

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.016

## 新型添加剂提高锂电铜箔高温延伸率的研究

樊斌锋, 王丽娜\*, 王庆福, 王江帆

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

**摘要:** 针对目前现有铜箔延伸率较低造成锂电池负极出现断带情况, 为解决断带造成电池断路及寿命短的问题, 采用生产试验系统制备高延伸率锂电铜箔, 主要研究了新型添加剂 E-P 和 E-M 对锂电铜箔高温延伸率性能的影响。结果表明, 添加剂 E-M 光亮效果良好, 可以作为一种光亮剂来替代常用光亮剂; 添加剂 E-P 或 E-M 单独作用时, 可以一定程度提高延伸率, 但作用不明显。然而 2 种添加剂共同作用时, 锂电铜箔的表面形貌更加平整, 高温延伸率可提高 45%~46%, 且外观及其它性能均良好, 可以满足客户的要求。

**关键词:** 电解铜箔; 锂电铜箔; 新型添加剂; 高温延伸率

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Study on improving the elongation of lithium copper foil with new additives at high temperature

Fan Binfeng, Wang Lina\*, Wang Qingfu, Wang Jiangfan

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

**Abstract:** In view of the current low elongation of the existing copper foil, which causes the negative electrode of lithium battery to break, the production test system was used to prepare lithium copper foil with high elongation in order to solve the problem of battery break and short service life caused by the broken tape, and the effect of new additives E-P and E-M on the elongation performance of lithium copper foil at high temperature was mainly studied. The results show that additive E-M has good brightening effect and can be used as a substitute for common brighteners. As additives E-P or E-M act alone, the elongation can be improved to a certain extent. However, when they act together, the surface morphology of lithium copper foil is smoother, the elongation at high temperature can be increased by 45%~46%, and the apparent and other properties are good, so the copper foil can meet customers' requirements.

**Keywords:** electrolytic copper foil; lithium copper foil; new additives; elongation at high temperature

近年来,随着社会快速发展引发的环境问题越来越严重,全球都在倡导低碳出行,则各种新型能源层出不穷,其中之一就是电能驱动设备,如各种便携的电子产品和新兴电动汽车等,这促使锂电池行业

飞速发展,从而给电解铜箔带来了新的机遇和发展<sup>[1-3]</sup>。

铜箔用于电池负极必须要有良好的力学性能,尤其是抗拉强度和延伸率。电池负极是由铜箔涂覆

收稿日期: 2023-03-11

修回日期: 2023-05-20

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

\*通信作者: 王丽娜,email: ln1212810dd@163.com

石墨后再进一步进行压制而成的可弯曲片状极片,而在压制过程中极片会受到一定压力,若铜箔力学性能较差则会造成极片断裂甚至导致电池断路<sup>[4-5]</sup>;再者,锂电池在充放电过程中,锂离子进行循环嵌入和脱嵌电极材料的过程,随着充放电循环次数累积,材料内部会产生应力而变形,若铜箔延伸率太低容易导致铜箔表面出现褶皱、裂纹等缺陷,增大电池电阻,甚至导致铜箔断裂,造成电池出现瞬间断路状况。为了提高电池的循环使用性能及安全性,铜箔的力学性能必须达到更高的标准状态,尤其是高温力学性能<sup>[6-7]</sup>。

目前应用到动力锂电池的铜箔一直在轻薄化,而市场上较薄铜箔的力学性能(尤其是延伸率)均处于偏低状态。为了降低电池断带的发生率,对铜箔提出更高的要求:在抗拉强度满足需求标准情况下提高铜箔的延伸率,使其在多次循环充放电的过程中拥有更大的形变承受范围<sup>[8-9]</sup>。为了不断提高新能源电动设备的安全性和电池使用寿命及遵循环境友好的发展,提高铜箔延伸率的研究有着重要意义。为此,本文研究了一些新型添加剂对提高锂电铜箔高温延伸率的影响。

## 1 试验方法与内容

### 1.1 试验材料与测试仪器

所用药品和材料有浓硫酸(分析纯)、铜含量为

99.99%的铜线(阴极铜)、氢氧化钠,稀硫酸,羧基纤维素(HEC)、盐酸、明胶、3-巯基-1-丙磺酸钠盐(MPS)、添加剂E-P(聚醚类或胺类有机物)、添加剂E-M(含巯基团有机物),阳极为钛涂铱阳极板(1380 mm×229 mm和129 mm),阴极为 $\Phi 2.7$  m的纯钛阴极辊。

