



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106941176 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201710352905.9

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.05.18

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00(2011.01)

申请公布号 CN 106941176 A

B82Y 40/00(2011.01)

(43)申请公布日 2017.07.11

(56)对比文件

(73)专利权人 广东工业大学

CN 103346301 A,2013.10.09,

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东
路729号大院

CN 103606662 A,2014.02.26,

(72)发明人 李柳青 张海燕 李争晖 钟威豪

CN 103441246 A,2013.12.11,

CN 102255079 A,2011.11.23,

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

WO 2016189047 A1,2016.12.01,

审查员 林娟

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球的制备方法,包括以下步骤:
A)将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球;
B)将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到SnO₂/C纳米实心球。本发明提供的制备方法简单,此方法制备得到的SnO₂/C纳米复合材料具有高能量密度、高功率密度和循环性能稳定的特点。

1. 一种作为锂离子电池负极的 SnO_2/C 纳米实心球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A) 将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球;

所述锡源化合物选自二苯基锡、三苯基锡、四苯基锡、二苯基卤化锡、三苯基卤化锡和四苯基卤化锡中的一种或多种;

所述交联剂选自二甲氧基烷烃、二甲氧基烯烃、二卤基烷烃、二卤基烯烃、烷烃二酸、烯烃二酸、二卤基烷酮和二卤基烯酮中的一种或多种;

B) 将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到 SnO_2/C 纳米实心球。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锡源化合物和交联剂的摩尔比为1:(15~20)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述交联剂选自二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、乙二酸、丙二酸、丁二酸、二氯丙酮、二氯丁酮或二氯戊酮。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂选自氯化铝、氯化铁、硫酸、氯化锡、氯化锌或氢氟酸。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述进行交联反应的溶剂为二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷、苯、硝基苯、乙酸、乙二醇、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯和乙醇中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述交联反应的温度为50~100℃,交联反应的时间为7min-12h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳化为:

以0.5~20℃/min的升温速率升温至600~900℃,保温30min至10h。

8. 一种如权利要求1~7任意一项所述的制备方法制备得到的作为锂离子电池负极的 SnO_2/C 纳米实心球,其特征在于,包括无定形碳以及填充于所述无定形碳内部的纳米 SnO_2 颗粒,所述 SnO_2/C 纳米实心球的粒径为300~600nm,所述纳米 SnO_2 颗粒的粒径为3~10nm,所述纳米 SnO_2 颗粒占所述 SnO_2/C 纳米实心球的质量百分比为10%~30%。

一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种作为锂离子电池负极的 SnO₂/C 纳米实心球及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子设备和电动汽车的发展,锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长,在日常生活中发挥着越来越重要的作用。为了满足人们对于锂离子电池日益增长的需求,人们做了大量的工作去寻找具有高容量和优秀循环性能的新型负极材料。石墨由于其特殊的层结构成为最经典的一种负极材料,但因为它的理论容量只有372mAh g⁻¹,这远不能满足当前的需要。为了解决这个问题,许多对于Si基材料,金属合金,金属氧化物和金属硫族化合物已经开展开来。因为二氧化锡具有理论容量高(790mAh g⁻¹)、储存资源丰富等优点,所以二氧化锡基材料被认为是锂离子电池最有前途的负极材料之一。

[0003] 目前已经有许多方案用于提高SnO₂基的锂离子电池负极材料。例如,减小嵌入SnO₂颗粒的大小以减小其在作为锂离子电池负极材料时充放电脱嵌锂的过程中的体积膨胀比例,以此来减小由于体积膨胀而引起的应力从而减小 SnO₂颗粒在充放电过程当中的粉化;另外还有一个研究者将SnO₂颗粒包覆在多孔碳层中以此来保护SnO₂颗粒免于充放电过程由于体积膨胀而引起的破碎,从而提高SnO₂/C复合材料的充放电循环性能。但上述SnO₂/C复合材料复杂的制备过程一直是一个难以突破的问题。目前为止对于简易制备同时具有超细SnO₂颗粒嵌入到多空碳结构的两大优点的纳米复合材料仍是一个难题。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球及其制备方法,本发明提供的制备方法简单,此方法制备得到的SnO₂/C纳米复合材料具有高能量密度、高功率密度和循环性能稳定的特点。

[0005] 本发明提供了一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球的制备方法,包括以下步骤:

[0006] A) 将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球;

