工程科学学报
Chinese Journal of Engineering

失效石墨负极材料包覆修复技术的进展与挑战

侯成伟 汤舜 曹元成 欧阳钟文 王振兴

Progress and challenges in material cladding repair technology for failed graphite anodes

HOU Chengwei, TANG Shun, CAO Yuancheng, OUYANG Zhongwen, WANG Zhenxing

引用本文:
侯成伟, 汤舜, 曹元成, 欧阳钟文, 王振兴. 失效石墨负极材料包覆修复技术的进展与挑战[J]. 北科大：工程科学学报, 2026, 48(1): 39–49. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2025.04.02.001
HOU Chengwei, TANG Shun, CAO Yuancheng, OUYANG Zhongwen, WANG Zhenxing. Progress and challenges in material cladding repair technology for failed graphite anodes[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2026, 48(1): 39–49. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2025.04.02.001

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2025.04.02.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

失效锂离子电池石墨负极回收利用研究进展

Progress on recycling graphite cathode from spent lithium–ion batteries

工程科学学报. 2024, 46(5): 949 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.08.16.001

锂电池死锂问题的相场研究进展

Progress in phase field research of dead lithium in lithium batteries

工程科学学报. 2025, 47(3): 504 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.07.19.002

无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High–performance anode materials based on anthracite for lithium–ion battery applications

工程科学学报. 2020, 42(7): 884 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.11.005

锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

Research progress on coating modification of lithium–rich cathode materials for lithium–ion batteries

工程科学学报. 2022, 44(3): 367 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.04.003

废旧锂电池电极材料浮选行为及表面性质

Flotation behavior and surface properties of spent lithium–ion battery electrode materials

工程科学学报. 2024, 46(1): 97 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.05.002

MXenes在锂离子电池负极材料中的应用

Application of MXenes as an anode materials for lithium–ion batteries

工程科学学报. 2023, 45(2): 253 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.10.07.002

工程科学学报, 第 48 卷, 第 1 期: 39−49, 2026 年 1 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 48, No. 1: 39−49, January 2026
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2025.04.02.001; http://cje.ustb.edu.cn

失效石墨负极材料包覆修复技术的进展与挑战

侯成伟[1)], 汤　舜[2)], 曹元成[2)], 欧阳钟文[1)], 王振兴[1)✉]

1) 华中科技大学国家脉冲强磁场科学中心, 武汉 430074　2) 华中科技大学电气与电子工程学院 强电磁工程与新技术国家重点实验室, 武汉 430074

✉通信作者, E-mail: zxwang@hust.edu.cn

摘　要　新能源汽车行业的快速发展对高性能电池需求大增, 锂电池凭借其优势在该领域广泛应用, 石墨负极作为其关键组成部分, 需求也随之上升. 石墨凭借其低成本、高能量密度、优异的导电性和良好的循环稳定性成为了商业化锂电池中最主要的负极材料. 然而, 随着锂电池循环次数的增加, 石墨负极表面会逐渐形成固体电解质(SEI)界面层和锂枝晶, 导致石墨结构受损, 电化学性能下降, 这会导致大量的石墨资源浪费. 为了实现石墨的可持续利用, 需要对失效石墨负极进行再生修复, 重新投入使用. 本文综述了材料包覆技术在修复失效石墨负极中的应用进展和挑战, 介绍了失效石墨负极的除杂方法, 着重介绍了沥青包覆修复、金属氧化物包覆修复和聚合物包覆修复这三种方法对失效石墨负极的修复作用. 这些包覆技术能够有效修复失效石墨受损的结构, 恢复电化学性能. 最后, 本文提出了目前材料包覆技术所面临的挑战, 并对未来研究方向提出了展望, 以促进新能源电池产业的可持续发展.

关键词　锂电池; 失效石墨负极; 材料包覆; 修复技术; 可持续发展

分类号　X705

Progress and challenges in material cladding repair technology for failed graphite anodes

HOU Chengwei[1)], *TANG Shun*[2)], *CAO Yuancheng*[2)], *OUYANG Zhongwen*[1)], *WANG Zhenxing*[1)✉]

1) Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2) State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

ABSTRACT　Rapid growth of the new-energy vehicle industry has significantly increased the demand for high-performance batteries. Among various energy storage technologies, lithium-ion batteries (LIBs) have become the dominant choice owing to their high energy density, long cycle life, and environmental advantages. Graphite, a critical component of LIBs, has been widely adopted as the primary anode material in commercial batteries because of its low cost, high energy density, excellent electrical conductivity, and superior cycling stability. However, as LIBs undergo repeated charge-discharge cycles, the graphite anode gradually degrades. This degradation primarily results from the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) layer and the growth of lithium dendrites on the graphite surface. The SEI layer, though initially necessary for battery operation, becomes excessively thick over time, thereby impeding lithium-ion transport. Simultaneously, lithium dendrites can penetrate the separator, causing internal short circuits and safety hazards. These issues lead to structural damage in the graphite anode, reducing its electrochemical performance and ultimately resulting in battery failure. Consequently, large quantities of spent graphite anodes are discarded, leading to resource wastage and environmental concerns. To address these challenges and promote the sustainable use of graphite, researchers have focused on developing techniques to restore

收稿日期: 2025−04−02
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFB3809300)

failed graphite anodes. Among various regeneration strategies, material coating technology has emerged as highly effective. By applying a protective or functional layer onto the degraded graphite surface, structural defects can be repaired and the electrochemical performance can be restored. This article reviews the recent advancements in material coating techniques for regenerating failed graphite anodes. First, we discuss the necessary pretreatment steps, including impurity removal methods, such as acid leaching, thermal treatment, and solvent extraction, essential for preparing degraded graphite for regeneration. Next, this study examines three key coating strategies: (1) Asphalt coating – asphalt, a carbon-rich material, is carbonized at high temperatures to form a conductive layer that repairs surface cracks and enhances electrical conductivity. (2) Metal oxide coating materials, such as Fe_2O_3, TiO_2 and $TiNb_2O_7$ have been applied to stabilize the SEI layer and suppress lithium dendrite growth. (3) Polymer coating: conductive polymers and functional polymers (e.g., biofilms) improve the mechanical strength and interfacial stability. These coating methods have proven effective in restoring the structural integrity and electrochemical performance of graphite anodes, thereby enabling their reuse in LIBs. However, some challenges remain, including the need for scalable production methods, cost optimization, and long-term stability under high-voltage conditions. Future research should focus on developing multifunctional composite coatings that combine the advantages of different materials as well as exploring green and low-cost coating techniques to improve sustainability. Additionally, integrating advanced process control methods, such as artificial intelligence and automation, can enhance the consistency and efficiency of graphite regeneration. In conclusion, the material coating technology offers a promising solution for the regeneration of failed graphite anodes, contributing to the sustainable development of the LIB industry. By refining these techniques and addressing existing limitations, we can improve resource utilization, reduce environmental impact, and support the continued growth of the new energy sector.

