

# 石油焦微结构塑造和电化学功能设计研究

刘滢洁

中石油克拉玛依石化有限责任公司

DOI:10.12238/pe.v3i5.16583

**[摘要]** 石油焦为石油炼制的副产品,它凭借高碳含量、可调石墨化度及低成本等优势,在锂离子电池、超级电容器、燃料电池等电化学储能领域具有广阔的应用前景。其电化学性能的核心取决于微结构特征(孔隙结构、石墨化度、表面化学状态)与电化学功能需求的匹配程度。可当前石油焦存在孔隙分布不均、石墨化度调控难度大、表面活性位点不足等问题,制约了其在高倍率、长寿命电化学器件中的应用。本文系统剖析了石油焦微结构(孔隙、石墨化度、表面化学)与其电化学性能之间的构效关系,进而从预处理、热解碳化与掺杂调控三个维度,构建了一套微结构精准塑造的策略体系。相应地,针对离子传输动力学、电子导电性与电极-电解液界面稳定性这三大核心电化学功能需求,本文提出了面向不同储能器件(锂离子电池、超级电容器、燃料电池)的功能定向设计蓝图,为高性能石油焦基电极材料的开发提供了理论指导与设计思路。

**[关键词]** 石油焦; 电化学性能调控; 储能器件; 掺杂改性; 孔隙调控

**中图分类号:** TE626 **文献标识码:** A

## Research on Microstructure Formation and Electrochemical Functional Design of Petroleum Coke

Yingjie Liu

PetroChina Karamay Petrochemical Co., Ltd.

**[Abstract]** Petroleum coke is a byproduct of petroleum refining, which has broad application prospects in electrochemical energy storage fields such as lithium-ion batteries, supercapacitors, and fuel cells due to its high carbon content, adjustable graphitization degree, and low cost. The core of its electrochemical performance depends on the degree of matching between microstructural features (pore structure, graphitization degree, surface chemical state) and electrochemical functional requirements. However, the current petroleum coke has problems such as uneven pore distribution, difficulty in controlling graphitization degree, and insufficient surface active sites, which restrict its application in high rate and long-life electrochemical devices. This article systematically analyzes the structure-activity relationship between the microstructure (porosity, graphitization degree, surface chemistry) of petroleum coke and its electrochemical properties, and constructs a strategy system for precise microstructure shaping from three dimensions: pretreatment, pyrolysis carbonization, and doping control. Correspondingly, in response to the three core electrochemical functional requirements of ion transport kinetics, electronic conductivity, and electrode electrolyte interface stability, this paper proposes a functionally oriented design blueprint for different energy storage devices (lithium-ion batteries, supercapacitors, fuel cells), providing theoretical guidance and design ideas for the development of high-performance petroleum coke based electrode materials.

**[Key words]** Petroleum coke; Electrochemical performance regulation; Energy storage devices; Doping modification; Pore regulation

### 引言

现如今全球能源的转型进程在持续地加速,电化学储能技术作为新能源消纳、智能电网建设的核心支撑,其性能提升与成

本控制自然而然的成为了行业关注的焦点。而电极材料这一电化学器件的核心组成部分,决定了器件的能量密度、功率密度与循环寿命。目前商业化电极材料(如人造石墨、活性炭)存在制

备成本高、资源依赖强等问题,亟需开发低成本、高性能的替代材料。

石油焦是延迟焦化工艺生产轻质油品过程中产生的固体副产品,它的年产量庞大,且具有高碳含量与类石墨层状结构,经合理改性后可成为优异的碳基电极材料。这一应用不仅能实现“废物高值化利用”,还能降低储能器件的成本,恰好符合“双碳”目标下资源循环利用与绿色储能发展需求。然而原生石油焦的微结构却存在着显著的缺陷,使得原生石油焦难以直接满足不同电化学器件的功能需求。基于此,本文结合石油焦的结构特性与不同电化学器件的功能需求,从微结构精准塑造、电化学功能定向设计、性能优化与应用适配三个维度,提出了系统性的设计建议,旨在建立石油焦微结构与电化学性能的关联。

