

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.014

羟乙基纤维素对 4 μm 高抗拉电解铜箔组织及性能的影响

王庆福, 韩田莉, 樊斌锋, 姬琳

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

摘要:随着新能源行业的迅速发展,对锂离子电池及其动力电池的需求日益加剧,而电解铜箔作为锂离子电池的负极集流体如果抗拉强度不够容易引起电池龟裂而降低电池容量。针对厚度为 4 μm 的超薄锂电铜箔,探究了不同质量浓度羟乙基纤维素(HEC)对 4 μm 极薄电解铜箔的结构及其各项性能的影响。XRD 结果表明,随着 HEC 质量浓度增大,Cu(111)晶面择优系数逐渐降低,Cu(220)晶面择优系数逐渐增大,表现出 Cu(220)晶面择优取向生长;各项性能结果表明,当 HEC 质量浓度为 9 mg/L 时,可以获得抗拉强度 567.89 MPa、伸长率 3.63%、粗糙度 1.26 μm 、光泽度 121 GU 的 4 μm 极薄高抗拉铜箔,为极薄高抗铜箔提供了研究方向。

关键词:羟乙基纤维素;晶粒取向;微观形貌;高抗拉强度

中图分类号:TF811;O646.51

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)06-0104-05

Effect of Hydroxyethyl Cellulose on Microstructure and Properties of 4 μm High-Tensile Electrolytic Copper Foil

WANG Qingfu, HAN Tianli, FAN Binfeng, JI Lin

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

Abstract: With the rapid development of the new energy industry, the demand for lithium-ion batteries and other power batteries is increasing, and electrolytic copper foil as a negative collector of lithium-ion batteries, if the tensile strength is not enough, it is easy to cause the battery cracking and reduce the battery capacity. The effects of hydroxyethyl cellulose (HEC) with different mass concentrations on the structure and properties of 4 μm ultra-thin lithium copper foil were investigated. XRD results show that with the increase of HEC mass concentration, the optimization coefficient of Cu (111) crystal face drops gradually, and the optimization coefficient of Cu (220) crystal face increases gradually, indicating the optimal orientation growth of Cu (220) crystal face. The performance results show that 4 μm ultra-thin high-tensile copper foil with tensile strength of 567.89 MPa, elongation of 3.63%, roughness of 1.26 μm and glossiness of 121 GU can be obtained when the mass concentration of HEC is 9 mg/L, which provides the research direction for ultra-thin high-tensile copper foil.

Key words: hydroxyethyl cellulose; grain orientation; microstructure; high tensile strength

收稿日期:2023-12-15

基金项目:河南省重点研发专项(231111241000)

作者简介:王庆福(1986-),男,硕士,工程师;通信作者:韩田莉(1995-),女,硕士

目前,电解铜箔分为电路板铜箔和锂电铜箔,电路板铜箔主要应用于印刷电路板(PCB)等电子信息产业;而锂电铜箔则主要应用于新能源领域,主要有电动汽车、消费类电子产品、风力发电等储能设备。近年来,随着电子信息和新能源行业的快速发展,对铜箔的需求呈阶梯式上升^[1-3]。目前,电解铜箔主要有12~70 μm 厚度的PCB铜箔和6~12 μm 厚度的锂电铜箔;其中厚度为6~12 μm 的锂电铜箔称为超薄铜箔,小于6 μm 的称为极薄铜箔^[4]。能量密度、循环效率和安全性对锂离子电池有重要的影响^[5],而电解铜箔作为锂离子电池的负极材料,使其朝着更薄、更轻、高强抗拉和高延展性的方向发展,同时也是研究的重要方向与当前市场急需的产品^[6-8]。

