



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935817 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201710130263.8

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2017.03.07

H01M 4/62(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 106935817 A

审查员 贾小丽

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72)发明人 褚有群 蒋力 陈欢 单沈桃

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 黄美娟 王兵

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

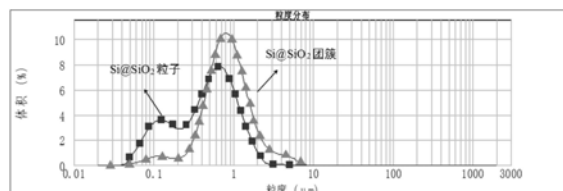
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材
料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,在制备Si@SiO₂团簇过程中,采用溶剂热法,在Si@SiO₂粒子表面原位生成化合物,实现Si@SiO₂粒子间的化学键合,大大提升了Si@SiO₂团簇中Si@SiO₂粒子间的结合力,且不需经过后续高温热处理,降低了生产成本。进一步在Si@SiO₂团簇表面包碳,经氢氟酸处理后制备得到的次级团簇结构材料具有良好的循环性能和倍率性能。



1. 一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

(1) 采用**Stöber**方法在硅纳米粒子表面包覆一层氧化硅,制备得到包覆有氧化硅层的硅粒子,即Si@SiO₂粒子;

(2) 将步骤(1)中制得的Si@SiO₂粒子分散在乙二醇中,加入水,再加入金属盐、胺基化合物,超声分散均匀,在170℃~220℃下反应1~24h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇;所述金属盐为锰盐或钴盐;所述胺基化合物为乙二醇或正丁胺;所述金属盐的用量以Si@SiO₂粒子的质量计为1~10mmol/g;所述胺基化合物中胺基基团数与金属盐中金属元素的物质的量比为1~4:1;

(3) 采用溶胶凝胶、高温处理步骤(2)中制得的Si@SiO₂团簇使其外包覆一层碳,得到包覆有碳层的Si@SiO₂团簇,再用氢氟酸刻蚀,即得所述次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料。

2. 如权利要求1所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述金属盐为氯化锰、醋酸锰、氯化钴或醋酸钴。

3. 如权利要求1所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述水以金属盐中金属元素的物质的量计为0.1~4mL/mmol;步骤(2)中所述乙二醇的体积用量以Si@SiO₂粒子的质量计为20~200mL/g。

4. 如权利要求1所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述**Stöber**方法为:将粒径为30~150纳米的硅纳米粒子分散在体积比为1:2~6的水与乙醇混合溶液中,再加入氨水A,逐滴滴加正硅酸乙酯,搅拌2~24h,离心分离,烘干,得到包覆有氧化硅层的硅粒子,即Si@SiO₂粒子;所述正硅酸乙酯的体积用量以硅纳米粒子的质量计为0.5~50mL/g。

5. 如权利要求4所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:所述水与乙醇混合溶液的体积用量以硅纳米粒子的质量计为500~3000mL/g。

6. 如权利要求4所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:所述氨水A的物质的量以水与乙醇混合溶液的体积计为0.05~0.5mmol/mL。

7. 如权利要求1所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述溶胶凝胶、高温处理具体为:将步骤(2)中制备的Si@SiO₂团簇分散在溶剂水中,超声分散均匀,加入氨水B、十六烷基三甲基溴化铵,搅拌0.5~3h,加入间苯二酚、甲醛水溶液,搅拌4~24h,离心分离,烘干后在惰性气体气氛下、750~850℃高温下处理1~6h,冷却;所述间苯二酚与Si@SiO₂团簇的质量比为0.12~0.6:1;所述甲醛水溶液中甲醛的物质的量以间苯二酚的质量计为12~20mmol/g。

8. 如权利要求7所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:所述溶剂水的体积用量以Si@SiO₂团簇的质量计为100~900mL/g。

9. 如权利要求7所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:所述氨水B的物质的量以溶剂水的体积计为0.03~0.3mmol/mL;所述十六烷基三甲基溴化铵的物质的量以溶剂水的体积计为0.2~2mmol/L。

10. 如权利要求1所述的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述氢氟酸质量分数为1%~20%。

