

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7477707号

(P7477707)

(45)発行日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(24)登録日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 D 3/38 (2006.01)

C 2 5 D 3/38 1 0 1

H 0 1 M 4/66 (2006.01)

H 0 1 M 4/66 A

請求項の数 19 (全29頁)

(21)出願番号 特願2023-502963(P2023-502963)
 (86)(22)出願日 令和3年10月26日(2021.10.26)
 (65)公表番号 特表2023-547583(P2023-547583 A)
 (43)公表日 令和5年11月13日(2023.11.13)
 (86)国際出願番号 PCT/CN2021/126433
 (87)国際公開番号 WO2023/070319
 (87)国際公開日 令和5年5月4日(2023.5.4)
 審査請求日 令和5年1月16日(2023.1.16)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 513196256
 寧徳時代新能源科技股 分 有限公司
 Contemporary Amper
 ex Technology Co.,
 Limited
 中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮
 新港路2号
 No. 2, Xingang Road,
 Zhangwan Town, Jiao
 cheng District, Nin
 gde City, Fujian Pro
 vince, P. R. China 35
 2100
 (74)代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸

最終頁に続く

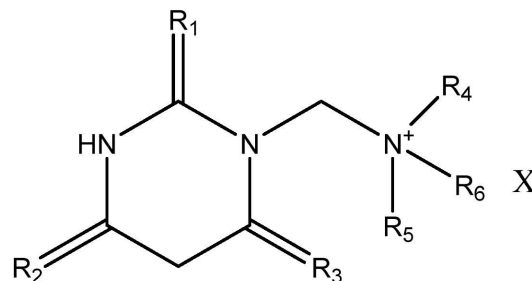
(54)【発明の名称】 銅めっき液及びそれにより製造された負極複合集電体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合集電体に用いられる銅めっき液であって、
 一般式(1)で表されるレベリング剤を含み

【化1】



10

ここで、アニオンXは、F⁻、Cl⁻又はBr⁻であり、

R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、O又はSから選択され、

R₄、R₅及びR₆は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアリール基及び置換又は無置換のヘテロアリール基から選択される、ことを特徴とする銅めっき液。

【請求項2】

R₄、R₅及びR₆は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換の炭素原子数が1~6

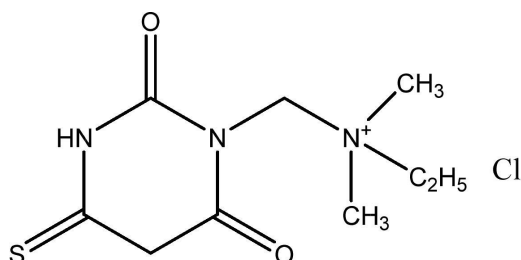
20

であるアルキル基、置換又は無置換の炭素原子数が 2 ~ 6 であるアルケニル基及び置換又は無置換のピリミジニル基から選択される、ことを特徴とする請求項 1 に記載の銅めっき液。

【請求項 3】

前記レベリング剤は、

【化 2】



10

である、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の銅めっき液。

【請求項 4】

硫酸銅、硫酸、塩酸、光沢剤、湿潤剤及び脱イオン水をさらに含む、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液。

【請求項 5】

前記光沢剤は、ジスルフィド結合、スルホン酸基又はメルカプト基を含む化合物である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の銅めっき液。

20

【請求項 6】

前記光沢剤は、ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウムと、3 -メルカプトプロパン - スルホン酸ナトリウムとのうちの一種又は二種である、ことを特徴とする請求項 5 に記載の銅めっき液。

【請求項 7】

前記湿潤剤は、ポリエチレングリコールと、ポリプロピレングリコールとのうちの少なくとも一つである、ことを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液。

【請求項 8】

前記ポリエチレングリコールの数平均分子量は、4 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であり、前記ポリプロピレングリコールの数平均分子量は、5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 である、ことを特徴とする請求項 7 に記載の銅めっき液。

30

【請求項 9】

結晶粒微細化剤をさらに含む、ことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液。

【請求項 10】

前記結晶粒微細化剤は、アセトアルデヒドと、エチレンジアミン四酢酸とのうちの少なくとも一つである、ことを特徴とする請求項 9 に記載の銅めっき液。

【請求項 11】

1 リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅 6 0 ~ 1 2 0 g / L、9 8 % の硫酸 8 0 ~ 1 1 0 m L / L、塩化物イオン換算での塩酸 4 0 ~ 9 0 p p m、光沢剤 2 ~ 1 2 m L / L、レベリング剤 1 ~ 4 m L / L、湿潤剤 0 . 5 ~ 2 m L / L、結晶粒微細化剤 0 . 0 1 ~ 0 . 2 m L / L を含み、残りは、脱イオン水である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液。

40

【請求項 12】

前記銅めっき液の pH 値は、0 . 5 ~ 4 である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液。

【請求項 13】

高分子材料基材と、前記高分子材料基材の二つの表面に形成された銅層とを含む負極複合集電体の製造方法であって、請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液から

50

電気めっきにより前記銅層を得る、ことを特徴とする負極複合集電体の製造方法。

【請求項 1 4】

前記銅めっき液が適用可能な温度範囲は、20～50 である、ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

前記銅めっき液が適用可能な陰極電流密度は、1～20 A/dm²である、ことを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

前記銅めっき液が適用可能な陽極電流密度は、0.5～3 A/dm²である、ことを特徴とする請求項 1 3～1 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

10

【請求項 1 7】

二次電池の製造における請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液の使用。

【請求項 1 8】

電池モジュールの製造における請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液の使用。

【請求項 1 9】

電池パックの製造における請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載の銅めっき液の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、リチウム電池技術分野に関し、特に銅めっき液及びそれにより製造された負極複合集電体、二次電池、電池モジュール、電池パックと電力消費装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン電池の応用範囲がますます広くなるにつれて、リチウムイオン電池は、水力、火力、風力と太陽光発電所などのエネルギー蓄積電源システム、及び電動工具、電動自転車、電動バイク、電気自動車、軍用機器、航空・宇宙飛行など多くの分野で広く応用されている。リチウムイオン電池は、大きな発展を遂げているため、そのエネルギー密度、サイクル性能、安全性能などに対してより高い要求が出されている。特に、複合集電体を用いた場合、リチウムイオン電池の安全性能とサイクル性能は、速やかな改善が望まれる。

30

【発明の概要】

【0003】

本出願は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、銅めっき液を提供し、それにより製造された負極複合集電体が優れためっき層粘着力及び高い引張強度と伸び率を持たせることを目的とする。

【0004】

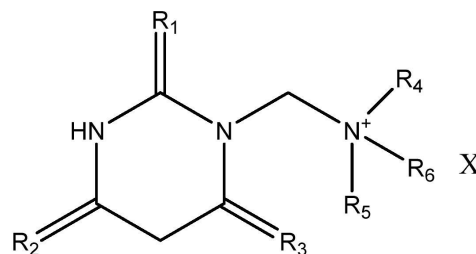
上記目的を達成するために、本出願は、銅めっき液及びそれにより製造された負極複合集電体、二次電池、電池モジュール、電池パックと電力消費装置を提供する。

【0005】

本出願の第一の方面によれば、複合集電体に用いられる銅めっき液を提供する。この銅めっき液は、一般式(1)で表されるレベリング剤を含み、

40

【化 1】



式(1)

50

ここで、アニオンXは、 F^- 、 Cl^- 又は Br^- であり、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、O又はSから選択され、

R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアリール基及び置換又は無置換のヘテロアリール基から選択される。

【0006】

本出願の銅めっき液は、特定構造のレベリング剤を含み、前記レベリング剤は、比較的低いエネルギー準位差と比較的高い双極子モーメントとを有し、電気めっき過程において、銅の表面に吸着し、陰極ポテンシャルと電荷移動抵抗の両方を増加させ、銅の表面堆積を抑制し、電気めっき銅層をより均一にすることによって、それにより製造された複合集電体に、優れためっき層粘着力、及び高い引張強度と伸び率を持たせ、さらにリチウムイオン電池のサイクル性能を改善することができる。

