



煤基低维碳材料制备及其在有机太阳能电池的应用

赵勇 刘敏 阙建磊 黄澎

引用本文:

赵勇, 刘敏, 阙建磊, 等. 煤基低维碳材料制备及其在有机太阳能电池的应用[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 423–436.
ZHAO Yong, LIU Min, QUE Jianlei. Preparation of coal-based low-dimension carbon materials and the applications in organic solar cells[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 423–436.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0678>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤基石墨烯量子点的制备与理化性质研究进展

Research progress on preparation and physicochemical properties of coal-based graphene quantum dots
煤炭科学技术. 2023, 51(8): 279–294 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0659>

煤系通用型碳纤维的制备与研究

Research progress on preparation and development of coal-based general-purpose carbon fiber
煤炭科学技术. 2021, 49(2): 254–262 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.030>

激光诱导法制备煤基石墨烯的探索及其结构特征研究

Exploration and structural characteristics of laser-induced preparation of coal-based graphene
煤炭科学技术. 2023, 51(2): 458–465 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0140>

“双碳”目标下赋煤区新能源开发

New energy exploitation in coal-endowed areas under the target of “double carbon”: a new path for transformation and upgrading of coal mines in the future

煤炭科学技术. 2023, 51(1): 59–79 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2169>

不同煤阶煤的生物产气特征差异研究

Study on difference of biogas production in different rank coal

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 242–250 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/b9525c26-a841-4bc6-8b97-2152a2e89723>

露天煤矿排土场混交林土壤团聚体有机碳累积效应

Accumulation effect of soil aggregate organic carbon in mixed forest in open-pit coal mine

煤炭科学技术. 2024, 52(12): 324–338 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1532>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

赵 勇, 刘 敏, 阙建磊, 等. 煤基低维碳材料制备及其在有机太阳能电池的应用[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(5): 423–436.
ZHAO Yong, LIU Min, QUE Jianlei, *et al.* Preparation of coal-based low-dimension carbon materials and the applications in organic solar cells[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(5): 423–436.

煤基低维碳材料制备及其在有机太阳能电池的应用

赵 勇^{1,2}, 刘 敏^{1,2}, 阙建磊³, 黄 澎^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司, 北京 100013; 2. 中国煤科低碳技术研究院, 北京 100013; 3. 唐山中润煤化工有限公司, 河北 唐山 063000)

摘 要: 煤炭作为储量丰富的碳资源在能源行业中占据重要地位, 但传统的煤炭利用方式存在环境污染和效率低等问题。煤及其衍生物富含丰富的稠环芳烃, 可通过物理、化学等手段转化为高附加值的低维(零维、一维和二维)碳材料, 这有利于推动新能源的发展以及实现煤炭资源的清洁利用。笔者首先阐述了我国能源与环境现状, 以及煤炭资源在“双碳”时代清洁利用的迫切需求; 重点介绍了煤基低维碳材料(碳量子点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米片等)的结构特点、制备方法、改性策略以及新能源应用和前景; 阐述了各种煤基低维碳材料制备方法的优缺点、创新性以及适用条件; 深入探讨了这些低维碳材料在有机太阳能电池(Organic Solar Cells, OSC)各组分中的各种应用, 并详细总结了其作为 OSC 电极、添加剂以及电荷传输层的应用优势和作用机理; 分析了其在提高 OSC 能量转化效率、降低制造成本、提高稳定性以及推动可持续发展等方面的重要作用; 对比了低维碳材料与其他低维材料在 OSC 中的应用优势和性能指标。最后, 分析并总结了煤基低维碳材料在制备和新能源应用研究过程中存在问题及重点研究方向。随着高值碳材料制备技术的不断发展, 生产成本的降低, 以及规模化生产, 煤基低维碳材料有望在新能源领域展现出更广阔的应用前景。

关键词: 煤; 洁净利用; 低维碳材料; 可再生能源; 有机太阳能电池

中图分类号: TQ536

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)05-0423-14

Preparation of coal-based low-dimension carbon materials and the applications in organic solar cells

ZHAO Yong^{1,2}, LIU Min^{1,2}, QUE Jianlei³, HUANG Peng^{1,2}

(1. CCTEG China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. CCTEG Low Carbon Technology Research Institute, Beijing 100013, China; 3. Tangshan Zhongrun Coal Chemical Company, Ltd., Tangshan 063000, China)

Abstract: Coal, as an abundant carbon resource, holds a crucial position in the energy industry. However, conventional coal utilization methods are linked to environmental pollution and inefficiency. At the molecular level, coal and its derivatives display properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, which could be transformed into valuable low-dimensional carbon materials (0D, 1D, and 2D) through physical and chemical processes. This transformation plays a significant role in achieving cleaner coal utilization and promoting the development of renewable energy sources. The article first elaborates on the current situation of energy and environment in China, as well as the urgent need for clean utilization of coal resources in the “dual carbon” era. The structural features, preparation methodologies, modification strategies, and new energy applications of coal-derived low-dimensional carbon materials, including carbon quantum dots, carbon nanotubes, graphene, carbon nanosheets, and *etc.* are explored. Additionally, it elucidates the benefits and limitations, innovation, as well as suitable conditions of various preparation techniques of low-dimensional carbon materials. Furthermore, it investigates the diverse applications of these materials in the components of organic solar cells (OSC), highlighting their application superiority and mechanisms as electrodes, additives, and charge transport layers in detail. The pivotal role of coal-based low-dimensional carbon materials in enhancing the power conversion efficiency of OSC, reducing manufacturing costs, improve stability, and supporting sustainable development is analyzed.

收稿日期: 2024-05-16

策划编辑: 黄小雨

责任编辑: 陈思成

DOI: 10.12438/cst.2024-0678

基金项目: 天地科技创业资金资助项目(2023-2-TD-ZD019, 2024-TD-ZD021-03)

作者简介: 赵 勇(1992—), 男, 山东淄博人, 初级研究员, 博士。E-mail: y.zhao1972@foxmail.com

通讯作者: 黄 澎(1982—), 男, 安徽淮北人, 研究员, 博士。E-mail: squallok@qq.com

The application advantages and performance indicators of low-dimensional carbon materials compared to other low-dimensional materials in OSC are discussed. Finally, the problems and key research directions in the preparation and new energy application research of coal-based low-dimensional carbon materials were analyzed and summarized. With the continuous development of high-value carbon material preparation technology, the reduction of production costs, and large-scale production, these materials are anticipated to have even broader application prospects in the realm of renewable energy.

Key words: coal; clean utilization; low-dimensional carbon materials; renewable energy; organic solar cells

0 引言

我国的能源现状是“多煤、贫油、少气”，其中煤炭占化石能源矿产资源已探明储量的94%，是能源与化工的关键资源，对经济发展和社会进步至关重要。“双碳”政策提出以来，我国面临着巨大的化石能源消费压减和CO₂减排压力。因此，利用分子化工技术和碳材料工程理念，实现煤炭的精细化、高值化及清洁高效利用是一个重要的战略性发展方向^[1-3]。煤及煤基衍生物含碳量丰富，具有芳环和石墨微晶结构，是制备碳纳米管、石墨烯等低维碳材料的优质原料。低维碳材料在导电性、物理和化学稳定性、比表面积、成本等方面表现优异，在新能源存储、催化等领域应用广泛^[2, 4-6]。

在煤基低维功能碳材料的应用中，有机太阳能电池(Organic Solar Cells, OSC)因绿色清洁、低成本、质量轻、柔性以及半透明等优势，将占据硅基光伏无法实现的应用领域，在未来解决能源需求以及实现低碳减排问题上具备极大的开发潜力^[7-8]。OSC是新兴的太阳能转化技术之一，产生“光伏效应”的核心组分是有机聚合物或小分子半导体组成的活性层。随着新型有机半导体材料的开发和器件工艺水平的提高，OSC单体异质结器件光电转换效率已经突破19%，未来商业化前景广阔。虽然OSC取得了前所未有的发展，但仍有许多问题需要解决，如环境(水、氧气和辐射)稳定性、可扩展性和器件结构稳定性，严重限制了商业潜力。因此，研发高性能活性层、柔性导电基底、电荷传输层以及低成本电极材料是提高器件性能和稳定性的关键。OSC器件包括基底、空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)、活性层、电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)和电极。目前，器件不同组分的可改性或替代材料已经得到广泛研究，普遍具有以下特性：与其他组分适当的能级对准；耐久性；低成本；高载流子迁移率；透明性^[9-10]。

煤基低维功能碳材料具有良好的光电、机械性能，可通过特定处理调节功函数(Work Function, WF)以及利用溶液可加工技术制备应用，完全适合作为OSC的改性材料、添加剂以及组分替代材料。低维

功能碳材料的各种优势与OSC的发展瓶颈相契合，完美满足串联、柔性透明、三元OSC的商业化开发需求和应用条件^[11]。因此，将低维碳材料应用在OSC中，提升器件的性能和稳定性，将有利于促进先进煤基碳素材料开发与新能源利用的融合以及协同发展，这也是国际低碳化能源政策趋势下的发展趋势和必然选择。笔者概述了国内外煤基低维碳材料的研究进展，从合成策略、改性手段、以及OSC应用等方面进行详细讨论。

