

舒永琪,胡斌,李武,等.多巴胺改性制备聚丙烯基复合铜基锂电池集流体[J].盐湖研究,2025,33(6):1-10.

Shu Y Q, Hu B, Li W, et al. Polypropylene-Based copper current collector for lithium-ion batteries via dopamine surface modification[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(6): 1-10.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2025015

CSTR:32273.14;j.yhyj.2025015

多巴胺改性制备聚丙烯基复合铜基锂电池集流体

舒永琪^{1,2,3}, 胡斌^{1,2*}, 李武^{1,2}, 索玲^{1,2}, 张波^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:研究通过使用贻贝仿生法对聚丙烯(PP)隔膜进行改性,增强PP隔膜表面亲水性,引入大量亲水性基团,然后通过化学镀铜的方式将PP隔膜进行金属化,制备出Cu/PDA/PP集流体。随后通过XRD、XPS、SEM等表征手段对该复合集流体进行了结构表征,同时考察了不同多巴胺改性时间、不同化学镀时间下各样品的性能,确定了最佳的制备条件,最后验证了Cu/PDA/PP集流体的电化学性能。实验表明在多巴胺改性12 h、化学镀10 min的条件下制备的Cu/PDA/PP集流体具有优异的柔韧性与结合力,同时所制备的复合集流体在60°的弯折角度下成功弯折100 000多次,并且面密度仅为2.476 mg·cm⁻²。电化学测试中该复合集流体具有与商业铜箔相似的充放电曲线,两者在0.5 C倍率下都保持着>99.5%的比容量保持率,Cu/PDA/PP集流体展现出了替代传统铜箔的巨大潜力。

关键词:多巴胺改性;锂离子电池;聚丙烯;轻量化;集流体

中图分类号: TB333; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2025)06-0001-10

塑料表面金属化工工艺的发展,使其可大规模应用于锂离子电池集流体。金属化塑料集流体通过将塑料与金属结合,以提高材料的性能和功能。金属化塑料集流体相较于商业金属集流体具有重量轻的显著特点,同时还具有良好的耐腐蚀性、热绝缘性、电绝缘性、减震性能和更好的经济效益^[1]。这种塑料-金属复合集流体(MPCC)在许多领域内都展现出了良好的应用前景^[2],尤其是在航空航天、低通经济、电子和汽车行业。

MPCC是一种多层复合集流器,其金属层的夹层结构沉积在聚合物膜的两侧,具有良好的轻质和柔韧性。PP作为锂离子电池领域公认的安全稳定基材,不仅在极端环境下性能稳定,而且成本低廉,是制备塑料-金属复合集流体的最佳选择。现在,PP薄膜已经可以用成熟的技术很容易地制造出来,并且在锂离子电池中作为隔膜的稳定性已经得到了深入的证实,因此已经被考虑用于MPCC的制造^[3]。然而,PP的分子结构过于简单,没有任何官能团进行化学键^[4]。在铜的化学电化学沉积过程中,疏水性PP

表面很难被水电解质附着,导致生成的金属铜^[5]的附着力较弱。在镀铜之前,研究人员通常通过共混^[6]、填充^[7]或接枝^[8]等方式对PP表面进行功能化。据报道,接枝已被证明是比较有效的,包括熔融接枝^[9]、溶液接枝^[10]、固相接枝^[11]、悬浮接枝^[8]和辐照接枝^[12]。而接枝前必须进行亲水性预处理,因为NaOH和KMnO₄^[13]等的腐蚀性会对PP膜造成损伤,导致MPCC的力学性能严重下降。而且,接枝法仅限于对PP颗粒或纤维的简单处理,不适用于大面积PP膜的精细均匀改性。

作者团队尝试寻找一种PP基底来增强聚合物层与金属层间的界面结合力。这个基底需要较大的粗糙度与表面积,来增强基底与金属层之间的黏结强度,电池中常用的PP隔膜具有良好的通孔结构,便于表面铜层的锚定作用,这种有机聚合物和金属之间没有很强的化学相互作用,黏附主要是由于金属层在基材空腔中的机械锚定^[3,14]。PP隔膜虽然具有良好的通孔结构,可作为化学镀铜层的锚定点以增强基底与铜层的结合力,但PP隔膜过强的非极性

收稿日期:2025-02-18;修回日期:2025-03-13

基金项目:青海省科技厅基础研究计划项目(2023-ZJ-758)

作者简介:舒永琪(2000—),男,在读硕士,研究方向:材料电化学。Email:17807058990@163.com。

通信作者:胡斌(1980—),男,博士,研究员,主要从事盐湖资源分离过程热力学、电解质溶液物理化学性质及理论模型研究。Email:hubin@isl.ac.cn。

特性导致 Ag^+ 、 Pb^{2+} 等贵金属难以附着并形成催化晶核,即使使用锌离子电池中的 PP 隔膜效果依旧并不理想。

在自然界中,贻贝可以用足跖骨牢牢地附着在海岸岩石和船体表面,足跖腺细胞分泌大量的贻贝足蛋白 5(Mfp-5)。Mfp-5 的氨基酸序列表明,1-3,4-二羟基苯丙氨酸(L-DOPA)和赖氨酸残基在贻贝与各种底物的强黏附中起着至关重要的作用^[15]。除了通过化学键进行吸附外,贻贝还通过形成非常薄的斑块状薄膜,将足骨和基底结合在一起,从而在物理上增强它们的黏附性,适用于几乎所有材质和形状的表面,应用范围极广。

受海洋贻贝物理结合机制的启发,我们设计了一种仿生方法,在化学镀铜之前对 PP 隔膜进行表面功能化。多巴胺(DA)与左旋多巴结构相似,可以在 PP 隔膜表面形成一层复合膜^[16]。DA 是一种小分子化合物,同时含有儿茶酚和氨基。在空气中和弱碱性条件下,它经过氧化聚合和交联形成一种多酚聚合物,称为黏接聚多巴胺(PDA)^[17,18]。PDA 层增强了 PP 膜表面亲水性,同时引入大量活性官能团^[19],有利于 PP 隔膜进一步完成表面金属化。将制备的塑料-金属复合集流体(Cu/PDA/PP)与 8 μm 的传统铜箔进行比较,评价其在减轻重量方面的改进,并将其组装成半电池作为阳极集流体,以探究其对锂离子电池电化学性能的影响。

1 实验

1.1 主要实验试剂和药品

聚丙烯隔膜(电池级),科路得;盐酸多巴胺(>98%),北京沃凯;Tris(99.9%),塞尔玛;氢氧化钠与盐酸均购自天津大茂化学;酒石酸钾钠、乙二胺四乙酸二钠、硫酸铜和硫酸镍均来自麦克林。电解液(电池级)购自深圳新宙邦。

