

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2024.08.004

锂电铜箔表面防氧化工艺研究

马秀玲¹, 陈明彪¹, 潘美君¹, 他得保¹, 袁世祺¹, 李永贞², 彭丽军³

- (1. 青海交通职业技术学院, 西宁 810000;
2. 青海电子材料产业发展有限公司, 西宁 810000;
3. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘要: 锂电铜箔在生产、储存、运输和使用过程中, 很容易使铜箔表面发生氧化变色, 会直接影响锂电池的产品良率、可靠性、使用寿命、粘接性等, 要求铜箔有良好的防氧化性能。采用 SEM、EDAX 等表征手段, 研究了不同浸泡工艺和微量电镀工艺条件下铜箔表面形貌和氧含量的变化, 得到浸泡工艺和微量电镀工艺对铜箔表面防氧化性能的影响。结果表明: 在电流密度为 5 A/dm², 电镀时间为 10 s, 铬酐浓度为 0.5 g/L, 葡萄糖浓度为 1.5 g/L 时, 铜箔经高温烘烤后表面无变色, 防氧化性能较优。

关键词: 锂电铜箔; 浸泡; 微量电镀; 防氧化性能

中图分类号: TQ153.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2024)08-0031-08

Study on Antioxidation Technology of the Lithium Copper Foil Surface

MA Xiuling¹, CHEN Mingbiao¹, PAN Meijun¹, TA Debao¹, YUAN Shiqi¹, LI Yongzhen², PENG Lijun³

- (1. Qinghai Communications Technical College, Xining 810000, China;
2. Qinghai Electronic Material Industry Development Co., Ltd., Xining 810000, China;
3. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Lithium-ion copper foil is prone to oxidation and discoloration on the surface during production, storage, transportation, and use, which directly affects the product yield, reliability, service life and adhesion of lithium batteries. This requires copper foil to have good anti oxidation performance. In this paper, the changes in surface morphology and oxygen content of the copper foil under different soaking and micro electroplating process conditions were studied using characterization methods such as SEM and EDAX. The impact of soaking and micro-plating processes on the surface of copper foil surface anti-oxidation performance. The results show that when the current density is 5 A/dm², the plating time is 10 s, the chromic anhydride concentration is 0.5 g/L, and the glucose concentration is 1.5 g/L. After the copper foil is baked at high temperature, there is no discoloration on the surface, and the anti-oxidant performance is better.

Key words: lithium battery copper foil; soak; micro electroplating; anti-oxidation performance

锂离子电池具有高能量密度、快传输性、良好的安全性能和优异的循环性能等性能, 是储能的典型

代表^[1-7]。随着新能源汽车的普及, 如何制备能量密度高、循环性能好、使用寿命长、价格低廉的锂离子

收稿日期: 2024-03-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0301300); 青海交通职业技术学院 2024 年度研究课题(2024QHJZ-K01)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China(2016YFB0301300); Research Topic of Qinghai Communications Technical College in 2024(2024QHJZ-K01)

作者简介: 马秀玲(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事储能材料技术研究工作。

引用格式: 马秀玲, 陈明彪, 潘美君, 等. 锂电铜箔表面防氧化工艺研究[J]. 有色金属工程, 2024, 14(8): 31-38.

MA Xiuling, CHEN Mingbiao, PAN Meijun, et al. Study on Antioxidation Technology of the Lithium Copper Foil Surface[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(8): 31-38.

电池成为了研究的热点^[8]。电解铜箔具备生产工艺简单、生产成本相对较低、能高效生产极薄铜箔等优点,因而作为锂离子电池的负极集流体,是传输电子与负极活性材料的载体,也是生产锂电池的关键材料^[9]。锂离子电池的总体性能受到铜箔性能的影响^[10]。

电解铜箔按照使用对象不同分为印制线路板用电解铜箔和锂离子电池用电解铜箔。锂离子电池用电解铜箔工业化生产是以电沉积的方法,采用硫酸铜电解液,在以阳极板为阳极、钛辊为阴极的电解槽中进行电解,在直流电的作用下,硫酸铜电解液中的 Cu^{2+} 还原沉积到阴极辊筒的表面形成铜箔,铜箔随辊筒转出液面后,再连续地从阴极辊上剥离,经防氧化处理、水洗、干燥、卷取,生成锂电铜箔^[11]。

