



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213620 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122796

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

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

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/70 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/06/28 日本

2010-145869

2011/06/24 日本

2011-140270

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：篠崎健作 SHINOZAKI, KENSAKU (JP) ; 鈴木昭利 SUZUKI, AKITOSHI (JP)

(74)代理人：洪澄文

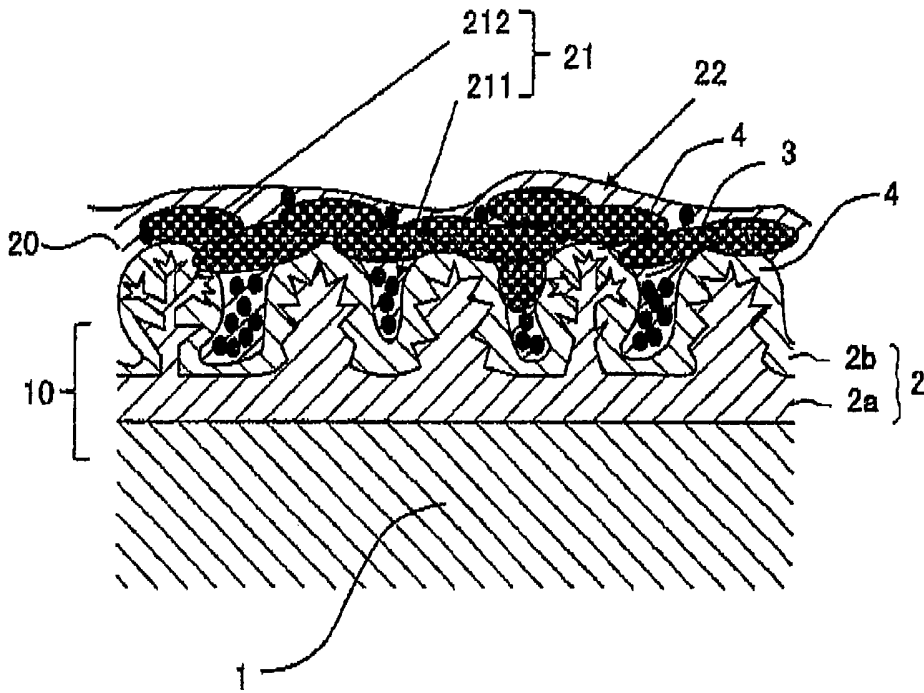
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

電解銅箔、鋰離子二次電池用電解銅箔、使用該電解銅箔之鋰離子二次電池用電極、使用該電極之鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明的目的是提供一種鋰離子二次電池及此二次電池用的電極、構成此電極的電解銅箔，在使用將活性物質沉積於集電體的負極電極的鋰離子二次電池中，在集電體不會發生皺紋、並且不會發生集電體的破斷、提高活性物質與集電體的密接力、可以長時間維持穩定的性能。上述鋰離子二次電池用電解銅箔是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的銅或銅合金的粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $R_z 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 、 $R_a 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 R_z 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內、 R_a 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。



- 1：未處理銅箔
- 2：粗化處理層
- 2a：燒鍍處理層
- 2b：被覆鍍層
- 3：凹部開口
- 4：凸部
- 10：電解銅箔
- 20：活性物質層
- 21：活性物質
- 22：黏結劑
- 211：粒子
- 212：活性物質



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213620 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100122796

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 28 日

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

H01M4/66 (2006.01)

H01M4/70 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/06/28 日本

2010-145869

2011/06/24 日本

2011-140270

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司(日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：篠崎健作 SHINOZAKI, KENSAKU (JP)；鈴木昭利 SUZUKI, AKITOSHI (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

電解銅箔、鋰離子二次電池用電解銅箔、使用該電解銅箔之鋰離子二次電池用電極、使用該電極之鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明的目的是提供一種鋰離子二次電池及此二次電池用的電極、構成此電極的電解銅箔，在使用將活性物質沉積於集電體的負極電極的鋰離子二次電池中，在集電體不會發生皺紋、並且不會發生集電體的破斷、提高活性物質與集電體的密接力、可以長時間維持穩定的性能。上述鋰離子二次電池用電解銅箔是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 0.1 μ m~3 μ m 的銅或銅合金的粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 Rz 1.0~5 μ m、Ra 0.25~0.7 μ m，正背面的粗糙度 Rz 的差為 3 μ m 以內、Ra 的差為 0.3 μ m 以內。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於電解銅箔。

另外，本發明是關於具有正極、在表面形成為凹凸狀的負極集電體之表面形成負極活性物質層的負極、非水電解質的鋰離子二次電池、用於此二次電池的電極、以及構成此電極的集電體的鋰離子二次電池用電解銅箔。

【先前技術】

具有正極、在表面平滑的銅箔構成的負極集電體的表面塗佈作為負極活性物質層的碳粒子並作沖壓的負極、非水電解質的鋰離子二次電池，目前用於行動電話、筆記型個人電腦等。在此鋰離子二次電池的負極中，是使用已在藉由電解而製造之所謂「未處理電解銅箔」施作防鏽處理者。

上述鋰離子二次電池用負極集電體，是使用亮面與粗面(銅箔的二面)間的表面粗糙度差較小的銅箔，而抑制電池的充放電效率的降低。(請參考專利文獻1)

如上述般亮面與粗面的表面粗糙度差小的電解銅箔，是藉由在電解液適當選定而添加各種水溶性高分子物質、各種界面活性劑、各種有機硫系化合物、氯離子等來製造。

例如，已揭露使用在電解液添加具巰基(mercapto)、氯化物離子、加上分子量10000以下的低分子量膠及高分子多醣類者之電解銅箔的製造方法。(請參考

專利文獻 2)

以上述製造方法製造的電解銅箔，是在其銅箔的表面塗佈碳粒子再予以沖壓而成為負極電極。

而近年來，提出了以鋰離子二次電池的高容量化為目的，而將充電時電化學性地與鋰合金化的鍺、矽、錫等以粉末(一次粒子)的狀態用作負極活性物質的鋰離子二次電池(請參考專利文獻 3)。

