

2022-06-28

## Effect of Sodium Alcohol Thiyl Propane Sulfonate on Electrolysis of High Performance Copper Foil for Lithium Ion Batteries

Sen Yang

Wen-Chang Wang

1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China,;  
king717@cczu.edu.cn

Ran Zhang

Shui-Ping Qin

Min-Xian Wu

Naotoshi Mitsuzaki

Zhi-Dong Chen

1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China,;  
zdchen@cczu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Sen Yang, Wen-Chang Wang, Ran Zhang, Shui-Ping Qin, Min-Xian Wu, Naotoshi Mitsuzaki, Zhi-Dong Chen. Effect of Sodium Alcohol Thiyl Propane Sulfonate on Electrolysis of High Performance Copper Foil for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(6): 2104501.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210450

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss6/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 醇硫基丙烷磺酸钠对电解高性能锂电铜箔的影响

杨 森<sup>1</sup>, 王文昌<sup>1\*</sup>, 张 然<sup>1</sup>, 秦水平<sup>2</sup>, 吴敏娴<sup>1</sup>, 光崎尚利<sup>2</sup>, 陈智栋<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 阔智材料科技(常州)有限公司, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 电解铜箔因其工艺简单、经济价值高, 已广泛应用于印制线路板和锂离子电池领域。研究表明在电解制箔过程中, 加入微量添加剂即可大幅度提高电解铜箔性能。因此, 在基础电解液(312.5 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 100 g·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 mg·L<sup>-1</sup> Cl<sup>-</sup>)基础上, 加入添加剂考察了电解液的电化学行为以及对铜箔表面形貌、结构以及性能的影响。实验选取了醇硫基丙烷磺酸钠(HP)、水解蛋白(HVP)和 N,N-二甲基硫代甲酰胺丙烷磺酸钠(DPS)作为组合添加剂, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)以及电化学分析等方法, 重点考察了组合添加中 HP 对铜箔表面形貌和物理性能的影响。研究结果表明, 在组合添加剂体系中 HP 具有较强的去极化作用, 可以加速铜核的生长, 且具有增强铜(200)晶面的择优生长取向。HP 与 DPS、HVP 的协同作用可以进一步减小电解铜箔的晶粒尺寸, 降低表面粗糙度, 提高铜箔力学性能和耐腐蚀性能。所制备的电解铜箔均匀致密, 平均晶粒尺寸为 29.2 nm、平均粗糙度为 1.12 μm、平均抗拉强度为 399.5 MPa 且耐蚀性能优越, 是锂离子电池负极集流体的理想材料, 具有较高的商业价值。

**关键词:** 电解铜箔; 添加剂; 电化学; 抗拉强度; 耐腐蚀

## 1 引 言

锂离子电池作为一种很有前途的储能单元, 因其电势大、重量轻、循环性能好等优点在现代电动汽车和便携式电子产品中得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

在锂离子电池中, 集流体是锂离子电池不可缺少的组成部分, 也是影响电池性能的重要因素<sup>[4-6]</sup>。铜箔作为集流体占电池重量的 10wt%, 更轻、更薄的铜箔可以显著降低锂离子电池的重量, 增加其能量密度; 更高的抗拉强度和更强的耐蚀性, 可以显著提高锂离子电池的循环性能; 较低的粗糙度可以有效降低锂离子电池的内阻, 提高库仑效应<sup>[7,8]</sup>。

传统铜箔根据制备工艺可分为压延铜箔和电解铜箔两类。由于工业条件对最小轧制铜箔厚度的限制, 当轧制铜箔厚度小于 10 μm 时, 轧制工艺复杂, 成本高<sup>[9]</sup>。电解铜箔成本低、制备工艺简单, 但是电沉积条件的副作用增加了铜箔组织中晶格

缺陷的密度, 从而影响到电解铜箔的强度。随着镀层厚度的减小, 特别是当镀层厚度小于 10 μm 时, 电沉积铜箔的针孔率显著增加, 力学性能也随之降低, 大大增加了电池内阻, 降低电池使用寿命。因此, 需要开发一种低成本且具有良好力学性能的超薄电解铜箔的方法。

在电解液中加入微量添加剂是调控电解铜箔性能的最有效手段, 而在电沉积过程中, 不是各种添加作用剂效果的简单相加, 而是各种镀铜添加剂之间相互协同、相互竞争、共同作用的结果<sup>[10,11]</sup>。Meudre 等<sup>[12]</sup>研究表明, 明胶容易吸附在电极表面的活性位点形成吸附层, 吸附层对初始成核的阻碍作用导致阴极极化增大, 会改变铜箔的表面形貌、晶体结构、力学性能和晶体生长取向, 但加入明胶和氯离子并不影响铜的成核机理<sup>[13,14]</sup>。钟琴<sup>[15]</sup>和王义<sup>[16]</sup>的研究结果表明, 3-巯基-1-丙烷磺酸钠

**Cite as:** Yang S, Wang W C, Zhang R, Qin S P, W M X, Mitsuzaki N, Chen Z D. Effect of sodium alcohol thiol propane sulfonate on electrolysis of high performance copper foil for lithium ion batteries. *J. Electrochem.*, 2022, 28(6): 2104501.

收稿日期: 2022-01-14, 修订日期: 2022-02-21. \* 通讯作者, Tel: (86-519)86330239, E-mail: king717@cczu.edu.cn, zdchen@cczu.edu.cn

常州市国际交流基金项目(No. CZ20200038)和国家自然科学基金项目(No. 51874050)资助

(MPS) 单独作用时,对铜电沉积起阻碍作用,但电解液中同时存在 MPS 和  $\text{Cl}^-$  时,对铜的电结晶过程有强烈的促进作用,且随着 MPS 浓度的增加,其去极化作用增强。Dow 等<sup>[17]</sup>研究表明聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 在电沉积铜中的加速作用源自  $-\text{SH}$  吸附在铜表面,然后其另一端的  $-\text{SO}_3\text{H}$  会与  $\text{Cl}^-$  相互作用,将电子通过  $\text{Cl}^-$  传递给  $\text{Cu}^{2+}$ ,进而加速  $\text{Cu}^{2+}$  的还原过程。Tan 等<sup>[18]</sup>研究表明末端基团带有  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$  的醇硫分子均无加速作用,只有末端为  $-\text{SO}_3\text{H}$  的醇硫分子能够提高铜沉积速度。

添加剂之间协同或竞争作用导致他们在铜的电沉积过程中产生更复杂的络合物,而这些络合物是最终发挥作用的物质。水解蛋白 (HVP) 具有明胶类似的结构同样也具有极强的极化作用,可以有效细化晶粒。N,N-二甲基硫代甲酰胺丙烷磺酸钠 (DPS) 有含氮官能团和硫代基团,可以吸附在阴极表面,浓度较低时表现出加速作用,浓度较高时会形成二聚体吸附在电极表面起抑制作用。醇硫基丙烷磺酸钠 (HP) 结构和 SPS 类似,磺酸根和氯离子相互作用可以增强去极化作用。

综上,本文采用 HP、HVP 和 DPS 作为电解铜箔的组合添加剂,采用直流电沉积法在酸性硫酸铜体系中制备出高性能电解铜箔,探究了复合添加剂中加速剂 HP 对铜镀层形貌、晶粒尺寸、抗拉强度、粗糙度等物理性能的影响,揭示 HP 的作用机理以及其对铜箔表面形貌、晶型结构及铜箔性

能的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料

五水硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、HVP (水解蛋白)、HP (醇硫基丙烷磺酸钠) 和 DPS (N,N-二甲基硫代甲酰胺丙烷磺酸钠),均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水均为去离子水。

