

煤基石墨负极材料的制备及其 电化学性能研究

郭日凯¹, 霍雨¹, 乔文明^{1*}, 余子舰², 张寅旭²

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;
2. 合盛硅业(鄯善)有限公司, 新疆吐鲁番 838200)

摘要:以无烟煤为前驱体,研究了煤化程度、灰分、石墨化温度等对无烟煤石墨化的影响机制以及煤基石墨微观结构与电化学性能之间的“构效”关系。结果表明,煤化程度高的无烟煤有利于煤基石墨的微晶生长,在相同温度下能够达到更高的石墨化程度。太西煤在2400℃石墨化后,石墨化度为80.3%,而晋城煤石墨化度仅为74.5%。无烟煤中的灰分有催化石墨化作用,未脱灰样品在低温下石墨化程度较高,具有较高的首次充电容量;同时灰分的存在会影响煤基石墨的片层结构,使石墨片层存在褶皱,导致煤基石墨的循环稳定性和倍率性能下降。煤基石墨的石墨化度随温度升高而增加,石墨片层结构逐渐发展,电化学性能得到明显提升。脱灰太西煤经2800℃石墨化处理后所得煤基石墨在0.2C的首次放电容量达370.8mAh/g。

关键词:煤基石墨;无烟煤;石墨化;锂离子电池;电化学性能

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0123-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.023

Preparation of coal-based graphite anode materials and study on their electrochemical performance

GUO Ri-kai¹, HUO Yu¹, QIAO Wen-ming^{1*}, YU Zi-jian², ZHANG Yin-xu²

(1.State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Hoshine Silicon Industry (Shanshan) Co., Ltd., Turpan 838200, China)

Abstract: Taking anthracite as a precursor, the influences of coalification degree, ash content and graphitization temperature on the graphitization of anthracite are studied, and the “structure-effect” relationship between microstructure and electrochemical properties of coal-based graphite are also explored. It is found that anthracite with a high coalification degree is beneficial to the growth of microcrystals of coal-based graphite, and can reach a higher graphitization degree at the same temperature. After graphitization at 2,400°C, the graphitization degree of Taixi coal reaches 80.3%, while the graphitization degree of Jincheng coal is only 74.5%. The ash in anthracite plays a catalytic role in graphitization. The anthracite samples that have not been deashed show a high degree of graphitization at lower temperature, and deliver a higher first charge-discharge capacity. However, the existence of ash will also affect the lamellar structure of coal-based graphite, resulting in a large number of folds in graphite lamellae, which will lead to the decline of cycle stability and rate performance of coal-based graphite. With the increasing temperature, the graphitization degree of coal-based graphite increases, the graphite lamellar structure develops gradually, and its electrochemical performance is greatly improved. The graphite that is prepared through graphitization of deashed Taixi coal at 2,800°C exhibits 370.8 mAh·g⁻¹ of first discharge capacity at 0.2 C.

Key words: coal-based graphite; anthracite; graphitization; lithium-ion battery; electrochemical properties

锂离子电池凭借其高能量密度^[1]、高速充放电、无记忆效应等优势得到快速的发展^[2]。锂离子电池的性能受众多因素影响,如隔膜、正负极材料、电解液等,其中负极材料是一个关键影响因素^[3]。目前,负极材料以炭负极材料、过渡金属氧化物负极材料、硅基负极材料等为主要研究方向^[4]。其中,炭负极材料因其具有较高比容量、循环寿命长、高循环效率得到广泛的研究,现阶段研究的炭负极材料主要为石墨^[5]、无定型炭^[6]、碳纳米管^[7]、石墨烯^[8]等材

料,在众多的碳材料中,石墨因其具有较高的可逆放电容量、良好的导电性、低而平坦的充放电平台、成本低廉等优点而被看作是最具潜力的负极材料^[9]。

石墨导电导热性能良好并且具有良好的机械性能,因而石墨类材料被广泛用于工业电极材料、负极材料等领域^[10]。石墨材料有天然石墨和人造石墨之分,天然石墨种类较多、储量少、成本高^[11],而且其在用于锂电负极材料时往往需要修饰,所以天然石墨的利用在一定程度上受到了限制^[12],因此人们

收稿日期:2024-03-13;修回日期:2024-11-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22178107,22178116);新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(2022B01031)

作者简介:郭日凯(1997-),男,硕士生,研究方向为新型炭材料,728882387@qq.com;乔文明(1967-),男,博士,教授,研究方向为碳材料化学与化工,通讯联系人,qiaowm@ecust.edu.cn。

