

(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
2022 年 7 月 7 日 (07.07.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/141069 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/66 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2020/140909

(22) 国际申请日:

2020 年 12 月 29 日 (29.12.2020)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(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: 杨晓兵 (YANG, Xiaobing); 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: 北京五洲洋和知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街2号A1908张向琨, Beijing 100037 (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)。

(54) Title: COMPOSITE CURRENT COLLECTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 发明名称: 复合集流体及其制备方法以及电化学装置

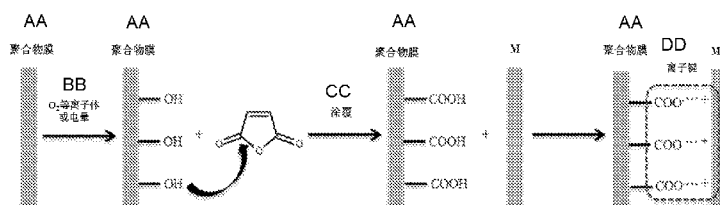


图 2

AA Polymer film
BB O₂ plasma or corona
CC Coating
DD Ionic bond

(57) Abstract: The present application provides a composite current collector and a manufacturing method therefor, and an electrochemical device. The composite current collector comprises a polymer film layer and a metal layer arranged on at least one surface of the polymer film layer, wherein the polymer film layer and the metal layer are combined by using an ionic bond structure $[M^+COO^-]$, wherein M is a metal element in the metal layer. The manufacturing method for the composite current collector comprises steps of: providing the metal layer on a polymer film substrate on which a carboxyl group is grafted to obtain the composite current collector. An electrochemical device comprises the composite current collector. The ionic bond structure of the composite current collector of the present application can improve the adhesion between the metal layer and the polymer layer, mitigate the phenomena of delamination and shedding of the composite current collector, improve the energy density of an electrochemical device when applied to the electrochemical device, and improve the cycle performance and the high-temperature storage performance of the electrochemical device.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本申请提供了一种复合集流体及其制备方法以及电化学装置。复合集流体包括聚合物膜层以及设置在聚合物膜层至少一面上的金属层，其中，所述聚合物膜层和所述金属层以离子键结构 $[M^+COO^-]$ 结合，其中， M 为金属层中的金属元素。制备复合集流体的方法包括步骤：在接枝有羧基的聚合物膜基体上设置金属层，得到复合集流体。电化学装置包括所述复合集流体。本申请的复合集流体的离子键结构可以提高金属层与聚合物层的粘接力，改善复合集流体分层、脱落的现象，同时其应用于电化学装置时可以提高电化学装置的能量密度，并且改善电化学装置的循环性能与高温存储性能。

复合集流体及其制备方法以及电化学装置

5 技术领域

本申请涉及电化学领域，具体涉及一种复合集流体及其制备方法以及电化学装置。

背景技术

10 集流体贯穿了电化学装置（例如锂离子电池）全部的加工过程以及服务于电化学装置的整个生命周期，是电化学装置中活性材料的载体并为电子传输提供通道，是电化学装置中重要组成部分。集流体与电芯的能量密度密切相关，可以通过降低集流体厚度的方式提高电芯的能量密度。然而由于金属材料特性（如断裂延伸率低），当集流体厚度降低至一定水平后，集流体
15 易发生断裂，破损等不良现象，造成原材料浪费、产能降低等问题。

在低密度的聚合物薄膜表面通过设置导电层得到的复合集流体可以有效降低锂离子电池集流体的密度，提升锂离子电池的重量能量密度。然而导电层与聚合物薄膜之间的附着力低，在极片加工与锂离子电池生命周期中存在复合集流体表层导电层脱落等现象，严重影响锂离子电池的循环寿命与高温
20 存储性能。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本申请的目的在于提供一种复合集流体及其制备方法以及电化学装置，所述复合集流体可以改善复合集流体分层、脱落的现象，同时其应用于电化学装置时可以提高电化学装置的能量密度，并
25 且改善电化学装置的循环性能与高温存储性能。

在一些实施例中，本申请提供了一种复合集流体，其包括聚合物膜层以及设置在聚合物膜层至少一面上的金属层，其中，所述聚合物膜层和所述金属层以离子键结构 $[M^+COO^-]$ 结合，其中，M 为金属层中的金属元素。

30 在一些实施例中，所述金属层中的金属元素包括铝、铜、镍、铁、钛、

银、金、钴、铬、钼或钨中的至少一种。

在一些实施例中，所述金属层的厚度为 100nm 至 5000nm。

在一些实施例中，所述聚合物膜层的厚度为 2 μ m 至 36 μ m。

在一些实施例中，所述聚合物膜层表面接枝有羧基。

- 5 在一些实施例中，本申请提供了一种制备本申请的复合集流体的方法，包括步骤：在接枝有羧基的聚合物膜基体上设置金属层，得到复合集流体。

10 在一些实施例中，所述复合集流体的制备方法包括步骤：a.对聚合物膜进行氧气等离子体或电晕处理，使其产生携带活性氢原子的羟基；b.将步骤 a 的聚合物膜涂覆或浸渍酸酐溶液，使发生羧基化反应；c.羧基化反应完后，将酸酐溶液中的溶剂蒸发，得到接枝有羧基的聚合物膜基体；d.在接枝有羧基的聚合物膜基体上沉积金属层，得到复合集流体。

15 在一些实施例中，在步骤 a 中，所述聚合物膜材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚甲醛、聚对苯硫醚、聚对苯醚、聚氯乙烯、聚酰胺或聚四氟乙烯中的至少一种。

