

# 具有微纳结构的 $\text{FeS}_2$ 的制备及其储锂性能研究

李苞, 李凡, 代冬梅, 段惠民, 王新博, 牛瑾, 常照荣

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

**摘要:**金属硫化物具有较大的理论容量,有望成为下一代的锂电池负极材料,但是充放电过程中材料发生严重的膨胀/收缩、晶体粉化,使得材料的比容量迅速衰减.本文以铁醇盐为原料制备具有花状微纳结构的  $\text{FeS}_2$ ,以达到抑制材料粉化效果.结果显示,300 °C 热处理得到的  $\text{FeS}_2$  样品能够充分保持中间体铁醇盐的花状微纳结构,结晶度高,450 °C 处理得到的样品表面为多孔状结构,而 800 °C 处理未得到目标产物,样品分子式是  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .电化学测试结果表明:300 °C 所得产物具有 1 484.3 mA · h/g 的放电比容量,高于 450 °C 的产物 (1 326.7 mA · h/g);在电流密度为 200 mA/g 条件下,100 次充放电循环后,300 °C 所得产物的放电比容量为 480.8 mA · h/g,远高于 450 °C 所得产物的放电比容量(215.8 mA · h/g).研究表明具有花状微纳结构对材料的粉化现象有较好的抑制作用.

**关键词:**花状铁醇盐;微纳结构; $\text{FeS}_2$ ;锂离子电池;负极材料

**中图分类号:**O646

**文献标志码:**A

过渡金属硫化物具有优异的光学、电学和磁学性能,可广泛应用于发光材料、电极材料、润滑材料等领域<sup>[1-4]</sup>.近几年过渡金属硫化物以其低成本作为新型的电池材料吸引了人们越来越多的目光.其中黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )以其理论比容量高(890 mA · h/g)、结构稳定、安全无污染等特点,受到了研究者的重视,被认为是一种有前途的负极材料<sup>[5]</sup>.但是, $\text{FeS}_2$  材料本征电导率较低、在循环过程中体积发生膨胀/收缩导致材料的结构受到严重破坏,造成循环过程中稳定性和倍率性能变差,阻碍了它们的实际应用<sup>[6-8]</sup>.

为了改善和提高  $\text{FeS}_2$  的循环性能,人们开发了不同结构和形貌的  $\text{FeS}_2$ ,如  $\text{FeS}_2$  八面体<sup>[9]</sup>、 $\text{FeS}_2$  微立方块<sup>[9]</sup>、纳米片组装的  $\text{FeS}_2$  微球<sup>[9]</sup>、二维的  $\text{FeS}_2$  纳米网<sup>[10]</sup>以及三维  $\text{FeS}_2$  纳米结构<sup>[11]</sup>等,但是上述文献报道的特殊形貌的材料尚未应用到储锂性能研究.在储锂性能方面,Feng 等人<sup>[12]</sup>研究发现,平均粒径为 500 nm 的  $\text{FeS}_2$  的电化学性能优于自然界获得的  $\text{FeS}_2$ .Huang 等人<sup>[13]</sup>在金基底上合成了硫化铁薄膜,在电流密度为 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  下,第 2 次循环的放电容量只有 442 mA · h/g.Yang 等人<sup>[14]</sup>测试了平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  和 50  $\mu\text{m}$  的颗粒的电化学性能,结果显示,粒径为 10  $\mu\text{m}$  的  $\text{FeS}_2$  颗粒的倍率性能低于 50 nm 的  $\text{FeS}_2$  颗粒.从上述文献可以看出, $\text{FeS}_2$  材料的电化学性能有待提高.另一方面,单纯的纳米材料具有较大的比表面积,便于质荷传输,但是在电池的制备工艺中,纳米材料的后期加工性能不如微米材料,因此具有微纳结构的  $\text{FeS}_2$  是提高材料电化学性能的可行方法.

本文开发出一种简便合成微纳结构  $\text{FeS}_2$  的方法.这种合成方法不需要任何模板,省去了模板制备、移除等繁琐的步骤.采用溶剂热法合成出铁醇盐后,将铁醇盐放入管式炉中通入  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2$  混合气,在不同温度下热处理,发现 300 °C 热处理可得到微纳结构的  $\text{FeS}_2$ ,该样品的形貌和铁醇盐中间体基本一致.在电流密度为 200 mA/g 时,经过 100 次循环,该样品的库伦效率稳定达到 98%,放电比容量为 480.8 mA · h/g,远高于 450 °C 所得产物的放电比容量(215.8 mA · h/g).这表明具有花状微纳结构对材料的粉化现象有较好的抑制作用.

收稿日期:2017-09-06;修回日期:2017-10-24.

基金项目:国家自然科学基金(51672071;21203056);高等学校学科创新引智计划(D17007);河南省高校科技创新团队(17IRTSTHN001).