把目光转向人造石墨。人造石墨主要通过石墨化的方式制备,人造石墨的原料有多种,如针状焦^[13]、沥青^[14]、煤炭等,其中煤炭具有成本低廉、储量丰富的优势,Huang 等^[15]采用煤焦油沥青通过两步法制得人造石墨负极材料,研究表明煤焦油沥青在经过 400℃ 预碳化后再经 2 800℃ 石墨化处理,倍率性能显著提升,可逆容量达到 357 mAh/g。Yeh 等^[16]以未充分燃烧的炭在经过高温石墨化处理之后,在低倍率(0.2~3 C)范围内具有较高的可逆容量。Ling 等^[17]以针状焦和石油焦为原料制备人造石墨,发现在 2 400~3 000℃ 范围内,人造石墨微晶在(100)方向的生长速度大于(002)的生长方向,且以针状焦为原料的人造石墨微晶体积较大,电化学性能更为优异。然而,在人造石墨负极材料的研究中,人造石墨的前驱体主要以焦炭类材料为主,使人造石墨的生产成本增加,无烟煤是优质的碳源,能够用于人造石墨的制备。因此,通过无烟煤来制备人造石墨负极材料具有明显的优势。

笔者以无烟煤为原料制备人造石墨负极材料,研究无烟煤石墨化过程的影响因素。对 2 种不同产地的无烟煤原煤样品进行粉碎、过筛后用盐酸和氢氟酸对原煤进行脱灰处理,脱灰前后的样品分别经过预炭化后采用中频感应式石墨化炉进行石墨化处理。同时利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对样品进行微观形貌分析,探究无烟煤煤化程度、灰分、石墨化温度等因素对煤基石墨微观结构和微观形貌的影响,对脱灰前后以及不同石墨化温度的石墨化样品进行恒电流充放电测试以及循环伏安测试,探究无烟煤煤化程度、灰分、石墨化温度等因素对煤基石墨电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

选用太西无烟煤(TX)和晋城无烟煤(JC)2 种不同来源地且不同煤化程度的无烟煤作为人造石墨前驱体,对无烟煤进行脱灰、炭化、石墨化处理。2 种无烟煤的工业分析与元素分析结果如表 1 所示。

表 1 原煤工业分析及元素分析 $w/\%$

煤样	工业分析			元素分析			
	M_{ad}^s	A_d^b	V_{daf}^c	C	H	O	N
TX	1.29	2.13	6.88	89.3	3.02	3.44	0.82
JC	1.86	13.50	9.72	76.8	0.94	6.06	0.84

注: M_{ad}^s 为空气干燥基水分; A_d^b 为干燥基灰分; V_{daf}^c 为干燥无灰基挥发分。

1.2 煤基石墨的制备

将原煤置于行星球磨机中进行破碎处理,将粉碎后的煤样通过 200 目的筛网进行筛选,使其粒径小于 75 μm ,将 2 种煤样置于马弗炉中进行充分燃烧,将得到的灰分进行 EDX 元素分析,结果如表 2 所示。

表 2 灰分元素分析 $w/\%$

	Na	Mg	Al	Si	P
太西煤	4.20	0.96	21.80	18.92	0.79
晋城煤	0.70	0.50	23.60	22.70	0.78
	S	K	Ca	Ti	Fe
太西煤	2.22	0.95	4.95	2.09	6.83
晋城煤	1.38	0.88	3.47	2.87	3.31

从表 2 中可以看出,2 种煤的灰分中主要成分为金属矿物质、硅酸盐、碳酸盐等,因此选用盐酸和氢氟酸对原煤进行脱灰处理^[18]。将 10 g 无烟煤置于 100 mL 塑料瓶中,然后加入 50 mL 去离子水,搅拌 10 min,使原煤在去离子水中均匀分散,然后向太西煤中加入 5 mL 盐酸和 1 mL 氢氟酸,同样在晋城煤中加入 12 mL 盐酸和 5 mL 氢氟酸,摇匀,静置 12 h,用去离子水进行洗涤,置于 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 8 h。将除灰后的煤样与原煤置于管式炉中,在氮气氛围下,以 3℃/min 升温速率升温至 700℃,并保持 3 h,然后自然冷却至室温,得到碳化后样品。将样品置于石墨坩埚中,然后将石墨坩埚置于中频感应式石墨化炉中密封,将石墨化炉抽真空并用高纯氩气进行置换,重复进行 3 次。保持高纯氩气开启,使石墨化炉内保持微正压,防止空气倒吸进入炉内,开启石墨化炉,在 2 000℃ 以下,升温速率保持在 10℃/min;温度升至 2 000℃ 之后,升温速率降为 8℃/min,温度达到 2 400、2 600、2 800℃ 之后,恒温保持 0.5 h。结束之后,待石墨炉温度降至室温后取出样品。样品记为 TXG/A-B、JCG/A-B,其中 A 表示无烟煤处理方式,如原煤(YM)、脱灰(TH)等;B 表示样品石墨化处理温度。

1.3 电化学性能测试

使用煤基石墨样品制备锂离子电池电极片,将样品、粘结剂(PVDF)、导电炭黑(Super C)按照质量比 92:5:3 的比例称取 3 种物质,均匀分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中并充分搅拌均匀之后,将混合物在涂布机上均匀地涂抹在铜箔集流体上,烘干后冲压成 $\phi 12$ mm 的电极片,然后称重记录,待用。将称重之后的电极片放入真空干燥箱,110℃ 下真空干

