

· 研究论文 ·

环保型聚酰亚胺泡沫复合集流体的制备与性能

江商宁 申 奥 费晨韬 闵永刚*

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510006)

摘要: 以聚酰亚胺泡沫(PIF)为轻质多孔基底,采用乙醛酸无甲醛化学镀铜体系,并结合无钯银活化策略,制备了PIF@Cu复合集流体。系统研究了镀液pH、温度、乙醛酸浓度和镀铜时间对沉积速率与导电性能的影响。结果表明,在pH=12.5、60 °C、乙醛酸浓度0.1762 mol·L⁻¹、镀铜时间60 min条件下,样品综合性能最佳,沉积速率为15.71 μm·h⁻¹,方阻为2.805 mΩ·sq⁻¹。表征结果表明,碱化处理有利于改善PIF表面状态并促进后续银活化和铜层连续沉积,所得PIF@Cu复合集流体具有较好的附着力、形变导电稳定性和热稳定性。将其用作CR2032锂金属半电池负极集流体时,循环200次后的容量保持率为94.22%,高于铜箔集流体电池的92.40%;在2C条件下比容量为150.0 mAh·g⁻¹,高于铜箔电池的128.0 mAh·g⁻¹,并表现出较低的单位面积质量和较高的质量能量密度。该研究为无甲醛、低贵金属用量复合集流体的制备及其在轻量化集流体中的应用提供了实验依据。

关键词: 聚酰亚胺泡沫; 复合集流体; 无钯; 乙醛酸; 化学镀铜

Eco-friendly Preparation and Performance of Polyimide Foam Composite Current Collector

JIANG Shang-ning, SHEN Ao, FEI Chen-tao, MIN Yong-gang*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: A PIF@Cu composite current collector was prepared using polyimide foam (PIF) as a lightweight porous substrate through a glyoxylic acid-based formaldehyde-free electroless copper plating process combined with a palladium-free silver activation strategy. The effects of bath pH, temperature, glyoxylic acid concentration, and plating time on the deposition rate and electrical conductivity were systematically investigated. The optimal performance was obtained at pH 12.5, 60 °C, a glyoxylic acid concentration of 0.1762 mol·L⁻¹, and a plating time of 60 min, giving a deposition rate of 15.71 μm·h⁻¹ and a sheet resistance of 2.805 mΩ·sq⁻¹. The obtained PIF@Cu showed good adhesion, thermal stability, and conductive stability under deformation. After 500 bending cycles, the increase in sheet resistance was 25.0%, lower than that of Cu foil. When used as the anode current collector in a CR2032 lithium-metal half-cell, the capacity retention after 200 cycles was 94.22%, higher than 92.40% for the Cu foil-based cell, and the specific capacity at 2C reached 150.0 mAh·g⁻¹, higher than 128.0 mAh·g⁻¹ for the Cu foil-based cell. In addition, PIF@Cu exhibited a lower areal density and a higher gravimetric energy density than commercial Cu foil. These results indicate that PIF@Cu has advantages over commercial Cu foil in lightweight design, conductive stability, and electrochemical performance.

Keywords: Polyimide foam; Composite current collector; Palladium-free; Glyoxylic acid; Electroless copper plating

广东工业大学高分子研究专辑;2026-03-18 收稿,2026-03-30 录用

基金项目:国家自然科学基金(52003111),东莞重点研发计划(20231200300192),佛山市科技创新项目(1920001000108)

* 通信联系人:闵永刚,E-mail: ygmin@gdut.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.077

引用: 江商宁, 申奥, 费晨韬, 闵永刚. 环保型聚酰亚胺泡沫复合集流体的制备与性能. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.077

Citation: Jiang, S. N.; Shen, A.; Fei, C. T.; Min, Y. G. Eco-friendly preparation and performance of polyimide foam composite current collector. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.077

随着高能量密度与安全需求提升, 集流体作为电极的电子通路和力学支撑, 其质量与界面接触直接影响电池能量密度与倍率性能^[1]。传统Cu箔/Al箔导电性好, 但密度高、柔韧性有限, 且在机械滥用或局部短路时可能放大安全风险。金属化聚合物复合集流体可降低惰性质量, 并在应力下实现电路“自断开”, 因此受到关注; 聚合物-碳等轻质导电基底亦为降低集流体质量提供了思路^[2]。聚酰亚胺(PI)具耐热、耐溶剂与阻燃等优势, 是构建轻质复合集流体的理想基底。在此基础上, 采用聚酰亚胺泡沫(以下简称PIF)作为支撑体还具有其他优势: 其连通孔道与低密度骨架可显著降低集流体惰性质量, 有利于提升质量能量密度; 多孔结构带来更大的比表面积可与更多可金属化界面, 便于构建连续导电网络、降低界面接触阻抗; 同时泡沫骨架具有一定可压缩/回弹特性, 可在卷绕、弯折等形变过程中分散应变, 缓解金属层开裂, 从而提升导电稳定性^[3]。此外, 锂离子电池在循环与老化过程中会出现不可逆的厚度变化与膨胀, 文献报道正常循环下尺寸变化可为几个百分点, 而在老化电芯中不可逆膨胀可超过45%, 由此引发的堆叠压力上升与应力集中会加速界面损伤并带来潜在安全隐患^[4]。电芯在模组夹紧或测试夹具中通常处于一定堆叠压力环境, 压力水平与压力保持方式会影响电芯在静置与动态工况下的压力演化特征^[5]; 因此, 引入具有可压缩回弹特性的PIF骨架作为复合集流体支撑层, 理论上可在电芯膨胀或外界挤压时提供力学缓冲, 降低局部应力集中与界面破坏风险, 为复合集流体的安全设计提供了参考。

然而, PIF本征绝缘且孔道结构复杂, 电化学沉积在内孔区域易受电场屏蔽与传质限制影响, 常导致金属覆盖不连续、导电一致性差^[6]。化学镀铜法属于自催化还原沉积过程, 无需外加电场, 更适用于复杂多孔结构的均匀金属化^[7,8], 然而化学镀制备仍受制于活化体系成本与环保约束^[9,10]。传统Sn/Pd体系昂贵, 促使发展聚合物表面改性与低成本活化策略, 以及银基催化等无钯方案^[11,12]。此外, 化学镀铜常用甲醛还原剂, 而甲醛具有显

著健康与环境风险, 室内外曝露及健康效应已有系统研究。乙醛酸作为无甲醛还原体系的代表, 具有较强还原能力与较高沉积速率^[13,14], 但其工艺窗口相对较窄, 对pH、温度与还原剂浓度较为敏感, 溶液稳定性与镀层质量易受络合平衡及副反应影响^[15]。

本研究提出“AgNO₃吸附-DMAB还原”的无钯银活化策略, 并在乙醛酸体系实现PIF化学镀铜, 制备聚酰亚胺泡沫铜基复合集流体(以下简称PIF@Cu); 系统研究pH、温度、乙醛酸浓度与镀铜时间对沉积速率与方阻的影响, 建立可操作的工艺窗口, 并通过弯折稳定性与电池性能测试验证其作为复合集流体的应用潜力。

1 实验部分

1.1 原材料与试剂

PIF基底(2 cm × 2 cm × 0.02 cm), 苏州忠佳特电子科技有限公司, 相关参数见表1; 硝酸银(AgNO₃)、氢氧化钠(NaOH)、五水硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、二甲氨基硼烷(DMAB)、无水硫酸镍(NiSO₄)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、乙醛酸(50 wt%水溶液), 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 石墨(≥99.95%)、导电炭黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂及电解质(1 mol/L LiPF₆溶于EC/DMC/EMC, 体积比1:1:1), 多多试剂有限公司; 铜箔, 多多试剂有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 仪器与设备

