

引文格式:王丽娜,王庆福,樊斌锋,等.添加SP和HF制备高强度高延伸铜箔工艺研究[J].中国有色冶金,2025,54(1):114-121.

WANG Lina, WANG Qingfu, FAN Bin Feng, et al. Preparation of high strength and high elongation copper foil by adding SP and HF[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 114-121.

添加SP和HF制备高强度高延伸铜箔工艺研究

王丽娜,王庆福,樊斌锋,王江帆,王旭阳

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司,河南灵宝 472500)

[摘要] 铜箔是锂离子电池负极集流体关键材料,在电池电化学循环过程中,受到交变应力的作用,因此其抗拉强度和延伸率对锂电池的安全性能和寿命有重要影响。目前市场上还没有同时具备高抗拉强度和 高延伸率的锂电铜箔,现有的 $8\ \mu\text{m}$ 高延伸率锂电铜箔可以满足 $E\% \geq 14\%$,但其常温抗拉强度低于 $350\ \text{MPa}$ 。本研究引入两类新型添加剂硫脲衍生物 SP 和含氮有机物 HF 制备具有高抗拉强度和 高延伸率的 $8\ \mu\text{m}$ 厚双面光锂电铜箔,优化了工艺参数,并进行了铜箔性能测试,得到以下主要结论。SP-500 对铜离子电沉积过程具有抑制作用, HF-1000 则对铜离子电沉积具有促进作用;在电解工艺参数为铜离子浓度 $100\sim 120\ \text{g/L}$ 、硫酸浓度 $80\sim 100\ \text{g/L}$ 、电解液温度 $40\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 、电解液流量 $50\pm 5\ \text{m}^3/\text{h}$ 的条件下,添加 HEC $80\ \text{mL}/\text{min}$ 、明胶 $30\ \text{mL}/\text{min}$ 、SP-500 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 、HF-1000 $40\ \text{mL}/\text{min}$,可以使铜箔在 $190\ ^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ 的高温条件下延伸率 ($E\%$) 达到 13.95% ,且常温抗拉强度 (T/S) 达到 $450.25\ \text{MPa}$,毛面光亮度 ≥ 40 ; $70\ ^\circ\text{C}/16\ \text{h}$ 的老化处理条件为最佳,可使铜箔的常温抗拉强度和高温延伸率在 $60\ \text{d}$ 内衰减幅度最小,分别保持在 $434.21\ \text{MPa}$ 和 13.91% 以上。这项研究为高抗拉强度、高延伸率铜箔的开发提供了新思路,能够在一定程度上进一步提升锂电池的稳定性。

[关键词] 锂电铜箔; 常温抗拉强度; 高温延伸率; 新型添加剂; 硫脲衍生物 SP; 含氮有机物 HF; 稳定性

[中图分类号] TF803.2⁺7; TQ153.1⁺4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0114-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.013

0 引言

高精度锂电铜箔是锂离子电池负极集流体关键材料,其力学性能直接关系到锂电池的安全性能和寿命^[1]。一方面,石墨等活性物质涂布在铜箔上后,需对负极极片进行压制,在压制的过程中,负极极片和铜箔会受到一定的应力,如果铜箔的力学性能较差,可能导致极片或铜箔断裂。另一方面,锂离子电池在电化学循环过程中,由于锂离子在电极材料中嵌入和脱嵌,会诱导应力产生,导致电极活性材

料变形,并作用于铜箔上使铜箔受到交变应力的作用,出现表面凹陷、褶皱、裂纹甚至断裂,最终使电池内阻增大,降低电池的使用寿命和安全性能^[2-4]。因此,作为负极集流体的铜箔必须具备优良的力学性能,即抗拉强度和延伸率都要不断提高。

市场上现有的锂电铜箔产品可以分为三类:第一类是高抗拉强度的特殊铜箔,第二类是高延伸率(主要指高温延伸率)的特殊铜箔,第三类是抗拉强度和延伸率均处于中等水平的普遍铜箔。然而,目前还没有同时具备高抗拉强度和 高延伸率的锂电铜箔,现有的 $8\ \mu\text{m}$ 高延伸率锂电铜箔可以满足 $E\% \geq 14\%$,但其常温抗拉强度低于 $350\ \text{MPa}$ 。为了降低锂电池在常温、低温及高温条件下充放电过程中断带的风险,铜箔基底材料需要在各种温度下表现出稳定的性能。