由于锂离子电池用电解铜箔在生产、储存、运输和使用时,会遇到一定湿度的空气及较高的温度,使铜箔表面易发生氧化变色,会直接影响锂电池的安全性、使用寿命、粘接性等^[12-13],这就要求铜箔需要有良好的防氧化和防腐蚀能力。因此在铜箔生产过程中,要对铜箔表面进行防氧化处理(有时也称钝化处理或稳定性处理)。

防氧化处理一般指在铜箔表面通过化学或电化学方法形成一层结构致密的防氧化膜,以使铜箔表面不与空气直接接触。目前,印制线路板用电解铜箔表面钝化处理工艺已有报道^[14-18],但未发现锂离子电池用电解铜箔表面防氧化工艺研究的相关报道。

为了提升锂离子电池用电解铜箔的防氧化性能和耐腐蚀性能,本文采用了铬酐-葡萄糖体系钝化工

艺。利用浸泡和微量电镀工艺形成钝化膜的钝化技术,探明浸泡和微量电镀工艺对铜箔表面防氧化性能的影响。

1 实验

电解铜箔在进行表面防氧化电镀时,将生箔表面酸洗,去除表面氧化物,然后用去离子水清洗,紧贴阴极板进行电镀,电镀完成后取出铜箔样品水洗。为了保证防氧化镀层的均匀性,在电镀时要求铜箔能够平行于阳极板,考虑到实验操作的难度,采用厚度为 $35\ \mu\text{m}$ 的铜箔。

在电镀完成后,对所有样品进行编号。本实验检测铜箔表面防氧化镀层的标准为:将样品在 $140\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中放置 $15\ \text{min}$,利用数码相机记录其表面宏观变色情况,利用 SEM 分析表面微观的形貌,利用 EDAX 分析表面含氧量。

实验第一种浸泡工艺,电流密度为 $0\ \text{A}/\text{dm}^2$,直接浸泡,时间为 $30\ \text{s}$;第二种微量电镀工艺,电流密度为 $5\ \text{A}/\text{dm}^2$,电镀时间为 $10\ \text{s}$ 。

图 1 为实验设备图,通过直流电源控制电镀时间及电流,温度为室温 $25\ ^\circ\text{C}$ 。防氧化电镀液成分为铬酐与葡萄糖的混合物,参数配比如表 1 所示。

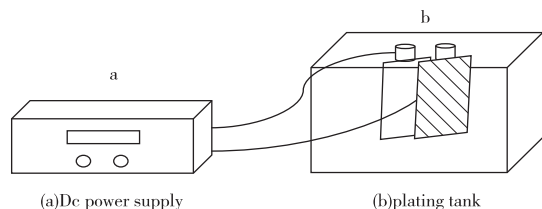


图 1 表面电镀设备

Fig. 1 Surface plating equipment

表 1 电镀液成分配比

Table 1 Composition ratio of the electroplating solution

Compositions	1	2	3	4	5	6
Chromic anhydride/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Grape/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.5	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0

