



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104805478 A

(43) 申请公布日 2015.07.29

(21) 申请号 201410043978.6

(22) 申请日 2014.01.29

(71) 申请人 金居开发铜箔股份有限公司
地址 中国台湾

(72) 发明人 吕明传 许竑玮 徐嘉禧

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
责任公司 11240
代理人 余刚 李静

(51) Int. Cl.

C25D 3/38(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/70(2006.01)

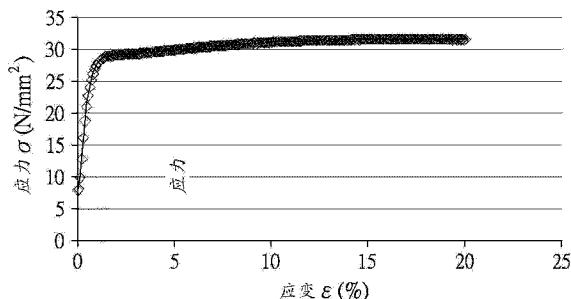
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

负极集电体用电解铜箔及其制造方法

(57) 摘要

本发明披露一种负极集电体用电解铜箔及其制造方法，该制造方法，包括以下步骤：首先，以硫酸铜电解液的电解法于一阴极表面析出形成一电解铜箔，然后从所述阴极表面上剥离所述电解铜箔，特别的是，所述硫酸铜电解液包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磷酸盐以及氯。由此方法制成的铜箔可应用于二次电池领域，在充电及放电过程中不容易发生变形或断裂。由此方法制得的铜箔具有良好的弹性能及韧性，即便是反复进行电池的充电及放电也不容易发生变形或断裂，因此能显着提升充、放电的循环特性。



1. 一种负极集电体用电解铜箔，其特征在于，所述电解铜箔的弹性能至少大于 60KJ/m^2 ，且所述电解铜箔的韧性至少大于 1500KJ/m^2 。

2. 根据权利要求 1 所述的负极集电体用电解铜箔，其特征在于，所述电解铜箔常态下的抗张强度至少大于 300N/mm^2 ，且延伸率至少大于 10%。

3. 根据权利要求 2 所述的负极集电体用电解铜箔，其特征在于，所述电解铜箔的厚度为 $8\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 且具有至少一表面，所述表面的粗糙度 Rz 为 $1.0\mu\text{m} \sim 2.5\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的负极集电体用电解铜箔，其特征在于，所述电解铜箔还包括一铬抗氧化层，所述铬抗氧化层形成于所述表面上。

5. 根据权利要求 4 所述的负极集电体用电解铜箔，其特征在于，所述铬抗氧化层为一铬酸盐皮膜。

6. 一种负极集电体用电解铜箔的制造方法，其特征在于，所述制造方法包括以下步骤：

以硫酸铜电解液的电解法在一阴极的表面析出形成一电解铜箔，其中所述硫酸铜电解液包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺酸盐、以及氯；及

从所述阴极上剥离所述电解铜箔。

7. 根据权利要求 6 所述的负极集电体用电解铜箔的制造方法，其特征在于，所述硫酸铜电解液中的硫酸浓度为 $70\text{g/L} \sim 100\text{g/L}$ ，铜浓度为 $80\text{g/L} \sim 100\text{g/L}$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的负极集电体用电解铜箔的制造方法，其特征在于，所述硫酸铜电解液中的聚醚化合物的浓度为 $50\text{ppm} \sim 250\text{ppm}$ ，活性有机硫化物的磺酸盐的浓度为 $0.3\text{ppm} \sim 10\text{ppm}$ ，氯的浓度为 $10\text{ppm} \sim 50\text{ppm}$ 。

9. 根据权利要求 6 所述的负极集电体用电解铜箔的制造方法，其特征在于，所述硫酸铜电解液的电解法在 $58^\circ\text{C} \sim 62^\circ\text{C}$ 的电解液温度下，用 $50\text{A/dm}^2 \sim 80\text{A/dm}^2$ 的电流密度进行电解。

10. 根据权利要求 6 所述的负极集电体用电解铜箔的制造方法，其特征在于，在从所述阴极上剥离所述电解铜箔的步骤之后，还进一步包括以浸渍法或电解法在所述电解铜箔的至少一表面上形成一铬抗氧化层的步骤。

负极集电体用电解铜箔及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解铜箔，特别是指一种应用于锂二次电池的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔及其制造方法。

背景技术

[0002] 按，锂二次电池多使用于便携式电子产品例如智能型手机、平板电脑、音乐播放器、数码相机等作为其动力源，随着使用者对于便携式电子产品的小型轻量化及高机能化需求，锂二次电池的特性也相对的被要求提升，而锂二次电池的诸多特性中又以电容量、充电速度及充放电的循环次数尤其重要。

[0003] 以高电容量为目的，目前业界正积极开发具有大幅超越碳材料的理论容量的充放电容量的负极材料，以作为锂二次电池的负极活性物质，其中又以含有硅(Si)与锡(Sn)等可以和锂(Li)进行合金化的金属材料更为受瞩目。

