

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 以多孔铜为集流体制备 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金负极及其性能

樊小勇<sup>1,2,\*</sup> 庄全超<sup>2</sup> 魏国祯<sup>2</sup> 柯福生<sup>2</sup>  
黄 令<sup>2</sup> 董全峰<sup>2</sup> 孙世刚<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061;

<sup>2</sup> 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以氢气泡为动力学模板电沉积获得多孔铜, 并通过热处理增强其结构稳定性. 进一步将多孔铜作为基底通过电沉积制备 Cu-Sn 合金负极. XRD 结果给出其组成为  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金, 扫描电子显微镜(SEM)观察到  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极为三维(3D)多孔结构. 充放电结果指出,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极具有较好的充放电性能, 其首次放电(嵌锂)和充电(脱锂)容量分别为 735 和 571  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并且具有较好的容量保持率. 运用电化学阻抗谱研究了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在商业电解液中的界面特性.

**关键词:** 多孔铜集流体;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金; 锂离子电池; 负极; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646

## Fabrication and Performance of $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ Alloy Anode Using Porous Cu as Current Collector

FAN Xiao-Yong<sup>1,2,\*</sup> ZHUANG Quan-Chao<sup>2</sup> WEI Guo-Zhen<sup>2</sup> KE Fu-Sheng<sup>2</sup>  
HUANG Ling<sup>2</sup> DONG Quan-Feng<sup>2</sup> SUN Shi-Gang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** Porous Cu was fabricated by electrodeposition through a kinetic template of hydrogen bubbles. The product was subsequently annealed to increase its structural stability. The Cu-Sn alloy was then electrodeposited onto porous Cu which served as a current collector. X-ray diffraction (XRD) studies ascertained that the composition of the Cu-Sn alloy was  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and scanning electron microscopy (SEM) investigations showed a three-dimensional (3D) porous structure of the electrode. The first charge/discharge capacities of the  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode were measured respectively at 735 and 571  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , and a good retention of the capacities has been determined. Interfacial properties of the  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode in a commercial electrolyte were also studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

**Key Words:** Porous Cu current collector;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy; Lithium ion battery; Anode; Electrochemical impedance spectroscopy

锂离子电池以其高能量密度、长循环寿命和环境友好等优点不仅广泛作为手机、笔记本电脑、数码相机和数码摄像机等便携式电子设备的电源, 而

且在电动工具、电动助力车以及电动汽车等领域显示出良好的应用前景. 目前商品化锂离子电池主要采用石墨类碳为负极材料. 但石墨类碳负极材料已

Received: October 31, 2008; Revised: January 7, 2009; Published on Web: February 11, 2009.

\*Corresponding authors. Email: fandajiao@yahoo.com.cn, sgsun@xmu.edu.cn.

国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB220102)资助

几乎达到其理论比容量( $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 不能满足日益增长的对锂离子电池高比容量的需求. 锡金属具有质量比容量和体积比容量大等优点, 受到广泛关注和研究<sup>[1]</sup>. 但锡金属在与锂合金化的过程中会产生巨大的体积膨胀, 造成活性材料粉化、脱落, 活性材料与基底间的电子接触电阻增大, 最终导致容量衰减速度增大<sup>[2,3]</sup>. 研究发现, 当其它活性元素(如Sb)<sup>[4-7]</sup>和非活性元素(如 Cu, Co, Ni 等<sup>[8-13]</sup>)与锡形成合金后, 电极与锂合金化过程中的体积膨胀可以得到一定程度的缓解. 其中 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金以其导电性好, 价格便宜等优点, 被认为是最具潜力的合金负极材料之一<sup>[14-17]</sup>. 目前对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金的合成已有大量文献报导, 包括纳米粒子、薄膜材料以及多孔合金等. 研究发现, 采用具有三维(3D)结构的集流体不仅可缓解锡基合金电极在充放电过程中的体积变化, 而且可改善合金电极的高倍率充放电性能. Jiang 等<sup>[18]</sup>指出, 将非活性碳填充到表面覆盖锡金属的通过氢气模板法制得的多孔铜表面, 然后经过热处理得到 Cu-Sn 合金, 可很大程度上抑制合金电极容量衰减. Mastragostino 等<sup>[19]</sup>将  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电沉积在具有三维多孔结构的碳纸上, 也获得了较好的电化学性能. Scrosati 等<sup>[20]</sup>最近将 Sn-Ni 合金电沉积到通过氧化铝模板制得的三维柱状铜阵列上, 显示该三维结构可缓解 Sn-Ni 合金电极在充放电过程中的体积变化, 达到改善其循环性能的目的, 经过 200 周循环后容量可保持  $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  左右. Zhao 等<sup>[21]</sup>运用相分离法在铜基底上制得微孔聚丙烯腈(PAN)膜, 然后将 Cu 和 Sn 共沉积到微孔内, 经过热处理得到 Cu-Sn 合金. 研究结果给出该 Cu-Sn 合金作为锂离子电池负极表现出稳定的循环性能. 我们在前期的研究中也发现, 采用多孔泡沫铜为集流体的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极具有比以光滑铜片集流体的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极更好的循环性能<sup>[22]</sup>.

