

多孔碳化棉复合 SnO₂ 锂离子电池负极材料的制备及性能研究

巩柯语, 张涛, 闫雷, 高峰, 苗洋

(太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要:以脱脂棉为原料通过 Mg²⁺ 模板法获取多孔碳化棉结构, 再通过水热法在其表面及内部孔隙负载 SnO₂ 颗粒, 获得多孔碳化棉与 SnO₂ 颗粒的复合材料。利用扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱、X 射线衍射分析 (XRD) 分析材料的微观形貌, 利用循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 测试评价其作为锂离子电池负极材料的电化学性能。结果表明, 通过 Mg²⁺ 模板法获取负载有 SnO₂ 颗粒的多孔碳化棉结构作为负极材料时, 在 300 mA/g 的电流密度下, 其容量在 100 圈后仍维持在 500 mAh/g, 是一种前景较为理想的锂离子电池负极复合材料。

关键词:生物质碳; Mg²⁺ 模板法; 多孔碳化棉; SnO₂; 负极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2020)10-1863-07

Preparation and Property of Porous Carbonized Cotton Composite SnO₂ Anode Material for Lithium-Ion Battery

GONG Keyu, ZHANG Tao, YAN Lei, GAO Feng, MIAO Yang

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The porous carbonized cotton structure was obtained by Mg²⁺ template method with absorbent cotton as raw material. The SnO₂ particles were loaded on the surface and internal pores of the carbon fiber by hydrothermal method to obtain a composite material of porous carbonized cotton and SnO₂ particles. The microscopic morphology of the material were analyzed by scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). Its electrochemical performance as a negative electrode material for lithium-ion batteries were evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance (EIS) tests. The results show that the porous carbonized cotton structure loaded with SnO₂ particles obtained by the Mg²⁺ template method can be used as the anode material, whose capacity remains at 500 mAh/g after 100 cycles at a current density of 300 mA/g. The composite material is a promising material for lithium-ion battery anode.

Key words: biomass carbon; Mg²⁺ template method; porous carbonized cotton; SnO₂; anode material; lithium-ion battery

0 引 言

锂离子电池因其轻便无污染的特点而受到人们的青睐, 获得了飞速发展^[1-3]。为了满足人类社会生产发展对能源的需要, 开发具有高容量、优良性能的负极材料已成为锂电领域研究的热点^[4]。

碳负极因其输出电压低, 具有良好的充放电平台, 且循环过程中不易形成锂枝晶, 电池寿命及稳定性好的特性^[5], 受到了广泛的研究和关注。石墨作为目前最主要的商用电池负极材料, 却因其较低的理论比容量 (372 mAh/g)^[6]限制了锂离子电池的进一步发展。因此, 人们通过各种物理和化学方法对碳材料进行了改性与合成, 如碳纳米管、富勒烯和石墨烯^[7-10]等, 但这些碳材料的制备过程困难, 对工艺要求高, 难以实现工业化量产。

生物质材料作为地球上最丰富的资源之一, 因其广泛的来源和较低的成本等特点被应用于各个领域。

基金项目:山西省应用基础研究计划面上青年基金(201901D211118)

作者简介:巩柯语(1995—), 女, 山东省人, 硕士研究生。E-mail: 892394376@qq.com

通讯作者:苗洋, 博士, 副教授。E-mail: miaoyang198781@163.com

棉花具有碳元素含量高、比表面积大、力学性能稳定,及其在碳化过程中能够形成定向通道等性质,使其可作为电极材料,且棉花独特的纤维结构有利于离子的快速定向传递,进而提高电极材料的导电性。棉花是我国重要的农产品之一,通过棉花制备高附加值碳电极材料符合低成本、来源广、环境友好、可持续等新时代发展的要求^[11]。

