

文章编号:0253-2328(2025)03-0267-12

# Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的制备及储钠性能

杨云磊<sup>1</sup>, 马佳鑫<sup>1</sup>, 马天翼<sup>2\*</sup>, 张薇<sup>1</sup>, 赵钦<sup>1</sup>, 吴抒遥<sup>1</sup>, 孙颖<sup>1</sup>

(1. 辽宁大学 化学学院, 辽宁 沈阳 110036; 2. 皇家墨尔本理工大学 理学院, 墨尔本 VIC 3000)

**摘要:**针对过渡金属硫化物(TMS)作为钠离子电池(SIBs)负极材料存在的导电性差、循环过程中体积膨胀导致容量衰减等问题,通过Fe掺杂及双碳源(碳纳米管CNTs与石墨相氮化碳g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)协同策略,制备出Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料(sample1)。采用溶液共沉淀法合成Fe-CoSn(OH)<sub>6</sub>前驱体,再经水热硫化与高温煅烧工艺,实现Fe掺杂的TMS与双碳网络复合。通过XRD、SEM、TEM、XPS及电化学等方法,分析sample1的结构及性能。结果表明,FeS<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、SnS均匀嵌入CNTs与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>构筑的三维导电框架,有效缓解了电极材料体积膨胀问题,提升了电极材料中离子的传输效率。当 $m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4)=1:3$ 时, sample1表现出最优的储钠性能,即在电流密度( $j$ )为0.20, 0.50 A/g下,循环500次后, sample1的质量比容量( $C$ )的保持率分别为62.12%, 61.18%, 放电 $C=379.14, 353.45 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ;在 $j=5.00 \text{ A/g}$ (高倍率)下, sample1的 $C=284.70 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,且在 $j$ 恢复至0.05 A/g时, $C$ 回升至472.46 mA·h/g。协同优化网络显著降低了电荷转移阻抗,提升了Na<sup>+</sup>的扩散动力学。研究结果为高稳定性SIBs负极材料的设计提供新思路。

**关键词:**过渡金属硫化物(TMS);碳纳米管;石墨相氮化碳;钠离子电池;负极

**分类号:**(中图)TU 43;O344

**文献标志码:**A

钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)具有钠资源丰富、成本低廉的优势,被视为大规模储能系统的理想体系之一<sup>[1-2]</sup>。然而,与Li<sup>+</sup>(0.76 Å)相比,Na<sup>+</sup>具有较大的离子半径(1.02 Å),导致其在传统石墨负极中嵌入、脱出困难,限制了电池的整体性能<sup>[3-4]</sup>。因此,开发高容量、高稳定性负极材料,成为SIBs研究的核心问题之一<sup>[5]</sup>。过渡金属硫化物(transition metal sulfides, TMS)具有独特的结构、高理论比容量和可调控的化学性质,成为SIBs负极材料的研究焦点之一<sup>[6]</sup>。TMS(如SnS<sub>x</sub>、CoS<sub>x</sub>、FeS<sub>2</sub>等)具有较大的层间距(通常为0.5~0.8 nm),可为Na<sup>+</sup>提供快速扩散通道<sup>[7]</sup>。以SnS为例,SnS的层状结构由Sn-S八面体堆叠而成,Na<sup>+</sup>可通过层间间隙嵌入,形成Na<sub>x</sub>-SnS合金,该合金的理论质量比容量( $C$ )达1136 mA·h/g。但该类材料的导电性不

佳,且在Na<sup>+</sup>的嵌入、脱出过程中存在显著的体积膨胀效应,导致电极材料结构粉化、电池的电化学性能降低<sup>[8]</sup>。针对上述问题,研究者通过构建纳米结构缩短离子扩散路径、引入碳材料形成复合结构等策略,来提升电极材料的导电性和缓冲电极材料的体积形变,进而提升电极材料的结构稳定性。Liang等<sup>[9]</sup>采用静电纺丝和硬模板法,将单相多孔纳米立方MnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>原位包封碳纳米纤维,形成项链状多孔MnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>-碳纳米复合材料,即MnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>@N-CNF。该材料作为SIBs负极材料,表现出优异的钠存储性能,即具有较高的初始库仑效率( $\eta=90.8\%$ )和倍率性能( $j=10.00 \text{ A/g}$ 下 $C=370.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )。Yao等<sup>[10]</sup>将ZIF-67与MXene复合,经冷冻干燥和气相硫化工艺,得到CPS NP@HCP气凝胶复合材料。其中,Co<sup>2+</sup>与MXene

收稿日期:2025-05-16

基金项目:国家自然科学基金企业联合基金重点项目(U24B20198);国家自然科学基金青年项目(22308139);辽宁省教育厅基本科研面上项目(JYTMS20230767)

作者简介:杨云磊(1999—),男,硕士研究生,主要从事钠离子电池负极材料研究,(电子信箱)yyl1428437767@163.com。

\*通信联系人:马天翼(1985—),男,教授,主要从事光电催化能源转化与存储研究,(电子信箱)tianyi.ma@rmit.edu.au。

引用格式:杨云磊,马佳鑫,马天翼,等.Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的制备及储钠性能[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):267-278.

中的羟基交联,破坏了纳米片之间的静电斥力,形成稳定的水凝胶结构。该材料作为 SIBs 负极材料,在  $j = 2.00 \text{ A/g}$  下、循环 650 次后,仍然保持  $C = 210 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Xue 等<sup>[11]</sup>以二氧化硅为模板,以聚偏氟乙烯为碳源,经退火工艺牺牲二氧化硅模板。再以硫脲为硫源,经气相硫化工艺得到 3D 多孔碳包覆的纳米 SnS 复合材料(3D SnS/C)。多孔碳结构限制了 SnS 纳米颗粒体积膨胀,使其保持结构完整性。多孔碳作为 SIBs 负极材料,在  $j = 0.10 \text{ A/g}$  下、循环 100 次后,  $C = 400 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,且在  $j = 5.00 \text{ A/g}$  下仍具有  $220.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的高倍率性能。尽管已有研究通过碳复合与元素掺杂策略,显著提升了 TMS 作为 SIBs 负极材料的电化学性能,但研究多将碳源与 TMS 视为复合体系,忽略了不同碳组分与 TMS 间的界面相互作用及其对材料储钠行为的差异化影响。因此,基于  $\text{Na}^+$  对快速迁移与高稳定性的需求,系统解析碳-TMS 复合体系中各组分的分子结构、界面特性与碳微晶演变的关联规律,是当前优化 TMS 基复合材料储钠性能的关键。

文中通过溶液共沉淀法,制备出双金属氢氧化物  $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ 。再以  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、CNTs 为双碳源,以硫代乙酰胺(TAA)为硫源,以  $\text{FeCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为铁源,通过水热反应,制备出 Fe 掺杂、碳复合的  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SnS}$  复合材料,即  $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@ \text{CNTs}@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ (以下文中简称 sample1)。研究结果显示,Fe 掺杂暴露了 sample1 中更多活性位点,提高了 sample1 的导电性和对  $\text{Na}^+$  的吸附;引入双碳源,不仅缓解了 sample1 在循环过程中的体积膨胀问题,还有效提高了 sample1 作为电极材料的循环寿命。当  $m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:3$  时, sample1 具有出色的循环性能和优异的倍率性能。

## 1 实验部分

### 1.1 制备

1)  $\text{CoSn}(\text{OH})_6$  的制备。采用溶液共沉淀法制备  $\text{CoSn}(\text{OH})_6$ 。将  $5 \text{ mmol SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于  $30 \text{ mL}$  乙醇,记为 A 溶液。将均为  $5 \text{ mmol}$  的  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  溶解于  $100 \text{ mL}$  去离子水,记为 B 溶液。将 A、B 溶液混合,于  $25^\circ\text{C}$  搅拌  $2 \text{ h}$ 。滴加  $25 \text{ mL}$   $c = 2 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液,于  $60^\circ\text{C}$  搅拌  $2 \text{ h}$ ,静置  $2 \text{ h}$ 。滴加  $20 \text{ mL}$   $c = 8 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液,继续搅拌  $30 \text{ min}$ ,静置  $2 \text{ h}$ 。得到粉红色沉淀,用去离子水和乙醇洗涤沉淀数次,干燥得到  $\text{CoSn}(\text{OH})_6$  前驱体。

