



您可能感兴趣的文章、专题：

盘点《煤炭学报》2020 年热点论文

《煤炭学报》2021 年第 1 期

“新锐科学家”专题

“深部岩体力学与开采理论”专题

“煤加工与洁净化工技术”专题

“黄河流域矿区生态保护与可持续发展”专题

“煤矿热动力灾害防控技术与装备”专题

“煤矿快速智能掘进理论与技术”专题

“煤系天然气聚集理论与勘探开发技术”专题

“低品质煤浮选过程强化”专题

煤基碳纳米片宏观体的结构调控及电化学性能

曾会会¹, 邢宝林^{1,2}, 徐冰¹, 谌伦建¹, 张传祥^{1,2}, 刘晓², 张宝庆¹, 孙琦¹, 张玉龙¹

(1. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454003; 2. 煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454003)

摘要: 煤炭的洁净加工与高效利用是国家实施能源发展战略的核心内容, 而煤的材料化是实现其低碳高值化利用的重要途径之一。以自制煤基石墨为原料, 采用液相氧化-热还原工艺制备三维层次孔煤基碳纳米片宏观体(CCNSs), 利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、低温氮气吸附仪、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)和X射线光电子能谱(XPS)等手段表征其微观结构, 并采用恒流充放电和循环伏安测试探究CCNSs用作锂离子电池负极材料的电化学性能。结果表明, 煤基石墨经液相氧化-热还原处理可制备出富含多孔结构和石墨微晶片层的碳纳米片宏观体。氧化剂用量是影响CCNSs微观结构的重要因素, 通过调节氧化剂的用量可实现对CCNSs中多孔结构和石墨微晶片层结构的有效调控。当氧化剂与煤基石墨的质量比为4时, CCNSs-3材料以相互交联的类石墨烯片层为主体骨架, 辅以孔径为1.5~100 nm的“微孔-中孔-大孔”层次多孔结构, 共同构筑成3D层次孔煤基碳纳米片宏观体, 其石墨微晶含量约为38.9%, 比表面积达285.6 m²/g, 且含有5.47%的氧原子掺杂。在3D层次孔结构和石墨微晶片层的协同作用下, CCNSs材料用作锂离子电池负极材料表现出良好的电化学性能, 在50 mA/g电流密度下的首次可逆容量最高可达917 mA·h/g(远高于传统石墨负极材料的理论容量372 mA·h/g), 在2.0 A/g大电流密度下可逆容量仍可达300 mA·h/g, 经过120次循环后容量为1 047 mA·h/g, 展现出优异的倍率特性和循环稳定性, 是一种比较理想的锂离子电池负极材料。

关键词: 煤基碳纳米片宏观体; 结构调控; 锂离子电池; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TQ536

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2021)04-1182-12

Microstructural regulation of coal-based carbon nanosheets and their electrochemical performance

ZENG Huihui¹, XING Baolin^{1,2}, XU Bing¹, CHEN Lunjian¹, ZHANG Chuanxiang^{1,2},
LIU Xiao², ZHANG Baoqing¹, SUN Qi¹, ZHANG Yulong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean-efficiency Utilization, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: The clean processing and high-efficiency utilization of coal is the core content of the national energy development strategy, and the materialization of coal is one of the important ways to realize its high value-added utilization. Herein, three-dimensional (3D) hierarchical porous coal-based carbon nanosheets (CCNSs) with controllable structure were prepared via a liquid oxidation-thermal reduction method using pre-synthesized graphite as the carbon

收稿日期: 2021-02-05 修回日期: 2021-04-29 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.QJ21.0098

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974110); 河南省科技攻关资助项目(202102210183); 河南省高校科技创新人才支持计划资助项目(21HASTIT008)

作者简介: 曾会会(1990—), 女, 河南周口人, 博士研究生。E-mail: huizeng1991@163.com

通讯作者: 邢宝林(1982—), 男, 湖北红安人, 教授, 博士生导师。E-mail: baolinxing@hpu.edu.cn

引用格式: 曾会会, 邢宝林, 徐冰, 等. 煤基碳纳米片宏观体的结构调控及电化学性能[J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1182-1193.

ZENG Huihui, XING Baolin, XU Bing, et al. Microstructural regulation of coal-based carbon nanosheets and their electrochemical performance[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1182-1193.



移动阅读

source. The microstructure of CCNSs was characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and their electrochemical performances applied as anode in lithium-ion batteries (LIBs) were further investigated via galvanostatic charge-discharge (GCD) and cyclic voltammetry (CV) tests. The results indicate that CCNSs with abundant 3D hierarchical porous and graphite microcrystalline structure can be successfully prepared by the liquid oxidation-thermal reduction method. The dosage of oxidant is an important factor affecting the microstructure of CCNSs, and the 3D hierarchical porous and graphite microcrystalline structure in CCNSs can be effectively regulated by adjusting the dosage of oxidant. When the mass ratio of oxidant to TXG is 4, the prepared CCNSs-3 exhibits a 3D hierarchical porous network structure formed by the cross-linking of graphene-like nanosheets and retains 38.9% graphite microcrystalline structure, while possesses a specific surface area of $285.6 \text{ m}^2/\text{g}$ and contains large amount of micro-meso-macroporous structure with an abroad pore size distribution of 1.5–100 nm and 5.47% oxygen doping. Due to the synergistic effect of 3D hierarchical porous structure and graphite microcrystalline structure, the CCNSs materials as anode in LIBs exhibit an excellent electrochemical performance. In particular, the optimal CCNSs electrode can deliver a high initial reversible capacity of $917 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ (higher than the $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ theoretical capacity of traditional graphite) at a current density of 50 mA/g , and possesses a high reversible rate capacity of $300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at a high current density of 2.0 A/g and the reversible capacity reaches $1047 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ after 120 cycles, which demonstrates that the carbon material has a superior rate capability and cycling stability, suggesting that it can be a desirable anode material for LIBs.

Key words: coal-based carbon nanosheets; microstructural regulation; lithium-ion batteries; anode material; electrochemical performance

煤炭作为富含芳香大稠环结构的有机大分子化合物,是重要的能源燃料^[1]。据2020年中国能源大数据报告统计,我国煤炭消费量约28亿t标准煤,占能源消费总量的57.5%,主要应用于电力、钢铁、化工和建材等耗煤行业^[2]。随着煤炭粗放型利用带来的资源浪费和环境污染问题越来越突出,煤炭的高效清洁化利用也逐渐被重视^[3–4]。其中,以高碳含量的煤为原料制备功能化炭材料是实现煤炭高值化利用的重要发展途径^[5]。

锂离子电池作为新一代绿色储能装置,因具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应、自放电率低及环境污染小等优点,成为最具竞争力的能量存储与转换器件^[6]。负极材料作为锂离子电池的重要组成部分,是制约电池性能提升的关键因素之一^[7]。石墨是目前商业中应用最普遍的锂离子电池负极材料^[8],但其存在可逆容量低(理论容量仅为 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)、大倍率性能差等问题,很难满足当今市场对高能量和高功率密度电池的需求^[9–10]。为了提高石墨类负极材料的电化学性能,近年来诸多研究通过表面包覆,化学修饰,元素掺杂和微晶结构优化等方法来改善石墨类负极材料的结构缺陷^[11]。其中微晶结构优化法构筑的既具有三维层次孔纳米孔道又具有丰富石墨微晶片层的层次孔石墨类负极材料,可显著提高锂离子电池的储能容量、倍率特性、循环

稳定性等综合指标,具有较大的发展潜力和良好的应用前景^[12–14]。然而,如何在保证石墨微晶片层骨架相互贯通的基础上实现层次多孔结构在碳骨架中均匀分布与有机衔接,可控地制备三维层次孔石墨类负极材料具有一定的挑战性。因此,寻找一种合适的低成本原料通过有效的工艺探索构筑三维层次孔石墨类负极材料的可行性具有重要的意义。

