



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104659341 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201310602828.X

(22)申请日 2013.11.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104659341 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(73)专利权人 国联汽车动力电池研究院有限责任公司

地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区雁栖路3号

(72)发明人 卢世刚 阚素荣 袁敏娟 张向军 黄斌 刘莎

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 程凤儒

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/1315(2010.01)

审查员 王占良

权利要求书4页 说明书13页 附图3页

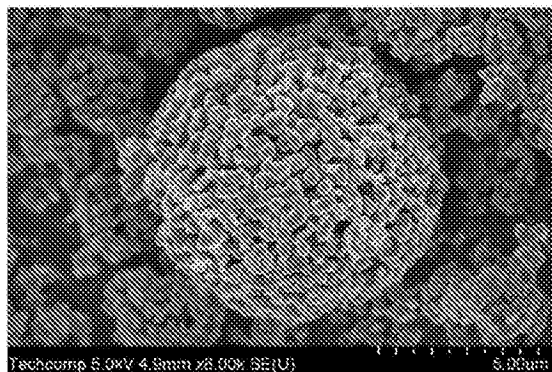
(54)发明名称

一种锂离子电池用的复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池用的复合负极材料及其制备方法。该复合材料是由SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种与Li4Ti5 xMxO12 yFy和C复合形成的复合材料,其中M为Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Rh、Ag、In、Sn、Sb、Pb、Bi、W中至少一种,0≤x≤0.5,0≤y≤0.5。该复合负极材料中SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN至少一种的含量占总重量0.2wt%-20wt%,Li4Ti5 xMxO12 yFy占总重量的80wt%-99.8wt%,C占总重量的0-20wt%。这里所说的总重量是形成复合材料的SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN至少一种的重量和Li4Ti5 xMxO12 yFy的重量之和。将碳或者碳前驱体和Li4Ti5 xMxO12 yFy加入到聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷中至少一种有机硅聚合物中,通过固化交联,热解后得到由SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种与Li4Ti5 xMxO12 yFy和C复合的复合材料。该复合材料和Li4Ti5

xMxO12 yFy相比,振实密度和电化学性能有显著提高。



1. 一种锂离子电池复合负极材料,其特征是由SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种与 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 和C复合形成复合材料,其中M为Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Rh、Ag、In、Sn、Sb、Pb、Bi、W中至少一种, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$,所述复合材料中SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种的含量占总重量的0.2wt%-20wt%, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 占总重量的80wt%-99.8wt%,C占总重量的0wt%-20wt%;这里所说的总重量是形成复合材料的SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN至少一种的重量和 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 的重量之和。

2. 根据权利要求1所述的复合负极材料,其特征是所述的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$,其中 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 。

3. 根据权利要求1所述的复合负极材料,其特征是所述的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$,其中 $0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

4. 根据权利要求1所述的复合负极材料,其特征是所说的C是指碳或者碳前驱体高温碳化后所残留的碳。

5. 根据权利要求1所述的复合负极材料,其特征是所述的SiCO是由有机硅氧烷单体聚合后在非氧化气氛下或真空中热解得到或者由聚硅氧烷在非氧化气氛下或真空中热解得到;所述的SiCNO是由有机硅氧烷单体聚合后在 NH_3 下热解得到或者由聚硅氧烷在 NH_3 下热解得到;所述的SiCN是由聚硅氮烷在非氧化气氛下或真空中热解得到;所述的SiBCN是由聚硼硅氮烷在非氧化气氛下或真空中热解得到。

6. 根据权利要求5所述的复合负极材料,其特征是所述的有机硅氧烷单体为含有氢键、烷基支链、烯基支链以及芳香基支链中一个或多个的有机硅氧烷单体化合物中的一种或几种。

7. 根据权利要求5所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是以重复的Si-O键为主链,侧链上硅直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基中的一种或几种相连所组成的聚合物,聚合度为2~2000。

8. 根据权利要求7所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷的聚合度为5~500。

9. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的烃基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

10. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是分子中含有Si-H键的聚硅氧烷。

11. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是分子中含有Si-OH键的聚硅氧烷。

12. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是分子中含有不饱和烃或者不饱和烃的衍生物的聚硅氧烷。

13. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是分子中含有苯基的聚硅氧烷。

14. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是热固化的硅树脂。

15. 根据权利要求7或8所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氧烷是液态的聚硅氧烷或者能够用溶剂溶解的聚硅氧烷或者能够熔融的聚硅氧烷。

16. 根据权利要求5所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是以重复的Si-N键为主链,侧链上硅直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基中的一种或几种相连所组成的聚合物,聚合度为2~2000。

17. 根据权利要求16所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷的聚合度为5~500。

18. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的烃基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

19. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是分子中含有Si-H键的聚硅氮烷。

20. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是分子中含有Si-OH键的聚硅氮烷。

21. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是分子中含有不饱和烃或者不饱和烃的衍生物的聚硅氮烷。

22. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是分子中含有苯基的聚硅氮烷。

23. 根据权利要求16或17所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硅氮烷是液态的聚硅氮烷或者能够用溶剂溶解的聚硅氮烷或者能够熔融的聚硅氮烷。

24. 根据权利要求5所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硼硅氮烷是以重复含有一C—Si—N—B—或者—B—C—Si—N—或者—C—B—Si—N—作为主链,侧链上硅直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基中的一种或几种相连所组成的聚合物,聚合度为2~2000。

25. 根据权利要求24所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硼硅氮烷的聚合度为5~500。

26. 根据权利要求24或25所述的复合负极材料,其特征是所述的烃基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

27. 根据权利要求24或25所述的复合负极材料,其特征是所述的聚硼硅氮烷是液态的聚硼硅氮烷或者能够用溶剂溶解的聚硼硅氮烷或者能够熔融的聚硼硅氮烷。

28. 一种制备权利要求1所述复合负极材料的方法,该方法至少包括下述步骤:

(1) 将钛的化合物、M的化合物、锂的化合物按照原子比 $Li/Ti+M=0.8\sim 0.88$ 进行配料,加入氟化物,加入原材料总重量0-20wt%的碳或者碳前驱体,这里所说的原材料的总重量是钛的化合物、M的化合物、锂的化合物、氟化物的重量之和,将上述原材料放入占原材料总体积1-5倍的介质中,在介质中均匀混合5~72小时,干燥形成前驱体,先在 $200^{\circ}C\sim 500^{\circ}C$ 低温处理0~20小时,然后在 $600^{\circ}C\sim 900^{\circ}C$,合成2~72小时,得到 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$;M为Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Rh、Ag、In、Sn、Sb、Pb、Bi、W中至少一种;

(2) 将有机硅氧烷单体、聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷中至少一种溶解在有机溶剂中,有机溶剂的加入量按照加入的聚合物和有机溶剂体积比为1:1到1:5加入,其中,有机硅氧烷单体的加入量是按照有机硅氧烷单体聚合后的体积和有机溶剂体积的上述比值加入,还有,有机硅氧烷单体的加入量按照相同实验条件下该有机硅氧烷单体聚合后的有机硅聚

合物的热解率来计算使得热解后的负极复合材料中SiC₀、SiCN₀中至少一种含量占总重量的0.2wt%~20wt%，聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷的中至少一种加入量按照相同实验条件下的聚合物热解率来计算使得热解后的负极复合材料中SiC₀、SiCN₀、SiCN、SiBCN中至少一种含量占总重量的0.2wt%~20wt%，然后将Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y加入其中，Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y的加入量按照相同实验条件下的热解率来计算使得热解后的负极复合材料中Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y含量占总重量的80wt%~99.8wt%，除此之外还加入碳或者碳前驱体，碳或者碳前驱体的加入量按照碳或者碳前驱体热解后残余的碳占总重量的0~20wt%，这里所说的总重量是形成复合材料的SiC₀、SiCN₀、SiCN、SiBCN至少一种的重量和Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y的重量之和；搅拌均匀，加入有机硅氧烷单体时再加入固化剂或者水使其聚合；

