

Bi/SnO_x@C 异质结构材料制备及其钠离子电池性能

高 林¹, 苗世昌², 张露露¹, 杨学林¹

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 湖北省微电网创新协同中心, 湖北 宜昌 443002;

2., 三峡大学材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 锡基氧化物及其合金具有制备简单和理论比容量高等优点, 是一种有前途的钠离子电池负极材料。然而, 锡基氧化物及其合金在循环过程中会发生颗粒团聚及体积形变, 导致电极粉化、容量衰减和倍率性能差等问题。在此, 本工作采用氯化钠模板法合成了 Bi/SnO_x 颗粒锚定在超薄碳层上的复合材料(Bi/SnO_x@C), 构筑了一种均匀的 Bi/SnO_x@C 异质结构。其中, 超薄碳层可以有效抑制 Bi/SnO_x 复合颗粒的团聚并增加电极材料比表面积, 提供更多活性位点, 同时 Bi/SnO_x 也能够贡献更多的比容量。超薄碳层与 Bi/SnO_x 复合颗粒的协同作用可以有效提高电极材料循环稳定性, 对于构筑高性能电极材料具有重要意义。

关键词: 氯化钠模板; 超薄碳层; 负极材料; 钠离子电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2909-08

网络出版时间: 2022-09-29



Preparation of Bi/SnO_x@C Heterostructure Materials and Their Performance in Na-Ion Batteries

GAO Lin¹, MIAO Shichang², ZHANG Lulu¹, YANG Xuelin¹

(1. College of Electrical Engineering & New Energy, Hubei Provincial Collaborative Innovation Center for New Energy Microgrid, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China;

2. College of Materials & Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China;)

Abstract: Tin-based oxides and their alloys with high specific capacities are considered as promising anode materials for Na-ion batteries. However, the tin-based oxides and their alloys suffer from a large volume variation and particle agglomeration during the charge-discharge process, resulting in electrode pulverization, capacity fading, and poor rate performance. In this paper, Bi/SnO_x particles anchored on an ultrathin carbon layer (Bi/SnO_x@C) were synthesized by a sodium chloride template method, and a uniform Bi/SnO_x@C heterostructure is constructed. The ultrathin carbon layer can effectively inhibit the agglomeration of Bi/SnO_x particles and increase the specific surface area of the electrode material, providing more active sites. Bi/SnO_x can also contribute the more specific capacity. The synergistic effect of ultrathin carbon layer and Bi/SnO_x composite can effectively improve the cycling stability, which is of great significance for the construction of high-performance electrode materials.

Keywords: chloride template; ultrathin carbon sheet; anode material; sodium-ion batteries

随着社会不断进步, 生活节奏日益加快, 人类对物质及能源的需求也在不断提升, 而不可再生化石能源的日益减少迫使人们大规模开发和利用可再生能源。新型储能技术随着可再生能源(风能、潮汐能、太阳能等)大规模利用而快速发展。生活中的储

能装置有锂离子电池^[1]、钠离子电池^[2]、超级电容器等^[3-5]。然而, 由于锂资源匮乏及相关安全性问题, 锂离子电池大规模产业化应用受到了阻碍。其中, 钠离子电池有着安全性能好、能量密度高、循环寿命长等优点, 同时与锂离子电池有相似的电化学性

收稿日期: 2022-04-26。 修订日期: 2022-05-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51772169, 52072217, 51802261)。

第一作者: 高 林(1987—), 男, 讲师。

通信作者: 杨学林(1973—), 男, 教授。

Received date: 2022-04-26. Revised date: 2022-05-11.

First author: GAO Lin (1987—), male, Lecturer.

E-mail: gaolinctgu@hotmail.com

Correspondent author: YANG Xuelin (1973—), male, Professor.

E-mail: xlyang@ctgu.edu.cn

质^[6]。钠元素在地壳中分布广泛,储量丰富且易于获取,使得钠离子电池成本更低。因此,大规模发展钠离子电池被认为是实现低成本能量存储设备的有效途径^[2]。

当前钠离子电池负极材料主要包括碳负极材料^[7–9]、金属氧化物^[10–15]、金属硫化物^[16–17]等。其中,锡基氧化物及其合金具有理论比容量高、易于制备等特点,有望成为理想的钠离子电池负极材料^[18]。然而,锡基氧化物及其合金在循环过程中不可避免的出现体积变化,导致电极材料结构变化和剥落,造成容量衰减快、倍率性能差等问题^[10, 19–22]。有鉴于此,一种简单而有效的策略是引入多孔碳基体,以缓冲体积形变,并防止材料团聚。同时多孔碳具有较大比表面积,优等的电导率及力学稳定性等优点,可以提高锡基氧化物及其合金材料的稳定性和电导率^[20–21, 23]。近年来,人们提出了一种去模板法,即以氯化钠作为模板并去除氯化钠模板的工艺来制备多孔碳。这种多孔结构设计通过减缓循环过程中的体积形变并使电解质充分渗透以提高电化学性能^[21–22]。受此启发,设计并合成了1种多孔碳层约束的Bi/SnO_x@C颗粒(Bi/SnO_x@C)钠离子电池负极材料。Bi/SnO_x@C复合材料相对于SnO_x@C和Bi@C材料具有更优异的循环性能和倍率性能。

1 实验

1.1 原料

将0.329 g 氯化铋(阿拉丁, 99.99%质量分数)、0.244 g 氯化亚锡(国药, 98%质量分数)、2.500 g 柠檬酸(Sigma-Aldrich, 99.5%质量分数)、20.642 g 氯化钠(阿拉丁, 99.99%质量分数)加入60 mL 去离子水中并持续搅拌5 h,待其溶解后将上述溶液转移至培养皿中,在80 °C烘箱中烘干。将以上粉末在N₂气氛下以8 °C/min在600 °C退火2 h。待其冷却后,将获得的材料抽滤2~3次,除去氯化钠,烘干后得到Bi/SnO_x@C复合材料。