1.2 Cu/PDA/PP 集流体的制备

贻贝仿生法制备 Cu/PDA/PP 集流体的实验步骤如下。

配置多巴胺包备液。首先将 2 g/L 的盐酸多巴胺置于 Tris 缓冲溶液中,利用 37% 浓盐酸调节溶液 pH 为 8.5。然后采用浮膜法将 PP 隔膜(6 cm × 6 cm)放置于 33 mL 多巴胺包被液中,移入恒温振荡箱中,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r/min 条件下振荡一定时间。最后将改性后的 PDA@PP 隔膜用去离子水和乙醇清洗烘干。

配置化学镀液(ECD):成分为 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (24 g/L)、EDTA-2 Na(2 g/L)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8 g/L)、 NiSO_4 (2 g/L)、2,2-联吡啶(10 mg/L)、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (20 mg/L)、NaOH(10 g/L)。将催化墨水与去离子水以 1:2 的比例稀释,随后将 PDA@PP 薄膜浸入稀释液后放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 15 min。将烘干后的 PDA@PP 薄膜浸入 40 mL ECD 中,加入 240 μL 甲醛,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min 的条件下反应一定时间,将薄膜依次用去离子水、无水乙醇清洗、干燥。Cu/PDA/PP 集流体制成后置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中备用并分析。本研究进行了多巴胺改性时间、化学镀铜时间等单因素实验,以确定最佳 Cu/PDA/PP 的集流体最佳制备条件。

1.3 表征及电化学测试

使用 TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜(SEM)拍摄样品微观形貌、能谱 mapping 等,形貌拍摄时加速电压为 3 kV,能谱 mapping 拍摄时加速电压为 15 kV,探测器为 SE2 二次电子探测器。利用 PANalytical B.V., X' PRO Pert X 射线衍射粉末仪(XRD)确定样品的晶体结构与组成,测试时使用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 线,波长 λ 为 1.540 56 $\text{\AA}$,扫描角度 2θ 为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。通过 Thermo Scientific K-Alpha XPS 分析样品的表面价态及成分,以 $\text{Al K}\alpha$ 射线为激发源,光斑大小为 400 μm ,工作电压为 12 kV,灯丝电流为 6 mA;全谱扫描功能为 150 eV,步长 1 eV;窄谱扫描通能为 50 eV,步长 0.1 eV。利用 Thermo Electron Nexus 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行络合物特征官能团的表征测试。采用德国 Dta Physics 仪器公司的 OCA 30 型接触角测量仪测试接触角。采用四探针电阻率测试仪测试所有样品的电导率。

利用 NEWARE 电池测试系统,对组装好的 CR2032 纽扣半电池进行 0.001 ~ 1.5 V 室温下的充放电循环和倍率性能测试。在 CHI660E 电化学工作站中进行 EIS 测试,EIS 测试的频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 改性对镀铜 PP 外观的影响

相较于普通 PP 隔膜,本研究选择了更为亲水的锌离子电池亲水隔膜,是为了增强多巴胺改性效果。图 1(a、b)为未改性的亲水 PP 隔膜的正反面,并直接

对 PP 隔膜进行了化学镀铜,此时的 PP 隔膜整体呈现活化敏化后的黄色,只有少量区域内出现了部分铜层斑点,虽然出现的铜层并不连续、均匀,但是结合力依旧牢固,使用胶带也难以分离,证明了 PP 隔膜孔洞结构对铜层极强的锚定作用。图 1(c)为多巴胺改性后的 PP 隔膜通过化学镀铜制备的 Cu/PDA/PP 集流体,此时 Cu/PDA/PP 集流体表面光滑透亮,呈现出铜的金属光泽,并且相较于未改性的 PP 隔膜, Cu/PDA/PP 集流体表面铜层更为均匀完整,由于 PP 隔膜本身结构特性,铜层完美与聚合物基底结合在一起。如图 1(a,c)的 SEM 图所示,改性前后对 PP 隔膜表面铜层形貌影响不大,都由细小的铜颗粒组成。

将完成 Cu/PDA/PP 集流体弯折,制成了小猫的“伊丽莎白圈”或心形,都充分地表现了 Cu/PDA/PP 集流体优异的柔韧性以及在柔性电池中的巨大潜力,并且,弯折后的 Cu/PDA/PP 集流体保持着闪亮的金属光泽,铜层与 PP 隔膜并未出现分离的现象,证明了 Cu/PDA/PP 集流体达到了预期效果,表现出了优异的结合力[图 1(d)]。中将 Cu/PDA/PP 集流体放置于树叶上,树叶并未发生形变,表明了 Cu/PDA/PP 集流体具有轻量化的特点[图 1(f)]。

2.1.2 最佳改性时间的选择

考虑到多孔结构的优势,我们对亲水性 PP 隔膜进行了多巴胺改性,观察不同改性时间对于 PP 隔膜的影响,可以看出随着时间的延长, PDA/PP 的颜色

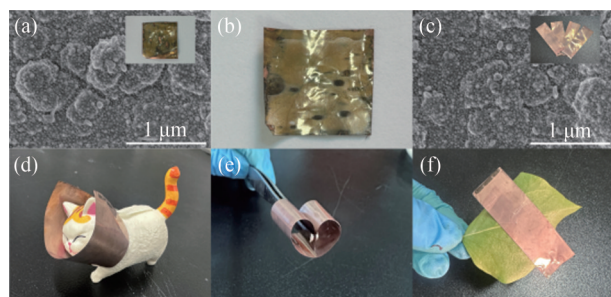


图 1 (a)和(b)未处理过的亲水 PP 隔膜直接进行化学镀铜的 SEM 图与实物图; (c)利用贻贝仿生法制备的 Cu/PDA/PP 集流体 SEM 图与实物图; (d) Cu/PDA/PP 集流体制作的小猫“伊丽莎白圈”; (e)“心形”Cu/PDA/PP 集流体; (f)树叶上的 Cu/PDA/PP 集流体

Fig. 1 (a) and (b) the SEM images and physical photos of unmodified hydrophilic PP separators subjected to chemical copper plating; (c) the SEM images and physical photos of Cu/PDA/PP current collectors prepared via a biomimetic mussel-inspired method. (d) Kitten “Elizabeth Circle” made by Cu/PDA/PP collector system; (e) “heart-shaped” Cu/PDA/PP current collector; (f) Cu/PDA/PP current collector on leaves

