



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109659550 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201910054737.4

(22) 申请日 2019.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109659550 A

(43) 申请公布日 2019.04.19

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 程琳 李小云 刘爱萍 吴小平  
叶方敏

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

代理人 姜术丹

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102617764 A, 2012.08.01

CN 104973596 A, 2015.10.14

CN 104201232 A, 2014.12.10

CN 106633140 A, 2017.05.10

CN 105406065 A, 2016.03.16

Guoyun Yn et al. "C@SnS<sub>2</sub> core-shell microspheres for lithium-ion battery anode materials".《Ionics》.2018,

审查员 崔海洋

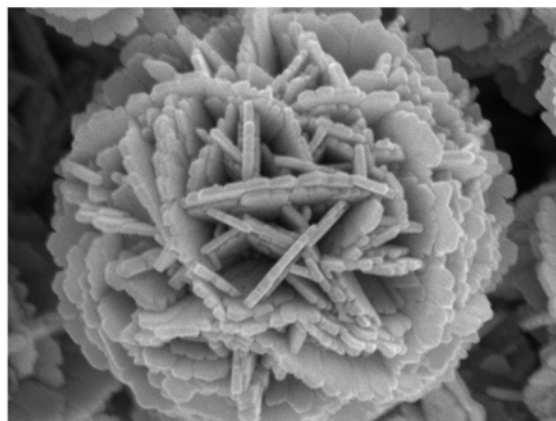
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;以及步骤八至步骤十。采用本发明所揭示的方法,能够制备形貌结构可控的C@SnS<sub>2</sub>纳米复合材料,作为锂电池负极材料提升锂电池的电化学性能。



1. 一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一,取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP和去离子水充分搅拌均匀;

步骤二,将三口烧瓶置于恒温水浴中通入氮气10-30min,确保反应体系中氧气被排除;

步骤三,继续保持通入氮气后加入苯乙烯St搅拌均匀并升高水浴温度;

步骤四,水浴温度升高到设定温度并稳定后加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐AIBA保持恒温恒速的搅拌,反应持续12-24小时;

步骤五,反应结束后,待冷却至室温离心分离并烘干得到固体粉末;

步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;

步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;

步骤八,将一定比例的五水氯化锡SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O和硫代乙酰胺TAA分散到乙醇溶液中,随后加入到步骤七中碳纳米微球乙醇溶液中磁搅拌处理1-2h;

步骤九,混合溶液转入到反应釜中反应;

步骤十:待反应完成,将样品进行反复离心分离、洗涤,即得到牡丹花状硫化锡包碳C@SnS<sub>2</sub>纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤一中,依次加入的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05-0.2g, PVP的质量为0.5-2g, 去离子水为100ml。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤三中,所述St的用量为2-15ml。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤四中,所述设定温度为60-90℃, 所述AIBA的质量为0.1-0.45g, 所述恒速为300-600rpm/min。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤六中,所述高温煅烧的温度为350-500℃。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤七中,所述碳纳米微球的用量与所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O的用量的质量比为1:1-1:2, 所述乙醇溶液的用量为20-50ml。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤八中,所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O与TAA的摩尔比为1:2。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤九中,所述混合溶液转入至所述反应釜中在150-170℃的温度下维持6-12小时。

## 一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备领域。更具体地说,涉及一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前商业化的锂离子电池主要采用石墨作为负极材料,但石墨负极材料有一些难以克服的弱点,主要是因为石墨储存一个锂离子需要六个碳原子,因此石墨的理论储锂容量仅为 372mAhg<sup>-1</sup>,极大地限制了锂离子电池能量密度进一步的提高,单纯通过改进电池制备工艺来提高电池性能已难以取得突破性进展。

[0003] Sn、SnO<sub>2</sub>和SnS<sub>2</sub>等Sn基化合物的可逆理论容量为700-1000,目前成为锂离子电池负极材料的研究热点。SnS<sub>2</sub>作为典型的层状CdI<sub>2</sub>型晶体结构半导体,具有宽的带隙和较高的理论比容量,是一类有潜力的新一代锂离子电池负极材料,SnS<sub>2</sub>作为负极材料的实质嵌锂部分都是其中的Sn与Li形成合金Li<sub>4.4</sub>Sn,然而,金锡在与锂形成合金的过程中产生大的体积膨胀约 200%,如此大体积变化易于导致电极材料的粉化和集流体的剥落,循环性能比较差。