[0004] 然而，在此类锂离子二次电池的电极中，活性物质(例如硅)于充电过程中会因为吸收储藏锂离子而导致体积膨胀约4倍，并于放电时放出锂离子而收缩。如此反复进行充放电，电活性物质层的体积也会随之膨胀及收缩，造成活性物质微粉化并从集电体剥离。此外，由于电活性物质层紧密接着于集电体，故电活性物质层的体积膨胀、收缩会对集电体产生很大的应力使集电体发生褶皱，更严重的情况下还可能致使集电体的铜箔发生变形、断裂等问题。

[0005] 另外，传统的锂二次电池在达到快速充电的目标时，往往会遭遇电容量下降、充放电循环的电容量降低的时间提早、电池性能下降等问题。其中会造成电池性能下降的原因，一方面被认为是和铜箔与负极材料的间密合性或表面杂质有关；另一方面则是锂二次电池于充电时锂离子被获取至负极材料，于放电时则释出锂离子。然而，负极材料会在获取锂离子时膨胀并在释出锂离子时会回复原状，电池反复充放电的负荷施加在铜箔上可能使其发生变形，情况严重时甚至会断裂；如此一来，铜箔若发生变形时会从负极材料上剥离，使电池的周期充放电效率下降，而铜箔若发生断裂时会使电池性能无法维持长时间的安定性。

[0006] 因此，本发明人有鉴于传统的锂二次电池的负极集电体用铜箔实在有其改良的必要性，遂以其多年从事相关领域的创作设计及专业制造经验，积极地针对负极集电体用铜箔特性进行改良研究，在各方条件的审慎考虑下，终于开发出本发明。

发明内容

[0007] 本发明的主要目的在于，提供一种具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔及其制造方法，由此方法制得的铜箔具有良好的弹性能及韧性，即便是反复进行电池的充电及放电也不容易发生变形或断裂，因此能显着提升充、放电的循环特性。

[0008] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：一种具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔的制造方法，包括以下步骤：首先，以硫酸铜电解液的电解法于一阴极的表面析出形成一电解铜箔，其中所述硫酸铜电解液包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺

酸盐以及氯;接着,从所述阴极上剥离所述电解铜箔。

[0009] 在本发明的一实施例中,所述硫酸铜电解液中的硫酸浓度为 70g/L ~ 100g/L,铜浓度为 80g/L ~ 100g/L。

[0010] 在本发明的一实施例中,所述硫酸铜电解液中的聚醚化合物浓度为 50ppm ~ 250ppm,活性有机硫化物的磺酸盐浓度为 0.3ppm ~ 10ppm,氯浓度为 10ppm ~ 50ppm。

[0011] 在本发明的一实施例中,所述硫酸铜电解液的电解法系在 58℃ ~ 62℃ 的电解液温度下,以 50A/dm² ~ 80A/dm² 的电流密度进行电解。

[0012] 在本发明的一实施例中,在从所述阴极上剥离所述电解铜箔的步骤之后,还进一步包括步骤以浸渍法或电解法在所述电解铜箔的至少一表面上形成一铬抗氧化层。

[0013] 根据上述制造方法,本发明另提出一种具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔,其特征在于,弹性能为 60 ~ 100KJ/M²,且韧性至少大于 1500KJ/M²。

[0014] 从机械性质的观点来看,本发明的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔在常态下的抗张强度至少大于 300N/mm²,且延伸率至少大于 10%。

[0015] 再者,在本发明的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔中,厚度优选为 8 μ m ~ 35 μ m 且具有至少一表面,所述表面的粗糙度 Rz 为 1.0 μ m ~ 2.5 μ m。

[0016] 又,在本发明的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔中,还包括一铬抗氧化层,形成于所述表面上。

[0017] 而且,在本发明的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔中,所述铬抗氧化层为一铬酸盐皮膜。

[0018] 本发明至少具有以下有益效果:

[0019] 本发明的制造方法利用含有特殊添加剂(包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺酸盐以及氯)的硫酸铜电解液进行电解电镀,所析出形成的电解铜箔可具有高弹性能及高韧性,其中高弹性能的特性可以改善铜箔容易发生变形此一缺陷,高韧性的特性则可以改善铜箔容易发生断裂此另一缺陷,因此,本发明应用在锂二次电池的负极集电体上可以达到维持锂二次电池的充放电循环特性的优异效果。

[0020] 以上关于本发明内容的说明及以下实施方式的说明用以举例并解释本发明的原理,并且提供本发明的申请专利范围进一步地解释。

附图说明

[0021] 图 1 为比较例 2 的电解铜箔的析出面的扫描型电子显微镜照片。

[0022] 图 2 为实施例 1 的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔的析出面的扫描型电子显微镜照片。

[0023] 图 3 为实施例 1 的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

[0024] 图 4 为实施例 2 的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

[0025] 图 5 为实施例 3 的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

[0026] 图 6 为实施例 4 的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔经拉伸试验所

得的应力应变曲线图。

[0027] 图7为实施例5的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

[0028] 图8为比较例1的电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

[0029] 图9为比较例2的电解铜箔经拉伸试验所得的应力应变曲线图。

具体实施方式

[0030] 本发明针对锂离子二次电池提出一种在电池放电化学反应发生时可作为集中电子的导体的电解铜箔及其制造方法，本发明发现若以含有特殊添加剂的硫酸铜电解液进行电解电镀所形成的电解铜箔可具有良好的弹性能及韧性，所述的电解铜箔应用于锂二次电池的负极集电体可防止因反复充放电而发生变形或断裂，从而锂二次电池的充放电循环特性可获得明显改善。