一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料的制备领域,具体涉及一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 硅作为锂离子电池负极材料,其理论质量比容量超过目前商业化碳材料的10倍,所以对它的研发倍受瞩目。硅负极材料主要的缺点如下:(1)在循环过程中存在较大的体积变化(约300%),引起材料结构退化以及材料表面固体-电解质相界面的不稳定,循环性能差;(2)本征电导率低,大电流充放电性能差;(3)当材料尺寸减小到纳米级时振实密度低,体积容量低。

[0003] 2014年,斯坦福大学崔屹课题组在《自然:纳米技术》杂志上发表了题为《一种受石榴启发的大体积变化锂电池负极材料的纳米级设计》的论文,设计并合成了一种形如石榴的次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料。次级团簇结构硅基负极材料的优点如下:(1)保持硅材料处于纳米尺度,防止在充放电过程中发生断裂,发挥硅的容量性能;(2)界限清楚的内部空隙空间可以使硅在不改变次级粒子尺寸的情况下膨胀,避免体积效应导致的电极结构破裂;(3)碳网络用作电高速公路和机械脊椎,使所有的纳米粒子具有电化学活性;(4)电极材料纳米化引起的低振实密度问题得到部分解决。

[0004] 目前制备次级团簇结构硅基负极材料的方法主要有两种:1、乳液蒸发法,主要步骤如下:(1)采用Stöber方法在商业化硅纳米粒子表面包覆一层氧化硅,制备得到包覆有氧化硅层的硅粒子(简称Si@SiO₂粒子,下同);(2)将水分散的Si@SiO₂粒子与含乳化剂的有机溶剂混合形成微乳液滴,在95-98℃下蒸发掉水,自组装形成由许多Si@SiO₂粒子结合在一起的微米球(简称Si@SiO₂团簇,下同);(3)采用溶胶凝胶、高温处理在Si@SiO₂团簇外包覆一层碳,得到包覆有碳层的Si@SiO₂团簇(简称Si@SiO₂@C团簇,下同),采用氢氟酸处理除去Si@SiO₂@C团簇中的氧化硅,得到形如石榴的Si@空隙@C次级团簇结构材料,粒径约1~10微米。该方法通过蒸发驱动实现Si@SiO₂粒子间的结合,自组装形成Si@SiO₂团簇,形成团簇的Si@SiO₂粒子间的结合力较弱,且步骤复杂,成本高,对操作人员的实验技能要求也较高,难以规模化生产。2、机械法,主要步骤如下:(1)采用Stöber方法在商业化硅纳米粒子表面包覆一层氧化硅,制备得到Si@SiO₂粒子;(2)用干压机对Si@SiO₂粒子进行压片,并在600℃下热处理2h以加强Si@SiO₂粒子之间的相互作用力,随后用高能机械球磨打碎,得到微米级Si@SiO₂团簇;(3)采用溶胶凝胶、高温处理在Si@SiO₂团簇外包覆一层碳,得到Si@SiO₂@C团簇,采用氢氟酸处理除去Si@SiO₂@C团簇中的氧化硅,得到形如石榴的Si@空隙@C次级团簇结构材料。该方法是对蒸发驱动法的改进,简化了操作步骤,通过干压与高温(600℃)热处理实现了Si@SiO₂粒子间的结合,但结合力仍然较弱,且高温处理能耗大,生产成本仍比较高。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供了一种次级团簇结构锂离子电池硅基

负极材料的新制备方法。

[0006] 本发明采用以下技术方案：

[0007] 一种次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料的制备方法，其特征在于所述方法包括以下步骤：

[0008] (1) 采用Stöber方法在硅纳米粒子表面包覆一层氧化硅，制备得到包覆有氧化硅层的硅粒子，即Si@SiO₂粒子；

[0009] (2) 将步骤(1)中制得的Si@SiO₂粒子分散在乙二醇中，加入水，加入金属盐、胺基化合物，超声分散均匀，在170℃~220℃下反应1~24h，离心分离，烘干，得到Si@SiO₂团簇；所述金属盐为锰盐或钴盐；所述胺基化合物为乙二胺或正丁胺；所述金属盐的用量以Si@SiO₂粒子的质量计为1~10mmol/g；所述胺基化合物中胺基基团数与金属盐中金属元素的物质的量比为1~4:1；

[0010] (3) 采用溶胶凝胶、高温处理步骤(2)中制得的Si@SiO₂团簇使其外包覆一层碳，得到包覆有碳层的Si@SiO₂团簇，再用氢氟酸刻蚀，即得所述次级团簇结构锂离子电池硅基负极材料。

