



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104538585 B

(45)授权公告日 2017.09.12

(21)申请号 201410819772.8

H01M 4/1395(2010.01)

(22)申请日 2014.12.25

审查员 楚林正

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104538585 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 芜湖市汽车产业技术研究院有限公司

地址 241007 安徽省芜湖市经济技术开发区衡山路35号

(72)发明人 曾绍忠 王秀田 赵志刚 陈效华

(74)专利代理机构 北京五月天专利商标代理有限公司 11294

代理人 朱成蓉 何宜章

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

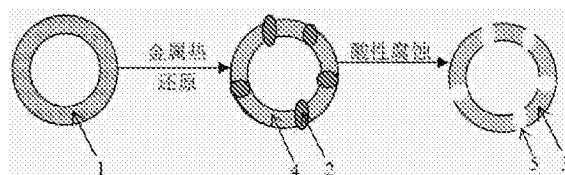
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

空心多孔微米级硅球、硅基负极材料及锂离子电池制备方法

(57)摘要

本发明提出一种空心多孔微米级硅球、硅基负极材料以及锂离子电池的制备方法,通过利用活泼金属来还原空心玻璃微球,再用酸除去金属氧化物,得到空心多孔微米级硅球,并基于空心多孔微米级硅球制作硅基负极和锂离子电池。由于所制得的空心多孔微米级硅球在孔壁及球内存在有大量的孔洞、孔隙,不但大幅提高了电池质量比容量,而且利用空心多孔微米级硅球孔壁和球内的孔洞、孔隙完全抑制了嵌脱锂过程中的体积膨胀与收缩,再者由于球形结构非常稳定,能消除电活性物质的粉化脱落现象,延长了硅基负极材料的使用寿命,且所述空心多孔微米级硅球合成工艺简单,有效解决了高容量锂离子电池的容量和寿命技术难题。



1. 一种空心多孔微米级硅球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、金属热还原空心玻璃微球,具体的将活泼金属粉体与空心玻璃微球研磨混合均匀后,在氩气保护或者真空条件下升温到热还原反应温度,保温一定时间后自然冷却,得到活泼金属氧化物/硅/二氧化硅的复合物;所述活泼金属粉体与空心玻璃微球的质量比为1:2-1:5;所述热还原反应温度为400-660摄氏度,保温时间为1-5小时,所述空心玻璃微球的粒径为10-50 μm ;所述活泼金属粉体为铝粉或锂粉;步骤一中利用活泼金属热还原空心玻璃微球中的硅,得到金属氧化物(2)镶嵌的空心硅球(4);

步骤二、酸液腐蚀除去金属氧化物和未反应的二氧化硅,具体的将步骤一制得的活泼金属氧化物/硅/二氧化硅的复合物与酸液混合,搅拌一定时间后过滤洗涤,得到空心多孔微米级硅球,步骤二中利用酸液腐蚀掉空心硅球(4)上镶嵌的金属氧化物(2)以及未反应的二氧化硅,得到微米量级的空心多孔硅球(3)。

2. 一种锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、采用权利要求1所述的制备方法制备空心多孔微米级硅球;

步骤二、将所制备的空心多孔微米级硅球与导电剂和粘结剂均匀混合,然后用溶剂将混合物调制成浆料,并搅拌均匀得到锂离子电池用硅基负极材料。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,其特征在于,其中步骤二中,所述空心多孔微米级硅球、导电剂、粘结剂的混合质量比为80:8-12:8-12,且所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯,所述溶剂为1-甲基-2-吡咯烷酮。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,其特征在于,其中步骤二中,所述空心多孔微米级硅球、导电剂、粘结剂的混合质量比为80:10:10。

5. 一种锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、采用权利要求2-4任一项所述的制备方法制备硅基负极材料;

步骤二、将所制备的硅基负极材料均匀涂覆在铜箔上干燥后得到电池用电极片,并以锂片为对电极片,然后将电极片、电解液和隔膜在充满氩气气氛的手套箱内装配形成锂离子电池。

6. 根据权利要求5所述的锂离子电池的制备方法,其特征在于,其中步骤二中,所述硅基负极材料均匀涂覆在铜箔上后在80-120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥24小时制得电池用电极片,所述电解液为乙基碳酸酯和二甲基碳酸酯的混合溶液,所述隔膜为celgard2400膜,所述锂离子电池的首次放电比容量在1500mAh/g以上,经100次循环后放电比容量保持在500mAh/g以上。

