



## 碳源对 Sn-Co/C 复合材料 显微组织和电化学性能的影响

沈 丁, 董 伟, 李思南, 杨绍斌

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

**摘 要:** 分别以葡萄糖和乙炔黑为碳源, 采用固相烧结法制备 Sn-Co/C 锂离子电池负极复合材料, 探讨碳源种类对材料结构和电化学性能的影响规律。结果表明: 摩尔比为 1:1 的 Sn-Co 合金由 CoSn 相和微量 CoSn<sub>2</sub> 相组成; 在 Sn-Co/C 复合材料中, 大部分葡萄糖热解炭和乙炔黑存在于 Sn-Co 合金颗粒表面, 少部分进入颗粒内部, 会在一定程度上阻碍 Sn-Co 合金的相变反应, 残留微量 CoSn<sub>2</sub> 和 Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 相, 同时阻碍 Sn-Co 合金晶粒或颗粒的长大, 起到细化晶粒或颗粒的作用。添加葡萄糖热解炭和乙炔黑有利于提高 Sn-Co/C 复合材料的电子导电和 Li<sup>+</sup> 扩散, 从而提高其电化学活性; 并且添加葡萄糖的 Sn-Co/C 复合材料电化学性能更好, 在电流密度为 0.05 mA/cm<sup>2</sup> 条件下的首次可逆放电容量为 325 mA·h/g, 经过 100 次循环后的容量保持率达到 70.8%, 循环性能比 Sn-Co 合金的提高 26.8%, 显示出良好的结构稳定性。

**关键词:** 锂离子电池; Sn-Co 合金; 碳源; 电化学性能

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

## Influence of carbon source on microstructures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite

SHEN Ding, DONG Wei, LI Si-nan, YANG Shao-bin

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** The Sn-Co/C composites as anode material for lithium-ion battery were synthesized by solid reaction sintering method using glucose and acetylene black as carbon sources, respectively. The influence of carbon source type on the structures and electrochemical properties of materials was analyzed. The result shows that Sn-Co alloy with Sn and Co mole ratio of 1:1 consists of CoSn phase and minor CoSn<sub>2</sub> phase. Most of pyrolytic carbon from glucose and acetylene black exists on the surface of Sn-Co alloy particle, and a few distributes in interior of Sn-Co alloy particle. Therefore, the pyrolytic carbon and acetylene black hinders the transformation reaction of Sn-Co alloy, leading to the residual of a small amount of CoSn<sub>2</sub> or Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> phase and hindering the growth of grain or particle of Sn-Co alloy at some degree, which refines the grains or particles of Sn-Co alloy. The addition of pyrolytic carbon and acetylene black is beneficial for improving the electronic conductivity and Li<sup>+</sup> diffusion in Sn-Co/C composite, and the former is better. The initial discharge capacity of Sn-Co/C composite adding glucose is 325 mA·h/g at a current density of 0.05 mA/cm<sup>2</sup>, after 100 cycles the capacity retention is above 70.8%, which is 26.8% higher than that of Sn-Co alloy, therefore, the Sn-Co/C composite has good structure stability.

**Key words:** lithium-ion battery; Sn-Co alloy; carbon source; electrochemical property

目前, 大部分商业化锂离子电池的负极材料仍然采用上世纪 90 年代初就使用的石墨类材料, 这类材料的理论嵌锂容量低, 仅为 372 mA·h/g, 严重制约了以

锂离子电池为电源的便携式电子设备向小型化、轻量化和待机时间长的方向发展。因此, 迫切需要开发新一代高容量、高功率和长寿命的锂离子电池。近年来,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274119); 辽工大市场调研基金资助项目(SCDY2013003)

收稿日期: 2014-11-27; 修订日期: 2015-04-30

通信作者: 杨绍斌, 教授, 博士; 电话: 0418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

高容量的合金负极材料成为锂离子电池研究的热点, 其中金属 Sn 的理论嵌锂容量高(992 mA·h/g), 是一种非常有潜力的锂离子电池候选负极材料, 但这类材料与 Li 合金化时体积膨胀率大(100%~300%), 结构容易破坏而最终粉化, 循环性能差, 不能满足产业化需求。

研究表明无定形或纳米晶的 Sn 基材料具有优异的循环性能<sup>[1]</sup>。尤其 2005 年, 索尼公司首次将采用无定形 Sn-Co/C 材料为负极的新一代“Nexelion”锂离子电池成功上市, 标志着 Sn 基材料商品化的开始, 迅速引起了锂电行业的广泛关注。研究主要集中在 Sn-Co 合金中添加的各种金属元素或者非金属元素对材料结构和电化学性能的影响。

