

引用格式:樊斌锋,韩田莉,王庆福,等. 添加剂对5 μm 电解铜箔性能及形貌的影响[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2):63–68.
FAN Binfeng, HAN Tianli, WANG Qingfu, et al. Effect of additives on the performance and morphology of 5 μm electrolytic copper foil[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2):63–68.

添加剂对5 μm 电解铜箔性能及形貌的影响

樊斌锋, 韩田莉, 王庆福, 彭肖林, 裴晓哲

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

[摘 要] 电解铜箔因其具有强度高、延展性良好等优势被广泛应用于新能源领域,目前对于5 μm 电解铜箔性能的影响因素研究较少。本文采用单一变量法考察了PEG、HVP和HP等添加剂对Cu电沉积的影响,通过正交试验探究PEG、HVP和HP复合添加剂对5 μm 电解铜箔性能的影响,并对比了不同添加剂对5 μm 电解铜箔外观形貌的影响,得到如下结论:PEG和HVP具有增强极化的作用,且随着浓度的增加极化作用增强,HP具有去极化的作用,且随着浓度的增加去极化作用增强;通过正交试验得出的最优复合添加剂的浓度为PEG 0.36 g/L、HVP 0.12 g/L、HP 0.05 g/L,在此条件下得到的较佳性能为抗拉强度485.17 MPa、延伸率3.72%、粗糙度1.31;相比于单一添加剂,最优配比复合添加剂下的复合镀层表面更加均匀平整,且颗粒细小。

[关键词] 5 μm 电解铜箔; 铜沉积; 复合添加剂; 聚乙二醇(PEG); 水解蛋白(HVP); 醇硫基丙烷磺酸钠(HP); 铜箔性能; 微观形貌

[中图分类号] TF803.2; TG146.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0063-06
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.008

近年来,随着智能手机、电脑和电动汽车的迅速发展,对锂离子电池的需求大幅提升。而电解铜箔作为锂离子电池负极集流体的基础材料,是当前市场急需的产品,其厚度、抗拉强度、延伸率、表面粗糙度等对锂离子电池的循环性能和能量密度有着重要的影响,是目前研究的重要方向^[1-4]。

有研究表明,电解铜箔用于锂离子电池负极材料时,其抗拉强度和延伸率需要符合一定的要求,低抗拉强度和延伸率会使涂布的过程中容易出现龟裂现象,影响涂布产能和电池循环寿命,铜箔表面晶粒细化有助于提高其抗拉强度和延伸率。铜箔的表面粗糙度影响负极电极材料的涂布效果,降低铜箔的表面粗糙度可提高负极电极材料在铜箔表面的附着力,进而影响电池内阻和循环寿命^[5-8]。通过在电

解液中加入适量添加剂来调节电解铜箔性能是目前研究的最有效方法^[8-14]。聚乙二醇(PEG)、水解蛋白(HVP)和醇硫基丙烷磺酸钠(HP)等添加剂会影响铜箔的电沉积及其性能,但其对5 μm 铜箔性能及形貌的研究较少。本文采用单一变量法考察了PEG、HVP和HP等添加剂对Cu电沉积的影响,通过正交试验探究PEG、HVP和HP复合添加剂对5 μm 电解铜箔性能的影响,并对比了不同添加剂对5 μm 电解铜箔外观形貌的影响。本文试验结果对于高性能电解铜箔的制备具有一定的参考价值。

1 试验部分

1.1 试验方法

生产制备5 μm 极薄铜箔的过程主要有溶铜和生箔工序。溶铜工序是将经过水洗、酸洗、碱洗以后的铜线加入溶铜罐,并加入浓硫酸、高纯水和氧气,通过自放热反应制备硫酸铜溶液(电解液),电解液经过两道过滤并加入添加剂,之后进入生箔工序,通过生箔机及阴极辊进行电沉积,然后再进行剥离,从

[收稿日期] 2023-08-10 [修订日期] 2023-09-25

[录用日期] 2023-09-26 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 樊斌锋(1986—),男,汉,河南灵宝人,硕士研究生,高级工程师,从事电解铜箔方面的研究。