(3) 固化形成交联产物；

(4) 在非氧化气氛下或真空中，将该固化产物烧结，得到SiC₀、SiCN₀、SiCN、SiBCN中至少一种与Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y和C复合的复合材料。

29. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的钛的化合物为二氧化钛、偏钛酸中的至少一种。

30. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的M的化合物为氧化物、碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物、硫酸盐、氯化物。

31. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的锂的化合物为氢氧化锂、碳酸锂、氯化锂、碘化锂、硝酸锂、磷酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或几种混合物。

32. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的氟化物为氟化锂、氟化铵、氟化镁中的至少一种。

33. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的介质是水、乙醇、丙酮、正丁醇、正丙醇、异丙醇、乙腈、乙醚、乙醇胺中的一种或几种混合物。

34. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的干燥为喷雾干燥、鼓风干燥、真空干燥的其中一种。

35. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的有机溶剂为丙酮、甲苯、二甲苯、乙醇、乙醚、正丙醇、异丙醇、正丁醇、乙腈、乙醇胺、四氢呋喃、DMF、氯仿、吡啶、N-甲基吡咯烷酮中至少一种。

36. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的固化为加热固化、加入固化剂后再加热固化、紫外光固化中至少一种，其中，在加热固化或加固化剂加热固化中，固化温度为20℃~400℃。

37. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的步骤(4)的烧结过程中，所述的烧结条件是200~500℃保温0~5小时，然后加热到500~850℃，保温1~15小时。

38. 根据权利要求37所述的方法，其特征是，所述的烧结条件是300~500℃保温0~5小时，然后加热到600~750℃，保温1~10小时。

39. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述的非氧化性气氛为氩气、氮气、NH₃、H₂中至少一种。

40. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述步骤(1)中的碳或者碳前驱体为石墨、乙炔黑、蔗糖、葡萄糖、果糖、淀粉、酚醛树脂中的至少一种。

41. 根据权利要求28所述的方法，其特征是，所述步骤(2)中的碳或者碳前驱体为石墨、

乙炔黑、蔗糖、葡萄糖、果糖、淀粉、酚醛树脂中的至少一种。

42. 一种锂离子二次电池的负极,其特征是,其使用了权利要求1-27任意一项复合的钛酸锂负极材料作为负极活性物质。

43. 一种锂离子二次电池,其特征是包含正极,隔膜,电解液及权利要求42所述的负极。

一种锂离子电池用的复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及一种锂离子电池用的复合负极材料及其制备方法,属于锂离子电池负极材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 自1990年日本索尼公司开发出采用石油焦为负极的锂离子电池以来,碳材料便受到人们的关注,品种包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、石油焦炭、碳纤维等,是商品化锂离子电池主要负极材料。但是碳材料存在如下缺点:1、和电解液发生反应,形成SEI膜,造成首次充放电效率较低;2、在负极表面容易沉积金属锂,再加上充电末期没有明显的电压指示,容易造成安全性问题;3、与电解液相容性差,如含PC的电解液在石墨类碳材料中产生共插入等;4、充放电过程中体积变化较大,循环稳定性不理想。与碳材料相比,尖晶石结构钛酸锂充放电过程结构变化非常小,被称为是一种零应变材料,因而具有优良的循环稳定性;相对于金属锂,平台电位在1.55V左右,远离金属锂沉积电位,另外充电末期存在明显的电压指示,所以安全性较好;另一方面和电解液相容性好,首次充电没有SEI膜形成,充放电效率较高。鉴于上述优点,尖晶石结构钛酸锂被认为是一种优异的新型锂离子电池负极材料,同时也是一种有前景的不对称超级电容器负极材料。

[0003] 然而钛酸锂中 Li^+ 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中扩散系数只有 $3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{S}$,导电率 $10^{-9} \text{S}/\text{cm}$,降低粒径、包覆、掺杂改性是提高材料性能的主要方法。

[0004] 钛酸锂的制备方法一般有传统高温固相法、溶胶凝胶法等,传统高温固相法是以 TiO_2 与 Li_2CO_3 或者 LiOH 等为原料在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 高温下合成,反应时间一般12~24小时,该方法优点是工艺简单,容易大规模生产,缺点是产物颗粒较粗大,一般都是微米级,均匀性差;溶胶凝胶法一般采用钛和锂的有机醇盐为前驱体,经水解和溶胶凝胶工艺制备目标产物,该方法和传统高温固相法相比,产物化学纯度高、均匀性好、颗粒较细等,另外操作复杂,不适合大规模化生产。本发明首先合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 材料,在合成过程中原料中添加碳或者碳前驱体后,不论是在空气气氛下烧结还是在非氧化气氛下烧结都能有效抑制颗粒长大和团聚,有效降低钛酸锂的颗粒粒径,提高材料电化学性能。实验中无意中发现原材料中添加氟化物后合成反应温度大大降低了,实现了在较低温度下钛酸锂合成,达到节约能源的目的。实验中还发现将得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 与碳或者碳前驱体加入到聚硅氧烷中,高温热解后得到的复合材料 $\text{C}/\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 其电化学性能得到较大改善的同时振实密度也有了显著提高。

[0005] SiCO 是由有机硅氧烷单体聚合后在非氧化性气氛或者真空中热解得到或者由聚硅氧烷交联固化后在非氧化性气氛下或者真空中热解得到,这里所指的有机硅氧烷单体是指含分子中含有可聚合的集团如乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、甲基苯基二甲氧基硅氧烷、二苯基二甲氧基硅氧烷、甲基苯基二乙氧基硅氧烷、二苯基二乙氧基硅氧烷等。

[0006] 聚硅氧烷是以重复的 Si-O 键为主链,侧链上硅直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基中的一

种或几种相连所组成的聚合物,一般线性聚硅氧烷可以写为 $[R_2SiO]_n$,环状聚硅氧烷可以记为 $[RSiO_{1.5}]_n$,此类聚合物是由不同的二功能或者三功能基团的硅烷($RSiX_3$)通过水解缩聚反应生成,其中R为烷基基团或者芳基基团,X是一个可水解的基团,如 OCH_3 或者Cl等,许多聚硅氧烷同时含有 $[R_3SiO_{0.5}]$ 、 $[R_2SiO]$ 、 $[RSiO_{1.5}]$ 、 $[SiO_2]$ 等基团,其中R可以是烷基,氢基,苯基或者乙烯基等基团。聚硅氧烷如聚甲基硅氧烷,聚二甲基硅氧烷,环聚二甲基硅氧烷,环五聚二甲基硅氧烷,聚甲基乙烯基硅氧烷,苯基聚三甲基硅氧烷,聚甲基苯基硅氧烷,氨基聚二甲基硅氧烷,聚乙烯基硅氧烷,聚二苯基硅氧烷,二甲基二苯基聚硅氧烷,羟基聚甲基苯基硅氧烷,羟基封端的二苯基二甲基聚硅氧烷等,乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷,羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷,羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷,聚甲基含氢硅氧烷,含氨基的羟基封端的聚硅氧烷,侧链含羧基的聚硅氧烷,羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷,端羟基聚二甲基硅氧烷等。