SnO_2 作为新型功能材料,被广泛用于半导体、太阳能电池、气敏传感器以及光学技术中^[12]。自从 Idota 等^[13]首先报道了高容量储锂负极材料后,引起了人们对锡基负极材料的关注,其理论比容量可达 782 mA/g ^[14]。然而, SnO_2 在锂离子脱嵌过程中,所产生的巨大体积膨胀 ($>300\%$)^[15],导致 SnO_2 颗粒的粉碎和团聚,形成不稳定的固体-电解质界面(SEI)^[16]。此外, SnO_2 作为金属氧化物,导电性欠佳,不利于离子的传递和扩散^[17]。因此,研究者进行了诸多将 SnO_2 颗粒与不同基材进行复合改性的探索。如 Yao 等^[18]采用原位化学还原工艺合成了具有三维结构的 SnO_2 -石墨烯纳米复合材料,该负极材料在 55 mA/g 的电流密度下 100 次循环后比容量保持在 520 mAh/g ;魏洪兵等^[19]通过简单热处理将 SnO_2 颗粒与碳纳米管(CNTs)进行复合,得到复合材料 SnO_2/CNTs ,该负极材料在 150 mA/g 的电流密度下经过 30 圈循环后维持比容量在 409 mAh/g ;Ma 等^[20]在碳纳米管上沉积超细 SnO_2 纳米粒子合成了一种高性能的分层结构C- SnO_2/CNT 负极材料,该负极材料在电流密度为 1000 mA/g 时,经过 100 次循环后比容量保持在 480 mAh/g ,经过改性后的复合材料其比容量和循环性能得到明显改善。

基于生物质碳与 SnO_2 颗粒的特性,本文以脱脂棉为基材通过 Mg^{2+} 模板法获取多孔碳化棉结构,可获得利于 SnO_2 颗粒负载的高活性表面。脱脂棉为经过脱脂处理的棉花,比普通棉花更容易吸收液体,从而使 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 更容易进入脱脂棉的纤维内部,碳化后得到的多孔碳化棉表面及内部孔隙增多,增大负载 SnO_2 颗粒的面积使 SnO_2 均匀负载于多孔碳化棉表面。多孔碳化棉作为缓冲基体,减少充放电过程中 SnO_2 颗粒的粉碎和团聚,同时多孔碳结构为锂离子传输提供通道,提高复合材料的导电性和循环寿命,得到兼具高比容量与良好循环稳定性的复合负极材料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

本实验所采用的棉花为贝塔果果脱脂棉球,由青岛贝塔工贸有限公司提供;硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AR, 99.0%)购于天津博迪化工有限公司;结晶四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR, 99.0%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、导电碳黑(Timcal Super C45, 电池级)、聚偏氟乙烯(电池级)、N-甲基吡咯烷酮(纯度 $\geq 99\%$)、铜箔、Celgard 2400 隔膜、扣式电池壳(CR 2025)购于山西力之源电池材料有限公司。

采用德国 Zeiss 公司的 Merlin 型扫描电镜(SEM)观察样品形貌并利用 Oxford 能谱仪(EDS)分析样品元素;使用德国 Bruker 公司的 D2PHASERX 型 X 射线衍射仪对材料进行了 XRD 测试;采用英国雷尼绍公司的 RenCam 拉曼光谱仪对材料进行拉曼测试。电池组装过程在中国米开罗那有限公司生产的 SUPER 真空手套箱中进行;使用上海辰华仪器有限公司的 CHI760E 电化学工作站对电池的 CV、EIS 进行测试;电池的循环性能测试采用湖北蓝博新能源设备股份有限公司的 BT2018AS 电池测试系统。

1.2 材料的制备

取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 粉末 2.2 g ,溶于 10 mL 去离子水中,取脱脂棉 1.5 g ,浸泡于充分溶解的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 预处理溶液中, 2 h 后放入烘箱 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ;将干燥后的脱脂棉放入 N_2 氛围保护下的管式炉中 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 碳化 2 h ,升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,待随炉冷却至室温取出,放入 0.2 mol/L 盐酸溶液中酸浸 24 h 以除去 Mg^{2+} ,经 3 次水洗 3 次醇洗离心,放入真空干燥箱中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ,得到多孔碳化棉,样品记为 PC。同样碳化实验条件下,脱脂棉直接放入管式炉中进行碳化制备无模板法的碳化棉,样品标记为 C。