[0011] 进一步，本发明步骤(2)中所述金属盐优选为氯化锰、醋酸锰、氯化钴或醋酸钴。

[0012] 进一步，本发明步骤(2)中所述水以金属盐中金属元素的物质的量计为0.1~4mL/mmol。

[0013] 进一步，本发明步骤(2)中所述乙二醇的体积用量以Si@SiO₂粒子的质量计为20~200mL/g。

[0014] 进一步，本发明步骤(2)中所述反应时间优选为4~12h。

[0015] 本发明步骤(1)中所述Stöber方法为：将粒径为30~150纳米的硅颗粒分散在体积比为1:2~6的水与乙醇混合溶液中，再加入氨水A，逐滴滴加正硅酸乙酯，搅拌2~24h，离心分离，烘干，得到包覆有氧化硅层的硅粒子，即Si@SiO₂粒子；所述正硅酸乙酯的体积用量以硅颗粒的质量计为0.5~50mL/g。

[0016] 进一步，本发明所述水与乙醇混合溶液的体积用量以硅颗粒的质量计为500~3000mL/g。

[0017] 更进一步，本发明所述氨水A的物质的量以水与乙醇混合溶液的体积计为0.05~0.5mmol/mL。

[0018] 进一步，本发明所述正硅酸乙酯的体积用量以硅颗粒的质量计优选为7.5~15mL/g。

[0019] 本发明步骤(3)中所述溶胶凝胶、高温处理具体为：将步骤(2)中制备的Si@SiO₂团簇分散在溶剂水中，超声分散均匀，加入氨水B、十六烷基三甲基溴化铵，搅拌0.5~3h，加入间苯二酚、甲醛水溶液，搅拌4~24h，离心分离，烘干后在惰性气体气氛下、750~850℃高温下处理1~6h，冷却；所述间苯二酚与Si@SiO₂团簇的质量比为0.12~0.6:1；所述甲醛水溶液中甲醛的物质的量以间苯二酚的质量计为12~20mmol/g。

[0020] 进一步，所述溶剂水的体积用量以Si@SiO₂团簇的质量计为100~900mL/g。

[0021] 更进一步，所述氨水B的物质的量以溶剂水的体积计为0.03~0.3mmol/mL；所述十六烷基三甲基溴化铵的物质的量以溶剂水的体积计为0.2~2mmol/L。

[0022] 再进一步，本发明步骤(3)中所述氢氟酸质量分数为1%~20%。

[0023] 本发明的有益效果为:在制备Si@SiO₂团簇过程中,采用溶剂热法,在Si@SiO₂粒子表面原位生成化合物,实现Si@SiO₂粒子间的化学键合,大大提升了Si@SiO₂团簇中Si@SiO₂粒子间的结合力,且不需经过后续高温热处理,降低了生产成本;经后续处理后最终制备得到的次级团簇结构材料具有良好的循环性能和倍率性能。

附图说明

[0024] 图1是实施例1的Si@SiO₂粒子与Si@SiO₂团簇的激光粒度分析结果图。

[0025] 图2是实施例1的Si@SiO₂粒子的透射电镜分析结果图。

[0026] 图3是实施例1的Si@SiO₂团簇的透射电镜分析结果图。

[0027] 图4是实施例1的次级团簇结构材料的透射电镜分析结果图。

[0028] 图5是实施例1的次级团簇结构材料的循环性能图。

[0029] 图6是实施例1的次级团簇结构材料的倍率性能图。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0031] 实施例1

[0032] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL(0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0033] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g(1mmol)、乙二胺67μL(1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0034] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL(0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g(0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL(0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0035] 采用激光粒度仪对步骤(1)中制备所得Si@SiO₂粒子与步骤(2)中制备所得Si@SiO₂团簇进行粒度分析,结果如图1所示,可以看到,Si@SiO₂粒子的粒径集中在50纳米和600纳米左右,Si@SiO₂团簇的粒径集中在800纳米左右。