[0007] SiCN₀是由有机硅氧烷单体聚合后在NH₃气氛下热解得到或者由聚硅氧烷交联固化后在NH₃气氛中热解得到;

[0008] SiCN是由聚硅氮烷在非氧化性气氛下或者真空中热解得到。聚硅氮烷是分子中含有具有硅原子与氮原子交替键合分子链的一类聚合物。是以重复的Si-N键为主链,侧链上硅可以直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基等相连所组成的聚合物。如聚二甲基硅氮烷,乙烯基聚硅氮烷, $[Me_nSi_2(NH)_{3-(2/2)}]_m$ $n=1\sim 4$,甲基乙烯基聚硅氮烷,羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷,羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷等。

[0009] SiBCN是由聚硼硅氮烷在非氧化性气氛下或者真空中热解得到,聚硼硅氮烷是以重复含有一C—Si—N—B—或者—B—C—Si—N—或者—C—B—Si—N—作为主链,侧链上硅可以直接与烃基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烃基相连所组成的聚合物。

[0010] SiCO、SiCN₀、SiCN、SiBCN是一种多孔骨架结构,结构中还含有分散在骨架中的游离碳。SiCO是由C—Si—O键和C—C键构成的多孔骨架结构,同时包含分散在骨架中的游离碳。SiCO除了具有较高的振实密度外,还显示较高的导电性和热稳定性。

[0011] 传统碳包覆的方法可以提高钛酸锂的导电性,然而单纯用碳包覆改性的钛酸锂振实密度较低,一般低于1g/cm³,本发明的方法采用SiCO、SiCN₀、SiCN、SiBCN中至少一种与Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y和C复合形成复合材料,不仅提高了材料导电性,振实密度也有较大的提高。

发明内容

[0012] 本发明的目的是实现一种锂离子电池用的复合负极材料及其制造方法。本发明的锂离子电池用的复合负极材料在电化学性能和振实密度两方面有了显著的改善。

[0013] 为了实现上述目的,本发明采取以下技术方案。

[0014] 本发明是一种锂离子电池复合负极材料,其特征是由SiCO、SiCN₀、SiCN、SiBCN中至少一种和Li₄Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y和C复合形成的复合材料,其中M为Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Rh、Ag、In、Sn、Sb、Pb、Bi、W中至少一种, $0\leq x\leq 0.5$, $0\leq y\leq 0.5$,所述复合材料中SiCO、SiCN₀、SiCN、SiBCN中至少一种的含量占总重量的0.2wt%—20wt%;

$\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 占总重量的 80wt%–99.8wt%，C 占总重量的 0wt%–20wt%。这里所说的总重量是形成复合材料的 SiCO 、 SiCNO 、 SiCN 、 SiBCN 至少一种的重量和 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ 的重量之和。

[0015] 所述的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ ，其中 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 。

[0016] 所述的 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-y}\text{F}_y$ ，其中 $0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

[0017] 所说的 C 是指碳或者碳前驱体高温碳化后所残留的碳；

[0018] 所述的 SiCO 是由有机硅氧烷单体聚合后在非氧化气氛下或真空中热解得到或者由聚硅氧烷在非氧化气氛下或真空中热解得到； SiCNO 是由有机硅氧烷单体聚合后在 NH_3 下热解得到或者由聚硅氧烷在 NH_3 下热解得到； SiCN 是由聚硅氮烷在非氧化气氛下或真空中热解得到； SiBCN 是由聚硼硅氮烷在非氧化气氛下或真空中热解得到。

[0019] 所述的有机硅氧烷单体为含有氢键、烷基支链、烯基支链以及芳香基支链中一个或多个的有机硅氧烷单体化合物中的一种或几种。

[0020] 所述的聚硅氧烷是以重复的 Si-O 键为主链，侧链上硅直接与烷基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烷基中的一种或几种相连所组成的聚合物，聚合度为 2~2000。

[0021] 所述的聚硅氧烷的聚合度为 5~500。

[0022] 所述的烷基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

[0023] 所述的聚硅氧烷是分子中含有 Si-H 键的聚硅氧烷。

[0024] 所述的聚硅氧烷是分子中含有 Si-OH 键的聚硅氧烷。

[0025] 所述的聚硅氧烷是分子中含有不饱和烃或者不饱和烃的衍生物的聚硅氧烷。

[0026] 所述的聚硅氧烷是分子中含有苯基的聚硅氧烷。

[0027] 所述的聚硅氧烷是热固化的硅树脂。

[0028] 所述的聚硅氧烷是液态的聚硅氧烷或者能够用溶剂溶解的聚硅氧烷或者能够熔融的聚硅氧烷。

[0029] 所述的聚硅氮烷是以重复的 Si-N 键为主链，侧链上硅直接与烷基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烷基中的一种或几种相连所组成的聚合物，聚合度为 2~2000。

[0030] 所述的聚硅氮烷的聚合度为 5~500。

[0031] 所述的烷基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

[0032] 所述的聚硅氮烷是分子中含有 Si-H 键的聚硅氮烷。

[0033] 所述的聚硅氮烷是分子中含有 Si-OH 键的聚硅氮烷。

[0034] 所述的聚硅氮烷是分子中含有不饱和烃或者不饱和烃的衍生物的聚硅氮烷。

[0035] 所述的聚硅氮烷是分子中含有苯基的聚硅氮烷。

[0036] 所述的聚硅氮烷是液态的聚硅氮烷或者能够用溶剂溶解的聚硅氮烷或者能够熔融的聚硅氮烷。

[0037] 所述的聚硼硅氮烷是以重复含有 $-\text{C}-\text{Si}-\text{N}-\text{B}-$ 或者 $-\text{B}-\text{C}-\text{Si}-\text{N}-$ 或者 $-\text{C}-\text{B}-\text{Si}-\text{N}-$ 作为主链，侧链上硅直接与烷基、羧基、羟基、氨基、烷氧基、链烯基氧基、酰氧基、氢、卤素以及含有羟基、羧基、氨基、氢、链烯基、卤素的烷基中的一种或几种相连所组成的聚合物，聚合度为 2~2000。

[0038] 所述的聚硼硅氮烷的聚合度为5~500。

[0039] 所述的烃基是烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基中的一种或几种。

[0040] 所述的聚硼硅氮烷是液态的聚硼硅氮烷或者能够用溶剂溶解的聚硼硅氮烷或者能够熔融的聚硼硅氮烷。

[0041] 制备所述复合材料的方法,该方法至少包括下述步骤:

[0042] (1) 将钛的化合物、M的化合物、锂的化合物按照原子比 $Li/Ti+M=0.8\sim 0.88$ 进行配料,加入氟化物,加入原材料总重量0~20wt%的碳或者碳前驱体,这里所说的原材料的总重量是钛的化合物、M的化合物、锂的化合物、氟化物的重量之和,将上述原材料放入占原材料总体积1~5倍的介质中,在介质中均匀混合5~72小时,干燥形成前驱体,先在 $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 低温处理0~20小时,然后在 $600^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$,合成2~72小时,得到 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 。M为Mg、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Rh、Ag、In、Sn、Sb、Pb、Bi、W中至少一种。

