简介: 李志硕(1999—), 男, 河北邢台人, 硕士生, 主要研究方向为沥青基炭材料。E-mail: lzs@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 张永正, E-mail: zhangyongzheng@ecust.edu.cn; 凌立成, E-mail: lchling@ecust.edu.cn

引用本文: 李志硕, 马 成, 王际童, 等. 高软化点沥青的制备及其在锂电池中的应用[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(2): 187-196.

Citation: LI Zhishuo, MA Cheng, WANG Jitong, *et al.* Preparation of High Softening Point Pitch and Its Application in Lithium Ion Battery[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(2): 187-196.

烷烃、烯烃等混合物组成,附加值低且对环境有潜在危害^[16]。通过空气氧化法^[17]或热缩聚法^[18]可以直接将乙烯渣油转化为具有高附加值且可用于多种炭材料领域的高软化点沥青。一般来说,空气氧化法比热缩聚法更有利于提高沥青的软化点和残炭率,同时保持较高的沥青产率和较好的黏附性,这样的沥青用作包覆材料时,能够在锂电池负极材料表面形成稳定且致密的碳保护层,因而是制备包覆沥青的重要方法之一^[19-20]。同时,具有适宜软化点、流动性和较高残炭率的沥青也有望作为黏结剂和浸渍剂沥青使用,进一步提升其附加值。然而,乙烯渣油制备高软化点沥青涉及复杂的聚合反应,目前对其反应过程仍有待于深入研究。

本文选用极低硫、氮含量、近乎无杂质的乙烯渣油为原料,利用空气氧化法制备高软化点沥青,并将其作为锂电池石墨负极的包覆材料;研究了乙烯渣油原料及反应升温过程中馏出的气、液组成的组成及其结构,以期加以高效利用;探讨了氧化聚合反应过程和反应时间对沥青物化性质的影响,并初步研究了石墨负极经所制沥青包覆后的电化学性能。

1 实验部分

1.1 乙烯渣油原料

乙烯渣油由山东恒源石油化工股份有限公司提供,其基础物性参数如表 1 所示。由表可知,乙烯渣油中碳、氢元素总质量分数高于 98%,且硫质量分数极低(0.066%),是制备高纯度、高软化点沥青的优质前驱体。其中,乙烯渣油反应升温过程中 230~280 ℃ 的气体馏分记为 ET-G,升温至 300 ℃ 收集的液体馏分记为 ET-L。

表 1 乙烯渣油的元素分析
Table 1 Elemental analysis of ethylene tar

w/%					n_H/n_C
C	H	N	S	O*	
91.300	6.784	0.020	0.066	1.830	0.890

*— By difference

1.2 高软化点沥青的制备

将约 800 g 乙烯渣油原料装入体积为 1 L 的反应釜内,通入空气,流量为 1 L/min,先以 5 ℃/min 的升温速率从室温升至 300 ℃,恒温 30 min,然后以 1 ℃/min 升温至 330 ℃,恒温 4.0~9.5 h。产物记为

ET-330- t , t 代表反应时间。

1.3 石墨负极的制备

石油系针状焦由山东恒源石油化工股份有限公司提供。在将其表面充分洗涤及干燥后,将针状焦在 400 r/min 转速下球磨 9 h,然后经 400 目(38 μm)筛网筛分。将筛分后的针状焦样品在 1400 ℃ 下碳化预处理后,在 2800 ℃ 进一步进行石墨化处理,制得石墨化针状焦负极材料,记为 GNC。

1.4 沥青包覆石墨化针状焦负极材料的制备

将所制高软化点沥青经过吡啶抽提后得到吡啶可溶物(PS)并标定其浓度,然后将质量浓度为 10 mg/mL 的吡啶可溶物与石墨化针状焦按质量比 1:9 浸泡,在室温下混合干燥后在 1300 ℃ 下碳化处理 2 h,制得沥青包覆的石墨负极材料,记为 ET-330- t @GNC。

1.5 电池的组装

将负极、导电剂(Super P)、黏结剂(聚偏二氟乙烯)按照质量比 92:5:3 在 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中充分搅拌,将所得匀浆涂刮在纯铜集流体上,在 110 ℃ 下真空干燥 12 h 后裁成直径为 12 mm 电极,活性物质负载量约为 2 mg/cm²。

以所制石墨电极材料为负极,锂金属为对电极,与聚丙烯隔膜组装成纽扣电池。电解液为商业电解液(多多化学试剂网),电解质为 1 mol/L 的 LiPF₆,溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯(体积比为 1:1:1),电解液体积为 40 μL 。

1.6 分析与表征

样品的元素分析采用德国 Elementar 公司的 VARIO EL CUBE 型元素分析仪测定,氧含量由差减法得到;沥青软化点采用美国 TA 公司的 DMA Q800 型动态机械热分析仪测试;以索氏抽提法对沥青的吡啶不溶物(PI)和吡啶可溶物进行测定;沥青的热失重分析采用美国 TA 公司的 SDT Q600 型同步 TGA/DSC 分析仪测定;沥青的红外光谱采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet 6700 型高级傅里叶变换红外光谱仪测定;沥青的分子量分布由 AB Sciex 公司的 4800 Plus 型 MALDI TOF MS 质谱仪测定;采用德国 Bruker 公司的 Avance 600 型核磁共振仪对油浆与沥青的氢种类及分布进行分析,溶剂为氘代氯仿,四甲基硅烷(TMS)为内标;乙烯渣油氧化反应过程中的尾气组分采用日本 Shimadzu 公司的 GCMS-QP2010 plus 型气质联用仪进行分析。组装的扣式电池在室温下静置 6 h 后用武汉蓝电公司的 CT3002A 充放电仪测试,电压区间为 0.01~2 V。

