SnS_2-SnO_2/石墨烯复合材料的合成及其电化学储锂性能的研究

马琳[1,2]，叶剑波[2]，黄国创[2]，王臻[2]，周鑫发[3]，武敏[3]，陈卫祥[2]

（1.岭南师范学院，广东 湛江 524048；2.浙江大学 化学系，杭州 310027；
3.浙江省能源研究所，杭州 310021）

摘 要：目的 制备高容量和循环性能稳定的锂离子电池复合电极材料。**方法** 通过L-半胱氨酸(L-cys)辅助水热法合成SnS_2-SnO_2/石墨烯复合纳米材料，采用XRD，SEM，TEM和HRTEM技术对其进行结构表征，并采用循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗技术研究了其电化学贮锂性能。**结果** 随着水热溶液中L-cys的量增加，复合材料中少层数结构SnS_2的含量也增加。当Sn^{4+}/L-cys的物质的量之比为1∶4时，制得了SnS_2/石墨烯复合纳米材料，而且石墨烯的存在在一定程度上抑制了SnS_2沿c轴方向的生长，减少了层状SnS_2的层数。**结论** 由于二维层状结构的SnS_2具有与石墨烯类似的微观结构和形貌，与石墨烯的复合具有更好的匹配性和相互协同效应，增强了SnS_2/石墨烯复合材料的电化学贮锂性能，使其具有较高的可逆储锂容量、良好的循环性能和增强的倍率特性。

关键词： 二硫化锡；二氧化锡；石墨烯；复合纳米材料；锂离子电池

中图分类号： TQ134.3；TM912　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3660(2015)01-0008-07

Synthesis and Electrochemical Li-storage Performance of SnS_2-SnO_2/Graphene Composites

MA Lin[1,2], *YE Jian-bo*[2], *HUANG Guo-chuang*[2],
WANG Zhen[2], *ZHOU Xin-fa*[3], *WU Min*[3], *CHEN Wei-xiang*[2]

(1. Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 3. Zhejiang Institute of Energy, Hangzhou 310021, China)

ABSTRACT: Objective To prepare the nanomaterials with high specific capacity and stable cyclic performance as Li-ion battery anode. **Methods** The SnO_2-SnS_2/GNS composites were prepared by an L-cys-assisted hydrothermal method and characterized by XRD, SEM, TEM and HRTEM. The electrochemical performances of the composites for reversible lithium storage were measured

收稿日期： 2014-12-15；**修订日期：** 2015-01-02

Received: 2014-12-15; **Revised**: 2015-01-02

基金项目： 国家自然科学基金项目(21473156)；科技部国际合作专项(2012DFG42100)；浙江省重大科技计划专项项目(2013C01077)；岭南师范学院创新强校工程项目(0003014010)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21473156); the International Sci-Tech Cooperation Program of China (2012DFG42100); the Major Science and Technology Project of Zhejiang Province (2013C01077); and the Strong Innovation School of Engineering Program of Lingnan Normal University (0003014010)

通讯作者： 陈卫祥(1965—)，男，江苏人，博士，教授，主要研究方向为纳米材料制备及其电化学能源贮存与转换中的应用。

Corresponding author: CHEN Wei-xiang (1965—), Male, from Jiangsu, Ph. D., Professor, Research focus: nanomaterials for electrochemical energy storage and conversion.

by cyclic voltammogram, galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy. **Results** With the increasing amount of L-cys in the hydrothermal solution, the content of SnS_2 in the low-rise structure of the composite material also increased. The SnS_2/graphene nanocomposite could be prepared when the molar ratio of Sn^{4+}/L-cys was 1∶4. The presence of graphene inhibited the growth of SnS_2 along the c-axis direction to some extent, and reduced the layer number of the layered SnS_2. **Conclusion** Because the two-dimensional layered SnS_2 had similar morphology and microstructure to graphene, the compositing of the layered SnS_2 with graphene exhibited better synergetic effects. Therefore, the SnS_2/graphene nanocomposite showed a high reversible specific capacity with stable cyclic performance and enhanced rate capability.

