

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.08.011

6 μm 中抗高延锂电铜箔添加剂的研究

朱杰,包能远,岳群洲,郭晓辉,白伟道,张亚娟*

(金川集团铜贵有限公司,甘肃 金昌 737100)

摘要: 为制备出同时具备抗拉性能、延伸性能及光滑镀层的双面光锂电池电解铜箔,本文开展了对镀液添加剂配方的研发和添加剂组合的设计,利用现场工艺进行生产实验,研究表征了不同配方条件下制备的铜箔的形貌及结构,并测试分析了铜箔的粗糙度、光泽度、抗拉强度等物理性能。结果表明,当选择添加剂组合为胶原蛋白-聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)-聚乙二醇(PEG)-羟乙基纤维素(HEC),添加剂浓度为胶原蛋白 1.5 mg/L、SPS 1 mg/L、PEG 1 mg/L、HEC 2 mg/L 时,制备的铜箔的物理性能最佳,抗拉强度 ≥ 340 MPa,延伸率 $\geq 9.0\%$ 。

关键词: 中抗高延;锂电铜箔;添加剂

中图分类号: TQ153.1, TM912

文献标识码: A

Studies on the additives for 6 μm medium resistance and high elongation lithium copper foil

Zhu Jie, Bao Nengyuan, Yue Qunzhou, Guo Xiaohui, Bai Weidao, Zhang Yajuan*

(Jinchuan Group Copper Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: In order to prepare double-sided electrolytic copper foil for lithium battery with tensile and extensibility properties and smooth coating at the same time, the research and development of additive formula and additive combination were carried out in this paper. Production experiments were conducted using on-site processes to study and characterize the morphology and structure of copper foils prepared under different formula conditions, and physical properties such as roughness, glossiness, and tensile strength of copper foils were tested and analyzed. The results showed that when the additive combination was selected as collagen protein-bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide (SPS), polyethylene glycol (PEG), hydroxyethyl cellulose (HEC), and the additive concentration was collagen 1.5 mg/L, SPS 1 mg/L, PEG 1 mg/L and HEC 2 mg/L, the physical properties of the prepared copper foil are the best, with tensile strength ≥ 340 MPa and elongation $\geq 9.0\%$.

Keywords: medium resistance and high elongation; lithium copper foil; additive

锂电铜箔^[1-2]根据其用途可分为动力电池用和非动力电池用(如3C、储能)两大类型,近年来,随着新能源汽车的不断发展,对汽车用锂电池的能量密度、循环次数以及电池运行温度等方面的要求不断

提高^[3]。常规锂电铜箔在经过高倍率下充放电百次以上的实验后,会出现铜箔开裂的现象,通过分析发现,常规锂电铜箔延伸率偏低是导致铜箔开裂的主要原因,若不能保证铜箔良好的延伸率,在涂布、电

收稿日期: 2023-05-17

修回日期: 2023-09-22

作者简介: 朱杰(1986—),男,硕士,高级工程师,研究方向:锂电铜箔制备工艺、电解铜箔添加剂机理研究,

email: 18993527578@126.com

*通信作者: 张亚娟, email: 635272616@qq.com

循环和过充电时,铜箔会发生龟裂或断裂,进而引起铜箔上的负极碳料粘接不牢固,增大铜箔与负极碳料的接触电阻,从而造成电池容量降低,循环寿命减短等问题,使电池成为废品,最终影响电动汽车的使用性能^[4-6]。

常规 6 μm 锂电铜箔抗拉强度为 300~330 MPa,延伸率为 4%~5%。抗拉强度和延伸率在理论上存在一定的关系,抗拉强度越大,材料就越不容易发生变形,延伸率也就越小;而稀薄材料的抗拉强度较弱,受力变形能力就较强,随着拉力增大,延伸率也越大。特别是对于超薄铜箔,在高电流密度及较短电解时间内可连续制得质量极好的铜箔。在锂电铜箔制造中起着至关重要的作用的镀液组分就是添加剂,添加剂分为无机添加剂和有机添加剂两大类。本文着重研究了 5 种添加剂对 6 μm 锂电铜箔性能的影响,分别为:胶原蛋白、聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)、聚乙二醇(PEG)、羟乙基纤维素(HEC)以及脂肪胺乙氧基磺化物(AESS)。通过实验验证并确定了最佳的添加剂配方,研究结果对铜箔工业生产过程有一定的参考价值。