[0036] 采用透射电镜对步骤(1)中制备所得Si@SiO₂粒子、步骤(2)中制备所得Si@SiO₂团簇、步骤(3)中制备所得次级团簇结构材料进行分析,结果如图2~4所示,可以看到Si@SiO₂粒子形成Si@SiO₂团簇之后表面生长了一层毛绒状化合物,制备所得次级团簇结构材料形如石榴,包含核层(由许多硅粒子组成)与壳层(由碳构成),并且在硅核与碳壳之间有一层界限清晰的空隙层。

[0037] 将步骤(3)中制备所得次级团簇结构材料、Super P(导电剂)、PVDF(粘结剂)以7:1.5:1.5(质量比)混合,以NMP为溶剂,搅拌形成浆料,涂布于铜箔上,随后转移到120℃真空烘箱中烘干,冲片制成极片(次级团簇结构材料极片)。以次级团簇结构材料极片为正极,以

1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (质量比为1:1, 含10%体积分数的FEC添加剂和1%体积分数的VC添加剂) 为电解液, 以金属锂片为负极, 组装成纽扣半电池。采用LAND-2001电池测试仪进行循环与倍率性能测试, 结果如图5~6所示, 可以看到, 在1A/g的电流密度下循环120次可逆容量仍保持约800mAh/g, 在4A/g的大电流下可逆容量仍在200mAh/g以上。所有容量均以次级团簇结构材料的质量计算。

[0038] 实施例2

[0039] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中, 再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol), 逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL, 搅拌12h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子。

[0040] (2) 将(1)中制备所得 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子取0.3g, 分散在18mL乙二醇中, 加入水0.5mL, 加入醋酸锰0.173g (1mmol)、乙二胺67 μL (1mmol), 超声分散均匀, 放入水热釜中, 在200℃下反应6h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇。

[0041] (3) 取(2)中制备的 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇0.2g, 分散在60mL水中, 超声分散均匀, 加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol), 搅拌1h, 加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol), 搅拌12h, 离心分离, 烘干, 在氩气气氛、800℃下高温处理2h, 冷却, 用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀, 即得次级团簇结构材料。

[0042] 实施例3

[0043] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中, 再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol), 逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL, 搅拌12h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子。

[0044] (2) 将(1)中制备所得 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子取0.3g, 分散在18mL乙二醇中, 加入水0.5mL, 加入氯化钴0.13g (1mmol)、乙二胺67 μL (1mmol), 超声分散均匀, 放入水热釜中, 在200℃下反应6h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇。

[0045] (3) 取(2)中制备的 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇0.2g, 分散在60mL水中, 超声分散均匀, 加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol), 搅拌1h, 加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol), 搅拌12h, 离心分离, 烘干, 在氩气气氛、800℃下高温处理2h, 冷却, 用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀, 即得次级团簇结构材料。

[0046] 实施例4

[0047] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中, 再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol), 逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL, 搅拌12h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子。

[0048] (2) 将(1)中制备所得 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 粒子取0.3g, 分散在18mL乙二醇中, 加入水0.5mL, 加入四水合醋酸钴0.249g (1mmol)、乙二胺67 μL (1mmol), 超声分散均匀, 放入水热釜中, 在200℃下反应6h, 离心分离, 烘干, 得到 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇。

[0049] (3) 取(2)中制备的 $\text{Si}@\text{SiO}_2$ 团簇0.2g, 分散在60mL水中, 超声分散均匀, 加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol), 搅拌1h, 加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol), 搅拌12h, 离心

分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0050] 实施例5

[0051] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0052] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、正丁胺195μL (2mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0053] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0054] 实施例6

[0055] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0056] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.0378g (0.3mmol)、乙二胺20μL (0.3mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0057] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0058] 实施例7

[0059] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0060] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.378g (3mmol)、乙二胺201μL (3mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0061] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0062] 实施例8

[0063] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0064] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.1mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0065] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0066] 实施例9

[0067] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0068] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水4mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0069] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0070] 实施例10

[0071] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0072] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺33.5μL (0.5mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0073] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0074] 实施例11

[0075] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0076] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺134μL (2mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0077] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0078] 实施例12

[0079] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0080] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在6mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0081] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0082] 实施例13

[0083] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0084] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在60mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0085] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0086] 实施例14

[0087] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0088] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在170℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0089] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0090] 实施例15

[0091] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0092] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在220℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0093] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0094] 实施例16

[0095] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0096] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应1h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0097] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0098] 实施例17

[0099] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0100] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应24h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0101] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心

