

γ 射线辐照硬碳结构演化及其储钠性能

宋晓辉² 石海婷¹ 王硕¹ 高攀¹ 徐志伟¹

¹(天津工业大学纺织科学与工程学院 天津 300387)

²(天津金发新材料有限公司 天津 300000)

摘要 通过 γ 射线辐照技术引入“自掺杂”缺陷,优化硬碳层间尺寸和孔结构。通过扫描电镜、X射线衍射、拉曼光谱、等温氮气吸脱附等方法探究了吸收剂量对硬碳层间距与内部缺陷、无序结构的影响;通过恒电流充/放电研究了材料的电化学性能。结果表明:较低剂量辐照会提升硬碳表面结晶度,而随着吸收剂量的增加,硬碳无序结构增多,辐照后硬碳电化学性能得到明显改善。在140 kGy剂量辐照下,硬碳呈现出425.343 m²/g的高比表面积,硬碳在30 mA/g能够提供300 mAh/g的储钠容量,在1 A/g大电流密度容量仍然保持在195 mAh/g,对比未辐照处理的硬碳,电极容量提高了3倍,并且在大倍率充/放电过程中保持优良的稳定性能。这项工作为设计先进的纳米材料及缺陷工程在储能领域的应用提供了新的途径和思路。

关键词 γ 射线,辐照,硬碳,缺陷,层间尺寸,储钠性能

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0057

引用该文:

宋晓辉,石海婷,王硕,等. γ 射线辐照硬碳结构演化及其储钠性能[J].辐射研究与辐射工艺学报,2024,42(1):010202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0057.

SONG Xiaohui, SHI Haiting, WANG Shuo, *et al.* Structural evolution and sodium storage properties of γ -ray irradiated hard carbon[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(1): 010202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0057.



Structural evolution and sodium storage properties of γ -ray irradiated hard carbon

SONG Xiaohui² SHI Haiting¹ WANG Shuo¹ GAO Pan¹ XU Zhiwei¹

¹(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

²(Tianjin Kinfa Advanced Materials Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

ABSTRACT In this study, self-doping defects were introduced to optimize the interlayer spacing and pore structure of hard carbon by γ -ray irradiation. The effects of the absorbed dose on the interlayer spacing, internal defects, and disordered structure of hard carbon were investigated through scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and isothermal nitrogen adsorption/desorption. The electrochemical

基金资助: 国家自然科学基金项目(12105202)资助

第一作者: 宋晓辉,男,1983年1月出生,2011年于南开大学高分子化学与物理专业获硕士学位,现从事碳材料改性及加工研究工作

通信作者: 石海婷,讲师, E-mail: shihaiting@tiangong.edu.cn; 徐志伟,教授, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-06-27; 修回 2023-09-01

Supported by National Natural Science Foundation of China (12105202)

First author: SONG Xiaohui (male) was born in January 1983, and obtained his master's degree in polymer chemistry and physics from Nankai University in 2011. Now he is mainly engaged in research on carbon material modification and processing

Corresponding author: SHI Haiting, lecturer, E-mail: shihaiting@tiangong.edu.cn; XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received 27 June 2023; accepted 01 September 2023

properties were investigated using the constant current charge-discharge. The results showed that the surface crystallinity and disordered structure of hard carbon increased with the absorbed dose. Moreover, the electrochemical properties of hard carbon were clearly improved. At a dose of 140 kGy, hard carbon presented a high specific surface area of 425.343 m²/g and provided a sodium storage capacity of 300 mAh/g at 30 mA/g; the high current density capacity remained at 195 mAh/g at 1 A/g, suggesting that the electrode capacity increased three-fold. Excellent stability was also maintained during high-rate charge-discharge. This work provides new approaches and ideas for the design of advanced nanomaterials and defect engineering applications in the field of energy storage.

KEYWORDS γ -Ray, Irradiation, Hard carbon, Defects, Interlayer spacing, Sodium storage properties

CLC TL13

近年来,因钠具有和锂相似的化学性质,且元素丰度高,成本低廉,钠离子电池引起研究人员的广泛关注^[1-2]。然而,由于钠离子具有比锂离子更大的半径,钠离子电极材料在充/放电过程中体积膨胀更大,进而展现出较差的容量和循环性能^[3-4]。因此,设计高能量密度电极材料仍然是钠离子电池商业化的迫切需要。钠离子负极材料是影响钠离子电池电化学性能的关键材料之一。目前,人们重点研究的钠离子电池负极材料主要包括合金^[5]、有机材料^[6]和碳质材料^[7-8]。其中,碳质材料中生物质硬碳因层间尺寸大、储量丰富、导电性良好、环境友好和天然结构的优势,被认为是最可能实现工业化的钠离子电池负极材料^[9]。然而,硬碳较差的倍率性能和较低的实际容量仍然不能满足高性能钠离子电池的需要。