KEY WORDS lithium battery; failed graphite anode; material cladding; repair technology; sustainable development

随着全球能源结构的转型和环保意识的增强, 新能源产业逐渐发展起来. 为了减少温室气体的排放和实现新能源多元化发展, 新能源汽车正逐渐取代燃油汽车, 成为汽车行业的发展方向[1−2]. 锂离子电池因其高能量密度、长寿命和绿色环保等优势, 成为新能源汽车动力源的主要选择[3−5]. 2024 年国内新能源汽车零售 1080.9 万辆, 同比增长 40.7%, 渗透率接近 50%, 新能源汽车新车销量达到汽车新车总销量的 39.6%[6−7]. 新能源汽车的产能持续扩大, 锂电池的需求量显著增加. 截至 2024 年 6 月, 我国锂电池总产量达到 453 GW·h, 同比增长 16%, 预计 2025 年, 我国动力锂电池总产量将超过 3000 GW·h[8−10]. 然而, 随着新能源汽车的大量使用, 大量失效锂电池也随之产生. 废旧锂电池中含有大量有害金属物质、易燃电解质及石墨材料, 若处理不当, 不仅会导致严重的环境污染和资源浪费, 还可能危害人类的健康[11]. 因此, 废旧锂电池的回收和再利用受到了广泛的关注.

在锂电池结构中, 石墨因其稳定的化学性能和低成本等优势在商业锂电池负极材料中占据主导地位[12−13]. 然而, 长时间的充放电循环会导致石墨负极材料的性能下降, 具体表现为电池内阻增加, 电池容量减少, 循环寿命缩短等问题[14−15]. 在长时间的充放电循环中, Li^+反复脱嵌, 导致石墨负极的微观结构损坏[16], 但石墨本身是一种惰性材料, 它的整体结构仍可以保持稳定[17], 这一特性为石墨负极材料经过再生工序重新达到电池级标准提供理论依据. 废旧石墨的修复再生不仅可以减少对新资源的需求, 降低生产成本, 还能减轻环境负担. 目前常见的失效石墨再生技术有浸出煅烧法[18−19]、材料包覆[20]、制备复合材料[21−23] 和元素掺杂[24] 等方法. 在众多修复技术中, 材料包覆技术在改善电池性能方面具有更大的优势, 还具有成本低、操作简单、对环境的污染小等优势, 因此受到更为广泛的关注.

本文综述了材料包覆技术在修复失效石墨负极中的应用和进展, 概括不同包覆材料和包覆方法对石墨负极性能的影响, 并分析了包覆技术目前所面临的挑战. 通过对现有的研究结果的分析和总结, 希望能够为石墨负极材料回收再生领域的研究者提供参考和启示, 促进石墨负极材料的可持续发展.

1 失效石墨负极除杂预处理

回收的废旧石墨负极中包含大量的杂质, 并不能直接进行修复, 需对废旧石墨进行除杂、纯化. 失效石墨负极中主要存在一些金属杂质(Cu、Al、Fe 等), 有机质杂质和无机杂质[25], 目前对废旧石墨的除杂方法主要分为物理方法除杂和化学方法除杂两大类, 其目的都是得到纯度较高的石墨, 以便进行修复、改性等其他操作.

1.1 物理方法

物理回收方法主要是通过机械分离和物理处

理实现废旧石墨的除杂. 将回收的锂电池进行机械拆解, 分离出石墨负极材料, 然后将石墨材料进行破碎使其成为细小的颗粒, 便可通过筛分[26]、磁选[27−29]、浮选[30−31]等工艺进一步去除其中的杂质, 得到高纯度的石墨. He 等[32]开发了一种利用 Fenton 试剂辅助浮选的方法回收 $LiCoO_2$ 和石墨. Fenton 试剂中的 Fe^{2+}催化 H_2O_2 分解, 生成高活性羟基自由基, 这具有极强的氧化性, 可以有效降解附着在电极材料表面的有机物, 从而暴露出 $LiCoO_2$ 和石墨的原始表面. 去除有机层后, $LiCoO_2$ 恢复其亲水性, 而石墨保持疏水性, 从而可通过浮选实现高效分离. 相比于传统的浮选分离方法, Fenton 试剂的加入可以有效去除有机试剂, 提高浮选分离效率. 并且 Fenton 反应在常温常压下进行, 无需高温或强酸, 降解产物主要为 CO_2 和 H_2O, 无有害残留, 减少能耗和污染风险. 物理回收方法具有操作简便、成本低廉、污染较小等优点, 但所得石墨纯度较低, 杂质含量较高, 通常需进一步化学处理以满足要求[33].

1.2 化学方法

化学除杂通过酸或碱溶液对石墨进行浸出[34−35], 利用化学反应来去除石墨负极中的金属杂质. 在回收的废旧石墨负极中, 金属杂质主要以单质和氧化物的形式存在, 可以使用酸碱溶液将其转化为可溶性盐, 从而从石墨中分离出来. 常见的酸碱溶液有盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)和 NaOH 溶液. 对于难以直接与酸反应的金属(如 Cu), 可以先将其氧化, 再使用酸溶液进行溶解.

$$Li_2CO_3+2HCl\rightarrow 2LiCl+H_2O+CO_2\uparrow \quad (1)$$

$$Co_3O_4+8HCl\rightarrow 3CoCl_2+4H_2O+Cl_2\uparrow \quad (2)$$

$$MnO_2+H_2O_2+2H^+\rightarrow Mn^{2+}+2H_2O+O_2\uparrow \quad (3)$$

$$2Al+2NaOH+6H_2O\rightarrow 2Na[Al(OH)_4]+3H_2\uparrow \quad (4)$$

刘子孟等[36]开发了预处理—碱洗—电化学强脱嵌的除杂新方法, 使用 NaOH 溶液去除石墨废渣中的铝杂质. 他们发现当 NaOH 溶液浓度为 2.0 mol·L^{-1}, 液固质量比为 15∶1 时, 铝的去除率达到最高值 97.73%, 这与 $NaAlO_2$ 的稳定性有关[37]. 经过碱洗除铝后, 以稀硫酸作为电解质, 通过电化学强脱嵌除杂的方式去除残留的金属杂质. 通过研究发现, 在电解质浓度 0.5 mol·L^{-1}、电压 3.6 V、温度 80 ℃ 的反应条件下, 经过 60 min 的处理, 金属杂质的去除效果最好, 其中锂、镍、钴、锰、铁、铜的浸出率分别达到 95.68%、91.58%、93.53%、92.34%、96.69%、84.17%. Yu 等[38]将焙烧法与湿法冶金结合起来, 将回收的废旧石墨负极在 600~800 ℃、惰性气体中加热一小时, 去除了废旧石墨材料中的有机成分, 再使用 4 mol·L^{-1} 的硝酸进行酸洗, 去除铜和 Li_3PO_4 等杂质, 得到较为纯净的石墨.

表 1 展示了物理方法与化学方法的优缺点. 相比于物理方法, 化学方法有着更好的除杂效率, 能够得到更高纯度的石墨. 但化学方法需消耗大量化学试剂, 显著增加了处理成本. 目前, 物理方法与化学方法相结合是回收废旧石墨负极的主流方向[39], 绿色工艺(如生物浸出、温和氧化剂)也在不断发展[34, 40], 以提高回收效率、减少环境污染, 并实现资源的可持续利用. 这些绿色工艺在环保、经济性和可行性方面均展现出显著优势. 未来, 随着研究的深入和技术的进步, 绿色回收工艺将在废旧石墨负极回收中发挥越来越重要的作用.

