

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号
WO 2023/173559 A1

(43) 国际公布日
2023 年 9 月 21 日 (21.09.2023)

- (51) 国际专利分类号:
C01B 33/04 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01) 开发区凤南路 26 号国家大学科技园 15 号楼 3 楼 302 室, Zhejiang 325036 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/091194 (72) 发明人: 汪洋(WANG, Yang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (22) 国际申请日: 2022 年 5 月 6 日 (06.05.2022) 叶志镇(YE, Zhizhen); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。黄靖云(HUANG, Jingyun); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。罗斌(LUO, Bin); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210250252.4 2022 年 3 月 14 日 (14.03.2022) CN
- (71) 申请人: 浙江大学温州研究院 (INSTITUTE OF WENZHOU, ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省温州市瓯海区凤南路 26 号, Zhejiang 325036 (CN)。温州锌时代能源有限公司(WENZHOU ZINC TIMES ENERGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省温州市瓯海经济
- (74) 代理人: 杭州求是专利事务所有限公司 (HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区古墩路 701 号紫金广场 C 座 1506 室 / 万尾甜, Zhejiang 310013 (CN)。

(54) **Title:** SULFONIC ACID GROUP FUNCTIONALIZED SILOXENE FOR ZINC-BASED FLOW BATTERY, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种用于锌基液流电池的磺酸基团功能化硅氧烯及其制备方法

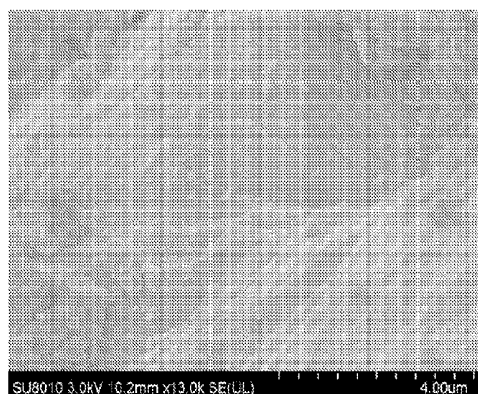


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of battery electrode material preparation. Disclosed are sulfonic acid group functionalized siloxene for a zinc-based flow battery, and a preparation method therefor. In the present invention, a silicide raw material (calcium silicide) is efficiently stripped in a topochemical solvent and an oxidizing agent of a monohydric or polybasic acid by means of a topochemical method, so as to obtain a siloxene nanosheet, and further, sulfonic acid group functionalized modification is performed on the siloxene nanosheet by using a sulfonic acid grafting agent, so as to obtain a high-quality sulfonated siloxene nanosheet. By using a zinc-based flow battery negative electrode coated with sulfonated siloxene, the problems of zinc dendrite growth, accumulation and the like can be effectively solved, stable and uniform low-overpotential zinc deposition/stripping are realized, and the development of further commercial application of the zinc-based flow battery is promoted.



(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于锌基液流电池的磺酸基团功能化硅氧烯及其制备方法, 属于电池电极材料制备技术领域。本发明将硅化物原料硅化钙通过拓扑化学法在一元或多元酸的拓扑化学溶剂和氧化剂中高效剥离获得硅氧烯纳米片, 进一步使用磺酸接枝剂对硅氧烯纳米片进行磺酸基团功能化修饰, 获得高质量磺酸化硅氧烯纳米片。使用磺酸化硅氧烯涂覆后的锌基液流电池负极可以有效解决锌枝晶生长和堆积等问题, 实现稳定均匀的低过电位锌沉积/剥离, 推进了锌基液流电池进一步商业化应用的发展。

一种用于锌基液流电池的磺酸基团功能化硅氧烯及其制备方法

技术领域

本发明属于电池电极材料制备技术领域，涉及一种用于锌基液流电池的磺酸基团功能化硅氧烯及其制备方法。将磺酸化硅氧烯/锌复合箔片用于锌基液流电池负极，可解决当前锌基液流电池充放电时存在的锌枝晶生长、堆积、析氢和死锌等副反应严重的问题，推进了面向分布式储能系统的高库伦效率和稳定性能的锌基液流电池的实际应用，展现了锌基液流电池在储能领域的巨大潜力。

背景技术

随着化石能源等非再生能源的不断消耗，社会环境与能源问题日益突出，太阳能、风能等可再生能源在能源结构组成中的占比日益提高。然而，这些可再生能源不可避免的存在供应间断不稳定的问题。因此，要实现可再生能源的持续供应，必须要具备成熟稳定的电化学储能技术。

在目前已有的众多电化学储能技术中，液流电池（FBs）因其极高的安全性、充放电效率和灵活性而被认为是最有潜力的电网级储能技术。与其他技术相比，液流电池的功率密度和能量密度可以独立设计，并且其内部的电解液通常为无机水系溶液，电解质通常在阳极侧和阴极侧单独循环，阳极和阴极由离子导电膜隔开，具有成本低、安全性高的优点，非常适合于大规模储能装置应用。在众多体系的液流电池中，锌基液流电池（ZFBs）如锌溴液流电池、锌铁液流电池等早在 1970 年就被广泛研究，目前已有不少示范性应用工程。

虽然经过几十年发展的锌基液流电池技术已经较为成熟，但其在充放电过程中存在的共同问题一直阻碍着 ZFBs 进一步发展。与锂离子电池一样，锌基液流电池负极在充放电过程中极易发生锌枝晶生长与在电极和膜上的沉积现象。随着液流电池的运行，生长的锌枝晶会不断长大，最终可能刺穿隔膜导致电池最终短路失效。同时，膜上堆积的锌也会不断积累，导致电池内阻的急剧增大，增加了不必要的能量损耗。因此，诱导锌均匀沉积的新型电极材料的设计显得尤为重要，这直接决定了锌枝晶生长与积累的矛盾是否能被有效解决。

