

文章编号:1673-9981(2021)03-0196-08

一种简单溶剂热法合成海胆状硫化铋 用于钾离子电池负极材料

陈 通,张 伟,王学文

广东工业大学材料与能源学院,广州市低维材料与储能器件重点实验室,广东 广州 510006



摘 要:采用简单的溶剂热法合成出一种海胆状的硫化铋材料,用于钾离子电池负极.实验结果表明:该种材料可有效的提高钾电负极材料的循环性能,在电流密度 50 mA/g 下,容量可以达到 279 mA · h/g,经过 500 圈循环后比容量还能保持 84.6%;海胆状的硫化铋由于球体本身都是刺状结构,很大的抑制了钾化/去钾化过程中体积膨胀,其较大的空隙空间和较短的扩散距离也能很好的提高电解液接触面积.海胆状的硫化铋材料为钾离子电池负极提供了一种潜在的负极材料,是一种很有前途的材料.

关键词:铋基材料;海胆状硫化铋;钾离子电池;负极材料

中图分类号:TK0

文献标识码:A

引文格式:陈通,张伟,王学文.一种简单溶剂热法合成海胆状硫化铋用于钾离子电池负极材料[J].材料研究与应用,2021,15(3):196-202,209.

CHEN Tong,ZHANG Wei,WANG Xuwen. A simple solvothermal synthesis of sea urchin-like bismuth sulfide for potassium anode[J]. Materials Research and Application,2021,15(3):196-202,209.

碳基材料已被广泛应用于钾离子电池^[1],其表现出卓越的可逆容量和循环寿命.然而由于理论容量的限制,其能量密度较低.近些年,具有前景的合金基(Sn,Sb,Bi)材料被选为具有潜力的钾离子电池的负极材料.硫化铋纳米材料常见的形貌有纳米棒、纳米管、纳米线等形状,均表现出对锂、钠离子电池良好的电化学存储活性^[2-3].由于硫化铋纳米材料有高比表面积及独特的结构,从而增强了可充电电池的性能.由于很少有钾离子电池方面的研究报道,因此应用在钾离子电池上的硫化铋材料具有十分广阔的研究前景.

铋基硫族化合物能被用于钾离子电池中,是因为其具备两个关键特征:一是在其晶格中有足够的

空间容纳钾离子嵌入,在 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中客体离子的可能位点位于平行于(100)单斜晶面的两个连续的阳离子或阴离子层之间,硫化铋和硒化铋晶格的中间层也提供了用于迁移和吸收客体离子的通道;另一个特点,是 Bi_2X_3 可更高效地通过转化反应被还原为金属Bi,从而进一步与钾离子发生合金化反应及去合金化反应,生成 K_3Bi ,这种合金化反应过程是高度可逆的.在小型电子设备中的电源系统通常空间有限,Bi的高容量对于可充电电池至关重要,这提供了可靠的多功能平台来设计能源设备,可以满足我们未来不断增长的能源和电力需求.随着硫化铋纳米材料的发展,如何在结构上及形貌上制备不同的硫化铋用来增强电荷转移,实现增强电化学反应

收稿日期:2021-03-22

基金项目:国家自然科学基金(51920105004);广东省基础与应用基础研究基金项目(2020A1515110401)

作者简介:陈通(1993—),男,籍贯湖北十堰人,硕士,主要研究方向为钾离子负极材料、铋基材料,Email:121511665@qq.com

应动力学有待进一步探究. Li 等人^[4]利用 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2@\text{NC}$ 异质结构,实现了氮掺杂包覆碳层用作钠/钾离子电池的负极材料. Salimi 等人^[5]通过溶剂热方法,合成出超宽的二维硫化铋纳米片用来储氢. Dou 等人^[6]通过球磨方法,大规模生产长条状硫化铋,通过石墨烯与之合成 $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{C}$ 用于硫化钠电池正极. Tang 等人^[7]通过反应中引入均苯三甲酸作为碳源,高温下通过硫化合成硫化铋,用于锂离子电池负极材料.