以高容量化為目的的鋰離子二次電池用電極(負極)的形成，是藉由 CVD 法、濺鍍法等於銅箔等的集電體上，沉積例如矽而成為非晶質矽薄膜、微結晶矽薄膜等。由於以這樣的方法製造的活性物質的薄膜層是密接於集電體，而被發現其顯示良好的充放電循環特性(請參考專利文獻 4)。

另外，在最近還開發出將粉末矽與醯亞胺(imide)系的黏結劑(binder)一起藉由有機溶劑而成為漿狀而塗佈於銅箔上再乾燥、沖壓而作為電極之形成方法。然而這樣的粉末狀的矽、錫等的物質的粒徑一般是小到 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ ，而難以以均一的厚度、良好的附著力而塗佈於負極集電體，而受到在塗工性有困難點之評論。

考慮到上述評論，在專利文獻 6、7 等揭露了改善活性物質的提案。也就是在專利文獻 6 中揭露了以在結晶碳一次粒子表面塗佈非晶碳之二次粒子來構成碳系的活性物質。另外在專利文獻 7 中，提出了混合矽、錫、銅而熔融合金化後予以粉碎，將碳複合於粉碎後的物質而成的二次粒子來構成活性物質。

二次粒子構成的活性物質是將增黏劑、導電助劑與黏結劑(結合劑)精密地混合於一次活性物質，再以噴霧乾燥法作造粒而成為一個一次粒子的集合體。如此一來，二次粒子的特徵是藉由混入結合劑、增黏劑或導電助劑，一次粒子的膨脹是在集合體(二次粒子)中引起，由於此膨脹在二次粒子中被吸收而減少體積變化。藉由使用此二次粒子作為活性物質，便在(後文敘述的)充放電作用中可抑制活性物質微細化而集電功能降低的現象。然而，在此專利文獻 6、7 等中，並未針對適用於二次加工的活性物質之集電體也就是銅箔作詳細地研究。

這些二次加工活性物質是因為粒子的形狀變大而使塗佈步驟變得容易，但是由於要加上為了成為二次粒子的複雜步驟，而有產能欠佳的缺點。

在鋰離子二次電池用電極使用例如矽活性物質時，在作為電池的充電時，藉由活性物質吸納鋰離子而使其體積最大膨脹約 4 倍，放電時則釋出鋰離子而收縮。

因此藉由伴隨著充放電的活性物質體積的膨脹及收縮，可見到活性物質微粉化而從集電體剝離的現象。

另外由於此活性物質與集電體密接，一但因為反覆的充放電而使活性物質層的體積膨脹及收縮，會遭遇到大應力作用於集電體的問題。

一旦將大幅膨脹及收縮的電極收納在電池內而多次反覆充放電，由於集電體亦會一起伸縮而產生皺紋。為了容許皺紋，必須在電池內使電極所佔體積具有備用空間，而

發生單位體積的能量密度(或充放電容量)降低的問題。

另外，若提升單位體積的能量密度(或充放電容量)，對於集電體的伸縮就無裕度，則會發生集電體破斷而無法維持穩定的電池性能此類的問題。

【先行技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本專利第 3742144 號公報

【專利文獻 2】日本專利第 3313277 號公報

【專利文獻 3】特開平 10-255768 號公報

【專利文獻 4】特開 2002-083594 號公報

【專利文獻 5】特公昭 53-39376 號公報

【專利文獻 6】特開平 11-354122 號公報

【專利文獻 7】特開 2007-165061 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決的問題】

如上所述在鋰離子二次電池用負極電極，使用將以矽、鍺、或錫為主成分的活性物質以一次粒子的狀態沉積的集電體的情況，伴隨著充放電反應，活性物質層的體積膨脹、收縮，使大應力作用於集電體，而使集電體產生皺紋等的變形。還有多次反覆放電後，會發生作為集電體的箔破斷的問題。

一旦在集電體發生皺紋等的變形，在電池內的負極電極所佔體積會變大，單位體積的能量密度會降低。另外，

一旦在集電體造成破斷，就無法維持長時間穩定的電池性能。

另外，矽、錫等這樣的一次粒子構成的活性物質由於粒徑小，使其成為漿狀而塗佈於負極集電體上之時，難以以均一的膜厚、良好的密接力來作塗布。特別是若集電體的表面粗糙度的正背差大，由於更難以將活性物質以均一的厚度塗佈於正背雙面，而會對電池的輸出特性及循環特性造成不良影響。

本發明的目的是提供一種鋰離子二次電池，使用在集電體堆積以例如矽、鍺、或錫為主成分的活性物質之負極電極的鋰離子二次電池中，在集電體不會產生皺紋、且亦不發生集電體的破斷、活性物質與集電體的密接力高，而可以維持長時間穩定的電池性能；本發明的目的還提供二次電池用的電極、還有構成上述電極的集電體之電解銅箔，其不將矽、鍺、或錫在二次粒子加工，或是發揮比在二次粒子加工的活性物質還優異的效果。

【用以解決問題的手段】

本發明的電解銅箔，是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

上述未處理銅箔較好為粒狀晶構成的銅箔。

上述粗化處理的銅合金較好是以 Cu 為主成分並包含

Mo、Fe、Ni、Co、W、As、Zn 或上述元素的一種以上之合金。

本發明的鋰離子二次電池用電解銅箔，是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

另外，本發明的鋰離子二次電池用電解銅箔，是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內，上述凹凸粗面的相鄰的凸狀前端間距離是大於鋰離子二次電池的一次粒子的平均粒徑、且小於或等於鋰離子二次電池電極用活性物質的平均粒徑。

