

# 纳米二氧化锡的改性及锡/碳复合微球的制备

胡卫强 陈晓红\* 宋怀河

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用硅烷偶联剂对纳米二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )进行表面接枝改性,增加其疏水性,改善 $\text{SnO}_2$ 与有机物的相容性。以改性纳米 $\text{SnO}_2$ 、间苯二酚(R)和甲醛(F)为原料,在碱性催化剂和表面活性剂作用下经溶胶-凝胶过程,制得球形 $\text{SnO}_2$ /间苯二酚/甲醛湿凝胶,经过超临界干燥和炭化处理得到锡/碳二元复合微球。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)对锡/碳复合微球的形貌和结构进行了表征,并测试其电化学性能。形貌分析显示平均粒径为40 nm的金属锡颗粒均匀分散在炭气凝胶微球中,电化学测试表明锡/碳复合微球显示了较高的储锂容量和较好的循环性能。

**关键词:** 纳米 $\text{SnO}_2$ ; 表面改性; 复合微球; 锂离子电池

**中图分类号:** TM912.9

石墨类炭材料已广泛应用于锂离子电池负极材料中,但372 mAh/g的理论储锂容量限制其在高性能锂离子电池负极材料方面的应用。现在研究者将更多的注意力转向锡、硅等材料,因为它们的理论储锂容量分别达到994和4200 mAh/g,远高于已经商业化的炭材料石墨<sup>[1]</sup>。但由于金属锡在锂离子的嵌/脱过程中要经历259%的体积膨胀<sup>[2]</sup>,容易粉化并失去储锂性能,导致循环稳定性恶化。为此,制备锡(Sn)/碳(C)纳米复合材料,在纳米锡颗粒外面包覆一层炭材料或将锡颗粒均匀分散在炭基体中可有效解决上述循环稳定性问题。首先,锡颗粒外层炭阻止了锡颗粒间的直接接触,抑制了锡颗粒的团聚和长大,炭层可起到缓冲层的作用。其次炭材料作为储能材料本身也可以提供部分容量<sup>[3]</sup>。

Lee以间苯二酚和甲醛为原料,三丁基基锡(TBPT)为锡源,采用微乳液法,经常压干燥和炭化处理得到了炭包覆锡的中空微球<sup>[4]</sup>。王克等采用 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 粉末、间苯二酚和甲醛为原料,制备得到炭包覆的 $\text{Sn}_2\text{Sb}$ 复合微球。这两种复合电极材料都获得了较好的电化学性能,但是前者制备成本比较高,而且采用的原料有机锡有很高的毒性。后

者的 $\text{Sn}_2\text{Sb}$ 合金粒径在5~10  $\mu\text{m}$ 之间,颗粒大,缺陷和晶界少,循环稳定性难以真正提高。本文报道一种新的Sn/C复合微球的制备方法,即以改性纳米 $\text{SnO}_2$ 颗粒作为锡源,间苯二酚和甲醛为原料,通过微乳液法,经超临界干燥和高温热处理制备得到纳米Sn/C二元复合微球。利用多种测试手段对纳米 $\text{SnO}_2$ 的改性效果和Sn/C复合材料形态、结构及其电化学性能进行了研究。该复合微球中锡颗粒的纳米化及锡颗粒外包覆炭层可以有效降低金属Sn充放电过程中的体积效应<sup>[5]</sup>,有望提高其循环稳定性和储锂容量。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

四氯化锡,分析纯,北京化学试剂公司;间苯二酚(R),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;甲醛,分析纯,济南白云有机化工有限公司;失水山梨醇酐单油酸酯(Span80),化学纯,广东西陇化工厂;环己烷,分析纯,北京世纪红星化工有限公司; $r$ -缩水甘油醚氧丙基三甲基硅烷(KH-560),化学纯,北京申达精细化工有限公司。

### 1.2 纳米 $\text{SnO}_2$ 表面改性

取3.0 g自制的平均粒径约20 nm的 $\text{SnO}_2$ (制备方法见文献[6]),加入到30 mL去离子水和100 mL异丙醇的混合溶液中,然后再加入3 mL的硅烷偶联剂KH-560。超声分散30 min后,将三口瓶移入70  $^\circ\text{C}$ 的水浴中加热回流4 h。反应物自然冷却,

收稿日期: 2007-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(50572003);北京市科技新星计划(2003B09)

