



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111485260 A

(43)申请公布日 2020.08.04

(21)申请号 202010364561.5

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2020.04.30

(71)申请人 广东嘉元科技股份有限公司

地址 514759 广东省梅州市梅县区雁洋镇
文社村广东嘉元科技股份有限公司

(72)发明人 李永根 廖平元 刘少华 叶铭
李建国 彭颂 李奇兰 朱恩信

(74)专利代理机构 北京权智天下知识产权代理
事务所(普通合伙) 11638

代理人 王新爱

(51)Int.Cl.

G25D 1/04(2006.01)

G25D 7/06(2006.01)

G25D 3/38(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

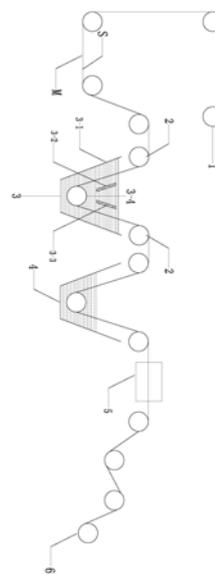
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

二次电池用低翘曲电解铜箔、制造方法

(57)摘要

本发明公开了二次电池用低翘曲电解铜箔、制造方法;属于新能源汽车动力电池电解铜箔技术领域;其技术要点包括:从阴极辊剥离后得到的铜箔称为母箔,所述母箔的光面经过电镀一层薄铜层处理而得到的所述电解铜箔称为子箔;所述子箔的翘曲量为母箔翘曲量的1/4以下;所述子箔的面密度为母箔面密度的1-1.02倍。采用本申请的二次电池用低翘曲电解铜箔、制造方法,能够有效的改善超薄铜箔的翘曲性能。



1. 一种二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,从阴极辊剥离后得到的铜箔称为母箔,所述母箔的光面经过电镀一层薄铜层处理而得到的所述电解铜箔称为子箔;

所述子箔的翘曲量为母箔翘曲量的1/4以下;

所述子箔的面密度为母箔面密度的1-1.02倍。

2. 如权利要求1所述的二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,所述子箔的光面的Ra与所述母箔的光面的Ra之差小于 $0.1\mu\text{m}$,所述子箔的光面的Rz与所述母箔的光面的Rz之差小于 $0.1\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,所述母箔的光面的光泽度-所述子箔的光面的光泽度 $\leq 150\text{GU}$,且所述子箔的光面的光泽度大于 100GU 、小于 400GU 。

4. 如权利要求1或2或3所述的二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,所述电解铜箔的厚度为 $6\sim 12\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1或2或3所述的二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,所述电解铜箔为高强铜箔,其常温抗拉强度大于 400MPa 。

6. 如权利要求1或2或3所述的二次电池用低翘曲电解铜箔,其特征在於,所述电解铜箔为高延伸率双面光锂电铜箔,其延伸率大于7%。

7. 一种电解铜箔的制造方法,其特征在於,在阴极辊上的铜箔经过剥离后,然后经过翘曲处理槽;

其中,翘曲处理槽包括:翘曲处理槽本体、导向通电辊、第一阳极板、第二阳极板、液下辊;

所述第一阳极板、第二阳极板分别设置在翘曲处理槽本体的侧壁上;

从阴极辊剥离后的铜箔进入到翘曲处理槽,铜箔的光面朝下,所述铜箔的光面与第一阳极板、第二阳极板相对应;

翘曲处理槽的第一阳极板、第二阳极板板与电源的正极连通、导向通电辊与负极连通,由于在翘曲处理槽内有硫酸铜-硫酸溶液,光面会电镀一层薄同层;

所述导向通电辊分别至于翘曲处理槽本体的两侧,分别用于将铜箔的方向导入翘曲处理槽内、导出翘曲处理槽;

铜箔从液下辊的下侧经过,铜箔的粗糙面与液下辊接触,铜箔的光面远离液下辊。

8. 一种电解铜箔的制造方法,其特征在於,在阴极辊上的铜箔经过剥离后,然后经过翘曲处理槽;

其中,翘曲处理槽包括:翘曲处理槽本体、导向通电辊、第一阳极板、第二阳极板、液下辊;所述第一阳极板、第二阳极板分别对称设置在液下辊的上部左右两侧;

从阴极辊剥离后的铜箔进入到翘曲处理槽,铜箔的光面朝上,所述铜箔的光面与第一阳极板、第二阳极板相对应;

翘曲处理槽的第一阳极板、第二阳极板板与电源的正极连通、导向通电辊与负极连通,由于在翘曲处理槽内有硫酸铜-硫酸溶液,光面会电镀一层薄同层;

所述导向通电辊分别至于翘曲处理槽本体的两侧,分别用于将铜箔的方向导入翘曲处理槽内、导出翘曲处理槽;

铜箔从液下辊的下侧经过,铜箔的光面与液下辊接触,铜箔的粗糙面远离液下辊。

9. 如权利要求7或8所述的一种电解铜箔,其特征在于,经过翘曲处理槽之后,还经过防氧化槽、烘干装置。

10. 如权利要求7或8所述的一种电解铜箔,其特征在于,经过翘曲处理槽的具体工艺条件为:

翘曲处理槽中的硫酸铜-硫酸溶液的构成包括: Cu^{2+} 含量20-30g/L, H_2SO_4 含量100-120g/L,温度 30°C - 35°C ;

铜箔经过翘曲处理槽的线速度为30米/min,电流密度为: $1100\text{A}/\text{m}^2$,时间2~3s。

二次电池用低翘曲电解铜箔、制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源汽车动力电池用电解铜箔领域,更具体地说,尤其涉及二次电池用低翘曲电解铜箔、制造方法。

背景技术

[0002] 随着新能源动力汽车产业的高速发展,具有良好稳定性的高品质电解铜箔材料显得愈发重要。目前,在电解铜箔的生产过程中,由于添加剂的配置、阴极辊表面质量、铜箔在阴极辊上剥离的应力及表面处理过程中的夹杂物等因素,铜箔的翘曲问题是很多生产厂家面临的问题。

[0003] 对于铜箔的翘曲问题,申请人在EPO、Himmpat、CNKI、万方数据库中进行检索,已有的研究如下:

[0004] 第一类,热处理。如:CN 209459346U、CN109385648A,电解铜箔自阴极辊剥离后,收卷到收卷辊后,将收卷辊置于热处理装置中,铜箔经过热处理来减少翘曲问题。

