引用:李怡暄,王石泉,陈泽霖,等. 氮掺杂多孔碳/硫化锌复合材料的制备及电化学性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(6):941-949.

Citation: Li Yixuan, Wang Shiquan, Chen Zelin, Zhang Hao, Zhang Yuanqing, Huang Yu, Li Ling, Chi Ru'an, Zhang Yanqing. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon and zinc sulfide composite and its electrochemical performance[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026,39(6):941-949.

文章编号 1672-6634(2026)06-0941-09 **DOI** 10.19728/j.issn1672-6634.2025110009

氮掺杂多孔碳/硫化锌复合材料的制备及电化学性能研究

李怡暄[1,2],王石泉[1,2],陈泽霖[2],张浩[3],张元庆[2],黄玉[2],李玲[1,2],池汝安[1],张燕青[2]

(1. 湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443008;2. 湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062;
3. 贵州工程应用技术学院 化工学院,贵州 毕节 551700)

摘要 以双金属有机框架化合物(ZnCo-ZIF)为前驱体,在氩气气氛下通过碳化处理制备了氮掺杂多孔碳(NPC)。在相同氩气气氛条件下,对 ZnCo-ZIF 进行碳化和硫化处理,制备了氮掺杂多孔碳复合 ZnS 材料(ZnS/NPC)。ZnS/NPC 呈现多孔花球状形貌,直径约为 1 μm。将这两种材料作为可充电锂离子电池负极进行电化学性能测试,结果表明:在 1.0 A/g 的电流密度下循环 200 圈后,NPC 的可逆比容量保持在 490 mA·h·g^{-1};而 ZnS/NPC 复合材料的比容量达到 781 mA·h·g^{-1},即使在 2.0 A/g 的大电流密度下循环 200 圈后,其可逆比容量仍能保持在 540 mA·h·g^{-1}。如此优异的储锂性能主要归因于三方面:一是其多孔结构可有效缓冲 ZnS 在循环过程中的体积膨胀;二是 ZnS 基于转换-合金化反应带来的高比容量;三是 ZIF 框架热解形成的球形氮掺杂多孔碳大幅提高了复合材料的电导率。本研究为高性能的碳基过渡金属硫化物复合材料的设计与合成提供了新思路。

关键词 多孔碳;硫化锌;锂离子电池;电化学性能;金属有机框架

中图分类号 TB332;O646;TM912 **文献标志码** A

本文电子版文后有增强出版内容。

Synthesis of nitrogen-doped porous carbon and zinc sulfide composite and its electrochemical performance

LI Yixuan[1,2], WANG Shiquan[1,2], CHEN Zelin[2], ZHANG Hao[3], ZHANG Yuanqing[2], HUANG Yu[2], LI Ling[1,2], CHI Ru'an[1], ZHANG Yanqing[2]

(1. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443008, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China; 3. School of Chemical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, China)

Abstract Nitrogen-doped porous carbon (NPC) was synthesized through carbonization using the bimetal-

收稿日期:2025-11-24

基金项目:湖北三峡实验室开放/创新基金项目(SK211005,SK240004);毕节市和贵州工程应用技术学院开放基金项目(毕科联合[2025]36 号)资助

通信作者:王石泉,女,汉族,副教授,研究方向:无机功能材料,E-mail: wsqhao@hubu.edu.cn;张燕青,女,汉族,讲师,研究方向:新能源材料与化工,E-mail: zhangnangzi@hubu.edu.cn。

lic metal-organic framework (ZnCo-ZIF) as the precursor under an Ar atmosphere. The zinc sulfide/ nitrogen-doped porous carbon composite (ZnS/NPC) was successfully fabricated via carbonization and sulfurization of ZnCo-ZIF under the same experimental conditions as the preparation of NPC. The ZnS/NPC composite presents a porous microflower-like spherical morphology with an approximate diameter of 1 μm. The electrochemical performance of the two materials, when evaluated as anodes for rechargeable lithium-ion batteries, reveals that the reversible specific capacity of NPC remains at 490 mA·h·g^{-1} after 200 cycles at a current density of 1.0 A/g. In comparison, the ZnS/NPC composite delivers a specific capacity of 781 mA·h·g^{-1} at 1.0 A/g, and it still maintains a reversible capacity of 540 mA·h·g^{-1} even after 200 cycles at a high current density of 2.0 A/g. This superior lithium storage performance is mainly ascribed to three factors: firstly, the porous structure effectively alleviates the volume expansion of ZnS during long-term cycling; secondly, ZnS contributes a high specific capacity of ZnS based on conversion-alloying reactions; thirdly, the transformation of the ZIF framework into spherical nitrogen-doped porous carbon via pyrolysis markedly improves the electrical conductivity of the composite material. This work provides insights for the design and fabrication of high-performance carbon-based and transition metal sulfide composite electrode materials.

Keywords porous carbon; zinc sulfide; lithium ion batteries; electrochemical property; metal organic frameworks

0 引言

石墨作为常见的锂离子电池负极材料,充放电平台稳定且无电压滞后现象。然而,其实际应用仍面临可逆比容量较低、首次库伦效率较低等不足。石墨类材料其储存锂的容量已经非常接近其 372 mA·h·g^{-1} 的理论值,难以进一步提升,且远不能满足市场对电池能量密度的需求。用多孔碳材料来代替石墨,制备出的锂离子电池负极材料,表现出一定的潜力[1]。卢等[2]以羧甲基纤维素作为碳源,胶体二氧化硅作为硬模板,三聚氰胺作氮源,制备出多孔碳材料;该材料在 150 mA/g 的电流密度下循环 200 圈后,比容量保持在 264.57 mA·h·g^{-1}。李等[3]采用电弧放电法及化学活化法制备出了具有多孔结构的煤基球形碳;该材料在 100 mA/g 的电流密度下,首次放电比容量可达到 1 188.9 mA·h·g^{-1},远高于商业石墨负极的理论比容量。除了上述常规碳源,近年来,由金属有机骨架(MOFs)为前驱体衍生的多孔碳纳米材料因碳含量高而受到广泛关注[4]。通过设计各种类型的 MOFs 并结合碳化等方法可以获得形貌继承、氮掺杂的多孔碳材料。例如,程等[1]通过调节反应温度、锌源和二甲基咪唑的比例,合成了尺寸不同的 ZIF-8。以其为前驱体再经过 800 ℃煅烧并酸化处理后得到氮掺杂多孔碳材料(NPCs);将其作为锂离子电池负极材料,在 2 A/g 电流密度下循环 1 000 圈后,放电比容量仍保持在 738 mA·h·g^{-1}。

除了石墨类负极材料,过渡金属氧化物、硫化物等作为转化型电极因具有比嵌入型负极材料更高的理论比容量,以及成本低廉、形貌可控和环境友好等优点,被认为是下一代锂离子电池负极材料的有力竞争者[5]。部分过渡金属硫化物(TMSs)同时具有转化和合金化双重储锂机制,比如 ZnS 等锌基化合物(ZnO、ZnS 和 ZnSe 等)是典型的双重储锂机制材料。其中,ZnS 作为电极材料具有较高理论容量(963 mA·h·g^{-1})、低成本、无污染等优势,近年来成为备受关注的锂离子电池负极候选材料之一。早在 2006 年,Wang 等[6]首次将 ZnS 用作锂离子电池负极材料,利用一步化学法合成了粒径约为 10 nm 的 ZnS 材料。在 0.05 mA/cm^2 电流密度下循环 15 圈后,可逆比容量由 1 500 mA·h·g^{-1} 迅速衰减到 400 mA·h·g^{-1}。

然而需要注意的是,ZnS 同样具有金属硫化物的一些劣势:(1) 反复充放电过程中严重的体积膨胀和结构改变导致的循环稳定性变差;(2) 电子电导率和离子迁移率较低导致的倍率性能差,使得实际比容量远低于理论比容量。因此,ZnS 等转化型材料用作锂离子电池负极在实际应用上仍然面临着巨大的挑战。针对上述问题,目前主要采取两种策略:一是制备具有小尺寸的纳米结构和多孔结构材料[6-7];二是与电导率高的碳材料复合提高导电性[8]。将 ZnS 与碳源复合形成 ZnS/C 复合材料是提高本征材料电化学性能有效手段