研究表明,添加剂可以调节铜离子与阴极表面

[收稿日期] 2024-08-26

[第一作者] 王丽娜(1992—),女,硕士,工程师,现从事电解铜箔工艺及产品方面的研究。

[基金项目] 河南省重点研发专项“锂电池用极薄双面光电解铜箔关键技术研发与应用”(231111241000)。

结合的活性位点,且某些添加剂之间具有协同作用,能够调控铜离子电沉积过程,从而影响铜箔的力学性能。例如,樊斌锋等^[5]在电解过程中加入了3-巯基-1-丙磺酸钠(MPS)、明胶和糖精钠,并考察其对铜电沉积的影响,结果显示,MPS对电沉积铜箔具有促进作用,明胶则具有抑制作用,而糖精钠对铜电沉积的影响不明显,三种添加剂单一作用时获得的镀层均具有大小不一的晶粒;当这些添加剂复配使用时,其促进或抑制效果介于单一添加剂之间且可获得均匀致密平整的镀层。黄家龙^[6]研究甲基紫和聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)对电沉积铜箔的共同作用,试验发现2.0 mg/L SPS与10 mg/L甲基紫添加剂组合可以获得非常平整、无明显晶粒、均匀致密的镀层。此外,孙楨等^[7]验证了刚果红和氯离子对电沉积铜箔的协同作用,试验结果显示,在电解液中加入30 mg/L Cl⁻与0.25 mg/L刚果红,可以显著提高镀层表面的结晶细化程度,使晶体颗粒变小,镀层更致密,平整性明显得到改善。

基于前述研究,本试验引入两类新型添加剂硫脲衍生物SP和含氮有机物HF,探索了不同分子量硫脲衍生物(SP-200、SP-500和SP-600)和不同含氮量的含氮有机物(HF-400、HF-800和HF-1000)对铜箔电沉积的影响,优化新型添加剂和生产常用添加剂即羟基纤维素和明胶共同作用的配比,优化该添加剂体系的工艺参数,旨在提高铜箔的常温抗拉强度,以满足其在常温和低温条件下的优异性能,同时提高高温延伸率,使其在高温条件下也能表现出良好的性能。这项研究为高抗拉强度、高延伸率铜箔的开发提供了新思路,能够在一定程度上进一步提升锂电池的稳定性。

1 试验介绍

1.1 试剂与材料

本试验所用材料为铜含量99.99%的铜板(阴极铜);试剂包括浓硫酸(分析纯)、五水硫酸铜(分析纯)、浓盐酸(分析纯)、纯水;添加剂包括羟基纤维素(HEC)、明胶、不同分子量硫脲衍生物(SP-200、SP-500和SP-600)和不同含氮量的含氮有机物(HF-400、HF-800和HF-1000)。

1.2 试验主要设备

试验用到的主要设备有电化学工作站(Autolab PGSTAT302N)、生箔机设备、电子天平(精确度在千

分位)、烧杯等;溶铜系列设备包括溶铜罐、污液罐、净液罐、硅藻土过滤器、精滤器等。

1.3 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,先将铜箔裁剪为12.7 mm × 150 mm的矩型样品箔条(最大可能避开缺陷部位),然后夹于测试机夹具中,样品箔条与夹具垂直,以50 mm/min的拉伸速度进行测试,其中高温测试需先将样品箔条放入温度为190℃的鼓风烘箱中,恒温加热1 h后室温冷却,然后同上操作进行测试。样品铜箔的表面微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察。通过电化学工作站(Autolab PGSTAT302N)采用三电极体系对新型添加剂SP-500和HF-1000进行计时电位测试(E-t)和线性伏安扫描(LSV)来衡量添加剂在铜电沉积过程中的作用及较佳的浓度范围,其中铂丝(Φ0.05 mm × 5 cm)作为对电极(阳极),铂片(3 mm × 3 mm)作为工作电极(阴极),饱和甘汞电极作为参比电极。

1.4 试验方法

1.4.1 电解液制备

铜板经过切割机被切割成约20 cm × 40 cm的菱形铜片,然后经酸碱溶液及水的清洗之后,放入溶铜罐中与浓硫酸在罐体里进行溶解形成硫酸铜初级电解液,初级电解液经过硅藻土和活性炭的初级过滤后加入添加剂,再经过孔径为1 μm的滤芯精滤,得到的较纯净电解液经过板换调温后进入电解槽进行电镀试验。

1.4.2 铜箔的制备

采用独立的电解铜箔中试系统装置制备8 μm厚度的锂电铜箔,其中阳极为钛涂铱阳极板,阴极为纯钛阴极辊(Φ2.7 m × 1.3 m),阴极辊有效进液比例接近1/2,并使用恒流电源进行供电。电解槽内电解液的循环流量为40 ~ 60 m³/h,温度为40 ~ 60℃,生产电流设定为40 kA,并在试验期间根据铜箔的试验生产情况,在保证铜箔厚度条件下进行电流调整。

