

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.005

添加剂 HP 在复合添加剂中对电解铜箔组织性能的影响

樊斌锋, 程润润*, 王庆福, 朱石林, 董玉佳, 王 坤

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

摘要: 电解铜箔具有工艺简单、导电导热等力学性能较好的特点, 目前已经成为了现代电子行业重要的基础原材料。本研究采用直流电沉积法, 以一定量的醇硫基丙烷磺酸钠 (HP)、聚乙二醇 (PEG)、聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS)、糖精钠 (BSI) 和胶原蛋白作为复合添加剂, 研究了不同 HP 浓度对铜箔表面微观形貌、抗拉强度以及其他物理性能的影响。结果表明: HP 在合适的浓度范围内, 可以在组合添加剂中与其他添加剂发生协同作用提高 (200) 和 (220) 晶面的择优取向, 从而有效地细化晶粒, 降低粗糙度。当 HP 在组合添加剂中的浓度为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 制备的铜箔其抗拉强度和延伸率分别达到了 634.1 MPa 和 4.1% 。

关键词: 电解铜箔; 醇硫基丙烷磺酸钠; 聚二硫二丙烷磺酸钠; 抗拉强度

中图分类号: TQ153.1+4

文献标识码: A

Effect of additive HP in combination additives on the organizational properties of electrolytic copper foils

Fan Bin Feng, Cheng Runrun*, Wang Qingfu, Zhu Shilin, Dong Yujia, Wang Kun

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

Abstract: Electrolytic copper foil has the characteristics of simple process, good mechanical properties such as conductivity and thermal conductivity, which has become an important basic raw material for the modern electronics industry. In this study, the effects of different HP concentrations on the surface micro-morphology, tensile strength and other physical properties of copper foils were investigated using DC electrodeposition with a certain amount of sodium alcohol thiopropane sulfonate (HP), polyethylene glycol (PEG), sodium polydithiodipropene sulfonate (SPS), sodium saccharin (BSI) and collagen as the composite additives. The results showed that HP can synergize with other additives in the combined additives in a suitable concentration range to improve the optimal orientation of the (200) and (220) grain surfaces, thus effectively refining the grains and reducing the roughness. The tensile strength and elongation of the prepared copper foils reached 634.1 MPa and 4.1% , respectively, when the concentration of HP in the combined additives was $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keywords: electrolytic copper foil; sodium alcohol sulfopropane sulfonate; sodium polydithiodipropene sulfonate; tensile strength

电解铜箔不仅有优异的导电和导热特性, 而且 还可作为锂离子电池的负极集流体。随着电子信息

收稿日期: 2024-02-19

修回日期: 2024-03-13

作者简介: 樊斌锋 (1986—), 男, 硕士, 高级工程师, email: fbf2010@163.com

通信作者: 程润润, email: 1529184312@qq.com

技术和新能源领域的蓬勃发展,电解铜箔已经成为了现代电子行业不可或缺的基础原材料。近些年来,国家对新能源汽车行业的大力扶持,在新能源汽车畅销的同时,锂离子电池不仅面临着需求量剧增的挑战,而且也要顺应市场上的需求,使锂离子电池朝着体积更小和能量密度更高的目标发展。具有较高拉伸强度的铜箔做成的电极在一定次数的电化学循环后可提供更高的电池容量,而具有超低粗糙度的铜箔可以更好地避免在信号传输过程中由于蒙皮效应而造成的信号损失和产品失效^[1-2]。因此,制备具有优良的表面性能、力学性能且适合大规模生产的超薄铜箔是非常必要的。