1 实验方法

1.1 实验目的

制备出抗拉强度>340 MPa,延伸率>9%的厚度为 6 μm 双面光锂电铜箔产品。

1.2 实验条件

实验探究参数如下。

溶液体积:80 m³;箔机流量:45 m³/h;电流密度:6800 A/m²;实验系统的溶液浓度、温度的工艺参数与正式生产条件相同,具体见表 1。

表 1 工艺参数

Tab.1 Process parameters

条件	电解液成分		Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	温度/℃	备注
	组成	浓度/(g·L ⁻¹)			
1	Cu ²⁺	90~95	22~30	50~52	生箔系统 电解液
2	H ₂ SO ₄	10~105			

1.3 实验所需仪器设备

实验过程中使用的主要仪器有:梅特勒-托利多(上海)有限公司 ML304T 电子天平、上海-恒科学仪器有限公司 GZX-GF101-0BS-II/H 电热恒温鼓风干燥箱、德国马尔 PS10 粗糙度仪、科仕佳光电仪器有

限公司 WGG60-EJ 光泽度仪、东莞市丰颖机械设备有限公司 ZY-360 微电脑切片机、美特斯工业系统(中国)有限公司 CMT4203 微机控制电子万能试验机、日本电子公司 JSM-6510 型扫描电镜等。

1.4 性能测试

(1)采用梅特勒-托利多(上海)有限公司 ML304T 电子天平,采用刀片和取样板(100 mm×100 mm)在被测铜箔上按照从左到右的顺序依次裁剪正方形试样总共 13 张,并依次标号;用镊子将其依次放于天平里进行称重计算铜箔样品的面密度。

(2)采用上海恒科学仪器有限公司 GZX-GF101-0BS-II/H 电热恒温鼓风干燥箱,待干燥箱温度升高至设定温度后,戴好手套用坩埚钳将叠好的铜箔放于烘箱内,铜箔不能与内壁接触,关闭烘箱门,待烘箱温度达到设定温度,计时烘烤规定时间后取出试样观察是否存在氧化变色现象并做好记录。

(3)采用德国马尔 PS10 粗糙度仪,将裁剪好的试样平铺于桌面上,打开粗糙度仪,选取左、中、右三个平滑位置分别测量毛面、光面的粗糙度,并分别记录毛面和光面的 Ra、Rz 的结果,每个试样测量 6 次,最后取平均值。

(4)采用科仕佳光电仪器有限公司 WGG60-EJ 光泽度仪,将裁剪好的试样毛面朝上平铺于桌面上,打开光泽度仪,选取左、中、右三个平滑位置测量试样的光泽度并记录,每个试样测量 3 次,最后取平均值。

(5)采用东莞市丰颖机械设备有限公司 ZY-360 微电脑切片机裁剪 15 mm×200 mm 的拉伸试样,要求其表面不允许有明显的机械损伤,边部不允许出现毛刺和毛边。

(6)采用美特斯工业系统(中国)有限公司 CMT4203 微机控制电子万能试验机,将试样居中放正,分别将上、下压头夹紧,按下控制板的[开始]按钮,检测自动开始,待铜箔拉断后,在屏幕上读出最大拉应力(F_b)和标距的伸长量(ΔL),并做好记录,检测试样的抗拉强度和延伸率。

(7)采用日本电子公司 JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM)观察铜箔表面组织形貌。先从制备好的铜箔样品中截取 10 mm×10 mm 试样,用稀硝酸清除其表面氧化层,再用去离子水清洗;然后用体积分数为 25% 的盐酸溶液腐蚀 10 s 左右,再用酒精或去

离子水清洗干净,吹干后即可进行SEM分析。

1.5 实验方案

在现有锂电铜箔生产工艺基础上,选择两种添加剂分别进行实验,研究锂电铜箔抗拉强度和延伸率提升情况。

(1)添加剂选择:选用脂肪胺乙氧基磺化物和羟乙基纤维素。

(2)铜箔样品制取:在普抗普延锂电铜箔工艺的基础上,添加新的添加剂制取小样,检测铜箔各项物理性能数据,主要关注延伸率的变化。

(3)单台锂电实验系统工艺验证:在与生产线基本一致的系统上试产锂电铜箔,测试各项数据并观

察试产过程中铜箔收卷,铜箔软皱、软纹等外观质量情况。

(4)客户验证(A公司):提供卷状样品,客户进行测试验证。

(5)生产线验证:按正常生产要求跟踪验证。

2 结果及讨论

2.1 添加剂选择

现工艺添加剂为A剂胶原蛋白、B剂聚二硫二丙烷磺酸钠、C剂聚乙二醇,实验选择了两种阴极极化能力强且分散能力较好的添加剂分别为实验添加剂1和实验添加剂2进行实验研究,具体见表2。

