

基于机械力化学作用煤基石墨纳米片的制备及其电化学储能特性

邢宝林^{1,2}, 曾会会¹, 郭 晖², 徐 冰^{1,2}, 康伟伟^{1,2}, 张传祥^{1,2}, 黄光许^{1,2}, 孙 琦¹, 张宝庆^{1,2}

(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: 煤炭清洁高效转化是国家实施“碳达峰与碳中和”能源发展战略的重要内容, 而煤的材料化是实现其低碳高值化洁净利用的有效途径。以自制煤基石墨为前驱体, 借助高能机械球磨产生的机械力化学作用制备煤基石墨纳米片 (CGNs), 考察了球磨时间对 CGNs 微观结构的影响, 并研究其用作锂离子电池负极材料的电化学储能特性, 探索利用机械力化学作用制备负极材料用 CGNs 的可行性。研究表明, 利用机械力化学作用可以从煤基石墨中剥离出富含纳米孔隙和含氧官能团等缺陷结构的 CGNs, 通过控制球磨时间可实现石墨纳米片微观结构的有效调控。当球磨时间为 50 h 时, CGNs 具有由数层石墨微晶片层相互堆叠、交联而形成的三维网络结构, 其石墨微晶层间距约为 0.345 5 nm, 且富含 1.5~20.0 nm 的纳米孔隙和少量的含氧官能团, 比表面积可达 573 m²/g。CGNs 用作锂离子电池负极材料时表现出良好的电化学储能特性, 其可逆容量最高达 726 mAh/g, 且具有良好的倍率特性和循环稳定性, 在 2.0 A/g 大电流密度下的可逆容量仍可达 252 mAh/g, 经过 200 次循环容量保持率为 88.1%。CGNs 负极材料的锂离子存储由扩散插层电容和表面吸附电容共同控制, 引入纳米孔隙和含氧官能团等缺陷结构有利于提高表面吸附电容对负极材料储能容量的贡献。为高性能石墨纳米片负极材料的研发和煤炭的材料化高附加值利用提供了新思路。

关键词: 煤基石墨纳米片; 机械力化学作用; 负极材料; 锂离子电池; 电化学储能

中图分类号: TQ536; TU45

文献标志码: A

文章编号: 0253-9993(2022)02-0958-11

Preparation of coal-based graphite nanoplatelets based on mechanochemistry and the characterization of their electrochemical energy storage performance

XING Baolin^{1,2}, ZENG Huihui¹, GUO Hui², XU Bing^{1,2}, KANG Weiwei^{1,2}, ZHANG Chuanxiang^{1,2},
HUANG Guangxu^{1,2}, SUN Qi¹, ZHANG Baoqing^{1,2}

(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 and efficient conversion of coal is an important part of the national energy development strategy of “carbon emission peak and carbon neutrality”, and the materialization of coal is an effective way to realize its low carbon, high value and clean utilization. In this paper, the coal-based graphite nanoplatelets (CGNs) were prepared from the pre-synthesized coal-based graphite with the help of mechanochemistry generated by high-energy mechanical

收稿日期: 2021-11-15 修回日期: 2021-12-14 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.XR21.1781

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51974110, 52074109); 河南省高校科技创新人才支持计划资助项目 (21HASTT008)

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

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

引用格式: 邢宝林, 曾会会, 郭晖, 等. 基于机械力化学作用煤基石墨纳米片的制备及其电化学储能特性[J]. 煤炭学报, 2022, 47(2): 958-968.

XING Baolin, ZENG Huihui, GUO Hui, et al. Preparation of coal-based graphite nanoplatelets based on mechanochemistry and the characterization of their electrochemical energy storage performance[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(2): 958-968.



移动阅读

ball-milling. The effect of ball-milling time on the microstructure of CGNs was investigated, and the electrochemical energy storage properties of CGNs as anode in lithium-ion batteries (LIBs) were studied to explore the feasibility of using mechanochemical action to prepare CGNs anode materials. The results show that the CGNs with rich defective structures such as nanopores and oxygen-containing functional groups can be exfoliated from coal-based graphite by mechanochemical action, and the microstructure of graphite nanoplatelets can be effectively regulated by controlling ball-milling time. When the ball-milling time is 50 h, the CGNs exhibits a three-dimensional network structure formed by stacking and cross-linking of graphite microcrystal layers, and contains abundant nanopores with a pore size distribution of 1.5–20.0 nm and a small amount of oxygen-containing functional groups, and its layer spacing and specific surface area are 0.345 5 nm and 573 m²/g, respectively. The CGNs as anode in LIBs show some good electrochemical energy storage properties. The CGNs electrode delivers a high reversible capacity of 726 mAh/g, good rate performance and cycling stability, in which the CGNs electrode exhibits a reversible capacity of 252 mAh/g at a high current density of 2.0 A/g and a capacity retention rate of 88.1% after 200 cycles. The lithium ion storage of the CGNs anode is controlled by both diffusive intercalation capacitance and surface adsorption capacitance, and the introduction of defective structures such as nanopores and oxygen-containing functional groups is beneficial to improve the contribution of surface adsorption capacitance to the energy storage capacity of the CGNs anode. This study provides some new ideas for the development of high-performance graphite nanoplatelets anode, the materialization and high value-added utilization of coal.

Key words: coal-based graphite nanoplatelets; mechanochemistry; anode material; lithium-ion batteries; electrochemical energy storage

在国家大力推进实施“碳达峰、碳中和”目标的引领下,煤炭资源的规模化清洁低碳高效利用是当前我国煤炭工业发展面临的重大课题^[1]。从化学组成来看,煤的核心组分是碳,且以芳香碳为主,其有机大分子结构与炭材料的结构具有天然相似性,是优质的功能炭材料前驱体^[2–4]。因此,以含碳量高、资源丰富、价格低廉的煤为原料制备储能器件用功能炭材料,不仅可实现煤炭资源的低碳高值化洁净利用,而且可为新能源材料的研发提供廉价原料^[5–7]。

锂离子电池作为一种绿色能量储存和转换装置,已被广泛应用于便携式电子设备、静态储能系统及电动汽车等领域^[8–9]。负极材料作为锂离子电池的核心部件,参与整个电池的化学反应,是决定电池性能的关键因素之一。石墨因具有优异的导电性、平稳的充放电平台、良好的嵌锂/脱锂性能等优点,是目前商业化最成功的负极材料^[10]。然而,石墨负极材料存在可逆容量较低(理论容量仅为 372 mAh/g)、离子扩散动力学较差及体积膨胀率较高等问题,导致锂离子电池的能量密度、倍率性能及循环稳定性等方面均受到严重制约^[11–12]。因此,设计开发新型炭材料来替代传统石墨负极具有重要意义。

