



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709392 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 25

(21) 申请号 202210361216.5

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.07

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114709392 A

(56) 对比文件

CN 109244422 A, 2019.01.18

US 2015318544 A1, 2015.11.05

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 中南大学

审查员 李媛

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 纪效波 侯红帅 邹国强 邓文韬
项赢尔

(74) 专利代理机构 长沙智路知识产权代理事务
所(普通合伙) 43244

专利代理师 陈建国

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

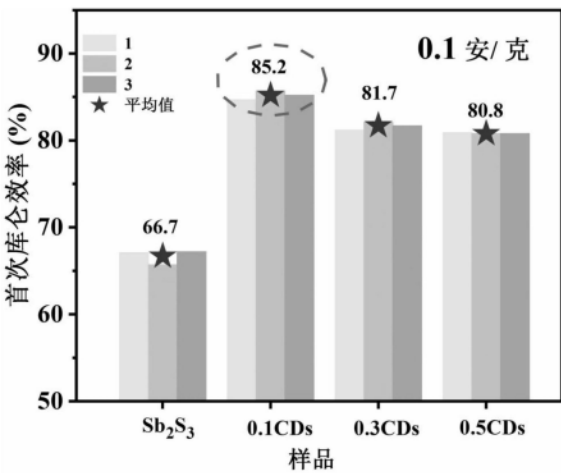
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料及其制备方法和在锂/钠离子电池中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料及其制备方法和在锂/钠离子电池中的应用,利用碳点作为氧化剂、还原剂和小分子碳基材料,以金属硫化物作为原料,制备金属硫化物/金属单质-碳复合材料,实现了金属硫化物的不同程度还原和碳基材料的掺杂。通过调节碳点和金属硫化物的质量比,可实现不同金属单质和碳含量的调节,以满足库仑效率高、稳定性好和倍率性能优异等需求。本发明的制备方法简单、原料富足,为材料结构优化提供了一种普适又高效的方法。



1. 一种碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将金属硫化物与碳点混合,然后置于惰性气氛中,在700~1200℃下进行煅烧,冷却,得到金属硫化物-金属单质-碳复合材料;

所述金属硫化物和所述碳点的质量比为1:0.1~0.5;

所述金属硫化物为所述金属硫化物为硫化锑、硫化锡、硫化铋中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料的制备方法,其特征在于,煅烧温度为700~1000℃。

3. 根据权利要求1所述的碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料的制备方法,其特征在于,煅烧时间为3~5h。

4. 权利要求1-3任一项所述的制备方法制成的金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

5. 一种电极极片,其特征在于,包括权利要求4所述的金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

6. 一种电池,其特征在于,包括权利要求5所述的电极极片。

7. 根据权利要求6所述的电池,其特征在于,所述电池为锂离子电池和/或钠离子电池。

8. 一种提高金属硫化物负极材料首次库伦效率的方法,其特征在于,将碳点与所述金属硫化物混合后,惰性气氛保护下,在700~1200℃下煅烧得到硫化物/金属单质-碳复合材料;

所述金属硫化物和所述碳点的质量比为1:0.1~0.5;

所述金属硫化物为所述金属硫化物为硫化锑、硫化锡、硫化铋中的至少一种。

碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料及其制备方法和在锂/钠离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及金属硫化物负极材料制备技术领域,更具体地,涉及一种碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料及其制备方法和在锂/钠离子电池中的应用,同时涉及提高金属硫化物首次库伦效率的方法。

背景技术

[0002] 如今,能源危机和环境问题成为时代发展热点。由于清洁能源的间歇性和多样性,大规模储能系统的实现依赖于高能量、高功率密度和低成本电能存储设备,而碱金属离子电池由于其便携、节能、环保等优点成为了下一代能源技术的主要选择。金属硫化物材料作为一种高容量的碱金属离子电池负极材料,其工作电压适中,应用潜力非常大。

[0003] 硫化锑(Sb_2S_3)的理论比容量高达946mAh/g,其储能机制包括插层反应、转化反应、合金化反应。与其他锑基材料相比, Sb_2S_3 负极材料具有显著的储能优势。以合金反应为主的Sb和以转化-合金反应为主的 Sb_2S_3 相比,其理论比容量较低(660mAh/g),并且Sb在合金化反应过程中体积膨胀严重,极大影响了材料的循环寿命。 Sb_2S_3 在转化反应过程中会生成 Li_2S ,它能够缓冲一定的体积膨胀,进而提升电化学性能。 Sb_2S_3 中的硫原子能改善材料的柔韧性,同样有缓冲体积膨胀的作用。虽然 Sb_2O_3 具有较高的理论比容量(1109mAh/g),但是, Sb_2O_3 中的Sb-O的键能比 Sb_2S_3 中的Sb-S的键能更强,这降低了 Sb_2O_3 与 Li^+ 的转化反应动力学。与硫化物中金属离子可逆的嵌入/脱出过程相比,氧化物与金属离子反应的可逆性差,容量衰减较快。

[0004] 辉锑矿作为 Sb_2S_3 的天然矿物材料,直接取材于自然,成本低廉、破碎工艺简单,可以用来替代化工合成的 Sb_2S_3 材料,发展成为环境友好型先进电池负极材料。然而天然辉锑矿颗粒具有粒度大、电子迁移速率缓慢,以及充放电过程中体积膨胀严重、多硫化物的“穿梭效应”等缺陷,因此需要通过进一步处理才能实现辉锑矿产品的储能价值,从而达到战略资源利用率最大化的目标,实现环保型新能源材料的大规模推广。

