

## SnO 纳米晶须的制备及其性能表征\*

朱路平, 贾志杰\*\*, 唐一文, 马丽丽, 黄文娅  
(华中师范大学纳米科技研究中心, 武汉 430079)

**摘要:** 以  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为主要原料,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为矿化剂, 十六烷基三甲基溴化铵为表面活性剂, 采用压力-热晶法, 在 160 ~ 200°C 成功地制备出分散性好、晶型完整、结构稳定的氧化亚锡纳米晶须, 并用透射电子显微镜、电子衍射、X 射线衍射等技术手段对氧化亚锡纳米晶须的结构和形貌进行表征. 表征结果显示, 制得的 SnO 晶须具有棒状外观结构, 其直径和长度分别为 10 ~ 40、100 ~ 400 nm. 实验还考察了反应时间、体系压力等条件对产物结构和形貌的影响, 实验结果表明, 增加压力和延长反应时间都有利于四方晶型氧化亚锡晶须的形成. 同时探讨了四方晶型氧化亚锡纳米晶的晶须形成机理, 初步认为其形成过程是一个成核并沿晶格延伸生长的过程.

**关键词:** 氧化亚锡; 纳米; 晶须; 压力-热晶法  
**中图分类号:** TN304.21      **文献标识码:** A

## Preparation and Characterization of SnO Nanowhiskers\*

Zhu Luping, Jia Zhijie\*\*, Tang Yiwen, Ma Lili, Huang Wenya  
(Center of Nano-science and technology, Central China Normal University, Wuhan 430079)

**Abstract** SnO nanowhiskers were successfully prepared by the pressure-thermalcrystallization method using  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as raw material,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as mineralizing reagent and cetyltrimethylammoniumbromide as surfactant. Micro-structure and morphology of the prepared products has been characterized by means of transmission electron microscopy, selected area electron diffraction and X-ray diffraction. The results showed the particle has rod-like apparent structure. The diameter and the length of the particle were 10 ~ 40 nm and 100 ~ 400 nm, respectively. The influence of some reaction parameters, including the pressure, the surfactant and the reaction duration, on the formation, morphology and particle size of SnO crystallite was discussed. It revealed that increasing the pressure and prolonging the reaction time duration are favorable for the formation of tetragonal stannous oxide whiskers. The mechanism of the formation of SnO nanowhiskers was also simply investigated.

**Keywords** Stannous oxide, Nanometer, Whiskers, Pressure-thermalcrystallization method

### 1 引言

SnO 是一种重要的金属氧化物, 它用途广泛, 是一种极具潜力的锂离子电池的负极材料<sup>[1]</sup>. 1997 年, Idota 等报道了非晶态氧化锡贮锂材料, 这种材料的电化学性质和其它性质比较接近应用要求, 其可逆放电容量超过 600 mAh/g<sup>[2]</sup>, 具有良好的应用

前景. 近年来, 对这类贮锂材料制备和性能研究非常活跃. 人们已用均相沉淀法<sup>[3]</sup>、气相沉积法<sup>[4]</sup>、激光辐射法<sup>[5]</sup>等制得了 SnO, 并对其性能进行了研究, 从测试结果来看, 还有待完善. 如 Courtney 等制备的 SnO 基贮锂材料, 其初始可逆放电容量仅有 400 mAh/g 左右<sup>[7]</sup>; Mouhill 等报道的这类贮锂材料经 20 周循环后, 其容量只剩下 100 mAh/g 左右<sup>[8]</sup>. 纳

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20207002).

\*\* Corresponding author, Email: whjiazjh@phy.ccnu.edu.cn Received 16 March 2004; in final form 15 September 2004.

米技术,特别是高性能纳米材料的出现,为高性能锂离子电池的研究提供了很好的机遇.由于小尺寸效应及表面效应,使得纳米材料表现出独特的光电性能,用它来改造锂离子电池,可以大幅度提高锂电池的比能量<sup>[9]</sup>,同时也可以降低嵌脱锂电位,改善电极结构和循环性能.微米级的氧化亚锡微晶已有报道<sup>[6]</sup>,但对于氧化亚锡纳米晶须、纳米线目前还没有报道.因此,成功的制备氧化亚锡纳米晶须、纳米线,并对其进行深入的研究,对于理解一维纳米材料的光电性能等具有重要的理论价值和实际意义.