2 结果与讨论

2.1 乙烯渣油原料的物化性质分析

图1(a)示出了乙烯渣油原料的飞行时间质谱图,从图中可以看出,分子量主要分布在250~450之间,也有少量的高分子量化合物存在。这说明乙烯渣油原料是一种组成结构极为复杂的芳烃混合物,不排除有部分的烷烃、烯烃存在。结合元素分析结果(表1),可以推测其主要成分是含有3~8个苯环的稠环芳烃化合物。

利用红外光谱分析乙烯渣油中的分子结构和表面官能团^[21-23],结果如图1(b)所示,乙烯渣油在3045、2919、2860、1600 cm^{-1} 和1450 cm^{-1} 附近表现出较强的吸收峰。其中3045 cm^{-1} 左右的特征峰对应芳香结构中C—H键的伸缩振动;而2919、2860 cm^{-1} 和720 cm^{-1} 处特征峰分别对应芳环侧链或脂肪烃类

的亚甲基C—H键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及长链烷基 $-(\text{CH}_2)_n-(n \geq 4)$ 的弯曲振动,表明乙烯渣油中芳环上含有多种类脂肪烷烃侧链;此外,1600 cm^{-1} 处的特征峰对应芳环上C=C伸缩振动,1450 cm^{-1} 处特征峰对应甲基C—H键的反对称变形振动。在697、741、765、812 cm^{-1} 和875 cm^{-1} 附近的一系列吸收峰归属于由苯环取代位产生的碳氢面外弯曲振动,表明乙烯渣油中具有多种在芳环结构上不同取代位置的芳香族化合物,也不排除1个分子中有多个取代侧链。综合红外光谱的分析结果,乙烯渣油主要由多种类、多取代侧链的复杂的芳香族化合物构成,同时可能还含有少量烯类和脂肪族烃类。

为了探究乙烯渣油芳环结构中不同H原子所处化学环境,利用核磁共振氢谱对原料进行表征,结果如图1(c)所示。依据化学位移的差异,可以将化合物中H原子分为两大类^[23-25]:芳香氢 H_{ar} (H_{ar1} 和 H_{ar2})和侧链脂肪氢 H_{al} (H_{α} 、 H_{β} 和 H_{γ}),如图2所示。

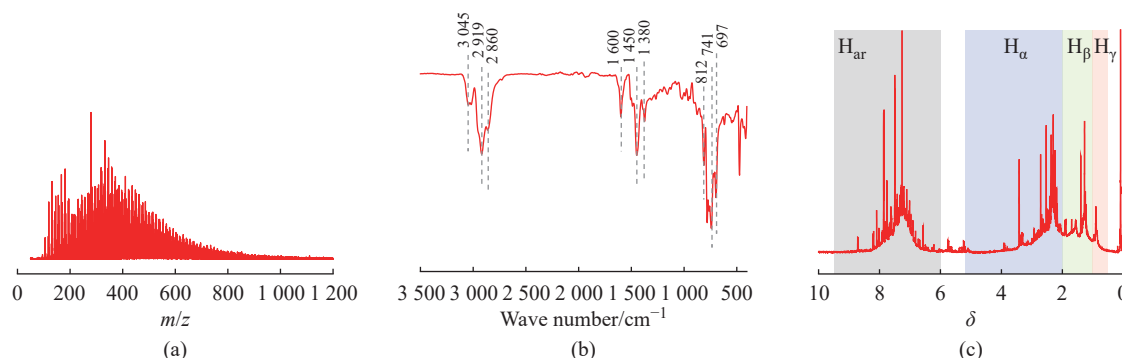


图1 乙烯渣油原料的飞行时间质谱(a)、红外光谱(b)和核磁共振氢谱(c)

Fig. 1 MALDI TOF MS (a), FT-IR (b) and ^1H -NMR (c) spectra of the ethylene tar

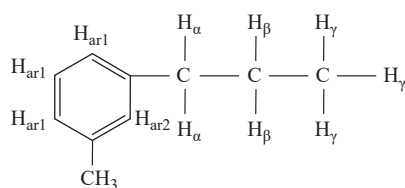


图2 不同H原子类型的结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of different types of H atom

通过对峰面积进行归一化处理后,计算出不同类型H原子的摩尔分数(表2),并参考文献[25]对其进行了归属。由表2可知,乙烯渣油中芳香氢(H_{ar})摩尔分数为40.44%,芳香度(f_{A})为0.735。值得注意的是,在芳香氢中仅有摩尔分数不足1%的带有空间位阻的芳环氢 H_{ar2} ,其余均为 H_{ar1} ,这种结构特点使乙烯渣油在氧化聚合反应中具有较高的活性。此外,脂肪氢中 H_{α} 摩尔分数显著高于 H_{β} 与 H_{γ} 之和,说明原料中烷基取代侧链的数量较多,而且主要为短

链取代。

乙烯渣油原料在空气和氮气条件下的TG曲线和DTG曲线(图3),据此可以分析乙烯渣油的热失重行为。如图3(a)所示,乙烯渣油在空气中的热失重可大致分为3个阶段:第1阶段为室温至240 $^{\circ}\text{C}$,其质量损失为33.73%,主要来自于乙烯渣油中水分

表2 乙烯渣油原料中的氢分布

Table 2 Hydrogen distribution in ethylene tar

Mole fraction/%						
H_{ar}		H_{α}			H_{β}	H_{γ}
H_{ar2}	H_{ar1}	H_{F}	H_{A}	$\text{H}_{\alpha1}$		
0.40	40.04	0.72	5.13	27.98	21.76	3.96

f_{A} —Aromaticity; H_{F} —Hydrogen with fluorene structure; H_{A} —Hydrogen with acenaphthene structure; $\text{H}_{\alpha1}$ —Except for the above two hydrogens in α -position