作者简介(通信作者):李苞(1978-),男,河南周口人,河南师范大学副教授,博士,研究方向为绿色纳米能源, E-mail: li-bao@htu.edu.cn.

## 1 实 验

### 1.1 铁醇盐中间体的制备

将 0.21 g 的 FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶于 38 mL 乙二醇和 2 mL 乙二胺的混合溶液中,然后转移至反应釜,置入烘箱中,150 °C 下反应 24 h,冷却至室温后倒入离心管中离心,之后用无水乙醇洗涤 3 次,得到浅绿色的铁醇盐中间体,于烘箱中 60 °C 干燥过夜,即可得到铁醇盐中间体。

### 1.2 FeS<sub>2</sub> 负极材料的制备

将上述铁醇盐中间体放入管式炉中烧结,升温速率为 1 °C/min,烧结气氛为 H<sub>2</sub>S 与 N<sub>2</sub> 混合气氛(H<sub>2</sub>S 体积分数为 5%),烧结温度分别为 300、450、800 °C,恒温 2 h,自然冷却至室温即可。

### 1.3 样品的性能及表征

样品的结构分析采用德国 Bruker 公司生产的 D-8 型 X 射线衍射仪(XRD),Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线.样品的形貌分析采用日立的 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜(SEM)和日本电子的 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM).样品的热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris 1.

### 1.4 材料的电极制备及电化学测试

将活性物质、聚偏氟乙烯(PVDF)和炭黑按照质量比 8 : 1 : 1 的比例混合研磨均匀,加入 N-甲基吡咯烷酮后调成均匀的浆料,用刮刀把浆料涂在铜箔上,厚度为 25 μm,在烘箱中 80 °C 干燥.用裁片机裁制成直径 1 cm 的电极片,放入真空烘箱中 120 °C 干燥过夜,称重.以所制备的极片为研究电极,金属锂片为对电极,1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯,质量比为 1 : 1)为电解液,在氩气手套箱里组装成型号为 CR2025 的扣式电池,正负极之间的隔膜为 Celgard 2400.静置 12 h,在蓝电测试系统(武汉金诺电子股份有限公司,CT2001A)上进行恒电流密度的充放电测试,电压测试范围 0.05~3 V,温度为室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁醇盐中间体的表征

图 1a 是铁醇盐样品的 X 射线衍射仪(XRD)图谱.所得样品的 XRD 图谱和文献报道的在乙二醇中反应得到的铜醇盐、锡醇盐和铅醇盐等其他种类金属醇盐的 XRD 图谱类似<sup>[15-17]</sup>,因此可以认为该样品的 XRD 图谱显示是铁醇盐.根据 Chakroun<sup>[18]</sup>等人的研究,此铁醇盐中间体衍射图谱的产生是水镁石结构组成的层状结构.其中,强特征峰是乙二醇发生了醇解后与铁离子配合形成的典型特征.图 1b 是铁醇盐在氮气气氛下的热重图谱.可以看出在 N<sub>2</sub> 中 250~450 °C 范围内样品有一个很大的质量损失,质量损失约为 40%,而在 450 °C 之后 TGA 曲线趋于平稳.热重分析可以看出具有微纳结构的铁醇盐前驱体性质活泼,在 250 °C 时即能发生反应转变成相应的产物,而这一特性也有利于后期的热处理,使之生成目标化合物。

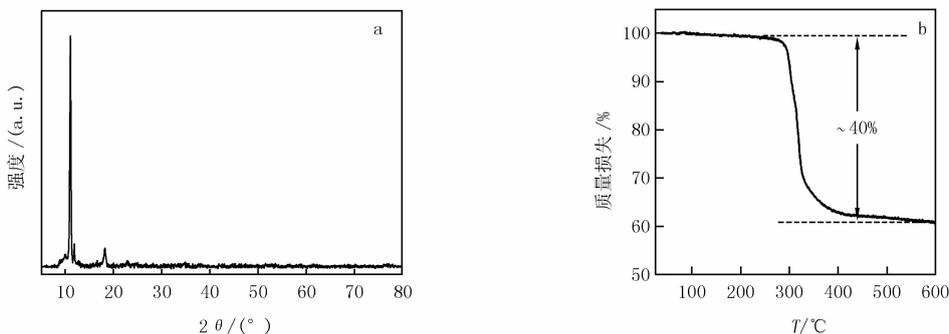


图 1 铁醇盐中间体的 XRD 图 (a) 及其在 N<sub>2</sub> 气氛下的热重图谱 (b)

图 2 显示的是铁醇盐中间体具体的形貌结构.从场发射扫描电子显微镜(图 2a)中很清晰地看出样品是形貌非常均一的具有微纳结构的花状物,平均直径约 8 μm,几乎看不到碎片或者其他形貌.在高倍 SEM 图

可以看出每个团簇是由纳米片交错堆叠而成的,纳米片的平均厚约 25 nm (图 2b).透射电子显微镜测试(TEM)能更清晰地了解铁醇盐的形貌和微观结构.从图 2c 可以观察到花状铁醇盐的特殊结构,微纳结构的中间区域纳米片堆积较多,边缘的纳米片较薄,与 SEM 照片显示的花状物非常吻合,直径约 8  $\mu\text{m}$ .在高倍 TEM 图下可以证明出纳米片表面没有孔道,电子束能穿透多层纳米片(图 2d),说明组成微纳结构的纳米片非常薄.