煤炭作为含碳量丰富的天然矿产,含有大量与石墨类似的芳香片层结构,是制备石墨类炭材料的优质原料。如时迎迎等^[15]以太西无烟煤为原料通过石墨化法制备出石墨化度达86%的煤基石墨;张亚婷等^[16]以神府煤为原料制备石墨化度达80%的超细石墨粉;邢宝林等^[17]以济源无烟煤为原料制备了石墨化度达94%的高性能煤基石墨。众多研究结果表明以煤炭为原料制备石墨类炭材料具有实际可行性^[18]。而煤炭作为由众多芳香结构单元和侧链及官能团相互交联形成的三维独特有机大分子结构,也是制备多孔炭的天然原料^[19–22]。煤基多孔炭因具有丰富的多孔结构不仅可以为锂离子存储提供丰富的活性位点,而且能为锂离子的传输提供高效的通道,用作锂离子电池负极材料展现出突出的优势。如李君等^[23]以新疆库车煤为原料制备煤基球形多孔碳并用作锂离子电池负极材料,在 100 mA/g 电流密度下首次可逆容量为 $497.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 并且具有良好的循环

稳定性;高莎莎^[24]以煤为原料制备分级多孔炭材料,将其用作锂离子电池负极材料,在 200 mA/g 电流密度下可逆容量为 450 mA·h/g,均表现出优于石墨类负极材料的电化学性能。但是,多孔炭存在电子传导率低和循环稳定性差的问题,将严重影响锂离子电池的电化学性能。

鉴于此,笔者以自制煤基石墨为原料,通过液相氧化-热还原工艺制备以相互交联的类石墨烯片层为主体骨架,兼具较高微孔-中孔-大孔的层次孔结构(无定形炭)为辅助,共同构筑 3D 层次孔煤基碳纳米片宏观体。通过 SEM、TEM、氮吸附、XRD、Raman

和 XPS 对材料的微观结构进行表征,并将其应用于锂离子电池负极材料进行电化学性能测试。以期为煤炭的高附加值利用和高性能锂离子电池负极材料的研发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验采用的煤基石墨(TXG)是用太西无烟煤(TXA)经过高温炭化-石墨化处理所得,具体方法参考文献[17];太西无烟煤(TXA)和自制煤基石墨(TXG)的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 TXA 和 TXG 的工业分析与元素分析
Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of TXA and TXG %

样品	工业分析				元素分析				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}^*	N_{daf}	S_{daf}
TXA	1.55	2.32	6.94	93.06	94.80	3.61	0.70	0.76	0.13
TXG	0.07	0.08	1.27	98.73	97.87	0.45	1.58	—	0.10

注:_{ad} 为空气干燥基;_d 为干燥基;_{daf} 为干燥无灰基;* 为差值法。

1.2 3D 层次孔煤基碳纳米片宏观体的结构调控

在前期利用太西无烟煤研制煤基石墨的基础上,采用液相氧化-热还原的方法制备 3D 层次孔煤基碳纳米片宏观体(CCNSs)^[13]。具体步骤为:将一定量的 TXG 加入 130 mL H₂SO₄(质量分数 98%)中,依次加入 2 g NaNO₃ 和 18 g KMnO₄,而后在冰水浴中反应 2 h;随后,缓慢升温至 80 ℃,并逐滴向反应液中加入 200 mL 去离子水,并控制温度不超过 90 ℃;之后,向反应液中加入 5 mL H₂O₂,搅拌 10 min 后停止反应,进行离心洗涤获得 CCNSs 前驱体分散液;最后,经过冷冻干燥和热膨胀制备出 CCNSs。本实验以氧化剂(高锰酸钾)与煤基石墨(KMnO₄/TXG)的相对质量比作参照,通过调节 KMnO₄/TXG 的比例(本实验为 2,3 和 4)来对 CCNSs 的微观结构进行调控,并将所制样品依次命名为 CCNSs-1,CCNSs-2 和 CCNSs-3。

1.3 3D 层次孔煤基碳纳米片宏观体的结构表征

采用 FEI 公司生产的场发射环境扫描电子显微镜(SEM,Quanta FEG 250 型)和场发射透射电子显微镜(TEM,Tecnai G2 F20 S-Twin 型)对 CCNSs 的形貌结构进行表征;使用康塔公司低温氮气物理吸附仪(Autosorb-iQ-MP 型)对样品的比表面积和孔径分布进行测试,采用 BET 法计算其比表面积,通过 DFT 模型得到样品的孔径分布;利用日本岛津公司 X 射线衍射分析仪(XRD,Smart Lab 型)对样品的微晶结构进行表征,测试条件为 Cu 靶 K α 辐射线(λ = 0.154 06 nm),扫描速率为 15 (°)/min,扫描范围

10°~80°;采用英国雷尼绍公司共聚激光拉曼光谱仪(Raman,inVia 型)分析样品的石墨化结构,测试波长为 532 nm,波长 400~3 500 cm⁻¹;采用美国赛默飞世尔科技公司 X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Escalab 250Xi 型)对样品表面元素进行半定量分析,测试参数为单色 Al K α (光子能量 $h\nu$ = 1 486.6 eV),功率 150 W,500 μ m 束斑。

1.4 电池的组装与测试

CCNSs 的电化学性能通过在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 型纽扣电池进行测试。工作电极的制备:将 CCNSs、乙炔炭黑和聚偏氟乙烯(质量比为 8 : 1 : 1)充分研磨混合,滴入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,将混合浆料涂在厚度为 10 μ m 的铜箔上,涂料厚度为 140 μ m,而后于真空干燥箱中 100 ℃烘干,待温度降至室温后压成直径为 14 mm 的圆片。参比电极为直径 14 mm 的锂片;隔膜为聚丙烯膜;电解液为 1 mol/L LiPF₆ 溶于体积比为 1 : 1 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DEC)溶剂中配制的溶液。按照负极壳、锂片、隔膜、工作电极、垫片和正极壳的顺序组装成纽扣电池,待电解液充分浸润工作电极后进行电化学性能测试。采用深圳新威公司 BTS-4000 型电池测试系统对电池的恒流充放电性能和倍率性能进行测试,测试电压为 0.01~3.00 V。利用上海辰华公司 CHI660D 型电化学工作站对电池进行循环伏安性能测试,扫描速率为 0.1~0.9 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构特征

所用煤基石墨 (TXG) 和煤基碳纳米片宏观体 (CCNSs) 的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a) 可知, TXG 呈表面具有褶皱的致密块状的形貌结构; 由图 1(b)~(d) 可知, 随着氧化剂用量的增加, TXG 中堆叠的片层结构逐渐被剥离开, 形成具有更加蓬松的由单片层或少片层相互交联的 3D 多孔形貌结构, 这说

明氧化剂的用量对 CCNSs 的结构调控有重要作用。为了更细致的观察煤基碳纳米片宏观体的 3D 多孔形貌结构, 更多 CCNSs-3 不同角度的 SEM 图如图 1(e)~(i) 所示。在低放大倍数下可以看出 CCNSs-3 (图 1(e)) 呈现出由大量片层交联形成的弯曲长条结构; 由图 1(f)~(h) 可以观察到 CCNSs-3 中由类石墨烯片层交联形成的 3D 多孔结构; 此外, 由图 1(i) 从正面看出 CCNSs-3 的类石墨烯透明薄纱状的碳纳米片层结构。