1.5 试验内容

1.5.1 添加剂筛选与作用范围

通过电化学测试方法对新型试验添加剂及其浓度作用范围进行筛选。根据工厂铜箔生产的实际工艺参数,结合实验室药品实际情况,测试电解液中铜离子浓度为70 g/L,硫酸浓度为60 g/L,氯离子浓度

为 20 mg/L。新型添加剂 SP-200、SP-500 和 SP-600 浓度配置均为 0.05 g/L,新型添加剂 HF-400、HF-800 和 HF-1000 配置按照 1:40 水稀释,测试电解液为 40 mL。

1.5.2 中试机列试验方案

试验过程中电镀的铜箔均为 8 μm 厚度的锂电铜箔。试验过程中一些工艺参数和添加剂对铜箔的影响通过正交试验进行,如表 1 和表 2 所示。热处理工艺参数对铜箔的影响通过控制变量法进行。

表 1 工艺参数正交试验因素水平

Table 1 Orthogonal test factor level of process parameters

水平	A	B	C	D
	Cu ²⁺ / (g·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ / (g·L ⁻¹)	电解液温度/ ℃	电解液流量/ (m ³ ·h ⁻¹)
1	60~80	60~80	40±5	40±5
2	80~100	80~100	50±5	50±5
3	100~120	100~120	60±5	60±5

表 2 添加剂正交试验因素水平

Table 2 Orthogonal test factor level of additives

水平	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
	HEC/ (mL·min ⁻¹)	明胶/ (mL·min ⁻¹)	SP-500/ (mL·min ⁻¹)	HF-1000/ (mL·min ⁻¹)
1	60	0	20	20
2	80	10	40	40
3	100	30	70	60
4	120	50	100	80

2 结果与讨论

2.1 添加剂筛选与浓度范围的确定

由于不同分子量的添加剂对铜的电沉积影响不同,在基础电解液(Cu²⁺ 70 g/L, H₂SO₄ 60 g/L, Cl⁻ 20 mg/L)中单独加入同一浓度不同分子量的硫脲衍生物和聚醚类有机物添加剂,进行线性伏安扫描测试。另外,为控制试验机列废箔量,试验前在基础电解液中单独加入不同浓度的 SP-500 和 HF-1000 添加剂,通过计时电位法测试进一步确定两种添加剂对铜离子电沉积的影响作用,同时对添加剂的作用浓度范围进行初步确定,结果如图 1 所示。

从图 1(a)中可以看出,加入不同分子量的硫脲衍生物前后,铜离子的初始沉积电位未有明显变化,

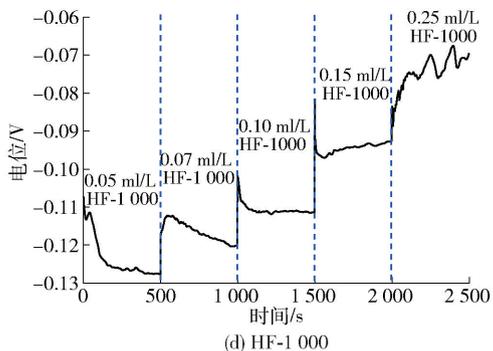
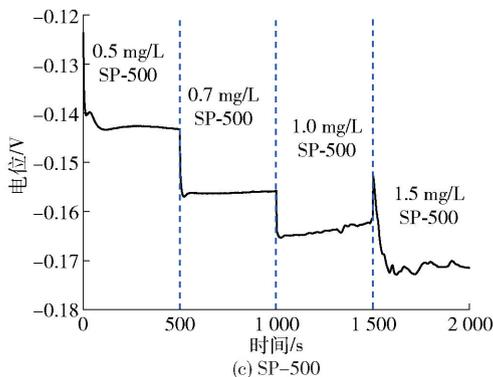
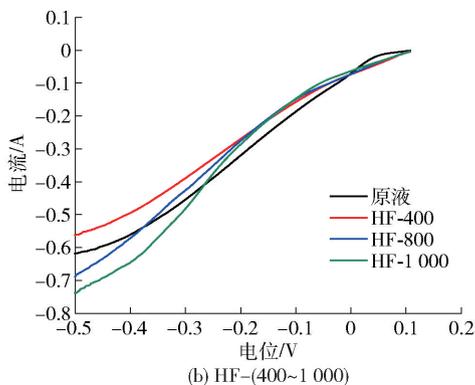
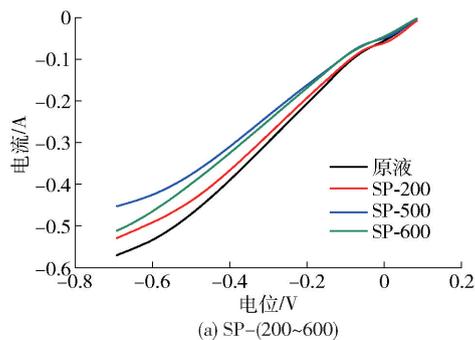