2 失效石墨修复技术

石墨负极具有高能量密度、较低的平台电压等优点, 但同时也存在一些问题: 石墨与电解液的相容性较差[41−42], 在长时间的充放电循环过程中, 容易发生大体积溶剂分子与锂离子共同嵌入石墨

表 1 物理方法与化学方法对比

Table 1 Comparison between physical and chemical methods

Method	Advantages	Disadvantages
Physical	Preserves graphite crystal structure	Ineffective purification
	Low cost	Dust pollution control required
	Simple operation	
	No chemical pollution	
Chemical	High-efficiency purification	High reagent consumption
	Graphite restoration (e.g., high-temperature graphitization)	Costly waste treatment
	Scalable production	Strict reaction control required

层, 造成石墨膨胀脱落, 破坏了石墨负极的结构, 从而降低了电池容量和寿命[43]. 材料包覆技术能够改善石墨与电解液的相容性, 修复破损的表面结构, 重建锂离子通道[44], 是非常有效的石墨修复再生的技术. 对废旧石墨进行除杂处理, 得到纯度较高的石墨, 然后使用涂覆剂涂覆在预处理后的石墨上, 经过一系列反应得到电化学性能良好的再生石墨, 如图 1 所示. 包覆技术种类多样, 主要包括沥青包覆、金属氧化物包覆及聚合物包覆等, 每种方法均有其特定的应用场景. 包覆材料的选择和应用需综合考虑其物理化学性质、与石墨负极的相容性、对电池性能的影响以及工业化生产的可行性.

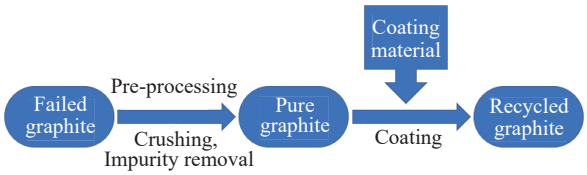


图 1　材料包覆修复废旧石墨流程

Fig.1　Process flow for repairing material cladding of waste graphite

2.1　沥青包覆修复

沥青具有来源广泛、成本低、含碳量高等优势, 被广泛应用于锂电池负极材料的黏结和改性等方面[45]. 沥青作为一种石墨负极材料的包覆处理剂, 经碳化后可以在石墨负极表面形成无定形碳包覆层, 修复石墨中的孔洞、裂纹等缺陷, 恢复石墨的电化学性能.

岳彦龙等[46]以中温煤焦油沥青(CTP)为原料, 通过空气氧化和聚合交联制备得到高结焦值、高软化点的包覆沥青, 通过液相包覆方法, 在回收石墨中掺入质量分数分别为 8%、10% 和 12% 的沥青, 对石墨进行包覆处理. 他们发现使用沥青包覆可以显著地改善失效石墨的微观结构, 减少表面缺陷, 降低比表面积和孔容. 碳化后形成的无定型碳包覆层可以显著提高石墨负极的电化学性能, 图 2 为 4 种材料在 5 A·g^{-1} 的电流密度下的循环性能和倍率性能. 包覆 12% 沥青的石墨比容量达到了 450 mA·h·g^{-1}, 相比未进行包覆处理的石墨提高了 140 mA·h·g^{-1}. 沥青包覆后的石墨负极的首次库伦效率增加了 12.5%, 循环稳定性也有所提高. 在 5 C 的充放电电流密度的条件下, 比容量提高至 285 mA·h·g^{-1}, 相比未进行包覆处理的石墨(RG)提高了 242.4 mA·h·g^{-1}, 倍率性能也更加突出, 如图 2(b)所示. Luo 等[47]使用镁作为催化剂和脱氧剂, 将蔗糖衍生的无定形碳转化为类石墨结构的涡轮碳, 用来修复失效石墨表面的裂纹和成分缺陷, 如图 3 所示. 掺入的涡轮碳可以修复裂纹以形成最佳结构, 增强石墨颗粒的完整性和提高锂离子导电率. 在失效石墨表面形成的厚度为 3 ~ 5 nm、层间距为 0.367 nm 的致密碳层, 形成了人工 SEI 膜, 有效增强了界面导电率. 修复后的石墨表现出 86.2% 的高初始库伦效率和 350 mA·h·g^{-1} 的高容量, 在 0.5 C 下循环 500 次后, 容量保持率高达 96.5%. 镁的催化使得反应要求的温度大幅度降低(传统石墨化需超高温, >1000 ℃), 在 900 ℃ 下便可以将蔗糖转化为涡轮碳, 显著降低了能耗和温室气体的排放. Da 等[48]使用沥青对除杂后的失效石墨进行包覆修复, 成功修复了失效石墨的表面结构和重构了锂离子扩散通道. 当沥青涂层的质量分数为 3% 时, 修复石墨具有最好的电化学性能, 初始放电容量在 320.1 ~ 340.6 mA·h·g^{-1} 之间, 初始库伦效率达到了 82.19% ~ 87.97%. Hou 等[49]使用酚醛树脂和煤焦油沥青作为碳源, 对回收的失效石墨进

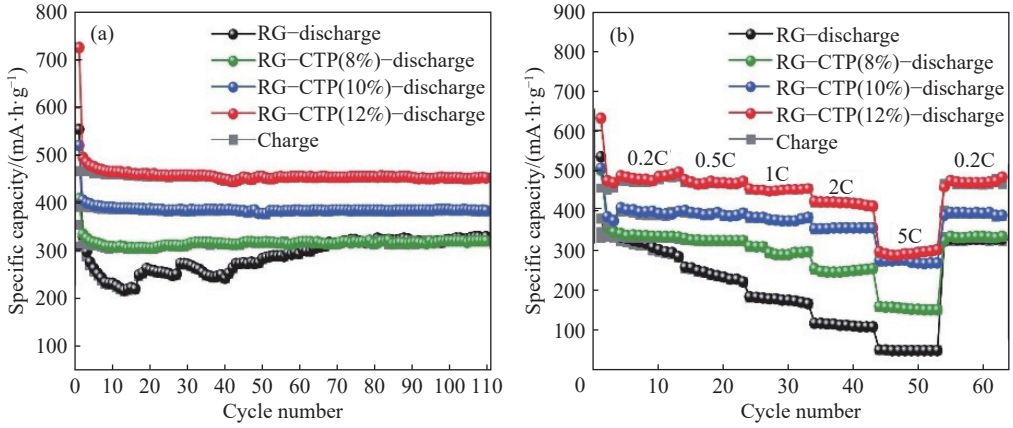


图 2　0.5 A·g^{-1} 下循环性能 (a) 和倍率性能 (b) [46]

Fig.2　Cycling performance (a) and multiplication performance (b) at 0.5 A·g^{-1}[46]

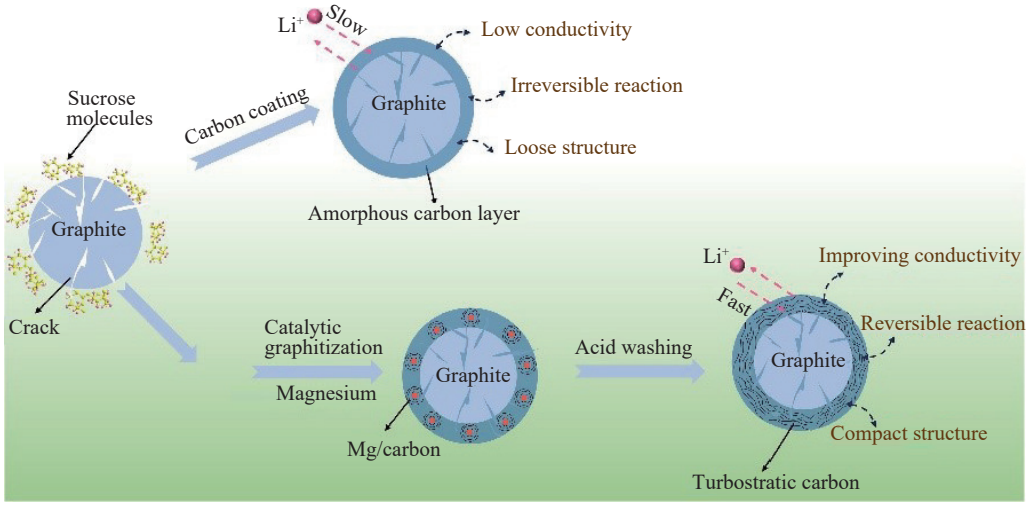


图 3 从废锂离子电池中再生石墨负极的过程示意图[47]