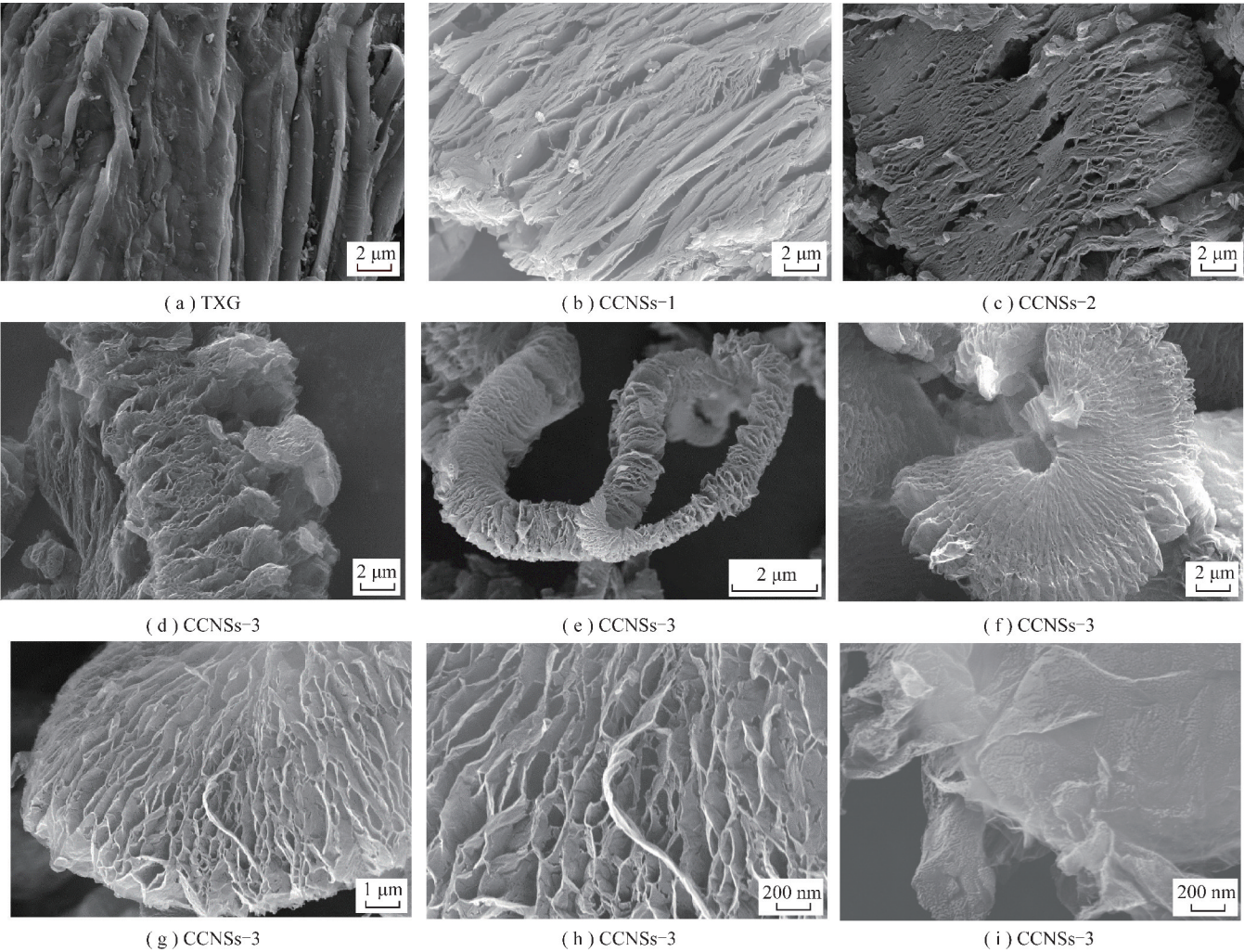


图 1 TXG 和 CCNSs 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of TXG and CCNSs

通过透射电镜对 CCNSs-3 碳纳米片形貌结构进一步观察, 结果如图 2 所示。由图 2(a), (b) 可以看出, CCNSs-3 呈现出类石墨烯的褶皱状透明薄纱纳米片层形貌结构^[25]; 由 HRTEM 图 (图 2(c), (d)) 可以更清晰的观察到 CCNSs-3 的片层堆叠结构, 经测量得出层间距约在 0.34~0.42 nm, 且平均层间距约为 0.36 nm。由 SAED 图 (图 2(d) 嵌入图) 可知, 材料中呈现出 2 个微亮的圆环光斑, 对应石墨化材料的 (110) 和 (101) 晶面^[26], 说明 CCNSs-3 中保留有一

定的石墨微晶片层, 这有利于改善材料的电子传导率, 从而增强材料的电化学性能。

CCNSs 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线测试结果如图 3 所示。由图 3(a) 可知, TXG 表现出较低的吸附量, 说明材料中孔隙结构不太发达。按照 IUPAC 吸附等温线分类, 经过结构调控后的 CCNSs (图 3(b)~(d)) 均呈现出 IV 类型等温线且具有属于 H3 型的迟滞回线。具体特点为: 在低压区 (P/P_0 (相对压力) < 0.1) 吸附量略微增加, 说明