[0007] B) 将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到SnO₂/C纳米实心球。

[0008] 优选的,所述锡源化合物和交联剂的摩尔比为1:(15~20)。

[0009] 优选的,所述锡源化合物选自二苯基锡、三苯基锡、四苯基锡、二苯基卤化锡、三苯基卤化锡和四苯基卤化锡中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述交联剂选自二甲氧基烷烃、二甲氧基烯烃、二卤基烷烃、二卤基烯烃、烷烃二酸、烯烃二酸、二卤基烷酮和二卤基烯酮中的一种或多种。

[0011] 优选的,所述交联剂选自二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、乙二酸、丙二酸、丁二酸、二氯丙酮、二氯丁酮或二氯戊酮。

- [0012] 优选的,所述催化剂选自氯化铝、氯化铁、硫酸、氯化锡、氯化锌或氢氟酸。
- [0013] 优选的,所述进行交联反应的溶剂为二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷、苯、硝基苯、乙酸、乙二醇、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯和乙醇中的一种或多种。
- [0014] 优选的,所述交联反应的温度为50~100℃,交联反应的时间为7min~12 h。
- [0015] 优选的,所述碳化为:
- [0016] 以0.5~20℃/min的升温速率升温至600~900℃,保温30min至10h。
- [0017] 本发明还提供了一种上述制备方法制备得到的作为锂离子电池负极的 SnO₂/C纳米实心球,其特征在于,包括无定形碳以及填充于所述无定形碳内部的纳米SnO₂颗粒,所述SnO₂/C纳米实心球的粒径为300~600nm,所述纳米SnO₂颗粒的粒径为3~10nm,所述纳米SnO₂颗粒占所述SnO₂/C纳米实心球的质量百分比为10%~30%。
- [0018] 与现有技术相比,本发明提供了一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球的制备方法,包括以下步骤:A)将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球;B)将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到SnO₂/C纳米实心球。本发明提供的制备方法简单,此方法制备得到的SnO₂/C纳米复合材料具有高能量密度、高功率密度和循环性能稳定的特点。
- [0019] 结果表明,本发明制备的SnO₂/C纳米复合材料在200mA g⁻¹的电流下首放和首充的容量分别达到1453.0mAh g⁻¹和718.8mAh g⁻¹循环120圈以后容量依然保持628.5mAh g⁻¹其容量保持率(C^{100th}/C^{2nd})达到87.4%。在倍率性能中的大电流2A g⁻¹下其容量为381mAh g⁻¹,即使是在5A g⁻¹的电流下其容量依然保持280mAh g⁻¹。并且经过多个不同电流大小的电流测试后当电流重新回到200mA g⁻¹时其容量依然较好的保持为705mAh g⁻¹。

附图说明

- [0020] 图1为三苯基氯化锡以及得到的纳米实心球的红外光谱图;
- [0021] 图2为交联高分子纳米实心球的SEM图;
- [0022] 图3为交联高分子纳米实心球、SnO₂/C纳米实心球、碳以及商业SnO₂的XRD图;
- [0023] 图4为SnO₂/C纳米实心球的TEM图;
- [0024] 图5为SnO₂/C纳米实心球的热重曲线;
- [0025] 图6为SnO₂/C纳米实心球的循环伏安曲线图;
- [0026] 图7为碳、纳米二氧化锡以及本发明制备的SnO₂/C纳米实心球的电化学性能对比;
- [0027] 图8为SnO₂/C纳米实心球的TEM图;
- [0028] 图9为SnO₂/C纳米实心球的TEM图;
- [0029] 图10为SnO₂/C纳米实心球的TEM图;
- [0030] 图11为在不同碳化温度条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图;
- [0031] 图12为在不同的碳化时间条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图;
- [0032] 图13为在不同的碳化升温速率条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图。

具体实施方式

- [0033] 本发明提供了一种作为锂离子电池负极的SnO₂/C纳米实心球的制备方法,包括以下步骤:

[0034] A) 将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球;

[0035] B) 将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到 SnO_2/C 纳米实心球。

[0036] 本发明首先将锡源化合物和交联剂在催化剂存在的条件下进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球。

[0037] 在本发明中,所述锡源化合物选自二苯基锡、三苯基锡、四苯基锡、二苯基卤化锡、三苯基卤化锡和四苯基卤化锡中的一种或多种,优选为二苯基锡、三苯基锡、四苯基锡、二苯基氯化锡、三苯基氯化锡或四苯基氯化锡。