10

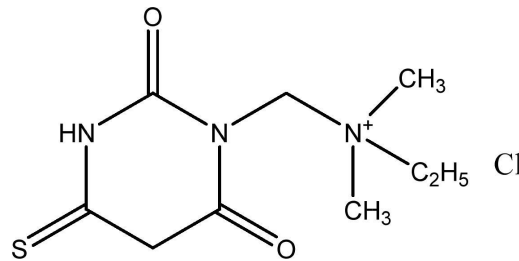
【0007】

任意の実施の形態では、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換の炭素原子数が1～6であるアルキル基、置換又は無置換の炭素原子数が2～6であるアルケニル基及び置換又は無置換のピリミジニル基から選択される。

【0008】

任意の実施の形態では、前記レベリング剤は、

【化2】



20

である。

【0009】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液は、硫酸銅、硫酸、塩酸、光沢剤、湿潤剤及び脱イオン水をさらに含む。

30

【0010】

任意の実施の形態では、前記光沢剤は、ジスルフィド結合、スルホン酸基又はメルカプト基を含む化合物である。

【0011】

任意の実施の形態では、前記光沢剤は、ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウムと、3-メルカプトプロパン-スルホン酸ナトリウムとのうちの一種又は二種である。

【0012】

任意の実施の形態では、前記湿潤剤は、ポリエチレングリコールと、ポリプロピレングリコールとのうちの少なくとも一つである。

40

【0013】

任意の実施の形態では、前記ポリエチレングリコールの数平均分子量は、4000～15000であり、前記ポリプロピレングリコールの数平均分子量は、5000～20000である。湿潤剤の分子量を所定の範囲内に制御する場合、陰極表面に緻密なブロッキング層を形成することができ、それによって銅の迅速な堆積を抑制することができる。

【0014】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液は、結晶粒微細化剤をさらに含む。前記銅めっき液が結晶粒微細化剤をさらに含む場合、銅結晶粒をより微細化にすることができる。

【0015】

任意の実施の形態では、前記結晶粒微細化剤は、アセトアルデヒドと、エチレンジアミ

50

ン四酢酸 (E D T A) とのうちの少なくとも一つである。

【 0 0 1 6 】

任意の実施の形態では、1リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅 60 ~ 120 g / L、98%の硫酸 80 ~ 110 mL / L、塩化物イオン換算での塩酸 40 ~ 90 ppm、光沢剤 2 ~ 12 mL / L、レベリング剤 1 ~ 4 mL / L、湿潤剤 0.5 ~ 2 mL / L、結晶粒微細化剤 0.01 ~ 0.2 mL / Lを含み、残りは、脱イオン水である。各成分の具体的な含有量を所定の範囲内に制御する場合、めっき層の均一性をさらに改善することができる。

【 0 0 1 7 】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な温度範囲は、20 ~ 50、選択的に、20 ~ 45、さらに選択的に、20 ~ 35である。温度を所定の範囲内に制御する場合、有機添加剤の活性をより有効に発揮させることができる。

10

【 0 0 1 8 】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な陰極電流密度は、1 ~ 20 A / dm²、選択的に、1 ~ 15 A / dm²、さらに選択的に、1 ~ 10 A / dm²である。陰極電流密度を所定の範囲内に制御する場合、得られるめっき層を緻密にすることができる。

【 0 0 1 9 】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な陽極電流密度は、0.5 ~ 3 A / dm²である。陽極電流密度を所定の範囲内に制御する場合、得られるめっき層の光沢度と平坦度をさらに改善することができる。

20

【 0 0 2 0 】

任意の実施の形態では、前記銅めっき液のpH値は、0.5 ~ 4である。pHを所定の範囲内に制御する場合、めっき液のめっき付きまわり性と陽極溶解性能を改善することができる。

【 0 0 2 1 】

本出願の第二の方面によれば、高分子材料基材と、前記高分子材料基材の二つの表面に形成された銅層とを含む負極複合集電体をさらに提供する。前記銅層は、本出願の第一の方面の銅めっき液から電気めっきにより得られる。

【 0 0 2 2 】

本出願の第三の方面によれば、本出願の第二の方面の負極複合集電体を含む二次電池を提供する。

30

【 0 0 2 3 】

本出願の第四の方面によれば、本出願の第三の方面の二次電池を含む電池モジュールを提供する。

【 0 0 2 4 】

本出願の第五の方面によれば、本出願の第四の方面の電池モジュールを含む電池パックを提供する。

【 0 0 2 5 】

本出願の第六の方面によれば、本出願の第三の方面の二次電池、本出願の第四の方面の電池モジュール又は本出願の第五の方面の電池パックから選択される少なくとも一つを含む電力消費装置を提供する。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 従来の P C B めっき液から製造された銅層の走査型電子顕微鏡 (S E M) 図である。

【 図 2 】 本出願の実施例 1 - 1 から製造された銅層の S E M 図である。

【 図 3 】 本出願の実施例 3 - 1 から製造された銅層の S E M 図である。

【 図 4 】 本出願の一実施の形態の二次電池の概略図である。

【 図 5 】 図 4 に示す本出願の一実施の形態の二次電池の分解図である。

【 図 6 】 本出願の一実施の形態の電池モジュールの概略図である。

50

【図 7】本出願の一実施の形態の電池パックの概略図である。

【図 8】図 7 に示す本出願の一実施の形態の電池パックの分解図である。

【図 9】本出願の一実施の形態の二次電池が電源として用いられる電力消費装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下では、添付図面を適当に参照しながら、本出願の銅めっき液及びそれにより製造された負極複合集電体、二次電池、電池モジュール、電池パックと電力消費装置の実施の形態について詳細に説明する。しかし、必要のない詳細な説明を省略する場合がある。例えば、周知の事項に対する詳細な説明、実際に同じである構造に対する重複説明を省略する
10

【0028】

本出願に開示される「範囲」は、下限及び上限の形式で限定され、所定範囲は、特定の範囲の境界を限定する 1 つの下限と 1 つの上限を選定することによって限定される。このように限定される範囲は、端値を含んでもよく含まなくてもよく、そして任意に組み合わせてもよく、即ち、任意の下限と任意の上限とを組み合わせるとして 1 つの範囲を形成してよい。例えば、特定のパラメータに対して 60 ~ 120 と 80 ~ 110 の範囲がリストアップされた場合、60 ~ 110 と 80 ~ 120 の範囲として理解されることも想定できること
20

である。なお、リストアップされた最小範囲値が 1 と 2 で、かつリストアップされた最大範囲値が 3、4 と 5 である場合、1 ~ 3、1 ~ 4、1 ~ 5、2 ~ 3、2 ~ 4 と 2 ~ 5 の範囲の全ては想定できるものである。本出願において、別段の記載がない限り、数値範囲「 $a \sim b$ 」は、 a ないし b の間の任意の実数の組み合わせを表す省略表現であり、ここで、 a と b はいずれも実数である。例えば、数値範囲「0 ~ 5」は、本明細書で「0 ~ 5」の間の全ての実数がリストアップされていることを意味し、「0 ~ 5」は、これら数値の組み合わせの省略表示にすぎない。また、あるパラメータ 2 の整数であると記述している場合、このパラメータは、例えば、整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 などであることを開示していることに相当する。
30

【0029】

特に説明されていない限り、本出願の全ての実施の形態及び選択可能な実施の形態は、互いに組み合わせるとして新たな技術案を形成してもよい。

【0030】

特に説明されていない限り、本出願の全ての技術的特徴及び選択可能な技術的特徴は、互いに組み合わせるとして新たな技術案を形成してもよい。

【0031】

特に説明されていない限り、本出願の全てのステップは、順次行われてもよく、ランダムに行われてもよく、好ましくは、順次行われる。例えば、前記方法がステップ (a) と (b) とを含むことは、前記方法が順次行われるステップ (a) と (b) とを含んでもよく、順次行われるステップ (b) と (a) とを含んでもよいことを表す。例えば、以上で言及した前記方法がステップ (c) をさらに含んでもよいことは、ステップ (c) が任意の順で前記方法に追加されてもよいことを表し、例えば、前記方法は、ステップ (a)、(b) と (c) を含んでもよく、ステップ (a)、(c) と (b) を含んでもよく、ステップ (c)、(a) と (b) などを含んでもよい。
40

