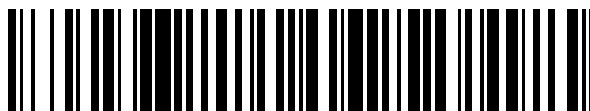


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 464**

51 Int. Cl.:

C25D 1/04 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C25D 3/38 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2020 PCT/CN2020/072157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20156158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2020 E 20749192 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2022 EP 3808876**

54 Título: **Lámina de cobre electrolítica, electrodo y batería secundaria de iones de litio que presenta los mismos**

30 Prioridad:

01.02.2019 US 201962800263 P

26.09.2019 US 201916584157

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.01.2023

73 Titular/es:

**CHANG CHUN PETROCHEMICAL CO., LTD.
(100.0%)**

**7F., No.301 Songjiang Rd., Zhongshan Dist.
104 Taipei City, TW**

72 Inventor/es:

HUANG, HUEI-FANG;

WU, CHIH-CHUNG;

LAI, YAO-SHENG y

CHOU, JUI-CHANG

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Juan Ramón

ES 2 932 464 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lámina de cobre electrolítica, electrodo y batería secundaria de iones de litio que presenta los mismos

5 CAMPO DE LA DIVULGACIÓN

La presente divulgación se refiere a una lámina de cobre electrodepositada. Además, la presente divulgación también se refiere a una batería secundaria de iones de litio que comprende dicha lámina de cobre electrodepositada.

10 TÉCNICA ANTERIOR

Las baterías secundarias de iones de litio tienen alta energía y alta densidad de potencia, lo que las convierten en la mejor opción de productos de suministro energético en el campo de los dispositivos electrónicos portátiles, tales como teléfonos celulares y tabletas, herramientas motorizadas, vehículos eléctricos ("EV"), sistemas de almacenamiento de energía ("ESS"), aplicaciones espaciales, aplicaciones militares y ferrocarriles. Los vehículos eléctricos incluyen vehículos eléctricos híbridos ("HEV"), vehículos eléctricos híbridos enchufables ("PHEV") y vehículos eléctricos de batería pura ("BEV"). Si los EV reemplazan la mayor parte del transporte impulsado mediante combustibles fósiles (por ejemplo, gasolina, combustible diésel, etc.), las baterías secundarias de iones de litio reducirán significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, la alta eficacia energética de las baterías secundarias de iones de litio puede permitir su uso en diversas aplicaciones de la red eléctrica, incluida la mejora de la calidad de la energía recogida mediante recursos eólicos, solares, geotérmicos y otros recursos renovables, contribuyendo por tanto a construir de manera generalizada una sociedad sostenible desde el punto de vista energético.

Por lo tanto, las baterías secundarias de iones de litio se convierten en un foco de investigación para empresas comerciales, así como para gobiernos y laboratorios académicos. Aunque en los últimos años se ha profundizado en la investigación y el desarrollo en este campo y las baterías secundarias de iones de litio se usan en la actualidad, sigue existiendo una necesidad de mejoras con respecto a una mayor capacidad, una mayor generación de corriente y baterías que puedan experimentar más ciclos de carga/descarga, prolongando así su vida útil. Además, sigue existiendo la necesidad de reducir el peso de las baterías secundarias de iones de litio, lo cual puede ser beneficioso para mejorar las aplicaciones en varios campos, tales como los vehículos eléctricos y los dispositivos electrónicos portátiles.

Las baterías secundarias de iones de litio incluyen normalmente un colector de corriente de una lámina metálica que se deposita con un material activo en la misma, y el material activo comprende normalmente un aglutinante y una sustancia activa. Las láminas de cobre son especialmente adecuadas para su uso como colector de corriente porque el cobre tiene una buena conductividad eléctrica. Debido a los desarrollos enfocados a una mayor ligereza, el colector de corriente debe ser más delgado para reducir el tamaño y el peso de la batería secundaria de iones de litio. Además, con el fin de aumentar la capacidad de la batería secundaria de iones de litio, materiales tales como silicio (Si), germanio (Ge) y estaño (Sn) se mezclan con el material activo de alta capacidad y se incorporan en una batería secundaria de iones de litio, intensificando la dilatación y contracción del material activo y aumentando los esfuerzos sobre la lámina de cobre con la que el material activo está en contacto. Además, para aumentar la capacidad de la batería secundaria de iones de litio, la lámina de cobre se pliega o dobla y se enrolla. Si la lámina de cobre se agrieta porque no puede resistir la dilatación y la contracción del material activo durante los usos de la batería, o no puede resistir el plegado y el bobinado durante el proceso de fabricación de la batería secundaria de iones de litio, las características de ciclo de la batería secundaria de iones de litio se ven afectadas negativamente.

Con el fin de disminuir el plegado o la corrugación de la lámina de cobre electrolítica frecuentemente causados durante el proceso de rollo a rollo (RTR), la solicitud de patente china CN106558703A proporciona una lámina de cobre electrolítica que contiene una película de cobre con al menos el 99 % en peso de cobre; y una capa protectora sobre la película de cobre. La lámina de cobre electrolítica se obtiene mediante el uso de un baño de revestimiento de cobre que comprende iones de cobre, ácido sulfúrico e iones de cerio, y la capa protectora incluye al menos uno de compuesto de cromato, benzotriazol y silano. La lámina de cobre electrolítica tiene una alta resistencia a la tracción de 45 kgf/mm² o más, lo que garantiza una alta productividad. Sin embargo, la lámina de cobre electrolítica de CN106558703A no divulga ninguna información sobre las características de superficie de la misma.

Además, el documento US 2018/083309 A1 proporciona un conjunto de electrodo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un ánodo, un cátodo y un separador interpuesto entre los mismos. El cátodo comprende un colector de corriente de cátodo y una capa de electrodo de cátodo, y el ánodo comprende un colector de corriente de ánodo y una capa de electrodo de ánodo. Cada una de las capas de electrodo de cátodo y ánodo tiene, de manera independiente, un volumen de vacío del 8 % a menos del 35 %, y en donde cada uno del cátodo y el ánodo tiene, de manera independiente, una resistencia de desprendimiento de 0,15 N/cm o más.

En resumen, sigue existiendo la necesidad de mejorar las láminas de cobre para su uso en baterías secundarias de iones de litio. Por ejemplo, sigue siendo necesario mejorar la fuerza adhesiva entre la lámina de cobre y el material activo, para evitar los fallos resultantes de la separación entre el material activo del electrodo negativo y la lámina de cobre o fracturas de la lámina de cobre bajo ciclos altos de carga y descarga.