在一些实施例中，在步骤 b 中，所述酸酐包括邻苯二甲酸酐、马来酸酐或聚烯烃接枝马来酸酐中的至少一种。

在一些实施例中，本申请提供了一种电化学装置，其包括本申请的复合集流体。

- 20 相比于现有技术，本申请至少包括如下有益效果：本申请的复合集流体的离子键结构可以提高金属层与聚合物层的粘接力，改善复合集流体分层、脱落的现象，同时其应用于电化学装置时可以提高电化学装置的能量密度，并且改善电化学装置的循环性能与高温存储性能。

25 附图说明

下面结合附图和具体实施例，对本申请的复合集流体进行详细说明。

图 1 为本申请的一具体实施例的复合集流体的局部剖视结构示意图，其中，

1-第一金属层；

30 2-第一酸酐接枝层；

- 3-聚合物膜层；
- 4-第二酸酐接枝层；
- 5-第二金属层。

图 2 为本申请的一具体实施例的制备复合集流体的步骤示意图。

5 图 3 为本申请的实施例 1 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 4 为本申请的实施例 2 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 5 为本申请的实施例 3 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 5a 为 PET 膜的红外光谱示意图。

图 5b 为酸酐接枝层的红外谱图。

10 图 6 为本申请的实施例 4 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 7 为本申请的实施例 5 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 8 为本申请的实施例 6 的 PET 膜接枝羧基后的红外光谱示意图。

图 9 为本申请的对比例 1 的 PET 膜的红外光谱示意图。

图 10 为本申请的对比例 2 的 PET 膜涂覆丙烯酸酯后的红外光谱示意图。

15 图 11 为本申请的对比例 3 的 PET 膜涂覆聚丙烯酸后的红外光谱示意图。

具体实施方式

应理解的是，所公开的实施例仅是本申请的示例，本申请可以以各种形式实施，因此，本申请的具体细节不应被解释为限制，而是仅作为权利要求的基础且作为表示性的基础用于教导本领域普通技术人员以各种方式实施本申请。

在本申请的说明中，除非另有定义，未明确说明的专业术语、专业用词均与本领域技术人员通常理解的含义相同，且为本领域技术人员的公知常识，未明确说明的方法均为本领域技术人员公知的常规方法。

25 下面详细说明本申请的复合集流体及其制备方法以及电化学装置。

[复合集流体]

首先说明本申请的复合集流体。

30 在一些实施例中，本申请的复合集流体包含聚合物膜层以及设置在聚合物膜层至少一面上的金属层，其中，聚合物膜层和金属层以离子键结构

[M^+COO^-]结合，其中，M 为金属层中的金属元素。

离子键[M^+COO^-]结构可以增强聚合物薄膜与金属层的粘接力，可使金属层与聚合物膜层间的附着力达 5N/15mm 以上，能够显著改善复合集流体的分层现象。

5 在一些实施例中，如图 1 所示，复合集流体包含上下两层金属层以及中间的聚合物膜层。

在一些实施例中，金属层中的金属元素包括铝、铜、镍、铁、钛、银、金、钴、铬、钼或钨中的至少一种。

在一些实施例中，复合集流体的金属层的厚度为 100nm 至 5000nm。

10 在一些实施例中，聚合物膜层的厚度为 2 μ m 至 36 μ m。

在一些实施例中，聚合物膜层接枝有羧基。在一些实施例中，聚合物膜层的表面接枝有羧基。

[复合集流体的制备方法]

15 其次说明本申请的复合集流体的制备方法。

在一些实施例中，制备本申请前述的复合集流体的方法包含步骤：在接枝有羧基的聚合物膜基体上设置金属层，得到复合集流体。

接枝有羧基的聚合物膜基体可与通过化学沉积的金属层之间形成离子键，因此将聚合物膜层和金属层结合在一起，可以增强聚合物膜与金属层的粘接力，改善复合集流体的分层现象。

20 在本申请中，可在聚合物膜表面通过化学接枝酸酐的方法使其羧基化作为聚合物膜基体（在羧酸的衍生物中，酸酐的活性仅次于酰氯，反应能力很强），之后在此基体上沉积金属原子，羧基与金属之间可以产生离子键作用而增强膜层与金属层的粘接力。

25 在一些实施例中，制备本申请前述的复合集流体的方法如图 2 所示。

在一些实施例中，制备本申请前述的复合集流体的方法包含步骤：a.对聚合物膜进行氧气等离子体或电晕处理，使其产生携带活性氢原子的羟基；b.将步骤 a 的聚合物膜涂覆或浸渍酸酐溶液，使发生羧基化反应；c.羧基化反应完后，将酸酐溶液中的溶剂蒸发，得到接枝有羧基的聚合物膜基体；d.在接枝有羧基的聚合物膜基体上沉积金属层，得到复合集流体。

<步骤 a>

在一些实施例中，聚合物膜的材料包含聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）、聚酰亚胺（PI）、聚碳酸酯（PC）、聚醚醚酮（PEEK）、聚甲醛（POM）、聚对苯硫醚（PPS）、聚对苯醚（PPO）、聚氯乙烯（PVC）、聚酰胺（PA）或聚四氟乙烯（PTFE）中的至少一种。

在一些实施例中，对聚合物膜的处理优选为 O₂ 等离子体处理。经过 O₂ 等离子体处理的聚合物表面会产生携带活性氢原子的羟基，此时在高温下涂覆或浸渍含有酸酐的溶液，羟基与酸酐反应，从而开环形成羧基。

<步骤 b>

在一些实施例中，酸酐包含邻苯二甲酸酐（PA）、马来酸酐（MAH）或聚烯烃（包含高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、聚丙烯（PP））接枝马来酸酐（PO-g-MAH）中的至少一种。在一些实施例中，聚烯烃接枝马来酸酐的合成方法包含熔融接枝、溶液接枝、固相接枝、悬浮接枝。