KEY WORDS: tin disulfide; tin oxide; graphene; nanocomposites; Li-ion battery

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、自放电小、循环寿命长和环境友好等优点,作为便携式电子设备的电源已得到广泛应用,但是其性能有待进一步提高,以满足在新能源电动汽车等领域的应用。电极材料,尤其是负极材料,是影响锂离子电池性能的一个重要因素。目前的商业化锂离子电池主要以石墨作为负极材料,但是石墨较低的理论容量(372 mAh/g)和较差的倍率性能使其难以满足锂离子电池在一些更高能量密度和功率密度领域的应用要求。研究发现,锡基材料(如 Sn,SnO_2,SnS_2 等)具有高的储锂容量,作为锂离子电池负极材料有良好的应用前景[1—5],但是这些材料在充放电过程中存在较大的体积膨胀,容易导致电极材料的粉化和电极结构的破坏,使其容量急剧降低[6—9]。近年来,具有独特二维(2D)单原子结构的石墨烯(GNS)以其众多的优异性能引起了人们极大的兴趣,获得了广泛应用。石墨烯具有高的电导率和荷电迁移率、极大的比表面积、良好的柔韧性和化学稳定性,这些优异的特性说明其在制备锂离子电池复合负极材料及增强其电化学储锂性能方面具有多重正面的作用[10—14]。石墨烯不仅能够极大地提高复合材料的导电性能,而且能够有效地缓冲电极材料在充放电过程中的体积变化,稳定电极的结构,增强电极的循环稳定性能[15—17]。

与零维或一维纳米材料(如锡纳米粒子、氧化锡纳米管等)相比[18],SnS_2 具有与石墨类似的层状结构,其层与层之间以弱的范德华力结合,作为电化学贮锂电极材料,具有较高的理论比容量(584 mAh/g)[19—20]。特别是由于二维层状结构 SnS_2 与石墨烯在微观结构和形貌上的高度匹配,片状的 SnS_2 与石墨烯复合,能提供更多的锂离子扩散通道并增强电极反应的电子转移能力,可以显著改善复合材料的电化学贮锂性能[15—17,21]。文中采用 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$、L-半胱氨酸(L-cys)和氧化石墨烯为原材料,通过水热法制备 SnS_2-SnO_2/GNS 复合纳米材料,并通过改变 L-cys 的用量来调节 SnS_2 在复合材料中的含量,研究水热反应过程中 L-cys 的用量对所制备复合纳米材料的微观结构和电化学贮锂性能的影响。

1　实验

1.1　氧化石墨烯和 SnS_2-SnO_2/石墨烯复合材料的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯[22]。将 0.035 g 石墨粉加入到 50 mL 浓硫酸中,超声波处理 30 min 后,缓慢加入 5.0 g $KMnO_4$,并快速搅拌 1 h,再缓慢滴加去离子水,直至溶液不再冒出紫色烟雾。待溶液温度降至室温后,向其中滴加 30%(质量分数)的 H_2O_2 溶液,使深褐色溶液转变为亮黄色,最后加入 240 mL 去离子水并超声搅拌 1 h,离心分离后,得到氧化石墨烯棕色悬浮液。

将 0.35 g(1 mmol)$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶于 50 mL 去离子水中,再加入 L-cys,搅拌直到完全溶解,溶液中 Sn 离子和 L-cys 物质的量之比分别控制在 1∶1,1∶2 或 1∶4。然后将上述制得的氧化石墨烯悬浮液加入该溶液中,Sn 离子与氧化石墨烯物质的量之比为 1∶2。超声搅拌 30 min 后,将所得混合液转移至 100 mL 内衬为四氟乙烯的水热反应釜中,加入去离子水至 80 mL,盖紧后,将水热反应釜移至 180 ℃烘箱内保持 12 h。取出后待其自然冷却至室温,将得到的水热黑色固体产物经去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次,并在 80 ℃真空干燥箱内干燥12 h,获得 SnS_2-SnO_2/石墨烯复合材料(SnS_2-SnO_2/GNS)。

1.2　样品表征及电化学测试

样品的物相分析采用 X′TRA X-射线衍射仪(XRD,Cu Kα 源,λ=0.154 06 nm),扫描范围为 5°~80°,速度为 10 (°)/min。样品的形貌和微观结构采用 SIRION-100 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 EOL JEM-2010 透射电子显微镜进行观察和分析。

