



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I705607 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109101362

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/66 (2006.01)****C25D1/04 (2006.01)**

(30)優先權：2019/02/01 美國

62/800,263

2019/06/03 美國

16/429,921

(71)申請人：長春石油化學股份有限公司 (中華民國) CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD. (TW)

臺北市中山區松江路 301 號 7 樓

(72)發明人：黃慧芳 HUANG, HUEI FANG (TW)；鄭桂森 CHENG, KUEI SEN (TW)；賴耀生 LAI, YAO SHENG (TW)；周瑞昌 CHOU, JUI CHANG (TW)

(74)代理人：鄭人文；潘柏均

(56)參考文獻：

TW 201834303A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：6 共 28 頁

(54)名稱

用於鋰離子二次電池之負極集電體的銅箔

(57)摘要

一種具有適合用於鋰離子二次電池之負極集電體的特性的電解銅箔。該銅箔具有 11 至 45kgf/mm² 範圍內的降伏強度，且其輓筒面及沉積面的殘留應力差值最多為 95MPa。本揭露亦敘述一種用於鋰離子二次電池的負極集電體、一種包含負極的鋰離子二次電池，以及含有該負極集電體的電池。

Electrodeposited copper foils having properties suitable for use as negative electrode current collectors in lithium-ion secondary batteries are disclosed. The copper foil has a yield strength in the range of 11 to 45 kgf/mm², and a difference in residual stress between the drum side and the deposited side of at most 95 MPa. Negative electrode current collectors for lithium-ion secondary battery, a lithium-ion secondary battery incorporating the negative electrode, and batteries containing the negative electrode current collector are also disclosed.

I705607

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 用於鋰離子二次電池之負極集電體的銅箔**【英文發明名稱】** COPPER FOIL FOR NEGATIVE ELECTRODE
CURRENT COLLECTOR OF LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY**【中文】**

一種具有適合用於鋰離子二次電池之負極集電體的特性的電解銅箔。
該銅箔具有11至45kgf/mm²範圍內的降伏強度，且其輥筒面及沉積面的殘留應力差值最多為95MPa。本揭露亦敘述一種用於鋰離子二次電池的負極集電體、一種包含負極的鋰離子二次電池，以及含有該負極集電體的電池。

【英文】

Electrodeposited copper foils having properties suitable for use as negative electrode current collectors in lithium-ion secondary batteries are disclosed. The copper foil has a yield strength in the range of 11 to 45 kgf/mm², and a difference in residual stress between the drum side and the deposited side of at most 95 MPa. Negative electrode current collectors for lithium-ion secondary battery, a lithium-ion secondary battery incorporating the negative electrode, and batteries containing the negative electrode current collector are also disclosed.

：

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於鋰離子二次電池之負極集電體的銅箔

【英文發明名稱】 COPPER FOIL FOR NEGATIVE ELECTRODE
CURRENT COLLECTOR OF LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種具有高耐久性及可加工性的電解銅箔。本揭露亦關於一種使用該電解銅箔製備的鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池具有高能量和高功率密度的組合，使其成為便攜式電子設備、電動工具、電動車輛（EVs）、儲能系統（ESS）、手機、平板電腦、航太應用、軍事應用及鐵路的技術選擇，其中電動車輛（EVs）包括混合動力電動車（HEVs）、插電式混合動力電動車（PHEVs）及純電池電動車（BEVs）。若電動車輛（EVs）取代大部分以化石燃料（例如，汽油、柴油燃料等）作為動力的運輸，鋰離子二次電池將大幅減少溫室氣體排放。鋰離子二次電池的高能量效率還可允許其用於各種電網的應用中，包括改進從風力、太陽能、地熱和其他可再生能源收集的能量的品質，從而有助於其更廣泛地用於建立永續能源的經濟。

【0003】 因此，鋰離子二次電池引起商業資本以及政府和學術實驗室之基礎研究的強烈興趣。雖然近年來已經有很多此領域的研究和發展，

且鋰離子二次電池目前已在應用中，仍然需要改進關於更高容量、產生更高電流，和可以經歷更多充電/放電循環從而延長其可用壽命的電池。此外，需要改進電池的重量以改善於例如車輛、便攜式電子設備和航太等多種環境中的應用。

【0004】 鋰離子二次電池通常包括塗佈有負極活性材料之金屬箔的負極集電體，因銅為良好的電流導體，所以銅箔經常作為負極集電體使用。隨著降低電池重量的需求變得越來越迫切，需要更薄的集電體以減小鋰離子二次電池的尺寸和重量。此等較薄的集電體容易有起皺、撕裂(tearing)、裂開(cracking)及其他形式的損壞的情況。此外，為增加鋰離子二次電池的容量，將例如矽(Si)、鍺(Ge)和錫(Sn)等材料與高容量活性材料混合或填充在電池中，會加劇該活性材料的膨脹和收縮，並且使與該活性材料接觸的銅箔的應力增加。再者，在一些最近的發展中，為增加電池的容量，將作為電極的銅箔折疊並捲繞。若銅箔無法承受活性材料在電池使用期間的膨脹與收縮以及銅箔在電池生產期間的折疊與捲繞，將會對電池的循環特性產生不利影響。

【0005】 因此，仍然需要改進用於鋰離子二次電池的銅箔。這包括需要具有提升的可加工性和耐久性的較薄銅箔，並且當該銅箔與負極活性材料組合以提供鋰離子二次電池時，不會因銅箔和負極活性材料之間的分離或者銅箔的斷裂而在高充放電循環下失效。所需的較薄銅箔必須滿足減少鋰離子二次電池的重量及增加鋰離子二次電池的容量的目標。

【發明內容】

【0006】總的來說，本文所述的發明係關於一種銅箔，例如可作為鋰離子二次電池中的負極集電體使用的電解銅箔。所製備的銅箔具有受控的特性，如受控的降伏強度及該銅箔之沉積面與輥筒面上的殘留應力之間受控的差值。該銅箔具有優良的可加工性、低起皺性和開裂性。

【0007】於第一態樣中，本發明包括一種電解銅箔，係包括輥筒面及相對該輥筒面之沉積面。該電解銅箔之輥筒面及沉積面各自具有殘留應力，其中，該電解銅箔之輥筒面及沉積面之間的殘留應力差值最多為95MPa。

【0008】此外，該電解銅箔的降伏強度為11kgf/mm²至45kgf/mm²，例如為約16kgf/mm²至約36kgf/mm²的範圍內。

【0009】視需要地，該電解銅箔之輥筒面及沉積面之間的殘留應力差值最多為85MPa，例如最多為81MPa。

【0010】視需要地，電解銅箔之輥筒面及沉積面之間的殘留應力差值為7.4MPa至95MPa的範圍內，例如為7.4MPa至85MPa的範圍內，或者7.4MPa至81MPa的範圍內。

【0011】視需要地，該電解銅箔的沉積面的空隙體積（void volume，Vv）值為約0.15 μm³/μm²至約1.30 μm³/μm²，例如為約0.18 μm³/μm²至約1.11 μm³/μm²，或者約0.25 μm³/μm²至約1.00 μm³/μm²。

【0012】視需要地，該電解銅箔的厚度為約3μm至約20μm。

【0013】於一些情況中，該電解銅箔之沉積面的殘留應力為-40MPa至100MPa的範圍內。

【0014】於一些其他情況中，該電解銅箔之輥筒面的殘留應力為-47MPa至42MPa的範圍內。

【0015】視需要地，該電解銅箔的沉積面的核心部空隙體積（core void volume，Vvc）值為 $0.14\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 至約 $1.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

【0016】視需要地，該電解銅箔的沉積面的波谷部空隙體積（dale void volume，Vvv）值最多為 $0.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

