

# 无定形 $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维及其电化学性能研究

杨 琪<sup>1</sup>, 胡文彬<sup>2</sup>

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620; 2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

**摘 要:** 以 2-乙基己酸亚锡为原料, 通过静电纺丝以及随后在惰性气氛中煅烧成功制备出电化学性能优良的  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维。X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)的分析结果表明:  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维具有无定形结构, 直径为 100~300 nm, 含碳量约 38%。电化学测试结果表明: 在 50 mA/g 的电流密度下, 无定形  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维的首次放电比容量、充电比容量和库仑效率分别为 1370.1 mAh/g、757.5 mAh/g 和 55.28%; 在 50 mA/g 的电流密度下循环 80 次后,  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维的比容量为 611.6 mAh/g, 没有出现明显的容量衰减。 $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维高的比容量和良好的循环性能归因于其  $\text{SnO}_2$  均匀分布的  $\text{SnO}_2$ -C 复合一维结构。

**关 键 词:** 无定形结构; 二氧化锡; 复合纤维; 电化学性能

中图分类号: O646 文献标识码: A

## Amorphous $\text{SnO}_2$ -C Composite Fibers and Their Electrochemical Performance

YANG Qi<sup>1</sup>, HU Wen-Bin<sup>2</sup>

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. School of materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:**  $\text{SnO}_2$ -C composite fibers with excellent electrochemical performance were successfully synthesized by using tin(II)2-ethylhexanoate as starting material through electrospinning technique and subsequent calcination in inert atmosphere. The experimental results of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) show that  $\text{SnO}_2$ -C composite fibers with diameters of 100–300 nm have amorphous structure and carbon content of ~38%. The electrochemical test results show that  $\text{SnO}_2$ -C composite fibers exhibit initial discharge specific capacity, charge specific capacity and coulombic efficiency of 1370.1 mAh/g, 757.5 mAh/g and 55.28%, respectively, at current density of 50 mA/g. After 80 cycles at current density of 50 mA/g, the specific capacity of  $\text{SnO}_2$ -C composite fibers remains at 611.6 mAh/g without apparent capacity reduction. Their high specific capacity and excellent cyclic performance are attributed to their one dimensional (1D) structure with homogeneous distribution of  $\text{SnO}_2$ .

**Key words:** amorphous structure; tin dioxide; composite fibers; electrochemical performance

锂离子电池具有重量轻、储能大、寿命长和无污染等优点, 广泛应用于便携式电子设备和电动汽车或混合动力汽车的能源。目前商业上使用的石墨负极材

料的理论比容量较低(372 mAh/g), 难以满足未来对高比容量负极材料的需求。过渡金属氧化物具有较高的比容量, 引起研究人员的极大兴趣<sup>[1-10]</sup>, 其中  $\text{SnO}_2$

比石墨负极材料具有高得多的比容量(781 mAh/g), 是一种很有前景的锂离子电池负极材料<sup>[1-3]</sup>。但是  $\text{SnO}_2$  的导电性较差, 并且在充放电过程中由于体积变化较大而使电极产生裂纹或粉化, 导致其容量迅速衰减。为了提高  $\text{SnO}_2$  的循环性能, 经常将其和另一种导电性好、活性较低的物质复合, 以增加电极的导电性, 并缓解其在充放电过程中的体积变化<sup>[2,5]</sup>。碳的导电性较好, 并且它在充放电过程中体积变化不大, 是一种非常有效的  $\text{SnO}_2$  复合电极材料的基体<sup>[1-2]</sup>。

一维纳米材料具有与电解质的接触面积大, 可以释放粒子之间的应力, 并且缩短锂离子的扩散距离等优点, 它作为锂离子电池负极材料引起了广泛关注<sup>[4-7]</sup>。静电纺丝是一种相对简单、成本低廉并且能大量制备纤维状结构的制备技术。过渡金属氧化物-碳复合纤维可以通过静电纺丝含有这些过渡金属氧化物前驱体的聚合物溶液, 然后在惰性气氛中进行煅烧来制备<sup>[1,3-7]</sup>。Yang 等<sup>[7]</sup>配制聚丙烯腈(PAN)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液和 2-乙基己酸亚锡的乙醇溶液, 通过静电纺丝这两种溶液的混合溶液, 然后将得到的纤维在惰性气氛中煅烧得到  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维。由于 PAN 不溶于乙醇, 当 PAN 的 DMF 溶液和 2-乙基己酸亚锡的乙醇溶液混合时, 难以形成均匀的溶液, 导致制备的  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维的比容量在循环过程中逐渐衰减。本工作直接配制 PAN 的 DMF 溶液, 并改变 2-乙基己酸亚锡、PAN 和 DMF 的比例, 通过静电纺丝以及随后在惰性气氛中煅烧得到结构不同于文献[7]的无定形  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

