

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 9 月 26 日 (26.09.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/192574 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/66 (2006.01) **C25D 1/04** (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/082222

(22) 国际申请日:

2023 年 3 月 17 日 (17.03.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 胡松涛 (HU, Songtao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京天达共和律师事务所等 (EAST & CONCORD PARTNERS et al.); 中国北京市朝阳区东三环北路8号亮马河大厦1座25层, Beijing 100004 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 电化学装置和电子装置

(57) Abstract: The present application provides an electrochemical device and an electronic device. The electrochemical device comprises a negative electrode sheet, the negative electrode sheet comprises a negative current collector and a negative electrode active material layer, and the negative electrode active material layer is located on the negative current collector. The negative current collector comprises a copper foil, and the (220) crystal face peak area ratio of the copper foil is 15%-21%. By using the copper foil having the (220) crystal face peak area ratio of 15%-21% as the negative current collector, the impact pass rate of the electrochemical device can be improved, thereby improving the safety performance of the electrochemical device.

(57) 摘要: 本申请提供了电化学装置和电子装置。该电化学装置包括负极极片, 负极极片包括负极集流体和负极活性材料层, 负极活性材料层位于负极集流体上。负极集流体包括铜箔, 铜箔的(220)晶面峰面积占比为15%至21%。通过使用(220)晶面峰面积占比为15%至21%的铜箔作为负极集流体, 能够提升电化学装置的撞击通过率, 从而提升电化学装置的安全性能。

WO 2024/192574 A1

电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及电化学储能领域，具体地，涉及电化学装置和电子装置。

背景技术

随着电化学装置（例如，锂离子电池）在各类电子产品中的广泛应用，用户对于电化学装置的安全性能也提出了越来越高的要求。因此，亟需作出进一步改进以满足人们越来越高的使用需求。

发明内容

本申请的实施例提供了一种电化学装置，该电化学装置包括负极极片，负极极片包括负极集流体和负极活性材料层，负极活性材料层位于负极集流体上。负极集流体包括铜箔，铜箔的（220）晶面峰面积占比为 15%至 21%。

在一些实施例中，铜箔的（220）晶面峰面积占比为 17%至 21%。在一些实施例中，铜箔表面的晶粒直径为 1.7 μm 至 3.5 μm 。在一些实施例中，铜箔表面的晶粒直径为 2.1 μm 至 2.7 μm 。在一些实施例中，铜箔的强度大于 400MPa。在一些实施例中，铜箔的厚度为 8 μm 至 10 μm 。

在一些实施例中，铜箔通过电沉积液电沉积得到，电沉积液包括硫酸铜、硫酸、光亮剂、抑制剂、表面活性剂和氯离子。在一些实施例中，光亮剂包括聚二硫二丙烷磺酸钠、乙酰硫脲或丙烯基硫脲中的至少一种。在一些实施例中，抑制剂包括明胶或胶原蛋白中的至少一种。在一些实施例中，表面活性剂包括脂肪醇、烷基苯酚、脂肪硫醇、脂肪酰胺、聚乙二醇或聚硅氧烷中的至少一种。在一些实施例中，电沉积液满足以下至少一个：电沉积液中的铜离子浓度为 85g/L 至 95g/L；电沉积液中的硫酸浓度为 100g/L 至 110g/L；电沉积液中的氯离子浓度为 10mg/L 至 80mg/L。在一些实施例中，电沉积液满足以下至少一个：电沉积液中的光亮剂的浓度为 10mg/L 至 60mg/L；电沉积液中的抑制剂的浓度为 5mg/L 至 60mg/L；电沉积液中的表面活性剂的浓度为 1mg/L 至 10mg/L。

本申请的实施例还提供了一种电子装置，包括上述电化学装置。

本申请通过使用(220)晶面峰面积占比为15%至21%的铜箔作为负极集流体，能够提升电化学装置的撞击通过率，从而提升电化学装置的安全性能。

具体实施方式

下面的实施例可以使本领域技术人员更全面地理解本申请，但不以任何方式限制本申请。

本申请的实施例提供了一种电化学装置，该电化学装置包括负极极片。在一些实施例中，负极极片包括负极集流体和负极活性材料层，负极活性材料层位于负极集流体上。在一些实施例中，负极活性材料层位于负极集流体的至少一个表面上。

