

# SnO<sub>2</sub>@C 锂离子电池负极材料的制备及其性能研究

陈东, 丘德立, 郑宝成, 谢建晖\*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230000)

**摘要:**采用实心六面体 ZnSnO<sub>3</sub> 为前驱体, 以酚醛树脂为碳源, 经酚醛树脂包覆 ZnSnO<sub>3</sub> 纳米立方体, 然后碳化并经 Na<sub>2</sub>EDTA 处理后获得空心六面体 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料。采用 XRD、SEM、TEM、Raman 等表征手段研究 SnO<sub>2</sub>@C 样品的化学组成、结构与形貌, 并通过电池测试系统对样品进行电化学性能测试。结果表明, 该材料具有空心结构, 表面均匀地包覆了一层碳, 这种在材料表面包覆的碳不仅增加了复合材料的整体导电性, 同时又作为保护物质缓解了 Sn 粒子在充放电过程中的团聚及体积膨胀。因此, 以其制备的负极表现出优异的电化学性能。

**关键词:** SnO<sub>2</sub>@C 复合材料; 锂离子电池; 负极材料; 电化学

**中图分类号:** R155

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)03-0116-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.026

## Preparation of SnO<sub>2</sub>@C anode material for lithium-ion battery and study on its properties

CHEN Dong, QIU De-li, ZHENG Bao-cheng, XIE Jian-hui\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

**Abstract:** Solid hexahedral ZnSnO<sub>3</sub> is used as a precursor, phenolic resin is used as carbon source, solid hexahedral ZnSnO<sub>3</sub> is coated by phenolic resin and then carbonized together. Hollow hexahedral SnO<sub>2</sub>@C composites are obtained after the carbonized materials are treated by Na<sub>2</sub>EDTA. XRD, SEM, TEM, Raman and other characterization methods are utilized to study the chemical composition, structure and morphology of SnO<sub>2</sub>@C samples. The electrochemical performance of the samples is tested through a battery test system. The results show that the sample has a hollow structure and its surface is uniformly coated with a layer of carbon. The carbon coated on the surface of the material not only increases the overall conductivity of the composite material, but also acts as a protective substance to alleviate the agglomeration and volume expansion of Sn particles during charge and discharge. Therefore, the anode electrode prepared from SnO<sub>2</sub>@C composites exhibits excellent electrochemical performance.

**Key words:** SnO<sub>2</sub>@C composites, lithium ion battery, anode material, electrochemistry

锂离子电池 (LIBs) 作为新一代储能装置具有能量密度大、工作电压高、循环寿命长、环境污染小、无记忆效应等优点, 是目前最具发展前景的储能装置之一<sup>[1-3]</sup>。LIBs 的正负极材料是决定其比容量和比能量密度的主要因素。目前, 石墨化碳材料因导电性好、循环稳定等特性成为商用 LIBs 常用的负极材料。但因其理论比容量较低 (372 mA·h/g) 极大地限制了锂二次电池的更新换代<sup>[4-5]</sup>。

1997 年, 日本的 Yoshio Idota 等制备出了锡基非晶态氧化物, 其作为锂离子电池的负极材料展现出了优异的性能。同时引起了国内外研究者对锡基材料的广泛关注。锡基材料中的二氧化锡拥有较高的理论容量 (782 mA·h/g)、较稳定的电压平台、安

全性良好、原料来源广泛和价格便宜等优点, 是一类具有发展潜力的新型锂离子电池负极材料<sup>[6-9]</sup>。研究显示, 锡基材料在与锂的合金脱合金化反应时, 都涉及到自身的体积变化, 在某些情况下, 高达 300%。体积变化会引起电极活性材料的粉碎进而与导电基底脱落, 直接导致电池的电化学性能变差<sup>[10-11]</sup>。为了解决这个问题, 一些设计方案已经被提出, 如制备具有独特结构的二氧化锡, 将 SnO<sub>2</sub> 与导电性较好的碳基材料进行复合。这些方案也确实缓解了体积膨胀, 改善了材料的电化学性能, 为锡基材料作为锂离子电池负极材料的应用提供了可行的方案<sup>[12-16]</sup>。

笔者采用水热和高温煅烧制备了空心六面体

收稿日期: 2019-05-09; 修回日期: 2020-01-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (21801058)