1 煤基低维碳材料合成

焦煤资源充足且价格廉价，通过焦化过程生产煤焦油沥青，这是制备先进功能碳材料的基础原料。沥青经分离、提纯以及后处理加工，可制备导电炭黑、针状焦、特种石墨、碳纤维、泡沫碳等一系列产品^[2]。如图1所示，低维碳材料能够以煤及其衍生品为原料制备获得，通过在分子层面的结构调变、界面结构调控，以及表面功能化等方式，获得具有独特结构、形貌及功能的碳材料^[1, 12-13]。因此，碳量子点(Carbon Quantum Dots, CDs)、碳纳米纤维(Carbon Nanofibers, CNF)、石墨烯(Graphene, GR)等煤基低维材料及复合材料的制备是亟待解决的关键问题。

1.1 零维碳材料

CDs是一种具有冷发光特性的零维纳米颗粒，主要组分是碳质核心和表面钝化层^[3]。碳质核心通常由杂化碳构成的纳米颗粒或杂化石墨烯碎片组成，形成单层、多层的石墨微晶结构，也可能由无定形碳构成类似于聚合物的纳米颗粒，其尺寸普遍<10 nm^[5]。CDs表面相原子配位不足，存在较多的不饱和键，使得原子相对活跃，因此表面会键连其他活性基团键合，并形成钝化层。CDs保持了较大的比表面积、丰富的表面官能团和sp²杂化碳原子组成的独特球形结构。此外，CDs还展现出多种优异特性，如发光波长可调、光稳定性高、导电性优异、生物相容性良好，使其在电化学储能、光/电催化等领域具有巨大的潜在应用价值^[6]。

近年来，研究者们以煤及其衍生物(无烟煤、烟煤、褐煤、焦炭、煤焦油、煤沥青和炭黑等)为原料，

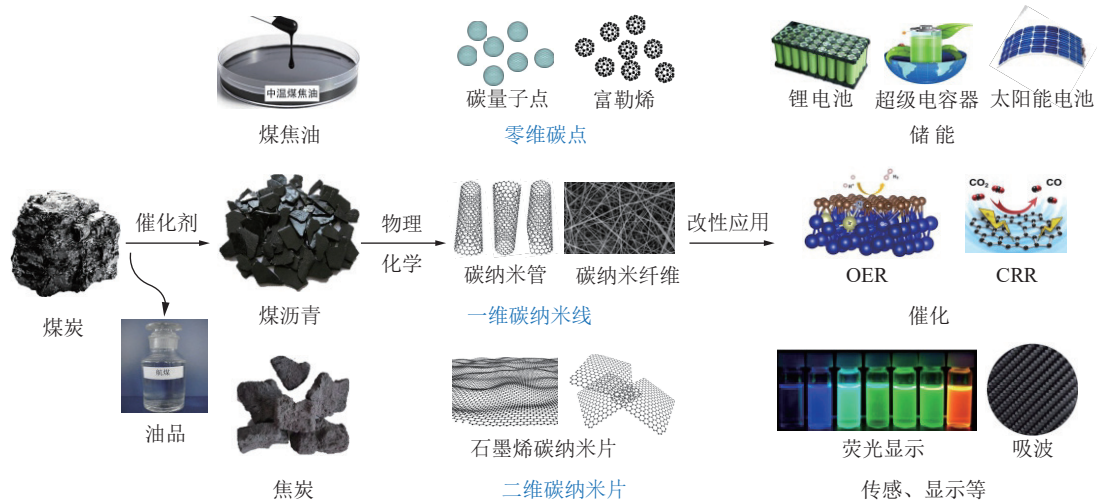


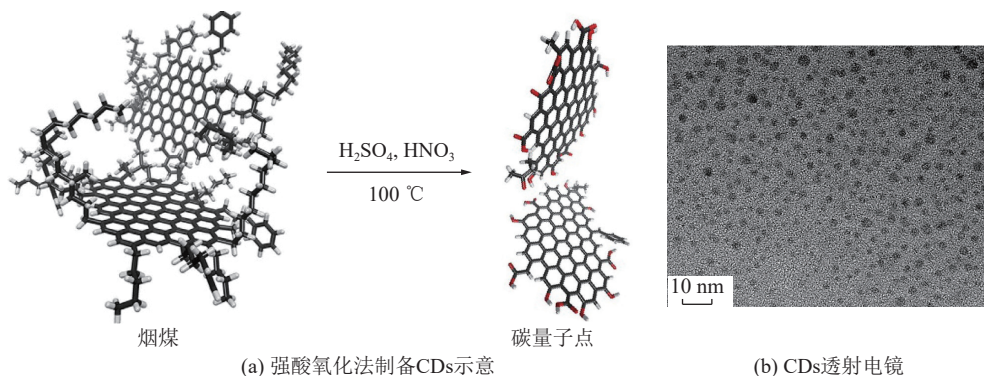
图 1 煤基低维碳材料的制备及应用

Fig.1 Preparation and application of low-dimensional coal-based carbon materials

成功地制备出了 CDs, 制备方法包括化学气相沉积、高温热解、水热/溶剂热、化学氧化、模板法等。与石墨等碳质材料相比, 煤及其衍生物作为原料来源广泛, 成本较低, 结构疏松, 反应性好, 且易于处理, 更有利于实现 CDs 的规模化制备^[2, 6]。此外, 煤及其衍生物中含有的硫和氮等杂质元素为原位制备元素掺杂的 CDs 提供了便利, 有利于实现原煤的高值化利用。

2013 年, YE 等^[14]首次通过氧化刻蚀方法, 将具有不同微晶结构的煤作为碳源, 制备出了尺寸可控的多色荧光 CDs(图 2)。随后, 多个研究团队利用化学氧化方法, 以无烟煤^[15]、烟煤^[16]、褐煤^[17]作为碳源, 成功制备出了平均粒径<5 nm 的 CDs。经研究可知: 煤成分、结构和性质的差异会显著影响 CDs 的制备。

DONG 等^[18]对不同阶煤制备 CDs 进行了系统研究, 发现 CDs 的收率与煤等级存在一定关系, 低阶煤有利于硝酸可溶组分中 CDs 的制备, 高阶煤有助于硝酸不溶组分中 CDs 的制备。此外, 烟煤和褐煤中存在纳米结构, 并且大小、形状和堆积度均与煤阶有一定的关系。因此可以通过选取不同煤质的煤作为碳源, 定制具有目标特征属性的 CDs。QIU 等^[19-20]也深入研究了强酸氧化法制备煤基 CDs 的合成策略。研究发现: 煤化度高的无烟煤以及煤有机显微组分中的丝质组分能够提高 CDs 的量子产率。他们通过进一步控制碳源的预炭化温度, 结合炭化和氧化刻蚀的方法, 制备了尺寸可调的 CDs, 并通过调控炭化过程中石墨微晶的大小, 实现对碳点尺寸的精确控制^[19]。

图 2 CDs 的制备方法和形貌尺寸^[14]Fig.2 The preparation method, morphology and size of CDs^[14]

化学氧化法不仅能保留最外层的含氧官能团, 实现快速纯化, 还拓宽了 CDs 的碳源。然而, 该方法在制备过程中需要使用危险性较高的氧化性强酸, 而且去除碳点悬浊液中的碱和无机盐过程比较复杂。

此外, 制备过程中还引入含氧官能团会引发电子-空穴对的非辐射复合, 导致量子产率降低。为解决这些问题, HU 等^[21]创新性地采用了绿色 H_2O_2 作为选择性氧化反应的氧化剂。如图 3 所示, H_2O_2 通过热

激发产生的活性羟基自由基“剪切”含有羟基和环氧基的碳原子,从而打开煤分子中的桥键,去除碳链中的无定形碳,最终成功制备出 CDs。这种方法突破了传统“自上而下”法的限制,为 CDs 的制备提供了一条更为绿色、简化的路径。QIU 等^[20]将无烟煤作为原料,利用溶剂热法制备了氮掺杂 CDs,产率高达 47.0%。为进一步提高制备效率和量子产率,研究人员基于多方面因素的考量和试验可行性,合理运用了超声^[22]、超临界流体^[23]、激光烧蚀、微波辅助^[24]、等离子体^[25]等方法制备了煤基 CDs,这些研究丰富了制备方法,也为煤及其衍生物清洁利用提供了新的途径。

与原煤相比,煤衍生物如煤焦油、沥青等虽然附加值较低,但是具有极低的灰分含量,可大幅度降低 CDs 的制备成本,实现其高值利用,从而推动煤化工行业的发展。WANG 等^[26]采用 HNO_3 和甲苯处理煤焦油,通过有机相溶剂热反应制备了多功能、环保且高值的 CDs (1.5 ~ 4.5 nm), 所得产品分散性良好。KUNDU 等^[27]从煤焦油中提取喹啉不溶物作为碳源,选择不同的氧化剂进行氧化剥离处理,制备出了具

有不同性质的 CDs。HAO 等^[28]则采用一步臭氧处理法,将煤沥青转化为 CDs。LI 等^[29]直接将煤沥青中碳微晶直接炭化处理,制备了 CDs,并成功地通过调节中间相形成的成核温度来调节产品尺寸。QIU 等^[19]利用模板法,先通过预处理使煤沥青充分分布于介孔 SiO_2 孔隙中,再经过预氧化、炭化处理、HF 刻蚀及 HNO_3 剥离等一系列操作,制备了具有明显蓝绿色荧光反应的 CDs。在刻蚀暴露介孔中的碳结构的过程中, SiO_2 狭小的空隙使反应物和产物的扩散路径被显著缩短,导致反应速度加快、选择性提高;同时还可以稳定中间体或过渡态,提高反应效率。这种模板剂的空间限域效应,使制备的 CDs 平均粒径均一且可控。然而,模板法制备过程存在后续分离处理繁琐等问题。以煤及其衍生物为原料制备的 CDs 广泛用于各个领域,其产率与所采用的合成方法以及制备过程的分离技术相关。因此,当前的研究重点在于开发有效收集小尺寸 CDs 的高效方法,并进一步提高其收率,表 1 总结了煤基 CDs 的制备方法及应用领域。