【0032】

特に説明されていない限り、本出願で言及した「含む」と「包含」は、開放型を表し、閉鎖型であってもよい。例えば、前記「含む」と「包含」は、リストアップされていない他の成分をさらに含み又は包含してもよく、リストアップされた成分のみを含み又は包含してもよいことを表してもよい。
50

【0033】

特に説明されていない限り、本出願において、用語「又は」は包括的である。例えば、「A又はB」という語句は、「A、B、又はAとBの両方」を表す。より具体的には、Aが真であり（又は存在し）かつBが偽である（又は存在しない）条件と、Aが偽である（又は存在しない）がBが真である（又は存在する）条件と、また、AとBが共に真（又は存在する）である条件のいずれかも「A又はB」を満たしている。

【0034】

めっき液の配合は、従来からPCB業界に適用されてきたが、その解決される主な問題は、穴埋め問題であり、それから得られるめっき層の厚さは、一般に数十ミクロンである。複合集電体の製造過程でも電気めっきを用いる必要があるが、従来の電気めっき業界と異なるのは、複合集電体の製造は、金属表面に電気めっきするのではなく、金属下地を有する高分子層上で行われ、そしてそれから得られるめっき層の厚さが約1ミクロンであることである。複合集電体の電気めっき過程は、高い縦横比が求められる必要がなく、優れためっき層粘着力及び需要を満たす引張強度と伸び率が求められている。そのため、複合集電体の製造過程において、従来の業界のめっき液配合は、適用できない。

10

【0035】

本発明者らが行なった多くの実験から、銅めっき液に特定のレベリング剤を含む場合、負極複合集電体めっき層表面の均一性を改善することができ、それによって負極複合集電体のめっき層の粘着力及び引張強度と伸び率を改善し、リチウムイオン電池のサイクル性能をさらに改善することが分かった。

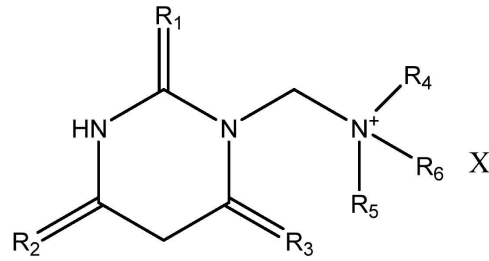
20

【0036】

銅めっき液

本出願の一実施の形態では、本出願は、複合集電体に用いられる銅めっき液を提案する。この銅めっき液は、一般式(1)で表されるレベリング剤を含み、

【化3】



30

ここで、アニオンXは、F⁻、Cl⁻又はBr⁻であり、

R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、O又はSから選択され、

R₄、R₅及びR₆は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアリール基及び置換又は無置換のヘテロアリール基から選択される。

【0037】

本出願は、銅めっき液に特定構造を有するレベリング剤を添加し、前記レベリング剤は、比較的低いエネルギー準位差と比較的高い双極子モーメントとを有し、電気めっき過程において、銅の表面に吸着し、陰極ポテンシャルと電荷移動抵抗の両方を増加させ、銅の表面堆積を抑制し、電気めっき銅層をより均一にすることによって、それにより製造された複合集電体が、優れためっき層粘着力、及び高い引張強度と伸び率を持たせることができる。

40

【0038】

前記レベリング剤の分子構造は、主に、二つの部分、即ち、左側のピリミジン環構造と、右側のN⁺イオン構造とからなる。電気めっき過程において、ピリミジン環構造は、銅表面に平行に吸着され、電気化学反応を行う有効面積が減少し、銅の表面堆積速度が遅くなり、それによって堆積層を均一にする。N⁺イオン構造は、強酸溶液に強い正電性を持

50

ち、電界作用で、電流密度が比較的大きい領域に吸着しやすく、それによって電流密度が比較的大きい領域 Cu^{2+} の堆積速度を低下させ、さらに堆積銅層を均一にする。

【0039】

いくつかの実施の形態では、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換の炭素原子数が 1 ~ 6 であるアルキル基、置換又は無置換の炭素原子数が 2 ~ 6 であるアルケニル基及び置換又は無置換のピリミジニル基から選択される。

【0040】

いくつかの実施の形態では、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、置換又は無置換の炭素原子数が 1 ~ 4 であるアルキル基、置換又は無置換の炭素原子数が 2 ~ 4 であるアルケニル基から選択される。

10

【0041】

いくつかの実施の形態では、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、フェニル基とピリミジニル基から選択される。

【0042】

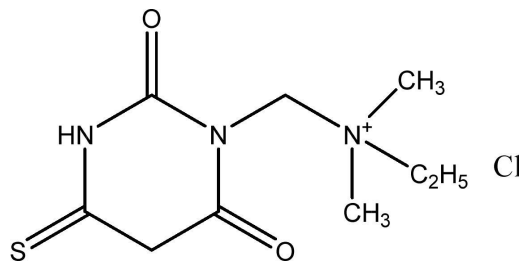
いくつかの実施の形態では、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基とピリミジニル基から選択される。

【0043】

いくつかの実施の形態では、前記レベリング剤は、

【化4】

20



である。

【0044】

いくつかの実施案では、銅めっき液における前記レベリング剤の含有量は、1 ~ 4 mL / L である。

30

【0045】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液は、硫酸銅、硫酸、塩酸、光沢剤、湿潤剤及び脱イオン水をさらに含む。

【0046】

硫酸の主な役割は、めっき液の抵抗を下げ、導電性を高め、銅塩の加水分解を防止するとともに、めっき液のめっき付きまわり性と陽極溶解の性能を改善することである。硫酸銅の主な役割は、導電及び銅イオンの提供である。塩化物イオンの主な役割は、陽極溶解を助けるとともに、陰極の結晶化を協力することである。光沢剤の主な役割は、主に凹陥部に作用して核形成を増加させる。湿潤剤は、めっき層表面に吸着し、表面抵抗を増加させ、銅の急速な成長を抑制する。

40

【0047】

いくつかの実施の形態では、前記光沢剤は、ジスルフィド結合、スルホン酸基又はメルカプト基を含む化合物である。

【0048】

いくつかの実施の形態では、前記光沢剤は、ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウムと、3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウムとのうちの一種又は二種である。

【0049】

いくつかの実施の形態では、前記湿潤剤は、ポリエチレングリコールと、ポリプロピレ

50

ングリコールとのうちの少なくとも一つである。

【0050】

いくつかの実施の形態では、前記ポリエチレングリコールの数平均分子量は、4000～15000であり、前記ポリプロピレングリコールの数平均分子量は、5000～20000である。

【0051】

湿潤剤の分子量を所定の範囲内に制御する場合、陰極表面に緻密なブロッキング層を形成することができ、それによって銅の迅速な堆積を抑制することができる。湿潤剤の分子量が小さすぎると、陰極表面に緻密なブロッキング層を形成できず、銅の堆積を抑制できず、分子量が大きすぎると、溶解度が低下し、めっき液にミセルを形成するおそれがあり、濡れ性を低下させる。

10

【0052】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液は、結晶粒微細化剤をさらに含む。

【0053】

結晶粒微細化剤の主な役割は、銅イオンの小電流での堆積を増加させ、硫酸でエッチングされることを防止するとともに、堆積した銅結晶粒をより微細化にすることである。

【0054】

いくつかの実施の形態では、前記結晶粒微細化剤は、アセトアルデヒドと、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)とのうちの少なくとも一つである。

【0055】

いくつかの実施の形態では、1リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅60～120g/L、98%の硫酸80～110mL/L、塩化物イオン換算での塩酸40～90ppm、光沢剤2～12mL/L、レベリング剤1～4mL/L、湿潤剤0.5～2mL/L、結晶粒微細化剤0.01～0.2mL/Lを含み、残りは、脱イオン水である。

