

# 煤基石墨锂电负极材料的研究进展

陈吉浩<sup>1,2</sup>, 张健<sup>1,2</sup>, 张津京<sup>1,2</sup>

(1. 陕西煤田地质工程科技有限公司, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省煤田地质集团有限公司, 陕西 西安 710021)

**摘要:**近年来,煤基石墨作为锂离子电池的负极材料,受到了广泛的关注和研究。煤基石墨负极材料具有储量丰富、成本低、电化学性能优良等优点。主要概述了煤基石墨在锂电负极材料领域的研究进展,主要包括其结构特性、改性方法以及在提高电池能量密度、循环稳定性和倍率性能等方面的研究成果。煤基石墨的性能通过表面修饰、纳米化处理和复合材料设计等技术手段得到了显著提升。此外,还分析了煤基石墨作为负极材料的关键性能,并展望了未来可能的研究方向和应用前景。

**关键词:**煤, 石墨, 锂离子电池, 负极材料, 电化学性能, 改性

中图分类号: TQ71 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)S1-0010-04

## Research progress in coal-based lithium graphite anode materials

CHEN Jihao<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian<sup>1,2</sup>, ZHANG Jinjing<sup>1,2</sup>

(1. Shaanxi Coalfield Geological Engineering Technology Co., Ltd., Shaanxi Xi'an 710054, China;

(2. Shaanxi Coal Geological Group Co., Ltd., Shaanxi Xi'an 710054, China)

**Abstract:** In recent years, coal-based graphite as an anode material for lithium-ion battery has received extensive attention and research. Coal-based graphite anode materials have many advantages, such as rich reserves, low cost and excellent electrochemical properties. In this paper, the research progress of coal-based graphite in the field of lithium anode materials is reviewed, it mainly includes its structure characteristics, modification methods and the research results in improving the energy density, cycle stability and ratio performance of the battery. The properties of coal-based graphite have been greatly improved by surface modification, nano-treatment and composite material design. In addition, the key properties of coal-based graphite as anode material are analyzed, and the possible research directions and application prospects in the future are prospected.

**Key words:** coal; graphite; lithium-ion battery; anode materials; electrochemical properties; modification

## 0 引言

煤是重要的能源资源,也是重要碳素资源,以煤制备石墨得到了广泛的研究,煤基石墨作为锂电负极材料得到了较好的应用。本文对煤制备石墨从基础研究、改性技术以及应用等方面的研究工作进行了综述,探讨了现有研究中存在的问题并对未来的工作进行了展望,为煤基石墨的高效清洁应用提供一定的理论基础。

## 1 煤基石墨

### 1.1 石墨在锂离子电池中的作用

石墨是锂离子电池中常用的负极材料,其主要

作用在于锂离子的嵌入与脱嵌过程,这一过程构成了电池充放电的基础。在充电时,锂离子从正极迁移到负极,并嵌入到石墨层间,形成  $\text{LiC}_6$ , 释放电子供给外电路<sup>[1]</sup>;在放电时,锂离子从石墨中脱嵌返回正极,同时从外电路吸收电子,完成能量的释放与储存。这种可逆锂离子嵌入/脱嵌机制使得石墨具有较高的比容量,能够提供稳定的电池性能。此外,石墨的层状结构还能有效防止锂枝晶的生长,从而提高电池安全性。

### 1.2 煤基石墨的来源与特性

煤基石墨主要来源于天然煤炭资源,尤其是富含石墨矿物的无烟煤和焦炭。其特性主要包括高纯度、良好的导电性和热稳定性,以及独特的层状结

收稿日期: 2024-05-05; 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.24050501

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2022SF-216); 陕西煤田地质集团有限公司重大专项资助项目(SMZD-2023ZD-17, SMDZ-2023ZD-16)

作者简介: 陈吉浩(1990—),男,河北武邑人,工程师。E-mail: 1506758427@qq.com

引用格式: 陈吉浩,张健,张津京.煤基石墨锂电负极材料的研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(S1):10-13.

CHEN Jihao, ZHANG Jian, ZHANG Jinjing. Research progress in coal-based lithium graphite anode materials[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(S1): 10-13.