[0005] 第二类,改变电解液添加剂的构成,生箔时解决翘曲问题。

[0006] CN102965698A(山东金宝电子股份有限公司)给出的电解液为: Cu^{2+} 70-80g/l, H_2SO_4 430-40g/l,温度为48-50℃,电流密度7000A/m²,添加剂胶原蛋白为低分子量胶原蛋白,所述胶原蛋白的分子量包括:1000~10000道尔顿,电解液中胶原蛋白浓度:10-40ppm。

[0007] CN104762642A(灵宝华鑫铜箔有限责任公司),给出了电解液的构成:硫酸铜电解液中 Cu^{2+} 浓度70g/L-95g/L、 H_2SO_4 浓度90g/L-120g/L、羟乙基纤维素3g/L-30g/L、明胶2g/L-35g/L、添加剂A5g/L-35g/L、添加剂B 1g/L-20g/L;电解生箔步骤的工艺条件为温度为45-55℃,电流密度为45-70A/m²;添加剂A为聚乙二醇、聚二硫二丙烷磺酸钠、硫脲中的任一种或几种;添加剂B为酰胺、HCl、糖精钠中的任一种或几种。

[0008] 电解铜箔的低翘曲工艺研究(樊斌锋,《科学家》,2016年)采用了CN104762642A的工艺,其用于生产双光10微米铜箔,翘曲量低于10mm。

[0009] CN105002524A(灵宝华鑫铜箔有限责任公司),公开了生箔工艺:硫酸铜电解液中的铜离子含量为70-120g/L, H_2SO_4 浓度为80-110g/L,氯离子含量为15-25ppm,温度为45-55℃;制箔时电流密度20-35A/m²;电解液中的添加剂为:含有光亮剂SPS、聚乙二醇、硫脲和 Cl^- 的水溶液,且添加剂中SPS浓度为6-17g/l,聚乙二醇浓度为2-15g/l,硫脲浓度为4-15g/l, Cl^- 浓度为15~25ppm;防氧化处理时防氧化电镀槽内的溶液组成如下: Cr^{6+} 含量0.1-0.5g/l,pH值为1.0-4.0,温度25-40℃。

[0010] JP6190980A给出了一种低翘曲铜箔,电解铜箔的卷曲量 $y \leq 40/x$,其中x表示铜箔厚度;其方式为:硫酸浓度为30~40g/L、铜浓度为40~150g/L;电解液添加剂包括添加剂(A)、添加剂(B)两种;

[0011] 其中,添加剂(A):硫脲或者硫脲衍生物,如:硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)、N,N'-二甲基硫脲($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$)、N,N'-二乙基硫脲($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$)、四甲基硫脲($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$)、氨基硫脲($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$)、N-烯丙基硫脲($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$)、亚乙基硫脲($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$)等水溶性硫脲、硫脲衍生物。而且,其中特别优选

为N-烯丙基硫脲、N,N'-二乙基硫脲以及N,N'-二甲基硫脲;

[0012] 其中,添加剂(B):自由聚乙二醇、聚烯丙基胺以及聚丙烯酰胺的任意一种或者组合。

[0013] CN109267111A(湖北工程学院):铜离子含量为60-120g/L,硫酸含量为80-150g/L,氯离子含量为10-30ppm;

[0014] 添加剂A在电解液中的含量为15-50ppm,所述添加剂A与所述添加剂B的重量比为30-50:60-100;

[0015] 添加剂A包括晶粒细化剂和聚乙烯亚胺烷基化合物;

[0016] 添加剂B包括胶原蛋白和羧甲基壳聚糖。

[0017] CN109763152A(灵宝华鑫铜箔有限责任公司)针对6微米的超薄铜箔提出了防翘曲的电解液构成:铜离子浓度为70-100g/L,H₂SO₄浓度为80-130g/L,氯离子浓度为25-45ppm,硫酸铜电解液温度为45-55℃;添加剂由浓度为2-6g/L的KH-5水溶液、浓度为4-8g/L的低分子胶水溶液和浓度为4-8g/L的聚二硫二丙烷磺酸钠水溶液组成,在电解时,按照KH-5为50-100mL/min,低分子胶为50-100mL/min,聚二硫二丙烷磺酸钠为100-150mL/min的流量加入到硫酸铜电解液中,且硫酸铜电解液的上液流量为40-60m³/h。

[0018] CN110093635A(福建清景铜箔有限公司):电解液的温度控制在50~60℃,电流密度为38~45A/m²,Cu²⁺浓度为90~95g/L,H₂SO₄浓度为100~110g/L,明胶浓度100-300ppm,硫酸高铈的浓度为0.5~10ppm,MESS的浓度为1~20ppm,SPS的浓度为10~50ppm,Cl⁻浓度的为10~30ppm。

[0019] CN110644021A(铜陵市华创新材料有限公司)公开的电解液:2.5-3g/l聚季铵盐-10、3.5-4g/l聚季铵盐-7、2.5-3g/l聚季铵盐-51、2-2.5g/l聚二硫二丙烷磺酸钠、0.75-1.25g/l醇硫基丙烷磺酸钠、≤0.5g/l明胶、≤0.5g/l碱性藏花红染料、≤0.5g/lN-丁基硫脲、0.75-1.25g/l巯基咪唑苯磺酸钠和≤0.75g/l聚乙二醇缩甲醛,进液流量25-55m³/h,生箔电流15000A-20000A。

[0020] 第三种,碾压法。

[0021] US9287566B1公开了一种抗翘曲的双光6微米铜箔,其是先生产双光6微米的电解铜箔,然后将铜箔经过碾压机进行碾压,其中,碾压机的轧辊尺寸为250毫米(直径)×250毫米(幅宽),硬度为62~65°HRC,轧辊材料是高碳铬轴承钢。

[0022] 在其记载的一种实施例中,铜箔是经由1公尺/分钟的速度及5000公斤的压力碾压,直到厚度减少了至少0.3%。

[0023] 在其记载的另外一种实施例中,铜箔是经由1公尺/分钟的速度及5000公斤的压力碾压,直到碳质层达到1.5克/立方公分的密度。

[0024] 同时,在该文献中明确说明:碾压法对于粗糙面具有330至620的MD光泽度下的铜箔,具有较好的防翘曲效果;而对于粗糙面具有小于330MD光泽度(如198),其经过碾压,翘曲高度仍然有12mm,即没有特别好的翘曲效果。

