

(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
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/035652 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 133/12 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *C09D 5/24* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/136056

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 4 日 (04.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311023655.6 2023年8月15日 (15.08.2023) CN

(71) 申请人: 扬州纳力新材料科技有限公司 (YANGZHOU NANOPORE INNOVATIVE MATERIALS TECHNOLOGY LTD) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市江都区仙女镇浦江东路168号, Jiangsu 225202 (CN)。

(72) 发明人: 余珊 (YU, Shan); 中国江苏省扬州市江都区仙女镇浦江东路168号, Jiangsu 225202 (CN)。宋启超 (SONG, Qichao); 中国江苏省扬州市江都区仙女镇浦江东路168号, Jiangsu 225202 (CN)。李学法 (LI, Xuefa); 中国江苏省扬州市江都区仙女镇浦江东路168号, Jiangsu 225202 (CN)。张国平 (ZHANG, Guoping); 中国江苏省扬州市江都区仙女镇浦江东路168号, Jiangsu 225202 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。

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

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

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: CARBON-COATED CURRENT COLLECTOR, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种涂炭集流体及其制备方法和应用

(57) Abstract: A carbon-coated current collector. The carbon-coated current collector comprises a foil and a conductive coating arranged on the surface of the foil. The conductive coating comprises a combination of a modified conductive carbon material and a binder. The binder is prepared from the following raw materials in parts by weight: 40-60 parts of methyl isobutyl ketone, 25-30 parts of a solvent, 20-25 parts of isobornyl methacrylate, 20-25 parts of methyl methacrylate, 20-25 parts of n-butyl acrylate, 20-25 parts of hydroxyethyl acrylate, 18-22 parts of silicone oil, and 50-55 parts of an initiator. The modified conductive carbon material is a fluorosilane-modified carbon material. The modified conductive carbon material and the binder can form silanols by means of hydrolysis reaction of respective alkoxy groups, then the silanols form new hydrogen bonds with OH groups, and covalent bonds are formed on the surface of the carbon material, thereby forming a highly cross-linked network structure, which further enhances water resistance, allowing for the ability to withstand 200 or more wiping operations.

(57) 摘要: 一种涂炭集流体, 所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层, 所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合, 所述粘结剂的制备原料以重量份计包括: 40-60份甲基异丁基酮、25-30份溶剂、20-25份甲基丙烯酸异冰片酯、20-25份甲基丙烯酸甲酯、20-25份丙烯酸正丁酯、20-25份丙烯酸羟乙酯、18-22份硅油、50-55份引发剂; 所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料; 改性后的导电碳材料与粘结剂又能够通过各自烷氧基的水解反应形成硅烷醇, 然后与OH基团形成新的氢键, 同时在碳材料表面形成共价键, 形成了高度交联的网络结构, 进一步增强耐水性, 耐水擦拭可以达到200次以上。

WO 2025/035652 A1

一种涂炭集流体及其制备方法和应用

技术领域

本申请实施例涉及锂离子电池技术领域，例如一种涂炭集流体及其制备方法和应用。

背景技术

锂离子电池、钠离子电池的制造过程中，为了提高集流体对活性物质电流收集强度和活性物质对极片的粘接性能，先在集流体表面涂一层导电材料，再在制造极片时直接将活性物质涂在带导电材料集流体的表面。

其中，锂离子二次电池在环保要求的趋势下，正极活性物质涂层从原先的油性体系逐渐向水性体系发展；而近年来发展起来的水系二次电池钠离子电池，正负极活性物质涂层均为水性体系，对集流体涂层耐水性的要求更高。

目前锂电用的耐水、疏水性粘结剂是丁苯胶乳 SBR。虽然使用 SBR 作为粘结剂配制集流体涂碳层浆料时，涂层具有一定耐水性，但由于 SBR 在浆料中不稳定出现飘蓝现象，会导致涂层一致性差，耐水性不强。

CN113140706A 提供了一种电池涂炭工艺及一种锂离子电池的制备方法，电池涂炭工艺包括步骤：S1、制作涂炭浆料，所述涂炭浆料包括质量百分比为 10%-20% 的导电碳黑、70%-80% 的去离子水、5%-10% 的丁苯橡胶和 2%-4% 的分散剂；S2、将所述涂炭浆料喷涂到锂离子电池的小尺寸圆柱钢壳或圆柱铝壳的内表面。锂离子电池的制备方法是通过在小的圆柱钢壳或小的圆柱铝壳电池内表面进行涂炭处理，改善了钢壳或铝壳的集流体与活性物质的电子导电性，进而降低锂离子电池的内阻，提升锂离子电池的容量，从而增加了锂离子电池内部的空间利用率。CN110034302A 公开了一种超薄涂炭集流体及其制备方法，包括以下步骤：将集流体清洗后再进行带正电处理，得到表面带正电荷的集流

体；将粘结剂溶解后，依次加入阴离子表面活性剂和导电剂，搅拌均匀形成带负电荷的水性导电浆料；将所述带负电荷的水性导电浆料超声雾化成气溶胶后，静电沉积在所述带正电荷的集流体上，然后烘干，得到超薄涂炭集流体，其导电涂层薄且均匀，粘附力强，具有良好的导电性能。

由于相关技术中的涂炭集流体存在耐水性差等问题。因此，开发一种不使用丁苯胶乳液粘结剂，制备耐水性能好的涂炭集流体，是本领域亟待解决的问题。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法和应用，通过粘结剂和改性导电碳材料，粘结剂中引入硅油，含有烷氧基水解取代基，使其具有一定耐水性，改性导电碳材料中引入氟硅烷，含有氟化烃，能够诱导疏水性，进一步增强耐水性。

第一方面，本申请实施例提供涂炭集流体，所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层，所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合，所述粘结剂的制备原料以重量份计包括：40-60 份甲基异丁基酮、25-30 份溶剂、20-25 份甲基丙烯酸异冰片酯、20-25 份甲基丙烯酸甲酯、20-25 份丙烯酸正丁酯、20-25 份丙烯酸羟乙酯、18-22 份硅油、50-55 份引发剂；所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料。