### 2.2 实验方法

本文在前期探索实验的基础上,参考工厂实际生产的工艺条件,采用直流电沉积法制备电解铜箔。基础电解液由  $312.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  和  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$  组成。将基础镀液倒入自制电解槽内,如图 1 所示,恒温水浴加热至  $50^\circ\text{C}$ ,将阴阳极板放入电解槽内,并固定阴阳极间距保持在  $2 \text{ cm}$ ,使用磁棒以  $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速搅拌溶液,在溶液中依次加入配制的 HVP、HP 和 DPS 母液,调整加入添加剂的配比,采用直流电源进行电沉积实验,直流电沉积选用恒电流模式,电流密度控制在  $60 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,电沉积结束后将铜箔从钛基板上剥离,如图 1 所示,去离子水冲洗干净,冷风吹干装入样品袋,备用。

### 2.3 分析表征方法

#### 2.3.1 电化学分析

线性扫描伏安测试 (LSV): 使用电化学工作站

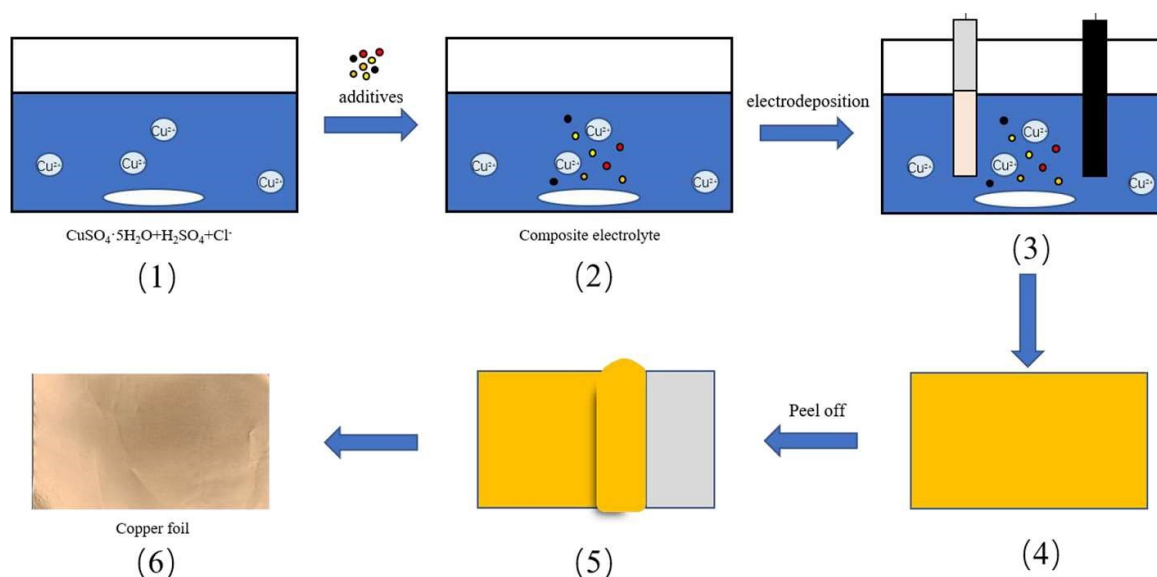


图 1 电解铜箔制备流程。(网络版彩图)

Figure 1 Flowchart showing the preparation process of copper foils (color on line)

(CHI660D)采用三电极体系进行测试,其中工作电极为铂片(1 cm × 1 cm),对电极为铂网(1.5 cm × 1.5 cm),参比电极为饱和甘汞(SCE)。扫描电压范围为开路电位 ~ -0.4 V,扫描速度 10 mV·s<sup>-1</sup>,温度 353 K。

计时电位测试(*E-t*):使用电化学工作站(CHI-660D)采用三电极体系进行测试,其中工作电极为铂片(1 cm × 1 cm),对电极为铂网(1.5 cm × 1.5 cm),参比电极为饱和甘汞(SCE)。电流密度 100 mA·cm<sup>-2</sup>,测试周期 500 s,温度 353 K。

交流阻抗测试(EIS):使用电化学工作站(CHI-660D)采用三电极体系进行测试,其中工作电极为铂片(1 cm × 1 cm),对电极为铂网(1.5 cm × 1.5 cm),参比电极为饱和甘汞(SCE)。频率范围 10<sup>2</sup> Hz ~ 10<sup>5</sup> Hz,扫描速度 5 mV·s<sup>-1</sup>,温度 353 K。

动电位极化曲线测试:使用电化学工作站(RST5200F)采用三电极体系进行测试,其中工作电极为铜箔(1 cm × 1 cm),对电极为铂网(1.5 cm × 1.5 cm),参比电极为饱和甘汞(SCE),腐蚀液为 3.5wt%的 NaCl 中性水溶液,扫描速度 5 mV·s<sup>-1</sup>,温度 353 K。

### 2.3.2 电解铜箔形貌及结构分析

表面形貌:使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA)对铜箔表面形貌进行测试表征。

晶型结构:使用 X 射线衍射仪(D/Max250PC)对铜箔(1 cm × 1 cm)晶体结构进行表征,衍射角度 30° ~ 80°。结合 X 射线衍射谱,根据 Scherrer 公式(1)可计算镀层平均晶粒尺寸。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中:  $D$  为镀层的平均晶粒尺寸;  $K$  为 Scherrer 常数,取值为 0.89;  $\beta$  为衍射峰半高宽;  $\theta$  为衍射角度;  $\lambda$  为 X 射线入射波长,取值为 0.15406 nm。

### 2.3.3 电解铜箔性能表征

抗拉强度:在恒定应变力下用拉力计(爱思达-LT11A)进行铜箔试样(5 mm × 30 mm)抗拉强度测试,根据公式(2)计算铜箔的抗拉强度  $\sigma$ 。

$$\sigma = \frac{F_b}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $F_b$  为试样断裂时所承受的最大力,  $S_0$  为试样原始横截面积。

粗糙度:使用粗糙度仪(时代 TR100)直接测量铜箔表面的粗糙度。

电阻率:使用四探针测试仪(RST-9)测量铜箔(1 cm × 1 cm)的表面电阻  $R$ ,根据公式(3)计算铜箔的电阻率。

$$\rho = \frac{RS}{L} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\rho$  为电阻率,  $S$  为测试铜箔的横截面积,  $L$  为铜箔长度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电化学分析

为了深入探索组合添加剂之间协同作用的电沉积机理,本文对组合添加剂体系的电解液进行了线性扫描伏安测试、计时电位测试、交流阻抗测试和线性扫描伏安测试,通过电化学分析确定组合添加剂的可行性,研究 HP 单添加剂和三种添加剂协同作用时对电解铜箔表面形貌和物理性能的影响。对电解铜箔进行动电位极化测试,探究组合添加剂体系中 HP 浓度对铜箔耐蚀性的影响。