SUMARIO DE LA DIVULGACIÓN

- En un primer aspecto, la presente divulgación proporciona una lámina de cobre electrodepositada que comprende un
- 5 lado de tambor y un lado depositado opuesto al lado de tambor, en donde al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un volumen de vacío ("Vv") en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; y un valor absoluto de una diferencia entre una altura máxima ("Sz") del lado de tambor y una Sz del lado depositado se encuentra en el intervalo de menos de $0,60 \mu\text{m}$.
- 10 Preferentemente, el lado de tambor presenta un Vv en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$, y el lado depositado también presenta un Vv en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.
- Preferentemente, un valor absoluto de una diferencia entre el Vv del lado de tambor y el Vv del lado depositado (es decir, ΔVv) no es mayor que $0,80 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$. En algunas formas de realización, la ΔVv se encuentra en el intervalo de
- 15 $0,00 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,70 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.
- La textura o característica de superficie mencionada anteriormente de la lámina de cobre electrodepositada puede afectar a las propiedades o el rendimiento final cuando se aplica a una batería secundaria de iones de litio.
- 20 La característica incluye el volumen de vacío de una superficie de la lámina de cobre electrodepositada. En base a una curva de relación de material zonal en el procedimiento estándar ISO 25178-2:2012, el volumen de vacío se calcula integrando un área delimitada por la curva de relación de material zonal a la altura de una relación de material ("mr") especificada. El Vv representa el volumen total de vacíos por unidad de área en una determinada superficie de la lámina de cobre electrodepositada. Con referencia al lado izquierdo de la Fig. 1, muestra una superficie
- 25 tridimensional del lado de tambor o el lado depositado de una lámina de cobre electrodepositada. Puede trazar una curva de relación de material zonal correspondiente que se muestra como el lado derecho de la Fig. 1. La parte superior del pico más alto se establece como una mr del 0 %, y la parte inferior del valle más bajo se establece como un mr del 100 %. El Vv se calcula integrando el volumen de los vacíos ubicados por debajo de un plano de corte horizontal (su altura corresponde a una relación de material especificada de entre el 0 % y el 100 %) y por encima de toda la parte inferior de los valles. Por ejemplo, cuando la mr está al 100 %, el Vv correspondiente es cero; por el contrario, cuando la mr está al 0 %, el Vv correspondiente es el máximo. A menos que se especifique lo contrario, el Vv mencionado en esta memoria descriptiva se refiere al volumen de vacío a una mr del 10 %, que es el área indicada como Vv en la Fig.
- 30 1.
- 35 Además, con referencia a la Fig. 2, el volumen de vacío de núcleo ("Vvc") es la diferencia en el volumen de vacío entre una primera relación de material y una segunda relación de material. A menos que se especifique lo contrario, el Vvc mencionado en esta memoria descriptiva es la diferencia en el volumen de vacío entre la primera relación de material del 10 % y la segunda relación de material del 80 %; es decir, el área se indica como Vvc en la Fig. 2. Además, el volumen de vacío de depresión, que también se denomina volumen de vacío de valle ("Vvv"), es el volumen de vacío en la segunda relación de material. A menos que se especifique lo contrario, el Vvv mencionado en esta memoria descriptiva es el volumen de vacío a una mr del 80 %; es decir, el área se indica como Vvv en la Fig. 2. En resumen, el Vv es la suma del Vvc y el Vvv.
- 40 En algunas formas de realización, al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$. En otras formas de realización, el lado de tambor presenta un Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$, y el lado depositado también presenta un Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.
- 45 En algunas formas de realización, al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$. En otras formas de realización, el lado de tambor presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$, y el lado depositado también presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.
- 50 De acuerdo con la presente divulgación, una Sz se define como la suma del valor de altura de pico del pico más alto ("Sp") y el valor de profundidad de foso del valle más bajo ("Sv") dentro de un área específica de acuerdo con la norma ISO 25178-2:2012. En algunas formas de realización, el valor absoluto de una diferencia entre una Sz del lado de tambor y una Sz del lado depositado (es decir, ΔSz) es mayor que o igual a $0,05 \mu\text{m}$ y menor que o igual a $0,59 \mu\text{m}$.
- 55 En algunas formas de realización, al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$. En otras formas de realización, el lado de tambor presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$, y el lado depositado presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$.
- 60 La lámina de cobre electrodepositada comprende una lámina de cobre sin revestir y una capa de superficie tratada dispuesta sobre la lámina de cobre sin revestir; en donde el lado de tambor y el lado depositado se encuentran, respectivamente, en ambas superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada, y la superficie más externa de la capa de superficie tratada es el lado de tambor o el lado depositado.
- 65

De acuerdo con la presente divulgación, el lado de tambor y el lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada se refieren a las dos superficies opuestas más externas de la lámina de cobre electrodepositada; es decir, el lado de tambor y el lado depositado están ubicados, respectivamente, en ambas superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada.

Estos términos se refieren a un proceso de fabricación para producir láminas de cobre electrodepositadas. El proceso de fabricación comprende al menos una etapa de electrodeposición: un tambor de cátodo se sumerge en una solución electrolítica de cobre que contiene iones de cobre y, opcionalmente, otros aditivos (tales como metales de tierras raras y aditivos orgánicos, pero sin limitarse a los mismos). Bajo la acción de una corriente continua, los iones de cobre en la solución electrolítica de cobre se electrodepositan en el tambor de cátodo para formar una lámina de cobre sin revestir. A medida que la lámina de cobre sin revestir se acumula hasta un grosor predeterminado, la lámina de cobre sin revestir se retira de la superficie del tambor de cátodo y se enrolla en un proceso continuo. Independientemente de si la lámina de cobre sin revestir se somete a cualquier tratamiento de superficie posterior después de la etapa de electrodeposición, las dos superficies opuestas más externas de la lámina de cobre electrodepositada se definen por la relación que la lámina de cobre sin revestir tiene con respecto al tambor de cátodo y la solución electrolítica de cobre en esta memoria descriptiva. Entre los mismos, el lado de la lámina de cobre sin revestir en contacto con la superficie del tambor de cátodo se denomina "lado de tambor", y el otro lado de la lámina de cobre sin revestir opuesto al lado de tambor se denomina "lado depositado".

En una forma de realización, la lámina de cobre electrodepositada puede ser la lámina de cobre sin revestir producida después de la etapa de electrodeposición, que es una lámina de cobre sin revestir sin ningún tratamiento de superficie. Es decir, la superficie de la lámina de cobre sin revestir cerca de la superficie del tambor de cátodo se denomina "lado de tambor", mientras que la superficie de la lámina de cobre sin revestir cerca de la solución electrolítica de cobre se denomina "lado depositado"; tanto el lado de tambor como el lado depositado se encuentran en las superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada. En otra forma de realización se realiza un tratamiento de superficie en una sola cara después de la etapa de electrodeposición, y la lámina de cobre electrodepositada resultante comprende una lámina de cobre sin revestir y una capa de superficie tratada dispuesta sobre la lámina de cobre sin revestir. En caso de que el tratamiento de superficie en una sola cara se realice en la superficie de la lámina de cobre sin revestir cerca del tambor de cátodo, como un ejemplo, la capa de superficie tratada se dispone sobre la superficie de la lámina de cobre sin revestir cerca del tambor de cátodo; por lo tanto, "el lado de tambor" se refiere a la superficie externa de la capa de superficie tratada, y "el lado depositado" se refiere a la superficie de la lámina de cobre sin revestir cerca de la solución electrolítica de cobre; y tanto el lado de tambor como el lado depositado se encuentran en las superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada. En otra forma de realización, se realiza un tratamiento de superficie de doble cara después de la etapa de electrodeposición, y la lámina de cobre electrodepositada resultante comprende una lámina de cobre sin revestir y dos capas de superficie tratada dispuestas sobre la lámina de cobre sin revestir. Por lo tanto, "el lado de tambor" se refiere a la superficie externa de la capa de superficie tratada que está dispuesta sobre la superficie de la lámina de cobre cerca del tambor de cátodo, y "el lado depositado" se refiere a la superficie externa de la otra capa de superficie tratada, que está dispuesta sobre la superficie de la lámina de cobre cerca de la solución electrolítica de cobre; y tanto el lado de tambor como el lado depositado se encuentran en las superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada.

Preferentemente, la capa de superficie tratada es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en: una capa de cinc-cromo, una capa de cromo y una capa orgánica. Por ejemplo, la capa de cromo puede ser un recubrimiento de cromo formado por pintura de recubrimiento; o la capa de cromo puede ser un revestimiento de cromo formado mediante galvanoplastia, pero no se limita a esto.

Algunas propiedades adicionales de acuerdo con el primer aspecto de la presente divulgación pueden comprender además lo siguiente. Preferentemente, la lámina de cobre electrodepositada tiene un grosor en el intervalo de 2 μm a 25 μm . En una forma de realización, la lámina de cobre electrodepositada presenta además una relación de una longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto a un grosor de la lámina de cobre electrodepositada en el intervalo de más de 5 veces/ μm (ciclos/ μm). Preferentemente, la relación de una longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto a un grosor de la lámina de cobre electrodepositada se encuentra en el intervalo de 8 veces/ μm a 40 veces/ μm . La longevidad a la fatiga se obtiene de acuerdo con el procedimiento estándar IPC-TM-650 2.4.2.1.

En un segundo aspecto, la presente divulgación proporciona un electrodo para una batería secundaria de iones de litio que comprende la lámina de cobre electrodepositada mencionada anteriormente. La lámina de cobre electrodepositada es particularmente adecuada para su uso como colector de corriente para una batería secundaria de iones de litio.