第一作者: 男,1976年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: chenxh@mail.buct.edu.cn

经去离子水多次洗涤、离心分离。将分离出的固体在 50 ℃ 的烘箱中烘干,研细后得到经硅烷偶联剂改性的纳米  $\text{SnO}_2$ 。

### 1.3 Sn/C 复合微球的制备

按比例称取间苯二酚、甲醛和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,溶解于 10 mL 去离子水中,然后加入一定量的经过 KH-560 改性的  $\text{SnO}_2$ ,在 25 ℃ 恒温水浴中搅拌 5 h。将混液移入到 Span80 与环己烷体积比为 1:100 的 100 mL 溶液中,在 25 ℃ 水浴中以 500 r/min 的转速连续搅拌 72 h。离心分离出固体不溶物,用丙酮置换凝胶孔中的水分。以石油醚为溶剂进行超临界干燥<sup>[7]</sup>,最后在惰性气氛下将干燥后的粉末在 800 ℃ 炭化处理 1 h,得到 Sn/C 二元复合微球。

### 1.4 性能测试与结构表征

利用美国 Nicolet 公司 Nexus670 傅里叶红外光谱仪测定  $\text{SnO}_2$  颗粒物质组成,比较改性前后颗粒表面成分。 $\text{Sn/C}$  粉末的形貌在日本日立公司 H-800 型透射电镜和 Hitachi 公司的 S-4700 型场发射扫描电镜上观测。X-射线衍射分析(XRD)在日本理学公司 BD-78 型 X-射线衍射分析仪上进行,铜靶  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,步进宽度  $0.02^\circ$ ,步速  $10^\circ/\text{min}$ 。纳米  $\text{SnO}_2$  表面 KH-560 包覆量及  $\text{Sn/C}$  粉末中 Sn 含量分析在 Netzsch 公司的 STA 499 C 型热重分析仪上进行,氧气气氛,升温速率  $10^\circ/\text{min}$ 。

$\text{Sn/C}$  复合微球的电化学测试采用 CR2032 型纽扣电池,在手套箱中装配完成(水和氧气体积分数均低于  $10^{-6}$ )。将样品、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑以 100:10:1 的质量比混合,用 N-2-甲基-吡咯烷酮调制浆料并研细,然后均匀涂于铜箔上,在 120 ℃ 真空烘箱中烘干 16 h。以金属锂片为负极,聚丙烯多孔膜为隔膜,采用 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)和二甲基碳酸乙烯酯(DMC)(体积比 1:1)的电解质溶液。电池的充放电性能测试在武汉兰电测试设备有限公司生产的 CT2001A 型电池程控测试仪上完成。采用恒流充放电模式,电流密度为  $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,充放电电压范围为 0.01 ~ 2.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性纳米 $\text{SnO}_2$ 的表面结构分析

图 1 为经 KH-560 表面改性前后的  $\text{SnO}_2$  的红外光谱谱图。通过对比可知,图 1 中在  $3697 \text{ cm}^{-1}$  处出现明显的  $-\text{OH}$  特征吸收峰,在 1400 和 1630

$\text{cm}^{-1}$  处为结晶水的吸收峰,表明改性前在  $\text{SnO}_2$  表面存在  $-\text{OH}$  官能团,它由纳米  $\text{SnO}_2$  表面活性物质与水反应产生,这些  $-\text{OH}$  基团是纳米  $\text{SnO}_2$  与 KH-560 发生化学吸附的前提。和改性前相比,改性后样品的 FTIR 谱线在  $1100 \text{ cm}^{-1}$  处出现明显的 Si—O 吸收峰。另外在 3000 ~ 2800  $\text{cm}^{-1}$  区段出现亚甲基的伸缩振动吸收峰,说明在纳米  $\text{SnO}_2$  表面接枝了 KH-560。由 TG 分析在纳米  $\text{SnO}_2$  表面包覆 KH-560 的量比较低,故红外吸收峰强度较弱。

