



煤矸石的储能化改性及其在高比能电池中的应用

孙志辉 王云搏 马书轩 李猛

引用本文：

孙志辉, 王云搏, 马书轩, 等. 煤矸石的储能化改性及其在高比能电池中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 318–326.
SUN Zhihui, WANG Yunbo, MA Shuxuan. Energy storage modification of coal gangue and its application in high-specific-energy batteries[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 318–326.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0196>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤矸石资源化利用现状与进展

Current situation and progress of coal gangue resource utilization
煤炭科学技术. 2024, 52(1): 380–390 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1917>

煤矸石浆体充填技术应用与展望

Application and prospect of coal gangue slurry filling technology
煤炭科学技术. 2024, 52(4): 93–104 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1919>

山西煤矸石中铝元素矿物赋存形态及酸浸溶出规律

Mineral occurrence and acid leaching characteristic of aluminum for coal gangue in Shanxi Province
煤炭科学技术. 2025, 53(4): 434–444 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0146>

煤矸石混凝土性能及提升研究进展

Research progress in performance and enhancement of coal gangue concrete
煤炭科学技术. 2025, 53(2): 407–425 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-1070>

采空区煤矸石浆体充填技术研究进展与展望

Research progress and prospect of coal gangue slurry backfilling technology in goaf
煤炭科学技术. 2023, 51(2): 143–154 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1725>

煤矸石对草原煤矿区生态风险影响研究

Research on influence of coal gangue on ecological risk in grassland coal mining area
煤炭科学技术. 2022, 50(10): 226–234 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e388297a-600c-4eee-9745-a0cc0b7d2213>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

孙志辉,王云搏,马书轩,等.煤矸石的储能化改性及其在高比能电池中的应用[J].煤炭科学技术,2025,53(6):318-326.
SUN Zhihui, WANG Yunbo, MA Shuxuan, et al. Energy storage modification of coal gangue and its application in high-specific-energy batteries[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 318-326.

煤矸石的储能化改性及其在高比能电池中的应用

孙志辉¹,王云搏¹,马书轩¹,李猛²

(1.中国矿业大学 矿业工程学院,江苏徐州 221116;2.中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室,江苏徐州 221116)

摘要:煤矸石电化学储能利用有力地支撑了煤矿产业的能源共生发展,同时解决了矿山固废排放问题,为矿山固体废弃物的资源化利用和推进绿色低碳开采提供了前瞻性的解决方案。通过可控的碱烧活化与酸化学改性技术,将矸石固废转化为纳米级储能材料,实现了其在高比能电池领域的高效应用。采用透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)等技术,对改性煤矸石和原矸石的微观结构进行了详细表征,旨在深入揭示改性机理。通过单因素试验方法,深入分析了原煤矸石与改性煤矸石在组分、晶体结构及局部电子环境方面的差异,进而确定了改性煤矸石在储能应用中的最佳条件。结果表明:经过改性处理,煤矸石表面形成了一层非晶态纳米颗粒Al₂O₃活化层,有效降低了电极反应过程中的能量损耗;改性煤矸石表面富含含氧官能团和氧空位等高活性电催化位点,显著降低了表面反应的活化能。在锂-氧气电池中,改性煤矸石展现出较低的充放电过电势(1.12 V)、高放电比容量(8310 mAh/g)以及优异的续航稳定性(>180 h);改性煤矸石表现出柔性可穿戴储能特性,在45°翻折状态下仍能稳定供能。对于促进矿山废弃物的资源化利用、降低环境污染、提高资源利用效率等方面具有重要的实践意义和应用价值。

关键词:煤矸石;储能化利用;电化学催化剂;锂-氧气电池;绿色开采

中图分类号:X751 文献标志码:A 文章编号:0253-2336(2025)06-0318-09

Energy storage modification of coal gangue and its application in high-specific-energy batteries

SUN Zhihui¹, WANG Yunbo¹, MA Shuxuan¹, LI Meng²

(1. School of Mining Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The electrochemical energy storage utilization of coal gangue robustly supports the synergistic energy development of the coal mining industry, while addressing solid waste disposal issues, offering a forward-looking solution for the resourceful utilization of mining solid waste and the promotion of green and low-carbon mining. Through refined alkali activation and acid chemical modification techniques, this study innovatively transforming gangue waste into high-value-added energy storage materials and realizing their efficient application in the field of high-specific-energy batteries. The microstructure of modified coal gangue and original gangue was characterized in detail using techniques such as transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), aiming to reveal the modification mechanism in depth. Through single factor experimental methods, the differences in composition, crystal structure, and local electronic environment between raw coal gangue and modified coal gangue were analyzed in depth, and the optimal conditions for modified coal gangue in energy storage applications were determined. The results indicate that: After modification treatment, a layer of amorphous nano particle Al₂O₃ activation layer was formed on the surface of coal gangue, effectively reducing energy loss during the electrode reaction process; The surface of modified coal gangue is rich in highly active electrocatalytic sites such as oxygen-containing functional groups and oxygen vacancies, significantly reducing the activation energy of surface reactions. The modified coal gangue exhibits

收稿日期:2025-02-16 策划编辑:常琛 责任编辑:陈思成 DOI: 10.12438/cst.2025-0196

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52304161)

作者简介:孙志辉(1993—),男,江苏泰州人,副教授,博士。E-mail: zhsun@cumt.edu.cn

low overpotentials for charging and discharging (1.12 V), high discharge specific capacity (8 310 mAh/g), and long cycling stability (>180 h) in lithium-oxygen batteries. Modified coal gangue exhibits flexible and wearable energy storage characteristics, and can still provide stable energy supply even when folded at a 45° angle. The study has important practical significance and application value for promoting the resource utilization of mining waste, reducing environmental pollution, and improving resource utilization efficiency.