在一些实施例中，负极集流体包括铜箔，铜箔的(220)晶面峰面积占比为15%至21%。此种铜箔具有高强度和高延伸率，有利于提升电化学装置的撞击通过率，从而提升电化学装置的安全性能。本申请的此种铜箔在电化学装置的电极组件的挤压过程中，负极集流体的延展率提升，屈服位移大，在负极极片的压缩过程中可改善电极组件的断裂行为，减少碎屑的数量，进而提升电化学装置的机械安全性能。

在一些实施例中，铜箔的(220)晶面峰面积占比为17%至21%。采用(220)晶面峰面积占比为17%至21%的铜箔，铜箔的延伸率可以在9%以上，并且可以显著地提升电化学装置的撞击通过率，从而提升电化学装置的安全性能。

在一些实施例中，铜箔表面的晶粒直径为1.7 μm 至3.5 μm 。通过采用晶粒直径为1.7 μm 至3.5 μm 的铜箔，可以改善铜箔的强度和/或延伸率。在一些实施例中，铜箔表面的晶粒直径为2.1 μm 至2.7 μm 。此时铜箔的强度和延伸率均得到显著改善。

在一些实施例中，铜箔的强度大于400MPa。高强度的铜箔能够提升负极极片的结构稳定性。在一些实施例中，铜箔的厚度为8 μm 至10 μm 。如果铜箔的厚度太小，则影响负极极片的结构稳定性；如果铜箔的厚度太大，则影响电化学装置的能量密度。

在一些实施例中，铜箔通过电沉积液电沉积得到，即，铜箔可以包括电解铜箔。在一些实施例中，用于制备电解铜箔的电沉积液包括硫酸铜、硫酸、

光亮剂、抑制剂、表面活性剂和氯离子 (Cl^-)。在一些实施例中,硫酸铜提供铜离子,硫酸提供氢离子。在一些实施例中, Cl^- 可以由盐酸提供。 Cl^- 可以与 Cu^+ 形成 CuCl , 促使沉积速率加速, 也可起到增加光亮作用。在一些实施例中, 光亮剂包括聚二硫二丙烷磺酸钠、乙酰硫脲或丙烯基硫脲中的至少一种。光亮剂使不同晶面的生长速度趋于一致。在一些实施例中, 抑制剂包括明胶或胶原蛋白中的至少一种。抑制剂可以附着在电镀基体高点, 抑制高点铜沉积。在一些实施例中, 表面活性剂包括脂肪醇、烷基苯酚、脂肪硫醇、脂肪酰胺、聚乙二醇或聚硅氧烷中的至少一种。表面活性剂可以降低表面张力, 均匀分散 Cu^{2+} 离子, 表现出润湿效果。

在一些实施例中, 电沉积液中的铜离子浓度为 85g/L 至 95g/L。在一些实施例中, 电沉积液中的硫酸浓度为 100g/L 至 110g/L。在一些实施例中, 电沉积液中的氯离子浓度为 10mg/L 至 80mg/L。在一些实施例中, 电解过程中电沉积液的温度为 40°C 至 60°C。在一些实施例中, 电沉积液中的光亮剂的浓度为 10mg/L 至 60mg/L。在一些实施例中, 电沉积液中的抑制剂的浓度为 5mg/L 至 60mg/L。在一些实施例中, 电沉积液中的表面活性剂的浓度为 1mg/L 至 10mg/L。

在一些实施例中, 负极活性材料层可以包括负极活性材料。在一些实施例中, 负极活性材料层中的负极活性材料包括石墨或硅基材料中的至少一种。在一些实施例中, 硅基材料包括硅、硅氧化合物、硅碳化合物或硅合金中的至少一种。