[通信作者] 韩田莉(1995—),女,汉,河南周口人,硕士研究生,从事电解铜箔方面的研究。

而获得 5 μm 极薄铜箔。

电解液参数为: Cu^{2+} (85 g/L)、 H_2SO_4 (95 g/L) 和 Cl^- (10 mg/L), 电解液温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 电流密度 20 A/dm^2 。PEG 浓度分别为 0、0.09 g/L、0.18 g/L 和 0.36 g/L; HVP 浓度分别为 0、0.06 g/L、0.12 g/L 和 0.24 g/L; HP 浓度分别为 0、0.05 g/L、0.10 g/L 和 0.15 g/L; 为确定出 PEG、HVP 和 HP 最佳复合添加剂比例, 设计了 3 因素 4 水平的正交试验, 正交试验方案如表 1 所示。极化曲线测试以 Pt 丝为辅助电极, SCE 为参比电极, $\Phi 3$ mm 的铜棒为工作电极, 初始电位为 0.09 V, 终止电位为 -0.5 V, 扫描速率为 5 mV/s 。

表 1 正交试验因素水平

Table 1 Orthogonal experiment factor level

水平	A-PEG/(g·L ⁻¹)	B-HVP/(g·L ⁻¹)	C-HP/(g·L ⁻¹)
1	0	0	0
2	0.09	0.06	0.05
3	0.18	0.12	0.10
4	0.36	0.24	0.15

1.2 仪器和试剂

日本岛津万能拉伸试验机 (EZ-LX 1KN), 用于测试铜箔的抗拉强度和延伸率; 日本三丰表面粗糙度仪 (SJ-310), 用于测试铜箔的粗糙度; 光亮度仪 (MG6-SM), 用于测试铜箔表面亮度; 瑞士万通电化学工作站, 用于测试极化曲线; 日本钨丝灯扫描电镜 SU3500, 用于观察样品的微观形貌。

所用添加剂为聚乙二醇 (PEG-6000)、水解蛋白 (HVP) 和醇硫基丙烷磺酸钠 (HP), 均来源于深圳吉和昌新材料有限公司; Cu 线来源于河南九易铜业有限公司; H_2SO_4 和 HCl 为分析纯 (AR), 来源于五龙化工。

2 结果与讨论

2.1 单一添加剂对阴极极化曲线的影响

图 1 所示为不同添加剂不同浓度下的阴极极化曲线。图 1(a) 表明, 当加入不同浓度的 PEG 时, 极化曲线相对于无添加剂时负移, 且随着浓度的增加, 极化作用增强, 抑制析铜; 这是由于 PEG 分子与 Cu^+ 、 Cu^{2+} 形成复杂离子后吸附在电极上阻碍铜离子的沉积, 增大了阴极过电位^[15]。图 1(b) 表明, 加入不同浓度的 HVP 以后, 极化曲线都发生了负移, 说明加入 HVP 会阻碍铜离子的析出, 抑制铜离子的还原, 并且随着浓度的增加, 极化作用增强, 抑制析铜; 且随着浓度的增加, HVP 在阴极表面的吸附作用增强, 阻碍了初始成核, 导致阴极极化作用增强^[8]。图 1(c) 表明, 相对于未加入添加剂, 加入不同浓度 HP 时极化曲线均发生正移, 加速了铜离子的还原, 且随着 HP 浓度的增加, 去极化作用增强, 促进析铜明显; 原因可能是铜表面吸附 HP, Cl^- 与 HP 中的 SO_3H 官能团发生相互作用, 使得 Cl^- 将电子传递给 Cu^{2+} , 促进了 Cu^{2+} 的还原, 且随着浓度的增加, 相互作用明显, 加剧了铜离子的析出^[16]。

