



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110073523 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201780064209.6

赵惠璘 吴政勋

(22)申请日 2017.10.12

(74)专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204

(30)优先权数据

10-2016-0134849 2016.10.18 KR

代理人 郁旦蓉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.17

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/011236 2017.10.12

H01M 4/80(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/074775 KO 2018.04.26

(71)申请人 JENAX股份有限公司

地址 韩国釜山广域市釜山镇区东成路109
(田浦洞)

申请人 汉田大学产学协力机构

(72)发明人 金昌炫 李镕敏 柳明铉 宋东河

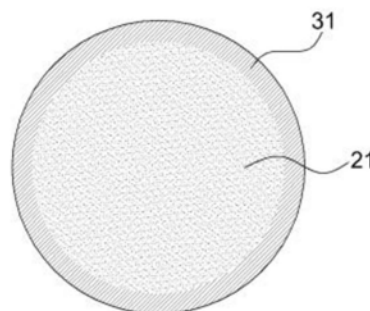
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法

(57)摘要

本发明的表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法具有将多巴胺类聚合物层涂敷到电极内部的金属纤维表面而且还进一步涂敷含水浆料的效果。



1. 一种金属无纺布电极,其特征在于,包括:
至少一种金属纤维,以三维网格结构形成,并用亲水性有机溶剂进行表面处理;
空隙,形成于上述金属纤维之间;以及
多巴胺类聚合物层,涂敷在与上述空隙相接触的上述金属纤维的表面。
2. 根据权利要求1所述的金属无纺布电极,其特征在于,还包括涂敷在上述多巴胺类聚合物层上的含水浆料层。
3. 根据权利要求2所述的金属无纺布电极,其特征在于,上述含水浆料层包含活性物质、导电材料以及粘合剂。
4. 一种金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,包括:
步骤a),利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布进行表面处理;以及
步骤b),在利用上述有机溶剂进行表面处理的电极用金属无纺布中表面聚合多巴胺类单体。
5. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,包括:
步骤a),利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布内部的金属纤维的表面进行表面处理;以及
步骤b),在利用上述有机溶剂进行表面处理的金属纤维的表面中表面聚合多巴胺类单体。
6. 根据权利要求5所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,
上述步骤a)包括将电极用金属无纺布浸渍在亲水性有机溶剂中的步骤;
上述步骤b)包括在浸渍有上述电极用金属无纺布的上述有机溶剂中混合多巴胺类单体涂敷液的步骤。
7. 根据权利要求6所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,在上述步骤a)的有机溶剂与上述步骤b)的多巴胺类单体涂敷液的混合比例中,相对于100重量份的有机溶剂的多巴胺类单体涂敷液为25~400重量份。
8. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,上述金属纤维为包含选自铁、铜、铝、镁、银、金、镍、锡、钨、铂、锌以及铟中的一种以上的金属或金属合金。
9. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,上述有机溶剂为醇。
10. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,上述步骤b)之后,还包括去除在多巴胺类单体之间聚合的自聚合颗粒的步骤。
11. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,在上述步骤b)中,在金属纤维表面中用多巴胺类单体进行表面聚合而形成的多巴胺类聚合物层的平均厚度为0.001~0.05 μm 。
12. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,还包括步骤c),在形成于金属纤维表面上的多巴胺类聚合物层上涂敷含水浆料。
13. 根据权利要求4所述的金属无纺布电极的表面改性方法,其特征在于,上述步骤c)的含水浆料包含活性物质、导电材料以及粘合剂。

表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法。

背景技术

[0002] 近年来,锂二次电池的应用领域随着跨越移动电话、笔记本电脑等小型电子设备而扩展到如电动汽车和大容量储能装置等的中型和大型二次电池,已经深入到我们的生活中。因此,如果在过去是以单纯地通过改进锂二次电池性能来开发更优秀的二次电池为目的,则现在注意力集中在制造锂二次电池的工序中。

