

锂离子电池二氧化锡负极材料研究进展

刘旭燕¹, 孙超¹, 韩艳林², 潘登¹

(1. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 由于以碳为负极材料的锂离子电池 (LIBs) 已很难满足高性能电子产品对高能量密度的需求, 因此研究新的锂离子电池负极材料成为近年来主要的研究方向。在金属氧化物中, 二氧化锡 (SnO_2) 以其较高的理论比容量 (782 mAh/g) 引起了广泛的关注。首先概述了 SnO_2 的不同形貌如纳米颗粒、纳米棒、纳米片、纳米微球等在锂离子电池方面的特性; 然后阐述了通过掺杂或修饰改善其结构及电化学性能; 最后展望了 SnO_2 基负极材料的纳米结构设计与改进在锂离子电池领域面临的挑战。

关键词: 二氧化锡; 纳米结构; 锂离子电池

中图分类号: TQ 152 **文献标志码:** A

Review of the Developments of Tin Dioxide Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

LIU Xuyan¹, SUN Chao¹, HAN Yanlin², PAN Deng¹

(1. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The development of new electrode materials for lithium-ion batteries (LIBs) is always being a focal area of material science, as the current technology may not be able to meet the high energy demands for electronic devices with better performances. Among all the metal oxides, tin dioxide (SnO_2) is regarded as a promising candidate to serve as the anode material for LIBs due to its high theoretical capacity. The paper starts with an overview of the syntheses of phase-pure SnO_2 hierarchical structures with different morphologies such as nanorods, nanosheets and nanospheres, as well as their modifications by doping and composing with other materials. The design of SnO_2 -based nanostructures with improved performances and the challenges in the areas of lithium-ion batteries were described.

Keywords: tin dioxide; nanostructure; lithium-ion battery

锂离子电池作为一种新型清洁的可充电电源, 具有质量轻、污染小、工作电压高、能量密度大、循环寿命长等优点, 在国防、电动车和电

子领域展示了广阔的应用前景, 被誉为 21 世纪的理想电源, 在过去的几十年里引起了越来越多的关注^[1]。

收稿日期: 2017-11-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (61504080)

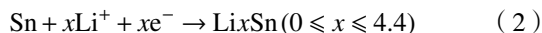
第一作者: 刘旭燕 (1981-), 女, 副教授. 研究方向: 新能源器件开发. E-mail: lxuyan@163.com

负极材料是影响锂离子电池比容量和使用寿命的重要因素之一。目前商品化的锂离子电池主要以石墨或改性石墨作为负极材料,其优点是循环性能和倍率性能较好,但其理论比容量仅为 372 mAh/g,很难在电动汽车等高能量密度要求的领域里得到广泛使用。尤其是在能源极其匮乏的时期,研究出一种高能量密度的负极材料来替换碳材料,使锂离子电池得到更加广泛的应用,这也是现代能源需求发展的趋势。近年来,硅基材料、锡基材料、碳材料、过渡族金属等材料,已经成为国内外研究的热点^[2-4]。而二氧化锡(SnO₂)以其高的理论比容量(782 mAh/g)、储量丰富、成本低、无污染、相对较低的充放电平台等优点,被认为是最理想的用来替换已商业化的石墨材料的负极材料^[5]。

1 二氧化锡负极材料亟待解决的问题

自从 1997 年 Fuji 公司的研究人员发现无定形锡基复合氧化物(简称 TCO)具有较好的循环寿命和较高的可逆比容量以来,氧化锡基材料逐渐引起了人们的广泛关注^[6]。虽然 SnO₂ 负极材料有很多优点使得它成为有潜力替代石墨的负极材料之一,但是它同时也存在以下 3 大致命缺陷:a. 充放电时,在锂离子的脱出嵌入过程中体积变化较大,高达 300%,这导致了电极在循环过程中会被严重破坏,进而导致比容量快速衰减;b. SnO₂ 本身低电导率降低了电子传递速度,因此限制了锂离子电池的倍率性能;c. 由于首次嵌锂过程中不可逆反应的发生,使得首次库仑效率较低及额外消耗了正极材料。针对以上 3 大问题,许多研究人员致力于通过设计不同形貌的 SnO₂ 纳米材料,或者通过掺杂(碳类材料等)、修饰等方法,来缓解以 SnO₂ 为锂离子电池负极材料产生的缺陷。其中不同形貌包括:零维纳米材料,纳米颗粒^[7];一维纳米材料,纳米线、纳米棒、纳米管^[8];二维纳米材料,纳米片、纳米带^[9];三维纳米材料,纳米空心结构等^[10]。例如:Kim 等^[11]合成 SnO₂ 粒径约为 3 nm 的纳米颗粒,首次放电比容量达到 740 mAh/g,并且在 60 次循环后仍保持 97% 的比容量。Um 等^[12]将 SnO₂ 纳米材料嵌入到泡沫铜中,以此形成三维无定型纳米多孔材料。通过此方法在以 0.5 C 倍率充放电的条件下循环 50 次以后仍然获得了可逆比容量为 750 mAh/g。另一方面,富碳材料由于其拥有较好的体积变化缓冲能力和导电性能,已