[0043] (2) 将有机硅氧烷单体、聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷中至少一种溶解在有机溶剂中,有机溶剂的加入量按照加入的聚合物和有机溶剂体积比为1:1到1:5加入,其中,有机硅氧烷单体的加入量是按照有机硅氧烷单体聚合后的体积和有机溶剂体积的上述比值加入,还有,有机硅氧烷单体的加入量按照相同实验条件下该有机硅氧烷单体聚合后的有机硅聚合物的热解率来计算使得热解后的负极复合材料中SiCO、SiCNO中至少一种含量占总重量的0.2wt%~20wt%,聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷的中至少一种加入量按照相同实验条件下的聚合物热解率来计算使得热解后的负极复合材料中SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种含量占总重量的0.2wt%~20wt%,然后将 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 加入其中, $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 的加入量按照相同实验条件下的热解率来计算使得热解后的负极复合材料中 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 含量占总重量的80wt%~99.8wt%,除此之外还加入碳或者碳前驱体,碳或者碳前驱体的加入量按照碳或者碳前驱体热解后残余的碳占总重量的0~20wt%,这里所说的总重量是形成复合材料的SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN至少一种的重量和 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 的重量之和。搅拌均匀,加入硅氧烷单体时再加入固化剂或者水使其聚合;

[0044] (3) 固化形成交联产物;

[0045] (4) 在非氧化气氛下或真空中,将该固化产物烧结,得到SiCO、SiCNO、SiCN、SiBCN中至少一种与 $Li_4Ti_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$ 和C复合的复合材料。

[0046] 所述的钛的化合物为二氧化钛、偏钛酸中的至少一种;

[0047] 所述的M的化合物为氧化物、碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物、硫酸盐、氯化物;

[0048] 所述的锂的化合物为氢氧化锂、碳酸锂、氯化锂、碘化锂、硝酸锂、磷酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或几种混合物;

[0049] 所述的氟化物为氟化锂、氟化铵、氟化镁中的至少一种;

[0050] 所述的介质是水、乙醇、丙酮、正丁醇、正丙醇、异丙醇、乙腈、乙醚、乙醇胺中的一种或几种混合物;

[0051] 所述的干燥为喷雾干燥、鼓风干燥、真空干燥的其中一种;

[0052] 所述的有机溶剂为丙酮、甲苯、二甲苯、乙醇、乙醚、正丙醇、异丙醇、正丁醇、乙腈、乙醇胺、四氢呋喃、DMF、氯仿、吡啶、N-甲基吡咯烷酮中至少一种。

[0053] 所述的固化为加热固化、加入固化剂后再加热固化、紫外光固化中至少一种,其

中,在加热固化或加固剂加热固化中,固化温度为20℃~400℃。

[0054] 所述的步骤④的烧结过程中,所述的烧结条件是200~500℃保温0~5小时,然后加热到500~850℃,保温1~15小时。

[0055] 所述的烧结条件是300~500℃保温0~5小时,然后加热到600~750℃,保温1~10小时。

[0056] 所述的非氧化性气氛为氩气、氮气、NH₃、H₂中至少一种。

[0057] 步骤①所述的碳或者碳前驱体为石墨、乙炔黑、蔗糖、葡萄糖、果糖、淀粉、酚醛树脂中的至少一种。

[0058] 步骤②所述的碳或者碳前驱体为石墨、乙炔黑、蔗糖、葡萄糖、果糖、淀粉、酚醛树脂中的至少一种。

[0059] 一种锂离子二次电池的负极,使用了上述复合的钛酸锂负极材料作为负极活性物质。

[0060] 一种锂离子二次电池,包含正极,隔膜,电解液及使用了上述复合的钛酸锂的负极。

[0061] 本发明的优点:

[0062] 为了检测本发明的锂离子电池用钛酸锂负极材料的物理和电化学性能,用荷兰X'Pert PRO MPD型XRD衍射仪进行结构测试;采用日本HITACHI S-4800场发射扫描电镜仪(5.0kv,8.7mm×1.00k)对钛酸锂进行SEM形貌分析;用本领域所属的普通技术人员均知的方法,将其组装成扣式试验电池进行电化学性能测试,用本发明的锂离子电池用钛酸锂材料80%(重量百分数),粘结剂PVDF(聚偏氟乙烯)10%,SP10%混合调成浆状,涂在铜箔上,在空气中干燥,制成电极。对电极为锂金属片组成扣式试验电池。电解液为1M(mol/L) LiPF₆/EC+DMC等,EC为碳酸乙烯酯,DMC为碳酸二甲酯。充放电上、下限电压为2.5~1V,比容量计算方法 $C = mA \times h / g$,其中C:比容量,mA为电流密度,h是时间,g活性物质重量,温度为25±2℃,用计算机控制恒电流测试仪进行电化学容量和循环测试。

[0063] 本发明的优点:

[0064] 通过上述实验都能充分说明该锂离子电池用钛酸锂负极材料的振实密度和电化学性能有显著提高。

附图说明

[0065] 图1实施例1颗粒形貌

[0066] 图2实施例1XRD谱图

[0067] 图3实施例1首次充放电曲线

[0068] 图4实施例5倍率性能

[0069] 图5实施例1循环曲线

具体实施方式

[0070] 比较例1

[0071] 称取二氧化钛33.4克和碳酸锂11.98克,加入10克乙炔黑,加入原材料2倍体积的无水乙醇,在无水乙醇中球磨24小时,喷雾干燥得到前驱体,将前驱体放入马弗炉中,空气

气氛下以3℃/分的升温速度升温200℃保温1小时,再以3℃/分的升温速度升温到750℃保温10小时,随炉冷却到小于100℃,取出研磨得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,XRD测试为纯尖晶石相结构,相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C比容量168mAh/g,5C比容量120mAh/g,振实密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。比较例2

[0072] 称取二氧化钛33.4克和碳酸锂11.94克,加入10克石墨粉,加入氟化锂0.74克,放入原材料2倍体积的去离子水中,加入表面活性剂3克,球磨24小时,喷雾干燥得到前驱体,将前驱体放入马弗炉中,以3℃/分的升温速度升温到200℃保温3小时,再以3℃/分的升温速度升温到630℃保温10小时,随炉冷却到小于100℃,取出研磨得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,XRD测试为纯尖晶石相结构,相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次插锂比容量166mAh/g,5C比容量125mAh/g,振实密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0073] 比较例3

[0074] 称取二氧化钛32.06克和碳酸锂11.94克,加入二氧化锰1.45克,加入10克石墨粉,加入氟化锂0.74克,放入原材料2倍体积的去离子水中,加入表面活性剂3克,球磨24小时,喷雾干燥得到前驱体,将前驱体放入马弗炉中,以3℃/分的升温速度升温到200℃保温3小时,再以3℃/分的升温速度升温到700℃保温10小时,随炉冷却到小于100℃,取出研磨得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_4.8\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,XRD测试为纯尖晶石相结构,相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次插锂比容量165mAh/g,5C比容量123mAh/g,振实密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0075] 实施例1

[0076] 取乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为150,放入氧化铝坩埚中,加入丙酮稀释,所加入丙酮的体积为乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷体积的3倍,然后将蔗糖和比较例1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 加入其中,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C和SiCO分别占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的2wt%和5wt%加入蔗糖和乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷,其中蔗糖和乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷的热解率来计算。加入后边搅拌边加热到400℃,保持5小时,待聚硅氧烷固化后,形成前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体 N_2 ,升温到700℃,保温2小时后,自然冷却到小于100℃后,取出产物,经过研磨得到C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料,C占总重量的到2wt%,SiCO占总重量的5wt%,这里所说的总重量为乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷热解所得SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次插锂比容量168.2mAh/g,5C比容量151mAh/g,振实密度 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。图1、图2、图3、图5分别是该实施例合成的钛酸锂的形貌图、XRD图、首次充放电曲线和循环曲线图。