构<sup>[2]</sup>。这种层状结构使得煤基石墨具有大的比表面积,有利于锂离子的快速嵌入和脱出,从而在锂离子电池中表现出优秀的电化学性能。此外,煤基石墨的低成本和丰富的资源储量使其成为锂离子电池负极材料的优选。然而,未经改性的煤基石墨在循环过程中容易形成 SEI 膜,导致容量衰减和结构破坏,因此通常需要通过各种改性手段来优化其电化学性能。

### 1.3 煤基石墨的改性方法

煤基石墨的改性方法主要旨在优化其电化学性能,提高其在锂离子电池中的应用效果。常见的改性技术包括表面化学修饰、纳米复合材料构建以及结构控制。表面化学修饰:通过引入官能团或者包覆一层薄的金属氧化物,如氮掺杂、硅掺杂、铝掺杂等<sup>[3]</sup>,可以改善石墨的电导率和  $\text{Li}^+$  扩散速率。纳米复合材料构建:将煤基石墨与其他高性能材料如碳纳米管、石墨烯、二氧化钛等形成复合材料,可以提升电极的机械强度,减少颗粒团聚,从而改善电极的循环稳定性和倍率性能。结构控制:通过控制石墨的粒度、层间距以及微观形貌,可以优化锂离子的嵌入和脱嵌过程。这些改性方法通常结合使用,以实现综合性能的优化,提升锂离子电池的能量密度、功率密度和使用寿命,为实际应用提供更好的基础。

## 2 煤基石墨的制备技术

### 2.1 物理法合成工艺

物理法合成工艺是煤基石墨制备的重要手段,主要包括高温热处理和机械球磨两种主要方法。高温热处理,也称为石墨化过程,通常在 2 000 °C 以上高温下进行,通过去除煤焦中的有机杂质和无定形碳,使碳原子排列成高度有序的石墨结构。这个过程中,煤焦在惰性气氛(如氩气或氮气)中加热,以防止氧化,同时确保石墨层间的良好堆叠<sup>[4]</sup>。这种方法的优点是能得到高质量的石墨,但能耗较高且设备要求严格。机械球磨法依赖于高强度的机械力来破碎煤焦颗粒并诱导石墨化。在球磨过程中,颗粒之间的碰撞和摩擦可导致晶粒细化,增加比表面积,有利于锂离子的扩散。同时,球磨过程中的压力和温度变化也可能促进石墨化进程。相比于高温热处理,机械球磨法容易产生的颗粒团聚、石墨化程度低的问题,需通过后续处理来解决。

### 2.2 化学法合成工艺

化学法合成工艺是煤基石墨制备的重要途径,主要包括溶剂热法、插层化学反应法和化学气相沉积法。溶剂热法通常在高温高压的有机溶剂环境中

进行,通过石墨与金属盐或其他化合物的反应,形成嵌入石墨层间的金属氧化物或氢氧化物,改善其电化学性能。例如,通过六氟磷酸锂与天然石墨的反应,可以得到具有高锂存储能力的改性石墨。插层化学反应法则是利用化学试剂插入石墨层间,破坏石墨的层状结构,随后通过热处理恢复其层状结构,同时引入功能性基团。这种方法可以精确控制石墨的层间距,提高锂离子的扩散速率。以硝酸钠为例,它能有效地插入石墨层,经热处理后得到具有优良电化学性能的石墨产品。化学气相沉积法(CVD)则是利用气态前体在石墨表面发生化学反应,沉积形成一层均匀的碳材料,如石墨烯,此方法可以实现对石墨表面的原子级控制,提高其导电性和锂离子的吸附能力<sup>[5]</sup>。例如,采用甲烷为原料,在石墨表面进行 CVD,可以形成一层薄而均匀的石墨烯,显著提升电池的充放电性能。这些化学法合成工艺各有优势,可以根据实际需求选择合适的方法对煤基石墨进行改性,以优化其在锂离子电池中的应用性能。

### 2.3 复合改性工艺

复合改性工艺是提升煤基石墨电极性能的关键技术之一。通过与其他材料如硅、锡、氮化物或氧化物等复合,改善石墨的电化学性能。例如,石墨-硅复合材料能够提高比容量,因为硅具有高理论比容量,但其大的体积变化会导致结构破坏。通过与石墨复合,可缓解这一问题,实现更稳定的循环性能。另一方面,氮掺杂可以增强石墨的导电性,降低电荷转移阻抗,从而提高倍率性能<sup>[6]</sup>。此外,采用表面包覆技术也是一种常见的复合改性方法,如使用聚合物、金属氧化物或陶瓷涂层来保护石墨颗粒,防止电解液的直接侵蚀,减少不可逆容量损失。例如,铝氧化物或钛酸盐包覆层可以提供保护并改善电极的热稳定性和机械强度。复合改性工艺为开发新型、高性能的锂离子电池提供了可能。

