

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.06.006

钨酸钠添加剂对超薄电解铜箔结构与性能的影响

李建新¹, 高中琦^{1,2}, 黄港¹, 陈小平², 李衍洋³, 谢长江³

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 江西省科学院 能源研究所, 南昌 330096; 3. 江西铜博科技股份有限公司, 江西 抚州 344099)

摘要: 针对超薄电解铜箔出现的致密性和力学性能差等问题, 设计了一套直流电沉积系统, 研究了无机添加剂钨酸钠对电解铜箔微结构和性能的影响规律, 成功制备了厚度为 7 μm 的超薄铜箔, 并对其结构和性能进行了表征和测试。结果表明: 添加剂 Na_2WO_4 的引入并不改变铜箔的晶体结构类型, 仍然属于面心立方晶体结构, (111)择优取向程度减小, (220)和(200)晶面择优取向程度提高; 当钨酸钠添加剂质量浓度为 10 mg/L 时, 超薄铜箔的抗拉强度由 267.9 MPa 提高至 382.8 MPa, 晶粒尺寸由 35.1 nm 减小至 26.6 nm, 铜箔表面粗糙度 R_a 由 1.25 μm 降低至 1.11 μm 。本研究旨在为高拉伸强度超薄电解铜箔的制备提供理论指导。

关键词: 超薄电解铜箔; 钨酸钠; 晶面择优取向; 晶粒细化

中图分类号: TQ153.14 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2024)06-0036-08

Effect of sodium tungstate additives on structure and performance of ultra-thin electrolytic copper foil

LI Jianxin¹, GAO Zhongqi^{1,2}, HUANG Gang¹, CHEN Xiaoping², LI Xianyang³, XIE Changjiang³

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Institute of Energy Research, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 3. Jiangxi Tongbo Technology Co., Ltd., Fuzhou 344099, Jiangxi Province, China)

Abstract: Aiming at the problems of poor densification and mechanical properties of ultra-thin electrolytic copper foils, a DC electrodeposition system was designed to study the influence of the inorganic additive of sodium tungstate on the microstructure and properties of the electrolytic copper foils, and ultra-thin copper foils with a thickness of 7 μm were successfully prepared, whose structure and performance were characterized. The results show that the introduction of the additive Na_2WO_4 does not change the crystal structure type of the copper foil, which still belongs to the face-centered cubic crystal structure, with the degree of plane (111)-optimally oriented decreasing, and the degree of plane (220)- and (200)-optimally oriented increasing. When the mass concentration of sodium tungstate additive is 10 mg/L, the tensile strength of the ultra-thin copper foil is increased from 267.9 MPa to 382.8 MPa, the grain size is reduced from 35.1 nm to 26.6 nm, and the surface roughness R_a of the copper foil is reduced from 1.25 μm to 1.11 μm . The present study will provide theoretical guidance for the preparation of ultra-thin electrolytic copper foil with high tensile strength.

Key words: ultra-thin; electrolytic copper foil; sodium tungstate; crystalline plane-optimal orientation; grain refinement

电解铜箔具有高电导率^[1-2]和良好的力学性能^[3-4], 且制造工艺简单, 被广泛应用于电子工业^[5], 如电解铜箔是覆铜板、印制电路板^[6]和锂离子电池集流体的重要材料^[7-8]。随着能源危机日益严重以及智能类可穿戴电子产品^[9]、5G 信号^[10]和新能源汽车的更新迭代, 对于

6~12 μm 拉伸强度大^[11-12]、延伸率高^[13]的超薄铜箔市场需求量更大, 普通电解铜箔的抗拉强度和延伸率已无法满足要求。国内高端超薄电解铜箔的致密性和力学性能与日本和美国等国家的同类产品相比仍有较大差距^[14-16]。国外添加剂配方复杂、价格昂贵且受专利保

收稿日期: 2023-04-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278318)

通信作者: 李建新(1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为绿色催化与分离膜。E-mail: jxli@tiangong.edu.cn

护^[17-20],技术上也存在很多壁垒,对我国的技术封锁将长期存在,阻碍着我国电解铜箔行业的发展。因此研发高效节能、低成本制备超薄高抗拉电解铜箔技术已成为当前热点之一。

针对超薄电解铜箔出现的针孔率高^[21]、致密性差和晶粒粗大^[22]等缺点,国内外学者通常采用在电解液中加入适当的添加剂,以改善铜箔的成核过程。电解铜箔的抗拉强度和延伸率主要受到电解过程中铜晶粒晶核形成速度和晶核生长速度影响^[23]。晶核生长速度小于晶核形成速度时,晶粒细化^[24-25]效果明显,铜箔抗拉强度和延伸率高,反之则相反。

