



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113772718 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202111058187.7

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2021.09.09

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113772718 A

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.12.10

H01M 10/054 (2010.01)

(73) 专利权人 西安建筑科技大学  
地址 710055 陕西省西安市碑林区雁塔路  
13号

(56) 对比文件

CN 105514356 A, 2016.04.20

CN 103373742 A, 2013.10.30

CN 109449397 A, 2019.03.08

CN 101950804 A, 2011.01.19

CN 106450296 A, 2017.02.22

CN 107895779 A, 2018.04.10

CN 112786858 A, 2021.05.11

US 2015318544 A1, 2015.11.05

(72) 发明人 李倩 俞福元 崔雅茹 何喜红  
胡锦涛 郝禹

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200  
专利代理师 李红霖

审查员 强婧

(51) Int. Cl.

C01G 19/00 (2006.01)

C01B 32/198 (2017.01)

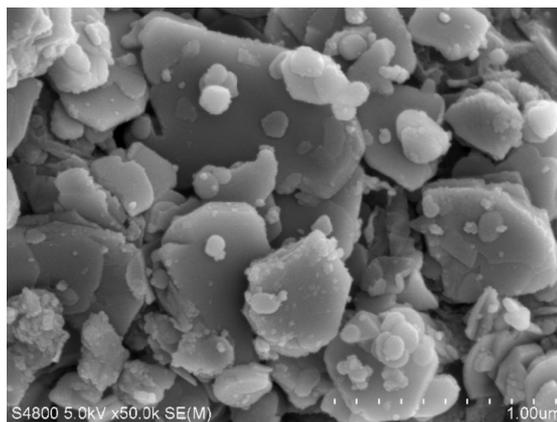
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

## (54) 发明名称

一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用,制备方法,包括如下过程:准备A液、B液和C液:其中,所述A液的制备过程包括:将锡源与还原性酸溶于醇类溶剂中,直至锡源完全溶解,得到所述A液,A液为酸性;B液为石墨烯分散液,C液为硫源溶于乙二醇溶液;将A液、B液混合并加入表面活性剂,混合均匀,得到D液;将C液加入D液中,使锡和硫反应,得到E液;将E液进行水热反应、过滤、洗涤、干燥获得所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。本发明SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料具有循环性能好、容量不易衰减的特点。



1. 一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下过程:  
将A液、B液混合并加入表面活性剂,混合均匀、得到D液;  
将C液加入D液中,使锡和硫反应,得到E液;  
将E液进行水热反应、过滤、洗涤、干燥获得所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料;  
其中,所述A液的制备过程包括:将锡源与还原性酸溶于醇类溶剂中,直至锡源完全溶解,得到所述A液,A液为酸性;B液为石墨烯分散液,C液为硫源溶于乙二醇得到的溶液;  
所述还原性酸包括柠檬酸;  
醇类溶剂包括乙二醇、聚乙二醇和PEG-500中的一种或几种的混合物;  
A液的pH值通过所述还原性酸进行调节,A液的pH值为-1~0;  
表面活性剂采用CTAB;  
E液进行水热反应时,反应温度为140°C-180°C,反应时间为12-36h。
2. 根据权利要求1所述的一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备方法,其特征在于,所述锡源包括SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、SnSO<sub>4</sub>或乙酸锡。
3. 根据权利要求1所述的一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备方法,其特征在于,干燥时的温度为50-100°C,干燥时间为8-24h。
4. 一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,其特征在于,所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料通过权利要求1-3任意一项制备方法制得,其中,G0、Sn和S的摩尔比为(0.8-1.2):(0.8-1.2):1。
5. 权利要求4所述的一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的应用,其特征在于,所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料作为钠离子电池负极材料。

## 一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新能源材料制备领域,特别涉及一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 钠离子电池被认为是锂离子电池的替代品之一,主要因为从锂资源储量讲,世界上80%以上的锂资源都在国外,而我国80%的锂资源都是以盐湖卤水的形式存在,其Mg/Li较高,提锂技术成本高。并且现阶段我国使用的锂资源80%左右都来源于国外进口,进而导致金属锂的价格急剧升高,迫切需要寻找新型的锂离子电池替代产品。从国家发展战略的角度来说,发展钠离子电池因其充足的钠资源可以保证钠离子电池的发展不受资源储量与地缘政治的影响,并且钠离子电池与锂离子电池的电化学原理相似、合适的电化学窗口和高安全稳定性的优点已成为新能源领域的新星。但Na<sup>+</sup>(1.02Å)比Li<sup>+</sup>(0.76Å)半径大,较大的离子半径使得Na<sup>+</sup>在电化学过程中迁移困难,还会使得材料在脱嵌钠过程中发生结构“坍塌”甚至粉化,从而导致钠离子电池电化学反应动力学缓慢、可逆性差以及循环寿命短的问题,所以研究出一种优良电极材料对于提高钠离子电池的能量密度和循环性能尤为重要。

[0003] 钠离子电池的负极材料很大程度上决定着电池的工作电压、容量、倍率性能和循环性能的。目前市场上普遍使用的碳负极材料存在着比容量低、容量衰减快、安全性能差的缺点,无法满足高储能和长寿命电池的发展要求。其中SnS材料被视为一种很有前途的钠离子电池负极材料之一,因其理论容量较高达1022mAh/g,且具有与石墨烯相似的层状结构,通过范德华力连接在一起,呈斜方晶系结构,层状间距为0.43nm。这种特殊的层状结构有利于Na<sup>+</sup>能够在进行充放电过程时快速脱嵌。但在电化学反应过程中,SnS伴随钠离子的脱嵌,会使材料产生较大的体积变化,导致内应力不断累积以至于生成裂纹并扩散,进而导致活性物质从集流体上脱落,导致电荷传递被破坏和循环性能变差,容量迅速衰减。

### 发明内容

[0004] 为了解决现有技术中存在的不足,本发明的目的在于提供一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用,本发明SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料具有循环性能好、容量不易衰减的特点。

[0005] 本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备方法,包括如下过程:

