doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2017.03.010

不同硫源对锂离子电池负极材料 Sb_2S_3 的影响

谭玉明[1]，侯清麟[1]，陈宪宏[2]，陈　晗[2]

（1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院，湖南 株洲 412007；2. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院，湖南 株洲 412007）

摘　要：以酒石酸锑钾为原料，硫代硫酸钠、硫脲为硫源，通过水热反应制备不同形貌的硫化锑（Sb_2S_3）。采用 XRD、SEM、EDS、循环伏安（CV）和恒流充放电等测试手段，探讨不同硫源对 Sb_2S_3 的形貌和电化学性能的影响。结果表明：不同的硫源对 Sb_2S_3 的形貌结构有较大影响，以硫代硫酸钠为硫源时，形成的 Sb_2S_3 以粗的棒状结构为主；以硫脲为硫源时，形成的 Sb_2S_3 以细的棒状结构为主。在 0.1*C* 的电流密度下，以硫代硫酸钠合成的 Sb_2S_3 样品的电化学性能更好，其最大的放电比容量可达 618.6 mA•h/g。

关键词：锂离子电池；硫源；Sb_2S_3

中图分类号：TP273　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-9833(2017)03-0058-05

A Research on the Effects of Different Sulfur Sources on Sb_2S_3 as Anode Material for Lithium Ion Batteries

TAN Yuming[1]，HOU Qinglin[1]，CHEN Xianhong[2]，CHEN Han[2]

（1. School of Packaging and Materials Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China；
2. School of Metallurgy and Materials Engineering，Hunan University of Technology，Zhuzhou Hunan 412007，China）

Abstract：By adopting the hydrothermal method, different morphologies of antimony sulfide (Sb_2S_3) can be prepared with antimony potassium tartrate and sodium thiosulfate, with Thiourea as the sulfur source. Such testing approaches as XRD, SEM, EDS, cyclic voltammetry (CV) and constant current charge and discharge have been adopted for an exploration of the effects of different sulfur sources on morphologies and electrochemical properties of Sb_2S_3. The results show that different sulfur sources have a relatively great influence on the morphology and structure of Sb_2S_3, which mainly forms thick rod-like structure using sodium thiosulfate as sulfur source; while the fine rod-like structure can be obtained with thiourea as sulfur source. The electrochemical performance of the Sb_2S_3 sample synthesized by sodium thiosulfate is much better under the current density of 0.1*C*, with its discharge specific capacity up to 618.6 mA•h/g.

Keywords：lithium ion battery；sulfur source；antimony sulfide

0　引言

近年来，手机、电动汽车等对化学电池的需求量日益增加。传统的锂电池石墨负极材料的理论电容量仅为 372 mA•h/g，远不能满足当今社会对高功率、大容量电池的需求[1-4]，研发新型高能量的电极材料

收稿日期：2017-02-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51374102，51674114），湖南省自然科学基金资助项目（14JJ5020）
作者简介：谭玉明（1993-），女，湖南衡阳人，湖南工业大学硕士生，主要研究方向为锂离子电池，超级电容器电极材料，E-mail：tanym9293@163.com
通信作者：陈宪宏（1966-），男，湖南汨罗人，湖南工业大学教授，博士，主要从事能源材料，聚合物基复合材料的研究，E-mail：xianhongchen@hnu.edu.cn

已迫在眉睫。

锂离子电池由于其高能量、低消耗、寿命长等特点，被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、电动汽车、储能等领域[5−6]。人们尝试采用不同的方法来提高锂离子电池的性能，研究发现锂离子电极材料是影响电池性能的关键因素之一[6−9]。由于锑基硫化物（Sb_2S_3）具有来源广、制备成本低、高理论电容量等特点[10−11]，是一类非常有潜力的锂电池电极材料。为了获得电化学性能优良的 Sb_2S_3，一般通过控制 Sb_2S_3 的合成条件、改变 Sb_2S_3 的尺寸及形貌，以提高锂电池的性能[12−14]。已有的研究结果表明，通过水热法制备 Sb_2S_3 材料时，反应温度与时间等对 Sb_2S_3 的微观形貌及性能影响不大，但硫源对 Sb_2S_3 的性能影响较大[15]。