[0025] 第四中,毛面粗化-固化法

[0026] CN108677225A(山东金宝电子股份有限公司),给出了包括:酸洗-特殊粗化-特殊固化-粗化-固化-镀锌镍合金-防氧化处理-硅烷偶联剂处理-干燥。该发明通过对铜箔毛面的特殊处理,增加毛面压应力,使铜箔两面的应力得到进一步平衡,进而降低铜箔的残余应力,实现铜箔翘曲的降低。

[0027] 其中,所述特殊粗化的工艺条件为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60~110g/L, H_2SO_4 170~220g/L,添加剂9~15g/L,温度20~50℃,电流密度20~35A/m²,时间2~5s;

[0028] 其中,所述特殊固化的工艺条件为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 220~290g/L, H_2SO_4 100~140g/L,蛋白粉15~30ppm,羟乙基纤维素2~15ppm,聚二硫二丙烷磺酸钠1.6~5ppm,温度45℃,电流密度15~30A/m²,时间2~5s。

[0029] 上述各种方法的处理对象与效果记录与表1(其中,表中“—”表示该文献中未对翘曲量进行试验,没有交待具体数值)。

[0030] 对于第一种方法,热处理法是铜箔生产领域工程技术人员熟知的工艺(接近于公知常识),其适用对象相对较小,例如,其在处理6-12微米的铜箔,效果一般(与不进行热处理对比,翘曲减少量没有显著变化),这种趋势在铜箔越薄越显著(即铜箔越薄、热处理法越不适用)。

[0031] 对于第二种方法,添加剂法对于锂电铜箔适用范围较小。对于锂电铜箔而言,现在的趋势是:厚度减少、强度增加、延伸率增加;对于后面这三个主要参数而言,通过调整添加剂,能够取得较佳的效果已很不容易;而为了取得较佳的翘曲量,必然是以减小其他铜箔的指标为代价。上述复杂性可以从“高性能双光锂电铜箔低翘曲工艺研究《冶金与材料》”看出相关工艺的复杂性。

[0032] 对于第三种方法,碾压法是一种效果较佳的方法,其实际上吸取了压延铜箔的做法;缺点主要是:效率较低,需要不断的来回碾压;同时,由于碾压,对于铜箔的厚度、强度、延伸率等核心指标会造成一定的影响,碾压速度、碾压力等工艺控制较为复杂。

[0033] 对于第四种方法,其对象为18微米的铜箔,对于铜箔而言,厚度越大,翘曲本身就越小。在参考文献:“电解铜箔翘曲原因分析,易光斌等,特种铸造及有色合金,2015年”研究了5家铜箔厂的18微米铜箔,2家小于5m,2家小于10mm;只有1家大于10mm;也即,对于18微米这样厚的铜箔而言,即使不处理,翘曲量也不会太大,所以针对毛面的处理对于翘曲的影响有待进一步研究。

[0034] 表1各种方法的处理对象及其效果

	参考文献	对象	效果	
[0035]	热处理法	CN209459346U、 CN109385648A	适用范围小 —	
	添加剂法	CN102965698A	18微米铜箔	—
		CN104762642A	12微米铜箔	—
		CN105002524A	6微米双光铜箔	铜箔翘曲高度降低至12mm
		JP6190980A	4-8微米铜箔	翘曲高度 $\leq 40/x$ (x表示铜箔厚度)
		CN109267111A	5-8微米铜箔	—
		CN109763152A	双光6微米铜箔	铜箔翘曲高度降低至5mm
		CN110093635A	4-6微米铜箔	铜箔翘曲高度降低至5mm
		CN110644021A	4.5微米铜箔	铜箔翘曲高度降低至8mm
	碾压法	US9287566B1	双光6微米铜箔	对于粗糙面具有330至620的MD光泽度下的铜箔，铜箔翘曲高度降低至3mm； 而对于粗糙面具有小于330MD光泽度（如198），翘曲量仍旧有12mm
毛面粗化-固化法	CN108677225A	18微米铜箔	翘曲量在5mm以下。	

[0036] 对于新一代动力电池用高强超薄锂电铜箔而言，现今流行采用6~8微米的双面光高强锂电铜箔，而上述锂电铜箔由于不需要进行粗化、固化等表面处理（粗化、固化处理会增厚铜箔的厚度，能够抑制翘曲），因此，其翘曲量往往较大；在作为负极集流体进行负极材料的涂覆时，上述问题致使客户在自动涂布过程中导致边角折伤，给下游客户的生产应用造成一定的负面影响。

发明内容

[0037] 本发明的目的在于针对上述现有技术的不足，提供一种二次电池用低翘曲电解铜箔。

[0038] 本发明的目的在于针对上述现有技术的不足，提供一种电解铜箔的制造方法。

[0039] 一种二次电池用低翘曲电解铜箔，从阴极辊剥离后得到的铜箔称为母箔，所述母箔的光面经过电镀一层薄铜层处理而得到的所述电解铜箔称为子箔；

[0040] 所述子箔的翘曲量为母箔翘曲量的1/4以下；

[0041] 所述子箔的面密度为母箔面密度的1-1.02倍。

[0042] 进一步，所述子箔的光面的Ra与所述母箔的光面的Ra之差小于 $0.1\mu\text{m}$ ，所述子箔的光面的Rz与所述母箔的光面的Rz之差小于 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0043] 进一步，所述电解铜箔的厚度为 $6\sim 12\mu\text{m}$ 。

[0044] 进一步，所述电解铜箔为高强铜箔，其常温抗拉强度大于400MPa。

[0045] 进一步,所述电解铜箔为高延伸率双面光锂电铜箔,其延伸率大于5%;更优的,大于7%。

[0046] 进一步,所述母箔的光面的光泽度-所述子箔的光面的光泽度 $\leq 150\text{GU}$,且所述子箔的光面的光泽度大于 100GU ,小于 400GU 。

[0047] 进一步,所述母箔的光面的光泽度-所述子箔的光面的光泽度 $\leq 50\text{GU}$,且所述子箔的光面的光泽度为 $150\text{GU}\sim 200\text{GU}$ 。

[0048] 一种电解铜箔的制造方法,在阴极辊上的铜箔经过剥离后,然后经过翘曲处理槽;

