



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106602022 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201611213565.3

(22)申请日 2016.12.24

(71)申请人 东北电力大学

地址 132012 吉林省吉林市船营区长春路
169号

(72)发明人 张瑛洁 赵丽文 楚华 袁龙飞

(74)专利代理机构 吉林市达利专利事务所
22102

代理人 陈传林

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

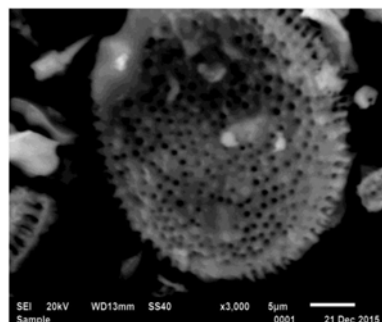
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,是一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特点是,包括以纯化处理后的硅藻土为原料,通过水解法和镁热还原法制备得到多孔硅/二氧化钛复合材料。其制备方法的流程科学合理,简单适用,成本低;制备得到的复合负极材料可直接用作锂离子电池的负极材料,具有良好的循环稳定性,在100mA/g的电流密度下测试,其首次可逆比容量为1321.0mAh/g,50次循环后容量维持在774.3mAh/g左右,电化学性能优异。



1. 一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,它包括以下步骤:

(1) 硅藻土的纯化处理:

将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至600~1000℃,煅烧1~5h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌3~6h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h,取出后倒入浓度为4~7mol/L酸溶液中,在80~100℃条件下搅拌3~8h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化处理的硅藻土;

(2) 多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:

a) 向20~40mL无水乙醇中加入0.05~0.50g纯化后的硅藻土,再加入0.10~0.60mL去离子水和0.01~0.25g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;

b) 0.1~0.5mL二氧化钛前驱体溶于1~8mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;

c) 将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在60~100℃条件下回流,搅拌50~120min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;

d) 将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:0.1~5,在保护气氛下,以升温速率为1~5℃/min升温至650~900℃之间,还原2~8h,自然冷却至室温;用浓度为0.5~5mol/L酸溶液中搅拌3~15h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,所述纯化处理的硅藻土形状为管状、棒状或圆盘状。

3. 根据权利要求1所述的一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,所述酸溶液为盐酸、硫酸或硝酸。

4. 根据权利要求1所述的一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,所述二氧化钛前驱体为钛酸丁酯、钛酸异丙酯、四氯化钛或三氯化钛。

5. 根据权利要求1所述的一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,所述保护气氛为氩气、真空或氮气。

6. 根据权利要求1所述一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,所述多孔硅/二氧化钛复合材料是在多孔硅基体表面包覆二氧化钛组分以质量分数计:多孔硅的含量为20~90%,二氧化钛的含量为1~50%。

7. 根据权利要求1所述一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,其特征在于,制备的多孔硅/二氧化钛复合负极材料。

一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池负极材料的技术领域；具体地说，是一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法。

背景技术

[0002] 硅的理论容量高(4200mAh/g)、资源丰富、电压平台适中，是一种潜在的高能量密度的锂离子电池负极材料。但是，硅活性物质在反复充放电循环中会发生巨大的体积变化，导致硅材料发生粉化、脱落现象和储锂能力的丧失，阻碍了硅的实际应用。为了减小硅在循环过程中巨大的体积变化，人们使硅材料和其他材料复合，或者制作纳米级的硅材料。近年，纳米过渡金属氧化物已经成为锂离子电池负极材料的重要研究方向，其中，二氧化钛因具有成本低、无污染和无毒等优良特性，在循环中结构稳定性好，已成为具有吸引力的材料。

[0003] 目前常用的硅基材料原料主要是纳米硅粉。但不得不承认硅粉纳米化以后所面临的一个问题，锂离子在硅中的脱嵌会破坏纳米硅的晶体结构，且纳米硅颗粒太小易团聚，最终减弱颗粒间的电接触，致使电池循环性能下降。中国发明专利公开(公告)号CN101533907A公开了采用镁粉还原硅的氧化物。中国发明专利公开(公告)号CN102208636，公开了使用硅藻土为原料，通过镁热还原制备多孔硅，并成功应用于锂离子电池负极。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是，提供一种原料易得，成本低，适合工业化生产的以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛负极材料的方法。

