

(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
2023年5月4日 (04.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/070319 A1

(51) 国际专利分类号:
C25D 3/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/126433

(22) 国际申请日: 2021年10月26日 (26.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 彭佳 (PENG, Jia); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李铭领 (LI, Mingling); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘欣 (LIU, Xin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。黄起森 (HUANG, Qisen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司 (PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦B座16层01室, Beijing 100083 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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。

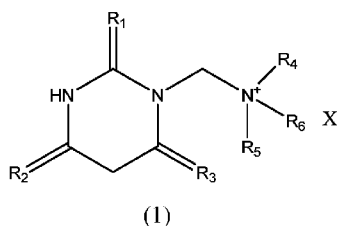
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))。

(54) Title: COPPER PLATING SOLUTION AND NEGATIVE ELECTRODE COMPOSITE CURRENT COLLECTOR PREPARED THEREFROM

(54) 发明名称: 一种镀铜镀液及由其制备的负极复合集流体



(57) Abstract: Provided in the present application is a copper plating solution for a composite current collector. The copper plating solution contains a leveling agent of general formula (1), wherein the anion X is F⁻, Cl⁻ or Br⁻; R₁, R₂ and R₃ are each independently selected from O or S; R₄, R₅ and R₆ are each independently selected from hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl groups, substituted or unsubstituted alkenyl groups, substituted or unsubstituted aryl groups and substituted or unsubstituted heteroaryl groups.

(57) 摘要: 本申请提供了一种用于复合集流体的镀铜镀液, 其包含通式(1)所示的整平剂其中阴离子X为F⁻、Cl⁻或Br⁻; R₁、R₂和R₃各自独立地选自O或S; R₄、R₅和R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。



WO 2023/070319 A1

一种镀铜镀液及其制备的负极复合集流体

5 技术领域

本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种镀铜镀液及其制备的负极复合集流体、二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

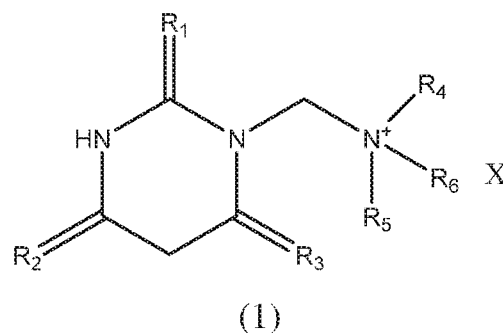
10 近年来，随着锂离子电池的应用范围越来越广泛，锂离子电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于锂离子电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能和安全性能等也提出了更高的要求。尤其是当使用复合集流
15 体时，锂离子电池的安全性能和循环性能亟待进一步改善。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种镀铜镀液，使得由其制备的负极复合集流体具有优异的镀层粘结力以及高的
20 拉伸强度和延展率。

为了达到上述目的，本申请提供了一种镀铜镀液及其制备的负极复合集流体、二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

本申请的第一方面提供了一种用于复合集流体的镀铜镀液，其包含通式(1)所示的整平剂



25

其中阴离子 X 为 F⁻、Cl⁻ 或 Br⁻;

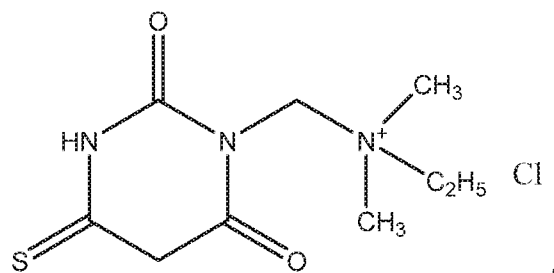
R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地选自 O 或 S;

R₄、R₅ 和 R₆ 各自独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

5 本申请的镀铜镀液中含有特定结构的整平剂,所述整平剂具有较低的能级差和较高的偶极矩,在电镀过程中可以吸附在铜的表面,导致阴极电势和电荷转移电阻都增加,抑制铜的表面沉积,使得电镀铜层更加均匀,从而使由其制备的复合集流体具有优异的镀层粘结力,以及高的拉伸强度和延展率,进而改善锂离子电池的循环性能。

10 在任意实施方式中, R₄、R₅ 和 R₆ 各自独立地选自氢、取代或未取代的碳原子数为 1-6 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2-6 的烯基和取代或未取代的噻啉基。

在任意实施方式中,所述整平剂为



15 在任意实施方式中,所述镀铜镀液还包含硫酸铜、硫酸、盐酸、光亮剂、润湿剂以及去离子水。

在任意实施方式中,所述光亮剂为含有二硫键、磺酸基团或巯基的化合物。

20 在任意实施方式中,所述光亮剂为聚二硫二丙烷磺酸钠和 3-巯基丙烷磺酸钠中的一种或两种。

在任意实施方式中,所述润湿剂为聚乙二醇和聚丙二醇中的至少一种。

25 在任意实施方式中,所述聚乙二醇的数均分子量为 4000-15000,所述聚丙二醇的数均分子量为 5000-20000。当润湿剂的分子量控制在所给范围内时,可在阴极表面形成致密的阻挡层,从而抑制铜的快速

沉积。

在任意实施方式中，所述镀铜镀液还包含晶粒细化剂。当所述镀铜镀液还包含晶粒细化剂时，可以使铜晶粒更加细化。

在任意实施方式中，所述晶粒细化剂为乙醛和乙二胺四乙酸（EDTA）中的至少一种。

在任意实施方式中，每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98% 的硫酸 80-110 mL/L，盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-12 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，润湿剂 0.5-2 mL/L，晶粒细化剂 0.01-0.2 mL/L，其余为去离子水。当各组分的具体含量控制在所给范围内时，能够进一步改善镀层的均匀性。

在任意实施方式中，所述镀铜镀液适用的温度范围为 20-50℃，可选为 20-45℃，进一步可选为 20-35℃。当温度控制在所给范围内时，可更有效地发挥有机添加剂的活性。

在任意实施方式中，所述镀铜镀液适用的阴极电流密度为 1-20 A/dm²，可选为 1-15 A/dm²，进一步可选为 1-10 A/dm²。当阴极电流密度控制在所给范围内时，可使得到的镀层致密。

