



(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 I766752 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：110125103

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

H01M50/403 (2021.01)

(71)申請人：國立陽明交通大學(中華民國) NATIONAL YANG MING CHIAO TUNG
UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳智 CHEN, CHIH (TW)；陳福謙 CHEN, FU-CHIAN (TW)；徐維佑 HSU, WEI-
YOU (TW)；吳文偉 WU, WEN-WEI (TW)；張仍奎 CHANG, JENG-KUEI (TW)

(74)代理人：吳冠賜；蘇建太；林志鴻

(56)參考文獻：

TW 201228082A1

TW 201542888A

TW 202010877A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 23 頁

(54)名稱

鋰電池電極及包含其的鋰電池

(57)摘要

本揭露提供一種鋰電池電極，包括：一集電板，包括一奈米雙晶銅箔；以及一負極材料，設置於集電板上，其中負極材料包括至少一選自由矽、氮化矽、石墨、石墨烯、奈米碳管、奈米碳纖維及碳奈米顆粒所組成之群組。此外，本揭露更提供包含前述電極的鋰電池。

An electrode for a lithium-ion battery is disclosed, which comprises: a collector comprising a nano-twinned copper foil; and a negative electrode material disposed on the collector, wherein the negative electrode material comprises at least one selected from the group consisting of: silicon, silicon nitride, graphite, graphene, carbon nanotubes, carbon nano-fibers and carbon nano-particles. In addition, a lithium-ion battery comprising the aforesaid electrode also provided.

指定代表圖：

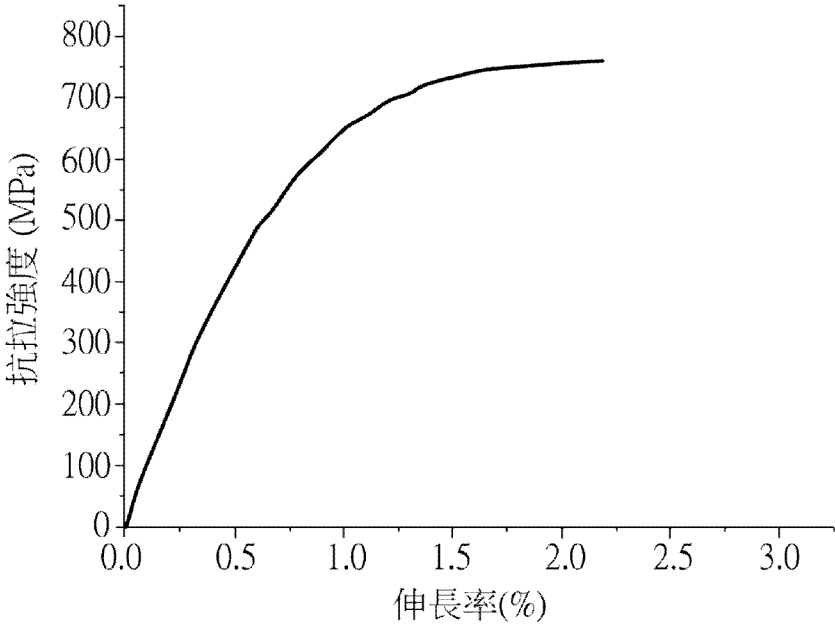


圖 2



I766752

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰電池電極及包含其的鋰電池

【英文發明名稱】 ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERY AND

LITHIUM-ION BATTERY COMPRISING THE SAME

【中文】

本揭露提供一種鋰電池電極，包括：一集電板，包括一奈米雙晶銅箔；以及一負極材料，設置於集電板上，其中負極材料包括至少一選自由矽、氮化矽、石墨、石墨烯、奈米碳管、奈米碳纖維及碳奈米顆粒所組成之群組。此外，本揭露更提供包含前述電極的鋰電池。

【英文】

An electrode for a lithium-ion battery is disclosed, which comprises: a collector comprising a nano-twinned copper foil; and a negative electrode material disposed on the collector, wherein the negative electrode material comprises at least one selected from the group consisting of: silicon, silicon nitride, graphite, graphene, carbon nanotubes, carbon nano-fibers and carbon nano-particles. In addition, a lithium-ion battery comprising the aforesaid electrode also provided.

【指定代表圖】 圖2

【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】 鋰電池電極及包含其的鋰電池

【英文發明名稱】 ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERY AND
LITHIUM-ION BATTERY COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種鋰電池電極及包含其的鋰電池，尤指一種可提升鋰電池能量密度的鋰電池電極及包含其的鋰電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池因具有高電量儲存能力而為一廣為人知之鋰電池之一，其應用廣泛相當廣泛，例如，可應用於電動車、電子及醫療設備上。常見之鋰電池是採用滾壓銅箔作為負極的集電板，而較少使用電鍍銅箔作為負極的集電板，其原因在於電鍍銅箔的強度普遍低於滾壓銅箔的強度，且較厚的電鍍銅箔的成本也高於滾壓銅箔的成本。

【0003】 近年因電動汽車及智慧型手機的興起，高能量密度鋰電池的需求大幅提高，為了增加鋰電池的能量密度，作為負極集電板的銅箔的厚度也要求愈來愈薄。隨著銅箔的厚度下降至5微米時，滾壓銅箔的成本將遠高於電鍍銅箔的成本，而不利於商業應用。

【0004】 有鑑於此，目前亟需發展出一種負極集電板，其具有高強度、電性良好或成本實惠的優點，以應用於高能量密度的鋰電池上。

【發明內容】

【0005】 本揭露是關於一種鋰電池電極，其可有效提升鋰電池的能量密度。此外，本揭露更關於一種使用此鋰電池電極的鋰電池。

【0006】 本揭露的鋰電池電極包括：一集電板，包括一奈米雙晶銅箔；以及一負極材料，設置於集電板上，其中負極材料包括至少一選自由矽、氮化矽、石墨、石墨烯、奈米碳管、奈米碳纖維及碳奈米顆粒所組成之群組。