不少研究表明,在酸性电解槽中加入微量添加剂,可以有效地优化铜箔的微观形貌和性能。朱若林等^[3]研究了胶原蛋白质量浓度对铜箔各项性能的影响,发现在电解液中加入合适量的胶原蛋白后,能够显著降低铜箔的抗拉强度和表面粗糙度,并且光亮度升高,表面变得平整。Liu L L等^[4]选择聚二硫二丙烷磺酸钠(PS)作为添加剂,研究了PS的增强机理以及对电沉积铜箔表面粗糙度和抗拉强度的影响,并表明添加PS会显著增大(220)与其他生长方向之间的能量差异,细化的颗粒和增强的(220)晶面被认为是铜箔光滑而坚固的根本原因。原因是PS其末端带负电荷的基团($-\text{SO}_3\text{H}$)会与 Cl^- 相互作用捕获电解液中带正电荷的 Cu^{2+} ,并通过 Cl^- 将电子传递加速 Cu^{2+} 的还原,而头部 $-\text{SH}$ 官能团对铜沉积物具有很强的吸附能力,通常用作电镀铜工艺中的促进剂^[5-6]。然而,单一的有机添加剂在提高铜箔性能方面具有局限性,复合添加剂的作用效果在电沉积过程中也不是简单的相加,而是相互协同共同作用的结果。醇硫基丙烷磺酸钠(HP)和PS结构类似,Yang S等^[7]发现HP在组合添加剂中末端的磺酸根基团可以和氯离子相互作用,具有较强去极化作用,可以加速铜核的生长。

PS是酸性镀铜液中常用的添加剂,而HP被认为是在酸性镀铜槽中替代传统PS的可靠添加剂。然而,关于HP添加量在复合添加剂中对铜箔微观结构和性能的影响的研究仍然匮乏,本论文希望通过HP和PS等添加剂之间的协同效应获得性能更好的电解铜箔。为此,在 Cu^{2+} 、硫酸、 Cl^- 构成的强酸电解液中,加入由HP、PS、PEG、BSI和胶原蛋白组成的复合添加剂来制备高性能铜箔。此外,本论文

还研究了添加剂HP对铜箔的表面形貌、微观结构、晶粒尺寸、力学性能、表面性能和铜沉积机理的影响。

1 实验

1.1 电解制备铜箔工艺

采用自制的电镀循环装置制备电解铜箔,直径为8 cm的钛辊为阴极,阳极为钛镀铌材质, Cu^{2+} 浓度为80~88 g/L, H_2SO_4 浓度为90~110 g/L, Cl^- 浓度为20~24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。电解过程温度维持在50~55 $^{\circ}\text{C}$,并且电流密度为40 A/dm^2 的恒定电流,在转速为60 r/min 下保证铜离子和添加剂均匀的扩散。沉积时间为70 s,经纯水冲洗表面残留电解液后剥离,便可得到厚度大约为6 μm 的铜箔。该复合添加剂由聚乙二醇(PEG, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、聚二硫二丙烷磺酸钠(PS, 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、糖精钠(BSI, 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、胶原蛋白(10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以及不同浓度的HP(0、2、4、6、8和10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)组成。

1.2 实验试剂和仪器

使用的实验试剂的纯度和来源:五水硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98 wt.%)、盐酸(HCl , 36 wt.%~38 wt.%)、浓硫酸(H_2SO_4 , 95 wt.%~98 wt.%)、聚乙二醇均购自麦克林试剂网,均为分析纯。胶原蛋白、糖精钠(BSI)、聚二硫二丙烷磺酸钠(PS)购自武汉亚隆新材料有限公司,醇硫基苯磺酸钠(HP)购自武汉拉那白医药化工有限公司。

实验仪器:万分电子天平(梅特勒-托利多);扫描电子显微镜(SEM;日立 SU3500);X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克);电化学工作站(瑞士万通有限公司);万能拉伸试验机(INSTRON);粗糙度测试仪(MITUTOYO)。

1.3 性能检测

经剥离收集后的铜箔在扫描电子显微镜(SEM)下观测其表面的微观形貌,并用X射线衍射仪(XRD)在20 $^{\circ}$ ~100 $^{\circ}$ 范围之间进行了测试,扫描速率为5 $^{\circ}/\text{min}$,分析了铜箔的取向和晶体结构。使用探针式表面粗糙度测试仪和光度计分别测试了铜箔表面的粗糙度和亮度,至少测量3次且取平均值。并将裁剪尺寸为150.0 mm \times 12.7 mm的铜箔条在万能拉伸试验机上测量了常温下铜箔的抗拉强度和伸长率。电化学测量采用线性扫描伏安法(LSV)测试,研究了添加剂对铜沉积电化学行为