研究表明,具有高抗拉强度和高伸长率的铜箔在负极材料涂覆的过程中不易出现断裂的情况,如果铜箔抗拉强度和伸长率较低,负极会发生龟裂现象,降低其稳定性和平整性;此外,适量添加剂可细化晶粒,有利于提高其伸长率^[9]。铜箔的表面粗糙度会影响负极活性材料的能力,低粗糙度可以有效提升铜箔耐腐蚀性,且增强活性材料的黏附性^[10]。表观质量(鱼鳞纹、水波纹和针孔等)则会使负极材料在涂覆过程中不均匀,进而影响电池的性能。同时电解铜箔变薄会降低成本且减少其用量,活性材料的质量占比增加,从而提升电池的能量密度。然而,铜箔较薄,其抗拉强度和伸长率将会降低,影响锂离子电池的性能。而厚度 $\leq 6 \mu\text{m}$,同时抗拉强度 $\geq 500 \text{ MPa}$ 的极薄高抗锂电铜箔的研究报道还较少^[6,11-12]。因此本文研究了4 μm 极薄高抗锂电铜箔在制备过程中添加剂羟乙基纤维素(HEC)对其结构及其各项指标的影响,为极薄高抗电解铜箔提供了研究方向,同时对于制备高能量密度、高循环效率等性能的锂离子电池提供新技术。

1 试验

铜箔的抗拉强度和伸长率使用EZ-LX 1KN型万能拉伸试验机,采用XRD-6100型X射线衍射仪分析铜箔结晶取向,铜箔的微观形貌采用SU3500钨丝灯扫描电镜进行观察,铜箔的粗糙度和光泽度分别使用SJ-310型表面粗糙度仪和MG6-SM型光亮度仪,通过电化学工作站分析其极化曲线。

添加剂(聚二硫二丙烷磺酸钠(PS)、水解蛋白(HVP)、羟乙基纤维素(HEC))为深圳吉和昌新材料有限公司提供,直径3 mm的铜线由河南九易铜业提供,硫酸和盐酸分析纯试剂。

电解液参数: Cu^{2+} 95 g/L、 H_2SO_4 100 g/L、

Cl^- 10 mg/L、温度 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$;在生产系统中SPS、HVP的质量浓度分别为9、7 mg/L。在此条件下,加入不同质量浓度的HEC(0、1、3、6、9和12 mg/L)进行4 μm 电解铜箔试验。生产工艺流程图如图1所示。

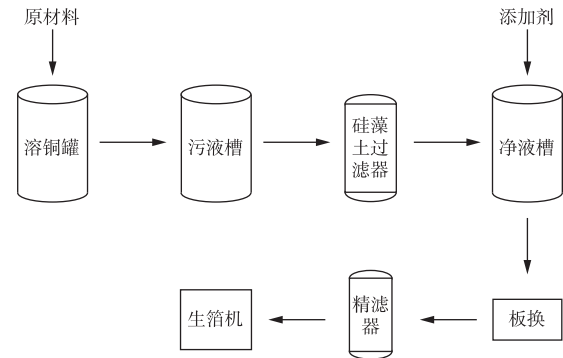


图1 生产工艺流程图

Fig. 1 Production process flow chart

2 结果与讨论

2.1 HEC对铜箔结构和微观形貌的影响

图2为添加不同质量浓度HEC的电解铜箔的XRD谱。由图2可知,添加不同质量浓度HEC的样品,在 2θ 分别为 42.6° 、 49.8° 、 73.5° 、 89.4° 和 94.8° 左右处均出现较明显的特征衍射峰,分别对应金属Cu(PDF:04-0836)的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,主要表现为(111)和(220)织构。随着HEC质量浓度的增加,图2中特征峰的位置没有发生变化,强度发生了变化,说明HEC质量浓度未改变铜箔的晶相组成,但影响了铜箔的晶化程度。

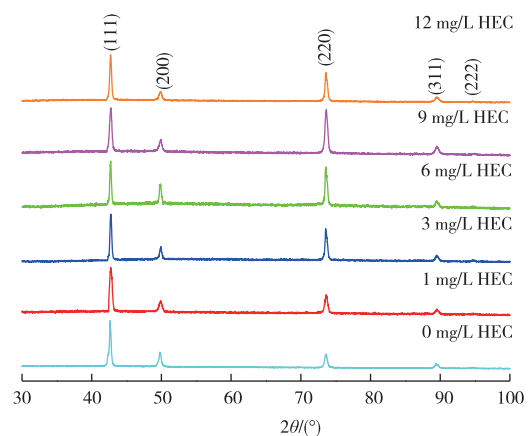


图2 不同羟乙基纤维素质量浓度下所得样品的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of samples obtained at different HEC concentrations

通过择优取向系数 $TC_{(hkl)}$ 计算不同晶面的择优取向程度,计算式^[13]为:

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum [I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}]} \times 100\%$$

式中, $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别表示沉积试样和标准铜粉末(hkl)晶面的衍射强度。 TC 值越大,表明该晶面择优取向程度越高。

表 1 为不同羟乙基纤维素质量浓度下所得电解铜箔各晶面织构系数 TC 值。从表 1 可以发现,当未加入 HEC 时,铜箔(111)和(220)晶面的 TC 值分别为 22.08%和 34.25%,在(111)和(220)晶面表现出了一定的择优取向。但随着 HEC 质量浓度增加, $TC_{(111)}$ 逐渐降低,而 $TC_{(220)}$ 逐渐增加,当 HEC 质量浓度为 9 mg/L 时,(220)晶面的 TC 值达到最大,为 58.74%,表明该浓度时在(220)晶面表现出的晶面择优取向最大,但 HEC 质量浓度大于 9 mg/L 后,(220)晶面的 TC 值减少。

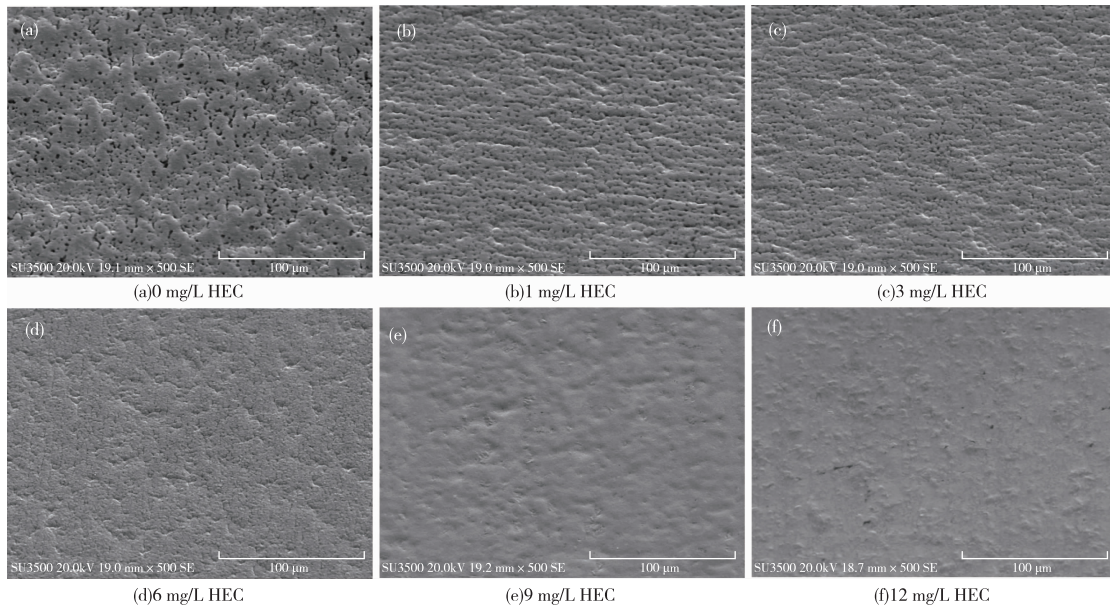
图 3 为不同 HEC 质量浓度下铜箔毛面的 SEM 形貌。由图 3 可以看出,当未加入 HEC 时,铜箔表面疏松,不均匀度较大,凸起较多,同时粗糙度较高(图 3(a));当加入 1~9 mg/L 的 HEC 时,铜箔表

面凸起的颗粒逐渐减少,表面变得逐渐平坦且致密性增加;当 HEC 质量浓度为 9 mg/L 时,铜箔表面无明显凸起或异常颗粒,较平坦(图 3(e));但随着 HEC 质量浓度继续增加,铜箔出现凸起小颗粒,此时粗糙度增大至 2.35 μm (图 3(f))。铜箔出现表面和粗糙度的转变,主要是因为适量的羟乙基纤维素有利于溶液中离子的吸附,促进膜的形成,进而促进晶粒细化,而 HEC 浓度过高会改变铜的沉积反应机理^[14]。

表 1 不同羟乙基纤维素质量浓度下所得电解铜箔各晶面织构系数 $TC_{(hkl)}$

Table 1 $TC_{(hkl)}$ values of each crystal plane of electrolytic copper foil obtained under different mass concentrations of HEC

