第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190655

沥青炭填充提高 SnO_2/还原氧化石墨烯负极材料 Coulomb 效率及储钠性能

董 伟[1,2]，梁 冰[2]，沈 丁[1]，杨绍斌[1]，富世博[1]，王文博[1]

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院，辽宁 阜新 123000；
2. 辽宁工程技术大学力学与工程学院，辽宁 阜新 123000)

摘 要：SnO_2 的储钠理论容量高，是很有前景的储钠材料，石墨烯导电性和力学性能良好，是理想的电极材料辅助材料。然而与石墨烯复合后获得的 SnO_2/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料比表面积大，首次 Coulomb 效率低，影响了材料的规模应用。采用水热法，原位合成了 SnO_2/RGO 复合材料，并成功填充沥青炭制备了 C/SnO_2/RGO 复合材料。结果表明：C/SnO_2/RGO 复合材料中 SnO_2 均匀分布在 RGO 结构中，晶粒尺寸约 6 nm；沥青炭填充后的 C/SnO_2/RGO 首次 Coulomb 效率显著提高，比 SnO_2/RGO 提高近 25%；100 次循环以后 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 复合材料容量保持分别为 442.1 和 479.8 mA·h/g；沥青炭的加入使得循环稳定性显著增加，材料的阻抗得到了大幅度改善，增加了 SnO_2 粒子、RGO 以及沥青炭之间的电子以及离子传导性。

关键词：钠离子电池；石墨烯；二氧化锡；负极材料
中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0543–08
网络出版时间：2020–01–14



Improvement of Coulombic Efficiency and Sodium Storage Performance of SnO_2/Reduced Graphene Oxide Anode Materials by Pitch Pyrocarbon Filling

DONG Wei[1,2], *LIANG Bing*[2], *SHEN Ding*[1], *YANG Shaobin*[1], *FU Shibo*[1], *WANG Wenbo*[1]
(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China;
2.School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: Tin dioxide is a promising sodium storage material due to its great theoretical capacity of sodium storage. Graphene has good mechanical properties and electrical conductivity as an ideal conductive additive. However, SnO_2/reduced graphene oxide (RGO) composite has a large specific surface area and its initial Coulombic efficiency is low, thus affecting the application. In this paper, SnO_2/RGO composites were synthesized by a hydrothermal method, and C/SnO_2/RGO composites were alos prepared *via* filling the pitch pyrocarbon. The results show that SnO_2 in C/SnO_2/RGO composite is uniformly distributed in RGO with the size of 6 nm. The initial Coulomic efficiency of C/SnO_2/RGO nanocomposite with pitch pyrocarbon filling is improved, which is nearly 25% greater than that of SnO_2/RGO composite. The specific capacities of SnO_2/RGO and C/SnO_2/RGO composites are 442.1 and 479.8 mA·h/g, respectively, after 100 cycles. The addition of pitch pyrocarbon results in an increase in cycle stability, and the material impedance is improved, thus increasing the electrons and ionic conductivity among SnO_2 particles, RGO and pitch pyrocarbon.

Keywords: sodium-ion battery; graphene; tin dioxide; anode material

随着全世界环保意识的逐渐增强，化石燃料的污染越来越受到人们重视，我国 2017 环保新政也深刻体现这一点。化石燃料是当今世界主要的能源来源，其燃烧时产生的二氧化碳、二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳、可吸入颗粒物等是污染空气以及温室效应的主要原因。高效合理利用新能源，如太

收稿日期：2019–09–26。　修订日期：2019–11–18。
基金项目：国家自然基金(51874167，21808095)。
第一作者：董 伟(1986—)，男，博士，讲师。
通信作者：杨绍斌(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–09–26.　**Revised date:** 2019–11–18.
First author: DONG Wei (1986–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: lgddongwei@163.com
Correspondent author: YANG Shaobin (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lgdysb@163.com

阳能、风能、生物能等，是解决这一问题的重要手段，而储能技术是制约新能源发展的重要因素[1–4]。储能技术主要包括物理储能(如抽水蓄能、飞轮储能等)和化学储能(如各类二次电池、超级电容器等)。目前在商业化的二次电池中容量最高，应用最广泛，发展最成熟是锂离子电池[5–7]。然而锂资源在地球上属于稀缺资源，不适合规模储能，采用其同族元素钠代替锂制备钠离子电池在规模储能方面更具有优势[8–10]。寻找合适的负极材料是钠离子电池发展的关键问题之一，锂电中广泛应用的石墨层材料因间距过小不适储钠[11–12]，可逆容量仅为锂离子电池的1/10 左右。非石墨碳材料具有较大的层间距和无定形结构，因而有一定的储钠能力，如蔗糖[13]、聚苯胺[14]、间苯二酚甲醛树脂[15]等前驱体制备的热解碳，但由于碳材料理论容量较低，很难满足高容量电池发展的需求。

