

# 锂电铜箔防氧化抗腐蚀处理技术研究现状<sup>①</sup>

袁水平<sup>1,2,3</sup>, 朱焕林<sup>1,2</sup>, 杨蕾<sup>1,2</sup>, 翁威<sup>1,2</sup>, 迟晓鹏<sup>1,2</sup>, 朱茂兰<sup>4</sup>

(1.福州大学紫金地质与矿业学院,福建福州 350108; 2.福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室,福建福州 350108; 3.紫金矿业集团股份有限公司,福建龙岩 364200; 4.厦门理工学院材料科学与工程学院,福建厦门 361024)

**摘要:**针对锂电铜箔在生产和应用环节存在氧化、腐蚀,影响其服役寿命和电池安全性的问题,归纳了锂电铜箔防氧化处理技术,总结了不同钝化方法的机理;概述了铜箔集流体在锂电池电解液中的腐蚀机理,综述了铜箔表面改性增强耐腐蚀性能的研究进展;对铜箔无铬钝化处理技术及表面改性技术进行了展望;提出了清洁环保、高效的锂电铜箔防氧化、防腐蚀设想。

**关键词:**锂离子电池;铜箔;负极集流体;表面处理;防氧化;防腐蚀

中图分类号: TG178

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.033

文章编号: 0253-6099(2023)03-0145-06

## Research Status of Anti-oxidation and Anti-corrosion Treatment Technology for LIBs Copper Foil

ZHONG Shuiping<sup>1,2,3</sup>, ZHU Huanlin<sup>1,2</sup>, YANG Lei<sup>1,2</sup>, WENG Wei<sup>1,2</sup>, CHI Xiaopeng<sup>1,2</sup>, ZHU Maolan<sup>4</sup>

(1.Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2.Fujian Provincial Key Laboratory of Green Extraction and High Value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou 350108, Fujian, China; 3.Zijin Mining Group Co Ltd, Longyan 364200, Fujian, China; 4.School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, Fujian, China)

**Abstract:** The problems of oxidation and corrosion of LIBs copper foil in its production and application have restricted its service life and battery safety. Based on the research status of anti-oxidation technologies for LIBs copper foil in recent years, the mechanism of different passivation methods is summarized. After an introduction of the corrosion mechanism of copper foil fluid in Li-ion battery electrolyte, the research progress in improving corrosion resistance by modification of copper foil surface is reviewed. On this basis, the prospects of chromium-free passivation technology and surface modification technologies for copper foil are presented. At last, a clean, eco-friendly and efficient anti-oxidation and anti-corrosion concept is proposed.

**Key words:** Li-ion battery; copper foil; negative collector; surface treatment; anti-oxidation; anti-corrosion

锂离子电池具有高能量密度和快传输性等优越性能,是储能的主力军<sup>[1-4]</sup>。铜箔集流体在锂离子电池中既充当负极活性物质的载体,又承担负极电子收集与传输的作用<sup>[5-6]</sup>,是锂电池行业的重要基础材料。

铜箔性能对锂离子电池性能至关重要<sup>[7]</sup>。铜箔在生产和应用过程中分别受到氧气和电解液的侵蚀,前者可使铜箔发生氧化反应生成半导体钝化膜,增加电池内阻,降低电池容量,同时影响活性材料的附着能力;后者会腐蚀铜箔,严重破坏铜箔化学性能与电化学

性能的稳定,最终影响锂离子电池性能。因此,研究开发具有防氧化、抗腐蚀性能的锂电铜箔,充分发挥铜箔集流体的载体和导电作用,具有重要意义。

### 1 锂电铜箔防氧化处理研究进展

铜是重要的过渡元素之一<sup>[8-10]</sup>,与铝和镍等金属不同,铜表面无法形成致密、稳定的钝化层,致使铜表面会被持续氧化<sup>[11]</sup>。锂电铜箔表面发生氧化,会影响活性物质涂覆,增加锂电池内阻,进而影响锂离子电池

① 收稿日期: 2022-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(52274349);国家自然科学基金面上项目(51874101)