2)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备。将  $8 \text{ g CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 $6 \text{ g C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

溶解于  $80 \text{ mL}$  去离子水,搅拌  $3 \text{ h}$ 。将溶液转移至  $200 \text{ mL}$  特氟隆衬里水热反应釜,于  $180^\circ\text{C}$  反应  $20 \text{ h}$ 。用水和乙醇洗涤沉淀  $3$  次,干燥得到白色粉末。将白色粉末置于带盖坩埚,在空气气氛下以  $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $550^\circ\text{C}$ ,恒温煅烧  $4 \text{ h}$ 。最终得到淡黄色产物  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

3) sample1 的制备。将  $75 \text{ mg CNTs}$ 、 $25 \text{ mg g-C}_3\text{N}_4$ 、 $200 \text{ mg}$  聚乙烯吡咯烷酮均匀分散于  $30 \text{ mL}$   $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP)。将  $200 \text{ mg CoSn}(\text{OH})_6$ 、 $300 \text{ mg}$  硫代乙酰胺(TAA)、 $100 \text{ mg FeCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $300 \text{ mg}$  聚乙烯吡咯烷酮均匀分散于  $30 \text{ mL C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ 。将上述两种溶液超声混合  $2 \text{ h}$ ,再转移至  $100 \text{ mL}$  特氟隆衬里水热反应釜,于  $160^\circ\text{C}$  反应  $20 \text{ h}$ 。得到黑色产物,用水、乙醇洗涤该产物数次,干燥,在氩气气氛下以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $500^\circ\text{C}$  并保持  $2 \text{ h}$ 。得到产物 sample1。

分别用  $m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 1:1, 1:3, 1:0, 0:1$ (总质量为  $100 \text{ mg}$ )的混合物进行上述实验,分别得到  $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@ \text{CNTs}@ \text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 、 $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@ \text{CNTs}@ \text{g-C}_3\text{N}_4-3$ 、 $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@ \text{CNTs}$ 、 $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ (以下文中简称 sample2、sample3、 $\text{Fe-CoSnS}_x@ \text{CNTs}$ 、 $\text{Fe-CoSnS}_x@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ )。不添加 CNTs、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  得到的样品记为  $\text{Fe-CoSnS}_x$ ,不添加  $\text{FeCl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  得到的样品记为  $\text{CoSnS}_x@ \text{CNTs}@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

### 1.2 表征

使用 SU-8010 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 日本 Hitachi 公司)、JEM-2010 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, 日本 Electron Optics Laboratory 公司)对制备出材料的表面形态和微观结构进行观察。使用 D8 Advance X-射线衍射仪(德国 Bruker)对制备出材料的晶体结构进行分析。使用 TA Instruments 热重分析仪(德国 NETZSCH 公司)对制备出材料进行热重分析。使用 K-Alpha X-射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析制备出材料的表面元素和官能团。

### 1.3 电极片的制备及电池的组装

用微量分析天平称取  $m(\text{活性物质}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{聚偏二氟乙烯 PVDF}) = 70:20:10$ ,置于研钵,研磨至均匀混合物。加入分散质  $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP),湿法研磨  $30 \text{ min}$ ,形成黏度适中的均相电极浆料。采用刮刀涂布法将电极浆料均匀涂覆在洁净的铝箔、铜箔集流体上,置于真空干燥箱中

干燥 10 h, 以确保溶剂完全挥发。将干燥的电极片裁剪成直径为 12 mm 的圆形电极片, 控制电极片上活性物质的负载量为 0.8~1.2 mg/cm<sup>2</sup>。再将干燥电极片放入充满氩气 ( $w(\text{H}_2\text{O}) < 10^{-7}$ ,  $\varphi(\text{O}_2) < 10^{-7}$ ) 的手套箱。以金属钠片为对电极、以 Whatman GF/D 玻璃纤维为隔膜、以 3 mol/L 六氟磷酸钠 (NaPF<sub>6</sub>) 的乙二醇二甲醚 (DME) 溶液为电解液, 组装 CR2025 纽扣型半电池。

#### 1.4 电化学性能测试

使用 CHI 760E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 对电池进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试,  $U=0.01\sim 3.00\text{V}$ , 扫描速率 ( $v$ ) 为 0.1 mV/s。采用 Neware CT-4008 电池充放电测试仪 (深圳市新威电子有限公司) 测试电池的恒流充放电曲线及倍率、循环性能,  $U=0.01\sim 3.00\text{V}$ 。使用 CHI 760E 电化学工作站测试电池的交流阻抗图谱, 角频率 ( $\omega$ ) 为 100 kHz~10 mHz。测试前所有电池均恒温静置 10 h, 以确保其界面达到稳态。采用恒电流间歇滴定技术 (galvanostatic intermittent titration technique, GITT) 测试电池的扩散系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构特征

CoSn(OH)<sub>6</sub>、sample1 的 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱见图 1。前驱体 CoSn(OH)<sub>6</sub>

在  $2\theta=19.83^\circ, 22.89^\circ, 32.59^\circ, 36.57^\circ, 38.42^\circ, 40.20^\circ, 46.74^\circ, 51.22^\circ, 52.64^\circ, 58.12^\circ, 62.03^\circ$  处的衍射峰, 分别归属 CoSn(OH)<sub>6</sub> (PDF#13-0356) 中的 (111), (200), (220), (310), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (511) 晶面<sup>[12]</sup>; 在  $2\theta=5.93^\circ, 26.65^\circ, 31.58^\circ, 38.34^\circ, 55.04^\circ$  的衍射峰, 归属 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (PDF#47-1738) 中的 (111), (220), (311), (400), (440) 晶面; 在  $2\theta=22.27^\circ, 27.47^\circ, 30.46^\circ, 31.70^\circ, 39.00^\circ$  处的衍射峰, 归属 SnS (PDF#39-0354) 中的 (110), (021), (101), (111), (131) 晶面, 这些结果显示 sample1 中的 Fe, Co, Sn 分别以 FeS<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, SnS 形式存在。引入碳源后, XRD 谱图中  $2\theta=26.65^\circ$  处的衍射峰与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (002) 晶面衍射峰重合。在  $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$  存在的宽无定型碳峰, 归属 CNTs<sup>[13]</sup>。上述分析结果显示, sample1 由 FeS<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、SnS、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CNTs 构成。

CoSn(OH)<sub>6</sub>、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS 及 Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像见图 2。CoSn(OH)<sub>6</sub> 为表面光滑、尺寸为 150~500 nm 的立方体 (图 2(a)); 经过水热硫化、煅烧工艺, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS 尺寸没有改变, 但由于 TMS 在立方体基底表面生成, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS 表面出现褶皱 (图 2(b)); 继续引入 Fe, 在 Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 表面出现较多的褶皱, 表面生成的 TMS 纳米花形成网状结构, 并将立方体连接成一个整体<sup>[14]</sup> (图 2(c))。