[0077] 结果可以看出,本实施例用蔗糖和乙烯基封端的聚甲基苯基硅氧烷对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行复合后形成的复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中C占总重量的2%,SiCO占总重量的5wt%,在电化学性能和振实密度两方面有了显著的改善。电化学5C比容量由未复合前的120mAh/g提高到复合后的151mAh/g,振实密度由复合前的 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 提高到复合后的 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。振实密度和电化学性能明显好于未复合的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0078] 实施例2

[0079] 取羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷 $(\text{OH})_3\text{SiO}\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{OH})_3$ 为50,放入氧化铝坩埚中,加入丙酮稀释,所加入丙酮的体积为羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷体积的4

倍,然后将葡萄糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 加入其中,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的5wt%加入葡萄糖,SiCO占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的7.5wt%加入羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷,其中葡萄糖和羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下葡萄糖和羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到300℃,保持1小时,待聚硅氧烷固化后,形成前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体氮气,升温到725℃,保温8小时后,自然冷却到小于100℃后取出,研磨得到C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 复合材料,C占总重量的5wt%,SiCO占总重量的7.5wt%,这里所说的总重量为羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷热解所得SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量167mAh/g,5C比容量148mAh/g,振实密度1.4g/cm³。

[0080] 实施例3

[0081] 取羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷 $(\text{OH})_3\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{OH})_3$ 为150,放入氧化铝坩埚中,加入甲苯溶解,所加入甲苯的体积为羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷体积的1.5倍,然后将淀粉和比较例3的 $\text{Li}_4\text{Ti}_4.8\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 加入其中,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_4.8\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占总重量的5wt%加入淀粉,SiCO占总重量的3wt%加入羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷,其中淀粉和羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下淀粉和羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到300℃,保持2小时,待聚硅氧烷固化后,形成前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体 N_2 ,升温到650℃,保温5小时后,自然冷却到小于100℃后取出,研磨得到C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_4.8\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 复合材料,其中C占总重量5wt%,SiCO占总重量的3wt%,这里所说的总重量为羟基封端的聚甲基乙氧基硅氧烷热解所得SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_4.8\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量165mAh/g,5C比容量145mAh/g,振实密度1.1g/cm³。

[0082] 实施例4

[0083] 将聚甲基含氢硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($m=20$),加入二甲苯溶解,加入二甲苯的体积为聚甲基含氢硅氧烷体积的2倍,按照聚甲基含氢硅氧烷和固化剂重量比为2:1加入固化剂二乙烯基苯,加入几滴催化剂氯铂酸乙醇溶液(1mg/100ml乙醇),搅拌同时将蔗糖和实施例1的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 加入其中,按照C/SiCNO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中C占SiCNO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量2wt%加入蔗糖,SiCNO占SiCNO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的7.5wt%加入聚甲基含氢硅氧烷,其中蔗糖和聚甲基含氢硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和聚甲基含氢硅氧烷的热解率来计算。这里所说的总重量为聚甲基含氢硅氧烷热解所得SiCNO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。边搅拌边加热到120℃,使得聚甲基含氢硅氧烷和二乙烯基苯交联固化,形成前驱体。然后将所得到的前驱体放入高温炉中,抽真空后通入 NH_3 ,升温到350℃,保温3小时,再升温到800℃,保温3小时,自然降温到小于100℃后取出,研磨得到复合材料C/SiCNO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中C占总重量的2wt%,SiCNO占总重量的7.5wt%,这里所说的总重量为聚甲基含氢硅氧烷热解所得SiCNO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构,相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量166mAh/g,5C比容量149mAh/g,振实密度1.5g/cm³。

[0084] 实施例5

[0085] 聚甲基乙烯基硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \{ \text{CH}_3 (\text{CH}=\text{CH}_2) \text{SiO} \}_n \text{Si} (\text{CH}_3)_3$ ($n=400$), 用丙酮溶解, 加入丙酮的体积为聚甲基乙烯基硅氧烷体积的2倍, 然后加入蔗糖和比较例1的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 按照 $\text{C}/\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 C 占 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的1wt%, SiCO 占 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的10wt% 加入蔗糖和聚甲基乙烯基硅氧烷, 其中蔗糖和聚甲基乙烯基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和聚甲基乙烯基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到 400°C , 保持1小时, 待聚甲基乙烯基硅氧烷固化后, 得到前驱体。然后将前驱体放入高温炉中, 抽真空后通惰性气体 N_2 , 升温到 750°C , 保温2小时后, 自然冷却到温度小于 100°C 后取出, 研磨得到复合材料 $\text{C}/\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其中 C 占总重量的1wt%, SiCO 占总重量的10wt%, 这里所说的总重量为聚甲基乙烯基硅氧烷热解所得 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能, 0.1C其首次放电比容量165mAh/g, 5C比容量147mAh/g, 振实密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。图4是该实施例合成钛酸锂的倍率性能。

[0086] 实施例6

[0087] 聚甲基乙烯基硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \{ \text{CH}_3 (\text{CH}=\text{CH}_2) \text{SiO} \}_n \text{Si} (\text{CH}_3)_3$ ($n=400$), 用丙酮溶解, 加入丙酮的体积为聚甲基乙烯基硅氧烷体积的2倍, 然后加入比较例1的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 按照 $\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 SiCO 占总重量的10wt% 加入聚甲基乙烯基硅氧烷, 聚甲基乙烯基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下聚甲基乙烯基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到 400°C , 保持1小时, 待聚甲基乙烯基硅氧烷固化后, 得到前驱体。然后将前驱体放入高温炉中, 抽真空后通惰性气体 N_2 , 升温到 750°C , 保温15小时后, 自然冷却到温度小于 100°C 后取出, 研磨得到复合材料 $\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其中 SiCO 占总重量的10wt%, 这里所说的总重量为聚甲基乙烯基硅氧烷热解所得 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能, 0.1C其首次放电比容量168mAh/g, 5C比容量135mAh/g, 振实密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。图4是该实施例合成钛酸锂的倍率性能。

[0088] 实施例7

[0089] 将二苯基二甲氧基硅氧烷的液态单体溶解在无水乙醇中, 无水乙醇的体积为二苯基二甲氧基硅氧烷体积的3倍, 再加入蔗糖和比较例1的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 按照 $\text{C}/\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 C 占 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的4wt% 加入蔗糖, SiCO 占 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 总重量的6wt% 加入二苯基二甲氧基硅氧烷, 其中蔗糖和二苯基二甲氧基硅氧烷的加入量通过相同实验条件下蔗糖和二苯基二甲氧基硅氧烷聚合后的聚合物的热解率来计算。搅拌处理5h, 在搅拌的情况下, 向上述分散液中加入少许去离子水, 并保持搅拌2h, 在搅拌的情况下, 加热 80°C 间保温处理6h以除去溶剂使混合溶液聚合固化, 得到前驱体。然后将前驱体放入高温炉中, 抽真空后通惰性气体 N_2 , 升温到 730°C , 保温3小时后, 自然冷却到温度小于 100°C 后取出, 研磨得到复合材料 $\text{C}/\text{SiCO}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 其中 C 占总重量的4wt%, SiCO 占总重量的6wt%, 这里所说的总重量为二苯基二甲氧基硅氧烷聚合后热解所得 SiCO 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的重量之和。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能, 0.1C其首次放电比容量164mAh/g, 5C比容量143.5mAh/g, 振实密度 $1.62\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0090] 实施例8

