

多孔碳纳米片的制备及其在电化学领域的应用研究进展

狄莹莹¹, 何文维², 任鹏刚^{2*}, 宋振继³

(1. 陕西工业职业技术学院 财经与旅游学院 陕西 咸阳 712000; 2. 西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院 陕西 西安 710048; 3. 秦川机床工具集团股份公司 陕西 宝鸡 721009)

摘要: 介绍了二维多孔碳纳米片(PCNs)材料在能源领域的应用优势,综述了PCNs的制备方法以及在锂离子电池、超级电容器和电催化氧化还原反应等电化学领域的应用研究进展。PCNs的制备方法为硬模板法(包括空间、盐粒表面和其他二维材料表面模板)、软模板法(包括使用两亲性小分子和两亲性块状共聚物(BCPs)制备PCNs)、无模板法(包括小分子、聚合物和生物质作为前驱体来制备PCNs)。其中软模板法相比硬模板法,其稳定性较差,还需进一步提高。指出未来应致力于开发制备PCNs的新方法和新型PCNs基材料,同时研究此类PCNs材料在分离膜、生化传感器、量子器件等方面的应用。

关键词: 二维多孔碳纳米片 制备 超级电容器 锂离子电池 电化学 研究进展

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-0043(2020)02-0060-05

进入21世纪以来,不断增大的燃料消耗和能源短缺之间的矛盾引起了人们的广泛关注。科学家们一直在追求能源高效存储与转换,例如:可充电电池、超级电容器、燃料电池^[1-3]等。这些器件性能提高的关键是开发具有独特结构的电活性材料。超薄的二维材料,如黑磷、过渡金属片层、水滑石、六方氮化硼和金属碳化物(MXenes)等因其具有丰富的活性位点,优异的物理、化学和电子特性,成为下一代电化学能源设备的候选材料^[4],大量应用于能源储存与转换领域^[5-7]。

二维多孔碳纳米片(PCNs)指厚度为纳米尺寸的多孔碳材料以及基于这些碳材料的一些改性复合物,包括杂原子掺杂多孔碳纳米片、过渡金属纳米粒子嵌入碳片层、三明治结构的碳纳米片层复合物等。独特的二维尺度和多孔形态使PCNs具有许多优异的理化性质:(1)多孔结构可以有效防止片层堆叠,获得较大的比表面积和丰富的电化学活性位点^[8-9],利于传质和电荷转移,从而提高电催化活性;(2)相互连通的多孔网络结构缩短了离子传输距离^[10],利于电解质的渗透并形成良好的电极-电解质界面^[11];(3)较大的内部自由空间有利于充放电循环过程中的体积变化,保障了器件的长期稳定性能^[12]。理想的分级多孔,大比表面积,异质参杂可有效提高比电容,进而制备出性能优异的超级电容器。目前,PCNs已引起人们的广泛关注,作者介绍PCNs的制备方法以

及在锂离子电池(LIBs)、超级电容器和电催化氧化还原反应(ORR)等电化学领域的应用。

1 PCNs成型方法

PCNs成型方法包括三大类,分别是硬模板法、软模板法和无模板法。其中,硬模板法包括空间、盐粒表面和其他二维材料表面模板法;软模板法包括使用两亲性小分子和两亲性块状共聚物(BCPs)制备PCNs;无模板法包括小分子、聚合物和生物质作为前驱体来制备PCNs。

1.1 硬模板法

硬模板法指的是采用多孔二氧化硅、层状金属氧化物等原料制备纳米结构材料,原料在制备过程中可保持其最初的形态。这种方法操作简易,所得材料结构和形态可调控。到目前为止,PCNs材料的制备主要采用了3种类型的二维硬模板,包括空间、盐粒表面和其他二维材料表面模板。