TOD 等<sup>[2]</sup>和 DAHN 等<sup>[3]</sup>采用磁控溅射法发现 Sn 与 Co, Cr, V 和 Ti 具有较强的无定形态形成能力, 其中 Co 能够以最小含量与 Sn 形成无定形  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$  ( $0.28 < x < 0.43$ ) 合金, 当  $x=0.4$  时, 1/12C 倍率下合金的放电容量为 650 mA·h/g。TAUMRA 等<sup>[4-5]</sup>采用电沉积法制备了 Co 含量更低的无定形 Sn-Co 合金, 当 Co 含量为 9.2% 时, 电流密度为 0.25 mA/cm<sup>2</sup> 时合金放电容量高达 729 mA·h/g。无定形态可以认为是晶粒细化到极限状态, 在循环过程中 Sn 原子容易发生团聚, 结构仍然不稳定, 循环性能差。因此, 采用无定形化或晶粒细化的单一途径不能彻底改善 Sn-Co 合金的循环性能。随后, 研究人员在 Sn-Co 合金中加入 Ni、Ti、Cu、Fe、Zn 和 La 等金属元素<sup>[6-10]</sup>, 以合金化的形式来进一步提高合金的结构稳定性和循环性能。本文作者所在课题组的前期研究表明<sup>[11-13]</sup>, 在 Sn-Co/C 体系中, 加入 Zn、Fe、Cu 或 Y 的固溶作用、生成的多相结构以及元素在晶界的富集能够阻碍合金晶粒在循环过程中的长大, 从而达到稳定材料的结构和提高循环性能的作用。

将 Sn-Co 合金与 C、B 和 P 等非金属元素<sup>[14-15]</sup>形成复合结构, 能够缓冲合金的体积膨胀, 同时起到分隔作用, 防止纳米合金团聚, 提高了材料的循环性能。由于炭材料具有良好的导电性, 成为 Sn-Co 纳米合金复合优选的载体。已研究过的炭材料主要有石墨、热解碳、活性炭、炭纳米管和石墨烯等。蔡金书等<sup>[16]</sup>采用化学沉积在棒状石墨表面沉积 Sn-Co 合金, 在电流密度为 100 mA/g 条件下放电容量为 956 mA·h/g, 经过 30 次循环后容量保持率为 34.2%。NACIMIENTO 等<sup>[17]</sup>将聚苯胺热解炭与  $\text{CoSn}_2$  合金复合形成热解炭包覆层, 电流密度为 50 mA/g 条件下的放电容量超过 600 mA·h/g, 经过 40 次循环后的容量保持率为 30.1%~42.3%。闫润宝等<sup>[18]</sup>将酚醛树脂热解炭与 Sn-Co 合金复合, 当电流密度为 50 mA/g 时首次放电容量为 391

mA·h/g, 经过 100 次循环后的容量保持率为 78.5%。成志博等<sup>[19]</sup>对酚醛树脂热解炭与 Sn-Co 合金复合物进行球磨处理, 形成非晶和纳米晶混合物在电流密度为 100 mA/g 时的放电容量为 771 mA·h/g, 经 100 次循环后的容量保持率为 55.1%。HE 等<sup>[20]</sup>以活性炭为碳源采用热碳还原法制备了 Sn-Co/C 材料, 当电流密度为 50 mA/g 时放电容量超过 230 mA·h/g, 但首次库伦效率低, 仅为 10% 左右。

HUANG 等<sup>[21]</sup>采用化学沉积在多壁炭纳米管表面沉积 Sn-Co 合金, 二者复合界面存在的化学键合有助于提高复合结构的稳定性, 当电流密度为 100 mA/g 时放电容量为 506 mA·h/g, 经过 30 次循环后的容量保持率为 83.8%。GU 等<sup>[22]</sup>采用化学沉积在炭纳米管内部沉积 Sn-Co 合金, 在 0.1C 倍率下放电容量为 990 mA·h/g, 经过 200 次循环后的容量保持率为 61.8%。CHEN 等<sup>[23]</sup>和 ZHU 等<sup>[24]</sup>分别采用化学沉积在石墨烯表面沉积 Sn-Co 合金, 在 0.1C 倍率下放电容量为 1117 mA·h/g, 经过 60 次循环后的容量保持率为 57.3%。

综上所述, 炭材料的种类、形态以及两者之间复合方式对其复合材料的容量和循环性能的影响十分显著。目前, 关于葡萄糖作为碳源改性锂离子电池  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料的研究已有报道<sup>[25]</sup>, 但在 Sn-Co 合金中采用葡萄糖和乙炔黑为碳源的研究还未见报道。本文作者以葡萄糖和乙炔黑为固体炭和有机炭源, 采用固相烧结法制备了 Sn-Co/C 复合材料, 探讨了碳源种类对材料结构和电化学性能的影响规律。

