

煤制油沥青改性制备包覆沥青及其表征分析

朱思颖¹, 张 硕², 乔海燕^{1*}, 韩冬云¹, 石薇薇¹

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;
2. 中国石化镇海炼化公司, 浙江 宁波 315200)

摘要:以煤制油沥青(coal to oil asphalt, CTOA)为原料,加入乙烯焦油沥青(ethylene tar pitch, ETP)进行改性,采用热聚合法制备出高品质的包覆沥青。在最佳热聚合工艺条件下制备出 200[#]包覆沥青;利用元素分析仪、红外光谱仪、拉曼光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜、热重分析仪等对包覆沥青的微观形貌、结构和组成进行分析。结果表明,相较于空气氧化法和催化交联聚合法,改性和热聚合所制备的 200[#]包覆沥青的 *QI* 和灰分质量分数显著降低,产品性能优异;微观结构和组成分析表明,包覆沥青分子具有较高的碳质量分数和芳香缩合度,分子中类石墨结构增多,碳微晶排列规整,热重分析结果进一步证实其热稳定性显著增强,可用作锂电负极包覆材料。

关键词:煤制油沥青;乙烯焦油沥青;改性;热聚合;包覆沥青

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0170-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.031

Modification of coal to oil asphalt for preparation of coated asphalt and characterization analysis

ZHU Si-ying¹, ZHANG Shuo², QIAO Hai-yan^{1*}, HAN Dong-yun¹, SHI Wei-wei¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;
2. Sinopec Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo 315200, China)

Abstract: Coal to oil asphalt (CTOA) is modified with ethylene tar pitch (ETP) to prepare high quality coated asphalt via hot polymerization process. The 200[#] coated asphalt is prepared under the optimum thermal polymerization conditions, and analyzed by means of elemental analysis, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The results show that compared with the asphalt prepared by air oxidation method and catalytic crosslinking polymerization method, 200[#] coated asphalt prepared by modification-thermal polymerization method has much lower *QI* and ash mass fraction, and presents better product performance. The microstructure and composition analysis show that the molecules of coated asphalt have higher carbon mass fraction, higher aromatic condensation degree, and more graphite-like structure. The carbon microcrystalline arrangement is regular, and the thermogravimetric analysis results further confirm that the thermal stability of molecules of the coated asphalt is significantly enhanced, and the coated asphalt can be used as coating material for anode of lithium ion battery.

Key words: coal to oil asphalt; ethylene tar pitch; modification; hot polymerization; coated asphalt

煤制油沥青(coal to oil asphalt, CTOA)是一种含有大量无机物和有机物的高灰、高硫、热值高的矿物油^[1],其中 20%为无机物,80%为有机物^[2]。乙烯焦油沥青(ethylene tar pitch, ETP)是乙烯焦油的重质组分,由 C、H 元素和 S、N、O 微量元素组成,含有烯烃类活性成分和极低的灰分质量分数^[3-4]。CTOA、ETP 都属于富含稠环芳烃重质油^[5]。因此,提升重油的加工深度、探索其高附加值利用,既可以提高经济效益,又可以减少环境污染。

包覆沥青是多种高性能、高附加值沥青基炭材

料的生产原料,以包覆沥青为原料制备的电池负极材料和其他重要的功能材料产品在国内外都有很大的需求^[6-8]。目前国内外包覆沥青生产普遍采用空气氧化法和催化交联聚合法。如孙书双等^[9]以净化缩聚沥青(中间相碳微球生产中的母液沥青)为原料,通过空气氧化法制备包覆沥青,当反应温度为 300℃、空气流量为 160 L/h、反应时间为 6 h 时,制备的包覆沥青收率为 68.56%,软化点(softening point, *SP*)为 215℃,结焦值(coking value, *CV*)为 75.83%,甲苯不溶物(toluene insoluble, *TI*)质量分