一直以来,研究人员致力于通过结构设计、层间距调控和孔结构及表面缺陷提升硬碳的储钠位点和动力学反应,进而改善钠离子电池的库伦效率低、循环稳定性和倍率性能差等瓶颈问题。其中,向硬碳中引入缺陷被认为是改善碳基材料微观和电子结构的有效方法^[10]。目前,人们主要通过异质元素官能团和杂原子向碳材料引入缺陷结构,进而改变其晶格或电子结构,调节材料的化学性质和电子结构,这种方法可以视为“外源掺杂”^[11]。与“外源掺杂”缺陷相比,“自掺杂”缺陷指空洞、Stone-Wales和单/多空位缺陷、位错、裂纹、晶界等非异质元素引入的缺陷。因为研究人员通常认为“自掺杂”缺陷会造成导电网络的断裂而降低碳的导电性能,因而碳材料的“自掺杂”缺陷相关报道较少。然而,一些研究小组通过理论模拟发现,“自掺杂”缺陷也可以通过改变电荷分布来提升碳材料的电化学性能。球磨法被首次报道引入“自掺杂”缺陷结构,并且从实验角度验证了“自掺杂”缺陷提升碳材料电化

学性能的可能性^[12]。但球磨法存在不均匀性和局部缺陷深度大的缺点。

γ 射线辐照技术因其能量高、穿透性强、环保及室温下反应的特性,被认为是改变碳材料的纳米结构和性能的独特方法^[13]。在之前的工作中,我们报道了 γ 射线辐照诱导“自掺杂”爆米花硬碳包覆SnP₃,结果表明: γ 射线辐照诱导“自掺杂”硬碳包覆SnP₃表现出比传统“外掺杂”更优异的电化学性能^[14]。为深入探索 γ 射线辐照及辐照条件对硬碳结构与性能的影响,本文采用⁶⁰Co γ 射线辐照技术调控爆米花生物质硬碳,通过优化吸收剂量成功制备了高比容量和优异倍率性能的爆米花硬碳,并详细研究了吸收剂量对硬碳“自掺杂”缺陷结构以及电化学性能的影响。这项工作为设计先进的纳米材料及缺陷工程在储能领域的应用提供了新的途径和思路。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

爆米花硬碳,自制;导电炭黑,分析纯,广东烛光新能源科技有限公司;金属钠,电池级,苏州多多化学科技有限公司;NC-10电解液,混合物,电池级,广东烛光新能源科技有限公司;羧甲基纤维素,分析纯,广东烛光新能源科技有限公司;玻璃纤维隔膜,电池级,广东烛光新能源科技有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;纽扣电池壳,电池级,广东烛光新能源科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 爆米花硬碳制备

首先,在8~10 MPa压力下通过传统的台式手摇爆米花机器以大米为前驱体,制备出具有蓬松

多孔结构的爆米花。随后,将得到的膨化大米放入刚玉舟(耐热容器)中利用鼓风烘箱进行加热,先以5 °C/min的升温速率升至200 °C并保温1 h,再升至230 °C并保温8 h,最后自然冷却降至室温,得到预氧化米花。将得到的预氧化米花置入管式炉中,以5 °C/min的升温速率加热至800 °C并保持2 h,然后进行自然降温,即得到膨化大米硬碳。

1.2.2 硬碳的辐照处理

将球磨后的硬碳放入玻璃瓶中,并通入氩气30 min,密封保存。将装有样品的玻璃瓶置于辐射场中,采用⁶⁰Co作为放射源,进行辐照处理。剂量率为2.7 kGy/h,吸收剂量为60 kGy、100 kGy、140 kGy。得到的不同吸收剂量 γ 射线辐照处理的硬碳分别记为HC-60、HC-100、HC-140。

1.2.3 材料测试

采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, Hitachi SU-70)测试硬碳辐照前后的微观形貌和结构。利用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance)表征其晶体结构。采用拉曼光谱测试仪(Raman Microscope, RM2000)在