上述粗化處理後的表面積比，較好為 2~6 倍。

將上述鋰離子二次電池用電解銅箔作為集電體，沉積於其表面的活性物質是矽、鍺、錫或上述元素的合金化合物之一次粒子、或將上述一次粒子加工後的二次粒子。

本發明的鋰離子二次電池，是將上述鋰離子二次電池用電極作為電極來使用的鋰離子二次電池。

【發明功效】

藉由本發明的電解銅箔或鋰離子二次電池用電解銅

箔，以此銅箔為集電體的情況，可以抑制因充放電而產生皺紋等，可提高鋰離子二次電池的單位體積的能量密度，並可提供集電體(銅箔)不會破斷、因活性物質與集電體的密接力高而在長時間性能穩定的鋰離子二次電池用電極及鋰離子二次電池。

本發明的鋰離子二次電池，由於在此電池的負極使用上述電解銅箔，而不會因充放電而在集電體產生皺紋，並可以提高鋰離子二次電池之單位體積的能量密度，並可提供集電體不會破斷、因活性物質與集電體的密接力高而在長時間性能穩定的鋰離子二次電池。

【實施方式】

【用以實施發明的最佳形態】

本發明的電解銅箔或鋰離子二次電池用電解銅箔，是在未處理銅箔的二個表面藉由電解電鍍，施作粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金構成的凹凸粗面化處理。

在未處理銅箔的表面藉由電解電鍍來施作凹凸粗面化處理後，粒子會樹枝狀地沉積、成長於未處理銅箔的表面。接下來，在樹枝狀地沉積、成長的電解電鍍表面施以被覆鍍，但此時若銅或銅合金粒子的尺寸為 $3\mu\text{m}$ 以上，粗化處理面的 Rz 會超過 $5\mu\text{m}$ 、或 Ra 會超過 $0.7\mu\text{m}$ ，即使在此面沉積活性物質，由於銅箔(集電體)與活性物質的密接性差、電池的劣化快，故不建議。另外，粗化處理粒子的尺寸是愈細小愈好。但是在現實中，是難以使銅或銅合金粒

子細小到 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下。

在本發明中，以電解電鍍沉積的粒子的尺寸是 $3\ \mu\text{m}$ 以下。以沉積粒子的大小為 $3\ \mu\text{m}$ 以下而在未處理銅箔表面樹枝狀地沉積、成長上述粒子，在下一個步驟施以被覆鍍後，成為 Rz 為 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 、或 Ra 為 $0.25\ \mu\text{m}\sim 0.7\ \mu\text{m}$ 的表面，銅箔(集電體)與活性物質的密接性佳，而可以提升電池的循環特性(cycling characteristics)。

本發明電解銅箔的凹凸粗化處理面的粗糙度，以 Rz 為 $1.0\sim 5\ \mu\text{m}$ 、或以 Ra 為 $0.25\sim 0.7\ \mu\text{m}$ ，而且正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\ \mu\text{m}$ 以內、或 Ra 的差為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以內。這是因為藉由在未處理銅箔表面，Rz 為 $1.0\sim 5\ \mu\text{m}$ 、或 Ra 為 $0.25\sim 0.7\ \mu\text{m}$ ，而且正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\ \mu\text{m}$ 以內、或 Ra 的差為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以內，在改善與活性物質的密接性的同時，可藉由因粗化而產生的空間來吸收電池的膨脹收縮所伴隨的體積變化。

如上所述，本發明電解銅箔是作為鋰二次電池用的集電體而發揮優異的效果，但是當然在鋰二次電池用集電體以外，還可用於膨脹收縮幅度大的用途。然而，在本說明書中是以將電解電鍍用作鋰二次電池用集電體的用途為例，作以下說明。

上述為處理銅箔較好是粒狀晶所構成。這是因為：藉由為處理銅箔是粒狀晶，可減少在未處理銅箔的狀態的雙面的粗糙度差，而進一步減少粗化處理後的粗糙度差；若未處理銅箔由柱狀晶構成，在未處理銅箔的狀態的雙面的

粗糙度差會變大，而在粗化處理後仍難以消除此粗糙度差。

上述粗化處理較好是由以 Cu 為主成分並包含 Mo、Fe、Ni、Co、W、As、Zn 或上述元素的一種以上之合金所形成。這是因為藉由以銅為主成分的上述銅合金構成的粗化粒子來形成粗化處理層，而提升粗化粒子與未處理銅箔的密接性，且藉由控制粗化粒子的結晶粒徑而容易調整粗糙度。藉此，進一步提升活性物質(或漿料)的塗工性與密接性。

另外，上述銅箔較好為在未處理狀態的表面粗糙度為 $0.8\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 、在常溫的結晶組織為結晶粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 以下的粒狀結晶組織所構成且其拉伸強度在常溫為 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 以上而伸長率為 4.0% 以上、而且 $150^\circ\text{C}\times 15$ 小時後的拉伸強度為 $250\text{N}/\text{mm}^2$ 以上的電解銅箔。

一般而言，結晶粒徑若變大則有箔的拉伸強度降低、拉伸率變大的傾向。將鍍、矽、錫用於負極活性物質時，箔的強度低的情況中，無論作任何的粗化處理，集電體都無法吸收電池的膨脹・收縮而發生箔的破斷。為了防止此情況，較好是拉伸強度為 $300\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、伸長率為 4.0% 以上左右，此時的結晶粒徑較好為 $5\ \mu\text{m}$ 以下。另外，鋰離子二次電池用的負極集電體在其製程中有乾燥步驟，若此乾燥不充分則電池的特性會劣化。此時的乾燥條件一般是在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 進行 $5\sim 20$ 小時左右。此時若集電體的銅箔軟化，則在如上述般充放電時會發生箔的破斷，因此乾燥後的箔的強度亦是重要的要素。

為了抑制在上述乾燥條件下的再結晶，製造未處理銅

箔時的電解液中的添加劑濃度較好為 MPS(3-氫硫基-1-丙磺酸鈉)：3~10ppm、HEC(羥基乙基纖維素·高分子多醣類)：15~20ppm、膠：30~70ppm。