收稿日期:2024-02-22;修回日期:2024-09-09

基金项目:辽宁石油化工大学科研启动基金(2016XJJ-017);辽宁省教育厅 2021 年度科学研究项目(LJKZ0409)

作者简介:朱思颖(1998-),女,硕士生,研究方向为清洁燃料生产,2246161453@qq.com;乔海燕(1983-),女,博士,讲师,研究方向为清洁燃料生产及重质油资源利用,通讯联系人,hyqiao2002@126.com。

数为 56.0%, 喹啉不溶物(quinoline insoluble, *QI*) 质量分数为 8.41%。吴其修等^[10]用磷、硼和锆的化合物混合对煤沥青改性,在 250~500℃ 聚合制得各向同性包覆沥青,其固定碳质量分数 > 80%、*SP* 为 240~300℃、*TI* 质量分数为 60%~90%、*QI* 质量分数为 10%~30%。空气氧化法制备包覆沥青 *QI* 质量分数高,催化交联聚合因催化剂的引入,造成包覆沥青灰分质量分数高。研究表明,包覆沥青 *SP* 越高,*QI* 和灰分的质量分数越低,包覆沥青的性能越好^[11]。笔者通过加入 ETP 对 CTOA 进行改性,采用热聚合法制备出 200# 包覆沥青,并利用 FT-IR、Raman、XRD、SEM、TG/DTG 等对包覆沥青产品的性能进行表征测试。

1 实验部分

1.1 原料

CTOA 来自中国神华煤制油化工有限公司。ETP 取自新疆某化工厂,其原料基本性质如表 1 所示,高温模拟蒸馏数据及族组成如表 2 所示。

表 1 原料的基本性质

样品	CTOA	ETP
$\rho(20^\circ\text{C})/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.2146	0.9826
$V(40^\circ\text{C})/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	148.32	43.69
$V(100^\circ\text{C})/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	50.24	5.36
<i>SP</i> /℃	125	108
<i>CV</i> /%	59.04	30.58
<i>TI</i> /%	19.53	24.72
<i>QI</i> /%	0.20	0

表 2 原料的高温模拟蒸馏数据及族组成分析

CTOA		ETP	
恢复质量分数/%	沸点/℃	恢复质量分数/%	沸点/℃
IBP	301.55	IBP	282.94
10	375.08	10	358.52
20	433.99	20	399.88
30	482.47	30	434.24
40	513.32	40	468.02
50	538.87	50	501.11
60	563.37	60	532.12
70	588.34	70	563.91
80	616.39	80	597.15
90	651.57	90	634.96
FBP	716.18	FBP	692.06

族组成结构			
饱和分	0.61	饱和分	1.08
芳香分	54.23	芳香分	44.42
胶质	7.15	胶质	14.32
沥青质	38.01	沥青质	40.78

1.2 包覆沥青的制备工艺流程

取一定质量的 ETP 对 CTOA 进行改性,改性后的原料置于高温反应釜内,通入 N_2 进行置换,并检验系统气密性。之后开启加热和搅拌。控制反应温度(350~430℃)、反应时间(5~10 h);聚合油经减压蒸馏去除轻组分,得到包覆沥青产品,然后进行相关性分析评价。包覆沥青制备工艺流程如图 1 所示。

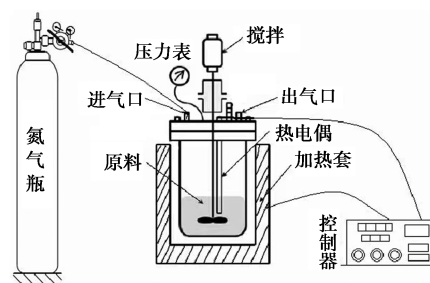


图 1 包覆沥青制备工艺流程

1.3 分析和表征方法

1.3.1 性质分析

软化点(*SP*)、结焦值(*CV*)、甲苯不溶物(*TI*)、喹啉不溶物(*QI*)分别参照冶金行业焦化产品国家标准 GB/T 4507—1999、GB/T 8727—2008、GB/T 2292—97、GB/T 2293—1997 中所述方法进行测定。灰分参照 GB/T 2295—2008 中所述方法进行测定。