[0038] 所述交联剂选自二甲氧基烷烃、二甲氧基烯烃、二卤基烷烃、二卤基烯烃、烷烃二酸、烯烃二酸、二卤基烷酮和二卤基烯酮中的一种或多种,优选为二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、乙二酸、丙二酸、丁二酸、二氯丙酮、二氯丁酮或二氯戊酮。

[0039] 所述锡源化合物和交联剂的摩尔比优选为1:(15~20),更优选为1:20。

[0040] 所述催化剂选自氯化铝、氯化铁、硫酸、氯化锡、氯化锌或氢氟酸。

[0041] 本发明将锡源化合物溶解于溶剂(即进行交联反应的溶剂)中,在加入催化剂和交联剂,进行交联反应,得到交联高分子纳米实心球。

[0042] 其中,所述进行交联反应的溶剂为二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷、苯、硝基苯、乙酸、乙二醇、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯和乙醇中的一种或多种。

[0043] 在本发明中,所述交联反应为傅克反应。所述交联反应的温度为 50~100℃,优选为70~90℃,所述交联反应的时间为7min~12h。

[0044] 接着,将所述交联高分子纳米实心球碳化,得到 SnO_2/C 纳米实心球。

[0045] 在本发明中,所述碳化的过程具体为:

[0046] 以0.5~20℃/min的升温速率升温至600~900℃,保温30min至10h。

[0047] 其中,所述碳化的升温速率优选为1~15℃/min,更优选为5~10℃;所述碳化的温度优选为650~850℃,更优选为700~800℃;所述保温的时间优选为1~8h,更优选为3~5h。

[0048] 最终,得到超细纳米 SnO_2 颗粒均匀嵌入到不定形碳中的 SnO_2/C 纳米实心球。

[0049] 本发明还提供了一种采用上述制备方法制备得到的作为锂离子电池负极的 SnO_2/C 纳米实心球,包括无定形碳以及填充于所述无定形碳内部的纳米 SnO_2 颗粒,所述 SnO_2/C 纳米实心球的粒径为300~600nm,所述纳米 SnO_2 颗粒的粒径为3~10nm,所述纳米 SnO_2 颗粒占所述 SnO_2/C 纳米实心球的质量百分比为10~30%。

[0050] 优选的,所述 SnO_2/C 纳米实心球的比表面积大小为300~800 m^2g^{-1} ,在 200 mA g^{-1} 的电流下循环120圈容量保持为628.5 mAh g^{-1} 。

[0051] 本发明提供的制备方法简单,本发明提供的方法制备了一种作为锂离子电池负极的 SnO_2/C 纳米实心球。在该材料应用于锂离子电池负极材料时体现出来 SnO_2 高的能量密度特点,而且由于不定形碳的保护作用,该材料同时表现出较好的循环性能。

[0052] 结果表明,本发明制备的 SnO_2/C 纳米复合材料在200 mA g^{-1} 的电流下首放和首充的容量分别达到1453.0 mAh g^{-1} 和718.8 mAh g^{-1} ,循环120圈以后容量依然保持628.5 mAh g^{-1} ,其容量保持率($\text{C}^{100\text{th}}/\text{C}^{2\text{nd}}$)达到87.4%。在倍率性能中的大电流2 A g^{-1} 下其容量为381 mAh g^{-1} 。

$^{-1}$,即使是在 $5A\ g^{-1}$ 的电流下其容量依然保持 $280mAh\ g^{-1}$ 。并且经过多个不同电流大小的电流测试后当电流重新回到 $200mA\ g^{-1}$ 时其容量依然较好的保持为 $705mAh\ g^{-1}$ 。

[0053] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的作为锂离子电池负极的 SnO_2/C 纳米实心球及其制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0054] 实施例1

[0055] (1)取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于 $60^{\circ}C$ 的水浴锅中。

[0056] (2)称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0057] (3)以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在 $60^{\circ}C$ 交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0058] (4)将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在 $80^{\circ}C$ 的干燥箱内干燥12h,得到干燥的交联高分子纳米实心球。

[0059] 对三苯基氯化锡以及得到的交联高分子纳米实心球进行红外光谱检测,结果见图1,图1为三苯基氯化锡以及得到的纳米实心球的红外光谱图。

[0060] 对得到的交联高分子纳米实心球进行扫描电镜观察,结果见图2,图2为交联高分子纳米实心球的SEM图。

[0061] (5)将步骤(4)制备的交联高分子纳米实心球以 $2^{\circ}C/min$ 的升温速度从 $50^{\circ}C$ 升温至 $600^{\circ}C$ 后保温1h碳化得到超细 SnO_2 金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的 SnO_2/C 纳米实心球。