本研究借助简单的溶剂热法,合成出形状为海胆状的硫化铋作为钾离子电池负极材料,全面研究了这种海胆状材料的性能及反应机理. 结果表明,这种结构有利于实现电荷的快速转移、伴随着转化反应和合金化反应的协同作用及实现长循环和高比容量. 这种海胆状硫化铋负极材料,在电流密度 50 mA/g 条件下容量可以达到 279 mA · h/g, 经过 500 圈循环后比容量还能保持 84.6%, 平均每个循

环容量衰减 0.0308%, 为构建钾离子电池负极材料的设计提供了思路.

1 实验部分

1.1 海胆状硫化铋材料制备

将 150 mg 的五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和 750 mg 的均苯三甲酸(H_3BTC)在室温下分散在 60 mL 溶剂(DMF : MeOH = 4 : 1)的混合物中进行充分搅拌, 然后加入 1 mmol 的硫脲, 再搅拌 40 min, 待溶液呈黄色透明液体后将其转移到特氟龙内衬高压釜中, 在 160 °C 下保温 24 h 后用离心管收集, 分别用 MeOH 洗涤一次, EtOH 洗涤三次, 最后在 80 °C 的真空烘箱里干燥 6 h 而得到黑色粉末. 经 XRD 分析, 得到的黑色粉末为纯相的 Bi_2S_3 (PDF # 84-0279). 图 1 为海胆状硫化铋合成流程示意图.

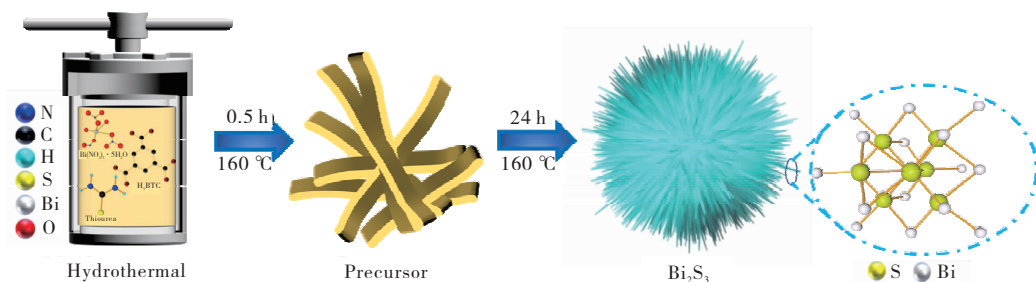


图 1 海胆状硫化铋合成简要示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of sea urchin-like Bi_2S_3

1.2 电池的组装与测试

通过装配半电池对样品进行了钾的储存性能实验, 采用型号为 CR2032 纽扣电池, 在充满氩气的手套箱中进行组装, 工作电极为直径为 12 mm 的圆形极片, 由活性材料、导电炭黑 (Super-P) 以及羧甲基纤维素钠 (CMC) 以 7 : 2 : 1 比例分散在去离子水中, CMC 为水系粘结剂. 随后将浆料用研钵研磨均匀并涂抹在铜箔的表面上, 在真空烘箱 70 °C 下干燥 12 h 后切成直径 12 mm 的圆片. 对称电极用的金属钾, 电解液规格采用的是 1M KFSI (双氟磺酰亚胺钾盐), 隔膜使用的是玻璃纤维 (Whatman). 用新威 (Neware) 电池测试系统对电池进行充放电循环性能测试及倍率性能测试, 使用 AUTOLAB 电化学工作站室温下进行循环伏安测试 (CV) 及电化学阻抗谱 (EIS) 测试.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌和结构表征

通过简单的溶剂热反应, 合成由 Bi-MOF 衍生出的海胆状的硫化铋. 首先将五水硝酸铋溶解在 DMF 与 MeOH 溶液中, 通过硫脲的水解导致 S^{2-} 逐渐释放, 并与 Bi^{3+} 凝结成 Bi_2S_3 , 随着 H_3BTC 的加入及水热时间的延长, 逐渐组装成均匀的海胆状硫化铋, 如果没有 H_3BTC 的加入, 则只能获得条状的白色 Bi-MOF^[8]. 使用扫描电镜对其样品进行微观结构和形态的表征, 图 2 为不同水热时间下的海胆状硫化铋的扫描电镜图. 从图 2 可见, Bi_2S_3 通过 24 h 水热反应后均匀形成海胆状微球. 随着水热时间的延长, 当水热时间为 2 h 时已经可以看到海胆状的硫化铋逐渐组装完成, 但是还是可以看出条状,

直至 24 h 这些条状的样品逐渐组装成刺状球体,形如海胆状,形貌也逐渐大小均匀.通过对水热时间的摸索,表明水热时间 24 h 为最佳水热时间.