空心多孔微米级硅球、硅基负极材料及锂离子电池制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料的制备技术,具体涉及一种空心多孔微米级硅球的制备方法、基于所述空心多孔微米级硅球的硅基负极材料的制备方法以及基于所述硅基负极材料的锂离子电池的制备方法。

背景技术

[0002] 目前,生产使用的锂离子电池主要采用石墨化碳为负极材料,但材料的储锂容量不高。就石墨基负极材料来说,其较大的层状结构空隙既为锂的储存提供了场所,也决定了该材料的低理论比容量(约372mAh/g)的特性。因此,开发新型的高容量和高倍率负极材料具有很高的研究和利用价值。较长时间以来,锂合金作为可替代的负极材料而倍受关注,硅基和锡基材料就由于其高的质量比容量(硅和锡的理论比容量分别为4200 mAh/g和990 mAh/g)而成为研究热点,特别是硅基材料。然而硅负极在嵌脱锂过程中伴随着严重的体积膨胀与收缩,导致电极上的电活性物质粉化脱落,最终导致容量衰减。开发含硅的复合材料逐渐成为人们研究的重点,研究思路一般为将硅与其他非活性的金属(如Fe、Al、Cu等)形成合金,如现有技术中较多的采用硅铝合金/碳复合材料制备锂离子电池负极,或者将硅材料均匀分散到其他活性或非活性材料中形成复合材料,如现有技术中广泛使用的Si-C、Si-TiN等锂离子电池负极用高比容量硅碳复合材料,这些现有的硅基复合材料虽然可以在一定程度上改善其作为锂离子电池负极的循环稳定性和容量衰减问题,但其机理都是简单的物理复合或高温碳包覆,都不能从根本上抑制充放电过程中的体积效应,在经过多次循环后,容量又将开始迅速衰减。因此开发一种工艺简单、且能有效抑制硅的体积效应的硅基负极材料的制备工艺是制备高容量锂离子电池要解决的难题之一。

发明内容

[0003] 本发明针对上述方法存在的不足之处,为高容量硅碳负极材料提供一种新的合成方法,首次创新的利用活泼金属来还原空心玻璃微球,通过控制还原反应的温度使其不超过玻璃的软化点和单质硅的熔点,来使得空心玻璃微球的球形结构保持稳定,待还原反应结束后,再用酸除去金属氧化硅,得到空心多孔微米级硅球,由于所制得的空心多孔微米级硅球在孔壁及球内存在有大量的孔洞、孔隙,不但大幅提高了锂离子的存储空间,保证了锂离子电池的高质量比容量,而且由于空心多孔微米级硅球孔壁和球内大量存在的孔洞、孔隙可以充分容量嵌锂导致的体积膨胀,完全抑制了嵌脱锂过程中的体积膨胀与收缩,避免了硅基负极充放电过程中的体积效应,再者由于球形结构非常稳定,能够有效减缓甚至消除电活性物质的粉化脱落现象,大幅延长了硅基负极材料的循环使用寿命,同时本发明所述空心多孔微米级硅球合成工艺简单,易于实施,可开拓性的形成一种硅基负极材料制备方法,解决高容量锂离子电池的容量和寿命技术难题。

[0004] 本发明解决上述技术问题所采取的技术方案如下:

[0005] 一种空心多孔微米级硅球的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤一、金属热还原空心玻璃微球,具体的将活泼金属粉体与空心玻璃微球研磨混合均匀后,在氩气保护或者真空条件下升温到热还原反应温度,保温一定时间后自然冷却,得到活泼金属氧化物/硅/二氧化硅的复合物;

[0007] 步骤二、酸液腐蚀除去金属氧化物和未反应的二氧化硅,具体的将步骤一制得的活泼金属氧化物/硅/二氧化硅的复合物与酸液混合,搅拌一定时间后过滤洗涤,得到空心多孔微米级硅球。