试样制备过程如下: 将 0.5 g 2-乙基己酸亚锡、0.6 g 聚丙烯腈(PAN 分子量为 150000)加入到 8 g 二甲基甲酰胺(DMF)中, 经过长时间搅拌, 形成均匀透明的溶液; 将溶液注入容量为 10 mL、针头直径为 0.8 mm 的注射器中, 静电纺丝过程中, 金属收集板与针头之间的距离为 12 cm, 电压为 12.5 kV, 注射器的给料速度为 0.3 mL/h。静电纺丝得到的纤维在空气中升温至 280℃保温 3 h 进行稳定化, 然后在氩气气氛中升温至 600℃保温 2 h 进行碳化, 升温速率均为 2℃/min。

### 1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)分析试样的晶体结构, 场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL 7500FA)和透射电子显微镜(TEM, JEOL

2011F)观察试样的微观形貌, 采用透射电子显微镜(TEM, JEOL 2011F)配备的能谱仪(EDS)分析试样的化学成分。使用 AXIS UltraDLD X 射线光电子能谱仪和 Senterra R200-L 拉曼光谱仪测试试样的 X 射线光电子能谱(XPS)和拉曼光谱(Raman)。在 TGA-51 热重分析仪上进行试样的热重分析(TGA), 测试温度范围为室温至 600℃, 升温速率为 10℃/min, 大气气氛。

### 1.3 电化学表征

将 85wt% 的  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维和 15wt% 的聚偏氟乙烯(PVDF)混合, 滴加 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 充分研磨直到形成均匀的胶状物。将研磨好的胶状物均匀地涂在 Cu 箔表面, 在真空下升温至 120℃干燥 12 h 以去除其中的 NMP。在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 扣式电池, 使用的电解质为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ +EC+DMC(EC 和 DMC 的体积比为 1:1)。在 CHI660E 电化学工作站上测试样品的循环伏安特性, 扫描速度为 0.1 mV/s, 扫描范围 0.01~3.00 V。用 Neware-BTS 电池测试仪测试充放电性能, 测试电压范围为 0.01~3.00 V。

## 2 结果与讨论

图 1(a)~(c)是静电纺丝得到纤维及其在 600℃氩气气氛下煅烧 2 h 产物的 SEM 照片。静电纺丝得到的纤维直径为 100~300 nm, 长度达到几百微米以上, 在 600℃氩气气氛下煅烧 2 h 后, 其纤维状形貌不变, 直径也没有明显变化。图 1(d)和图 1(e)是煅烧后纤维的 TEM 照片, 可以看出其纤维状形貌和直径与 SEM 观察结果一致。由图 1(e)插图可知, 煅烧后纤维的衍射花样为弥散环, 表明煅烧后纤维为无定形结构。由图 1(f)可以看出, 煅烧后纤维能谱图中有 C、Sn、O 和 Cu 四种元素的散射峰, 其中与 C、Sn 和 O 相关的散射峰源于  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维<sup>[7,11]</sup>, 与 Cu 相关的散射峰源于铜网。

图 2(a)是  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维的 XRD 图谱, 可以看出没有明显的衍射峰, 表明  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维具有无定形结构, 与 SAED 结果一致。拉曼光谱是分析无定形碳的有效工具。从图 2(b)可以看出,  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维的拉曼光谱由位于~1379  $\text{cm}^{-1}$  的峰和位于~1600  $\text{cm}^{-1}$  的肩部组成, 其中位于~1379  $\text{cm}^{-1}$  的峰对应于石墨碳峰(G 峰), 位于~1600  $\text{cm}^{-1}$  的肩部对应于无定形碳峰(D 峰)<sup>[2,12-13]</sup>, 因此  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维中的碳为无定形碳。TGA 可以用于分析  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维中的碳含量。从图 2(c)的 TGA 曲线可以看出, 从室温至 350℃,  $\text{SnO}_2$ -C 复合纤维基本上没有重量

