

# 硫化锰/碳复合材料的制备及储锂性能研究

## ——推荐一个综合化学实验

席艳杰, 湛志华, 孙劲毅, 马琳\*

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

收稿日期: 2022年12月2日; 录用日期: 2023年3月23日; 发布日期: 2023年3月30日

### 摘要

以二维锰基配位化合物为模板, 通过热处理和硫化方法合成了硫化锰纳米粒子锚定在氮、硫共掺杂碳片的复合材料(MnS-NSC)。利用X射线粉末衍射仪、光电子能谱仪等进行结构表征, 利用电化学工作站、充放电仪等进行锂离子电池性能测试。该MnS-NSC复合材料具有结构稳定、活性位点多、导电性能好、离子扩散速度快的优点。作为锂离子电池负极材料, 展现出优异的储锂性能, 包括稳定的循环性能和高的倍率性能。该综合化学实验内容丰富、数据充分, 涵盖纳米材料制备、大型仪器表征、电化学性能测试等多个环节, 覆盖范围广, 可有效拓宽学生的理论和实践技能, 提高相关知识储备, 培养科研创新能力, 提升综合素养。

### 关键词

硫化锰, 配位化合物, 锂离子电池, 综合化学实验

# Preparation of Manganese Sulfide/Nitrogen, Sulfur Co-Doped Carbon Matrix for Electrochemical Li-Storage

## —A Recommended Comprehensive Chemical Experiment

Yanjie Xi, Zhihua Zhan, Jinyi Sun, Lin Ma\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Received: Dec. 2<sup>nd</sup>, 2022; accepted: Mar. 23<sup>rd</sup>, 2023; published: Mar. 30<sup>th</sup>, 2023

### Abstract

A heterostructured composite with small MnS nanoparticles dispersed and anchored on nitrogen,

\*通讯作者。

sulfur-doped carbon sheets (MnS-NSC) had been synthesized through an annealing and sulfuration route with manganese-based coordination framework as a template. The structure was characterized by X-ray powder diffractometer and photoelectron spectroscopy, and the lithium storage performance was tested by electrochemical workstation, etc. The MnS-NSC composite has stable structure, multiple active sites, good conductivity and fast ion diffusion rate. As a negative electrode material for lithium-ion battery, it has excellent lithium storage performance, cycle stability and rate performance. The comprehensive chemistry experiment is rich in content and sufficient data, such as preparation and characterization of nanomaterials, electrochemical performance testing, which can effectively broaden students' theoretical and practical skills, improve the relevant knowledge reserve, cultivate research and innovation ability, and improve comprehensive literacy.

## Keywords

Manganese Sulfide, Coordination Composite, Lithium-Ion Battery, Comprehensive Chemical Experiment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010~2020年)》提出,要把提高教学质量作为教育发展的核心任务,提升学生的学习能力、实践能力和创新能力,培养高素质应用型卓越技术人才[1]。

化学是一门以实验为基础的科学。随着科学技术和实验教学的不断发展,化学实验课程的教学任务已不仅仅局限于让学生进行化学基础知识和理论的单纯验证,而更应该让学生通过实践重现知识的创造过程,培养其科学思维、创新意识和创新能力[2] [3] [4]。将科研项目向本科综合化学实验进行转移和固化,是促进科教融合,培养学生科学素养和科研创新能力的重要途径[5]。

该模式可丰富实验教学内容[6],拓宽学生的知识面,帮助学生了解科学前沿热点,树立基本科研意识,激发科研兴趣,培养综合素质和创新能力[7]。此外,依靠科研成果来设计综合性实验,有利于整合教学和科研资源,形成科研教学协同支持、共促发展的良好局面,对专业实验教学体系的构建和完善有重要意义[8]。

电化学是本科物理化学基础知识中很重要的一部分,但该部分内容理论性强,较为抽象,学生的课堂学习兴趣不高[9]。本综合实验首先制备得到 MnS-氮硫掺杂碳复合纳米材料,并用于锂离子电池,进行电化学性能的研究。该设计将无机纳米材料与物化电化学相结合,通过材料制备及表征、锂离子电池组装及性能测试、数据分析及结果讨论等环节,加深学生对电化学基础知识的理解,掌握现代电化学分析方法,锻炼学生的实验操作技能、综合分析及科研创新能力,实现自主化、创造性发展人才的培养目标,符合新工科人才的培养要求[10]。同时,以社会需求为导向,对接粤西地区新能源材料产业,着力培养基础扎实、素质过硬、竞争力强的复合型专业人才。

## 2. 实验目的

- 1) 培养学生文献检索,实验操作,结果分析、报告撰写等方面的综合实验能力。
- 2) 了解 MnS/氮硫共掺杂碳复合材料的研究进展及制备方法。
- 3) 了解 X 射线粉末衍射仪、光电子能谱仪、扫描电镜等大型仪器的原理及操作。
- 4) 学习锂离子电池的组装、电化学性能测试及评价标准。

### 3. 实验原理

硫化锰作为一种半导体材料, 以较大比容量、低成本, 环境友好、储量丰富等优点, 成为极具竞争力的锂离子基质材料。但由于反复充放电过程中不可避免的体积变化和严重的颗粒聚集, 导致材料易粉碎, 循环稳定性差等问题, 阻碍了 MnS 在锂离子电池中的实际应用。

六亚甲基四胺(HMTA)是一种典型的 N-给体配体, 呈四面体分子结构, 顶点有四个氮原子, 能够接受各种配位模式, 形成金属-HMTA 配位框架[11]的拓扑结构。利用 HMTA 制备氮掺杂碳材料, 可以调整碳的电子结构, 提高其导电性和化学活性, 从而提高电化学性能[12] [13]。

实验采用 Mn(II)离子与 HMTA 反应, 形成二维 Mn-HMTA 配位骨架。经高温煅烧和硫化, 进一步转变为含氮和硫掺杂的二维碳基质材料, 同时 Mn (II)离子被原位硫化为 MnS 纳米颗粒, 并锚定在碳片上, 最终形成 MnS-NSC 复合材料。该方法可将 MnS 纳米颗粒分散固定于氮硫共掺杂碳片上, 从而有效地抑制颗粒的聚集和体积膨胀, 提高电子导电率, 增强材料的电化学储锂性能。MnS-NSC 复合材料的制备流程如图 1 所示。

