

MnS 掺杂多孔碳复合材料的制备及电化学性能

兰大为^{1,2}, 赵悦^{1*}, 刘云颖¹, 崔金龙¹, 周晨亮¹, 崔永福^{3*}

(1. 内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古工业大学 化工学院, 内蒙古 呼和浩特, 010051; 3. 贵州理工学院 交通工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 将褐煤提取腐植酸后的剩余残渣作为碳源, 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为原料, 采用水热法制备了 MnS@C 复合材料。采用 XRD、拉曼光谱、XPS、 N_2 吸附-脱附、SEM 和 TEM 对样品进行了表征。将该复合材料应用于锂离子电池负极材料, 对其电化学性能进行了测试。结果表明, MnS@C 复合材料的比表面积和孔容分别为 $117.19 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 0.044 mL/g , 在 0.1 A/g 电流密度下循环 200 次后, 其放电比容量高达 $830 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 且库仑效率稳定在 99% 以上。在 0.2 、 0.4 、 0.8 、 1.0 、 1.2 和 1.6 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 644 、 522 、 427 、 399 、 373 和 $348 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 展现出良好的倍率性能。MnS@C 复合材料优异的电化学性能得益于碳基体的存在, 可以缓解 MnS 纳米粒子在嵌锂/脱锂过程中的体积膨胀。

关键词: 褐煤; 腐植酸; 负极材料; MnS@C 复合材料; 锂离子电池; 有机电化学与工业

中图分类号: TB332; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)03-0592-06

Preparation and electrochemical properties of MnS doped porous carbon composites

LAN Dawei¹, ZHAO Yue^{1*}, LIU Yunying¹, CUI Jinlong¹, ZHOU Chenliang¹, CUI Yongfu^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China; 3. School of Transportation Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, Guizhou, China)

Abstract: The residual residue after extracting humic acid from lignite was used as carbon source to prepare MnS@C composites with MnS nanoparticles and characterized by XRD, Raman, XPS, N_2 adsorption-desorption, SEM and TEM. The electrochemical performance of the composites was tested by applying it to the anode material of lithium ion battery. The results showed that the specific surface area and pore volume of MnS@C composites were $117.19 \text{ m}^2/\text{g}$ and 0.044 mL/g , respectively. MnS@C composites had a specific discharge capacity of $830 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ after 200 cycles at 0.1 A/g with a coulomb efficiency of maintaining above 99%. Furthermore, MnS@C composites exhibited good rate performance. The specific discharge capacities were 644 , 522 , 427 , 399 , 373 and $348 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ at 0.2 , 0.4 , 0.8 , 1.0 , 1.2 and 1.6 A/g , respectively. The exceptional electrochemical performance of MnS@C composites was attributed to the existence of carbon matrix, which could buffer the volume expansion of MnS nanoparticles in the process of lithiation/delithiation.

Key words: lignite; humic acid; anode materials; MnS@C composites; lithium-ion batteries; electro-organic chemistry and industry

随着能源需求的不断增长, 环境问题日益凸出, 亟需开发出优异的电化学储能系统来储存可再生能源^[1]。锂离子电池因其稳定的循环性能、高效的能量

转换率等特点引起了人们极大的关注^[2]。而传统的石墨负极材料已难以满足电动汽车及大功率便携式储能装置对高容量、高功率电池的需求^[3]。因此,

收稿日期: 2021-09-13; 定用日期: 2021-11-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210927

基金项目: 国家自然科学基金(51962027、21968022); 内蒙古自然科学基金(2020MS02024)

作者简介: 兰大为(1987—), 男, 讲师, E-mail: landa_wei831@163.com。联系人: 赵悦(1990—), 女, 讲师, E-mail: zhaoyue90@yeah.net; 崔永福(1981—), 男, 讲师, E-mail: 65058207@qq.com。

开发高性能的负极材料来替代石墨势在必行。

近年来, 过渡金属硫化物 (TMSs) 作为一种很有潜力的负极材料进入大众视野, 其中 MnS 因成本低^[4]、理论比容量高^[5]、力学性能稳定^[6]等优异的物理性能而备受关注。但在嵌锂/脱锂过程中仍存在电导率低、纳米粒子团聚、体积膨胀等缺陷^[7-8]。为了克服上述缺陷, 比较有效的策略包括: 将材料纳米化^[9]、多孔化^[10]、与其他材料复合^[11]。其中, 碳材料具有较好的电子导电能力, 若其和 MnS 复合可以有效提高 MnS 的电子导电性能。同时, 碳材料可以作为良好的缓冲层, 有效缓解 MnS 在脱嵌锂过程中的体积膨胀^[12]。