所用测试仪器有抗拉测试仪,粗糙度测量仪,工业用鼓风烘箱,电化学工作站,电子扫描显微镜,电化学工作站等。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 电解液的制备

铜线经过酸碱溶液及水的清洗之后,与浓硫酸在罐体里进行溶解形成硫酸铜电解液;与此同时,分别配制不同添加剂的单一溶液,羧乙基纤维素(HEC)、3-巯基-1-丙磺酸钠盐(MPS)、明胶、添加剂E-P、添加剂E-M均为7 g/L,然后通过计量泵来控制各种添加剂的投入到溶液中的量,从而形成组分浓度不同的混合电解液进行电镀实验。

#### 1.2.2 铜箔的制备

采用独立的电解铜箔试验系统装置制备8  $\mu\text{m}$ 厚的锂电铜箔,其中阳极为钛涂铱阳极板,阴极为纯钛阴极辊,以恒流电源进行供电。电解槽内电解液的循环流量为 $55\pm 2$  m<sup>3</sup>/h,温度为 $57\pm 2$  °C,电流根据生产设定为40 kA,阴极辊卷绕速度为8.067 m/min。铜箔的制备过程与所需装置如图1和图2所示。

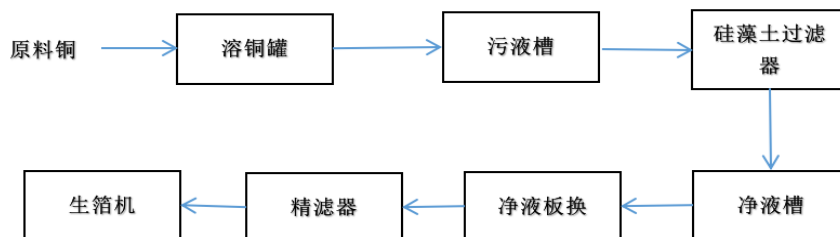


图1 铜箔的制备过程

Fig.1 Preparation process of copper foil

### 1.2.3 检测与表征方法

铜箔的力学性能采用美国英斯特朗电子万能材料试验机 Instron 3365 进行测试,高温测试方式为:将箔放入温度为130 °C的鼓风烘箱中,恒温加热10 min后室温冷却5 min,然后再裁剪为12.7 mm×150 mm的矩型样品箔条(最大可能避开缺陷部位)进行测试。铜箔表面微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察,铜箔表面粗糙度采用表面粗糙度

仪进行测试。采用电化学工作站对含不同浓度添加剂的电解液进行扫描以表征来测试其电化学作用效果,采用赫尔槽装置测试添加剂对铜箔光亮度的影响。

### 1.3 试验内容

#### 1.3.1 赫尔槽试验

试验前先利用赫尔槽装置对添加剂E-P和E-M不同用量时的光亮效果进行初步探索,为实验系统

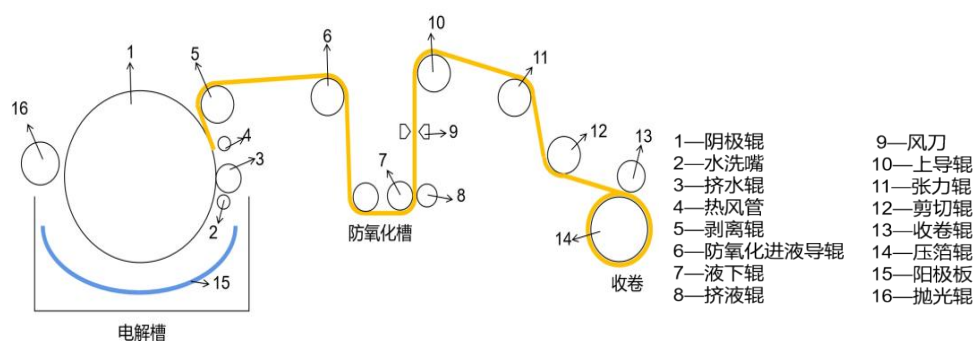


图2 铜箔制备所需装置

Fig.2 Preparation devices needed for copper foil

电解铜箔制备提供指导。在267 mL 赫尔槽中进行电镀,阳极为阳极铜板,阴极为专用铜片,电流为5 A 恒流,用气泵鼓气促使溶液处于流动状态,温度为55 ℃,电镀时间为2 min。所用电解液为溶铜罐溢流口所取的电解液,并向其加入10 mg/L 的羟乙基纤维素(HEC)和20 mg/L 的氯离子,实验过程中再分别加入0、7、11、15、20 mg/L 的添加剂E-P 和添加剂E-M。