532 nm激发波长下获得材料拉曼光谱,扫描范围为50~3 500 cm^{-1} 。

1.2.4 电极制备和电化学测量

将辐照硬碳、Super P和羧甲基纤维素钠(质量比7:2:1)与去离子水混合,搅拌3 h后均匀涂覆在铜箔上,并在100 °C真空干燥8 h,经辊压冲切成电极片。钠片为对电极,玻璃纤维膜(GE-Whatman)为隔膜,电解液为添加1 mol/L NaClO_4 的碳酸乙烯酯(Ethylene carbonate, EC)和碳酸丙烯酯(Propylene carbonate, PC)混合溶液(体积比1:1),添加剂为质量分数5%的氟代碳酸乙烯酯(Fluoroethylene carbonate, FEC)。在充满高纯氩气的手套箱中组装CR2025扣式电池。恒电流充放电采用电池分析仪系统(NEWARE)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 辐照硬碳的结构形貌

图1为经过 γ 射线辐照(吸收剂量为60 kGy、100 kGy和140 kGy)后的硬碳形貌图。

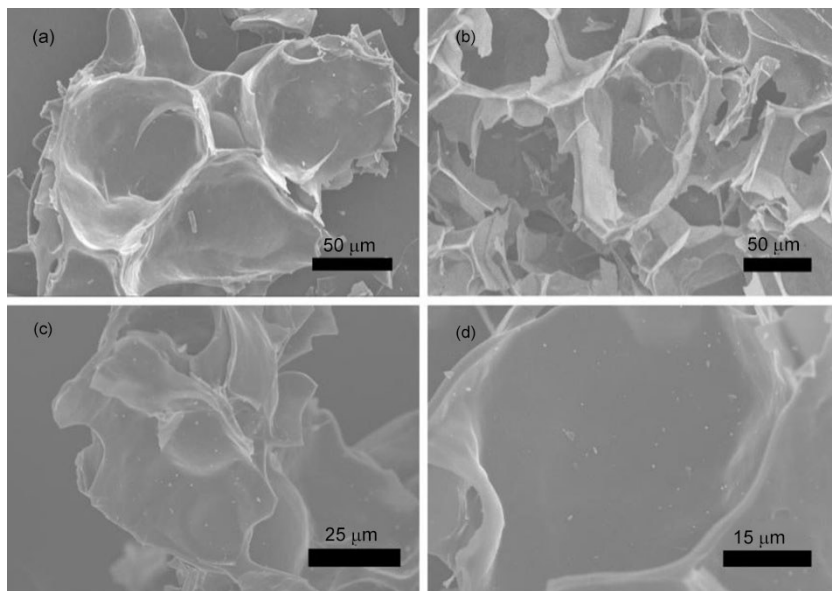


图1 (a)HC、(b)HC-60、(c)HC-100以及(d)HC-140的结构SEM图
Fig.1 SEM images of (a) HC, (b) HC-60, (c) HC-100, and (d) HC-140

从图1可以看出,膨化米花硬碳是具有许多50~60 μm 尺寸大小的孔洞的蓬松结构,孔洞之间有一层薄壁相连;辐照后的硬碳蓬松结构得到保存,其中硬碳HC-60、HC-100和HC-140孔的尺寸分别为40~50 μm 、30~40 μm 和30 μm 。上述结果说明,虽然 γ 射线辐照没有破坏硬碳的多孔结构,

但在一定程度上影响了硬碳的孔径尺寸。

为了探究 γ 射线辐照对硬碳微观形貌的影响,通过扫描电镜研究了硬碳孔壁的变化(图2)。从图2可以看出,未经辐照处理的膨化米花硬碳孔壁厚度最厚,经过 γ 射线辐照处理后硬碳的孔壁明显变薄。随着吸收剂量的增加,孔壁变薄的也越明

显，经过 140 kGy 辐照后，硬碳的孔壁最薄。这意味着经过 γ 射线辐照后，虽然硬碳的多孔之间由孔壁相连的宏观结构没有发生变化，但是孔壁的尺寸变薄了。孔壁变薄可能是由于下述原因造成的：首先，高能辐照下导致碳碳键断裂从而发生碳层

的剥离，进而导致孔壁变薄；其次，由于硬碳的高比面积，在孔洞中残存空气，在 高能辐照条件下，残存的空气与硬碳反应生成一氧化碳/二氧化碳等，进而导致空孔洞变大，孔壁变薄。