本实验以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为矿化剂,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为主要原料,采用压力-热晶法在  $160 \sim 200^\circ\text{C}$  时成功地制备出分散性好、晶型完整、结构稳定的四方晶型氧化亚锡纳米晶须,其直径和长度分别为  $10 \sim 40$ 、 $100 \sim 400$  nm.用透射电子显微镜、电子衍射、X 射线衍射对氧化亚锡纳米晶须的结构和形貌进行了表征.

## 2 实验

### 2.1 氧化亚锡晶须的制备

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 均为化学纯.

取适量的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 CTAB 置于容器中,分别用 50 mL 无水乙醇和蒸馏水溶解,并在磁力搅拌下混合均匀,然后缓慢滴入一定量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 mol/L),滴加完毕后继续搅拌 30 min,形成乳白色的  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  溶胶,静置 1 h 后待用.取下层胶体置于高压釜中,密封,排净釜内空气后,冲入  $0.3 \sim 0.8$  MPa 的氩气并在此环境下升温至  $160 \sim 200^\circ\text{C}$ ,保温 3 h,在此过程中经多次放气卸压,然后自然冷却至室温.将得到的灰黑色的沉淀物用蒸馏水洗涤数次.最后在  $60^\circ\text{C}$  下真空烘干,得氧化亚锡粉体.

### 2.2 表征及测试

用 Y-2000 型 X 射线衍射仪对产物进行物相分析 ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm),扫描速度  $0.03^\circ/\text{s}$ ;用 JEM-100CXV 型透射电子显微镜观测制得的氧化亚锡微晶的形貌和尺寸,并在 80 kV 加速电压下作电子衍射分析.

## 3 结果与分析

### 3.1 物相及稳定性分析

图 1 为最后制得的氧化亚锡样品的 X 射线衍射 (XRD) 图.从图上可以看出,所得到的衍射峰位置在  $2\theta$  值为  $18.375^\circ$ 、 $29.917^\circ$ 、 $33.355^\circ$ 、 $37.207^\circ$ 、

$47.871^\circ$ 、 $50.774^\circ$ 、 $57.587^\circ$  和  $62.582^\circ$  处,它们对应的晶面指数分别为 (001)、(101)、(110)、(002)、(200)、(112)、(211) 和 (303),这与  $\text{SnO}$  标准图谱基本一致;显然在图谱中我们没有看到  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等的杂质峰,表明所得到成品为纯净的纳米氧化亚锡微晶.

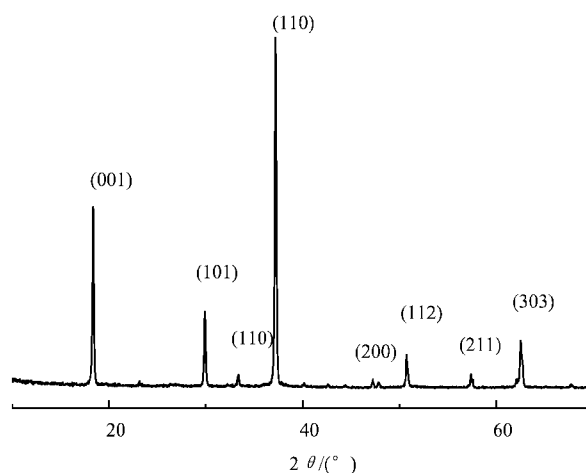


图 1 用压力-热液法制得的  $\text{SnO}$  的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{SnO}$  powders prepared by the pressure-thermal crystallization method