1.2 负极片的制作与电池组装

按照质量比8:1:1分别称取所制备的负极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)及乙炔黑导电剂,在研钵内充分研磨之后,加入1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),随后均匀涂在铜箔上。将涂覆的电极片在真空干燥箱中110 °C干燥6 h,用切片机制成半径为7 mm的圆形电极片作为工作电极,以钠片为对电极,以1 mol/L NaClO₄溶于EC:DMC:EMC体积比为1:1:1溶剂作

为电解液, Celgard 2400 聚丙烯微孔膜作为隔膜。在手套箱中组装CR2032型扣式半电池。

1.3 样品表征

采用日本理学Ultima IV的X射线衍射仪(XRD)对材料进行物相表征。采用型号日本电子JSM-7500F的电子显微镜(SEM)对合成样品的表面微观形貌及其结构进行形貌表征。采用型号为日本电子F200的透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构、含量及元素分布。采用美国赛默飞世尔公司生产的型号为Thermo Scientific DXR的Raman光谱仪进一步分析所合成样品中碳的结构特征。采用日本岛津公司生产的型号为AXIS Supra的X射线光电子能谱分析仪(XPS)分析样品的元素组成和化学成分。采用德国耐驰公司生产的型号为STA449F5的热重分析仪(TG)测试材料的热分解温度及材料中的碳含量,测试条件为氧气气氛,温度范围为0~600 °C。采用电池测试系统(LAND CT2001A, 武汉蓝电)进行恒电流充放电测试,在电压窗口为0.01~3.00 V的范围内测试充放电曲线。采用上海辰华CHI760C型电化学工作站测试电池的循环伏安曲线和交流阻抗。

2 结果与讨论

2.1 样品的物理表征

采用X射线衍射技术对材料进行物相分析。如图1a为3种材料的XRD谱。通过与Bi、Sn、SnO和SnO₂的XRD标准卡片比对,可以确定分别制备得到了Bi/SnO_x@C、Bi@C和SnO_x@C 3种复合材料。如图1b所示,从热重分析曲线可以看出,Bi/SnO_x@C复合材料中碳含量(质量分数)为50.2%。采用X射线光电子能谱(XPS)分析Bi/SnO_x@C复合材料的元素价态。图1c为Bi/SnO_x@C的XPS谱。由图1c可见,样品中含有Bi、Sn、O和C元素,与XRD结果一致。图1c中Sn MNV是指Sn原子M层电子在电子束的作用下激发成自由电子,N层电子跃迁到M层,N层的另一个电子又在释放的能量作用下被激发为俄歇电子,此俄歇电子就叫做MNV俄歇电子。O KLL是指氧原子K层电子在电子束的作用下激发成自由电子,L层电子跃迁到K层,L层的另一个电子又在释放的能量作用下被激发为俄歇电子,此俄歇电子就叫做KLL俄歇电子。图1d为Bi/SnO_x@C复合材料中Sn3d高分辨XPS谱,在486.2 eV和498.1 eV的峰对应Sn3d_{5/2}和Sn3d_{3/2},说明Sn以Sn⁴⁺、Sn²⁺和单质Sn 3种形式存在^[23–24]。图1e为O1s的高分辨XPS谱,位于530.2、532.8 eV

和 531.4 eV 处的峰位对应 Sn—O、C—O 和 C=O 化学键^[24-26]。此外,图 1f 为 C1s 的高分辨图谱,位于 284.5、285.9、287.9 eV 处的峰位对应石墨化碳、C—O、C=O 化学键^[24, 27-28]。

图 2a~图 2c 为 Bi/SnO_x@C、Bi@C 及 SnO_x@C 的 SEM 照片,可以看到制备得到 Bi/SnO_x@C、Bi@C 及 SnO_x@C 3 种复合材料均为多孔结构。图 2d~图 2f 为 Bi/SnO_x@C 复合材料 TEM 照片,可以看到

Bi/SnO_x 颗粒分布于超薄碳层上。在高分辨透射电镜图 2e 和图 2f 中,晶格条纹显示在图中,测量出晶面间距 0.329、0.291、0.299 nm 和 0.334 nm 对应 Bi(012) 晶面、Sn(200) 晶面、SnO(101) 晶面和 SnO₂(110)晶面。图 2g 为 Bi/SnO_x@C 复合材料的元素分布图,可以确定 Bi/SnO_x 颗粒均匀分布于超薄碳层上。其中超薄碳层能有效缓解循环过程中材料的体积变化和 Bi/颗粒团聚并提高电导率^[21]。