作者简介: 陈东 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料的制备及电池性能研究, 414093757@qq.com。谢建晖 (1986-), 男, 博士, 副教授, 主要从事反应活性和反应机理研究, 通讯联系人, jianhuixie@hfut.edu.cn。

SnO<sub>2</sub>@C 复合负极材料<sup>[17]</sup>。通过 XRD、SEM、TEM 和 Raman 光谱表征了 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料的结构与形貌特征,并对样品进行电化学性能测试,研究了 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料作为锂离子电池负极材料的可行性。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1.1.1 试剂

四氯化锡(SnCl<sub>4</sub>)、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)、柠檬酸三钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、三嵌段共聚物 Pluronic<sup>®</sup> F<sub>127</sub>(HO-EO<sub>100</sub>-PO<sub>65</sub>-EO<sub>100</sub>-H)、苯酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)、甲醛(CH<sub>2</sub>O)、乙二胺四乙酸二钠(Na<sub>2</sub>EDTA),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验用水皆为去离子水。

乙炔黑,电池级,广州松柏化工有限公司生产;氮甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚偏氟乙烯(PVDF),分析纯,东莞市聚氟新材料有限公司生产;六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC),均为电池级,张家港国荣华泰有限公司生产。

#### 1.1.2 仪器

高温管式炉,GSL-1500X 型,合肥科晶材料技术有限公司生产;Land 电池测试系统,CT2001A 型,武汉蓝电电子股份有限公司生产;电化学工作站,CHI760D 型,上海辰华仪器公司生产;惰性气氛手套箱,Universal 型,米卡罗那有限公司生产;XRD, X'Pert PRO MPD 型,荷兰帕纳科公司生产;TEM, HT7700 型,日本 Hitachi 公司生产;SEM, Zeiss Merlin 型,德国 Zeiss 公司生产;Raman 光谱仪, LABRAM-HR 型,日本 HORIBA 公司生产;TG, TG209F3 型,德国耐驰生产;XPS, ESCALAB250Xi 型,美国 Thermo 公司生产。

### 1.2 复合材料的制备

#### 1.2.1 实心 ZnSnO<sub>3</sub> 四面体的合成

A 液:1.41 g SnCl<sub>4</sub> 加入 80 mL 乙醇溶液;B 液:0.545 g ZnCl<sub>2</sub> 和 1.176 g 柠檬酸三钠加入 160 mL 水溶液;C 液:1.64 g NaOH 加入 100 mL 水溶液。将 A 液加入 B 液中,立刻加入 C 液,搅拌 30 min,产物经离心、真空干燥 24 h 后所得的材料在氩气氛围下 450℃ 高温煅烧 2 h,升温速度为 1℃/min,自然冷却后,获得实心 ZnSnO<sub>3</sub> 前驱体<sup>[18]</sup>。

#### 1.2.2 resol-F127 单胶束溶液的合成

D 液:称取 1.92 g Pluronic<sup>®</sup> F127,溶于 30 mL 去离子水中,超声、搅拌 30 min。E 液:将 1.2 g 苯酚、4.2 mL 甲醛和 30 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液依次加入锥形瓶中,将混合物在 70℃ 下油浴搅拌 30 min,得到一种红色的低分子质量酚醛树脂溶液。然后将 D 液缓慢加入 E 液中,在 66℃ 下油浴搅拌 2 h 后,向混合物中加入 100 mL 去离子水,继续搅拌 18 h 后,溶液变为深红色。最后对溶液进行冷水降温,获得 resol-F127 单胶束溶液<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.3 空心六面体 SnO<sub>2</sub>@C 复合物的合成

取 40 mg ZnSnO<sub>3</sub> 与 3 mL 粉红色的 resol-F127 溶液加入 20 mL 去离子水溶液中,经超声、连续搅拌 4 h 后,将溶液转移至 40 mL 反应釜中,置于高温烘箱中 130℃ 下反应 24 h。将上述产物经离心、真空干燥 24 h 后所得的材料在氩气氛围下 700℃ 高温煅烧 2 h,升温速度为 1℃/min,获得实心 ZnSnO<sub>3</sub>@C 复合材料。取得到的材料 20 mg,与 60 mg Na<sub>2</sub>EDTA 在去离子水与乙二醇溶液中水热,去离子水与乙二醇各量取 16 mL,水热反应温度为 180℃,反应时间 8 h,所得产物经去离子水和乙醇各洗涤 3 次,在 60℃ 下真空干燥 24 h,便得到空心 SnO<sub>2</sub>@C 负极材料<sup>[20]</sup>。