的影响。分别采用饱和甘汞电极为参比电极, 尺寸为 $10.0\text{ mm}\times 15.0\text{ mm}\times 0.1\text{ mm}$ 的铂片为对电极, 旋转圆盘钛电极为工作电极, 扫描速率为 50 mV/s , 并且在电化学测试过程中电解溶液温度保持在 298 K 。

2 结果与讨论

2.1 HP 浓度对铜箔微观形貌、结构的影响

为了探究在组合添加剂中加入不同用量的HP对铜箔表面的微观形貌产生的影响, 对其进行了SEM表征, 结果如图1所示。图1(a)表明, 未添加HP时制备的铜箔表面晶粒大小不均匀, 且存在大块锥形团聚的晶粒, 分布不规则。随着HP加入, 大块锥形晶粒消失, 晶粒变细, 铜箔表面呈现相对均匀的形态(图1(b, c))。当HP浓度达到 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 如图1(d)所示, 晶粒形态较无HP加入时发生了明显改变, 箔面细致均匀且平整, 基本观测不到粗晶粒。值得注意的是, 在图1(e, f)中, HP浓度分别达到了 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 细晶粒发生了团聚, 铜箔表面出现了不规则的丘状结晶, 这归因于过量的HP会在晶粒的缝隙或凹陷部分吸附部分HP, 致使其过度生长结成大块丘状晶粒^[8-9]。

