

煤基负极材料的技术瓶颈及市场前景分析

宗志斌 (华阳新材料科技集团有限公司, 山西 太原 030000)

摘 要: 我国煤炭资源丰富, 发展煤基碳材料并加大其市场应用对于实现煤炭资源的高附加值材料化利用意义重大。煤基碳材料凭借出色的结构稳定性、较好的导电性以及较高的比容量等优势, 已成为电池电极材料中的关键负极材料。基于此, 本文概述了多孔碳、富勒烯、碳纳米管、碳球、碳纤维等煤基碳材料的制备方法, 介绍了包括杂原子掺杂、化学氧化和与其他材料的杂化等在内的煤基碳材料改性方法, 旨在进一步提升煤基碳材料的性能。其次, 重点阐述了煤基碳材料在电池电极材料、超级电容器以及燃料电池等方面的应用现状, 分析了煤基碳负极材料在应用中的技术瓶颈。最后, 从煤基碳材料所面临的机遇和挑战两个方面分析了其作为煤基负极材料的市场前景, 并对其未来改进方向提出了展望。

关键词: 煤基碳; 负极材料; 锂离子电池; 杂原子掺杂; 市场前景

Abstract: China has abundant coal resources, and developing coal based carbon materials and increasing their market application is of great significance for achieving high value-added material utilization of coal resources. Coal based carbon materials have become a key negative electrode material in battery electrode materials due to their excellent structural stability, good conductivity, and high specific capacity. Based on this, this article provides an overview of the preparation methods of coal based carbon materials such as porous carbon, fullerene, carbon nanotubes, carbon spheres, and carbon fibers. It also introduces modification methods for coal based carbon materials, including heteroatom doping, chemical oxidation, and hybridization with other materials, with the aim of further improving their performance. Secondly, the current application status of coal based carbon materials in battery electrode materials, supercapacitors, and fuel cells was emphasized, and the technical bottlenecks in the application of coal based carbon negative electrode materials were analyzed. Finally, the market prospects of coal based carbon materials as negative electrode materials were analyzed from two aspects: opportunities and challenges, and future improvement directions were proposed.

Keywords: coal based carbon; negative electrode materials; lithium-ion batteries; heteroatom doping; market prospects

1 引言

煤炭是一种低成本、丰富的自然资源。煤炭作为最重要的能源之一, 一直是人类和社会发展的支柱。煤中的碳含量随着煤化程度的增加而增加, 导致 sp^2 杂化碳的增加。到目前为止, 煤炭作为能源已被广泛利用, 然而, 煤炭的固有优势使其作为制备功能性碳材料的资源也具有极大的吸引力。

煤基碳材料作为煤化学和碳科学的新前沿, 一直在推动不同学科之间的交叉, 同时也获得了巨大的回报。然而, 从成分和结构复杂的煤中合成碳材料仍然是一个巨大的挑战^[1]。

国内外学者在煤基碳材料的开发方面已经做出了大量工作, 从而产生了不同的技术, 可以从煤及其衍生物中生产各种功能性碳材料, 包括多孔碳、富勒烯、碳纳米管、碳球、碳纤维、石墨烯、碳量子点等。作为煤中最重要的原子之一, 碳原子可以通过不同的杂

化形成不同的化学键, 如 sp 、 sp^2 和 sp^3 。

相应地, 可以获得具有不同结构和性能的各种煤基碳材料, 即导电碳和绝缘碳; 软碳和硬碳; 纳米碳和微碳。本文主要阐述了煤基碳材料的制备方法和改性策略, 重点分析煤基碳材料的应用现状以及煤基负极材料的市场前景。

2 煤基碳材料的制备及改性

2.1 煤基碳材料的制备

煤基碳材料的种类有很多, 应用较多的包括多孔碳、富勒烯、碳纳米管、碳球、碳纤维等, 这些煤基碳材料的制备方法存在较大差异^[2]。

多孔碳是应用最为广泛的一种煤基碳材料。其中, 活性炭是最重要的多孔碳之一。近年来, 活性炭广泛应用于废水处理、气体分离、多相催化、储能等领域。煤因其低廉的成本和丰富的储量而成为商业活性炭的主要前体之一。Dong 等^[3]采用水蒸气等离子体辅助、

MgCO₃ 活化的方法制备了煤基多孔碳。该多孔碳的比表面积为 1989 m² · g⁻¹, 微孔丰富, 含氧量高 (13.9 at.%)。

此外, 富勒烯的球形碳笼由 sp² 杂化碳原子组成, 形成一个扩展的 π 体系。富勒烯具有反应性, 可以与大多数有机或无机物质结合形成具有所需物理和化学性质的新化合物。国内外学者一直在努力从不同类型的煤中制备富勒烯。Pang^[4] 以褐煤为原料采用电弧的方法制备了富勒烯。