在任意实施方式中，所述镀铜镀液适用的阳极电流密度为 0.5-3 A/dm²。当阳极电流密度控制在所给范围内时，能够进一步改善所得镀层的光亮度和整平度。

在任意实施方式中，所述镀铜镀液的 pH 值为 0.5-4。当 pH 控制在所给范围内时，能改善镀液的均镀能力和阳极溶解性能。

本申请的第二方面还提供一种负极复合集流体，其包括高分子材料基材和形成于所述高分子材料基材两个表面上的铜层，所述铜层由本申请第一方面的镀铜镀液通过电镀得到。

本申请的第三方面提供一种二次电池，包括本申请第二方面的负极复合集流体。

本申请的第四方面提供一种电池模块，包括本申请的第三方面的二次电池。

本申请的第五方面提供一种电池包，包括本申请的第四方面的电

池模块。

本申请的第六方面提供一种用电装置，包括选自本申请的第三方面的二次电池、本申请的第四方面的电池模块或本申请的第五方面的电池包中的至少一种。

5

附图说明

图 1 是由传统 PCB 镀液制备得到的铜层的扫描电子显微镜(SEM)图。

图 2 是由本申请实施例 1-1 制备得到的铜层的 SEM 图。

10

图 3 是由本申请实施例 3-1 制备得到的铜层的 SEM 图。

图 4 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 7 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

15

图 8 是图 7 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 9 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

20 1 电池包； 2 上箱体； 3 下箱体； 4 电池模块； 5 二次电池； 51 壳体； 52 电极组件； 53 顶盖组件

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的镀铜镀液及其制备的负极复合集流体、二次电池、电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

30 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围

是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 5 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示 10 本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

15 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c) 20 可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示 25 还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假

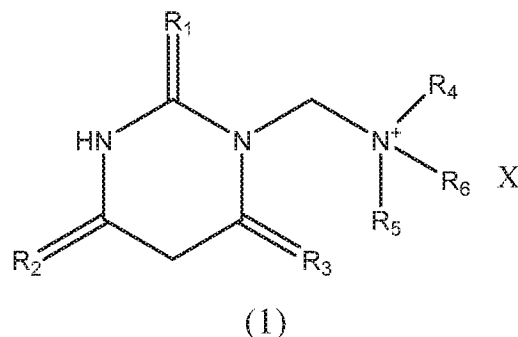
(或不存在的); A 为假 (或不存在的) 而 B 为真 (或存在的); 或 A 和 B 都为真 (或存在的)。

5 镀液的配方一直适用的是 PCB 行业, 其解决的主要问题是填孔问题, 由其得到的镀层厚度一般为几十微米。复合集流体的生产过程也需要用到电镀, 但是与传统的电镀行业不同的是, 复合集流体生产不是在金属表面电镀, 而是在有一层金属打底的高分子层上进行, 并且由其得到的镀层厚度约为 1 微米。复合集流体的电镀过程不需要追求高的纵横比, 而是追求优异的镀层粘结力以及满足需求的拉伸强度和延展率。故传统行业的镀液配方不适用复合集流体的生产过程。

10 经过大量实验, 本申请发明人发现当镀铜镀液中含有特定的整平剂时, 能够改善负极复合集流体镀层表面的均匀性, 从而改善负极复合集流体的镀层粘结力以及拉伸强度和延展率, 进而改善锂离子电池的循环性能。

镀铜镀液

15 本申请的一个实施方式中, 本申请提出了一种用于复合集流体的镀铜镀液, 其包含通式(1)所示的整平剂



其中阴离子 X 为 F⁻、Cl⁻ 或 Br⁻;

20 R₁、R₂ 和 R₃ 各自独立地选自 O 或 S;

R₄、R₅ 和 R₆ 各自独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

25 本申请在镀铜镀液中添加具有特定结构的整平剂, 所述整平剂具有较低的能级差和较高的偶极矩, 在电镀过程中可以吸附在铜的表面, 导致阴极电势和电荷转移电阻都增加, 抑制铜的表面沉积, 使得电镀铜层更加均匀, 从而使由其制备的复合集流体具有优异的镀层粘结力,

以及高的拉伸强度和延展率。

所述整平剂的分子结构主要由两部分组成，即左侧的嘧啶环结构，和右侧的 N^+ 离子结构。在电镀过程中，嘧啶环结构平行地吸附于铜表面，进行电化学反应的有效面积减小，铜的表面沉积速度变慢，从而使沉积层均匀； N^+ 离子结构在强酸溶液中带有很强的正电性，在电场作用下容易吸附在电流密度较大的区域，从而降低电流密度较大区域 Cu^{2+} 的沉积速率，进一步使沉积铜层均匀。

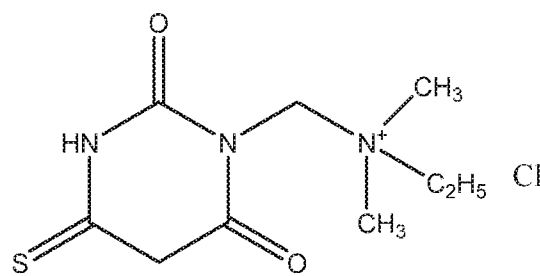
在一些实施方式中， R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的碳原子数为 1-6 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2-6 的烯基和取代或未取代的嘧啶基。

在一些实施方式中， R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的碳原子数为 1-4 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2-4 的烯基。

在一些实施方式中， R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯基和嘧啶基。

在一些实施方式中， R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、乙烯基、苯基和嘧啶基。

在一些实施方式中，所述整平剂为



20

在一些实施方案中，所述整平剂在镀铜镀液中的含量为 1-4 mL/L。

在一些实施方式中，所述镀铜镀液还包含硫酸铜、硫酸、盐酸、光亮剂、润湿剂以及去离子水。

硫酸主要作用是降低镀液的电阻，提高导电性，防止铜盐的水解，同时改善镀液的均镀能力和阳极溶解的性能；硫酸铜主要作用是导电以及提供铜离子；氯离子主要作用是帮助阳极溶解，同时协助阴极结

晶；光亮剂主要作用于凹陷处增加成核；润湿剂则吸附在镀层表面，增加表面阻抗，抑制铜快速生长。

在一些实施方式中，所述光亮剂为含有二硫键、磺酸基团或巯基的化合物。

5 在一些实施方式中，所述光亮剂为聚二硫二丙烷磺酸钠和 3-巯基丙烷磺酸钠中的一种或两种。

在一些实施方式中，所述润湿剂为聚乙二醇和聚丙二醇中的至少一种。

10 在一些实施方式中，所述聚乙二醇的数均分子量为 4000-15000，所述聚丙二醇的数均分子量为 5000-20000。

当润湿剂的分子量控制在所给范围内时，可在阴极表面形成致密的阻挡层，从而抑制铜的快速沉积。如果润湿剂分子量太小，则其在阴极表面不能形成致密的阻挡层，不能抑制铜的沉积；如果分子量太大，则其溶解度下降，在镀液中会形成胶束，使其润湿性降低。

