

锂电池用 3D 多孔铜箔研究进展

秦丽娟, 王 宇, 魏甲明, 严大洲

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 海淀 100038)

[摘 要] 电解铜箔作为负极集流体是锂电池的重要组成部分, 决定了锂电池的内阻, 并影响电池的循环寿命以及稳定性。随着对锂电池能量密度和循环寿命要求的提高, 对电解铜箔的相关性能如比表面积、微观形貌等要求也越来越高。3D 多孔铜箔因其不同形式的多孔结构, 较现有的平面铜箔具有更大的比表面积, 可以有效提升锂离子电池的稳定性和循环寿命。推进 3D 多孔铜箔的商业化应用已经成为现阶段锂离子电池负极材料研究的主要方向之一。本文综述了不同形式的多孔铜集流体制备的工艺以及其相关性能测试, 通过总结表明多孔铜负极集流体对提升锂离子电池性能具有重要意义。本文旨在为铜箔生产与研发人员提供参考。

[关键词] 多孔铜箔; 负极集流体; 锂离子电池; 金属基负极材料

[中图分类号] TF803.2⁺7; TG146.1⁺1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0073-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.010

0 引言

锂离子电池因其安全、成本低、性能优异, 广泛应用于便携式电子设备、大规模储能设备、电动汽车等领域, 是一种优秀的二次能源装置^[1]。典型的锂离子电池由阳极、阴极、隔膜、电解液和集流体组成, 阳极的主要材料有 LiNiMnCoO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等, 阴极主要使用石墨。为了提高锂离子电池的能量密度等性能参数, 阴极材料石墨中还会掺杂 SiO_x 等, 以此为背景对锂电池所使用材料开展了广泛的研究^[2-3]。

铜箔具有优良的导电性和力学性能, 目前是锂离子电池负极集流体的首选^[4-5], 近年来很多研究者也在积极寻找适应电池发展的新型集流体。电池负极的生产过程是将配好的负极活性物质浆料均匀涂覆在铜箔表面, 经干燥、滚压、分切等工序形成产品负极。因此, 铜箔除在导电性、表面粗糙度、光泽度等方面满足电池负极性能要求外, 还要在抗拉强

度、延伸率等力学性能方面满足电池负极的加工要求。此外, 随着高能量密度的硅碳 (SiC)、锂 (Li)、锡 (Sn)、锑 (Sb) 等金属负极材料的应用^[6], 对承载负极材料的铜箔提出了更多要求。近年来很多研究人员从负极集流体铜箔的角度试图缓解和解决硅碳、锂金属等负极材料在循环放电过程中出现的体积变化和枝晶等问题。一些研究表明, 多孔结构铜箔可以有效提高比表面积, 增加集流体与活性材料的接触面积, 为负极材料的膨胀、收缩提供一定缓冲空间, 同时可以增加其黏附性, 避免负极材料脱落, 进而增强电池的循环性能^[7]。多孔结构还能抑制锂金属在充放电过程中锂枝晶的形成, 解决因枝晶形成带来的电池安全性问题^[8-9]。

多孔铜箔的制备方法不仅决定了铜箔产品的导电性、轻量化以及活性物质负载量等性能, 而且制备方法是否简单易行、设备成熟、生产成本经济也是其能否实现量化生产的关键, 本文总结了模板法、脱合金法、粉末烧结法、化学法以及铜网编织法等多孔铜集流体的制备工艺及其对电池性能影响的研究现状, 并对未来 3D 多孔铜集流体的发展提出展望。

1 3D 多孔铜的制备

由于制备多孔铜的方法不同^[10], 其孔的形式、

[收稿日期] 2022-10-20

[第一作者] 秦丽娟(1979—), 上海人, 博士, 高级工程师, 主要从事电解铜箔工艺与设备的研发工作。

[引用格式] 秦丽娟, 王宇, 付云枫, 等. 锂电池用 3D 多孔铜箔研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 73-80.

大小和孔隙率也不同,现阶段孔的主要制备方法主要有以下几种:利用 CO₂激光和印刷模板在铜箔上直接加工形成微细通孔^[11];利用氢气泡模板^[12-13]、葡聚糖模板^[14]等制备工艺形成泡沫状孔洞;利用脱合金法^[15-16]和粉末烧结法^[17]制备形成

不规则形孔洞;采用铜丝编织形成网孔;利用化学法在表面制备形成纤维骨架孔^[7]。孔的形式、大小和孔隙率等受制备工艺影响较大,因此性能差异也较大。多孔铜集流体主要的几种制备方法及工艺优缺点见表 1。