精密电子天平(0.1 mg), KSS123-A, 深圳市衡通伟业科技仪器有限公司; 傅里叶变换红外光

表1 PIF相关参数

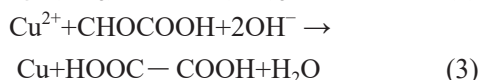
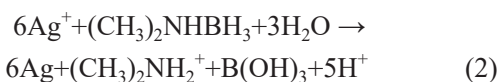
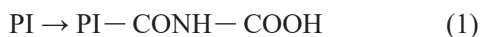
Table 1 PIF-related parameters

项目	测试标准	参数
表观密度(g·cm ⁻³)	GB/T 6343—2009	0.185
开孔率(%)	GB/T 10799—2008	≥95
吸湿率(%)	GB/T 20312—2006	≤3
拉伸强度(kPa)	GB/T 6344—2008	>45
压缩强度(kPa)	GB/T 6344—2008	4.83
阻燃性	GB 8410—2006	A-0
极限氧指数(%)	厂家参数	>37

谱仪, Nicolet 6700, Thermo Fisher; 热重分析仪, TGA1100SF, Mettler Toledo, Switzerland; X射线衍射仪, Rigaku SmartLab, 日本理学公司(Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154$ nm); 扫描电子显微镜, SU8010, 日本日立公司(加速电压 5 kV); 四探针测试仪, SZT-2A, 苏州通创公司; 电池测试系统, NEWARE BTS-5V10 mA, 中国新威公司; 电化学工作站(EIS), CHI760E, CH Instruments公司(频率范围 $10^2\sim 10^5$ Hz, 振幅 5 mV)。

1.3 PIF@Cu的制备及电池组装

商用PIF为压制成型的柔性聚酰亚胺泡沫薄片, 具有压制后层状多孔骨架特征。以商购PIF为基底, 依次经过裁剪、碱化粗化、 AgNO_3 吸附—DMAB还原活化, 以及乙醛酸体系化学镀铜处理, 最终获得PIF@Cu复合集流体, 并进一步组装CR2032锂金属半电池进行性能测试。PIF@Cu的制备及电池组装流程见图1。为更清晰地说明制备过程中的关键化学变化, 进一步给出了碱化改性、银活化及乙醛酸体系化学镀铜的关键反应示意, 如反应式(1)~(3)所示。反应式(1)为聚酰亚胺表面酰亚胺环在碱性条件下的开环示意; 反应式(2)为 Ag^+ 在DMAB作用下还原生成Ag活化核的过程; 反应式(3)为乙醛酸体系中 Cu^{2+} 被还原为金属铜的总反应示意。



1.3.1 预处理与银活化

PIF脱脂清洗后, 置于质量分数10%的NaOH

溶液中进行表面粗化处理, 充分漂洗。随后将样品浸入 AgNO_3 溶液($0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 25°C , 15 min)以吸附 Ag^+ ; 取出后转入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DMAB溶液(50°C)还原活化。为考察银核形成行为, DMAB活化时间设置为5、10、15 min; 活化后用去离子水反复冲洗以去除孔道残留离子并备用。

1.3.2 乙醛酸体系化学镀铜及参数设计

将银活化后的PIF置于乙醛酸体系化学镀铜浴中进行沉积, NaOH溶液用于调节pH, NiSO_4 作为镀液辅助组分引入, 主要用于辅助调节镀液稳定性与沉积过程。镀液配方(以200 mL计): $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g, EDTA-2Na 3 g, NiSO_4 0.3 g, 乙醛酸(50 wt%水溶液)按溶液浓度 $0.04\sim 0.26 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配制。通过NaOH溶液将pH调节至 $11.0\sim 13.5$, 镀铜温度 T 在 $45\sim 70^\circ\text{C}$ 范围内控制, 镀铜时间 t 为 $10\sim 75$ min。镀后样品用去离子水充分冲洗, 并在 30°C 干燥箱中干燥6 h。制备得到PIF@Cu。

1.3.3 电池组装

石墨、Super P和PVDF以90:4:6的质量比分散在 N -甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中, 搅拌至形成均匀浆料。该浆料通过刮刀涂布法涂覆在PIF@Cu和商用铜箔上, 随后在 60°C 下干燥12 h。涂覆后的电极片用作工作电极。Celgard 2500用作隔膜, 金属锂同时作为对电极和参比电极。最后, 在氩气吹扫的手套箱($[\text{H}_2\text{O}] < 10^{-5}$, $[\text{O}_2] < 10^{-5}$)内组装了CR2032纽扣式半电池。

1.4 性能测试

1.4.1 质量与沉积速率

采用质量增重法计算沉积速率。将PIF剪成 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 小片, 除油并烘干后, 称重为 m_1 ; 化学镀铜并清洗、烘干后, 称重为 m_2 。按式(4)计算沉

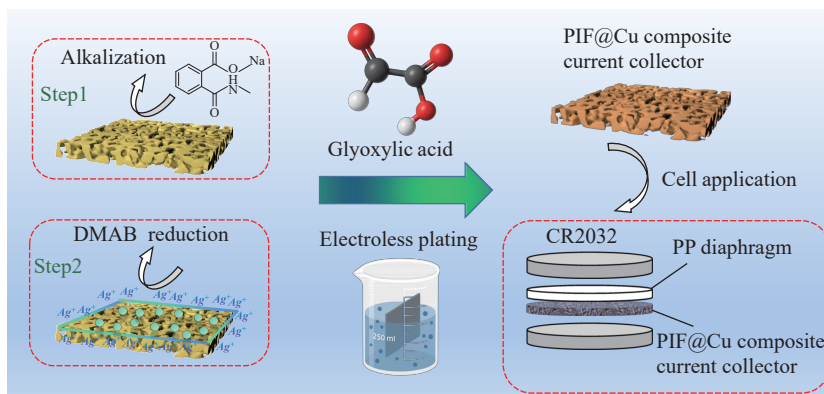


图1 PIF@Cu的制备及组装流程

Figure 1 Flowchart of the preparation and assembly of PIF@Cu

积速率:

$$v = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^4}{2\rho At} \quad (4)$$

式中: v 为沉积速率, $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$; m_1 、 m_2 分别为镀前/镀后质量, g ; ρ 为铜密度 ($8.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$); A 为样品单面面积, cm^2 ; t 为镀铜时间, h 。

1.4.2 表面方阻

采用四探针测试仪测量方阻 ($\text{m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$), 每个样品选取不少于 5 个位置取平均值。为减小泡沫压缩带来的接触误差, 测试时保持一致的压紧力或压缩量。

1.4.3 附着与弯折稳定性

采用胶带剥离与万能材料试验机进行反复弯折循环(弯折半径 $r=1 \text{ mm}$), 分别在弯折次数 $n=50$ 、100、300、500 次后测量方阻; 以弯折前方阻为 R_{before} 、弯折后为 R_{after} , 计算电阻比 $\eta = (R_{\text{after}}/R_{\text{before}}) \times 100\%$ 。同时以铜箔作为对照。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对沉积速率与导电性能的影响

在 $\text{pH}=12.5$ 、 $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乙醛酸浓度 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 考察镀铜时间 (10~75 min) 对导电性的影响 (表 2)。不同镀铜时间样品的外观对比如图 2 所示, 60 min 时 PIF@Cu 方阻最小, 故镀铜时间确定为 60 min。