Key words: coal gangue; energy storage utilization; electrochemical catalyst; lithium-oxygen battery; green mining

0 引言

在全球能源结构转型和环境保护的双重压力下,煤炭产业的可持续发展遭遇了前所未有的挑战。其中,煤矸石作为煤炭开采过程中产生的伴生固体废弃物,其处理与利用问题长久以来一直是煤炭行业亟待解决的环境难题^[1-2]。《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》和《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》均提出推动煤矸石的资源化利用和环境保护,已成为煤炭产业转型升级的必由之路^[3]。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》明确指出,推动煤炭清洁高效利用,强化固体废物的综合利用与污染防治,是未来发展的关键方向^[4-5]。在这一国家政策导向和战略部署的指引下,探究煤矸石的功能化改性方法及高值化利用途径,不仅能够带来显著的环境效益,更是契合国家能源发展战略和生态文明建设的重要举措^[6]。

近年来,国内外学者在煤矸石高值化利用方面进行了大量研究,主要集中在建筑材料、吸附材料和充填材料等方面。煤矸石基建筑材料通常以燃烧值较低且无显著可利用有价元素的煤矸石为掺料,通过调控煤矸石的质量分数、粒径等可对混凝土的特性如抗压性、抗氯性和抗冻性进行优化^[7-8]。然而,煤矸石的力学性能较差,易受水分影响导致强度下降,同时可能释放有害物质,影响环境和周围土壤质量。在污水净化方面,煤矸石富含SiO₂、Al₂O₃、C等高吸附活性成分,通过改性技术可被开发出多种高效吸附材料^[9-10]。但限于技术瓶颈和重金属元素导致的环境问题,煤矸石基吸附剂在污水治理方面仍有很长的路要走^[11-12]。在充填方面,煤矸石以其独特的可控粒径级配、高力学承载能力、结构稳定等特性,表现出显著的技术经济效益,能够有效支撑上覆岩层结构、防止地面沉降,并可实现矿山固废的规模化处置与土地资源的有效释放。然而,其力学性能的波动性、环境污染的潜在隐患、长期稳定性的不确定性以及环境影响评价的局限性,构成了其在充填应用中的主要缺陷。鉴于此,探索新的功能化利用途径成为煤矸石高值化处置的迫切需求^[13-14]。

近年来,围绕“低碳能源转型”的电池储能技术不断发展,有望在突破传统高碳能源的发展瓶颈和缓解新能源周期性消纳的问题上同时发挥作用。矸石具有比表面积大、氧化物组分多、稳定性高等本征优势,是高比能电池的优质电极原料^[15]。笔者所在团队^[16]以煤矸石为前驱体通过碱烧酸浸法制备出具有非晶SiC_x/SiO_x表面活化层的多孔煤矸石基活性材料。SiC_x/SiO_x异质结构可以暴露出大量的官能基团和氧空位等活性位点,并优化电池放电产物的形成/分解途径,降低电极极化效应,避免了反应过程中的高度能量损耗。此外,活化煤矸石的多孔非晶结构能够促进离子和电子的快速传输,降低传输阻力。为进一步提高煤矸石的电化学储能应用潜力,又借助溶剂热法成功制备出煤矸石/Ti₃C₂ MXene复合材料^[17]。非晶煤矸石与晶态Ti₃C₂ MXene在接触界面原位构建了晶体TiO₂/非晶SiC_x异构相单元,能显著优化局部电子结构和配位环境而暴露大量的催化活性位点,提高电极反应过程中的离子扩散速率,表现出优异的低界面阻抗特性。因此,以煤矸石/Ti₃C₂ MXene为正极催化剂组装的锂-氧气电池在2 500 mA/g的电流密度下能稳定循环175圈。为满足煤矸石大规模处置的现实需求,通过溶剂热法将MoO₂纳米颗粒负载在煤矸石块状基底上,合成出一种高效的MoO₂@煤矸石复合材料^[18]。非晶结构煤矸石作为稳定的基底有效消除了纳米颗粒的团聚效应,并为放电产物的沉积提供了充足的堆积空间。异原子N掺杂MoO₂晶体颗粒和矸石表面非晶SiO₂之间的协同作用优化了电极产物Li₂O₂形成/分解途径。这一复合材料的制备不仅克服了煤矸石本身低活性的缺点,还展现出了优异的电催化性能,表现出较高的比容量(9 748 mAh/g)和超长的续航稳定性(约2 200 h)。

煤矸石的大块颗粒形貌导致其比表面积小、活性位点少,电子传输阻力大,反应动力学慢,从而在电化学催化方面存在显著不足。然而,目前尚未有煤矸石纳米化制备的相关研究。基于此,笔者以煤矸石为前驱体通过碱融改性法制备出具有非晶态纳米级颗粒团聚的煤矸石基活性材料。改性煤矸石表面原位形成的氧空位和含氧基团能降低其表面反应

活化并优化电极产物的形成/分解途径,显著降低电极极化效应,避免了反应过程中的能量损耗。此外,改性煤研石的非晶结构能够促进离子和电子的快速传输,降低传输阻力。得益于以上优势,煤研石基正极在锂-氧气电池中表现出较好地电化学活性。

1 材料制备

1.1 煤研石预处理

煤研石取自淮北矿业集团袁店一井,其组分见表1。首先,对煤研石进行破碎细化处理,再使用1 mm的筛网进行筛选出较细粒块,以400 r/min的转速进行2 h的球磨细化,使研石粒径减小至大约100 μm。接着,将球磨后的煤研石粉末放入马弗炉中,在850 °C下进行3 h的高温煅烧处理。随后,将煅烧煤研石浸入硫酸(0.5 mol/L)中水浴加热至60 °C进行10 h的酸浸处理,以去除碱土金属和过渡金属等杂质。酸浸后,通过离心分离得到纯净的煤研石粉末,并用去离子水清洗5次直至溶液呈中性,最后放置在60 °C的烘箱中烘干即可得到预处理煤研石。

在此过程中,高温煅烧能去除煤研石中的有机组分。水浴酸浸则去除硅基组、碱土金属和过渡金属等杂质。其中最重要的就是去除硅组分,具体反应如下:



1.2 煤研石碱熔活化

将除杂后的煤研石粉,按煤研石与氢氧化钠按照质量比2:1混合研磨均匀,再放置在高温管式炉中在氮气气氛下850 °C焙烧2 h。碱熔融活化的熟料研磨30 min后加入去离子水在磁力搅拌器上60 °C

水浴搅拌2 h,以促使尚未反应完全的活化的硅、铝与氢氧化钠继续反应,同时使水溶性的反应产物充分溶出进入液相。最后将水洗产物离心分离,并用去离子水洗5次直至溶液呈中性,最后放置在60 °C的烘箱中烘干即可得到预处理煤研石。

煤研石与氢氧化钠混合物在焙烧过程中,随着温度的增加,煤研石中的Al₂O₃与NaOH的作用下,以AlO²⁻式析出后形成硅铝酸钠,且在煤研石内部留出大量的孔数量。反应如下:



1.3 改性煤研石

将经过碱熔活化的煤研石粉末浸泡于适量盐酸(3 mol/L)中,在60 °C的水浴条件下搅拌,以充分提取硅和铝组分。随后,离心分离出上层液相。接着,将上层液相在70 °C水浴中搅拌至pH为3,在常温下静置3天,再将混合液放入50 °C的烘箱中恒温老化4 h。使用去离子水多次浸润干燥物,以充分溶解去除氯离子。用无水乙醇和正己烷分别浸泡上述溶液12 h,再通过抽滤获得沉淀物,并在室温下自然干燥24 h,随后80 °C真空干燥8 h,最终制备出改性煤研石。

在此过程中,铝酸钠与盐酸反应生成氯化铝和水。反应方程式如下:



调节pH至3导致氯化铝部分水解,形成氢氧化铝沉淀。反应方程式如下:



将氢氧化铝放在80 °C下干燥,会发生脱水反应,形成非晶态的氧化铝。反应方程式如下:



表1 煤研石XRF测试结果
Table 1 XRF test results of coal gangue

研石来源		质量分数/%								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	其他
淮北矿业袁店一井	洗选研石	59.92	24.67	7.57	0.91	0.67	1.20	0.37	1.08	3.63
	掘进研石	59.46	26.87	7.88	0.96	0.62	1.49	0.50	0.64	1.60

2 研石微结构与储能性能分析

如图1a所示,通过XRD测试来深入分析改性煤研石的晶体结构、物相组成和晶体缺陷的变化规律。通过对比,预处理研石中26.63°、36.54°和50.13°处的强衍射峰对应于SiO₂的特征峰,12.26°和

20.93°处的峰对应于Al₂O₃的特征峰。同时SiO₂的衍射峰最强,这表明SiO₂在样品中的质量分数最高或该组分的晶体结构具有最好的长程有序性。具体来说,由于硅和氧原子的外层电子已经填满,形成了稳定的SiO₄电子结构,这种稳定的外围电子结构降

低了 SiO_2 分子与其他物质发生化学反应的倾向, 因为它们不容易失去或获得电子以形成新的化学键。此外, SiO_2 中硅和氧原子之间的电负性差异也导致了分子的极性, 使其在一定程度上呈现离子晶体的特性。这种离子特性也会影响氧化硅的活性, 使其相对不活跃。因此, 表面富含 SiO_2 组分的预处理煤矸石具有较差的电化学活性^[19]。此外, XRD 谱图中未观察到其他特征峰的存在, 表明预处理能有效去除煤矸石中的杂质组分, 高效保留铝硅活性组分。碱融活化处理后的煤矸石在 31.81° 和 45.78° 处的衍射峰对应于单斜晶系 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 的特征峰, 表明碱融活化煤矸石表面在高温 N_2 气氛下原位形成了一层保护层。同时, 碱烧煤矸石也观察到较为明显的 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ 的特征峰, 表明矸石中的硅铝组分与碱反应生成钠长石。钠长石在碱性条件下相对稳定, 因此在碱烧过程中形成并保留下。改性煤矸石未观察到明显的晶体衍射峰(唯一的强衍射峰(23.70°)对应于样品台的特征峰), 表明其形成了非晶态结构。非晶态煤矸石在电化学储能领域具有显著的优势。无序结构赋予煤矸石高表面活性和快速离子传输特性, 有利于提高锂-氧气电池的能量密度和充放电速率。

率。此外, 非晶态改性煤矸石能表现出抗腐蚀性、增强的机械性能以及多元合金化特性, 使其在电化学储能中展现出高效率和长循环稳定性。图 1b 为预处理煤矸石和改性煤矸石的拉曼光谱。预处理煤矸石在 $1350 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 有对应于 C-H 键面内振动的特征峰。这种振动模式通常与烷基或芳香基团有关。同时, 预处理煤矸石在 2917 cm^{-1} 处的振动峰与 C-H 键的伸缩振动有关, 通常与烷基或亚烷基的存在有关。这些 C-H 的振动峰表明预处理煤矸石中含有大量的碳氢化合物。而经过进一步的碱融活化、改性处理后, 煤矸石在 $250 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 急剧上升, 与 O-H 键面外弯曲振动有关, 表明改性煤矸石表面具有大量的含氧官能团。为了深入探究改性煤矸石的比表面积及纳米级孔隙结构的变化, 本研究采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)对原矸石及其改性产物进行了系统的测试分析。如图 1c 所示, 2 种样品均展现了 IV-H3 型的等温线特征, 揭示了它们在孔隙结构和吸附行为上的相似性。显著的是, 改性煤矸石的比表面积显著提升, 分别达到 $12.0276 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7.2218 \text{ m}^2/\text{g}$, 这一提升可能是由于改性过程中形成了纳米级颗粒, 并引入了含氧官能团以及氧空位等

