

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/64

H01M 4/66

C25C 1/12

C25D 7/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510087044.3

[43] 公开日 2005 年 12 月 21 日

[11] 公开号 CN 1710737A

[22] 申请日 2005.7.25

[21] 申请号 200510087044.3

[71] 申请人 北京中科天华科技发展有限公司
地址 100083 北京市海淀区学院路 37 号

[72] 发明人 张世超

[74] 专利代理机构 北京永创新实专利事务所
代理人 周长琪

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种适用于锂离子电池的纳米电解
铜箔及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔及其制备方法,所述电解铜箔由平均晶粒 $\leq 150\text{nm}$,X射线衍射峰无任何择优取向的细小纳米等轴晶组成。采用直流电沉积工艺,通过电解液组成与电沉积工艺参数的合理配合,在添加混合有机添加剂的情况下,制备具有细小纳米等轴晶结构的纳米电解铜箔。电解液中铜离子浓度为 $30\sim 120\text{g/l}$,硫酸浓度为 $50\sim 350\text{g/l}$,在添加有混合有机添加剂的情况下,在 $25^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行电解沉积,电解液流速为 $0.5\sim 5.0\text{m/s}$,电流密度为 $0.5\sim 5.0\text{A/cm}^2$ 。所述混合有机添加剂为 $1\sim 15\text{mg/l}$ 硫脲、 $1\sim 15\text{mg/l}$ 骨胶、 $0.1\sim 5.0\text{mg/l}$ 氯离子和 $0.005\sim 0.05\text{mg/l}$ 刚果红组成。制备得到的所述电解铜箔厚度 $\leq 18\mu\text{m}$,抗拉强度 $\geq 450\text{MPa}$,延伸率 $\geq 5\%$,其毛面粗糙度 $R_z\leq 0.40\mu\text{m}$ 。

ISSN 1008-4274

- 1、一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔，其特征在于：所述电解铜箔由平均晶粒 $\leq 150\text{nm}$ ，X射线衍射峰无任何择优取向的细小纳米等轴晶组成。
- 2、根据权利要求1所述的纳米电解铜箔的制备方法，采用直流电沉积工艺，其特征在于：通过电解液组成与电沉积工艺参数的合理配合，在添加混合有机添加剂的情况下，制备具有细小纳米等轴晶结构的纳米电解铜箔；电解液中铜离子浓度为 $30\sim 120\text{g/l}$ ，硫酸浓度为 $50\sim 350\text{g/l}$ ，在添加有混合有机添加剂的情况下，在 $25^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行电解沉积，电解液流速为 $0.5\sim 5.0\text{m/s}$ ，电流密度为 $0.5\sim 5.0\text{A/cm}^2$ ；所述混合有机添加剂为 $1\sim 15\text{mg/l}$ 硫脲、 $1\sim 15\text{mg/l}$ 骨胶、 $0.1\sim 5.0\text{mg/l}$ 氯离子和 $0.005\sim 0.05\text{mg/l}$ 刚果红组成。
- 3、根据权利要求2所述的纳米电解铜箔的制备方法，其特征在于：电解液中铜离子浓度为 50g/l ，硫酸浓度为 100g/l ，混合有机添加剂中硫脲 3mg/l ，骨胶 3mg/l ，氯离子 0.1mg/l 和刚果红 0.005mg/l ，在 35°C 的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s ，电流密度为 0.6A/cm^2 。
- 4、根据权利要求2所述的纳米电解铜箔的制备方法，其特征在于：电解液中铜离子浓度为 90g/l ，硫酸浓度为 250g/l ，混合有机添加剂中硫脲 12mg/l ，骨胶 12mg/l ，氯离子 5.0mg/l 和刚果红 0.02mg/l ，在 55°C 的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s ，电流密度为 1.0A/cm^2 。
- 5、根据权利要求2所述的纳米电解铜箔的制备方法，其特征在于：电解液中铜离子浓度为 80g/l ，硫酸浓度为 200g/l ，混合有机添加剂中硫脲 9mg/l ，骨胶 3mg/l ，氯离子 1.0mg/l 和刚果红 0.01mg/l ，在 50°C 的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s ，电流密度为 1.0A/cm^2 。
- 6、根据权利要求2或3或4或5所述的纳米电解铜箔的制备方法，其特征在于：制备得到的所述电解铜箔厚度 $\leq 18\mu\text{m}$ ，抗拉强度 $\geq 450\text{MPa}$ ，延伸率 $\geq 5\%$ ，其毛面粗糙度 $R_z\leq 0.40\mu\text{m}$ 。
- 7、根据权利要求2或3或4或5所述的纳米电解铜箔的制备方法，其特征在于：制备得到的所述电解铜箔用作锂离子二次电池负极集流体铜箔材料。