众多研究表明,石墨经扩层改性以获得膨胀石墨或是石墨(烯)纳米片可以有效提升对应负极材料的电化学性能^[13]。目前,国内外研究者常采用液相氧

化-热/化学还原工艺对石墨进行扩层改性来获得膨胀石墨或石墨纳米片。如 SUN 等^[14]采用浓硫酸氧化-水合肼还原法对石墨进行扩层改性,获得的还原氧化石墨负极材料可逆容量显著提升,可达 917 mAh/g。PAN 等^[15]采用强酸氧化-电子束辐射还原法对石墨进行改性,获得富含缺陷结构的石墨烯纳米片,其可逆容量高达 1 054 mAh/g^[15]。笔者课题组通过液相氧化-热还原工艺处理煤基石墨获得碳纳米片宏观体,其对应负极材料的可逆容量达 1 047 mAh/g,展现出优异的倍率特性和循环稳定性^[16]。上述研究均证实,石墨经扩层改性制备出膨胀石墨或是石墨(烯)纳米片可显著改善其负极材料的储能特性。究其原因在于,石墨经扩层改性后,较宽微晶层间距可优化锂离子的传输通道,强化负极材料在充放电过程中的嵌锂-脱锂行为,从而改善负极材料的倍率性能;扩层改性过程中产生的额外缺陷结构(如纳米孔隙、杂原子官能团等)不仅可增加锂离子的吸附空间和电化学活性位点,而且可提供高效的运输通道,从而提升负极材料的储能容量和循环稳定性。

值得注意的是,在采用液相氧化-热(或化学)还原工艺改性处理石墨过程中,常使用浓 H₂SO₄ 和 KMnO₄ 等强氧化剂进行氧化插层处理,且需经过酸洗/水洗纯化和热还原或化学还原等工序才能获得最终产品,制备工艺流程繁琐、操作危险性较高,且污染

较为严重,不利于规模化批量生产,因此,探索绿色高效的石墨改性方法具有重要意义。而机械力化学作用是指通过高速剪切、摩擦、冲击及挤压等手段产生机械能来诱发化学反应或诱导材料微观结构与物理化学性质发生变化的独特技术^[17-18]。因其实施过程清洁高效、且环境友好,机械力化学作用近年来被广泛应用于材料制备和矿物改性等领域^[19-20]。大量研究证实,在机械力化学作用下,矿物不仅可克服晶格间的内聚力而粉化或纳米化,而且会在颗粒内产生大量的空位和位错等结构缺陷^[21-23]。基于上述思路,本研究提出借助高能球磨产生的机械力化学作用克服石墨微晶层间的范德华力而使其石墨片层剥离,并同步在石墨片层边缘引入纳米孔隙等缺陷结构,以期实现高性能锂离子电池负极材料用石墨纳米片的清洁高效制备。

基于此,笔者以自制煤基石墨为前驱体,采用高能机械球磨对煤基石墨进行扩层剥离来制备煤基石墨纳米片,考察了球磨时间对石墨纳米片中微晶结构、纳米孔结构和表面官能团等微观结构的影响,并探究煤基石墨纳米片用作负极材料的可逆容量、倍率性能及循环稳定性等储能特性,探索利用机械力化学作用制备负极材料用煤基石墨纳米片的可行性。研究成果将为高性能负极材料的研发和煤炭资源的低碳高值化清洁利用提供新思路。

1 实 验

1.1 实验原料

选用以太西低灰无烟煤经预先炭化、2 800 ℃高温石墨化等工序而获得的煤基石墨为前驱体来制备石墨纳米片。煤基石墨的制备方法及其相关的物理化学性能指标见文献^[16,24]。

1.2 煤基石墨纳米片的制备

本研究借助高能机械球磨产生的机械力化学作用制备煤基石墨纳米片(CGNs)。具体步骤为:将 2 g 自制煤基石墨(CG)装入盛有 200.0 g 不同粒径氧化锆球的球磨罐中,将球磨罐固定在高能行星式球磨机(JX-2G 型,上海净信实业发展有限公司)上进行球磨扩层、剥离;球磨结束后,在超声波作用下通过无水乙醇将样品和氧化锆球分离,经洗涤、烘干等工序后便可获得煤基石墨纳米片(CGNs)。根据球磨时间的不同(10、30 和 50 h),将所制得的煤基石墨纳米片分别命名为 CGNs-10、CGNs-30 和 CGNs-50。

1.3 煤基石墨纳米片的微观结构表征

采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Smart Lab 型,日

本岛津,测试条件:Cu 靶 K α 辐射线 λ 为 0.154 06 nm,扫描速率为 15(°)/min,扫描范围 10°~90°)和共聚激光拉曼光谱仪(Raman, inVia 型,英国雷尼绍,测试条件:波长为 514 nm,波长范围 1 000~3 000 cm⁻¹)分析 CGNs 的微晶结构特征,相关结构参数的计算公式为

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta_{002} \quad (1)$$

$$L_c = 0.89 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (2)$$

其中, d_{002} 为石墨片层层间距; L_c 为晶粒堆叠厚度; θ_{002} 和 β_{002} 分别为(002)峰对应的衍射角和半峰宽。通过场发射环境扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 250 型,FEI)和场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-Twin 型,FEI)观察样品的微观形貌;CGNs 的比表面积、孔径分布等孔结构参数和表面化学组成通过低温 N₂物理吸附仪(ASAP 2460 型,美国麦克)和 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Escalab 250Xi 型,美国赛默飞世尔科技,测试条件:单色 Al K α (光子的能量为 1 486.6 eV),功率 150 W,500 μ m 束斑)进行测试。

1.4 煤基石墨纳米片的电化学性能评价

将制得的 CGNs、乙炔炭黑和聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 进行充分混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料并涂覆在铜箔上,经烘干后压制或直径为 14 mm 的圆片作为工作电极;选用直径为 14 mm 的锂片为参比电极,聚丙烯膜为隔膜,1 mol/L LiPF₆溶于碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯混合溶剂中配制的溶液作为电解液。在充满氩气的手套箱中,将各组件组装成 CR2016 型纽扣电池进行电化学性能评价。采用电池测试系统(BTS-4000 型,深圳新威)进行恒流充放电、倍率性能和循环稳定性测试,测试电压窗口:0.01~3.00 V;利用电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华)进行循环伏安曲线(扫描速率:0.1~0.9 mV/s)和交流阻抗谱(频率范围:100 kHz~0.01 Hz)测试。

2 结果与讨论

2.1 煤基石墨纳米片微观形貌和结构特征

煤基石墨(CG)和煤基石墨纳米片(CGNs)的 XRD 图谱如图 1(a)所示。自制煤基石墨(CG)在衍射角为 26.5°、42.5°、54.6°和 77.5°附近分别展现出代表石墨微晶结构的(002),(100),(004)和(110)晶面衍射峰^[25]。与 CG 相比,3 种 CGNs 的 XRD 图谱展现出相对较弱而宽的(002)衍射峰,且随着球磨时间的延长,CGNs 的(002)特征峰越来越弱,对应的衍射角逐渐向左偏移;当球磨时间为 50 h 时,CGNs-50 的