## 1 实验

### 1.1 Sn-Co/C 复合材料的制备

实验采用纯度均大于 99.9% (质量分数) 的 Sn 粉、Co 粉、乙炔黑和葡萄糖为原料, 金属粉末的粒度小于 74  $\mu\text{m}$ 。按照摩尔比 1:1 称量 Sn 和 Co 金属粉末共 20 g, 分别添加一定量的葡萄糖或乙炔黑。采用 QM-3SP2 型行星式球磨机对原料进行球磨 10 h, 使粉末混合均匀, 随后在氮气气氛下 850  $^{\circ}\text{C}$  烧结 2 h, 待产物随炉冷却至室温后, 过筛孔径小于 43  $\mu\text{m}$  的标准筛, 得到添加葡萄糖或乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料烧结粉末。同时, 制备了不添加碳的 Sn-Co 合金粉末作为对比样品。

### 1.2 材料的物相和形貌表征

采用日本理学 D/MAX PC2200 型 X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{Cu K}\alpha$ ) 对样品的物相进行分析。消除仪器零点、

宽化等因素后,采用 Scherrer 公式计算合金相的晶粒尺寸。采用日本岛津 S-550 型电子扫描电镜(SEM)观察粉末样品的形貌,并采用 Oxford Link ISIS 型能谱仪(EDS)进行成分分析。用美国康塔 NOVA 4000 型比表面积分析仪测试样品的比表面积。采用日本堀场 EMIA-8200 型红外碳硫分析仪测定样品中碳的质量分数。

### 1.3 材料的电化学性能测试

将制备的样品、导电剂(乙炔黑)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为 87:5:8 称量,混合后以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,搅拌均匀制成浆料,然后将浆料均匀涂于 Cu 箔上,经烘干、压片、冲切后形成圆形极片,再在 120 °C 真空干燥 12 h。以金属 Li 片为对电极,聚丙烯微孔膜 Celgard2400 为隔膜,1.0 mol/L 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$  (体积比为 1:1:1)为电解液,在氩气手套箱内组装成模拟电池。采用深圳新威 BTS 型电池程控测试仪进行电性能测试,测试条件如下:电流密度为 0.05  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电压范围为 0.02~1.50 V。采用美国普林斯顿 2273 型电化学分析仪进行交流阻抗测试,频率范围为 0.05 Hz~100 kHz,交流信号振幅为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳源对 Sn-Co/C 复合材料物相的影响

为了研究碳源种类对 Sn-Co/C 复合材料结构的影响,对 Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料进行 XRD 分析。图 1 所示为 Sn-Co 合金以及添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的 XRD 谱。由图 1 可知,在 850 °C 的烧结温度下,Sn 与 Co 摩尔比为 1:1 的 Sn-Co 合金由 CoSn 相和微量  $\text{CoSn}_2$  相组成;添加葡萄糖后,产生  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  相的特征衍射峰;添加乙炔黑后,  $\text{CoSn}_2$  相在 35.4°和 43.6°附近的(211)和(202)晶面的衍射峰略微增强,这表明葡萄糖热解炭或者乙炔黑影响了 Sn-Co 合金的物相组成、含量或者结晶度。由 Sn-Co 二元相图<sup>[26]</sup>可知,在 850 °C 烧结过程中,形成的  $\text{CoSn}_2$  和  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  相是稳定相,在随后的冷却过程中会发生相变反应:  $\text{CoSn}_2+\text{Co}_3\text{Sn}_2\rightarrow\text{CoSn}$ 。葡萄糖热解炭或乙炔黑一定程度地阻碍了该相变反应,从而残留了少量  $\text{CoSn}_2$  或  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  相。

由 CoSn 相的(201)晶面衍射峰( $2\theta$  为 45°)计算得到 Sn-Co 合金和添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料中的晶粒尺寸分别为 187.3、78.5 和 86.7 nm,这表

明葡萄糖热解炭和乙炔黑都有利于减小 Sn-Co 合金的晶粒。但在图 1 中没有发现单质炭的衍射峰,这可能与葡萄糖热解炭或乙炔黑为无定形态存在,或者与碳含量较少有关,实验测得两个样品中碳的质量分数分别为 8.1%和 8.7%。

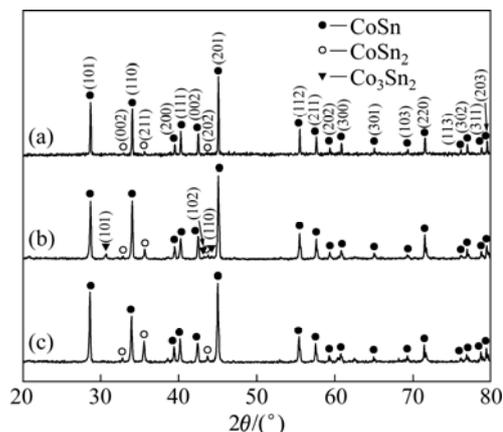


图 1 Sn-Co 合金以及添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Sn-Co alloy (a) and Sn-Co/C composite adding glucose (b) and acetylene black (c), respectively