在一些实施例中，酸酐溶液的溶剂包含环己烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯或丁酮中的至少一种。

在一些实施例中，以酸酐溶液的总质量计，酸酐溶液中酸酐的固含量为 0.2% 至 2%。

在一些实施例中，聚合物膜中的羟基与酸酐的反应温度为 80 至 150℃。

在一些实施例中，聚合物膜中的羟基与酸酐的反应时间为 1 至 30min。

<步骤 b'>

由于环氧树脂和/或异氰酸酯可以与酸酐固化交联，提高酸酐主体树脂的内聚力，因此，在一些实施例中，步骤 b 可为步骤 b'：将酸酐溶液、环氧树脂和/或异氰酸酯溶液混合形成混合溶液，之后将混合溶液沉积于步骤 a 的聚合物膜，使得聚合物的羟基与酸酐反应，开环形成羧基。

在一些实施例中，以环氧树脂和/或异氰酸酯溶液的总质量计，环氧树脂和/或异氰酸酯的固含量为 20% 至 65%。

在一些实施例中，酸酐溶液、环氧树脂和/或异氰酸酯溶液混合的质量比为 100:0.32 至 100:4.16。

<步骤 c>

溶剂的蒸发温度不受具体限制，只要能够将溶剂蒸发完全即可。在一些实施例中，溶剂的蒸发温度为 60℃至 140℃。

<步骤 d>

- 5 在一些实施例中，金属层沉积的方法包含磁控溅射法、坩埚舟蒸发镀膜法、电子束蒸发镀膜法。

在一些实施例中，金属层的沉积厚度为 100nm 至 5000nm。

[电化学装置]

- 10 最后说明本申请的电化学装置。

本申请的电化学装置例如为一次电池、二次电池、电容器等。二次电池例如为锂二次电池，锂二次电池包含但不限于锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

在一些实施例中，电化学装置包含正极片、负极片、隔离膜以及电解液。

- 15 在一些实施例中，正极片包括导电剂、粘接剂、正极活性材料层以及本申请前述的复合集流体。

- 20 本申请前述的复合集流体包含聚合物膜层以及设置在聚合物膜层至少一面上的金属层，相对于同等厚度的纯金属集流体而言，密度更小，在相同的电池能量下由于本申请前述的复合集流体重量更低，因此，当本申请的复合集流体应用于电化学装置时，可以改善其能量密度。以正极集流体为铝为例，其密度为 2.7g/cm^3 ，当将 $10\mu\text{m}$ 厚度的铝集流体替换为由本申请前述的制备复合集流体的方法制备得到的复合集流体时，例如 $1\mu\text{m Al} + 8\mu\text{m PET}$ 膜层（其密度为 1.4g/cm^3 ）+ $1\mu\text{m Al}$ ，集流体重量将减轻至原来的 61.5%。因此，本申请的复合集流体具有可以提升电化学装置的能量密度的优势。

25

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。除有特别说明，示例中用到的各种试剂、原料均为可以从市场上购买的商品或者可以通过公知的方法制得的产品。

- 30 实施例 1

将聚合物膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将涂覆了马来酸酐接枝聚丙烯的 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，
5 待铝层厚度达到 200nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 1。

实施例 2

将 PET 膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将涂覆了马来酸酐接枝
10 聚丙烯的 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 2。

实施例 3

15 将 PET 膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将涂覆了马来酸酐接枝聚丙烯的 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 800nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 3。

20

实施例 4

将 PET 膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液与固含量为 10wt% 的环氧树脂溶液按照 9:1 的重量比混合后涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将此 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝
25 机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 4。

实施例 5

30 将 PET 膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液

与固含量为 10wt% 的环氧树脂溶液按照 7:3 的重量比混合后涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将此 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 5。

实施例 6

将 PET 膜进行电晕处理，将固含量为 15wt% 的马来酸酐接枝聚丙烯溶液与固含量为 10wt% 的异氰酸酯溶液按照 7:3 的重量比混合后涂覆于 PET 膜表面，使用 100℃ 干燥蒸发溶剂，随后将此 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到复合集流体 6。

对比例 1

将经过电晕处理的 PET 膜置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200-1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到对比复合集流体 1。

对比例 2

将经过电晕处理的 PET 膜表面涂覆丙烯酸酯后，置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到对比复合集流体 2。

对比例 3

将经过电晕处理的 PET 膜表面涂覆聚丙烯酸后，置于坩埚舟式真空蒸发镀铝机真空室，将真空室密封，将真空镀铝机气压抽至 10^{-3} Pa，将坩埚舟温度调节至 1200~1500℃，开始镀铝，待铝层厚度达到 500nm 后，停止镀铝，得到对比复合集流体 3。

接下来说明实施例 1-6 的聚合物中羧基的测试过程。

利用 Nicolet iS10 红外光谱仪对实施例 1-6 中的聚合物进行羧基测试：

①参数设置：在 OMNIC 软件主界面下点击 Collect，打开 Experiment
5 Setup，设定扫描次数为 32，分辨率为 4cm^{-1} ，扫描范围为 $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ 。

②背景扣除：在 Collect 中选择 collect background，进行空气背景扫描。
每次在扫描样品图谱之前均需扣除背景。

③样品测试：待出现样品测试提示界面时，打开测试箱上盖，取厚度适
10 中的薄膜样品平铺在样品架，进行样品扫描，此时所得谱图即为已扣除背景
的样品图谱。

最后说明对比例 1-3 的集流体的粘接力的测试过程。

粘接力测试的具体步骤为：

①将厚度约 $80\mu\text{m}$ 的 EAA（乙烯丙烯酸共聚物）热熔胶与 $12\mu\text{m}$ 的 PET
15 薄膜经 LCP200-A2008N 型热压机热压，热压条件为：温度 85°C ，压力 0.7MPa ，
时间 30s。

