



(21) 申请号 202110824723.3

(22) 申请日 2021.07.21

(71) 申请人 山东大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区虚拟大
学园A301

(72) 发明人 冯金奎 安永灵 田园

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 王磊

(51) Int. Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 29/06 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

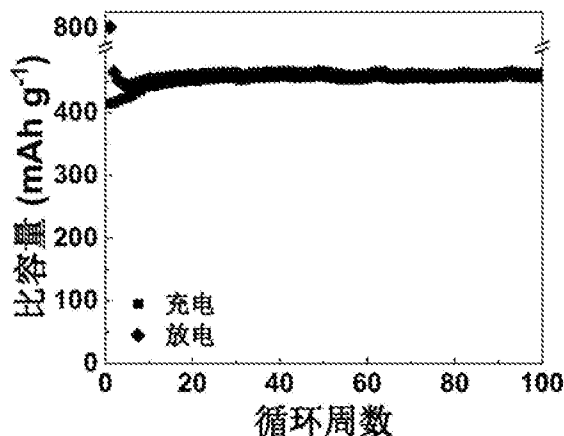
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种二维二氧化硅及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于材料技术领域,具体涉及一种二维二氧化硅及其制备方法与应用。本发明酸化处理硅化钙合金后得到硅氧烯,然后通过空气氛围下热处理硅氧烯即可制备出二维二氧化硅。本发明采用商业化的前驱体,通过酸处理和空气氛围下热处理的方法得到二维二氧化硅,整个制备过程中无需使用昂贵的模板剂,前驱体也是商业化可得到的材料,且整个制备流程步骤少,过程简单,可实现二维二氧化硅大规模、低成本制备。本发明所制备得到的二维二氧化硅,不仅能够用于锂电池中的负极材料,表现出优异的循环稳定性,还能用于制备高热稳定性隔膜。



1. 一种二维二氧化硅的制备方法,其特征在于:酸化处理硅化钙合金后得到硅氧烯,然后通过空气氛围下热处理硅氧烯即可制备出二维二氧化硅。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的酸为高锰酸、盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、硒酸、氢溴酸、氢碘酸、氯酸中的一种或多种,优选为盐酸。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述酸的浓度为 $1-12\text{mol L}^{-1}$,优选为 2mol L^{-1} ;所述的酸化处理时间为5-32h,优选为24h。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的热处理温度是800-1500℃,优选为1000℃;所述的热处理时间是0.1-10h。

5. 权利要求1-4任一项所述的制备方法所得到的二维二氧化硅。

6. 权利要求5所述的二维二氧化硅在锂电池负极中的应用。

7. 一种高热稳定性隔膜,其特征在于:所述隔膜由权利要求5所述的二维二氧化硅和普通电池隔膜组成,二维二氧化硅涂覆在普通的电池隔膜上;

进一步的,所述的涂层厚度为1-50 μm ,优选为1-10 μm 。

8. 如权利要求7所述的隔膜,其特征在于:将二维二氧化硅和有机溶液配置成浓度为2-30%的浆液,然后涂覆在普通的隔膜上。

9. 如权利要求8所述的隔膜,其特征在于:所述有机溶液中溶质为聚四氟乙烯、聚氧乙烯、聚偏氟乙烯高分子材料中的一种或两种以上的混合物;

所述有机溶液中溶剂为氮甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、正己烷、四氢呋喃、乙腈、石油醚、氯代苯、甲苯、吡啶或苯甲腈中的一种或其混合物。