[0062] 测定所述 SnO_2/C 纳米实心球的粒径为500nm,嵌入不定型碳孔隙中的纳米 SnO_2 颗粒的粒径为4nm,所述纳米 SnO_2 颗粒占所述 SnO_2/C 纳米实心球的质量百分比为20%。所述 SnO_2/C 纳米实心球的比表面积为 $463.3m^2g^{-1}$ 。

[0063] 对上述得到的交联高分子纳米实心球、 SnO_2/C 纳米实心球、碳以及商业 SnO_2 材料进行X射线衍射,结果见图3,图3为交联高分子纳米实心球、 SnO_2/C 纳米实心球、碳以及商业 SnO_2 材料(中国上海,奉贤,南桥旗港路,阿拉丁试剂上海有限公司)的XRD图。

[0064] 对上述得到的 SnO_2/C 纳米实心球进行透射电子显微镜观察,结果见图4,图4为 SnO_2/C 纳米实心球的TEM图。图4中,右图是左图的局部放大图。由图4可知,本发明提供的方法成功的制备了 SnO_2/C 纳米实心球。

[0065] 对上述制备得到的 SnO_2/C 纳米实心球进行热重分析,结果见图5,图5为 SnO_2/C 纳米实心球的热重曲线。

[0066] 将上述制备得到的 SnO_2/C 纳米实心球制备成为锂离子电池负极以锂片作为对电极,Celgard 2400为隔膜,2302电极壳组装,在室温下测定 SnO_2/C 纳米实心球的循环性能,结果见图6,图6为 SnO_2/C 纳米实心球的循环伏安曲线图。

[0067] 对碳、纳米二氧化锡以及上述制备的 SnO_2/C 纳米实心球进行电学性能测试,结果见图7,图7为碳、纳米二氧化锡以及本发明制备的 SnO_2/C 纳米实心球的电化学性能对比。

[0068] 将上述 SnO_2/C 纳米复合材料组装好的电池在蓝电电池测试系统(CT2001A,武汉LAND Corporation,中国)下进行电化学性能测试。当电流密度为 $200mA\ g^{-1}$ 时,所述电池的首放和首充的容量分别达到 $1453.0mAh\ g^{-1}$ 和 $718.8mAh\ g^{-1}$ 。循环120圈以后容量依然保持

628.5mAh g⁻¹,其容量保持率 (C^{100th}/C^{2nd}) 达到87.4%。在其倍率性能中,当电流密度达到2 A g⁻¹时其容量为381mAh g⁻¹,即使是在5A g⁻¹的电流下其容量依然保持280mAh g⁻¹。并且在经过多个不同电流大小的电流测试后,电流重新回到200mA g⁻¹时其容量依然较好的恢复到705mAh g⁻¹。

[0069] 实施例2

[0070] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于60℃的水浴锅中。

[0071] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0072] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在60℃交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0073] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在80℃的干燥箱内干燥12h。

[0074] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以2℃/min的升温速度从50℃升温至700℃后保温1h碳化得到超细SnO₂金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。

[0075] 对上述得到的SnO₂/C纳米实心球进行透射电子显微镜观察,结果见图8,图8为SnO₂/C纳米实心球的TEM图。其XRD图如图11所示,图11为在不同碳化温度条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图,图11中 SnO₂/C-2-700-1为以2℃/min从室温升温到700℃碳化保温1h所获得的 SnO₂/C纳米实心球的XRD图。

[0076] 实施例3

[0077] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于60℃的水浴锅中。

[0078] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0079] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在60℃交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0080] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在80℃的干燥箱内干燥12h。

[0081] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以2℃/min的升温速度从50℃升温至800℃后保温1h碳化得到超细SnO₂金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。

[0082] 对上述得到的SnO₂/C纳米实心球进行透射电子显微镜观察,结果见图9,图9为SnO₂/C纳米实心球的TEM图。其XRD图如图11所示,图11为在不同碳化温度条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图,图11中 SnO₂/C-2-800-1为以2℃/min从室温升温到800℃碳化保温1h所获得的 SnO₂/C纳米实心球的XRD图。

[0083] 实施例4

[0084] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于60℃的水浴锅中。

[0085] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0086] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在60℃交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0087] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在80℃的干燥箱内干燥12h。

