



# 二硫化钴@二硫化钴/硫化锌/聚多巴胺蛋黄 多层异质壳微球的制备及储锂性能

吴帆, 袁永锋

(浙江理工大学机械自动控制学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为解决二硫化钴作为锂离子电池负极材料倍率性能差、循环寿命短的问题, 以钴甘油酸酯球为模板, 通过刻蚀络合反应、硫化反应和聚合反应制备了具有蛋黄多层异质壳结构的二硫化钴@二硫化钴/硫化锌/聚多巴胺微球。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、拉曼光谱仪、电池性能测试仪和电化学工作站对微球的形貌、结构和储锂性能进行测试与表征。结果表明: 以二硫化钴@二硫化钴/硫化锌/聚多巴胺微球用作锂离子电池负极材料, 在电流密度为 1.0 A/g 的条件下循环 600 次后, 放电容量保持在 921 mAh/g, 在 10.0 A/g 的高倍率下放电容量为 184 mAh/g, 这证明微球具有稳定的循环性能和优异的倍率能力。研究表明, 蛋黄多层异质壳结构为二硫化钴在锂离子电池负极材料的应用提供了新的复合设计思路。

**关键词:** 锂离子电池; 蛋黄壳结构; 金属硫化物; 聚多巴胺; 异质结构

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024)09-0609-09

**引文格式:** 吴帆, 袁永锋. 二硫化钴@二硫化钴/硫化锌/聚多巴胺蛋黄多层异质壳微球的制备及储锂性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(5): 609-617.

**Reference Format:** WU Fan, YUAN Yongfeng. Preparation and lithium storage properties of  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  microspheres with yolk multilayered heterogeneous shell structure[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(5): 609-617.

## Preparation and lithium storage properties of $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ microspheres with yolk multilayered heterogeneous shell structure

WU Fan, YUAN Yongfeng

(School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To solve the problems of poor rate performance and short cycle life of cobalt disulfide ( $\text{CoS}_2$ ) as a negative electrode material of lithium ion batteries,  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  microspheres with yolk multilayered heterogeneous shell structure were prepared by etching complexation reaction, sulfuration reaction and polymerization reaction with cobalt glycerol ester spheres as a template. Scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffractometer, X-ray photoelectron spectrometer, Raman spectrometer, battery performance tester and electrochemical workstation were used to test and characterize the morphology, structure and lithium storage performance of the microspheres. The results showed that when  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  microspheres were used as negative electrode materials for lithium ion batteries, after 600 cycles at a current density of 1.0 A/g, the discharge capacity was maintained at 921 mAh/g, and the discharge capacity was 184 mAh/g at a high rate of 10.0 A/g. This proved that the microspheres had stable cycling performance and excellent magnification ability. The results show that the yolk multilayered heterogeneous shell structure provides a new composite design idea for the application of  $\text{CoS}_2$  in the negative electrode material of lithium ion batteries.

**Key words:** lithium-ion batteries; yolk-shell structure; metal sulfide; polydopamine; heterostructure

## 0 引言

近年来,随着便携式电子设备与新能源汽车的飞速发展,二次电池的需求日益增长<sup>[1]</sup>。锂离子电池由于能量密度高、工作寿命长得到广泛应用。目前商用锂离子电池主要使用石墨作为负极材料,但石墨的理论容量较低,无法满足市场对锂离子电池性能的高要求<sup>[2]</sup>。过渡金属硫化物的理论比容量高、价格低廉,因而成为替代石墨的热门材料。其中,二硫化钴( $\text{CoS}_2$ )因具有较高的理论容量(870 mAh/g)受到了广泛关注。然而, $\text{CoS}_2$ 的电导率较低,导致倍率性能较差;脱嵌锂过程中体积变化较大,导致材料快速粉化,循环寿命变短。上述问题严重阻碍了 $\text{CoS}_2$ 在锂离子电池的应用<sup>[3-4]</sup>。

为了提高 $\text{CoS}_2$ 的循环稳定性,纳米工程化技术得到了广泛研究。Wang等<sup>[5]</sup>通过溶剂热法合成了 $\text{CoS}_2$ 空心球,获得比实心球更高的比容量和循环性能。空心球虽然比表面积大,但是空间利用率低。和空心球相比,蛋黄壳结构在空心壳层的内部封装一个蛋黄材料,因而具有更高的能量密度和更优的结构,例如Jiao等<sup>[6]</sup>合成的蛋黄壳 $\text{CoS}_2$ 在0.1 A/g循环200次后可以释放容量1083 mAh/g。然而,蛋黄壳的蛋壳比较单薄,强度较低,因此常规蛋黄壳结构的 $\text{CoS}_2$ 稳定性差,限制了储锂性能进一步提升。此外,将 $\text{CoS}_2$ 与碳基导电材料复合和构建双金属硫化物的方法,可以有效改善 $\text{CoS}_2$ 的电导率。例如Zhang等<sup>[7]</sup>通过硫化ZIF-67合成了多孔 $\text{CoS}_2$ /氮掺杂碳多面体材料,在0.1 A/g的电流密度下循环100次后可逆容量稳定在726.2 mAh/g。Yuan等<sup>[8]</sup>制备了 $\text{MoS}_2$ - $\text{SnS}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{G}$ ,由于 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{SnS}$ 的异质结作用,复合材料比 $\text{SnS}$ 或 $\text{MoS}_2$ 展示出更高的倍率性能和放电容量。因此,将蛋黄壳 $\text{CoS}_2$ 与金属硫化物和碳基导电材料复合,可以进一步提高其电导率与稳定性,实现优异的锂储存性能。