1.3.2 元素分析

利用元素分析仪(EA3000 型,意大利 EuroVector 公司)对样品中 C、H、O、N、S 等主要元素含量进行测定。

1.3.3 FT-IR 分析

将少量样品与纯 KBr 混合,研磨压片,利用红外光谱仪(Nicolet iS10 型,美国 Thermo Fisher 公司)对样品进行测定。

1.3.4 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪(D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对样品的晶体结构进行测试。

1.3.5 Raman 分析

利用拉曼光谱仪(DXR 型,美国 Thermo Fisher 公司)并通过分析 D、G 及其拟合峰来判断样品中微晶乱序度和有序度。

1.3.6 SEM 分析

利用扫描电镜 (QUANTA 200, 美国 FEI 公司) 进行样品微观形貌的表征和性能的测定。

1.3.7 TG/DTG 分析

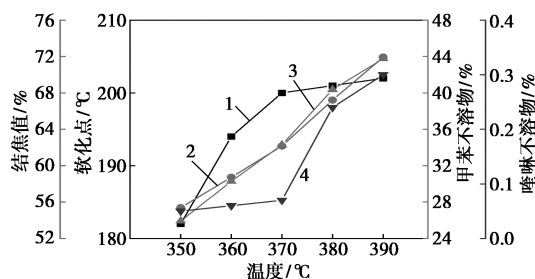
利用热重分析仪 (Q600 型, 美国 TA 公司) 测定样品的热解特性及热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 200[#] 包覆沥青性质的影响

2.1.1 反应温度对 200[#] 包覆沥青性质的影响

在反应时间为 7 h 的条件下, 考察反应温度对 200[#] 包覆沥青性质的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着反应温度的升高, 200[#] 包覆沥青的 *SP*、*CV*、*TI* 和 *QI* 均升高。在 370~380℃ 范围内, *QI* 呈显著的上升趋势, 兼顾 4 项指标, 聚合反应温度选择 370℃。

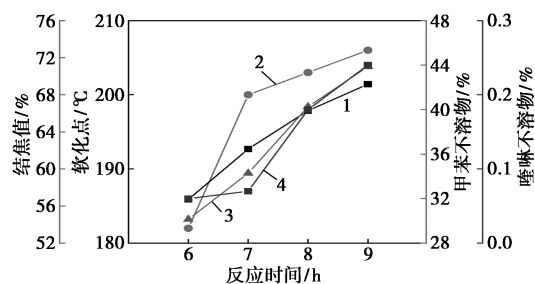


1—软化点; 2—结焦值; 3—甲苯不溶物; 4—喹啉不溶物

图 2 反应温度对 200[#] 包覆沥青性质的影响

2.1.2 反应时间对 200[#] 包覆沥青性质的影响

在反应温度为 370℃ 的条件下, 考察反应时间对 200[#] 包覆沥青性质的影响, 如图 3 所示。由图 3 可知, 随着反应时间的延长, 200[#] 包覆沥青的 *SP*、*CV*、*TI*、*QI* 均增大。*SP* 在 7~8 h 增长趋势变缓, 这是由于 *SP* 已达到平台值。在反应时间低于 7 h 时, *QI* 质量分数增加缓慢, 超过 7 h 后, 增加速率明显变大。为防止 *QI* 质量分数的增加使得包覆沥青产品性能变差, 最佳热聚合反应时间为 7 h。