1.1.1 空间模板法

超薄且均匀的多层片层材料可以提供理想的二维空间,从而适合作为PCNs的硬模板。蒙脱土由于具有开孔的多层板状结构,是一种良好的

收稿日期: 2019-12-30; 修改稿收到日期: 2020-02-20。

作者简介: 狄莹莹(1985—),女,讲师,主要从事高分子材料的研究。E-mail:718478223@qq.com。

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目(19JK0075)。

* 通信联系人。E-mail:364285413@qq.com。

硬模板。以蒙脱土为模板,通过热解法制备了具有介孔的钴/铁-氮 (Co/Fe-N) 掺杂的碳纳米片^[13]。Co/Fe-N 掺杂的碳纳米片具有大比表面积、清晰的多孔结构、狭窄的孔隙分布和均匀的活性位点,有利于电荷转移,从而在电催化 ORR 中具有优异的催化活性。另外,以改性蒙脱土为模板,废弃塑料(如:聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等)为原料,碳化改性蒙脱土,再用氢氧化钾活化,所得到的 PCNs 主要是二维纳米片层,横向尺寸为几百纳米到几微米,厚度约为 130 nm。PCNs 具有高孔隙体积和大比表面积,大的比表面积可提供大量活性位点,并且高孔隙体积有利于离子运输和电子传导,而电子和离子的传输效率极大地提高了超级电容器的充放电效率。因此 PCNs 可用作超级电容器的电极材料,且该合成方法简易、环保^[14-15]。

1.1.2 盐粒表面模板法

颗粒无机盐,如氯化钠、硫酸钠和硝酸铜等都具有规整的晶粒形状和典型的晶体结构,故而这种颗粒的外表面可以作为理想的底物结构模板。混合无机盐与前驱体进行高温反应,然后清洗去除无机盐模板,得到多孔碳材料。由于盐模板的去除简便、安全,该模板法已被广泛用于制备 PCNs。例如,以硫酸钠为模板,油酸铁为前驱体,在 600 °C 和氮气条件下对其碳化,得到均匀分布的铁氧体/碳混合纳米片。碳化过程中,加热速率越高,颗粒尺寸越小。所获得的二维铁氧体/碳杂化纳米片作为电极材料用于 LIBs,在 5 000 mA/g 时,容量保持率为 68.7%,在 100 mA/g 时的比容量为 660 (mA·h)/g。较高的容量保持率和比容量说明二维铁氧体/碳杂化纳米片适合应用于 LIBs 领域^[16]。

1.1.3 其他二维材料表面模板法

除了可用于空间和盐粒表面模板法外,其他二维多孔材料也可作为模板材料制备 PCNs。其中,石墨烯材料因其电导率高、比表面积大、热稳定性和机械稳定性好等特性,被广泛应用于电化学能量相关领域。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,具有丰富的含氧官能团,是构建二维材料的良好模板。例如:将十六烷基三甲基溴化铵作为表面活性剂,通过水解四乙氧基硅烷(TEOS)/GO 杂化前驱体,在氩气气氛中,退火制备了一种具有三明治结构的高孔氧化石墨烯基二氧化硅纳米片(GO-SiO₂)。随后将四氯化碳和乙

二胺浸渍到 GO-SiO₂ 模板中,再进行热解和酸蚀处理,分别制备了石墨烯/多孔氮化碳(G-CN)阳极片和多孔 CN 纳米片。这些纳米片厚度是纳米级的,其中 N 含量超高,比表面积大。使用 G-CN 作为 ORR 的电催化剂,连续催化(30 000 s),可产生较大的电流密度,电子转移数多,耐久性好,催化活性损失较小,因此 G-CN 可应用于电催化 ORR 领域^[17]。

1.2 软模板法

软模板法是指两亲性小分子或 BCPs 在合适的条件下自组装可以形成的片状结构,然后将前驱体插入构成三明治结构。由于该方法是在合适的条件下使用无毒或无腐蚀性的溶剂去除模板,因而是一种经济、环保的方法。此外,软模板法在形态控制方面比硬模板法表现出更强的灵活性。当使用这种方法时,碳前驱体吸附在软模板表面,通过改变溶剂性质、温度、pH 值、添加剂等因素来控制合成材料的孔隙结构。但是,相比硬模板,软模板的稳定性较差,还需进一步提高。