对比溶剂法制得的  $\text{SnO}$  的 XRD 谱<sup>[6]</sup>可以看出,两种方法制得的  $\text{SnO}$  衍射峰的峰位置完全一致,由此可以判断皆为四方晶系,但压力-热液法制得  $\text{SnO}$  的衍射峰则明显强于溶剂法制得的  $\text{SnO}$  的衍射峰,尤其在  $2\theta$  值为  $18.375^\circ$  和  $37.207^\circ$  处,即晶面指数为 (001) 和 (002) 处.根据 X 射线衍射理论,衍射强度  $I$  正比与结构因子  $F$  的平方,

$$I \propto F^2 = \left[ \sum f_j \cos 2\pi n (hU_j + kV_j + lW_j) \right]^2 + \left[ \sum f_j \sin 2\pi n (hU_j + kV_j + lW_j) \right]^2 \quad (1)$$

式中,  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面指数;  $U_j$ 、 $V_j$ 、 $W_j$  为晶胞中原子的坐标.由上式可以看出,  $f_j$  越大则  $I$  就越强.

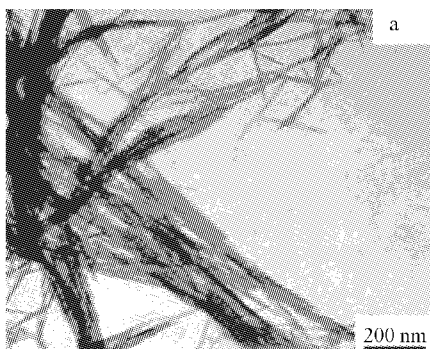
$$f = \int \rho(r) \left( \cos 2\pi \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{\lambda} + i \sin 2\pi \frac{\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{\lambda} \right) d\mathbf{r} \quad (2)$$

式中,  $\mathbf{r}$  为某一点的位矢;  $\mathbf{s}$  为衍射方向的单位矢量;  $\rho(r)$  为电子在原子中某一点的几率;在  $h$ 、 $k$ 、 $l$  相同的情况下,  $\rho(r)$  越大则  $f_j$  越大,衍射峰也就越强.对于粒子而言,其在晶体中的平衡位置,相对应于结合能最低的位置,粒子在晶体中的排列也采取尽可能密排的方式;而晶体排列越紧密,电子在原子中某一点的几率越大,晶体越稳定.由此可知,衍射峰强度越大的晶体其排列越紧密,结构也越稳定.所

以,采用压力-热液法制得的四方晶型的纳米 SnO 具有晶型完整、结构稳定等特点.

### 3.2 透射电子显微镜(TEM)分析

图 2a 为纳米 SnO 样品的电镜照片,可以看出,



其为棒状结构的纳米晶须,粗细均匀,直径为 10 ~ 40 nm,长度为 100 ~ 400 nm. 由图 2b 可知,制备得到 SnO 样品具有比较完整晶体结构,其衍射图可标定为四方晶结构的 SnO,这与 XRD 的结果一致.

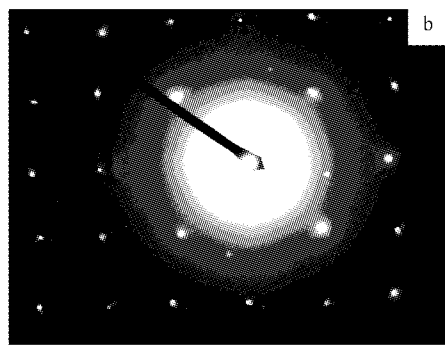
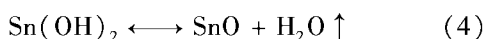
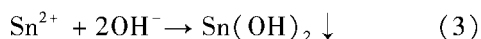


图 2 氧化亚锡纳米晶的 TEM 图(a)及对应的电子衍射图(b)