Fig.3 Schematic of the regeneration process of the graphite anode from the spent LIBs[47]

行包覆修复. 涂覆在石墨表面的无定形碳层修复了石墨的表面缺陷, 保护了石墨结构, 同时其网格状排列也增强了电子传输能力. 此外, 它还具有开放的纳米孔, 有助于锂离子进出石墨负极. 得益于这种结构, 修复后的石墨负极有优秀的可逆容量, 循环性能和循环稳定性, 在 50 mA·g^{-1} 的电流密度下具有 441 mA·h·g^{-1} 的可逆容量, 初始库伦效率达到了 81%, 在 0.1 A·g^{-1} 条件下循环 200 次后仍保持 95% 的容量.

2.2 过渡金属氧化物包覆修复

过渡金属氧化物具有较高的比容量, 而且还可以通过转换机制储存锂, 并且其本身也是一种优异的电极材料[50−51]. 使用过渡金属氧化物对失效石墨负极进行包覆, 可以修复石墨的电化学性能, 减少电解液与石墨负极表面的直接接触, 保护石墨负极, 提高 SEI 膜的稳定性. Jia 等[52] 利用微波辅助的方法, 通过插层剂将废弃石墨转化成膨胀石墨(MPG), 在此基础上, 通过调控 MPG 的初始投料质量分数(5%、10%、15%、20%), 将 Fe_2O_3 纳米片嵌入其层状结构中, 形成类似三明治结构的复合材料 Fe_2O_3@MPG, 如图 4(a)所示. Fe_2O_3@MPG 复合材料具有良好的导电性, 高比表面积和丰富的孔隙结构, 有利于锂离子的存储和传输. 如图 4(b)所示, 修复后的石墨在 200 mA·g^{-1} 的电流密度下具有 1100 mA·h·g^{-1} 的比容量, 循环 100 次后仍能保持 95% 的容量, 远超商业石墨电极. 而且在不同的电流密度下, Fe_2O_3@MPG 复合材料也都表现出优异的倍率性能. 最终的研究表明, MPG 的质量分数为 15% 的复合材料(Fe_2O_3@MPG-15)表现出最佳的综合电化学性能. Fe_2O_3@MPG 复合材料通过材料包覆技术将 Fe_2O_3 和 MPG 结合起来, 充分发挥了两者的优势, 实现了石墨的修复和再利用. Da 等[53] 将收集到的失效石墨负极材料(SG)进行深度净化和除杂, 得到了纯净石墨(PG). 然后将纯净石墨与四丁钛酸酯和五氯化铌混合, 进行水热处理和高温煅烧, 最终在失效石墨材料表面构建了一层均匀的, 厚度约为 10 nm 的 $TiNb_2O_7$ 纳米粒子层, 形成了 PG@TNO 复合材料. $TiNb_2O_7$ 纳米层可以提高石墨负极的嵌锂点位, 使其更加接近于电解液的稳定窗口, 可以有效抑制电解液的持续分解, 减少 SEI 膜的过度生长, 降低不可逆容量的损失, 提高石墨负极的库伦效率[54]. 如图 4(c)所示, PG@TNO 电池表现出比经过沥青包覆后的纯化石墨(PG@C)电池更良好的电化学性能, 其库伦效率(Coulombic efficiency, CE)达到了 93.9%, 远高于其他电池. 此外, $TiNb_2O_7$ 的多电子的氧化还原反应, 可以使其能够在相对较高的电压下进行锂离子的脱嵌过程, 为石墨负极提供了额外的容量. 不仅如此, $TiNb_2O_7$ 涂层还可以保护 SG 的裂纹结构, 抑制石墨负极的体积膨胀, 减少循环过程中的结构损伤, 提高石墨负极的循环稳定性, 延长使用寿命. 如图 4(d)所示, 在 1C 电流下, 随着循环次数的增加, 相比于 PG 电池, PG@TNO 电池的放电容量下降速度更为缓慢, 并且在循环后期逐渐保持稳定. 在经过 500 次的循环后, PG 电池的容量保持率只有 64.6%, 而 PG@TNO 电池的容量保持率达到了 89.0%, 电化学性能有明显的提高. Sung 等[55] 在石墨负极材料表面涂覆磷酸锂材料, 提高了石

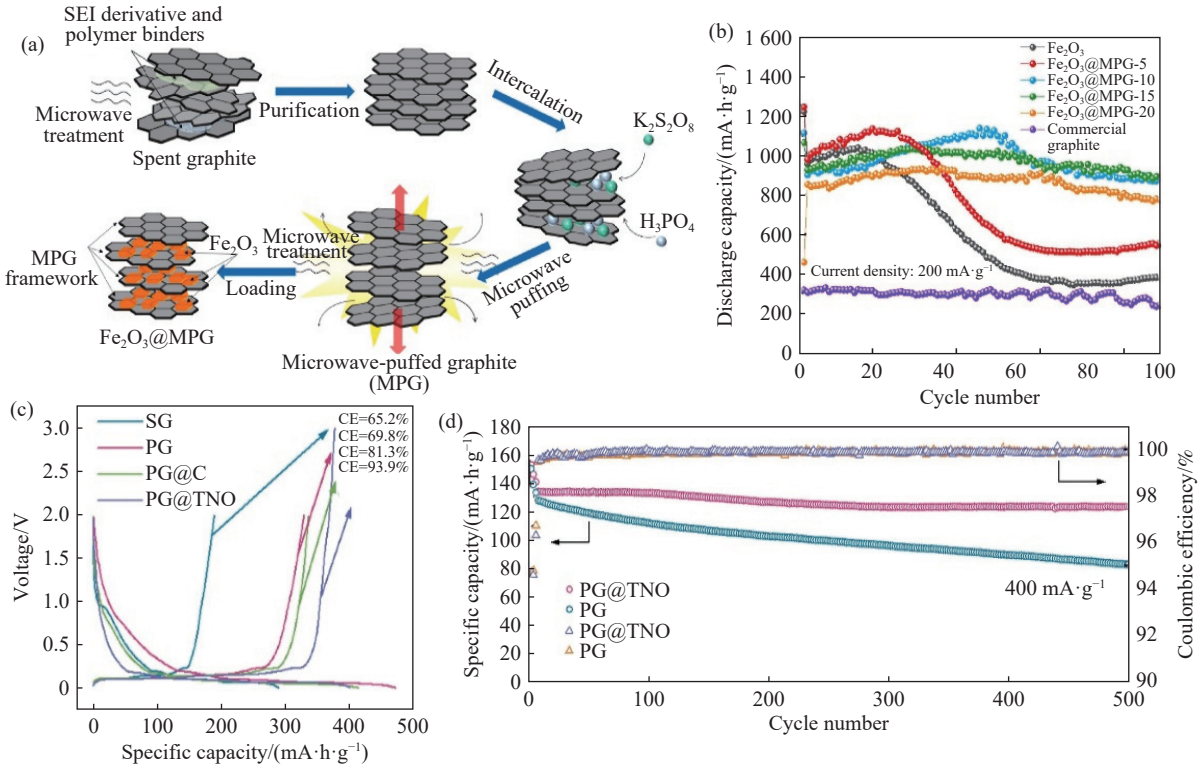


图 4　(a) Fe_2O_3@MPG 形成过程示意图[52]; (b) Fe_2O_3@MPG 在 200 mA·g^{-1} 时的循环性能[52]; (c) 不同电池的初始充放电曲线[53]; (d) PG@TNO 循环过程中放电容量保持率[53]