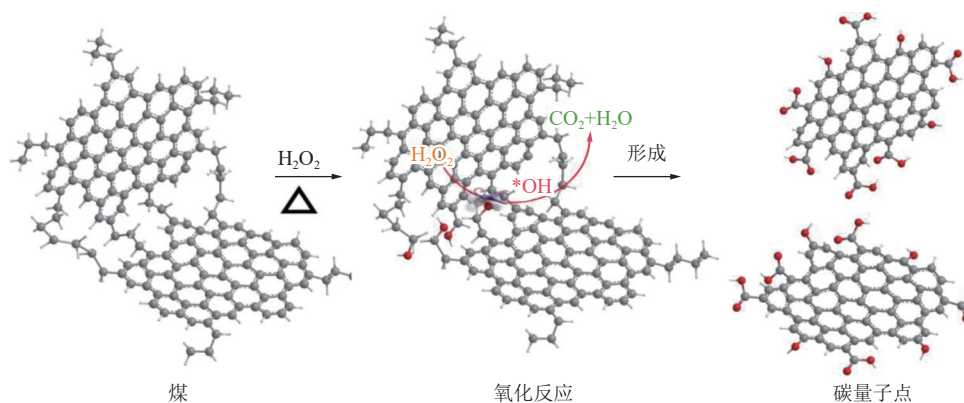


图 3 H_2O_2 选择性氧化制备 CDs 的示意^[21]

Fig.3 Schematic illustration of the synthesis of CDs by H_2O_2 selectively oxidation^[21]

表 1 以煤及其衍生物制备 CDs 的各种方法对比总结

Table 1 Comparison and summary of various methods for preparing CDs from coal and its derivatives

碳源	合成方法	粒径/nm	产率/%	应用领域	文献
原煤	强酸氧化法	1.5 ~ 3.0	95	荧光	[14]
煤沥青	模板法	2.2	30	荧光探针	[19]
原煤	溶剂热法	4.7	47	荧光	[20]
原煤	H_2O_2 氧化法	1.0 ~ 3.0	50 ~ 60	—	[21]
原煤	超声法	2.2 ~ 4.2	5.98	生物传感	[22]
原煤	超临界流法	3.0	55	生物成像	[23]
原煤	等离子体法	10 ~ 35	8	—	[25]
煤焦油	化学氧化法	1.5 ~ 4.5	29.7	生物成像	[26]
喹啉不溶物	化学氧化法	1.0 ~ 14.0	8.5	照明、成像	[27]
煤沥青	O_3 氧化法	3.0 ~ 7.0	42.8	荧光探针	[28]

1.2 一维碳材料

一维碳纳米材料,在形貌上可看作直线排列的零维材料,按照内部构造的不同,主要涵盖 CNF、碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNT)等材料^[30]。CNF 呈现独特的一维纤维状结构,具有质量轻、导电性高、

热稳定性良好、高柔韧和可纺织等诸多优点^[13]。目前,制备 CNF 的方法包括气相生长法、静电纺丝法和模板法等,其中静电纺丝方法较为成熟(图 4)。通过调节纺丝溶液黏度、电压、接收距离以及预热温度等参数可以有效调控形貌和结构^[31]。

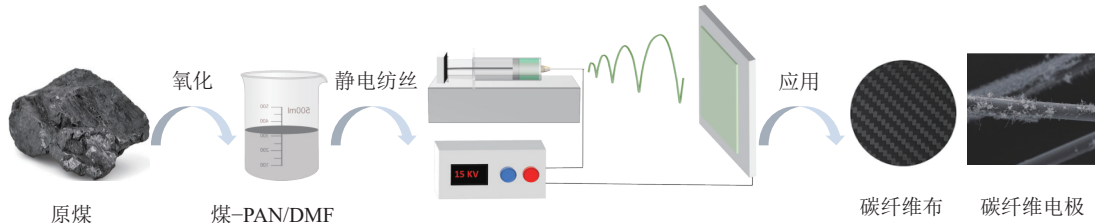


图 4 煤基 CNF 产品制备示意

Fig.4 Schematic illustration of the synthesis of coal-based electrode

ZHAO 等^[32]采用静电纺丝技术,将氧化煤溶液和聚合物混合,制备了一维 CNF,并且将其作为电极材料应用在超级电容器中,展现出了卓越的电化学性能。相较于聚合物,煤及其煤衍生物作为一种低成本、碳含量高的碳源,是制备 CNF 的理想前驱体。然而,煤在溶剂中的分散性和溶解度较差,因此如何提高煤在有机溶剂有效溶解是关键。为增加煤的溶解度以及提高纤维表面的亲水性,HE 等^[31]将新疆库车原煤通过 KMnO_4 氧化处理,再利用静电纺丝法制备了具有良好互连结构的煤/聚丙烯腈 CNF。研究表明,经氧化处理的煤中具有更多含氧官能团,从而提高了其在有机溶剂中溶解度增高。此外,QIU 等^[33]以煤沥青为碳源,通过氨气处理结合稳定的静电纺丝技术,制备了具有“三维互连网络”结构的 CNF。他们还以氢化沥青和聚丙烯腈为碳源,采用静电纺丝法制备了一维同轴 CNF^[34]。JIA 等^[35]以煤为碳源,通过特定的纺丝助剂和软模板,成功制备分级多孔 CNF。目前,CNF 的制备主要依赖于静电纺丝和气相沉积法,这些方法制备的 CNF 表面包覆一层微晶石墨,使其具有化学惰性和低表面能。为了增强 CNF 与基体材料的黏附性和润湿性,通常需要对其进行表面改性处理。

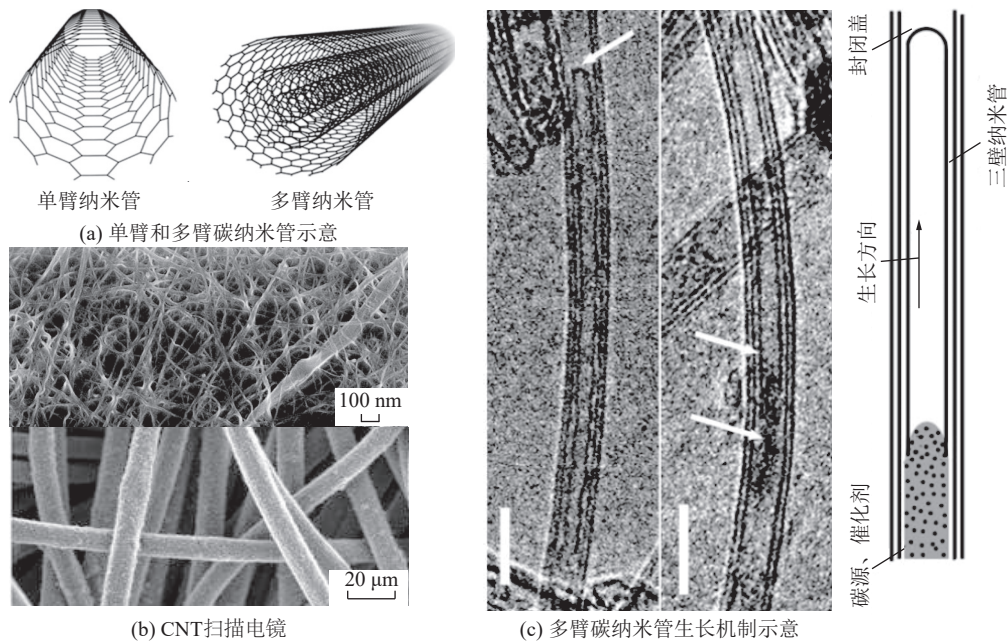
CNT 是一种如图 5a 所示,管状的一维碳纳米材料,具有优异的机械、热学和电学性能,被广泛用于储能、催化等领域。制备方式主要依赖于电弧、激光、氧化剂等激发源生成活性游离炭,并在一定气氛和催化剂使其取向排列,根据生成物内部层数可分为单壁和多壁 CNT。以煤炭为原料制备 CNT 的方法主要有电弧、激光溅射、化学气相沉积和催化热解等方法。在等离子电弧放电条件下,煤大分子会释放大量的芳香结构碎片,这些碎片在催化剂表面扩散、

成核,形成纳米管壁。如图 5b、图 5c 所示,QIU 等^[36]以煤气^[37]、无烟煤^[30]作为碳源,分别采用化学气相沉积和电弧等离子体技术,制备出了高纯度、高石墨化的 CNT。LIU 等^[38]用富含氮、硫元素的煤焦油作为碳源,双氰胺为引发剂,在氯化钴纳米颗粒表面合成氮、硫共掺杂 CNT。研究表明,通过对煤及其衍生品改性处理后,可制备具有大长径比、高比表面积、优异力学性能和高导电性的 CNT,并且形貌结构与所用的碳源和催化剂密切相关。