#### 3.1.1 线性扫描伏安测试

在电解液(312.5 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、100 g·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中添加不同浓度的 HP、HVP、DPS 和 Cl<sup>-</sup>,其线性扫描伏安曲线如图 2 所示。电解液(312.5 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、100 g·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的还原峰在 -0.24 V,加入 HP 之后,曲线 b 的初始沉积电位出现了很大的正移,还原峰正移至 -0.18 V 附近,电流密度变大,HP 表现出极强的加速效果,其主要原因是 HP 降低了 Cu<sup>2+</sup> 转变为 Cu<sup>+</sup> 所需能量,加速了 Cu<sup>2+</sup> 的还原。继续加入 Cl<sup>-</sup> 之后,曲线 c 的初始沉积电位发生正移,还原峰负移至 -0.17 V 附近,电流密度增大,Cl<sup>-</sup> 加入后,会和 HP 形成 HP-Cl 化合物,Cl<sup>-</sup> 充当盐桥,加速电子传递给铜离子,增强电解液的去极化作用。继续加入 HVP,初始沉积电位发生了较大的负移,还原峰负移至 -0.20 V 附近,电流密度减小,这是由于 HVP 本身具备较强的吸附作用,表现出较强的极化作用。继续加入 DPS,初始沉积小幅正移,DPS 具有去极化作用,促进了初始阶段的电沉积,还原峰发生了微弱的负移,电流密度减小,表现出较抑制作用,可能是 HP 和 DPS 的竞争吸附作用,均和 Cl<sup>-</sup> 形成了共吸附,减少了 Cl<sup>-</sup> 和 HVP 的吸附效果,从而增强了 HVP 的极化作用,溶液整体表现出较强的抑制作用。

本文选择 HP 进行电化学分析,在组合添加剂体系中进行 LSV 测试,结果如图 3 所示,HP 的加入,初始沉积电位开始出现负移,当 HP 浓度为 3

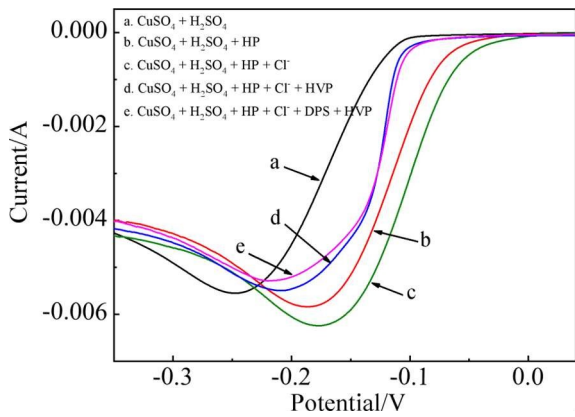


图2 在电解液 (312.5 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O + 100 g·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中添加不同添加剂的 LSV 线性扫描伏安曲线图。(网络版彩图)

Figure 2 LSV curves measured in the electrolyte containing 312.5 g·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O and 100 g·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with different additives. (color on line)

mg·L<sup>-1</sup> 时, 还原电流出现了小幅降低, 这是由于电极表面开始出现 HP 与 DPS 的竞争吸附, HP 取代了部分 DPS 活性位点所致。继续提高 HP 浓度, 初始电位继续负移, 还原电流开始升高, 这是由于 HP 与 DPS 单独作用时均表现为去极化作用, HP 与 Cl<sup>-</sup> 和铜离子形成衍生化合物, 加速了铜离子的还原。而初始沉积电位发生负移, 这是由于 HP 吸附过程中活性位点上形成阻挡层, 与 DPS 的竞争吸附增加了电荷转移电阻, 对电沉积过程要求更

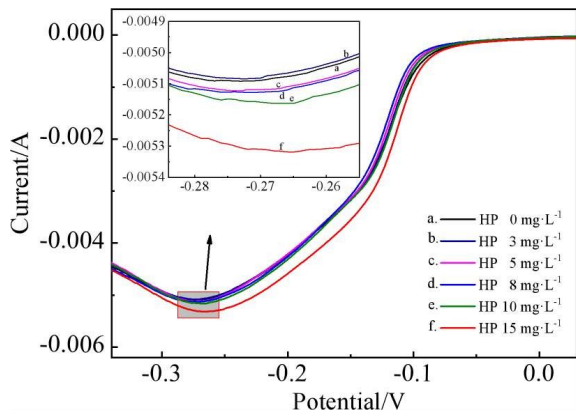


图3 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 的 LSV 线性扫描伏安曲线图。(网络版彩图)

Figure 3 LSV curves measured with different concentrations of HP being added into the combined additive system (color on line)

高的过电位<sup>[19]</sup>。当 HP 浓度达到 10 mg·L<sup>-1</sup> 时, 初始沉积电位开始出现大幅正移, 当 HP 浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup> 时, 沉积电位正移至 -0.26 V 附近, 电流密度大幅增加, 表现出较强的加速作用, 这是由于电极表面吸附了过量的 HP, 表现出极强的去极化作用, 降低了过电位。

### 3.1.2 计时电位测试

对组合添加剂(HVP 80 mg·L<sup>-1</sup>, DPS 10 mg·L<sup>-1</sup>, HP 8 mg·L<sup>-1</sup>)进行计时电位(*E-t*)测试, 所得结果如图 4 所示, 其中 a、b、c 三条曲线分别对应三组添加剂不同添加顺序。

如曲线 a 所示, 在基础电解液中加入 HP 后, 电解液电势迅速上升到 0.027 V, HP 表现出较强的去极化作用, 降低了沉积过电位, 可以加速铜的沉积速率<sup>[20]</sup>。继续加入 HVP 后, 电势迅速下降至 -0.060 V, 并且随着时间的推移还在缓慢下降, HVP 在阴极表面有强吸附作用, 表现出较强的极化效应, 继续加入 DPS 后, 电位出现小幅下降, 这是由于 DPS 和 HP 的竞争作用, 导致其去极化作用减弱。

如曲线 b 所示, 在基础电解液中加入 DPS 后, 电势出现大幅的上升并稳定在 0.011 V, 与曲线 a 相比可以看出 DPS 表现的去极化作用弱于 HP, 继续加入 HVP, 电势出现明显下降, 表现出 HVP 的抑制效果, 最后加入 HP, 电位出现小幅的上升, 这是由于 HP 拥有较强的去极化作用。

如曲线 c 所示, 在基础电解液中加入 HVP, 电

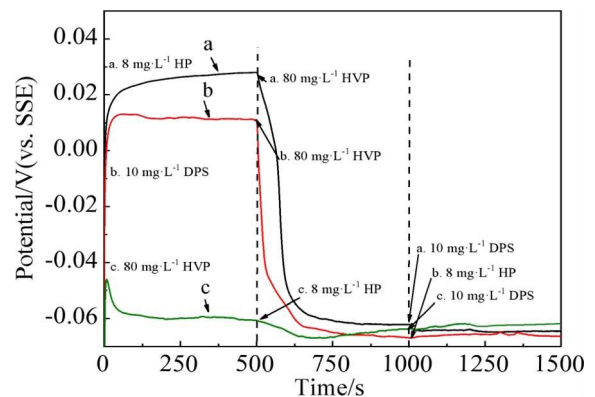


图4 100 mA·cm<sup>-2</sup> 恒电流状态下, 将添加剂按照不同顺序注入对电解液的电位变化的影响。(网络版彩图)

Figure 4 *E-t* curves at the current density of 100 mA·cm<sup>-2</sup>. The additives injection was proceeded in different orders as indicated. (color on line)



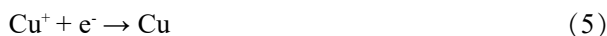
位稳定在  $-0.059\text{ V}$ , 并且随着时间的推移还在缓慢下降, 在加入 HP 后, 电势出现了持续上升, 说明了 HP 表现出极强的加速作用, 加入 DPS 后, 电势开始出现缓慢降低, 这是 HP 和 DPS 竞争吸附所导致的。