本文通过刻蚀络合反应在钴甘油酸酯球( $\text{Co-G}$ )表面生长ZIF-8(Zeolitic imidazolate framework-8),再通过硫化反应和聚合反应制备得到具有蛋黄多层异质壳的二硫化钴@二硫化钴/硫化锌/聚多巴胺( $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$ )微球。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、拉曼光谱仪(Raman)分析了 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$ 的形貌结构、物相和元素化学价态,通过电池性能测试仪和电

化学工作站研究了它的电化学储锂性能。本文为 $\text{CoS}_2$ 在锂离子电池的应用提供了新的复合设计思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )、盐酸多巴胺( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ )、N-甲基吡咯烷酮( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ )、聚偏二氟乙烯(PVDF)和六水合硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )购自上海麦克林生化科技股份有限公司;甘油( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )与异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ )购自杭州高晶精细化工有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )购自安徽安特食品股份有限公司;2-甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ )和三(羟甲基)氨基甲烷( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ )购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙炔黑购自国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 Co-G的合成

将0.375 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和40 mL甘油溶于160 mL异丙醇,混合溶液转移到内衬特氟龙的不锈钢高压反应釜,加热到180 °C,保温6 h。离心收集产物,乙醇洗涤2次,70 °C干燥。

#### 1.2.2 Co-G@ZIF-8的合成

将60 mg Co-G超声分散于100 mL甲醇溶液,加入500 mg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后搅拌溶解。将250 mg 2-甲基咪唑溶解于100 mL甲醇溶液,然后倒入Co-G的甲醇溶液并搅拌5 min,将混合溶液转移至水热反应釜,加热到80 °C,保温1 h。离心收集产物,乙醇洗涤2次,70 °C干燥。

#### 1.2.3 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$ 与 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2$ 的合成

将240 mg 硫代乙酰胺溶解到120 mL乙醇溶液,加入40 mg Co-G@ZIF-8。将溶液转移到反应釜,120 °C水热反应1 h,离心收集产物,乙醇洗涤3次,70 °C干燥,得到 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$ 。将Co-G@ZIF-8替换成Co-G,使用上述相同的工艺制备蛋黄壳结构的 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2$ 。

#### 1.2.4 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$ 的合成

将30 mg  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$ 分散到48 mL去离子水,加入58 mg  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ,超声分散15 min。向混合溶液添加24 mg PDA,搅拌5 h,将黑色沉淀离心,去离子水和乙醇洗涤数次,70 °C干燥。

### 1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, ULTRA-55, 德国

卡尔蔡司公司)观察合成产物的形貌,采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 日本电子(JEOL)公司)观察产物的显微结构,采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克(Bruker)公司)对产物的晶体结构进行分析,采用 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司)分析样品的元素价态,采用拉曼光谱仪(Raman, ThinVia, 英国雷尼绍公司)分析样品的化学结构。

#### 1.4 电化学测试

在手套箱中组装 CR2025 型硬币电池,电解质为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ , 锂箔和微孔聚丙烯膜(Celgard 2500)作为对电极和隔膜。为制备工作电极,将活性材料(70%)、导电剂乙炔黑(15%)、黏结剂聚偏氟乙烯(15%)在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中研磨成浆料,涂在铜箔( $1.1 \text{ cm}^2$ )上,在  $120^\circ\text{C}$  真空下干燥,10 MPa 压平。电化学测试包括循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱法(EIS),在普林斯顿电化学工作站(PARSTAT 2273, 阿美特克有限公司)上进行。EIS 测试在开路电位下实施,频率范围  $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ , 振幅 5 mV。使用 Neware 多通道电池测试仪(CT-4008, 深圳新威电子有限公司)在  $0.01 \sim 3.00 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 电位范围内进行恒流充放电测试和倍率测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 形貌结构分析

图 1(a)为前驱体 Co-G 的 SEM 图像,可以看到 Co-G 为表面光滑的均匀球体,球直径为  $500 \sim 600 \text{ nm}$ 。刻蚀络合后,Co-G 的球体保持完好,但表面变粗糙,黏附了大量 ZIF-8 颗粒,见图 1(b)。图 1(c)为 Co-G@ZIF-8 的 TEM 图像,从图中可以看出形状不规则的 ZIF-8 颗粒连续致密地包裹在 Co-G 表面,形成一个明显的外壳层,壳厚约  $40 \text{ nm}$ 。硫化后,大球表面的小颗粒没有脱落,但是变得比较通透,见图 1(d)。图 1(e)为  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}$  的 TEM 图像,可以观察到实心 Co-G 转化为蛋黄壳结构的  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$ , 蛋黄直径  $200 \text{ nm}$ , 蛋壳厚度  $20 \text{ nm}$ ;最外面的 ZIF-8 也从实心结构转变为空心结构,壳厚约  $20 \text{ nm}$ ,一些空心体聚集在一起形成了囊泡, ZnS 囊泡壳与  $\text{CoS}_2$  蛋壳具有较大的接触面积,可以带来强烈的杂化作用。图 1(f)为  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}$  的 HRTEM 图,可以观察到:蛋壳上的晶粒显示晶面间距为  $0.27 \text{ nm}$  的晶纹,对应  $\text{CoS}_2$  (200) 晶面;囊泡壳上的晶粒显示晶面间距为