燥 12 h, 然后在手套箱内进行电池组装, 电池选用 CR2016 纽扣式电池壳, 以金属锂片为正极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (体积比为 1:1), 隔膜为 pp 微孔膜。电池组装完成后在封口机上进行封口, 然后标记并静止 8 h, 待电解液充分浸润后进行电化学测试。采用恒定电流的方式在 LAND 电池测试系统进行恒电流充放电测试, 充放电电压在 0.001 ~ 2.0 V 之间, 测试倍率为 0.2 C。石墨化样品的倍率性能同样在 LAND 电池测试系统上进行, 测试倍率分别为 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C, 各在 0.1 C 下循环 15 次, 在其他倍率下均循环 10 次。石墨化样品的循环伏安测试在 Arbin BT200 (USA) 电化学工作站上进行, 测试时所用电池均为 0 次循环, 测试速率为 0.1 mV/s, 扫描起始压为 2 V, 扫描范围为 0.001 ~ 2.0 V, 循环记录前 3 个循环。

1.4 材料分析与表征

利用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪对石墨化样品及原煤进行 XRD 表征, X 射线衍射采用 Cu 靶 (辐射波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$, 步长为 0.02° , 石墨化程度 G 以及石墨微晶参数 L_a 、 L_c 采用 Mering-Maire 公式、Scherrer 公式以及 Gakushin 法等进行计算。采用 Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行分析。

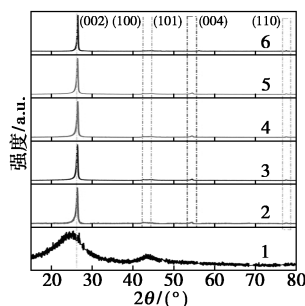
2 结果与讨论

2.1 煤基石墨的微观结构

2.1.1 煤化程度对煤基石墨微观结构的影响

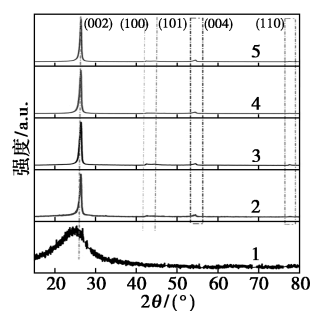
太西煤和晋城煤及脱灰前后石墨化样品的 XRD 谱图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 经过高温石墨化处理后, 原煤的 (002) 峰和 (100) 峰的强度明显增加, 并且出现了 (101)、(004)、(110) 等石墨特征衍射峰, 表明无烟煤经过石墨化处理后, 发育出良好的石墨片层结构。



1—TXYM; 2—TXG/YM-2400; 3—TXG/YM-2600;
4—TXG/TH-2400; 5—TXG/TH-2600; 6—TXG/TH-2800

(a) 太西煤 XRD 谱图



1—JCYM; 2—JCG/YM-2400; 3—JCG/YM-2600;
4—JCG/TH-2400; 5—JCG/TH-2600

(b) 晋城煤 XRD 谱图

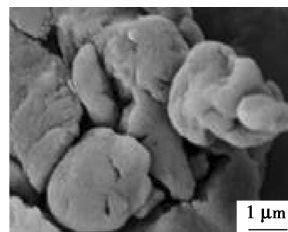
图 1 原煤和原煤脱灰前后石墨化样品 XRD 谱图。通过 XRD 数据计算出的石墨微晶参数如表 3 所示。

表 3 2 种煤基石墨微晶结构参数

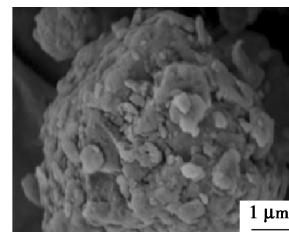
样品	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm	$G/\%$
TXG/YM-2400	0.3371	27.4	149.3	80.3
TXG/YM-2600	0.3368	27.9	123.3	83.7
TXG/TH-2400	0.3371	31.7	117.1	80.3
TXG/TH-2600	0.3368	53.3	93.5	83.7
TXG/TH-2800	0.3365	80.4	148.2	87.3
JCG/YM-2400	0.3373	23.2	139.6	74.5
JCG/YM-2600	0.3370	30.5	127.8	81.4
JCG/TH-2400	0.3378	26.7	105.8	72.1
JCG/TH-2600	0.3370	37.6	109.8	81.3

从表 3 中可以看出, 太西煤经过 2400°C 石墨化后样品 TXG/YM-2400 石墨化度为 80.3%, 明显高于晋城煤的 74.5%。

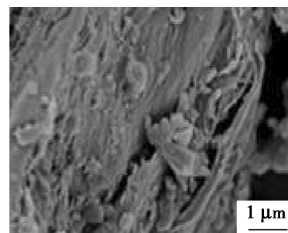
太西煤、晋城煤及其脱灰前后 2600°C 石墨化样品 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a) ~ 图 2(d) 中可以