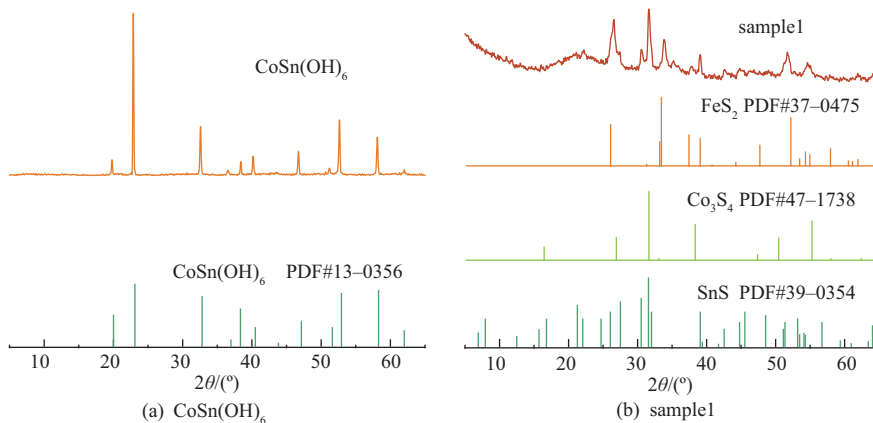


图1 CoSn(OH)<sub>6</sub>、sample1 的 XRD 谱图

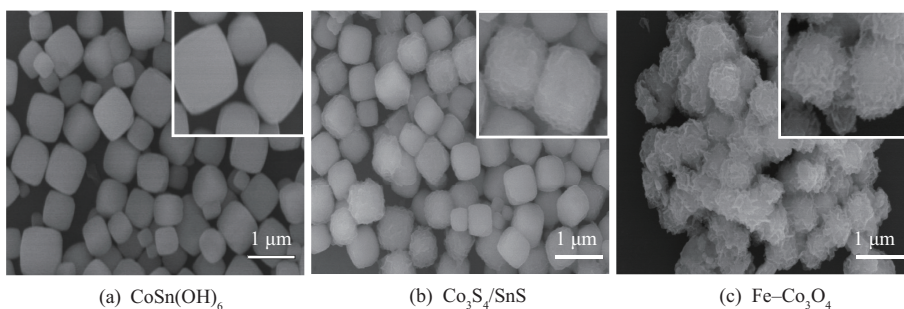


图2 CoSn(OH)<sub>6</sub>、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS、Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 的 SEM 图像

Fe-CoSnS<sub>x</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (不含 CNTs)、Fe-CoSnS<sub>x</sub>@CNTs(不含 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、sample1( $m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4)=3:1$ )的 SEM 图像见图 3。当以 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为碳源制备复合材料时,CoSn 立方体均匀分布于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 构筑的碳层网络(图 3(a));当以 CNTs 为碳源制备复合材料时,CoSn 立方体周围的碳层较厚,过厚的

碳层可能会阻碍 TMS 与 Na<sup>+</sup> 的合金、脱合金反应(图 3(b));当以 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CNTs 为双碳源制备复合材料时,在 sample1 中形成双碳源网络互联结构(图 3(c))。因此,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N 掺杂特性和 CNTs 的良好结构稳定性,可显著改善 Na<sup>+</sup> 在吸附、扩散过程中导致的电极材料体积膨胀问题<sup>[15]</sup>。

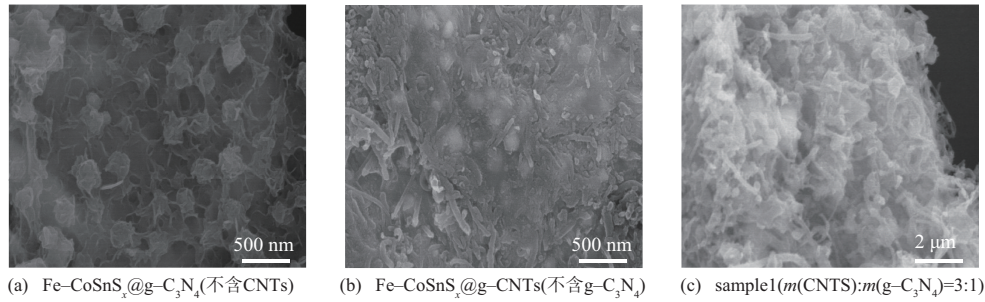


图 3 材料的 SEM 图像

为分析碳源对制备出材料形貌的影响,分别对 sample1、sample2、sample3 进行 SEM 分析。当  $m(\text{g-C}_3\text{N}_4):m(\text{CNTs})=1:3$  时(总质量为 100 mg)时,CoSn 立方体均匀嵌入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 CNTs 构筑的双碳源网络(图 4(a))。二者协同作用下形成的导电网络,可有效提高材料中离子传导率和缓解循环过程中材料的体积变化<sup>[16]</sup>。当  $m(\text{g-C}_3\text{N}_4):m(\text{CNTs})=1:1$  时, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层层堆叠形成的块状结构(图 4(b)),

减少了制备材料中活性位点的暴露,不利于材料的电化学活性提高<sup>[17]</sup>。当  $m(\text{g-C}_3\text{N}_4):m(\text{CNTs})=3:1$  时,较大片层的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 单独存在(图 4(c)),未能很好地保护 CoSn 立方体。sample1 的元素面扫结果显示(图 4(d)), S, C, N 元素在样品中均匀分布,证明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CNTs 被成功引入材料。其中, Fe, Co, Sn, O 分布在材料的内部, Fe, Co, Sn 与 S 重叠,显示 TMS 被均匀嵌入碳网络。

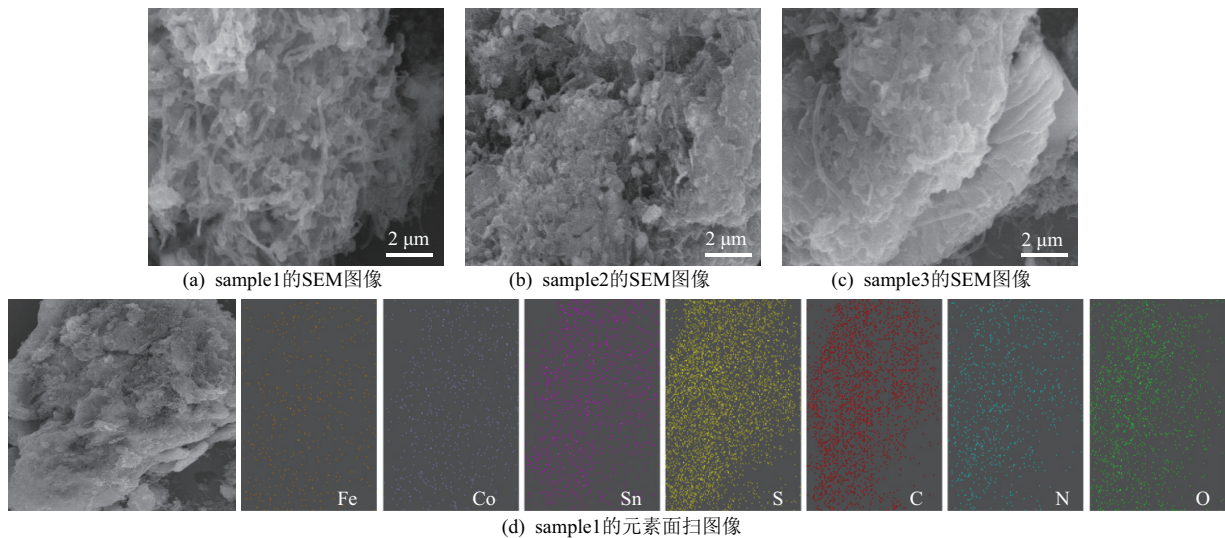


图 4 材料的 SEM、元素面扫描图像

使用 TEM 分析 sample1 的微观形貌,发现粒径约为 100 nm 的纳米颗粒锚定在 CNTs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 构建的碳框架中(图 5(a)),且彼此交联形成互通网络。

sample1 的高分辨率透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM)图像见(图 5(b)~(c))。晶格间距( $l$ )为 0.186,

0.383, 0.156, 0.092, 0.124 nm 分别对应于 FeS<sub>2</sub> 的 (101), (212) 晶面、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 的 (111) 晶面和 SnS 的 (110) 晶面。在图 5(d)中可以观察到晶格有序的 CNTs 和晶格无序的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其中,  $l=0.33, 0.21$  nm 的晶格条纹,分别对应 Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(111), SnS(110)的  $l$ 。以上结果显示, Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS 颗粒锚定在 CNTs 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 共同构建的碳网络中。

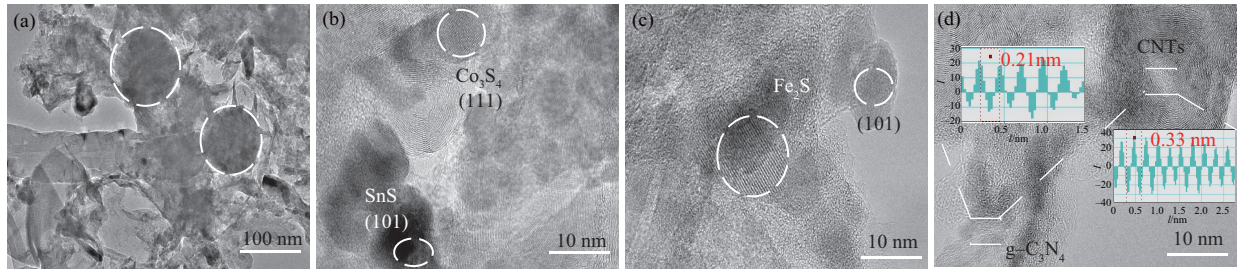


图 5 sample1的TEM、HRTEM图像

使用X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析 sample1中各个元素的化合价态(图6)。在 sample1的XPS全谱上,可看到C,N,S,Fe,Co,Sn的特征峰(图6(a))。在Fe 2p,Sn