### 3.1.3 交流阻抗测试

为了深入了解添加剂 HP、HVP 和 DPS 和  $\text{Cl}^-$  之间的相互作用, 以及对电沉积铜的影响。本文对电解液进行了交流阻抗测试 (EIS), 如图 5 所示, 根据频率可以分成高频和低频两个区域。高频区与双层电容 ( $C_{dl}$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 有关, 表明了铂工作电极上镀层的不均匀性和粗糙度<sup>[21]</sup>。低频阻抗即沃伯格阻抗 ( $W$ ), 表明溶解的亚铜离子从阴极铜镀层表面转移到电解液或者溶解氧侵入阴极铜镀层表面<sup>[22]</sup>。

使用 Zsimpwin 软件的等效电路进行拟合, 得到相应的电化学阻抗数据如表 1 所示。等效电路图如图 6 所示, 包括溶液电阻 ( $R_s$ )、电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ )、沃伯格阻抗 ( $W$ )、表面吸附层电阻 ( $R_f$ ) 和常相元件 ( $Q$ )。

铜的电沉积分为两个步骤:



反应 (4) 被认为是决定电沉积速率的步骤,  $R_{ct}$  表示的是  $\text{Cu}^{2+}$  向  $\text{Cu}^+$  转化的电荷转移电阻,  $R_{ct}$  的数值可以用来评估添加剂对铜电沉积的抑制和加速能力<sup>[23,24]</sup>。从表 1 可以看出, 加入添加剂前后,  $R_s$  和  $R_f$  数值基本保持不变, 但是  $R_{ct}$  数值发生了很大的变化。电解液 ( $312.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ ) 的  $R_{ct}$  为  $76.83\ \Omega$ , 加入 HP 之后, 降低到  $74.62\ \Omega$ , HP 表现出较去极化作用。继续加入  $\text{Cl}^-$  后

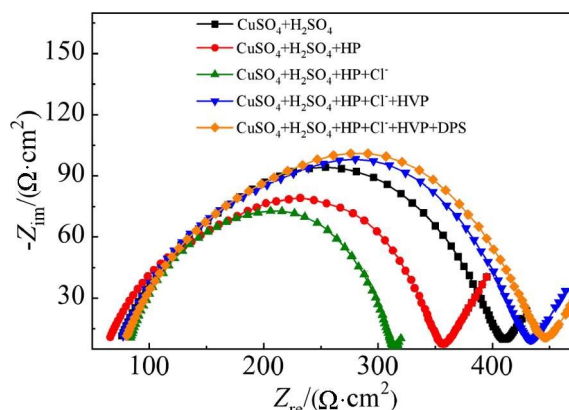


图 5 在电解液 ( $312.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} + 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ ) 中添加不同添加剂的交流阻抗谱图。(网络版彩图)

Figure 5 EIS curves measured in the electrolyte containing  $312.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  with different additives (color on line)

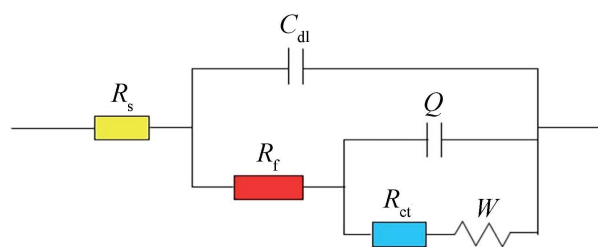


图 6 等效电路图。(网络版彩图)

Figure 6 An equivalent circuit used for the EIS data analysis (color on line)

$R_{ct}$  减小至  $47.90\ \Omega$ ,  $\text{Cl}^-$  加入后, 会形成  $\text{Cu-Cl-HP}$  化合物从而加速铜的还原, 电解液阻值减小, 去极化作用增强, 加入 HVP 之后,  $R_{ct}$  大幅增加至  $78.77\ \Omega$ , HVP 在阴极表面具有较强的吸附作用,

表 1 不同组合添加剂体系的阻抗参数

Table 1 Impedance parameters of different additive systems

Additive	$R_s(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_f(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE		$W(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
				$Y_0(10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n)$	$n$	
a	69.17	186.1	76.83	5.269	1.00	0.055
b	72.45	196.4	74.62	4.701	1.00	0.051
c	69.73	190.5	47.90	8.849	0.97	0.132
d	68.21	217.8	78.77	7.562	1.00	0.070
e	68.47	212.7	126.61	8.750	0.80	0.045

从而增加铜离子还原所需的动力,表现出较强的极化作用。继续加入 DPS、DPS 和 HP 竞争吸附,减弱了去极化作用,极化作用增强。综上可以看到,在电解液中,HP 单独加入时具有较强的去极化作用,且会和 Cl<sup>-</sup> 形成 Cu-Cl-HP 化合物从而加速铜的还原,增强其去极化作用,HP 拥有较强的抑制铜电沉积作用,当 HP 与 DPS 同时加入电解液时,会产生竞争吸附,电解液阻值增大,极化作用增强。

### 3.1.4 动电位极化测试

采用动电位极化曲线对电解铜箔进行测试分析,结果如图 6 所示。通常认为腐蚀电位越低,越倾向于发生腐蚀行为;而腐蚀电流密度是个动力学参数,腐蚀电流密度越小,表明发生腐蚀的时候速率越小<sup>[25-27]</sup>。通过动电位极化测试一定程度上模拟铜箔在锂离子电池应用中的腐蚀情况,结合图 7 和表 2 分析,当铜箔暴露在腐蚀介质(3.5wt% NaCl 溶液)中,HP 浓度在 0 ~ 8 mg·L<sup>-1</sup> 时,铜箔的腐蚀电位从 -0.2732 V 正移至 -0.1925 V,铜箔的耐蚀性随 HP 浓度的提高而增强,添加剂体系中的 HP 的去极化作用,促进了铜箔表面结晶的生长,对缺陷区域进行了填充。随着 HP 浓度的增大,与 DPS 的竞争吸附增强,铜箔表面晶粒得到细化,HVP、DPS 和 HP 三种添加剂协同作用下,铜箔表面结晶致密,提高了铜箔的耐蚀性。HP 浓度为 10 ~ 15 mg·L<sup>-1</sup> 时,铜箔的腐蚀电位从 -0.2919 V 负移至 -0.3177 V,耐蚀性降低,添加剂体系中过量的 HP 导致铜箔表面结晶过度生长,铜箔表面粗糙度大幅升高,与腐蚀液的接触面积增大,铜箔的腐蚀难易程度降低。

结合图 7 和表 2 分析,HP 浓度在 0 ~ 8 mg·L<sup>-1</sup> 时,腐蚀电流从 3.55 μA·cm<sup>-2</sup> 减小至 0.96 μA·cm<sup>-2</sup>,耐蚀性增强,添加剂体系中的 HP 促进了铜箔内部结晶的生长,内部结晶致密,随着 HP 浓度的增大,与 DPS 的竞争吸附增强,铜箔整体晶粒得到细化,晶粒之间的孔隙减少,腐蚀速率降低。继续增大 HP 浓度,腐蚀电流从 12.61 μA·cm<sup>-2</sup> 增大至 18.65 μA·cm<sup>-2</sup>,耐蚀性急剧下降,当 HP 过高时,添加剂体系去极化作用加速铜箔表面结晶的生长速率,粗糙度急剧上升,表面出现大量大块不规则突起颗粒,晶粒之间的孔隙增多,腐蚀速率增大。

此外,还可通过 Stren-Geary 方程得到铜箔的极化电阻,具体方程如下:

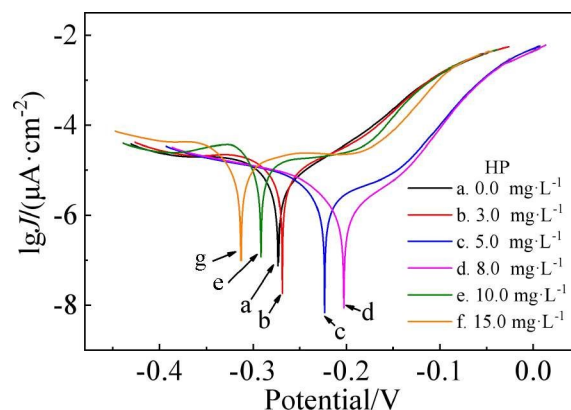


图 7 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所得铜箔的极化曲线。(网络版彩图)

**Figure 7** Tafel curves of electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system. (color on line)

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times I_{\text{corr}} \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (6)$$

式中, $R_p$  表示极化电阻,单位是  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\beta_a$ 、 $\beta_c$  分别表示塔菲尔外推极化曲线阳极段和阴极段的斜率(mV),  $I_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ ),相关参数如表 2 所示。从表中可以看出,通过拟合计算得到的极化阻值和腐蚀电流呈正相关,当 HP 浓度为 8 mg·L<sup>-1</sup> 时,此时镀层的腐蚀电位最大,腐蚀电流最小,极化阻值最大,这是由于表面粗糙度大幅减小,接触面积减小,提高了表面电阻,此时的极化电阻比其他的高出 1 个数量级,这意味着加入 HP 可以减小镀层表面粗糙度提高镀层的耐蚀性。

### 3.2 HP 含量对铜箔形貌及结构分析

在组合添加剂体系中添加不同浓度的 HP 制备出的铜箔,其表面 SEM 扫描电镜图如图 8 所示。如图 8(A)所示,未添加 HP 制备的铜箔表面不规则地分布着很多大块球形晶粒。HP 的加入,大块的球形晶粒消失,峰形晶粒均匀地分布在表面(图 8(B))。当 HP 浓度达到 5 mg·L<sup>-1</sup> 的时候,如图 8(C)所示,粗晶粒基本消失,铜箔表面由大量细小的晶粒紧密组成相对均匀平整的形态。当 HP 浓度达到 8 mg·L<sup>-1</sup> 时,HP 加速了镀层表面凹陷处的填充,细晶粒消失,铜箔表面呈现出极平整的形貌(图 8(D))。当 HP 浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 时,晶粒形态发生了显著变化,铜箔表面出现了不规则球状突起,部分球状结晶团聚,这是由于当 HP 浓度过高时,突起处和凹陷处均会吸附少量 HP,均表现出

**表 2** 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所得镀层在 3.5wt% NaCl 腐蚀液中的电化学腐蚀参数

**Table 2** Electrochemical corrosion parameters of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP in the combined additive system in 3.5wt% NaCl solution

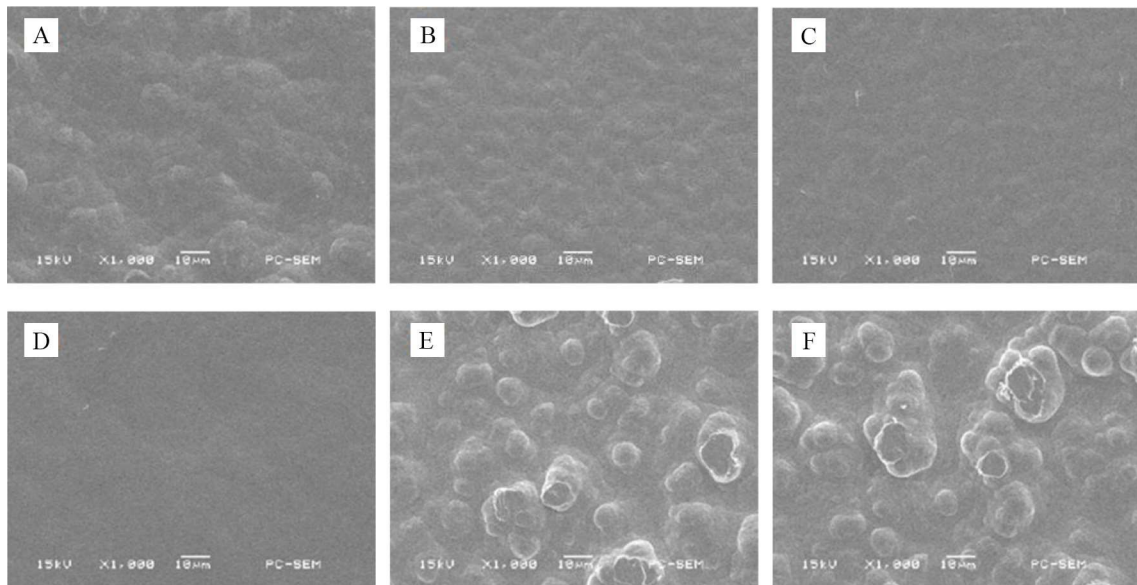
HP/(mg·L <sup>-1</sup> )	<i>E</i> <sub>corr</sub> /V	<i>I</i> <sub>corr</sub> /(μA·cm <sup>-2</sup> )	<i>β</i> <sub>a</sub> /mV	<i>β</i> <sub>c</sub> /mV	<i>R</i> <sub>p</sub> /(kΩ·cm <sup>2</sup> )
0	-0.2732	3.55	66.512	51.148	3.464 × 10 <sup>3</sup>
3	-0.2695	3.63	78.197	78.197	4.639 × 10 <sup>3</sup>
5	-0.2235	1.80	108.536	61.214	9.187 × 10 <sup>3</sup>
8	-0.1925	0.96	54.057	51.3	1.181 × 10 <sup>4</sup>
10	-0.2919	12.61	230.413	57.134	1.627 × 10 <sup>3</sup>
15	-0.3177	18.65	147.628	122.758	1.562 × 10 <sup>3</sup>

较强的加速作用,导致表面晶粒过度生长。继续提高 HP 浓度,表面依然存在大量球状突起团聚,表现出极差的整平效果(图 8(E)和图 8(F))。

在组合添加剂体系中添加 HP 后对铜晶粒的生长有明显的影响。如图 9 所示, XRD 谱图中均出现三个较为明显的衍射峰, 衍射峰与 Cu (PDF#04-0836)标准卡片中的峰一一对应,从左往右依次为(111)、(200)、(220)晶面,不同条件下得到的电沉积铜箔均保持(111)晶面的择优取向,考虑到晶体结构和尺寸, FCC 结构中的滑移很容易出现在(111)晶面<sup>[28, 29]</sup>,一定程度上会带来力学性

能的提高。添加 HP 后,(200)和(220)晶面取向强度都有一个较大的增强,但是始终保持 (111)晶面为主的生长趋势。从表 3 可以看到, HP 的加入可以增强铜(200)和铜(220)晶面取向的生长, HP 浓度在 3 ~ 10 mg·L<sup>-1</sup> 时,随着 HP 的加入(111)/(200)和(111)/(220)在不断减小,增强了铜(200)晶面和铜 (220) 晶面取向强度, HP 的加入导致铜在(111)、(200)和(220)晶面竞争生长,细化了晶粒尺寸,抗拉强度也随之得到提高。

根据 Scherrer 公式计算出各个浓度条件下的晶粒尺寸,如图 10 所示。当 HP 浓度为 3 mg·L<sup>-1</sup>



**图 8** 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 的铜箔 SEM 图:(A) 0 mg·L<sup>-1</sup>;(B) 3 mg·L<sup>-1</sup>;(C) 5 mg·L<sup>-1</sup>;(D) 8 mg·L<sup>-1</sup>;(E) 10 mg·L<sup>-1</sup>;(F) 15 mg·L<sup>-1</sup>