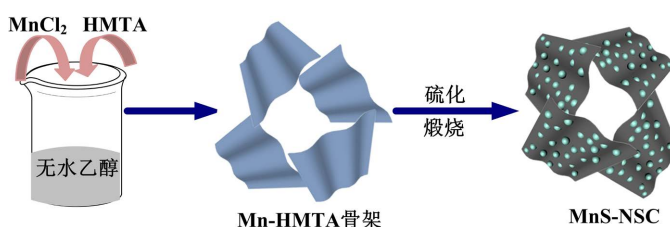


Figure 1. Scheme of synthetical strategy of the as-prepared MnS-NSC  
图 1. MnS-NSC 制备工艺流程图

### 4. 实验仪器与试剂

#### 4.1. 实验仪器

X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Smartlab SE)、比表面积测定仪(BET, Micromeritics Gemini VII 2390, 美国 Microtrac)、热重分析仪(TGA, Thermo Plus EVO TG-DTA, 德国 PerkinElmer)、扫描电子显微镜(SEM, Quanta 3D FEG, 美国 Fei)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Quantera IIPHI Quantera II, 美国 Thermo)、冷冻干燥机(FD-1A-50, 北京博医康)、管式炉(SK-G06123K, 天津中环)、电化学工作站(CHI 660D, 上海辰华)、充放电仪(CT-2001A, LAND)。

#### 4.2. 实验试剂

氯化锰、六亚甲基四胺、硫脲、无水乙醇(以上均为分析纯, 阿拉丁)、聚丙烯隔膜(Celgard 2400)、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )与碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯的(EC/DMC)混合溶液(电池级, 苏州多多化学科技有限公司)、导电炭黑(super P)、聚丙烯酸粘结剂(AR, 沪试)。

### 5. 实验安排

该综合实验总学时为 16 学时, 以 20 人左右小班模式开展, 2~3 人为一个小组。具体学时安排如下:

- 1) 实验开始前的集中讲解(包含研究背景、材料制备及电化学测试过程及注意事项、实验报告撰写要求) 2 学时;
- 2) MnS-NSC 复合材料的制备过程 4 学时;
- 3) 大型表征仪器的原理、操作介绍及材料的表征 4 学时;

- 4) 电极材料制备、手套箱使用及锂离子电池组装 2 学时;
  - 5) 电化学性能测试 4 学时。
- 背景调研和报告的撰写要求学生在课后自行完成。

## 6. 实验部分

### 6.1. MnS-NSC 复合材料的制备

将 6 mmol 氯化锰溶于 50 mL 无水乙醇中, 得到溶液 A。将 6 mmol 六亚甲基四胺溶于 100 mL 无水乙醇中, 得到溶液 B。在不断搅拌下, 将溶液 A 逐滴加至溶液 B 中, 逐渐析出白色胶体 Mn-HMTA 配位骨架。继续搅拌 6 h 后, 用无水乙醇洗涤三次, 离心分离得到 Mn-HMTA 配位框架。将真空干燥后的 Mn-HMTA 和硫脲分别置于管式炉内的瓷舟中, Mn-HMTA 位于硫脲的下游, 氩气气氛下 600℃煅烧、硫化 2 h, 得到最终产物 MnS-NSC。为进行对比, 同时将氯化锰和硫脲于 600℃下烧结 2 h, 得到纯 MnS 样品。

### 6.2. 锂离子电池性能测试

#### 6.2.1. 工作电极的制备

以 MnS 或 MnS-NSC 为电活性材料, 聚丙烯酸为粘结剂, 碳黑为导电剂, 按 70:15:15 的质量比在蒸馏水中进行分散, 不断搅拌, 得到混合均匀的浆体。将浆体均匀涂布在泡沫铜上, 真空干燥后得到活性物质 MnS 涂载量为  $1.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的工作电极。

#### 6.2.2. 电池的组装

采用 CR2025 型扣式电池进行电化学测试, 电池的组装在充满氩气的手套箱中进行: 以制备的含 MnS/MnS-NSC 样品的电极片为工作电极, 金属 Li 片为对电极, 1 M  $\text{LiPF}_6$  的 EC:DEC 混合溶液(体积比为 1:1)为电解液, 聚丙烯薄膜 Celgard 2400 为隔膜, 按照顺序依次进行电池的组装。

#### 6.2.3. 电化学测试

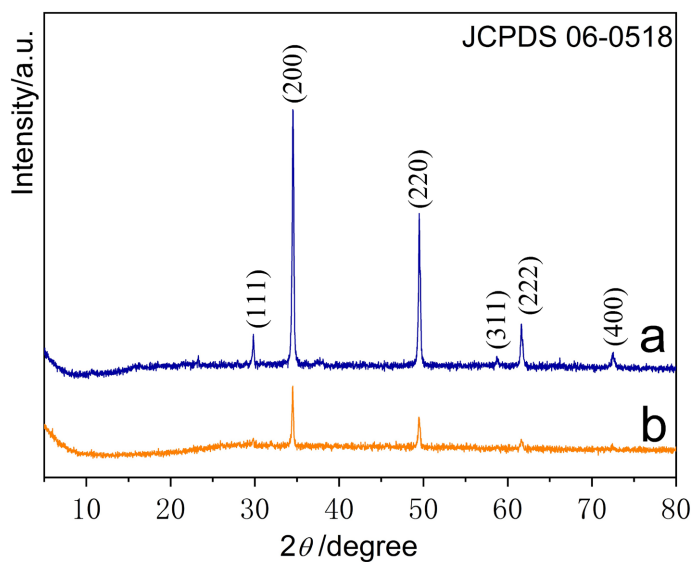
利用蓝电电池测试系统(CT-2001A)进行充放电测试, 充放电截止电压分别为 3.0 V 和 0.005 V。利用辰华电化学工作站, 在 0.0 V~3.0 V 扫描范围内, 以不同的扫描速度, 进行循环伏安(CV)测试。利用 Zennium 电化学工作站测试电池的阻抗, 频率范围 200 kHz~0.01 Hz, 幅值 5.0 mV。