[0004] 纳米化能有效缓解体积膨胀,但是纳米化在一定程度上会引起材料制备过程中的团聚现象,因而需要探索一种新的制备SnS<sub>2</sub>复合材料的方法,使其作为锂电池负极材料具有良好的电化学性能。

### 发明内容

[0005] 本发明为了解决上述技术问题,提供了一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,该方法制备的锂电池负极材料能够控制锡基材料的形貌和结构,将锂电池负极材料纳米化,从而减小C@SnS<sub>2</sub>材料在充放电过程中的体积变化,提高锂电池的循环性能。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一,取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP 和去离子水充分搅拌均匀;

[0009] 步骤二,将三口烧瓶置于恒温水浴中通入氮气10-30min,确保反应体系中氧气被排除;

[0010] 步骤三,继续保持通入氮气后加入苯乙烯St搅拌均匀并升高水浴温度;

[0011] 步骤四,水浴温度升高到设定温度并稳定后加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐AIBA保持恒温恒速的搅拌,反应持续12-24小时;

[0012] 步骤五,反应结束后,待冷却至室温离心分离并烘干得到固体粉末;

[0013] 步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;

[0014] 步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;

[0015] 步骤八,将一定比例的五水氯化锡SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O和硫代乙酰胺TAA分散到乙醇溶液

中,随后加入到步骤七中碳纳米微球乙醇溶液中磁搅拌处理1-2h;

[0016] 步骤九,混合溶液转入到反应釜中反应;

[0017] 步骤十:待反应完成,将样品进行反复离心分离、洗涤,即得到牡丹花状硫化锡包碳C@SnS<sub>2</sub>纳米复合材料。

[0018] 进一步地,所述步骤一中,依次加入的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05-0.2g,PVP的质量为0.5-2g,去离子水为100ml。

[0019] 进一步地,所述步骤三中,所述St的用量为2-15ml。

[0020] 进一步地,所述步骤四中,所述设定温度为60-90℃,所述AIBA的质量为0.1-0.45g,所述恒速为300-600rpm/min。

[0021] 进一步地,所述步骤六中,所述高温煅烧的温度为350-500℃。

[0022] 进一步地,所述步骤七中,所述碳纳米微球的用量与所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O的用量的质量比为 1:1-1:2,所述乙醇溶液的用量为20-50ml。

[0023] 进一步地,所述步骤八中,所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O与TAA的摩尔比为1:2。

[0024] 进一步地,所述步骤九中,所述混合溶液转入至所述反应釜中在150-170℃的温度下维持6-12小时。

[0025] 本发明的技术方案,采用特殊方法制备获得了C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料,其中碳微球颗粒分散,粒径均匀,避免了所制备的C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚;C@SnS<sub>2</sub>材料的形貌可控,SnS<sub>2</sub>纳米片更大且更分散地组装在C核的表面,有利于锂离子的传输,提高了整体结构的稳定性,有效地缓解了充放电循环过程中的体积膨胀。

## 附图说明

[0026] 图1是本发明所述方法其中一实施例中制备得到的一个牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图;

[0027] 图2是本发明所述方法其中一实施例中制备得到的多个牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图;

[0028] 图3是本发明所述方法又一实施例中制备得到的多个牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图;

[0029] 图4是本发明所述方法又一实施例中制备得到的牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图。

[0030] 具体实施例及实施方式

[0031] 以下请参考附图对本发明的技术方案作进一步地了解:

[0032] 实施例一

[0033] 图1-2涉及本发明所述方法的第一实施例,该具体实施例揭示了一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0034] 步骤一,取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP 和去离子水充分搅拌均匀;

[0035] 步骤二,将三口烧瓶置于恒温水浴中通入氮气10-30min,确保反应体系中氧气被排除;

[0036] 步骤三,继续保持通入氮气后加入苯乙烯St搅拌均匀并升高水浴温度;

[0037] 步骤四,水浴温度升高到设定温度并稳定后加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐AIBA保持恒温恒速的搅拌,反应持续12-24小时;

[0038] 步骤五,反应结束后,待冷却至室温离心分离并烘干得到固体粉末;

[0039] 步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;

[0040] 步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;

[0041] 步骤八,将一定比例的五水氯化锡 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺TAA分散到乙醇溶液中,随后加入到步骤七中碳纳米微球乙醇溶液中磁搅拌处理1-2h;

[0042] 步骤九,混合溶液转入到反应釜中反应;