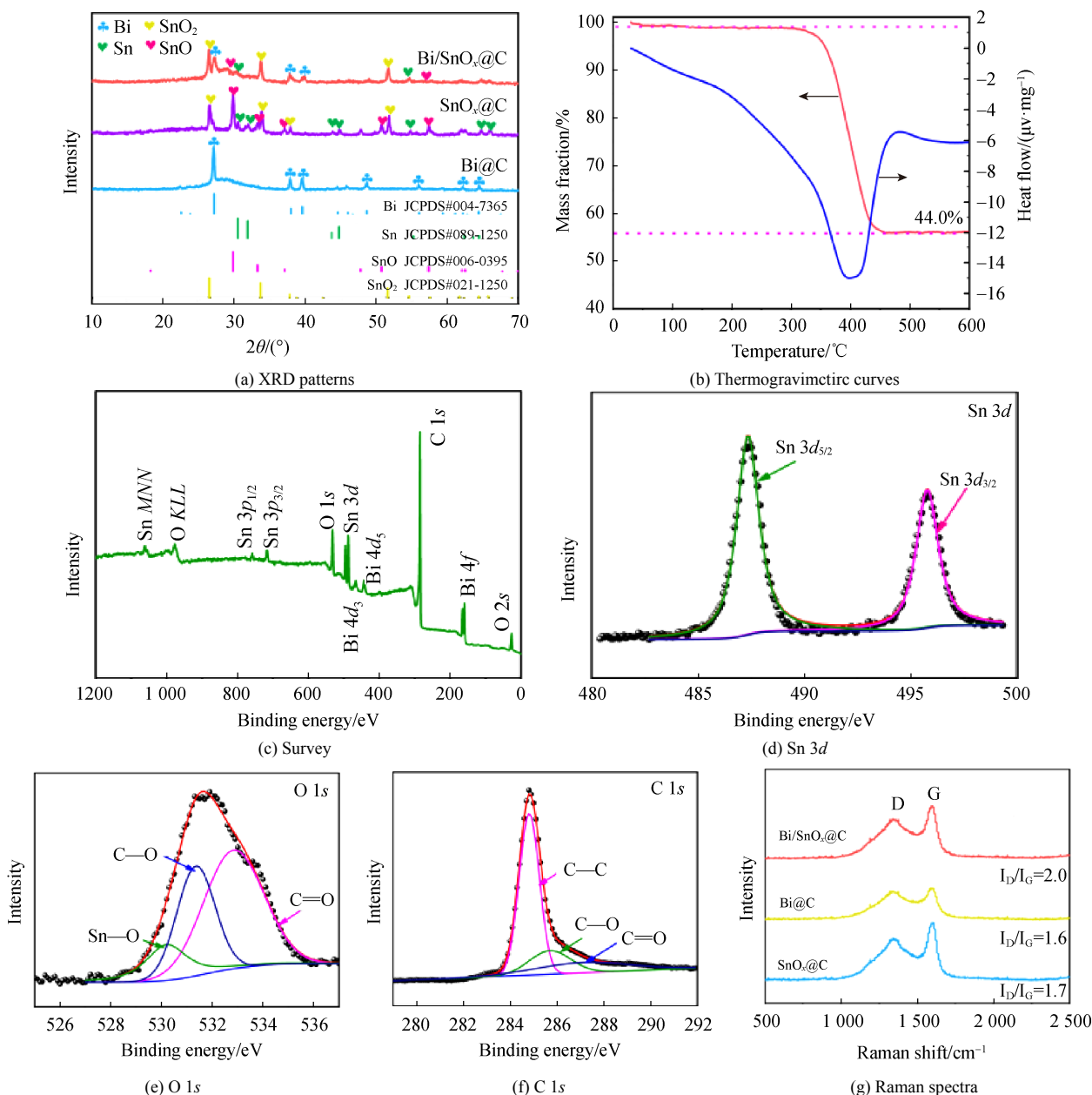


图 1 样品的 XRD 谱、热分析曲线、XPS 谱及 Raman 光谱
Fig. 1 XRD patterns、thermogravimetric curves、XPS spectra and Raman spectra of samples

2.2 样品的电化学性能

如图 3a 所示, Bi/SnO_x@C 复合材料首圈充放电比容量为 288.2 mA·h/g 和 632.8 mA·h/g, 首次

Coulombic 效率为 45.5%。之后第 2 和第 3 圈充放电曲线几乎重合,说明 Bi/SnO_x@C 负极材料具有优异的电化学可逆性。且 Coulombic 效率提升至 90.7%和

93.1%，表明形成了均匀的固体电解质(SEI)膜^[25, 29–30]。如图 3b 和图 3c 所示， $\text{SnO}_x\text{@C}$ 电极和 Bi@C 电极首圈充放电比容量分别为 169.2、413.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 310.5、800.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，首次 Coulombic 效率分别是 40.9%和 38.7%。可以看到 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 具有明显优于 $\text{SnO}_x\text{@C}$ 和 Bi@C 的首次 Coulombic 效率。如图 3d 所示， $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 第 1 圈与之后 2 圈的循环伏安(CV)曲线明显不同。如图 3e 所示， $\text{SnO}_x\text{@C}$ 在首次放电过程中 1.3 V 处的还原峰可以归因于 SEI 膜的形成^[26]。之后在 0.22 V 的还原峰是由于 SnO_x 与 Na 发生转化反应形成 Sn 和 Na_2O 以及 Sn 与 Na 之间的合金化反应生成 Na_xSn ^[26, 30–31]。0.28 V 的还原峰是因为 Bi 与 Na 形成了 Na_xBi 合金^[32–36]。充电过程中，位于 0.25、1.0 V 处的氧化峰是由于一系列 Na_xSn 的脱合金过程^[26, 30–31]。如图 3f 所示， Bi@C 电极在放电过程中 1.25 V 处的还原峰归因于 SEI 膜的形成^[29, 33]，0.52 V 和 0.28 V 处的还原峰可归因于 Bi

与 Na 形成了 Na_xBi 合金。同样地，充电过程中位于 0.8 V 处的氧化峰归因于 Na_xBi 的脱合金过程^[32–36]。图 3g 和图 3h 分别为 3 个样品在 0.2 A/g 和 1.0 A/g 电流密度下的长循环性能图。 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 样品在 0.2 A/g 和 1 A/g 电流密度下循环 100 次和 500 次后放电比容量为 229.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 114.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。明显优于 $\text{SnO}_x\text{@C}$ 、 Bi@C 这 2 种材料，这主要是由于 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 的特殊异质结构可以有效缓解体积膨胀，使得其具有可观的稳定性和比容量^[17]。 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 电极的倍率性能如图 3i 所示，在 0.1、0.2、0.5 A/g 和 1 A/g 电流密度下平均可逆放电比容量为 321.9、287.4、216.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 153.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。当电流密度回到 0.1 A/g 时，对应的平均可逆比容量仍保持在 299.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。优异的倍率性能和循环稳定性进一步证明了 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 稳定的异质结构并具有协同效应，同时导电超薄碳纳米片可以通过提供丰富的离子和电子传输路径来增强反应动力学。