发明内容

[0005] 基于此,本发明的目的之一在于提供一种碳点调控的金属硫化物-金属单质-碳复合材料的制备方法,该方法将金属硫化物作为前驱体,碳点作为氧化剂、还原剂和小分子基模板,二者在保护气氛下进行反应,得到金属硫化物-金属单质-碳复合材料,该复合材料可有效降低离子迁移能垒,加快电荷传输,应用于电池中,有助于实现电池的持久、稳定、快速充放电能力。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种碳点调控的金属硫化物/金属单质-碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将金属硫化物与碳点混合,然后置于惰性气氛中,在300~1200℃下进行煅烧,冷却,得到金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

[0009] 在一些实施方式中,所述金属硫化物为硫化锑、硫化锡、硫化铋中的至少一种。

[0010] 在一些实施方式中,所述金属硫化物和所述碳点的质量比为1:0~1;碳点质量>0。优选的,所述金属硫化物和所述碳点的质量比为1:0.1~0.5。

[0011] 在一些实施方式中,煅烧温度为700~1000℃。

[0012] 在一些实施方式中,煅烧时间为3~5h。

[0013] 本发明的目的之二在于提供一种由上述任一实施方式的制备方法制成的金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

[0014] 本发明的目的之三在于提供一种电极极片,所述电极极片包括上述的金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

[0015] 本发明的目的之四在于提供一种电池,所述电池包括上述的电极极片。

[0016] 在一些实施方式中,所述电池为碱金属离子电池,包括但不限于锂离子电池和/或钠离子电池。

[0017] 本发明的目的之五在于提供一种提高金属硫化物负极材料首次库伦效率的方法,该方法为:将碳点与所述金属硫化物混合后,惰性气氛保护下,在300~1200℃下煅烧得到金属硫化物/金属单质-碳复合材料。

[0018] 优选的,所述金属硫化物与所述碳点质量比为1:0~1。更优选的,金属硫化物与碳点的质量比为1:0.1~0.5。

[0019] 本发明中的“金属硫化物/金属单质-碳复合材料”中的“金属硫化物/金属单质”,是指同时包括金属硫化物和金属单质,或者金属单质。

[0020] 相较于现有技术,本发明的有益效果如下:

[0021] 本发明以金属硫化物为前驱体,碳点作为氧化剂、还原剂和小分子碳基材料,在升温过程中,碳点中的含氧官能团将金属硫化物氧化成相应的金属氧化物,然后在自然冷却降温阶段将金属氧化物还原成金属单质,形成“局部氧化-部分还原-深度耦合”的分段作用,其中,氧化阶段,发生硫氧交换,可以实现碳基材料的硫掺杂,形成C-S键,碳基材料中C-S键受到碳点富氧环境的影响,键长缩短,键能变大,不易被破坏。在本申请的反应过程中,碳点一方面将金属硫化物部分还原使金属离子转化为金属单质,同时碳点在反应过程中自组装形成小分子碳基材料并锚定所述金属单质,另一方面与金属元素构建稳定的X-O-C(X为锑、铋或锡)异质界面,实现金属硫化物/金属单质-碳复合材料的形成。

[0022] 本申请的复合材料中,因碳基材料中C-S键不易被破坏,在首次充放电时,S不易转化成可逆差的亚硫酸盐,从而提升了碱金属离子电池的首次库伦效率。另外,金属元素与碳基之间形成的X-O-C键(X为锑、铋或锡),有效降低离子迁移能垒,提高材料的导电性。此外,由碳点自组装而成的碳基材料具有缓解体积膨胀、提供离子传输通道,抑制多硫化物的溶出等多种作用,同时还能提高材料的导电性能。

[0023] 本申请还可通过调节碳点和金属硫化物的质量比,实现不同含碳量的复合材料制备,可以满足库伦效率高、稳定性好和倍率性能优异等需求。

[0024] 将本申请制成的复合材料作为负极应用于电池中,表现出较高的首次库伦效率与极佳的倍率性能,与已报道的其他金属硫化物/碳复合材料相比,倍率性能得到明显的提升。

[0025] 除此之外,本发明的制备方法简单、原料富足,为材料结构优化提供了普适又高效

的方法。

附图说明

- [0026] 图1为惰性气氛中碳点与辉锑矿粉末反应的原位高温XRD图；
- [0027] 图2为对比例1和实施例1、2、3所得样品的扫描电镜图，其中，a为对比例1样品，b为实例1样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.1\text{CDs}$ ， Sb_2S_3 与碳点的质量比为1:0.1)，c为实例2样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.3\text{CDs}$ ， Sb_2S_3 与碳点的质量比为1:0.3)，d为实例3样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.5\text{CDs}$ ， Sb_2S_3 与碳点的质量比为1:0.5)。
- [0028] 图3为对比例1辉锑矿粉末 (Sb_2S_3) 中S元素的XPS图谱；
- [0029] 图4为对比例1辉锑矿粉末 (Sb_2S_3) 的锂离子电池倍率性能图；
- [0030] 图5为实施例1样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.1\text{CDs}$) 中S元素的XPS图谱；
- [0031] 图6为实施例1样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.1\text{CDs}$) 的锂离子电池倍率性能图；
- [0032] 图7为实施例2样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.3\text{CDs}$) 中S元素的XPS图谱；
- [0033] 图8为实施例2样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.3\text{CDs}$) 的锂离子电池倍率性能图；
- [0034] 图9为实施例3样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.5\text{CDs}$) 中S元素的XPS图谱；
- [0035] 图10为实施例3样品 ($\text{Sb}_2\text{S}_3@0.5\text{CDs}$) 的锂离子电池倍率性能图；
- [0036] 图11为实例1、2、3和对比例1样品的锂离子电池首次库仑效率图。

