



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20250052

网络首发日期: 2025-06-19; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.n.20250619.1540.008>

冻干法制备氮掺杂石墨烯负载 Sb_2S_3 钠离子电池负极材料

陈雪^{1,2,3}, 李亚斌⁴, 赵子健^{1,2,3}, 贾原媛^{1,2,3}, 王彦飞^{1,2,3}

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津 300454;
3. 天津市海洋化工技术工程中心, 天津 300454; 4. 天津大学化工学院, 天津 300350)

摘要: 钠储量丰富且成本低, 因此钠离子电池具有广阔的发展前景。其中, 转化型负极材料 Sb_2S_3 因具备较高的理论比容量而被广泛关注。本研究采用冷冻干燥法制备的氮掺杂石墨烯负载硫化锑复合材料 ($Sb_2S_3@NG$), 具有高连通性的三维导电网络, 为体积膨胀提供更多缓冲空间。结果表明: $Sb_2S_3@NG$ 在 0.1 A/g 电流密度下, 比容量高达 1 079.7 mA·h/g, 首圈库仑效率为 86.3%; 在 0.5 A/g 电流密度下循环 150 圈后比容量仍为 578.8 mA·h/g, 容量保持率为 82.5%。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 硫化锑; 掺氮石墨烯

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2026)02-0054-06

Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene-Supported Antimony Sulfide Composite via Freeze-Drying Method for Sodium Ion Battery Anodes

CHEN Xue^{1,2,3}, LI Yabing⁴, ZHAO Zijian^{1,2,3}, JIA Yuanyuan^{1,2,3}, WANG Yanfei^{1,2,3}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-utilization, Tianjin 300454, China;
3. Marine Chemical Technology Engineering Centre, Tianjin 300454, China;
4. College of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Sodium-ion batteries (SIBs) hold great potential for energy storage applications due to the abundant sodium reserves and low cost. Conversion-type Sb_2S_3 has attracted significant research attention owing to its high theoretical specific capacity. In this study, a nitrogen-doped graphene-supported antimony sulfide composite ($Sb_2S_3@NG$) was synthesized via a freeze-drying method. The introduction of nitrogen-doped graphene facilitates the construction of a highly interconnected three-dimensional conductive network, providing additional buffer space to accommodate volume expansion. The study results demonstrated that $Sb_2S_3@NG$ exhibited a high specific capacity of 1 079.7 mA·h/g at a current density of 0.1 A/g, with an initial Coulombic efficiency of 86.3%. Furthermore, after 150 cycles at 0.5 A/g, the composite retained a reversible capacity of 578.8 mA·h/g, corresponding to a capacity retention rate of 82.5%.

Key words: sodium-ion battery; anode material; Sb_2S_3 ; nitrogen-doped graphene

引文格式:

陈雪, 李亚斌, 赵子健, 等. 冻干法制备氮掺杂石墨烯负载 Sb_2S_3 钠离子电池负极材料[J]. 天津科技大学学报, 2026, 41(2): 54-59.

CHEN X, LI Y B, ZHAO Z J, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene-supported antimony sulfide composite via freeze-drying method for sodium ion battery anodes[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2026, 41(2): 54-59.

收稿日期: 2024-03-17; 修回日期: 2025-05-15

基金项目: 中国博士后科学基金特别资助项目(2023T160268); 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室开放基金(BCERE202104)

作者简介: 陈雪(1999—), 女, 河北张家口人, 硕士研究生; 通信作者: 王彦飞, 教授, wangyanfei@tust.edu.cn

锂离子电池(LIBs)作为一种成熟的电化学储能体系,已在便携式储能领域中占据主导地位,然而储量有限的锂资源限制了LIBs在大规模储能系统中的应用^[1-3]。钠资源在自然界储量丰富,获取成本低廉,钠离子电池(SIBs)近年来受到广泛关注,被认为是LIBs在大规模储能领域中的潜在替代品。但 Na^+ 离子半径较大,在充放电过程中 Na^+ 的嵌入与脱出速率较慢,导致电化学反应速率受限。因此,开发成本低、循环稳定性好的负极材料,进而优化SIBs的电化学性能已成为该领域的重要研究方向^[4]。