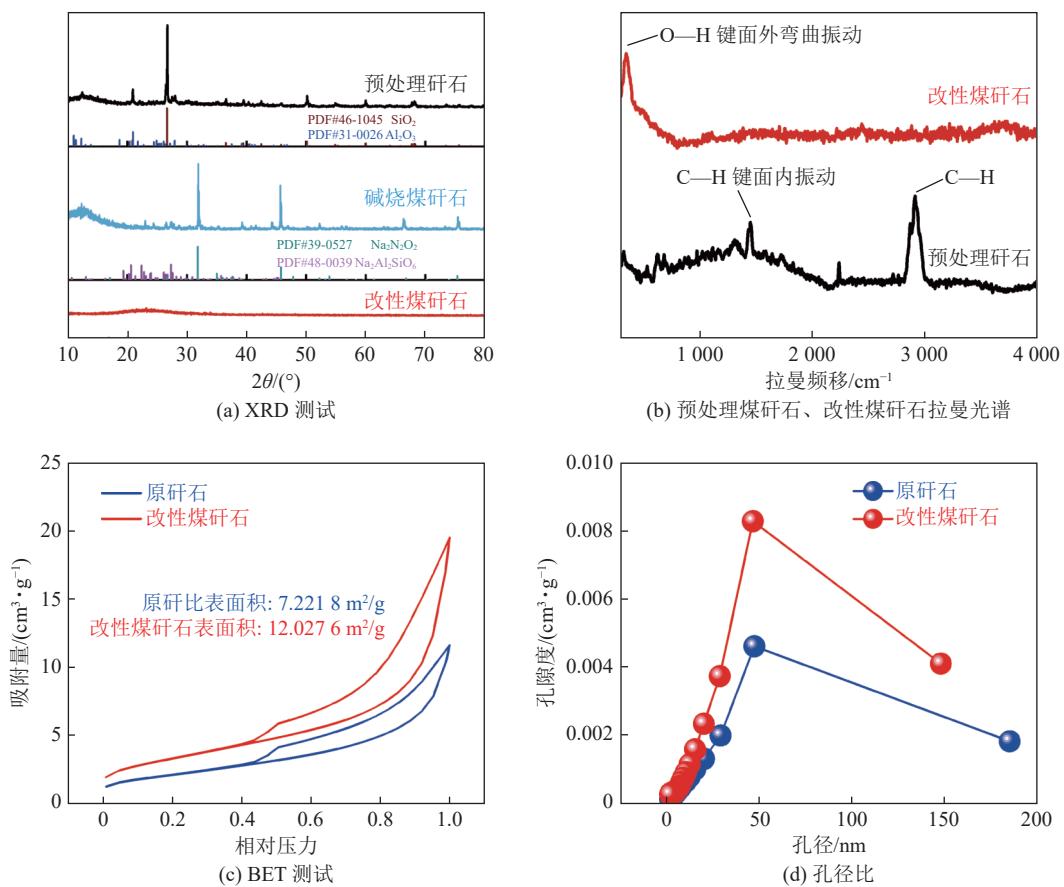


图 1 煤矸石微结构表征
Fig.1 Microstructure of coal gangue

高活性电催化位点。图1d进一步显示,尽管原研石与改性煤研石在孔径分布上保持一致,但改性煤研石的孔体积有所增加,这表明改性处理不仅增强了材料的比表面积,同时也优化了其孔体积,从而可能提高其作为吸附材料的整体性能。

为了进一步研究改性煤研石的微观形貌和结构特征,对预处理煤研石、碱烧煤研石和改性煤研石进行了SEM表征。图2a表明预处理煤研石主要由不规则的微米级块状颗粒组成。这种结构形态不仅限制了催化反应过程中离子和电子的高效传输,还导致了活性分布的不均匀性,从而影响电化学反应的均一性。经过碱融活化后,煤研石转变为了具有疏松多孔特征的微米级胶体结构(图2b)。而改性后的煤研石则展现出纳米级颗粒团聚的结构特征(图2c),这种结构可提供丰富的活性比表面积,同时形成了畅通的离子扩散通道,有利于提高整体催化性能。

改性煤研石的微观结构通过透射电子显微镜(TEM)分析得到验证。如图2d所示,改性煤研石是由堆叠的纳米颗粒组成微纳类球状块体。同时,改性煤研石还具有非常明显的核壳结构。如图2e和图2f所示的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像中,未观察到任何晶格条纹,而在图像右下角的选区电子衍射(SAED)图中同样未发现明显的衍射斑点。这些结果进一步证实了改性煤研石表面壳层为非晶态结构。非晶结构缺乏长程有序的晶格排列,导致改性煤研石表面的原子无序分布,可形成丰富的表面缺陷和活性位点,并提供电子态的宽化和均匀的电场分布。透射电镜EDS光谱如图2g所示,改性煤研石表面主要由铝(Al)、碳(C)和氧(O)等元素构成,并含有少量的硅(Si)元素。在改性过程中,煤研石表面的杂质元素得以有效移除,同时氧化铝(Al_2O_3)组分得以高效保留,从而优化了催化剂的表面组成。

