

中间相炭微球在锂离子电池负极材料的应用进展

杜俊涛¹, 聂毅^{1,2}, 吕家贺^{1,3}, 马江凯^{1,4}, 郑慧娜¹, 张敏鑫¹, 孙一凯¹, 郑双双¹, 白璐²

(1. 郑州中科新兴产业技术研究院(中国科学院过程工程研究所郑州分所), 河南 郑州 450000; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;

3. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024; 4. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450000)

摘要:中间相炭微球(MCMB)具有良好锂离子扩散性、导电性和机械稳定性等优势,是目前应用广泛、综合性能优异的锂离子电池负极材料,但较低理论比容量是制约其发展的关键因素。为了获得性能优良的MCMB基锂离子电池负极材料,改性修饰和复合材料已然成为目前研发重点。笔者论述了碳结构、表界面和复合材料等微观结构设计对MCMB负极材料电化学性能的影响。从碳堆积结构类型、有序性、层间距以及球体粒径大小等方面,论述了碳结构微观设计对MCMB电化学性能的影响。发现具有乱层结构的MCMB在充放电过程中内部产生应力较小,且碳结构较稳定,具有优异循环稳定性;内部具有大量微孔或碳层间距较大的MCMB,在充放电过程中可提高锂离子在电极中的迁移速率,并提供更多的储锂空间,一般具有优良的充放电比容量和倍率性能;小粒径MCMB具有较短的锂离子迁移路径和随之增加的比表面积,通常具有较好倍率性能,伴随着可逆比容量和充放电效率的衰减。从表界面碳层改性、包覆和掺杂改性等方面,论述了表界面改性对MCMB电化学性能的影响。表面碳层修饰可增加MCMB与电解液的相容性及其比表面积,提高了与电解液的接触面积及贮锂容量,改善了锂离子电池负极材料的电化学性能;另外,MCMB表面包覆一层无定型碳,可避免其表面与电解液直接接触,减少电化学反应的产生,提升其可逆比容量。从碳活性物质复合材料、非碳活性物质复合材料等方面,论述了复合材料微观结构设计对MCMB电化学性能的影响。碳活性物质可降低MCMB内部碳层结构的有序性,减少锂离子嵌入过程中的内部应力,提升MCMB循环稳定性。非碳活性物质诱导MCMB生成更加有序的碳层结构,提高MCMB的比表面积,从而改善MCMB表面与电解液分子的接触能力及其嵌锂性能,有利于提升MCMB负极材料可逆比容量、循环性能和倍率性能。MCMB具有高碳层间距和多缺陷位点等结构特征,有利于钠离子自由脱嵌,应用于钠离子电池时具有良好的可逆比容量、循环稳定性和倍率性能。MCMB的不规则定向层状结构经活化等处理具有较高比表面积,可应用于超级电容器电极材料。最后提出在高性能锂离子电池电极材料快速发展的需求下,从微观结构角度设计MCMB纳米复合材料将是MCMB负极材料的研究重点。

关键词:中间相炭微球;锂离子电池;负极材料;复合材料

中图分类号:TM91

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)01-0129-10

Application progress on mesocarbon microbeads as anode materials for lithium ion batteries

DU Juntao¹, NIE Yi^{1,2}, LYU Jiahe^{1,3}, MA Jiangkai^{1,4}, JIA Huina¹, ZHANG Minxin¹,
SUN Yikai¹, ZHENG Shuangshuang¹, BAI Lu²

(1. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450000, China; 2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 4. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

收稿日期:2019-10-31;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19103102

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21908206);中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2018-1-3)

作者简介:杜俊涛(1984—),男,河南新乡人,助理研究员,博士,从事碳质资源高附加值利用工作。E-mail:jtdu@ipezz.ac.cn。通讯作者:聂毅,女,山东烟台人,研究员,博士。E-mail:ynie@ipe.ac.cn

引用格式:杜俊涛,聂毅,吕家贺,等.中间相炭微球在锂离子电池负极材料的应用进展[J].洁净煤技术,2020,26(1):129-138.

DU Juntao, NIE Yi, LYU Jiahe, et al. Application progress on mesocarbon microbeads as anode materials for lithium ion batteries[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 129-138.



移动阅读

Abstract: MCMB has the advantages of good lithium ion dispersion, conductivity and mechanical stability, which is a widely used anode material of lithium ion battery with excellent comprehensive performance. However, the low theoretical specific capacity is a key factor for restricting its development. In order to obtain MCMB based anode materials with excellent performance, the modification of MCMB and its composite materials have become the focus of current research and development. So, the effect of microstructure design on electrochemical properties of MCMB lithium-ion battery anode materials was discussed, such as carbon structure, surface interface and composite materials. The influence of carbon structure microstructure design on the electrochemical performance of MCMB was discussed from the aspects of carbon stacking structure type, carbon layer order, carbon layer interlayer spacing and sphere particle size. It is concluded that MCMB with a disordered layer structure generates less internal stress during charging and discharging, and the carbon structure is relatively stable, thereby it has excellent cycle stability. MCMB with a large number of micropores or a large carbon layer spacing, can increase the migration rate of lithium ions in the electrode and provide more lithium storage space during charging and discharging, which often shows excellent charge and discharge specific capacity and rate performance. MCMB with the small particle size has a shorter lithium ion migration path, but the specific surface area of the electrode material will also increase accordingly, which show better rate performance and relatively poor reversible specific capacity and the attenuation of charge discharge efficiency. The influence of surface interface carbon layer modification on the electrochemical properties of MCMB was discussed from the aspects of surface interface modification, coating and doping modification. The literature indicates that the surface carbon layer modification can increase the electrolyte compatibility specific surface area of MCMB with electrolyte, promote the contact area of electrolyte and the lithium storage capacity, and improve the electrochemical performance of lithium ion battery anode materials. In addition, the MCMB surface coating a layer of amorphous carbon can avoid direct contact between its surface and the electrolyte, reduce the electrochemical side reactions and increase the reversible specific capacity. From the aspects of carbon active material composites and non-carbon active material composites, the influence of the microstructure design of the composite materials on the electrochemical performance of MCMB was discussed. The carbon active material can decrease the carbon layer structure order inside the MCMB, which can reduce the internal stress caused by the lithium ion insertion process and improve the cycle stability. Non-carbon active materials can induce MCMB to form a more ordered carbon layer structure and increase its specific surface area, improve the contact ability and the lithium insertion performance between MCMB surface and electrolyte molecules, which is conducive to improving the reversible specific capacity, cycling performance and rate performance of MCMB anode. MCMB possesses the specially structural characteristics, such as the high carbon layer spacing and the multiple defect sites, which is also conducive to the free extraction of sodium ions. When MCMB is applied to sodium ion batteries, it often shows good reversible specific capacity, cycle stability, and rate performance. Similarly, the irregularly oriented layered structure of MCMB has a high specific surface area after activation, so MCMB can be applied to the electrode materials of supercapacitors. Finally, the application of MCMB as lithium ion battery anode materials was prospected. With the development of high-performance lithium ion battery electrode materials, the research focus of MCMB anode materials would be to design the MCMB nanocomposite materials from the perspective of microstructure.