1.3 二维碳材料

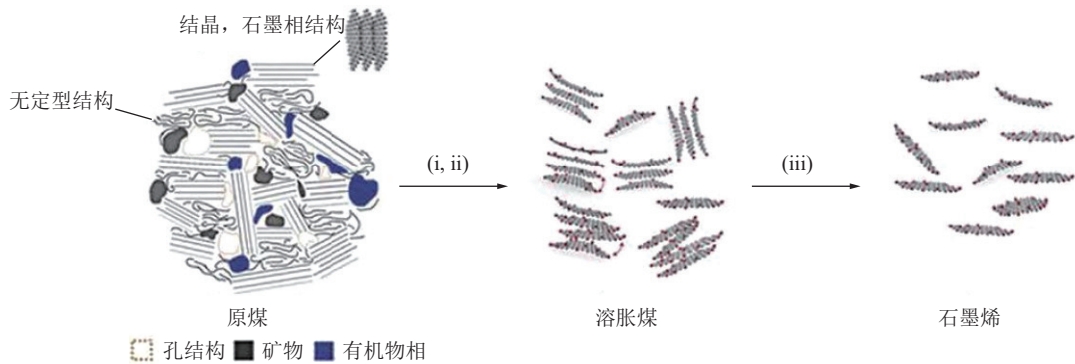
二维碳材料主要包括 GR 及其衍生物,作为一种单层六方蜂窝晶体结构的片层碳质材料,展现了出色的强度、柔韧性、比表面积、导电/导热性,在储能、传感器、催化等领域被广泛应用^[39]。在制备方面,目前有多种技术如氧化还原法、化学气相沉积法、机械剥离法、碳化硅外延生长法等。煤作为一种富碳矿物资源,其内部丰富的官能团和高芳香度纳米石墨微晶结构使得他成为制备高附加值 GR 材料的理想碳源^[4, 12]。利用煤及其衍生物制备 GR 不仅有助于实现煤炭的清洁利用,而且为 GR 的低成本开发开辟了新的途径。

GERARDINE 等^[40]利用气相沉积法在铜基底上制备了煤基 GR。利用铜在退火后的催化作用,使煤在氢气下快速热解成膜后发生石墨化并形成石墨烯域,最终获得 GR 薄膜。QIU 等^[41]采用了一种综合性的方法,包括煤炭催化石墨化、化学氧化和介质阻挡放电等离子体辅助脱氧,成功制备了 GR,并深入研究了不同催化剂于煤成碳前驱体石墨化程度的相关性。如图 6 所示,用硝酸一锅法从无烟煤获得氧化 GR,并将氧化 GR 转化为还原氧化 GR。ZHANG 等^[39]以煤为碳源,通过催化氧化和低温等离子体等

图 5 CNT 的形貌及其制备方法^[36]Fig.5 Preparation method and morphology of CNT^[36]

步骤,成功制备了 GR。他们发现,通过选择煤炭种类和催化石墨化催化剂,可以有效调控 GR 的结构,这为制备不同结构和性质的 GR 提供了新思路。此外,研究者们以煤基材料(褐煤、无烟煤、煤焦以及煤

焦油残渣)为碳源,采用催化石墨化、化学氧化、介质阻挡放电等离子体辅助脱氧法^[41]、硝酸一锅法^[42]、模板法^[43]、Hummers 法^[44]制备出了形貌和性质各异的 GR,并应用在储能、催化等领域。

图 6 一锅法制备煤基 GR 示意^[42]Fig.6 Schematic diagram of coal-based GR prepared by one-pot method^[42]

如图 7 所示,碳纳米片(Carbon Nanosheets, CNS)是一种二维碳纳米材料,具有高导电性和比表面积。在设计和构筑复杂的纳米结构时,简单有效的模板法被广泛用。QIU 等^[45]采用限域催化热解方法,以铁镁铝层状双金属氢氧化物为模板,成功将煤沥青转化为具有大比表面积($2\ 696\ \text{m}^2/\text{g}$)和丰富石墨结构的新型多孔 CNS。他们还以中间相沥青为碳源,利用毛细管力诱导纳米摩擦技术,制备了具有高度定向碳簇的 CNS^[46]。此外,通过 NaCl 模板的辅助和 NH_3 处理碳源,制备了微观结构、孔结构和化学成分

均可调控的多孔 CNS,平均孔径达到 $5.7\ \text{nm}$ ^[47]。另外,以煤焦油为碳源,结合氢氧化镁模板和原位化学活化法,制备了具有丰富孔道结构的多孔 CNS^[48],比表面积高达 $3\ 235\ \text{m}^2/\text{g}$ 。这些以煤及其衍生品制备的 GR 和 CNS,其薄层的结构特性在金属离子电池应用中展现出显著的效果。然而,应用煤基碳源的分子结构的复杂性,混乱程度等微观结构和精细调控碳层取向的技术方法仍面临挑战。在分子科学层面,厘清功能碳材料的演变机制对于解决煤基功能碳材料高质量制备过程中的问题是非常重要的。因此,

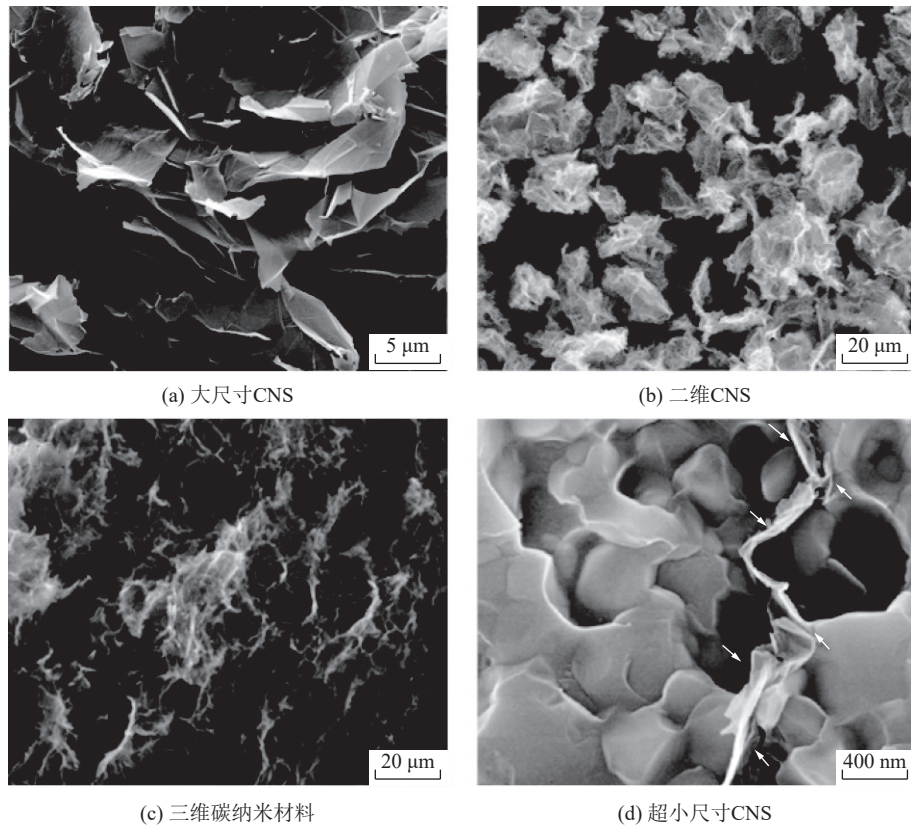


图 7 各种形貌的碳纳米片扫描电镜

Fig.7 Scanning electron microscopy images of CNS with various morphologies

未来的研究应致力于发展更为精细的调控技术和探究碳材料的演变机制,促进其在各领域的应用发展。

2 煤基低维碳材料改性

2.1 非共价键型表面改性

关于煤基低维碳材料的非共价键改性,主要是利用有机/无机分子链通过氢键、静电相互作用或 π - π 堆积等方式将其吸附在材料表面。这种改性方法不仅成本低、环保,而且能耗较低^[4]。为了进一步改善材料的界面性能,研究者通常采用包覆改性的方式,即在材料表面覆盖与基体材料相容性良好的高分子溶液、表面活性剂或涂层^[49]。利用球磨、强力搅拌等机械手段也可以实现低维碳材料的非共价键型表面改性。CHEN 等^[50]使用蔗糖作插层剂,通过球磨超声的方法制备了 GR,该材料与蔗糖分子形成共价接枝,并在水中和有机液体中表现出良好的分散性。HINAUT 等^[51]通过真空电喷雾沉积的方式,可以将富勒烯沉积在金、溴化钾、氧化镍等载体表面,形成改性富勒烯。这种改性通过富勒烯分子与基底之间的相互作用实现,可增强富勒烯分子活性,在催化、电子传输等应用中有利于单分子乃至自由基的捕获。

2.2 共价键型表面改性

煤基低维碳材料的共价改性是移除活性碳原子形成羰基或羟基等新基团,随后通过接枝方式引入目标官能团实现材料功能化和表面改性^[4]。根据移除碳原子手段,共价键表面改性手段可分为水热法、氧化腐蚀法和高能激发法等。其中,氧化腐蚀法是利用强酸、强碱或强氧化剂打开碳碳双键,再剂与开键后碳原子上的官能团进行反应。例如:LI 等^[52]采用氧化腐蚀法,利用亚硫酸氯、对苯二胺对 GR 进行氧化改性,并成功将其接枝到 CNF 上,显著提高了 GR 的表面能。水热改性是在高温高压下通过氧化反应改变材料结晶形貌和键合方式。AHMADI-AN 等^[53]利用水热法碳量子点附着在纤维上,制备出了磁性荧光 CNF。高能激发法通过高能物质辐照使其表面产生活性位点,进而在特定条件下氧化生成活性基团并与改性剂反应。SINGH 等^[54]以结晶石墨为原料使用高能激光辐照制备出了可稳定存在的羰基接枝 CDs。