SnO_2 具有较高的理论储钠容量(约 1 378 mA·h/g)，但是导电性差，循环过程中体积膨胀，容量衰减过快，限制了其应用[16–17]。石墨烯导电性和力学性能良好，是理想的电极材料辅助材料[18–19]，Meng 等[20]采用一步水热法制备了 SnO_2@graphene 纳米复合材料，在 100 mA/g 的电流密度下经过 100 次循环容量为 343 mA·h/g，首次 Coulomb 效率约为 36.4%。Fan 等[21]制备了 SnO_2/氮掺杂石墨烯复合材料，在 50 mA/g 的电流密度下经过 100 次循环容量为 409.6 mA·h/g，首次 Coulomb 效率为 31.7%。Ma 等[22]采用水热法制备了 SnO_2/RGO 干凝胶，在 50 mA/g 的电流密度下首次 Coulomb 效率为 38.9%，在 500 mA/g 的电流密度下经过 266 次循环容量为 189.4 mA·h/g。

首次 Coulomb 效率(initial Coulombic efficiency，ICE)是衡量负极材料性能的一个重要指标，ICE 较低会导致正负极材料不匹配，造成正极材料浪费[23]。ICE 低的主要原因是首次放电过程中生成固体电解质膜(SEI)膜造成的，SEI 膜形成伴随部分钠离子消耗，钠离子被消耗使得不可逆容量的增加，降低电极材料充放电效率。而 SEI 膜一般与材料的比表面积有关，材料的比表面积越大，SEI 膜消耗的钠离子越多，首次 Coulomb 效率越低。SnO_2 和石墨烯复合能够大幅度提高负极材料的导电性和循环性能，然而石墨烯比表面积大，这也是首次 Coulomb 效率普遍较低的原因。本工作采用水热法，原位合成了还原氧化石墨烯和纳米 SnO_2 复合材料，然后采用沥青炭进行填充，成功制备了沥青炭、SnO_2 和石墨烯复合材料(C/SnO_2/RGO)，研究了其组成、形貌以及电化学性能。

1 实验

1.1 制备方法

采用改性 Hummers 法[24]制备氧化石墨(GO)，然后蒸馏水洗至中性，60 ℃烘干，得到 GO 样品。将 1 g GO 和 1 g $SnCl_2·H_2O$ 溶于离子水中，超声 4 h；移至水热反应釜 180 ℃反应 12 h；之后采用去离子水洗涤 3 遍，为了使材料不团聚采用冷冻干燥，得到 SnO_2 和还原氧化石墨烯(RGO)复合材料，记作 SnO_2/RGO。在不加入 GO 或 $SnCl_2·H_2O$ 情况下，按照上述方法分别制备纯 SnO_2 和 RGO，作为对比样。

将一定量的沥青融入四氢呋喃中，完全溶解后过滤，在滤液中加入一定量的 SnO_2/RGO 复合材料，搅拌 1 h，加热至 80 ℃将四氢呋喃蒸干，得到沥青填充的 SnO_2/RGO 复合材料。将沥青填充的 SnO_2/RGO 复合材料在管式气氛炉中，氮气保护条件下加热到 600 ℃，获得沥青炭填充的 SnO_2/RGO 复合材料，记作 C/SnO_2/RGO。

按照质量比 8:1:1 称取活性材料、碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂，进行制浆，集流体采用铜箔，在 120 ℃真空烘干。隔膜采用 Cellgard-2400 型聚丙烯膜，电解液采用 1.0 mol/L $NaClO_4$ 的碳酸丙烯酯-碳酸乙烯酯(PC-EC，体积比为 1:1)溶液，对电极采用金属钠。

1.2 表征与测试

采用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析晶体结构；采用日本日立公司的 TM3030 型扫描电子显微镜(SEM)分析表面形貌；采用日本电子株式会社 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)分析微观形貌和结构；采用北京精微高博 JW-04 型动态比表面快速测定仪测定比表面积；采用德国耐驰公司的 TG209F1 型热重分析仪进行热性能分析；采用深圳市新威尔公司的 NEWARE BTS-3000 型电池测试系统进行充放电测试，电压范围为 0.02~2.00 V；采用上海辰华公司的 604E 型电化学工作站进行循环伏安测试，电压范围 0.01~2.00 V，扫描速率 0.2 mV/s；交流阻抗振幅为 5 mV，频率范围 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的物

相分析结果如图 1 所示。由图 1 可见，RGO 的衍射峰位置在 24°附近，衍射峰形状为馒头状，该峰为碳材料的(002)晶面衍射峰，由 Bragg 方程得出 RGO 平均层间距为 0.380 nm。SnO_2 在 26.5°、33.8°、37.7°以及 51.6°等位置出现衍射峰，与金红石相结构 SnO_2 标准谱(JCPDS 41-1445)衍射峰位置一致，说明生成的 SnO_2 为金红石相，并且峰强度低，宽度较大，表明 SnO_2 晶粒尺寸较小。SnO_2/RGO 材料中出现的特征峰与 SnO_2 相似，说明生成 SnO_2 同样是金红石结构，只是峰的强度进一步降低，并且宽化程度更大，近似馒头峰，表明 SnO_2/RGO 中的 SnO_2 趋于无定型结构。沥青炭填充获得的 C/SnO_2/RGO 材料的衍射峰位置与 SnO_2 相似，说明 600 ℃的热处理并没有将 SnO_2 还原，峰强度进一步降低，这可能是由于沥青炭的增加使得 SnO_2 降低所致。同时 24°附近的峰相对 SnO_2/RGO 增强，同样是与沥青加入并炭化后使得复合材料中碳含量增加有关。