取 2 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 去离子水中,超声 1 h 后加入 0.05 g 上述多孔碳化棉, 10 min 后边超声边滴加氨水调节溶液调节 pH 值至 3 左右;放入水热釜进行反应,水热温度 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 时间 12 h ;产物多次离心水洗、醇洗至中性, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h ;研磨后得最终产物,样品标记为 PC- SnO_2 。为了对比,同样实验条件下合成未添加多孔碳化棉的 SnO_2 颗粒,样品标记为 SnO_2 。

1.3 电极制备

将制备所得产物与粘结剂(PVDF)、导电剂(碳黑)以 7:1.5:1.5 的质量比称量,置于研钵中充分研磨至混合均匀,转移至称量瓶中。边搅拌边加入 N-甲基吡咯烷酮试剂进行混浆,充分搅拌 6 h 后形成均匀且流动性良好的浆料。将浆料涂覆在铜箔上 60 °C 真空干燥 12 h 后,用裁片机剪成圆形极片($\phi = 16$ mm)。电解液选用 LB-002(1.0 mol/L LiPF₆ in EC:DMC:EMC = 1:1:1 体积分数)溶液。隔膜型号为 Celgard 2400。锂离子电池的组装过程在纯氮气保护的手套箱中完成,水氧含量均在 0.1×10^{-6} 以下。

1.4 电化学性能测试

组装的扣式电池在 LAND CT2001A 电池测试系统上进行恒流充/放电测试,电池的电压范围为 0.05 ~ 3.0 V,电流密度为 300 mA/g。循环伏安(CV)曲线和电化学交流阻抗谱(EIS)在 CHI 760E 电化学工作站上测试。循环伏安曲线测试电压范围为 3.0 ~ 0.01 V,扫描速率为 0.001 V/s。交流阻抗测试范围为 100 000 ~ 0.01 Hz,振幅 0.005 V。所有电化学测试均在室温(25 °C)下进行。

2 结果与讨论

2.1 材料的微观形貌分析

图 1(a~c)为碳化脱脂棉所得碳化棉(C)的 SEM 照片。图 2(a~c)为采用 Mg(NO₃)₂ 作为模板所得的多孔碳化棉(PC)的 SEM 照片。模板法中脱脂棉吸收溶液中的 Mg(NO₃)₂,在高温碳化过程中 Mg(NO₃)₂ 转变为 MgO 占据纤维的内部孔隙,再通过酸浸去除内部多余的 MgO,形成多孔碳化棉结构。对比图 1(a)和图 2(a)两种碳材料断口处碳化情况可知,采用 Mg²⁺ 模板法制备出的碳材料内部孔隙增多,从而更有利于 SnO₂ 颗粒嵌入碳材料的内部。对比图 1(b)和图 2(b)碳化棉的外表面形貌可知,采用 Mg²⁺ 模板法获取的多孔碳化棉较直接碳化脱脂棉所得的碳化棉表面粗糙程度更大,材料外表面沟壑有利于 SnO₂ 颗粒在多孔碳化棉的表面负载。从碳材料整体来看,对比图 1(c)和图 2(c)两种碳材料的纤维破碎情况可知,采用 Mg²⁺ 模板法碳化所得碳纤维破碎程度大,可能是酸浸过程破坏了多孔碳化棉纤维的表面,造成多孔碳化棉表面粗糙,破碎程度增大。多孔碳化棉的孔隙和缺陷使得材料可负载表面积增加表面基团暴露,更利于后续 SnO₂ 颗粒的负载。