添加剂主要分为有机物添加剂和无机物添加剂。有机物添加剂主要包括含硫有机物、聚醚类、胺类、胶类等,主要的作用是降低铜箔表面粗糙度,在电解液中形成有机物吸附脱附过程,抑制铜离子电沉积过程。Zhang等^[26]研究表明,健那绿(JGB)分子带正电,可吸附于阴极表面,导致铜离子转移位阻增大,降低了铜晶核的生长速率,导致晶粒细化,提高了铜箔的力学性能。Kim等^[27]研究表明,明胶吸附在阴极板表面,形成了一层阻挡层,抑制了铜离子的还原过程,同时明胶提高铜(111)晶面择优取向程度。Meudre等^[28]采用明胶作为添加剂,制得表面致密的铜箔,明胶选择性吸附在阴极板活性位点上,抑制铜离子的晶核生长,细化晶粒。Ko等^[29]以聚乙二醇(PEG)作为添加剂,探究了PEG分子质量对电解过程的影响,结果表明,PEG能够吸附Cu²⁺形成PEG-Cu-Cl络合物,抑制了铜离子的还原过程,细化晶粒。Kang等^[30]研究表明,电解液中加入微量的硫脲(TU)可以与铜离子形成络合物CuS,吸附于阴极板形成薄膜,减缓了铜离子的还原,抑制铜晶粒的生长,细化晶粒,提高了铜箔的致密性。但有机物添加剂使用过程中易释放出二氧化硫或其他有毒气体,不利于环境保护。

无机添加剂主要包括Cl⁻、稀土元素和过渡金属盐等。稀土元素的4f层电子结构和其较强的电负性,使得稀土元素能够有效地改善电解液的分散能力,改善铜晶粒的结晶过程,降低铜箔粗糙度。过渡金属盐离子由于其特异性的电子层结构,能够吸附铜离子或者与铜离子发生阳离子交换,有助于抑制铜的电沉积过程,进而对铜离子的沉积动力学产生影响,提高铜箔致密性。张新^[31]研究表明,稀土添加剂能够提高镀层和基体的黏附力。Deng等^[32]研究发现电解液中加入稀土元素La、Y和Ce等添加剂,提高了超薄铜箔的剥离强度和合金层与基体之间的黏结强度。洪波等^[33]研究发现电解液中加入Ce元素可以降低生箔的内应

力,从而提高铜箔的拉伸强度。Hiskey等^[34]在电解液中添加第15族元素,有利于促进晶粒细化,提高铜箔拉伸强度。Crousier等^[35]研究表明,NH⁴⁺和Na⁺等无机离子能够改善铜晶核形成速率,并且显著提升铜箔的致密性。刘耀等^[36]采用钨酸钠-HEC-SPS羟乙基纤维素(HEC)和聚二硫二丙烷磺酸钠(PPS)复合添加剂,当钨酸钠、HEC和SPS添加剂质量浓度分别为60、5和50 mg/L时,制得的铜箔厚度为35 μm,铜箔表面形貌逐渐变得圆滑,铜箔(220)晶面择优取向程度提高,但制得的铜箔厚度不满足目前锂离子电池超薄电解铜箔的需要。钨酸为无机含氧酸,经缩合可形成缩合酸WO⁴⁻→W₇O₂₄⁶⁻,其可以作为单个或多个电子受体,接收Cu²⁺中的d轨道电子实现电荷转移络合,电解液中的钨酸根离子可以稳定地与金属铜离子配位形成中间配合物^[37],抑制了Cu²⁺的快速沉积,提高了超薄铜箔的致密性。Zhang等^[38]选择华森有限公司3种拉伸强度电解铜箔,添加剂为明胶,探究电解铜箔的强化机制。3种电解铜箔分别为:普通强度电解铜箔(NSCF),拉伸强度区间为[300,400] MPa;高强电解铜箔(HSCF),拉伸强度区间为[400,500] MPa;超强电解铜箔(SSCF),拉伸强度大于等于500 MPa。研究表明,随着电解铜箔的(220)晶面峰强逐渐增大,织构系数逐渐增大,电解铜箔拉伸强度逐渐提高,表明电解铜箔拉伸强度随着(220)晶面择优取向程度的提高而提高。

本文采用了无机物添加剂中的过渡金属盐类Na₂WO₄为添加剂,在一定程度上改善铜箔成核速率,探究特定浓度的钨酸钠添加剂对电解铜箔表面形貌、晶型结构和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

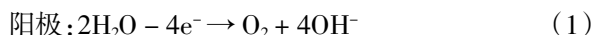
材料:硫酸铜(CuSO₄)、浓硫酸(H₂SO₄)、钨酸钠(Na₂WO₄),均为分析纯,国药集团;三氧化铬(CrO₃),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器:M8811型可调式直流稳压电源(30 V/5 A),南京美尔诺有限公司;JA2003N型电子天平,上海精密科学仪器有限公司;DF-101S型电热恒温水浴锅,保定市阳光科教仪器厂;Phenom XL型飞纳电子显微镜,荷兰Phenom-World公司;D8 DISCOVER型X射线衍射仪,德国Bruker公司;Zeiss CSM70003040100型真彩共聚焦显微镜,德国ZEISS公司;CMT-6103型电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司;Model

2450-EC 型循环伏安扫描测试(CV)仪器,吉时利仪器测量有限公司。

1.2 实验方法

电解液通电后,溶液中 Cu^{2+} 向阴极移动,到达阴极后获得电子被还原为纯铜,如式(1)和式(2)所示:



为考察钨酸钠添加剂质量浓度对电解铜箔表面形貌、晶型结构和力学性能的影响,本文分别采用不同质量浓度(0、5、10、15、20、30、50、100 g/L)的 Na_2WO_4 和 200 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、60 g/L H_2SO_4 配置电解液进行电沉积反应,制备电解铜箔。实验室自制的直流电沉积装置如图 1 所示。

