

废旧锂离子电池负极衍生膨胀石墨 负载双金属硫化物负极材料^①

邓成情^{1,2}, 陈慧², 刘文涛², 雷艾莹¹, 赖飞燕^{1,2}, 张晓辉^{1,2}

(1.桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2.贺州学院 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室, 广西 贺州 542899)

摘要: 利用废旧锂离子电池负极石墨衍生的膨胀石墨为支撑导电基体, 采用水热法负载锡/钴双金属硫化物, 合成 SnCoS₄@EG 纳米复合材料。石墨衍生的膨胀石墨 EG 呈现交联多孔的三维网格, 复合材料中 SnCoS₄ 纳米晶体均匀分散于膨胀石墨中, 这种复合结构提升了电极材料的导电性和金属硫化物的稳定性, 增加了活性位点与电解液的接触面积, 提高了 Li⁺ 在电极/电解液界面的交换速率。SnCoS₄@EG 电极在 1.0 A/g 电流密度下, 经过 500 次循环后, 可逆比容量为 1 195.90 mAh/g, 表现出优异的长循环耐久性。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 回收再利用; 膨胀石墨; 双金属硫化物

中图分类号: TM911

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.05.034

文章编号: 0253-6099(2024)05-0168-06

Expanded Graphite-Loaded Bimetallic Sulfide Derived from Anode Materials of Spent Lithium-Ion Batteries

DENG Chengqing^{1,2}, CHEN Hui², LIU Wentao², LEI Aiyang¹, LAI Feiyan^{1,2}, ZHANG Xiaohui^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Calcium Carbonate Resources, Hezhou University, Hezhou 542899, Guangxi, China)

Abstract: The expanded graphite (EG) derived from the graphite anodes of spent lithium-ion batteries was taken as conductive substrate, and then Sn/Co-based bimetallic sulfide was loaded by using a hydrothermal method to synthesize SnCoS₄@EG nanocomposite. And such EG presents a cross-linked porous three-dimensional lattice, and the SnCoS₄ nanocrystals in the synthesized composite are uniformly dispersed in the EG, which enhances electrical conductivity of electrode material and stability of metallic sulfide, but also increases the contact area between active sites and electrolyte, leading to a higher exchange rate of Li⁺ ions at electrode/electrolyte interface. It is shown that SnCoS₄@EG electrode can exhibit a reversible specific capacity of 1 195.90 mAh/g at 1.0 A/g after 500 cycles, presenting excellent durability over a large number of cycles.

Key words: lithium-ion battery; anode material; recycling; expanded graphite; bimetallic sulfide

锂离子电池因能量密度高、循环寿命长、自放电低等优点, 被广泛应用于各种电子设备和电动汽车中^[1-2]。然而, 锂离子电池有一定的使用寿命, 目前每年有大量锂离子电池面临报废处理的问题^[3-4]。废旧锂离子电池中含有有价金属、易燃电解质、塑料外壳以及大量的石墨材料等, 若处理不当, 不仅浪费资源, 而且会严重污染环境^[5-6]。因此, 对废旧锂离子电池的有效处理不仅可以实现资源回收利用, 而且可解决由此

造成的环境污染问题。已有研究表明, 从废旧电池中回收的石墨通常保持良好的晶体结构, 初始容量可以满足重复使用的要求^[7-8]。另外, 经过长时间循环使用后, 废旧石墨 (spent graphite, SG) 的层间距扩大, 有利于锂离子的脱嵌过程, 也容易将其制成膨胀石墨 (expanded graphite, EG) 或者剥离出石墨烯等石墨衍生物^[9]。EG 是一种新型碳材料, 与天然鳞片石墨相比, 具有比表面积大、导电性好及纯度高优势^[10], 常

① 收稿日期: 2024-04-30

基金项目: 广西自然科学基金(2024GXNSFAA010515, 2022GXNSFAA035610); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD23026038, 桂科 AD23023008)

作者简介: 邓成情(1996—), 女, 云南昭通人, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池电极材料。E-mail: 17862852726@163.com