2θ 衍射角由 CG 的 26.5° 减小到 25.8° , 并且 CGNs-50 的 XRD 图仅在 25.8° 和 42.5° 附近展现出 2 个对应于 (002) 和 (100) 晶面的特征峰, 这与碳纳米片的特征峰相似^[19,26], 说明煤基石墨经机械球磨后有序度逐渐减低, 石墨微晶层间距逐渐增大, 且片层厚度变薄, 进而表明借助高能球磨产生的机械力化学作用可以从煤基石墨中剥离出 CGNs。依据 CG 和 CGNs 的 XRD 图谱, 计算出其微晶结构相关参数见表 1。由表 1 可知, 随着球磨时间延长, CGNs 的层间距 (d_{002}) 由 CG 的 $0.335\ 5\ \text{nm}$ 逐渐增加到 CGNs-10 的 $0.338\ 6\ \text{nm}$, 再进一步增加到 CGNs-30 的 $0.339\ 6\ \text{nm}$ 和 CGNs-50 的 $0.345\ 5\ \text{nm}$, 相应的石墨化度 (G) 不断降低; 同时晶粒堆叠厚度 (L_c) 由 CG 的 $27.18\ \text{nm}$ 减小到 CGNs-10 的 $16.52\ \text{nm}$, 再到 CGNs-30 的 $12.98\ \text{nm}$ 和 CGNs-50 的 $9.03\ \text{nm}$, 证实通过机械力化学作用对煤基石墨进行扩层改性可以获得石墨纳米片, 而通过调节球磨时间可以实现煤基石墨纳米片中石墨片层厚度的调控。

为进一步揭示高能机械球磨产生的机械力化学作用对煤基石墨纳米片微观结构带来的影响, 图 1(b) 给出了 CG 和 CGNs 的 Raman 图谱。CG 和 CGNs 均在 $1\ 337.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 569.7\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现分别

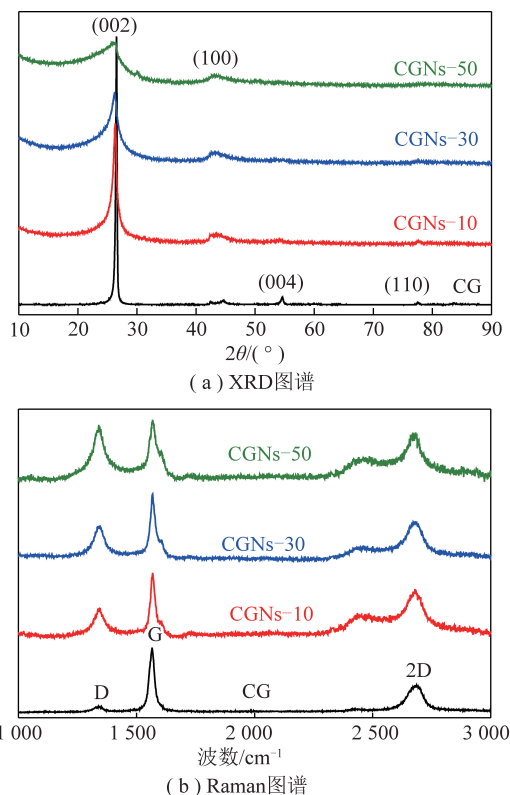


图1 煤基石墨和煤基石墨纳米片的 XRD 图谱及 Raman 图谱
Fig.1 XRD patterns and Raman spectra of coal-based graphite and coal-based graphite nanoplatelets

表 1 煤基石墨纳米片的微晶结构参数

Table 1 Microcrystalline structural parameters of coal-based graphite nanoplatelets

样品	d_{002}/nm	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	(002) 峰半高宽 $\text{FWHM}_{(002)}$	L_c/nm	石墨化度 $G/\%$
CG	0.335 5	26.50	0.297	27.18	98.84
CGNs-10	0.338 6	26.30	0.570	16.52	62.79
CGNs-30	0.339 6	26.22	0.708	12.98	51.16
CGNs-50	0.345 5	25.76	0.915	9.03	—

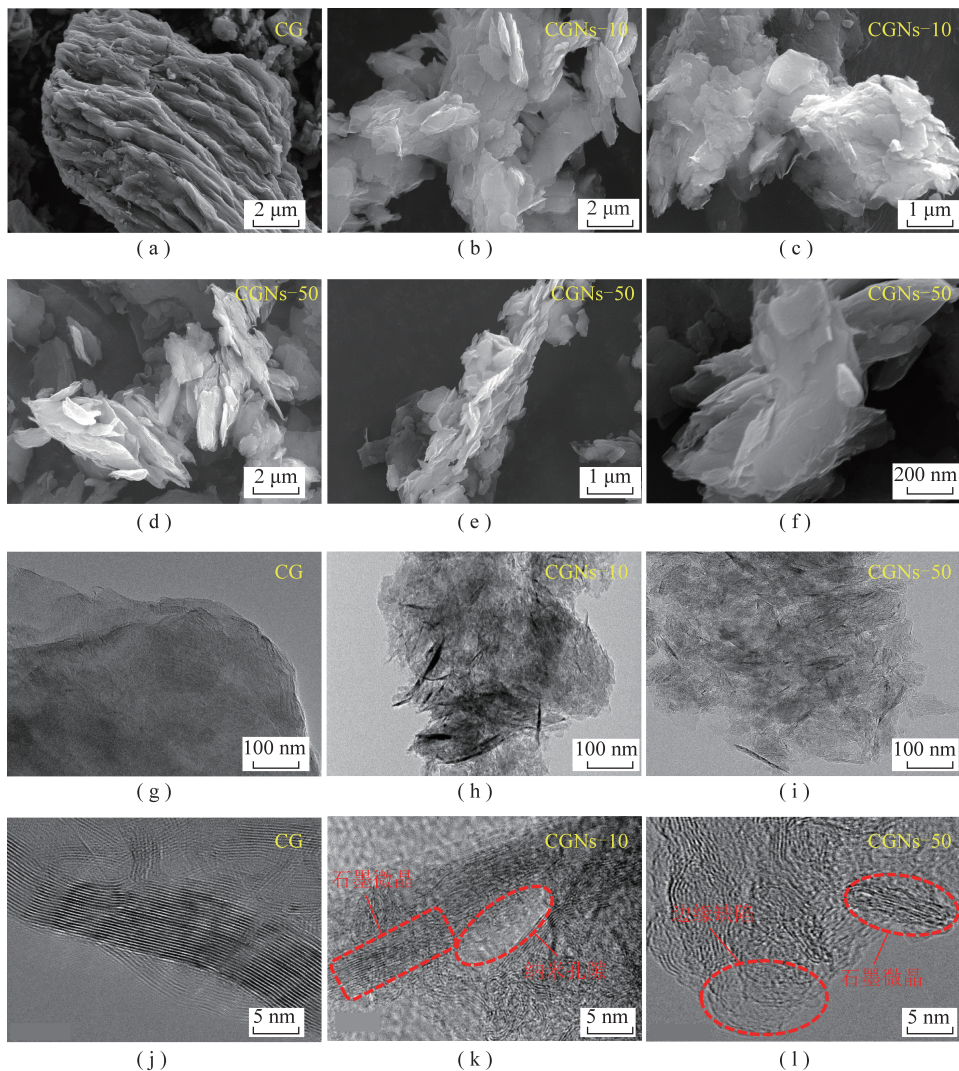
对应于无序缺陷结构的 D 峰和石墨微晶结构的 G 峰, 其中 CG 主要展现出尖锐的 G, 而 D 峰较弱, 说明其结构主要以高度有序的石墨微晶为主。与 CG 相比, 随着球磨时间的延长, CGNs 的 G 峰减弱, 而 D 峰显著增强, 反映出在机械力化学作用下石墨片层中电子共轭状态发生变化^[27], 表明 CGNs 中缺陷结构增多, 证实通过机械力化学作用可以向石墨纳米片中引入缺陷结构, 并且缺陷结构含量与球磨时间成正比。通过高斯拟合得出 CG, CGNs-10, CGNs-30 和 CGNs-50 的 D 峰与 G 峰的积分面积比 (A_D/A_G) 依次为 0.09, 0.77, 0.92 和 1.12, 说明机械力化学作用时间延长有助于缺陷结构的引入。另外, 煤基石墨纳米片中 sp^2 团簇的大小 (L_a) 可以通过 Tuinstra-Koenig 公式计算^[19,28], 经过球磨后, sp^2 团簇的大小 (L_a) 由煤基石墨的 $186.1\ \text{nm}$ 逐渐减小到 CGNs-10 的 $21.7\ \text{nm}$,

