

# 含硫添加剂对 8 $\mu\text{m}$ 锂电铜箔性能的影响研究<sup>①</sup>

李谋翠<sup>1</sup>, 樊斌锋<sup>1</sup>, 赵玉龙<sup>2</sup>, 王庆福<sup>1</sup>, 王绪军<sup>1</sup>

(1.河南高精铜箔产业技术研究院有限公司,河南灵宝 472500; 2.三门峡市乡村振兴科技服务中心,河南三门峡 472000)

**摘要:**采用线性扫描伏安法和循环伏安剥离法研究了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度分别为 85 g/L、100 g/L、2 mg/L 的电解液中添加光亮剂聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 和 3-巯基-1-丙磺酸钠 (MPS) 对铜电沉积的影响,并研究了 SPS 和 MPS 对锂电铜箔抗拉强度、延伸率、光泽度及粗糙度的影响。结果表明,SPS 和 MPS 对铜电沉积具有促进作用,且 SPS 的促进作用更强;SPS 和 MPS 分别与胶原蛋白和羟乙基纤维素复配后,对铜电沉积的促进作用减弱;SPS 更有利于提高铜箔抗拉强度,MPS 更有利于提升铜箔延伸率;SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时,铜箔毛面光泽度和粗糙度均较好,铜箔表面平整且致密。

**关键词:** 锂电铜箔; 电解铜箔; 含硫添加剂; 胶原蛋白; 光泽度; 粗糙度; 光亮剂; 锂离子电池

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.040

文章编号: 0253-6099(2024)02-0188-04

## Effects of Sulfur-Containing Additives on Properties of 8 $\mu\text{m}$ Electrolytic Copper Foil for Li-ion Battery

LI Moucui<sup>1</sup>, FAN Bin Feng<sup>1</sup>, ZHAO Yulong<sup>2</sup>, WANG Qingfu<sup>1</sup>, WANG Xujun<sup>1</sup>

(1.Henan Research Institute of High Precision Copper Foil Industrial Technology Co Ltd, Lingbao 472500, Henan, China; 2.Sanmenxia Sci-Tech Service Center for Rural Revitalization, Sanmenxia 472000, Henan, China)

**Abstract:** The effects of brightening agent, such as polysodium dithiodipropylsulfonate (SPS) and sodium 3-mercapto-1-propanesulfonate (MPS), on electrodeposition of Cu from electrolyte with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}^-$  concentration of 85 g/L, 100 g/L and 20 mg/L respectively were studied by adopting linear scanning voltammetry and cyclic voltammetric stripping (CVS), and the effects of SPS and MPS on the tensile strength, elongation, glossiness and roughness of electrolytic copper foil for Li-ion batteries were discussed. The results show that SPS and MPS can promote copper electrodeposition, and also SPS is better than MPS in promotion. However, the compounding with collagen and hydroxyethylcellulose will result in less promotion of copper electrodeposition. In addition, SPS is conducive to improving the tensile strength of copper foil, and MPS is conducive to improving the elongation of copper foil. With concentration of SPS and MPS at 1 mg/L and 1.5 mg/L respectively, the prepared copper foil has flat and dense surface, with better glossiness and roughness.

**Key words:** copper foil of Li-ion battery; electrolytic copper foil; sulfur-containing additives; collagen; glossiness; roughness; brightening agents; lithium-ion battery

近年来,在世界各国“双碳”目标的强力驱动下,新能源汽车产业快速发展,动力锂电池市场需求持续高速增长。铜箔是锂离子电池的核心原材料,它直接影响锂离子电池的制备<sup>[1-2]</sup>。根据文献报道,添加剂种类直接影响铜箔的各项性能,其中光亮剂能有效改善镀层光亮性,与氯离子或其他添加剂协同作用时,能细化晶粒,得到平整光滑的镀层,对提升铜箔性能具有重

要作用<sup>[3-7]</sup>。

聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 和 3-巯基-1-丙磺酸钠 (MPS) 作为铜箔光亮剂受到国内外科科研工作者的广泛关注<sup>[8-10]</sup>。从结构上看,SPS 为 MPS 的二聚体,二者具有相同的作用机理<sup>[11]</sup>。本文研究了不同浓度 SPS 和 MPS 对铜电沉积的影响,并在与生产线基本一致的实验系统上试产锂电铜箔,研究其对铜箔性能的影响。

① 收稿日期: 2023-10-22

作者简介: 李谋翠(1995—),女,陕西汉中,人,硕士,主要研究方向为金属材料、表面改性技术等。E-mail: lmc201885@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