Fig.4　(a) Schematic of Fe_2O_3@MPG formation process[52]; (b) cycling performance of Fe_2O_3@MPG at 200 mA·g^{-1}[52]; (c) initial charge and discharge curves of different cells[53]; (d) discharge capacity retention rate during cycling of PG@TNO[53]

墨负极的热化学稳定性. 在 60 ℃ 的条件下循环 220 次后的容量保持率达到了 73.7%, 相比于同条件下初始石墨的 66.2% 有了较大的提升. Moradi 等[56] 开发了一种基于磁场的涂覆方法, 将含有碳涂层的 Fe_3O_4 纳米轴心(C-Fe_3O_4 NSs)涂覆在石墨负极表面, 减少石墨表面固体电解质界面薄膜的生长, 将石墨负极的初始放电容量从 325 mA·h·g^{-1} 提高到 414 mA·h·g^{-1}, 初始库伦效率从 72% 提高到 79%, 提高了石墨负极的电化学性能.

2.3　聚合物包覆修复

聚合物包覆修复技术是通过在失效石墨负极表面形成一层保护性的聚合物包覆层, 来修复石墨负极表面的结构缺陷. 修复后的石墨负极热稳定性和电化学性能均有提升, 同时也可以降低环境影响, 具有广泛的应用前景. Shi 等[57] 提出了一种基于生物浸出的失效石墨负极的绿色修复技术, 使用具有再生能力的菌株对失效石墨(SG)进行浸出, 去除并富集其中的金属杂质, 同时, 菌株分泌的胞外聚合物(EPS)介导和聚集菌株吸附在 SG 表面, 形成一层生物膜覆盖在石墨表面, 修复石墨的表面缺陷, 随后再进行热处理, 进一步提升石墨的电化学性能. 如图 5(a)(b)所示, 修复后的石墨(RG)与商用石墨(CG)的电化学性能非常相似, 初始电容量为 329.11 mA·h·g^{-1}, 初始库伦效率达到了 92.9%, 在不同的电流密度下均表现出良好的倍率性能. 虽然修复后石墨的可逆容量随着电流密度的增加而略有下降, 但总体表现与商用石墨相差不大. 该方法通过生物–热协同策略, 利用生物膜涂层的多功能性(杂质去除、结构修复), 实现了废旧石墨的高效绿色再生, 兼具环境友好性和经济性, 为锂离子电池全生命周期闭环回收提供了新思路. Miao 等[58] 使用溶液涂覆法, 将导电聚合物 HOS–PFM 涂覆在石墨上, 通过热处理形成有序结构, 提高石墨的电导率、机械强度和界面稳定性. HOD–PFM 具有优异的离子导电性和电子导电性, 允许 Li^+渗透, 可以显著提高再生石墨的电导率, 提高库伦效率. 如图 5(c)(d)所示, 经过 HOD–PFM 涂覆的石墨材料有了更好的循环寿命和倍率性能. 在全电池测试下, 0.33C, 300 次循环的平均库伦效率达到了 99.92%, 200 次循环的容量保持率达到了 86.6%. 此外, 研究还发现 HOS–PFM 涂层可以覆盖石墨负极表面的缺陷, 使石墨负极表面更加平整, 防止电解液直接接触石墨负极, 减少 SEI 膜的形成和电解液的消耗. Da 等[59] 通过低温聚合

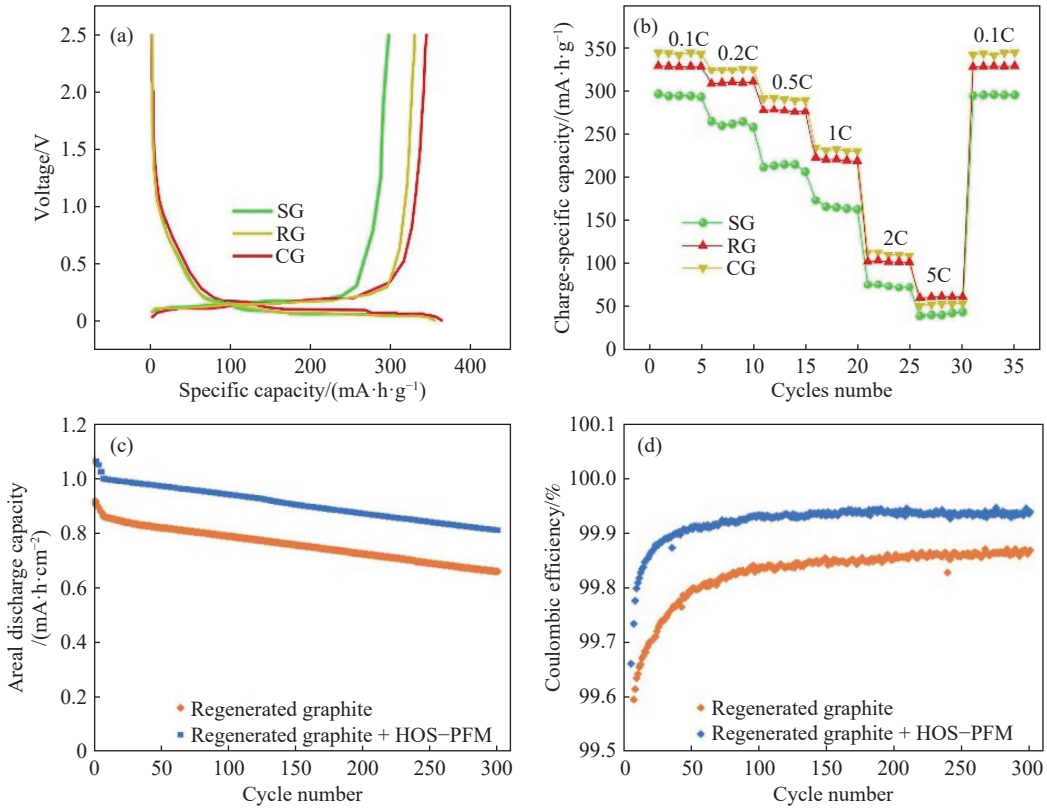


图 5 SG、RG、CG 电池的初始充放电循环曲线 (a) 和不同电流密度下的倍率性能 (b)[57]; 再生石墨的放电容量保持率 (c) 和平均库伦效率变化曲线 (d)[58]

Fig.5 Initial charge/discharge cycling curves (a) and multiplication performance at different current densities (b) for SG, RG, and CG batteries[57]; discharge capacity retention (c) and average coulombic efficiency variation curves of recycled graphite (d)[58]

的方法将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆在失效石墨上, 作为人工 SEI 膜, 有效缓解了电解质的分解. PMMA 包覆层改善了再生石墨的界面特性, 不仅可以诱导天然 SEI 膜的形成, 还可以缓解其在循环过程中的持续生长. 此外, PMMA 包覆层的厚度也影响着再生石墨的电化学性能, 当 PMMA 包覆层厚度为 30 nm 时, 再生石墨具有最高的首次充电容量, 达到了 349.7 mA·h·g^{-1}. Shi 等[60] 采用液相浸渍法对失效石墨进行处理, 制备了用酚醛树脂包覆的石墨复合材料, 有效修复了石墨表面的孔隙和缺陷. 修复后的石墨具有良好的锂储存性能. 当酚醛树脂涂层的质量分数为 5% 时, 修复石墨在 0.05 A·g^{-1} 的电流密度下表现出 451.0 mA·h·g^{-1} 的高可逆容量和 68.0% 的初始库仑效率. 在电流密度为 0.1 A·g^{-1} 的条件下, 循环 100 次后, 可逆容量从 464.4 mA·h·g^{-1} 逐渐增加到 546.1 mA·h·g^{-1}, 表现出优异的循环稳定性和倍率性能.

