

中间相炭微球用于锂离子电池负极材料的研究进展

李伏虎¹ 马爱玲² 郑 然¹

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001;
2. 河南工业和信息化职业学院资源环境系, 焦作 454000)

摘 要 主要介绍了中间相炭微球(MCMB)在锂离子电池负极方面的性能特点,同时,还分别介绍了纯 MCMB、改性 MCMB 和 MCMB 复合电极材料在锂离子电池负极性能方面的研究成果,并对 MCMB 在锂离子电池负极研究和发展趋势进行了展望。

关键词 中间相炭微球,锂离子电池,负极材料,性能

Research progress of MCMB used in Li-ion battery cathode

Li Fuhu¹ Ma Ailing² Zheng Ran¹

(1. College of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;
2. Department of Resources & Environment, Henan College of Industry & Information Technology,
Jiaozuo 454000)

Abstract Li-ion battery cathode performance characteristics of MCMB(mesocarbon microbeads) were introduced. At the same time, it was also described that the research results of pure MCMB, modified MCMB, and composites of MCMB, respectively. And the future research and development trend of MCMB used in Li-ion battery cathode were also expected.

Key words mesocarbon microbead, Li-ion battery, cathode material, performance

20 世纪 90 年代初,中间相炭微球(MCMB)被成功应用于锂离子二次电池负极材料,成为中间相炭材料一个重要的发展方向。目前,商用 MCMB 负极材料性能不断提高,放电容量已接近石墨材料的理想容量 372mAh/g,但进一步提高其能量密度、循环性能和动力电池性能等仍吸引研究者进行深入研究。

笔者综述了近年来 MCMB 用于锂离子二次电池负极材料的研究进展,主要包括:纯 MCMB、改性 MCMB 和 MCMB 复合材料的负极性能研究。并展望了 MCMB 用于锂离子二次电池负极材料的研究趋势。

1 纯 MCMB 的负极性能

1.1 微观结构对 MCMB 的负极性能的影响

Chang 等^[1]研究了不同微观结构合成萘蒽青基 MCMB 的锂离子电池负极材料的性能,结果表明,乱层结构的微球循环稳定性最好,Brooks-Taylor 结构的微球循环稳定性最差,单一消光结构微球的放电容量最大,为 300mAh/g。

王红强等^[2]研究了煤焦油基 MCMB 的结构对其电化学性能的影响,结果表明,地球仪和层状混合结构的微球首次放电容量分别为 298 和 288mAh/g,不可逆容量分别为 48.5 和

81.3mAh/g,但前者的循环寿命短,后者容量衰减慢。

李伏虎等^[3]研究了乳液法制备 MCMB 的微观结构及其电化学性能,发现乳液法制备的微球内部稠环芳烃大分子片层呈不规则排列,其循环性能和库伦效率优于热缩聚法制备的 MCMB,首次放电容量为 305mAh/g。

赵海等^[4]研究了石墨添加对 MCMB 电化学性能的影响,发现添加石墨降低了炭微球微观结构的石墨化度和晶形尺寸。随石墨添加量的增加,电池的首次充放电容量和效率有所下降。

1.2 微球粒度对 MCMB 的负极性能的影响

张宝等^[5]研究了 MCMB 粒径对其性能的影响,发现随其粒径增大,其负极充电容量和不可逆容量减小,可逆容量与首次充放电效率增加。以平均粒径 19.09 μm 的 MCMB 为负极制成的电池放电容量为 838mAh/g,首次充放电效率为 87.29%,循环 100 次后容量保持率为 92.4%。

王红强等^[6]研究了 MCMB 粒度对锂离子电池电化学性能的影响,发现小粒径微球的大电流性能好,2C 倍率下,粒径为 11 和 40 μm 的炭微球放电容量分别为 223 和 84mAh/g;50 次循环后,粒径 19 和 40 μm 的炭微球放电容量保持率分别为 92.7%和 70%。

基金项目:华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室开放基金(WB1014046-36)

作者简介:李伏虎(1970-),男,博士,讲师,主要从事炭材料制备与应用的研究。

1.3 热处理时间和温度对 MCMB 负极性能的影响

李宝华等^[7]研究了热处理时间和热处理温度对 MCMB 充放电性能的影响,发现经 700℃ 热处理的 MCMB 放电容量为 425mAh/g。随着热处理时间的延长,MCMB 的首次充放电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。