15 在一些实施方式中，所述镀铜镀液还包含晶粒细化剂。

晶粒细化剂主要作用是增加铜离子在小电流下沉积，防止其被硫酸刻蚀，同时使得沉积的铜晶粒更加细化。

在一些实施方式中，所述晶粒细化剂为乙醛和乙二胺四乙酸（EDTA）中的至少一种。

20 在一些实施方式中，每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98% 的硫酸 80-110 mL/L，盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-12 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，润湿剂 0.5-2 mL/L，晶粒细化剂 0.01-0.2 mL/L，其余为去离子水。

25 当各组分的具体含量控制在所给范围内时，能够进一步改善镀层的均匀性。如果硫酸的浓度过高，会降低 Cu^{2+} 的迁移速率，使镀层的延展率下降；如果浓度过低，则溶液导电性差，镀液分散能力差。如果硫酸铜的浓度过高，则镀液的整平能力下降，沉积速度过快，生成的颗粒较大，影响镀层的均匀性；如果浓度过低，虽然镀液的覆盖能力与分散能力均有所提高，但是铜镀层的光亮度和整平度下降，沉积

速度较慢，且高电流密度电镀时还会出现烧焦现象。当氯离子的浓度过高，会导致阳极钝化，使阴极上产生一层白色膜且放出大量气泡，电极效率降低；当浓度过低时，镀层无光泽并且呈台阶状粗糙镀层，易出现针孔和烧焦。

5 在一些实施方式中，所述晶粒细化剂为乙醛。

在一些实施方式中，每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98% 的硫酸 80-110 mL/L，盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-12 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，润湿剂 0.5-2 mL/L，乙醛 0.01-0.05 mL/L，其余为去离子水。

10 在一些实施方式中，所述晶粒细化剂为乙二胺四乙酸。

在一些实施方式中，每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98% 的硫酸 80-110 mL/L，盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-10 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，润湿剂 0.5-2 mL/L，乙二胺四乙酸 0.05-0.2 mL/L，其余为去离子水。

15 在一些实施方式中，所述晶粒细化剂为乙醛和乙二胺四乙酸。

在一些实施方式中，每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98% 的硫酸 80-110 mL/L，盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-12 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，润湿剂 0.5-2 mL/L，乙醛和乙二胺四乙酸 0.01-0.1 mL/L，其余为去离子水。

20 在一些实施方式中，乙醛和乙二胺四乙酸的体积比为 2:1。

在一些实施方式中，所述镀铜镀液适用的温度范围为 20-50℃，可选为 20-45℃，进一步可选为 20-35℃。

25 镀铜镀液的使用温度过低会影响有机添加剂的反应活性，导致铜离子的迁移及沉积速度降低；温度过高会导致有机物更容易分解，导致其失效或作用降低。

在一些实施方式中，所述镀铜镀液适用的阴极电流密度为 1-20 A/dm²，可选为 1-15 A/dm²，进一步可选为 1-10 A/dm²。

当阴极电流密度控制在所给范围内时，可使得到的镀层致密。如果阴极电流密度过大，镀层会被烧黑或烧焦；如果阴极电流密度过小，

镀层的晶粒粗化，甚至不能沉积镀层。

在一些实施方式中，所述镀铜镀液适用的阳极电流密度为 0.5-3 A/dm²。

5 当阳极电流密度控制在所给范围内时，能够进一步改善所得镀层的光亮度和整平度。如果阳极电流密度过高，电解生成的铜离子大于沉积的铜离子，槽液中的铜含量不断升高，添加剂消耗加快，槽液中的铜粉和阳极泥增多，阳极利用效率降低，镀层极易产生毛刺和粗糙缺陷；如果电流密度过低，则会导致铜含量不断降低，影响镀层光亮度和整平度。

10 在一些实施方式中，所述镀铜镀液的 pH 值为 0.5-4。

当 pH 控制在所给范围内时，能改善镀液的均镀能力和阳极溶解性能。

在一些实施方式中，所述镀铜镀液的制备方法包括以下步骤：

1. 向容器中加入去离子水，加入的量为所需去离子水体积的 2/3；
- 15 2. 在搅拌下，按配比加入浓硫酸，在搅拌过程中保持液体温度不超过 50℃，静置 1 h，至液体温度冷却至 30℃ 以下；
3. 按配比加入硫酸铜，搅拌至其完全溶解；
4. 在搅拌下，按配比加入盐酸、光亮剂、整平剂、润湿剂、晶粒细化剂；
- 20 5. 加入剩余 1/3 体积的去离子水，搅拌均匀，得到所述镀铜镀液。

本申请的一个实施方式中，提供一种负极复合集流体，其包括高分子材料基材和形成于所述高分子材料基材两个表面上的铜层，所述铜层由本申请第一方面的镀铜镀液通过电镀得到。

25 在一些实施方式中，所述高分子材料基材选自聚酰胺、聚对苯二甲酸酯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚丙烯、聚甲醛、环氧树脂、酚醛树脂、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、硅橡胶、聚碳酸酯。

在一些实施方式中，所述铜层的厚度为 2-12 μm。

在一些实施方式中，所述镀层的制备方法包括：以高分子材料 PVD 打底基材作为阴极，以磷铜作为阳极，置于含有本申请第一方面的镀铜镀液的电镀槽中进行直流电镀。

5 在一些实施方式中，所述 PVD 打底基材的制备方法包括：使用物理气相沉积(PVD)方法，在高分子材料基材的表面镀上一层铜层。

在一些实施方式中，所述 PVD 方法优选蒸发法、溅射法中的至少一种。

在一些实施方式中，在电镀过程中，温度为 20-50℃，可选为 20-45℃，进一步可选为 20-35℃。

10 在一些实施方式中，在电镀过程中，阴极电流密度为 1-20 A/dm²，可选为 1-15 A/dm²，进一步可选为 1-10 A/dm²。

在一些实施方式中，在电镀过程中，阳极电流密度为 0.5-3 A/dm²。

在一些实施方式中，电镀的时间为 1-5 min。

15 另外，以下适当参照附图对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池。

20 通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

25 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流

体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP ））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，

所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

5 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

10 负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极集流体为本申请第二方面的负极复合集流体，所述负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

15 在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，
20 还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

25 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

5 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

10 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

15 在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

20 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

25 在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性

和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

5 在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

10 在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

15 本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 4 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

20 在一些实施方式中，参照图 5，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

25 在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 6 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 6，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多

个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

5 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

10 图 7 和图 8 是作为一个示例的电池包 1。参照图 7 和图 8，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

15 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

20 作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 9 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