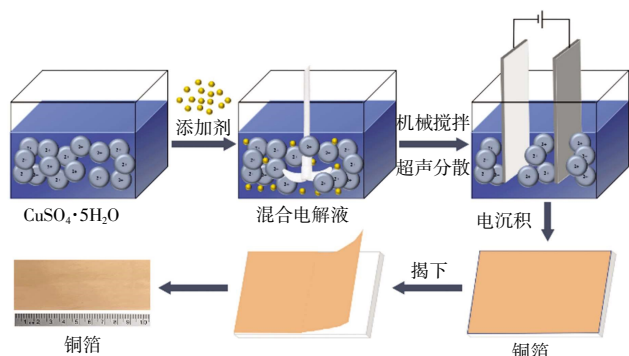


图 1 实验装置示意

Fig.1 Diagram of experiment device

以纯钛片为阴极,掺钎钛板为阳极,在阴极板的背面贴绝缘胶以保证非电解区域电绝缘,确保只有待电解面积参与电沉积反应。使用 800 和 1 200 目砂纸依次打磨阴极板(纯钛片),直至电解区域均匀光滑,最后用超纯水冲洗阴极板。根据所选择的电流密度,粘贴合适面积的绝缘胶,计算出整个电路中所需要施加的电流值。根据槽数量控制槽间距,并固定阴、阳极板位置,确保其稳定。将配置好且冷却至室温的电解液倒入电解槽,打开电源,设置电流值,调节磁力搅拌器转子转速为 900 r/min,等待电流稳定后,进行电沉积实验,通电时间 180 s。使用提前配置好的梯度浓度 Na_2WO_4 电解液,按照上述步骤重复电沉积实验,逐个使用机械法剥离铜箔,得到不同 Na_2WO_4 的电解液浓度梯度的铜箔,分别迅速将铜箔放入三氧化铬钝化剂中,防止铜箔氧化变色。然后进行清洗、烘干、称量,记录实验数据,将铜箔样品放入样避光保存。

1.3 测试表征

(1) 表面形貌:使用飞纳扫描电子显微镜观察铜箔表面微观形貌;

(2) 表面粗糙度:使用真彩共聚焦显微镜测试铜

箔表面粗糙度。使用共聚焦显微镜以 100 帧/s 的速率测量样品表面,测量过程中不接触样品。

(3) 物相分析:使用 X 射线衍射仪(XRD)进行铜箔物相分析,样品尺寸为 10 mm × 10 mm,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长为 $2\theta = 0.02^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

(4) 抗拉强度:使用 CMT-6103 型电子万能试验机测量样品的抗拉强度,拉伸机最大拉力为 1 kN,拉伸速率为 10 mm/min,样品尺寸为 150 mm × 50 mm,原始标距为 50 mm,厚度为 7 μm ,在非标距双面黏附薄铝片充当垫片,每个样品测试 3 次,舍弃测试过程中非标距段撕裂的铜箔样品数据,取平均值作为最终结果。

(5) 循环伏安:采用循环伏安扫描测试仪,通过控制电极电势的变化,以不同扫描速率扫描电解液中的工作电极和辅助电极之间的电场变化,得到电流-电势曲线,用于探究阴极表面铜离子还原过程的变化。以纯铂片(1 cm × 3 cm)作为工作电极,以铂网(1.5 cm × 1.5 cm)作为对电极,以饱和甘汞当作参比电极。

2 结果与讨论

2.1 Na_2WO_4 对电沉积铜箔表面形貌的影响

样品表面形貌扫描电镜和样品表面平均晶粒尺寸分别如图 2 和图 3 所示。

由图 2 和图 3 可知:

(1) 未加添加剂的电解铜箔的表面存在块状结晶颗粒,大小不均匀分布,整体呈现出疏松多孔的形态;平均晶粒尺寸为 35.14 μm ,晶粒分布集中在 35 μm 左右。

(2) 随着 Na_2WO_4 含量的增加,表面更加平整致密,晶粒明显细化,没有明显的裂纹或缺陷。当 Na_2WO_4 质量浓度为 10 mg/L 时,铜箔表面晶粒分布均匀,大多都是细小的结晶颗粒。此时铜箔表面平均晶粒尺寸为 22.99 μm ,晶粒尺寸集中在 23 μm 左右,铜箔厚度约为 7~8 μm 。

(3) 当电解液中 Na_2WO_4 质量浓度为 50 mg/L 时,铜箔表面出现瘤状结晶颗粒。此时,铜箔表面平均晶粒尺寸为 26.82 μm ,但晶粒分布均匀性变差,晶粒分布集中在 16 μm 和 27 μm 左右。过多的 Na_2WO_4 抑制铜还原反应,最终导致铜箔表面缺陷增多,晶粒生长聚集形成大块瘤状结晶颗粒,铜箔厚度约为 10~12 μm 。

(4) 当电解液中的 Na_2WO_4 浓度为 100 mg/L 时,铜箔表面出现较大的缺陷和大块瘤状结晶颗粒。晶粒分布集中在 16 μm 和 26 μm 左右。