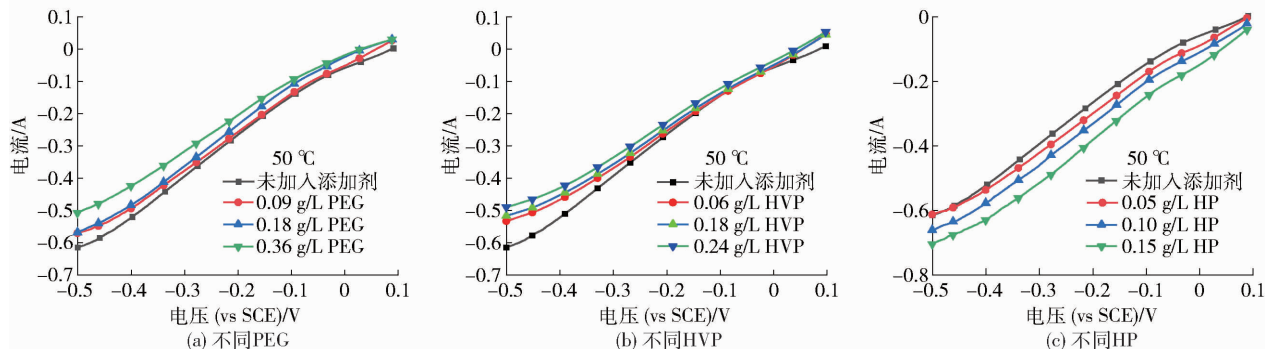


图 1 不同浓度 PEG、HVP 和 HP 对应的阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves corresponding to different concentrations of PEG, HVP and HP

2.2 不同添加剂对 5 μm 铜箔性能的影响

通过正交试验探究添加剂 PEG、HVP、HP 及复合添加剂 PEG-HVP-HP 对 5 μm 锂电铜箔性能的

影响, 表 2 为正交试验的结果, 图 2 为 PEG、HVP 和 HP 的正交试验结果变化趋势图。与试验 1[#] (无添加剂) 相比, 加入不同配比添加剂, 铜箔的高温抗拉

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experiment results

试验号	因素			抗拉强度/ MPa	延伸率/ %	粗糙度/ μm
	A-PEG/ (g·L ⁻¹)	B-HVP/ (g·L ⁻¹)	C-HP/ (g·L ⁻¹)			
1 [#]	0.00	0.00	0.00	316.65	1.80	2.61
2 [#]	0.00	0.06	0.05	368.79	2.36	2.17
3 [#]	0.00	0.12	0.10	377.65	2.45	2.03
4 [#]	0.00	0.12	0.15	395.44	2.53	1.89
5 [#]	0.09	0.24	0.00	444.44	2.50	1.86
6 [#]	0.09	0.06	0.05	443.46	2.69	1.83
7 [#]	0.09	0.00	0.10	423.18	2.63	1.78
8 [#]	0.09	0.24	0.15	458.19	2.82	1.66
9 [#]	0.18	0.12	0.00	462.87	3.17	1.55
10 [#]	0.18	0.24	0.05	479.62	3.26	1.53
11 [#]	0.18	0.00	0.10	448.34	2.32	1.68
12 [#]	0.18	0.06	0.15	468.91	3.00	1.58
13 [#]	0.36	0.24	0.00	474.13	3.52	1.45
14 [#]	0.36	0.12	0.05	485.17	3.72	1.31
15 [#]	0.36	0.06	0.10	464.37	3.44	1.35
16 [#]	0.36	0.00	0.15	460.19	2.34	1.47

强度和延伸率都有所提高,毛面粗糙度降低。PEG 是一种高分子聚合物,水溶性较好,在电沉积铜过程中常用作整平剂,可以增强电解液的阴极极化作用,且随着 PEG 浓度的增加,阴极极化作用逐渐增强,抑制晶粒长大,结晶形核的数量增加,晶粒细化。因此,铜沉积层的晶粒多且细小,铜箔抗拉强度先增大