用热重分析技术测定 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 系列样品中 SnO_2 的质量分数。样品在空气中以 5 ℃/min 的速率加热，温度范围为室温到 800 ℃。如图 2 所示，当温度达到 500 ℃以后，质量变化不再明显，SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 复合材料中 SnO_2 的质量分数分别为 59.8%和 46.5%。

RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 四种样品的表面形貌见图 3。由图 3 可见，通过冷冻干燥获得的 RGO 样品表面有很多褶皱，类似石墨烯薄纱状。水热法制备的 SnO_2 样品由长短不一的棒状或者粒状结构组成。经冷冻干燥制备的 SnO_2/RGO 较好的保持了 RGO 的形貌，从表面上看不到 SnO_2，这可能是由于生成的 SnO_2 粒度太小，不易观察所

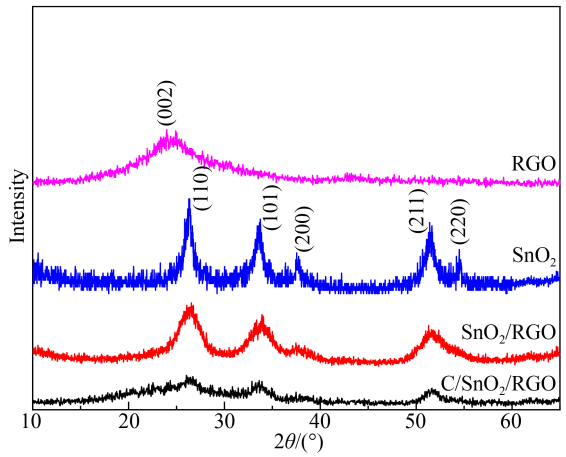


图 1　RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的 XRD 谱
Fig. 1　XRD spectra of reduced graphene oxide (RGO), SnO_2, SnO_2/RGO and C/SnO_2/RGO

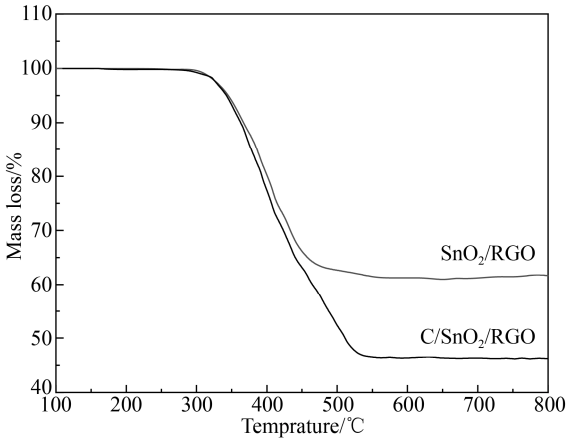
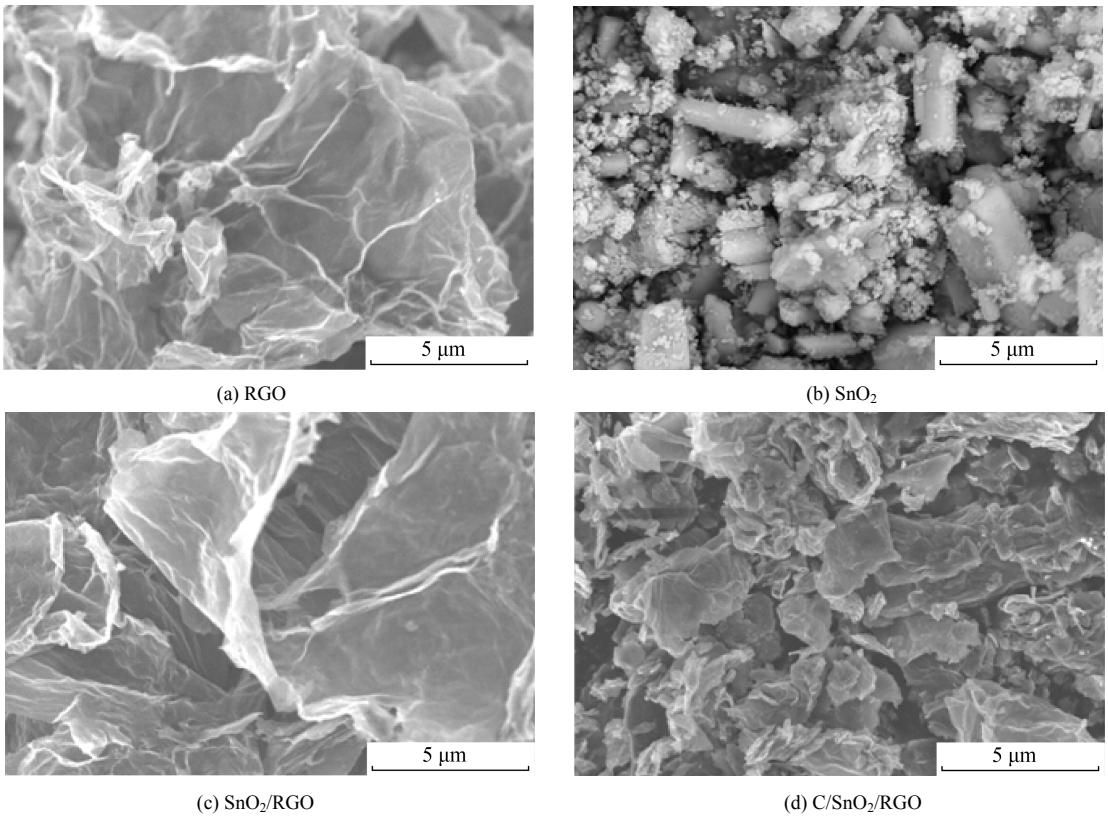