[0003] 在锂二次电池的初始制备中,使用有机溶剂的有机浆料用于制备包含正极或负极物质的浆料,其结果,出现了环境问题、成本问题、制造商的工作环境恶化等问题。然而,随着对制造工序的重视,已经为了利用比有机溶剂更为环境型及经济型的蒸馏水的含有正极或负极材料的含水浆料的制备而进行了大量研究,其结果,目前,已普遍使用在负极使用苯乙烯-丁二烯橡胶 (Styrene-butadiene rubber, SBR) /羧甲基纤维素 (Carboxymethyl cellulose, CMC) 作为粘合剂的含水浆料。

[0004] 然而,用于这种二次电池的大多数材料具有疏水性,因此,使用含水电极浆料的涂敷尚未在基于正极的电极上实现商业化。

[0005] 韩国授权专利第KR1190364B1号中公开了一种通过以浸渍方式在负极活性物质涂敷多巴胺类单体来增加负极亲水性的技术。这不伴随着用于诱导向负极的电解质的润湿的现有的老化工序,因此具有可以在更短的时间内制备电极及包括其的二次电池的特征。

[0006] 另一方面,近年来,随着小型柔性电子设备受瞩目,需要柔性二次电池和电极。用于实现柔性电极的方法之一是通过在纤维由三维网格结构形成的金属无纺布上涂敷电极浆料,使用金属无纺布作为集电器。当使用金属无纺布时,现有的集电器仅将电极保持在二维 (2D) 的底部,随着电极浆料进入三维网格结构,金属无纺布将电极保持在三维 (3D) 中,即使在柔性的环境条件下,也可以实现优异的电化学性能而不会使电极劣化。

[0007] 然而,金属无纺布,尤其,很难将含水浆料涂敷到上述无纺布中的金属纤维表面上。具体地,金属无纺布的表面为疏水性,并且金属无纺布的内部包括由三维网格结构形成的金属纤维以及由上述金属纤维形成的空隙。含水浆料涂敷溶液需通过上述空隙到达金属无纺布内部的金属纤维表面来涂敷含水浆料,但是由于空隙狭窄导致表面能量发生变化,因此,至今为止,将含水浆料涂敷到金属无纺布内部的金属纤维表面实际上仍有不可避免的限制。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的目的在于,提供在电极用金属无纺布内部的金属纤维表面也可以涂敷含

水浆料的金属无纺布电极及用于其的表面改性方法。

解决问题的手段

[0010] 本发明的金属无纺布电极包括：至少一种金属纤维，以三维网格结构形成，并用亲水性有机溶剂进行表面处理；空隙，形成于上述金属纤维之间；以及多巴胺类聚合物层，涂敷在与上述空隙相接触的上述金属纤维的表面。

[0011] 根据本发明的一例，还可包括涂敷在上述多巴胺类聚合物层上的含水浆料层。

[0012] 根据本发明的一例，上述含水浆料层可包含活性物质、导电材料以及粘合剂。

[0013] 根据本发明的一例的金属无纺布电极的表面改性方法可包括：步骤a)，利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布进行表面处理；以及步骤b)，在利用上述有机溶剂进行表面处理的电极用金属无纺布中表面聚合多巴胺类单体。

[0014] 根据本发明的一例，上述金属无纺布电极的表面改性方法可包括：步骤a)，利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布内部的金属纤维的表面进行表面处理；以及步骤b)，在利用上述有机溶剂进行表面处理的金属纤维的表面表面聚合多巴胺类单体。

[0015] 根据本发明的一例，上述步骤a)可包括将电极用金属无纺布浸渍在亲水性有机溶剂中的步骤，上述步骤b)可包括在浸渍有上述电极用金属无纺布的上述有机溶剂中混合多巴胺类单体涂敷液的步骤。

[0016] 根据本发明的一例，在上述步骤a)的有机溶剂与上述步骤b)的多巴胺类单体涂敷液的混合比例中，相对于100重量份的有机溶剂的多巴胺类单体涂敷液可以为25~400重量份。