## 7. 实验结果与讨论

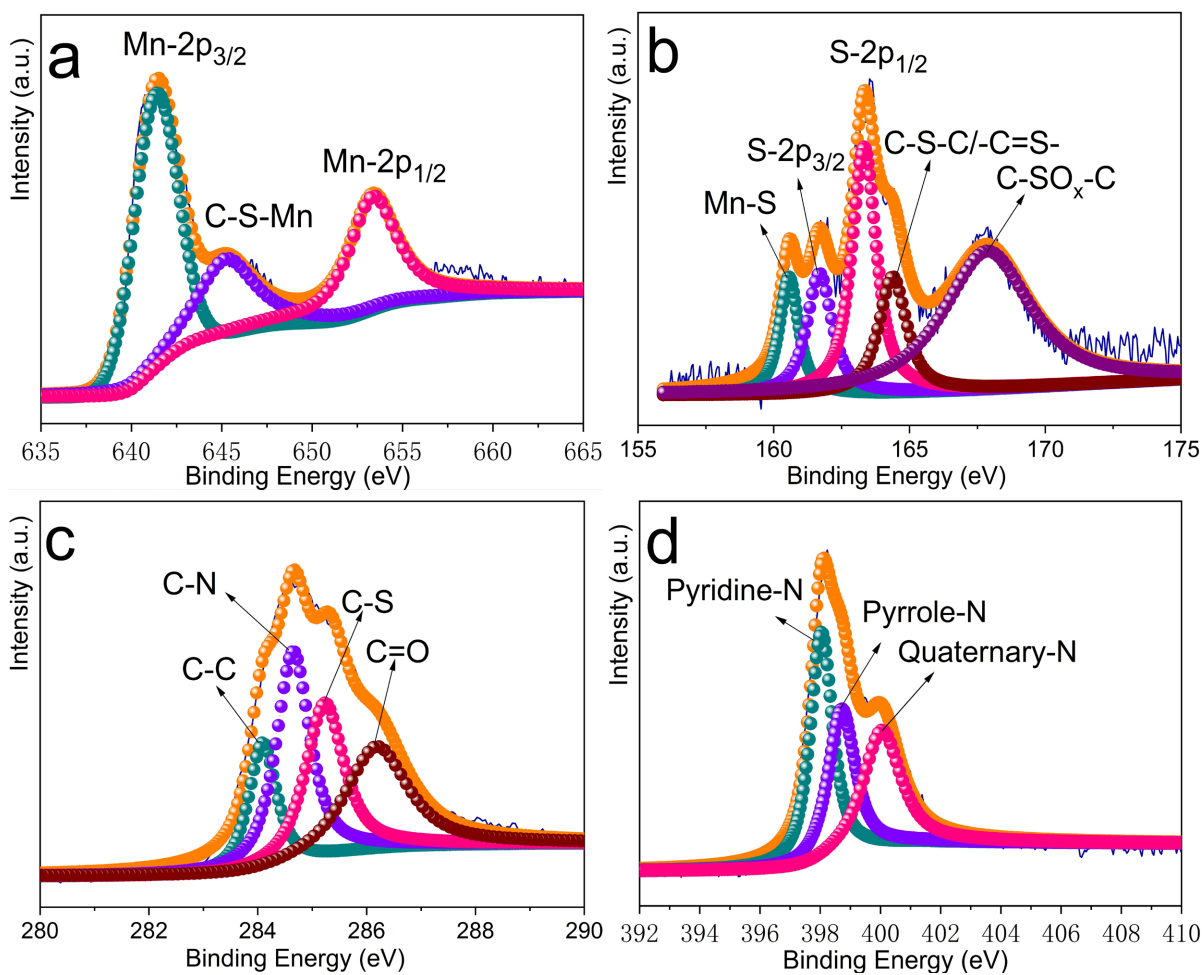
### 7.1. 结构与形貌

图 2 为 MnS 和 MnS-NSC 的 X 射线粉末衍射图。两样品衍射峰相似, 均对应于标准卡片(JCPDS 06-0518), 样品纯度高, 无明显杂质峰。与 MnS 样品相比, MnS-NSC 衍射峰强度变弱, 可能是由于碳材料抑制了金属硫化物的晶体生长。

图 3 为 MnS-NSC 的 X 射线光电子能谱图。图 3(a)中 Mn 的 2p 谱由三个峰组成。Mn-2p<sub>3/2</sub> 和 Mn-2p<sub>1/2</sub> 峰分别位于 641.5 eV 和 653.3 eV 处, 645.3 eV 处峰表明存在 C-S-Mn 键。图 3(b)中 S-2p 谱由位于 160.6、161.7、163.3、164.4 和 167.9 eV 处的五个峰组成, 前 4 个峰分别对应于 Mn-S、S-2p<sub>3/2</sub>、S-2p<sub>1/2</sub> 和 C-S-C/-C=S-键, 表明 MnS 的存在和硫掺杂进碳骨架中。167.9 eV 处峰可能与被氧化的硫有关。图 3(c)中 C-1s 谱由位于 284.1、284.6、285.2 和 286.2 eV 处的四个峰组成, 分别代表 C-C、C-N、C-S 和 C=O 键的结合能, 表明氮和硫已掺杂至碳晶格中。图 3(d)中 N-1s 谱由 398.0、398.7 和 400.1 eV 三个峰拟合而成, 分别对应吡啶-N、吡咯-N 和石墨-N。石墨-N 可提高导电性, 吡啶-N 和吡咯-N 可为 Li<sup>+</sup>的插入/脱嵌提供更多的活性位点, 从而提高电化学性能。