$0.31 \text{ nm}$  的晶纹,对应  $\text{ZnS}$  (006) 晶面,进一步证实了  $\text{CoS}_2$  与  $\text{ZnS}$  在复合材料中的存在。包覆 PDA 后,原本通透的球组合体被一层光滑的聚合物完整覆盖,见图 1(g)。图 1(h)为  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的 TEM 图像,从图中可以看出 PDA 外壳的厚度为  $20 \text{ nm}$ ,无法清晰观察到微球内部的精细结构,这说明 PDA 壳层对电子束的吸收作用比较强烈。

使用 XRD 对  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  进行物相分析,结果如图 2(a)所示。在  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}$  的 XRD 谱中,一个强衍射峰出现在  $28.6^\circ$ ,对应  $\text{ZnS}$  (JCPDS 89-2191)的(006)晶面,在  $27.9^\circ$ 、 $32.3^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $39.8^\circ$ 、 $46.3^\circ$  和  $54.9^\circ$  的弱衍射峰分别对应  $\text{CoS}_2$  (JCPDS 89-1492)的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)和(311)晶面。由于  $\text{ZnS}$  位于最外层,所以它的衍射峰较强,而  $\text{CoS}_2$  由于低的结晶度与  $\text{ZnS}$  壳的阻挡,衍射峰更弱。 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的 XRD 谱也显示了  $\text{ZnS}$  和  $\text{CoS}_2$  的衍射峰,  $\text{ZnS}$  的衍射峰相对  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}$  的更弱,这是由于厚实的 PDA 蛋壳阻挡了 X 射线;  $\text{CoS}_2$  的衍射峰十分微弱,这归因于  $\text{ZnS}$  和 PDA 蛋壳的双重阻挡;此外,在约  $22^\circ$  有一个新的宽峰,与已报道的 PDA 峰一致<sup>[9]</sup>。为了进一步确认  $\text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2$  在复合物的存在,对  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  进行了 Raman 测试,结果如图 2(b)所示,在  $347 \text{ cm}^{-1}$  与  $390 \text{ cm}^{-1}$  出现了 2 个 Raman 峰,分别对应  $\text{ZnS}$ <sup>[10-12]</sup> 与  $\text{CoS}_2$ <sup>[13-15]</sup>。

采用 XPS 分析了  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的组成和元素化学状态,结果如图 2(c)~(f)所示。从图 2(c)可见,Co 2p 的高分辨谱可以解卷积成 4 个峰,在  $781.1 \text{ eV}$  和  $796.6 \text{ eV}$  的特征峰对应  $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$  和  $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ ,在  $785.4 \text{ eV}$  和  $802.1 \text{ eV}$  的峰为  $\text{Co}^{2+}$  的卫星峰<sup>[16]</sup>。图 2(d)为 Zn 2p 的高分辨谱,在  $1020.4 \text{ eV}$  和  $1043.7 \text{ eV}$  的特征峰对应  $\text{Zn}^{2+} 2p_{3/2}$  和  $\text{Zn}^{2+} 2p_{1/2}$ <sup>[17]</sup>。图 2(e)显示了 S 2p 的高分辨 XPS 谱,在  $161.8$ 、 $162.9 \text{ eV}$  有两个特征峰,分别对应  $\text{S}^{2-} 2p_{3/2}$  和  $\text{S}^{2-} 2p_{1/2}$ ,这归因于 Zn-S 和 Co-S 键<sup>[18-19]</sup>;在  $163.9 \text{ eV}$  和  $168.2 \text{ eV}$  的两个特征峰则对应 S—O 键<sup>[20]</sup>。在 C 1s 的高分辨图谱中(图 2(f)),位于  $284.5$ 、 $285.8$ 、 $286.7 \text{ eV}$  和  $288.0 \text{ eV}$  的 4 个特征峰分别对应 C—C、C—N、C—O 和 C=O 键<sup>[21]</sup>, C—N 键的存在证明了复合物中存在 PDA。

### 2.2 电化学分析

为了测定  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的锂存储性



能,在 0.01~3.0 V 范围内记录了其伏安曲线,结果如图 3 所示。图 3 表明:在第一次阴极扫描中,位于 1.77 V 的还原峰对应锂离子插入  $\text{CoS}_2$  生成  $\text{Li}_x\text{CoS}_x$ ,1.36 V 的还原峰对应  $\text{CoS}_2$  转化生成 Co 和  $\text{Li}_2\text{S}$ ,1.08 V 的还原峰与固态电解质界面(SEI)形成有关<sup>[22]</sup>,0.6 V 的还原峰是由于 ZnS 与锂离子

反应生成了 Zn 和  $\text{Li}_2\text{S}$ 。在第一次阳极扫描,0.33~0.75 V 的宽峰可归因于  $\text{Li}_x\text{Zn}$  合金的脱合金反应<sup>[23]</sup>,1.41 V 的峰对应 Zn 向 ZnS 转化,1.95 V 和 2.40 V 的峰与  $\text{CoS}_2$  的形成有关<sup>[24]</sup>。第三圈的 CV 曲线几乎与第二圈重合,说明  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  循环稳定性良好。