近年来,过渡金属硫化物因资源丰富、纳米结构易于调控以及相对良好的导电性,在SIBs负极材料研究中受到广泛关注。其中,锑基硫化物(Sb_2S_3)理论比容量达946 mAh/g,是极具发展前景的SIBs负极材料^[5-6]。然而,要成为合适的钠离子电池负极材料, Sb_2S_3 仍面临较大的挑战,这些挑战涉及体积膨胀效应、钠离子扩散速率较慢等问题。这些因素严重影响SIBs负极材料的循环稳定性与倍率性能^[7]。

为解决上述问题,将 Sb_2S_3 与碳基材料复合是一种有效的优化策略。与传统碳基材料相比,石墨烯具有较好的柔韧性、优异的机械强度以及较高的电导率,被证实是一种理想的金属纳米颗粒载体^[8]。化学掺杂是提升其电化学性能的常见策略之一。通过引入氮元素,可以有效调控石墨烯的电子结构,增加表面活性位点,进而促进材料导电性和电化学反应活性的提高^[9]。

由冻干法制备的纳米材料粒径均匀、纯度高、无团聚且比表面积大,在低温真空条件下可显著减少氧气对活性组分的氧化作用,避免材料结构相变引起的性能衰退^[10]。基于此,本研究以氨水为氮源,制备出氮掺杂石墨烯(NG)前驱体;以L-半胱氨酸为硫源,氯化锑为锑源,采用冷冻干燥法制备出氮掺杂石墨烯负载硫化锑复合材料($\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$),并对该材料的形貌结构及电化学性能进行研究。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

氯化锑、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、乙醇,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;氨水,质量分数25%~28%,上海麦克林生化科技股份有限公司;氧化石墨烯,分析纯,杭州高烯科技有限公司;乙炔黑,分析纯,阿法

埃莎(中国)化学有限公司;过氯酸钠(NaClO_4)、丙烯酸碳酸酯(PC)、氟代乙烯碳酸酯(FEC)、L-半胱氨酸,分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司。

SU1510型扫描电子显微镜,日本日立公司;D8-Focus型X射线衍射仪(Cu靶 K_α 辐射, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$),德国Bruker公司;ATR3180型拉曼光谱仪,奥谱天成(厦门)科技有限公司;EscaLab 250Xi+型X射线光电子能谱仪,赛默飞世尔科技公司;SCIENTZ-20F/A型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;CompactStat.h型电化学工作站,荷兰Ivium公司;M340A型电池测试系统,武汉市蓝电电子股份有限公司。

1.2 样品制备与表征

1.2.1 样品制备

将80 mL 1 g/L氧化石墨烯悬浮液与20 mL氨水充分混合。搅拌完成后,将混合溶液转移到100 mL的不锈钢高压釜中,在180 °C条件下反应24 h,洗涤除杂。将产物置于冷冻干燥机中干燥,获得氮掺杂石墨烯(NG)前驱体。

取1.5 g SbCl_3 、1.5 g L-半胱氨酸,放入120 mL去离子水中,在180 °C下连续反应12 h,洗涤除杂,在60 °C烘箱中干燥12 h,得到 Sb_2S_3 样品(作为对照样品使用)。

取60 mg上述制备的NG前驱体,加入40 mL去离子水,超声处理1 h使其充分分散。随后依次称取0.6 g Sb_2S_3 和0.2 g CTAB,加入NG分散液中并混合均匀,制得用于冷冻干燥的悬浮液。将该悬浮液置于-20 °C环境中预冻结,确保体系中各组分均匀固化。待完全冻结后,将其转移至冷冻干燥机中,在-70 °C真空环境中冷冻干燥12 h,获得均匀负载的 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 复合材料。

1.2.2 电化学测试方法

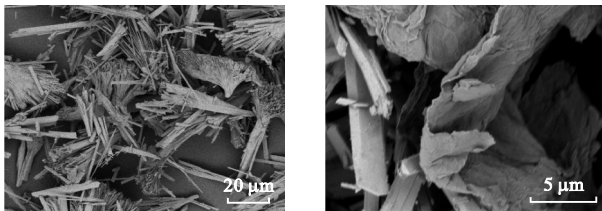
将制备的样品($\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$)、导电炭黑和黏合剂按质量比7:2:1进行称量,在研钵中研磨均匀,涂覆在铝箔上,在60 °C烘箱中真空干燥12 h。使用压片机将铝箔裁切成直径为14 mm的圆形电极片(单位面积负载量 1.3 mg/cm^2)作为工作电极;以金属钠片为对电极,以玻璃纤维膜为隔膜,以1 mol/L NaClO_4/PC (含质量分数5%的FEC)为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2025型纽扣半电池。在0.01~3.00 V(相对于 Na/Na^+)范围内进行循环伏安测试;在0.01~3.00 V(相对于 Na/Na^+)范围内进行恒流充放电测试,评估其倍率性能与循环稳定性。在