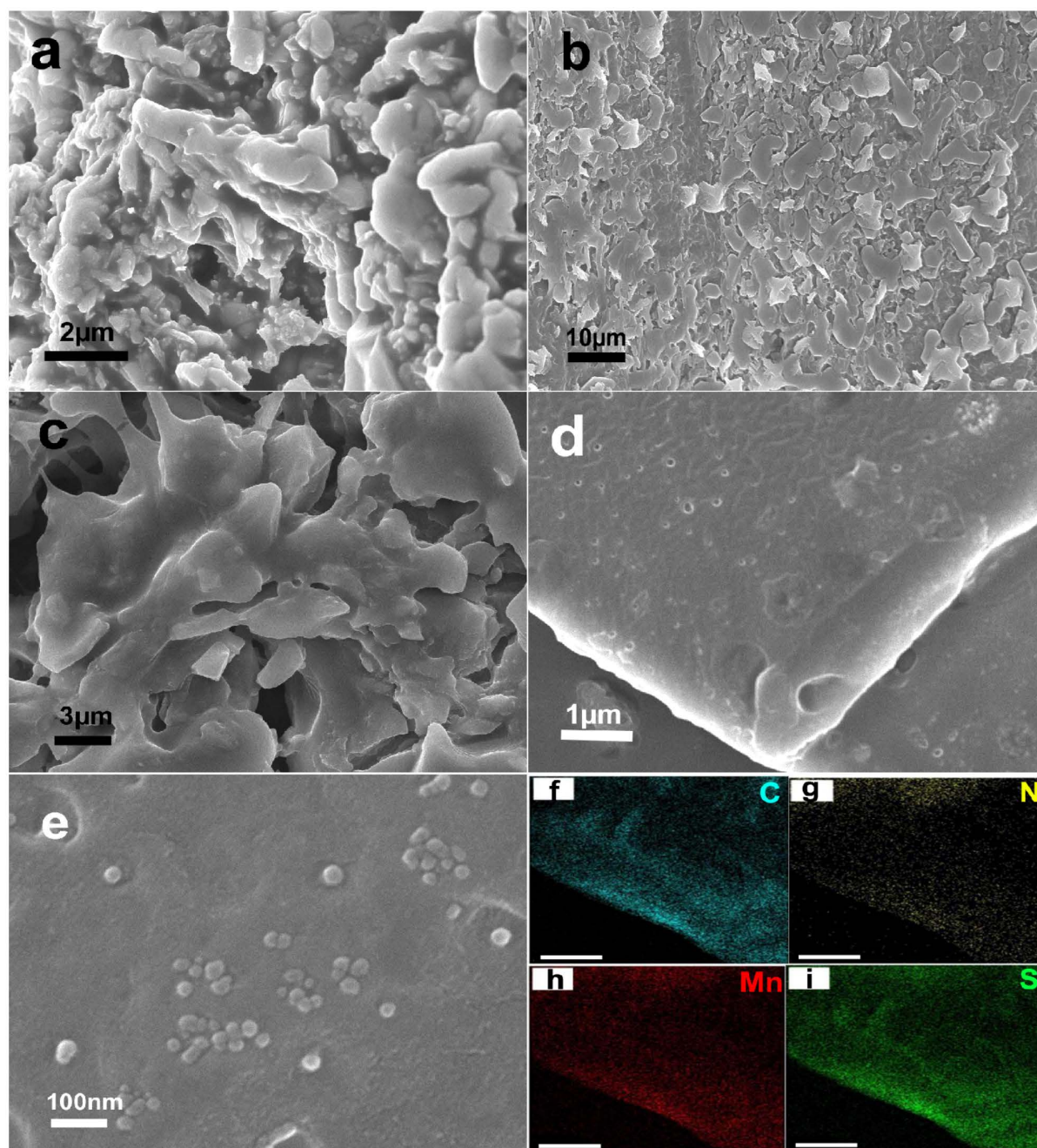


**Figure 2.** XRD diagram of (a) Pure MnS; (b) MnS-NSC  
**图 2.** XRD 图谱; (a) MnS; (b) MnS-NSC



**Figure 3.** High-resolution XPS diagram of MnS-NSC (a) Mn-2p; (b) S-2p; (c) C-1s; (d) N-1s  
**图 3.** MnS-NSC 高分辨 XPS 图谱(a) Mn-2p; (b) S-2p; (c) C-1s; (d) N-1s





**Figure 4.** SEM images of (a) pure MnS; (b) Mn-HMTA precursor; (c)~(e) MnS-NSC; Primary element mapping images of MnS-NSC: (f) C; (g) N; (h) Mn; (i) S. The scale bar is 2  $\mu\text{m}$

**图 4.** SEM 谱图(a) MnS; (b) Mn-HMTA 前驱物; (c)~(e) MnS-NSC; MnS-NSC 元素分布图; (f) C; (g) N; (h) Mn; (i) S, 比例尺: 2  $\mu\text{m}$

图 4(a)和图 4(b)是 MnS 和 Mn-HMTA 前驱物的 SEM 图。图 4(a)中 MnS 样品为不规则颗粒, 呈聚集分布。图 4(b)中 Mn-HMTA 前驱物呈二维片状结构。经退火和硫化后, 得到 MnS-NSC 复合材料, 二维片状结构基本不变, 如图 4(c)。图 4(d)和图 4(e)中 MnS 颗粒嵌在碳薄片上, 尺寸约 40 nm。图 4(f)~(i)元素分布图进一步证实 MnS 与氮、硫掺杂碳结合良好, MnS-NSC 复合材料中各元素 C (浅蓝色)、N (黄色)、Mn (红色)、S (绿色)呈均匀分布。

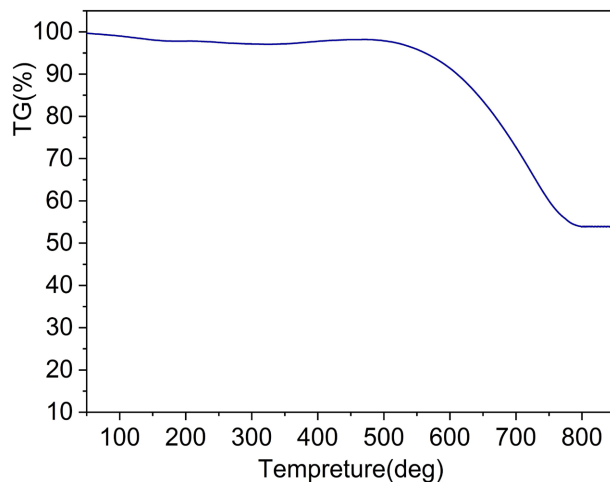


Figure 5. Thermogravimetric profile of MnS-NSC

图 5. MnS-NSC 热重曲线图

图 5 为 MnS-NSC 的热重曲线。由于水的汽化，样品在 200°C 以下时有少量失重。500°C~800°C 出现明显的质量损失，主要归因为 MnS 氧化生成  $Mn_2O_3$  和碳完全氧化。