具体实施方式

[0037] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0038] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在限制本发明。

[0039] 下述实施例所使用的惰性气氛采用纯度为99.999%的高纯氩气；前驱体采用商业购买的辉锑矿 (Sb_2S_3 ，99.9%)，本发明实施例中所使用的原料或化学试剂，如无特殊说明，均通过常规商业途径获得。

[0040] 对比例1

[0041] 辉锑矿粉末的制备方法，包括以下步骤：

[0042] S1、取5g辉锑矿颗粒置于玛瑙球磨罐中，加入适量无水乙醇没过辉锑矿颗粒，调节转速为400r/min，持续球磨4h；

[0043] S2、对混合料进行抽滤，去除大量乙醇后置于鼓风干燥箱，70℃下干燥10h；将干燥后的辉锑矿粉末研碎获得对比样，并作为实验样的前驱体。

[0044] 将得到的辉锑矿粉末进行XPS测试，测试结果如图3所示。如图3，S元素只存在于 Sb_2S_3 中，存在形式为Sb-S键。

[0045] 实施例1

[0046] 1、碳点的制备

[0047] 将8g氢氧化钠与40mL乙醛 (40%水溶液) 磁力搅拌1h以混合均匀，随后在常温常压

下静置72h;接着加入1M的盐酸调节至中性,用去离子水离心洗涤3遍,鼓风干燥得到粒径为3~5nm的橙黄色碳点。

[0048] 2、一种碳点调控的硫化锑-锑-碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0049] S1、将1g对比例1的辉锑矿粉末与0.1g碳点粉末,研磨30min,获得均匀的混合料;

[0050] S2、将步骤S1得到的混合料转移至管式炉中,高纯氩气氛下,升温速率为10℃/min,持续升温至700℃,然后保温5h,在室温中自然冷却。获得的样品命名为 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.1\text{CDs}$ 。

[0051] 将碳点和辉锑矿粉末的反应过程进行原位监测,结果如图1所示。由图1可知,随着温度逐渐升高, Sb_2S_3 被碳点中的含氧基团氧化成 Sb_2O_3 ,随后在降温过程中被碳点中的碳还原成Sb单质。

[0052] 将得到的样品进行XPS测试,测试结果如图5所示。从图5中可以明显看出 Sb_2S_3 中的S部分转移至碳层中,形成C-S键,此时C-S键和Sb-S键共存。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例中碳点的具体制备方法和步骤与实施例1相同,前驱体为对比例1制备的辉锑矿粉末,区别在于:

[0055] S1、将1g对比例1的辉锑矿粉末与0.3g碳点粉末混合,研磨30min,获得均匀的混合料;

[0056] S2、随后转移至管式炉中,高纯氩气氛下,升温速率为10℃/min,持续升温至700℃,然后保温5h,在室温中自然冷却。获得的样品命名为 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.3\text{CDs}$ 。

[0057] 将得到的样品进行XPS测试,测试结果如图7所示。从图7中可以明显看出随着碳点的增多, Sb_2S_3 中的S转移增大,C-S键明显增强,此时C-S键和Sb-S键共存。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例中碳点的具体制备方法和步骤与实施例1相同,前驱体为对比例1制备的辉锑矿粉末,区别在于:

[0060] S1、将1g对比例1的辉锑矿粉末与0.5g碳点粉末混合,研磨30min,获得均匀的混合料;

[0061] S2、随后转移至管式炉中,高纯氩气氛下,升温速率为10℃/min,持续升温至700℃,然后保温5h,在室温中自然冷却。获得的样品命名为 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.5\text{CDs}$ 。

[0062] 将得到的样品进行XPS测试,测试结果如图9所示。从图9中可以明显看出, Sb_2S_3 被完全还原成Sb。C-S键代替Sb-S键存在于材料中,可以证明S以掺杂的形式进入到C中。

[0063] 将对比例1、实施例1-3得到的样品用扫描电镜检测,测试结果如图2所示。由图2可知,碳点加入后,样品表面出现明显的碳片;随着碳点含量的不断增加,碳片连接,形成大片的碳层。

[0064] 将实施例1-3和对比例1制得的样品进行电化学性能测试,具体如下:

[0065] 取70mg的 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.1\text{CDs}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.3\text{CDs}$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3@0.5\text{CDs}$ 复合材料、15mg的Super P(导电剂)和15mg羧甲基纤维素钠(CMC,粘结剂),混合均匀后加入适量去离子水调制成均一浆料,使用涂布法涂在集流体铜箔上,然后转移到真空干燥箱中,80℃干燥12h;将附着活性材料的铜箔裁成直径为14mm的圆形极片,施加15MPa的压力压片,然后转移至Ar气氛手套箱中。

[0066] 在Ar气氛手套箱中,以金属锂为对电极,Celgard 2400膜为隔膜, $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$:

DEC=1:1:1作为电解液,组装成CR2016型扣式电池。随后进行电化学性能测试,测试结果如图4、图6、图8、图10和图11所示。

[0067] 其中,图4为对比例1样品用作锂离子电池负极材料的倍率性能图。如图4,在0.1、0.2、0.5、1、2、5A g⁻¹的电流密度下,其可逆比容量分别为718.8、718.5、669.7、608.2、511.4以及304.1mAh g⁻¹。

[0068] 图6为实施例1样品用作锂离子电池负极材料的倍率性能图。如图6,在0.1、0.2、0.5、1、2、5A g⁻¹的电流密度下,可逆比容量分别为920.2、860.3、813.7、771.1、724.8以及660.0mAh g⁻¹。

