一步硫/磷热处理制备空心 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料及其储钠性能研究

宋懿倬[†], 王艳[†], 赵小军^{*}, 刘志宏^{*}

陕西师范大学化学化工学院, 陕西省大分子重点实验室, 西安 710062

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: xiaojunzhao@snnu.edu.cn; liuzh@snnu.edu.cn

收稿日期: 2020-09-01; 接受日期: 2020-10-05; 网络版发表日期: 2020-12-03

国家自然科学基金(编号: 21903051, 22073061)、陕西省自然科学基金(编号: 2019JQ-671)资助项目

摘要 低成本、高性能的钠离子电池有望成为代替锂离子电池的下一代核心器件。但是开发出高比容量、高倍率的钠离子电池负极材料依然是瓶颈。本文通过水热/溶剂热法制备了Co基前驱体, 然后将其一步硫/磷热处理制得具有空心多孔结构的 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料。通过X-射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和X-射线光电子能谱(XPS)等表征以确定纳米复合物的物相以及形貌特征。当 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 作为钠离子电池负极材料时, 该电极材料展示了高的比容量($561 \text{ mAh g}^{-1}@0.1 \text{ A g}^{-1}$)、较好的循环性能(可逆比容量 $200 \text{ mAh g}^{-1}@2 \text{ A g}^{-1}$)和倍率性能。 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 之所以显示出良好的储钠性能, 主要得益于其空心多孔结构不仅提供更多的空间缓解钠在反复嵌入和脱出过程造成的体积膨胀效应, 而且可以缩短离子/电荷扩散途径以加快反应动力学, 此外, Co_9S_8 、CoP和C独特的电子结构优势得以共同发挥。

关键词 纳米复合材料, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$, 空心多孔花球, 负极材料, 钠离子电池

1 引言

近年来, 钠离子电池(SIBs)因成本低、资源丰富、安全性能好引起了研究者的兴趣, 其与锂离子电池的工作原理类似^[1-3]。但是, 钠离子电池面临着能量密度低和循环稳定性差等挑战, 主要原因在于以下两方面: (1) Na^+ 的电势较低, 导致钠离子电池的工作电压和能量密度要低于锂离子电池^[4,5]; (2) Na^+ 的半径较大(0.102 nm), 致使动力学上 Na^+ 扩散相对缓慢; 同时 Na^+ 在嵌入/脱出活性材料过程中体积效应更加明显,

导致电极材料更易于坍塌, 最终导致比容量迅速衰减、循环性能和倍率性能下降^[6,7]。因此, 探索、开发合适的钠离子电池负极材料是目前钠离子电池发展的关键。对钠离子电池来说, 探索和开发具有高容量、大倍率、长寿命新型负极材料, 并提高电池整体能量密度是目前主要的科学挑战, 其中, 可逆容量、倍率性能和寿命的协同提高是当前研究的难点, 已成为材料设计的瓶颈。

目前, 过渡金属硫化物/磷化物因其理论比容量高、导电性良好以及电化学可逆性好等优点而成为众

引用格式: Song Y, Wang Y, Zhao X, Liu ZH. Synthesis of hollow $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ microspheres by one-step sulfur/phosphorus heat treatment with high-performance sodium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 62–73, doi: 10.1360/SSC-2020-0164

多研究者青睐的钠离子存储负极材料^[8,9]. 其中储量丰富、价格低廉的钴基材料因其形貌易调控以及高的理论比容量等优势已被大量研究和应用^[10,11]. 其中立方 Co_9S_8 (由 CoS_6 八面体和 CoS_4 四面体构成)和 CoP 表现出较高的理论比容量 ($544, 895 \text{ mAh g}^{-1}$)和比能量密度^[12~14]. 但是, 也存在一些缺陷, 例如在嵌/脱钠过程中存在明显的体积膨胀效应, 会引起电极材料的粉化和团聚; 本征电导率偏低, 这些问题往往导致金属硫化物/磷化物负极表现出较低的首次库伦效率, 以及可逆性、循环稳定性和倍率性能差等情况.

为了解决以上提到的问题, 通常采用以下几种策略: (1) 与导电性优良的材料复合以增加材料的电导率, 例如金属单质、MXene和碳材料等^[15~17]; (2) 构筑空心多孔结构. 空心多孔结构具有大的比表面积, 空心结构不仅能缓解其充放电过程中的体积膨胀效应, 避免电极结构坍塌和团聚, 而且多孔结构能够提供大的离子传输通道以便利 Na^+ 传输, 同时还可以增大电极材料与电解质溶液的接触, 从而提高材料的倍率性能和循环稳定性^[5,7]; (3) 调整电极材料的晶体结构和形貌能提高电化学反应速率、增大离子迁移和电荷转移等^[18,19]. 此外, 文献表明复合材料由于各个单体之间存在强烈的协调作用, 因而在物理、化学和电子性能方面比单一组分化合物更有可能发挥其在储能领域方面的潜力, 实质上归因于存在多相的化合物会产生局部亲核/亲电区域并提供更多新的活性位点, 从而严重影响电化学活性^[19,20].