### 1.3.2 实验系统试验

溶铜罐溶解铜料形成电解液,接着经过硅藻土过滤器,用活性炭吸附初次过滤,流入净液槽,通过计量泵控制添加剂溶液的加入量,从而探索影响电镀铜箔外观和力学性能的最佳添加剂浓度;加入添加剂的电解溶液经过二次精滤器过滤进入生箔槽,进行电镀试验,电镀铜箔均为8 μm 厚度的锂电铜箔。在试验过程中,添加剂配方共分为3种:第1种为HEC+MPS+添加剂E-P(不同浓度),第2种为HEC+明胶+添加剂E-M(不同浓度),第3种为HEC+添加剂E-M+添加剂E-P,其中第1、2种添加剂配方试验采用单因素法,第3种采用正交法,如表1所示。

表1 正交试验因素水平

Tab.1 Orthogonal test factor level

水平	A	B	C
	HEC 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	E-P 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	E-M 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )
1	6	2	2
2	8	6	6
3	10	10	10
4	12	14	14

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂对光亮度的影响

本实验利用赫尔槽探究添加剂对铜箔的光泽度的影响。如图3所示,赫尔槽试片从左侧到右侧的电流密度逐渐降低,有光泽的地方偏暗,添加剂E-P 试片的光亮度远远低于添加剂E-M 的。从图3(a)和图3(h)可以看出,在未加入添加剂E-P 和添加剂E-M 时,赫尔槽试片无光亮度;而加入添加剂E-P (图3(b)-(e))后,赫尔槽试片开始出现轻微的半光亮,随着添加剂E-P 浓度的增加,赫尔槽试片光亮区不断增加,然而浓度在20 mg/L 时,试片光亮区减小。从图3(i)-(l)可以看出,加入添加剂E-M 后试片出现了明显的光亮区,并且随着添加剂浓度的增加,试片的光亮区不断增加,但当浓度同样达到20 mg/L 时,试片的光亮区出现粗糙的裂痕,主要是由于光亮剂和整平剂是协同作用于沉积层的,而过多的光亮剂吸附在铜沉积表面阻碍了整平剂的作用,铜晶粒细化被阻碍则呈现不均匀状态<sup>[10-11]</sup>。从试验结果可以推断添加剂E-M 具有光亮剂的光亮作用,且浓度在7~20 mg/L 之间作用效果较佳。

### 2.2 添加剂对铜箔力学性能的影响

常规生产制备的铜箔其常温延伸率和高温延伸率分别为8.12%和9.56%。根据赫尔槽实验结果,利用添加剂E-P 替代明胶,添加剂E-M 替代MPS,探索不同浓度新型添加剂在HEC+MPS+E-P 和HEC+明胶+E-M 2种体系中的作用效果。2种新型添加剂的单因素试验和正交试验表及相应的结果分别列于表2和表3。由上述实验结果可知:

(1) 随着添加剂E-P 浓度的增加,铜箔常温延伸



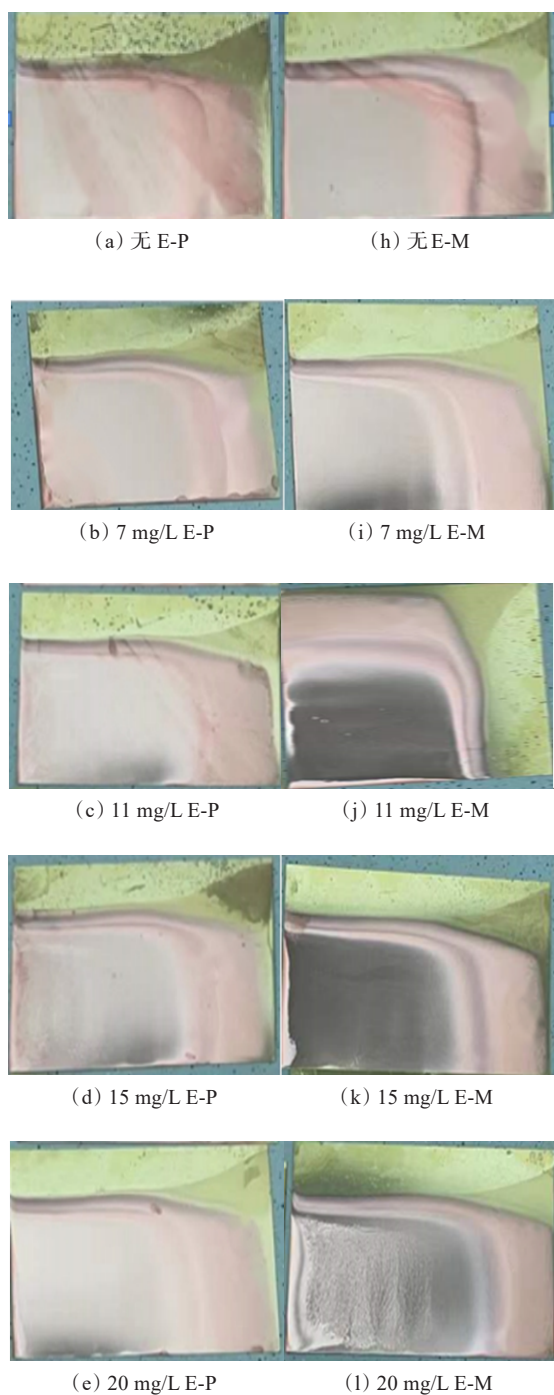


图3 添加剂浓度对赫尔槽试片外观的影响

Fig.3 The effect of additive concentration on the appearance of Hull cell test piece

率 $E_N$ 和高温延伸率 $E_H$ 均呈现出先升高后降低的变化趋势;8 mg/L添加剂E-P与空白组的铜箔延伸率指标相当;当添加剂E-P浓度为8~10 mg/L时,铜箔的延伸率明显提高;当其浓度为10~12 mg/L时,延

伸率变化不明显,但在12 mg/L时, $E_H$ 达到最大10.33%,然后降低。

(2) 随着添加剂E-M浓度的增加,铜箔延伸率 $E_N$ 和高温延伸率 $E_H$ 的变化同样呈现出先升高后降低的趋势;6 mg/L添加剂E-P与空白组的铜箔延伸率指标相当;当添加剂E-M浓度为6~10 mg/L时,铜箔的延伸率显著提高;当其浓度为10~14 mg/L时,延伸率变化不明显,但在14 mg/L时, $E_H$ 达到最大11.03%,之后显著降低。

(3) 从表3中可以看出2种添加剂共同作用时,铜箔的延伸率有明显的提高,可以推测E-P和E-M在电镀过程中存在着协同作用。当羟乙基纤维素(HEC)浓度为10和12 mg/L时,E-P和E-M的不同比例下的铜箔高温延伸率 $E_H$ 均可以提高到11%以上;当HEC为12 mg/L,E-P为6 mg/L,E-M为2 mg/L时,铜箔高温延伸率 $E_H$ 达到最大值13.87%。

由此可知,2种新型添加剂对铜箔的力学性能尤其是高温延伸率具有一定的影响,2种添加剂共同作用可以大幅度提高铜箔高温延伸率,抗拉强度都在可控合格范围内,满足客户需求。

### 2.3 铜箔的表面形态

图4为在温度 $57\pm 2^\circ\text{C}$ ,流量为 $55\text{ m}^3/\text{h}$ 的硫酸铜-硫酸电解液中,电流40 kA的条件下电解得到的铜箔的SEM图。

从图4(a)可看出,日常生产溶液中不加入添加剂E-P和E-M的铜箔表面平整性较低。图4(b)~(c)所示分别为相同工艺条件下,HEC+MPS+添加剂E-P(最佳浓度)和HEC+明胶+添加剂E-M(最佳浓度)的铜箔表面情况,镀层结晶均匀度增加,表面平整度均有一定程度的改善;图4(d)所示为相同工艺条件下,在含HEC+添加剂E-P(最佳浓度)+添加剂E-M(最佳浓度)的电解液中电镀的铜箔表面情况,可以看出,添加剂E-P和E-M共同作用后,箔面的平整性明显进一步提高。因此,从SEM图可以直观地说明添加剂E-P和E-M共同作用可以获得光亮、平整的高性能电解铜箔。