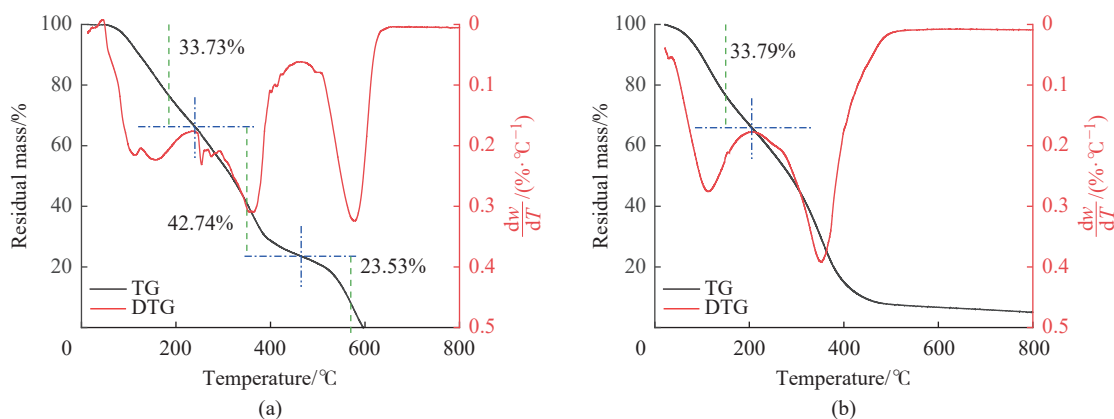


图 3 在空气气氛(a)、氮气气氛(b)下乙烯渣油原料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of ethylene tar under air (a) and nitrogen (b)

和一些轻质组分的挥发(如低沸点的烃类以及小分子的苯和萘等)。第 2 阶段为 240~465 °C, 在氧化过程中质量损失最大(约为 42.74%), 主要为乙烯渣油中带有烷基侧链的小分子芳烃化合物经历氧化、缩聚反应, 生成分子量稍大的低沸点芳烃化合物和小分子气体(如 H_2 、 CH_4 等)。第 3 阶段发生在 465~600 °C, 从 DTG 曲线中能够看出该温度段存在最大失重速率峰, 这主要归因于缩聚生成的稠环芳烃在空气中的氧化分解和剧烈烧蚀。

空气氛围下的热失重分析为空气氧化法调制高软化点沥青提供了重要参考, 而氮气氛围下的热失重曲线能反映乙烯渣油中不同沸点组分的挥发及其热解过程。乙烯渣油原料在氮气下的热失重分析见图 3(b), 可以看出, 随着温度的升高, 失重曲线近乎为直线, 在 800 °C 下残炭率仅为 5%, 其原因在于占绝大多数的较低沸点的物质在升温过程中逸出, 另外少量分子量较高的分子发生聚合反应, 未能随着氮气逸出, 形成分子量高的稠环聚合物。

2.2 升温阶段的馏分分析

基于对乙烯渣油原料物化性质的深入分析, 初步探究了空气氧化乙烯渣油制备高软化点沥青过程中馏出的气、液组分的组成及结构。结果发现, 当反应温度升至 200 °C 时, 出气口开始逸出白烟(ET-G); 当温度升至 280 °C 时, ET-G 明显较少, 这表明低沸点小分子的逸出基本完全; 而当温度升至 300 °C 时, 又有大量白色烟雾逸出, 表明此时乙烯渣油的氧化聚合反应已经开始。

利用气质联用仪对 230~280 °C 收集的 ET-G 的组成和结构进行了分析^[18,26], 如图 4 所示。通过对总离子流色谱图中各峰进行检索和分析, 得到 ET-G 中含量相对较高的几种可能的化合物, 如表 3 所示。

反应体系在 240~300 °C 下馏出较大量的液体馏分, 约占原料总质量的 26%。为了探究此黑色液体

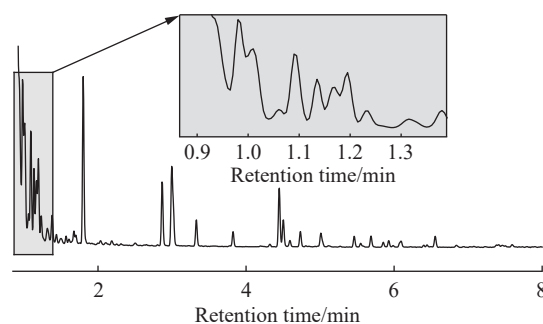


图 4 逸出的 ET-G 的 GC-MS 谱图

Fig. 4 GC-MS spectrum of the generated ET-G

表 3 逸出的 ET-G 的主要化合物组成

Table 3 Composition of the main compounds in the ET-G

Peak No.	Retention time/min	Area percentage/%	Component	Structural formula
1	0.980	11.14	1,3-Cyclopentadiene	
2	1.010	9.49	Cyclopentane	
3	1.090	7.92	Ethyl acetate	
4	1.135	4.73	Methylcyclopentane	
5	1.170	4.59	1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	
6	1.195	5.25	1-Methyl-1-cyclopentene	
7	1.800	11.38	Toluene	
8	2.865	4.80	Ethylbenzene	
9	2.995	8.34	1,3-Dimethylbenzene	
10	4.450	4.73	1-Ethyl-2-methylbenzene	

馏分(ET-L)的分子结构和成分, 将升温至 300 ℃ 时尾气瓶中收集的 ET-L 进行分析表征, 结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知, 液体馏分呈较窄的分子量分布, 主要分布在 200~ 430(m/z)之间, 图中显示也有少许