[0007] 准备A液、B液和C液:其中,所述A液的制备过程包括:将锡源与还原性酸溶于醇类溶剂中,直至锡源完全溶解,得到所述A液,A液为酸性;B液为石墨烯分散液,C液为硫源溶于乙二醇溶液;

[0008] 将A液、B液混合并加入表面活性剂,混合均匀、得到D液;

[0009] 将C液加入D液中,使锡和硫反应,得到E液;

- [0010] 将E液进行水热反应、过滤、洗涤、干燥获得所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。
- [0011] 优选的,所述锡源包括SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、SnSO<sub>4</sub>或乙酸锡。
- [0012] 优选的,所述还原性酸包括柠檬酸、抗坏血酸或草酸。
- [0013] 优选的,醇类溶剂包括乙二醇、聚乙二醇和PEG-500中的一种或几种的混合物。
- [0014] 优选的,A液的pH值通过所述还原性酸进行调节,A液的pH值为-1~0。
- [0015] 优选的,表面活性剂采用CTAB、PVB或TAG-500。
- [0016] 优选的,E液进行水热反应时,反应温度为140℃-180℃,反应时间为12-36h。
- [0017] 优选的,干燥时的温度为50-100℃,干燥时间为8-24h。
- [0018] 本发明还提供了一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,该SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料通过本发明如上所述的制备方法制得,其中,GO、Sn和S的摩尔比为(0.8-1.2):(0.8-1.2):1。
- [0019] 本发明还提供了一种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的应用,该SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料作为钠离子电池负极材料。
- [0020] 本发明具有如下有益效果:
- [0021] 本发明利用一步溶剂热法和E液能够形成SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构以及使SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构与氧化石墨烯(GO)复合,得到SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,该材料中,纳米化的SnS-SnS<sub>2</sub>颗粒能够进一步防止颗粒发生团聚,缓冲材料的体积效应。SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构能够诱导内部电场,进一步产生电荷驱动力,解决了材料电导率较低的问题。SnS-SnS<sub>2</sub>与拥有优良导电性能的氧化石墨烯(GO)复合可以使材料拥有较大的比表面积和优异的机械柔韧性,不仅能够有效促进电子和离子的传输,而且还能有效地帮助缓解钠离子脱嵌过程中的体积膨胀,维持结构稳定,进而使反应过程更快的顺利进行。

## 附图说明

- [0022] 图1为本发明实施例中在140℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的XRD图;
- [0023] 图2为本发明实施例中在140℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的SEM图;
- [0024] 图3为本发明实施例中在140℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的循环性能图;
- [0025] 图4为本发明实施例中在160℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的XRD图;
- [0026] 图5为本发明实施例中在160℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的SEM图;
- [0027] 图6为本发明实施例中在160℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的循环性能图;
- [0028] 图7为本发明实施例中在180℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的XRD图;
- [0029] 图8(a)和图8(b)分别为本发明实施例中在180℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的不同放大倍数的SEM图;
- [0030] 图9为本发明实施例中在180℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的EDS能谱图;
- [0031] 图10为本发明实施例中在180℃下SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的循环性能图。

## 具体实施方式

- [0032] 下面结合附图对本发明作进一步详细说明。
- [0033] 本发明提供了种SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料及其制备方法和应用,通过一步溶剂热法合成该材料,其制备工艺简单、操作方便、产率较高,SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材

料表现出高比能和优异的电化学性能。本发明合成的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构能够作为钠离子电池的负极材料。

[0034] 本发明SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料作为钠离子电池负极材料,其制备过程包括以下步骤:

[0035] 步骤(1),取4-6mmol锡源与还原性酸溶于醇类溶剂中,在需要时采用还原性酸进行pH调控,将pH调控至酸性条件下,再进行充分搅拌一段时间后,使锡源完全溶解,将得到的混合液作为A液,A液的pH值为-1~0。取15-30ml市售石墨烯溶液,进行超声分散一段时间后得到石墨烯分散液,石墨烯分散液作为B液。其中,醇类溶剂采用乙二醇、聚乙二醇和PEG-500中的一种或几种的混合物;锡源采用SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、SnSO<sub>4</sub>或乙酸锡;还原性酸采用柠檬酸、抗坏血酸或草酸。

[0036] 步骤(2),取4-6mmol硫源溶于乙二醇溶液中,得C液。其中,硫源采用硫化钠、硫化铵、硫代乙酰胺或硫脲。

[0037] 步骤(3),将A液、B液混合,再加入表面活性剂,再进行搅拌一段时间,使A液、B液和表面活性剂混匀,得到D液,随后将C液加入D液中,再进行搅拌一段时间,让锡和硫充分反应、充分混匀,随后进行超声分散一段时间后,进一步促进混匀,之后将整个混合液体系加入溶剂热釜中,在140℃-180℃下反应一段时间,使物料充分反应,之后过滤得到灰黑色沉淀。其中,表面活性剂采用CTAB、PVB或TAG-500。

[0038] 步骤(4),将所得灰黑色沉淀充分洗涤后,加入真空干燥箱在50-100℃下干燥8-24个小时,即可得所述SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料中,GO、Sn和S的摩尔比为(0.8-1.2):(0.8-1.2):1。

[0039] 综上,本发明利用一步溶剂热法制备SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料:首先,在密封容器中,通过对以溶液的反应体系加温产生一种高温高压的反应环境,从而使材料结晶生长形成某种特定的纳米结构。一般情况下,生成的产物纯度较高,结晶度好,产率较高,通过调节各种反应参数来控制产物的形貌和晶体生长特性,使其形成特殊形貌及晶体结构的纳米结构,纳米化的SnS-SnS<sub>2</sub>颗粒能够进一步防止颗粒发生团聚,缓冲材料的体积效应。其次SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构能够诱导内部电场,进一步产生电荷驱动力,解决了材料电导率较低的问题。最后,与拥有优良导电性能的氧化石墨烯(GO)复合可以使材料拥有较大的比表面积和优异的机械柔韧性,不仅能够有效促进电子和离子的传输,而且还能有效地帮助缓解钠离子脱嵌过程中的体积膨胀,维持结构稳定,进而使反应过程更快的顺利进行。本发明相比于传统法,工艺流程简单,操作方便,并且能够避免材料对环境的二次污染。并且在实验过程中,选择醇类溶液作为溶剂避免SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O发生水解,再通过调解混合溶液的PH值来促使SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的生成,再结合石墨烯溶液高温下反应,最终实现通过一步溶剂热法制备 SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。