25 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

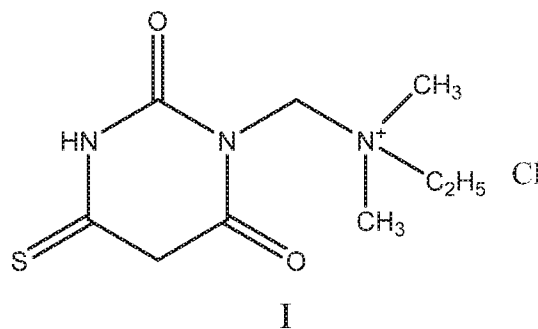
以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具

体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1-1

5 [镀铜镀液的制备]

1. 向容器中加入去离子水，加入的量为所需去离子水体积的 2/3；
2. 在搅拌下，按配比加入 98% 的浓硫酸，在搅拌过程中保持液体温度不超过 50℃，静置 1 h，至液体温度冷却至 30℃ 以下；
3. 按配比加入硫酸铜，搅拌至其完全溶解；
- 10 4. 在搅拌下，按配比加入盐酸、聚二硫二丙烷磺酸钠作为光亮剂、式 I 所示的化合物作为整平剂、聚乙二醇（其数均分子量为 10000）作为润湿剂；



- 15 5. 加入剩余 1/3 体积的去离子水，搅拌均匀，得到镀铜镀液，其组成为硫酸铜 90 g/L，98% 的硫酸 95 mL/L，盐酸以氯离子计 65 ppm，光亮剂 7 mL/L，整平剂 2.5 mL/L，润湿剂 1.3 mL/L，其余为去离子水；pH 为 1。

[负极复合集流体的制备]

- 20 使用物理气相沉积（PVD）方法，在聚酰亚胺高分子材料基材的表面镀上一层铜层，得到聚酰亚胺 PVD 打底基材；以所述聚酰亚胺 PVD 打底基材作为阴极，以磷铜作为阳极，置于含有所述镀铜镀液的电镀槽中进行直流电镀。

电镀参数如下设置：

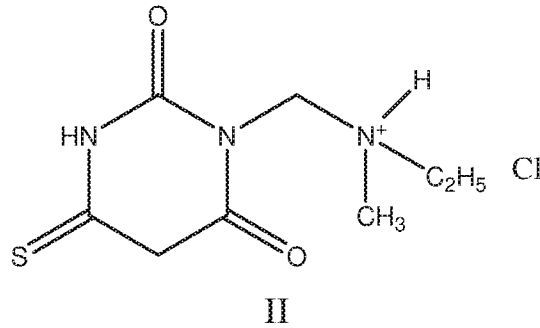
- 25 电镀温度：25℃；
- 阴极电流密度：2 A/dm²；

阳极电流密度：0.5 A/dm²；

电镀时间：2 min。

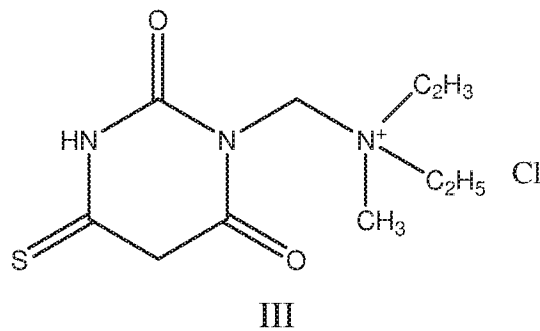
实施例 1-2

- 5 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 II 所示的化合物。



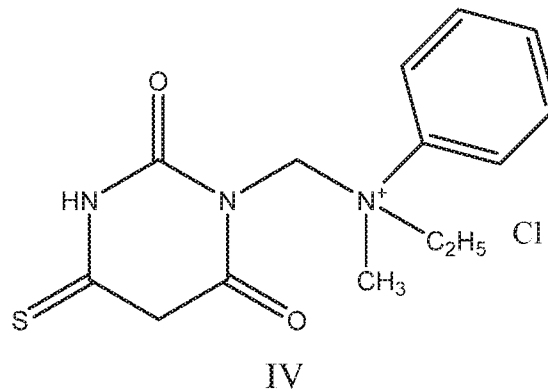
实施例 1-3

- 10 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 III 所示的化合物。



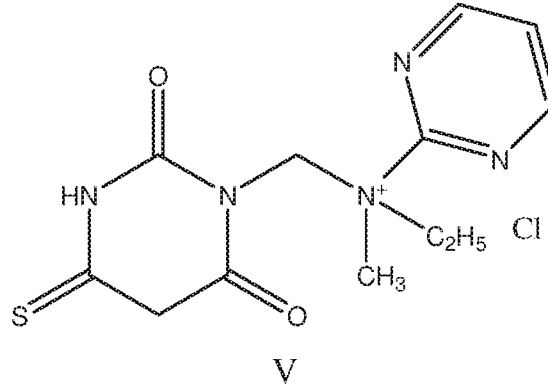
实施例 1-4

- 15 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 IV 所示的化合物。



实施例 1-5

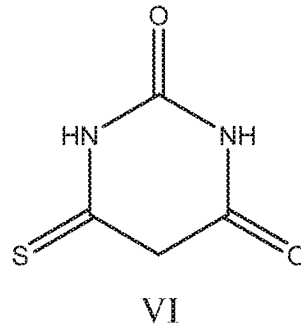
镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 V 所示的化合物。



5

对比例 1-1

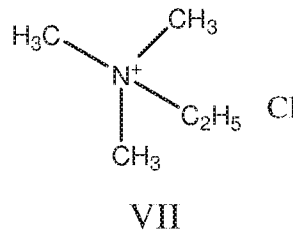
镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 VI 所示的化合物。



10

对比例 1-2

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂替换为式 VII 所示的化合物。



15

对比例 1-3

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，不加入整平剂。

20

实施例 2-1

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂在镀铜镀液中的量为 1 mL/L。

实施例 2-2

5 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂在镀铜镀液中的量为 4 mL/L。

实施例 2-3

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂在镀铜镀液中的量为 0.5 mL/L。

10 实施例 2-4

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，整平剂在镀铜镀液中的量为 6 mL/L。

实施例 2-5

15 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，光亮剂替换为 3-巯基丙烷磺酸钠。

实施例 2-6

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，润湿剂替换为聚丙二醇，其数均分子量为 10000。

20 实施例 3-1

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入体积比为 2:1 的乙醛和乙二胺四乙酸作为晶粒细化剂，晶粒细化剂在镀铜镀液中的量为 0.08 mL/L。

实施例 3-2

25 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入体积比为 2:1 的乙醛和乙二胺四乙酸作为晶粒细化剂，晶粒细化剂在镀铜镀液中的量为 0.01 mL/L。

实施例 3-3

镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，

区别在于，还加入体积比为 2:1 的乙醛和乙二胺四乙酸作为晶粒细化剂，晶粒细化剂在镀铜镀液中的量为 0.1 mL/L。

实施例 3-4

5 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入乙醛作为晶粒细化剂，乙醛在镀铜镀液中的量为 0.01 mL/L。