【0017】於第二態樣中，本發明包括一種負極集電體，係包括依據本發明之該第一態樣的電解銅箔。

【0018】於第三態樣中，本發明包括一種負極，係包括本發明之第二態樣的負極集電體，並進一步包括塗佈於該負極集電體上之負極活性材料。

【0019】於第四態樣中，本發明包括一種鋰離子二次電池，係包括依據本發明之該第三態樣的負極。

【0020】視需要地，該鋰離子二次電池具有至少900次的充電-放電循環壽命。

【0021】於第五態樣中，本發明包括一種裝置，係包括依據本發明之該第四態樣的鋰離子二次電池。

【0022】本文所描述的電解銅箔用於鋰離子二次電池時，展現優異的特性。除了可製造具有高容量的輕量型鋰離子二次電池之外，由該等電解銅箔製備的此等鋰離子二次電池具有優異的循環特性。例如，該銅箔於充電-放電循環測試期間或者是測試之前不會裂開、起皺或甚至破裂

(break)。此外，該電解銅箔對用於電池的活性材料（例如碳材料），具有優異的黏著特性。

【0023】 上述發明內容並非用以表示本揭露的所有實施例或所有態樣。反之，前述發明內容僅提供本文闡述的新穎態樣及特徵的示例。當結合所附圖示及申請專利範圍時，由下述用以實施本發明的代表性具體實施例和模式的詳細說明，上述特徵及優點與本揭露的其他特徵及優點將是顯而易見的。

【圖式簡單說明】

【0024】 藉由下述例示性實施例的說明及參考附圖將更佳地理解本揭露。

【0025】 第1圖係顯示如低碳鋼之材料的應力-應變圖。

【0026】 第2圖係顯示如高強度鋼或不鏽鋼之材料的應力-應變圖。

【0027】 第3圖係顯示如薄銅箔之低強度金屬的應力-應變圖。

【0028】 第4圖係顯示說明用於量化降伏強度之全應變法（Extension Under Load method）之應力-應變圖。

【0029】 第5圖係顯示3D表面圖及負載率（material ratio）圖。

【0030】 第6圖係顯示負載率圖的細節。

【0031】 本揭露可接受各種修改及替代形式。藉由圖式中的示例顯示一些代表性具體實施例，並將在本文中對其進行詳細描述。然而，應理解的是，本發明並非受其揭露的特定形式所限。相反地，本揭露涵蓋所有

落入本發明之申請專利範圍所定義的精神及範圍的修改、等效物及替代物。

【實施方式】

【0032】 本文所製造的物品係關於一種電解銅箔，其具有可量化的特性且其作為集電體時可提供良好的性能。例如，這些電解銅箔可與活性材料組合以提供一種用於鋰離子二次電池的負極。於一些具體實施例中，該電解銅箔在輥筒面及沉積面之間具有低殘留應力差值以及具有在避免脆性的同時平衡強度需求的降伏強度。於一些其他具體實施例中，該電解銅箔的特徵在於調整銅箔的空隙體積（void volume）至特定量。

【0033】 本文所用之電解銅箔的“輥筒面”係指電沉積過程中與陰極輥筒接觸的電解銅箔表面，而“沉積面”係指該輥筒面的相對側，或者於形成電解銅箔之電沉積過程中與電解液接觸的電解銅箔表面。這些術語係關於生產電解銅箔的製造方法，其包括將旋轉的陰極輥筒組件部份浸入含有銅離子的電解液中。因此，在電流的作用下，銅離子被吸引到陰極輥筒上並被還原，導致銅金屬鍍覆於陰極輥筒的表面，並從而在陰極輥筒表面上形成電解銅箔。藉由旋轉該陰極輥筒，並於形成的銅箔隨著旋轉的陰極輥筒轉出電解液時移除該電解銅箔，從而以連續過程形成並由陰極輥筒上移除電解銅箔。例如，電解銅箔形成陰極輥筒上時可將其拉出，並在連續過程中橫越或通過輥。

【0034】 本文所用的“殘留應力”是在去除所有外部施加力量後存在於物體、構件或結構內的應力。當殘留應力為壓應力（compressive

stress) 時，其數值以數值前的負號 (“-”) 表示。當殘留應力為拉應力 (tensile stress) 時，其數值前使用正號 (“+”) 。

【0035】於一些具體實施例中，藉由最小化電解銅箔的輻筒面及沉積面之間的殘留應力差值 (ΔRS)，包含該電解銅箔之電池的循環壽命被延長。也就是說，與使用具有較小 ΔRS 的電解銅箔的電池相比，使用具有較大 ΔRS 的電解銅箔之電池的使用壽命較短。因此，於一些具體實施例中，最小化該 ΔRS (例如，低於約95MPa、低於約85MPa、或低於約81MPa)。

【0036】若電解銅箔的 ΔRS 過大 (例如大於95MPa)，相較於維持低殘留應力 (例如低於約95MPa) 之電解銅箔可能更容易損壞。因此，如果電解銅箔的 ΔRS 過高，由於電池循環過程中過度收縮和膨脹導致該電解銅箔失效，將對電池性能造成負面影響。因此，若電解銅箔的 ΔRS 太大，電池的循環壽命不佳，且由於循環壽命測試期間過度膨脹和收縮，電解銅箔容易破裂。

【0037】於一些具體實施例中，電解銅箔的輻筒面及沉積面之間的 ΔRS 為7.4MPa至95MPa的範圍內。於一些具體實施例中，電解銅箔的輻筒面及沉積面之間的 ΔRS 為7.4MPa至85MPa的範圍內。於一些具體實施例中，電解銅箔的輻筒面及沉積面之間的 ΔRS 為7.4MPa至81MPa的範圍內。

【0038】本文所用之“降伏強度”為一種材料特性，係定義為材料開始塑性變形的應力。一般來說，降伏強度是藉由測量施加應力下的應變並分析數據以測定 (例如，藉由應力-應變圖)。由於應力-應變圖中的曲

線形狀可根據所測試材料的性質而變化很大，可依據材料而使用不同的方法以測量並確定應力應變圖中的降伏強度。

【0039】第1圖顯示如低碳鋼（mild steel）之材料的應力應變圖。這些材料在應力-應變曲線110的彈性（或主要為彈性）區域的末端表現出特有的下降。因此，這種材料示出了特定的特徵點112。點112的應力被稱為“降伏點”或“上降伏點”。

【0040】第2圖顯示如高強度鋼或不鏽鋼之材料的應力應變圖。這些材料未示出特定的降伏點，而是產生具有線性初始部份的平滑曲線210，如圖中所示的切線A-A'。在這種情況下，產生偏移量0.2%所需的應力可用作相當於降伏點的標準強度。也就是說，偏移量0.2%的降伏強度，被稱為“0.2%偏位降伏強度”，是藉由在偏移該切線A-A' 0.2%處，繪製平行於線性部份的切線A-A'的直線B-B'，其與X軸相交於應變等於0.002處，並在該直線B-B'與曲線210相交之點C處測定降伏強度。因此，該0.2%偏位降伏強度為曲線210的點C所讀取的應力。

【0041】對一些材料而言，如低強度金屬（例如薄銅箔），這些材料具有非線性的應力-應變關係，使其難以精確測量塑性應變。第3圖顯示低強度金屬的應力應變曲線。圖中描繪的無特徵平滑曲率說明了精確測量塑性應變的難度。換言之，其困難在於曲線中沒有降伏點，且因該曲線沒有明確的初始線性部份，而難以計算0.2%偏位降伏強度。

【0042】因此，對低強度的材料，例如電解銅箔，可以使用如第4圖所示的方法。該方法需要在應力應變圖上繪製縱座標線410（線E-F），其由x軸上的點與曲線412相交，其中，該點的伸長率等於特定的伸長