[0040] 实施例1:

[0041] 本实施例SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备过程包括如下步骤:

[0042] 步骤(1)分别量取20ml乙二醇与20ml PEG-500的混合溶液作为溶剂,搅拌60分钟后,并且超声分散30分钟,4mmol SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O与5mmol柠檬酸加入该溶液,此时pH控制在-1~0,搅拌60分钟,作为A液。量取浓度为2mg/ml的市售石墨烯溶液16ml,并且超声分散1小时,作为B液。

[0043] 步骤(2)称取5mmol硫代乙酰胺溶于10ml乙二醇液中,得到C液。

[0044] 步骤(3)将A液、B液混合,作为D液,搅拌30分钟,随后加入C液,再进行搅拌30分钟,随后超声分散30分钟后,加入溶剂热釜中,在140℃下反应24小时,过滤后得到灰黑色沉淀。

[0045] 步骤(4)将所得灰黑色沉淀充分洗涤后,加入真空干燥箱在60℃下干燥12个小时,即可得SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。按照质量比为7:2:1的比例称取所制活性材料、导电炭黑、粘结剂。首先将活性材料、导电炭黑、粘结剂在研钵中研磨混合均匀,再逐滴加入NMP溶液制成浆料。将所得浆料均匀涂覆于铜箔上,将涂覆好的电池极片放入真空干燥箱中60℃干燥12h。将干燥好的极片裁剪成12mm的小型圆极片。钠离子电池的制备,以金属钠片为对电极、玻璃纤维型作为隔膜,1.0M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-DEGDME为电解液,在充满氩气的手套箱中组装得到CR2032型纽扣实验电池。

[0046] 由实例1所制的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料进行分析后发现,通过XRD分析,并且由图1可知,在140℃下制备的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,存在SnS和SnS<sub>2</sub>三种物相的峰,并且对于SnS,其在2θ=22.1°、26.1°、27.5°、30.5°、31.6°、31.7°、32°、39.4°处出现衍射峰,分别对应(011)、(012)、(102)、(110)、(111)、(013)、(004)、(113)晶面。对于SnS<sub>2</sub>,其在2θ=15°、28.3°、30.6°、32.1°、41.9°、52.4°、54.9°处出现衍射峰,分别对应的晶面为(001)、(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103)由此可知经过一步溶剂热法成功制备出SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构,由图2可知,通过SEM分析可以发现SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料整体呈片状结构,堆积重叠在一起,并且片状结构普遍直径较小,直径范围大约在1μm-10μm之间。随后根据图3可知,材料首圈放电比容量为309.5mAh·g<sup>-1</sup>,首圈库伦效率为50.5%,经过50圈的循环后,容量达到277.5mAh·g<sup>-1</sup>。

[0047] 实施例2:

[0048] 本实施例SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备过程包括如下步骤:

[0049] 步骤(1)分别量取20ml乙二醇与20ml PEG-500的混合溶液作为溶剂,搅拌60分钟后,并且超声分散30分钟,5mmol SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O与5mmol柠檬酸加入该溶液,此时pH控制在-1~0,搅拌60分钟,作为A液。量取浓度为2mg/ml的市售石墨烯溶液20ml,并且超声分散2小时,作为B液。

[0050] 步骤(2)称取5mmol硫代乙酰胺溶于20ml二醇液中,得到C液。

[0051] 步骤(3)将A液、B液混合,作为D液,搅拌30分钟,随后加入C液,再进行搅拌30分钟,随后超声分散30分钟后,加入溶剂热釜中,在160℃下反应24小时,过滤后得到灰黑色沉淀。

[0052] 步骤(4)将所得灰黑色沉淀充分洗涤后,加入真空干燥箱在60℃下干燥12个小时,即可得SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。按照质量比为7:2:1的比例称取所制活性材料、导电炭黑、粘结剂。首先将活性材料、导电炭黑、粘结剂在研钵中研磨混合均匀,再逐滴加入NMP溶液制成浆料。将所得浆料均匀涂覆于铜箔上,将涂覆好的电池极片放入真空干燥箱中60℃干燥12h。将干燥好的极片裁剪成12mm的小型圆极片。钠离子电池的制备,以金属钠片为对电极、玻璃纤维型作为隔膜,1.0M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-DEGDME为电解液,在充满氩气的手套箱中组装得到CR2032型纽扣实验电池。

[0053] 根据实例2所制的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料由图4可知,在160℃下制备的

SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,存在SnS和SnS<sub>2</sub>两种物相的峰,并且对于SnS,其在 $2\theta = 22.1^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $27.5^\circ$ 、 $30.5^\circ$ 、 $31.6^\circ$ 、 $31.7^\circ$ 、 $32^\circ$ 、 $39.4^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应(011)、(012)、(102)、(110)、(111)、(013)、(004)、(113)晶面。对于SnS<sub>2</sub>,其在 $2\theta = 15^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 、 $30.6^\circ$ 、 $32.1^\circ$ 、 $41.9^\circ$ 、 $52.4^\circ$ 、 $54.9^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应的晶面为(001)、(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103)由此可知经过一步溶剂热法成功制备出SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构,并且结合图5可知,从SEM图中可看出的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料整体呈片状结构,并且堆积在一起,材料尺寸大小不一,直径范围保持在500nm-5 $\mu$ m的范围内,通过对比后发现,当温度提升至160 $^\circ$ C时,复合材料整体尺寸会变小,这样可以进一步预防体积效应,保证材料的循环稳定性。随后根据图6可知,材料首圈放电比容量为448.5mAh $\cdot$ g<sup>-1</sup>,首圈库伦效率为53.1%,经过50圈的循环后,容量衰减至302.8mAh $\cdot$ g<sup>-1</sup>,容量保持率为51.5%。通过与实例1制备的复合材料进行对比,发现材料容量的衰减性进行了改善,并且材料的整体比容量提高。具体原因为:在160 $^\circ$ C下制备异质结构复合材料,能够产出更纯净的SnS-SnS<sub>2</sub>,并且氧化石墨烯在160 $^\circ$ C的溶剂热反应下能够更好的和异质结构复合,为SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构提升容量,并且改善了异质结构的体积效应,保证了材料的循环稳定性。