之一。例如，2011 年 Ma 等[8]采用液相沉淀法制备了粒径为 20～30 nm 的 ZnS/C 复合材料，作为锂离子电池负极在 400 mA/g 电流密度下循环 300 圈后，可逆容量为 304 mA·h·g^{-1}。Li 等[9]制备了氮掺杂的碳(NC)包覆 ZnS 的海胆状微球(ZnS@NC)，该结构表面的蓬松针增加了电极与电解质之间的接触面积，促进了电荷传输；在 2.0 A/g 电流密度下表现出 380 mA·h·g^{-1} 的可逆容量。Mao 等[10]通过简单的水热法将 ZnS 纳米颗粒锚定在石墨烯薄层上，所制备的复合材料表现出良好的循环稳定性，在 2.0 A/g 的电流密度下具有 418 mA·h·g^{-1} 的比容量。2022 年，柯等[11]构筑了 ZnS/Sn 异质结纳米颗粒镶嵌于氮掺杂三维多孔互联碳骨架的复合材料(ZnS/Sn@NPC)。该材料作为负极在 0.1A/g 电流密度下循环 150 圈后，可逆比容量仍保持 779 mA·h·g^{-1}；在 6.0 A/g 的高电流密度下，比容量可达 288 mA·h·g^{-1}；在 1.0 A/g 下循环 600 圈，容量保持率仍高达 92.6%。

通过对 MOFs 衍生的多孔碳材料进行金属硫化处理，可以制备多孔碳-硫化物复合材料[12-14]。例如，Cheng 等[12]以 ZIF-8 为模板，通过多步反应制备了中空的 N，C-共掺杂碳包覆 ZnS 纳米球(ZnS-NC@C)复合材料。由于碳和 ZIF 的多孔结构存在，ZnS 的导电性和体积膨胀问题得以解决。作为锂离子电池和钠离子电池负极，ZnS-NC@C 在 1 A/g 大电流密度条件下循环 500 圈后，可逆比容量分别达到 748 和 150.9 mA·h·g^{-1}。Zhao 等[14]利用富含氮的钴 MOFs(ZIF-67)作为前驱体和模板，成功合成了独特结构的 CoS/N 掺杂 C@MoS_2(CoS/NC@MoS_2)中空球。由于空心球结构，氮掺杂碳和 Co-Mo 键具有良好的机械稳定性和导电性，因此制备的 CoS/NC@MoS_2 复合材料在电催化和储能应用中均表现出出色的电化学性能。

本研究采用一种简便方法制备了 NPC 和 ZnS/NPC 复合物。首先，采用共沉淀法制备了双金属有机框架前驱体(ZIF-8 和 ZnCo-ZIF)，通过碳化得到 NPC；类似地，将 ZnCo-ZIF 前驱体进行碳化和硫化处理，得到 ZnS/NPC 复合材料。NPC 继承了 MOFs 前驱体中丰富的碳、氮元素及形貌特征，表现出较高的可逆比容量与循环稳定性。制备的 ZnS/NPC 复合材料结合了 NPC 的高电子导电性优势与 ZnS 的高理论比容量特点，能够有效弥补单一组分的性能局限，因此有望成为提升锂离子电池性能的理想负极材料。

1　实验部分

1.1　NPC 和 ZnS/NPC 的制备

具体制备步骤见支撑材料，制备流程图见图 S1。

1.2　样品的表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD，Rigaku)对材料的晶体结构和物相组成进行分析，以 Cu 靶 Kα 为辐射源(λ=0.154 1 nm)。采用扫描电子显微镜(SEM，JEOL S4800)和透射电子显微镜(TEM，Tecnai)对样品的微观形貌进行观察。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS，Escalab 250Xi)分析样品元素组成与化学态。热重分析用差热-热重分析仪(TG，DTG-60H)测试。使用拉曼光谱仪(Renishaw plc，Malvern)测试样品的拉曼光谱。样品的比表面积采用比表面积和孔隙度分析仪(QDS-MP-30，Quantachrome)测定。

1.3　电化学性能测试与分析

在匀浆罐里将活性材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯按 7∶2∶1 的质量比混合于 N-甲基吡咯烷酮中，在匀浆机上充分搅拌，直至混合物均匀并呈微流动黑色浆体。随后将该混合物均匀地涂覆在铜箔上，并在 120 ℃下真空干燥 12 h。冷却至室温后，用压片机将其浆体成电极片，称量极片质量并根据活性材料质量占比计算其负载量，用于扣式电池的装配。

电池装配时，以金属锂片作为对比电极，弹片和垫片作为机械支撑部件，电解液为 1 mol/L 的 $LiPF_6$/EC+DEC+DMC 混合液(体积比为 1∶1∶1)，隔膜选用 Celgard 2400 微孔聚丙烯膜。具体的装配过程为：依次将制备好的电极片、隔膜、锂片、泡沫镍放入正极壳中，同时添加适量的电解液，最后盖上负极壳并用封口机封装。装配好的扣式电池静置一夜，最后在新威电池测试仪 (CT-3008)上进行充放电、倍率和循环性能测试。工作电压测试范围为 0.01～3 V，模式为先放电后充电。使用 CHI660E 型电化学工作站开展电化学性能测试，循环伏安扫描速率为 0.1～1.0 mV/s，电压范围为 0.01～3.0 V；电化学阻抗谱(EIS)测试范围为 0.1 Hz～100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征及分析

图 1 为前驱体 ZnCo-ZIF、NPC 和 ZnS/NPC 复合材料的 XRD 谱图。如图 1(a)所示,前驱体的衍射峰与标准 Zn-ZIF-8 和 Co-ZIF-67 对比略有偏差,这是由于 Zn 与 Co 之间的发生取代,使晶格参数发生微小变化,从而引起峰位的偏移。图 1(b)为 NPC 和 ZnS/NPC 复合材料的 XRD 谱图。其中,NPC 的 XRD 谱图在 23°附近有一个宽峰,这是典型的无定型碳的特征峰。而对于 ZnS/NPC 复合材料,在 2θ 为 27.41°、28.65°、47.67°和 56.56°附近出现的四个衍射峰,分别对应纤锌矿-6H ZnS(PDF # 89-2739)的(101)、(102)、(110)和(202)晶面。