通信作者: 张晓辉(1985—), 男, 山东济宁人, 博士, 教授, 主要研究方向为锂离子电池电极材料。E-mail: zxhui017@163.com

将其作为金属氧化物、金属硫化物等导电性能差的活性材料的负载基体^[11-12]。

过渡金属硫化物因具有形貌可控、理论容量大、价态变化丰富和电化学活性优异等优点而被用作负极材料^[13],然而,其固有电导率低、在充放电过程中易发生体积膨胀和离子扩散缓慢等问题^[14],极大限制了其在锂离子电池领域的应用,为此,通常将其与具有高电子导电性和结构稳定性的碳材料复合,得到具有协同优势的复合材料,以克服这些缺陷。

本文基于以上理论基础,以膨胀石墨 EG 为导电基体,与高容量的双金属硫化物进行复合,复合材料各组分之间的协同效应可弥补单一组分性能上的缺陷,从而提高电极材料的导电性和金属硫化物的稳定性,实现废旧电池的综合利用。

1 实 验

1.1 实验原料及方法

高锰酸钾 (KMnO_4)、乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、L-半胱氨酸 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, 99%)、二水氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%) 和六水硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯。

膨胀石墨 EG 的制备^[15]:采用硫酸磷酸混合溶液和 KMnO_4 对废旧石墨进行氧化膨胀,用去离子水稀释反应溶液,过滤得到氧化石墨;然后在 N_2 保护下,将氧化石墨加热到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 3 h,获得膨胀石墨 EG。

SnCoS_4 @EG 的制备:首先,用超声波将 EG 分散在 35 mL 乙二醇中,得到均匀的溶液;然后,加入 1.5 mmol $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 6 mmol $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$,搅拌 1 h,移至聚四氟乙烯高压反应釜, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 8 h,自然冷却后,用去离子水和乙醇洗涤黑色沉淀,冷冻干燥,得到 SnCoS_4 @EG。同时,在其他条件不变的情况下合成了不添加 EG 的纯 SnCoS_4 。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku, 日本理学公司) 分析物相结构;采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7610F, 日本电子株式会社) 观察材料的微观形貌;采用 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS, PHI QUANTERA-II SXM, 日本真空公司) 测试材料元素价态信息。

1.3 电化学性能测试

将活性材料、导电炭黑 (SP)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 7:2:1 称量,以适量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为分散剂,搅拌混合均匀后涂布在铜箔上,放入真空干燥箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,辊压后,裁剪为直径 1.2 cm 的负极极片。在充满氩气的手套箱中将上述电极片组装成扣式电池,对电极为锂片,电解液采用体积比为

1:1:1 的碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 混合溶液,电解质是浓度 1 mol/L 的六氟磷酸锂 (LiPF_6)。采用 LAND-CT2001A 电池测试系统 (武汉市蓝电电子股份有限公司) 于室温下对材料进行测试,循环伏安测试 (CV) 和交流阻抗测试 (EIS) 在电化学工作站 (CHI650E, 上海辰华仪器有限公司) 上进行。CV 的扫描电压区间为 0~3.0 V,扫描速率为 0.1 mV/s。EIS 测试频率为 10^{-3} ~ 10^5 Hz,振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

图 1 为 SnCoS_4 和 SnCoS_4 @EG 样品的 XRD 图谱。 SnCoS_4 样品在 18.02° 、 29.54° 、 51.22° 和 59.90° 有特征峰,分别对应 SnS_2 的 (001)、(101)、(110) 和 (201) 晶面, 29.54° 处的衍射峰与 CoS_2 的 (200) 晶面相对应^[16],表明合成了 SnCoS_4 。 SnCoS_4 @EG 和 SnCoS_4 的特征峰位置基本一致,说明添加适量的膨胀石墨对 SnCoS_4 晶体结构影响较小;此外, SnCoS_4 @EG 复合材料的 XRD 在 26.56° 处有个尖锐强烈的峰,为 EG 的特征峰,这与石墨材料的 (002) 晶面有关^[15],证明成功合成了 SnCoS_4 @EG 复合材料。