[0054] 实施例3:

[0055] 本实施例SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料的制备过程包括如下步骤:

[0056] 步骤(1)分别量取20ml乙二醇与20ml PEG-500的混合溶液作为溶剂,搅拌60分钟后,并且超声分散30分钟,6mmol SnCl<sub>2</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O与5mmol柠檬酸加入该溶液,此时pH控制在-1~0范围,搅拌60分钟,作为A液。量取浓度为2mg/ml的市售石墨烯溶液24ml,并且超声分散1.5小时,作为B液。

[0057] 步骤(2)称取5mmol硫代乙酰胺溶于20ml二醇液中,得到C液。

[0058] 步骤(3)将A液、B液混合,作为D液,搅拌30分钟,随后加入C液,再进行搅拌30分钟,随后超声分散30分钟后,加入溶剂热釜中,在180 $^\circ$ C下反应24小时,过滤后得到灰黑色沉淀。

[0059] 步骤(4)将所得灰黑色沉淀充分洗涤后,加入真空干燥箱在60 $^\circ$ C下干燥12个小时,即可得SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。按照质量比为7:2:1的比例称取所制活性材料、导电炭黑、粘结剂。首先将活性材料、导电炭黑、粘结剂在研钵中研磨混合均匀,再逐滴加入NMP溶液制成浆料。将所得浆料均匀涂覆于铜箔上,将涂覆好的电池极片放入真空干燥箱中60 $^\circ$ C干燥12h。将干燥好的极片裁剪成12mm的小型圆极片。钠离子电池的制备,以金属钠片为对电极、玻璃纤维型作为隔膜,1.0M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-DEGDME为电解液,在充满氩气的手套箱中组装得到CR2032型纽扣实验电池。

[0060] 根据实例3所制的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,由图7可知,在180 $^\circ$ C下制备的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料,存在SnS和SnS<sub>2</sub>两种物相的峰,并且对于SnS,其在 $2\theta = 22.1^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $27.5^\circ$ 、 $30.5^\circ$ 、 $31.6^\circ$ 、 $31.7^\circ$ 、 $32^\circ$ 、 $39.4^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应(011)、(012)、(102)、(110)、(111)、(013)、(004)、(113)晶面。对于SnS<sub>2</sub>,其在 $2\theta = 15^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 、 $30.6^\circ$ 、 $32.1^\circ$ 、 $41.9^\circ$ 、 $52.4^\circ$ 、 $54.9^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应的晶面为(001)、(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103)说明在180 $^\circ$ C下能够成功制备出SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构材料,并且由图8(a)和图8(b)可知,扫描电镜分析后发现,SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料整体呈片状结构,并且相互堆积在一起,随后根据图9可知,进行EDS能谱分析后发现,发现由C、S、

Sn元素组成,再结合XRD分析得知,成功制备出SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料。由图10可知材料首圈放电比容量为528.7mAh·g<sup>-1</sup>,首圈库伦效率为66.27%,经过50圈的循环后,容量达到402.9mAh·g<sup>-1</sup>,容量保持率为69.9%。通过与实例2制备的复合材料进行对比,发现材料经过50圈循环后,材料容量并未发生严重的衰减,并且材料的整体比容量提高。具体原因为:在180℃下制备异质结构复合材料,能够产出更纯净的SnS-SnS<sub>2</sub>异质结构,并且氧化石墨烯(GO)在180℃的溶剂热反应下能够更好的和异质结构复合,并且氧化石墨烯的结构稳定性更好,保证了材料的稳定性。

[0061] 本发明具有如下优点与技术效果:

[0062] 1、本发明制备得到的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料拥有纳米级、纯度高和特殊的形貌特征;超薄SnS纳米片能为Na<sup>+</sup>提供较大的电解液/电极接触面积以及较短的扩散路径;

[0063] 2、本发明以GO为碳源,实现了碳材料的纳米级复合包覆。在溶剂热过程中SnS晶体原位生长于碳材料上,与传统的方法相比,利用该方法合成的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO异质结构复合材料循环性能更加稳定,有效的缓解了材料的体积效应,诱导内部电场,促进电荷转移,改善了材料的电子和离子电导率,最终提高了材料的电化学性能,因此,本发明合成的SnS-SnS<sub>2</sub>@GO 异质结构复合材料制成钠离子电池电极,表现出高的循环稳定性;

[0064] 3、本发明得到的材料为一步溶剂热法制备,工艺简单,成本低,环境友好,产率高。

[0065] 以上详细描述了本发明的具体实施例。应当理解,本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在本发明的权利要求保护范围内。