将所制备的复合纳米材料作为电化学贮锂活性物质,与导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 80∶10∶10 制备成工作电极。制备过程为:先将 PVDF 溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮中,然后依次加入乙炔黑和活性物质,不断搅拌至混合均匀,将所得到的浆料均匀涂覆在直径 1.5 cm 的圆形铜箔上,在 120 ℃下真空干燥过夜,然后压成工作电极。通过铜片的增重计算出电极活性物质的质量,一般活性物质质量控制在 1.0 ~ 2.0 mg 之间。在充满氩气的手套箱中装配模拟电池(CR2025),金属锂箔为对电极和参比电极,隔膜为聚丙烯薄膜(Celgard-2300),电解液为 1.0 mol/L $LiPF_6$ 的 EC/DMC 溶液(体积比 1∶1)。电池的充放电测试在 LAND 2001A 系列电池程控测试仪上进行,充放电电流为 100 mA/g,电压范围在 3.0 ~ 0.005 V。循环伏安(CV)测试在 CHI660B 电化学工作站上进行,电压范围为 3.0 ~ 0 V,扫描速度为 0.5 mV/s。电化学阻抗(EIS)测试在 PARSTAR 2273 阻抗仪上进行,电位幅度为 5.0 mV,频率为 200 kHz ~ 0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 SnS_2-SnO_2/GNS 复合纳米材料的微观结构与形貌

图 1 是在不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比条件下,水热合成的 SnS_2-SnO_2/GNS 复合纳米材料的 XRD 图。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶1 和 1∶2 时,从 XRD 图中可以看出,水热合成的样品主要由正方晶系的 SnO_2(JCPDS 23-0677)和六方晶系的层状 SnS_2(JCPDS 41-1445)组成,并且随着 L-cys 量的增加,复合材料中 SnS_2 的含量也增多。根据曲线 a 和 b,由 Bragg 公式($2d\sin\theta=\lambda$)计算可知,SnO_2 的(110)面间距为 0.33 nm,(101)面间距为 0.26 nm。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶4 时,从曲线 c 可以看出,产物主要是六方晶系的层状 SnS_2(JCPDS 41-1445),SnO_2 的衍射峰没有出现。位于 $2\theta=15.0°$ 的强衍射峰为沿 c 轴方向生长的(001)峰,说明在该比例下水热合成的 SnS_2 具有典型的层状结构,其(001)面的层间距约为 0.59 nm。用 Scherrer 公式可以计算出层状 SnS_2 的平均厚度为 8.2 nm,据此可以估算出复合材料中 SnS_2 的层数大约为 12 层,仅为类似条件下水热合成单纯 SnS_2 的层数(约 26 层)的一半[15],说明石墨烯的加入在一定程度上抑制了 SnS_2 层的堆积。另外,图 1 没有显示堆积石墨烯的衍射峰,说明复合材料中石墨烯没有明显的堆积。

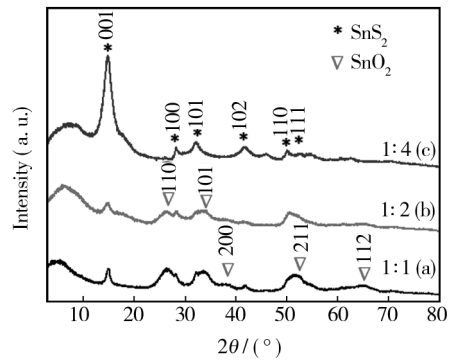


图 1 不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the composites prepared by hydrothermal method with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys

图 2 是三种不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下,水热合成的 SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料的 SEM 图。图 2 显示,复合材料基本呈现了类石墨烯状柔软的片状结构,其形貌基本符合水热处理氧化石墨烯还原后的石墨烯形貌,说明 SnS_2 或 SnO_2 较好地负载在石墨烯片上,