表 2 不同镀铜时间下 PIF 化学镀铜的方阻

Table 2 Sheet resistance of PIF electroless copper plating at different copper plating times

镀铜时间 (min)	方阻 ($\text{m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$)
10	433.4
30	116.8
45	33.38
60	2.805
75	3.824

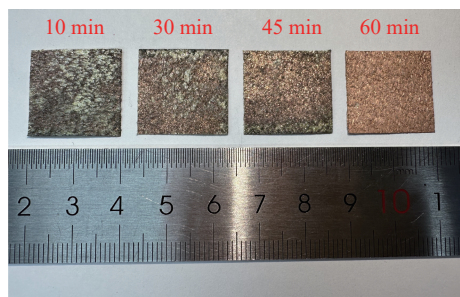


图 2 不同镀铜时间样品外观

Figure 2 Photographs of samples plated for different times

在 $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乙醛酸浓度 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镀铜时间 60 min 条件下, 改变镀液 pH 值 (11.0~13.5) 得到的沉积速率与方阻如图 3(a) 所示。 pH 由 11.0 提高至 12.5 时, 沉积速率从 $10.27 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 提高至 $15.71 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 方阻由 $40.830 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 显著降低至 $2.805 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 。说明适度提高碱度有利于乙醛酸氧化与 Cu^{2+} 还原反应的进行, 并可提高初期成核密度、加速颗粒并膜贯通, 从而降低方阻。当 pH 继续升高至 13.0~13.5 时, 沉积速率略有下降, 而方阻回升至 $5.357 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, 表明过高 OH^- 条件下络合平衡及副反应可能增强, 并易诱发沉积粗化或缺陷, 使有效导电连续性受损^[16]。综合沉积速率与导电性, $\text{pH}=12.5$ 为较优条件。

在 $\text{pH}=12.5$ 、乙醛酸浓度 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镀铜时间 60 min 条件下, 温度对沉积速率与方阻的影响如图 3(b) 所示。在 $45\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 沉积速率总体随温度升高而增加, 由 $10.92 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 提高至 $17.27 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$; 但方阻呈现先降低后升高的变化趋势, 并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最低值 $2.805 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 。温度较低时, 反应动力学不足, 铜的初始成核、长大及颗粒搭接过程受到限制, 难以在泡沫骨架表面形成连续导电层。随着温度升高, 沉积反应加快, 有利于铜层连续生长并改善导电性; 但温度过高时, 在加快沉积的同时也会加剧副反应, 并使泡沫孔道内外的传质差异更加明显, 易引起局部沉积不均, 从而导致方阻回升。因此, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 能够较好地兼顾沉积速率与镀层质量, 是本体系统较适宜的沉积温度。

在 $\text{pH}=12.5$ 、温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、镀铜时间 60 min 条件下, 乙醛酸浓度对沉积速率与方阻的影响如图 3(c) 所示。随着乙醛酸浓度由 $0.0448 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 沉积速率由 $4.91 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 提升至 $15.71 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 方阻由 $29.430 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 降低至 $2.805 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, 说明提高还原剂浓度有利于加快铜离子的还原沉积过程, 促进铜层连续生长和导电网络贯通。当乙醛酸浓度进一步增至 $0.2616 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 虽然沉积速率仍保持在 $14.56 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 但方阻增大至 $22.190 \text{ m}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, 说明更高的沉积速率并未转化为更优的导电性。这可能与强碱条件下乙醛酸更易发生坎尼扎罗副反应有关。该副反应会消耗部分还原剂, 并生成草酸盐等副产物, 进而削弱镀液稳定性, 甚至导致局部沉积不均或镀层疏松, 不利于连续致密导电

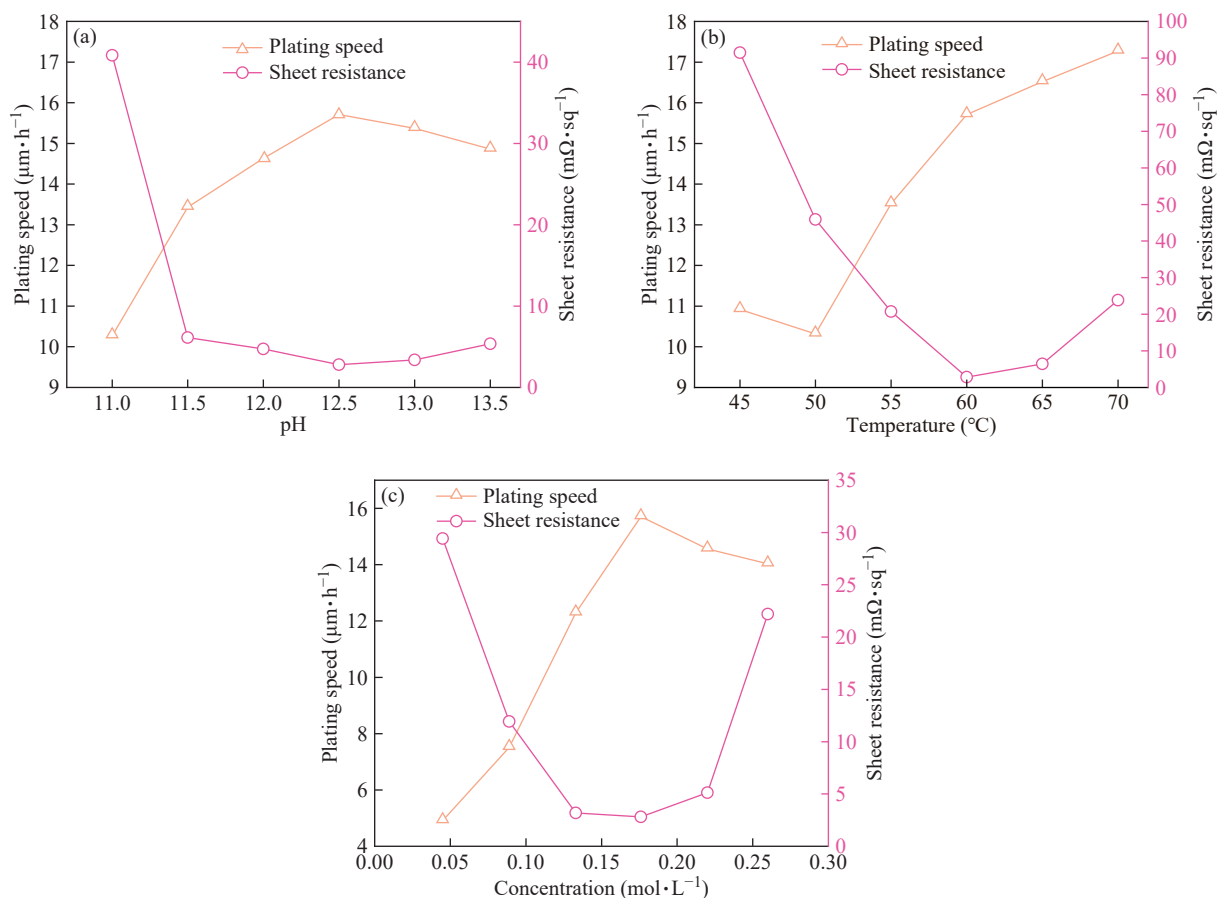


图3 (a) pH值、(b)反应温度和(c)乙醛酸浓度对PIF@Cu沉积速率和片电阻的影响

Figure 3 The effect of (a) pH value, (b) reaction temperature and (c) glyoxylic acid concentration on the deposition rate and sheet resistance of PIF@Cu