经被广泛应用于提高 SnO₂ 复合氧化物材料的电化学性能。Pack 等^[13]利用石墨烯薄片和纳米 SnO₂ 纳米颗粒合成纳米多孔电极材料。由于石墨烯薄片不仅能够降低体积的变化,同时也提高了其导电率,从而获得了高达 810 mAh/g 的可逆比容量^[14]。此外,石墨烯纳米片还能在充放电过程中阻止 SnO₂ 纳米颗粒的团聚。然而,不管是改变材料的形貌还是掺杂石墨类材料都不能很好地解决锂离子电池首次库仑效率低的问题。因为从 Li/SnO₂ 半电池的电化学过程可知:



首次库仑效率低是由于首次放电过程中不可逆反应造成的。从反应式(1)可知,1 mol SnO₂ 与 4 mol Li⁺反应生成 1 mol Sn 原子和 2 mol 的 Li₂O。随后 1 mol 的 Sn 原子就会与 x mol 的 Li⁺反应,生成 Li_xSn 的合金。在合金化的反应中 1 mol 的 Sn 原子最多会消耗掉 4.4 mol 的 Li⁺,即在首次嵌锂过程中单次最多会消耗掉 8.4 mol 的 Li⁺。然而由于不可逆反应,至少有 4 mol 的 Li⁺将不能被利用,这就导致了首次库仑效率低(40%)。因此,要提高首次库仑效率就必须降低首次充放电过程中不可逆反应的发生。

当然,仅仅提高首次库仑效率也只能在一定程度上改善 SnO₂ 为负极材料的缺陷,如果想要整体改善这一缺陷,还需要能够有效缓解体积效应和粉化现象。因此提高电极的循环稳定性和首次库仑效率已成为 SnO₂ 负极材料研究的关键,这对于研发新型高性能锂离子电池具有重要意义。目前,研究人员主要通过制备纳米结构 SnO₂ 和构建复合材料来解决上述问题。

2 纳米结构材料

2.1 零维纳米材料(0D Nanomaterials)

SnO₂ 纳米颗粒是最早直接应用到锂离子电池的锡基负极材料。后来越来越多的人开始研究更多的方法来更加有效地合成粒径更小、尺寸更均匀的 SnO₂ 纳米颗粒材料。例如:热解金属有机先驱体^[15]、溶胶凝胶法^[16]、氧化 SnCl₂^[17]、超声合成法^[18]、水热法^[19]等。

SnO₂ 纳米颗粒材料不仅具有较大的比表面积,使其拥有较高的表面能,还能很大程度上缓解 SnO₂ 负极材料在充放电过程中的体积变化。因

此,许多研究人员利用氧化锡纳米颗粒在相同体积变化率条件下体积变化较小的特点,进行了大量的研究。Shen等^[20]以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为锡源,采用水热法来合成二氧化锡纳米颗粒。在实验过程中,通过调节水热温度和时间来控制合成氧化锡的粒径。水热温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时所合成的粒径为 3 nm 的 SnO_2 ,其纳米颗粒的循环稳定性最佳,并且其比容量也最高。这也很好地证明了当纳米颗粒的粒径足够小时能够有效缓解 SnO_2 负极材料在循环过程中的体积效应。虽然当颗粒尺寸足够小时能够提高锂离子电池的稳定性能,有效缓解体积效应,减少粉化现象, 3 nm 的 SnO_2 颗粒首次库仑效率仍然较低,这主要是由于纳米 SnO_2 与电解液的副反应造成的不可逆反应。减少不可逆副反应的途径较多,对 SnO_2 纳米材料作表面镀层处理、加添加剂或者对纳米 SnO_2 作掺杂处理(SiO_2 , Li_2O , TiO_2 等),都可以有效减少副反应的发生。例如,Xu等^[21]以 $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 为原料,通过尿素控制反应的pH值,采用水热法制备出了细小的 $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 复合物,使活性物质 SnO_2 很好地分散于非活性物质 SiO_2 中,保持活性成分在原子或纳米尺寸上均匀地分散在非活性成分中。颗粒尺寸均匀(约 30 nm)且分散情况较好,无定型的 SiO_2 的网络结构可以很好地缓解 SnO_2 在充放电过程中粉化脱落的问题。这主要是由于活性材料为纳米 $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 颗粒,可以有效改善循环过程中活性粒子间以及活性粒子与电解液之间的电接触,大大缩短了锂离子在电极中的扩散路程,加快了锂离子的扩散速度,使得纳米活性材料具有优良的循环性能。而且材料中的 SiO_2 是惰性的,呈无定型态,没有明显的微粒边界存在,可以更好地容纳活性中心 SnO_2 嵌脱锂时产生的体积变化,从而避免电极产生大的应力和疲劳,延缓和抑制电极的崩裂和粉化,有效抑制电极的比容量衰减。由 $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 放电比容量与循环次数的关系曲线可知,其首次放电比容量达到 $1\,208\text{ mAh/g}$,首次可逆比容量为 756 mAh/g ,首次库仑效率达到 62.6% ,而且,随后的库仑效率都保持在 90% 以上,比容量衰减率只有 0.9% 。对较纯的 SnO_2 负极材料而言, $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 复合物作为锂离子电池负极材料的首次库仑效率已有一定程度的提高,同时纳米 $\text{SnO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 复合物电极具有较好的循环嵌脱锂性能,并且其反应原理与纯的 SnO_2 一样。这也很好地证明了 SiO_2 的无定型结构能够提高 SnO_2 负极材料的性能,说明了掺杂无定型结构的 SiO_2 如何