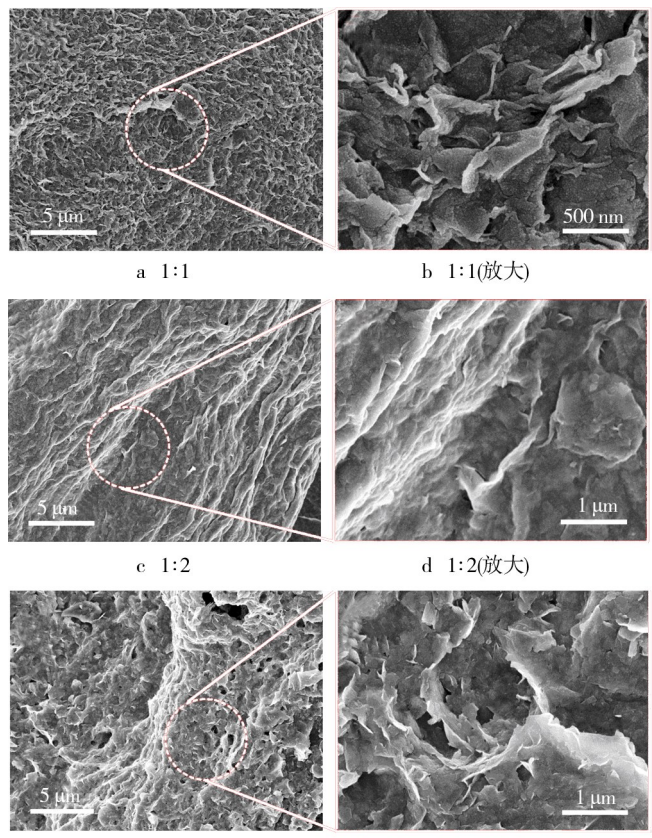
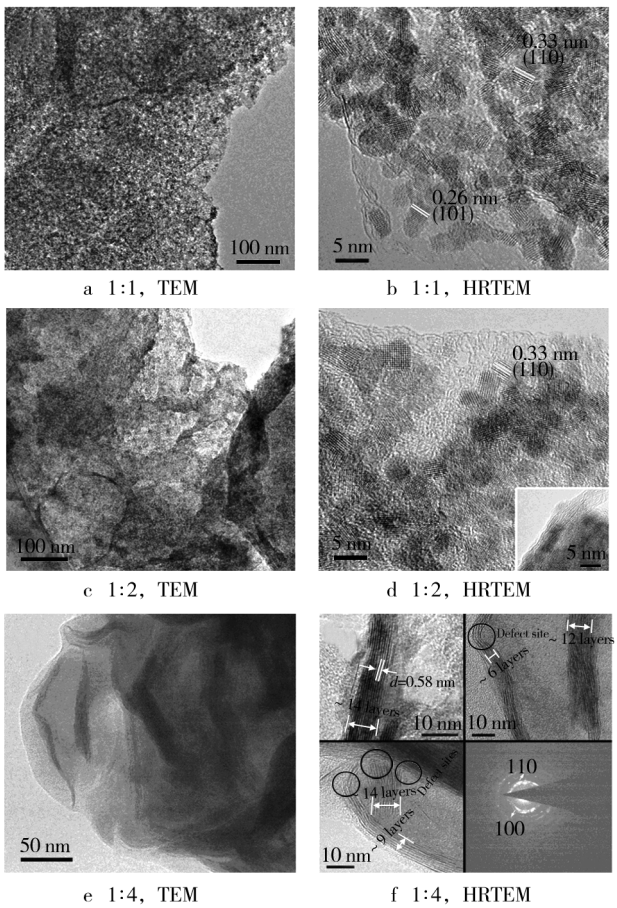


图 2 不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the hydrothermal-synthesized composites with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys

形成了均匀的复合材料。为了更好地表征复合材料的微观结构,对三种样品进行了 TEM 和 HRTEM 表征。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶1 时,从图 3a 可以看出,复合材料为负载在石墨烯片上尺寸均一的纳米晶,其颗粒大小约为 3 nm。图 3b 主要显示了晶面间距分别为 0.33 nm 和 0.26 nm 的晶格条纹,分别对应于 SnO_2 的(110)和(101)晶面。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比提高至 1∶2 时,从图 3c,d 可以看出,复合材料中除了 SnO_2 外,还含有层间距较大的 SnS_2。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶4 时,从图 3e,f 可以看出,几乎没有发现 SnO_2 纳米粒子,主要是层状结构的 SnS_2 纳米片负载在石墨烯上,层数在 6 ~ 14 层之间,其层间距约为 0.58 nm,这与 XRD 中 SnS_2(001)峰的分析相一致。此外还可以看出,复合材料中存在较多的缺陷位。在水热过程中,氧化石墨烯被还原成石墨烯,为 SnS_2 的成核和生长提供模板,并在一定程度上抑制了层状 SnS_2 晶体在(001)面的生长,使得复合材料中 SnS_2 的层数较少,并具有较多的缺陷位。复合材料中的较多缺陷位和无序结构为锂离子的插入和脱出提供了较多的通道,从而增强了其电化学储锂性能[23]。