后趋于平缓,延伸率逐渐增加,粗糙度逐渐降低^[17-18],详细变化趋势见图 2(a)。图 2(b)表明,增大 HVP 浓度,抗拉强度和延伸率都有所增加,表面粗糙度降低,主要是因为 HVP 的主要成分是氨基酸,在电极表面可形成一层吸附膜,Cu²⁺ 必须穿过这层吸附膜,才能在电极上得电子还原;同时,分子中含氮的氨基酸基团发生表面吸附,使其随着 HVP 浓度的增加在阴极表面的吸附作用增强,阻碍了初始成核,导致阴极极化作用增强,晶粒细化,从而提高其性能^[8,19]。图 2(c)表明,随着 HP 浓度增加,抗拉强度和延伸率有所增大;当 HP 浓度较高时,粗糙度较大,是由于 HP 含有 SO³H 官能团,其 SO³H 与 Cl⁻ 发生相互协同作用促进沉积速率,在吸附过程中活性位点上形成阻挡层,局部生长过快,引起粗糙度增加^[16]。根据表 2 正交试验结果可知,试验 14[#],即添加剂浓度分别为 0.36 g/L PEG、0.12 g/L HVP 和 0.05 g/L HP 时,复合添加剂达到最优配比,可获得抗拉强度 485.17 MPa、延伸率 3.72%、粗糙度 1.31 的 5 μm 铜箔,优于目前报道的铜箔性能^[20-22]。

图 3 所示为三种单一添加剂和最优复合添加剂的极化曲线对比。由图可知,相对于未加入添加剂:HP 单独作用时表现为去极化作用,HP 降低了 Cu²⁺ 转变为 Cu⁺ 所需的能量,加速了 Cu²⁺ 的还原;PEG、HVP 和最优复合添加剂极化作用增强。在 -0.25 ~ 0 V 电压范围内,相对于无添加剂,HVP 和 HP 极化作用增强,表现出抑制析铜的趋势;与单

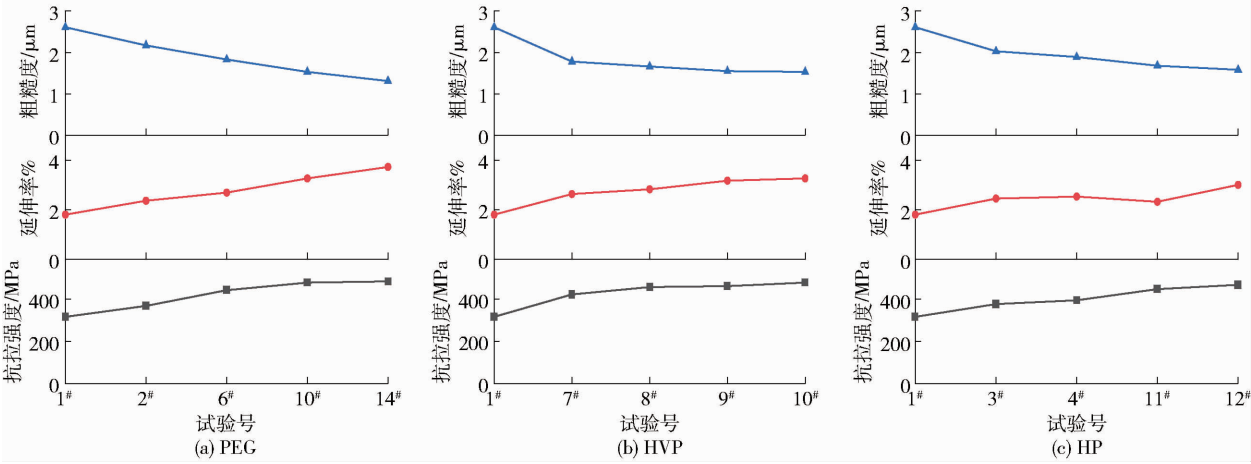


图 2 PEG、HVP 和 HP 所对应试验号的抗拉强度、延伸率和粗糙度的变化趋势图

Fig. 2 Variation trends of tensile strength, elongation and roughness of PEG, HVP and HP corresponding test numbers

独添加 PEG 相比,最优复合添加剂去极化作用增强,表现出促进析铜的趋势,这是由于 PEG、HVP 和 HP 在铜沉积的过程中存在协同作用,推测是 PEG、HVP 和 HP 的竞争吸附作用。在 $-0.5 \sim -0.25$ V 电压范围内时,加入复合添加剂极化作用增强,抑制了铜离子的析出,导致去极化作用减弱。