综上所述, 本文通过前驱体法, 利用简单的一步热

处理法制得空心多孔的八硫化九钴/磷化钴/碳复合纳米材料($\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$). 如图1所示, 首先通过溶剂/水热法合成具有空心结构的 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 前驱体, 然后将其与2,5-二羟基对苯二甲酸进行水热反应得到 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 前驱体; 最后在Ar气氛下通过一步法将前驱体硫化、磷化以及MOF-74中有机配体的碳化, 得到多相 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合材料. 将得到的 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 作为负极材料组装成钠离子电池并进行储钠性能测试. 测试结果表明, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极表现出了优异的可逆比容量、循环稳定性和较好的倍率性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验所用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、异丙醇(AR)、甘油(AR)、硫粉(AR)、红磷(AR)、2,5-二羟基对苯二甲酸(AR)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, AR)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, AR)和金属钠(AR)均从Aladdin (中国, 北京)购买.

利用X-射线衍射(XRD, D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 步长 $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$)、激光共焦拉曼光谱仪(Raman, in Via Reflex, Renishaw)、多功能X成像光电子能谱仪(XPS, AXIS ULTRA, Kratos Analytical Ltd)和热重分析(TGA, TGA/DSC 3+, Mettler Toledo)进行物相表征. Varian 725-ES 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)确定磷硫比. 采用扫描电子显微镜(FESEM, SU-8020, Hitachi)和透射电镜(TEM, JEM-2010)对

图1 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料的合成流程示意图(网络版彩图)

Figure 1 The synthetic route of $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ nanocomposite (color online).

样品的微结构进行表征. 管式炉(GSL-1500X-50, 合肥科晶材料技术有限公司)用于高温煅烧, 手套箱(JMS-1X, 南京九门自控技术有限公司)用于电池的组装.

2.2 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料的制备

2.2.1 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 的制备

$\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 通过简单的溶剂热和水热法得到. 具体如下: 将 291 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol)加入到 8 mL 甘油和 30 mL 异丙醇的混合溶液中搅拌使其溶解. 随后将混合溶液转移到100 mL反应釜中, 180°C 下反应 6 h. 所得的产物用无水乙醇洗涤产物2~3次, 60°C 真空过夜干燥, 得到实心球形醇钴盐(s-Co-glycerate). 为了得到 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$, 将得到的100 mg s-Co-glycerate置于20 mL蒸馏水中搅拌0.5 h, 再将其转移到反应釜中, 150°C 下反应3 h, 即可得到 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$.

2.2.2 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 的制备

将300 mg $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 粉末置于10 mL DMF、1 mL 乙醇和1 mL蒸馏水的混合液中, 并搅拌30 min. 随后, 加入30 mg 2,5-二羟基对苯二甲酸并搅拌均匀. 将上述混合悬浊液转移到反应釜中在 130°C 下水热反应 30 min. 冷至室温, 离心分离, 用去蒸馏水和无水乙醇分别洗涤产物2~3次, 60°C 真空过夜干燥, 得到 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$.

2.2.3 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料的制备

将 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 与硫粉和红磷的混合物以质量比1:1.25的比例置于瓷舟中进行煅烧处理, 其中硫和磷的质量比为3:1. 硫和磷的混合物置于瓷舟的进气流上侧, $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 置于硫和磷的混合物下侧, 在 Ar 气氛中 450°C 下热处理2 h(升温速率为 2°C min^{-1}), 即得 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$.

作为对照, 在保持其他条件与制备 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 相同条件下, 将 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 硫化以及 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 材料依次进行硫化和磷化处理, 分别得到 h-CoS , $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 和 $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 样品.

2.3 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料的电化学测试

电极的制备: 钠离子电池的组装(CR 2025纽扣电池)是在高纯 Ar 保护的手套箱中完成(水压和氧压均在 0.01 ppm以下). 将所制备的样品、乙炔黑(天津福晨化

学试剂有限公司)和聚偏氟乙烯(PVDF)(上海兴亚净化材料厂)按质量比8:1:1 混合加入到NMP中研磨均匀得到电极浆料. 然后将制得的浆料均匀地铺在泡沫铜上, 并在 60°C 下干燥12 h, 之后称量、计算活性物质质量 ($1.2\sim 1.5 \text{ mg cm}^{-2}$). 所用的隔膜型号为Celgard 2400, 对电极(参比电极)为钠片, 电解液是1 mol/L NaClO_4 溶液(溶剂为体积比为1:1的溶于碳酸乙烯(EC): 碳酸丙烯(PC)且含氟代碳酸乙烯酯(FEC, 5%)添加剂的混合溶液). 循环伏安曲线(CV)和电化学阻抗(EIS)在CHI 760E电化学工作站测试完成, CV测试电势范围为0~3.0 V, EIS的测试的频率为10000~0.01 Hz. 恒电流充放电测试(GDC)通过LAND CT2001A进行, 电势范围为0.01~3.0 V.