在一些实施例中, 负极活性材料层中还可以包括导电剂和/或粘结剂。在一些实施例中, 负极活性材料层中的导电剂可以包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、片层石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维或碳纳米线中的至少一种。在一些实施例中, 负极活性材料层中的粘结剂可以包括羧甲基纤维素 (CMC)、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚硅氧烷、丁苯橡胶、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂或聚萘中的至少一种。应该理解, 以上公开的材料仅是示例性, 负极活性材料层可以采用任何其他合适的材料。在一些实施例中, 负极活性材料层中的负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比可以为 (80~99):(0.5~10):(0.5~10), 应该理解, 这仅是示例性的, 而不用用于限制本申请。

除了负积极片之外，本申请的电化学装置的电极组件还可以包括正积极片、设置在正积极片和负积极片之间的隔离膜以及电解液。

在一些实施例中，正积极片包括正极集流体和设置在正极集流体上的正极活性材料层。正极活性材料层可以位于正极集流体至少一个表面上。在一些实施例中，正极集流体可以采用铝箔，当然，也可以采用本领域常用的其他正极集流体。在一些实施例中，正极集流体的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。在一些实施例中，正极活性材料层可以仅涂覆在正极集流体的部分区域上。在一些实施例中，正极活性材料层的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。应该理解，这些仅是示例性的，可以采用其他合适的厚度。

在一些实施例中，正极活性材料层包括正极活性材料。在一些实施例中，正极活性材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ，其中 M 选自 Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V 或 Ti 中的至少一种，且 $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ 。在一些实施例中，正极活性材料可以包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或镍锰酸锂中的至少一种，上述正极活性材料可以经过掺杂和/或包覆处理。

在一些实施例中，正极活性材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施例中，正极活性材料层中的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。在一些实施例中，正极活性材料层中的导电剂可以包括导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、片层石墨、石墨烯、碳纳米管或碳纤维中的至少一种。在一些实施例中，正极活性材料层中的正极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比可以为 $(70 \sim 98) : (1 \sim 15) : (1 \sim 15)$ 。应该理解，以上所述仅是示例，正极活性材料层可以采用任何其他合适的材料、厚度和质量比。

在一些实施例中，隔离膜包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或芳纶中的至少一种。例如，聚乙烯包括选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯中的至少一种。尤其是

聚乙烯和聚丙烯，它们对防止短路具有良好的作用，并可以通过关断效应改善电池的稳定性。在一些实施例中，隔离膜的厚度在约 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内。

在一些实施例中，隔离膜表面还可以包括多孔层，多孔层设置在隔离膜的至少一个表面上，多孔层包括无机颗粒或粘结剂中的至少一种，无机颗粒选自氧化铝 (Al_2O_3)、氧化硅 (SiO_2)、氧化镁 (MgO)、氧化钛 (TiO_2)、二氧化铪 (HfO_2)、氧化锡 (SnO_2)、二氧化铈 (CeO_2)、氧化镍 (NiO)、氧化锌 (ZnO)、氧化钙 (CaO)、氧化锆 (ZrO_2)、氧化钇 (Y_2O_3)、碳化硅 (SiC)、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。在一些实施例中，隔离膜的孔具有在约 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 的范围的直径。多孔层的粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。隔离膜表面的多孔层可以提升隔离膜的耐热性能、抗氧化性能和电解质浸润性能，增强隔离膜与极片之间的粘接性。

在一些实施例中，电化学装置包括锂离子电池，但是本申请不限于此。在一些实施例中，电解液包括氟醚、氟代碳酸乙烯酯或醚腈中至少一种。在一些实施例中，电解液还包括锂盐，锂盐包括双（氟磺酰基）酰亚胺锂和六氟磷酸锂，锂盐的浓度为 1mol/L 至 2mol/L ，且双（氟磺酰基）酰亚胺锂和六氟磷酸锂的质量比为 0.06 至 5 。在一些实施例中，电解液还可以包括非水溶剂。非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、其它有机溶剂或它们的组合。

碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。

链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 及其组合。所述环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC)、碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 或者其组合。所述氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯 (FEC)、

碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯或者其组合。

羧酸酯化化合物的实例为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯、甲酸甲酯或者其组合。

醚化化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或者其组合。

其它有机溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯、和磷酸酯或者其组合。

在本申请的一些实施例中，电化学装置的电极组件为卷绕式电极组件或堆叠式电极组件。在一些实施例中，电化学装置为锂离子电池，但是本申请不限于此。

在本申请的一些实施例中，以锂离子电池为例，将正极、隔离膜、负极按顺序卷绕或堆叠成电极组件，之后装入例如铝塑膜壳体中进行封装，注入电解液，化成、封装，即制成锂离子电池。然后，对制备的锂离子电池进行性能测试。

本领域的技术人员将理解，以上描述的电化学装置（例如，锂离子电池）的制备方法仅是实施例。在不背离本申请公开的内容的基础上，可以采用本领域常用的其他方法。

本申请的实施例还提供了包括上述电化学装置的电子装置。本申请实施例的电子装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、

存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

下面列举了一些具体实施例和对比例以更好地对本申请进行说明，其中，采用锂离子电池作为示例。

对比例 1

锂离子电池的制备

正积极片的制备：将正极活性材料钴酸锂 LiCoO_2 、导电剂导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比 97.9: 0.9: 1.2 的比例溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液中，形成正极浆料。采用 $13\mu\text{m}$ 的铝箔作为正极集流体，将正极浆料涂覆于正极集流体上，经过干燥、冷压、裁切后得到正积极片。正积极片的压实密度为 $4.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

负积极片的制备：铜箔的厚度为 $9\mu\text{m}$ ，电沉积铜箔的电沉积液包括硫酸铜、硫酸和盐酸，其中硫酸铜提供铜离子、硫酸提供氢离子，盐酸提供氯离子，电沉积液中铜离子浓度为 $91\text{g}/\text{L}$ ，硫酸含量为 $105\text{g}/\text{L}$ ，氯离子浓度为 $30\text{mg}/\text{L}$ ，电沉积温度为 55°C 。工艺条件的进一步细节参见表 1。

将负极活性材料人造石墨、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 按重量比 97.4: 1.4: 1.2 的比例溶于去离子水中，形成负极浆料。采用上述铜箔作为负极集流体，将负极浆料涂覆于负极集流体上，干燥、冷压、裁切后得到负极。负极的压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

隔离膜的制备：隔离膜基材为 $5\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯 (PE)，在隔离膜基材的两侧各涂覆 $2\mu\text{m}$ 氧化铝陶瓷层，最后在涂布了陶瓷层的两侧各涂覆 2.5mg 的粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF)，烘干。

电解液的制备：在含水量小于 10ppm 的环境下，将碳酸乙烯酯 (简称为 EC)、碳酸丙烯酯 (简称为 PC)、碳酸二乙酯 (简称为 DEC)、丙酸乙酯 (简称为 EP)、丙酸丙酯 (简称为 PP) 按照 1:1:1:1:1 的质量比混合均匀，再将锂盐 LiPF_6 (终浓度为 $1.15\text{mol}/\text{L}$) 溶解于上述非水溶剂，得到电解液。

锂离子电池的制备：将正积极片、隔离膜、负积极片按顺序依次叠好，使隔离膜处于正积极片和负积极片中间起到隔离的作用，并卷绕得到电极组

件。将电极组件置于外包装铝塑膜中，在 80℃下脱去水分后，注入上述电解液并封装，经过化成，脱气，切边等工艺流程得到锂离子电池。

对比例 2 至 4 和实施例 1 至 11 的参数与对比例 1 的不同之处在于电沉积铜箔的工艺条件，具体请见表 1

下面描述本申请的各个参数的测试方法。

(220) 晶面织构测试：

以晶面指数 (hkl) 的峰面积占比表征晶面择优程度：

$$M_{(220)} = S_{(220)} / (S_{(220)} + S_{(111)} + S_{(200)})$$

其中 $M_{(220)}$ 为 (220) 晶面峰面积占比， $S_{(220)}$ 为 (220) 晶面峰面积， $S_{(111)}$ 为 (111) 晶面峰面积， $S_{(200)}$ 为 (200) 晶面峰面积。