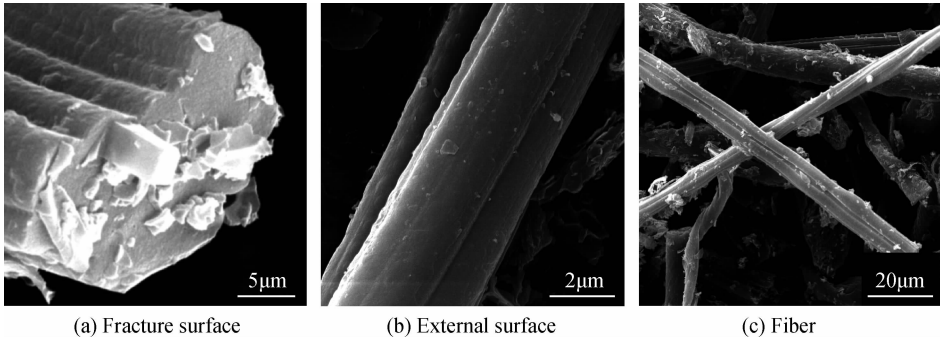


图 1 碳化棉(C)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of carbonized cotton(C)

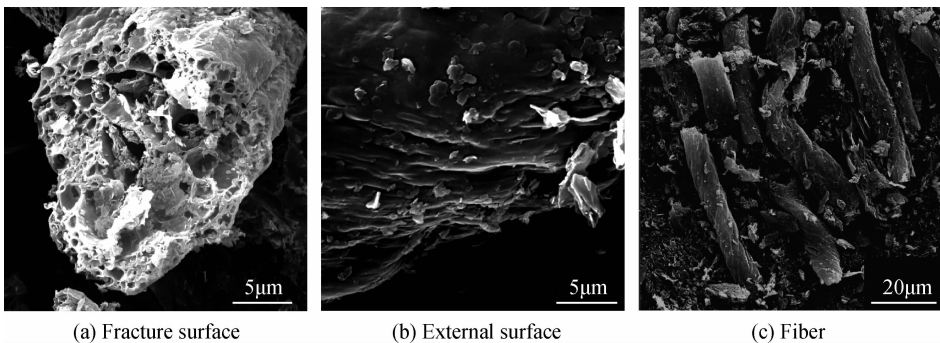


图 2 多孔碳化棉(PC)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of porous carbonized cotton(PC)

图 3(a)(b)为 PC-SnO₂ 复合材料的整体和局部放大的 SEM 照片,可以看出,多孔碳化棉纤维表面负载有一层 SnO₂ 颗粒且颗粒分散均匀无明显局部团聚现象。图 3(c~e)为图 3(b)对应的 C、Sn、O 元素的 EDS 图,进一步证明多孔碳化棉上均匀负载有 SnO₂ 颗粒,SnO₂ 颗粒在体系中充分分散,多孔碳化棉框架抑制其在嵌脱锂过程中的团聚,又能提供导电通道,保证 SnO₂ 晶体颗粒之间的电学贯通。

