



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972175 B

(45)授权公告日 2019.02.22

(21)申请号 201710026341.X

(22)申请日 2017.01.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972175 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(30)优先权数据

14/995950 2016.01.14 US

(73)专利权人 长春石油化学股份有限公司

地址 中国台湾台北市中山区松江路301号7楼

(72)发明人 郑桂森 赖耀生 罗喜兴 黄慧芳

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/133(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/1393(2010.01)

C25D 1/04(2006.01)

C25D 5/10(2006.01)

审查员 马冬娜

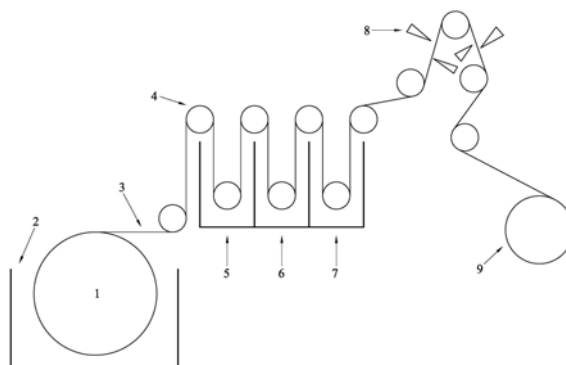
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

表面处理铜箔

(57)摘要

本揭露是关于一种表面处理铜箔,其对在制造用于锂离子二次电池的负极(阳极)中施加于该表面处理铜箔的活性物质层表现优异的亲和性。所述铜箔是先镀覆铬及锌,再进行有机处理,该表面处理铜箔具有34至58达因/厘米的表面张力及0.8至2.5微米的表面粗糙度Rz,且该表面处理铜箔包括:(a)铜箔;(b)镀于该铜箔的一侧或两侧上的锌-铬层,其中,该锌-铬层中的锌含量为10至120微克/平方分米,且该锌-铬层中的铬含量为10至35微克/平方分米;以及(c)施加到该锌-铬层的有机疏水层。



1. 一种表面处理铜箔, 其具有34至58达因/厘米的表面张力及0.8至2.5微米的表面粗糙度 R_z , 该表面处理铜箔包括:

(a) 铜箔;

(b) 锌-铬层, 直接镀于该铜箔的一侧或两侧上, 其特征在于, 该锌-铬层中的锌含量为10至120微克/平方分米, 该锌-铬层中的铬含量为10至35微克/平方分米, 且该锌/铬的含量比值是0.8至8; 以及

(c) 有机疏水层, 施加到该锌-铬层。

2. 如权利要求1所述的表面处理铜箔, 其特征在于, 该铜箔的厚度是1至50微米。

3. 如权利要求1所述的表面处理铜箔, 其特征在于, 该锌-铬层中的锌含量为30至120微克/平方分米, 且该锌-铬层中的铬含量为15至35微克/平方分米。

4. 如权利要求1所述的表面处理铜箔, 其特征在于, 该有机疏水层包含选自经取代或未经取代的1,2,3-苯并三唑、经取代或未经取代的具有1至20个碳的烷氧基硅烷、经取代或未经取代的具有1至20个碳的乙烯基烷氧基硅烷、经取代或未经取代的丙烯酰基硅烷、及经取代或未经取代的甲基丙烯酰基硅烷所组成组中的至少一种疏水性化合物。

5. 如权利要求4所述的表面处理铜箔, 其特征在于, 该有机疏水层包含具有1至20个碳的烷氧基硅烷。

6. 如权利要求5所述的表面处理铜箔, 其特征在于, 该烷氧基硅烷是 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

7. 如权利要求1所述的表面处理铜箔, 其具有40至50达因/厘米的表面张力及1.0至2.0 μm 的表面粗糙度 R_z 。

8. 一种负极, 其包括负极集电体上的负极活性物质, 其特征在于, 该负极集电体包括如权利要求1所述的表面处理铜箔。

9. 如权利要求8所述的负极, 其特征在于, 该负极活性物质层包含碳材料。

10. 如权利要求9所述的负极, 其特征在于, 该碳材料选自非石墨化碳、焦炭、石墨、玻璃状碳、碳纤维、活性碳及碳黑所组成的组。

11. 如权利要求10所述的负极, 其特征在于, 该石墨为人造石墨。

12. 如权利要求9所述的负极, 其特征在于, 该负极活性物质层包含导电材料、黏着剂及非水性溶剂。

13. 如权利要求12所述的负极, 其特征在于, 该黏着剂是聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚酰亚胺或其组合。

14. 如权利要求12所述的负极, 其特征在于, 该非水性溶剂是N-甲基吡咯啉酮。

15. 一种锂离子二次电池, 包括:

正极;

如权利要求8所述的负极;

该正极和该负极之间的隔离膜; 以及

电解液。

16. 如权利要求15所述的锂离子二次电池, 其特征在于, 该正极包括复合氧化锂。

17. 一种电源工具、电动运载工具或便携式电子装置, 其包括如权利要求15所述的锂离子二次电池。

18. 如权利要求17所述的电源工具、电动运载工具或便携式电子装置, 其特征在于, 该

便携式电子装置为行动电话或平板电脑。

19. 一种用于制造如权利要求1所述的表面处理铜箔的方法, 包括:

- (a) 执行电化学反应以获得铜箔;
- (b) 电镀锌-铬层至该铜箔的一侧或两侧; 以及
- (c) 施加有机疏水层于该锌-铬层上。

20. 如权利要求19所述的方法, 还包括于施加该有机疏水层后, 在50℃至150℃的温度下干燥该表面处理铜箔。

21. 一种制造负极的方法, 包括:

(a) 施加负极活性物质至如权利要求1所述的表面处理铜箔的一侧或两侧, 以作为负极集电体;

- (b) 固化该负极活性物质; 以及
- (c) 对该被施加到表面处理铜箔并经固化的负极活性物质加压。

表面处理铜箔

技术领域

[0001] 本发明是关于一种经改良的铜箔,尤其是一种表面处理铜箔,其对在制造用于锂离子电池的负极(阳极)中施加于该铜箔的活性物质层表现优异的亲和性。

背景技术

[0002] 典型用于制造电解铜箔的装置包括金属阴极辊筒及不溶性金属阳极(简称阳极),该金属阴极辊筒可旋转并具有镜面抛光表面。该不溶性金属阳极装置于该金属阴极辊筒约下半部分并围绕该金属阴极辊筒。铜箔的连续制造是藉由该装置令铜电解液流动于该阴极辊筒和该阳极之间,并提供直流电于其中,以使铜电沉积于该阴极辊筒上,以及当得到预定厚度时自阴极辊筒上分离电解铜箔。该电解铜箔与钛制辊筒表面接触的面被称为“光泽面(S面)”,而该电解铜箔的反面被称为“粗糙面(M面)”。

[0003] 铜箔常用于作为锂离子电池的负极集电体及印刷电路板,锂离子电池包括正极、负极和电解液。该负极通常包含碳粒子作为该铜箔制成的负极集电体表面上的负极活性物质层(活性碳材料)。