较高分子量的物质, 原因可能在于其沸点较低, 未来得及氧化交联反应便被气体夹带吹扫出来。图 5(b)示出红外图谱的特征吸收峰与乙烯渣油原料相近, 表明其官能团和分子结构相似, 液体馏分的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 5(c)所示, 其特征峰与乙烯渣油也较为相近。

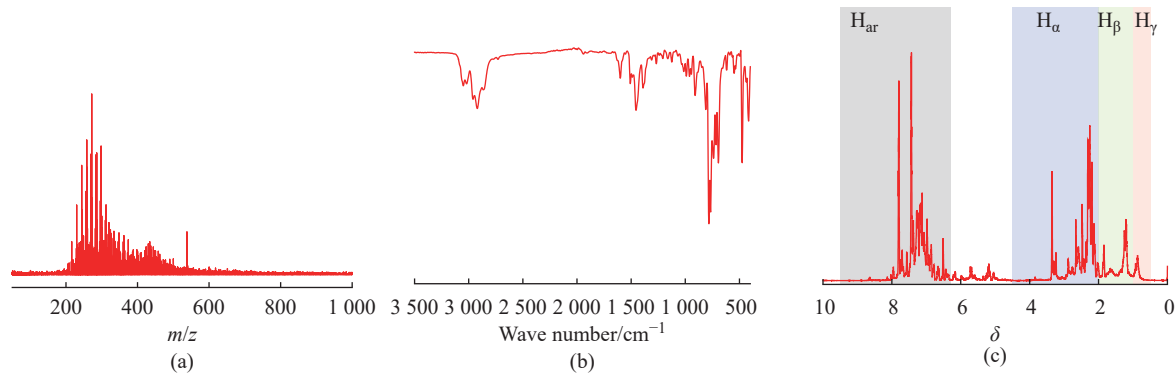


图 5 液体馏分 ET-L 的飞行时间质谱(a), 红外光谱(b)和核磁共振氢谱(c)
Fig. 5 MALDI TOF MS (a), FT-IR (b) and $^1\text{H-NMR}$ spectra (c) of liquid distillation ET-L

如表 4 所示, 液体馏分的芳香氢摩尔分数从原料的 40.44% 提升至 46.07%, 芳香度也从原料的 0.735 提升至 0.798。此外, H_β 的摩尔分数也发生了明显的变化, 从 21.76% 降至 13.60%。分析其主要原因是芳香氢侧链烷基的氧化, 进一步验证了 300 ℃ 时反应体系已经初步发生氧化聚合反应。另外, 芳环结构中的 α 位氢原子(H_F 和 H_A)以及与芳香化合物 γ 位中的甲基和亚甲基的氢原子(H_γ)相对稳定, 其占比和原料相比, 未发生明显变化。

表 4 ET-L 中的氢分布

Table 4 Hydrogen distribution in ET-L

Mole fraction/%							
H_{ar}		H_{α}			H_{β}	H_{γ}	f_{A}
$\text{H}_{\text{ar}2}$	$\text{H}_{\text{ar}1}$	H_{F}	H_{A}	$\text{H}_{\alpha 1}$			
0.25	45.82	0.50	5.63	31.22	13.60	2.97	0.798

进一步采用气质联用仪对液体馏分中典型物质的组成和结构进行了分析^[18,26], 得到液体馏分 ET-L 的 GC-MS 图谱(图 6), 与 ET-G 的图谱(图 4)对比, ET-L 的色谱图中的峰数明显增多, 证明 ET-L 中存在着更多且更为复杂的组分。

此外, 通过对每个峰的质谱图与仪器内置的质谱标准数据库进行检索比对, 以确定不同停留时间所出的峰对应的成分, 并将检索得到的含量较高的几种成分列于表 5。液体馏分基本为分子量较低的芳烃组分。对比气体逸出物, 其分子结构更为复杂, 分子量也更高。

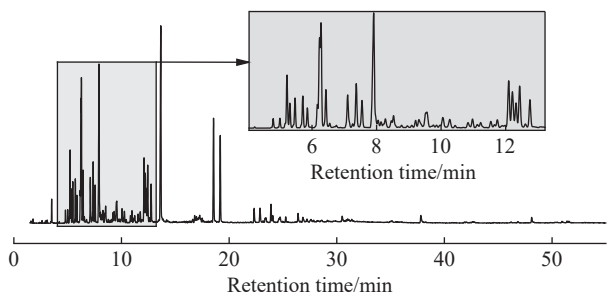


图 6 逸出的 ET-L 的 GC-MS 谱图

Fig. 6 GC-MS spectrum of the generated ET-L

表 5 逸出的 ET-L 的主要化合物组成

Table 5 Composition of the main compounds in the generated ET-L

Peak No.	Retention time/min	Area percentage/%	Component	Structural formula
1	6.232	4.43	Mesitylene	
2	6.278	5.15	1-Ethenyl-2-methylbenzene	
3	7.910	8.46	Indene	
4	12.095	3.08	1-Methyl-1H-indene	
5	12.435	2.79	2-Methyl-1H-indene	
6	13.652	12.87	Naphthalene	
7	18.553	6.05	1-Methylnaphthalene	
8	19.175	4.73	2-Methylnaphthalene	

2.3 氧化反应时间对沥青物化性质的影响

根据乙烯渣油原料的性质和实验现象分析, 本文将反应温度确定为 330 ℃, 研究了在此温度下反应时间对沥青物化性质的影响。图 7 示出了不同反应时间所制沥青的收率、软化点和 PI 值(质量分数)。如图 7(a)所示, 随着反应时间的延长, 沥青收率不断降低; 当反应时间从 4.0 h 到 9.5 h, 沥青收率(质量分数)仅从约 46% 下降到 37%。由图 7(b)所示, 所制沥青的软化点随着反应时间的延长有较大幅度提升, 从约 140 ℃ 上升至 220 ℃ 左右。值得注意的是, 尽管软化点已经达到约 220 ℃, 其 PI 值仍然很低, 这对制备黏结剂沥青、浸渍剂沥青以及包覆沥青是非常有益的。