以上用 XRD(X 射线衍射) 进行测试，晶面指数(hkl)系代表一组互相平行、且面间距相等的晶面。只要求得任一晶面与三条晶轴的三个截距，取其倒数，用最小公倍数乘之，将所得最小(互质)整数加以圆括号，即为晶面指数。

晶粒直径可用此公式进行计算：

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

式中 K 为 Scherrer 常数，取值为 1， λ 为 X 射线波长，对 Cu 靶， λ 为 0.15405nm； β (弧度)为扣除工具宽度后衍射峰的真实积分宽度； θ 为 Bragg 角。

强度测试：

在铜箔横向和纵向方向各用刀模裁切宽度为 12.7mm，长度大于 50mm 的铜箔样条，取样确保试样无毛刺且平整。将铜箔样条固定在拉力机的固定夹上，固定紧，确保样条平整且无斜纹。拉力机型号为 Instron3365 拉力机。选择铜箔材料后启动拉力机开关，拉力机拉着铜箔样条，显示出位移和拉力的曲线，规定开始拉伸到最终断裂之间最大拉力/截面积为抗拉强度。 $P=F/S$ ，其中 P 为抗拉强度、F 为最大拉力，S 为铜箔样条的截面积。

延伸率测试：

在铜箔横向和纵向方向各用刀模裁切宽度为 12.7mm，长度大于 50mm 的铜箔样条，取样确保试样无毛刺且平整。将铜箔样条固定在拉力机的固定夹上，固定紧，确保样条平整且无斜纹。拉力机型号为 Instron 3365 拉力机。选择铜箔材料后启动拉力机开关，拉力机拉着铜箔样条，显示出位移和拉力的

曲线，规定开始拉伸到最终断裂之间变形量 ΔL 与初始夹头间距离 L 比值为延伸率。

$S=\Delta L/L$ ，其中 S 为延伸率， ΔL 为开始拉伸与最终断裂之间变形量， L 为初始夹头间距 L 。

撞击通过率测试：

- 1. 撞击前电压&荷电状态（SOC）：4.5V/100%；
- 2. 测试前后检查外观并拍照；
- 3. 感温线黏贴位置；
- 4. 20±5℃测试环境，将样品放置于测试台面，使用 15.8mm 直径的圆棒放置于样品宽面的中心位置，圆棒与样品长轴垂直，使用 9.1±0.1kg 的重锤，从 610±25mm 高度垂直自由状态落下，跌落于圆棒与试样交叉处；
- 5. 测量频次：电压内阻测量使用 1KHZ 规格，预处理后，测试后测量；
- 6. 判定标准：不起火，不爆炸。

表 1 示出了实施例 1 至 10 和对比例 1 至 4 的各项参数和评估结果。

表 1

	制备铜箔的工艺条件	(220) 晶面峰 面积占比	晶粒直 径/ μm	强度 /MPa	延伸率	撞击通 过率
对比例 1	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=0：100，总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：30mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	10	2.6	460	4.20%	85%
对比例 2	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=10：90；总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：30mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	13	2.6	445	5.10%	91%
实施例 1	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=20：80；总浓度=10mg/L；	15	2.6	410	8.10%	95%

	2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：30mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃					
实施 例 2	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=25：75；总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	17	2.6	407	9.30%	98%
实施 例 3	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=30：70；总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	19	2.6	400	9.80%	98%
实施 例 4	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=35：65；总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	21	2.6	385	10.50%	97%
对比 例 3	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=45：55；总浓度=10mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	23	2.6	415	6.00%	92%
对比	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲	25	2.6	425	5.80%	90%