## 3 煤基石墨的电化学性能

### 3.1 首次充放电效率

煤基石墨作为锂离子电池的负极材料,其首次充放电效率是衡量其性能的关键指标之一。首次充放电效率是指电池在初次充电和放电过程中可逆地存储和释放锂离子的能力。在实际操作中,由于石墨表面的锂化反应、电解液的分解以及 SEI(固态电解质界面)膜的形成,首次充放电通常伴随着能量损失,导致效率低于后续循环<sup>[7]</sup>。例如,未经改性的煤基石墨可能会经历高达 30% 的首圈不可逆容

量损失。通过优化合成工艺和表面改性,可以显著提高煤基石墨的首次充放电效率。例如,采用预锂化技术可以在石墨颗粒表面预先嵌入锂离子,减少首次循环时的锂损失。另外,通过化学气相沉积(CVD)或其他表面涂层技术,可改善石墨与电解液的相容性,降低 SEI 膜的形成能,从而提高首次效率。研究表明,适当改性的煤基石墨,其首次充放电效率可以提升至接近 90%,大大提升了电池的整体性能。

### 3.2 循环稳定性分析

煤基石墨作为锂离子电池的负极材料,其循环稳定性是评估其性能的关键指标之一。循环稳定性直接影响电池的使用寿命和整体效率。在多次充放电过程中,煤基石墨能够保持稳定结构,降低容量损失,是其优良性能的体现。研究表明,煤基石墨经过特定处理后,如表面包覆或掺杂,可以显著提高其循环稳定性<sup>[8]</sup>。如通过氮掺杂可以增强石墨层间的电荷转移,减少充放电过程中的体积变化,从而改善循环性能。同时,采用纳米化或者复合材料的形式也能有效缓解颗粒在充放电过程中的粉化,保持其结构稳定性。实验数据显示,优化后的煤基石墨经过数百次甚至上千次的循环后,仍能保持 80% 以上的初始比容量,显示出优异的循环稳定性<sup>[9]</sup>。这种稳定性对于满足高功率需求和长寿命的电池应用至关重要,特别是在电动汽车和储能系统中,对电池的循环寿命有严格的要求。

### 3.3 倍率性能研究

煤基石墨作为锂离子电池的负极材料,其倍率性能是评估其实际应用效能的关键指标之一。倍率性能指电池在不同充电和放电速率下的工作能力,直接影响电池的快速充放电性能。煤基石墨具有较高的比表面积和良好的导电性,为提升倍率性能提供基础。研究表明,煤基石墨的微观结构对其倍率性能有显著影响。优化的石墨层间距可以允许锂离子更快速地嵌入和脱嵌,从而提高倍率性能。例如,通过插层化合物处理可以增加层间距离,改善锂离子扩散。同时,颗粒大小和粒度分布也至关重要,较小且均匀的颗粒能减少锂离子扩散路径,提高倍率性能。实验数据显示,煤基石墨在低倍率下表现出优异的容量保持能力,随着倍率增加,容量会有所下降,但下降速率相对缓慢<sup>[10]</sup>。例如,在 1 C (1 h 充满电) 的倍率下,煤基石墨仍能保持较高的可逆容量,远优于一些传统负极材料。进一步提高倍率至 10 C 甚至更高,尽管容量会大幅下降,但仍然具备实用价值,尤其在要求快速充放电的场合,如电动汽

车的瞬时动力需求。

## 4 煤基石墨的应用

### 4.1 在商业锂离子电池中的应用

煤基石墨作为锂离子电池的重要负极材料,在商业领域已经得到了广泛应用。由于其高比容量(约 372 mAh/g)、良好的循环稳定性和相对较低的成本,煤基石墨在小型消费电子设备如智能手机、笔记本电脑以及储能系统中占据了主导地位<sup>[11]</sup>。例如,Apple 公司的 iPhone 系列和 Samsung 的 Galaxy 系列手机内部的锂离子电池就采用了石墨作为负极材料,确保了设备的长时间运行和快速充电能力。在电动工具、无人机以及电动自行车等领域,煤基石墨也扮演着关键角色,提供持久的能源支持<sup>[12-13]</sup>。其稳定的电化学性能使得电池在各种工作条件下仍能保持高效能,这对于依赖电池性能的设备至关重要。此外,煤基石墨还在家庭储能解决方案中发挥作用,如太阳能储能系统,通过高效的充放电过程,保证了太阳能电力的稳定供应。

### 4.2 在新能源汽车电池中的应用

在新能源汽车领域,由于对电池寿命和安全性的严格要求,煤基石墨的循环稳定性和倍率性能尤为重要,经过优化的煤基石墨负极材料能够在数百次的充放电循环后保持良好的容量保持率,确保电池在长期使用后的性能衰减较小,并且其良好的倍率性能使得电池在快速充电和放电条件下仍能保持较高的工作效率,适应了电动汽车对于快速充电的需求<sup>[14]</sup>。此外,煤基石墨的低成本和丰富的资源供应使其成为大规模商业化应用的理想选择。相比于其他高端负极材料,如硅基或锡基复合材料,煤基石墨在成本上更具竞争力,有利于降低新能源汽车的整体制造成本,推动电动汽车的普及。

