

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2026.01.017

硼改性富氮氮化碳的合成及其在锂硫电池中的应用

常伟¹, 陈息坤²

(1. 珠海市嘉德电能科技有限公司, 广东 珠海 519000; 2. 上海大学 电气工程学院, 上海 200000)

摘要: 以3-氨基-1,2,4-三唑和硼酸为原料,通过蒸发溶剂-原位热聚合法制备了硼改性富氮氮化碳(B/C₃N₅),通过一系列表征技术对材料的物相晶型、化学基团、微观形貌和化学组成等进行了分析,作为载体材料负载单质硫应用于锂硫纽扣电池正极材料。结果表明: B/C₃N₅-20作为载体材料负载单质硫构成的正极材料组装锂硫纽扣电池,表现出优异的电化学性能。放电倍率为0.1C时,放电的比容量最高达到了1 002.15 mAh/g,库伦效率达到了99.78%,循环300次后放电的比容量为518.03 mAh/g,表现出良好的循环稳定性。放电倍率为4.0C时,放电比容量仍达到了555.82 mAh/g,表现出良好的倍率性能。锂硫纽扣电池良好的电化学性能得益于非金属B掺杂后取代C₃N₅结构中的C原子形成B-N化学键,提高了极性位点的数量,有效抑制了多硫化锂的穿梭效应,提高了导电性。

关键词: 硼; 富氮氮化碳; 正极载体; 锂硫电池; 穿梭效应

中图分类号: TQ317 文献标志码: A

Synthesis of boron modified nitrogen-rich carbon nitride and its application in lithium-sulfur batteries

CHANG Wei¹, CHEN Xikun²

(1. Jiade Energy Technology (Zhuhai) Co., Ltd., Zhuhai 519000, China; 2. College of Electrical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200000, China)

Abstract: Boron-modified nitrogen-rich carbon nitride (B/C₃N₅) was prepared by evaporation solvent-in-situ thermal polymerization using 3-amino-1,2,4-triazole and boric acid as raw materials. The crystal phase, chemical group, microstructure and chemical composition of the material were analyzed by a series of characterization techniques. It was used as a carrier material to load elemental sulfur and applied to the cathode material of lithium-sulfur button batteries. The results show that the lithium-sulfur button battery assembled with B/C₃N₅-20 as the carrier material loaded with elemental sulfur exhibits excellent electrochemical performance. When the discharge rate is 0.1C, the specific capacity of the discharge reaches 1 002.15 mAh/g, and the coulombic efficiency reaches 99.78%. After 300 cycles, the specific capacity of the discharge is 518.03 mAh/g, showing better cycle stability. At a discharge rate of 4.0C, the discharge specific capacity still reaches 555.82 mAh/g, showing better rate performance. The good electrochemical performance of lithium-sulfur button batteries is due to the formation of B-N chemical bonds by replacing the C atoms in the C₃N₅ structure with non-metallic B doping, which increases the number of polar sites, effectively inhibits the shuttle effect of lithium polysulfide, and improves the conductivity.

收稿日期: 2025-06-09 修回日期: 2025-08-13

通信作者: 常伟(1970—),男,本科,工程师,研究方向为锂电池材料、PACK和锂电池电芯技术开发, e-mail: wChang197012@163.com

基金项目: 上海市科委重点项目(14DZ1206300)

引用信息: 常伟, 陈息坤. 硼改性富氮氮化碳的合成及其在锂硫电池中的应用[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(1): 131-138.
CHANG Wei, CHEN Xikun. Synthesis of boron modified nitrogen-rich carbon nitride and its application in lithium-sulfur batteries[J]. Plating and Finishing, 2026, 48(1): 131-138.

Keywords: Boron; nitrogen-rich carbon nitride; positive electrode carrier; lithium-sulfur battery; shuttle effect

随着工业化进程的加快,化石燃料被不断消耗,加剧了能源枯竭和环境问题。风能、潮汐能、太阳能等可再生能源在一定程度上可以解决能源枯竭的问题,但受到地理位置等因素的限制,能量的供应具有较大的不确定性^[1]。因此,开发低成本和高效的储能系统十分重要^[2]。锂离子电池作为应用最为广泛的储能系统,在电子电器工业和新能源汽车等领域发挥着至关重要的作用。但目前锂离子电池的实际比容量已经接近理论比容量(372 mAh/g),仍然无法满足行业的需求^[3-4]。因此,开发更高能量密度的储能系统具有十分重要的意义。