10 mHz ~ 100 kHz 频率范围内进行电化学交流阻抗谱测试。

2 结果与分析

2.1 微观形貌及晶体结构表征

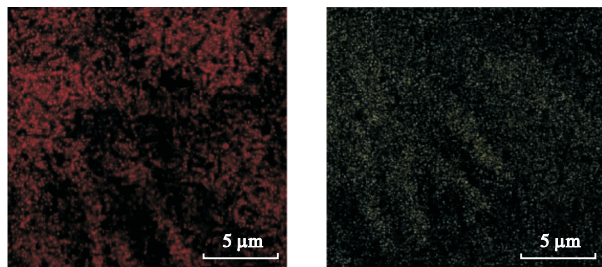
通过扫描电子显微镜分析样品的微观形貌并进行能谱分析,结果如图 1 所示。 Sb_2S_3 呈现出棒状结构,有明显团聚。由冻干法制备的 $Sb_2S_3@NG$ 样品中,棒状 Sb_2S_3 分散在石墨烯片层之间,构筑了高连通性的三维导电网络结构,为 Sb_2S_3 在嵌钠/脱钠过程中的体积膨胀提供了更多的缓冲空间。对 $Sb_2S_3@NG$ 进行能量色散 X 射线谱(EDS)分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,C、N、S 和 Sb 元素均存在于样品中,表明 Sb_2S_3 纳米棒负载在石墨烯表面。



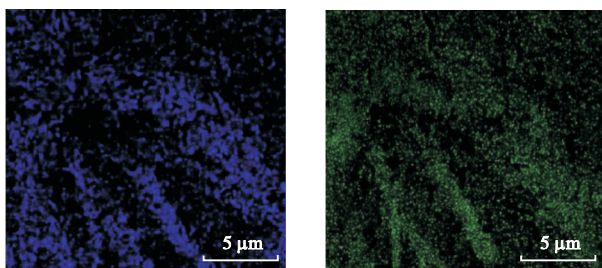
(a) Sb_2S_3 (b) $Sb_2S_3@NG$

图 1 Sb_2S_3 与 $Sb_2S_3@NG$ 的微观结构

Fig. 1 Microstructure of Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$



(a) C (b) N



(c) S (b) Sb

图 2 $Sb_2S_3@NG$ 的 EDS 分析结果

Fig. 2 EDS analysis results of $Sb_2S_3@NG$

通过 X 射线晶体衍射仪分析了样品的晶体结构,结果如图 3 所示。

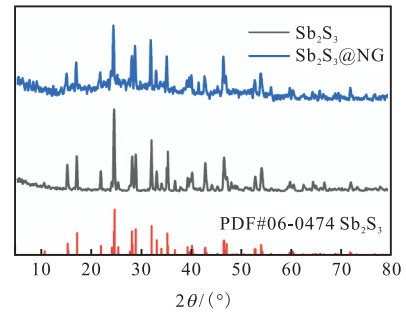


图 3 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$

Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 样品的衍射峰均与正交相 Sb_2S_3 标准卡片(PDF#06-0474)相对应^[11],说明成功制得了正交相 Sb_2S_3 。 $Sb_2S_3@NG$ 样品的衍射峰相对较弱,但衍射峰的位置没有发生变化,表明石墨烯的引入没有影响 Sb_2S_3 晶体的形成。图中在 2θ 为 20° 处可观察到无定形碳的衍射峰^[12]。