20

【0056】

各成分の具体的な含有量を所定の範囲内に制御する場合、めっき層の均一性をさらに改善することができる。硫酸の濃度が高すぎると、 Cu^{2+} の移動度を低下させ、めっき層の伸び率を低下させ、濃度が低すぎると、溶液導電性が悪く、めっき液分散能力が悪い。硫酸銅の濃度が高すぎると、めっき液のレベリング性が低下し、堆積速度が速すぎ、生成した粒子が大きく、めっき層の均一性に影響を与え、濃度が低すぎると、めっき液の被覆能力も分散能力も向上するが、銅めっき層の光沢度と平坦度が低下し、堆積速度が遅く、且つ高電流密度電気めっき時にも焦げが生じるおそれがある。塩化物イオンが高すぎると、陽極不動態化を招き、陰極上に白色膜が発生し、且つ大量の気泡が放出し、電極効率が低下し、濃度が低すぎると、めっき層光沢がなくなり、且つ階段状の粗いめっき層となり、ピンホールや焦げが生じやすい。

30

【0057】

いくつかの実施の形態では、前記結晶粒微細化剤は、アセトアルデヒドである。

【0058】

いくつかの実施の形態では、1リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅60～120g/L、98%の硫酸80～110mL/L、塩化物イオン換算での塩酸40～90ppm、光沢剤2～12mL/L、レベリング剤1～4mL/L、湿潤剤0.5～2mL/L、アセトアルデヒド0.01～0.05mL/Lを含み、残りは、脱イオン水である。

40

【0059】

いくつかの実施の形態では、前記結晶粒微細化剤は、エチレンジアミン四酢酸である。

【0060】

いくつかの実施の形態では、1リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅60～120g/L、98%の硫酸80～110mL/L、塩化物イオン換算での塩酸40～90ppm、光沢剤2～10mL/L、レベリング剤1～4mL/L、湿潤剤0.5～2mL/L、エチレンジアミン四酢酸0.05～0.2mL/Lを含み、残りは、脱イオン水である。

【0061】

50

いくつかの実施の形態では、前記結晶粒微細化剤は、アセトアルデヒドとエチレンジアミン四酢酸である。

【0062】

いくつかの実施の形態では、1リットルあたりの銅めっき液には、硫酸銅60～120 g/L、98%の硫酸80～110 mL/L、塩化物イオン換算での塩酸40～90 ppm、光沢剤2～12 mL/L、レベリング剤1～4 mL/L、湿潤剤0.5～2 mL/L、アセトアルデヒドとエチレンジアミン四酢酸0.01～0.1 mL/Lを含み、残りは、脱イオン水である。

【0063】

いくつかの実施の形態では、アセトアルデヒドとエチレンジアミン四酢酸との体積比は、2：1である。

10

【0064】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な温度範囲は、20～50、選択的に、20～45、さらに選択的に、20～35である。

【0065】

銅めっき液の使用温度が低すぎると、有機添加剤の反応活性に影響を与え、銅イオンの移動及び堆積速度の低下を招き、温度が高すぎると、有機物が分解しやすくなり、失効又は作用の低下を招く。

【0066】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な陰極電流密度は、1～20 A/dm²、選択的に、1～15 A/dm²、さらに選択的に、1～10 A/dm²である。

20

【0067】

陰極電流密度を所定の範囲内に制御する場合、得られるめっき層を緻密にすることができる。陰極電流密度が大すぎると、めっき層が黒ずんだり焦げたりし、陰極電流密度が小さすぎると、めっき層の結晶粒が粗大化し、さらにはめっき層を堆積することができない。

【0068】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液が適用可能な陽極電流密度は、0.5～3 A/dm²である。

【0069】

陽極電流密度を所定の範囲内に制御する場合、得られるめっき層の光沢度と平坦度をさらに改善することができる。陽極電流密度が高すぎると、電解生成した銅イオンが堆積した銅イオンより大きく、槽液における銅含有量が絶えず上昇し、添加剤の消耗がますます激しく、槽液における銅粉と陽極スライムが増加し、陽極の利用率が低下し、めっき層にバリと粗大欠陥が極めて発生しやすく、電流密度が低すぎると、銅含有量が絶えず低下し、めっき層の光沢度と平坦度に影響を与える。

30

【0070】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液のpH値は、0.5～4である。

【0071】

pHを所定の範囲内に制御する場合、めっき液のめっき付きまわり性と陽極溶解性能を改善することができる。

40

【0072】

いくつかの実施の形態では、前記銅めっき液の製造方法は、以下のステップを含み、

1. 脱イオン水を容器に加え、添加量は、必要な脱イオン水の体積の2/3である；
2. 攪拌で、濃硫酸を配合割合で加え、攪拌中に液体温度を50以下に維持し、1h静置し、液体温度が30以下になるまで冷却する；
3. 硫酸銅を配合割合で加え、完全に溶解するまで攪拌する；
4. 攪拌で、塩酸、光沢剤、レベリング剤、湿潤剤、結晶粒微細化剤を配合割合で加える；
5. 残りの1/3体積の脱イオン水を加えて均一に攪拌し、前記銅めっき液を得る。

【0073】

50

本出願の一実施の形態では、高分子材料基材と、前記高分子材料基材の二つの表面に形成された銅層とを含む負極複合集電体を提供する。前記銅層は、本出願の第一の方面の銅めっき液から電気めっきにより得られる。

【0074】

いくつかの実施の形態では、前記高分子材料基材は、ポリアミド、ポリエステルテレフタレート、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンゴム、ポリカーボネートから選択される。

10

【0075】

いくつかの実施の形態では、前記銅層の厚さは、2 ~ 12 μm である。

【0076】

いくつかの実施の形態では、前記めっき層の製造方法は、高分子材料PVD下地基材を陰極とし、リン銅を陽極とし、本出願の第一の方面の銅めっき液を含む電気めっき槽に置いて直流電気めっきを行うことを含む。

【0077】

いくつかの実施の形態では、前記PVD下地基材の製造方法は、物理気相堆積(PVD)方法を用いて、高分子材料基材の表面に銅層をめっきすることを含む。

【0078】

いくつかの実施の形態では、前記PVD方法は、蒸発法と、スパッタ法とのうちの少なくとも一つであることが好ましい。

20

【0079】

いくつかの実施の形態では、電気めっき過程において、温度は、20 ~ 50、選択的に、20 ~ 45、さらに選択的に、20 ~ 35である。

【0080】

いくつかの実施の形態では、電気めっき過程において、陰極電流密度は、1 ~ 20 A / dm^2 、選択的に、1 ~ 15 A / dm^2 、さらに選択的に、1 ~ 10 A / dm^2 である。

【0081】

いくつかの実施の形態では、電気めっき過程において、陽極電流密度は、0.5 ~ 3 A / dm^2 である。

30

【0082】

いくつかの実施の形態では、電気めっきの時間は、1 ~ 5 minである。

【0083】

また以下では、添付図面を適当に参照しながら、本出願の二次電池、電池モジュール、電池パックと電力消費装置を説明する。

【0084】

本出願の一実施の形態では、二次電池を提供する。

【0085】

二次電池は、一般的には、正極極板と、負極極板と、電解質とセパレータとを含む。電池の充放電過程において、活性イオンは、正極極板と負極極板との間で往復して吸蔵及び脱出する。電解質は、正極極板と負極極板との間でイオンを伝導する役割を果たす。セパレータは、正極極板と負極極板との間に設けられ、主に正負極の短絡を防止する作用を奏するとともに、イオンを通過させることができる。

40

【0086】

[正極極板]

正極極板は、正極集電体と、正極集電体の少なくとも一方の表面に設けられた正極膜層とを含み、前記正極膜層は、正極活物質を含む。

【0087】

例として、正極集電体は、その自体の厚さ方向において対向する二つの表面を有し、正

50

極膜層は、正極集電体の対向する二つの表面のいずれか一つ又は両者上に設けられている。

【0088】

いくつかの実施の形態では、前記正極集電体は、金属箔シート又は複合集電体を採用してもよい。例えば、金属箔シートとして、アルミニウム箔を採用してもよい。複合集電体は、高分子材料基層と高分子材料基材の少なくとも一つの表面上に形成された金属層とを含んでもよい。複合集電体は、金属材料（アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銀及び銀合金など）を高分子材料基材（例えばポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）などの基材）上に形成することによって形成されてもよい。