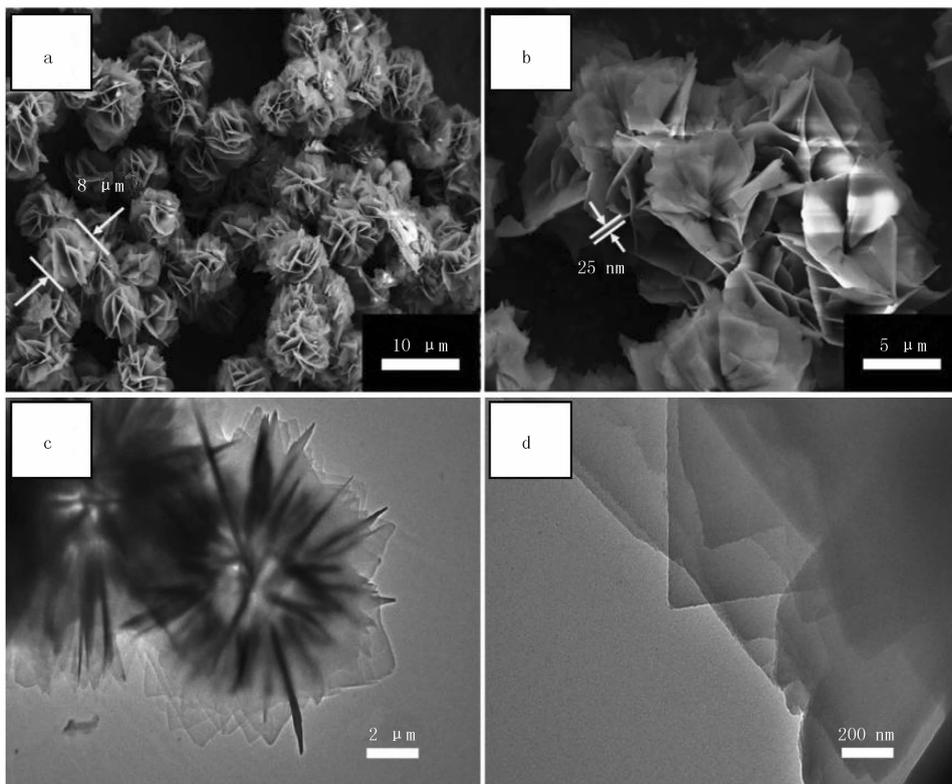


图2 铁醇盐中间体的 SEM(a, b) 和 TEM(c, d) 图

## 2.2 样品的表征

为了探索不同烧结温度对产物电化学性能的影响,将中间体分别在不同温度下进行烧结,考察烧结温度对产物形貌、结构及性能的影响.从图 3 中可以看出,铁醇盐在 300  $^{\circ}\text{C}$  热处理时得到的样品具有最好的 XRD 特征图谱,对照标准卡片发现所得样品为  $\text{FeS}_2$ .图中的衍射峰与标准卡片 JCPDS No.37-0475 的  $\text{FeS}_2$  标准峰相一致.位于  $25.886^{\circ}$ 、 $33.241^{\circ}$ 、 $37.232^{\circ}$ 、 $38.870^{\circ}$ 、 $40.585^{\circ}$ 、 $47.515^{\circ}$ 、 $52.004^{\circ}$ 、 $54.757^{\circ}$ 、 $61.729^{\circ}$ 、 $65.251^{\circ}$  的衍射峰,分别和样品的(110)、(101)、(111)、(120)、(200)、(121)、(211)、(130)、(131)、(310)晶面衍射相对应.衍射峰尖锐,证明产物的结晶性好.对照标准卡片发现铁醇盐在  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2$  混合气氛下 450  $^{\circ}\text{C}$  热处理得到的样品也具有  $\text{FeS}_2$  的特征结构.但是峰的强度低、半高宽大,说明 300  $^{\circ}\text{C}$  热处理得到的  $\text{FeS}_2$  样品的结晶度更好.对照标准卡片发现铁醇盐在  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2$  混合气氛下 800  $^{\circ}\text{C}$  热处理得到的样品为  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .从图中可以看出  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  样品衍射峰能与标准卡片 JCPDS No.34-1470 的  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  标准峰对应,峰的位置  $22.96^{\circ}$ 、 $33.796^{\circ}$ 、 $43.715^{\circ}$ 、 $53.044^{\circ}$ 、 $57.166^{\circ}$ 、 $65.082^{\circ}$  处分别对应  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  样品的(200)、(205)、(2010)、(220)、(2015)、(3014)晶面,衍射峰清晰,峰的强度明显.之所以生成  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  而不是  $\text{FeS}_2$ ,可能是高温下铁醇盐分解成多种价态的铁离子与  $\text{H}_2\text{S}$  气体反应生成的.由于得到的样品不是  $\text{FeS}_2$ ,所以后面该样品不再讨论.