Key words: mesocarbon microbeads; lithium-ion battery; anode material; composite materials

0 引言

中间相炭微球(MCMB)是沥青等重质芳烃化合物热缩聚生成的具有向列液晶层状堆积结构的微米级球形碳材料^[1-2]。MCMB最早由Taylor于1961年研究煤焦化过程中发现,并随着中间相发展起来。直到1992年,研究者才将MCMB作为负极材料应用于锂离子电池^[3]。相比天然石墨,MCMB比表面积大,碳层边缘位置以及不规则的缺陷位置可以提供储锂空间,具有相对较高的比容量。MCMB具有优异的导电性、高循环稳定性、良好的倍率性能等特点^[4],是目前应用广泛、综合性能优异的锂离子电池负极材料^[5]。然而,随着锂离子动力电池的快速发展,MCMB比容量较低(300~350 mAh/g)以及成本较高是制约其发展的关键因素。为了避免单一材料的缺陷,获得比容量高、循环性能优良的负极材

料,改性修饰MCMB以及制备其复合材料已成为目前重点研发方向^[6]。

本文综述了近年来MCMB用于锂离子电池负极材料以及其他储能材料的研究进展,着重论述了碳结构、表界面以及复合材料等微观结构设计对MCMB锂离子电池负极材料电化学性能的影响规律,对高性能锂离子电池负极材料的结构设计具有指导意义。

1 碳结构对MCMB电化学性能的影响

中间相炭微球(MCMB)具有向列有序碳层堆积结构^[7],其高比表面积可减小锂离子的扩散路径长度和降低能量势垒,具有良好的锂离子扩散性、导电性和机械稳定性等优势^[8]。

1.1 碳堆积结构类型

MCMB碳堆积结构类型不同,对锂离子电池负

极的电化学性能造成差异性影响。MCMB 碳堆积结构类型的多样性源于不同的合成工艺或原料,如直接热缩聚法可用于制备结构规整 MCMB,而乳化法可用于制备乱堆结构 MCMB。不同碳堆积结构对应于不同脱嵌锂过程,进而影响 MCMB 用作锂离子电池负极时的电化学性能。充放电过程中,锂离子的脱嵌会引起电极材料的体积变化,一般而言,具有乱层结构的 MCMB 在充放电过程中内部产生应力较小,碳结构较为稳定,从而表现出优异循环稳定性;具有规整结构的 MCMB 在充放电过程中内部产生应力较大,导致碳结构不稳定,严重时会发生结构坍塌,作为锂离子电池负极时循环稳定性较差。

Chang 等^[9]制备了 5 种不同结构(平行排列、变形的洋葱型、纵向排列、纵向离纹排列和 Brooks/Taylor)的 MCMB,并将其应用于锂离子电池负极材料。其中,前 2 种以各向同性萘沥青制得,后 2 种分别以添加各向同性和各向异性焦炭的萘沥青制得,最后 1 种以煤沥青制备。结果表明,MCMB 结构对充放电曲线几乎无影响,但对循环稳定性有很大影响,纵向离纹排列 MCMB 的循环性能最好,而 Brooks/Taylor 的循环性能最差。李伏虎等^[10]分别以乳化法和热缩聚法制备了 MCMB,再经预氧化、炭化、石墨化处理得到石墨化 MCMB。结果表明,采用乳化法得到石墨片层间距较大的石墨化 MCMB,首次放电容量较小,为 305 mAh/g,但首次库伦效率较高,为 86.8%,循环稳定性好。热缩聚法所得中间相石墨微球石墨片层间距较小,首次放电容量为 313.2 mAh/g,略高于乳化法石墨微球,但首次库伦效率较低,为 81.4%,循环寿命短。

1.2 碳结构有序性

通过不同温度热处理可调整 MCMB 碳结构有序性。通常将沥青等热缩聚产物分离得到的 MCMB 进行不熔化和炭化处理,或进一步石墨化。MCMB 具有易石墨化特性,随着热处理温度的升高,由乱堆结构向有序化结构方向发展,碳层内部缺陷减少,相应地贮锂机理也从微孔贮锂逐步向碳层间嵌锂机制转变,内部缺陷减少更有利于锂离子在碳层中的嵌入和脱出,循环性能改善。总的来说,低温炭化 MCMB 内部具有大量微孔,锂离子不仅能够嵌入碳层间,而且能够储存在微孔中,表现为充放电容量较高,但循环性能较差,高温石墨化 MCMB 碳结构高度有序和非常低的孔隙率,碳层间嵌锂机制很大程度上限制了锂离子的扩散,并显著影响其倍率性能,但循环稳定性较好且充放电容量低。

许多学者探讨了不同热处理温度下所得 MCMB

碳结构有序性与宏观电化学性能的关系。李宝华等^[11]研究了碳结构有序性与充放电性能的相关性,发现随着炭化时间的延长,MCMB 内部的孔径先增大后减小,首次可逆容量和库伦效率逐渐减小,而首次不可逆容量逐渐增加。当炭化温度达到 700 °C 时,MCMB 内部的微孔起到了储存锂离子的作用,MCMB 的放电比容量达到 425 mAh/g。宋士华等^[12]发现随着热处理温度的增加,MCMB 内部碳层的有序化程度增加,可逆和不可逆比容量降低,库伦效率和循环性能增加。经 1 400 °C 炭化处理后,MCMB 的充放电效率最高达到 85.5%,30 次循环后容量保持率约 95%。郑洪河等^[13]研究表明,随着热处理温度的升高,MCMB 的石墨化程度逐渐增加,在 0~0.25 V 和 0.25~1.0 V 电位区间的放电比容量分别呈现增加和降低趋势,证明贮锂机理也从微孔贮锂逐步向碳层间嵌锂机制转变。2 800 °C 炭化处理 MCMB 具有最高可逆比容量(321.6 mAh/g)和库伦效率(78.8%)。Fang 等^[14]研究了炭化 MCMB 和石墨化 MCMB 的电化学性能。结果表明,与石墨化相比,炭化 MCMB 具有较大的碳层间间距和无序性,能为锂离子提供更多的有利定向通道,具有优异的倍率性能。当电流强度由 0.2C 增加到 5C 时,炭化 MCMB 的比容量保持率为 42%,远超石墨化 MCMB 在同等测试条件下的容量保持率 7.4%。