[0031] 以下将详细说明本发明的特点及本发明所采用的技术手段，本领域的普通技术人员可由本说明书的内容轻易了解本发明的优点和功效，并在不悖离本发明的精神下进行各种修饰与变更，以施行或应用本发明的方法。

[0032] 本发明提出一种具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔的制造方法，包括先执行第一步骤：以硫酸铜电解液的电解法于一阴极的表面析出形成一电解铜箔，其中所述硫酸铜电解液包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺酸盐以及氯；之后再执行第二步骤：从所述阴极上剥离所述电解铜箔。

[0033] 于第一步骤中，电解铜箔的制造采用连续生产方式，具体地说，先于旋转阴极与相对设置的阳极(如铅阳极或钌氧化物阳极)之间泵入硫酸铜电解液，接着利用电解反应于阴极表面析出铜，并将析出的电解铜箔自旋转阴极上连续剥除并卷取。

[0034] 在本实施例中，电解铜箔的制造包括铜线溶解、电解液的制造及电解铜箔三道程序。首先，将铜线置入装有硫酸的溶解槽内并吹入空气，使其溶解而形成硫酸铜溶液；接着，所述硫酸铜溶液通过转移泵经过滤器后打入调整槽，同时加入特殊添加剂并作浓度分析及调整以形成电解液；最后，所述电解液经由热交换器调整温度后再打入生箔机内进行电解程序，而电解液于电解完成后循环泵回溶解槽。

[0035] 值得说明的是，本发明所选用的特殊添加剂包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺酸盐以及氯；为施予电解铜箔优异的弹性能及韧性，经调整后的硫酸铜电解液中的硫酸浓度优选介于70g/L至100g/L之间，铜浓度优选介于80g/L至100g/L之间，聚醚化合物浓度优选介于50ppm至250ppm之间，活性有机硫化物的磺酸盐浓度优选介于0.3ppm至10ppm之间，氯浓度优选则介于10ppm至50ppm之间。在实际应用中，聚醚化合物可为但不限于聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)等，活性有机硫化物的磺酸盐可为但不限于3-巯基-1-丙磺酸钠盐、双(3-磺基丙基)二硫等。

[0036] 进一步言之，使用上述硫酸铜电解液进行电解电镀时，优选的液温设定于58℃至62℃之间，优选的电流密度则设定于50A/dm²至80A/dm²，而且本实施例利用表面粗糙度调整于所欲范围内的阴极与不溶解性阳极来进行电解。藉此，所形成的电解铜箔其弹性能为60～100KJ/M²，且韧性至少大于1500KJ/M²。

[0037] 值得注意的是，弹性能若低于60KJ/M²，则在快速充电及放电时，集电体无法维持

弹性变形,造成永久变形、褶皱而使负极材料剥离或电池性能下降;弹性能若高于 100KJ/M²,则材料过于刚硬,不利于加工。进一步值得说明的是,高弹性能的特性可以改善铜箔容易发生变形的缺陷,高韧性的特性则可以改善铜箔容易发生断裂的缺陷。

[0038] 再者,所述电解铜箔为一种超薄铜箔,其厚度约介于 8 μm 至 35 μm 之间,并具有一与旋转阴极的表面相接触的光泽面及相对于光泽面的另一表面,其中所述表面因为其粗糙度(Surface Roughness;指十点平均粗糙度值 Rz)介于 1.0 μm ~ 2.5 μm 之间,故呈现为平滑面(析出面);与一般传统方法所制造的电解铜箔不同的是,相对于光泽面的另一表面因为电解析出铜的结晶与成长速度不同,通常会有许多凹凸不平的山形结构,此表面又称作粗糙面。

[0039] 此外,借着对电解条件进行最适化,所述电解铜箔可具有所谓于常态下的抗张强度至少大于 300N/mm² 且延伸率至少大于 10% 的优良机械特性,此机械特性不仅足以用于软性印刷线路板的弯曲,也充分适用于构成受膨胀压缩行为的锂二次电池的负极集电体。

[0040] 于第二步骤中,将所述电解铜箔自旋转阴极的表面剥离并卷成生箔卷,而后进行检查并裁切成最后成品包装及储运。在本实施例中,切边的波浪纹为每厘米 2 个以下,振幅不超过 0.5cm,且裁剪耳料进一步回收至溶解槽再利用。

[0041] 优选地,为了提高电解铜箔的耐热性及耐侯(抗氧化性),本发明可进一步利用含浸或电镀方式于电解铜箔的析出面或双面上形成合金镀敷层、铬酸盐层及 / 或硅烷偶合层。

[0042] [实施例]

[0043] 请参考表一及表二,显示本发明的实施例,但并非旨在将本发明限定于以下实施例。下文中将佐以实验数据例如弹性能、韧性及其他如抗拉强度、延伸率、0.2% 偏移降伏强度、弹性模数等等,来加以证明本发明的特点及功效。如表一所示,实施例 1 ~ 5 使用含不同配比的添加剂的硫酸铜电解液的实验样本,比较例 1 ~ 2 则使用含不同配方组成的添加剂的硫酸铜电解液的对照样本。

[0044] (实施例 1)

[0045] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:60mg/L、双(3-磺基丙基)二硫浓度:2mg/L、氯离子浓度:40mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60°C、电流密度:60A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 18 μm 的电解铜箔。