3 结果与讨论

3.1 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 纳米复合材料的形貌和结构分析

如图2(a)所示, 首先对溶剂热/水热法所制备的s-Co-glycerate、 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 样品进行XRD表征. 结果显示: s-Co-glycerate为醇钴盐, s-Co-glycerate水热之后得到的样品为 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$. 在 $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 复合材料的XRD衍射图中同时观察到 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 和Co-MOF-74的衍射峰, 证明Co-MOF-74成功地原位生长在 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 的表面. 从SEM 中可以看出s-Co-glycerate为大小均匀(直径 $\approx 800 \text{ nm}$)、表面光滑、分散性很好的实心球状结构(图2(b)所示). 经过高温水解后, 原本的实心的s-Co-glycerate转化为 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片组装成的中空花球(直径 $\approx 1\sim 2 \mu\text{m}$) (如图2(c, d)所示). 可以观察到花球与花球之间存在一定的粘连现象, 可能是由于水热条件下水分子快速地水解产生较多的 OH^- , 相邻球边缘的 Co^{2+} 和周围的 OH^- 相互作用组装所导致的. 在 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 表面原位生长Co-MOF-74后, $\text{h-Co}(\text{OH})_2\text{-MOF-74}$ 仍然为由纳米片组装成的中空空心花球状形貌, 且 $\text{h-Co}(\text{OH})_2$ 纳米片表面均匀地锚定着很多Co-MOF-74的小颗粒(图2(e, f)). 这主要是因为: 在水热条件下, 2,5-二羟基对苯二甲酸能够与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 发生去质子化反应生成 H^+ , 从而促使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 溶解为 Co^{2+} , Co^{2+} 进一步扩散到 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片外表面与配体反应, 生成了Co-MOF-74.

为进一步确定磷/硫化热处理的温度, 本文对

图 2 (a) s-Co-glycerate, h-Co(OH)₂和h-Co(OH)₂-MOF-74的XRD图; (b) s-Co-glycerate, (c, d) h-Co(OH)₂, (e, f) h-Co(OH)₂-MOF-74的SEM图(网络版彩图)

Figure 2 (a) XRD patterns of s-Co-glycerate, h-Co(OH)₂ and h-Co(OH)₂-MOF-74; SEM images of (b) s-Co-glycerate, (c, d) h-Co(OH)₂, and (e, f) h-Co(OH)₂-MOF-74 (color online)

h-Co(OH)₂-MOF-74前驱体在N₂气氛下进行了TGA测试(升温速率为10°C min⁻¹). 如图3(a)所示, 第一失重段对应于其脱水, 第二失重段对应于有机物的分解及Co(OH)₂的热转化. 该前驱体在450°C时已全部转为Co₃O₄/C(如图3(b)所示), 因此最终选定磷化、硫化以及磷/硫化的反应温度是450°C. 如图3(c)所示为前驱体在450°C下磷/硫化反应制备h-Co₉S₈/CoP/C样品的XRD图. 位于2θ=15.4°, 29.8°, 31.2°, 47.5°和52.1°处的衍射峰分别与Co₉S₈的(111), (311), (222)和(511)晶面对应(PDF No. 65-6801). 2θ= 23.6°, 31.6°, 36.4°, 48.2°, 51.9°, 56.6°和77.1°处的衍射峰分别与CoP的(101),

(011), (111), (211), (103), (301)和(222)晶面对应(PDF No. 29-0497). 此外, XRD图谱中并未发现明显的碳的衍射峰.

为了确定h-Co₉S₈/CoS/C材料中各组分的含量, 我们利用ICP-OES以及TGA技术对其进行测试和分析. 根据ICP-OES可以得出该复合材料中实际的S/P质量比为3.79(原子比3.67:1), 计算出h-Co₉S₈与CoP的质量比3.57:1(物质的量比为0.41:1). 结合h-Co₉S₈/CoP/C在空气气氛中的热重分析结果, 最终计算出Co₉S₈, CoP以及C的质量分数分别为72.8%, 20.4%和6.8%.