2 结果与讨论

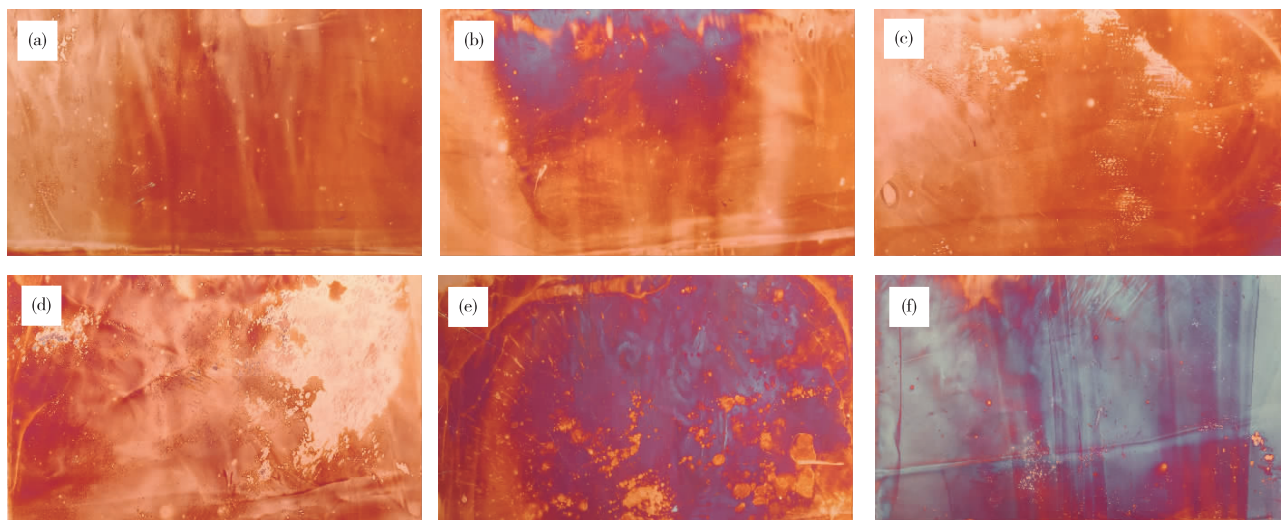
2.1 浸泡工艺

1) 宏观形貌

图 2 所示为无电流浸镀铜箔样品在高温烘烤后表面宏观形貌。未加电流时,采用直接浸泡的铜箔经过高温烘烤之后,表面出现明显变色,在铬酐浓度为 $2.5\ \text{g}/\text{L}$ 、葡萄糖浓度为 $7.5\ \text{g}/\text{L}$ 时,铜箔表面已变成蓝色,说明表面氧化严重。

2) 微观形貌

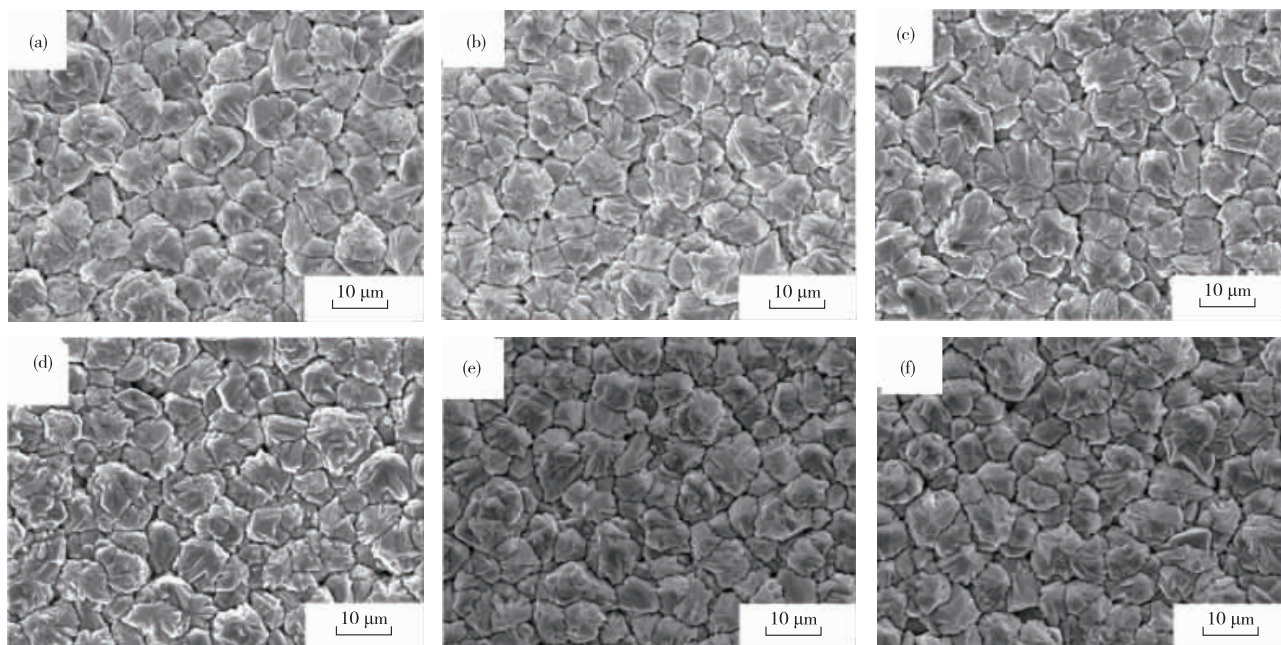
为了准确分析各工艺下铜箔表面氧化程度,对其进行微观分析。图 3 为无电流浸镀的铜箔样品在高温烘烤后表面微观形貌,因铜箔表面氧化层极薄,在 SEM 下无法准确识别表面氧化层,因此对其进行半定量的 EDAX 分析。图 4 为图 3 各区域 EDAX 结果,可以看出,随着铬酐浓度的增加,经浸泡处理后的铜箔经高温烘烤后表面氧含量升高,说明氧化程度增加。因此,铬酐浓度的增加会使铜箔表面防氧化性能降低。



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;
(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