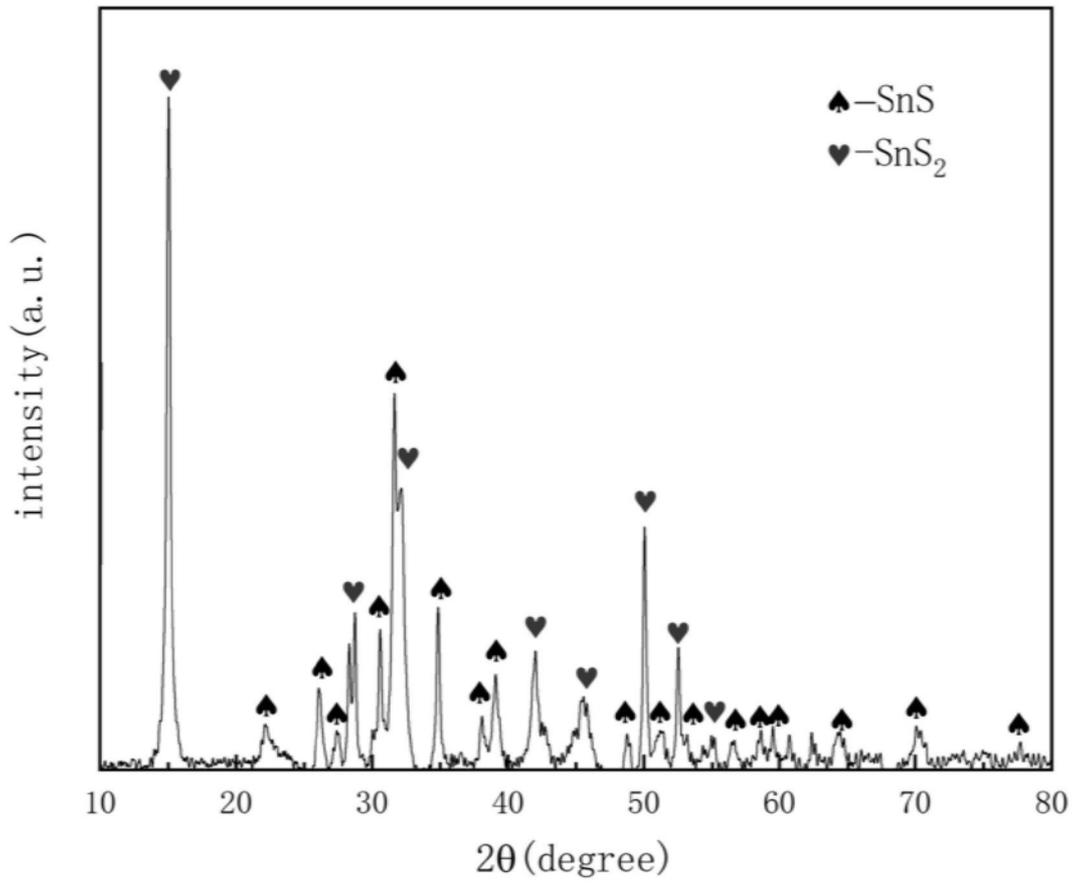


图1

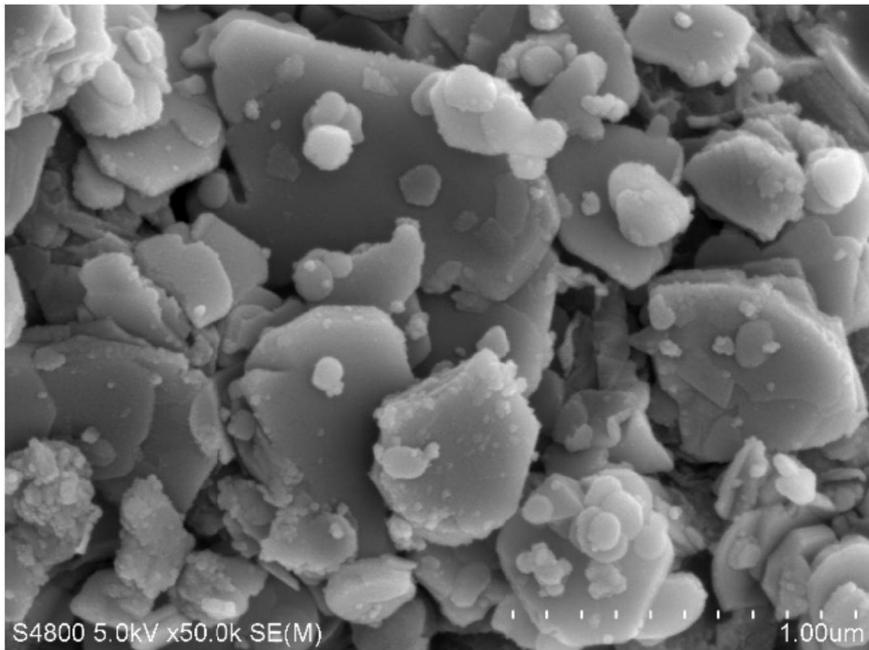


图2

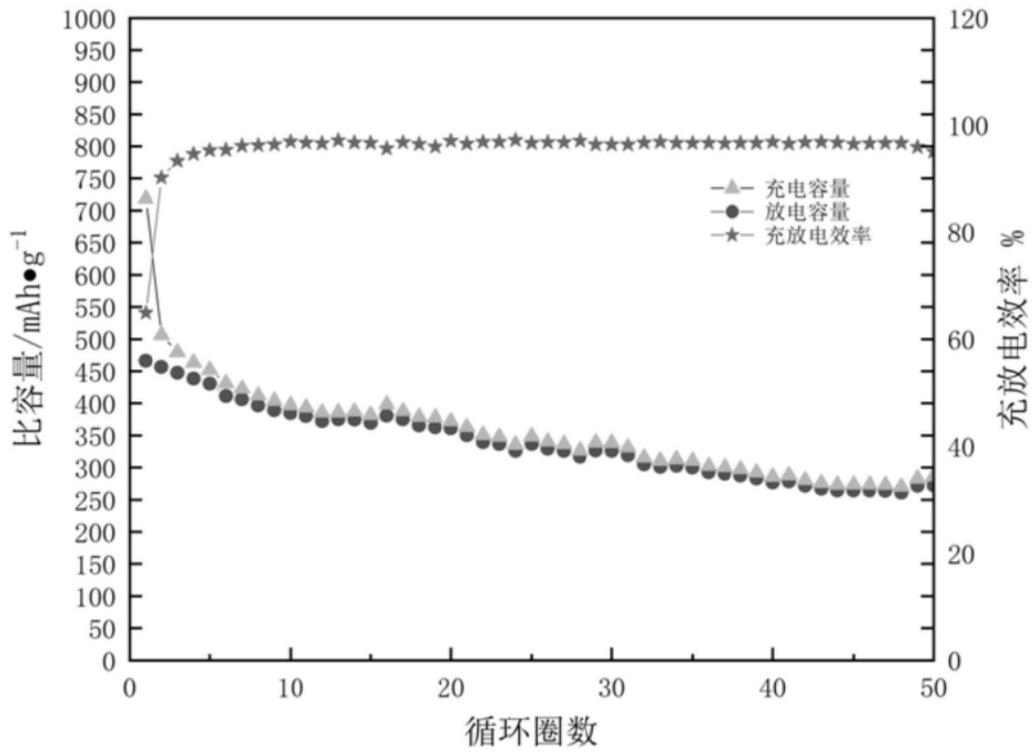