锂硫电池(1 675 mAh/g)具有远高于目前商业化三元锂电池(275 mAh/g)和磷酸铁锂电池(170 mAh/g)的理论比容量,被认为是具有良好发展前景的第二代储能系统^[5-6]。锂硫电池的阳极和阴极分别为金属Li和单质S₈,放电过程中金属Li和S₈反应生成Li₂S和Li₂S₂,充电过程中Li₂S和Li₂S₂发生分解生成金属Li和S₈^[7-8]。尽管锂硫电池具有较高的理论比容量,但仍存在一些问题需要解决,例如正极S₈被金属Li还原生成Li₂S过程发生严重体积膨胀,Li₂S和S₈导电率较低造成正负极间反应难以进行,多硫化锂的穿梭效应导致活性物质损失^[9-10]。其中,多硫化锂的穿梭效应是限制锂硫电池性能的主要原因。为了解决这一问题,需要通过物理约束和化学键合等策略对多硫化锂进行锚定^[11]。石墨相氮化碳(C₃N₄)因其具有良好的化学稳定性和光电化学性质,被广泛应用于光催化和光电转换等领域^[12]。C₃N₄中氮元素的含量达到了57.1%,具有丰富的极性官能团,包括吡啶氮、桥联叔胺氮、三嗪氮和末端氨基等,这些极性官能团和多硫化锂具有较好的亲和性,可以有效抑制多硫化锂的穿梭效应^[13],提升锂硫电池的性能,是一种理想的锂硫电池正极载体材料。但C₃N₄也存在着一些缺陷,暴露的有效极性位点数量有限、比表面积较低和孔隙数量较少等都限制了其在锂硫电池中的应用^[14]。为了解决这些问题,可以通过O、N、P和B等非金属元素掺杂实现电子结构的调控,提高有效极性位点的数量^[15-16]。富氮氮化碳(C₃N₅)相比C₃N₄具有更高的氮元素含量(62.5%),这使得其具有更加丰富的极性官能团,同时相关研究表明C₃N₅作为锂离子电池和钠离子电池正极载体材料时相比C₃N₄表现出更加优异的倍

率性能和循环性能^[17]。

本研究通过硼酸对C₃N₅进行改性制备了B/C₃N₅复合材料,通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)等对其进行了系统的表征,并将其应用于锂硫电池正极载体材料,评价了锂硫电池的比容量、伏安特性、倍率性能和循环性能。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂:乙炔黑、3-氨基-1,2,4-三唑(C₂H₄N)、硫粉(S)、硫酸钠(Na₂SO₄)、溴化钾(KBr)、聚偏氟乙烯(PVDF)、硼酸(H₃BO₃)和N-甲基-2-吡咯烷酮(C₅H₉NO),均为分析纯,来自国药试剂公司。高纯氮气,纯度99.999%,来自广州荣达气体有限公司。

主要仪器:D2型X射线衍射仪,Bruker公司; Cary 630型傅里叶变换红外光谱仪,Agilent公司; Sigma 300型扫描电子显微镜,Zeiss公司; HT7800型投射电子显微镜,Hitachi公司; Autosorb-iQ3型比表面积和孔径测定仪,Quantachrome公司; EscaLab Xi⁺型X射线光电子能谱仪,ThermoFisher公司; Zennium pro型电化学工作站,Zahner公司。

1.2 材料的制备

通过原位热聚合法^[18]制备C₃N₅。一定量的3-氨基-1,2,4-三唑置于坩埚中,放入马弗炉中,以5 °C/min升温速率升温至540 °C,煅烧4 h,自然冷却至室温,研磨,制备得到C₃N₅。

通过蒸发溶剂-原位热聚合法制备B/C₃N₅。20 mg的H₃BO₃和1.0 g的3-氨基-1,2,4-三唑投加到50 mL去离子水中,85 °C条件下持续磁力搅拌蒸发溶剂,将得到的固体粉末置于坩埚中,放入马弗炉中,以5 °C/min升温速率升温至540 °C,煅烧4 h,自然冷却至室温,研磨,去离子水洗涤3次,置于恒温干燥箱中80 °C干燥6 h,制备得到B/C₃N₅-20。改变H₃BO₃的用量为10 mg和30 mg按照相同方法制备得到B/C₃N₅-10和B/C₃N₅-30。

1.3 材料表征和测试

采用XRD表征C₃N₅和B/C₃N₅的物相晶型,管电压40 kV,电流20 mA,Kα Cu射线源,波长0.154 06 nm,扫描速率5°/min,2θ=10°~40°,步幅0.01°;采用FT-IR表征C₃N₅和B/C₃N₅的化学基团,

KBr投射压片法,扫描范围 $2400\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ;采用SEM和TEM表征了 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的微观形貌;采用 N_2 吸附-脱附实验测定了 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的比表面积(BET)和孔径分布(BJH),液氮温度 77 K ;采用XPS表征了 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的化学组成, $\text{K}\alpha\text{ Al}$ 射线源,扫描通能 100 eV , $\text{C}\ 1\text{s}$ 基准 284.8 eV 校正;采用电化学工作站测定 $\text{C}_3\text{N}_5/\text{S}$ 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5/\text{S}$ 正极的循环伏安(CV)曲线、恒流充放电(GDC)曲线、电化学交流阻抗谱(EIS)和倍率性能等电化学性能, Hg/HgO 电极为参比电极, Pt 电极为对电极,电解质溶液为 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,循环稳定性测试条件为放电倍率 0.1C 、脉冲时间 10 min 、循环放电 300 次、弛豫时间 20 min 。

1.4 锂硫纽扣电池的组装

工作电极的制备: C_3N_5 或 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 和单质硫按照 $1:3$ 的质量比混合均匀,温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 氛围,保温 12 h ,升温速率 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,制备得到 $\text{C}_3\text{N}_5/\text{S}$ 或 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5/\text{S}$ 活性材料。活性材料、聚偏氟乙烯(黏结剂)和乙炔黑(导电剂)按照 $8:1:1$ 的质量比混合均匀后均匀分散到 N -甲基-2-吡咯烷酮溶剂中得到浆料,然后通过涂布机将浆料均匀涂覆到碳铝箔表面(涂膜厚度控制在 $(0.25\pm 0.05)\text{ mm}$),置于恒温干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h ,使用切片机冲压裁切为直径 12 mm 的圆形工作电极。