表2 添加剂的选择

Tab.2 Selection of additives

添加剂组成	名称	类型	作用
A剂	胶原蛋白	整平剂	整平剂 ^[7] ,是能促进铜箔晶粒面心生长,但易分解的有机物,在酸性镀铜中,具有整平作用,可使铜结晶致密细腻
B剂	聚二硫二丙烷磺酸(SPS)	光亮剂	光亮剂 ^[8-9] ,是促进铜箔毛面迅速起光亮的一类添加剂,多为一些含硫有机化合物;既能整平又能光亮;可细化晶粒
C剂	聚乙二醇(PEG)	抑制剂	抑制剂 ^[10] ,是一种表面活性剂,在提高电解液的润湿性的同时可提高过电位,是细化晶粒的一类辅助添加剂
实验添加剂1	脂肪胺乙氧基磺化(AESS)	强力酸铜走位剂	AESS ^[11] 是一种强力酸铜走位剂,镀液中加入AESS能明显改善低电流密度区光亮度、整平性,同时还有一定润湿效果
实验添加剂2	羟乙基纤维素(HEC)	非离子型活性剂	羟乙基纤维素 ^[11] 属于非离子型活性剂,其能有效提升铜箔的延伸率与抗拉强度

2.2 添加剂1配方及溶液工艺研究实验

通过AESS的梯度实验发现,当AESS浓度提升至1 mg/L时,铜箔延伸率明显提高、光泽度有下降趋势,即表明AESS过量后会在铜箔表面形成一层憎水膜。通过进一步实验,将AESS与B、C组合剂同时调控,由表3方案4实验数据可知,同步增加AESS与B、C浓度后延伸率和光泽度都出现增长趋势,当再次逐渐增大用量后延伸率效果变化不大(见表3方案5)。由SEM照片(如图1所示)可观察到

AESS在含量过高或过低时,铜箔表面会出现凹凸不平的形貌。随着过量的B、C剂的加入,添加剂PEG分子自身聚集并会相互缠结,造成其对铜离子沉积的抑制作用减弱,同时,PEG团聚体会留下空隙等缺陷,使铜层致密性下降。

通过实验得出:胶原蛋白-SPS-PEG-AESS形成的复合添加剂能显著提升电极的极化能力,表明该复合添加剂对铜的电沉积能起到抑制作用。

表3 实验添加剂1(AESS)的作用效果

Tab.3 Effect of experimental additive 1 (AESS)

方案	实验添加剂/ (mg·L ⁻¹)	A剂/ (mg·L ⁻¹)	B剂/ (mg·L ⁻¹)	C剂/ (mg·L ⁻¹)	光泽度/GS	毛面Rz/ μm	抗拉强度/ MPa	延伸率/ %
1	0	1.5	1.0	1.0	255	1.40	320	3.8
2	0.5	1.5	1.0	1.0	240	1.55	351	4.1
3	1.0	1.5	1.0	1.0	196	1.54	355	7.8
4	2.0	1.5	1.5	1.5	245	1.62	354	7.1
5	2.5	1.5	2.0	2.0	260	1.62	356	7.2

