

固态离子学与储能专刊

## Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>正极材料的制备及其在全固态锂电池中的性能

蒋苗<sup>1,2</sup>, 万红利<sup>1</sup>, 刘高瞻<sup>1,2</sup>, 翁伟<sup>1,2</sup>, 王超<sup>1</sup>, 姚霞银<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; <sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 全固态锂电池采用金属硫化物FeS<sub>2</sub>作为正极材料能够实现较高的可逆比容量, 但是循环过程中较大的应力/应变和不良的固固接触引起的界面失效, 严重影响了其在全固态锂电池中的电化学性能。本工作采用溶剂热法制备了Co掺杂FeS<sub>2</sub>的纳米颗粒, 随后在Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>纳米颗粒表面原位沉积离子电导率较高的Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>固体电解质, 获得Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>纳米复合材料, 并将其应用于全固态锂电池中, 过渡金属Co的掺杂能提高FeS<sub>2</sub>的电化学反应动力学性能, 而Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>固体电解质原位包覆能进一步改善固固接触, 提高界面锂离子传输特性, 继而提高全固态锂电池电化学性能。进一步通过透射电子显微镜(TEM)表征, 证实了Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>固体电解质包覆在Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>纳米颗粒表面。电化学测试表明, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>固体电解质颗粒的包覆能有效提高以FeS<sub>2</sub>为活性物质的全固态锂电池的充放电比容量和循环稳定性。Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>复合材料在200 mA/g的电流密度下, 首次放电比容量达到882.1 mA·h/g, 循环100圈后放电比容量仍保持在670.9 mA·h/g。本研究有助于推动金属硫化物正极材料在全固态锂电池中的应用, 从而为实现更高能量密度的全固态锂电池提供实验依据。

**关键词:** 全固态锂电池; 掺杂; 原位沉积; 纳米颗粒

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0027

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 03-925-06

## Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> composite cathode material for all-solid-state lithium batteries

JIANG Miao<sup>1,2</sup>, WAN Hongli<sup>1</sup>, LIU Gaozhan<sup>1,2</sup>, WENG Wei<sup>1,2</sup>, WANG Chao<sup>1</sup>, YAO Xiayin<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; <sup>2</sup>Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** All-solid-state lithium batteries with metal sulfide pyrite (FeS<sub>2</sub>) as cathode can achieve a high reversible specific capacity. However, the large stress/strain and poor solid-solid contact during cycling seriously impedes the electrochemical performances of all-solid-state lithium batteries. In this work, Co-doped FeS<sub>2</sub> nanoparticles are synthesized by the solvothermal method, and the Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolytes are *in-situ* coated on the surface of Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> nanoparticles to form Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> nanocomposite materials. The doping of the transition metal Co can improve the electrochemical reaction kinetics of FeS<sub>2</sub>, and the *in-situ* coating of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte can further improve the solid-solid contact and lithium-ion transportation at the interface, which results in excellent electrochemical performances of the all-solid-state lithium batteries. Transmission electron microscopy observation confirms that Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte is coated on the surface of Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> nanoparticles.

收稿日期: 2021-01-19; 修改稿日期: 2021-02-14。

基金项目: 国家自然科学基金 (51872303, U1964205), 浙江省自然科学基金 (LD18E020004) 及中国科学院青年创新促进会 (2017342) 项目。

第一作者: 蒋苗 (1995—), 男, 硕士研究生, 从事全固态锂电池正极材料研究, E-mail: jiangmiao@nimte.ac.cn; 通信作者: 姚霞银, 研究员, 研究方向为全固态电池关键材料与技术, E-mail: yaoxy@nimte.ac.cn。

Electrochemical performance tests show that the coating of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte can effectively improve the specific capacity and cycling stability of  $\text{FeS}_2$ -based all-solid-state lithium batteries. The  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  composite cathode delivers a high discharge capacity of  $882.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  at  $200 \text{ mA g}^{-1}$  and maintains a value of  $670.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  after 100 cycles. This work can promote the application of metal sulfide cathode materials for all-solid-state lithium batteries and provide experimental evidence for the development of all-solid-state lithium batteries with a higher energy density.