表 1 3D 多孔铜集流体的制备方法及产品特点

Table 1 Preparation method and product characteristics of 3D porous copper current collector

| 制备方法 | 方法分类 | 孔径形式特点 | 工艺方法特点 | 多孔集流体特点 |
|-----------------------|---|--------------------------------|--|-----------------------------|
| 模板法 | 氢气泡模板法 ^[12-13] | 孔径跨度大,5 μm ~ 5 mm | 高酸,高电流密度;成本低,流程短 | 结构疏松,机械强度低 |
| | 有机物模板法 ^[14,18-19] | 孔径小,1.7 nm ~ 10 nm | 控制表面活性剂胶束形式和大小;成本高,过程控制难度大 | 比表面积高,机械强度高,电化学性能稳定 |
| | 印刷模板法 ^[11] | 通孔 | 控制油墨点大小;工艺相对较成熟,适合大规模工业生产 | 通孔铜集流体在负极材料压制和电池装配过程中有一定难度 |
| 脱合金法 | 化学脱合金 ^[15,20,21,22] | 孔径均匀,约 50 nm | 制备固定配比合金,在碱性溶液中长时间浸泡;成本低,对设备要求高 | 孔隙大小均匀,机械强度高,应用于锂电池还需解决厚度问题 |
| | 物理脱合金 ^[16] 电化学去合金 ^[23] | 孔径 0.5 μm ~ 5 μm 孔径 2 μm 以下 | 控制合金元素比例;高温真空;对设备要求高 | 孔隙为微米级,多孔结构有规律 |
| 粉末烧结法 ^[24] | — | 孔径 215 μm ~ 760 μm | 工艺成熟,成本较低,设备要求高 | 孔径较大,机械性能较低 |
| 化学法 ^[7] | — | 纤维状、轮状、针状、中空状等 | 通过控制工艺参数制备不同形式的三维立体多孔;工艺和设备相对简单,易实现工业连续化生产 | 比表面积大,立体纤维状在铜基体上形成,机械强度高 |
| 编织法 ^[25] | — | 通孔,孔径 48 μm ~ 150 μm | 工艺和设备简单 | 通孔缺点同印刷模板法,孔径较大 |

1.1 模板法

1.1.1 氢气泡模板法

氢气泡模板法^[12-13]是在电沉积技术上发展起来的,使铜在阴极析出的同时产生大量氢气泡,铜离子在阴极表面的氢气泡之间的孔隙沉积,阴极上不断产生的氢气泡成为铜沉积模板,形成立体网状多孔铜箔,形成原理如图 1 所示。采用氢气泡作为模

板进行电沉积,可制备出高孔隙率、高比表面积的多孔铜。氢气泡模板法的优点是流程短,不需要考虑模板的溶解问题,缺点是由于气泡间相互凝聚,导致孔隙大小不易控制、结构疏松、铜金属机械强度较低难以剥离。氢气泡模板法制备的多孔结构铜的孔径跨度较大,一般为 5 μm ~ 5 mm。同时,由于制备时无法精确控制形成的氢气泡形态,导致铜沉积后的

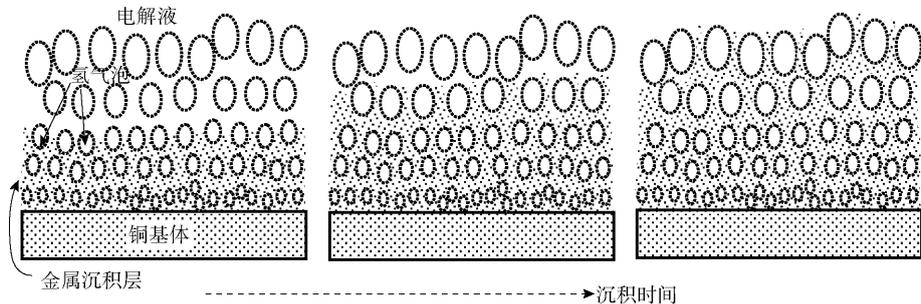


图 1 氢气泡模板法制备多孔铜箔的原理^[12]

Fig. 1 Description of formation process of metal foams with H₂ bubbles

机械性能较差。

1.1.2 有机物模板法

有研究者利用表面活性剂形成胶束作为多孔模板^[18],表面活性剂在临界胶束浓度下形成一定形状的胶束,将金属胶体与表面活性剂混合,再通过电沉积方法将金属沉积成型,再用大量的水清洗表面活性剂。该方法通过控制表面活性剂形成胶束的不同形貌和结构从而得到不同三维结构的多孔金属,孔径相对较小,一般为1.7~10 nm。按照以上原理还可制备金属化合物及复合金属的多孔材料,但是此种方法成本高、工艺复杂、过程控制难度大,大规模生产工艺参数的调控较困难。