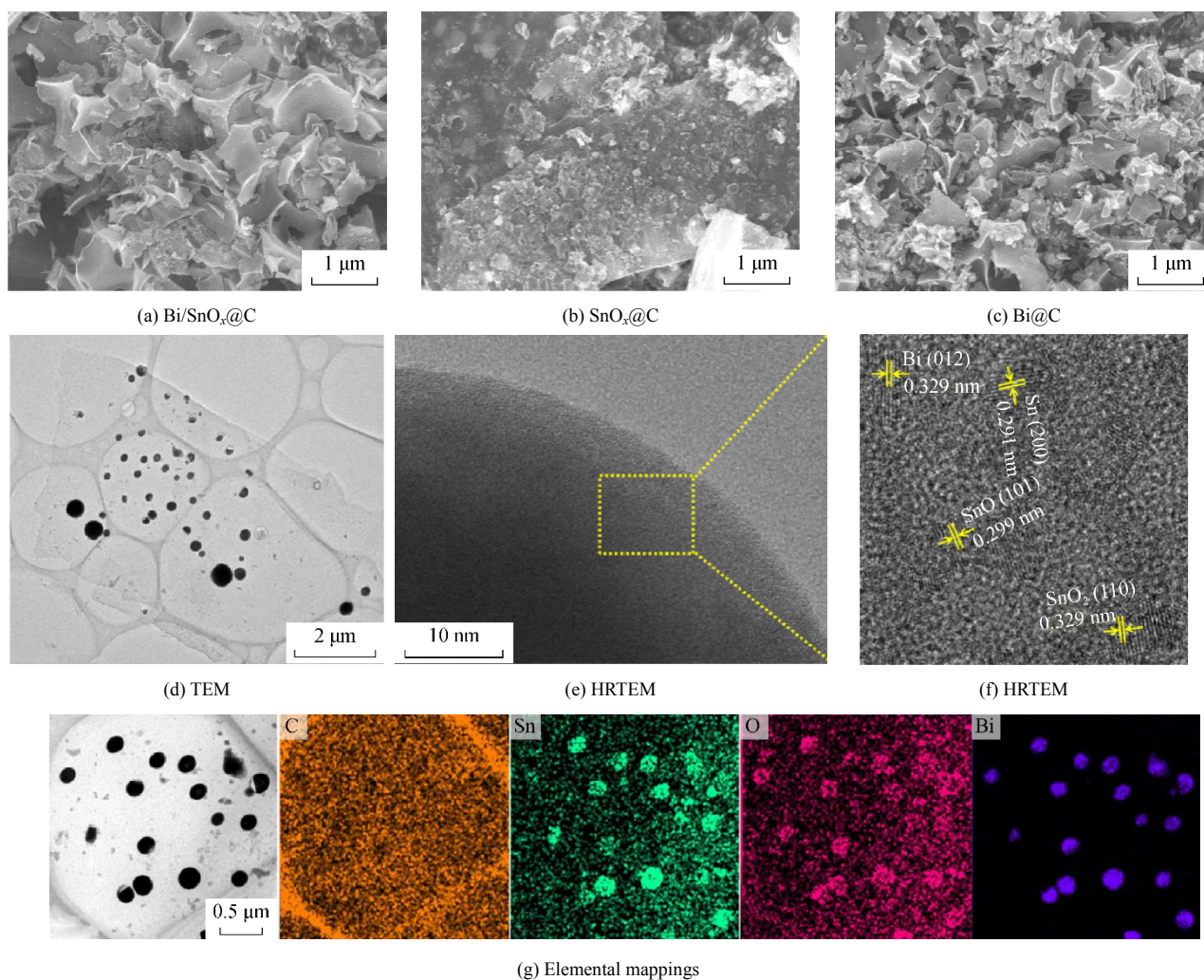


图 2 样品的 SEM 照片以及 $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$ 的 TEM 照片和元素面扫描图
Fig. 2 SEM images of samples, TEM image, HRTEM image and elemental mappings of $\text{Bi/SnO}_x\text{@C}$