[0005] 解决其技术问题采用的技术方案是，一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法，其特征在于，它包括以下步骤：

(1) 硅藻土的纯化处理：

将硅藻土原土置于马弗炉中，在空气气氛下升温至600~1000℃，煅烧1~5h除去有机质，然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中，搅拌3~6h，进行过滤，将过滤后的滤饼放在烘箱中，60℃干燥10h，取出后倒入浓度为4~7mol/L酸溶液中，在80~100℃条件下搅拌3~8h，以除去氧化铁，三氧化二铝，氧化镁，再进行水洗至中性，60℃烘干10h，得到纯化后的硅藻土；

(2) 多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备：

a) 向20~40mL无水乙醇中加入0.05~0.50g纯化后的硅藻土，再加入0.10~0.60mL去离子水和0.01~0.25g的羟丙基纤维素(HPC)，搅拌20min，标记为A溶液；

b) 0.1~0.5mL二氧化钛前驱体溶于1~8mL无水乙醇，搅拌20min，标记为B溶液；

c) 将B溶液缓慢加入A溶液中，继续搅拌，在60~100℃条件下回流，搅拌50~120min，自然冷却后，用去离子水和乙醇洗涤，60℃干燥12h，得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料；

d) 将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀，硅藻土与镁粉的混

合比例按质量比1:0.1~5,在保护气氛下,以升温速率为1~5℃/min升温至650~900℃之间,还原2~8h,自然冷却至室温;用浓度为0.5~5mol/L酸溶液中搅拌3~15h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料。

[0006] 所述纯化处理的硅藻土形状为管状、棒状或圆盘状。

[0007] 所述酸溶液为盐酸、硫酸或硝酸。

[0008] 所述二氧化钛前驱体为钛酸丁酯、钛酸异丙酯、四氯化钛或三氯化钛。

[0009] 所述保护气氛为氩气、真空或氮气。

[0010] 所述多孔硅/二氧化钛复合材料是在多孔硅基体表面包覆二氧化钛组分以质量分数计:多孔硅的含量为20~90%,二氧化钛的含量为1~50%。

[0011] 制备的多孔硅/二氧化钛复合负极材料。

[0012] 本发明一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法的有益效果是:

1.制备方法的流程科学合理,简单适用;

2.所选原料资源丰富,价格低廉;

3.仅需一步煅烧,降低成本;

4.该方法直接制备的多孔硅/二氧化钛复合材料具有良好的循环稳定性;

5. 制备的多孔硅/二氧化钛复合材料可以直接作锂离子电池的负极,也可以与石墨、石墨烯、硬碳、金属、过度金属氧化物等其他负极材料混合作为锂离子电池的负极,但是混合使用时不得低于总负极材料的1%。

附图说明

[0013] 图1为具体实施例1得到的纯化后硅藻土的扫描电镜照片;

图2为具体实施例2得到的多孔硅/二氧化钛复合材料的X射线衍射图;

图3为具体实施例3得到的一种多孔硅二氧化钛复合材料的扫描电镜照片;

图4为具体实施例4得到的多孔硅/二氧化钛复合材料的循环性能曲线图。

具体实施方式

[0014] 实施例1:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至600℃,煅烧5h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌3h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h,再取出后倒入浓度为4mol/L酸溶液中,在80℃条件下搅拌3h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;图1为得到纯化后的硅藻土扫描电镜照片;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向20mL无水乙醇中加入0.05g纯化后的硅藻土,再加入0.10mL去离子水和0.01g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.1mL二氧化钛前驱体溶于1mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在60℃条件下回流,搅拌50min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与

镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:0.1,在保护气氛下,以升温速率为1℃/min升温至650℃,还原2h,自然冷却至室温;用浓度为0.5mol/L酸溶液中搅拌10h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料;