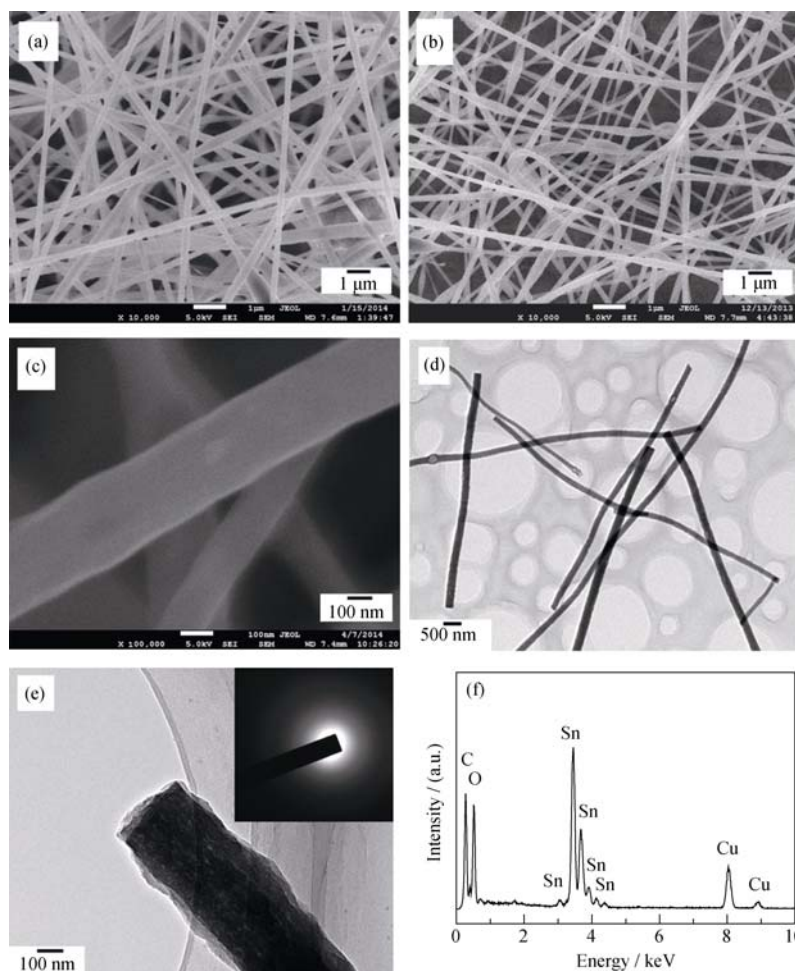


图 1 静电纺丝得到纤维的 SEM 照片(a), 煅烧后纤维的低倍 SEM 照片(b)和高倍 SEM 照片(c), 煅烧后纤维的低倍 TEM 照片(d)和高倍 TEM 照片(插图是其 SAED 图案)(e)及其 EDS 图谱(f)

Fig. 1 SEM image of electrospun fibers (a), low magnification (b) and high magnification (c) SEM images of calcined fibers, low magnification (d) and high magnification (e) TEM images of calcined fibers (SAED patterns in inset) and corresponding EDS pattern

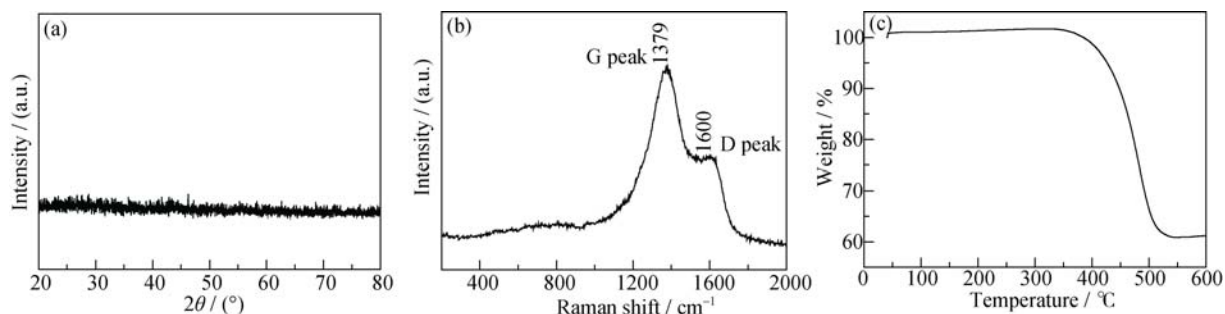


图 2  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维的(a)XRD 图谱, (b)Raman 图谱和(c)TGA 曲线