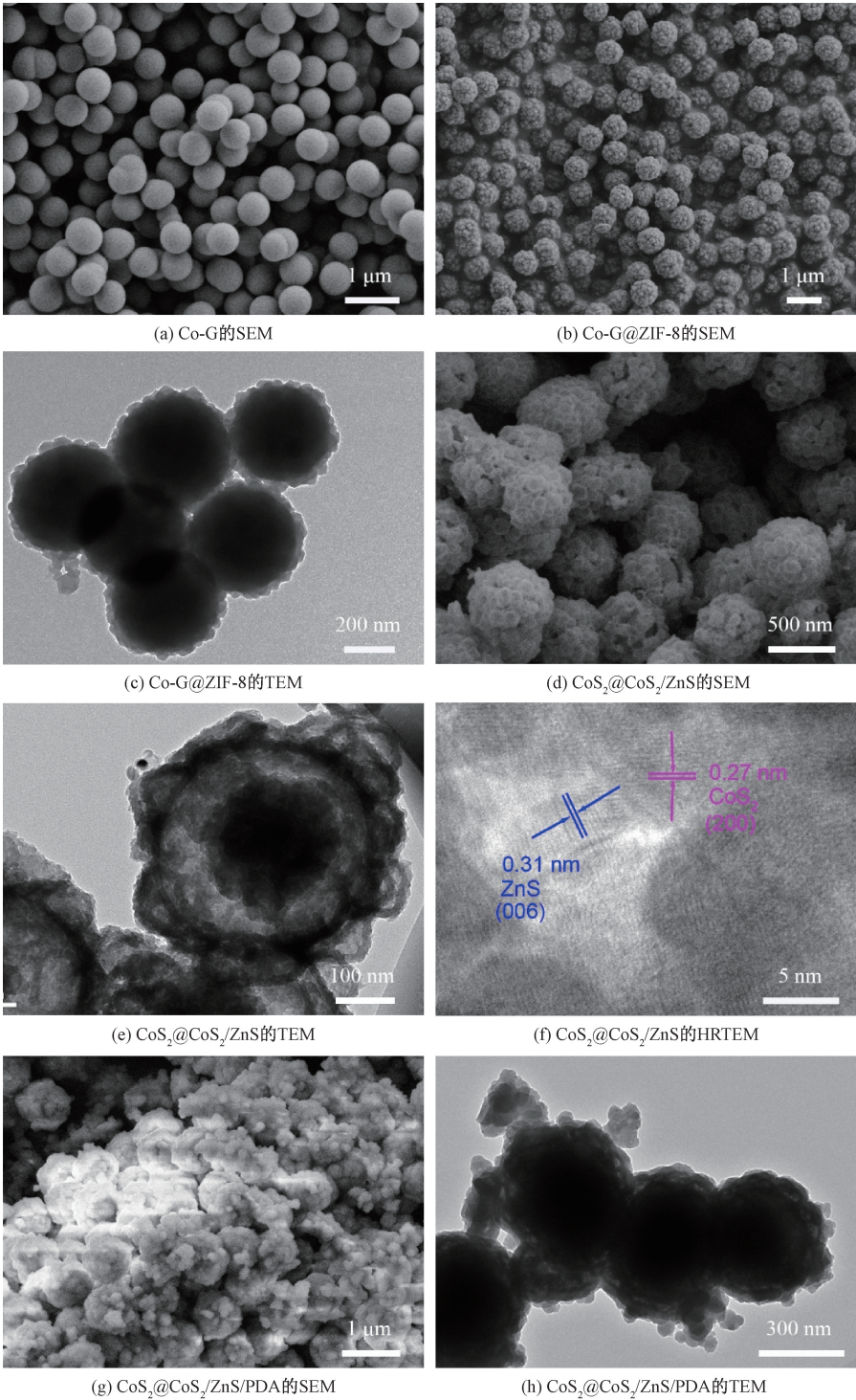


图 1  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  样品制备各阶段的 SEM、TEM 和 HRTEM 图像