### 2.2 碳源对 Sn-Co/C 复合材料形貌的影响

图 2 所示为 Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料的 SEM 像。由图 2(a)可知,Sn-Co 合金呈块状,经破碎后颗粒尺寸为 1~10  $\mu\text{m}$ ,结构致密,表面光滑。添加葡萄糖或乙炔黑后,Sn-Co/C 复合材料呈颗粒状,颗粒尺寸为 6~20  $\mu\text{m}$ ,这些大颗粒均由一次小颗粒团聚而成。其中添加葡萄糖的一次小颗粒尺寸相对更小,为 0.5~2  $\mu\text{m}$ (见图 2(b));而添加乙炔黑的一次小颗粒尺寸更大,为 0.5~3  $\mu\text{m}$ ,小颗粒周围存在的絮状物质即为典型的炭黑形貌(见图 2(c))。这表明添加葡萄糖或乙炔黑都有利于阻碍 Sn-Co 合金晶粒和颗粒的长大,起到细化晶粒和颗粒的作用。HE 等<sup>[20]</sup>研究发现,在 Sn-Co 合金中添加活性炭也可以起到细化晶粒和颗粒的作用。

实验测得添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的比表面积分别为 8.4 和 10.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ,明显高于 Sn-Co 合金的 2.6  $\text{m}^2/\text{g}$ ,这表明添加葡萄糖和乙炔黑会导致 Sn-Co/C 复合材料的比表面积增大,这与加入的葡萄糖热解炭或乙炔黑导致颗粒细化有关。

为了分析 Sn-Co/C 复合材料各元素的分布情况,将样品进行嵌样打磨抛光处理后进行能谱分析。图 3

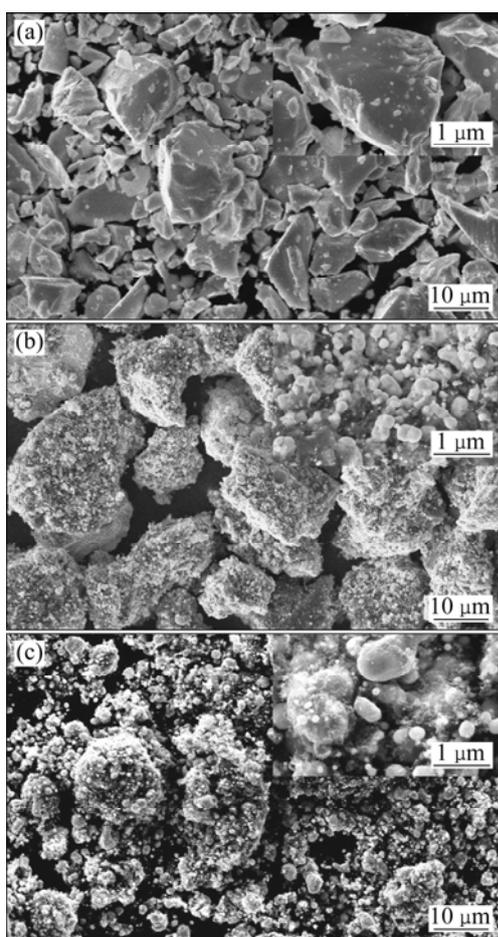


图 2 Sn-Co 合金及添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Sn-Co alloy (a) and Sn-Co/C composite adding glucose (b) and acetylene black (c), respectively

所示为添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的 EDS 谱。从图 3 可以看出, 沿着线扫描方向, Sn(蓝色线)和 Co(绿色线)元素在颗粒内部分布相对均匀, C 元素(红色线)主要分布在颗粒表面, 颗粒内部分布相对较少。添加葡萄糖和乙炔黑的颗粒内部, Sn、Co 与 C 平均摩尔比分别为 41.3: 42.3: 16.4 和 45.9: 43.6: 10.5, 这表明葡萄糖热解炭更容易进到颗粒内部, 使颗粒内部的碳含量高于后者的, 这可能是由葡萄糖的分散性优于乙炔黑造成的。

### 2.3 碳源对 Sn-Co/C 复合材料储锂性能的影响

图 4 所示为 Sn-Co 合金及 Sn-Co/C 复合材料的电化学性能曲线。由图 4(a)可知, 在电流密度为 0.05 mA/cm<sup>2</sup> 条件下的首次充放电过程中, Sn-Co 合金的首