目前，对硅氧烯材料在锌基液流电池的锌负极方面的研究工作尚无。硅氧烯是一种新型二维材料，我们的研究发现，硅氧烯的波纹状二维骨架

中的 Si_6 环中含有大量 Si-O-Si 和 $-\text{OH}$ 亲锌基团, 硅氧烯不仅可以作为储层将 Zn^{2+} 或 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 捕获在阳极内部, 抑制枝晶的同时降低活性物质损失, 并且硅氧烯表面大量的含氧基团和缺陷位点使其很容易被进一步官能团修饰, 比如磺酸基团修饰, 进一步提升硅氧烯诱导和锚定 Zn^{2+} 的能力, 促进 Zn^{2+} 均匀沉积, 修饰电极/电解质界面的能力增强, 减少析氢和副反应的发生, 提升电极的稳定性。

基于以上研究背景, 本发明高效制备了磺酸基团功能化枝接的硅氧烯纳米片, 制备方法操作简便, 原材料成本低廉, 所用原料环境友好, 适用于大规模商业化制备。有效地解决了锌基液流电池锌枝晶生长与堆积问题, 实现了锌基液流电池的长时安全稳定运行, 对实现面向分布式储能系统的高库伦效率和稳定性能的锌基液流电池的实际应用具有重要意义。

发明内容

本发明目的是在电池电极材料制备技术领域提供一种用于锌基液流电池的磺酸基团功能化硅氧烯及其制备方法, 所采用的方法具有低成本高效率的优点。制备的磺酸化硅氧烯纳米材料的功能化基团枝接率高、稳定性良好, 极大程度的抑制了锌枝晶、析氢与钝化副反应, 有效地解决了当前锌基液流电池面临的问题。

为实现上述目的, 本发明所采用的技术方案是:

一种磺酸基团功能化硅氧烯, 是首先以具有硅、钙分层结构的二硅化钙 (CaSi_2) 作为硅源, 通过选择高效适宜的拓扑反应溶剂和氧化剂如盐酸、磷酸和硼酸对 CaSi_2 进行脱钙剥离获得硅氧烯纳米片。之后选择如磺胺酸、聚(4-苯乙烯磺酸)等富含磺酸基团的功能化基团接枝剂与硅氧烯纳米片通过湿化学反应进行有效枝接, 从而获得磺酸基团功能化硅氧烯纳米片。该纳米片材料可用于锌基液流电池, 解决锌基液流电池锌枝晶生长与堆积问题。

具体的, 一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法, 包括以下步骤:

- (1) 以二硅化钙 (CaSi_2) 作为硅化物原料, 将硅化物原料和一元或多元酸氧化剂充分混合, 并将混合液在乙醇浴下降低到 $-10\sim-20^\circ\text{C}$ 的低温条件;
- (2) 将步骤(1)得到的低温混合溶液在超声条件下进行充分反应, 反应过程维持反应溶液所述低温且保持恒温;
- (3) 将步骤(2)所得反应溶液真空过滤收集, 将收集到的湿粉末加入磺酸接枝剂溶液中, 然后超声辅助分散并使其充分反应, 最后离心去除反应

溶液,收集下沉淀,冷冻干燥后即可得到磺酸基团修饰硅氧烯纳米片粉末。

上述技术方案中,进一步的,所述步骤(1)中,所述一元或多元酸氧化剂为盐酸、磷酸、硼酸中的至少一种;

进一步的,所述步骤(1)中,一元酸氧化剂与二硅化钙的摩尔比例为 2:1~3:1;多元酸氧化剂与二硅化钙的摩尔比例为 1.5:1~2.5:1;

所述步骤(1)和步骤(2)中反应过程中始终维持反应溶液温度在 -10~-20℃;在该温度下可以促进反应过程温和、有序进行,使得二硅化钙中的硅层能够被充分剥离开,避免反应温度过高导致硅氧烯纳米片的不可控剥离,出现剥离不充分的情况,从而导致锌基液流电池锌负极的库伦效率出现不稳定情况。

所述步骤(2)中硅化钙拓扑化学剥离过程中超声的工作功率范围为 300-600 瓦 (W);超声工作时间为 48~72h;

所述步骤(3)中所使用的磺酸接枝剂为磺胺酸、聚(4-苯乙烯磺酸)、或对应盐类中的至少一种;

所述步骤(3)中所使用的二硅化钙、磺酸接枝剂两者的质量比为 1:0.1~1:1。

所述步骤(3)中磺酸接枝剂溶液的溶剂为无水乙醇、甲醇、乙醚、丙酮中的至少一种;

所述步骤(3)中磺酸接枝剂溶液的浓度为 0.1~1 mol L⁻¹;

所述步骤(3)中超声分散的功率为 200-300 瓦 (W),超声时间为 12~24h;

所述步骤(3)中冷冻干燥前对所述样品进行预冷冻,方式为液氮冷冻,预冷冻可使样品进行充分冷冻,防止冷冻干燥过程中出现团聚;

一种锌基液流电池负极材料,是将所述步骤(3)制得的磺酸基团修饰硅氧烯纳米片与 PVDF 溶液按照一定比例混合获得浆料;然后将混合后的浆料涂覆到锌箔表面,最好将涂覆的锌箔鼓风干燥,得到磺酸化硅氧烯涂覆后的锌负极,用于锌基液流电池负极。

上述方案中,磺酸基团修饰硅氧烯、PVDF 两者的质量比为 1:1~5:1;

所述 PVDF 溶液的浓度为 20mg ml⁻¹~80mg ml⁻¹;

所述 PVDF 溶液的溶剂为 DMF、NMP 中的至少一种;

本发明通过拓扑化学和湿化学方法制备硅氧烯与表面功能化修饰技术研究,可控制备出高质量、厚度均匀的用于锌基液流电池锌负极的磺酸基团功能化硅氧烯,进一步提升硅氧烯诱导和锚定 Zn²⁺的能力,促进 Zn²⁺

均匀沉积性能。本发明属首次通过拓扑化学和湿化学方法在硅氧烯表面修饰磺酸基团，利用硅氧烯及其表面功能化的磺酸基团亲 Zn^{2+} 的协同作用，诱导 Zn^{2+} 高效、均匀沉积，从而提高锌基液流电池的库伦效率和循环稳定性能。本发明的实施旨在实现锌基液流电池中锌金属负极的高效利用，对锌基液流电池的改性提供新思路和新方法。