【0007】 於本揭露中，藉由使用包括奈米雙晶銅箔的集電板作為鋰電池的負極，可提升鋰電池的能量密度。特別是，奈米雙晶銅箔具有高強度、高導電性及高熱穩定性等優點，除了保有以往商用滾壓銅箔的導電性外，更能抵抗負極材料於充放電時的體積變化，進而提升電極的穩定度及可靠度，而能有效提升鋰電池的能量密度。

【0008】 於本揭露中，負極材料可包括一活性物質，其包括至少一選自由矽、氮化矽、石墨、石墨烯、奈米碳管、奈米碳纖維及碳奈米顆粒所組成之群組。於本揭露的一實施例中，負極材料中的活性物質可為一矽基材料，包括矽、氮化矽或其組合。於本揭露的另一實施例中，負極材料中的活性物質可包括矽及氮化矽。已知矽基活性材料具有高充放電的特性，然而，矽基活性材料在充放電的過程中會有體積劇烈變化，而可能會有矽基活性材料破裂的情形產生，造成鋰電池的充放電特性劣化或能量密度下降，導致鋰電池的使用壽命縮短。於本揭露中，當使用奈米雙晶銅箔作為集電板時，奈米雙晶銅箔可抵抗矽基材料於充放電時所產生的體積變化，而可避免前述充放電特性劣化或能量密度下降的問題。此外，負極材料可更選擇性的包括一黏著材料；藉由將黏著材料與

活性物質混合形成一漿料，而可將負極材料塗佈於集電板上，而形成本揭露的鋰電池電極。

【0009】於本揭露中，當負極材料同時包括矽及氮化矽時，以矽及氮化矽的總重量為基準，氮化矽的含量可介於25%至85%、25%至80%、25%至75%、30%至75%、30%至70%、35%至70%、35%至65%、40%至65%、40%至60%之間。於本揭露的一實施例中氮化矽的含量可約為50%。

【0010】於本揭露中，奈米雙晶銅箔的厚度可根據需求可依據需求進行調整。於本揭露的一實施例中，奈米雙晶銅箔之厚度，例如，可介於1 μm 至500 μm 、1 μm 至400 μm 、1 μm 至300 μm 、1 μm 至200 μm 、1 μm 至100 μm 、1 μm 至80 μm 、1 μm 至50 μm 、2 μm 至50 μm 、3 μm 至50 μm 、3 μm 至40 μm 、3 μm 至35 μm 、4 μm 至35 μm 、4 μm 至30 μm 、4 μm 至25 μm 、4 μm 至20 μm 、4 μm 至15 μm 或4 μm 至10 μm 之間；但本揭露並不僅限於此。

【0011】於本揭露中，奈米雙晶銅箔之50%以上的體積可包括複數雙晶晶粒。於本揭露的一實施例中，例如，50%至99%、50%至95%、50%至90%、55%至90%、60%至90%或60%至85%的體積可包括複數雙晶晶粒；但本揭露並不僅限於此。

【0012】於本揭露中，複數雙晶晶粒的直徑可分別介於0.1 μm 至50 μm 之間。於本揭露的一實施例中，雙晶晶粒的直徑，例如，可介於0.1 μm 至45 μm 、0.1 μm 至40 μm 、0.1 μm 至35 μm 、0.5 μm 至35 μm 、0.5 μm 至30 μm 、0.5 μm 至25 μm 、0.5 μm 至20 μm 、0.5 μm 至15 μm 、0.5 μm 至10 μm 、0.5 μm 至5 μm 或0.5 μm 至3 μm 之間；但本揭露並不僅限於此。於本揭露中，雙晶晶粒的直徑可為以與雙晶晶粒的雙晶方向實質上垂直的方向上所量測得到的長度；更詳細而言，雙晶晶粒

的直徑可為在與雙晶晶粒的雙晶面的堆疊方向實質上垂直的方向上(也就是，雙晶面延伸方向)所量測得到的長度(例如，最大長度)。

【0013】 於本揭露中，複數雙晶晶粒的厚度可分別介於 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 之間。於本揭露的一實施例中，雙晶晶粒的厚度，例如，可介於 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $400\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $200\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $80\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $40\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $35\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 或 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 之間。於本揭露中，雙晶晶粒的厚度可為以在雙晶晶粒的雙晶方向的方向上所量測得到的厚度；更詳細而言，雙晶晶粒的厚度可為在雙晶晶粒的雙晶面的堆疊方向上所量測得到的厚度(例如，最大厚度)。

【0014】 於本揭露中，奈米雙晶銅箔中的至少部分的雙晶晶粒可由複數奈米雙晶沿著[111]晶軸方向的 $\pm 15^\circ$ 的方向堆疊而成。例如，50%至99.5%、50%至99%、55%至99%、60%至99%、65%至99%、70%至99%、75%至99%、75%至95%或75%至90%的雙晶晶粒可由複數奈米雙晶沿著[111]晶軸方向的 $\pm 15^\circ$ 的方向堆疊而成。

【0015】 其中，奈米雙晶的堆疊方向(即，雙晶方向)並無特殊限制，可與奈米雙晶銅箔的厚度方向呈現任何角度，例如，可介於 0° 至 60° 、 0° 至 55° 、 0° 至 50° 、 0° 至 45° 、 0° 至 40° 、 0° 至 35° 、 0° 至 30° 、 0° 至 25° 或 0° 至 20° 之間。此外，於本揭露中，雙晶晶粒不一定是與奈米雙晶銅箔的厚度方向平行的垂直晶粒，也可能是與奈米雙晶銅箔的厚度方向相交一如前述角度的晶粒，或者也可同時包含不同雙晶堆疊方向的晶粒。