从乳白色逐渐变为黑灰色,同时愈发明亮出现了金属光泽。电镜图中可以明显观察到随着时间的延长, PP 隔膜表面上的聚多巴胺颗粒逐渐增多。未改性时, PDA/PP-0 h 的通孔完整明显,当改性时间达到 4 h 后, PDA/PP-4 h 表面覆盖少量聚多巴胺薄膜,并有部分聚多巴胺颗粒聚集,但未堵塞通孔。随着时间增多,聚多巴胺薄膜逐渐扩张,并伴随大量聚多巴胺颗粒。在 PDA/PP-12 h 的电镜图中可以看到,此时聚多巴胺薄膜开始逐渐覆盖 PP 隔膜通孔,随着时间延长, PDA/PP-24 h 的部分通孔已被明显覆盖(图 2)。

化学镀后, PDA/PP 的颜色由黑灰色变为铜黄色,同时可以观察到 Cu/PDA/PP 表面呈现出光亮且完整的铜层。值得注意的是,活化步骤后, PDA 改性后的膜表面均匀地负载了大量的 Ag 等贵金属颗粒,为化学镀提供了大量活性位点,从根本上优化了化学镀的步骤,因此该方法不仅适用于化学镀铜,也适用于化学镀镍、铜、钴、银、金、锡等。此外, Cu/PDA/PP 的表面由细小的 Cu 晶粒密集堆积而成,因此比商业铜箔的表面更为粗糙,细小的 Cu 晶粒提高了镀层的表面粗糙度,从而与活性材料形成更大的结合面积,有效地降低了电池电阻。

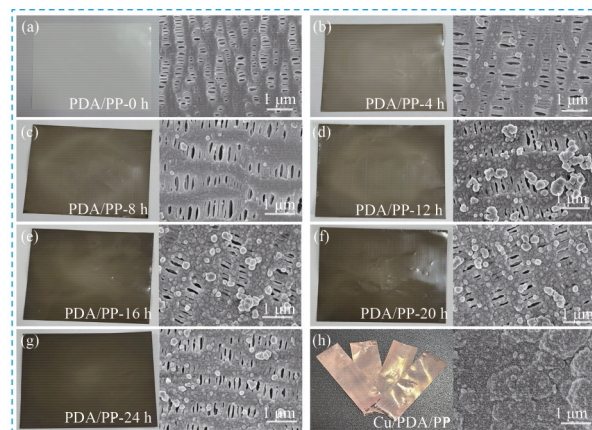


图 2 (a)PDA/PP-0 h、(b)PDA/PP-4 h、(c)PDA/PP-8 h、(d)PDA/PP-12 h、(e)PDA/PP-16 h、(f)PDA/PP-20 h、(g)PDA/PP-24 h、(h)Cu/PDA/PP 集流体的实物图与 SEM 图

Fig. 2 Physical and SEM images

通过 ATR-FTIR 研究了多巴胺改性 PP 隔膜的化学成分随时间的变化趋势。如图 3(a)所示,对于纯 PP 隔膜,在 2949.47 cm^{-1} 、 2917.52 cm^{-1} 、 1455.38 cm^{-1} 、 1375.49 cm^{-1} 处显示出特征峰。其中在 2900 cm^{-1} 附近的强吸光度是由于 CH_2 的脂肪族 C-H 拉伸振动引

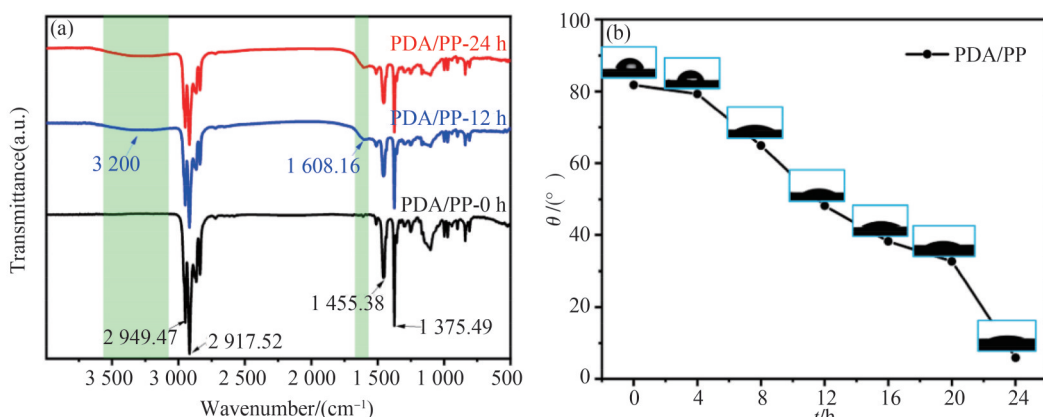


图3 (a)PDA/PP-0h, PDA/PP-12 h与 PDA/PP-24 h的 ATR-FTIR 光谱; (b)不同改性时间下的 PDA/PP 水接触角, 插图为 PDA/PP 隔膜上对应的水滴照片

Fig. 3 (a) ATR-FTIR spectra of PDA/PP-0h, PDA/PP-12h and PDA/PP-24h; (b) PDA/PP water contact angle at different modification times, illustrated by the corresponding water drop photo on the PDA/PP diaphragm

起的,而在 1400 cm^{-1} 处的吸光度是由面内弯曲引起的^[20],证明了本研究所使用的亲水 PP 隔膜的主要成分是聚丙烯。经过 PDA 改性后,与纯 PP 隔膜相比, PDA/PP-12 h 薄膜除了 PP 本身应有的特征峰外,在大约 3200 cm^{-1} 处检测到宽带,这可以归属于 PP 薄膜表面的聚多巴胺中存在很强的-OH 和 N-H 键的拉伸。除此之外在 1600 cm^{-1} 处的峰归因于芳香环中 C=C 共振振动和 N-H 弯曲振动的重叠; 1506 cm^{-1} 处的峰归于 N-H 剪切振动^[19]。此外, PDA/PP-24 h 在 1608.16 cm^{-1} 与 3200 cm^{-1} 处也表现了相同的特征峰,并且相较于 PDA/PP-12 h 更为明显。PDA/PP 的 ATR-FTIR 进一步证实了 PDA 被成功覆盖在了 PP 隔膜的表面,并且随着改性时间增加改性效果越好。PP 隔膜与 PDA/PP 光谱中的 PP 薄膜特征波段相似,该结果表明,聚多巴胺涂层并未破坏 PP 薄膜的固有结构,同时还成功引入亲水性官能团。