一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种制备电解铜箔的工艺，更特别的是指，一种厚度 $\leq 18\mu\text{m}$ 高性能锂电池用纳米电解铜箔的制备方法。

背景技术

21 世纪的人类社会，是能源、信息及环境并重的社会，高能电池则与这三大领域密切相关，并将渗透到人类生活的各个领域。而锂电池则被认为是最能满足未来社会持续发展要求的高能电池之一。目前高能电池除了被广泛应用于各类电子产品等传统领域外，在便携式电子设备、内置式人工器官、机器人等新兴民用领域也获得迅速发展。锂离子二次电池负极的制备方法通常如下：在铜箔表面涂布加工成膏状的碳粉等负极活性物质，干燥后，进行压平。然后和隔膜材料和涂布有正极活性物质的铝箔一起卷绕，制得锂离子二次电池。

目前，作为锂离子电池负极集流体铜箔有压延铜箔和电解铜箔两类。压延铜箔成本较高，而且由于压延铜箔重结晶，导致铜箔抗拉强度下降，涂布负极活性物质，干燥后，进行轧辊压延等工序时可操作性差，易产生断裂。因此，人们逐渐将视点移向电解铜箔。电解铜箔生产工艺按设备形式分，有辊筒法和履带法，辊筒法指阴极设备为一台下部浸在电解液中不断旋转的圆柱辊筒。通常情况下，铜箔是在 $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中一个转动的圆筒状阴极上通过电沉积的方式形成的。在电解槽内，与阴极辊筒同轴安装有一个固定的弓形阳极，并与阴极之间保持一定的间距。目前电解铜箔生产大多采用这种方法。

在现有制备传统电解铜箔产品生产中，通常在酸性硫酸铜电解液中加入一定量的添加剂，所述添加剂是骨胶或纤维素，其工艺条件为：50~90g/l 铜、100~250g/l 硫酸、3~12mg/l 骨胶、1~5g/l 纤维素，电解温度 35℃~55℃，电解液流速 0.5~3m/s，电流密度 0.4~0.8A/cm²。在该条件下制备得到电解铜箔其抗拉强度（350MPa）和延伸率（4%）相对较低，不能满足锂离子电池专用集流体材料对铜箔高强度，高韧性，低厚度的要求。因此，需要研制出适合锂离子电池生产的专用电解铜箔材料，向低厚度（ $\leq 18\mu\text{m}$ ）方向发展，并且具有较高的抗拉强度和延伸率。

发 明 内 容

本发明的目的是提出一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔及其制备方法,在电解铜箔制备过程中加入混和有机添加剂,使得电解铜箔毛面粗糙度降低,晶粒细化至纳米量级,提高了铜箔抗拉强度和延伸率,并且铜箔表面无任何择优取向,各个方向机械性能均匀稳定。

本发明的一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔,其由平均晶粒 $\leq 150\text{nm}$,X射线衍射峰无任何择优取向的细小纳米等轴晶组成。

本发明的一种纳米电解铜箔的制备方法,采用直流电沉积工艺,通过电解液组成与电沉积工艺参数的合理配合,在添加混合有机添加剂的情况下,制备具有细小纳米等轴晶结构的纳米电解铜箔;电解液中铜离子浓度为 $30\sim 120\text{g/l}$,硫酸浓度为 $50\sim 350\text{g/l}$,在添加有混合有机添加剂的情况下,在 $25^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行电解沉积,电解液流速为 $0.5\sim 5.0\text{m/s}$,电流密度为 $0.5\sim 5.0\text{A/cm}^2$;所述混合有机添加剂为 $1\sim 15\text{mg/l}$ 硫脲、 $1\sim 15\text{mg/l}$ 骨胶、 $0.1\sim 5.0\text{mg/l}$ 氯离子和 $0.005\sim 0.05\text{mg/l}$ 刚果红组成。

所述的纳米电解铜箔厚度 $\leq 18\mu\text{m}$,抗拉强度 $\geq 450\text{MPa}$,延伸率 $\geq 5\%$,其毛面粗糙度 $R_z\leq 0.40\mu\text{m}$ 。

所述的纳米电解铜箔用作锂离子二次电池负极集流体铜箔材料。

本发明的优点:(1)具有较高的抗拉强度,其抗拉强度 $\geq 450\text{MPa}$,比传统工艺下铜箔抗拉强度提高28%以上,高出国家标准150%以上;(2)具有较高的延伸率,延伸率 $\geq 5\%$,高出国家标准150%以上;(3)铜箔毛面粗糙度较低,其粗糙度 $R_z\leq 0.40\mu\text{m}$,晶粒细化至纳米量级,平均晶粒 $\leq 150\text{nm}$;(4)铜箔表面无任何择优取向,各个方向机械性能均匀稳定。