**Key words:** all-solid-state lithium battery; doping; in-situ deposition; nanoparticles

锂硫电池作为最有前景的储能器件之一而备受关注,不仅是因为硫正极价格低廉,而且理论比容量和能量密度都比传统正极材料高<sup>[1-3]</sup>。然而基于有机电解液体系的锂硫电池面临着因有机溶剂燃烧而带来的安全隐患以及多硫化物穿梭效应引起的较差的倍率性能和循环稳定性等问题<sup>[4-5]</sup>。与之相反,全固态电池采用不可燃无机固体电解质替代有机电解液能有效避免上述问题。此外,无机固体电解质机械强度高,采用金属锂作为负极时,可有效抑制锂枝晶的产生,从而实现更高的能量密度。作为无机固体电解质中的一种,硫化物固体电解质因其高的离子电导率(约  $10^{-3}\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ ),已经被广泛应用于全固态锂电池中<sup>[6-7]</sup>。然而,由于硫的绝缘特性和充放电过程中较大的体积膨胀,全固态锂硫电池依然面临着循环稳定性差的问题<sup>[8-9]</sup>。

基于阴离子氧化还原反应的过渡金属硫化物具有适中的电压平台,高的理论比容量,被认为是最有希望替代单质硫的正极材料<sup>[10-11]</sup>。黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )作为过渡金属硫化物中的一种,具有资源丰富、环境友好、价格低廉、离子/电子电导率高等优点,在基于电解液体系的锂离子电池中已经被广泛研究<sup>[12-14]</sup>。然而, $\text{FeS}_2$ 在充放电过程中易产生应力应变导致电极粉化以及反应产物硫及硫化锂的缓慢的反应动力学性能将直接影响全固态电池的循环和倍率性能,而过渡金属掺杂可以显著提高金属硫化物的可逆转化反应性能。此外,由于外来金属原子的掺入导致原子排列的细微变形会暴露出活性边缘位点以储存锂,从而提高电极材料的倍率和循环性能<sup>[15-16]</sup>。Wan等<sup>[15]</sup>报道了通过溶剂热法制备了Co掺杂的 $\text{FeS}_2$ 纳米颗粒,将其应用于全固态锂电池正极中,在电流密度为  $500 \text{ mA/g}$  下,循环 100 圈后,可逆比容量保持在  $543.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。其优异的电化学性能主要归因于金属Co的催化作用提高了转化反应动力学过程。此外,在电极/电解质界面引入缓

冲层实现电极界面性能改善也是提高电极材料界面锂离子传输动力学的重要策略之一。通常界面处的锂离子传输性能是电化学反应的决速步骤。通过在电极表面原位包覆电解质能实现电极/电解质更好的接触,降低界面应力应变,从而实现更高的电化学性能。例如,Zhang等<sup>[17]</sup>通过溶剂热法制备了纳米花状的 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ,随后通过液相法原位沉积 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 在 $\text{Fe}_3\text{S}_4$ 表面,实现了对电极材料的界面性能改善。室温下, $\text{Li}/75\%\text{Li}_2\text{S}-24\%\text{P}_2\text{S}_5-1\%\text{P}_2\text{O}_5/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Fe}_3\text{S}_4@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 全固态电池在  $0.1 \text{ A/g}$  电流密度下循环 200 圈,其可逆比容量仍保持着  $1001 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。因此,将过渡金属掺杂和电解质原位包覆两者结合起来,实现电极材料界面性能和离子导电特性的双重改善,有望实现更高的电化学性能。

本文通过高温溶剂热法制备了Co掺杂 $\text{FeS}_2$ 纳米颗粒,纳米尺寸的材料能提高电解质与电极活性物质的接触,还能降低离子传输距离,从而实现锂离子更快速的传输。为了进一步改善电极材料的界面离子传输性能,通过液相法原位包覆 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固态电解质在Co掺杂 $\text{FeS}_2$ 材料表面并将其应用于全固态锂电池中。全固态锂金属电池 $\text{Li}/75\%\text{Li}_2\text{S}-24\%\text{P}_2\text{S}_5-1\%\text{P}_2\text{O}_5/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}/\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 在电流密度为  $200 \text{ mA/g}$  下,循环 100 圈后,放电比容量保持在  $670.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,其优异的电化学性能主要归因于过渡金属掺杂提高了电化学反应动力学性能以及电解质原位包覆改善了电极/电解质的界面锂离子传输特性。