[0046] 对实施例 1 的电解铜箔,析出面的 SEM 照片示出于图 2,可知本发明的具有高弹性能及高韧性的负极集电体用电解铜箔具有平滑且均匀的表面。再者,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 3 所示。

[0047] (实施例 2)

[0048] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:80mg/L、双(3-磺基丙基)二硫浓度:3mg/L、氯离子浓度:35mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60°C、电流密度:60A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 12 μm 的电解铜箔。

[0049] 对实施例 2 的电解铜箔,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、

拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 4 所示。

[0050] (实施例 3)

[0051] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:200mg/L、双(3-磺基丙基)二硫浓度:6mg/L、氯离子浓度:40mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60℃、电流密度:58A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 18 μ m 的电解铜箔。

[0052] 对实施例 3 的电解铜箔,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 5 所示。

[0053] (实施例 4)

[0054] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:250mg/L、双(3-磺基丙基)二硫浓度:5mg/L、氯离子浓度:35mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60℃、电流密度:58A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 18 μ m 的电解铜箔。

[0055] 对实施例 4 的电解铜箔,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 6 所示。

[0056] (实施例 5)

[0057] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:150mg/L、双(3-磺基丙基)二硫浓度:3.5mg/L、氯离子浓度:40mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60℃、电流密度:60A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 12 μ m 的电解铜箔。

[0058] 对实施例 4 的电解铜箔,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 7 所示。

[0059] (比较例 1)

[0060] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、聚乙二醇浓度:150mg/L、3-巯基-1-丙磺酸钠盐浓度:7mg/L、聚乙烯亚胺浓度:0.5mg/L、氯离子浓度:40mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:60℃、电流密度:58A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 12 μ m 的电解铜箔。

[0061] 对比较例 1 的电解铜箔,基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 8 所示。

[0062] (比较例 2)

[0063] 于电解槽中,导入铜浓度:88g/L、硫酸浓度:95g/L、羟乙基纤维素浓度:5mg/L、明胶浓度:0.5mg/L、氯离子浓度:35mg/L 而制成硫酸铜电解液。并且,调节为电解液温度:70℃、电流密度:60A/dm²,使铜析出于旋转阴极的表面,然后将析出于旋转阴极的表面的铜剥取以连续地制造厚度为 12 μ m 的电解铜箔。

[0064] 对比较例 2 的电解铜箔,析出面的 SEM 照片示出于图 1,可知比较例 1 的铜箔析出面上形成有凹凸不平的纹理,于此凹凸部分的光的乱射会使光泽度 [Gs(60°)] 变小,从而使表面粗糙度(Rz jis)变大。基于 IPC-TM-650 实施拉伸强度试验,评价弹性能、韧性、拉伸强度、延伸率,结果显示于表二,并制作应力应变曲线,如图 9 所示。

[0065] 表一

[0066]

	添加剂								电解条件	
	聚乙二醇 mg/L	3-巯基-1-丙磺酸钠盐 mg/L	双(3-磺基丙基)二硫 mg/L	聚乙烯亚胺 mg/L	羟乙基纤维素 mg/L	明胶 mg/L	氯离子 mg/L	电流密度 A/dm ²	液温 °C	
实施例 1	60	0	2	0	0	0	40	60	60	
实施例 2	80	0	3	0	0	0	35	60	60	
实施例 3	200	0	6	0	0		40	60	58	
实施例 4	250	0	5	0	0		35	60	58	
实施例 5	150	0	3.5	0	0		40	60	60	
比较例 1	150	7	0	0.5	0		40	60	58	
比较例 2	0	0	0	0	5	0.5	35	70	60	

[0067]

[0068] 表二

[0069]

	铜箔厚度 μm	抗拉强度 N/mm ²	延伸率 %	表面粗糙度 Rz	0.2 降伏强度 N/mm ²	弹性模数 GPa	弹性能 KJ/m ²	韧性 KJ/m ²
实施例 1	18	325	20.0	1.44	268	29.7	93	3014
实施例 2	12	321	12.1	1.34	270	31.7	78	1866
实施例 3	18	333	14	1.8	239	41.6	65	1924
实施例 4	18	333	13.9	1.5	237	41.3	65	1899
实施例 5	12	318	10.3	1.3	263	43.1	66	1555
比较例 1	12	350	7.7	1.27	316	41.1	154	1314
比较例 2	12	296	7.9	5.25	236	25.4	77	1101

[0070] 于表二中, 所谓的拉伸强度系表示进行了基于 IPC-TM-650 的拉伸强度试验的情形的值, 所谓的延伸率系表示于上述试验中, 试片断裂时的变形量。另外, 所谓的应力应变曲线表示应变与对应其的应力的图表, 其可使用对材料施加一定负载而同时且连续地测定以一定速度进行拉伸时的应力与应变的材料试验中获得的数据所制作。

[0071] 由表二可以发现, 本发明使用含特殊添加剂的硫酸铜电解液进行电解电镀(实施例 1 ~ 5), 相较于使用不同组成的电解液(比较例 1 ~ 2)所得的电解铜箔, 可具有更适当的弹性能以及更高的韧性; 配合选择添加剂中的各成分的适当配比, 所述电解铜箔还具有其他优异特性, 例如高延伸率(High Temperature Elongation)、极低粗糙度(Very Low Profile)、非常优异的抗拉强度以及良好的加工特性等, 适合应用于二次电池的负极材料。