10

【0089】

いくつかの実施の形態では、正極活物質は、電池に用いられる当技術分野で既知の正極活物質を採用してもよい。例として、正極活物質は、オリビン構造のリチウム含有リン酸塩、リチウム遷移金属酸化物及びそれらのそれぞれの変性化合物のうちの少なくとも一つを含んでもよいが、本出願では、これらの材料に限定されなく、電池正極活物質として使用可能な他の従来の材料を使用してもよい。これらの正極活物質は、一種のみを単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。ここで、リチウム遷移金属酸化物の例としては、リチウムコバルト酸化物（例えば LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（例えば LiNiO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（例えば LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （NCM₃₃₃と略称されてもよい））、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （NCM₅₂₃と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （NCM₂₁₁と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （NCM₆₂₂と略称されてもよい）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （NCM₈₁₁と略称されてもよい）、リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及びそれらの変性化合物などのうちの少なくとも一つを含んでもよいが、それらに限らない。オリビン構造のリチウム含有リン酸塩の例としては、リン酸鉄リチウム（例えば LiFePO_4 （LFPと略称されてもよい））、リン酸鉄リチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガンリチウム（例えば LiMnPO_4 ）、リン酸マンガンリチウムと炭素との複合材料、リン酸マンガン鉄リチウム、リン酸マンガン鉄リチウムと炭素との複合材料のうちの少なくとも一つを含んでもよいが、それらに限らない。

20

30

【0090】

いくつかの実施の形態では、正極膜層は、選択的に、接着剤をさらに含む。例として、前記接着剤は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン - プロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン三元共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びフッ素含有アクリレート樹脂のうちの少なくとも一つを含んでもよい。

40

【0091】

いくつかの実施の形態では、正極膜層は、選択的に、導電剤をさらに含む。例として、前記導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンナノファイバーのうちの少なくとも一つを含んでもよい。

【0092】

いくつかの実施の形態では、以下の方式によって正極極板を製造することができる。上記正極極板を製造するための成分、例えば正極活物質、導電剤、接着剤と任意の他の成分を溶媒（例えばN-メチルピロリドン）に分散させて正極スラリーを形成し、正極スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥、冷間加圧などの工程を経て、正極極板を得ることがで

50

きる。

【0093】

[負極極板]

負極極板は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面に設けられた負極膜層とを含み、前記負極集電体は、本出願の第二の方面の負極複合集電体であり、前記負極膜層は、負極活物質を含む。

【0094】

例として、負極集電体は、その自体の厚さ方向において対向する二つの表面を有し、負極膜層は、負極集電体の対向する二つの表面のいずれか一つ又は両者上に設けられている。

【0095】

いくつかの実施の形態では、負極活物質は、電池に用いられる当技術分野で既知の負極活物質を採用してもよい。例として、負極活物質は、人造グラファイト、天然グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボン、ケイ素系材料、スズ系材料とチタン酸リチウムなどのうちの少なくとも一つを含んでもよい。前記ケイ素系材料は、シリコン単体、シリコン酸化物、シリコン炭素複合体、シリコン窒素複合体及びシリコン合金のうちの少なくとも一つから選択されてもよい。前記スズ系材料は、スズ単体、スズ酸化物及びスズ合金のうちの少なくとも一つから選択されてもよい。しかし、本出願では、これらの材料に限定されなく、電池負極活物質に用いることができる他の従来の材料を使用してもよい。これらの負極活物質は、一種のみを単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0096】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、選択的に、接着剤をさらに含む。前記接着剤は、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸ナトリウム(PAAS)、ポリアクリルアミド(PAM)、ポリビニルアルコール(PVA)、アルギン酸ナトリウム(SA)、ポリメタクリル酸メチル(PMAA)及びカルボキシメチルキトサン(CMCS)のうちの少なくとも一つから選択されてもよい。

【0097】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、選択的に、導電剤をさらに含む。導電剤は、超伝導カーボン、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンドット、カーボンナノチューブ、グラフェン及びカーボンナノファイバーのうちの少なくとも一つから選択されてもよい。

【0098】

いくつかの実施の形態では、負極膜層は、選択的に、他の助剤、例えば増稠剤(例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na))などをさらに含む。

【0099】

いくつかの実施の形態では、以下の方式によって負極極板を製造することができる。上記負極極板を製造するための成分、例えば負極活物質、導電剤、接着剤と任意の他の成分を溶媒(例えば脱イオン水)に分散させて負極スラリーを形成し、負極スラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥、冷間加圧などの工程を経て、負極極板を得ることができる。

【0100】

[電解質]

電解質は、正極極板と負極極板との間でイオンを伝導する役割を果たす。本出願は、電解質の種類を具体的に限定せず、需要に応じて選択することができる。例えば、電解質は、液状、ゲル状又は全固体状であってもよい。

【0101】

いくつかの実施の形態では、前記電解質は、電解液を採用する。前記電解液は、電解質塩と、溶媒とを含む。

【0102】

いくつかの実施の形態では、電解質塩は、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムヘキサフルオロアルセネート、リチウ

10

20

30

40

50

ムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニルイミド）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム、リチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロビス（オキサラト）ホスフェート及びリチウムテトラフルオロ（オキサラト）ホスフェートのうちの少なくとも一つから選択されてもよい。

【0103】

いくつかの実施の形態では、溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、1,4-ブチロラクトン、スルホン、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホン及びジエチルスルホンのうちの少なくとも一つから選択的されてもよい。

10

【0104】

いくつかの実施の形態では、前記電解液は、選択的に、添加剤をさらに含む。例えば、添加剤は、負極被膜形成添加剤、正極被膜形成添加剤を含んでもよいし、電池の何らかの性能を改善できる添加剤、例えば、電池の過充電性能を改善する添加剤、電池の高温性能又は低温性能を改善する添加剤などを含んでもよい。

【0105】

[セパレータ]

いくつかの実施の形態では、二次電池には、セパレータをさらに含む。本出願では、セパレータの種類に対して特に制限せず、よく知られている、良好な化学的安定性と機械的安定性を有する任意の多孔質構造のセパレータを選択してもよい。

20

【0106】

いくつかの実施の形態では、セパレータの材質は、ガラス繊維、不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリフッ化ビニリデンのうちの少なくとも一つから選択されてもよい。セパレータは、単層薄膜であってもよく、多層複合薄膜であってもよく、特に制限されない。セパレータが多層複合薄膜である場合、各層の材料は同じであってもよく、異なってもよく、特に制限されない。

【0107】

いくつかの実施の形態では、正極極板、負極極板とセパレータは、巻回プロセス又は積層プロセスによって電極コンポーネントを製造することができる。

30

【0108】

いくつかの実施の形態では、二次電池は、外装を含んでもよい。この外装は、上記電極コンポーネント及び電解質のパッケージングに用いられてもよい。

【0109】

いくつかの実施の形態では、二次電池の外装は、硬質ケース、例えば硬質プラスチックケース、アルミニウムケース、鋼製ケースなどであってもよい。二次電池の外装は、軟質バッグ、例えば袋式軟質バッグであってもよい。軟質バッグの材質は、プラスチックであってもよく、プラスチックとして、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート及びポリブチレンサクシネートなどが挙げられる。

40

【0110】

本出願は、二次電池の形状に対して特に制限せず、それは、円柱形、四角形又は他の任意の形状であってもよい。例えば、図4は、一例としての四角形構造の二次電池5である。

【0111】

いくつかの実施の形態では、図5を参照すると、外装は、ハウジング51と蓋板53とを含んでもよい。ここで、ハウジング51は、底板と、底板上に接続される側板とを含んでもよく、底板と側板は、囲んで収容室を形成する。ハウジング51は、収容室に連通する開口を有し、蓋板53は、前記収容室を閉塞するように前記開口に蓋設可能である。正極極板、負極極板とセパレータは、巻回プロセス又は積層プロセスによって電極コンポー

50

ネット 5 2 を形成することができる。電極コンポーネント 5 2 は、前記収容室内にパッケージングされる。電解液は、電極コンポーネント 5 2 に浸み込んでいる。二次電池 5 に含まれる電極コンポーネント 5 2 の数は、一つ又は複数であってもよく、当業者は、実際の具体的な需要に応じて選択してもよい。