纽扣电池的组装:在 Ar 气氛的手套箱中按照正极壳、工作电极(硫负载量约 $1.0\text{ mg}/\text{cm}^2$)、电解质、隔膜、电解质、锂电极、弹片和负极壳的顺序进行组装,组装好后使用纽扣电池封口机进行封装。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相晶型分析

图1为 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的XRD谱图。由图1可以看出,在 12.9° 和 27.4° 位置分别对应于 C_3N_5 的(100)和(002)晶面,(100)晶面归属于s-三嗪环的面内堆积,(002)晶面归属于芳香碳氮杂环的层状堆积^[19]。非金属B掺杂后(002)晶面衍射峰略向低角度位置偏移,这是因为B原子的半径比C和N原子半径大,掺杂后会导致芳香碳氮杂环的层间距增大。 C_3N_5 、 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -10、 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -20和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -30的(002)晶面的层间距分别为 0.335 、 0.336 、 0.339 和 0.341 nm 。随着非金属B掺杂量的增大,(002)晶面衍射峰强度逐渐降低,这是因为非金属B的掺杂导致 C_3N_5 的结晶度降低。结晶度可以通过(002)晶面衍射峰高度与半峰全宽(FWHM)的比值 R 进行评价,通常 R 值越大,材料的

结晶度越好^[20]。 C_3N_5 、 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -10、 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -20和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -30的 R 值分别为 1.42 、 1.36 、 1.31 和 1.27 ,这进一步说明随着非金属B掺杂量的增加导致 C_3N_5 的结晶度逐渐降低。

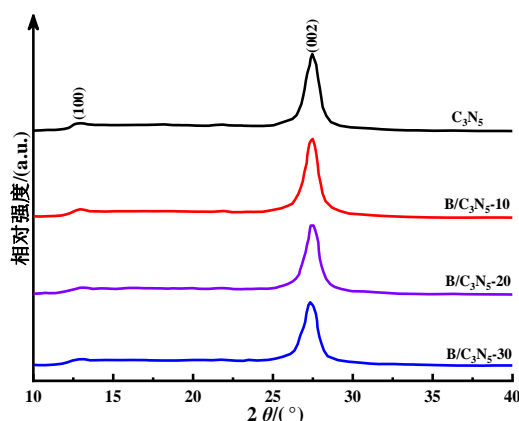


图1 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of C_3N_5 and $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$

2.2 复合材料化学基团分析

图2为 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的FT-IR谱图。由图2可以看出,波数 809 cm^{-1} 位置的吸收峰对应于s-三嗪环的弯曲振动波数, $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内对应于C-N和C=N伸缩振动峰^[21]。随着非金属B掺杂量的增加, $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 和 809 cm^{-1} 位置吸收峰强度发生降低,这可能与B-N伸缩和弯曲振动峰位置发生重叠有关。

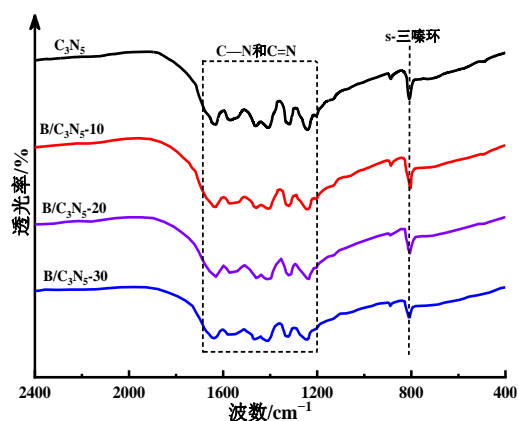


图2 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的FT-IR谱图

Fig.2 FT-IR patterns of C_3N_5 and $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$

2.3 复合材料微观形貌分析

图3为 C_3N_5 和 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ 的SEM、TEM和元素映射图。由图3(a)可以看出, C_3N_5 呈现块状形貌,存在明显的团聚。由图3(b)~图3(d)可以看出,随着非金属B掺杂量的增加,孔隙结构愈发明显,这有利于提高材料的比表面积, $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -30相比 $\text{B}/\text{C}_3\text{N}_5$ -20孔隙结

构发生减少,这是因为非金属B掺杂量较大时,孔隙被堵塞,发生孔隙坍塌,导致孔隙数量和比表面积降低, B-N强共价键的形成,诱导局部收缩导致层间距减小,层间吸引力增强,从而导致堵塞孔隙和

坍塌。由图3(e)可以看出, C₃N₅呈现二维纳米片形貌。由图3(f)可以看出, B/C₃N₅-20呈现二维纳米片形貌,表现出明显的孔隙结构。由图3(g)可以看出, B/C₃N₅-20元素映射图中C、N和B元素分布均匀。