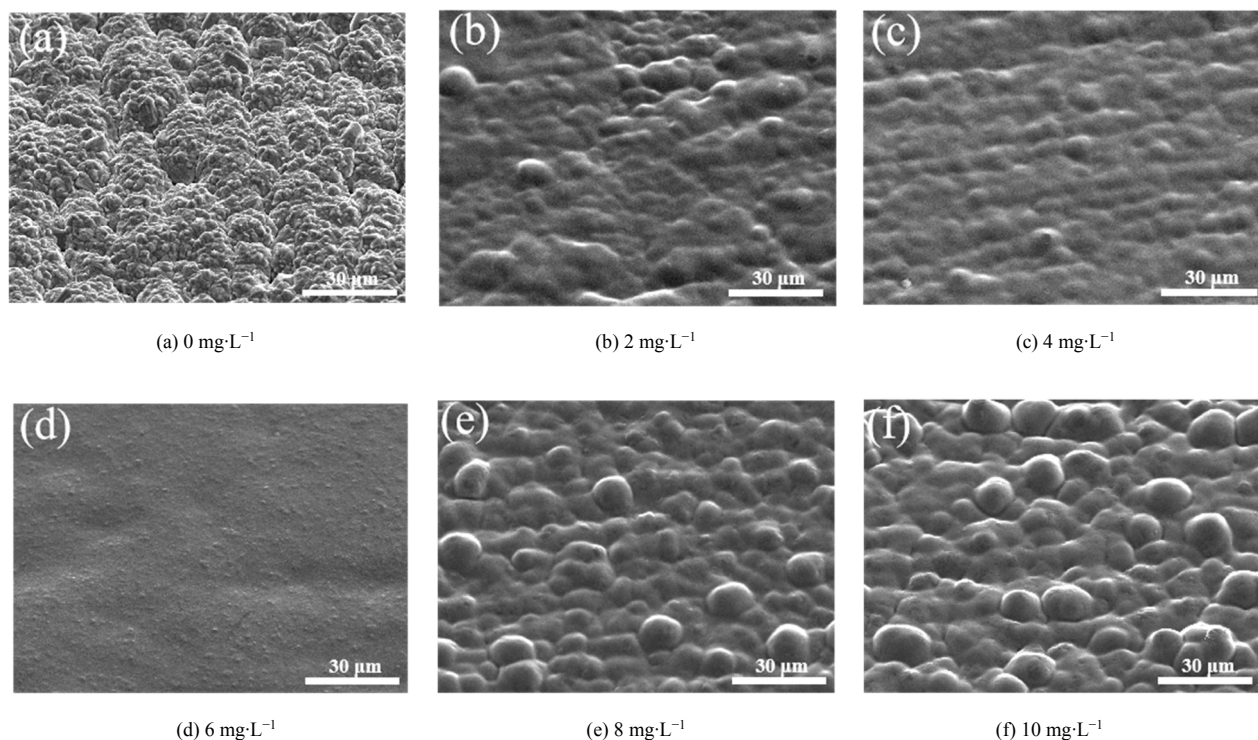


图1 HP不同用量时所得铜箔的SEM照片

Fig.1 SEM images of copper foils obtained at different dosages of additive HP

为了探究在组合添加剂体系中不同HP用量对铜晶粒的生长是否有影响, 对在不同HP浓度的所获得的铜箔进行了XRD测试, 如图2所示。在测试范围的 $20^\circ\sim 100^\circ$ 内, 在每个铜箔中均检测到4个明显的衍射峰, 衍射峰与Cu的标准卡片(PDF#04-0836)匹配完好。4个峰依次分别对应于铜的(111)、(200)、(220)和(311)的晶体平面。此外, 从图2中可以看出, 与未添加HP($0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的铜箔相比, 添加HP添加剂的铜箔在(111)、(200)和(220)晶面

存在竞争生长, 其(200)和(220)晶面取向强度有了明显的提高, 但一直保证着以晶面(111)为主的生长趋势^[8]。通常, 添加的添加剂会改变吸附反应物和溶解过程的条件, 进而影响铜箔的取向。Yu W Y等^[10]发现首选取向为(220)晶面的电解铜箔具有较高的拉伸强度, 因此, 可推断HP浓度在 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 铜箔具有较高的拉伸强度与其较强的(220)晶面密切相关。

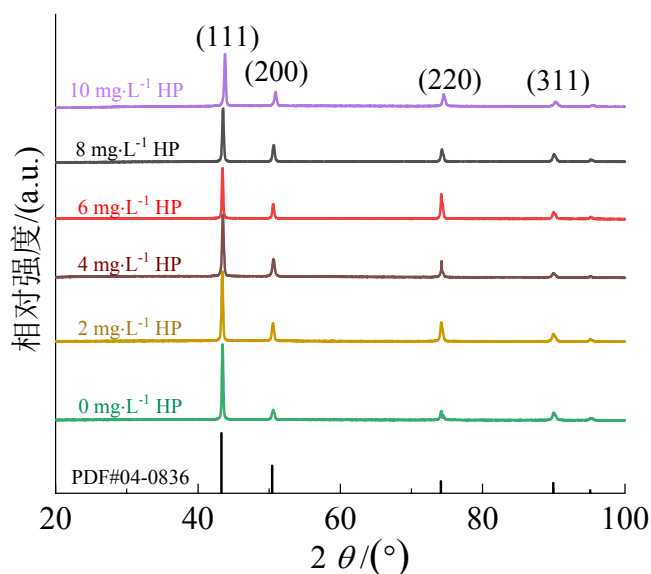


图 2 HP 不同用量时所获得的电沉积铜箔的 XRD 图

Fig.2 XRD images of copper foils obtained at different dosages of additive HP

2.2 HP 浓度对铜箔物理性能的影响

通常用 R_a 和 R_z 来表征铜箔的表面粗糙度, 其中 R_a 表示取样长度内轮廓偏距绝对值的算术平均值, R_z 表示取样长度内 5 个最大轮廓峰高的平均值与 5 个最大轮廓谷深的平均值之和。图 3 展示了不同 HP 含量下铜箔的表面粗糙度, 从图 3 中可以得知有无添加剂 HP, S 面的粗糙度均保持在较低的水平范围内, 而 M 面的 R_z 值随 HP 的加入量增大发生了明显的变化。这主要是由于 S 面的粗糙度主要由阴极辊表面形貌决定, 而 M 面的粗糙度与沉积条件和添加剂