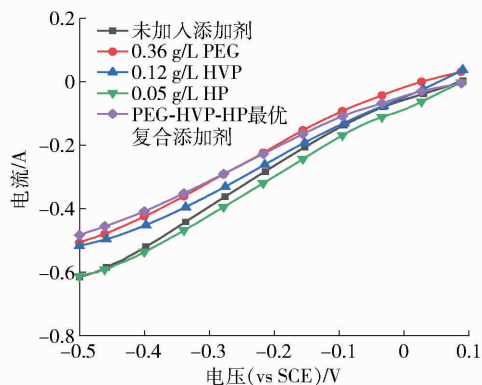


图3 单一添加剂和复合添加剂对应的阴极极化曲线

Fig.3 Cathodic polarization curve corresponding to single additive and composite additive

图4为3种单一添加剂和最优复合添加剂下铜沉积的微观形貌。结果表明,相对于0.05 g/L HP

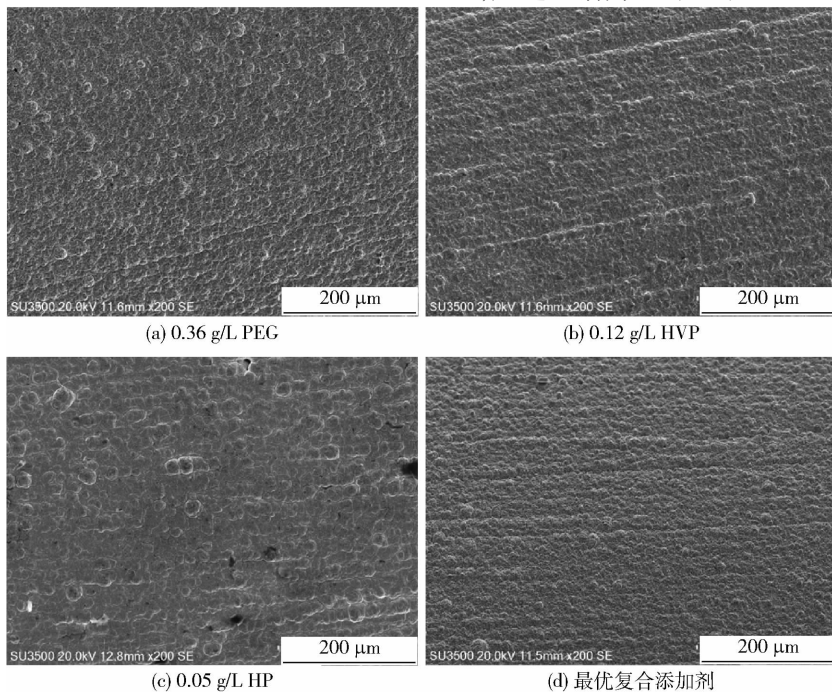


图4 单一和复合添加剂的铜沉积扫描电镜图谱

Fig.4 SEM of copper deposition with single and composite additives

(图(c)),添加0.36 g/L PEG(图(a))和0.12 g/L HVP(图(b))后镀层表面晶粒细小、致密性增加,这可能是由于PEG和HVP在阴极表面具有较强的吸附作用,使得阴极极化增大,抑制了铜粒子长大,有利于晶核的生成,起到了细化晶粒的效果。由于HP会在电极表面形成大量吸附,增强了去极化作用,使得铜离子析出较快,引起镀层表面晶粒长大过快,致使表面大量晶粒较大且团聚,表面粗糙度上升,结晶疏松,整平效果较差^[8,16]。当加入0.36 g/L PEG、0.12 g/L HVP和0.05 g/L HP最优配比复合添加剂时,由于三者添加剂之间存在协同作用,镀层形貌均匀,晶粒细小且致密性较好。

3 结论

本文采用单一变量法考察了PEG、HVP和HP等添加剂对Cu电沉积的影响,通过正交试验探究PEG、HVP和HP复合添加剂对5 μm电解铜箔性能的影响,并对比了不同添加剂对5 μm电解铜箔外观形貌的影响,得到如下结论。

1) PEG和HVP具有增强极化的作用且随着浓度的增加,极化作用增强,抑制了铜离子析出;HP具有去极化的作用,且随着浓度的增加去极化作用增强,加速了铜离子的还原。

