

郝遥：天然黄铜矿 CuFeS_2 电极储锂机制的多尺度演化研究

【Small, 2026】

金属氧化物/硫化物因理论比容量高、电化学可逆性好及结构类型丰富，在锂/钠离子电池等储能领域受到广泛关注。相较于氧化物，硫化物中 M-S 键键能较低，有利于多电子转化反应，从而可显著提升能量密度和循环稳定性。目前研究多集中于 FeS_2 、 Cu_2S 、 SnS_2 、 MoS_2 等单金属硫化物，但其储能反应仍面临关键问题。以 FeS_2 为例，反应过程中易生成多硫化物 (Li_2S_x)，在醚类电解液中引发穿梭效应，在碳酸酯类电解液中则因化学不相容性导致电解液分解和活性硫不可逆损失，进而加剧容量衰减。

相比之下，黄铜矿 (CuFeS_2) 作为典型的双金属硫化物，在碳酸酯类电解液（如 EC/DMC）中展现出优异的电化学稳定性，因而引起了研究者的广泛兴趣。近年来，通过碳包覆、石墨烯修饰、氮掺杂碳改性和多级结构构建等策略， CuFeS_2 基电极材料的导电性、体积效应和界面稳定性均得到有效改善。然而，现有研究多聚焦于性能优化，对其储能机理的认知仍显不足。现有机理研究主要依赖非原位 XRD、XPS、TEM 及 Raman 等技术，推测首次放电过程中电极材料由插层反应向转化反应演变，充电后原始黄铜矿结构难以恢复，可能生成 S_8 、 Cu_2S 、 FeS_x 等产物。然而，上述结论存在显著不确定性：一方面，非原位手段难以捕捉短寿命中间相和非晶态产物的动态演化；另一方面，局域或表面敏感的表面表征技术无法反映电极体相中 Cu 和 Fe 的真实价态变化及其空间分布。因此，亟需开展更为深入的机理研究。

此外，天然黄铜矿是地球上最重要的铜硫化物矿石，约占全球铜矿储量的 70%，我国也拥有丰富资源。直接利用天然矿物不仅可大幅降低材料成本，还能避免复杂的化学合成流程，实现资源的高效可持续利用。已有研究表明，天然黄铜矿在液流电池和锂电体系中均表现出良好的电化学性能，经简单预处理即可获得较高可逆容量，展现出重要的应用潜力。

基于上述背景，本课题组博士研究生郝遥在刘昊教授和廖立兵教授的指导下，联合中国科学院高能物理研究所张凯研究员，以天然黄铜矿为研究对象，综合运用同步辐射 X 射线吸收光谱 (XAS)、拉曼光谱、透射电子显微镜 (TEM)、原位同步辐射断层扫描 (CT)、原位电化学阻抗谱 (EIS) 及理论计算等手段，系统探究了 CuFeS_2 电极在充放电过程中的局域配位环境、物相组成、颗粒结构及反应热力学演化，建立了原子结构—颗粒形貌—界面动力学—循环性能的多尺度关联。

本研究的核心发现与亮点如下：

1. 首次揭示了天然黄铜矿电极逐级非晶化的放电机制。与传统的一步转换反应认识不同，本工作证实首次放电过程中 CuFeS_2 经历了两步连续的转化反应：首先， Li^+ 插层驱动非晶 Cu 的析出，同时伴随 Fe^{3+} 的还原，生成非晶 Cu 和非晶 Li_2FeS_2 中间相；随后，该中间相进一步与 Li^+ 反应，分解为非晶 Fe 和 Li_2S 。通过分子动力学（MD）和密度泛函理论（DFT）计算构建的非晶模型表明，形成非晶中间相的能垒显著低于晶态反应路径，从热力学上证实了反应诱导非晶化的优先发生。

2. 阐明了 Cu 和 Fe 在循环过程中的非对称演化行为。首次放电后， Cu 发生不可逆金属化并以金属态稳定存在，而 Fe 则可在 Fe 与非晶 FeS_2 之间实现可逆转化。充电过程中，非晶 Fe 表现出较强的再硫化能力，逐渐重构 Fe-S 配位，形成含有硫二聚体的非晶黄铁矿型 FeS_2 。DFT 计算进一步揭示，后续循环中的能量降低较首次放电更为显著，产生的热力学势差将体系锁定在 Fe 基氧化还原路径上，从而导致了 Cu 的不可逆金属化。因此，后续循环不再重建原始 CuFeS_2 结构，而是转变为由金属 Cu 导电网络与 Fe/FeS_2 可逆活性相协同作用的反应体系。