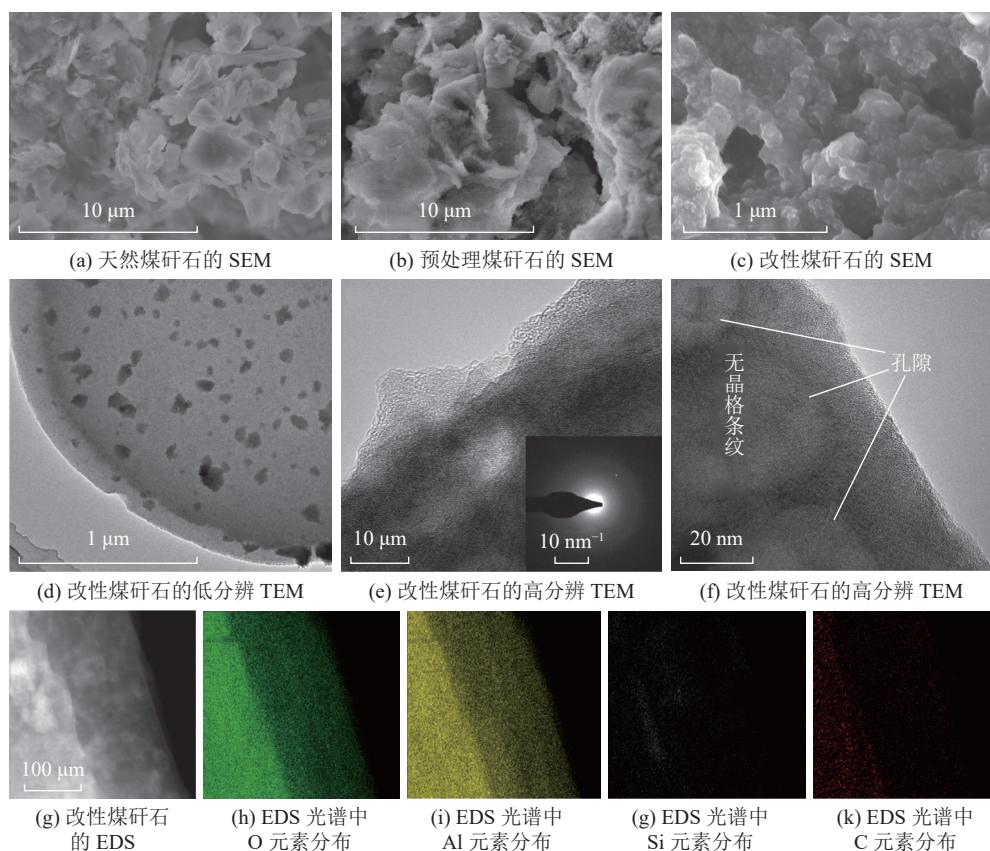


图2 改性煤研石微观形貌和结构特征
Fig.2 Micro-morphology and structural characteristics of modified coal gangue

为了深入探究改性煤研石与预处理煤研石中各元素的价态及其化学环境,采用X射线光电子能谱(XPS)技术进行了详细表征(图3a)。结果表明:预处理煤研石样本中展现出硅(Si)、铝(Al)、碳(C)及氧(O)等多种元素的典型光电子峰。相较之下,在改

性煤研石样本中,铝(Al)和碳(C)元素的光电子峰强度显著增强,此外,还观察到了氮(N)元素的特征峰,表明氮气气氛下碱融反应有效引入了新的化学成分。图3b为预处理研石和改性煤研石的Al 2p轨道光谱。对比发现,预处理煤研石表现出3个显著的特征峰

簇，分别归属为 Al—O(74.9 eV)、Al—O—C(75.7 eV) 和 Al—O—H(77.5 eV) 化学环境。经过改性处理之后，煤矸石表面仅保留了 Al—O 键对应的特征峰(74.9 eV)，而 Al—O—C 和 Al—O—H 键对应的特征峰则不复存在。这一现象表明，通过改性处理，能够有效地促使铝元素与煤矸石中其他元素(如碳、氢等)之间的化学键发生断裂。这种作用不仅增强了煤矸石表面的活性，而且使得氧化铝组分的暴露程度显著提高^[20-21]。由此可见，改性处理对于优化煤矸石中氧化铝组分的性能起到了关键性作用。在高分辨 O 1s 光谱(图 3c)中，预处理矸石的光谱曲线在 529.7、531.9 eV 处拟合出 2 个特征峰，分别对应晶格氧和缺陷氧的存在。对比之下，改性煤矸石的 O 1s 光谱中缺陷氧峰的强度显著增强，缺陷氧特征峰的强度显

著增加，而晶格氧特征峰的强度相对减弱。这一强度变化揭示了改性过程中煤矸石表面铝氧化物的晶格畸变，导致部分氧原子位置发生变化，形成大量的氧缺陷位点^[22]。在高分辨率 C 1s 光谱中(图 3d)，改性煤矸石的 C 1s 光谱可拟合出 3 个主要的特征峰，分别对应于 C—C、C—O 以及 $\pi-\pi^*$ 键合。^[23-24]相较于预处理煤矸石，这些特征峰的强度在改性煤矸石中显著增强。具体而言，C—C 峰反映了煤矸石中碳原子间共价键的稳定性；C—O 峰则指示了煤矸石表面氧含官能团的分布；而 $\pi-\pi^*$ 峰则与煤矸石中碳原子共轭体系的电子结构相关。预处理煤矸石的相应峰强度较低，表明改性过程可能引起了煤矸石表面化学结构的显著变化，进而影响矸石电子态和电化学活性。