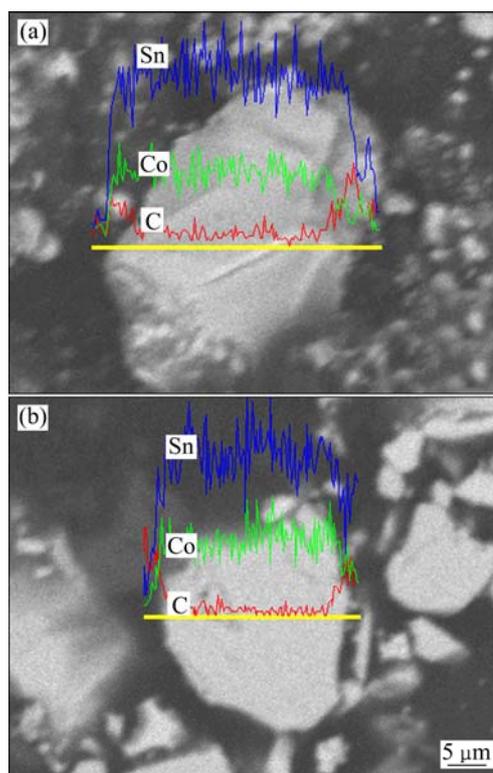


图 3 添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的 EDS 谱  
Fig. 3 EDS spectra of Sn-Co/C composite adding glucose (a) and acetylene black (b), respectively

次充电容量和可逆放电容量分别为 525 和 250 mA·h/g, 不可逆容量高达 275 mA·h/g, 这可能是由电极表面微量氧化物的分解和 SEI 膜的生成反应造成的。添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的首次可逆放电容量分别为 325 和 307 mA·h/g, 这表明添加葡萄糖和乙炔黑都有利于提高 Sn-Co 合金的可逆放电容量, 并且葡萄糖的改善效果优于乙炔黑的。

为了确定 Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料在充放电过程中的电化学反应, 对首次充放电容量曲线进行微分处理(见图 4(b))。由图 4(b)可知, 在首次充电过程中, Sn-Co 合金在 1.35 和 0.75 V 左右出现微弱还原峰, 分别对应电极表面微量氧化物的分解和 SEI 膜的生成反应<sup>[27]</sup>, 添加葡萄糖和乙炔黑的 Sn-Co/C 复合材料的还原峰由 0.75 V 提高至 0.88 V, 并且在 1.49 V 出现新的还原峰, 这与葡萄糖热解炭或添加的乙炔黑有关。当电压低于 0.60 V 后, Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料都出现很多微弱的 Li<sub>x</sub>Sn 合金还原峰, 对应 Li 与 Sn-Co 合金发生反应:  $\text{Sn-Co} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}(0 < x \leq 4.4) + \text{Co}$ 。在首次放电过程中, Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料在 0.47、0.59 和 0.99 V 左右出现氧化峰, 对

应  $\text{Li}^+$  从  $\text{Li}_x\text{Sn}$  合金中脱出反应:  $\text{Li}_x\text{Sn} \rightarrow \text{Sn} + x\text{Li}^+ + xe$ 。  
 $\text{Sn}$  重新与  $\text{Co}$  形成合金。由图 4(c)可知,  $\text{Sn-Co}$  合金经过 100 次循环后放电容量为  $112 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 容量保持率仅为 44.0%; 添加葡萄糖和乙炔黑有利于提高  $\text{Sn-Co}$  合金的循环性能, 经过 100 次循环后放电容量分别为 230 和  $204 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 容量保持率分别为 70.8% 和 66.7%。这可能是由于葡萄糖热解炭和添加的乙炔黑使晶粒和颗粒的细化以及与合金形成复合结构有关, 并且葡萄糖热解炭对循环性能的提升效果更明显。由图 4(d)可知,  $\text{Sn-Co}$  合金及  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的首次库伦效率都很低, 为 47.6%~59.9%, 远低于商业化石墨负极材料, 这可能是由于合金类电极材料表面容易被氧化而形成微量的氧化物和生成 SEI 膜过程中都消耗了大量  $\text{Li}^+$ , 形成的这些“死锂”在随后的放电反应中不可逆, 导致首次库伦效率很低。在随后的充放电过程中, 库伦效率均保持在 80% 以上, 表现出良好的稳定性。

图 5 所示为  $\text{Sn-Co}$  合金、添加葡萄糖和乙炔黑的  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的交流阻抗谱。高频区域的半圆直

径代表电子传递阻抗, 低频区的斜线代表  $\text{Li}^+$  扩散 Warburg 阻抗。从图 5 可以看出, 添加葡萄糖和乙炔黑的  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的半圆直径小于  $\text{Sn-Co}$  合金的半圆直径, 这表明葡萄糖热解炭和乙炔黑有利于提高  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料颗粒内部的电子导电性, 降低电极的极化; 形成的小颗粒和小晶粒也有利于  $\text{Li}^+$  在  $\text{Sn-Co}$  合金颗粒内部的扩散, 使低频区斜线斜率有所增大。并且葡萄糖热解炭优于乙炔黑的效果, 这可能是由  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料中葡萄糖热解炭的分散性优于乙炔黑的分散性而造成的。