附 图 说 明

图1是实施例一中铜箔的扫描电镜照片。

图2是实施例二中铜箔的扫描电镜照片。

图3是实施例三中铜箔的扫描电镜照片。

图4是电解铜箔横截面扫描电镜图片。

图5是电解铜箔表面典型的X射线衍射图谱。

具 体 实 施 方 式

下面将结合附图和实施例对本发明作进一步的详细说明。

本发明是一种适用于锂离子电池的纳米电解铜箔，所述电解铜箔由平均晶粒 $\leq 150\text{nm}$ ，X射线衍射峰无任何择优取向的细小纳米等轴晶组成。请参见图4所示的电解铜箔横截面扫描电镜图片，图中可以看出铜箔由细小的等轴晶组成。请参见图5所示的电解铜箔表面典型的X射线衍射图谱，图中表明铜箔表面无择优取向。

本发明的一种纳米电解铜箔的制备方法，采用直流电沉积工艺，其特征在于：通过电解液组成与电沉积工艺参数的合理配合，在添加混合有机添加剂的情况下，制备具有细小纳米等轴晶结构的纳米电解铜箔；电解液中铜离子浓度为 $30\sim 120\text{g/l}$ ，硫酸浓度为 $50\sim 350\text{g/l}$ ，在添加有混合有机添加剂的情况下，在 $25^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行电解沉积，电解液流速为 $0.5\sim 5.0\text{m/s}$ ，电流密度为 $0.5\sim 5.0\text{A/cm}^2$ ；所述混合有机添加剂为 $1\sim 15\text{mg/l}$ 硫脲、 $1\sim 15\text{mg/l}$ 骨胶、 $0.1\sim 5.0\text{mg/l}$ 氯离子和 $0.005\sim 0.05\text{mg/l}$ 刚果红组成。

经上述制备方法得到的纳米电解铜箔厚度 $\leq 18\mu\text{m}$ ，抗拉强度 $\geq 450\text{MPa}$ ，延伸率 $\geq 5\%$ ，其毛面粗糙度 $R_z\leq 0.40\mu\text{m}$ 。

在本发明中，通过电解液组成与电沉积工艺参数的合理配合，并同时加入混合有机添加剂来制备具有细小纳米等轴晶结构的纳米电解铜箔，以改善电解铜箔的力学性能，制备的电解铜箔表面粗糙度较小，且抗拉强度高，延伸率大。在电解铜箔制备过程中加入的混和有机添加剂，在合理的电解液组成与电沉积工艺参数的配合下，使得电解铜箔毛面粗糙度降低，晶粒细化至纳米量级，提高了铜箔抗拉强度和延伸率，并且铜箔表面无任何择优取向，各个方向机械性能均匀稳定。

实 施 例 一

采用直流电沉积工艺制备，电解液中铜离子浓度为 50g/l ，硫酸浓度为 100g/l 的电解液，在 35°C 的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s ，电流密度为 0.6A/cm^2 ，电解液中加入的混合有机添加剂单位组成如下：

硫脲	3mg/l
骨胶	3mg/l
氯离子	0.1mg/l
刚果红	0.005mg/l

所制备的铜箔经材料力学性能实验机进行测试，其抗拉强度 500MPa ，延伸率 5.0% ，毛面粗糙度为 $0.40\mu\text{m}$ 。平均晶粒 146nm ，其扫描电镜图片如图1所示，铜箔表面无择优取向。

实 施 例 二

制备方法包括铜浓度为 90g/l，硫酸浓度为 250g/l 的电解液，在 55℃的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s，电流密度为 1.0A/cm²，电解液中加入的有机添加剂单位组成如下：

硫脲	12mg/l
骨胶	12mg/l
氯离子	5.0mg/l
刚果红	0.02mg/l

所制备的铜箔经材料力学性能实验机进行测试，其抗拉强度 645MPa，延伸率 6.2%，毛面粗糙度为 0.38μm。平均晶粒 120nm，其扫描电镜图片如图 2 所示，铜箔表面无择优取向。

实 施 例 三

制备方法包括铜浓度为 80g/l，硫酸浓度为 200g/l 的电解液，在 50℃的条件下进行电解，电解液流速为 1.0m/s，电流密度为 1.0A/cm²，电解液中加入的有机添加剂单位组成如下：

硫脲	9mg/l
骨胶	3mg/l
氯离子	1.0mg/l
刚果红	0.01mg/l

所制备的铜箔经材料力学性能实验机进行测试，其抗拉强度 695MPa，延伸率 7.9%，毛面粗糙度为 0.38μm。平均晶粒 100nm，其扫描电镜图片如图 3 所示，铜箔表面无择优取向。