### 1.3 材料的结构表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD)对样品的晶体结构进行测试,扫描速率为 5°/min,扫描区间 10~90°。利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB250Xi)检测样品元素组成。利用 LABRAM-HR 型拉曼(Raman)光谱仪进行材料的拉曼表征。热重(TG, TG209F3)分析条件为空气流下以 10℃/min 的升温速率从室温升到 900°。复合材料的微观形貌通过 Zeiss Merlin 型扫描电镜和 HT7700 型透射电镜进行表征。

### 1.4 电极的制备及电化学性能测试

将所得样品与乙炔黑、PVDF 按照质量比为 7:2:1 混合均匀并溶于 NMP 溶液中制成浆料,将所得浆料均匀地涂于铜箔集流体上制成工作电极,80℃ 真空干燥 24 h 制成电极片。以聚丙烯膜为隔膜,电解液为含有 EC、DMC 和 DEC(体积比为 3:4:3)的 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶液。在充满氩气的手套箱中组装成 2032 型纽扣电池,电池静置 12 h 后在电池测试系统(LAND CT2001A)上测试其循环性能和倍率性能,测试电压范围为 0.01~3 V。在该电位范围内采用电化学工作站(CHI760D)测量循环伏安曲线,扫

速为 0.1 mV/s。

## 2 结果与讨论

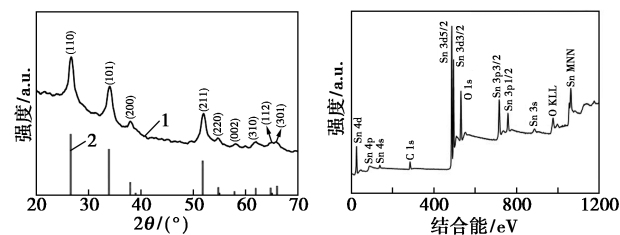
### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 物相分析

样品 SnO<sub>2</sub>@C 的 XRD 图如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可以看出, 对照 PDF 卡 (PDF No. 41-1445), XRD 中衍射峰 2θ = 26.6、33.9、38.9、51.8、54.7、57.8、61.8、64.7、66.0° 分别对应于 SnO<sub>2</sub> 的 (110)、(101)、(200)、(211)、(220)、(002)、(310)、(112)、(301) 晶面, 根据特征峰可以推断出所制备的 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料在 SnO<sub>2</sub> 理想晶体特征峰位置出峰明显、衍射峰尖锐, 证明所制备的材料结晶性良好<sup>[21]</sup>。

为了进一步确认元素组成及价态, 对样品进行 XPS 分析。SnO<sub>2</sub>@C 复合材料的 XPS 谱图如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可以看出, 该样品含有 Sn、O 和 C 3 种元素。

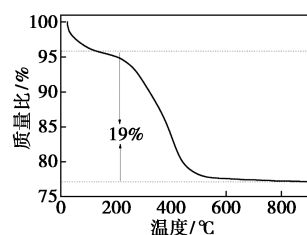
复合材料的热重分析曲线 (TGA) 如图 1(c) 所示。通过热重分析可以计算出复合材料中各种成分所占的比例。测试条件为在流动的空气中从室温以 10℃/min 速率升温至 900℃。在加热过程中, 复合材料会由于碳被氧化导致质量减小, 被减小的部分则为最外层碳的质量。由图 1(c) 可以看出, 在 100℃ 以下的质量损失是由于材料中的残留水分的分解, 最后该材料表面的碳燃烧完, 剩余的部分为二氧化锡。所以, SnO<sub>2</sub>@C 中外层碳的质量比为 19%,



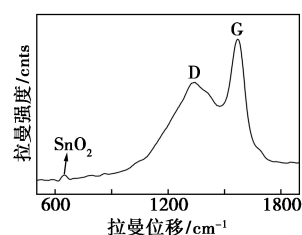
1—SnO<sub>2</sub>@C; 2—PDF No. 41-1445

(a) XRD 图

(b) XPS 能谱图



(c) TGA 图



(d) Raman 光谱图

图 1 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料的 XRD 图、XPS 能谱图、TGA 图和 Raman 光谱图