[0017] 根据本发明的一例，上述金属纤维可以为金属类纤维，例如，可以为包含选自铁、铜、铝、镁、银、金、镍、锡、钨、铂、锌以及钼中的一种以上的金属或金属合金。

[0018] 根据本发明的一例，上述有机溶剂没有特别限制，例如，可以为醇。

[0019] 根据本发明的一例，上述表面改性方法在上述步骤b)之后，还可包括去除在多巴胺类单体之间聚合的自聚合颗粒的步骤。

[0020] 根据本发明的一例，在上述步骤b)中，在金属纤维表面中用多巴胺类单体进行表面聚合而形成的多巴胺类聚合物层的平均厚度可以为0.001~0.05 μm 。

[0021] 根据本发明的一例，还可包括步骤c)，在形成于金属纤维表面上的多巴胺类聚合物层上涂敷含水浆料。

[0022] 根据本发明的一例，上述步骤c)的含水浆料可包含活性物质、导电材料以及粘合剂。

发明的效果

[0023] 本发明的金属无纺布电极具有通过亲水性有机溶剂的表面处理以及多巴胺类单体的表面聚合来在金属无纺布内部的金属纤维表面上也可涂敷含水浆料的效果。

[0024] 因此，本发明的金属无纺布电极存在具有与平板的普通电极相同或更高的电极性能且甚至还可以具有作为金属无纺布电极的固有特性的柔性等附加特性的效果。

[0025] 即使为在这里没有明确提到的效果，根据本发明的技术特征所预期的以下说明书中描述的效果及其临时效果如本发明说明书中所述来进行处理。

附图说明

[0026] 图1为示出根据实施例1制备的形成有表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的多巴胺层的金属纤维丝的截面的图。

[0027] 图2为放大示出根据本发明一例的金属无纺布电极的一部分的图。

[0028] 图3为示出在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极和未经任何处理的电极用金属无纺布的图像。(右侧图像:在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布,左侧图像:未经任何处理的电极用金属无纺布)

[0029] 图4为示出在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极表面和未经任何处理的电极用金属无纺布表面滴下蒸馏水时的电极侧面以及上部面的图像(右侧图像:在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的情况,左侧图像:未经任何处理的金属无纺布电极的情况)。

[0030] 图5为示出在实施例2和比较例2的金属无纺电极的表面上涂敷含水浆料的过程中,将含水浆料放置在电极或电极基板的表面上之后的图像(右侧图像:在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的情况,左侧图像:未经任何处理的金属无纺布电极的情况)。

[0031] 图6为示出在实施例2和比较例2中制备的涂敷有含水浆料的金属无纺布电极的图像(右侧图像:在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的情况,左侧图像:未经任何处理的金属无纺布电极的情况)。

具体实施方式

[0032] 以下,参照附图,详细说明本发明的表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法。

[0033] 在本发明中示出的附图作为示例而提供,以便可以充分地向本发明所属技术领域的普通技术人员传达本发明的思想。因此,本发明不限于所示的附图,能够以其他形式具体化,可夸大示出多个上述附图以阐明本发明的思想。

[0034] 此外,除非另有定义,本发明中使用的技术术语和科学术语具有本发明所属技术领域中的普通技术人员通常所理解的含义,在以下说明和附图中,将省略有关可能不必要地使本发明的主旨模糊的已知功能和结构的说明。

[0035] 并且,除非另有说明,否则在本发明中使用的百分比(%)的单位是指重量百分比。

[0036] 本发明涉及用于将多巴胺聚合物和/或含水浆料涂敷到电极用金属无纺布内部的金属纤维表面上,涂敷有多巴胺聚合物和/或含水浆料的金属无纺布电极以及用于其的表面改性方法。

[0037] 本发明的金属无纺电极20包括:至少一种金属纤维21,以三维网格结构形成,并用亲水性有机溶剂进行表面处理;空隙22,形成于上述金属纤维之间;以及多巴胺类聚合物层31,涂敷在与上述空隙相接触的上述金属纤维表面。