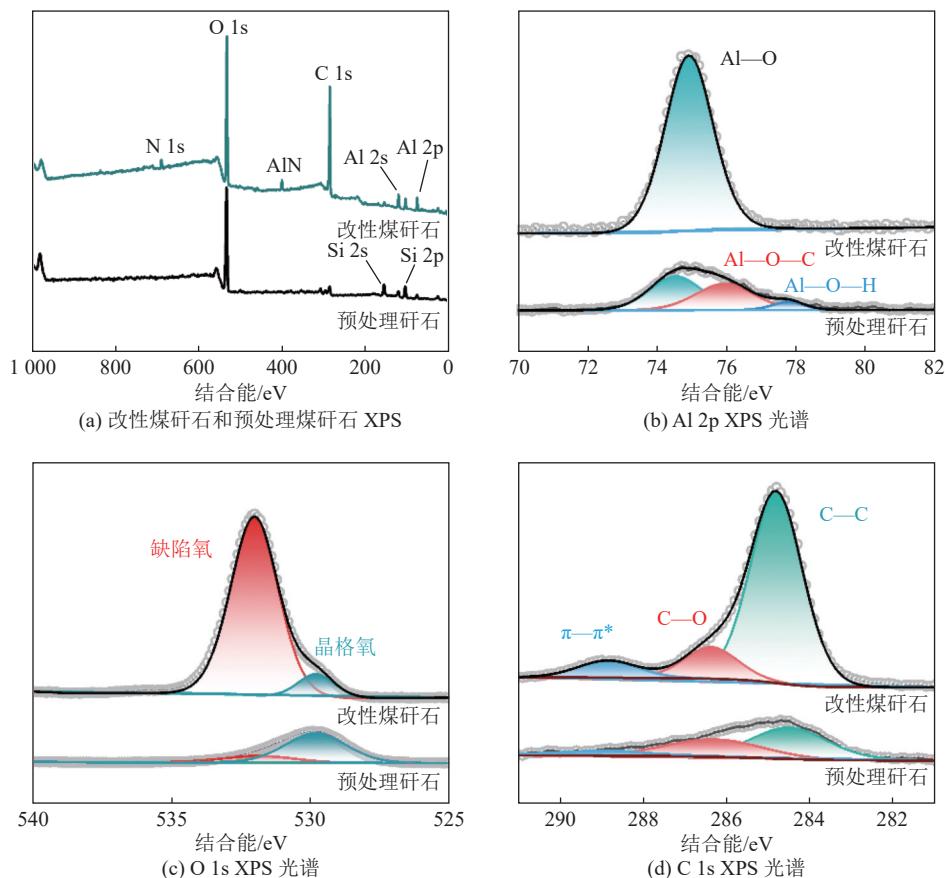


图 3 改性煤矸石和预处理矸石的 XPS

Fig.3 XPS spectra of modified coal gangue and pretreated coal gangue

如图 4a 所示，煤炭开采中的火电能源年消耗量高达 1 000 亿 kWh，引发碳排放量超过 7 600 万 t/a。同时，固废矸石累计排放量已超 70 亿 t，其不合理堆积在一定时空范围内对“植被—土壤碳库”产生强烈损伤扰动，加剧矿区碳排放^[25-26]。因此，“双碳”政策下煤炭开采在主动解决负效应资源问题(CO_2 、

矸石排放)同时，应积极挖掘矿区清洁能源、矸石利用与 CO_2 减排的有机结合，通过巩固矸石储能新功能与新型清洁能源互补程度来减少煤炭生产隐性能耗与间接碳排放量。改性煤矸石喷涂在正极表面后，将作为重要的催化介质在促进锂—氧气电池在煤矿减碳、用能效率方面发挥关键作用。图 4b 为改性煤

研石基底的锂-氧气电池首圈全充/放曲线。从图中可以看到,改性煤研石作为催化剂其电池的容量达到了 8310.53 mAh/g ,同时在初始充放电深度过程中显示出较低的充放电过电位(0.95 V)。低极化电势(0.95 V)可以显著降低电解液稳定的能量需求,抑制电解液分解反应的副反应。图 4c 是以改性煤研石为正极催化剂的锂-氧气电池的循环曲线。改性煤研石基锂-氧气电池在 500 mA/g 的电流密度下表现出优异的长续航稳定性,可以稳定循环 180 h,明显优于预处理研石基锂-氧气电池的表现(100 h)。此外,早期循环过程中改性煤研石表现出较低的放电/充电过电势(0.92 V),表明氧缺陷和含氧官能团间的协同增强效应可以有效改善研石表面电极反应动力学特性,降低电极反应过程中的界面阻抗。在不同电流密度下的充放电曲线中(图 4d),改性煤研石基电极表现出优异的倍率活性。具体而言,改性

煤研石基电极在 $100\sim 2500\text{ mA/g}$ 范围内保持稳定的放电-充电过电势(从 1.24 V 变化为 2.61 V)。当施加在改性煤研石基电极的电流密度回到 100 mA/g 时,其电压平台(过电势为 1.22 V)与第一次测试时的曲线几乎没有变化。此外,改性煤研石基电极可在 100 mA/g 电流密度下继续稳定循环。改性煤研石电催化剂在锂-氧气电池中表现出优异的倍率性能的原因可能在于其微观结构的特殊性,非晶态结构的形成提供了更多的活性位点(氧空位、含氧官能团等),促进了电池的反应动力学。为了进一步挖掘研石储能的实用性,组装了研石基柔性软包电池(图 4e),主要包括正极集流体、隔膜、锂负极等部件。值得注意的是,研石基柔性电池在弯曲状态下仍能点亮小灯泡,证明了其在实际应用条件下的稳定性,这显示了基于改性煤研石基锂-氧气电池在便携式柔性电子设备中的巨大应用潜力。