En general, el electrodo comprende además, al menos, un aglutinante y, al menos, una sustancia activa. En algunas formas de realización, el aglutinante y la sustancia activa están en contacto con el lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada. En otra forma de realización, el aglutinante y la sustancia activa están en contacto con el lado de tambor de la lámina de cobre electrodepositada.

Además, la presente divulgación proporciona una batería secundaria de iones de litio, que comprende el electrodo mencionado anteriormente para una batería secundaria de iones de litio. Específicamente, la batería secundaria de iones de litio comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica. En algunas formas de realización, el electrodo positivo y el electrodo negativo están separados por un separador en la batería secundaria de iones de litio.

Las láminas de cobre electrodepositadas como se describe en esta memoria descriptiva muestran excelentes propiedades, por ejemplo, cuando se usan en baterías secundarias de iones de litio. Además de permitir la fabricación de baterías secundarias ligeras de iones de litio con alta capacidad, las baterías secundarias de iones de litio fabricadas con estas láminas de cobre electrodepositadas tienen excelentes propiedades de ciclos de carga-descarga. Específicamente, dado que las láminas de cobre electrodepositadas de la presente divulgación tienen las características mencionadas anteriormente del Vv de ambas superficies de las láminas de cobre electrodepositadas y el valor absoluto de la diferencia en Sz entre ambas superficies de las láminas de cobre electrodepositadas, cuando se aplican en una batería secundaria de iones de litio, la lámina de cobre electrodepositada puede tener una excelente fuerza de adherencia al material activo, mejorando así la condición de que el material activo se desprenda fácilmente de la superficie de la lámina de cobre electrodepositada durante el ciclo de carga-descarga o reduciendo la aparición de fracturas en la lámina de cobre electrodepositada. Por consiguiente, el rendimiento de la vida útil de ciclos de la batería secundaria de iones de litio será mejor.

En esta memoria descriptiva, las láminas de cobre electrodepositadas tienen características cuantificables que proporcionan un buen rendimiento cuando se usan como colectores de corriente. Por ejemplo, la lámina de cobre electrodepositada se puede combinar con el material activo para proporcionar un electrodo negativo para baterías secundarias de iones de litio. En algunas formas de realización, las láminas de cobre electrodepositadas presentan el Vv de las láminas de cobre y el valor absoluto de la diferencia en Sz entre ambas superficies de las láminas de cobre.

En algunas formas de realización, el Vv del lado de tambor y/o el lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas se encuentra en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$. Si el Vv es demasiado bajo (por ejemplo, inferior a $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$), la adherencia de la lámina de cobre al material activo es deficiente debido a un efecto de anclaje demasiado débil. Por otro lado, si el Vv es demasiado alto (por ejemplo, superior a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$), el material activo no puede llenar el valle ni recubrir de manera uniforme y eficaz la superficie de la lámina de cobre electrodepositada; por lo tanto, la adherencia de la lámina de cobre electrodepositada al material activo sigue siendo deficiente. En resumen, cuando el Vv es demasiado bajo y demasiado alto, la adherencia del material activo a la lámina de cobre electrodepositada es más deficiente; por consiguiente, las baterías fabricadas con las láminas de cobre electrodepositadas mencionadas anteriormente presentarán características de batería más deficientes.

Al menos uno del lado de tambor o el lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada solo tiene el Vv en el intervalo mencionado anteriormente, y el Vv de los lados de tambor y el lado depositado son parámetros seleccionados de manera independiente. Debe entenderse que los intervalos mencionados anteriormente son continuos y podrían representarse como cualquiera de los siguientes valores (las unidades de los siguientes valores son $\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$): 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 y 1,17, pero no se limitan a los mismos. Cada uno de los valores específicos anteriores puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores.

La ΔSz de la lámina de cobre electrodepositada se encuentra justo dentro del intervalo mencionado anteriormente. Debe entenderse que los intervalos mencionados anteriormente son continuos y podrían representarse como cualquiera de los siguientes valores (las unidades de los siguientes valores son μm): 0,60; 0,58; 0,56; 0,54; 0,52; 0,50; 0,48; 0,46; 0,44; 0,42; 0,40; 0,38; 0,36; 0,34; 0,32; 0,30; 0,28; 0,26; 0,24; 0,22; 0,20; 0,18; 0,16; 0,15; 0,14; 0,12; 0,10; 0,09; 0,08; 0,07; 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01; 0,00; pero no se limitan a los mismos. Cada uno de los valores específicos anteriores puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores. Cuando la ΔSz no está dentro del intervalo mencionado anteriormente, la lámina de cobre electrodepositada es propensa a arrugarse.

De manera similar, el Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ también es continuo; cualquier valor específico dentro del intervalo anterior puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores. El Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ también es continuo; cualquier valor específico dentro del intervalo anterior puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores.

De acuerdo con la presente divulgación, la ΔVv también se encuentra en un intervalo continuo; cualquier valor específico dentro del intervalo anterior puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores.

De acuerdo con la presente divulgación, el lado de tambor y/o el lado depositado, respectivamente, tienen una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$, que es un intervalo continuo; cualquier valor específico dentro del intervalo anterior puede representar un punto de extremo en otro intervalo de valores.

De acuerdo con la presente divulgación, "longevidad a la fatiga" es una medición cuantitativa relacionada con las propiedades de flexión. A continuación se describe en detalle una prueba de longevidad a la fatiga. Dado que las propiedades de flexión de la lámina de cobre pueden influir en la adherencia al material activo, tales como materiales conductores que contienen carbono que se adhieren a la lámina de cobre electrodepositada, el rendimiento de la batería secundaria de iones de litio se verá afectado. Dado que el grosor de la lámina de cobre electrodepositada afectará al rendimiento de la longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada, la resistencia a la flexión de la lámina de cobre se representa mediante una longevidad a la fatiga por unidad de grosor en la presente divulgación, es decir, la relación de la longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto al grosor de la lámina de cobre electrodepositada. En algunas formas de realización, la lámina de cobre electrodepositada de la presente divulgación tiene una alta resistencia a la flexión. En algunas formas de realización, la relación de la longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto al grosor de la lámina de cobre electrodepositada es más de 5 veces/ μm ; por ejemplo, la relación puede ser de 8 veces/ μm , 10 veces/ μm , 20 veces/ μm o 30 veces/ μm , pero no se limita a las mismas. Si la relación es demasiado baja, la lámina de cobre electrodepositada se fracturará fácilmente y fallará durante el ciclo de carga-descarga.

En algunas formas de realización, la lámina de cobre electrodepositada se puede usar para formar una batería secundaria de iones de litio, tal como una batería de iones de litio de tipo laminado o una batería de iones de litio de tipo moneda, pero no se limita a esto.

En algunas formas de realización, cuando la superficie de la lámina de cobre electrodepositada se recubre con un material activo de electrodo negativo, se forma un electrodo negativo.

En algunas formas de realización, la lámina de cobre electrodepositada puede comprender una capa antidesgaste formada en el lado de tambor y/o el lado depositado. La capa antidesgaste puede proteger la lámina de cobre electrodepositada contra la degradación, tal como debido a la corrosión.

De acuerdo con la presente divulgación, la lámina de cobre electrodepositada se puede formar a través de cualquier procedimiento conocido de tratamiento de superficie que comprenda una etapa en la que la lámina de cobre sin revestir obtenida de la etapa de electrodeposición se sumerge o se hace pasar a través de una solución que contiene un material antidesgaste, o además aplicar (por ejemplo, mediante galvanoplastia) una película de metal o aleación sobre la lámina de cobre sin revestir. Por ejemplo, la solución que contiene un material antidesgaste puede comprender zinc (Zn), cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co), molibdeno (Mo), vanadio (V) o cualquier combinación de los mismos; o la solución que contiene un material antidesgaste puede comprender un compuesto orgánico. El procesamiento puede ser continuo y ser parte del proceso general en la producción de la lámina de cobre electrodepositada.