1—软化点; 2—结焦值; 3—甲苯不溶物; 4—喹啉不溶物

图 3 反应时间对 200[#] 包覆沥青性质的影响

ETP 对 CTOA 改性热聚合制备 200[#] 包覆沥青最佳工艺条件: 反应温度为 370℃、反应时间为 7 h, 此条件下制得的 200[#] 包覆沥青的 *SP* 为 200℃、*CV* 为 62.16%、*TI* 为 34.29%、*QI* 为 0.07%、灰分为 0.059 8%。

2.2 200[#] 包覆沥青元素分析

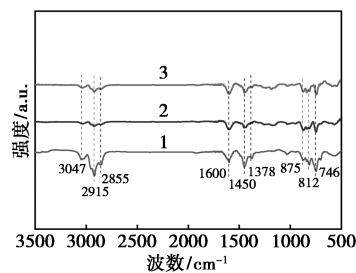
CTOA、ETP 和 200[#] 包覆沥青的元素分析结果如表 3 所示。由表 3 可知, 200[#] 包覆沥青的 C 元素质量分数明显高于 CTOA, 这是因为在聚合反应过程中 CTOA 发生裂解, H、N、O、S 分解成小分子气体或化合物, 以裂解不凝气形式从体系内逸出。

表 3 CTOA、ETP 和 200[#] 包覆沥青的元素分析

样品	w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(S)/%	C/H
CTOA	89.867	5.435	3.059	1.639	0.472	1.377
ETP	92.358	6.572	0.349	0.697	0.024	1.171
200 [#] 包覆沥青	93.103	5.337	0.203	1.343	0.014	1.453

2.3 200[#] 包覆沥青的 FT-IR 分析

CTOA、ETP 和 200[#] 包覆沥青的 FT-IR 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, CTOA 和 200[#] 包覆沥青的 FT-IR 图谱在宏观上相似。3 047 cm^{-1} 处是芳环上的 C—H 键伸缩振动吸收峰, CTOA 和 200[#] 包覆沥青在此处的吸收峰强度较弱, 说明结构中含有高度缩合的芳环结构; 1 600 cm^{-1} 附近出现的是芳香烃骨架 C=C 的振动吸收峰, 此处 200[#] 包覆沥青与 ETP 相比有明显的吸收。而且在 875、812 cm^{-1} 和 746 cm^{-1} 附近出现的是稠环芳烃上不同碳氢取代结构的振动吸收峰^[12], 与 CTOA 相比, 200[#] 包覆沥青在此区间的峰强度有所增大, 说明 200[#] 包覆沥青稠环芳烃分子 C—H 吸收峰的强度较强。另外, 对于脂肪烃区域, 在 2 915 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 附近出现的是饱和亚甲基 C—H 的强度^[13], 与 ETP 相比, 200[#] 包覆沥青峰强度明显减弱, 说明在聚合反应过程中, 轻组分和脂肪烃明显脱除, 同时此处吸收峰弱也说明 200[#] 包覆沥青的芳香性更强、芳构化程度



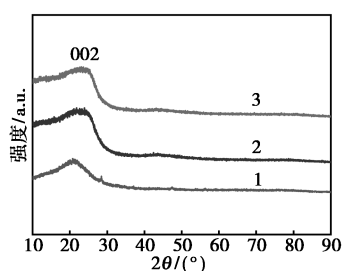
1—ETP; 2—CTOA; 3—200[#] 包覆沥青

图 4 CTOA、ETP 和 200[#] 包覆沥青的 FT-IR 谱图

更好;在 1450 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 附近出现的是饱和甲基 C—H 的强度^[14], 聚合后也明显减弱。