图 2　SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 复合材料的热重分析曲线
Fig. 2　Thermogravimetric analysis curves of SnO_2/RGO and C/SnO_2/RGO

致，采用冷冻干燥获得的样品表面保持了 RGO 薄纱、褶皱形貌。沥青炭填充获得的 C/SnO_2/RGO 薄纱、褶皱消失。比表面积分析表明 RGO、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的比表面积分别为 630.2，458.6 和 9.8 m^2/g，说明沥青炭填充大大降低了材料的比表面积。

C/SnO_2/RGO 的合成示意图见图 4。经过 4 h 超声后氧化石墨片层剥离形成氧化石墨烯，氧化石墨烯表面有大量含氧官能团，在水中易电离，表面带负电。加入 $SnCl_2·2H_2O$ 后，带负电的氧化石墨烯吸引带正电的 Sn^{2+}，同时 $SnCl_2$ 水解成为 $Sn(OH)_2$，成为形核核心，起到分散和细化作用。在水热的高温高压以及氧作用下分解生成 SnO_2。同时氧化石墨烯也被还原为还原氧化石墨烯，冷冻干燥后形成蓬松的 SnO_2 和还原氧化石墨烯(RGO)复合材料 SnO_2/RGO。沥青在四氢呋喃溶剂中能够快速溶解，将冷冻干燥获得的蓬松的 SnO_2/RGO 加入沥青四氢呋喃溶液中，搅拌并不断升温。随着温度升高，四氢呋喃溶剂蒸发。在溶剂蒸发的同时，沥青聚集在孔隙中，在后续加热至 600 ℃过程中，沥青发生碳化，沥青分子不断热解和缩聚集于孔隙处，即堵塞了空隙，降低了表面积，同时由于碳层边缘含氧官能团与沥青的交联，稳定了材料的结构。

对 C/SnO_2/RGO 进行了透射电镜分析，如图 5 所示。图 5a 为低分辨照片，可见大量的黑色颗粒分布在 RGO 片层上。图 5b 为高分辨照片，由图 5b 可见黑色颗粒尺寸约 6 nm，图 5b 内插图为 C/SnO_2/RGO 的选区电子衍射(SADE)花样，衍射环主要为 SnO_2 多晶的(110)、(101)、(211)和(200)衍射环，与 XRD 分析结果一致。



(a) RGO (b) SnO_2

(c) SnO_2/RGO (d) C/SnO_2/RGO

图 3 四种样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of four samples

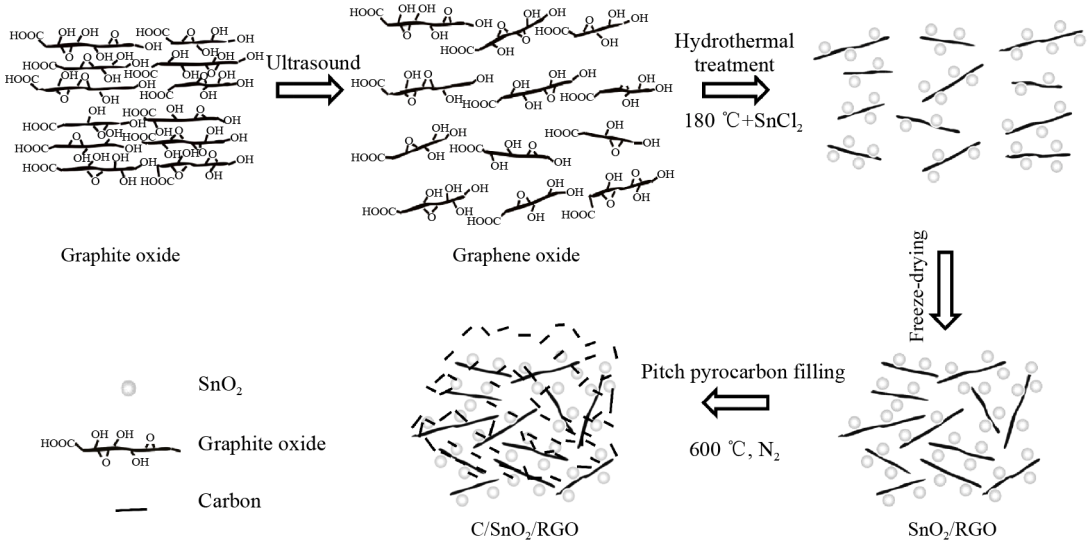
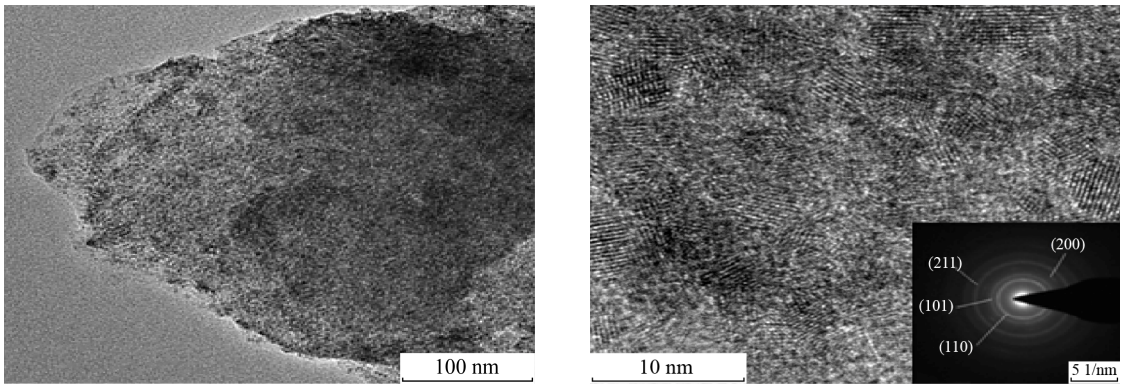