Las pruebas de carga-descarga se refieren a pruebas donde se aplica un potencial específico a través de los electrodos positivos y negativos de una batería para cargar la batería y, a continuación, se conectan los electrodos positivos y negativos a través de una carga y se permite que la corriente pase a través de la carga para descargar la batería. Una combinación de una carga y una descarga representa un ciclo de carga-descarga. La prueba de carga-descarga se puede hacer para simular el rendimiento de una batería secundaria de iones de litio con respecto al uso repetido. La "vida útil de ciclos" o "vida útil de ciclos de carga-descarga" se define como el número de ciclos de carga-descarga que una batería secundaria de iones de litio puede realizar cuando la capacidad de la batería secundaria de iones de litio probada cae al 80 % de su capacidad inicial.

En algunas formas de realización, las láminas de cobre electrodepositadas se pueden usar como colectores de corriente para baterías (por ejemplo, baterías secundarias de iones de litio) y se usan en dispositivos electrónicos que requieren baterías ligeras, compactas, independientes o portátiles. Por ejemplo, los dispositivos electrónicos pueden comprender, pero sin limitarse a, vehículos (por ejemplo, automóviles, tranvías, autobuses, camiones, barcos, submarinos, aviones), ordenadores (por ejemplo, para microcontroladores, ordenadores portátiles, tabletas), teléfonos (por ejemplo, teléfonos inteligentes, teléfonos fijos inalámbricos), equipos de monitorización de salud personal (por ejemplo, monitores de glucosa, marcapasos), herramientas motorizadas (por ejemplo, taladros eléctricos, motosierras), dispositivos de iluminación (por ejemplo, linternas, iluminación de emergencia, señales), dispositivos de medición portátiles (por ejemplo, medidores de pH, dispositivos de monitorización de aire) y unidades habitacionales (por ejemplo, en una nave espacial, en un remolque, en una casa, en un avión o en un submarino).

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS:

La Fig. 1 muestra un gráfico esquemático de V_v en un gráfico de relación de material zonal.

La Fig. 2 muestra un gráfico esquemático de V_{vc} y V_{vv} en un gráfico de relación de material zonal.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA DIVULGACIÓN

En lo sucesivo, un experto en la técnica puede comprender fácilmente las ventajas y los efectos de la presente divulgación a partir de los siguientes ejemplos. Por lo tanto, debe entenderse que las descripciones propuestas en el presente documento son solo ejemplos preferibles con fines meramente ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance

de la divulgación. Se podrían realizar diversas modificaciones y variaciones para poner en práctica o aplicar la presente divulgación sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente divulgación.

«Lámina de cobre electrodepositada»

5 Ejemplos 1 a 7 (E1 a E7), ejemplos comparativos 1 a 7 (C1 a C7):

Lámina de cobre electrodepositada

10 El aparato de fabricación para preparar láminas de cobre electrodepositadas comprende un equipo de electrodeposición, una serie de rodillos guía y un equipo de tratamiento de superficie. El equipo de electrodeposición comprende un tambor de cátodo giratorio y un ánodo insoluble, una solución electrolítica de cobre y un tubo de alimentación. El ánodo insoluble está dispuesto en la mitad inferior del tambor de cátodo y rodea el tambor de cátodo. El tambor de cátodo y la placa de ánodo están separados entre sí y permiten que la solución electrolítica de cobre se introduzca a través del tubo de alimentación. El equipo de tratamiento de superficie comprende un tanque de tratamiento antidesgaste y placas de electrodos dispuestas en el mismo.

20 Durante el proceso de fabricación para preparar los ejemplos 1, 4 a 7 y el ejemplo comparativo 4, como se indica en la siguiente Tabla 1, el ánodo insoluble se cubrió con una bolsa de ánodo (modelo de producto: BEIP308W10L20, fabricado por Taiwan Grace International Corp). La bolsa de ánodo encerró el ánodo insoluble pero estaba abierta en la parte superior, por encima del nivel de fluido de la solución electrolítica de cobre. Esto permitió que las burbujas de oxígeno salieran de la solución electrolítica de cobre y se alejaran de la superficie del ánodo insoluble.

25 En la etapa de electrodeposición, se aplicó una corriente continua para hacer que la solución electrolítica de cobre fluyera entre el tambor de cátodo y el ánodo insoluble para hacer que los iones de cobre de la solución electrolítica de cobre se electrodepositaran de manera continua sobre la superficie del tambor de cátodo y que de este modo se formara la lámina de cobre sin revestir. Posteriormente, la lámina de cobre sin revestir se separó del tambor de cátodo y se guió hacia uno de los rodillos guía. Después, la lámina de cobre sin revestir se transportó al equipo de tratamiento de superficie para someterse a un tratamiento antidesgaste. La lámina de cobre sin revestir se sumergió en un tanque de tratamiento antidesgaste lleno de una solución antidesgaste, y se aplicó una galvanoplastia continua a ambas superficies opuestas de la lámina de cobre sin revestir usando las placas de electrodos, formándose así dos capas de superficie tratada (es decir, capas antidesgaste), respectivamente, unidas a ambas superficies de la lámina de cobre sin revestir.

35 La composición de la solución electrolítica de cobre y los parámetros de fabricación de la etapa de electrodeposición fueron los siguientes.

1. La composición de la solución electrolítica de cobre:

40 (1) Ácido sulfúrico con una concentración del 50 % en peso: 75 gramos por litro (g/L);
 (2) Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): 280 g/L;
 (3) ion cloruro (derivado de HCl, adquirido de RCI Labscan Ltd.): 15 miligramos por litro (mg/L);
 (4) Citrato de cerio ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$): de 0 miligramos por litro (mg/L) a 55 mg/L (adquirido de Sigma-Aldrich),
 45 en donde las relaciones de contenido del citrato de cerio en la solución electrolítica de cobre usada para preparar las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se enumeran en la Tabla 1.

2. Parámetros de fabricación:

50 (1) Temperatura de la solución electrolítica de cobre: 40 °C;
 (2) Densidad de corriente: de 33 amperios por decímetro cuadrado (A/dm^2) a 65 A/dm^2 .

En donde las densidades de corriente aplicadas para preparar las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se enumeran en la Tabla 1.

55 A continuación se enumera la composición de la solución antidesgaste y los parámetros de fabricación del tratamiento antidesgaste.

1. La composición de la solución antidesgaste: ácido crómico (CrO_3): 1500 mg/L (adquirido de Sigma-Aldrich).

60 2. Parámetros de fabricación:

(1) Temperatura de la solución antidesgaste: 25 °C;
 (2) Densidad de corriente: 0,5 A/dm^2 ;
 (3) Tiempo de revestimiento: 1 segundo (s).

65 **Análisis 1:** Peso y grosor promedio por unidad de área de la lámina de cobre electrodepositada

Cada una de las láminas de cobre electrodepositadas de los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 7 se cortó en una muestra de prueba de 100 mm de longitud y anchura, y cada muestra de prueba se pesó mediante la microbalanza AG-204 (adquirida de Mettler Toledo International Inc.); además, el valor de peso medido de cada muestra de prueba se dividió por su área, obteniéndose así el peso por unidad de área de cada una de las láminas de cobre electrodepositadas (unidad: g/m²).

Además, de acuerdo con el procedimiento estándar de IPC-TM-650 2.4.18, la densidad de las láminas de cobre electrodepositadas fue de 8,909 g/cm³ aproximadamente. A continuación, un grosor promedio respectivo de cada una de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se calculó mediante la siguiente fórmula (I). De este modo, el peso por unidad de área y el grosor promedio de cada una de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se enumeran en la Tabla 1.

