



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110148730 A

(43)申请公布日 2019.08.20

(21)申请号 201910453138.X

(22)申请日 2019.05.28

(71)申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72)发明人 王辉 王庆莉 林少雄 周勇岐
许家齐 陈龙

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 汪贵艳

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

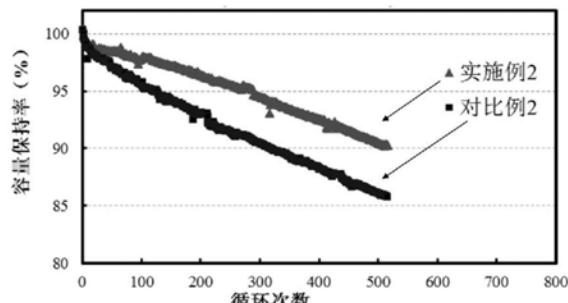
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种高首效长寿命硅基负极材料及其制备
方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种高首效长寿命硅基负极
材料及其制备方法和应用,通过高温前处理,使
SiO₂发生歧化反应获得相对均匀硅晶粒尺寸的
Si/SiO₂材料,随后在CO₂气氛下Na还原部分SiO₂
提高材料首次库伦效率,选用CO₂作为反应气体
可以降低SiO₂与Na反应的吉布斯自由能变,使反
应在较温和的条件下快速进行。通过化学气相沉
积形成均匀致密的碳包覆层提高材料的电子导
电率,降低材料电阻。二次导电聚合物包覆改善
材料的界面性能,进一步提高材料的循环稳定
性。并通过高电导率纳米金属颗粒修饰改善聚合
物导电性较差的缺陷。本发明制备的材料制成的
锂离子电池,电池的比容量、首次库伦效率和循
环稳定性均得到提高,具有极好的应用前景。



1. 一种高首效长寿命硅基负极材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - S1、氧化亚硅在惰性气体保护下进行煅烧,得到煅烧物料;
 - S2、煅烧物料与金属Na混合均匀后,在CO₂气氛中进行还原反应,得到还原物料;
 - S3、还原物料经过酸洗除杂后,洗涤至中性,干燥后得到干燥物料;
 - S4、将干燥物料置于惰性气体中,通入裂解性气体进行化学气相沉积,得到碳包覆材料;

S5、将碳包覆材料分散在去离子水-醇体系中,加入表面活性剂、高导电率纳米金属和聚合物单体并混合均匀,随后加入引发剂进行自聚合反应,干燥后得到导电聚合物包覆材料;

S6、将导电聚合物包覆材料破碎成粉末状颗粒后,与石墨混合即得到高首效长寿命硅基负极材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S1中,所述氧化亚硅的中值粒径为5μm~7μm;所述惰性气体为氦气、氖气、氩气、氪气、氙气中的至少一种;所述煅烧是在回转炉中进行的,所述回转炉的转速为0.25r/min~1r/min;所述煅烧的温度为800℃~1200℃,时间为0.5h~6h。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S2中,所述煅烧物料、金属Na与CO₂的摩尔比为2:(4~1):1;所述还原反应的温度为200℃~800℃,时间为1h~12h,还原反应是在回转炉中进行的,回转炉转速为0.25r/min~1r/min。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S3中,所述酸洗所用的酸为盐酸、硫酸、硝酸中的一种或几种,酸的质量分数为10%~50%;酸洗时间为0.5h~3h。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S4中,所述惰性气体与裂解性气体的体积比为5:1~1:1,化学气相沉积的时间为0.5h~6h,化学气相沉积是在回转炉中进行的,所述回转炉的转速为0.25r/min~1r/min;所述裂解性气体为甲烷或其同系物、乙炔或其同系物、苯或其同系物中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S5中,所述去离子水-醇体系为去离子水-甲醇、去离子水-乙醇、去离子水-丙醇、去离子水-异丙醇以及去离子水-甲醇的一种;所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠中的至少一种;所述高导电率纳米金属为Ag、Au、Cu中的至少一种,所述高导电率纳米金属的中值粒径为10nm~200nm;所述聚合物单体为吡咯、多巴胺、丙烯腈或苯胺中的至少一种;所述引发剂为过氧化氢、氯化铁或过硫酸铵中的至少一种。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S6中,所述导电聚合物包覆材料破碎后的中值粒径为5μm~7μm,所述石墨占高首效长寿命硅基负极材料的质量分数为0%~95%。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:在步骤S6中,所述石墨为天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种,所述石墨的中值粒径为10μm~20μm。
9. 如权利要求1~8任一所述的制备方法制得的高首效长寿命硅基负极材料。
10. 如权利要求9所述的高首效长寿命硅基负极材料在锂离子电池中的应用。