图 1 不同分子量添加剂的 LSV 曲线及不同浓度添加剂的计时电位测试

Fig. 1 LSV curves of additives with different molecular weights and chronopotential tests of additives with different concentrations

均在 -0.1 V 附近。从 -0.1 V 开始,在相同电流条件下,SP-500和SP-600的作用电位显示出负移趋势,在 -0.4 V 之后,随着电位的负向增大,SP-500的作用电位进一步负移,比SP-600作用电位更负。而在 $-0.1\sim -0.25\text{ V}$ 之间,SP-200的作用电位几乎无明显负移,之后随着电位的负向增大,其作用电位开始出现小幅度的负移并逐步增大,这说明该硫脲衍生物添加剂对铜离子的电沉积具有抑制作用。在 -0.4 V 负向增大的过程中,SP-200、SP-500和SP-600的作用电位负移程度依次增大,SP-500抑制作用最佳。

从图1(b)中可以看出,在 -0.05 V 附近,不同分子量的聚醚类有机物和原始电解液均出现初始沉积电位,在 -0.05 V 至 -0.2 V 范围内,同一电流下,HF-400、HF-800和HF-1000的作用电位出现明显同等程度的负移,而 -0.2 V 之后,随着电位的负向增大,HF-800和HF-1000作用电位开始负移减缓,分别在 -0.4 V 和 -0.26 V 附近较原始电解液呈现出正移的趋势,其中HF-1000正移幅度较大,在 -0.05 V 之后,HF-400作用电位一直处于负移状态,在同一电位下,HF-1000的还原响应电流最大,表明在铜电沉积过程中,小分子量添加剂具有一定抑制作用,而高分子量具有良好的促进作用。

从图1(c)中可以看出,随着浓度的增加,SP-500作用电位不断向负的方向跃迁,说明其抑制作用不断增加,但在 1.5 mg/L 时,其起始电位出现正移的跃迁,并伴随频繁波动,表明浓度达上限。从图1(d)中可以看出随着浓度的增加,HF-1000作用电位不断向正的方向跃迁,说明HF-1000的促进作用不断增加,但在 0.25 mL/L 时,其作用电位出现明显频繁波动。综合以上可得,SP-500的较佳作用浓度范围为 $0\sim 1.0\text{ mg/L}$,HF-1000的较佳作用浓度范围为 $0\sim 0.15\text{ mL/L}$ 。

2.2 工艺参数对铜箔的影响

在试验过程中,工艺参数是影响铜离子沉积状态的重要因素之一^[8]。电解液中的铜离子浓度影响电镀中沉积铜的补给及浓差极化,酸浓度决定电解液的电导率大小,从而影响电镀的电流效率,温度影响电解液中离子的传质速度,流量不仅影响传质速度还影响浓差极化^[9],这些因素均会导致铜结晶的沉积状态及其中晶粒的织构,从而影响后续老化过程中铜晶体再结晶生长的状态,最终铜箔体现出

不同的内在指标情况。不同种类铜箔生产的工艺参数需要与相应的添加剂匹配。本试验在先固定添加剂用量(HEC 60 mL/min 、明胶 10 mL/min 、SP-500 20 mL/min 、HF-1000 20 mL/min)的基础上采用正交试验来分析各个因素的影响,结果如表3所示。从表中可以看出最佳的参数组合为试验No. 9,但试验No. 8电解所得的铜箔物性指标与其相差较小,考虑到后续投入生产的成本,试验No. 8最符合实际生产应用,即优化工艺参数为铜离子浓度 $100\sim 120\text{ g/L}$ 、硫酸浓度 $80\sim 100\text{ g/L}$ 、电解液温度 $40\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 、电解液流量 $50\pm 5\text{ m}^3/\text{h}$ 。