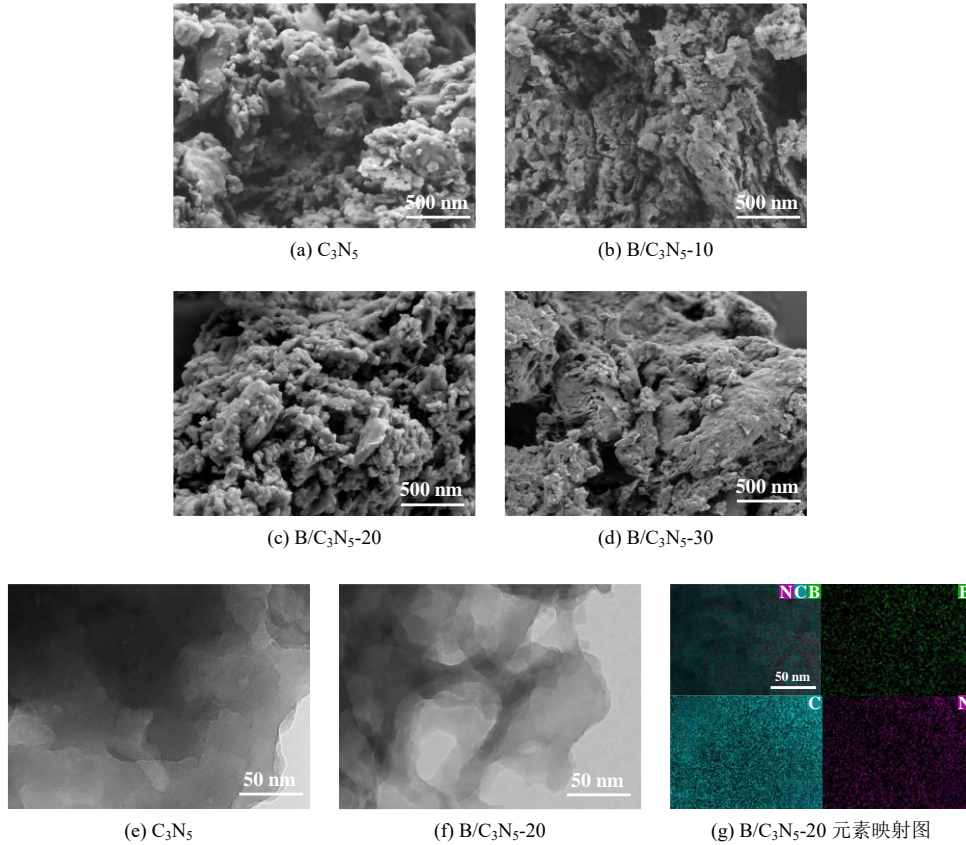


图3 C₃N₅和 B/C₃N₅的SEM(a~d)、TEM(e~f)和元素映射(g)图

Fig.3 SEM(a-d), TEM (e-f) and element mapping (g) of C₃N₅ and B/C₃N₅

2.4 复合材料比表面积分析

图4为C₃N₅和B/C₃N₅的N₂吸附-脱附曲线和BJH

曲线。由图4(a)可以看出,材料均表现为IV型等温曲线,出现了明显H3回滞环,这说明C₃N₅和B/C₃N₅均

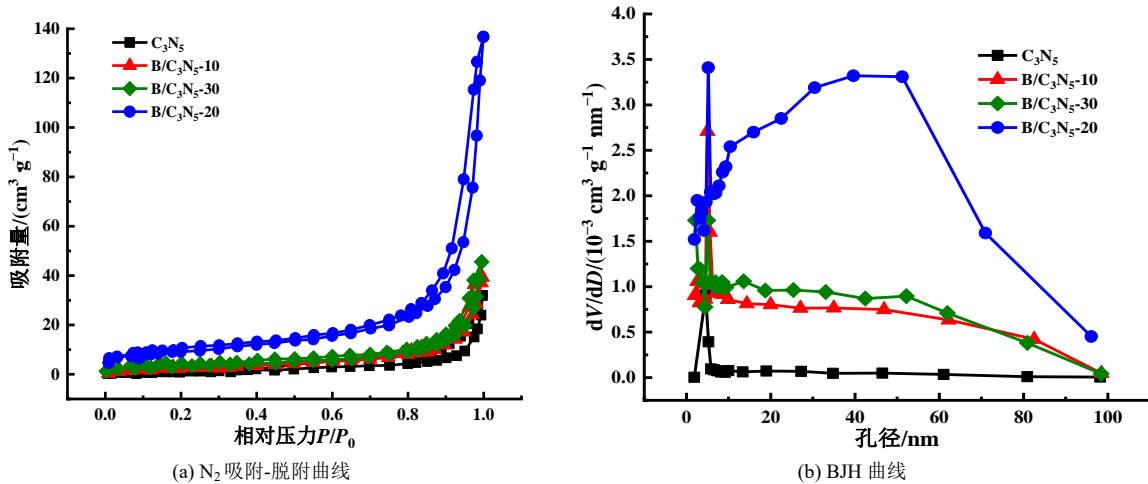


图4 C₃N₅和 B/C₃N₅的 N₂ 吸附-脱附和 BJH 曲线

Fig.4 N₂ adsorption-desorption and BJH curves of C₃N₅ and B/C₃N₅

存在介孔结构。 C_3N_5 、 B/C_3N_5-10 、 B/C_3N_5-20 和 B/C_3N_5-30 的比表面积分别为7.42、16.15、36.64和14.63 m^2/g 。随着非金属B掺杂量的增加,材料的比表面积逐渐增大, B/C_3N_5-20 的比表面积最高达到了36.64 m^2/g 。作为锂硫电池正极的载体,高的比表面积有利于提高活性位点的数量,提升锂硫电池的性能。与 B/C_3N_5-20 相比, B/C_3N_5-30 的比表面积发生明显降低,这是因为非金属B掺杂量较大时会造成孔隙坍塌,造成比表面积降低,这一结果与SEM结果是相对应的。由图4(b)可以看出, C_3N_5 孔径分布主要集中在0~20 nm范围, B/C_3N_5 的孔径分布主要集中在0~40 nm范围。 B/C_3N_5-20 出现明显的宽峰,这说明其存在多尺度孔隙,介孔和大孔混合分布。丰富的介孔结构为锂硫电池发生氧化还原反应过程中电子的转移提供了通道,有利于提高锂硫电池的性能。

2.5 复合材料化学组成分析

图5为 C_3N_5 和 B/C_3N_5 的XPS谱图。由图5(a)可以

看出, C_3N_5 主要由C和N元素组成, B/C_3N_5-20 主要由C、N和B元素组成。由图5(b)可以看出, C_3N_5 在284.8和285.8 eV位置对应于C-C和C=C的拟合峰,288.3和290.1 eV位置对应C=N-(N)₂和C-NH₂的拟合峰^[22]。相比 C_3N_5 , B/C_3N_5-20 的C=C、C=N-(N)₂和C-NH₂等拟合峰的位置发生了偏移,这说明非金属B掺杂后 C_3N_5 的C元素化学状态发生了变化。由图5(c)可以看出, C_3N_5 在结合能398.7、400.3和401.5 eV位置分别对应于C=N-C、N-(C)₃和C-NH₂的拟合峰^[23]。相比 C_3N_5 , B/C_3N_5-20 的C=N-C、N-(C)₃和C-NH₂等拟合峰的位置发生了偏移,同时在结合能399.6和401.0 eV位置出现了B=N-C和B-N-(C)₂的拟合峰,这说明非金属B成功的掺杂到 C_3N_5 结构中。相关文献报道表明,非金属B取代 C_3N_4 中N或C原子形成B-C或B-N的拟合峰分别出现在190.0和191.5 eV位置^[24]。由图5(d)可以看出, B/C_3N_5-20 在结合能191.5 eV位置出现了一个拟合峰,这说明非金属B掺杂后通过取代 C_3N_5 结构中的C原子形成了B-N。