本方法的优势之处在于：

生长制备操作简单快捷、成本低，不需要价格高昂的材料生长设备；该方法能对 CaSi_2 有效剥离并高效枝接，磺酸化硅氧烯纳米片材料制备产率高；制备的磺酸化硅氧烯稳定性高，能强力平整的涂覆于锌基液流电池负极表面，经过多次循环也不会发生脱落剥离；磺酸化硅氧烯涂覆负极大幅抑制了锌基液流电池不可避免的枝晶生长和堆积问题，展现了高性能锌基液流电池的可行性。

附图说明

图 1 为实施例 1 中所使用的硅源 (CaSi_2) 的扫描电镜 (SEM) 图片；

图 2 为实施例 1 中制备的磺酸基团功能化硅氧烯溶液；

图 3 为实施例 1 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯扫描电镜 (SEM) 图片；

图 4 为实施例 1 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯透射电镜 (TEM) 图片；

图 5 为实施例 1 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯 EDS 能谱分析图片；

图 6 为实施例 2 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯透射电镜 (TEM) 图片；

图 7 为实施例 4 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯扫描电镜 (SEM) 图片；

图 8 为实施例 4 中磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极的电池库伦效率性能测试。

图 9 为实施例 1 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯纳米片与 PVDF 混合浆料的透射电镜 (TEM) 图片；

图 10 为实施例 5 中所制备的磺酸基团功能化硅氧烯纳米片与 PVDF 混合浆料的透射电镜 (TEM) 图片；

图 11 为实施例 1 中磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极与未涂覆的

商业化 Zn 电极的电池库伦效率性能测试对比。

图 12 为实施例 1 中磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极在大电流密度、长循环条件下的电池库伦效率性能测试。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步的详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

实施例 1:

- (1) 称量2 g CaSi_2 作为硅化物原料粉末置于500 ml橙盖瓶中。
- (2) 取100 ml浓盐酸（质量分数36%-38%）加入至（1）中橙盖瓶中获得绿色浑浊溶液，将溶液置于-10 °C 乙醇浴中预冷至-10 °C。
- (3) 将（2）中预冷至-10 °C的浑浊溶液，使用超声波破碎仪辅助反应，超声功率为300W，反应时间为48h，期间维持反应溶液的温度为-10 °C。
- (4) 将（3）中的浑浊溶液真空抽滤，收集灰色湿粉末，获得形貌良好的硅氧烯纳米片。
- (5) 在无水乙醇溶剂中预配制浓度为0.5 mol L⁻¹的磺胺酸溶液。
- (6) 将（4）中收集到的湿粉末加入30ml（5）中已经配制好的磺胺酸的乙醇溶液，超声辅助分散，超声功率300W，超声时间12h。
- (7) 将（6）中制备的混合溶液离心，设置离心转速为12000 rpm，离心时间为30 min。
- (8) 收集（7）中离心沉淀物，加入100ml无水乙醇，超声清洗，超声功率300w，时间1h。
- (9) 将（8）中的混合溶液离心，设置离心转速为12000 rpm，离心时间为30 min。
- (10) 收集（9）中的离心沉淀物，用50ml液氮浇筑冷冻。
- (11) 将（10）中的冷冻物放入冷冻干燥机中，冷冻机设置温度为-50°C，冷冻干燥24h以获得磺酸基团功能化硅氧烯样品。

(12) 称量(11)中的磺酸基团功能化硅氧烯样品80mg, 加入1ml的20mg ml^{-1} PVDF的NMP溶液, 在磁力搅拌条件下混合, 磁力搅拌转速为1500 rpm, 搅拌时间为12h, 获得磺酸基团功能化硅氧烯的浆料。

(13) 将(12)中的磺酸基团功能化硅氧烯浆料通过平板涂覆方式涂覆在铝箔表面, 涂覆厚度为10 μm , 涂覆速度为10 cm min^{-1} 。

(14) 将(13)中涂覆浆料的铝箔在鼓风干燥箱中干燥, 干燥温度为60 $^{\circ}\text{C}$, 干燥时间为12h, 得到磺酸化硅氧烯涂覆后的锌负极, 用于锌基液流电池负极。

实施例 2:

采取与实施例 1 相同的步骤制备磺酸基团功能化硅氧烯, 区别在于: 将实例 1 步骤(2)中 100 ml 浓盐酸更换为 50ml 的磷酸溶液(85 wt. % in H_2O), 其他反应条件均不作改变。

经过 TEM 表征, 显示硅氧烯纳米片的厚度要明显高于实例 1 中所制备的硅氧烯纳米片, 这说明磷酸作为拓扑化学溶剂和氧化剂剥离 CaSi_2 的效率要低于盐酸作为拓扑化学溶剂和氧化剂剥离 CaSi_2 , 但是从 TEM 图片中也可以看出磷酸也成功地将层状致密结构的 CaSi_2 剥离成了独立片状结构的硅氧烯纳米片, 说明磷酸也是一种合适的拓扑化学溶剂和氧化剂。

实施例 3:

采取与实施例 1 相同的步骤制备磺酸基团功能化硅氧烯, 区别在于: 将实例 1 步骤(5)中 0.5 mol L^{-1} 的磺胺酸溶液更换为 0.5 mol L^{-1} 的聚(4-苯乙烯磺酸)溶液, 其他反应条件均不作改变。

实施例 4:

采取与实施例 1 相同的步骤制备磺酸基团功能化硅氧烯, 区别在于: 将实例 1 步骤(2)中-10 $^{\circ}\text{C}$ 乙醇浴中预冷至-10 $^{\circ}\text{C}$ 更换为 10 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中预热至 10 $^{\circ}\text{C}$, 其他反应条件均不作改变。

经过 SEM 表征, 显示本例中二硅化钙在 10 $^{\circ}\text{C}$ 剥离温度下并没有被充分剥离, 反应温度过高导致硅氧烯纳米片的不可控剥离, 出现剥离不充分的情况。剥离不充分的硅氧烯纳米片在磺酸基团修饰后, 涂覆在锌负极表面会导致锌基液流电池锌负极的库伦效率出现不稳定情况, 如图 8 所示, 测试电流条件为 1 mA cm^{-2} , 镀锌容量为 1 mAh cm^{-2} , 电池循环 100 圈左