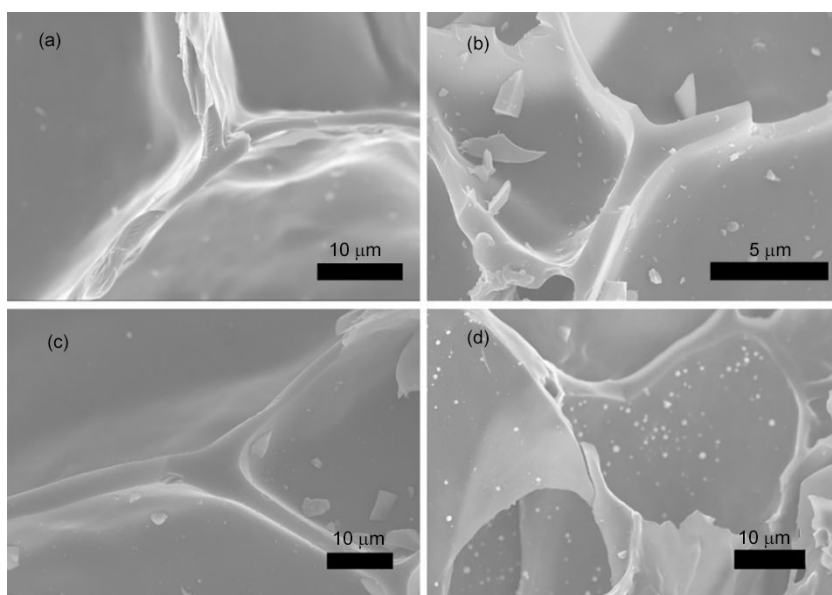


图2 (a)HC、(b)HC-60、(c)HC-100 以及 (d)HC-140 的孔壁 SEM 图
Fig.2 SEM images of pore wall of (a) HC, (b) HC-60, (c) HC-100, and (d) HC-140

为了进一步探究辐照硬碳的结构变化，我们对辐照前后及不同吸收剂量的辐照硬碳进行了 XRD 测试，见图 3。可以清楚地看出，4 个样品都具有两个位于 22.5° 与 45° 附近的宽衍射峰。这两个宽衍射峰分别对应于 (002) 与 (101) 特征峰，表明这 4 个样品都是无定形的。另外可以看出，经过辐照过后，硬碳的内在晶体结构没有受到破坏，依然属于无定形碳。通过对比不同处理条件下样品的 (002) 衍射峰的位置可以发现， γ 射线辐照处理后膨化米花硬碳的 (002) 衍射峰的位置都略微向左偏移。(002) 峰的偏移表明，经过 γ 射线辐照处理后硬碳的层间距变大。具体表现为 HC-60 的 (002) 衍射峰位于大约 22.7° ，HC-100 的 (002) 衍射峰位于大约 22.6° ，HC-140 的 (002) 衍射峰位于大约 22.3° ，都低于硬碳 (002) 衍射峰的 22.9° 。由此可见，随着吸收剂量的增加峰的偏移也越明显，证明 γ 射线辐照对于硬碳的层间距离具有调控作用。

通过拉曼光谱研究了硬碳辐照前后缺陷结构的变化，结果如图 4(a) 所示。辐照前后硬碳的拉曼图在 1350 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 处都有两个明显的特征峰，分别代表了碳材料的 D 峰和 G 峰。其中，D

峰代表着样品结构中的缺陷与无序结构，G 峰是石墨烯的主要特征峰，是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的。分析样品的 D 峰与 G 峰之间的强度比 (I_D/I_G) 可以分析它的缺陷和有序结构及石墨化程度。通过计算，HC、HC-60、HC-100 以及 HC-140 样品的 I_D/I_G 值分别为：1.091、0.689、0.936、1.226。上述结果表明：在低剂量 60 kGy 辐照下，硬碳的石墨化程度增加，而随着吸收剂量的增加，硬碳内部缺陷结构进一步提升，导致 I_D/I_G 提升。当吸收剂量为 140 kGy， I_D/I_G 的值高于未经辐照处理的硬碳。可能是由于硬碳在较低吸收剂量下碳原子吸收了一定的能量，填补了部分晶格缺陷，增加了表面结晶度。而随着吸收剂量的增加，辐照能量对晶格的破坏能力加强，当吸收剂量增加到 140 kGy 时，辐照对于硬碳晶格的破坏性要大于自愈性，因此 I_D/I_G 的值最大。缺陷结构的增加不仅能够增加对钠离子的吸附位点，还能提升硬碳的层间距。

利用氮气 (77 K) 的吸附/解吸等温线测试研究了辐照硬碳的比表面积，测试结果如图 4(b) 所示。陡峭的 N_2 吸附-解吸等温线表明硬碳辐照前后都具有丰富的微孔结构。可以看出，HC、HC-60、HC-100

及 HC-140 的 BET 比表面积分别为 $412.81 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $429.60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $439.93 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $425.34 \text{ m}^2/\text{g}$ 。说明 γ 射线辐照后样品比表面积增大。可能是由于在低剂量辐照下，硬碳石墨化程度增加，一些无法吸附气体的闭孔打开，从而增大了气体吸附量。而随着