缓解 SnO_2 充放电过程中的体积效应。因此经过掺杂或者修饰的 SnO_2 是很有潜力的锂离子电池负极材料。

2.2 一维材料(1D Nanomaterials)

许多一维纳米结构的 SnO_2 负极材料已经被广泛地应用和研究,不仅在锂离子电池领域^[22],在传感器领域也应用广泛^[23]。一维纳米材料通常是指拥有大的长径比结构的纳米材料,例如纳米棒^[24]、纳米线^[25]、纳米带^[26]、纳米管。

2.2.1 纳米棒

2004年,Vayssieres等^[27]采用熔融盐法合成了 SnO_2 纳米棒,这是在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烧结 SnCl_4 , NaCl , NaBH_4 的混合溶液,最终得到了纯度和结晶度较高的纳米棒。另外,他们还进一步研究了煅烧温度和时间对纳米棒的影响。虽然此方法通过缩短煅烧时间到 15 min 就能形成纳米棒结构,但煅烧温度太高,其电化学性能并不良好。对此,许多研究团队在这种方法的基础上,结合退火方法获得更优性能的 SnO_2 纳米棒。Wang等^[28]利用上述方法合成了 SnO_2 纳米棒,这种纳米棒表现出了较好的电化学性能,其比容量达到了 $1\,100\text{ mAh/g}$ 。从图1(a)和(b)可知,虽然用熔融盐法合成的纳米棒尺寸均匀,分散性非常好,但是水热法合成的纳米棒应用更加广泛。通常以 SnCl_4 为锡源、 NaOH 为沉淀剂、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 为溶剂,通过控制水热反应温度和时间合成形状规整的 SnO_2 纳米棒^[29]。由图1(c)和(d)可知,当用尿素作为OH源时, SnO_2 纳米棒能够在更低温度($90\text{ }^\circ\text{C}$)的条件下得到。由于晶体的各向异性, SnO_2 金红石结构在 $[001]$ 晶向的表面能最大,最终 SnO_2 纳米棒将会沿着 $[001]$ 方向生长^[30],因此利用水热法以及 SnO_2 的生长机理可以在基底上生长有序的 SnO_2 纳米棒。在金属基底上生长出来有序的 SnO_2 纳米棒,并且可以通过控制基底或者前驱体的浓度控制长径比。水热法合成的有序 SnO_2 可以在不需要黏结剂和导电剂而直接作为锂离子电池的负极。有序的 SnO_2 纳米棒在循环100次之后仍然能够保持 580 mAh/g 的可逆比容量,更重要的是,这种特殊的结构在循环50次之后仍然能够保持完整,这展现出了比无序 SnO_2 纳米棒或者 SnO_2 纳米颗粒更好的性能。当然,除了水热法之外还有模板法也得到了广泛应用,例如Du等^[31]运用模板法合成了 ZnO/SnO_2 复合氧化物纳米棒。他们首先利用原位生长法在钛基底上生长一层有序的 ZnO 纳米棒,随后对 ZnO 表面用聚合物电解质进行改性,

最后在长有 ZnO 的纳米棒上滴加 SnCl_4 溶液, 在常温下静置 2 h, 最终形成如图 2(a)所示(见下页)的 ZnO/SnO_2 复合氧化物纳米棒。从图 2(b)可知(见下页), ZnO/SnO_2 复合氧化物纳米棒在循环了 20 次后, 可逆比容量仍然高达 790 mAh/g。这种方法合成的有序结构能够非常牢固地与钛基底黏结在一起, 直接被用作锂离子电池的负极, 不仅能够降低锂电池的成本, 而且还可以进一步降低电池的内阻。因此, 这种结构不仅能够有效降低锂离子传输的阻力, 还可以缩短锂离子的传输路