### 4.3 其他相关领域的应用

煤基石墨除在锂离子电池和新能源汽车电池中表现出优异的性能外,还在其他多个领域展现出广泛的应用潜力。例如,在储能系统中,煤基石墨作为电容器的电极材料,其高比表面积和优良的导电性有助于提高电容器的功率密度和循环寿命。在柔性电子设备中,由于煤基石墨的柔韧性和轻质特性,被用于制造可弯曲的电池和超级电容器,为可穿戴设备提供可靠的能源支持。在热管理材料方面,煤基石墨的高热导率使其在电子设备的散热解决方案中发挥重要作用,有助于提高设备的运行稳定性和延长使用寿命。在能源转换设备中,如燃料电池和太阳能电池中也有潜在应用<sup>[15]</sup>。其作为催化剂载体,

可提高催化活性和稳定性,促进化学反应进行。同时,其良好的导电性和光学特性使得它在光电转换过程中有潜在优势。煤基石墨凭借其多样化的优点,在多个相关领域展现出广阔的应用前景,有望推动这些领域技术的进步和发展。

## 5 发展趋势与挑战

随着科技的不断进步,煤基石墨在锂离子电池负极材料领域的研究正朝着几个关键方向发展:纳米化与微纳结构控制、表面改性策略、复合材料的研发和三维结构设计。未来煤基石墨的研究将聚焦于通过创新合成技术和材料设计,实现更高能量密度、更优循环稳定性和更快充电速度的锂离子电池负极材料。目前来看煤基石墨市场前景乐观,但竞争态势也日益激烈,技术发展日新月异,新型负极材料如硅基和锡基复合材料具有更高的理论比容量,其研发也在一定程度上对煤基石墨构成了潜在威胁。总的来说,煤基石墨市场既充满机遇又面临挑战,只有通过持续的技术创新和环保实践,才能在这个快速发展的行业中保持领先地位。

### 参考文献:

[1] 潘强,谷小虎,林雄超,等. 煤基石墨烯在锂离子电池中的应用[J]. 洁净煤技术,2022,28(6): 82-90.

[2] CHEN Jihao, LI Juan, LI Yue, et al. Study on lightening of coal tar with metal oxide supported  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Scientific Reports, 2023, 13:18366.

[3] 穆瑞峰,王绍清,赵云刚,等. 煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023,51(8):279-294.

[4] CHEN Jihao, LI Yue, ZHANG Lei, et al. Study on the migration of sulfur in coal coke by  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2022, 31(7):6851-6859.

[5] 李君,李井峰,赵阳,等. 煤基石墨烯制备工艺研究进展[J]. 洁净煤技术,2021,27(S2):206-211.

[6] 张亚婷,李可可,任绍昭,等. 煤基石墨烯/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 自支撑电极的制备及其储锂性能[J]. 煤炭学报,2021,46(4):1173-1181.

[7] CHEN Jihao, XIA Fei, LI Yue, et al. Study on the preparation of hydrogen-rich fuel gas from mixed pyrolysis of coal by alkaline earth metal oxide supported  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2022, 31(4):1-9.

[8] 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.

[9] 李龙,邢宝林,鲍倜傲,等. 微扩层改性对煤基石墨微观结构和储锂性能的影响[J]. 化工进展, 2023, 42(12): 6259-6269.

[10] 张晓虎,孙现众,张熊,等. 锂离子电容器在新能源领域应用展望[J]. 电工电能新技术,2020,39(11):48-58.

[11] CHEN Jihao, LI Yue, CHEN Xinjuan, et al. Study on calorific value of semi-coke and desulfurization effect during pyrolysis of bituminous coal[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2021, 30(5): 4756-4762.

[12] 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.

[13] CHEN Jihao, LI Yue, ZHANG Lei. Study on  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for Mixed Pyrolysis of Coal to Produce Hydrogen-Rich Fuel Gas[J]. Polish journal of Environmental Studies, 2022, 31(1):701-711.

[14] 王晓菲,李子坤,杨书展,等. 无烟煤作为锂离子电池负极材料研究进展[J]. 炭素技术,2018,37(6): 8-10,51.

[15] 廖雅贇,周峰,张颖曦,等. 锂离子电池快充石墨负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 130-142.