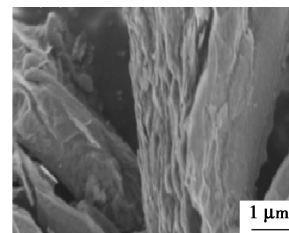
(a) JCYM



(b) TXYM



(c) JCG/YM-2600



(d) TXG/YM-2600

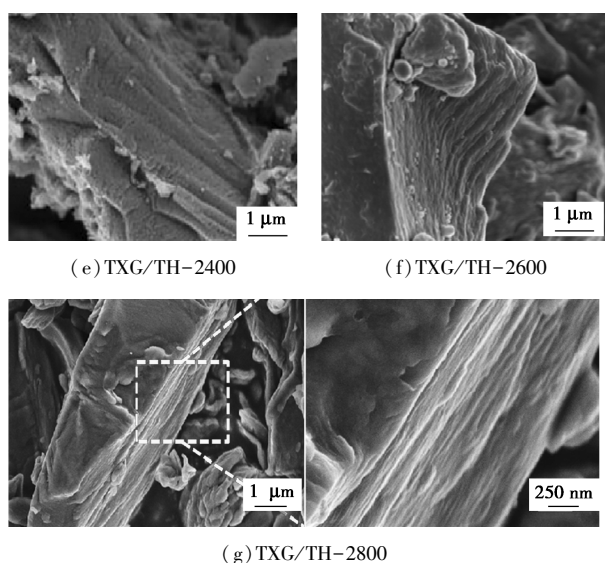


图 2 太西煤、晋城煤及其脱灰前后石墨化样品 SEM 图

看出,经过高温石墨化处理后在煤基块状区域中表现出明显的片层结构,表明无烟煤良好的可石墨化性。对比 2 种无烟煤, JCG/YM-2600 片层结构存在大量褶皱,结构缺陷明显,同时石墨表面附着大量的微小碎片,石墨片层结构发育并不理想,而 TXG/YM-2600 表现出相对明显的片层结构,表明太西煤石墨化效果更好。结合原料的元素分析及工业分析,太西煤碳含量较高,氢含量较低,具有较高的煤化程度,说明煤化程度高的无烟煤更有利于制备人造石墨。

2.1.2 灰分对煤基石墨微观结构的影响

通过图 1 对比脱灰前后样品的 XRD 谱图可以看出,未脱灰的原煤在石墨化后 XRD 谱图存在明显的噪点(如 TXG/YM2400),杂峰较多,曲线的平滑度不如脱灰后的 XRD 谱图,说明灰分中由于硅酸盐和金属矿物质的存在,在石墨化中与煤中的碳元素发生反应形成了一定的碳化物,随着温度的升高部分碳化物又发生分解^[19]。同时在 2 400℃ 石墨化时,未脱灰的 TXG/YM-2400 和 JCG/YM-2400 样品的石墨三维特征峰(004)相较于脱灰后更加明显,这是原煤中灰分物质起到了一定的催化效果,提高了石墨微晶的三维有序排列程度。从表 3 中也可以看出,2 种无烟煤在相同石墨化温度处理后,脱灰后样品 JCG/TH-2400 的石墨化度为 72.1%;而未脱灰样品如 JCG/YM-2400 的石墨化度为 74.5%,石墨化程度更高,进一步说明了石墨化过程中,灰分起到了催化作用。从图 2(d)和图 2(f)中可以看出,脱灰后石墨片层之间的缺陷明显减少,片层更加平

整。综上,灰分虽然对石墨化起到一定的催化作用,但是在石墨化之后有一定量的灰分存在于石墨片层之间,会破坏石墨片层的规整度,导致片层之间缺陷增加。

2.1.3 石墨化温度对煤基石墨微观结构的影响

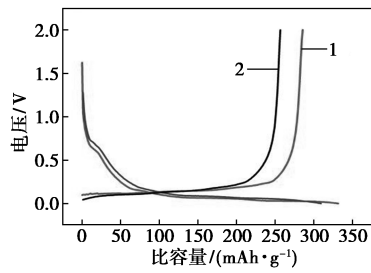
对比图 1(a)太西煤脱灰后在 2 400~2 800℃ 石墨化样品 TXG/TH-2400、TXG/TH-2600、TXG/TH-2800 的 XRD 谱图可以发现,随着石墨化温度的增加,石墨(002)峰的强度不断增加,同时峰宽不断减小,表明随着石墨化温度的增加石墨片层之间的间距在不断减小。其他石墨特征峰(100)、(101)、(004)、(110)随着石墨化温度的增加也在不断增强。可见石墨化温度的增加使得煤基石墨的三维结构更加完善,石墨片层间的间距不断减小。从表 3 中列出的不同石墨化温度下的石墨微晶参数可以看到,随着石墨化温度升高, TXG/TH-2400、TXG/TH-2600、TXG/TH-2800 样品的石墨化度随着温度的提升逐渐增加,由 80.3% 上升到 87.3%。从图 2(e)~图 2(g)中可以看出,随着石墨化温度的提升,煤基石墨的微观结构逐渐规整,片层堆叠结构更加明显,片层之间的缺陷减少,片层的褶皱逐渐消失,说明石墨化温度的提升能够明显提升石墨片层的发育,提高煤基石墨的石墨化程度。

