

煤基功能碳材料的应用及未来发展

岳雪连 (晋能控股煤业集团技术中心, 山西 大同 037003)

摘要: 近年来, 在国家“碳达峰、碳中和”的战略目标下, 清洁、高效的合成与利用碳材料逐渐引起人们的关注。特别是在近二十年来, 在新型碳材料方面取得了重要进展, 并成为国内外研究的热点。煤炭作为一种储量丰富、分布广泛、价格低廉的多功能碳材料资源, 在碳材料研究方面有着广阔的前景。综述了近年来煤基功能碳材料在能源、催化、吸附分离和电磁波吸收领域的应用进展, 并对未来煤基炭材料发展前景进行了展望。

关键词: 煤基功能碳材料; 能源; 催化; 吸附和分离; 电磁波吸收

0 引言

煤在我国能源生产和消费中一直占有重要地位, 全国煤炭储量位居世界前列。作为一种不可再生资源, 煤在我国经济建设中发挥了重要作用。除具有丰富的煤炭资源外, 我国煤炭还具有热值高、灰分低、硫分低等特点, 在化工、能源等领域具有巨大的开发潜力。

由于煤炭具有一定的天然石墨化结构和多孔结构, 在其经过炭化和活化后可形成大量结构丰富、形态多样的碳材料。基于煤炭资源丰富和多样、成本低、制备工艺简单等特点, 以煤炭为原料制备功能碳材料是一条绿色而经济的途径。因此, 研究煤基碳材料具有重要的现实意义和应用价值。

1 煤及其衍生品的结构

煤是在一定的地质条件下, 长期受天然煤化作用而形成的有机岩石, 是一类含有不同类型的有机质与无机矿物质的复合非均匀混合物。近 80 年来, 已有 130 余种煤的结构模型被提出, 其中有褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤等。各级别煤的典型结构见图 1, 其煤化度由低至高为: 褐煤, 次烟煤, 高挥发分烟煤, 低挥发分烟煤, 无烟煤。其中, 烟煤的结构被认为是煤阶的典型代表。具体而言, 根据现代煤化学理论, 煤被认为是一种高度交联的非晶态缩聚物, 具有三维空间网络骨架, 其基本分子结构单元是由缩聚芳环、氢化芳环和杂环组成桥键连接的稠合芳环, 例如亚甲基、醚和芳族 C-C 键。一般来说, 随着煤化度的提高, 芳香族结构单元 (类似于具有 sp^2 碳的纳米级石墨晶体) 就会变得更大, 煤中的碳含量也会变得更高, 特别是无烟煤的碳含量最高变质度超过 90%, 比褐煤 (60%-75%) 和沥青质 (75%-90%) 更高^[1]。此外, 许多研究表明, 低级煤存在一些含氧基团 (包括羧酸、酚、芳基 -O 交联、脂肪族醚、呋喃类似物和醌类似

物) 和一些杂原子 (如多种 S 和 N 形式: 吡啶、吡咯、噻吩、硫醇、胺、苯胺及其类似物), 赋予它们更多的功能活性^[2]。

煤化工的衍生品之一是焦炭。在炼焦过程中, 在没有氧气的情况下, 通过在温度大于 1000℃ 的炉子中加热来去除煤的挥发性成分^[3]。因此, 煤的碳和残渣被固定在焦炭中, 焦炭主要用作高炉中的燃料和还原剂。从化学角度来看, 与煤相比, 焦炭的成分相当简单, 它主要由碳以及一些矿物质和非常少量的氢、氧和硫组成。然而, 焦炭的结构非常复杂, 具有各种孔径和形状。另外, 由于煤种的不同, 制成的焦炭壁也会发生变化, 表现出独特的显微结构和光学性质^[4, 5]。以煤及其衍生品为前驱体构建的功能碳材料具有孔隙结构发达、比表面积大、官能团活性高的特点, 在能源、环境等领域具有很大的应用潜力, 是煤炭资源高值化利用的一个热点方向。