Grosor promedio (μm) = peso por unidad de área (g/m²) / densidad de la lámina de cobre electrodepositada (g/m³) (I)

Tabla 1

Número de ejemplo	Con o sin bolsa de ánodo	Relación de contenido de Ce(SO ₄) ₂ (mg/L)	Densidad de corriente (A/dm ²)	Peso por unidad de área (g/m ²)	Grosor promedio (μm)
E1	Con	45	33	53,5	6,0
E2	Sin	15	33	53,5	6,0
E3	Sin	45	33	53,5	6,0
E4	Con	55	65	53,5	6,0
E5	Con	0	33	53,5	6,0
E6	Con	45	33	25,4	2,9
E7	Con	45	33	187,1	21,0
C1	Sin	0	33	53,5	6,0
C2	Sin	5	33	53,5	6,0
C3	Sin	55	33	53,5	6,0
C4	Con	55	33	53,5	6,0
C5	Sin	55	65	53,5	6,0
C6	Sin	45	38	53,5	6,0
C7	Sin	50	43	53,5	6,0

Análisis 2: Análisis de la textura de superficie de la lámina de cobre electrodepositada

La textura de superficie de cada una de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se observó mediante un microscopio confocal de escaneo láser y se tomaron las imágenes resultantes. Además, los Vv, Vvc y Vvv respectivos del lado de tambor y el lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se analizaron de acuerdo con el procedimiento estándar de ISO 25178-2: 2012, y, a continuación, los resultados analíticos se enumeran en la Tabla 2. Además, los instrumentos pertinentes y las condiciones de las pruebas se registraron de la siguiente manera.

1. Instrumentos:

- (1) Microscopio confocal de escaneo láser: Modelo: LEXT OLS5000-SAF fabricado por Olympus;
- (2) Lente del objetivo: MPLAPON-100xLEXT.

2. Condiciones de las pruebas:

- (1) Ambiente analítico: temperatura de 24 ± 3 ° C y una humedad relativa de 63 ± 3 %;
- (2) Fuente de luz: Longitud de onda de 405 nm;
- (3) Aumento de la lente del objetivo: Aumento de 100x;
- (4) Zum óptico: 1,0x;
- (5) Área de imagen: 129 μm × 129 μm;
- (6) Resolución: 1024 píxeles × 1024 píxeles;
- (7) Ajuste de la condición: eliminación automática de la inclinación;
- (8) Ajuste del filtro: sin filtro.

El Vv se calculó a una relación de material del 10 %.

Además, el Vvv se calculó a una relación de material del 80 %.

5

Además, el Vvc fue una diferencia en el volumen de vacío entre las relaciones de material del 10 % y el 80 %.

Análisis 3: Análisis de Sz de la lámina de cobre electrodepositada

- 10 De acuerdo con el procedimiento estándar de ISO 25178-2: 2012, se midieron las Sz respectivas del lado de tambor y del lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 y, a continuación, se calculó un valor absoluto de la diferencia resultante entre la Sz del lado de tambor y la Sz del lado depositado en cada grupo, respectivamente, y los resultados analíticos se enumeran en la Tabla 2. Además, las condiciones de pruebas pertinentes se registraron de la misma manera que el Análisis 2.

15

Tabla 2

Número de ejemplo	Vv ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)		Vvc ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)		Vvv ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)		Sz (μm)		ΔSz (μm)
	Lado de tambor	Lado depositado	Lado de tambor	Lado depositado	Lado de tambor	Lado depositado	Lado de tambor	Lado depositado	
E1	0,17	0,20	0,16	0,18	0,01	0,02	2,57	2,18	0,39
E2	1,17	1,14	1,07	1,05	0,10	0,09	1,47	1,99	0,52
E3	0,72	0,75	0,65	0,68	0,07	0,07	2,07	2,64	0,57
E4	0,33	1,02	0,29	0,92	0,04	0,10	3,25	2,99	0,26
E5	0,28	0,25	0,23	0,22	0,05	0,03	1,24	1,42	0,18
E6	0,18	0,21	0,17	0,17	0,01	0,04	2,69	2,34	0,35
E7	0,19	0,19	0,17	0,16	0,02	0,03	2,42	2,49	0,07
C1	1,44	1,47	1,29	1,31	0,15	0,16	0,66	1,37	0,71
C2	1,50	1,52	1,29	1,29	0,21	0,23	0,71	1,40	0,69
C3	0,06	0,05	0,05	0,04	0,01	0,01	3,63	3,03	0,60
C4	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	2,99	2,74	0,25
C5	0,43	1,33	0,38	1,21	0,05	0,12	3,76	4,41	0,65
C6	0,23	0,44	0,16	0,38	0,07	0,06	2,14	2,75	0,61
C7	0,26	0,53	0,18	0,44	0,08	0,09	2,18	2,93	0,75

Análisis 4: Análisis de longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada

- 20 De acuerdo con el procedimiento estándar IPC-TM-650 2.4.2.1, las respectivas longevidades a la fatiga de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7 se midieron cada una mediante un evaluador de ductilidad a la fatiga.

- 25 Cada una de las láminas de cobre electrodepositadas de los ejemplos y ejemplos comparativos se cortó en una muestra de prueba en forma de tira delgada de 200 mm en la dirección de la máquina ("MD"). Posteriormente, la muestra de prueba en forma de tira delgada se unió a un soporte de muestras colgado con un peso usando una cinta adhesiva para que la muestra de prueba en forma de tira delgada no se saliera del soporte de muestras. A continuación, el centro de la muestra de prueba se hizo vibrar rápidamente hacia arriba y hacia abajo usando un mandril con un diámetro establecido. El evaluador de ductilidad a la fatiga se usó para contar el número de vibraciones cuando la superficie de la muestra de prueba tenía una fractura, y los resultados del análisis se enumeran en la Tabla 3; además, se calculó la relación de la longevidad a la fatiga de cada lámina electrodepositada con respecto al grosor de la lámina de cobre electrodepositada, y las relaciones también se enumeran en la Tabla 3. Además, las condiciones de pruebas pertinentes fueron las siguientes.

- 35
1. Evaluador de ductilidad a la fatiga: Modelo 3FDF (adquirido de Jovil Universal Manufacturing Company);
 2. Tamaño de la muestra de prueba: 200 mm de longitud y 12,7 mm de anchura;
 3. Diámetro del mandril: 0,8 mm;
 4. Frecuencia de vibración: 100 vibraciones por minuto;
 5. Carga de tensión: 84,6 g.

Tabla 3

Número de ejemplo	Grosor promedio (μm)	Longevidad a la fatiga (veces)	Relación de la longevidad a la fatiga con respecto al grosor (veces/ μm)
E1	6,0	243	40
E2	6,0	51	8
E3	6,0	157	26
E4	6,0	163	27
E5	6,0	188	31
E6	2,9	109	38
E7	21,0	789	38
C1	6,0	29	5
C2	6,0	15	2
C3	6,0	12	2
C4	6,0	145	24
C5	6,0	10	2
C6	6,0	19	3
C7	6,0	21	4

«Electrodos para una batería secundaria de iones de litio»

5

Ejemplos 1-A a 7-A y ejemplos comparativos 1-A a 7-A: Electrodos

Una suspensión de electrodo negativo se aplicó sobre las dos superficies opuestas más externas (es decir, el lado de tambor y el lado depositado) de cada una de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 y del C1 al C7, respectivamente. Una vez secas, las láminas de cobre electrodepositadas recubiertas se prensaron mediante una máquina de prensado para obtener electrodos negativos para una batería secundaria de iones de litio, que eran los electrodos de los ejemplos 1-A a 7-A y de los ejemplos comparativos 1-A a 7-A. En donde la suspensión de electrodo negativo estaba compuesta por 100 partes en peso de un material activo de electrodo negativo y por 60 partes en peso de 1-metil-2-pirrolidona ("NMP"). A continuación se enumera la composición del material activo de electrodo negativo y los parámetros de fabricación en cuestión.

10

15

1. La composición del material activo de electrodo negativo:

- (1) Grafito en polvo mesofásico ("MGP"): 93,9 % en peso;
- (2) Aditivo conductor: 1 % en peso de negro de carbón conductor (Super P®);
- (3) Aglutinante a base de disolvente: 5 % en peso de poli-1,1-difluoroeteno (PVDF 6020);
- (4) Ácido oxálico: 0,1 % en peso.