[0069] 图8为实施例2样品用作锂离子电池负极材料的倍率性能图。如图8,在0.1、0.2、0.5、1、2、5A g⁻¹的电流密度下,可逆比容量分别为816.4、774.6、720.5、681.5、638.0以及570.4mAh g⁻¹。

[0070] 图10为实施例1样品用作锂离子电池负极材料的倍率性能图。如图10,在0.1、0.2、0.5、1、2、5A g⁻¹的电流密度下,可逆比容量分别为811.2、788.0、747.0、713.0、684.9以及645.2mAh g⁻¹。

[0071] 图11为对比例1和实例1、2、3样品的锂离子电池首次库伦效率图。如图11,对比例1的首次库伦效率为66.7%,实施例1、实施例2、实施例3分别为85.2%、81.7%、80.8%。由此说明,经本发明的方法得到的复合材料可显著提高硫化锑的首次库伦效率。

[0072] 本发明利用碳点作为氧化剂、还原剂和小分子碳基材料,以天然辉锑矿作为原料,制备硫化锑-锑-碳复合材料,实现了辉锑矿的部分或全部还原和对碳基材料的掺杂。通过调节碳点和辉锑矿的质量比,实现了不同锑碳含量的复合材料,可以满足库伦效率高、稳定性好和倍率性能优异等需求。制备方法简单、原料富足,为材料结构优化提供了一种普适又高效的方法。

[0073] 综上,本发明的方法,将碳点作为氧化剂、还原剂和小分子碳基材料,对天然辉锑矿进行加工处理,能够诱导形成稳定的异质界面,实现硫对碳基材料的掺杂,电化学性能得到明显改善。与现有技术相比,本发明制成的硫化锑/锑-碳复合材料导电性得到显著提升,倍率性能优异。

[0074] 需要说明的是,本发明的方法,同样适用于制备硫化锡/锡-碳复合材料和硫化铋/铋-碳复合材料,该二者的制备方法与上述实施例中的基本相同,不排除为了得到最优结构的复合材料进行适当的反应条件包括温度、反应时间的调整。

[0075] 本发明的碳点调控的金属硫化物-金属单质-碳复合材料还可作为钠离子电池的负极极片活性材料,以提高钠离子电池的倍率性能和循环稳定性。

[0076] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0077] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