2.4 200[#]包覆沥青的 XRD 分析

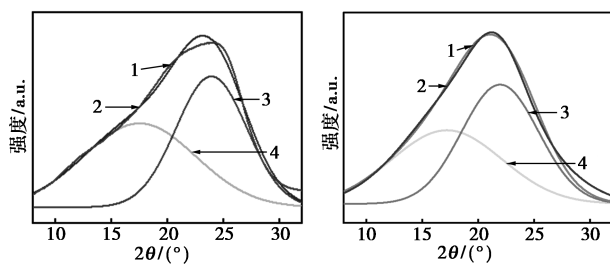
CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,CTOA 和 200[#]包覆沥青均在衍射角 $2\theta=26^\circ$ 附近有较强的吸收峰,对应于(002)石墨峰,说明 CTOA 和 200[#]包覆沥青中均含有类石墨片层结构;而相比 CTOA,200[#]包覆沥青的(002)石墨峰逐渐变窄、尖锐化,表明 200[#]包覆沥青中类石墨片层结构质量分数比 CTOA 质量分数高,200[#]包覆沥青的晶体结构也更加完善。



1—ETP;2—CTOA;3—200[#]包覆沥青

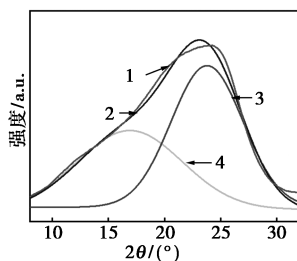
图 5 CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青 XRD 谱图

对 CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青进行分峰拟合处理,结果如图 6 所示。



(a) CTOA 的 XRD 谱图

(b) ETP 的 XRD 谱图



(c) 200[#]包覆沥青的 XRD 谱图

1—拟合曲线;2—实验曲线;3— π 波段;4— γ 波段

图 6 CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青的 XRD 谱图

将分峰拟合结果带入布拉格方程和谢乐公式^[15], 计算可得样品的微晶参数,结果如表 4 所示。CTOA 和 ETP 的碳微晶层间距 d_{002} 均大于 200[#]包覆沥青,晶粒厚度 L_c 均比 200[#]包覆沥青小,这与平面

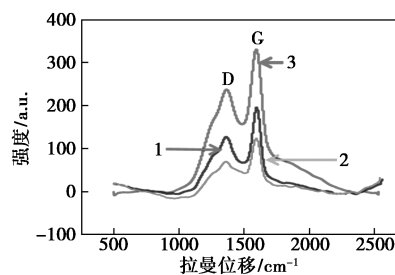
稠环芳烃分子的有序堆积有关。加入 ETP 进行稠化和有助于稠环芳烃的缩聚反应及小分子物质的脱除,有利于层状分子之间的有序堆积,从而得到有序度较高的样品^[16]。

表 4 CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青 XRD 微晶参数

样品	$I_g/\%$	L_c/nm	d_{002}/nm	N	n
CTOA	52.47	1.39	0.370	4.75	7.22
ETP	51.07	1.51	0.392	4.85	7.52
200 [#] 包覆沥青	62.96	1.61	0.361	5.45	9.50

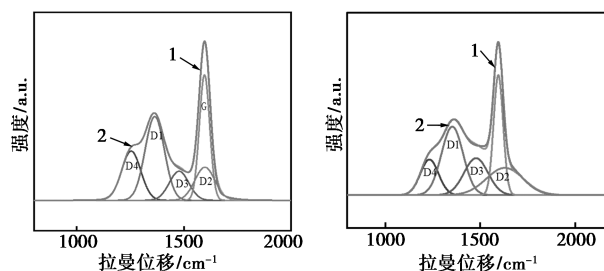
2.5 200[#]包覆沥青的 Raman 分析

CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青的 Raman 谱图及其拟合谱图如图 7 所示。由图 7 可知,200[#]包覆沥青的 D 峰、G 峰的强度明显变大,说明加入 ETP 后有利于稠环芳烃的堆积,增加了规整结构微晶的含量。根据分峰结果进行计算可得到样品的相关参数,如表 5 所示。