再到 CGNs-30 的 $18.2\ \text{nm}$ 和 CGNs-50 的 $15.0\ \text{nm}$, 表明在机械力化学作用下会破坏石墨片层中 sp^2 共轭结构并减小晶粒尺寸、同时引入缺陷结构, 而 CGNs 中缺陷结构的引入和晶粒尺寸减小有助于增加更多的储锂活性位点, 从而达到提高材料电化学储能性能的目的^[29]。此外, CG 和 CGNs 在 $2\ 680\ \text{cm}^{-1}$ 附近存在一个反映石墨片层有序堆叠的 2D 峰, 证明煤基石墨纳米片中除引入一些缺陷结构外, 还保留煤基石墨片层堆叠有序的结构^[30]。

利用 SEM 和 TEM 等手段获得的煤基石墨纳米片微观形貌如图 2 所示。由煤基石墨的 SEM 图 (图 2(a)) 可知, CG 结构比较致密, 石墨片层呈局部有序堆叠。煤基石墨经高能机械球磨处理, 致密堆叠的石墨片层在机械力化学作用下不断剥离, 逐渐形成 CGNs-10 (图 2(b), (c)) 中由多片层堆叠的纳米片,

且片层结构相互交联,无明显取向性;随着球磨时间的延长,石墨纳米片尺寸逐渐减小,片层厚度变薄,当球磨时间为 50 h 时,CGNs-50(图 2(d),(f))呈现出由少层纳米片相互堆叠、交联而形成的三维网络结构。由 TEM 和 HRTEM 图(图 2(g),(j))可知,煤基石墨(CG)结构致密,石墨片层呈高度有序堆叠,微晶晶格条纹规整,说明石墨微晶发育较好;煤基石墨经机械球磨后,石墨纳米片 CGNs-10 的结构较为蓬松,不同厚度的石墨片层相互交联(图 2(h))。由 HRTEM 图(图 2(k))可以观察到,CGNs-10 中心区域仍保留着类石墨的晶格条纹,但出现了明显的晶格

位错现象,且在石墨微晶边缘部分产生了较多无定形炭等缺陷结构,表明借助高能机械球磨产生的机械力化学作用不仅可从煤基石墨中剥离纳米片,而且会在石墨片层边缘部位引入缺陷结构。从 CGNs-50 的 TEM 图(图 2(i))中可以看出,煤基石墨纳米片主要以较少片层堆叠的碳纳米片结构,且从 HRTEM 图(图 2(l))可以看出 CGNs-50 中仍存在一些较为清晰的石墨微晶结构,而周边的无定形结构更加丰富,说明机械力化学作用剥离煤基石墨获得的样品具有碳纳米片的形貌结构,同时样品中又保留了丰富的石墨微晶结构,故命名样品为石墨纳米片。



(a~f) SEM 图; (g~i) TEM 图; (j~l) HRTEM 图

图 2 煤基石墨和煤基石墨纳米片的微观形貌

Fig.2 Morphological images of coal-based graphite and coal-based graphite nanoplatelets

CGNs 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 3 所示。由图 3(a)可知,3 种 CGNs 均呈现出 II 型吸附等温线和 H4 型迟滞回线,其具体特征为:在低压区(相对压力 $P/P_0 < 0.1$)氮气吸附量快速上升,表明煤基石墨纳米片中含有丰富的微孔;在中高压范围

内($P/P_0 > 0.4$)出现较为明显的迟滞环,说明 CGNs 中含有部分中孔^[31]。CGNs 的比表面积和孔结构参数见表 2。由表 2 可知,随着球磨时间的延长,CGNs 的比表面积和总孔孔容由 CGNs-10 的 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.224 \text{ m}^3/\text{g}$ 分别增加到 CGNs-30 的 $315 \text{ m}^2/\text{g}$ 和

0.511 m³/g。当球磨时间为 50 h 时,CGNs-50 的比表面积可达 573 m²/g,且总孔容为 0.641 m³/g,远高于煤基石墨的 0.172 m²/g 和 0.003 m³/g,进一步证实通过高能机械球磨产生的机械力化学作用可以在煤基纳米片中引入丰富的纳米孔隙。由 CGNs 的孔径分布曲线(图 3(b))和孔结构参数(表 2)可知,CGNs 的孔径主要分布在 1.5~20.0 nm,石墨纳米片中丰富的微孔和中孔结构将有助于为 Li⁺存储提供更多的活性位点,同时为 Li⁺的高效传输提供有效通道。

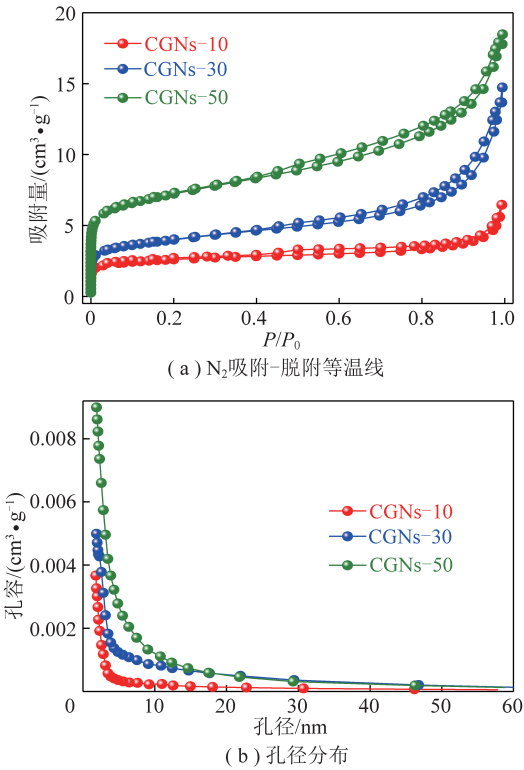


图 3 煤基石墨纳米片的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.3 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of coal-based graphite nanoplatelets

表 2 煤基石墨纳米片的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of coal-based graphite nanoplatelets						
样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Mec}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Mes}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
CGNs-10	210	123.8	86.0	0.224	0.053	0.171
CGNs-30	315	124.6	190.4	0.511	0.055	0.456
CGNs-50	573	250.3	322.7	0.641	0.110	0.531