层的形成^[17]。因此, $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 可视为本体系中兼顾沉积速率、镀液稳定性与导电性能的较优乙醛酸浓度, 后续形貌与稳定性测试均选取该工艺窗口制备的样品进行分析。

2.2 PIF表面改性及镀铜层形成机理分析

为说明 PIF@Cu 的形成过程及其与导电性能的关联, 以最优工艺窗口 ($\text{pH}=12.5$ 、 $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ 、乙醛酸浓度 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镀铜时间 60 min) 制备的样品为主要对象, 结合图4~图6对“基底改性、活化、镀铜覆盖”的关键形貌特征进行讨论。如图4所示, 在改性前的红外吸收光谱中观察到几个具有代表性的吸收峰: 1775 cm^{-1} 对应于不对称亚胺基羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动, 1707 cm^{-1} 对应于亚胺基 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动, 1509 cm^{-1} 对应于苯环碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 的振动, 1370 cm^{-1} 对应于亚胺环 ($\text{C}-\text{N}-\text{C}$) 的振动, 1254 cm^{-1} 对应芳香醚基团 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$) 的振动。对比改性前后的 IR 吸收峰, 发现改性 PIF 在 1775 、 1707 和 1370 cm^{-1} 处的 IR

峰强度降低, 这是由于开环后酰亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 双峰减弱和氨基的 $\text{N}-\text{C}$ 弯曲振动导致的。同时出现了新的 IR 峰, 包括 1640 cm^{-1} 处的氨基和 1410 cm^{-1} ($-\text{COO}-$) 处的羧基的振动峰。

除表面化学变化外, 碱化处理还带来了明显

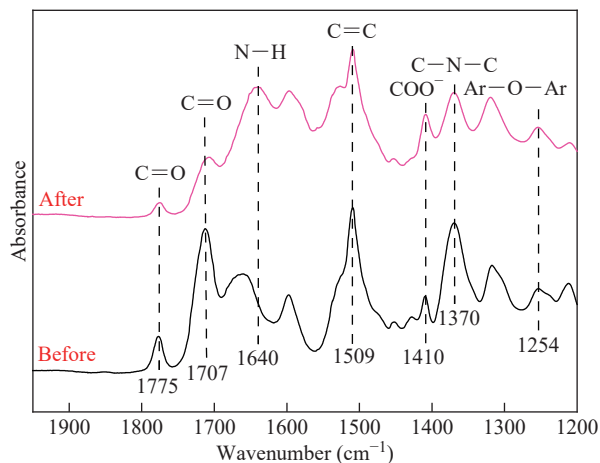


图4 经过改性的PIF和未改性的PIF的FTIR光谱

Figure 4 FTIR spectra of modified PIF and unmodified PIF

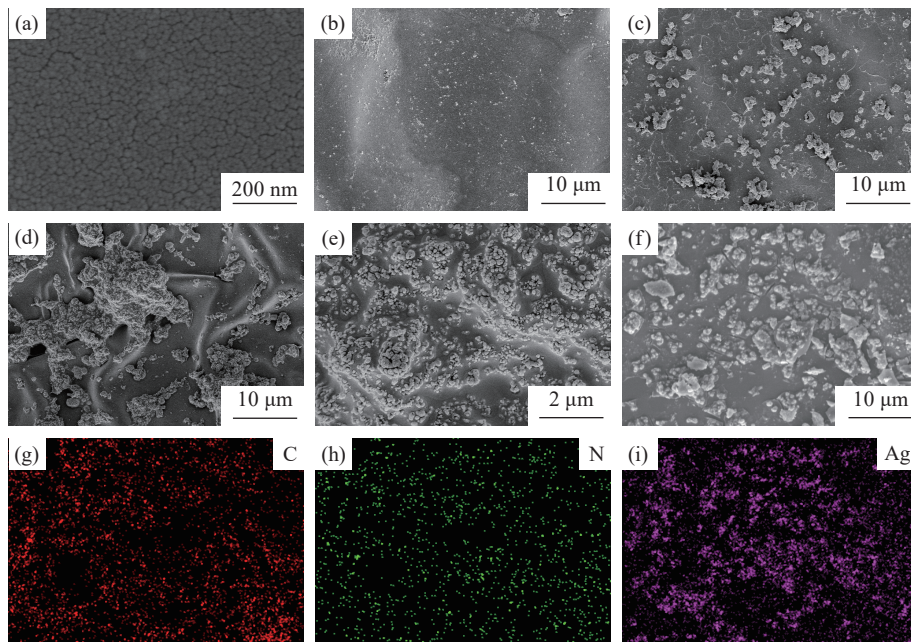


图 5 (a) 碱化后的PIF表面形貌; 不同时间活化后的SEM形貌: (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 活化15 min局部放大后的SEM形貌; 活化后的形貌面扫图: (f) 表面形貌; (g) C元素; (h) N元素; (i) Ag元素

Figure 5 (a) Surface morphology of alkalized PIF; SEM images after activation for different durations: (b) 5 min, (c) 10 min, and (d) 15 min; (e) Enlarged SEM image of the sample after 15 min of activation; elemental mapping images after activation: (f) surface morphology, (g) C element, (h) N element, and (i) Ag element

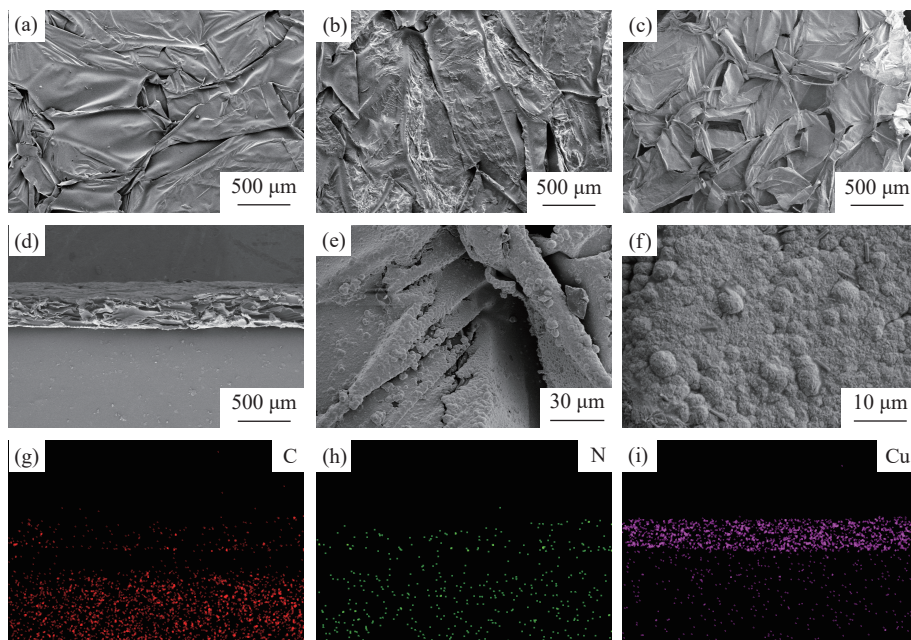


图 6 (a) PIF 表面形貌; (b) 碱化处理后的PIF表面形貌; (c) 镀铜后的PIF表面形貌; (d) 镀铜后的PIF截面; (e) 镀铜后局部放大形貌; (f) 镀铜后的PIF铜粒子连续覆盖; 截面的EDS面扫: (g) C元素; (h) N元素; (i) Cu元素