[0043] 步骤十:待反应完成,将样品进行反复离心分离、洗涤,即得到牡丹花状硫化锡包碳C@SnS<sub>2</sub>纳米复合材料。

[0044] 采用该实施例中的方法,能够制备获得牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料构成的复合微球,该复合微球以碳(C)纳米微球为核,SnS<sub>2</sub>为核外的锡基壳层,形成了具有特殊形貌(牡丹花状)的C@SnS<sub>2</sub>材料,可以作为锂电池的负极材料,以提升锂电池循环性能。其中,锡基SnS<sub>2</sub>纳米片更大且更分散地组装在C核的表面,有利于锂离子的传输,提高了整体结构的稳定性,有效地缓解了充放电循环过程中的体积膨胀;同时,该实施例中制备获得的C@SnS<sub>2</sub>材料的C纳米微球的颗粒更加分散,粒径均匀,避免了所制备的C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚,从而保证了充放电效果。

[0045] 如图1和图2所示的,是本发明所述方法的其中一实施例制备获得的牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图。其中图1中为单个牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图,其尺寸在800nm左右,有大量花片状的SnS<sub>2</sub>片组成,SnS<sub>2</sub>片构成牡丹花C@SnS<sub>2</sub>的花瓣,且SnS<sub>2</sub>片厚度约为20nm左右,其形貌结构和牡丹花极为相像,其外层花片更大;而图2中为多个牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球随机分散地排列在一起所拍摄到的扫描电子显微镜图。图2可以看出,制备得到的牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球尺寸均一,分散性良好;

[0046] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤一中,依次加入的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05-0.2g,PVP的质量为0.5-2g,去离子水为100ml。优选地,在取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP和去离子水充分搅拌均匀,其中的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05g,PVP的质量为0.5g,去离子水100ml。

[0047] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤三中,所述St的用量为2-15ml。优选地,所述St到用量为2ml。

[0048] 本发明所述方法其中一实施例中,所述设定温度为60-90℃,所述AIBA的质量为0.1-0.45g,所述恒速为300-600rpm/min。优选地,所述设定温度为60℃,所述AIBA的质量为0.1g,并保持450rpm/min的恒速进行搅拌,反应持续12h。

[0049] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤六中,所述高温煅烧的温度为350-500℃。优选地,将得到的固体粉末放入管式炉中采用350℃的温度高温煅烧2h,得到均匀分散的C纳米微球。

[0050] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤七中,所述碳纳米微球的用量与所述 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量的质量比为1:1-1:2,所述乙醇溶液的用量为20-50ml;所述步骤八中,所述 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与TAA的摩尔比为1:2。优选地,在步骤七中,所述乙醇溶液为20ml,所述碳纳

米微球的用量为0.17g,通过大功率超声促进碳纳米微球在乙醇溶液中分散,从而确保碳纳米微球颗粒足够分散地排布,以形成相应较为分散的C@SnS<sub>2</sub>复合微球,避免C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚,其中超声的功率可以为1400W,超声处理的时间可以为30min。相应地,所述步骤八中,SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O约为0.17g,摩尔数是5mmol,TAA为10mmol,其中乙醇的用量为20ml,之后将其与包含有碳纳米微球的乙醇溶液混合,并进行磁搅拌处理1h。

[0051] 在本发明所述方法的其中一实施例中,所述步骤九中,所述混合溶液转入至所述反应釜中在150-170℃的温度下维持6-12小时。优选地,反应釜中的温度设置为150℃,维持6小时。

[0052] 实施例二

[0053] 图3涉及本发明所述方法的又一实施例,该具体实施例揭示了一种牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 步骤一,取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP 和去离子水充分搅拌均匀;

[0055] 步骤二,将三口烧瓶置于恒温水浴中通入氮气10-30min,确保反应体系中氧气被排除;

[0056] 步骤三,继续保持通入氮气后加入苯乙烯St搅拌均匀并升高水浴温度;

[0057] 步骤四,水浴温度升高到设定温度并稳定后加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐AIBA保持恒温恒速的搅拌,反应持续12-24小时;

[0058] 步骤五,反应结束后,待冷却至室温离心分离并烘干得到固体粉末;

[0059] 步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;

[0060] 步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;

[0061] 步骤八,将一定比例的五水氯化锡SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O和硫代乙酰胺TAA分散到乙醇溶液中,随后加入到步骤七中碳纳米微球乙醇溶液中磁搅拌处理1-2h;

