

Sn-Cu 合金电沉积制备工艺及结构研究

Preparation and Structure of Sn-Cu Alloys

by Electrochemical Deposition

冯立明, 魏 雪

(山东建筑大学 材料科学与工程学院, 济南 250101)

FENG Li-ming, WEI Xue

(School of Materials Science and Engineering, Shandong

Jianzhu University, Jinan 250101, China)

摘要: 利用电沉积法在铜箔上制备了锂电池负极材料 Sn-Cu 合金, 研究了镀液组成对镀层铜含量的影响规律; 采用 X 射线衍射分析, 研究了不同组成 Sn-Cu 合金镀层热处理前后的结构。结果表明: 镀液中焦磷酸铜与焦磷酸钾浓度对镀层中铜含量影响显著, 改变二者组成, 铜含量可由 20.18% (质量分数, 下同) 提高到 58.05%; 铜含量为 20.18%, 31.01% 和 58.05% 的 Sn-Cu 合金镀层, 镀态结构相同, 均为 Cu, Sn 和 Cu_6Sn_5 ; 经过 300℃ 以上热处理 1h, Sn-Cu 合金镀层发生相变, 相对于镀态, 析出电子化合物中铜含量增加; 温度升高对铜含量为 20.18% 和 58.05% 的镀层结构影响较小, 而对铜含量为 31.01% 的合金镀层, 其组织结构向着铜含量降低的物相结构转变。

关键词: 电沉积; Sn-Cu 合金; 锂电池

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)09-0029-04

Abstract: The anode material Sn-Cu alloy for lithium battery was deposited onto a copper foil by electrodeposition. The effects of bath composition on the Cu content of plating were investigated by energy dispersive spectroscopy (EDS) and the structure of coatings with different Cu contents was studied before and after heat treatment by X-ray diffractometer (XRD). Experimental results show that the concentration of $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ has significant effects on the Cu contents of platings. When the both concentrations are changed, the Cu contents range from 20.18% (mass fraction) to 58.05%. The as-deposited alloy platings are composed of Cu, Sn and Cu_6Sn_5 when the contents of copper are 20.18%, 31.01% and 58.05% respectively. When the deposits are heated at more than 300℃ for 1h, structure of the platings is transformed. The Cu contents of the precipitated electronic compounds increase comparing with those of the as-deposited platings. As copper content of the plating is 20.18% or 58.05%, the structure of alloy platings is almost unchanged with the temperature increasing. However, the Cu contents of new phases decrease when heat treatment temperature rises from 300℃ to 500℃ for the film consisting of 31.01% Cu.

Key words: electrodeposition; Sn-Cu alloy; Li-ion battery

目前商业化的锂离子电池负极材料多以石墨为主, 一方面其理论比容量低 (理论比容量为 $372\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$); 另一方面, 石墨粉体与铜箔集流体结合力差, 大功率充放电时容易脱落, 难以满足各种电子设备的小型化及电动汽车等对大容量高功率锂电池电源的需求。为此, 开发新型的高容量、长寿命负极材料具有重要的实际意义。锡基合金负极材料的理论比容量远高于石墨 (纯锡的理论比容量为 $990\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 且锡基合金 (M_xSn) 能够缓解充放电过程中 Li-Sn 电极严重的体积效应和粉化脱落现象, 从而有效地解决了电

池效率和循环性能问题^[1-3]。锡基合金中, Sn-Cu, Sn-Ni, Sn-Sb 等是目前研究的热点^[4,5], 其中 Sn-Cu 合金属于典型的活性/非活性体系, 铜作为惰性材料, 不仅提供了良好的导电性能, 还稳定了负极材料的框架结构, 提高了电极循环寿命^[6]。Cu 与 Sn 可形成多种合金^[7,8], 其物相结构与二者组成及热处理规范有关; 不同的物相结构, 储存锂离子电荷的性能差异很大^[9]。为获得高性能、长寿命的 Sn-Cu 合金负极材料, 本工作研究了焦磷酸盐体系中镀液组成与电沉积合金镀层中锡、铜含量的关系; 通过 X 射线衍射分析, 探讨了热