Figure 6 (a) Surface morphology of pristine PIF; (b) Surface morphology of alkalized PIF; (c) Surface morphology of Cu-plated PIF; (d) Cross-sectional image of Cu-plated PIF; (e) Enlarged image of Cu-plated PIF; (f) Continuous coverage of Cu particles on Cu-plated PIF; EDS elemental mapping of the cross section: (g) C element, (h) N element, and (i) Cu element

的微观形貌粗化。如图6b所示, NaOH碱化处理后PIF骨架表面由相对平整转变为明显粗糙的刻蚀形貌, 褶皱与沟槽结构更加突出。这种碱化作

用不仅在微观上造成了表面刻蚀粗化, 提高了镀液在孔道内的浸润与铺展能力, 同时也通过表面官能团变化增加了骨架表面的极性与离子吸附能

力,从而有利于后续银活化核的形成以及金属层的稳定附着与连续覆盖^[18-20]。进一步地,AgNO₃吸附—DMAB还原后,骨架表面形成高密度的银活化核(图5b~5d),且EDS面扫中Ag元素分布与颗粒区域一致、整体较均匀(图5f~5i),说明银活化能够在泡沫骨架构建连续的初始催化位点,为化学镀铜提供“快速起镀、均匀生长”的基础。结合不同活化时间的对比可见,延长活化时间可提升活化核覆盖度,从而降低多孔基体上可能出现的局部欠镀风险。

镀铜后的整体形貌与截面特征如图6所示,PIF@Cu截面厚度约为200 μm,与未镀样品相比,镀铜后泡沫骨架表面被大量铜沉积相覆盖(图6c、6e、6f),褶皱区域亦能观察到连续的颗粒搭接与填充,表明铜沉积不仅发生在外表面,也能沿骨架表面实现较充分的包覆。截面形貌(图6d)显示骨架外层形成连续金属层,界面处未见明显脱层间隙;截面EDS面扫进一步证实Cu信号主要分布于泡沫骨架区域(图6g~6i),这种结构在降低金属用量与质量的同时,仍可提供连续的电子传输通路,并借助泡沫骨架实现一定的形变缓冲。

综上,碱化粗化提高浸润与附着,银活化提供高密度催化位点,乙醛酸体系实现对泡沫骨架的连续镀铜包覆,最终构建出具有“轻量化+可弯折+连续导电网络”的PIF@Cu结构。该结构不仅能够降低集流体质量与提高柔性,同时骨架的连通特征也有利于电极/集流体界面电子传输,为后续电池性能验证提供结构基础。

2.3 XRD物相分析

图7为PIF、PIF@Cu与铜箔的XRD谱图。PIF样品衍射信号较弱,主要表现为非晶背景。镀铜

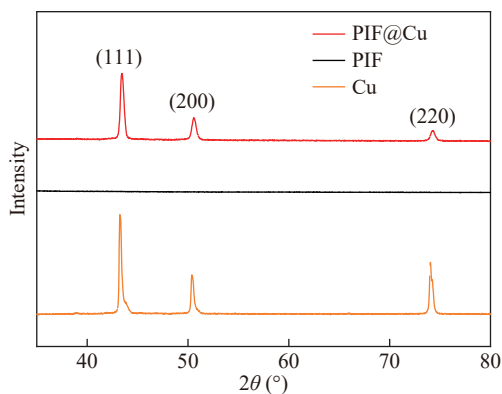


图7 PIF、PIF@Cu与铜箔的XRD图谱

Figure 7 XRD patterns of PIF, PIF@Cu and Cu foil

样品在 $2\theta \approx 43.3^\circ$ 、 50.4° 与 74.1° 处出现明显衍射峰,分别对应面心立方金属Cu的(111)、(200)与(220)晶面,表明镀层以金属铜为主^[21]。其中(111)峰强度最高,表明镀层具有明显的择优取向。基于(111)峰利用Scherrer公式^[22]计算得其平均晶粒尺寸约为24.69 nm,为后续作为集流体提供了良好的结晶基础。

2.4 附着力与弯折导电稳定性

为评估镀层在泡沫骨架表面的附着情况及复合集流体在反复形变条件下的导电保持能力,对最优条件制备的PIF@Cu样品进行了胶带剥离及反复弯折循环测试(图8)。图8(a)显示弯折500次后样品仍保持完整外观,与其较小的电阻增长相一致。如图8(b)所示,胶带剥离后样品表面仍保持连续铜色金属外观,胶带上仅出现少量铜层残留(红圈处),表明在碱化粗化与银活化协同作用下,铜镀层与泡沫骨架之间具有较好的附着。弯折循环前后方阻变化见图8(c)。随着弯折次数由50次增至500次,PIF@Cu的方阻由 $2.805 \text{ m}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 逐渐增加至 $3.511 \text{ m}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$,对应电阻比 η 从

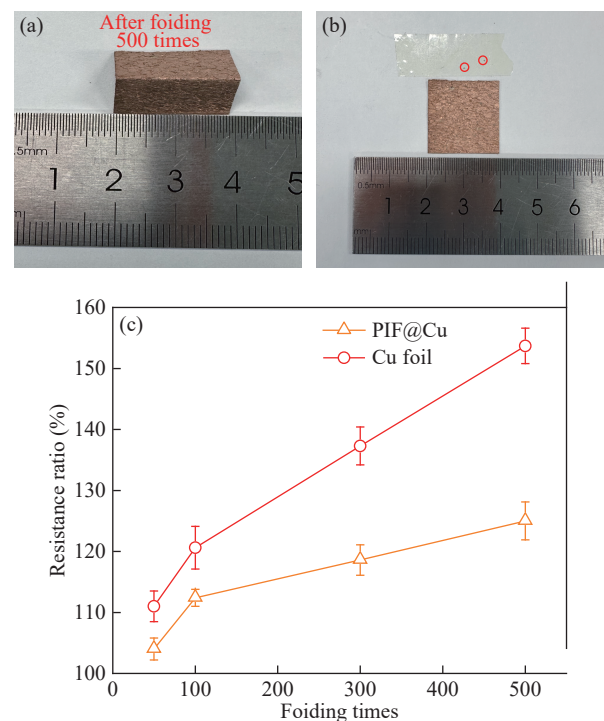


图8 (a)弯折500次后的样品;(b)胶带剥离后的样品;(c)PIF@Cu与铜箔在不同弯折次数下的电阻比 η 变化

Figure 8 (a) Sample after 500 times folding cycles; (b) Sample after tape test; (c) Change in resistance ratio η of PIF@Cu and copper foil under different bending frequencies

104.0%增加至125.0%；相比之下，铜箔对照的 η 从111.0%增至153.7%。两者均随弯折次数增加而出现电阻上升，说明反复形变会导致导电层局部损伤或界面接触退化；PIF@Cu的方阻增长幅度明显低于铜箔，说明其在相同弯折条件下具有更好的导电保持能力；这一结果与PIF多孔骨架所具有的一定形变缓冲能力相一致。

需要指出的是，PIF@Cu与铜箔在厚度上存在差异，因此在相同弯折条件下两者承受的实际应变并不完全一致。故本研究弯折测试主要用于比较两类集流体在相同形变条件下的导电保持能力，表征其材料层面的形变容忍度，而非严格等厚条件下的本征弯折极限。

同时，CR2032纽扣电池属于刚性封装，本研究弯折测试并非直接模拟其服役过程中的整体弯曲工况，而主要用于表征集流体在极片制备、装配及循环膨胀诱发局部形变条件下的导电稳定性，并为其在软包、卷绕式圆柱及柔性电池中的潜在应用提供参考。