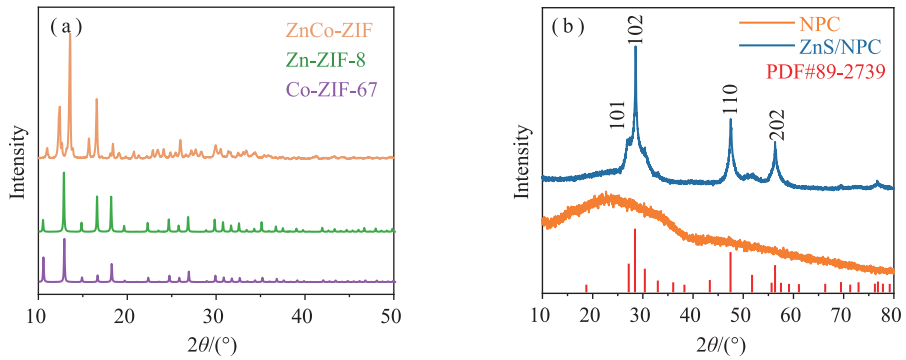


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

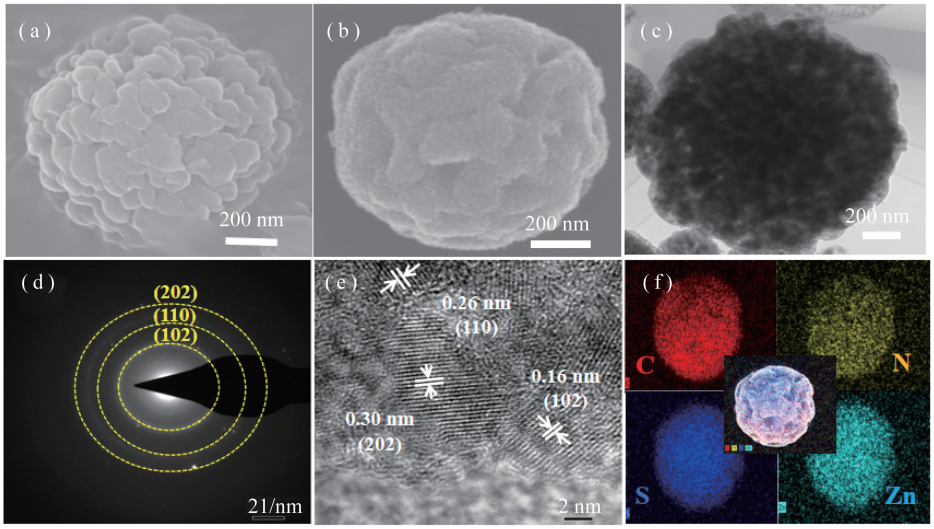
通过 SEM 和 TEM 对 NPC 和 ZnS/NPC 复合材料的形貌进行了分析。从图 2(a,b)的 SEM 图像可以看出,ZnCo-ZIF 衍生的 NPC 和 ZnS/NPC 均呈现由小颗粒聚集形成的花球状形貌,颗粒之间存在明显的孔隙。且经过硫化处理后,ZnS/NPC 表面颗粒更为细化。图 2(c)为 ZnS/NPC 复合材料的 TEM 图,该材料保持了良好的类球形貌,由大量纳米粒子组装而成,结果与 SEM 结果一致。此外,花球状的细小颗粒都含有较暗的区域,对应于均匀嵌入碳骨架中的 ZnS 纳米颗粒。为进一步确定材料的晶体结构与化学组分,采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对花球状样品的微小颗粒进行表征分析。如图 2(d)所示,选区电子衍射(SAED)图谱呈现清晰的衍射环,分别对应 ZnS 的(102)、(110)和(202)晶面。图 2(e)中可观察到规整清晰的晶格条纹,测得晶面间距依次为 0.16、0.26 和 0.30 nm,分别对应 ZnS 的(102)、(110)和(202)晶面,证实 ZnS 被包覆于 MOFs 衍生的碳基质中。晶格条纹外围存在明显的无定形区域,对应于材料中的无序碳组分。图 3(f)为花球状 ZnS/NPC 的 EDS 元素分布图,可见 C、N、S 和 Zn 四种元素均匀分布;其中 C 和 N 元素来源于 ZIF-8 中配体 2-甲基咪唑的热分解,并原位掺杂于 MOF 衍生碳骨架中。

对 NPC 和 ZnS/NPC 进行了拉曼光谱分析,结果见图 S2(a)。在 NPC 和 ZnS/NPC 样品中,1 385 和 1 592 cm^{-1} 附近均出现拉曼特征峰,分别对应于碳材料的无序 D 带与石墨化 G 带,说明 ZnCo-ZIF 成功热解成衍生物 NPC 和碳基复合材料 ZnS/NPC。通过计算得到 NPC 和 ZnS/NPC 的 D 波段与 G 波段的强度比(I_D/I_G)分别约为 0.90 和 0.93,该结果既证实了 NPC 的非晶态特征,也表明硫化锌的引入使碳的石墨化程度降低、结构缺陷增多[15]。

为了测定材料的碳含量,在空气气氛下对 NPC 和 ZnS/NPC 进行了热重(TG)分析,测试温度范围为 30～800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。如图 S2(b)所示,ZnS/NPC 复合材料的 TG 曲线呈现两段明显的失重区间:第一个位于 30～100 ℃,归属于样品表面吸附水分的脱除;第二个位于 400～600 ℃,质量的急剧下降主要归因于碳组分在空气中的燃烧以及 ZnS 氧化成 ZnO 的过程。NPC 和 ZnS/NPC 的失重分别为 48%和 41%,据此可估算 ZnS/NPC 样品中 ZnS 和 NPC 的质量比约为 5∶6。

XPS 是分析材料元素组成和化学键合状态的有效手段,测试结果见图 S3。图 S3(a)为 ZnS/NPC 复合材料的 XPS 全谱,可清晰观察到 Zn、S、N 和 C 四种元素的特征峰,证实了 ZnS/NPC 的成功制备。同时,由于制备前驱体中 Co 含量极低(摩尔分数仅约 2.5%),XRD 和 EDX 等表征手段均未检测到硫化钴和钴的信

号,在 XPS 全谱中也未检测到 Co 相关特征峰出现。高分辨率 Zn 2p 谱图中〔图 S3(b)〕,位于 1 021.3 和 1 046.2 eV 处的两个特征峰,分别对应于 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 轨道。高分辨率 S 2p 谱图中〔图 S3(c)〕,位于 161.5 和 163.4 eV 两处的特征峰分别归属于 S $2p_{3/2}$ 和 S $2p_{1/2}$ 轨道。高分辨率 C 1s 谱图〔图 S3(d)〕可拟合为 C=C (284.6 eV)、C—N (285.3 eV)、C=O (286.2 eV)和 O—C=O (288.1 eV)的四个特征峰,其中的碳氧键的出现,主要来源于材料表面吸附了空气中的氧气。图 5(e)为 N 1s 的高分辨率谱图,在 398.3、399.0 和 400.6 eV 处分别拟合出吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N 三种氮构型,证明 2-甲基咪唑中的氮元素成功保留于碳骨架中,吡啶 N、吡咯 N 能够为材料提供更多的活性位点和离子传输通道,进而促进锂离子的迁移[11]。此外,图 5(f)的 Co 2p 高分辨谱图中无明显特征信号,进一步验证了微量 Co 未被检出的结果。



注:(a) NPC 和(b) ZnS/NPC 的 SEM 图;(c) ZnS/NPC 的 TEM 图、(d) SAED 图、(e) HRTEM 图和(f) EDS 结果。

图 2　样品的 SEM,TEM,SAED,HRTEM 及 EDS 结果

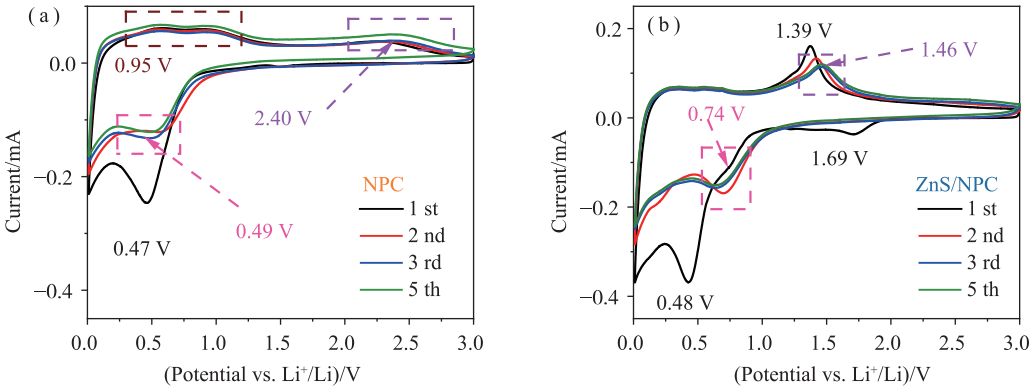
Fig. 2　The SEM, TEM, ED, HRTEM and EDS results of samples