右, 库伦效率出现不稳定情况, 可以看出本例中二硅化钙在 10℃剥离温度下并没有被充分剥离, 导致涂覆在锌表面的磺酸修饰硅氧烯纳米片无法充分抑制锌枝晶生长, 导致电池失效。

因此, 二硅化钙的剥离反应须维持在-10℃至-20℃低温条件, 使得反应过程能够温和、有序地进行, 促进二硅化钙中的硅层能够被充分剥离开, 获得均匀的硅氧烯纳米片, 为后续磺酸基团修饰奠定基础。

实施例 5:

采取与实施例 1 相同的步骤制备磺酸化硅氧烯涂覆后的锌负极, 区别在于: 将实例 1 步骤 (12) 中称量磺酸基团功能化硅氧烯样品 80mg, 加入 1ml 的 20mg ml⁻¹PVDF 的 NMP 溶液更改为称量磺酸基团功能化硅氧烯样品 100mg, 加入 2ml 40mg ml⁻¹PVDF 的 NMP 溶液, 其他反应条件均不作改变。

经过 TEM 表征, 显示本例中制备的磺酸基团功能化硅氧烯纳米片与 PVDF 混合后的纳米片比实施例 1 中制备的磺酸基团功能化硅氧烯纳米片与 PVDF 混合后的纳米片要更厚, 这是因为 PVDF 比例提高的原因。

实施例 6:

透射电子显微镜(TEM)的表征和分析

使用透射电子显微镜来确定磺酸基团功能化硅氧烯的高分辨形貌。图 4 为实施例 1 样品的 TEM 图像, 说明所制备的磺酸化硅氧烯具备光滑、均匀的二维结构, 横向尺寸为几微米。此外, TEM 图像显示出片状的磺酸化硅氧烯具有高透明度, 表明其纳米片的厚度很薄。

实施例 7:

能谱仪 (EDS) 的表征和分析

使用 EDS 来确定磺酸基团是否成功修饰在硅氧烯的结构中。图 5 为实施例 1 样品的 EDS 图像, 它揭示了磺酸基团的特征原子信号硫 (S) 原子存在于整个磺酸化硅氧烯纳米片中, 由于新形成的层状硅纳米片具有很高的活性, 因此磺酸基团可以迅速修饰在硅氧烯纳米片表面, 证明了硅氧烯被成功进行了磺酸修饰, 获得了磺酸基团功能化硅氧烯。

实施例 8:

磺酸基团功能化硅氧烯用于锌基液流电池中的电池性能测试

图 11 为实施例 1 磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极与未涂覆的商业化 Zn 电极的电池库伦效率性能测试对比, 测试电流条件为 1 mA cm^{-2} , 镀锌容量为 1 mAh cm^{-2} , 磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极的平均库伦效率达到 99.2%以上, 循环 200 圈没有出现短路现象, 未涂覆的商业化 Zn 电极在循环 40 圈左右的时候, 出现短路现象, 这是因为 Zn 电极表面缺乏磺酸基团功能化硅氧烯的保护, 锌枝晶快速生长, 刺穿隔膜, 导致电池失效。同时, 我们测试了实施例 1 磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极在大电流、长循环条件下的镀锌/剥锌性能, 如图 12 所示, 以进一步揭示磺酸基团功能化硅氧烯在调控 Zn^{2+} 沉积, 抑制锌枝晶方面的性能。如图 12, 测试电流条件为 5 mA cm^{-2} , 镀锌容量为 1 mAh cm^{-2} , 磺酸基团功能化硅氧烯涂覆 Zn 电极的平均库伦效率达到 99.5%以上, 循环 1600 圈没有出现短路现象, 这揭示出锌基液流电池锌负极的磺酸基团功能化硅氧烯, 提升了负极界面诱导和锚定 Zn^{2+} 的能力, 促进 Zn^{2+} 均匀沉积性能, 说明磺酸基团功能化硅氧烯复合锌电极可以有效解决锌基液流电池充放电时存在的锌枝晶生长、锌沉积过电势高等系列严重问题, 推进了面向分布式储能系统的高库伦效率和稳定性能的锌基液流电池的实际应用。

综上, 本发明提出的拓扑化学方法实现了磺酸基团功能化硅氧烯纳米片的调控制备。使用磺酸基团功能化硅氧烯涂覆负极的锌基液流电池大幅抑制了锌枝晶生长和堆积等现象的发生, 展现出长时稳定储能的优异性能, 推进了锌基液流电池的商业应用化。

权利要求书

1. 一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：
 - (1)将二硅化钙 CaSi_2 和一元或多元酸氧化剂充分混合，并将混合液在乙醇浴降温到低温条件；
 - (2)将步骤(1)得到的低温混合溶液在超声波中进行拓扑化学剥离，反应过程维持反应溶液持续低温且恒温；
 - (3)将步骤(2)所得反应溶液真空过滤收集，将收集到的湿粉末加入磺酸接枝剂溶液中，然后超声辅助分散并使其充分反应，最后离心去除反应溶液，收集沉淀，冷冻干燥后即可得到磺酸基团修饰硅氧烯纳米片粉末。
2. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，步骤(1)中所述一元或多元酸氧化剂为盐酸、磷酸、硼酸中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，一元酸氧化剂与二硅化钙的摩尔比例为 2:1~3:1；多元酸氧化剂与二硅化钙的摩尔比例为 1.5:1~2.5:1。
4. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)和步骤(2)中反应过程中始终维持反应溶液温度在 $-10\sim-20^\circ\text{C}$ 低温条件。
5. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中硅化钙拓扑化学剥离过程中超声功率范围为 300-600 瓦，超声工作时间为 48~72h。
6. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中所使用的磺酸接枝剂为磺胺酸、聚(4-苯乙烯磺酸)及其相应盐类中的至少一种，磺酸接枝剂溶液的浓度为 $0.1\sim 1\text{ mol L}^{-1}$ ；二硅化钙、磺酸接枝剂两者的质量比为 1:0.1~1:1。
7. 根据权利要求 1 所述的一种磺酸基团功能化硅氧烯的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中超声分散的功率为 200-300 瓦，超声时间为 12~24h；在所述冷冻干燥前将样品采用液氮冷冻进行预冷冻，使样品进行充分冷冻，防止冷冻干燥过程中出现团聚。
8. 一种锌基液流电池的负极材料，其特征在于，将权利要求 1-7 任一项所述方法制得的磺酸基团修饰硅氧烯纳米片与 PVDF 溶液按照一定比例