[0049] 其中,翘曲处理槽包括:翘曲处理槽本体、导向通电辊、第一阳极板、第二阳极板、液下辊;

[0050] 所述第一阳极板、第二阳极板分别设置在翘曲处理槽本体的侧壁上;

[0051] 从阴极辊剥离后的铜箔进入到翘曲处理槽,铜箔的光面朝下,所述铜箔的光面与第一阳极板、第二阳极板相对应;

[0052] 翘曲处理槽的第一阳极板、第二阳极板与电源的正极连通、导向通电辊与负极连通,由于在翘曲处理槽内有硫酸铜-硫酸溶液,光面会电镀一层薄同层;

[0053] 所述导向通电辊分别至于翘曲处理槽本体的两侧,分别用于将铜箔的方向导入翘曲处理槽内、导出翘曲处理槽;

[0054] 铜箔从液下辊的下侧经过,铜箔的粗糙面与液下辊接触,铜箔的光面远离液下辊。

[0055] 一种电解铜箔的制造方法,在阴极辊上的铜箔经过剥离后,然后经过翘曲处理槽;

[0056] 其中,翘曲处理槽包括:翘曲处理槽本体、导向通电辊、第一阳极板、第二阳极板、液下辊;所述第一阳极板、第二阳极板分别对称设置在液下辊的上部左右两侧;

[0057] 从阴极辊剥离后的铜箔进入到翘曲处理槽,铜箔的光面朝上,所述铜箔的光面与第一阳极板、第二阳极板相对应;

[0058] 翘曲处理槽的第一阳极板、第二阳极板与电源的正极连通、导向通电辊与负极连通,由于在翘曲处理槽内有硫酸铜-硫酸溶液,光面会电镀一层薄同层;

[0059] 所述导向通电辊分别至于翘曲处理槽本体的两侧,分别用于将铜箔的方向导入翘曲处理槽内、导出翘曲处理槽;

[0060] 铜箔从液下辊的下侧经过,铜箔的光面与液下辊接触,铜箔的粗糙面远离液下辊。

[0061] 进一步,经过翘曲处理槽之后,还经过防氧化槽、烘干装置。

[0062] 进一步,经过翘曲处理槽的具体工艺条件为:

[0063] 翘曲处理槽中的硫酸铜-硫酸溶液的构成包括: Cu^{2+} 含量 $20\text{--}30\text{g/L}$, H_2SO_4 含量 $100\text{--}120\text{g/L}$,温度 $30^\circ\text{C}\text{--}35^\circ\text{C}$;

[0064] 铜箔经过翘曲处理槽的线速度为 30米/min ,电流密度为: 1100A/m^2 ,时间 $2\sim 3\text{s}$ 。

[0065] 本申请的有益效果在于:

[0066] 第一,本申请的抗翘曲双面光高强铜箔的生产工艺在研发时,主要面临以下几个问题:

[0067] 1) 对于铜箔表面进行电镀的工艺,是表面处理铜箔的成熟工艺;其一般用于标准箔(即印刷电路铜箔)的生产,二次电池用锂电铜箔基本不需要“粗化-固化”处理,因为这些处理会显著的增加铜箔的厚度(锂电铜箔越厚,储能密度越低;而对标准箔则没有太大的影响),会显著的增加铜箔的内阻(粗糙度越大,内阻越大),不符合客户的要求。因此,提出

针对超薄双光高强锂电铜箔,采用在上述铜箔表面再电镀一层铜箔的方式来处理翘曲问题,其需要克服工程技术人员的常识。

[0068] 2) 现有技术CN108677225A是针对毛面进行粗化-固化处理,也给了相反的启示:一直研究毛面电镀层铜箔;然而,发明人团队经过多次研究,并没有在毛面电镀方面来改善翘曲问题上取得较好的成果。

[0069] 3) 经过多次讨论与研究:在铜箔的光面电沉积铜箔,可以改善翘曲问题;但是,这种方式也面临着以下几个问题:

[0070] 首先,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何避免改变其厚度(高性能锂电铜箔要求,厚度在±5%以内)。

[0071] 其次,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何保持光面的光泽度、粗糙度。

[0072] 再次,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何保持铜箔的强度、延伸率。

[0073] 第二,本申请对比了附图1、附图2两种工艺。经过4组试验取得了令人惊讶的结论:附图2的工艺更优秀于附图1的工艺,即通过对翘曲背面(光面)进行表面电镀工艺,拉伸翘曲面(毛面),达到有效降低目前超薄电解铜箔生产过程中产生的应力,从而解决翘曲度影响铜箔性能的问题。

[0074] 需要说明的是,附图1、2采用的是分体机来实现本申请。但是,采用联体机也可以实现,即“生箔机-翘曲处理槽-防氧化槽-烘干装置-收卷辊”为一条连续的不间断的生产线。

[0075] 更优秀的,联体机采用“生箔机-分切装置-翘曲处理槽-防氧化槽-烘干装置-收卷辊”,收卷辊直接可以包装,送至客户使用。

[0076] 第三,本申请重点研究了光面电镀工艺的相关参数,发现:电流密度是关键参数;通过若干组试验,对比了不同电流密度下,S面、M面的粗糙度指标变化规律,面密度变化规律,延伸率以及强度的变化规律。

[0077] 第四,本申请的电解铜箔主要用于二次电池中的负极集电体,更进一步的,主要用于锂电池中的负极集电体,更进一步,主要满足新能源车锂电池的高标准要求。

附图说明

[0078] 下面结合附图中的实施例对本发明作进一步的详细说明,但并不构成对本发明的任何限制。

[0079] 图1是第一种的处理工艺图。

[0080] 图2是第二种的处理工艺图。

[0081] 图3是6微米铜箔未经光面电镀处理的光面扫描电镜照片。

[0082] 图4是6微米铜箔在1100A/m²处理后的光面扫描电镜照片。

[0083] 图5是6微米铜箔在1500A/m²处理后的光面扫描电镜照片。

[0084] 图6是6微米铜箔在2200A/m²处理后的光面扫描电镜照片。

[0085] 附图标记说明如下:

[0086] 放卷辊1、导向通电辊2、翘曲处理槽3、防氧化处理槽4、烘干装置5、收卷辊6;