10. 如权利要求7所述的隔膜,其特征在于:所述涂覆方式为喷涂或溜延方式。

一种二维二氧化硅及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,具体涉及一种二维二氧化硅及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 二氧化硅是生活中常见的材料之一,也是人类从石器时代开始使用时间最长的材料。二维二氧化硅由于自身的结构优势在纳米力学和纳米电子学等方面具有重要的潜在价值,现有的制备方法主要有剥离法、CVD法、模板法。自然界中,层状硅酸盐具有两个四面体与一个八面体的夹心片状结构,这也是目前制备 SiO_2 纳米片的主要来源。剥离法主要采用层状硅酸盐为原料制备 SiO_2 纳米片,不仅含有杂质,往往需要复杂的剥离,并且剥离的效率较低,无法批量生产。模板法通常采用一些现有的2D材料为模板(比如石墨烯、 MoS_2 等),通过硅烷前驱体水解,生长在模板表面。但是这种方法需要其他2D材料作为模板,这些模板一般不容易直接获得,并且用于制备的 SiO_2 纳米片的模板难以除去,无法得到纯的 SiO_2 纳米片。如现有技术公开了一种以氧化石墨烯为模板、正硅酸乙酯为硅源,经冷冻干燥、烧结后得到二维二氧化硅纳米片的方法,其中,模板的使用使得整个制备过程复杂化,需要经历引入模板剂,再去除模板剂的过程,不一定能够去除干净,而且,氧化石墨烯作为模板剂,大大提升了二维二氧化硅的制备成本,不适用于大规模的工业化生产。CVD法是在特定的压力和温度下,将硅前驱体生长在基底上(如硅片),这种方法需要特殊的设备,成本高,制备条件苛刻,产率低,难以大规模制备。

[0004] 因此,开发一种有效的、低成本、可大规模生产二维二氧化硅的方法对于促进二维二氧化硅的发展有重要意义。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术的不足,本发明提供一种二维二氧化硅及其制备方法与应用,本发明采用商业化的前驱体,通过酸处理和空气氛围下热处理的方法得到二维二氧化硅,整个制备过程中无需使用昂贵的模板剂,前驱体也是商业化可得到的材料,且整个制备流程步骤少,过程简单,可实现二维二氧化硅大规模、低成本制备。

[0006] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种二维二氧化硅的制备方法,具体包括以下步骤:

[0007] 酸化处理硅化钙合金后得到硅氧烯,然后通过空气氛围下热处理硅氧烯即可制备出二维二氧化硅。

[0008] 本发明第二方面提供一种上述制备方法所得到的二维二氧化硅。

[0009] 本发明第三方面提供上述二维二氧化硅在锂电池负极中的应用。

[0010] 本发明第四方面提供一种高热稳定性隔膜,所述隔膜由二维二氧化硅和普通电池

隔膜组成,二维二氧化硅涂覆在普通的电池隔膜上;

[0011] 本发明的一个或多个实施方式至少具有以下有益效果:

[0012] (1) 本发明采用商业化的前驱体,通过酸处理和空气氛围下热处理的方法得到二维二氧化硅,整个制备过程中无需使用昂贵的模板剂,前驱体也是商业化可得到的材料,且整个制备流程步骤少,过程简单,是一种可大规模、低成本制备二维二氧化硅的方法。

[0013] (2) 本发明所制备得到的二维二氧化硅,不仅能够用于锂电池中的负极材料,表现出优异的循环稳定性,还能用于制备高热稳定性隔膜。

附图说明

[0014] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0015] 图1为实施例1中的XRD测试图,a) 二维二氧化硅,b) 硅氧烯;

[0016] 图2为实施例1中的二维二氧化硅的SEM图;

[0017] 图3为实施例1中的硅氧烯的SEM图;

[0018] 图4为实施例1中的二维二氧化硅作为负极活性材料时的CV曲线;

[0019] 图5为实施例1中的二维二氧化硅作为负极活性材料时的充放电曲线;

[0020] 图6为实施例1中的二维二氧化硅作为负极活性材料时的循环性能图。

具体实施方式

[0021] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

[0022] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0023] 正如背景技术所介绍的,现有技术中制备二氧化硅的方法,普遍存在成本高、过程复杂、不利于大规模生产的问题。