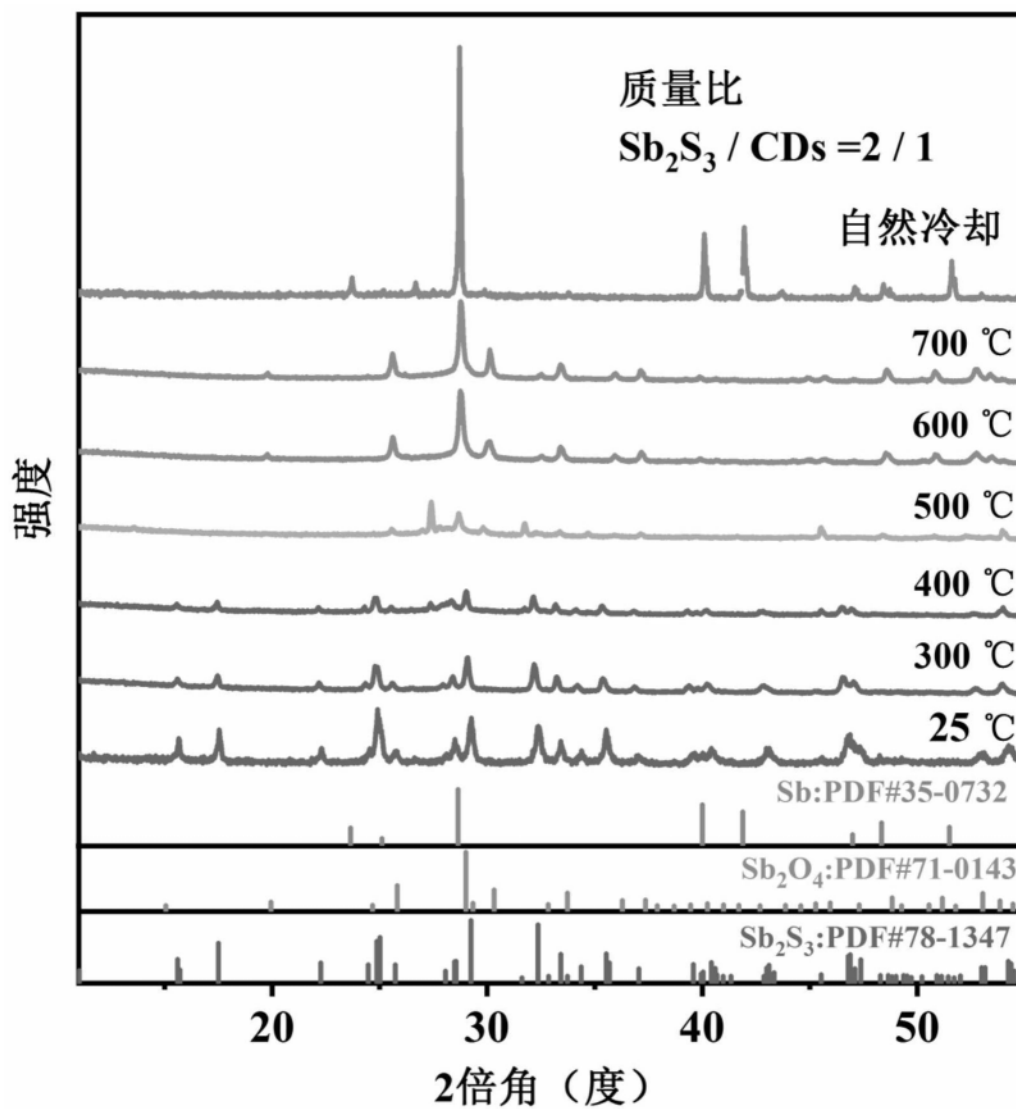


图1

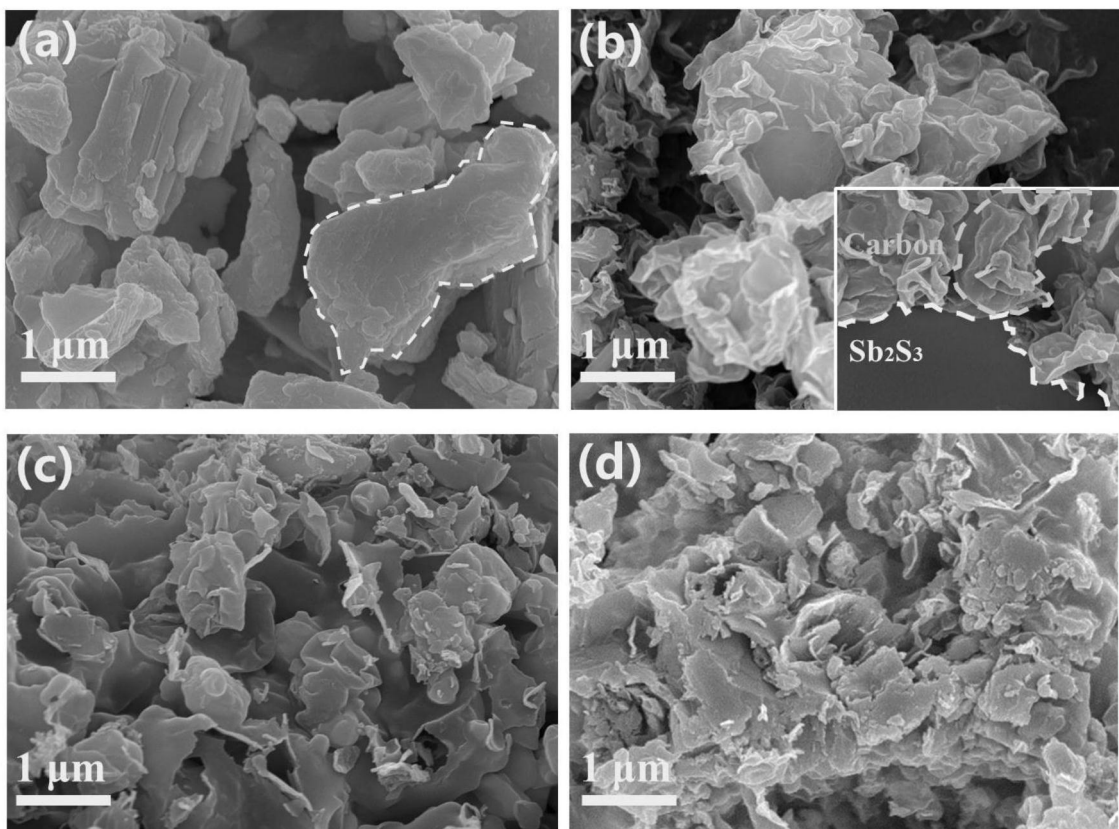


图2

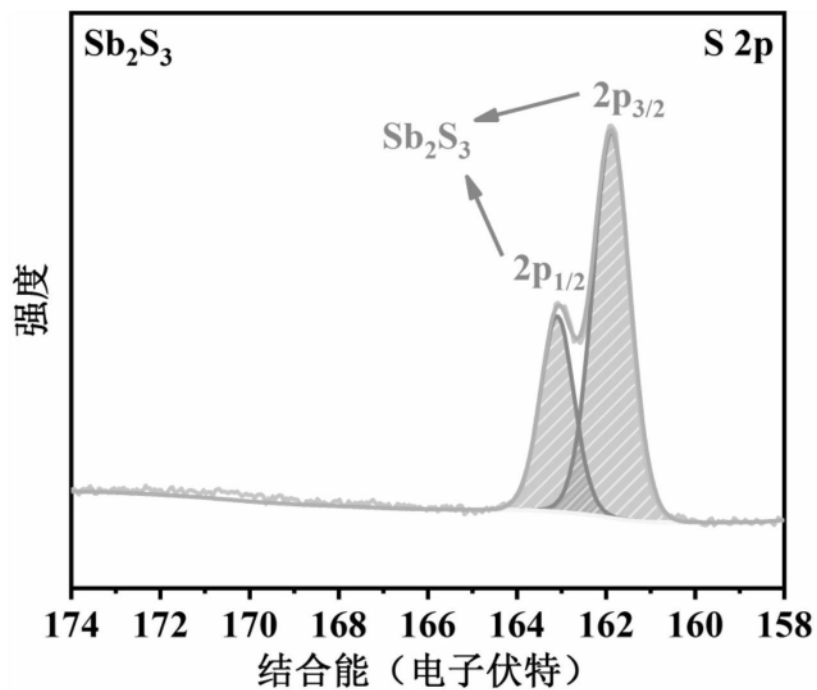