HEC/(mg · L ⁻¹)	晶面				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
0	22.08	16.21	34.25	14.21	13.25
1	18.38	11.88	38.13	14.85	16.75
3	14.10	10.12	49.56	14.49	14.29
6	11.67	13.30	51.18	9.43	11.84
9	18.58	10.87	58.74	16.02	10.80
12	16.73	8.61	51.48	11.69	11.47



(a) 0 mg/L HEC; (b) 1 mg/L HEC; (c) 3 mg/L HEC; (d) 6 mg/L HEC; (e) 9 mg/L HEC; (f) 12 mg/L HEC

图 3 不同 HEC 质量浓度下铜箔毛面的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of copper foil surface under different mass concentrations of HEC

2.2 HEC 对铜箔性能的影响

表 2 为不同质量浓度 HEC 对 4 μm 铜箔性能的影响。从表 2 可知,随着 HEC 质量浓度的增加,4 μm 锂电铜箔的抗拉强度和伸长率逐渐升高,当

HEC 质量浓度为 9 mg/L 时,抗拉强度和伸长率达到最高,分别为 567.89 MPa 和 3.63%,其性能优于之前报导的极薄铜箔^[2,7,15-16]。有文献研究表明,抗拉强度和伸长率的提高与 $TC_{(220)}$ 值增加有关^[3,17]。

随着 HEC 的质量浓度继续增加,抗拉强度和伸长率降低,毛面粗糙度增大,光亮度增加,说明 HEC 可降低铜箔表面粗糙度,提高光亮度。综上,当

HEC 质量浓度为 9 mg/L 时,铜箔的抗拉强度和延伸率最高,且此时毛面粗糙度最低,得到的 4 μm 铜箔的品质较好。

表 2 不同羟乙基纤维素质量浓度下电解铜箔的性能

Table 2 Properties of electrolytic copper foil under different mass concentrations of HEC

HEC/(mg · L ⁻¹)	SPS/(mg · L ⁻¹)	HVP/(mg · L ⁻¹)	高温抗拉强度/MPa	高温抗拉伸长率/%	毛面粗糙度/ μm	毛面亮度(GU)
0	9	7	490.21	1.80	2.11	98
1	9	7	538.87	2.15	1.89	102
3	9	7	540.67	2.42	1.76	111
6	9	7	559.39	2.53	1.45	118
9	9	7	567.89	3.63	1.26	121
12	9	7	535.28	2.05	2.35	100

2.3 HEC 对阴极极化曲线的影响

当温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,电压 $-0.5\sim 0$ V 时,探究不同质量浓度 HEC 对阴极极化曲线的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,当加入不同质量浓度的 HEC 时极化曲线都发生了负移,抑制了铜离子的还原。当浓度在 0~9 mg/L 时,随着浓度的增加,极化作用增强,抑制铜离子作用较强,且当浓度为 9 mg/L,极化作用最强,抑制作用较明显,细化晶粒作用最强,这与该浓度条件下对应的 4 μm 铜箔的 SEM 相符;当浓度增加到 12 mg/L 时,表现出较弱的去极化作用。羟乙基纤维素的作用可提高阴极极化,抑制铜离子的析出,防止铜晶粒的过分长大。这是因为羟乙基纤维素是一种保护性的非离子水状胶体,羟基离子释放电荷后会集结氧离子,这些被集结的氧离子与 SO_4^{2-} 重新结合,提高了硫酸浓度,适量的羟乙基纤维素能促进溶液中离子的吸附,有利于膜的形成,进而抑制铜晶粒的过分长大^[13,18]。