图 4(a, b) 是 300  $^{\circ}\text{C}$  热处理得到的  $\text{FeS}_2$  样品的 SEM 图.从图 4a 可以看出样品与铁醇盐中间体形貌相差不多,略微有团聚现象.颗粒仍然是由纳米片组成的微纳结构,基本和铁醇盐中间体一致,说明了在该温度下热处理微纳结构没有坍塌.从图 4b 中可以看出该样品的纳米片比铁醇盐的纳米片薄,部分微纳结构的片层出现了少量小孔.这可能是铁醇盐中间体分解产生了气体使得纳米片上出现了孔.这种微纳结构结合了纳米材料和微米材料的优点,能够缩短锂离子和电子的扩散路径,缓冲在充放电循环过程中引起材料结构的变

化.图 4(c,d)是 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的 SEM 图.从图 4c 可以看出 450 °C 热处理的样品的形貌保持度不如 300 °C 热处理的样品.如图 4c 中的椭圆所示,材料有团聚现象.从图 4d 中可以清晰地看出纳米片上有很多小孔,并且孔径比 300 °C 热处理的 FeS<sub>2</sub> 样品上的大.这可能是因为 300 °C 烧结时温度较低铁醇盐分解并不十分剧烈,而铁醇盐在 450 °C 下反应更剧烈,气体的释放速率更大,因此造孔更多且孔径更大.还有一种可能是材料在高温条件下挥发,具体原因还有待进一步探索.我们还发现 450 °C 热处理的样品的纳米片的厚度比 300 °C 热处理的样品的小,这种由于温度升高使纳米片变薄的情况,与文献结果一致<sup>[19]</sup>.

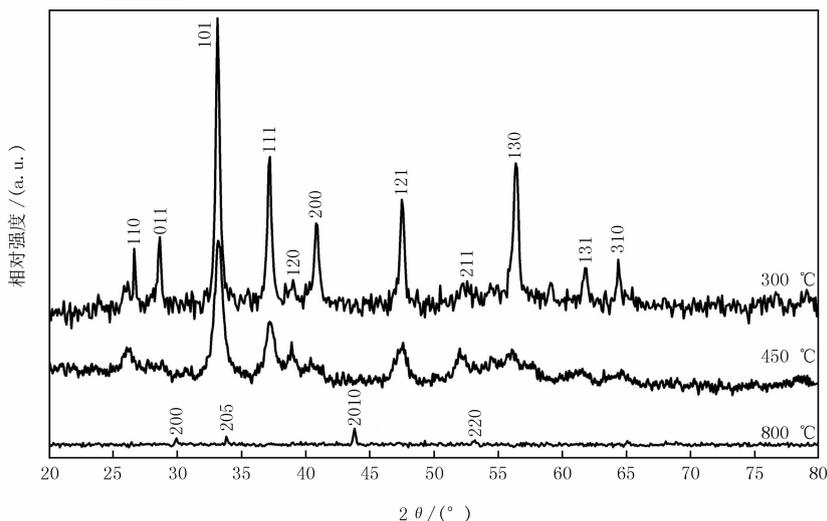


图 3 300、450 和 800 °C 热处理得到的铁硫化合物的 XRD 图谱

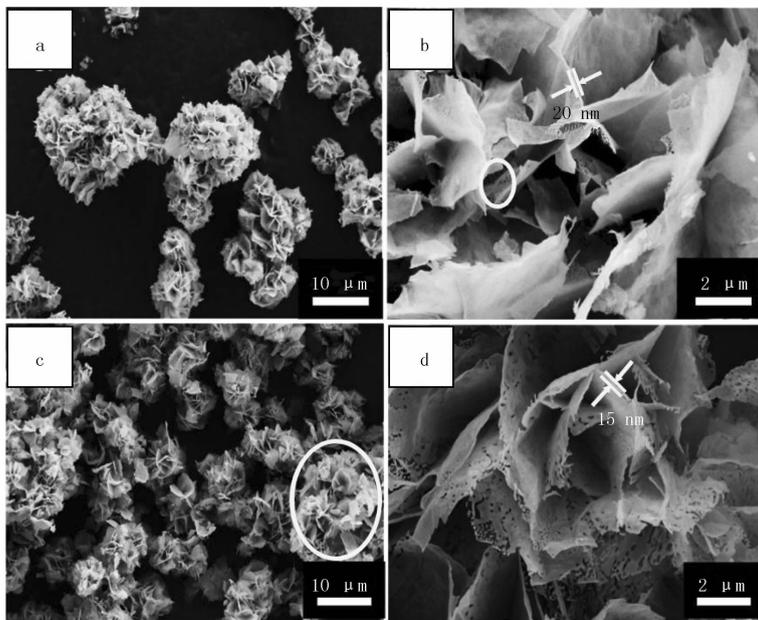


图 4 300 °C (a, b) 和 450 °C (c, d) 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的 SEM 图