量。線E-F的交叉處點Z的應力值定義為“0.5%全應變的降伏強度”或“0.5% EUL”，於圖中以414表示。於一些具體實施例中，該降伏強度為0.5% EUL的降伏強度。

【0043】如果電解銅箔的降伏強度過高，例如高於約45kgf/mm²，該電解銅箔為脆性（例如，低韌性），且會更容易裂開和斷裂。舉例而言，當電解銅箔的降伏強度過高，使用該電解銅箔製備的電池可能會因其於循環期間的裂開或破裂而失效。相對地，當電解銅箔的降伏強度過低，例如低於約11kgf/mm²，該電解銅箔易於彎曲和起皺，其提供的電池循環特性也較差。

【0044】電解銅箔的降伏強度和輥筒面及沉積面的殘留應力可以藉由多種方法來調整。例如，輥筒面的殘留應力可以由陰極輥筒表面的機械或化學研磨來調整。降伏強度及電解銅箔兩側的殘留應力也可以藉由改變電沉積的條件來調整，例如，改變所使用的脈衝電流電鍍或脈衝逆電流電鍍法。銅箔的降伏強度及殘留應力差值亦可藉由加入有機添加物至電鍍液中來調整，例如，3-(苯并噻唑-2-基硫基)丙磺酸鹽（ZPS）、3-(1-吡啶基)丙磺酸鹽（PPS）、2-氨基苯磺酸、5-氨基-2-氯苯磺酸、1,1-二氧代-1,2-苯并噻唑-3-酮（糖精(saccharin)）、動物膠、明膠（gelatin）、聚乙二醇、聚丙二醇、澱粉、羧甲基纖維素（CMC）、羥乙基纖維素（HEC）、聚乙烯亞胺（PEI）、聚丙烯醯胺及其組合。於一些具體實施例中，可以調整電鍍液中的聚乙烯亞胺及糖精的濃度以控制電解銅箔的性質。

【0045】第5圖顯示3D表面及用於獲得體積參數的負載率圖的推導。第5圖的左側為代表表面（如電解銅箔的輓筒面或沉積面）的表面幾何形狀之三維圖示。第5圖的右側顯示藉由ISO標準方法ISO 25178-2:2012以獲得負載率曲線的推導，其跨越位於最高的峰510的頂部的0%負載率（material ratio, mr ）至負載率為100%的最低的谷512的底部。空隙體積（ V_v ）之計算是藉由將設定於對應介於0%（峰510的頂部）至100%（谷512的底部）之間的特定負載率（ mr ）的高度下之表面上方及水平切割平面下方所圍住的空隙之體積積分而得。例如，負載率為70%的空隙體積係如第5圖右側圖中的陰影區域514所示。

【0046】第6圖顯示負載率圖與關於各種體積參數所定義的一些關係的更多細節。核心部空隙體積（ V_{vc} ）為兩負載率之間的空隙體積差，例如區域610所示之 mr_1 及 mr_2 之間的空隙體積差。舉例來說，可以選擇 mr_1 為10%且 mr_2 為80%的核心部空隙體積。波谷部空隙體積（ V_{vv} ），也稱為谷空隙體積，是特定 mr 值的空隙體積，例如，如區域612所示之 mr 為80%的空隙體積。 mr_1 處的空隙體積（ V_v ）為 mr_1 及 mr_2 之間的核心部空隙體積（ V_{vc} ）（區域610）及 mr_2 處的波谷部空隙體積（ V_{vv} ）（區域612）的總和。其他區域包括波峰部實體體積（peak material volume, V_{mp} ）（區域614）及核心部實體體積（core material ratio, V_{mc} ）（區域616）。

【0047】於一些具體實施例中，電解銅箔具有位於低值和高值之間的受控的範圍的空隙體積，例如，位於約 $0.15 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 之低值及約 $1.30 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 之高值之間。當空隙體積過小時，例如低於約 $0.15 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ ，由

於錨定效應（anchor effect）薄弱，電解銅箔對活性材料的黏著力不佳。也就是說，由於材料無法順利錨定至表面，故其黏著性差。相反地，若空隙體積過大，例如高於約 $1.30\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ ，活性材料無法均勻地塗佈至電解銅箔的表面。換句話說，大的空隙體積對應電解銅箔表面上的大空隙，而活性材料無法有效地填充所有空隙，使電解銅箔及活性材料層之間留下一些未覆蓋或覆蓋的空隙。因此，在太低及太高的兩種區域中，電解銅箔對活性材料的黏著力皆不佳，而由前述空隙體積不在受控範圍內的電解銅箔所製備的電池，其電池特性差。

【0048】對電解銅箔的沉積面及輥筒面，空隙體積的值為0.15至 $1.30\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ ，且係獨立地選自沉積面及輥筒面之間。應明確理解的是，這些範圍是連續的且可以表示為：0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.30、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35、0.36、0.37、0.38、0.39、0.40、0.41、0.42、0.43、0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49、0.50、0.51、0.52、0.53、0.54、0.55、0.56、0.57、0.58、0.59、0.60、0.61、0.62、0.63、0.64、0.65、0.66、0.67、0.68、0.69、0.70、0.71、0.72、0.73、0.74、0.75、0.76、0.77、0.78、0.79、0.80、0.81、0.82、0.83、0.84、0.85、0.86、0.87、0.88、0.89、0.90、0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97、0.98、0.99、1.00、1.01、1.02、1.03、1.04、1.05、1.06、1.07、1.08、1.09、1.10、1.11、1.12、1.13、1.14、1.15、1.16、1.17、1.18、1.19、1.20、1.21、1.22、1.23、1.24、1.25、1.26、1.27、1.28、1.29或 $1.30\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ ，每一個值都代表範圍數值的端點。於一些具體實施例中，

沉積面的空隙體積落在 0.18 至 $1.11\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 的範圍中。於一些具體實施例中，沉積面的空隙體積落在 0.25 至 $1.00\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 的範圍中。

【0049】於一些具體實施例中，電解銅箔之沉積面的核心部空隙體積（ V_{vc} ）落在 0.14 至 $1.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 的範圍中。

【0050】於一些具體實施例中，電解銅箔之沉積面的波谷部空隙體積（ V_{vv} ）最高為 $0.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

【0051】於一些具體實施例中，電解銅箔之輓筒面的核心部空隙體積（ V_{vc} ）落在 0.14 至 $1.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 的範圍中。

【0052】於一些具體實施例中，電解銅箔之輓筒面的波谷部空隙體積（ V_{vv} ）最高為 $0.15\ \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

【0053】本文所用之“防鏽塗層”係指施加於金屬上的塗層，其可防止例如由於腐蝕所造成之有塗層的金屬的劣化。於一些具體實施例中，電解銅箔包括形成於其表面上的防鏽塗層。可藉由任何已知的方法製備防鏽塗層，包括將形成的電解片浸漬或通過含有防鏽形成添加物的溶液。例如，包含鋅（Zn）、鉻（Cr）、鎳（Ni）、鈷（Co）、鉬（Mo）、釩（V）及其組合中的任一種或多種的鍍浴；或形成防鏽層之有機化合物，如唑化合物。此過程可為連續且為製備電解銅箔之整個過程的一部份。

【0054】充電-放電測試是指在電池的正極和負極上施加電壓來為該電池充電，之後將正負極與負載連接，並使電流通過該負載以將電池放電的測試。充電及放電代表一個充電-放電循環。該測試可以用作模擬電池於重複使用方面（例如，反覆充電及放電）的表現及相關使用壽命。“循環壽命”及“充電-放電循環壽命”定義為電池在其標稱容量低於其初始額定容量的80%之前可以執行的充電-放電循環次數。