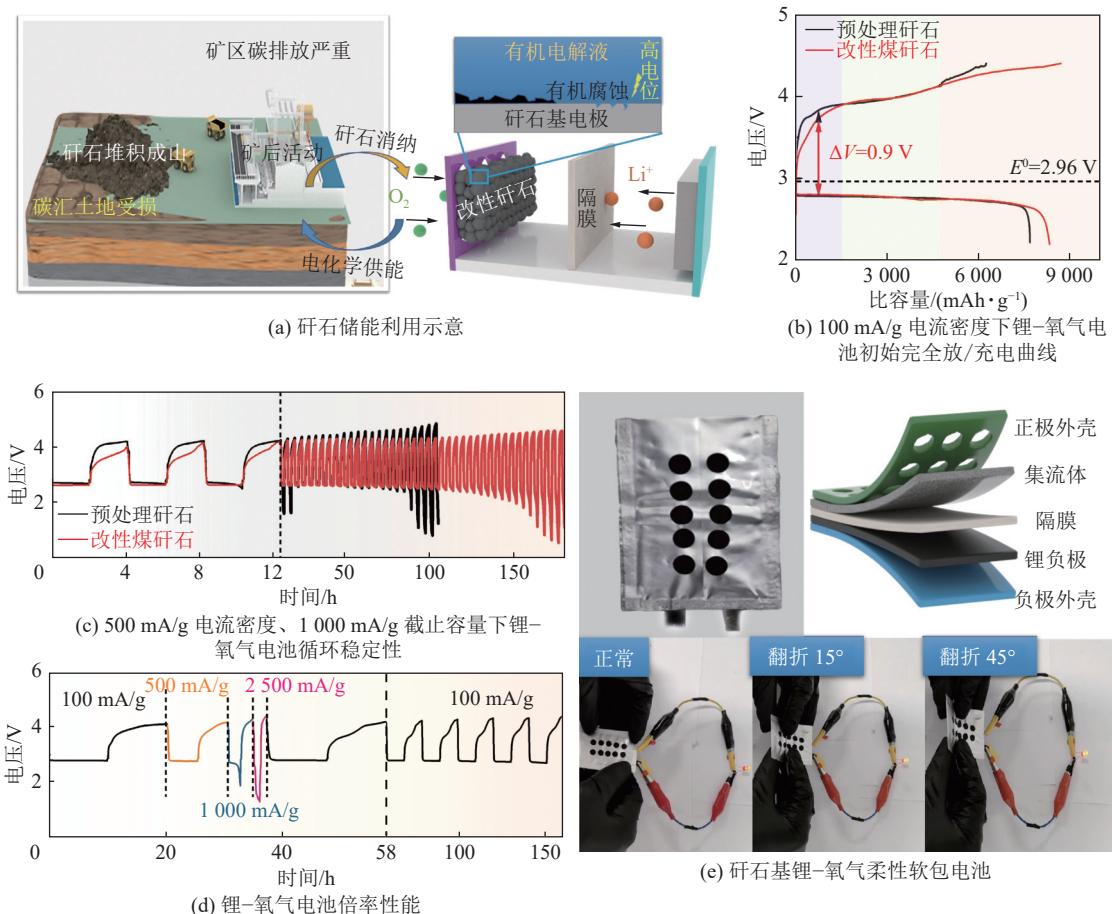


图 4 柔性锂-氧气电池组装成品

Fig.4 Finished assembly drawing of flexible lithium oxygen battery

非原位的 XPS 高分辨 Li 1s 图谱(图 5a)进一步证实了在首次放电后改性煤研石表面形成的固体产物为 Li_2O_2 (54.6 eV)。在经过后续充电后,Li 1s 光谱

中没有明显的峰存在,表明改性研石表面氧空位和含氧官能团的协同作用有助于促进放电产物 Li_2O_2 的完全分解并抑制副反应的发生。图 5b 为锂-氧气

电池循环过程中的非原位 Al 2p 光谱。在首次放电后, 煤矸石表面的 Al 2p 特征峰消失, 而在充电过程中结束后, Al 2p 特征峰重新显现。这一变化揭示了放

电产物在煤矸石表面的可逆形成与分解过程, 表明矸石表面氧化铝活性组分在电池反应机制中的潜在作用。

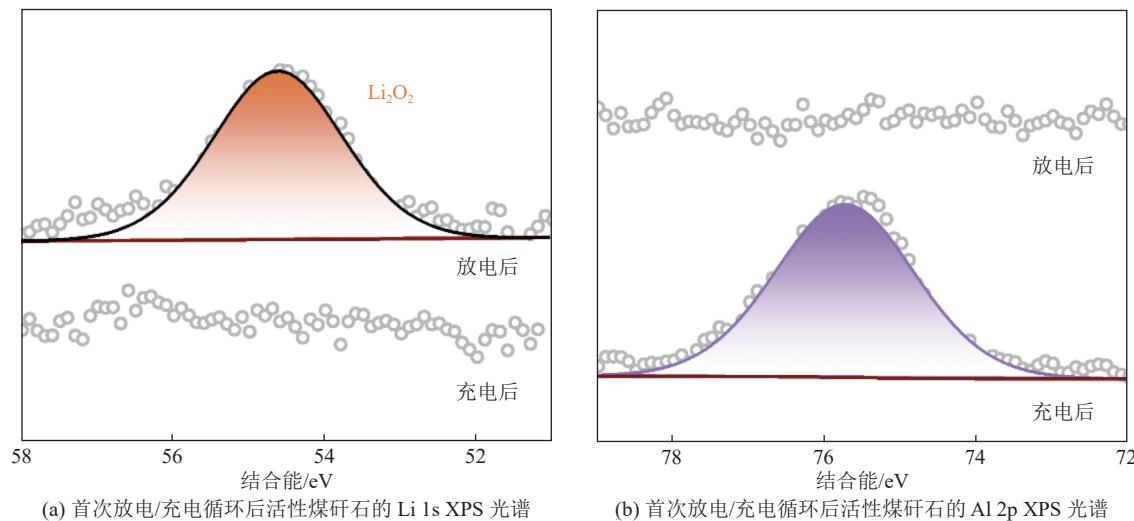


图 5 首次放电/充电循环后活性煤矸石的 Li 1s 和 Al 2p XPS 光谱

Fig.5 Li 1s and Al 2p XPS spectra of activated coal gangue after the first discharge/charge cycle

3 结 论

1)首次以煤矸石为前驱体通过碱融改性法制备出表面具有非晶态 Al_2O_3 活化层的矸石基新型储能材料, 并作为锂-氧气电池的高效正极催化剂在电化学储能中表现出较好的应用前景。改性煤矸石电催化剂在锂-氧气电池中具有较好的电化学活性, 表现出很低的充放电过电势(1.12 V)、很高的放电比容量(8 310 mAh/g)和可观的循环稳定性(>180 h)。

2)改性煤矸石的高储能活性可归因于: 在改性煤矸石表面原位形成的非晶态纳米颗粒 Al_2O_3 活化层能优化电池产物 Li_2O_2 的形成/分解途径并提供充足的储运空间, 同时能显著降低电极极化效应, 避免了反应过程中的高度能量损耗; 经过改性处理后, 真石表面暴露出大量的含氧官能基团和氧空位等高活性电催化位点, 显著降低其表面反应活化能, 提高电池产物 Li_2O_2 的形成/分解效率, 从而实现在高电流密度下的快速充放电性能。

3)提出“煤矸石储能化利用”新概念, 形成不同于传统的矸石改性技术和处置方式, 为“双碳”政策下矿山固废处置与低碳开采提供独特的解决方案, 并为煤矸石的储能化新应用开辟了可行的路径。

参考文献(References):

- [1] 刘峰, 郭林峰, 赵路正. 双碳背景下煤炭安全区间与绿色低碳技术路径[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 1–15.
LIU Feng, GUO Linfeng, ZHAO Luzheng. Research on coal safety

range and green low-carbon technology path under the dual-carbon background[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 1–15.