吸收剂量的增加，样品的比表面积先增大后减小，这是因为随着吸收剂量的进一步增大，样品中石墨化碳六边形结构中的非晶态碳畴增加了，从而导致一些孔变成闭孔，无法吸附气体从而导致 BET 比表面积下降。

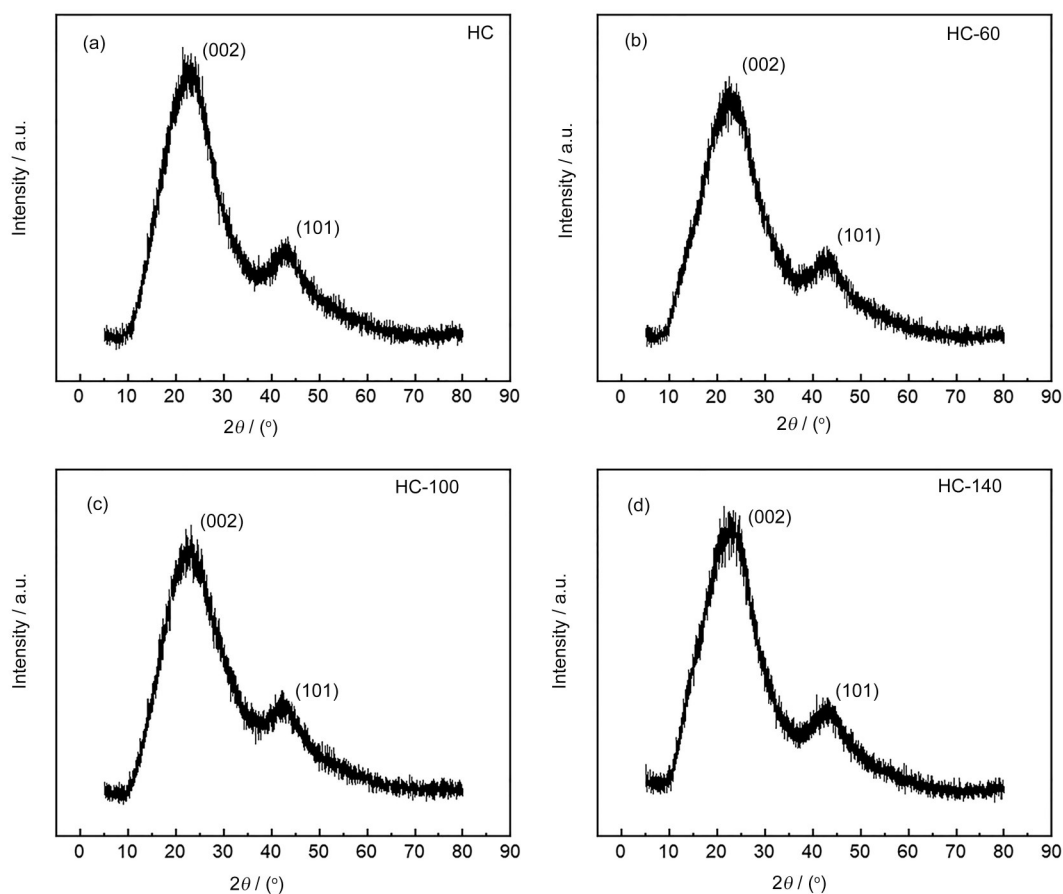


图3 (a)HC、(b)HC-60、(c)HC-100 以及 (d)HC-140 的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of (a) HC, (b) HC-60, (c) HC-100, and (d) HC-140