[0062] 步骤九,混合溶液转入到反应釜中反应;

[0063] 步骤十:待反应完成,将样品进行反复离心分离、洗涤,即得到牡丹花状硫化锡包碳C@SnS<sub>2</sub> 纳米复合材料。

[0064] 采用该实施例中的方法,能够制备获得牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料构成的复合微球,该复合微球以碳(C)纳米微球为核,SnS<sub>2</sub>为核外的锡基壳层,形成了具有特殊形貌(牡丹花状)的C@SnS<sub>2</sub>材料,可以作为锂电池的负极材料,以提升锂电池循环性能。其中,锡基SnS<sub>2</sub>纳米片更大且更分散地组装在C核的表面,有利于锂离子的传输,提高了整体结构的稳定性,有效地缓解了充放电循环过程中的体积膨胀;同时,该实施例中制备获得的C@SnS<sub>2</sub>材料的C纳米微球的颗粒更加分散,粒径均匀,避免了所制备的C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚,从而保证了充放电效果。

[0065] 如图3所示的,是本发明所述方法的其中一实施例制备获得的牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图,SnS<sub>2</sub>花瓣更小,且较为散,厚度约为37nm。通过调控制备参数,实现了SnS<sub>2</sub>花瓣厚度和大小的可控制备。

[0066] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤一中,依次加入的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05-0.2g,PVP的质量为0.5-2g,去离子水为100ml。优选地,在取250ml三口烧瓶清洗干净,

依次加入碳酸氢钠 $\text{NaHCO}_3$ 、聚乙烯吡咯烷酮PVP和去离子水充分搅拌均匀,其中的 $\text{NaHCO}_3$ 的质量为0.05g,PVP的质量为0.5g,去离子水100ml。

[0067] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤三中,所述St的用量为2-15ml。优选地,所述St到用量为3ml。

[0068] 本发明所述方法其中一实施例中,所述设定温度为60-90℃,所述AIBA的质量为0.1-0.45g,所述恒速为300-600rpm/min。优选地,所述设定温度为70℃,所述AIBA的质量为0.1g,并保持450rpm/min的恒速进行搅拌,反应持续12h。

[0069] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤六中,所述高温煅烧的温度为350-500℃。优选地,将得到的固体粉末放入管式炉中采用400℃的温度高温煅烧2小时,得到均匀分散的C 纳米微球。

[0070] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤七中,所述碳纳米微球的用量与所述 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量的质量比为1:1-1:2,所述乙醇溶液的用量为20-50ml;所述步骤八中,所述 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与TAA的摩尔比为1:2。优选地,在步骤七中,所述乙醇溶液为20ml,所述碳纳米微球的用量为0.15g,通过大功率超声促进碳纳米微球在乙醇溶液中分散,从而确保碳纳米微球颗粒足够分散地排布,以形成相应较为分散的C@ $\text{SnS}_2$ 复合微球,避免C@ $\text{SnS}_2$ 材料形成的复合微球的团聚,其中超声的功率可以为1500W,超声处理的时间可以为30min。相应地,所述步骤八中, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔数是5mmol,TAA为10mmol,其中乙醇的用量为20ml,之后将其与包含有碳纳米微球的乙醇溶液混合,并进行磁搅拌处理1h。

[0071] 在本发明所述方法的其中一实施例中,所述步骤九中,所述混合溶液转入至所述反应釜中在150-170℃的温度下维持6-12小时。优选地,反应釜中的温度设置为160℃,维持10小时。

[0072] 实施例三

[0073] 图4涉及本发明所述方法的又一实施例,该具体实施例揭示了一种牡丹花状C@ $\text{SnS}_2$ 锂电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0074] 步骤一,取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠 $\text{NaHCO}_3$ 、聚乙烯吡咯烷酮PVP 和去离子水充分搅拌均匀;

[0075] 步骤二,将三口烧瓶置于恒温水浴中通入氮气10-30min,确保反应体系中氧气被排除;

[0076] 步骤三,继续保持通入氮气后加入苯乙烯St搅拌均匀并升高水浴温度;

[0077] 步骤四,水浴温度升高到设定温度并稳定后加入一定量的偶氮二异丁基脒盐酸盐AIBA保持恒温恒速的搅拌,反应持续12-24小时;

[0078] 步骤五,反应结束后,待冷却至室温离心分离并烘干得到固体粉末;