【0055】於一些具體實施例中，電解銅箔可用作電池（例如，鋰離子二次電池）的集電體以及用於裝置中。本文所用的裝置包括其運作需要電力的任何物品或構件。例如，獨立的、隔離的及移動式構件和裝置，其需要小且輕的電池。這些裝置可包括但不限於載運工具（例如，汽車、有軌電車、公車、卡車、船、潛水艇、飛機）、電腦（例如，作為微控制器、筆記型電腦、平板電腦）、電話（例如，智慧型手機、無線電話）、個人健康監測及維持設備（例如，血糖監測器、心律調節器）、工具（例如，電鑽、電鋸）、照明裝置（例如，手電筒、緊急照明、標誌）、手持測量裝置（例如，酸鹼度測定計、空氣監測裝置）及居住單位（例如，太空船中、拖車中、房屋中、飛機中、潛水艇中）。

【0056】應理解，於本揭露之範疇內，上述及下述提及的技術特徵（諸如實施例）可自由且相互組合以形成新的或較佳的技術方案，為簡要起見省略之。

實施例

1.電解銅箔的製備

【0057】將銅線溶解於50重量%的硫酸水溶液中以製備硫酸銅電解液，其含有320g/L的硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）及80g/L的硫酸。加入鹽酸（取自RCI Labscan公司）以於硫酸銅電解液中提供濃度為30mg/L的氯離子。於每公升的硫酸銅電解液中加入額外的成分，包括4.0mg至14.5mg的PEI（聚乙烯亞胺，線性， $\text{Mn}=5000$ ，購自Sigma-Aldrich公司）以及2.3mg至8.3mg的糖精（1,1-二氧代-1,2-苯并噻唑-3-酮，購自Sigma-Aldrich公司），以提供多種不同的電解液。

【0058】製造電解銅箔的系統包括金屬陰極輥筒及不溶性金屬陽極。該金屬陰極輥筒為可旋轉的，且具有拋光面。在該系統中，不溶性金

屬陽極設置在金屬陰極輥筒的大約下半部且圍繞該金屬陰極輥筒。使用連續的電沉積以製造電解銅箔，其藉由硫酸銅電解液於金屬陰極輥筒和不溶性金屬陽極之間流動，於二者之間施加電流使銅離子被吸引至金屬陰極輥筒上並被還原，其導致銅電沉積於金屬陰極輥筒上而形成電解銅箔，當獲得預定的厚度時，將電解銅箔從金屬陰極輥筒上分離。沉積條件為硫酸銅電解液的液溫為約45°C，電流密度為約40 A/dm²。所製備的電解銅箔的厚度為約6 μm。

【0059】電解銅箔製備完成後，使用防鏽材料處理其表面，例如，於鉻電鍍浴中、以連續方式藉由導輥使電解銅箔通過電鍍浴。防鏽處理係於每公升含有1.5g的三氧化鉻（CrO₃，購自Sigma-Aldrich公司）的電鍍浴中，以液溫25°C及電流密度約0.5 A/dm²進行約2秒。

【0060】將電解箔穿過氣刀以移除任何過量的塗層，並於製程結束時和捲繞成捲之前乾燥該電解銅箔。之後可儲存該成捲之電解銅箔，並繼續用於進一步的加工，例如用於製造鋰離子二次電池。

2. 疊片式鋰離子二次電池

【0061】如下述般製備疊片式鋰離子電池，並進行高倍率充電/放電測試。

【0062】使用N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）作為溶劑以製備正極漿料及負極漿料。以固液比195重量%（195g之NMP：100g之正極活性材料）調配正極漿料。以固液比60重量%（60g之NMP：100g之負極活性材料）製備負極漿料。正極活性材料及負極活性材料的配方示於表1中。

表1－正極活性材料及負極活性材料的配方

正極活性材料配方：基於正極活性材料的總重量	
正極活性物質(LiCoO ₂)	89 重量%
導電添加劑(片狀石墨；KS6)	5 重量%
導電添加劑(導電炭黑；Super P [®])	1 重量%
溶劑型黏著劑(PVDF1300)	5 重量%
負極活性材料配方：基於負極活性材料的總重量為計	
負極活性物質：介相石墨粉末(Mesophase Graphite Powder，MGPA)	93.9 重量%
導電添加劑(導電炭黑；Super P [®])	1 重量%
溶劑型黏著劑(PVDF6020)	5 重量%
草酸	0.1 重量%

【0063】 將正極漿料塗佈到鋁箔上，並將負極漿料塗佈到電解銅箔上。溶劑蒸發之後，將負極及正極壓製並切割成所需的尺寸。將正極和負極交錯堆疊，並將隔離膜（Celgard公司）夾於其間，再置入由層疊膜塑造的容器中。在該容器填充電解質，並將其密封以形成電池。疊片式鋰電池的尺寸為41mm×34mm×53mm。

【0064】 關於高倍率充電及放電測試（例如，充電-放電測試），充電模式為恆定電流-恆定電壓（CCCV）模式，充電電壓為4.2V，充電電流為5C。放電模式為恆定電流（CC）模式，放電電壓為2.8V，放電電流為5C。電池之充電-放電測試係於高溫（55℃）下進行。

【0065】 表2示出設計實驗的數據，以舉例說明電解銅箔的一些具體實施例。將電解銅箔的降伏強度、核心部空隙體積、波谷部空隙體積、空隙體積及殘留應力列於表中。使用該電解銅箔製備的疊片式電池的充-放電循環壽命也列於表中。表中由左到右依序列出五個實驗組（E.1至E.5）及四個對照組（C.1至C.4）。相較於對照組C.1至C.4的充電-放電循環

(少於約900)，實驗組E.1至E.5顯示優異的電池特性，如充電-放電循環（位於900至1200之間）所示。實驗數據顯示E.1至E.5所得到的高循環次數與電解銅箔具有 11kgf/mm^2 至 45kgf/mm^2 之間的降伏強度及沉積面及輥筒面之間的 ΔRS 少於95MPa相關。對照組C.1至C.4的降伏強度或 ΔRS 之一者或兩者在E.1至E.5所列的範圍之外。

【0066】表2亦顯示空隙體積的影響。此外，數據顯示空隙體積的影響。舉例來說，當沉積面的核心部空隙體積過低或過高時，例如低於約0.14（C.1和C.2），或高於約1.15（C.3和C.4），電池的表現不如當沉積面的核心部空隙體積值位於這些值之間的表現（例如，位於0.08和1.27之間，就E.1至E.5而言）。

【0067】當沉積面的波谷部空隙體積高時，例如高於約0.15（C.3及C.4），電池的表現不如當沉積面的波谷部空隙體積低時的表現，例如低於約0.15（E.1至E.5）。

【0068】相較於當空隙體積位於受控範圍所確定的約0.09和1.48的值之間的E.1至E.5之電池表現佳，當沉積面的空隙體積過低或過高時，例如低於約0.15（C.1及C.2），或高於約1.3（C.3及C.4），電池的表現差。

表2

		E.1	E.2	E.3	E.4	E.5	C.1	C.2	C.3	C.4
PEI (ppm)		13	9.5	9.5	9.5	6.0	14.5	9.5	9.5	4.0
糖精 (ppm)		5.3	5.3	6.8	3.8	5.3	5.3	8.3	2.3	5.3
降伏強度 (kgf/mm ²)		44.0	11.8	35.6	20.6	16.4	46.9	50.4	20.2	9.9
V _{vc} (μm ³ /μm ²)	沉積面	0.16	0.68	0.21	0.98	1.07	0.06	0.08	1.31	1.27
	輥筒面	0.59	0.60	0.59	0.58	0.59	0.60	0.60	0.58	0.59
V _{vv} (μm ³ /μm ²)	沉積面	0.01	0.10	0.10	0.05	0.04	0.01	0.01	0.34	0.21
	輥筒面	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04
V _v (μm ³ /μm ²)	沉積面	0.17	0.78	0.31	1.03	1.11	0.07	0.09	1.65	1.48
	輥筒面	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.63	0.62	0.62	0.63
殘留應力 (MPa)	沉積面	98.9	54.4	82.5	80.5	-39.4	102.5	86.2	66.8	1.8
	輥筒面	6.0	-5.2	41.8	-10.2	-46.8	-3.2	38.0	-36.1	-10.6
	差值	92.8	59.6	40.7	90.7	7.4	105.7	48.2	102.9	12.4
充電-放電循環測試		926	997	1114	902	1224	815	803	658	681