对经水热 24 h 的产物 Bi_2S_3 进行一系列表征,结果如图 3 所示.从图 3(a)可见,海胆状硫化铋其直径为 $1.8\sim 2.4\ \mu\text{m}$.从图 3(b)单颗海胆状硫化铋

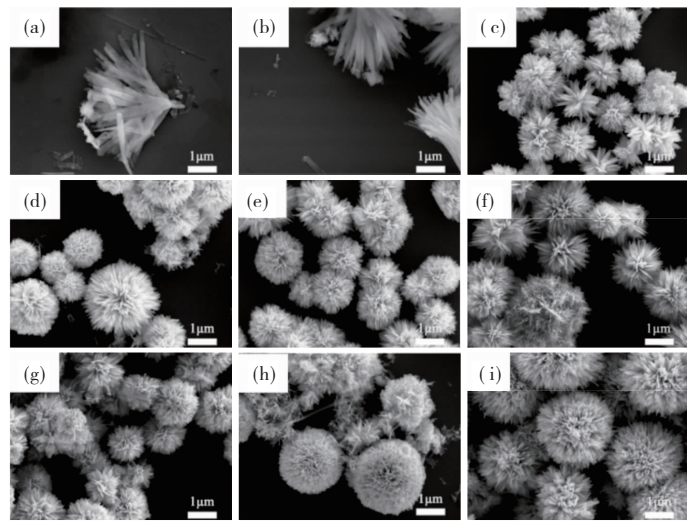


图 2 不同水热时间的海胆状硫化铋的扫描电镜图
(a) 0.5 h;(b) 1 h;(c) 2 h;(d) 4 h;(e) 6 h;(f) 8 h;(g) 12 h;(h) 18 h;(i) 24 h
Fig. 2 SEM images of sea urchin-like structure of Bi_2S_3 with different hydrothermal time

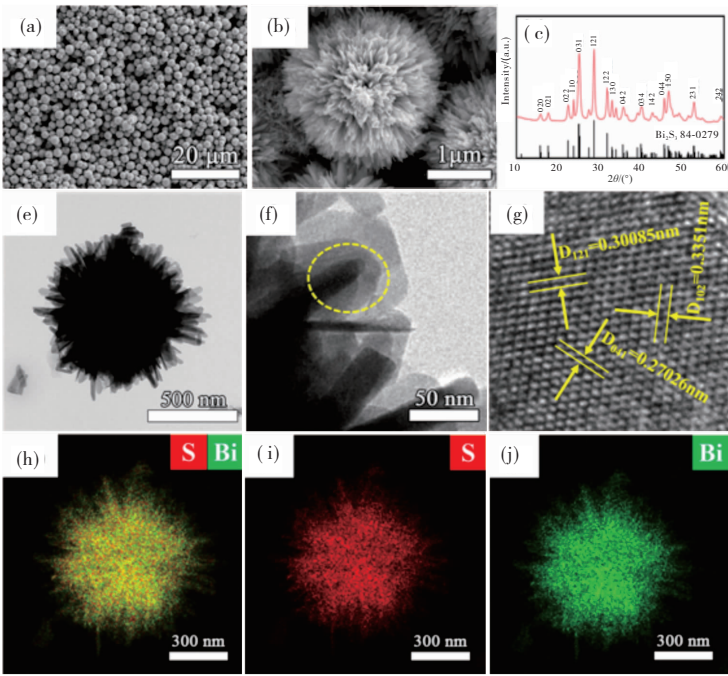


图 3 经水热 24 h 的海胆状 Bi_2S_3 的表征
(a)和(b)粉体扫描电镜图;(c)XRD 谱图;(e)和(f)高分辨透射电镜图;(g)高分辨晶格图;(h) S 和 Bi 元素的复合谱图;
(i) S 元素谱图;(j) Bi 元素的谱图

Fig. 3 Characterization of sea urchin-like Bi_2S_3 after 24 h of hydrothermal treatment
(a) and (b) are SEM images of Bi_2S_3 sea urchin-like microspheres; (c) XRD spectrum of Bi_2S_3 sea urchin-like microspheres; (e) and (f) are TEM images; (g) HRTEM image of Bi_2S_3 sea urchin-like microspheres and the corresponding elemental mapping images of (h) S and Bi; (i)S; (j)Bi