图 3(b)通过固滴法考察了反应时间对隔膜润湿性的影响。未改性的 PP 隔膜虽然亲水,但接触角仍有 81.75° ,但在经过 PDA 功能化 12 h (PDA/PP-12 h) 后接触角降至 48.13° ,当反应时间达到 24 h 后接触角变为 5.95° 。亲水性的提高可以提升化学镀敏化、活化步骤中 Ag、Pd 等贵金属晶粒的附着量,同时考虑到 PP 隔膜通孔结构的锚定作用对铜层结合力的影响,在尽量增强亲水性的同时要保持 PP 隔膜基底的基本结构,因此选择 PDA/PP-12 h 为最佳改性时间,后续都使用 PDA/PP-12 h 进行实验。

2.1.3 最佳化学镀时间的选择

本研究利用化学镀铜的方法对 PDA/PP 膜进行表面金属化。金属层厚度的降低,会导致 MPCC 导电性差,电阻增加。因此,通过分析不同化学镀时间下复合集流体的电阻变化来选择最佳金属化时间。考虑到化学镀液的稳定性以及化学镀反应速率的因素,选择 5 ~ 10 min 内制备的 Cu/PDA/PP 进行表征。随着化学镀时间的延长,PP 隔膜双面的铜层逐渐增厚,因此 Cu/PDA/PP 的面密度也逐渐增加,当时间达到 10 min 时, Cu/PDA/PP 的面密度达到了 $2.96\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时,由于 6 min 前 Cu/PDA/PP 表面铜层过薄,超过仪器可测量范围。但随着化学镀时间的延长, PDA/PP 隔膜表面铜层的增多, Cu/PDA/PP 的电阻由 6 min 时的 $3.15\ \Omega$ 降至 10 min 时的 $0.19\ \Omega$ 。考虑到化学镀液稳定性及轻量化需求,选择化学镀 10 min 为最佳金属化时间[图 4(a,b)]。

2.1.4 物相测试

在 Cu/PDA/PP 的 43.29° 、 50.43° 和 74.13° 处观察到了 XRD 峰,对应于金属 Cu 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (JCPDS: 04-0836) [图 5(a)]。这些结果表明,沉积的 Cu 层具有良好的晶体结构,并完全覆盖在 PP 薄膜基底表面。

通过 X 射线光电子能谱分析了原始 PP 隔膜、PDA/PP 和 Cu/PDA/PP 的元素组成与相应价态。在原始 PP 隔膜上只能观察到 C 1s 以及少量 O 1s 的光谱信号,经过改性后的 PDA/PP 中可以观察到 N 1s 的峰,并且 O 1s 的峰值增长明显,这表明改性过程已经成功在 PP 隔膜表面构建了 PDA 沉积层,这与 SEM 图中显示的效果保持一致。其中增长的 O 1s 与

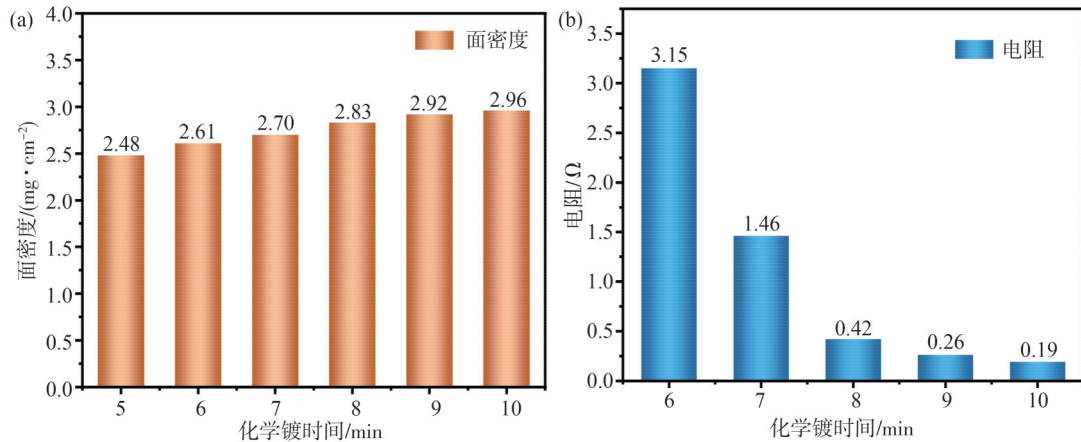


图4 (a)Cu/PDA/PP面密度随化学镀时间的变化;(b)Cu/PDA/PP电阻随化学镀时间的变化

Fig. 4 (a) The change of Cu/PDA/PP surface density with electroless plating time; (b) The change of Cu/PDA/PP resistance with electroless plating time

N 1s 来自沉积在 PP 隔膜表面的 PDA。在 Cu/PDA/PP 上可以观察到明显的 Cu 2p 的光谱信号,证明了 PDA/PP 成功完成了金属化[图 5(b)]。初始 PP 隔膜中仅有 C-C 键。PDA/PP 的 O 1s 曲线可由位于

531.9 eV 和 532.8 eV 处的两个峰拟合而成,分别对应 C=O 键和 OH 键[图 5(c,d)]。PDA/PP 的 C 1s 光谱可由位于 284.8 eV、286.3 eV、287.3 eV 处的三个峰拟合而成,而这三个峰分别对应 C-C 键,C-O 键