Fig. 2 TEM photograph(a) and SAED pattern(b) of the as-prepared SnO

### 3.3 讨论

本工作制备纳米氧化亚锡的方法是根据水热法<sup>[10]</sup>思路,并结合溶胶-凝胶法<sup>[11]</sup>的优点,开发得到的一种制备纳米氧化物的新方法,拟从氧化物材料团聚、长大的机理出发,探讨解决纳米氧化物易团聚、易长大的问题.通常采用溶胶-凝胶法制备纳米氧化物时,都要经历一个蒸发干燥并煅烧的过程,其缺点是蒸发干燥过程中,由于凝胶中气液界面的形成,在凝胶的孔中因液体表面张力的作用产生一个弯月面,随着蒸发干燥的进行,弯月面消退到凝胶本体中,作用在孔壁上的力增加,使凝胶的骨架塌陷,导致凝胶收缩团聚,使颗粒长大.而且氢氧化物前驱体在固态下分解为氧化物,生成的氧化物分子难于自由移动,晶格重组受到限制,产生晶格畸变,并具有一定程度的无定形化,从而使系统处于较高的能态.这样的粒子活性高,只需要很小的能量就能生长,发生重结晶,晶体结构极不稳定<sup>[12]</sup>.而压力-热晶法的基本思想是在一定压力下的热液环境中使前驱体达到“灼烧”温度而结晶,从而获得生长完全的纳米晶,在此过程中由于液体阻力小,晶粒是在非压迫状态下形成,生长基元能够自由地移动,相互联结形成晶核并长大.为了得到结构稳定、分散性好的纳米单晶,关键就是要减缓前驱体的分解速度,使之低于纳米单晶的生长速度,促使晶体沿其晶格方向进行择优生长.制备 SnO 纳米晶须的反应如下:



为了说明探讨 SnO 晶须的形成机理及反应条件对 SnO 晶体形态的影响,我们分别在不同的压力下制备了 SnO 微晶见图 3,结果显示在较低的外加压力下得不到晶须;外加压力为 0.3 MPa 时,能得到直径为 30 ~ 40 nm,长度为 100 ~ 200 nm 棒状结构的晶须,但生成量较少;继续增加外加压力至 0.6 MPa 时,得到的产物基本上全为棒状结构的纳米晶须,长度增加到 200 ~ 400 nm,直径减小为 10 ~ 20 nm.根据化学平衡移动原理,对于(4)式,增加反应体系压力,平衡则向左移动,生成的 SnO 的数量减少,在供给密排向生长所需的分子后,能供给非密排向的 SnO 就较少,晶体择优生长的趋势更强;从另一方面说,增加体系压力,使得 Sn(OH)<sub>2</sub> 分解速度减小,分解过程拉长,有利于晶体的择优生长;而适时的给体系以放气卸压,有利于晶体继续发育,从而使 SnO 的晶型更趋于完整,形成粗细均匀的 SnO 纳米晶.可见压力对 SnO 微晶的形貌有较大的影响,在相同的反应时间下,SnO 纳米晶须的直径随压力的增大而减小,长度则随压力的增大而增长.因此,可以初步认为其生长过程是个成核并长大的过程.其形成机理可能是先通过生长基元之间的氧桥作用和阴离子基团的质子化反应形成具有一定结构的晶核,然后在表面活性剂 CTAB 的作用下,晶核生长发育并长大成为晶须. CTAB 在这里起着软模板的作用,当 CTAB 胶团与胶体颗粒相遇时,胶团就包附在胶粒的表面,形成球状胶束,一方面,其可以协助氩气更好地阻止新生 SnO 的氧化反应;另一方

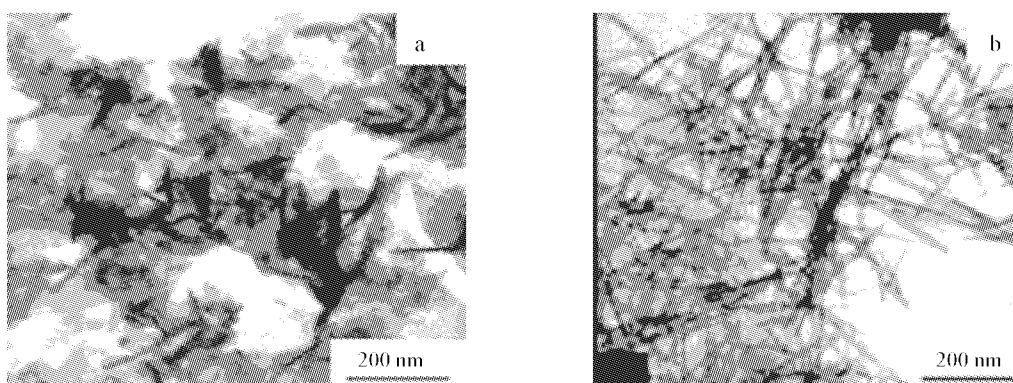


图3 氧化亚锡纳米微晶的TEM照片(a. 0.3 MPa, b. 0.6 MPa)