径。由图 2(c)(见下页)可知, 利用模板法得到的复合氧化物纳米棒芯部主要成分是 ZnO, 外部包覆着 20 nm 左右的由粒径为 5 nm 的 SnO_2 纳米颗粒组成的 SnO_2 层。并且, 每个纳米棒之间均匀的间距不但给锂离子的传输提供足够的空间, 也可以有效缓解体积效应导致的粉化现象。所以有序的结构能够有效缓解充放电过程中的体积效应, 同时也为锂离子和电子的传输提供了更多的空间和便捷的路径。

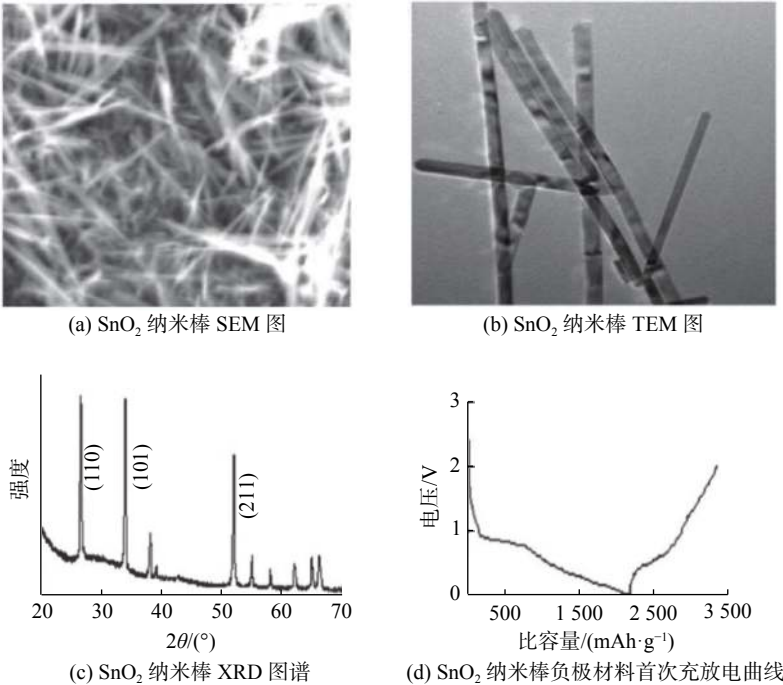


图 1 SnO_2 纳米棒的形貌及特性图

Fig.1 Morphology images and performance of SnO_2 nanotubes

2.2.2 纳米线

自 2001 年 Wang 等^[32]用热蒸发法制备出了纳米线以来, 许多研究人员利用这种方法也合成了 SnO_2 纳米线。除此之外, Xi 等^[33]利用微波等离子体喷射反应器, 以 Sn 颗粒为锡源, 在一定距离的表面上形成纳米线。实验表明, 通过这种方法形成的 SnO_2 纳米线能够很好地适应锂离子电池在充放电过程中的体积变化。通过用 Sn 修饰的 SnO_2 纳米线可以在循环 100 个周期之后仍然达到 814 mAh/g 的可逆比容量。这种特殊的结构表现出了比 Sn/SnO_2 混合纳米线以及纯的 SnO_2 纳米线更好的性能。当然, 运用其他方法也能获得优质性能的 SnO_2 纳米线结构, 如静电纺丝^[34]和化学气相沉积法。

2.2.3 纳米管

由文献可知, 阳极氧化铝早已被应用为模板来合成纳米管^[35]。这一过程通常分为 3 步: 前驱体渗透至模板里; 形成目标结构; 移除模板。Wang 等^[36]运用这种方法合成了分散均匀的纳米管。他们发现, 多次重复第一步可以有效调节纳米管的厚度; 而且用高浓度的 NaOH 作为腐蚀剂来移除模板时, 只需要超声清洗就可得到分散均匀的纳米管。 SnO_2 纳米管具有良好的储锂性能, 即使在循环 80 次后可逆比容量仍然达到了 525 mAh/g。这主要是因为较短的贯通纳米管能够提供更多的锂离子活性位点及更大的比表面积, 同时合适孔径的纳米管状结构也可以有效缓解锂离子电池充放电过程中的体积效应。但是, 对于合成 SnO_2 纳