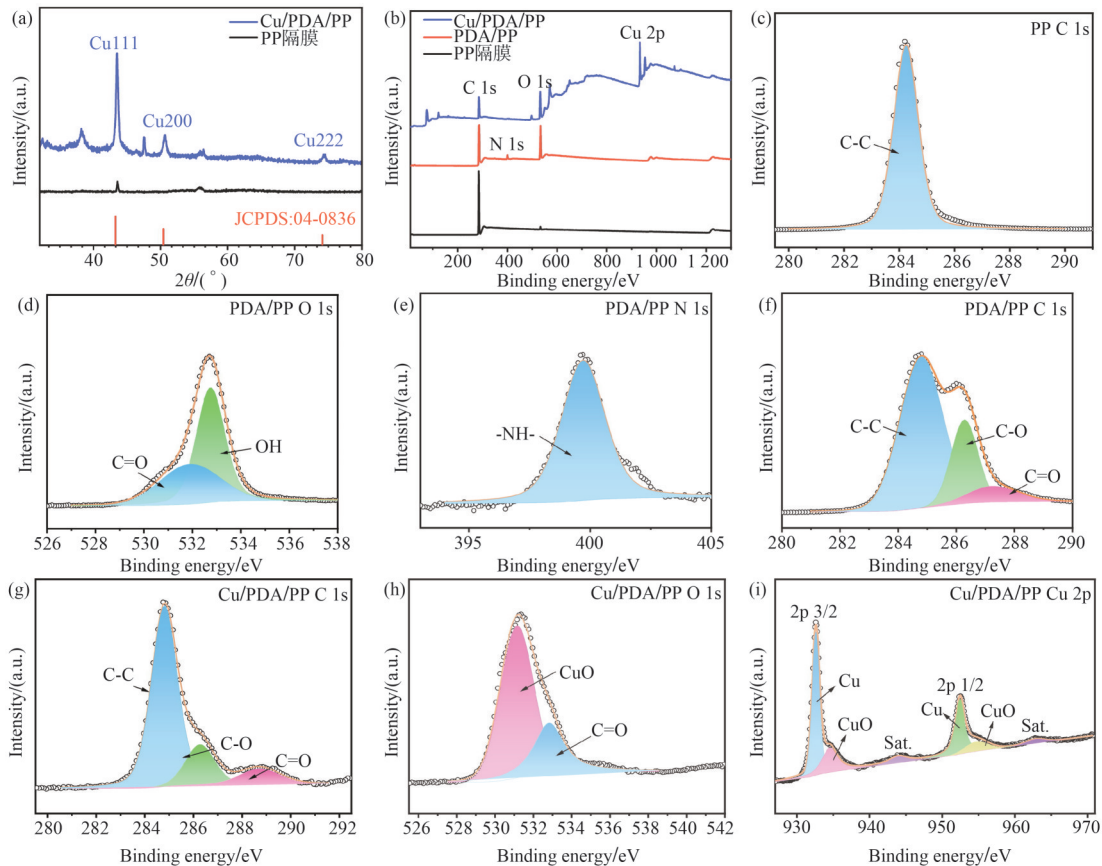


图5 (a)Cu/PDA/PP与PP隔膜的XRD图;(b)原始PP隔膜、PDA/PP和Cu/PDA/PP的XPS全谱图;(c)PP的C 1s谱图;(d)、(e)、(f)为PDA/PP的O 1s、N 1s和C 1s谱图;(g)、(h)、(i)为Cu/PDA/PP的C 1s、O 1s和Cu 2p谱图

Fig. 5 (a) XRD patterns of Cu/PDA/PP and PP membranes; (b) Full XPS spectra of original PP membrane, PDA/PP, and Cu/PDA/PP; (c) C 1s spectrum of PP; (d), (e), (f) O 1s, N 1s, and C 1s spectra of PDA/PP; (g), (h), (i) C 1s, O 1s, and Cu 2p spectra of Cu/PDA/PP

和 C=O 键[图 5(f)]。在图 5(e)中 399.7 eV 的峰属于多巴胺的 -NH- 键。Cu/PDA/PP 集流体的 XPS 图谱中,图 5(h)的 O 1s 峰由金属氧化物 CuO 与 C=O 键拟合而成,证明了表面的铜层成功覆盖在 PP 隔膜的表面。图 5(i)呈现出四个特征峰: Cu 2p 3/2 (932.62 eV)、Cu 2p 1/2 (952.45 eV)、CuO 2p 3/2 (934.53 eV)和 CuO 2p 1/2 (954.73 eV),这些峰表明涂层主要由 Cu 组成,并且在与空气接触时被部分氧化。

2.2 性能测试

未改性的 PP 隔膜的面密度为 $2.21 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,随着改性时间的延长,PDA/PP 的面密度在缓慢增长,这一规律与接触角的变化相符合。当反应时间为 24 h 时,面密度为 $2.476 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,仅仅增长 $0.269 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,可见贻贝仿生法改性 PP 隔膜的高效性[图 6(a)]。PDA/PP-24 h 相较于 PDA/PP-0 h 的面密度变化可忽略,因此贻贝仿生法更符合 MPCC 轻量化的需求。

为了更好地表现 Cu/PDA/PP 集流体的轻量化特点,对不同材料的单位面积质量进行比较,商业铜箔、

化学镀后的 Cu/PDA/PP 和 PP 隔膜分别为 $8.95 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $2.96 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.21 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ [图 6(b)]。利用 PP 隔膜多孔结构制备的 Cu/PDA/PP 要比商业铜箔更加符合锂离子电池轻量化的需求,同时也展现了取代传统铜箔的巨大潜力,在相同面积下,其质量可降低 67.37%,有效提高了锂离子电池的能量密度。

MPCC 相较于商业铜箔具有优异的抗弯折性能,本实验以弯折 60° 为标准,观察 Cu/PDA/PP 集流体与铜箔的抗弯折性能。如图 6(c,d)所示,商业铜箔在弯折 124 次便出现了断裂,而 Cu/PDA/PP 集流体在弯折 100 000 多次后仍未出现折断和折痕,展现了优异的柔性电池集流体潜力。

2.3 电化学测试

将 Cu/PDA/PP 集流体作正极,以锂片为负极组装成半电池进行测试,并与商业 $8 \mu\text{m}$ 铜箔进行对比。商业铜箔与 Cu/PDA/PP 在 0.5 C 恒定充放电电流密度下都表现了不错的循环稳定性,在 100 次循环后,两个电极的比容量保持率都 $> 99.5\%$,其中 Cu/PDA/PP 相较于商业铜箔更为稳定。Cu/PDA/PP 在