图 4 C/SnO_2/RGO 的合成示意图

Fig. 4 Schematic of synthesis of C/SnO_2/RGO

2.2 电化学性能分析

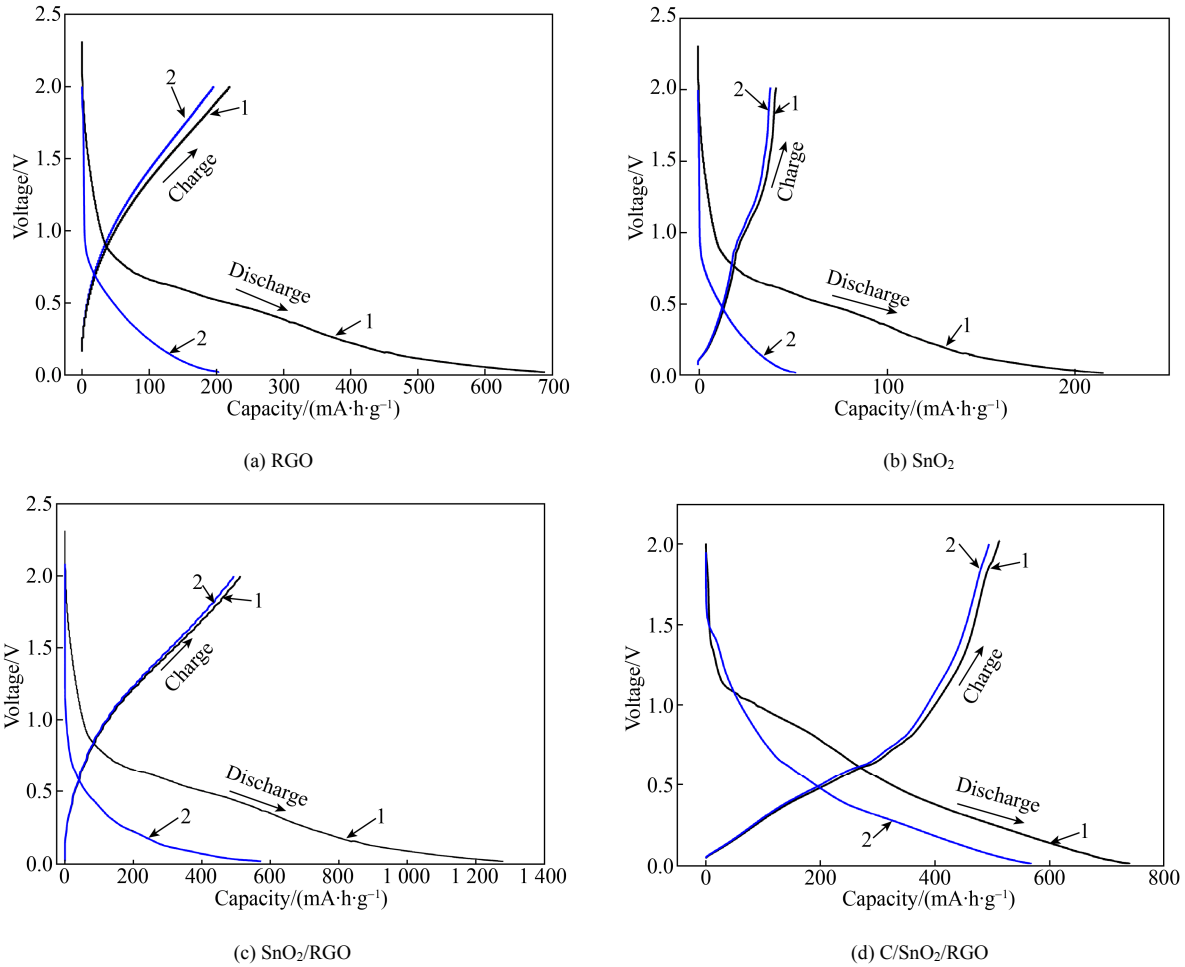
在 20 mA/g 电流密度下，RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的样品的充放电曲线如图 6 所示。RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的首次充电容量分别为 219.6、41.6 和 576.2 和 513.1 mA·h/g，首次 Coulomb 效率分别为 31.8%、19.3%、45.0%和 70.2%。SnO_2/RGO 复合材料的放电容量最大，但是首次 Coulomb 效率仅不到 50%；而沥青炭填充后的 C/SnO_2/RGO 首次 Coulomb 效率最高，比 SnO_2/RGO 提高近 25%，这可能与沥青炭填充大大降低了材料的比表面积有关，低比表面积有益于减少循环过程中 SEI 膜形成造成的容量损失。