20

2. Parámetros de fabricación:

- (1) Velocidad de recubrimiento: 5 metros por minuto (m/min);
- (2) Grosor del recubrimiento: 200 μm ;
- (3) Temperatura de secado: 160 °C;
- (4) Material, tamaño y dureza de un rodillo de la máquina de prensado: acero para rodamientos al cromo de alto carbono (SUJ2); 250 mm $\times$ 250 mm; 62 a 65 HRC;
- (5) Velocidad y presión: 1 m/min; 20,68 MPa (3000 libras por pulgada cuadrada (psi)).

25

30

Análisis 5: Prueba de adherencia en húmedo

Cada electrodo se cortó en una muestra de prueba con un tamaño establecido y se sumergió en una solución electrolítica específica durante un período particular. Si el material de electrodo negativo se desprendió de la lámina de cobre electrodepositada o se hinchó en la lámina de cobre electrodepositada, se consideró que la fuerza adhesiva entre la lámina de cobre electrodepositada y el material de electrodo negativo era deficiente, lo que se evaluó como "fallo". Por el contrario, si no hubo desprendimiento o hinchamiento, se evaluó como "aprobado". Además, las condiciones de pruebas pertinentes fueron las siguientes.

35

40

1. Tamaño de la muestra de prueba: 100 mm $\times$ 100 mm;

2. Solución electrolítica: Modelo: LBC322-01H, fabricado por Shenzhen Capchem Technology Co, Ltd.;
3. Temperatura y tiempo de inmersión: 60 °C y 4 horas.

Los resultados analíticos de los electrodos para una batería secundaria de iones de litio de los ejemplos 1-A a 7-A (que comprenden, respectivamente, las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7) y los ejemplos comparativos del 1-A al 7-A (que comprenden, respectivamente, las láminas de cobre electrodepositadas del C1 al C7) se enumeran en la tabla 4.

Análisis 6: prueba de formación de arrugas de la lámina de cobre electrodepositada que estaba comprendida en el electrodo

Dado que los electrodos para una batería secundaria de iones de litio de los ejemplos 1-A a 7-A y de los ejemplos comparativos 6-A y 7-A pasaron la prueba de adherencia en húmedo, mostraron que las láminas de cobre electrodepositadas en cuestión y el material activo de electrodo negativo de los electrodos tenían una cierta fuerza adhesiva, lo que puede garantizar que el material activo de electrodo negativo no se desprenda durante el proceso de recubrimiento, por lo que las respectivas láminas de cobre electrodepositadas contenidas en los electrodos se sometieron además a una prueba de formación de arrugas. Por consiguiente, se tomaron otras muestras de prueba de las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7, C6 y C7. A continuación, la suspensión de electrodo negativo se aplicó sobre ambas superficies de las muestras de prueba y se dejó secar directamente. Posteriormente, la muestra antes mencionada se colocó respectivamente entre dos rodillos fijos horizontales con una distancia de 700 mm. A continuación, se observó visualmente la superficie de las muestras de prueba, respectivamente, para detectar arrugas mientras se aplicaba a las muestras de prueba una tensión de 10 kg. Si no se formaron arrugas en la superficie, se evaluó como "aprobado"; sin embargo, si se formó alguna arruga en la superficie, se evaluó como "fallo". Los resultados analíticos se enumeran en la Tabla 4. Además, las condiciones de pruebas pertinentes fueron las siguientes.

1. Grosor de recubrimiento de la suspensión de electrodo negativo: 200 µm;
2. Temperatura de secado: 160 °C.

«Batería secundaria de iones de litio»

Ejemplos 1-B a 7-B y ejemplos comparativos 1-B a 7-B: Baterías secundarias de iones de litio

Los electrodos negativos de los ejemplos anteriores 1-A a 7-A y los ejemplos comparativos 1-A a 7-A se pueden emparejar además con los electrodos positivos para formar baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos 1-B a 7-B y los ejemplos comparativos 1-B a 7-B.

Específicamente, el electrodo positivo de la batería secundaria de iones de litio podría prepararse aproximadamente a través de las siguientes etapas.

Una suspensión de electrodo positivo se aplicó sobre una lámina de aluminio. Una vez evaporado el disolvente contenido, la lámina de aluminio recubierta se prensó mediante una máquina de prensado para obtener el electrodo positivo. En donde la suspensión de electrodo positivo estaba compuesta por 100 partes en peso de un material activo de electrodo positivo y por 195 partes en peso de NMP. A continuación se enumera la composición del material activo de electrodo positivo.

1. Sustancia activa de electrodo positivo: óxido de litio-cobalto(III) (LiCoO₂): 89 % en peso;
2. Aditivos conductores:

- (1) Grafito en escamas (KS6): 5 % en peso;
- (2) Negro de carbón conductor (Super P[®]): 1 % en peso;

3. Aglutinante a base de disolvente: poli-1,1-difluoroeteno (PVDF 1300): 5 % en peso.

Posteriormente, los electrodos positivos y negativos se cortaron a un tamaño específico y, a continuación, los electrodos positivos y negativos se apilaron de forma alterna con separadores microporosos (Modelo: Celgard 2400, fabricado por Celgard Company) intercalados entre los mismos, y se colocaron en un molde de prensado lleno de una solución electrolítica (Modelo: LBC322-01H, adquirido de Shenzhen Capchem Technology Co, Ltd.) y, a continuación, se sellaron para formar una batería secundaria de iones de litio de tipo laminado. El tamaño de la batería secundaria de iones de litio de tipo laminado fue de 41 mm × 34 mm × 53 mm.

Análisis 7: Prueba de vida útil de ciclos

Las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos 1-B a 7-B y de los ejemplos comparativos 1-B a 7-B, como las muestras de prueba, se sometieron a pruebas de ciclos de carga-descarga. Las condiciones de pruebas específicas de la prueba de ciclos de carga y descarga fueron las siguientes.

1. Modo de carga: corriente constante - voltaje constante ("CCCV");

(1) Voltaje de carga: 4,2 voltios ("V");

(2) Corriente de carga: 5 C;

2. Modo de descarga: modo de corriente constante ("CC");

(1) Voltaje de descarga: 2,8 V;

(2) Corriente de descarga: 5 C;

(3) Temperatura de prueba: 55 °C aproximadamente.

La vida útil de ciclos se definió como los tiempos de los ciclos de carga-descarga que puede experimentar la batería secundaria de iones de litio bajo prueba cuando su capacidad cae al 80% de su capacidad inicial. Los resultados analíticos de la vida útil de ciclos de las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos 1-B 7-B (que comprenden, respectivamente, las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7) y los ejemplos comparativos del 1-B al 7-B (que comprenden, respectivamente, las láminas de cobre electrodepositadas del C1 al C7) también se enumeran en la tabla 4.

Tabla 4

Número de lámina de cobre electrodepositada	Número de electrodo	Prueba de adherencia en húmedo	Prueba de formación de arrugas	Número de batería secundaria de iones de litio	Vida útil de ciclos (veces)
Ejemplo 1	Ejemplo 1-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 1-B	1330
Ejemplo 2	Ejemplo 2-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 2-B	819
Ejemplo 3	Ejemplo 3-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 3-B	1247
Ejemplo 4	Ejemplo 4-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 4-B	953
Ejemplo 5	Ejemplo 5-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 5-B	1352
Ejemplo 6	Ejemplo 6-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 6-B	1342
Ejemplo 7	Ejemplo 7-A	Aprobada	Aprobada	Ejemplo 7-B	1325
Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 1-A	Fallo	-	Ejemplo comparativo 1-B	695
Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 2-A	Fallo	-	Ejemplo comparativo 2-B	702
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 3-A	Fallo	-	Ejemplo comparativo 3-B	647
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 4-A	Fallo	-	Ejemplo comparativo 4-B	685
Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 5-A	Fallo	--	Ejemplo comparativo 5-B	694
Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 6-A	Aprobada	Fallo	Ejemplo comparativo 6-B	764
Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 7-A	Aprobada	Fallo	Ejemplo comparativo 7-B	739

«Análisis de los resultados experimentales»

A partir de los resultados de las Tablas 2 a 4, dado que las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 tienen al menos uno del lado de tambor y el lado depositado con un Vv en un intervalo adecuado (es decir, Vv se encuentra en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$) y controlan una ΔSz en un intervalo adecuado (es decir, ΔSz es menor que $0,60 \mu\text{m}$), las láminas de cobre electrodepositadas del E1 al E7 no solo tienen buenas propiedades mecánicas de lograr 50 y más veces en la prueba de longevidad a la fatiga; más importante aún, en los electrodos de los ejemplos 1-A a 7-A, el lado de tambor y el lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada pueden tener suficiente fuerza de adherencia al material activo de electrodo negativo, pasando así la prueba de adherencia en húmedo, además de pasar la prueba de formación de arrugas. Además, la vida útil de ciclos de carga-descarga de las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos 1-B a 7-B puede alcanzar 800 veces y más. Se ha demostrado que la lámina de cobre electrodepositada de la presente divulgación tiene, de hecho, propiedades mecánicas mejoradas y excelentes propiedades antiarrugas, reduciendo o incluso evitando así la aparición de arrugas y fracturas en la lámina de cobre electrodepositada.