按照本发明制备厚度≤18μm 高性能锂电池用纳米电解铜箔，具有较高的抗拉强度和延伸率，其抗拉强度≥450MPa，比传统工艺下铜箔抗拉强度提高 28%以上，高出国家标准 150%以上，延伸率≥5%，高出国家标准 150%。电解铜箔毛面粗糙度降低，晶粒细化至纳米量级，平均晶粒≤150nm，并且铜箔表面无任何择优取向，各个方向机械性能均匀稳定。

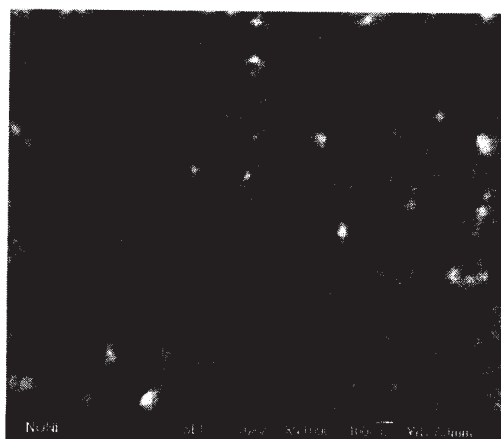


图1

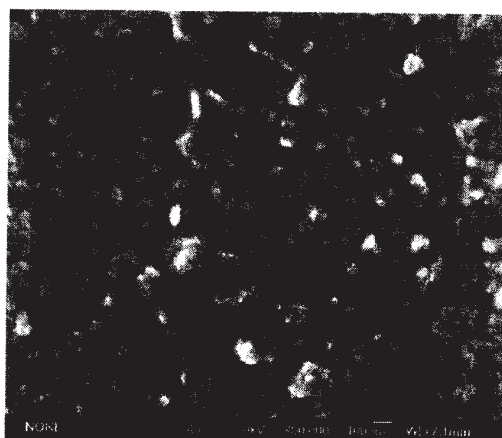


图2

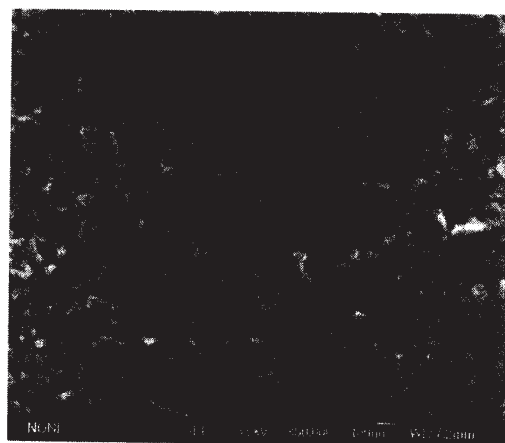


图3



图4

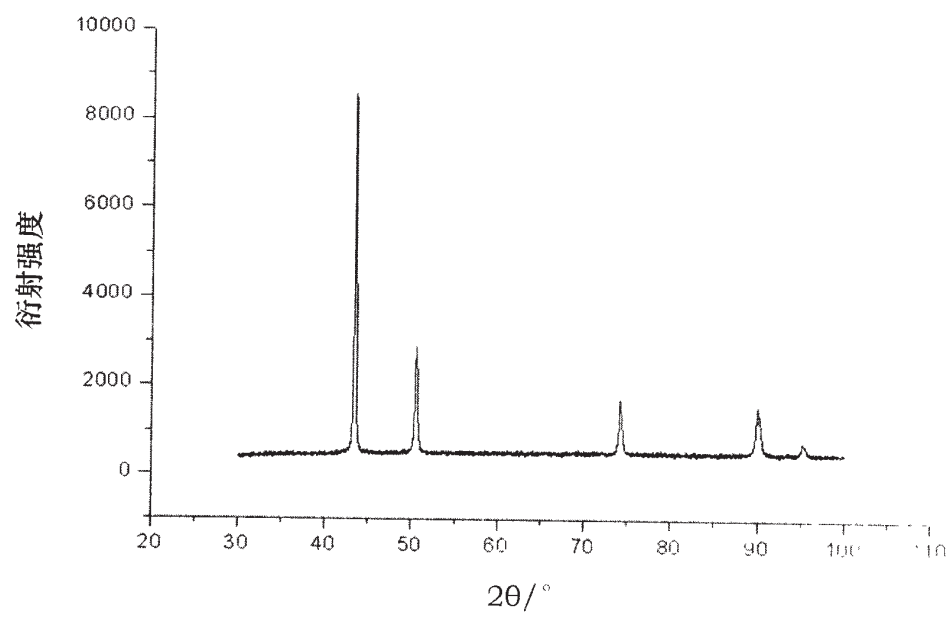


图5