(a) Low magnification image　(b) High magnification image and selected area electron diffraction

图 5　C/SnO_2/RGO 的 TEM 照片

Fig. 5　TEM images of C/SnO_2/RGO



(a) RGO　(b) SnO_2

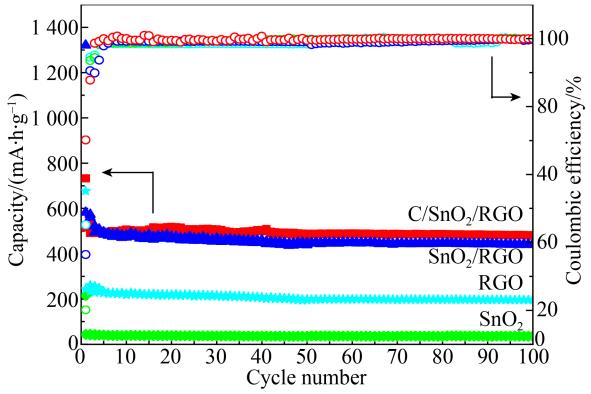
(c) SnO_2/RGO　(d) C/SnO_2/RGO

图 6　4 种样品的充放电曲线

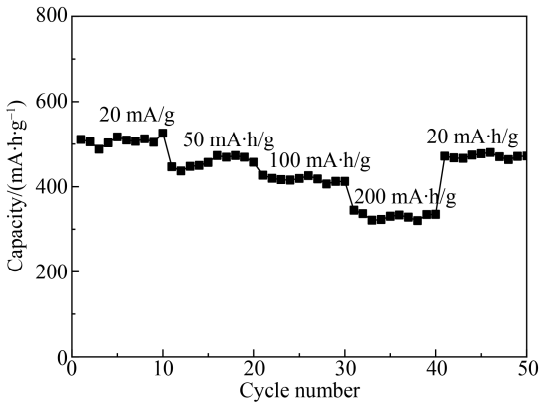
Fig. 6　Charge and discharge curves of four samples

4 个样品的循环性能曲线和 C/SnO_2/RGO 的倍率性能曲线如图 7 所示。图 7a 为 20 mA/g 的电流密度下循环性能，100 次循环后 RGO、SnO_2、SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 四个样品的充电容量分别为 195.4、35.5、442.1 和 479.8 mA·h/g。初始 SnO_2/RGO 的容量较高，100 次循环以后 C/SnO_2/RGO 的容量保持量却最高，说明 C/SnO_2/RGO 的循环稳定性进一步得到提高。为此测试了该材料的的

倍率性能，如图 7b 所示，电流密度为 20、50、100 和 200 mA/g 时，C/SnO_2/RGO 复合材料充电比容量分别为 507.9、457.5、416.8 和 330.4 mA·h/g。电流密度恢复至 20 mA/g 时，容量恢复到 471.1 mA·h/g，倍率性能较好。