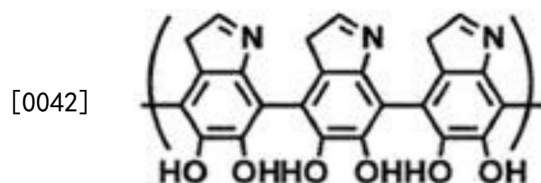
[0038] 本发明的金属无纺布电极可以指包含金属纤维21及由金属纤维形成的空隙22的纤维状导电性物质,这在图1和图2中作为一例示出。上述金属纤维21被规定为具有长度L和直径D的物体,在这里,长度L大于直径D,直径D是与金属纤维的横截面内接的圆的直径。只要上述长度及直径属于本技术领域中所使用的金属无纺布电极即可,例如,平均直径可以

为1~50 μm 。并且,上述空隙22的大小无特别限制,例如,可以为0.01~1mm。

[0039] 即,由于本发明的金属无纺布电极直到形成于电极内部的金属纤维表面涂敷有多巴胺类单体,因此金属无纺布电极具有与平板的普通电极相同或更优秀的电极性能,还可以具有金属无纺布电极的固有特性的柔性等附加性质。

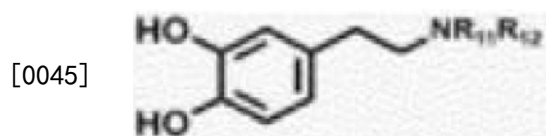
[0040] 上述多巴胺类聚合物层只要多巴胺类单体表面聚合在金属纤维的表面来形成就不受限制,例如,可以包含由下表1表示的高分子化合物。

[0041] 化学式1



[0043] 上述多巴胺类单体可包含具有儿茶酚基或其衍生物的化合物。作为具体一例,上述多巴胺类单体可包含由以下化学式2表示的化合物。其中,在以下化学式2中,以下 R_{11} 至 R_{12} 各自独立地选自氢或 $C_1\sim C_5$ 烷基,其中至少一种可以为氢,还可包含在以下化学式2中未示出的取代基。

[0044] 化学式2



[0046] 并且,本发明的金属无纺布电极还可包含涂敷在多巴胺类聚合物层上的含水浆料层。其中,含水浆料层可包含活性物质、导电材料以及粘合剂。

[0047] 因此,由于本发明的金属无纺布电极以多巴胺类单体及含水浆料涂敷到形成于电极内部的金属纤维的表面上,不仅具有与平板的普通电极相同或更优秀的电极性能,还可以具有金属无纺布电极固有的柔性等附加性质,并且具有通过含水浆料层可以进一步改善电极性能的效果。

[0048] 上述含水浆料的组成比没有特别限制,例如,相对于含水浆料的总重量,可以包含60~90重量百分比的活性物质、5~20重量百分比的导电材料以及5~20重量百分比的粘合剂。上述活性物质、导电材料及粘合剂为在本领域中常规使用的即可。

[0049] 如上所述的本发明的金属无纺布电极可以具有用于制备其的各种制备方法,但可例举后述的金属无纺布电极的表面改性方法来作为最优选的方法。

[0050] 本发明的金属无纺布电极的表面改性方法包括:步骤a),利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布进行表面处理;以及步骤b),在利用上述有机溶剂进行表面处理的电极用金属无纺布中表面聚合多巴胺类单体。

[0051] 上述“电极用金属无纺布”是指纤维状导电材料,其包括由三维网格结构形成的至少一个金属纤维21以及形成于上述金属纤维之间的空隙22,可以列举用作电极的金属无纺布等。

[0052] 并且,后述的“电极的外表面”或“无纺布的外表面”与电极或无纺布内部的金属纤维的表面相对比,意味着对应于暴露于外部的无纺布或电极的一面的金属纤维的表面。

[0053] 并且,在本说明书提及的“表面聚合”是指多巴胺类单体在金属纤维表面上的自聚

合。

[0054] 在普通的电极用金属无纺布的外表面形成亲水涂层并不困难,但是甚至在内部的金属纤维表面还形成亲水性涂层是非常困难的。众所周知,这是因几何结构而引起的表面能量的变化。具体地,具有一个相接触的金属表面的无纺布的外表面与具有两个以上相接触的金属表面的无纺布内部的金属纤维表面具有不同的表面能。因此,这些每一个表面在用于形成亲水性涂层的亲水性材料的可接近性方面具有显著差异。与无纺布内部的金属纤维表面相接触的空隙被两个以上金属表面包围,使得与无纺布的外表面相比,通过上述空隙的亲水性物质的接近相对较难。因此,实际上不可能将多巴胺聚合物涂敷液、含水浆料等亲水性材料直接涂敷到无纺布内部的金属纤维表面。

