

# 聚醚类添加剂在5 μm极薄电解铜箔制备中的影响<sup>①</sup>

姬琳, 樊斌锋, 王庆福, 李伟涛

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

**摘要:** 通过电化学、扫描电镜、X射线衍射仪研究了聚醚类添加剂对5 μm极薄锂电铜箔性能的影响。结果表明, 电解液中添加聚醚类添加剂能促使铜的沉积电位负移; 适宜质量浓度的聚醚类添加剂能细化铜箔晶粒, 有利于提高铜箔表面平整性; 聚醚类添加剂质量浓度2.3 mg/L时, 所得铜箔抗拉强度620.43 MPa, 延伸率3.67%, 光泽度161 GU, 毛面粗糙度1.02 μm, 综合性能极好; 高抗拉强度电解铜箔具有(111)晶面择优取向特征。

**关键词:** 锂电铜箔; 聚醚类添加剂; 电化学; 抗拉强度; 延伸率; 光泽度; 粗糙度

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.013

文章编号: 0253-6099(2024)04-0072-03

## Effect of Polyether Additives in Preparation of Ultra-thin Electrolytic Copper Foil (5 μm)

Ji Lin, Fan Bin Feng, Wang Qingfu, Li Weitao

(Henan High-Precision Copper Foil Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Lingbao 472500, Henan, China)

**Abstract:** The influence of polyether additives on performance of ultra-thin Li-ion battery copper foil with thickness of 5 μm was studied by electrochemistry, scanning electron microscopy, and X-ray diffractometer. The results show that addition of polyether additives into electrolyte can promote negative shift of Cu deposition potential, and polyether additives with suitable concentration can lead to finer grains of copper foil, which is conducive to improving the surface flatness of copper foil. When the mass concentration of polyether additives is 2.3 mg/L, the obtained copper foil has tensile strength of 620.43 MPa, elongation of 3.67%, glossiness of 161 GU, and surface roughness of 1.02 μm, presenting excellent overall performance. The electrolytic copper foil with high tensile strength has a preferred orientation of (111) plane.

**Key words:** Li-ion battery copper foil; polyether additive; electrochemistry; tensile strength; elongation; glossiness; roughness

锂电铜箔是锂电池负极集流体的核心新材料, 在电池中既充当电极负极活性物质的载体, 又起到汇集传输电流的作用, 对锂离子电池的内阻及循环性能有很大影响。同时, 锂电铜箔约占锂电池总质量的13%, 也是影响电池质量、能量密度的关键原料。让铜箔减薄, 可以加大锂电池续航里程, 因此, 极薄化成为铜箔技术迭代更新的主要方向<sup>[1]</sup>。但极薄电解铜箔生产难度大<sup>[2]</sup>, 目前只有少数企业的极薄锂电铜箔满足抗拉强度和延伸率要求, 因此, 掌握极薄锂电铜箔生产技术对于企业研发创新和抢占高端市场具有重大战略意义。添加剂作为电解溶液所含的少量有机物, 能

在不影响镀液导电性的前提下, 改变镀层的微观结构和形貌, 从而调控铜箔的物理性能<sup>[3]</sup>。按照不同的特征基团对常用添加剂分类, 有机添加剂可分为含硫有机物、胺类有机物、聚醚类有机物三类<sup>[4]</sup>。本文通过电化学分析、扫描电镜、X射线衍射仪研究了聚醚类添加剂对5 μm极薄锂电铜箔性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

实验试剂: 五水硫酸铜(分析纯, 洛阳市化学试剂厂), 盐酸(分析纯, 洛阳市化学试剂厂), 浓硫酸(分析

① 收稿日期: 2024-03-05

基金项目: 河南省重点研发专项(231111241000)

作者简介: 姬琳(1995—), 女, 河南洛阳人, 硕士, 主要研究方向为高性能铜箔开发与制造。E-mail: 18437973776@163.com

纯,洛阳市化学试剂厂),胶原蛋白(深圳吉和昌新材料有限公司),羟乙基纤维素(深圳吉和昌新材料有限公司),聚醚类添加剂(广州再辰化工有限公司)。实验用水为自制纯水。