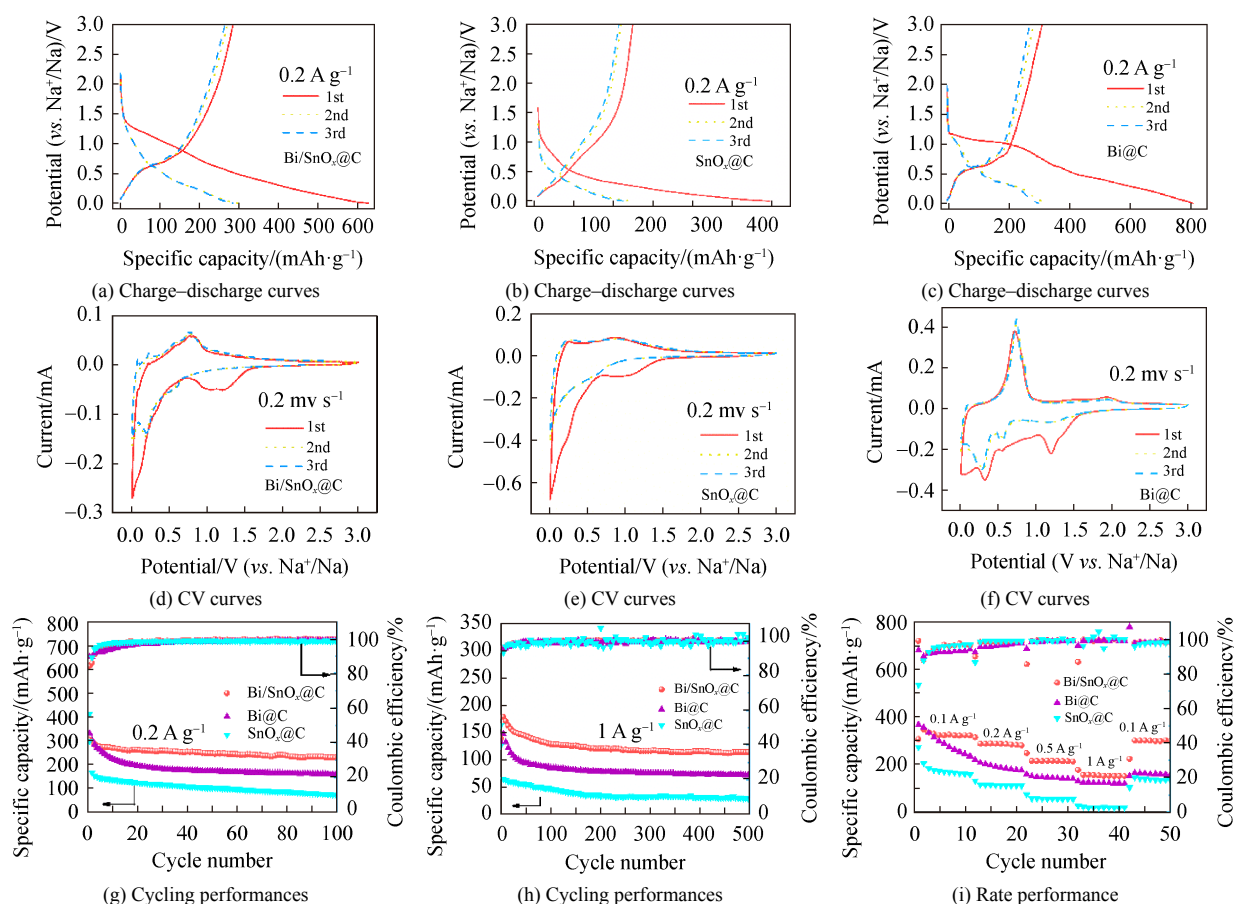


图 3 样品的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performances of samples

图 4a 为 Bi/SnO_x@C、Bi@C 和 SnO_x@C 3 个电极的 Nyquist 图及其等效电路图。其中等效电路由欧姆电阻(R_e)、SEI 膜电阻(R_f)和电荷转移电阻(R_{ct})组成。如图 4a 所示, 由于钠离子通过 SEI 膜和电极/电解液电荷转移电阻时的阻力, 低频段的倾斜轨迹表示钠离子扩散到电极中, 即 Warburg 阻抗(W)^[20]。在相同条件下 Bi/SnO_x@C 的总电阻($R=192.5\ \Omega$)小于 Bi@C 的总电阻($R=258.5\ \Omega$)和 SnO_x@C 的总电阻($R=221.3\ \Omega$), 这表明 Bi/SnO_x@C 复合材料在反复充电/放电过程中表现出较高的结构稳定性。图 4b 显示了阻抗(Z_{re})和低频(f)区域 $\omega^{-1/2}$ 之间的关系。低频时较低的斜率表明 Bi/SnO_x@C 中的钠离子扩散速率较高。如图 4a 和图 4b 所示, 通过电化学交流阻抗图谱计算钠离子扩散系数 D 。计算得 Bi/SnO_x@C 复合材料、Bi@C 和 SnO_x@C 的钠离子扩散系数 D 分别为 9.4×10^{-11} 、 4.7×10^{-12} cm^2/s 和 9.4×10^{-13} cm^2/s 。

$$Z' = R_e + R_{ct} + \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{An^2 F^2 \sigma_\omega C} \right)^2 \quad (2)$$

公式(1)中 ω 是低频区域的角频率; R_{ct} 是电荷转移电阻; σ_ω 是拟合得到的瓦尔堡系数。公式(2)中 R 是气体常数; T 是温度; A 是电极片面积; n 是参与反应的每摩尔活性物质的电子转移数; F 是 Faraday 常数; C 是钠离子的摩尔浓度。为了进一步计算钠离子扩散系数, 进行了恒电流间歇滴定技术(GITT)的测试。如图 4c 和图 4d 所示, 放电过程中, 在 1.3 V 附近的扩散系数表现出明显的波动, 这是因为在循环过程中发生了相变以及化学反应, 与上述 CV 曲线相对应。可以明显观察到相对于 Bi@C 和 SnO_x@C 而言, Bi/SnO_x@C 的扩散系数的平均值更高。这是由于 Bi/SnO_x@C 复合材料的协同效应, 与之前的分析结果一致。Bi/SnO_x@C 复合材料可以很好地改善 Bi@C 和 SnO_x@C 的钠离子存储性能, 并很好地解释了 Bi/SnO_x@C 复合材料优异的电化学性能。在 20 mA/g 电流密度下, 通过 GITT 计算钠离子扩散系数 D 。

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (3)$$

式中: τ 是恒流充电时间, m_B 、 V_M 、 S 和 M_B 分别

为材料的质量、摩尔体积、电极面积和摩尔质量; ΔE_s 是开路电势差; ΔE_r 是恒流充放电过程中电池电势的变化。计算得到 Bi/SnO_x@C 复合材料、Bi@C 和

SnO_x@C 的 D 分别为 1.56×10^{-12} 、 7.87×10^{-13} cm²/s 和 3.53×10^{-13} cm²/s。与电化学交流阻抗图谱计算钠离子扩散系数结果一致。图 5a~图 5c 为 Bi/SnO_x@C、