将实施例1制得的多孔硅/二氧化钛复合负极材料与导电炭黑和粘结剂(PVDF),按照质量比7:1.5:1.5混合均匀,涂覆在铜箔上,放入真空干燥箱中在120℃中烘干12h。自然冷却到室温后,用钢制冲孔模具冲成圆形电极片,放入到充满氩气的手套箱中进行电池装配,其中水氧含量需要均小于0.1ppm。以金属锂片为对电极和辅助电极,Celgard2325型多孔隔膜作为正负极间的隔膜,加入1~6滴的添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)的LiPF₆电解液,在CR2032型纽扣电池壳中进行组装。在100mA/g电流密度下进行充放电测试,其首次可逆比容量为1033mAh/g,30次循环后容量维持在718mAh/g左右,容量几乎不变。

[0015] 实施例2:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至650℃,煅烧4h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌3h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为5mol/L酸溶液中,在85℃条件下搅拌3h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向25mL无水乙醇中加入0.10g纯化后的硅藻土,再加入0.15mL去离子水和0.02g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.10mL二氧化钛前驱体溶于3mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在60℃条件下回流,搅拌60min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:1,在保护气氛下,以升温速率为1℃/min升温至650℃,还原2h,自然冷却至室温;用浓度为1mol/L酸溶液中搅拌12h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料。图2为实施例2得到的多孔硅/二氧化钛复合材料的X射线衍射图;

按照实施例2来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g电流密度下进行充放电测试,其首次可逆比容量为768mAh/g,50次循环后容量维持在608mAh/g左右,容量几乎不变。

[0016] 实施例3:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至700℃,煅烧4h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌6h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为6mol/L酸溶液中,在90℃条件下搅拌8h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向30mL无水乙醇中加入0.15g纯化后的硅藻土,再加入0.2mL去离子水和0.05g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.15mL二氧化钛前驱体溶于4mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在80℃条件下回流,搅拌90min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃

干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:1.5,在保护气氛下,以升温速率为2℃/min升温至700℃,还原3h,自然冷却至室温;用浓度为0.5mol/L酸溶液中搅拌10h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料;图3为具体实施例3得到的多孔硅二氧化钛复合材料的扫描电镜照片;

按照实施例3来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。其首次可逆比容量为938mAh/g,20次循环后容量维持在678mAh/g左右,容量几乎不变。

[0017] 实施例4:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至800℃,煅烧2h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌4h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为7mol/L酸溶液中,在100℃条件下搅拌4h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向35mL无水乙醇中加入0.20g纯化后的硅藻土,再加入0.40mL去离子水和0.20g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.30mL二氧化钛前驱体溶于6mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在100℃条件下回流,搅拌70min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:2,在保护气氛下,以升温速率为3℃/min升温至750℃,还原8h,自然冷却至室温;用浓度为2mol/L酸溶液中搅拌15h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料;图4为具体实施例4得到的多孔硅/二氧化钛复合材料的循环性能曲线图;

按照实施例4来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g的电流密度下测试,其首次可逆比容量为1321.0mAh/g,50次循环后容量维持在774.3mAh/g左右,电化学性能优异。

[0018] 实施例5:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至850℃,煅烧3h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌6h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为6mol/L酸溶液中,在95℃条件下搅拌6h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向40mL无水乙醇中加入0.50g纯化后的硅藻土,再加入0.60mL去离子水和0.25g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.50mL二氧化钛前驱体溶于8mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在85℃条件下回流,搅拌90min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:5,在保护气氛下,以升温速率为4℃/min升温至800℃,还原3h,自然冷却至室温;用浓度为5mol/L酸溶液中搅拌3h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极

材料;

按照实施例5来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g的电流密度下测试,其首次可逆比容量为621.0mAh/g,30次循环后容量维持在274.3mAh/g左右,后期几乎不变。

[0019] 实施例6:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至900℃,煅烧2h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌5h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为5mol/L酸溶液中,在100℃条件下搅拌5h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向35mL无水乙醇中加入0.40g纯化后的硅藻土,再加入0.40mL去离子水和0.15g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.40mL二氧化钛前驱体溶于6mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在90℃条件下回流,搅拌120min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:3.5,在保护气氛下,以升温速率为1℃/min升温至850℃,还原5h,自然冷却至室温;用浓度为1mol/L酸溶液中搅拌15h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料;