图 5a 和 5b 是 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的 TEM 图.从图 5a 中可以看出 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品和铁醇盐中间体的形貌相似,边缘的纳米片层厚度均匀,微纳结构的中心部分片层堆叠的较多,从边缘部分可以清楚地看出片层较薄.图 5c 和 5d 是 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的 TEM 图.从图 5c 中可以清晰地看出来在 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的形貌和 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的大体相似.从图 5d 中高倍放大条件下可以明显地看出 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 纳米片具有多孔结构,这与 SEM 结果吻合.

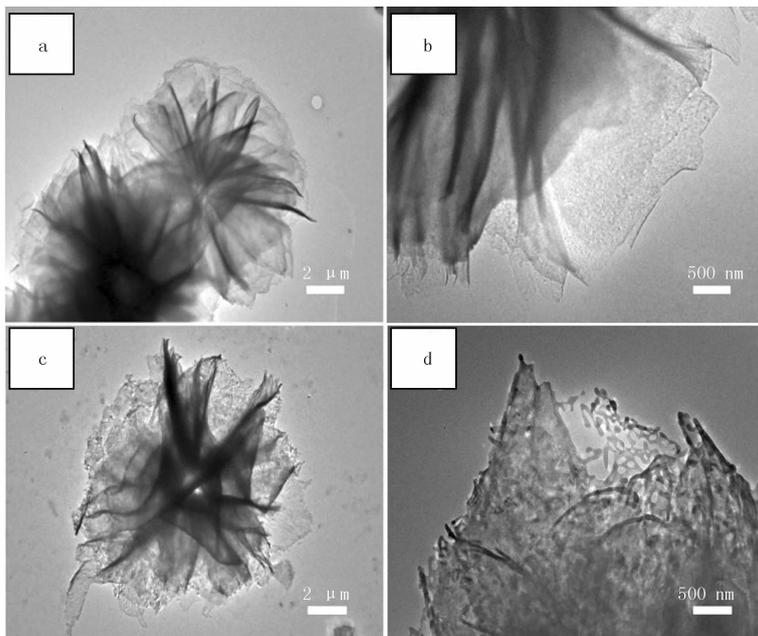


图5 300 °C (a, b) 和 450 °C (c, d) 热处理得到的  $\text{FeS}_2$  样品的 TEM 图

### 2.3 电化学性能测试与分析

图 6 是在 200 mA/g 的电流密度下,电压范围为 0.05~3 V 时,不同样品的充放电曲线测试结果.锂离子电池的电化学性能与材料晶体结构、形貌有关.锂离子可以扩散到晶体结构的层间.微纳结构是由纳米片构成的微米团簇,纳米片层结构对锂离子的嵌入和脱出是很有利的.除此之外,铁离子的转化反应对提高微纳结构材料的储锂性能也是有利的.图 6a 显示了 300 °C 热处理得到的具有微纳结构的  $\text{FeS}_2$  前 3 次充放电曲线.该电池的首次放电曲线显示电压突然下降,之后在 1.4 V 和 1.45 V 之间有个相对较长的平台.第一个放电平台与 Fe、 $\text{Li}_2\text{S}$  以及富锂相有关,并与每个  $\text{FeS}_2$  的 Li 转移数量有关.随后的放电曲线不同于第一次的放电曲线,说明黄铁矿还原机制发生了变化.人们普遍认为 Li 和  $\text{FeS}_2$  的反应分为两步<sup>[20]</sup>:在第 1 步中, $\text{FeS}_2$  转变为  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  电压约为 2 V,在第 2 步中  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  转变为 Fe 和  $\text{Li}_2\text{S}$ ,电压约为 1.5 V 左右.反应方程如下:



第 2、3 次循环的放电曲线显示两个平台大约在 1.5 V 和 2.0 V.充电曲线显示两个平台大约在 1.8 V 和 2.45 V 左右,与上述反应机理一致.