注: S_{BET} 为 BET 比表面积; S_{Mic} 为微孔孔容; S_{Mes} 为介孔孔容; V_{Total} 为总孔孔容; V_{Mic} 为微孔孔容; V_{Mes} 为介孔孔容。

逐渐增加,CGNs-10,CGNs-30 和 CGNs-50 的充/放电容量依次为 450/1 064, 601/1 436 和 726/1 577 mAh/g,均远高于煤基石墨(382/625 mAh/g),充分说明通过机械力化学作用对煤基石墨扩层改性剥离出石墨纳米片可显著提高对应负极材料的储能

通过 XPS 分析 CGNs 的表面化学组成信息如图 4 所示。由 XPS 全谱图(图 4(a))可知,CGNs 中除了主要元素 C 外,还含有少量的 O 元素;且随着球磨时间的延长,CGNs 中的氧含量呈逐渐升高趋势。煤基石墨氧含量为 1.18%(原子百分比),CGNs-10 和 CGNs-50 氧含量分别为 2.81%和 3.86%,表明通过高能机械球磨会在煤基石墨片表面引入含氧基团,这可能在机械力化学作用下石墨纳米片表面局部发生氧化所致。由 C 1s 高分辨图谱拟合图(图 4(b))可知,相比于煤基石墨(C=C(284.3 eV,62.8%)),CGNs-10 中的 C=C 键(284.6 eV)占比降低到 45.8%,而 C—C 键(284.9 eV,29.0%)、C—O 键(285.3 eV,13.1%)和 C=O 键(285.9 eV,12.1%)相对含量增加,说明 CGNs 材料中 sp²有序石墨化碳的含量降低,含氧官能团和纳米孔隙等缺陷结构所导致的 sp³无序碳增多;当球磨时间增至 50 h 时,CGNs-50 中的 C=C 键(284.6 eV)占比减少至 45.1%,而 C—C 键(285.0 eV)、C—O 键(285.6 eV)和 C=O 键(286.3 eV)等缺陷结构和含氧官能团含量进一步增加,充分表明高能机械球磨产生的机械力化学作用可在煤基纳米片中引入含氧官能团,且其含量与球磨时间密切相关。此外,通过 CGNs-10 和 CGNs-50 的 O 1s 高分辨拟合图(图 4(c))可知,CGNs 中氧元素主要以 C—O—C, C—O—H 和 C=O 等结合形式赋存于煤基石墨纳米片表面,这部分含氧活性基团将有助于改善材料表面的表面化学环境,增强对应负极材料与 Li⁺间的亲和力,达到提高其电化学性能的目的^[32-33]。

2.2 煤基石墨纳米片的电化学储能特性

图 5(a)为煤基石墨纳米片负极材料在 50 mA/g 电流密度下的首次恒流充放电曲线。由图 5(a)可知,随着球磨时间的延长,CGNs 的首次充/放电容量

容量。为研究 CGNs 负极材料在充放电过程中的电化学行为,图 5(b)给出了 CGNs-50 负极材料前 3 次恒流充放电曲线。首次放电过程中,CGNs-50 在 1.0 V 附近出现一个明显的嵌锂电压平台,主要归因于负极材料表面固体电解质界面(SEI)膜的形成^[34];

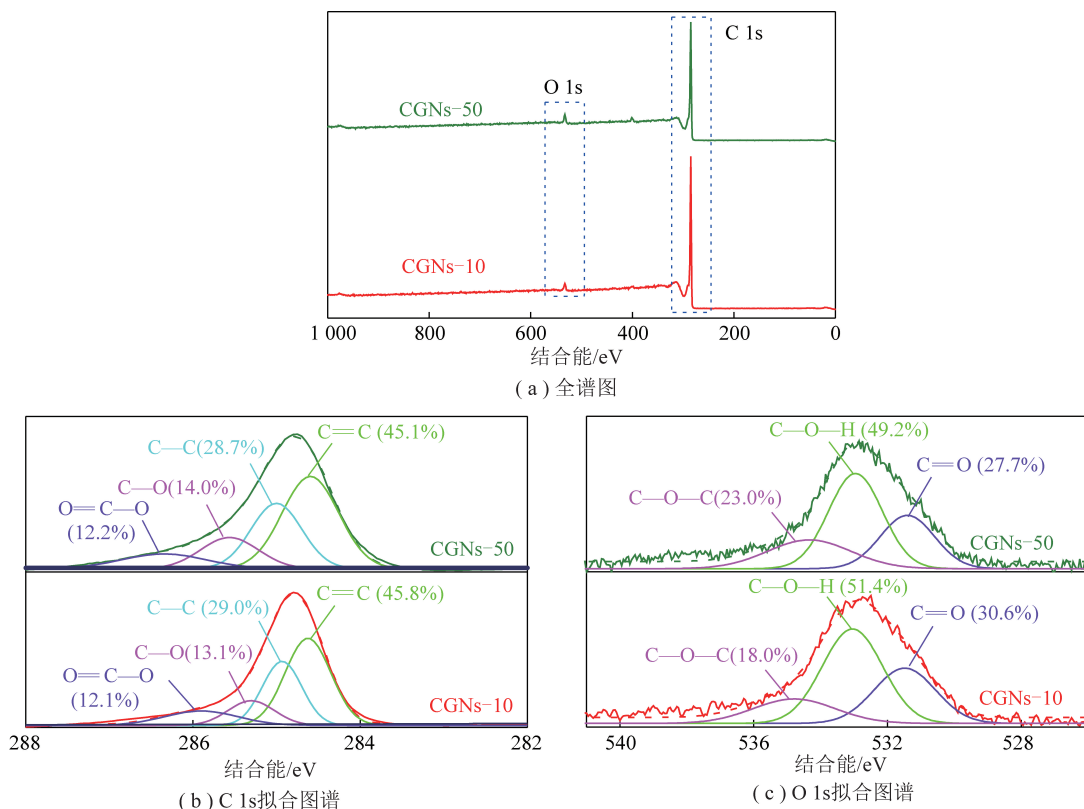


图4 煤基石墨纳米片的XPS图谱

Fig.4 XPS spectra of coal-based graphite nanoplatelets

在充电过程中,充电曲线没有出现无明显的脱锂电压平台,说明 Li^+ 在石墨纳米片负极材料中的嵌入发生在较宽的电压范围内^[35]。经首次充电循环后,负极材料的放电电压平台消失,且第3次与第2次充放电曲线几乎完全重合,表明经首次充放电循环后负极表面已形成较为稳定的 SEI 膜,从而为后续充放电过程中 Li^+ 嵌入/脱出奠定了良好的基础^[36]。CGNs-50 负极材料在不同电流密度下的首次充放电曲线如图 5(c) 所示。由图 5(c) 可知,CGNs-50 负极材料在 100, 200 和 500 mA/g 电流密度下的首次充/放电容量为 574/622, 427/451 和 375/401 mAh/g;而在 1 000 mA/g 和 2 000 mA/g 大电流密度下,其充/放电容量仍可保持在 277/299 mAh/g 和 252/268 mAh/g,充分说明该负极材料具有良好的倍率性能,这主要得益于煤基石墨纳米片中较宽的层间距和丰富的纳米孔隙可以提供高效的传输通道,从而强化 Li^+ 在负极材料内部的快速嵌入/脱出。