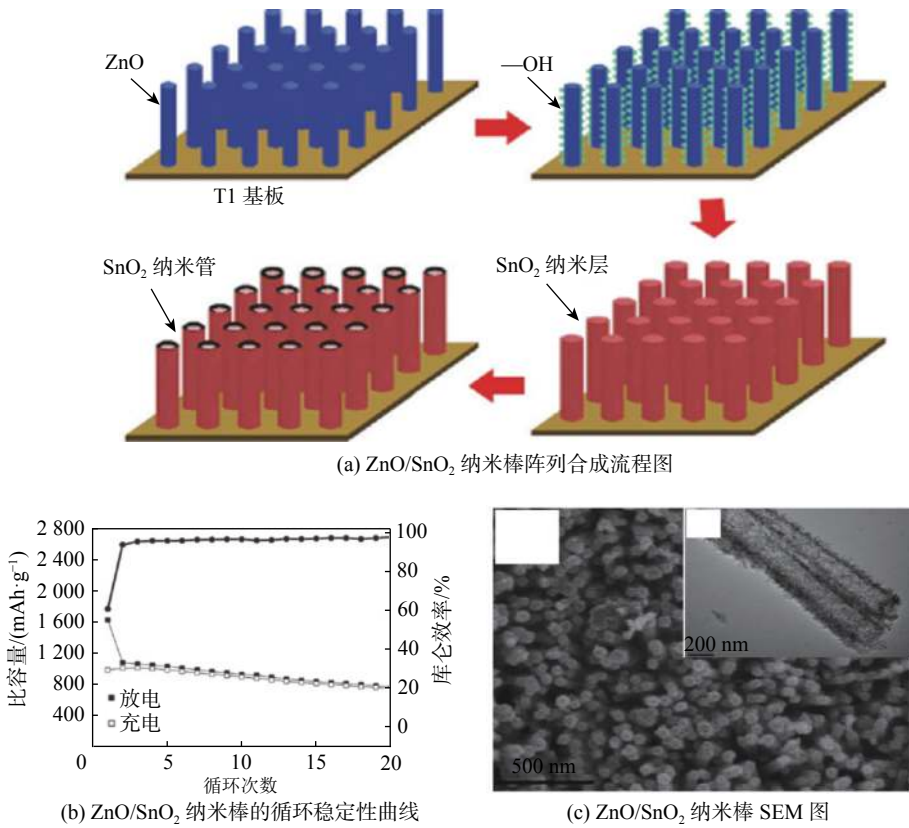


图2 ZnO/SnO₂ 纳米棒阵列的示意图及特性图

Fig.2 Morphology images and performance of ZnO/SnO₂ nanotube arrays

米管的模板来说要求较高，这就需要用来合成的模板材料易于控制。因为这种类型的多孔膜模板的孔径对衍生材料结构的形成也有重要影响。虽然大孔径的模板能形成管状结构，但是如果模板的孔径太小可能会形成纳米线而不是纳米管。通过不断实验，最终有人发现可在金属基底上形成SiO₂模板，然后再将模板静置在SnO₂的前驱体溶液中，随后通过水热反应形成SnO₂的核壳结构，最终通过NaOH腐蚀的方法移除SiO₂模板，得到SnO₂纳米管。Kumar等^[37]利用SiO₂形成各种不同形状的模板，合成了各种类型的纳米管结构。纳米管的尺寸对锂离子电池的性能导致了很明显的影 响，其中短纳米管的性能较好，这主要是由短纳米管本身所决定的。另外，Zeng等^[38]合成了SnO₂/α-Fe₂O₃纳米管。首先是ZnO-SnO₂纳米管的形成，然后在ZnO-SnO₂上包覆α-Fe₂O₃层，最后移除ZnO模板得到SnO₂/α-Fe₂O₃复合氧化物纳米管。通过上述方法合成的纳米管结构清晰，壁厚大约30 nm，而且将这种纳米管用于做锂离子电池的负极材料时，也表现出了非常好的稳定性。在SnO₂参与充放电反应时，α-Fe₂O₃还处于非活性状态，仍然保持着最初的结构形貌。这种结构能够

缓解锂离子在充放电时合金化导致的体积膨胀，从而很好地保护负极材料的结构不受破坏。除此之外，在Li_xSn完全附着在α-Fe₂O₃内壁之后，这时形成的Fe会包覆在Li_xSn外面，这又保护了负极材料结构的完整性。SnO₂这种特殊结构材料可以高倍率放电，具有高比容量和高库仑效率。它的综合性能比前面提到的纳米棒、纳米颗粒都要好，这可能是由于SnO₂和α-Fe₂O₃之间的相互协调作用，以及其规整的排列为反应提供了更加合适的环境。而且，这种方法也可以应用于其他金属氧化物材料来合成类似的结构，从而进一步提高SnO₂作为锂离子电池负极材料的性能。

2.3 二维材料

SnO₂纳米片结构并不像一维结构那样被广大研究人员所关注，最主要的原因是目前仍然没有合适的方法合形状均匀的SnO₂纳米片。通过研究发现用来合成SnO₂纳米片的锡源材料主要有锡盐类材料，包括SnF₂^[39]，SnCl₂^[40]，SnSO₄^[41]。当用这些前驱体来合成SnO₂纳米片时，需要在Sn²⁺氧化成Sn⁴⁺的同时必须能很好地控制SnO₂原子的各向异性，才能够合成纯度较高和形状规则的SnO₂纳米片。正是由于这种复杂性，通常在已