[0024] 为了解决如上的技术问题,本发明第一方面提供一种二维二氧化硅的制备方法,具体包括以下步骤:

[0025] 酸化处理硅化钙合金后得到硅氧烯,然后通过空气氛围下热处理硅氧烯即可制备出二维二氧化硅。

[0026] 其中,本发明以商业化的硅化钙合金作为前驱体,硅化钙本身能够作为硅源提供硅,在酸化处理过程中,酸能够将硅化钙中的钙原子剥离,硅化钙结构中的硅与酸溶液中的水、空气中的氧反应生成具有规则层状结构的硅氧烯,在硅氧烯的基础上继续进行热处理,能够在维持层状二维结构的前提下去除结构中的H,同时在空气氛围下能够将硅氧化得到二维二氧化硅纳米片。

[0027] 本发明要特别强调的是,空气氛围是制备二维二氧化硅的关键,本发明通过在空气中加热,利用空气中的氧可以一步获得二维的二氧化硅材料,这个方法能够避免在热处

理过程中因氧不足而生成硅或无定型硅氧化物的问题。若是在惰性气体中进行热处理,硅氧烯中的氧含量有限,因此只能生成其他的硅氧化物。

[0028] 例如:R.S.Fu在超声条件下将层状 CaSi_2 浸泡在稀盐酸中剥离形成硅氧烯,随后将得到的硅氧烯在Ar气氛下热解得到的是片状 $\text{SiO}_{1.1}$,而非 SiO_2 。同时,该方案中为了得到包含二氧化硅的物相,需要进行低温+高温的处理,硅氧烯先低温热处理后(300-500℃)得到无定形硅氧化物(SiO_x);硅氧烯高温热处理后(>800℃),硅氧化物发生歧化反应形成纳米硅与硅氧化物的弥散混合物(nano-Si/a- SiO_2),最后获得的还是硅和硅氧化物的混合物,无法直接得到纯的二维二氧化硅材料。

[0029] 本发明所述的酸需要起到剥离硅化钙中Ca的作用,因此能够实现该效果的强酸均可,例如高锰酸、盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、硒酸、氢溴酸、氢碘酸、氯酸,优选为盐酸;

[0030] 酸的浓度会影响剥离效果,浓度过低,剥离不完全,导致产物中掺有Ca杂质,作为优选的实施方式,所述酸的浓度为1-12mol L⁻¹,进一步优选为2mol L⁻¹;

[0031] 进一步的,所述的酸化处理时间为5-32h,优选为24h。

[0032] 所述热处理的温度影响二维二氧化硅的合成,温度过低只能得到硅氧化物,作为优选的实施方式,所述的热处理温度是800-1500℃,进一步优选为1000℃;通过高温加热获得二维二氧化硅,结构更加稳定。

[0033] 进一步的,所述升温速率为:0.1-10℃min⁻¹;

[0034] 本发明通过利用空气中的氧元素而获得二氧化硅,因要保持其二维的结构,因此升温速率必须要进行调控,缓慢的升温速率对于获得稳定的二维结构是有益的。

[0035] 进一步的,所述的热处理时间是0.1-10h。

[0036] 本发明第二方面提供一种上述制备方法所得到的二维二氧化硅。

[0037] 本发明第三方面提供上述二维二氧化硅在锂电池负极中的应用。这里所述的应用,特指的是作为负极活性材料的应用,二维二氧化硅可以与常规的粘结剂和碳一起作为负极材料。

[0038] 本发明第四方面提供一种高热稳定性隔膜,所述隔膜由二维二氧化硅和普通电池隔膜组成,二维二氧化硅涂覆在普通的电池隔膜上;

[0039] 进一步的,所述的涂层厚度为1-50μm,优选为1-10μm;

[0040] 进一步的,将二维二氧化硅和有机溶液配置成浓度为2-30%的浆液,然后涂覆在普通的隔膜上。

[0041] 其中,所述普通隔膜是以聚乙烯(polyethylene,PE)、聚丙烯(polypropylene,PP)为主的聚烯烃(Polyolefin)类隔膜。