表3 工艺参数影响试验结果

Table 3 Process parameters affect test results

试验编号	因素				结果	
	A	B	C	D	$(T/S_{\text{常}})/\text{MPa}$	$E_{\text{高}}/\%$
No. 1	1	1	1	1	300.09	6.33
No. 2	1	2	2	2	331.11	7.45
No. 3	1	3	3	3	306.47	6.81
No. 4	2	1	2	1	321.86	7.05
No. 5	2	2	3	2	300.43	6.61
No. 6	2	3	1	3	350.12	8.06
No. 7	3	1	3	1	275.11	6.39
No. 8	3	2	1	2	382.43	8.91
No. 9	3	3	2	3	390.71	9.28

2.3 添加剂的作用效果

电解工艺参数只能在一定程度上提高铜箔的物性指标,而在良好的工艺参数基础上通过适当加入添加剂可以对铜箔的物性指标起到良好的改善作用,这是因为添加剂可以通过吸附在阴极附近形成界质膜^[10-11],或与铜离子发生络合或耦合作用^[12],或调节金属离子的迁移速率^[13]等方式影响铜离子电沉积反应,在不同程度上调节铜晶粒的形成和生长速度^[14]。本试验探索了新型添加剂SP-500和HF-1000对高抗高延铜箔力学性能的作用效果,并对性能较佳的铜箔M面表面形貌进行测试,结果如表4和图2所示。

从表中可以看出,试验No. 16、试验No. 20和试验No. 24的添加剂用量配比较佳,力学性能指标较好。从图2(b)~(d)可看出,力学性能较好的铜箔电沉积的M面表面形貌平整细腻,而未加入添加剂

表 4 添加剂作用试验结果

Table 4 Additive conditions affect test results

试验编号	因素				结果	
	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	(T/S _常)/MPa	E _高 /%
No. 10	1	1	2	3	415.26	11.96
No. 11	1	2	3	4	405.13	10.83
No. 12	1	3	4	1	358.62	8.89
No. 13	1	4	1	2	386.70	9.72
No. 14	2	1	3	4	402.42	10.59
No. 15	2	2	4	1	350.41	8.50
No. 16	2	3	1	2	450.25	13.95
No. 17	2	4	2	3	408.20	11.29
No. 18	3	1	4	1	334.70	7.39
No. 19	3	2	1	2	418.23	12.34
No. 20	3	3	2	3	443.89	14.23
No. 21	3	4	3	4	400.12	10.06
No. 22	4	1	1	2	404.67	11.01
No. 23	4	2	2	3	420.6	12.56
No. 24	4	3	3	4	439.18	13.01
No. 25	4	4	4	1	370.39	8.45

前工艺参数试验最佳的铜箔表面呈现出明显的粗糙不平和颗粒状凸起,这说明在电解液中适当加入添加剂可以调整铜离子电沉积状态从而改善铜箔的

力学性能和表观形貌。考虑到生产成本,试验 No. 16 是最佳的生产用量配比,即 HEC 用量 80 mL/min、明胶用量 30 mL/min、SP-500 用量 20 mL/min、HF-1000 用量 40 mL/min。

2.4 热处理条件对铜箔的影响

铜箔在电沉积过程中,各个晶面上结晶生长速度各异促使晶面出现择优取向现象,形成不同的晶体结构,这些结构会影响铜箔各项力学性能^[15-16],而电沉积形成的晶体结构处于不稳定状态,因此,对电沉积产生的毛箔需要进行进一步热处理,即快速老化。该处理过程在合适的温度和时间条件下,使得毛箔释放内部应力,铜晶体进行再结晶再生长,从而使不稳定的晶体结构不断稳定。为探究较佳的热处理条件,本试验取多份试验 No. 16 的毛箔进行不同工艺参数的热处理试验,结果如表 5 所示。

从表中可以看出,在 60 °C 热处理温度条件下,随着加热时间的不断延长,铜箔的常温抗拉强度和高温延伸率均无明显大幅度变化;在 70 °C 热处理温度条件下,随着加热时间延长至 24 h 时,铜箔的常温抗拉强度无明显变化,而高温延伸率出现了明显的提高,当加热时间延长至 36 h 时,铜箔的常温抗拉强度延伸率均出现明显的降低,分别降低了 49.33 MPa 和 2.56%;在 80 °C 热处理温度条件下,随着加热时间的不断延长,铜箔的常温抗拉强度和