实验试剂包括洛阳市化学试剂厂的五水硫酸铜、盐酸、浓硫酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司的SPS、MPS、羟乙基纤维素(HEC)、胶原蛋白,所有试剂均为分析纯。实验用水为自制高纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 极化曲线测试

采用三电极体系,以 3 mm 铜线为工作电极、铂丝为辅助电极、饱和 Hg/HgO 电极为参比电极,测试初始电位和终止电位分别为 0.09 V 和 -0.5 V,保护电流范围为 10 nA~1 A,扫描速率 0.05 V/s。电解液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度分别为 85 g/L、100 g/L、20 mg/L。在电解液中添加不同浓度 MPS 和 SPS,电解液温度 50  $^\circ\text{C}$ ,测试极化曲线。

#### 1.2.2 循环伏安剥离法测试

通过 CVS 分析仪的加液器将各添加剂加入  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度分别为 85 g/L、100 g/L、20 mg/L 的电解液中,采用三电极体系,其中辅助电极为铂网、参比电极为饱和甘汞电极、工作电极为旋转圆盘电极,测试初始电位和终止电位分别为 1.6 V 和 -0.2 V,扫描速率 0.05 V/s,转速 2 500 r/min,温度 50  $^\circ\text{C}$ ,进行循环伏安剥离法测试。

#### 1.2.3 铜箔生产工艺及性能测试

在与生产线基本一致的实验系统上试产锂电铜箔,具体制备工艺见图 1。工艺参数为: $\text{Cu}^{2+}$  浓度 85 g/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度 100 g/L,  $\text{Cl}^-$  浓度  $20 \pm 5$  mg/L,胶原蛋白浓度 5 mg/L, HEC 浓度 2 mg/L, MPS 及 SPS 浓度 0~2.5 mg/L,温度 50  $^\circ\text{C}$ ,电流密度 0.6 A/cm<sup>2</sup>。

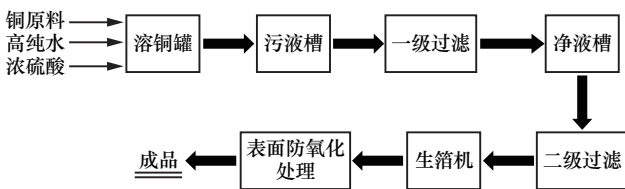


图 1 锂电铜箔制备工艺流程

采用 AGS-X 型万能拉伸试验机,将试产锂电铜箔切成 152 mm $\times$ 12.7 mm 长条,放置在拉伸试验机夹具中,夹头标距 50 mm,拉伸速度 50.00 mm/min,夹头夹紧后,启动拉伸试验机,测试铜箔抗拉强度和延伸率,同一试验条件下所得样品测试 3 次,取平均值。将铜箔放于平坦的玻璃桌面上,采用 SJ310 型表面粗糙度

仪测量铜箔毛面粗糙度,每个点测量 3 次,取平均值;将铜箔放在平坦的玻璃桌面上,采用 MG6-SM 型光泽度测试仪测量铜箔光泽度,每个点测量 3 次,取平均值。将铜箔样品制作为 1 cm $\times$ 1 cm 试样,采用 TM3030 型扫描电子显微镜分析铜箔毛面表现形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线分析

不同浓度 SPS 和 MPS 的极化曲线见图 2。电势 -0.1 V 时,两种添加剂的电流均发生明显变化,此时铜开始沉积。随着 SPS 和 MPS 浓度增加,沉积电位正移,表现为去极化作用。SPS 浓度 0.5 mg/L 时,去极化作用显著增强。MPS 浓度 0.5 mg/L 时,去极化作用不明显;随着 MPS 浓度从 1.0 mg/L 增至 1.5 mg/L,去极化作用显著增强;MPS 浓度继续增加,去极化作用减小,这是因为 MPS 会在溶液中与亚铜离子形成络合物并吸附在电极表面,溶液中存在氯离子时,其可作为氯桥加速电子传导,从而去极化;MPS 浓度继续增大,电极表面活化位点有限,导致 MPS 与亚铜离子互为竞争关系<sup>[12]</sup>。