3.測試方法

【0069】降伏強度（0.5% EUL）

【0070】表2中的降伏強度值係藉由IPC-TM-650 2.4.18的方法由實施例及比較例所獲得。每一實施例及比較例的電解銅箔被切割為100 mm×12.7 mm（長×寬）的尺寸，以獲得試樣，於室溫（約25℃）下使用島津製作所股份有限公司的AG-I型試驗機以夾頭距離50mm及十字頭速度50mm/min的條件測量該試樣。在施加的力量超過0.075kgf之後開始記錄測量結果。降伏強度（0.5% EUL）是藉由在應變與應力之間關係的曲線中，於應變為0.5%（ $\epsilon=0.005$ ）的點處繪製一條平行Y軸（應力）的直線而獲得，與先前關於第4圖的敘述類似。

【0071】殘留應力

【0072】表2中的殘留應力值係藉由使用Panalytical所製造的X射線Empyrean系統作為測量儀器，由實施例及比較例所獲得。X射線管為銅（波長=1.54184Å），管電壓為45 kV，管電流為20 mA。在具有一個低掠角(1°)的Empyrean系統上測量實施例及比較例，使用於入射光束中的X射線混合鏡、0.27平行板準直器及於衍射光束中的正比計數器。

【0073】體積參數

【0074】表2中的空隙體積（ V_v ）數值係藉由依據ISO 25178-2(2012)的步驟，由實施例及比較例中所獲得。由雷射顯微鏡的圖像進行表面紋理分析。雷射顯微鏡為Olympus所製造的LEXT OLS5000-SAF，且該圖像為空氣溫度為 $24\pm 3^\circ\text{C}$ 及相對溼度為 $63\pm 3\%$ 時所製。濾波器之設定設置為未濾波。光源為405nm波長的光源。物鏡為100x放大倍率（MPLAPON-100xLEXT）。光學變焦設定為1.0x。圖像區域設定為 $129\mu\text{m} \times 129\mu\text{m}$ 。解析度設定為1024像素 x 1024像素。條件設定為自動傾斜移除。

【0075】以p為10%及q為80%的負載率來計算核心部空隙體積，以負載率80%計算波谷部空隙體積，並以負載率10%計算空隙體積。空隙體積的單位為 $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ 。

【0076】本文中所用的術語“包括(comprising)”或“包括(comprise)”係關於所要求保護的發明必要的組成物、方法及其各自組成，惟其允許包含未指定之元素，無論其是否必要。

【0077】如本說明書及申請專利範圍所使用的，除非上下文另外明確指出，否則單數形式“一(a)”、“一(an)”和“該(the)”旨在包括複數形式。因此，例如，提到“該方法”係包含一種或多種方法，和/或本文所述類型的步驟和/或在閱讀本揭露等之後，對於所屬領域具有通常知識

者而言是顯而易見者。同樣地，除非上下文另外明確指出，詞語“或(or)”旨在包括“和(and)”。

【0078】除了操作的實施例中或另外說明以外，在所有情況下，本文中用以表示成分數量或反應條件的數字應理解均為經術語“約”修飾的。術語“約”可表示所述數值的 $\pm 5\%$ （例如， $\pm 4\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$ ）。

【0079】當提供數值範圍時，預期在本文所揭露範圍的上限和下限之間並包括該範圍的上限和下限。

【0080】除非本文另有定義，否則結合本申請使用的科學和技術術語應具有與發明所屬領域中具有通常知識者通常理解相同的含義。此外，除非文中另有要求，否則單數術語應包括複數，且複數術語應包括單數。

【0081】應當理解，本發明不限於本文所述的特定方法、方案和反應物等，故其可變化。本文所用的術語的目的僅在於描述特定具體實施例，並非意圖限制本發明的範圍，本發明的範圍只由申請專利範圍所限定。

【0082】為描述和揭露之目的，任何包括本文揭露的ASTM、JIS方法的專利、專利申請案和出版品明確地併入本文中，例如，所述出版品中描述的方法可用以結合本發明。提供這些出版品僅是因為其公開早於本發明的申請日。在這方面的任何內容皆不應被解釋為承認發明人無權憑藉先前發明或任何其他原因而先於此等揭露。關於日期的敘述或關於這些文件內容的陳述均是基於申請人獲得的資訊，而非被視為承認這些文件的日期或內容之正確性。

【符號說明】

【0083】

110、210、412	曲線
112	點
410	縱座標線
414	應力值
510	峰
512	谷
514、610、612、614、616	區域
A-A’	切線
B-B’	直線
C、Z	點
E-F	線

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電解銅箔，係包括：

輥筒面；以及

相對該輥筒面之沉積面；

其中，該輥筒面及沉積面各自具有殘留應力，其中，該電解銅箔之輥筒面及沉積面之間的殘留應力差值為7.4至95MPa的範圍內；以及

其中，該電解銅箔的0.5%全應變之降伏強度為11kgf/mm²至45kgf/mm²的範圍內。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔的0.5%全應變之降伏強度為16kgf/mm²至36kgf/mm²的範圍內。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔之輥筒面及沉積面的殘留應力差值為7.4至85MPa的範圍內。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔之輥筒面及沉積面的殘留應力差值為7.4至81MPa的範圍內。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔之沉積面上的殘留應力為-40MPa至100MPa的範圍內。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔之輥筒面上的殘留應力為-47MPa至42MPa的範圍內。

【第7項】 如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔之厚度為3μm至20μm。

【第8項】 一種電解銅箔，係包括：

輥筒面；以及相對該輥筒面之沉積面；

其中，該輥筒面及沉積面各自具有殘留應力，

其中，該電解銅箔之輥筒面及沉積面之間的殘留應力差值最多為
95MPa；以及

其中，該電解銅箔的0.5%全應變之降伏強度為11kgf/mm²至
45kgf/mm²的範圍內，其中，該電解銅箔之沉積面的空隙體積（Vv）值為
0.15 μm³/μm²至1.30 μm³/μm²。

【第9項】 如申請專利範圍第8項所述的電解銅箔，其中，該電解銅箔
之沉積面的空隙體積（Vv）值為0.18 μm³/μm²至1.11 μm³/μm²。

【第10項】 如申請專利範圍第8項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之沉積面的空隙體積（Vv）值為0.25 μm³/μm²至1.00 μm³/μm²。

【第11項】 如申請專利範圍第8項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之沉積面的核心部空隙體積（Vvc）值為0.14 μm³/μm²至1.15
μm³/μm²。

【第12項】 如申請專利範圍第8項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之沉積面的波谷部空隙體積（Vvv）值最多為0.15 μm³/μm²。

【第13項】 如申請專利範圍第8項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之輥筒面的空隙體積（Vv）值為0.15 μm³/μm²至1.30 μm³/μm²。

【第14項】 如申請專利範圍第11項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之輥筒面的核心部空隙體積（Vvc）值為0.14 μm³/μm²至1.15
μm³/μm²。