经合成的 SnO_2 纳米片中会含有 SnO 的成分。利用水热法，以 SnCl_2 作为前驱体，合成了相对纯度较高、形状合适的 SnO_2 纳米片。研究发现加入少量的聚吡咯烷酮(PVP)可以控制 SnO_2 的形貌^[42]。从图 3(a)和(b)可知，加入的聚吡咯烷酮可以有效控制纳米片的尺寸，合成的 SnO_2 纳米片更加均匀也

更小。由图 3(c)的 XRD 扫描图谱可知，加入的聚吡咯烷酮并不影响 SnO_2 纳米片的生长沿着 110 晶面生长。而且从图 3(d)可知，加了 PVP 的 SnO_2 表现出了更好的电化学性能。这说明 SnO_2 纳米片也可以应用于锂离子电池的负极材料。

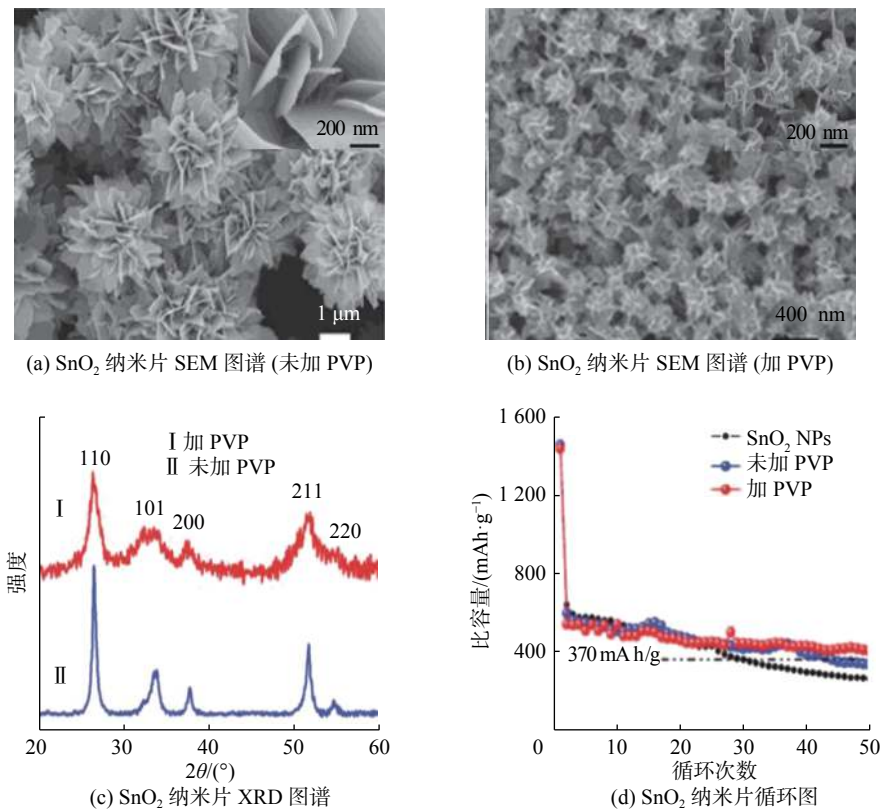


图 3 SnO_2 纳米片的形貌及特性图

Fig.3 Morphology images and performance of SnO_2 nanosheets

2.4 三维材料 (3D Nanomaterials)

三维纳米结构是指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的复合材料。合成 SnO_2 三维纳米结构材料的方法主要分为两种：模板法和非模板法。 SnO_2 纳米材料不仅可以应用于锂离子电池负极材料方面^[43]，而且在传感器和水处理方面有着广泛的应用^[44]。

虽然模板法制备过程较为复杂，但由于它可以控制产品的形貌、尺寸、均一性等优点，因此被广泛应用。其实验过程主要分为 3 步：制备模板；将沉积液滴到模板上；移除模板。模板法主要分为硬模板法与软模板法。其中由于硬模板合成容易，形貌尺寸均匀，所以硬模板法应用更为广泛。被作为硬模板的材料有很多种，最常用的有 SiO_2 ，PS 等。

Du 等^[45]以 SiO_2 微球作为硬模板，成功地获得 SnO_2 的核壳结构。实验中，他们以四氯化锡 (SnCl_4)为前驱体， SiO_2 作为模板，利用水热法合成了 SnO_2 核壳结构，实验过程如图 4(a)所示(见下页)。由图 4(b)可知(见下页)，最终合成的 SnO_2 纳米核壳结构形貌尺寸均一。从图 4(c)可知(见下页)，硬模板法合成的 SnO_2 首次放电比容量高达 1 701 mAh/g，而且稳定性比纳米颗粒要高。这种结构表现出比纳米颗粒更好的性能，主要是因为 SnO_2 核壳结构比纳米颗粒结构的比表面积更大，并且结构也比较稳定。当然，除了用 SiO_2 作为模板外，PS 也经常用来做模板，实验过程如图 5 所示(见下页)。图中， D_0 ， D 分别为干燥前、干燥后相邻两 PS 球的间距。例如，Zhong 等^[46]利用 PS 微球作为模板，合成了均一的 SnO_2 核壳结构。