[0088] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以2℃/min的升温速度从50℃升温至900℃后保温1h碳化得到超细SnO₂金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。

[0089] 对上述得到的SnO₂/C纳米实心球进行透射电子显微镜观察,结果见图 10,图10为SnO₂/C纳米实心球的TEM图。其XRD图如图11所示,图11 为在不同碳化温度条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图,图11中 SnO₂/C-2-900-1为以2℃/min从室温升温到900℃碳化保温1h所获得的 SnO₂/C纳米实心球的XRD图。

[0090] 实施例5

[0091] (1) 取80mL1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于60℃的水浴锅中。

[0092] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0093] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在60℃交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0094] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在80℃的干燥箱内干燥12h。

[0095] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以2℃/min的升温速度从50℃升温至600℃后保温2h碳化得到超细SnO₂金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。其XRD图如图12所示,图12为在不同的碳化时间条件下得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图,图12中SnO₂/C-2-600-2为以2℃/min从 50℃升温到600℃保温2小时得到的SnO₂/C纳米实心球的XRD图。

[0096] 实施例6

[0097] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于60℃的水浴锅中。

[0098] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0099] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在60℃交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0100] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在80℃的干燥箱内干燥12h。

[0101] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以2℃/min的升温速度从50℃升温至600℃后保温4h碳化得到超细SnO₂金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。其XRD图如图12

所示,图12为在不同的碳化时间条件下得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图,图12中 SnO_2/C -2-600-4为以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 50°C 升温到 600°C 保温4小时得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图。

[0102] 实施例7

[0103] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于 60°C 的水浴锅中。

[0104] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0105] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在 60°C 交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0106] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在 80°C 的干燥箱内干燥12h。

[0107] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从 50°C 升温至 600°C 后保温1h碳化得到超细 SnO_2 金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。其XRD图如图13所示,图13为在不同的碳化升温速率条件下得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图,图13中 SnO_2/C -5-600-1为以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 50°C 升温至 600°C 后保温1h得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图。

[0108] 实施例8

[0109] (1) 取80mL 1,2-二氯乙烷作为溶剂加入于250mL三颈烧瓶中,并且将烧瓶置于 60°C 的水浴锅中。

[0110] (2) 称取2g三苯基氯化锡加入烧瓶中,待其完全溶解后再称取4g催化剂无水氯化铝。

[0111] (3) 以二甲氧基甲烷作为该反应的交联剂,用注射器移取4mL加入到烧瓶中。让三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷在 60°C 交联反应15min后得到交联得到三苯基氯化锡与二甲氧基甲烷的交联高分子纳米实心球。

[0112] (4) 将步骤(3)得到的反应液分别用去离子水和酒精抽滤清洗三次后得到黄色粉末。将黄色粉末在 80°C 的干燥箱内干燥12h。

[0113] (5) 将步骤(4)制备的交联高分子球以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从 50°C 升温至 600°C 后保温1h碳化得到超细 SnO_2 金属颗粒均匀嵌入到不定形碳中的纳米实心球。其XRD图如图13所示,图13为在不同的碳化升温速率条件下得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图,图13中 SnO_2/C -10-600-1为以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 50°C 升温至 600°C 后保温1h得到的 SnO_2/C 纳米实心球的XRD图。