【第15項】 如申請專利範圍第12項所述的電解銅箔，其中，該電解銅
箔之輥筒面的波谷部空隙體積（Vvv）值最多為0.15 μm³/μm²。

【第16項】 一種負極集電體，係包括如申請專利範圍第1項所述的電解銅箔。

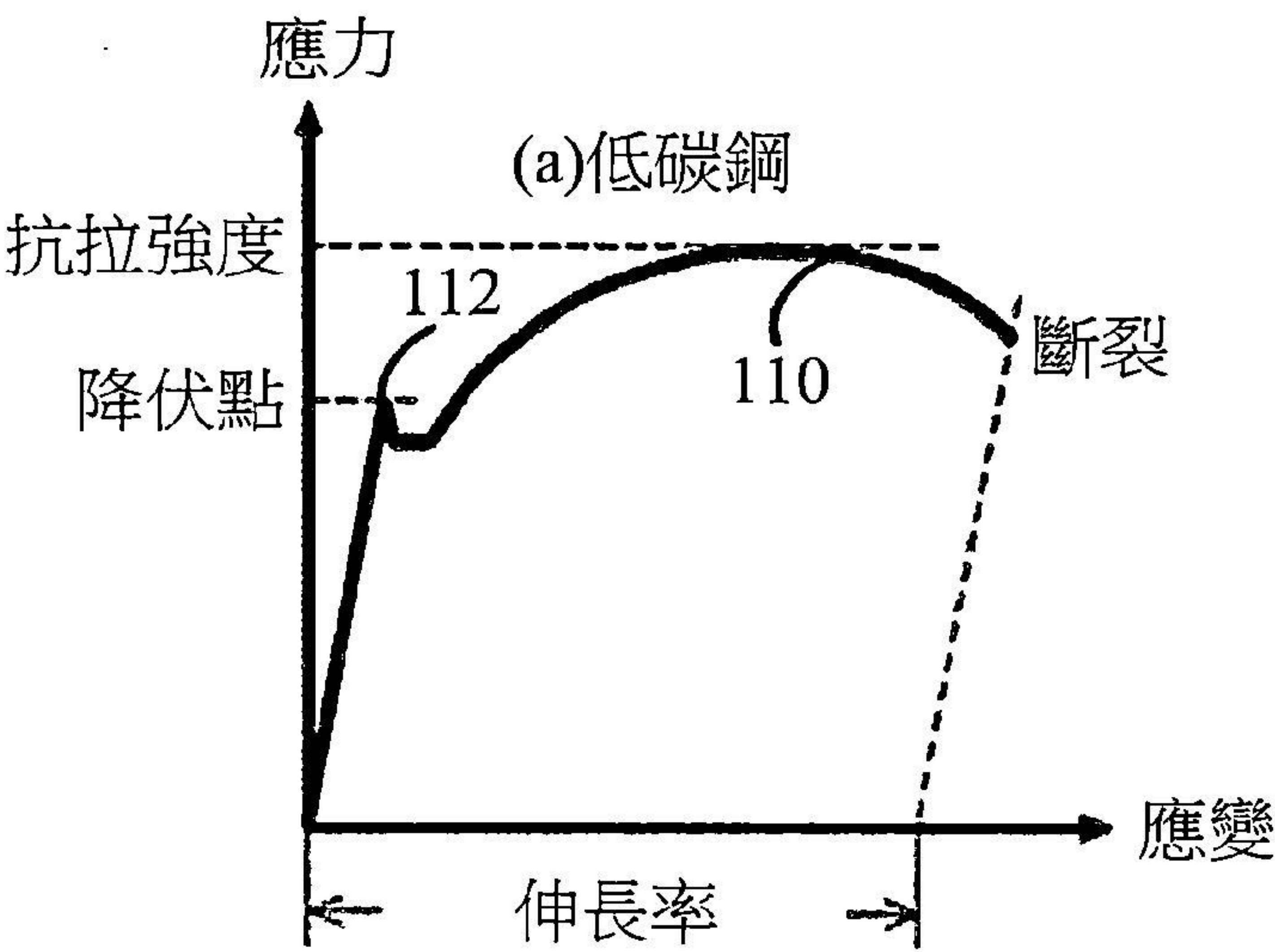
【第17項】 一種負極，係包括如申請專利範圍第16項所述的負極集電體，且復包括塗佈於該負極集電體上的負極活性材料。

【第18項】 一種鋰離子二次電池，係包括如申請專利範圍第17項所述的負極。

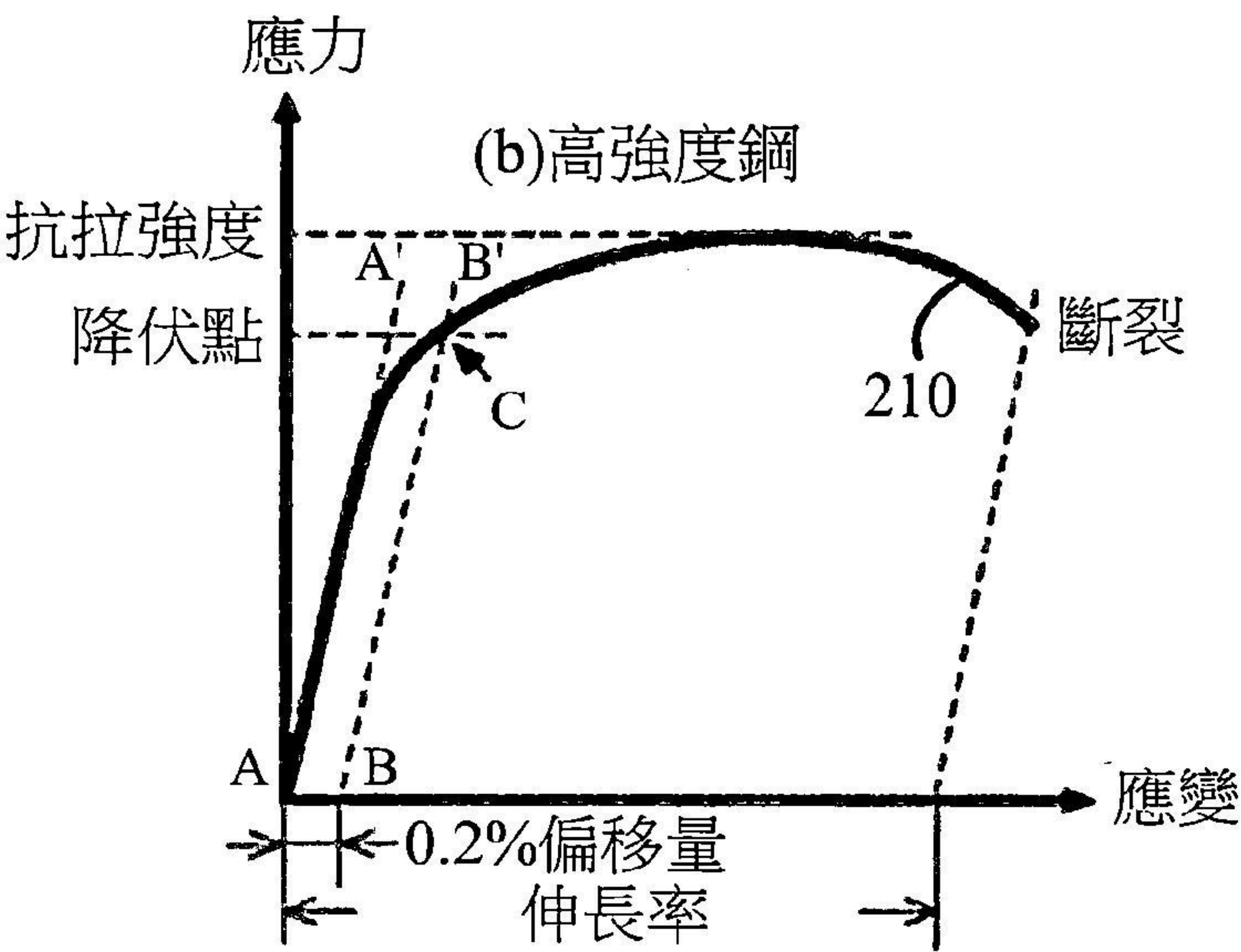
【第19項】 如申請專利範圍第18項所述的鋰離子二次電池，係具有至少900次的充電-放電循環壽命。