3 材料包覆修复技术目前的挑战

表 2 概述了三种材料包覆技术的优缺点. 目前碳材料包覆修复, 高温沥青包覆修复等技术已经在石墨负极回收再生行业中规模化应用, 但在实际生产中仍然存在着一些问题.

(1)包覆层的厚度与均匀性难以控制. 现有的

表 2 不同材料包覆修复技术的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different material cladding repair techniques

Types	Source	Advantages	Disadvantages	Refs.
Asphalt cladding	Asphalt	Wide range of sources Low cost Excellent electrochemical properties	Uncontrolled coating uniformity/thickness Complex process	[46, 49, 61−63]
Transition metal oxide cladding	Fe_2O_3, TiO_2, $TiNb_2O_7$	High specific capacity High electrochemical activity Good thermal stability	Prone to expansion High cost	[52−56]
Polymer cladding	Conductive polymers, biofilms	Environment friendly Good ductility and elasticity Simple process	Poor conductivity/thermal stability Uncontrolled coating thickness	[57−60]

材料包覆技术往往存在包覆层厚薄不均匀, 与石墨粘结不够紧密等问题. 沥青在熔融状态下粘度较高, 且在高温下存在粘流温度窗口窄的问题, 容易出现沥青粉团聚和包覆不均的问题[64]. 目前主流的包覆方法是沥青包覆, 但如果沥青包覆层过厚, 会对锂离子的脱嵌造成阻碍, 降低锂离子传输速率, 倍率性能与循环性能也会大大降低[46, 48]. 黄世伟等[65]的研究表明, 当沥青包覆量从 10% 增加到 15% 时, 同条件下循环 200 次后的容量保持率从 88.53% 减小至 81.13%, 初始库伦效率也从 83.21% 减小到 81.75%. 因此, 如何使包覆层均匀, 紧密地粘连在石墨负极上, 是提升包覆技术的关键.

(2)工艺较为复杂. 包覆技术通常需要使用较为复杂的工艺流程, 比如液相包覆、气相沉积等方法, 这增加了生产成本和技术难度. 尽管材料包覆技术在实验室中取得了一定的研究进展, 但要实现大规模的商业化生产, 还有很大的限制. 而且在大规模生产中, 材料包覆技术的稳定性与可靠性还需要进一步验证.

(3)包覆材料的选择. 在材料包覆修复技术中, 包覆材料的选择至关重要. 并不是所有的材料都与石墨有良好的兼容性, 使用不兼容的材料, 可能会导致包覆层存在缺陷. 例如硅材料与石墨的兼容性较差, 硅的亲水性与石墨的疏水性加剧了两者之间的界面问题, 但可以通过适当的工艺手段提高两者之间的兼容性[66]. 此外, 由于电池工作时内部的特殊环境, 也需要考虑包覆材料是否具有良好的耐高温, 耐腐蚀性.

4　总结与展望

随着新能源时代的快速发展, 锂电池的产量与需求在迅速增加, 随之而来的是大量的失效锂电池的回收处理问题. 石墨作为锂电池负极的主要组成部分, 它的回收与再利用是其中一个重要环节. 本文综述了材料包覆技术在修复石墨负极中的应用进展, 详细探讨了沥青包覆、过渡金属氧化物包覆和聚合物包覆这三种材料包覆方法. 这些技术的共同特点都是在失效石墨表面形成一层保护层, 修复石墨受损的微观结构, 恢复其电化学性能, 为失效石墨负极的再生利用提供了切实可行的方案, 实现了石墨资源的可持续发展.

目前材料包覆修复技术还存在着许多挑战, 主要包括包覆层的厚度与均匀性控制、工艺复杂性和包覆材料的选择与成本等问题, 未来材料包覆修复技术的探索方向应聚焦于以下几点.

(1)进一步研究和开发新型的包覆材料, 如碳基复合材料与导电聚合物. 高性能的复合包覆材料可以更好地提高再生石墨的电化学性能, 进一步提高修复效果和循环稳定性. 同时, 生物基环保材料的研究将这项技术推向绿色可持续发展的方向, 使用天然高分子材料或者胞外聚合物作为包覆层, 在修复失效石墨的同时也降低了环境负担.

(2)包覆工艺的精准控制. 包覆层的均匀性和厚度直接影响着失效石墨的修复效果, 采用先进的包覆技术, 如液相包覆、化学气相沉积等工艺可以实现纳米级均匀包覆, 但成本非常高, 不适合大规模生产; 而适合产业化发展的技术, 如喷涂技术、溶胶–凝胶涂覆等技术, 不能很好地控制包覆层的厚度与均匀性. 因此, 需要开发新的包覆工艺, 如等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)、静电辅助超声喷涂与热处理相结合等工艺, 在实现高精度控制包覆层的同时, 也可以进行产业化、规模化发展.

(3)在推动产业化发展的过程中, 必须综合考虑环境效益和经济效益, 建立科学的评估体系, 筛选出最具有应用前景的技术路线, 实现可持续发展.

总之, 材料包覆技术为失效石墨的再生利用提供了可行路径, 未来材料包覆技术具有广阔的发展前景. 对失效石墨负极进行材料包覆, 修复其受损的微观结构, 提升电化学性能, 使其达到商业级石墨负极水平, 再次应用于锂电池的生产中. 通过材料创新, 工艺升级和产业化发展, 有望实现石墨资源的循环发展. 失效石墨负极的修复对推动锂电池行业绿色环保和可持续发展具有重要意义.

参　考　文　献

[1] Liang X M, Wang P, Cao X, et al. Research on improving the safety of new energy vehicles exploits vehicle operating data. *Saf Sci*, 2025, 181: 106681

[2] Lin Y, Lai F Y, Liu X F, et al. Examining trend and synergistic development of China's 'new three' industries, China-Europe trade, and China Railway Express. *All Earth*, 2025, 37(1): 1

[3] Fu L J, Liu H, Li C, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sci*, 2006, 8(2): 113

[4] Du H, Wang Y D, Kang Y Q, et al. Side reactions/changes in lithium-ion batteries: Mechanisms and strategies for creating safer and better batteries. *Adv Mater*, 2024, 36(29): 2401482

[5] Li L, Zhang X X, Li M, et al. The recycling of spent lithium-ion batteries: A review of current processes and technologies. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1(4): 461

[6] Gong Z E. Retail sales of new energy passenger cars to rise more

than 40% in 2024, “two new” policies will continue to boost the car market in 2025 [N/OL]. 21*st Century Business Herald* (2025–01–10) [2025–04–02]. https://www.21jingji.com/article/20250109/herald/90dd3cb6656b7cf4a57685fceae222a3.html
(巩兆恩. 2024 年新能源乘用车零售涨超四成, “两新”政策将继续提振 2025 年车市[N/OL]. 21 世纪经济报道 (2025–0110) [2025–04–02]. https://www.21jingji.com/article/20250109/herald/90dd3cb6656b7cf4a57685fceae222a3.html)