褐煤中除了碳元素还含有丰富的腐殖酸, 是规模化利用腐殖酸的主要资源。腐殖酸广泛应用于农、林、牧、石油、化工、建材、医药卫生、环保等各个领域^[13-14]。提取腐殖酸后的褐煤残渣, 还含有数量可观的有机质。腐殖酸从褐煤粒子中的脱离将会在褐煤粒子的表面形成许多孔穴, 增大了其比表面积, 使得提取腐殖酸后的褐煤残渣具有一定的吸附能力。李静萍等^[15]发现, 褐煤残渣对污水中的 Cu^{2+} 具有较好的吸附性能。郑李纯等^[16]的研究表明, 提取完腐殖酸褐煤残渣对污水中 Cr^{6+} 的吸附效果较好。除此之外, 其他方面的研究报道几乎没有。内蒙古自治区褐煤储量最多, 占全国褐煤资源量的 77%。其中, 内蒙古赤峰褐煤中总腐殖酸含量为 31.6%, 游离腐殖酸含量为 24.9%, 灰分含量为 14.5%, 水分含量为 27.8%。因此, 提取腐殖酸后的残渣中, 至少含有 25% 以上的有机质。如果将这些有机质炭化活化来制备分级多孔碳锂电池负极材料, 对实现低阶煤的清洁、高效、高附加值利用意义重大。

本文从低阶煤资源再利用的角度出发, 提出将褐煤中提取腐殖酸后的残渣作为碳源, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为原料, 采用水热法来制备含 MnS 纳米粒子的 MnS@C 复合材料。通过 XRD、XPS、BET 和恒流充放电测试等方法对 MnS@C 复合材料的结构与电化学性能进行表征与测试。旨在为褐煤的高值化利用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

褐煤, 工业级, 内蒙古鄂尔多斯天海能源发展有限公司; KOH、 HNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市飞船化学试剂科技有限公司; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分析纯, 北京化工厂有限责任公司; 硫磺粉, 化学纯, 天津市盛奥化学试剂有限公司; 导电剂乙炔黑, 粒度 $\leq 15 \mu\text{m}$, 焦作和兴化学工业有

限公司; 聚偏氟乙烯, 分析纯, 上海东氟化工科技有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮, 分析纯, 哈尔滨百大试剂公司; *N*-甲基吡咯烷酮, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 电解液, 百灵威科技有限公司; 聚丙烯隔膜, 美国 Celgard 隔膜技术有限公司; 泡沫镍, 工业级, 昆山安东晟电子科技有限公司; 锂片, 天津中能锂业有限公司; 氩气、氮气 (摩尔分数 99.99%), 大连光明特种气体有限公司。

MBRAUN LAB 10 真空手套箱, 德国布莱恩公司; WBL-810 型比表面积分析仪, 上海仪电物理光学仪器有限公司; BLK II -2YF-RL 型 X 射线衍射仪 (XRD), 北京众合创业科技发展有限公司; WGD-8/8A 型显微共焦拉曼光谱仪, 法国 HORIBA 公司; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; SUPERA 55 SAPPHIRE 型扫描电子显微镜 (FE-SEM), 德国牛津公司; JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社; CT2001A 型蓝电电池测试系统, 武汉市金诺电子有限公司; CHI660C 型电化学工作站, 上海辰华仪器公司。

1.2 褐煤腐殖酸提取及活性炭制备

将褐煤粉和质量分数为 2% 的 KOH 水溶液以固液比 (g : mL, 下同) 1 : 20 加入到 500 mL 三颈圆底烧瓶中, 加热搅拌。然后将混合物与尿素按质量比 1 : 1 进行混合, 并在 90 °C 下回流 1.5 h。采用真空抽滤法将腐殖酸与提取残渣分开, 从褐煤固体残渣中分离出含有腐殖酸的提取液。

在 110 °C 下将提取残渣干燥 24 h, 在 700 °C N_2 气氛下管式炉中活化 1.5 h 制得分级多孔碳。用 1.0 mol/L HNO_3 浸泡 30 min 除去金属杂质, 用蒸馏水抽滤洗涤直至中性。洗涤液经真空抽滤分离, 收集后制成液体复合肥。清洁后的分级多孔碳在 80 °C 真空干燥 12 h, 储存于密闭瓶中, 以备实验使用。