上述粗化處理後的表面積比較好為 2~6 倍。表面積比是指使用 KEYENCE 公司製的 VK8500 來測定 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 的區域，而表為與 $2500\mu\text{m}^2$ 的比例。也就是表面積比為 1 的物是完全平滑，若測定值為 $5000\mu\text{m}^2$ 則表面積比為 2 倍。

在本發明中，是採用與鈦輓(陰極)接觸的面(光澤面或 S 面)及與電解液接觸的面(霧面或 M 面)之未處理銅箔的雙面的粗糙度低達 Rz 為 $0.8\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 的銅箔，而在此未處理銅箔施作粗化處理。粗化處理是使用粒徑 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 的粗化粒子，藉由後續的被覆鍍而形成 Rz 為 $1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 Ra 為 $0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ 的粗化面。藉由使用表面粗糙度低的未處理銅箔，而可以使表面積比為 2~6 倍。

表面積比 2 倍以下的情況中，活性物質的接觸面積會極端地變少，電池會發熱而變成加速劣化的結果。

表面積愈大則與活性物質層的接觸面積就愈大，則降低界面電阻。藉此，電子的移動變得順利而提升電池的容量·輸出功率特性。因此集電體的表面積是愈大愈好，但是若表面積比超過 6 倍，則粗化表面的 Rz 過大，結果活性物質層未抵達粗化(凹凸)的內部(底部)，產生銅箔與活性物質之間的空隙，而使密接性惡化、導電率下降，造成引起電池的發熱、加速電池的劣化。

在本發明中，拉伸強度、伸長率是根據日本工業規格

(JIS K 6251)所訂定的方法所測定的值。

另外，表面粗糙度 Ra 及 Rz 是日本工業規格(JIS B 0601-1994)所訂定的十點平均粗糙度及算術表面粗糙度，例如為藉由表面粗度計所測定的值。

本發明之用於鋰離子二次電池用電解銅箔的未處理銅箔，是以硫酸-硫酸銅水溶液為電解液，在由白金屬元素或其氧化物被覆的鈦構成的不溶性陽極與和此陽極對向設置的鈦製陰極鼓之間供應此電解液，藉由一面以固定速度旋轉陰極鼓、一面在兩極間以直流電流通電，在陰極鼓上析出銅，將析出的銅從陰極鼓表面拉出、剝離，而藉由連續性的捲取方法來製造。

本發明之用於鋰離子二次電池用電解銅箔的未處理銅箔，可藉由在硫酸-硫酸銅電解液添加含氫硫基(mercapto)的化合物、氯化物離子、加上分子量 10000 以下的低分子量膠及高分子多醣類來製造。

為了使未處理銅箔的表面粗糙度成為 Rz 為 $1.0\sim 5\mu\text{m}$ 、Ra 為 $0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，對未處理銅箔的表面作凹凸粗面化處理。此粗面化處理可適用電解電鍍法。

電解電鍍法，是藉由在未處理銅箔的表面形成具有凹凸的薄膜層而使表面粗面化的方法。

凹凸粗面化處理是以電解電鍍法將銅、銅合金等以銅為主成分的鍍膜形成於未處理電解銅箔表面。

藉由電解電鍍使未處理電解銅箔的表面粗面化的方法，較好為使用揭露於專利文獻 5 (特公昭 53-39376 號公

報)之藉由用於印刷電路用銅箔的鍍膜法的粗面化方法。也就是藉由所謂的「燒鍍」(burnt plating)，在形成粒粉狀的銅鍍層後，在此粒粉狀銅鍍層上，進行「被覆鍍」而不損及此凹凸形狀，而實質上地沉積平滑的鍍層而使粒粉狀銅成為所謂的瘤狀銅層。

藉由上述方法在未處理銅箔的二個表面以電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 的銅或銅合金構成的凹凸粗面化處理層。此凹凸粗面化處理較好為使凹凸粗面的相鄰的凸狀前端間距離成為小於或等於後文所述的活性物質的平均粒徑之間隔。

凹凸粗面的相鄰的凸狀前端間距離是藉由任意調整「被覆鍍」的處理時間或間隔密度，而可以與使用的活性物質的粒徑一致。

本發明之活性物質是吸附・釋出鋰的物質，較好為藉由將鋰合金化而吸附的活性物質。作為這樣的活性物質者，可列舉出的有：矽、鍺、錫、鉛、鋅、鎂、鈉、鋁、鉀、銻等。在這些物質中，較好為使活性物質使用矽、鍺、及錫，由於其高理論容量的原因。因此，用於本發明的活性物質層較好為以矽、鍺或錫為主成分的層，特別好是以矽為主成分的層。

另外，本發明之活性物質層，有以活性物質金屬或其合金本身的粒子構成的一次粒子構成的情況、與以上述粒子為主成分而經例如球狀加工的二次粒子構成的情況。在任何形況中，活性物質均較好為非晶質或微結晶。因此，

因此，特別好為以非晶質矽或微結晶矽作為一次粒子。

本發明之活性物質層，形成為薄膜的情況可藉由 CVD 法、濺鍍法、蒸鍍法、熔射法、或鍍膜法來形成。在這些方法中，較好為藉由 CVD 法及濺鍍法來形成。

另外，在塗佈型形式的情況中，是將活性物質與黏結劑、溶劑一起成為漿狀，藉由塗佈於集電體(銅箔)的表面並乾燥、沖壓而形成。作為二次粒子的情況，可藉由例如上述專利文獻 6、7 等揭露的方法來製造。

在本發明中，集電體較好為厚度較薄者，因此較好為金屬箔，特別是電解銅箔。活性物質層可在集電體的單面或雙面上沉積而形成。在集電體的二個表面形成活性物質層的情況中，集電體的雙面的表面粗糙度 Rz 為 $1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 Ra 為 $0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，而且雙面(正背)的粗糙度 Rz 的差較好為 $3\mu\text{m}$ 以內、或 Ra 的差較好為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