图3

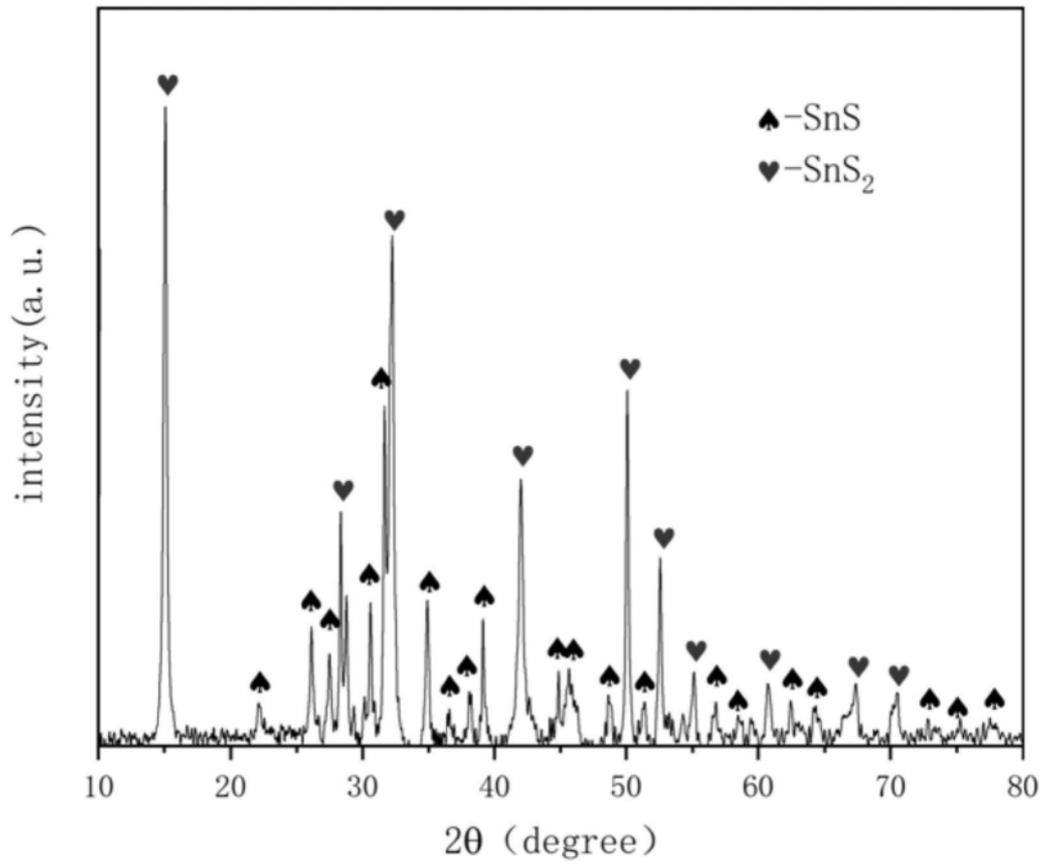


图4

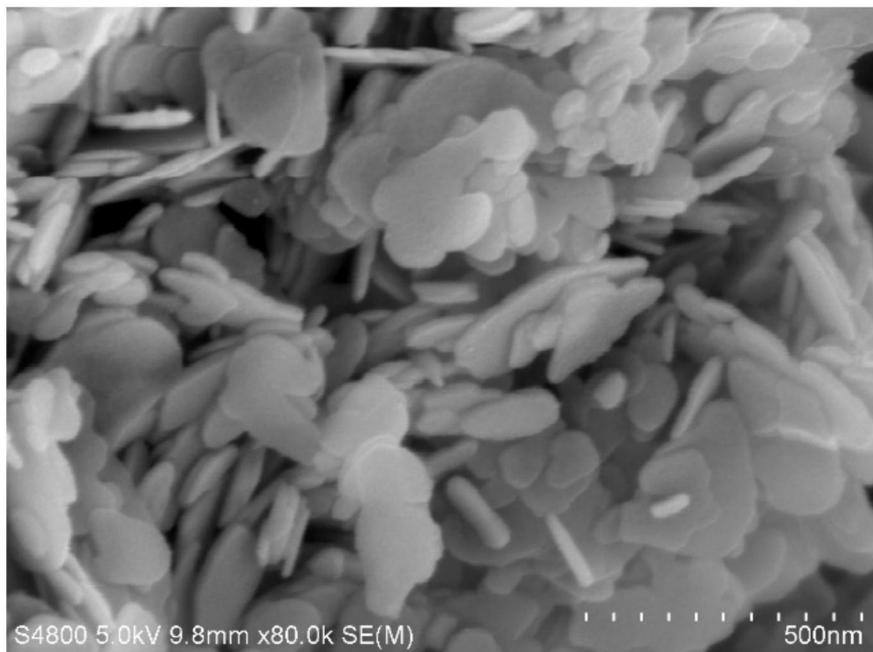


图5