[0114] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

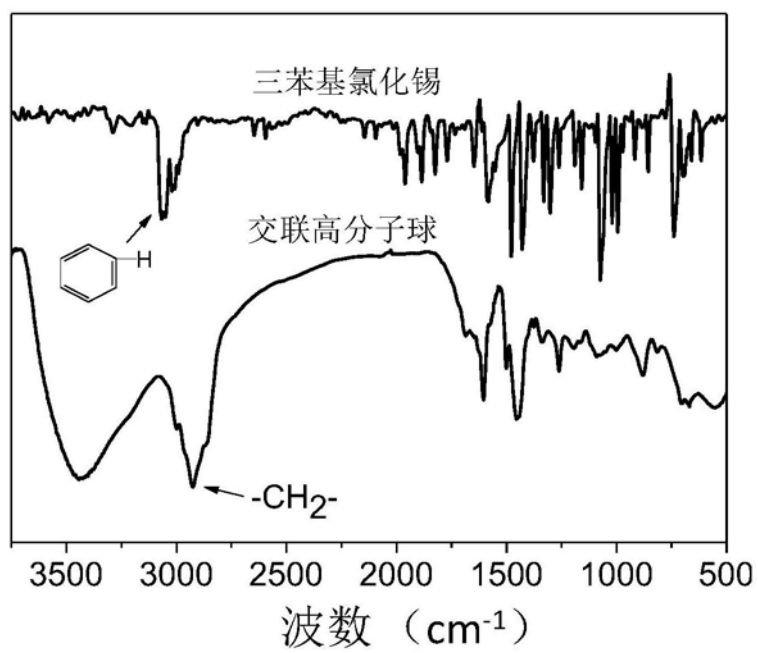


图1

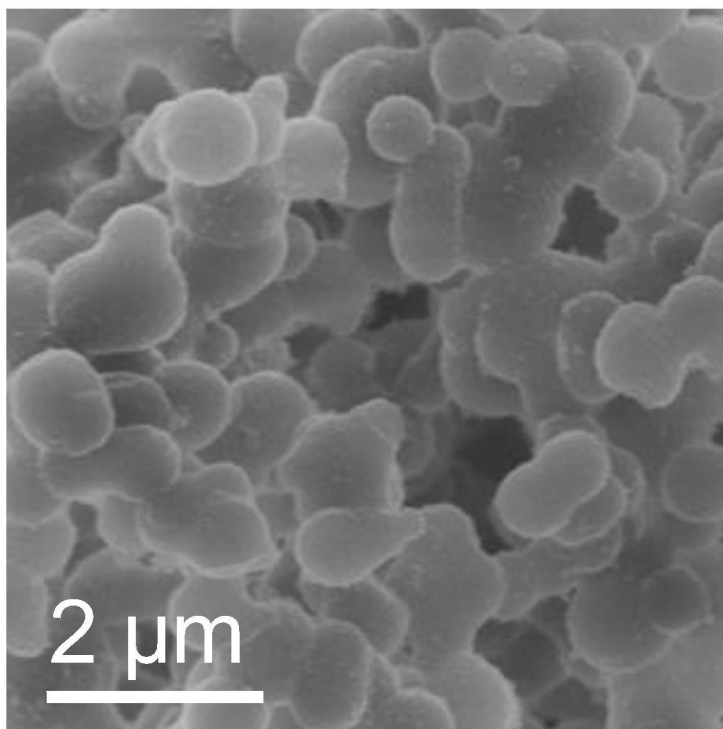


图2

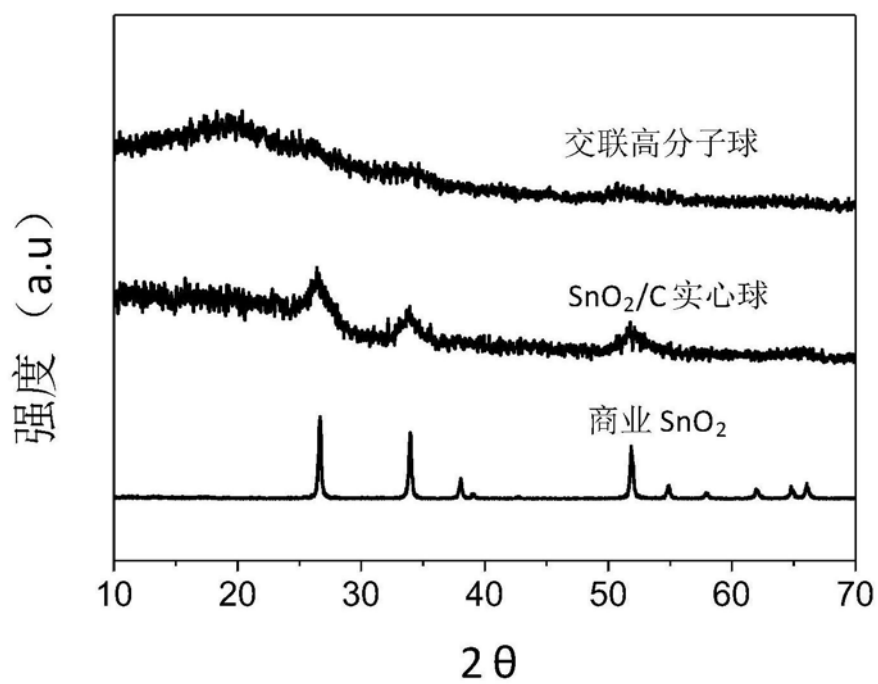


图3

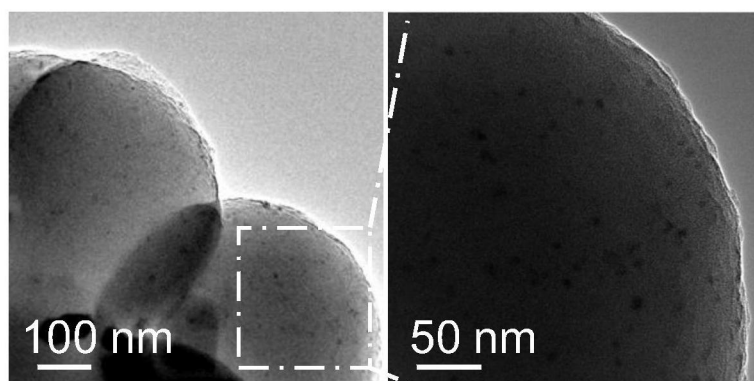