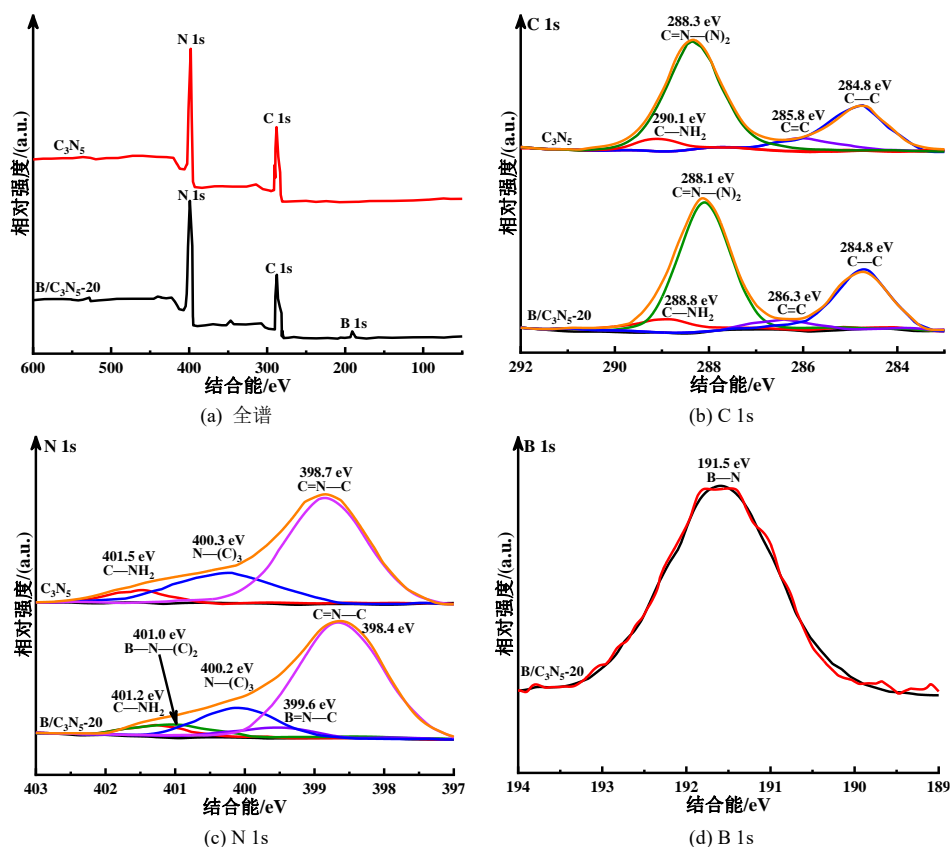


图5 C_3N_5 和 B/C_3N_5 的XPS谱图

Fig.5 XPS patterns of C_3N_5 and B/C_3N_5

2.6 复合材料循环伏安特性分析

在电压1.7~2.8 V范围内,扫描速率0.1 mV/s条

件下测定的 C_3N_5/S 和 $B/C_3N_5/S$ 电极CV曲线如图6所示。由图6可以看出,放电过程, C_3N_5/S 电极扫描过

程中在电压2.26 V位置出现的还原峰对应于单质S₈被还原为Li₂S_x(x=4~8)过程, 2.05 V位置还原峰对应于Li₂S_x(x=4~8)被还原为Li₂S₂和Li₂S过程。充电过程, 电极扫描过程中在电压2.39 V位置氧化峰对应于Li₂S₂和Li₂S被氧化为单质S₈过程。B/C₃N₅/S阴极扫描过程中在电压2.34和2.05 V左右位置出现了两个还原峰, 分别对应于单质S₈被还原为Li₂S_x(x=4~8)和Li₂S_x(x=4~8)被还原为Li₂S₂和Li₂S过程。电池阳极扫描过程中在电压2.35和2.40 V左右位置出现了两个氧化峰, 分别对应于Li₂S₂和Li₂S被氧化为Li₂S_x(x=4~8)和Li₂S_x(x=4~8)被氧化为单质S₈过程。B/C₃N₅-20/S阴极扫描过程还原峰表现出最高的电流强度, 相比C₃N₅/S阴极扫描过程还原峰的电位强度得到显著提升, 这说明B/C₃N₅-20载体负载S₈后提高了电池的反应活性。C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极扫描过程中氧化峰和还原峰之间的电压差分别为351、328、275和296 mV, B/C₃N₅-20/S电极表现出最小的电压差, 这说明B/C₃N₅-20/S电极的电池极化现象最小, 电池反应可逆性得到提高。

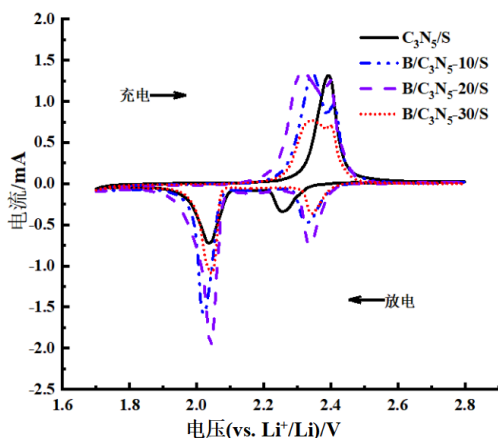


图6 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的CV曲线

Fig.6 CV curves of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

2.7 复合材料恒流充放电特性分析

图7为C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极在放电倍率0.1C和电压范围1.7~2.8 V条件下的GDC曲线, 恒流充放电参数见表1。由图7和表1可以看出, C₃N₅/S电极充电和放电过程中的比容量分别为855.43和849.82 mAh/g, 库伦效率和容量损失率分别为99.34%和0.66%。B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极放电过程中的比容量分别为916.73、1 002.15和957.09 mAh/g, 库伦效率分别为99.59%、99.78%和99.49%, 充放电过程中容量损失