### 1 石油焦微结构精准塑造设计建议

石油焦的微结构主要包括了孔隙结构(孔径分布、比表面积、孔容)、晶体结构(石墨化度、层间距、晶粒尺寸)与表面化学结构(元素组成、官能团类型),其塑造需通过预处理、热解碳化、掺杂改性等多环节协同进行调控,才能匹配不同电化学的功能需求<sup>[1]</sup>。

#### 1.1 预处理改性—调控原料先驱体结构

在石油焦微结构塑造的整个过程当中,预处理改性是较为基础的环节,此环节旨在通过物理或化学手段改变原生石油焦的组分分布与初始结构,进而为后续碳化过程中形成目标微结构奠定基础。

1.1.1 原料分选: 实践中需要根据石油焦的工业分析指标(硫含量、灰分、挥发分)进行分类处理。对于锂离子电池负极材料应选择低硫低灰石油焦,以避免硫元素形成绝缘相、灰分中的金属杂质导致电解液分解,一般可通过密度分选法分离高硫高灰组分;对于超级电容器电极材料,则可选用挥发分含量适中的石油焦,主要利用挥发分热解过程中的气体逸出形成孔隙,达到降低后续活化成本的目的。同时采用颚式破碎—球磨—筛分联用工艺来控制石油焦的粒径,其中锂离子电池负极需控制粒径以减少离子扩散的距离且保证粒径的分布均匀,超级电容器便可适当地减小粒径以增大比表面积,进而提升离子吸附位点的数量。

1.1.2 脱杂处理: 此方面的重点是去除石油焦中的硫元素与金属杂质。在脱硫环节可采用“酸洗—焙烧”联合工艺,即先通过酸溶液浸泡去除无机硫与部分有机硫,再在惰性气氛下焙烧分解剩余的有机硫;脱金属杂质建议采用螯合树脂吸附法,处于适宜的pH与温度条件下吸附石油焦中的金属离子,可有效地避免金属离子在电化学循环中催化电解液分解,有利于提升器件循环的稳定性。

1.1.3 预氧化处理: 通过轻度氧化在石油焦表面引入含氧官能团,同时产生微裂纹,得以为后续碳化过程中的孔隙形成提供通道。其中预氧化可采用空气氧化或臭氧氧化,空气氧化的条件比较温和,比较适合需保留完整层状结构的锂离子电池负极材料;臭氧氧化的效率则比较高,此方式可快速地引入大量含氧官

能团,较为适合超级电容器电极材料的表面改性。但预氧化的过程中一定要控制氧化的程度,经由热重分析监测着重量损失率,以避免过度氧化导致结构坍塌的情况出现。

#### 1.2 热解碳化—优化晶体结构与孔隙分布

热解碳化是石油焦晶体结构形成与孔隙调控的核心环节,此环节主要控制的是碳化温度、升温速率、保温时间与气氛,目的是实现石墨化度、层间距与孔隙结构的定向调控,使其满足不同电化学器件的需求。首先在调控碳化温度时,应该根据目标的电化学功能确定温度区间。如锂离子电池负极材料需制备高石墨化度的石油焦,以提升电子导电性与嵌锂容量,所以需采用较高的碳化温度,使石油焦的类石墨层状结构得到充分的发育,确保其层间距离接近天然石墨。其次在升温速率与保温时间控制方面,需要配合碳化温度地优化。即高石墨化碳化应采用低速升温,以避免温度骤升导致结构出现缺陷,同时还需延长保温的时间,确保类石墨层充分排列;中低温碳化则可采用中速升温,保温时间适中为宜,如此能够平衡孔隙形成与结构稳定性。此外是孔隙结构的定向调控方面,可以采用“模板法+活化法”的协同工艺。通常对于需要高比表面积的超级电容器电极,可采用化学活化法,而需要多级孔隙的锂离子电池负极应采用模板法再结合轻度活化,燃料电池载体材料则可采用造孔剂来辅助碳化<sup>[2]</sup>。