图3

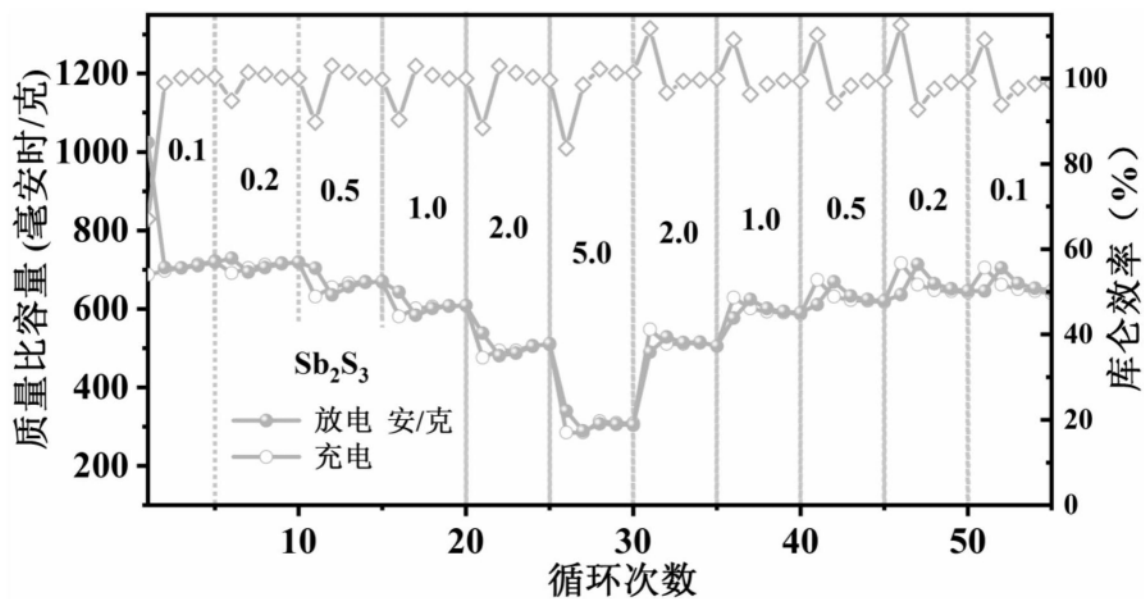


图4

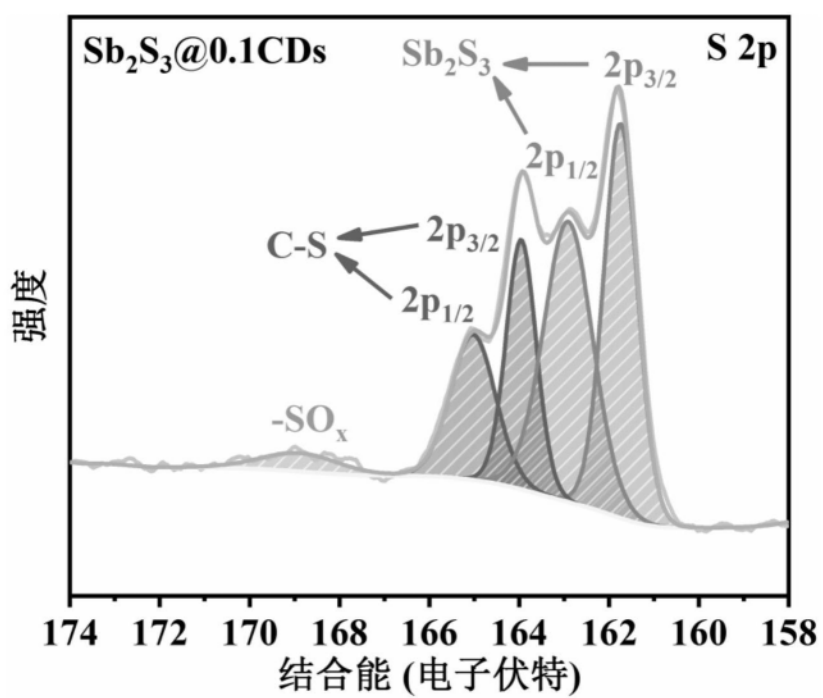


图5

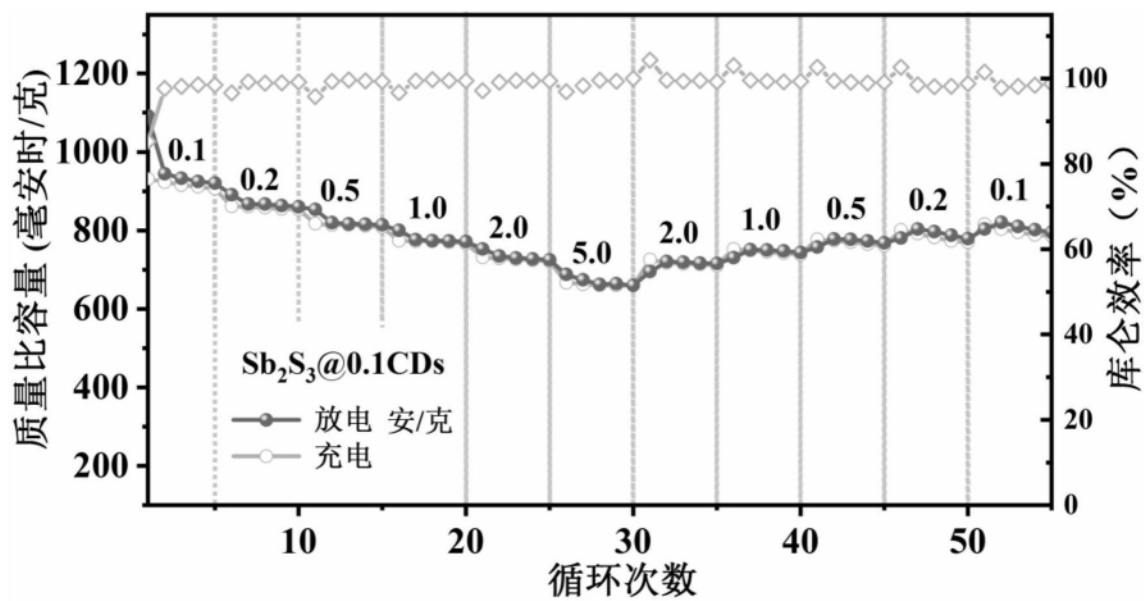