Fig. 2 (a) XRD patterns, (b) Raman spectrum and (c) TGA curve of  $\text{SnO}_2\text{-C}$  composite fibers

损失; 从  $350^\circ\text{C}$  至  $530^\circ\text{C}$ , 复合纤维的重量损失为  $\sim 38\%$ , 该重量损失归因于复合纤维中碳的氧化; 当温度高于  $530^\circ\text{C}$ , 复合纤维的重量基本保持不变。由此可见,  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维中的碳含量为  $\sim 38\%$ 。

XPS 图谱通过分析元素的化学态, 能够提供有关化合物组成元素的相关信息。图 3(a)至图 3(c)分别是  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维  $\text{C}1\text{s}$ 、 $\text{O}1\text{s}$  和  $\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$  的 XPS

图谱。从图 3(a)可以看到  $\text{C}1\text{s}$  的 XPS 可以分成重叠的 4 个峰:  $284.5$ 、 $285.6$ 、 $286.7$  和  $288.6$  eV。位于  $284.5$  eV 的峰对应于包含多环芳烃层状结构的碳, 位于  $285.6$  eV 的峰对应于无定形结构的碳, 位于  $286.7$  和  $288.6$  eV 的峰对应于  $\text{C-O}$  或  $\text{C=O}$  键<sup>[14-19]</sup>。 $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维具有独特的一维结构,  $\text{SnO}_2$  包裹在碳基体里, 因此部分  $\text{SnO}_2$  会与碳形成  $\text{C-O}$  或  $\text{C=O}$

键。从图 3(b)可以看出, O1s 的 XPS 可以分成两个位于 532、532.6 eV 的峰, 位于 530.7 eV 的峰对应于  $\text{SnO}_2$  晶格中的  $\text{O}^{2-}$  离子, 而另一个峰 532.6 eV 对应于  $\text{C}=\text{O}$  键<sup>[16-19]</sup>。图 3(c)是  $\text{Sn}3\text{d}3/2$  的 XPS 图谱, 位于 487 和 495.2 eV 的峰对应于  $\text{SnO}_2$  中的  $\text{Sn}^{4+}$  离子<sup>[16-19]</sup>。根据文献<sup>[7, 11]</sup>,  $\text{SnO}_2$  的碳热还原反应只有当温度高于  $600^\circ\text{C}$  才能进行, XPS 和 XRD 的分析结果均表明  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维中没有金属 Sn, 因此当静电纺丝纤维在  $600^\circ\text{C}$  以下煅烧时,  $\text{SnO}_2$  的碳热还原反应并没有发生。

理论上,  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合材料的充电和放电过程可用下列方程表示<sup>[2]</sup>:

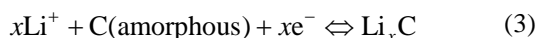


图 4(a)是  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料第 1、2 和 3 次循环的循环伏安曲线(CV 曲线)。在第 1 次循环, 位于 0.35~1.35V 宽的还原峰对应于多步电化学反应, 如:  $\text{SnO}_2$  转变为 Sn、电解液的分解、 $\text{Li}_2\text{O}$  的形成和固态电解液界面膜(SEI 膜)的形成。但是在第 2 和第 3 循环, 宽的还原峰消失, 表明在首次放电过程中形成 SEI 膜、Sn 和  $\text{Li}_2\text{O}$  的电化学反应是不可逆的。位于 0.02 V 附近尖的还原峰对应于 Li 原子嵌入无定形碳以及  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的形成。同时 0.7 V 附近宽的氧化峰对应于 Li 原子从无定形碳中脱出以及  $\text{Li}_x\text{Sn}$  的分解(式 3)<sup>[2, 6-7]</sup>。图 4(b)是  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维在 50 mA/g 电流密度下的第 1、2 和 3 循环的充放电曲线, 电压范围在 0.01~3.00 V。在第 1 循环的放电曲线中,  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维电极的电压迅速降到 1.4 V, 然后平缓地降低到放电结束。首次循环的放电和充电比容量分别为 1370.1 和 757.5 mAh/g, 其库伦效率为 55.28%。