[0004] 应用于负极集电体(铜箔)的活性碳材料有两种类型:水性浆料及溶剂型(非水性)浆料。该水性浆料使用与溶剂型浆料不同的黏着剂及溶剂,该水性浆料通常包括苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、黏着剂及水作为溶剂,该溶剂型浆料通常包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、黏着剂及溶剂如N-甲基吡咯啉酮(NMP)。

[0005] 纵使水性浆料占目前市场约90%,但由于水对于锂离子电池是有害的,因此溶剂型浆料实际上更适合用于锂离子电池。溶剂型浆料是更广泛应用于高阶产品(例如,高充放电率(C-rate)的充电及放电),用于电动汽车(EV)及电源工具的锂离子电池需要具有高C-rate充电及放电。

[0006] 当使用溶剂型浆料,该铜箔的表面对于溶剂型浆料必须具有亲和力,以达到该铜箔与该碳活性物质之间良好的附着力。该浆料被施加到铜箔,然后用热干燥(约100至160℃)至约10分钟以除去溶剂。对于使用NMP的溶剂型浆料,需要较高的干燥温度,因为该溶剂具有比水高的沸点。然而,在较高的温度,铜箔更易于氧化,从而导致变色。此外,锂离子电池通常在重复充电及/或放电时经受高温(温度55℃,5C充电及5C放电)。当进行高C-rate充放电,温度随之升高,该负极活性物质层会崩塌导致电池失效。

[0007] 可再充电电池的电容量通常被称为“C-rate”,该可再充电电池的电容量通常是额定1C,意即1,000毫安培小时(mAh)的电池应提供1,000毫安培(mA)的电流1小时,同样的电池以0.5C放电则提供500mA维持2小时,至于以2C放电,该1000mAh的电池会以2,000mA的电流放电30分钟。1C亦被称为1小时放电;0.5C是2小时放电,及2C是半小时放电。当电池以电池分析器供以不同C-rate放电时,高C-rate会产生较低的电容量读数,反之亦然。藉由将1,000mAh的电池额定于较快的2C或2000mA放电,该电池理想应于30分钟内传输完整的电容量。由于一致的总电量被分配,较短的放电时间产生的总电量理论上应该等同于慢速放电的总电量。然而,实际上内电阻往往转化能量为热能而降低所产生的电容量至约95%或更

低,相同电池以0.5C或500mA放电超过两小时,可能会增加电容量超过100%。

发明内容

[0008] 本揭露是关于一种经改良的铜箔,其对在制造用于锂离子二次电池的负极(阳极)中施加于该表面处理铜箔的活性物质层表现优异的亲和性。所述铜箔是先镀覆铬及锌,再进行施加有机处理,在铬及锌镀覆后,该铜箔表面是亲水性(对水有亲和力),随后用硅烷处理使其表面更加疏水,从而提高活性物质层的黏着性。该铜箔于高温下加热以自非水性浆料涂层除去溶剂时不会变色。该铜箔亦具耐用性并能承受高C-rate的充电和放电。

[0009] 所述表面处理铜箔通常具有34至58达因/厘米的表面张力及0.8至2.5微米的表面粗糙度Rz,该表面处理铜箔包括:(a)铜箔;(b)锌-铬层,镀于该铜箔的一侧或两侧上,其中,该锌-铬层中的锌含量为10至120微克/平方分米,且该锌-铬层中的铬含量为10至35微克/平方分米;以及(c)有机疏水层,施加到该锌-铬层。

[0010] 镀于该铜箔的一侧或两侧的该(b)锌-铬层可具有30至120微克/平方分米的锌含量及15至35微克/平方分米的铬含量。再者,该(c)有机疏水层可具有选自经取代或未经取代的1,2,3-苯并三唑、经取代或未经取代的具有1至20个碳的烷氧基硅烷、经取代或未经取代的具有1至20个碳的乙烯基烷氧基硅烷、经取代或未经取代的丙烯酰基硅烷(acryl silane)、及经取代或未经取代的甲基丙烯酰基硅烷(methacryl silane)所组成组中的至少一种疏水性化合物。于一些实施例,该(c)有机疏水层包括1至20个碳的烷氧基硅烷,举例而言,该烷氧基硅烷可以是 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0011] 于一些实施例,该表面处理铜箔具有0.8至8的锌/铬含量比值。

[0012] 本揭露还关于一种负极,其包括负极集电体上的负极活性物质,其中该负极集电体包括如本文所述的表面处理铜箔;还关于一种包括该负极的锂离子二次电池。本揭露亦是关于一种包括该锂离子二次电池的电子装置。

[0013] 最后,本揭露关于用于制造本文中所述的表面处理铜箔的方法,以及用于制造包含该表面处理铜箔的负极的方法。

附图说明

[0014] 以下透过例示性的参考附图说明本揭露的实施方式,其中:

[0015] 图1显示铜箔的制造流程;

[0016] 图2是非水性电解液锂离子二次电池的剖面图;以及

[0017] 图3是另一实施例的锂离子二次电池(硬币型)的剖面图;

[0018] 咸知,本揭露的各种实施形态不应限于上述图式示意的设置与手段。

[0019] 符号说明

[0020] 1 阴极辊筒

[0021] 2 电解浴

[0022] 3 铜箔

[0023] 4 导辊

[0024] 5 锌-铬镀覆处理

[0025] 6 水洗

[0026]	7	有机处理
[0027]	8	空气刀
[0028]	9	铜箔成卷
[0029]	10	电池罐
[0030]	11,12	绝缘板
[0031]	13	电池盖
[0032]	14	盘板
[0033]	15	安全阀机构
[0034]	16	PTC装置
[0035]	17	垫片
[0036]	21	电极体
[0037]	22,32	正极
[0038]	23,31	负极
[0039]	24,33	隔离膜
[0040]	25	中心轴
[0041]	26	正极导柄
[0042]	27	负极导柄
[0043]	31a	负极集电体
[0044]	31b	负极活性物质层
[0045]	32a	正极集电体
[0046]	32b	正极活性物质层
[0047]	34	封装杯
[0048]	35	封装罐
[0049]	36	绝缘密封垫。

具体实施方式

[0050] 本揭露是关于一种表面处理铜箔，其具有34至58达因/厘米的表面张力及0.8至2.5微米的表面粗糙度Rz，该表面处理铜箔包括：

[0051] (a) 铜箔；

[0052] (b) 锌-铬层，镀于该铜箔的一侧或两侧上，其中，该锌-铬层中的锌含量为10至120微克/平方分米，且该锌-铬层中的铬含量为10至35微克/平方分米；以及

[0053] (c) 有机疏水层，施加到该锌-铬层。

[0054] 该表面处理铜箔的厚度通常为自约1至约50微米、自约4至约25微米、自约6至约20微米、或自约8至约16微米，该表面处理铜箔的厚度可为约4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30微米。

[0055] 该锌-铬层可镀于铜箔的一侧或铜箔的两侧，不论该锌-铬层是镀于铜箔的一侧或两侧，该锌含量可为自约10、20、30、40或50至约90、100、110或120微克/平方分米、自约60至90微克/平方分米、或自约50至80微克/平方分米；该铬含量可为自约10、15或20至约10、15、20、25或30微克/平方分米、或为约20、21、22、23、24或25微克/平方分米。