1.1.3 印刷模板法

印刷模板法^[11]是利用丝网印刷技术配合绝缘油墨,在电解阴极表面涂上均匀的绝缘油墨点阵,制备拥有连续点阵的印刷模板,电解液中的铜离子在印刷模板上沉积后形成多孔铜箔,制备原理如图2所示。印刷模板法制备的多孔铜箔厚度为9 μm,孔密度达到10 534 孔/cm²,为排列规则的通孔,如图3所示。此方法通过制备油墨点阵极板,再通过电沉积的方式进行多孔铜箔制备,理论上制备出了可用的多孔铜箔,但尚处于实验室阶段,机械化油墨点阵机是改进技术的关键,同时对于电镀液的调控也比较严格。

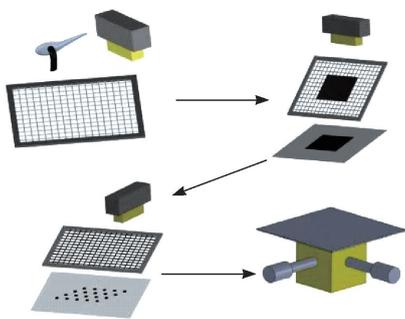


图2 印刷模板制备流程^[11]

Fig. 2 Process of screen printing template^[11]

1.2 脱合金法

脱合金法是通过选择性溶解预制好的合金中的某一种或几种金属得到多孔结构金属的方法^[21-22]。该方法根据金属活泼性差异,通过腐蚀除去合金中活性较高的金属,制备多孔结构的材料。根据腐蚀条件分为化学去合金法、物理去合金法和电化学去合金法。化学去合金法是根据金属电位不同采用化

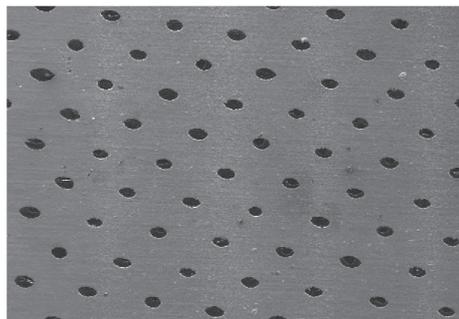


图3 印刷模板法制备的多孔铜箔^[11]

Fig. 3 Porous copper foil with screen printing template^[11]

学试剂脱除电位较低金属;物理去合金法^[16]是在真空和高温下利用金属的不同饱和蒸气压,气化金属的同时再利用合金内部产生的浓度差扩散作用而形成多孔结构;电化学脱合金法是利用电化学工作站的循环伏安扫描法、恒电流法或恒电压法对材料进行刻蚀从而形成相应的孔洞结构。

有研究表明通过脱合金法可以制备出多种金属材料金、铜、镍等的纳米多孔结构材料,Liu^[15]使用脱合金法制备了锂离子电池阳极使用的3D多孔结构铜,首先用电子束熔炼法制备Cu-Al合金,再将Cu-Al合金在一定碱性溶液中浸泡刻蚀得到多孔铜箔,如图4所示。通过这种方法制备的多孔铜箔孔径为50 nm,孔径越小锂离子电池的锂离子迁移的路径越短,活性物质的容量越大。

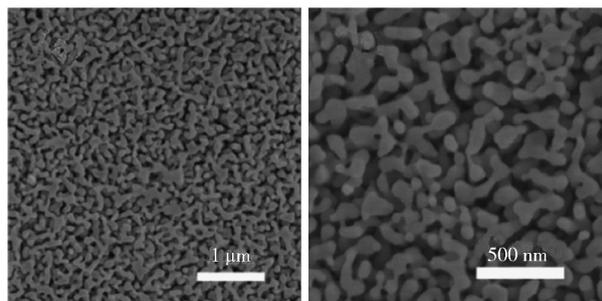


图4 化学脱合金法多孔铜箔表面形貌^[15]

Fig. 4 Micrographs of Cu foams produced by dealloying^[15]

党扬扬等^[23]将黄铜作为基体材料,利用铜和锌电位差,将黄铜置于溶液中形成原电池,通过锌的腐蚀形成多孔结构铜基体。并以该多孔铜基体作为锂离子电池的负极集流体,对装配的纽扣电池进行性