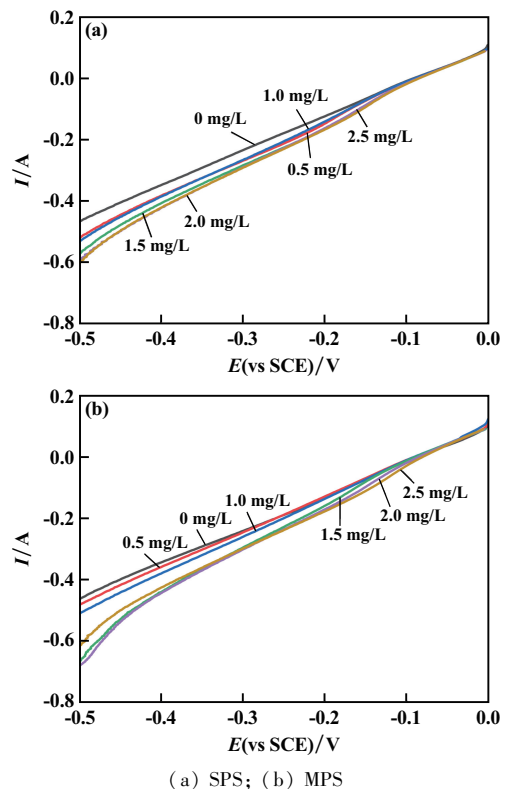


图 2 不同浓度 SPS 和 MPS 的极化曲线

综上所述, MPS 对铜电沉积的去极化作用强于 SPS。由文献[5]可知,去极化作用越强,铜沉积越快,不利于细化铜箔晶粒。

## 2.2 循环伏安剥离法分析

HEC 浓度 2.0 mg/L、胶原蛋白浓度 5.0 mg/L 时, SPS、MPS、SPS+HEC+胶原蛋白和 MPS+HEC+胶原蛋白条件下测试电量值 ( $Q_{\text{测试液}}$ ) 与基准液电量值 ( $Q_{\text{基准液}}$ ) 的比值见图 3。比值大于 1, 表现为促进铜沉积; 比值小于 1, 表现为抑制铜沉积。总体来看, MPS 与 SPS 均表现为促进作用, 且 SPS 对铜电沉积的促进作用明显优于 MPS。使用单一添加剂时, 随着添加剂浓度增加, 两种添加剂对铜沉积的促进作用均增强, SPS 浓度超过 2.5 mg/L、MPS 浓度超过 3.0 mg/L 后, 添加剂对铜沉积的促进作用趋于平稳。SPS 与 HEC+胶原蛋白溶液混合后, 对铜沉积的促进能力明显减弱; SPS 浓度超过 4.0 mg/L 后, 比值不再受浓度变化影响。MPS 与 HEC+胶原蛋白溶液混合后, 对铜沉积的作用呈先抑制后促进的趋势, MPS 浓度 2.0 mg/L 时, 比值大于 1; 继续增加 MPS 浓度, 对铜沉积的促进作用无明显变化。值得注意的是, MPS 浓度 0.5~2.0 mg/L 时对铜沉积表现为抑制作用, 这可能是胶原蛋白和 HEC 具有较强的抑制作用。