利用Raman光谱进一步对h-Co₉S₈/CoS/C中碳的存

图3 (a) $\text{h-Co(OH)}_2\text{-MOF-74}$ 在 N_2 气氛中的热重, (b) $\text{h-Co(OH)}_2\text{-MOF-74}$ 在 450°C 氮气热处理后的XRD; $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 的(c) XRD图和(d) Raman光谱图(网络版彩图)

Figure 3 (a) TGA curve of $\text{h-Co(OH)}_2\text{-MOF-74}$ in N_2 atmosphere, (b) XRD pattern of $\text{h-Co(OH)}_2\text{-MOF-74}$ after heat treatment in N_2 atmosphere at 450°C , (c) XRD pattern and (d) Raman spectrum of $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ (color online).

在形态进行了分析. 如图3(d)所示, 位于 1386.7 和 1490.4 cm^{-1} 处存在两个拉曼峰, 分别对应于碳的D峰和G峰, 确实证明了复合材料中碳的存在. 其中D峰是由碳的缺陷和混乱程度产生的(sp^3 杂化), G峰是由碳的 sp^2 杂化平面伸缩振动(石墨化程度)产生^[21,22]. D峰和G峰的强度比 (I_D/I_G) 可以衡量碳材料的混乱程度, I_D/I_G 值越大则碳的无定型程度越高^[16]. 通过计算, 该材料的 I_D/I_G 的值为 0.93 , 表明碳具有一定的无序度, 这有利于材料提供更多的储钠活性位点. 其中部分石墨化碳的存在有利于增强电极材料的导电性.

图4(a, b) 为 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 样品的SEM图, 可以观察到所获得的 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合材料依然保持着由纳米片组装成的中空花球形貌, 同时纳米片的小孔中均匀地锚定许多纳米颗粒, 表明此材料在高温磷/硫处理下具有很好的结构稳定性. 如图4(c, d) 所示的TEM图进一步证实了由纳米片组装而成 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合材料的空心结构, 与SEM分析结果一致. 此外, 可以观察到纳米片存在多孔结构, 可能是因为高温过程中S和P原子取代 Co(OH)_2 中的O原子形成 Co_9S_8 和 CoP 以及

Co(OH)_2 分解产生的气体冲击所导致的^[23]. 通过HRTEM图(图4(e))所示分析观察到 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合材料存在两种清晰的晶格条纹, 其中 0.27 nm 的晶格条纹(黄线)对应于 Co_9S_8 的(222)晶面, 而 0.29 nm 的晶格条纹(红线)对应于 CoP 的(011)晶面, 这与XRD表征结果一致. $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合材料的EDS元素分布图(图4(f))也显示 Co、S、P、O和C元素均匀分布在整個 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 空心多孔纳米花球中.

采用XPS测试进一步研究了 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 样品中各元素的化学环境. 如图5(a)所示的 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 的XPS全谱图证实了Co、S、P、O和C元素的存在. 其中氧的存在可能是由于材料在接触空气时引起轻微表面氧化所致. Co 2p的高分辨XPS谱图(图5(b))在 775.4 和 790.5 eV 结合能处存在两个明显的峰, 分别对应于+3价的Co $2\text{p}_{3/2}$ 和Co $2\text{p}_{1/2}$; 结合能位于 778.5 和 794.8 eV 处可归因于+2价的Co $2\text{p}_{3/2}$ 和Co $2\text{p}_{1/2}$; 在 783.1 和 799.9 eV 分别是 Co^{3+} 和 Co^{2+} 两个峰的卫星峰^[12,24]. S 2p可以拟合成5个峰(图5(c)), 结合能在 161.5 和 162.4 eV 位置归属于Co-S键, 163.0 和 166.4 eV 处归

图 4 h-Co₉S₈/CoP/C的(a, b)SEM, (c, d)TEM, (e)HRTEM和(f) EDS元素分布图谱(网络版彩图)

Figure 4 (a, b) SEM, (c, d) TEM, (e) HRTEM and (f) element mapping images of h-Co₉S₈/CoP/C (color online).

属于S²⁻, 而位于168.9 eV处单峰对应于SO₄²⁻离子^[25]. 这说明样品h-Co₉S₈/CoP/C表面的硫在空气中发生了轻微氧化. 高分辨P 2p谱图(图5(d))在131.6和133.1 eV处有两个峰, 分别对应于P 2p_{3/2}和P 2p_{1/2}, 说明样品中P元素是-3价^[4].