作者简介: 袁水平(1977—),男,江西赣州人,博士,高级工程师,主要从事稀贵金属提取、利用研究等。

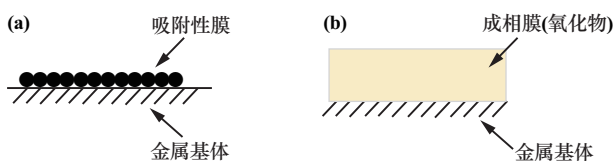
通信作者: 朱茂兰(1978—),女,江西赣州人,副教授,硕士研究生导师,主要从事电极功能材料等研究。

中的电流汇集、传输能力,缩短电池使用寿命<sup>[7,12]</sup>。

对锂电池用电解铜箔进行钝化处理,可以防止其表面氧化、增加储存时间<sup>[13]</sup>。钝化处理是在铜箔基体表面镀上一层防氧化膜,以此隔绝铜箔与空气的直接接触,通过对基体与腐蚀环境的物理隔离,一定程度上降低基体的氧化,从而达到耐腐蚀效果<sup>[14]</sup>。钝化层一般在亲水性、高温防氧化性及与负极活性物质的附着强度等方面具有良好的性能<sup>[15]</sup>。常用的钝化方法有电镀法和浸渍镀法。电镀钝化工艺采用镍-锌电镀体系<sup>[16]</sup>,电解液中会引入杂质离子,影响沉积铜箔质量,且锌的存在会使锂电池内部形成微电势,影响电池性能<sup>[17]</sup>。因此该工艺对于锂电池用电解铜箔并不适用。浸渍镀法是指通过钝化液浸泡的方式使铜箔表面形成一层保护层,从而达到防氧化效果<sup>[18]</sup>。浸渍镀法钝化工艺简单,是表面技术领域研究重点,可分为铬酸盐钝化和无铬钝化<sup>[19]</sup>。

### 1.1 铬酸盐钝化

采用铬酸盐溶液对锂电铜箔进行表面钝化生成氧化铬保护层,钝化后的铜箔表面形成以铬为主体且结构复杂的保护膜层,不会因直接与空气接触而氧化变色<sup>[20]</sup>。铬酸盐钝化的广泛应用得益于钝化剂自身的强氧化性和膜层具有自修复性的显著优点<sup>[21]</sup>。近年来,我国大多数铜箔生产企业采用铬酐-葡萄糖体系下直接浸渍铜箔的钝化工艺(见图1),该体系适合铜箔表面涂膜防止超薄锂电铜箔氧化,满足锂电负极片的烘烤及焊接要求。文献[22]对该体系下的钝化机理进行了探讨,认为葡萄糖分子中有大量亲水性强的羟基,会在铜箔表面形成含氧(氧粒子)的吸附层。该吸附层改变了“Cu|电解质”界面的双电层结构,并通过占据铜箔表面铜晶粒边缘和棱角等活性点阻滞铜箔表面的溶解,吸附性膜示意图如图1(a)所示。而铬酐溶液体系中存在大量的 $\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Cr}^{6+}$ ,铬离子在电极电势作用下可以与铜箔表面发生氧化反应形成致密的成相膜,即赋予铜箔抗氧化性。铬酐和葡萄糖具有协同作用,葡萄糖表面含氧粒子优先吸附成膜,铬酐在该基础上再反应成含铬的成相膜,成相膜示意图<sup>[23]</sup>如图1(b)所示。



(a) 吸附性膜示意图; (b) 成相膜示意图

图1 铬酐-葡萄糖体系下直接浸渍铜箔的钝化过程

然而铬为有毒重金属元素,尤其六价铬具有强致癌性,对生态环境和人体健康都有严重伤害。随着环保监管力度逐步加强,对锂电铜箔进行无铬绿色钝化是大势所趋。

### 1.2 无铬钝化

在人类环保意识觉醒的今天,研发新型、绿色、环保的钝化技术以取代铬酸盐钝化成为当前研究热点。常用的无铬钝化剂包括氧(O)、氮(N)、磷(P)和硫(S)等杂原子<sup>[24-27]</sup>,通过在铜表面形成物理屏障,从而有效地将金属基材与腐蚀介质隔离。目前植酸盐、钼酸盐、硅酸盐以及稀土盐等无铬钝化技术正处于积极试验阶段。植酸来源广、无毒、导电性好且成本低廉,与金属阳离子之间有巨大的螯合势能,广泛应用在金属材料防腐领域。植酸作为典型的金属多齿螯合剂,可以与金属离子发生络合从而在金属表面形成一层致密的单分子有机保护膜。该保护膜能有效阻止氧气等侵入基体,从而抑制金属腐蚀,使之具有良好的耐高温和抗腐蚀能力<sup>[28-30]</sup>。