②将集流体裁切为 $2\text{cm}\times 10\text{cm}$ 规格的样条，并使用无水乙醇润湿的无尘
纸擦拭干净。

③将经过热压复合的 EAA 表层的离型纸剥掉，并将粘接面与裁切好的集
20 流体正对放置，且使用热压机热压，热压条件为：温度 85°C ，压力 0.7MPa ，
时间 45s。

④将双面胶贴在长度为 $125\pm 1\text{mm}$ 、宽度为 $50\pm 1\text{mm}$ 、厚度为 $1.5\text{-}2\text{mm}$
的钢板上并剥掉离型纸，将步骤③制备好的复合样品中的集流体侧贴在双面
胶上。使用美工刀及直尺将测试样裁切成长为 80mm 、宽为 15mm 规格的待
25 测样。

⑤开启 INSTRON 3365 型电子万能试验机，选择 180° 剥离测试项准备
测试：将样品自由端对折 180° ，并从实验板上剥开粘合面约 25mm ，把样品
自由端和实验板分别夹在上、下夹持器上且传感器恰好不受力，夹持时剥离
面与拉力机力线保持一致。

30 ⑥按控制面板上试验键开始测试，测试行程完成后，拉力试验机上夹头

将回位，在上夹头回位到位时，将试验板从下夹头上取出。每次测试至少取三个数据，以均值表示样品的粘接力。

实施例 1-6 和对比例 1-3 的聚合物中羧基的测试结果分别如图 3-8、9-11 所示。实施例 1-6 和对比例 1-3 的集流体的粘接力的测试结果如表 1 所示。

5

表 1

样品名称	粘接力(N/15mm)
复合集流体 1	5.8
复合集流体 2	5.1
复合集流体 3	5.3
复合集流体 4	5.5
复合集流体 5	5.3
复合集流体 6	5.4
对比复合集流体 1	2.0
对比复合集流体 2	2.8
对比复合集流体 3	2.6

10

在实施例 3 中，参见图 5、5a、5b，酸酐接枝层在 1785cm^{-1} 处表现出酸酐的特征振动峰（图 5b），当接枝层涂覆在 PET 层上之后，归属于酸酐的振动峰消失，PET 在 3430cm^{-1} 左右的羟基消失（图 5a），而在 1706cm^{-1} 处出现羧基的振动（图 5），这表明 PET 膜层表面的羟基与酸酐接枝层中的酸酐发生反应形成新的官能团羧基。

15

通过图 3-4、6-8 可以看出，在这些光谱图中都出现了归属羧基的羰基振动峰，在 $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 波数处出现了归属羧基的峰值较宽的羟基振动峰，这与实施例 3 的结果相同。因此，在实施例 1-2、4-6 中，羧基也已经成功接枝到了 PET 聚合物中。

20

而图 9-10 中却没有出现图 3-8 中的归属羧基的振动峰。从图 11 中可以看出，在 1699cm^{-1} 处出现了羧基特征峰，但是这是对比例 3 中的聚丙烯酸中固有的羧基，但由于聚丙烯酸与 PET 基底无明显的相互作用，因此涂层与 PET 的附着力较差，进而对比复合集流体 3 的粘接力也较差。

从表 1 中粘接力的测试数据可以看出，实施例 1-6 的粘接力明显优于对比例 1-2。实施例的剥离强度均在 $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上，而对比例 1-3 的剥离强度则在 $3.5\text{N}/15\text{mm}$ 以下。

由此可见，本申请的复合集流体中的金属层与聚合物层的粘接力得到显

著提高，可以显著改善复合集流体的分层现象。因此，当本申请所述的复合集流体应用到电化学装置中时，可以改善电化学装置的循环性能与高温存储性能。

- 5 以上所述，仅是本申请的示例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围内，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均在本申请技术方案的范围内。

权 利 要 求 书

1.一种复合集流体，包括聚合物膜层以及设置在聚合物膜层至少一面上的金属层，其中，

5 所述聚合物膜层和所述金属层以离子键结构 $[M^+COO^-]$ 结合，其中，M为金属层中的金属元素。

2.根据权利要求1所述的复合集流体，其中，所述金属层中的金属元素包括铝、铜、镍、铁、钛、银、金、钴、铬、钼或钨中的至少一种。

10

3.根据权利要求1所述的复合集流体，其中，所述金属层的厚度为100nm至5000nm。

4.根据权利要求1所述的复合集流体，其中，所述聚合物膜层的厚度为
15 2 μ m至36 μ m。

5.根据权利要求1所述的复合集流体，其中，所述聚合物膜层表面接枝有羧基。

20 6.一种复合集流体的制备方法，用于制备根据权利要求1-5任一项所述的复合集流体，其中，包括步骤：在接枝有羧基的聚合物膜基体上设置金属层，得到复合集流体。

7.根据权利要求6所述的复合集流体的制备方法，其中，包括步骤：

25 a.对聚合物膜进行氧气等离子体或电晕处理，使其产生携带活性氢原子的羟基；

 b.将步骤a的聚合物膜涂覆或浸渍酸酐溶液，使发生羧基化反应；

 c.所述羧基化反应完后，将所述酸酐溶液中的溶剂蒸发，得到带有羧基的聚合物膜基体；

30 d.在带有羧基的聚合物膜基体上沉积金属层，得到复合集流体。

8.根据权利要求 7 所述的复合集流体的制备方法,其中,在所述步骤 a
中,所述聚合物膜材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对
萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚醚醚
5 酮、聚甲醛、聚对苯硫醚、聚对苯醚、聚氯乙烯、聚酰胺或聚四氟乙烯中的
至少一种。