图4

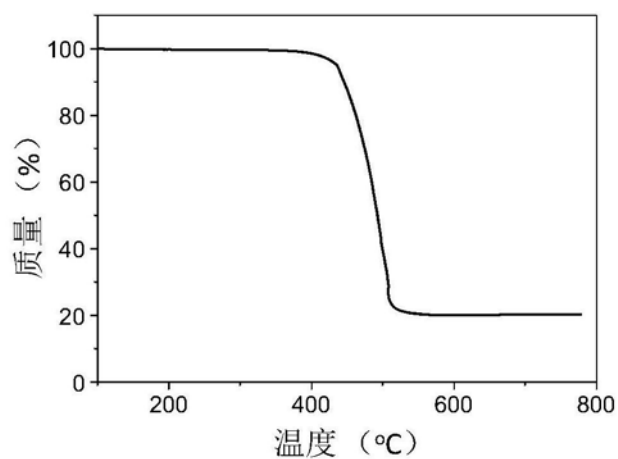


图5

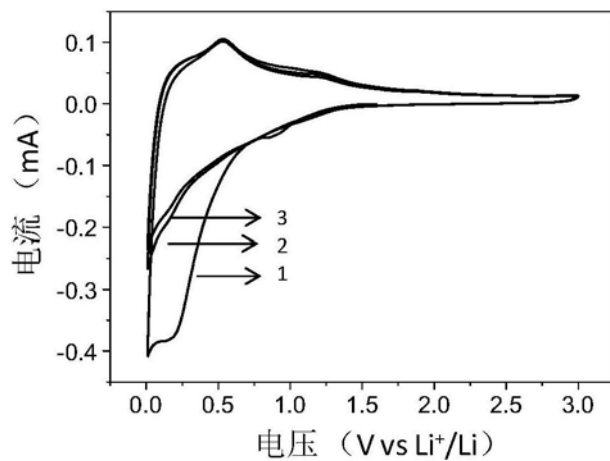


图6

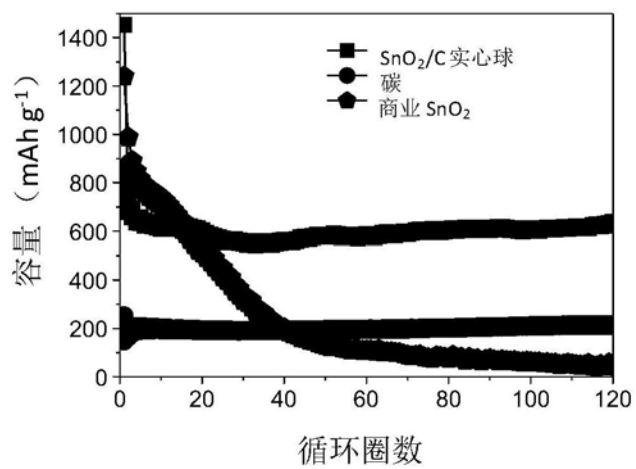


图7

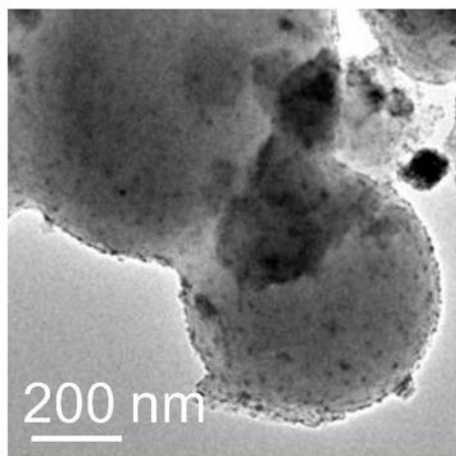


图8