图 2 无电流浸镀的铜箔样品表面

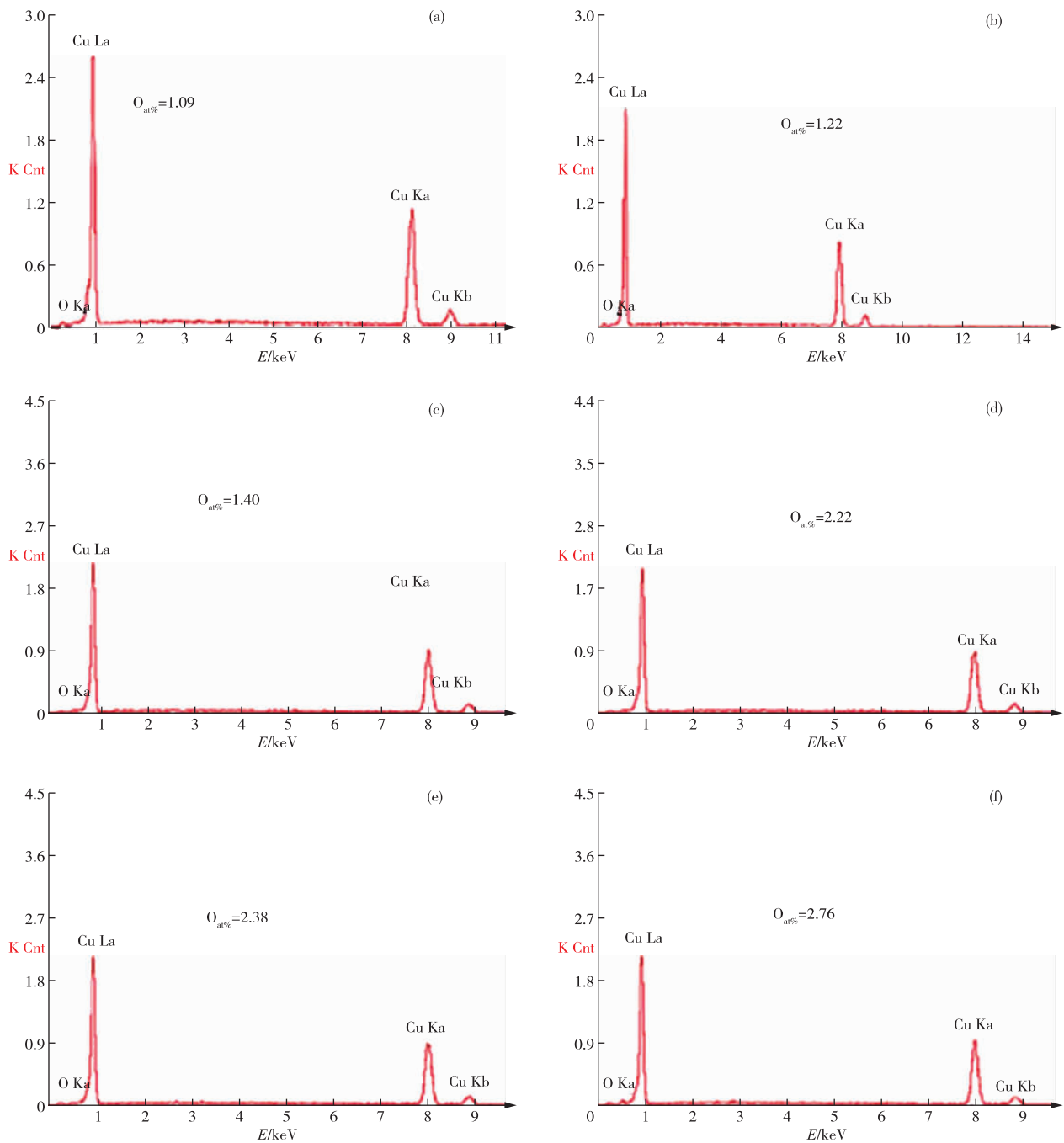
Fig. 2 Surfaces of copper foil sample without current immersion plating



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;
(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

图 3 无电流浸镀的铜箔样品微观表面形貌

Fig. 3 Micro-surface morphology of copper foil sample without current immersion plating