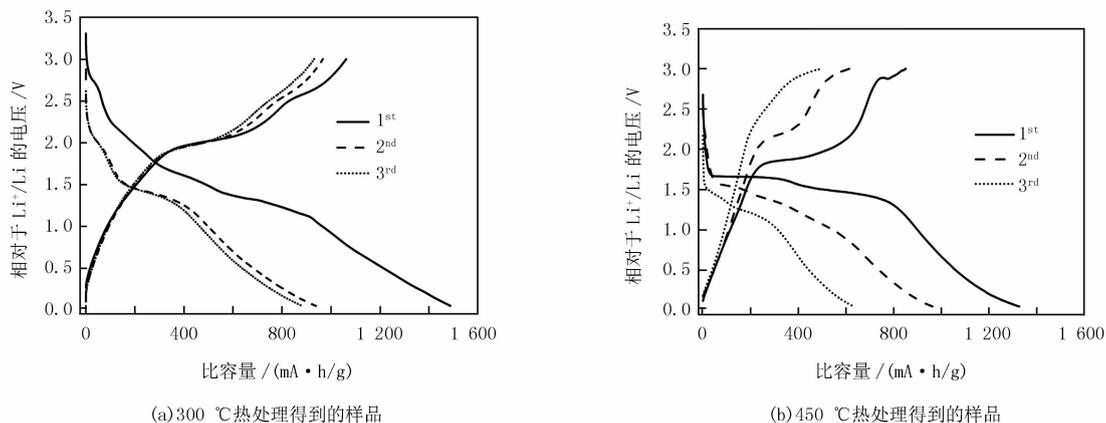


图6 在  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{N}_2$  混合气氛中不同温度下热处理得到的样品的前 3 次充放电曲线

普通的锂离子电池材料,放电和充电的比容量并不是完全一样,对于锂离子电池负极材料来说,充电比容量和放电比容量比值就是其库伦效率,这个数值一般情况下都是小于 100%,损失的容量来自结构的变化、固体电解质界面(SEI)膜的形成等不可逆容量.微纳结构 FeS<sub>2</sub> 样品第 1 次放电比容量是 1 484.3 mA·h/g,这远远大于第 1 次充电比容量(947.2 mA·h/g).在第 1 个充放电周期中,库伦效率只有 63.8%.这种不可逆的损失约 537.1 mA·h/g,主要是不可逆过程如电解液的分解并形成 SEI 层.在第 2 次充放电周期中,放电比容量和充电比容量分别是 938.3 和 845.5 mA·h/g,库伦效率迅速增加到 90%.

图 6b 显示的是 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 材料的充放电曲线,可以看出,首次放电过程中在 1.45 V 和 1.6 V 之间出现了明显的放电平台,首次放电比容量为 1 326.7 mA·h/g,充电比容量为 850.6 mA·h/g,库伦效率为 64.1%.随后,虽然库伦效率增大,但是比容量衰减的非常大.通过对比在 300 °C 和 450 °C 热处理的样品发现,经过 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品在前 3 次充放电循环过程中比容量衰减了约 691.8 mA·h/g.

图 7 是在电压窗口为 0.05~3 V 之间,电流密度为 200 mA·h/g 时不同温度下热处理的样品的循环放电容量图.图 7a 显示了 300 °C 热处理得到的微纳结构的 FeS<sub>2</sub> 样品的长期循环性能.从第 4 周期开始,材料的放电比容量趋于稳定.100 次充放电循环后,该样品的放电比容量为 480.8 mA·h/g,高于文献[21]报道的 FeS<sub>2</sub> 样品,与 FeS<sub>2</sub>/rGO 复合材料接近.从第 5 周期开始,材料的库伦效率稳定达到 98% 左右.100 次循环后,样品的放电比容量仍然高于石墨材料的理论值,表现出显著的放电比容量和良好的循环稳定性.这些优异电化学性能得益于微纳结构具有高的比表面积和纳米片子单元.

图 7b 显示的是经过 450 °C 热处理的 FeS<sub>2</sub> 样品的长期循环性能.从图中可以看出在第 1 次循环过程中放电比容量为 1 326.7 mA·h/g,第 6 次循环放电比容量为 450.8 mA·h/g,说明前 6 次循环过程中比容量衰减严重,可能原因是多孔材料比表面积更大,表面形成 SEI 膜所需的电解液更多,即消耗电池内的电解液更多,使得容量衰减更快.在之后的循环过程中比容量衰减平稳,经过 100 次循环后,放电比容量为 215.8 mA·h/g.对比这两个样品发现,450 °C 热处理的 FeS<sub>2</sub> 样品远不如 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的循环性能好.导致这一现象出现的原因可能有两个:一方面,透射电镜照片显示 450 °C 热处理的 FeS<sub>2</sub> 样品没有在 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品形貌保持的好;另一方面是 450 °C 热处理的 FeS<sub>2</sub> 样品是由小颗粒组成的多孔结构,造成样品在充放电过程中电子导电性差.如图 8 所示,图 8a 是电子在没有孔的样品里的传输路径示意图,图 8b 是电子在多孔的样品里的传输路径示意图,对比这两种样品的电子传输路径,很容易发现多孔样品的传输路径比没有孔的样品远,容易短路,因此电子导电性差.