能测试,结果表明多孔结构的铜基体为锂金属在负极沉积时提供更多空间,有效抑制了锂枝晶的形成,提高了锂金属电池的稳定性。

1.3 粉末烧结法

粉末烧结法是制备多孔金属材料的主要方法之一,潘登等^[24]将金属粉末与添加剂混合,通过压制、干燥、烧结等工艺制备具有一定孔隙率的多孔铜集

流体,如图5所示。采用无水碳酸钾作为造孔剂与电解铜粉混合制备多孔铜集流体,可通过控制无水碳酸钾的粒径和用量来控制多孔铜集流体的孔隙率及力学性能。采用粉末冶金方法制备多孔铜集流体,再在多孔铜集流体上化学镀 Sn 成为锂电池的 Sn 负极,放电比容量可达 952.1 mAhg^{-1} 。

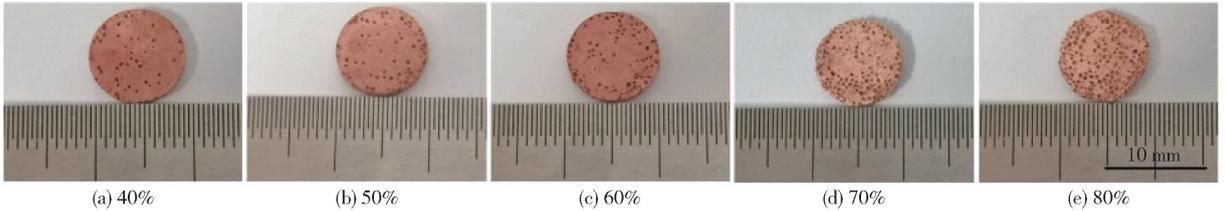


图5 粉末烧结法制备的3D铜集流体^[24]

Fig.5 3D Cu produced by sintering of powder^[24]

1.4 化学法

化学法制备多孔铜箔是以铜箔为基体,通过化学法在铜基体上制备不同形状大小的氢氧化铜或氧化铜纤维状骨架。中国科学院化学研究所的 Yang 等^[7]利用氨溶液处理铜箔,然后在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 H_2/Ar 混合气体中还原得到纤维状骨架型铜集流体,如图6所示。试验结果显示,采用此种方法制备的3D多孔铜箔用于锂金属电池能有效抑制锂枝晶的形成。使用多孔铜箔作为集流体,铜良好的导电性使超快能力传输成为可能,避免引入黏结剂和其他辅助材料。另外,一步湿法制备多孔铜箔相比其他制备方法工艺和设备相对简单,而且通过控制制备工

艺条件,可以制备不同形状和尺寸的氢氧化铜,例如纤维状、轮状、针状、中空状等。不同形状的 CuO 或 Cu 多孔结构具有高比表面积,为负极活性材料提供了更多空间,提高了储能能力。

1.5 铜丝编织法

浙江大学的 Li 等^[25]利用铜制丝网为原材料,通过编织制备出了孔大小一致、分布均匀的三维铜网集流体,并在铜网上复合锂制成锂电池负极。首先将锂金属(厚度为 0.45 mm , MTI)切割成直径为 11.1 mm 的圆形金属箔;然后制备不同目数的铜网;再将铜网和圆形金属锂片进行冲压,直至铜网完全嵌入锂金属中。具体的铜网编制法制备3D铜箔的

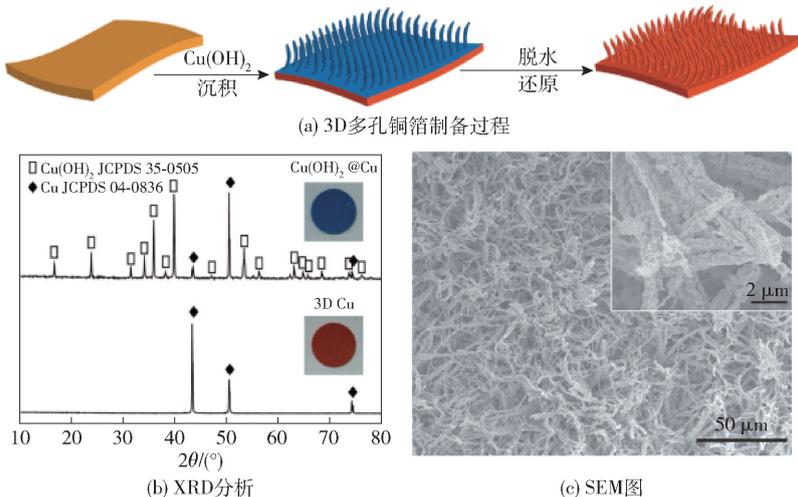


图6 3D骨架铜集流体的制备^[7]

Fig.6 3D Cu produced by chemical method^[7]