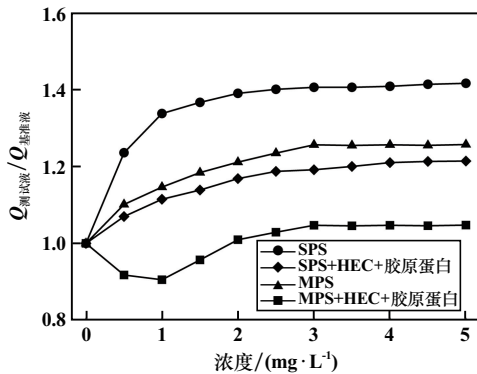


图3 不同条件下的循环伏安剥离法测试结果

由此可得, SPS 和 MPS 对铜沉积表现为促进作用, 其与 HEC+胶原蛋白溶液复配后, 促进作用减弱。

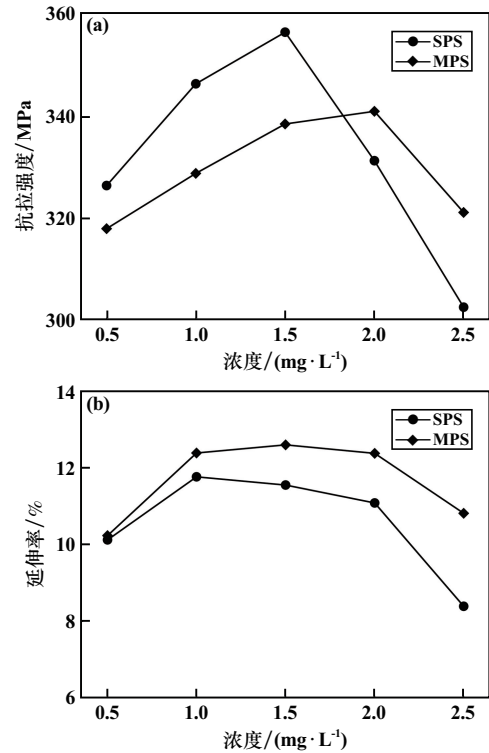
## 2.3 MPS 和 SPS 对锂电铜箔性能的影响

### 2.3.1 SPS 和 MPS 对铜箔力学性能的影响

SPS 和 MPS 浓度对铜箔抗拉强度和延伸率的影响见图 4。由图 4 可知, 随着 SPS 和 MPS 浓度增加, 抗拉强度和延伸率均呈先增加后减小的趋势。添加剂浓度 0.5~1.5 mg/L 时, SPS 处理的铜箔抗拉强度优于 MPS; 在实验浓度范围内, MPS 处理的铜箔延伸率均高于 SPS。由此可得, 添加适量 SPS 和 MPS 均能不同程度地增大铜箔的抗拉强度和延伸率, SPS 更有利于提升铜箔抗拉强度, MPS 更有利于提升铜箔延伸率。

### 2.3.2 SPS 和 MPS 对铜箔光泽度和表面粗糙度的影响

SPS 及 MPS 浓度对铜箔毛面光泽度和粗糙度的影响分别见图 5 和图 6。随着两种添加剂浓度增加,



(a) 抗拉强度; (b) 延伸率

图4 SPS 和 MPS 浓度对铜箔抗拉强度和延伸率的影响

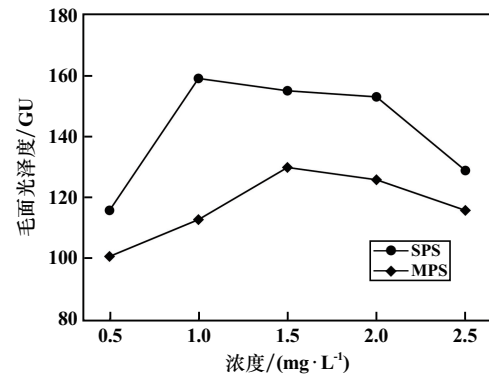


图5 SPS 和 MPS 浓度对铜箔毛面光泽度的影响

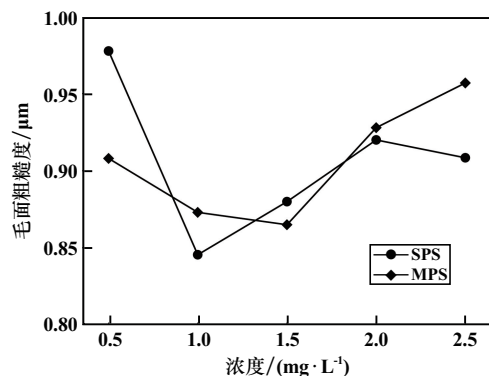


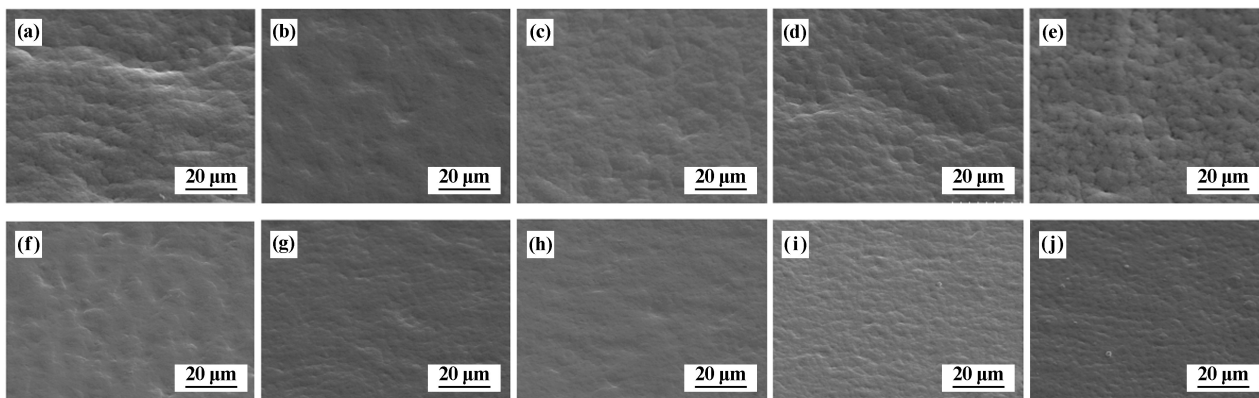
图6 SPS 和 MPS 浓度对铜箔毛面粗糙度的影响

铜箔光泽度均显著提高后缓慢下降, 这是由于毛面光泽度受胶原蛋白和光亮剂 MPS 及 SPS 的共同影响<sup>[13]</sup>。

电解液体系中 SPS 和 MPS 浓度增大至无法与胶原蛋白平衡时, 光泽度下降。随着两种添加剂浓度增加, 铜箔毛面粗糙度先降低后上升, SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时粗糙度分别降至 0.845  $\mu\text{m}$ 、0.865  $\mu\text{m}$ 。综上, SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时, 铜箔毛面光泽度和粗糙度较好。