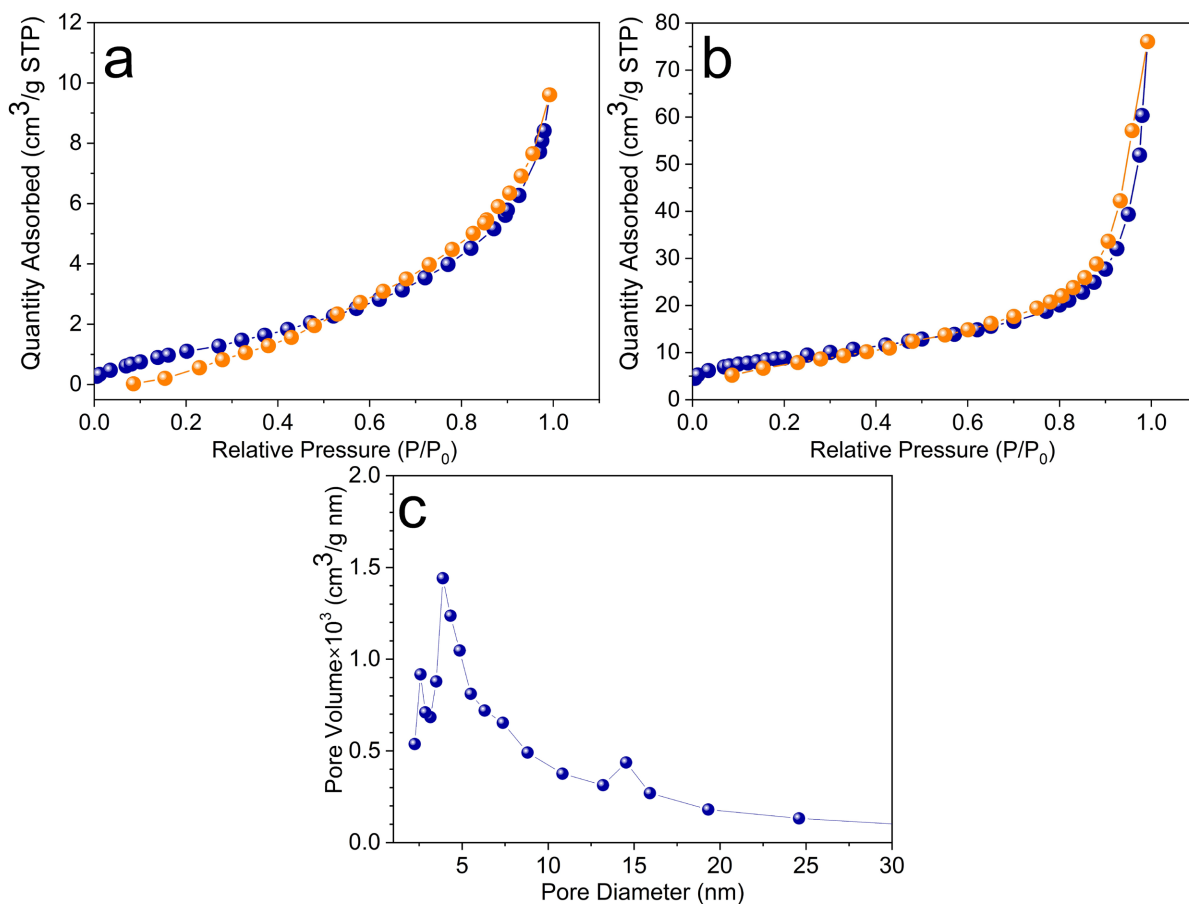
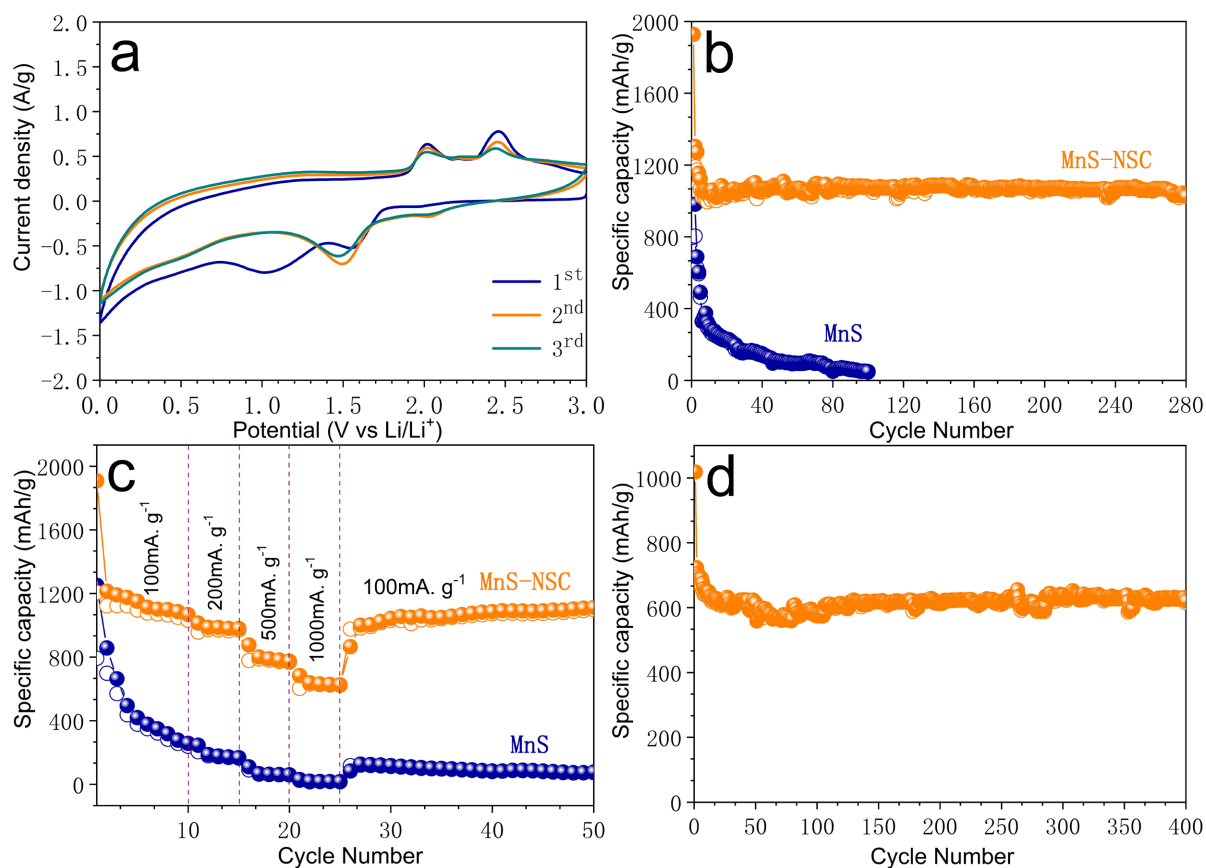