2.3 元素掺杂改性

在煤基低维碳材料制备过程中,通过掺杂 N、F、P、Mn 等不同元素,可以改善材料的介电性能,构筑表面缺陷,调控晶体结构。掺杂方法有水热生法、电

沉积法、化学气相沉积法和原子层沉积法等。煤及其衍生品富含 S、N、P 等非金属元素,他们在制备元素掺杂的低维碳材料方面具有先天优势。QIU 等^[20]以无烟煤作为碳源,制备了氮掺杂 CDs。LIU 等^[38]以煤焦油作为碳源,制备了氮、硫共掺杂 CNT。TANG 等^[55]在纺丝溶液中加入金属离子,通过静电纺丝和氮气烧蚀退火工艺,制备出具有高比表和催化活性的金属掺杂 CNF。ACHRA 等^[56]使用电化学方法将钇元素掺杂到 GR,显著提高了材料的导电性。

3 煤基低维碳材料的太阳能电池应用

煤及其衍生物在物理外场(微波、等离子体等)作用力下,通过分子杂化改性、化学裁剪、界面组装等改性和制备手段,实现煤基低维碳材料的可控合成,推动低维功能碳材料在新能源领域的应用。目前,由于具有优异的光学和电学性质,煤基低维碳材料(CDs、GR、CNS、CNT 等)被广泛应用于 OSC 中,作为透明电极、添加剂、界面传输材料,有效提高了电池性能和稳定性(图 8)^[11]。

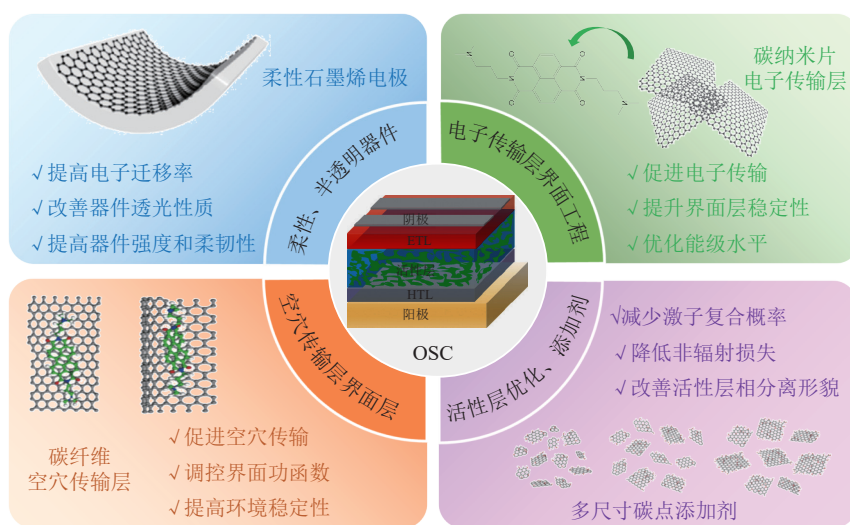


图 8 不同煤基低维碳材料在 OSC 各组分中的应用

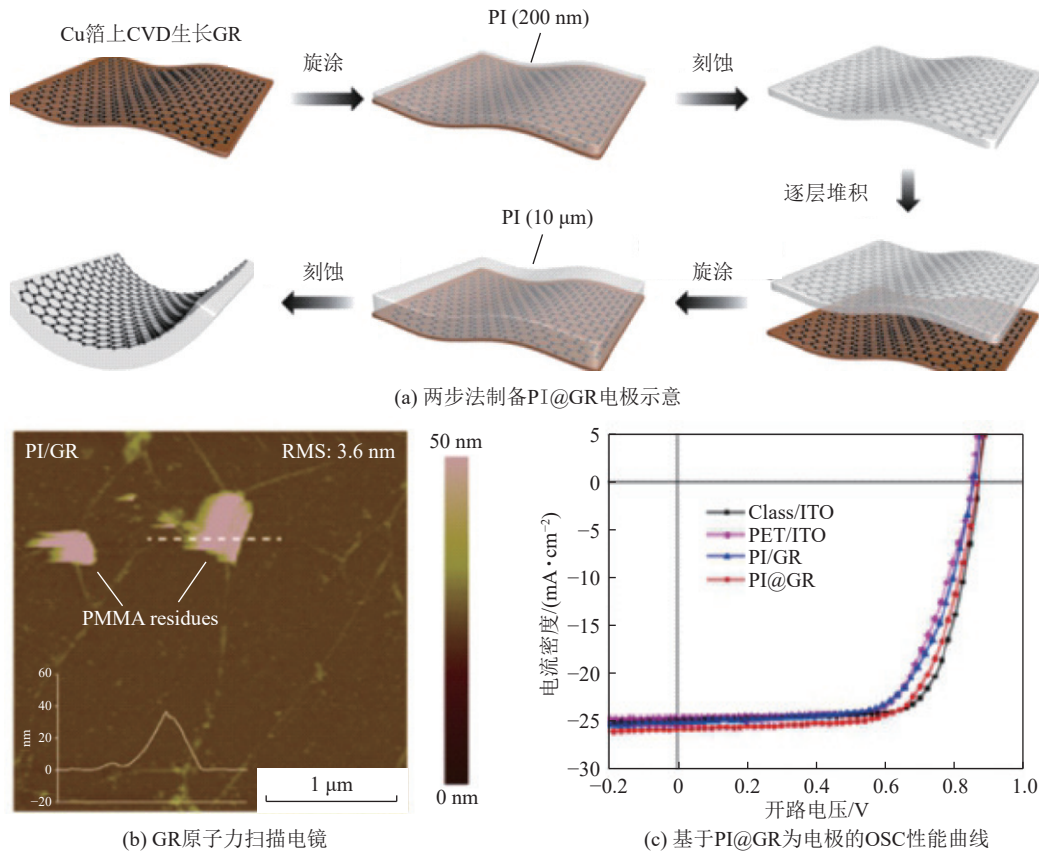
Fig.8 Application of various coal-based low-dimensional carbon materials in OSC components

3.1 电极

自 GR 问世以来,开启了二维材料在光电子器件中的应用,由于其优异的机械和光电性能,可以作为柔性光电器件的透明电极。以煤及其衍生物为原料制备的层状 GR 和 CNS 作为新能源材料能够缩短离子的扩散路径,在 OSC 中作为各个组分的替代材料可以显著促进电荷迁移率、降低非复合损失以及改善活性层相分离形貌^[57]。WU 等^[58]利用可溶液处理的 GR 作为 OSC 的透明电极,用来代替传统的钢掺杂氧化锡(Indium Tin Oxide, ITO)电极。此后,众多研究者利用 GR 及其衍生物作为光电器件的电极材料,性能表现突出。MAHMOUDI 等^[59]也系统地总结了 GR 电极在 OSC 中的应用进展。

刚性 ITO 玻璃虽常用于导电衬底,但无法满足柔性衬底的商业化需求。同时,柔性 OSC 的性能相较刚性器件仍有待提升。目前,已经实现了聚酰亚胺(Polyimide, PI)在层状 GR 上的直接集成工艺,以获得具有热稳定性的高度柔性基板。如图 9a 所示, KOO 等^[60]成功研发了以 PI 集成 GR 作为电极的柔

性 OSC,器件效率达到了 15%。在制备过程中,他们为了避免高温退火工艺对塑料基底的影响,通过在 GR 上集成 PI 的方式,制备出了具有优异热稳定性和机械耐久性的柔性电极。PI@GR 材料具有超清洁、光滑和高质量的表面,且无任何聚合物残留。如图 9b 所示,他们还采用化学气相沉积方法在铜箔上制备了单层 GR($\approx 25 \mu\text{m}$),其透明性和导电性均优于 Hummer 法所制产品。PI 膜作为一种柔性材料,具有广泛的应用和易于加工的特点。他不仅是载体膜,而且可以作为 GR 的衬底,能有效抑制 GR 在机械应力下的分层,进而增强其热稳定性和耐久性。如图 9c 所示,当 PI@GR 作柔性透明电极,基于 PM6:Y6 作为活性层的 OSC 获得了 15.2% 的能量转化效率,其中,短路电流密度(Short-Circuit Current Density, J_{sc})为 25.8 mA/cm^2 ,开路电压(Open-Circuit Voltage, V_{oc})为 0.84 V,以及填充因子(Fill Factor)为 70%。这种基于 PI/GR 的柔性器件的性能与基于 ITO 的器件相媲美,且在多达 10 000 次弯曲循环中仍表现出卓越的机械耐久性。

图 9 GR 电极制备流程及其 OSC 应用^[60]Fig.9 Preparation process of GR electrode and its OSC application^[60]