a 1:1, TEM　　b 1:1, HRTEM

c 1:2, TEM　　d 1:2, HRTEM

e 1:4, TEM　　f 1:4, HRTEM

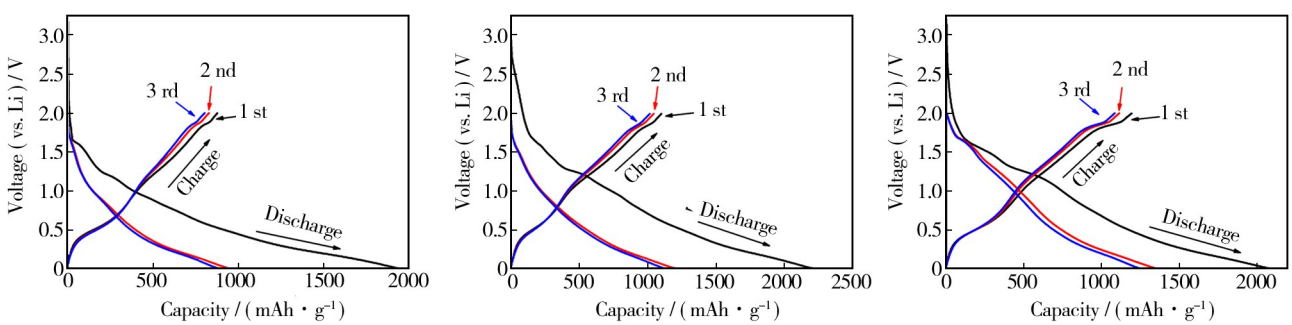
图 3　不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料的 TEM 和 HRTEM 图

Fig. 3　TEM/HRTEM images of hydrothermal-synthesized composites with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys

2.2　电化学贮锂性能

图 4 为复合材料电极在 100 mA/g 电流密度下前三圈的充放电曲线。从图 4 可以看出,复合材料电极的首次放电(锂化)过程中,在 1.65 V 和 1.25 V 分别有 2 个电位平台。在 1.65 V 处的放电平台对应于锂离子插入 SnX_2(X=O或 S)形成 Li_xSnX_2($SnX_2+xLi\rightarrow Li_xSnX_2$)[24—25];在 1.25 V 附近的平台对应于 Li_xSnX_2 转化反应分解成金属 Sn 和 Li_2X[26]。在 0.45 V 以下的电压平台(或斜线)为 Li-Sn 合金的形成($xLi^+ + Sn + xe\rightarrow Li_xSn$)。在充电过程中,由于充电电压控制在 0.005 ~2.0 V,可以看到曲线在 0.5 V 附近有一个电压平台,对应于 Li-Sn 合金的分解反应。

图 5 为 SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料电极在电流密度为 100 mA/g 下的充放电循环性能曲线。从图 5 可以看出,Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶4 时,复合材料电极具有较高的电化学储锂比容量和较稳定的循环性能,



a 1:1　　b 1:2　　c 1:4

图 4　不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料的充放电曲线

Fig. 4 Charge and discharge curves of the hydrothermal-synthesized composites with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys at a current density of 100 mA/g

其首次可逆比容量高达 1069 mAh/g,随后,其容量虽然随着循环次数的增加而有所下降,但在循环 10 次后保持基本稳定,循环 100 次时仍有 815 mAh/g。当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶2 时,复合纳米材料电极的电化学储锂可逆容量和循环性能有所下降,其首次可逆比容量为 963 mAh/g,循环 100 次后,比容量为 676 mAh/g。而当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶1 时,虽然其电化学储锂首次可逆比容量达到 870 mAh/g,但是容量随着循环次数的增加而明显降低,在 100 次循环后下降到 435 mAh/g。

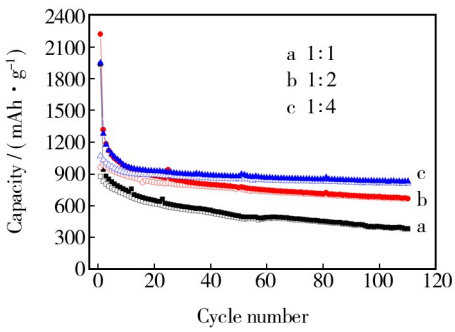


图 5 不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料电极电化学贮锂的循环性能

Fig. 5 Cyclic behavior of the hydrothermal-synthesized composite electrodes with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys for electrochemical Li-storage at a current density of 100 mA/g

图 6 为 SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料的电化学储锂充放电倍率性能曲线。如图 6 所示,在 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为 1∶2 和 1∶4 时,复合材料显示了较好的倍率性能,在 1000 mA/g 的电流密度下,其充电容量分别