路线如图7所示, 编织法的3D多孔铜集流体制作工艺简单, 没有化学反应、高温相变等工艺过程, 容易实现工业化生产。

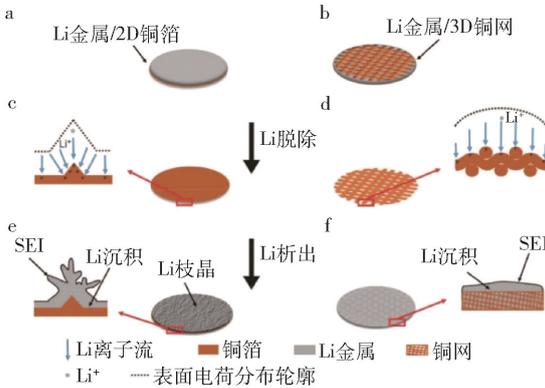


图7 铜网编织法制备3D铜箔的剥板示意图^[25]

Fig. 7 Schematic paragraphs of the stripping-plating process^[25]

2 3D多孔铜集流体对锂电池性能的影响

2.1 电化学性能提升

铜箔在锂电池中作为负极的支撑体和集流体, 表面活性、电导率、抗氧化性和自身的重量均直接影响锂电池的能量密度、循环性能等指标。随着对锂离子电池要求的提高, SiC、Sn、Li金属等新型负极得到广泛研究, 而且其理论容量都远远高于石墨, 但新型负极使用存在的问题也非常突出, 比如充放电过程中的体积变化大、易生成锂枝晶等, 3D多孔铜箔已经成为解决上述问题的途径之一。相比普通平面电解铜箔, 许多研究表明3D多孔铜箔可以有效改善负极材料的体积膨胀收缩问题, 从而提高电池的能量密度和倍率。

Fan X Y等^[26]对比使用多孔铜箔和普通平面铜箔作为集流体考察 CoSn_3 合金负极的容量和循环性能, 氢气模板法制备的多孔铜箔上电沉积 CoSn_3 合金负极首次放电和充电容量分别为726 mAh/g和563 mAh/g, 经过循环50次后其容量仍能保持在70%以上, 是同等条件下普通平面铜箔的3倍以上。上述结果表明利用氢气模板法制备的多孔铜箔比普通平面铜箔具有更大的容量和更稳定的循环性能。

汪利民等^[19]通过有机物模板法制备3D多孔铜

箔, 并分别采用3D铜箔和平面铜箔为工作电极, 与锂片一起组装对电极的半电池, 对锂金属电池可逆性进行研究。研究发现, 当电流密度为 2 mA/cm^2 时, 3D铜箔性能非常稳定, 在200圈循环测试后库伦效率达到97.6%, 而平面铜箔电池在13圈循环测试内保持相对较高的库伦效率, 但随后就发生剧烈波动, 偏离较大; 当电流密度增大到 4 mA/cm^2 时, 3D铜箔电池在62圈循环测试内保持了平稳的电压区间和高达97.1%的平均库伦效率, 而平板铜箔电池在几个循环测试后库伦效率迅速降到10%以下, 电池几乎失效。

黄隆等^[11]利用印刷模板法制备多孔铜箔, 并对其电化学性能进行分析, 研究了多孔铜箔最佳参数组合与平面铜箔的电池性能差异, 在 2 mg/cm^2 和 45.8 mg/cm^2 载量下测试这2种铜箔集流体所组成的锂离子电池石墨负极电化学性能。研究发现, 在 2 mg/cm^2 的低载量下进行单面涂覆, 多孔铜箔集流体所组成的电池在电化学阻抗、充放电循环和倍率性能等, 同条件下均高于平面铜箔集流体所组成的电池; 在 45.8 mg/cm^2 的高载量下, 发现单面和双面涂覆2种方式的多孔铜箔电池性能远超平面铜箔。

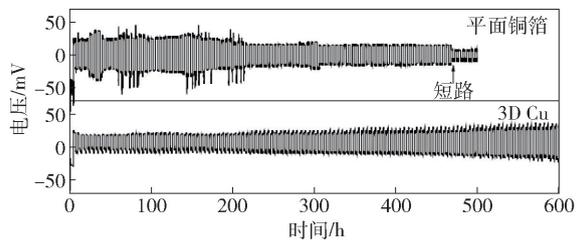
Yun Q等^[20]将Cu-Zn合金利用化学脱合金法制备3D多孔铜集流体, 并以Li金属作为负极材料制备电池, 能量密度提高到 2 mAh/cm^2 ; 3D多孔铜作为负极集流体时, 负极材料的体积膨胀率为153%, 明显低于普通平面铜箔时的体积膨胀率330%; 循环300次后, 3D多孔铜制备的电池容量保持率在89.7%, 远高于普通平面铜箔的58%。以上结果证明了多孔结构由于具有高的比表面积, 抑制了Li枝晶的形成, 为Li形核提供了更多点位。