2) 通过正交试验得出最优复合添加剂的浓度为 0.36 g/L PEG、0.12 g/L HVP 和 0.05 g/L HP, 在此条件下得到的较佳性能为抗拉强度 485.17 MPa, 延伸率 3.72%、粗糙度 1.31; 且相比于单一添加剂, 最优配比复合添加剂下的复合镀层表面更加均匀平整, 且颗粒细小。

[参考文献]

- [1] 何铁帅, 封敏. 电解铜箔翘曲的工艺研究[J]. 山西化工, 2020, 40(5): 117–119.
HE Tieshuai, FENG Min. Study on warpage of electrolytic copper foil[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(5): 117–119.
- [2] 韩国强, 秦丽娟, 孙宁磊, 等. 双面光极薄电解铜箔制备及其微观组织与性能研究[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(4): 13–18.
HAN Guoqiang, QIN Lijuan, SUN Ninglei, et al. Preparation, micro-structure and performance of double shiny ultra-thin electrolytic copper foil[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(4): 13–18.
- [3] 辜敏, 黄令, 杨防祖, 等. 搅拌条件下电流密度对 Cu 镀层的结构和表面形貌的影响[J]. 应用化学, 2002, 19(3): 280–284.
GU Min, HUANG Ling, YANG Fangzu, et al. Effects of current density and bath agitation on the surface morphology and texture of Cu electrodeposits[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2002, 19(3): 280–284.
- [4] 邓可. 锂离子电池用电解铜箔生产工艺技术及市场浅析[J]. 有色金属加工, 2021, 50(6): 8–9, 25.
DENG Ke. Production technology and market analysis of electrolytic Cop foil for lithium-ion battery[J]. Nonferrous Metals Processing, 2021, 50(6): 8–9, 25.
- [5] 宋言, 林毅. 电解铜箔生产工艺条件对其性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(7): 555–559.
SONG Yan, LIN Yi. Effects of process conditions on properties of electrolytic copper foil[J]. Electroplating&Finishing, 2021, 40(7): 555–559.
- [6] 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.
SUN Yue, LIN Lingling, LI Xinquan, et al. Research progress in mechanisms and effects of various additives used for preparing electrolytic copper foils[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 5861–5874.
- [7] 陈守东, 查辰宇, 卢日环. 金属极薄带在锂离子电池中的应用与研究进展[J]. 材料导报, 2023(23): 1–12
CHEN Shoudong, ZHA Chenyu, LU Rihuan. Application and research progress of metal foils for lithium ion batteries[J]. Material Reports, 2023(23): 1–12.
- [8] 杨森, 王文昌, 张然, 等. 醇硫基丙烷磺酸钠对电解高性能锂电铜箔的影响[J]. 电化学, 2022, 28(6): 94–105.
YANG Sen, WANG Wenchang, ZHANG Ran, et al. Effect of sodium alcohol thiol propane sulfonate on electrolysis of high