例 4	=55: 45; 总浓度=10mg/L; 2、明胶: 胶原蛋白=30: 70; 总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度: 25mg/L 4、表面活性剂: 脂肪醇: 烷基苯酚=20: 80; 总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度: 91g/L; 6、酸浓度: 105g/L 7、电沉积液温度: 55°C					
实施 例 5	1、聚二硫二丙烷磺酸钠: 乙酰硫脲=25: 75; 总浓度=20mg/L; 2、明胶: 胶原蛋白=30: 70; 总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度: 25mg/L 4、表面活性剂: 脂肪醇: 烷基苯酚=20: 80; 总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度: 91g/L; 6、酸浓度: 105g/L 7、电沉积液温度: 55°C	18	1.7	435	6.10%	93%
实施 例 6	1、聚二硫二丙烷磺酸钠: 乙酰硫脲=25: 75; 总浓度=15mg/L; 2、明胶: 胶原蛋白=30: 70; 总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度: 25mg/L 4、表面活性剂: 脂肪醇: 烷基苯酚=20: 80; 总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度: 91g/L; 6、酸浓度: 105g/L 7、电沉积液温度: 55°C	18	2.1	420	6.90%	95%
实施 例 7	1、聚二硫二丙烷磺酸钠: 乙酰硫脲=25: 75; 总浓度=10mg/L; 2、明胶: 胶原蛋白=30: 70; 总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度: 25mg/L 4、表面活性剂: 脂肪醇: 烷基苯酚=20: 80; 总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度: 91g/L; 6、酸浓度: 105g/L 7、电沉积液温度: 55°C	18	2.6	405	9.50%	98%
实施 例 8	1、聚二硫二丙烷磺酸钠: 乙酰硫脲=25: 75; 总浓度=8mg/L; 2、明胶: 胶原蛋白=30: 70; 总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度: 25mg/L 4、表面活性剂: 脂肪醇: 烷基苯酚=20: 80; 总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度: 91g/L; 6、酸浓度: 105g/L 7、电沉积液温度: 55°C	18	2.7	400	9.60%	97%

实施 例 9	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=25：75；总浓度=5mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	18	3.2	385	9.7%	93%
实施 例 10	1、聚二硫二丙烷磺酸钠：乙酰硫脲=25：75；总浓度=2mg/L； 2、明胶：胶原蛋白=30：70；总浓度=10mg/L 3、氯离子浓度：25mg/L 4、表面活性剂：脂肪醇：烷基苯酚=20：80；总浓度=3mg/L 5、铜离子浓度：91g/L； 6、酸浓度：105g/L 7、电沉积液温度：55℃	18	3.5	385	9.8%	93%

通过比较实施例 1 至 4 和对比例 1 至 4 可知，通过采用 (220) 晶面峰面积占比为 15%至 21%的铜箔作为负极集流体，确保了负极集流体的高强度和高延伸率，能够提升锂离子电池的撞击通过率，从而提升锂离子电池的安全性能。铜箔的 (220) 晶面峰面积占比过高或过低，均不利于提升铜箔的延伸率，也不利于锂离子电池的撞击通过率的提升。另外，当铜箔的 (220) 晶面峰面积占比为 17%至 21%时，锂离子电池的撞击通过率的提升效果更为显著。

通过比较实施例 5 至 10 可知，采用晶粒直径在 1.7 μ m 至 3.5 μ m 的铜箔，均有利于确保负极集流体的高强度和高延伸率，从而也有利于提升锂离子电池的撞击通过率，从而提升锂离子电池的安全性能。

以上描述仅为本申请的较佳实施例以及对所运用技术原理的说明。本领域技术人员应当理解，本申请中所涉及的公开范围，并不限于上述技术特征的特定组合而成的技术方案，同时也应涵盖由上述技术特征或其等同特征进行任意组合而形成的其它技术方案。例如上述特征与本申请中公开的具有类似功能的技术特征进行互相替换而形成的技术方案。

权 利 要 求 书

1. 一种电化学装置，其包括：

负极极片，所述负极极片包括负极集流体和负极活性材料层，所述负极活性材料层位于所述负极集流体上；

其中，所述负极集流体包括铜箔，所述铜箔的（220）晶面峰面积占比为15%至21%。

2. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔的（220）晶面峰面积占比为17%至21%。

3. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔表面的晶粒直径为1.7 μm 至3.5 μm 。

4. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔表面的晶粒直径为2.1 μm 至2.7 μm 。

5. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔的强度大于400MPa。

6. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔的厚度为8 μm 至10 μm 。

7. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中，所述铜箔通过电沉积液电沉积得到，所述电沉积液包括硫酸铜、硫酸、光亮剂、抑制剂、表面活性剂和氯离子；