Con referencia a las láminas de cobre electrodepositadas del C1 al C7, dado que el lado de tambor y el lado depositado, para los cuales las dos características mencionadas anteriormente no se controlaron al mismo tiempo, todos los resultados analíticos de la longevidad a la fatiga para las láminas de cobre electrodepositadas del C1 al C7 fueron peores. Además, a partir del resultado de que los electrodos de los ejemplos comparativos 1-A a 5-A no pasaron la prueba de adherencia en húmedo, se puede observar que el Vv de al menos uno del lado de tambor y el lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas no se controló dentro del intervalo adecuado, por lo que el al menos uno del lado de tambor y el lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas no tenía suficiente fuerza de adherencia al material activo de electrodo negativo en los electrodos de los ejemplos comparativos 1-A a 5-A. Además, aunque los electrodos de los Ejemplos Comparativos 6-A y 7-A pasaron la prueba de adherencia en húmedo, todavía hubo una aparición de arrugas. Por consiguiente, todas las vidas útiles de ciclos de las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos comparativos 1-B a 7-B fueron menos de 800 veces, cuyos rendimientos de vida útil de ciclos fueron significativamente inferiores a los de las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos 1-B a 7-B.

Al analizar adicionalmente las características de las láminas de cobre electrodepositadas del C1 al C7, se muestra que, dado que el Vv del al menos uno del lado de tambor y el lado depositado de las láminas de cobre electrodepositadas de C6 y C7, respectivamente, se controló en el intervalo adecuado, pero las ΔSz de las láminas de cobre electrodepositadas de C6 y C7 no se controlaron dentro del intervalo adecuado, las láminas de cobre electrodepositadas de C6 y C7 no pasaron la prueba de formación de arrugas y las vidas útiles de ciclos de las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos comparativos 6-B y 7-B que contienen las láminas de cobre electrodepositadas de C6 y C7 seguían sin conseguir las 800 veces. Las baterías secundarias de iones de litio de los ejemplos comparativos 6-B y 7-B seguían teniendo una vida útil de ciclos deficiente. En base a los resultados anteriores, se puede observar que si el Vv de una de las superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada (es decir, el lado de tambor o el lado depositado) y la ΔSz de ambas superficies más externas no se controlan simultáneamente dentro de un intervalo adecuado, cuando la lámina de cobre electrodepositada se aplica a una batería secundaria de iones de litio, su vida útil de ciclos no se puede extender.

Además, a partir de los resultados experimentales de los ejemplos 1, 6 y 7, se puede observar que en la presente divulgación, ya sea la lámina de cobre electrodepositada del ejemplo 6 con un grosor más delgado ($2,9 \mu m$), la lámina de cobre electrodepositada del ejemplo 1 con un grosor general ($6,0 \mu m$) o la lámina de cobre electrodepositada del ejemplo 7 con un grosor más grueso ($21,0 \mu m$), los tres tipos de láminas de cobre electrodepositadas pueden obtener la misma buena resistencia a la flexión. Se ha demostrado que los medios técnicos de la presente divulgación mejoran, de hecho, la procesabilidad y durabilidad de la lámina de cobre electrodepositada. Cuando las láminas de cobre electrodepositadas se preparan en las mismas condiciones, las relaciones de la longevidad a la fatiga con respecto al grosor son casi las mismas, lo que significa que todas las láminas de cobre electrodepositadas con diferentes grosores pueden extender su longevidad a la fatiga a través de los medios técnicos de la presente divulgación. Especialmente en relación con la lámina de cobre electrodepositada más delgada, la lámina de cobre electrodepositada más delgada tradicional tiene principalmente el problema de una deficiente longevidad a la fatiga. Sin embargo, la relación de la longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto al grosor de la lámina de cobre electrodepositada del ejemplo 6 fue aproximadamente la misma que la relación de la longevidad a la fatiga con respecto al grosor de la lámina de cobre electrodepositada de los ejemplos 1 y 7. Por lo tanto, se puede observar que la presente divulgación tiene un efecto más fuerte de extender la longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada delgada.

En resumen, la presente divulgación ajusta simultáneamente las características de textura de superficie (es decir, Vv) del lado de tambor y/o del lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada y controla las características de perfil del lado de tambor y del lado depositado (es decir, ΔSz), la resistencia mecánica de la lámina de cobre electrodepositada se puede mejorar específicamente y la fuerza de adherencia entre la lámina de cobre electrodepositada y el material activo también se puede mejorar, consiguiéndose así una mejora en la prolongación de la vida útil de ciclos de carga-descarga de la batería secundaria de iones de litio y mejorándose el rendimiento de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de cobre electrodepositada que comprende un lado de tambor y un lado depositado opuesto al lado de tambor, en donde al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un volumen de vacío (Vv) en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; y un valor absoluto de una diferencia entre una altura máxima (Sz) del lado de tambor y una Sz del lado depositado se encuentra en el intervalo de menos de $0,60 \mu\text{m}$; en donde se obtiene un volumen de vacío de acuerdo con el procedimiento estándar ISO 25178-2:2012; el Vv se refiere a un volumen de vacío en una relación de material del 10 %; la Sz se obtiene de acuerdo con el procedimiento estándar ISO 25178-2:2012.
2. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1, en donde el lado de tambor presenta un Vv en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ y el lado depositado presenta un Vv en el intervalo de $0,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,17 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$.
3. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1, en donde al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un volumen de vacío de núcleo (Vvc) en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; en donde el Vvc es una diferencia en el volumen de vacío entre una primera relación de material del 10 % y una segunda relación de material del 80 %.
4. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1 o 2, en donde el lado de tambor presenta un Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ y el lado depositado presenta un Vvc en el intervalo de $0,16 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $1,07 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; en donde el Vvc es una diferencia en el volumen de vacío entre una primera relación de material del 10 % y una segunda relación de material del 80 %.
5. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1 o 3, en donde al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta un volumen de vacío de depresión (Vvv) en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; en donde el Vvv se refiere a un volumen de vacío a una relación de material del 80 %.
6. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1 o 2, en donde el lado de tambor presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ y el lado depositado presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; en donde el Vvv se refiere a un volumen de vacío a una relación de material del 80 %.
7. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 4, en donde el lado de tambor presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ y el lado depositado presenta un Vvv en el intervalo de $0,01 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$ a $0,10 \mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$; en donde el Vvv se refiere a un volumen de vacío a una relación de material del 80 %.
8. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1 o 2, en donde al menos uno del lado de tambor y el lado depositado presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$.
9. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1 o 2, en donde el lado de tambor presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$ y el lado depositado presenta una Sz en el intervalo de $1,24 \mu\text{m}$ a $3,25 \mu\text{m}$.
10. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1, en donde la lámina de cobre electrodepositada tiene un grosor en el intervalo de $2 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$.
11. La lámina de cobre electrodepositada de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 10, en donde la lámina de cobre electrodepositada presenta una relación de una longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto a un grosor de la lámina de cobre electrodepositada en el intervalo de más de 5 veces/ μm ; en donde la longevidad a la fatiga se obtiene de acuerdo con el procedimiento estándar IPC-TM-650 2.4.2.1.
12. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 11, en donde la relación de una longevidad a la fatiga de la lámina de cobre electrodepositada con respecto a un grosor de la lámina de cobre electrodepositada se encuentra en el intervalo de 8 veces/ μm a 40 veces/ μm .
13. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 1, en donde la lámina de cobre electrodepositada comprende una lámina de cobre sin revestir y una capa de superficie tratada dispuesta sobre la lámina de cobre sin revestir; el lado de tambor y el lado depositado se encuentran, respectivamente, en ambas superficies más externas de la lámina de cobre electrodepositada, y una superficie más externa de la capa de superficie tratada es el lado de tambor o el lado depositado.
14. La lámina de cobre electrodepositada de la reivindicación 13, en donde la capa de superficie tratada es al menos una que se selecciona del grupo que consiste en: una capa de cinc-cromo, una capa de cromo y una capa orgánica.
15. Un electrodo para una batería secundaria de iones de litio que comprende la lámina de cobre electrodepositada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, al menos un aglutinante y al menos una sustancia activa.
16. El electrodo para una batería secundaria de iones de litio de la reivindicación 15, en donde el aglutinante y la

sustancia activa están en contacto con el lado depositado de la lámina de cobre electrodepositada.