[0087] 翘曲处理槽本体3-1、第一阳极板3-2、第二阳极板3-3、液下辊3-4。

具体实施方式

[0088] 术语的说明如下。

[0089] 本说明书中：

[0090] S面表示铜箔的光面，即贴近阴极辊的一面。

[0091] M面表示铜箔的粗糙面，即背离阴极辊的一面。

[0092] 需要说明的是，本申请的M面也具有良好的光泽度，即，本申请的应用于二次电池的双光锂电铜箔与应用于印刷电路的标准箔不同（标准箔的M面光泽度很低）。

[0093] 一种电解铜箔，从阴极辊剥离后得到的电解铜箔称为母箔，对所述母箔的光面经过电镀一层薄铜层处理而得到的所述电解铜箔称为子箔；

[0094] 所述子箔的翘曲量为母箔翘曲量的1/4以下；

[0095] 所述子箔的面密度为母箔面密度的1-1.02倍。

[0096] 进一步，所述电解铜箔的厚度为6~12 μm 。

[0097] 进一步，所述电解铜箔为高强铜箔，其常温抗拉强度大于400MPa。

[0098] 进一步，所述电解铜箔为高延伸率双面光锂电铜箔，其延伸率大于5%。

[0099] 进一步，所述子箔的光面的Ra与所述母箔的光面的Ra之差小于0.1 μm ，所述子箔的光面的Rz与所述母箔的光面的Rz之差小于0.1 μm 。

[0100] 进一步，本发明亦有关于一种制造上述铜箔的方法，

[0101] 在阴极辊上的铜箔剥离后，收卷至收卷辊上；在该过程中所述铜箔电解的工艺，属于现有技术（例如：CN101481810B、CN 102337566A），不需要再在本申请中赘述；例如：采用申请人在先申请：CN 102337566A的工艺，生产得到高延伸率双面光8微米铜箔、以及高延伸率双面光6微米铜箔。

[0102] 铜箔表面处理装置按照铜箔的前进方向，依次包括：放卷辊1、导向通电辊2、翘曲处理槽3、抗氧化处理槽4、烘干装置5、收卷辊6；

[0103] 翘曲处理槽3包括：翘曲处理槽本体3-1、第一阳极板3-2、第二阳极板3-3、液下辊3-4；所述第一阳极板3-2、第二阳极板3-3分别设置在翘曲处理槽本体3-1的侧壁上；

[0104] 将双面光8微米铜箔进行表面处理，表面处理放卷时铜箔毛面向上、光面朝下放置，铜箔经过导向通电辊2进入到翘曲处理槽3，所述铜箔的光面与第一阳极板3-2、第二阳极板3-3相对应；

[0105] 翘曲处理槽3的第一阳极板3-2、第二阳极板板3-3与电源的正极连通、导向通电辊2与负极连通，由于在翘曲处理槽内有硫酸铜溶液，光面会电镀一层微量铜离子，使得铜箔光面晶型更加趋于规整化，从而使得强度提升，达到拉伸翘曲效果，在经过有机抗氧化槽处理和烘干后进行收卷。

[0106] 第一阳极板3-2、以及第二阳极板3-3的尺寸选择为：长1400mm、宽750mm、厚8mm。

[0107] 其中，经过翘曲处理槽的具体工艺条件为：

[0108] Cu^{2+} 含量20-30g/L， H_2SO_4 含量100-120g/L，温度30 $^\circ\text{C}$ -35 $^\circ\text{C}$ ；电流密度为：1100A/ m^2 ，时间2~3s。

[0109] 上述的生产工艺在研发时，主要面临以下几个问题：

[0110] 第一，对于铜箔表面进行电镀的工艺，是表面处理铜箔的成熟工艺；其一般用于标准箔（即印刷电路铜箔）的生产，二次电池用锂电铜箔基本不需要“粗化-固化”处理，因为，

这些处理会显著的增加铜箔的厚度(锂电铜箔越厚,储能密度越低;而对标准箔则没有太大的影响),不符合客户的要求。

[0111] 并且,标准箔也是申请人的主要产品之一,因此,提出针对超薄双光高强锂电铜箔,采用在上述铜箔表面再电镀一层铜箔的方式来处理翘曲问题,在研发立项时直接被否决。

[0112] 第二,现有技术CN108677225A是针对毛面进行粗化-固化处理,也给了相反的启示:一直研究毛面电镀层铜箔,其运用在超薄双光高强锂电铜箔上,在翘曲的改善上,并没有表现出突出的效果。

[0113] 第三,经过多次讨论与研究:针对在超薄双面光高强锂电铜箔的光面电沉降铜箔,其面临着以下几个问题:

[0114] 首先,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何避免改变其厚度(高性能锂电铜箔要求,厚度在 $\pm 5\%$ 以内);

[0115] 其次,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何保持光面的光泽度、粗糙度。

[0116] 再次,在铜箔表面再电沉积薄铜箔时,如何保持铜箔的强度、延伸率。

[0117] 只有上述三个问题都能够被避免时,才有研究翘曲性能的可能性。

[0118] 基于上述认识,进行了若干试验研究。

[0119] 第一,双光6微米锂电铜箔的研究。

[0120] 采用现有技术在阴极辊得到双光6微米高强电解铜箔,在阴极辊上将双光6微米的高强锂电铜箔剥离后,然后将通过翘曲处理槽3进行处理,最后在经过防氧化槽。

[0121] 为了研究不同工艺条件下的影响,针对以下8组试验制成的铜箔进行了相关试验。

[0122] 1) 母卷(即未经过翘曲处理槽的铜箔);

[0123] 2) 阳极板电流密度为 $750\text{A}/\text{m}^2$ 、 $850\text{A}/\text{m}^2$ 、 $1000\text{A}/\text{m}^2$ 、 $1100\text{A}/\text{m}^2$ 、 $1200\text{A}/\text{m}^2$ 、 $1500\text{A}/\text{m}^2$ 、 $2200\text{A}/\text{m}^2$ 情形下的铜箔。

[0124] 上述8组试验的数据对比见表2(采用附图1的设备)。

[0125] 由表2可知:电流密度在 $1100\text{A}/\text{m}^2$ 具有良好的效果。可以看成,随着电流密度的增加,翘曲得到了很好的控制,即针对6微米铜箔而言,光面进行电镀铜,对于翘曲有着较佳的效果。