【0016】 於本揭露中，奈米雙晶銅箔之表面之50%以上的面積可顯露奈米雙晶之(111)面，故本揭露的奈米雙晶銅箔的表面可具有(111)的優選方向。於本揭露的一實施例中，顯露於奈米雙晶銅箔的表面的奈米雙晶之(111)面可佔奈米雙晶銅箔表面的總面積的，例如，50%至99.5%、50%至99%、55%至99%、60%至99%、65%至99%、70%至99%、75%至99%、75%至95%或75%至90%；但本揭露並不僅限於此。在此，奈米雙晶銅箔表面的優選方向可以背向散射電子繞射儀(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)來測量。

【0017】 於本揭露的一實施例中，當奈米雙晶銅箔的雙晶晶粒具有顯著的雙晶晶粒厚度及直徑比時，例如，厚度顯著大於直徑時，雙晶晶粒則為一柱狀晶粒。

【0018】 於本揭露的另一實施例中，至少部分的雙晶晶粒為複數奈米雙晶堆疊方向不具優選方向的細晶粒。更詳細而言，奈米雙晶銅箔的雙晶晶粒也可為非柱狀晶粒，例如，為細晶粒，其不具有顯著的雙晶晶粒厚度及直徑比，且雙晶晶粒的直徑及厚度也較小，例如可介於100 nm至500 nm之間。其中，細晶粒的奈米雙晶的堆疊方向(即，雙晶方向)並無特殊限制，且顯露於奈米雙晶銅箔的表面的奈米雙晶可不具有優選方向。

【0019】 於本揭露的再一實施例中，奈米雙晶銅箔的雙晶晶粒可同時包括柱狀晶粒及細晶粒。

【0020】 於本揭露中，無論是前述的柱狀晶粒或是細晶粒，至少部分的雙晶晶粒彼此間可互相連接。例如，50%、60%、70%、80%、90%或95%以上的雙晶晶粒彼此間可互相連接。

【0021】於本揭露中，所謂的「雙晶晶粒的雙晶方向」是指雙晶晶粒中的雙晶面的堆疊方向。其中，雙晶晶粒的雙晶面可與雙晶面的堆疊方向實質上垂直。

【0022】於本揭露中，可以奈米雙晶銅箔的一剖面，來測量雙晶晶粒的雙晶方向與奈米雙晶銅箔的厚度方向間的夾角。相似的，也可以奈米雙晶銅箔的一剖面，來量測奈米雙晶銅箔的厚度、雙晶晶粒的直徑及厚度等特徵。或者，也可以奈米雙晶銅箔的表面來測量雙晶晶粒的直徑及厚度等。於本揭露中，量測方法並無特殊限制，可以掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)、穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)、聚焦離子束系統(Focus ion beam, FIB)或其他適合手段來進行量測。

【0023】於本揭露中，奈米雙晶銅箔的製備方法並無特殊限制，例如，可使用電鍍法製備而得。於本揭露的一實施例中，奈米雙晶銅箔可透過下列步驟所製備：提供一電鍍裝置，該裝置包括一陽極、一陰極、一電鍍液、以及一電力供應源，電力供應源係分別與陽極及陰極連接，且陽極及陰極係浸泡於電鍍液中；以及使用前述電鍍裝置進行電鍍，由陰極之一表面成長奈米雙晶銅箔。

【0024】於本揭露中，陰極可作為一基板。在此，陰極可為一表面具有金屬層之基板、或一金屬基板。其中，基板可為一矽基板、一玻璃基板、一石英基板、一金屬基板、一塑膠基板、一印刷電路板、一三五族材料基板或其層疊基板；且基板可具有單層或多層結構。

【0025】於本揭露中，電鍍液可包括：一銅的鹽化物、鹽酸及一鹽酸以外的酸。電鍍液中的銅的鹽類的例子可包括，但不限於，硫酸銅、甲基磺酸銅或其組合；而電鍍液中的酸的例子可包括，但不限於，硫酸、甲基磺酸或其組合。

此外，電鍍液也可更包括一添加物，例如，明膠、介面活性劑、晶格修整劑或其組合。

【0026】於本揭露中，可採用直流電鍍、高速脈衝電鍍、或直流電鍍與高速脈衝電鍍二者交互使用為之，以形成奈米雙晶銅箔。於本揭露的一實施例中，是採用直流電鍍製備奈米雙晶銅箔。其中，直流電鍍的電流密度可介於，例如 0.5 ASD至50 ASD、1 ASD至50 ASD、2 ASD至50 ASD、2 ASD至45 ASD、3 ASD至45 ASD、4 ASD至45 ASD、4 ASD至40 ASD、4 ASD至35 ASD或4 ASD至30 ASD；但本揭露並不僅限於此。

【0027】本揭露所提供的奈米雙晶銅箔可具有單層或多層結構。再者，本揭露所提供的奈米雙晶銅箔可與其他材料結合，而形成多層複合結構。

【0028】本揭露前述所提供的包含奈米雙晶銅箔的電極，可應用於鋰電池上。因此，本揭露更提供一種鋰電池，包括：一鋰對電極；如前所述的電極：一隔離膜，設置於鋰對電極與電極之間；以及一電解質，設置於鋰對電極與電極之間且設置於隔離膜的兩側。

【0029】下文將配合圖式並詳細說明，使本揭露的特徵更明顯。

【圖式簡單說明】

【0030】圖1A為本揭露實施例1所製備的奈米雙晶銅箔的聚焦離子束影像圖。

【0031】圖1B為本揭露實施例1所製備的奈米雙晶銅箔的背向散射電子繞射儀的繞射圖。

【0032】圖2為本揭露實施例1所製備的奈米雙晶銅箔的拉伸曲線圖。

【0033】 圖3為本揭露實施例2的半電池的分解示意圖。

【0034】 圖4為本揭露實施例2及比較例1的鋰電池的循環壽命量測結果圖。

【0035】 圖5為本揭露實施例4所製備的奈米雙晶銅箔的聚焦離子束影像圖。

【實施方式】

【0036】 以下提供本揭露的不同實施例。這些實施例是用於說明本揭露的技術內容，而非用於限制本揭露的權利範圍。一實施例的一特徵可透過合適的修飾、置換、組合、分離以應用於其他實施例。