[0008] 进一步的根据本发明所述空心多孔微米级硅球的制备方法,其中步骤一中,所述活泼金属粉体与空心玻璃微球的质量比为1:2~1:10;所述热还原反应温度为400~800摄氏度,保温时间为0.5~12小时,所述空心玻璃微球的粒径为3~100 μm ,所述活泼金属粉体为铝粉、镁粉或锂粉。

[0009] 进一步的根据本发明所述空心多孔微米级硅球的制备方法,其中所述活泼金属粉体与空心玻璃微球的质量比为1:2~1:5;所述热还原反应温度为400~660摄氏度,保温时间为1~5小时,所述空心玻璃微球的粒径为3~50 μm 。

[0010] 进一步的根据本发明所述空心多孔微米级硅球的制备方法,其中步骤二中,所述酸液为盐酸、硫酸或者醋酸,且酸液过量一倍以上,搅拌时间为室温下0.5~30个小时。

[0011] 进一步的根据本发明所述空心多孔微米级硅球的制备方法,其中步骤一中,利用活泼金属热还原空心玻璃微球中的硅,得到金属氧化物镶嵌的空心硅球;步骤二中,利用酸液腐蚀掉空心硅球上镶嵌的金属氧化物以及未反应的二氧化硅,得到微米量级的空心多孔硅球。

[0012] 一种锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0013] 步骤一、采用本发明所述空心多孔微米级硅球的制备方法制备空心多孔微米级硅球;

[0014] 步骤二、将所制备的空心多孔微米级硅球与导电剂和粘结剂均匀混合,然后用吸收溶剂将混合物调制成浆料,并搅拌均匀得到锂离子电池用硅基负极材料。

[0015] 进一步的根据本发明所述的锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,其中步骤二中,所述空心多孔微米级硅球、导电剂、粘结剂的混合质量比为80:8~12:8~12,且所述导电剂为乙炔黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯,所述吸收溶剂为1-甲基-2-吡咯烷酮。

[0016] 进一步的根据本发明所述的锂离子电池用硅基负极材料的制备方法,其中步骤二中,所述空心多孔微米级硅球、导电剂、粘结剂的混合质量比为80:10:10。

[0017] 一种锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤一、采用本发明所述锂离子电池用硅基负极材料的制备方法制备硅基负极材料;

[0019] 步骤二、将所制备的硅基负极材料均匀涂覆在铜箔上干燥后得到电池用电极片,并以锂片为对电极片,然后将电极片、电解液和隔膜在充满氩气气氛的手套箱内装配形成锂离子电池。

[0020] 进一步的根据本发明所述锂离子电池的制备方法,其中步骤二中,所述硅基负极材料均匀涂覆在铜箔上后在80~120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥24小时制得电池用电极片,所述电解液为乙基碳酸酯和二甲基碳酸酯的混合溶液,所述隔膜为celgard2400膜,所述锂离子电池的首次放电比容量在1500mAh/g以上,经100次循环后放电比容量保持在500mAh/g以上。

[0021] 通过本发明的技术方案至少能够达到以下技术效果：

[0022] 1)、本发明创新的利用活泼金属来还原空心玻璃微球，并用酸除去经还原后空心玻璃微球的金属氧化物，得到空心多孔微米级硅球，这种空心多孔微米级硅球在孔壁及球内存在有大量的孔洞、孔隙，从而为锂离子提供了较大的存储空间，提高了锂离子电池的容量，解决了现有锂离子电池的容量技术难题；

[0023] 2)、本发明创新还原得到的空心多孔微米级硅球存在大量的孔洞、孔隙，可以充分容量嵌锂导致的体积膨胀，完全抑制嵌脱锂过程中的体积膨胀与收缩，解决了硅基负极充放电过程中的体积效应问题，同时空心多孔微米级硅球以球形结构存在，非常稳定，能够有效减缓甚至消除电活性物质的粉化脱落现象，大大改善了这种空心多孔微米级硅球作为硅基负极材料的循环稳定性，大幅延长了硅基负极材料以及基于该材料的锂离子电池的循环使用寿命，解决了现有锂离子电池的循环充放电寿命问题；