2.5 热学性能

为评价复合集流体的热稳定性，对PIF与PIF@Cu进行了TG测试，结果如图9所示。与PIF相比，PIF@Cu在整个升温过程中表现出更缓慢的失重趋势：当质量保持率降至99 wt%和98 wt%时，其对应温度分别为68.45和229.96 °C，高于PIF的59.62和74.50 °C；当质量保持率降至95 wt%、94 wt%、93 wt%和92 wt%时，PIF@Cu对应温度分别为403.63、423.47、439.31和452.93 °C，均高于PIF。此外，在800 °C时，PIF@Cu的残余质量约为77 wt%，明显高于PIF的(约50 wt%)。上述结果表明，镀铜后样品在程序升温条件下表

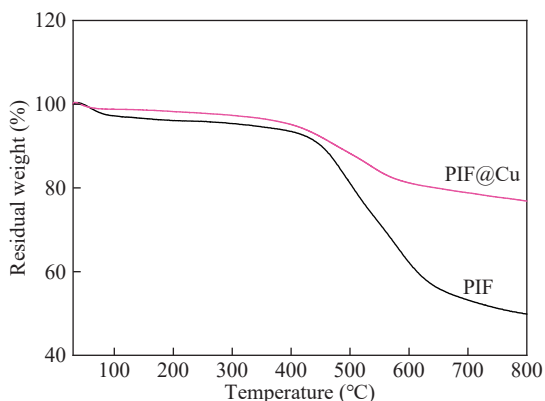


图9 PIF与PIF@Cu的TG曲线

Figure 9 TG curves of PIF and PIF@Cu

现出更缓慢的热失重行为和更高的高温残余质量。PIF@Cu具备作为轻量化复合集流体的热学基础。

2.6 电池性能

为验证所制备PIF@Cu作为锂离子电池负极集流体的可行性，选取最优工艺窗口样品(pH=12.5、60 °C、乙醛酸 $0.1762 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镀铜60 min)进行电化学测试，并与商用Cu箔集流体进行对比。2种纽扣式半电池的循环性能和倍率性能如图10(a)~10(c)所示。PIF@Cu用作集流体时，电池的初始放电比容量为 $364.76 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，略高于Cu箔集流体的 $359.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环200次后，PIF@Cu集流体电池的放电比容量为 $343.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，高于Cu箔集流体电池的 $331.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ；对应容量保持率分别为94.22%和92.40%。说明在当前测试条件下，PIF@Cu集流体电池在中等循环区间内表现出略优的容量保持能力。

如图10(c)所示，在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C和恢复至0.2 C的倍率测试过程中，2种电池在较低倍率下放电比容量接近；随着电流密度增大，PIF@Cu集流体电池表现出更高的放电比容量。在2.0 C条件下，PIF@Cu电极容量为 $150.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而Cu箔电极为 $128.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。恢复至0.2 C后，两者容量均可基本恢复，表明电极体系具有较好的可逆性。结合前文结构与形貌表征，可认为PIF@Cu的多孔骨架和连续铜层有利于构建较稳定的电子传输通路，并改善活性材料与集流体之间的界面接触，这可能是其倍率性能略优于铜箔对照的重要原因之一。这一解释与近年来聚酰亚胺/铜复合集流体通过三维导电网络和更充分界面接触改善倍率与循环性能的报道是一致的。

Cu箔和PIF@Cu用作负极集流体电池的电化学阻抗谱(EIS)如图10(d)所示。阻抗曲线与横轴的截距代表欧姆电阻(R_e)，而高频区域中凹陷半圆弧的直径则对应欧姆电阻与电荷转移电阻之和(R_e+R_{ct})。尽管使用铜箔电极的电池表现出较低的 R_e 值(3.62Ω)，但其 R_{ct} 高达 119.6Ω ，而采用PIF@Cu电极的电池 R_{ct} 为 61.31Ω 。说明其界面电荷转移阻力更小，具有更有利的界面电荷转移特性。结合前述形貌与结构结果，这可能与PIF骨架对浆料的承载和较充分的界面接触有关。需要指出的是，EIS对半电池体系中不同过程的归属并非完全直接，本研究未进行等效电路拟合及

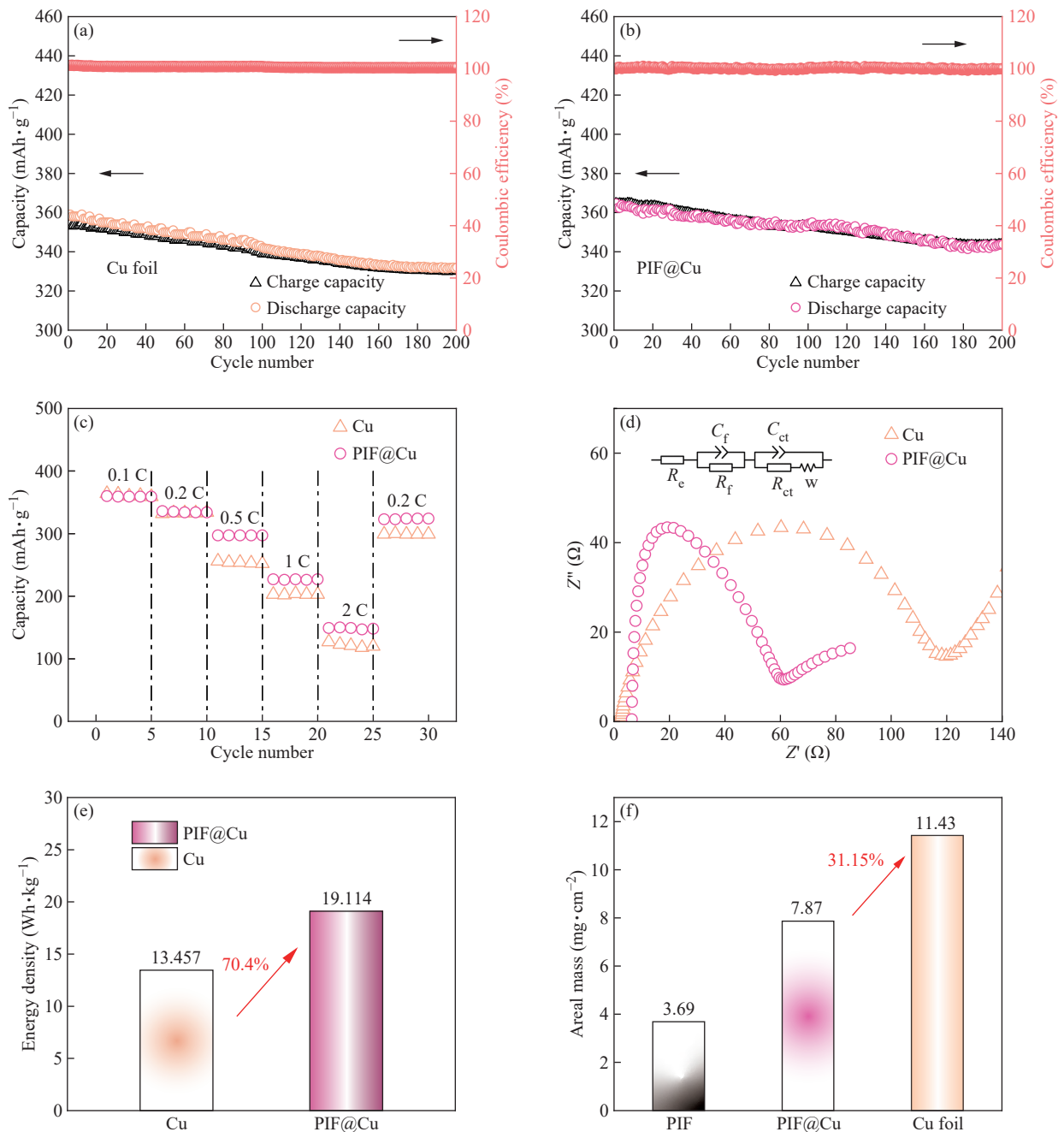


图 10 基于(a)铜箔和(b) PIF@Cu的锂离子电池循环性能; 铜箔和PIF@Cu基锂离子电池的(c)倍率性能, (d) EIS曲线, (e)能量密度, (f)面密度