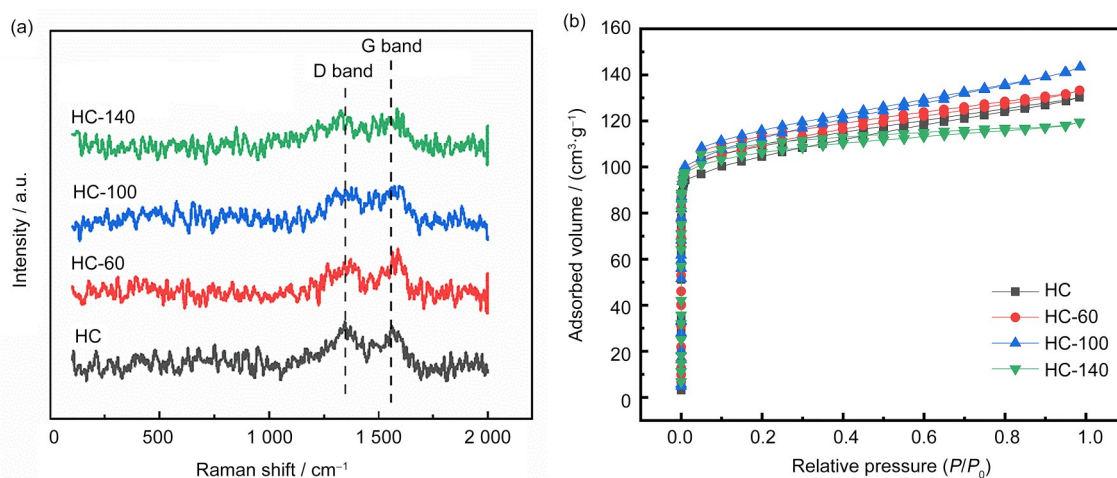


图4 HC、HC-60、HC-100 以及 HC-140 的 (a) 拉曼图和 (b) 氮气 (77 K) 的吸附/解吸等温线图
Fig.4 (a) Raman spectrums and (b) N_2 adsorption/desorption isotherms of HC, HC-60, HC-100, and HC-140

2.2 辐照硬碳的电化学性能

图5显示了HC、HC-60、HC-100和HC-140电极材料前三圈的充放电容量。从图5可知, 经过 γ 射线辐照处理后的硬碳制备的电极材料的储钠容量都有所提升。在低剂量60 kGy辐照下, 电极储钠容量提升不明显。而随着吸收剂量的增加, 100 kGy和140 kGy剂量辐照下, 电极的首圈容量都提高了约140 mAh/g, 说明辐照能够提升硬碳的储钠容量, 这是因为随着吸收剂量的增加, 硬碳的缺陷结构增加, 从而增加了钠离子的吸附位点。首圈过后第二圈容量大幅下降, 是因为电极表面SEI膜的形成。HC、HC-60、HC-100和HC-140样品的首圈库伦效率分别为: 55.5%、59.4%、61.1%和60.0%。表明经过 γ 射线辐照后, 首次充放电形成的SEI膜对后续容量的影响得到改善。

为了评估电极结构的稳定性, 进行了倍率性能测试, 结果如图6所示。从图6可以看出, 未经

γ 射线辐照的HC电极在30 mA/g电流密度下提供199 mAh/g的钠存储容量, 随着电流密度增加到200 mA/g、500 mA/g和1 A/g时, 容量分别迅速下降到108 mAh/g、79 mAh/g和61 mAh/g。HC-60电极在30 mA/g电流密度下与HC电极容量几乎一致, 但是随着电流密度的逐渐增大, HC-60的容量变化幅度更小。这表明经过 γ 射线辐照后HC的倍率性能得到了改善。随着吸收剂量增大, HC-140在30 mA/g电流密度下提供300 mAh/g的储钠容量, 当电流密度增加到1 A/g时, 容量仍然保持在195 mAh/g, 相比未经辐照处理HC的电极容量提高了3倍。图6(b)显示了不同电极在1 A/g电流密度下的循环稳定性。初始阶段HC与HC-60电极容量几乎一致, 但在经过约400次充电/放电循环后, HC-60明显比未经辐照处理的HC电极容量更加稳定。另外, 高吸收剂量下(140 kGy)电极容量增加的同时, 循环稳定性也没有受到影响。