陈剑宇^[17]利用粉末冶金法制备3D多孔铜集流体, 并组装成电池进行测试, 得出以下结论。电化学分析结果表明, 相比于普通平面铜箔集流体, 3D多孔铜集流体具有低过电势和更均匀的电流, 可以在负极上形成稳定的钝化层, 抑制锂枝晶的生长。倍率性能测试结果表明, 在2C和3C的倍率下, 采用3D多孔铜箔集流体全电池的放电比容量分别为141 mAh/g和133 mAh/g, 同等条件下, 采用平面铜箔集流体的全电池的放电比容量仅为40 mAh/g和16 mAh/g; 在5C和10C高倍率下, 使用多孔铜箔集流体的全电池放电比容量仍可达到118 mAh/g和90 mAh/g, 平面铜箔集流体的全电池放电比容量趋

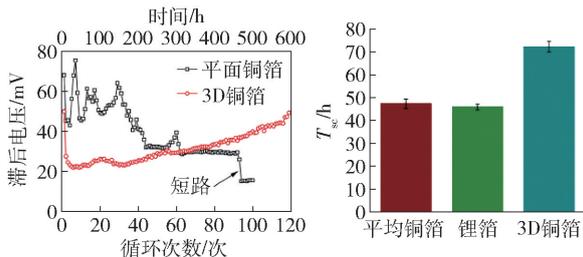
近于0。

2.2 安全性提升

对采用3D骨架铜集流体封装的锂金属电池的电性能进行测试,结果如图8所示。图8(a)显示,普通铜箔的锂电池循环400次以后出现了短路的现象,原因是锂金属循环放电形成了枝晶,枝晶刺破了隔膜导致了电池短路,循环过程中电压的迟滞现象严重(图8(b)),而3D锂电铜箔封装的锂金属电池循环600次没有发生短路现象,表明锂金属循环过程中锂枝晶被明显抑制,避免了电池短路,因此电压变化更加均匀。以上试验结果表明,3D骨架铜集流体能很好解决锂金属电池锂枝晶问题,为锂金属电池的安全性提供了保障。



(a) 恒电流极化曲线



(b) 不同铜集流体在电流 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时Li金属充放电的平均滞后电压

(c) 不同铜集流体在电流 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的平均短时电流 T_{sc}

图8 使用化学法3D铜集流体的锂电池电化学性能测试^[7]

Fig.8 Electrochemical performance of Li metal anodes with 3D Cu

何伟等^[27]利用电镀法在泡沫铜的骨架上制备了枝晶铜(图9),并对比测试了2种铜负极集流体(普通平面铜箔和镀泡沫铜)分别封装电池后的电性能,钴酸锂为正极活性物质。图10中,1C倍率下对采用普通平面铜箔负极的电池进行循环测试,350圈后比容量从最高的139 mAh/g衰减到58 mAh/g,容量保持率为41.73%;相比之下,电镀泡沫铜负极350圈循环后比容量为102 mAh/g,保持率达到67%。试验结果显示,电镀泡沫铜负极电

池锂离子的消耗相对较慢,而由于锂离子的消耗主要是由SEI膜和非活性锂“死锂”引起的,进而证实多孔铜箔具有稳定SEI膜和抑制“死锂”的作用。

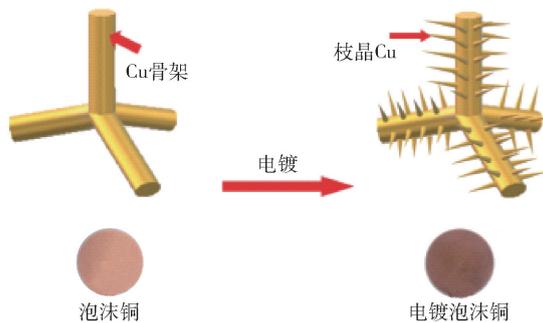


图9 电镀泡沫铜制备过程示意图^[27]