[0055] 然而,如本发明所述,当用亲水性有机溶剂来表面处理金属无纺布内部的金属纤维时,不仅可以通过空隙在无纺布内部的金属纤维表面稳定且均匀地涂敷亲水性材料,而且还可以在所涂敷的多巴胺类聚合物层上稳定且均匀地涂敷含水浆料。

[0056] 即,本发明的金属无纺布电极的表面改性方法可包括:步骤a),利用亲水性有机溶剂对电极用金属无纺布内部的金属纤维表面进行表面处理;以及步骤b),在利用上述有机溶剂进行表面处理的金属纤维的表面中表面聚合多巴胺类单体。

[0057] 作为具体的一例,上述步骤a)可包括将电极用金属无纺布浸渍在亲水性有机溶剂中的步骤;上述步骤b)可包括在浸渍上述电极用金属无纺布的上述有机溶剂中混合多巴胺类单体涂敷液的步骤。即,通过将电极用金属无纺布浸渍在亲水性有机溶剂中来在金属纤维表面诱导有机溶剂润湿之后,在确保有机溶剂润湿性的状态下,上述有机溶剂与多巴胺类单体涂敷液混合并同时表面聚合。因此,可以有效地用多巴胺类单体表面聚合到无纺布内部的金属纤维的表面。

[0058] 就上述步骤a)的亲水性有机溶剂与上述步骤b)的多巴胺类单体涂敷液的混合比例而言,只要是多巴胺类聚合物可涂敷至无纺布的内部的程度即可,例如,相对于100重量份的有机溶剂,多巴胺类单体涂敷液为25~400重量份,具体地,可以为50~200重量份。并且,所使用的有机溶剂的量可以为使有机溶剂充分润湿电极用金属无纺布的金属纤维的程度。

[0059] 上述电极用金属无纺布的金属纤维为能够用作电极的导电性物质即可。作为具体的一例,上述金属纤维为包含选自铁、铜、铝、镁、银、金、镍、锡、钽、铂、锌以及铟中的一种以上的金属或金属合金。

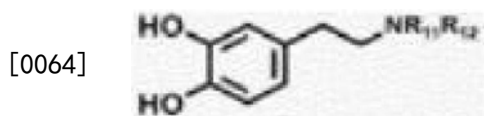
[0060] 上述亲水性有机溶剂可以为亲水性优秀的有机溶剂,使得多巴胺类单体可表面聚合到无纺布中的金属纤维的表面即可。上述亲水性有机溶剂可以指具有亲水基的有机化合物,上述亲水基可例举羟基、胺基、羧基等。具体地,优选地,亲水性有机溶剂可列举醇等,更具体地,可列举碳数为5以下的低级醇等。例如,上述醇可以包含甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、它们的一级醇、它们的二级醇、它们的三级醇等,最优选的一实施例可以为甲醇。

[0061] 上述步骤b)的多巴胺类单体涂敷液可以包含多巴胺类单体及溶剂。多巴胺类单体涂敷液的浓度为单体可以在金属纤维进行表面聚合成的浓度即可,例如,相对于涂敷液的总重量,可以为0.001~5重量百分比的多巴胺类单体。上述溶剂没有特别的限制,优选地,可以为如水等的水类溶剂。

[0062] 上述多巴胺类单体可包含具有儿茶酚基或其衍生物的化合物。具体地,上述多巴

胺类单体可包含由以下化学式2表示的化合物。其中, R_{11} 至 R_{12} 各自独立地选自氢或C1~C5烷基, 其中至少一种可以为氢, 还可以包含在以下化学式2中未示出的取代基。