如图6所示是对照样品的XRD. 为了证明Co-MOF-74的引入对钠电性能的影响, 进而对h-Co(OH)₂直接进行硫化处理, 所得产物是CoS (PDF No. 65-3418)(图6(a)). 而h-Co(OH)₂/MOF-74硫化后, 除了CoS的衍射峰以外还包括Co₉S₈ (PDF No. 65-6801), 说明h-Co(OH)₂/MOF-74硫化后的产物存在Co₉S₈和CoS两相. 如图6(b)所示是h-Co(OH)₂-MOF-74在单独磷化所得到的对照样品的XRD图, 位于2θ=44.2°, 51.5°和75.8°处的衍射峰分别归属于单质Co的(111), (200)和(220)晶面(PDF No. 15-0806), 此外还包括CoP (PDF No. 29-0497), 说明h-Co(OH)₂/MOF-74单独磷化后的产物也存在Co和CoP两相. 结合h-Co(OH)₂/MOF-74被同时硫/磷化的反应可以推测出: (1) Co-MOF-74的引

入使得原本h-Co(OH)₂中Co的配位环境发生了变化, 而这有利于硫化反应中Co₉S₈的形成; (2) 硫化反应和磷化反应同时进行不仅有利于促使CoS转化为Co₉S₈, 而且利于金属单质Co转化为CoP, 这些转化对储钠性能是有利的.

图7为对照样品h-Co₉S₈/CoS/C和h-CoP/Co/C的SEM图. 可以发现h-Co₉S₈/CoS/C(图7(a, b))的形貌与h-Co₉S₈/CoP/C的形貌一致, 但是经磷化热处理之后, h-CoP/Co/C(图7(c, d))的形貌是由大小均匀并且分布松散的纳米颗粒堆积而成的中空空心球状结构, 与h-Co₉S₈/CoP/C的片状组装的花球形貌截然不同. 以上SEM表征说明, 硫化反应对于维持片状组装的花球结构的稳定性有促进作用.

3.2 h-Co₉S₈/CoP/C电化学储钠性能

为了研究所制备样品的储钠性能, 本文以金属钠为对电极组装了CR2025扣式电池. 如图8(a)展示了h-Co₉S₈/CoP/C电极在0.2 mV s⁻¹扫描速度下0.01~

图 5 (a) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 的XPS全谱图; (b~d) Co 2p, S 2p 和 P 2p的高分辨XPS谱(网络版彩图)

Figure 5 (a) XPS survey spectrum; (b~d) high-resolution XPS spectra of Co 2p, S 2p, and P 2p of $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ (color online).

图 6 (a) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 和 h-CoS 的XRD图; (b) $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 的XRD图(网络版彩图)

Figure 6 XRD pattern of (a) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$, h-CoS and (b) $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ (color online).

3.0 V电压范围内前三圈CV曲线。第一圈负向扫描曲线中,可观察到在0.83 V处存在弱的还原峰,可归因于 Na^+ 插入到 CoP 晶格中与 CoP 反应转化为 Co 和 Na_3P 的过程以及 Na^+ 插入到 Co_9S_8 晶格中反应变成 Na_2S 和 Co ^[26,27];位于0.53 V处的还原峰归因于在第一圈放电过程中位于电极表面形成固体电解质界面(SEI)膜,该还原峰在随后的还原过程中消失;在第一圈正向扫描

中,位于1.77 V处的氧化峰对应于 Co 与 Na_2S 和 Na_3P 之间发生反应转化为 Co_9S_8 ^[12,27]和 CoP ^[26]的可逆反应。在随后第二圈负向扫描中,位于0.83 V处还原峰变强,且在1.15 V处多出一个还原峰,说明在第一圈循环后 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极材料的结构得到重新调整和优化。同时可以明显观察到第二圈和第三圈CV曲线几乎完全重合,说明 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极具有良好的储钠稳定

图 7 (a, b) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS/C}$, (c, d) h-CoP/Co/C 的SEM图

Figure 7 SEM images of (a, b) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{CoS/C}$, and (c, d) h-CoP/Co/C .

图 8 (a) 0.2 mV s^{-1} 扫描速度下 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP/C}$ 电极的CV 曲线图; 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下(b) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP/C}$, (c) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS/C}$ 和(d) h-CoP/Co/C 电极的GDC曲线(网络版彩图)

Figure 8 (a) CV curves of the $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP/C}$ electrode at a scan rate of 0.2 mV s^{-1} ; GDC curves of (b) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP/C}$, (c) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS/C}$ and (d) h-CoP/Co/C electrode at a current density of 0.1 A g^{-1} (color online).