研究发现,单独的植酸防腐性能欠佳,但通过工艺优化可在一定条件下大幅度提升钝化效果。文献[31]采用植酸盐钝化技术,在添加聚乙二醇、硅酸钠和硫脲等添加剂的植酸水溶液中对锂电铜箔表面进行3~8 s浸渍钝化处理,在温度80℃、湿度90%条件下,铜箔在72 h内保持无氧化变色。一方面,采用植酸盐作为铜箔表面钝化的钝化液,省略了铜箔钝化后表面漂洗工艺;另一方面,整个处理过程中无废水产生,消除铜箔生产厂家的环保壁垒。文献[21]推测植酸钝化膜的成膜机理应是 $\text{Cu}^{2+}$ 率先溶出,后与植酸分子螯合并沉积覆盖在基材表面。

文献[32]总结了锂电铜箔近年来的无铬钝化工艺,共有植酸盐工艺、高温防氧化工艺、免水洗防氧化工艺以及双溶液混合工艺4类。高温防氧化工艺是指利用高温防氧化剂(聚丙烯酸、次磷酸钠与硫酸镍等)对锂电铜箔进行钝化处理,可在锂电铜箔表层形成纳米磷镍合金层。免水洗防氧化工艺是利用免水洗防氧化液(葡萄糖、苯并咪唑、苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑与2-巯基苯并噻唑等)对锂电铜箔进行钝化。文献[33]探讨了防氧化液中防氧化剂A和苯并三氮唑含量对锂电铜箔防氧化性能的影响,发现当防氧化液中防氧化剂A和苯并三氮唑的质量浓度分别为 $(10\pm 1)$  g/L和 $(4\pm 1)$  g/L时,能够保证所得6~9 μm厚的锂电铜箔在常温和高温下都具有合格的防氧化性能。该技术工艺简单,但由于市场竞争关系,防氧化剂A为保密产品(仅以编号代替)。

与植酸性能类似,草酸、一水柠檬酸、腐植酸和抗坏血酸等有机酸均可与金属发生络合反应,在后续研发中可以进一步考察。从植物的茎、叶以及果实等部位提取的成分作为金属铜的低碳绿色缓蚀剂具有研究前景<sup>[34-36]</sup>。如珙桐叶提取物的组成物质主要有黄酮类、木脂素、酚类化合物和生物碱等<sup>[37-38]</sup>,这些化合物满足高效缓蚀剂的典型特征。文献<sup>[39]</sup>研究了珙桐叶提取物(DLE)对于铜在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的保护作用,结果表明,随着DLE浓度增加,缓蚀效率提高,并且缓蚀性能在较宽的温度范围内仍保持不变。笔者认为可以进一步研究将铜及其他金属用缓蚀剂以及植物缓蚀剂等应用于锂电铜箔抗氧化处理领域,力争实现处理工序低成本、无毒、环境友好等目标,在一定程度上取代传统铬酸盐钝化工艺。

## 2 锂电铜箔抗腐蚀处理研究进展

得益于战略性新兴产业的崛起,锂离子电池产业高速发展,与此同时对电池性能指标和可靠性的要求也日益严苛<sup>[40-41]</sup>,相应地锂电铜箔也逐步向更高品质发展。锂电铜箔作为锂电池行业的重要基础材料,其性能的优劣直接影响锂电池的制作工艺、生产成本和性能。锂离子电池电解液的电化学侵蚀作用会腐蚀破坏铜箔集流体的结构,通过点状腐蚀在铜箔表面产生腐蚀小孔,致使其与电极活性材料的黏合强度减弱。此外,被腐蚀的负极集流体会污染电解质,破坏电极结构<sup>[7,37]</sup>,腐蚀产物也会对电池的性能和电导率造成损害,最终影响锂电池的寿命,甚至引发安全问题。随着市场对高能量密度锂离子电池需求的增加,需要更深层次地研究铜箔集流体在电解液中长期存储的腐蚀行为、表面腐蚀氧化膜形成机制等。