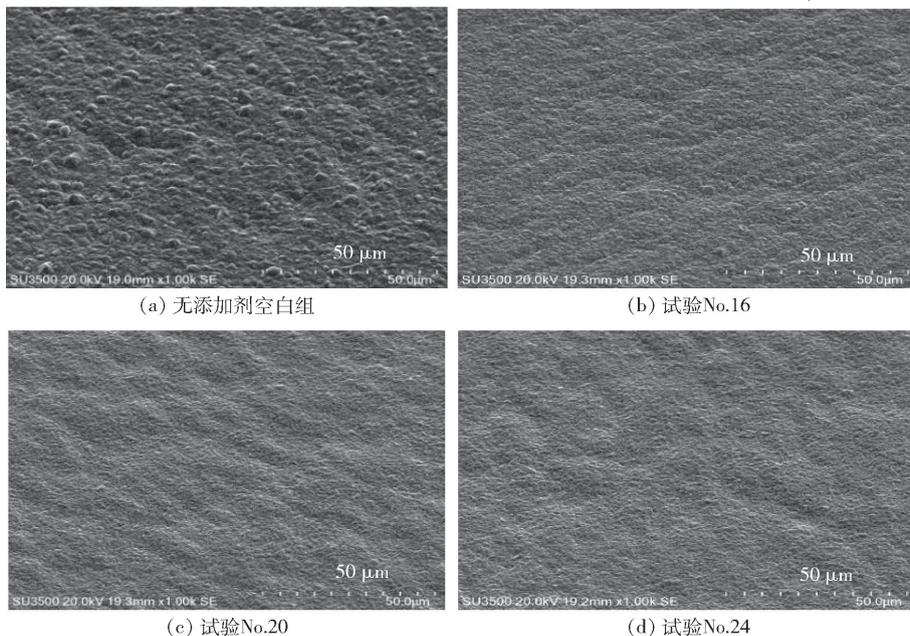


图 2 不同试验组的铜箔 M 面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of copper foil M-surface from different experimental groups

高温延伸率均呈现出不断降低的趋势,抗拉强度从428.24 MPa降低到361.73 MPa,延伸率从13.01%降低到10.03%;在同一加热时间条件下,热处理温度在80℃时,铜箔的常温抗拉强度和延伸率均呈现出最低值。综合结果可知,处理温度为60℃,时间为16~36 h,及热处理温度为70℃,时间为16~24 h的加热条件较佳,其中最佳条件是70℃/24 h。

表5 热处理条件影响试验结果

Table 5 Heat treatment conditions affect test results

序号	加热温度/ ℃	时间/h	结果	
			$(T/S_{常})/MPa$	$E_{高}/\%$
1 [#]	60	16	444.33	13.42
2 [#]	60	24	442.46	13.45
3 [#]	60	36	450.85	13.67
4 [#]	70	16	447.83	13.91
5 [#]	70	24	458.69	14.99
6 [#]	70	36	409.36	12.43
7 [#]	80	16	428.24	13.01
8 [#]	80	24	395.67	11.57
9 [#]	80	36	361.73	10.03

2.5 老化后铜箔的稳定性

考虑到热处理后铜箔物性指标稳定性及后续实际生产的成本,本试验在室温条件下进一步探究了上述较佳热处理条件下的铜箔力学性能的衰减情况,铜箔在恒温生产车间中存放60 d,并定期检测各条件下铜箔的常温抗拉强度和高温延伸率,稳定性结果如图3所示。

从图3(a)中可以看出,常温抗拉强度随着放置时间的延长都有不同程度的降低,其中60℃/16 h的铜箔衰减幅度最大,从456.58 MPa降低到389.35 MPa,一定程度上说明温度较低时毛箔加速老化不彻底,铜晶体没有全面进行再结晶生长;在70℃/16 h条件下的铜箔常温抗拉强度衰减幅度最小。图3(b)中可以看出,60℃/24 h和70℃/16 h条件下的铜箔随着存放时间的延长,高温延伸率整体上呈现增加的趋势,但70℃/16 h的铜箔放置60 d后延伸率提升幅度最大为13.91%~14.39%,而其他条件下的高温延伸率均出现一定程度的衰减。综合试验结果可得,70℃/16 h热处理条件下的铜箔稳定性最好。