【0037】 應注意的是，在本文中，除了特別指明者之外，具備「一」元件不限於具備單一的該元件，而可具備一或更多的該元件。

【0038】 在本文中，除了特別指明者之外，所謂的特徵甲「或」或「及/或」特徵乙，是指甲單獨存在、乙單獨存在、或甲與乙同時存在；所謂的特徵甲「及」或「與」或「且」特徵乙，是指甲與乙同時存在；所謂的「包括」、「包含」、「具有」、「含有」，是指包括但不限於此。

【0039】 此外，在本文中，除了特別指明者之外，「一元件在另一元件上」或類似敘述不必然表示該元件接觸該另一元件。

【0040】 外，在本文中，除了特別指明者之外，一數值可涵蓋該數值的 $\pm 10\%$ 的範圍，特別是該數值 $\pm 5\%$ 的範圍。除了特別指明者之外，一數值範圍是由較小端點數、較小四分位數、中位數、較大四分位數、及較大端點數所定義的多個子範圍所組成。

【0041】 實施例1

【0042】 本實施例係以旋轉電鍍的方式製備奈米雙晶銅箔，其中，旋轉電鍍裝置是由電鍍槽體、陰極以及陽極構成。奈米雙晶銅箔經電鍍後將附著在陰極上。可調控轉速旋轉器(modulated speed rotator, AFM3M, PINE)下方搭載作為陰極的鈦輪旋轉電極，而陽極則採用鈦批覆氧化銨不溶電極(DSA)，電鍍槽體則使用1公升的燒杯。於本實施例中，是採用旋轉電鍍的方式製備奈米雙晶銅箔，但本揭露並不僅限於此。

【0043】 電鍍液由五水硫酸銅晶體($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和去離子水配置而成，使用五水硫酸銅(含銅離子50 g/L)共157.23 g，並添加添鴻科技股份有限公司的添加劑和80 g的硫酸(96%)，最後再加入鹽酸(12N) 0.1 ml到電鍍液中，並利用磁石攪拌直至五水硫酸銅均勻混和於0.8公升的溶液中。

【0044】 本實施例利用可程式電源供應器(E3633A, Keysight)進行電流輸出，並採用直流電鍍的波形電鍍，電鍍面積為 $5 \times 12 \text{ cm}^2$ ，電流密度控制在4 ASD (A/dm^2)至30 ASD之間，電鍍溫度則控制於 6°C 至 50°C 之間，可調控轉速旋轉器轉速控制在每分鐘800轉，氣壓為一大氣壓。

【0045】 以11ASD之電流密度及 25°C 的溫度下進行電鍍後，可得到本實施例的奈米雙晶銅箔，其厚度為 $5 \mu\text{m}$ 。將所得的奈米雙晶銅箔進行背向散射電子繞射儀(EBSD)和聚焦離子束(FIB)來分別分析表面優選方向和試片微結構。圖1A及圖1B分別為本實施例所製備的奈米雙晶銅箔的聚焦離子束影像圖及背向散射電子繞射儀的繞射圖。

【0046】 如圖1A所示，聚焦離子束的測量結果顯示，奈米雙晶銅箔中大部分的晶粒都有很密的雙晶。奈米雙晶銅箔的60%以上的體積包括雙晶晶粒。40%

以上的雙晶晶粒的雙晶方向與奈米雙晶銅箔的厚度方向夾角介於約0度至30度之間，且40%以上的雙晶晶粒的雙晶方向與基板的表面夾角介於約70度至90度之間。此外，奈米雙晶銅箔中80%以上的雙晶晶粒的厚度約介於0.1 μm 至5 μm 之間。

【0047】 此外，如圖1B所示，背向散射電子繞射儀的測量結果顯示，本實施例所製得奈米雙晶銅箔，表面晶粒的直徑約為0.5 μm 至3 μm 的範圍內。此外，約50%表面晶粒是沿著[111]($\pm 15^\circ$)晶軸方向堆疊，代表本實施例的奈米雙晶銅箔具有(111)的優選方向。

【0048】 將本實施例的奈米雙晶銅箔進行拉伸試驗。在進行拉伸試驗之前，會先利用沖壓機(punch machine)將奈米雙晶銅箔裁製成狗骨頭形狀(Bone-shape)作為拉伸用的標準試片。在此，採用金屬薄膜特性試驗機(tensile tester, AGS-X 10N~10kN, SHIMADZU)來進行拉伸試驗，室溫下拉伸時應變速率(strain rate)控制在 $4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，由於拉伸原始數據為荷重單位牛頓(N)，須考慮厚度及寬度換算為應力單位百萬帕(MPa)。

【0049】 圖2為本實施例所製備的奈米雙晶銅箔的拉伸曲線圖。如圖2的結果所示，本實施例所製得的5 μm 奈米雙晶銅箔其抗拉強度可高達800 MPa。此結果顯示，本實施例所製得的奈米雙晶銅箔為一高強度的奈米雙晶銅箔。此外，將本實施例所製備的奈米雙晶銅箔晶100°C熱處理一小時後，其抗拉強度幾乎不變，顯示本實施例所製得的奈米雙晶銅箔為一具有高熱穩定性的奈米雙晶銅箔。

【0050】 於本揭露的其他實施例中，藉由調控電鍍的電流密度(介於4 ASD至30 ASD之間)及溫度(介於6°C至50°C之間)，可製備出具有不同抗拉強度(介於400MPa至850MPa之間)的奈米雙晶銅箔。