处理温度对不同组成的 Sn-Cu 合金镀层组织结构的影响。

1 实验方法

1.1 材料的制备

材料与设备: 实验所使用的化学试剂均为分析纯, 使用的电沉积装置为自行设计, 电镀电源为浙江绍兴承天电器有限公司生产的 DDK-1 试验专用电源; 电热恒温水浴锅为天津市泰斯特仪器有限公司生产的 KJ-98-I 型(温度调节范围 $37\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度波动度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$); 阳极和阴极分别采用硬石墨板和铜箔。

预处理: Sn-Cu 合金电极沉积前, 将铜箔置于 10% (质量分数, 下同) 的 HCl 溶液中活化处理 1~2min, 用自来水和去离子水冲洗后直接入槽。

电沉积工艺: 由于焦磷酸盐镀液稳定、无毒, 无污染, 因此本实验中 Sn-Cu 合金镀液采用焦磷酸盐体系。镀液 pH 控制在 8~8.5, 镀液组成如表 1 所示。将石墨和铜箔置于镀液中, 分别与电源正极、负极相连, 维持镀液温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 调节电流密度为 $1.5\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 此时电压为 5~6V, 电沉积 60min。

镀后处理: 电沉积后的铜箔试片, 用去离子水冲洗并吹干, 待表征和热处理。

热处理: 不同组成的试片分别在 300, 400, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 1h, 冷却后用于镀层组成和结构测试。

1.2 材料的表征

材料成分由 JSM-6380LA 型数字化低真空扫描电子显微镜(SEM), JED-2300 型能谱分析仪(EDS)测试; 合金镀层结构由 D/max- γB 型 X 射线衍射仪(XRD)测试。

2 实验结果及分析

2.1 镀液组成对镀层成分的影响

根据表 1 所列的实验方案, 改变镀液中焦磷酸钾与焦磷酸铜浓度, 在 1.1 节所述电沉积工艺条件下, 可得到三种不同组成的 Sn-Cu 合金镀层, 其能谱分析如图 1 所示。A 镀层铜含量为 20.18%, B 镀层铜含量为 31.01%, C 镀层铜含量为 58.05%。显然, 随着镀液中焦磷酸铜、焦磷酸钾浓度提高, 镀层中铜含量显著增加。

表 1 各种镀层的镀液组分

Table 1 Compositions of tin-copper plating baths			
Bath composition/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Deposit A	Deposit B	Deposit C
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	20	30
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	135	161
$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40	40	40
Ammonium citrate	20	20	20
Oxalate	30	30	30
L-cystine	5	5	5
KNO_3	40	40	40
Gelatin	0.5	0.5	0.5