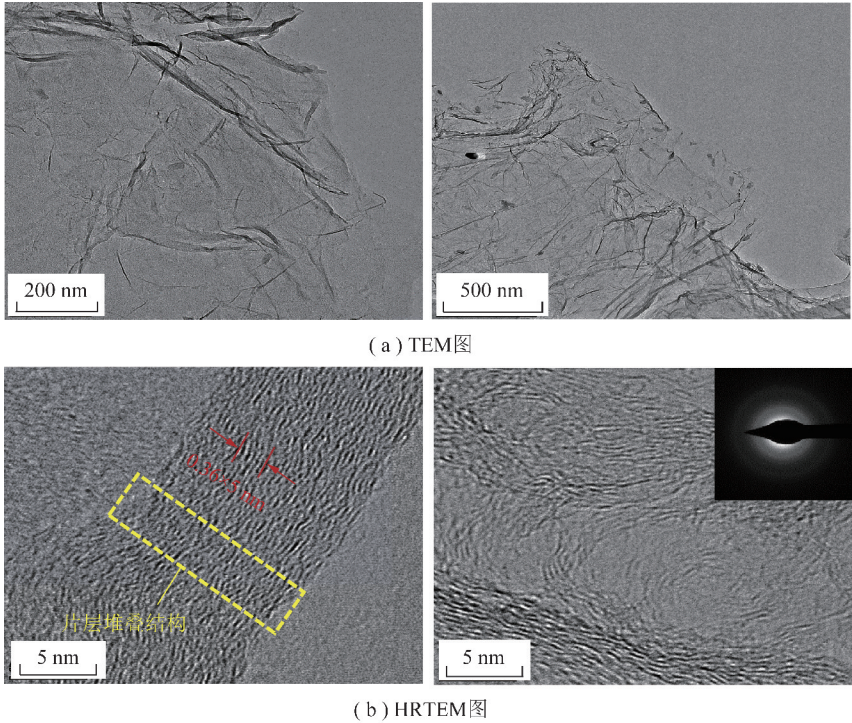


图 2 CCNSs-3 的 TEM,HRTEM 和电子衍射图
Fig.2 TEM,HRTEM and SAED images of CCNSs-3

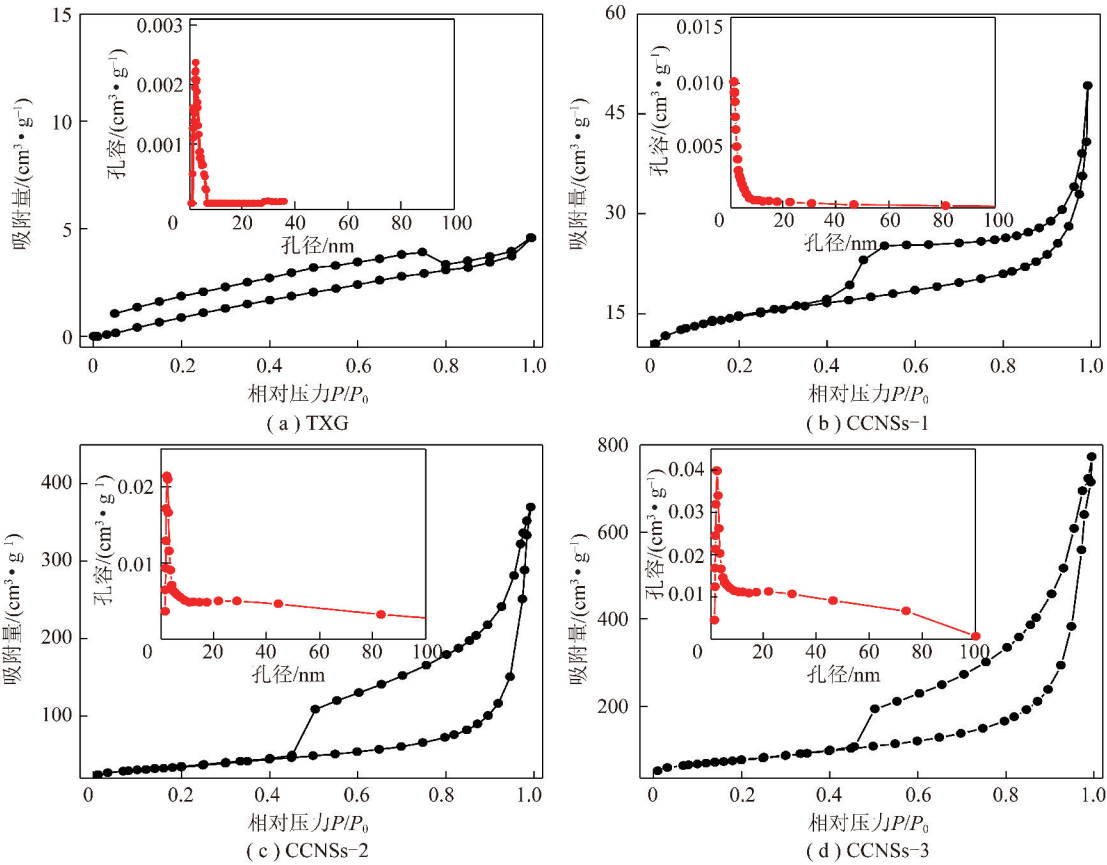


图 3 TXG 和 CCNSs 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布
Fig.3 N₂ adsorption/desorption isotherm and pore size distribution curves of TXG and CCNSs

CCNSs 中含有一些微孔结构;在中压范围内 ($0.45 < P/P_0 < 0.99$), 出现一个明显的迟滞环, 说明 CCNSs 中具有丰富的中孔结构;在高压区 (P/P_0 接近于 1) 吸附量展现出较明显的增加, 这对应于 CCNSs 中的大孔结构^[27]。此外, 由 TXG 和 CCNSs 的孔径分布曲线 (图 3 嵌入图) 可以看出, 随着氧化剂添加量的增多, 材料的孔结构逐渐由 1.5~8.0 nm 的窄孔径分布向 1.5~100 nm 的孔径拓宽, 且微孔和中孔的相对孔含量也不断增多。结合 SEM 分析可知, CCNSs 中不仅含有丰富的微孔和中孔, 同时还含有大量的大孔, 3 者共同构成“微孔-中孔-大孔”层次孔结构, 这将有 利于其作为锂离子电池负极材料时为锂离子存储提供更多的活性位点从而提高电极材料的储锂容量, 同时为锂离子的高效传输提供有效的通道进而改善电

极材料的倍率性能。TXG 和 CCNSs 的比表面积和孔结构参数对比总结见表 2, TXG 比表面积和总孔孔容仅有 0.172 0 m²/g 和 0.002 3 m³/g, 经过结构调控后 CCNSs 的比表面积和总孔孔容显著增大, 其中 CCNSs-3 的比表面积和总孔孔容分别高达 285.6 m²/g 和 0.483 m³/g。此外, 由表 2 中材料的平均粒径参数可以看出, 块状的 TXG 具有微米级的平均粒径, 经过结构调控得到的 CCNSs 平均粒径逐渐减小, 这与 SEM 结果一致。经过结构调控后的 CCNSs-3 材料具有由微-中-大孔组成的层次孔结构和较高的比表面积, 这有利于其作为锂离子电池负极材料在锂离子扩散过程中提供高效的传输通道同时为锂离子存储提供足够的活性位点, 从而表现出良好的电化学性能。

表 2 TXG 和 CCNSs 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of TXG and CCNSs

样品	$S_{\text{BET}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$S_{\text{Mic}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$S_{\text{Mes}}/$ (m ² · g ⁻¹)	$V_{\text{Total}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	$V_{\text{Mic}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	$V_{\text{Mes+Mac}}/$ (cm ³ · g ⁻¹)	平均粒 径/nm
TXG	0.172	0	0.172	0.002 3	0.000 3	0.002	5 034.8
CCNSs-1	52.100	21.4	30.700	0.035 0	0.015 0	0.020	115.1
CCNSs-2	120.500	28.6	91.900	0.225 0	0.031 0	0.194	49.8
CCNSs-3	285.600	96.6	189.000	0.483 0	0.076 0	0.407	21.0

注: S_{BET} 为 BET 比表面积; S_{Mic} 为微孔比表面积; S_{Mes} 为介孔比表面积; V_{Total} 为总孔孔容; V_{Mic} 为微孔孔容; $V_{\text{Mes+Mac}}$ 为介孔和大孔孔容。

TXG 和 CCNSs 的 XRD 图谱如图 4(a) 所示。由图 4 可知, TXG 分别在 26.5°, 42.5°, 44.7°, 54.6° 和 77.5° 附近出现了对应于鳞片石墨 (002), (100), (101), (004) 和 (110) 晶面的特征峰, 且根据石墨化度和谢乐公式计算可得 TXG 的石墨化度为 98.8%、堆叠厚度和晶粒大小分别为 27.2 nm 和 33.8 nm, 说明经过石墨化处理后的 TXG 具有良好的结晶度和大量的片层堆积结构^[8]。经过结构调控, CCNSs-1 具有与 TXG 相同的特征峰, 且石墨化度仍达 83.7%; 随着氧化剂用量的增加, 可以观察到 CCNSs-2 和 CCNSs-3 中仅剩 2 个对应于 (002) 和 (100) 晶面的特征峰, 且 (002) 晶面特征峰也逐渐向左偏移, 说明材料中的无定形碳含量增多。另外, CCNSs-2 和 CCNSs-3 的 (002) 特征峰是不对称的, 通过 3 个理论的高斯拟合峰来评估其组成成分的相对含量^[25,28], 拟合图和相关参数如图 4(b) 和表 3 所示。由拟合单峰占总拟合峰的面积百分比可知, CCNSs-2 和 CCNSs-3 中分别含有 27.6% 和 29.2% 的无定形组分, 同时材料中仍含有 48.9% 和 38.9% 的石墨化成分, 说明 CCNSs 材料中不仅含有碳纳米片宏观体的多孔片层结构, 同时还

保留了一些石墨微晶片层, 这与 TEM 分析结果一致。TXG 和 CCNSs 的 Raman 图谱如图 4(c) 所示。由图 4(c) 可知, TXG 和 CCNSs 在 1 338.7 cm⁻¹ 和 1 585.5 cm⁻¹ 附近出现了 2 个分别对应于代表缺陷结构的 D 峰和 sp² 碳原子石墨化结构的 G 峰, 其中 TXG 具有尖锐的 G 峰, 说明 TXG 中具有高度有序的石墨化结构^[29]。经过结构调控, CCNSs-1 的 D 峰明显增强, 说明 CCNSs-1 中无定型结构增加。随着氧化作用的加强, CCNSs-2 和 CCNSs-3 的 G 峰增高, 说明 TXG 中石墨片层被逐渐剥离开形成类石墨烯的 3D 多孔碳纳米片宏观体结构增多; 同时可以看到明显的 D 峰, 说明 CCNSs-2 和 CCNSs-3 中含有丰富的无定型结构。富含石墨微晶片层的煤基碳纳米片宏观体作为锂离子电池负极材料, 不仅有利于锂离子的嵌入/嵌出, 同时有助于电子传导, 从而达到改善材料电化学性能的目的。

TXG 和 CCNSs-3 的表面成分通过 XPS 测试进行分析, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, TXG 和 CCNSs-3 主要由 C 和 O 两种元素组成, 且经过结构调控后, 碳含量由 TXG 的 98.82% (原子百分比) 降低到 CCNSs-3 的 93.89% (原子百分比) 而氧含量由