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

七水合硫酸亚铁(99%,国药集团化学试剂有限公司),七水合硫酸钴(99.5%,国药集团化学试剂有限公司),尿素(99%,上海阿拉丁科技股份有限公司)

限公司), 升华硫(99.95%, 上海阿拉丁科技股份有限公司), 硫化锂[99.9%, 阿法埃莎(中国)化学有限公司], 五硫化二磷(99%, 上海阿拉丁科技股份有限公司), 乙二醇(99%, 上海阿拉丁科技股份有限公司),  $N,N$ -二甲基甲酰胺(99.9%, 上海阿拉丁科技股份有限公司), 无水乙腈(99.8%, 上海阿拉丁科技股份有限公司)。

## 1.2 材料制备

### 1.2.1 $\text{FeS}_2$ 及 Co 掺杂 $\text{FeS}_2$ 纳米颗粒( $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$ ) 的制备

称取 2.0 mmol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、25 mmol 升华硫和 10 mmol 尿素加入到 30 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺和 40 mL 乙二醇的混合溶剂中, 充分搅拌溶解后, 转移到 100 mL 的水热反应釜中, 在 180 °C 下反应 12 h。反应结束后, 将所得产物分别用去离子水、无水乙醇清洗 3 遍, 随后进行冷冻干燥 24 h, 最终获得  $\text{FeS}_2$ 。  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$  的制备方案与上述一致, 只是将其中的 0.2 mmol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  替代为 0.2 mmol  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  来获得。

### 1.2.2 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 包覆 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$ 的纳米颗粒( $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ )的制备

称取 0.049 g  $\text{Li}_2\text{S}$  和 0.101 g  $\text{P}_2\text{S}_5$  溶解在 20 mL 无水乙腈中, 形成均一的混合溶液, 然后称取 0.85 g  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$  加入到上述溶液中, 磁力搅拌 24 h。随后进行减压抽滤和真空干燥, 获得前驱体粉末。最后在氩气气氛下, 将前驱体粉末在 260 °C 下烧结 1 h, 获得  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 。

## 1.3 表征方法

采用 X 射线衍射 (XRD, Bruker AXS D8 Advance) 对样品的晶体结构进行表征。利用 S4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Talos F200 透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌、结构进行观察。使用扫描透射显微镜-能量分散谱 (STEM-EDS) 对样品的元素分布进行分析。

## 1.4 全固态电池的制备流程及电化学测试

将  $\text{FeS}_2$  或  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  纳米颗粒与  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  固体电解质以及导电添加剂 Super P 按照质量比 4:5:1 称取一定量, 置于研钵中研磨一段时间后形成复合正极。然后将 100 mg 的  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  和 50 mg 的 75% $\text{Li}_2\text{S}$ -24% $\text{P}_2\text{S}_5$ -1% $\text{P}_2\text{O}_5$  固体电解质粉末依次加入到直径为 10 mm 的聚四氟乙烯套筒中, 并在 240 MPa 的压力下将固体电解质粉末压

成双层固体电解质片。然后将正极均匀铺在  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  电解质的一侧, 在 240 MPa 的压力下进行压制, 最后再将锂片贴附在双层电解质的另一侧, 在 360 MPa 的压力下完成电池组装。

电池的充放电测试在武汉蓝电电池测试系统 LAND CT-2001A 上完成。分别对固态电池的充放电性能、循环性能进行测试, 截止电压为 1.0~3.0 V, 充放电环境为室温条件。采用 Solartron 1470E 多通道电化学工作站对固态电池的循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 进行测试。CV 测试电压范围为 1.0~3.0 V, 扫描速率为 0.2 mV/s。EIS 测试电压振幅为 15 mV, 频率范围为 10~10<sup>6</sup> Hz。

## 2 结果讨论

### 2.1 结构分析

为了研究  $\text{FeS}_2$  和  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  复合材料的结构, 分别对其做了 XRD 测试, 其结果如图 1 所示。通过对比  $\text{FeS}_2$  的标准 PDF 卡片可以发现,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  复合材料的晶体结构并没有发生变化, 也没有生成新相。此外, 在  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  峰谱上并没有发现  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的衍射峰, 其原因可能是  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  含量太少或者是  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$  结晶性太强导致  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的衍射峰被掩盖住了。