### 2.4 电镀过程中添加剂的电化学表征

试验过程中,我们对单因素试验和正交试验中延伸率最佳的添加剂配比进行了电化学扫描,得到新型添加剂的LSV曲线,如图5所示。从图中可以看出,添加剂E-P代替明胶后,电流明显增加,而添加剂E-M代替MPS后,电流进一步负移,E-P和E-M

表2 单因素试验结果  
Tab.2 Single factor test results

试验号	添加剂投加量					常温		高温	
	HEC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	MPS/ (mg·L <sup>-1</sup> )	明胶/ (mg·L <sup>-1</sup> )	E-P/ (mg·L <sup>-1</sup> )	E-M/ (mg·L <sup>-1</sup> )	(T/S <sub>N</sub> )/MPa	E <sub>N</sub> /%	(T/S <sub>H</sub> )/MPa	E <sub>H</sub> /%
空白	10	6	6	0	—	356.68	8.12	335.32	9.56
1	10	6	—	6	—	366.71	7.78	343.96	8.65
2	10	6	—	8	—	375.36	8.16	349.72	9.25
3	10	6	—	10	—	345.34	8.84	333.65	10.19
4	10	6	—	12	—	350.98	9.19	328.76	10.33
5	10	6	—	14	—	364.26	8.39	338.91	9.84
6	10	—	6	—	2	326.50	7.36	294.32	8.33
7	10	—	6	—	6	341.87	8.67	319.30	9.44
8	10	—	6	—	10	348.25	9.12	328.14	10.81
9	10	—	6	—	14	360.78	9.78	331.15	11.03
10	10	—	6	—	19	388.43	8.97	355.35	10.24

表3 正交试验结果  
Tab.3 Orthogonal test results

试验号	因素			常温		高温	
	A	B	C	(T/S <sub>N</sub> )/MPa	E <sub>N</sub> /%	(T/S <sub>H</sub> )/MPa	E <sub>H</sub> /%
1	1	1	1	342.56	8.38	313.97	9.84
2	1	2	2	346.51	9.33	329.43	10.50
3	1	3	3	343.24	10.16	328.88	11.15
4	1	4	4	338.66	9.04	323.33	10.34
5	2	1	2	340.21	8.87	322.80	10.86
6	2	2	3	338.40	10.00	321.13	11.45
7	2	3	4	336.54	9.17	319.68	10.55
8	2	4	1	341.53	9.83	325.70	11.61
9	3	1	3	342.78	10.17	327.64	11.57
10	3	2	4	337.86	10.67	323.90	12.19
11	3	3	1	346.06	10.83	328.50	13.13
12	3	4	2	338.08	9.93	326.67	12.47
13	4	1	4	341.43	9.50	328.44	11.69
14	4	2	1	339.98	10.17	320.59	13.87
15	4	3	2	342.49	10.56	318.38	13.45
16	4	4	3	338.13	9.74	325.34	12.29

共同作用后,电流明显大幅度负移,这说明各组添加剂搭配试验均表现为极化作用,抑制铜的沉积<sup>[12]</sup>,其中2种新型添加剂共同作用表现出更强的极化作用,极化作用效果:E-P+E-M>E-M+明胶>E-P+MPS。但是复合添加剂的去极化作用并不等于2种添加剂去极化作用的简单加和,一定程度上说明2种新型添加剂之间存在相互协同作用<sup>[13]</sup>。光亮剂可促进铜