1.3 碳结构层间距

锂电负极材料的高倍率性能与 MCMB 层间距、电子导电性、孔隙率等因素密切相关,这些因素影响锂离子在电极和电解质界面以及电极内部的迁移动力学。通过插层膨化处理,可以增加 MCMB 内部碳层间距,以提高锂离子在电极中的迁移速率,提供更多的储锂空间。

Yang 等^[15]以石墨化 MCMB 为原料,通过插层反应和快速加热工艺制备了膨化 MCMB,通过反应时间控制 MCMB 的膨胀体积、比表面积和形貌。发现反应 12 h 的膨化 MCMB 具有椭圆形蠕虫结构,碳层间距增大,可以实现锂离子的快速转移,表现出优异的循环和倍率性能,在 0.2 和 0.8 mA/cm² 电流强度下,其可逆比容量分别为 310 和 260 mAh/g。Yang 等^[16]通过可控氧化合成制备了膨化 MCMB,研究发现随着氧化温度的升高,膨化 MCMB 的石墨晶体结构向无序方向发展,表面裂纹不断增加,放电比容量逐渐增加,膨化 MCMB 首次放电容量 1 039 mAh/g,同时保持良好的电化学稳定性,80 次循环后,比容量稳定在 593.4 mAh/g。Zhao 等^[17]通过氧化法制备了膨化 MCMB,其在超低温工作环境

下(-40 ℃)的电化学性能得到明显改善,与原始 MCMB(在-40 ℃时几乎没有容量)相比,膨化 MCMB 比容量保持在 100 mAh/g,锂离子扩散系数为 $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$,高于原始 MCMB 的 $2.46 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

1.4 炭微球粒径

相对于大粒径 MCMB,小粒径 MCMB 可以缩短锂离子充放电过程中的迁移路径,在高电流强度下仍具有卓越的电化学性能,但随着 MCMB 粒径的减小,其比表面积不断增加,副反应增加,相应可逆容量和充放电效率减少,所以 MCMB 应用于锂离子电池负极材料时存在一个适宜粒度范围,在实际应用中可根据不同需求选取不同粒径 MCMB^[5]。

宋怀河等^[18]通过改进乳化法工艺,成功制备了粒径 1~5 μm 的 MCMB,应用于锂离子电池负极材料时,其比容量及倍率性能均有突出表现。当电流强度为 50~400 mA/g 时,放电比容量为 271~114.7 mAh/g,随着电流强度的增加,容量衰减率低,倍率性能好。王红强等^[19]发现 MCMB 粒径对其倍率性能和循环寿命有显著影响,粒径相对越小,倍率性能越好。在 2C 倍率下,粒径 19 μm 的炭微球放电容量高达 270 mAh/g(43 μm 仅为 84 mAh/g),50 次循环后比容量保持率为 92.7%(43 μm 仅为 70%)。张宝等^[20]研究发现,随着 MCMB 粒径的增大,其比表面积减小,相应充电比容量和不可逆比容量减小,可逆比容量与首次库伦效率增加。应用于锂离子电池负极时,平均粒径 19.09 μm 的 MCMB 放电比容量为 838 mAh/g,首次库伦效率为 87.29%,100 次循环后比容量保持率为 92.4%。

2 表界面设计对 MCMB 电化学性能影响

中间相炭微球(MCMB)作为锂电池负极材料与电解质溶液的相容性相对较差,电子和锂离子的界面电荷转移电阻较高,阻碍锂离子嵌入脱出 MCMB 的速率,为有效提高 MCMB 的电化学性能,应考虑表界面的影响^[21-22]。为此,研究者对 MCMB 表界面进行了改性与修饰处理,如氧化处理、表面修饰、无定形碳包覆、金属包覆、元素掺杂等。

2.1 表界面碳层改性

MCMB 的表界面改性和修饰可改善其嵌脱锂性能,使其电化学性能得到不同程度的提升。氧化处理在 MCMB 表面引入了纳米微孔通道,同时形成了一层致密的氧化膜,使得 MCMB 与电解液的相容性更好,贮锂容量更大,SEI 膜的性能更优异。表面碳层修饰使得 MCMB 具有更大的比表面积,与电解液

的接触面积增大,从而增加了贮锂容量,改善了锂离子电池的电化学性能。

王红强等^[23]发现表面氧化使得 MCMB 放电容量高达 361.5 mAh/g,接近石墨的理论容量;在 2C 放电电流下的放电容量是 0.1C 放电电流下的放电容量的 96.6%,比未经处理的 MCMB 高出 6.1%。聂毅等^[24-25]通过热聚合和真空热处理两步处理制备了 MCMB,较大的比表面积与电解液接触更加充分并增加了锂离子嵌入脱出的速率,沟壑结构增加了贮锂容量。在 50 mA/g 电流密度下,首次充放电容量高达 379 mAh/g;100 mA/g 电流密度下,50 次充放电循环后,比容量几乎保持在 100%,倍率性能也较好。张波等^[26]在煤沥青中添加表面活性剂有效降低 MCMB 表面能,减少喹啉不溶物的附着,提高了锂离子的嵌入脱出速率。表面活性剂使得 MCMB 首次充放电容量分别提升为 348.6 和 373.6 mAh/g,首次库伦效率 93.3%。

催化石墨化处理使得 MCMB 表界面碳层石墨化,可提高表界面与电解液的接触面积,避免由于锂离子嵌入 MCMB 而导致的微孔堵塞现象。时志强等^[27]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 对 MCMB 进行催化石墨化处理,MCMB 内部石墨微晶结构未发生明显变化,但表面碳层的石墨化程度有所提高。经处理的 MCMB 首次可逆放电比容量较未处理的 333.8 mAh/g 提高至 362.3 mAh/g,第 50 次循环放电比容量保持率从 92.4% 提高到 97.7%。张永刚等^[28]研究发现氯化钴低温(<1 000 ℃)催化热处理可以明显提高 MCMB 表面碳微晶尺寸,热处理后 MCMB 的可逆容量明显提高,首次放电比容量可达 455 mAh/g,首次库伦效率也从 52.2% 提高至 86.7%,循环性能明显改善。

2.2 包覆和掺杂改性

充放电过程中,MCMB 表面的官能团和杂质会与电解液发生副反应,这些副反应不仅会增加电极材料的不可逆比容量,还会降低材料的库伦效率和循环稳定性。在 MCMB 表面包覆一层无定型碳,可以避免 MCMB 表面与电解液直接接触,减少副反应的产生,增加 MCMB 的可逆比容量。此外,外层无定型碳还具有良好的倍率性能和溶剂相容性,通过制备核-壳型碳材料可以综合不同碳材料的优点,从而提升整体电极材料的电化学性能^[29]。