**Figure 8** SEM images of electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system: (A) 0 mg·L<sup>-1</sup>; (B) 3 mg·L<sup>-1</sup>; (C) 5 mg·L<sup>-1</sup>; (D) 8 mg·L<sup>-1</sup>; (E) 10 mg·L<sup>-1</sup>; (F) 15 mg·L<sup>-1</sup>



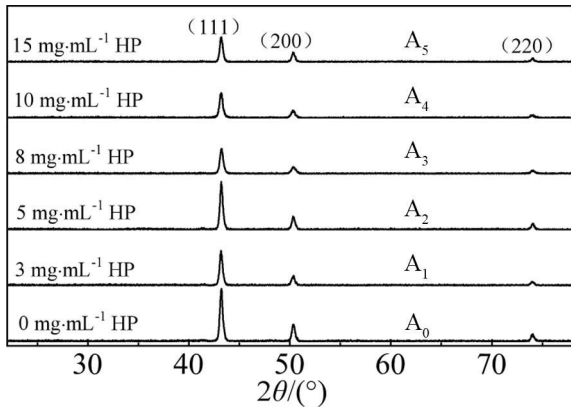


图 9 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 得到的电解铜箔的 XRD 谱图 ( $A_0$ - $A_5$  分别表示 HP 浓度 0, 3, 5, 8, 10, 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

Figure 9 XRD patterns of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system ( $A_0$ - $A_5$  represent the HP concentrations of 0, 3, 5, 8, 10, and 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

表 3 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 制备的铜箔 XRD 的 111/200 和 111/220 的比值

Table 3 111/200 and 111/220 crystal planes of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system

HP/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cu	0	3	5	8	10	15
111/200	2.18	5.17	3.74	3.33	3.16	2.93	3.96
111/220	5.01	8.80	10.96	9.69	8.45	8.14	6.98

时,晶粒尺寸从 24.0 nm 增大到 30.8 nm,添加剂体系中加入 HP 后去极化作用增强,促进了结晶的生长。随着 HP 浓度的增加,晶粒尺寸持续减小,当 HP 浓度为 5 ~ 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,铜的晶粒尺寸从 23.9 nm 减小至 20.2 nm,可以看出 HP 在添加剂体系中具有较为明显的晶粒细化作用,随着 HP 浓度的增大,HP 与 DPS 的竞争吸附增强,细化了晶粒,HP 促进了铜在 (200) 晶面择优生长,铜在(111)、(200)和(220)晶面竞争生长,减弱了铜在(111)晶面择优生长,随着添加剂体系中 HP 浓度的提高,晶粒细化程度增强。

### 3.3 HP 含量对铜箔物理性能的影响

对组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 制备的电解铜箔能进行物理性能表征,探究 HP 浓度对铜箔性能的影响。如图 11 所示,当 HP 浓度为 3

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,铜箔表面粗糙度  $R_z$  降低至 1.58  $\mu\text{m}$ ,随着 HP 浓度的增加,粗糙度减小,当 HP 浓度达到 8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,粗糙度降低至最小值 1.12  $\mu\text{m}$ ,HP 的强去极化作用对镀层表面凹陷区域进行了填充,铜箔表面整体平整性得到提高,电阻率也随之降低为  $3.32\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ,纯铜的电阻率为  $1.85\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ ,与纯铜相比,表明电解铜箔具有较优的导电性能。当 HP 浓度为 5 ~ 8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,铜的晶粒尺寸从 23.9 nm 减小至 23.5 nm,晶粒的细化提高了铜箔的抗拉强度,如图 12 所示,当 HP 浓度达到 8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,铜箔的抗拉强度提高至 399.5 MPa,

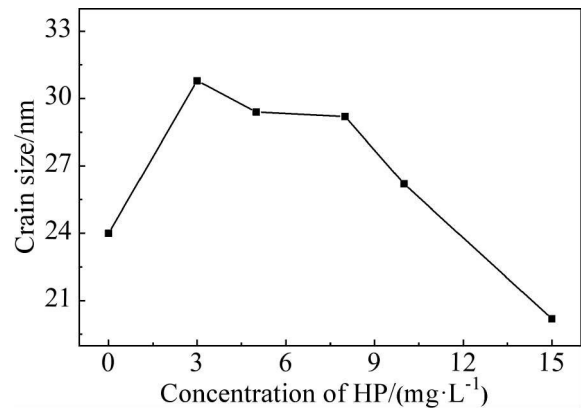


图 10 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所制备的电解铜箔的晶粒尺寸

Figure 10 Grain size of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system

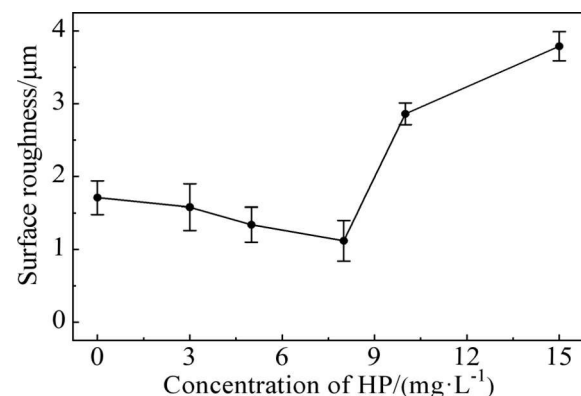


图 11 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所制备的电解铜箔的表面粗糙度

Figure 11 Surface roughness of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system

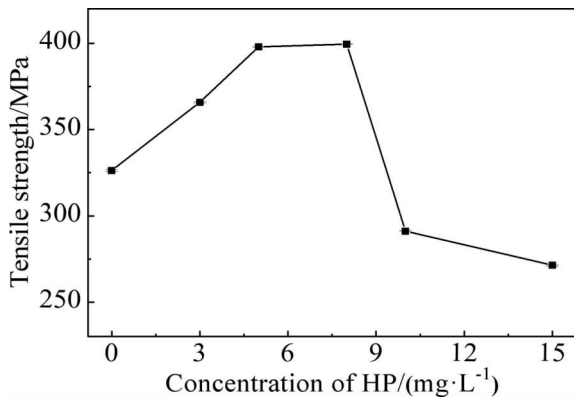


图 12 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所制备的电解铜箔的抗拉强度

Figure 12 Tensile strength of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system

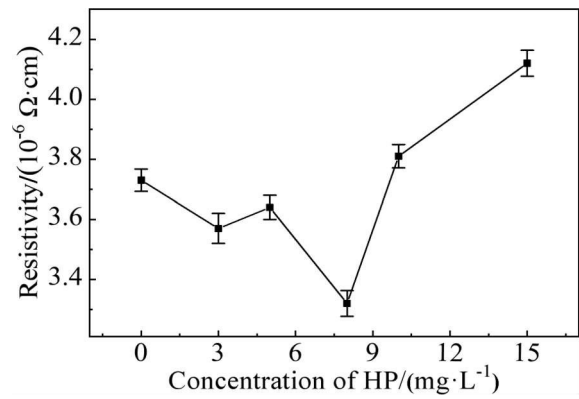


图 13 在组合添加剂体系中添加不同浓度 HP 所制备的电解铜箔的电阻率

Figure 13 Resistivity of the electroplating copper foils obtained by adding different concentrations of HP into the combined additive system