### 2.1 腐蚀机理研究

锂离子电池充电时,正极嵌锂化合物释放出的锂离子通过隔膜后嵌入片层结构的石墨负极中;放电时锂离子则从石墨负极中析出并重新与正极的嵌锂化合物结合<sup>[42]</sup>。具体情况如图2所示。锂电池的电解液体系通常包括锂盐、有机溶剂以及添加剂<sup>[43]</sup>。其中有机溶剂是电解液的主体成分;LiPF<sub>6</sub>是应用较广的锂盐,提供锂离子迁移的条件;添加剂用于改善锂电池性能。3种成分组合的电解液保证了电池良好的电化学性能。在锂电池充放电过程中,电解质锂盐LiPF<sub>6</sub>存在热稳定性较差、易分解等问题,在长期储存过程中自发分解产生的HF和电解质中的少量水可诱导铜箔集流体的腐蚀。

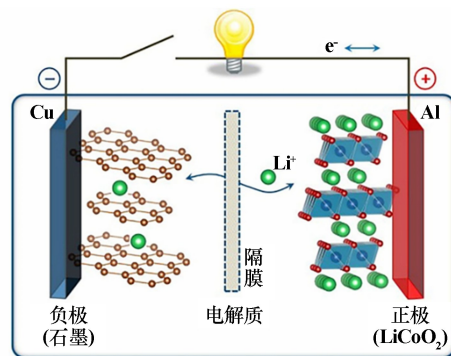
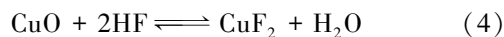
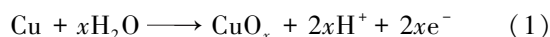


图2 锂离子电池(LiCoO<sub>2</sub>/Li<sup>+</sup>电解质/石墨)示意图

文献<sup>[44]</sup>认为锂离子电池电解液中的痕量水使铜集流体表面氧化,其后LiPF<sub>6</sub>自发分解产生的氢氟酸使氧化层溶解,并通过能谱仪(EDS)在点蚀位点检测到了Cu、F、O和P元素,这表明氟化铜和氧化铜腐蚀产物的形成,并最终导致铜集流体寿命降低。具体反应如下:



文献<sup>[45]</sup>在室温下将铜箔存储在基于LiPF<sub>6</sub>的电解液中1个月,对铜集流体在锂离子电池电解液中的表面行为进行观察,并对铜箔在锂离子电池中可能存在的腐蚀产物进行分析,发现腐蚀产物形成机理与选用不同的辅助电极相关。经EDS能谱仪和X射线光电子能谱(XPS)研究表明,该产物由铜化合物、碳酸盐基团、烷基、氟化物和磷酸盐等组成。文献<sup>[46]</sup>对铜箔表面的腐蚀产物进一步分析,XPS结果表明其产物由铜化合物、氟化物和磷酸酯组成,且这些产物是在铜箔集流体与电解液的界面反应形成。铜箔集流体与电解液接触导致自身被腐蚀,其与活性物质之间有效接触面积和结合强度有限,从而限制了锂离子电池性能进一步提高<sup>[47-48]</sup>。

### 2.2 表面改性处理

表面改性是提高铜箔集流体耐腐蚀性和锂离子电池电化学性能的有效途径,且改性过程往往伴随着材料表面结构、内部微观结构和残余应力的变化,这些都是影响金属材料耐腐蚀性能的重要因素<sup>[49]</sup>。使锂电铜箔兼具良好的耐腐蚀性能和优越导电导热性能的表面处理技术是锂电领域备受关注和亟待解决的挑战性难题,该技术可有效缓解负极材料与集流体分离的问题,延长电池的循环寿命。在集流体表面构建含导电材料的薄层,可以有效防止金属与电解液的连续接触,