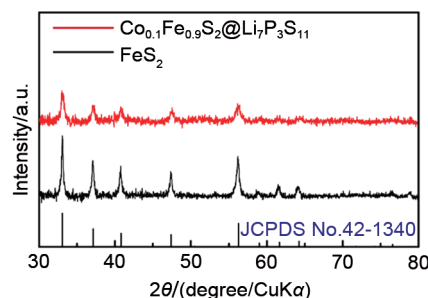


图1  $\text{FeS}_2$  和  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{FeS}_2$  and  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

### 2.2 形貌分析

图 2(a) 为纯  $\text{FeS}_2$  的 SEM 图像, 从图中可以看出, 直径为 200 nm 左右的  $\text{FeS}_2$  不规则纳米颗粒在空间中随机排列。图 2(b) 为  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的 SEM 图, 对比纯  $\text{FeS}_2$  可以看出,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的颗粒尺寸也在 200 nm 左右, 但是并没有观察到  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  电解质颗粒包覆在其表面, 原因可能是电解质颗粒尺寸较小。纳米尺寸的材料既能有效提高  $\text{Li}^+$



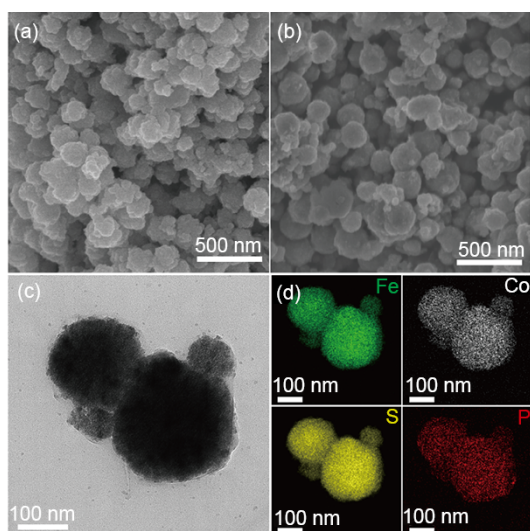


图2 (a)  $\text{FeS}_2$ 和(b)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的SEM图;  
 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的(c)TEM图和(d)STEM-EDS图  
Fig. 2 SEM images of (a)  $\text{FeS}_2$  and  
(b)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ; (c) TEM image and  
(d) STEM-EDS mapping of  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

的传输速度,又能增大活性物质与电解质之间的接触面积。为了说明电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 包覆在 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$ 的表面,采用TEM和STEM-EDS进行进一步表征。图2(c)是 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的TEM图。从图2(c)中可以看出 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 呈现100~200 nm左右的规则纳米球状,其结果与SEM结果相吻合。图2(d)为纳米球形的 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的STEM-EDS图。红色P元素来源于 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 固体电解质,证实了电解质 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 均匀分布在 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$ 的表面。

### 2.3 电化学性能分析

为了研究 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 $\text{FeS}_2$ 的反应机理,将制备的电极材料应用于全固态电池中,测试其在1.0~3.0 V之间的循环伏安曲线。图3(a)显示的是 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 前3圈的CV曲线,在首次阴极扫描过程中,在1.8 V附近出现了一个较弱还原峰,对应于 $\text{Li}^+$ 嵌入到 $\text{FeS}_2$ 中形成的 $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ 嵌锂化合物。在1.5 V附近的强还原峰,对应于转化反应生成的单质Fe和 $\text{Li}_2\text{S}$ 。在首次阳极扫描过程中出现的两个氧化峰1.9 V和2.5 V,分别对应于 $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ 的生成以及 $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ 发生转化反应生成 $\text{FeS}_y$ 和S。在随后的两圈扫描中,其CV曲线基本重合,说明 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 具有很高的可逆性。相比于 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , $\text{FeS}_2$ 的首次阴极扫描的