本文以氢气模板法首先制备多孔铜, 然后在适当的温度下热处理增强其结构稳定性. 再将热处理后的多孔铜作为基底, 通过电沉积制备具有三维多孔结构的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极. 运用 XRD、扫描电子显微镜、充放电测试和电化学阻抗谱研究  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的结构、表面形貌、充放电性能及其与商业电解液的相容性.

## 1 实验

### 1.1 多孔铜的制备

在含有  $5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸铜、 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸、 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  氯化钠、 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  聚乙二醇(PEG)的电沉积溶液中(以上试剂均为分析纯), 以镀铂钛网为阳极, 铜片为阴极(基底), 电流密度为  $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下电镀 2 min 获得多孔铜; 以氢、氩混合气(约 5%  $\text{H}_2$  和 95% Ar)为保护气, 在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 8 h, 然后在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 1 h 得到结构稳定的多孔铜.

### 1.2 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的制备

将热处理后的多孔铜作为基底, 电沉积制得  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金. 电沉积工艺参数为,  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $4.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  添加剂 a,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  添加剂 b,  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  添加剂 c(添加剂 a、b、c 所含具体物质见文献[23]), 常温, 电流密度为  $0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , 电沉积时间为 5 min, 其中添加剂 a、b、c 的加入可以将 Sn 和 Cu 的沉积电位拉近, 且可以起到稳定镀液的作用. 电镀 Cu-Sn 合金前后, 分别对多孔铜进行称量, 两次质量之差即为 Cu-Sn 合金的质量.

### 1.3 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的表面形貌和结构表征

XRD 分析在 X'pert PRO X 射线衍射仪(荷兰 Panalytical 分析仪器)上完成, 以 Cu 靶  $K_\alpha$  线为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围  $20^\circ\text{--}90^\circ$ , 步长  $0.016^\circ$ , 每步时间 15 s. 样品的 SEM 形貌观察在 LEO1530 型扫描电子显微镜(德国 LEO 电镜有限公司)上完成.

### 1.4 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的电化学性能测试

以锂片为负极,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金为正极,  $\text{LiPF}_6$ -碳酸乙烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1:1, 张家港国泰华荣化工新材料有限公司)为电解液, Celgard 2300 为隔膜, 在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池, 然后在新威 BTS 高性能电池测试仪上, 以  $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流进行充放电测试. 电极的质量比容量以  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金镀层总的质量为活性质量计算而得. 锂片作为辅助电极和参比电极, 以  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金为研究电极,  $\text{LiPF}_6$ -EC:DMC:DEC(体积比为 1:1:1)为电解液, 在自制玻璃三电极体系中, 用 PARSTAT2263 综合电化学测试仪(PRINCETON, Co., American)进行电化学阻抗谱测试. 电化学阻抗实验中的频率范围为  $10^5\text{--}10^2$  Hz, 施加的交流信号振幅为 5 mV. 在进行阻抗测试前, 电极在极化电位平衡 1.5 h.