实验仪器:电化学工作站(瑞士万通有限公司),万能拉伸试验机(日本岛津),表面粗糙度仪(日本三丰),金属专用光度计(泉州科仕佳光电仪器有限公司),SEM扫描电镜(德国蔡司 Zeiss 公司),X射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。

## 1.2 实验方法

硫酸铜电解液制备:Cu<sup>2+</sup>质量浓度 80 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>质量浓度 120 g/L, Cl<sup>-</sup>质量浓度 (18±2) mg/L, 胶原蛋白质量浓度 6 mg/L, 羟乙基纤维素质量浓度 6 mg/L, 聚醚类添加剂质量浓度 0~5 mg/L。

生箔制备:采用钛辊为阴极及半弧形的镀铍钛阳极电沉积制备铜箔,控制阴极电流密度,电解液中的铜离子在阴极辊表面逐步沉积出铜层,通过阴极辊不断旋转,再经过剥离辊、上导辊等一系列导辊,铜箔剥离并缠绕在收卷辊上,铜箔厚度约 5 μm。工艺参数为:镀液流速 40~60 m<sup>3</sup>/h,温度 45~60 °C,电流密度 30~70 A/dm<sup>2</sup>。通过在硫酸铜电解液中加入聚醚类添加剂,探究其对极薄电解铜箔性能的影响。

## 1.3 测试与表征

采用线性扫描伏安法(LSV)研究添加剂对铜电极上铜沉积的影响,通过万能拉伸试验机测量抗拉强度和延伸率,通过表面粗糙度仪测量毛面粗糙度,通过光泽度计测量表面光泽度,通过 SEM 扫描电镜分析铜箔毛面的微观组织,通过 X 射线衍射仪分析铜箔晶面取向。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 电化学分析

添加剂作为调整铜箔性能的一种有机物,加入量不够时,不足以调控铜箔性能,用量过多又会使铜箔生长失控<sup>[5]</sup>。

研究了聚醚类添加剂质量浓度对电沉积过程的影响,不同添加剂质量浓度下制备的锂电铜箔阴极极化曲线见图 1。由图 1 可知,添加剂的加入使铜沉积电位负移,表现为极化作用,提高了还原 Cu<sup>2+</sup> 所需的活化能,这可能是电沉积过程中,添加剂被吸附在阴极表面,从而抑制了铜离子的还原,抑制电沉积。添加剂质量浓度 0~2 mg/L 时,极化作用逐渐增强;添加剂质量浓度 3~5 mg/L 时,极化作用逐渐减弱并趋于稳定。在随后实验中,选取添加剂质量浓度 1.5~2.5 mg/L 进行研究。