优选地，所述甲基异丁基酮的重量份为 40-60 份，例如可以为 40 份、45 份、50 份、55 份、60 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考

虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述溶剂的重量份为 25-30 份，例如可以为 25 份、27 份、29 份、30 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述甲基丙烯酸异冰片酯的重量份为 20-25 份，例如可以为 20 份、22 份、23 份、25 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述甲基丙烯酸甲酯的重量份为 20-25 份，例如可以为 20 份、22 份、23 份、25 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述丙烯酸正丁酯的重量份为 20-25 份，例如可以为 20 份、22 份、23 份、25 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述丙烯酸羟乙酯的重量份为 20-25 份，例如可以为 20 份、22 份、23 份、25 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述硅油的重量份为 18-22 份，例如可以为 18 份、20 份、22 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述引发剂的重量份为 50-55 份，例如可以为 50 份、51 份、52 份、53 份、55 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述溶剂包括甲苯。

优选地，所述引发剂包括偶氮二异丁腈。

通过甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）反应合成粘结剂，使用时因为硅油的引入，含有烷氧基水解取代基，使其具有一定耐水性。

优选地，所述硅油包括甲基硅油、乙基硅油、苯基硅油、甲基含氢硅油、甲基苯基硅油、甲基氯苯基硅油、甲基乙氧基硅油、甲基三氟丙基硅油、甲基乙烯基硅油、甲基羟基硅油、乙基含氢硅油或羟基含氢硅油中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，所述氟硅烷包括十七氟癸基三甲氧基硅烷；

优选地，所述氟硅烷包括碳原子数小于 10、氟原子数大于 10 的有机硅类。

优选地，所述氟硅烷与碳材料的质量比为 1: (4-6)，例如可以为 1: 4、1: 4.5、1: 5、1: 5.5、1: 6，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

引入氟硅烷，氟硅烷含有氟化烃，能够诱导疏水性，同时也含有烷氧基水解取代基。改性后的导电碳材料与改性后的丙烯酸树脂又能够通过各自烷氧基的水解反应形成硅烷醇，然后与 OH 基团形成新的氢键，同时在碳材料表面形成共价键，形成了高度交联的网络结构，进一步增强耐水性。

优选地，所述改性导电涂层材料以重量份计包括：5-10 份改性导电碳材料、7-22 份粘结剂、3-20 份润湿剂。

优选地，所述改性导电碳材料的重量份为 5-10 份，例如可以为 5 份、7 份、9 份、10 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述粘结剂的重量份为 7-22 份，例如可以为 7 份、10 份、15 份、

20 份、22 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述润湿剂的重量份为 3-20 份，例如可以为 3 份、5 份、10 份、15 份、20 份，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述碳材料包括导电炭黑、导电石墨、炭纳米管、炭纳米纤维或石墨烯中的任意一种或在至少两种的组合。

优选地，所述润湿剂包括异丙醇、丙二醇、正辛醇、聚乙二醇或聚氧乙烯醚中的任意一种或至少两种的组合。

优选地，所述箔材包括铝箔、钛箔或复合铝箔中的任意一种或至少两种的组合。

本申请避开 SBR 耐水性粘结剂的使用，对丙烯酸树脂进行改性制备得到粘结剂，生成的烷氧基保证疏水性；对导电碳材料进行硅烷改性，制备浆料及涂碳集流体，通过改性基团的交联反应，使涂碳集流体具有超强耐水性。

第二方面，本申请实施例提供一种如第一方面所述的涂炭集流体的制备方法，所述制备方法包括：

(1) 将甲基异丁基酮、溶剂、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、硅油、引发剂混合，进行反应，得到所述粘结剂；将氟硅烷的醇溶液与碳材料混合并进行改性，得到所述改性导电碳材料；

(2) 将步骤 (1) 得到的粘结剂与改性导电碳材料混合，得到改性导电浆料；

(3) 将步骤 (2) 得到的改性导电浆料涂布在箔材表面，干燥，得到所述涂炭集流体。

优选地，所述制备方法具体包括：

(1) 在氮气条件下，将甲基异丁基酮、溶剂、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、硅油、部分引发剂混合，进行第一次保温，加入剩余引发剂混合，进行第二次保温，冷却后得到所述粘结剂；

在酸性条件下，氟硅烷的醇溶液与碳材料混合并进行改性、离心、清洗、真空干燥后，得到所述改性导电碳材料；

(2) 将步骤(1)得到的粘结剂与改性导电碳材料混合，得到改性导电浆料；

(3) 将步骤(2)得到的改性导电浆料涂布在箔材表面，烘干，得到所述涂炭集流体。

优选地，步骤(1)所述第一次保温的温度为 75-85 °C，例如可以为 75 °C、80 °C、85 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述第一次保温的时间为 1-3 h，例如可以为 1 h、1.5 h、2 h、3 h，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述第二次保温的温度为 75-85 °C，例如可以为 75 °C、80 °C、85 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述第二次保温的时间为 2-4 h，例如可以为 2 h、2.5 h、3 h、4 h，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述改性的温度为 40-60 °C，例如可以为 40 °C、45 °C、50 °C、

55 °C、60 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述改性的时间为 4-6 h，例如可以为 4 h、4.5 h、5 h、6 h，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述清洗包括乙醇清洗。

优选地，所述真空干燥的温度为 50-60 °C，例如可以为 50 °C、55 °C、60 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述真空干燥的时间为 20-30 h，例如可以为 20 h、22 h、25 h、30 h，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，步骤（2）所述混合在搅拌下进行。

优选地，所述搅拌的速率为 10-5000 rpm，例如可以为 10 rpm、50 rpm、100 rpm、1000 rpm、2000 rpm、4000 rpm、5000 rpm，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述混合的温度为 15-30 °C，例如可以为 15 °C、20 °C、25 °C、30 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述混合的时间为 95-240 min，例如可以为 95 min、100 min、120 min、140 min、160 min、180 min、200 min、220 min、240 min，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围