【0112】

いくつかの実施の形態では、二次電池を電池モジュールに組み立ててもよく、電池モジュールに含まれる二次電池の数は、一つ又は複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池モジュールの応用と容量に基づいて選択してもよい。

【0113】

図 6 は、一例としての電池モジュール 4 である。図 6 を参照すると、電池モジュール 4 において、複数の二次電池 5 は、電池モジュール 4 の長さ方向に沿って順に配列して設けられてもよい。勿論、他の任意の方式で配列してもよい。さらに、この複数の二次電池 5 を締め具によって固定してもよい。

10

【0114】

選択的に、電池モジュール 4 は、収容空間を有するケーシングをさらに含んでもよく、複数の二次電池 5 は、この収容空間に収容される。

【0115】

いくつかの実施の形態では、上記電池モジュールをさらに電池パックに組み立ててもよく、電池パックに含まれる電池モジュールの数は、一つ又は複数であってもよく、具体的な数は、当業者が電池パックの応用と容量に基づいて選択してもよい。

20

【0116】

図 7 と図 8 は、一例としての電池パック 1 である。図 7 と図 8 を参照すると、電池パック 1 には、電池ボックスと、電池ボックスに設けられた複数の電池モジュール 4 とを含んでもよい。電池ボックスは、上ケース 2 と、下ケース 3 とを含み、上ケース 2 は、下ケース 3 に蓋設され、電池モジュール 4 を収容するための密閉空間を形成することができる。複数の電池モジュール 4 は、任意の方式で電池ボックスに配列されてもよい。

【0117】

また、本出願は、電力消費装置をさらに提供する。前記電力消費装置は、本出願による二次電池、電池モジュール、又は電池パックのうちの少なくとも一つを含む。前記二次電池、電池モジュール、又は電池パックは、前記電力消費装置の電源として用いられてもよく、前記電力消費装置のエネルギー貯蔵ユニットとして用いられてもよい。前記電力消費装置は、携帯機器（例えば携帯電話、ノートパソコンなど）、電動車両（例えば純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、電動自転車、電動スクーター、電動ゴルフカート、電動トラックなど）、電気列車、船舶及び衛星、エネルギー貯蔵システムを含んでもよいが、それらに限らない。

30

【0118】

前記電力消費装置として、その使用の需要に応じて二次電池、電池モジュール又は電池パックを選択してもよい。

【0119】

図 9 は、一例としての電力消費装置である。この電力消費装置は、純電気自動車、ハイブリッド電気自動車、又はプラグインハイブリッド電気自動車などである。この電力消費装置の二次電池に対する高出力と高エネルギー密度の需要を満たすために、電池パック又は電池モジュールを採用してもよい。

40

【0120】

別の例としての装置は、携帯電話、タブレットパソコン、ノートパソコンなどであってもよい。この装置に、一般的には、薄型化と軽量化が求められており、電源として二次電池を採用してもよい。

【0121】

実施例

以下では、本出願の実施例を説明する。以下に説明されている実施例は、例示的なもの

50

で、本出願を解釈することのみに用いられ、本出願を制限するものとして理解すべきではない。実施例において具体的な技術又は条件が明記されていないものは、当技術分野の文献に記述されている技術若しくは条件、又は製品説明書に従って実行する。使用する試薬又は機器について、製造メーカーが明記されていないものは、いずれも市販で購入できる一般的な製品である。

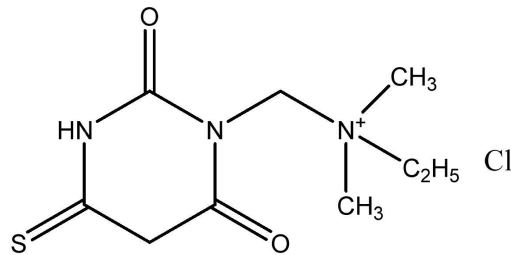
【 0 1 2 2 】

実施例 1 - 1

[銅めっき液の製造]

- 1 . 脱イオン水を容器に加え、添加量が必要な脱イオン水の体積の 2 / 3 である ;
- 2 . 攪拌で、98%の濃硫酸を配合割合で加え、攪拌中に液体温度を 50 以下に維持し、1 h 静置し、液体温度が 30 以下になるまで冷却する ;
- 3 . 硫酸銅を配合割合で加え、完全に溶解するまで攪拌する ;
- 4 . 攪拌で、塩酸、光沢剤としてのポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウム、レベリング剤としての式 I で表される化合物、湿潤剤としてのポリエチレングリコール (その数平均分子量が 10000 である) を配合割合で加える ;

【 化 5 】



式 I

- 5 . 残りの 1 / 3 体積の脱イオン水を加えて均一に攪拌し、銅めっき液を得、その成分は、硫酸銅 90 g / L、98%の硫酸 95 mL / L、塩化物イオン換算での塩酸 65 ppm、光沢剤 7 mL / L、レベリング剤 2.5 mL / L、湿潤剤 1.3 mL / L であり、残りは、脱イオン水であり、pH は、1 である。

【 0 1 2 3 】

[負極複合集電体の製造]

物理気相堆積 (PVD) 方法を用いて、ポリイミド高分子材料基材の方面に銅層をめっきし、ポリイミド PVD 下地基材を得、前記ポリイミド PVD 下地基材を陰極とし、リン銅を陽極とし、前記銅めっき液を含む電気めっき槽に置いて直流電気めっきを行う。

【 0 1 2 4 】

電気めっきパラメータは、以下の設定とする :

- 電気めっき温度 : 25 、
- 陰極電流密度 : 2 A / dm²、
- 陽極電流密度 : 0.5 A / dm²、
- 電気めっき時間 : 2 min。

【 0 1 2 5 】

実施例 1 - 2

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 II で表される化合物に置き換えた点である。

【 0 1 2 6 】

10

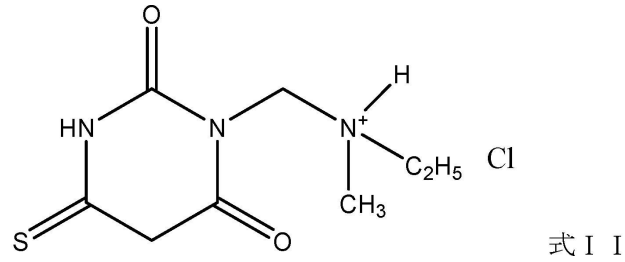
20

30

40

50

【化6】



【0127】

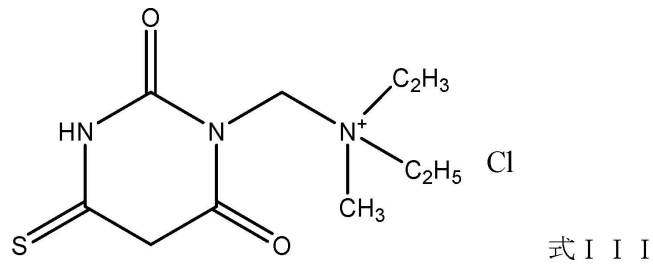
10

実施例 1 - 3

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 I I I で表される化合物に置き換えた点である。

【0128】

【化7】



20

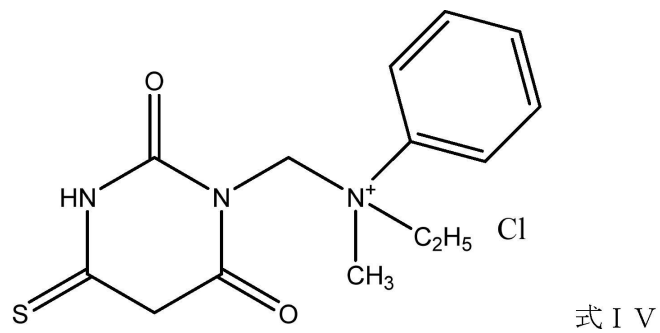
【0129】

実施例 1 - 4

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 I V で表される化合物に置き換えた点である。

【0130】

【化8】



30

【0131】

実施例 1 - 5

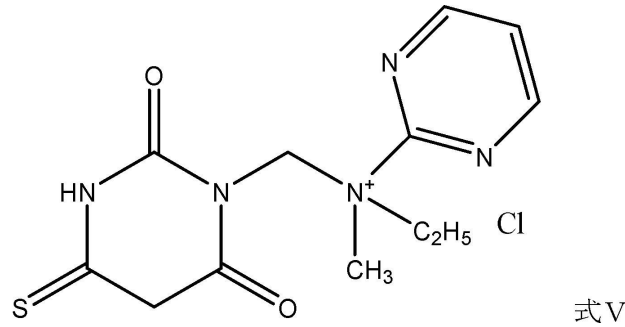
銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 V で表される化合物に置き換えた点である。