[0126] 同时,电流密度越高,铜箔的光面粗糙度在增加,但是,光面的 R_a 、 R_z 值与电流密度并非简单的线性关系;在电流密度在 $1200\text{A}/\text{m}^2$ 以上,光面的 R_a 、 R_z 值有了显著的上升,而电流密度在 $1100\text{A}/\text{m}^2$ 以下时,光面的 R_a 、 R_z 值变化不大。但是,在电流密度在 $1200\text{A}/\text{m}^2$ 以上,光面的粗糙度显著上升,不再满足客户的要求。

[0127] 同时,在电流密度在 $1200\text{A}/\text{m}^2$ 以上,铜箔的厚度也超过了母箔的 2% 。

[0128] 表2第一组试验

[0129]

	母卷	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
		25	52.16	5.82	443	7.8	0.26	1.37	0.19	0.98
第一、第二阳极板 电流密度 A/m ²	线速度 (m/min)	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
750	30	20	52.34	5.84	447	8.0	0.26	1.39	0.18	0.96
850	30	15	52.57	5.87	445	7.9	0.27	1.41	0.17	0.97
1000	30	11	52.72	5.88	442	8.1	0.26	1.38	0.17	0.96
1100	30	6	52.98	5.91	443	7.8	0.27	1.36	0.18	0.96
1200	30	5	53.23	5.94	445	8.1	0.32	1.50	0.19	0.97
1500	30	4	53.45	5.96	445	7.9	0.40	1.72	0.19	0.98
2200	30	4	53.59	6.05	445	8.0	0.45	1.79	0.20	0.97

[0130] 表3第二组试验

[0131]

	母卷	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
		25	52.16	5.82	443	7.8	0.26	1.37	0.19	0.98
第一、第二阳极板 电流密度 A/m ²	线速度 (m/min)	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
750	30	20	52.28	5.83	445	8.0	0.26	1.39	0.18	0.96
850	30	14	52.47	5.86	445	7.9	0.27	1.41	0.17	0.97
1000	30	8	52.63	5.87	443	8.1	0.26	1.38	0.17	0.96
1100	30	5	52.82	5.90	446	7.8	0.27	1.36	0.18	0.96
1200	30	5	53.02	5.92	442	7.9	0.32	1.48	0.18	0.96
1500	30	3	53.27	5.95	445	8.0	0.38	1.54	0.18	0.97
2200	30	2	53.40	6.07	446	8.0	0.42	1.67	0.19	0.98

[0132] 铜箔的光面进行电沉积,可以采用附图1、附图2两种设计。表3采用了附图2的工艺,即光面朝上、糙面朝下放置,铜箔经过导向通电辊2进入到翘曲处理槽体中3,经过液下辊3-4,然后离开翘曲处理槽体中3。

[0133] 第一阳极板3-2、第二阳极板3-3分别与铜箔的光面对应,且设置在翘曲处理槽体的两侧;翘曲处理槽3的第一阳极板3-2、第二阳极板板3-3与电源的正极连通、导向通电辊2与负极连通,由于在翘曲处理槽内有硫酸铜溶液,光面会电镀一层微量铜离子,使得铜箔光面晶型更加趋于规整化,从而使得强度提升,达到拉伸翘曲效果,在经过防氧化槽处理

和烘干后进行收卷。

[0134] 由表3可知:总体而言,附图2的设计,要较附图1的设计更佳。电流密度变化对翘曲的影响大小更大,在电流密度在1000-1100A/m²具有良好的效果;在电流达到1500A/m²,光面的粗糙度产生明显变化,有显著的粗化效应。

[0135] 总结表2-3可知,采用附图2的设计,相比较于附图1的设计更佳;在电流密度为1100A/m²时,母箔的性质不会有太多的变化,特别是:光面粗糙度并没有显著的粗化,仍然保持了“双光”的特性,此外,对于强度、厚度、延伸率均未产生明显的影响。

[0136] 第二,双光8微米锂电铜箔的研究。

[0137] 采用现有技术在阴极辊得到双光8微米高强电解铜箔,在阴极辊上将双光8微米的高强锂电铜箔剥离后,然后将通过翘曲处理槽3进行处理,最后在经过防氧化槽。

[0138] 表4第三组试验

	母卷	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μm)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
		24.2	72.25	8.06	443	7.9	0.26	1.39	0.17	0.96
第一、第二阳极板 电流密度 A/m ²	线速度 (m/min)	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μm)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
750	30	20	72.52	8.09	445	8.5	0.28	1.40	0.18	0.95
850	30	14	72.57	8.10	445	7.9	0.26	1.42	0.18	0.97
1000	30	11	72.81	8.13	440	8.6	0.26	1.36	0.17	0.97
1100	30	6	72.94	8.14	443	7.6	0.27	1.37	0.17	0.96
1200	30	6	73.27	8.18	445	7.9	0.31	1.42	0.18	0.97
1500	30	4	73.43	8.20	447	7.9	0.35	1.48	0.18	0.98
2200	30	4	73.62	8.27	448	8.0	0.40	1.59	0.19	0.98

[0139]

[0140] 为了研究不同工艺条件下的影响,针对以下8组试验制成的铜箔进行了相关试验。

[0141] 1) 母卷(即未经过翘曲处理槽的铜箔);

[0142] 2) 阳极板电流密度为750A/m²、850A/m²、1000A/m²、1100A/m²、1200A/m²、1500A/m²情形下的铜箔。

[0143] 采用附图1的设备,上述8组试验的数据对比见表4。

[0144] 从表4可知:在电流密度在1100-1200A/m²具有良好的效果;在电流密度达到1100A/m²以上,继续增加电流密度,不会对翘曲量有更大的影响;而与6微米类似,电流密度达到1500A/m²时,光面会产生显著的粗化现象。

[0145] 同样的8微米铜箔,采用附图2的设备进行处理,对比结果见表5。

[0146] 从表5可知:在电流密度在1100-1200A/m²具有良好的效果;在电流密度达到1100A/m²以上,继续增加电流密度,不会对翘曲量有更大的影响;而与6微米类似,电流密度达到1500A/m²时,光面会产生一定的粗化现象。