## 2 结果与讨论

## 2.1 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的表面形貌和结构

图 1 给出未经热处理的 多孔铜(a, b)、经过热处理后的 多孔铜(c, d)以及电沉积制得的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金(e, f)的 SEM 图. 由图可观察到, 未经过热处理的多孔铜由大量  $100\ \mu\text{m}$  左右大小的三维孔洞组成(图 1a), 孔壁上有大量枝晶(图 1b). 该结构的稳定性较差, 易与基底剥离, 所以不宜直接作为电极集流体. 当多孔铜经过热处理后(图 1c), 表面形貌发生较大变化, 主要由于经过热处理后原来疏松的枝晶结构变得致密所致. 从经过热处理后的多孔铜的高倍率 SEM 图(图 1d)可观察到, 虽然多孔铜的整体结构有很大程度的变化, 但是多孔铜的孔壁仍然由大量不规则孔洞组成, 且枝晶基本消失, 结构稳定. 在热处理后的多孔铜上电沉积  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金(图 1(e, f))后, 电极仍然保持 3 维多孔结构. 该结构不仅可提供足够的空间容纳  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在嵌锂过程的体积膨胀, 而且可减小活性材料与基底间的应力, 防止活性材料的龟裂、粉化、脱落, 确保多孔铜基底与活性材料间具有良好的电接触, 最终达到提高电极循环性能的目的.

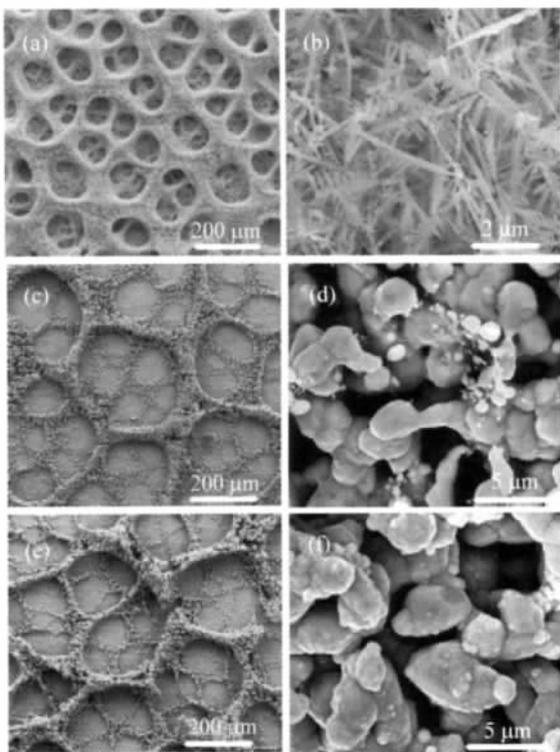


图 1 未经过热处理多孔铜(a, b)、热处理后多孔铜(c, d)及电沉积获得的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金(e, f)的 SEM 图

Fig.1 SEM images of as-deposited porous Cu (a, b), annealed porous Cu (c, d) and  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy (e, f) on the annealed porous Cu

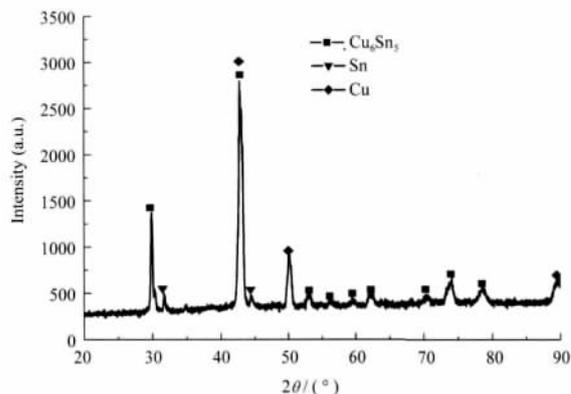


图 2 在热处理后的多孔铜上电沉积的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode on the annealed porous Cu

在热处理后的三维多孔铜集流体上电沉积  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金的 XRD 图如图 2 所示. 可观察到电沉积层主要由 3 个不同的相组成: 一是主要的电沉积产物  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金(JCPDS No. 00-045-1488, 单斜晶型, 空间群为  $C2/c$ ), 另两个分别是少量四方晶型的 Sn (JCPDS No. 65-0296)和基底铜.