[0079] 步骤六,将得到的固体粉末放入管式炉中高温煅烧2-4小时,得到均匀分散的C纳米微球;

[0080] 步骤七,取一定量的碳纳米微球分散到乙醇溶液中大功率超声处理30-60min;

[0081] 步骤八,将一定比例的五水氯化锡 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和硫代乙酰胺TAA分散到乙醇溶液中,随后加入到步骤七中碳纳米微球乙醇溶液中磁搅拌处理1-2h;

[0082] 步骤九,混合溶液转入到反应釜中反应;

[0083] 步骤十:待反应完成,将样品进行反复离心分离、洗涤,即得到牡丹花状硫化锡包

碳C@SnS<sub>2</sub>纳米复合材料。

[0084] 采用该实施例中的方法,能够制备获得牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>锂电池负极材料构成的复合微球,该复合微球以碳(C)纳米微球为核,SnS<sub>2</sub>为核外的锡基壳层,形成了具有特殊形貌(牡丹花状)的C@SnS<sub>2</sub>材料,可以作为锂电池的负极材料,以提升锂电池循环性能。其中,锡基SnS<sub>2</sub>纳米片更大且更分散地组装在C核的表面,有利于锂离子的传输,提高了整体结构的稳定性,有效地缓解了充放电循环过程中的体积膨胀;同时,该实施例中制备获得的C@SnS<sub>2</sub>材料的C纳米微球的颗粒更加分散,粒径均匀,避免了所制备的C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚,从而保证了充放电效果。

[0085] 如图4所示的,是本发明所述方法的其中一实施例制备获得的牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球的扫描电子显微镜图,从图4可以看出,本实施中,牡丹花状C@SnS<sub>2</sub>复合微球整个花苞较为紧致,C@SnS<sub>2</sub>复合微球的粒径约为1.45μm,SnS<sub>2</sub>花瓣更薄,SnS<sub>2</sub>花瓣的厚度为20nm。且本实施例中的参数设置仍能使牡丹花状SnS<sub>2</sub>复合微球保持良好的分散性。

[0086] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤一中,依次加入的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05-0.2g,PVP的质量为0.5-2g,去离子水为100ml。优选地,在取250ml三口烧瓶清洗干净,依次加入碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、聚乙烯吡咯烷酮PVP和去离子水充分搅拌均匀,其中的NaHCO<sub>3</sub>的质量为0.05g,PVP的质量为0.5g,去离子水100ml。

[0087] 在本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤三中,所述St的用量为2-15ml。优选地,所述St到用量为2ml。

[0088] 本发明所述方法其中一实施例中,所述设定温度为60-90℃,所述AIBA的质量为0.1-0.45g,所述恒速为300-600rpm/min。优选地,所述设定温度为60℃,所述AIBA的质量为0.1g,并保持450rpm/min的恒速进行搅拌,反应持续12h。

[0089] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤六中,所述高温煅烧的温度为350-500℃。优选地,将得到的固体粉末放入管式炉中采用400℃的温度高温煅烧2小时,得到均匀分散的C 纳米微球。

[0090] 本发明所述方法其中一实施例中,所述步骤七中,所述碳纳米微球的用量与所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O的用量的质量比为1:1-1:2,所述乙醇溶液的用量为20-50ml;所述步骤八中,所述SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O与TAA的摩尔比为1:2。优选地,在步骤七中,所述乙醇溶液为20ml,所述碳纳米微球的用量为0.1g,通过大功率超声促进碳纳米微球在乙醇溶液中分散,从而确保碳纳米微球颗粒足够分散地排布,以形成相应较为分散的C@SnS<sub>2</sub>复合微球,避免C@SnS<sub>2</sub>材料形成的复合微球的团聚,其中超声的功率可以为1500W,超声处理的时间可以为30min。相应地,所述步骤八中,SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O的摩尔数是2mmol,TAA为4mmol,其中乙醇的用量为20ml,之后将其与包含有碳纳米微球的乙醇溶液混合,并进行磁搅拌处理1h。

[0091] 在本发明所述方法的其中一实施例中,所述步骤九中,所述混合溶液转入至所述反应釜中在150-170℃的温度下维持6-12小时。优选地,反应釜中的温度设置为160℃,维持6小时。

[0092] 上述具体实施例及实施方式只是用于说明本发明,并不能用来限定本发明的保护范围。对于在本发明技术方案的思想指导下的变形和转换,都应该归于本发明保护范围以内。