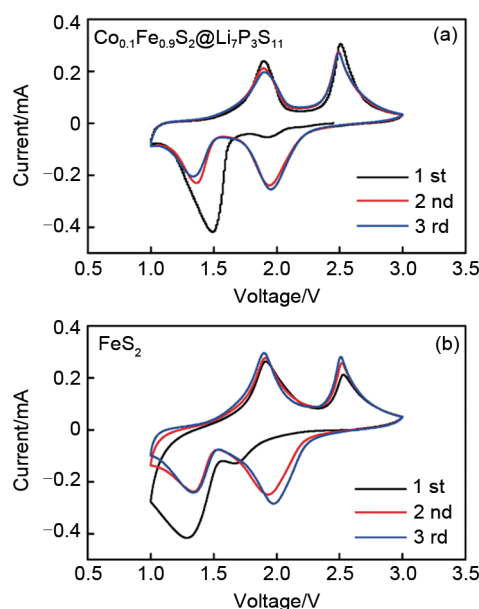


图3 (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和(b)  $\text{FeS}_2$ 在  
1.0~3.0 V的循环伏安曲线

Fig. 3 CV profiles of (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and  
(b)  $\text{FeS}_2$  in the range of 1.0~3.0 V

还原峰位置向左发生一定程度的偏移(弱还原峰位置在1.7 V左右,强还原峰位置在1.4 V左右),表现出相对较低的电化学反应过程。对比两者CV曲线,可以发现, $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的电化学反应动力学过程得到增强,其原因一方面在于Co掺杂的催化效果,另一方面得益于电解质原位包覆改性了电极/电解质界面离子传输性能。

图4显示了 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 $\text{FeS}_2$ 在不同电流密度下的充放电曲线。由图可以很明显看出, $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的倍率性能比 $\text{FeS}_2$ 更好。在电流密度为100、200、500和1000 mA/g下, $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的放电比容量分别为881.6、786.4、697.1和648.2 mA·h/g。相比之下, $\text{FeS}_2$ 仅放出686.8、614.2、521.3和373.9 mA·h/g的放电比容量。

图5(a)、(b)为 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 $\text{FeS}_2$ 在200 mA/g电流密度下的充放电曲线。 $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 和 $\text{FeS}_2$ 的首圈放电比容量分别为882.1和812.2 mA·h/g,首次库仑效率分别为83.2%和73.8%。 $\text{FeS}_2$ 电极在首次充放电曲线中,可以看到一个放电平台(约1.4 V)和两个充电平台(1.9、2.5 V),这和CV曲线一致。但是50圈后,可以看到 $\text{FeS}_2$ 充放电平台坍塌严重,其主要原因在于纳米Fe的团聚及离

子/电子绝缘体  $\text{Li}_2\text{S}$  的产生, 导致反应动力学性能急剧下降以及容量衰减<sup>[15, 18]</sup>。而  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  保持了很好的充放电平台, 此外, 由图还可以看出, 相较于  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的充放电平台更长更平缓, 说明改性后的正极材料具有更小的极化和更好的反应动力学性能。图 5(c) 显示了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  和  $\text{FeS}_2$  在 100 圈内的循环稳定性。在电流密度为 200 mA/g 下,  $\text{FeS}_2$  首圈放电比容量为 812.2 mA·h/g, 循环 100 圈后放电比容量仅为 153 mA·h/g。相较于纯  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  的循环性能更好, 首圈放电比容量为 882.1 mA·h/g, 循环 100 圈后放电比容量为 670.9 mA·h/g。其优异的电化学性能主要归因于过渡金属 Co 的掺杂具有催化的作用, 能有效降低反应活化能, 最终使电化学反应动力学显著提高<sup>[15]</sup>。而电解质  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  原位包覆不仅能改善电极/电解质固固接触, 形成良好稳定的界面层, 降低界面阻抗, 还能有效缩短锂离子传输路径, 进一步提高电池的循环和倍率性能<sup>[17, 19]</sup>。

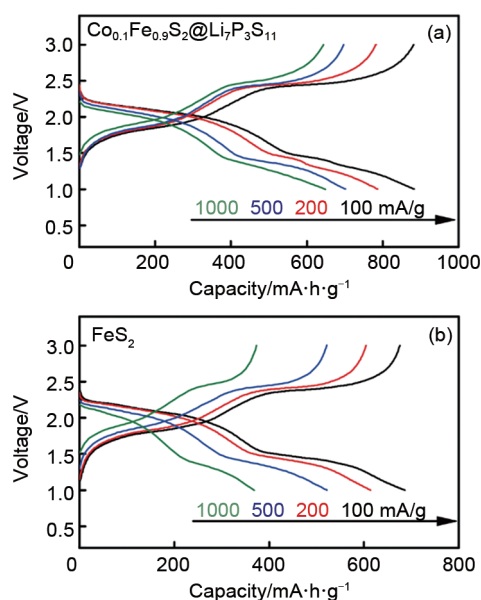


图4 (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  和 (b)  $\text{FeS}_2$  的倍率充放电曲线