按照实施例6来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g的电流密度下测试,其首次可逆比容量为902.0mAh/g,40次循环后容量维持在554.3mAh/g左右。

[0020] 实施例7:一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法,它包括以下步骤:

(1)硅藻土的纯化处理:将硅藻土原土置于马弗炉中,在空气气氛下升温至950℃,煅烧2h除去有机质,然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中,搅拌4h,进行过滤,将过滤后的滤饼放在烘箱中,60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为4mol/L酸溶液中,在85℃条件下搅拌4h,以除去氧化铁,三氧化二铝,氧化镁,再进行水洗至中性,60℃烘干10h,得到纯化后的硅藻土;

(2)多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备:向25mL无水乙醇中加入0.15g纯化后的硅藻土,再加入0.20mL去离子水和0.05g的羟丙基纤维素(HPC),搅拌20min,标记为A溶液;0.15mL二氧化钛前驱体溶于4mL无水乙醇,搅拌20min,标记为B溶液;将B溶液缓慢加入A溶液中,继续搅拌,在85℃条件下回流,搅拌110min,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤,60℃干燥12h,制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料;将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀,硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:1,在保护气氛下,以升温速率为2℃/min升温至900℃,还原6h,自然冷却至室温;用浓度为1mol/L酸溶液中搅拌14h除去多余的杂质,用去离子水和乙醇洗涤,在60℃真空干燥12h,得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料;

按照实施例7来组装电池,对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g的电流密度下测试,其首次可逆比容量为1451.0mAh/g,20次循环后容量维持在964.3mAh/g左右,电化学性能优异。

[0021] 实施例8：一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法，它包括以下步骤：

(1) 硅藻土的纯化处理：将硅藻土原土置于马弗炉中，在空气气氛下升温至1000℃，煅烧1h除去有机质，然后分散在0.01mol/L NaOH溶液中，搅拌6h，进行过滤，将过滤后的滤饼放在烘箱中，60℃干燥10h。再取出后倒入浓度为6mol/L酸溶液中，在85℃条件下搅拌4h，以除去氧化铁，三氧化二铝，氧化镁，再进行水洗至中性，60℃烘干10h，得到纯化后的硅藻土；

(2) 多孔硅/二氧化钛复合负极材料的制备：向20mL无水乙醇中加入0.15g纯化后的硅藻土，再加入0.10mL去离子水和0.05g的羟丙基纤维素(HPC)，搅拌20min，标记为A溶液；0.45mL二氧化钛前驱体溶于6mL无水乙醇，搅拌20min，标记为B溶液；将B溶液缓慢加入A溶液中，继续搅拌，在85℃条件下回流，搅拌90min，自然冷却后，用去离子水和乙醇洗涤，60℃干燥12h，制备得到硅藻土/二氧化钛复合负极材料；将干燥好的硅藻土/二氧化钛复合材料与镁粉研磨至混合均匀，硅藻土与镁粉的混合比例按质量比1:1.5，在保护气氛下，以升温速率为1℃/min升温至750℃，还原6h，自然冷却至室温；用浓度为1mol/L酸溶液中搅拌12h除去多余的杂质，用去离子水和乙醇洗涤，在60℃真空干燥12h，得到多孔硅/二氧化钛复合负极材料；

按照实施例8来组装电池，对组装好的电池进行电化学性能测试。在100mA/g的电流密度下测试，其首次可逆比容量为375.0mAh/g，20次循环后容量维持在294.3mAh/g左右，循环稳定性好。

[0022] 本发明一种以硅藻土为原料制备多孔硅/二氧化钛复合负极材料的方法所用的原材料均为市售产品，原料易得，便于实施。

[0023] 本发明实施例仅用于对本发明作进一步的说明，并非穷举，并不构成对权利要求保护范围的限定，本领域技术人员根据本发明实施例获得的启示，不经过创造性劳动就能够想到其它实质上等同的替代，均在本发明保护范围内。