一种高首效长寿命硅基负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种锂离子电池材料,尤其涉及到一种高首效长寿命硅基负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着电动汽车与便携式用电器的发展,高能量密度锂离子电池的需求也日益增加。传统石墨负极材料理论比容量仅有372mAh/g,很难满足市场需求。硅材料的首次克容量为4200mAh/g,嵌锂平台更高,地壳储存丰富,对环境友好等优势,逐渐引起研究者的广泛关注。

[0003] 然而硅的体积膨胀高达300%,在循环过程中,不仅会导致硅与周围的导电炭网络分离,形成“死硅”,还会导致硅与集流体发生剥离。其次,较大的体积膨胀还会导致表面的SEI膜不断重组破坏,使SEI膜越来越厚,不断消耗正极的Li⁺,库伦效率降低。最后,较大的体积膨胀在循环后期导致硅材料粉化,这些问题最终导致循环性能急剧恶化。

[0004] 由于上述问题,学术界与产业界将部分注意力转移到氧化亚硅上。与纳米硅相比,氧化亚硅虽然牺牲了部分容量,但其膨胀相对较小(~100%),并且在充放电过程中生成的副产物氧化锂、硅酸锂、偏硅酸锂等可以提供缓冲作用,极大地提高材料的循环性能。但是材料的导电性相对较差,首效较低。Lee D J[Lee D J, Ryou M H, Lee J N, et al. Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance SiO anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34:98-101.]等通过液相混合+高温碳化的方式制备氮掺杂碳包覆SiO材料,该材料循环相对较好,但首效偏低。Jee HoYom等[Yom J H, Sun W H, Cho S M, et al. Improvement of irreversible behavior of SiO anodes for lithium ion batteries by a solid state reaction at high temperature[J]. Journal of Power Sources, 2016, 311:159-166.]通过将SiO与锂金属进行固相反应,在进行碳包覆,制备高首效硅基负极材料,该方法提高了材料首次库伦效率,但材料的循环性能相对较差,由于使用锂金属作为反应物,对合成条件相对较为苛刻,存在安全风险,而且在电池合浆过程中存在产气的风险。

发明内容

[0005] 为克服现有技术存在的缺陷,本发明的目的是提供一种高首效长寿命硅基负极材料及其制备方法和应用。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种高首效长寿命硅基负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1、氧化亚硅在惰性气体保护下进行煅烧,得到煅烧物料;通过高温煅烧前处理,SiO发生歧化反应获得有相对均匀硅晶粒尺寸的Si/SiO₂材料。

[0009] S2、煅烧物料与金属Na混合均匀后,在CO₂气氛中进行还原反应,得到还原物料;在CO₂气氛下通过Na热还原部分SiO₂,提高了材料的首次库伦效率,并且剩余未被还原的SiO₂

可以缓冲材料的体积膨胀,提高材料循环稳定性。 CO_2 作为反应气体可以降低 SiO_2 与 Na 反应的吉布斯自由能变,使反应在较温和的条件下快速进行。

[0010] S3、还原物料经过酸洗除杂后,再洗涤至中性,干燥后得到干燥物料;酸处理主要除去未反应的 Na 以及反应生成的 Na_2O 和 Na_2CO_3 等。