- [2] 王双明, 刘浪, 朱梦博, 等. “双碳”目标下煤炭绿色低碳发展新思路[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 152–171.
WANG Shuangming, LIU Lang, ZHU Mengbo, et al. New way for green and low-carbon development of coal industry under the target of “dual-carbon” [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 152–171.
- [3] 周楠, 姚依南, 宋卫剑, 等. 煤矿矸石处理技术现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2020, 37(1): 136–146.
ZHOU Nan, YAO Yinan, SONG Weijian, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2020, 37(1): 136–146.
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 中华人民共和国固体废物污染环境防治法 [EB/OL]. [2025-01-16]. http://www.mee.gov.cn/ywgz/fbz/fl/202004/20200430_777580.shtml.
- [5] 国家发展改革办公厅, 工业和信息化部办公厅. 关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知 [EB/OL]. [2025-01-16]. https://www.ndrc.gov.cn/fzggw/jgsj/hzs/sjdt/201901/t20190116_1130638.html.
- [6] 中华人民共和国全国人民代表大会. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [EB/OL]. [2025-01-16]. https://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content_5592681.htm.
- [7] 常纪文, 杜根杰, 杜建磊, 等. 我国煤矸石综合利用的现状、问题与建议[J]. 中国环保产业, 2022(8): 13–17.
CHANG Jiwen, DU Genjie, DU Jianlei, et al. Current situation of the comprehensive utilization of coal gangue in China and the related problems and recommendations[J]. China Environmental Protection Industry, 2022(8): 13–17.

- [8] 黄艳利, 王文峰, 卞正富. 新疆煤基固体废弃物处置与资源化利用研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 319–330.
HUANG Yanli, WANG Wenfeng, BIAN Zhengfu. Prospects of resource utilization and disposal of coal-based solid wastes in Xinjiang[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 319–330.
- [9] 林鹏程, 杜美利, 艾庆腾, 等. 低钙煤矸石制备地聚合物的研究[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 641–644.
LIN Pengcheng, DU Meili, AI Qingteng, et al. Study on preparation of geopolymers from low calcium coal gangue[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3): 641–644.
- [10] QIU J S, ZHU M Y, ZHOU Y X, et al. Effect and mechanism of coal gangue concrete modification by fly ash[J]. Construction and Building Materials, 2021, 294: 123563.
- [11] 张凤娥, 张坤. 改性煤矸石吸附废水中磷酸盐的研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(6): 2774–2780.
ZHANG Feng'e, ZHANG Kun. Study on modified coal gangue adsorbing phosphate in wastewater[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(6): 2774–2780.
- [12] JIN Y X, LIU Z, HAN L, et al. Synthesis of coal-analcime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127027.
- [13] 张吉雄, 巨峰, 李猛, 等. 煤矿矸石井下分选协同原位充填开采方法[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 131–140.
ZHANG Jixiong, JU Feng, LI Meng, et al. Method of coal gangue separation and coordinated in situ backfill mining[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 131–140.
- [14] HUANG P, ZHANG J X, ZHANG Q, et al. Nonlinear creep model of deep gangue backfilling material and time-dependent characteristics of roof deformation in backfilling mining[J]. Geofluids, 2020, 2020(1): 8816871.
- [15] 康红普, 王国法, 王双明, 等. 煤炭行业高质量发展研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(5): 130–138.
KANG Hongpu, WANG Guofa, WANG Shuangming, et al. High-quality development of China's coal industry[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(5): 130–138.
- [16] SUN Z H, ZHOU N, LI M, et al. Functional control engineering of coal gangue electrocatalyst with amorphous $\text{SiC}_x/\text{SiO}_x$ active layer loading enables efficient $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries[J]. Applied Sciences, 2023, 13(9): 5551.
- [17] SUN Z H, ZHOU N, LI M, et al. Enhanced $\text{TiO}_2/\text{SiC}_x$ active layer formed in situ on coal gangue/ Ti_3C_2 MXene electrocatalyst as catalytic integrated units for efficient $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries[J]. Nanomaterials, 2024, 14(3): 278.
- [18] SUN Z H, HU Y J, ZENG K, et al. Turn “waste” into wealth: $\text{MoO}_2@\text{coal}$ gangue electrocatalyst with amorphous/crystalline heterostructure for efficient $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries[J]. Small, 2023, 19(27): 2208145.
- [19] MA Y R, QU H Q, WANG W N, et al. Si/ SiO_2 @Graphene superstructures for high-performance lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(8): 2211648.
- [20] ZHOU H B, ZHOU F, SHI S J, et al. Influence of working temperature on the electrochemical characteristics of Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 156412.
- [21] MA H R, YU Z R, CHEN J J, et al. Incorporating $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanodots into expanded graphite anodes toward stable fast charging for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(3): 1389–1395.
- [22] TIAN Y H, LIU X Z, XU L, et al. Engineering crystallinity and oxygen vacancies of co(II) oxide nanosheets for high performance and robust rechargeable Zn-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(20): 2101239.
- [23] CHEN X N, WANG X H, FANG D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28(12): 1048–1058.
- [24] WAN W M, TACKETT B M, CHEN J G. Reactions of water and C1 molecules on carbide and metal-modified carbide surfaces[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(7): 1807–1823.
- [25] 任世华, 谢亚辰, 焦小森, 等. 煤炭开发过程碳排放特征及碳中和发展的技术途径[J]. 工程科学与技术, 2022, 54(1): 60–68.
REN Shihua, XIE Yachen, JIAO Xiaomiao, et al. Characteristics of carbon emissions during coal development and technical approaches for carbon neutral development[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 60–68.
- [26] 谢和平, 任世华, 谢亚辰, 等. 碳中和目标下煤炭行业发展机遇[J]. 煤炭学报, 2021, 46(7): 2197–2211.
XIE Heping, REN Shihua, XIE Yachen, et al. Development opportunities of the coal industry towards the goal of carbon neutrality[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(7): 2197–2211.