需要指出的是, 本实验中制备的  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的质量比容量与目前大规模使用的石墨负极材料的接近, 但其堆密度较石墨的高出 2 倍以上, 这表明  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料具有更高的体积比容量, 即相同体积  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的储锂容量是相同体积石墨容量的 2 倍以上。因此,  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料负极材料的研发有助于推动锂离子电池向小型化和待机时间长的方向发展。

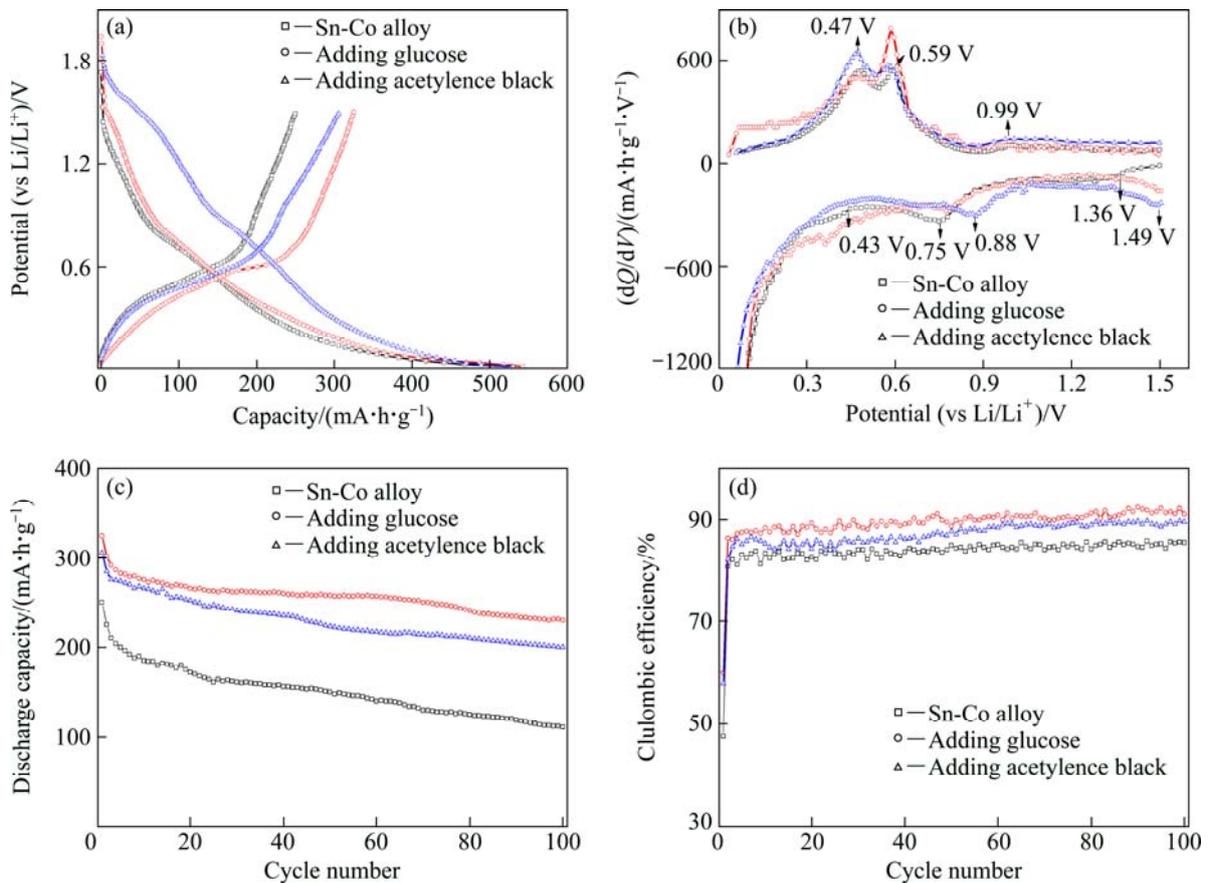


图 4  $\text{Sn-Co}$  合金和  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  复合材料的电性能曲线

Fig. 4 Electrical properties curves of  $\text{Sn-Co}$  alloy and  $\text{Sn-Co}/\text{C}$  composite: (a) Initial charge-discharge curves; (b) Differential charge-discharge capacity curves in initial cycle; (c) Cycling performance curves; (d) Coulombic efficiency curves