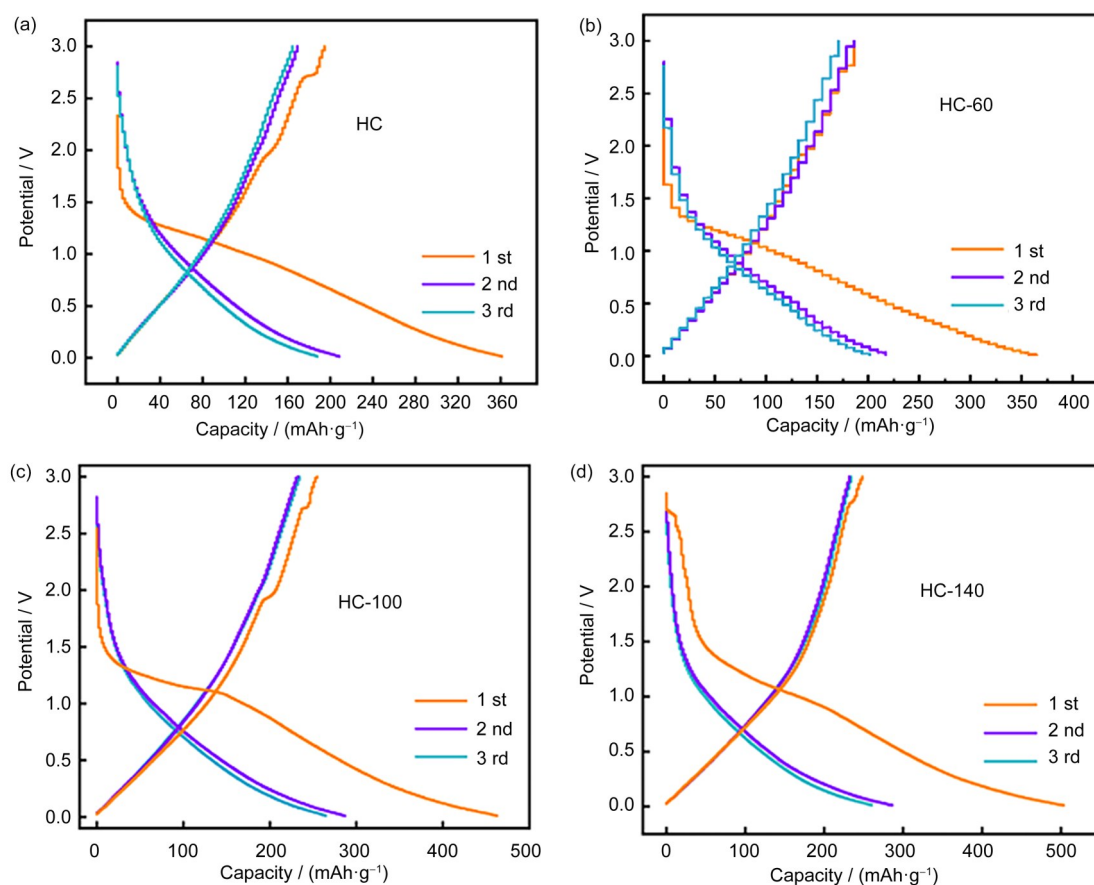


图5 (a)HC、(b)HC-60、(c)HC-100以及(d)HC-140的充放电曲线图(彩色见网络版)

Fig.5 Galvanostatic charge/discharge profiles of (a) HC, (b) HC-60, (c) HC-100, and (d) HC-140 (color online)

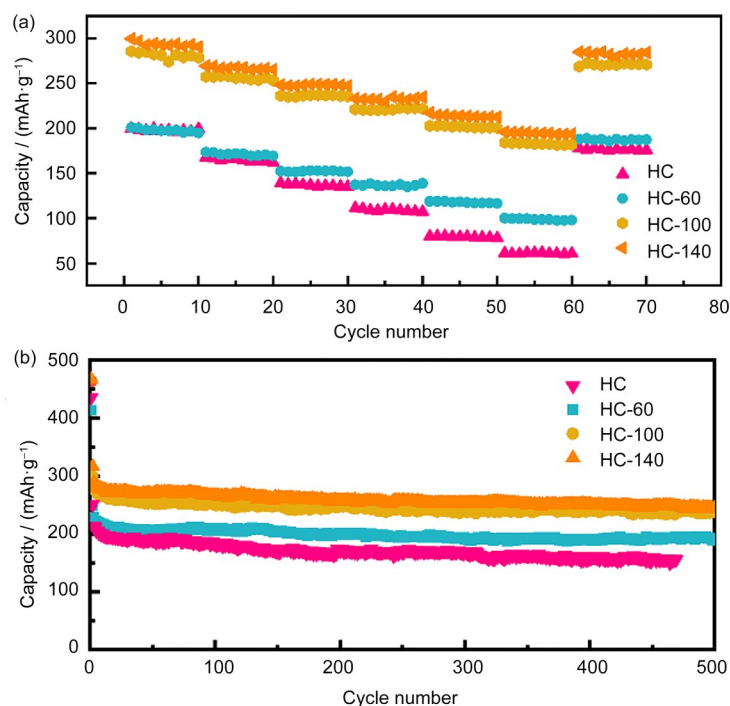


图6 (a)电极在不同电流密度下的倍率性能;(b)电极在1 000 mA/g电流密度下的循环性能(彩色见网络版)

Fig.6 Electrochemical performances of electrodes: (a) rate performance; (b) the cycling capacity at 1 000 mA/g (color online)