可以观察到,球形表面为刺状,这能很好的浸润电解液.从图 3(c)可见,清晰的 XRD 衍射峰,这是由于较高的结晶性具有较好的分辨率,所有衍射峰与硫化铋标准卡片一致(PDF # 84-0279).通过透射电镜进行进一步的形貌和结构表征,图 3(e)确认了硫化铋材料的海胆状,更大的倍数确认了是由一片一片组装成海胆状的(图 3(f)).高分辨透射电镜对其晶格间距进行了表征,可以看出硫化铋清晰的晶格间距和良好的结晶性,晶格间距为 0.30085 nm 对应的是晶格 121 方向,晶格间距为 0.3351 nm 对应的是晶格 102 方向,晶格间距为 0.27026 nm 对应的是晶格 044 方向(图 3(g)).元素映射结果表明,Bi 元素和 S 元素均匀的分布在海胆状硫化铋里(图 3(h)~图 3(j)).

图 4 为海胆状硫化铋的拉曼光谱图及 XPS 图谱.从图 4(a)硫化铋的拉曼光谱可见,光谱中峰的位置出现在 255.5, 230.8 和 968.4 cm^{-1} 处,与 Bi—S 键的振动模式相对应^[9].从图 4(b) S 2p 和 Bi 4f 的 XPS 图谱可见:Bi 4f 5/2 和 4f 7/2 峰分别出现在 158.25 和 163.55 eV 处,表明 Bi^{3+} 在化合物中占主导地位;S 2p 能级在 160.9 eV 和 162.05 eV 处,显示出 2p 3/2 和 2p 1/2 峰的双峰位置.图 4(c)显示出很明显的 CC 峰,其中 C—O 峰的出现可能由于吸附 CO_2 所致^[10],而 C—O 键的出现可能是由于醇或醚所致^[11].图 4(d)显示出 S 2s 峰的位置是在 225.15 eV 处,证实了硫化铋中 S 的价态是 -2 价.

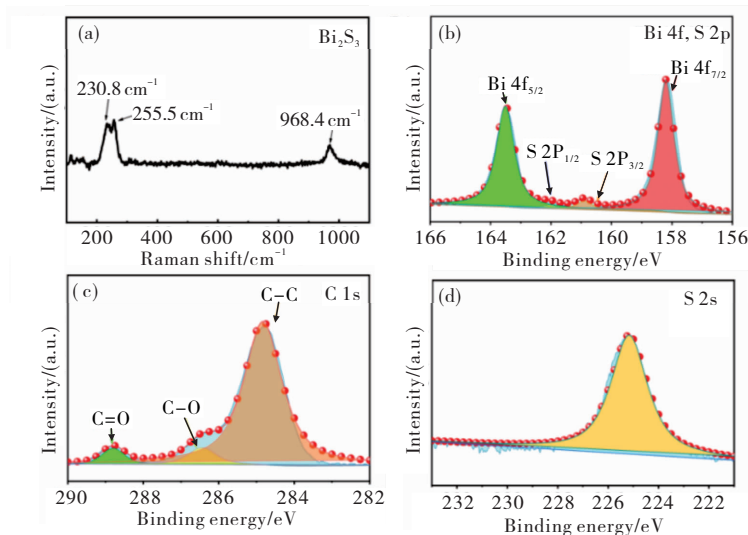


图 4 海胆状硫化铋的拉曼光谱图及 XPS 图谱

(a)拉曼光谱图;(b)高分辨 Bi 4f,S 2P;(c)高分辨 C 1s;(d)高分辨 S 2s

Fig. 4 Raman spectra and XPS spectra of sea urchin-like bismuth sulfide

(a) Raman spectrum of Bi_2S_3 sea urchin-like microspheres; (b), (c) and (d) are XPS spectrums of Bi_2S_3 sea urchin-like microspheres

2.2 电化学性能分析

这种独特的海胆状结构硫化铋可以作为钾电的负极材料,由于其内部纳米片状结构可进行有效的离子传输,因此提高了比容量.