碳纳米管可分为两类: 单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。研究人员开发了几种从煤和煤基衍生物合成碳纳米管的方法, 例如电弧放电、激光烧蚀、化学气相沉积 (CVD) 等。

作为一种廉价的碳源, 煤显示出大规模生产碳纳米管的潜力。碳球因其重量轻、比表面积大、化学惰性高、热稳定性好等特点而引起了人们的极大兴趣。Guo 等^[5] 从煤中制备了分级多孔碳球, 其比表面积为 948 m² · g⁻¹, 平均孔径为 2.54 nm。

2.2 煤基碳材料的改性

为进一步提高煤基碳材料的性能, 需要对煤基碳材料进行改性。目前, 煤基碳材料的改性方法主要包括杂原子掺杂、化学氧化和与其他材料的杂化。

杂原子掺杂可以显著提高碳材料的表面电荷性能, 因此许多研究都集中在采用杂原子掺杂对煤基碳材料进行改性。杂原子掺杂可以改变煤基碳材料的电子结构, 同时最大限度地减少晶格失配, 使煤基碳材料具有优异的电子性能。在碳骨架中掺杂氮是调节碳材料结构和改善其性能的有效方法, 改性后的煤基碳材料广泛用于吸附、催化和储能领域^[6]。

其次, 化学氧化也是对煤基碳材料进行改性的有效方法, 其中强酸处理已被用于通过在表面引入带负电荷的氧化基团来改性煤基碳材料, 在石墨结构中构建更多缺陷, 并提高碳材料的亲水性。另外, 将煤基碳材料与其他成分杂交可以进一步增强煤基碳材料的特殊物理化学性质。

3 煤基碳材料的应用现状及煤基负极材料的技术瓶颈

3.1 煤基碳材料的应用现状

3.1.1 在电池电极材料中的应用

在过去的几十年里, 锂离子电池 (LIB) 因其高能量密度和长寿命而受到广泛关注。LIB 中的传统电极材料主要是碳材料和硅材料。其中, 石墨因理论比容量低和速率性能差严重限制了实际应用。因此, 煤

基碳材料因成本低、含碳量高、结构稳定, 是锂离子电池负极材料的良好替代物^[7]。与 LIB 相比, 钠离子电池 (SIB) 是一种理想的替代储能装置, 因为其成本低, 钠含量丰富。煤基碳材料, 如无定形碳, 因具有乱层结构和适当的孔隙率, 有利于钠离子的快速扩散和可逆储存^[8]。其中, 无定形碳对 SIB 显示出优异的电化学性能。

3.1.2 在电容中的应用

超级电容器 (SC) 因其长循环寿命、快速充电率和高功率密度而受到广泛关注, 其中碳基双层电容器在高电流密度下具有优异的倍率性能和优异的循环稳定性。He 等人^[9] 采用煤焦油沥青和 K₂CO₃ 制备 3D 氮和氧共掺杂碳, 该材料在 0.1075 mA · cm⁻² 下具有 27.6 μF · cm⁻² 的高面电容, 在水性电解质中经过 50000 次循环后, 长期循环稳定性仅下降 1.9%。

3.1.3 在燃料电池中的应用

直接碳燃料电池 (DCFC) 是一种高效、低排的发 电装置, 可将固体碳直接转化为电能。而且, DCFC 可以采用任何含碳燃料进行发电, 如褐煤、烟煤、木炭和石墨。Eom 等^[10] 通过选择三种原煤和相应的煤焦, 研究了热分解气体对 DCFC 阳极反应的影响。当系统在 500℃ 以上运行时, 燃料会进行热解或部分气化, 以释放氢气或碳氢化合物等额外产物。

3.2 煤基负极材料的技术瓶颈

煤基负极材料的技术瓶颈主要体现在如何实现深加工产业化, 以及解决技术力量匮乏的问题。煤基负极材料的研究和开发面临着多方面的挑战, 其中最主要的挑战是如何破解技术瓶颈, 解决技术力量匮乏的问题。

这涉及到煤基负极材料的深加工产业化, 包括如何提高材料的性能、降低成本、优化生产工艺等方面。例如, 中国科学院山西煤炭化学研究所 709 课题组在研发煤基快充负极材料时, 就面临着如何提高材料的快充性能和稳定性等关键技术问题。此外, 如何实现煤基负极材料的规模化生产和应用也是技术瓶颈之一, 这需要解决生产过程中的技术难题, 确保生产过程的稳定性和可控性。

解决这些技术瓶颈需要多方面的努力, 包括加强科研投入、推动产学研合作、优化生产工艺等。通过支持科研院所、高校与行业重点企业开展创新合作, 加快煤化工重点实验室、工程研究中心等创新平台的建设, 可以推动产学研深度合作, 拓展科技创新融资渠道, 从而加速煤基负极材料的研发和应用。