【0051】 實施例2

【0052】 圖3為本實施例的半電池(Coin-type half-cell)的分解示意圖。其中，半電池包括：一上蓋11、一電池墊圈及彈簧12、一負極13、一隔離膜14、一鋰對電極15及一下蓋16。於本實施例中，將實施例1所製得的5 μm奈米雙晶銅箔作為集電板，並塗布負極材料再沖壓成圓形，而形成鋰電池的負極13。而後，再配上其餘部件而可得到本實施例的半電池。

【0053】 於本實施例中，負極材料中的活性物質為矽(結晶矽)與氮化矽的混合物，其中，氮化矽的含量是佔矽及氮化矽的總重量的50%。於本揭露的其他實施例中，氮化矽的含量可佔矽及氮化矽的總重量的20%至85%。此外，負極材料中可更包括導電劑及黏結劑。於本實施例中，導電劑為導電碳黑(super P)，黏結劑為聚丙烯酸鈉(sodium poly-acrylate, Na-PAA)，且活性物質、導電劑及黏結劑的重量比為70:20:10 (wt%)。

【0054】 此外，於本實施例中，所使用的隔離膜14為聚丙烯/聚乙烯多層隔離膜；電解液包括1 M的六氟磷酸鋰(LiPF₆)(於碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(EC/DEC，體積比1/1)中)及5 wt%之氟代碳酸乙烯酯(FEC)；而鋰對電極15為鋰箔。

【0055】 比較例1

【0056】 本比較例所製備的半電池與實施例2的半電池相同，差異僅在於，本比較例的集電板為滾壓銅箔。

【0057】 將實施例2與比較例1所製得的半電池進行充放電測試，確認奈米雙晶銅箔對鋰電池效能的實際影響。在此，依序以0.5、1、2、3、5 A/g不同的電流進行充放電測試，而電壓範圍為0.01-1.2 V。結果如下表1所示。

【0058】 表1

充放電速率	實施例 2	充放電速率	比較例 1
-------	-------	-------	-------

(A/g)	去鋰化 電容量 (mAh/g)	鋰化 電容量 (mAh/g)	(A/g)	去鋰化 電容量 (mAh/g)	鋰化 電容量 (mAh/g)
0.2	1488.8	1543.1	0.2	1219.9	1260.0
0.5	1396.9	1423.7	0.5	1132.6	1152.6
1	1267.6	1283.2	1	953.3	963.6
2	1058.8	1068.1	2	782.9	789.2
3	927.3	933.8	3	666.3	670.9
5	757.3	761.6	5	488.4	491.3
高速維持率 (0.2 A/g 電容量 /5 A/g 電容量)	50.9 %		高速維持率 (0.2 A/g 電容量 /5 A/g 電容量)	40.0 %	

【0059】 如表1所示，在低充放電速率時，實施例2的使用奈米雙晶銅箔作為集電板的半電池在去鋰化電容量(放電時從負極活性物質插層中釋放出的鋰離子電容量)以及鋰化電容量(充電時進入負極材料插層中的鋰離子電容量)的數據在較低速時(0.2 A/g)，能發現電容量有小幅的增加，隨著充放電速率上升至5 A/g時，實施例2的使用奈米雙晶銅箔的半電池鋰化以及去鋰化的數據甚至可達比較例1的使用一般滾壓銅箔的半電池的150%。

【0060】 此外，同時分別計算兩者的高速維持率(High rate retention)後可得知，實施例2的使用奈米雙晶銅箔的半電池的高速維持率為50.9%，優於比較例1的使用一般滾壓銅箔的半電池的40.0%的高速維持率。因此，使用奈米雙晶銅箔作為負極的集電板可有效提升鋰電池效能。

【0061】 實施例3

【0062】 本實施例所製備的半電池與實施例2的半電池相同，差異僅在於，實施例2的負極材料的矽及氮化矽於本實施例中是以石墨來取代。

【0063】 將實施例2與實施例3所製得的半電池，以前述相似方法進行充放電測試，確認不同的負極材料對鋰電池效能的實際影響。於此1C為0.372 A/g。結果如下表2所示。

【0064】 表2

充放電倍率 (C rate)	實施例 3		充放電速率 (A/g)	實施例 2	
	去鋰化電容量 (mAh/g)	鋰化電容量 (mAh/g)		去鋰化電容量 (mAh/g)	鋰化電容量 (mAh/g)
0.2	348.9	351.4	0.2	1488.8	1543.1
0.5	331.2	332.5	0.5	1396.9	1423.7
1	275.2	275.8	1	1267.6	1283.2
2	207.2	207.5	2	1058.8	1068.1
3	146.2	146.4	3	927.3	933.8
5	90.4	90.5	5	757.3	761.6
高速維持率 (5/0.2)	25.9 %		高速維持率 (5/0.2)	50.9 %	

【0065】 如表2所示，在低充放電速率時，實施例2的使用Si/Si₃N₄的半電池在去鋰化電容量(放電時從負極活性物質插層中釋放出的鋰離子電容量)以及鋰化電容量(充電時進入負極材料插層中的鋰離子電容量)的數據皆是實施例3的使用石墨的半電池的400%左右。隨著充放電倍率上升至5C (即，1.86 A/g)時，實施例2的使用Si/Si₃N₄的半電池鋰化以及去鋰化的數據甚至可達實施例3的使用石墨的半電池的800%以上。顯示在一樣使用五微米奈米雙晶銅箔作為集電板的情況下，使用Si/Si₃N₄作為活性物質的電池表現優於使用石墨作為活性物質的電池表現。

【0066】 圖4為本揭露實施例2及比較例1的鋰電池的循環壽命量測結果圖。如圖4所示，使用奈米雙晶銅箔的半電池的循環壽命優於使用一般商用滾壓

銅箔的半電池的循環壽命，在250圈循環後使用奈米雙晶銅集電板與一般銅箔集電板之循環充放電後電容量保留率分別為73%與59%。

【0067】 實施例4

【0068】 本實施例的奈米雙晶銅金屬層及其製備方法與實施例1相似，除了下述不同點。

【0069】 本實施例所使用的電鍍液包含五水硫酸銅(含銅離子50 g/L)、100 g的硫酸、鹽酸(含50 ppm的氯離子)、添加劑添加比例為9 ml/L。攪拌速率為1200 rpm，電流密度為15 ASD，可得到厚度約5 μm之奈米雙晶銅金屬層。