【第20項】 一種裝置，係包括如申請專利範圍第19項所述的鋰離子二次電池。

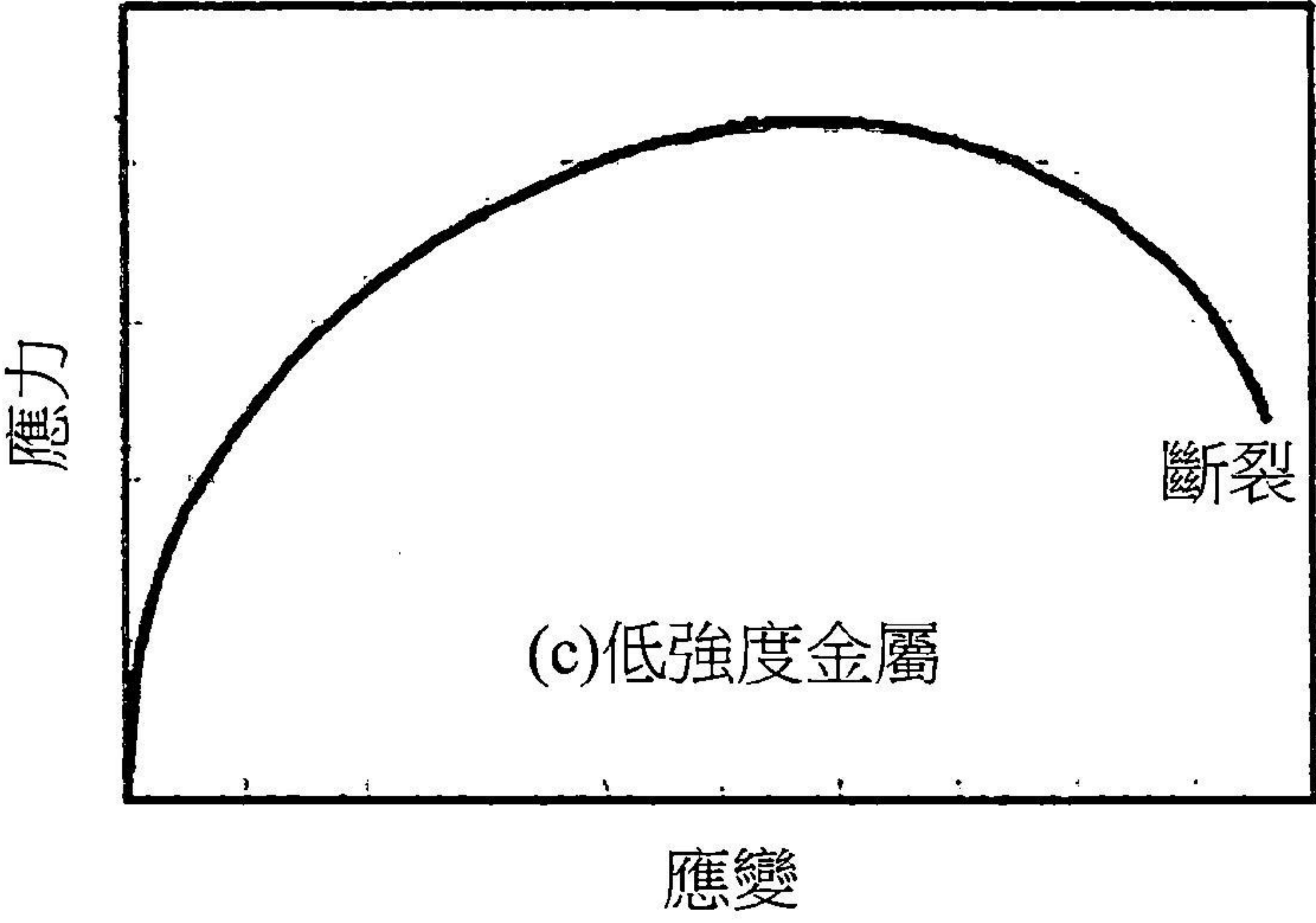
【發明圖式】



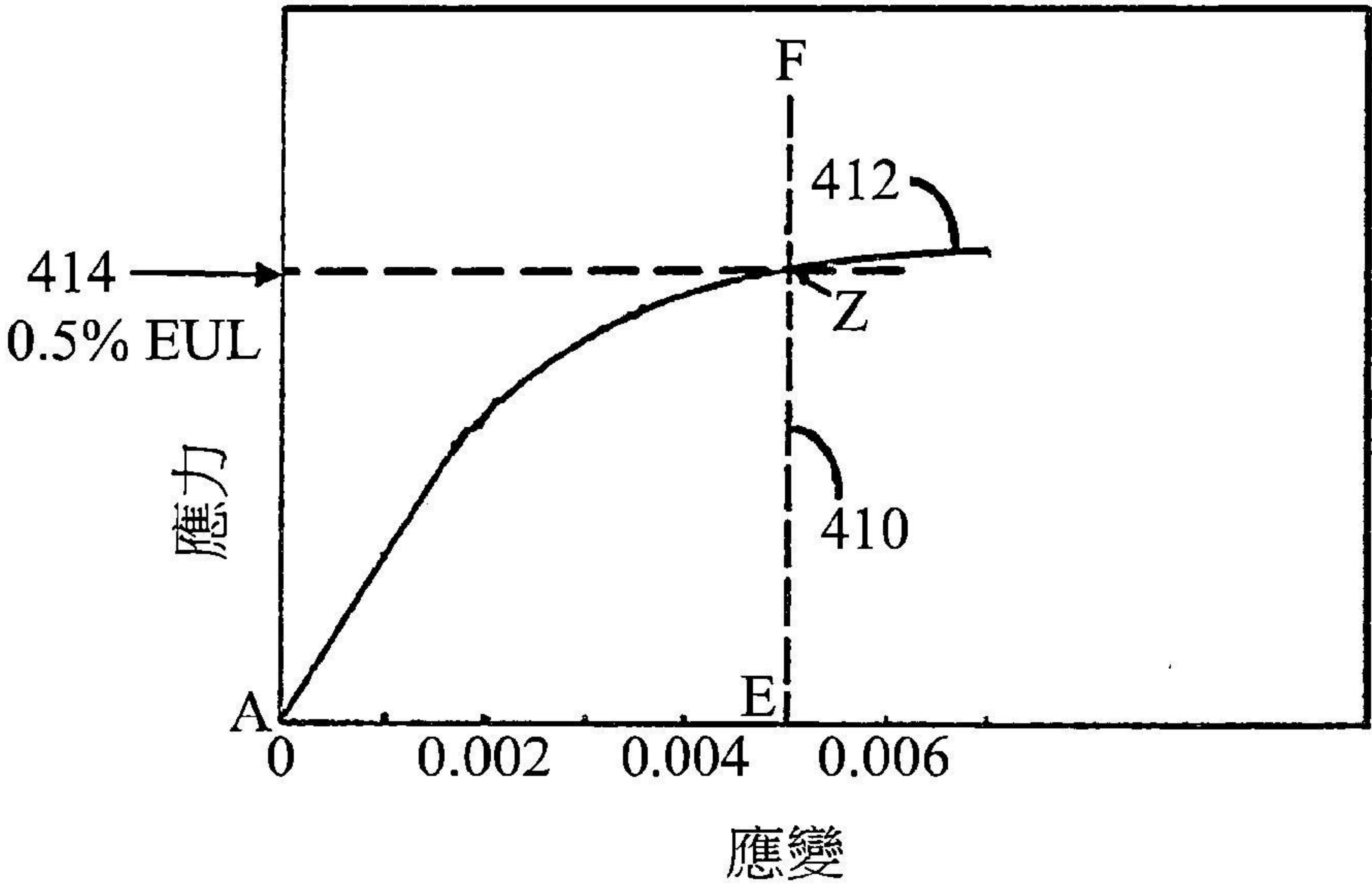