本课题组采用水和乙二醇为溶剂，通过酒石酸锑钾与硫代硫酸钠或硫脲进行水热反应，制备 Sb_2S_3 材料，研究两种硫源对 Sb_2S_3 的形貌和电性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验试剂与仪器

酒石酸锑钾，分析纯，西陇化工有限公司；硫脲，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；硫代硫酸钠，分析纯，西陇化工有限公司；乙二醇，分析纯，天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

D5000 型 X 射线衍射仪（X-ray power diffraction，XRD），德国 Siemens 公司；JEOL JSM−6700F 型扫描电镜（scanning electron microscopy，SEM），日本电子公司；CHI660D 型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；LHS−B−5V5MA8D 型恒电流充放电测试仪，武汉赛克斯医疗器械有限公司。

1.2　Sb_2S_3 样品的制备

1）硫代硫酸钠硫源法。称取物质的量之比为 1:10，5:10 的酒石酸锑钾和硫代硫酸钠，分别溶解在 30 mL 去离子水中，搅拌溶解后，将后液倾入前液中搅拌几分钟，待溶液呈橘黄色，再搅拌 15 min，将混合溶液倒入已准备好的聚四氟乙烯反应釜中，密封，将其放入 180 ℃的鼓风干燥箱中反应 24 h 后，取出反应釜，让其自然冷却，过滤，用去离子水和无水乙醇分别洗涤数次，让样品在 50 ℃下干燥 12 h，得到灰黑色的 Sb_2S_3 粉末。

2）硫脲硫源法。称取物质的量之比为 2:10，8:10 的酒石酸锑钾与硫脲，溶于 10 mL 去离子水和 50 mL 乙二醇的混合溶液，采用上述相同的步骤制得银灰色的 Sb_2S_3 粉末。

所制备的各样品参数如表 1 所示。

表 1　样品编号与实验参数

Table 1　Sample numbers and experimental parameters

样品编号	原 料	物质的量之比	反应温度 / ℃	反应时间 / h
1	酒石酸锑钾：硫代硫酸钠	1:10	180	24
2	酒石酸锑钾：硫代硫酸钠	5:10	180	24
3	酒石酸锑钾：硫脲	2:10	180	24
4	酒石酸锑钾：硫脲	8:10	180	24

1.3　样品的表征

XRD 采用 CuKα辐射（λ=0.154 16 nm），扫描速率为 8 °/min，扫描范围 2θ 为 5~90°，工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA。SEM/EDS（energy dispersion spectrum）工作电压为 20 kV。CV（cyclic voltammetry）测试电压范围为 0.01~3.00 V，扫描速率为 0.01 mV·s^{-1}。恒电流充放电测试电压范围为 0.01~3.00 V，电流密度设置为 0.1C（C=946 mA/g）。

1.4　电化学测试

以制得的 Sb_2S_3 为活性物质，将活性物质、导电剂乙炔黑、黏结剂 PVDF（polyvinylidene fluoride）按质量比为 8:1:1 混合，置于玛瑙研钵中充分研磨均匀，再溶于 N− 甲基吡咯烷酮，涂覆在干净的铜箔上制成工作电极片。将电极片置于真空干燥箱中在 80℃条件下干燥 12 h，再用打孔器将干燥后的电极片切成直径为 14 mm 的小圆片，称重后在 120 ℃下真空干燥 24 h。以金属锂片作正极，1 mol/L 的 LiTFSI（二（三氟甲基磺酰）亚胺锂），质量分数为 1% 的硝酸锂液和体积比为 1:1 的 3− 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合溶液为电解液，Celgard 作为隔膜，泡沫镍作为填充物，在氩气氛手套箱内组装成电池，封口，静置 8 h 以上。