对 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 进行氮气吸附-脱附测试,结果如图 4 所示。 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 的吸附-脱附等温线均为 III 型等温线^[13]; Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 的比表面积分别为 $3.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $15.88 \text{ m}^2/\text{g}$; $Sb_2S_3@NG$ 具有更大的比表面积,约为 Sb_2S_3 比表面积的 5 倍,这主要归因于氮掺杂石墨烯的引入。石墨烯的片状结构在复合过程中可有效阻止 Sb_2S_3 颗粒的团聚,构建了分散的三维导电网络结构,增加了材料的比表面积。较大的比表面积提供了更多的活性位点,可增强离子传输速率;同时还有助于缓冲体积膨胀,减轻颗粒破碎,缓解循环过程中的极化现象,提升材料的倍率性能和循环稳定性。

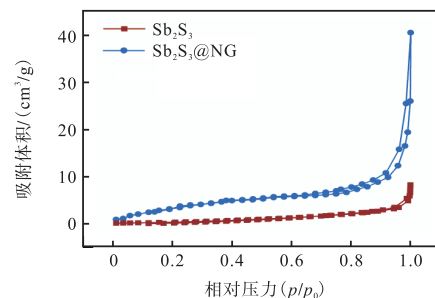


图 4 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$

Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 的拉曼光谱图如图 5 所示。样品在 1345 cm^{-1} 和 1589 cm^{-1} 处出现 2 个主峰,分别为 D 带和 G 带的吸收峰。D 带对应无定形碳引起的缺陷或者空位,G 带则与二维六方晶格中的 sp^2 碳

域中的E_{2g}振动模式相关。D带和G带吸收峰的面积比为1.02,表明材料存在一定程度的结构缺陷,有利于增加储钠活性位点数量。

Sb₂S₃@NG的X射线光电子能谱(XPS)如图6所示。C 1s谱图在结合能分别为284.4、285.6、289.8 eV处可观察到有3个分峰,可归属为C—C、C—N(碳氮键)以及O=C—O的化学状态。S 2p谱图中,在结合能为161.59、162.98 eV处的双峰分别对应S²⁻的2p_{3/2}和2p_{1/2}轨道;在Sb 3d光谱图中,在结合能为531.6 eV处的轨道峰是O 1s的特征峰。在Sb 3d_{5/2}(530.3 eV)处的轨道峰证实了Sb³⁺的存在^[14]。N 1s谱图在398.2 eV和399.3 eV的特征峰分别对应吡啶型N和吡咯型N,其中吡咯型N含量较高。这是因为氨水作为氮源对氧化石墨烯进行还原处理的同

时还实现了氮掺杂。在热处理过程中,不同化学环境中的氮原子以吡啶型或吡咯型形式嵌入石墨烯骨架中,从而在XPS N 1s图谱中观察到相应特征峰。

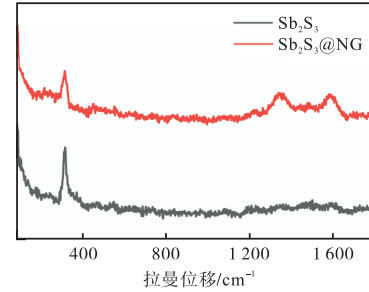


图5 Sb₂S₃和Sb₂S₃@NG的拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of Sb₂S₃ and Sb₂S₃@NG