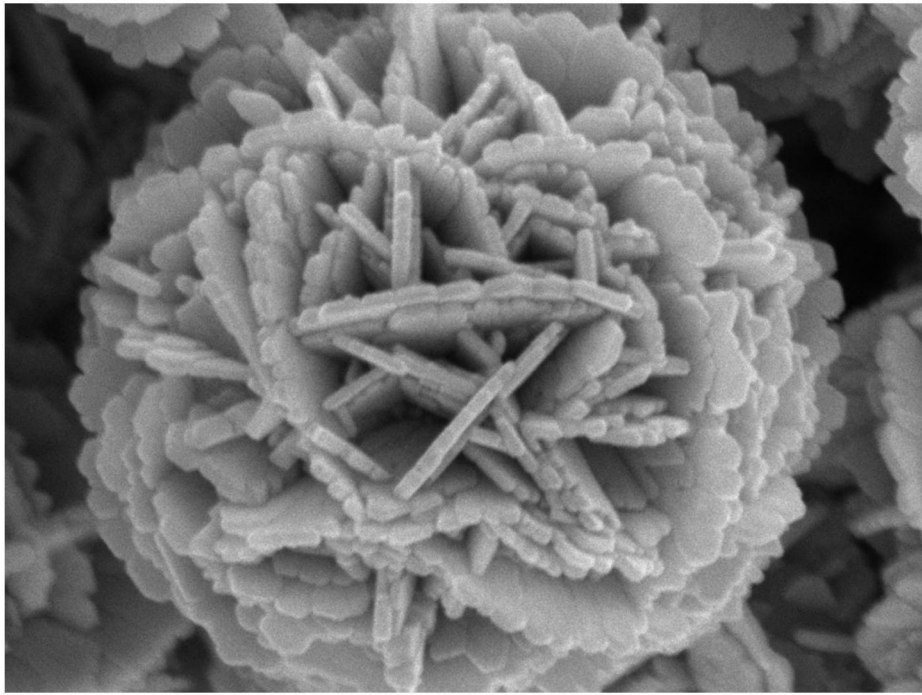


图1

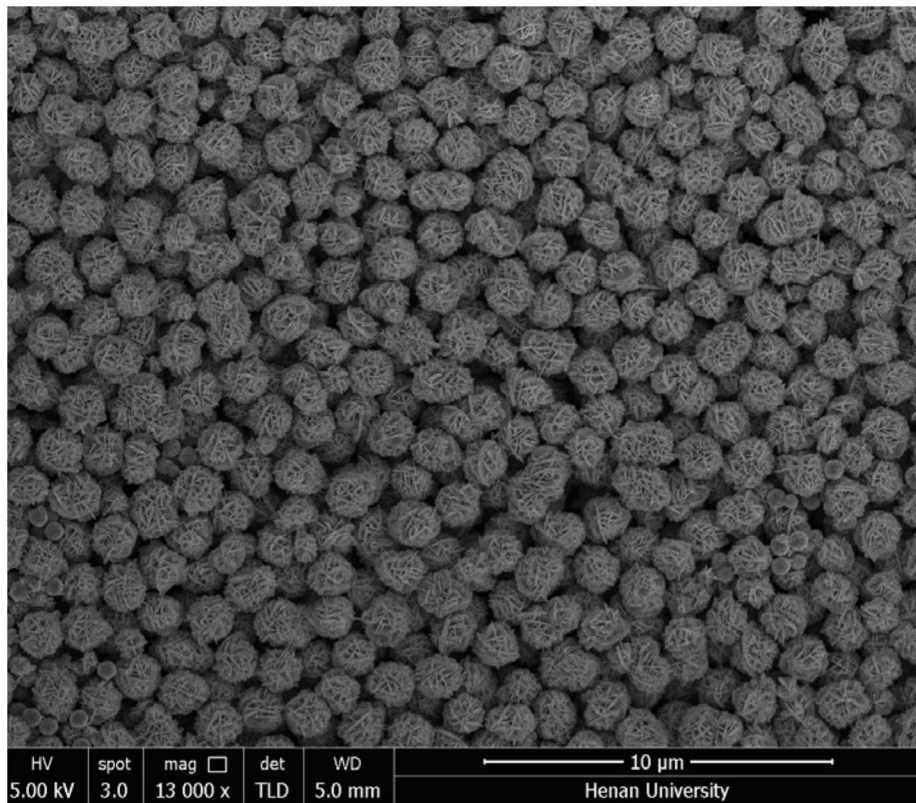


图2