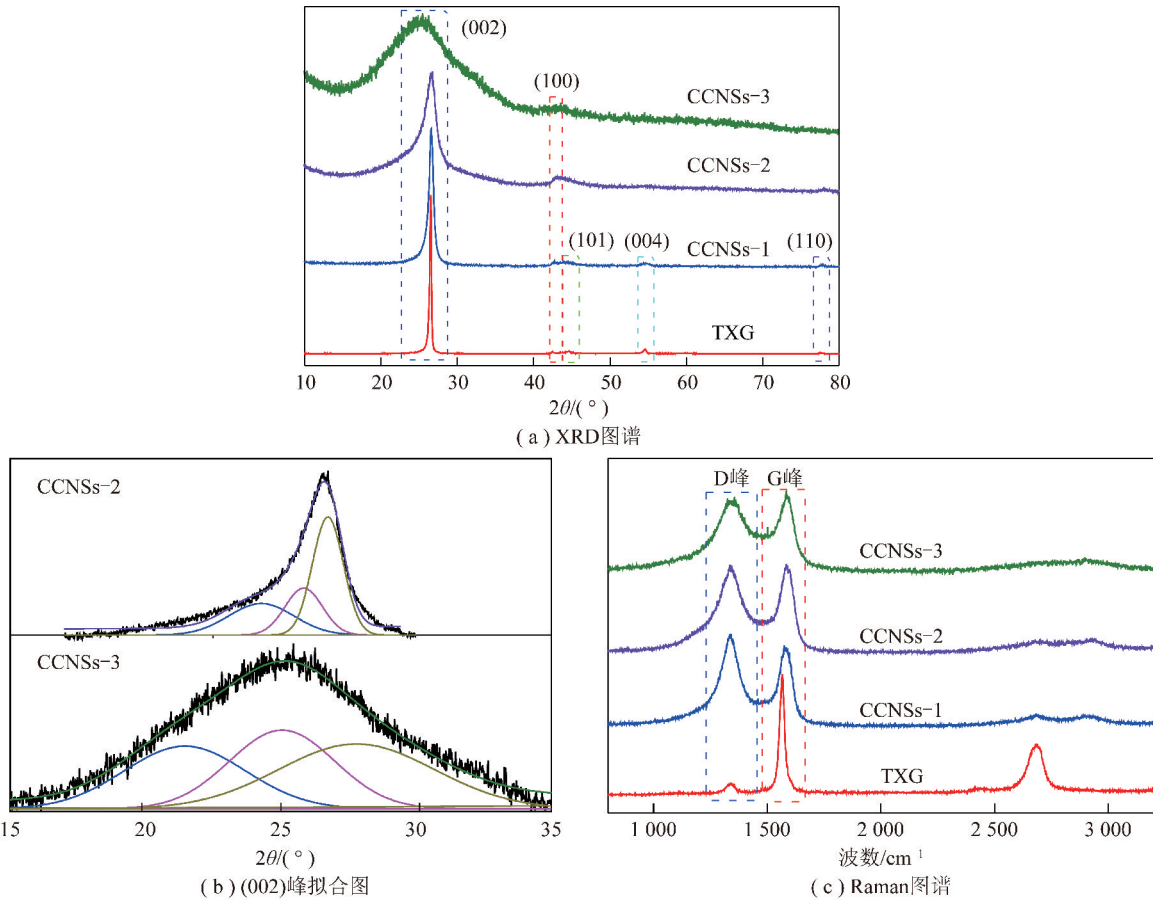


图4 TXG 和 CCNSs 的 XRD 和 Raman 图谱
Fig. 4 XRD patterns and Raman spectra of TXG and CCNSs

表 3 CCNSs-2 和 CCNSs-3 的 (002) 峰参数和拟合结果

样品	(002) 峰		无定型区		准石墨区		石墨区	
	$2\theta/(\text{^\circ})$	d_{002}/nm	$2\theta/(\text{^\circ})$	$A/\%$	$2\theta/(\text{^\circ})$	$A/\%$	$2\theta/(\text{^\circ})$	$A/\%$
CCNSs-2	26.6	0.334 8	24.3	27.6	25.8	23.5	26.7	48.9
CCNSs-3	25.2	0.353 0	21.4	29.2	25.0	31.9	27.7	38.9

注： d_{002} 为 (002) 峰对应层间距； A 为拟合峰的面积百分比。

TXG 的 1.18% 增加到 CCNSs-3 的 5.46%。由 C 1s 高分辨图谱拟合图(图 5(b))可知, TXG 中的碳元素主要以 C=C (284.3 eV, 62.8%), C—C (284.7 eV, 26.5%) 和 C—O (285.2 eV, 10.7%) 形式存在; 而 CCNSs-3 中的碳元素由 C=C (284.6 eV, 53.5%), C—C (284.9 eV, 19.5%), C—O (285.4 eV, 10.4%) 和 C=O (286.0 eV, 16.6%) 组成^[30]。由拟合结果可以看出, CCNSs-3 中含有 53.5% sp² 碳原子, 这有利于增大 π 电子云密度, 提高材料的导电性^[31]。由 O 1s 高分辨图谱拟合图(图 5(b))可知, TXG 中的氧元素主要以 C—O 的形式存在, 而 CCNSs-3 中的氧元素分别以 C=O (531.3 eV, 20.0%), C—OH (532.4 eV, 25%), C—O—C (533.8 eV, 41.0%) 和

O=C—O (536.1 eV, 14.0%) 形式存在, 说明 CCNSs-3 中含有丰富的含氧官能团, 这将有助于提高材料表面的亲和力。

2.2 电化学性能测试

TXG 和 CCNSs 电极材料在 50 mA/g 电流密度下的前 3 次恒流充放电曲线如图 6 所示。由图 6(a) 可知, TXG 电极材料呈现出与石墨类似的充放电曲线^[18], 具有较低的充放电电压平台, 首次充放电比容量分别为 382 和 625 mA·h/g, 库伦效率达到 61.1%。而 CCNSs(图 6(b)~(d)) 呈现出逐渐增长的比容量, CCNSs-1, CCNSs-2 和 CCNSs-3 的充放电比容量分别达到 494 和 897 mA·h/g, 653 和 1 551 mA·h/g, 917 和 2 158 mA·h/g, 且首次库伦

效率为 55.1%,42.1%和 42.5%,这说明材料的结构对其电化学性能有关键性影响。为了深入了解 CCNSs 材料的储锂特性,以 CCNSs-3 为例对其充放电过程进行分析。由图 6(d)可以看出,首次放电曲线在 0.75 V 附近出现 1 个明显的放电电压平台,而在随后的循环中消失,这对应于 SEI 膜的形成;首次

充电曲线在 1.20 V 附近也出现 1 个电压平台,且该平台在随后的循环中还能明显地观察到,这对应于电极材料中锂离子的嵌出过程^[32]。另外,可以看出第 2 次和第 3 次充放电曲线基本重合,这说明 SEI 膜在第 1 次循环中已经生成,且材料中稳定的锂离子嵌入/嵌出反应过程初步形成。