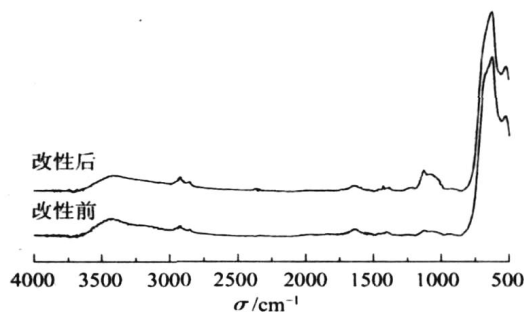


图 1  $\text{SnO}_2$  经 KH-560 改性前后的 FTIR 谱图

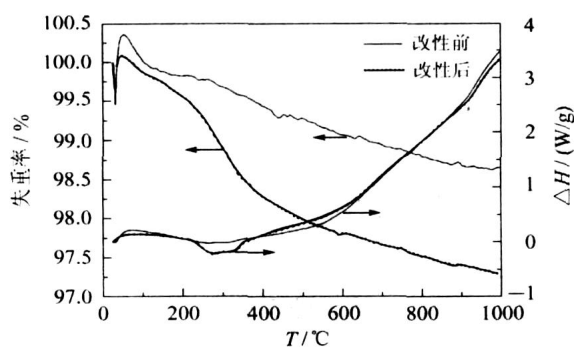
Fig. 1 FTIR spectra of original and modified  $\text{SnO}_2$  particles

改性前后纳米  $\text{SnO}_2$  粉末的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。在 200 ~ 500 ℃ 之间未经改性的纳米  $\text{SnO}_2$  失重约 0.552%,主要为粒子表面的羟基减少所致。改性后样品失重约为 1.57%,主要由  $\text{SnO}_2$  粒子表面的 KH-560 燃烧失去造成。对应于 DSC 曲线,改性的纳米  $\text{SnO}_2$  在 DSC 曲线的 200 ~ 400 ℃ 范围存在明显的放热峰,而未改性的纳米  $\text{SnO}_2$  则无热效应出现,说明在  $\text{SnO}_2$  表面接枝的 KH-560 发生挥发或氧化分解<sup>[8]</sup>。为了消除改性后  $\text{SnO}_2$  表面仍可能吸附水的影响,本文取 200 ~ 500 ℃ 发生氧化分解区段的损失量作为纳米  $\text{SnO}_2$  表面接枝的 KH-560 的量,其值大小为 1.57%。

造成 KH-560 包覆量较小的原因可能有两个。首先是纳米粒子的团聚现象,由于纳米  $\text{SnO}_2$  粒子小,表面能高,极易形成团聚体,一部分纳米  $\text{SnO}_2$  以团聚体的形式被包覆,因此实际包覆面积比它的比表面积要小。另外,已经接枝到纳米  $\text{SnO}_2$  表面上的 KH-560 分子会产生空间位阻作用,使未反应的 KH-560 难以接近纳米  $\text{SnO}_2$  表面。

### 2.2 Sn/C 复合微球的形貌

和传统的有机 RF 气凝胶制备过程相同,间苯二酚(R)和甲醛(F)在碱性催化剂  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作用下发

图 2 经 KH-560 改性前后纳米  $\text{SnO}_2$  的 TG-DSC 图Fig. 2 TGDSC traces of original and modified  $\text{SnO}_2$  particles

生溶胶-凝胶反应,得到网络状体形聚合物,形成有机气凝胶。随着溶胶的形成,溶液的疏水性增强。加入经 KH-560 改性的纳米  $\text{SnO}_2$ ,可以更好的分散在溶胶体系中。当凝胶初步形成时加入表面活性剂和溶剂,并引入搅拌工艺,形成 W/O 型乳液体系。胶束内部溶胶继续交联生长,最终生成球形结构的  $\text{SnO}_2$ /有机湿凝胶的复合物。经过超临界干燥和惰性气氛下炭化处理,生成金属纳米 Sn/C 复合微球。

图 3 和 4 分别为未添加  $\text{SnO}_2$  制备的球形炭气凝胶的 SEM 照片和添加改性  $\text{SnO}_2$  制备的 Sn/C 复合微球的 SEM 照片。两图中颗粒都显示出规则的球形,添加改性纳米  $\text{SnO}_2$  没有改变球形度。

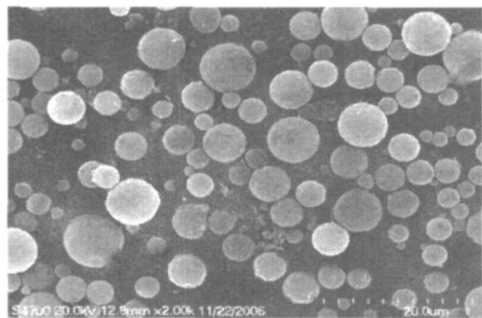


图 3 球形炭气凝胶的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of microspherical carbon aerogels