[0024] 3)、本发明所述空心多孔微米级硅球合成工艺简单，易于实施，所述空心多孔微米级硅球产物粒径均匀，无需模板，所得材料嵌锂性能异常优异，经测试本发明合成的硅基负极材料的稳定比容量大于1000mAh/g，而且整个空心多孔微米级硅球至硅基负极材料的制备工艺简单、流程短、容易实现产业化，可作为硅基负极制备的一种全新技术，具有广阔的市场前景。

附图说明

[0025] 附图1为本发明所述空心玻璃微球还原成空心多孔微米级硅球的过程示意图。

[0026] 图中各附图标记的含义如下：

[0027] 1-空心玻璃微球，2-金属氧化物，3-空心多孔硅球，4-空心硅球，5-孔隙。

具体实施方式

[0028] 以下对本发明的技术方案进行详细的描述，以使本领域技术人员能够更加清楚的理解本发明，但并不因此限制本发明的保护范围。

[0029] 首先，本发明提供一种空心多孔微米级硅球的制备方法，所述方法包括金属热还原和酸洗除氧化物两大步骤，具体步骤如下：

[0030] 步骤一、金属热还原空心玻璃微球。将活泼金属粉体与空心玻璃微球1按照一定比例混合均匀，然后转入坩埚中，在氩气保护或者真空条件下升温到热还原反应温度，保温一定时间后自然冷却，得到活泼金属氧化物/硅/二氧化硅的复合物，即如附图1中所示的，得到由金属氧化物2镶嵌的空心硅球4。上述热还原空心玻璃微球中，空心玻璃微球的粒径为3~100 μm ，优选的为3~50 μm ，所用的活泼金属包括金属铝、金属镁、金属锂等，活泼金属与空心玻璃微球的质量比控制在1:2~1:10之间，较优选的范围是1:2~1:5；热还原反应的温度控制为400~800摄氏度，较优的热还原反应温度范围为400~660度；保温时间控制为0.5~12小时，较优的保温时间为1~5小时。

[0031] 步骤二、酸性腐蚀除去空心硅球上镶嵌的金属氧化物。将步骤一所得的金属氧化物/硅/二氧化硅复合粉体与酸液混合，搅拌一定时间后过滤，水洗涤，由酸性溶液腐蚀掉空心硅球4上反应嵌入的金属氧化物2，得到空心多孔硅球3，如附图1所示，所述空心多孔硅球球体中央为空心结构，球面上形成若干孔隙5，整个硅球的粒径尺寸范围在微米量级，由所

述微米量级的空心多孔硅球构成本发明所要制备的空心多孔微米级硅球。上述酸性腐蚀中所用到的酸液为常见的盐酸、硫酸或者醋酸，酸的量过量一倍，可以完全除去金属氧化物²，处理时间为0.5~30个小时，较优的处理时间为1~12小时，处理温度为室温。

[0032] 通过上述步骤一和步骤二即制得本发明所述空心多孔微米级硅球，下面进一步给出采用本发明所述空心多孔微米级硅球制备硅基负极材料的方法，包括以下步骤：

[0033] 首先将上述方法所制得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80:8-12:8-12、优选的按照80 : 10 : 10混合，然后用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料，搅拌均匀即得到硅基负极材料。

[0034] 下面进一步给出基于所述硅基负极材料制备锂离子电池的方法，将上述硅基负极材料均匀涂覆在铜箔上，100℃真空干燥24小时，制得电池用电极片，以锂片为对电极，电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液，隔膜为celgard2400膜，在充满氩气气氛的手套箱内装配形成CR2025型扣式锂离子电池。

[0035] 性能测试，为测试本发明所述空心多孔微米级硅球用于硅基负极材料具有优良的性能，对硅基负极材料采用所述空心多孔微米级硅球而制备的上述锂离子电池的性能进行测试，经测试其首次放电比容量在1500mAh/g以上，经过100次循环后仍然保持在500mAh/g以上，首次放电比容量最大可达3000mAh/g以上，经过大量的试验测试发现采用本发明合成的硅基负极材料制备的电池的比容量可稳定在1000mAh/g以上，属于性能特别优良的锂离子电池。