实施例 3-5

10 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入了乙醛作为晶粒细化剂，乙醛在镀铜镀液中的量为 0.03 mL/L。

实施例 3-6

15 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入了乙醛作为晶粒细化剂，乙醛在镀铜镀液中的量为 0.05 mL/L。

实施例 3-7

20 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入乙二胺四乙酸作为晶粒细化剂，乙二胺四乙酸在镀铜镀液中的量为 0.05 mL/L。

实施例 3-8

25 镀铜镀液的制备和负极复合集流体的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，还加入乙二胺四乙酸作为晶粒细化剂，乙二胺四乙酸在镀铜镀液中的量为 0.12 mL/L。

负极复合集流体的性能测试：

25 1. 镀层粘结力

金属层粘结力测试方法：在平滑的钢板上贴双面胶，将复合集流体裁成与双面胶相同宽度，而后将复合集流体平贴在双面胶表面，再将表面的胶带裁成与复合集流体相同宽度，贴附在复合集流体表面，并在头部连接大于钢板长度的 A4 纸条，用 2.5 kg 滚轮在表面来回滚

动，直至把胶带贴平，将钢板一端固定在拉力机上，A4 纸连着表面胶带固定在拉力机另一端，以 500 mm/min 的速度，将胶带进行剥离，得到剥离力曲线，进行剥离力平均值计算。

5 2. 拉伸强度

将集流体用条形取样器冲切成 15 mm×150 mm 的条状，将冲切好的条状样品用拉力机进行测试，拉力机的起始间距为 50 mm，以 50 mm/min 的速度匀速拉伸，直到将试样拉断为止，拉伸强度直接从拉力机上读取。

10

3. 延展率

将集流体用条形取样器冲切成 15 mm×150 mm 的条状，将冲切好的条状样品用拉力机进行测试，拉力机的起始间距为 50 mm，以 50 mm/min 的速度匀速拉伸，直到将试样拉断为止，断裂延伸率=拉伸距离/起始间距×100%即为延展率。

15

二次电池的性能测试

将上述实施例和对比例中得到负极复合集流体分别如下所示制备成二次电池，进行性能测试。

20 1. 二次电池的制备

通过常规的电池制作工艺，将正极极片(压实密度：3.4 g/cm³)、PP/PE/PP 隔膜和负极极片(压实密度：1.6 g/cm³)一起卷绕成裸电芯，然后置入电池壳体中，注入电解液(EC:EMC 体积比为 3:7，LiPF₆ 为 1mol/L)，随之进行密封、化成等工序，最终得到锂离子电池。

25

2. 二次电池的循环测试

对锂离子电池进行循环寿命测试，具体测试方法如下：

将锂离子电池于 25℃ 下进行充放电，即先以 1C 的电流充电至 4.2V，然后再以 1C 的电流放电至 2.8V，记录下第一周的放电容量：

然后使电池进行 1C/1C 充放电循环 1000 周, 记录第 1000 周的电池放电容量, 将第 1000 周的放电容量除以第一周的放电容量, 得到第 1000 周的容量保有率; 并记录容量剩余 80% 时电池循环的周数。

表 1. 整平剂的结构对于负极复合集流体和电池性能的影响

实施例	整平剂结构式	整平剂含量 (mL/L)	负极复合集流体性能				电池性能	
			镀层粘接力 (N)	拉伸强度 (MPa)	延展率 (%)	80%容量电池 循环次数	1000 次循环后 容量保持率	
实施例 1-1	I	2.5	2.4	192	4.6	2292	91.0%	
实施例 1-2	II	2.5	2.4	186	4.6	2267	90.5%	
实施例 1-3	III	2.5	2.3	189	4.5	2255	90.4%	
实施例 1-4	IV	2.5	2.3	188	4.4	2221	90.3%	
实施例 1-5	V	2.5	2.3	190	4.6	2259	90.6%	
对比例 1-1	VI	2.5	1.3	168	1.5	1565	85.4%	
对比例 1-2	VII	2.5	1.1	166	1.4	1403	84.0%	
对比例 1-3	/	/	0.8	145	2.1	1325	82.2%	

表 2. 添加剂的种类和含量对于负极复合集流体和电池性能的影响

实施例	光亮剂		润湿剂		整平剂		负极复合集流体性能			电池性能	
	种类	含量 (mL/L)	种类	含量 (mL/L)	种类	含量 (mL/L)	镀层粘接力(N)	拉伸强度 (MPa)	延展率(%)	80%容量电 池循环次数	1000 次循环 后容量保持率
实施例 1-1	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	2.5	2.4	192	4.6	2292	91.0%
实施例 2-1	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	1	2.5	188	4.4	2262	90.6%
实施例 2-2	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	4	2.4	186	4.5	2185	90.1%
实施例 2-3	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	0.5	1.9	175	3.1	1978	88.6%
实施例 2-4	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	6	2.0	170	3.3	1935	87.7%
实施例 2-5	3-巯基丙烷磺酸钠	7	聚乙二醇	1.3	I	2.5	2.4	190	4.4	2258	90.5%
实施例 2-6	聚二硫二丙烷磺酸钠	7	聚丙二醇	1.3	I	2.5	2.3	185	4.5	2232	90.3%

表 3. 晶粒细化剂对于负极复合集流体和电池性能的影响

实施例	整平剂		晶粒细化剂		负极复合集流体性能				电池性能	
	种类	含量 (mL/L)	种类	含量 (mL/L)	镀层粘接力 (N)	拉伸强度 (MPa)	延展率 (%)	80%容量电 池循环次数	1000 次循环后容 量保持率	
实施例 1-1	I	2.5	/	/	2.4	192	4.6	2292	91.0%	
实施例 3-1	I	2.5	乙醛+乙二胺四乙酸	0.08	3.0	207	5.5	2318	91.9%	
实施例 3-2	I	2.5	乙醛+乙二胺四乙酸	0.01	2.7	198	5.0	2304	91.5%	
实施例 3-3	I	2.5	乙醛+乙二胺四乙酸	0.1	2.9	201	5.3	2313	91.8%	
实施例 3-4	I	2.5	乙醛	0.01	2.5	194	4.7	2296	91.2%	
实施例 3-5	I	2.5	乙醛	0.03	2.6	197	4.9	2301	91.4%	
实施例 3-6	I	2.5	乙醛	0.05	2.6	195	4.8	2299	91.3%	
实施例 3-7	I	2.5	乙二胺四乙酸	0.05	2.5	196	4.8	2298	91.3%	
实施例 3-8	I	2.5	乙二胺四乙酸	0.12	2.7	197	4.9	2302	91.4%	