[0042] 所述有机溶液中溶质为聚四氟乙烯、聚氧乙烯、聚偏氟乙烯高分子材料中的一种或两种以上的混合物。

[0043] 所述有机溶液中溶剂为氮甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、正己烷、四氢呋喃、乙腈、石油醚、氯代苯、甲苯、吡啶或苯甲腈中的一种或其混合物。

[0044] 所述涂覆方式为喷涂或溜延方式。

[0045] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案。

[0046] 实施例1

[0047] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 1000°C 下热处理5h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0048] 制备得到的二维二氧化硅和硅氧烯的XRD图见图1,SEM图见图2、3,从SEM图中可以看出,硅氧烯为排列规则的层状结构,热处理后,层状结构基本维持,得到二维二氧化硅材料。

[0049] 性能测试:

[0050] 将实施例1中制备的二维二氧化硅作为负极材料、金属锂作为正极材料组装成锂离子半电池,进行电化学性能的测试,具体结果示于图4-6。

[0051] 从图4-6可以看出,实施例1中制备的二维二氧化硅的在循环100周后的放电容量为 461.6mAh g^{-1} ,除了第一圈循环外,容量基本比较稳定,显示出优异的循环稳定性。独特的二维结构有利于促进离子的传输,增加电极与电解液间的接触,从而获得优异的电化学性能。

[0052] 实施例2

[0053] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 5mol L^{-1} 的盐酸溶液处理18h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 1400°C 下热处理2h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0054] 实施例3

[0055] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 10mol L^{-1} 的盐酸溶液处理12h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 1200°C 下热处理4h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0056] 实施例4

[0057] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 1mol L^{-1} 的盐酸溶液处理30h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 1000°C 下热处理5h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0058] 实施例5

[0059] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 900°C 下热处理8h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0060] 实施例6

[0061] 一种二维二氧化硅的制备方法,取5.0g商业化的硅化钙,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 800°C 下热处理10h,降到室温后即可获得二维二氧化硅材料。

[0062] 实施例7

[0063] 一种高热稳定性隔膜,由实施例1制备的二维二氧化硅涂覆于聚乙烯膜而形成,二氧化硅涂层厚度为 $10\mu\text{m}$;

[0064] 具体制备方法:

[0065] 将二维二氧化硅和溶有聚四氟乙烯的DMF溶液配置成浓度为10%的浆液,然后喷涂在聚乙烯膜上。

[0066] 对比例1:

[0067] 取5.0g商业化的铝硅合金,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅的中间产物;将中间产物在空气中于 1000°C 下热处理5h,降到室温,获得多孔的二氧化硅。

[0068] 对比例2:

[0069] 取5.0g商业化的硅化钙,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在氮气中于 1000°C 下热处理5h,降到室温,获得硅和氧化硅的复合物。

[0070] 对比例3:

[0071] 取5.0g商业化的硅化钙,然后用 0.5mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯和钙盐的中间产物;将中间产物在空气中于 1000°C 下热处理5h,降到室温,获得二氧化硅和钙盐的复合物。

[0072] 对比例4:

[0073] 取5.0g商业化的硅化钙,然后用 2mol L^{-1} 的盐酸溶液处理24h,得到硅氧烯的中间产物;将中间产物在空气中于 400°C 下热处理5h,降到室温,获得氧化硅的复合材料。