1.3 MnS 和 MnS@C 复合材料的制备

按一定物质的量比 $\{n(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] : n[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]\} = 1 : 3 : 1.4$ 将 4.48 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、11.40 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、6.40 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶解在 120 mL 蒸馏水中, 连续搅拌形成均匀溶液, 平均分成 2 份。在超声作用下, 在上述两份溶液中加入质量分数分别为 0 和 20% 分级多孔碳粉, 形成均匀悬浮液。将这两种悬浮液转移到两个 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 在 200 °C 下加热 12 h, 反应后自然冷却至室温后, 用乙醇和蒸馏水离心洗涤数次。得到的絮状体为 MnO_2 和 MnO_2 @C, 然后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 冷却后将 MnO_2 和 MnO_2 @C 前驱体与硫磺粉按质量比 1 : 3 装入两个瓷舟中, 硫磺粉铺在陶瓷船的底部, 放置管式炉中, 在 450 °C N_2 气氛下活化 50 min,

最终得到 MnS 和 MnS@C 复合材料。

1.4 结构与形貌分析

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线采用比表面积分析仪在 77 K 下进行测量, 测量前先将样品于 140 °C、1×10⁻⁴ Pa 下脱气 4 h 以上, 样品的孔容由相对压力 (p/p₀)=0.99 处单点吸附容量而定, 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积。样品物相利用 XRD 分析, 铜靶作为目标, 40 kV 的管电压, 40 mA 的管电流, 连续扫描范围为 2θ=10°~90°, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 4 (°)/min。样品拉曼光谱采用显微共焦拉曼光谱仪, 785 nm/532 nm 半导体激光器进行测量。样品中不同层面上元素化学价态利用 XPS 进行分析, 采用 Al 靶的 K_α 射线 (hν=1486.6 eV) 作为放射源, 结合能为 50 eV, 测试功率为 250 W。采用 XPS Peaks 软件对 XPS 谱图进行分析, 利用 Lorentzian-Gaussian 方程对得到的 XPS 峰进行退卷积法分峰拟合。样品的形貌分析采用 FE-SEM 测试, 样品的元素分布面扫描是在带有能谱分析仪 (EDS) 的 FE-SEM 上进行测试。样品的形貌分析和选区电子衍射斑 (SAED) 的收集采用 TEM 测试。

1.5 电化学性能测试

电极极片由活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量比 8 : 1 : 1 混合而成, 以锂片为对电极, 1 mol/L LiPF₆ (溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲酯的体积比为 1 : 1 : 1) 为电解液, 聚丙烯膜为隔膜, 泡沫镍为填料。通过组装纽扣电池进行性能测试。充放电实验及交流阻抗测试采用电化学工作站, 充放电实验测试电压为 0.01~3.0 V, 扫描速度为 0.05 mV/s。交流阻抗测试频率范围为 1.0×10⁻²~1.0×10⁵ Hz, 测试电压为 0.005 V。恒流充放电测试采用蓝电电池测试系统。

2 结果与讨论

2.1 MnS 和 MnS@C 复合材料的结构表征

采用 XRD 及拉曼光谱对 MnS 和 MnS@C 复合材料进行了表征, 结果见图 1。

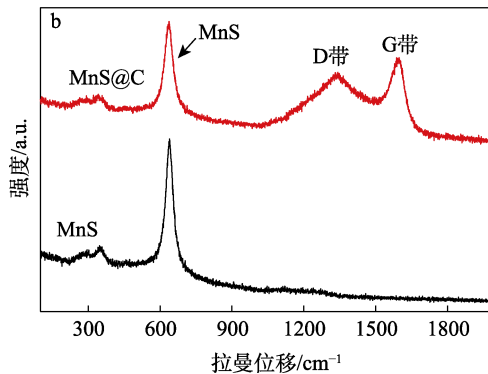
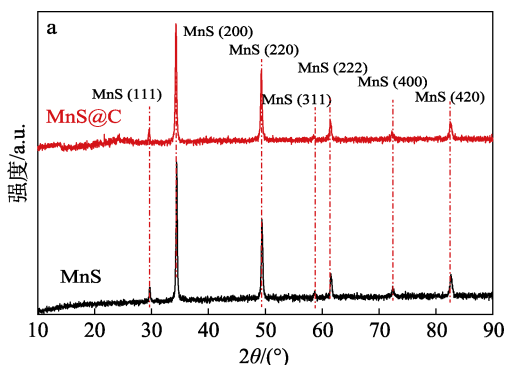
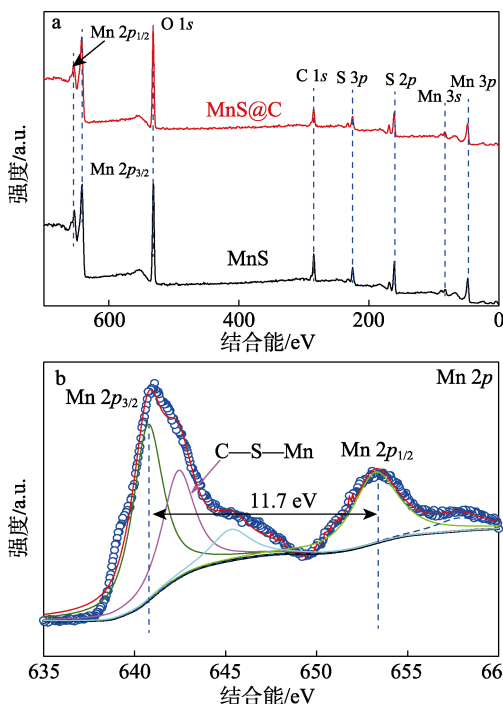