图 4 中微球平均直径在  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,较图 3 粒径小,粒径分布比较均一。分析原因是纳米  $\text{SnO}_2$  的加入形成更多的成核中心,而使单个微球变小。图 5 为 Sn/C 复合微球的 TEM 照片,微球直径约  $2 \mu\text{m}$ ,球形规则,表面不光滑,均匀镶嵌粒径约 40 nm 的微小颗粒。镶嵌颗粒粒径均一,分散度好。由 XRD 分析可知,镶嵌颗粒为单质 Sn,排除了  $\text{SnO}_2$  的可能。和原料纳米  $\text{SnO}_2$  粒径相比,在炭基体中

的 Sn 颗粒的粒径增大,其原因可能在于:纳米  $\text{SnO}_2$  颗粒粒径小,表面能高,容易发生团聚,经过 KH-560 改性虽然可以大大减少团聚的发生,但  $\text{SnO}_2$  表面包覆程度影响改性效果。另外在  $\text{SnO}_2$ /有机气凝胶炭化过程中, $\text{SnO}_2$  在高温下被炭还原为单质液态 Sn。虽然液态 Sn 被大量的炭基体包覆,但仍然有在炭气凝胶空间网络中扩散、发生熔并的可能。

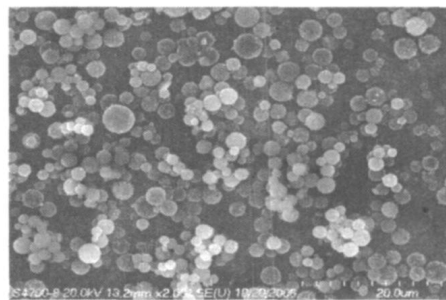


图 4 Sn/C 复合微球 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of Sn/C composite microspheres

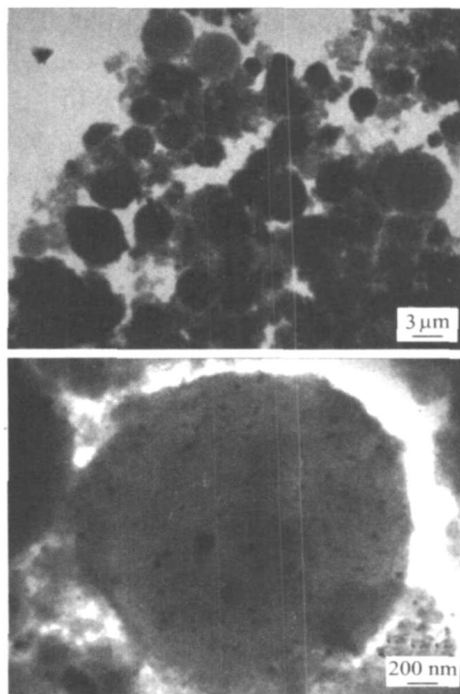


图 5 Sn/C 复合微球 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of Sn/C composite microspheres

## 2.3 XRD 分析

图 6 为 Sn/C 复合微球的 XRD 谱图。图中出现尖锐的金属 Sn 的衍射峰,表明样品中存在大量的单质 Sn。图中没有找到和  $\text{SnO}_2$  匹配的峰,说明样品中的  $\text{SnO}_2$  在高温炭化时被完全还原为单质 Sn。根据谢乐公式,可以利用单质 Sn 衍射峰的半高宽来

估算锡颗粒的平均粒径( $L$ ):

$$L = \frac{0.9 \lambda}{B_2 \cos \theta_{\max}}$$

式中,  $\lambda$  为 X 射线的波长 ( $1.54 \text{ \AA}$ ),  $B_2$  是衍射峰的半高宽,  $\theta_{\max}$  是最大衍射角。计算得到 Sn/C 复合微球中金属 Sn 的平均粒径为  $35.5 \text{ nm}$ , 与通过透射电镜测得的 Sn 的粒径  $40 \text{ nm}$  相吻合。另外, 在  $25^\circ$  左右的炭的 (002) 衍射峰呈现宽而弥散形态, 表明炭以无定型结构形式存在。