[0074] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

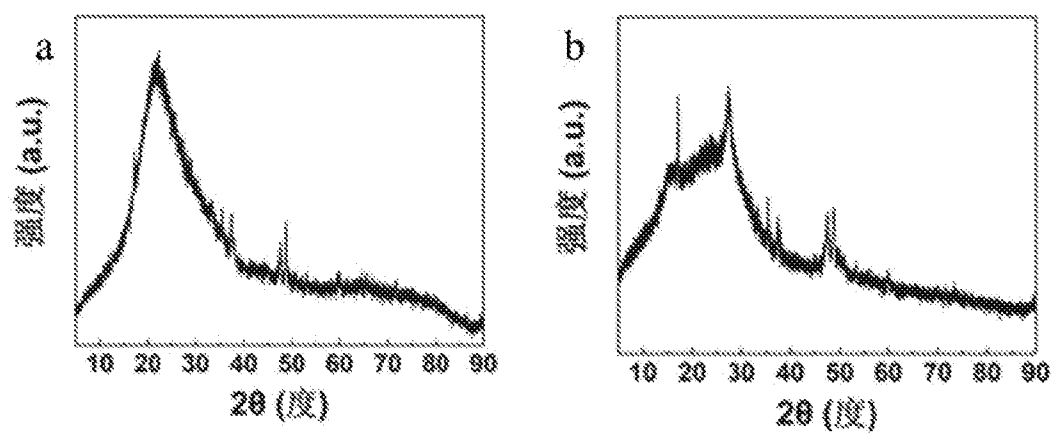


图1

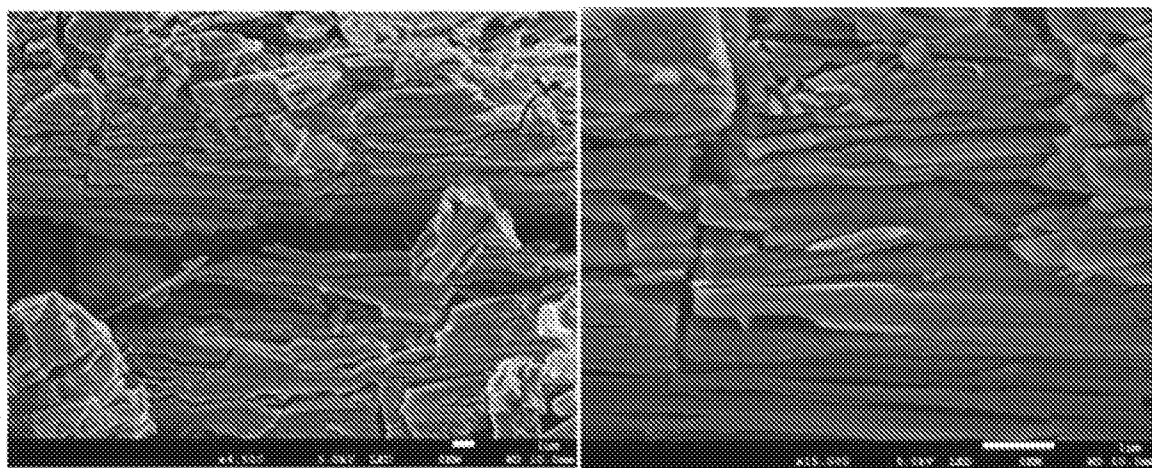


图2