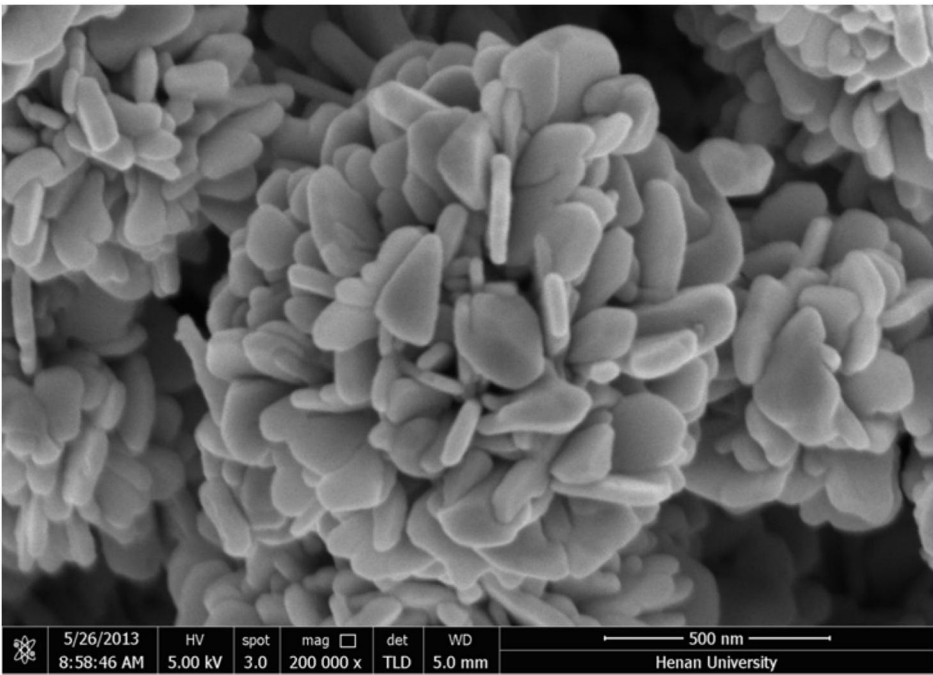


图3

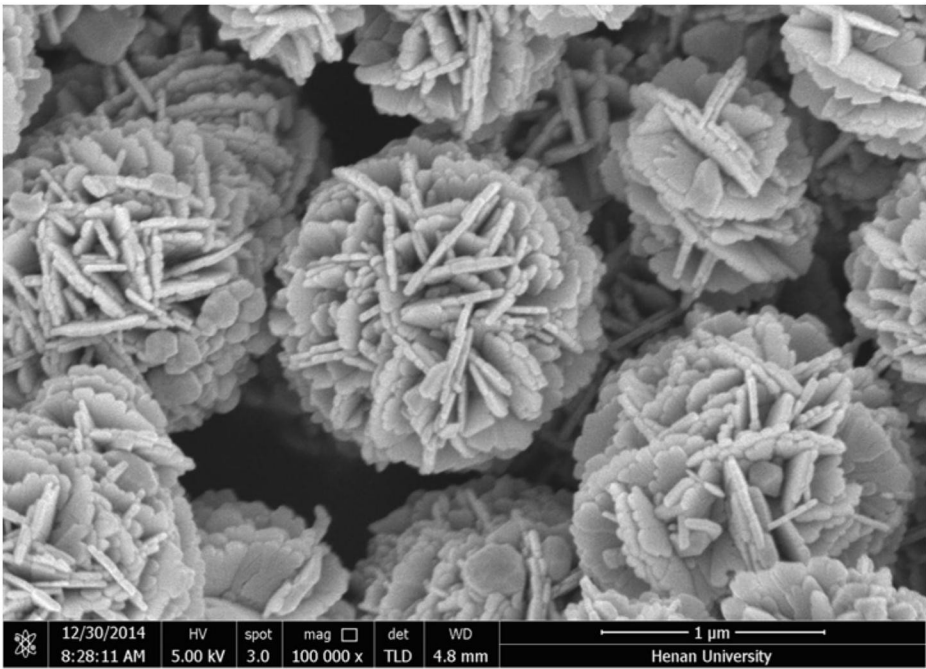


图4