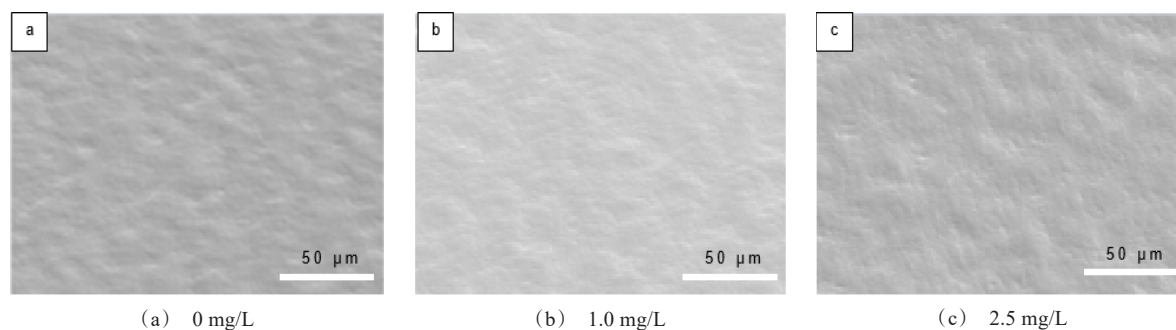


图 1 实验添加剂 1 配方条件下的铜箔表面的 SEM 图

Fig.1 SEM images of copper foil surface under the formula conditions of experimental additive 1

2.3 添加剂 2 配方及溶液工艺研究实验

通过 HEC 的梯度实验研究发现,当 HEC 的浓度从 0 mg/L 提升至 2.0 mg/L 时,延伸率逐渐提高,当增加至 2.5 mg/L 时延伸率出现下降趋势,说明此时

需要调整其他添加剂进行协调作用。如图 2 所示,加入实验添加剂 2 可以明显细化晶粒,但添加过多时表面形貌出现凹凸不平,如图 2(e) 所示。

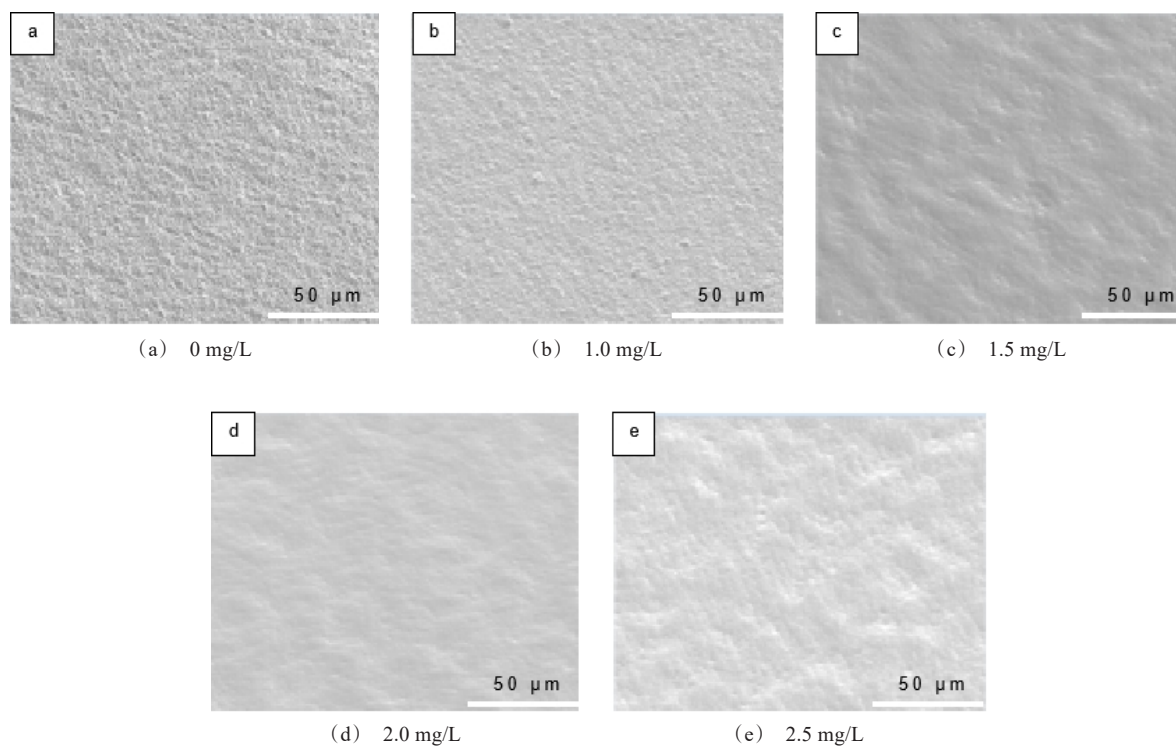


图 2 实验添加剂 2 配方条件下铜箔表面的 SEM 图

Fig.2 SEM images of copper foil surface under the formula conditions of experimental additive 2