3p的XPS图谱上,结合能( $E_b$ )为712.58,725.28 eV处的特征峰分别归属Fe 2p<sub>3/2</sub>,Fe 2p<sub>1/2</sub>的双峰结构; Sn 3p<sub>3/2</sub>, Sn 3p<sub>1/2</sub>的特征峰出现在  $E_b = 715.88, 718.68$  eV。 $E_b = 711.08$  eV处的特征峰归属FeS<sub>2</sub>中

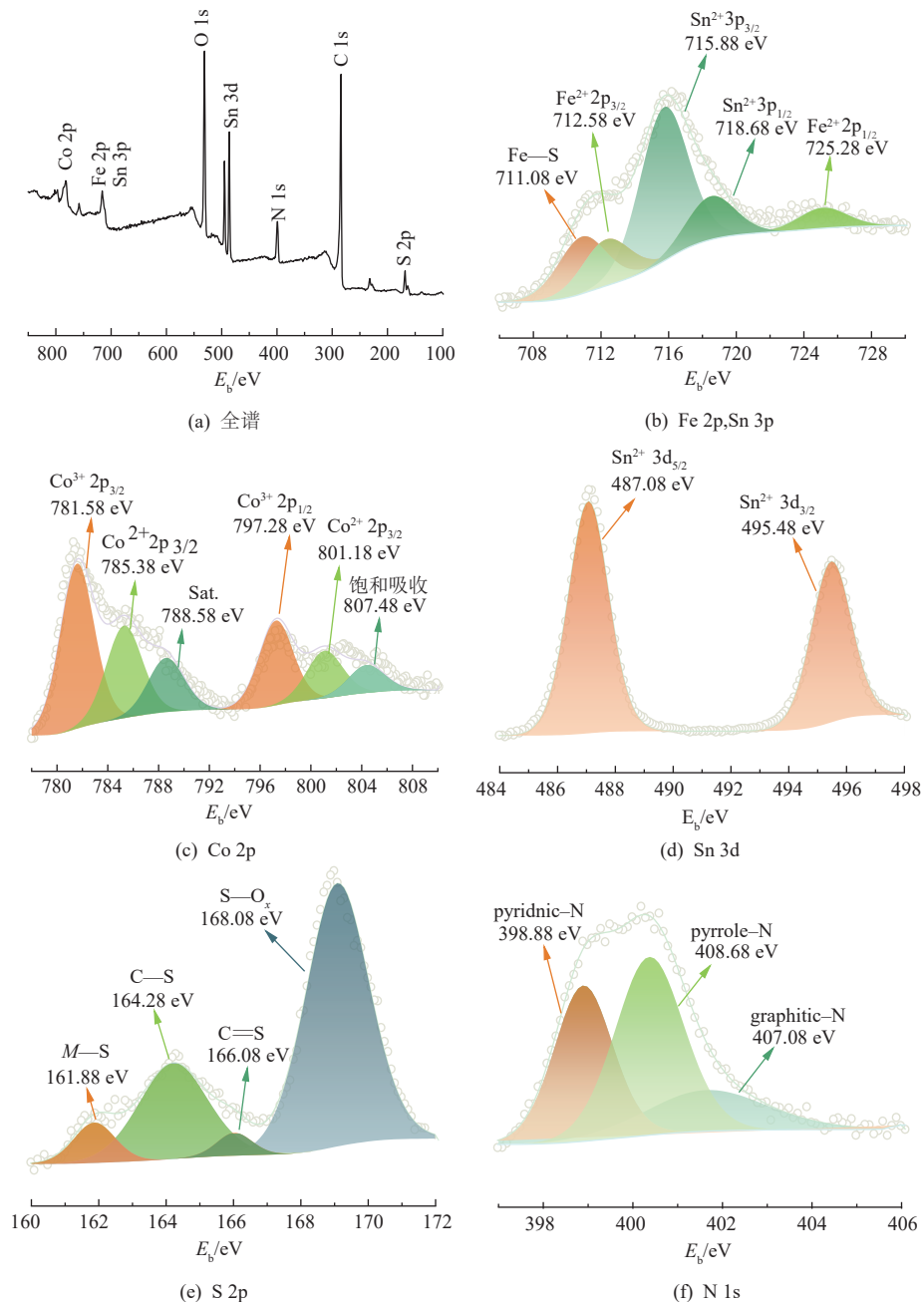


图 6 sample1的XPS谱图

的 Fe—S 键<sup>[18]</sup> (图 6(b))。在 Co 2p 谱图上, 出现两对自旋轨道分裂峰,  $E_b=781.58, 797.28$  eV 处的特征峰归属 Co 2p<sub>3/2</sub>, Co 2p<sub>1/2</sub> 轨道。同时, 在  $E_b=785.38, 801.18$  eV 处出现卫星峰<sup>[19]</sup>,  $E_b=788.58, 807.48$  eV 处的特征峰归属 Co (图 6(c))。在 Sn 3d 谱图上,  $E_b=487.08$  eV, 495.48 eV 处的特征峰归属 Sn 3d<sub>5/2</sub>, Sn 3d<sub>3/2</sub> 轨道 (图 6(d))。在 S 2p 谱图上,  $E_b=168.08$  eV 处的特征峰归属 S—O<sub>x</sub> 键,  $E_b=166.08, 164.28, 161.88$  eV 处的特征峰分别归属 C=S, C—S, M—S 键 (图 6(e))。上述结果显示, sample1 中的 Fe—S、C=S、C—S 及 M—S 化学键, 有利于加速电池在充放电过程中 Na<sup>+</sup> 和电子的转移<sup>[20]</sup>。在 N 1s 谱图中,  $E_b=398.88, 408.68, 407.08$  eV 处的特征峰分别对应于吡啶 N (pyridine-N)、吡咯 N (pyrrole-N) 和石墨 N (graphite-N) (图 6(f)), 显示煅烧后 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中仍然存在的 N 掺杂结构, 可以有效提升电子和 Na<sup>+</sup> 的传输速率<sup>[21]</sup>。

## 2.2 电化学性能

为研究 sample1 的电化学性能, 将 sample1 作为 SIBs 负极材料组装成 CR2025 纽扣电池,  $U=0.01\sim 3.00$  V。在  $v=0.1$  mV/S 下, 对 sample1 进行 3 圈 CV 测试 (图 7(a))。首圈扫描结果显示, 在  $U=0.60, 0.79$  V 处出现不可逆反应, 对应电极表面固体电解质界面膜 (SEI 膜) 生成<sup>[22]</sup>。后续 CV 曲线重合良好, 显示电极反应呈现良好的可逆性。sample1 在  $j=0.20, 1.00$  A/g 下的充放电曲线见图 7(b)~图 7(c)。在后续循环过程中, 充放电曲线重合良好, 显示 sample1 具有良好的循环稳定性。sample1 在不同  $j$  下的充放电曲线见图 7(d), 在  $j=0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00$  A/g 下, sample1 的  $C=572.88, 486.03, 422.27, 386.23, 355.51, 322.26$  mA·h/g, 当  $j=5.00$  A/g 时,  $C$  仍为 284.70 mA·h/g, 显示 sample1 具有良好的倍率性能。这主要是双碳网络 (CNTs 构建快速电子通道和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 N 掺杂结构) 的协同作用促进了 Na<sup>+</sup> 的扩散速率<sup>[23]</sup>。