[0147] 表5第四组试验

	母卷	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
		24.2	72.25	8.06	443	7.9	0.26	1.39	0.17	0.96
第一、第二阳极板 电流密度 A/m ²	线速度 (m/min)	翘曲 (mm)	克重 (g/m ²)	厚度 (μ m)	抗拉强度 (N/m ²)	延伸率 (%)	光面 Ra	光面 Rz	毛面 Ra	毛面 Rz
750	30	20	72.49	8.09	445	8.0	0.27	1.40	0.18	0.97
850	30	15	72.55	8.10	443	8.1	0.27	1.41	0.19	0.97
1000	30	10	72.64	8.11	443	7.9	0.28	1.38	0.18	0.98
1100	30	6	72.80	8.13	446	7.8	0.27	1.39	0.18	0.96
1200	30	5	73.01	8.15	447	8.0	0.30	1.43	0.19	0.96
1500	30	4	73.24	8.17	445	8.0	0.35	1.47	0.18	0.97
2200	30	2	73.46	8.29	445	8.0	0.39	1.58	0.19	0.98

[0148] 对比上述4组试验,可以发现:对于不同厚度的铜箔,在光面进行电镀铜离子,可以有效的降低翘曲量;并且,随着电流密度的增大,翘曲量越低;其原理是通过在翘曲背面(光面)进行表面电镀工艺,达到有效降低目前超薄电解铜箔生产过程中产生的应力(主要是降低光面的应力)。然而,随着电流密度的增加,光面的粗糙度越来越大(类似与粗化处理)、且面密度也有一定的变化。

[0149] 同时发现:采用附图2的设备工艺处理,要较附图1更佳。其原因是:附图2不仅仅对翘曲背面(S面)进行电镀,而且还对翘曲面(M面)进行拉伸,从试验结果来看,其防翘曲效果更佳。

[0150] 同时发现:对于不同厚度的母箔而言,合适的电流密度范围有些许差异,但是总体而言,1100A/m²附近均能够取得最佳的效果。

[0151] 同时发现:对于不同厚度的母箔而言,采用本申请的工艺处理后得到的电解铜箔而言,M面的粗糙度指标Ra、Rz变化基本与电流密度的变化关系不大;而S面的粗糙度指标Ra、Rz变化是:电镀处理中的电流密度为1100A/m²以下时,两者基本不变,而在电镀处理中的电流密度为1200A/m²以上,两者迅速增长。

[0152] 同时,在上述4组试验中发现:在不同的试验中,铜箔的毛面的亮度变化不大;而铜箔的光面的亮度与电镀电流关系密切,其关系也为非线性,以第一组试验为例,母箔的光面的亮度为277GU,随着电流的增大,总体而言,子箔的光面的亮度呈下降趋势;但是在电流密度小于1500A/m²时,上述下降值有限(1500A/m²时,子箔的光面的亮度为170GU);而在电流密度大于1500A/m²,下降值陡然增大,例如:在电流密度2200A/m²处理后,子箔的光面的亮度只有50GU。同时,通过其他三组也发现,子箔的光面的亮度与电镀电流呈非线性关系。

[0153] 基于试验发现,在电镀电流密度小于1500A/m²得到的结果,母箔的光面的光泽度-子箔的光面的光泽度 \leq 150GU,且子箔的光面的光泽度为100GU~400GU。

[0155] 特别的,在电镀电流密度 $1100\text{A}/\text{m}^2$ 时,母箔的光面的光泽度-子箔的光面的光泽度 $\leq 50\text{GU}$,且所述子箔的光面的光泽度为 $150\text{GU}\sim 200\text{GU}$ 。

[0156] 需要说明的是,上述光泽度的量测均是在 60° 入射角量测得到的。

[0157] 需要说明的是:

[0158] 翘曲的测量方式为:使用圆盘取样器,取样 $100\times 100\text{mm}$ 圆形箔,毛面向上,将铜箔放置固定平台上,使用钢板尺测量翘曲(即测量翘曲的最大高度)。

[0159] 而单位面积质量(对应表2-5中的克重)抗拉强度、延伸率、表面粗糙度的测量方式则均按照DB44/T 837—2010检验测试。

[0160] 以上所举实施例为本发明的较佳实施方式,仅用来方便说明本发明,并非对本发明作任何形式上的限制,任何所属技术领域中具有通常知识者,若在不脱离本发明所提技术特征的范围,利用本发明所揭示技术内容所作出局部更动或修饰的等效实施例,并且未脱离本发明的技术特征内容,均仍属于本发明技术特征的范围。