2.2 煤基石墨的电化学性能

2.2.1 煤化程度对煤基石墨电化学性能的影响

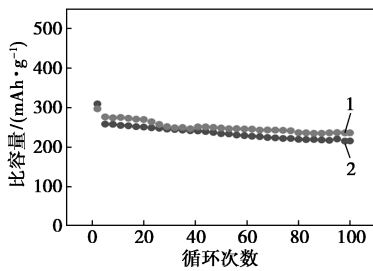
2 种煤在 2600℃ 石墨化后在 0.2 C 的首次充放电曲线如图 3(a)所示。从图 3(a)中可以看出,太西煤的首次放电容量高达 331.6 mAh/g,充电容量为 285.2 mAh/g,首次库伦效率为 86%;晋城煤的首次放电容量仅为 309.3 mAh/g,充电容量为 256.4 mAh/g,库伦效率为 82.8%。2 种煤在 0.2 C 充放电倍率下的循环性能曲线如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出,首次循环均表现出较高的放电容量,但在第 2 次循环之后放电容量明显下降, JCG/YM-2600 在经过 100 次循环之后,容量稳定在 210 mAh/g 左右,稳定性相较于 TXG/YM-2600 略好。这与 SEM 的分析结果相吻合,原因是石墨片层存在大量的结构缺陷,导致在充放电循环过程中随着锂离子不断地嵌入与脱出,石墨片层发生脱落,从而使循环性能下降。由此可见,原煤的煤化程度高,在石墨化之后表现出更加优异的电化学性能。

TXG/YM-2600 与 JCG/YM-2600 的循环伏安特性曲线如图 3(c)、图 3(d)所示。从图 3(c)、图 3(d)中可以看出,在初次循环过程中,在 0.6 V 到



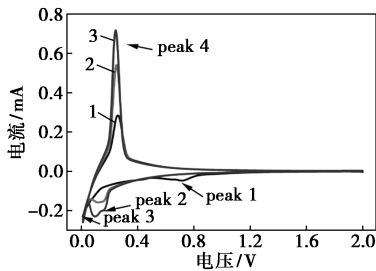
1—TXG/YM-2600;2—JCG/YM-2600

(a) 0.2 C 下首次充放电曲线



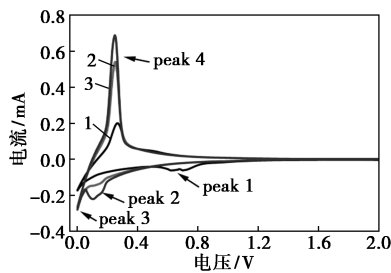
1—TXG/YM-2600;2—JCG/YM-2600

(b) 0.2 C 下循环性能曲线



1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

(c) TXG/YM-2600 的循环伏安特性曲线



1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

(d) JCG/YM-2600 循环伏安特性曲线

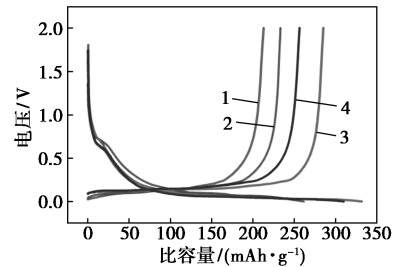
图 3 TXG/YM-2600 及 JCG/YM-2600 电化学分析

0.8 V 之间存在 1 个还原峰 (peak 1), peak 1 表示在首次循环过程中, 负极材料外表形成了一层 SEI 膜, 造成一定量的锂离子被不可逆消耗了。在第 2 次循环之后, 在 0.2 V 处的另一个还原峰 (peak 2) 可能是在后续循环过程中锂离子无法进行脱嵌造成可逆容量损失。在 0 V 出现的另一个明显的还原峰 (peak 3), peak 3 代表着石墨片层间的嵌锂过程, 在

0.22~0.31 V 之间出现 1 个尖锐的氧化峰 (peak 4), 这个峰代表石墨片层间的脱锂过程。

2.2.2 灰分对煤基石墨电化学性能的影响

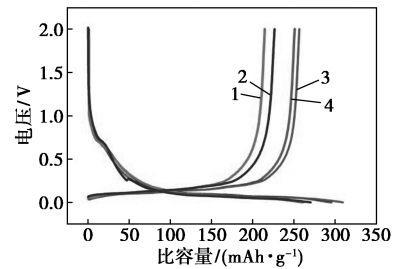
太西无烟煤和晋城无烟煤在脱灰前后石墨化样品首次充放电曲线如图 4 所示。



1—TXG/YM-2400;2—TXG/TH-2400;3—TXG/YM-2600;

4—TXG/TH-2600

(a) 太西煤脱灰前后首次充放电曲线



1—JCG/YM-2400;2—JCG/TH-2400;3—JCG/YM-2600;