率分别为0.41%、0.22%和0.51%。B/C₃N₅作为锂硫电池正极载体后库伦效率最高达到了99.78%, 有效抑制了多硫化锂的穿梭效应。

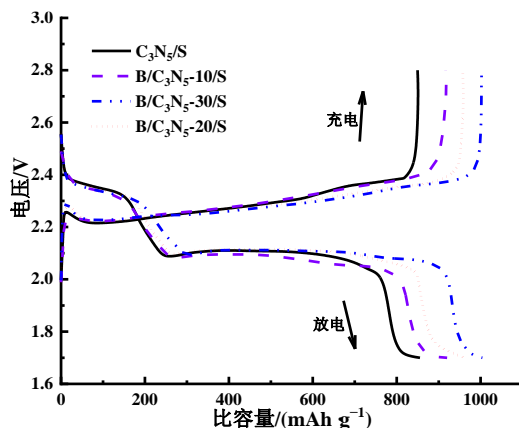


图7 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的GDC曲线

Fig.7 GDC curves of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

表1 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的恒流充放电参数

Tab.1 Constant current charge discharge parameters of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

材料	充放电过程	比容量/(mAh·g ⁻¹)	库伦效率/%	容量损失率/%
C ₃ N ₅ /S	充电	855.43	99.34	0.66
	放电	849.82		
C ₃ N ₅ -10/S	充电	920.50	99.59	0.41
	放电	916.73		
C ₃ N ₅ -20/S	充电	1 004.36	99.78	0.22
	放电	1 002.15		
C ₃ N ₅ -30/S	充电	962.00	99.49	0.51
	放电	957.09		

2.8 复合材料倍率特性分析

图8为C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极在放电倍率0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0C和4.0C条件下的倍率性能。由图8可以看出, 在0.1C的低放电倍率条件下, C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极首次放电的比容量分别为849.82、916.73、1 002.15和957.09 mAh/g。在4.0C的高放电倍率条件下, C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极首次放电的比容量分别为349.40、537.62、555.82和459.41 mAh/g。放电倍率恢复到0.1C, C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极放电的比容量分别可以恢复到412.09、481.57、790.43和423.52 mAh/g, 容量保持率分别为48.49%、52.53%、