【0070】 圖5本實施例所製備的奈米雙晶銅箔的聚焦離子束影像圖。如圖5所示，奈米雙晶銅金屬層是由許多無特定方向性的細雙晶晶粒所組成，且細雙晶晶粒的直徑(即，粒徑)約為100 nm至500 nm的範圍內。

【0071】 本實施例所製備的半電池與實施例2的半電池相同，差異僅在於，所使用的集電板為本實施例所製得的5 μm奈米雙晶銅箔，且負極材料中的活性物質為矽(結晶矽)而不包括氮化矽。

【0072】 比較例2

【0073】 本比較例所製備的半電池與實施例4的半電池相同，差異僅在於，本比較例的集電板為滾壓銅箔。

【0074】 將實施例4與比較例2所製得的半電池，以前述相似方法進行充放電測試，確認奈米雙晶銅箔對鋰電池效能的實際影響。結果如下表3所示。

【0075】 表3

充放電速率 (A/g)	實施例 4		充放電速率 (A/g)	比較例 2	
	去鋰化 電容量	鋰化 電容量		去鋰化 電容量	鋰化 電容量

	(mAh/g)	(mAh/g)		(mAh/g)	(mAh/g)
0.2	2574.9	2638.9	0.2	2385.0	2448.6
0.5	2280.4	2334.6	0.5	1899.3	1953.0
1	1864.9	1896.9	1	1430.1	1447.4
2	1457.7	1471.8	2	945.4	946.1
3	1153.8	1159.1	3	543.6	544.7
5	773.6	771.8	5	394.5	395.5
高速維持率 (0.2 A/g 電容量 /5 A/g 電容量)	29.2 %		高速維持率 (0.2 A/g 電容量 /5 A/g 電容量)	16.2 %	

【0076】 表3所示，在低充放電速率時，實施例4的使用奈米雙晶銅箔作為集電板的半電池在去鋰化電容量(放電時從負極活性物質插層中釋放出的鋰離子電容量)以及鋰化電容量(充電時進入負極材料插層中的鋰離子電容量)的數據在較低速時(0.2 A/g)，能發現電容量有小幅的增加，隨著充放電速率上升至5 A/g時，實施例4的使用奈米雙晶銅箔的半電池鋰化以及去鋰化的數據甚至可達比較例2的使用一般滾壓銅箔的半電池的196%。

【0077】 此外，同時分別計算兩者的高速維持率(High rate retention)後可得知，實施例4的使用奈米雙晶銅箔的半電池的高速維持率為29.2%，優於比較例2的使用一般滾壓銅箔的半電池的16.2%的高速維持率。因此，使用奈米雙晶銅箔作為負極的集電板可有效提升鋰電池效能。

【0078】 綜上所述，當使用本揭露的奈米雙晶銅箔作為負極的集電板時，相較於使用一般銅箔作為負極的集電板，可有效提升鋰電池的充放電特性及循環壽命。此外，當將本揭露的奈米雙晶銅箔與矽基負極材料合併使用時，可更進一步提升鋰電池的充放電特性。特別是，藉由使用本揭露的高強度的奈米雙晶銅箔，可抵抗矽基負極材料於充放電時的體積變化，進而提升鋰電池的穩定度與可靠度。