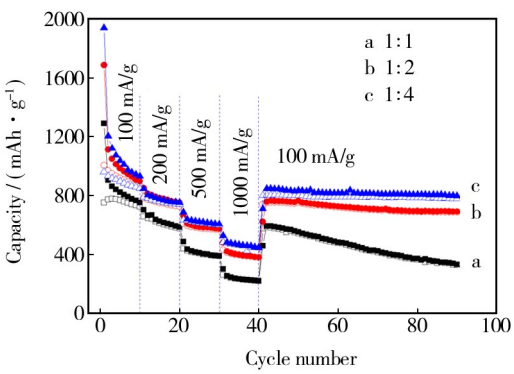


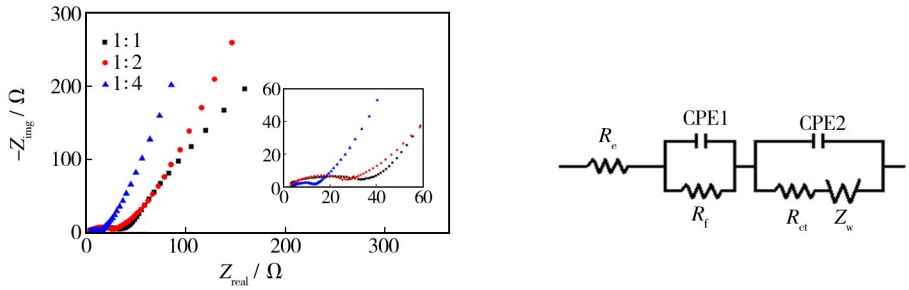
图 6 不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料在不同电流密度下电化学贮锂的倍率性能

Fig. 6 Rate capability of the hydrothermal-synthesized composites with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys for electrochemical Li-storage at different current densities

约为 383,446 mAh/g,而且循环稳定性较好。当电流密度再次降低到 100 mA/g 时,其容量能迅速恢复到原来的容量(分别为 750,840 mAh/g),并且在随后的 50 次循环中,容量几乎没有明显的衰减,显示了显著增强的倍率性能。而在 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为1∶1时,复合纳米材料在电流密度 1000 mA/g 下的电化学储锂比容量只有 236 mAh/g,并且当电流再次降低到 100 mA/g 后,循环中的容量衰减较快,90 次循环后,其容量减低到 327 mAh/g。这说明复合材料中 SnS_2 含量较大时,SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料的倍率循环性能较好。

上述充放电测试结果说明,随着 L-cys 用量的增加,水热制备的复合纳米材料不仅可逆容量增加,而且其循环性能和倍率特性得到显著增强。这是由于水热过程中,随着 L-cys 用量的增加,复合材料中 SnS_2 含量不断增加,SnO_2 含量减少。SnO_2 纳米粒子在微观结构与形貌上与石墨烯之间缺乏较好的匹配性[27],导致 SnO_2 与石墨烯复合材料的电化学储锂容量较低,循环稳定性和倍率特性较差。二维层状的 SnS_2 不仅能有效缓解电极反应过程中因体积膨胀带来的对电极结构的破坏[28],而且由于 SnS_2 具有与石墨烯相类似的微观结构和形貌,在与石墨烯复合时能产生较强的协同效应,从而提高复合材料的电化学储锂容量和循环稳定性[29]。Seo 等[30]报道称,二维层状的 SnS_2 纳米片在充放电过程中,更能提高 Li 离子的扩散能力和降低其过电位,以适应 Li-Sn 合金反应,从而提供更快的电极反应、更高的充放电容量以及更好的循环稳定性。因此当 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比为1∶4 时,水热制备的复合材料为 SnS_2/GNS 复合材料,该复合材料不仅显示了高的电化学储锂容量,并且具有显著增强的循环稳定性和倍率特性。