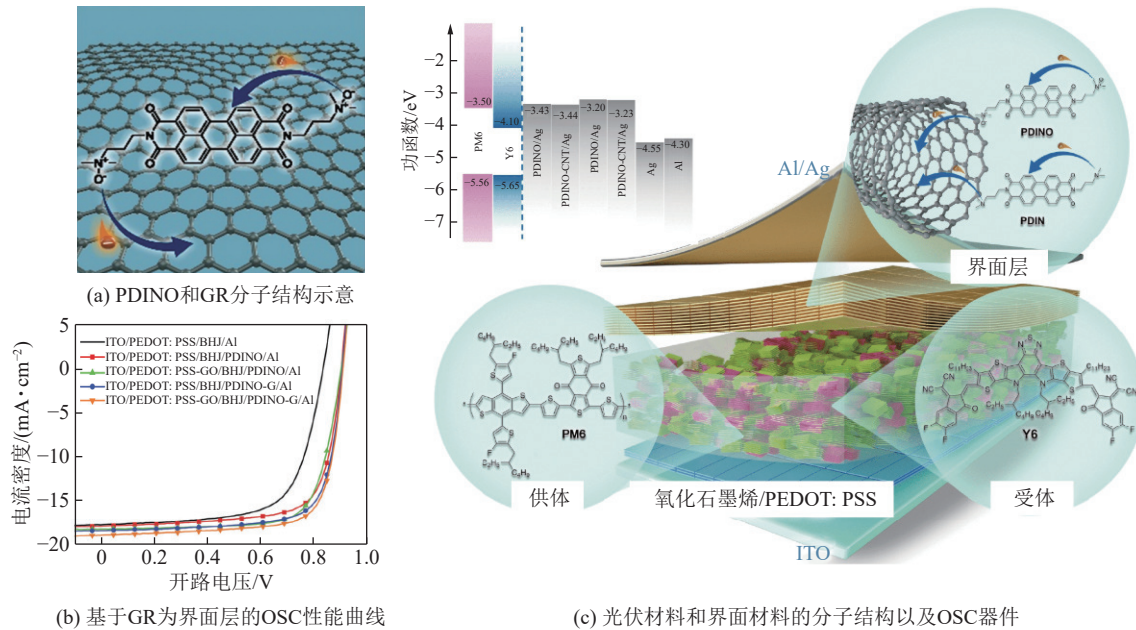
此外, JUNG 等^[61]探索了 ZnO 纳米颗粒在 GR 电极表面的集成, 并作为电极应用于 OSC 倒置器件中。研究发现: 这种方法增强了 GR 作为半透明电极在柔性 OSC 中的适用性。同时, 均匀的 ZnO 涂层可以有效提升电荷从活性层到电极的转移效率。RICCIARDULLI 等^[62-63]报道了一种新型的半透明电极, 这种电极具有出色的化学稳定性和机械性能。他们通过将 Ag 纳米线集成在电化学剥离的 GR 上, 该电极具有低表面粗糙度(4.6 nm)和低界面电阻(13.7 Ω), 应用在 OSC 获得了良好的电荷传输层性能。目前, 应用于 OSC 的低维碳材料电极主要是为了满足柔性和半透明的商业需求而开发制备的。与 ITO 相比, 碳材料具有更好的可调节性和多样性, 以及优异的导电性, 这使得他们能够更好地满足柔性和半透明的商业要求。为了推动这一领域的进一步发展, 需要开发更加可靠、低成本的可扩展薄膜制备工艺, 以便更好地将低维碳材料与 OSC 的制备相结合。

3.2 电荷传输层

界面工程对于实现大面积、柔性且可打印的 OSC 至关重要, 是优化器件结构的重要手段之一。然而, 目前广泛使用的 ETL 和 HTL 材料均存在一定

的局限性。低 WF 的金属氧化物常被用作 ETL, 但其真空沉积制备工艺成本高昂; 而高 WF 的 PEDOT:PSS 作为 HTL 使用时, 由于吸湿性和高酸度等问题, 会严重影响器件的性能和稳定性。为了提升界面质量和导电性, 界面层可以通过掺杂低维碳材料代替的方式优化界面层。

如图 10a 所示, PAN 等^[64]将氮掺杂 GR 掺入氨基-N-氧化茈二亚胺((N, N-dimethyl-ammonium N-oxide) propyl perylene diimide, PDINO)中, 制备了可溶液加工的石墨烯掺杂 PDINO(PDINO-G), 作为 OSC 的 ETL。在制备过程中, 使用 PDINO 作为 GR 分散剂, 解决了气相沉积法制备的 GR 溶液加工性差的问题。研究发现: 氮元素的来源是 PDINO 中的氮氧化物自由基。氮掺杂可以降低 GR 的 WF, 促进电荷转移, 因此可以通过在 PDINO 中添加不同含量的氮掺杂 GR 来优化 OSC 性能。理想的 ETL 材料具有低 WF 和高电子迁移率, 并且可以有效地将电子从活性层转移到阴极。紫外光电子能谱表征发现添加 GR 明显降低了 PDINO 的最高占据分子轨道能级。试验表明: 在引入 GR 后, 实现了有效地电荷提取和更长的载流子寿命, 显著提高了 OSC 的 J_{sc} 和 F (图 10b)。

图 10 GR 基 ETL 在 OSC 中的应用^[64-65]Fig. 10 Application of GR-based ETL in OSC^[64-65]

2021 年,如图 10c 所示, PAN 等^[65] 用同样的策略将单壁 CNT 分散到 PDINO 衍生物界面层中。拉曼光谱和 X 射线光电子能谱表征说明了单壁 CNT 在共混界面层中具有掺杂效应。单壁 CNT 作为添加剂可以使复合界面层具有下移阴极 WF 的能力。此外,利用 CNT 的优良导电性,在电荷传输层中为载流子提供了额外的电荷传输通道,从而提高了 OSC 性能。基于 PM6:Y6 和三元 PM6:Y6:PC₇₁BM 的 OSC 分别获得了 17.1% 和 17.7% 的功率转换效率。结果表明:与其他 n 掺杂碳纳米材料(如零维富勒烯和二维 GR)一样,含 n 掺杂单臂 CNT 的复合材料是 OSC 的性能优越的界面传输材料,并可在其他光电子器件中找到潜在应用。

GR 及其衍生物如氧化、还原氧化 GR 能够作为添加剂,与 ZnO 形成杂化 ETL。ZHENG 等^[66] 利用双喷嘴喷涂技术,成功合成了 ZnO:GR 杂化材料,并将其应用在倒置 OSC。双喷嘴喷涂技术能够精确控制 ETL 的厚度,并在 ZnO 薄膜上将氧化 GR 原位热还原。研究发现,原位热还原 GR 的电导率值高达 7.85×10^{-4} s/m,显著提高了界面层的导电性。LU 等^[67] 也制备了醇溶性聚芴包裹单壁 CNT 的杂化材料,与 ZnO 复合作为倒置器件的 ETL。结果表明,低维碳材料的地掺入可以有效调节电极 WF。CHEN 等^[68] 报道了一种自组装氧化 GR 纳米片,作为倒置器件的 HTL,他们可以通过改变材料氧化程度来控制纳米片的分散性。ROMERO-BORJA 等^[69] 在空气

制备了的还原氧化 GR,将其作为 OSC 的 HTL 并探讨了电荷传输性能。上述研究发现,通过复合或掺杂共混的方式在电荷传输层中引入 CNS,能显著提升电池的电荷传输效率及性能。

3.3 活性层添加剂

太阳光被活性层吸收时产生激子,为保证激子的最大迁移和分离效率,活性层需要构建良好的互穿网络结构。除了精细的光电分子设计外,在活性层中引入二维层状材料也是改善形貌结构的有效手段。二维材料可以拓宽活性层的吸光范围,增强光吸收能力,优化能级匹配,提高形态稳定性。

BELLANI 等^[70] 全面综述了二维材料在 OSC 活性层中的应用进展。研究表明低维碳材料能够有效改善给受体活性层内部形貌,促进电荷传输,从而降低非辐射能量损失。如图 11 所示, JUN 等^[71] 首次将制备的氮掺杂还原氧化 GR 掺入 OSC 的活性层,发现基于聚(3-己基噻吩)(Poly(3-Hexylthiophene-2,5-Diyl), P3HT): 富勒烯衍生物([6,6]-Phenyl-C-Butyric Acid Methyl Ester, PCBM)的 OSC 性能得到了显著提高。试验表明:氮掺杂策略可以实现 CNS 的电荷选择性,从而调制活性层的带隙结构,为光生载流子提供特定的传输路径,进而提高器件性能。

KIM 等^[72] 使用超声处理方法制备了不同尺寸的氧化 GR 的纳米片,将其添加到活性层,研究了二维材料的形貌尺寸对器件性能影响的机制。氧化

CNS 的引入可以促进电荷传输,减少非孪晶复合,显著改善了活性层的形貌。ROMERO-BORJA 等^[69]将功能化 GR 作为第三组分掺入活性层后,极大改善了活性层形貌,提高了 FF。AÏSSA 等^[73]也将 CNS 掺入到 P3HT:PC₇₁BM,利用二维纳米片的散射效应,增强了 OSC 的光吸收效率。研究发现二维碳材料的尺寸分布(CDs、GR、CNS)影响活性层的分散稳定性和形态聚集,但还没有实质性证据表明晶体尺寸

和活性层之间的相互作用。

目前,CDs、GR、CNS、CNT 等煤基低维碳材料被广泛应用于 OSC 各个组分中。与其他典型的低维材料相比,这些具有高导电性、独特物理结构的煤基低维碳材料作为透明电极、添加剂、界面传输材料,不仅可以有效提高 OSC 的性能和稳定性,而且具有成本低、制备简单以及稳定性好等优势,其在 OSC 的应用指标汇总对比见表 2。