78.87%和44.25%。B/C₃N₅-20/S电极表现出良好的倍率性能,这得益于非金属B掺杂后提高了C₃N₅的导电性,B/C₃N₅丰富的孔隙结构为离子提供了传输通道,缩短了Li⁺的传输距离。

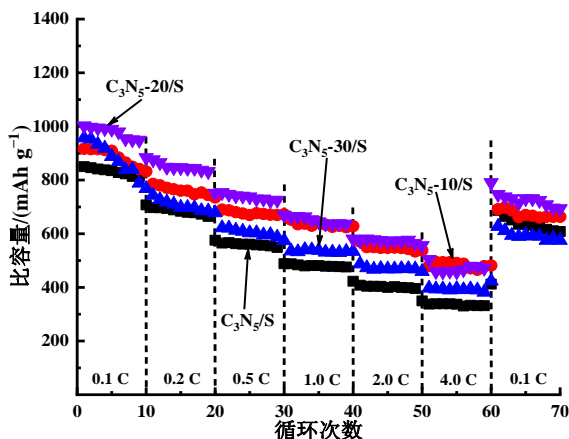


图8 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的倍率性能

Fig.8 Rate performance of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

2.9 复合材料循环稳定性分析

放电倍率0.1C条件下测定的C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极循环放电300次的比容量如图9所示。由图9可以看出,在0.1C的放电倍率条件下,C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极首次放电的比容量分别为849.82、916.73、1002.15和957.09 mAh/g。C₃N₅/S、B/C₃N₅-10/S、B/C₃N₅-20/S和B/C₃N₅-30/S电极经过300次放电后的比容量分别为402.65、455.34、518.03和389.70 mAh/g,这说明随着循环放电次数的增加比容量呈现衰减的趋势。经过300次放电后容量保持率分别为47.37%、49.67%、51.69%和40.72%,这说明B/C₃N₅-20/S电极表现出良好的循环稳定性。

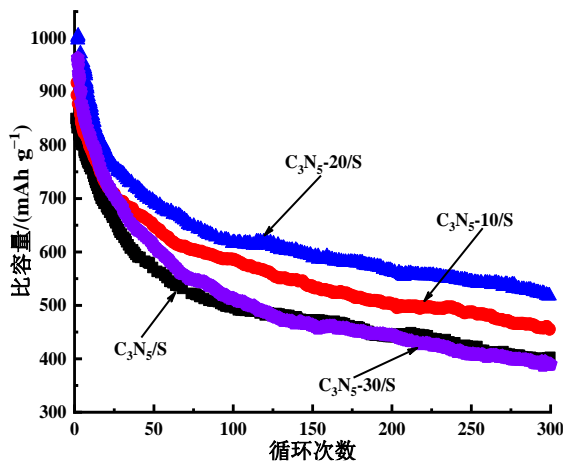


图9 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的循环稳定性

Fig.9 Cyclic stability of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

2.10 复合材料交流阻抗特性分析

图10为C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的EIS谱图。可以看出,Nyquist圆弧半径由大到小依次为C₃N₅/S、B/C₃N₅-30/S、B/C₃N₅-10/S和B/C₃N₅-20/S电极,电荷转移电阻依次为25、19、16和11 Ω,这说明相比C₃N₅/S电极,B/C₃N₅/S电极具有优异的导电性,这有利于锂硫电池反应过程中电子和Li⁺等的转移。非金属B掺杂后取代C₃N₅结构中的C原子形成B-N化学键,提高了极性活性位点的数量,有利于其对多硫化锂的吸附,有效抑制了锂硫电池的穿梭效应,提高了电池反应速率。

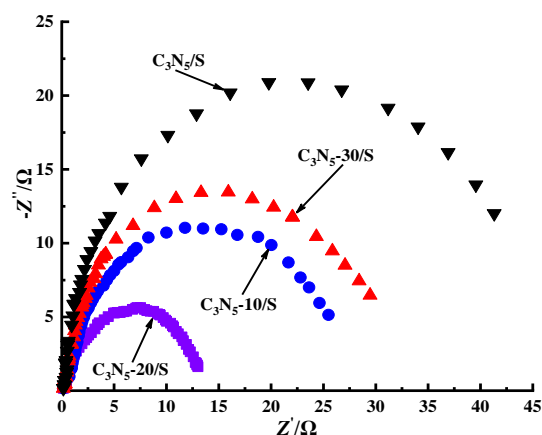


图10 C₃N₅/S和B/C₃N₅/S电极的EIS谱图

Fig.10 EIS patterns of C₃N₅/S and B/C₃N₅/S electrodes

3 结论

通过蒸发溶剂-原位热聚合法制备了B/C₃N₅正极载体材料,负载活性组分单质硫作为锂硫电池正极材料。B/C₃N₅-20作为锂硫电池正极载体材料表现出优异的电化学性能,非金属B掺杂后取代C₃N₅结构中的C原子形成B-N化学键,提高了极性位点的数量,有效抑制了多硫化锂的穿梭效应,提高了导电性。放电倍率0.1C时放电的比容量达到了1002.15 mAh/g,库伦效率达到99.78%,循环300次后放电的比容量为518.03 mAh/g,容量保持率达到了51.69%,表现出良好的循环和倍率性能。