Fig. 4 The rate performances of (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and (b)  $\text{FeS}_2$  cathodes under different current densities

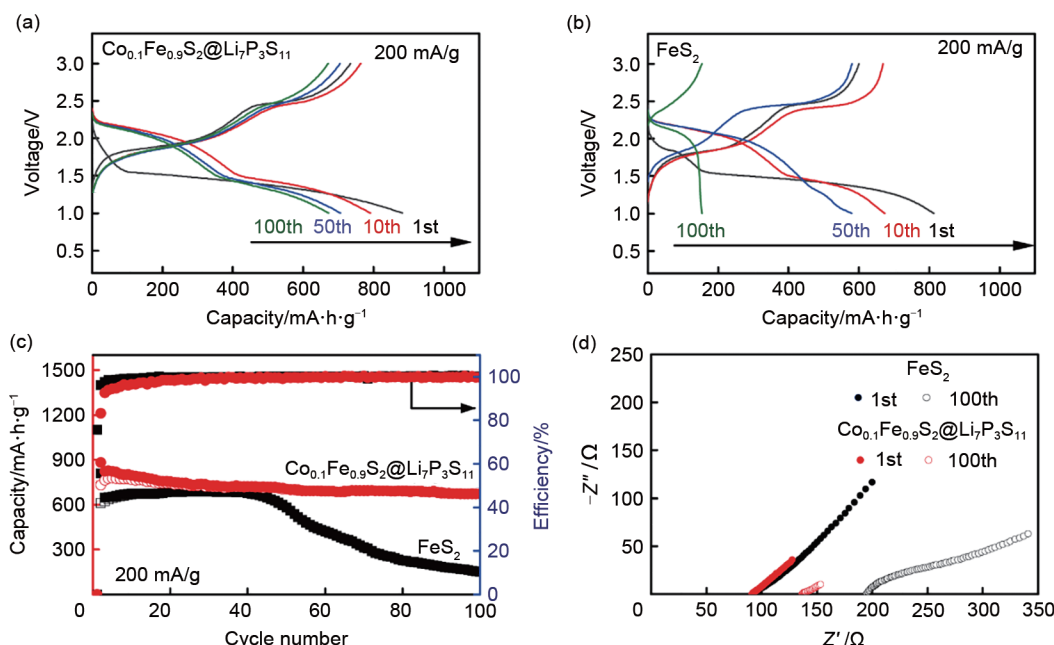


图5 (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  和 (b)  $\text{FeS}_2$  在 1.0~3.0 V 的恒流充放电曲线; (c)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  和  $\text{FeS}_2$  在 1.0~3.0 V、200 mA/g 下的循环曲线; (d)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  和  $\text{FeS}_2$  首圈和循环 100 圈后的 EIS 曲线  
Fig. 5 Galvanostatic charge-discharge profiles of (a)  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and (b)  $\text{FeS}_2$  cathode in the range of 1.0~3.0 V; (c) cycling stability of  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and  $\text{FeS}_2$  cathode in the range of 1.0~3.0 V at 200 mA/g; (d) nyquist plots for  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and  $\text{FeS}_2$  cathode after 1<sup>st</sup> and 100<sup>th</sup> cycles

为了进一步理解  $\text{FeS}_2$  和  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  电极材料的容量变化机制, 测试了两者的首圈和循环 100 圈后的 EIS。如图 5(d) 所示, 曲线与实轴  $Z'$  对

应的交点为欧姆阻抗, 来自于电极材料和固体电解质内部阻抗。可以看到, 首次充放电后,  $\text{FeS}_2$  对应的欧姆阻抗为 94.3  $\Omega$ , 而  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  欧