[0011] S4、将干燥物料置于惰性气体中,通入裂解性气体进行化学气相沉积,得到碳包覆材料;通过化学气相沉积制备得到的包覆碳层均匀致密,能够显著提高材料的电子电导率;

[0012] S5、将碳包覆材料分散在去离子水-醇体系中,加入表面活性剂、高导电率纳米金属和聚合物单体并混合均匀,随后加入引发剂进行自聚合反应,干燥后得到导电聚合物包覆材料;通过在材料外层包覆一层导电聚合物,改善材料的界面性能,进一步提高材料循环性能;此外,通过在聚合物中加入高导电率纳米金属,克服了聚合物导电性能相对较差(相对于碳材料)的缺陷,进一步提高材料的电子导电性,提高了材料的首次库伦效率以及循环寿命。

[0013] S6、将导电聚合物包覆材料破碎成粉末状颗粒后,与石墨混合即得到高首效长寿命硅基负极材料。由于石墨电子导电率较高,质软,可以进一步缓冲硅基材料的体积膨胀,因此通过需求进行混合来获取高首效长寿命的硅基负极材料。

[0014] 进一步的,在步骤S1中,所述氧化亚硅的中值粒径为 $5\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$;所述惰性气体为氮气、氖气、氩气、氪气、氙气中的至少一种;所述煅烧是在回转炉中进行的,所述回转炉的转速为 $0.25\text{r}/\text{min}\sim 1\text{r}/\text{min}$;所述煅烧的温度为 $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$,时间为 $0.5\text{h}\sim 6\text{h}$ 。与其他烧结设备相比,回转炉温度更为均匀。

[0015] 进一步的,在步骤S2中,所述煅烧物料、金属 Na 与 CO_2 的摩尔比为 $2:(4\sim 1):1$; CO_2 摩尔量以气体流速乘以还原反应恒温时间计算;还原反应的温度为 $200^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$,时间为 $1\text{h}\sim 12\text{h}$ 。还原反应是在回转炉中进行的,回转炉转速为 $0.25\text{r}/\text{min}\sim 1\text{r}/\text{min}$ 。

[0016] 进一步的,在步骤S3中,所述酸洗所用的酸为盐酸、硫酸、硝酸中的一种或几种,酸的质量分数为 $10\%\sim 50\%$;酸洗时间为 $0.5\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

[0017] 进一步的,在步骤S4中,所述惰性气体与裂解性气体的体积比为 $5:1\sim 1:1$,化学气相沉积的时间为 $0.5\text{h}\sim 6\text{h}$,化学气相沉积是在回转炉中进行的,所述回转炉的转速为 $0.25\text{r}/\text{min}\sim 1\text{r}/\text{min}$;所述裂解性气体为甲烷或其同系物、乙炔或其同系物、苯或其同系物中的至少一种,

[0018] 进一步的,在步骤S5中,所述去离子水-醇体系为去离子水-甲醇、去离子水-乙醇、去离子水-丙醇、去离子水-异丙醇以及去离子水-甲醇的一种;所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠中的至少一种;所述高导电率纳米金属为 Ag 、 Au 、 Cu 中的至少一种,所述高导电率纳米金属的中值粒径为 $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$;所述聚合物单体为吡咯、多巴胺、丙烯腈或苯胺中的至少一种;所述引发剂为过氧化氢、氯化铁或过硫酸铵中的至少一种。表面活性剂的加入,可以改善材料与聚合物单体之间的亲和性,促进反应的进行。

[0019] 进一步的,在步骤S6中,所述导电聚合物包覆材料破碎后的中值粒径为 $5\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$,所述石墨占高首效长寿命硅基负极材料的质量分数为 $0\%\sim 95\%$ 。

[0020] 进一步的,在步骤S6中,所述石墨为天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种,所述石墨的中值粒径为 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0021] 本发明的另一个目的在于提供通过上述制备方法制得的高首效长寿命硅基负极材料。