1—CTOA;2—ETP;3—200[#]包覆沥青

(a) CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青的 Raman 谱图

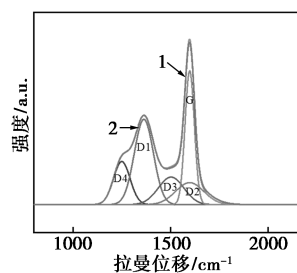


1—拟合曲线;2—实验曲线

(b) CTOA 的 Raman 拟合谱图

1—拟合曲线;2—实验曲线

(c) ETP 的 Raman 拟合谱图



1—拟合曲线;2—实验曲线

(d) 200[#]包覆沥青的 Raman 拟合谱图

图 7 CTOA、ETP 和 200[#]包覆沥青的 Raman 谱图及其拟合谱图

表 5 CTOA、ETP 和 200# 包覆沥青的 Raman 光谱参数

样品	I_{D1}/I_G	I_{D2}/I_G	I_{D3}/I_G	I_{D4}/I_G	I_G/I_{all}
CTOA	1.32	0.51	0.56	0.73	0.20
ETP	1.34	1.04	0.59	0.64	0.22
200# 包覆沥青	1.30	0.49	0.51	0.57	0.26

由表 5 可知,200# 包覆沥青的 G 峰面积所占比例增大,D 峰面积所占比例变小,说明微晶缺陷面积逐渐减小,类石墨结构逐渐增加、芳香性增加,同时分子间的平面度更高、层间相互堆叠的作用更好,稠环芳烃结构变多^[17]。

2.6 200# 包覆沥青的 SEM 分析

CTOA、ETP 和 200# 包覆沥青的 SEM 图如图 8 所示。由图 8 可知,CTOA 和 ETP 为偏油性原料,在进行 SEM 测试时,对温度变化比较敏感,导致表面形貌出现一些凹陷,这和 CTOA 和 ETP 在组成上偏重相关。CTOA 和 ETP 微观上亦呈长程有序大片状结构,较为平整。200# 包覆沥青亦呈小片层状且分布疏松,类似石墨微观结构,从微观形貌上也表明原料通过热聚合反应生成高碳含量包覆沥青。规整的