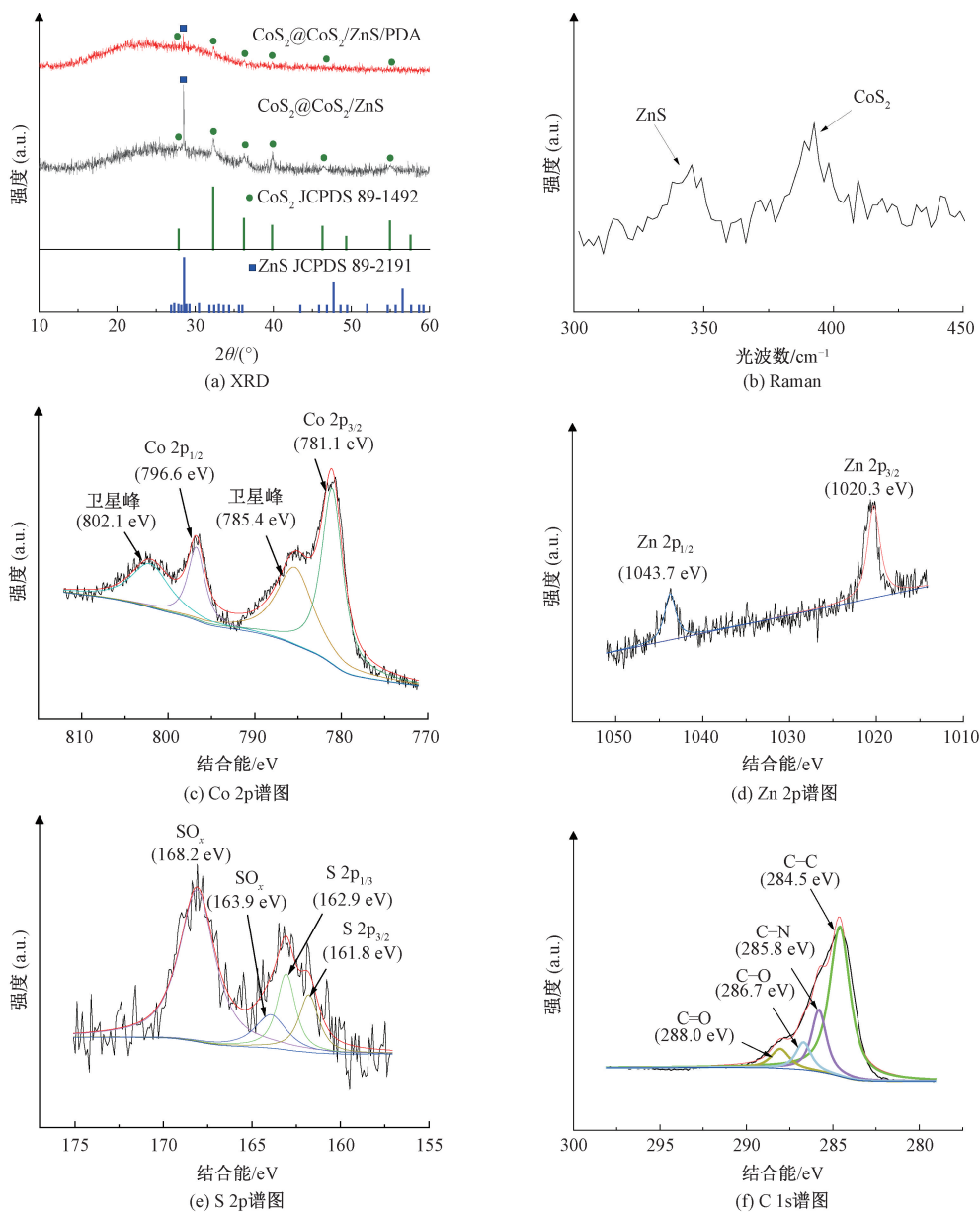


图 2  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的 XRD、Raman 谱图及  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的 XPS 谱图

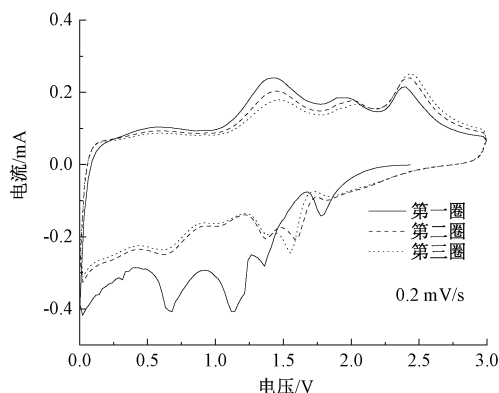


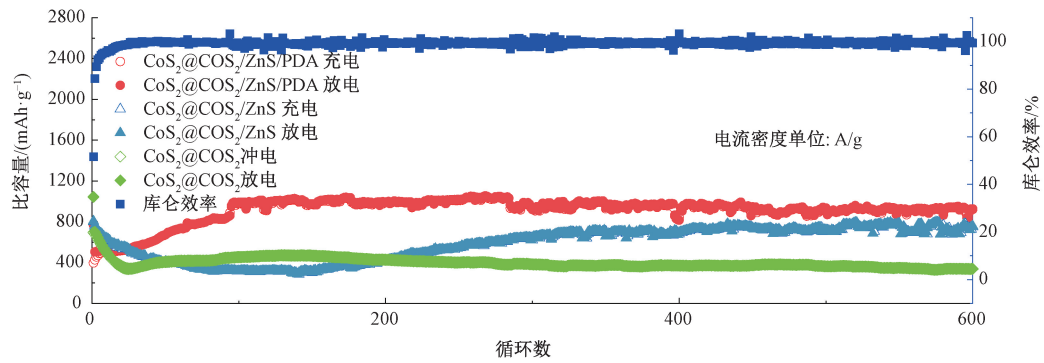
图 3  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的伏安曲线

在电流密度为  $1.0 \text{ A/g}$  时对  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$ 、 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2$  进行循环性能测试,结果如图 4(a)所示。从图 4(a)可

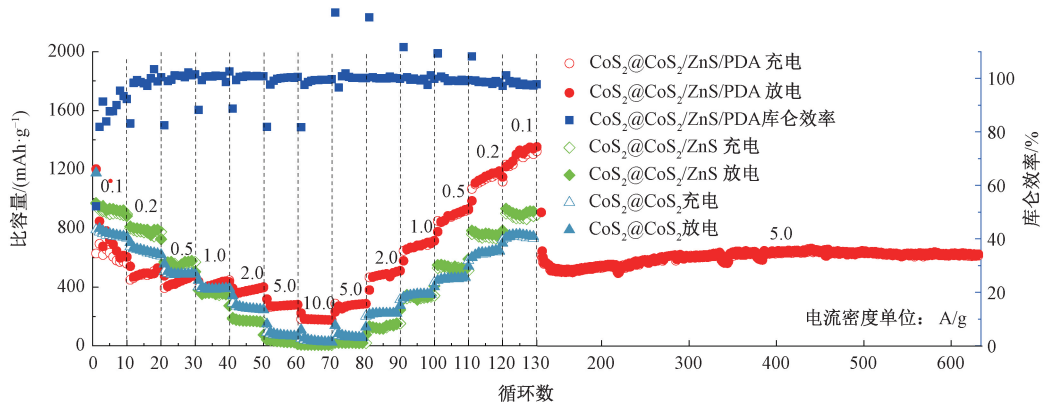
见: $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  的初始放电容量为  $768 \text{ mAh/g}$ , 20 次循环后,放电容量下降到  $512 \text{ mAh/g}$ 。随后,放电容量逐步上升,在第 95 次循环时,放电容量达到  $971 \text{ mAh/g}$  并趋于稳定。在循环 600 次后,放电容量为  $921 \text{ mAh/g}$ 。放电容量先减小是因为循环初期多硫化物以及 SEI 的形成,随后增加是因为循环后复合材料暴露出更多的  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  活性位点<sup>[25]</sup>。 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}/\text{PDA}$  首循环库伦效率为 52%,随后库伦效率逐渐上升并在第 30 个循环后稳定在 99%,反映出良好的可逆性。初始库伦效率低是因为电解质分解与 SEI 膜形成。 $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2/\text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2@\text{CoS}_2$  在 600 次循环后的放电容量分别为  $758 \text{ mAh/g}$  与