2.2.1 硫化铋的电化学性能

对硫化铋的电化学性能进行了循环伏安法测试,图 5 为海胆状 Bi_2S_3 的电化学性能.从图 5(a)循环伏安曲线可见:在扫速 0.1 mV/s 条件下,在第一圈扫描曲线中观察到在约 0.83 和 0.56 V 处出现两个还原峰,在 0.54, 0.86 和 1.25 V 处出现氧化峰;在随后的曲线中面积减少,可能归因于活性物质与

金属钾的钾化反应形成 SEI 膜导致,致不可逆的容量衰减.从图 5(b)在电流密度为 50 mA/g、电压窗口为 0.01~1.6 V 条件下的 GCD 曲线可见,首次放电平台为 0.88 V 和 0.45 V 两个放电平台,首次放电容量达到了 773.7 mA·h/g,由于稳定的 SEI 膜形成,第二圈和第三圈的充放电曲线基本上保持一致.从图 5(c)电流密度为 50 mA/g 的循环性能曲线可见,当选用钾金属作为参比电极,在 50 mA/g 的电流密度下循环 500 圈后放电比容量仍能达到 236 mA·h/g.对硫化铋的倍率性能进行了一系列测试,除了其具有稳定的循环性能外,同时还具有出色

的倍率性能. 从图 5(d)不同电流密度下的倍率性能测试曲线可见:当测试电流密度分别为 20,50,100, 200 和 500 mA/g 时,硫化铋的平均可逆比容量分别为 275,256,240,210 和 167 mA · h/g;当电流密度恢复至 200 mA/g 时,放电比容量又恢复至 225 mA · h/g. 从图 5(e)对应的图 5(d)不同电流密度的充放电曲线可以看出,随着电流密度的增大,比容量

对应的减小. 从图 5(f)可见,当电流密度为 200 mA/g 时,经 500 圈循环后硫化铋的比容量还能保有 181mA · h/g,表明其有较好的循环性能. 为了验证在大电流密度下硫化铋是否也有较好的循环性能,进行了在电流密度 500 mA/g 下的循环性能测试. 从图 5(g)可见,在电流密度 500 mA/g 下经过 800 圈循环后,硫化铋的放电比容量为 116 mA · h/g.