17. El electrodo para una batería secundaria de iones de litio de la reivindicación 15, en donde el aglutinante y la sustancia activa están en contacto con el lado de tambor de la lámina de cobre electrodepositada.

5

18. Una batería secundaria de iones de litio que comprende el electrodo para una batería secundaria de iones de litio de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17.

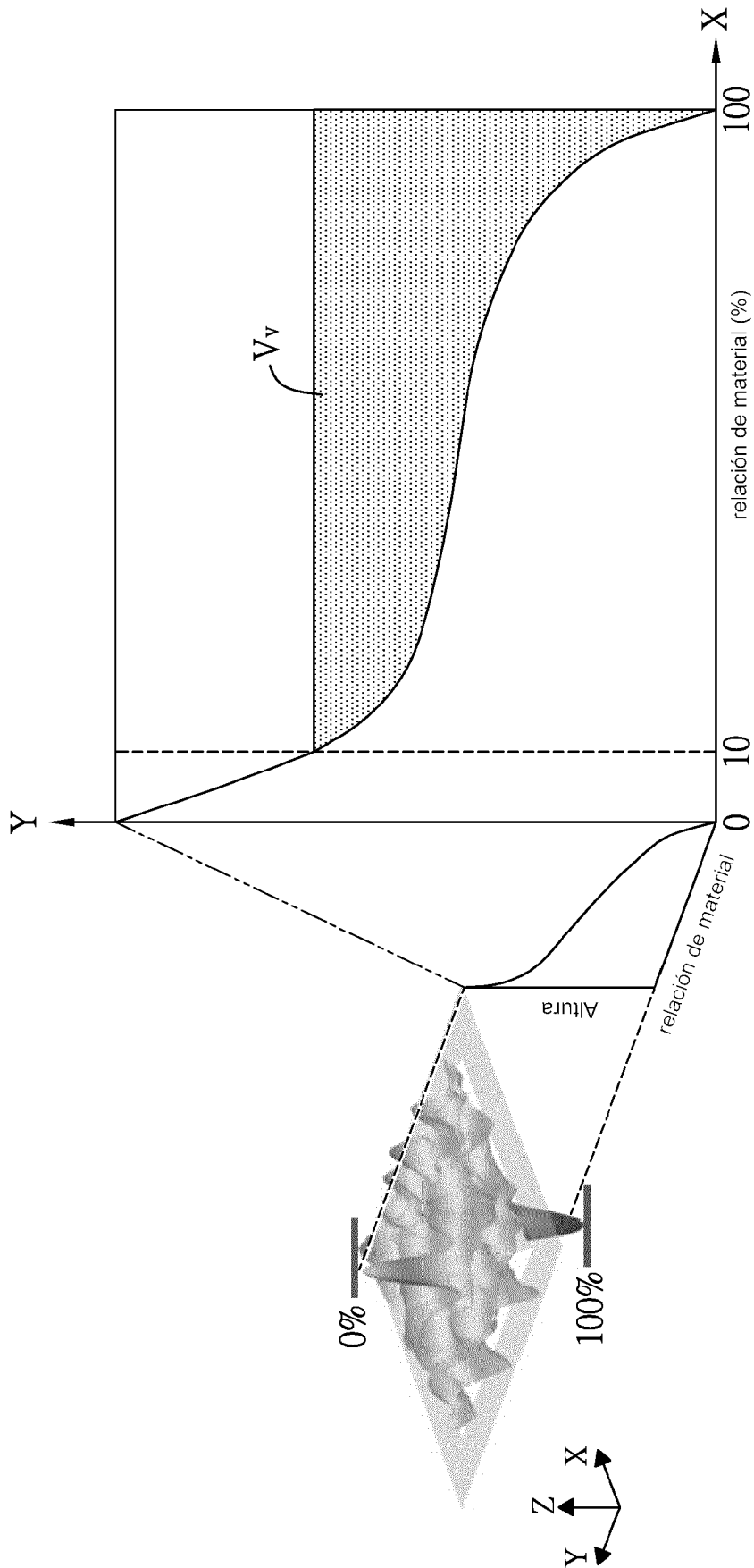


FIG. 1

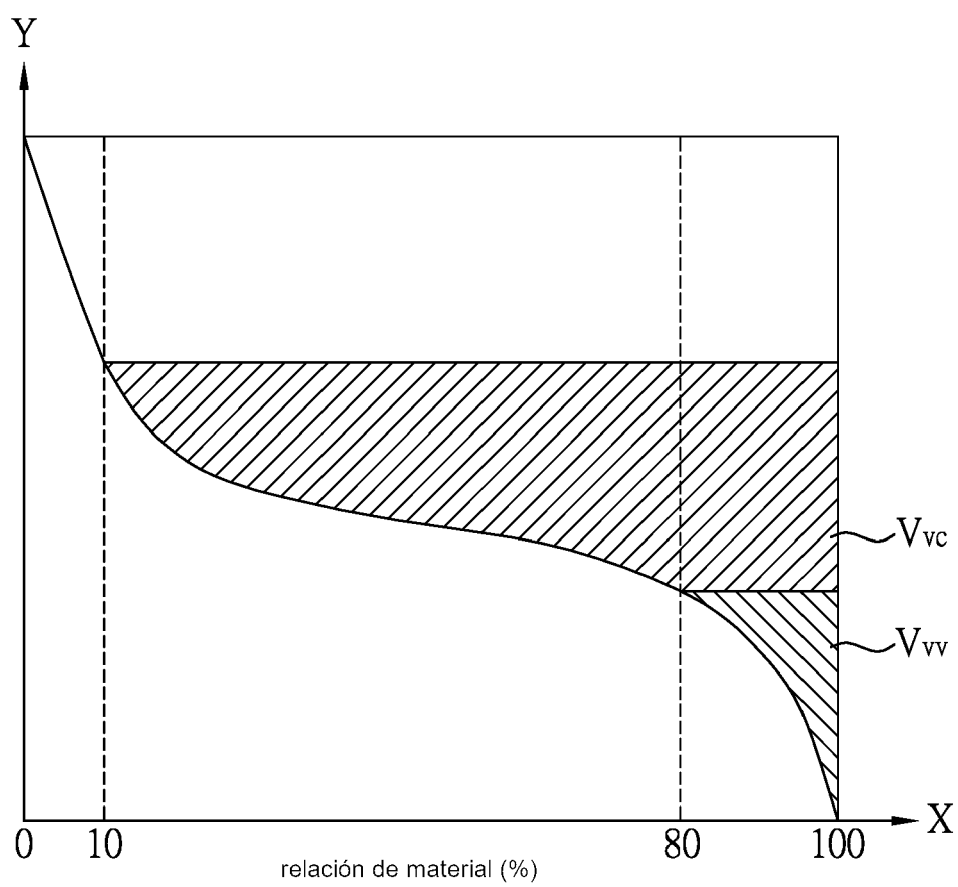


FIG. 2