1.2.1 PCNs 的两亲性小分子制备法

该方法指的是由非离子型材料的亲水段和疏水段组成的两亲膜形成超膨胀的溶性层来制备 PCNs。例如,在水溶液中,由非离子型聚乙二醇单烷基醚(C₁₂E₆)的亲水段和疏水段组成的两亲双层膜形成了过度膨胀的溶性层(C_mE_n,其中 m 和 n 分别表示烷基链中的碳原子数和乙二醇的重复单元数),表面亲水,夹层疏水。之后将苯乙烯聚合在 C₁₂E₆ 的疏水层上,即可形成聚苯乙烯纳米片。在 42~58 °C 的温度范围内,合成了膨胀层状相 C₁₂E₆-苯乙烯体系,随后将聚苯乙烯进行碳化,由此形成聚苯乙烯纳米碳片^[18]。

1.2.2 PCNs 的两亲性 BCPs 制备法

BCPs 由于相对分子质量大,且内部有疏水链缠绕,可以形成更粗壮的组装体,该组装体对 BCPs 具有较好的稳定性,可以在热处理过程中不发生严重的变形并保持物料形态。此外,应用 BCPs 球形胶束作为造孔模板,可在合成材料中产生介孔(孔径介于 2~50 nm)。相比于微孔(孔径小于 2 nm)结构,具有介孔结构碳材料的电化学性能通常更好,因为在充放电过程中,太小的微孔可能会阻止电解质进入,而采用介孔结构可以实现顺利的传质。例如以阳极氧化铝(AAO)通道内壁为底物,采用溶剂蒸发,诱导自组装球形单体产生,并通过静电吸引作用沉积在 AAO 通道内

壁,组装成密实有序的胶束阵列,在水热条件下通过原位聚合和后续碳化,可形成具有长度为几微米、宽度为几百纳米、厚度约为1 nm的均匀介孔结构的聚合物纳米片。由于具有丰富有序的介孔和较大的表面积,聚合物纳米片在100 mA/g时的初始放电容量为3 535 (mA·h)/g,而LIBs的稳定放电容量为770 (mA·h)/g。即使在大电流密度为5 000 (mA·h)/g时,也保留了255 (mA·h)/g的可逆容量。其放电容量大且稳定,即使在较大电流密度时,也保留了良好的可逆容量,可在LIBs领域应用^[19-20]。

1.3 无模板法

无模板法是在制备过程中,无结构导向来合成二维碳基材料的一种方法,前驱体可以自发形成二维碳骨架。与模板法相比,无模板法拥有更广泛的前驱体。利用不同类型的前驱体(包括小分子、聚合物和生物质)可进行无模板合成PCNs。

1.3.1 PCNs的小分子前驱体制备法

一步法碳化的有机小分子可以直接用作制备PCNs基材的碳前驱体。一步热处理法是一种简便、经济、环保制备PCNs的方法,例如以柠檬酸钾为前驱体,可一步碳化法制备PCNs。该化学反应机理为:通过加热诱导柠檬酸钾中有机部分分解,形成多孔碳框架与无机杂质,进而采用酸蚀刻法即得到含有玫瑰花状颗粒的PCNs,其比表面积高达2 220 m²/g,厚度为30~80 nm。通过调节碳化温度,可以进一步控制合成的PCNs材料的表面积和微孔尺寸。其中,当退火温度从750℃提高到850℃时,PCNs的比表面积从1 360 m²/g增大至2 220 m²/g,当退火温度从750℃提高到900℃时,PCNs的孔径从0.95 nm增大至1.6 nm^[21]。孔径的增大有利于存储电解质,并使电极材料在其中充分浸润,从而提高电解质离子的传输效率。类似地,以葡萄糖酸钠为前驱体,也可制备长厚比理想、层状微孔/介孔结构的PCNs。将该电极材料运用到超级电容器中,其比电容高达140 F/g^[22],而比电容是超级电容器最重要的电化学性能之一,较高的比电容说明该材料适用于超级电容器领域。