[0022] 本发明的第三个目的在于提供上述高首效长寿命硅基负极材料在锂离子电池中的应用。将本发明的硅基材料作为负极材料制备锂离子电池，对制得的锂离子电池进行电化学性能的测试，制得的锂离子电池的比容量、首效和循环稳定性均得到提高。

[0023] 与现有技术相比，本发明的有益效果为：

[0024] (1) 本发明以SiO为原材料，首先通过高温前处理，使SiO发生歧化反应获得相对均匀硅晶粒尺寸的Si/SiO₂材料，随后在CO₂气氛下Na还原部分SiO₂来提高材料首次库伦效率，剩余未被还原的SiO₂可以缓冲材料的体积膨胀，提高材料循环稳定性。选用CO₂作为反应气体可以降低SiO₂与Na反应的吉布斯自由能变，使反应在较温和的条件下快速进行。再辅以化学气相沉积(CVD)形成均匀致密的碳包覆层提高材料的电子导电率，降低材料电阻。通过二次导电聚合物包覆改善材料的界面性能，进一步提高材料的循环稳定性。本发明利用石墨电子导电率较高，质软等性质，将其与硅基材料混合，从而能够进一步缓冲硅基材料的体积膨胀，制备得到高首效长寿命硅基负极材料。

[0025] (2) 本发明在制备二次导电聚合物包覆材料的实验中，加入高导电率纳米金属，以改善聚合物导电性较碳材料差的缺陷，进一步提高材料的电子导电性，提高了材料的首次库伦效率以及循环寿命。且工艺简单，易于放大生产。

[0026] (3) 将本发明制备的材料作为负极材料制成锂离子电池，对制得的锂离子电池进行电化学性能的测试，制得的锂离子电池的比容量、首次库伦效率和循环稳定性均得到提高，具有极好的应用前景。

附图说明

[0027] 图1为实施例1制备的硅基负极材料的SEM图；

[0028] 图2为实施例1与对比例1制备的材料制成的电池在0.1C电流密度下的首次充放电曲线；

[0029] 图3为实施例2与对比例2制备的材料制成的电池在0.1C电流密度下的首次充放电曲线；

[0030] 图4为实施例2与对比例2制备的材料制成的电池在1C/1C电流密度下的全电池的循环性能曲线。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例和附图对本发明作更进一步的说明。显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0032] 除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0033] 除有特别说明，本发明中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

[0034] 实施例1

[0035] 将3kg SiO置于氩气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至800℃处理6h,该过程中,炉体保持0.25r/min,室温出料得到煅烧物料。随后将煅烧物料、金属Na按照2:4的比例混合均匀,随后添加到CO₂气氛保护下的回转炉中,10℃/min升温至600℃处理6h(恒温过程中保证Na:SiO:CO₂摩尔比为2:4:1),该过程中,炉体保持0.25r/min,室温出料,得到还原物料。将上述还原物料置于10%的稀盐酸溶液中,浸泡0.5h,随后进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼3次至滤液PH为中性,随后在60℃干燥中进行干燥处理。取3kg干燥完全的材料置于氩气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至800℃,此时流速按照氩气:乙炔=5:1的比例通入乙炔和氩气气体,反应6h,随后停止通入乙炔,氩气流速不变,在整个烧结过程中,炉体转速保持0.25r/min,室温出料。取上述产物1.95kg,0.05kg纳米铜粉(10nm)和200mL吡咯(Py)单体和0.02kg聚乙烯吡咯烷酮,均匀分散于5L去离子水-乙醇中,缓慢滴加入3L 0.5mol/L的FeCl₃溶液进行聚合反应2h,随后进行洗涤干燥。将干燥后的材料置于机械磨中,破碎进行解团聚,获得D50为6μm的硅基负极材料。