【0132】

40

50

【化 9】



10

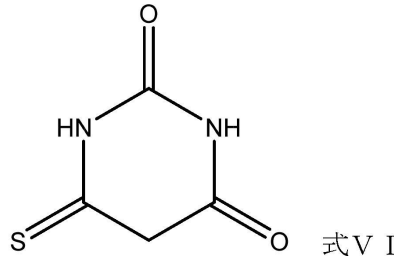
【0133】

比較例 1 - 1

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 V I で表される化合物に置き換えた点である。

【0134】

【化 10】



20

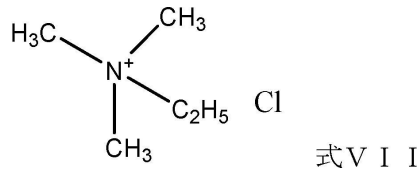
【0135】

比較例 1 - 2

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を式 V I I で表される化合物に置き換えた点である。

【0136】

【化 11】



30

【0137】

比較例 1 - 3

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、レベリング剤を加えない点である。

【0138】

実施例 2 - 1

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、銅めっき液におけるレベリング剤の量が 1 mL / L である点である。

【0139】

実施例 2 - 2

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、銅めっき液におけるレベリング剤の量が 4 mL / L である点である。

【0140】

実施例 2 - 3

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なる

50

るのは、銅めっき液におけるレベリング剤の量が 0.5 mL / L である点である。

【0141】

実施例 2 - 4

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、銅めっき液におけるレベリング剤の量が 6 mL / L である点である。

【0142】

実施例 2 - 5

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、光沢剤を 3 - メルカプトプロパン - スルホン酸ナトリウムに置き換えた点である。

【0143】

実施例 2 - 6

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、湿潤剤をポリプロピレングリコールに置き換え、その数平均分子量が 10000 である点である。

【0144】

実施例 3 - 1

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、体積比が 2 : 1 であるアセトアルデヒドと、エチレンジアミン四酢酸とをさらに加え、銅めっき液における結晶粒微細化剤の量が 0.08 mL / L である点である。

【0145】

実施例 3 - 2

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、体積比が 2 : 1 であるアセトアルデヒドと、エチレンジアミン四酢酸とをさらに加え、銅めっき液における結晶粒微細化剤の量が 0.01 mL / L である点である。

【0146】

実施例 3 - 3

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、体積比が 2 : 1 であるアセトアルデヒドと、エチレンジアミン四酢酸とをさらに加え、銅めっき液における結晶粒微細化剤の量が 0.1 mL / L である点である。

【0147】

実施例 3 - 4

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、アセトアルデヒドをさらに加え、銅めっき液におけるアセトアルデヒドの量が 0.01 mL / L である点である。

【0148】

実施例 3 - 5

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、アセトアルデヒドをさらに加え、銅めっき液におけるアセトアルデヒドの量が 0.03 mL / L である点である。

【0149】

実施例 3 - 6

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、アセトアルデヒドをさらに加え、銅めっき液におけるアセトアルデヒドの量が 0.05 mL / L である点である。

【0150】

実施例 3 - 7

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例 1 - 1 を参照し、異なる

10

20

30

40

50

るのは、結晶粒微細化剤として、エチレンジアミン四酢酸をさらに加え、銅めっき液におけるエチレンジアミン四酢酸の量が0.05 mL/Lである点である。

【0151】

実施例3-8

銅めっき液の製造と負極複合集電体の製造は、全体として実施例1-1を参照し、異なるのは、結晶粒微細化剤として、エチレンジアミン四酢酸をさらに加え、銅めっき液におけるエチレンジアミン四酢酸の量が0.12 mL/Lである点である。

【0152】

負極複合集電体の性能テスト：

1. めっき層粘着力

金属層粘着力テスト方法：滑らかな鋼板に両面テープを貼り付け、複合集電体を両面テープと同じ幅に裁断した後、複合集電体を両面テープ表面に平貼りし、表面のテープを複合集電体と同じ幅に裁断し、複合集電体表面に貼り付け、頭部に鋼板の長さより大きいA4紙を接続し、テープを平らに貼り付けるまで、表面にて2.5 kgのローラで往復転動した。鋼板の一端を引張機に固定し、A4紙を表面テープに連結して引張機他端に固定し、テープを500 mm/minの速度で剥離し、剥離力曲線を得、剥離力平均値の計算を行った。

10

【0153】

2. 引張強度

集電体を条形サンプラーで15 mm × 150 mmのストライプ状に打ち抜き、打ち抜いたストライプ状サンプルを引張機でテストし、引張機の開始ピッチを50 mmとし、試料を破断するまで50 mm/minの速度で定速引き張った。引張強度は、引張機から直接読み取った。

20

【0154】

3. 伸び率

集電体を条形サンプラーで15 mm × 150 mmのストライプ状に打ち抜き、打ち抜いたストライプ状サンプルを引張機でテストし、引張機の開始ピッチを50 mmとし、試料を破断するまで50 mm/minの速度で定速引き張った。断裂延在率 = 引張距離 / 開始ピッチ × 100%、即ち伸び率である。

【0155】

二次電池の性能テスト

上記実施例と比較例で得られた負極複合集電体をそれぞれ以下のように二次電池に製造し、性能テストを行った。

30

【0156】

1. 二次電池の製造。

【0157】

従来の電池作製プロセスにより、正極極板（プレス密度：3.4 g/cm³）、PP/PE/PPセパレータと負極極板（プレス密度：1.6 g/cm³）を共にベアセルに巻回した後、電池ハウジングに入れ、電解液（EC：EMC体積比が3：7で、LiPF₆が1 mol/Lである）を注入し、その後、封止、化成などの工程を行い、最終的にリチウムイオン電池を得た。

40

【0158】

2. 二次電池のサイクルテスト

リチウムイオン電池に対してサイクル寿命テストを行い、具体的なテスト方法は、以下の通りである：

リチウムイオン電池を25℃で充放電し、即ち、まず1 Cの電流で4.2 Vまで充電し、そして、1 Cの電流で2.8 Vまで放電し、1サイクル目の放電容量を記録した。その後、電池を1 C / 1 C充放電サイクル1000サンクス行い、1000サイクル目の電池放電容量を記録し、1000サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割って、1000サイクル目の容量保持率が得られた。電池残量が80%になったときの電池サイ

50

クルのサイクル数を記録した。

【 0 1 5 9 】

【 表 1 】

表 1. 負極複合電体と電池性能に対するレバリング剤の構造の影響

実施例	レバリング剤 構造式	レバリング剤 含有量(mL/ L)	負極複合電体性能			電池性能	
			めっき層粘 着力 (N)	引張強度 (M Pa)	伸び率 (%)	80%容量電 池サイクル回 数	1000回サイク ル後容量保持率
実施例 1-1	I	2.5	2.4	192	4.6	2292	91.0%
実施例 1-2	II	2.5	2.4	186	4.6	2267	90.5%
実施例 1-3	III	2.5	2.3	189	4.5	2255	90.4%
実施例 1-4	IV	2.5	2.3	188	4.4	2221	90.3%
実施例 1-5	V	2.5	2.3	190	4.6	2259	90.6%
比較例 1-1	VI	2.5	1.3	168	1.5	1565	85.4%
比較例 1-2	VII	2.5	1.1	166	1.4	1403	84.0%
比較例 1-3	/	/	0.8	145	2.1	1325	82.2%

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表 2. 負極複合電体と電池性能に対する添加剤の種類と含有量の影響