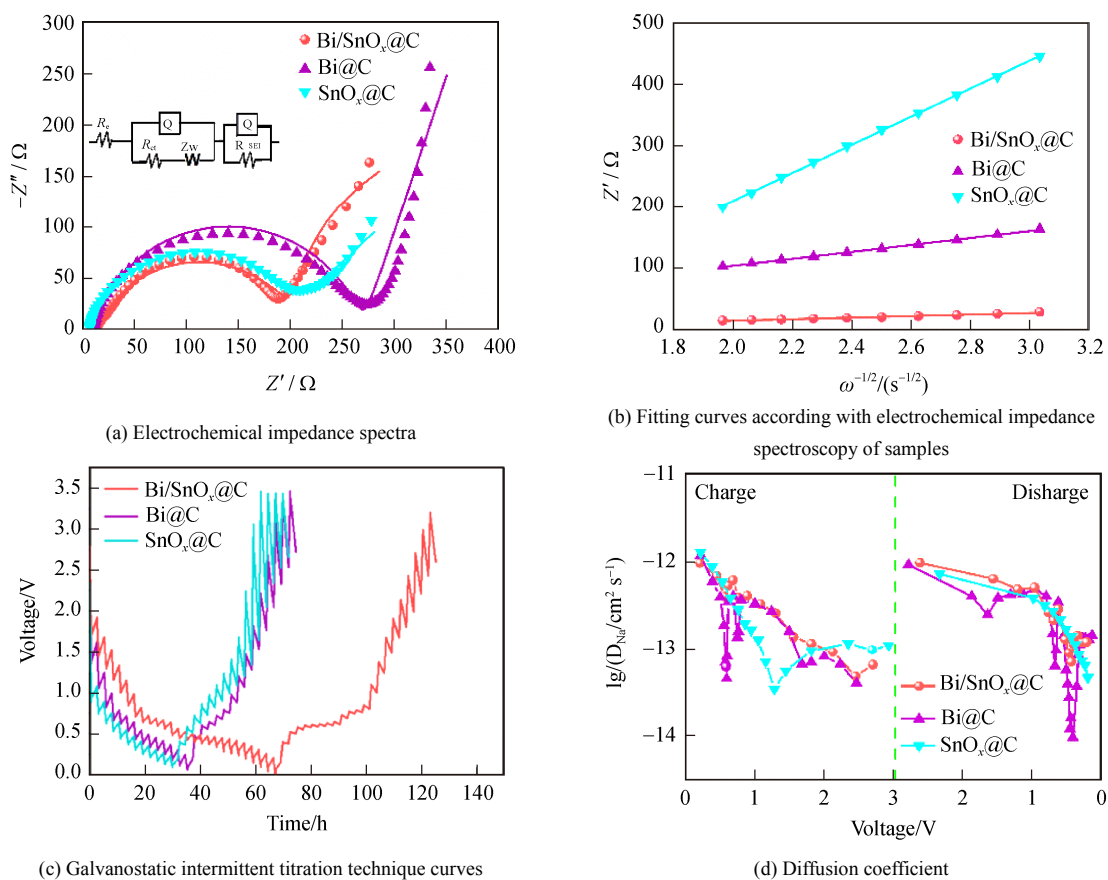


图 4 样品的动力学性能
Fig. 4 Kinetic properties of samples

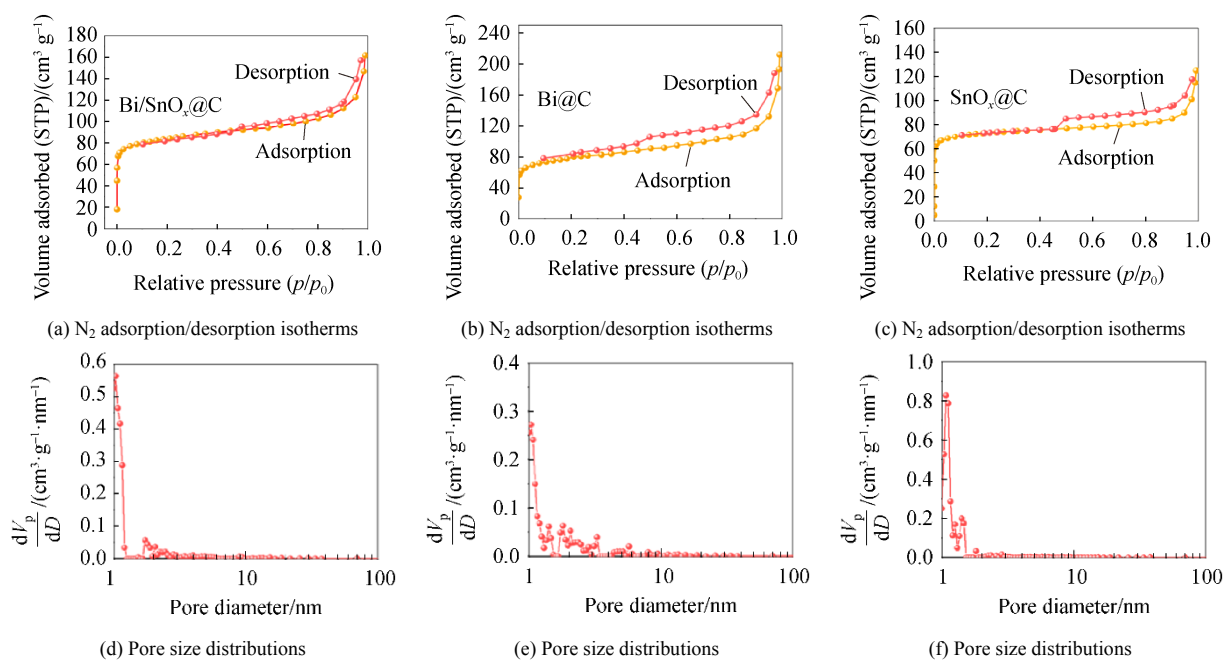


图 5 样品的比表面积(BET)测试结果
Fig. 5 BET test results of samples

Bi@C 和 SnO_x@C 的 N₂ 吸附/脱吸附等温曲线, 明显观察到在 0.5~1.0(p/p_0) 有滞回现象(其中 p 为被吸附气体在吸附温度下平衡时的压力, p_0 为饱和蒸气压), 表明在 3 个样品中存在大量孔径且 3 个样品的比表面积为 318.5、287.4 m²/g 和 284.3 m²/g^[40]。Bi/SnO_x@C、Bi@C 和 SnO_x@C 的平均孔径分别为 9.8、8.4 nm 和 9.5 nm (图 5d~图 5f 孔径分布曲线), Bi/SnO_x@C 具有更大的比表面积和平均孔径, 可以给 Na⁺ 提供更多的活性位点^[41]。