[0036] 图1为实施例1制备的硅基负极材料的SEM图,可以发现,颗粒大小相对较为均一,颗粒大约6μm左右。将制备的硅基负极材料:SP:LA133=8:1:1比例进行合浆、涂布,组装CR2016扣式电池,电解液使用1mol/L LiPF₆的EC+DMC溶液,并进行电化学性能测试。结果如图2所示,在0.1C的电流密度下,实施例1制备的材料制成的电池的首次放电比容量为1754mAh/g,充电比容量为1486mAh/g,首次库伦效率为84.7%。

[0037] 对比例1

[0038] 将商业化的SiO/C材料:SP:LA133=8:1:1比例进行合浆、涂布,组装CR2016扣式电池,电解液使用1mol/L LiPF₆的EC+DMC溶液,并进行电化学性能测试。结果如图2所示,在0.1C电流密度下,对比例1制备的材料制成的电池的首次放电比容量为2189mAh/g,充电比容量为1593mAh/g,首次库伦效率为72.8%。通过实施例1与对比例1对比可以发现,实施例1制备得到的材料制成的电池的首次库伦效率得到极大的提升。

[0039] 实施例2

[0040] 将3kg SiO置于氖气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至1200℃处理0.5h,该过程中,炉体保持1r/min,室温出料,得到煅烧物料。随后将煅烧物料、金属Na按照2:4的比例混合均匀,随后添加到CO₂气氛保护下的回转炉中,10℃/min升温至200℃处理12h(恒温过程中保证Na:SiO:CO₂摩尔比为2:1:1),该过程中,炉体保持1r/min,室温出料。将上述物料置于50%的稀硫酸溶液中,浸泡3h,随后进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼3次至滤液PH为中性,随后在60℃干燥中进行干燥处理。取3kg干燥完全的材料置于氖气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至1200℃,此时流速按照氖气:乙炔=5:1的比例通入乙炔和氖气气体,反应0.5h,随后停止通入乙炔,氖气流速不变,在整个烧结过程中,炉体转速保持1r/min,室温出料。取上述产物1.95kg,0.05kg纳米铜粉(10nm)和200mL吡咯(Py)单体和0.02kg十二烷基苯磺酸钠,均匀分散于5L去离子水-乙醇中,缓慢滴加入3L 0.5mol/L的FeCl₃溶液进行聚合反应2h,随后进行洗涤干燥。将干燥后的材料置于机械磨中,破碎进行解团聚,获得D50为6μm的硅基负极材料,将该材料与人造石墨按照1:3的比例进行混合,其中所用人造石墨D50为15μm,获得高首效长寿命硅基负极材料。

[0041] 将制备的高首效长寿命硅基负极材料:SP:LA133=8:1:1比例进行合浆、涂布,组

装CR2016扣式电池,电解液使用1mol/L LiPF₆的EC+DMC溶液,并进行电化学性能测试,测试结果如图3所示,实施例2制备的材料制成的电池的首次放电比容量为684.6mAh/g,充电比容量为604.8mAh/g,首次库伦效率为88.3%。以NCM622为正极,实施例2制备的材料为负极,分别进行合浆、涂布、辊压、分切、模切、叠片、焊极耳、顶侧封、烘烤、注液等工序组装7Ah软包电池,化成分容后,在1C/1C电流密度下进行常温循环测试,结果如图4所示,目前全电池循环516周,容量保持率为91.2%。