## 2.2 三维多孔 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的充放电性能

图 3 和图 4 分别为所制备的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的充放电曲线、循环性能曲线和相应的微分容量曲线. 从充放电曲线(图 3(a))和其相应微分容量曲线(图 4)可观察到, 首次放电过程中在  $0.32\ \text{V}$  以上( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金嵌锂之前)产生了大约  $75\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的不可逆容量. 这是由于该合金电极表面积大, 电解液在其表面还原分解严重所致; 由首次放电曲线和其相应微分容量曲线还可得到, 首次放电过程中该电极在约  $0.32$  和  $0.00\ \text{V}$  分别给出电位平台. 其中  $0.32\ \text{V}$  附近的电位平台从第 2 周循环开始正移至  $0.40\ \text{V}$  附近, 在随后的循环中无明显变化, 表征  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金相转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  合金相过程. 当电极经过 20 周循环后这一电位平台明显变短, 且在  $0.17\ \text{V}$  附近出现了一个新的电位平台. 由充放电曲线还可观察到 20 周循环后在电位大于  $0.40\ \text{V}$  处出现了放电容量. 当电极循环 50 周后, 在  $0.20\ \text{V}$  以上基本变为一条斜线, 然后在  $0.17\ \text{V}$  附近的电位平台变长. 由图 3 (a)和图 4 还可观察到  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的充电(脱锂)曲线的平台电位无明显变化, 但当电极循环 20 周后,  $0.75\ \text{V}$  附近的电位平台变短, 随着循环次数增加进一步变短, 这与放电曲线相对应.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的充放电循环性能曲线由图 3(b)给出, 测得  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的首次放电容量为  $735\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 首次充电

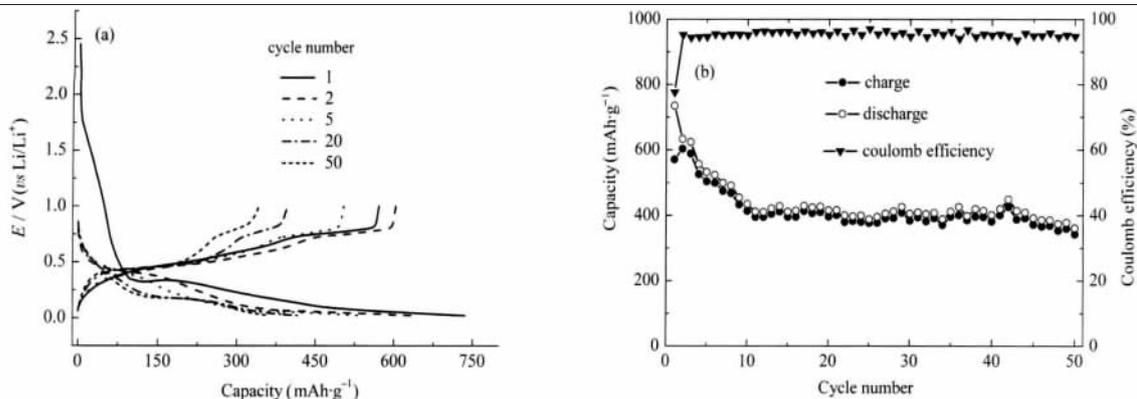


图3 三维多孔  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的充放电曲线(a)和循环性能曲线(b)

Fig.3 Charge/discharge curves (a) and cycleability curves (b) of 3D porous  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode

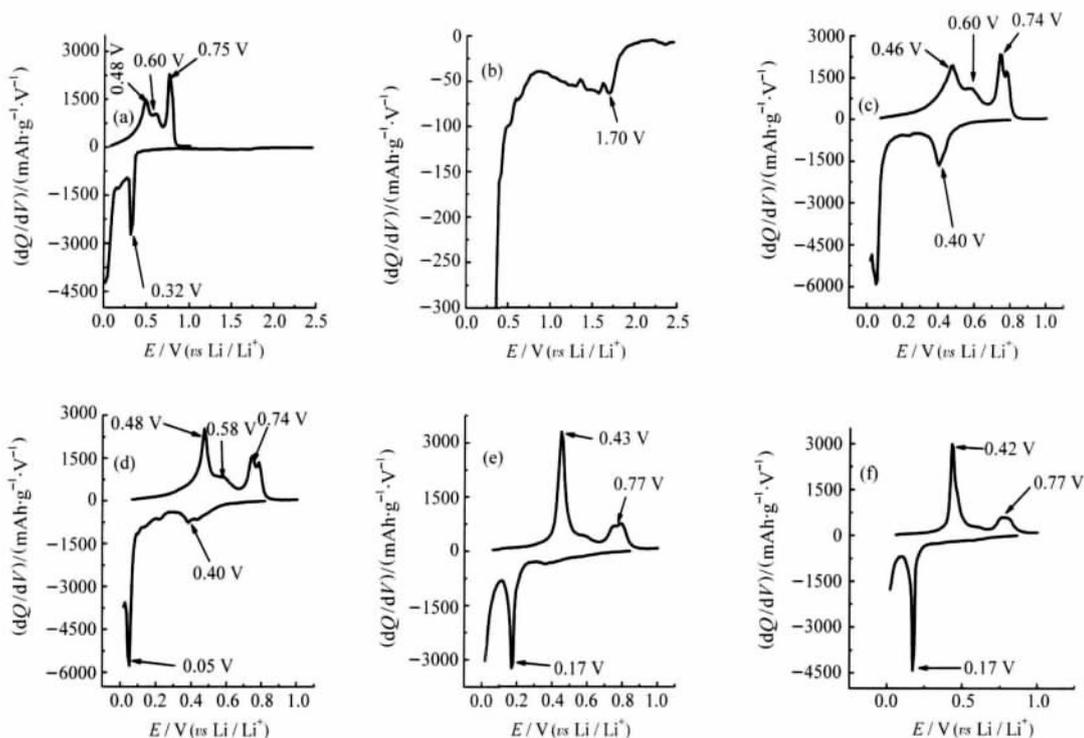


图4 三维多孔  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极不同充放电循环次数下的微分容量曲线

Fig.4 Differential capacity curves of 3D porous  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode suffering different charge/discharge cycles  
cycle number: (a) 1, (b) 1 (magnified image for Fig. (a)), (c) 2, (d) 5, (e) 20, (f) 50

容量为  $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 第2周至第11周循环容量迅速下降, 放电和充电容量分别下降到  $411$  和  $395 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 从11周循环开始, 容量降低速度明显减缓, 经过50周循环后放电和充电容量分别保持在  $361$  和  $342 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其容量保持率(相对于第11周循环容量)分别为  $88\%$  和  $87\%$ . 图3(b)给出首次库仑效率为  $78\%$ , 随着循环次数的增加, 迅速增加至  $95\%$  左右, 最后基本稳定在该数值.

### 2.3 三维多孔 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 合金电极的阻抗特性

图5给出三维多孔  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在室温下, 首次嵌锂过程的阻抗谱(Nyquist图). 可观察到, 开路

电位  $2.700 \text{ V}$  时的 Nyquist 图由一个曲率半径很大的圆弧组成, 表现为阻塞电极特征, 即无锂离子的嵌入/脱出. 当电极电位极化到  $1.000 \text{ V}$  时, Nyquist 图中的高频区域给出一段圆弧, 说明电解液开始在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极上还原分解生成固体电解质相界面膜(SEI膜)覆盖于电极表面. 当电极电位降低到  $0.400 \text{ V}$  时, Nyquist 图转变为由三部分组成, 即高频圆弧、中频圆弧和低频曲率半径很大的圆弧. 进一步降低电极电位, 高频和中频圆弧变化不大, 低频圆弧逐渐转变为一条斜线, 至  $0.275 \text{ V}$  时完全转变为一条斜线. 当电极电位降低到  $0.100 \text{ V}$  后, 中频圆弧完全分