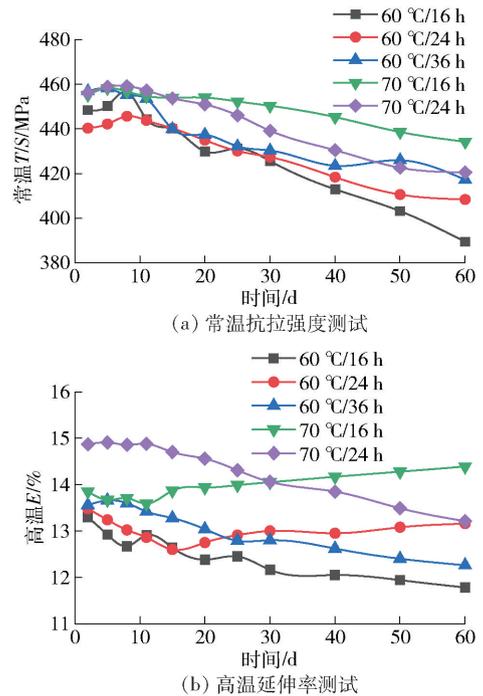


图3 较佳热处理条件下铜箔的指标衰减情况

Fig. 3 Index attenuation of copper foil under better heat treatment conditions

3 结论

针对锂电池用铜箔的抗拉强度和延伸率性能要求高的现状,本文采用不同的电解工艺参数和加入新型添加剂进行了探索试验,得到以下主要结论。

1) 新型添加剂 SP-500 对铜离子电沉积过程具有抑制作用,而 HF-1000 则对铜离子电沉积具有促进作用。

2) 在该试验体系中,优化电解工艺参数为铜离子浓度 100~120 g/L、硫酸浓度 80~100 g/L、电解液温度 40 ± 5 ℃、电解液流量 50 ± 5 m³/h。

3) 在 HEC 用量 80 mL/min、胶用量 30 mL/min 的条件下加入 20 mL/min 新型添加剂 SP-500 和 40 mL/min 新型添加剂 HF-1000,可以使铜箔在 190℃/1 h 的高温条件下延伸率达到 14.23%,且常温抗拉强度达到 443.89 MPa。

4) 70℃/16 h 的老化处理条件为最佳,可使铜箔的常温抗拉强度和高温延伸率在 60 d 内衰减幅度最小,分别保持在 434.21 MPa 和 13.91% 以上。

[参考文献]

[1] 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): 5861-5873.
- SUN Yue, LIU 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): 5861-5873.
- [2] 程曦. 电解工艺对电解铜箔组织与性能影响的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- CHENG Xi. Study on the effect of electrolysis process on the microstructure and properties of electrolytic copper foil [J]. Beijing: Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [3] 朱建宇, 冯捷敏, 王宇晖, 等. 锂离子电池用铜箔集流体的力学性能分析[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(4): 360-363.
- ZHU Jianjun, FENG Jiemin, WANG Yuhui, et al. Mechanical properties of copper current collection foils of Li-ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(4): 360-363.
- [4] 罗军. 充放电条件下 LiCoO₂ 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.
- LUO Jun. Real-time measurement of overall deformation for LiCoO₂ battery at charge/discharge conditions and analysis of tensile properties of copper foil [J]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [5] 樊斌锋, 王绪军, 王庆福, 等. 添加剂对极薄锂电铜箔电沉积过程的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 85-89.
- FAN Bin Feng, WANG Xujun, WANG Qingfu, et al. Effect of additives on electrodeposition of very thin lithium copper foil [J]. Plating and Finishing, 2023, 45(5): 85-89.
- [7] 黄家龙. 电解铜箔添加剂及其作用下铜快速电结晶过程的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- HUANG Jialong. Studies of additives of electrolyzing copper foil and fast electrocrystallization of copper in the additives presencer [J]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [9] 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/OL]. 有色金属科学与工程, 2023: 1-11.
- SUN Zhen, HUANG Jia, SONG Ning, et al. Effects of the synergistic interaction of Cl⁻ and organic additives on the organization and properties of copper foil [J/OL]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023: 1-11.
- [10] 黄友明, 王平, 黄永发. 电解铜箔表面结构及性能影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(6): 2162-2166.
- HUANG Youming, WANG Ping, HUANG Yongfa. Surface structure and performance of electrolytic copper foils [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(6): 2162-2166.
- [11] MERCHANT H D. Thermal Effects in Thin Copper Foil [J]. Electronic Materials, 2004, 33(1): 83-88.
- [12] LAI Zhiqiang, WANG Shouxu, WANG Chong, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation [J]. Computational Materials Science, 2018, 147: 95-102.
- [13] ZHANG Yumei, HANG Tao, DONG Mengya, et al. Effects of 2-mercaptopyridine and Janus Green B as levelers on electrical resistance of electrode posited copper thin film for interconnects [J]. Thin Solid Films, 2019, 677: 39-44.
- [14] LIN Chuncheng, YEN Chihhan, LIN Shengchi, et al. Interactive effects of additives and electrolyte flow rate on the microstructure of electrodeposited copper foils [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(13): D810-D817.
- [15] JO Yeeun, YU Dayeong, CHO Sungki. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2020, 50(2): 245-253.
- [16] 蔡元兴, 孙齐磊. 电镀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 146-148.
- CAI Yuanxing, SUN Qilei. Electroplating Electrochemical Principle [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 146-148.
- [17] KAZUO Kondo, HARUO Murakami. Crystal growth of electrolytic Cu foil [J]. J. Electrochemical Society, 2004, 151: 514-518.
- [18] 张世超, 蒋涛, 白致铭. 电解铜箔材料中晶面择优取向[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(10): 1008-1002.
- ZHANG Shichao, JIANG Tao, BAI Zhiming. Preferred orientation of electrolytic copper foil [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004, 30(10): 1008-1002.