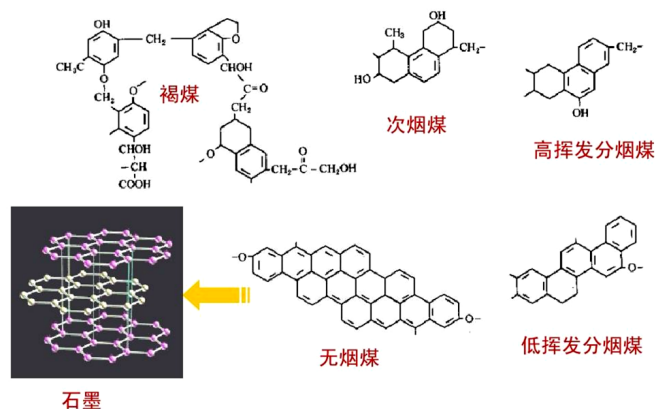


图 1 不同种类煤的结构单元

2 煤基功能碳材料的应用进展

2.1 催化领域

CO_2 的电催化还原是一条极具发展潜力的利用方

法,其核心问题是制备高性能、廉价的 CO_2 催化剂。

Li 等人^[6]制备了煤焦油沥青衍生的氮掺杂多孔碳纳米片,已被证明对电催化 CO_2 还原有效,煤焦油沥青基碳材料极大地促进了催化性能的提高(如图2所示)。此外,他们合成了沥青基碳泡沫支撑富氧空位氧化锡纳米片^[7],所制备的整体式催化剂对甲酸盐选择性为86%。这种良好的性能主要是由于整体沥青质基碳泡沫具有优异的导电性和传质性能。这些新策略为煤基碳电催化剂的制备提供了新的途径。

最近, Lu 等^[8]用煤合成了三维碳纳米管/碳复合材料。三维结构的优点和丰富的活性位点使该复合材料具有较高的氧还原和析氧反应活性。另外,这种材料在锌-空气电池中还可以用作优良的空气电极催化剂。该工作将为煤基可再生能源体系的开发和应用奠定基础。

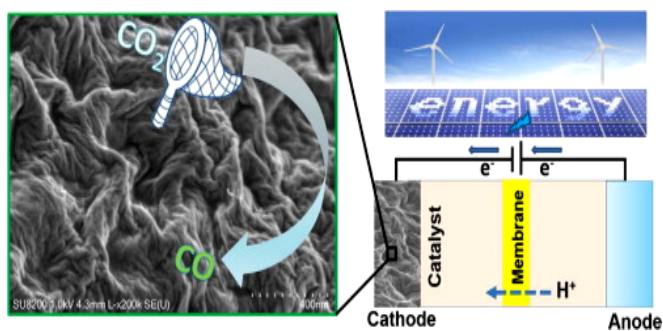


图2 煤焦油沥青基碳材料的微观形貌和电催化性能^[7]

2.2 能源领域

高性能锂离子电池及其他相关电池具有大功率密度、能量密度和长循环寿命,在快速更新换代的便携式电子设备和新兴的大规模应用如电动汽车和电网储能方面具有巨大的发展潜力。

Pan 等人^[9]以煤基中间相沥青为原料,制备出了一种新型可充电锂离子电池软碳阳极,研究了新型负极材料的电化学性能。结果表明,真空条件下炭化的煤基中间相沥青软碳阳极比氮气氛下炭化的软碳具有更高的能量密度和速率能力。增强的电化学性能归因于纳米晶体更小,更多的孔隙率,缺陷和碳种类。

相对于单电池,超级电容在能量密度、库伦效率、循环寿命等方面都有明显的优势。基于碳纳米管、碳纳米管、石墨烯、多孔炭等结构的超级电容器正成为一种新型的能量存储器件。

Lv 等人^[10]以煤基氧化物为前驱体,聚乙烯醇为交联剂和牺牲模板,通过冷冻干燥和煅烧工艺成功制

备了煤基三维多级孔碳气凝胶(如图3所示),成为具有优良电化学性能的超级电容器电极材料。这项工作作为合成用于超级电容器的煤基多孔碳气凝胶电极材料提供了一条有前途的途径。