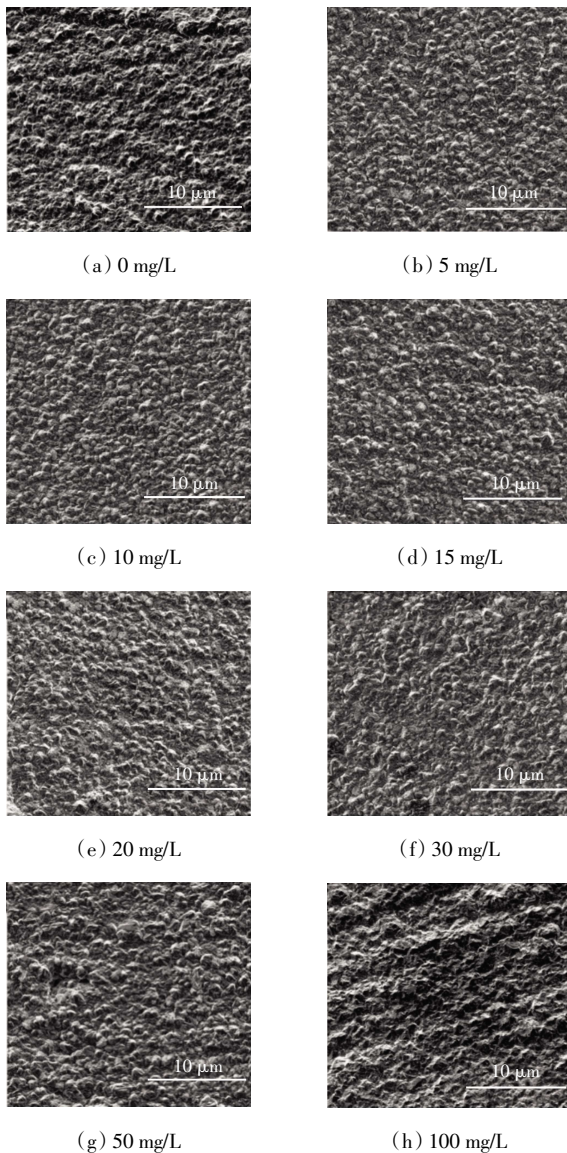


图 2 不同 Na_2WO_4 浓度的电解铜箔扫描电镜形貌
Fig.2 Scanning electron microscope morphology of electrolytic copper foil with different Na_2WO_4 concentrations

综上所述,当 Na_2WO_4 质量浓度为 0 ~ 15 mg/L 时,可细化晶粒,提高铜箔表面致密度和平整度,但当 Na_2WO_4 质量浓度大于 50 mg/L 时,晶核生长速率大于成核速率,导致形成大块结晶颗粒,铜箔内部出现较多缺陷,表面致密度和平整度较低,甚至浓度过高时会出现粉末化晶体现象。

2.2 Na_2WO_4 对电沉积铜箔晶面取向的影响

采用 XRD 分析了不同条件下制备的铜箔的晶相组成,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,加入添加剂 Na_2WO_4 后,铜箔出现 3 个衍射峰,依次为 (111)、(200) 和 (220) 晶面衍射峰。其中 (111) 晶面为主要择优取向方向,表明铜箔主要

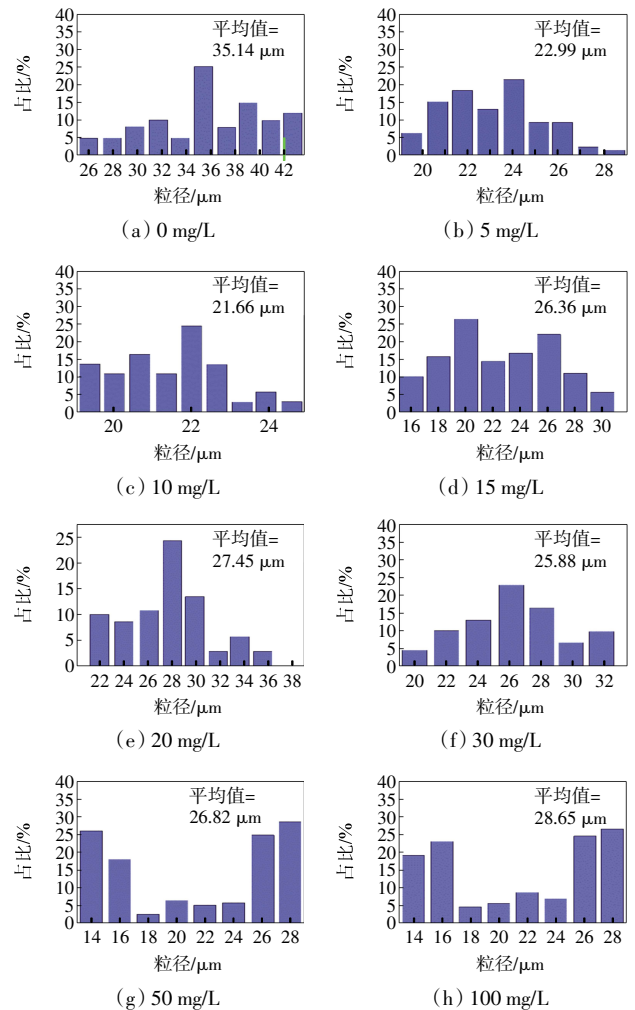


图 3 不同 Na_2WO_4 浓度的电解铜箔晶粒尺寸

Fig.3 Grain size of electrolytic copper foil with different Na_2WO_4 concentrations