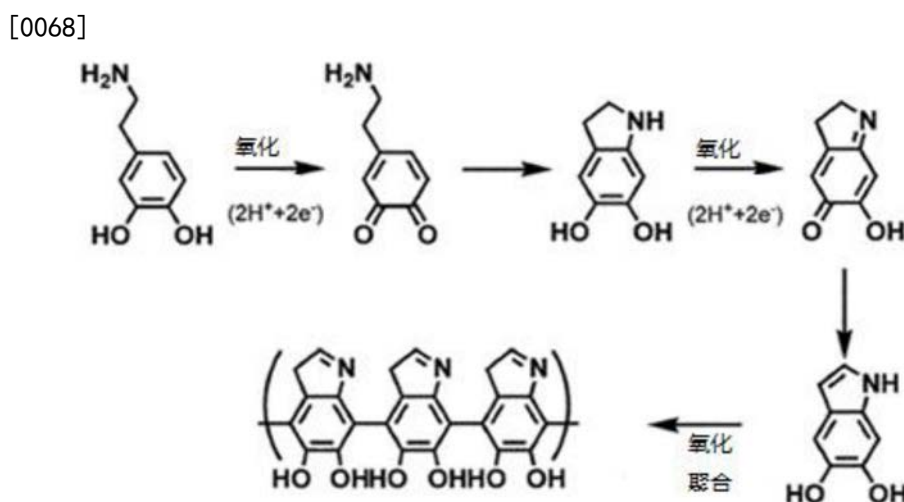
[0063] 化学式2



[0065] 多巴胺类单体在特定的pH范围内与聚多巴胺自聚合。这些多巴胺类单体可以在低成本和环保型的如蒸馏水等的水类缓冲液进行自聚合。由此, 可以在电极用金属无纺布的金属纤维表面上形成多巴胺类聚合物层。例如, 可自聚合的pH范围可以在7~12范围内, 优选地, 在8~10的范围内。

[0066] 作为具体的一例, 多巴胺类单体可以为多巴胺, 多巴胺可以通过如下化学式3的反应聚合形成聚多巴胺。

[0067] 化学式3



[0069] 如上所述, 优选地, 多巴胺类单体涂敷液满足可以激活多巴胺类单体的自聚合的pH。因此, 涂敷液还可包含pH调节剂、缓冲剂等。当还混合pH调节剂或缓冲剂时, 它们的含量比可以适当地控制以便调节并保持为所需的pH值, 因而不受限制,

[0070] 上述pH调节剂只要其可以调节为所需的pH就不受限制, 例如, 可包含选自乳酸或其盐, 吡咯烷酮羧酸或其盐以及氨基酸组等成分中的一种以上, 上述氨基酸组包含如赖氨酸、组氨酸、精氨酸、天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、半胱氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺或色氨酸等。

[0071] 上述缓冲液只要对应于所需的pH就不受限制, 例如, 可包含三羟甲基氨基甲烷缓冲液 (TRIS buffer)、柠檬酸盐缓冲液 (CITRATE buffer)、双(2-羟乙基)氨基(三羟甲基)甲烷缓冲液 (BIS-TRIS buffer)、3-吗啉丙磺酸缓冲液 (MOPS buffer)、磷酸盐缓冲液 (PHOSPHATE buffer)、碳酸盐缓冲液 (CARBONATE buffer)、4-羟乙基哌嗪乙磺酸缓冲液 (HEPES buffer)、三(羟甲基)甲基甘氨酸缓冲液 (TRICINE buffer)、N,N-二(羟乙基)甘氨酸缓冲液 (BICINE buffer) 或三羟甲基甲胺基丙磺酸缓冲液 (TAPS buffer) 等。

[0072] 如上所述, 当多巴胺类单体满足特定pH条件时, 在溶剂中自聚合形成聚合物, 因此除了在金属纤维进行表面聚合外, 还可以生成在多巴胺类单体之间聚合的自聚合颗粒。上

述自聚合颗粒再聚合或残留在金属纤维的表面上,使得难以形成均匀的涂层,而且上述自聚合颗粒在电化学上作为绝缘物质来充当电阻体,并引起降低电极的电化学反应效率的问题。明显降低电化学反应效率的自聚合颗粒的平均尺寸可以为50nm以上,具体地,可以为50~600nm。因此,需要防止自聚合颗粒的产生或防止所产生的自聚合颗粒再次聚合或残留在金属纤维的表面上。