混合获得浆料；然后将混合后的浆料涂覆到锌表面，干燥，得到磺酸化硅氧烯涂覆后的锌负极，用于锌基液流电池负极。

9. 根据权利要求 8 所述的一种锌基液流电池的负极材料，其特征在于，所述磺酸基团修饰硅氧烯纳米片、PVDF 两者的质量比为 1:1~5:1。

10. 一种锌基液流电池，其特征在于，含有如权利要求 8 所述的负极材料。

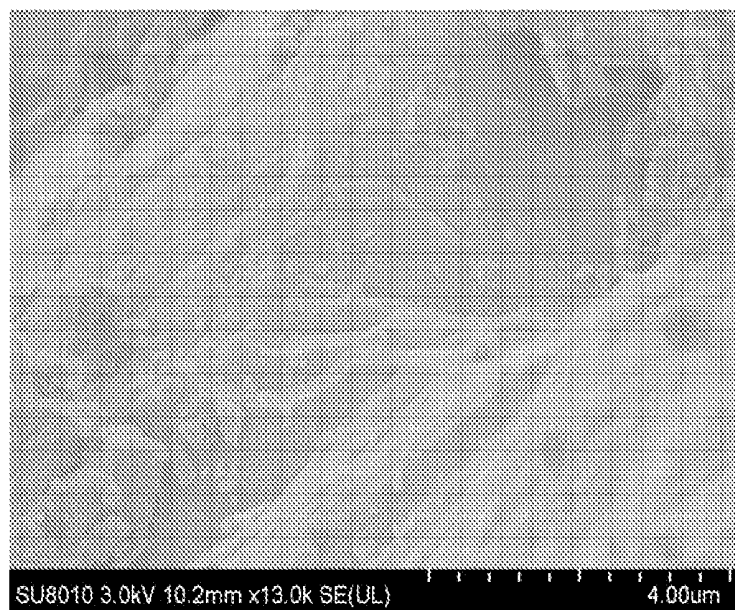


图 1

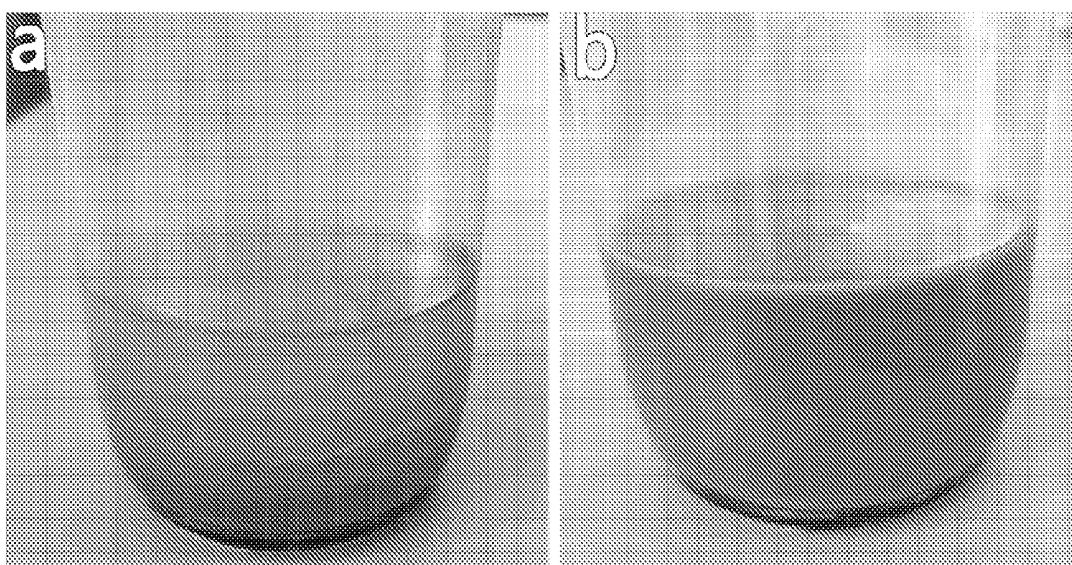


图 2

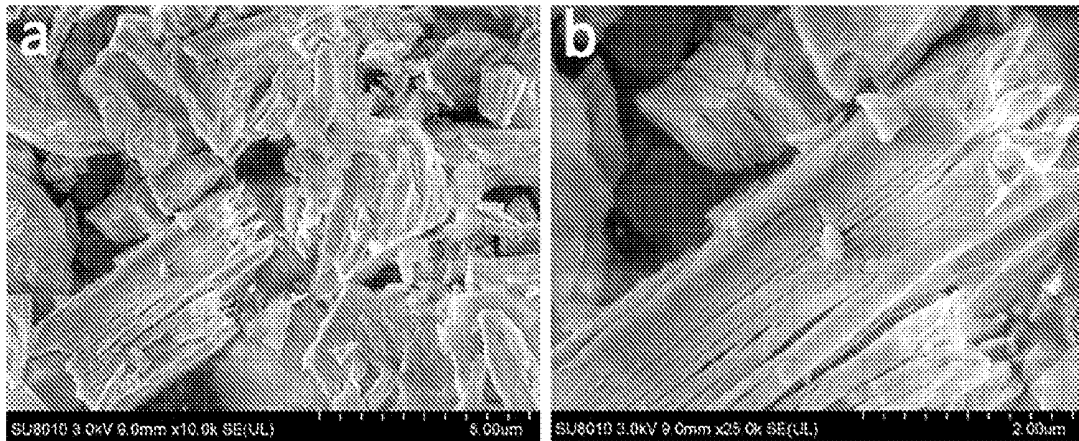


图 3

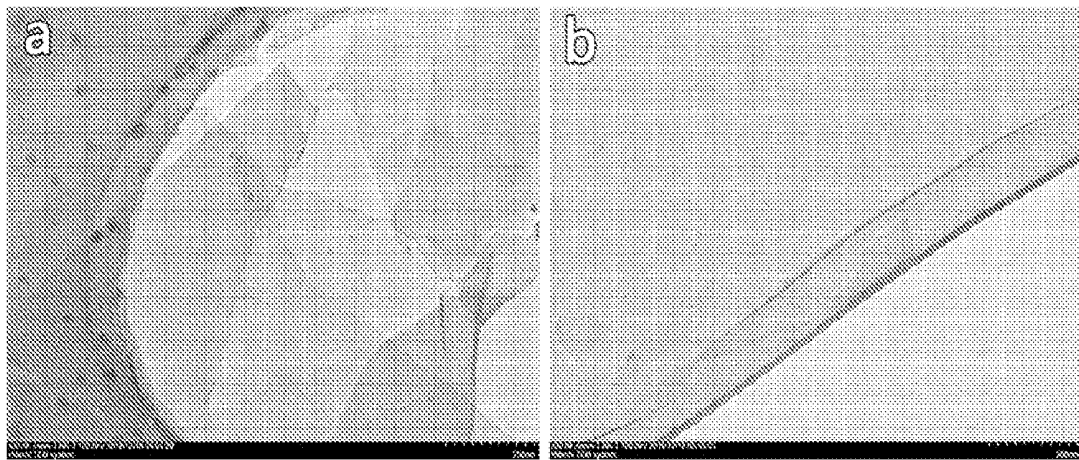


图 4

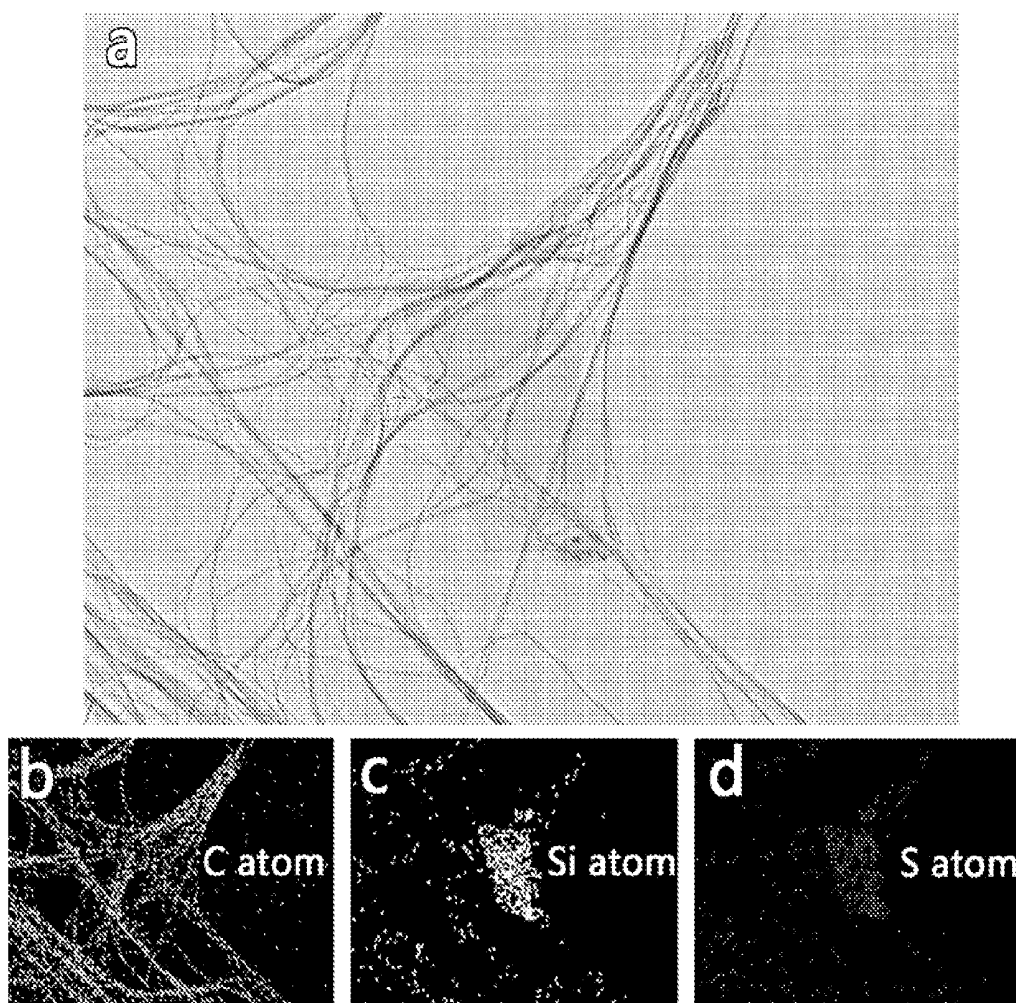


图 5

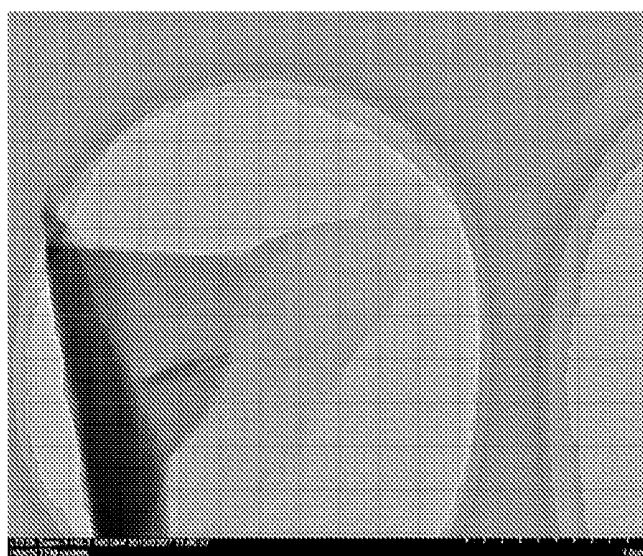


图 6

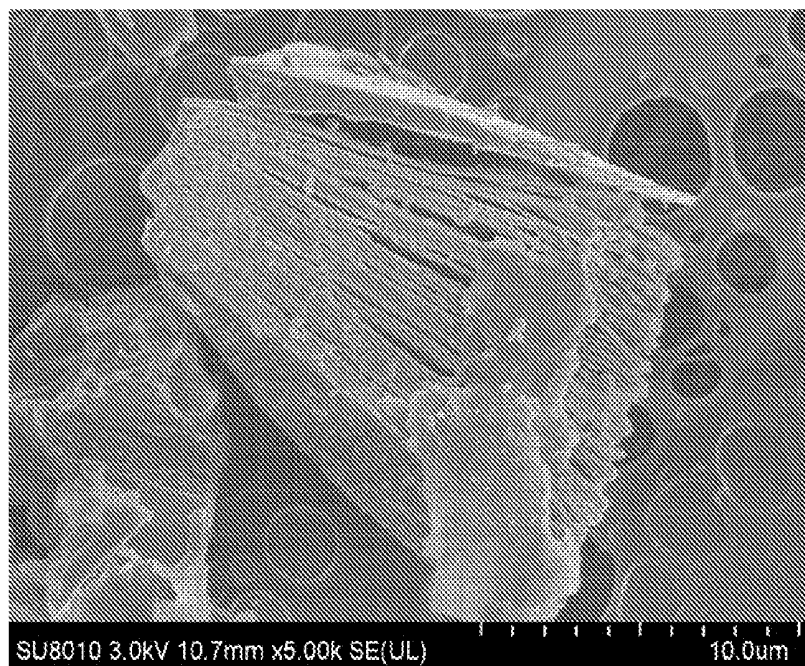


图 7

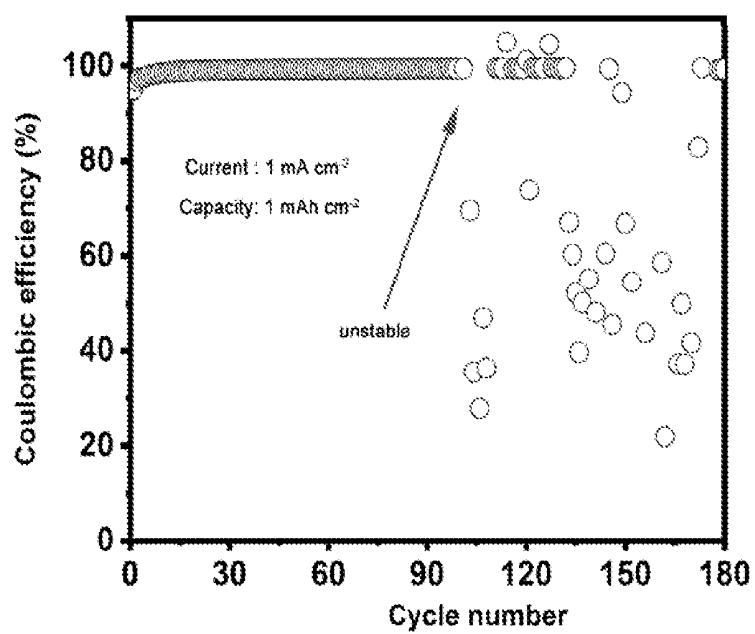


图 8

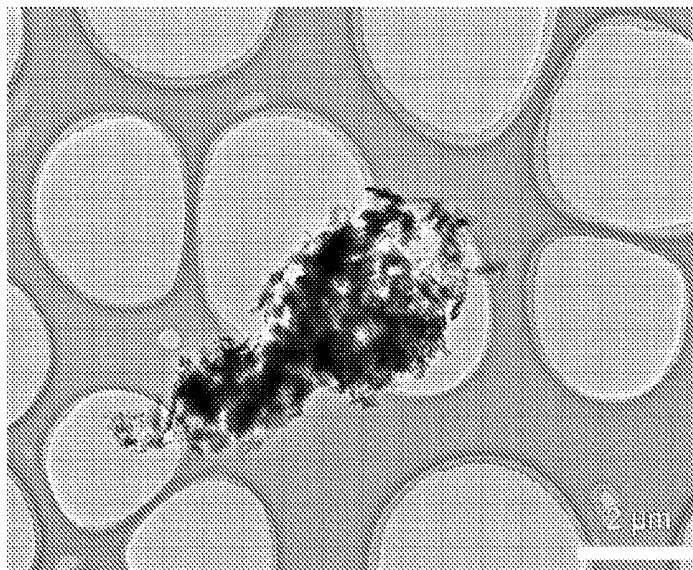


图 9

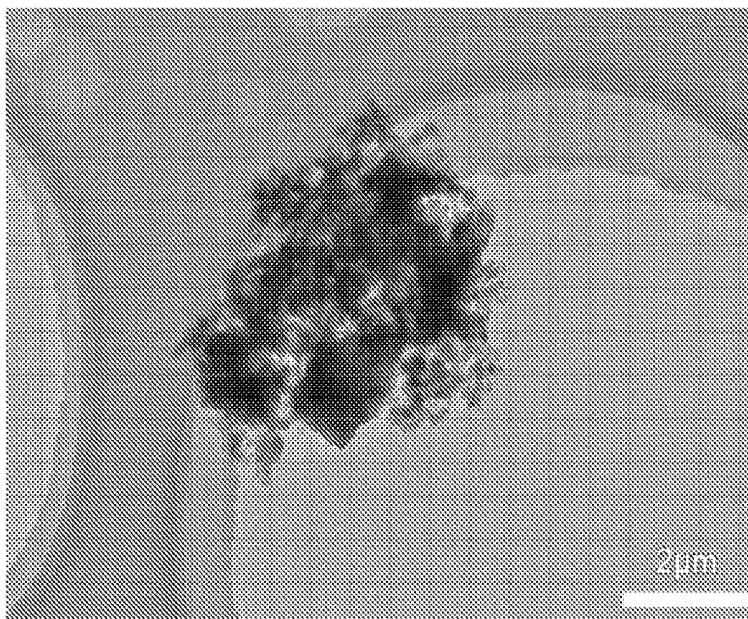


图 10

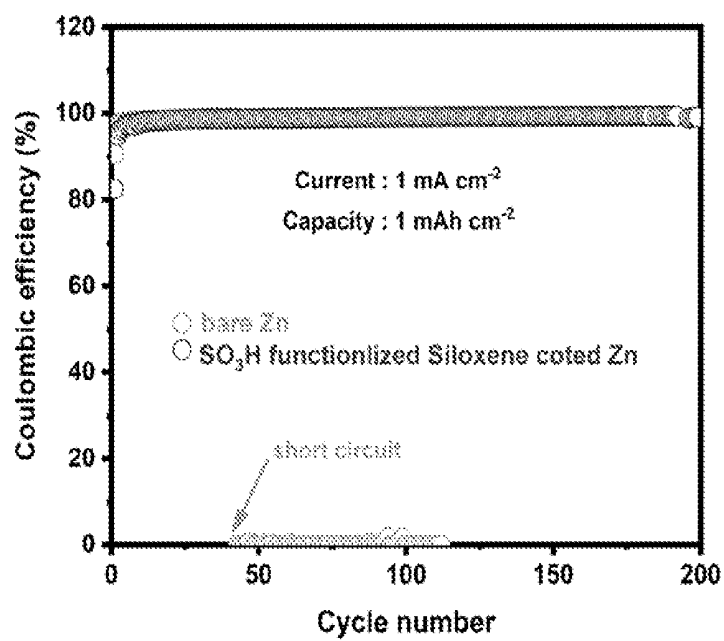


图 11

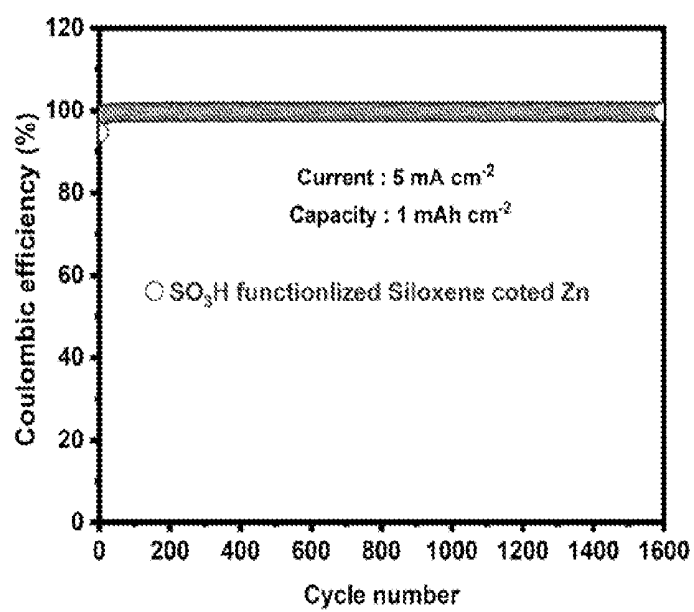


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/091194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 33/04(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 硅氧烯, 硅化钙, 磺化, 磺酸, 修饰, 接枝, 改性, 锌, 液流电池, 负极, 阳极, Si6, "siloxo alkene", siloxane, sulfonic, acid, modif+, function+, Zn, zinc, flow+, batter+, negative, electrode, anode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	