图 1 MnS 和 MnS@C 复合材料的 XRD (a) 及拉曼谱图 (b)
Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of MnS and MnS@C composites

由图 1a 可知, MnS@C 复合材料所得到的衍射峰均与 MnS 的晶面一致, 为典型的立方岩盐型结构。此外, 在 2θ=24.4°附近有一个较宽的特征吸收峰, 归属于非晶态碳的(002)晶面。由图 1b 可以看出, 两者在 627 cm⁻¹处出现一个较强的特征峰, 这归属于 Mn—S 键的伸缩振动^[17-18]。MnS@C 复合材料大约在 1346 和 1586 cm⁻¹处有两个明显的峰, 分别归属于碳质材料的特征 D 带和 G 带^[19]。

样品的 XPS 谱图见图 2。由图 2a 可知, MnS@C 复合材料中存在 Mn、O、C 和 S 元素。由图 2b 可知, 在 643.1 eV 处出现特征峰, 可确定为 MnS@C^[20]中的 C—S—Mn。由图 2c 可知, 在 161.7 和 162.9 eV 处有两个特征峰, 证明碳材料表面存在 MnS^[21], 而 168.5 eV 处的特征峰归因于硫的部分氧化。由图 2d 可以看出, C 1s 有 6 个特征峰, 进一步证明了碳的成功引入。以上结果分析说明, 成功制备了 MnS@C 复合材料。



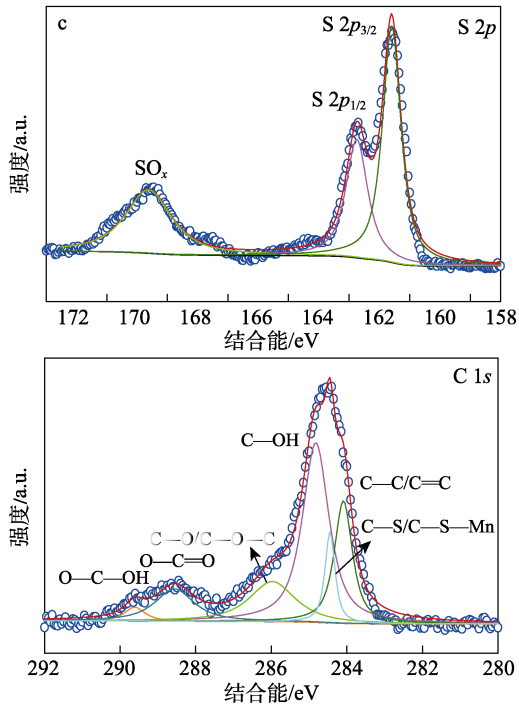


图 2 MnS@C 复合材料的 XPS 谱图 (a) 及 Mn 2p 高分辨率谱图 (b); S 2p 高分辨率谱图 (c); C 1s 高分辨率谱图 (d)

Fig. 2 XPS survey (a) and higher resolution spectra of Mn 2p (b), S 2p (c) and C 1s (d) of MnS@C composites

MnS 和 MnS@C 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 3a。

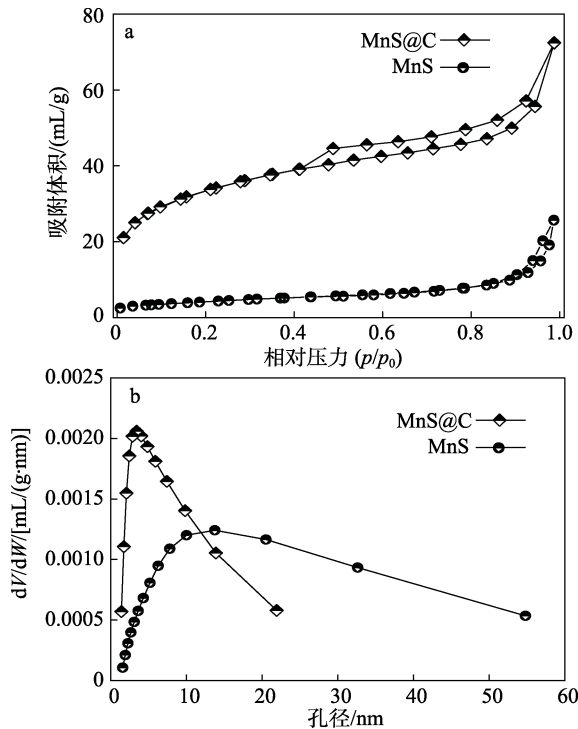


图 3 MnS 和 MnS@C 复合材料的 N₂ 吸附-脱附等温曲线 (a) 及孔径分布 (b)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of MnS and MnS@C composites