[0056] 于一些实施例,该表面处理铜箔的M面、S面或该M面及S面两侧具有自0.8至8的锌/铬含量比值。

[0057] 该表面处理铜箔的有机疏水层可包含选自经取代或未经取代的1,2,3-苯并三唑、经取代或未经取代的具有1至20个碳的烷氧基硅烷、经取代或未经取代的具有1至20个碳的乙烯基烷氧基硅烷、经取代或未经取代的丙烯酰基硅烷、及经取代或未经取代的甲基丙烯酰基硅烷所组成组中的至少一种疏水性化合物。于一些实施例,该有机疏水层包括1至20个碳的烷氧基硅烷,举例而言,该烷氧基硅烷可以是 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。疏水及亲水常用于描述表面。若表面倾向不吸水或不被水润湿,则为疏水性;若表面倾向吸水或被水润湿,则为亲水性。更具体而言,该术语描述了固相的边界层与液体或水蒸气的交互作用,硅烷可被用于高度控制修饰固体的边界层与水的交互作用,以实现不同程度的疏水性或亲水性。

[0058] 于表面处理铜箔的疏水层中的相对疏水的硅烷成分的例示性实例可包括,但不限于:乙烯基硅烷、甲基丙烯酸酯硅烷(methacrylate silanes)、含硫硅烷、巯基硅烷、环氧硅烷、苯基硅烷。相对疏水的硅烷成分的具体实例包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane)、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(叔丁氧基)硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、乙烯基甲基二氯硅烷、乙烯基三(甲基异丁基酮肟)硅烷、甲基乙烯基二(环己酮肟)硅烷、甲基乙烯基二(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、双(三乙氧基硅基丙基)四硫化物、双(三乙氧基硅基丙基)二硫醚、双(三乙氧基硅基丙基)多硫化物、氰硫基硅烷:3-氰硫基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷、及乙烯基三乙酰氧基硅烷。

[0059] 该表面处理铜箔通常具有约40至约50达因/厘米的表面张力、或约42至约48达因/厘米的表面张力、或约40、41、42、43、44、45、46、47、48、49或50达因/厘米的表面张力。表面处理铜箔的表面粗糙度 R_z 通常为约1.0至约2.0微米,或约1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、或2.0微米。此外,表面处理铜箔可以是无镍的或实质上(或基本上)不含镍的。

[0060] 本揭露还关于一种负极,其包括负极集电体上的负极活性物质,其中该负极集电体包括如本文所述的表面处理铜箔;通常,该负极活性物质包含碳材料,举例而言,其中该碳材料可以选自非石墨化碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃状碳、碳纤维、活性碳及碳黑所组成的组。此外,负极活性物质层可包含导电材料、黏着剂及非水性溶剂,举例而言,该黏着剂可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚酰亚胺(PI)或其组合,该非水性溶剂可以是例如N-甲基吡咯啉酮(NMP)。

[0061] 本揭露进一步关于一种锂离子二次电池,包括正极、上述的负极、该正极和该负极之间的隔离膜、以及电解液。该正极通常包含复合氧化锂。该锂离子二次电池可应用于电子

装置,举例而言,电源工具、电动运载工具、行动电话、平板电脑及便携式电子装置。

[0062] 本揭露关于一种用于制造本揭露的表面处理铜箔的方法,该方法通常包括:

[0063] (a) 执行电化学反应以获得铜箔;

[0064] (b) 电镀锌-铬层至该铜箔的一侧或两侧;以及

[0065] (c) 施加有机疏水层于该锌-铬层上。

[0066] 该方法可进一步包括:

[0067] (d) 在(c)施加该疏水层后,于50℃至150℃或100℃及125℃的温度下干燥该表面处理铜箔。

[0068] 本揭露还关于一种制造负极的方法,包括:

[0069] (a) 施加负极活性物质至本发明的表面处理铜箔的一侧或两侧,以作为负极集电体;

[0070] (b) 固化(干燥)该负极活性物质;以及

[0071] (c) 对该被施加到表面处理铜箔并经固化的负极活性物质加压。

[0072] 图1显示本揭露的表面处理铜箔的制造流程。于电解浴2中进行电沉积于阴极辊筒1上之后,该铜箔3通过一系列导辊4。该铜箔于受到空气刀8切割之前,先经过锌-铬镀覆处理5、水洗6、有机处理7。最终,该铜箔成卷9,随后包装以运送。

[0073] 如上所述,该表面处理铜箔特别适用于负极集电体。通常,该铜箔上的一侧或两侧涂覆有负极活性物质(或仅“活性物质”)。该活性物质可于负极集电体之上或周围形成一层或多层,且通常含有碳材料。在这种情况下,该活性物质有时被称为“碳质材料”。通常,非限制性碳材料包括非石墨化碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃状碳、碳纤维、活性碳和碳黑。

[0074] 该活性物质及/或碳质材料可以包括助导剂、增黏剂及/或黏着剂。本揭露的铜箔可用于电池、包含电池的电子装置、及/或电子装置本身(而非用于电池)。例如,该铜箔可以应用于电子装置,例如电源工具、汽车、包含电动汽车的电动运载工具、行动电话、平板电脑、其他便携式电子装置等。

[0075] 负极集电体适于在锂离子二次电池中使用。这些电池通常包括正极、能够嵌入和嵌出锂离子的负极(阳极)、正极和负极之间的隔离膜、以及电解液。

[0076] 关于可并入本揭露的铜箔的二次电池的结构或类型,没有特别的限制,而该二次电池可以是包含透过隔离膜堆叠的负极和正极的堆叠型或是包含螺旋卷绕在一起的连续电极和隔离膜的螺旋卷绕型。关于该二次电池的形式,并没有特别的限制,而该二次电池可为广泛用于笔记型个人电脑(PC)等的圆柱型、矩形型(矩形圆柱型)、钮扣型或硬币型。就用于二次电池中的封装材料而言,可以使用典型的铝罐、不锈钢罐、复层膜等。

[0077] 图2显示圆柱型非水性电解液二次电池的剖面结构。在具有实质上中空的圆柱状电池罐10中,提供一个藉由将带状正极22和负极23与两者间的隔离膜24卷绕而得的卷绕电极体21。电池罐10由例如镀镍(Ni)的铁(Fe)所制造。电池罐10的一端是封闭的,另一端是开放的。一对绝缘板11和12垂直放置于卷绕电极体的周围表面,以夹住卷绕电极体21。

[0078] 电池盖13以及设置在电池盖13内侧的安全阀机构15与PTC(正温度系数(positive temperature coefficient))装置16皆连接到电池罐10的开放端,藉由垫片17填隙,使电池罐10密封。电池盖13是由例如类似该电池罐10的材料所制成,该安全阀机构15藉由PTC装置16而被电连接到电池盖13。当内部短路发生或由于外部加热或类似状况造成电池的内部压

力增大到预定值以上,盘板14会上下颠倒,从而断开电池盖13和卷绕电极体21间的电连接。当温度升高,该PTC装置16由增加电阻值来限制电流,从而防止强大电流引起的异常升温。该PTC装置16由例如钛酸钡系半导体陶瓷混合导电粒子和聚合物材料所制。垫片17由例如绝缘材料制造,并将沥青施加于其上。