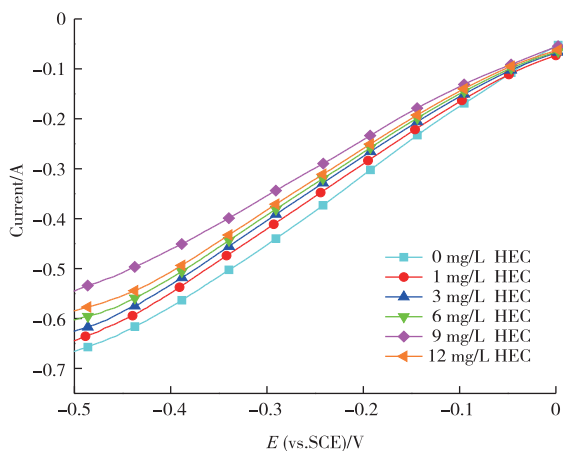


图 4 不同质量浓度羟乙基纤维素的线性伏安曲线

Fig. 4 Linear voltammetry curves of different mass concentrations of HEC

3 结论

1) (111)、(200)、(220)和(311)是 4 μm 锂电铜箔主要的晶面取向,随着羟乙基纤维素(HEC)质量浓度增大,(220)择优取向会逐渐取代(111)择优取向。

2) 作为高抗剂,添加羟乙基纤维素可以提升铜箔的抗拉强度。加入 9 mg/L 就能获得抗拉强度为 567.89 MPa、伸长率为 3.63%、光泽为 121 GU 和毛面粗糙度为 1.26 μm 的 4 μm 极薄高抗拉铜箔。

3) 当羟乙基纤维素的质量浓度为 9 mg/L 时,极化作用最强,抑制析铜作用明显,得到的铜箔表面平坦,镀层均匀且致密。

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 T S, FENG M, Study on warpage of electrolytic copper foil[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(5): 117-119.
- [2] 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 Q F, LI Y E, FAN B F, Study on additive for 6 μm electrolytic copper foil used in lithium battery[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2020, 40(3): 23-26.
- [3] 邓庚凤,何桂荣,黄崛起,等. 超薄铜箔的制备工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(2): 50-53, 60.
DENG G F, HE G R, HUANG J Q, et al. Study on preparation of ultra-thin copper foil [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(2): 50-53, 60.
- [4] 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 G Q, QIN L J, SUN N L, et al. Preparation,

- micro-structure and performance of double shiny ultra-thin electrolytic copper foil [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(4): 13-18.
- [5] 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 R L, SONG Y, DAI Z Y, et al. Influence of polyethylene glycol on microstructure and properties of lithium battery copper foil [J]. *Copper Engineering*, 2022(4): 9-11, 20.
- [6] 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.
CHENG Q, LI N, PAN Q M, et al. Research progress and application status of electrolytic copper foil additives [J]. *Plating and Finishing*, 2022, 44(12): 69-79.
- [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.
ZHU R L, DAI Z Y, SONG Y, et al. Effect of collagen on properties of high tensile strength copper foil for Li-ion battery [J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41(1): 47-50.
- [8] 付争兵, 丁瑜. 时效处理工艺对电解铜箔抗拉强度的影响[J]. *电池*, 2022, 52(3): 302-304.
FU Z B, DING Y. Effect of aging treatment process on tensile strength of electrolytic copper foil [J]. *Battery Bimonthly*, 2022, 52(3): 302-304.
- [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 Y C, PAN M X, HUANG H, et al. Current situation and prospect of additives in copper electrolysis deposition process [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(5): 61-69.
- [10] 江鹏, 于彦东. 铜箔在锂离子二次电池中的应用与发展[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3504-3510.
JIANG P, YU Y D. Application and development of copper foils for lithium ion secondary batteries [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3504-3510.
- [11] SHU J, SHUI M, HUANG F T, 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.
- [12] 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.
- [13] 宋言, 朱若林, 林毅, 等. N-烯丙基硫脲在电解铜箔制备中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(3): 197-202.
SONG Y, ZHU R L, LIN Y, et al. Application of N-allylthiourea in preparation of electrolytic copper foil [J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41(3): 197-202.
- [14] 赵玲艳. 电解铜箔工艺条件及其添加剂的实验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008.
ZHAO L Y. Experimental study on electrolytic copper foil process conditions and additives [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2008.
- [15] 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 T S, FAN B F, HE C X. 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.
- [16] 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 T S, FAN B F, PENG X L, 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.
- [17] 余科森. 乙撑硫脲对高抗拉锂电铜箔性能影响研究[J]. *铜业工程*, 2022(5): 12-14.
YU K M. Study on the influence of ethylene thiourea on high tensile lithium electric copper foil performance [J]. *Copper Engineering*, 2022(5): 12-14.
- [18] MURESAN L, VARVARA S, MAURIN G, et al. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54(2): 161-169.