为了更好地理解上述不同的 SnS_2-SnO_2/G 复合材料电极电化学贮锂性能的差异,分别对其在第 6 次循环的半充满状态下进行了电化学阻抗分析。图 7a,b 分别为复合材料电极的电化学阻抗谱图和阻抗分析的等效电路图。图 7b 中:R_e 为电池欧姆内阻;R_f 和 CPE1 分别为电极的电阻和与 SEI 膜有关的恒相位源,对应高频区的半圆;R_{ct} 和 CPE2 分别为电极反应的电子转移阻抗和电极/电解液界面的恒相位源,对应中频区的半圆;Z_w 为锂离子的扩散 Warburg 阻抗,对应低频区中的斜线。表 1 是电化学阻抗拟合参数结果。表 1 显示,随着水热反应过程中 L-cys 用量的增加,复合材料电极的电阻 R_f 和电子转移电阻 R_{ct} 明



a　电化学阻抗谱图　　b　阻抗分析等效电路

图 7　不同 Sn^{4+}/L-cys 摩尔比下水热合成复合材料电极的电化学阻抗谱图和阻抗分析的等效电路

Fig. 7 Nyquist plots of the hydrothermal-synthesized composites with different molar ratios of Sn^{4+} to L-cys and the equivalent circuit model of the studied system

表 1　SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料电极等效电路模拟的阻抗参数结果

Tab. 1 Impedance parameters derived from the equivalent circuit model for SnS_2-SnO_2/GNS electrodes

复合材料电极	R_e/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω
SnS_2-SnO_2/GNS (Sn^{4+}/L-cys = 1 ∶ 1 in mol)	3.27	18.44	22.28
SnS_2-SnO_2/GNS (Sn^{4+}/L-cys = 1 ∶ 2 in mol)	2.71	17.72	15.87
SnS_2/GNS (Sn^{4+}/L-cys = 1 ∶ 4 in mol)	3.27	3.07	11.40

显减小。当 Sn^{4+}/L-cys 的摩尔比为 1 ∶ 4 时,复合材料主要由 2D 层状结构的 SnS_2 与石墨烯组成,其 R_f 和 R_{ct}分别为 3.07,11.40 Ω,显著低于另外两种复合材料的 R_f 和 R_{ct}。这是由于2D 层状结构的 SnS_2 具有与石墨烯类似的微观结构和形貌,两者复合具有很好的结构相容性,形成了紧密的面-面复合结构,使得两者之间具有更好的协同作用,显著增强了复合材料的电子导电能力,有利于电极反应过程中电子的快速转移。石墨烯具有良好的柔韧性,保持了反复充放电过程中复合材料电极的结构稳定性,增强了电极的循环稳定性能。

3　结论

1) 通过 L-半胱氨酸(L-cys)辅助水热技术合成了 SnS_2-SnO_2/GNS 复合材料,并通过改变 L-cys 的量来控制复合材料中 SnS_2 的含量。XRD 和 HRTEM 分析表明,随着 L-cys 的量增加,复合材料中具有少层数结构的 SnS_2 的含量也增加;而且石墨烯的存在在一定程度上抑制了 SnS_2 沿 c 轴方向的生长,减少了层状 SnS_2 的层数。

2) 电化学测试表明,与 SnO_2 相比,具有层状结构的 SnS_2 由于与石墨烯之间在形貌和微观结构上的高度匹配,从而产生较强的协同效应,使得 SnS_2/石墨烯复合材料不仅具有高的电化学贮锂可逆容量,而且显示出显著增强的循环稳定性能和充放电倍率特性。

参考文献

[1] LIU Hong-dong, HUANG Jia-mu, LI Xin-lu, et al. Flower-like SnO_2/Graphene Composite for High-capacity Lithium Storage[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 4917—4921.

[2] LI Xiang-long, JIA Yu-ying, LIANG Ming-hui, et al. Graphene-Confined Sn Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Capability[J]. Advanced Materials, 2012, 24: 3538—3543.

[3] YANG Sheng-nan, LI Guo-rui, ZHU Qing, et al. Covalent Binding of Si Nanoparticles to Graphene Sheets and Its Influence on Lithium Storage Properties of Si Negative Electrode[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 3420—3425.

[4] SATHISH M, MITANI S, TOMAI T, et al. Ultrathin SnS_2 Nanoparticles on Graphene Nanosheets: Synthesis, Characterization, and Li-ion Storage Applications[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 12475—12481.

[5] WANG Qing-hong, JIAO Li-fang, HAN Yan, et al. CoS_2 Hollow Spheres: Fabrication and Their Application in Lithium-ion Batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 8300—8304.

[6] HASSOUN J, PANERO S, MULAS G, et al. An Electrochemical Investigation of a Sn-Co-C Ternary Alloy as a Negative

Electrode in Li-ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007,171:928—931.