3 结论

本文报道了一种简单的高能 γ 射线技术在不使用任何化学掺杂剂、种子或模板的情况下引入大量缺陷策略,制备出缺陷丰富、层间间距大的多孔硬碳材料。硬碳在较低吸收剂量(60 kGy以下)处理后自身的石墨化程度会增加,随着吸收剂量的增加,硬碳的无序结构增加。辐照使得硬碳的缺陷、比表面积和层间尺寸增加。吸收剂量为140 kGy的辐照硬碳表现出最优的储钠性,在30 mA/g电流密度下提供300 mAh/g的储钠容量,当电流密度增加到1 A/g时,容量仍然保持在195 mAh/g,相比未经辐照处理硬碳的电极容量提高了3倍。其可能原因是:(1)高能 γ 射线辐照可以控制硬碳层与层的堆积厚度,扩展Na⁺穿梭通道,促进硬碳材料内部孔结构的进一步细化和富集。微孔结构有利于缩短Na⁺的传输距离;(2)通过辐照处理后硬碳的表面缺陷和活性部位增加,大大提高了电化学性能。重要的是本文验证了高能 γ 射线缺陷策略是一种清洁简便的方法,可以改变碳材料的纳米结构和性能,并促进表面化学反应,为制备其他富含缺陷的碳材料提供了重要依据。

作者贡献声明 宋晓辉负责硬碳制备、辐照实验及结构表征,实验数据处理和分析,论文的撰写

和修改;王硕和高攀负责电池组装和电池性能测试;石海婷和徐志伟负责本文的研究思路和实验方案。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Sun F, Wang H A, Qu Z B, *et al.* Carboxyl-dominant oxygen rich carbon for improved sodium ion storage: synergistic enhancement of adsorption and intercalation mechanisms[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(1): 2002981. DOI: 10.1002/aenm.202002981.
- 2 Nayak P K, Yang L T, Brehm W, *et al.* From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2018, **57**(1): 102-120. DOI: 10.1002/anie.201703772.
- 3 Chayambuka K, Mulder G, Danilov D L, *et al.* From Li-ion batteries toward Na-ion chemistries: challenges and opportunities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(38): 2001310. DOI: 10.1002/aenm.202001310.
- 4 Lu Y X, Rong X H, Hu Y S, *et al.* Research and development of advanced battery materials in China[J]. *Energy Storage Mater.* 2019, **23**: 144-153. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.05.019.
- 5 Lao M M, Zhang Y, Luo W B, *et al.* Alloy-based anode

- materials toward advanced sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(48): 1700622. DOI: 10.1002/adma.201700622.
- 6 Lee M, Hong J, Lopez J, *et al.* High-performance sodium-organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate[J]. *Nature Energy*, 2017, **2**(11): 861-868. DOI: 10.1038/s41560-017-0014-y.
- 7 Hou H S, Qiu X Q, Wei W F, *et al.* Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(24): 1602898. DOI: 10.1002/aenm.201602898.
- 8 张玲玲, 董欢欢, 何祥喜, 等. 中空碳材料用于钠离子电池负极的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2023, **44**(1): 204-217. DOI: 10.7503/cjcu20220620.
- ZHANG Lingling, DONG Huanhuan, HE Xiangxi, *et al.* Progress of hollow carbon materials as anode for sodium-ion battery[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2023, **44**(1): 204-217. DOI: 10.7503/cjcu20220620.
- 9 Wahid M, Puthusseri D, Gawli Y, *et al.* Hard carbons for sodium-ion battery anodes: synthetic strategies, material properties, and storage mechanisms[J]. *ChemSusChem*, 2018, **11**(3): 506-526. DOI: 10.1002/cssc.201701664.
- 10 Li Y, Chen M H, Liu B, *et al.* Heteroatom doping: an effective way to boost sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(27): 2000927. DOI: 10.1002/aenm.202000927.
- 11 谢金明, 庄容, 杜宇轩, 等. 硫掺杂炭材料在钠离子电池负极中的研究进展[J]. *新型炭材料(中英文)*, 2023, **38**(2): 305-316.
- XIE Jinming, ZHUANG Rong, DU Yuxuan, *et al.* Advances in sulfur-doped carbon materials for use as anodes in sodium-ion batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2023, **38**(2): 305-316.
- 12 Dong Y, Lin X J, Wang D K, *et al.* Modulating the defects of graphene blocks by ball-milling for ultrahigh gravimetric and volumetric performance and fast sodium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, **30**: 287-295. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.05.016.
- 13 Liang Y, Lu W L. Gamma-irradiation synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites as lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(19): 17075-17083. DOI: 10.1007/s10854-020-04268-9.
- 14 Li N, Wang Y, Liu L S, *et al.* "Self-doping" defect engineering in SnP_3 @gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **592**: 279-290. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.060.