图 6 为不同电位的电化学交流阻抗(EIS)谱。在

第 1 次嵌钠过程中, 1.2 V 处对应金属合金和 SEI 膜的生成, SnO_x 逐渐反应生成具有相对较高导电性的金属合金使得总电阻不断减小。在第 1 次充电过程中, 0.7 V 之前发生脱合金反应和 SEI 膜的逐步分解使得总电阻逐渐减小, 随后金属 Sn 逐渐反应生成相对较低导电性的 SnO_x, 使得总电阻缓慢增加。在第 2 次放电过程中, 0.7 V 之前总电阻随着电压的不断减小而增大, 这是由于材料在高电位时总电阻相对较小, 0.7 V 之后随着合金化反应的进行总电阻逐渐减小^[42]。

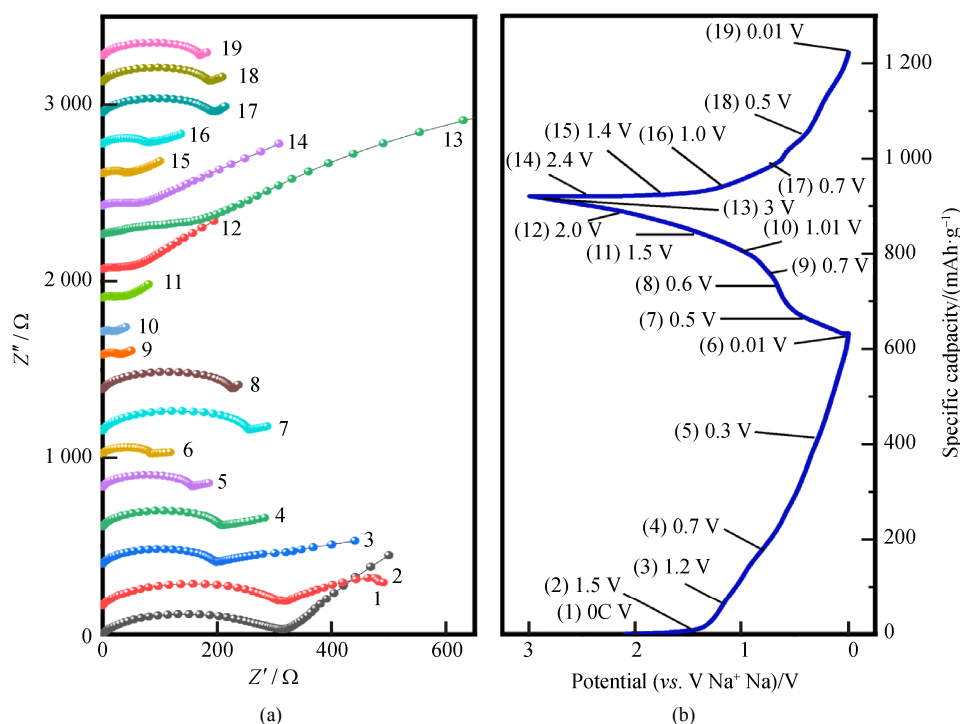


图 6 Bi/SnO_x@C 电极在充放电过程中的非原位 EIS 图

Fig. 6 Ex-situ EIS spectra of Bi/SnO_x@C in the charge-discharge process

3 结论

制备了一种 Bi/SnO_x@C 复合材料。独特的微观结构为 Bi/SnO_x@C 的体积变化提供了充足的缓冲空间, 并为离子的传输提供了有效的通道。受益于三维多孔碳和 Bi/SnO_x@C 复合材料的协同作用, Bi/SnO_x@C 复合材料在钠离子电池中显示出优异的性能。另外, 这种协同作用材料构筑策略可以扩展到制备用于催化、超级电容器和电池的其他多孔金属氧化物。

参考文献:

[1] XU Y, ZHU Y, LIU Y, et al. Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion

batteries[J]. Adv Energy Mater, 2013, 3(1): 128–133.

- [2] LI Z, DING J, MITLIN D. Tin and tin compounds for sodium ion battery anodes: phase transformations and performance[J]. Acc Chem Res, 2015, 48(6): 1657–1665.
- [3] HUANG J, GUO X, DU X, et al. Nanostructures of solid electrolyte interphases and their consequences for micro-sized Sn anodes in sodium ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(5): 1550–1557.
- [4] KANG Y J, CHUN S J, LEE S S, et al. All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels[J]. ACS Nano, 2012, 6(7): 6400–6406.
- [5] CHOI B G, HONG J, HONG W H, et al. Facilitated ion transport in all-solid-state flexible supercapacitors[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7205–7213.
- [6] BHATTACHARYA P, LEE J H, KAR K K, et al. Carambola-shaped SnO₂ wrapped in carbon nanotube network for high volumetric capacity and improved rate and cycle stability of lithium ion battery[J]. Chem Eng J, 2019, 369(3): 422–431.