图 4(c)是  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维和  $\text{SnO}_2$  纤维负极材

料在 50 mA/g 电流密度下经过 80 次反复充放电的放电容量曲线。 $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料具有良好的循环性能, 经过 80 次循环, 其容量为 611.6 mAh/g, 没有明显的衰减。在大气气氛煅烧静电纺丝纤维, 使其中的 PAN 在空气中完全氧化, 得到不含碳的  $\text{SnO}_2$  纤维。该  $\text{SnO}_2$  纤维负极材料经过 80 次循环, 其比容量仅有 373.3 mAh/g, 出现明显的衰减。由此可见, 碳基体对提高  $\text{SnO}_2$  纤维的循环性能非常重要。文献[7]制备的  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维在反复充放电过程中容量也出现较明显的衰减, 这是由于 PAN 和乙醇不互溶, 聚丙烯腈(PAN)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液和 2-乙基己酸亚锡的乙醇溶液难以混合均匀, 使得  $\text{SnO}_2$  的前驱体 2-乙基己酸亚锡不能在 PAN 基体中均匀分布。而本实验直接将 2-乙基己酸亚锡和聚丙烯腈(PAN)溶于的二甲基甲酰胺(DMF)溶液, 保证了 2-乙基己酸亚锡在 PAN 基体中均匀分布。

图 4(d)是  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料的倍率性能, 可以看出:  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料在 200、400、600 和 800 mA/g 电流密度下的比容量是其在 50 mA/g 电流密度下比容量的 77%、65%、49%和 48%; 经过 60 次循环, 当电流密度返回至 50 mA/g, 其比容量回到 634.9 mAh/g, 基本上 100%保持其在 50 mA/g 电流密度下的比容量。

根据文献[20],  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料含碳量为~38%,  $\text{SnO}_2$  的理论容量为 781 mAh/g,  $\text{SnO}_2$  对复合纤维负极材料容量的贡献为  $781 \times 0.62 = 484.44$  mAh/g,  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料的其余容量来自于由 PAN 碳化后形成的无定形碳等。无定形  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料之所以具有优良的循环性能, 主要是由于: 1)  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料的一维结构, 有助于缓解充放电过程中  $\text{SnO}_2$  粒子体积变化; 2) 因为碳基体可以很好地分开  $\text{SnO}_2$  粒子, 缓冲  $\text{SnO}_2$  粒子在充放电过程中的体积变化, 并防

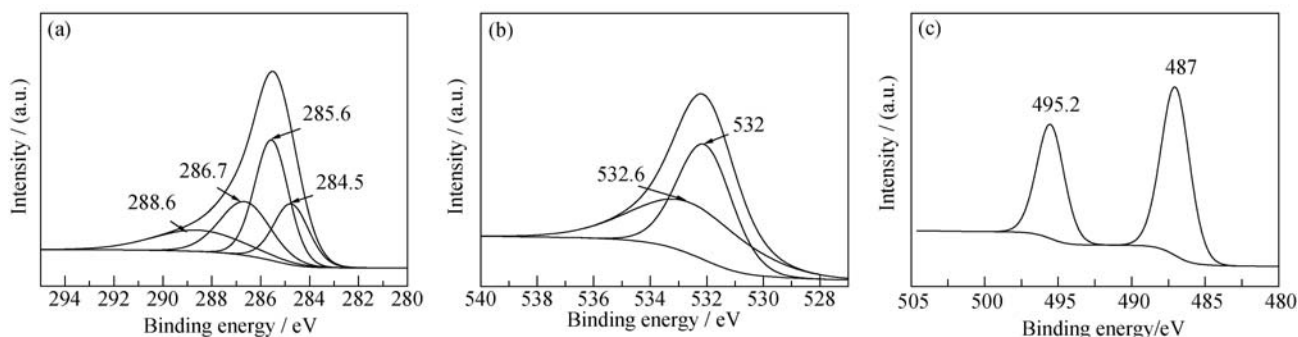


图 3  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维的(a)C1s, (b)O1s 和(c)Sn3d3/2 的 XPS 图谱  
Fig. 3 (a) C1s, (b) O1s and (c) Sn3d3/2 XPS patterns of  $\text{SnO}_2\text{-C}$  composite fibers