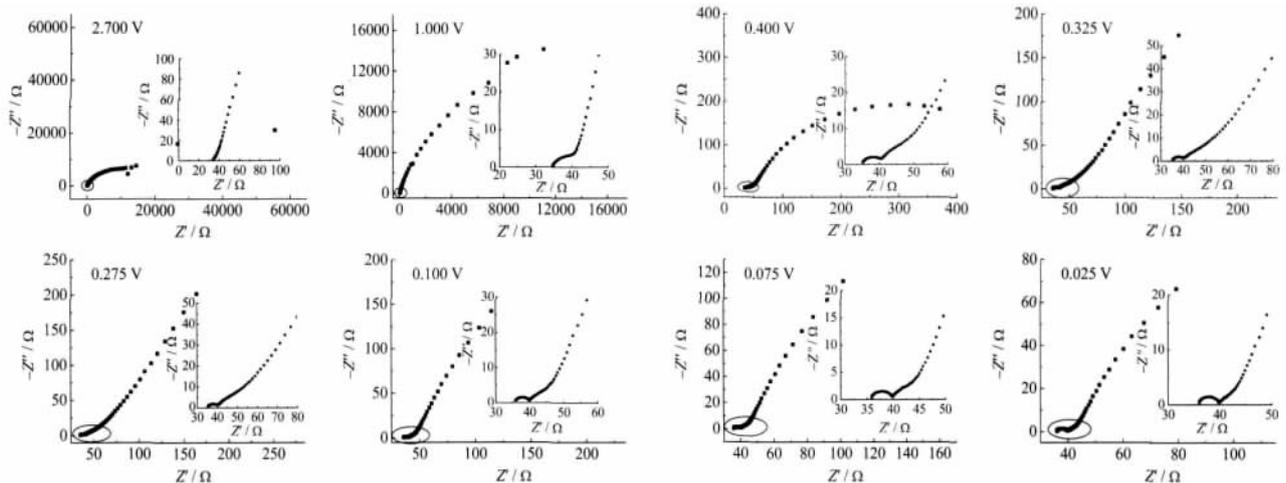


图5 三维多孔  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极在室温下首次嵌锂过程的阻抗谱(Nyquist 图)

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopies (EIS) of 3D porous  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  alloy electrode during initial lithiation at room temperature

离出来,同时低频斜线开始弯曲为一段圆弧;当电极电位进一步降低直至嵌锂完毕(0.025 V)时, Nyquist 图均无明显变化. 根据文献并结合实验结果可得出,高频圆弧代表锂离子穿过电极表面 SEI 膜的阻抗<sup>[24-26]</sup>,中频圆弧代表电荷传递阻抗,低频圆弧代表相变阻抗<sup>[27-30]</sup>. 庄全超等<sup>[31,32]</sup>在对  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的研究中也获得三段圆弧的阻抗谱,并将中频圆弧归结于电子阻抗,低频圆弧则归属电荷传递阻抗. 但对于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极而言,电子电导率很高,所以 Nyquist 图中不可能出现代表电子阻抗的圆弧;同时如果将低频圆弧归结于电荷传递阻抗的话,其曲率半径应该随电极电位的降低而减小,而实验结果是在整个嵌锂电位区间内其曲率半径很大,且随电极电位降低逐渐转变为一条直线,然后再次转变为一段圆弧,这一现象不符合电荷传递阻抗的特征. 同时我们从充放电曲线中可观察到在 0.400 V 附近给出一个明显的电位平台,对应于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相转变为  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相,由于产生了新的  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相,所以出现了新的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Li}_2\text{CuSn}$  相界面,且由于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相和  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相的物理化学性质差别很大,特别是体积和密度变化很大,导致在阻抗谱中的时间常数有较大差别,最终产生了低频圆弧. 当电位降低到 0.325 V 时,由于相变不明显导致低频圆弧转变为代表扩散的斜线. 当电极电位降低到 0.100 V 以下时,由于出现了新的相变( $\text{Li}_2\text{CuSn}$  相转变为  $\text{Li}_4\text{Sn}$  相),因此低频区域又出现了新的圆弧. 石墨、 $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  体系中锂离子是在二维(石墨和  $\text{LiCoO}_2$ )和三维通道( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )中传输,体积变化较小,体相内

部物理化学性质变化不大,未出现明显的相界面,所以并不出现代表相变阻抗的圆弧,低频区域只出现代表体相扩散的斜线.

### 3 结论

以氢气泡为模板电沉积制得多孔铜,通过热处理增强了其结构稳定性,并用作  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极的集流体. 充放电结果显示该多孔结构可缓解  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极充放电过程中的体积变化,显著改善其循环性能,测得其首次放电容量为  $735 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次充电容量为  $571 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,第 2 周至第 11 周循环容量迅速下降,随后容量衰减速度迅速减慢,经过 50 周循环后放电和充电容量保持率分别为 88% 和 87%(相对于第 11 周循环容量). 运用电化学阻抗谱研究了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  合金电极与商业电解液的界面特性,发现其在主要的放电区间内, Nyquist 图中出现了代表相变阻抗的圆弧.