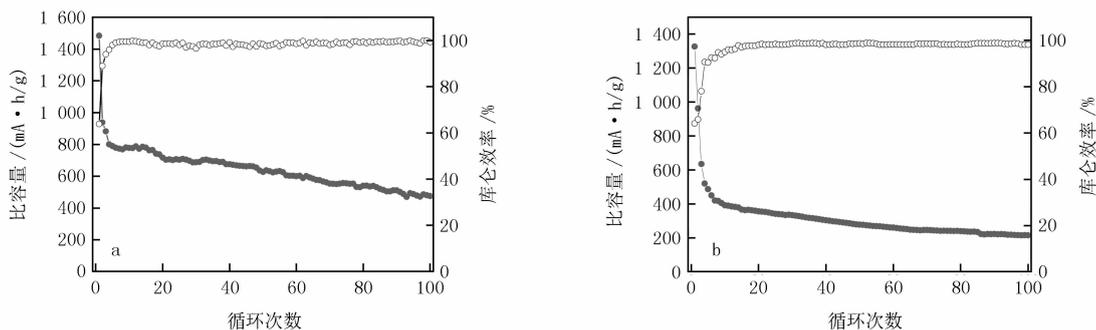


图 7 300 °C (a) 和 450 °C (b) 热处理得到样品的循环放电容量图

### 3 结 论

采用简单的溶剂热法合成出了铁醇盐中间体,然后将干燥的铁醇盐中间体在硫化氢和氮气混合气氛中不同温度下热处理得到负极材料.结构表征显示在 300 °C 和 450 °C 热处理都能制备出 FeS<sub>2</sub> 样品,而在 800 °C 热处理得到的是 Fe<sub>9</sub>S<sub>10</sub> 样品.形貌表征结果显示在 300 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品和铁醇盐花状微纳结构的形貌基本一致,而 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品不如 300 °C 热处理得到样品的形貌保持得好.电化学测试表明,300 °C 下热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品具有最好的电化学性质.在电流密度为 200 mA·h/g 时,首次放电比容量为 1 484.3 mA·h/g,高于 450 °C 热处理得到的 FeS<sub>2</sub> 样品的首次放电比容量 1 326.7 mA·h/g,

经过 100 次循环,放电比容量为  $480.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,而  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理得到的  $\text{FeS}_2$  样品的放电比容量为  $215.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,研究表明具有花状微纳结构对材料的粉化现象具有较好的抑制作用。