包括的具体点值。

优选地，步骤（2）所述混合的物料还包括润湿剂、溶剂。

优选地，所述涂布包括使用匀浆棒进行分散。

优选地，所述涂布的速率为 60-120 m/min，例如可以为 60 m/min、80 m/min、100 m/min、120 m/min，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述干燥的温度为 80-120 °C，例如可以为 80 °C、90 °C、100 °C、120 °C，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

优选地，所述干燥的时间为 30-60 min，例如可以为 30 min、35 min、40 min、50 min、55 min、60 min，以及上述点值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

在一个优选技术方案中，所述涂炭集流体的具体制备方法包括如下步骤：

所述粘结剂的制备方法包括：在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液，升温至 75-85 °C，将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂体积比为 1：35-40），75-85 °C 保温 1-3h，再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂体积比为 1：35-40），75-85 °C 保温 2-4h，冷却后，得到粘结剂。

所述改性导电碳材料的制备方法包括：用乙酸将水调到 pH 值为 4~5，然后加入含 1-3% 氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 8-12 min 后，加入碳材料，在 40-60 °C 下高速搅拌 4-6 h，然后离心，用体积比为 1：（1-2）乙醇水溶液清洗 1-3 次，最

后用无水乙醇清洗 1-3 次，放入真空烘箱中 50-60 °C 下干燥 20-30 h，即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法包括：

- (1) 按配方配制粘结剂水溶液，将粘结剂加入至余量溶剂水中，低速搅拌；
- (2) 将改性导电碳材料平均分多次依次加入上一步骤中的粘结剂水溶液中，得到导电炭水溶液；
- (3) 将润湿剂缓慢加入至上一步骤中的导电炭水溶液中，得到混合溶液；
- (4) 将上一步骤中的混合溶液经过均质或砂磨，得到分散混合溶液；
- (5) 将上一步骤中的分散混合溶液经过抽真空处理，得到改性导电浆料。
- (6) 将上一步骤中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在上述箔材上，烘干后收卷得到超强耐水性涂炭集流体。

上述步骤（1）粘结剂水溶液在双行星搅拌机的搅拌速度 10~30rpm，分散速度为 2000~4000rpm，温度为 15~30°C，时间 15~30min。

上述步骤（2）中改性导电材料在双行星搅拌机的搅拌速度 40~80rpm，分散速度为 3000~6000rpm，温度为 15~30°C，时间 30~90min。

上述步骤（3）中润湿剂在双行星搅拌机的搅拌速度 40~80rpm，分散速度为 3000~6000rpm，温度为 15~30°C，时间 20~60min。

上述步骤（4）中粒径处理可以通过研磨机、均质机中的一种设备来实现，后面具体实施例中均以均质机来实现本申请中的粒径处理，但不局限于本申请实施例中的均质机设备。

上述步骤（4）中分散混合溶液的 $D_{50} < 1.2 \mu m$ ， $D_{90} < 5 \mu m$ 。

上述步骤（5）中混合浆料在双行星搅拌机的反转搅拌速度 $10 \pm 2rpm$ ，真空度为 $< -0.07KPa$ ，温度为 15~30°C，时间 30~60min。

上述步骤（6）中，改性导电浆料在涂布机中涂布，箔材先经过电晕或预热烘箱或两者均有，预处理除掉箔材表面油和提高箔材达因值，其中电晕功率不小于 6KW，预热烘箱温度 85~120℃。

上述步骤（6）中，改性导电浆料在涂布机中涂布，涂布速度 60~120m/min，烘干温度 80~120℃。

第三方面，本申请实施例提供一种如第一方面所述的涂炭集流体在锂离子电池或钠离子电池中的应用。

相对于相关技术，本申请实施例具有以下有益效果：

本申请实施例提供的涂炭集流体，通过甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯与硅油反应合成改性丙烯酸树脂，作为粘结剂使用时因为硅油的引入，含有烷氧基水解取代基，使其具有一定耐水性；引入氟硅烷，氟硅烷含有氟化烃，能够诱导疏水性，同时也含有烷氧基水解取代基。改性后的导电碳材料与粘结剂又能够通过各自烷氧基的水解反应形成硅烷醇，然后与 OH 基团形成新的氢键，同时在碳材料表面形成共价键，形成了高度交联的网络结构，进一步增强耐水性，耐水擦拭可以达到 200 次以上，可达 218-232 次。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

本申请实施例及对比例中用到的实验材料如下：

- （1）碳材料 SPLi，牌号 SUPER P LI，厂家 IMERYS；
- （2）导电石墨 SK6，牌号 TIMREX KS 6，厂家 IMERYS；

(3) 聚乙二醇，牌号 PEG400，厂家南通亨斯特；

(4) 乙烯基硅油：三异丙氧基乙烯基硅烷，牌号 JS2891，厂家湖北巨胜；

(5) 十七氟癸基三甲氧基硅烷，厂家湖北巨胜；

(6) 甲基硅油：聚二甲基硅氧烷，牌号 YX168，厂家亿信化工；

实施例 1

本实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法，所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层，所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合；所述粘结剂的制备原料以重量份计包括：50 g 甲基异丁基酮、28 g 甲苯溶液、24 g 甲基丙烯酸异冰片酯、24 g 甲基丙烯酸甲酯、24 g 丙烯酸正丁酯、24 g 丙烯酸羟乙酯、20 g 硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）、52.5 g 偶氮二异丁腈。

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料 SPLi，氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料 SPLi 的质量比为 2:10。

所述导电涂层的制备原料以重量份计包括 5 g 改性导电碳材料、7 g 粘结剂、15 g 润湿剂（异丙醇）、73 g 溶剂水；

所述粘结剂的制备方法：在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液，升温至 80℃，将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 2h，再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 3h，冷却后，得到粘结剂，固含 44±2%。

所述改性导电碳材料的制备方法：用乙酸将水调到 pH 值为 4~5，然后加入含 2% 氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 10min 后，加入碳材料 SPLi，在 50℃ 下高

速搅拌 5h, 然后离心, 用 1: 1 乙醇水溶液清洗 2 次, 最后用无水乙醇清洗 1 次, 放入真空烘箱中 55℃ 下干燥 24h, 即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下:

(1) 按配方配制粘结剂水溶液, 将粘结剂加入至余量溶剂水中, 双行星搅拌机的搅拌速度 15rpm, 分散速度为 2000rpm, 温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 时间 15min.