由不同反应时间所制沥青的元素分析结果(表 6)可知, 所制沥青中碳质量分数随反应时间延长而提高, 氢质量分数相应降低, 主要是由于芳香烃侧链烷基不断被氧化并聚合成碳质量分数较高的重质稠环芳烃。当反应时间为 9.5 h 时, 所制沥青碳质量分数高达 93.160%。

图 8(a)示出了不同反应时间所制沥青的飞行时间质谱。从图中可以看出, 随反应时间延长, 所制沥

青的分子量分布向高分子量方向移动, 平均分子量有一定增加。但对比图 7(b)所示的沥青软化点温度, 随反应时间延长, 软化点温度呈现出明显不同的变化, 其原因可能是当反应时间长时, 所得沥青的更高分子量的组分未能在质谱中体现出来, 这也是高软化点沥青质谱中一个较常见的现象。通过红外光谱进一步分析反应时间对沥青表面官能团和分子结构的影响, 如图 8(b)所示, 对比所制沥青与乙烯渣油的红外结果后发现, 两者的出峰位置没有明显差异, 但沥青在 749、1445、2920 cm^{-1} 和 3040 cm^{-1} 等处的峰强度明显减弱, 表明沥青中芳香环取代基、芳烃骨架中的 C=C 不饱和键以及芳香结构中 C—H 键含量减少。其原因是随着氧化聚合程度的增加, C=C 不饱和键以及芳香环烷基侧链发生断裂, 芳香烃聚合后生成 H 原子含量相对较少的稠环芳烃化合物。值得注意的是, 随反应时间增加, 所得沥青的红外光谱特征峰强度变化较小, 说明反应时间 4.0 h 时体系中的侧链氧化反应已基本结束, 继续延长反应时间, 反应体系中主要为芳香化合物的脱氢聚合反应。

图 8(c)示出了所制沥青的 ^1H -NMR 谱图, 从图中可以看出, 随反应时间增加, 沥青的一些峰(如侧

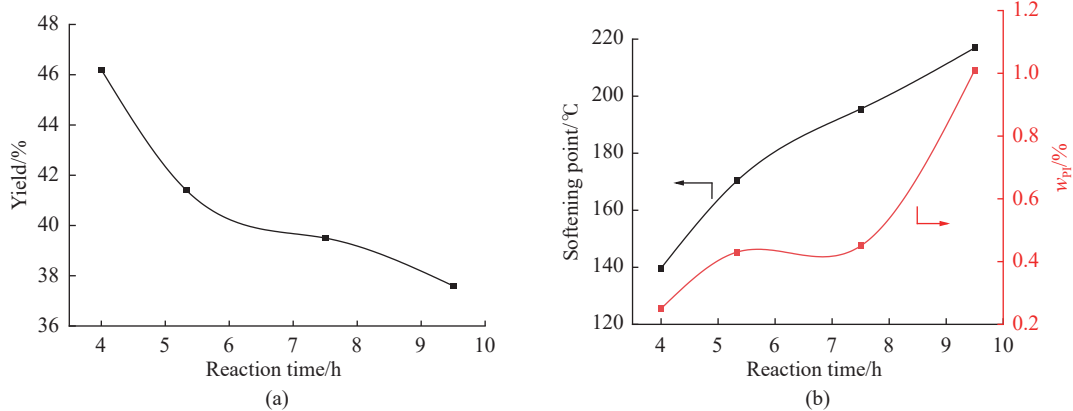


图 7 不同反应时间所制沥青的收率(a)、软化点和 PI 值(b)

Fig. 7 Yield (a), softening point and PI value (b) of pitch with different reaction time

表 6 不同反应时间所制沥青的元素分析

Table 6 Elemental analysis of pitch with different reaction time

Sample	w/%					$n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$
	C	H	N	S	O*	
ET-330-4.0 h	92.170	6.454	0.060	0.069	1.252	0.84
ET-330-5.5 h	92.950	5.971	0.060	0.026	0.999	0.77
ET-330-7.5 h	92.970	5.828	0.040	0.012	1.156	0.75
ET-330-9.5 h	93.160	5.757	0.070	0.012	1.012	0.74

*—By difference

链特征峰)相对强度有所减弱。由图 8(d)可知,随着反应时间延长,所制不同软化点沥青在氮气下的热失重起始温度从 160 ℃ 升高到 240 ℃,热失重速率也明显放缓,进一步证实沥青的聚合度变高,热稳定性增强,与软化点和飞行时间质谱的测定结果基本吻合。此外,所制沥青在 410~430 ℃ 表现出最大的热失重速率,说明此温度下沥青经历剧烈的缩聚反应,导致大量烷基侧链和脂肪侧链断裂。最终沥青的残炭率(质量分数)从反应 4.0 h 时的 26.8% 提升至反应 9.5 h 时的 51.4%。

表 7 给出了所制沥青中不同类型 H 原子的摩尔分数。由表可知,随反应时间增加,芳香氢(H_{ar})的摩尔分数从 42.34% 增长至 45.87%,芳香度从 0.758 增长至 0.800,说明延长反应时间有利于提高沥青分子的氧化聚合及缩合程度。需要注意的是,芳香氢中 H_{ar1} 的含量始终占据主导,且受反应温度的影响相对较小。芳香氢的变化主要来源于带有空间位阻的 H_{ar2} ,其摩尔分数从 9.2% 增长至 16.4%,表明沥青分子的缩合及聚合程度随反应时间显著提高,且沥青分子间的结构特征逐渐由渺位聚合转变为迫位缩