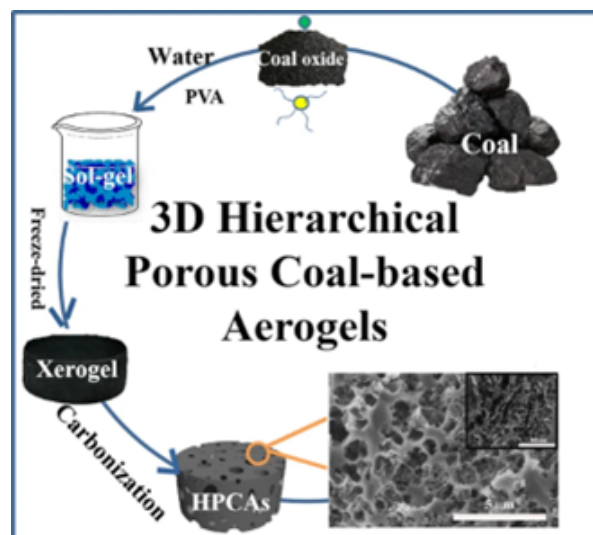


图3 煤基三维多级孔碳气凝胶的制备^[10]

2.3 电磁波吸收领域

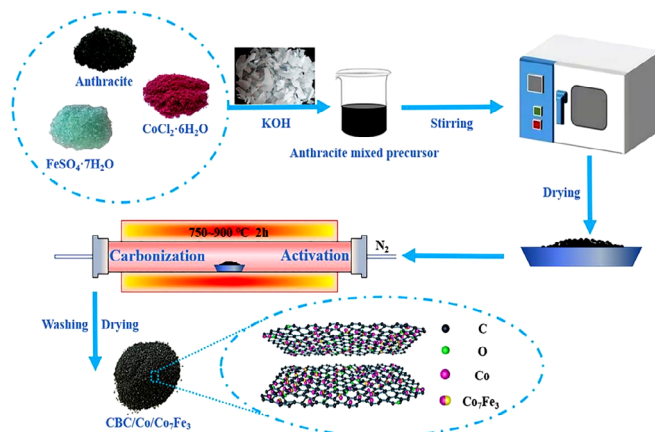


图4 层状煤衍生碳复合材料的制备流程^[11]

随着5G通信和大数据时代的来临,丰富多彩的智能电磁设备相继问世。但是,它也带来了不可忽略的电磁环境污染问题。一方面,由于电磁辐射的影响,会对一些高精度的仪器和设备造成很大的影响;同时,由于电磁辐射的持续存在,也会对人类的身体造成伤害。因此,开发新型高效吸波材料是目前国内外研究的热点。

Fan 等人^[11]以无烟煤为基体材料,采用原位反应法制备层状煤衍生碳/Co/Co₂Fe₃复合材料(如图4所

示)。煤衍生复合材料出色的微波吸收归因于具有多重反射的独特多孔和层状结构的协同效应。此研究结果为煤炭的清洁生产和应用提供了新的思路。

Gong 等人^[12]采用微波固相反应法制备了煤基多孔碳(CPC)/ $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料。研究了微波功率和时间对镍锌铁氧体前驱体粉末烧结的影响,以及CPC孔结构和CPC与镍锌铁氧体质量比对复合材料吸波性能的影响。结果表明,CPC拓宽了镍锌铁氧体的吸波性能,通过调节涂层厚度,所得复合材料具有优异的吸波性能,能够满足多个频段的要求。