孟秦 (MENG, Qin). "基于硅氧烯及其复合材料的电化学超级电容器电极研究 (Study on Electrochemical Supercapacitor Electrodes Based on Siloxene and Its Composites)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (Chinese Master's Theses Full-text Database), 01 August 2021 (2021-08-01), page 15	1-7
A	CN 113991194 A (SHANDONG UNIVERSITY) 28 January 2022 (2022-01-28) entire document	1-10
A	KR 20200111877 A (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 05 October 2020 (2020-10-05) entire document	1-10
A	CN 111518130 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 August 2020 (2020-08-11) entire document	1-10
A	CN 113078342 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 06 July 2021 (2021-07-06) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2022

Date of mailing of the international search report

28 November 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/091194**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111933912 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 November 2020 (2020-11-13) entire document	1-10
A	CN 111525089 A (CHIANGSHI BAOFENG ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 August 2020 (2020-08-11) entire document	1-10
A	CN 106058232 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/091194

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113991194	A	28 January 2022	None	
KR	2020011877	A	05 October 2020	None	
CN	111518130	A	11 August 2020	None	
CN	113078342	A	06 July 2021	None	
CN	111933912	A	13 November 2020	None	
CN	111525089	A	11 August 2020	None	
CN	106058232	A	26 October 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/091194

A. 主题的分类

C01B 33/04(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B, H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 硅氧烯, 硅化钙, 磺化, 磺酸, 修饰, 接枝, 改性, 锌, 液流电池, 负极, 阳极, Si6, "siloxyl alkene", siloxane, sulfonic, acid, modif+, function+, Zn, zinc, flow+, batter+, negative, electrode, anode

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	孟秦, "基于硅氧烯及其复合材料的电化学超级电容器电极研究" 中国优秀硕士毕业论文全文数据库, 2021年8月1日 (2021 - 08 - 01), 第15页	1-7
A	CN 113991194 A (山东大学) 2022年1月28日 (2022 - 01 - 28) 全文	1-10
A	KR 2020011877 A (UNIV NAT CHONNAM IND FOUND) 2020年10月5日 (2020 - 10 - 05) 全文	1-10
A	CN 111518130 A (陕西科技大学) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-10
A	CN 113078342 A (中国科学院大连化学物理研究所 等) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 全文	1-10
A	CN 111933912 A (华中科技大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文	1-10
A	CN 111525089 A (长沙宝锋能源科技有限公司) 2020年8月11日 (2020 - 08 - 11) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件
---	---

国际检索实际完成的日期

2022年11月17日

国际检索报告邮寄日期

2022年11月28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

周小沫

电话号码 86-(10)-53961281

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106058232 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2016年10月26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/091194

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	113991194	A	2022年1月28日	无	
KR	20200111877	A	2020年10月5日	无	
CN	111518130	A	2020年8月11日	无	
CN	113078342	A	2021年7月6日	无	
CN	111933912	A	2020年11月13日	无	
CN	111525089	A	2020年8月11日	无	
CN	106058232	A	2016年10月26日	无	