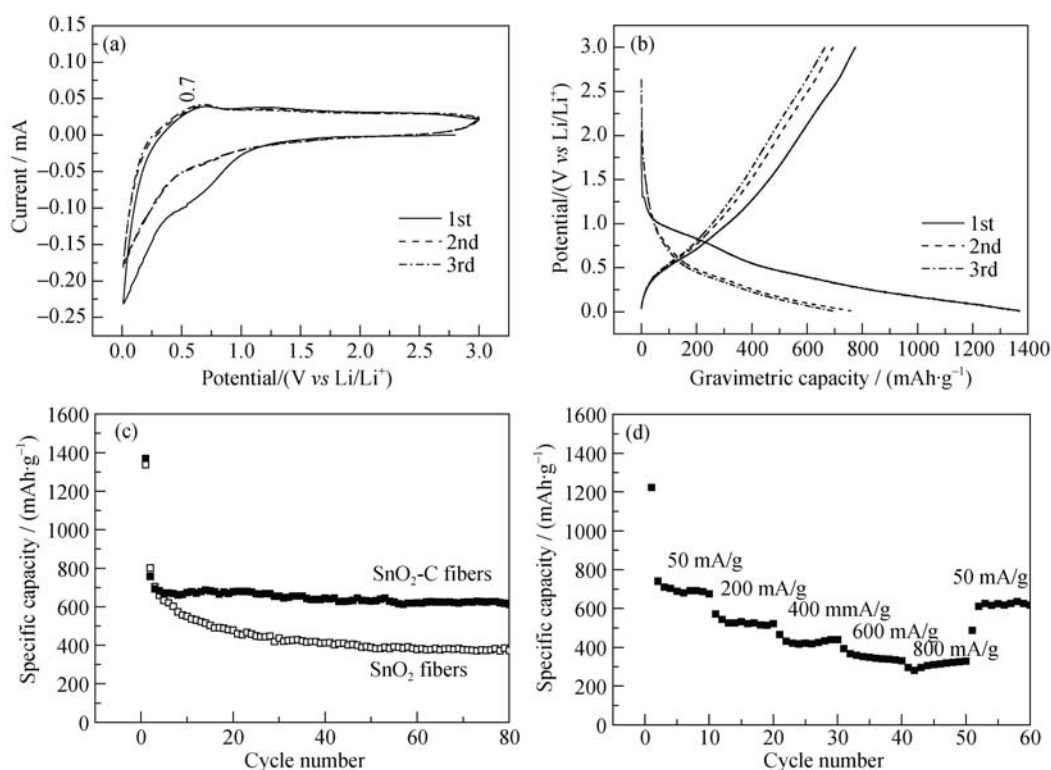


图 4  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料的(a)CV 曲线, (b)充放电电压曲线, (c)循环性能和(d)倍率性能

Fig. 4 (a) CV curves, (b) charge-discharge voltage profiles, (c) cycle performance and (d) rate performance of  $\text{SnO}_2\text{-C}$  composite fibers electrode

止其在充放电过程进行团聚; 3)  $\text{SnO}_2$  前驱体 2-乙基己酸亚锡与 PAN 溶解在 DMF 中形成均匀的溶液, 经静电纺丝及随后在惰性气氛中煅烧得到  $\text{SnO}_2$  分布均匀的无定形  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维。

### 3 结论

通过静电纺丝 PAN、2-乙基己酸亚锡的 DMF 溶液以及随后在惰性气氛下煅烧可以制备电化学性能优良的无定形  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维。该纤维直径 100~300 nm, 其中  $\text{SnO}_2$  组元为无定形结构, 碳组元为无定形碳和包含多环芳烃层状结构的碳, 其含量为~38%。在 50 mA/g 电流密度下,  $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维电极的首次放电比容量、充电比容量和库仑效率分别为 1370.1 mAh/g、757.5 mAh/g 和 55.28%。 $\text{SnO}_2\text{-C}$  复合纤维负极材料具有高的比容量, 在 50 mA/g 电流密度下经过 80 次循环, 其比容量仍然高达 611.6 mAh/g; 其循环性能优良, 在 50 mA/g 电流密度下循环 80 次, 其容量没有明显的衰减。