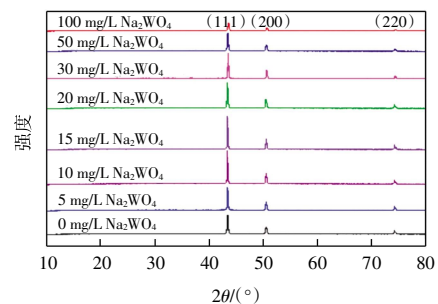


图 4 不同 Na_2WO_4 浓度的电解铜箔 XRD 光谱

Fig.4 XRD spectra of electrolytic copper foil with different Na_2WO_4 concentrations

以面心立方晶体结构形式存在。此外,添加剂 Na_2WO_4 的引入并没有改变铜箔的晶体结构类型,仍然属于面心立方晶体结构。随着 Na_2WO_4 浓度增大,(111)、(200)和(220)和晶面衍射峰强度呈现先增大后减小的趋势,表明 Na_2WO_4 添加剂对晶面择优取向程度有一定的影响。当 Na_2WO_4 质量浓度为 10 mg/L 时,(111)/

(200)强度比最大,表明此时铜箔表面(111)晶面丰富,(111)晶面择优取向。当 Na_2WO_4 质量浓度大于 50 mg/L 时,此时浓度过高,抑制铜箔的(111)、(200)和(220)晶面择优取向。综上可知,加入 10 mg/L Na_2WO_4 可提高铜箔在(111)、(220)晶面衍射强度,有利于铜箔的面心立方晶相成形。

织构也称为择优取向,指对各晶粒材料进行一定处理后,取向分布状态明显偏离随机分布,呈现一定的规则性分布。织构系数(texture factor)可用来判断处理后材料表层结构的取向变化, $I_{(hkl)}$ 为(hkl)晶面的衍射强度,当所有反射面的 $I_{(hkl)}$ 都相等时,样品中各晶面没有择优取向,若某一面的反射面 $I_{(hkl)} > 1$,则说明该晶面在处理显示择优取向,且 $I_{(hkl)}$ 数值越大,这一反射面择优取向程度越高。随着铜箔厚度的增加,铜箔的(111)织构逐渐退化,而(220)织构逐渐增强。当各个衍射面的织构系数值相同时,晶面取向无序;当其中一个晶面的织构系数值大于 0.25 时,则该晶面为择优取向晶面,并且织构系数越大,表明该晶面的择优程度就越高。织构系数计算公式为:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum I_{(hkl)}} \quad (3)$$

式中: $T_{c(hkl)}$ 为(hkl)晶面的织构系数; $I_{(hkl)}$ 为测得的(hkl)峰的衍射强度; n 代表测量的衍射峰的数量。由式(3)计算得到的不同钨酸钠浓度条件下制备的电解铜箔的织构系数如图 5 所示。

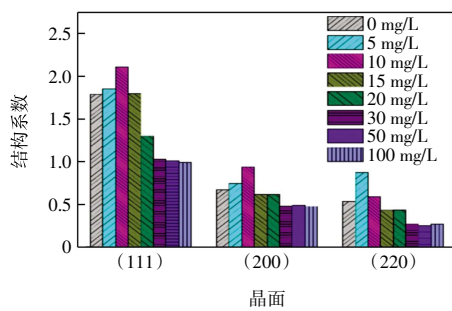


图 5 不同 Na_2WO_4 浓度的电解铜箔的织构系数

Fig.5 Texture factors of electrolytic copper foils with different Na_2WO_4 concentrations

由图 5 可知,当 Na_2WO_4 质量浓度为 0~10 mg/L 时,铜箔的(111)和(220)晶面上的织构系数均逐渐提高,其中(111)晶面织构系数由 1.7 提高至 2.1,表明铜箔的织构择优取向程度得到一定程度的提高。当 Na_2WO_4 质量浓度为 10 mg/L 时,织构系数最大,为 2.1 左右。进一步增大 Na_2WO_4 浓度时,铜箔晶面织构系数逐渐下降。当 Na_2WO_4 质量浓度为 50 mg/L 时,织构系数

最小,为 1.1 左右。这说明适量加入 Na_2WO_4 (0~20 mg/L)能够显著提高铜箔的致密度和平整度,理论上可提高铜箔的力学性能。当 Na_2WO_4 质量浓度超过 50 mg/L 时,反而会起到负面作用,降低铜箔的织构性质,增加铜箔表面缺陷程度,进而降低铜箔的力学性能。

晶粒尺寸可使用谢乐公式(Scherrer)计算,如式(4)所示:

$$D = \frac{K_1 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

式中: D 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径(nm); K_1 为谢乐常数(通常取 0.89); λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半峰高宽(rad); θ 为布拉格衍射角。不同电解铜箔的晶粒尺寸结果如表 1 所示。

表 1 不同 Na_2WO_4 浓度的电解铜箔的平均晶粒尺寸

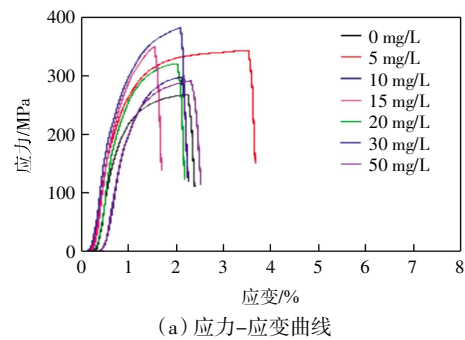
Tab.1 Average grain size of electrolytic copper foils with different Na_2WO_4 concentrations