SnO<sub>2</sub> 的质量比为 81%。

复合材料的拉曼光谱如图 1(d) 所示。由图 1(d) 中可以看出, 在 1 337 cm<sup>-1</sup> 和 1 568 cm<sup>-1</sup> 处可以清楚地看到特征峰, 符合典型的 D 峰和 G 峰。D 峰与无定形碳相关, 而 G 峰是由碳原子的振动引起, 代表碳材料的石墨化程度<sup>[22]</sup>。用 2 种峰强度 I<sub>D</sub> 与 I<sub>G</sub> 的比值 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) 来衡量碳材料的无序程度, 是衡量材料有序度的重要指标。这种复合材料的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0.78, 说明碳材料的内部结构有序化程度较高, 这种有序的碳更有益于电池的循环稳定性。在 640 cm<sup>-1</sup> 处的信号峰属于二氧化锡。

#### 2.1.2 形貌分析

复合材料的形貌图如图 2 所示。

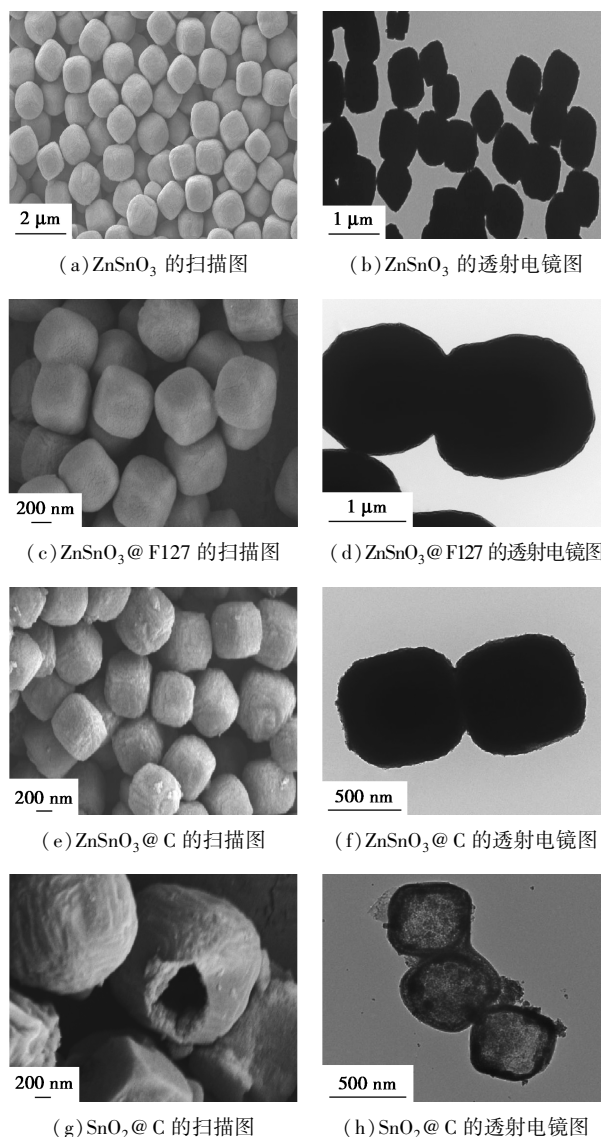


图 2 复合材料的 SEM 和 TEM 图

由图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, 前驱体尺寸相对均匀, 厚度在 500~800 nm 之间。由图 2(c) 和图

2(d)可以看出,酚醛树脂 resol-F127 均匀地包裹在前驱体表面,为下一步产物提供了相对均匀的模板。由图 2(e)和图 2(f)中可以看出,材料在微观下均匀地包覆了一层碳,即酚醛树脂发生了碳化,表面碳层的厚度约为 30 nm。由图 2(g)和图 2(h)可以看出,材料在微观下经乙二醇四乙酸二钠水热处理后,由实心结构转变成了空心结构。通过构建特定的锡基微纳米结构以及与碳等材料复合的手段,既解决材料导电性问题,又使得材料结构稳定性强。因此 SnO<sub>2</sub>@C 内部中空和表面包覆一层碳的独特结构将有效缓解二氧化锡嵌锂时的体积膨胀,有效地改善其电化学性能。