Figure 10 Cycling performance of lithium-ion batteries based on (a) Cu foil and (b) PIF@Cu; (c) Rate performance, (d) EIS curves, (e) energy density and (f) areal density of lithium-ion batteries based on Cu foil and PIF@Cu

低频扩散行为分析, 因此这里只将其用于比较两类电极的界面阻抗差异, 而不进一步上升为离子扩散机制的定量结论。

极片质量是影响电池质量能量密度的重要因素。如图 10(f)所示, PIF、PIF@Cu和商用Cu箔的单位面积质量分别为3.69、7.87和11.43 mg·cm⁻²。与商用Cu箔相比, PIF@Cu在相同面积下的质量降

低了31.35%, 有利于降低极片中非活性组分的质量占比。基于此, 如图 10(e)所示, 采用PIF@Cu集流体组装电池的质量能量密度为19.114 Wh·kg⁻¹, 高于商用Cu箔电池的13.457 Wh·kg⁻¹。进一步测得PIF@Cu和商用Cu箔的厚度分别约为200和12 μm。结合厚度参数估算可得, PIF@Cu和商用Cu箔对应的体积能量密度分别约为7.52和

表3 已报道聚酰亚胺复合集流体与本工作的比较

Table 3 Comparison of reported polyimide-based composite current collectors with this work

文献	PI基底/结构	代表性结果	与本工作的比较
[23]	致密 PI 薄膜	电导率 $2.25 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 面密度 $1.99 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	该工作轻量化优势更突出; 本研究则采用三维聚酰亚胺泡沫骨架, 更强调结构缓冲与立体导电通路
[24]	激光穿孔 PI 薄膜	拉伸强度约为铜箔的4.6倍, 经 3×10^4 次弯折后仍保持良好导电性	该工作耐弯折性能更突出; 本研究的特点在于泡沫三维骨架支撑
[25]	多孔 PI	12 mm 圆片质量 $\leq 3.9 \text{ mg}$, 而约 $10 \mu\text{m}$ 铜箔为 9.9 mg ; 体密度 $\leq 3.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	该工作同样体现了多孔 PI 轻量化优势; 本研究采用化学镀工艺, 并突出无甲醛制备的环保性
[26]	PI 薄膜	最低电阻率 $2.53 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 面密度 $1.22 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	该工作与本研究在银活化和化学镀铜路线方面较接近; 不同之处在于本研究采用聚酰亚胺泡沫基底
[27]	聚酰亚胺泡沫衍生多孔 PIF/Cu	体密度低至 $0.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 电导率达 $3.6 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 并可承受弯折、卷绕和压缩等机械载荷	该工作与本研究同属聚酰亚胺泡沫路线, 是最直接的对比对象; 本研究的特点在于无钯银活化和乙醛酸无甲醛镀铜体系
[28]	电纺 PI-CNT 纤维膜	体电导率 $5.6 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 0.5 C 下 190 次循环后容量保持率 95.29%; 按总电极质量计, 比容量 $81.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	该工作通过 CNT 构建多尺度导电网络, 界面调控更强; 本研究则更突出泡沫骨架支撑和环保工艺
本工作	聚酰亚胺泡沫 (PIF)	沉积速率 $15.71 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$; 方阻 $2.805 \text{ m}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$; 面密度 $7.87 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; 200 次循环后容量保持率 94.22%	本研究兼顾三维泡沫骨架、较好的导电性及环境友好制备工艺, 但在体积能量密度和超长循环评价方面仍有进一步完善空间

$128.18 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果表明, PIF@Cu 在质量维度上具有明显优势, 但由于其厚度显著大于商用 Cu 箔, 在体积维度上并不占优, 说明该复合集流体在轻量化与体积利用之间存在一定权衡。

2.7 与已报道聚酰亚胺复合集流体的比较

为进一步明确本研究所制备聚酰亚胺泡沫复合集流体在该领域中的技术定位, 将本工作与近年来已报道的典型聚酰亚胺复合集流体进行比较, 如表3所示。可以看出, 现有研究主要采用 PI 薄膜、穿孔 PI 薄膜、多孔/泡沫 PI 及 PI-CNT 纤维膜等作为轻质支撑基底, 并通过化学镀、真空蒸镀等方法构建 Cu/PI 复合集流体, 以降低集流体惰性质量、改善电极/集流体界面接触并提升循环稳定性。

不同文献所采用的活性材料体系、载量、电流密度及容量计算口径并不完全一致, 因此本表主要用于比较不同聚酰亚胺复合集流体在基底结构、制备路线及代表性性能方面的差异。

3 结论

采用乙醛酸无甲醛化学镀铜体系, 并结合无钯银活化策略, 在聚酰亚胺泡沫骨架上成功制备了 PIF@Cu。通过对 pH、温度、乙醛酸浓度和镀铜时间的优化, 在 pH=12.5、温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、乙醛酸浓度

为 $0.1762 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、镀铜时间为 60 min 条件下, 样品综合性能最佳, 方阻为 $2.805 \text{ m}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, 沉积速率为 $15.71 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ 。FTIR、SEM、EDS 和 XRD 结果表明, 碱化处理有利于改善 PIF 表面状态并促进后续银活化和铜层连续沉积, 所得 PIF@Cu 具有较好的附着力和形变导电稳定性, 弯折 500 次后方阻增幅为 25.0%, 低于铜箔对照样品。TG 结果表明, PIF@Cu 在程序升温条件下表现出较好的热稳定性。将其用于 CR2032 锂金属半电池后, 循环 200 次后的容量保持率为 94.22%, 高于铜箔集流体电池的 92.40%; 在 2 C 条件下比容量为 $150.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于铜箔电池的 $128.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与此同时, PIF@Cu 的单位面积质量为 $7.87 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较商用铜箔降低 31.35%, 对应电池的质量能量密度达到 $19.114 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于铜箔电池的 $13.457 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$; 但由于其厚度约为 $200 \mu\text{m}$, 显著大于商用铜箔的 $12 \mu\text{m}$, 按厚度参数估算其对应体积能量密度约为 $7.52 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$, 低于铜箔电池的 $128.18 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。综上, PIF@Cu 复合集流体在轻量化、导电稳定性及质量维度电化学性能方面表现出优于商用铜箔的优势, 但在体积维度上仍存在一定限制, 表明该复合集流体在轻量化与体积利用之间存在权衡, 为无甲醛、低贵金属用量复合集流体的制备及应用提供了实验依据。