使集流体表现出优异的抗腐蚀能力。碳基材料因其成本低,强抗氧化性和易于处理而成为应用广泛的导电材料<sup>[50]</sup>,如石墨<sup>[51]</sup>、石墨烯<sup>[52-53]</sup>和氧化石墨烯<sup>[54]</sup>等。如图3所示,制备碳包覆铜箔需要导电碳材料(石墨烯和超级P)、黏合剂(羧甲基纤维素钠(CMC)) and 界面活性剂(十二烷基硫酸钠(SDS))等,通过刮刀进行涂布,形成约1 μm的碳层<sup>[30]</sup>。

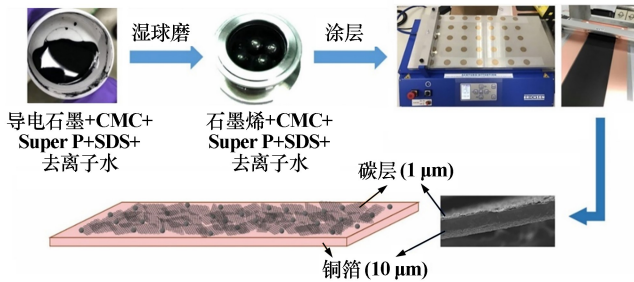


图3 碳包覆铜箔的制备示意图

文献[54]使用电火花技术在铜箔表面制备碳层,经XPS分析表明,循环测试后的改性铜箔不存在氧化铜峰,这意味着碳膜改性集流体抑制了铜集流体被电解液腐蚀;电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明碳膜改性降低了锂离子电池的内阻。文献[28]报道了一种用石墨烯作为导电涂层改性铜集流体的方法,将石墨烯与黏结剂混合溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,后将该活性物质涂覆到铜箔表面,测试结果表明石墨烯导电层可以提高铜集流体收集电子的能力,并且阻隔锂离子向铜集流体表面扩散。文献[55]发明了一种在铜集流体表面上形成Cu-腈化合物络合物的工艺,可以在偏离正常驱动的过放电条件下,在3.6 V电压下防止铜的腐蚀,明显改善过放电以后的容量恢复能力。文献[29]通过低气压化学气相沉积法在铜集流体表面上合成了石墨烯薄膜,并将改良的铜箔用作集流体直接负载 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正极。研究表明,改良的集流体能提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 正极整体储锂性能和电池循环性能;与此同时,铜箔表面附着的石墨烯膜可以作为避免铜箔氧化的有效保护膜,进而提高铜集流体的稳定性。

聚苯胺、聚吡咯及其衍生物等导电聚合物具有高导电性、稳定性以及耐腐蚀性,主要用于金属材料腐蚀防护、电化学和光学领域<sup>[56]</sup>。为了提高锂离子电池负极集流体的耐腐蚀性能,也可将该类导电聚合物用于对锂离子电池负极集流体的防护。文献[56]采用循环伏安法在铜箔表面电沉积草酸掺杂聚吡咯(PPy)涂层,在电解液中暴露500 h后,发现聚吡咯涂层铜的电荷转移电阻是裸铜的7倍,表明该涂层对锂离子电池

铜集流体的腐蚀具有一定防护作用。文献[57]通过电化学循环伏安法在负极铜集流体表面制备了导电聚合物聚吡咯涂层,发现聚吡咯烷酮对基体有着催化氧化作用,致使基体处于钝化状态,从而提高了基体的抗腐蚀性能。文献[58]制备了一种新型聚苯胺(PANI)表面改性复合阳极铜箔集电器(PANI/Cu),增大了铜箔与电极材料的接触面积和结合强度,其研究难点是调节电化学聚合参数以抑制铜箔的腐蚀,通过降低界面阻抗和电荷转移阻抗,从而改善锂电池的电化学性能。聚合物与刚性碳基材料的物理绝缘层不同,高度柔性的聚合物可以更有效地缓解锂电电镀和剥离过程中产生的结构应力<sup>[50]</sup>。

通过在铜集流体表面修饰石墨烯或其他导电聚合物来制备耐蚀、导电防护涂层是近年来锂电铜箔抗腐蚀领域的重要进展<sup>[59]</sup>,但这类方法往往涉及复杂的高温处理工艺,导致其难以在工业上大规模应用。为综合提升锂电铜箔耐腐蚀性能和锂离子电池电化学性能,研究学者们提供了不同的表面改性处理思路和方法,可采用轧制、激光冲击、机械喷丸等多种表面改性技术来改善金属材料的表面结构和耐腐蚀性能,如文献[46]以电沉积铜箔为原料进行不对称轧制和表面形貌改性获得新型铜箔,将其用作锂离子电池的负极集流体,利用扫描电子显微镜(SEM)和XPS表征铜箔与电解液的界面反应,并对影响铜箔抗腐蚀性能的因素进行了分析,结果表明,通过不对称轧制与表面改性相结合的方式,可有效提高电解液中铜箔的耐腐蚀性。