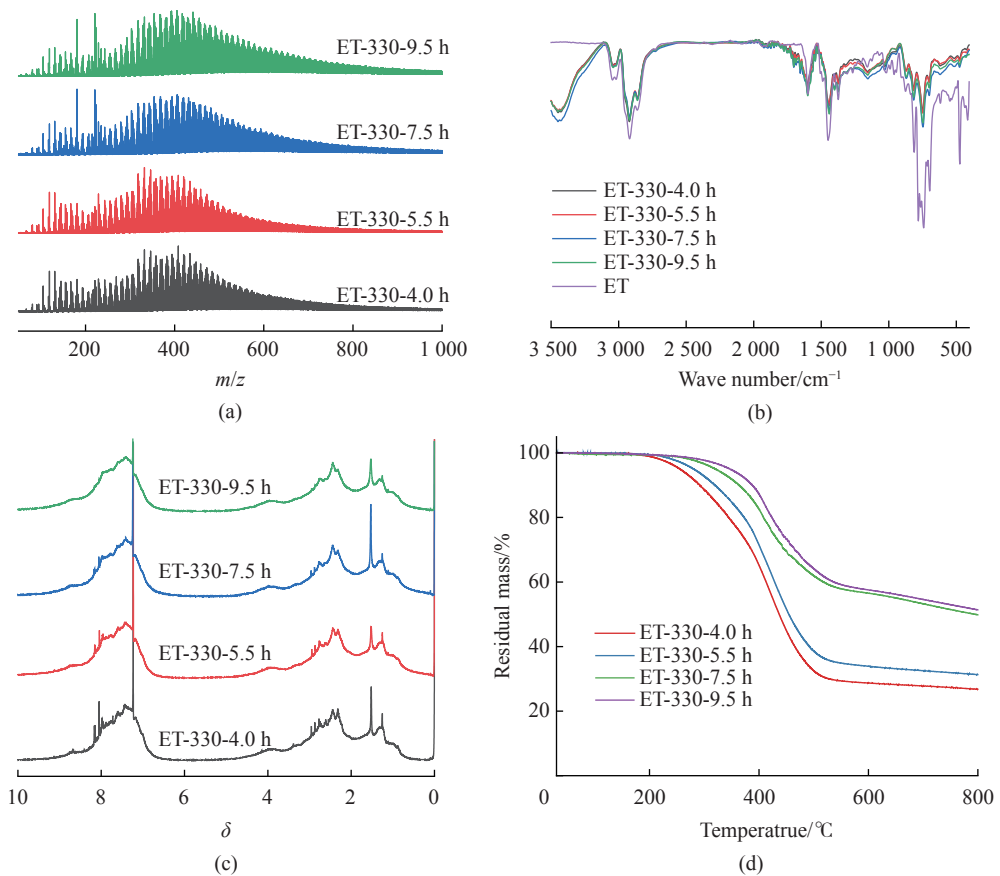


图 8 不同反应时间所制沥青的飞行时间质谱(a)、红外光谱(b)、核磁氢谱(c)和 TG(d)曲线
Fig. 8 MALDI TOF MS (a), FT-IR (b), ¹H-NMR spectra (c) and TG (d) curves of pitch with different reaction time

表 7 不同反应时间所制沥青的氢分布

Table 7 Hydrogen distribution of pitch produced with different reaction time								
Sample	Mole fraction/%							f_A
	H_{ar}		H_{α}			H_{β}	H_{γ}	
	H_{ar2}	H_{ar1}	H_F	H_A	$H_{\alpha 1}$			
ET-330-4.0 h	3.90	38.44	4.79	7.39	25.04	18.38	2.05	0.758
ET-330-5.5 h	6.97	37.38	3.96	5.87	22.87	19.01	3.95	0.786
ET-330-7.5 h	4.98	40.07	3.38	5.22	22.78	19.71	3.86	0.794
ET-330-9.5 h	7.52	38.35	4.89	6.40	21.64	11.44	3.43	0.800

合,形成更加稳定的稠环芳烃分子。

2.4 石墨化针状焦在沥青包覆后的形貌和电化学性能分析

石墨负极的沥青包覆通常使用四氢呋喃作为溶剂^[15],导致部分不溶性组分难以被利用,这些不溶性组分主要是大分子稠环化合物,有助于提高碳包覆层的热稳定性、化学稳定性以及黏附性。由图 7(b)可知,所制沥青中吡啶可溶物接近 99%,表明吡啶对所制沥青的溶解性极好。为了形成更加稳定且致密的碳包覆层,本文选用沥青的吡啶可溶物对石墨化针状焦(GNC)负极进行包覆处理。图 9 示出了分别经过 ET-330-9.5 h 和 ET-330-4.0 h 两种沥青的吡啶可溶物包覆改性后 GNC 负极的 TEM 图。从图 9(a)和 9(b)中可以清晰地观察到,经过 ET-330-9.5 h 沥青的吡啶可溶物包覆后,石墨负极表面形成了致密的无定形碳包覆层,这主要是因为沥青中的芳香族化合物能与石墨化针状焦的边界形成 π - π 键作用和致密的无定形碳包裹层^[27]。图 9(a)和 9(b)均可分辨出所制碳包覆层的厚度约为 10 nm,不仅能防止有机溶剂的共嵌入,还能缓冲石墨负极在充放电过程中的体积变化。而由图 9(c)和 9(d)可知,经过 ET-330-4.0 h 沥青的吡啶可溶物包覆改性后,石墨负极表面形成的碳包覆层的厚度不均且不连续,主要原因

是 ET-330-4.0 h 沥青相对较低的分子量导致其黏结性和稳定性较差。需要重视的是,碳层太厚会延长锂离子的传输路径,太薄则不足以形成致密的 SEI 膜。此外,高分辨 TEM 图中可以观察到典型的无定形碳结构,也具有一定的微孔孔道,可以为锂离子的快速扩散提供路径,降低内部阻抗。