姆阻抗为  $91\ \Omega$ 。尽管两者用的是同样电解质,但是  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  欧姆阻抗仍比  $\text{FeS}_2$  要低。循环 100 圈后,  $\text{FeS}_2$  的欧姆阻抗由  $94.3\ \Omega$  增加到  $196\ \Omega$ , 并且在中频区域出现了半圆, 对应于电荷转移阻抗, 主要来自于活性物质与电解质接触产生的界面阻抗。而  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  表现出比  $\text{FeS}_2$  更低的欧姆阻抗和电荷转移阻抗, 循环 100 圈后, 欧姆阻抗仅增加到了  $136.7\ \Omega$ , 并且在中频区未看见明显的半圆, 说明其较小的界面阻抗, 原因在于  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  表面包覆改性了电极/电解质界面锂离子传输特性。因此, 通过对比循环前后阻抗的变化说明  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  拥有更加稳定的循环性能。

### 3 结 论

本文通过溶剂热法制备了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$  纳米颗粒, 并在其表面原位包覆了一层  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  电解质, 制备了  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  纳米复合材料。在室温  $200\ \text{mA/g}$  电流密度下,  $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2@\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  纳米复合材料首圈放电比容量为  $882.1\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环 100 圈后, 放电比容量保持在  $670.9\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。其结果表明, 原位包覆  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  电解质以及过渡金属掺杂能提高  $\text{FeS}_2$  正极材料的可逆比容量和循环稳定性。其原因一方面在于电解质原位包覆改善了电极/电解质界面锂离子传输特性并提高了稳定性; 另一方面, 过渡金属的掺杂能有效提高电化学反应动力学过程。

### 参考文献

- [1] CHEN W, LEI T, WU C, et al. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): doi: 10.1002/aenm.201702348.
- [2] JI X L, LEE K T, NAZAR L F, et al. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [3] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [4] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2011, 11(1): 19-29.
- [5] 谷穗, 靳俊, 卢洋, 等. 锂硫电池的穿梭效应与抑制[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(5): 1026-1040.  
GU S, JIN J, LU Y, et al. Recent progress in research on the shuttle effect and its suppression for lithium sulfur batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(5): 1026-1040.
- [6] WU J, LIU S, HAN F, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): doi: 10.1002/adma.202000751.
- [7] HAYASHI A, NOI K, SAKUDA A, et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: doi: 10.1038/ncomms1843.
- [8] LIN Z, LIANG C. Lithium-sulfur batteries: From liquid to solid cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(3): 936-958.
- [9] 高静, 任文峰, 陈剑. 全固态锂硫电池的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(3): 557-571.  
GAO J, REN W F, CHEN J. Research progress of all solid-state lithium sulfur batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(3): 557-571.
- [10] ZHANG Q, DING Z, LIU G, et al. Molybdenum trisulfide based anionic redox driven chemistry enabling high-performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 168-180.
- [11] ZHANG Q, WAN H, LIU G, et al. Rational design of multi-channel continuous electronic/ionic conductive networks for room temperature vanadium tetrasulfide-based all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 771-782.
- [12] SHAO-HORN Y, OSMIALOWSKI S, HORN Q C. Nano-FeS<sub>2</sub> for commercial Li/FeS<sub>2</sub> primary batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(11): doi: 10.1149/1.1513558.
- [13] TAO Y, RUI K, WEN Z, et al. FeS<sub>2</sub> microsphere as cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 290: 47-52.
- [14] ZHU Y, FAN X, SUO L, et al. Electrospun FeS<sub>2</sub>@Carbon fiber electrode as a high energy density cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1529-1538.
- [15] WAN H, LIU G, LI Y, et al. Transitional metal catalytic pyrite cathode enables ultrastable four-electron-based all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9551-9560.
- [16] ZHANG H, WANG L, LI Q, et al. Cobalt nanoparticle-encapsulated carbon nanowire arrays: Enabling the fast redox reaction kinetics of lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2018, 140: 385-393.
- [17] ZHANG Q, MWIZERWA J P, WAN H L, et al. Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> nanocomposites as cathode materials for all-solid-state lithium batteries with improved energy density and low cost[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23919-23925.
- [18] DOUGLAS A, CARTER R, OAKES L, et al. Ultrafine iron pyrite (FeS<sub>2</sub>) nanocrystals improve sodium-sulfur and lithium-sulfur conversion reactions for efficient batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 11156-11165.
- [19] SHI J, LIU G, WENG W, et al. Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>@Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> hexagonal platelets as cathodes with superior interfacial contact for all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14079-14086.