为了研究 NPC 和 ZnS/NPC 的孔隙特征和孔径分布,对样品进行氮气吸附和脱附测试,结果见图 S4。根据 IUPAC 分类标准,NPC 和 ZnS/NPC 的氮气吸附-脱附等温线呈典型的 IV 型曲线,具有明显的滞后回线,表明材料中存在丰富的介孔结构。由图 S4 插图中的 BJH 孔径分布曲线可知,NPC 和 ZnS/NPC 的孔隙直径主要集中分布在 20 nm 左右,进一步证实其介孔特征。介孔通道不仅可为电解液中的离子交换提供充足通道,还能有效缓冲硫化锌在充放电过程中因合金化反应产生的体积膨胀效应,维持材料在电化学循环过程中的结构稳定性[13]。与 NPC 相比,ZnS/NPC 具有更高的比表面积和更丰富的多孔结构。

2.2　电化学性能分析

为了探究 MOFs 衍生物在充放电过程中的嵌锂/脱锂机理,以锂金属为对电极组装双电极体系扣式半电池,采用循环伏安法(CV)测试得到 CV 曲线,如图 3 所示。测试电压范围为 0.01～3.00 V,扫描速率为 0.1 mV/s。图 3(a)为 NPC 的 CV 曲线:首次阴极扫描中,0.47 V 附近出现的还原峰对应 NPC 骨架中 Zn^{2+} 的还原反应;首次阳极扫描中,0.95 V 附近的宽峰对应 Zn 与 Li 的逐步合金化反应,而 2.4 V 附近的宽峰则对应微量 Co 被氧化成 Co^{2+}。ZnS/NPC 的 CV 曲线如图 3(b)所示,首次阴极扫描中,在 0.01 ～ 1.00 V 区间的多个还原峰主要源于 ZnS 的还原以及 Zn-Li 合金的多级形成;1.69 V 处的弱宽峰为电解液在 ZnS/NPC 电极表面发生副反应,形成了固态电解质膜(SEI)的特征峰,因此 ZnS/NPC 的放电过程可以通过 $ZnS + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Zn + Li_2S$ 和 $Zn + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xZn$ 描述。首次阳极扫描中,0.25 ～ 0.7 V 的宽阳极峰对应 LiZn 合金的多步脱锂过程,证实了 LiZn 合金的脱合金反应具有分步特性;1.39 V(第二圈及后续循环中迁移至 1.46 V)附近的氧化峰则对应 Zn 和 Li_2S 的逆反应,即 ZnS 的再生。值得注意的是,这些 CV 曲线的特征峰与后续微分电容曲线的峰位高度吻合,验证了反应机理的一致性。此外,随着循环次数增加,CV 曲线逐渐重合,表明电极在充放电过程中具有良好的氧化还原可逆性。这一特性赋予 ZnS/NPC 优异的

电化学性能,其循环稳定性与倍率性能在后续测试中得到进一步证实。

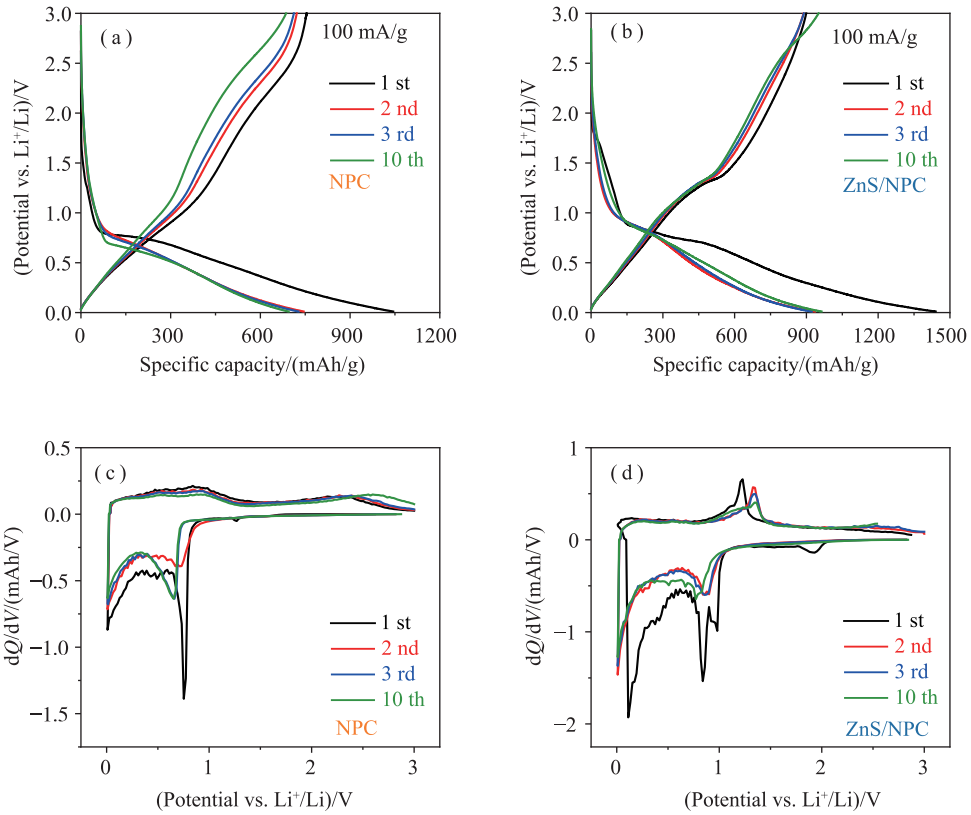


注:(a) NPC;(b) ZnS/NPC。

图 3 样品的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of samples

图 4 为 NPC 和 ZnS/NPC 在电压范围 0.01 ~ 3.00 V、电流密度 100 mA/g 的情况下,第 1、2、3、10 圈的恒流充放电曲线和微分电容曲线(dQ/dV)。由充放电曲线〔图 4 (a, b)〕可知,NPC 的首次放电比容量和充电比容量分别为 1 044 和 754 mA·h·g^{-1},初始库仑效率为 72%;ZnS/NPC 的首次放电比容量与充电比容量分别为 1 440 和 899 mA·h·g^{-1},初始库仑效率为 62%。两类材料的首次不可逆容量损失主要源于两方面:一是电解液分解形成固态电解质界面膜(SEI)的不可逆过程;二是初始循环中硫化物向单质金属和 Li_2S 的转化反应不完全。循环稳定性方面,NPC 电极在循环至第 10 圈的过程中,呈现微弱容量衰减趋势,而 ZnS/NPC 电极则表现出容量缓慢上升,该现象源于电极表面逐步发生电化学活化,有利于电化学活性位点的充分暴露。微分电容曲线图〔4(c, d)〕显示,两类材料在放电过程中 1.0 V 以下的放电电压平台对



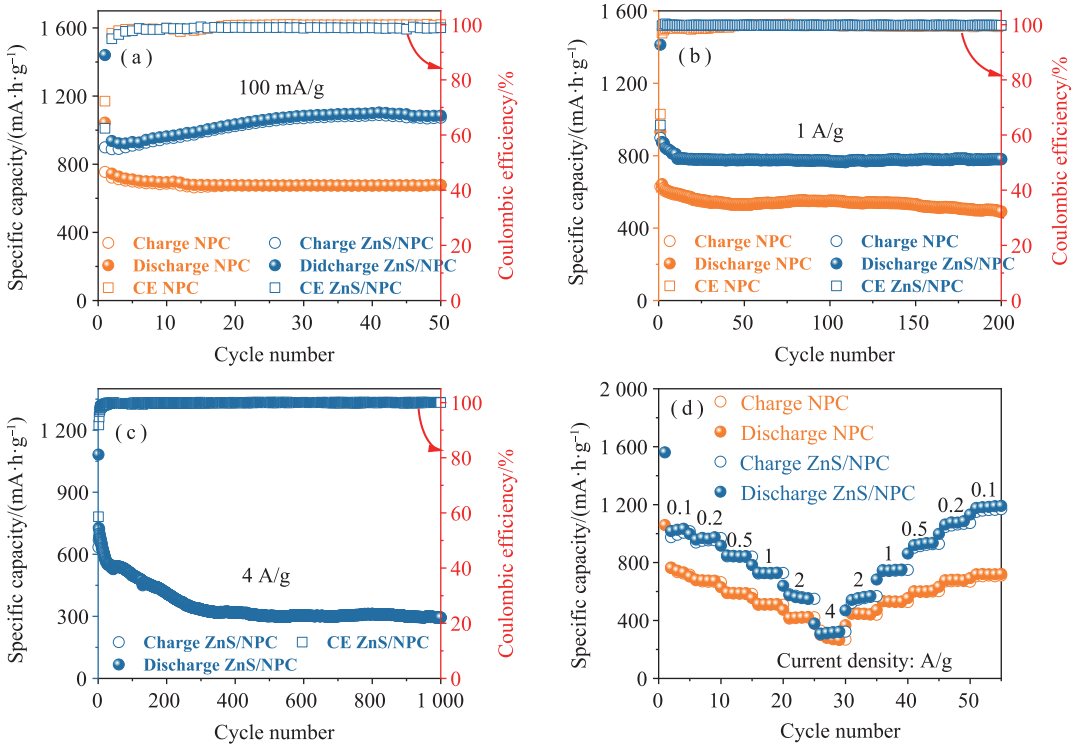
注:(a) NPC 和(b) ZnS/NPC 的充放电曲线;(c) NPC 和(d) ZnS/NPC 的 dQ/dV 曲线。