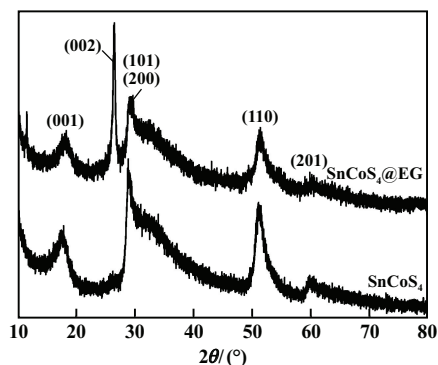
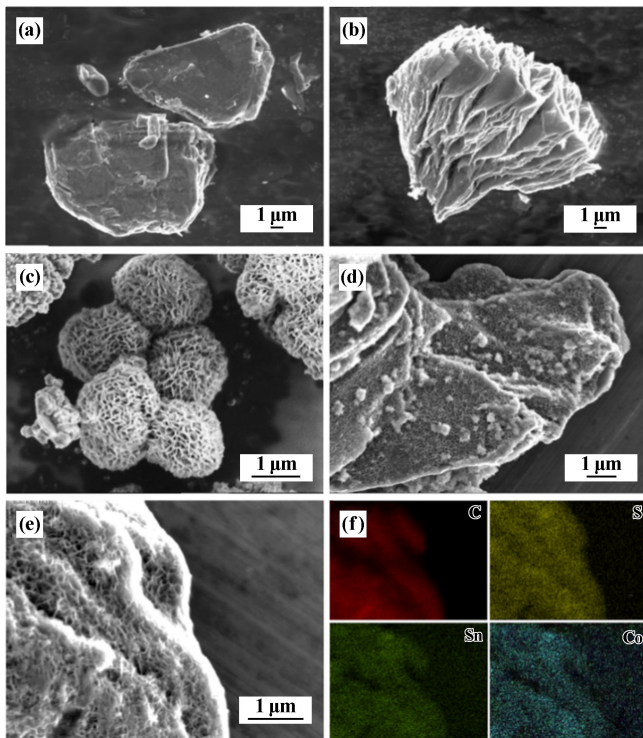


图 1 SnCoS_4 和 SnCoS_4 @EG 样品的 XRD 图谱

图 2 为 SG、EG、 SnCoS_4 和 SnCoS_4 @EG 的 SEM 图谱和 SnCoS_4 @EG 的 EDS 元素图谱。从图 2 可以观察到:SG 样品含有粗糙的块状结构、不规则的表面和大量杂质,这是长时间循环后金属杂质和分解副产物的附着所致;废旧石墨经氧化膨胀后,杂质随之被去除,这种松散、多孔、弯曲的蠕虫状结构具有比表面积大、导电性好及纯度高优点^[10],有利于提高材料的化学反应活性位点; SnCoS_4 呈花状结构,直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$,尽管该颗粒具有独特的片层结构,但分散性欠佳;添加适量膨胀石墨可以抑制 SnCoS_4 颗粒的堆积和团聚,使多层 SnCoS_4 均匀负载在 EG 上,形成有机黏合的整体,提高了其结构的稳定性;Sn、Co、S 和 C 元素均匀分布在 EG 的表面。综上所述,可以证实 SnCoS_4 生长在膨

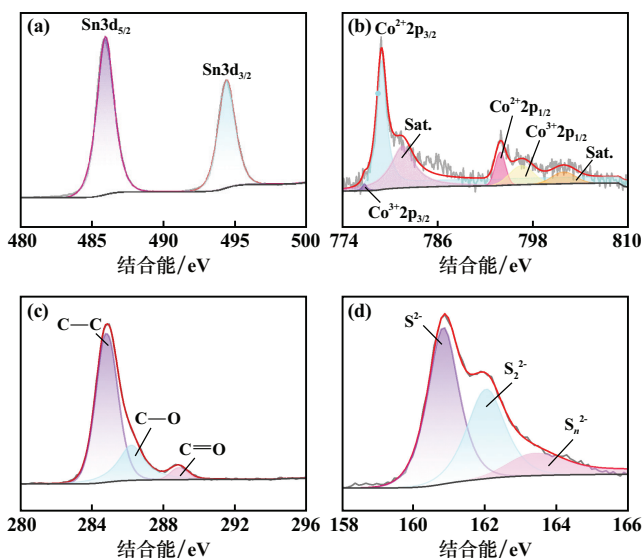
胀石墨表面,并形成了紧密的纳米片结构网。



(a) SG,SEM; (b) EG,SEM; (c) SnCoS₄,SEM; (d),(e) SnCoS₄@EG,SEM;
(f) SnCoS₄@EG 复合材料中 Sn、Co、S、C 元素的 EDS 元素图