#### 1.3 掺杂改性—调控电子结构与表面活性

掺杂改性核心是通过引入杂原子(氮、磷、硫、硼等)或金属元素,来改变石油焦的电子结构、表面活性位点与电解液润湿性,此举是提升其电化学性能的关键手段。

1.3.1 非金属掺杂: 在各类掺杂策略中,氮掺杂因其能有效调控碳材料电子结构与表面化学而备受关注。其实现路径主要包括原位掺杂与后掺杂。原位掺杂通常将石油焦与尿素、三聚氰胺等含氮先驱体共热解,在碳网形成过程中,氮原子直接嵌入晶格,可形成吡啶氮、吡咯氮及石墨氮等多种构型。其中,吡啶氮和吡咯氮通过提供孤对电子,可作为赝电容活性位点增强离子吸附;而石墨氮通过贡献离域电子,能显著提升基体的本征电子电导率。

1.3.2 金属掺杂: 金属掺杂即针对燃料电池催化剂载体或锂离子电池储锂辅助位点,采用“浸渍—还原”法引入金属离子。具体来说:先将碳化后的石油焦浸泡在金属盐溶液中,此时需要通过超声处理确保金属离子均匀吸附,再在还原性气氛下焙烧还原形成纳米金属颗粒负载的石油焦材料。

### 2 石油焦电化学功能定向设计建议

石油焦的电化学功能主要围绕着离子传输效率、电子导电性、界面稳定性三大核心需求展开设计,本节针对不同电化学器件(锂离子电池、超级电容器、燃料电池)的工作原理与性能要求,提出了定向优化方案,确保了微结构与功能需求精准匹配。

#### 2.1 锂离子电池负极—高嵌锂容量与低体积膨胀设计

锂离子电池负极的核心功能需求是高嵌锂容量、低体积膨胀、高锂离子扩散速率与优异循环稳定性,对此石油焦的设计需

聚焦于晶体结构优化与体积膨胀抑制。其中在晶体结构地优化上,可以通过高温碳化来提升石墨化度,使层间距控制在适宜范围。如此一来,既保证了锂离子能顺利的嵌入层间,又提升了电子的导电性<sup>[3]</sup>。同时通过磷掺杂或硼掺杂还可以进一步地调控层间距。若使用磷掺杂可扩大层间距,有助于提升锂离子的扩散速率,比较适合高倍率电池;硼掺杂则可增强层间作用力,降低体积的膨胀,较为适合长循环电池。而在体积膨胀地抑制上,可以采用“核壳结构设计+多孔结构缓冲”策略。核壳结构能够以高石墨化石油焦为核提供高嵌锂容量,以无定形碳为壳缓冲嵌锂过程中的体积膨胀,并且避免了石油焦与电解液直接反应;多孔结构经由模板法构建介孔,可以利用孔隙空间容纳体积膨胀,达到减少电极结构坍塌的效果。此外在界面稳定性地提升上,主要可以通过表面包覆与掺杂协同进行改性。像表面包覆就是采用氧化物形成致密包覆层,从而阻止电解液中的腐蚀性成分腐蚀电极,并减少固体电解质界面(SEI)膜的反复破裂与再生;氮掺杂引入的特定氮结构可调控SEI膜成分,能够形成稳定的SEI膜,以此降低界面阻抗。