[0036] 以下给出本发明实施的若干实施例：

[0037] 实施例一

[0038] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试：

[0039] (1) 金属热还原

[0040] 称取0.7克锂粉和2.0克空心玻璃微球(粒径3微米)，在氩气手套箱中用玛瑙研钵中研磨均匀之后转入氧化铝坩埚中，再转入管式炉中，氩气保护下升温到500度，保温0.5小时，得复合粉体。

[0041] (2) 酸腐蚀氧化物

[0042] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到20 mL 纯醋酸中，搅拌2小时，过滤，水洗涤，烘干即得空心多孔微米级硅球。

[0043] (3) 容量测试

[0044] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合，用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料，均匀涂覆在铜箔上，100℃真空干燥24小时，制得实验电池用极片。以锂片为对电极，电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液，隔膜为celgard2400膜，在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试，首次放电比容量达到了3057mAh/g，100次循环后仍然保持在1741mAh/g，性能非常优越。

[0045] 实施例二

[0046] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试：

[0047] (1) 金属热还原

[0048] 称取0.9克铝粉和1.8克空心玻璃微球(粒径10微米),在玛瑙研钵中研磨均匀后转入氧化铝坩埚中,再转入管式炉中,氩气保护下升温到800度,保温4小时,得复合粉体。

[0049] (2) 酸腐蚀氧化物

[0050] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到100 mL 10%的盐酸溶液中,搅拌12小时,过滤,水洗涤,烘干即得空心多孔微米级硅球。

[0051] (3) 容量测试

[0052] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合,用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,100℃真空干燥24小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液,隔膜为celgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试,首次放电比容量达到了3146mAh/g,100次循环后仍然保持在1349mAh/g。

[0053] 实施例三

[0054] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试:

[0055] (1) 金属热还原

[0056] 称取1.2克镁粉和6克空心玻璃微球(粒径10微米),研磨均匀之后转入氧化铝坩埚中,再转入管式炉中,氩气保护下升温到700度,保温两小时,得复合粉体。

[0057] (2) 酸腐蚀氧化物

[0058] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到100 mL 10%的醋酸溶液中,搅拌6小时,过滤,水洗涤,干燥即得空心多孔微米级硅球。

[0059] (3) 容量测试

[0060] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合,用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,100℃真空干燥24小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液,隔膜为celgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试,首次放电比容量达到了1524mAh/g,100次循环后仍然保持在678mAh/g。

[0061] 实施例四

[0062] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试:

[0063] (1) 金属热还原

[0064] 称取0.7克锂粉和7.0克空心玻璃微球(粒径50微米),在氩气手套箱中用玛瑙研钵中研磨均匀之后转入氧化铝坩埚中,再转入管式炉中,氩气保护下升温到400℃,保温6小时,得复合粉体。

[0065] (2) 酸腐蚀氧化物

[0066] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到40 mL 纯醋酸中,搅拌2小时,过滤,水洗涤,干燥即得空心多孔微米级硅球。

[0067] (3) 容量测试

[0068] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合,用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均

匀涂覆在铜箔上,100℃真空干燥24小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液,隔膜为celgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试,首次放电比容量达到了1537mAh/g,100次循环后仍然保持在663 mAh/g。

[0069] 实施例五

[0070] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试:

[0071] (1) 金属热还原

[0072] 称取0.9克铝粉和4.5克空心玻璃微球(粒径30微米),研磨均匀后转入氧化铝坩埚中,再转入管式炉中,氩气保护下升温到660度,保温4小时,得复合粉体。

[0073] (2) 酸腐蚀氧化物

[0074] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到100 mL 30%的硫酸溶液中,搅拌12小时,过滤,水洗涤,干燥即得空心多孔微米级硅球。

[0075] (3) 容量测试

[0076] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合,用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,100℃真空干燥24小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液,隔膜为celgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试,首次放电比容量达到了2139mAh/g,100次循环后仍然保持在738mAh/g。