图6

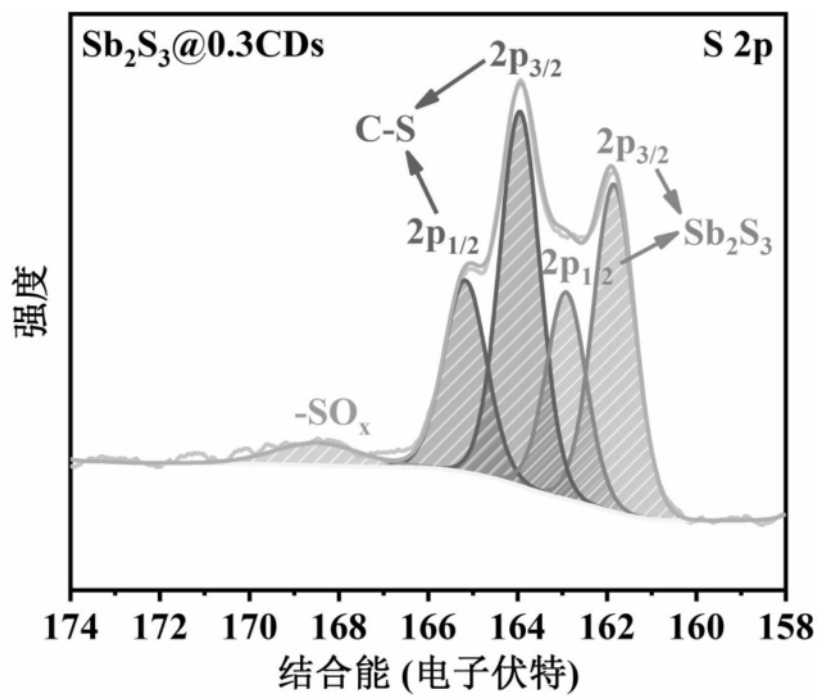


图7

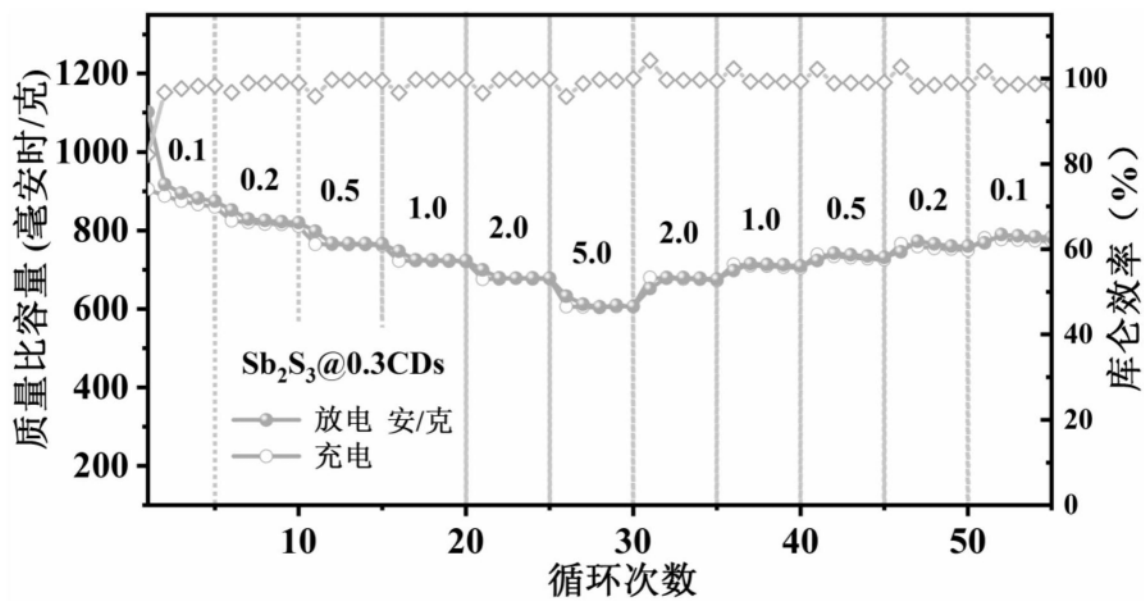


图8