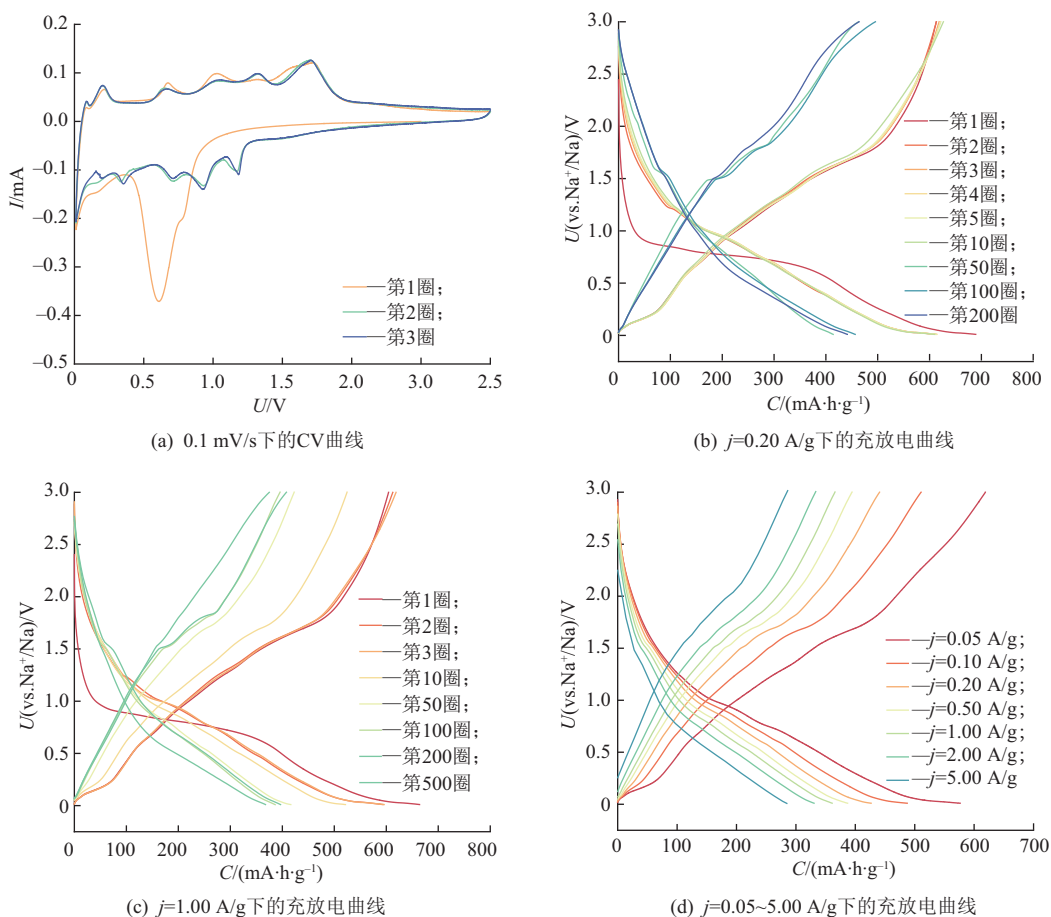


图 7 sample1 的 CV 曲线和充放电曲线

为进一步研究材料的循环和倍率性能, 分别对 sample1、Fe-CoSnS<sub>x</sub>@CNTs、Fe-CoSnS<sub>x</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Fe-CoSnS<sub>x</sub>、CoSnS<sub>x</sub>@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行循环和倍

率性能测试 (图 8)。由图 8 可知, sample1 在  $j=0.20$  A/g 下首次充、放电的  $C=613.03, 689.13$  mA·h/g,  $\eta=89.00\%$ ; 在  $j=0.50$  A/g 下的首次充、放电

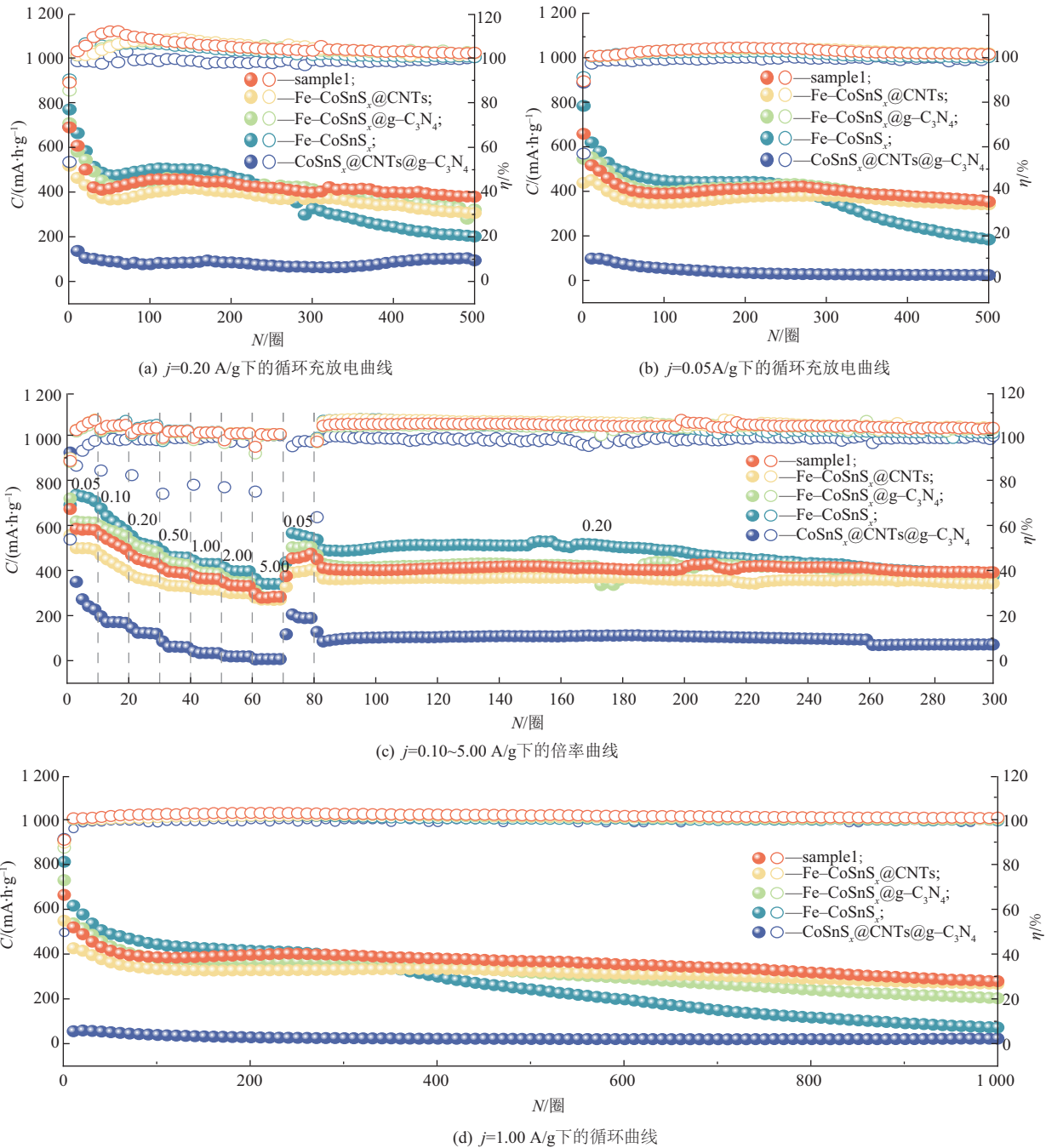


图 8 材料在不同电流密度下的循环充放电、倍率及循环曲线

的  $C=588.15, 657.91$  mA·h/g,  $\eta=89.40\%$ ; 在  $j=1.00$  A/g 下首次充、放电的  $C=604.45, 664.11$  mA·h/g,  $\eta=91.02\%$ 。首次循环过程中形成的 SEI 膜, 造成  $C$  发生不可逆损失, 但在第 2, 3 次循环中充放电曲线基本吻合, 显示 sample1 具有良好的可逆性。在  $j=0.20$  A/g 下、循环 220 圈前, Fe-CoSn<sub>x</sub> 的  $C$  优于 sample1, 但衰减率高于 sample1。但在循环 500 圈后, Fe-CoSn<sub>x</sub>@ 的  $C$  仅剩余 201.26 mA·h/g,  $C$  的保持率为 30.31%。这是由于虽然 TMS 能提供较高的  $C$ , 但循环后, 巨大的体积膨胀导致电极材料结构塌陷。同样条件下, 在循环 500