339 mAh/g, 远低于  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ , 充分说明  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的复合结构具有一定的优越性。这可归因于以下 3 个因素: a) 蛋黄壳结构比表面积大, 可以提供丰富的活性位点, 蛋黄与蛋壳之间的空隙可有效缓冲  $\text{CoS}_2$  蛋黄在循环过程中

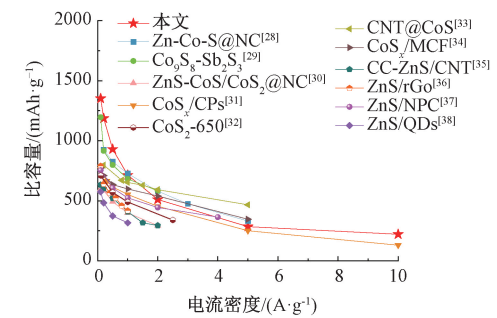
的体积膨胀; b)  $\text{ZnS}$  囊泡壳与  $\text{CoS}_2$  蛋壳组成的异质界面形成了内置电场, 加快了锂离子与电子的转移速率, 有效提高了复合材料的电导率<sup>[26-27]</sup>; c) PDA 外壳进一步加强了电子传导, 其良好的柔韧性可有效抵御  $\text{ZnS}$  囊泡壳与  $\text{CoS}_2$  蛋黄壳的膨胀。



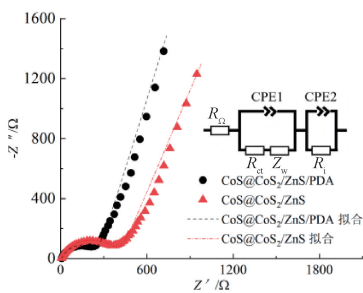
(a)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ 、 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  和  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$  在 1 A/g 电流密度下的循环性能



(b)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ 、 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  和  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$  的倍率性能和  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  在 5.0 A/g 电流密度下的循环性能



(c)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  倍率性能对比



(d)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  与  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  的 EIS

图 4  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  与  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$ 、 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$  的电化学性能和性能比较

图 4(b) 显示了  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ 、 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$ 、 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$  的倍率性能。随着电流密度从 0.1 A/g 增加到 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 A/g 和 10.0 A/g,  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的放电容量稳定在 738、500、446、419、377、278 mAh/g 和 184 mAh/g, 当电流反向减小到 0.1 A/g, 平均放电容量可恢复到 270、465、674、881、1135 mAh/g 和

1302 mAh/g, 说明  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的倍率性能优异。在电流密度从 10.0 A/g 到 0.1 A/g,  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的放电容量均高于  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$ , 说明了包覆 PDA 可以有效提高壳复合材料的电导率。在倍率测试后, 用 5.0 A/g 的电流对同一电池继续进行循环测试。 $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的放电容量稳定在

570 mAh/g。500 次循环后,放电容量依然保持 543 mAh/g,再次证实其良好的稳定性。图 4(c)对  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  与近期文献报道的  $\text{CoS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$  等复合材料<sup>[28-38]</sup>的倍率性能进行了比较,可以发现  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  倍率性能突出,表明复合结构合理。

使用 EIS 对  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  和  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  的动力学性质进行了研究,结果如图 4(d)所示。EIS 曲线在高频区的半圆反映了电极/电解质界面的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ), $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  的  $R_{ct}$  为 254.5  $\Omega$ ,小于  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  的 408.4  $\Omega$ ,说明多层蛋壳结构并没有阻碍电荷转移,复合材料电化学活性较强,这是由于 ZnS 和 PDA 两层壳提高了电导率。低频区的斜线表示 Warburg 阻抗( $Z_w$ ),对应锂离子在活性物质中的固相扩散。两种材料的斜线基本平行,表明 ZnS 和 PDA 两层

壳对锂离子的扩散阻碍小。

为了说明复合材料的结构稳定性,在 0.5 A/g 循环 100 次后,将纽扣电池拆解,取出  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  进行结构表征。SEM 照片(见图 5(a))显示,复合材料没有出现坍塌,仍然保持球体形态;在 TEM 照片(见图 5(b))中,可以观察到两个完好的球,最外面是非晶态的 PDA 外壳,其下面是 ZnS 囊泡,囊泡的内部可隐约观察到蛋黄壳结构,证明蛋黄多层异质壳结构具有良好的稳定性。为了说明复合材料在循环过程的物相变化,在 0.05 A/g 循环 10 次后,取出电极材料进行 XRD 检测(图 5(c))。在 XRD 谱线中仅观察到  $\text{CoS}_2$  和 ZnS 的衍射峰,说明  $\text{CoS}_2$  和 ZnS 没有因为充放电反应转变成其他物质,具有良好的反应可逆性; $\text{CoS}_2$  和 ZnS 的衍射峰都比较弱,这是充放电反应中材料的结晶度降低导致的。