1.3.2 PCNs的聚合物前驱体制备法

该方法是指由片状二维和三维聚合物来制备碳纳米片。合成预聚体的方法有多种,包括溶剂热法和直接聚合法。通过改变预聚体的合成工

艺,可有效地调整碳材料形貌、多孔结构和元素组成。例如,以热熔法处理聚酰亚胺(PI),其三维聚合物的形成机理为:在强分子间力作用下,线性PI链首先折叠成二维纳米片,再根据制备条件,将其组织成不同形貌的三维组装基体。通过热解和活化,形成N掺杂的分层多孔碳结构,其中N掺杂含量高,比表面积大。由于其独特的多孔结构,制备的PCNs对ORR具有显著的催化活性^[23]。

1.3.3 PCNs的生物质前驱体制备法

生物材料包含纤维素、半纤维素、木质素、生物聚合物、蛋白质等,其储量丰富,易于获得。这些生物材料呈现出不同的纳米结构,包括分层多孔结构、多层结构、少层结构、甚至单层结构^[24]。其中,利用具有多层结构的生物材料,通过热处理和活化方法可制备多种碳基纳米片,制备的碳材料一般具有高导电性、大表面积以及相互连接的多孔纳米片网络,并且合成方法绿色环保、经济。具有多层结构的植物生物质是制备PCNs的最常用前驱体之一。例如,将苔藓进行热处理和活化之后,苔藓转化为具有大孔贯通网状结构的N掺杂型碳纳米片层^[25]。麻类植物制备的PCNs,当被用作超级电容器电极材料时,具有优异的电容性能^[26]。此外,还可以通过对其他类型的天然植物(如银杏叶^[27]、玉米秆^[28]和褐藻^[29])进行热退火来合成N掺杂的PCNs。杂原子掺杂(N, O, S等)一方面可以提高电极材料表面润湿性,另一方面可以产生赝电容,从而提高超级电容器的比电容及其他电化学性能。

除了上述植物资源外,一些蛋白质复合物的生物材料作为前驱体也有相关文献报道,如猪皮^[30]、琼脂^[31]、明胶^[32]、丝蛋白^[33]和虫胶生物聚合物^[34]等。例如,对富含胶原蛋白的猪皮预处理、碳化和化学活化处理后,可制备NO—共掺杂的碳纳米片,其比表面积很大^[30]。通过对琼脂预聚体进行直接碳化,可制备垂直排列的PCNs,其用作Li-S电池的电极材料时,初始放电容量就较为理想,循环300次后可逆容量保持率较高^[31]。

2 结语

通过不同的合成方法,包括硬模板法、软模板法和无模板法,可制备不同孔径结构、纵横比和较大比表面积的PCNs。当这些PCNs被用作电极/催化材料时,PCNs不仅可以受控地实现杂原子/金属掺杂,还可以通过反应条件轻松调控孔径结

构。同时,它们在可充电锂电池、超级电容器和 ORR 的电催化方面显示出了巨大的应用潜力。

目前 相关研究主要集中在 PCNs 的合成方法。利用这些二维碳纳米片作为起始材料,构建具有新功能的材料或结构,如(1)三维分层多孔碳材料;(2)独立的二维异质结构;(3)厚度控制的聚合物薄膜。但 PCNs 的溶剂分散性差,阻碍了 PCNs 基材料的快速发展,后续或可通过共价或非共价官能化来解决。未来应致力于开发制备 PCNs 的新方法和新型 PCNs 基材料,同时研究此类 PCNs 材料在分离膜、生化传感器、量子器件等方面的应用。