密切相关。在 HP 浓度含量为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 铜箔 M 面的 R_z 取得了最小值, 仅为 $1.74 \mu\text{m}$, 这一结果从 SEM 图 1(d) 较平整的箔面中也可以进一步得到证实。HP 和组合添加剂中的 SPS 均具有去极化作用, 在合适的浓度下, 对铜晶核的形成起着积极的作用, 可以进一步细化晶粒, 对箔面表面低陷部分进行填充, 提高铜箔的表面平整性^[11-12]。HP 浓度过高, 会打破 HP 与组合添加剂中其他添加剂竞争吸附的平衡状态, 晶粒缝隙中吸附的部分 HP 致使大量晶粒生长团聚, 从而使粗糙度变大, 表面平整性降低。

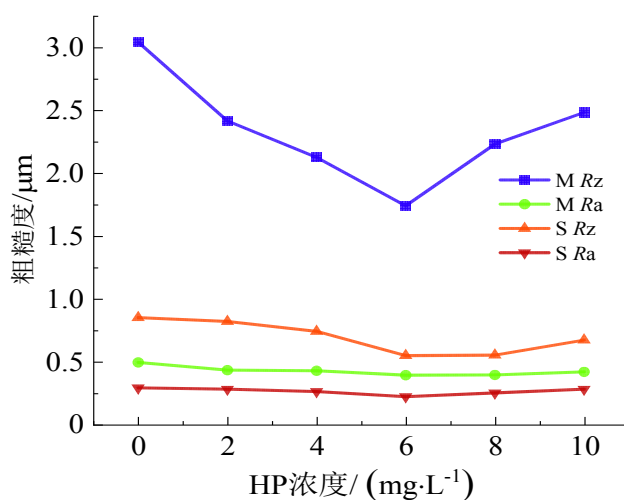


图 3 HP 不同含量下铜箔的表面粗糙度

Fig.3 Surface roughness of copper foils at different dosages of additive HP

不同添加剂 HP 用量时所得铜箔的抗拉强度、延伸率和光泽度的变化如图 4 所示, 在图 4(a) 中可以得

到 HP 的加入抗拉强度得到了提高, 这是因为在组合添加剂的作用下, 铜箔表面变得平整、光滑、致密。

基于铜箔晶粒细化强化铜箔的机理, 诸多的小晶粒增加了晶界面积, 降低了局部应力集中, 从而阻碍了铜箔拉伸过程中位错的运动。但随着浓度的增加, 抗拉强度出现减小的趋势, 这归因于小晶粒的堆积生长, 使箔面的粗糙度变大^[13-14]。当HP的浓度为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 铜箔的抗拉强度最高, 达到了 634.1 MPa ,

无HP含量($0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)加入的铜箔, 抗拉强度仅为 360.5 MPa , 但却拥有较高的延伸率(4.76%)。HP浓度的增大延伸率变化先减小后增大, 但整体都高于 4% 。在图4(b)中, 可以看到HP浓度的增大, 箔面光亮度变化不大, 整个箔面亮度均符合生产要求。