由图 3a 可知, N₂ 吸附-脱附等温线分别属于 I 型和 IV 型, 表明 MnS@C 复合材料属于微孔和介孔共存结构^[22]。由图 3b 可知, MnS@C 复合材料具有多孔结构。其比表面积和孔容分别为 117.19 m²/g 和 0.044 mL/g。较大的比表面积和孔容可以用来加速 Li⁺ 和电子的传输, 并缓冲 MnS 纳米粒子在嵌锂/脱锂过程中的体积膨胀。

对 MnS 和 MnS@C 复合材料的形貌和微观结构进行了 TEM 和 SEM 测试, 结果见图 4。由图 4a 可以看出, MnS@C 复合材料是由无定形碳和 MnS 纳米粒子组成, MnS 纳米粒子均匀分散在碳骨架上。高分辨 TEM 图结果见图 4d。图 4d 清晰地显示出, 0.302 和 0.261 nm 的晶格间距, 与 MnS 的 (111) 和 (200) 晶面一致。MnS@C 复合材料的 SAED 图见图 4b, 其结果与 XRD 测试的 MnS (111)、(200)、(220) 和 (222) 一致。而由图 4c 可以看出, 没有出现规则的衍射斑点, 表明是无定形碳。

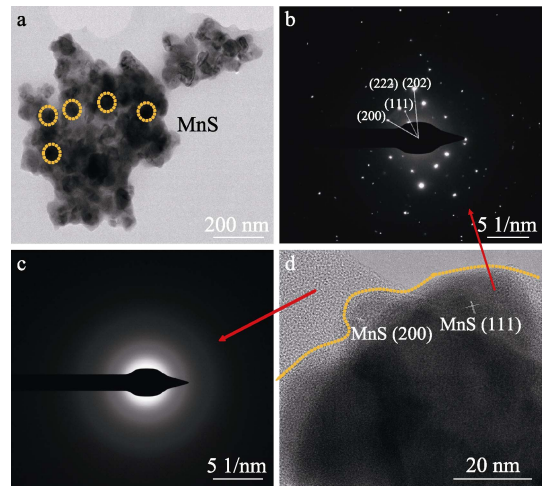
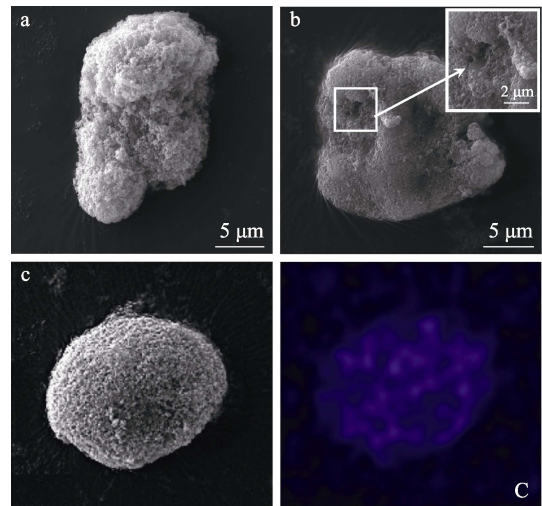


图 4 MnS@C 复合材料的 TEM 图 (a、d) 和 SAED 图 (b、c)

Fig. 4 TEM images (a, d) and the corresponding SAED patterns of MnS@C (b, c)

样品的 SEM 结果见图 5。



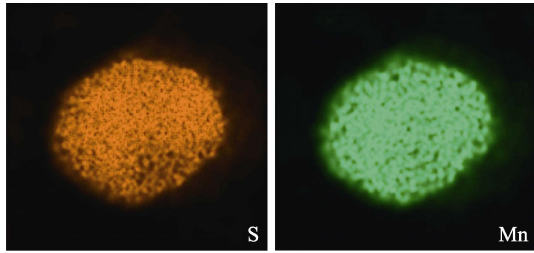


图 5 MnS (a) 和 MnS@C 复合材料 (b) 的 SEM 图; MnS@C 复合材料的 C、S、Mn 的 EDS 谱图 (c)
Fig. 5 SEM images of MnS (a) and MnS@C (b); EDS mappings (c) of C, S and Mn of MnS@C composites