[0079] 卷绕电极体21,举例而言,以中心轴25为中心缠绕。铝(Al)制的正极导柄26连接到正极22,及镍(Ni)制的负极导柄27连接到负极23。该正极导柄26藉由焊接到安全阀机构15来电连接到电池盖13,而负极导柄27藉由焊接以电连接到电池罐10。

[0080] 正极22由例如正极混合物层及正极集电体层所组成,该结构为正极混合物层设置在正极集电体层的一侧或两侧上。正极集电体层由例如铝箔、镍箔或不锈钢箔等金属箔所制。正极混合物层含有例如下文中描述的含锰的复合氧化物和含镍的复合氧化物,且视需要进一步含有石墨等导电材料及聚偏二氟乙烯等黏着剂。

[0081] 负极23具有一结构,其中,举例而言,如同正极22,负极混合物层设置在负极集电体层的一或两侧上。负极集电体层由本揭露的铜箔所形成。以锂金属电位作为基准,该负极能够在例如2V以下的电位下嵌入或嵌出锂。

[0082] 对于能够嵌入和嵌出锂的负极的材料实例为能够与锂形成合金或化合物的金属或半导体以及该等合金与化合物。这些材料是优选的,因为能够获得优异的电容量。该金属、该半导体及其合金和化合物的实例为镁(Mg)、硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌(Zn)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)及其合金与化合物。其它能与锂形成合金及化合物的金属及半导体的化合物的实例含有至少一种非金属元素和一种除了碳(C)之外的4B族元素。

[0083] 能够嵌入和嵌出锂的负极的材料实例是碳材料、金属氧化物和聚合物化合物。最佳为碳材料,因为这些材料可以得到优异的循环特性。碳材料的实例有非石墨碳、人造石墨、焦炭、石墨、玻璃状碳、高聚物煅烧材料、碳纤维、活性碳和碳黑。焦炭包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。高聚物煅烧材料是藉由于适当温度烧制酚醛树脂或呋喃树脂等高聚合材料以便被碳酸化而得到的材料。金属氧化物的实例是氧化铁、氧化钨和氧化钼,而高聚合材料的实例是聚乙炔和聚吡咯。

[0084] 隔离膜24是由例如由聚丙烯或聚乙烯的聚烯烃系材料制成的多孔膜、或由如陶瓷不织布的无机材料制成的多孔膜所构成,亦可使用其中两种或多种多孔膜堆叠的结构。

[0085] 隔离膜24浸渍于液态电解液,而电解液是藉由溶解,例如,锂盐在溶剂中作为电解质盐而制得该电解液。适当的非水性溶剂的实例为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈酯(ester propionitrile)、苯甲醚酯、乙酸酯、丁酸酯及丙酸酯。可单独使用这些非水性溶剂,或混合使用两种或更多种非水性溶剂。锂盐的实例为 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 及 LiBr ,可单独使用该材料,或混合使用两种或更多种锂盐。

[0086] 当二次电池充电时,举例而言,锂离子从正极22被嵌出并经过浸有电解液的隔离膜24而嵌入负极23中。当二次电池放电时,举例而言,锂离子从负极23嵌出并经过浸有电解液的隔离膜24而嵌入正极22中。正极22上形成包含第一元素的含锰复合氧化物和包含第二

元素的含镍复合氧化物,以使电池即使保存在高温下后也可维持其电容量,从而获得高的容量保持率。此外,当在高截止电压条件下(例如,3.3伏特)进行高负载放电,可得到大的放电量。

[0087] 图3显示硬币型锂离子二次电池的剖面图。该二次电池50包含容置于封装杯34的负极31及容置于封装罐35的正极32,其通过隔离膜33堆叠。封装杯34和封装罐35的边缘藉由填隙绝缘密封垫36以封闭电池。每个封装杯34和封装罐35由金属制成,如不锈钢或铝(Al)。

[0088] 该负极集电体31a包括本揭露的铜箔,该铜箔能够与负极活性物质层31b一起形成合金。在这种情况下,合金的形成改善了负极活性物质层31b和负极集电体31a间的附着,因此,该负极活性物质能防止充电或放电过程由于膨胀或收缩之间引起的微粉化(finely divided),从而防止负极活性物质层31b自负极集电体31a剥离。此外,可以得到改善负极31的电子传导的优点。

[0089] 该负极集电体31a可以由单层或多层铜箔制成。当负极集电体由多层制成时,以该与负极活性物质层31b接触的层是由能与硅一起形成合金的金属材料制成为佳,而其它层是由不与锂一起形成金属化合物的金属材料制成为佳。

[0090] 该负极集电体31a待形成负极活性物质层31b的表面可以被粗糙化。负极活性物质层31b包含选自硅单质及其化合物以及锡单质及其化合物中的至少一者作为负极活性物质,而以含有硅为特佳。硅具有与锂离子一起形成合金的优异能力及从合金锂提取锂离子的优异能力,而且,当硅用于形成锂离子二次电池,可以实现具有高能量密度的二次电池。硅可包含在任何形式的单质、合金、化合物及其混合物之中。

[0091] 该负极活性物质层31b可以是具有厚度为约70到80微米的涂层类型,或是具有厚度为约5至6微米的薄膜类型。

[0092] 涂层类型的负极活性物质层31b形成在负极集电体31a上,并由硅单质及其化合物以及锡单质及其化合物中的至少一者所制成的负极活性物质细颗粒及视需要的导体(如碳材料)、及黏着剂(如聚酰亚胺或聚氟乙烯)所制成。薄膜类型的负极活性物质层31b形成在负极集电体31a上,并由硅单质及其化合物以及锡单质及其化合物中的至少一者制成的负极活性物质31b所制成。

[0093] 负极活性物质层31b可含有氧作为构成元素。氧可以抑制负极活性物质层31b的膨胀与收缩,并防止放电容量的降低。其可能的原因是至少一部分包含在负极活性物质层31b的氧与硅键结,且该硅键结可以一氧化硅或二氧化硅的形式存在,或者是以另一亚稳状态(metastable state)存在。在一些情况下,负极活性物质层31b的氧含量在3至45原子%的范围内。负极活性物质层31b可含有硅及氧以外的至少一种构成元素。这些元素的实例包含钴(Co)、铁(Fe)、锡(Sn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)、镧(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)及铬(Cr)。

[0094] 正极32包含正极集电体32a以及形成在正极集电体32a上的正极活性物质层32b,该正极集电体32a通常由金属材料制成,诸如铝、镍或不锈钢。正极活性物质层32b可包含,例如,能够在该充电过程中嵌出锂离子及在放电过程中嵌入锂离子的至少一种材料、及视需要的导体(如碳材料)、及黏着剂(如聚偏二氟乙烯)作为正极活性物质。

[0095] 作为能够嵌出和嵌入锂离子的材料,较佳为锂-过渡金属复合氧化物,其包括锂和

过渡金属元素M,其化学通式: Li_xMO_2 。当锂-过渡金属复合氧化物用在锂离子二次电池时,氧化物可以产生高电动势,并具有高密度,因此可以进一步提高二次电池的容量。上述式中,M表示至少一种过渡金属元素,较佳地,例如,至少一种选自钴和镍的元素,并且x取决于电池的充电状态(或放电状态),且通常该值的范围为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 。该锂-过渡金属复合氧化物的具体实例包括 LiCoO_2 和 LiNiO_2 。