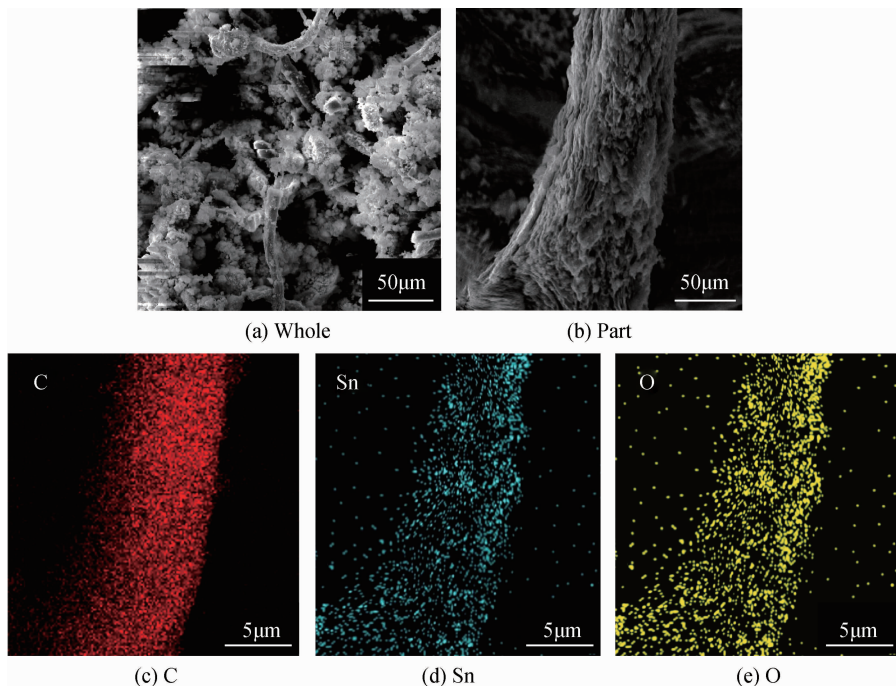


图 3 PC-SnO₂ 的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig. 3 SEM images and EDS spectra of PC-SnO₂

2.2 碳纤维的 Raman 光谱分析

图 4 为 C、PC 的拉曼光谱和利用 Origin 进行峰面积拟合所得曲线图。在拉曼光谱中,D 带(1 300 cm⁻¹)和 G 带(1 580 cm⁻¹)是碳晶体的特征峰。其中 D 带代表碳晶体的缺陷,G 带代表 sp² 碳原子键的杂化振动。这些波段的拟合面积之比(I_D/I_G)用于描述 D 波段与 G 波段的相对强度^[21]。C、PC 的拉曼光谱的曲线经拟合 I_D/I_G 值分别为 1 和 1.2,说明通过 Mg²⁺ 模板法制备的多孔碳化棉内部缺陷密集程度更大,与图 1 图 2 的 SEM 对比所得结论相一致。这些结构缺陷有利于电极内部电子的传输及转移,增加了锂离子的储存位置,使得复合材料的电极利用率增加。

2.3 XRD 分析

图 5 显示了 SnO₂ 与 PC-SnO₂ 的 XRD 图谱。可以看出所有 SnO₂ 与 PC-SnO₂ 的主要衍射峰与粉末衍射标准联合会(JCPDS)的 PDF 卡片号 41-1445 衍射数据相对应,表明制备样中含有四方晶系金红石型结构的 SnO₂,3 个主衍射峰分别与金红石型结构的 SnO₂ 的(110)、(101)和(211)晶面对应^[22],PC-SnO₂ 图谱中 2θ = 20° 处出现鼓包,说明复合材料中存在无定型碳,2θ = 25.6° 处出现微弱的石墨型碳峰,说明出现了少量石墨化碳^[23],无 Sn、SnO 等明显的杂质峰出现,表明 SnO₂ 在碳化煅烧过程中没有与复合材料中的碳发生氧化还原反应。根据 Scherrer 公式(1):

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta} \quad (1)$$

其中:K 为 Scherrer 常数,取 0.89;γ 是入射 X 射线的波长,取 γ = 0.154 06 nm;B 即为所测样品衍射峰的半峰宽;θ 为布拉格衍射角。随着峰宽度增加,晶粒尺寸减小,则由 SnO₂ 与 PC-SnO₂ 的 XRD 图谱可知,在与碳化棉复合后 SnO₂ 的(110)、(101)和(211)晶面对应的峰宽明显增加,材料内部的 SnO₂ 晶体具有更小的晶粒尺寸,说明与多孔碳化棉基材复合后 SnO₂ 晶体团聚现象减弱,晶体尺寸减小,微细晶体颗粒更有利于