2　结果与讨论

2.1　XRD 分析

样品的 XRD 结果如图 1 所示（图中曲线 1~4 分别代表样品编号）。

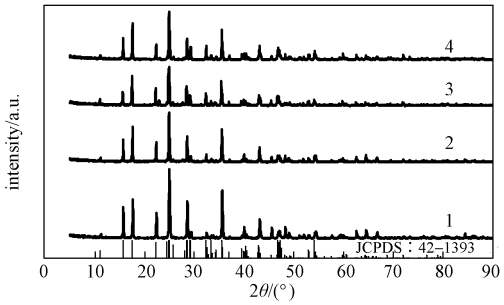


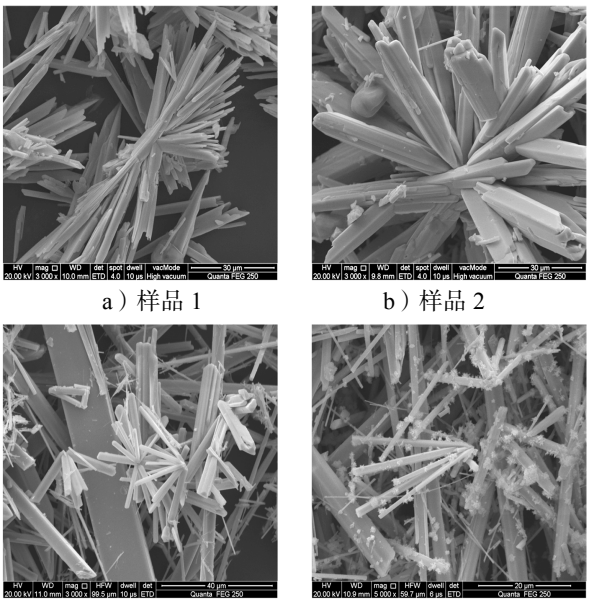
图 1　Sb_2S_3 的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of Sb_2S_3

由图 1 可知，各样品衍射峰的峰位几乎一致，表明不同硫源对所制备样品的结晶结构几乎没有影响，经与 Sb_2S_3 标准衍射卡片比对，样品的衍射图谱与 JCPDS no. 42−1393 匹配，说明所合成的样品为 Sb_2S_3（属于斜方晶系）。

2.2 SEM 分析

图 2 是各样品的 SEM 图。



a）样品 1　b）样品 2　c）样品 3　d）样品 4

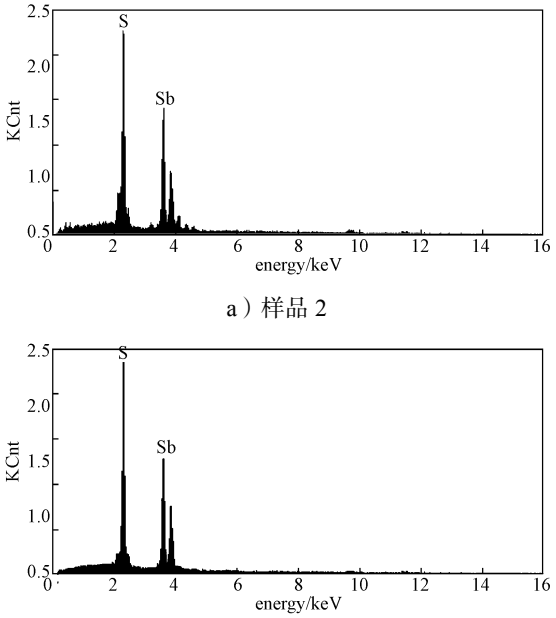
图 2　Sb_2S_3 的 SEM 图

Fig. 2　SEM images of Sb_2S_3

样品 1（图 2a）是由长度为 60~90 μm，直径为 3.0~5.0 μm 的棒状结构组成，呈现对称的草束状形貌 [16−17]；样品 2（图 2b）呈现簇状微米棒结构形态，棒的平均长度约为 50 μm，直径为 10 μm 左右。此结果说明随着酒石酸锑钾含量的增加，材料体系异相成核和均相成核的可能性增大，致使形成的棒状结构长度变短。两者结构上的共同点是从中心向四周生长而形成的微米棒状结构。