为了证明 SnO<sub>2</sub>@C 中元素 Sn、O、C 的分布情况,在扫描电镜下进行了元素分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,元素 Sn、O、C 在材料中均匀分布。同时,材料表面均匀包覆的碳增加了复合材料的整体导电性。

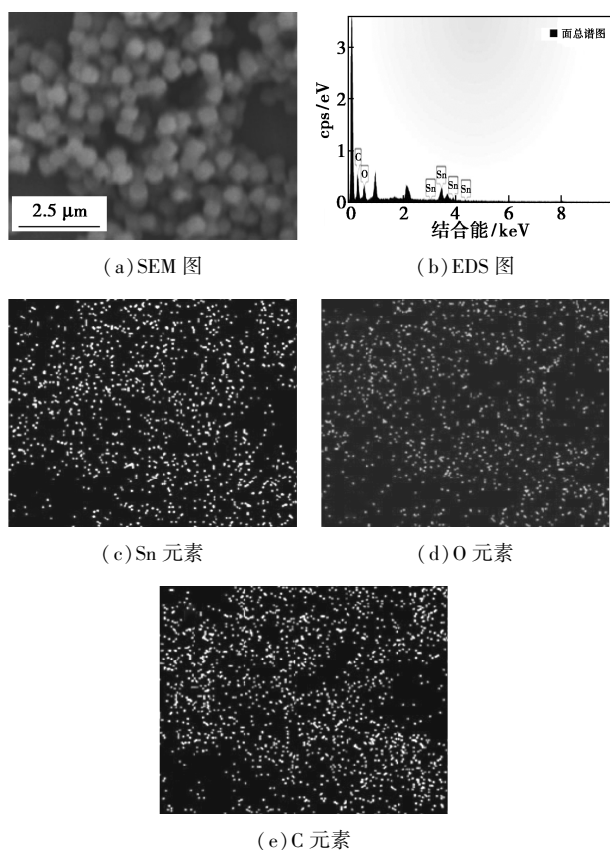


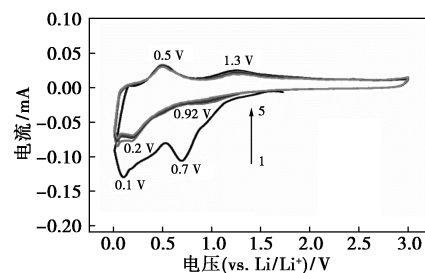
图 3 元素分析图

## 2.2 复合材料的电化学性能分析

### 2.2.1 循环伏安测试

为进一步认识 SnO<sub>2</sub>@C 负极在充电/放电过程中的电化学反应,在 0.01~3 V 电压之间以 0.1 mV/s 的扫速进行循环伏安(CV)测试,如图 4 所示。由图

4 可以看出,在第 1 圈循环 CV 曲线中有 2 个明显的还原峰,第 1 次放电曲线中,0.7 V 处的还原峰是由于 Li 离子与 SnO<sub>2</sub> 反应并形成 SEI 膜( $4\text{Li}^+ + \text{SnO}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{Sn}$ ),在随后的放电过程中转移到 0.92 V<sup>[23]</sup>。Sn 的合金化发生在 0.4 V 至 0 V,并且在随后的循环中出现在 0.2 V。在第 1 个阳极曲线中,第 1 次充电曲线中有 2 个氧化峰,在充电过程中,其分别对应于不同的氧化反应。在 0.5 V 的氧化峰代表的是 Li<sub>x</sub>Sn 的脱合金化( $\text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{Sn}$ ),显示了一个可逆的过程。1.3 V 处的氧化峰是由 Li<sub>2</sub>O 与 Sn 反应生成 SnO<sub>2</sub> 引起( $2\text{Li}_2\text{O} + \text{Sn} \rightleftharpoons 4\text{Li}^+ + \text{SnO}_2 + 4\text{e}^-$ )。CV 曲线高的可逆性进一步证实了可逆的氧化还原反应发生在锂离子电池的锂和 SnO<sub>2</sub>@C 复合物之间。