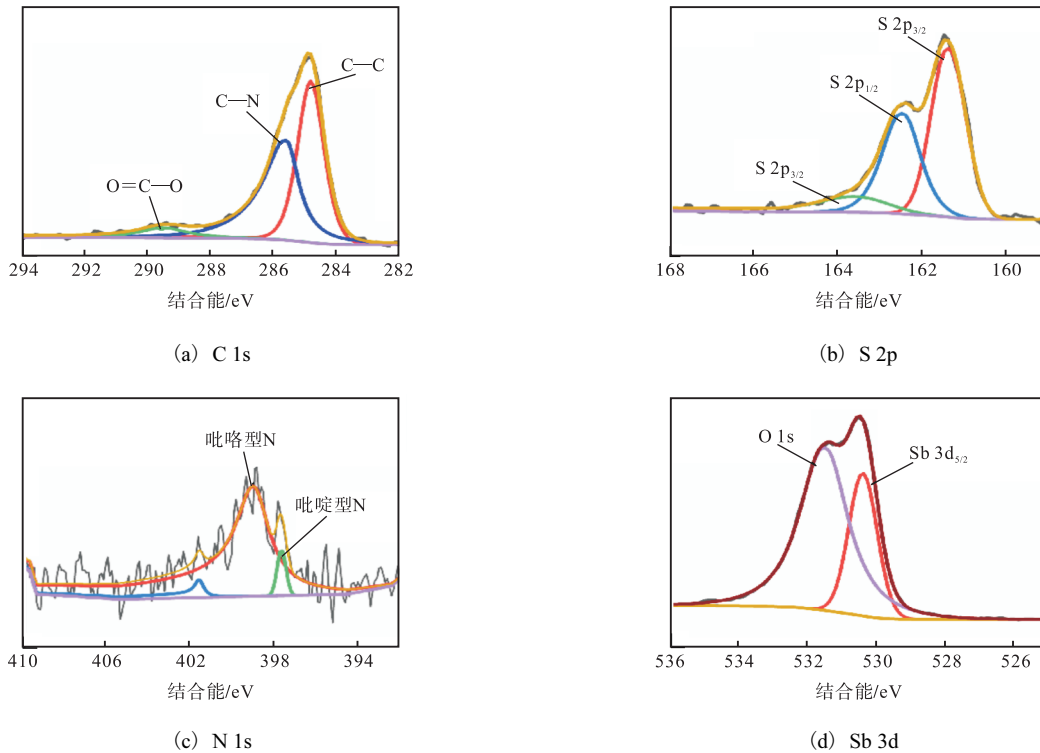


图6 Sb₂S₃@NG的XPS
Fig. 6 XPS of Sb₂S₃@NG

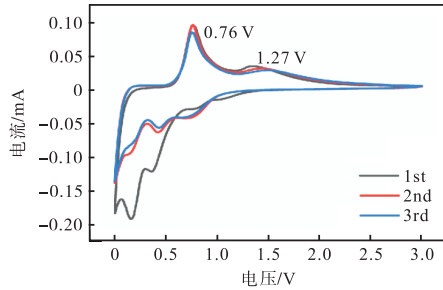
2.2 电化学测试结果

对Sb₂S₃和Sb₂S₃@NG电极进行循环伏安测试,结果如图7所示。在第一次阴极扫描曲线上能够观察到1.05、0.82、0.38 V处的3个还原峰,依次对应固体电解质中间相(SEI)膜形成、Sb₂S₃在钠离子嵌入过程中发生的转化反应(Sb₂S₃+6Na⁺+6e⁻=2Sb+3Na₂S)以及锑与Na⁺的合金化反应(2Sb+6Na⁺+6e⁻=2Na₃Sb)^[11]。第一次阳极扫描的曲线在0.76 V和1.27 V附近出现了2个氧化峰,分别对应去合金化反

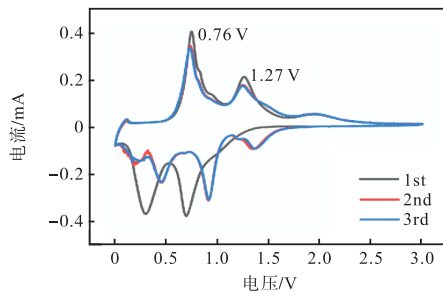
应(Na₃Sb+3e⁻=Sb+3Na⁺)以及Sb和Na₂S在脱钠过程中可逆转化为Sb₂S₃的反应(2Sb+3Na₂S+6e⁻=Sb₂S₃+6Na⁺)。

Sb₂S₃@NG复合材料在第一次的阴极扫描曲线上,在0.7 V和0.3 V附近出现2个尖锐的还原峰,而在后面的循环中还原峰出现在0.9 V和0.4 V附近,说明在第一次循环过程中电极材料被活化,在后面的循环中电极极化现象减弱。对比2个样品的循环伏安曲线可知,Sb₂S₃样品的主要还原峰和氧化峰的电

位差为 1.06 V, 而 $Sb_2S_3@NG$ 对应的电位差为 0.95 V, $Sb_2S_3@NG$ 样品的电极极化程度更小, 且循环可逆性更强。



(a) Sb_2S_3



(b) $Sb_2S_3@NG$

图 7 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线对比

Fig. 7 Comparison of cyclic voltammetry curves for Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$ at a scanning rate of 0.1 mV/s