仅采用锂电铜箔表面耐腐改性处理或有不足,可在此基础上开发新型集流体,如泡沫铜基集流体、铜纳米纤维网络和垂直铜纳米棒等特定结构的负极集流体,以期为提高锂离子电池充放电循环稳定性提供新思路。

### 3 展 望

新能源需求不断提高,促使高性能锂电铜箔供不应求。作为新能源时代的战略材料,锂电铜箔将逐步向更高性能、更优品质的方向发展。

1) 对于锂电铜箔防氧化处理,需要重点研究无铬钝化技术。可将金属无铬缓蚀剂、植物缓蚀剂等应用于锂电铜箔钝化处理,深入研究缓蚀剂分子的多个吸附位点和位阻对铜箔钝化性能的影响机理,为铜箔的防氧化提供理论支撑。

2) 提高钝化液成分的稳定性,并建立钝化膜性能检测、测试数据处理规范。

3) 通过实验与理论相结合的方式,更加系统地研

究不同防氧防腐处理方法在不同环境中对铜箔的作用,为企业实际的锂电铜箔防氧化、抗腐蚀处理提供指导,降低研究成本,推动锂电铜箔的实用化进程。

## 4 结 论

1) 锂电铜箔的抗氧化性和耐腐蚀性是关键技术指标,对锂电池的良品率、安全性和循环寿命有着重要影响。铜箔耐受性越高,电池性能愈佳。

2) 采用无铬钝化工艺对锂电铜箔进行表面防氧化处理具有发展前景,可避免铬元素对环境的负面影响,践行绿色发展的理念。

3) 采用表面改性处理可有效减缓或避免铜箔集流体受电解液腐蚀,有益于提升铜箔和锂电池综合性能。

## 参考文献:

- [1] ZHANG Q, LIANG Q, LIAO Q, et al. Service Behavior of Multifunctional Triboelectric Nanogenerators[J]. *Advanced Materials*, 2017,29(17): 1606703.
- [2] CHEN R, ZHANG H Y, XIE J, et al. Preparation, Lithium Storage Performance and Thermal Stability of Nickel Rich Layered  $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2/\text{RGOC}$  composites[J]. *Chem Electrochem*, 2018,5(21): 3176-3182.
- [3] LIANG Q, YAN X, LIAO X, et al. Multi-unit hydroelectric generator based on contact electrification and its service behavior[J]. *Nano Energy*, 2015,16:329-338.
- [4] 石颖,闻雷,吴敏杰,等. 碳材料在钛酸锂负极材料中的应用[J]. *化学进展*, 2017,29(1):149-161.
- [5] 蒋江民. 锂离子电容器集流体的表面改性技术研究[D]. 南京:南京航空航天大学材料科学与技术学院, 2017.
- [6] 张曦元,康建立. 柔性自支撑纳米结构电极的研究进展[J]. *材料导报*, 2020,34(S2):1030-1036.
- [7] 蔡瑞,刘宏伟,卢华光. 锂电铜箔阴极辊用钛筒锻件的热加工工艺研究[J]. *铜业工程*, 2020(2):40-42.
- [8] TAN B, ZHANG S, QIANG Y, et al. A combined experimental and theoretical study of the inhibition effect of three disulfide-based flavouring agents for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018,526:268-280.
- [9] Marija B, Petrović M, Milan B, et al. Imidazole based compounds as copper corrosion inhibitors in seawater[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017,225:127-136.
- [10] MO S, LUO H Q, LI N B. Study on the influences of two thiazole flavor ingredients on Cu corrosion caused by chloride ion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017,505:929-939.
- [11] PENG J, CHEN B, WANG Z, et al. Surface coordination layer passivates oxidation of copper[J]. *Nature*, 2020,586:390-394.
- [12] 赵玲艳. 锂离子电池用铜箔的应用与发展现状[J]. *有色金属加工*, 2008(1):8-10.
- [13] 何铁帅,樊斌峰,何晨曦.  $6\mu\text{m}$ 高抗拉强度锂电池铜箔的工艺研究[J]. *有色金属加工*, 2019,48(3):33-36.
- [14] 王兆程,程瑾,王宜迪,等. 铜腐蚀防护及缓蚀剂研究进展[J]. *材料保护*, 2021,54(11):160-166.
- [15] 牛慧贤. 铜箔在锂离子电池中的应用与发展现状[J]. *稀有金属*, 2005(6):898-902.