Figure 6. Isothermal nitrogen adsorption (orange)/desorption (blue) curves of (a) MnS and (b) MnS-NSC; (c) Size distribution of mesopores

图 6. 氮气吸附/脱附等温线 (a) MnS; (b) MnS-NSC; (c) MnS-NSC 孔径分布图

图 6(a)和图 6(b)是 MnS 和 MnS-NSC 复合材料的氮气吸附/脱附等温线。图 6(a)中 MnS 呈 II 型等温线,未发现明显的滞后环,表明纯 MnS 的孔隙结构较少。图 6(b)中 MnS-NSC 呈 IV 型等温线,在相对压力( $P/P_0$ ) 0.6~1.0 范围内出现明显滞后环,表明材料具有介孔结构。这是由 MnS-NSC 制备过程中,碳材料中配位骨架的裂解生成介孔引起。采用 BET 法求得 MnS 和 MnS-NSC 的比表面积分别为  $4.83$  和  $32.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 6(c)是 MnS-NSC 孔径分布图,主要孔径集中在  $2.55$  和  $3.85 \text{ nm}$ 。与 MnS 相比, MnS-NSC 具有大的比表面积和丰富的介孔结构,可为  $\text{Li}^+$  存储提供更多活性位点,有利于缓解体积变化,促进电解液渗透,从而提高电化学性能。

## 7.2. 电化学性能测试



**Figure 7.** (a) The first three cycles of cyclic voltammetry under a sweeping rate of  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) Durable cycling measurement at  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (c) High-rate performance test; (d) Durable cycling test at  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  of MnS-NSC electrode  
**图 7.** (a)  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫描速率下 MnS-NSC 电极循环伏安曲线; (b)  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下长时间充放电循环测试; (c) 倍率性能测试; (d)  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下 MnS-NSC 循环耐久性测试

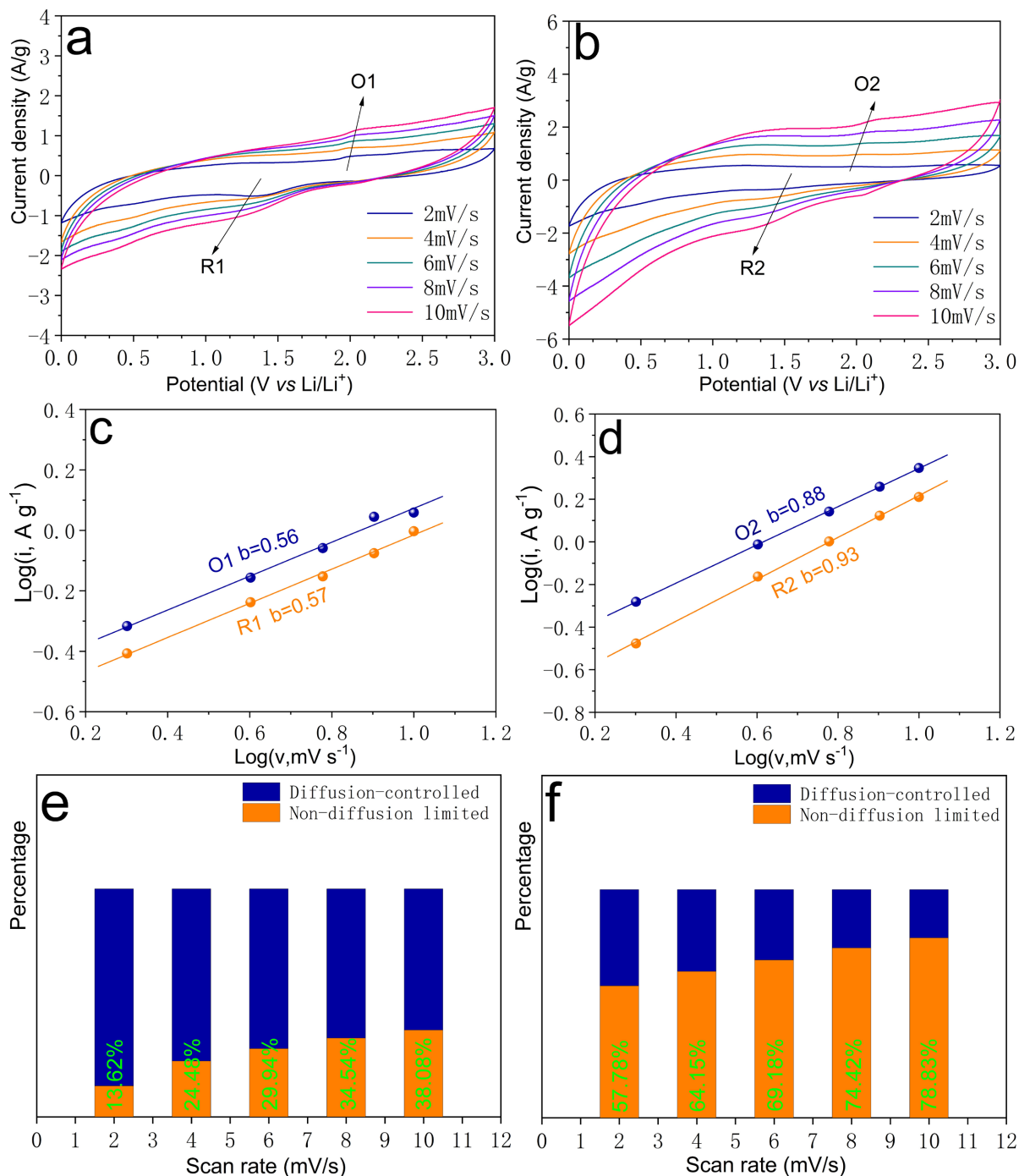
采用循环伏安法考察 MnS-NSC 电极的电化学储锂过程。图 7(a)中第一次阴极扫描在  $1.02 \text{ V}$  和  $1.55 \text{ V}$  处有两个还原峰。 $1.55 \text{ V}$  处还原峰与  $\text{Li}^+$  嵌入 MnS 生成  $\text{Li}_x\text{MnS}$  有关,  $1.02 \text{ V}$  处还原峰与  $\text{Li}_x\text{MnS}$  分解生成 Mn 和  $\text{Li}_2\text{S}$  以及电解液分解形成固态电解质界面膜有关。第一次阳极扫描在  $2.02$  和  $2.45 \text{ V}$  处有两个氧化峰。 $2.02 \text{ V}$  氧化峰与 Mn 与  $\text{Li}_2\text{S}$  生成  $\text{Li}_x\text{MnS}$  有关,  $2.45 \text{ V}$  氧化峰与  $\text{Li}_x\text{MnS}$  生成  $\text{Li}^+$  和 MnS 有关。几乎相同的 CV 曲线表明过程具有良好的可逆性。