[0096] 当使用颗粒状的锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质时,可以直接使用粉末,或是至少部分颗粒状的锂-过渡金属复合氧化物可形成一表面层,该表面层包含至少一个选自具有一种与该锂-过渡金属复合氧化物的组成物不同的氧化物、卤化物、磷酸盐及硫酸盐所组成的群组。在后者的情况下,可改善其稳定性,从而能够更可靠地抑制放电容量的降低。在这种情况下,表面层的组成元素和锂-过渡金属复合氧化物的组成元素可扩散进入彼此。

[0097] 该正极活性物质层32b可包含选自属于元素周期表第2族、第3族或第4族的单质及化合物所组成组的至少一者。该属于第2族元素的实例包含镁(Mg)、钙(Ca)和锶(Sr),该属于第3族元素的实例包含钪(Sc)和钇(Y),该属于第4族元素的实例包含钛(Ti)和锆(Zr)。上述元素可以固体溶液的形式存在于正极活性物质或以单质或化合物的形式存在于正极活性物质的晶粒边界。

[0098] 隔离膜33分隔正极32及负极31,并防止由于这些电极接触造成的电流短路,并允许锂离子通过。作为隔离膜33的材料,例如,具有数个微孔的微孔聚乙烯或聚丙烯薄膜是合适的。

[0099] 电解液包括,例如溶剂和溶解在该溶剂中的电解质盐,视需要也可以含有添加剂。在电解液中使用的溶剂的实例包括非水性溶剂,举例而言,环状碳酸酯,如1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸乙烯酯;EC)及4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮(碳酸丙烯酯;PC);及链状碳酸酯,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)。这些溶剂可以单独使用,但以组合使用两种或多种溶剂为佳。例如,当组合使用高介电常数的溶剂(如碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯)和低黏度溶剂(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯)时,可达到电解质盐的高溶解能力和高离子传导。该溶剂可以含有磺内酯(sultone)。

[0100] 电解液可以原样使用或以具有电解液的聚合物化合物制的所谓凝胶电解液的形式使用。在上述后者情况下,隔离膜33可浸渍于电解液,或电解液可以设置在隔离膜33和负极31或正极32之间的层的形式存在。较佳的聚合物材料为例如含偏二氟乙烯的聚合物,它具有高氧化还原稳定性。作为聚合物化合物,较佳为由聚合性化合物聚合而成的化合物。聚合性化合物的实例包括单官能丙烯酸酯,如丙烯酸酯;单官能甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸酯;多官能丙烯酸酯,如二丙烯酸酯和三丙烯酸酯;多官能甲基丙烯酸酯,如二甲基丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯;丙烯腈;和甲基丙烯腈,其中较佳为容易聚合并具有高聚合性化合物反应性的具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的酯。

[0101] 实施例1:制备电解铜箔

[0102] 将铜线溶解在50重量%的硫酸水溶液以制备含320克/升(g/l)的硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和100克/升的硫酸的硫酸铜电解液。于每升的硫酸铜电解液中加入3.5毫克(mg)的明胶(DV:NIPPI公司)、1.5毫克的羟乙基纤维素(LC-400;DAICEL公司)、1.2毫克的3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS:HOPAX公司)、以及25毫克的氯离子。随后,在50℃的液温和50安培/平方分

米 (A/dm^2) 的电流密度制备6微米厚的电解铜箔。

[0103] 在制备该6微米的铜箔后,根据下列条件对该铜箔表面进行Zn/Cr镀覆处理以及有机浸渍处理。

[0104]	锌/铬镀覆	
	CrO_3	1 g/l
	Zn^{2+}	420 ppm
	Na_2SO_4	5 g/l
	P^{3+}	320 ppm
	温度	37°C
	电流密度	0.5 A/dm^2
	时间	2 秒

[0105] 该锌含量应介于10至120微克/平方分米及该铬含量应介于10至35微克/平方分米,或该锌/铬含量比值应介于0.8至8。若Zn含量小于10微克/平方分米,烘箱干燥后的铜箔将会氧化。若Zn含量大于120微克/平方分米,铜箔的片电阻(sheet resistance)将会增加。若Cr含量小于10微克/平方分米,铜箔容易氧化。若Cr含量大于35微克/平方分米,该铜箔的片电阻亦增加(此将增加电池的内电阻)。

[0106]	有机处理	
	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (KBM-13 硅烷)	0.25 重量%
	温度	约 22°C (室温)
	浸渍时间	5 秒
	干燥条件	105°C持续 5 秒

[0107] 该表面处理铜箔的表面张力应介于34至58达因/厘米及表面粗糙度 R_z 应介于0.8至2.5微米。若该表面张力大于58达因/厘米,则铜箔和碳活性物质层之间的黏着则不足够;若表面张力小于34达因/厘米,其变成类似PVDF的表面张力,而PVDF的分散性是不足够的。若表面粗糙度小于0.8微米,其与水有较高的亲和力,对于溶剂型浆料来说是不理想的;若表面粗糙度大于2.5微米,碳浆料是不均匀的。[涂覆该电解铜箔]

[0108] 使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)作为溶剂以及下表所列的负极材料并以60%的固-液比(100克负极材料:60g的NMP)来制备溶剂型负极浆料。

[0109]

负极材料	以负极材料总重计%
负极活性物质 (石墨化介相沥清粉末; MGPA)	93.9 重量%
助溶剂 (导电碳粉; Super P®)	1 重量%
溶剂型黏着剂 (PVDF6020、即聚偏二氟乙烯)	5 重量%
草酸	0.1 重量%

[0110] 在负极材料配方的成分混合后,以每分钟5米的速度将该碳材料浆料涂覆于铜箔的表面上使厚度达到200微米,尔后以160℃的烘箱干燥。

[0111] 测量

[0112] [剥离强度]

[0113] 将溶剂型负极活性物质浆料涂覆在经表面处理的铜箔并干燥。随后该负极(铜箔+负极活性物质)被辗压。辗压机的轧辊尺寸为250毫米(直径)×250毫米(幅宽),轧辊的硬度为62至65°HRC,轧辊材料是高碳铬轴承钢(SUJ2)。以1米/分钟的速度及5000千克的压力辗压,直到负极活性物质层的密度为1.5克/立方厘米。(辗压后)负极被切割以获得在尺寸为200毫米×20毫米(长×宽)的测试样品。将3MScotch®Magic™隐形胶带贴附在测试样品的表面上,然后使用IMADA型号DS2-20N拉力机测量剥离强度。剥离强度试验后,可观察断裂界面。当该铜箔的表面仅以铬酸盐处理,该断裂界面是介于碳质层及铜箔之间,因此,显现出附着力差(铜箔表面与碳质层之间有清楚断裂界面)。差的黏着效果导致负极材料在充电和放电时容易从铜箔表面崩塌。

[0114] 当本揭露的铜箔(具有锌铬层及硅烷处理的铜箔)进行测试,该断裂界面是在碳质层(非在铜箔表面和碳质层之间)。换言之,该碳质层并未从铜箔的表面分离。相反,是碳质层分裂(从本身剥离)。

[0115] A=负极材料本身断裂(该碳质层断裂)