所述光亮剂包括聚二硫二丙烷磺酸钠、乙酰硫脲或丙烯基硫脲中的至少一种；

所述抑制剂包括明胶或胶原蛋白中的至少一种；

所述表面活性剂包括脂肪醇、烷基苯酚、脂肪硫醇、脂肪酰胺、聚乙二醇或聚硅氧烷中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的电化学装置，其中，所述电沉积液满足以下至少一个：

所述电沉积液中的铜离子浓度为85g/L至95g/L；

所述电沉积液中的硫酸浓度为100g/L至110g/L；

所述电沉积液中的氯离子浓度为10mg/L至80mg/L。

9. 根据权利要求 7 所述的电化学装置, 其中, 所述电沉积液满足以下至少一个:

所述电沉积液中的所述光亮剂的浓度为 10mg/L 至 60mg/L;

所述电沉积液中的所述抑制剂的浓度为 5mg/L 至 60mg/L;

所述电沉积液中的所述表面活性剂的浓度为 1mg/L 至 10mg/L。

10. 一种电子装置, 包括根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的电化学装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/66(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M, C25D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 集流体, 铜箔, 晶面, 峰, 面积, cell, battery, current collector, copper foil, crystal face, peak, area																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14</td> <td>1-5, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109950546 A (HUBEI ZHONGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) description, paragraphs 3-30</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113430586 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>TW 202212582 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 01 April 2022 (2022-04-01) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14	1-5, 10	Y	CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14	6-10	Y	CN 109950546 A (HUBEI ZHONGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) description, paragraphs 3-30	6-10	A	CN 113430586 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document	1-10	A	TW 202212582 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 01 April 2022 (2022-04-01) entire document	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14	1-5, 10																		
Y	CN 101183714 A (SONY CORP.) 21 May 2008 (2008-05-21) description, page 1 last line-page 4 line 14	6-10																		
Y	CN 109950546 A (HUBEI ZHONGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) description, paragraphs 3-30	6-10																		
A	CN 113430586 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document	1-10																		
A	TW 202212582 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 01 April 2022 (2022-04-01) entire document	1-10																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 05 September 2023		Date of mailing of the international search report 29 November 2023																		
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/082222

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101183714	A	21 May 2008	JP	2007134272	A	31 May 2007
				US	2007111103	A1	17 May 2007
				KR	20070051696	A	18 May 2007
CN	109950546	A	28 June 2019	CN	109950546	B	13 April 2021
CN	113430586	A	24 September 2021	CN	113430586	B	28 March 2023
TW	202212582	A	01 April 2022	US	2022102730	A1	31 March 2022

A. 主题的分类 H01M 4/66(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: H01M, C25D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 集流体, 铜箔, 晶面, 峰, 面积, cell, battery, current collector, copper foil, crystal face, peak, area		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101183714 A (索尼株式会社) 2008年5月21日 (2008 - 05 - 21) 说明书第1页倒数第1行-第4页第14行	1-5,10
Y	CN 101183714 A (索尼株式会社) 2008年5月21日 (2008 - 05 - 21) 说明书第1页倒数第1行-第4页第14行	6-10
Y	CN 109950546 A (湖北中一科技股份有限公司) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 说明书第3-30段	6-10
A	CN 113430586 A (浙江工业大学) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 全文	1-10
A	TW 202212582 A (财团法人工业技术研究院) 2022年4月1日 (2022 - 04 - 01) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年9月5日	国际检索报告邮寄日期 2023年11月29日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员 王南野 电话号码 (+86) 62412323	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/082222

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101183714	A	2008年5月21日	JP	2007134272	A	2007年5月31日
				US	2007111103	A1	2007年5月17日
				KR	20070051696	A	2007年5月18日
CN	109950546	A	2019年6月28日	CN	109950546	B	2021年4月13日
CN	113430586	A	2021年9月24日	CN	113430586	B	2023年3月28日
TW	202212582	A	2022年4月1日	US	2022102730	A1	2022年3月31日