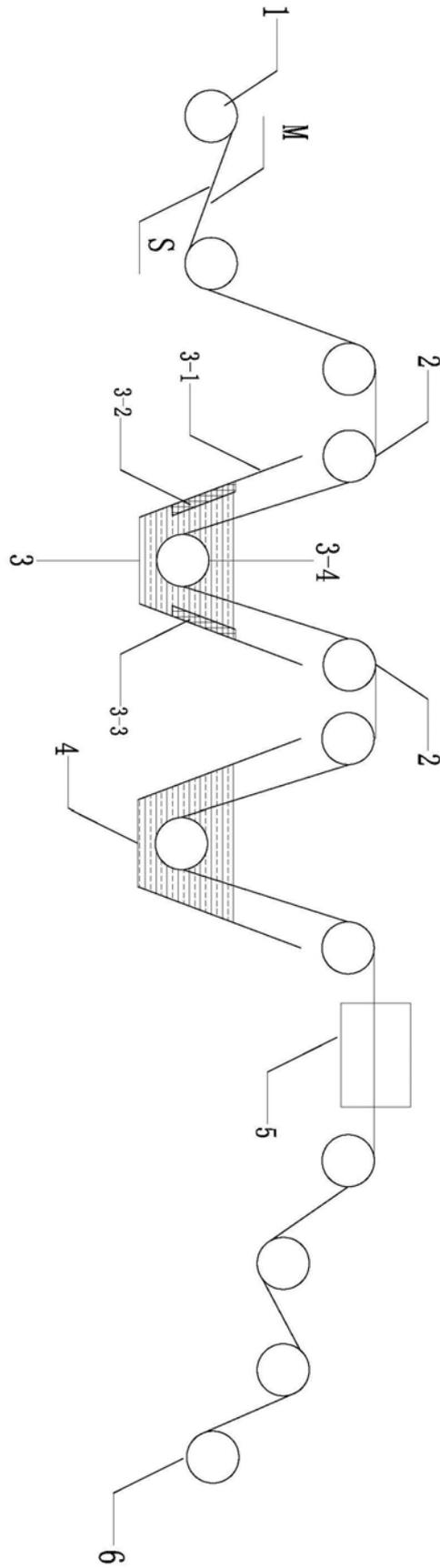


图1

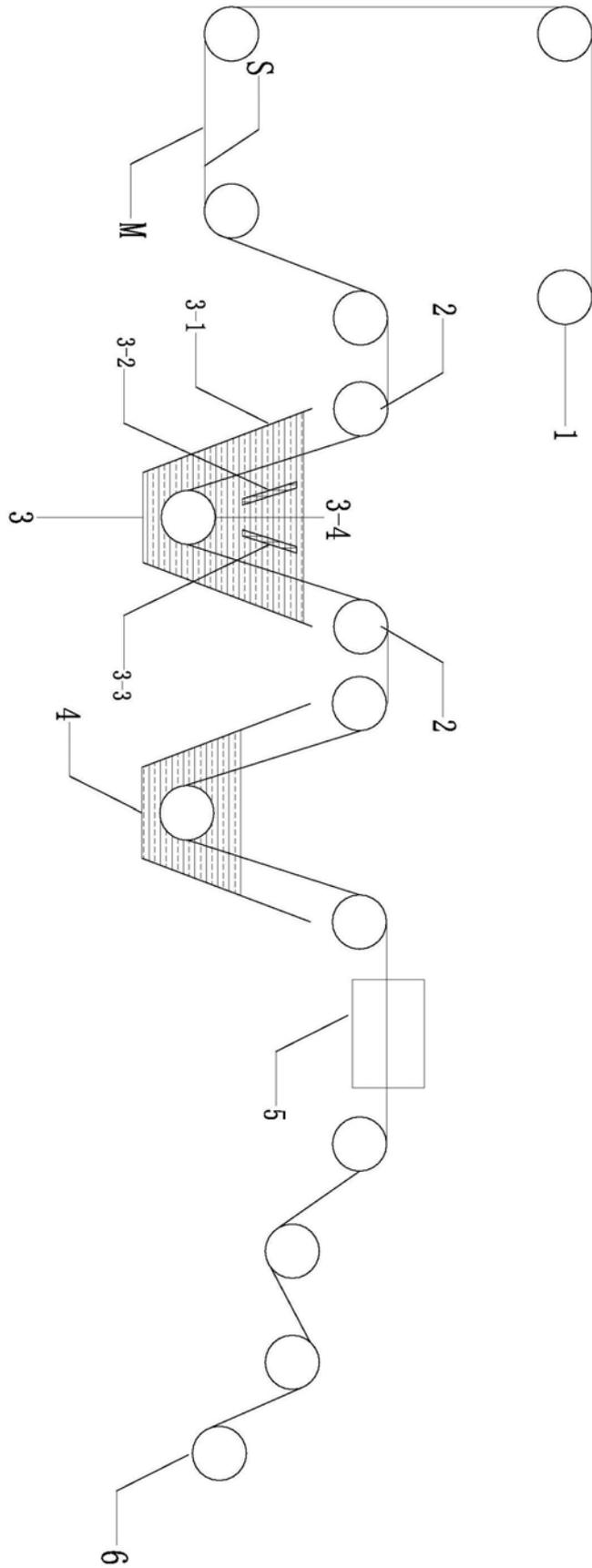


图2

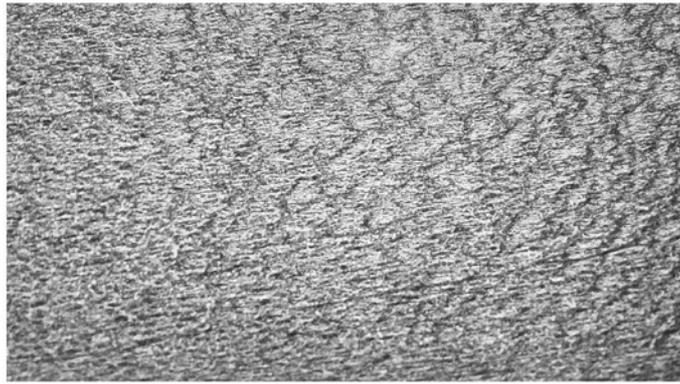


图3

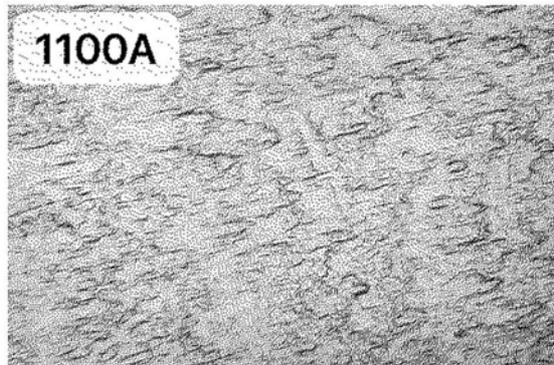


图4

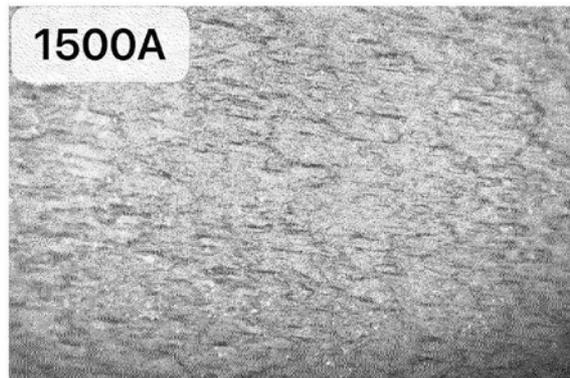


图5

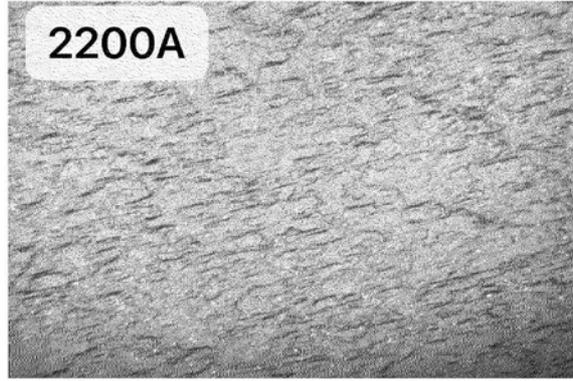


图6