Fig.9 Schematic diagram of the electroplated Cu foam fabrication process

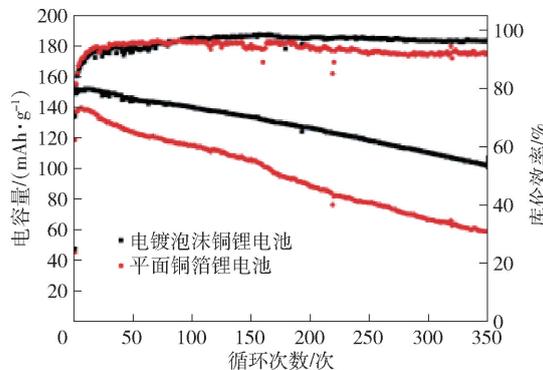


图10 1C的倍率下平面铜箔和电镀泡沫铜封装电池循环性能测试结果^[25]

Fig.10 Cycling performance with $\text{LiCoO}_2/\text{electroplated Cu foam}$ and $\text{LiCoO}_2/\text{planar Cu}$ at 1C, respectively

文献[12]的电池性能测试表明,铜网材料在100次循环时显示出93.8%的库伦效率,而普通铜箔在70次循环时效率仅为30.9%。如图11所示,普通铜箔封装的锂金属电池,随着循环次数的提高,充放电电压出现明显的滞后现象,但是3D结构铜网封装的电池充放电电压没有明显的滞后,较稳定。普通铜箔的封装电池出现电压突然出现下降的现象,表明电池中的锂金属形成锂枝晶,导致电池短路。

以上研究表明,3D多孔铜集流体能够有效解决新一代锂电池负极材料在实际应用过程中出现的一些关键问题,使Li、Sn、SiC等负极材料产业化应用

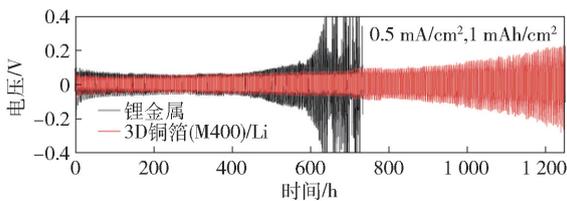


图 11 3D 结构铜网和普通铜箔对锂金属电池循环性能的影响^[23]

Fig. 11 Galvanostatic cycling performance of 3D Cu/Li composite electrode and Li/Cu using planar copper foil electrode^[23]

成为可能。3D 多孔铜集流体的研究与负极材料的性能密切相关,因此需要针对特定负极材料,选择易实现工业化生产的 3D 多孔铜集流体制备方法,详细研究工艺条件对 3D 多孔铜集流体孔径形式、孔径大小以及相应电池的能量密度、循环效率、循环次数等电池性能的影响,并在此基础上开发成套生产设备,从而实现 3D 多孔铜集流体产业化。目前研究多数集中在制备出的 3D 多孔铜集流体是否有效的基础研究阶段。

3 3D 多孔铜集流体的发展趋势与展望

大量研究证明,多孔铜集流体是未来铜箔集流体发展的重要方向之一,对 3D 多孔铜集流体制备方法及新型负极材料的大量研究,必然会推动锂电池的更新换代。制备工艺和方法决定了 3D 多孔铜集流体的比表面积、机械性能及其与负极材料的黏附性和负极导电性等。现有文献关于 3D 多孔铜集流体对锂电池性能的具体影响一方面缺乏深入研究,另一方面在相应制备方法的工业化生产上也还需要加快探索。未来,找到低能耗、设备成熟且易实现规模生产的方法,制备出低质量、可调孔径、高导电率、机械性能好的多孔铜箔集流体是新型锂离子电池负极材料发展的一个方向,对提升锂离子电池性能具有重要意义。

[参考文献]

[1] J M Tarascon, D. Guyomard. The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ rocking-chair system; a review[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(9): 1221 - 1231.

[2] J M Tarascon, M Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359 - 367.

[3] A S Arico, P Bruce, B Scrosati, et al. Nanostructured materials

for advanced energy conversion and storage devices[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366 - 377.

[4] Vinodkumar Etacheri, Rotem Marom, Ran Elazari, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries; a review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3243 - 3262

[5] 牛慧贤. 铜箔在锂离子电池中的应用与发展现状[J]. *稀有金属*, 2005, 29(6): 898 - 901.

NIU Huixian. Application and development of copper foil in Li-ion battery production[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2005, 29(6): 898 - 901.

[6] Kim Y L, Sun Y K, Lee S M. Enhance delectrochemical performance of Silicon Based Anode Material by Using Current Collector with Modified Surface Morphology[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(13): 4500 - 4504.

[7] Chunpeng Yang, Yaxia Yin, Shuai Feng Zhang, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes[J]. *Nature communications*, 2015, 6(1): 1 - 9.

[8] Wang Ning, Hang Tao, Ling Huiqin, et al. High performance Si-based 3D Cunanostructured electrode assembly for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Material Chemiatry, A*. 2015, 3(22): 11912 - 11919.