为表征材料的倍率性能和循环性能, 对 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 样品进行恒流充放电测试, 结果如图 8—图 10 所示。

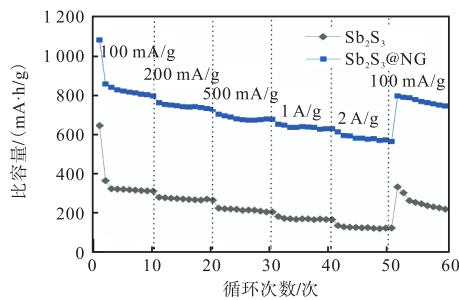


图 8 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 在不同电流密度下的恒流充放电比容量循环性能对比

Fig. 8 Comparison of cycling performance for specific charge-discharge capacity of Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$ at different current densities

Sb_2S_3 的首圈放电和充电比容量分别为 643.2 mA·h/g 和 413.6 mA·h/g, 首圈库仑效率为 64.3%。随着循环圈数的增加和电流密度的增大, Sb_2S_3 容量迅

速衰减。

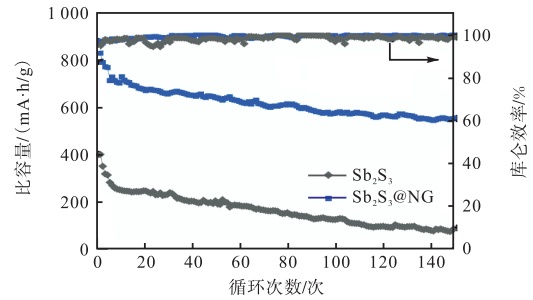
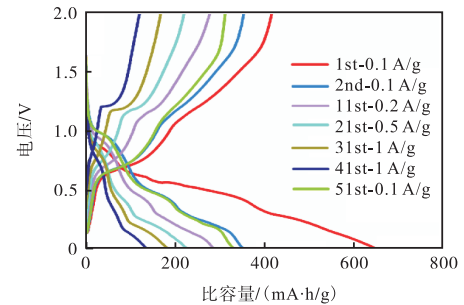
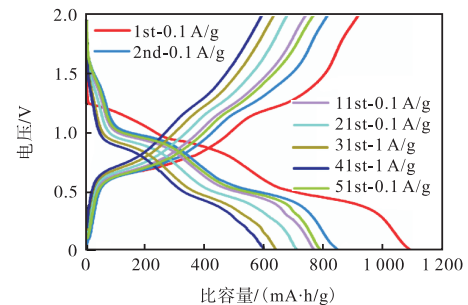


图 9 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 在 0.5 A/g 电流密度下的恒流充放电循环性能对比

Fig. 9 Comparison of cycling performance for constant-current charge-discharge capacity of Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$ at 0.5 A/g



(a) Sb_2S_3



(b) $Sb_2S_3@NG$

图 10 Sb_2S_3 和 $Sb_2S_3@NG$ 在不同电流密度下的恒流充放电曲线对比

Fig. 10 Comparison of constant-current charge-discharge curves for Sb_2S_3 and $Sb_2S_3@NG$ at different current densities

纯 Sb_2S_3 样品的倍率性能以及循环稳定性相对较差, 主要是由于样品本身电子导电性较差, 且在充放电过程中, 材料反复进行转化和合金化反应, 体积膨胀收缩率大, 样品迅速粉化失活, 致使容量迅速衰减。 $Sb_2S_3@NG$ 样品的首圈放电和充电比容量分别为 1079.7 mA·h/g 和 931.8 mA·h/g, 首圈库仑效率为 86.3%; 在电流密度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 A/g 的条件下, 可逆比容量分别为 855.2、759.1、701.6、650.1、610.8 mA·h/g; 当电流密度恢复到 0.1 A/g 时,

$\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 负极放电容量恢复到 $790.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 92.4%。在 0.5 A/g 下循环 150 圈后, $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 的放电比容量为 $578.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 82.5%。这说明 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 样品通过石墨烯掺入和冷冻干燥有效构建起了三维网络结构, 提升了电极的电子传输和离子扩散性能, 并且抑制转化合金型负极材料 Sb_2S_3 的粉化失活, 使电极同时具备优越的循环性能和倍率性能。所得样品仍存在一定不可逆的容量损失, 针对该问题, 采取适当的电极预钠化技术^[15]有助于提高首圈库仑效率。