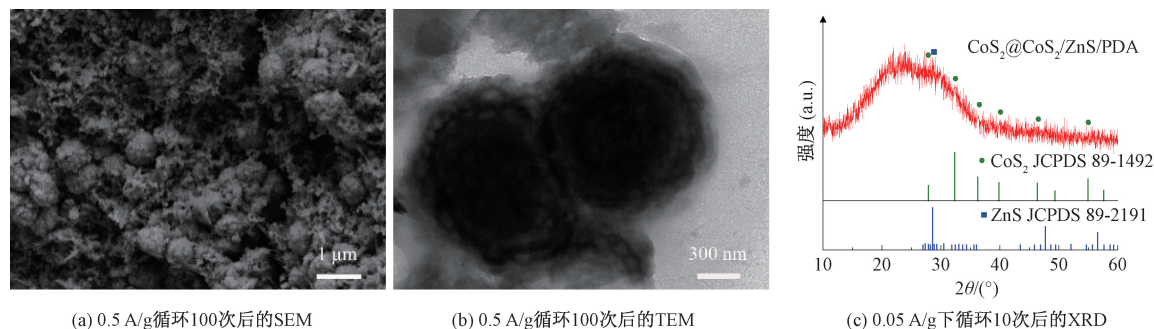


图 5  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  循环 100 后的 SEM、TEM 和 XRD 谱

### 3 结 论

本文以 Co-G 为前驱体,通过刻蚀络合、硫化和原位聚合制备了  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$ ,对其进行了结构表征和储锂性能研究,得到以下主要结论:

a)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  以蛋黄壳  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$  为主体,在  $\text{CoS}_2$  蛋壳的表面依次包覆了 ZnS 囊泡层和 PDA 层,形成了独特的蛋黄多层异质壳结构。

b)  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS} / \text{PDA}$  具有优异的储锂性能,它的比容量高,循环性能稳定,倍率性能突出,在 1 A/g 循环 600 次仍保持 921 mAh/g 的放电容量,远优于对比材料  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2 / \text{ZnS}$  与  $\text{CoS}_2 @ \text{CoS}_2$ 。

本文在蛋黄壳  $\text{CoS}_2$  的基础上,通过构建双金属硫化物异质界面,包覆 PDA 的策略,解决了  $\text{CoS}_2$  低电导率和体积膨胀的问题,显著提高了  $\text{CoS}_2$  作为锂离子电池负极材料的电化学性能。

### 参考文献:

- [1] Wang R, Li Z Y, Xu G B, et al. Yolk-shell spheres constructed of ultrathin  $\text{MoSe}_2$  nanosheets as a high-performance anode for sodium dual ion batteries [J]. Solid State Ion, 2020, 353: 115373.
- [2] Zhu L, Lu H Y, Xiao F P, et al. Flower-like Mn/Co glycerolate-derived  $\alpha\text{-MnS} / \text{Co}_9\text{S}_8$  /carbon heterostructures for high-performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(10): 10215-10223.
- [3] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, et al. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2986-3017.
- [4] Yuan Y F, Zhang T, Yang Z Y, et al. Nano  $\text{VS}_4$  in situ grown in three-dimensional honeycomb macroporous carbon enabling high-rate and long-life lithium storage [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 942: 169021.
- [5] Wang Q H, Jiao L F, Han Y, et al.  $\text{CoS}_2$  hollow