## 2.2 超级电容器电极—高比电容与快速离子吸附设计

对于超级电容器电极来说,其核心功能需求是高比电容、快速离子吸附/脱附速率与长循环寿命,那么石油焦的设计就需重点优化孔隙结构与表面活性位点,从而提升离子的存储能力与传输效率。一方面是孔隙结构地优化,需要构建“微孔—介孔—大孔”的多级孔隙体系。在该体系当中,微孔提供大量的离子吸附位点,能够提升比电容;介孔则作为离子传输通道,降低了离子扩散的阻力;而大孔的作用是缓解电解液在电极内部的浓差极化,从而提升高倍率性能。实践中通过活化法与模板法协同调控孔隙比例与比表面积,可以避免过高比表面积导致的结构稳定性下降与电解液浸润困难。另一方面是表面活性位点地调控,可以通过杂原子掺杂与表面官能团修饰进行实现。氮掺杂引入的活性位点可提升离子吸附能力,同时改善电子的导电性;氧官能团(羧基、羟基、羰基)的引入有助于可增强表面极性,在提升电解液润湿性的同时促进离子在表面的吸附与脱附。一般可以通过预氧化与掺杂协同处理,即在石油焦表面构建丰富的活性位点与官能团,最终实现比电容与速率性能的协同提升<sup>[4]</sup>。

## 2.3 燃料电池载体—高催化活性与稳定性设计

由于燃料电池载体的核心功能需求是为催化剂提供充足负载位点、保证电子与物质传输效率、具备优异的化学稳定性,因此石油焦的设计需围绕着孔隙结构、电子导电性与表面化学状态展开优化。第一是孔隙结构设计,需要构建适宜的介孔为

主、微孔为辅的孔隙体系。此时介孔为催化剂颗粒提供负载空间,同时便于反应物与产物的传输;少量微孔能够增加比表面积,有效地提升了催化剂负载量。若通过造孔剂辅助碳化或活化处理,则可控制介孔比例与孔径,以确保催化剂颗粒均匀分散且不堵塞孔隙,进而避免因孔隙结构不合理导致的催化活性下降。第二是电子导电性提升,借助中等温度碳化便能保证一定的石墨化度,再结合杂原子掺杂(如氮掺杂)改善电子传输性能。其中石墨化度需平衡孔隙率与导电性,才能避免过高石墨化度导致孔隙坍塌,或者是过低石墨化度导致电子传输阻力增加;氮掺杂引入的石墨型氮可提升电子离域性,进而增强电子在载体与催化剂之间的传输效。第三是表面化学状态调控,实践中可以通过杂原子掺杂与表面改性增强催化剂与载体的相互作用,来提升催化稳定性。即氮掺杂引入的吡啶型氮与吡咯型氮作为催化剂的锚定位点,其作用是抑制催化剂颗粒在反应过程中的团聚与流失;表面包覆薄层碳或氧化物则增强了载体的化学稳定性,避免了载体在酸性或碱性电解液中被腐蚀。此外通过表面亲水性改性,得以进一步提升载体与电解液的润湿性,进而促进反应物在载体表面的扩散与吸附,最终提升其催化性能。

## 3 结语

展望未来,石油焦基电极材料的进一步发展将依赖于多尺度理论模拟(如密度泛函理论计算指导掺杂)与先进原位表征技术的深度融合,以精准解析其“结构—性能”关系。同时,机器学习辅助的材料设计有望加速最优制备工艺的筛选。随着改性技术的不断创新与绿色产业化工艺的突破,石油焦基电化学材料极有可能在规模化储能领域实现广泛应用,为低成本、高性能储能系统的开发注入强劲动力,进而推动全球能源结构的绿色转型。

## [参考文献]

- [1]张三佩.基于二维石墨烯和钼基体系电极材料的设计制备及其电化学性能研究[D].北京市:中国科学院大学,2017.
- [2]张夏.功能导向的酞菁/卟啉基金属配合物的设计、合成和自组装纳米结构的性质研究[D].山东省:济南大学,2014.
- [3]申浩瑞.金属锂负极集流体功能化有序微纳结构设计及电化学性能研究[D].安徽省:中国科学技术大学,2022.
- [4]石芸慧.功能型聚合物凝胶电解质的微结构设计及电化学性能研究[D].天津市:天津大学,2019.

## 作者简介:

刘滢洁(1999—),女,汉族,吉林长春人,硕士研究生,研究方向:白油、橡胶增塑剂,润滑油基础油,石油焦。