3. 揭示了颗粒破碎条件下的自稳定导电机理及长循环稳定性来源。原位同步辐射 CT 显示， CuFeS_2 颗粒在深度放电中发生明显膨胀、开裂、碎片化及重排。然而，电荷转移电阻却从 $76.79\ \Omega$ 显著降至 $17.08\ \Omega$ ，表明原位生成的金属 Cu 网络在颗粒结构严重破碎下仍能有效维持电子传导路径，保障反应动力学。同时，拉曼光谱证实整个循环过程中未检测到单质硫或可溶性多硫化物，避免了活性硫损失及与碳酸酯电解液的副反应。得益于此双重协同机制，天然 CuFeS_2 电极表现出优异的长循环性能： $0.05\ \text{C}$ 下初始容量约 $900\ \text{mAh g}^{-1}$ ， $2\ \text{C}$ 下保持 $500\ \text{mAh g}^{-1}$ 以上； $1000\ \text{mA g}^{-1}$ 循环 1000 圈后容量约 $450\ \text{mAh g}^{-1}$ ， $100\ \text{mA g}^{-1}$ 循环 1000 圈后容量约 $600\ \text{mAh g}^{-1}$ 。

综上，本研究明确了黄铜矿电极的锂化机制及稳定性来源，揭示了 Cu 和 Fe 在循环中的不同角色及非晶化转变的关键作用，为理解双金属硫化物转化反应和开发天然矿物基储能电极提供了理论依据与设计指导。