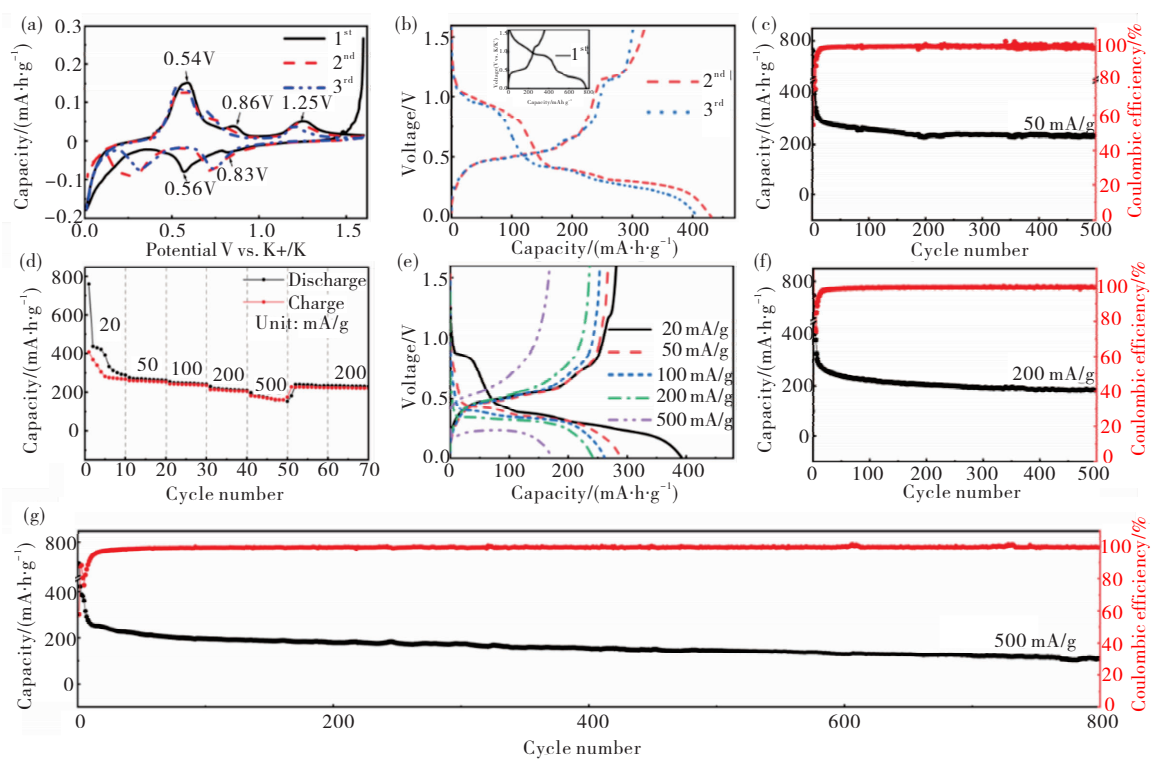


图 5 海胆状 Bi₂S₃ 的电化学性能

(a)循环伏安曲线;(b)电流密度 50 mA/g 的 GCD 曲线;(c)循环性能;(d)不同电流密度下的倍率性能;(e)不同电流密度下的 GCD 曲线;(f)电流密度 200 mA/g 时循环 500 圈性能;(g)电流密度 500 mA/g 下 800 圈循环性能

Fig. 5 Electrochemical properties of sea urchin-like Bi₂S₃

(a) cyclic voltammograms curves of Bi₂S₃ sea urchin-like at scan rate 0.1 mV/s; (b) GCD curves of the Bi₂S₃ sea urchin-like at 50 mA/g in the voltage rage of 0.01-1.6 V; (c) cycling test at current density 50 mA/g; (d) at various current densities cycling test; (e) GCD curves of the Bi₂S₃ sea urchin-like at various current densities in the voltage rage of 0.01-1.6 V; (f) cycling test at current density 200 mA/g after 500 cycles; (g) cycling test at current density 500 mA/g after 800 cycles

2.2.2 反应机理

为了进一步了解海胆状硫化铋材料出色的电化学性能,对硫化铋的反应机理进行了探究. 图 6(a)验证了在各种充电放电电压条件下海胆状硫化铋与钾金属反应过程中可能出现的转化反应及合金化反应和脱合金化反应,图 6(a)左边对应右边的各个电压下取点位置. 从图 6(a)可见,从 a 点至 t 点分别代表的是放电电压 1.6~0.1 V,接着是充电电压

0.3~1.6 V. 不难看出,放电至 1.5 V 点 b 时,出现 KBiS₂ 对应的峰位. 放电电压至 1.2 V 点 e 时,硫化铋发生了转化反应,从硫化铋转变为铋单质,KBiS₂ 的峰强逐渐增强至最强,对应的 XRD 谱图里铋的峰也逐渐出现,而代表硫化铋的峰强度逐渐减弱,说明这里发生了转化反应(表 1 中 Stage I),当电压至 0.8 V 时出现铋的峰而没有硫化的峰位,说明放电至 1.2 V 时发生的是不可逆的转化反应. 放电至电

压 0.9 V 点 g 时,铋单质的峰位由弱逐渐变强,此时硫化铋转化为铋单质,KBiS₂ 的峰也完全消失.放电至 0.8 V 点 i 时,KBi₂ 峰位逐渐出现,说明此时进行的是铋和钾金属的合金化反应(表 1 中 Stage II).放电至 0.3 V 点 m 时,KBi₂ 峰逐渐消失而 K₃Bi 峰逐渐出现(表 1 中 Stage III).放电至 0.1 V 点 o 时,所有的峰消失,至此首圈放电结束,即合金化反应结束.随后充电电压至 0.3 V 点 p 时,K₃Bi 的峰强逐

渐减弱而微弱的 KBi₂ 峰出现,随着时间推移至充电电压 0.8 V 点 s 时 K₃Bi 的峰消失而 KBi₂ 的峰由弱变强,在此期间中发生的是去合金化反应(表 1 中 Stage IV),K₃Bi 与金属钾反应生成 KBi₂.直至充电至 1.2 V 时 s 点,此时 Bi 的峰又重现,发生的还是去合金化反应(表 1 中 Stage V).充电至电压 1.6 V 时,Bi 的峰强最强,其他峰均消失,去合金化反应结束,至此首圈充放电循环结束.