9.根据权利要求 7 所述的复合集流体的制备方法,其中,在所述步骤 b
中,所述酸酐包括邻苯二甲酸酐、马来酸酐或聚烯烃接枝马来酸酐中的至少
10 一种。

10.一种电化学装置,包括根据权利要求 1-5 中任一项所述的复合集流体。

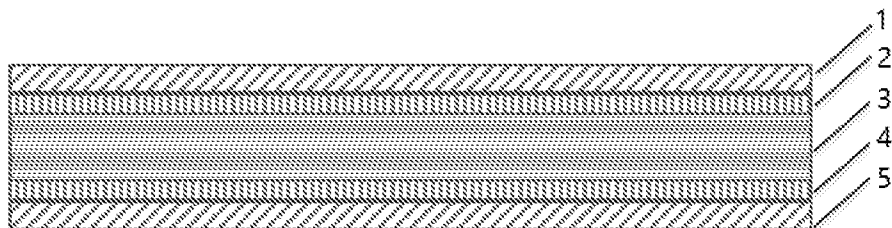


图 1

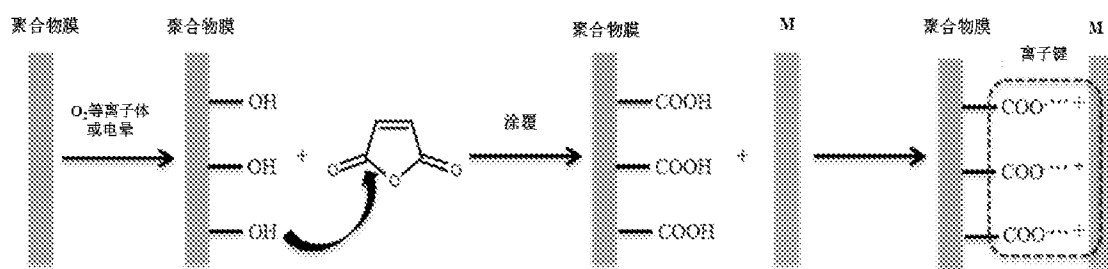


图 2

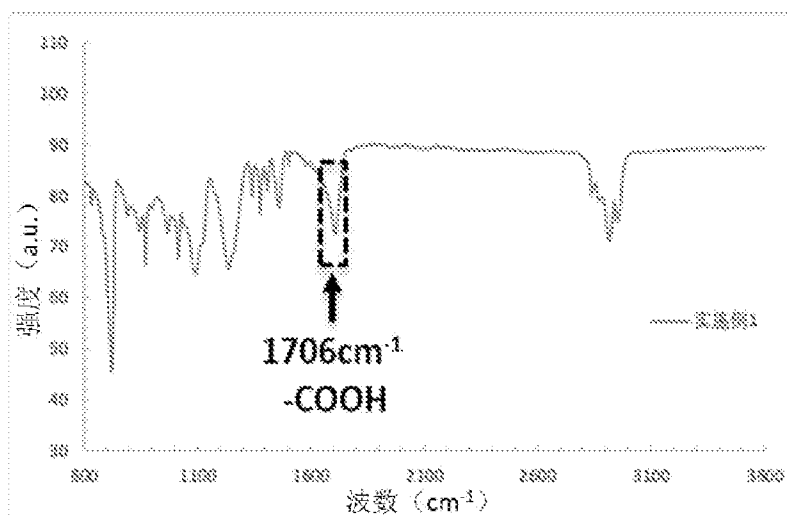


图 3

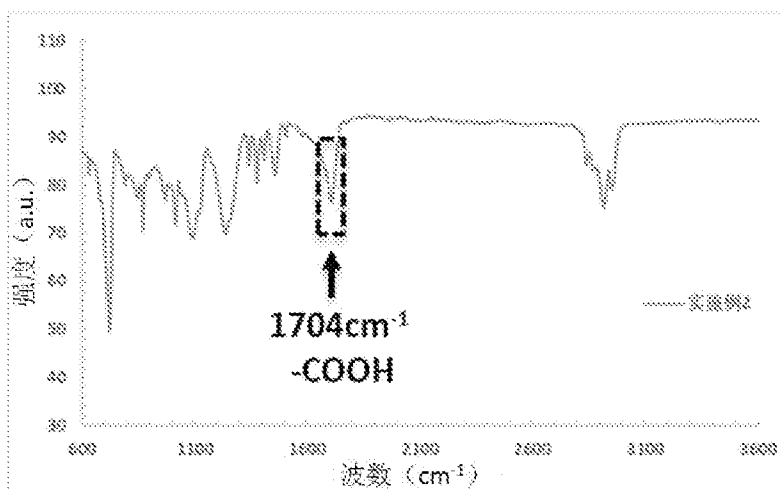