图 5a 显示 MnS 呈椭圆形, 纳米粒子团聚在一

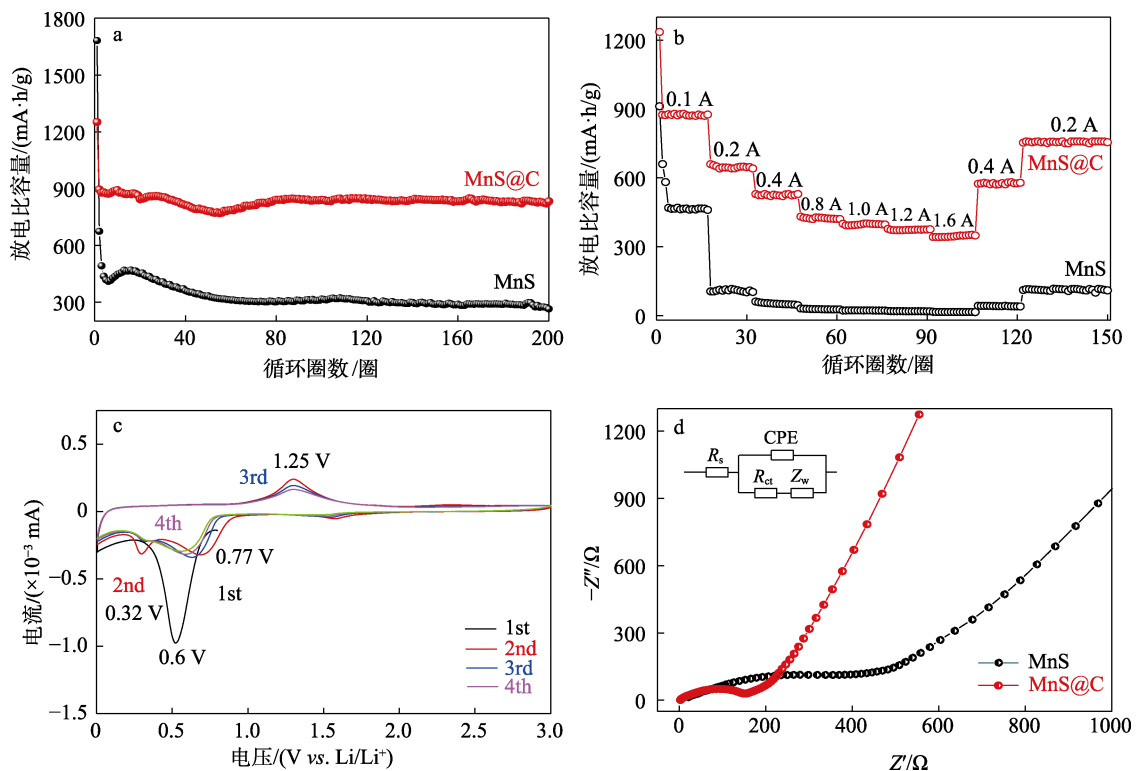


图 6 MnS 和 MnS@C 复合材料的循环性能曲线 (a) 和倍率性能曲线 (b); MnS@C 复合材料的 CV 循环曲线 (c); MnS 和 MnS@C 复合材料 Nyquist 曲线 (d)
Fig. 6 Cycling stability curves (a) and rate performance curves (b) of MnS and MnS@C composites; CV curves of MnS@C composites (c); Nyquist plots of MnS and MnS@C composites (d)

由图 6a 可知, MnS@C 复合材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 200 圈, 其放电比容量为 830 mA·h/g, 高于 MnS 的放比电容量, 并且整个循环过程中的库仑效率稳定在 99% 以上, 说明该材料具有良好的稳定性及优异的循环性能。此外, 与硫化物和石墨复合材料的放电比容量相当^[23-24]。为进一步研究 MnS@C 复合材料的结构稳定性, 使其在不同的电流密度下进行倍率性能测试。由图 6b 可以看出, 当电流密度分别为 0.2、0.4、0.8、1.0、1.2 和 1.6 A/g 时, MnS@C 复合材料放电比容量分别为 644、522、427、399、373 和 348 mA·h/g。当放电倍率恢复到 0.2 A/g 时, 放电比容量恢复到 758 mA·h/g。此外,