(2) 将改性导电碳材料平均分两次依次加入步骤 (1) 中的粘结剂水溶液中, 双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm, 分散速度为 4000rpm, 温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 每次时间 15min, 得到导电炭水溶液;

(3) 将润湿剂异丙醇缓慢加入至步骤 (2) 中的导电炭水溶液中, 双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm, 分散速度为 4000rpm, 温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 时间 30min, 得到混合溶液;

(4) 将步骤 (3) 中的混合溶液经过均质或砂磨, 处理后 $D_{50}=0.886 \mu\text{m}$, $D_{90}=4.34 \mu\text{m}$, 得到分散混合溶液;

(5) 将步骤 (4) 中的混合浆料经过抽真空处理, 双行星搅拌机的反转搅拌速度 10rpm, 真空度为 $<-0.07\text{KPa}$, 温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 时间 30min, 得到改性导电浆料。

(6) 将步骤 (5) 中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机预处理, 涂布速度 60m/min, 烘箱温度 80℃, 时间为 40min, 烘干后收卷得到涂炭集流体。

实施例 2

本实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层, 所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合; 所述粘结剂的制备原料以重量份计包括: 50 g 甲基异丁基酮、24 g 甲

苯溶液、24 g 甲基丙烯酸异冰片酯、24 g 甲基丙烯酸甲酯、24 g 丙烯酸正丁酯、24 g 丙烯酸羟乙酯、20 g 硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）、52.5 g 偶氮二异丁腈。

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料（SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2），氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料的质量比为 2:10。

所述导电涂层的制备原料以重量份计包括 8 g 改性导电碳材料、7 g 粘结剂、15 g 润湿剂（异丙醇）、70 g 溶剂水；

所述粘结剂的制备方法：在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液，升温至 80℃，将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 2h，再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 3h，冷却后，得到粘结剂，固含 44±2%。

所述改性导电碳材料的制备方法：用乙酸将水调到 pH 值为 4~5，然后加入含 2% 氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 10min 后，加入碳材料 SPLi，在 50℃ 下高速搅拌 5h，然后离心，用 1: 1 乙醇水溶液清洗 2 次，最后用无水乙醇清洗 1 次，放入真空烘箱中 55℃ 下干燥 24h。即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

（1）按配方配制粘结剂水溶液，将粘结剂加入至余量溶剂水中，双行星搅拌机的搅拌速度 15rpm，分散速度为 2000rpm，温度为 25±5℃，时间 15min。

（2）将改性导电碳材料平均分两次依次加入步骤（1）中的粘结剂水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 25±5℃，每次时间 15min，得到导电炭水溶液；

(3) 将润湿剂异丙醇缓慢加入至步骤(2)中的导电炭水溶液中, 双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm, 分散速度为 4000rpm, 温度为 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 时间 30min, 得到混合溶液;

(4) 将步骤(3)中的混合溶液经过均质或砂磨, 处理后 $D_{50}=0.912 \mu\text{m}$, $D_{90}=4.12 \mu\text{m}$, 得到分散混合溶液;

(5) 将步骤(4)中的混合浆料经过抽真空处理, 双行星搅拌机的反转搅拌速度 10rpm, 真空度为 $<-0.07\text{KPa}$, 温度为 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 时间 30min, 得到改性导电浆料。

(6) 将步骤(5)中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机预处理, 涂布速度 80m/min, 烘箱温度 100°C , 时间为 30min, 烘干后收卷得到涂炭集流体。

实施例 3

本实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层, 所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合; 所述粘结剂的制备原料以重量份计包括: 50 g 甲基异丁基酮、28 g 甲苯溶液、24 g 甲基丙烯酸异冰片酯、24 g 甲基丙烯酸甲酯、24 g 丙烯酸正丁酯、24 g 丙烯酸羟乙酯、20 g 硅油(三异丙氧基乙烯基硅烷)、52.5 g 偶氮二异丁腈。

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料(SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2), 氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料的质量比为 2:10。

所述导电涂层的制备原料以重量份计包括: 6 g 改性导电碳材料、10 g 粘结剂、10 g 润湿剂(异丙醇)、74 g 溶剂水;

所述粘结剂的制备方法: 在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液, 升温至 80°C , 将甲基丙烯酸异冰片酯单

体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙基硅烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 2h，再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 3h，冷却后，得到粘结剂，固含 $44 \pm 2\%$ 。

所述改性导电碳材料的制备方法：用乙酸将水调到 pH 值为 4~5，然后加入含 2% 氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 10min 后，加入碳材料 SPLi 和导电石墨 SK6，在 50℃ 下高速搅拌 5h，然后离心，用 1: 1 乙醇水溶液清洗 2 次，最后用无水乙醇清洗 1 次，放入真空烘箱中 55℃ 下干燥 24h。即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

（1）按配方配制粘结剂水溶液，将粘结剂加入至余量溶剂水中，双行星搅拌机的搅拌速度 15rpm，分散速度为 2000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 15min。

（2）将改性导电碳材料平均分两次依次加入步骤（1）中的粘结剂水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，每次时间 15min，得到导电炭水溶液；

（3）将润湿剂异丙醇缓慢加入至步骤（2）中的导电炭水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 30min，得到混合溶液；

（4）将步骤（3）中的混合溶液经过均质或砂磨，处理后 $D_{50}=0.912 \mu\text{m}$ ， $D_{90}=4.12 \mu\text{m}$ ，得到分散混合溶液；

（5）将步骤（4）中的混合浆料经过抽真空处理，双行星搅拌机的反转搅拌速度 10rpm，真空度为 $<-0.07\text{KPa}$ ，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 30min，得到改性导电浆料。