图2 SG、EG、SnCoS₄ 和 SnCoS₄@EG 的 SEM 图谱和
SnCoS₄@EG 的 EDS 元素图谱

利用 X 射线光电子能谱(XPS)进一步研究了 SnCoS₄@EG 中各元素的化学键态,见图3。Sn3d 光谱中,以 486.08 eV 和 494.48 eV 为中心的 2 个峰分别归属于 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2},证明 Sn 以 4 价形式存在^[17]。SnCoS₄@EG 的 Co2p 光谱在 778.98 eV 和 796.48 eV



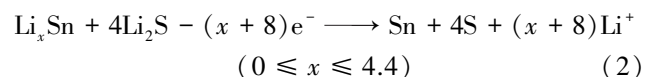
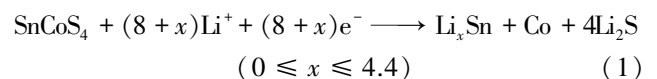
(a) Sn3d; (b) Co2p; (c) C1s; (d) S2p

图3 SnCoS₄@EG 的 XPS 高分辨光谱

处的峰可归因于 Co²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2},而在 776.78 eV 和 793.88 eV 处的峰与 Co³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 一致^[18],证实了 Co²⁺ 和 Co³⁺ 的存在;此外,在 781.78 eV 和 801.88 eV 探测到的 2 个弱峰属于 Co 的卫星峰^[19],证明 CoS₂ 的存在。对 C1s 拟合了 3 个峰,包括 C—C(284.88 eV),C—O(286.28 eV) 和 C=O(288.78 eV) 键。SnCoS₄@EG 的 S2p 光谱位于 160.88 eV、162.08 eV 和 163.38 eV 的 3 个峰分别对应 S²⁻、S₂²⁻ 和 S_n²⁻ 的化学状态^[20]。由此可以看出,成功制备了纯 SnCoS₄ 包覆在膨胀石墨表面的 SnCoS₄@EG 结构,这种独特结构可以提高电池循环稳定性。

在扫描速度 0.1 mV/s、电压 0~3.0 V 条件下对材料进行了 CV 测试,结果见图 4。

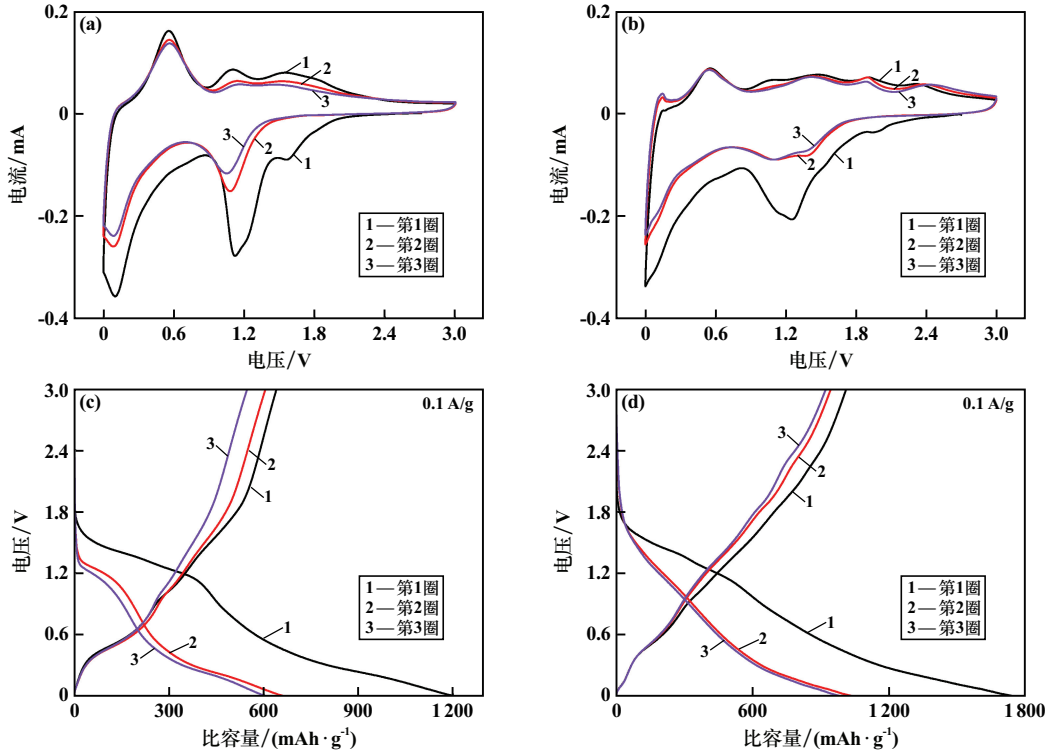
从图 4(a)~(b)可以看出,SnCoS₄ 和 SnCoS₄@EG 的 CV 曲线中均出现了氧化峰和还原峰,表明在充放电过程中均发生了氧化还原反应,说明 SnCoS₄ 和 SnCoS₄@EG 反应机理几乎相同。在第 1 圈循环曲线中,SnCoS₄ 电极在 1.12 V 和 1.55 V 处显示 2 个还原峰,这是由于锂离子插入 SnCoS₄ 中,形成了金属 Co 和 Li_xSn 合金。在 0.10 V 左右出现了一个还原峰与 Li_xSn 合金(0≤x≤4.4)和 SEI 膜的形成有关。位于 0.55 V 左右出现的氧化峰对应于 Li-Sn 的脱合金和 Sn 纳米颗粒或纳米晶体的重组,在 1.15 V 和 1.50 V 左右的 2 个氧化峰可能是 Li₂S 合金的脱锂反应,总的反应为:



此外,第 2 圈和第 3 圈循环曲线基本重合,而第 1 圈循环曲线与后两圈未重合,这是因为第 1 圈循环过程中生成了 SEI 膜,发生了不可逆反应。SnCoS₄@EG 在第 2 圈和第 3 圈循环相较于纯 SnCoS₄ 重叠性更好,揭示了 SnCoS₄@EG 具有更好的循环稳定性。

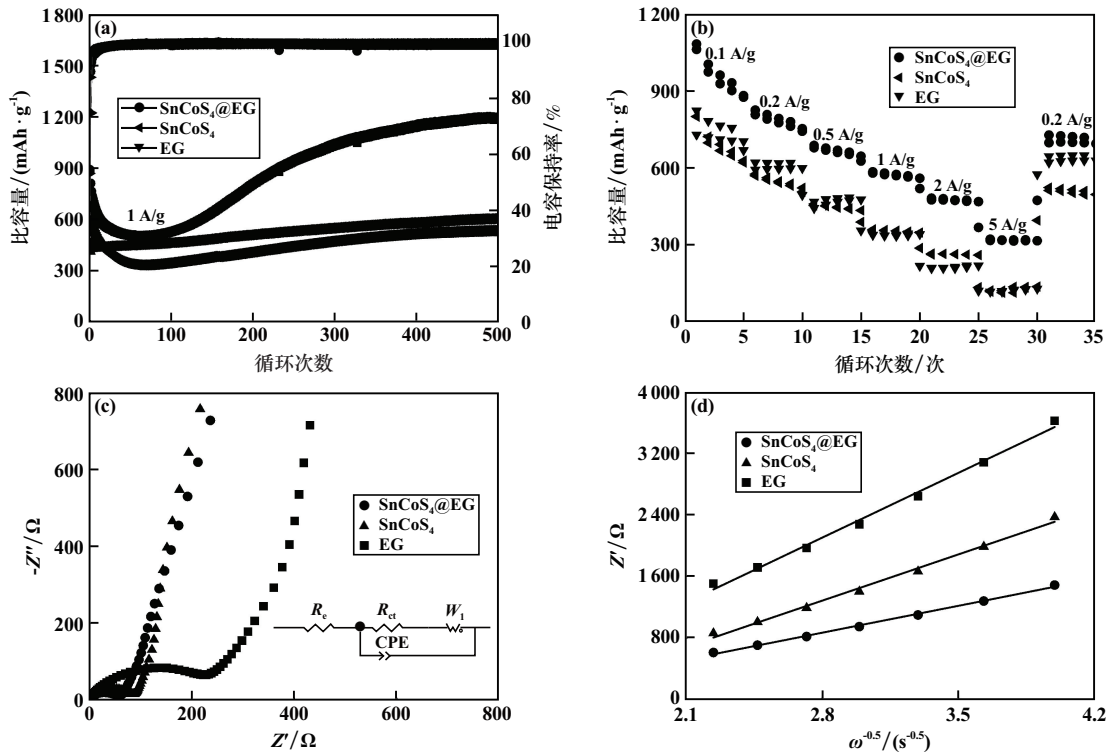
从图 4(c)~(d)可以看出,初始充放电平台曲线与 CV 分析结果一致。由图 4(d)可以看出,SnCoS₄@EG 电极的首次放电容量为 1 741.96 mAh/g,远高于 SnCoS₄ 的相应值(1 197.49 mAh/g)。SnCoS₄、SnCoS₄@EG 的首次库仑效率分别为 53.56%、58.06%。第 1 圈循环的容量损失归因于 SEI 膜的不可逆形成和不完全转化反应^[21]。在随后的循环中,库仑效率提高到 94% 以上。SnCoS₄@EG 第 2 圈和第 3 圈循环曲线重叠良好,表明 SnCoS₄@EG 电极具有较高的可逆性。