### References

- 1 Idota, Y.; Kubota, T.; Matasufuji, A.; Maekawa, Y.; Miyasaka, T. *Science*, **1997**, *276*: 1395
- 2 Winter, M.; Besenhard, J. O. *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*: 31
- 3 Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M. *J. Power Sources*, **1997**, *68*: 87
- 4 Shi, L. H.; Li, H.; Wang, Z. X.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*: 1502
- 5 Li, H.; Wang, Q.; Shi, L. H.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 103
- 6 Chen, W. X.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Electrochem. Commun.*, **2002**,

- 4: 260
- 7 Wang, K.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wang, L.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**: 1221
- 8 Tamura, N.; Kato, Y.; Mikami, A.; Kamino, M.; Matsuta, S.; Fujitani, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**: A1626
- 9 Zhang, J. J.; Xia, Y. Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**: A1466
- 10 Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackray, M. M. *J. Power Sources*, **1999**, **81-82**: 383
- 11 Cheng, X. Q.; Shi, P. F. *J. Alloy. Compd.*, **2005**, **391**: 241
- 12 Kim, Y. L.; Lee, H. Y.; Jang, S. W.; Lee, S. J.; Baik, H. K.; Yoon, Y. S.; Park, Y. S.; Lee, M. S. *Solid State Ionics*, **2003**, **160**: 235
- 13 Mukaibo, H.; Momma, T.; Osaka T. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 457
- 14 Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackray, M. M. *Electrochem. Solid State Lett.*, **1999**, **2**: 307
- 15 Thackray, M. M.; Vaughey, J. T.; Johnson, C. S.; Kropf, A. J.; Benedek, R.; Fransson, L. M. L.; Edstrom, K. *J. Power Sources*, **2003**, **113**: 123
- 16 Larcher, D.; Beaulieu, L. Y.; Macneil, D. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**: 1658
- 17 Beattie, S. D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: A894
- 18 Jiang, T.; Zhang, S. C.; Qiu, X. P.; Zhu, W. T.; Chen, L. Q. *J. Power Sources*, **2007**, **166**: 503
- 19 Arbizzani, C.; Beninati, S.; Lazzari, M.; Mastragostino, M. *J. Power Sources*, **2005**, **141**: 149
- 20 Hassoun, J.; Panero, S.; Simon, P.; Taberna, P. L.; Scrosati, B. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 1632
- 21 Zhao, H. P.; Jiang, C. Y.; He, X. M.; Ren, J. G.; Wan, C. R. *Ionics*, **2008**, **14**: 113
- 22 Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Jiang, H. H.; Huang, L.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 973 [樊小勇, 庄全超, 江宏宏, 黄 令, 董全峰, 孙世刚. 物理化学学报, **2007**, **23**: 973]
- 23 Sun, S. G.; Fan, X. Y.; Huang, L. Non-cyanide electroplating method for fabrication of Cu-Sn alloys served as anode materials in lithiumion batteries. Chinese Patent, 200610111315.9. 2006 [孙世刚, 樊小勇, 黄 令. 锂离子电池锡铜合金负极材料的非氰化物电镀制备方法. 中国专利, 200610111315.9. 2006]
- 24 Funabiki, A.; Inaba, M.; Ogumi, Z. *J. Power Sources*, **1997**, **68**: 227
- 25 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 4630
- 26 Umeda, M.; Dokko, K.; Fujita, Y.; Mohamedi, M.; Uchida, I.; Selman, J. R. *Electrochim. Acta*, **2001**, **47**: 885
- 27 Barsoukov, E.; Kim, J. H.; Kim, D. H.; Hwang, K. S.; Yoon, C. O.; Lee, H. J. *New Mat. Electrochem. Syst.*, **2000**, **3**: 301
- 28 Hong, J.; Wang, C. S.; Kasavajjula, U. *J. Power Sources*, **2006**, **162**: 1289
- 29 Levi, M. D.; Aurbach, D. *J. Solid State Electrochem.*, **2007**, **11**: 1031
- 30 Juan, B.; Hyacinthe, R.; Germá, G. B. *Electrochim. Acta*, **2005**, **51**: 627
- 31 Zhuang, Q. C.; Xu, J. M.; Fan, X. Y.; Jiang, Y. X.; Dong, Q. F.; Huang, L.; Sun, S. G. *Chinese Science Bulletin*, **2007**, **52**: 147 [庄全超, 许金梅, 樊小勇, 姜艳霞, 董全峰, 黄 令, 孙世刚. 科学通报, **2007**, **52**: 147]
- 32 Zhuang, Q. C.; Fan, X. Y.; Xu, J. M.; Wei, G. Z.; Dong, Q. F.; Huang, L.; Sun, S. G. *Chemical Research in Chinese Universities*, **2008**, **24**: 511