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

图4 无电流浸镀的铜箔样品在高温烘烤后表面成分

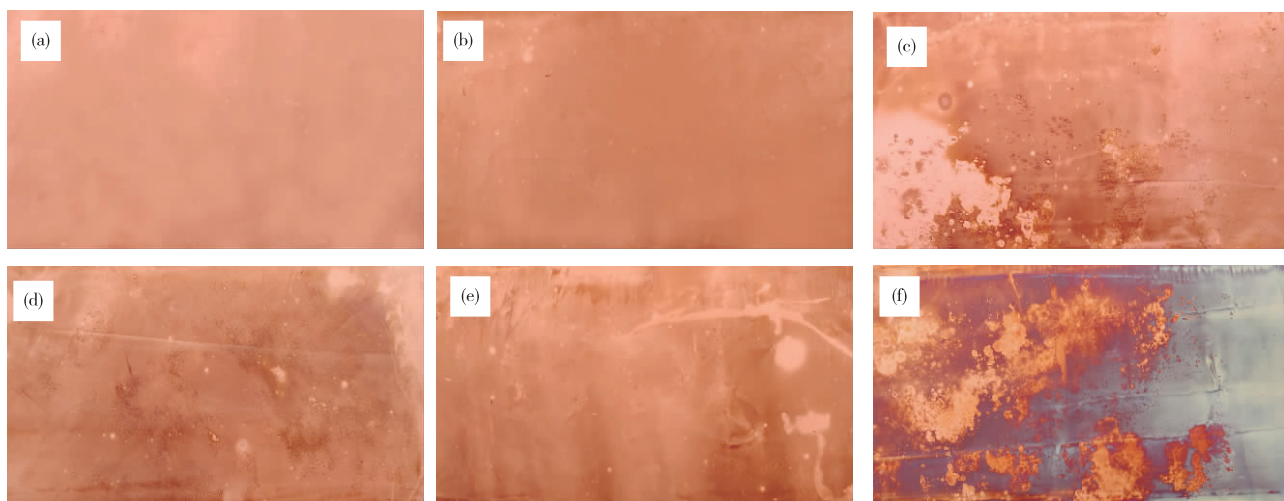
Fig. 4 Surfaces composition of copper foil samples dipped without current immersion plating after baking at high temperature

2.2 微量电镀工艺

1) 宏观形貌

图5所示在外加电流下电镀铜箔样品在高温烘烤后表面宏观形貌。由图5(a)可看出,外加电流

后,采用电镀的铜箔经过高温烘烤之后,表面与未加电流时相比,出现明显改善。在铬酐浓度为0.5 g/L、葡萄糖浓度为1.5 g/L时,铜箔表面无变色,说明表面无明显氧化。



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;
(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