(a) Cycle performance

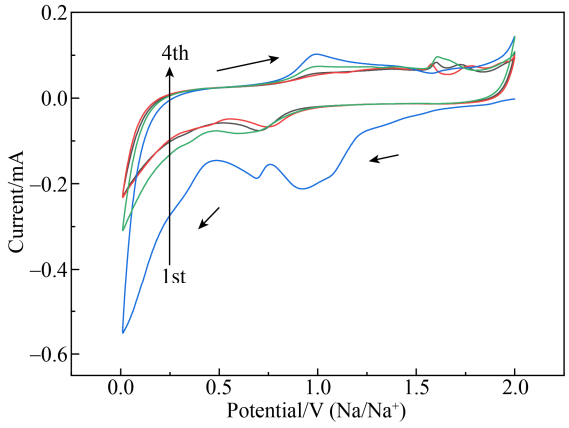


(b) Rate capability

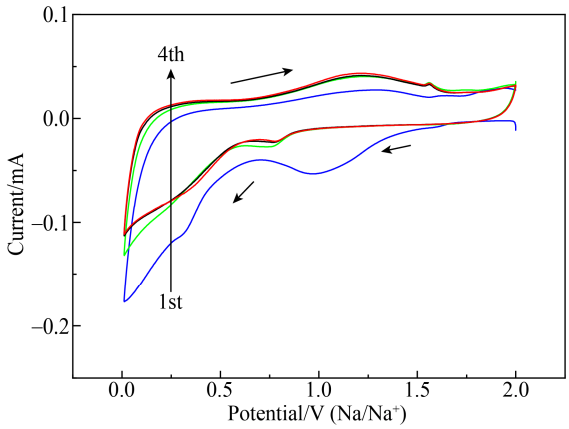
图 7 4 种样品的循环性能和 C/SnO_2/RGO 的倍率性能

Fig. 7 Cycle performance of four samples and rate performance of C/SnO_2/RGO

为进一步研究 Na^+在 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 中的脱嵌反应，对样品进行循环伏安测试，结果见图 8。由图 8 可见，从高电位向低电位的首次扫描过程中，即还原反应过程中，2 种材料均在 0.5~1.5 V 附近出现宽泛的还原峰，在 0 V 附近出现尖锐的还原峰。与第 2 周循环的还原反应相比，2 种材料均存在部分不可逆面积，SnO_2/RGO 不可逆面积所占比例明显大于 C/SnO_2/RGO，这与首次 Coulomb 效率一致，其中 0.5~1.5 V 不可逆面积对应材料中的 2 个不可逆反应：1) Na^+与 SnO_2 的合金化反应($SnO_2+4Na^++4e^-\rightarrow Sn+2Na_2O$)，即 SnO_2 还原为 Sn 和 Na_2O[25–26]，而 Na_2O 为惰性材料，造成 Na^+的损耗；2) 电解液分解形成 SEI 膜的不可逆反应，同样造成 Na^+的损耗。在 0 V 附近的不可逆面积，对应 Na^+在碳微孔或缺陷中嵌入形成的部分不可逆钠。从第 2 周开始，还原曲线逐渐趋于稳定，还原峰位置集中在 0.5~1.0 V，对应 Na^+和金属 Sn 的合金化反应。前 3 周循环过程中，0 V 附近的还原峰有逐渐减小趋势，这也是前几次循环容量减小的主要原因。3 周以后峰的形状基本相似，表明 SEI 膜逐渐趋于稳定。从低电位向高电位的首次扫描过程中，即氧化反应过程中，在 0.75~1.5 V 以及 1.5~1.75 V 出现氧化峰，对应于 Na_xSn 去合金化过程，而 Na^+从 RGO 中脱出过程的氧化峰不明显[27]。



(a) SnO_2/RGO



(b) C/SnO_2/RGO

图 8 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves of SnO_2/RGO and C/SnO_2/RGO

为对比 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的阻抗性能，采用交流阻抗方法研究了 2 个样品第 4 次循环后阻抗情况，见图 9。由图 9 可见，2 个样品的交流阻抗曲线形状非常相似，都是由中高频区半圆和低频区斜线构成。半圆主要对应为 SEI 膜电阻和界面阻抗，斜线对应为离子在负极材料中的扩散阻抗。相比

SnO_2/RGO 阻抗，C/SnO_2/RGO 阻抗谱的半圆直径有了大幅度减小，沥青炭的加入使得材料的阻抗得到了大幅度改善，这可能是沥青炭的填充减少了孔隙，使得比表面积减小，SEI 膜阻抗大幅度减小，同时空隙被填充炭，增加了 SnO_2 粒子、RGO 以及沥青炭之间的电子以及离子传导性所致。

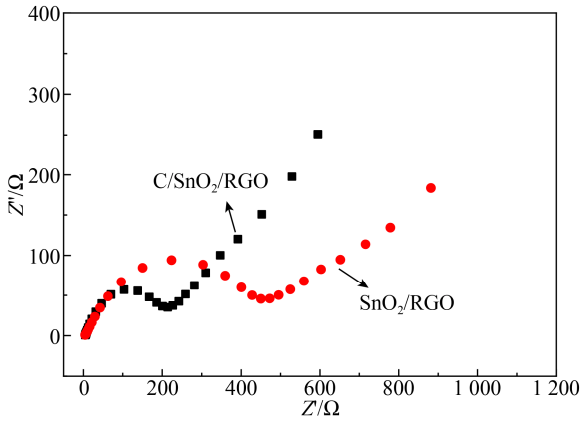


图 9　SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 的交流阻抗曲线

Fig. 9　Alternating current impedance curves of SnO_2/RGO and C/SnO_2/RGO

3　结论

采用水热方法制备了金属氧化物 SnO_2 与 RGO 复合材料 SnO_2/RGO，之后加入沥青并在 600 ℃炭化，获得沥青炭填充的 C/SnO_2/RGO 复合材料。SnO_2 均匀分布在 RGO 结构中，晶粒尺寸约 6 nm。电化学测试表明 SnO_2/RGO 复合材料的放电容量最大，但是首次 Coulomb 效率很低，不到 50%；而沥青炭填充后的 C/SnO_2/RGO 首次 Coulomb 效率显著提高，比 SnO_2/RGO 提高近 25%。100 次循环以后 SnO_2/RGO 和 C/SnO_2/RGO 复合材料容量保持分别为 442.1 和 479.8 mA·h/g。沥青炭的加入使得循环稳定性显著的增加，材料的阻抗得到了大幅度改善，增加了 SnO_2 粒子、RGO 以及沥青炭之间的电子以及离子传导性。

参考文献:

[1] LV F, WANG Z, SHI L, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 441: 227175.