HP 加速了铜晶粒的生长,对铜箔内部缺陷部分完成了填充,结晶致密,由于 HP 浓度的提高,导致 HP 与 HVP 以及 DPS 竞争吸附增强,(111)、(200)和(220)晶面竞争生长导致了铜晶粒减小,起到了细化晶粒的作用,内部结晶致密,抗拉强度得到提高,粗糙度降低,电阻率也随之降低。HP 浓度为 10 ~ 15 mg·L<sup>-1</sup> 后,由于添加剂体系中 HP 浓度过高,对铜的电沉积过程有较强的促进作用,导致镀层表面晶粒生长过快,如图 8(E)和图 8(F)所示,

表面大量晶粒团聚,粗糙度急剧上升,结晶疏松,抗拉强度随之减小。如图 12 所示,添加不同浓度 HP 制备的铜箔的电阻率在 3.32 ~ 4.12 × 10<sup>-6</sup> Ω·cm,均表现出较优的导电性,镀层电阻率随着表面镀层粗糙度的增加呈线性关系,在一定范围内镀层表面电阻率随着粗糙度的减小而减小。

### 3.4 添加剂作用机制分析

根据添加剂吸附机理,结合之前的 LSV、计时电位 *E-t* 曲线和交流阻抗 EIS 测试得到 Cl<sup>-</sup>、HVP、

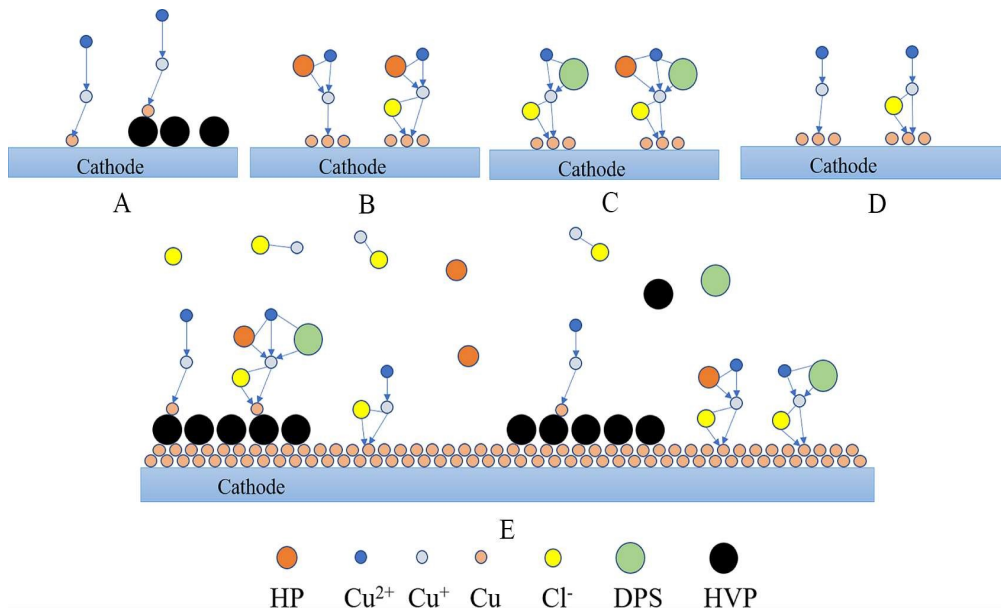


图 14 添加剂 HP、Cl<sup>-</sup>、HVP 和 DPS 的电沉积模型

Figure 14 Electrodeposition models of additives (HP, Cl<sup>-</sup>, HVP and DPS)

HP和 DPS 的电沉积模型,如图 14 所示。在之前的电化学曲线中可以看到,其电位负移,主要原因是 HVP 在阴极表面有强吸附作用,可以起到阻挡铜离子放电的作用,增加了其还原的动力,抑制突起处铜晶粒的快速生长,如图 14(A)所示。HP 可以加速  $\text{Cu}^{2+}$  转变为  $\text{Cu}^+$  的过程,降低了  $\text{Cu}^{2+}$  还原所需的能量,沉积电位随着 HP 的加入而发生正偏移,当  $\text{Cl}^-$  加入后,其极化作用增强,如图 14(B)所示。DPS 和 HP 类似,单独作用时都会起到加速作用,其加速作用弱于 HP, DPS 和 HP 共同存在时,会与 HP 发生竞争吸附,从而导致电位发生负偏移,竞争吸附会抑制电沉积的过程,从而起到一个整平剂的作用,如图 14(C)所示。 $\text{Cl}^-$  加入时,主要是生成  $\text{Cu-Cl}$  复合物,具体公式如下:



当转变为  $\text{Cu-Cl}$  复合物时,其还原转变变得更加容易,如图 14(D)所示。图 14(E)为组合添加剂的吸附作用机理图。在整个添加剂中,抑制作用主要依赖于 HVP 在阴极表面的强吸附作用,加速作用主要依赖于 HP 可以极大地降低过电位,其中 HP 和 DPS 的竞争吸附,会起到小幅度的抑制作用,进一步细化晶粒,从而提高了添加剂整体的整平作用。

## 4 结论

本文通过高盐高酸的酸性硫酸铜溶液,在  $60 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  高电流密度条件下,添加 HP、HVP、DPS 等添加剂成功电解制备了抗拉强度较优、耐腐蚀性好、电阻率低的超薄电解铜箔。通过电化学方法研究了 HP 与其他添加剂的协同机理。结果表明,HVP 在阴极表面的强吸附作用,抑制了铜的还原过程,细化了晶粒,而 HP 具备的强去极化作用,加速了镀层表面凹陷处的填充,提高了镀层平整性。DPS 加入镀液,和 HP 发生竞争吸附,均和  $\text{Cl}^-$  形成了共吸附,从而增强了 HVP 的极化作用,使得晶粒进一步细化,提高了镀层的整平性。通过研究不同 HP 添加量对镀层形貌的影响,结果表明在 HP 的作用下,镀层表面平整度得到显著提高。通过 XRD 验证了添加剂竞争效应,HP 的加入提高了(220)和(200)晶面择优取向,增强了晶面取向多样性,降低了晶粒尺寸,减小了表面粗糙度,提高了铜箔抗拉强度。最后在基础电解液中添加  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HP、 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HVP 和  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  DPS 得到了晶粒尺寸  $29.2 \text{ nm}$ 、粗糙度  $R_z 1.12 \mu\text{m}$ 、抗拉强度

$399.5 \text{ MPa}$ 、导电性较好、耐腐蚀性较优的超薄电解铜箔,具有较高的商业价值,本文制备的超薄电解铜箔具备了锂离子电池负极集流体的条件,可以用来组装锂离子电池。