样品 3, 4（图 2c 和 2d）是由大小不一的棒状结构组成的多种形态。样品 3 的棒状结构的直径大多在 2.5~5.0 μm，样品 4 的棒状结构比样品 3 的更加细长，直径为 2.0~4.5 μm，其外表面还附着雪花状物，该结果也说明随着酒石酸锑钾含量的增加，材料体系异相成核和均相成核的可能性增大，致使形成的棒状结构直径变短。综合分析不难看出，不同硫源对所制备的 Sb_2S_3 样品的形貌结构影响较大，以硫代硫酸钠为硫源时以形成粗的棒状结构为主，以硫脲为硫源时以形成细的棒状结构为主。

为了进一步确定样品的组成，研究组对不同硫源所制备出的样品（以样品 2, 4 为例）进行了 EDS 检测，结果如图 3 所示。由谱图分析可得样品 2, 4 的 S 元素和 Sb 元素的原子数量百分数及质量百分比，数据如表 2 所示。



a）样品 2

b）样品 4

图 3　Sb_2S_3 的 EDS 图谱

Fig. 3　EDS patterns of Sb_2S_3

表 2　Sb_2S_3 的 EDS 谱图数据

Table 2　The EDS spectral data of Sb_2S_3　%

元素	样品 2		样品 4	
	质量比	原子数量比	质量比	原子数量比
S	27.54	59.07	28.14	59.54
Sb	72.46	40.93	71.86	40.46

图 3 中可以看出样品 2, 4 中均存在 S、Sb 的吸收峰。对比表 2 中的数据，易知样品的 Sb:S 的原子数量比都非常接近 2:3，即两样品的组成为 Sb_2S_3，此结果与 XRD 结果吻合。

2.3 电化学性能测试

图 4 为各样品在 0.01~3.00 V 的电压窗口范围，以 0.01 mV/s 扫描速率测量的循环伏安曲线图。

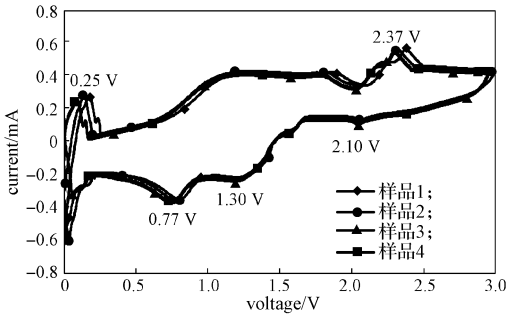


图 4　Sb_2S_3 的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammogram cycle curves of Sb_2S_3

从图 4 中可明显地观察到，样品 1~4 在 0.77, 1.30 和 2.10 V 左右存在还原峰，在 0.77 V 左右的还原峰对

应固体电解质层（SEI 膜）的形成[18−19]，在 1.30 V 左右的还原峰对应硫原子的转化反应[20]（$Sb_2S_3+6Li^+ + 6e^- \rightarrow 2Sb+3Li_2S$），在 2.10 V 的峰对应金属锑和锂的合金化反应[21]（$2Sb+6Li^++6e^- \rightarrow 2Li_3Sb$）。在 0.25 V 和 2.37 V 附近，样品 1~4 都存在氧化峰，前者对应 Li_3Sb 的去合金化反应（$2Li_3Sb \rightarrow 2Sb+6Li^++6e^-$），后者对应 Li_2S 向 S 的转变[20−21]。此外，4 个样品在 CV 曲线上的峰位几乎一致，说明不同硫源对所制备样品的电化学反应机理没有影响。