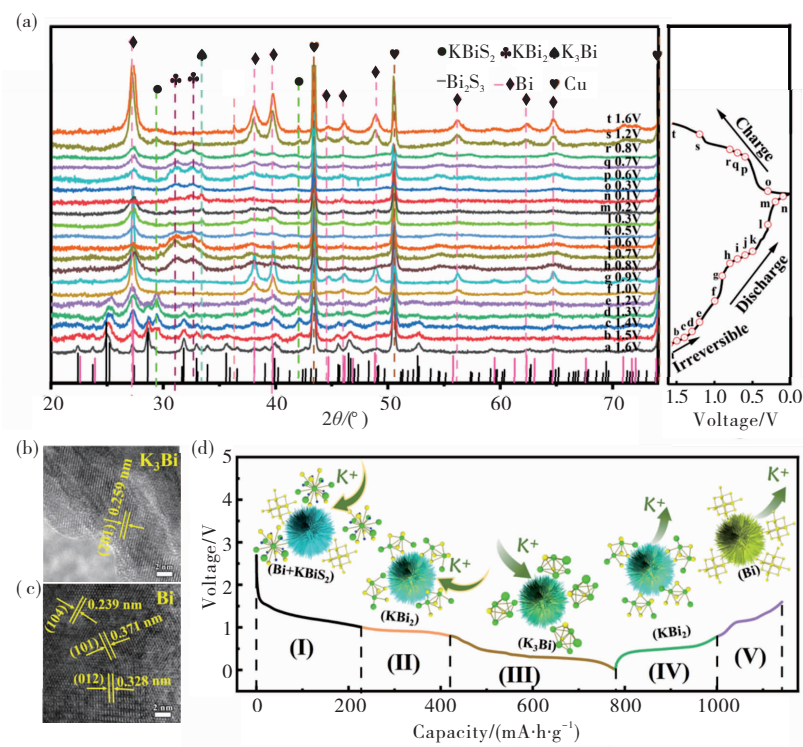


图 6 首次充放电过程中收集到海胆状硫化铋负极材料的非原位 XRD(a),首次放电至 0.1 V 的 TEM 晶格图(b),对应首圈充电至 1.6 V 的 TEM 晶格图(c),对应反应机理示意图(d)

Fig. 6 Ex-situ XRD of the bismuth sulfide electrode material collected during the first cycle charge and discharge (a), (b) the TEM lattice diagram of the first cycle discharge up to 0.1 V and (c) is correspond to the TEM lattice diagram of the first cycle charge up to 1.6 V, (d) corresponding to the reaction mechanism schematic

表 1 海胆状硫化铋与钾金属反应机理化学式

Table 1 Chemical formula of the reaction mechanism between sea urchin-like bismuth sulfide and potassium metal

阶段	反应式	反应属性及节点电压
Stage I	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{K}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{KBiS}_2 + \text{Bi} + \text{K}_2\text{S}$	不可逆转化反应, 1.2 V
Stage II	$2\text{Bi} + \text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{KBi}_2$	合金化反应, 0.9 V
Stage III	$5\text{K}^+ + 5\text{e}^- + \text{KBi}_2 \rightarrow 2\text{K}_3\text{Bi}$	合金化反应, 0.3 V
Stage IV	$2\text{K}_3\text{Bi} - 5\text{K}^+ - 2\text{e}^- \rightarrow \text{KBi}_2$	去合金化反应, 0.8 V
Stage V	$\text{KBi}_2 - \text{K}^+ - \text{e}^- \rightarrow 2\text{Bi}$	去合金化反应, 1.2 V

应用透射电镜对放电至 0.1 V 时的极片进行了表征(图 6(b)),不难量出其晶格间距为 0.259 nm,对应的是 K₃Bi 的 201 晶格方向.图 6(c)为首次充电至 1.6 V 时极片的 TEM 晶格图,不难量出晶格

条纹为 0.239 nm 和 0.328 nm, 分别对应的是 Bi 的晶向 104 和 012, 这与之前的循环伏安曲线和充放电曲线的结果一致。图 6(d) 展示了每个阶段的反应过程图, 与图 6(a) 非原位 XRD 对应, 放电反应经历了 I, II 和 III, 对应的也是表 1 中的 Stage I, Stage II 和 Stage III 的反应方程式。