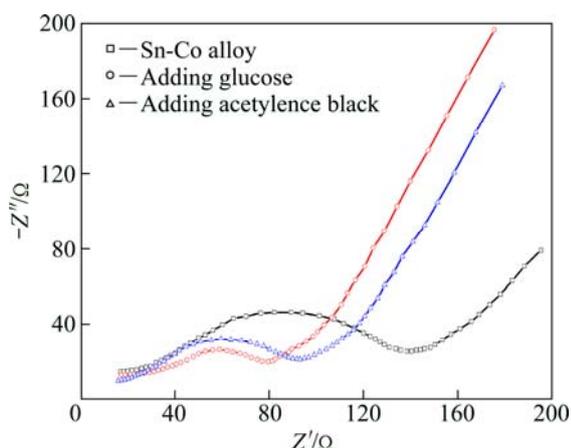


图5 Sn-Co 合金和 Sn-Co/C 复合材料的交流阻抗谱

Fig. 5 Nyquist plots of Sn-Co alloy and Sn-Co/C composite

### 3 结论

1) 摩尔比为 1:1 的 Sn-Co 合金由 CoSn 相和微量的  $\text{CoSn}_2$  相组成; Sn-Co/C 复合材料中, 葡萄糖热解炭和乙炔黑大部分存在 Sn-Co 合金颗粒表面, 少部分进入到颗粒内部, 这在一定程度地阻碍了  $\text{CoSn}_2 + \text{Co}_3\text{Sn}_2 \rightarrow \text{CoSn}$  的相变反应, 从而残留了微量  $\text{CoSn}_2$  和  $\text{Co}_3\text{Sn}_2$  相, 同时阻碍了合金晶粒或颗粒的长大, 起到细化晶粒的作用。

2) 添加葡萄糖和乙炔黑有利于提高 Sn-Co/C 复合材料的电子导电和  $\text{Li}^+$  扩散, 从而提高其电化学活性; 并且添加葡萄糖的 Sn-Co/C 复合材料电化学性能更好, 在电流密度为  $0.05 \text{ mA/cm}^2$  条件下的首次可逆放电容量为  $325 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 经过 100 次循环后的容量保持率达 70.8%, 循环性能比 Sn-Co 合金的提高了 26.8%。

### REFERENCES

[1] CHOI W, LEE J Y, JUNG B H, LIM H S. Microstructure and electrochemical properties of a nanometer-scale tin anode for lithium secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2004, 136(1): 154-159.

[2] TOD A D W, MAR R E, DAHN J R. Combinatorial study of tin-transition metal alloys as negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(10): 1998-2005.

[3] DAHN J R, MAR R E. Combinatorial study of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$  ( $0 < x < 0.6$ ) and  $[\text{Sn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}]_{1-y}\text{C}_y$  ( $0 < y < 0.5$ ) alloy negative electrode materials for Li-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): 361-365.

[4] TAUMRA N, FUJIMOTO M, KAMINO M, FUJITANI S. Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1949-1956.

[5] TAMURA N, KATO Y, KAMINO M, KAMINO M, MATSUTA S, FUJITANI S. Study on Sn-Co alloy electrodes for lithium secondary batteries II nanocomposite system[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(12): 2227-2231.

[6] FERGUSON P P, MARTINE M L, GEORGE A E, DAHN J R. Studies of tin-transition metal-carbon and tin-cobalt-transition metal-carbon negative electrode materials prepared by mechanical attrition[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 794-800.

[7] EL-SHARIF M, CHISHOLM C U, KUZMANN E, SZIRÁKI L, STICHLAUTNER S, HOMONNAY Z, SÜVEGH K, VÉRTES A. The structure and composition of novel electrodeposited Sn-Fe and Sn-Co-Fe alloys from a flow circulation cell system[J]. *Hyperfine Interactions*, 2009, 192(1/3): 1-12.

[8] CHISHOLM C, KUZMANN E, EL-SHARIF M, DOYLE O, STICHLAUTNER S, SOLYMOS K, HOMONNAY Z. Preparation and characterisation of electrodeposited amorphous Sn-Co-Fe ternary alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(9): 4348-4355.

[9] WANG G, LU Z W, GAO X P, LIU X J, WANG J Q. Electrochemical performance of La-Co-Sn alloys as anode materials for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 655-659.

[10] 常玉清, 黄令, 孙世刚. 锂离子电池 Sn-Co-Zn 合金负极材料电沉积及其储锂性能[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(3): 561-566.

CHANG Yu-Qing, HUANG Ling, SUN Shi-Gang. Electrodeposition and electrochemical properties of ternary Sn-Co-Zn alloy electrodes as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(3): 561-566.

[11] 杨绍斌, 沈丁, 李强.  $\text{Sn}_{0.35-0.5x}\text{Co}_{0.35-0.5x}\text{Zn}_x\text{C}_{0.30}$  复合材料的制备及电化学性能[J]. *金属学报*, 2010, 46(1): 6-12.