## 参考文献(References):

- [1] Wang C B, Yin L W, Xiang D, Qi Y X. Uniform carbon layer coated  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorod anodes with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4(3): 1636-1642.
- [2] Varghese S P, Babu B, Prasannachandran R, Antony R, Shaijumon M M. Enhanced electrochemical properties of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{graphene}$  nanocomposite as efficient anode material for lithium ion batteries[J]. J. Alloy. Compd., 2019, 780: 588-596.
- [3] An C S, Zhang B, Tang L B, Xiao B, He Z J, Zheng J C. Binder-free carbon-coated  $\text{TiO}_2@\text{graphene}$  electrode by using copper foam as current collector as a high-performance anode for lithium ion batteries[J]. Ceram. Int., 2019, 45(10): 13144-13149.
- [4] Zuo T T, Wu X W, Yang C P, Yin Y X, Ye H, Li N W, Guo Y G. Graphitized carbon fibers as multifunctional 3D current collectors for high areal capacity Li anodes [J]. Adv. Mater., 2017, 29(29): 1700389.
- [5] An G H, Cha S N, Ahn H J. Surface functionalization of the terraced surface-based current collector for a supercapacitor with an improved energy storage performance [J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 478: 435-440.
- [6] Shin D Y, Park D H, Ahn H J. Interface modification of an Al current collector for ultrafast lithium-ion batteries [J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 475: 519-523.
- [7] Lu L L, Ge J, Yang J N, Chen S M, Yao H B, Zhou F, Yu S H. Free-standing copper nanowire network current collector for improving lithium anode performance [J]. Nano Lett., 2016, 16(7): 4431-4437.
- [8] Park H, Um J H, Choi H, Yoon W S, Sung Y E, Choe H. Hierarchical micro-lamella-structured 3D porous copper current collector coated with tin for advanced lithium-ion batteries [J]. Appl. Surf. Sci., 2017, 399: 132-138.
- [9] Cui Y, Fu Y Z. Enhanced cyclability of Li/polysulfide batteries by a polymer-modified carbon paper current collector [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7(36): 20369-20376.
- [10] Jin L(金磊), Yang J Q(杨家强), Yang F Z(杨防祖), Zhan D P(詹东平), Tian Z Q(田中群), Zhou S M(周绍民). Research progresses of copper interconnection in chips [J]. J. Electrochem.(电化学), 2020, 26(4): 521-530.

- [11] Yin L(殷列), Wang Z L(王增林). Behavior of copper electrodeposition in copper electroplating solution with different PEG molecular weight[J]. *J. Electrochem.*(电化 学), 2008, 14(4): 431-435.
- [12] Meudre C, Ricq L, Hihn J Y, Moutarlier V, Monnin A, Heintz O. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 252: 93-101.
- [13] Dutra A J B, O'Keefe T J. Copper nucleation on titanium for thin film applications[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29(10): 1217-1227.
- [14] Lee Y K, O'Keefe T J. Evaluating and monitoring nucleation and growth in copper foil[J]. *JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 2002, 54(4): 37-41.
- [15] Zhong Q(钟琴). Effect of additives MPS, PEG, Cl<sup>-</sup> on electrodeposition of copper[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [16] Wang Y(王义). Study on the properties and mechanism of copper microvia filling additive[D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [17] Dow W P, Li C C, Lin M W, Su G W, Huang C C. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(8): D314-D320.
- [18] Tan M, Guymon C, Wheeler D R, Harb J N. The role of SPS, MPSA, and chloride in additive systems for copper electrodeposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(2): D78-D81.
- [19] Zhang Q B, Hua Y X, Wang Y T, Lu H J, Zhang X Y. Effects of ionic liquid additive [BMIM] HSO<sub>4</sub> on copper electro-deposition from acidic sulfate electrolyte[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(3-4): 291-297.
- [20] Wang X M, Wang K, Xu J, Li J, Lv J E, Zhao M, Wang L M. Quinacridone skeleton as a promising efficient leveler for smooth and conformal copper electrodeposition [J]. *Dyes Pigment.*, 2020, 181: 108594.
- [21] Wang Z Q, Gong Y L, Jing C, Huang H J, Li H R, Zhang S T, Gao F. Synthesis of dibenzotriazole derivatives bearing alkylene linkers as corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution: A new thought for the design of organic inhibitors[J]. *Corrosion Sci.*, 2016, 113: 64-77.
- [22] Li C C, Guo X Y, Shen S, Song P, Xu T, Wen Y, Yang H F. Adsorption and corrosion inhibition of phytic acid calcium on the copper surface in 3wt% NaCl solution [J]. *Corrosion Sci.*, 2014, 83: 147-154.
- [23] Tang M X, Zhang S T, Qiang Y J, Chen S J, Luo L, Gao J Y, Feng L, Qin Z J. 4,6-Dimethyl-2-mercaptopyrimidine as a potential leveler for microvia filling with electroplating copper[J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(64): 40342-40353.
- [24] Varvara S, Muresan L, Popescu I C, Maurin G. Comparative study of copper electrodeposition from sulphate acidic electrolytes in the presence of IT-85 and of its components[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35(1): 69-76.
- [25] Liu Y, Li S Y, Zhang J J, Liu J A, Han Z W, Ren L Q. Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate[J]. *Corrosion Sci.*, 2015, 94: 190-196.
- [26] Hernandez-Viezcas J A, Castillo-Michel H, Andrews J C, Cotte M, Rico C, Peralta-Videa J R, Ge Y, Priester J H, Holden P A, Gardea-Torresdey J L. *In situ* synchrotron X-ray fluorescence mapping and speciation of CeO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles in soil cultivated soybean (*Glycine max*)[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1415-1423.
- [27] Mishra R, Balasubramaniam R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel[J]. *Corrosion Sci.*, 2004, 46(12): 3019-3029.
- [28] Pang N, Chen L. Effect of substrate orientation on critical thickness of Cu thin films[J]. *Electron. Mater. Lett.*, 2011, 7(4): 359-363.
- [29] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper[J]. *Science.*, 2009, 323 (5914): 607-610.

## Effect of Sodium Alcohol Thiyl Propane Sulfonate on Electrolysis of High Performance Copper Foil for Lithium Ion Batteries

Sen Yang<sup>1</sup>, Wen-Chang Wang<sup>1\*</sup>, Ran Zhang<sup>1</sup>, Shui-Ping Qin<sup>2</sup>, Min-Xian Wu<sup>1</sup>,  
Naotoshi Mitsuzaki<sup>2</sup>, Zhi-Dong Chen<sup>1\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2. Qualtec Materials Technology (Changzhou) CO. LTD, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

**Abstract:** Electrolytic copper foils have been widely used in printed circuit boards and lithium-ion batteries due to their simple production process and high economic value. In the process of electrolysis foil making, additives can greatly improve the performance of electrolytic copper foils. In this work, the copper foils were prepared in a self-designed plate electrodeposition device of which the operating principles were in accordance with those of actual industrial production. A series of the Virgin Make-up Solution (VMS:  $312.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}$ ) containing different additives was investigated to study the electrochemical behaviors of the electrolytes and their effects on the surface morphology, structure, and properties of the electrolytic copper foils. The results showed that HP had a strong depolarization effect in the combined additive system, which can accelerate the growth of copper nuclei, and had the optimal growth orientation of the enhanced copper (200) crystal surface. HVP had adsorption effect on the cathode surface and formed a barrier layer on the cathode active site, which inhibits the electrical deposition of copper. DPS had a strong depolarization effect at low concentration, with the high concentration, a polarization effect reduced the grain size. When HP and DPS coexisted, there was a competitive adsorption, showing certain polarization effect. The synergistic effect of HP with DPS and HVP could further reduce the grain size of electrolytic copper foils, reduce the surface roughness, and improve the mechanical properties and corrosion resistance of the coatings. The obtained electrolytic copper foils were uniformly dense, with an average grain size of 29.2 nm, an average roughness of 1.12  $\mu\text{m}$ . and an average tensile strength of 399.5 MPa. The electrolytic copper foils obtained exhibited the superior corrosion resistance, became the ideal materials for lithium-ion battery anode fluid collection, and had high commercial value. Subsequently, the effects of DPS and HVP in the combined additive system on the surface morphology and physical properties of copper foil will be investigated to further explore the action mechanism of the combined additive and improve the electrodeposition model.

**Key words:** electrolytic copper foil; additives; electrochemical; tensile strength; corrosion resistant