Zou 等^[30]采用多孔氮掺杂非晶碳层对 MCMB 表面进行改性,改性 MCMB 在 0.1 和 3 A/g 的电流密度下放电容量分别为 444 和 103 mAh/g,远高于未改性的 371 和 60 mAh/g;且在 1 A/g 下 500 次循环后,改性 MCMB 仍保持 306 mA/g 的高放电容量,

表现出优异的循环稳定性。Yang 等^[31]采用自组合法在 MCMB 表面包覆一层多壁碳纳米管,碳纳米管高导电性降低了电极材料内部阻抗。当 MCMB 表面沉积 10% 碳纳米管时,该负极材料的比容量为 318.1 mAh/g,当电流强度增加到 7C 时,比容量为 230.0 mAh/g。杨娟等^[32]采用沥青为壳层前驱体制备了活性炭包覆中间相炭微球的复合材料。外层的活性炭具有快速充放电的性能,弥补了电流变大锂离子嵌脱锂容量减小的问题。该材料首次可逆比容量为 306.6 mAh/g (0.2C),且循环稳定性明显优于 MCMB。Shen 等^[33]用沥青喹啉可溶物包覆 MCMB,循环性能和倍率性能得到显著提升,在 1C 电流强度下循环 100 次后,充电容量仍保持在 167 mAh/g。Imanishi 等^[34]通过热分解法在 MCMB 表面覆盖了一层源自聚氯乙烯热解的低结晶碳,应用于聚合物锂离子电池时可逆容量达到 300 mAh/g,与液体电解质系统获得的可逆容量相当。

对 MCMB 进行不同元素的掺杂处理,能够改变 MCMB 的层状结构和嵌锂机制,使得 MCMB 的碳层结构更加有序、储锂活性更高,从而提高 MCMB 的电化学性能。部分掺杂元素虽无储锂活性,但有助于改善材料的导电性,促使 MCMB 颗粒表面的电子排布更加均匀,减小极化,改善其大电流充放电性能。另外,在制备 MCMB 基负极材料过程中掺入其他碳材料可以显著改善 MCMB 的电化学性能。掺入其他碳材料的方法一般是将 2 种或多种碳材料通过物理混合的方法形成复合材料,复合材料应用于锂离子电池负极时,能够充分发挥多种碳材料的协同作用。

王红强等^[35-36]制备了金属(Ni、Ag、Cu)表面包覆的 MCMB,表面镀镍使得 MCMB 负极固体电解质(SEI 膜)电阻减小,在 2C 放电电流下的放电容量提高了 23%;表面镀银的 MCMB 在 25% 湿度下搁置 12 h 后仍具有较高的可逆容量 316.4 mAh/g,20 次循环后容量保持在 95.8%;表面镀铜银合金的 MCMB 在 25% 湿度下的可逆容量为 303.8 mAh/g,20 次循环后容量保持在 94.6%。Frackowiak 等^[37]将煤沥青和硼烷共热解制备了掺硼的 MCMB。发现随着硼掺杂量的增多,掺硼 MCMB 的放电容量降低,循环稳定性变好。在 20 mA/g 电流密度下,掺硼 MCMB 可逆容量为 400 mAh/g,而未掺硼可逆容量仅为 350 mAh/g。Deng 等^[38]通过电化学沉积法制备锡包覆的 MCMB,比表面积较大,大大提高可逆容量,循环性能得到改善。6% 质量分数锡包覆的 MCMB 在 50 次充放电循环后,可逆容量为 339.6 mAh/g,明

显高于 MCMB 的 287.31 mAh/g。

3 复合材料设计对 MCMB 电化学性能的影响

中间相炭微球(MCMB)应用于锂电池负极材料具有良好导电性、循环稳定性等优势,但由于其理论比容量较低,难以满足锂离子动力电池发展的需求。学者将负极活性材料与 MCMB 结合形成复合材料,提升导电性、比容量、倍率性能和循环性能等,从而获得性能优良的锂离子电池负极材料^[39]。

3.1 碳活性物质复合材料

直接热缩聚法具有工序简单、易工业化等特点,是制备 MCMB 最常用的方法,但制备所得 MCMB 存在粒径分布宽、形状不规则、收率低等缺点。研究者经常在反应体系中添加一些碳活性物质,以期调控 MCMB 粒径、形貌、结构,增加产物收率或改善 MCMB 电化学性能。碳活性物质作为成核剂存在于反应体系中,可促进 MCMB 的成核成长,提升产物的收率和均一性;也可引起 MCMB 内部碳层结构的改变,减少锂离子嵌入过程中引起的内部应力,提升循环稳定性。

常鸿雁^[40]以煤液化沥青为原料,炭黑和石墨针状焦为成核剂,热聚合制得 MCMB,粒度分布均匀,表面形貌较好,首次可逆容量和首次效率分别为 353.9 mAh/g、92.9% 和 346.5 mAh/g、92.6%。聂毅等^[41]将石油沥青和成核剂混合热缩聚制备 MCMB,通过控制添加剂的剂量,可制备出粒径分布均匀以及收率相对较高的 MCMB,应用于锂离子电池负极表现出优异的电化学性能。王红强等^[42]研究表明,以炭黑为成核剂时得到层状混合结构 MCMB,首次放电容量为 288 mAh/g,库伦效率为 71.8%,衰减慢,循环寿命长。而未添加炭黑所得地球仪型结构 MCMB,首次放电容量可达 298.0 mAh/g,库伦效率为 83.7%,但循环寿命短。赵海等^[43]研究表明,石墨的添加使 MCMB 的内部结构复杂,石墨化度由 84.9% 降低为 77.9%,相应地首次充放电比容量由 316.3、308.2 mAh/g 降低为 302.1、286.9 mAh/g,3 次循环后库伦效率趋于一致,达到 99.4%。赵廷凯等^[44]研究表明,质量分数 5% 的碳纳米管有利于 MCMB 的形成,所得碳纳米管/中间相炭微球复合材料充放电容量可达到 337 mAh/g,20 次循环后容量保持率为 88%。

MCMB 与其他碳材料复合可以显著改善电化学性能。复合其他碳材料的方法一般是将 2 种或多种碳材料通过物理或化学混合的方法形成复合材料,如炭黑、碳纳米管、活性炭等导电添加剂具有高电子

传导性,当应用于锂离子电池负极时,能够充分发挥多种碳材料的协同作用,提升 MCMB 负极材料性能。Ahamad 等^[21]研究发现导电添加剂可改善 MCMB 负极扩散动力学和运输性能等参数。炭黑、碳纳米管等导电添加剂具有高电子传导性,可以促进电极表面形成均匀的 SEI 膜,提高 MCMB 负极材料的循环寿命和倍率性能。方杰等^[45]将 MCMB 和活性炭物理混合制备复合材料,发现活性炭的存在可以提供双电层容量,有助于电解质的扩散,改善复合材料的瞬时倍率性能,复合材料的首次放电比容量为 549 mAh/g,30 次循环后比容量几乎无衰减。