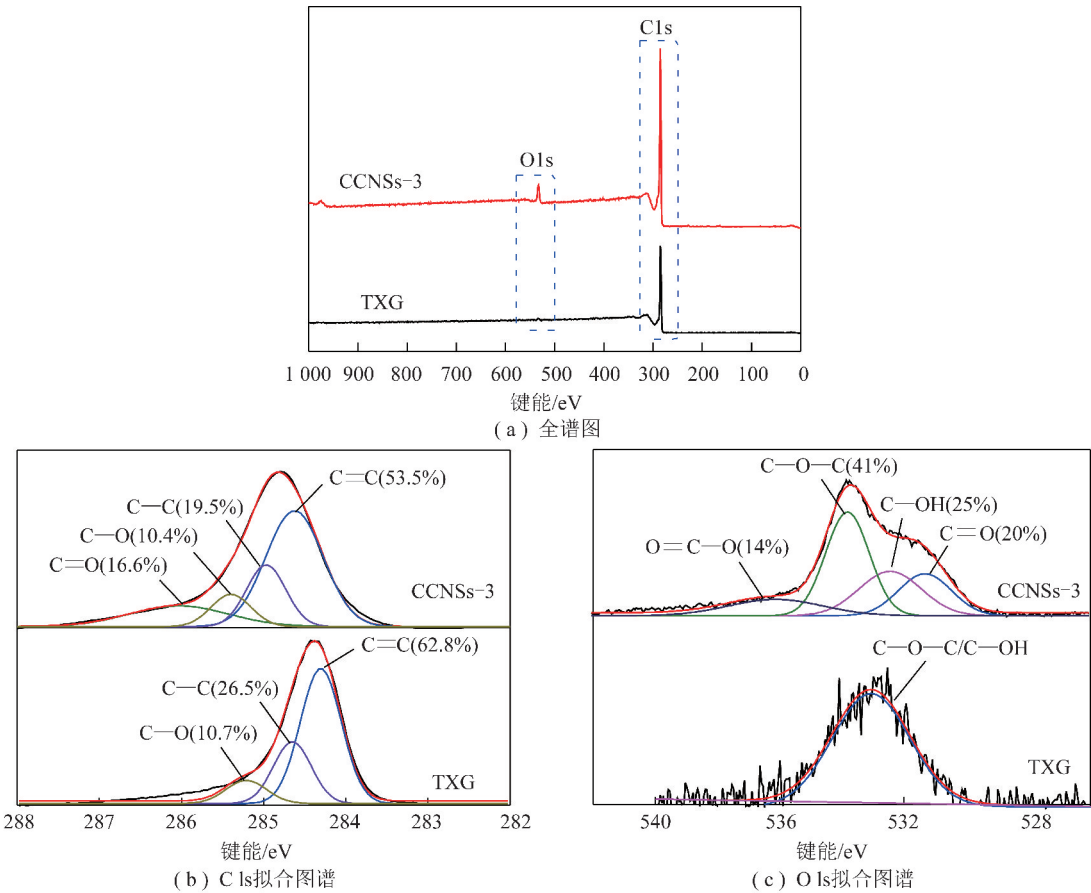


图 5 TXG 和 CCNSs-3 的 XPS 图谱
Fig. 5 XPS spectra of TXG and CCNSs-3

TXG 和 CCNSs 电极材料在不同电流密度下的倍率性能测试结果如图 7(a) 所示。在 50 mA/g 低电流密度下,CCNSs-1,CCNSs-2 和 CCNSs-3 电极材料经过 20 次充放电循环平均可逆容量为 435,525 和 718 mA·h/g,均高于 TXG 的 394 mA·h/g,说明经过结构调控的 CCNSs 材料比容量得到改善,这主要是因为 CCNSs 中含有丰富的孔结构可以提供更多的储锂活性位点,进而表现出较高的储锂性能。在高电流密度下 CCNSs 也表现出比 TXG 更优的倍率性能,CCNSs-1,CCNSs-2 和 CCNSs-3 在 1.0 A/g 和 2.0 A/g 电流密度下的平均可逆比容量仍有 121 和 105 mA·h/g,238 和 159 mA·h/g,388 和 300 mA·h/g,而 TXG 在相同电流密度下的平均充电比容量仅有 90 和 66 mA·h/g,说明经过结构调控后

的 CCNSs 材料在高电流密度下具有更高效的锂离子传输能力。当电流密度再次恢复到 500 和 100 mA/g 时,CCNSs 材料具有良好的修复性能。TXG 和 CCNSs 在 100 mA/g 电流密度下进行 120 次充放电循环的电化学性能测试结果如图 7(b) 所示。由图 7(b) 可知,CCNSs 表现出良好的循环稳定性,CCNSs-1,CCNSs-2 和 CCNSs-3 在循环 120 次后可逆比容量分别为 521,871 和 1 047 mA·h/g,说明经过结构调控增强了 CCNSs 电极材料的循环稳定性。

为了深入研究材料的储锂行为,进一步分析 TXG 和 CCNSs-3 电极材料的循环伏安(CV)特性, TXG 和 CCNSs-3 电极材料在 0.5 mV/s 扫描速度下电压窗口为 0.01~3.0 V(vs. Li⁺/Li)的前 3 次 CV 曲线测试结果如图 8(a),(b) 所示。