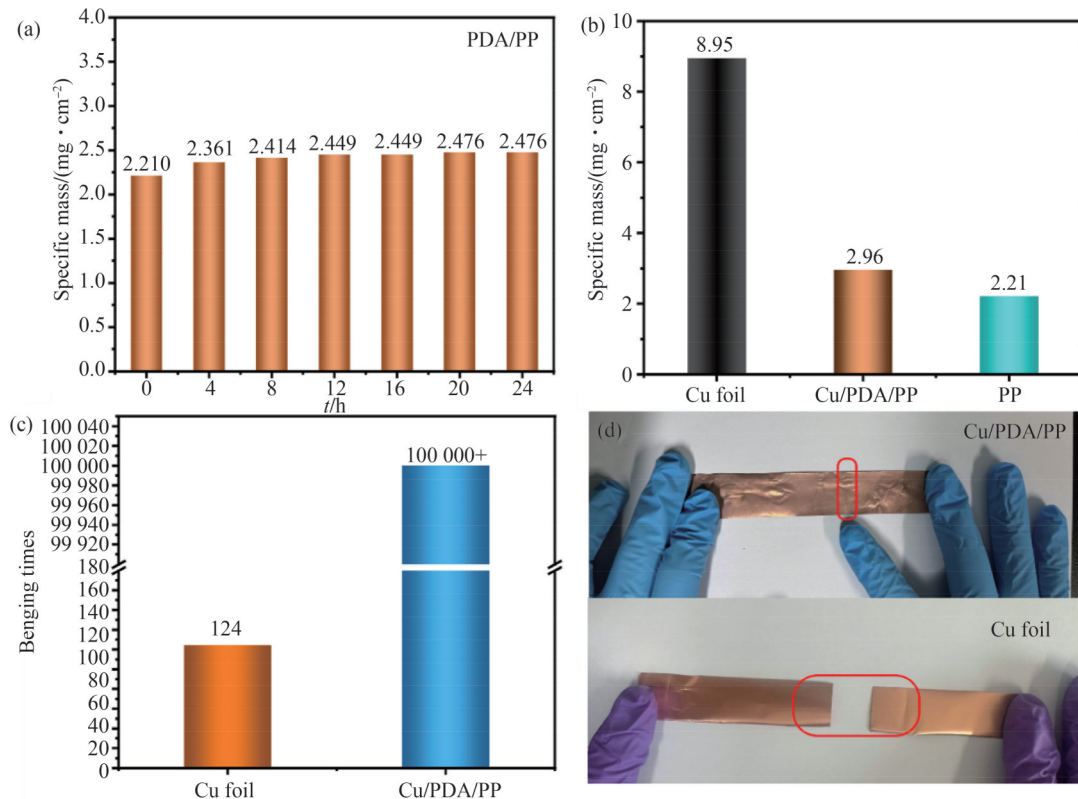


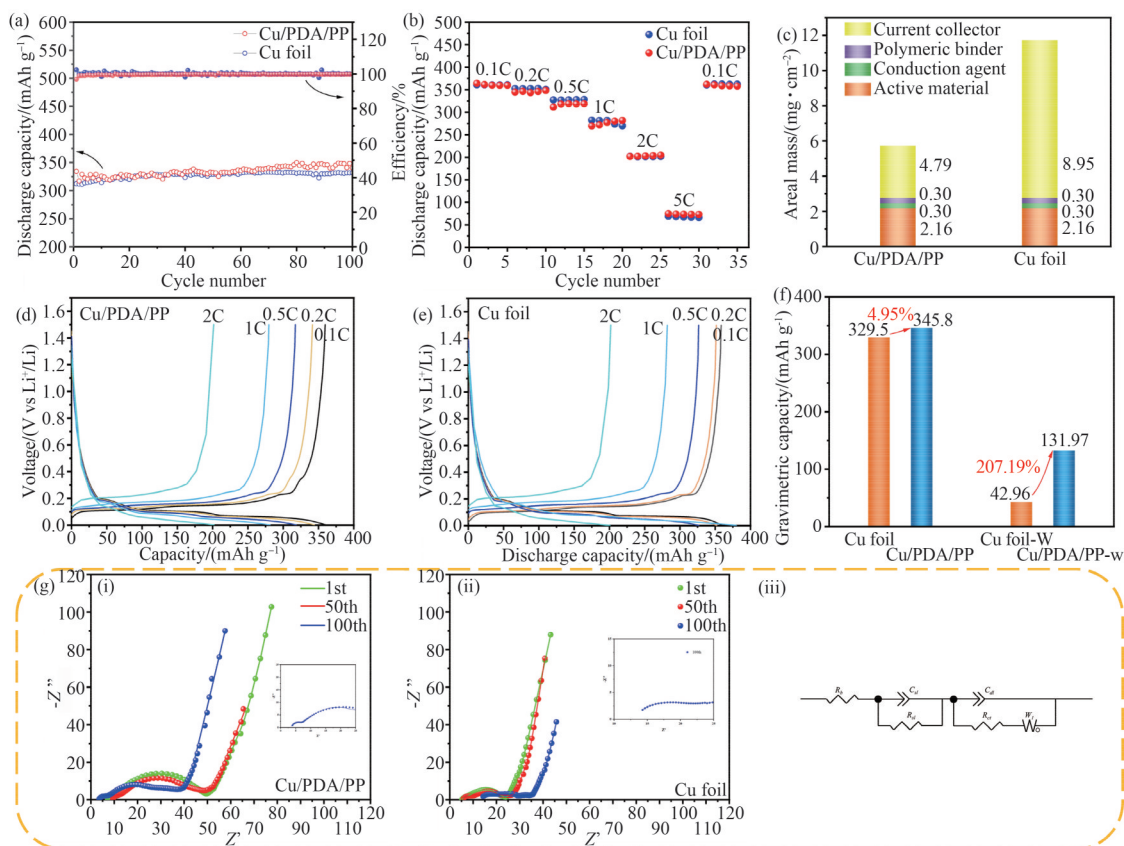
图6 (a)不同改性时间下的PDA/PP面密度;(b)Cu foil、Cu/PDA/PP、PP隔膜的面密度比较;(c)、(d)为Cu foil和Cu/PDA/PP的抗弯折测试

Fig. 6 (a) the surface density of PDA/PP under different modification times; (b) Surface density comparison of Cu foil, Cu/PDA/PP and PP diaphragms; (c) and (d) are flexural tests of Cu foil and Cu/PDA/PP

0.5 C 下的初始放电比容量为 328.6 mAh g^{-1} , 随着循环次数的增长, 放电比容量逐渐增加至 345.8 mAh g^{-1} 左右, 略高于铜箔的 329.5 mAh g^{-1} , 相较之下, Cu/PDA/PP 表现出了替代商业铜箔的巨大潜力[图 7(a)]。

分析了两种电极在不同电流密度下的倍率性能和充放电曲线[图 7(b~e)]。Cu/PDA/PP 与铜箔的充放电曲线相似, 在低倍率下铜箔的放电比容量略高于 Cu/PDA/PP, 但在高倍率下 Cu/PDA/PP 的放电比容量要略高于铜箔, 比如: 在 0.2 C 时, Cu/PDA/PP 和铜箔放电比容量分别为 343.5 mAh g^{-1} 和 352.3 mAh g^{-1} ; 而在 2 C 时, 其放电比容量分别为 203.4 mAh g^{-1} 和 201.3 mAh g^{-1} , 此时 Cu/PDA/PP 性能要优于商业铜箔。高倍率下 Cu/PDA/PP 放电比容量优于铜箔的原因是复合集流体表面粗糙的金属层对活性物质起到了锚定作用, 增大了与活性物质的接触面积并提供了更多的电子传输通道, 从而降低了界面接触电阻。