图 4 在 100 mA/g 电流密度下 NPC 和 ZnS/NPC 的电化学性能

Fig. 4 The electrochemical properties of NPC and ZnS/NPC at 100 mA/g

应 Zn^{2+} 还原为 Zn，与前文循环伏安测试结果高度吻合，验证了反应机理的一致性。此外，NPC 和 ZnS/NPC 在充电过程中 2.5 V 附近均出现微弱电压平台，对应碳化残留的 Co 被氧化为 Co^{2+}；该平台在 ZnS/NPC 后续循环中持续存在，即便在第 10 圈的充放电曲线和 dQ/dV 曲线中仍清晰可见，进一步证实了 Co 元素的电化学活性与稳定性。综上，恒流充放电及微分电容曲线的分析结果表明，ZnS/NPC 复合材料具有良好的电化学反应可逆性与结构稳定性，有望作为高性能锂离子电池（LIBs）负极材料。

图 5 系统探究并对比了 NPC 和 ZnS/NPC 电极的电化学性能。图 5(a)为两种材料在不同电流密度下的循环性能曲线。在 0.1 A/g 低电流密度下，NPC 和 ZnS/NPC 的首圈放电容量分别为 1 044 和 1 440 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$；经过 50 圈的循环，比容量分别维持在 677 和 1 085 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$。其中，ZnS/NPC 电极在循环过程中表现出比容量持续上升的特征，库仑效率高达 98.87%，该现象可归因于多重协同效应。ZnS 纳米颗粒与 NPC 介孔构筑了连续的锂离子扩散通道，显著提升离子传输效率；同时，初始循环中硫化物的不完全转换及界面储锂效应的协同作用，充分激活了电极活性位点，该现象在其他过渡金属硫化物（TMSs）基锂离子电池负极材料中被广泛报道[13]。高电流密度下的长期循环稳定性测试，进一步证实了 ZnS/NPC 优异的结构可靠性。如图 5(b)所示，在 1.0 A/g 电流密度下进行 200 次恒流循环测试，二者可逆比容量分别维持在 490 和 781 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$，ZnS/NPC 依旧表现出显著的容量优势。图 5(c)进一步验证了极端工况下的电化学稳定性，在 4.0 A/g 的超高电流密度下循环 1 000 次后，ZnS/NPC 的比容量仍可维持在 293 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$，且具有高达 99.98%的库仑效率。该优异性能源于 ZnS/NPC 的独特结构与界面特性，首次放电生成的 Li_2S 可在 ZnS 表面实现可逆溶解与再沉积，形成稳定性优异的柔性 SEI 固态电解质膜；该复合结构弹性模量低于纯碳材料，可伴随合金化反应的体积膨胀同步自适应伸缩，有效避免 SEI 膜破裂，保证了长期循环稳定的库仑效率。两种材料的倍率性能如图 5(d)所示，在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 4.0 A/g 的电流密度下，NPC 电极的放电比容量依次为 731、675、590、513、420 和 288 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$；当电流密度回到 0.1 A/g 时，放电比容量可回升至 670 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$。ZnS/NPC 复合材料的对应比容量分别为 1 033、974、849、730、574 和 318 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$，当电流密度回落至 0.1 A/g 后，比容量可恢复至 1 100 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$。二者倍率性能的显著差异，主要归因



注：NPC 和 ZnS/NPC 在(a) 100 mA/g，(b) 1.0 A/g 的循环性能；(c) ZnS/NPC 在 4.0 A/g 电流密度下的循环性能；(d) NPC 和 ZnS/NPC 的倍率性能图。

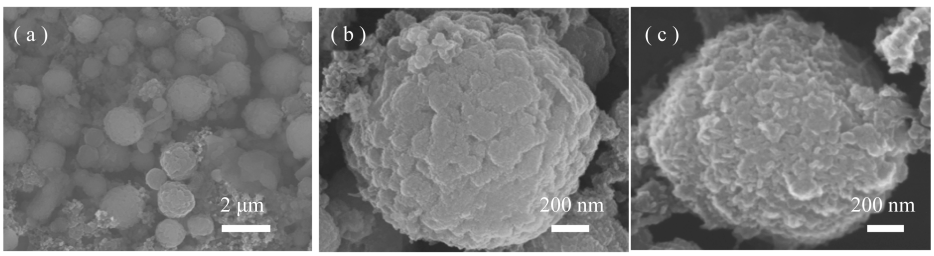
图 5　NPC 和 ZnS/NPC 电极的电化学性能

Fig. 5　The electrochemical performance of NPC and ZnS/NPC electrodes

于氮掺杂三维多孔互联碳骨架的快速电子传导能力与高效离子扩散作用,以及硫化锌活性相的高储锂贡献。综上所述,相较于 MOF 衍生纯碳材料 NPC,ZnS/NPC 复合材料的储锂容量得到显著提升,证明硫化改性后,ZnS/NPC 复合材料中 ZnS 活性相为整体容量贡献了主要占比。

值得注意的是,该 ZnS/NPC 电极展现出优于大多数已报道的 ZnS 负极材料的倍率性能与循环稳定性,相关性能对比数据详见表 S1。例如,柯等[11]制备的 ZnS/Sn@NPC 电极在 0.1 A/g 电流密度下循环 50 圈后,可逆比容量仅为 769 mA·h·g^{-1};Park 等[15]开发的 ZnS/C 电极在相同电流密度下循环 50 圈,比容量不足 650 mA·h·g^{-1},容量保持率仅为 83.7%。

为探究 ZnS/NPC 电极的长期循环稳定性,将不同循环测试后的 ZnS/NPC 扣式电池拆解,取出极片并清洗电极片,随后置于手套箱内干燥处理,通过 SEM 表征分析循环后 ZnS/NPC 电极的微观形貌演变,结果如图 6 所示。由图 6(a)可知,循环 50 圈后 ZnS/NPC 电极仍可维持完整的花球状形貌,无明显结构破损,证明 MOFs 衍生碳骨架和硫化锌的复合材料可有效稳固电极结构,为其优异的循环稳定性提供支撑。对比图 6(b)中第 5 圈循环后与图 6(c)中第 20 圈循环后电极的 SEM 图像可以发现,随着循环次数增加,花球状 ZnS/NPC 的表面结构逐渐疏松。该结构变化能够暴露更多电化学活性位点,加快锂离子扩散与电子传输速率,进而活化电极反应动力学。该形貌演变规律与图 5(a)中 ZnS/NPC 电极循环 10 圈后容量逐步上升的现象高度吻合,进一步证实循环过程中的结构活化效应可显著提升电极电化学性能。



注:(a) 50 圈;(b) 5 圈;(c) 20 圈。

图 6 不同循环次数后 ZnS/NPC 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of ZnS/NPC after different cycles