根据表 1-表 3 可知，上述所有实施例的负极复合集流体的镀层粘结力、拉伸强度和延展率显著高于对比例，相应地，所有实施例对应的锂离子电池的循环性能也优于对比例。此外，对比图 1 和图 2 可知，由包含本申请所述结构整平剂的镀铜镀液得到的铜层的均匀性明显优于由传统 PCB 镀液制备得到的铜层。

综合比较实施例 1-1 至实施例 1-5，当镀铜镀液含有所述结构的整平剂时，由其得到的负极复合集流体的镀层粘结力均高于 2.3 N，拉伸强度均高于 186 MPa，延展率均高于 4.4%，并且包含负极复合集流体的锂离子电池的 80%容量电池循环次数均高于 2221，1000 次循环后容量保持率均高于 90.3%。

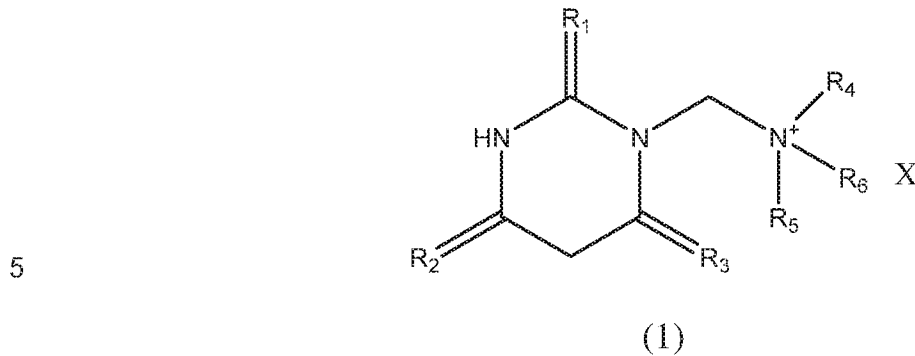
综合比较实施例 1-1 和实施例 2-1 至实施例 2-6，当镀铜镀液中整平剂的含量为 1-4 mL/L 时，由其制备的负极复合集流体的镀层粘结力、拉伸强度和延展率得到进一步改善。

综合比较实施例 1-1 和实施例 3-1 至实施例 3-8，当镀铜镀液中进一步含有晶粒细化剂时，由其制备的负极复合集流体的镀层粘结力、拉伸强度和延展率得到进一步改善，从而进一步改善了锂离子电池的循环性能。此外，由图 2 和图 3 可以看出，晶粒细化剂能够进一步改善所得铜层的均匀性。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权利要求书

1. 一种用于复合集流体的镀铜镀液，其特征在于，
包含通式(1)所示的整平剂



其中阴离子 X 为 F⁻、Cl⁻或 Br⁻；

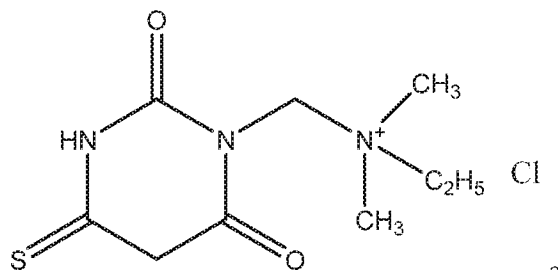
R₁、R₂和 R₃各自独立地选自 O 或 S；

R₄、R₅和 R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

2. 根据权利要求 1 所述的镀铜镀液，其特征在于，

R₄、R₅和 R₆各自独立地选自氢、取代或未取代的碳原子数为 1-6 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2-6 的烯基和取代或未取代的噻啶基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述整平剂为



4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
其还包含硫酸铜、硫酸、盐酸、光亮剂、润湿剂以及去离子水。

5. 根据权利要求 4 所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述光亮剂为含有二硫键、磺基或巯基的化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述光亮剂为聚二硫二丙烷磺酸钠和 3-巯基丙烷磺酸钠中的一种或两种。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
5 所述润湿剂为聚乙二醇和聚丙二醇中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述聚乙二醇的数均分子量为 4000-15000，所述聚丙二醇的数均
分子量为 5000-20000。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
10 其还包含晶粒细化剂。

10. 根据权利要求 9 所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述晶粒细化剂为乙醛和乙二胺四乙酸中的至少一种。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
每升镀铜镀液包含：硫酸铜 60-120 g/L，98%的硫酸 80-110 mL/L，
15 盐酸以氯离子计 40-90 ppm，光亮剂 2-12 mL/L，整平剂 1-4 mL/L，
润湿剂 0.5-2 mL/L，晶粒细化剂 0.01-0.2 mL/L，其余为去离子水。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述镀铜镀液适用的温度范围为 20-50℃，可选为 20-45℃，进一
步可选为 20-35℃。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
20 所述镀铜镀液适用的阴极电流密度为 1-20 A/dm²，可选为 1-15
A/dm²，进一步可选为 1-10 A/dm²。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
所述镀铜镀液适用的阳极电流密度为 0.5-3 A/dm²。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的镀铜镀液，其特征在于，
25 所述镀铜镀液的 pH 值为 0.5-4。

16. 一种负极复合集流体，其包括高分子材料基材和形成于所述
高分子材料基材两个表面的铜层，其特征在于，所述铜层由权利要求
1 至 15 中任一项所述的镀铜镀液通过电镀得到。