郑洪河等^[8]研究了热处理温度对煤沥青基 MCMB 电化学性能的影响,发现随着热处理温度的提高,其电化学贮锂机制由微孔贮锂向石墨层间嵌锂转变,2800℃ 处理后的煤沥青基 MCMB 放电容量为 321.6mAh/g。

Shen 等^[9]研究了低温改性处理 MCMB 的电化学性能,发现喹啉可溶物改性处理后的 MCMB,大电流 2C 倍率充电容量达 160mAh/g,库伦效率大于 96%;100 次充放电循环后,1C 充电容量为 167mAh/g。

宋士华等^[10]研究了热处理温度对甲醛聚合改性煤沥青基 MCMB 电化学性能的影响。发现随着热处理温度的提高,MCMB 的可逆容量、不可逆容量和首次充电容量降低,库伦效率和充放电效率升高,循环性能增加。1400℃ 热处理后,MCMB 的充放电效率最高,循环性能最优。

1.4 催化热处理对 MCMB 负极性能的影响

时志强等^[11]研究了 Fe(NO₃)₃ 高温催化石墨化处理 MCMB 的锂离子电池负极材料性能,结果表明,催化石墨化处理后的 MCMB 首次可逆放电比容量为 362.3mAh/g,第 50 次循环放电比容量保持率提高到 97.7%。

张永刚等^[12]研究了低温 CoCl₂ 催化热处理 MCMB 的锂离子电池负极材料性能,发现 CoCl₂ 低温热处理后 MCMB 的可逆容量明显提高,首次库伦效率从 52.2% 提高至 86.7%,循环性能得到改善。

2 改性 MCMB 的负极性能

2.1 表面氧化改性 MCMB 的负极性能

王红强等^[13]研究了表面氧化改性 MCMB 用于锂离子电池负极材料性能,发现经表面氧化的炭微球放电容量高达 361.5mAh/g,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%。

张波等^[14]研究了添加表面活性剂对 MCMB 表面形貌和电性能的影响,发现通过在煤沥青中添加表面活性剂十六烷基苯磺酸钠可以提高了炭微球表面的光滑度,改善了炭微球的电化学性能。

2.2 包覆和掺杂改性 MCMB 的负极性能

罗兴等^[15]研究了纳米 Fe₂O₃ 包覆改性 MCMB 的电化学性能,结果表明,材料的首次比容量提高至 1568mAh/g,但循环不可逆容量反而提高,在 19 次循环后比包覆前样品的比容量还要低。

Zhang 等^[16]研究了 SnO₂ 包覆 MCMB 核壳结构材料的嵌锂性能,结果表明 SnO₂/MCMB 核壳材料的首次充、放电比容量分别为 1038.4 和 1577.6mAh/g,第 25 次循环的放电比容量为 581.9mAh/g。规则生长的 SnO₂ 纳米棒结构和 MCMB 的弹性缓冲作用,有利于维持材料的循环性能。

Li 等^[17]研究了纳米 SnSb/MCMB/C 核壳复合材料的电化学性能,发现 SnSb/MCMB/C 核壳复合材料具有良好的放电稳定性,循环充放电 100 次后,放电容量保持在 83.52%,为 422.5mAh/g,首次库伦效率达到 83.53%。

Lee 等^[18]研究了 Li₄Ti₅O₁₂ 包覆石墨化 MCMB(MCMB-LTO)的电化学性能,发现 MCMB-LTO 具有更好的倍率容量和循环寿命,1C 倍率下放电容量为 179mAh/g,40 个充放电循环后,其电阻略微增大。

Deng 等^[19]研究了电沉积法 Sn 包覆 MCMB 的电化学性能,发现 Sn 包覆 MCMB 提高了可逆容量,循环性能没有衰减,使用 6% (质量比) Sn 包覆 MCMB 50 个充放电循环后容量保持在 339.6mAh/g。

Imanishi 等^[20]研究了聚氯乙烯(PVC)包覆处理 MCMB 的聚合物锂离子电池负极性能,结果表明,MCMB 表面包覆 PVC 分解 C 后,可逆容量约为 300mAh/g,首次库伦效率为 64%。

Chen 等^[21]研究了 SnSbCo/MCMB/C 负极材料的电化学性能,发现 SnSbCo/MCMB/C 在 100mA/g 电流下,放电容量达 848mAh/g,70 个充放电循环后容量保持 85.6%,倍率放电性能也较好。