图 4

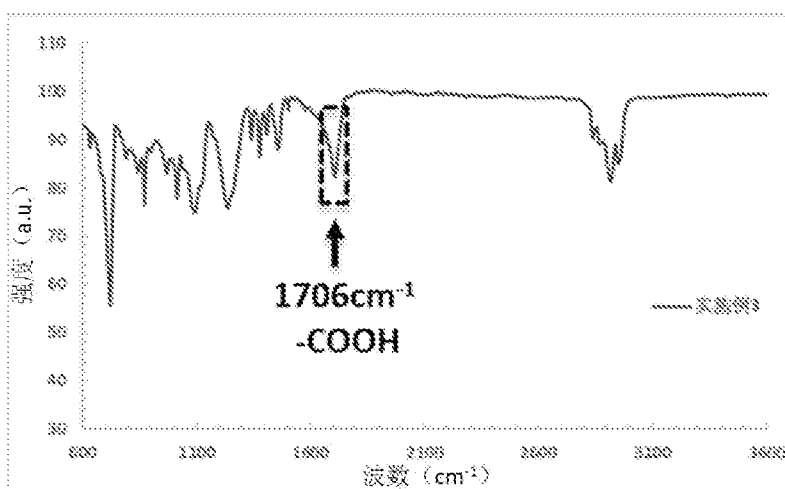


图 5

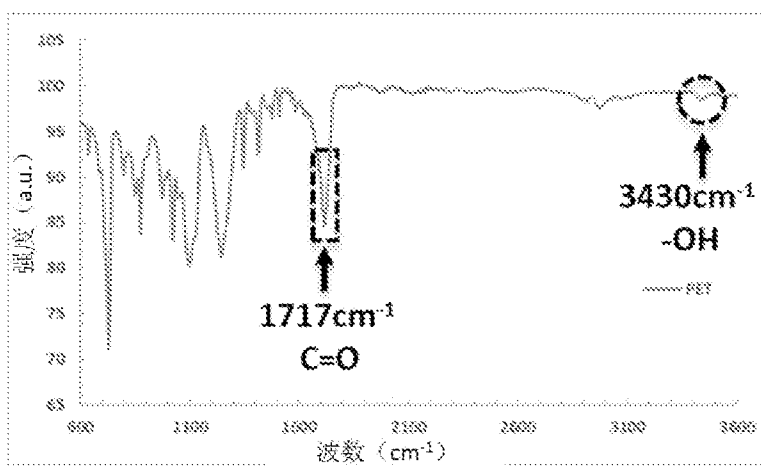


图 5a

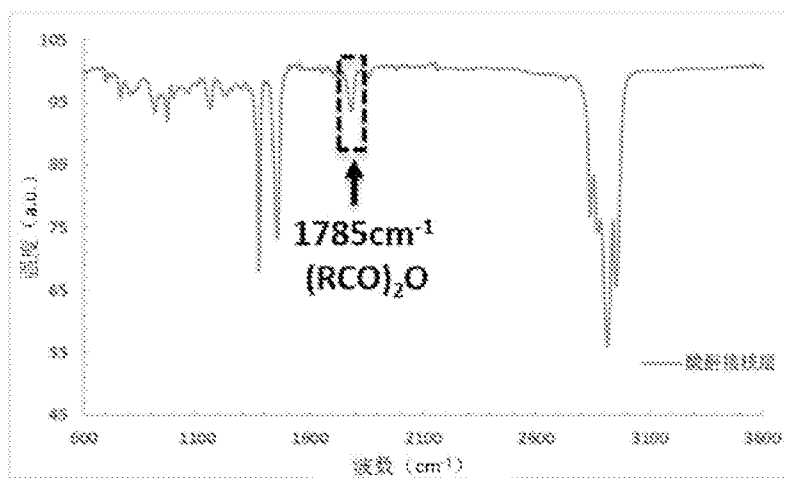


图 5b

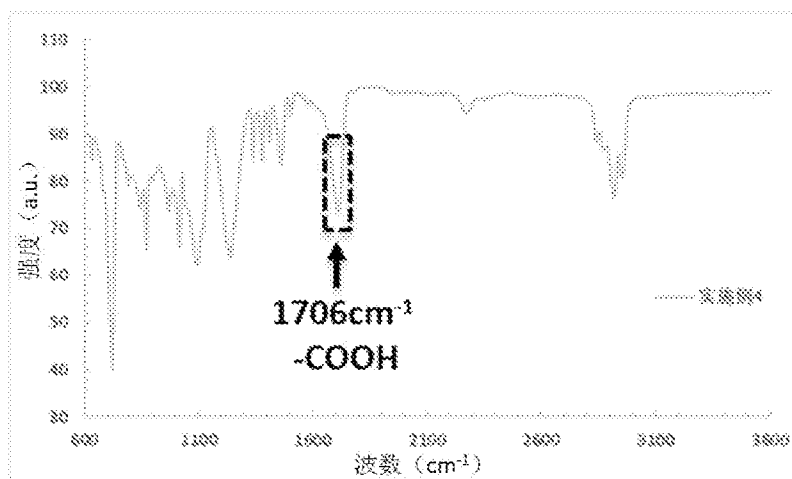


图 6

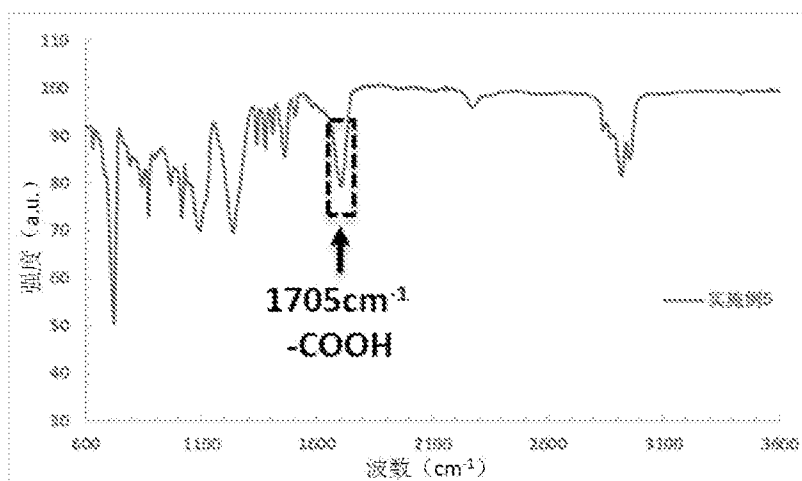


图 7

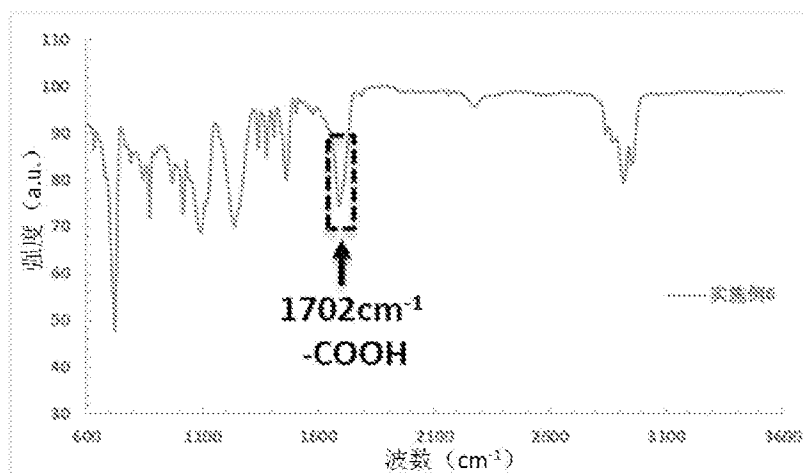


图 8