3.2 非碳活性物质复合材料

非碳活性物质可分为金属(Fe、Sn、Li、Ni 等)、非金属(Si 以及 Si 的氧化物等)。通常非碳活性物质诱导 MCMB 生成更加有序的碳层结构,提高 MCMB 的比表面积,改善 MCMB 表面与电解液分子的接触能力以及嵌锂性能,从而有利于提升 MCMB 负极可逆比容量、循环性能和高倍率性能。

3.2.1 金属复合材料

通过水热法、溶胶凝胶法和化学镀等方法,使金属元素及其化合物与 MCMB 复合,如 Fe、Sn、Li、Ni 等,可以增大比表面积和导电性等,有助于 Li⁺ 的嵌入和脱出,改善了 MCMB 的嵌锂容量、库伦效率以及循环性能。Yang 等^[46]研究表明,Fe_{1-x}S 纳米铁化合物促进 MCMB 球体成核和生长,使得 MCMB 具有更有序的石墨微晶结构,可逆容量比未经处理的 MCMB 高出 7.3 mAh/g,库伦效率有所提升。罗兴等^[47]采用水热法制备纳米 Fe₂O₃ 包覆 MCMB 的复合材料,比表面积比单相 MCMB 高 65%,表面附着有 Fe₂O₃ 纳米颗粒易与锂离子键合,首次比容量高达 1 568 mAh/g,随着循环次数增加其比容量先下降后趋于缓和。Zhang 等^[48]采用化学沉淀法和水热反应法制备了 SnO₂ 纳米棒/MCMB 复合材料。表面附着 SnO₂ 纳米棒可以增大复合材料比表面积,有助于 Li⁺ 的嵌入和脱出。复合材料在 100 mA/g 电流密度下,首次放电容量高达 1 321.25 mAh/g,50 次充放电循环可逆容量仍达 505.8 mAh/g。Lee 等^[49]采用溶胶-凝胶法制备了 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米颗粒包覆石墨化 MCMB 的复合材料,涂层在长时间的充放电周期内抑制了电荷转移引起的电阻增加,使得复合材料具有更好的倍率性能和循环性能,1C 倍率下放电容量为 179 mAh/g,40 次充放电循环后,相比 MCMB 电极电阻的显著增加,其电阻仅略有增大。Ponrouch 等^[50]通过磁力搅拌和超声得到

Co₃O₄/MCMB 复合材料,首次库伦效率为 79%。王红强^[51]研究发现 Sn/活化 MCMB 负极材料具有高比容量和较好的循环性能,其首次放电比容量为 1 056 mAh/g,50 次循环后可逆比容量可达 600 mAh/g。刘其诚等^[52]将纳米氧化铁包覆或内嵌于活化 MCMB,纳米颗粒 Fe₂O₃ 附着 MCMB 表面,增大了复合材料比表面积,加快了锂离子脱嵌速率,所得复合材料首次放电比容量为 1 400 mAh/g,循环性能稳定。聂毅等^[53]提出纳米铁化合物/MCMB 复合材料,纳米铁化合物均匀分散覆载或内嵌于 MCMB。相比单相 MCMB 可逆比容量提升 100~200 mAh/g,100 次循环后容量保持率 90% 以上。

另外,MCMB 可与多种金属复合,如 Sn、Sb、Co 中的 2 种或 3 种,经多金属复合的 MCMB 避免了团聚现象的发生,增强了材料的导电能力,表现出优异的电化学性能。Yuan 等^[54]研究了具有 NbC-CDC 核壳结构的石墨化 MCMB 复合材料,首次充放电比容量分别为 726.9 和 458.9 mAh/g,且具有较好倍率性能。Li 等^[55]研制了 SnSb 核壳结构包覆 MCMB 的负极材料,SnSb 合金颗粒均匀附着在 MCMB 表面,增强了材料的导电能力,使材料的循环性能得到改善。并进一步研制了球形纳米 SnSb/MCMB/C 核-壳复合材料^[56],首次库伦效率高达 83.53%,100 次循环后可逆容量为 422.5 mAh/g。Chen 等^[57]采用逐步合成法制备了片状 SnSbCo/MCMB/C 复合材料,在 100 mA/g 电流下首次放电容量为 848 mAh/g,在 70 次充放电循环后容量保持在 85.6%。在 200 和 1 000 mA/g 电流密度条件下,该复合材料的可逆容量分别为 603 和 405 mAh/g,具有优异的倍率性能。

3.2.2 非金属复合材料

硅及其硅氧化物是非金属活性物质的典型代表,硅碳复合负极材料是目前锂离子电池负极材料的研究热点。MCMB 经自组装、湿化学方法或热聚合等方法,与高理论比容量的硅以及硅氧化物制备硅碳复合材料,这类核壳结构设计可以缓冲硅的体积膨胀,提高负极材料结构稳定性和导电性,促使该类型复合材料的可逆容量和倍率性能等显著提升。

Liu 等^[58]采用自组装方法合成核壳结构 Si@MCMB/C 复合材料,纳米硅层附着在 MCMB 表面并嵌入无定形碳包覆层中,可以缓冲硅在循环过程中的体积膨胀并增强 MCMB 和硅之间的黏结力,提高了复合材料的结构稳定性和导电性。在 100 mA/g 下首次可逆容量为 560 mAh/g,在 200 个

循环后容量保持在 92.8%, 且具有良好的倍率性能。Lin 等^[59]采用湿化学法制备了 MCMB@Si@C 复合物, 当硅的比例为 16.3% 时, 在 200 mA/g 下 MCMB@Si@C 的首次可逆比容量高达 694 mAh/g, 经 100 次循环后可逆比容量仍达 632 mAh/g。肖志平等^[60]在原料沥青中添加一定比例单质硅或含硅氧化物, 通过热聚合制备以硅为核的 MCMB, 首次放电比容量为 420 mAh/g, 具有良好的充放电比容量和倍率性能。同样, 张波等^[61]和王成扬等^[62]在沥青原料中加入高容量纳米粒子制备硅碳复合材料, 如单质硅、含硅氧化物和其他活性材料, Si/MCMB 复合材料在 100 mA/g 下首次可逆比容量为 447.3 mAh/g, 经 100 次循环后可逆比容量仍达 405 mAh/g, 容量保持率为 90.6%, 具有优异的电化学性能。

4 MCMB 在其他储能材料的优势和应用

中间相炭微球 (MCMB) 具有良好的化学稳定性、热稳定性、高堆积密度以及优良的导电和导热等性能, 应用于多行业^[63]。MCMB 不仅在锂离子电池负极材料方面得到广泛的应用, 且在钠离子电池和超级电容器电极材料方面也具有潜在应用价值。