SnO₂ 在充放电过程中与电解液 Li⁺ 充分接触,提高电极反应的传质效率。

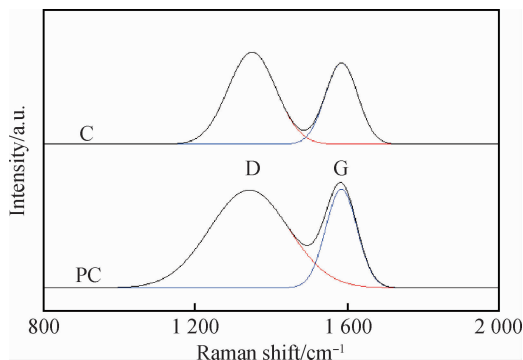


图4 C和PC的拉曼光谱和曲线拟合图

Fig. 4 Raman spectra and fitting curves of C and PC

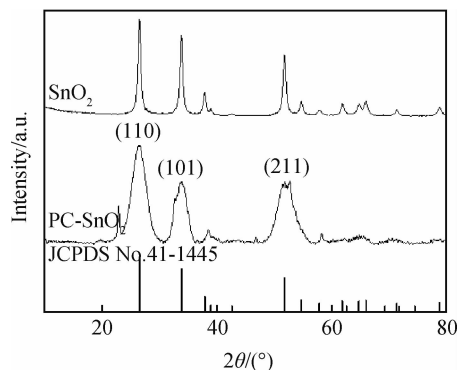
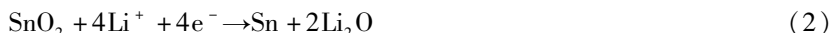


图5 SnO₂和PC-SnO₂的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of SnO₂ and PC-SnO₂

2.4 PC-SnO₂ 电极的 CV、EIS 分析

图6表示了PC-SnO₂电极在最初1圈循环的伏安(CV)曲线,电压范围为3.0~0.01V,扫描速率为0.001V/s,在第1次阴极扫描中,在1.5~0.3V范围内的宽还原峰与电化学反应有关,对应于SnO₂还原为金属Sn的反应,如公式(2)所示:



同时形成不可逆的固体电解质界面(SEI)膜。在第1次阴极扫描时,能观察到在0.5~0.75V范围内的峰值,对应于Li-Sn合金化过程,如公式(3)^[24-25]所示:



此外,1.7V处的峰对应于金属Sn的可逆氧化为SnO和SnO₂。

图7为5圈循环前后的PC-SnO₂电极材料在开路电位下的交流阻抗谱(EIS),可以看出循环前后阻抗变化不大,说明电池循环性能好。EIS曲线前半圆直径对应电极的电荷转移阻抗(R_{ct})。低频区为物质转移控制,其斜率归因于Li⁺的扩散;中频区与电荷传递过程有关,包括电极活性物质与电解质之间的电荷传递和SEI膜的生长^[26]。实验曲线用等效电路拟合如图7所示,经Zview模拟得材料的 R_{ct} 为70.16Ω。

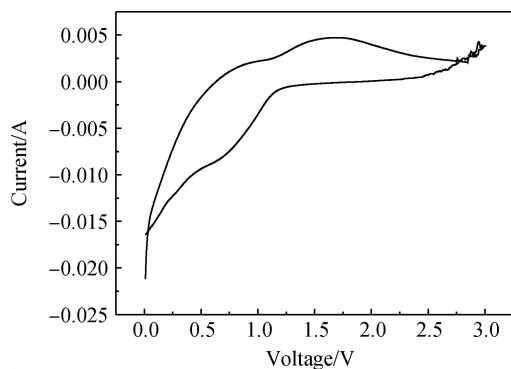


图6 PC-SnO₂的CV曲线

Fig. 6 CV curve of PC-SnO₂

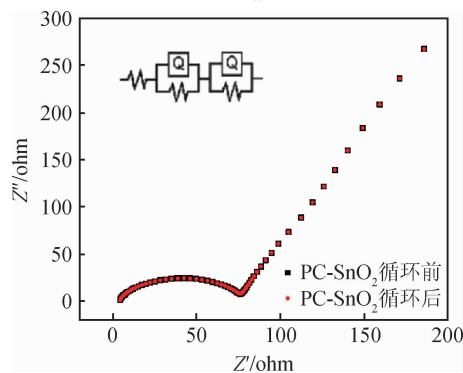


图7 PC-SnO₂的阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist plots of PC-SnO₂