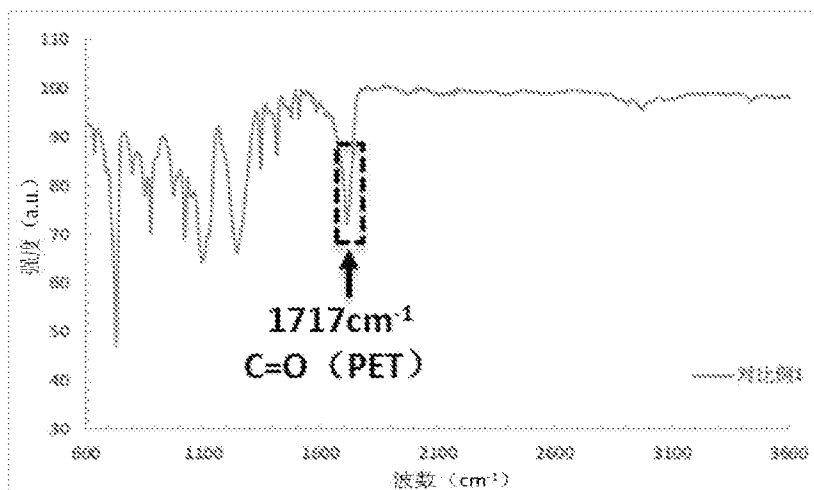


图 9

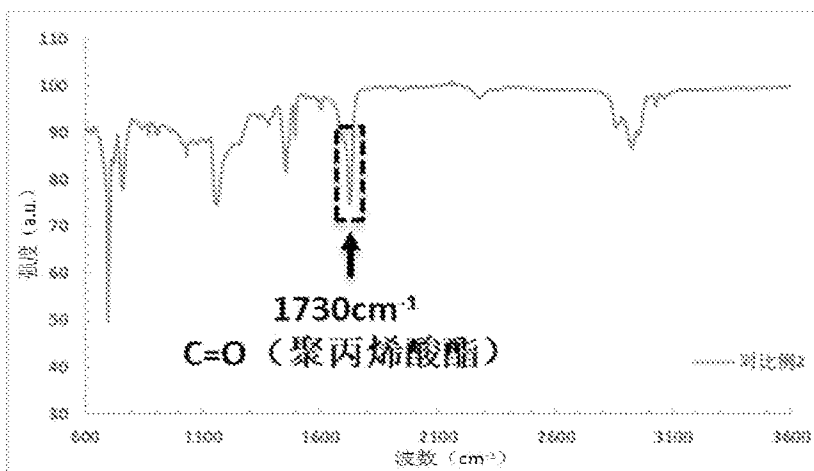


图 10

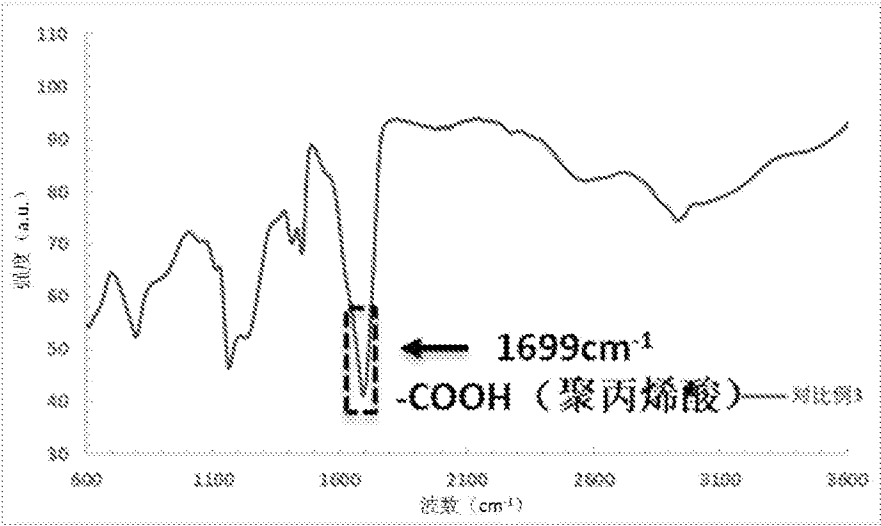


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/140909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(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)