参 考 文 献

- [1] HOU Y, LI J Y, WEN Z H. Co_3O_4 nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon dodecahedrons with enhanced electrochemical properties for lithium storage and water splitting [J]. *Nano Energy* 2015, 12: 1–8.
- [2] MENG Q F, CAI K F, CHEN Y X. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials [J]. *Nano Energy* 2017, 36: 268–285.
- [3] HOU Y, HUANG T Z, WEN Z H. Metal-organic framework-derived nitrogen-doped core-shell-structured porous $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}@C$ nanoboxes supported on graphene sheets for efficient oxygen reduction reactions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4 (11): 1220–1225.
- [4] 孙赛, 张斌, 汪露馨. 新型二维功能材料及衍生物的设计和制备 [J]. *功能高分子学报* 2018, 31(5): 413–441.
- [5] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G H, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. *Science*, 2015, 347 (6217): 1246501.
- [6] BATMUNKH M, BAT-ERDENE M, SHAPTER J G. Black phosphorus: synthesis and application for solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1701832.
- [7] LV R, ROBINSON J A, SCHAAK R E, et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(1): 56–64.
- [8] LOU X W, ARCHER L A, YANG Z C. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications [J]. *Advanced Materials* 2008, 20(21): 3987–4019.
- [9] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nanoscience and Technology*, 2008, 7(11): 845–854.
- [10] 李雪芹, 常琳, 赵慎龙. 基于碳材料的超级电容器电极材料的研究 [J]. *物理化学学报* 2017, 33(1): 130–148.
- [11] SAKAMOTO Y, KANEDA M, TERASAKI O, et al. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials [J]. *Nature* 2000, 408: 449–453.
- [12] LI Z, WU H B, LOU X W. Rational designs and engineering of hollow micro-/nanostructures as sulfur hosts for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Energy AND Environmental Science* 2016(9): 3061–3070.
- [13] LIANG H W, WEI W, WU Z S, et al. Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 16002–16005.
- [14] GONG J, LIU J, CHEN X C, et al. Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 341–351.
- [15] GONG J, MICHALKIEWICZ B, CHEN X C, et al. Sustainable conversion of mixed plastics into porous carbon nanosheets with high performances in uptake of carbon dioxide and storage of hydrogen [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2014, 2(12): 2837–2844.
- [16] JANG B, PARK M, CHAE O B, et al. Direct synthesis of self-assembled ferrite/carbon hybrid nanosheets for high performance lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(36): 15010–15015.
- [17] 吴耿煌, 黄凰, 荣峻峰. 非贵金属单原子催化剂的研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)* 2018, 34(4): 639–650.
- [18] UCHIDA Y, NISHIZAWA T, OMIYA T, et al. Nanosheet formation in hyperswollen lyotropic lamellar phases [J]. *Journal American Chemical Society* 2016, 138(4): 1103–1105.
- [19] FANG Y, LV Y, CHE R, et al. Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: synthesis and efficient lithium ion storage [J]. *Journal American Chemical Society* 2013, 135(4): 1524–1530.
- [20] FANG Y, LV Y Y, TANG J, et al. Growth of single-layered two-dimensional mesoporous polymer/carbon films by self-assembly of monomicelles at the interfaces of various substrates [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2015, 54(29): 8425–8429.
- [21] 刘显茜, 徐栎宇, 余成义, 等. 用于钠离子电池的过期复方阿胶浆衍生的氮/硫共掺杂硬碳微球负极 [J]. *硅酸盐学报* 2020, 48(3): 428–433.
- [22] 靳瑜, 姚辉, 陈名海. 静电纺丝技术在超级电容器中的应用 [J]. *材料导报* 2011, 25(15): 21–26.
- [23] XU Z X, ZHUANG X D, YAN C Q, et al. Nitrogen-doped porous carbon superstructures derived from hierarchical assembly of polyimide nanosheets [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 1981–1987.
- [24] LONG W, FANG B, IGNASZAK A, et al. Biomass-derived nanostructured carbons and their composites as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Chemical Society Review*, 2017, 46: 7176–7190.
- [25] DING J, WANG H L, LI Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes [J]. *ACS Nano* 2013, 7(12): 11004–11015.