[0116] C=从箔及碳质层的界面整齐断裂(该碳质层整齐地自铜层分离)

[0117] [表面张力]

[0118] 使用达因笔测量铜箔的表面张力。首先,在铜箔上使用低达因值的达因笔。如果油墨连续地覆盖所述铜箔表面而不断裂,则铜箔的表面张力比该达因值大,从而使用较高达因值的达因笔重复该步骤,当该油墨断裂,该铜箔的表面张力即被确定。本揭露的表面处理铜箔的表面张力为介于34至58达因/厘米的范围内。

[0119] [烘箱试验]

[0120] 将本揭露的表面处理铜箔置于160℃的烘箱中10分钟,随后目测其变色(氧化)的迹象。该表面处理铜箔没有表现出变色,意即,其并未出现氧化。

[0121] 在烘箱试验中,“○”表示无变色至轻微变色;“X”表示严重变色。

[0122] [恒温及恒湿试验]

[0123] 将本揭露的表面处理铜箔放置于烘箱中,于70℃、80%RH下放置15小时测试变色(氧化)情形。在15小时后,对该铜箔进行目视检查。该表面处理铜箔没有表现出变色,意即,其并未出现氧化。

[0124] 在恒温及恒湿试验中,“○”表示无变色至轻微变色;“×”表示严重变色。

[0125] [高C-rate充电和放电试验(高C-rate循环寿命试验)]

[0126] 依照下述方法制备锂离子二次电池,并进行高C-rate充电及放电试验。将N-甲基吡咯啉酮(NMP)作为如下表所示的正极材料的溶剂使用(固-液比为195重量%(100g正极材料:195克的NMP)),从而获得正极浆料。将NMP作为如下表所示的负极材料的溶剂使用(固-液比为60重量%(100克负极材料:60克的NMP)),从而获得负极浆料。

[0127]	正极材料配方:	
	以正极材料总重计	
	正极活性物质(LiCoO ₂)	89 重量%
	助导剂(片状石墨; KS6)	5 重量%
	助导剂(导电碳粉; Super P [®])	1 重量%
	溶剂型黏着剂(PVDF1300)	5 重量%
	负极材料配方:	
	以负极材料总重计	
	负极活性物质(MGPA)	93.9 重量%
	助导剂(导电碳粉; Super P [®])	1 重量%
	溶剂型黏着剂(PVDF6020)	5 重量%
	草酸	0.1 重量%

[0128] 尔后,将该正极浆料涂覆至铝箔上,并将该负极浆料涂覆至电解铜箔上。在溶剂蒸发后,该正极及负极受到辗压并被切制成特定尺寸。随后,将一正极电极、两个隔离膜(由Celgard公司制备)与一负极电极缠绕在一起,并置于容器中。该容器填充有电解液,并密封以形成电池。该电池的尺寸为41毫米×34毫米×53毫米。

[0129] 充电模式为恒定电流-恒定电压(CCCV)模式,充电电压为4.2V,充电电流为5C。放电模式是恒定电流(CC)模式,放电电压为2.8V,放电电流为5C。该电池充电-放电试验在高温(55℃)下进行。

[0130] 若铜箔在烘箱试验后呈现变色,则未进行高C-rate充电和放电测试。

[0131] [表面粗糙度测量]

[0132] 粗糙度是根据JIS B 0601-1994并使用α型表面粗糙度测量仪(Kosaka Laboratory股份有限公司;SE 1700系列)进行测量。

[0133] [Zn/Cr含量测量]

[0134] 锌及铬含量是藉由将铜箔切割成150毫米×150毫米的尺寸,并放置一保护涂层于

该铜箔一侧(该涂层是为了防止该铜箔一侧溶解)。在干燥后,将试样进一步切割成100毫米×100毫米(面积=1dm²)的尺寸,随后将试样放入盘中并以20毫升的18%氯化氢溶液溶解。在铜箔表面上的锌和铬完全溶解后,将溶液从盘中倒入50毫升的容量瓶中,用水冲洗该盘以达到最终体积。锌及铬含量根据ICP-AES进行测量。

[0135] 实施例2至19

[0136] 以与实施例1相同的方式制备实施例2至19,实施条件列于表1,并将测量结果纪录于表2。

[0137]

表 1

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
电解铜箔 (未处理铜箔)	硫酸铜(克/升)	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
	硫酸(克/升)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	氯离子(毫克/升)	25	25	1.1	1.1	25	25	25	25	25	25	25	25	1.1	25	25	25	1.1	25	25
	液温(℃)	50	50	45	45	50	50	50	50	50	50	50	50	40	50	50	50	45	50	50
	电流密度(安培/平方分米)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	明胶(DV)(毫克/升)	3.5	5.3	0	0	3.5	3.5	3.5	3.5	2.8	3.5	3.5	3.5	0	5.3	3.5	3.5	0	3.5	3.5
	羟乙基纤维素(HEC)(毫克/升)	1.5	2.3	0	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	0	2.3	1.5	1.5	0	1.5	1.5
	MPS(毫克/升)	1.2	1.8	0	0	1.2	1.2	1.2	1.8	1	1.2	1.2	1.8	0	1.8	1.8	1.8	0	1.2	1.8
	CrO ₃ (克/升)	1	0.6	0.7	0.8	0.9	0.8	1	0.8	0.8	0.6	1	0.5	0.6	0.8	0.9	0.5	1	1	0.8
	Zn ²⁺ (ppm)	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	0	0	420
锌-铬镀覆	Na ₂ SO ₄ (克/升)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	0	5
	P ³⁺ (ppm)	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320	0	0	320
	液温(℃)	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	25	25	37
	电流密度(安培/平方分米)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	电镀时间(秒)	2	8	7	4	4.5	6.5	2	4.5	6.5	8	2.5	1	1.5	8	1.5	8	2	2	5
有机处理	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃ (KBM-13 Silane)(重量%)	0.25	0.05	0.28	0.35	0.23	0.3	0.1	0.2	0.35	0.28	0.19	0.3	0.3	0.05	0.25	0.28	0.24	-	-
	液温(℃)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	-	-
	含浸时间(秒)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-
	干燥条件	105℃持续 5 秒																		

[0138]