【符號說明】

【0079】

- 11 上蓋
- 12 電池墊圈及彈簧
- 13 負極
- 14 隔離膜
- 15 鋰對電極
- 16 下蓋

【生物材料寄存】

【0080】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鋰電池之電極，包括：

一集電板，包括一奈米雙晶銅箔；以及

一負極材料，設置於該集電板上，其中該負極材料包括一活性物質，該活性物質包括矽及氮化矽；

其中以矽及氮化矽的總重量為基準，該氮化矽的含量介於25%至85%之間。

【請求項2】 如請求項1所述的電極，其中該奈米雙晶銅箔之厚度介於1 μm 至500 μm 之間。

【請求項3】 如請求項1所述的電極，其中該奈米雙晶銅箔之50%以上的體積包括複數雙晶晶粒。

【請求項4】 如請求項3所述的電極，其中該複數雙晶晶粒的直徑分別介於0.1 μm 至50 μm 之間。

【請求項5】 如請求項3所述的電極，其中該複數雙晶晶粒的厚度分別介於0.1 μm 至500 μm 之間。

【請求項6】 如請求項3所述的電極，其中至少部分的該複數雙晶晶粒彼此間互相連接。

【請求項7】 如請求項3所述的電極，其中至少部分的該複數雙晶晶粒為複數奈米雙晶堆疊方向不具優選方向的細晶粒。