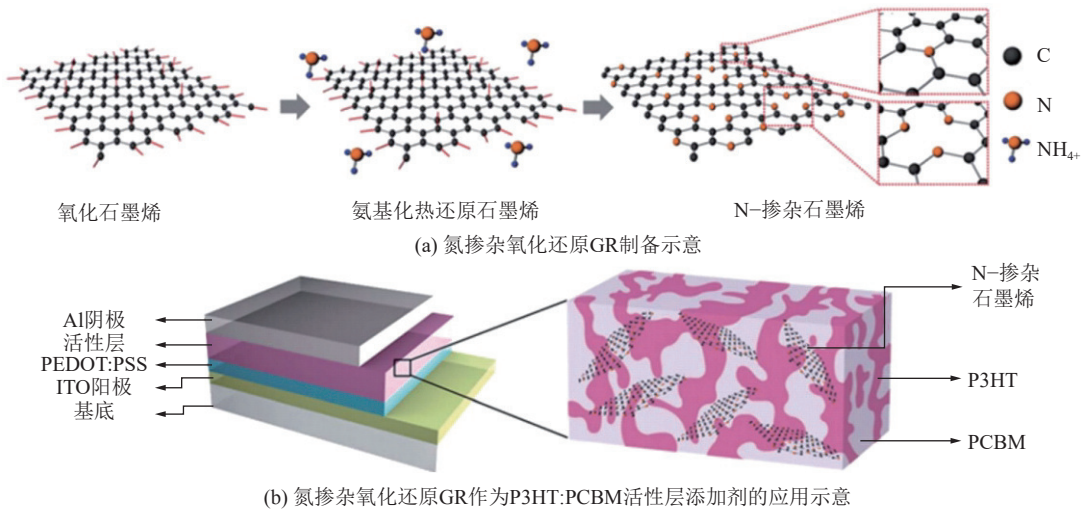


图 11 氮掺杂氧化还原 GR 添加剂在 OSC 中的应用^[71]

Fig.11 Application of nitrogen doped redox GR additive in OSC^[71]

表 2 煤基低维碳材料与其他材料在有机太阳能电池的应用指标汇总对比

Table 2 Summary and comparison of application indicators of coal-based low-dimensional carbon materials and other materials in organic solar cells

材料	组分	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$F/\%$	$\text{PCE}/\%$	OSC活性层
黑磷纳米片	活性层添加剂	23.44	0.71	70	12.20	PTB7-Th:IEICO-4F
钙钛矿量子点	活性层添加剂	27.20	0.84	73	16.60	PM6:Y6
Ti ₃ C ₂ T _x	界面层	17.36	0.87	60	9.06	PBDB-T:ITIC
黑磷量子点	界面层	18.78	0.72	61	8.25	PTB7:PC ₇₁ BM
WS ₂ 纳米片	界面层	26.00	0.84	78	17.00	PM6:Y6:PC ₇₁ BM
Ti ₃ C ₂ T _x	电极	14.84	0.88	63	8.30	PBDB-T:ITIC:PC ₇₁ BM
CDs	活性层添加剂	17.27	0.77	51	6.73	PTB7:PC ₇₁ BM
CNT	界面层添加剂	26.70	0.86	75	17.12	PM6:Y6
N掺杂GR	界面层	25.65	0.85	76	16.52	PM6:Y6
CNS	界面层	18.00	0.74	69	9.09	PTB7:PC ₇₁ BM
GR	电极	25.80	0.85	70	15.20	PM6:Y6

4 总结与展望

4.1 结论

1)煤基低维碳材料在能源、催化和吸波等领域的应用是未来的重点发展方向,近年来取得了显著的研究进展。在我国,利用煤及其衍生物作为碳源,

制备不同功能、尺度的低维碳材料,既能实现煤炭的高效转化和利用,又可以解决能源问题。

2)经过深入研究,在不同类型煤基低维碳材料的制备、优化以及应用方面也取得了显著成果。在制备技术上,物理、化学等方法各有优缺点,可根据

实际需求、原料特性以及成本选择合适的制备路径;在性能优化与改性方面,掺杂、复合和表面修饰等手段可以有效提高材料的储能和催化性能;在应用开发方面,低维碳材料在锂电池、超级电容器、太阳能电池和燃料电池等新能源领域均展现出良好的应用潜力。

4.2 展望

1)煤基低维碳材料具有独特的微观结构和理化性质,但是这些结构性质与制备工艺、碳源相关。成分复杂、均一性差,且含有大量杂质(如硫、氮、金属元素等)的煤原料会导致产品在制备过程中的可重复性和一致性较难保证。因此,需要通过调控碳层取向、杂原子掺杂和限域空间构筑等策略,结合分子裁剪、杂化改性以及界面组装等手段,探索新的制备技术。同时,针对不同维度、形貌和种类碳源的制备路线与改性手段研究非常重要。

2)尽管低维碳材料具备优良的光电和机械性能,但还需要通过特定的改性手段来优化或调节其物化性质,这些技术需要特定的工艺条件和设备,优化过程复杂且成本高。因此,发展能够精细调控微观结构的技术,降低生产成本并实现规模化生产,也是推动其广泛应用的关键。

3)低维碳材料在溶剂中的溶解度和分散性较差仍是制约其应用的难题,需要借助溶液可加工技术实现进一步应用。为此,需要开发更为可靠、低成本的可扩展薄膜制备工艺,将碳材料与新能源器件的制备紧密结合,拓宽新的应用场景。

4)在材料制备过程中,可能产生有害副产物或废弃物,需要妥善处理以减少对环境的影响,关注煤基低维碳材料的环境影响和资源可持续性问题,力求实现绿色、高效的能源利用。此外,低维碳材料的纳米级尺寸可能对人体健康产生潜在影响,需要研究和制定相应的安全使用规范。

参考文献(References):

- [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(9):248-253,258.
HAO Caihong, WANG Yunwei, HU Shengliang. Research and prospect on the preparation technology of coal-based carbon materials[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(9): 248-253, 258.
- [2] 张永,杨琪,邵渊,等.煤基功能碳材料的合成及储能应用[J].煤炭学报,2023,48(9):3522-3541.
ZHANG Yong, YANG Qi, SHAO Yuan, et al. Synthesis of coal-based functional carbon materials and its application in energy storage[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(9): 3522-3541.
- [3] 蔡婷婷,胡胜亮.煤基碳点及其复合物的调制与催化应用[J].洁净煤技术,2023,29(2):67-79.
CAI Tingting, HU Shengliang. Modulation and catalytic application of coal-based carbon dots and its composite[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(2): 67-79.
- [4] 马悦程,崔升,浦腾飞,等.低维碳材料改性研究进展[J].现代化工,2023,43(4):71-75.
MA Yuecheng, CUI Sheng, PU Tengfei, et al. Advances in modification of low-dimensional carbon materials[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(4): 71-75.
- [5] 侯旺君,闫翎鹏,曹哲勇,等.煤基零维纳米碳材料的合成、性能及其在能源转换和存储应用中的研究进展[J].化工学报,2022,73(11):4791-4813.
HOU Wangjun, YAN Lingpeng, CAO Zheyong, et al. Research progress of synthesis and properties of coal-based zero-dimensional nanocarbon materials and their applications in energy conversion and storage[J]. CIESC Journal, 2022, 73(11): 4791-4813.
- [6] 薄纯辉,姜维佳,王玉高,等.煤基碳量子点合成研究进展[J].应用化学,2021,38(7):767-788.
BO Chunhui, JIANG Weijia, WANG Yugao, et al. Research progress on synthesis of coal-based carbon quantum dots[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2021, 38(7): 767-788.
- [7] ZHU C H, WANG X, LIU W X, et al. Organic interlayer materials for non-fullerene solar cells[J]. Trends in Chemistry, 2024, 6(1): 37-50.
- [8] ZUO L J, JO S B, LI Y K, et al. Dilution effect for highly efficient multiple-component organic solar cells[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 17(1): 53-60.
- [9] LIU Y, RUSSELL T P. Electroactive ionenes: Efficient interlayer materials in organic photovoltaics[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(8): 1097-1108.
- [10] AHMAD N, ZHOU H Q, FAN P, et al. Recent progress in cathode interlayer materials for non-fullerene organic solar cells[J]. EcoMat, 2022, 4(1): e12156.
- [11] ZHAO Y, YU L M, SUN M L. Recent progress in emerging 2D layered materials for organic solar cells[J]. Solar Energy, 2021, 218: 621-638.
- [12] 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.
- [13] 康孟孟,赵翰庆,宋玮,等.不同维度的煤基纳米碳材料的制备及储能应用[J].现代化工,2019,39(8):49-53.
KANG Mengmeng, ZHAO Hanqing, SONG Wei, et al. Preparation and energy storage application of coal-based carbon materials with various dimensions[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(8): 49-53.
- [14] YE R Q, XIANG C S, LIN J, et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2943.
- [15] SINGAMANANI S R, VAN TOL J, YE R Q, et al. Intrinsic and extrinsic defects in a family of coal-derived graphene quantum dots[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(21): 212402.