YANG Shao-bin, SHEN Ding, LI Qiang. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Sn}_{0.35-0.5x}\text{Co}_{0.35-0.5x}\text{Zn}_x\text{C}_{0.30}$  composite[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(1): 6-12.

[12] 杨绍斌, 杨红艳, 沈丁, 张建斌, 董伟.  $\text{SnCo}_{1-x}\text{Y}_x/\text{C}$  纳米晶复合材料的制备及电性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(6): 1295-1299.

YANG Shao-bin, YANG Hong-yan, SHEN Ding, ZHANG Jian-bin, DONG Wei. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{SnCo}_{1-x}\text{Y}_x/\text{C}$  nano-crystalline composite[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(6): 1295-1299.

[13] 杨绍斌, 沈丁, 吴晓光, 米晗. Cu 对 Sn-Co/C 复合材料结构和电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1163-1168.

YANG Shao-bin, SHEN Ding, WU Xiao-guang, MI Han. Effects of Cu on structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous*

- Metals, 2012, 22(4): 1163–1168.
- [14] 沈丁, 杨绍斌, 吴晓光, 米晗. B对Sn-Co合金结构及电化学性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2367–2370.
- SHEN Ding, YANG Shao-bin, WU Xiao-guang, MI Han. Influence of B on the structures and electrochemical properties of Sn-Co alloy[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(10): 2367–2370.
- [15] HUANG L, YANG Y, XUE L J, WEI H B, KE F S, LI J T, SUN S G. Electrodeposition and electrochemical properties of novel ternary tin-cobalt-phosphorus alloy electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(1): 6–9.
- [16] 蔡金书, 黄令, 柯福生, 孙世刚. 纳米Sn-Co/石墨复合材料的制备, 结构和电化学性能[J]. 电化学, 2009, 15(1): 79–82.
- CAI Jin-shu, HUANG Ling, Ke Fu-sheng, SUN Shi-gang. Synthesis, characteristics and electrochemical performance of nano-sized SnCo/graphite composites as anode for lithium ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry, 2009, 15(1): 79–82.
- [17] NACIMIENTO F, ALCÁNTARA R, TIRADO J L. PAN-encapsulated nanocrystalline CoSn<sub>2</sub> particles as negative electrode active material for lithium-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(6): 666–671.
- [18] 闫润宝, 任建国, 赵海雷, 何向明, 蒲薇华. 锂离子电池Sn-Co-C复合负极材料的合成与研究[J]. 电源技术, 2010, 18(8): 18–21.
- YAN Ren-bao, REN Jian-Guo, ZHAO Hai-lei, HE Xiang-ming, PU Wei-hua. Synthesis and study of Sn-Co-C microsphere composite anode materials for Li-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2010, 18(8): 18–21.
- [19] 成志博, 侯贤华, 邹小丽, 胡社军, 岳敏, 黄友元. 锂离子电池Sn-Co/C负极材料的制备与性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2013, 45(5): 55–58.
- CHENG Zhi-bo, HOU Xian-hua, ZHOU Xiao-li, HU She-jun, YUE Min, HUANG You-yuan. Preparation and electrochemical performance of Sn-Co/C Alloy anode material for lithium-ion battery[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science), 2013, 45(5): 55–58.
- [20] HE J C, ZHAO H L, WANG M W, JIA X D. Preparation and characterization of Co-Sn-C anodes for lithium-ion batteries[J]. Materials Science and Engineering, 2010, 171(1/3): 35–39.
- [21] HUANG L, CAI J S, HE Y. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn-Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(5): 950–953.
- [22] GU Y, WU F, WANG Y. Confined volume change in Sn-Co-C ternary tube-in-tube composites for high-capacity and long-life lithium storage[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(7): 893–899.
- [23] CHEN P, GUO L, WANG Y. Graphene wrapped SnCo nanoparticles for high-capacity lithium ion storage[J]. J Power Sources, 2013, 222: 526–532.
- [24] ZHU J, WANG D, LIU T, GUO C. Preparation of Sn-Co-graphene composites with superior lithium storage capability[J]. Electrochimica Acta, 2014, 125: 347–353.
- [25] ZHU J P, XU Q B, YANG H W, ZHAO J J, YANG G. Recent development of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> as cathode material of lithium ion battery[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2011, 11(12): 10357–10368.
- [26] VASSILEV G P, LILOVA K I, GACHON J C. Calorimetric and phase diagram studies of the Co-Sn system[J]. Intermetallics, 2007, 15(9): 1156–1162.
- [27] EHRLICH G M, DURAND C, CHEN X, HUGENER T A, SPIESS F, SUIB S L. Metallic negative electrode materials for rechargeable nonaqueous batteries[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(3): 886–891.

(编辑 王超)