由图 5(d) 可知,当电流密度为 50 mA/g 时,CGNs-10, CGNs-30 和 CGNs-50 的可逆容量分别可达 463, 621 和 720 mAh/g,可逆容量随着电流密度的增大逐渐减小,当电流密度 2 000 mA/g 时,3 种负极材料的可逆容量仍可达 76, 165 和 230 mAh/g,进一

步证实石墨纳米片负极材料具有优异的倍率特性,可以满足大电流充放电需求。值得注意的是,CGNs-50 负极材料在大电流密度下可逆容量仍可达 230 mAh/g,与改性石墨(电流密度为 1 500 mA/g 时可逆容量为 95 mAh/g)^[37] 和煤基石墨(电流密度为 5.0 C 时可逆容量为 111 mAh/g)^[25] 等负极材料相比具有明显优势。此外,经 60 次循环充放电后,当电流密度再次恢复到 500 mA/g 和 100 mA/g 时,3 种负极材料的可逆容量依然可恢复至 250/396, 280/419 和 278/491 mAh/g,表明负极材料具有良好的充放电可逆性和结构稳定性。

CGNs 负极材料在充/放电过程中的循环稳定性测试如图 5(e) 所示。由图 5(e) 可知,不同 CGNs 负极材料具有良好的充放电稳定性,经过 200 次充放电循环后,CGNs-10, CGNs-30 和 CGNs-50 可逆容量由 386, 388 和 480 mAh/g 分别降至 260, 363 和 423 mAh/g,容量保持率分别可达 67.4%, 93.6% 和 88.1%,且库伦效率均高于 95.5%,进一步证实石墨纳米片负极材料具有优异的电化学可逆性和循环稳定性。

为探究 CGNs 的电化学储能特性,对 CGNs-50 负极材料在 0.5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线(图 6(a))进行深入分析。在首次放电过程中,

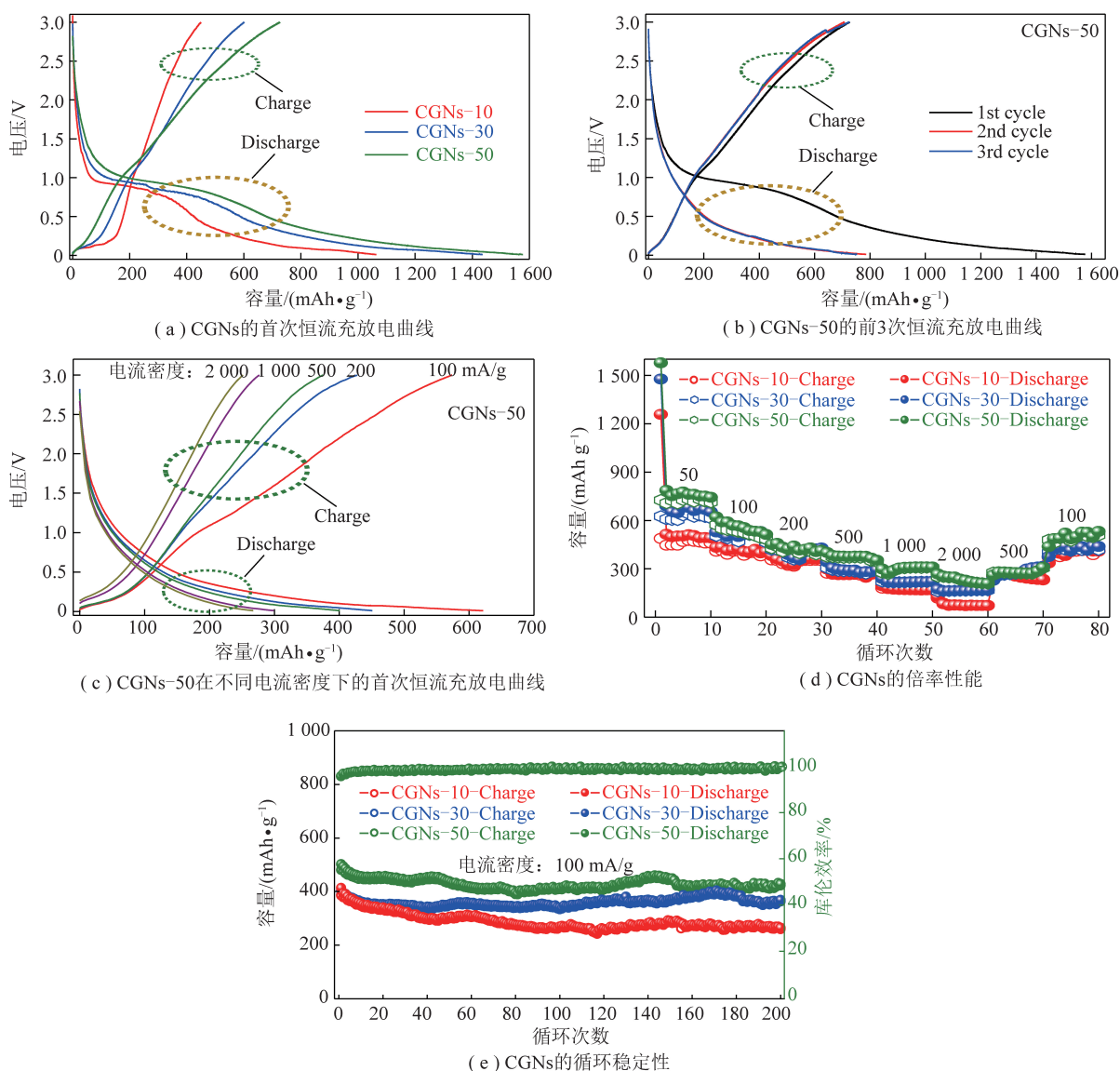


图5 煤基石墨纳米片的电化学性能

Fig.5 Electrochemical properties of coal-based graphite nanoplatelets

CGNs-50 负极材料在 1.25 V 和 0.50 V 出现 2 个明显的还原峰,分别对应于表面 SEI 膜的形成和不可逆 Li⁺在负极材料内部的嵌入。在首次充电过程中,CGNs-50 负极材料的循环伏安曲线没有展现出明显的 Li⁺脱出氧化峰,表明 Li⁺的脱出发生在较宽电压范围内^[38]。此外,第 3 次和第 2 次循环伏安曲线几乎完全重合,说明经首次充放电后,CGNs-50 负极材料中已经形成稳定的锂离子嵌入/脱出氧化还原反应,且可逆性较好。研究表明,炭材料中的 Li⁺ 储存主要表现为扩散插层电容和表面吸附电容 2 种方式^[39]。根据 CV 曲线中峰值电流 (i) 与扫描速率 (v) 的关系 (式 (3)) 可以对表面吸附电容的贡献度进行判断^[40]。

$$i = av^b \quad (3)$$

其中, a , b 为可调变量。当 $0.5 < b < 1.0$ 时,说明负极材

料受扩散插层电容和表面吸附电容共同控制。如图 6(b) 所示,CGNs-50 负极材料在电压 V_1 (0.50 V) 和电压 V_2 (1.25 V) 的 b 计算结果分别为 0.92 和 0.80,说明其 Li⁺ 储存由扩散插层电容和表面吸附电容共同贡献。通过式 (4) 可计算表面吸附电容对负极材料储能容量贡献率^[41]。