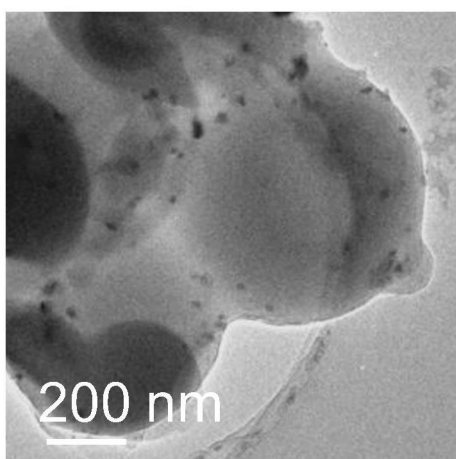


图9

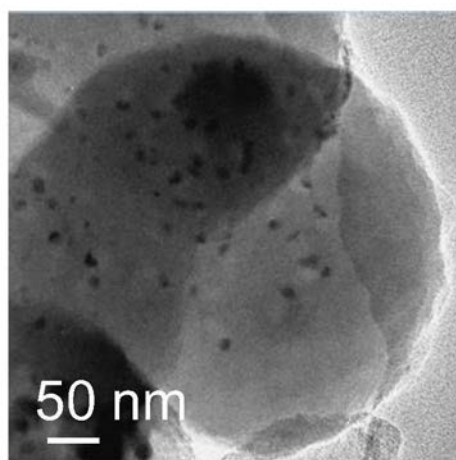


图10

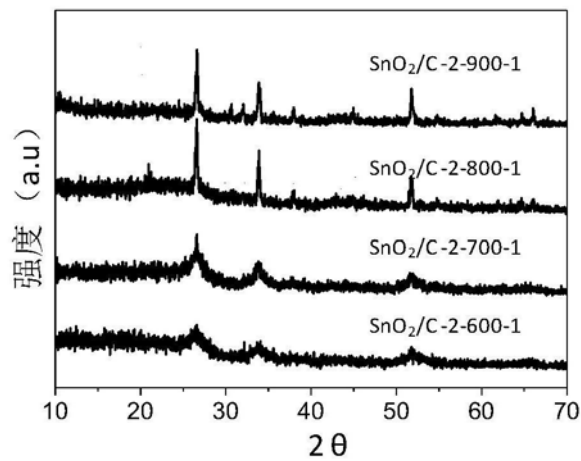


图11

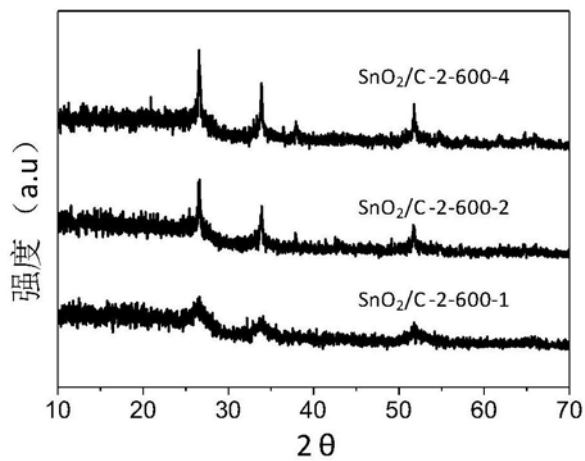


图12

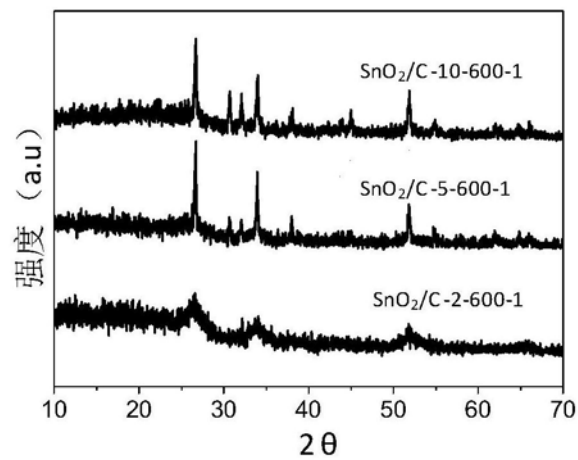


图13