[0091] 将聚甲基含氢硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \{ \text{CH}_3 (\text{H}) \text{SiO} \}_m \text{Si} (\text{CH}_3)_3$ ($m=40$) 用丙酮稀释, 加入丙酮的体积为聚甲基含氢硅氧烷体积的1.5倍, 按照聚甲基含氢硅氧烷和固化剂重量比2:1加入固化剂二乙烯基苯, 搅拌同时将酚醛树脂和实施例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 加入其中, 按照 $\text{C}/$

SiC₀/Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}中C占SiC₀和Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}总重量的4wt%加入酚醛树脂,SiC₀占SiC₀和Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}总重量的7.5wt%加入聚甲基含氢硅氧烷,其中酚醛树脂和聚甲基含氢硅氧烷的加入量通过相同实验条件下酚醛树脂和聚甲基含氢硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到150℃,使得聚甲基含氢硅氧烷和二乙烯基苯交联固化,得到前驱体。然后将所得到的前驱体放入高温炉中,抽真空,升温到450℃,保温3小时,再升温到650℃,保温5小时,自然降温到小于100℃后取出,研磨得到C/SiC₀/Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}的复合材料,其中C占总重量的4wt%,SiC₀占总重量的7.5wt%,这里所说的总重量为聚甲基含氢硅氧烷热解后的SiC₀和Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对Li⁺/Li电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量164mAh/g,5C比容量146mAh/g,振实密度1.55g/cm³。

[0092] 实施例9

[0093] 将甲基乙烯基聚硅氮烷(CH₃)₃Si-NH[CH₃(C₂H₅)SiNH]_nSi(CH₃)₃,n=30,溶解在甲苯中,加入甲苯的体积为甲基乙烯基聚硅氮烷体积的2倍,加入蔗糖和比较例1的Li₄Ti₅O₁₂,按照C/SiCN/Li₄Ti₅O₁₂中C占SiCN和Li₄Ti₅O₁₂总重量的1wt%,SiCN占SiCN和Li₄Ti₅O₁₂总重量的3wt%加入蔗糖和上述甲基乙烯基聚硅氮烷,其中蔗糖和上述甲基乙烯基聚硅氮烷的加入量按相同实验条件下蔗糖和上述甲基乙烯基聚硅氮烷的热解率来计算。边搅拌边加热使得甲苯挥发,再加热到350℃固化,得到前驱体。将前驱体放入高温炉中,先抽真空,再充入惰性气体N₂,升温到400℃,保温2小时,再升温到800℃,保温2小时,自然冷却到小于100℃后取出,研磨后得到C/SiCN/Li₄Ti₅O₁₂复合材料,其中C占总重量的1wt%,SiCN占总重量的3wt%,这里所说的总重量为甲基乙烯基聚硅氮烷热解后的SiCN和Li₄Ti₅O₁₂的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对Li⁺/Li电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量163mAh/g,5C比容量147mAh/g,振实密度1.6g/cm³。

[0094] 实施例10

[0095] 羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷(OH)₃Si-NH[CH₃(C₆H₅)SiNH]_nSi(OH)₃,n=150,溶解在甲苯中,加入甲苯的量为羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷量的3倍,加入蔗糖和实施例1的Li₄Ti₅O₁₂,按照C/SiCN/Li₄Ti₅O₁₂中C占SiCN和Li₄Ti₅O₁₂总重量的3wt%,SiCN占SiCN和Li₄Ti₅O₁₂总重量的5wt%加入蔗糖和上述羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷,其中蔗糖和上述羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷的加入量按通过相同实验条件下蔗糖和上述羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷的热解率来计算。搅拌加热使得甲苯挥发,再加热到350℃固化,得到前驱体。将前驱体放入高温炉中,先抽真空,再充入惰性气体N₂,升温到300℃,保温2小时,再升温到750℃,保温4小时,自然冷却到小于100℃后取出,研磨后得到C/SiCN/Li₄Ti₅O₁₂复合材料,其中C占总重量的3wt%,SiCN占总重量的5wt%,这里所说的总重量为羟基封端的甲基苯基聚硅氮烷热解后的SiCN和Li₄Ti₅O₁₂的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对Li⁺/Li电位1.0V到2.5V测试电化学性能,首次放电比容量167mAh/g,5C比容量150mAh/g,振实密度1.65g/cm³。

[0096] 实施例11

[0097] 羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷(OH)₃SiNH[CH₃(OC₂H₅)SiNH]_nSi(OH)₃n=130,溶解在甲苯中,加入甲苯的量为羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷量的2倍,加入蔗糖和比较例2的Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34},按照C/SiCN/Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}中C占SiCN和Li₄Ti₅O_{11.66}F_{0.34}总重量的

1wt%加入蔗糖, SiCN占SiCN和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的7.5wt%加入上述羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷,其中蔗糖和上述羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和上述羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷的热解率来计算。搅拌加热使得甲苯挥发,再加热到350℃固化,得到前驱体。将前驱体放入高温炉中,先抽真空,再充入惰性气体 N_2 ,升温到400℃,保温2小时,再升温到800℃,保温2小时,自然冷却到小于100℃后取出,研磨后得到C/SiCN/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 复合材料,其中C占总重量的1wt%,SiCN占总重量的7.5wt%,这里所说的总重量为羟基封端的甲基乙氧基聚硅氮烷热解后的SiCN和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量166mAh/g,5C比容量148mAh/g,振实密度1.67g/cm³。

[0098] 实施例12

[0099] 取含氨基的羟基封端的聚硅氧烷 $(\text{OH})_3\text{SiO}\{\text{CH}_3[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{NH}_2]\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{OH})_{3n}$ 为100放入氧化铝坩埚中,加入丙酮溶解,加入丙酮的体积为含氨基的羟基封端的聚硅氧烷体积的4.5倍,然后加入蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C和SiCO分别占SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的1wt%和15wt%加入蔗糖和含氨基的羟基封端的聚硅氧烷,其中蔗糖和含氨基的羟基封端的聚硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和该含氨基的羟基封端的聚硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到200℃,保持3小时,待聚硅氧烷固化后,得到前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体 N_2 ,升温到675℃,保温4小时后,自然冷却到100℃后取出,研磨得到复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,蔗糖碳化分解后残余的C占总重量的1wt%,SiCO占总重量的15wt%,所说的总重量为含氨基的羟基封端的聚硅氧烷热解后的SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,首次放电比容量168mAh/g,5C比容量为149mAh/g,振实密度1.7g/cm³。

[0100] 实施例13

[0101] 取热固性的硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{3n}$ 为200放入氧化铝坩埚中,加入二甲苯溶解,加入二甲苯的体积为热固性硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷体积的3.5倍,然后加入蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的2wt%加入蔗糖,SiCO占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的20wt%加入热固性的硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷,其中蔗糖和热固性的硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和该热固性的硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷热解率来计算。边搅拌边加热到210℃,保持3小时,待该硅树脂固化后,得到前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体 N_2 ,升温到825℃,保温4小时后,自然冷却到温度小于100℃后取出,研磨得到复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,其中C占总重量的2wt%,SiCO占总重量的20wt%,这里所说的总重量为热固性硅树脂-聚甲基苯基硅氧烷热解后的SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量165.3mAh/g,5C比容量147mAh/g,振实密度1.75g/cm³。

[0102] 实施例14

[0103] 取侧链含羧基的聚硅氧烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{[(\text{CH}_2)_m(\text{COOH})](\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{3n}$ 为150放入氧化铝坩埚中,加入丙酮稀释,加入丙酮的体积为侧链含羧基的聚硅氧烷体积的1.5