[0042] 对比例2

[0043] 将商业化的SiO/C/石墨材料:SP:LA133=8:1:1比例进行合浆、涂布,组装CR2016扣式电池,电解液使用1mol/L LiPF₆的EC+DMC溶液,并进行电化学性能测试。结果如图3所示,在0.1C电流密度下,对比例2制备的材料制成的电池的首次放电比容量为721.2mAh/g,充电比容量为608.2mAh/g,首次库伦效率为84.3%。通过图3中实施例2与对比例2对比可以发现,本发明制备得到的材料制成的电池的首次库伦效率得到极大的提升。以NCM622为正极,对比例2中的商业化SiO/C/石墨为负极,分别进行合浆、涂布、辊压、分切、模切、叠片、焊极耳、顶侧封、烘烤、注液等工序组装7Ah软包电池,化成分容后,在1C/1C电流密度下进行常温循环测试,结果如图4所示,目前全电池循环516周,容量保持率为85.7%。通过图4中实施例2与对比例2对比可以发现,材料经过聚合物包覆以及高电导率纳米金属颗粒修饰后,材料的循环性能提升约6%,并且稳定性得到提高,这是由于聚合物包覆可以改善材料的界面性能,同时高电导率纳米金属颗粒修饰可以弥补导电聚合物导电性较碳材料差的缺陷的缘故。

[0044] 实施例3

[0045] 将3kg SiO置于氩气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃处理3h,该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料,得到煅烧物料。随后将煅烧物料、金属Na按照2:4的比例混合均匀,随后添加到CO₂气氛保护下的回转炉中,10℃/min升温至400℃处理1h(恒温过程中保证Na:SiO:CO₂摩尔比为2:2:1),该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料。将上述物料置于10%的稀盐酸溶液中,浸泡0.5h,随后进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼3次至滤液PH为中性,随后在60℃干燥中进行干燥处理。取3kg干燥完全的材料置于氩气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃,此时流速按照氩气:甲烷=5:1的比例通入甲烷和氩气气体,反应6h,随后停止通入乙炔,氩气流速不变,在整个烧结过程中,炉体转速保持0.5r/min,室温出料。取上述产物1.95kg,0.05kg纳米银粉(100nm)和200mL苯胺(ANi)单体和0.02kg十二烷基硫酸钠,均匀分散于5L去离子水-丙醇中,缓慢滴加入3L 0.5mol/L的FeCl₃溶液进行聚合反应2h,随后进行洗涤干燥。将干燥后的材料置于机械磨中,破碎进行解团聚,获得D50为5μm的硅基负极材料,将该材料与中间相碳微球按照1:2的比例进行混合,其中所用人造石墨D50为10μm,获得高首效长寿命硅基负极材料。

[0046] 实施例4

[0047] 将3kg SiO置于氩气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃处理3h,该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料,得到煅烧物料。随后将煅烧物料、金属Na按照2:4的比例混合均匀,随后添加到CO₂气氛保护下的回转炉中,10℃/min升温至600℃处理4h(恒温过程中保证Na:SiO:CO₂摩尔比为2:2:1),该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料。将上述物料置于10%的稀盐酸溶液中,浸泡0.5h,随后进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼3次至滤液

PH为中性,随后在60℃干燥中进行干燥处理。取3kg干燥完全的材料置于氩气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃,此时流速按照氩气:乙炔=5:1的比例通入乙炔和氩气气体,反应6h,随后停止通入乙炔,氩气流速不变,在整个烧结过程中,炉体转速保持0.5r/min,室温出料。取上述产物1.95kg,0.05kg纳米金粉(10nm)和200mL多巴胺(DA)单体和0.02kg聚乙烯吡咯烷酮,均匀分散于5L去离子水-异丙醇中,缓慢滴加入5L 0.1M过硫酸铵溶液进行聚合反应2h,随后进行洗涤干燥。将干燥后的材料置于机械磨中,破碎进行解团聚,获得D50为7μm的硅基负极材料,将该材料与天然石墨按照1:4的比例进行混合,其中所用人造石墨D50为20μm,获得高首效长寿命硅基负极材料。