4—JCG/TH-2600

(b) 晋城煤脱灰前后首次充放电曲线

图 4 首次充放电曲线

2 种无烟煤脱灰前后石墨化材料首次充放电容量及库伦效率如表 4 所示。

表 4 2 种无烟煤脱灰前后石墨化材料首次充放电容量及库伦效率

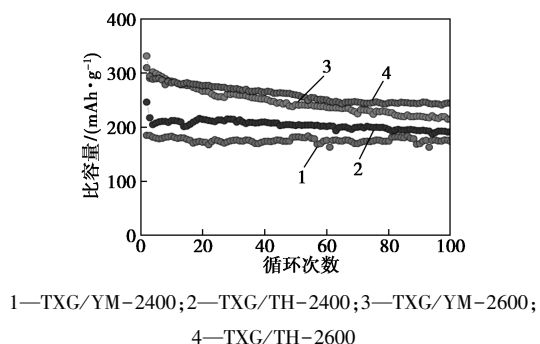
样品	IDC ^① / (mAh·g ⁻¹)	ICC ^② / (mAh·g ⁻¹)	IIC ^③ / (mAh·g ⁻¹)	ICE ^④ / %
TXG/YM-2400	277.5	238.8	38.7	86.1
TXG/TH-2400	275.1	233.3	41.8	84.8
TXG/YM-2600	331.6	285.2	46.4	86.0
TXG/TH-2600	309.8	256.4	53.4	82.7
JCG/YM-2400	261.1	214.6	46.5	82.2
JCG/TH-2400	270.3	226.4	43.9	83.7
JCG/YM-2600	309.3	256.4	52.9	82.8
JCG/TH-2600	295.4	250.9	45.4	84.6

注:①首次放电容量;②首次充电容量;③初始不可逆容量;④首次库伦效率。

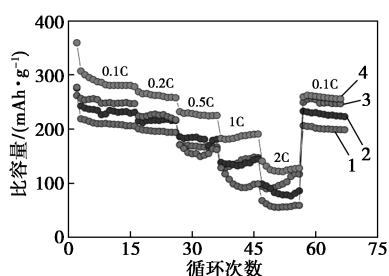
从表 4 可知, 太西煤在未脱灰时的首次充放电容量较高, 而脱灰后容量有所降低, 同时首次库伦效率有所减小, 说明太西煤中的微量灰分对无烟煤的

石墨化起到了一定的催化作用^[19],使煤基石墨在首次充放电时具有较高的电化学容量。

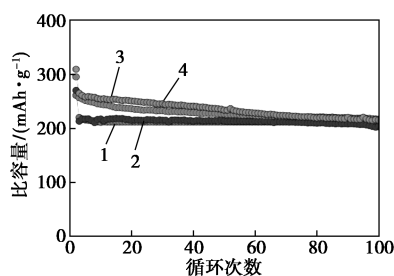
太西煤与晋城煤脱灰前后的样品在 0.2 C 下的循环性能以及倍率性能如图 5 所示。