以往的研究倾向于关注活性材料的质量比容量, 而忽略了电极中的非活性部分, 如集流体。本文对电极各个部分的质量比容量进行了比较[图 7(c)]。两个电极负载的活性物质均为 $2.16 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 分别占 Cu/PDA/PP 和铜箔电极的 38.16% 与 18.54%, 这是因为复合集流体的 PP 基底重量很轻。因此, 使用聚合物复合电极可以有效地提高锂离子电池的质量比容量, 同时由于 Cu/PDA/PP 的聚合物基底基础功能有很大开发空间, 比如添加阻燃剂。通过比较整个电极中活性材料的质量比容量和整个电极的质量比容量, 可以更直观地表征质量比容量的增加。在 0.5 C 的倍率下, Cu/PDA/PP 的质量比容量仅比铜箔高 4.95%。然而, 当我们关注整个电极(包括集流体)的质量比容量会发现, Cu/PDA/PP 的质量比容量为 $131.97 \text{ mAh g}^{-1}$, 与铜箔的 42.96 mAh g^{-1} 相比, 整整提升了 207.19%[图 7(f)]。这表明, 相较于商业铜箔集流体, 重量更轻的 Cu/PDA/PP 可以大幅提升锂离子



(a) 在 0.5 C 恒充放电电流密度下, 铜箔和 Cu/PDA/PP 电极的循环性能; (b) 铜箔和 Cu/PDA/PP 电极的速率性能; (c) 铜箔和 Cu/PDA/PP 电极的面密度比较; (d) 铜箔和 (e) Cu/PDA/PP 电极在不同电流密度下的充放电曲线; (f) 基于活性物质质量和整个电极(Cu foil-w 和 Cu/PDA/PP-w)的铜箔和 Cu/PDA/PP 电极的质量容量比较; (g) 铜箔和 Cu/PDA/PP 电极的 Nyquist 图与等效电路。

图7 电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance

子电池的能量密度。

为了深入研究具有 Cu/PDA/PP 电极的电池的快速稳定性和优异的高倍率性能,进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,以揭示循环过程中阳极的界面状态[图 7(g)]。Nyquist 图是通过等效电路中的时间常数进行模拟的[图 7(g iii)]。 R_b 、 R_{ct} 和 R_{SEI} 分别代表电池系统的体内阻、充电转移电阻和固体电解质界面(SEI)的电阻。 C_{dl} 和 C_{SEI} 分别代表双电层电容和 SEI 的电容。Warburg 阻抗与锂离子在 SEI 表面的扩散效应有关,通常在低频时表现为一条直线。使用铜箔的电池在循环过程中保持恒定的 R_{SEI} 值,其 R_{SEI} 值在第 100 次循环时甚至翻倍。尽管 Cu/PDA/PP 薄膜电池的初始 R_{SEI} 高于铜箔,但它很快降低,并在 100 次循环后保持稳定。 R_{SEI} 的结果表明,使用 Cu/PDA/PP 集流体的电池在长周期中其 SEI 稳定性明显优于铜箔。

2.4 机理分析

PP 隔膜具有不规则的孔洞结构,可以为铜层提供更多的机械锚定位点。经过多巴胺改性后,PP 隔膜表面与通孔内部黏附一层稳定的 PDA 薄膜,为

化学镀铜提供了更多的活性位点。目前 PDA 的结构及其形成薄膜的机理尚不明确,我们推理机理如图 8(b)所示,多巴胺首先在室温的碱性水溶液中被氧化生成 5,6-二羟基吲哚,同时部分化合物进一步氧化成吲哚-5,6-醌。5,6-二羟基吲哚与吲哚-5,6-醌相互聚合,并在 PP 表面自组装成 PDA 层。此外,PDA 层在 PP 表面引入了大量的亲水性的官能团,如羟基(-OH)和亚胺(-NH-),有效地促进了化学镀铜过程中水电解质的表面渗透,并为后续的金属化提供了足够的活性位点[图 8(a)]。

PP 隔膜表面铜层不仅存在于表面,同时也嵌入隔膜通孔结构中,大大增强了 PP 基底与铜层间的界面结合力,有效地解决了 PP 基底与金属层间黏附力较差的问题[图 8(c)]。本研究选择化学镀铜法对 PP 隔膜进行表面功能化,其中化学镀铜预处理的过程中包括了敏化与活化步骤,活化是为了在基体(PP 隔膜)表面形成一层连续的金属催化剂[图 8(d)]。活化的原理是贵金属离子(如本研究中使用的硝酸银)被敏化薄膜还原成贵金属单质,在化学镀过程中,这些贵金属单质层作为化学反应的催化中心,使得化学反应(氧化还原反应)能够自发进行。PP 隔膜