[0048] 实施例5

[0049] 将3kg SiO置于氩气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃处理3h,该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料,得到煅烧物料。随后将煅烧物料、金属Na按照2:4的比例混合均匀,随后添加到CO₂气氛保护下的回转炉中,10℃/min升温至600℃处理12h(恒温过程中保证Na:SiO:CO₂摩尔比为2:4:1),该过程中,炉体保持0.5r/min,室温出料。将上述物料置于10%的稀盐酸溶液中,浸泡0.5h,随后进行过滤,并用去离子水洗涤滤饼3次至滤液PH为中性,随后在60℃干燥中进行干燥处理。取3kg干燥完全的材料置于氩气气氛保护下的回转炉中,以10℃/min升温至900℃,此时流速按照氩气:乙炔=5:1的比例通入乙炔和氩气气体,反应6h,随后停止通入乙炔,氩气流速不变,在整个烧结过程中,炉体转速保持0.5r/min,室温出料。取上述产物1.95kg,0.05kg纳米铜粉(10nm)和200mL多巴胺(DA)单体和0.02kg十二烷基苯磺酸钠,均匀分散于5L去离子水-异丙醇中,缓慢滴加入5L质量分数为10%过氧化氢溶液进行聚合反应2h,随后进行洗涤干燥。将干燥后的材料置于机械磨中,破碎进行解团聚,获得D50为7μm的硅基负极材料,将该材料与天然石墨按照5:95的比例进行混合,其中所用人造石墨D50为20μm,获得高首效长寿命硅基负极材料。