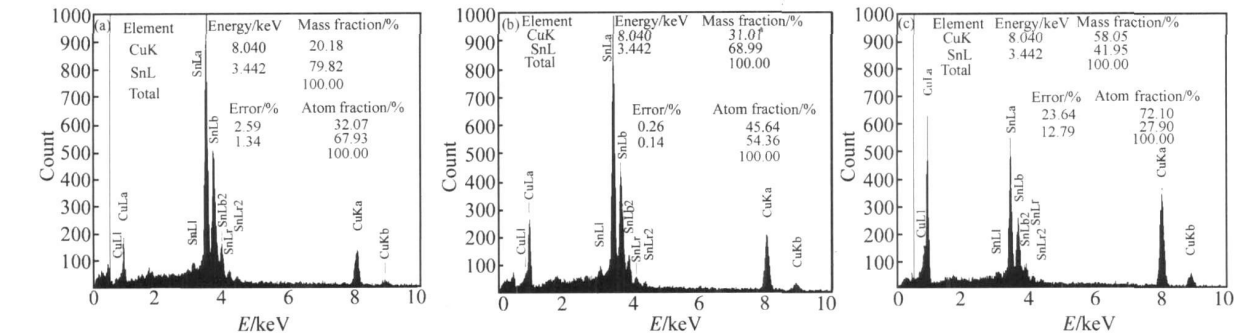


图 1 合金镀层的能谱分析

(a) A 镀层; (b) B 镀层; (c) C 镀层

Fig. 1 EDS analysis of alloy platings with different Cu contents

(a) deposit A; (b) deposit B; (c) deposit C

由于 Sn^{2+}/Sn , Cu^{2+}/Cu 的标准电极电位相差较大, 游离金属离子难以共沉积形成合金镀层, 而且 Cu^{2+} 与 Sn^{2+} 自身容易发生氧化还原反应, 镀液不稳定。在碱性介质中, 通过焦磷酸钾与 Sn^{2+} , Cu^{2+} 形成稳定性不同的络合物, 并通过改变镀液中 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ 比值, 使二者析出电位接近, 实现共沉积。焦

磷酸铜用量增加, 镀液中铜离子浓度提高, Cu^{2+}/Cu 的电极电位变正, 更有利于铜的析出, 因此, 提高焦磷酸铜浓度, 镀层中铜含量提高。由于络离子 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_4)_2]^{6-}$ 和 $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_4)_2]^{6-}$ 的不稳定常数 K 分别为 10^{-9} 及 10^{-14} , 显然后者的稳定性远强于前者, 因此焦磷酸钾用量增加, 更趋于与锡离子络合, 使 Sn^{2+}/Sn

电极电位负移,更不利于金属锡的放电析出。因此焦磷酸钾用量增加,使得 Sn-Cu 合金镀层中铜含量增加,锡含量降低。由此看出,焦磷酸钾与焦磷酸铜从两个方面影响合金镀层中锡与铜的含量,镀液中二者浓度提高,镀层中铜含量均增加。

2.2 镀层的结构分析

图2是铜含量分别为 20.18%,31.01%和58.05%的 A,B,C 三种镀层镀态的 XRD 图谱。

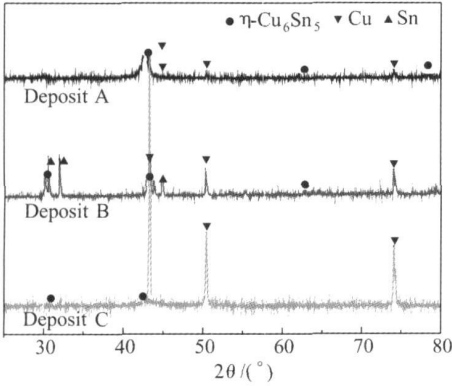


图2 Sn-Cu 合金镀层镀态的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Sn-Cu alloy platings as-plated

由图2可知,尽管三种合金镀层的铜含量不同,但镀态下组织结构基本相同,均以电子化合物 η - Cu_6Sn_5 为主,另有金属铜及锡相,没有出现锡铜平衡相图中的 ϵ 相,即电子化合物 Cu_3Sn 相^[10]。这是因为镀层镀态结构是受电场力控制的非平衡组织,除了与镀层组成有关外,电沉积条件,尤其是电流密度等对镀层结构、晶粒尺寸影响很大。三种镀层电沉积条件相同,电场力起决定性作用,因此其镀态结构趋于一致。

图3是铜含量为 20.18% 的 A 镀层经过 300, 400℃和 500℃热处理 1h 后的 XRD 图谱。

经过 300℃或 400℃热处理 1h 后,镀层由镀态的 Cu_6Sn_5 相变为 Cu_3Sn , 经过 500℃保温 1h, 镀层由 Cu_6Sn_5 转变为 $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$, 三种温度下热处理后金属相消失。由此看出,热处理后,镀层合金化程度提高;随着热处理温度升高,镀层析出物相向着铜含量增大的化合物变化。这可能是因为热处理温度均超过了金属锡的熔融温度,保温过程中,金属锡挥发,导致镀层中锡含量降低,析出电子化合物中铜含量提高。

铜含量为 31.01% 的 B 镀层经过 300, 400, 500℃分别保温 1h 后的 XRD 图谱如图4所示。300℃热处理 1h 后,镀层组织由镀态的 η - Cu_6Sn_5 相变为 $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$; 当温度升高到 400℃后,镀层由镀态析出 $\text{Sn}_{11}\text{Cu}_{39}$ 相; 经过 500℃保温 1h 后,镀层组织完全转变为