集電體的厚度較好是較薄者為 $8\mu\text{m}$ 左右、較厚者為 $20\mu\text{m}$ 左右。這是因為在 $8\mu\text{m}$ 以下則無法保持箔的強度，而在活性物質的膨脹・收縮時發生破斷。另外若厚度超過 $20\mu\text{m}$ ，可滿足電池特性，但由於電池本身會變大、變重而較好為厚達 $20\mu\text{m}$ 為止。Rz、Ra 的值若低於下限，就會缺乏與活性物質的固著效應(anchor effect)造成的密接性；Rz、Ra 的值若高於上限，則相反地活性物質層不會深入粗化的內部，而使銅箔與活性物質層的密接性變差。也就是 Rz、Ra 的值若變大，活性物質與黏結劑、溶劑一起的漿料，則與一次粒子一起不會深入粗化的內部，而造成銅

箔與活性物質之間的間隙，造成密接性惡化的結果。因此，藉由選擇適當的 Rz 與 Ra 的值，則提升集電體與活性物質層的密接性，提升電池的循環特性。

另外，若在銅箔的正背面的表面粗糙度的差大，藉由在銅箔(集電體)表面塗工活性物質的步驟會使活性物質的厚度在兩面有差異，而對完成的電極的特性有不良影響，因此盡量使正背面的粗糙度無差異。

第 1 圖是顯示本發明的一實施例之負極截面的放大模式圖，在未處理銅箔 1 的表面設置燒鍍處理層 2a、被覆鍍層 2b 構成的粗化處理層 2 之電解銅箔 10 之上，沉積有活性物質層 20。如圖所示，具有負極電極用的粗化處理層 2 的電解銅箔 10，是如圖所示，形成粗化處理層 2 的凹部開口 3 (粗化處理層的凹凸的相鄰的凸部 4、4 的間隔)，凹部開口 3 是大於活性物質 21 的粒子 211 的平均粒徑。

例如混合矽(SiO)與乙炔黑(acetylene black)、PVDF (聚二氟亞乙烯；polyvinylidene fluoride)、NMP (N-甲基-2-吡咯酮；N-methyl-2-pyrrolidone)而成為漿料來作為一次粒子的活性物質，將此漿料塗佈於集電體並乾燥、沖壓後，藉由塗佈漿料、乾燥、沖壓，在粗化處理層 2 的凹部開口 3，黏結劑 22 與粒子細小(小於平均粒徑)的活性物質深入凹部開口 3 內，大粒子的活性物質則橫跨凸部 4 而沉積。接下來將黏結劑 22 硬化後，位於粗化處理層的凸部 4 的活性物質 21 會與銅箔 10 的粗化處理層凸部 4 相互拉近，而有助於密接性，並有助於活性物質 21 與銅箔

10 的導電性與電池特性的提升。另外，由於深入開口 3 的活性物質的粒徑小，其膨脹收縮會被銅箔的伸長及黏結劑吸收，而對銅箔的影響受到抑制而變小。

另外，將已二次加工的活性物質與漿料等一起塗佈於集電體並乾燥、沖壓後，與上述同樣地橫跨粗化處理層的凸部 4、4 間而沉積二次活性物質 212，活性物質 212 與銅箔 10 的粗化處理層凸部 4 相互拉近，而有助於密接性，並有助於活性物質 21 與銅箔 10 的導電性與電池特性的提升。另外，從成為二次粒子的活性物質脫離之粒徑小的活性物質 212 會深入開口 3，但由於活性物質 212 的粒徑小，其膨脹收縮會被銅箔的伸長及黏結劑吸收，而對銅箔的影響受到抑制而變小。

在本發明之活性物質層中，可預先吸附或添加鋰，亦可在形成活性物質層之時添加鋰。也就是將預先含鋰的活性物質層形成於集電體表面。另外，亦可在形成活性物質層後，在活性物質層吸附或添加鋰。在活性物質層吸附或添加鋰的方法，有電化學性地吸附或添加鋰的方法等。

本發明之鋰離子二次電池，是具有上述本發明的鋰離子二次電池電極構成的負極、將吸附・釋出鋰的物質用於活性物質的正極、非水電解質。

用於本發明之鋰離子二次電池中的非水電解質，是將溶質溶於溶劑的電解質。作為非水電解質的溶劑者，只要是用於鋰離子二次電池的溶劑就無特別限定，可列舉出例如碳酸伸乙酯 (ethylene carbonate)、碳酸伸丙酯

(propylene carbonate)、碳酸伸丁酯(butylene carbonate)、碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)等的環狀碳酸酯；碳酸二甲酯(dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate)、碳酸甲乙酯(methyl ethyl carbonate)等的鏈狀碳酸酯。較佳為使用環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯的混合溶劑。另外，亦可使用上述環狀碳酸酯與1, 2-二甲氧基乙烷(1, 2-dimethoxyethane)、1, 2-二乙氧基乙烷(1, 2-diethoxyethane)等的醚類溶劑、 γ -羥丁酸內酯(γ -butyrolactone)、四氫噻吩(sulfolane)、乙酸甲酯(methyl acetate)等的鏈狀酯類等的混合溶劑。

作為非水電解質的溶質者，只要是用於鋰離子二次電池的溶質就無特別限定，可列舉出例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 等。特別是較好為使用 LiXF_y (式中，X 是 P、As、Sb、B、Bi、Al、Ga 或 In，X 為 P、As 或 Sb 時，y 為 6，X 為 B、Bi、Al、Ga 或 In 時，y 為 4)、與過氟化烷基磺酸鹽亞胺鋰(lithium perfluoroalkyl sulfonic acid imide) $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (式中，m 及 n 是各自獨立的 1~4 的整數) 或過氟化烷基磺酸甲基化鋰(lithium perfluoroalkyl sulfonic acid methide) $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (式中，p、q 及 r 是各自獨立的 1~4 的整數) 的混合溶質。在這些溶質中，特別