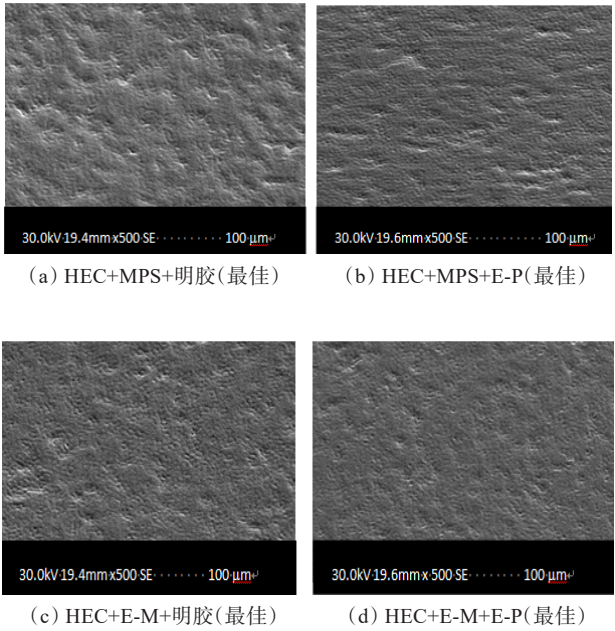


图4 不同新型添加剂作用下的铜箔SEM图  
Fig.4 The SEM photos of copper foil with different new additives

的沉积,但单独使用时容易形成大颗粒晶粒状态,而需要一种抑制剂来抑制铜晶粒的快速沉积,从而在铜沉积过程中抑制剂可以充分细化晶粒,从而促使晶粒均匀,提高铜箔的物化性能<sup>[14]</sup>,因此可以间接推断E-P起到抑制剂的作用,且与E-M协同作用更佳。

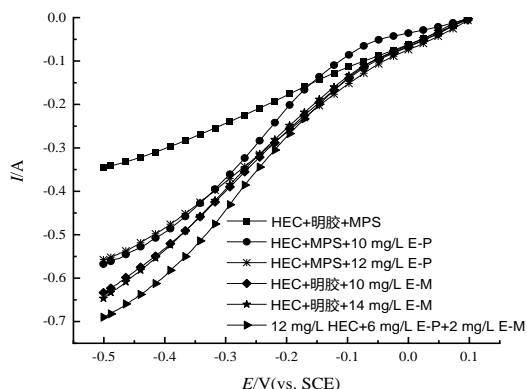


图 5 不同试验中延伸率最佳的添加剂配比的 LSV 曲线

Fig.5 The LSV curves of additives with the best elongation in different tests

### 3 结论

(1)在高延伸率锂电铜箔的制备过程中,随着添加剂 E-P 和添加剂 E-M 的增加,铜箔的延伸率均有不同程度的提高。

(2)在一定量 HEC 存在的条件下,添加剂 E-P 和添加剂 E-M 协同作用可以得到更平整紧密的铜箔镀层,所得铜箔的力学性能可以得到明显提高。

### 参考文献

- [1] 张万红,岳敏. 锂离子动力电池及其负极材料的研究现状及发展方向[J]. 新材料产业, 2006(9): 54-59.
- [2] 孟凡英. 锂离子电池现状及研究趋势[J]. 科学技术创新, 2019(5): 153-154.
- [3] Kondo K, Murakami H. Crystal growth of electrolytic Cu foils[J]. The Electrochemical Society, 2004, 151(7): C514-C518.

- [4] 罗军. 充放电条件下 LiCoO<sub>2</sub> 电池整体变形实时测试及铜箔拉伸性能分析[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [5] Woo T G, Park J J, Park I S. Initial behavior of additives and mechanical properties of copper foils on high current density[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2021, 59(5): 304-313.
- [6] Shu J, Shui M, Huang F, et al. Comparative study on surface behaviors of copper current collector in electrolyte for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(8):3006-3014.
- [7] Woo T G, Park J J, Park I S. Initial behavior of additives and mechanical properties of copper foils on high current density[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2021, 59(5): 304-313.
- [8] 张世超,叶帆,蒋涛. 电解铜箔力学性能的主要影响因素[C]. 2005 中国储能电池与动力电池及其关键材料学术研讨会会议文集, 2005: 167-173.
- [9] 徐龙,安聪,黄国平. 基于新能源电池用高延伸率超薄铜箔工艺研发[J]. 电子质量, 2021(11): 114-118.
- [10] Nagayama T, Yoshida H, Shohji I. Effect of additives in an electrolyte on mechanical properties copper foil[C]// International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2013: 73172.
- [11] 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): 69-78.
- [12] 杜荣斌,刘励昀,吴夏. 添加剂 N,N -二乙基硫脲,PEG, Cl<sup>-</sup> 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.
- [13] Vincenzo A, Cavallotti P L. Copper electrodeposition from a pH3 sulfate electrolyte[J]. Journal Applied Electrochemistry, 2002, 32: 743-753.
- [14] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 40-44.