参考文献

- [1] 王海波,张春强,林虹,等. 2024年中国电池行业运行情况[J]. 电池, 2025, 55(1): 11-18.
- [2] 侯润乔,袁守怡,王永刚. 室温钠-硫电池电解液的研究现状与展望(I)[J]. 电池, 2024, 54(1): 3-8.
- [3] 胡雪松,段明月. 锂离子电池产业助力低碳经济的前景

- [J]. 电池, 2025, 55(2): 334-338.
- [4] ZHU B N, LIU D D, ZHONG B, et al. NiSe₂/CoSe₂ heterostructure nanoparticles anchoring on graphene for enhanced Li-ions storage[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 688: 133685.
- [5] 王亚清, 苏芸, 李娜, 等. 新型氮掺杂多孔碳/S 正极的制备及其储锂性能[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(12): 19-24.
- [6] 刘镒民, 刘雪枫, 丁丽香, 等. 碱金属电池正极用高熵材料研究进展[J]. 功能材料, 2025, 56(5): 5052-5060.
- [7] 张怿炜, 胡仁宗, 欧阳柳章, 等. MoC 纳米晶/掺氮多孔碳的结构调控及在锂硫电池中的性能优化[J]. 材料导报, 2025, 39(6): 5-10.
- [8] 侯润乔, 袁守怡, 王永刚. 室温钠-硫电池电解液的研究现状与展望(II)[续(I)] [J]. 电池, 2024, 54(2): 142-147.
- [9] 张新龙, 田爱芬, 周彝, 等. 碳布负载镍掺杂二硫化钼作为锂硫电池正极导电基体研究[J]. 电源技术, 2025, 49(3): 2077-2082.
- [10] HAN F C, ZHANG S C, YAN D Z, et al. Constructing built-in electric fields in bimetallic selenide heterojunctions to bidirectional catalyze polysulfide conversion for flexible lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 516: 164294.
- [11] 黄浩洋, 夏艳婷, 许俊. 层间距宽化的 MoS₂ 纳米片修饰 rGO 作为锂硫电池催化材料[J]. 电子元件与材料, 2025, 44(2): 127-134.
- [12] 卜义夫, 刘思乐, 闫海生, 等. Z 型异质结 1D/2D g-C₃N₅/g-C₃N₄ 的构建及可见光催化降解甲基橙[J]. 材料工程, 2024, 52(10): 170-182.
- [13] 董伟, 李粟, 赵美娜, 等. 沥青多孔炭@C₃N₄ 复合载硫体制备及锂硫电池电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 30-45.
- [14] 张林森, 张振华, 郭春朵, 等. SiO_x@g-C₃N₄ 复合材料的制备及储锂性能[J]. 电池, 2022, 52(6): 615-619.
- [15] YE M H, LI B B, ZHANG K Y, et al. Application of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) in solid polymer electrolytes: A mini review[J]. Electrochemistry Communications, 2025, 176: 107939.
- [16] YANG X J, ZHAO X D, ZHAO L, et al. Enhanced the efficiency of carbon based perovskite solar cells via g-C₃N₄ as functional additives[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2025, 461: 116145.
- [17] YANG H H, YANG J, DENG X L, et al. Optimizing C₃N₄ for advanced lithium-sulfur batteries: Boron and oxygen modification in porous honeycomb frameworks[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 108: 115129.
- [18] 韩龙, 刘思乐, 张申奥, 等. SnS₂/C₃N₅ 光催化剂的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解[J]. 印染, 2025, 51(1): 10-14.
- [19] 胡佳伟, 夏楷, 杨奥, 等. 超薄 2D/2D NiPS₃/C₃N₅ 异质结的界面工程促进光催化产氢[J]. 物理化学学报, 2024, 40(5): 48-51.
- [20] LI Z S, CHEN Q Y, LIN Q C, et al. Three-dimensional P-doped porous g-C₃N₄ nanosheets as an efficient metal-free photocatalyst for visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine B model pollutant[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 114: 249-262.
- [21] YOU C J, ZHANG X L, ZHAO Y Q, et al. Plasmonic effect augmented S-scheme mechanism in Ag/Ag₂O/C₃N₅ photocatalyst enables efficient photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 242: 64-74.
- [22] XV H Y, YAN H X, LI W, et al. Construction of SnS₂@C₃N₅ photocatalysts by self-assembly: in-depth analysis of the excellent photocatalytic performance and Z-scheme heterojunction carrier transfer mechanism[J]. Physica B: Condensed Matter, 2025, 714: 417432.
- [23] FU J, YANG H. Preparation of g-C₃N₅/MOF(Ti) for photocatalytic degradation sulfamoylmethylpyrimidine from municipal wastewater[J]. Alexandria Engineering Journal, 2025, 125: 449-462.
- [24] CHEN P F, XING P X, CHEN Z Q, et al. Rapid and energy-efficient preparation of boron doped g-C₃N₄ with excellent performance in photocatalytic H₂-evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43: 19984-19989.