実施例	光沢剤		湿潤剤		レベリング剤		負極複合電体性能			電池性能	
	種類	含有量 (mL / L)	種類	含有量 (mL / L)	種類	含有量 (mL / L)	めっき層 粘着力 (N)	引張強度 (MPa)	伸び率 (%)	80%容量 電池サイクル回数	1000回 サイクル後 容量保持率
実施例 1-1	ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	2.5	2.4	1.92	4.6	2292	91.0%
実施例 2-1	ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	1	2.5	1.88	4.4	2262	90.6%
実施例 2-2	ポリジチオプロパンスルホン酸ナトリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	4	2.4	1.86	4.5	2185	90.1%

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

実施例	光沢剤		湿潤剤		レベリング剤		負極複合集電体性能			電池性能	
	種類	含有量 (mL / L)	種類	含有量 (mL / L)	種類	含有量 (mL / L)	めっき層 粘着力 (N)	引張強度 (MPa)	伸び率 (%)	80%容量 電池サイクル回数	1000回 サイクル後 容量保持率
実施例 2-3	ポリジチオプロパンスルホナートリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	0.5	1.9	175	3.1	1978	88.6%
実施例 2-4	ポリジチオプロパンスルホナートリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	6	2.0	170	3.3	1935	87.7%
実施例 2-5	3-メルカプトプロパンスルホナートリウム	7	ポリエチレングリコール	1.3	I	2.5	2.4	190	4.4	2258	90.5%
実施例 2-6	ポリジチオプロパンスルホナートリウム	7	ポリプロピレングリコール	1.3	I	2.5	2.3	185	4.5	2232	90.3%

10

20

30

40

【 0 1 6 1 】

50

【表 3 - 1】

表 3. 負極複合集電体と電池性能に対する結晶粒微細化剤の影響

実施例	レベリング剤		結晶粒微細化剤		負極複合集電体性能			電池性能	
	種類	含有量 (mL/L)	種類	含有量 (mL/L)	めっき層粘着力 (N)	引張強度 (MPa)	伸び率 (%)	80%容量サイクル回数	1000回サイクル後容量保持率
実施例 1-1	I	2.5	/	/	2.4	192	4.6	2292	91.0%
実施例 3-1	I	2.5	アセトアルデヒド + エチレンジアミン四酢酸	0.08	3.0	207	5.5	2318	91.9%
実施例 3-2	I	2.5	アセトアルデヒド + エチレンジアミン四酢酸	0.01	2.7	198	5.0	2304	91.5%
実施例 3-3	I	2.5	アセトアルデヒド + エチレンジアミン四酢酸	0.1	2.9	201	5.3	2313	91.8%
実施例 3-4	I	2.5	アセトアルデヒド	0.01	2.5	194	4.7	2296	91.2%
実施例 3-5	I	2.5	アセトアルデヒド	0.03	2.6	197	4.9	2301	91.4%
実施例 3-6	I	2.5	アセトアルデヒド	0.05	2.6	195	4.8	2299	91.3%

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

実施例	レベリング剤		結晶粒微細化剤		負極複合集電体性能			電池性能	
	種類	含有量 (mL/L)	種類	含有量 (mL/L)	めっき層粘着力 (N)	引張強度 (MPa)	伸び率 (%)	80%容量サイクル回数	1000回サイクル後容量保持率
実施例 3-7	I	2.5	エチレンジアミン 四酢酸	0.05	2.5	196	4.8	2298	91.3%
実施例 3-8	I	2.5	エチレンジアミン 四酢酸	0.12	2.7	197	4.9	2302	91.4%

10

20

30

40

【0162】

表 1 ~ 表 3 から分かるように、上記全ての実施例の負極複合集電体のめっき層の粘着力、引張強度と伸び率は、比較例よりも格段に大きく、それに応じて、全ての実施例に対応するリチウムイオン電池のサイクル性能も比較例よりも優れている。なお、図 1 と図 2 を比較すると、本出願に記載の構造レベリング剤を含む銅めっき液から得られる銅層の均一性は、従来の PCB めっき液から製造された銅層よりも有意に優れていることが分かる。

【0163】

実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 5 を総合的に比較すると、銅めっき液が前記構造のレベリング剤を含む場合、それから得られる負極複合集電体のめっき層粘着力は、いずれも 2 . 3

50

Nよりも高く、引張強度は、いずれも186MPaよりも高く、伸び率は、いずれも4.4%よりも高く、そして負極複合集電体を含むリチウムイオン電池の80%容量電池サイクル回数は、いずれも2221よりも高く、1000回サイクル後容量保持率は、いずれも90.3%よりも高い。

【0164】

実施例1-1と実施例2-1～実施例2-6を総合的に比較すると、銅めっき液におけるレベリング剤の含有量が1-4mL/Lである場合、それにより製造された負極複合集電体のめっき層粘着力、引張強度と伸び率がさらに改善される。

【0165】

実施例1-1と実施例3-1～実施例3-8を総合的に比較すると、銅めっき液に結晶粒微細化剤をさらに含む場合、それにより製造された負極複合集電体のめっき層粘着力、引張強度と伸び率がさらに改善され、それによってリチウムイオン電池のサイクル性能をさらに改善する。なお、図2と図3から分かるよう、結晶粒微細化剤は、得られる銅層の均一性をさらに改善することができる。

10

【0166】

説明すべきこととして、本出願は、上記実施の形態に限定されない。上記実施の形態は、例示に過ぎず、本出願の技術案の範囲内で、技術思想と実質的に同一の構成を有し、同様な作用と効果を奏する実施の形態は、いずれも本出願の技術範囲内に含まれるものとする。なお、本出願の主旨から逸脱しない範囲内で、実施の形態に対して当業者が想到し得る様々な変形を実施し、実施の形態における一部の構成要素を組み合わせる他の形態も、本出願の範囲内に含まれるものとする。

20

【符号の説明】

【0167】

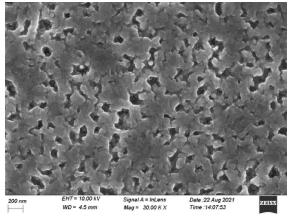
1 電池パック、2 上ケース、3 下ケース、4 電池モジュール、5 二次電池、51 ハウジング、52 電極コンポーネント、53 蓋板。

30

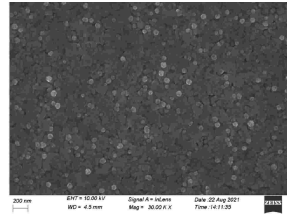
40

50

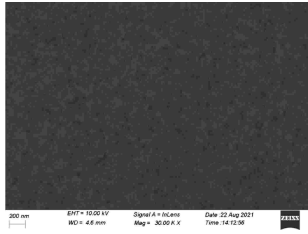
【図面】
【図 1】



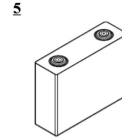
【図 2】



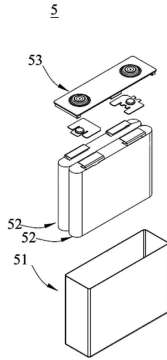
【図 3】



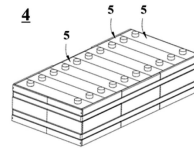
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

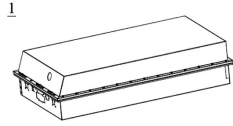
20

30

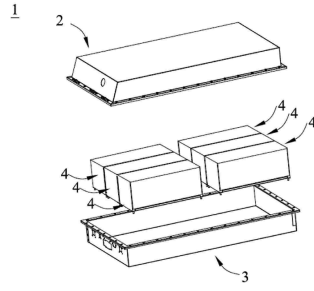
40

50

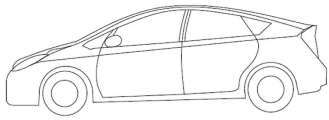
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100109346
弁理士 大貫 敏史
- (74)代理人 100117189
弁理士 江口 昭彦
- (74)代理人 100134120
弁理士 内藤 和彦
- (72)発明者 彭佳
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 李銘領
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 劉欣
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- (72)発明者 黄起森
中国福建省寧徳市蕉城区 チャン 湾鎮新港路2号
- 審査官 菅原 愛
- (56)参考文献 特開昭49-135832(JP,A)
特開2004-022466(JP,A)
米国特許第02997428(US,A)
米国特許第02972572(US,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25D 3/38
H01M 4/66