MCMB 具有高碳层间距和多缺陷位点等结构特征, 有利于钠离子自由脱嵌, 作为负极材料用于钠离子电池, 表现为良好的可逆比容量、循环稳定性和倍率性能。Song 等^[64]研究发现 700 °C 炭化所得 MCMB 具有 357 pm 间距碳层, 钠离子可以自由脱嵌。在 25 mA/g 电流强度下, MCMB 负极的初始充放电比容量分别为 394/232 mAh/g, 60 次循环后可逆比容量为 161 mAh/g, 库伦效率高于 98%。Yuan 等^[65]通过空气氧化法对 MCMB 进行改性, 在氧化温度 360 °C 下制得 MCMB 具有更大碳层间距和更多缺陷位点, 在 25 mA/g 电流强度下获得 286 mAh/g 的高可逆比容量, 循环稳定性和倍率性能良好。

MCMB 的不规则定向层状结构经活化等处理, 获得较高比表面积, 在超级电容器电极材料方面具有较大的应用潜力。Ko 等^[66]通过溶胶-凝胶法制备了具有核壳结构的 MCMB-Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料, 提高了 MCMB 的低循环能力, 以 MCMB-Li₄Ti₅O₁₂ 为负极的混合电容器比 MCMB 具有更好的电容, 能以 781 W/kg 比功率输送 67 Wh/kg 比能量。Zhang 等^[67]以预锂化 MCMB 为负极, 活性炭为正极组装成锂离子电池, 预锂化容量为 300 mAh/g 时, 锂离子电池能量密度高达 92.3 Wh/kg, 功率密度高

达 5.5 kW/kg, 经过 1 000 次循环后, 良好容量保持率为 97.0%。Li 等^[68]将活化 MCMB 制成超级电容器电极材料, MCMB 具有不规则、扭曲的定向芳烃层状结构, 这种独特的结构使其活化后比表面积高达 2 542.8 m²/g, 微孔容积 0.823 6 cm³/g。在 20 mA/g 时, 活化的 MCMB 比电容最高为 326 F/g, 具有较好倍率性能。

5 结语和展望

中间相炭微球 (MCMB) 作为一种优质的碳材料, 被广泛应用于锂离子电池等储能领域。MCMB 具有稳定的层状结构, 可为锂离子的嵌入和脱出提供有利的定向通道, 作为锂离子电池负极材料时表现出卓越的循环稳定性。但实际应用中 MCMB 也存在无法突破石墨材料低理论比容量的缺陷, 难以满足日益增长的技术需求。

目前, MCMB 负极材料的研究可归纳为两大主流方向: ① 设计 MCMB 碳结构及表界面, 以改善和优化电化学性能。通过物理和化学等方法, 增加 MCMB 碳层间距、储锂活性位点和表界面电解液相容性等性能, 以改善和优化 MCMB 充放电比容量、循环稳定性等电化学性能。② 设计和构建 MCMB 复合材料以提升电化学性能, 是目前比较有效的途径。将纳米化负极活性物质与 MCMB 复合, 可以改变复合材料的贮锂机制, 通过结构设计充分发挥几种材料的协同作用, 从而显著提升电极材料的电化学性能。这些方法虽然优化提升了 MCMB 的电化学性能, 但在技术可靠性、工业化和经济效益方面均有待进一步深入研究和探讨。因此, 在高性能锂离子电池电极材料快速发展的需求下, 从微观结构角度设计 MCMB 纳米复合材料以提升电化学性能, 将是 MCMB 锂离子电池负极材料的研究重点。

参考文献 (References):

- [1] 高长超, 李铁虎, 程有亮, 等. 中间相炭微球的研究进展[J]. 炭素技术, 2012, 31(2): 28-32.
GAO Changchao, LI Tieshu, CHENG Youliang, et al. Research progress of mesocarbon microbeads[J]. Carbon Techniques, 2012, 31(2): 28-32.
- [2] ZHANG D K, ZHANG L Z, FANG X L, et al. Enhancement of mesocarbon microbead (MCMB) preparation through supercritical fluid extraction and fractionation[J]. Fuel, 2019, 237: 753-762.
- [3] 卢萌, 李铁虎, 赵廷凯, 等. 中间相炭微球作为锂离子电池负极材料的研究现状[J]. 炭素, 2013(1): 15-19.
LU Meng, LI Tieshu, ZHAO Tingkai, et al. Research status of mesocarbon microspheres used as anode materials for lithium-ion bat-