倍,然后加入蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的5wt%加入蔗糖,SiCO占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的2wt%加入侧链含羧基的聚硅氧烷,其中蔗糖和侧链含羧基的聚硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和该侧链含羧基的聚硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到 360°C ,保持6小时,待聚硅氧烷固化后,得到前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体氩气,升温到 600°C ,保温10小时后,自然冷却到 100°C 后取出,研磨得到复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,其中C占总重量的5%,SiCO占总重量的2wt%,这里所说的总重量为侧链含羧基的聚硅氧烷热解后的SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量164.2mAh/g,5C比容量155mAh/g,振实密度 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0104] 实施例15

[0105] 取羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷 $(\text{OH})_3\text{SiO}\{\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{OH})_3$ 为80放入氧化铝坩埚中,加入丙酮溶解,加入丙酮的体积为羟基封端的聚对-氟苯基甲基硅氧烷体积的2.5倍,然后加入蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的5wt%加入蔗糖,SiCO占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的3wt%加入羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷,其中蔗糖和羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷的加入量按照相同实验条件下蔗糖和羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到 300°C ,保持3小时,待羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷固化后,得到前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通惰性气体 N_2 ,升温到 675°C ,保温4小时后,自然冷却到 100°C 后取出,研磨得到复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,其中C占总重量的5wt%,SiCO占总重量的3wt%,这里所说的总重量为羟基封端的聚对-氟苯基丁基硅氧烷热解后的SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量169.2mAh/g,5C比容量157mAh/g,振实密度 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

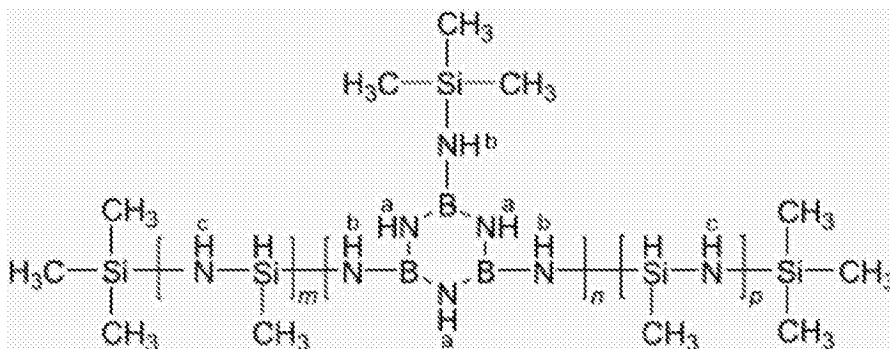
[0106] 实施例16

[0107] 取端羟基聚二甲基硅氧烷 $\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$,n为200放入氧化铝坩埚中,加入固化剂 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\{\text{OSiH}(\text{CH}_3)\}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$,固化剂和端羟基聚二甲基硅氧烷的体积比例为1:5,加入催化剂二月桂酸二丁基锡,催化剂的加入量占总重量的0.8%,加入溶剂二甲苯,加入二甲苯的体积为端羟基聚二甲基硅氧烷和固化剂体积之和的1.5倍,然后加入蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,按照C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的3wt%加入蔗糖,SiCO占SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的6wt%加入端羟基聚二甲基硅氧烷和固化剂,其中蔗糖和端羟基聚二甲基硅氧烷和固化剂的加入量按照相同实验条件下蔗糖和端羟基聚二甲基硅氧烷的热解率来计算。边搅拌边加热到 70°C ,保持3小时,待端羟基聚二甲基硅氧烷固化后,得到前驱体。将含有前驱体的坩埚放入高温炉中,抽真空后通 N_2 和 H_2 混合气体,升温到 650°C ,保温8小时后,自然冷却到小于 100°C 后取出,研磨得到复合材料C/SiCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,其中C占总重量的3wt%,SiCO占总重量的6wt%,这里所说的总重量为端羟基聚二甲基硅氧烷热解后的SiCO和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。经过XRD测试显示尖晶石结构。相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V测试电化学性能,0.1C首次放电比容量170.2mAh/g,5C比容量160mAh/g,振实密度 $1.61\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0108] 实施例17

[0109] 聚硼硅氮烷分子结构式如下所示,其中 m 为40, n 为120, p 为40,用甲苯溶解聚硼硅氮烷,然后将蔗糖和比较例2的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 加入其中,按照C/SiBCN/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 中C占SiBCN和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的4wt%加入蔗糖,SiBCN占SiBCN和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 总重量的5wt%加入上述聚硼硅氮烷,其中蔗糖和上述聚硼硅氮烷的加入量通过相同实验条件下蔗糖和上述聚硼硅氮烷的热解率来计算。加热到250℃保温2小时,搅拌固化后,放入高温炉中,抽真空后通 N_2 气,升温到850℃,保温1小时,自然降温到小于100℃后取出,研磨得到C/SiBCN/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 复合材料,其中C占总重量的4wt%,SiBCN占总重量的5wt%,这里所说的总重量为聚硼硅氮烷热解后的SiBCN和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 的重量之和。材料经过XRD检测显示尖晶石结构。电化学性能测试,相对 Li^+/Li 电位1.0V到2.5V,0.1C首次放电比容量为165mAh/g,5C比容量141mAh/g,振实密度 $1.57\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0110]



[0111] 结果可以看出,本实施例用上述聚硼硅氮烷对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$ 进行复合后形成的复合材料C/SiBCO/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.66}\text{F}_{0.34}$,其中C占总重量的4wt%,SiBCO占总重量的5wt%,在电化学性能和振实密度两方面有了显著的改善。电化学5C比容量由复合前的125mAh/g提高到复合后的141mAh/g,振实密度由复合前的 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 提高到复合后的 $1.57\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0112] 表1实施例材料电化学性能和振实密度

[0113]

样品	0.1C 电化学比容量 (mAh/g)	5C 电化学比容量 (mAh/g)	振实密度 (g/cm ³)
比较例 1	168	120	0.9
比较例 2	166	125	0.8
比较例 3	165	123	0.9
实施例 1	168.2	151	1.2
实施例 2	167	148	1.4
实施例 3	165	145	1.1
实施例 4	166	149	1.5
实施例 5	165	147	1.6
实施例 6	168	135	1.8
实施例 7	164	143.5	1.62
实施例 8	164	146	1.55
实施例 9	163	147	1.6
实施例 10	167	150	1.65
实施例 11	166	148	1.67

[0114]

实施例 12	168	149	1.7
实施例 13	165.3	147	1.75
实施例 14	164.2	155	1.3
实施例 15	169.5	157	1.45
实施例 16	170.2	160	1.61
实施例 17	165	141	1.57