Fig.3 TEM images of the as-prepared SnO(a. 0.3 MPa, b. 0.6 MPa)

面,当胶束的体积增大到发生聚集时,球状胶束随温度的升高逐渐转变为棒状胶束,进而形成反六角液晶相<sup>[13,14]</sup>.棒状胶束所形成的“壳”,可以诱导SnO沿胶束方向生长为棒状或线状晶须.此外,在一定的压力下前驱体分解速度得以减缓,这样也有利于SnO晶核沿其晶格的方向择优生长成晶须.图3a为棒状结构的纳米晶须,但生成量较少,大多仍为颗粒状,由此可以预测,增加压力并延长反应时间,这些小颗粒将消失并长大成SnO纳米晶须.同时控制条件,还有望得到SnO纳米线.这些结论与“Ostwald ripening”机理<sup>[15]</sup>基本一致.关于起始原料的浓度,反应体系的pH值,温度等对SnO微晶的形成,粒径大小及形貌的影响,还需做更深入细致的工作.

#### 4 结论

1. 用压力-热晶法在160~200℃时制备出分散性好,晶型完整,结构稳定的四方晶型SnO纳米晶须,其直径和长度分别为10~40 nm、100~400 nm. SnO纳米晶须的形成与成核及长大过程有关.本方法的核心是控制氢氧化物向氧化物重结晶的过程.反应体系的压强,等工艺因素对纳米SnO粒子粒度和形貌有一定的影响.

2. 压力-热液法是一种可控生长制备纳米SnO的新方法.制得的颗粒具有分散性好、晶形完整、结构稳定等特点,可用作SnO基锂离子电池负极材料.该方法兼有溶胶-凝胶法和水热法的各自优点,既避免了溶胶-凝胶法在煅烧过程中的“等轴生长”,得到多为球型或类球型“等轴晶”的缺点,减少了硬聚的发生;同时克服了水热法容器利用系数低的不足,提高了产率.

#### 参 考 文 献

- [1] Wu G L (吴国良). *Batter Bimonthly* (电池), 2001, **31** (2): 54
- [2] Idota Y, Kubata T, Matsufuji A, *et al. Science*, 1997, **276**: 1395
- [3] Kazumi F, Chizuko N, Keizo M, Shunmei M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**: 2718
- [4] Jimenez V M, Gonzalez-Elipe A R, Epinos J P. *Sens. Actuators B*, 1996, **31**: 29
- [5] El-Shall M S, Slack W, Vann W, Kane D, Hanley D. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 3067
- [6] Zhaohui Han, Neng Guo, Fanqing Li, *et al. Mater. Lett.*, 2001, **48**: 99
- [7] Courtney I A, Mc Kinnon W R, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**: 59
- [8] Machill S, Shodai T, Sakurai Y, *et al. Jpower Sources*, 1998, **73**: 216
- [9] Xia X H (夏晓红), Jia Z J (贾志杰), Fan Z L (范中丽). *Chin. J. Mater. Sci. Engi.* (材料科学与工程学报), 2003, **21**: 200
- [10] Zhang Y (张勇), Wang Y F (王友法), Yan Y H (闫玉华). *Bull. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐通报), 2002, **3**: 22
- [11] Zhou H J (周华军), Wang D Z (王大志), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 61
- [12] Fan Z L (范中丽), Jia Z J (贾志杰). *Chin. J. Syn. Crys* (人工晶体学报), 2003, **32**: 356
- [13] Ekwall P. *Adv. Liquid Crystals*, Vol. 1, New York: Academic Press, 1975. 263
- [14] Zhao Y N (赵永男), Chen X M (陈向明), Li X H (李秀宏), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2003, **24**: 986
- [15] Sun Y G, Xia Y N. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 833