起, 构成粒径约为 10 μm 的颗粒。由图 5b 可以看出, MnS@C 复合材料表面出现许多小孔, 这与 BET 测试结果一致。由图 5c 可以看出, 碳骨架表面均匀地覆有 MnS, C、S 和 Mn 均匀分散在 MnS@C 复合材料中, 证实了碳与 MnS 纳米粒子之间良好的接触。因此, 碳的存在可以缓解 MnS 纳米粒子在充放电过程中的团聚和体积膨胀, 从而将在很大程度上提高电化学性能和循环稳定性。

2.2 MnS@C 复合材料的电化学性能

将 MnS@C 复合材料组装成半电池进行电化学性能测试, 结果见图 6。

即使在高强度电流密度 (1.6 A/g) 下, MnS@C 复合材料仍可提供 348 mA·h/g 的放电比容量, 高于 MnS 的放电比容量。因此, MnS@C 复合材料比 MnS 具有优异的倍率性能和更高的放电比容量。再次证明, MnS@C 复合材料优异的循环稳定性可以归因于无定形多孔碳与 MnS 纳米粒子的紧密结合。

为进一步探究 MnS@C 复合材料的电化学性能, 首先, 在 0.1 mV/s 扫描速率下, 0.01~3.0 V 电压范围内测试 4 条 CV 曲线, 结果见图 6c。由图 6c 可见, 在第一次阴极扫描时, 大约在 0.6 V 处出现一个宽特征峰, 该峰在随后的循环中消失, 可归因于固体电解质膜 (SEI) 的形成^[25]。此外, 在 0.77

和 0.32 V 附近的两个还原峰是由于 Li^+ 的嵌入。在对应的阳极扫描曲线中, 氧化峰出现在 1.25 V 左右, 这与 Li^+ 的脱出过程密切相关。从第二次循环开始, 循环伏安曲线几乎重叠, 说明具有良好的循环性能。其次, 为研究该复合材料的动态行为, 在频率 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^5$ Hz 范围内对其进行交流阻抗测试。从图 6d 可以看出, 两条 Nyquist 曲线都是由高频区的一个半圆和低频区的一条直线组成。其中, 高频区半圆对应的 SEI 膜电阻和电荷转移电阻 (R_{ct}), 低频区的直线对应的瓦堡阻抗 (R_s)。其中, MnS 和 MnS@C 复合材料的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 419 和 147 Ω , 两个样品的 R_s 分别为 5.50 和 1.96 Ω 。MnS@C 复合材料电极的 SEI 膜电阻和电荷转移电阻远低于 MnS 电极^[26]。同时, 在低频区, MnS@C 复合材料电极的斜率比 MnS 电极的斜率更大^[27]。上述结果与无定形多孔碳的存在有关, 无定形多孔碳的存在阻止了 MnS 纳米粒子的聚集, 从而保证结构完整性, 表明材料具有优异的循环稳定性。较大的比表面积和丰富的微孔和介孔结构提供了更多的电极反应位点, 有效地缩短了 Li^+ 的传输路径, 赋予了 MnS@C 复合材料良好的储锂性能, 显著提高了材料的电导率。此外, 经元素分析测定, 所得到的分级多孔碳主要含有质量分数为 76.14% 碳原子, 17.21% 氧原子, 6.57% 的氮原子。氧原子和氮原子具有较强的电负性, Li^+ 的吸附能力较强, 有利于提高材料的储锂能力。

3 结论

利用褐煤提取腐植酸后的残渣为碳源, 成功制备了 MnS@C 复合材料。MnS@C 复合材料作为锂离子电池的负极材料与 MnS 相比, 展现出高达 830 mA·h/g 的放电比容量, 具有良好循环稳定性和优异的倍率性能。这些优异的电化学性能与特殊结构多孔碳的引入有关, 分级多孔碳可以充分缓解 MnS 纳米粒子的体积膨胀, 阻止其在循环过程中的团聚, 从而加速离子/电子转移, 提高导电性和循环稳定性。本研究从低阶煤资源再利用的角度出发, 为锂离子电池负极材料的制备提供了较好的思路。

参考文献:

- JIANG M L (蒋茂林), YU W (余伟), ZHANG Z Y (张泽宇). Mechanical properties of Li-ion battery negative plates and factors influencing them[J]. Shanghai Metals (上海金属), 2019, 2: 43-48.
- ZHANG Z L, WANG Z L, LU X M, et al. Multishelled Si@Cu microparticles supported on 3D Cu current collectors for stable and binder-free anodes of lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12: 3587-3599.
- LEWIS N S. Research opportunities to advance solar energy utilization[J]. Science, 2016, 351: 6271.
- WANG N N, ZHAI Y J, MA X J, et al. Rationally designed hierarchical MnO₂@NiO nanostructures for improved lithium ion storage[J]. Royal Society of Chemistry, 2015, 5: 61148-61154.
- LI L L, PENG S J, CHEN H Y, et al. Large-scale synthesis of highly uniform Fe_{1-x}S nanostructures as a high rate anode for sodium ion batteries[J]. Nano Energy, 2017, 37: 81-89.
- LI J B, LI J L, YAN D, et al. Design of pomegranate-like clusters with NiS₂ nanoparticles anchored on nitrogen-doped porous carbon for improved sodium ion storage performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 6595-6605.
- GAO X Y, ZHANG X J, JIANG J L, et al. Rod-like carbon-coated MnS derived from metal-organic frameworks as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2018, 228: 42-45.
- LIU B L, LIU Z J, LI D, et al. Nanoscale alpha-MnS crystallites grown on N-S co-doped rGO as a long-life and high-capacity anode material of Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 858-867.
- YUAN T Z, JIANG Y Z, SUN W P, et al. Ever-increasing pseudo capacitance in RGO-MnO-RGO sandwich nanostructures for ultrahigh-rate lithium storage[J]. Advance Functional Material, 2016, 26: 2198-2206.
- ZHANG N, LI X, HOU T Y, et al. MnS hollow microspheres combined with carbon nanotubes for enhanced performance sodium-ion battery anode[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31: 1221-1225.
- YI X L, HE W, ZHANG X D, et al. Hollow mesoporous MnO/MnS/SiC/S-CN composites prepared from soda pulping black liquor for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 1306-1313.
- XU X J, JI S M, GU M Z, et al. In situ synthesis of MnS hollow microspheres on reduced graphene oxide sheets as high-capacity and long-life anodes for Li- and Na-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 20957-20964.
- ZHAO X Y, TAN W B, DANG Q L, et al. Enhanced biotic contributions to the dechlorination of pentachlorophenol by humus respiration from different compostable environments[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1565-1575.
- HUCULAK-MACZKA M, HOFFMANN K, HOFFMANN J, et al. Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in modern water treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2018, 134: 296-304.
- LI J P (李静萍), ZHENG L C (郑李纯), CHEN F (陈峰), et al. Study on the adsorption property of the residue after humid acid extraction to Cu²⁺[J]. Chemistry Bulletin (化学通报), 2010, 73(8): 719-723.
- ZHENG L C (郑李纯), LI C (李超), XU L (许力), et al. Adsorption behavior of residue of lignitic coal after extracting humic acid for Cr (VI) in sewage[J]. Materials Protection (材料保护), 2010, 43(9): 63-65.
- DENG S J, CHAO D L. Vertical graphene/Ti₂Nb₁₀O₂₉/hydrogen molybdenum bronze composite arrays for enhanced lithium ion storage[J]. Energy Storage Mater, 2018, 12: 137-144.
- WANG D H, XIA X H, WANG Y D. Vertical-aligned Li₂S-graphene encapsulated within a carbon shell as a free-standing cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23: 11169-11174.
- LI Z, HU X W, SHI Z N. MOFs-derived metal oxides inlaid in carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2020, 30: 147290.
- GAO X, WANG B Y, ZHANG Y, et al. Graphene-scroll-sheathed α -MnS coaxial nanocables embedded in N, S co-doped graphene foam as 3D hierarchically ordered electrodes for enhanced lithium storage[J]. Energy Storage Materials, 2019, 16: 46-55.
- LIU B L, LIU Z J, LI D, et al. Nanoscale α -MnS crystallites grown on N-S co-doped rGO as a long-life and high-capacity anode material of Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 858-867.
- SEUL Y L, SOO J P. Isothermal exfoliation of graphene oxide by a new carbon dioxide pressure swing method[J]. Carbon, 2014, 68: 112-117.
- LI B S, WANG R R, CHEN Z L, et al. Embedding heterostructured MnS/Co_{1-x}S nanoparticles in porous carbon/graphene for superior lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 1260-1266.
- BAI D X, WANG F, LV J M, et al. Triple-confined well-dispersed bioactive NiCo₂S₄/Ni_{0.96}S on graphene aerogel for high-efficiency lithium storage[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8: 32853-32861.
- LIN J, CUI J L, CHENG F P, et al. Self-assembled porous microsilica composite of nano-Co_{1-x}S/biomass derived activated carbon by a facile solvothermal method as anode material of lithium ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2173-2179.
- GOU W W, KONG X Z, WANG Y P, et al. Yolk-shell structured V₂O₅ microspheres wrapped in N, S co-doped carbon as pea-pod nanofibers for high-capacity lithium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 545-553.
- ZHANG H B, LIU K, LIU Y Y, et al. Observably improving initial coulombic efficiency of C/SiO_x anode using -C-O-PO₃Li₂ groups in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 447: 227400.