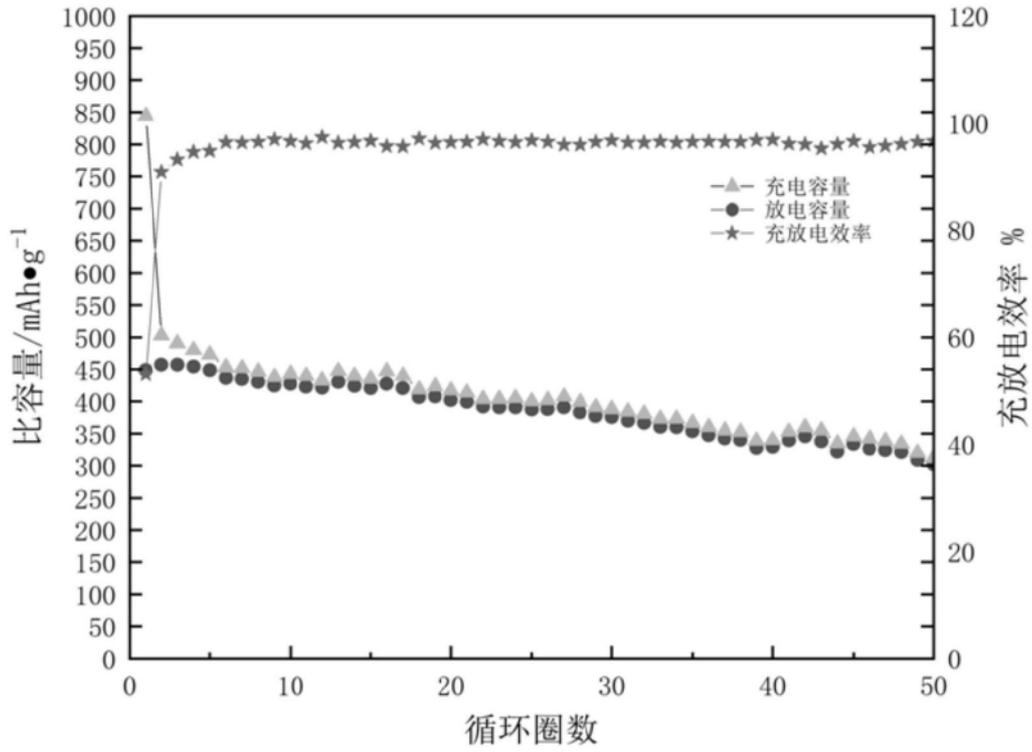


图6

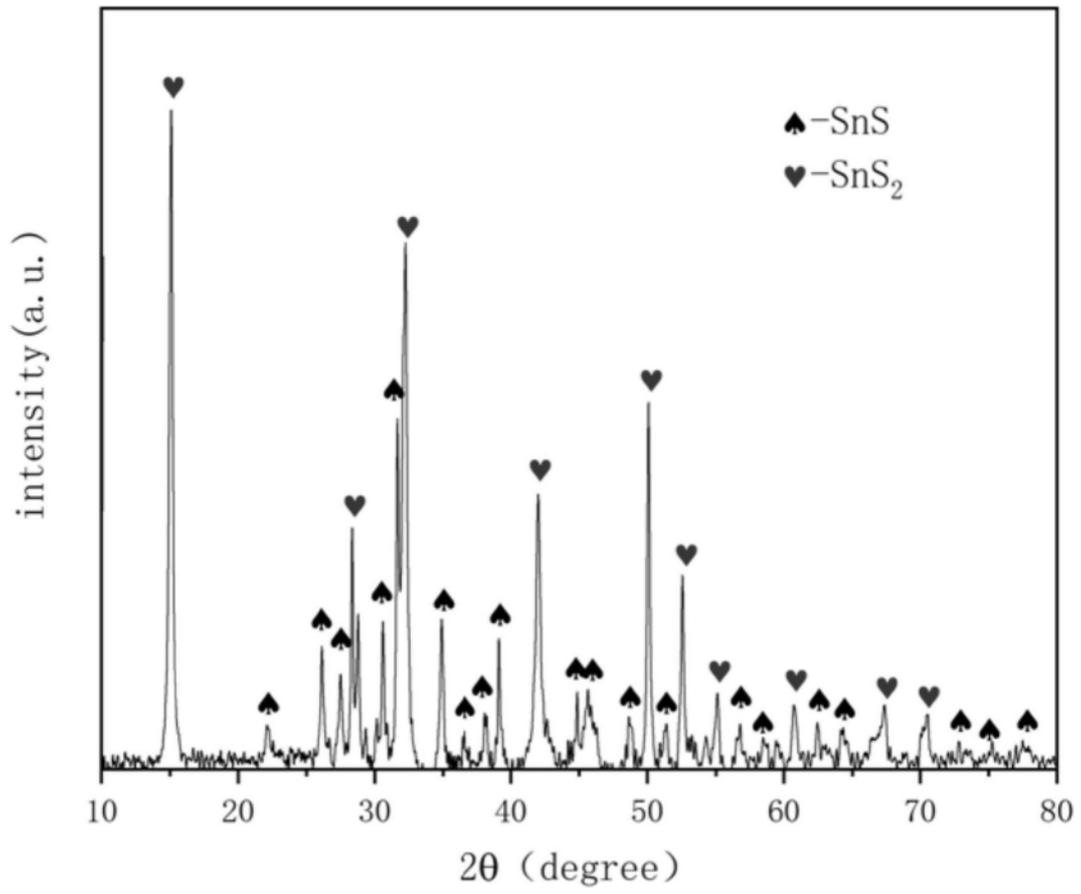


图7

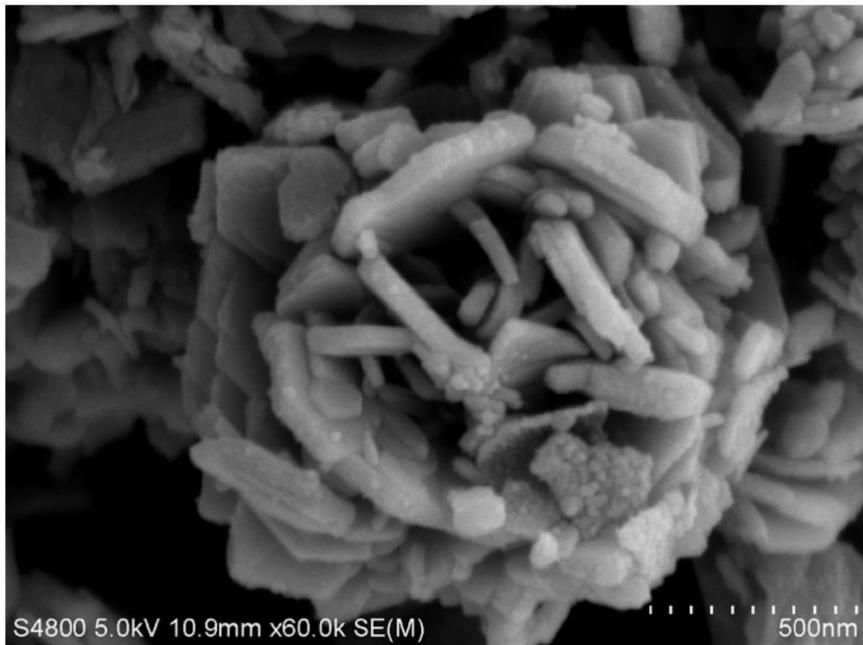


图8 (a)