分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0102] 实施例18

[0103] (1) 将0.2g粒径为100~150纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0104] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0105] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0106] 实施例19

[0107] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含100mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0108] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0109] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0110] 实施例20

[0111] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与300mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0112] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0113] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0114] 实施例21

[0115] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含20mL水与80mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0116] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0117] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0118] 实施例22

[0119] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含120mL水与480mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0120] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0121] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0122] 实施例23

[0123] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水0.93mL (0.0125mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0124] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0125] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0126] 实施例24

[0127] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水9.33mL (0.125mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0128] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0129] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0130] 实施例25

[0131] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯0.1mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0132] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0133] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0134] 实施例26

[0135] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯10mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0136] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0137] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0138] 实施例27

[0139] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌2h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0140] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0141] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0142] 实施例28

[0143] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌24h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0144] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0145] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0146] 实施例29

[0147] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0148] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0149] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在20mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.067mL (0.00089mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.00607g (0.0167mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0150] 实施例30

[0151] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0152] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0153] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在180mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.6mL (0.00804mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0546g (0.15mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心

分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0154] 实施例31

[0155] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0156] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0157] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.134mL (0.0018mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0158] 实施例32

[0159] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0160] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0161] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水1.34mL (0.018mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0162] 实施例33

[0163] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0164] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0165] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.004368g (0.012mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0166] 实施例34

[0167] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0168] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0169] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.04368g (0.12mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0170] 实施例35

[0171] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0172] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0173] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌0.5h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0174] 实施例36

[0175] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0176] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0177] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌3h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0178] 实施例37

[0179] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0180] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0181] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.024g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.0335mL (0.43mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0182] 实施例38

[0183] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0184] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0185] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.12g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.1675mL (2.15mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0186] 实施例39

[0187] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0188] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0189] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.045mL (0.576mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0190] 实施例40

[0191] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0192] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0193] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.075mL (0.96mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0194] 实施例41

[0195] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0196] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0197] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌4h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0198] 实施例42

[0199] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0200] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0201] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌24h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0202] 实施例43

[0203] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0204] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0205] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心

分离,烘干,在氮气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0206] 实施例44

[0207] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0208] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0209] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、750℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0210] 实施例45

[0211] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0212] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0213] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、850℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0214] 实施例46

[0215] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0216] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0217] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理1h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0218] 实施例47

[0219] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0220] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0221] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理6h,冷却,用质量分数为5%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0222] 实施例48

[0223] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0224] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0225] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为1%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

[0226] 实施例49

[0227] (1) 将0.2g粒径为30~50纳米的硅颗粒分散在含50mL水与200mL乙醇的混合溶液中,再加入质量分数为25%的氨水2.5mL (0.0335mol),逐滴滴加正硅酸乙酯2.0mL,搅拌12h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂粒子。

[0228] (2) 将(1)中制备所得Si@SiO₂粒子取0.3g,分散在18mL乙二醇中,加入水0.5mL,加入氯化锰0.126g (1mmol)、乙二胺67μL (1mmol),超声分散均匀,放入水热釜中,在200℃下反应6h,离心分离,烘干,得到Si@SiO₂团簇。

[0229] (3) 取(2)中制备的Si@SiO₂团簇0.2g,分散在60mL水中,超声分散均匀,加入质量分数为25%的氨水0.2mL (0.00268mol)、十六烷基三甲基溴化铵0.0182g (0.05mmol),搅拌1h,加入间苯二酚0.048g、质量分数36.5%甲醛水溶液0.067mL (0.86mmol),搅拌12h,离心分离,烘干,在氩气气氛、800℃下高温处理2h,冷却,用质量分数为20%的氢氟酸刻蚀,即得次级团簇结构材料。