[0072] 综上所述, 相较于传统的电解技术及锂二次电池的负极集电体用铜箔, 本发明的制造方法利用含有特殊配比添加剂(包含聚醚化合物、活性有机硫化物的磺酸盐以及氯)的硫酸铜电解液进行电解电镀, 所得到的电解铜箔可具有高弹性能及高韧性, 因此应用于锂二次电池的负极集电体可防止因体积随着反复进行充放电而反复作膨胀及收缩所造成的变形或断裂, 从而可达到维持锂二次电池的充放电循环特性的优异效果。

[0073] 再者, 所述电解铜箔在常态下还具有至少大于 300N/m² 的抗张强度及至少大于 10% 的延伸率等优良的机械特性, 此机械特性不仅足以用于软性印刷线路板的弯曲, 也充分适用于构成受膨胀压缩行为的锂二次电池的负极集电体。

[0074] 虽然本发明的实施例披露如上, 然而其并非用以限制本发明。本发明所属领域中的普通技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围内, 当可作各种的变动与润饰。因此, 本发明的保护范围当视后附的申请专利范围所界定者为准。

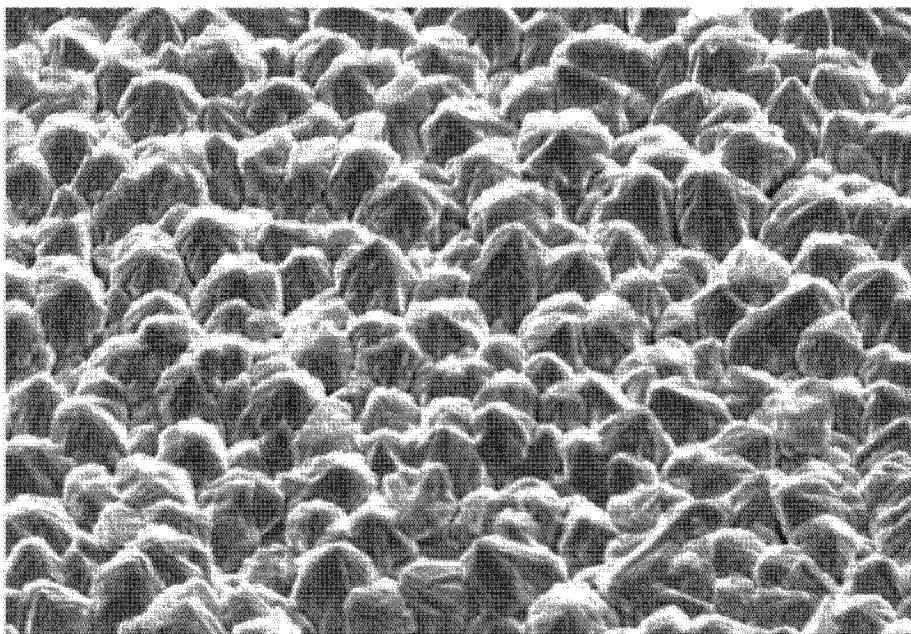


图 1

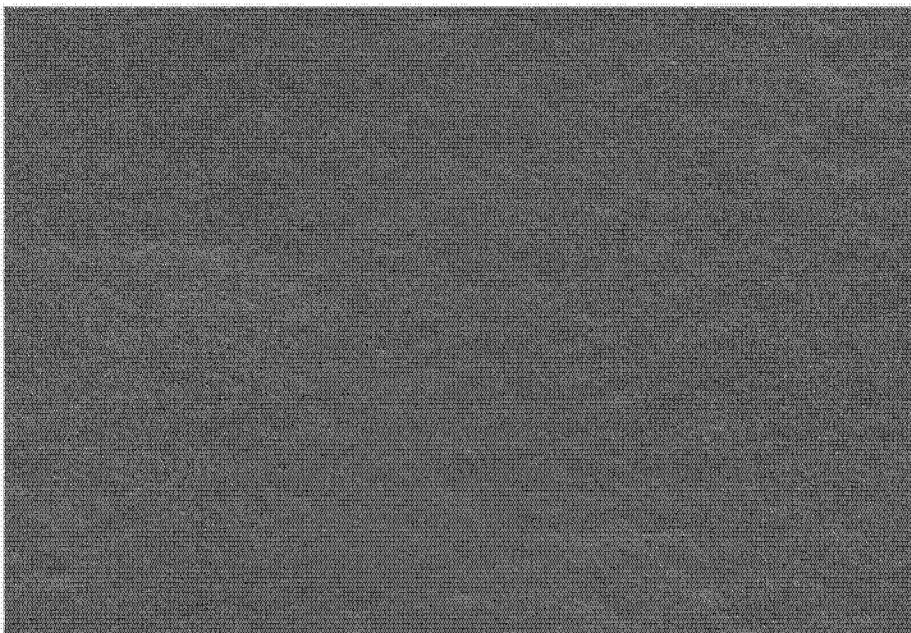


图 2

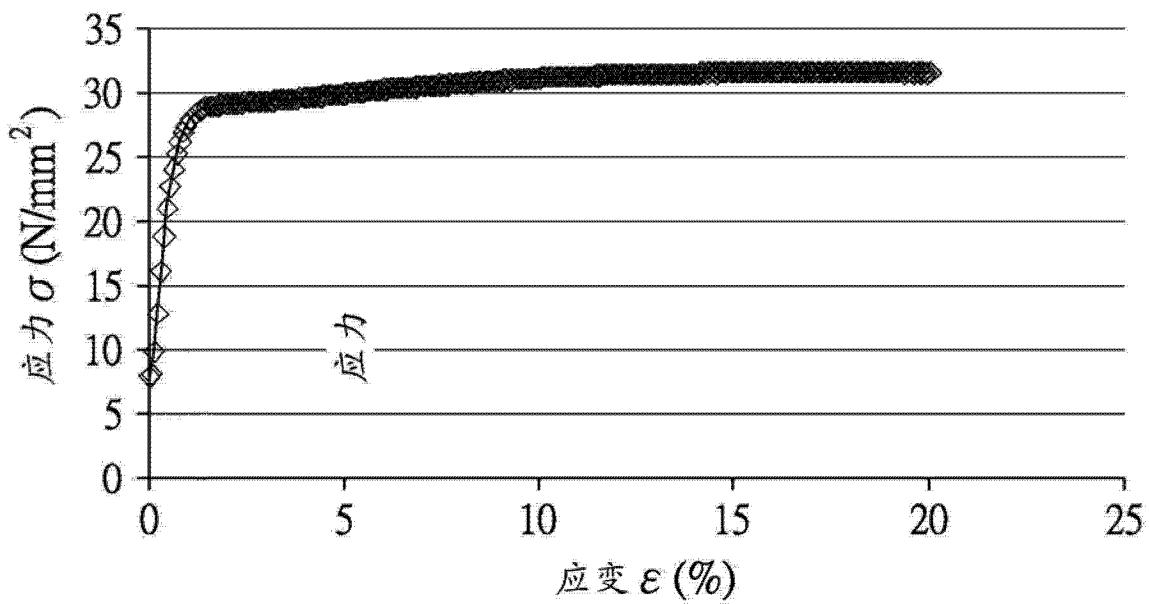


图 3

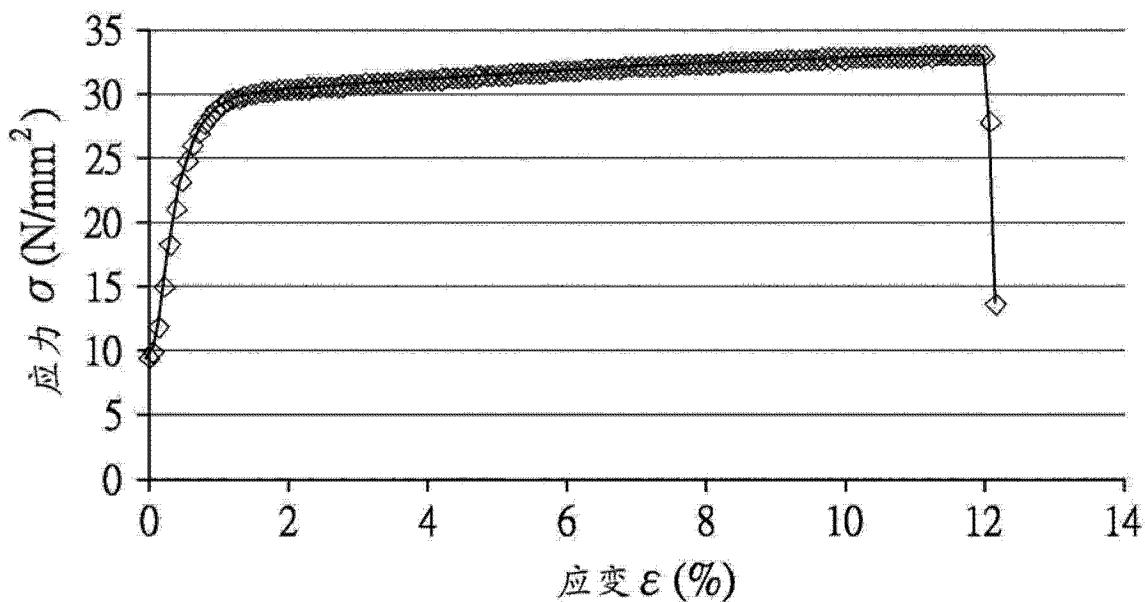


图 4