【第1圖】



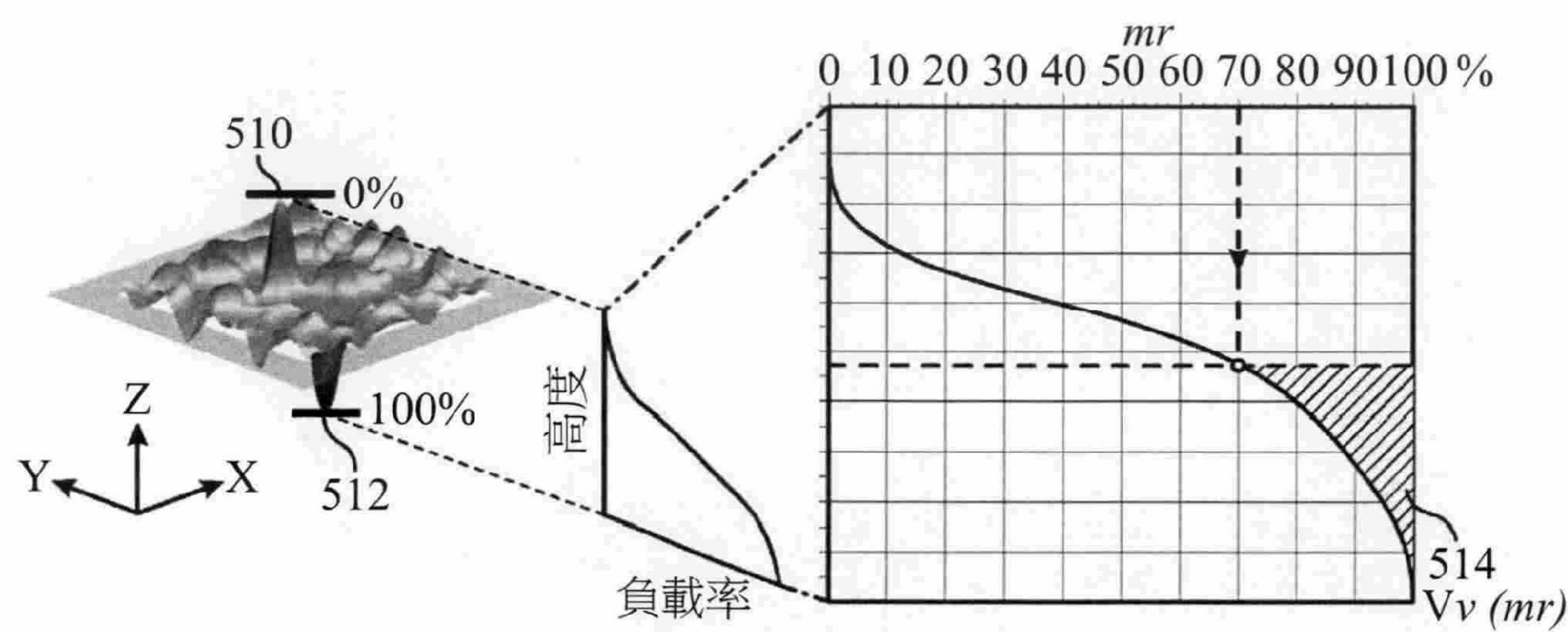
【第2圖】



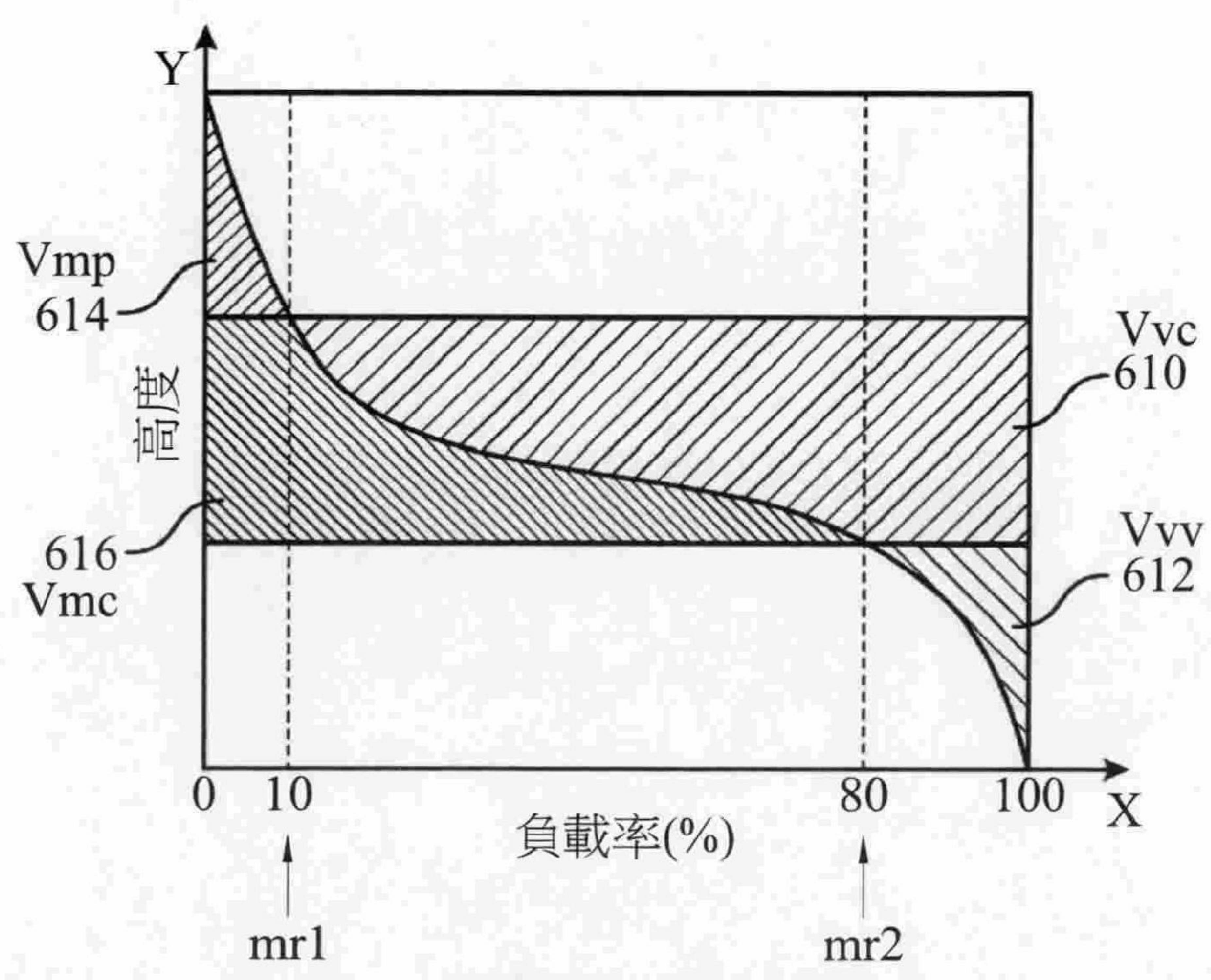
【第3圖】



【第4圖】



【第5圖】



【第6圖】