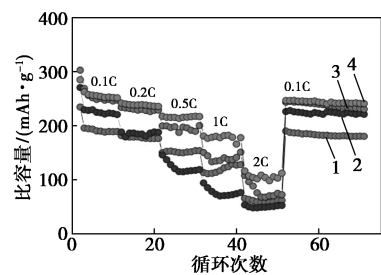
(a) 太西煤脱灰前后 0.2 C 下循环性能



(b) 太西煤脱灰前后倍率性能



(c) 晋城煤脱灰前后 0.2 C 下循环性能

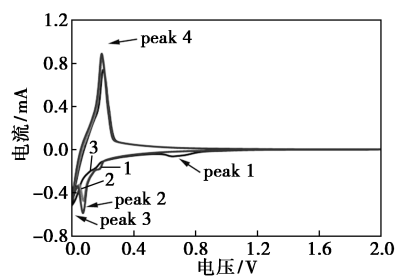


(d) 晋城煤脱灰前后倍率性能

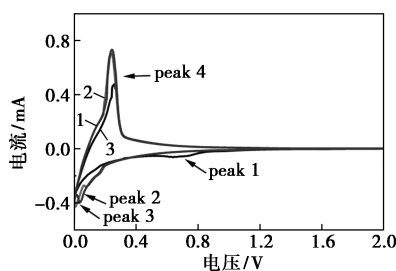
图 5 太西煤与晋城煤脱灰前后的样品在 0.2 C 下的循环性能以及倍率性能

从图 5(a)中可以看出,太西原煤在首次放电时具有相对较高的放电容量,但经过 100 次的循环后容量出现大幅度下降,容量保持率仅为 64.6%。而在脱灰之后,太西原煤的首次放电容量虽然有所下降,但脱灰后的循环稳定性明显提升,容量的保持率为 78.6%。由此可见,原煤经过脱灰之后能够明显提升煤基石墨的循环性能。从图 5(b)中可以看出,在 0.1 C 和 0.2 C 充放电时,脱灰与未脱灰的样品放电容量差距不大,但随着充放电倍率的继续升高,未脱灰的煤基石墨的放电容量迅速下降。而脱灰之后,煤基石墨在高倍率充放电时表现出优良的充放电性能,在 1 C、2 C 时的放电容量分别高达 182.1、124.8 mAh/g,且容量几乎无损失,循环稳定性良好,可见灰分的脱除对煤基石墨的倍率性能有大幅度的提升,原因是无烟煤在脱灰之后,煤基石墨的片层结构更加平整、褶皱消失,大大缩短了锂离子嵌入与脱嵌的时间,使得在大倍率充放电时,锂离子能够快速地完成在石墨片层中的穿插,使煤基石墨的倍率性能得到显著提升。

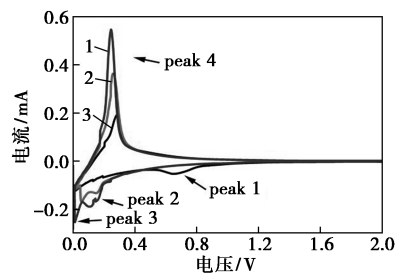
太西煤和晋城煤在脱灰前后样品的 CV 性能曲线如图 6 所示。



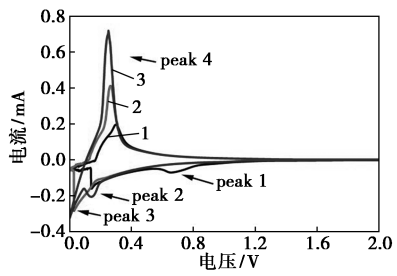
(a) TXG/YM-2400



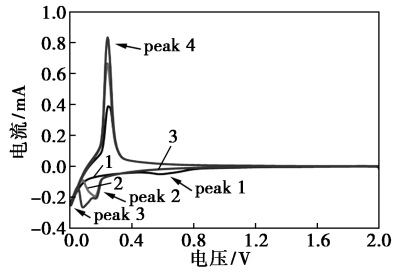
(b) JCG/YM-2400



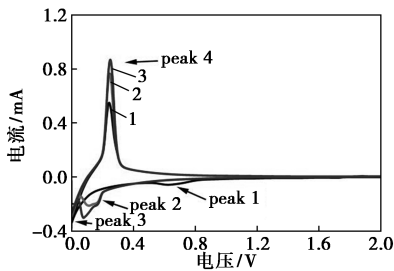
(c) TXG/TH-2400



(d) JCG/TH-2400



(e) TXG/TH-2600



(f) JCG/TH-2600

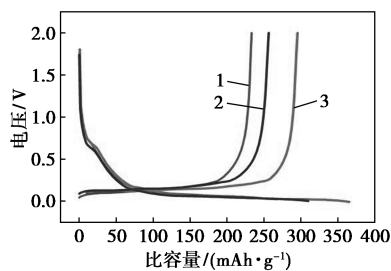
1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

图 6 太西煤和晋城煤在脱灰前后样品的 CV 性能曲线

从图 6 中可以看出,在 0.6~0.8 V 之间出现 1 个还原峰(peak 1),在 2 400℃ 石墨化之后,未脱灰样品的(peak 1)相较于脱灰后的强度较低,表明在 SEI 膜形成过程中锂离子消耗更低,说明灰分在低温下对煤基石墨有一定催化效果。

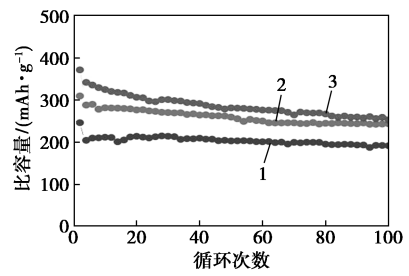
2.2.3 石墨化温度对煤基石墨电化学性能的影响

太西煤脱灰之后在不同石墨化温度下的电化学性能测试曲线如图 7 所示。



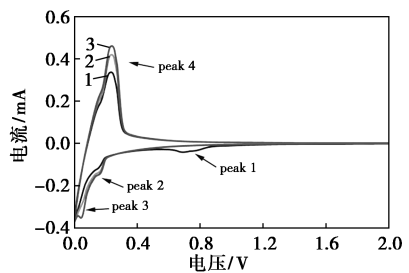
1—TXG/TH-2400;2—TXG/TH-2600;3—TXG/TH-2800

(a) 0.2 C 下首次充放电曲线



1—TXG/TH-2400;2—TXG/TH-2600;3—TXG/TH-2800

(b) 0.2 C 下循环性能



1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

(c) TXG/TH-2800 的 CV 曲线

图 7 不同石墨化温度样品电化学性能测试

从图 7(a) 中可以看出,随着石墨化温度的提升,煤基石墨的首次充放电容量不断增加。首次放电容量从 275.1 mAh/g 上升到 370.8 mAh/g,容量提升了 34.8%,同时首次可逆充电容量从 233.3 mAh/g 上升到 294.5 mAh/g,可逆充电容量提升了 26.2%,可见石墨化温度的提升对太西煤的石墨化过程起着重要的作用。