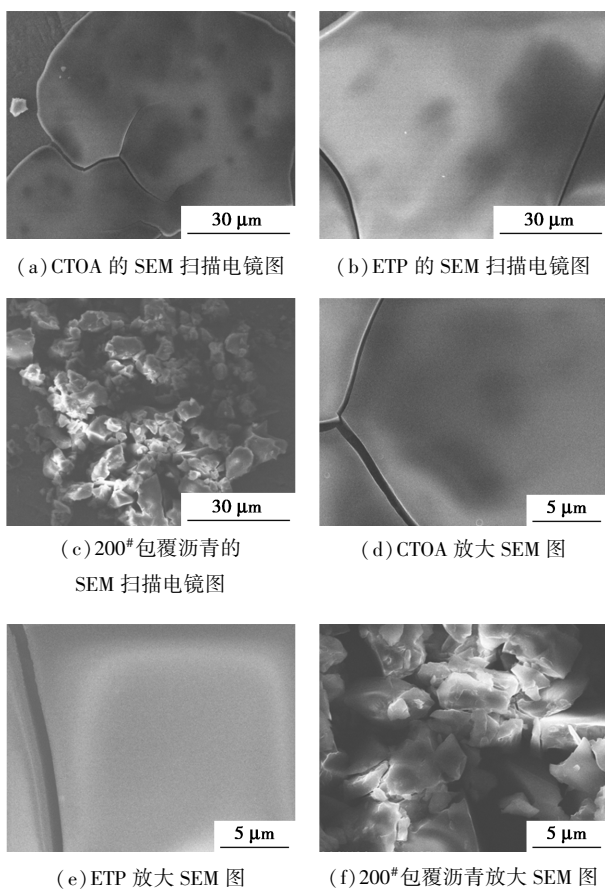


图 8 CTOA、ETP 和 200# 包覆沥青的 SEM 扫描电镜图

片层结构反映了 200# 包覆沥青的易石墨化性,作为锂离子电池的负极包覆材料,这样的结构将有利于离子的顺利嵌入和脱嵌^[18]。

2.7 200# 包覆沥青的 TG/DTG 分析

200# 包覆沥青热稳定性发生了较大的变化,这与分子的大小、结构组成等因素有密不可分的关系^[19]。CTOA、ETP 和 200# 包覆沥青的 TG/DTG 分析结果如图 9 所示。由图 9(a)可知,ETP 和 200# 包覆沥青的初始失重温度(T_i)分别为 173℃ 和 288℃,可以得出 200# 包覆沥青的热稳定性好于 ETP。CTOA 和 200# 包覆沥青 700℃ 剩余质量分数(W_{700})分别为 13.91%、47.16%,ETP 为 39.81%,说明 200# 包覆沥青的分子缩合度、平均分子量高于 CTOA 和 ETP。由图 9(b)可知,CTOA 的失重很快,而 200# 包覆沥青失重峰迁移到了更高的温度 486℃。这是因为链状结构的小分子化合物聚合形成稠环芳烃化合物和环状大分子化合物,增加了 200# 包覆沥青的分子质量,使得体系变得更加稳定。

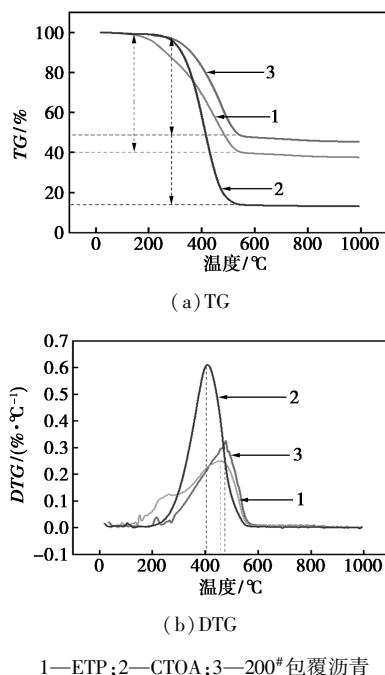


图 9 CTOA、ETP 和 200# 包覆沥青的 TG/DTG 分析

2.8 200# 包覆沥青的包覆性能测试

200# 包覆沥青的包覆性能测试结果如表 6 所示。由表 6 可见,200# 包覆沥青产品粒度均匀、比表面积较小,磁性物质质量分数、克容量和首次充放电效率高,这是由于采用 CTOA 作为原料制备包覆沥青,颗粒形成致密的柔性碳层,减少负极材料的活性位点^[20-21]。

表 6 200# 包覆沥青的包覆性能测试

项目	检测值
$D_{10}/\mu\text{m}$	5.7
$D_{50}/\mu\text{m}$	9.1
$D_{90}/\mu\text{m}$	14.5
$D_{\text{max}}/\mu\text{m}$	24.5
振实密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.04
比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	3.292
磁性物质质量分数/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.02
克容量/ $(\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1})$	361.8
首次效率/%	94.3

3 结论

以 CTOA 为原料,加入 ETP 进行改性,采用热聚合法制备出 200# 包覆沥青。并对所得包覆沥青进行组成、形貌和性能分析测试与表征,结论如下:

(1) 200# 包覆沥青性质指标 SP 为 200℃、 CV 为 62.16%、 TI 为 34.29%、 QI 为 0.07%、灰分质量分数为 0.059 8%。

(2) 对 200# 包覆沥青进行元素分析、FT-IR 分析发现,200# 包覆沥青 C/H 原子比增加,芳烃质量分数明显增加。通过 SEM、XRD、Raman、TG/DTG 分析发现,200# 包覆沥青碳微晶质量分数增加、碳微晶的排列规整程度高、热稳定性较好。

(3) 相较于空气氧化法,惰性氛围下热聚合法制备包覆沥青的实验安全性好,而且氧化条件下,包覆沥青 QI 容易升高,使产品性能变差;与催化交联聚合法相比,热聚合法不需要引入催化剂,所制备的包覆沥青灰分质量分数显著降低,更易于用作锂电负极包覆材料。