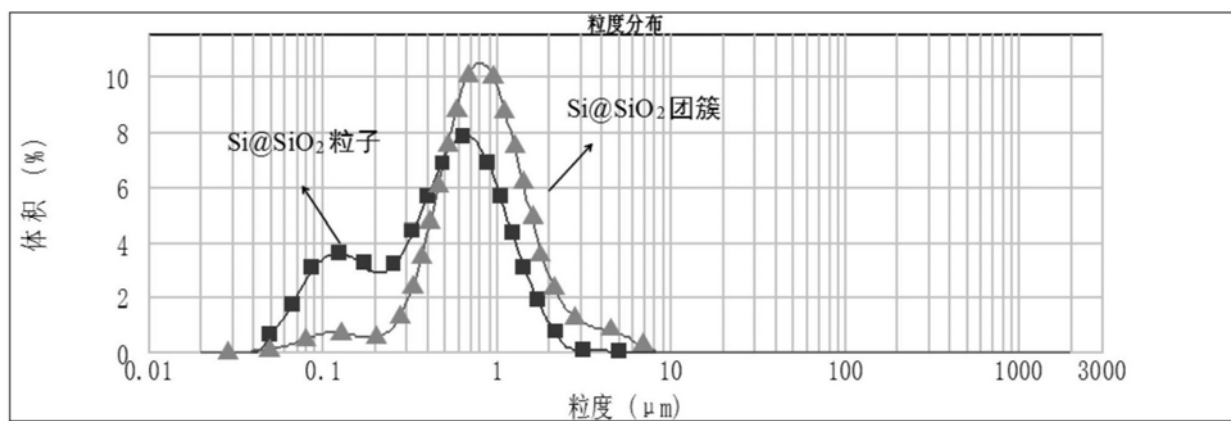


图1

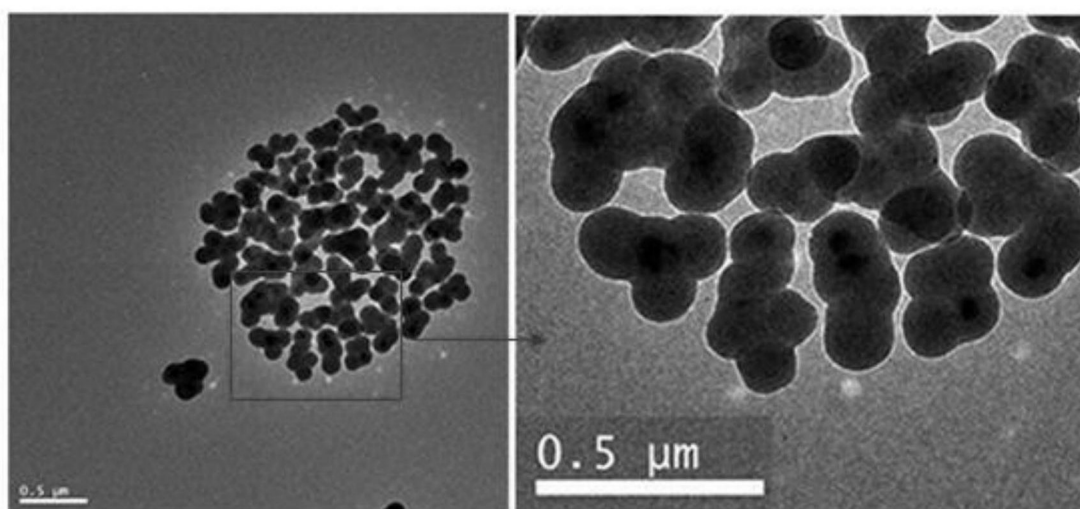
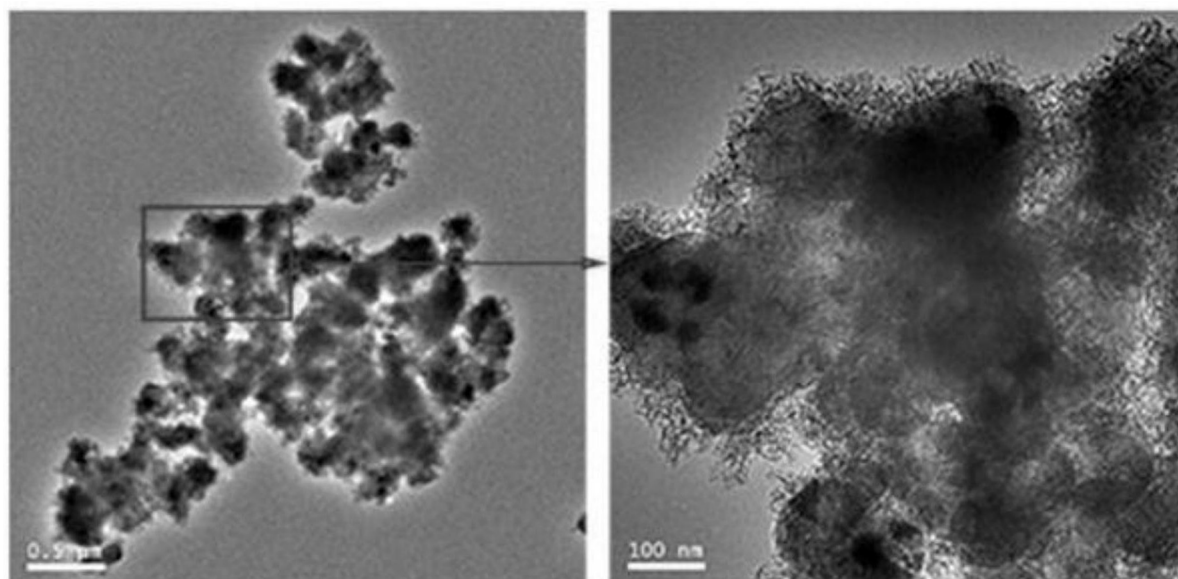
Si@SiO₂ 粒子