2.5 循环性能分析

图8为SnO₂、PC-SnO₂、PC在300mA/g电流密度下的比容量循环性能图,由图可知,经过复合后的材料比容量得到明显提升。水热法合成的SnO₂(样品SnO₂)在40圈充放电循环后几乎没有容量维持,这是由于在充放电过程中SnO₂颗粒因充放电过程中体积膨胀导致颗粒粉化团聚进而导致电极失效。采用Mg²⁺模板法碳化形成的多孔碳化棉在循环过程中比容量保持稳定,但仅维持在200mAh/g左右。而由图8可以看到,与多孔碳化棉复合的SnO₂(样品PC-SnO₂)在40圈后比容量下降趋于平缓,在后续100圈以内的循环过程中

仍维持较好的容量,比容量仍维持在 500 mAh/g 以上,复合材料作负极材料的比容量及循环性能远优于其中任一种物质单独作为负极材料,说明多孔碳化棉作为 SnO₂ 颗粒的负载基体,形成了稳定的框架结构,该框架结构也在一定程度上束缚了 SnO₂ 在充放电过程中的体积膨胀,有效缓解 SnO₂ 颗粒因体积变化而导致的团聚和粉化,维持电极的高比容量,强化了复合材料 PC-SnO₂ 的结构强度。同时多孔碳化棉作为基材改善了金属氧化物材料的导电性差的问题,提高了复合材料的导电性,其多孔结构为 Li⁺ 提供快速高效的传输通道,使得 PC-SnO₂ 作为锂离子电池负极材料兼具良好的比容量和循环稳定性。

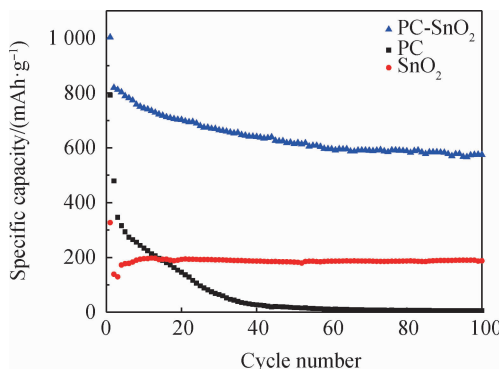


图8 SnO₂、PC 和 PC-SnO₂ 的在 300 mA/g 电流密度下的循环性能图

Fig. 8 Cycling performance pattern of SnO₂, PC and PC-SnO₂ at the current density of 300 mA/g

3 结 论

本文采用模板法使 Mg²⁺ 占据碳化棉纤维的内部,通过酸浸去除多余的 Mg²⁺,制备出表面粗糙缺陷增多的多孔碳化棉,再通过水热法制备 SnO₂ 微细晶体颗粒,多孔碳化棉作为框架使 SnO₂ 均匀负载在多孔碳上,制备出性能优异的锂离子电池负极材料。所制备出的 PC-SnO₂ 复合材料在 300 mA/g 电流密度下经过 100 圈循环之后容量维持在 500 mAh/g 以上。

本文制备多孔碳化棉负载 SnO₂ 颗粒的方法简单有效,所得复合材料兼具良好的比容量和循环稳定性,是一种较为理想的锂离子电池负极材料。以脱脂棉纤维为原料,采用 Mg²⁺ 模板法制备高附加值的碳电极材料符合经济和环保要求。材料性能方面较前人工作已展现出更好的比容量和循环稳定性,但从实际应用角度来讲,还需要后续更加深入的研究以提高电极循环稳定性。