米颗粒、纳米棒、纳米片、纳米微球等在锂离子电池方面的特性,例如 SnO_2 纳米颗粒粒径小于 3 nm 时,作为锂离子电池负极材料表现出了非常好的循环稳定性能。然后阐述了通过掺杂或修饰改善其结构及电化学性能。

近年来,对 SnO_2 基纳米结构的研究已经取得了进展,纳米结构材料可以一定程度上缓解锂离子电池在充放电过程中的体积效应,而且通过合成具有特殊结构的 SnO_2 复合氧化物材料也可以进一步提高循环性能。但是,现阶段所研究的 SnO_2 基负极材料的各项性能指标,还未能达到商业化的使用标准,仍然有很长一段路要走。不管是零维纳米结构还是三维纳米结构的 SnO_2 材料都存在很好的研发潜力,所以在今后的研究中我们更应该致力于研究更加复杂、更适合锂离子电池的纳米结构负极材料。

参考文献:

- [1] 丁翔,黄丽华,纪敏,等. 氮化碳自组装包裹对 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合锂离子电池负极材料电化学性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2016, 37(2): 1-7.
- [2] WINTER M, BESENHARD J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(1/2): 31-50.
- [3] KASAVAJJULA U, WANG C S, APPLEBY A J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1003-1039.
- [4] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000, 407(6803): 496-499.
- [5] CHEN J S, LOU X W. SnO_2 -based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2013, 9(11): 1877-1893.
- [6] ZHAO Q Q, MA L S, ZHANG Q, et al. SnO_2 -based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries and supercapacitors[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 850147.
- [7] LI J X, ZHAO Y, WANG N, et al. A high performance carrier for SnO_2 nanoparticles used in lithium ion battery[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5238-5240.
- [8] GUO C X, CAO M H, HU C W. A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO_2 nanorods[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, 7(7): 929-931.
- [9] ZHAO L, XU C F, SU H F, et al. Single-crystalline rhodium nanosheets with atomic thickness[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(6): 1500100.
- [10] ZHAO K, DU G F, QIN G H, et al. Facile synthesis of boscage-like SnO_2 nanorods by hydrothermal method[J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 351-354.
- [11] KIM C, NOH M, CHOI M, et al. Critical size of a Nano SnO_2 electrode for Li-Secondary battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(12): 3297-3301.
- [12] UM J H, CHOI M, PARK H, et al. 3D macroporous electrode and high-performance in lithium-ion batteries using SnO_2 coated on Cu foam[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 18626.
- [13] PAK S M, YOO E, HONMA I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /Graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 72-75.
- [14] LIAN P C, ZHU X F, LIANG S Z, et al. High reversible capacity of SnO_2 /Graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(12): 4532-4539.
- [15] 虞祯君,王艳莉,邓洪贵,等. SnO_2 /石墨烯锂离子电池负极材料的制备及其电化学行为研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(5): 515-520.
- [16] MANORAMA S V, BASAK P, RANA R K, et al. Nanostructured metal oxides: low temperature synthesis and biomimetic approaches[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 2012, 82(4): 573.
- [17] SINGH V, SINGH D, KUMAR S, et al. Structural and morphological study of nickel doped tin oxide nanoparticles synthesized via sol-gel technique[J]. *Nanomaterials: Applications and Properties*, 2015, 4(1): 01PCSI04.
- [18] JIANG L H, SUN G Q, ZHOU Z H, et al. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO_2 nanoparticles and application in electrocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8774-8778.
- [19] CHANNU V S R, HOLZE R, WICKER S A, et al. Synthesis and characterization of $(\text{Ru-Sn})\text{O}_2$ nanoparticles for supercapacitors[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2(9): 1175-1179.
- [20] SHEN E H, WANG C L, WANG E B, et al. PEG-assisted synthesis of SnO_2 nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(29): 3761-3764.
- [21] XU X F, ZHANG H Y, CHEN Y M, et al. $\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$ /Graphene composite with a coating and hierarchical structure as high performance anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677: 237-244.
- [22] 梁英,张勇,田志高,等. 纳米 $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物的制备与电化学性能[J]. *电源技术*, 2008, 32(12): 841-844.
- [23] PARK M S, WANG G X, KANG Y M, et al. Preparation