圈后, Fe-CoSn<sub>x</sub>@CNTs、Fe-CoSn<sub>x</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CoSn<sub>x</sub>@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的放电  $C$  分别为 306.68, 321.86, 94.47 mA·h/g,  $C$  的保持率分别为 61.95%, 66.04%, 30.31%。在  $j=0.20, 0.50$  A/g 下、循环 500 圈后, sample1 的放电  $C=379.14, 353.45$  mA·h/g,  $C$  的保持率分别为 62.12%, 61.18%, sample1 的循环性能明显优于制备出的其他材料。进一步, 在  $j=0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00$  A/g 下测试 sample1 的倍率性能, 得到  $C=576.55, 487.46, 426.66, 387.09, 361.0, 330.60, 284.70$  mA·h/g。当  $j$  恢复至 0.05 A/g 时,

sample1 的  $C=472.46 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ; 在  $j=1.00 \text{ A/g}$  下, sample1 在循环 1 000 圈后保持  $C=278.80 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , sample1 表现出优异的倍率性能。Fe-CoSnS<sub>x</sub>(无碳)因体积膨胀粉化,导致 1 000 次循环后其  $C$  的保持率仅为 16%。而 Fe-CoSnS<sub>x</sub>@CNTs(仅 CNTs)是单碳层,无法形成互连网络,阻碍了 Na<sup>+</sup> 扩散。Sample1 中的双碳网络结构可平衡导电性与缓冲能力,使 sample1 具有较好的倍率性能和循环稳定性。以上测试结果显示,通过引入多元 TMS 和构建双碳源网络结构的协同作用形成的三维互联导电框架,可有效缓解循环过程中材料的体积膨胀问

题<sup>[24]</sup>,进而提升材料的电化学性能。

为研究碳源(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CNTs)对材料储钠性能的影响,对 sample1、sample2、sample3 进行循环和倍率测试(图 9、表 1)。在  $j=0.20, 0.50 \text{ A/g}$  下、循环 500 圈后, sample1、sample2、sample3 的放电  $C$  分别为 379.14, 353.45 mA·h/g; 311.90, 289.10 mA·h/g; 375.93, 316.44 mA·h/g。与 sample2、sample3 相比, sample1 在大、小电流循环和不同  $j$  测试中均具有优异的储钠性能。sample1、sample2、sample3 在  $j=0.05, 5.00 \text{ A/g}$  下的  $C$  分别为 576.55, 265.35 mA·h/g; 501.88, 284.70 mA·h/g; 474.30, 275.12 mA·h/g;

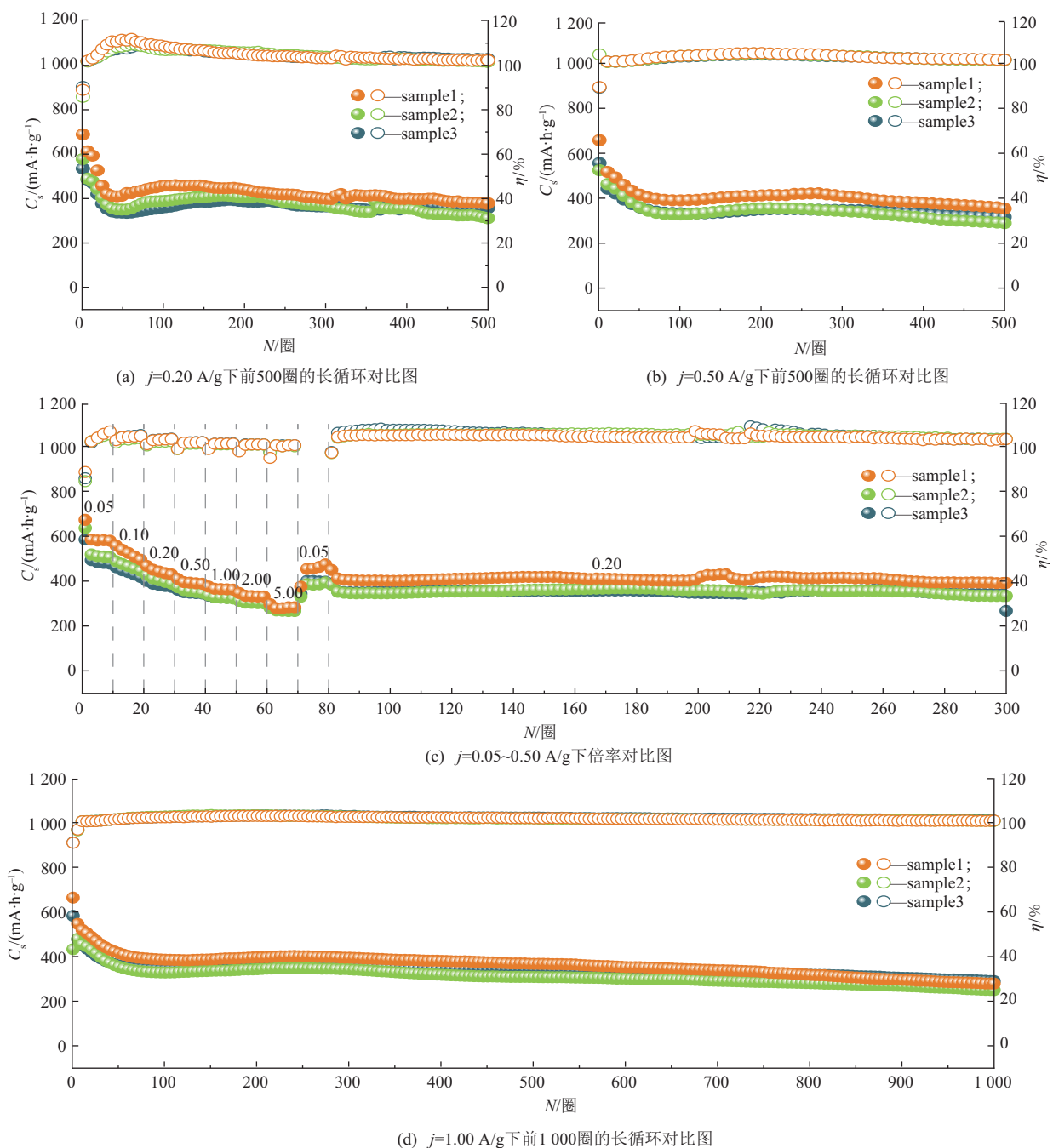


图 9 材料在不同电流密度下前 500, 1 000 圈的长循环对比图

表 1 CNTs与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的质量比对材料电化学性能的影响

材料	$m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4)$	$C_{0.20}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{5.00}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$
sample1	3:1	276.63	283.31
sample2	1:1	197.63	268.12
sample3	1:3	224.37	270.89
Fe-CoSnS <sub>x</sub> @CNTs	不含g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	197.63	269.50
Fe-CoSnS <sub>x</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	不含CNTs	224.37	277.12
Fe-CoSnS <sub>x</sub>	不含CNTs、g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	105.75	340.10

注: $C_{0.20}$ 、 $C_{5.00}$ 分别为 $j=0.20, 5.00 \text{ A/g}$ 下循环500次的C值。

h/g,当 $j$ 恢复至 $0.05 \text{ A/g}$ , $C$ 分别为 $472.46, 399.27, 397.63 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。在 $j=1.00 \text{ A/g}$ 下, sample1、sample2、sample3在循环1000圈后的 $C$ 分别为 $278.8, 249.81, 290.00 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。因此,当 $m(\text{g-C}_3\text{N}_4):m(\text{CNTs})=1:3$ 时, sample1具有优异的储钠性能。显示通过调控g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CNTs的质量比例,可构建具有良好导电能力的双碳网络,且双碳网络使 sample1展现出良好的Na<sup>+</sup>传输动力学。