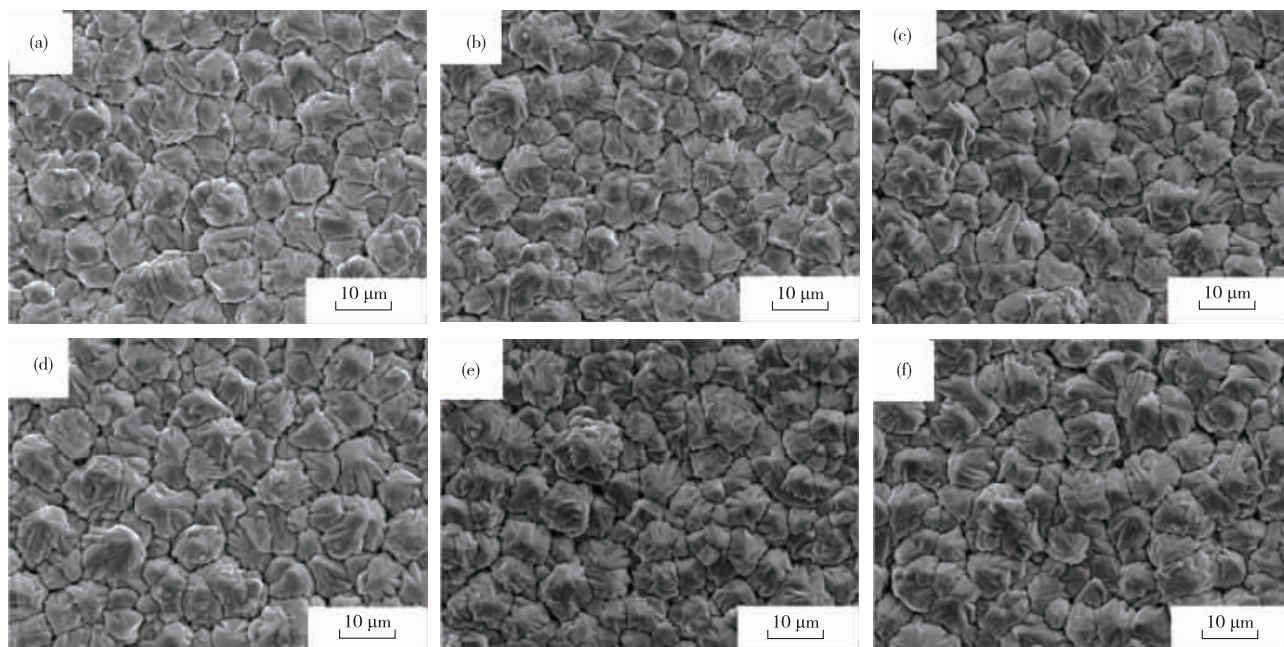
图 5 外加电流电镀的铜箔样品表面

Fig. 5 Surfaces of copper foil sample electroplated by impressed current

2) 微观形貌

图 6 为在外加电流下电镀的铜箔样品在高温烘烤后表面微观形貌。图 7 为图 6 各区域 EDAX 结果,可以看出,在铬酐浓度为 0.5 g/L、葡萄糖浓度为 1.5 g/L 时,铜箔表面氧含量极低,而 EDAX 数

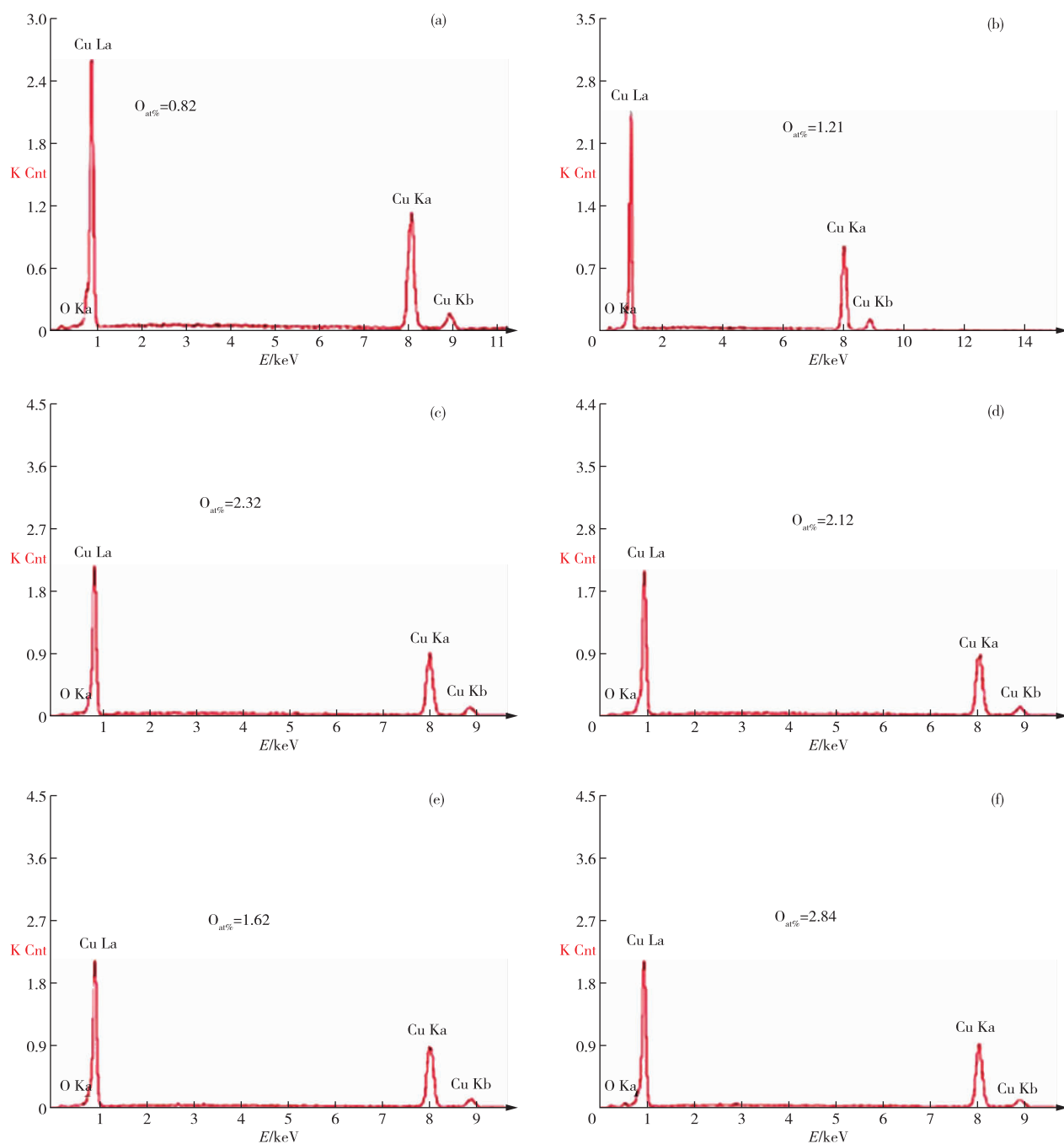
据氧元素背底的影响,使得氧含量为 0.82%。随着铬酐浓度的增加,经电镀处理后的铜箔经高温烘烤后表面氧含量升高,说明在电镀时电镀液中铬酐浓度的增加使得铜箔表面防氧化性能降低。