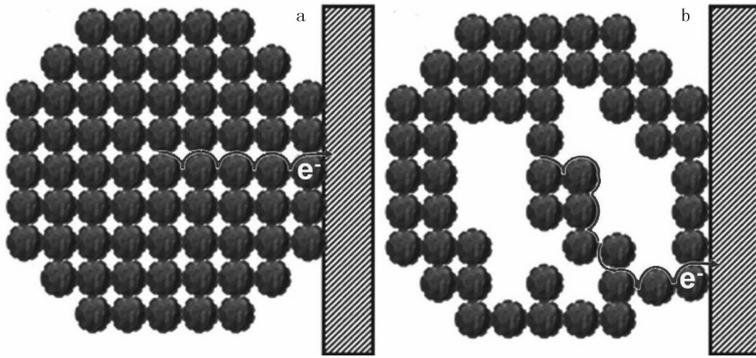


图 8 电子在无孔样品 (a) 和多孔样品 (b) 颗粒内的传输路径示意图

### 参 考 文 献

- [1] 辛永亮,胡建强,杨士钊,等.分散剂对基础油中纳米二硫化钼颗粒分散与润滑性能的影响研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(1):15-21.
- [2] LIU Z M,LU T C,SONG T,et al.Structure-designed synthesis of  $\text{FeS}_2$ @C yolk-shell nanoboxes as a high-performance anode for sodium-ion batteries[J].Energy Environ Sci,2017,10:1576-1580.
- [3] FAN H H,LI H H,HUANG K H,et al.Metastable Marcasite- $\text{FeS}_2$  as a New Anode Material for Lithium Ion Batteries:CNFs-Improved Lithiation/Delithiation Reversibility and Li-Storage Properties[J].ACS Appl Mater Inter,2017,9:10708-10716.
- [4] 汤宏伟,秦亚雷,侯燕,等.沉淀法制备  $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$  及其水基超级电容器性能测试[J].河南师范大学学报(自然科学版),2017,45(3):102-105.
- [5] HE J R,LI Q,CHEN Y F,et al.Self-assembled cauliflower-like  $\text{FeS}_2$  anchored into graphene foam as free-standing anode for high-performance lithium-ion batteries[J].Carbon,2017,114:111-116.
- [6] XU L,HU Y J,ZHANG H X,et al.Confined Synthesis of  $\text{FeS}_2$  Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotube Hybrids for Ultrastable Lithium-Ion Batteries[J].ACS Sustain Chem Eng,2016,4:4251-4255.
- [7] PAN G X,CAO F,XIA X H,et al.Exploring hierarchical  $\text{FeS}_2$ /C composite nanotubes arrays as advanced cathode for lithium ion batteries[J].J Power Sources,2016,332:383-388.
- [8] GAN Y P,XU F Q,LUO J M,et al.One-pot Biotemplate Synthesis of  $\text{FeS}_2$  Decorated Sulfur-doped Carbon Fiber as High Capacity Anode for Lithium-ion Batteries[J].Electrochim Acta,2016,209:201-209.
- [9] WANG D W,WANG Q H,WANG T M,et al.Controlled growth of pyrite  $\text{FeS}_2$  crystallites by a facile surfactant-assisted solvothermal method[J].CrystEngComm,2010,12:755-761.
- [10] GAO P,XIE Y,YE L,et al.From 2D nanoflats to 2D nanowire networks: A novel hyposulfite self-decomposition route to semiconductor  $\text{FeS}_2$  nanowebs[J].Cryst Growth Des,2006,6:583-587.
- [11] KAR S,CHAUDHURI S.Solvothermal synthesis of nanocrystalline  $\text{FeS}_2$  with different morphologies[J].Chem Phys Lett,2004,398:22-26.
- [12] FENG X,HE X,PU W,et al.Hydrothermal synthesis of  $\text{FeS}_2$  for lithium batteries[J].Ionics,2007,13:375-377.
- [13] HUANG S,LIU X,LI Q Y,et al.Pyrite film synthesized for lithium-ion batteries[J].J Alloy Compd,2009,472:L9-L12.
- [14] Yang S H,OSMIALOWSKI S,HORN Q C.Nano- $\text{FeS}_2$  for commercial Li/ $\text{FeS}_2$  primary batteries[J].J Electrochem Soc,2002,149:A1499-A1502.
- [15] WANG Y,JIANG X,XIA Y.A solution-phase,precursor route to polycrystalline  $\text{SnO}_2$  nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions[J].J Am Chem Soc,2003,125:16176-16177.
- [16] YU X Y,XU R X,GAO C,et al.Novel 3D hierarchical cotton-candy-like  $\text{CuO}$ : surfactant-free solvothermal synthesis and application in As (III) removal[J].ACS Appl Mater Inter,2012,4:1954-1962.
- [17] JIANG X,WANG Y,HERRICKS T,et al.Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires[J].J Mater Chem,2004,14:695-703.
- [18] CHAKROUNE N,VIAU G,AMMAR S,et al.Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide,  $\text{Co II} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ [J].New J Chem,2005,29:355-361.

- [19] 李青.三维花状金属氧化物纳米材料的合成及其电化学性能研究[D].长沙:湖南大学,2014.
- [20] Montoro L A,Rosolen J M.Gelatin/DMSO:a new approach to enhancing the performance of a pyrite electrode in a lithium battery[J].Solid State Ionics,2003,159(3/4):233-240.
- [21] ZHAO P,CUI H,LUAN J,et al.Porous FeS<sub>2</sub> nanoparticles wrapped by reduced graphene oxide as high-performance Lithium-ion battery cathodes[J].Mater Lett,2017,186:62-65.

## Synthesis of FeS<sub>2</sub> materials with micro/nano structure and their Lithium storage performances

Li Bao, Li Fan, Dai Dongmei, Duan Huimin, Wang Xinbo, Niu Jin, Chang Zhaorong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** Transition metal sulfide presents a big theoretical capacity, which might be one of anode materials of the next generation Li-ion battery. However, its capacity would suffer a sudden decrease due to the particle powdering, as the result of the serious expansion/contraction of electrode material during the charge/discharge process. Here three samples of iron/sulfur materials were prepared by sintering the flower-like micro/nano structural iron alkoxides under a mixed N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S atmosphere at 300, 450 and 800 °C. The results showed the sample sintered at 300 °C was with the structure of FeS<sub>2</sub>, which maintained the morphology of iron alkoxides precursor and showed a well crystalline. Sample obtained at 450 °C was also with the structure of FeS<sub>2</sub>. The surface of nanosheets within the sample exhibited a porous structure. Unfortunately, sample sintered at 800 °C was proved to be Fe<sub>9</sub>S<sub>10</sub>. Results of electrochemical tests showed that FeS<sub>2</sub> obtained under 300 °C exhibited an initial discharge capacity of 1 484.3 mA · h/g at 200 mA/g, higher than that of the other samples at 450 °C (1 326.7 mA · h/g). More importantly, after 100 times charge/discharge cycles (200 mA/g), sample prepared under 300 °C showed a discharge capacity of 480.8 mA · h/g, which was far more than the sample sintered at 450 °C (215.8 mA · h/g). The results in this paper proved that it could be an effective way to inhibit the particle powdering by designing a flower-like micro/nano structural FeS<sub>2</sub>.

**Keywords:** flower-like iron alkoxides; micro-nano structure; FeS<sub>2</sub>; Li-ion batteries; anode materials

[责任编辑 赵晓华]