为进一步分析 sample1具有优异电化学性能的原因,对循环前和循环10圈后电池的阻抗谱进行分析(图10(a)~图10(b))。阻抗谱图由高频

区半圆(电荷转移阻抗 $R_{ct}$ )和低频区斜线(Warburg扩散阻抗 $Z_w$ )组成<sup>[25]</sup>。比较 sample1、sample2、sample3、Fe-CoSnS<sub>x</sub>@CNTs、Fe-CoSnS<sub>x</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的阻抗谱,发现循环前后, sample1图谱中呈现最小阻抗( $Z_w$ ),显示 sample1有较小的 $R_{ct}$ ,反映出TMS和双碳导电网络的协同作用,能够提升材料的导电性。

通过拟合阻抗的实部( $Z'$ )与角频率( $\omega^{-1/2}$ )关系分析Na<sup>+</sup>的扩散过程。循环前和循环10圈后 sample1的 $Z'$ 与 $\omega^{-1/2}$ 关系拟合图见图10(c)~图10(d)。循环前, sample1阻抗谱的斜率为 $5628.30$ ;循

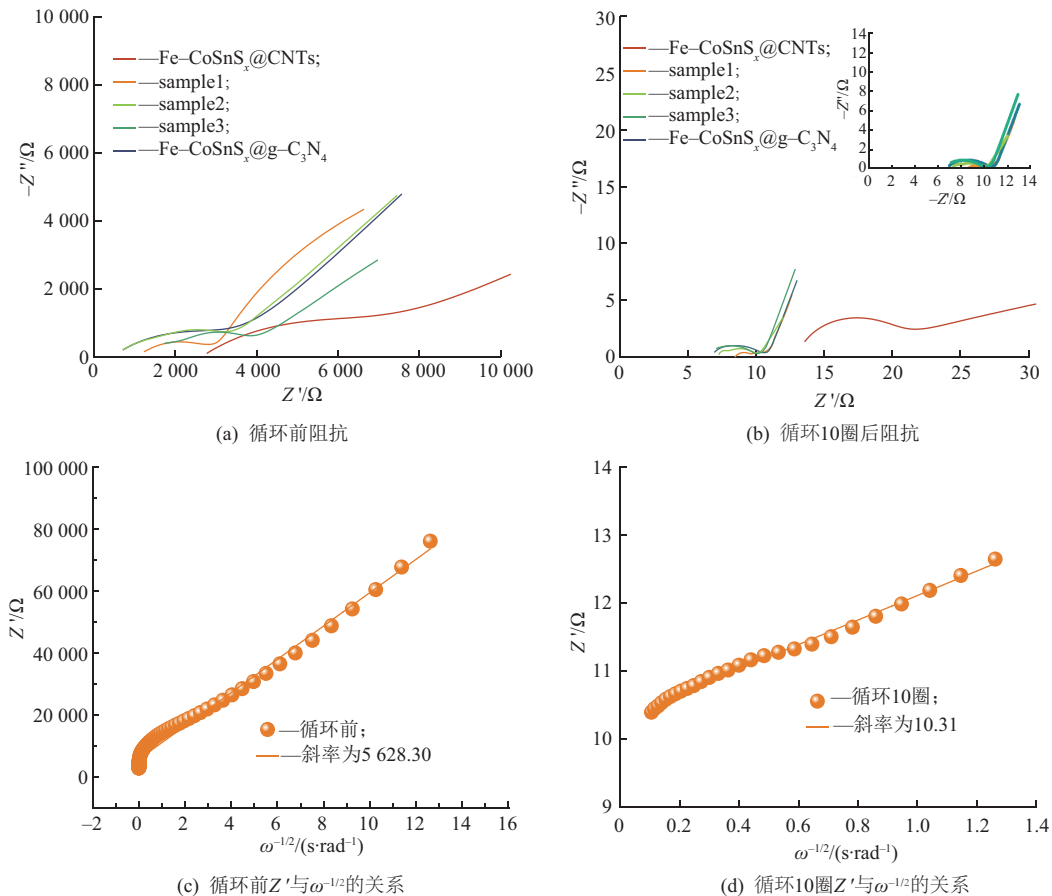
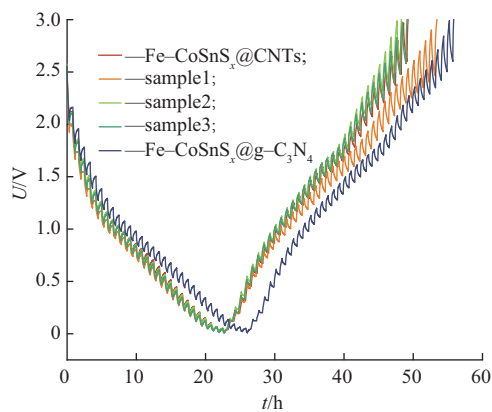


图 10 材料在循环前、循环10圈后的阻抗及 $Z'$ 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系

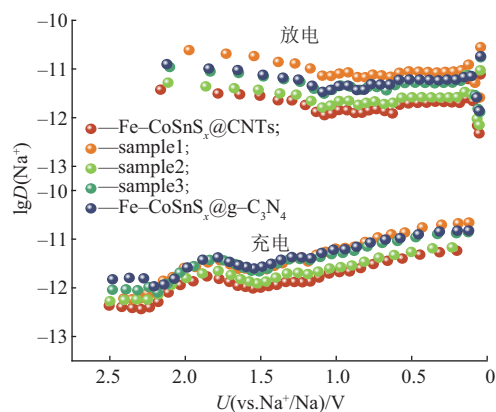
环 10 圈后, sample1 阻抗谱的斜率锐减至 10.31, 显示 sample1 在循环过程发生了显著的电化学活化变化, 循环后  $\text{Na}^+$  扩散动力得到提高, 进而加速了电化学反应动力学。

通过 GITT 分析 sample1、sample2、sample3、 $\text{Fe-CoSnS}_x@\text{CNTs}$ 、 $\text{Fe-CoSnS}_x@\text{g-C}_3\text{N}_4$  在充、放



(a) GITT对比曲线

电过程中对  $\text{Na}^+$  扩散行为的影响。GITT 曲线及其相应的  $\text{Na}^+$  扩散系数见图 11。sample1 在充、放电过程中,  $\text{Na}^+$  的扩散系数 ( $D(\text{Na}^+)$ ) 分别为  $10^{-11.58} \sim 10^{-10.55}$ ,  $10^{-12.25} \sim 10^{-10.82}$ , 高于其他制备出的材料, 显示双碳网络的协同效应在促进更有效离子迁移途径中的关键作用。



(b) 充、放电过程中的  $D$  值变化

图 11 材料的 GITT 曲线及充、放电过程中钠离子扩散系数

### 3 结论

文中通过 Fe 掺杂及碳纳米管 CNTs 与石墨相氮化碳 ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 双碳源的协同策略, 制备出  $\text{Fe-Co}_3\text{S}_4/\text{SnS}@\text{CNTs}@\text{g-C}_3\text{N}_4$  钠离子电池负极材料。采用 XRD、SEM、TEM 和 XPS 等方法, 对材料的形貌和化学组成进行分析, 采用电化学方法对材料的储钠性能及其机制进行研究。研究结果显示, 当  $m(\text{CNTs}):m(\text{g-C}_3\text{N}_4)=1:3$  时, sample1 的性能最佳, 在  $j=0.20, 0.50 \text{ A/g}$  下、循环 500 圈后, sample1 的放电  $C=379.14, 353.45 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , sample1 显示出优异的循环性能。在  $j=0.05, 5.00 \text{ A/g}$  下, sample1 的  $C=576.55, 284.70 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。当  $j$  恢复到  $0.05 \text{ A/g}$  时,  $C=472.46 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 显示 sample1 具有优异的倍率性能。该研究结果显示, CNTs 的高导电性、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 N 掺杂特性与 TMS 的晶格结构 (如 Fe 掺杂诱导的畸变、异质界面形成), 在复合过程中会显著影响材料中  $\text{Na}^+$  的吸附、扩散路径及材料的体积膨胀缓冲效率。该研究结果为高稳定性钠离子电池负极材料的设计提供了研究基础和新思路。