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;
(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

图 6 外加电流电镀的铜箔样品微观表面形貌

Fig. 6 Micro-surface morphology of copper foil samples electroplated by impressed current



(a)Chromic anhydride 0.5 g/L,grape 1.5 g/L;(b)Chromic anhydride 1.0 g/L,grape 3.0 g/L;(c)Chromic anhydride 1.5 g/L,grape 4.5 g/L;(d)Chromic anhydride 2.0 g/L,grape 6.0 g/L;(e)Chromic anhydride 2.5 g/L,grape 7.5 g/L;(f)Chromic anhydride 3.0 g/L,grape 9.0 g/L

图7 外加电流电镀的铜箔样品在高温烘烤后表面成分

Fig. 7 Surfaces composition of copper foil samples electroplated by impressed current after baking at high temperature

2.3 机理讨论

采用铬酐-葡萄糖体系钝化工艺可以提升铜箔的抗氧化性能,因为在铬酐溶液体系中,一方面葡萄糖分子内部存在着众多的亲水性较高的羟基,这些羟基能够在铜箔的表面生成富含氧的吸附层。同时,它通过占据铜箔表面的铜晶粒边缘以及棱角等活性部位来阻止铜箔表面的溶解^[19];另一方面由于

葡萄糖是一种强还原剂,使溶液中六价铬获得电子而还原为三价铬,提高三价铬含量,制得钝化液。大量的三价铬离子在电流的作用下能够沉积到铜箔表面,生成紧密的抗氧化膜,这就是在微量电镀工艺条件下铜箔具有抗氧化性的原因。

使用微量电镀工艺制备的铜箔,在电流密度为 5 A/dm^2 、电镀时间为 10 s、铬酐浓度为 0.5 g/L,葡

萄糖浓度为 1.5 g/L 时、防氧化性能较优;随着铬酐和葡萄糖浓度的增大,防氧化性能反而降低,其主要原因是镀铬时阴极有氢的产生,在镀层中形成很高的内应力,当镀层达到一定厚度时,它将超过金属的固有强度而使镀层产生裂纹^[20],致使铬酐浓度和葡萄糖浓度升高反而使铜箔防氧化性能降低。

使用浸泡工艺制备的铜箔表面防氧化性能均不合格,其主要原因是考虑到企业在实际生产过程中为了提升生产效率,防氧化浸泡时间较短,因而在浸泡工艺条件下由于浸泡时间较短铜箔表面来不及形成氧化膜,导致其抗氧化性能不合格。

3 结论

通过不同浸泡工艺和微量电镀工艺条件下铜箔表面氧含量的变化,得出浸泡工艺和微量电镀工艺对铜箔表面防氧化性能的影响,得出以下结论:

1)在无电流浸镀工艺条件下,随着铬酐浓度的增加,经浸泡处理后的铜箔高温烘烤后表面氧含量升高,氧化程度增加,铜箔表面防氧化性能降低。

2)在微量电镀工艺条件下,随着铬酐浓度的增加,经电镀处理后的铜箔高温烘烤后表面氧含量升高,铜箔表面防氧化性能降低。在电流密度为 5 A/dm²、电镀时间为 10 s、铬酐浓度为 0.5 g/L、葡萄糖浓度为 1.5 g/L 时,铜箔表面无变色,防氧化性能较优。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, LIANG Q, LIAO Q, et al. Service behavior of multifunctional triboelectric nanogenerators [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 201606703. DOI: 10.1002/adma.201606703.
- [2] CHEN R, ZHANG H, XIE J, et al. Preparation, lithium storage performance and thermal stability of nickel-rich layered LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O₂/RGO composites [J]. *Chem Electrochem*, 2018, 5(21): 3176-3182.
- [3] LIANG Q, YAN X, LIAO X, et al. Multi-unit hydroelectric generator based on contact electrification and its service behavior [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 329-338.
- [4] 石颖, 闻雷, 吴敏杰, 等. 碳材料在钛酸锂负极材料中的应用 [J]. *化学进展*, 2017, 29(1): 140-161.
SHI Ying, WEN Lei, WU Minjie, et al. Applications of the carbon materials on lithium titanium oxide as anode for lithium ion batteries [J]. *Progress In Chemistry*, 2017, 29(1): 149-161.
- [5] 肖宇雄, 左朋建. 高比能锂离子电池的预锂化技术研究 [J]. *有色金属工程*, 2021, 11(11): 51-79.
- [6] 彭盼盼, 来雪琦, 韩啸, 等. 锂离子电池负极材料的研究进展 [J]. *有色金属工程*, 2021, 11(11): 80-91.
PENG Panpan, LAI Xueqi, HAN Xiao, et al. Recent progress of anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(11): 80-91.
- [7] 王兵, 钟志坚, 翁培纯. 降低新能源汽车氧化物基固态电池界面阻抗的研究 [J]. *有色金属工程*, 2023, 13(4): 38-44.
WANG Bing, ZHONG Zhijian, WENG Peichun. Study on reducing interface impedance of oxide-based solid state battery for new energy vehicles [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(4): 38-44.
- [8] CHANG H, WU Y R, HAN X, et al. Recent developments in advanced anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Energy Materials*, 2021, 1(3): 24-27.
- [9] 赵玲艳. 锂离子电池用铜箔的应用与发展现状 [J]. *有色金属加工*, 2008, 37(1): 8-10.
ZHAO Lingyan. Application and development of copper foil in li-ion battery [J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2008, 37(1): 8-10.
- [10] 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 Kemiao. Study on the influence of ethylene thiourea on high tensile lithium electric copper foil performance [J]. *Copper Engineering*, 2022(5): 12-14.
- [11] 徐丹, 李海霞, 邱军强, 等. 基于 MOFs 制备纳米氧化镍/碳电极复合材料 [J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(10): 1812-1819.
XU Dan, LI Haixia, QIU Junqiang, et al. Preparation of MOFs-derived nano-scale nickel oxide/carbon electrode composites [J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(10): 1812-1819.
- [12] 王征. 电解铜箔表面电沉积镀层及沉积模型研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
WANG Zheng. Study of electrodeposits on electrolytic copper foil and electrodeposition patterns [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [13] XIA T, LIANG T, XIAO Z, et al. Nanograined copper foil as a high-performance collector for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154801. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154801>.
- [14] 黄永发, 王平, 唐云志, 等. 一种新型电解铜箔无砷粗化

- 工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(2): 1-4.
- HUANG Yongfa, WANG Ping, TANG Yunzhi, et al. A research on the arsenic-free coarsening technology of copper foil [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(2): 1-4.
- [15] 邓庚凤, 何桂荣, 黄崛起, 等. 可剥离型载体超薄铜箔的研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2010, 1(2): 22-24.
- DENG Gengfeng, HE Guirong, HUANG Jueqi, et al. Development of peelable ultra-thin copper foil with carrier foil [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2010, 1(2): 22-24.
- [16] 黄永发, 王艳, 赖学根, 等. 一种新型环保铜箔表面钝化处理工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2): 14-18.
- HUANG Yongfa, WANG Yan, LAI Xuegen, et al. A new technical study of eco-friendly copper foilsurface passivation treatment [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(2): 14-18.
- [17] 陆冰沪, 李大双, 李琳穗, 等. 铜箔表面硅烷化处理及其耐腐蚀性能[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(1): 54-59.
- LU Binghu, LI Dashuang, LI Linsui, et al. Study on corrosion resistance of copper foilby surface silylationtreatment[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(1): 54-59.
- [18] 师慧娟, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 电解铜箔表面处理技术及添加剂研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1270-1284.
- SHI Huijuan, LU Binghu, FAN Xiaowei, et al. Research progress of electrolytic copper foil surface treatmenttechnology and additives [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1270-1284.
- [19] 徐建平. 锂电铜箔防氧化抗腐蚀处理技术研究现状[J]. 世界有色金属, 2023: 154-156.
- XU Jianping. Research status of anti oxidation and corrosion treatment technology for lithium battery copper foil [J]. World Nonferrous Metals, 2023: 154-156.
- [20] 赵予川. 黄铜件镀铬后的氢脆现象[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(6): 31-32.
- ZHAO Yuchuan. Hydrogen embrittlement of brass article after hard chrome plating [J]. Plating and Finishing, 2010, 32(6): 31-32.