性和可逆性。

图8(b~d)分别展示了 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 、 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 和 $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 电极在 0.1 A g^{-1} 电流密度条件下 $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ 电压范围内的恒电流充放电曲线(GDC), 可以看出 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极材料的充放电平台与其CV峰相一致. 该电极在首圈的充放电测试中展示的放电和充电比容量分别为 959 和 561 mAh g^{-1} , 首次库伦效率为 58.5% . 首圈比容量损失主要归因于第一圈放电所形成稳定的、不可逆的SEI, 类似现象也发生在 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 、 $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 电极以及其它电极表面^[2,4,16]. 从三种电极对比的GDC曲线中可以发现, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极所展示首次放/充电比容量最高, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 电极放/充电比容量居中($721/530 \text{ mAh g}^{-1}$), 而 $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 电极放/充电比容量最小($520/190 \text{ mAh g}^{-1}$), 充分说明了 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 材料储钠优势。

图9(a)展示了电流密度为 0.1 A g^{-1} 下, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极以及对照样品的循环性能图. 经过循环150次后, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 的可逆比容量为 307 mAh g^{-1} , 库

伦效率为 98.6% , 明显优于 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoS}/\text{C}$ 、 $\text{h-CoP}/\text{Co}/\text{C}$ 和 h-CoS 电极的循环性能. 图9(b)展示了 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极及其对照样品的倍率性能图, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极的平均可逆比容量在电流密度为 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 和 3 A g^{-1} 时分别为 613 、 531 、 451 、 361 、 286 和 206 mAh g^{-1} . 当电流密度突然返回到 0.1 A g^{-1} 时, 该电极的平均可逆比容量为 455 mAh g^{-1} , 显示出较好的倍率性能. 在相同的电流密度下, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 的倍率性能也均优于其对照样品, 特别是在大电流密度下的优势更加明显. 如图9(c)所示, 当大电流密度为 2 A g^{-1} 时, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极充放电200次后的比容量仍可达到 200 mAh g^{-1} , 容量保持率为 64.3% . 该比容量值优于所报道的超薄二维 TiS_2 纳米片($386 \text{ mAh g}^{-1}@0.2 \text{ A g}^{-1}$ 循环200次)^[28]、介孔空心 $\text{Sb}/\text{ZnS}@C$ 核壳异质结构($214 \text{ mAh g}^{-1}@1.6 \text{ A g}^{-1}$)^[29]、 $\text{Fe-Co-P}/\text{C}$ ($293 \text{ mAh g}^{-1}@0.5 \text{ A g}^{-1}$ 循环500次)^[30]以及介孔 Mo_3N_2 纳米线($272 \text{ mAh g}^{-1}@1 \text{ A g}^{-1}$ 循环800次)^[31]等材料作为钠离子电池负极所展示的比容量. 从上述的循环和倍率性

图9 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 和对照样品在 (a) 0.1 A g^{-1} 下的循环性能和(b)倍率性能; (c) $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 在 2 A g^{-1} 下的循环性能(网络版彩图)

Figure 9 (a) Cycling performance at 0.1 A g^{-1} and (b) rate capacities of $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ and control samples; (c) cycling performance of the $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ at 2 A g^{-1} (color online).

能图中可以看到h-Co₉S₈/CoP/C的储钠性能均优于Co₉S₈/CoS/C、h-CoP/Co/C和h-CoS的电性能。其中h-CoP/Co/C材料展示了最低的比容量, 可能是因为单质Co的出现虽然有效地提高了材料整体的导电性, 但是单质Co没有储能性能或者是储钠性能极小, 减小了活性物质的利用率。此外可以发现: h-Co₉S₈/CoS/C储钠比容量仅次于h-Co₉S₈/CoP/C, 其原因可能归因于: (1) CoP具有较大的理论比容量(894 mAh g⁻¹), 因此在相同的电流密度下, h-Co₉S₈/CoP/C储钠比容量高于h-Co₉S₈/CoS/C储钠比容量; (2) h-Co₉S₈/CoP/C具有较小的电化学转移阻抗, 也说明了具有最快的电荷传递能力; (3) h-Co₉S₈/CoP/C中P的参与可能导致材料整体的电子结构(能带、电子云密度分布)发生改变^[22,23], 最终导致更好的储钠性能。

为了深入理解电极材料的电化学储能机制, 本文对h-Co₉S₈/CoP/C及其对照样品未充放电测试前进行了EIS测试。如图10(a)所示, 所有的EIS曲线均有中-高频区的半圆以及低频区的直线部分组成。中-高频区曲线的半圆直径与电极-电解质界面的电荷转移阻抗

(R_{ct})相关。其中, h-Co₉S₈/CoP/C材料半圆半径是最小的, 这意味着该电极材料具有最小的电荷转移阻抗, 即具有最快的电荷传递能力。同时h-Co₉S₈/CoP/C、h-CoP/Co/C和h-Co₉S₈/CoS/C电极材料的半圆直径均小于h-CoS材料半圆半径, 这可能归因于前三种材料均含有碳材料以及异质结构。此外, 我们测试了h-Co₉S₈/CoP/C电极在0.1 A g⁻¹电流密度下循环50圈后的TEM图, 如图10(b)所示, 花球状形貌的h-Co₉S₈/CoP/C样品的整体结构破坏比较严重, 形成了小的纳米片或纳米颗粒, 这可能是引发电极材料性能缩减的主要原因之一。为了进一步探索h-Co₉S₈/CoP/C电极材料的储钠机理, 本文对该材料首圈放电过程进行了非原位XRD(*ex-situ* XRD)分析, 如图10(c)所示。该在开路电压(1.85 V)下, XRD衍射峰分别归属为Co₉S₈、CoP以及Cu(集流体)。当放电电压分别降低到0.83 和0.53 V时, 除了Co₉S₈、CoP以及Cu以外还出现了Na₂S (PDF No. 47-1698), Na₃P (PDF No. 04-0764)和Co (PDF No. 15-0806)三相。进一步深入放电至0.05 V时, Co₉S₈和CoP完全消失只剩下Na₂S、Na₃P和Co。随后, 当电池充电