在 0.01 Hz~100 kHz 的频率区间内对 NPC 和 ZnS/NPC 电极进行电化学阻抗谱(EIS)测试,并采用同一的等效电路模型对 EIS 曲线进行拟合分析,拟合结果和数据见图 S5(a)和表 S2。根据 $Z'=R_s+R_{ct}+\sigma_w\omega^{-0.5}$,式中 Z'、R_s、R_{ct}、σ_w 和 ω 分别为阻抗实部、溶液欧姆电阻、电荷转移电阻、Warburg 阻抗系数和角频率。可得到,ZnS/NPC 电极的 R_{ct}(84.93 Ω)低于 NPC 电极(100.61 Ω),证明 ZnS/NPC 的电极界面能够优化电化学反应动力学,有效加速氧化还原过程。如图 S5(b)所示,NPC 和 ZnS/NPC 电极的阻抗实部 Z' 随 $\omega^{-0.5}$ 的变化的斜率分别为 441 Ω·cm^2·s^{-1} 和 336 Ω·cm^2·s^{-1}。进一步计算了两种电极的锂离子扩散系数 $D(Li^+)$,分别为 1.75×10^{-13} 和 3.02×10^{-13} cm^2/s。结果表明,ZnS/NPC 具有更小的 Warburg 系数和扩散阻力,同时具有更快的锂离子扩散速率。这得益于 MOFs 衍生构筑的三维导电骨架,该结构兼具高比表面积特性与连续导电网络,可有效缩短离子扩散路径,从本质上改善了电极的反应动力学性能。

为进一步深入探究 ZnS/NPC 电极的电化学反应动力学行为,测试了不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线,分析其电化学储能特性。在 0.01 ~ 3.0 V (vs. Li/Li^+)电位区间内,分别以 0.4、0.8、2.0 和 5.0 mV/s 的扫描速率对 ZnS/NPC 电极进行 CV 测试,结果见图 S6(a)所示。电极储能过程属于扩散控制还是赝电容主导,可通过公式 $i=av^b$ 中的 b 值进行判定,式中 i 为氧化还原特征峰电流,v 为扫描速率。通过对 $\lg i$ 和 $\lg v$ 进行线性拟合,得到两对特征峰对应的斜率 b 值分别为 0.71 和 0.66,拟合结果见图 S6(b)。b 值介于纯扩散控制(0.5)与纯赝电容控制(1.0)之间,说明 ZnS/NPC 电极电荷存储是由离子扩散控制与赝电容行为共同协同主导。为定量解析赝电容贡献率,选取 5.0 mV/s 扫描速率,借助公式 $i=k_1v+k_2v^{0.5}$ 求取分别代表电容贡献和扩散贡献比例系数的 k_1 和 k_2,式中 k_1v 为电容型控制电流,$k_2v^{0.5}$ 为扩散控制电流。k_1 越大,表示材料表面赝电容/双电层电容占比越高。对 CV 曲线电容控制区间进行积分面积拟合,结果如图 S6(c)所示。计算可得该扫描速率下 ZnS/NPC 电极赝电容贡献率高达 71%。同时由图 S6(d)可知,随着

扫描速率不断提高，赝电容所占比例持续上升，在 5.0 mV/s 时达到最大值。综上结果表明，ZnS/NPC 具备优异的赝电容特性，从而展现出出色的电化学动力学与储能性能。

3　结论

本工作以双金属有机框架 ZnCo-ZIF 为前驱体，通过高温碳化和硫化处理，成功制备出花球状 ZnS/NPC 复合材料；材料以氮掺杂多孔碳（NPC）为导电骨架，ZnS 纳米颗粒均匀分散于碳基体内部。将 NPC 和 ZnS/NPC 分别用作锂离子电池负极材料，并开展系统性电化学性能对比测试，结果显示两种材料均具有优异的循环稳定性和倍率性能。其中 ZnS/NPC 综合性能更为突出，在 2.0 A/g 大电流密度下循环 200 圈后，可逆比容量仍可达 540 mA·h·g^{-1}，展现出优异的结构稳定性与快速电化学动力学。ZnS/NPC 优异电化学性能源于多组分结构协同效应：第一，MOF 衍生氮掺杂碳骨架可稳固电极结构，大幅提升材料电子传导速；第二，NPC 多孔结构能够暴露更多储锂活性位点，有效缓解充放电过程中材料体积膨胀；第三，ZnS 本征高理论容量与赝电容储能行为协同作用，进一步提升整体电荷存储能力。综上，本研究成功构筑高性能 ZnS/NPC 负极复合材料，显著改善了电极比容量、循环寿命与倍率电化学性能。该 MOFs 衍生碳基硫化物制备策略，可为过渡金属硫化物（TMSs）负极材料的结构设计与性能优化提供可靠实验依据与理论参考，也证实 MOFs 基碳-硫化物复合材料在锂离子电池负极领域具备广阔应用前景。

参　考　文　献

[1] Cheng A M, Yu G, Pu J H, et al. Size-controllable N-doped porous carbon synthesized from a metal-organic framework enables high-performance lithium/sodium-ion batteries[J]. Energy & Fuels, 2024, 38(17): 16957-16965.

[2] 卢斌. 锂离子电池用多孔碳基负极材料的制备和性能研究[D]. 南昌：南昌大学，2024.

[3] 李君，曹亚丽，王鲁香，等. 煤基球形多孔碳用于锂离子电池负极材料的性能研究[J]. 无机材料学报，2017，32(9)：909-915.

[4] Wang L, Han Y Z, Feng X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: batteries and supercapacitors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016, 307: 361-381.

[5] Wei X J, Wang X P, Tan X, et al. Nanostructured conversion-type negative electrode materials for low-cost and high-performance sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(46): 1804458.

[6] Wang J Z, Wang G X, Yang L, et al. An investigation on electrochemical behavior of nanosize zinc sulfide electrode in lithium-ion cells [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 10(4): 250-254.

[7] 尚振明. 硫化锌石墨烯复合纳米材料的合成与在锂离子电池中的应用[D]. 杭州：浙江大学，2017.

[8] He L, Liao X Z, Yang K, et al. Electrochemical characteristics and intercalation mechanism of ZnS/C composite as anode active material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1213-1218.

[9] Hu L, Hu X, Lin Z B, et al. 3D graphene network encapsulating mesoporous ZnS nanospheres as high-performance anode material in sodium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2018, 5(12): 1552-1558.

[10] Mao M L, Jiang L, Wu L C, et al. The structure control of ZnS/graphene composites and their excellent properties for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25): 13384-13389.

[11] 柯承志. 高容量硅及金属硫化物复合负极材料设计与储锂性能研究[D]. 厦门：厦门大学，2022.

[12] Cheng A M, Hu Y N, Yue M, et al. Hollow N, C-co-doped carbon-coated ZnS nanospheres derived from metal organic framework (ZIF-8) with improved lithium and sodium storage performance[J]. Journal of Physics: Materials, 2021, 4(4): 044003.

[13] Yue M, Zhang C P, Chen W, et al. Antimony and carbon dual-doped hollow ZnS-Sb/C nanospheres for enhanced sodium storage performance and its full battery application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910: 164822.

[14] Zhao Y Y, Bi M F, Qian F F, et al. Heterostructure CoS/NC@MoS_2 hollow spheres for high-performance hydrogen evolution reactions and lithium-ION batteries[J]. ChemElectroChem, 2018, 5(24): 3953-3960.

[15] Park A R, Jeon K J, Park C M. Electrochemical mechanism of Li insertion/extraction in ZnS and ZnS/C anodes for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 265: 107-114.