表 2

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	厚度(微米)	6	6	8	8	10	12	12	12	12	20	12	10	6	6	8	8	12	12
拉伸强度(千克/平方毫米)	32.1	32.6	52.3	55.7	33.1	31.2	32.2	34.3	32.5	31.6	30.8	33.0	61.5	32.5	33.6	32.7	53.9	34.2	33.4
伸长率(%)	5.6	5.1	4.2	5.2	13.2	10.2	8.2	9.5	14.6	12.7	22.1	12.5	10.0	5.6	6.5	7.4	5.8	10.2	12.2
S 面 Rz (微米)	1.04	0.81	1.60	2.47	1.23	1.56	0.95	1.12	2.38	1.66	1.08	1.70	1.39	0.68	1.58	1.48	1.23	1.12	1.56
M 面 Rz (微米)	1.42	0.83	1.54	2.39	1.62	1.72	1.02	0.86	2.48	1.58	0.80	1.36	1.36	0.56	1.34	1.36	1.32	1.31	1.22
表面处理	Zn/Cr+有机																		
S 面表面张力(达因/厘米)	44	58	40	34	48	38	58	56	36	38	56	36	36	58	44	38	46	64	62
M 面表面张力(达因/厘米)	42	58	40	34	46	36	56	58	36	40	56	36	38	58	42	38	48	62	62
S 面 Zn 含量(微米/平方分米)	30	121	108	58	69	98	33	68	96	118	36.2	13.2	19.5	116	22.3	116	0	0	76
S 面 Cr 含量(微米/平方分米)	35.1	15.2	21.2	24.1	32.6	26.5	34.2	23.8	24.6	15.4	16.6	11.9	14.8	26.5	32.6	11.4	25.6	23.2	24.5
S 面 Zn/Cr 比值	0.85	7.96	5.09	2.42	2.12	3.70	0.96	2.86	3.90	7.66	2.18	1.11	1.32	4.38	0.68	10.18	-	-	3.10
M 面 Zn 含量(微米/平方分米)	30.2	119	112	56	72	102	31.8	66	94	112	34.5	12.4	20.2	109	24.7	119	0	0	72
M 面 Cr 含量(微米/平方分米)	34.8	16.2	20.6	21.0	33.2	24.5	33.2	25.1	24.2	16.2	17.2	10.1	13.6	24.2	33.4	11.2	26.7	22.1	25.2
M 面 Zn/Cr 比值	0.87	7.34	5.43	2.67	2.17	4.16	0.96	2.63	3.88	6.91	2	1.23	1.49	4.50	0.74	10.63	-	-	2.86
负极活性层的剥离强度(千克)	0.23	0.22	0.23	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	0.19	0.23	0.23	0.23	0.20	0.21
剥离后之断裂界面	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	C	C
烘箱试验	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	0	X	X	0
恒温及恒湿试验	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	X	0	0	0
高 C-rate 循环寿命试验(次)	1256	1208	1285	1267	1265	1276	1235	1268	1296	1282	1210	1288	1256	826	-	1215	-	-	892

[0139] 上述实施例仅用于说明本揭露原理和其效果,而非用于限制本揭露。任何该领域技术人员均可在不违背本揭露的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰与改变。因此,本揭露的权利保护范围由权利要求书围所定义。只要不影响本揭露的效果及实施目的,应涵盖于本文揭露的技术内容中。

[0140] 术语“包括”、“具有”及“包含”是开放式,非限制性用语。术语“一”和“该”应理解为涵盖复数及单数。表述“至少一个”指一个或多个,藉以表达包括各个组分及其混合/组合。术语“约”所指为数值时,特别指可以四舍五入的测量值。例如,“约1.5”为1.45至1.54。无论术语“约”是否与任何特定值结合(或不存在)阐述于本文中,本文所阐述的所有数值可以经或未经术语“约”修饰。本文所有范围和值都是包含及可合并的。关于实施例,落在本文中所述的范围内的任何数值或点,可以作为最小值或最大值以导出下位范围等。