图 10 (a) h-Co₉S₈/CoP/C以及对照样品的电化学阻抗图, h-Co₉S₈/CoP/C循环50圈后的(b)透射图以及(c)非原位XRD图(网络版彩图)

Figure 10 (a) EIS spectra of h-Co₉S₈/CoP/C and their control samples; (b) TEM image after 50 cycles, and (c) *ex-situ* XRD patterns of h-Co₉S₈/CoP/C in SIBs (color online).

至1.77 V时, Co_9S_8 和 CoP 的XRD衍射峰逐渐出现, 表明 Co 、 Na_2S 和 Na_3P 分别可以可逆地转化为 Co_9S_8 和 CoP 。最后, 继续充电到3.0 V后, Co 、 Na_2S 和 Na_3P 全部转为 Co_9S_8 和 CoP 。

基于以上结果发现: $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 电极优异的储钠性能可能归因于其独特的空心多孔结构和 Co_9S_8 、 CoP 和 C 三者之间的协同作用: (1) 独特的空心以及多孔结构不仅可以提供充足的内部空间以缓解储钠过程中的体积膨胀效应, 而且有利于电极材料与电解质之间的接触, 缩短储钠过程中电荷/离子的传输路径, 加速传输动力学; (2) 碳材料的引入不仅可以增加复合材料的导电性, 而且能够在储钠过程中起到保护电极材料以防止其发生严重粉粹的作用, 因而使得材料的循环稳定性得到了提升; (3) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}$ 复合材料中存在的 Co-S-P 体系中拥有独特的电子结构^[32,33], 导致 Co_9S_8

和 CoP 既可独立发挥其自身的优势, 又能相互协同提升整体的储钠性能。

4 结论

本文通过溶剂热/水热法制备前驱体以及一步硫/磷化热处理法制备了具有空心多孔结构的 $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 花球, 并通过XRD、Raman、SEM和TEM表征, 确定了复合物的组成和形貌。当作为钠离子电池负极材料时, $\text{h-Co}_9\text{S}_8/\text{CoP}/\text{C}$ 复合物表现出较好的比容量、倍率性能和循环性能。这不仅归因于独特的空心多孔结构以缓解充放电过程中的材料的体积膨胀效应以及增大了与电解质的接触, 而且在于 Co_9S_8 、 CoP 和 C 三者的共同发挥其自身的优势所导致的。因此, 该工作可以为多相材料的制备以及电性能的改善提供一种思路。

参考文献

- Kim S, Hankel M, Cha W, Singh G, Lee JM, Kim IY, Vinu A. *Nano Energy*, 2020, 72: 104702
- Yang C, Xin S, Mai L, You Y. *Adv Energy Mater*, 2020, 2000974
- Bi R, Zeng C, Huang H, Wang X, Zhang L. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 14077–14082
- Zhao X, Luo D, Wang Y, Liu ZH. *Nano Res*, 2019, 12: 2872–2880
- Liu Z, Lu T, Song T, Yu XY, Lou XWD, Paik U. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1576–1580
- Liu Y, Wang C, Li H, Li F. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1351–1360 (in Chinese) [刘彦辰, 王晨晨, 李海霞, 李福军. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1351–1360]
- Chen J, Mohrhusen L, Ali G, Li S, Chung KY, Al-Shamery K, Lee PS. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807753
- Wu C, Tong X, Ai Y, Liu DS, Yu P, Wu J, Wang ZM. *Nano-Micro Lett*, 2018, 10: 40
- Cai W, Yao YX, Zhu GL, Yan C, Jiang LL, He C, Huang JQ, Zhang Q. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3806–3833
- Zhang Y, Wang N, Xue P, Liu Y, Tang B, Bai Z, Dou S. *Chem Eng J*, 2018, 343: 512–519
- Zhao Y, Fu Q, Wang D, Pang Q, Gao Y, Missiul A, Nemausat R, Sarapulova A, Ehrenberg H, Wei Y, Chen G. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 51–58
- Wang Y, Wang Y, Wang Y, Feng X, Chen W, Qian J, Ai X, Yang H, Cao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 19218–19226
- Bai J, Xi B, Mao H, Lin Y, Ma X, Feng J, Xiong S. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802310
- Yi Y, Zhao W, Zeng Z, Wei C, Lu C, Shao Y, Guo W, Dou S, Sun J. *Small*, 2020, 16: 1906566
- Zhang Y, Zhan R, Xu Q, Liu H, Tao M, Luo Y, Bao S, Li C, Xu M. *Chem Eng J*, 2019, 357: 220–225
- Zhao X, Wang G, Liu X, Zheng X, Wang H. *Nano Res*, 2018, 11: 3603–3618
- Hou S, Xu X, Wang M, Xu Y, Lu T, Yao Y, Pan L. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19054–19061
- Zhao X, Song Y, Liu ZH. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 23994–24004
- Fang G, Wang Q, Zhou J, Lei Y, Chen Z, Wang Z, Pan A, Liang S. *ACS Nano*, 2019, 13: 5635–5645
- Dong S, Li C, Ge X, Li Z, Miao X, Yin L. *ACS Nano*, 2017, 11: 6474–6482
- Wang R, Lang J, Zhang P, Lin Z, Yan X. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2270–2278
- Dong C, Guo L, He Y, Chen C, Qian Y, Chen Y, Xu L. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 234–241
- Wang Q, Liu Z, Zhao H, Huang H, Jiao H, Du Y. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 18720–18727
- Lian Y, Chen F, Kang H, Wu C, Zhang M, Xu S. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145061