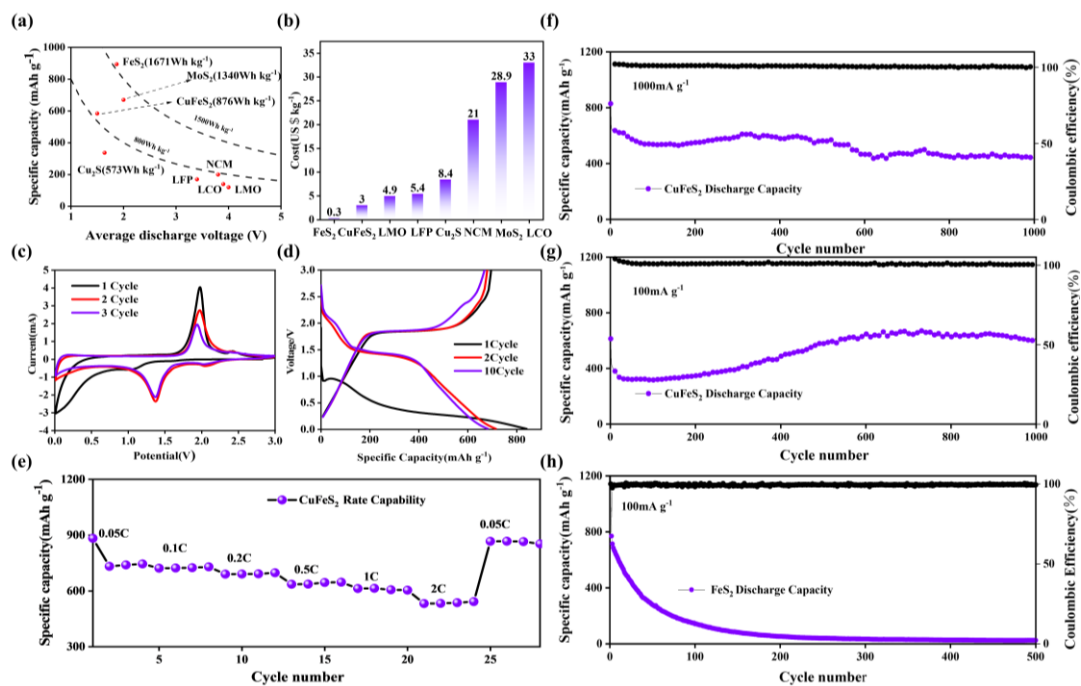


图 1. 代表性硫化物电极材料的能量密度和成本对比、天然 CuFeS₂电极电化学性能及与 FeS₂电极循环对照实验

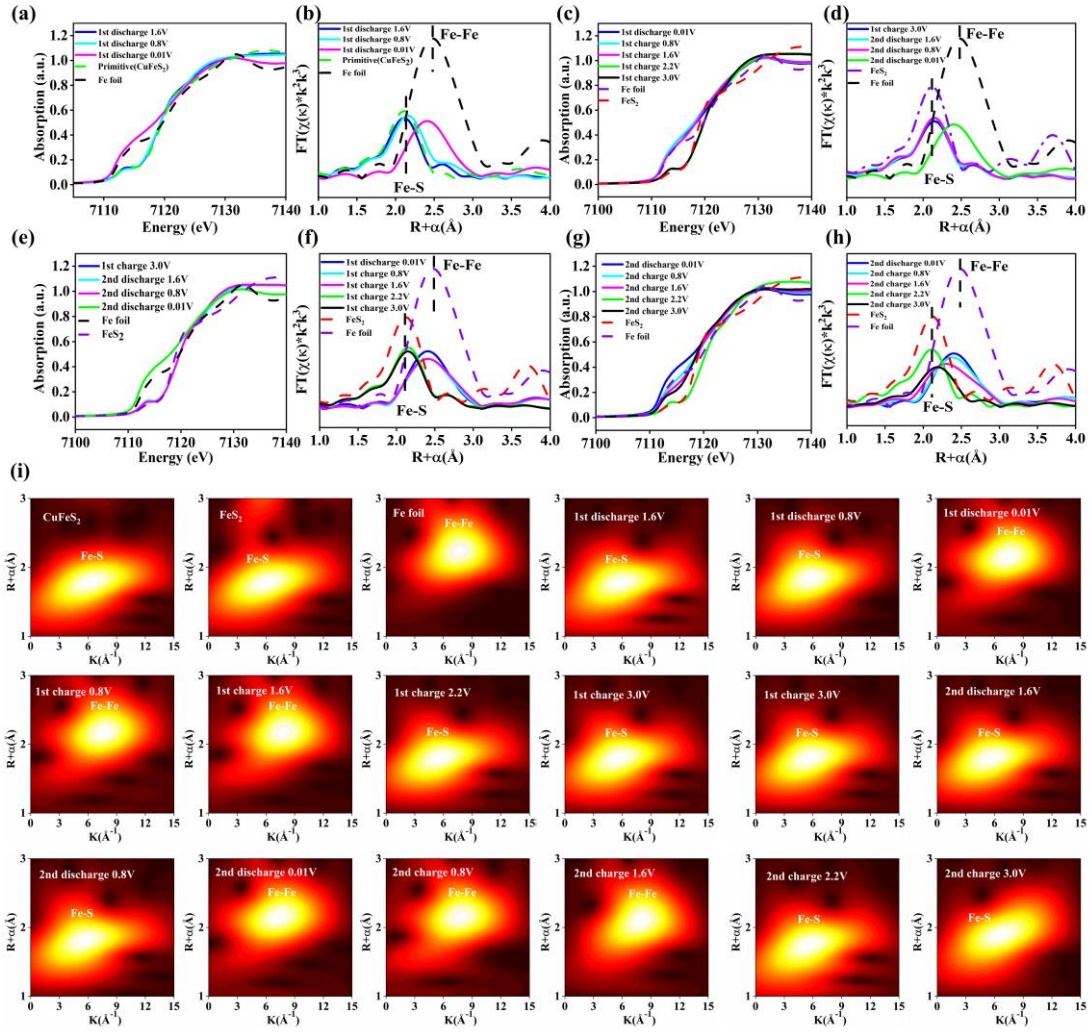


图 2. 不同充放电状态下 Fe K 边 XANES 谱、EXAFS 傅里叶变换谱及对应的小波变换 EXAFS

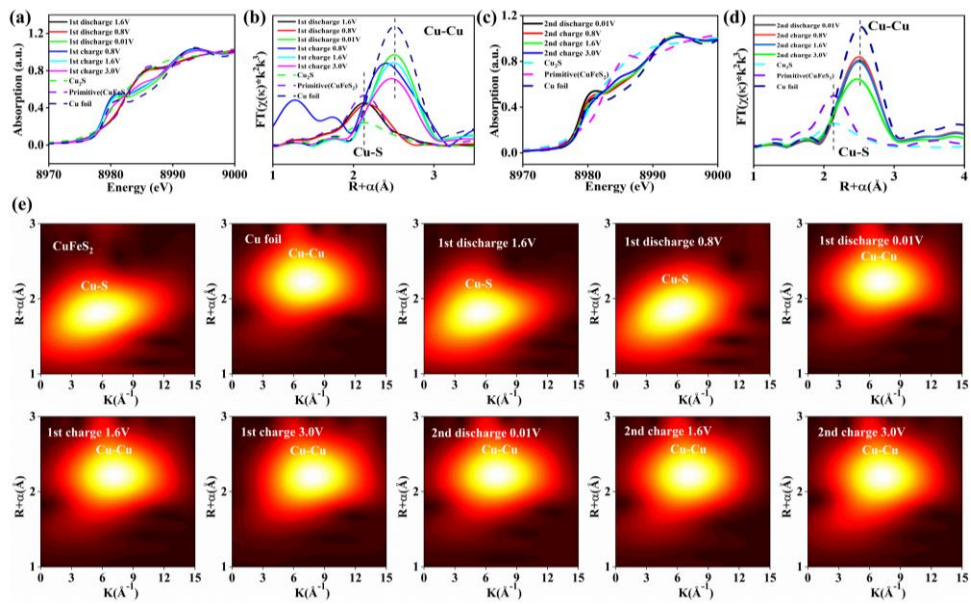


图 3. 不同充放电状态下 Cu K 边 XANES 谱、EXAFS 傅里叶变换谱及对应的小波变换 EXAFS

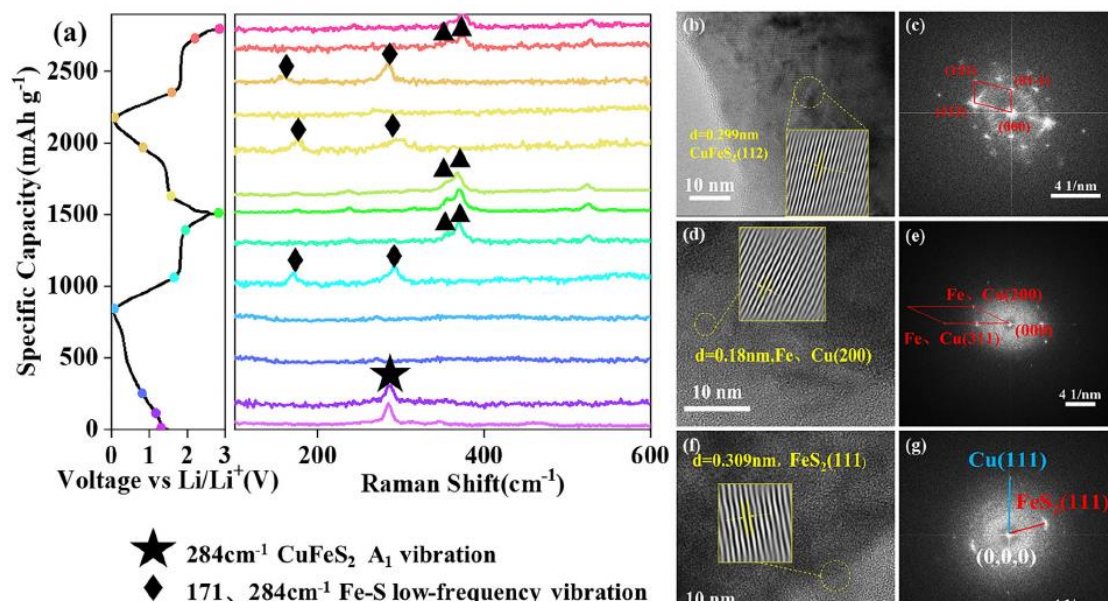


图 4. CuFeS₂ 电极不同电化学状态下的拉曼与微观结构演化

上述研究成果发表于材料领域国际知名期刊《Small》上：

Yao Hao, Xiaojie Bai, Shuonan Wang, Shusen Zhou, Hua Gao, Shengqi Chu, Shanfeng Wang, Kai Zhang, Libing Liao, Hao Liu. Redefining the Conversion Mechanism of Chalcopyrite CuFeS₂ Electrodes for Li-Ion Battery via Multiscale Evolution Analysis, Small, 2026, DOI: 10.1002/sml.74611.

全文链接: <https://doi.org/10.1002/sml.74611>