参 考 文 献

- [1] Jiang J H, Liu S, Wang Y, et al. Auto-adjustment of structure and SnO₂ content of SnO₂/TiO₂ microspheres for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019; 746-754.
- [2] Jin S, Jiang Y, Ji H X, et al. Advanced 3D current collectors for lithium-based batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(48): 1802014. 1-1802014. 13.
- [3] Jin Y, Zhu B, Lu Z, et al. Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23): 1700715. 1-1700715. 17.
- [4] Liu N, Wu H, McDowell M T, et al. A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [5] 杜飞虎. 高容量锂离子电池负极材料的制备及性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2015.
- [6] Dash R, Pannala S. Theoretical limits of energy density in silicon-carbon composite anode based lithium-ion Batteries[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 27449.
- [7] Lin Q, Li Y, Yang M. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2012, 173(10): 139-147.
- [8] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [9] Kroto H W, Heath J R, Obrien S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042): 162-163.
- [10] Tucek J, Blonski P, Ugolotti J, et al. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(11): 3899-3990.

- [11] Bi Z, Kong Q Q, Cao Y, et al. Biomass-derived porous carbon materials with different dimensions for supercapacitor electrodes: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16028-16045.
- [12] Kim C, Jung J, Yoon K R, et al. A high-capacity and long-cycle-life lithium-ion battery anode architecture; silver nanoparticle-decorated SnO₂/NiO nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11317-11326.
- [13] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al. Tin-based amorphous oxide; a high-capacity lithium-ion-storage material[J]. *Science*, 1997, 276(5317): 1395-1397.
- [14] Guo H, Mao R, Yang X, et al. Hollow nanotubular SnO₂ with improved lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 280-284.
- [15] Lin Q, Li Y, Yang M, et al. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2012, 173(173): 139-147.
- [16] He Y, Li A, Dong C, et al. Mesoporous Tin-based oxide nanospheres and graphene composites as advanced anodes for lithium-ion half/full and sodium-ion batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(55): 13724-13733.
- [17] Yuan J, Chen C, Hao Y, et al. SnO₂/polypyrrole hollow spheres with improved cycle stability as lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017: 34-39.
- [18] Yao J, Shen X, Wang B, et al. In situ chemical synthesis of SnO₂-graphene nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(10): 1849-1852.
- [19] 魏洪兵, 黄 令, 吴晓斌, 等. 纳米结构 SnO₂/碳纳米管复合电极的制备及其储锂性能[J]. *电化学*, 2007, 13(1): 91-96.
- [20] Ma C, Zhang W, He Y, et al. Carbon coated SnO₂ nanoparticles anchored on CNT as a superior anode material for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7): 4121-4126.
- [21] Yao X, Ke Y, Ren W, et al. Defect-rich soft carbon porous nanosheets for fast and high-capacity sodium-ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(6): 1803260. 2-1803260. 5.
- [22] Lee H R, Kim H J, Park J H, et al. One-pot synthesis of carbon-coated SnO₂ nano-composite using hydrothermal method for lithium ion battery application[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(6): 4141-4145.
- [23] Wang L, Tong J F, Li B W, et al. Crystal structures of pan-based carbon fibers during graphitization[J]. *Materials Engineering*, 2009, 2: 363-367.
- [24] Wang H, Wang J, Cao D, et al. Honeycomb-like carbon nanoflakes as a host for SnO₂ nanoparticles allowing enhanced lithium storage performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(15): 6817-6824.
- [25] Zhao K, Zhang L, Xia R, et al. SnO₂ quantum dots@graphene oxide as a high-rate and long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2016, 12(5): 588-594.
- [26] Zhang F, Yang C, Gao X, et al. SnO₂@PANI core-shell nanorod arrays on 3D graphite foam: a high-performance integrated electrode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2017, 9(11): 9629. 18-9629. 21.