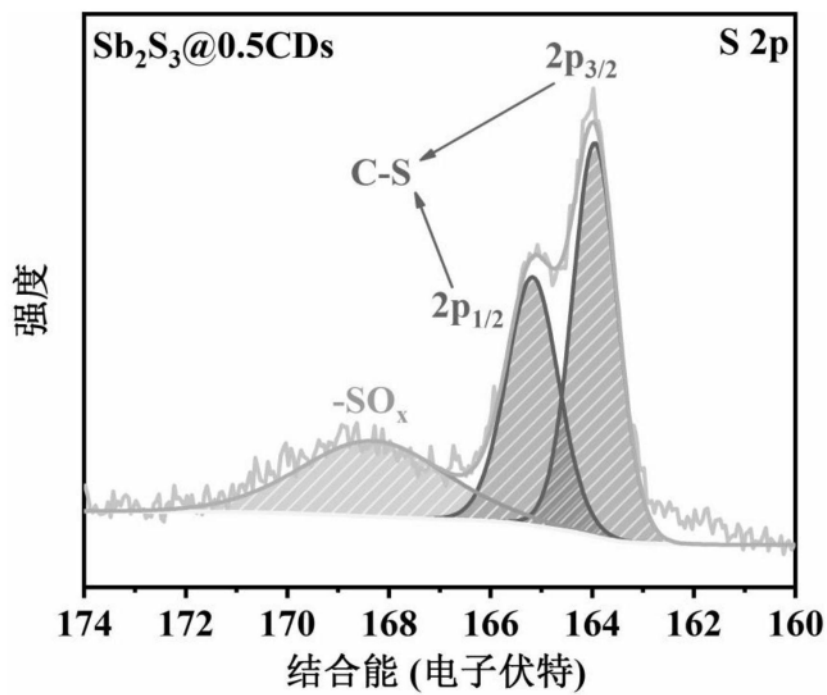


图9

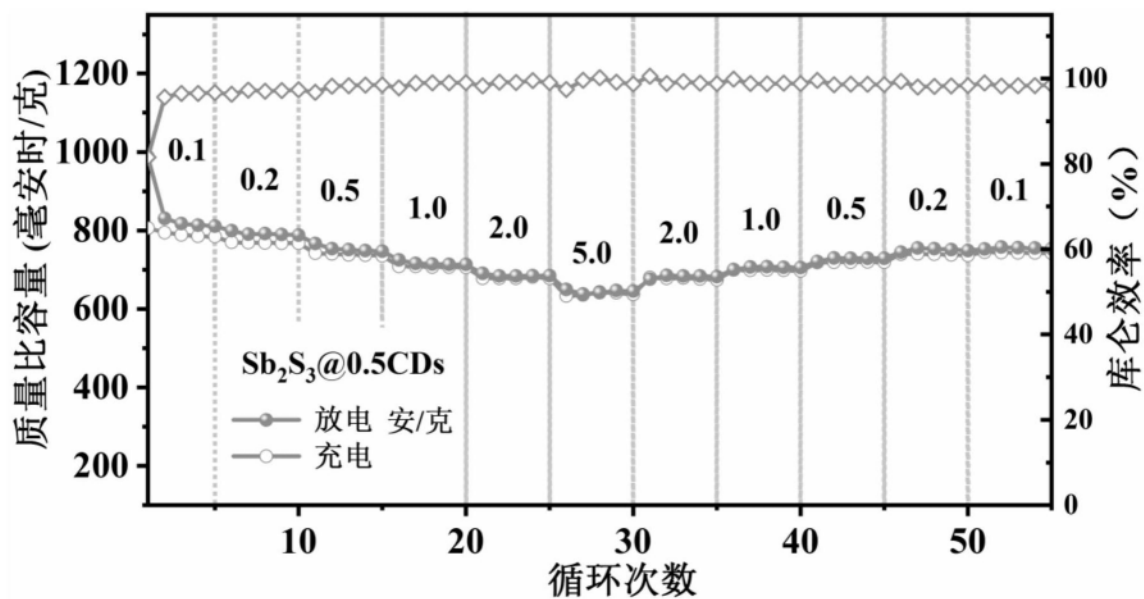


图10

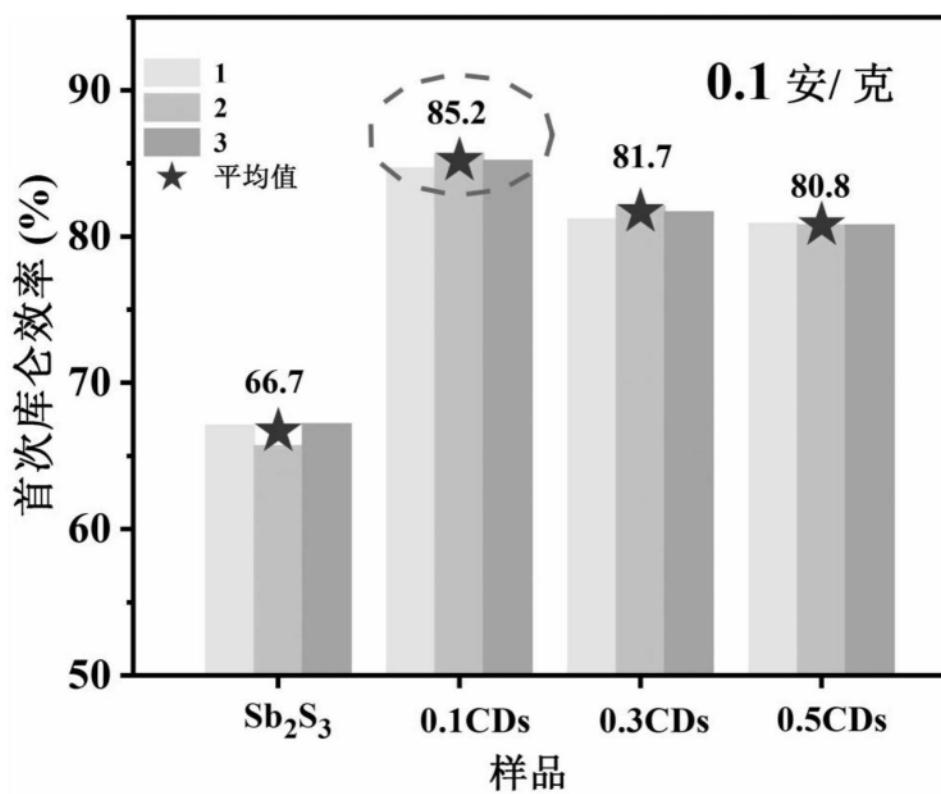


图11