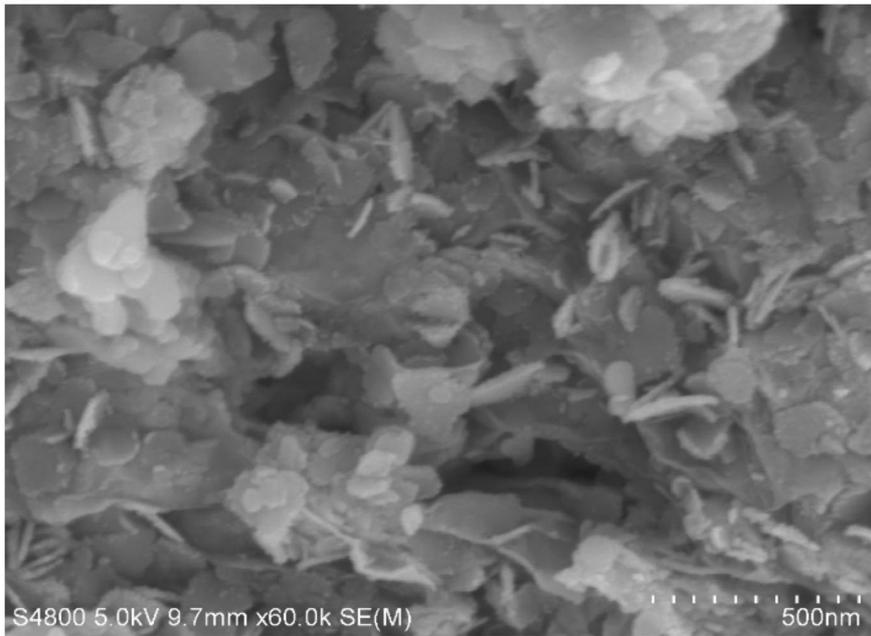


图8 (b)

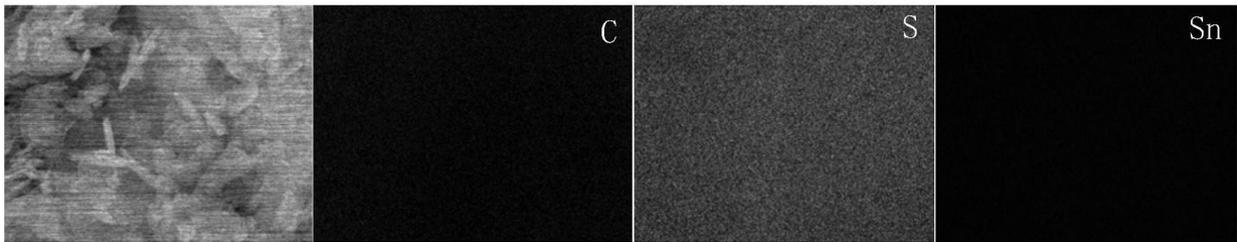


图9

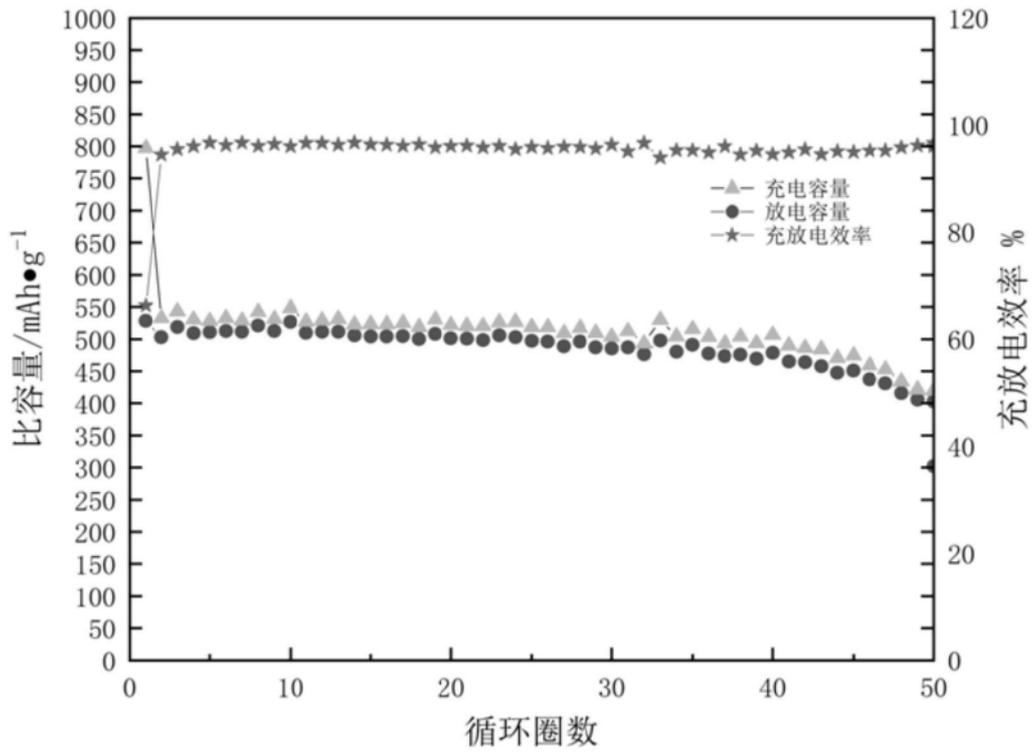


图10