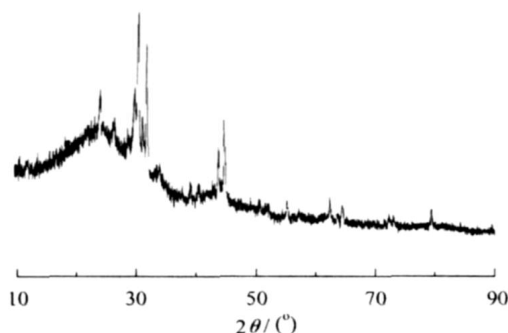


图 6 Sn/C 复合微球的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of Sn/C composite microspheres

## 2.4 纳米 Sn/C 微球中 Sn 的含量分析

对纳米 Sn/C 微球进行 TG 分析, 在氧气气氛中将 Sn/C 复合微球中的炭烧掉, 依据固体残留量来判断复合微球中 Sn 的含量。图 7 为 3 种不同纳米  $\text{SnO}_2$  添加量制备的 Sn/C 复合微球在氧气气氛下的 TG 曲线。由图 7 可知, 在相同的温度范围内, 分别添加 10%、20% 和 50% (相对于间苯二酚的质量比) 改性纳米  $\text{SnO}_2$  制备的复合微球的固体残留的质量分数分别为 13.06%、33.83% 和 33.65%, 经过换算知道复合微球中金属 Sn 的质量分数分别为 10.2%、26.7% 和 26.4%。由此可见, 随着改性纳

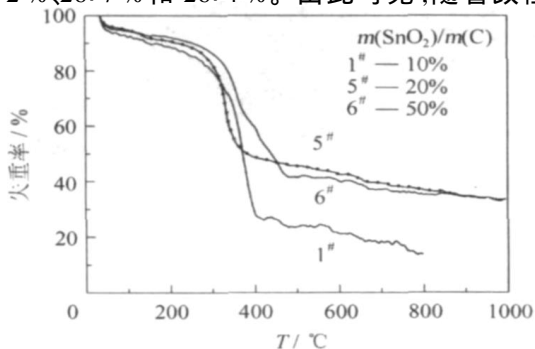


图 7 不同原料配比制备的 Sn/C 微球 TG 曲线

Fig. 7 TG traces of Sn/C composite microspheres with different mass ratios

米  $\text{SnO}_2$  添加量的增加, 产物中 Sn 的含量也增加。 $\text{SnO}_2$  和 R 的质量比在 20% 时 Sn/C 复合微球中 Sn 的质量分数已达到 26.7%, 再增加  $\text{SnO}_2$  的用量, 产物中 Sn 的含量也不再增加。其原因可能是由纳米  $\text{SnO}_2$  改性方法和改性效果决定的, 纳米  $\text{SnO}_2$  包覆量不高, 包覆不完全容易造成纳米  $\text{SnO}_2$  的团聚, 进而发生沉降与体系分离。

## 2.5 纳米 Sn/C 微球的储锂容量

图 8 是 800 °C 炭化处理的球形炭气凝胶和 Sn/C 复合微球电极的充放电循环容量。可以看出, 不添加纳米  $\text{SnO}_2$  的炭气凝胶球首次充电容量为  $668 \text{ mAh/g}$ , 30 次循环后可逆容量为  $185 \text{ mAh/g}$ ; 添加 10% 改性  $\text{SnO}_2$  制得的 Sn/C 复合微球的首次充电容量为  $1748 \text{ mAh/g}$ , 30 次循环后可逆容量为  $382 \text{ mAh/g}$ 。和没有添加 Sn 的炭气凝胶球相比, Sn/C 复合微球的首次充电容量和可逆循环容量都有了很大的提高, 说明纳米 Sn 颗粒的添加有效提高了炭材料的可逆容量, 炭气凝胶基体在  $\text{Li}^+$  嵌入/脱嵌过程中对金属纳米 Sn 的体积膨胀起到了良好的阻碍作用, 赋予较好的循环性能。