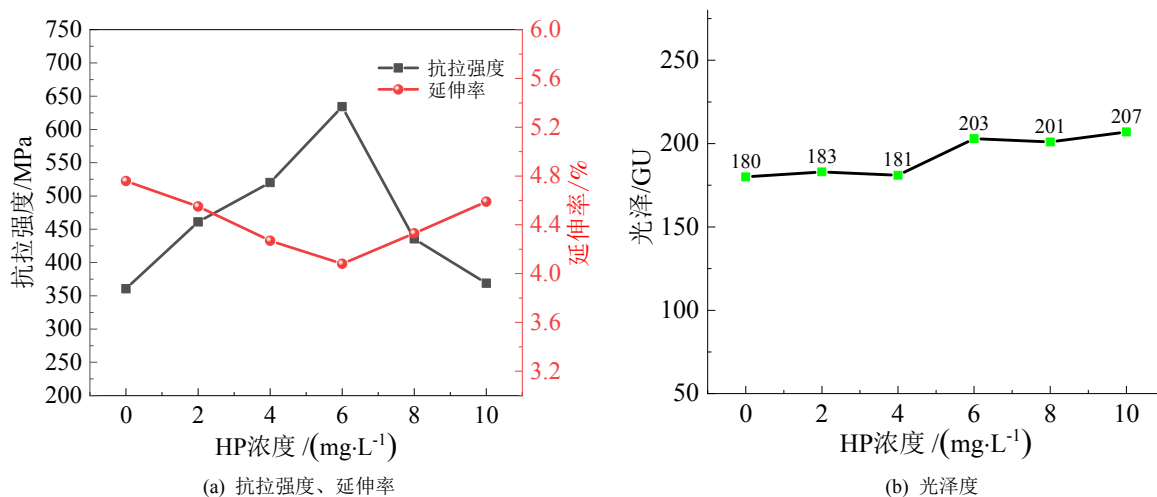


图4 HP不同用量时所得铜箔的抗拉强度、延伸率和光泽度

Fig.4 Tensile strength, elongation and gloss of copper foils obtained at different dosages of additive HP

2.3 电化学分析

为了研究HP在组合添加剂中浓度变化对电镀过程中的去极化效应, 测试出的LSV曲线图如图5所示。当开始加入HP时, 初始沉积电位发生了负位移, 增大了Cu沉积的初始电位, 这表明HP能够增强去极化作用^[15-17]。一般来说, 在给定的条件下, 峰值电流密度越大, 越有利于铜的沉积, 表现出较强的促进作用^[18-19]。与未添加HP($0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的电解液曲

线相比, 加入HP后, 还原电流有所升高, 并且含 $2\sim 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HP的电解液的起始电位得到了明显的增加。继续提高HP浓度, 增加到 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 初始沉积电位开始出现正移, 还原电流依旧呈增加趋势, 对 Cu^{2+} 的沉积表现出极强的加速作用。过电位正移的原因可能是过量的HP具有极强的去极化作用, 导致过电位的降低^[4, 20]。

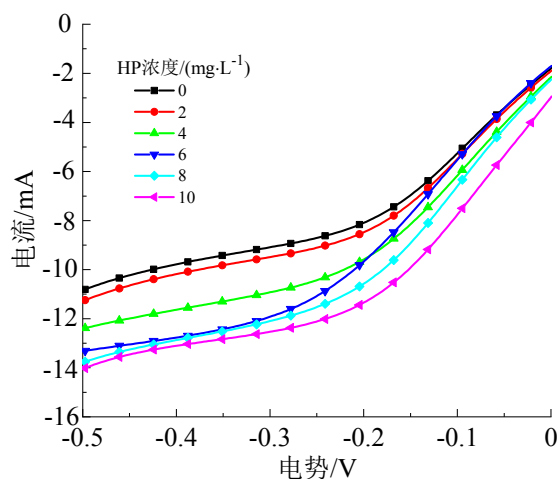


图5 不同HP浓度下电解液的LSV线性扫描伏安曲线图

Fig.5 LSV curves measured with different dosages of additive HP

3 结论

本研究是在含一定量SPS、PEG、BSI和胶原蛋白的组合添加剂中,探究了不同浓度的HP对铜箔形貌和性能的影响。结果表明HP具有去极化作用,促进Cu的电沉积,HP的加入提高了(220)和(200)晶面择优取向,增强了晶面取向的多样性,降低了晶粒尺寸,能够使铜箔内部晶体更为致密,起到降低铜箔的表面粗糙度和提高抗拉强度的效果。当HP的质量浓度为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,HP和SPS在一定程度上的协同作用最好,得到的镀层平整紧密,铜箔的综合性能最佳,其抗拉强度和延伸率分别达到了634.1 MPa和4.1%。但HP添加剂的含量不能过高,在HP大于 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 处于高浓度时,过量的HP表现出极强的去极化作用,降低了过电位,使晶粒过度生长结成大块丘状晶粒,粗糙度变大,其镀层的抗拉强度也下降到368.8 MPa。