[7] Chen G Q. China New Energy Vehicle Industry Market Development Status and Competition [Z/OL]. *CIRN* (2024–11–12) [2025–04–02]. https://www.chinairn.com/hyzx/20241112/10391917.shtml
(陈观秋. 2024 年中国新能源汽车行业市场发展现状及竞争[Z/OL]. 中研网(2024–11–12)[2025–04–02]. https://www.chinairn.com/hyzx/20241112/10391917.shtml)

[8] Kang Y. Lithium anode market outlook: demand continues to grow resources to the head of concentration[Z/OL]. *STCN* (2025–01–02) [2025–04–02]. https://www.stcn.com/article/detail/1476060.html
(康殷. 锂电负极市场展望：需求持续增长资源向头部集中[Z/OL]. 证券时报网 (2025–01–02)[2025–04–02]. https://www.stcn.com/article/detail/1476060.html)

[9] Wang H B, Lin H, Song W L, et al. Operation of China’s battery industry in the first half of 2024. *Battery Bimon*, 2024, 54(4): 445
(王海波, 林虹, 宋文龙, 等. 2024 年上半年中国电池行业运行情况. 电池, 2024, 54(4)：445)

[10] Qin Z L. Current situation of the development of China’s new energy automobile industry and countermeasures for problems. *Mod Ind Econ Informationization*, 2024, 14(12): 35
(秦子龙. 我国新能源汽车产业发展现状以及问题对策分析. 现代工业经济和信息化, 2024, 14(12)：35)

[11] Peiseler L, Schenker V, Schatzmann K, et al. Carbon footprint distributions of lithium-ion batteries and their materials. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10301

[12] Zhao H L, Zuo H B, Wang J X, et al. Practical application of graphite in lithium-ion batteries: Modification, composite, and sustainable recycling. *J Energy Storage*, 2024, 98: 113125

[13] Zhang H, Yang Y, Ren D S, et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Mater*, 2021, 36: 147

[14] Hu C, Geng M M, Yang H M, et al. A review of capacity fade mechanism and promotion strategies for lithium iron phosphate batteries. *Coatings*, 2024, 14(7): 832

[15] Ge P, Yuan Z Q, Yi C X, et al. For the regeneration of spent graphite: The exploring of structural failure mechanism about commercial graphite. *Mater Today Sustain*, 2024, 27: 100825

[16] Li J, Yang C Z, Zhang J, et al. Research on structure variation of electrode active material during charge-discharge for graphite/$LiCoO_2$ battery. *Acta Chim Sin*, 2010, 68(7): 646
(李佳, 杨传铮, 张建, 等. 石墨/$LiCoO_2$ 电池充放电过程电极活性材料结构演变研究. 化学学报, 2010, 68(7)：646)

[17] Yang Y, Song S L, Lei S Y, et al. A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery. *Waste Manag*, 2019, 85: 529

[18] Ma X T, Chen M Y, Chen B, et al. High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(24): 19732

[19] Zhang H, Xing C, Zhang S. *Regeneration of artificial graphite material of ionic liquid coated waste power battery comprises recovering waste power battery graphite material, mixing with ionic liquid and calcining under inert atmosphere*: China Patent, CN110265743-A, CN110265743-B. 2019–9–20

[20] Shao H, Shi L. *Repairing agent useful for recycling graphite cathode material regeneration comprises surface repairing agent, structure repairing agent and solvent, where surface repairing agent is polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, cyclodextrin, starch, polyoxyethylene or polyacrylic acid*: China Patent, CN115084696-A. 2022–9–20

[21] Wang C L. *Recycling of Graphite Anode Materials for Waste Power Battery* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2022
(王朝磊. 废旧动力电池石墨负极材料的再生利用研究[学位论文]. 长沙：中南大学, 2022)

[22] Lei H, Zhu C, Dong Y, et al. *High-value regeneration of waste lithium-ion battery graphite cathode material, involves calcining graphite cathode material and ammonium salt-strong alkali composite salt to form precursor material, and calcining precursor material with low-boiling point organic metal salt-anionic powder composite*: China Patent, CN117954725-A, 2024–4–30

[23] Perumal P, Raj B, Basu S, et al. Energy storage investigation on regenerated graphite-metal oxide composites from end-of-life LIBs and promising for a closed-loop approach. *J Phys Chem Solids*, 2024, 184: 111648

[24] Markey B, Zhang M H, Robb I, et al. Effective upcycling of graphite anode: Healing and doping enabled direct regeneration. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(16): 160511

[25] Gao Y. *Basic Research on Recycling and High-Value Utilisation of Failed Lithium-Ion Battery Anode Materials* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023
(高洋. 失效锂离子电池负极材料回收及高值化利用基础研究[学位论文]. 北京：北京科技大学, 2023)

[26] Zhou X, Zhu S G, Cixi L M, et al. Mechanical separation and recovery process of anode materials from spent lithium-ion batteries. *Chin J Nonferrous Met*, 2011, 21(12): 3082
(周旭, 朱曙光, 次西拉姆, 等. 废锂离子电池负极材料的机械分离与回收. 中国有色金属学报, 2011, 21(12)：3082)

[27] Chen Y J, Wu S, Cao Y C, et al. Application of magnetic separation in the recycling of cathode and anode materials from spent lithium batteries. *Energy Storage Sci Technol*, 2025, 14(5): 1918
(陈英健, 吴尚, 曹元成, 等. 磁场分选在废旧锂电池正负极材料回收中的应用. 储能科学与技术, 2025, 14(5)：1918)

[28] Liu C, Liu Y, Chen Z Q, et al. Pyrolysis-beneficiation experiment on a mixed electrode powder for a spent lithium-ion batteries. *Nonferrous Met Eng*, 2023, 13(11): 64
(刘超, 刘勇, 陈志强, 等. 某废旧锂离子动力电池混合电极粉末分选试验. 有色金属工程, 2023, 13(11): 64)

[29] Gan T, Song W F, Liu Y, et al. Magnetic separation mechanism and purification process of spent battery electrode materials. *Chin J Nonferrous Met*, 2021, 31(12): 3664
(甘涛, 宋卫锋, 刘勇, 等. 废旧电池电极材料的磁性分离机制及其提纯工艺. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3664)

[30] Zhong S, Lu X, Guo H, et al. *Method for amino acid flotation separation of anode and cathode materials of waste lithium batteries, involves crushing waste lithium batteries to obtain mixture containing anode and cathode materials, diaphragms and other components, and obtaining concentrated foam product and sludge*: China Patent, CN118676463-A. 2024-9-20

[31] Zhao G J, Gu K H, Xia D W, et al. Flotation behavior and surface properties of spent lithium-ion battery electrode materials. *Chin J Eng*, 2024, 46(1): 97
(赵光金, 谷昆泓, 夏大伟, 等. 废旧锂电池电极材料浮选行为及表面性质. 工程科学学报, 2024, 46(1): 97)

[32] He Y Q, Zhang T, Wang F F, et al. Recovery of $LiCoO_2$ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation. *J Clean Prod*, 2017, 143: 319

[33] Li Y K, Lv W G, Zhao H, et al. Regeneration of anode materials from complex graphite residue in spent lithium-ion battery recycling process. *Green Chem*, 2022, 24(23): 9315

[34] Yang J B, Fan E S, Lin J, et al. Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries *via* citric acid leaching. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(6): 6261