4 煤基负极材料的市场前景

煤基负极材料因其性能优势而具有巨大的市场前景,但也面临挑战。从市场竞争的角度来看,负极材料行业竞争激烈,极致的成本优势是赢得行业洗牌的关键。杉杉科技通过大规模投产和一体化产能建设,实现了降本增效,满足了全球市场的需求。此外,杉杉科技还加强了与战略客户的合作,保障了市场份额的巩固与提升。

然而,负极中小企业将面临快速洗牌、出清的阶段,这表明市场竞争将更加激烈。从市场需求的角度来看,尽管产能结构性过剩、行业进入洗牌期,但负极材料市场仍具增长空间。预计到2030年,我国负极材料出货量有望达到580万吨,其中人造石墨仍为市场主流,出货量超470万吨。这表明市场对负极材料的需求仍然旺盛。

煤基负极材料具有巨大的市场前景,但企业也需要应对市场竞争和产能过剩的挑战。不管是大企业还是中小企业,只有通过不断地技术创新,提高煤基负极材料的性能,控制生产成本,才能在不断严峻的国际国内市场上保持竞争力。

5 结论与展望

我国的煤炭资源丰富,价格低廉,制备以煤为原料的煤基碳材料对于实现煤炭清洁高效利用具有重大意义。煤基碳材料成本低、含碳量高、结构稳定,是理想的负极材料。本文概述了多孔碳、富勒烯、碳纳米管、碳球、碳纤维等煤基碳材料的制备方法,介绍了包括杂原子掺杂、化学氧化和与其他材料的杂化等在内的煤基碳材料改性方法,旨在进一步提升煤基碳材料的性能。

其次,重点阐述了煤基碳材料在电池电极材料、超级电容器以及燃料电池等方面的应用现状,分析了煤基碳负极材料在应用中的技术瓶颈。最后,从煤基碳材料所面临的机遇和挑战两个方面分析了其作为煤基负极材料的市场前景。

通过改性可有效提升煤基负极材料的可逆容量及初始库伦效率,但离产业化应用还有一定的差距。目前主要面临以下两个问题:

第一,煤的预处理。目前常用的脱灰方法会产生大量酸性废液,发展低成本、低污染的脱灰技术是大规模生产煤基负极材料的前提;

第二,煤微观结构的调控。由于变质程度不同,煤的结构差异较大,需在微观结构调控过程中平衡容

量和初始库伦效率之间的关系。通过成本和性能的综合考量从而得到满足产业化需求的煤基碳材料,是今后煤基负极材料努力的方向,大大提升市场前景。

参考文献:

- [1] 郝彩红,王云伟,胡胜亮.煤基炭材料制备技术研究及展望[J].化工新型材料,2023,51(09):248-253+258.
- [2] 李振,尚颖泽,朱张磊,常静,赵凯.煤基碳材料制备与电化学储能应用[J].洁净煤技术,2024,30(05):99-117.
- [3] D. Dong, Y. Zhang, Y. Xiao, T. Wang, J. Wang, W. Gao, Oxygen-enriched coalbased porous carbon under plasma-assisted $MgCO_3$ activation as supercapacitor electrodes, Fuel 309 (2022), 122168.
- [4] L.S.K. Pang, Fullerenes from brown (lignite) coal, Fuel Process. Technol. 34 (1993) 147 - 155.
- [5] M.X. Guo, J.X. Guo, F.L. Tong, D.Z. Jia, W. Jia, J.B. Wu, L.X. Wang, Z.P. Sun, Hierarchical porous carbon spheres constructed from coal as electrode materials for high performance supercapacitors, RSC Adv. 7 (2017) 45363 - 45368.
- [6] 杨成龙,汪超,李阳,王哲帆,胡超,蔡铭,赵瀚辰,王铂,郑志华,王占峰,崔义,郭洁,张洪清.氮、磷共掺杂煤基多孔炭材料、制备方法及应用[P].陕西省:cn118263036a,2024-06-28.
- [7] 张宗博;杨士祥;邱迪;商振坤;张帅国.锂离子电池铁基负极材料研究进展[J].河南化工,2024,41(07):28-32.
- [8] 许有;马路祥;海春喜;董生德;许琪;贺欣;潘稳丞;高亚文;湛炬;孙艳霞;周周.钠离子电池煤基硬碳负极材料的研究进展及产业化挑战[J].无机盐工业,2024.
- [9] F. Wei, X. He, L. Ma, H. Zhang, N. Xiao, J. Qiu, 3D N,O-codoped egg-box-like carbons with tuned channels for high areal capacitance supercapacitors, NanoMicro Lett. 12 (2020) 82.
- [10] S. Eom, S. Ahn, Y. Rhie, K. Kang, Y. Sung, C. Moon, G. Choi, D. Kim, Influence of devolatilized gases composition from raw coal fuel in the lab scale DCFC (direct carbon fuel cell) system, Energy 74 (2014) 734 - 740.

作者简介:

宗志斌(1995.03-),男,汉族,山西朔州人,硕士研究生,助理工程师,研究方向:煤基负极材料。