参考文献

- 1 Tian, D K.; Xu, Y. D.; Wang, Y.; Lei, Z. M.; Lin, Z. Q.; Zhao, T.; Hu, Y. G.; Sun, R.; Wong, C. P. *In-situ* metallized carbon nanotubes/poly(styrene-butadiene-styrene) (CNTs/SBS) foam for electromagnetic interference shielding. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 420, 130482.
- 2 Xu, L J.; Shi, X. Y.; Chai, M. Y.; Ji, J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Surface metallization of porous polymer materials for multifunctional applications. *Langmuir*, **2020**, 36(6), 1454–1461.
- 3 Luo, Y.; Guo, Y. B.; Wei, C.; Chen, J. W.; Zhao, G. Y.; Yuan, Q.; Zhu, Y. T. Lightweight, compressible, and stretchable composite foams for ultra-efficient and high-stable electromagnetic interference shielding materials. *Carbon*, **2023**, 215, 118480.
- 4 Maddipatla, S.; Rauf, H.; Osterman, M.; Arshad, N.; Pecht, M. Swelling mechanisms, diagnostic applications, and mitigation strategies in lithium-ion batteries. *Batteries*, **2025**, 11(10), 356.
- 5 Schommer, A.; Corzo, M. O.; Henshall, P.; Morrey, D.; Collier, G. Stack pressure on lithium-ion pouch cells: a comparative study of constant pressure and fixed displacement devices. *J. Power Sources*, **2025**, 629, 236019.
- 6 张澧桐, 孙立强, 张瑞涵, 王佰超, 张洪明. 聚酰亚胺泡沫的制备及热物性能研究. *功能材料*, **2025**, 56(2), 2179–2185.
- 7 Ugadi, S.; Muduli, B.; Yeshamoni, S.; Mukherjee, M.; Neelakantan, L. Electroless copper plating of 3D-printed polymer foam: a promising method to fabricate electrodes for denitrification. *Mater. Lett.*, **2024**, 372, 137019.
- 8 Qian, K P.; Zhou, J. Y.; Miao, M.; Wu, H. M.; Thaiboonrod, S.; Fang, J. H.; Feng, X. Highly ordered thermoplastic polyurethane/aramid nanofiber conductive foams modulated by kevlar polyanion for piezoresistive sensing and electromagnetic interference shielding. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 88.
- 9 Taghavi Pourian Azar, G.; Fox, D.; Fedutik, Y.; Krishnan, L.; Cobley, A. J. Functionalised copper nanoparticle catalysts for electroless copper plating on textiles. *Surf. Coat. Technol.*, **2020**, 396, 125971.
- 10 Kim, N K.; Kang, S. M.; Kim, T.; Kim, S.; Kim, G. H. Electroless plating on polymer surfaces: comprehensive review of mechanism, process, analysis, and future applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2025**, 12(11), 2400931.
- 11 Zheng, A N.; Wang, Z. Y.; Yang, J. Q.; Jin, L.; Yang, F. Z.; Zhan, D. P. Advanced Ag nanoparticles for the catalyzation of glyoxylic acid oxidation in through-holes electroless copper metallization. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 648, 270–277.
- 12 Sajjadi Shourije, S M. J.; Vitry, V.; Taghavi Pourian Azar, G.; Tasso Guaraldo, T.; Mesbah, M.; Cobley, A. J. An innovative approach for using non-noble metals as an alternative initiator for electroless copper plating of non-conductive materials. *Mater. Chem. Phys.*, **2026**, 347, 131462.
- 13 Bragaglia, M.; Palcari, L.; Mariani, M.; Nanni, F. Sustainable formaldehyde-free copper electroless plating on carbon-epoxy substrates. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2024**, 35(10), 707.
- 14 Absara Fdo, S.; Venkatesh, P.; BalaRamesh, P. Electroless copper deposition using 3 mercapto propionic acid as an additive. *Mater. Today Proc.*, **2021**, 47, 1883–1886.
- 15 Sung, Y.; Chou, Y. H.; Hwu, W. H.; Fan, Y. C.; Cheng, J. L.; Ger, M. D. Electroless copper deposition by non-isothermal deposition technology. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, 113(1), 303–308.
- 16 Inoue, F.; Philipsen, H.; van der Veen, M.; Van Huylenbroeck, S.; Armini, S.; Struyf, H.; Shingubara, S.; Tanaka, T. Development of glyoxylic acid based electroless copper deposition on ruthenium. *ECS Trans.*, **2015**, 64(40), 41–55.
- 17 Ghosh, S. Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, **2019**, 669, 641–658.
- 18 Xiang, J L.; Zhou, G. Y.; Hong, Y.; He, W.; Wang, S. X.; Chen, Y. M.; Wang, C.; Tang, Y.; Sun, Y. K.; Zhu, Y. K. Direct additive copper plating on polyimide surface with silver ammonia *via* plasma modification. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 587, 152848.
- 19 Cui, X Y.; Hutt, D. A.; Conway, P. P. Evolution of microstructure and electrical conductivity of electroless copper deposits on a glass substrate. *Thin Solid Films*, **2012**, 520(19), 6095–6099.
- 20 Pawar, K.; Dixit, P. A critical review of copper electroless deposition on glass substrates for microsystems packaging applications. *Surf. Eng.*, **2022**, 38(6), 576–617.
- 21 Lam, N H.; Smith, R. P.; Le, N.; Thuy, C. T. T.; Tamboli, M. S.; Tamboli, A. M.; Alshehri, S.; Ghoneim, M. M.; Truong, N. T. N.; Jung, J. H. Evaluation of the structural deviation of Cu/Cu₂O nanocomposite using the X-ray diffraction analysis methods. *Crystals*, **2022**, 12(4), 566.
- 22 Wei, Z.; Xia, T.; Feng, W.; Dai, J.; Wang, Q.; Li, W.; Yan, P. Preparation and particle size characterization of Cu nanoparticles prepared by anodic arc plasma. *Rare Met.*, **2006**, 25(2), 172–176.
- 23 Pan, C.; Chen, S. J.; Huang, Y. H.; Wang, L.; Luo, J. L.; Fu, X. Z. A facile method to fabricate lightweight copper coated polyimide film current collectors for lithium-ion

- batteries. *J. Power Sources*, **2022**, 528, 231207.
- 24 Wu, X. X.; Chen, S. J.; Liu, D. N.; Ye, C. Y.; Si, F. Z.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Luo, J. L.; Fu, X. Z. Polymer@Cu composite foils with through-hole arrays as lightweight and flexible current collectors for lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, **2023**, 74, 109208.
- 25 Liu, C. S.; Hu, J. Q.; Mao, T. T.; Liao, S. Y.; Feng, R. M.; Liu, Y. D.; Min, Y. G. Copper-coated porous polyimide as ultralight and safe current collectors for advanced LIBs. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(4), 521–531.
- 26 Chen, X. L.; Liu, X. C.; Ye, N.; Zhan, Y.; Luo, Y. D.; Tang, J. C.; Zhuo, H. O. Preparation and properties of PI@Cu composite films current collectors under silver catalysis for lithium-ion batteries. *Surf. Interfaces*, **2024**, 54, 105156.
- 27 Wang, X.; Wang, J. H.; Liu, S.; Zhou, T. H.; Li, Y. H.; Luo, Z. Y.; Pan, Y.; Liao, X. B.; Pan, J. N. A flexible porous polyimide/copper composite film toward high-mass-loading anodes in lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, **2024**, 103, 114363.
- 28 Liu, J. H.; Liu, S. Y.; Zhao, L. L.; Luo, Y. J.; Ran, Y. N.; Tang, M. H.; Shi, G. L.; Liu, Y. X.; Lin, J. L.; Wang, M. X.; Li, Z. N.; Yao, Z.; Yang, Z. S.; Fu, H. A bidirectionally conductive composite membrane based on copper-coated electrospun PI-CNT fibers as a current collector for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, **2026**, 16(8), 7178–7188.