（责任编辑：陈梦圆）

文章编号 1672-6634(2026)06-0941-09 DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025110009

支撑材料

Supporting Information

氮掺杂多孔碳/硫化锌复合材料的制备及电化学性能研究

Synthesis of nitrogen-doped porous carbon and zinc sulfide composite and its electrochemical performance

李怡暄[1,2],王石泉[1,2],陈泽霖[2],张浩[3],张元庆[2],黄玉[2],李玲[1,2],池汝安[1],张燕青[2]

LI Yixuan[1,2], WANG Shiquan[1,2], CHEN Zelin[2], ZHANG Hao[3], ZHANG Yuanqing[2], HUANG Yu[2], LI Ling[1,2], CHI Ru'an[1], ZHANG Yanqing[2]

(1. 湖北三峡实验室,湖北 宜昌 443008;2. 湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062;
3. 贵州工程应用技术学院 化工学院,贵州 毕节 551700)

(1. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443008, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China; 3. School of Chemical Engineering, Guizhou University of Engineering Science, Bijie 551700, China)

1 实验部分

1.1 NPC 和 ZnS/NPC 的制备

首先,称取 2 mmol $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.05 mmol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解在 40 mL 去离子水中,剧烈搅拌形成均相溶液。然后,称取 24 mmol 2-甲基咪唑加入 40 mL 去离子水中,剧烈搅拌至完全溶解。再将 2-甲基咪唑溶液逐滴加入到上述双金属离子溶液中,超声处理 30 min。继续在室温下搅拌 12 h 后,最终得到淡紫色悬浊液。所得样品经过离心处理,用去离子水洗涤数次,在 60 ℃下干燥,最终得到浅紫色粉末前驱体 ZnCo-ZIF。

将干燥后的 ZnCo-ZIF 前驱体在高温下硫化制备硫化物。具体步骤为:按质量比 1∶4 称取前驱体和硫粉,分别放置在两个坩埚中,分别放置于管式炉的下游和上游。在氩气气氛下,以 1 ℃/min 的加热速率升温至 600 ℃,退火 2 h,得到 ZnS/NPC 复合材料(注意控制氩气的流速,避免硫粉堵塞法兰)。作为对比,将干燥后的 ZnCo-ZIF 在相同条件下直接煅烧(不添加硫粉),得到 NPC。制备流程图见图 S1。

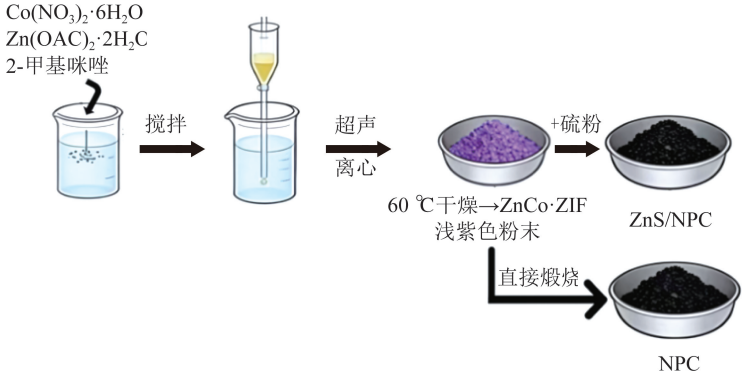
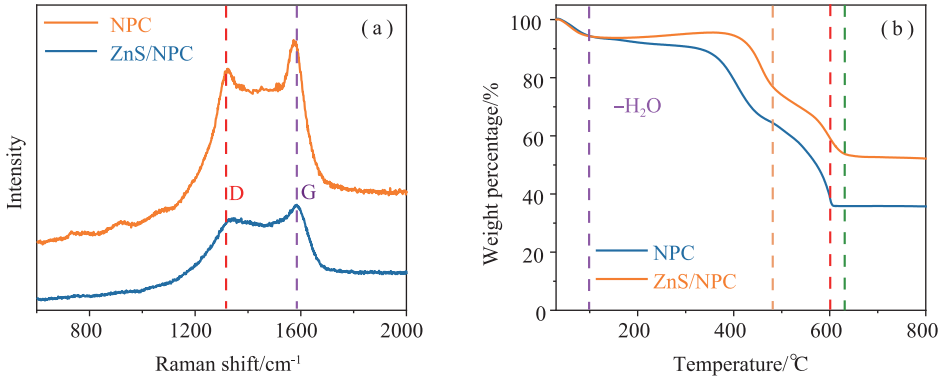


图 S1 NPC 和 ZnS/NPC 复合材料的制备流程图

Fig. S1 Preparation process of NPC and ZnS/NPC composite

2 结果与讨论

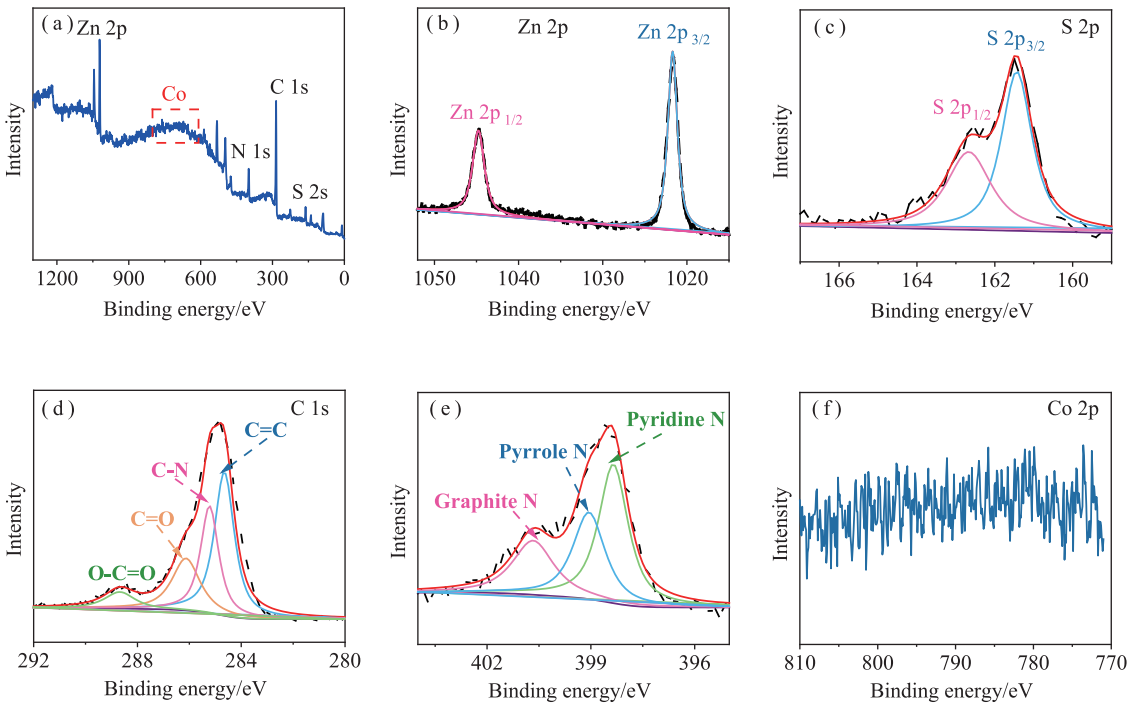
2.1 样品的表征及分析



注:(a) 拉曼光谱和(b) TG 曲线。

图 S2 NPC 和 ZnS/NPC 的拉曼光谱和 TG 曲线

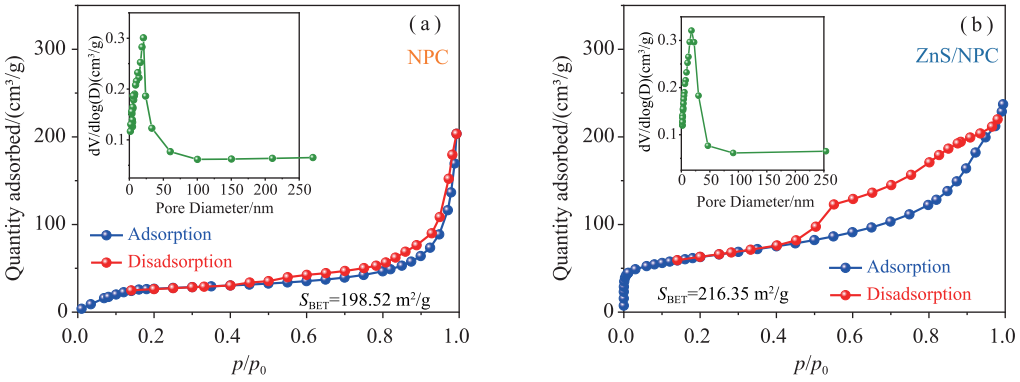
Fig. S2 Raman spectra and TG curves of NPC and ZnS/NPC