- teries[J]. Carbon, 2013(1): 15-19.
- [4] ZHANG L L, MA Y L, CHENG X Q, et al. Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged LiCoO_2 /mesocarbon microbeads battery[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 1006-1015.
- [5] PARK M, ZHANG X, CHUNG M, et al. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24): 7904-7929.
- [6] 李伏虎, 马爱玲, 郑然. 中间相炭微球用于锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 7-9.
LI Fuhu, MA Ailing, ZHENG Ran. Research progress of MCMB used in Li-ion battery cathode[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(7): 7-9.
- [7] CHEN L, FEI Y Q, FAN X H, et al. Coalescence of mesophase spheres and microstructure of graphitic carbon revealed by scanning electron microscopy[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(21): 12663-12676.
- [8] LI J Y, ZHENG C, QI L, et al. A collaborative diagnosis on mesocarbon microbeads electrodes in dual-carbon cells with non-metal electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 1712-1718.
- [9] CHANG Y C, SOHN H J, KU C H, et al. Anodic performances of mesocarbon microbeads(MCMB) prepared from synthetic naphthalene isotropic pitch[J]. Carbon, 1999, 37(8): 1285-1297.
- [10] 李伏虎, 沈曾民, 迟伟东, 等. 乳液法制备中间相炭微球的微观结构及其电化学性能[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 511-515.
LI Fuhu, SHEN Zengmin, CHI Weidong, et al. Micro-structure and anodic performance of mesocarbon microbeads prepared by emulsion method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(3): 511-515.
- [11] 李宝华, 吕永根, 凌立成, 等. 中间相炭微球用作锂离子电池阳极的充放电性能研究[J]. 新型炭材料, 1999(4): 28-33.
LI Baohua, LYU Yonggen, LING Licheng, et al. Micro-structure and anodic performance of mesocarbon microbeads prepared by emulsion method[J]. New Carbon Materials, 1999(4): 28-33.
- [12] 宋士华, 侯翠岭, 魏健宁. 热处理温度对中间相炭微球电化学性能的影响[J]. 煤炭转化, 2015, 38(3): 74-77.
SONG Shihua, HOU Cuiling, WEI Jianning. Effect of heat-treatment temperature on electrochemical properties of mesocarbon microspheres[J]. Coal Conversion, 2015, 38(3): 74-77.
- [13] 郑洪河, 张虎成, 王键吉, 等. 煤沥青基中间相炭微球的电化学性能与微观结构[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(9): 1666-1670.
ZHENG Honghe, ZHANG Hucheng, WANG Jianji, et al. Correlation between microstructure and electrochemical performances for coal-tar pitch based meso-carbon microbeads[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(9): 1666-1670.
- [14] FANG M D, HO T H, YEN J P, et al. Preparation of advanced carbon anode materials from mesocarbon microbeads for use in high C-rate lithium ion batteries[J]. Materials, 2015, 8(6): 3550-3561.
- [15] YANG S J, SONG H H, CHEN X H. Expansion of mesocarbon microbeads[J]. Carbon, 2006, 44(4): 730-733.
- [16] YANG G H, YAN Z X, WANG H Q, et al. Controlled synthesis of expanded mesocarbon microbeads(EMCMB) by H_2SO_4 - HNO_3 - CrO_3 oxidation for superior lithium-storage application[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 662-672.
- [17] ZHAO G Y, WEI Z H, ZHANG N Q, et al. Enhanced low temperature performances of expanded commercial mesocarbon microbeads(MCMB) as lithium ion battery anodes[J]. Materials Letters, 2012, 89: 243-246.
- [18] 宋怀河, 徐斌, 陈晓红. 一种中间相沥青炭微球的制备方法及其在锂电池负极材料中的应用: CN102225756A[P]. 2011-10-26.
- [19] 王红强, 张安娜, 李庆余, 等. 粒度对锂离子电池用中间相炭微球电化学性能的影响[J]. 金属材料与冶金工程, 2007(5): 7-9.
WANG Hongqiang, ZHANG Anna, LI Qingyu, et al. The influence of granularity on electrochemical properties of mesocarbon microspheres for lithium ion battery[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2007(5): 7-9.
- [20] 张宝, 郭华军, 李新海, 等. 中间相炭微球的粒径对其结构和性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(3): 443-447.
ZHANG Bao, GUO Huajun, LI Xinhai, et al. Effects of particle size on structure and characteristics of meso-carbon microbeads[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2005, 36(3): 443-447.
- [21] AHAMAD S, GUPTA A. A systematic study of kinetics in mesocarbon microbeads anodes in presence of nano-conductive additives[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 916-928.
- [22] WOTANGO A S, SU W N, HAREGEWOIN A M, et al. Designed synergetic effect of electrolyte additives to improve interfacial chemistry of MCMB electrode in propylene carbonate-based electrolyte for enhanced low and room temperature performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(30): 25252-25262.
- [23] 王红强, 李庆余, 韦卉, 等. 表面氧化改性中间相炭微球用于锂离子电池负极材料的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2007, 35(1): 6-9.
WANG Hongqiang, LI Qingyu, WEI Hui, et al. The studies on electrochemical performance of modified mesocarbon microbeads by oxidation methods for Li-ion power battery[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2007, 35(1): 6-9.
- [24] CHEN Q L, NIE Y, LI T, et al. Electrochemical performance of novel mesocarbon microbeads as lithium ion battery anode[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(17): 14788-14795.
- [25] 聂毅, 陈齐亮, 李佩佩, 等. 一种新型中间相炭微球的制备方法: CN10845558A[P]. 2018-08-28.
- [26] 张波, 刘红光, 叶学海, 等. 添加表面活性剂对中间相炭微球表面形貌和电性能的影响[J]. 炭素技术, 2012, 31(1): 6-8.
ZHANG Bo, LIU Hongguang, YE Xuehai, et al. Effects of ionic-surfactant on the morphology and electrochemical performance of mesocarbon microbeads Chinese[J]. Carbon Techniques, 2012, 31(1): 6-8.