不同材料的电化学性能测试结果见图 5。由图 5(a)可见,电流密度 1 A/g 时 SnCoS₄@EG 电极具有优异



(a) SnCoS₄, CV 曲线; (b) SnCoS₄@EG, CV 曲线; (c) SnCoS₄, 充放电曲线; (d) SnCoS₄@EG, 充放电曲线

图 4 SnCoS₄ 和 SnCoS₄@EG 的 CV 曲线和充放电曲线



(a) 循环稳定性; (b) 倍率性能; (c) EIS 测试; (d) 低频 Z' 与 $\omega^{-0.5}$ 的关系

图 5 EG、SnCoS₄ 和 SnCoS₄@EG 的电化学性能

的电化学性能, 经过 500 次循环后可逆比容量仍有 1 195.90 mAh/g; EG 和 SnCoS₄ 循环 500 次后的可逆比

容量仅为 602.96 mAh/g 和 535.88 mAh/g。从图 5(b) 可以看出, 电流密度 0.1、0.2、0.5、1、2 A/g 和 5 A/g 时,

SnCoS₄@EG 的比容量分别为 1 058.80、805.20、676.80、578.10、474.00 mAh/g 和 316.40 mAh/g,在相同条件下,EG 的比容量分别为 820.81、618.87、492.77、338.66、217.36 mAh/g和 120.72 mAh/g, SnCoS₄ 的比容量分别为 798.50、568.00、452.40、353.90、262.00 mAh/g 和 117.80 mAh/g,均低于 SnCoS₄@EG 复合材料。电流密度回归到 0.2 A/g 时,SnCoS₄@EG 的比容量回到 696.00 mAh/g,证明 SnCoS₄@EG 电极结构具有良好的可逆性。

采用图 5(c)中的等效电路模型拟合阻抗参数,其中高频区域 Z'轴截距表示欧姆电阻(R_e),高频到中频的半圆对应电极反应的电荷转移阻抗(R_{ct}),低频区斜直线对应低频区 Li⁺的扩散过程。图 5(d)中低频处的斜线表示 Warburg 阻抗^[22],拟合阻抗参数见表 1。可以看出,SnCoS₄@EG 的 R_e 和 R_{ct} 明显低于 SnCoS₄,证明 EG 可以提高复合材料的导电性。另外, Li⁺的扩散系数(D(Li⁺))通过以下公式^[9]计算:

$$Z' = R_e + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.5} \quad (3)$$

$$D(\text{Li}^+) = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (4)$$

式中:R 为气体常数;T 为绝对温度;A 为电极面积;n 为 Li⁺的转移电子数,n=1;F 为法拉第常数;c 为锂离子质量浓度;σ 为 Warburg 因子(可由式(3)拟合得到)。

表 1 拟合阻抗参数

样品名称	R _e /Ω	R _{ct} /Ω	D(Li ⁺)/(cm ² ·s ⁻¹)
SnCoS ₄	2.260	88.82	6.92 × 10 ⁻¹⁷
SnCoS ₄ @EG	1.548	48.69	2.04 × 10 ⁻¹⁶
EG	3.901	461.60	3.52 × 10 ⁻¹⁷