(6) 将步骤(5)中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机预处理, 涂布速度 100 m/min, 烘箱温度 120℃, 时间为 30min, 烘干后收卷得到涂炭集流体。

实施例 4

本实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层, 所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合; 所述粘结剂的制备原料以重量份计包括: 60 g 甲基异丁基酮、30 g 甲苯溶液、25 g 甲基丙烯酸异冰片酯、25 g 甲基丙烯酸甲酯、25 g 丙烯酸正丁酯、25 g 丙烯酸羟乙酯、22 g 硅油聚二甲基硅氧烷、55 g 偶氮二异丁腈。

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料 (SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2), 氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料的质量比为 1:6。

所述导电涂层的制备原料以重量份计包括: 6 g 改性导电碳材料、10 g 粘结剂、10 g 润湿剂 (异丙醇)、74 g 溶剂水;

所述粘结剂的制备方法: 在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液, 升温至 80℃, 将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油 (聚二甲基硅氧烷) 依次加入, 并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液 (引发剂和溶剂比为 1: 37), 保温 2h, 再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液 (引发剂和溶剂比为 1: 37), 保温 3h, 冷却后, 得到粘结剂, 固含 44±2%。

所述改性导电碳材料的制备方法: 用乙酸将水调到 pH 值为 4~5, 然后加入含 2% 氟硅烷的无水乙醇溶液, 搅拌 10min 后, 加入碳材料 SPLi 和导电石墨 SK6, 在 50℃ 下高速搅拌 5h, 然后离心, 用 1: 1 乙醇水溶液清洗 2 次, 最后用无水

乙醇清洗 1 次，放入真空烘箱中 55℃ 下干燥 24h。即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

(1) 按配方配制粘结剂水溶液，将粘结剂加入至余量溶剂水中，双行星搅拌机的搅拌速度 15rpm，分散速度为 2000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 15min。

(2) 将改性导电碳材料平均分两次依次加入步骤 (1) 中的粘结剂水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，每次时间 15min，得到导电炭水溶液；

(3) 将润湿剂异丙醇缓慢加入至步骤 (2) 中的导电炭水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 30min，得到混合溶液；

(4) 将步骤 (3) 中的混合溶液经过均质或砂磨，处理后 $D_{50}=0.912 \mu\text{m}$ ， $D_{90}=4.12 \mu\text{m}$ ，得到分散混合溶液；

(5) 将步骤 (4) 中的混合浆料经过抽真空处理，双行星搅拌机的反转搅拌速度 10rpm，真空度为 $<-0.07\text{KPa}$ ，温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，时间 30min，得到改性导电浆料。

(6) 将步骤 (5) 中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在双面光铝箔上，铝箔经过电晕机预处理，涂布速度 100 m/min，烘箱温度 120℃，时间为 30min，烘干后收卷得到涂炭集流体。

实施例 5

本实施例提供一种涂炭集流体及其制备方法，所述涂炭集流体包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层，所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合；所述粘结剂的制备原料以重量份计包括：50 g 甲基异丁基酮、28 g 甲苯溶液、24 g 甲基丙烯酸异冰片酯、24 g 甲基丙烯酸甲酯、24 g 丙烯酸正丁酯、

24 g 丙烯酸羟乙酯、20 g 硅油（聚二甲基硅氧烷）、52.5 g 偶氮二异丁腈。

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料（SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8：2），氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料的质量比为 2:10。

所述导电涂层的制备原料以重量份计包括：6 g 改性导电碳材料、10 g 粘结剂、10 g 润湿剂聚乙二醇、74 g 溶剂水；

所述粘结剂的制备方法：在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液，升温至 85℃，将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（聚二甲基硅氧烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1：37），保温 3h，再加入上述混合质量的 9% 引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1：37），保温 4h，冷却后，得到粘结剂，固含 44±2%。

所述改性导电碳材料的制备方法：用乙酸将水调到 pH 值为 4~5，然后加入含 2% 氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 10min 后，加入碳材料 SPLi 和导电石墨 SK6，在 50℃ 下高速搅拌 5h，然后离心，用 1：1 乙醇水溶液清洗 2 次，最后用无水乙醇清洗 1 次，放入真空烘箱中 60℃ 下干燥 30h。即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

（1）按配方配制粘结剂水溶液，将粘结剂加入至余量溶剂水中，双行星搅拌机的搅拌速度 15rpm，分散速度为 2000rpm，温度为 25±5℃，时间 15min。

（2）将改性导电碳材料平均分两次依次加入步骤（1）中的粘结剂水溶液中，双行星搅拌机的搅拌速度 60rpm，分散速度为 4000rpm，温度为 25±5℃，每次时间 15min，得到导电炭水溶液；

（3）将润湿剂异丙醇缓慢加入至步骤（2）中的导电炭水溶液中，双行星

搅拌机的搅拌速度 60rpm, 分散速度为 4000rpm, 温度为 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 时间 30min, 得到混合溶液;

(4) 将步骤 (3) 中的混合溶液经过均质或砂磨, 处理后 $D_{50}=0.912 \mu\text{m}$, $D_{90}=4.12 \mu\text{m}$, 得到分散混合溶液;

(5) 将步骤 (4) 中的混合浆料经过抽真空处理, 双行星搅拌机的反转搅拌速度 10rpm, 真空度为 $<-0.07\text{KPa}$, 温度为 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 时间 30min, 得到改性导电浆料。

(6) 将步骤 (5) 中的改性导电浆料经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机预处理, 涂布速度 100 m/min, 烘箱温度 80°C , 时间为 60min, 烘干后收卷得到涂炭集流体。

对比例 1

本对比例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体的制备原料以重量份计包括: 5 g 导电材料为 SP-Li, 12.8 g 粘结剂丙烯酸聚合物, 0.1 g 添加剂氢氧化钠, 15 g 润湿剂, 67.1g 溶剂;

所述涂炭集流体的制备方法具体如下:

按顺序依次加入, 分别进行搅拌分散, 均质后 $D_{50}=0.899 \mu\text{m}$, $D_{90}=4.21 \mu\text{m}$, 抽真空处理 30min (真空度为 $<-0.07\text{KPa}$), 得到导电浆料 (固含量为 8.3%, 浆料 pH 为 6.2), 经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机 6KW 预处理, 涂布速度 60m/min, 烘箱温度 80°C 烘干后收卷得到涂炭集流体。

对比例 2

本对比例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体的制备原料以重量份计包括: 8 g 导电材料为 SP-Li 和导电石墨 SK6 (SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2), 12.8 g 粘结剂丙烯酸聚合物, 0.1 g 添加剂氢氧化钠, 15 g 润湿

剂, 64.1g 溶剂;

所述涂炭集流体的制备方法具体如下:

按顺序依次加入, 分别进行搅拌分散, 均质后 $D_{50}=0.941\ \mu\text{m}$, $D_{90}=4.78\ \mu\text{m}$, 抽真空处理 30min(真空度为 $<-0.07\text{KPa}$), 得到导电浆料(固含量为 10.9%, 浆料 pH 为 6.5), 经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机 6KW 预处理, 涂布速度 80m/min, 烘箱温度 100°C 烘干后收卷得到涂炭集流体。

对比例 3

本对比例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体的制备原料以重量份计包括: 6 g 导电材料为 SP-Li 和导电石墨 SK6(SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2), 13.5 g 粘结剂丙烯酸聚合物, 0.1 g 添加剂氢氧化钠, 20 g 润湿剂, 60.4g 溶剂;

所述涂炭集流体的制备方法具体如下:

按顺序依次加入, 分别进行搅拌分散, 均质后 $D_{50}=1.193\ \mu\text{m}$, $D_{90}=4.86\ \mu\text{m}$, 抽真空处理 30min(真空度为 $<-0.07\text{KPa}$), 得到导电浆料(固含量为 10.45%, 浆料 pH 为 6.9), 经过涂布机涂敷在双面光铝箔上, 铝箔经过电晕机 6KW 预处理, 涂布速度 100m/min, 烘箱温度 120°C 烘干后收卷得到涂炭集流体。

对比例 4

本对比例提供一种涂炭集流体及其制备方法, 所述涂炭集流体的制备原料以重量份计包括 5 g 改性导电碳材料、12.8 g 粘结剂丙烯酸聚合物, 0.1 g 添加剂氢氧化钠, 15 g 润湿剂, 67.1g 溶剂水;

所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料 SPLi, 氟硅烷十七氟癸基三甲氧基硅烷与碳材料 SPLi 的质量比为 2:10。

所述改性导电碳材料的制备方法: 用乙酸将水调到 pH 值为 4~5, 然后加入

含 2%氟硅烷的无水乙醇溶液，搅拌 10min 后，加入碳材料 SPLi，在 50℃下高速搅拌 5h，然后离心，用 1:1 乙醇水溶液清洗 2 次，最后用无水乙醇清洗 1 次，放入真空烘箱中 55℃下干燥 24h，即得改性导电碳材料。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

按顺序依次加入，分别进行搅拌分散，均质后 $D_{50}=0.899\ \mu\text{m}$ ， $D_{90}=4.21\ \mu\text{m}$ ，抽真空处理 30min（真空度为 $<-0.07\text{KPa}$ ），得到导电浆料（固含量为 8.3%，浆料 pH 为 6.2），经过涂布机涂敷在双面光铝箔上，铝箔经过电晕机 6KW 预处理，涂布速度 60m/min，烘箱温度 80℃烘干后收卷得到涂炭集流体。

对比例 5

本对比例提供一种涂炭集流体及其制备方法，所述涂炭集流体的制备原料以重量份计包括：8 g 导电材料为 SP-Li 和导电石墨 SK6（SP-Li 和导电石墨 SK6 质量比为 8: 2），7 g 粘结剂、15 g 润湿剂、70 g 溶剂水；

所述粘结剂的制备方法：在带有搅拌器、冷凝管和氮气连接管的三口烧瓶中依次加入甲基异丁基酮和甲苯溶液，升温至 80℃，将甲基丙烯酸异冰片酯单体、甲基丙烯酸甲酯单体、丙烯酸正丁酯单体、丙烯酸羟乙酯单体与硅油（三异丙氧基乙烯基硅烷）依次加入，并加入上述混合质量的 18%引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 2h，再加入上述混合质量的 9%引发剂偶氮二异丁腈溶液（引发剂和溶剂比为 1: 37），保温 3h，冷却后，得到粘结剂，固含 $44\pm 2\%$ 。

所述涂炭集流体的制备方法具体如下：

按顺序依次加入，分别进行搅拌分散，均质后 $D_{50}=0.941\ \mu\text{m}$ ， $D_{90}=4.78\ \mu\text{m}$ ，抽真空处理 30min（真空度为 $<-0.07\text{KPa}$ ），得到导电浆料（固含量为 10.9%，浆料 pH 为 6.5），经过涂布机涂敷在双面光铝箔上，铝箔经过电晕机 6KW 预处

理，涂布速度 80m/min，烘箱温度 100℃烘干后收卷得到涂炭集流体。

对实施例 1-5,对比例 1-5 得到的涂炭集流体进行性能测试，测试方法如下：

- (1) 面电阻（将 10cm*10cm 样品平整放置，用四探针电阻测试仪探针进行测试）；
- (2) 耐水擦拭（将涂碳箔固定在桌面上，将 25g 砝码+55g 调节杆（共 80g）压在浸满纯水的棉签上，施加作用力 F 来回拉动砝码和调节杆使棉签对涂碳箔涂层面进行擦拭，观察有无涂层变色脱落并记录擦拭次数）；

按照上述性能测试方法测试实施例 1-5、对比例 1-5 得到的涂炭集流体的各项性能，测试结果如表 1 所示。

表 1

	面电阻 mΩ	耐水擦拭
实施例 1	2.7	220
实施例 2	2.3	232
实施例 3	2.5	221
实施例 4	2.6	218
实施例 5	2.5	220
对比例 1	2.5	0
对比例 2	2.2	0
对比例 3	2.4	0
对比例 4	2.6	5
对比例 5	2.7	70