- spheres: fabrication and their application in lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(16): 8300-8304.
- [6] Jiao Z, Zhao P D, He Y C, et al. Mesoporous yolk-shell  $\text{CoS}_2$ /nitrogen-doped carbon dodecahedron nanocomposites as efficient anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151854.
- [7] Zhang Z H, Chen J Y, Li H B. Porous engineering of  $\text{CoS}_2$ /N-doped carbon polyhedra anode for durable lithium-ion battery[J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(50): 505401.
- [8] Yuan X, Qiu S T, Zhao X J. Covalent fixing of  $\text{MoS}_2$  nanosheets with SnS nanoparticles anchored on g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /graphene boosting fast charge/ion transport for sodium-ion hybrid capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34238-34247.
- [9] Song H H, Tian K, Fang Z Y, et al. Steric-hindrance effect and self-sacrificing template behavior induced PDA @  $\text{SnO}_2$ -QDs/N-doped carbon hollow nanospheres: Enhanced structural stability and reaction kinetics for long-cyclic Li-ion half/full batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631(Pt B): 214-223.
- [10] Xie S, Deng Y F, Mei J, et al. Facile synthesis of  $\text{CoS}_2$ /CNTs composite and its exploitation in thermal battery fabrication[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93: 203-209.
- [11] Ren R, Faber M S, Dziedzic R, et al. Metallic  $\text{CoS}_2$  nanowire electrodes for high cycling performance supercapacitors[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(49): 494001.
- [12] Zhu T, Shen W, Wang X Y, et al. Paramagnetic  $\text{CoS}_2$  @  $\text{MoS}_2$  core-shell composites coated by reduced graphene oxide as broadband and tunable high-performance microwave absorbers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122159.
- [13] Han Y Y, Zhang X F, Chen B C, et al. Green synthesis of carbon-supported ultrafine ZnS nanoparticles for superior lithium-ion batteries [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52: 16336-16344.
- [14] Yao W Q, Zheng W Z, Xu J, et al. ZnS-SnS@NC heterostructure as robust lithiophilicity and sulfiphilicity mediator toward high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7114-7130.
- [15] Abdulkhadar M, Thomas B. Study of Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS[J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 5: 289-298.
- [16] Cao F F, Zhao M T, Yu Y F, et al. Synthesis of two-dimensional  $\text{CoS}_{1.097}$ /nitrogen-doped carbon nanocomposites using metal-organic framework nanosheets as precursors for supercapacitor application [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(22): 6924-6927.
- [17] Yang X, Xue H, Xu J, et al. Synthesis of porous ZnS:  $\text{Ag}_2\text{S}$  nanosheets by ion exchange for photocatalytic  $\text{H}_2$  generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12): 9078-9084.
- [18] Aslam M K, Ahmad Shah S S, Li S, et al. Kinetically controlled synthesis of MOF nanostructures: single-holed hollow core-shell  $\text{ZnCoS@Co}_9\text{S}_8/\text{NC}$  for ultra-high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14083-14090.
- [19] Gao H, Zhou T F, Zheng Y, et al. CoS quantum dot nanoclusters for high-energy potassium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1702634.
- [20] Han F, Li W C, Li D, et al. In situ electrochemical generation of mesostructured  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{C}$  composite for enhanced lithium storage: mechanism and material properties[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(4): 733-740.
- [21] Wang G Z, Feng J M, Dong L, et al.  $\text{SnO}_2$  particles anchored on N-doped graphene surface as sodium-ion battery anode with enhanced electrochemical capability [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 269-277.
- [22] Liu J Y, Wu J X, Fan S W, et al.  $\text{CoS}_2$ /N-doped hollow spheres as an anode material for high-performance sodium-ion batteries [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(38): 9820-9829.
- [23] Yang J, Zhang Y, Sun C C, et al. Controlled synthesis of zinc cobalt sulfide nanostructures in oil phase and their potential applications in electrochemical energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11462-11470.
- [24] Li H, Su Y, Sun W W, et al. Carbon nanotubes rooted in porous ternary metal sulfide@N/S-doped carbon dodecahedron: bimetal-organic-frameworks derivation and electrochemical application for high-capacity and long-life lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(45): 8345-8353.
- [25] Ren Y Q, Li X Y, Wang Y N, et al. Preparation of yolk-double shell  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_4/\text{C}$  nanomaterials as anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 27: 101452.
- [26] Liu G C, Yang Y, Zhou P, et al.  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{ZnMnO}_3/\text{ZnO}$  composite with novel bilayer heterojunction

- structure for enhanced lithium storage performance[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 35349-35356.
- [27] Ling X, Wei W, Shan C, et al. Ball-in-ball  $\text{NiS}_2$ @ $\text{CoS}_2$  heterojunction driven by kirkendall effect for high-performance  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  hybrid batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 688-698.
- [28] Wei X J, Zhang Y B, Zhang B K, et al. Yolk-shell-structured zinc-cobalt binary metal sulfide@N-doped carbon for enhanced lithium-ion storage [J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103899.
- [29] Ke G X, Wu X C, Chen H H, et al. Unveiling the reaction mechanism of an  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Co}_9\text{S}_8/\text{NC}$  anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 20041-20051.
- [30] Cheng W, Di H F, Shi Z, et al. Synthesis of  $\text{ZnS}/\text{CoS}/\text{CoS}_2$ @N-doped carbon nanoparticles derived from metal-organic frameworks via spray pyrolysis as anode for lithium-ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154607.
- [31] Chen J Y, Zhang Z H, Li H B. Insights into the enhanced lithium-ion storage performance of  $\text{CoS}_x/\text{carbon polyhedron hybrid anode}$  [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 911: 116203.
- [32] Wang Q F, Zou R Q, Xia W, et al. Facile synthesis of ultrasmall  $\text{CoS}_2$  nanoparticles within thin N-doped porous carbon shell for high performance lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2015, 11(21): 2511-2517.
- [33] Han F, Zhang C Z, Sun B, et al. Dual-carbon phase-protective cobalt sulfide nanoparticles with cable-type and mesoporous nanostructure for enhanced cycling stability in sodium and lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2017, 118: 731-742.
- [34] Hou Z D, Jiang M W, Cao Y J, et al. Encapsulating ultrafine cobalt sulfides into multichannel carbon nanofibers for superior li-ion energy storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231682.
- [35] Hou T Y, Liu B R, Sun X H, et al. Covalent coupling-stabilized transition-metal sulfide/carbon nanotube composites for lithium/sodium-ion batteries [J]. *ACS nano*, 2021, 15(4): 6735-6746.
- [36] Mao M L, Jiang L, Wu L C, et al. The structure control of  $\text{ZnS}/\text{graphene}$  composites and their excellent properties for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(25): 13384-13389.
- [37] Li J B, Yan D, Zhang X J, et al.  $\text{ZnS}$  nanoparticles decorated on nitrogen-doped porous carbon polyhedra: a promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(38): 20428-20438.
- [38] Zhang R P, Wang Y, Jia M Q, et al. One-pot hydrothermal synthesis of  $\text{ZnS}$  quantum dots/graphene hybrids as a dual anode for sodium ion and lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 375-383.

(责任编辑:张会巍)