好為使用 LiPF_6 與 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 的混合溶質。

另外，作為非水電解質者，可使用將電解液含浸於聚氧化乙烯 (polyethylene oxide)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚二氟亞乙烯 (polyvinylidene fluoride) 等的聚合物電解質而成的凝膠狀聚合物電解質或 LiI 、 Li_3N 等的無機固體電解質。

本發明的鋰離子二次電池的電解質，只要是作為發現離子導電性的溶質之鋰化合物與溶解・保有上述鋰化合物的溶劑在電池充電時、放電時、或保存時的電壓下不會分解，即可無限制而使用。

另外，作為用於正極的活性物質者，例示為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等的含鋰的過渡金屬氧化物或 MnO_2 等的不含鋰的金屬氧化物。另外，其他物質只要是電化學性地吸附、釋出鋰的物質，即可無限制而使用。

藉由本發明，可抑制因充放電在集電體產生皺紋等或破斷，而可以提供提高鋰離子二次電池的單位體積的能量密度、維持長時間穩定的性能之鋰離子二次電池。

【實施例】

以下，根據實施例來更詳細地說明本發明，但本發明並未受到以下的實施例的任何限定，而在未變更其要義的範圍中可作適當變更。

[實施例 1~6 及比較例 1~8]

[未處理銅箔的製造]

在銅 70~130g/l—硫酸 80~140g/l 的酸性銅電解浴添加表 1 所示組成的添加劑。表中，MPS 是 3-巰硫基-1-丙磺酸鈉、HEC (高分子多醣類)是羥基乙基纖維素、膠是分子量 3000 的低分子量膠。將 MPS、HEC 及氯化物離子以成為表 1 所示濃度的方式，分別添加而調製製箔用電解液。另外，將氯化物離子濃度全部調整為 30ppm，但氯化物離子是根據電解條件作適當變更的參數，而並未受限於此濃度。

使用調製的電解液，使用貴金屬氧化物被覆的鈦電極作為陽極、使用鈦製旋轉鼓作為陰極，在表 1 所示的電解條件(電流密度、液溫)之下，藉由電解製箔法製造厚 10 μ m 的未處理銅箔。完成製造的銅箔的性能如表 2 所示。

另外，厚度是以測微計(micrometer)來作測定的值，而拉伸強度、伸長率則是使用拉伸試驗機(Instron 公司製、1122 型)來作測定的值。另外，表面粗糙度 Ra、Rz 則是藉由觸針式表面粗度計(小坂研究所製、SE-3C 型)來作測定。

【表 1】

電解液組成與電解條件

電解銅箔	Cu (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)	MPS (ppm)	HEC (ppm)	膠 (ppm)	氯 (ppm)	電流密度 (A/dm ²)	液溫 (°C)
A1	90	100	5.0	15.0	35.0	30.0	55	60
A2	90	100	10.0	20.0	70.0	30.0	55	60
A3	90	100	3.0	18.0	30.0	30.0	55	60
B1	90	100	—	4.0	—	30.0	55	60
B2	90	100	—	20.0	—	30.0	55	60
B3	90	100	5.0	15.0	15.0	30.0	55	60

【表 2】

銅箔的性能(未處理銅箔)

未處理 銅箔	厚度 (μm)	Ra (μm)				Rz (μm)		結晶組織	結晶粒徑	室溫		150°C×15Hr 加熱後	
		S 面		M 面		S 面	M 面			拉伸強度 (N/mm ²)	伸長率 (%)	拉伸強度 (N/mm ²)	伸長率 (%)
		S 面	M 面	S 面	M 面								
A1	10.0	0.27	0.28	1.5	1.3	粒狀	4 μm	330	6.8	270	9.8		
A2	10.0	0.27	0.20	1.5	0.8	粒狀	5 μm	340	7.2	280	10.7		
A3	10.0	0.27	0.30	1.5	2.0	粒狀	4 μm	310	8.4	260	12.0		
B1	90	0.27	0.42	1.5	2.6	柱狀	—	330	4.5	230	8.4		
B2	90	0.27	0.30	1.5	1.9	柱狀	—	400	3.2	260	6.6		
B3	90	0.27	0.26	1.5	1.4	粒狀	7 μm	310	8.3	250	12.0		

[作用極(負極)的製作]

分別在以上述條件製造的銅箔的二個表面，以下列條件藉由電解電鍍施以銅的燒鍍，形成粒粉狀的銅鍍層，再於此粒粉狀的銅鍍層之上以不損及其凹凸形狀的方式，進行緻密的鍍銅(被覆鍍)，而完成提升粒粉狀銅與電解銅箔的密接性之表 3 所示的粗面化電解銅箔。

燒鍍(粒粉狀鍍)條件：

硫酸銅	80g/L
硫酸	110~160g/L
添加劑*	適量
液溫	30~60°C
電流密度	10~50A/dm ²
處理時間	2~20 秒

被覆鍍(緻密的鍍銅)條件：

硫酸銅	200g/L
-----	--------

硫酸	90~130g/L
液溫	30~60℃
電流密度	10~30A/dm ²
處理時間	2~20 秒

*添加劑：含 Mo、Fe、Ni、Co、W、As、Zn 中的一種以上的合金。

分別以上述的測定法測定凹凸粗化處理後的表面的 Ra、Rz、Sm、粗化粒子的粒徑、表面積，且表面積是使用 KEYENCE 公司製的 VK-8500 來測定，結晶粒徑是藉由掃描式電子顯微鏡的像來測定。