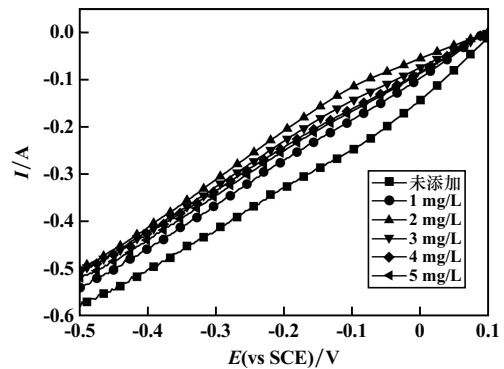


图 1 不同添加剂质量浓度下制备的锂电铜箔阴极极化曲线

## 2.2 性能分析

聚醚类添加剂质量浓度对极薄锂电铜箔性能的影响见表 1。由表 1 可知,聚醚类添加剂对极薄锂电铜箔的性能指标有明显的影。随着添加剂质量浓度增大,毛面粗糙度在 0.98~1.86 μm 之间变化,呈先增大后减小的趋势。添加剂质量浓度由 1.5 mg/L 增加至 2.3 mg/L 时,添加剂对光泽度影响不明显(在 153~169 GU 之间变化);当添加剂质量浓度增加至 2.5 mg/L 时,光泽度骤降至 103 GU。同时,聚醚类添加剂质量浓度由 1.5 mg/L 增加至 2.3 mg/L,抗拉强度从 434.32 MPa 提升至 620.43 MPa;然而添加剂质量浓度增加至 2.5 mg/L,抗拉强度反而下降,可能是添加剂过量会导致添加剂分子自身聚集及相互缠结,从而减弱对铜离子沉积的抑制作用<sup>[6]</sup>。铜箔的延伸率随添加剂质量浓度增大总体呈下降趋势。添加剂质量浓度 2.3 mg/L 时,锂电铜箔综合性能较好,此时抗拉强度为 620.43 MPa,延伸率为 3.67%,光泽度为 161 GU,毛面粗糙度为 1.02 μm。

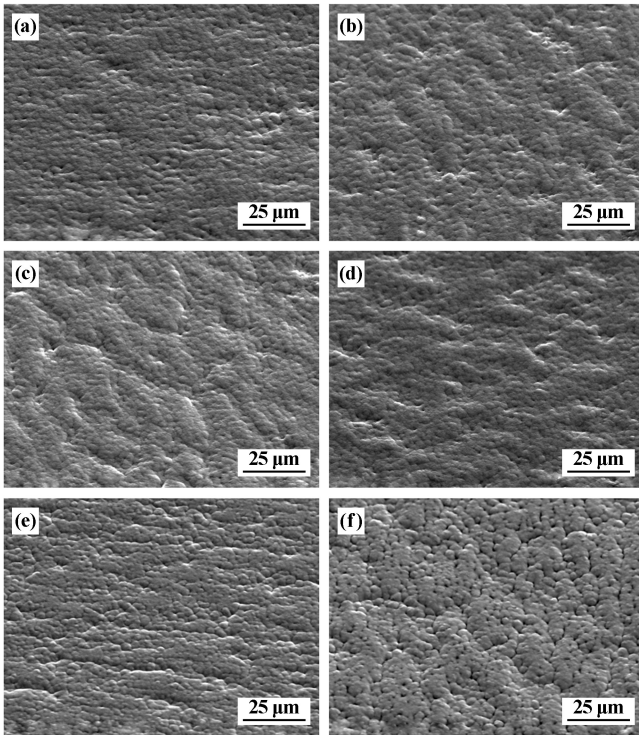
表 1 聚醚类添加剂质量浓度对极薄锂电铜箔性能的影响

添加剂质量浓度/ (mg · L <sup>-1</sup> )	毛面粗糙度/ μm	光泽度/ GU	抗拉强度/ MPa	延伸率/ %
1.5	1.26	166	434.32	5.87
1.8	1.83	153	489.73	5.27
2.1	1.86	169	560.83	4.23
2.3	1.02	161	620.43	3.67
2.5	0.98	103	600.54	3.77

## 2.3 SEM 分析

不同添加剂质量浓度下制备的锂电铜箔毛面 SEM 图见图 2。从图 2 可以看出,未加入添加剂时,所得铜箔表面光滑、具有轻微凹坑结构;当添加剂质量浓度达到 2.1 mg/L 时,表面逐步出现非常大的凸起,与图 1 中粗糙度变化趋势相符;添加剂质量浓度 2.3 mg/L 时,晶

粒明显细化,颗粒感变明显,但均匀性更好,因此粗糙度又降低;添加剂质量浓度继续增大到 2.5 mg/L 时,颗粒感更加明显,铜箔表面依旧较为平整,但出现明显空隙,致密性下降。综合 SEM 分析结果,添加剂质量浓度 2.3 mg/L 时对应的铜箔晶粒生长较好。适宜质量浓度的聚醚类添加剂能细化铜箔晶粒,原因可能是添加剂极化作用较强,加快成核速度,抑制了晶粒生长,得到的铜箔致密性高,表面平整性好,各晶粒紧密结合在一起,提高了铜箔的抗拉性能。