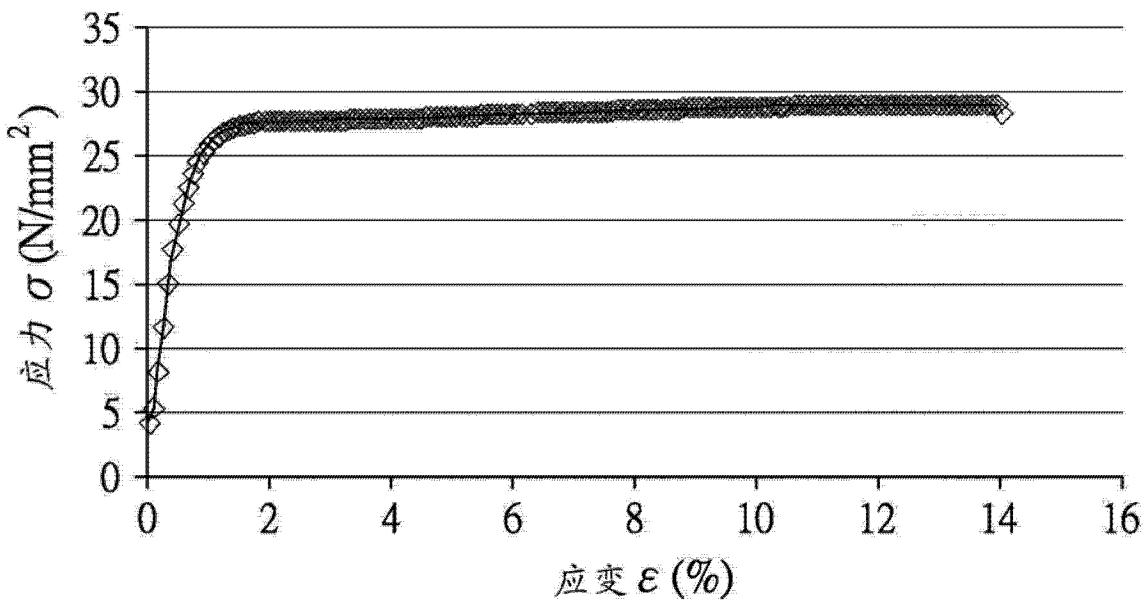


图 5

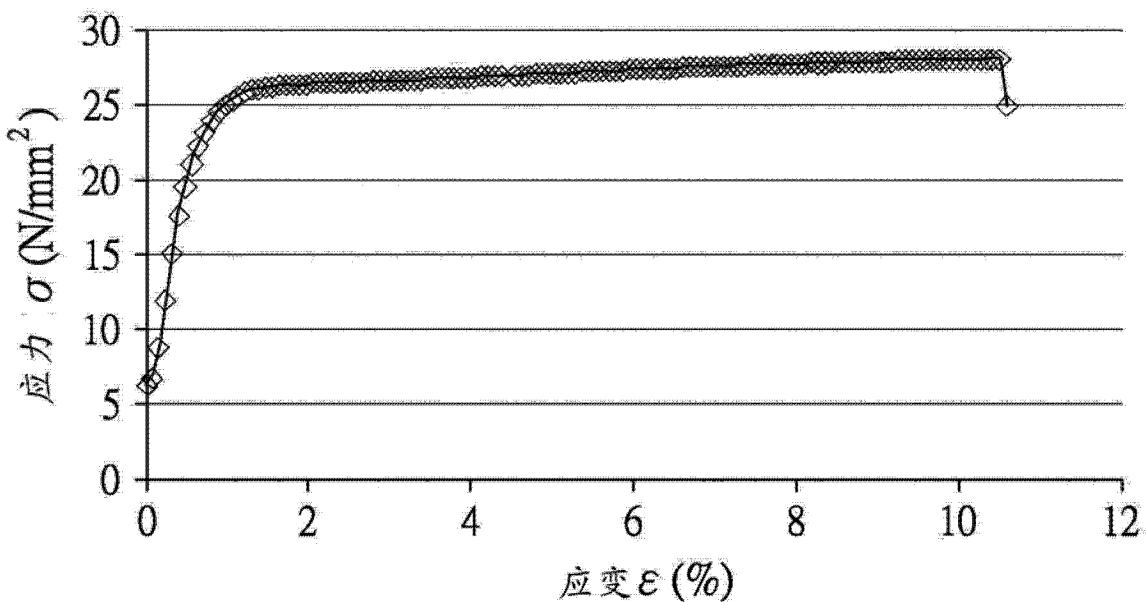


图 6

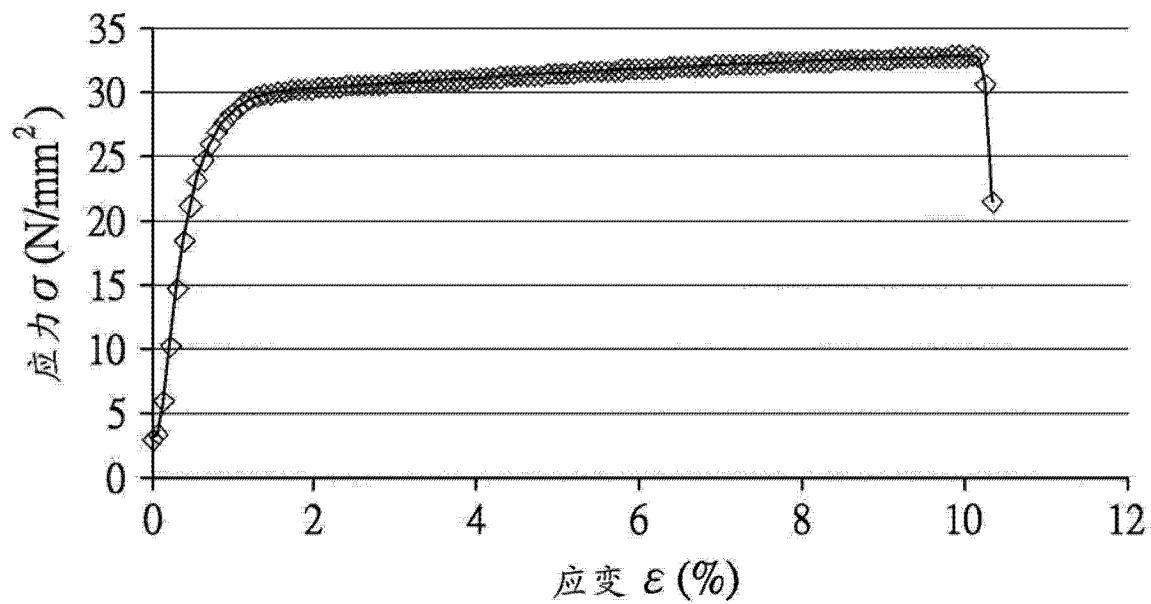


图 7

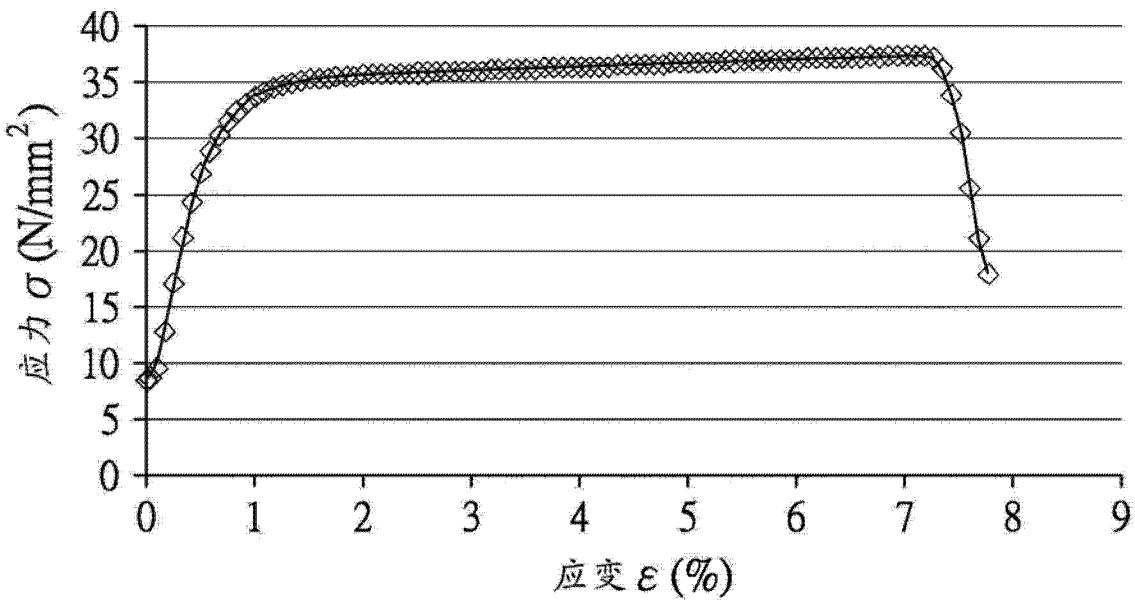


图 8

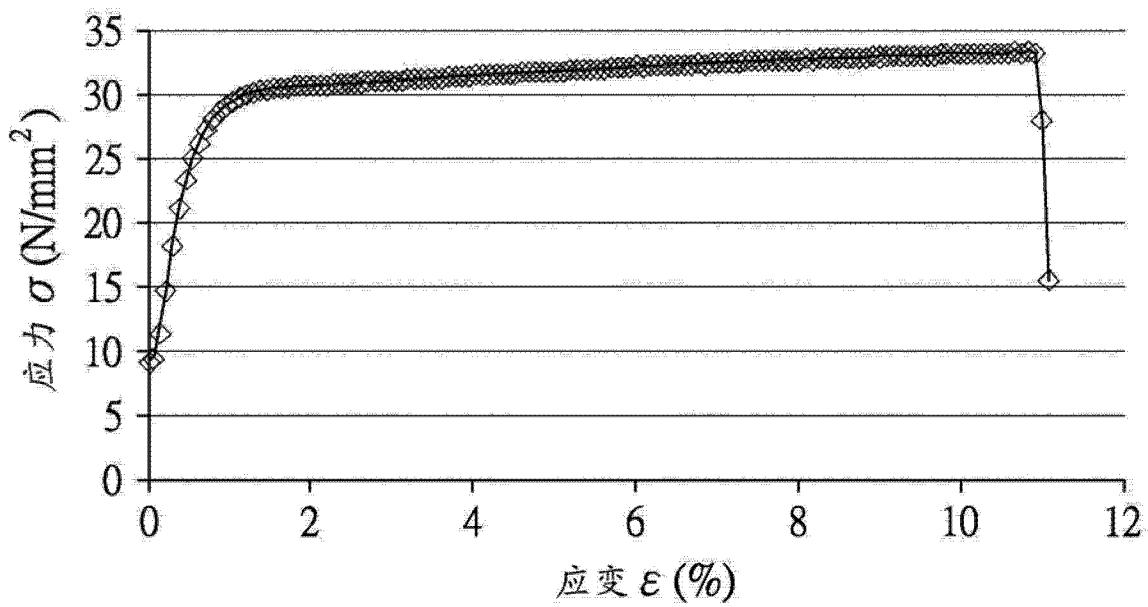


图 9