图 10 示出了 GNC 负极经沥青包覆改性前后的循环性能曲线。GNC 负极在 50 mA/g 电流密度下的首次放电比容量为 377.1 mA·h/g。在 100 mA/g 电流密度下,经过 100 次循环后放电比容量衰减为 275.1 mA·h/g。而经 ET-330-4.0 h 和 ET-330-9.5 h 沥青包覆改性后,ET-330-4.0 h@GNC 和 ET-330-9.5 h@GNC 负极在 50 mA/g 电流密度下的首次放电比容量分别为 374.7 mA·h/g 和 403.9 mA·h/g,在 100 mA/g 电流密度下,经过 100 次循环后放电比容量分别为 316.0 mA·h/g 和 347.5 mA·h/g,其放电比容量相较于 GNC 负极分别提升 14.9% 和 26.3%,而且在循环过程中放电比容量略有上升趋势,表现出极好的循环稳定性。此外,由于 ET-330-4.0 h 沥青相对较差的包覆效果,导致 ET-330-4.0 h@GNC 负极的电化学性能弱于 ET-330-9.5 h@GNC 负极。上述结果表明,高软化点沥青作为包覆材料形成的无定形碳层不仅能够提高石墨负极的容量,还能改善其循环稳定性。此

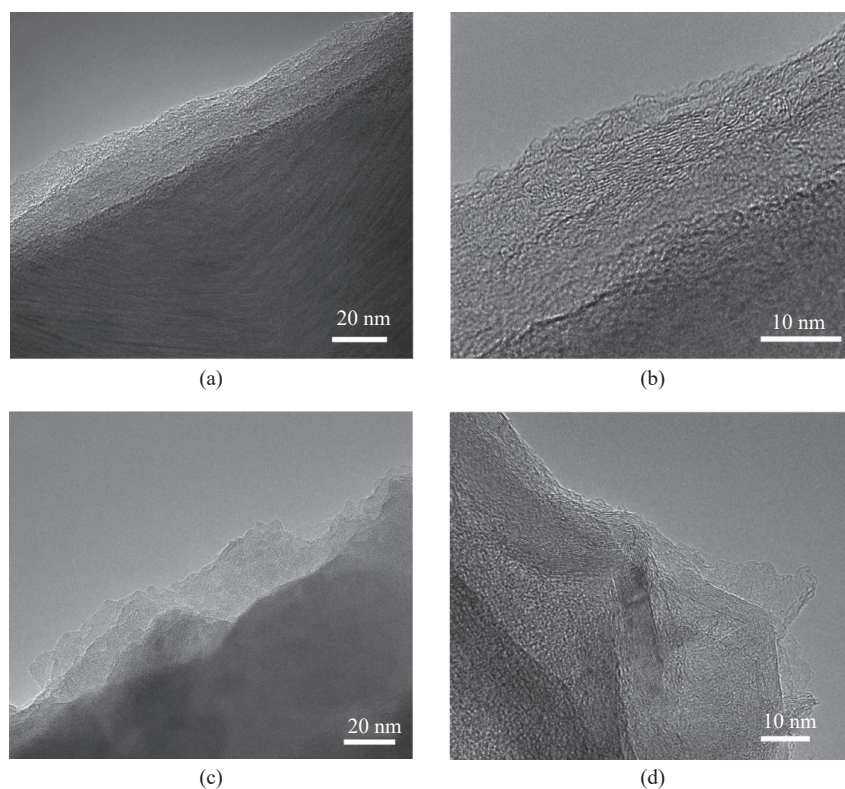


图 9 ET-330-9.5 h(a, b)和 ET-330-4.0 h(c, d)沥青包覆的 GNC 负极的 TEM 图

Fig. 9 TEM images of ET-330-9.5 h (a, b) and ET-330-4.0 h (c, d) pitch-coated GNC anode

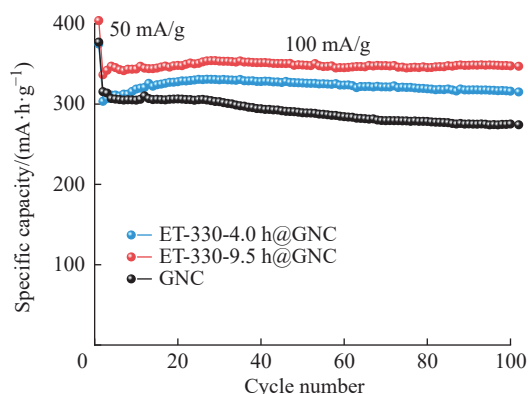


图10 沥青包覆石墨负极材料的循环性能

Fig. 10 Cycling performance of pitch-coated anode

外,仅就本文结果来看,包覆沥青的软化点越高,形成的碳包覆层越均匀,对石墨负极的电化学提升效果越明显。

3 结 论

(1)所用乙烯渣油大部分是由相对分子量处于250~450、反应活性相对较高的多烷基侧链取代的芳烃化合物组成,其取代侧链主要为短链烷基。ET-G和ET-L部分基本为低沸点小分子芳香化合物和脂链烃类,其主要成分是低沸点的环烷及其烷基取代化合物、乙酸乙酯、芳烃化合物。

(2)随反应时间延长,反应体系的氧化交联聚合程度增加,生成具有更大分子量和更高聚合、缩合度的大分子稠环化合物,促使沥青的软化点、碳质量分数、吡啶不溶物和残炭率提高,反应收率降低。当反应温度为330℃,反应时间为9.5h时,所制沥青作为包覆沥青的品质最佳:其软化点为216.9℃,碳质量分数为93.160%,吡啶不溶物质量分数仅为1.01%,800℃时残炭率为51.4%。

(3)所制沥青的吡啶可溶物可以在石墨负极表面形成一层致密的无定形碳包覆层,厚度约10nm。沥青包覆可以显著提高石墨负极的放电比容量和循环稳定性:ET-330-9.5h@GNC负极在50mA/g电流密度下,首次放电比容量为403.9mA·h/g,在100mA/g电流密度下,100次循环后放电比容量仍稳定在347.5mA·h/g,其容量相较于原始石墨负极提高26.3%,且循环稳定性大幅提升,说明用此乙烯渣油制备的高软化点沥青是一种性能优良的锂电池负极包覆材料。

参考文献:

[1] DIEDERICH F, GÓMEZ-LÓPEZ M. Supramolecular

fullerene chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 1999, 28(5): 263-277.