- [26] WANG H L, XU Z W, KOHANDEHGHAN A, et al. Interconnected carbon nanosheets derived from hemp for ultrafast supercapacitors with high energy [J]. ACS Nano, 2013, 7 (6): 5131 - 5141.
- [27] PAN F P, CAO Z Y, ZHAO Q P, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272: 8 - 15.
- [28] WANG L, MU G, TIAN C G, et al. Porous graphitic carbon nanosheets derived from cornstalk biomass for advanced supercapacitors [J]. ChemSusChem, 2013, 6(5): 880 - 889.
- [29] CUI W, CHENG N Y, LIU Q, et al. Mo₂C nanoparticles decorated graphitic carbon sheets: biopolymer-derived solid-state synthesis and application as an efficient electrocatalyst for hydrogen generation [J]. ACS Catalysis, 2014, 4 (8): 2658 - 2661.
- [30] 王文慧. 基于生物质的燃料电池阴极催化剂的制备及催化性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2017.
- [31] REHMAN S, GU X X, KHAN K, et al. 3D vertically aligned and interconnected porous carbon nanosheets as sulfur immobilizers for high performance lithium-sulfur batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(12): 1502518.
- [32] FAN X M, YU C, YANG J, et al. A layered-nanospace-confinement strategy for the synthesis of two-dimensional porous carbon nanosheets for high-rate performance supercapacitors [J]. Advanced Energy Material, 2015, 5(7): 1401761.
- [33] YUN Y S, PARK K Y, LEE B, et al. Sodium-ion storage in pyroprotein-based carbon nanoplates [J]. Advanced Material, 2015, 27(43): 6914 - 6921.
- [34] SINGHBABU Y N, CHOUDHARY S K, SHUKLA N, et al. Observation of large positive magneto-resistance in bubble decorated graphene oxide films derived from shellac biopolymer: a new carbon source and facile method for morphology-controlled properties [J]. Nanoscale, 2015, 7(15): 6510 - 6519.

Research progress in preparation of porous carbon nanosheets and their applications in electrochemical field

DI Yingying¹, HE Wenwei², REN Penggang², SONG Zhenji³

(1. Finance and Tourism School, Shanxi Industry Vocational College, Xianyang 712000; 2. Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048;

3. Qinchuan Machine Tool & Tool Group Co., Ltd., Baoji 721009)

Abstract: The application advantages of two-dimensional porous carbon nanosheets (PCNs) were introduced in energy field. The research progress in the preparation and application of PCNs in electrochemical field, like lithium ion battery, supercapacitors and electrocatalytic oxygen reduction, was reviewed. The preparation technologies for PCNs include hard template strategy, soft template strategy and template-free strategy. The hard template strategy includes space template, salt surface template and other two-dimensional material surface templates, the soft template strategy is to prepare PCNs using amphiphilic small molecule and amphiphilic block copolymer (BCPs), and the template-free strategy is to prepare PCNs using small molecule, polymer and biomass as precursors. Compared with the hard template strategy, the soft template strategy is less stable and needs to be further improved. It was pointed out that new strategies and new PCNs-based materials should be developed in the future and the application of PCN materials in separation membrane, biochemical sensor, quantum device and so on should be studied.

Key words: two-dimensional porous carbon nanosheet; preparation; supercapacitor; lithium ion battery; electrochemical; research research

◀ 国内外动态 ▶

2019 年我国己二酸的出口概况

根据海关统计, 2019 年我国己二酸的出口量为 344.0 kt, 同比下降 5.73%; 出口金额为 37 304.96 万美元, 同比下降 27.12%; 出口单价为 1084.51 美元/t, 同比下降 22.70%。出口主要集中在韩国、中国台湾、土耳其和新加

坡等国家和地区, 其中向韩国的出口量为 37.7 kt, 占总出口量的 10.96%, 同比增长 13.21%; 向中国台湾的出口量为 42.1 kt, 占总出口量的 12.24%, 同比下降 1.37%; 向土耳其的出口量为 43.1 kt, 占总出口量的 12.53%, 同比增长 16.80%; 向新加坡的出口量为 55.7 kt, 占总出口量的 16.19%, 同比下降 2.96%。出口主要以一般贸易方式为主, 出口量为 343.0 kt, 占总出口量的 99.71%, 同比下降 5.67%。

(通讯员 崔小明)