- [16] 曾邱,李智勇,马梦婷,等. 镀液组成对碱性体系 Zn-Ni 合金镀层性能的影响[J]. *表面技术*, 2020,49(12):244-251.
- [17] 胡旭日,王海振. 锂离子电池用超薄电解铜箔一体机生产技术及防氧化工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2019,38(4):153-156.
- [18] 徐树民,冷大光. 铜箔高温防氧化新工艺研究[J]. *金属学报*, 1998(11):1230-1231.
- [19] 刘聘. 铜锌合金表面化学转化膜的制备及性能[D]. 沈阳:沈阳理工大学环境与化学工程学院, 2016.
- [20] 简志超,彭永忠. 用于 PCB 基板的高耐热性电解铜箔的表面处理[J]. *有色金属工程*, 2015,5(2):20-22.
- [21] 刘仁辉,刘斌斌,喻玺,等. 黄铜表面植酸钝化膜耐蚀性及其成膜机理[J]. *表面技术*, 2017,46(9):197-202.
- [22] 付争兵,杨宇航. 铬酐-葡萄糖体系钝化铜箔机理的探讨[J]. *电池*, 2020,50(5):428-431.
- [23] 宋久龙. 铜及铜合金无铬钝化工艺及耐蚀性能研究[D]. 西安:西安理工大学材料科学与工程学院, 2018.
- [24] Mohammad R, Ghasem B, Zahra S, et al. Studying the *Urtica dioica* leaves extract inhibition effect on the mild steel corrosion in 1 M HCl solution: Complementary experimental, ab initio quantum mechanics, Monte Carlo and molecular dynamics studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018,8(13):2896-2904.
- [25] MO S, LUO H Q, LI N B. Study on the influences of two thiazole flavor ingredients on Cu corrosion caused by chloride ion[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017,505:929-939.
- [26] HAN P, CHEN C, LI W, et al. Synergistic effect of mixing cationic and nonionic surfactants on corrosion inhibition of mild steel in HCl: Experimental and theoretical investigations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018,516:398-406.
- [27] Guo L, Obat I B, Zheng X W, et al. Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms[J]. *Applied Surface Science*, 2017,406:301-306.
- [28] Lee S M, Oh E S. Performance enhancement of a lithium ion battery by incorporation of a graphene/polyvinylidene fluoride conductive adhesive layer between the current collector and the active material layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,244:721-725.
- [29] JIANG J, NIE P, DING B, et al. Effect of Graphene Modified Cu Current Collector on the Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode for Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016,8(45):30926-30932.
- [30] CHEN K, YANG Y, YI Y, et al. A carbon ink for use in thin, conductive, non peelable, amphiphilic, antioxidant, and large-area current collector coating with enhanced lithium ion battery performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021,598:155-165.
- [31] 李恩恩,樊斌峰,王建智,等. 锂电池用铜箔无铬防氧化技术的研究[J]. *中外企业家*, 2016(18):131-132.
- [32] 李伟,陈俊生,崔凤梅. 锂电池用铜箔无铬防氧化技术分析[J]. *中国新技术新产品*, 2021(15):84-86.