从表 1 的数据可知，实施例具有明显的耐水性，耐水次数可达 200 次以上；

从对比例 4 和 5 可知，单纯使用改性导电碳材料和硅氧烷丙烯酸树脂粘结剂，相较于对比例 1-5，有一定耐水性，但相较于实施例，耐水性太差，说明改性导电碳材料和硅氧烷丙烯酸树脂能够通过各自烷氧基的水解反应形成硅烷醇，然后与 OH 基团形成新的氢键，同时在碳材料表面形成共价键，形成了高度交联的网络结构，进一步增强了耐水性。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的一种涂炭集流体及其制备方法和应用，但本申请并不局限于上述实施例，即不意味着本申请必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

1、一种涂炭集流体，其包括箔材和设置于所述箔材表面的导电涂层，所述导电涂层包括改性导电碳材料和粘结剂的组合，所述粘结剂的制备原料以重量份计包括：40-60 份甲基异丁基酮、25-30 份溶剂、20-25 份甲基丙烯酸异冰片酯、20-25 份甲基丙烯酸甲酯、20-25 份丙烯酸正丁酯、20-25 份丙烯酸羟乙酯、18-22 份硅油、50-55 份引发剂；所述改性导电碳材料为氟硅烷改性的碳材料。

2、根据权利要求 1 所述的涂炭集流体，其中，所述溶剂包括甲苯。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的涂炭集流体，其中，所述引发剂包括偶氮二异丁腈。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的涂炭集流体，其中，所述硅油包括甲基硅油、乙基硅油、苯基硅油、甲基含氢硅油、甲基苯基硅油、甲基乙氧基硅油、甲基三氟丙基硅油、甲基乙烯基硅油、甲基羟基硅油、乙基含氢硅油或羟基含氢硅油中的任意一种或至少两种的组合。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的涂炭集流体，其中，所述氟硅烷包括十七氟癸基三甲氧基硅烷；

优选地，所述氟硅烷与碳材料的质量比为 1：(4-6)。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的涂炭集流体，其中，所述改性导电涂层材料以重量份计包括：5-10 份改性导电碳材料、7-22 份粘结剂、3-20 份润湿剂；

优选地，所述碳材料包括导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、碳纳米纤维或石墨烯中的任意一种或在至少两种的组合；

优选地，所述润湿剂包括异丙醇、丙二醇、正辛醇、聚乙二醇或聚氧乙烯醚中的任意一种或至少两种的组合。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述涂炭集流体，其中，所述箔材包括铝箔、钛箔或复合铝箔中的任意一种或至少两种的组合。

8、一种如权利要求 1-7 任一项所述的涂炭集流体的制备方法，其包括：

(1) 将甲基异丁基酮、溶剂、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、硅油、引发剂混合，进行反应，得到所述粘结剂；将氟硅烷的醇溶液与碳材料混合并进行改性，得到所述改性导电碳材料；

(2) 将步骤 (1) 得到的粘结剂与改性导电碳材料混合，得到改性导电浆料；

(3) 将步骤 (2) 得到的改性导电浆料涂布在箔材表面，干燥，得到所述涂炭集流体。

9、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述制备方法具体包括：

(1) 在氮气条件下，将甲基异丁基酮、溶剂、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸羟乙酯、硅油、部分引发剂混合，进行第一次保温，加入剩余引发剂混合，进行第二次保温，冷却后得到所述粘结剂；

在酸性条件下，氟硅烷的醇溶液与碳材料混合并进行改性、离心、清洗、真空干燥后，得到所述改性导电碳材料；

(2) 将步骤 (1) 得到的粘结剂与改性导电碳材料混合，得到改性导电浆料；

(3) 将步骤 (2) 得到的改性导电浆料涂布在箔材表面，烘干，得到所述涂炭集流体。

10、根据权利要求 9 所述的制备方法，其中，步骤 (1) 所述第一次保温的温度为 75-85 °C；

优选地，所述第一次保温的时间为 1-3 h。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的制备方法，其中，所述第二次保温的温度为 75-85 °C；

优选地，所述第二次保温的时间为 2-4 h。

12、根据权利要求 9-11 任一项所述的制备方法，其中，所述改性的温度为 40-60 °C；

优选地，所述改性的时间为 4-6 h；

优选地，所述清洗包括乙醇清洗；

优选地，所述真空干燥的温度为 50-60 °C；

优选地，所述真空干燥的时间为 20-30 h。

13、根据权利要求 9-12 任一项所述的制备方法，其中，步骤（2）所述混合在搅拌下进行；

优选地，所述搅拌的速率为 10-5000 rpm；

优选地，所述混合的温度为 15-30 °C；

优选地，所述混合的时间为 95-240 min。

14、根据权利要求 9-13 任一项所述的制备方法，其中，步骤（2）所述混合的物料还包括润湿剂、溶剂；

优选地，所述涂布包括使用匀浆棒进行分散；

优选地，所述涂布的速率为 60-120 m/min；

优选地，所述干燥的温度为 80-120 °C；

优选地，所述干燥的时间为 30~60min。

15、一种如权利要求 1-7 任一项所述的涂炭集流体在锂离子电池或钠离子电池中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/136056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D133/12(2006.01)i; H01M4/66(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C09D5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09D133/-,H01M4/-,H01M10/-,C09D5/-

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)