### 2.3.3 SPS 和 MPS 对铜箔表面形貌的影响

不同添加剂浓度下试产锂电铜箔的表面形貌如图 7



(a) 0.5 mg/L MPS; (b) 1.0 mg/L MPS; (c) 1.5 mg/L MPS; (d) 2 mg/L MPS; (e) 2.5 mg/L MPS;  
(f) 0.5 mg/L SPS; (g) 1.0 mg/L SPS; (h) 1.5 mg/L SPS; (i) 2 mg/L SPS; (j) 2.5 mg/L SPS

图 7 不同 SPS 和 MPS 浓度下铜箔的 SEM 图

## 3 结 论

1) SPS 和 MPS 均能促进铜沉积, 且 SPS 的促进作用更强, 与 2.0 mg/L HEC 和 5.0 mg/L 胶原蛋白溶液复配后, SPS 及 MPS 的促进效果减弱。

2) 适量添加 SPS 和 MPS 均能不同程度提高铜箔抗拉强度和延伸率, SPS 更有利于提升铜箔抗拉强度, MPS 更有利于提升延伸率。

3) SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时, 铜箔致密性高且其毛面光泽度和粗糙度较好。

### 参考文献:

- [1] 师慧娟, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 电解铜箔表面处理技术及添加剂研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1270-1284.
- [2] 袁水平, 朱焕林, 杨 蕾, 等. 锂电铜箔抗氧化抗腐蚀处理技术研究现状[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 145-150.
- [3] 杨 森, 王文昌, 张 然, 等. 醇硫基丙烷磺酸钠对电解高性能锂电铜箔的影响[J]. 电化学, 2022, 28(6): 94-105.
- [4] 程 庆, 李 宁, 潘钦敏, 等. 电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 69-79.
- [5] 孙 玥, 刘玲玲, 李鑫泉, 等. 添加剂对电解铜箔作用机理及作用

所示。由图 7 可知, 添加剂浓度 0.5 mg/L 时, 铜箔表面有明显凹坑; 随着浓度增加, 铜箔表面逐渐光滑, SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时, 铜箔表面平整。继续增大浓度, SPS 浓度 2.5 mg/L 时, 铜箔表面逐渐出现凹坑, 致密性较差; MPS 浓度 2.5 mg/L 时, 铜箔中出现凸起颗粒。

综上, SPS 浓度 1.0 mg/L、MPS 浓度 1.5 mg/L 时, 铜箔表面平整且致密性较好。

效果的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 5861-5874.

- [6] 朱思哲, 谭澄宇, 刘 晨, 等.  $\text{Cl}^-$  对铜在压延铜箔上的电结晶行为及其组织形貌的影响[J]. 矿冶工程, 2018, 38(2): 119-123.
- [7] 杜荣斌, 刘励昀, 吴 夏, 等. 添加剂对 N,N-二乙基硫脲, PEG,  $\text{Cl}^-$  对高抗拉电解铜箔电结晶行为的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 7-14.
- [8] 王 羽, 刘励昀, 杜荣斌, 等. 添加剂 MPS, DDAC,  $\text{Cl}^-$  对铜箔电沉积的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(5): 1-9.
- [9] 朱若林, 代泽宇, 宋 言, 等. 聚二硫二丙烷磺酸钠对高抗拉锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(16): 1250-1253.
- [10] Woo T G. The effects of sis(3-sulfo-propyl) di-sulfide (SPS) additives on the surface morphology and mechanical properties of electrolytic copper foil[J]. Journal of Korean Institute of Metal & Materials, 2016, 54(9): 681-687.
- [11] GU M, ZHONG Q. Copper electrocrystallization from acidic sulfate electrolyte containing MPS additive[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2011, 41(7): 765-771.
- [12] 杨 森. 锂电池用高性能超薄电解铜箔的研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.
- [13] 丁 杰. 高电流密度下电解铜箔添加剂的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.

引用本文: 李谋翠, 樊斌锋, 赵玉龙, 等. 含硫添加剂对 8  $\mu\text{m}$  锂电铜箔性能的影响研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(2): 188-191.