图 7(b)为长时间充放电循环测试。初始循环中 MnS-NSC 电极放电容量可达  $1928.7$  和  $1238.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 首次库仑效率(CE)约  $64.2\%$ 。随循环次数增加, CE 值迅速上升到  $95\%$  以上, 无明显容量衰减。经过  $280$



次循环后，放电容量仍达  $1025.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MnS 电极循环性能较差，经 100 次循环后，MnS 电极容量仅为  $46.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，容量下降严重。

图 7(c) MnS 和 MnS-NSC 电极倍率性能结果显示，当电流密度为 200、500、1000  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时，MnS-NSC



**Figure 8.** Cyclic voltammetry of (a) MnS and (b) MnS-NSC under different sweeping rates; estimation of b value from the line correlating  $\log i$  vs  $\log v$  (c) MnS and (d) MnS-NSC; column diagram of capacitive contribution of (e) MnS and (f) MnS-NSC

图 8. 不同扫描速率下电极循环伏安曲线(a) MnS;(b) MnS-NSC  $\log i$  与  $\log v$  线性相关系数 b 值;(c) MnS;(d) MnS-NSC 电容贡献比例柱状图;(e) MnS;(f) MnS-NSC

电极的充电容量分别为 967.6、777.2 和 621.7  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度恢复到  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 可逆容量可恢复到较高水平。同等条件下, MnS 充电容量较低。

图 7(d) 循环耐久性实验表明,  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下经历 400 个循环后, MnS-NSC 电极仍可达到  $615.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电容量, 循环耐久性良好。

通过研究电极反应动力学, 可进一步研究 MnS-NSC 的储锂性能。图 8(a) 和图 8(b) 为历经 20 次循环后不同扫速下的 CV 曲线。

$$\log i = \log a + b \log v \quad (1)$$

公式(1)可用来描述峰值电流( $i$ )和扫描速率( $v$ )之间的关系。其中,  $\log i$  与  $\log v$  呈线性相关,  $b$  是直线的斜率,  $b$  的数值取决于各种电化学过程。对于扩散控制的电化学过程,  $b$  值约 0.5。当表面电容行为起主导作用时,  $b$  值约 1.0。由直线的斜率计算 MnS 和 MnS-NSC 电极的  $b$  值分别接近 0.5 和 1.0, 表明其电化学过程分别受扩散过程控制和电容行为控制。

$$i = k_1 v + k_2 v^{0.5} \quad (2)$$

公式(2)可用于计算电容行为贡献的比例。在固定电位下,  $k_1$  和  $k_2$  为固定值,  $k_1 v$  的值代表由电容行为控制的电化学过程引起的电流。图 8(e) 和图 8(f) 的柱状图列出了在不同扫描速率下, MnS 和 MnS-NSC 的电容行为所引起的电流贡献率。MnS-NSC 电极由于具有开放的平面结构, 丰富的中孔和更大的比表面积, 因而表现出更高的电容贡献比例。

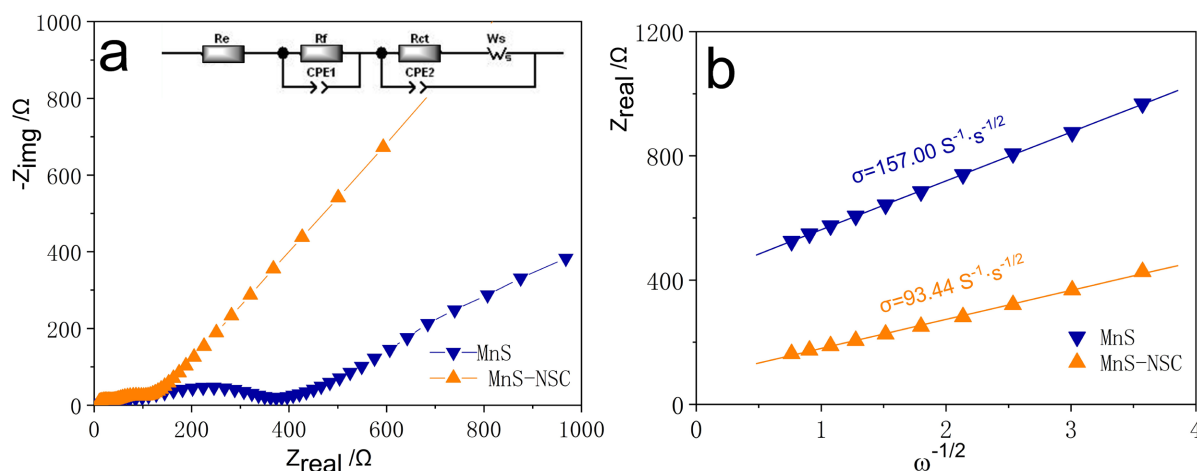


Figure 9. (a) Circuit model and electrochemical impedance spectra of MnS and MnS-NSC; (b) Calculation of  $\sigma$  from the line correlating  $Z_{\text{real}}$  vs  $\omega^{-1/2}$

图 9. (a) MnS 和 MnS-NSC 等效电路模型和电化学阻抗谱; (b) 通过  $Z_{\text{real}}$  与  $\omega^{-1/2}$  线性关系计算  $\sigma$

实验通过电化学交流阻抗谱图进一步揭示 MnS-NSC 的反应动力学过程。图 9(a) 是 MnS 和 MnS-NSC 的电化学交流阻抗谱(奈奎斯特图)和等效电路模型。在等效电路模型中, 元件  $R_e$  代表电池的内阻,  $R_f$  和  $R_{ct}$  分别代表固态电解质界面膜(SEI)电阻和电荷转移电阻。CPE1 和 CPE2 分别代表 SEI 膜的恒相位角。通过电路模拟, MnS-NSC 的  $R_f$  和  $R_{ct}$  值分别为  $30.13$  和  $37.59 \Omega$ , 小于 MnS 电极的  $R_f = 47.86 \Omega$ ,  $R_{ct} = 153.05 \Omega$ 。这是由于复合材料中 MnS 与导电碳网络的紧密接触极大地提高了复合材料的导电性, 加速了电极反应中电子的传递, 减小了阻抗。奈奎斯特图低频范围有一条斜线, 表示扩散阻抗( $W_s$  阻抗), 斜率越大意味着离子扩散速度越快。可以看出 MnS-NSC 斜率明显大于 MnS, 表明 MnS-NSC 具有较快的离子迁移速度。