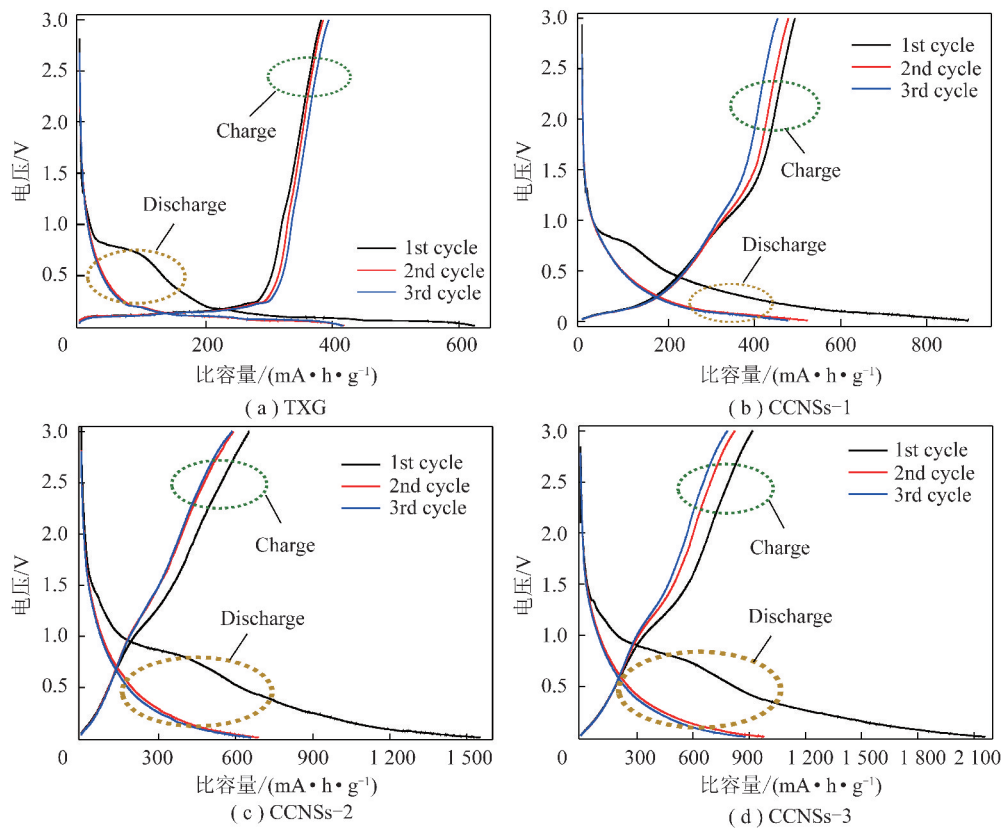


图 6 TXG 和 CCNSs 的恒流充放电曲线

Fig. 6 GCD profiles of TXG and CCNSs

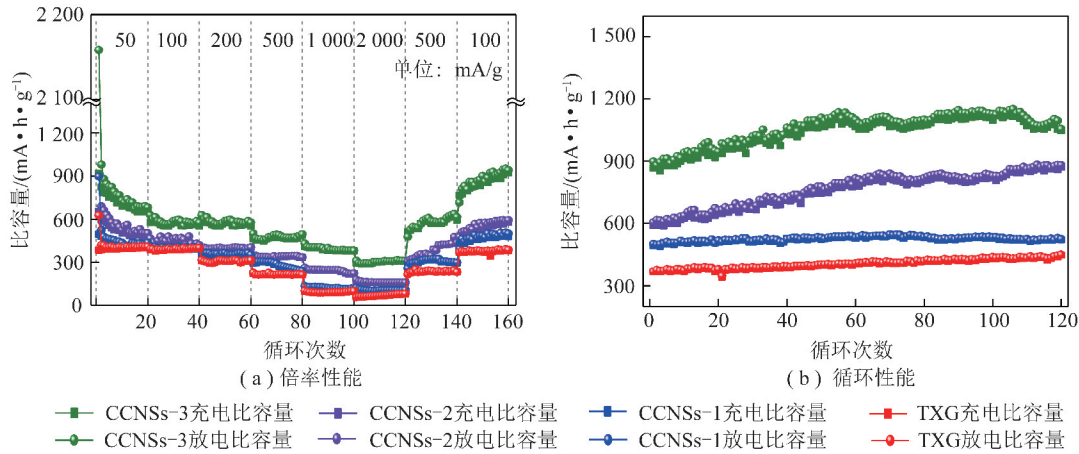


图 7 TXG 和 CCNSs 的倍率性能和循环性能

Fig. 7 Rate capability and cycling stability of TXG and CCNSs

由图 8(a), (b) 可知, 首次嵌锂过程在 0.96 V 附近出现 1 个还原峰, 对应于 TXG 电极材料表面 SEI 膜的形成, 且在随后的嵌锂过程中该峰消失, 说明首次循环后电极表面基本形成了较稳定的 SEI 膜^[17]。另外, 在接近 0.01 V 处也出现 1 个明显的还原峰, 对应于锂离子嵌入煤基石墨片层的过程^[33]。在脱锂过程中, TXG 电极材料在 0.42 V 附近出现 1 个明显的氧化峰, 对应于锂离子从煤基石墨片层嵌出的过程。经过结构调控后, CCNSs-3 表现出与石墨烯相似的

CV 曲线^[34-35], 首次充放电过程在 0.75 和 0.01 V 处出现 2 个对应 SEI 膜形成和锂离子嵌入材料中的还原峰, 在 1.20 V 附近出现 1 个对应于锂离子嵌出的氧化峰, 这与 CCNSs-3 的恒流充放电曲线平台相对应。为了更好地理解 CCNSs-3 电极材料的储锂机制, 通过测试不同扫描速率 CV 曲线, 根据式 (1) 对扩散插层控制和表面电容控制对电容的贡献率进行计算^[36-37]:

$$I = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{1}$$

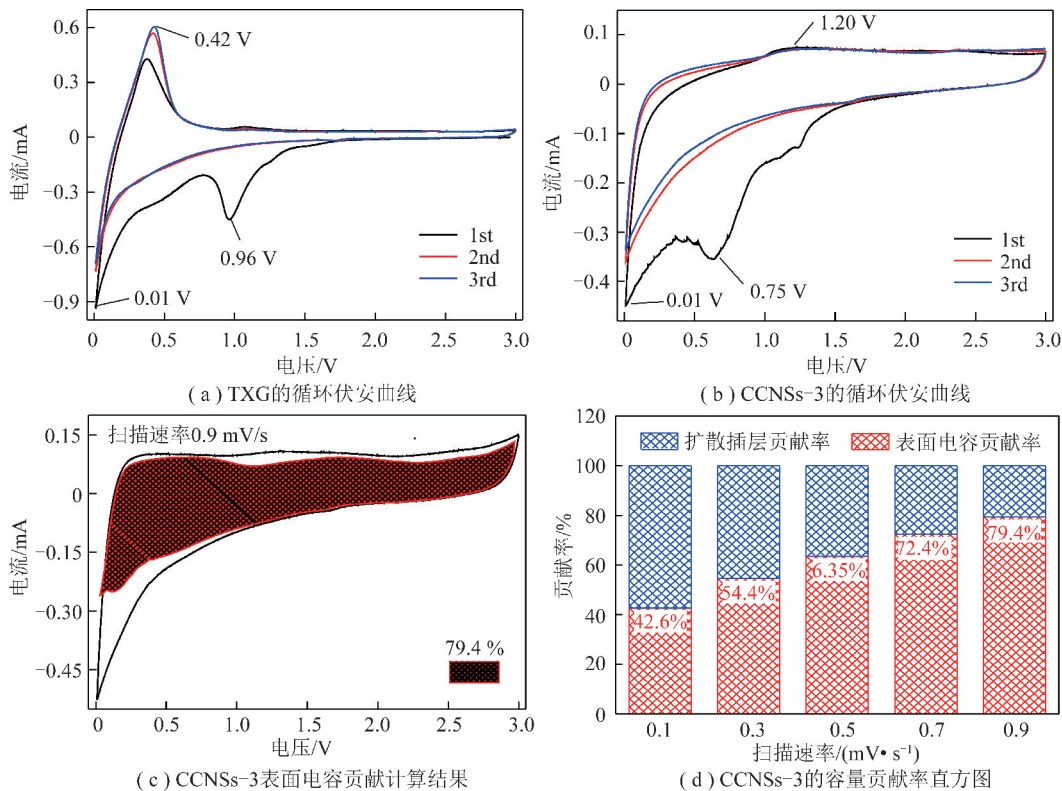


图 8 TXG 和 CCNSs-3 的循环伏安曲线及储锂行为分析

Fig. 8 CV curves and analysis of lithium-ions storage behavior for TXG and CCNSs-3

其中, I 和 v 分别为不同扫描速率下的电流 (mA) 和扫描速率 (mV/s); k_1 和 k_2 为可调变量。计算结果如图 8(c) 所示, 在 0.9 mV/s 高扫描速率下, 表面电容控制占主导作用, 贡献率达到 79.4%, 这有助于电极材料在高电流密度下实现快速的锂离子传输和存储, 可解释 CCNSs-3 具有增强倍率性能的原因。不同扫描速率下扩散插层控制和表面电容控制的贡献率如图 8(d) 所示, 在 0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9 mV/s 的扫描速率下, 表面电容控制对容量的贡献率分别为 42.6%、54.4%、63.5%、72.4% 和 79.4%, 随着扫描速率的增加表面电容控制的贡献率也逐渐增加, 这说明在高电流密度下高效的锂离子传输和丰富的储锂活性点位对提高 CCNSs 的容量至关重要, 也验证了碳纳米片宏观体中增加的 3D 多孔结构对提高其电化学性能具有促进作用。

3 结 论

(1) 以自制煤基石墨为前驱体, 采用液相氧化-热还原工艺成功制备出 3D 层次孔煤基碳纳米片宏观体。氧化剂用量是影响 CCNSs 微观结构的重要因素, 通过调节氧化剂的用量可实现对 CCNSs 中多孔结构和石墨微晶片层结构的有效调控。当氧化剂与 TXG 的质量比为 4 时, CCNSs-3 材料以相互交联的类石墨烯片层为主体骨架, 辅以孔径为 1.5~100 nm

的“微孔-中孔-大孔”层次多孔结构, 其石墨微晶含量约为 38.9%, 比表面积达 285.6 m²/g, 且含有 5.47% 的氧原子掺杂。

(2) CCNSs 材料用作锂离子电池负极材料表现出良好的储锂性能, 在 50 mA/g 电流密度下的首次可逆容量最高可达 917 mA·h/g, 在 1.0 和 2.0 A/g 大电流密度下可逆容量仍达 388 和 300 mA·h/g; 经过 120 次长循环可逆容量达到 1 047 mA·h/g, 表现出优异的循环稳定性。

(3) CCNSs 中的 3D 层次多孔结构为增强电极材料中表面电容控制贡献的比容量提供结构基础, 而石墨微晶片层结构不仅有助于锂离子的嵌入/嵌出, 也有利于电子高效传导; 在 2 者的协同作用下, CCNSs 电极材料表现出良好的储锂容量、倍率特性和循环稳定性, 是一种较为理想的锂离子电池负极材料。

参考文献 (References):

[1] 方圆, 张万益, 曹佳文, 等. 我国能源资源现状与发展趋势[J]. 矿产保护与利用. 2018(4):34-42.
FANG Yuan, ZHANG Wanyi, CAO Jiawen, et al. Analysis on the current situation and development trend of energy resources in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4):34-42.