Preparation of high strength and high elongation copper foil by adding SP and HF

WANG Lina, WANG Qingfu, FAN Bin Feng, WANG Jiangfan, WANG Xuyang

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

Abstract: Copper foil is a key material for the negative current collector of lithium-ion batteries. During the electrochemical cycling process, it is subjected to alternating stress, so its tensile strength and elongation have a significant impact on the safety performance and lifespan of lithium-ion batteries. Lithium ion copper foil with both high tensile strength and high elongation has not yet appeared on the market, The 8 μm high elongation lithium copper foil with E% ≥14% has a tensile strength below 350 MPa at room temperature. This study prepared 8 μm

thick double-sided lithium battery copper foil with high tensile strength and elongation by introducing two new types of additives, namely thiourea derivative SP and nitrogen-containing organic compound HF, and the process parameters were optimized, the copper foil performance was tested. The main conclusions are as follows. SP-500 has an inhibitory effect on copper ion electrodepositon process, while HF-1000 has a promoting effect on copper ion electrodepositon. Under the conditions of copper ion concentration of 100 - 120 g/L, sulfuric acid concentration of 80 - 100 g/L, electrolyte temperature of 40 ± 5 °C, and electrolyte flow rate of 50 ± 5 m³/h in the electrolysis process, the dosage ratio of HEC 80 mL/min, gelatin 30 mL/min, SP-500 20 mL/min, and HF-1000 40 mL/min can achieve the elongation (E%) of copper foil to 13.95% at high temperature of 190 °C/1 h, and the tensile strength (T/S) at room temperature to 450.25 MPa, with a surface gloss of ≥ 40 . The optimal aging treatment conditions are 70 °C/16 h, which can minimize the attenuation of the tensile strength at room temperature and elongation at high temperature of copper foil within 60 days, maintaining above 434.21 MPa and 13.91%, respectively. This study provides new ideas for the development of high tensile strength and high elongation copper foils, which can further improve the stability of lithium batteries to a certain extent.

Key words: lithium copper foil; room temperature tensile strength; elongation in high temperature; new additives; thiourea derivative SP; nitrogen-containing organic compound HF; stability

我国 2024 年黄金产量 377.242 t 同比增长 0.56%

中国黄金协会最新统计数据显示,2024年,国内原料产金 377.242 t,比 2023 年增加 2.087 t,同比增长 0.56%。其中,黄金矿产金完成 298.408 t,有色副产金完成 78.834 t。另外,2024 年进口原料产金 156.864 t,同比增长 8.83%。若加上这部分进口原料产金,我国共生产黄金 534.106 t,同比增长 2.85%。2024 年,我国大型黄金集团境外矿山实现矿产金 71.937 t,同比增长 19.14%。

2024 年,我国新一轮金矿找矿突破战略取得新进展。其中,三山岛、多龙、北衙等 24 座矿山深边部共新增资源量 1 570 t;辽宁盖州大东沟地区发现低品位、超大型金矿,预估资源量超 1 000 t。胶东地区世界第三大金矿集区地位进一步巩固,莱州西岭金矿成为我国最大单体金矿床,纱岭、海域金矿已攻克超深竖井建设等多项难题,进入全面冲刺的关键阶段。

黄金行业企业积极推进氰渣绿色化利用和规范化管理,黄金科技创新成果丰硕。《国家危险废物名录(2025 年版)》对不同氰化工艺过程中产生的尾渣进行区分,将全泥氰化尾渣和堆浸氰化尾渣从名录中移除。重点黄金企业参与完成的“地下金属矿智能开采关键技术与装备”项目、“新一代绿色高效提炼稀贵金属技术及应用”项目获得 2023 年度国家科学技术进步奖二等奖。

我国重点黄金企业海外并购取得新进展。招金矿业收购科特迪瓦的阿布贾金矿股权,间接控股塞拉利昂的科马洪金矿;山金国际收购奥西诺股权;紫金矿业拟收购加纳阿基姆金矿项目和泛美白银旗下秘鲁拉阿雷纳铜金矿项目。

(资料来源:中国有色金属报)