- [7] El-Kady M F, STRONG V, DUBIN S, et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors[J]. *Science*, 2012, 335(6074): 1326–1330.
- [8] ZHOU X, GUO Y G. Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(1): 83–86.
- [9] DING J, WANG H L, LI Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2015, 12(12): 224–230.
- [10] LI S, WANG Y Z, QIU J X, et al. SnO₂ decorated graphene nanocomposite anode materials prepared *via* an up-scalable wet mechanochemical process for sodium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(91): 50148–50152.
- [11] SUN Y, ZHAO L, PAN H, et al. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in Li₄Ti₅O₁₂ anodes for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2013, 4(1): 1–10.
- [12] ZHAO L, PAN H L, HU Y S, et al. Spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) as novel anode material for room-temperature sodium-ion battery[J]. *Chin Phys B*, 2012, 21(2): 028201.
- [13] WANG W, YU C J, LIU Y J, et al. Single crystalline Na₂Ti₃O₇ rods as an anode material for sodium-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(4): 1041–1044.
- [14] JIAN Z L, ZHAO B, LIU P, et al. Fe₂O₃ nanocrystals anchored onto graphene nanosheets as the anode material for low-cost sodium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(10): 1215–1217.
- [15] XIONG H, SLATER M D, BALASUBRAMANIAN M, et al. Amorphous TiO₂ nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(20): 2560–2565.
- [16] KO Y N, KANG Y C. Co₉S₈-Carbon composite as anode materials with improved Na-storage performance[J]. *Carbon*, 2015, 94: 85–90.
- [17] CAO L, LUO B, XU B, et al. Stabilizing intermediate phases via efficient entrapment effects of layered VS₄/SnS@C heterostructure for ultralong lifespan potassium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(36): 2103802.
- [18] GU M, KUSHIMA A, Shao Y, et al. Probing the failure mechanism of SnO₂ nanowires for sodium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(11): 5203–5211.
- [19] HUANG Z, CHEN Z, DING S, et al. Enhanced conductivity and properties of SnO₂-graphene-carbon nanofibers for potassium-ion batteries by graphene modification[J]. *Mater Lett*, 2018, 219(2): 19–22.
- [20] SAHOO M, RAMAPRABHU S. One-pot environment-friendly synthesis of boron doped graphene-SnO₂ for anodic performance in Li ion battery[J]. *Carbon*, 2018, 127(11): 627–635.
- [21] WANG Z, DONG K, WANG D, et al. Ultrafine SnO₂ nanoparticles encapsulated in 3D porous carbon as a high-performance anode material for potassium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 441(9): 227191.
- [22] WU Q, SHAO Q, LI Q, et al. Dual carbon-confined SnO₂ hollow nanospheres enabling high performance for the reversible storage of alkali metal ions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(18): 15642–15651.
- [23] HAN C, HAN K, WANG X, et al. Three-dimensional carbon network confined antimony nanoparticle anodes for high-capacity K-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 6820–6826.
- [24] LI Y, WANG L, MA W, et al. Bio-enzymatic synthesis of nitrogen-doped porous carbon/SnO₂/carbon microspheres as high-performance composite materials for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46(69): 34184–34193.
- [25] CHEN X, CAI R, LIU P, et al. Preparation and electrochemical performance of reduced graphene and SnO₂ nanospheres composite materials for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries[J]. *Chem Select*, 2021, 6(13): 3192–3198.
- [26] QIN B, ZHANG H, DIEMANT T, et al. Ultrafast ionic liquid-assisted microwave synthesis of SnO microflowers and their superior sodium-ion storage performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(32): 26797–26804.
- [27] NARSIMULU D, NAGARAJU G, SEKHAR S C, et al. Three-dimensional porous SnO₂/carbon cloth electrodes for high-performance lithium-and sodium-ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 538(2): 148033.
- [28] ROMERO-CANO L A, GARCIA-ROSETO H, CARRASCO-MARIN F, et al. Surface functionalization to abate the irreversible capacity of hard carbons derived from grapefruit peels for sodium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 326(12): 134973.
- [29] LIU S, FENG J, BIAN X, et al. Advanced arrayed bismuth nanorod bundle anode for sodium-ion batteries[J]. *J. Mater Chem A*, 2016, 4(26): 10098–10104.
- [30] MAO J, FAN X, LUO C, et al. Building self-healing alloy architecture for stable sodium-ion battery anodes: a case study of tin anode materials[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(11): 7147–7155.
- [31] LU Y C, MA C, ALVARADO J, et al. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 2015, 284(3): 287–295.
- [32] YANG F, YU F, ZHANG Z, et al. Bismuth nanoparticles embedded in carbon spheres as anode materials for sodium/lithium-ion batteries[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(7): 2333–2338.
- [33] QIU J, LI S, SU X, et al. Bismuth nano-spheres encapsulated in porous carbon network for robust and fast sodium storage[J]. *Chem Eng J*, 2017, 320(3): 300–307.
- [34] SU D W, DOU S X, WANG G X. Bismuth: a new anode for the Na-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 12(12): 88–95.
- [35] SOTTMANN J, HERRMANN M, VAJEESTON P, et al. How crystallite size controls the reaction path in nonaqueous metal ion batteries: the example of sodium bismuth alloying[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(8): 2750–2756.
- [36] YANG F H, YU F, ZHANG Z A, et al. Bismuth nanoparticles embedded in carbon spheres as anode materials for sodium/lithium-ion batteries[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(7): 2333–2339.
- [37] YANG X, LIANG H J, ZHAO X X, et al. A sandwich nanocomposite composed of commercially available SnO and reduced graphene oxide as advanced anode materials for sodium-ion full batteries[J]. *Inorg Chem Front*, 2021, 8(2): 396–404.
- [38] GAO X, KUAI Y, XU Z, et al. SnSe₂/FeSe₂ Nanocubes capsulated in nitrogen - doped carbon realizing stable sodium - ion storage at ultrahigh rate[J]. *Small Methods*, 2021, 5(9): 2100437.
- [39] DIBDEN J W, MEDDINGS N, OWEN J R, et al. Quantitative galvanostatic intermittent titration technique for the analysis of a model system with applications in lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 5(3): 445–454.
- [40] ZHANG N, HAN X, LIU Y, et al. 3D porous γ -Fe₂O₃@C nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(5): 1401123.
- [41] ZHANG F, ZHU J, ZHANG D, et al. Two-dimensional SnO anodes with a tunable number of atomic layers for sodium ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(2): 1302–1311.
- [42] YAN B, LI X, FU X, et al. An elaborate insight of lithiation behavior of V₂O₅ anode[J]. *Nano Energy*, 2020, 78(12): 105233.