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (4)$$

其中, $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别为扩散插层电容和表面吸附电容贡献产生的电流; k_1 和 k_2 为可调变量。

在 0.1~0.9 mV/s 扫描速率下,CGNs 负极材料中表面吸附电容的贡献率如图 6(c) 所示。在同一扫描速率下,随着球磨时间的延长,CGNs 负极材料中表面吸附电容对储能容量贡献率逐渐增加,表明通过高能机械球磨产生的机械力化学作用对煤基石墨进行扩层改性,在石墨纳米片中引入纳米孔隙和表

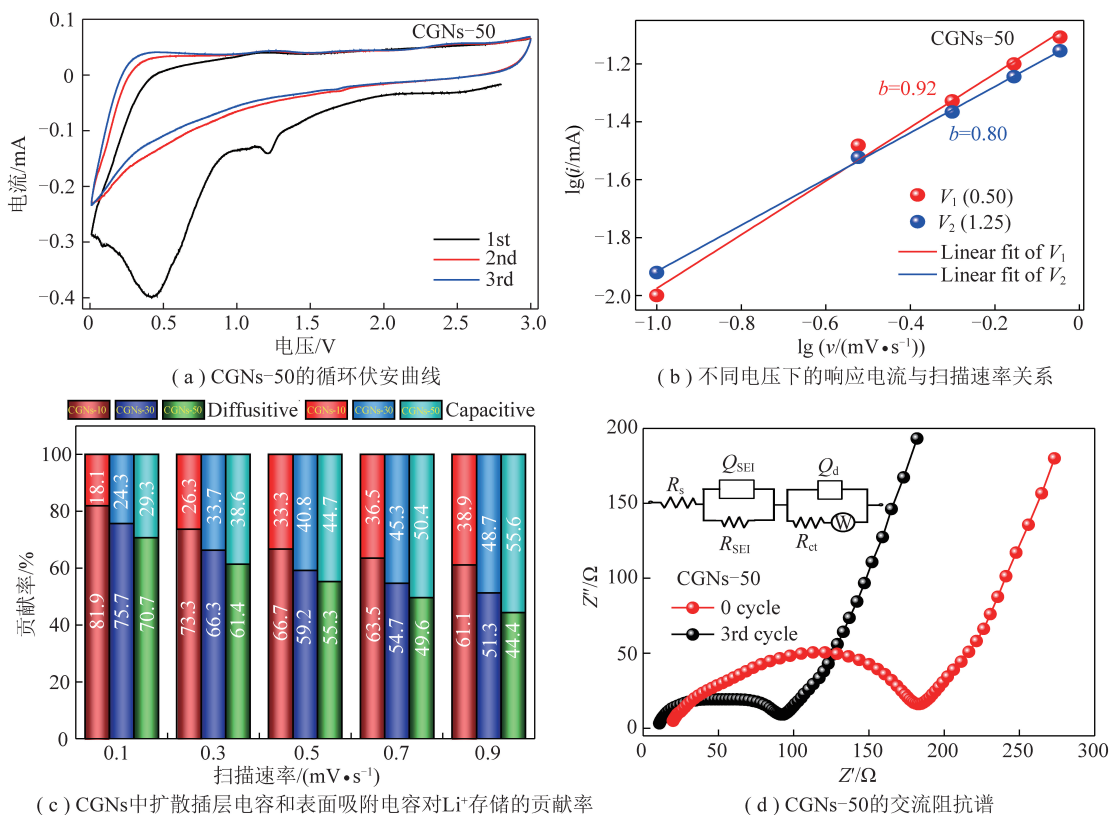


图6 煤基石墨纳米片的电化学储能特性

Fig.6 Electrochemical energy storage properties for coal-based graphite nanoplatelets

面活性基团等缺陷结构有利于提高 Li⁺ 表面吸附电容的贡献。此外,随着扫描速率增加,表面吸附电容对 CGNs 负极材料储锂容量的贡献率增大,表明对石墨片层进行扩层改性有助于 Li⁺ 在大电流密度下的快速扩散,从而进一步解释了层间距较大的 CGNs-50 负极材料具有更优倍率性能和循环稳定性的原因。

根据图 6(d) 可知, (其中, R_s , R_{SEI} , R_{ct} 和 W 分别为电极材料中电解液与电极之间的接触电阻、锂离子通过 SEI 膜(负极材料表面固体电解质界面膜)电阻、电荷转移阻抗和 Warburg 阻抗; Q_{SEI} 和 Q_{ct} 分别为锂离子通过 SEI 膜电容和电解液与电极界面的电容) 负极材料的阻抗谱曲线(尼奎斯特曲线,横坐标 Z' 代表实部,纵坐标 Z'' 代表虚部) 主要由中高频区半圆和低频区斜线组成,分别对应于电荷转移阻抗(R_{ct}) 和 Warburg 阻抗^[42]。根据 CGNs-50 负极材料的等效电路图(图 6(d) 嵌入图),通过 ZsimpWin 软件解析可获得负极材料的阻抗值。拟合结果表明,CGNs-50 负极材料的电荷转移阻抗(R_{ct}) 由 0 次循环的 196.1 Ω 减小至 3 次循环后的 93.8 Ω ,说明经 3 次循环后负极材料内部的离子扩散能力显著增强,为后续充放电过程中 Li⁺ 的快速嵌入/脱出奠定了基础。

3 结 论

(1) 以自制煤基石墨为原料,借助高能机械球磨产生的机械力化学作用成功从煤基石墨中剥离出富含纳米孔隙和含氧官能团等缺陷结构的煤基石墨纳米片(CGNS),通过控制球磨时间可实现 CGNs 微观结构的有效调控。当球磨时间为 50 h 时,CGNs 具有由数层石墨微晶片层相互堆叠、交联而形成的三维网络结构,其层间距约为 0.345 5 nm,且富含 1.5 ~ 20.0 nm 的纳米孔隙和少量的含氧官能团,比表面积可达 573 m²/g。

(2) CGNs 用作锂离子电池负极材料时表现出良好的电化学储能特性,其可逆容量最高达 726 mAh/g,且具有良好的倍率特性和循环稳定性,在 2.0 A/g 大电流密度下的可逆容量仍可达 252 mAh/g,经过 200 次循环容量保持率可达 88.1%。

(3) CGNs 负极材料的 Li⁺ 储存由扩散插层电容和表面吸附电容共同控制,引入纳米孔隙和含氧官能团等缺陷结构有利于提高表面吸附电容对负极材料储能容量的贡献。

参考文献 (References):