[9] Tingting Xia, Tongxiang Liang, Ze'en Xiao, et al. Nanograined copper foil as a high-performance collector for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 1 - 10.

[10] Hideo Nakajima, Takuya Ide. Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores[J]. *Materials Science Forum*, 2018, 933: 49 - 54.

[11] 黄隆. 印刷模板法制备多孔铜箔及其锂离子电池集流体应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.

HUANG Long. Preparation of porous copper foils by printed templates method and a study on their application in lithium ion battery current collector[J]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

[12] H C Shin, J Dong, M Liu. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(19): 1610 - 1614.

[13] 徐宏刚, 王碧侠, 王子钰, 等. 氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜的工艺参数研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(5): 115 - 119.

XU Honggang, WANG Bixia, WANG Ziyu, et al. Process parameters for three-dimensional porous copper prepared by electro-deposition with hydrogen bubble template[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(5): 115 - 119.

[14] V Ganesh, V Lakshminarayanan. Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(21): 3561 - 3572.

[15] Liu D Q, Yang Z B, Wang P, et al. Preparation of 3D nanoporous copper-supported cuprous oxide for high-performance lithium ion battery anodes. [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1917

[16] Y B Ren, Y X Sun, K Yang. Study on micron porous copper prepared by physical vacuum dealloying[J]. *Acta Metallurgica*

- Sinica (English Letters), 2016, 29(12): 1144–1147.
- [17] 陈剑宇. 三维多孔铜集流体的制备及稳定金属锂负极的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
CHEN Jianyu. Preparation of three-dimensional porous copper collector and study on stabilizing Li metal anodes[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2019.
- [18] G S Attard, P N Bartlett, N R B Coleman, et al. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases[J]. Science, 1997, 278(5339): 838–840.
- [19] 汪利民. 相转换法制备的多孔集流体在锂全金属电池的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
WANG Limin. Application of porous current collectors prepared by phase inversion method in lithium metal batteries[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [20] YUN Qinbai, HE Yanbing, LV Wei, et al. Chemical dealloying derived 3D porous current collector for Li metal anodes[J]. Advanced Materials, 2016, 28(32): 6932–6939.
- [21] Chao Hou, Xingyou Lang, Gaofeng Han, et al. Integrated solid/nanoporous copper/oxide hybrid bulk electrodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. Scientific Reports, 2013, 3.
- [22] Chao Hou, Xiangmei Shi, Chenxu Zhao, et al. SnO₂ nanoparticles embedded in 3D nanoporous/solid copper current collectors for high-performance reversible lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(37): 15519–15526.
- [23] 党扬扬. 改性铜集流体对提高锂金属负极稳定性的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
DANG Yangyang. Study on modified copper current collector for stable Li metal anode[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [24] 潘登. 造孔剂法制备三维多孔铜集流体及其锂离子电池性能的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
PAN Deng. Study on the fabrication of three-dimensional porous Cu current collector for lithium-ion batteries using space holder method[D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [25] LI Qi, ZHU Soupu, LU Yingting. 3D porous Cu current collector/Li metal composite anode for stable lithium-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(18): 1606422.
- [26] FAN Xiaoyong, KE Fusheng, WEI Guozhen, et al. Sn-Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery Science Direct[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 476(1): 70–73.
- [27] 何伟, 王金淑. 电镀法制备三维多孔集流体在锂离子电池中的应用[J]. 电子元件与材料, 2020, 39.
HE Wei, WANG Jinshu. A three-dimensional porous current collector prepared by electroplating for lithium ion batteries[J]. Electronic Components and Materials, 2020, 39.

Application of 3D-porous copper foil in lithium battery

QIN Lijuan, WANG Yu, WEI Jiaming, YAN Dazhou

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Copper foil is an important part of lithium battery as the negative current collector that is the main factors of the cycle life and stability of battery. It determines the internal resistance of lithium battery. With the improvement of the requirements for the energy density and cycle life of lithium battery, the requirements for the relevant properties of electrolytic copper foil, such as the roughness and micro morphology of surface, are also improved accordingly. Because of its porous structure and large specific surface area, 3D porous copper foil can effectively improve the stability and cycle life of lithium-ion battery. Promoting the commercial application of 3D porous copper foil has become one of the main research directions of lithium-ion battery cathode materials at this stage. In this paper, several methods of preparation processes of porous copper foil and their relevant electrochemical performance are reviewed. Porous copper foil negative current collector has great significance to improve the performance of lithium-ion batteries. This paper provide the reference for engineers and researchers of copper foil.

Key words: porous copper foil; negative current collector; lithium-ion battery; metal anode materials