[2] TASIS D, TAGMATARCHIS N, BIANCO A, *et al.* Chemistry of carbon nanotubes[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(3): 1105-1136.

[3] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.

[4] 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.

[5] INAGAKI M, KANG F, TOYODA M, *et al.* Advanced Materials Science and Engineering of Carbon[M]. Amsterdam Boston Heidelberg, London: Butterworth-Heinemann, 2014.

[6] ZHANG Z C, HUANG X Q, ZHANG L J, *et al.* Study on the evolution of oxygenated structures in low-temperature coal tar during the preparation of needle coke by co-carbonization[J]. *Fuel*, 2022, 307: 121811.

[7] JIN Z, CUI Z W, LONG X Y, *et al.* Understanding the correlation between microstructure and electrochemical performance of hybridized pitch cokes for lithium-ion battery through tailoring their evolutionary structures from ordered soft carbon to disordered hard carbon[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 887: 161357.

[8] YUAN S, LAI Q, DUAN X, *et al.* Carbon-based materials as anode materials for lithium-ion batteries and lithium-ion capacitors: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 61: 106716.

[9] DING S, LI Y, DAI H, *et al.* Accurate model parameter identification to boost precise aging prediction of lithium-ion batteries: A review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(39): 2301452.

[10] NEUMANN J, PETRANIKOVA M, MEEUS M, *et al.* Recycling of lithium-ion batteries: Current state of the art, circular economy, and next generation recycling[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(17): 2102917.

[11] ADENUSI H, CHASS G A, PASSERINI S, *et al.* Lithium batteries and the solid electrolyte interphase (SEI): Progress and outlook[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(10): 2203307.

[12] KIDA Y, YANAGIDA K, FUNAHASHI A, *et al.* Electrochemical characteristics of graphite, coke and graphite/coke hybrid carbon as negative electrode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 94(1): 74-77.

[13] SHELDON B W, TOKRANOV A. Internal stress due to solvent co-intercalation in graphite electrodes for Li ion batteries[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 9: 379-385.

[14] KIM B R, KIM J H, IM J S. Effect and mechanism of pitch coating on the rate performance improvement of lithium-ion batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(13): 4713.

- [15] 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.
- [16] YU Y Y, WANG F, BINEY B W, *et al.* Co-carbonization of ethylene tar and fluid catalytic cracking decant oil: Development of high-quality needle coke feedstock[J]. *Fuel*, 2022, 322: 124170.
- [17] CHEN R, GUO Y, ZHANG Y, *et al.* Reaction mechanism of ethylene tar in the air atmosphere[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129146.
- [18] GE C Z, YANG H X, WANG J T, *et al.* Highly effective utilization of ethylene tar for mesophase development via a molecular fractionation process[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(1): 796-804.
- [19] BARR J B, LEWIS I C. Chemical changes during the mild air oxidation of pitch[J]. *Carbon*, 1978, 16(6): 439-444.
- [20] 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.
- [21] ASEMANI M, RABBANI A R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 185: 106618.
- [22] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用 [M]. 修订版. 北京: 科学出版社, 2001.
- [23] 梁文杰. 重质油化学 [M]. 山东东营: 石油大学出版社, 2000.
- [24] MA Z H, LI S, DONG X Q, *et al.* Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126637.
- [25] GUILLÉN M D, DÍAZ C, BLANCO C G. Characterization of coal tar pitches with different softening points by NMR[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 58(1): 1-15.
- [26] HÜBSCHMANN H J. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications[M]. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [27] LENG Y, CHEN J, ZHOU B, *et al.* Rupture mechanism of aromatic systems from graphite probed with molecular dynamics simulations[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10791-10795.

Preparation of High Softening Point Pitch and Its Application in Lithium Ion Battery

LI Zhishuo¹, MA Cheng², WANG Jitong¹, ZHANG Yongzheng¹, LING Licheng¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering; 2. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: High softening point pitch is prepared using ethylene tar by air oxidation method, meanwhile, its application as coating pitch for graphite anode of lithium ion battery is also investigated. Combining with elemental analysis, TOF MS, GC-MS, FT-IR, TG, ¹H-NMR, the structure and characteristics of original ethylene tar and final pitch products were analyzed in detail. Also, the effusion gas and liquid during reaction process were studied. The results indicated that the softening point, carbon content and carbonization carbon yield increased with the oxidation reaction time. Such pitches contain various complex polycyclic aromatic hydrocarbon. The best pitch for coating one was obtained at the oxidation condition of 330 °C, 9.5 h. The pitch with softening point of 216.9 °C, has carbon content of 93.160% (mass fraction), its carbon yield of 51.4% when carbonized at 800 °C. Comparing with the original graphite anode, after coating the pitch, the capacity increased by 26.3% at a current density of 100 mA/g and the cycling stability was greatly improved.

Key words: ethylene tar; air oxidation; high softening point pitch; coating pitch; lithium ion battery

(责任编辑: 李娟)