[1] 胡鞍钢. 中国实现 2030 年前碳达峰目标及主要途径 [J]. 北京

- 工业大学学报(社会科学版),2021,21(3):1-15.
- HU Angang. China's coal of achieving carbon peak by 2030 and its main approaches [J]. Journal of Beijing University of Technology (Social Science Edition), 2021, 21(3): 1-15.
- [2] 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.
- [3] 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, 2021, 49(1): 100-127.
- 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.
- [4] 唐跃刚, 徐靖杰, 郇璇, 等. 云南小发路无烟煤基石墨烯制备与谱学表征 [J]. 煤炭学报, 2020, 45(2): 740-748.
- TANG Yuegang, XU Jingjie, HUAN Xuan, et al. Preparation and spectroscopic characterization of coal-based graphene from anthracite in Xiaofalu, Yunnan, China [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(2): 740-748.
- [5] HOANG V C, HASSAN M, GOMES V G. Coal derived carbon nanomaterials-Recent advances in synthesis and applications [J]. Applied Materials Today, 2018, 12: 342-358.
- [6] LI Keke, LIU Guoyang, ZHENG Lisi, et al. Coal-derived carbon nanomaterials for sustainable energy storage applications [J]. New Carbon Materials, 2021, 36(1): 133-154.
- [7] 闫云飞, 高伟, 杨仲卿, 等. 煤基新材料——煤基石墨烯的制备及石墨烯在导热领域应用研究进展 [J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 443-454.
- YAN Yunfei, GAO Wei, YANG Zhongqing, et al. Preparation of coal-based graphene and application research advances of graphene in the field of thermal conduction [J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 443-454.
- [8] ZUBI G, DUFO-LÓPEZ R, CARVALHO M, et al. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2018, 89: 292-308.
- [9] WANG Fei, WANG Bo, LI Jingxuan, et al. Prelithiation: A crucial strategy for boosting the practical application of next-generation lithium ion battery [J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 2197-2218.
- [10] XU Jiang, WANG Xi, YUAN Ningyi, et al. Graphite-based lithiumion battery with ultrafast charging and discharging and excellent low temperature performance [J]. Journal of Power Sources, 2019, 430: 74-79.
- [11] YANG Chen, ZHANG Xiuying, LI Jingzhen, et al. Holey graphite: A promising anode material with ultrahigh storage for lithium-ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2020, 346: 136244.
- [12] 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 China Coal Society, 2012, 37(11): 1925-1929.
- [13] KÜHNE M, PAOLUCCI F, POPOVIC J, et al. Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(9): 895-900.
- [14] SUN Yige, TANG Jie, ZHANG Kun, et al. Comparison of reduction products from graphite oxide and graphene oxide for anode applications in lithium-ion batteries and sodium-ion batteries [J]. Nanoscale, 2017, 9(7): 2585-2595.
- [15] PAN Dengyu, WANG Song, ZHAO Bing, et al. Li storage properties of disordered graphene nanosheets [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3136-3142.
- [16] 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.
- [17] 李金惠, 刘康, 刘丽丽. 固体废物有价值资源机械力化学清洁提取技术的研究进展 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1131-1139.
- LI Jinhui, LIU Kang, LIU Lili. Research advances in mechanochemistry on clean extraction of valuable resources from solid wastes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1131-1139.
- [18] KUMAR M, XIONG Xinni, WAN Zhonghao, et al. Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials [J]. Bioresource Technology, 2020, 312: 123613.
- [19] DONG Yue, LIN Xieji, WANG Dengke, et al. Modulating the defects of graphene blocks by ball-milling for ultrahigh gravimetric and volumetric performance and fast sodium storage [J]. Energy Storage Materials, 2020, 30: 287-295.
- [20] 郭琳, 张其武. 机械力化学法制备钙铝复合材料用于深度脱氟 [J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 9-14.
- GUO Lin, ZHANG Qiwu. Calcium-aluminum composite material prepared by mechanochemical method for deep defluorination [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 9-14.
- [21] LIN Cheng, YANG Lingli, OUYANG Liuzhang, et al. A new method for few-layer graphene preparation via plasma-assisted ball milling [J]. Journal of Alloys Compounds, 2017, 728: 578-584.
- [22] MAHMOUD A E, STOLLE A, STELTER M. Sustainable synthesis of high-surface-area graphite oxide via dry ball milling [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2018, 6(5): 6358-6369.
- [23] CAICEDO F M C, LÓPEZ E V, AGARWAL A, et al. Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling [J]. Diamond Related Materials, 2020, 109: 108064.
- [24] 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 Compounds, 2019, 779: 202-211.
- [25] 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.
- [26] FAN Qinghua, NOH H J, WEI Zengxi, et al. Edge-thionic acid-functionalized graphene nanoplatelets as anode materials for high-rate lithium ion batteries [J]. Nano Energy, 2019, 62: 419–425.
- [27] DONG Yue, ZHANG Su, DU Xian, et al. Boosting the electrical double-layer capacitance of graphene by self-doped defects through ball-milling [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(24): 1901127.
- [28] BOMMIER C, SURTA T W, DOLGOS M, et al. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon [J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 5888–5892.
- [29] ZHANG Shuai, LIU Qinfu, ZHANG Hao, et al. Structural order evaluation and structural evolution of coal derived natural graphite during graphitization [J]. Carbon, 2020, 157: 714–723.
- [30] 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.
- [31] ABBAS Q, MIRZAEIAN M, OGWU A A, et al. Effect of physical activation/surface functional groups on wettability and electrochemical performance of carbon/activated carbon aerogels based electrode materials for electrochemical capacitors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(25): 13586–13595.
- [32] ZENG Huihui, XING Baolin, ZHANG Chuantao, et al. In situ synthesis of MnO_2 /porous graphitic carbon composites as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries [J]. Energy Fuels, 2020, 34(2): 2480–2491.
- [33] 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.
- [34] SUO Liyao, ZHU Jiahao, SHEN Xueyang, et al. Hard carbon spheres interconnected by carbon nanotubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries [J]. Carbon, 2019, 151: 1–9.
- [35] MIAO Xuan, SUN Dongfei, ZHOU Xiaozhong, et al. Designed formation of nitrogen and sulfur dual-doped hierarchically porous carbon for long-life lithium and sodium ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 208–216.
- [36] ZHENG Chunming, HU Xudong, SUN Xiaohong, et al. Large-scale synthesis of nitrogen-rich hierarchically porous carbon as anode for lithium-ion batteries with high capacity and rate capability [J]. Electrochimica Acta, 2019, 306: 339–349.
- [37] KIM J, NITHYA Jeghan S M N, LEE G. Superior fast-charging capability of graphite anode via facile surface treatment for lithium-ion batteries [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 305: 110325.
- [38] ZHANG Dawei, WANG Guang, XU Li, et al. Defect-rich N-doped porous carbon derived from soybean for high rate lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2018, 451: 298–305.
- [39] WANG Ke, XU Yaobin, WU Han, et al. A hybrid lithium storage mechanism of hard carbon enhances its performance as anodes for lithium-ion batteries [J]. Carbon, 2021, 178: 443–450.
- [40] 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.
- [41] 张亚婷, 李可可, 任绍昭, 等. 煤基石墨烯/ Fe_2O_3 自支撑电极的制备及其储锂性能 [J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1173–1181.
- ZHANG Yating, LI Keke, REN Shaozhao, et al. Coal-based graphene/ Fe_2O_3 nanostructures grow on nickel foams as an enhanced free-standing anode for lithium-ion batteries [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(4): 1173–1181.
- [42] SHAN Hui, XIONG Dongbin, LI Xifei, et al. Tailored lithium storage performance of graphene aerogel anodes with controlled surface defects for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 651–659.