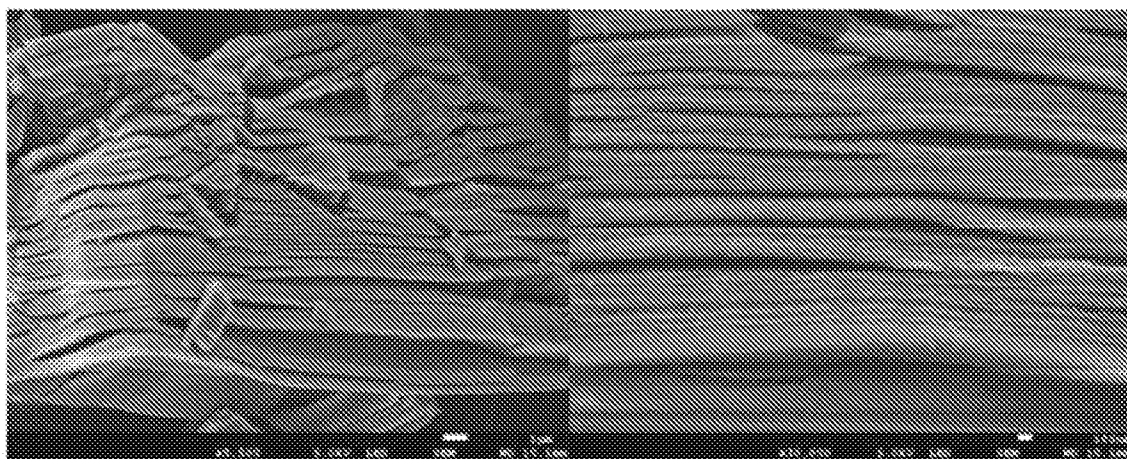


图3

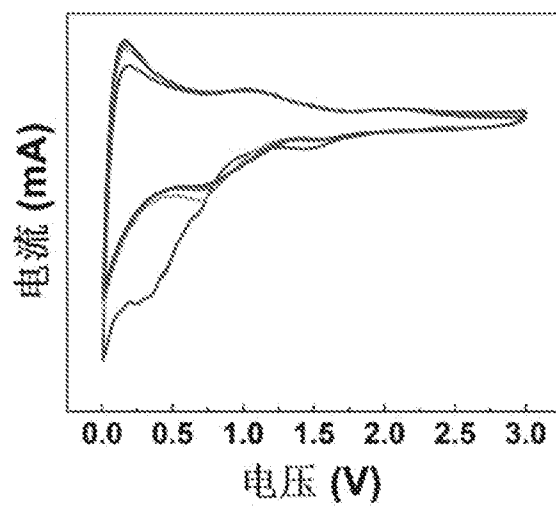


图4

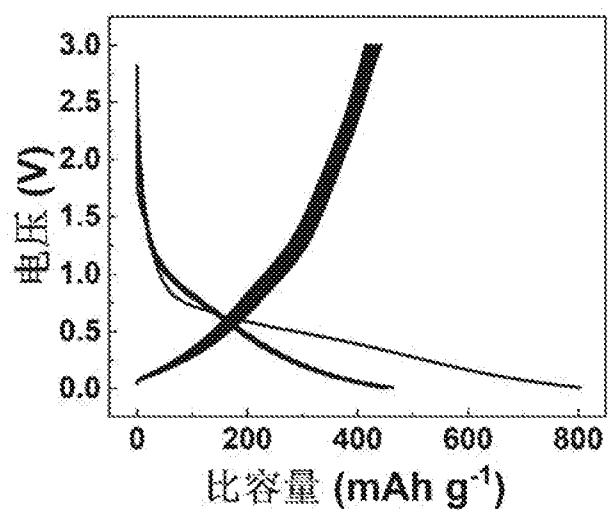


图5

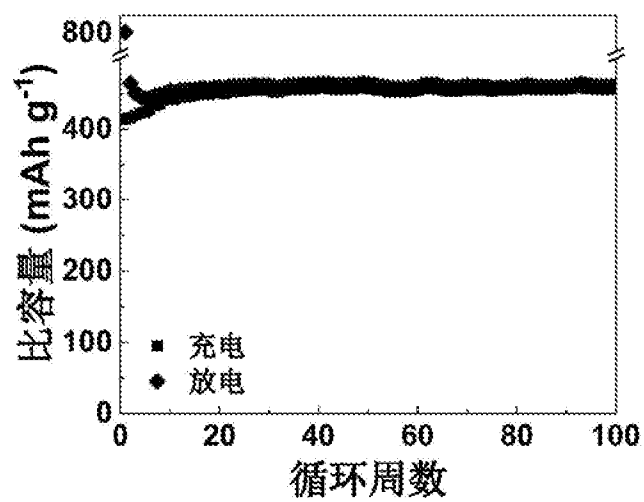


图6