参考文献

- [1] 吴秀章.现代煤制油化工生产废水零排放的探索与实践[J].现代化工,2015,35(4):10-16,18.
- [2] Gao Huashuai,Zong Zhimin,Yang Zheng, *et al.* Extraction and sequential elution of a heavy oil from direct coal liquefaction[J]. Fuel,2020,260:116319.
- [3] Guo Jianguang,Lu Shicheng,Xie Junran, *et al.* Preparation of mesophase pitch with domain textures by molecular regulation of ethylene tar pitch for boosting the performance of its carbon materials[J].Journal of Analytical Applied Pyrolysis,2023,170:105932.
- [4] Yang Jianxiao,Koji Nakabayashi,Jin Miyawaki, *et al.* Preparation of isotropic pitch-based carbon fiber using hyper coal through co-carbonation with ethylene bottom oil[J].Journal of Industrial Engineering Chemistry,2016,34:397-404.
- [5] 杨潇潇,张媛媛,李俊杰,等.两条煤制油与石油路线的技术环境和经济分析[J].煤炭转化,2022,45(1):1-10.
- [6] Shi Kui,Zhang Xiexiang,Wu Wei, *et al.* Effect of the oxygen content and the functionality of spinnable pitches derived from ethylene tar by distillation on the mechanical properties of carbon fibers[J].New Carbon Materials,2019,34(1):84-94.
- [7] 陈月亮,王佳兵,尹勇勇,等.包覆沥青的制备方法及市场分析[J].化工管理,2023(13):26-29.
- [8] 臧娜,和凤祥,王海洋,等.高附加值煤沥青制备及应用研究进展[J].辽宁化工,2021,50(8):1166-1171.
- [9] 孙书双,余华,徐允良,等.高软化点包覆沥青的制备与表征[J].应用化工,2020,49(10):2437-2441.
- [10] 吴其修,张万红.用作锂离子电池负极包覆层材料的高软化点沥青及其制备:中国,CN101108918[P].2008-01-23.
- [11] 马晓龙,田志强,王菲,等.利用煤系软沥青制备包覆沥青的研究[J].燃料与化工,2021,52(1):29-31.
- [12] 李琦,乔海燕,韩冬云,等.中低温煤焦油沥青催化聚合制备改质沥青[J].煤炭转化,2022,45(2):84-92.
- [13] 庞馨蕾,白瑜,王洪学.聚合反应时间对聚醚醚酮性能的影响[J].石油化工,2023,52(8):1093-1100.
- [14] Yu Yangyang,Wang Feng,Bernard Biney, *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.
- [15] Zhu Yaming,Xu Yunliang,Hu Chaoshuai Hu, *et al.* Preparation and characterization of mosaic coke from heavy-phase coal pitch[J].Asia-Pacific Journal Chemical Engineering,2019,14(6):e2369.
- [16] 白海涛.不同改性方法对乙烯渣油沥青中间相转化影响的研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2023.
- [17] Olivier Beyssac,Bruno Goffé,Jean-Pierre Petit, *et al.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy[J].Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2003,59(10):2267-2276.
- [18] 王成扬,姜卉,李鹏,等.原生 QI 成核中间相炭微球的结构[J].新型炭材料,2000,(4):9-12.
- [19] Antonio L.dos Santos Lima,Keila dos Santos C.Lima,Tanos C.C.França, *et al.* Mesophase evolution in heat-treated solid petroleum pitches[J].Journal of the Brazilian Chemical Society,2012,23(7):1355-1371.
- [20] 高永恩,贾梦哲,李刚,等.尖晶石/层状异质界面的构筑提升富锂锰基正极材料电化学性能[J].石油学报(石油加工),2021,37(6):1412-1421.
- [21] 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.■