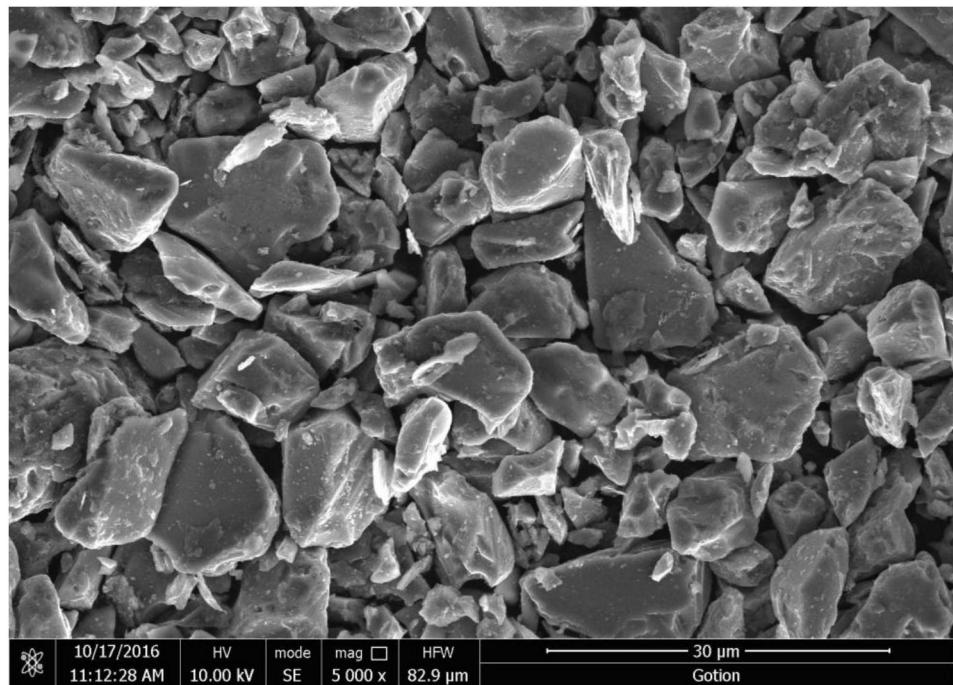


图1

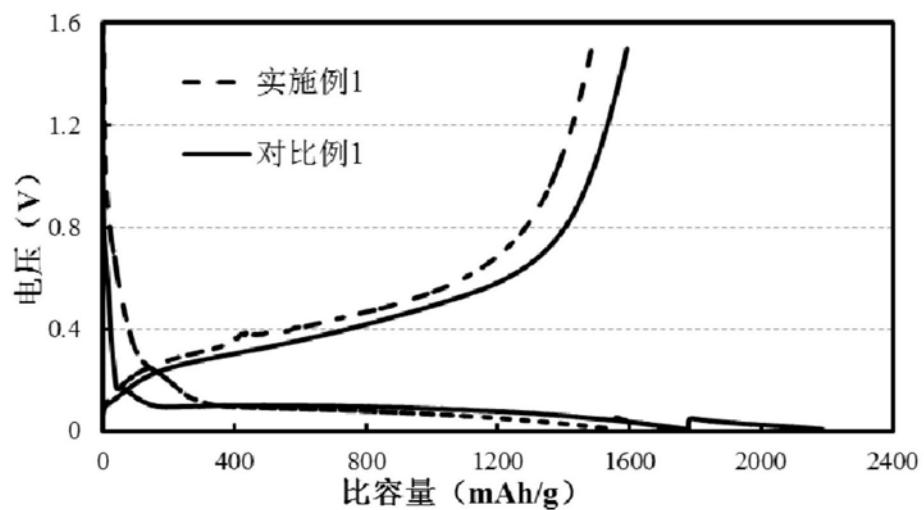


图2

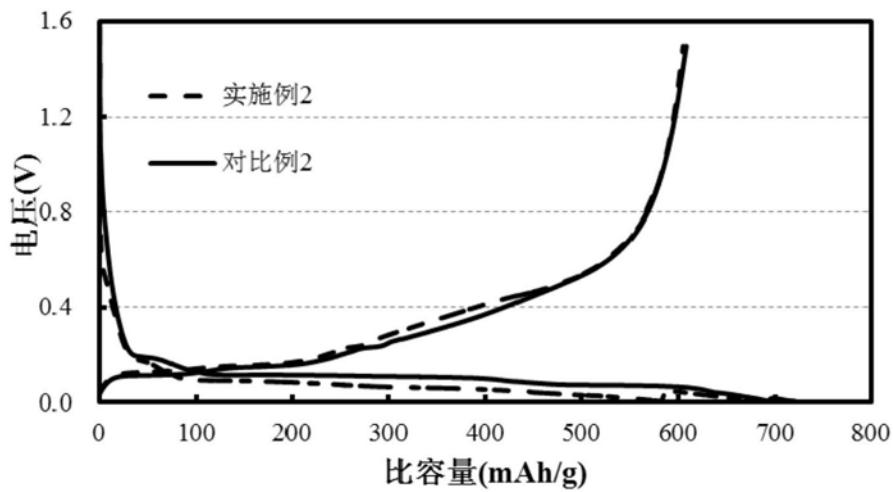


图3

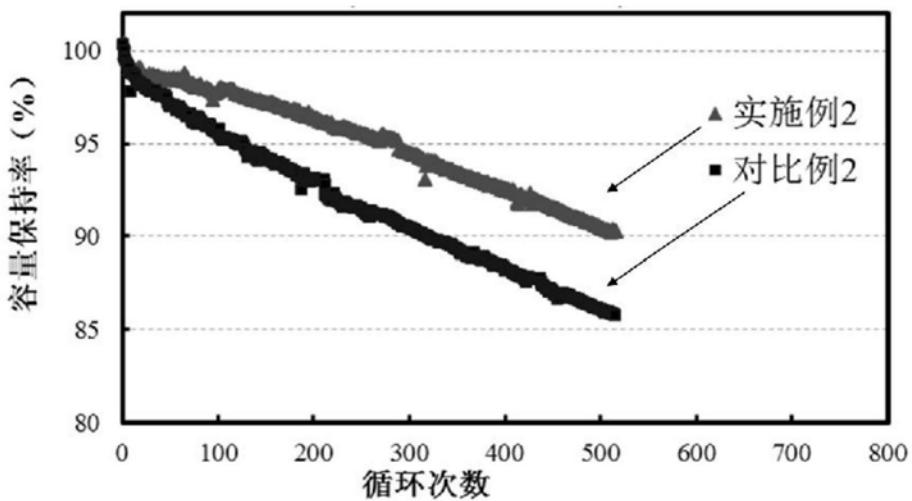


图4