[35] Zhu X D, Xiao J, Mao Q Y, et al. Recycling of waste carbon residue from spent lithium-ion batteries *via* constant-pressure acid leaching. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2022, 32(5): 1691

[36] Liu Z M, Ding L X, Jiang T, et al. Study on electrochemical deintercalation to enhance the high-efficiency purification of metallurgical graphite residue from spent lithium battery materials. *Chin J Environ Eng*, 2024, 18(6): 1723
(刘子孟, 丁立鑫, 姜涛, 等. 电化学脱嵌强化废旧锂电材料冶金石墨废渣高效除杂. 环境工程学报, 2024, 18(6): 1723)

[37] Ferreira D A, Prados L M Z, Majuste D, et al. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2009, 187(1): 238

[38] Yu R Q, Zhou C Y, Zhou X Y, et al. Efficient regeneration of graphite from spent lithium-ion batteries through combination of thermal and wet metallurgical approaches. *Materials*, 2024, 17(16): 3883

[39] Zhang R, Tian Y, Zhang W L, et al. Electrochemical methods for the removal of impurities from the graphite anode in spent ternary lithium-ion batteries. *New Carbon Mater*, 2024, 39(3): 573
(张锐, 田勇, 张维丽, 等. 废旧三元锂电池石墨负极电化学除杂及其性能研究. 新型炭材料(中英文), 2024, 39(3): 573)

[40] Xin B P, Zhang D, Zhang X, et al. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresour Technol*, 2009, 100(24): 6163

[41] Shi Z Q. *Modification of Natural Graphite and its Use as Anode Material for Lithium-Ion Batteries* [Dissertation]. Tianjin: Tianjin University, 2004
(时志强. 天然石墨的改性及其用作锂离子电池负极材料的研究[学位论文]. 天津: 天津大学, 2004)

[42] Xu Z Y, Fan C L, Yin D L. The compatibility of electrolytes with the graphitic negative electrode material in lithium ion batteries. *New Carbon Mater*, 2004, 19(4): 241
(徐仲榆, 范长岭, 尹笃林. 锂离子电池中电解液与石墨类负极活性材料的相容性. 新型炭材料, 2004, 19(4): 241)

[43] He S Y, Zeng J B, Habte B T, et al. Numerical reconstruction of microstructure of graphite anode of lithium-ion battery. *Sci Bull*, 2016, 61(8): 656

[44] Moradi B, Botte G G. Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries. *J Appl Electrochem*, 2016, 46(2): 123

[45] Ning H, Zhao Q S, Zhang H R, et al. Application of petroleum asphalt-based carbon materials in electrochemical energy storage. *Sci Sin (Chim)*, 2018, 48(4): 329
(宁汇, 赵青山, 张浩然, 等. 石油沥青基碳材料在电化学储能中的应用. 中国科学: 化学, 2018, 48(4): 329)

[46] Yue Y L, Lin X C, Zhang Y K, et al. Microstructure and electrochemical performance of recycled graphite coated with high coking value coal asphalt. *J China Coal Soc*, 2024, 49(5): 2507
(岳彦龙, 林雄超, 张玉坤, 等. 煤系沥青包覆再生石墨微观构造及电化学性能. 煤炭学报, 2024, 49(5): 2507)

[47] Luo S, Liu F R, Tianxu W, et al. Regeneration of spent graphite *via* graphite-like turbostratic carbon coating for advanced Li ion battery anode. *Energy Storage Mater*, 2024, 73: 103833

[48] Da H R, Gan M, Jiang D F, et al. Epitaxial regeneration of spent graphite anode material by an eco-friendly in-depth purification route. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(48): 16192

[49] Hou Y D, Guo H, Xing B L, et al. Purification of spent graphite and surface modification with amorphous carbons as anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Fuel*, 2024, 374: 132488

[50] Jiang J, Li Y Y, Liu J P, et al. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Adv Mater*, 2012, 24(38): 5166

[51] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, 407(6803): 496

[52] Jia P S, Sun J, Li S, et al. A feasible recycling route for spent graphite: Microwave-assisted puffing with Fe_2O_3 loading to construct high-performance anode for lithium-ion batteries. *Mater Today Sustain*, 2024, 25: 100620

[53] Da H R, Li J, Shi J T, et al. Enhancing the depressed initial Coulombic efficiency of regenerated graphite anodes *via* the

surface modification of a $TiNb_2O_7$ nanolayer. *Carbon*, 2022, 193: 157

[54] Pham-Cong D, Choi J H, Yun J, et al. Synergistically enhanced electrochemical performance of hierarchical $MoS_2/TiNb_2O_7$ hetero-nanostructures as anode materials for Li-ion batteries. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 1026

[55] Sung J H, Kim T, Kim S, et al. Li_3PO_4-coated graphite anode for thermo-electrochemically stable lithium-ion batteries. *Energies*, 2023, 16(17): 6141

[56] Moradi B, Wang D, Botte G G. Carbon-coated Fe_3O_4 nanospindles as solid electrolyte interface for improving graphite anodes in lithium ion batteries. *J Appl Electrochem*, 2020, 50(3): 321

[57] Shi G C, Cui Y C, Wang J, et al. Green regeneration and recycling technology for spent graphite in lithium batteries: Biofilm coating-heat treatment repair process. *J Alloys Compd*, 2024, 1009: 176927

[58] Miao Q S, Jin X Y, Zhu T Y, et al. Enhancing the cycle life of recycled graphite materials from spent lithium-ion batteries *via* conductive polymer coating. *J Power Sources*, 2025, 629: 235864

[59] Da H R, Pan S S, Li J, et al. Greatly recovered electrochemical performances of regenerated graphite anode enabled by an artificial PMMA solid electrolyte interphase layer. *Energy Storage Mater*, 2023, 56: 457

[60] Shi C L, Zhang S L, Jiang Z D, et al. Enhanced electrochemical performance of the fluidization separation graphite powders from waste power lithium-ion batteries by phenolic resin carbon coated. *Powder Technol*, 2022, 411: 117921

[61] Xiao Y H, Li J, Huang W G, et al. Green & efficient regeneration of graphite anode from spent lithium ion batteries enabled by asphalt coating. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(21): 16740

[62] Gao Y, Zhang J L, Chen Y Q, et al. Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating. *Surf Interfaces*, 2021, 24: 101089

[63] Li Z, Li S X, Wang T, et al. Facile fabrication of high-performance Li-ion battery carbonaceous anode from Li-ion battery waste. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(9): 090513

[64] Liu H B, Li F Y, He Y D, et al. Study on the pitch carbon-coated artificial graphite anode materials by vacuum–liquid phase method. *J Hunan Univ* (*Nat Sci*), 2016, 43(6): 70
(刘洪波, 李富营, 何月德, 等. 真空–液相法制备沥青炭包覆人造石墨负极材料的研究. 湖南大学学报(自然科学版), 2016, 43(6): 70)

[65] Huang S W, Zhu S B, Wang J T, et al. Electrochemical property of natural graphite anode coated with high softening point pitch derived from FCC oil slurry. *J East China Univ Sci Technol*, 2025, 51(4): 476
(黄世伟, 朱帅波, 王际童, 等. FCC 油浆基高软化点沥青包覆天然石墨负极材料的电化学性能. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(4): 476)

[66] Naboka O, Yim C H, Abu-Lebdeh Y. Practical approach to enhance compatibility in silicon/graphite composites to enable high-capacity Li-ion battery anodes. *ACS Omega*, 2021, 6(4): 2644