[2] KIM D S, KIM Y E, KIM H. Improved fast charging capability of graphite anodes *via* amorphous Al_2O_3 coating for high power lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 422: 18–24.

[3] 杨绍斌, 董伟, 沈丁, 等. 钠离子电池正极材料的研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(13): 13001–13006.
YNAG Shaobing, DONG Wei, SHEN Ding, et al. Funct Mater (in Chinese), 2015, 46(13): 13001–13006.

[4] MOYER K, MENG C, MARSHALL B, et al. Carbon fiber reinforced structural lithium-ion battery composite: Multifunctional power integration for CubeSats[J]. Energy Storage Mater, 2020, 24: 676–681.

[5] FAN X, JI X, CHEN L, et al. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents[J]. Nat Energy, 2019, 4(10): 882–890.

[6] CHOUDHURY S, STALIN S, VU D, et al. Solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries[J]. Nat commun, 2019, 10(1): 1–8.

[7] 杨绍斌, 董伟, 沈丁, 等. 钠离子电池负极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1054–1064.
YANG Shaobin, DONG Wei, SHEN Ding, et al. T Nonferr Metal Soc (in Chinese), 2016, 26(5): 1054–1064.

[8] 王勇, 刘雯, 郭瑞, 等. 钠离子电池正极材料研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 1–15.
WANG Yong, LIU Wen, GUO Rui, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2018, 37(10): 1–15.

[9] 张英杰, 朱子翼, 董鹏, 等. 钠离子电池碳基负极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(11): 4106–4115.
ZHNAG Yingjie, ZHU Ziyi, DONG Peng, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2017, 36(11): 4106–4115.

[10] PALOMARES V, CASAS-CABANAS M, CASTILLO-MARTÍNEZ E, et al. Update on Na-based battery materials. A growing research path[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(8): 2312–2337.

[11] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(8): A803–A811.

[12] CHEVRIER V L, CEDER G. Challenges for Na-ion negative electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(9): A1011–A1014.

[13] 董伟, 杨绍斌, 沈丁, 等. 石油沥青和葡萄糖热解炭的可逆储钠性能研究[J]. 新型炭材料, 2017, 32(3): 227–233.
DONG Wei, YANG Shaobin, SHEN Ding, et al. New Carbon Mater (in Chinese), 2017, 32(3): 227–233.

[14] HAN H, LU H, JIANG X, et al. Polyaniline hollow nanofibers prepared by controllable sacrifice-template route as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 301: 352–358.

[15] LI F, XIE L, SUN G, et al. Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel: Preparation, structure and applications in energy storage devices[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 279(1): 293–315.

[16] LI X, SUN X, GAO Z, et al. Fabrication of porous carbon sphere@SnO_2@carbon layer coating composite as high performance anode for sodium-ion batteries[J]. Appl Surf Sci, 2018, 433: 713–722.

[17] DURSUN B, TOPAC E, ALIBEYLI R, et al. Fast microwave synthesis of SnO_2@ graphene/N-doped carbons as anode materials in sodium ion batteries[J]. J Alloy Compd, 2017, 728: 1305–1314.

[18] CHEN H, ZHANG H, WU Y, et al. Nanostructured Nb_2O_5 cathode for high-performance lithium-ion battery with Super-P and graphene compound conductive agents[J]. J Electroanal Chem, 2018, 827: 112–119.

[19] WEI X, GUAN Y, ZHENG X, et al. Improvement on high rate performance of $LiFePO_4$ cathodes using graphene as a conductive agent[J]. Appl Surf Sci, 2018, 440: 748–754.

[20] MENG J K, WANG W W, WANG Q C, et al. Graphene supported ultrafine tin oxide nanoparticles enable conversion reaction dominated mechanism for sodium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2019, 303: 32–39.

[21] FAN L, SONG X, XIONG D, et al. Nitrogen-doping of graphene enhancing sodium storage of SnO_2 anode[J]. J Electroanal Chem, 2019, 833: 340–348.

[22] MA C, JIANG J, XU T, et al. Freeze-drying-assisted synthesis of porous SnO_2/rGO xerogels as anode materials for highly reversible lithium/sodium storage[J]. Chem Electro Chem, 2018, 5(17): 2387–2394.

[23] YANG S, DONG W, SHEN D, et al. Composite of nonexpansion reduced graphite oxide and carbon derived from pitch as anodes of Na-ion batteries with high coulombic efficiency[J]. Chem Eng J, 2017, 309: 674–681.

[24] YANG S, DONG W, SHEN D, et al. Composite of nonexpansion reduced graphite oxide and carbon derived from pitch as anodes of Na-ion batteries with high coulombic efficiency[J]. Chem Eng J, 2016, 309: 674–681.

[25] WANG Y, LIM Y, PARK M, et al. Ultrafine SnO_2 nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances[J]. J Mater Chem A, 2013, 2(2): 529–534.

[26] LYTLE J C, YAN H, ERGANG N S, et al. Structural and electrochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous tin (IV) oxide films[J]. J Mater Chem, 2004, 14(10): 1616–1622.

[27] 董伟, 杨绍斌, 梁冰, 等. 热还原氧化石墨的可逆储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 619–624.
DONG Wei, YANG Shaobin, LIANG Bing, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 619–624.