扩散系数( $D_{Li^+}$ )可评价锂离子在电极中扩散速度,与系数 $\sigma$ 有关。 $D_{Li^+}$ 与系数 $\sigma$ 的平方( $\sigma^2$ )呈反比。将 $Z_{real}$ 对 $\omega^{-1/2}$ 做图可得一直线,由直线斜率可以得到 $\sigma$ 。其中 $\omega$ 为交流电流的频率, $Z_{real}$ 为阻抗的实部,经计算得到 MnS 和 MnS-NSC 电极的 $\sigma$ 值,如图 9(b)所示。据此计算, MnS-NSC 电极扩散系数  $D_{Li^+}$  约为 MnS 电极的 2.82 倍,具有更快的离子扩散速度。

## 8. 教学难点与重点

相较于毕业论文设计等大型实验,综合实验容易存在学时较短,时间相对不足,实验安排过于紧凑,使实验不断被压缩、不成体系的情况。本课程设计已尽可能保留相对完整的实验体系,涵盖样品制备、测试表征、电池组装及电化学性能测试过程,体系完整,整体性强。此外,电极的制备及组装过程需要多次反复练习,失败率较高。因此,在实验的前期准备及实验进行中,要有针对性地对学生加强引导,使学生提前对各环节的操作要点及注意事项进行思考、归纳,以及应如何操作能最大程度地降低实验失败的概率。在为学生进行示范演示时,可让学生录制相关操作视频,以备复习巩固。同时,每组学生应根据本组的实际情况,合理安排分工,使实验效率、成功率更高。此外,结合实验结果,可引导学生进一步思考影响锂离子电池性能和大规模使用的因素有哪些,以及除了锰基材料,还有哪些常见的材料可用作锂离子电池负极材料。

## 9. 教学成效

自该课题被作为综合实验引入教学中后,取得了不错的成效。由于实验设计组装的锂离子电池与日常生活贴近,学生的学习兴趣浓厚,态度积极。此外,在进行锂离子电池组装演示操作以及利用仪器进行表征、测试时,由于学生此前较少接触,求知欲强,能积极主动进行实验的预习及准备工作,学习自觉性、主动性大大提升。同时,由于是小组实验,学生集思广益,合理安排组内分工,取长补短,团队意识和协作能力也得到提升。目前,已有数位学生通过综合实验,进而后续进行毕业论文设计相关课题,同时在老师指导下参与大创项目及竞赛,并在 SCI 上发表相关论文数篇,培养了学生的科研、创新及综合能力。该课题以生活中随处可见的锂电池为研究对象,使科学研究与日常更为贴近。应用于教学中时,让学生对科研的应用有具体的实感,更容易产生兴趣和共鸣。此外,通过该综合实验的开展,学生可对新能源领域有基本的了解,对以后的择业、就业也具有一定的帮助。

## 10. 结论

该综合化学实验以锰基配合物为模板和前驱体,通过简单的煅烧、硫化过程合成了二维 MnS-NSC 复合材料。该复合材料由紧密负载在氮、硫共掺杂碳片上的 MnS 纳米颗粒组成,具有稳定的二维导电结构和大比表面积。以 MnS-NSC 电极为锂离子电池负极,展现出高可逆容量、循环持久性和高倍率性能。本实验从电化学基本概念、原理出发,在实验操作中进一步加深对本专业知识的理解。从前期查阅文献,中期材料合成、结构表征及性能测试和后期结果分析、数据处理和报告撰写等多个环节,对学生的自主学习能力和独立科研能力、创新思维能力进行培养,提升科学素养,培养学生的综合能力。

## 基金项目

广东省高校重点学科项目(2019-GDXK-0024)。

## 参考文献

- [1] 姚奇志,金谷,朱平平,等. 创新教学方法,助力本科生科研创新能力培养——“扶-牵-引-放”四步教学法[J]. 大学化学, 2021, 36(7): 132-136.

- 
- [2] 谢微, 汤泉, 陈秋娟, 等. 基于问题学习方式的仪器分析实验教学改革[J]. 实验室研究与探索, 2017, 36(4): 205-208.
- [3] 种瑞峰, 常志显, 冯彩霞, 等. “学生自主设计”仪器分析实验课程教学的研究[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(4): 51-56.
- [4] 楚清脆, 田阳, 鲜跃仲, 等. 以学生为中心的仪器分析实验线上线下混合式教学探索与实践[J]. 大学化学, 2021(7): 174-176.
- [5] 王翎力, 金京一, 谢玉忠, 等. 科研项目向本科化学综合实验项目转化的探索[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(11): 129-133.
- [6] 金燕, 蒋文举, 姚露. 由工业废弃物制备沸石及吸附水溶液中氨氮的综合性实验[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(6): 62-69.
- [7] 李莉, 伍佳, 张赛, 等. 微生物燃料电池降解染料废水的综合实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(11): 61-66.
- [8] 邓冬艳, 刘湘成, 宋红杰. 非均相光芬顿反应消解奶制品综合化学实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(7): 229-236.
- [9] 张琳, 要红昌, 李朝辉, 等. 碳布负载氢氧化镍电极材料的合成及其电容性能分析——推荐一个综合化学实验[J]. 大学化学, 2022, 37(2): 204-211.
- [10] 王秋芬, 张会菊, 范云场, 等. 碎片化教学在化学综合实验中的应用与效果[J]. 实验室研究与探索, 2022, 41(4): 206-210.
- [11] Kirillov, A.M. (2011) Hexamethylenetetramine: An Old New Building Block for Design of Coordination Polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 1603-1622. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.023>
- [12] Li, Y., Chen, M., Liu, B., Zhang, Y. and Xia, X. (2020) Heteroatom Doping: An Effective Way to Boost Sodium Ion Storage. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article Number 2000927. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000927>
- [13] Zhang, S.S. (2015) Heteroatom-Doped Carbons: Synthesis, Chemistry and Application in Lithium/Sulphur Batteries. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2**, 1059-1069. <https://doi.org/10.1039/C5QI00153F>