17. 一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 16 所述的负极复合集流体。

18. 一种电池模块，其特征在于，包括权利要求 17 所述的二次电池。

5 19. 一种电池包，其特征在于，包括权利要求 18 所述的电池模块。

20. 一种用电装置，其特征在于，包括选自权利要求 17 所述的二次电池、权利要求 18 所述的电池模块或权利要求 19 所述的电池包中的至少一种。

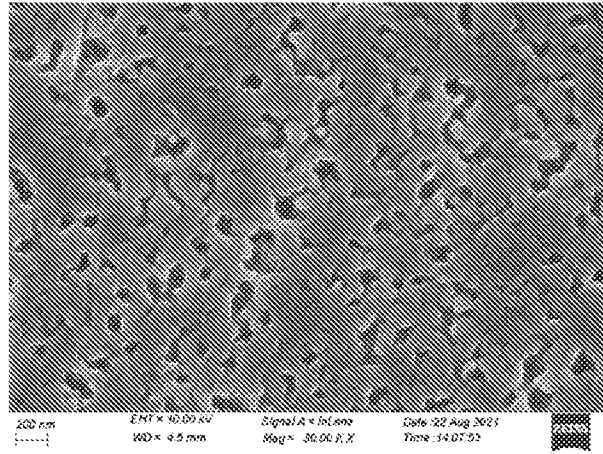


图 1

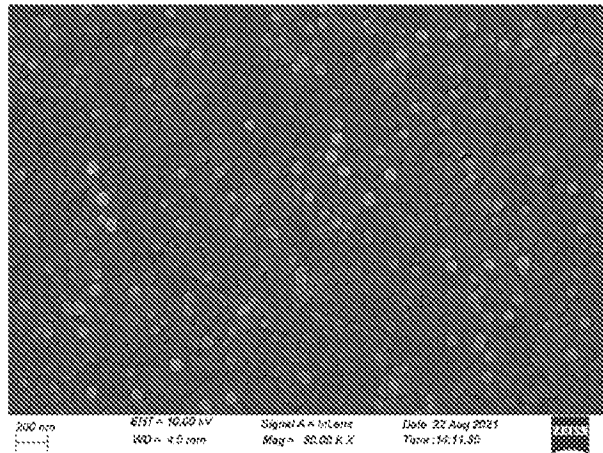


图 2

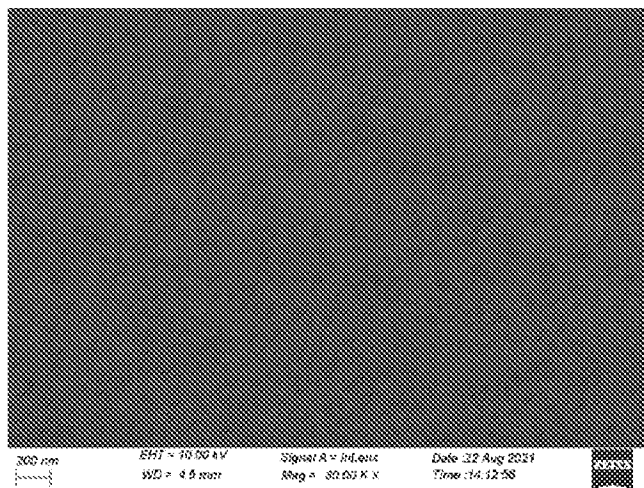


图 3

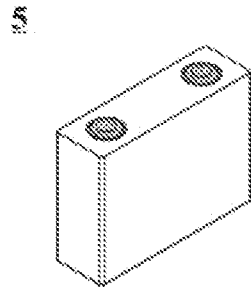


图 4

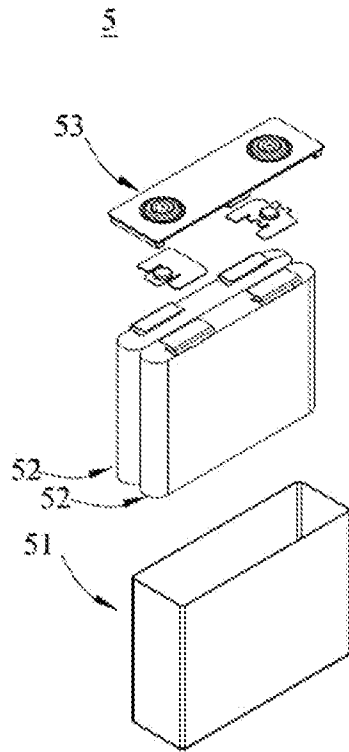


图 5

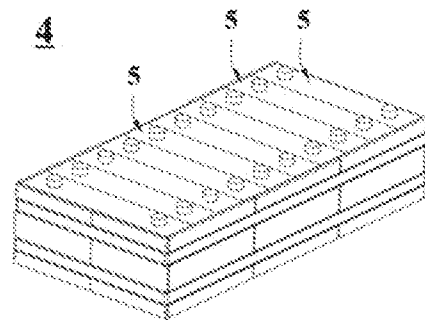


图 6

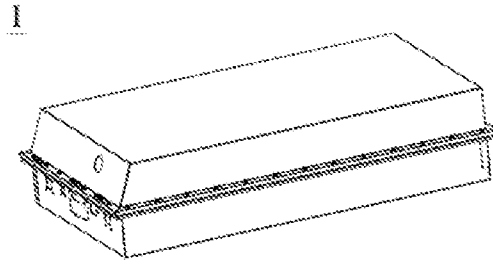


图 7

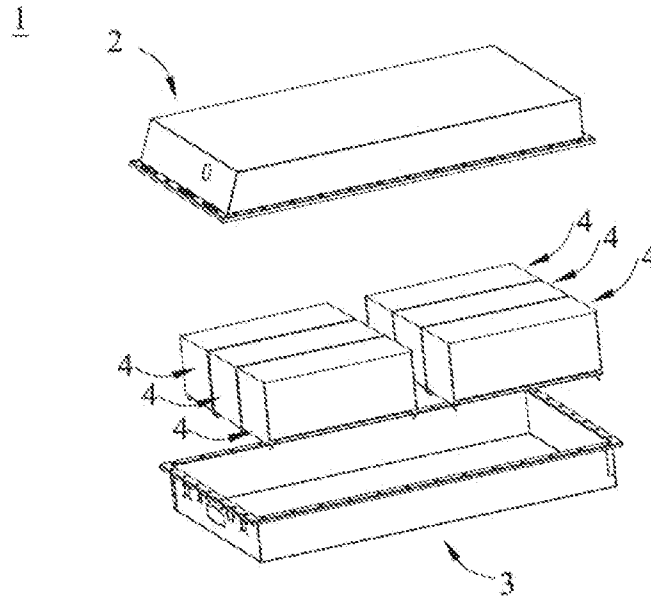


图 8

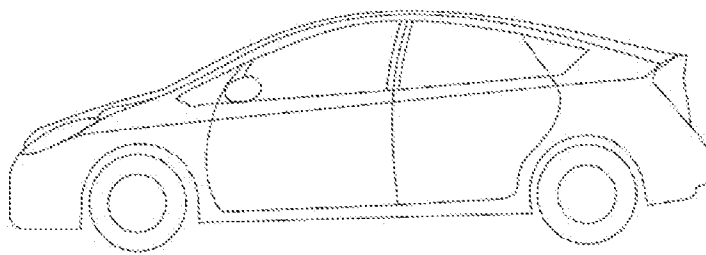


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/126433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25D 3/38(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) 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) STN; CNABS; VEN; CJFD; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; PATENTICS; 超星读秀 CHAOXINGDUXIU; 万方 WANFANG; ISI-Web of Science: 宁德时代新能源科技, 彭佳, 李铭领, 刘欣, 黄起森, 通式(1)的结构式, 集流体, 镀铜, 铜, 嘧啶三酮, 嘧啶, 巴比妥, 丙二酰脲, 整平剂, 平整剂, 匀平剂, 二次电池, 锂离子电池, 锂电, Cu, copper+, plat+, electroplat+, galvan+, electroly+, pyrimidinetrion+, pyrimidine, trion+, barbitur+, level+, batter+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2972572 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) 21 February 1961 (1961-02-21) description, column 11, embodiment IV	1-20
A	CN 107858716 A (GUANGZHOU MATEYS CHEMICALS CO., LTD.) 30 March 2018 (2018-03-30) entire document	1-20
A	CN 112680758 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 20 April 2021 (2021-04-20) entire document	1-20
A	CN 107217283 A (SHANGHAI SINYANG SEMICONDUCTOR MATERIALS CO., LTD.) 29 September 2017 (2017-09-29) entire document	1-20
A	US 2003111349 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 19 June 2003 (2003-06-19) entire document	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2021		Date of mailing of the international search report 28 December 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/126433