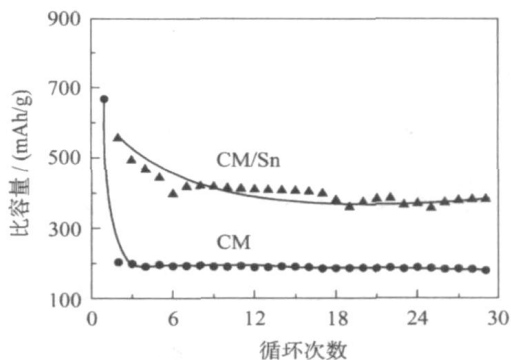


图 8 Sn/C 微球的循环次数和放电容量曲线图

Fig. 8 Profiles of discharge capacity vs. cycling numbers of Sn/C composites

## 参考文献:

- [1] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等. 锂离子电池——应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] WANG G X, AHN J H, YAO J, et al. Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochemical Communication, 2004(6): 689 - 692.
- [3] JUNG Y S, LEE K T, RYU J H, et al. Si-carbon core-shell powder for anode in lithium secondary batteries [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(7): A1452 - A1457.
- [4] LEE K T, JUNG Y S, OH S M. Synthesis of tin encapsulated spherical hollow carbon for anode material in

- lithium secondary batteries [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(19): 5652 - 5653.
- [5] ROM I, WACHTLER M, PAPST I, et al. Electron microscopical characterization of Sn/Sb composite electrodes for lithium-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2001, 143: 329 - 336.
- [6] 郭广生, 危晴, 王志华, 等. 均匀沉淀法制备纳米氧化锡粒子[J]. 化学通报, 2004(3): 210 - 213.
- [7] 张睿, 詹亮, 吕春祥, 等. 超临界石油醚干燥和超临界二氧化碳干燥在制备有机和炭气凝胶中的比较研究[J]. 新型炭材料, 2004, 19: 7 - 10.
- [8] COURTNEY I A, TSE J S, MAO O, et al. Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile[J]. Phys Rev B, 1998, 58: 15583 - 15589.

## Surface modification of nano-sized SnO<sub>2</sub> and preparation of Sn/ C composite microspheres

HU WeiQiang CHEN XiaoHong SONG G HuaiHe

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** SnO<sub>2</sub> nanoparticles with a mean diameter of 20 nm were modified by the silane coupling agent KH-560 (γ-glycidyloxypropyltrimethoxysilane) in order to enhance their hydrophobic properties and improve their compatibility with organic materials. Spherical SnO<sub>2</sub>/ RF (resorcinol-formaldehyde) organic aerogels were synthesized in a sol-gel process using the modified SnO<sub>2</sub>, resorcinol and formaldehyde with the aid of a catalyst and surfactant. Finally, carbon/ tin microspheres were obtained by supercritical drying and carbonization at 800 °C in a nitrogen atmosphere. The morphology and structure of the composite microspheres were characterized by SEM, TEM and XRD. The electrochemical properties of the Sn/ C composites when used as anode materials for lithium ion batteries were studied. Sn/ C composites having tin metal particles with a diameter of 40 nm homogeneously dispersed in carbon aerogel microspheres gave high reversible capacities and excellent cycling performance.

**Key words:** nano-sized SnO<sub>2</sub>; surface modification; composite microspheres; lithium ion batteries

(上接第 628 页)

## Fabrication of a new type of gelatin nano-fiber and in-situ cell proliferation studies

ZUO PuJing<sup>1</sup> HUANG YaQin<sup>1</sup> ZHANG Shen<sup>1</sup> CHEN GuoQiang<sup>2</sup>  
DENG XuLiang<sup>3</sup> YANG XiaoPing<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Second Hospital of Tsinghua University, Beijing 100084; 3. Peking University School and Hospital of Stomatology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A new type of gelatin nanofiber has been fabricated by electrospinning using water as the solvent. By using a 33 % aqueous solution of gelatin at 40 °C, gelatin nanofiber mats having a uniform porous structure with fiber diameters in the range 120 - 210 nm were formed. After crosslinking with an aqueous ethanol solution of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide/ N-hydroxysuccinimide sodium salt (EDC/ NHS), the morphology of the fibers in the gelatin nanofiber mats was retained. Crosslinking, led to a decrease in enthalpy but enhanced thermal resistance properties and mechanical strength. Proliferation experiments with periodontal ligament cells (PDL Cs) indicated that the cells effectively adhered to, and proliferated on, the nanofiber mats, indicating that the material has considerable potential for use in guided tissue regeneration (GTR) in stomatology.

**Key words:** electrospinning; gelatin; nanofiber