- and electrochemical properties of SnO_2 nanowires for application in lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(5): 750–753.
- [24] HUANG H T, TIAN S Q, XU J, et al. Needle-like Zn-doped SnO_2 nanorods with enhanced photocatalytic and gas sensing properties[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(10): 105502.
- [25] CHENG B, RUSSELL J M, SHI W S, et al. Large-scale, solution-phase growth of single-crystalline SnO_2 nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(19): 5972–5973.
- [26] LIU L Z, LI X X, WU X L, et al. Growth of tin oxide nanorods induced by nanocube-oriented coalescence mechanism[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(13): 133102.
- [27] VAYSSIERES L, GRAETZEL M. Highly ordered SnO_2 nanorod arrays from controlled aqueous growth[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(28): 3666–3670.
- [28] WANG J S, SUN J Q, ZHANG G S, et al. Preparation of SnO_2 nanorods via oriented aggregation of nanoparticles[J]. *Vacuum*, 2007, 82(1): 5–8.
- [29] SONG H C, WANG H X, LIN Z X, et al. Hierarchical Nano-branched c-Si/ SnO_2 nanowires for high areal capacity and stable lithium-ion battery[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 511–521.
- [30] XUE X Y, CHEN Z H, XING L L, et al. $\text{SnO}_2/\alpha\text{-MoO}_3$ core-shell nanobelts and their extraordinarily high reversible capacity as lithium-ion battery anodes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(18): 5205–5207.
- [31] DU N, ZHANG H, CHEN B D, et al. One-pot, large-scale synthesis of SnO_2 nanotubes at room temperature[J]. *Chemical Communications*, 2008, 14(26): 3028–3030.
- [32] WANG Y, LEE J Y. Molten salt synthesis of tin oxide nanorods: morphological and electrochemical features[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17832–17837.
- [33] XI G C, YE J H. Ultrathin SnO_2 nanorods: template- and surfactant-free solution phase synthesis, growth mechanism, optical, gas-sensing, and surface adsorption properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(5): 2302–2309.
- [34] WANG J Z, DU N, ZHANG H, et al. Large-scale synthesis of SnO_2 nanotube arrays as high-performance anode materials of Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 11302–11305.
- [35] DAI Z R, PAN Z W, WANG Z L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(1): 9–24.
- [36] WANG Y, LEE J Y, ZENG H C. Polycrystalline SnO_2 nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(15): 3899–3903.
- [37] KUMAR V, KIM J H, PENDYALA C, et al. Gas-phase, bulk production of metal oxide nanowires and nanoparticles using a microwave plasma jet reactor[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(46): 17750–17754.
- [38] ZENG W Q, ZHENG F P, LI R Z, et al. Template synthesis of $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotube array for 3D lithium ion battery anode with large areal capacity[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(8): 2760–2765.
- [39] THOMAS R, MOHAN RAO G. SnO_2 nanowire anchored Graphene nanosheet matrix for the superior performance of Li-ion thin film battery anode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 274–280.
- [40] WANG Y, WU M H, JIAO Z, et al. One-dimensional SnO_2 nanostructures: facile morphology tuning and lithium storage properties[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(34): 345704.
- [41] BRINA P, GIULIANO G, MIGLIARESE M C, et al. Deposition and diffusion of plasma sputtered platinum nanoparticles in porous anodic alumina oxide[J]. *Canadian Anaesthetists' Society Journal*, 2010, 23(5): 505–517.
- [42] YANG H M, YU G G, LIU H W. Synthesis of 3D flower-like SnO_2 with hierarchical nanostructure and high reversible capacity as lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(10): 3744–3751.
- [43] WANG H K, FU F, ZHANG F H, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical SnO_2 microspheres for gas sensing and lithium-ion batteries applications: fluoride-mediated formation of solid and hollow structures[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22(5): 2140–2148.
- [44] LIU S Q, XIE M J, LI Y X, et al. Novel sea urchin-like hollow core-shell SnO_2 superstructures: facile synthesis and excellent ethanol sensing performance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 151(1): 229–235.
- [45] DU N, ZHANG H, CHEN J E, et al. Metal oxide and sulfide hollow spheres: layer-by-layer synthesis and their application in lithium-ion battery[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(47): 14836–14842.
- [46] ZHONG Z Y, YIN Y D, GATES B, et al. Preparation of mesoscale hollow spheres of TiO_2 and SnO_2 by templating against crystalline arrays of polystyrene beads[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(3): 206–209.
- [47] WANG Y, HUANG Z X, SHI Y M, et al. Designed hybrid nanostructure with catalytic effect: beyond the theoretical capacity of SnO_2 anode material for lithium ion batteries[J]. *Scientific Report*, 2015, 5: 9164.
- [48] LOU X W, WANG Y, YUAN C, et al. Template-free synthesis of SnO_2 hollow nanostructures with high lithium storage capacity[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(17): 2325–2329.