CNXTX, ENTXT, WPABS, DWPI, USTXT, WOTXT, WPABSC, ENTXTC, CJFD, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 扬州纳力新材料科技有限公司, 集流体, 集电体, 涂炭, 涂碳, 铝箔, 丙烯酸, 氟, 硅油, 硅氧烷, 硅烷, 防水, 疏水, 耐水, current w collector, carbon-coated, aluminum w foil, acrylic+, fluor+, silicone w oil, silicone, silane, hydrophobic, water w resistan+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117050600 A (YANGZHOU NANOPORE INNOVATIVE MATERIALS TECHNOLOGY LTD.) 14 November 2023 (2023-11-14) entire description	1-15
A	CN 116462792 A (BLUEGLOWNANO TECHNOLOGIES LIMITED) 21 July 2023 (2023-07-21) description, paragraphs 10-15	1-15
A	CN 115241406 A (NANMU NANO TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 25 October 2022 (2022-10-25) description, paragraphs 7-33	1-15
A	CN 115911388 A (JIANGYIN NANOPORE INNOVATIVE MATERIALS TECHNOLOGY LTD.) 04 April 2023 (2023-04-04) description, paragraphs 4-44	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 May 2024

Date of mailing of the international search report

08 May 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/136056**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116154172 A (NANJING LINGYI WEILAI NEW MATERIAL CO., LTD.) 23 May 2023 (2023-05-23) description, paragraphs 7-70	1-15
A	JP 2013229187 A (SHOWA DENKO K.K.) 07 November 2013 (2013-11-07) description, paragraphs 10-21	1-15
A	US 2022020989 A1 (ATTACCATO LLC et al.) 20 January 2022 (2022-01-20) description, paragraphs 44-49	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/136056

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	117050600	A	14 November 2023	None			
CN	116462792	A	21 July 2023	CN	116462792	B	01 September 2023
CN	115241406	A	25 October 2022	None			
CN	115911388	A	04 April 2023	None			
CN	116154172	A	23 May 2023	None			
JP	2013229187	A	07 November 2013	None			
US	2022020989	A1	20 January 2022	KR	20210090191	A	19 July 2021
				KR	102647517	B1	15 March 2024
				WO	2020105735	A1	28 May 2020
				EP	3886208	A1	29 September 2021
				EP	3886208	A4	14 September 2022
				JPWO	2020105735	A1	28 May 2020
				JP	7261425	B2	20 April 2023
				US	11955637	B2	09 April 2024

A. 主题的分类 C09D133/12(2006.01)i; H01M4/66(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C09D5/24(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: C09D133/-,H01M4/-,H01M10/-,C09D5/- 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)) CNTEXT,ENTEXT,WPABS,DWPI,USTXT,WOTXT,WPABSC,ENTXTC,CJFD,ISI Web of Science,中国期刊网全文数据库: 扬州纳力新材料科技有限公司, 集流体, 集电体, 涂炭, 涂碳, 铝箔, 丙烯酸, 氟, 硅油, 硅氧烷, 硅烷, 防水, 疏水, 耐水, current w collector, carbon-coated, aluminum w foil, acrylic+, fluor+, silicone w oil, silicone, silane, hydrophobic, water w resistan+																							
C. 相关文件 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类型*</th> <th style="width: 70%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 20%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 117050600 A (扬州纳力新材料科技有限公司) 2023年11月14日 (2023 - 11 - 14) 说明书全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116462792 A (广州纳诺新材料技术有限公司) 2023年7月21日 (2023 - 07 - 21) 说明书第10-15段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115241406 A (南木纳米科技(北京)有限公司) 2022年10月25日 (2022 - 10 - 25) 说明书第7-33段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115911388 A (江阴纳力新材料科技有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 说明书第4-44段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116154172 A (南京零一未来新材料有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第7-70段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013229187 A (SHOWA DENKO K.K.) 2013年11月7日 (2013 - 11 - 07) 说明书第10-21段</td> <td>1-15</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	PX	CN 117050600 A (扬州纳力新材料科技有限公司) 2023年11月14日 (2023 - 11 - 14) 说明书全文	1-15	A	CN 116462792 A (广州纳诺新材料技术有限公司) 2023年7月21日 (2023 - 07 - 21) 说明书第10-15段	1-15	A	CN 115241406 A (南木纳米科技(北京)有限公司) 2022年10月25日 (2022 - 10 - 25) 说明书第7-33段	1-15	A	CN 115911388 A (江阴纳力新材料科技有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 说明书第4-44段	1-15	A	CN 116154172 A (南京零一未来新材料有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第7-70段	1-15	A	JP 2013229187 A (SHOWA DENKO K.K.) 2013年11月7日 (2013 - 11 - 07) 说明书第10-21段	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 117050600 A (扬州纳力新材料科技有限公司) 2023年11月14日 (2023 - 11 - 14) 说明书全文	1-15																					
A	CN 116462792 A (广州纳诺新材料技术有限公司) 2023年7月21日 (2023 - 07 - 21) 说明书第10-15段	1-15																					
A	CN 115241406 A (南木纳米科技(北京)有限公司) 2022年10月25日 (2022 - 10 - 25) 说明书第7-33段	1-15																					
A	CN 115911388 A (江阴纳力新材料科技有限公司) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 说明书第4-44段	1-15																					
A	CN 116154172 A (南京零一未来新材料有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书第7-70段	1-15																					
A	JP 2013229187 A (SHOWA DENKO K.K.) 2013年11月7日 (2013 - 11 - 07) 说明书第10-21段	1-15																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期 2024年5月1日		国际检索报告邮寄日期 2024年5月8日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 赵同音 电话号码 (+86) 010-53962770																					

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 2022020989 A1 (ATTACCATO LLC et al.) 2022年1月20日 (2022 - 01 - 20) 说明书第44-49段	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/136056

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	117050600	A	2023年11月14日	无			
CN	116462792	A	2023年7月21日	CN	116462792	B	2023年9月1日
CN	115241406	A	2022年10月25日	无			
CN	115911388	A	2023年4月4日	无			
CN	116154172	A	2023年5月23日	无			
JP	2013229187	A	2013年11月7日	无			
US	2022020989	A1	2022年1月20日	KR	20210090191	A	2021年7月19日
				KR	102647517	B1	2024年3月15日
				WO	2020105735	A1	2020年5月28日
				EP	3886208	A1	2021年9月29日
				EP	3886208	A4	2022年9月14日
				JPWO	2020105735	A1	2020年5月28日
				JP	7261425	B2	2023年4月20日
				US	11955637	B2	2024年4月9日