3 面临的挑战和发展趋势

虽然煤炭中蕴含的碳资源是制备各种功能碳材料的良好碳源,但其化学结构和物理结构与碳材料的形成条件之间的关系还有待于进一步研究。由于煤炭中还含有一些不饱和的羰基化合物,会对原料结构产生不利影响,进而对其功能化效果产生不利影响。另外,杂原子掺杂是目前调节煤基功能碳材料结构性能的常用方法,未来仍需解决如何提高掺杂效率、掺杂含量,以及如何准确调节杂原子的分布。因此,目前仍有大量的研究工作有待进行。

随着合成技术水平的提高,可利用煤炭制备高附加值功能碳材料将会成为未来煤基碳基功能材料研究开发的一个重要方向。同时,煤基碳材料因其低廉的成本,使得工业化应用前景十分广阔。针对这一问题,未来应加大开展以煤基炭为原料,制备高性能、高附加值的碳基材料的相关研究,以适应社会对碳基材料的需要,推动我国煤基功能碳材料产业的健康、快速发展。

4 结语

我国煤炭资源储量丰富,煤基碳材料的发展前景广阔。煤的化学结构、物理结构和表面特征赋予了煤基碳材料独特的结构和性能,在能源、催化等领域具有广阔的应用前景。针对不同碳材料的应用,应选择不同类型的功能基源,并通过对其化学结构进行修饰或改性,实现煤基碳材料的多功能化,从而开发出高附加值产品。对煤基碳材料进行功能化设计、拓展其应用领域是今后煤基碳材料研究和发展的主要方向。

参考文献:

- [1] 何选明.煤化学(第2版)[M].北京:冶金工业出版社,2010,1-286.
- [2] Haenel M W.Recent progress in coal structure research[J].Fuel,1992,71(11):1211-1223.

- [3] Kundu,N.Sadhukhan,D.Sarkar,S.Fluorescent carbon nano-materials from coal-based precursors:unveiling structure-function relationship between coal and nano-materials[J].Carbon Lett.2022,32:671-702.
- [4] 李杰,程欢,黄世平,等.焦炭基础结构对其综合热性能的影响[J].煤炭转化,2019,42(05):1-8.
- [5] 刘圆,谢全安,程欢,等.对焦炭微观结构的认识及研究进展[J].煤质技术,2022,37(03):1-8.
- [6] Li Hongqiang,Xiao Nan,Hao Mingyuan,et al.Efficient CO_2 electroreduction over pyridinic-N active sites highly exposed on wrinkled porous carbon nanosheets[J].Chemical Engineering Journal,2018,351:613-621.
- [7] Li Hongqiang,Xiao Nan,Wang Yuwei,et al.Promoting the electroreduction of CO_2 with oxygen vacancies on a plasma-activated SnO_x /carbon foam monolithic electrode[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,8(4):1779-1786.
- [8] Lu Z,Yao S,Dong Y,et al.Earth-abundant coal-derived carbon nanotube/carbon composites as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries[J].Journal of Energy Chemistry,2021,56(05):87-97.
- [9] Pan Guanghong,Liang Wenbin,Liang Peng,et al.Effect of vacuum-carbonization treatment of soft carbon anodes derived from coal-based mesophase pitch for lithium-ion batteries[J].Clean Energy,2019,3(3):211-216.
- [10] Lv Yan,Ding Lili,Wu Xueyan,et al.Coal-based 3D hierarchical porous carbon aerogels for high performance and super-long life supercapacitors.[J].Scientific reports,2020,10(1):7022.
- [11] Fan Yang,Zhang Ximing,Wang Jingyu,et al.Enhanced microwave absorption performance of graphitized coal-derived carbon/Co/Co₇Fe₃ composites through in-situ alkali bioactive treatment-reduction reaction[J].Diamond & Related Materials,2022,130:109417.
- [12] Gong Guanqun,Li Ruonan,Zhang Yingjie,et al.Wave-absorbing properties of Ni-Zn ferrites loaded on coal-based,densely porous light carbon functional materials[J].Journal of Alloys and Compounds,2022,900:163485.

作者简介:

岳雪连(1997-),女,满族,本科,助理工程师,研究方向:煤化工。