从图 7(b) 中可以看出, TXG/TH-2800 的循环充电容量明显高于 TXG/TH-2600 以及 TXG/TH-2400。从图 7(c) 中可以看出, peak 2 相对于其他样品较为微弱,说明在第 2 次循环之后,由锂离子不可逆存储造成的容量基本保持稳定,表现出较好的电化学性能。

3 结论

(1) 无烟煤煤化程度的提高能够促进煤基石墨的石墨化。较高的煤化程度在高温石墨化之后可以减少石墨片层的褶皱以及缺陷位,同时能够提升煤基石墨负极材料的电化学性能,提高电化学充放电容量。煤化程度较高的太西煤在 2 600℃ 石墨化后样品的首次放电容量为 331.6 mAh/g,而晋城煤仅为 309.3 mAh/g。

(2) 无烟煤中的灰分对于无烟煤的石墨化过程能起到一定的催化作用。太西无烟煤中含有 2.13% 的灰分, TXG/YM-2600 的首次放电容量为

331.6 mAh/g, 而 TXG/TH-2600 的首次放电容量仅为 309.8 mAh/g; 但灰分的存在会影响煤基石墨的片层结构, 使石墨片层存在大量的褶皱, 导致煤基石墨的循环稳定性和倍率性能下降。TXG/TH-2600 在经过 100 次循环后容量保存率为 78.6%, 而 TXG/YM-2600 在经过 100 次循环后容量保存率为 64.6%。

(3) 无烟煤的石墨化程度与石墨化温度成正比, 石墨化温度的升高有利于石墨化过程中交联键断裂, 从而促进石墨微晶的生长, 提高石墨化程度。同时石墨化温度的升高能显著提升煤基石墨的电化学性能, TXG/TH-2400 在 0.2 C 下的首次放电容量为 275.1 mAh/g, 而 TXG/TH-2800 的首次放电容量为 370.8 mAh/g, 首次放电容量提升了 34.8%。

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z, *et al.* 30 years of lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [2] Wu F, Maier J, Yu Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1569-1614.
- [3] Li S, Wang K, Zhang G, *et al.* Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: Current status and perspectives [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(23): 2200796.
- [4] Lin S, Liu Y X, Shao R, *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 482-502.
- [5] Zhang H, Song Z B, Fang J, *et al.* Electrolyte optimization for graphite anodes toward fast charging [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(6): 2755-2765.
- [6] Yu K F, Li J, Qi H, *et al.* Cellulose-derived hollow carbonaceous nanospheres from rice husks as anode for lithium-ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(13): 3627-3632.
- [7] Wang W, Kumta P N. Nanostructured hybrid silicon/carbon nanotube heterostructures: Reversible high-capacity lithium-ion anodes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 2233-2241.
- [8] Hassoun J, Bonaccorso F, Agostini M, *et al.* An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4901-4906.
- [9] Xing B, Zhang C, Cao Y, *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.
- [10] 曾福龙. 石墨化炭材料的制备及其电化学储能性能的研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2013.
- [11] Zhao L, Ding B C, Qin X Y, *et al.* Revisiting the roles of natural graphite in ongoing lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(18): 2106704.
- [12] Jara A D, Kim J Y. Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion battery anodes [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101437.
- [13] Sun D, Zhao L, Xiao Z, *et al.* Boosting of reversible capacity delivered at a low voltage below 0.5 V in mildly expanded graphitized needle coke anode for a high energy lithium-ion battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 74(11): 100-110.
- [14] Han Y J, Kim J, Yeo J S, *et al.* Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: Effects of composition and softening points of coal tar pitch [J]. *Carbon*, 2015, 94(5): 432-438.
- [15] Huang S, Guo H, Li X, *et al.* Carbonization and graphitization of pitch applied for anode materials of high-power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(5): 1401-1408.
- [16] Yeh T S, Wu Y S, Lee Y H. Graphitization of unburned carbon from oil-fired fly ash applied for anode materials of high-power lithium-ion batteries [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 130(1/2): 309-315.
- [17] Fan C L, He H, Zhang K H, *et al.* Structural developments of artificial graphite scraps in further graphitization and its relationships with discharge capacity [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75(4): 311-315.
- [18] Yang J, Ma L L, Zhou X Y. Purification process of coal-based coke powder as anode for Li-ion batteries [J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21(3): 857-861.
- [19] Pappano P J, Schobert H H. Effect of natural mineral inclusions on the graphitizability of a Pennsylvania anthracite [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 422-428.
- [20] Qiu T, Yang J G, Bai X J. Investigation on microstructural changes of anthracite during graphitization and effect of silica content on product crystal structure [J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2019, 43(7): 769-782.
- [21] Zhao M, Zhao D L, Han X Y, *et al.* Ge nanoparticles embedded in spherical ordered mesoporous carbon as anode material for high performance lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 287: 21-28. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。