【表 3】

	未處理 集電體	粗化後的 Ra		粗化後的 Rz		粗化粒徑		粗化後 Sm		表面積比		兩面的比例 M面/S面	粗化後 集電體
		S面	M面	S面	M面	S面	M面	S面	M面	S面	M面		
實施例 1	A1	0.37	0.33	2.06	1.75	0.5	0.2	13.79	13.66	2.4	4.2	1.8	x1
實施例 2	A1	0.43	0.33	2.56	1.83	1.5	0.5	12.53	12.73	3.6	3.8	1.0	x2
實施例 3	A1	0.42	0.30	2.46	1.47	0.8	0.7	14.38	10.00	3.0	2.6	0.9	x3
實施例 4	A1	0.67	0.38	4.14	2.45	2.5	1.0	12.94	14.69	5.9	5.9	1.0	x4
比較例 1	A1	0.42	1.11	2.60	6.51	1.8	4.8	12.26	14.46	3.6	9.1	2.5	y1
比較例 2	A1	0.81	0.30	5.13	1.52	3.6	0.8	23.22	27.53	7.5	2.7	0.4	y2
實施例 5	A2	0.36	0.25	1.95	1.03	0.4	0.1	22.94	24.34	2.3	2.2	1.0	x5
實施例 6	A3	0.46	0.65	2.80	4.81	2.5	3.0	50.00	30.62	5.3	5.8	1.1	x6
比較例 3	A3	0.40	0.75	2.32	5.31	1.5	3.0	18.16	13.32	4.4	6.5	1.5	y7
比較例 4	B1	0.68	0.49	4.32	2.95	1.5	0.5	17.34	14.44	7.7	7.1	0.9	y3
比較例 5	B1	0.69	0.47	4.20	3.05	1.5	0.1	23.22	17.69	8.0	5.5	0.7	y4
比較例 6	B1	0.96	1.28	5.56	7.36	2.0	5.0	12.6	24.61	7.9	10.1	1.3	y5
比較例 7	B2	0.58	0.55	4.06	2.75	2.5	1.8	22.94	28.62	7.0	4.9	0.7	y8
比較例 8	B3	0.40	0.29	2.30	1.60	1.3	0.2	40.49	48.85	2.9	2.8	1.0	y6

將完成製作的粗面化電解銅箔作為集電體，進行以下的評量。

矽(SiO)電極是藉由在集電體 X1~X4、Y3~Y6 之上，塗佈混合矽(SiO)、乙炔黑、PVDF(聚二氟亞乙烯)、NMP(N-甲基-2-吡咯酮)而成為漿料之物質，並乾燥、沖壓而製作。
[杯狀電池(beaker cell)的製作]

使用上述的作用極(負極電極)，在氬氣氣氛下的套手工作箱(glove box)中，製作三電極式杯狀電池。杯狀電池是藉由將對極、作用極、以及參照極浸漬於置入玻璃容器內的電解溶液中而構成。作為電解液者，是使用以 1 莫爾/公升的濃度將 LiPF_6 溶解於以體積比 3:7 的比例混合碳酸伸乙酯與碳酸二甲酯之溶劑的電解液。作為對極及參照極者，是使用鋰金屬。

[充放電循環特性的評量]

將如上述製作完成的杯狀電池在 25°C 以 2mA 的定電流，充電至達到作用極的電位為 0V (vs. Li/Li^+) 後，放電至達到作用極的電位為 2V (vs. Li/Li^+) 而以充放電效率 100 循環後的放電容量保持率來作評量。評量結果示於表 4。

另外，在表 4 中亦顯示重複充放電 300 循環後的銅箔的破斷之有無。

【表 4】

電極	充放電 100 循環後的 放電容量保持率(%)		300 循環後 的箔破斷
	S 面	M 面	
實施例 1	72	70	無
實施例 2	69	68	無
實施例 3	74	78	無
實施例 4	70	65	無
比較例 1	69	33	無
比較例 2	28	69	無
實施例 5	71	68	無
實施例 6	66	67	無
比較例 3	68	30	無
比較例 4	55	40	有
比較例 5	53	33	有
比較例 6	26	23	有
比較例 7	62	55	有
比較例 8	70	66	有

如表 3、表 4 所示，實施例 1~6 的集電體之粗化後的 Ra、Rz、及 Ra 與 Rz 的差均在基準值內，粗化粒子的粒徑、表面積亦在基準值內，在以相關的集電體製作的杯狀電池之充放電循環特性的評價是完全滿足，在重複充放電 300 循環後的集電體的破斷未見到破斷。

另一方面，比較例 1、2 是使用與實施例 1 相同的未處理銅箔，但在粗化處理的雙面的粗糙度 Ra、Rz 的差均大，因此成為無法滿足充放電效率 100 循環後的放電容量保持率之電池。

比較例 3 是使用與實施例 7 相同的未處理銅箔，但是

由於在粗化處理的雙面的粗糙度 Ra 的差大、且表面積大，而成為無法滿足充放電效率 100 循環後的放電容量保持率之電池。

由於比較例 4~6 的未處理銅箔的結晶組織為柱狀，而成為粗化後的粗糙度 Ra、Rz 均大且在杯狀電池的充放電循環特性的評量為完全不滿足的結果。

由於比較例 7 與比較例 4 同樣，未處理銅箔的結晶組織為柱狀，且粗化處理後的表面積亦大，而成為粗化後的在杯狀電池的充放電循環特性的評量為完全不滿足的結果。

比較例 8 的未處理銅箔的結晶粒徑大，而在重複重放電 300 循環後的集電體見到破斷。

根據本發明，藉由在銅箔雙面施以粗化處理而消除雙面的形狀的差，可以抑制因充放電而產生皺紋、破斷等的變形，而可以提高鋰離子二次電池的單位體積的能量密度，而可以提供重複充放電的循環也不會發生容量的降低之高壽命、可小型化的鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是一模式圖，其放大顯示本發明的一實施例之負極電極的截面的局部。

【主要元件符號說明】

1~未處理銅箔

2~粗化處理層

2a~燒鍍處理層

2b~被覆鍍層

3~凹部開口

4~凸部

10~電解銅箔

20~活性物質層

21~活性物質

22~黏結劑

211~粒子

212~活性物質

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100122796

C25D1/64 (2006.01)