通过交流阻抗谱测试分析了石墨烯复合对电极阻抗性质的影响, 结果如图 11 所示。中高频段的半圆反映电荷转移电阻 R_{ct} , 低频段的斜线体现钠离子的扩散行为。 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 的 R_{ct} 为 81.4Ω , 远低于 Sb_2S_3 的 132.6Ω 。这进一步证明了 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 中的三维网络结构可有效促进电子/离子传输, 从而提升材料倍率性能。

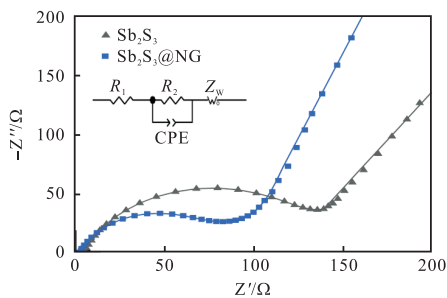


图 11 Sb_2S_3 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 交流阻抗谱
Fig. 11 EIS diagram of Sb_2S_3 and $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$

对 150 次循环后的电极材料进行微观结构观察, 结果如图 12 所示。150 次循环后的 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 样品仍保持较完整结构, 未出现明显的粉化或脱落现象, 石墨烯骨架仍与活性物质紧密接触, 表明该复合结构能有效缓解体积膨胀, 提高结构稳定性。

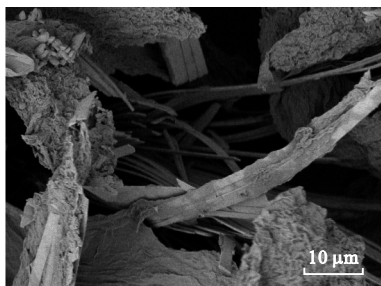


图 12 $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ 在 150 次充放电循环后的微观结构
Fig. 12 Microstructure of $\text{Sb}_2\text{S}_3@NG$ after 150 charge-discharge cycles

3 结 语

本研究采用冷冻干燥法制备出具有三维网络结构的氮掺杂石墨烯负载硫化锑复合材料。该样品充放电的首圈库仑效率为 86.3%; 在 0.5 A/g 电流密度下循环 150 圈后比容量仍为 $578.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 82.5%。电流密度从 0.1 A/g , 经过 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 A/g 回到 0.1 A/g , 比容量恢复到 $790.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 92.4%。三维导电网络的构筑促进了样品的离子/电子传输性能, 且为 Sb_2S_3 体积伸缩提供了更多的缓冲空间。

参考文献:

- [1] DELMAS C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(17): 1703137.
- [2] 王伊轩, 李晓天, 宋怀河. 锂离子电池炭负极材料表面改性研究进展[J]. *炭素技术*, 2022, 41(4): 13–19.
- [3] BIN D, WANG F, TAMIRAT A G, et al. Progress in aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(17): 1703008.
- [4] HOU D W, XIA D W, GABRIEL E, et al. Spatial and temporal analysis of sodium-ion batteries[J]. *ACS Energy letters*, 2021, 6(11): 4023–4054.
- [5] 余海军, 谢英豪, 李爱霞. 钠离子电池负极材料的研究进展[J]. *广州化工*, 2022, 50(15): 10–12.
- [6] HOU H S, JING M J, HUANG Z D, et al. One-dimensional rod-like Sb_2S_3 -based anode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2015, 7(34): 19362–19369.
- [7] YANG L, HONG W W, TIAN Y, et al. Heteroatom-doped carbon inlaid with Sb_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) nanodots for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 385: 123838.
- [8] PAN Z Z, YAN Y, CUI N, et al. Ionic liquid-assisted preparation of Sb_2S_3 /reduced graphene oxide nanocomposite for sodium-ion batteries[J]. *Advanced materials interfaces*, 2018, 5(5): 1701481.
- [9] HE Y Z, HAN X J, DU Y C, et al. Heteroatom-doped carbon nanostructures derived from conjugated polymers for energy applications[J]. *Polymers*, 2016, 8(10): 366.
- [10] GE P, HOU H S, CAO X Y, et al. Multidimensional evolution of carbon structures underpinned by tempera-

(下转第 66 页)