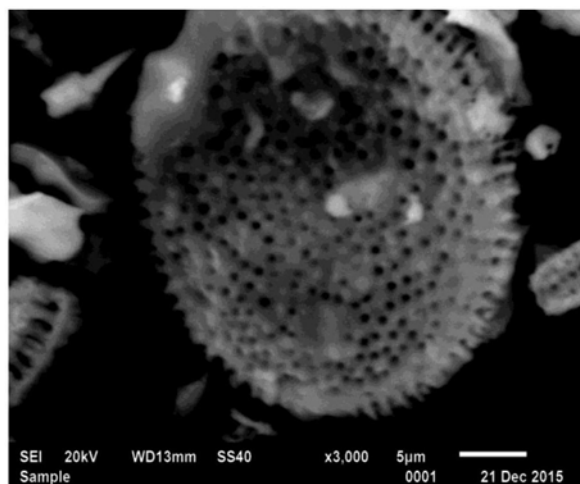


图1

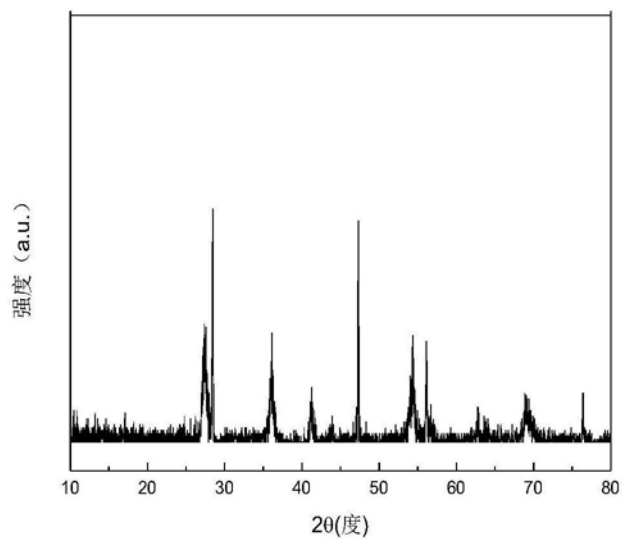


图2

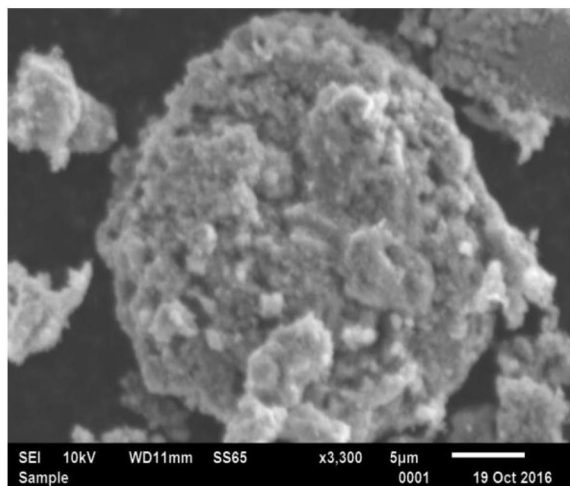


图3

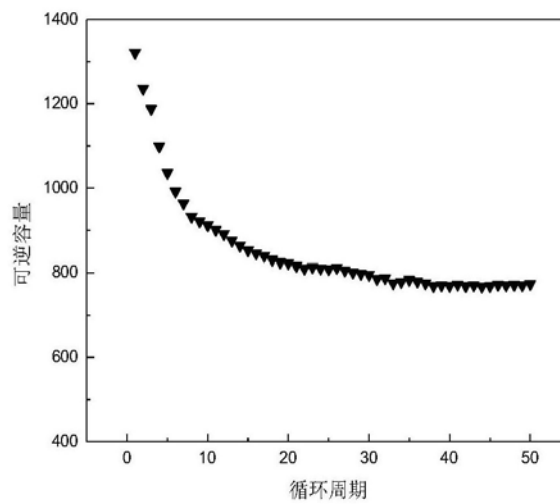


图4