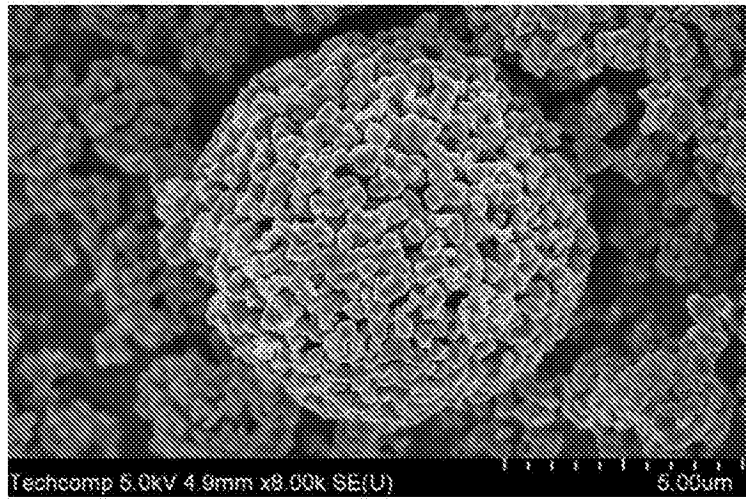


图1

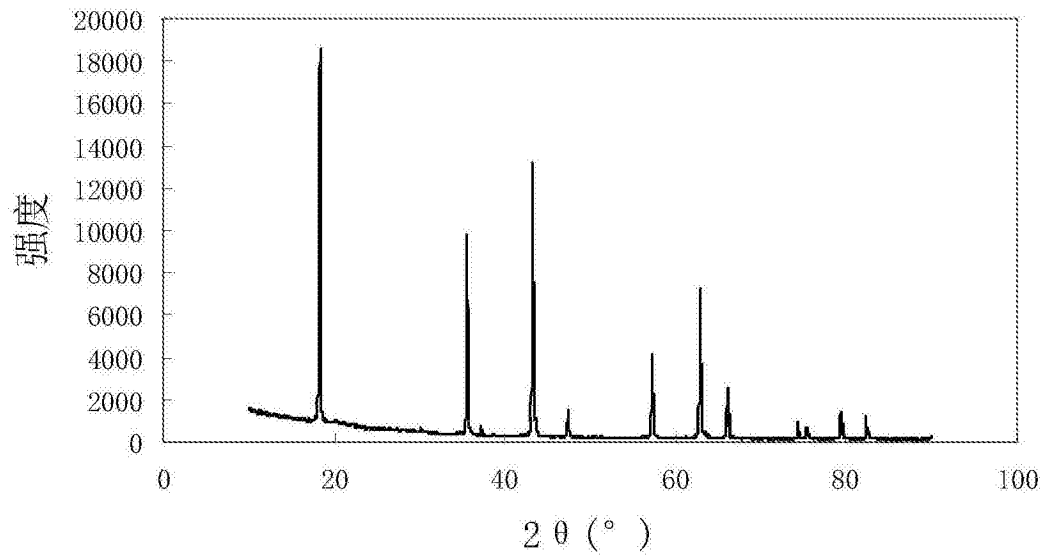


图2

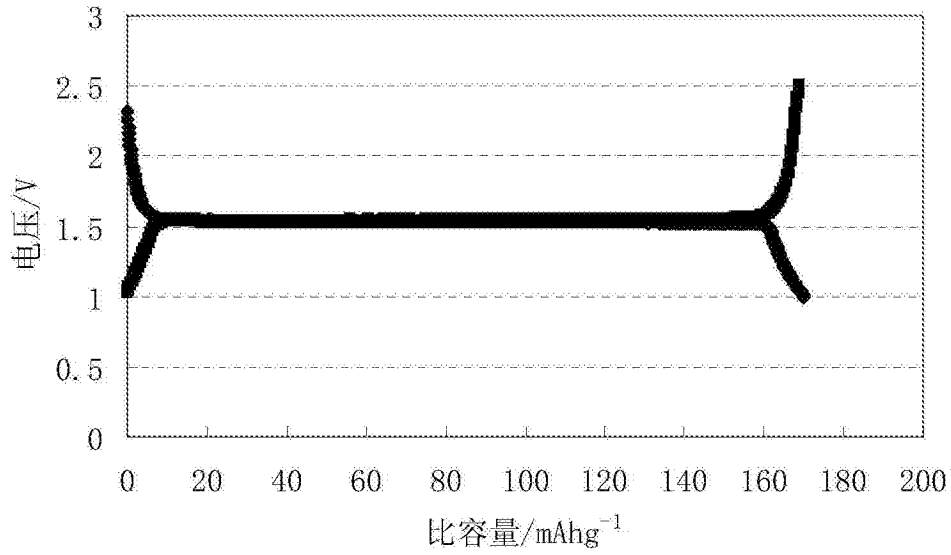


图3

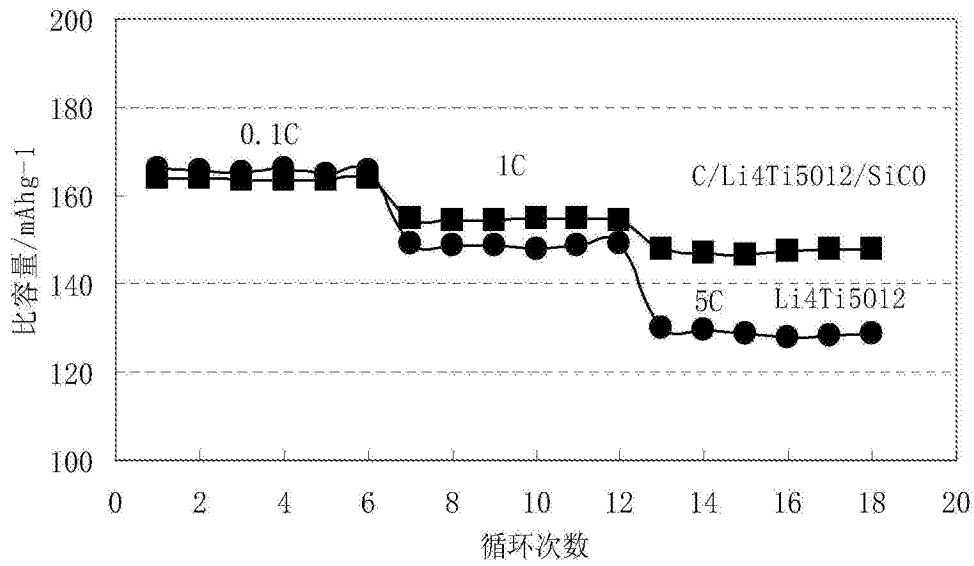


图4

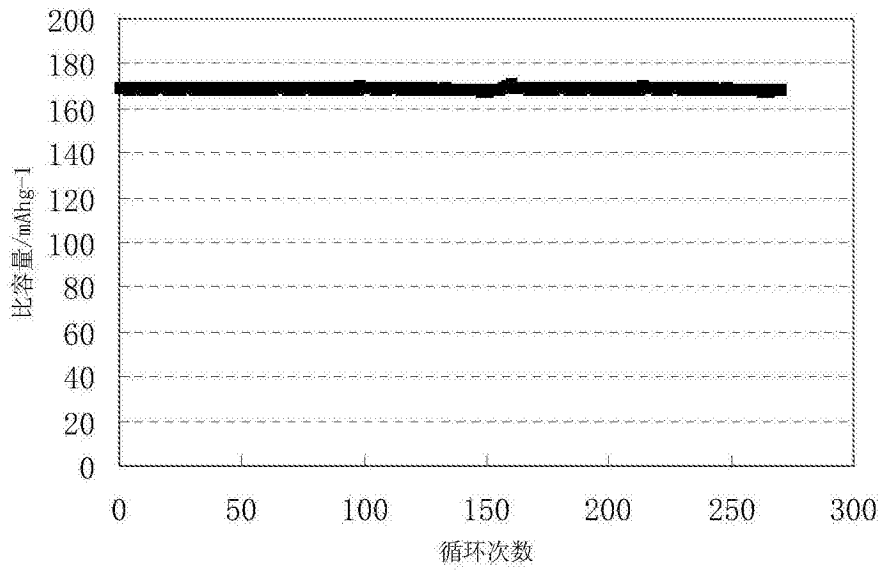


图5