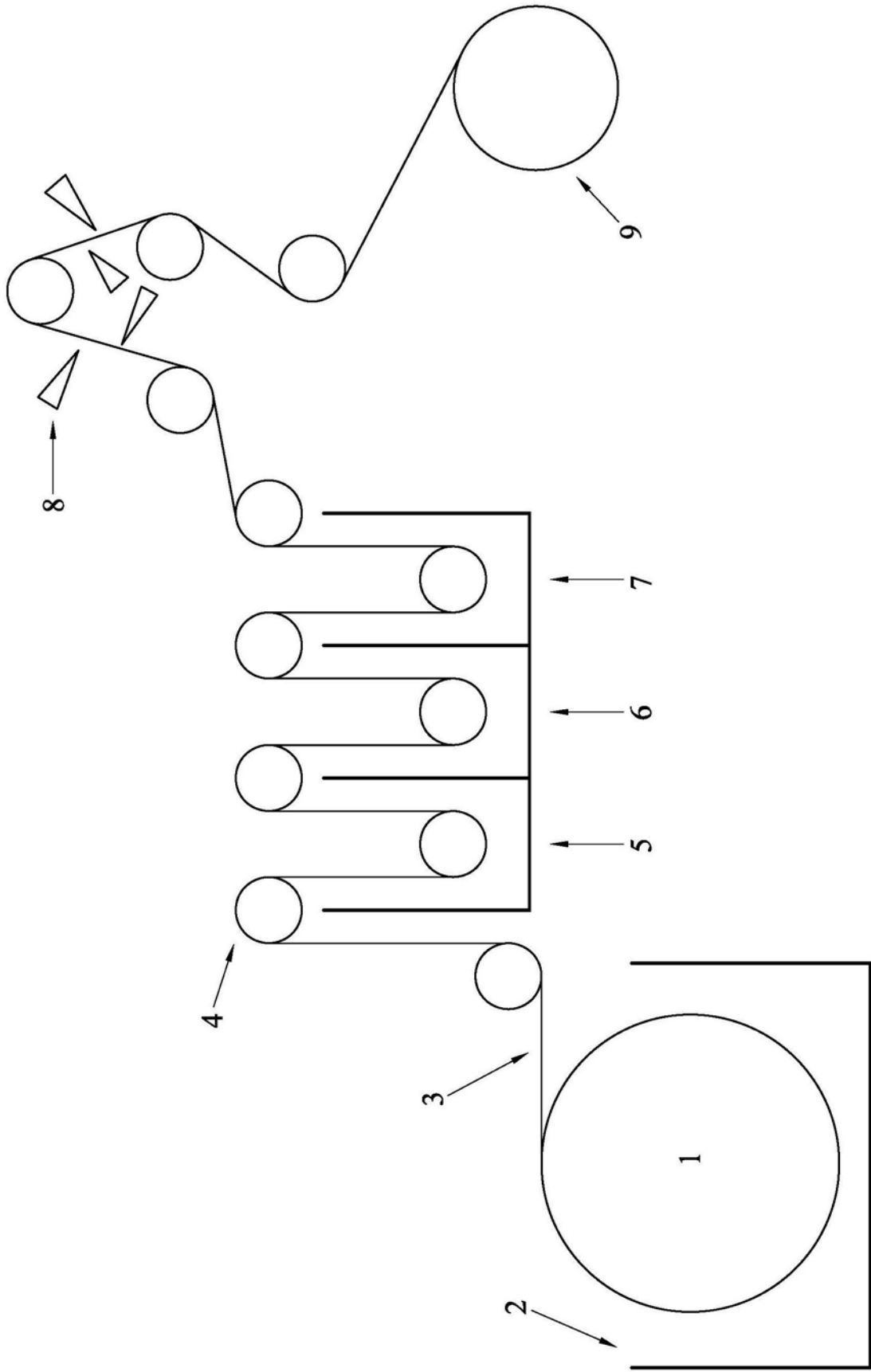


图1

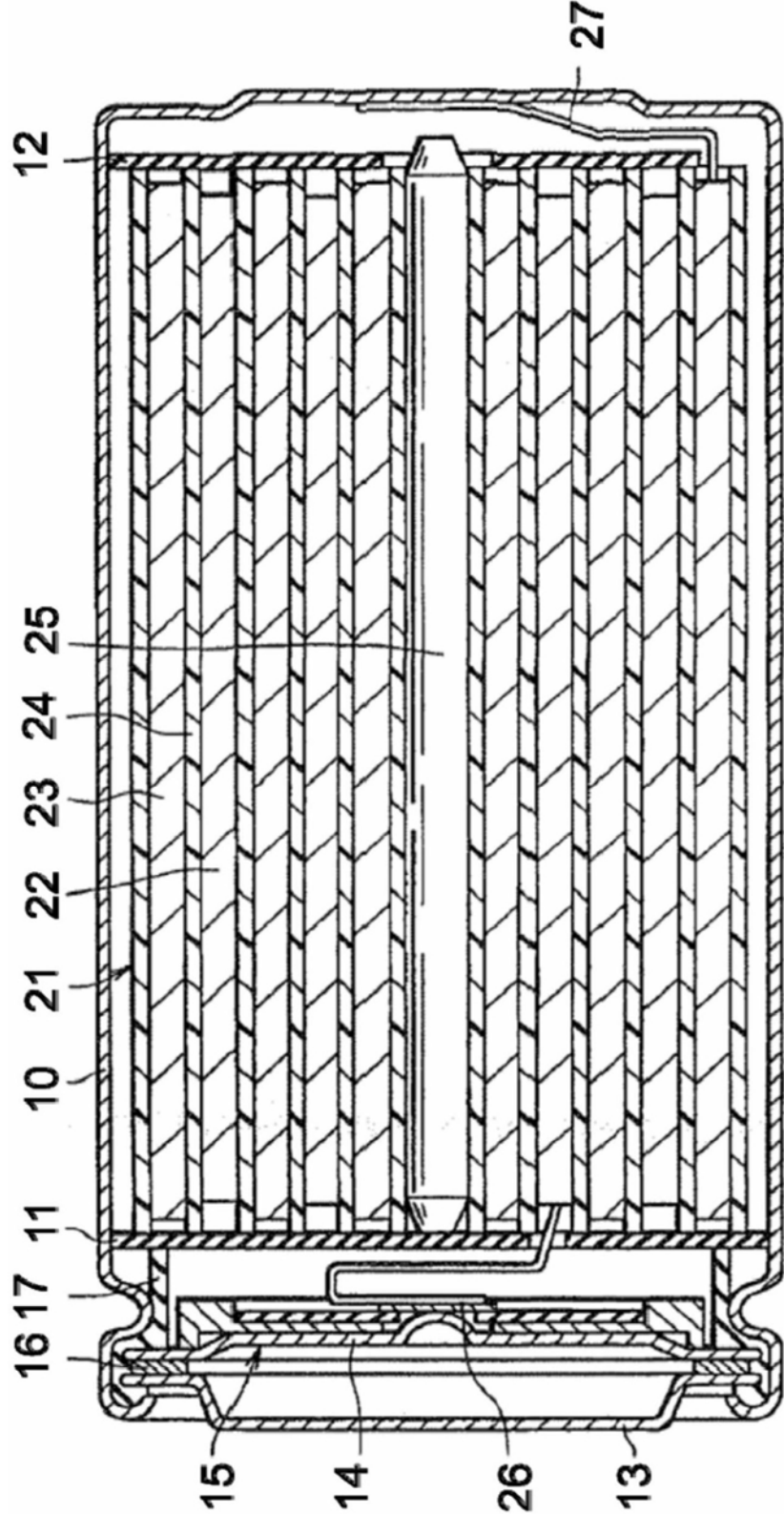


图2

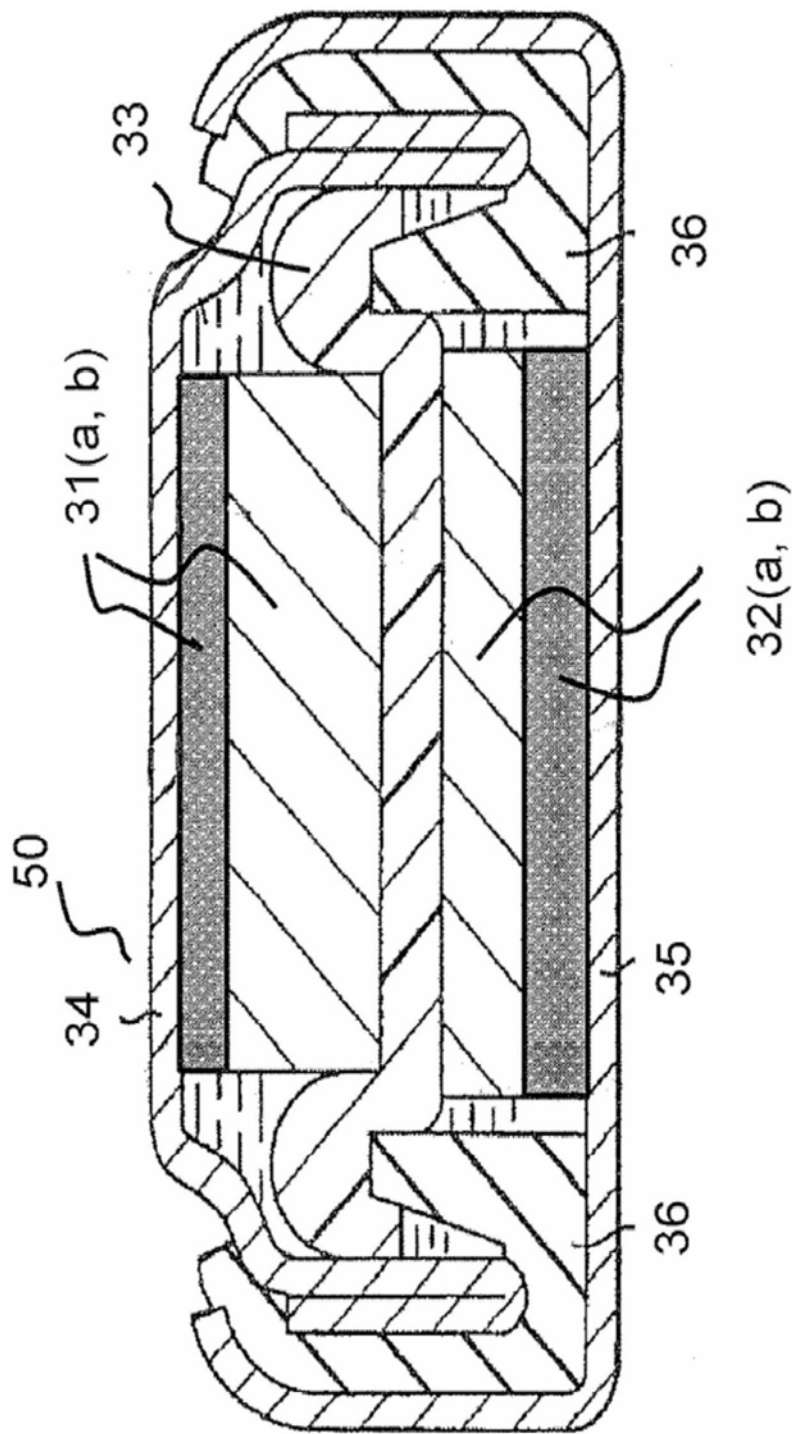


图3