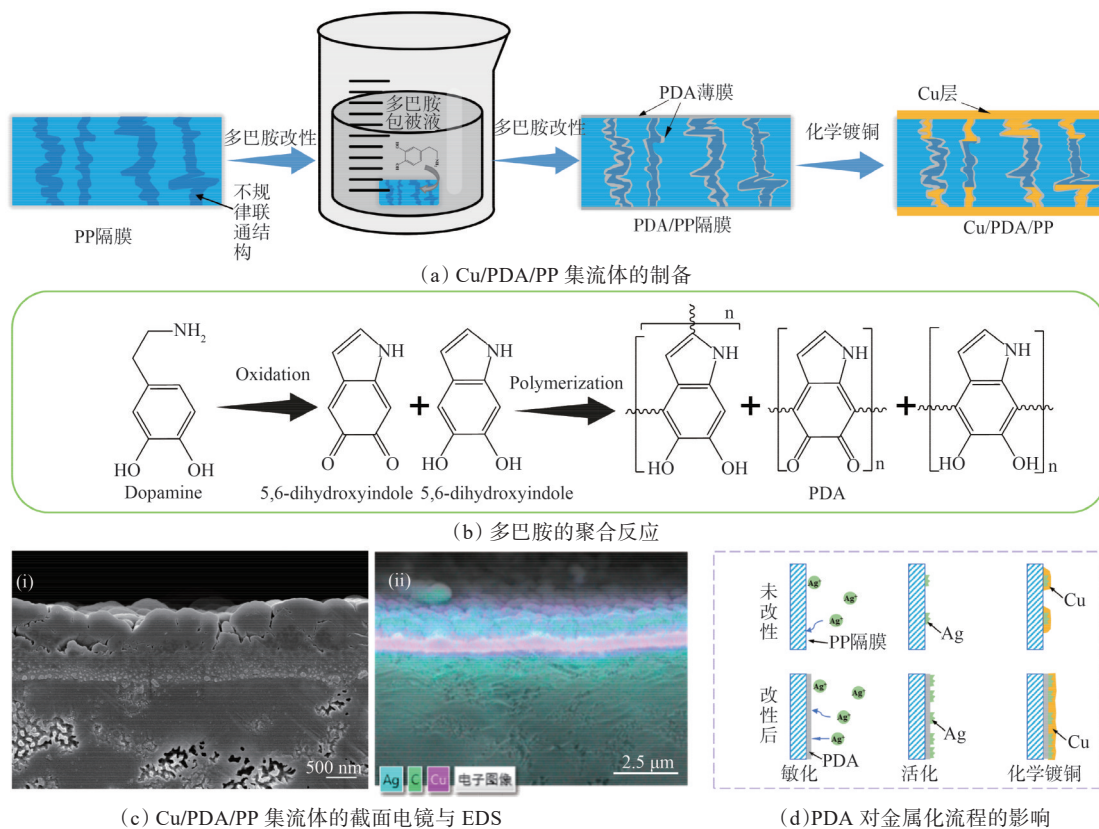


图8 机理分析

Fig. 8 Mechanism analysis

虽具有优异的通孔结构与粗糙的表面积,但 PP 隔膜作为非极性聚合物导致化学镀铜过程中 Ag^+ 难以在隔膜表面形成有效活性位点,影响铜层的完整性与均匀性。经过改性后的 PDA/PP 具有丰富的亲水性基团,为 PP 隔膜的表面金属化提供了大量的活性位点,增大了基底表面对贵金属离子的吸附量,大大增加了化学反应的催化中心。

3 结 论

为了解决 MPCC 中聚丙烯基底与金属层间界面结合力较差的问题,本研究利用绿色可控的多巴胺改性的方法在 PP 隔膜表面组装一层具有丰富亲水性基团的聚多巴胺薄膜,进一步增强 PP 隔膜多孔结构对金属层间的机械锚定作用,并对多巴胺改性时间与化学镀铜时间进行了条件实验。结果表明,在多巴胺改性 12 h、化学镀铜 10 min 条件下制备的 Cu/PDA/PP 集流体不仅有着与商业铜箔相似的电化学性能,同时也具有更为优异的柔韧性与良好的结合力。综上所述,利用多巴胺改性 PP 隔膜制备 Cu/PDA/PP 集流体的方法为 MPCC 的制备提供了一个新的思路。

参考文献

- [1] Zhang Z, Song Y, Zhang B, *et al.* Metallized plastic foils: A promising solution for high-energy lithium-ion battery current collectors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13 (36) : 2302134.
- [2] 张稚国,李华清,王莉,等. 锂离子电池塑料-金属复合集流体的特性及制备研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(3) : 749-758.
- [3] Barbic P A, Binder L, Voss S, *et al.* Thin-film zinc/manganese dioxide electrodes based on microporous polymer foils[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 79(2) : 271-276.
- [4] Khan A S, Liu F, Dong P. Joining of metal and non-polar polypropylene composite through a simple functional group seeding layer[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2023, 85: 90-100.
- [5] Ali A E H, Aal A A. Conductive thin film formation onto radiation grafted polymeric surfaces using electroless plating technique[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 20(9) : 729-735.
- [6] Teng J, Otaigbe J U, Taylor E P. Reactive blending of functionalized polypropylene and polyamide 6: In situ polymerization and in situ compatibilization[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44(4) : 648-659.
- [7] Goel D C. Effect of polymeric additives on the rheological properties of talc-filled polypropylene [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 20(3) : 198-201.
- [8] Liang F C, Yuan H, Shao Q, *et al.* Study of suspension grafting process of polypropylene [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2018, 21(1) : 130-136.
- [9] Shi D, Yang J H, Yao Z H, *et al.* Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting[J]. *Polymer*, 2001, 42(13) : 5549-5557.
- [10] Huang N J, Sundberg D C. Fundamental-studies of grafting reactions in free-radical copolymerization. I. a detailed kinetic-model for solution polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 1995, 33(15) : 2533-2549.
- [11] Picchioni F, Goossens J G P, Van Duin M, *et al.* Solid-State modification of isotactic polypropylene (iPP) via grafting of styrene. I. Polymerization experiments [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(12) : 3279-3291.
- [12] Tan X M, Xu Y S. Radiation grafting of maleic anhydride onto polypropylene in suspension system [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2008, 163(2) : 107-114.
- [13] Alaburdaitė R, Krylova V. Polypropylene film surface modification for improving its hydrophilicity for innovative applications [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 211 : 110334.
- [14] Besenhard J O, Heß M, Huslage J, *et al.* Metallized microporous polypropylene membranes as a support for thin-film electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 44(1/3) : 493-498.
- [15] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. Single-Molecule mechanics of mussel adhesion [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(35) : 12999-3003.
- [16] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, *et al.* Mussel-Inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849) : 426-430.
- [17] Cheng C, Li S, Zhao W, *et al.* The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 417-418 : 228-236.
- [18] Yang L P, Phua S L, Teo J K H, *et al.* A biomimetic approach to enhancing interfacial interactions: Polydopamine-Coated clay as reinforcement for epoxy resin [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8) : 3026-3032.
- [19] Liu K, Zhou N Y, Xie C X, *et al.* Design dopamine-modified polypropylene fibers towards removal of heavy metal ions from water [J]. *Aip Advances*, 2017, 7(4) : 045011.
- [20] Yin X N, Wang J J, Zhou J J, *et al.* Mussel-Inspired modification of Microporous polypropylene membranes for functional catalytic degradation [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(12) : 1721-1729.

Polypropylene-Based Copper Current Collector for Lithium-Ion Batteries via Dopamine Surface Modification

SHU Yongqi^{1,2,3}, HU Bin^{1,2*}, LI Wu^{1,2}, SUO Ling^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: In this study, a mussel-inspired approach was used to modify a polypropylene (PP) separator, which enhances the separator's surface hydrophilicity by introducing hydrophilic functional groups. The modified separator was then metallized through electroless copper plating to produce a Cu/PDA/PP composite current collector. Its structural characteristics were examined using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, the effects of dopamine modification duration and electroless plating time on the material's properties were systematically analyzed to determine optimal fabrication conditions. The electrochemical performance of the Cu/PDA/PP current collector was also evaluated. Results show that the Cu/PDA/PP current collector, prepared with 12 hours of dopamine modification and 10 minutes of electroless copper plating, exhibits excellent flexibility and adhesion. It withstood over 100 000 bending cycles at a 60° angle while maintaining an ultralow areal density of 2.476 mg·cm⁻². Electrochemical tests further confirm that its charge-discharge profile closely matches that of commercial copper foil, with both maintaining a specific capacity retention of over 99.5% at a 0.5 C rate. These findings demonstrate the Cu/PDA/PP composite current collector's strong potential as a lightweight alternative to conventional copper foil.

Key words: Dopamine modification; Lithium-Ion battery; Polypropylene; Lightweight design; Current collector