※申請日： 100.6.28

H01M 4/66 (2006.01)

※IPC 分類：

H01M 4/70 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 10/0525 (2010.01)

電解銅箔、鋰離子二次電池用電解銅箔、使用該電解銅箔之鋰離子二次電池用電極、使用該電極之鋰離子二次電池

二、中文發明摘要：

本發明的目的是提供一種鋰離子二次電池及此二次電池用的電極、構成此電極的電解銅箔，在使用將活性物質沉積於集電體的負極電極的鋰離子二次電池中，在集電體不會發生皺紋、並且不會發生集電體的破斷、提高活性物質與集電體的密接力、可以長時間維持穩定的性能。上述鋰離子二次電池用電解銅箔是在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的銅或銅合金的粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 、 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內、 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種電解銅箔，在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解銅箔，其中該未處理銅箔為粒狀晶。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解銅箔，其中上述粗化處理的銅合金是以 Cu 為主成分並包含 Mo 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 W 、 As 、 Zn 或上述元素的一種以上之合金。

4. 一種鋰離子二次電池用電解銅箔，在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內。

5. 一種鋰離子二次電池用電解銅箔，在未處理銅箔的二個表面以使用電解電鍍的粗化處理設置粒徑 $3\mu\text{m}$ 以下的銅或銅合金的凹凸粗面化處理層，上述二個表面的凹凸粗面化處理層的表面粗糙度為 $Rz\ 1.0\sim 5\mu\text{m}$ 或 $Ra\ 0.25\sim 0.7\mu\text{m}$ ，正背面的粗糙度 Rz 的差為 $3\mu\text{m}$ 以內或 Ra 的差為 $0.3\mu\text{m}$ 以內，上述凹凸粗面的相鄰的凸狀前端間距離是大於鋰離子二次電池電極用活性物質的一次粒子的平

均粒徑、且小於或等於二次粒子的平均粒徑。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔，其中該未處理銅箔為粒狀晶。

7. 如申請專利範圍第 4 或 5 項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔，其中上述粗化處理的銅合金是以 Cu 為主成分並包含 Mo、Fe、Ni、Co、W、As、Zn 或上述元素的一種以上之合金。

8. 如申請專利範圍第 4 至 7 項任一項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔，其中上述粗化處理後的表面積比為 2~6 倍。

9. 如申請專利範圍第 4 至 7 項任一項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔，其在 150°C×15 小時加熱後的拉伸強度 250N/mm² 以上。

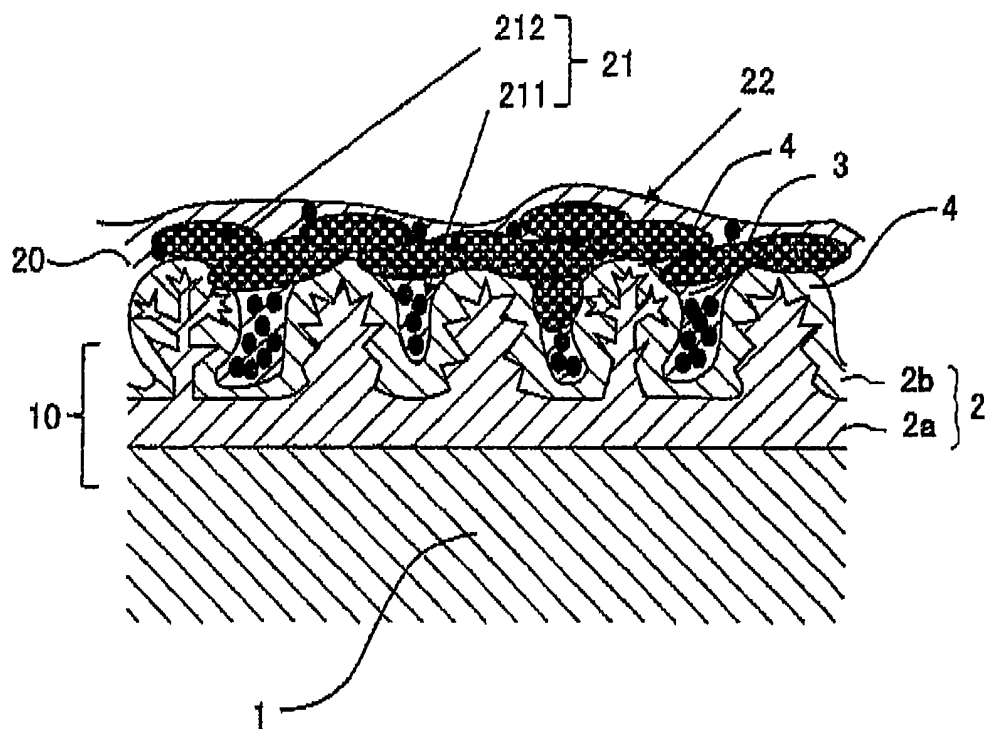
10. 如申請專利範圍第 5 項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔，其中上述鋰離子二次電池用活性物質的平均粒徑是活性物質本身(一次粒子)或活性物質加工物(二次粒子)。

11. 一種鋰離子二次電池用電極，在申請專利範圍第 4 至 10 項任一項所述之鋰離子二次電池用電解銅箔的表面，沉積有以矽、鍺、錫或上述元素的合金化合物或上述物質為主成分的活性物質。

12. 一種鋰離子二次電池，其是使用申請專利範圍第 11 項所述之鋰離子二次電池用電極。

201213620

八、圖式：如後所示。



第1圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1~未處理銅箔

2~粗化處理層

2a~燒鍍處理層

2b~被覆鍍層

3~凹部開口

4~凸部

10~電解銅箔

20~活性物質層

21~活性物質

22~黏結劑

211~粒子

212~活性物質

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無