通过实验得出:在胶原蛋白与 SPS、PEG 复合作用的基础上添加 HEC,可以同步提高铜箔的光泽度和延伸率,提升延伸率的效果较为明显(见表 4),但

抗拉强度会下降;胶原蛋白-SPS-PEG-HEC 形成的复合添加剂能显著提升电极极化能力,表明该复合添加剂对铜的电沉积能起到较好的抑制作用。

表4 实验添加剂2(HEC)的作用效果

Tab.4 Effect of experimental additive 2 (HEC)

方案	实验添加剂/ (mg·L ⁻¹)	A剂/ (mg·L ⁻¹)	B剂/ (mg·L ⁻¹)	C剂/ (mg·L ⁻¹)	光泽度/GS	毛面Rz/μm	抗拉强度/ MPa	延伸率/%
1	0	1.5	1.0	1.0	55	3.12	310	3.4
2	0.5	1.5	1.0	1.0	60	2.44	378	4.0
3	1.0	1.5	1.0	1.0	95	1.87	367	8.7
4	1.5	1.5	1.0	1.0	150	1.85	361	8.9
5	2.0	1.5	1.0	1.0	211	1.54	355	9.3
6	2.5	1.5	1.0	1.0	120	2.11	332	9.0

2.4 添加剂配方及溶液工艺的确定

根据样品的测试结果,两种添加剂都能提升延伸率,但添加剂2的可调范围更宽,对其他药剂影响较小,因此,确定采用实验添加剂2与A剂胶原蛋白、B剂聚二硫二丙烷磺酸钠、C剂聚乙二醇组合进行工业化实验验证。溶液方案与小试方案(表4方案5)一致。

3 工业化实验验证

通过上述小试确定实验方案,在大系统上进行工业化实验,实验系统条件如下:系统溶液体积为80 m³,箔机流量为45 m³/h,进液浓度、温度的工艺参数与小试实验条件相同,实验结果见表5。

两种锂电铜箔的XRD谱图如图3所示。通过对两种产品的XRD谱图进行分析,可以看出:胶原蛋白-SPS-PEG-HEC形成的复合添加剂更有利于(220)择优取向,能有效提升铜箔的延伸率与抗拉强度,可调节晶体的生长速率,促进铜箔晶面由(111)、(200)向(220)择优取向,对铜箔的电沉积起到抑制作用,可促进镀层均匀致密,改善深镀效果。

将工业实验制得的6 μm锂电铜箔与A公司检测数据进行对标,对标项目均满足中抗高延锂电铜箔产品的性能要求,对标结果如表6所示,铜箔抗拉强度均大于340 MPa,延伸率均大于9%。

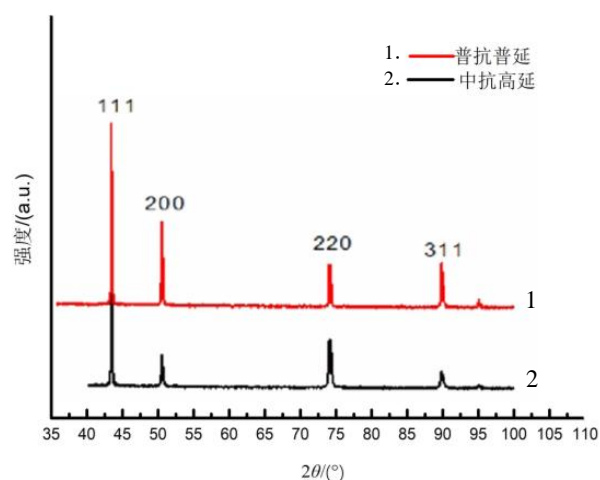


图3 普抗普延锂电铜箔和中抗高延锂电铜箔XRD谱图
Fig.3 XRD spectra of general resistance and medium resistance high resistance lithium copper foil