图 5 是样品在 0.1*C* 电流密度下的充放电曲线图。

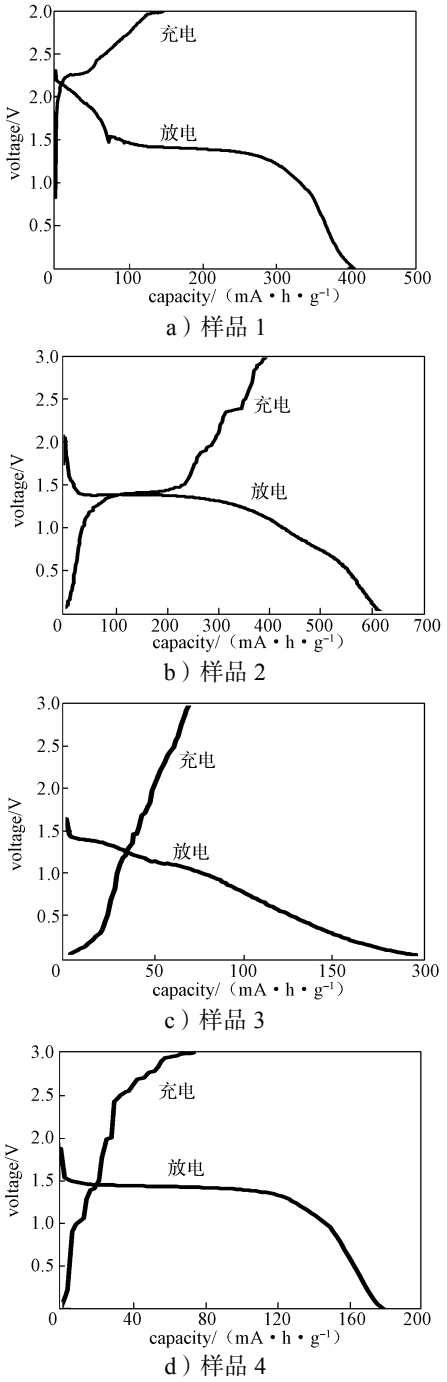


图 5　样品在 0.1*C* 下的充放电图

Fig. 5　The charge and discharge electrograms at 0.1*C*

由图 5 可知，样品 1~4 的首次放电容量分别为 406.9, 618.6, 201.2 和 177.7 mA·h/g，首次充电容量分别为 145.7, 393.86, 69.5 和 73.0 mA·h/g，可以发现采用硫代硫酸钠为硫源制备的 Sb_2S_3 样品（1, 2）的充放电容量明显优于硫脲制备的样品（3, 4）。这可能是由于以硫代硫酸钠为硫源制备样品的形貌结构是从中心向外生长而形成的微米棒结构，该结构能增大电极与电解液的接触面积，提供更多活性面，进而缩短锂离子的扩散路径[16−17]。另外还可看出，样品 2 的电容量远大于样品 1 的电容量，这是因为粗棒簇状结构更利于锂离子的扩散和传导。

3　结语

硫源对 Sb_2S_3 材料的微观形貌和电化学性能都有较大的影响。以硫代硫酸钠为硫源时 Sb_2S_3 以形成粗的棒状结构为主，以硫脲为硫源时 Sb_2S_3 以形成细的棒状结构为主，且前者的电化学性能显著优于后者；在 0.1*C* 的电流密度下，以物质的量之比为 5:10 的酒石酸锑钾和硫代硫酸钠制得的 Sb_2S_3 的电化学性能较佳，其放电化学容量可达 618.6 mA·h/g，远高于石墨负极材料，但其电容量仍低于 Sb_2S_3 的理论容量。

参考文献：

[1] GOODENOUGH J B，PARK K S. The Li-Ion Rechargeable Battery：A Perspective[J]. Journal of the American Chemical Society，2013，135(4)：1167−1176.

[2] 黄可龙，王兆翔，刘素琴 . 锂离子电池原理与关键技术 [M]. 北京：化学工业出版社，2007：6−50.
HUANG Kelong，WANG Zhaoxiang，LIU Suqin. The Principle and Key Technology of Li-Ion Battery[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2007：6−50.

[3] YOSHIO M，BRODD R J，KOZAWA A. Lithium-Ion Batteries：Science and Technologies[M]. New York：Springer，2009：49−75.

[4] CANDELARIA S L，SHAO Yuyan，ZHOU Wei，et al. Nanostructured Carbon for Energy Storage and Conversion[J]. Nano Energy，2012，1(2)：195−220.