3 结 论

报道海胆状硫化铋应用于钾离子电池负极材料, 在 50 mA/g 的电流密度下可提供 279 mA · h/g 的高比容量, 经过 500 圈循环后还能保持 84.6% 的比容量保持率, 平均每圈容量衰减为 97%, 每个循环的容量衰减为 0.0308%。电化学性能稳定, 归因于可逆的合金化反应和去合金化反应, 其反应机理为 $\text{Bi} \rightleftharpoons \text{KBi}_2 \rightleftharpoons \text{K}_3\text{Bi}$ 。海胆状的硫化铋, 其形状可以有有效的使电解质接触面积最大化, 同时使离子扩散长度最小, 被认为是很好的储钾负极材料, 其合成方法十分简单, 通过简单的溶剂热法就能获得大量原材料, 在之后其他高性能电池中也能找到应用。

参考文献:

- [1] 张贺贺, 孙旦, 王海燕, 等. 钾离子电池负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9 (1): 25-39.
- [2] KIM H, KIM D, LEE Y, et al. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{C}$ yolk-shell composite based on sulfur impregnation for efficient sodium storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123094.
- [3] CHEN X, WANG P, ZHANG Z, et al. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CoS@C}$ core-shell structure derived from ZIF-67 as anodes for high performance lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156008.
- [4] CAO L, LLIANG X, OU X, et al. Heterointerface engineering of hierarchical $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MoS}_2$ with self-generated rich phase boundaries for superior sodium storage performance[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30 (16): 1910732.
- [5] ARABZADEH A, SALIMI A. Facile synthesis of ultra-wide two dimensional Bi_2S_3 nanosheets: Characterizations, properties and applications in hydrogen peroxide sensing and hydrogen storage [J]. Electroanalysis, 2017, 29 (9): 2027-2035.
- [6] LI W J, HAN C, CHOU S L, et al. Graphite-nanoplate-coated Bi_2S_3 composite with high-volume energy density and excellent cycle life for room-temperature sodium-sulfide batteries [J]. Chemistry-a European Journal, 2016, 22 (2): 590-597.
- [7] CHAI W, YANG F, YIN W, et al. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{C}$ nanorods as efficient anode materials for lithium-ion batteries [J]. Dalton Transactions, 2019, 48 (5): 1906-1914.
- [8] ZHANG E, WANG T, YU K, et al. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO_2 reduction [J]. J Am Chem Soc, 2019, 141 (42): 16569-16573.
- [9] ZHAO Y, GAO D, NI J, et al. One-pot facile fabrication of carbon-coated Bi_2S_3 nanomeshes with efficient Li-storage capability [J]. Nano Research 2014, 7 (5): 765-773.
- [10] LIANG H, NI J, LI L. Bio-inspired engineering of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PPy}$ yolk-shell composite for highly durable lithium and sodium storage[J]. Nano Energy, 2017, 33: 213-220.
- [11] MEMON A A, PATIL S A, SUN K C, et al. Carbonous metallic framework of multi-walled carbon Nanotubes/ Bi_2S_3 nanorods as heterostructure composite films for efficient quasi-solid state DSSCs [J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 997-1005.

(下转第 209 页)

(上接第 202 页)

A simple solvothermal synthesis of sea urchin-like bismuth sulfide for potassium anode

CHEN Tong, ZHANG Wei, WANG Xuewen

School of Materials and Energy, Guangzhou Key Laboratory of Low-Dimensional Materials and Energy Storage Devices, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: A sea urchin-like Bi_2S_3 material was synthesized by a simple solvothermal method for potassium ion battery anode. The results show that this material can effectively improve the cycling performance of the potassium anode. At a current density of 50 mA/g, the capacity can reach 279 mA · h/g, and the specific capacity can still be maintained at 84.6% after 500 cycles. The bismuth sulfide sphere itself has a thorn-like structure, which greatly inhibits the volume expansion in the process of potassiumization/depotassization. The shorter diffusion distance can also improve the contact area of electrolyte. The sea urchin-like Bi_2S_3 provides a potential anode material for potassium ion battery anode, which is a very promising material.

Key words: bismuth-based materials; sea urchin-like bismuth sulfide; potassium ion batteries; anode materials