表5 工业化实验检验结果

Tab.5 The test results of industrialization experiments

方案	规格/μm	基重/ (g·m ⁻²)	亮面Ra/μm	亮面Rz/μm	毛面Ra/μm	毛面Rz/μm	高温抗拉强度/ MPa	高温延伸率/%	毛面光泽度
样品1	6	53.45	0.29	1.62	0.24	1.57	352	9.1	154.2
样品2	6	53.65	0.28	1.52	0.24	1.61	349	9.3	126.5
样品3	6	53.52	0.31	1.71	0.23	1.73	346	9.3	112.2
样品4	6	53.22	0.27	1.64	0.22	1.67	353	9.7	101.3
样品5	6	53.25	0.32	1.78	0.25	1.99	348	9.6	103.5
样品6	6	53.24	0.32	1.75	0.26	1.84	361	9.1	128.4
样品7	6	53.15	0.29	1.55	0.25	1.48	360	9.3	134.3
样品8	6	53.55	0.31	1.63	0.26	1.69	354	9.5	107.7
样品9	6	53.14	0.28	1.74	0.24	1.59	357	9.4	140.2

表 6 6 μm 锂电铜箔与 A 公司检测对标数据
Tab.6 The testing benchmarking data of 6 μm lithium copper foil and company A

对标项目	MD 抗拉强度/(kg·mm ⁻²)		MD 延伸率/%		面密度/(g·m ⁻²)	
规格	33~40		≥3.50		52~56	
公差带	7		-0.35		4	
测试方	供应商	厂内	供应商	厂内	供应商	厂内
样品 1	38.18	37.41	9.47	10.25	54.82	55.05
样品 2	37.22	36.44	9.26	9.22	52.94	52.91
样品 3	35.26	34.14	9.07	9.59	53.55	53.58
样品 4	34.46	34.40	10.08	9.24	53.89	53.98
样品 5	36.29	36.94	9.09	9.33	54.57	54.55
样品 6	36.28	35.87	9.10	9.23	53.95	54.01
MSA	通过	通过	通过	通过	通过	通过
配对 $P(\geq 0.05)$	0.263		0.907		0.192	
相关系数 $R(r>0.6319)$	0.887		0.000		0.755	
回归 $P(\leq 0.05)$	—		—		—	
均值差 ($\leq 1/10$ 公差带)	0.676		0.874		-0.350	
结果	通过		通过		通过	

4 结论

通过对两种添加剂的实验研究发现,胶原蛋白-SPS-PEG-AESS 与胶原蛋白-SPS-PEG-HEC 形成的复合添加剂均可达到提升电极极化能力的目的,但胶原蛋白-SPS-PEG-HEC 添加剂工艺在显著提升延伸率的基础上,还具有一定的可控性,因此,为解决传统添加剂配方存在的缺陷,选用胶原蛋白浓度为 1.5 mg/L、聚二硫二丙烷磺酸钠浓度为 1 mg/L、聚乙二醇浓度为 1 mg/L、羟乙基纤维素浓度为 2 mg/L 的配比组成新的添加剂配方,开发出了 6 μm 中抗拉强度高延伸率锂电铜箔产品,其抗拉强度≥340 MPa,延伸率≥9.0%,且产品已获得了用户的验证通过。

锂电铜箔作为锂离子电池制造,电子产品、电气工业生产的主要原材料,其性能的优劣影响着整个产业的发展。在锂电铜箔的制备中,添加剂起着极为重要的作用,添加不同成分添加剂,将会直接影响到铜箔的物理性能以及电沉积层的形态和结构。为满足未来电子电气等产业的发展需求,制备具有中抗拉性、高延伸率、高稳定性性能的电解铜箔是必然趋势。

参考文献

[1] 胡增开. 锂电铜箔高效生产工艺研究[J]. 福建冶金, 2022, 51(6): 30-32, 66.

[2] 胡增开. 添加剂对提升极薄锂电铜箔延伸率的研究[J]. 化工管理, 2022(20): 141-143.

[3] 王帅. 我国电解铜箔技术现状与趋势前瞻[J]. 有色金属加工, 2023, 52(1): 9-11.

[4] 樊斌锋, 姬琳, 王庆福, 等. 有机添加剂对极薄锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(7): 43-46.

[5] 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.

[6] 何铁帅, 樊斌锋, 彭肖林, 等. 极薄高安全性能锂电铜箔的工艺研究[J]. 山东工业技术, 2020(6): 124-127.

[7] 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.

[8] 宋言, 朱若林, 林毅, 等. 光亮剂对锂电铜箔表面质量的影响研究[J]. 铜业工程, 2022(3): 6-9.

[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] 朱若林, 宋言, 代泽宇, 等. 聚乙二醇对锂电铜箔组织性能的影响[J]. 铜业工程, 2022(4): 9-11, 20.

[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): 69-79.