Na_2WO_4 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	5	10	15	20	30	50	100
晶粒尺寸/nm	35.14	28.77	26.65	26.36	27.45	25.88	26.82	28.65

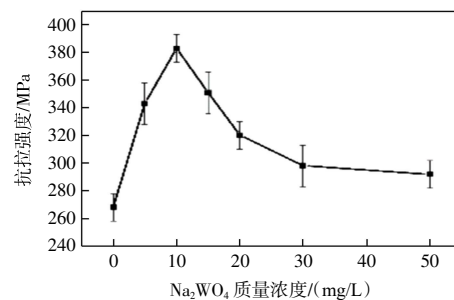
由表 1 可以看出, Na_2WO_4 质量浓度为 0~15 mg/L 时晶粒尺寸明显减小,表明微量 Na_2WO_4 可以起到细化晶粒的作用。

2.3 Na_2WO_4 对电沉积铜箔拉伸强度的影响

使用万能试验机测试了不同条件下制备的铜箔的拉伸性能,结果如图 6 所示。



(a) 应力-应变曲线



(b) 铜箔的拉伸强度

图 6 Na_2WO_4 浓度对铜箔拉伸性能的影响

Fig.6 Effect of Na_2WO_4 concentrations on tensile properties of copper foil

由图6可知,当 Na_2WO_4 质量浓度为10 mg/L时,铜箔拉伸强度最高,为382.8 MPa,相比初始不加添加剂的铜箔拉伸强度267.9 MPa提高了42.2%;当 Na_2WO_4 质量浓度为5 mg/L时,铜箔断裂延伸率最高,为3.5%。这是由于 Na_2WO_4 的加入一方面促进了铜箔的晶粒细化,另一方面其本身就是一种强化相,能够阻碍位错运动,提高铜箔的塑性变形能力。然而 Na_2WO_4 质量浓度超过20 mg/L时,铜箔拉伸强度逐渐下降, Na_2WO_4 浓度为50 mg/L时,铜箔拉伸强度由267.9 MPa仅增加至291.6 MPa。晶界强化效果通常用霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式表示,如式(5)所示:

$$\sigma = \sigma_0 + K_2 d^{-1/2} \quad (5)$$

式中: σ 为屈服强度; K_2 为常数; d 为晶粒直径。由式(5)可知,晶粒尺寸与金属的屈服强度成反比。因此,当 Na_2WO_4 质量浓度为10 mg/L时拉伸强度最高,印证了本文的晶粒尺寸计算结果。

2.4 Na_2WO_4 对电沉积铜箔表面粗糙度的影响

使用三维共聚焦显微镜探究添加剂 Na_2WO_4 浓度变化对电解铜箔表面粗糙度的影响, R_a 表示铜箔表面轮廓偏差绝对值的算数平均值, R_a 越大表明铜箔表面粗糙度越大, R_a 计算公式如式(6)所示:

$$R_a = \frac{1}{L} \sum |y_i| \quad (6)$$

式中: R_a 为铜箔表面粗糙度; L 为常数; y_i 为铜箔表面轮廓上下起伏高度。不同电解铜箔的表面粗糙度如图7所示。

由图7可知,随着电解液中 Na_2WO_4 浓度的增加,铜箔表面粗糙度呈现出先减小后增大的趋势。不加添加剂时,铜箔表面粗糙度 $R_a=1.25 \mu\text{m}$, Na_2WO_4 质量浓度为10 mg/L时,铜箔表面粗糙度最低, $R_a=1.11 \mu\text{m}$ 。当 Na_2WO_4 质量浓度继续升高达到20 mg/L时,铜箔表面粗糙度开始明显增加, $R_a=1.45 \mu\text{m}$ 。当 Na_2WO_4 质量浓度达到100 mg/L时,铜箔表面粗糙度 R_a 增加至 $2.46 \mu\text{m}$ 。这可能是因为当 Na_2WO_4 浓度较低时,其主要以吸附形式存在于铜箔表面,使得铜箔表面更加平整,同时也有一定的抛光作用。当 Na_2WO_4 浓度过高时,其分子间距离较大,相互之间的引力减弱,难以充分发挥抛光作用,此时铜结晶的生长速度过快,导致铜箔表面有大量结晶颗粒团聚,同时还会产生一些缺陷,例如氧化膜等,这些缺陷会导致铜箔表面出现凹凸不平的情况,从而增加铜箔表面粗糙度。因此,选择合适的 Na_2WO_4 浓度非常重要,10 mg/L Na_2WO_4 可使铜箔粗糙度达到最小,表面较平整。