注:(a) XPS 全谱;(b) Zn 2p;(c) S 2p;(d) C 1s;(e) N 1s;(f) Co 2p。

图 S3 ZnS/NPC 的 XPS 光谱

Fig. S3 XPS spectra of ZnS/NPC



注:(a) NPC;(b) ZnS/NPC。

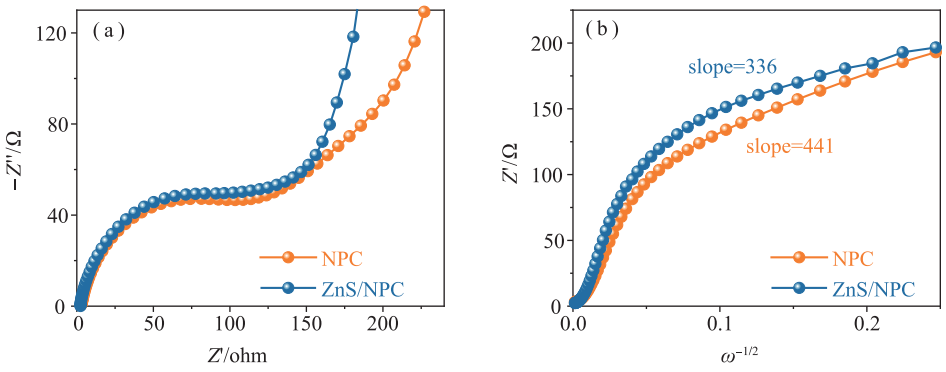
图 S4　NPC 和 ZnS/NPC 的氮吸附/脱附等温线及孔径分布

Fig. S4　Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of the NPC and ZnS/NPC

表 S1　ZnS/NPC 与之前报道的其他材料的性能对比

Tab. S1　Performance comparison of ZnS/NPC with other previously reported materials

样品	首圈库伦效率	循环稳定性/(mA·h·g^{-1})	参考文献
ZnS/Sn@NPC	无	0.1 A/g,50 圈,1 085	[S1]
ZnS-Sb/C	无	0.1 A/g,150 圈, 747	[S2]
ZnS/C	74.8%	0.1 A/g,100 圈, 858	[S3]
MoO_2/ZnS	50%	5 C, 1 000 圈,690	[S4]
ZnS-S@NPC-40	91.9%	0.17 A/g,100 圈, 437	[S5]
ZnS@C	71.63%	0.1 A/g,100 圈, 484	[S6]
ZnS-QD@NC	83%	1.0 A/g,500 圈, 620	[S7]
ZnS/NPC	62%	1.0 A/g,200 圈,781	本工作



注:(a) EIS 曲线;(b) Warburg 阻抗线性拟合曲线。

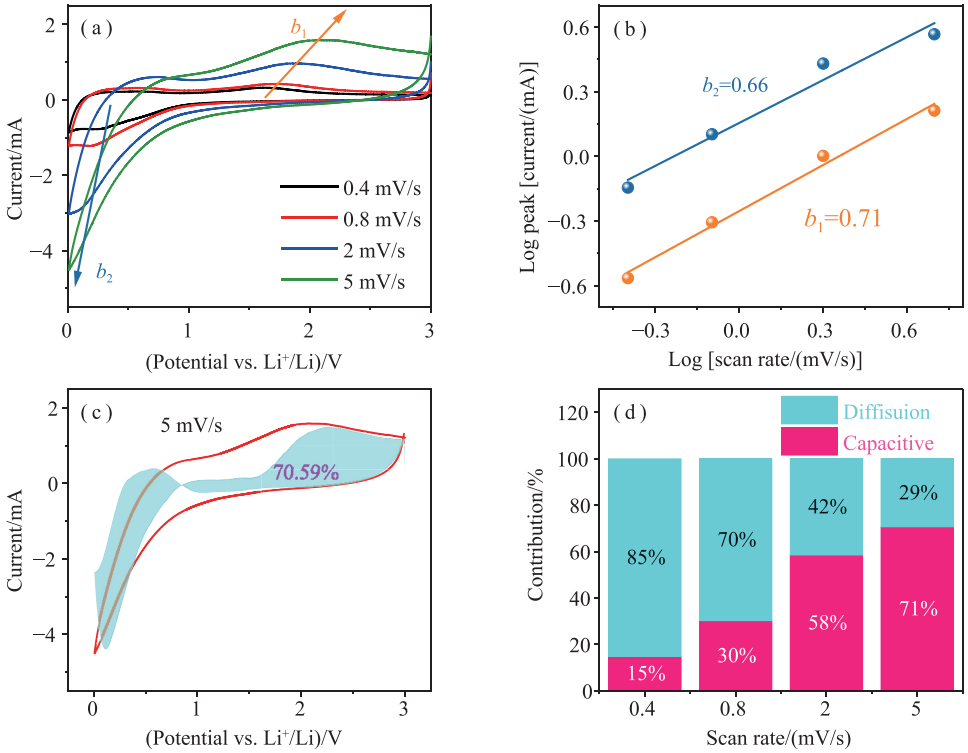
图 S5　NPC 和 ZnS/NPC 的 EIS 曲线和 Warburg 阻抗线性拟合曲线

Fig. S5　EIS plots and Warburg impedance linear fitting curves of NPC and ZnS/NPC

表 S2　NPC 和 ZnS/NPC 的阻抗参数

Tab. S2　Impedance parameters of NPC and ZnS/NPC

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	σ_w/(Ω·cm^2·s^{-1})	D_{Li}^+/(cm^2·s^{-1})
NPC	2.816	100.61	441	1.75×10^{-13}
ZnS/NPC	2.45	84.93	336	3.02×10^{-13}



注:(a) 在 0.4 ~ 5.0 mV/s 的扫描速率下,ZnS/NPC 的 CV 曲线;(b) b 值测定;(c)在扫描速率为 5 mV/s 时的赝电容贡献;(d) 不同扫描速率下的赝电容贡献率。

图 S6 ZnS/NPC 在锂离子电池中的动力学性质

Fig. S6 Kinetic properties of ZnS/NPC in lithium-ion batteries

参 考 文 献

[S1] 柯承志. 高容量硅及金属硫化物复合负极材料设计与储锂性能研究[D]. 厦门:厦门大学,2022.

[S2] Yue M, Zhang C P, Chen W, et al. Antimony and carbon dual-doped hollow ZnS-Sb/C nanospheres for enhanced sodium storage performance and its full battery application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910: 164822.

[S3] Park A R, Jeon K J, Park C M. Electrochemical mechanism of Li insertion/extraction in ZnS and ZnS/C anodes for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 265: 107-114.

[S4] 许占位, 郭隆华, 任宇川, 等. MoO_2/ZnS 复合材料改性隔膜实现锂硫电池稳定的高倍率性能[J]. 陕西科技大学学报, 2024, 42(6): 112-118.

[S5] 杨晓. 硫化锌-硫@氮掺杂碳复合材料的制备及其储锂性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2021.

[S6] 张毅, 王文艳, 王亚平, 等. 硫化锌/氮硫共掺杂碳纤维复合材料的制备及其储锂特性[J]. 铜业工程, 2023(4): 23-31.

[S7] Lee S, Kim S, Gim J, et al. Ultra-small ZnS quantum dots embedded in N-doped carbon matrix for high-performance Li-ion battery anode[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 231: 109548.

(责任编辑:陈梦圆)