- performance copper foil for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry, 2022, 28(6): 94–105.
- [9] 方亚超, 潘明熙, 黄惠, 等. 铜电解沉积过程中添加剂的影响研究现状及展望[J]. 矿冶, 2021, 30(5): 61–69.
FANG Yachao, PAN Mingxi, HUANG Hui, et al. Current situation and prospect of additives in copper electrolysis deposition process[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(5): 61–69.
- [10] 刘耀. 极薄载体铜箔制备及高抗剥离表面处理技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
LIU Yao. Preparation and surface treatment of ultra-thin carrier-attached copper foil with high peel performance[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [11] 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.
SONG Yan, ZHU Ruolin, LIN Yi, et al. Study on the effect of brightener on the surface quality of lithium copper Foil[J]. Copper Engineering, 2022(3): 6–9.
- [12] 代明伟, 胡浩, 宋克兴, 等. 氯离子质量浓度及电场强度对电解铜箔性能的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2022, 43(1): 1–6, 12.
DAI Mingwei, HU Hao, SONG Kexing, et al. Effect of chloride ion mass concentration and electric field strength on the performance of electrolytic copper foil[J]. Journal of Henan University of Science and Technology (Natural Science), 2022, 43(1): 1–6, 12.
- [13] 姚国欢. 添加剂对电解铜箔组织性能的影响及优化[J]. 化工管理, 2020(33): 176–177.
YAO Guohuan. Effect and optimization of additives on microstructure properties of electrolytic copper foil[J]. Chemical Industry Management, 2020(33): 176–177.
- [14] 邹贤. 铜电解精炼添加剂生产实践与精细化管理探索[J]. 铜业工程, 2020(3): 59–62.
ZOU Xian. Exploration on production practice and fine management of copper electrolytic refining additives[J]. Copper Engineering, 2020(3): 59–62.
- [15] WOO T, PARK I, SEOL K. Main effects of plating parameters on mechanical and surface properties of electroplated copper[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2018, 56(6): 459–464.
- [16] DOW W P, LI C C, LIN M W, et al. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(8): D314–D320.
- [17] 刘喜波, 董企铭, 刘平, 等. Cu-Fe-P 合金引线框架产品的分析[J]. 理化检验(物理分册), 2005, 41(2): 65–68.
LIU Xibo, DONG Qiming, LIU Ping, et al. Analysis of Cu-Fe-P alloy trial production for lead frame materials[J]. Physical and Chemical Testing (Physical Fascicle), 2005, 41(2): 65–68.
- [18] 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.

- ZHU Ruolin, SONG Yan, DAI Zeyu, et al. Influence of polyethylene glycol on microstructure and properties of lithium battery copper foil[J]. Copper Engineering, 2022(4): 9–11, 20.
- [19] MEUDRE C, RICQ L, HIHN J, et al. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 252: 93–10.
- [20] 何铁帅, 樊斌锋, 何晨曦. 6 μm 高抗拉强度锂电池铜箔的工艺研究[J]. 有色金属加工, 2019, 48(3): 33–36, 41.
- HE Tieshuai, FAN Binfeng, HE Chenxi. Study on process of 6 μm copper foil for high tensile strength lithium battery[J]. Non-ferrous metal processing, 2019, 48(3): 33–36, 41.
- [21] 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.
- HE Tieshuai, FAN Binfeng, PENG Xialin, et al. Study on the technology of extremely thin electrolytic copper foil with high safety performance used in lithium battery [J]. Shandong Industrial Technology, 2020(6): 124–127.
- [22] 王庆福, 李应恩, 樊斌锋. 锂电池用 6 μm 电解铜箔添加剂的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(3): 23–26.
- WANG Qingfu, LI Yingen, FAN Binfeng. Study on additive for 6 μm electrolytic copper foil used in lithium battery [J]. Electroplating and Environmental Protection, 2020, 40(3): 23–26.

Effect of additives on the performance and morphology of 5 μm electrolytic copper foil

FAN Binfeng, HAN Tianli, WANG Qingfu, PENG Xiaolin, PEI Xiaozhe

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

Abstract: Electrolytic copper foil has been widely used in the field of new energy because of its advantages of high strength and good ductility. At present, there are few studies on the factors affecting the performance of 5 μm electrolytic copper foil. In this paper, the effects of PEG, HVP, HP and other additives on Cu electrodeposition were investigated by single variable method. The effects of PEG, HVP and HP compound additives on the performance of 5 μm electrolytic copper foil were investigated by orthogonal test, and the effects of different additives on the appearance of 5 μm electrolytic copper foil were compared. The following conclusions were reached: PEG and HVP can enhance the polarization, and the polarization increases with the increase of the concentration. HP can depolarization, and the depolarization increases with the increase of the concentration. The optimal concentration of the compound additive was PEG 0.36 g/L, HVP 0.12 g/L and HP 0.05 g/L, and the best properties were tensile strength 485.17 MPa, elongation 3.72% and roughness 1.31. Compared with a single additive, the surface of the composite coating under the optimal ratio of composite additive is more uniform and smooth, and the particles are fine.

Key words: 5 μm electrolytic copper foil; copper deposition; compound additive; polyethylene glycol (PEG); hydrolyzed protein (HVP); sodium thiopropanesulfonate (HP); copper foil performance; micromorphology