- [27] 时志强,郭春雨,易炜,等. 催化石墨化 MCMB 用作锂离子电池负极材料[J]. 电源技术,2009,33(12):1061-1063.
SHI Zhiqiang, GUO Chunyu, YI Wei, et al. MCMB after catalytic graphitization at high temperature as anode materials of lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 33(12):1061-1063.
- [28] 张永刚,王成扬,闫裴. 低温 CoCl_2 催化热处理中间相炭微球用作锂离子电池负极材料[J]. 新型炭材料,2007,22(1):35-39.
ZHANG Yonggang, WANG Chengyang, YAN Pei. Modification and surface treatment of carbon materials used as anode of lithium ion secondary battery [J]. New Carbon Materials, 2007, 22(1):35-39.
- [29] PING P, WANG Q S, KONG D P, et al. Dimethyl sulfite as an additive for lithium bis(oxalate)borate/ γ -butyrolactone electrolyte to improve the performance of Li-ion battery [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 731:119-127.
- [30] ZOU Z M, JIANG C H. Nitrogen-doped amorphous carbon coated mesocarbon microbeads as excellent high rate Li storage anode materials [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(4):644-650.
- [31] YANG J J, CHOI J H, KIM H J, et al. Multiwalled nanotube-coated mesophase carbon microbeads for use as anode material in lithium ion batteries [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(5):1648-1652.
- [32] 杨娟,周向阳,娄世菊. 中间相炭微球/活性炭复合材料的电化学行为[J]. 新型炭材料,2011,26(6):453-458.
YANG Juan, ZHOU Xiangyang, LOU Shiju. Electrochemical behavior of a carbonaceous mesophase sphere/activated carbon composite [J]. New Carbon Materials, 2011, 26(6):453-458.
- [33] SHEN C W, KO T H, LIU C H, et al. Low temperature process modified MCMB for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2014, 268:282-287.
- [34] IMANISHI N, ONO Y, HANAI K, et al. Surface-modified meso-carbon microbeads anode for dry polymer lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(2):744-750.
- [35] 王红强. 中间相炭微球的制备及其电化学性能的研究[D]. 长沙:中南大学,2003.
WANG Hongqiang. The preparation and electrochemical performance studies of mesocarbon microbeads [D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [36] 王红强,李庆余,韦卉,等. 锂离子电池负极材料中间相炭微球的表面镀镍修饰研究[J]. 化工新型材料,2006(S1):48-51.
WANG Hongqiang, LI Qingyu, WEI Hui, et al. Study of Ni-coated mesocarbon microbeads for Li-ion battery negative material [J]. New Chemical Materials, 2006(S1):48-51.
- [37] FRACKOWIAK E, MACHNIKOWSKI J, KACZMARSKA H, et al. Boronated mesophase pitch coke for lithium insertion [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98:140-142.
- [38] DENG M J, TSAI D C, HO W H, et al. Electrolytic deposition of Sn-coated mesocarbon microbeads as anode material for lithium ion battery [J]. Applied Surface Science, 2013, 285:180-184.
- [39] WANG L, HAN J, KONG D, et al. Enhanced roles of carbon architectures in high-performance lithium-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2019, 11(1):5.
- [40] 常鸿雁. 成核剂对中间相炭微球性能的影响[J]. 煤炭转化, 2017, 40(5):39-44.
CHANG Hongyan. Effects of nucleating agent on properties of mesocarbon microbeads [J]. Coal Conversion, 2017, 40(5):39-44.
- [41] 聂毅,陈齐亮,李佩佩,等. 一种高效制备石油沥青基中间相炭微球的方法:CN107934934A[P].2018-04-20.
- [42] 王红强,李新海,郭华军,等. 中间相炭微球的结构对其电化学性能的影响[J]. 中南工业大学学报(自然科学版),2003,34(2):140-143.
WANG Hongqiang, LI Haixin, GUO Huajun, et al. The influence of mesocarbon microbeads with different structure on their electrochemical performance [J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2003, 34(2):140-143.
- [43] 赵海,胡成秋. 石墨添加对中间相炭微球电化学性能的影响[J]. 炭素,2005(2):30-34.
ZHAO Hai, HU Chengqiu. Effect of graphite additives on electrochemical performance of mesocarbon microbeads [J]. Carbon, 2005(2):30-34.
- [44] 赵廷凯,张红燕,朱若星,等. 碳纳米管/中间相炭微球复合材料锂离子电池负极材料研究[J]. 功能材料,2014,45(19):19080-19083.
ZHAO Tingkai, ZHANG Hongyan, ZHU Ruoxing, et al. Electrochemical properties of lithium ion batteries with CNTs/MCMB composites as anode material [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(19):19080-19083.
- [45] 方杰,王志兴,李海新,等. 具有电容和脱嵌锂特性的锂离子电池复合负极材料性能[J]. 中南大学学报(自然科学版),2010,41(6):2091-2095.
FANG Jie, WANG Zhixing, LI Haixin, et al. Anode composition with capacitance and (de) lithiation for lithium ion battery [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(6):2091-2095.
- [46] YANG Y S, WANG C Y, CHEN M M. Preparation and structure analysis of nano-iron/mesocarbon microbead composites made from a coal tar pitch with addition of ferrocene [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 70(10):1344-1347.
- [47] 罗兴,刘其城,刘鹏,等. MCMB 的表面修饰及电化学性能[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2015,12(2):95-99.
LUO Xing, LIU Qicheng, LIU Peng, et al. Surface modification and electrochemical performance of MCMB [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2015, 12(2):95-99.
- [48] ZHANG B B, WANG C Y, RU Q, et al. SnO_2 nanorods grown on MCMB as the anode material for lithium ion battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581:1-5.
- [49] LEE M L, LI Y H, LIAO S C, et al. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated graphite as an anode material for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(16):5938-5942.
- [50] PONROUCH A, PALACÍN M R. On the impact of the slurry mix-

- ing procedure in the electrochemical performance of composite electrodes for Li-ion batteries: A case study for mesocarbon microbeads (MCMB) graphite and Co_3O_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22):9682-9688.
- [51] 王红强,李庆余,季晶晶,等.一种锂离子电池用锡/中间相碳微球负极材料的制备方法及产品;CN102496702A[P].2012-06-13.
- [52] 刘其城,刘鹏,罗兴,吴志远.纳米氧化铁覆载中间相炭微球的复合材料及其制备方法和应用;CN104993172A[P].2015-10-21.
- [53] 聂毅,杜俊涛,吕家贺,等.一种纳米铁化合物/中间相碳微球复合材料及其制备方法及产品;CN109817915A[P].2019-05-28.
- [54] YUAN X L, CONG Y, YU Y Y, et al. Unique graphitized mesophase carbon microbead @ niobium carbide - derived carbon composites as high performance anode materials of lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238:112-119.
- [55] 李娟,汝强,孙大伟,等.锂离子电池 SnSb/MCMB 核壳结构负极材料嵌锂性能研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(9):464-471. LI Juan, RU Qiang, SUN Dawei, et al. The lithium intercalation properties of SnSb/MCMB core-shell composite as the anode material for lithium ion battery [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(9):464-471.
- [56] LI J, RU Q, HU S J, et al. Spherical nano-SnSb/MCMB/carbon core-shell composite for high stability lithium ion battery anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 113:505-513.
- [57] CHEN X Q, RU Q, ZHAO D D, et al. Flake structured SnSb-Co/MCMB/C composite as high performance anodes for lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646:794-802.
- [58] LIU H T, SHAN Z Q, HUANG W L, et al. Self-assembly of silicon@oxidized mesocarbon microbeads encapsulated in carbon as anode material for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(5):4715-4725.
- [59] LIN Y F, CHEN Y F, ZHANG Y G, et al. Wet-chemical synthesized MCMB @ Si @ C microspheres for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(68):9466-9469.
- [60] 肖志平,皮涛,黄越华,等.一种锂离子电池用硅中间相碳微球的制备方法;CN107768671A[P].2018-03-06.
- [61] 张波,李德军,郭志杰.一种高容量负极材料的制备方法;CN105489854A[P].2016-04-13.
- [62] 王成扬,焦妙伦,于宝军.锂离子电池用硅/中间相碳微球复合材料及其制备方法;CN109360945A[P].2019-02-19.
- [63] 王光耀,颜丙峰.芳烃共炭化对煤基中间相炭微球生成的影响[J]. *洁净煤技术*, 2018, 24(3):51-56. WANG Guangyao, YAN Bingfeng. Effect of aromatic co-carbonization on formation of coal-based mesophase carbon microbeads [J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(3):51-56.
- [64] SONG L J, LIU S S, YU B J, et al. Anode performance of mesocarbon microbeads for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 95:972-977.
- [65] YUAN C, ZHU Y Y, ZHAO P Y, et al. Enhanced electrochemical performance of mesocarbon-microbeads-based anodes through air oxidation for sodium-ion batteries[J]. *Chem. Electro. Chem.*, 2017, 4(10):2583-2592.
- [66] KO H S, CHOI J E, LEE J D. Electrochemical characteristics of hybrid capacitor using core-shell structure of MCMB/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite [J]. *Korean Chemical Engineering Research*, 2014, 52(1):52-57.
- [67] ZHANG J, WU H Z, WANG J, et al. Pre-lithiation design and lithium ion intercalation plateaus utilization of mesocarbon microbeads anode for lithium-ion capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182:156-164.
- [68] LI F H, CHI W D, SHEN Z M, et al. Activation of mesocarbon microbeads with different textures and their application for supercapacitor [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(1):17-24.