参考文献

- [1] Zhang R, Yang S, Qin S P, et al. Effects of DPS on surface roughness and mechanical properties of electrodeposited copper foils[J]. *Crystal Research and Technology*, 2023, 58(10): 2200260-2200268.
- [2] Sun Y, Pan J F, Liu L L, et al. Improvement of performance stability of electrolytic copper foils by bi-component additives[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2022, 52(8): 1219-1230.
- [3] 朱若林, 代泽宇, 宋言, 等. 胶原蛋白对高抗拉锂电铜箔性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(1): 47-50.
- [4] Liu L L, Bu Y Q, Sun Y, et al. Trace bis-(3-sulfopropyl)-disulfide enhanced electrodeposited copper foils[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 74: 237-245.
- [5] 张妍嘉, 凌惠琴, 杭弢, 等. 聚二硫二丙烷磺酸钠对电沉积纳米孪晶铜的影响[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(8): 1-6.
- [6] 吴依彩, 毛子杰, 王翀, 等. 高端电子制造中电镀铜添加剂作用机制研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(11): 474-1488.
- [7] Yang S, Wang W C, Zhang R, et al. Effect of sodium alcohol thiyl propane sulfonate on electrolysis of high performance copper foil for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(6): 2104501-2104512.
- [8] Liao J, Wang L J, Song N, et al. Preparation, micro-structure and characterization of high strength and low profile lithium copper foil with SPS and HP additives[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2024, 299: 116969-116976.
- [9] 向静, 阮海波, 王翀, 等. 添加剂竞争吸附机理研究及通孔电镀应用[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(11): 85-90.
- [10] Yu W Y, Lin C Y, Li Q Y, et al. A novel strategy to electrodeposit high quality copper foils using composite additive and pulse superimposed on direct current[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2020, 51(3): 489-501.
- [11] 张雪薇, 李超, 罗胜年. 晶粒取向和晶界对双晶铜变形的影响[J]. *实验力学*, 2019, 34(3): 406-412.
- [12] Zhang J L, Chen H B, Fan B F, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161044-161045.
- [13] 朱若林, 宋言, 代泽宇, 等. 骨胶和聚二硫二丙烷磺酸钠对厚电解铜箔性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40(13): 1027-1030.
- [14] 朱若林, 代泽宇, 宋言, 等. 含硫有机添加剂对电解铜箔组织性能的影响[J]. *铜业工程*, 2021(5): 1-4.
- [15] Xiao Y, Sun W C, Bai Z B, et al. Effect of additives on microstructure and properties of the coarsened layer of very low profile (HVLP) copper foil[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2023, 53: 2331-2346.
- [16] Yu W Y, Lin C Y, Li Q Y, et al. A novel strategy to electrodeposit high-quality copper foils using composite additive and pulse superimposed on direct current[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, 51(3): 489-501.
- [17] 杜荣斌, 刘励昀, 吴夏, 等. 添加剂 N, N-二乙基硫脲, PEG, 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.
- [18] 孙桢, 黄剑, 宋宁, 等. 氯离子与有机添加剂协同作用对铜箔组织性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2024(2): 220-227.
- [19] 王海振, 胡旭日. 酸性镀铜添加剂对生产锂离子电池用双面光电解铜箔的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(8): 335-337.
- [20] Sun Y, Huang L Y, Xie H B, et al. High-strength copper foil prepared with 2-mercaptothiazoline by direct current electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 466: 143068-143076.