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105316715 A (SHANGHAI SINYANG SEMICONDUCTOR MATERIALS CO., LTD.) 10 February 2016 (2016-02-10) entire document	1-20
A	CN 101092724 A (FUZHOU UNIVERSITY) 26 December 2007 (2007-12-26) entire document	1-20
A	CN 104073845 A (ANHUI CHANGQING ELECTRONIC MACHINERY (GROUP) CO.,LTD.) 01 October 2014 (2014-10-01) entire document	1-20
A	JP S61253376 A (SHINKO ELECTRIC INDUSTRY CO.) 11 November 1986 (1986-11-11) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/126433

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2972572	A	21 February 1961	None			
CN	107858716	A	30 March 2018	None			
CN	112680758	A	20 April 2021	KR	20210045950	A	27 April 2021
				US	2021115581	A1	22 April 2021
				JP	2021066956	A	30 April 2021
				EP	3808877	A2	21 April 2021
				EP	3808877	A3	21 July 2021
				TW	202117091	A	01 May 2021
CN	107217283	A	29 September 2017	CN	107217283	B	16 November 2018
US	2003111349	A1	19 June 2003	AU	2002363056	A1	06 May 2003
				AU	2002363056	A8	17 November 2005
				WO	03035941	A2	01 May 2003
				WO	03035941	A3	18 August 2005
				US	7384533	B2	10 June 2008
CN	105316715	A	10 February 2016	CN	105316715	B	02 February 2018
CN	101092724	A	26 December 2007	None			
CN	104073845	A	01 October 2014	None			
JP	S61253376	A	11 November 1986	JP	H0465914	B2	21 October 1992

<p>A. 主题的分类</p> <p>C25D 3/38(2006.01) i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C25D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>STN;CNABS;VEN;CJFD;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;PATENTICS;超星读秀;万方;ISI-Web of Science: 宁德时代新能源科技, 彭佳, 李铭领, 刘欣, 黄起森, 通式(1)的结构式, 集流体, 镀铜, 铜, 噻啉三酮, 噻啉, 巴比妥, 丙二酰脲, 整平剂, 平整剂, 匀平剂, 二次电池, 锂离子电池, 锂电, Cu, copper+, plat+, electroplat+, galvan+, electroly+, pyrimidinetriion+, pyrimidine, triion+, barbitur+, level+, batter+</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2972572 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 1961年2月21日 (1961 - 02 - 21) 说明书第11栏实施例IV</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107858716 A (广州美迪斯新材料有限公司) 2018年3月30日 (2018 - 03 - 30) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112680758 A (罗门哈斯电子材料有限责任公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107217283 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2017年9月29日 (2017 - 09 - 29) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2003111349 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2003年6月19日 (2003 - 06 - 19) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105316715 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2016年2月10日 (2016 - 02 - 10) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101092724 A (福州大学) 2007年12月26日 (2007 - 12 - 26) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	US 2972572 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 1961年2月21日 (1961 - 02 - 21) 说明书第11栏实施例IV	1-20	A	CN 107858716 A (广州美迪斯新材料有限公司) 2018年3月30日 (2018 - 03 - 30) 全文	1-20	A	CN 112680758 A (罗门哈斯电子材料有限责任公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 全文	1-20	A	CN 107217283 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2017年9月29日 (2017 - 09 - 29) 全文	1-20	A	US 2003111349 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2003年6月19日 (2003 - 06 - 19) 全文	1-20	A	CN 105316715 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2016年2月10日 (2016 - 02 - 10) 全文	1-20	A	CN 101092724 A (福州大学) 2007年12月26日 (2007 - 12 - 26) 全文	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	US 2972572 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 1961年2月21日 (1961 - 02 - 21) 说明书第11栏实施例IV	1-20																								
A	CN 107858716 A (广州美迪斯新材料有限公司) 2018年3月30日 (2018 - 03 - 30) 全文	1-20																								
A	CN 112680758 A (罗门哈斯电子材料有限责任公司) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 全文	1-20																								
A	CN 107217283 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2017年9月29日 (2017 - 09 - 29) 全文	1-20																								
A	US 2003111349 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 2003年6月19日 (2003 - 06 - 19) 全文	1-20																								
A	CN 105316715 A (上海新阳半导体材料股份有限公司) 2016年2月10日 (2016 - 02 - 10) 全文	1-20																								
A	CN 101092724 A (福州大学) 2007年12月26日 (2007 - 12 - 26) 全文	1-20																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “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</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年12月17日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年12月28日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>刘子立</p> <p>电话号码 (86-512)88996975</p>																								

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
A	CN 104073845 A (安徽长青电子机械集团有限公司) 2014年10月1日 (2014 - 10 - 01) 全文	1-20
A	JP S61253376 A (SHINKO ELECTRIC IND CO) 1986年11月11日 (1986 - 11 - 11) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/126433

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)
US	2972572	A	1961年2月21日	无			
CN	107858716	A	2018年3月30日	无			
CN	112680758	A	2021年4月20日	KR	20210045950	A	2021年4月27日
				US	2021115581	A1	2021年4月22日
				JP	2021066956	A	2021年4月30日
				EP	3808877	A2	2021年4月21日
				EP	3808877	A3	2021年7月21日
				TW	202117091	A	2021年5月1日
CN	107217283	A	2017年9月29日	CN	107217283	B	2018年11月16日
US	2003111349	A1	2003年6月19日	AU	2002363056	A1	2003年5月6日
				AU	2002363056	A8	2005年11月17日
				WO	03035941	A2	2003年5月1日
				WO	03035941	A3	2005年8月18日
				US	7384533	B2	2008年6月10日
CN	105316715	A	2016年2月10日	CN	105316715	B	2018年2月2日
CN	101092724	A	2007年12月26日	无			
CN	104073845	A	2014年10月1日	无			
JP	S61253376	A	1986年11月11日	JP	H0465914	B2	1992年10月21日