【請求項8】 如請求項3所述的電極，其中至少部分的該複數雙晶晶粒係由複數奈米雙晶沿著[111]晶軸方向堆疊而成。

【請求項9】 如請求項8所述的電極，其中至少部分的該複數奈米雙晶的堆疊方向與該奈米雙晶銅箔的厚度方向的夾角是介於0度至60度之間。

【請求項10】 如請求項1所述的電極，其中該奈米雙晶銅箔之表面之50%以上的面積係顯露奈米雙晶之(111)面。

【請求項11】 一種鋰電池，包括：

一鋰對電極；

一如請求項1至10任一項所述的電極；

一隔離膜，設置於該鋰對電極與該電極之間；以及

一電解質，設置於該鋰對電極與該電極之間且設置於該隔離膜的兩側。

【發明圖式】

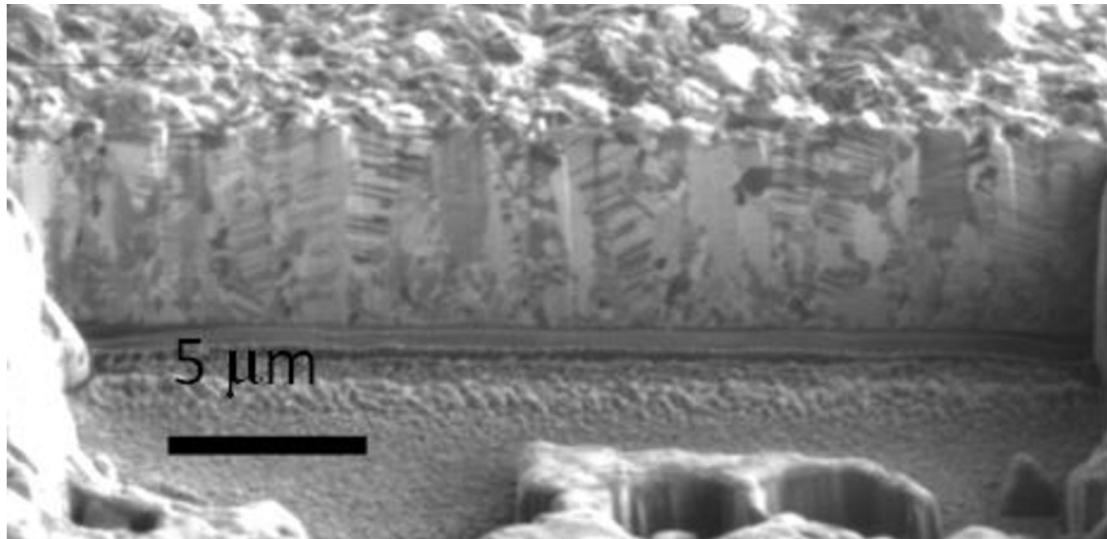


圖 1A

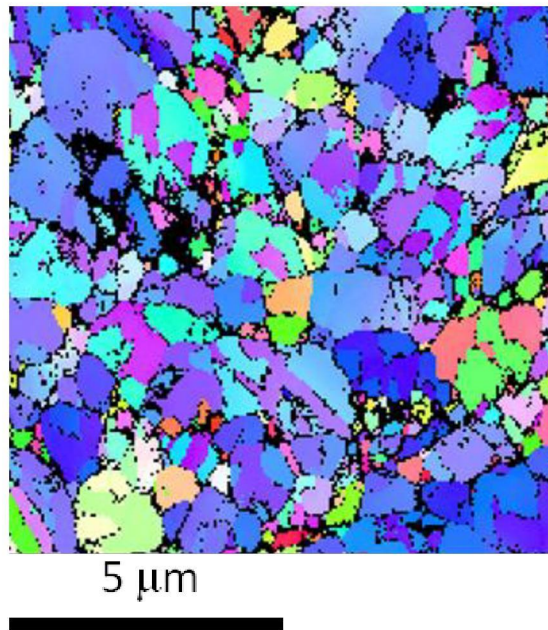


圖 1B

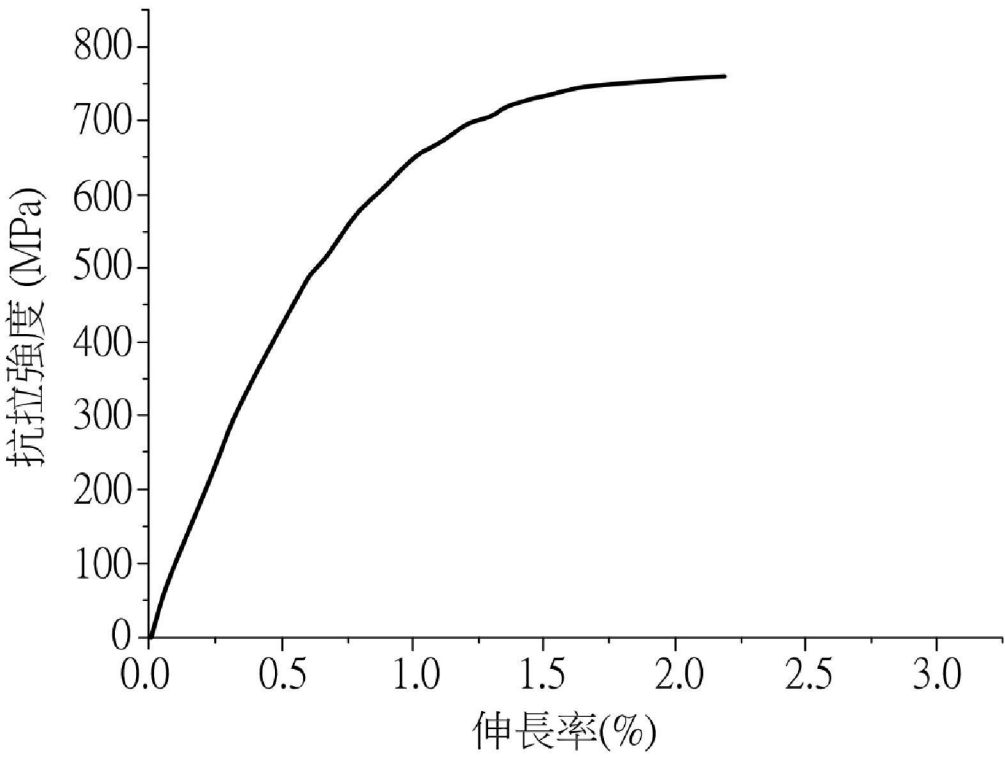


圖 2

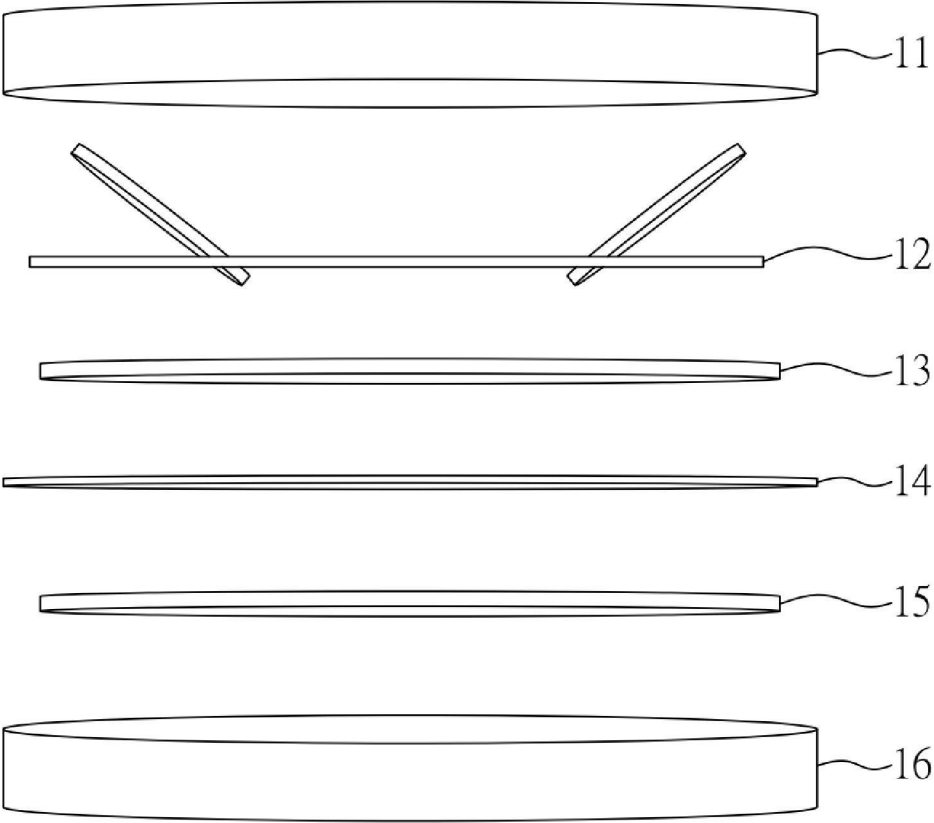


圖 3

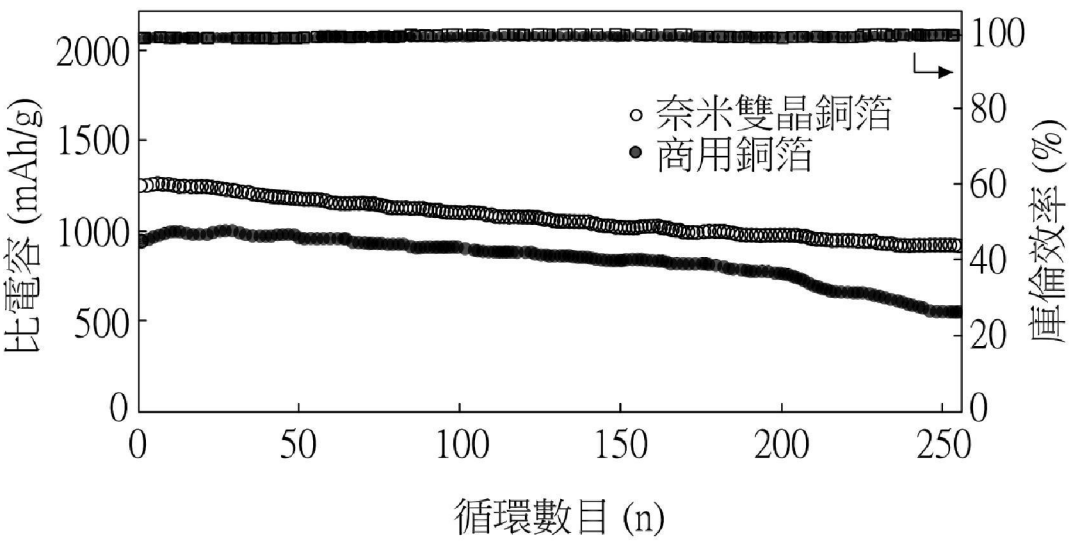


圖 4

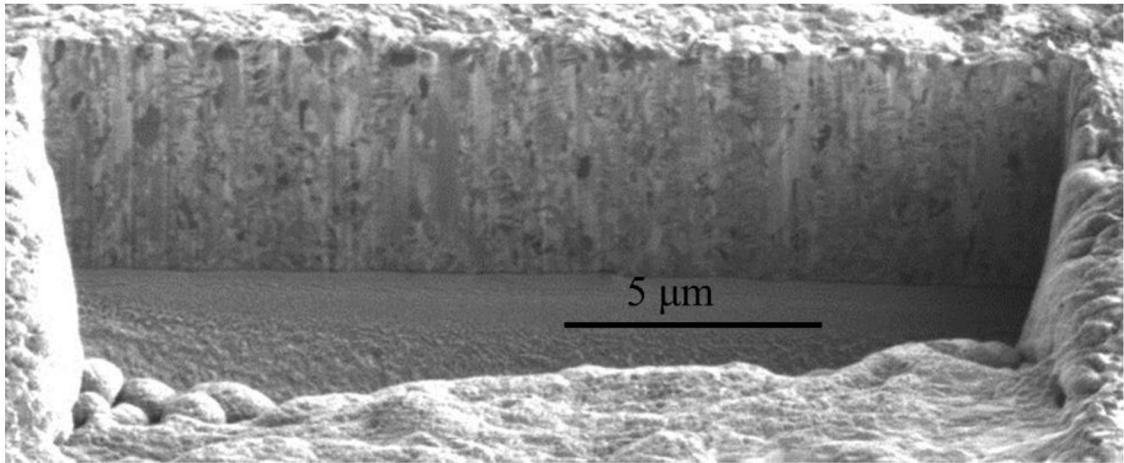


圖 5