- 25 Li W, Li Y, Fu H, Yang G, Zhang Q, Chen S, Peng F. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122683
- 26 Wang B, Chen K, Wang G, Liu X, Wang H, Bai J. *Nanoscale*, 2019, 11: 968–985
- 27 Li X, Li K, Zhu S, Fan K, Lyu L, Yao H, Li Y, Hu J, Huang H, Mai Y-, Goodenough JB. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 6239–6243
- 28 Hu Z, Tai Z, Liu Q, Wang SW, Jin H, Wang S, Lai W, Chen M, Li L, Chen L, Tao Z, Chou SL. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803210
- 29 Dong S, Li C, Li Z, Zhang L, Yin L. *Small*, 2018, 14: 1704517
- 30 Li X, Qian X, Xu Y, Wu H, Dan Y, Chen L, Yu Q. *Electrochim Acta*, 2019, 321: 134646
- 31 Jiang Y, Dong J, Tan S, Wei Q, Xiong F, Yang W, Shen Y, Zhang Q, Liu Z, An Q, Mai L. *J Energy Chem*, 2021, 55: 295–303
- 32 Gan Q, He H, Zhu Y, Wang Z, Qin N, Gu S, Li Z, Luo W, Lu Z. *ACS Nano*, 2019, 13: 9247–9258
- 33 Shi Z, Nie K, Shao ZJ, Gao B, Lin H, Zhang H, Liu B, Wang Y, Zhang Y, Sun X, Cao XM, Hu P, Gao Q, Tang Y. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1262–1271

Synthesis of hollow Co₉S₈/CoP/C microspheres by one-step sulfur/phosphorus heat treatment with high-performance sodium-ion batteries

Yizhuo Song[†], Yan Wang[†], Xiaojun Zhao^{*}, Zhi-Hong Liu^{*}

Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding authors (email: xiaojunzhao@snnu.edu.cn; liuzh@snnu.edu.cn)

Abstract: Low-cost and high-performance sodium-ion batteries (SIBs) are expected to represent a promising alternative to the lithium-ion battery. However, the lack of high-performance anode materials of SIBs is still one of the bottlenecks. In this paper, the h-Co₉S₈/CoP/C nanocomposite with a hollow porous structure was prepared by two steps, which includes that a Co-based precursor was synthesized *via* a simple hydrothermal method, followed by simultaneous sulfurization and phosphorization reaction. X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize and analyze the phase and morphology of the nanocomposite. When h-Co₉S₈/CoP/C was used as the anode material of SIBs, it exhibited high specific capacity (561 mAh g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹), good cycle performance (the reversible specific capacity is 200 mAh g⁻¹ at 2 A g⁻¹) and rate performance. The excellent Na storage performances of h-Co₉S₈/CoP/C can be mainly attributed to the hollow porous structure, which can not only provide more space to alleviate the volume expansion effect during cycling, but also shorten the ion/charge and accelerate the reaction kinetics. Moreover, it is also attributed to the unique electronic structures of Co₉S₈, CoP and C that play their advantages together.

Keywords: nanocomposite, h-Co₉S₈/CoP/C, hollow porous structure, anode, sodium-ion batteries

doi: [10.1360/SSC-2020-0164](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0164)