- [16] KOVALCHUK A, HUANG K W, XIANG C S, et al. Luminescent polymer composite films containing coal-derived graphene quantum dots[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26063–26068.
- [17] DAS T, SAIKIA B K. Nanodiamonds produced from low-grade Indian coals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 9619–9624.
- [18] DONG Y Q, LIN J P, CHEN Y M, et al. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7410–7415.
- [19] HU C, YU C, LI M Y, et al. Chemically tailoring coal to fluorescent carbon dots with tuned size and their capacity for Cu(II) detection[J]. *Small*, 2014, 10(23): 4926–4933.
- [20] LI M Y, YU C, HU C, et al. Solvothermal conversion of coal into nitrogen-doped carbon dots with singlet oxygen generation and high quantum yield[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 570–575.
- [21] HU S L, WEI Z J, CHANG Q, et al. A facile and green method towards coal-based fluorescent carbon dots with photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378: 402–407.
- [22] ZHANG Y T, LI K K, REN S Z, et al. Coal-derived graphene quantum dots produced by ultrasonic physical tailoring and their capacity for Cu(II) detection[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9793–9799.
- [23] SASIKALA S P, HENRY L, TONGA G Y, et al. High yield synthesis of aspect ratio controlled graphenic materials from anthracite coal in supercritical fluids[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5293–5303.
- [24] KUMAR THIYAGARAJAN S, RAGHUPATHY S, PALANIVEL D, et al. Fluorescent carbon nano dots from lignite: Unveiling the impeccable evidence for quantum confinement[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(17): 12065–12073.
- [25] DU A B, LIU X G, FU D J, et al. Onion-like fullerenes synthesis from coal[J]. *Fuel*, 2007, 86(1-2): 294–298.
- [26] GENG B J, YANG D W, ZHENG F F, et al. Facile conversion of coal tar to orange fluorescent carbon quantum dots and their composite encapsulated by liposomes for bioimaging[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(23): 14444–14451.
- [27] KUNDU N, BHUNIA P, SARKAR S, et al. Highly fluorescent carbon dots from quinoline insoluble residues in coal tar[J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109638.
- [28] LI Y H, SHI Y T, SONG X D, et al. Pitch-derived carbon quantum dots as fluorescent probe for selective and sensitive detection of ferric ions and bioimaging[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 412: 113253.
- [29] WANG H B, NING G Q, HE X, et al. Carbon quantum dots derived by direct carbonization of carbonaceous microcrystals in mesophase pitch[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21492–21498.
- [30] 邱介山, 李永峰, 王同华, 等. 煤基单壁纳米碳管的制备[J]. *化工学报*, 2004, 55(8): 1348–1352.
- QIU Jieshan, LI Yongfeng, WANG Tonghua, et al. Preparation of single-walled carbon nanotubes from coal[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2004, 55(8): 1348–1352.
- [31] 何一涛, 王鲁香, 贾殿赠, 等. 静电纺丝法制备煤基纳米碳纤维及其在超级电容器中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(1): 157–164.
- HE Yitao, WANG Luxiang, JIA Dianzeng, et al. Coal-based carbon nanofibers prepared by electrospinning for supercapacitor[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(1): 157–164.
- [32] ZHAO H Y, WANG L X, JIA D Z, et al. Coal based activated carbon nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9338–9344.
- [33] WANG Y W, XIAO N, WANG Z Y, et al. Ultrastable and high-capacity carbon nanofiber anodes derived from pitch/polyacrylonitrile for flexible sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2018, 135: 187–194.
- [34] WANG Y H, FANG H Q, DONG Q, et al. Coaxial heterojunction carbon nanofibers with charge transport and electrocatalytic reduction phases for high performance dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(13): 7040–7043.
- [35] TONG F, JIA W, PAN Y L, et al. A green approach to prepare hierarchical porous carbon nanofibers from coal for high-performance supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(11): 6184–6192.
- [36] QIU H X, SHI Z J, GU Z N, et al. Controllable preparation of triple-walled carbon nanotubes and their growth mechanism[J]. *Chemical Communications*, 2007(10): 1092–1094.
- [37] QIU J S, LI Q X, WANG Z Y, et al. CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2565–2568.
- [38] LIU Z W, FU X, WEI X Y, et al. Facile and scalable synthesis of coal tar-derived, nitrogen and sulfur-codoped carbon nanotubes with superior activity for O₂ reduction by employing an evacuating agent[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(45): 22723–22729.
- [39] 张亚婷, 严心娥, 刘国阳, 等. 煤基石墨烯系列材料的可控制备及其在 CO₂ 还原过程中的应用进展[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(8): 1–14.
- ZHANG Yating, YAN Xine, LIU Guoyang, et al. Research progress on controllable preparation of coal based graphene series materials and its application in CO₂ reduction process[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(8): 1–14.
- [40] VIJAPUR S H, WANG D, INGRAM D C, et al. An investigation of growth mechanism of coal derived graphene films[J]. *Materials Today Communications*, 2017, 11: 147–155.
- [41] ZHOU Q, ZHAO Z B, ZHANG Y T, et al. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: Preparation, decoration, and application[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 5186–5192.
- [42] LEE S Y, MAHAJAN R L. A facile method for coal to graphene oxide and its application to a biosensor[J]. *Carbon*, 2021, 181: 408–420.
- [43] HE X J, ZHANG H B, ZHANG H, et al. Direct synthesis of 3D hollow porous graphene balls from coal tar pitch for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(46): 19633–19640.
- [44] XU B, MAIMAITI H, WANG S X, et al. Preparation of coal-based graphene oxide/SiO₂ nanosheet and loading ZnO nanorod for photocatalytic Fenton-like reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143835.
- [45] YANG J, LIU S Y, WANG M, et al. Fabrication of porous car-

- bon nanosheets with the engineered graphitic structure for electrochemical supercapacitors[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(30): 13623–13630.
- [46] XIAO N, MAO J Q, ZHANG F, et al. Synthesis of highly oriented stacked tile-like carbon sheet for potassium storage[J]. *Materials Letters*, 2020, 277: 128134.
- [47] HAO M Y, XIAO N, WANG Y W, et al. Pitch-derived N-doped porous carbon nanosheets with expanded interlayer distance as high-performance sodium-ion battery anodes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 177: 328–335.
- [48] HE X J, MA H, WANG J X, et al. Porous carbon nanosheets from coal tar for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 41–46.
- [49] ATHULYA WICKRAMASINGHA Y, DHARMASIRI B, RANDALL J D, et al. Surface modification of carbon fiber as a protective strategy against thermal degradation[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 153: 106740.
- [50] CHEN S H, XU R Z, LIU J M, et al. Simultaneous production and functionalization of boron nitride nanosheets by sugar-assisted mechanochemical exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): e1804810.
- [51] HINAUT A, SCHERB S, FREUND S, et al. Influence of electrospray deposition on C₆₀ molecular assemblies[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, 12: 552–558.
- [52] LI W, LI Q, YUE Y Z, et al. Improvement of interfacial properties in bismaleimide composites using functionalized graphene oxide grafted carbon fiber[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(6): 886–893.
- [53] AHMADIAN-FARD-FINI S, GHANBARI D, AMIRI O, et al. Electro-spinning of cellulose acetate nanofibers/Fe/carbon dot as photoluminescence sensor for mercury (II) and lead (II) ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115428.
- [54] SINGH A, MOHAPATRA P K, KALYANASUNDARAM D, et al. Self-functionalized ultrastable water suspension of luminescent carbon quantum dots[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 225: 23–27.
- [55] TANG H J, CHEN W, WANG J Y, et al. Electrocatalytic N-doped graphitic nanofiber - metal/metal oxide nanoparticle composites[J]. *Small*, 2018, 14(11): e1703459.
- [56] ACHRA S, AKIMOTO T, DE MARNEFFE J F, et al. Enhancing interface doping in graphene-metal hybrid devices using H₂ plasma clean[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148046.
- [57] PETRIDIS C, KONIOS D, STYLIANAKIS M M, et al. Solution processed reduced graphene oxide electrodes for organic photovoltaics[J]. *Nanoscale Horizons*, 2016, 1(5): 375–382.
- [58] WU J B, BECERRIL H A, BAO Z N, et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(26): 263302.
- [59] MAHMOUDI T, WANG Y S, HAHN Y B. Graphene and its derivatives for solar cells application[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 51–65.
- [60] KOO D, JUNG S, SEO J, et al. Flexible organic solar cells over 15% efficiency with polyimide-integrated graphene electrodes[J]. *Joule*, 2020, 4(5): 1021–1034.
- [61] JUNG S, LEE J, SEO J, et al. Development of annealing-free, solution-processable inverted organic solar cells with N-doped graphene electrodes using zinc oxide nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 1337–1343.
- [62] RICCIARDULLI A G, YANG S, WETZELAER G A H, et al. Hybrid silver nanowire and graphene-based solution-processed transparent electrode for organic optoelectronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706010.
- [63] RICCIARDULLI A G, YANG S, FENG X L, et al. Solution-processable high-quality graphene for organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(30): 25412–25417.
- [64] PAN F, SUN C K, LI Y F, et al. Solution-processable n-doped graphene-containing cathode interfacial materials for high-performance organic solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3400–3411.
- [65] PAN F, BAI S, LIU T H, et al. Single-wall carbon nanotube-containing cathode interfacial materials for high performance organic solar cells[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(4): 565–575.
- [66] ZHENG D, HUANG W, FAN P, et al. Preparation of reduced graphene oxide: ZnO hybrid cathode interlayer using *in situ* thermal reduction/annealing for interconnecting nanostructure and its effect on organic solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4898–4907.
- [67] LU L Y, XU T, CHEN W, et al. The role of N-doped multiwall carbon nanotubes in achieving highly efficient polymer bulk heterojunction solar cells[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2365–2369.
- [68] CHENG J Q, ZHANG H, ZHAO Y, et al. Self-assembled quasi-3D nanocomposite: A novel p-type hole transport layer for high performance inverted organic solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 1706403.
- [69] ROMERO-BORJA D, MALDONADO J L, BARBOSA-GARCÍA O, et al. Organic solar cells based on graphene derivatives and eutectic alloys vacuum-free deposited as top electrodes[J]. *Carbon*, 2018, 134: 301–309.
- [70] BELLANI S, BARTOLOTTA A, AGRESTI A, et al. Solution-processed two-dimensional materials for next-generation photovoltaics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(21): 11870–11965.
- [71] JUN G H, JIN S H, LEE B, et al. Enhanced conduction and charge-selectivity by N-doped graphene flakes in the active layer of bulk-heterojunction organic solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 3000–3006.
- [72] KIM J H, SIN D H, KIM H, et al. Improved charge transport and reduced non-geminate recombination in organic solar cells by adding size-selected graphene oxide nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 20183–20191.
- [73] AÏSSA B, NEDIL M, KROEGER J, et al. Graphene nanoplatelet doping of P3HT: PCBM photoactive layer of bulk heterojunction organic solar cells for enhancing performance[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(10): 105405.