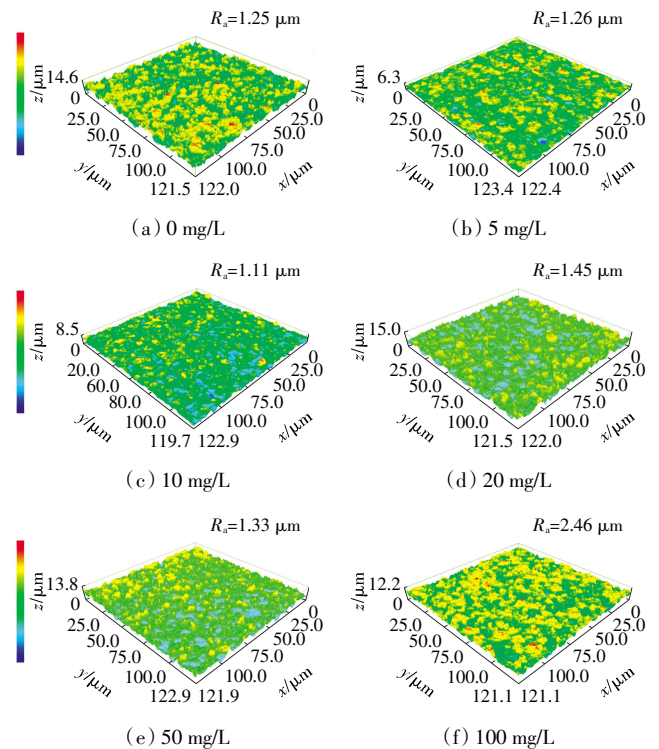


图7 Na_2WO_4 浓度对铜箔表面粗糙度的影响

Fig.7 Effect of Na_2WO_4 concentrations on surface roughness of copper foil

2.5 Na_2WO_4 对电沉积铜箔沉积电位的影响

在电解液中添加不同浓度的 Na_2WO_4 后,进行循环伏安测试,结果如图8所示。

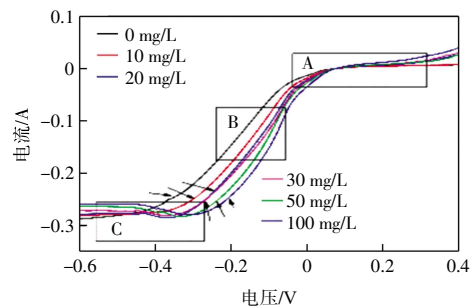


图8 添加不同浓度 Na_2WO_4 条件下的循环伏安测试图

Fig.8 Cyclic voltammetric tests with the addition of different concentrations of Na_2WO_4

由图8中A区域可知,当 Na_2WO_4 质量浓度为10 mg/L时,其氧化峰电流密度不断升高并趋于饱和状态,这是因为适当的 Na_2WO_4 能够抑制晶粒长大,同时还能提供更多的活性位点参与反应,促进晶粒的形成。继续增大 Na_2WO_4 质量浓度到30 mg/L时,由图8中B区域可知,平衡电位出现了较大的负向偏移。这说明适量加入 Na_2WO_4 能够提高电解液的氧化还原能力和导电性,但是加入过量会导致电化学反应过程中产生

过多氢气气泡,阻碍电子传输、电极表面出现“烧焦”现象,这些因素都可能导致电解铜箔的力学性能发生改变,从而降低电极表面质量。当 Na_2WO_4 质量浓度为 50 mg/L 时,铜沉积峰逐渐正移,表明过多的 Na_2WO_4 反而不利于铜沉积。当 Na_2WO_4 质量浓度为 100 mg/L 时,铜沉积峰继续正移,表明浓度过高时不利于形成致密性的铜箔。

3 结 论

(1) 使用 Na_2WO_4 为添加剂,成功制备了超薄高抗拉电解铜箔。当电解液中 Na_2WO_4 质量浓度为 10 mg/L 时,铜箔厚度为 7 μm ,表面块状结晶颗粒转变为细小晶粒,晶粒尺寸由 35.1 nm 减小至 26.6 nm。抗拉强度由 267.9 MPa 提高至 382.8 MPa,达到超薄高强电解铜箔,表面致密性较高。

(2) 添加剂 Na_2WO_4 的引入并不改变铜箔的晶体结构类型,仍然属于面心立方晶体结构。随着 Na_2WO_4 浓度的提高,(111)择优取向程度减小,(220)和(200)晶面择优取向程度提高。

(3) 当电解液中 Na_2WO_4 质量浓度为 10 mg/L 时,铜箔表面粗糙度 R_a 由 1.25 μm 降低至 1.11 μm ,继续增大 Na_2WO_4 浓度会导致铜箔表面粗糙度增大,表明微量的 Na_2WO_4 能够促进铜箔表面光滑,但过量的加入 Na_2WO_4 会导致铜箔表面粉晶现象严重,使其表面更加不平整。

参考文献:

- [1] WANG H K, LU X, LI L C, et al. Synthesis of SnO_2 versus Sn crystals within N-doped porous carbon nanofibers via electrospinning towards high-performance lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14): 7595-7603.
- [2] SCROSATI B, HASSOUN J, SUN Y K. Lithium-ion batteries: A look into the future[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3287.
- [3] WOO T G, PARK I S, SEOL K W. The effect of additives and current density on mechanical properties of cathode metal for secondary battery[J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(4): 535-539.
- [4] HUNG C C, LEE W H, CHANG S C, et al. Suppression effect of low-concentration bis-(3-sodiumsulfopropyl disulfide) on copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(2): 133.
- [5] SASAKI T, UKYO Y, NOVÁK P. Memory effect in a lithium-ion battery[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 569-575.
- [6] ZHANG X, JU Z Y, ZHU Y, et al. Multiscale understanding and architecture design of high energy/power lithium-ion battery electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000808.
- [7] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper[J]. *Science*, 2004, 304(5669): 422-426.
- [8] XIA H, XIE Q F, TIAN Y H, et al. High-efficient CoPt/activated functional carbon catalyst for Li-O₂ batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105877.
- [9] AN W L, GAO B, MEI S X, et al. Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1447.
- [10] DONG W, ZHANG J, ZHENG J W, et al. Self-annealing of electrodeposited copper thin film during room temperature storage[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(10/11): 1589-1591.
- [11] CHEN T R, LI R H, LIU J C, et al. Tin-based anode material with good reversibility of conversion reaction for lithium ion battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 880: 114847.
- [12] CHU H C, TUAN H Y. High-performance lithium-ion batteries with 1.5 μm thin copper nanowire foil as a current collector[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 346: 40-48.
- [13] WU J B, ZHU Z W, ZHANG H W, et al. Improved electrochemical performance of the Silicon/Graphite-Tin composite anode material by modifying the surface morphology of the Cu current collector[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 322-327.
- [14] LEE Y K, O'KEEFE T J. Evaluating and monitoring nucleation and growth in copper foil[J]. *JOM*, 2002, 54(4): 37-41.
- [15] LIU B H, JIA Y K, YUAN C H, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 85-112.
- [16] ZHANG D, DAI A, FAN B F, et al. Three-dimensional ordered macro/mesoporous Cu/Zn as a lithiophilic current collector for dendrite-free lithium metal anode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31542-31551.
- [17] WANG Q S, JIANG L H, YU Y, et al. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 93-114.
- [18] MYUNG S T, HITOSHI Y, SUN Y K. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 9891-9911.
- [19] SHAO W B, ZANGARI G. Dendritic growth and morphology selection in copper electrodeposition from acidic sulfate solutions containing chlorides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(23): 10097-10102.

- [20] FAN X Y, KE F S, WEI G Z, et al. Sn-Co alloy anode using porous Cu as current collector for lithium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1/2): 70-73.
- [21] SUN J, MING T Y, QIAN H X, et al. Electrochemical behaviors and electrodeposition of single-phase Cu-Sn alloy coating in[BMIM]Cl[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 87-93.
- [22] LAI Z Q, WANG S X, WANG C, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 147: 95-102.
- [23] DIAO F Y, XIAO X X, LUO B, et al. Two-step fabrication of nanoporous copper films with tunable morphology for SERS application[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 1271-1279.
- [24] YUE Y, LIANG H. 3D current collectors for lithium-ion batteries: A topical review[J]. *Small Methods*, 2018, 2(8): 1800056.
- [25] CHEN J C M, YANG J, CHENG M M C. Induced nanoscale roughness of current collectors enhances lithium ion battery performances[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 430: 169-174.
- [26] ZHANG J L, CHEN H B, FAN B F, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161044.
- [27] KIM M, CHA H R, CHOI C, et al. Effects of gelatin additives on the microstructures and corrosion properties of electrodeposited Cu thin films[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2010, 48(8): 757-764.
- [28] MEUDRE C, RICQ L, HIHN J Y, et al. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 252: 93-101.
- [29] KO S L, LIN J Y, WANG Y Y, et al. Effect of the molecular weight of polyethylene glycol as single additive in copper deposition for interconnect metallization[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 5046-5051.
- [30] KANG M S, KIM S K, KIM K, et al. The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 3761-3766.
- [31] 张新. 稀土对 Cr(III)电镀, 镀 Cu 及 Ni-P-SiC 复合镀的影响[J]. *稀土*, 1996, 17(1):42-45.
- ZHANG X. Effect of rare earth on Cr(III) plating, Cu plating and Ni-P-SiC composite plating[J]. *Rare Earths*, 1996, 17(1): 42-45 (in Chinese).
- [32] DENG G F, HE G R, HUANG J Q, et al. Influence of rare earth on the peeling properties of ultra-thin copper foil with carrier[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 652/653/654: 1755-1758.
- [33] 洪波, 姜传海, 王新建. 电沉积铜薄膜中的内应力与织构特征[J]. *理化检验(物理分册)*, 2007, 43(8): 392-394.
- HONG B, JIANG C H, WANG X J. Characteristic of internal stress and texture in electroplated copper thin films[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2007, 43(8): 392-394 (in Chinese).
- [34] HISKEY J B, MAEDA Y. A study of copper deposition in the presence of Group-15 elements by cyclic voltammetry and Auger-electron spectroscopy[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33(5): 393-401.
- [35] CROUSIER J, BIMAGHRA I. Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34(8): 1205-1211.
- [36] 刘耀, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔表面处理工艺研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(11): 168-176.
- LIU Y, LU B H, FAN X W, et al. Deeply coarsening surface treatment of electrolytic copper foil with sodium tungstate composite additive[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(11): 168-176 (in Chinese).
- [37] MENG Q, ZHUANG Y L, JIANG R H, et al. Atomistic observation of desodiation-induced phase transition in sodium tungsten bronze[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(12): 3114-3119.
- [38] ZHANG J L, CHEN H B, FAN B F, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161044.

本文引文格式:

李建新,高中琦,黄港,等. 钨酸钠添加剂对超薄电解铜箔结构与性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(6): 36-43.

LI J X, GAO Z Q, HUANG G, et al. Effect of sodium tungstate additives on structure and performance of ultra-thin electrolytic copper foil[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(6): 36-43(in Chinese).