H01M

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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 集流体, 集电体, 集电器, 金属, 铝, 层, 聚合物, 聚烯烃, 聚乙烯, 镀, 沉积, 离子键, 羧基, 羧酸, 粘结, 粘接, collector, metal, al, aluminum, layer, polymer, polyolefine, PP, PE, deposit+, plat+, cvd, carboxyl+, binder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102290578 A (CHINA FAW GROUP CORPORATION) 21 December 2011 (2011-12-21) description, paragraphs 6-12	1-6, 10
Y	CN 102458833 A (EXXONMOBIL OIL CORP.) 16 May 2012 (2012-05-16) description, paragraphs 15-50	1-6, 10
Y	CN 206878100 U (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 January 2018 (2018-01-12) description, paragraphs 24-38, and figures 1-2	1-6, 10
Y	CN 108767262 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD. et al.) 06 November 2018 (2018-11-06) description, paragraphs 64-70, and figures 1-3	1-6, 10
A	CN 1324412 A (N.K.T. RESEARCH CENTER A/S) 28 November 2001 (2001-11-28) entire document	1-10
A	CN 103786387 A (FUJIAN KAIDA GROUP CO., LTD.) 14 May 2014 (2014-05-14) entire document	1-10
A	CN 208469232 U (SHISHI YANYING PLASTIC PRODUCT CO., LTD.) 05 February 2019 (2019-02-05) 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

“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

14 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 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/CN2020/140909**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020044258 A1 (ANHUI JIMAT NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 February 2020 (2020-02-06) entire document	1-10
A	US 2008119609 A1 (SHOOSHTARI KIARASH ALAVI) 22 May 2008 (2008-05-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/140909

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102290578	A	21 December 2011	CN	102290578	B	06 January 2016
CN	102458833	A	16 May 2012	WO	2010147703	A2	23 December 2010
				WO	2010147703	A3	24 February 2011
				US	2012100383	A1	26 April 2012
CN	206878100	U	12 January 2018	None			
CN	108767262	A	06 November 2018	CN	108767262	B	25 September 2020
CN	1324412	A	28 November 2001	CN	1167829	C	22 September 2004
				DE	69914222	T2	18 November 2004
				EP	1141443	A1	10 October 2001
				AU	5850899	A	26 April 2000
				AU	767139	B2	30 October 2003
				JP	2002526661	A	20 August 2002
				AT	257866	T	15 January 2004
				EP	1141443	B1	14 January 2004
				DE	69914222	D1	19 February 2004
				WO	0020656	A1	13 April 2000
				AU	767139	C	27 May 2004
				DK	1141443	T3	03 May 2004
CN	103786387	A	14 May 2014	None			
CN	208469232	U	05 February 2019	None			
US	2020044258	A1	06 February 2020	US	10770731	B2	08 September 2020
US	2008119609	A1	22 May 2008	US	7608670	B2	27 October 2009
				US	2010012251	A1	21 January 2010
				US	7812097	B2	12 October 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/140909

A. 主题的分类

H01M 4/66(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)

H01M

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))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:集流体, 集电体, 集电器, 金属, 铝, 层, 聚合物, 聚烯烃, 聚乙烯, 镀, 沉积, 离子键, 羧基, 羧酸, 粘结, 粘接, collector, metal, al, aluminum, layer, polymer, polyolefine, PP, PE, deposit+, plat+, cvd, carboxyl+, binder

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
Y	CN 102290578 A (中国第一汽车股份有限公司) 2011年 12月 21日 (2011 - 12 - 21) 说明书第6-12段	1-6, 10
Y	CN 102458833 A (埃克森美孚石油公司) 2012年 5月 16日 (2012 - 05 - 16) 说明书第15-50段	1-6, 10
Y	CN 206878100 U (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 1月 12日 (2018 - 01 - 12) 说明书第24-38段, 图1-2	1-6, 10
Y	CN 108767262 A (中航锂电洛阳有限公司 等) 2018年 11月 6日 (2018 - 11 - 06) 说明书第64-70段, 图1-3	1-6, 10
A	CN 1324412 A (NKT研究中心有限公司) 2001年 11月 28日 (2001 - 11 - 28) 全文	1-10
A	CN 103786387 A (福建凯达集团有限公司) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-10
A	CN 208469232 U (石狮市炎英塑胶制品有限公司) 2019年 2月 5日 (2019 - 02 - 05) 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

“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

2021年 9月 14日

国际检索报告邮寄日期

2021年 9月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

曹鹏

电话号码 86-(10)-53961289

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	US 2020044258 A1 (ANHUI JIMAT NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020年 2月 6日 (2020 - 02 - 06) 全文	1-10
A	US 2008119609 A1 (SHOOSHTARI KIARASH ALAVI) 2008年 5月 22日 (2008 - 05 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/140909

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	102290578	A	2011年 12月 21日	CN	102290578	B	2016年 1月 6日
CN	102458833	A	2012年 5月 16日	WO	2010147703	A2	2010年 12月 23日
				WO	2010147703	A3	2011年 2月 24日
				US	2012100383	A1	2012年 4月 26日
CN	206878100	U	2018年 1月 12日	无			
CN	108767262	A	2018年 11月 6日	CN	108767262	B	2020年 9月 25日
CN	1324412	A	2001年 11月 28日	CN	1167829	C	2004年 9月 22日
				DE	69914222	T2	2004年 11月 18日
				EP	1141443	A1	2001年 10月 10日
				AU	5850899	A	2000年 4月 26日
				AU	767139	B2	2003年 10月 30日
				JP	2002526661	A	2002年 8月 20日
				AT	257866	T	2004年 1月 15日
				EP	1141443	B1	2004年 1月 14日
				DE	69914222	D1	2004年 2月 19日
				WO	0020656	A1	2000年 4月 13日
				AU	767139	C	2004年 5月 27日
				DK	1141443	T3	2004年 5月 3日
CN	103786387	A	2014年 5月 14日	无			
CN	208469232	U	2019年 2月 5日	无			
US	2020044258	A1	2020年 2月 6日	US	10770731	B2	2020年 9月 8日
US	2008119609	A1	2008年 5月 22日	US	7608670	B2	2009年 10月 27日
				US	2010012251	A1	2010年 1月 21日
				US	7812097	B2	2010年 10月 12日