[0077] 实施例六

[0078] 空心多孔微米级硅球的制备及性能测试:

[0079] (1) 金属热还原

[0080] 称取1.2克镁粉和6.0克球形二氧化硅(粒径30微米),研磨均匀后转入氧化铝坩埚中,再转入管式炉中,氩气保护下升温到650度,保温4小时,得复合粉体。

[0081] (2) 酸腐蚀氧化物

[0082] 将步骤(1)所得复合粉体材料加入到100 mL 10%的盐酸溶液中,搅拌12小时,过滤,水洗涤,干燥即得空心多孔微米级硅球。

[0083] (3) 容量测试

[0084] 将所得的空心多孔微米级硅球材料分别与导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照质量比80 : 10 : 10混合,用NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)将此混合物调制成浆料,均匀涂覆在铜箔上,100℃真空干燥24小时,制得实验电池用极片。以锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF₆的EC(乙基碳酸酯)+DMC(二甲基碳酸酯)(体积比1 : 1)溶液,隔膜为celgard2400膜,在充满氩气气氛的手套箱内装配成CR2025型扣式电池。对该实施例制备的电池进行测试,首次放电比容量达到了1852mAh/g,100次循环后仍然保持在821mAh/g。

[0085] 本发明重点解决硅基负极材料充放电过程中因体积效应而引起的容量衰减问题,将空心玻璃微球跟活泼金属粉混匀之后,在惰性气体保护下进行高温处理,利用活泼金属来还原空心玻璃微球,之后再用酸除去金属氧化物和未反应的二氧化硅,即得到的空心多孔微米级硅球,为充放电过程中的锂离子提供了充足的间隙,所述空心多孔微米级硅球展示出很高的可逆嵌脱锂容量,保证了锂离子电池的高质量比容量,同时利用硅球上的间隙

完全抑制了嵌脱锂过程中的体积膨胀与收缩,并利用球形结构的高稳定性消除了电活性物质的粉化脱落现象,大幅延长了硅基负极材料的循环使用寿命,经测试使用本发明所述空心多孔微米级硅球制备硅基负极材料所得到的锂离子电池首次放电比容量均在1500mAh/g以上,经过100次循环后仍然保持在500mAh/g以上,属于性能特别优良的锂离子电池。同时本发明所述空心多孔微米级硅球合成工艺简单、成本低、易于产业化,可开拓性的形成一种硅基负极材料制备方法,解决大容量锂离子电池的容量和寿命技术难题,市场前景广阔。

[0086] 以上仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并不将本发明的技术方案限制于此,本领域技术人员在本发明的主要技术构思的基础上所作的任何公知变形都属于本发明所要保护的技术范畴,本发明具体的保护范围以权利要求书的记载为准。

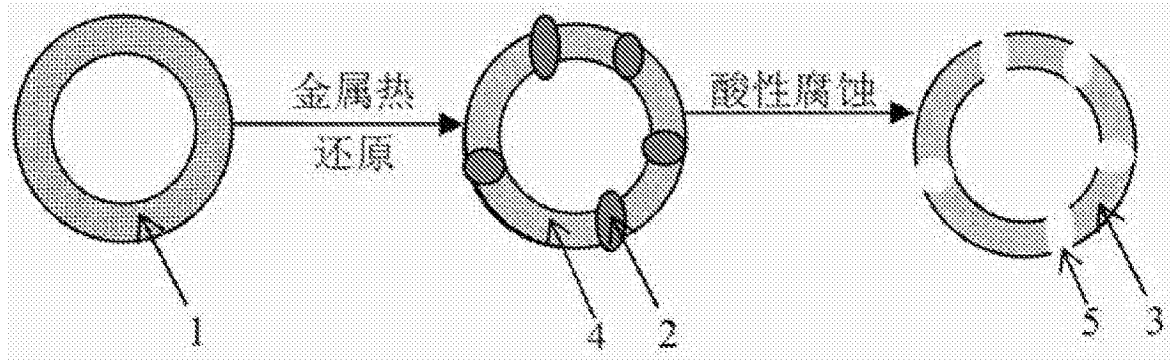


图1