[2] 中矿(北京)煤炭产业景气指数课题组, 岳福斌. 2019-2020 年中国煤炭产业经济形势研究报告[J]. 中国煤炭, 2020, 46(3):

- 5-12.
Research Group of China Mining (Beijing) Coal Industry Prosperity Index, YUE Fubin. Research report on economic situation of China's coal industry from 2019 to 2020 [J]. China Coal, 2020, 46(3): 5-12.
- [3] 陆小泉. 我国煤炭清洁开发利用现状及发展建议[J]. 煤炭工程, 2016, 48(3): 8-10.
LU Xiaoquan. Present situation and suggestion for clean coal development and utilization in China [J]. Coal Engineering, 2016, 48(3): 8-10.
- [4] WANG Guofa, XU Yongxiang, REN Huaiwei. Intelligent and ecological coal mining as well as clean utilization technology in China: Review and prospects[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(2): 161-169.
- [5] HOANG V C, HASSAN M, GOMES V G. Coal derived carbon nano-materials-Recent advances in synthesis and applications [J]. Applied Materials Today, 2018, 12: 342-358.
- [6] ZUBI G, DUFO-López R, CARVALHO M, et al. The lithiumion battery: State of the art and future perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 89: 292-308.
- [7] QI Wen, SHAPTER J G, WU Qian, et al. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: Principle, recent progress and future perspectives[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37): 19521-19540.
- [8] XING Baolin, ZHANG Chuantao, CAO Yijun, et al. Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 172: 162-171.
- [9] WU Y P, RAHM E, HOLZE R. Carbon anode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2003, 114(2): 228-236.
- [10] JARA A D, BETEMARIAM A, WOLDETINSAE G, et al. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(5): 671-689.
- [11] 邢宝林, 鲍倜傲, 李旭升, 等. 锂离子电池用石墨类负极材料结构调控与表面改性的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15063-15068.
XING Baolin, BAO Ti'ao, LI Xusheng, et al. Research progress on structure regulation and surface modification of graphite anode materials for lithium ion batteries [J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15063-15068.
- [12] SUN Fei, WANG Kunfang, WANG Lijie, et al. Hierarchical porous carbon sheets with compressed framework and optimized pore configuration for high-rate and long-term sodium and lithium ions storage[J]. Carbon, 2019, 155: 166-175.
- [13] XING Baolin, ZENG Huihui, HUANG Guangxu, et al. Porous graphene prepared from anthracite as high performance anode materials for lithium-ion battery applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 202-211.
- [14] ROY P, SRIVASTAVA S K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2454-2484.
- [15] 时迎迎, 臧文平, 楠顶, 等. 太西煤的石墨化改性及其锂离子电池负极性能[J]. 煤炭学报, 2012, 37(11): 1925-1929.
SHI Yingying, ZANG Wenping, NAN Ding, et al. Preparation of graphitized Taixi coal and its electrochemical properties [J]. Journal of Chian Coal Society, 2012, 37(11): 1925-1929.
- [16] 张亚婷, 张晓欠, 刘国阳, 等. 神府煤制备超细石墨粉[J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1514-1520.
ZHANG Yating, ZHANG Xiaoqian, LIU Guoyang, et al. Graphitization of Shenfu coal [J]. CIESC Journal, 2015, 66(4): 1514-1520.
- [17] 邢宝林, 张传涛, 谌伦建, 等. 高性能煤基石墨负极材料的制备及其储锂特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(5): 1133-1142.
XING Baolin, ZHANG Chuantao, CHEN Lunjian, et al. Preparation of high performance coal-based graphite anode materials and their lithium storage properties [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(5): 1133-1142.
- [18] 姜宁林, 李海. 石墨化无烟煤基锂离子电池负极材料研究[J]. 炭素技术, 2019, 38(1): 7-9, 64.
JIANG Ninglin, LI Hai. Study on graphitized anthracite as anode material for lithium ion batteries [J]. Carbon Techniques, 2019, 38(1): 7-9, 64.
- [19] 传秀云, 鲍莹. 煤制备新型先进炭材料的应用研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(S1): 187-193.
CHUAN Xiuyun, BAO Ying. Application of coal as raw materials in preparing new advanced carbon materials [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(S1): 187-193.
- [20] 解强, 张香兰, 梁鼎成, 等. 煤基活性炭定向制备: 原理·方法·应用[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(6): 1-28.
XIE Qiang, ZHANG Xianglan, LIANG Dingcheng, et al. Direction preparation of coal-based activated carbon principles, approaches and applications [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(6): 1-28.
- [21] 巩冠群, 张英杰, 袁鑫, 等. 煤基多孔大比表面前沿杂化炭材料定向制备及构性研究[J/OL]. 煤炭学报, 1-10 [2021-04-28]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2020.1212>.
GONG Guanqun, ZHANG Yingjie, YUAN Xin, et al. Directional preparation and structure and properties of coal-based large specific surface and porous advanced hybrid carbon materials [J/OL]. Journal of Coal Society, 1-10 [2021-04-28]. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2020.1212>.
- [22] JIANG Yong, XIE Qiang, ZHANG Yanhai, et al. Preparation of magnetically separable mesoporous activated carbons from brown coal with Fe₃O₄ [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(3): 513-519.
- [23] 李君, 曹亚丽, 王鲁香, 等. 煤基球形多孔碳用于锂离子电池负极材料的性能研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(9): 909-915.
LI Jun, CAO Yali, WANG Luxiang, et al. Performance of coal-derived spherical porous carbon as anode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(9): 909-915.
- [24] 高莎莎. 煤基多孔炭及其钼基复合材料的制备及电化学性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2019.
GAO Shasha. Preparation and electrochemical performance of coal-

- based porous carbon and molybdenum-based composites[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2019.
- [25] COROS M, POGACEAN F, TURZA A, et al. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 119: 113971.
- [26] QI Fulai, XIA Zhangxun, SUN Ruili, et al. Graphitization induced by KOH etching for the fabrication of hierarchical porous graphitic carbon sheets for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14170–14177.
- [27] HUANG Guangxu, GENG Qianhao, XING Baolin, et al. Manganese nitrate-assisted potassium hydroxide activation of humic acid to prepare oxygen-rich hierarchical porous carbon as high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227506.
- [28] LIU Yingbin, HUANG Guangxu, LI Yuanyuan, et al. Structural evolution of porous graphitic carbon nanosheets based on quinonyl decomposition for supercapacitor electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147824.
- [29] TAN Pingheng, DIMOVSKI Svetlana, GOGOTSI Yury. Raman scattering of non-planar graphite: Arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones[J]. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2004, 362(1824): 2289–2310.
- [30] LIU Mengyue, NIU Jin, ZHANG Zhengping, et al. Potassium compound-assistant synthesis of multi-heteroatom doped ultrathin porous carbon nanosheets for high performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 366–372.
- [31] LIU Chang, XIAO Nan, WANG Yuwei, et al. Carbon clusters decorated hard carbon nanofibers as high-rate anode material for lithium-ion batteries[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 180: 173–179.
- [32] XU Jiang, WANG Xi, YUAN Ningyi, et al. Graphite-based lithium ion battery with ultrafast charging and discharging and excellent low temperature performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 430: 74–79.
- [33] WANG Tao, WANG Yongbang, CHENG Guo, et al. Catalytic graphitization of anthracite as an anode for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(7): 8911–8918.
- [34] ZHANG Xiaojie, ZHU Guang, WANG Miao, et al. Covalent-organic-frameworks derived N-doped porous carbon materials as anode for superior long-life cycling lithium and sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 116: 686–694.
- [35] LIU Huanlong, TANG Yufeng, ZHAO Wei, et al. Facile synthesis of nitrogen and halogen dual-doped porous graphene as an advanced performance anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(5): 1701261.
- [36] GAO Sen, JIANG Qiuyi, SHI Yu, et al. High-performance lithium battery driven by hybrid lithium storage mechanism in 3D architected carbonized eggshell membrane anode[J]. *Carbon*, 2020, 166: 26–35.
- [37] ZOU Guoqiang, WANG Chao, HOU Hongshuai, et al. Controllable interlayer spacing of sulfur-doped graphitic carbon nanosheets for fast sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2017, 13(31): 1613–6810.