[7] HASSOUN J, WACHTLER M, WOHLFAHRT-MEHRENS M, et al. Electrochemical Behaviour of Sn and Sn-C Composite Electrodes in LiBOB Containing Electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196:349—354.

[8] JHAN Y R, Duh J G, Tsai S Y. Synthesis of Confinement Structure of Sn/C-C (MWCNTs) Composite Anode Materials for Lithium Ion Battery by Carbothermal Reduction[J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20:413—417.

[9] KIM Y G, YOON Y S, Shin D W. Fabrication of Sn/SnO_2 Composite Powder for Anode of Lithium Ion Battery by Aerosol Flame Deposition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85:557—560.

[10] GEIM A K. Graphene: Status and Prospects[J]. Science, 2009, 324:1530—1534.

[11] LI Dan, KANER R B. Graphene-based Materials[J]. Science, 2008, 320:1170—1171.

[12] YANG Shu-bin, FENG Xin-liang, WANG Xin-chen, et al. Graphene-based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 5339—5343.

[13] WANG Guo-xiu, SHEN Xiao-ping, YAO Jane, et al. Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage in Lithium Ion Batteries[J]. Carbon, 2009, 47:2049—2053.

[14] STOLLER M D, PARK S J, ZHU Yan-wu, et al. Graphene-based Ultracapacitors [J]. Nano Letters, 2008, 8: 3498—3502.

[15] CHANG Kun, WANG Zhen, HUANG Guo-chuang, et al. Few-layer SnS_2/Graphene Hybrid with Exceptional Electrochemical Performance as Lithium-ion Battery Anode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 201:259—266.

[16] CHANG Kun, CHEN Wei-xiang. L-cysteine-assisted Synthesis of Layered MoS_2/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries[J]. Acs Nano, 2011, 5:4720—4728.

[17] FANG Xiang-peng, HUA Chun-xiu, WU Cheng-ren, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Graphene-like WS_2 [J]. Chemistry—A European Journal, 2013, 19: 5694—5700.

[18] WANG Xin-ran, TABAKMAN S M, DAI Hong-jie. Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 30:8152—8153.

[19] GUO Hong, MAO Rui, YANG Xiang-jun, et al. Hollow Nano-tubular SnO_2 with Improved Lithium Storage[J]. Journal of Power Sources, 2012, 219:280—284.

[20] ZAI Jian-tao, WANG Kai-xue, SU Yue-zeng, et al. High Stability and Superior Rate Capability of Three-dimensional Hierarchical SnS_2 Microspheres as Anode Material in Lithium Ion Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 3650—3654.

[21] SATHISH M, MITANI S, TOMAI T, et al. Ultrathin SnS_2 Nanoparticles on Graphene Nanosheets: Synthesis, Characterization, and Li-ion Storage Applications [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116:12475—12481.

[22] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80:1339.

[23] XIAO Jie, CHOI D W, COSIMBESCU L, et al. Exfoliated MoS_2 Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 4522—4524.

[24] KIM H S, CHUNG Y H, KANG S H, et al. Electrochemical Behavior of Carbon-Coated SnS_2 for Use as the Anode in Lithium-ion Batteries[J]. Electrochimical Acta, 2009, 54: 3606—3610.

[25] KIM T J, KIRN C, SON D, et al. Novel SnS_2-Nanosheet Anodes for Lithium-ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167:529—535.

[26] JULIEN C, PEREZVICENTE C. Vibrational Studies of Lithium-Intercalated SnS_2 [J]. Solid State Ionics, 1996, 89: 337—343.

[27] ZHANG Le-sheng, JIANG Ling-yan, YAN Hui-juan, et al. Mono Dispersed SnO_2 Nanoparticles on Both Sides of Single Layer Graphene Sheets as Anode Materials in Li-ion Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 5462—5467.

[28] CHANG Kun, CHEN Wei-xiang, LI Hui, et al. Microwave-assisted Synthesis of SnS_2/SnO_2 Composites by L-cysteine and Their Electrochemical Performances When Used as Anode Materials of Li-ion Batteries[J]. Electrochimical Acta, 2011, 56:2856—2861.

[29] MIURA K, YAMADA A, TANAKA M. Electric States of Spinel $Li_xMn_2O_4$ as a Cathode of the Rechargeable Battery[J]. Electrochimical Acta, 1996, 41:249—256.

[30] SEO J W, JANG J T, PARK S W, et al. Two-dimensional SnS_2 Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries[J]. Advanced Materials, 2008, 20:4269—4273.