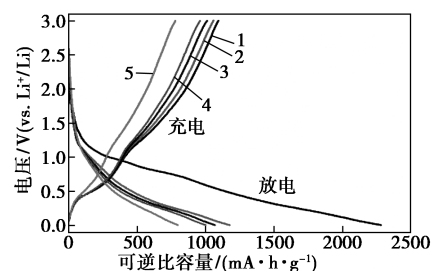
1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈;4—第 4 圈;5—第 5 圈

图 4 SnO<sub>2</sub>@C 复合材料的循环伏安图

此外,图 4 中 2~5 次可逆循环的曲线重合度很高,还原峰、氧化峰的位置基本不变,这是由于材料表面包覆的碳在充放电过程中缓冲了 SnO<sub>2</sub> 的体积变化,改善了电极结构的稳定性,表明该样品具备良好的循环稳定性。

### 2.2.2 充放电性能测试

复合材料在 0.01~3 V 电压区间内、500 mA/g 电流密度下的充放电性能测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,负极的初始(第 1 圈)放电容量为 2 280.2 mA·h/g,初始充电容量为 1 092.6 mA·h/g,造成首次充放电容量损失的主要原因是 SnO<sub>2</sub> 被不



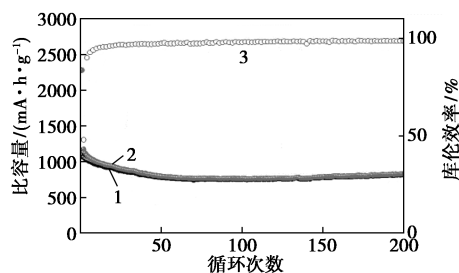
1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 5 圈;4—第 10 圈;5—第 50 圈

图 5 SnO<sub>2</sub>@C 恒流充放电曲线

可逆地还原成 Sn 以及固体电解质膜的生成。经过 2、5、10 次循环后,负极的可逆容量分别 1 174.6、1 065.8 mA·h/g 和 999.2 mA·h/g,而在第 50 次循环后放电容量仍有 795.1 mA·h/g,充电容量为 779.2 mA·h/g,库伦效率高达 97.99%,体现出较好的循环性能。

### 2.2.3 循环性能测试

复合材料的电化学性能图如图 6 所示,显示了在 500 mA/g 的电流密度下的循环。从图 6 中可以看出,在该电流密度下充放电,首圈放电比容量为 2 280.2 mA·h/g,充电比容量为 1 092.6 mA·h/g,首圈的库伦效率为 47.91%。最初的几个循环中容量损失主要归因于充放电过程中的一些不可逆反应如 SnO<sub>2</sub> 中残留了一些 Li<sup>+</sup> 和 SEI 膜的形成。但是从第 40 个周期就开始稳定,在经历 200 次循环之后,该电池的容量依然能保持在 820 mA·h/g 以上,负极的库伦效率(CE)几乎为 100%,说明该材料具有良好的容量保持率。这是由于材料表面包覆的碳增加了复合材料的整体导电性,从而改善其电化学性能。

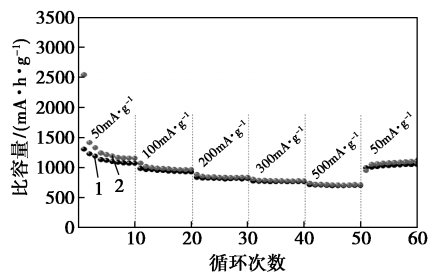


1—充电比容量;2—放电比容量;3—库伦效率

图 6 样品电池循环性能图

### 2.2.4 倍率性能测试

SnO<sub>2</sub>@C 负极的倍率性能如图 7 所示。由图 7 可以看出,在电流密度为 50 mA/g 时,SnO<sub>2</sub>@C 负极具有 1 152.3 mA·h/g 的放电比容量。随着电流密度的增加,SnO<sub>2</sub>@C 负极在 100、200、300 mA/g 和 500 mA/g 电流密度下的放电比容量分别约为 960、



1—充电比容量;2—放电比容量

图 7 不同电流密度下的倍率性能图

840、780 mA·h/g 和 710 mA·h/g。此外,当电流密度在循环后回到 50 mA/g 时,容量可恢复到 1 099.9 mA·h/g。与第 1 个 50 mA/g 的放电比容量相比较,此时的放电比容量的可逆性约为 95.45%,表明该负极材料具有良好的深度放电能力和容量可逆性。