(a) 0 mg/L; (b) 1.5 mg/L; (c) 1.8 mg/L;  
(d) 2.1 mg/L; (e) 2.3 mg/L; (f) 2.5 mg/L

图2 不同添加剂质量浓度下制备的锂电铜箔毛面 SEM 图

## 2.4 XRD 分析

铜箔为面心立方纯铜相<sup>[7]</sup>,主要衍射峰为(111)、(200)和(220)。为了考察添加剂对铜箔晶面结构及取向的影响,对不同添加剂质量浓度下制备的锂电铜箔进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示。在 43.3°、50.4°、74.1°位置出现的衍射峰对应于 Cu (PDF#04-0836) 的(111)、(200)和(220)晶面。为了计算不同晶面的择优取向程度,引入择优取向系数  $T_{(hkl)}$ ,其计算公式为:

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{(hkl)0}}{\sum (I_{(hkl)}/I_{(hkl)0})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_{(hkl)}$ 为 hkl 晶面的 X 射线衍射峰强度; $I_{(hkl)0}$ 为 PDF#04-8536 卡片中标准铜(hkl)晶面以最高衍射峰

(其强度为 100)为基准的相对强度。

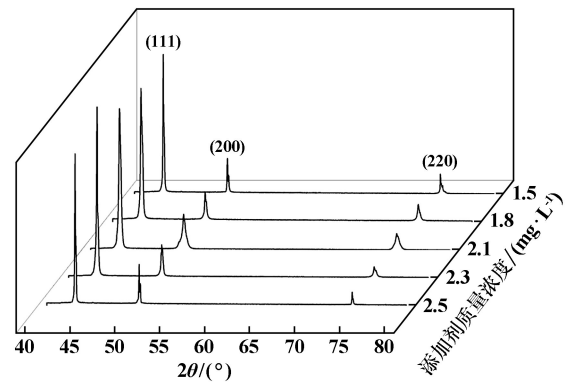


图3 不同添加剂质量浓度下制备的铜箔 XRD 图谱

不同添加剂质量浓度下制备的铜箔各晶面择优取向系数见图 4。从图 4 可以看出,随着添加剂质量浓度增大,择优取向系数  $T_{(111)}$ 、 $T_{(200)}$  总体呈上升趋势,而铜箔(220)晶面的  $T$  值总体呈下降趋势。添加剂质量浓度 2.3 mg/L 时,铜箔(111)晶面显示出较强的择优取向特征, $T_{(111)}$  为 52.31%。结合铜箔指标来看,(111)晶面有利于提高铜箔的抗拉强度。

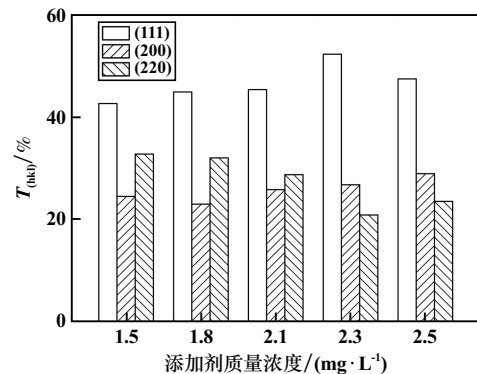


图4 不同添加剂质量浓度下制备的铜箔各晶面择优取向系数

## 3 结 论

1) 电解液中添加不同质量浓度聚醚类添加剂均能使铜沉积电位负移,表现为极化作用,抑制电沉积;随着添加剂质量浓度增大,极化作用趋于稳定。

2) 适宜质量浓度的聚醚类添加剂能细化铜箔晶粒,提高铜箔致密性、表面平整性。添加剂质量浓度 2.3 mg/L 时,所得铜箔抗拉强度为 620.43 MPa,延伸率为 3.67%,光泽度为 161 GU,毛面粗糙度为 1.02 μm,综合性能极好。

3) XRD 表征结果表明,高抗拉强度电解铜箔具有(111)晶面择优取向特征。

(下转第 80 页)