- [33] 胡旭日,王海振. 锂离子电池用超薄电解铜箔一体机生产技术及防氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2019,38(4):153-156.
- [34] Dehghani A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 282:366-384.
- [35] Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Dehghani A, et al. Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019,283:174-195.
- [36] Mohammad R, Zahra S, Ghasem B, et al. Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018,256:67-83.
- [37] OUYANG M A, ZHOU J N, WANG S B. New caffeoyl derivatives from the leaves of *Davidia involucrata*[J]. Nat Prod Res, 2008,22(6):471-476.
- [38] Shintani A, Inagaki M, Kohda H, et al. Vincoside Lactam and Secologanin Dimethyl Acetal from the Leaves of *Davidia involucrata*[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2017,53(3):598-599.
- [39] ZHANG X, LI W, ZUO X, et al. Investigating the inhibitive effect of *Davidia involucrata* leaf extract as a biological eco-friendly inhibitor for copper in acidic medium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021,325:115214.
- [40] 张臻,张海艳,胡志兵,等. 锂电三元正极材料前驱体的研究进展[J]. 矿冶工程, 2019,39(2):115-119.
- [41] 田华玲,栗智. 锂离子电池负极材料  $\text{LiFeTiO}_4/\text{C}$  的制备及其电化学性能[J]. 矿冶工程, 2016,36(2):104-107.
- [42] Goodenough J B, Park K. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013,135(4):1167-1176.
- [43] 高军,张焱,施利勇,等.  $\text{LiFePO}_4$  电池电解液体系研究进展[J]. 材料导报, 2011,25(23):13-19.
- [44] DAI S W, REN Y J, LIU Z M, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of the Copper Current Collector in the Electrolyte of Lithium-ion Batteries[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017,12(11):10589-10598.
- [45] SHU J, SHUI M, HUANG F, et al. Comparative study on surface behaviors of copper current collector in electrolyte for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011,56(8):3006-3014.
- [46] CHEN J, ZHAO Y, GAO H, et al. Rolled electrodeposited copper foil with modified surface morphology as anode current collector for high corrosion resistance in lithium-ion battery electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2021,421:127369.
- [47] 贾亚峰,尚玉明,王莉,等. 锂离子电池集流体功能化改性研究进展[J]. 新材料产业, 2016(7):35-40.
- [48] 唐致远,贺艳兵,刘元刚,等. 负极集流体铜箔对锂离子电池的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007(4):265-268.
- [49] Xu M, Dewald H D. Impedance studies of copper foil and graphite-coated copper foil electrodes in lithium-ion battery electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2005,50(27):5473-5478.
- [50] LIU Y, GAO D, XIANG H, et al. Research Progress on Copper-Based Current Collector for Lithium Metal Batteries[J]. Energy & Fuels, 2021,35(16):12921-12937.
- [51] 齐锴亮,张帆,庞占刚. 石墨烯/聚合物柔性透明导电薄膜的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2022,31(9):48-54.
- [52] Richard Prabakar S J, Hwang Y, Bae E G, et al. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries[J]. Carbon, 2013,52:128-136.
- [53] 匡鲤萍,李贺,曹景超,等. 石墨烯的制备及其复合导电浆料对  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  锂离子电池性能的影响[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):148-152.
- [54] KANG S W, XIE H M, ZHANG W M, et al. Improve the Overall Performances of Lithium Ion Batteries by a Facile Method of Modifying the Surface of Cu Current Collector with Carbon[J]. Electrochimica Acta, 2015,176:604-609.
- [55] 株式会社 LG 化学. 包含在其表面上形成的 Cu-腈化合物络合物的二次电池用集流体[P]. 2007-06-04.
- [56] JIANG X A, CHEN J, YANG Y, et al. Corrosion Protection of Copper Current Collector of Lithium-Ion Batteries by Doped Polypyrrole Coatings[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020,15:2667-2676.
- [57] 谭志鹏. 高容量锂离子电池负极铜集流体的腐蚀性能研究[D]. 长沙:长沙理工大学能源与动力工程学院, 2018.
- [58] ZHANG Y Y, XIAO R G, LIAO X, et al. Polyaniline/Copper Composite Anode Current Collectors Prepared through Electrochemical Polymerization for Lithium-Ion Batteries[J]. Chem Electro Chem, 2020,7(13):2896-2904.
- [59] WEN S W, LI Z F, ZOU C J, et al. Improved performances of lithium-ion batteries by conductive polymer modified copper current collector[J]. New Journal of Chemistry, 2021(23):10121-10550.

引用本文: 袁水平,朱焕林,杨蕾,等. 锂电铜箔防氧化抗腐蚀处理技术研究现状[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):145-150.