### 参考文献:

- [1] PRAJAPATI A K, BHATNAGAR A. A Review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023(83): 509-540.
- [2] 陈涛, 吴吉昊, 车晓刚, 等. 改性沥青基硬碳材料的可控制备及其储钠性能[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(2): 92-98.
- [3] LIU Mingquan, WANG Yahui, WU Feng, et al. Advances in carbon materials for sodium and potassium storage [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(31): 2203117. DOI: 10.1002/adfm.202203117.
- [4] NAYAK P K, YANG Liangtao, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 57(1): 102-120.
- [5] LIANG Yu, XING Zihao, HUO Mengtian, et al. Disordered carbon structures enhance capacitive storage [J]. Green Carbon, 2024, 2(3): 320-321.
- [6] CHENG Deliang, YANG Lichun, ZHU Min. High-performance anode materials for Na-ion batteries [J]. Rare Metals, 2018, 37(3): 167-180.
- [7] SHI Kuangyi, GUAN Bin, ZHANG Zhongqi, et al. Recent progress and prospects on sodium-ion battery and all-solid-state sodium battery: A promising choice of future batteries for energy storage [J]. Energy & Fuels, 2024, 38(11): 9280-9319.
- [8] ZHANG Hang, GAO Yun, LIU Xiaohao, et al. Long-cycle-life cathode materials for sodium-ion batteries toward large-scale energy storage systems [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(23): 2300149. DOI:10.1002/aenm.202300149.
- [9] LIANG Puwu, PAN Duo, HU Xiang, et al. Se-regulated MnS porous nanocubes encapsulated in carbon nanofibers as high-performance anode for sodium-

- ion batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17: 237. DOI:10.1007/s40820-025-01767-4.
- [10] YAO Long, GU Qinfen, YU Xuebin. Three-dimensional MOFs@mxene aerogel composite derived mxene threaded hollow carbon confined cos nanoparticles toward advanced alkali-ion batteries [J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 3228-3240.
- [11] XUE Pan, WANG Nana, WANG Yunxiao, et al. Nanoconfined SnS in 3D interconnected macroporous carbon as durable anodes for lithium/sodium ion batteries[J]. Carbon, 2018, 134: 222-231.
- [12] YAN Jiawen, SANG Ke, JIANG Xiaohan, et al. Amorphous MoS<sub>3</sub>-modified porous Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>-embedded N,S co-doped carbon polyhedron as new high-capacity and high-rate anode materials for sodium-ion half/full cells [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 655: 100-109.
- [13] WANG Nana, BAI Zhongchao, QIAN Yitai, et al. Double-walled Sb@TiO<sub>2</sub> nanotubes as a superior high-rate and ultralong-lifespan anode material for Na-ion and Li-Ion batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(21): 4126-4133.
- [14] 纳鹏军,李吉光,王正. 异相化学反应条件下 ZnS 量子点的光谱性质研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2020,41(4):393-395.
- [15] ZHANG Chengzhi, HAN Fei, WANG Fei, et al. Improving compactness and reaction kinetics of MoS<sub>2</sub>@C anodes by introducing Fe<sub>9</sub>S<sub>10</sub> core for superior volumetric sodium/potassium storage[J]. Energy Storage Materials, 2020,24: 208-219.
- [16] WANG Fei, ZHAO Siming, JIANG Qinyuan, et al. Advanced functional carbon nanotube fibers from preparation to application[J]. Cell Reports Physical Science, 2022 (3) : 100989. DOI: 10.1016/j. xcrp. 2022. 100989.
- [17] 刘畅,杨云磊,王乐,等. 煤沥青族组分衍生碳储钾性能研究[J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 162-170.
- [18] 肖雪,李佳纯,孟祥桐,等,硫掺杂针状焦基多孔碳的制备及其储钠性能[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(9): 162-170.
- [19] WANG Miao, LI Shufan, GU Yuming, et al. Polynuclear cobalt cluster-based coordination polymers for efficient nitrate-to-ammonia electroreduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146: 20439-20448.
- [20] CAI Yangqing, CHEN Xinggang, XU Ying, et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/carbon composites for advanced supercapacitors: Synthesis, progress, and perspectives [J]. Carbon Energy, 2024, 6(2) : e501. DOI: 10.1002/cey2. 501.
- [21] YU Kai, LIU Chang, WANG Yu, et al. Molecular tuning of sulfur doped quinoline oligomer derived soft carbon for superior potassium storage [J]. Carbon, 2022,191: 10-18.
- [22] LIU Yuan, LU Yaxiang, XU Yansong, et al. Pitch-derived soft carbon as stable anode material for potassium ion batteries[J]. Advanced Materials, 2020,32: 2000505. DOI:10.1002/adma. 202000505.
- [23] HOU Siyi, YU Chang, SONG Xuedan, et al. Modulating In-plane defective density of carbon nanotubes by graphitic carbon nitride quantum dots for enhanced triiodide reduction [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(23) : 2212112. DOI: 10.1002/adfm. 202212112.
- [24] ZHANG Yu, LI Lin, XIANG Yinger, et al. High sulfur-doped hard carbon with advanced potassium storage capacity via a molten salt method [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020 (12) : 30431-30437.
- [25] XIAO Nan, ZHANG Xiaoyu, LIU Chang, et al. Coal-based carbon anodes for high-performance potassium-ion batteries [J]. Carbon, 2019 (147) : 574-581.

## Preparation and Sodium-Ion Storage Properties of Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Materials

YANG Yunlei<sup>1</sup>, MA Jiaxin<sup>1</sup>, MA Tianyi<sup>2\*</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>,  
ZHAO Qin<sup>1</sup>, WU Shuyao<sup>1</sup>, SUN Ying<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. School of Science, RMIT University, Melbourne VIC 3000, Australia)

**Abstract:** To address the issues of poor conductivity and capacity decay caused by volume expansion during cycling of transition metal sulfides (TMS) as anode materials for sodium-ion batteries, this study employs a synergistic strategy of Fe doping and dual carbon sources (carbon nanotubes, CNTs, and graphitic carbon nitride, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) to fabricate Fe-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/SnS@CNTs@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materials. The Fe-CoSn(OH)<sub>6</sub> precursor

sor was synthesized using a solution co-precipitation method, followed by hydrothermal sulfidation and high-temperature calcination to integrate Fe-doped TMS with the dual carbon network. Structural and performance analyses of Sample 1 were conducted using XRD, SEM, TEM, XPS, and electrochemical methods. The results showed that  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , and  $\text{SnS}$  were uniformly embedded within a three-dimensional conductive framework constructed from CNTs and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , effectively alleviating volume expansion of the electrode material and enhancing ion transport efficiency. When the mass ratio of CNTs to  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  was 1:3, Sample 1 exhibited optimal sodium storage performance, with capacity retention rates of 62.12% and 61.18% after 500 cycles at current densities of 0.20 and 0.50 A/g, respectively, and discharge capacities of 379.14 and 353.45 mA·h/g. At a high rate of 5.00 A/g, Sample 1 maintained a capacity of 284.70 mA·h/g, which recovered to 472.46 mA·h/g when the current density returned to 0.05 A/g. The synergistic optimization of the network significantly reduced charge transfer resistance and improved  $\text{Na}^+$  diffusion kinetics. These findings provide new insights for the design of stable anode materials for sodium-ion batteries.

**Key words:** transition metal sulfides; carbon nanotubes;  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; sodium-ion battery; anode

(责任编辑 高继红)

---

## 关于宁夏大学学术期刊中英文网站开通运营的公告

为更好满足宁夏大学学术期刊高质量发展需求,使期刊逐步向专业化、集群化、数字化和国际化方向发展,以提升期刊国际影响力和话语权,学术期刊中心组织协同各方,搭建了新的中英文网站,并正式开通运营。学校四种学术期刊的新网址分别为

《宁夏大学学报(自然科学版中英文)》(<https://nse.nxu.edu.cn>);

《宁夏大学学报(社会科学版)》(<https://sse.nxu.edu.cn>);

《西北工程技术学报(中英文)》(<https://net.nxu.edu.cn>);

《农业科学研究(中英文)》(<https://jas.nxu.edu.cn>)。

热忱欢迎大家登录各版中英文网站踊跃投稿!

宁夏大学学术期刊中心

2025年5月