图2



Si@SiO₂ 团簇

图3

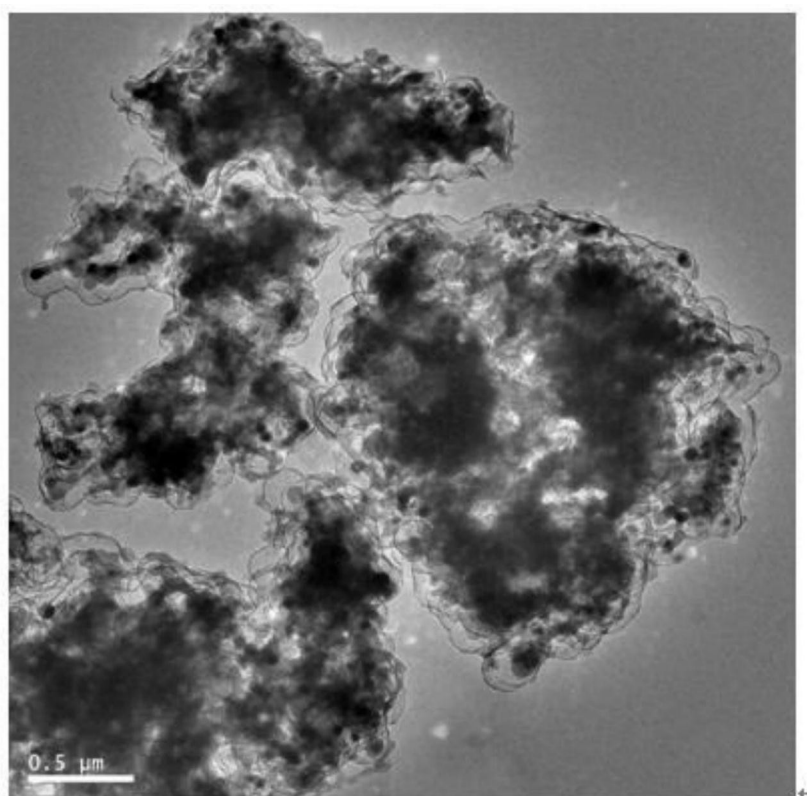


图4