### 2.2.5 交流阻抗测试

电化学阻抗图谱(EIS)是用来研究 SnO<sub>2</sub>@C 电极材料的电荷转移动力学。SnO<sub>2</sub>@C 材料 EIS 谱图如图 8 所示。对未进行循环测试的电池进行电化学阻抗测试。低频区的倾斜斜线部分代表着扩散阻抗,高频区的半圆部分代表着界面和电解液,而半圆半径的大小代表着电荷转移阻抗,半径越小表示着电荷转移的阻力越小<sup>[24]</sup>。从图 8 中可以看出,材料具有低的电荷转移阻抗,证明了该材料具有良好的导电性能。

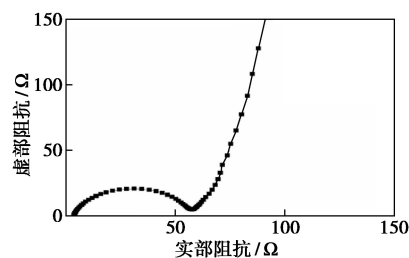


图 8 SnO<sub>2</sub>@C 材料 EIS 谱图

## 3 结论

(1)采用简单水热和高温热解的方法成功制备了 SnO<sub>2</sub>@C 复合负极材料。该材料具有六面体空心结构,表面均匀地包覆了一层碳,各元素在材料中均匀分布。

(2)通过电化学性能测试,在 500 mA/g 的电流密度下循环 200 圈后,其可逆比容量约为 820 mA·h/g,负极的库伦效率几乎为 100%。该复合材料电极良好的电化学性能主要得益于内部中空和表面包覆一层碳的独特结构,有效地缓解了二氧化锡嵌锂时的体积膨胀。材料表面包覆的碳不仅增加了复合材料的整体导电性,同时又作为保护物质缓解了 Sn 粒子在充放电过程中的团聚及体积膨胀,增强了 Li<sup>+</sup> 扩散和电荷转移的动力学。

### 参考文献

- [1] Bruno Scrosati, Jurgen Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. Power Sources, 2010, 195 (9): 2419-2430.
- [2] Jia P, Shao Z, Liu K. Pretreatments-assisted high temperature ball milling route to Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and its electrochemical performance [J].