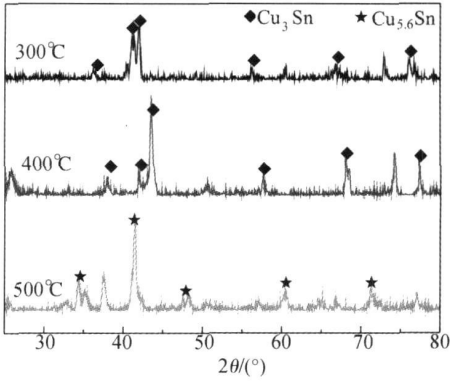


图3 铜含量为 20.18% 的 A 镀层不同温度热处理后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of plating A with 20.18% Cu after heat treatment at different temperatures

Cu_3Sn 。不同温度保温后,镀层分别由镀态的 Cu_6Sn_5 相变为 $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$, $\text{Sn}_{11}\text{Cu}_{39}$ 和 Cu_3Sn , 析出物相中铜含量相对于镀态显著提高,这仍有可能是金属锡的挥发所致;但温度升高,析出电子化合物中铜含量趋于减少,这是一特殊现象,而且由于该镀层的组成接近 Cu-Sn 平衡相图中 η 相的组成点,在三相线 415℃以下析出物相复杂。当温度达到 500℃时,镀层结构变为稳定相 Cu_3Sn ,这与平衡相图是一致的^[10]。

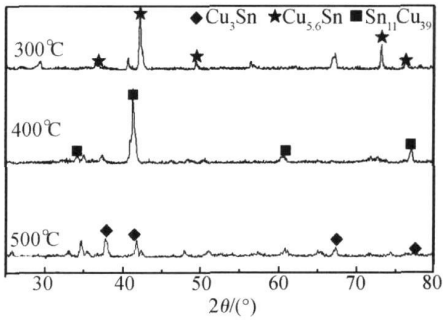


图4 铜含量为 31.01% 的 B 镀层不同温度下的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of plating B with 31.01% Cu at different temperatures

对于铜含量为 58.05% 的高铜含量合金 C 镀层,在 300, 400℃和 500℃热处理 1h 后,镀层结构由镀态的 Cu, η - Cu_6Sn_5 均相变为 Cu, $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, 其 XRD 图谱如图5所示。

图5表明,58.05% 的 Sn-Cu 合金镀层热处理后,镀层结构相对于镀态发生了较大变化,但不同热处理温度对镀层结构影响较小;析出物相 $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, 从组成上看,非常接近该组成下的稳定相 Cu_3Sn 。这是因为镀层中铜含量提高,锡的挥发速率减小,析出相中锡含量趋于稳定。

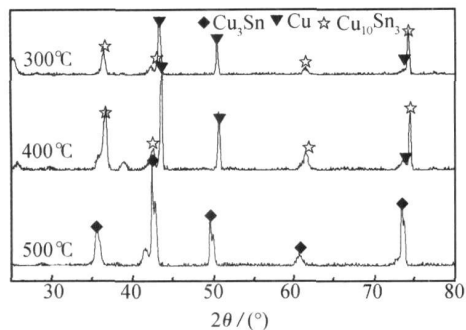


图5 铜含量为 58.05% 的 C 镀层不同温度下的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of plating C with 58.05%

Cu at different temperatures

3 结论

(1) 焦磷酸盐 Sn-Cu 合金镀液中焦磷酸铜和焦磷酸钾浓度对 Sn-Cu 合金镀层组成影响显著, 二者浓度提高, 合金镀层中铜含量显著增加。当镀液中焦磷酸铜浓度从 $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 焦磷酸钾由 $110\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $161\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层中铜含量由 20.18% 提高到 58.05%。

(2) 实验范围内, 合金镀层镀态结构受电化学过程控制, 与镀层铜含量无关, 主要物相为 Cu_6Sn_5 。

(3) 不同组成的 Sn-Cu 合金镀层在 300, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$ 不同温度下热处理 1h 后, 均能发生相变, 相对于镀态, 析出电子化合物中铜含量趋于增加。温度变化对铜含量为 20.18% 和 58.05% 的镀层影响较小; 铜含量为 31.01% 的合金镀层, 温度升高, 其组织结构向着铜含量降低的物相结构转变, 有新相生成。

参考文献

[1] 任建国, 何向明, 姜长印, 等. 锂离子电池中纳米 Cu-Sn 合金负极

材料的制备与性能研究[J]. 金属学报, 2006, 42(7): 727-732.