王红强等^[22]研究了 MCMB 表面镀镍的电化学性能,发现表面镀镍炭微球在 2C 放电电流下的放电容量提高了 23%,镀镍后交换电流密度增大并且固体电解质界面膜(SEI 膜)电阻减小。

3 MCMB 与其他材料复合构成负极材料

赵廷凯等^[23]研究了碳纳米管/MCMB 复合材料锂离子电池负极材料性能,发现碳纳米管/MCMB 复合材料充放电容量可达到 337mAh/g,20 次循环后容量仍保持 88%。

杨娟等^[24]研究了 MCMB/活性炭复合材料的电化学性能,发现 MCMB/活性炭复合材料在锂离子电池中放电容量达到 306.6mAh/g(0.2C),倍率性能和循环性能良好。

方杰等^[25]研究了 MCMB 和活性炭复合材料的锂离子电池负极材料性能,结果表明,复合材料首次充电和放电比容量分别为 549 和 290mAh/g,循环 30 次后,放电容量为 240mAh/g,在充放电电流密度为 4A/g 时,电化学极化显著降低。

Alexandre 等^[26]研究了不同混合方法对 MCMB/Co₃O₄ 复合负极浆料性能的影响,发现磁力搅拌加超声处理法可以使炭微球和 Co₃O₄ 两种材料同质化混合,不会破坏材料的微观结构,可以提高 MCMB/Co₃O₄ 复合浆料负极性能。

4 MCMB 其他负极性能方面的研究

Zhao 等^[27]研究了膨胀 MCMB 的低温电化学性能,结果表明,膨胀 MCMB 在 -40℃ 低温下放电容量达 100mAh/g,氧化改性使石墨层间距增大,有利于 Li⁺ 的插入和扩散。

李杨等^[28]对比研究了软碳和 MCMB 的锂离子电池负极性能,发现 MCMB 在克容量和充放电效率方面较好,软碳在常温大倍率充电和低温充电性能方面较好。

张宝等^[29]研究了边缘碳及表面碳原子含量对 MCMB 等

炭材料电化学性能的作用机理,发现边缘碳及表面碳原子的含量对固体-电解质中间相 SEI 膜的形成及性质有重要的作用,影响首次不可逆容量及循环性能。

徐仲榆等^[30]研究了 MCMB 电池负极材料与电解液的相容性,发现石油沥青基 MCMB 与电解液的相容性和 SEI 膜的组织相关。在碳酸乙烯酯(EC)基电解液中形成的 SEI 膜与电解液的相容性好;在聚碳酸酯(PC)基电解液中形成的 SEI 膜与电解液相容性差。

5 结语

目前,展望该领域的研究趋势可以归纳为:(1)通过包覆掺杂等改性手段提高 MCMB 的充放电比容量、循环性能和大电流充放电性能等;(2)通过与其他材料构成复合电极或改性的方法提高 MCMB 的动力电池性能;(3)通过微观结构、充放电机理和电解液作用机理等研究为进一步提高 MCMB 负极材料性能奠定理论基础。总之,MCMB 作为高性能的锂离子电池负极材料会随着动力电池的开发具有更广阔应用空间。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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): 511-516.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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, 35(5): 7-9.
- [7] 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, 14(4): 28-33.
- [8] 郑洪河, 张虎成, 王健吉, 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.
- [9] 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(B): 282-287.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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): A6-A8.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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(B): 180-184.
- [20] Imanishi N, Ono Y, Hanai K, et al. Surface-modified mesocarbon microbeads anode for dry polymer lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(2): 744-750.
- [21] Chen X Q, Ru Q, Zhao D D, et al. Flake structured SnSbCo/MCMB/C composite as high performance anodes for lithium ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 794-802.
- [22] 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, 34(12): 48-51.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 方杰, 王志兴, 李新海, 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.
- [26] Alexandre P, M Rosa P. On the impact of the slurry mixing 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.
- [27] 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.
- [28] 李杨, 张娜. 锂离子动力电池负极材料软碳的研究[J]. 电源技术, 2015, 39(8): 1636-1638.
- [29] 张宝, 郭华军, 李新海, 等. 锂离子电池炭负极的结构与特性及其电化学性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(3): 454-460.
- [30] 徐仲榆, 朱鹏, 彭丽华, 等. 石油沥青基中间相炭微球用作锂离子电池负极材料时与电解液的相容性[J]. 炭素技术, 2002, 118(1): 1-7.

收稿日期: 2016-01-21