[5] MANTHIRAM A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries[J]. Journal Physical Chemistry Letters，2011，2(3)：176−184.

[6] GUO Yuguo，HU Jinsong，WAN Lijun. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices[J]. Advanced Materials，2008，20(15)：2878−2887.

[7] CHOI Y C，LEE D U，NOH J H，et al. Highly

Improved Sb_2S_3 Sensitized-Inorganic-Organic Hetero-Junction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy[J]. Advanced Functional Materials，2014，24(23)：3587−3592.

[8] ITO S G，TANAKA S，MANABE K，et al. Effects of Surface Blocking Layer of Sb_2S_3 on Nanocrystalline TiO_2 for $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Solar Cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2014，118(30)：16995−17000.

[9] LI Cun，YANG Xiaogang，LIU Yuanfang，et al. Growth of Crystalline Sb_2S_3 Nanorods by Hydrothermal Method[J]. Journal of Crystal Growth，2003，255(3/4)：342−347.

[10] MA Jianmin，DUAN Xiaochuan，LIAN Jiebiao，et al. Sb_2S_3 with Various Nanostructures：Controllable Synthesis，Formation Mechanism，and Electrochemical Performance Toward Lithium Storage[J]. Chemistry，2010，16(44)：13210−13217.

[11] MESSINA S，NAIR M T S，NAIR P K. Antimony Sulfide Thin Films in Chemically Deposited Thin Film Photovoltaic Cells[J]. Thin Solid Films，2007，515(15)：5777−5782.

[12] PARK C M，HWA Y，SUNG N，et al. Stibnite (Sb_2S_3) and Its Amorphous Composite as Dual Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal Material Chemistry，2010，20(6)：1097−1102.

[13] ZHOU Xiaozhong，BAI Lianhua，YAN Jian，et al. Solvothermal Synthesis of Sb_2S_3/C Composite Nanorods with Excellent Li-Storage Performance[J]. Electrochimica Acta，2013，108(10)：17−21.

[14] ZHANG Rui，CHEN Xiangying，MO Maosong，et al. Morphology-Controlled Growth of Crystalline Antimony Sulfide Via a Refluxing Polyol Process[J]. Journal of Crystal Growth，2004，262(1)：449−455.

[15] 何淑花 . Sb_2S_3 基复合材料的溶剂热制备及性能研究[D]. 兰州：西北师范大学，2014.
HE Shuhua. Study on Preparation and Properties of Sb_2S_3 Based Composites by Solvent Thermal Process[D]. Lanzhou：Northwest Normal University，2014.

[16] KAVINCHAN J，THONGTEM T，THONGTEM S. Cyclic Microwave Assisted Synthesis of Sb_2S_3 Twin Flowers in Solutions Containing a Template and Splitting Agent[J]. Chalcogenide Letters，2012，9(9)：365−370.

[17] OTA J，ROY P，SRIVASTAVA S K，et al. Morphology Evolution of Sb_2S_3 Under Hydrothermal Conditions：Flowerlike Structure to Nanorods[J]. Crystal Growth & Design，2008，8(6)：2019−2023.

[18] YAN Jian，XIA Baojia，SU Yuchang，et al. Phenomenologically Modeling the Formation and Evolution of the Solid Electrolyte Interface on the Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta，2008，53(24)：7069−7078.

[19] ZHAN Xiaowen，MONA S，YANG Fuqian，et al. A Thermodynamic Perspective for Formation of Solid Electrolyte Inter-phase in Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta，2015，173：736−742.

[20] HEWITT K C，BEAULIEU L R，DAHN J R，et al. Electrochemistry of In-Sb as a Li Insertion Host：Problems and Prospects[J]. Journal of the Electrochemical Society，2001，148(5)：A402−A410.

[21] BAGGETTO L，GANESH P，SUN Chenan，et al. Intrinsic Thermodynamic and Kinetic Properties of Sb Electrodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries：Experiment and Theory[J]. Journal Materials Chemistry A，2013，1(27)：7985−7794.

（责任编辑：申 剑）