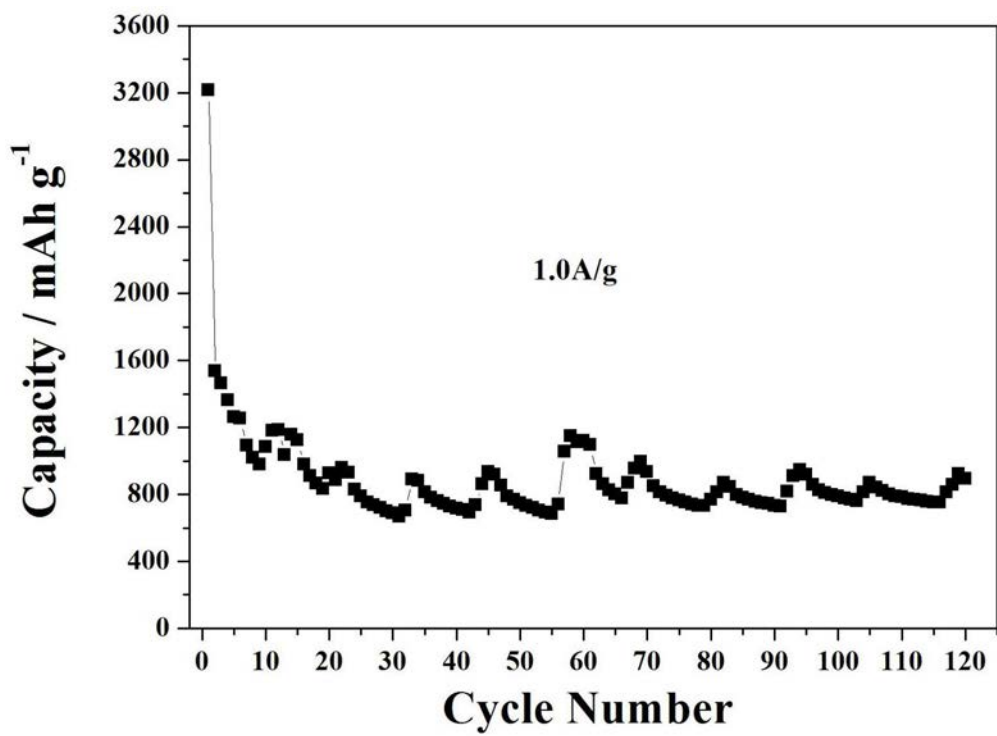


图5

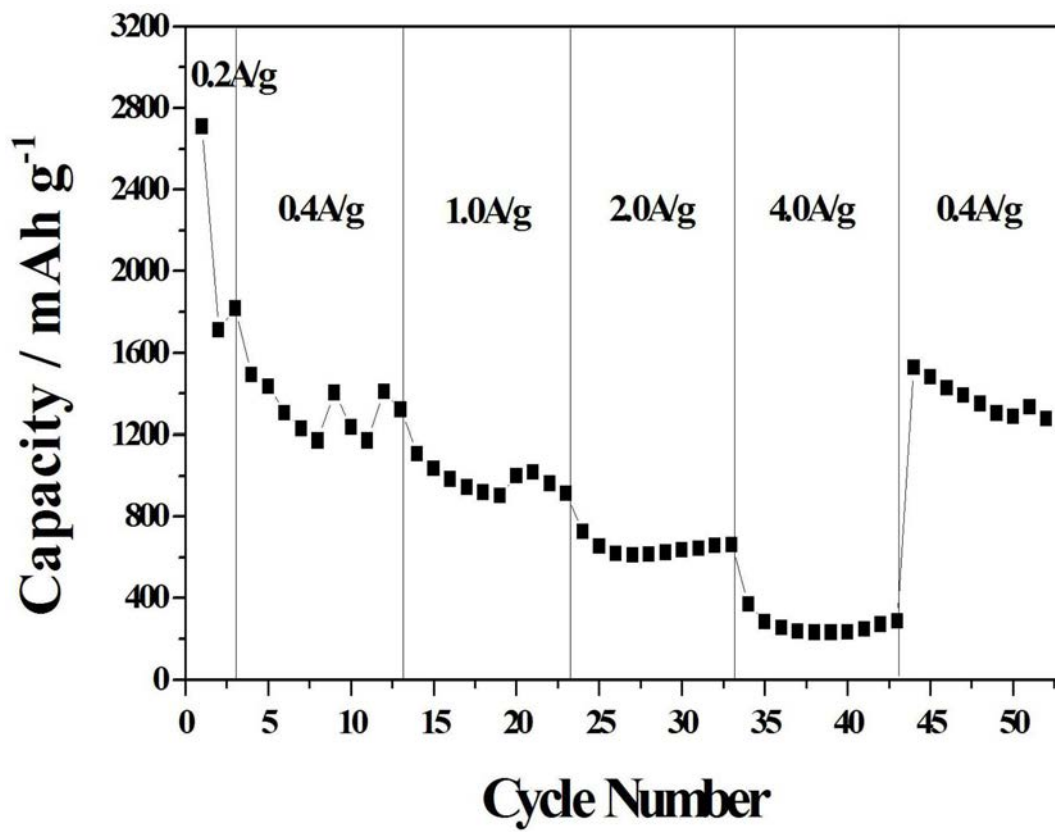


图6