- [7] 朱永明,任雪峰,李宁. 无机固态锂离子电解质的研究进展[J]. 化学通报, 2010(12):1073-1079.
- [8] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility[J]. *Angewandte Chemie*, 2008,120(4):767-770.
- [9] 韩啸,张成锬,吴华龙,等. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021,28(2):37-58.
- [10] 吴力平.  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$  及  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$  硫化物电解质的制备及应用研究[D]. 宁波:中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2023.
- [11] 吕璐,周雷,杨乐,等. 高离子电导率硫化物固态电解质的空气稳定性研究进展[J]. 中国科学:化学, 2020,50(9):1031-1044.
- [12] 黄晓,吴林斌,黄祯,等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法[J]. 储能科学与技术, 2020,9(2):479.
- [13] CHENG B, ZHENG Z J, YIN X. Recent progress on the air-stable battery materials for solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2024,11(6):2307726.
- [14] TAN D H, WU E A, NGUYEN H, et al. Elucidating reversible electrochemical redox of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2019,4(10):2418-2427.
- [15] HAN F, ZHU Y, HE X, et al. Electrochemical stability of  $\text{Li}_{10}\text{-GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016,6(8):1501590.

引用本文: 陶博文,鞠博伟,涂飞跃. 硫化物固态电解质  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  的固相合成及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):75-80.

(上接第71页)

- [8] SUN S, HE D, LI P, et al. Improved adhesion of cross-linked binder and  $\text{SiO}_2$ -coating enhances structural and cyclic stability of silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020,454:227907.
- [9] HE D L, LI P, WANG W, et al. Collaborative design of hollow nanocubes, in situ cross-linked binder, and amorphous void@ $\text{SiO}_x$ @C as a three-pronged strategy for ultrastable lithium storage[J]. *Small*, 2019,16(5):1905736.
- [10] CAO X, CUAN X, Massé R C, et al. A three layer design with mesoporous silica encapsulated by a carbon core and shell for high energy lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(45):22739-22749.
- [11] LI M, YU Y, LI J, et al. Fabrication of graphene nanoplatelets-supported  $\text{SiO}_x$ -disordered carbon composite and its application in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015,293:976-982.
- [12] LIU Z, ZHAO Y, HE R, et al. Yolk@Shell  $\text{SiO}/\text{C}$  microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019,19:299-305.
- [13] MENG X F, XU Y L, SUN X F, et al. Graphene oxide sheets-induced growth of nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for a high-performance anode material of lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(24):12938-12946.
- [14] TANG C, LIU Y, XU C, et al. Ultrafine nickel-nanoparticle-enabled  $\text{SiO}_2$  hierarchical hollow spheres for high-performance lithium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(3):1704561.
- [15] HOVINGTON P, DONTIGNY M, GUERFI A, et al. In situ scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,248:457-464.
- [16] ZHONG H, ZHAN H, ZHOU Y H. Synthesis of nanosized mesoporous silicon by magnesium-thermal method used as anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,262:10-14.

引用本文: 何冬林,孙森,李平,等. 碳包覆空心硅氧化物负极材料的制备及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):67-71.

(上接第74页)

### 参考文献:

- [1] 余科森. 低分子蛋白对超薄锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022,41(23):1676-1679.
- [2] 蔡元兴,孙齐磊. 电镀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- [3] 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.
- [4] 孙玥,刘玲玲,李鑫泉,等. 添加剂对电解铜箔作用机理及作用效果的研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(11):5861-5874.
- [5] 袁智斌. 锂电池用8微米超薄双面光电解铜箔工艺研究[D]. 南昌:南昌大学, 2014.
- [6] WANG Fuliang, ZHOU Kang, ZHANG Qinglong, et al. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through silicon via filling by copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019, 215:111003.
- [7] 方军. 铜箔及电解铜板直接轧制铜带的研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.

引用本文: 姬琳,樊斌锋,王庆福,等. 聚醚类添加剂在  $5\ \mu\text{m}$  极薄电解铜箔制备中的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):72-74.