**致谢:** 感谢澳大利亚伍伦岗大学超导和电子材料研究院 Guo Zaiping 教授的指导以及该校电镜中心所提供的帮助。

### 参考文献:

- [1] JUNG HONG-RYUN, LEE WAN-JIN. Electrochemical characterization of electrospun  $\text{SnO}_x$ -embedded carbon nanofibers anode for lithium ion battery with EXAFS analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **662**(2): 334–342.
- [2] HASSAN MOHD-FAIZ, RAHMAN M M, GUO ZAI-PING, *et al.*  $\text{SnO}_2\text{-NiO-C}$  nanocomposite as a high capacity anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(43): 9707–9712.
- [3] YANG ZUN-XIAN, DU GUO-DONG, FENG CHUAN-QI, *et al.* Synthesis of uniform polycrystalline tin dioxide nanofibers and electrochemical application in lithium-ion batteries. *Electrochimica ACTA*, 2010, **55**: 5485–5491.
- [4] QIAO LI, WANG XING-HUI, QIAO LI, *et al.* Single electrospun porous  $\text{NiO-ZnO}$  hybrid nanofibers as anode materials for advanced lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, **5**: 3037–3042.
- [5] FENG NA, QIAO LI, HU DUO-KAI, *et al.* Synthesis, characterization, and lithium-storage of  $\text{ZnO-SnO}_2$  hierarchical architectures. *RSC Adv.*, 2013, **3**: 7758–7764.
- [6] KIM DONG-HA, LEE DAE-HEE, KIM JOO-SUN, *et al.* Electrospun Ni-added  $\text{SnO}_2$ -carbon nanofiber composite anode for high-performance lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Inter-*

- faces, 2012, **4**: 5408–5415.
- [7] YANG ZUN-XIAN, DU GUO-DONG, GUO ZAI-PING, *et al.* Easy preparation of SnO<sub>2</sub>@carbon composite nanofibers with improved lithium ion storage properties. *J. Mater. Res.*, 2010, **25**(8): 1516–1524.
- [8] NI SHI-BING, LI TAO, LV XIAO-HU, *et al.* Designed constitution of NiO/Ni nanostructured electrode for high performance lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 2013, **91**: 267–274.
- [9] HUANG X H, TU J P, ZHANG B, *et al.* Electrochemical properties of NiO-Ni nanocomposite as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, **161**: 541–544.
- [10] LI XI-FEI, DHANABALAN ABIRAMI, WANG CHUN-LEI. Enhanced electrochemical performance of porous NiO-Ni nanocomposite anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**: 9625–9630.
- [11] YU Y H, YANG Q, TENG D H, *et al.* Reticular Sn nanoparticle-dispersed PAN-based carbon nanofibers for anode material in rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**(9): 1187–1190.
- [12] KIM RYONG-JIN, QIN WEI-PING, WEI GUO-DONG. Synthesis of large-scale SiC-SiO<sub>2</sub> nanowires decorated with amorphous carbon nanoparticles and Raman and PL properties. *Chemical Physics Letters*, 2009, **475**: 86–90.
- [13] YAN SHUANG, WU QING-SHENG. Micropored Sn-SnO<sub>2</sub>/carbon heterostructure nanofibers and their highly sensitive and selective C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gas sensing performance. *Sensors and Actuators B*, 2014, **205**: 329–337.
- [14] QIN XIN, WANG XUE-FEI, OUYANG QIN. Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation. *Applied Surface Science*, 2012, **259**: 238–244.
- [15] ZHANG SHU-JUAN, LI XIAO-YAN, CHEN J. PAUL. An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **343**: 232–238.
- [16] AN GEON-HYOUNG, AHN HYO-JIN. Fabrication of SnO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticle-embedded carbon nanofiber composites via co-electrospinning. *Ceramics International*, 2012, **38**: 3197–3201.
- [17] HASSANA FATHY M, CHEN ZHONG-WEI, YU AI-PING. Sn/SnO<sub>2</sub> embedded in mesoporous carbon nanocomposites as negative electrode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, **87**: 844–852.
- [18] COURTEL FABRICE M, BARANOVAB ELENA A, ABU-LEBDEHA YASER, *et al.* In situ polyol-assisted synthesis of nano-SnO<sub>2</sub>/carbon composite materials as anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**: 2355–2361.
- [19] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [20] SENG KUOK-HAU, PARK MI-HEE, GUO ZAI-PING, *et al.* Catalytic role of Ge in highly reversible GeO<sub>2</sub>/Ge/C nanocomposite anode material for lithium batteries. *Nano Lett.*, 2013, **13**: 1230–1236.