- Materials Letters, 2014, 130:71-74.
- [3] Akira Izumi, Masakazu Sanada, Koji Furuichi, *et al.* Development of high capacity lithium-ion battery applying three-dimensionally patterned electro[J]. Electrochimica Acta, 2012, 79:218-222.
- [4] Sharon M, Hsu W K, Kroto H W, *et al.* Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 104(1):148-153.
- [5] 李健, 官亦标, 傅凯, 等. 碳纳米管与石墨烯在储能电池中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(7):1233-1243.
- [6] Gao G, Yu L, Wu H B, *et al.* Hierarchical tubular structures constructed by carbon-coated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods for highly reversible lithium storage[J]. Small, 2013, 25(18):2589-2593.
- [7] Zhang H, Zeng W, Li Y, *et al.* Synthesis of SnO<sub>2</sub> flower-like architectures by varying the hydrothermal reaction time[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(9):3674-3679.
- [8] Alaf M, Gultekin D, Akbulut H. Electrochemical properties of free-standing Sn/SnO<sub>2</sub>/multi-walled carbon nano tube anode papers for Li-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2013, 275(23):244-251.
- [9] Deng D, Min G K, Lee J Y, *et al.* Green energy storage materials: Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Sn-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(8):818-837.
- [10] Larcher D, Beattie S, Morcrette M, *et al.* Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17:3759.
- [11] Wang D, Li X, Wang J, *et al.* Defect-rich crystalline SnO<sub>2</sub> immobilized on graphene nanosheets with enhanced cycle performance for Li ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42):22149-22156.
- [12] 姜银珠, 徐粤, 严密. 二氧化锡-石墨烯纳米复合锂离子电池负极的制备和性能表征[C]. 中国材料研讨会, 2011.
- [13] Lou X W, Chen J S, Chen P, *et al.* One-pot synthesis of carbon-coated SnO<sub>2</sub> nanocolloids with improved reversible lithium storage properties[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13):2868-2874.
- [14] Chen J S, Lou X W. SnO<sub>2</sub>-based nanomaterials: Synthesis and application in lithium-ion batteries[J]. Small, 2013, 9(11):1877-1893.
- [15] Zhang C, Peng X, Guo Z, *et al.* Carbon-coated SnO<sub>2</sub>/graphene nanosheets as highly reversible anode materials for lithium ion batteries[J]. Carbon, 2012, 50(5):1897-903.
- [16] Gao M, Chen X, Pan H, *et al.* Ultrafine SnO<sub>2</sub> dispersed carbon matrix composites derived by a sol-gel method as anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28):9067-9074.
- [17] Cho J S, Kang Y C. Nanofibers comprising yolk-shell Sn@void@SnO/SnO<sub>2</sub> and hollow SnO/SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> nanospheres via the Kirkendall diffusion effect and their electrochemical properties[J]. Small, 2015, 11(36):4673-4681.
- [18] Wang L L, Tang K B, Liu Z P, *et al.* Single-crystalline ZnSn(OH)<sub>6</sub> hollow cubes via self-templated synthesis at room temperature and their photocatalytic properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:4352-4357.
- [19] Xi X, Wu D, Han L, *et al.* Highly uniform carbon sheets with orientation-adjustable ordered mesopores[J]. ACS Nano, 2018, 12(6):5436-5444.
- [20] Gao X, Li G, Xu Y, *et al.* TiO<sub>2</sub> Microboxes with controlled internal porosity for high-performance lithium storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(48):14331-14335.
- [21] Kang Y, Li Z, Xu K, *et al.* Hollow SnO<sub>2</sub> nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779:728-734.
- [22] Wang F, Song X, Yao G, *et al.* Carbon-coated mesoporous SnO<sub>2</sub> nanospheres as anode material for lithium ion batteries[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(8):562-565.
- [23] Lian P, Zhu X, Liang S, *et al.* High reversible capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2011, 56:4532-4539.
- [24] 张彩萍, 姜久春, 张维戈. 梯次利用锂离子电池电化学阻抗模型及特性参数分析[J]. 电力系统自动化, 2013, 37(1):54-58. ■

(上接第 115 页)

- [10] Lu G Z, Zhang T G, Feng W, *et al.* Preparation and properties of pseudo-boehmite obtained from high-alumina fly ash by a sintering-CO<sub>2</sub> decomposition process[J]. JOM, 2018, 71(5):499-507.
- [11] Wang Y J, Xu D Q, Sun H T, *et al.* Preparation of pseudoboehmite with a large pore volume and a large pore size by using a membrane-dispersion microstructured reactor through the reaction of CO<sub>2</sub> and a NaAlO<sub>2</sub> solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(7):3889-3894.
- [12] 刘有智. 超重力化工过程与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009:2-5.
- [13] Wang Y H, Chen J F. Synthesis and application of nanoparticles by multiphase reactive precipitation in a high-gravity reactor: II: Modeling[M]//Processing by Centrifugation, 2001.
- [14] Chen J F, Wang Y H, Guo F, *et al.* Synthesis of nanoparticles with novel technology: High-gravity reactive precipitation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4):948-954.
- [15] 李军平, 刘有智. 纳米硫酸钡粒子超重力法制备及其表征[J]. 山西化工, 2002, 22(1):9-10.
- [16] 刘建伟, 刘有智, 张艳辉. 超重力技术制备纳米氧化锌的工艺研究[J]. 化学工程师, 2001, (5):22-23.
- [17] 邹海魁, 陈建峰, 刘润静, 等. 纳米 CaCO<sub>3</sub> 的制备、表面改性及表征[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(5):15-19.
- [18] 郭奋, 梁磊, 王星明, 等. 超重力碳分反应法合成纳米拟薄水铝石[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3):305-307.
- [19] 李友凤. 螺旋通道型旋转床(RBHC)制备纳米水合氧化铝和氧化铝[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2005.
- [20] Strlin A, Hjertberg T. FT-IR Study on interfacial interactions between hydrated aluminium and polar groups in ethylene copolymers[J]. Surface & Interface Analysis, 1993, 20(5):337-340. ■