表 1 中 SnCoS₄@EG 的扩散系数明显高于 EG 和 SnCoS₄,表明其导电性更好。

SnCoS₄@EG 复合材料的循环性能测试结果见图 6。

峰值电流(i)与扫描速率(v)的关系可通过式(5)进行量化,直线的斜率可通过对数计算进行拟合:

$$i = av^b \quad (5)$$

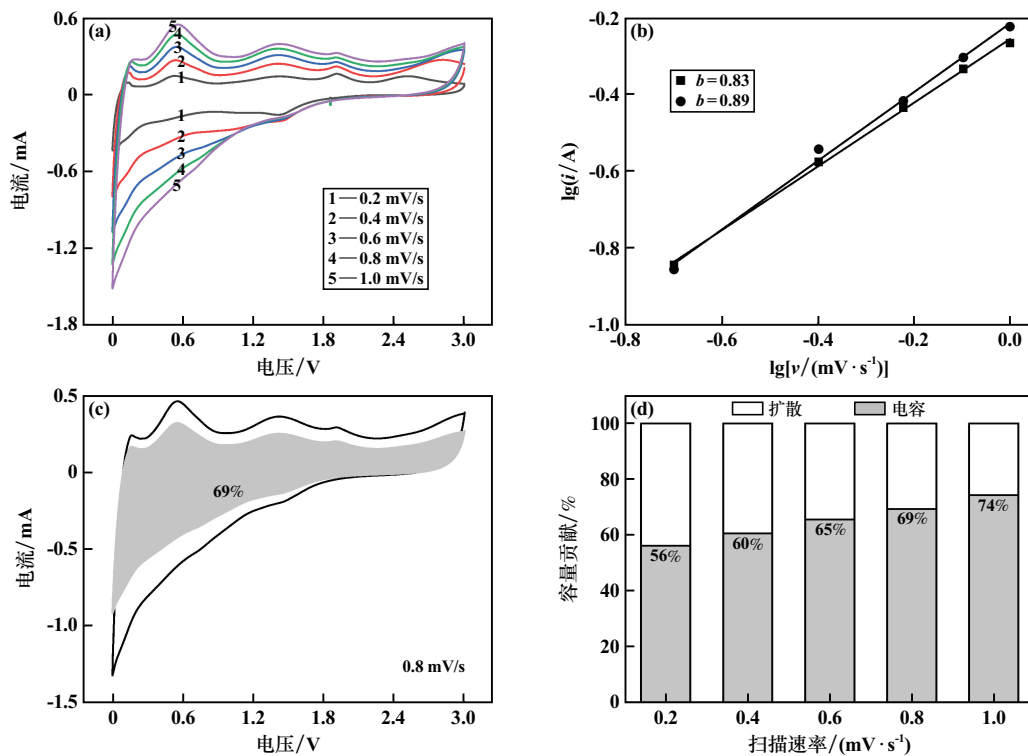
式中 a 和 b 均为可变常数。一般来说,b 越接近 1,电容行为越占主导地位。

图 6(b)中,拟合的 b 值分别为 0.83 和 0.89,表明电容起了重要作用。此外,使用式(6)进一步分析电容贡献的比例:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (6)$$

前一部分(k₁v)为赝电容的贡献,后一部分(k₂v^{1/2})为离子扩散控制的贡献。

如图 6(c)~(d)阴影区域所示,扫描速率 0.2、0.4、0.6、0.8 mV/s 和 1.0 mV/s 时的电容贡献分别为 56%、60%、65%、69% 和 74%,表明赝电容的贡献随着扫描速率增加而增加。



(a) CV 曲线; (b) $\lg i$ - $\lg v$ 关系曲线; (c) SnCoS₄@EG 在 0.8 mV/s 时的 CV 曲线和相应的电容贡献; (d) 不同扫描速率下的扩散和电容贡献

图 6 SnCoS₄@EG 复合材料的循环性能

3 结 论

1) 废旧锂离子电池负极石墨衍生的膨胀石墨 EG 呈现交联多孔的三维网格结构。

2) 通过简单的水热法将锡/钴双金属硫化物负载在膨胀石墨上,形成了紧密的纳米片结构网,获得 SnCoS₄@EG 纳米复合材料,该复合结构提高了金属硫化物的导电性和稳定性。

3) SnCoS₄@EG 复合材料在 1 A/g 电流密度下,经过 500 次长循环后,可逆比容量为 1 195.90 mAh/g,具有优异的长循环稳定性。

参考文献:

- [1] ARSHAD F, LI L, AMIN K, et al. A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8 (36): 13527-13554.
- [2] 杨桂芬,杨广场,方明,等.一步法实现 Rb⁺/Cl⁻ 双位点共掺杂高性能锂离子电池正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ [J]. *矿冶工程*, 2024, 44(2): 141-144.
- [3] LEI S, SUN W, YANG Y. Solvent extraction for recycling of spent lithium-ion-batteries [J]. *Hazard Mater*, 2022, 424: 127654.
- [4] 匡鲤萍,李贺,曹景超,等.石墨烯的制备及其复合导电浆料对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 锂离子电池性能的影响 [J]. *矿冶工程*, 2022, 42(5): 148-152.
- [5] SARKAR A, SHROTRIYA P, IKENNA C, et al. Electrochemical-driven green recovery of lithium, graphite and cathode from lithium-ion batteries using water [J]. *Waste Management*, 2022, 150(1): 320-327.
- [6] 康飞,王天雅,赵玉娟,等.锂电池正极废料选择性解离与高效分选技术研究 [J]. *矿冶工程*, 2023, 43(1): 123-128.
- [7] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, et al. Electrolytes for stable and safer sodium-based batteries [J]. *Nat Rev Mater*, 2018(3): 18013.
- [8] 燕乔一,吴锋,陈人杰,等.锂离子电池负极石墨回收处理及资源循环 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1760-1771.
- [9] YANG S, YANG G, LAN M, et al. Green synergy conversion of waste graphite in spent lithium-ion batteries to GO and high-performance EG anode material [J]. *Small*, 2024, 20(22): 2305785.
- [10] 刁玉琦,宗军,丁飞.膨胀石墨作为锂离子电池负极材料的研究 [J]. *电源技术*, 2017, 41(6): 837-839.

- [11] GU T, ZHENG Y, LI Q, et al. Preparation of Zn_{0.76}Co_{0.24}S@C yolk-shell sphere with phenolic resin derived carbon layer and its high electrochemical performance for sodium-ion batteries [J]. *Powder Technology*, 2022, 404: 117422.
- [12] GUO X, LIU N, LI L, et al. The synergistic flame retardancy of modified expandable graphite and metal hydroxides on HDPE/EVA composites [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022, 35(6): 782-798.
- [13] 闵永刚,陈妙玲,黄兴文,等.金属硫化物作为锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *功能材料*, 2020, 51(12): 12001-12008.
- [14] LIU H, LIU X, WANG S, et al. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 122-145.
- [15] GONG H, XIAO H, YE L, et al. High-performance expanded graphite regenerated from spent lithium-ion batteries by integrated oxidation and purification method [J]. *Waste Management*, 2023, 171: 292-302.
- [16] ZHONG J, XIAO X, WU Z, et al. Enhancing the reversibility of SnCoS₄ microflower for sodium-ion battery anode material [J]. *Alloy Compd*, 2020, 825: 154104.
- [17] JIANG Y, SONG D, WU J, et al. Sandwich-like SnS₂/graphene/SnS₂ with expanded interlayer distance as high-rate lithium/sodium-ion battery anode materials [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9100-9111.
- [18] WANG Y, ZHANG F, YU Y, et al. Tailoring the carbon shell thickness of SnCo@ nitrogen-doped carbon nanocages for optimized lithium storage [J]. *Electrochim Acta*, 2018, 282: 799-806.
- [19] FANG W, DAI P, HU H, et al. Fe_{0.96}S/Co₈FeS₈ nanoparticles co-embedded in porous N, S codoped carbon with enhanced bifunctional electrocatalytic activities for all-solid-state Zn-air batteries [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144212.
- [20] HE X, BI L, LI Y, et al. CoS₂ embedded graphitic structured N-doped carbon spheres interlinked by rGO as anode materials for high-performance sodium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2020, 332: 135453.
- [21] QIAN Y, NIEHOFF P, ZHOU D, et al. Investigation of nano-sized Cu(ii)O as a high capacity conversion material for Li-metal cells and lithium-ion full cells [J]. *Mater. Chem*, 2017, 5(14): 6556-6568.
- [22] ZHANG S, ZHAO H, WU M, et al. One-pot solvothermal synthesis 2D SnS₂/CNTs hybrid as a superior anode material for sodium-ion batteries [J]. *Alloys Compd*, 2018, 737: 92-98.

引用本文: 邓成情,陈慧,刘文涛,等.废旧锂离子电池负极衍生膨胀石墨负载双金属硫化物负极材料 [J]. *矿冶工程*, 2024, 44(5): 168-173.