- [2] BAZIN L, MITRA S, TABERNA P L, et al. High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries[J]. Power Sources, 2009, 1889(2): 578-582.
- [3] HUANG Ling, ZHENG Xiao-mei, WU Yun-shi, et al. Electrodeposition and lithium storage performance of novel three-dimensional porous Fe-Sb-P amorphous alloy electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(3): 585-588.
- [4] KE Fei-sheng, HUANG Ling, JIANG Hong-hong, et al. Fabrication and properties of three-dimensional macroporous Sn-Ni alloy electrodes of preferential (110) orientation for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(2): 228-232.
- [5] 赵海鹏, 何向明, 姜长印, 等. 锂离子电池锡基合金体系负极研究[J]. 化学进展, 2006, 18(12): 1710-1718.
- [6] 关云山, 张爱华, 李晓昆, 等. 锂离子二次电池合金负极材料的研究进展[J]. 化学世界, 2007, (11): 689-693.
- [7] JIANG Tao, ZHANG Shi-chao, QIU Xin-ping, et al. Preparation and characterization of tin-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery[J]. Power Sources, 2007, 166(2): 503-508.
- [8] PU Wei-hua, HE Xiang-ming, REN Jian-guo, et al. Electrodeposition of Sn-Cu alloy for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(20): 4140-4145.
- [9] 蒲薇华, 任建国, 万春荣, 等. 电沉积制备锂离子电池 Sn-Cu 合金负极及性能研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 86-92.
- [10] 王祝堂, 田荣璋. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2002. 23-31.

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2009FM021); 山东省高等学校科技计划项目(J09LD03)

收稿日期: 2010-01-29; 修订日期: 2010-06-29

作者简介: 冯立明(1965—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事材料表面处理及新能源材料领域教学与研究. 联系地址: 济南市临港开发区凤鸣路山东建筑大学材料学院(250101), E-mail: flm@sdjzu.edu.cn

(上接第 28 页)

- [6] 西本昭彦, 细谷佳弘, 占部俊明. 无方向性电磁钢板的制造方法[P]. 日本专利: 平 3-260017, 1991-11-20.
- [7] 黄宗泽, 唐海波, 郑建忠. 镀锌板用低碳铝镇静钢钙处理的实验研究[R]. 上海: 宝钢技术中心, 2002.
- [8] 康永林, 柳得楷, 傅杰, 等. 薄板坯连铸连轧 CSP 生产低碳钢的组织特征[J]. 钢铁, 2001, 36(6): 40-43.
- [9] 于浩, 康永林, 王克鲁, 等. CSP 低碳钢薄板连铸坯的连续冷却转变及显微组织细化[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(1): 42-46.
- [10] 刘中柱. 冷轧硅钢中非金属夹杂物及第二相粒子行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2001.
- [11] 黄刚, 吴开明, 焦国华, 等. 薄板坯连铸连轧低碳微合金高强度钢的力学性能与组织控制[J]. 世界钢铁, 2009, 9(2): 37-39.

[12] 吴开明. 武汉科技大学研究报告[R]. 武汉: 武汉科技大学, 2008.

[13] 谢泰丰, 梁永林. 不同流程连铸连轧工艺的综合经济比较与选择[J]. 轧钢, 2001, 2(18): 25-27.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0680); 湖北省自然科学基金计划青年杰出人才基金项目(2006ABB037)

收稿日期: 2010-01-31; 修订日期: 2010-06-02

作者简介: 吴开明(1966—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事钢铁新材料与焊接技术研究. 联系地址: 湖北省武汉市青山区和平大道 947 号武汉科技大学 8# 信箱(430081), E-mail: wukaiming@wust.edu.cn, wukaiming2000@yahoo.com