[0073] 为了解决上述问题,本发明的金属无纺布电极的表面改性方法还可在步骤b)之后,包括除去在多巴胺类单体之间聚合的自聚合颗粒的步骤。具体地,除去上述自聚合颗粒的步骤可包括保持聚合规定时间之后用甲醇、水等洗涤的步骤。此时,可以根据涂敷液的浓度、温度等条件来调节时间,优选地,可以为3~25小时,更优选地,可以为5~20小时,进一步优选地,可以为7~17小时。这样表面聚合有多巴胺类单体的金属无纺布电极的聚合层在洗涤过程中也不易剥离,因此可以容易地除去自聚合颗粒。

[0074] 通过最终制备的多巴胺类单体表面聚合而形成于金属纤维表面上的多巴胺类聚合物层的平均厚度没有限制,具体地,可以为0.001~0.05 μm 。

[0075] 本发明的金属无纺布电极的表面改性方法还可包括在金属纤维表面上形成的多巴胺类聚合物层上涂敷含水浆料的步骤c)。如果与形成于电极用金属无纺布的内部空隙相接触而成的金属纤维表面上未形成多巴胺类聚合物层,则不能涂敷含水浆料。即,由于多巴胺类聚合物层可以形成到无纺布内部的金属纤维表面,因此可以形成含水浆料层,并且可以均匀且稳定地形成。

[0076] 上述步骤c)的含水浆料可包含活性物质、导电材料以及粘合剂。此时,上述含水浆料的组成比不受很大程度的限制,例如,相对于水性浆料的总重量,可包含60~93重量百分比的活性物质、5~20重量百分比的导电材料以及1~20重量百分比的粘合剂。上述活性物质、导电材料以及粘合剂为在本领域中使用的即可,活性物质、导电材料能够以颗粒状态使用。另外,根据情况,含水浆料还可包含如蒸馏水等溶剂,具体地,还可包含1~20重量百分比的溶剂。

[0077] 作为具体的一例,上述导电材料可包含选自炭黑、乙炔黑、科琴黑、炉黑、油炉黑、通道黑、灯黑、夏日黑、哥伦比亚碳、碳纤维、石墨烯、石墨以及碳类导电性物质等中的一种以上。

[0078] 作为具体的一例,上述活性物质可以是颗粒状态的正极活性物质或颗粒状态的负极活性物质。

[0079] 如果上述正极活性物质是可逆地脱嵌/插入锂离子的材料,则可以使用正极活性物质,可以是用于常规锂二次电池的正极的电极材料。作为一例,正极活性物质可以是以 LiCoO_2 为代表的层状结构的氧化物、以 LiMn_2O_4 为代表的尖晶石结构的氧化物或以 LiFePO_4 为代表的橄榄石结构的磷酸盐类物质等。上述层状结构的锂-金属氧化物可包含选自 LiMO_2 (M是选自Co及Ni的一种或多种的过渡金属);选自Mg、Al、Fe、Ni、Cr、Zr、Ce、Ti、B以及Mn中的一种或多种杂元素取代或者涂敷有这种杂元素的氧化物的 LiMO_2 (M是选自Co及Ni中的一种或多种过渡金属); $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_\gamma\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 的实数、 $0.7 \leq a \leq 0.9$ 的实数、 $0.05 \leq b \leq 0.35$ 的实数、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.1$ 的实数、 $a+b+\gamma=1$,M为选自由Mg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Fe、Cr、Mn及Ce组成的组中一种以上的元素);或者 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 的实数、 $0.3 \leq a \leq 0.6$ 的实数、 $0.3 \leq b \leq 0.4$ 的实数、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 的实数、 $a+b+c+d=1$,M为选自由

Mg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B、Al、Fe、Cr及Ce组成的组中一种以上的元素)等。上述尖晶石结构的锂-金属氧化物可以包含选自 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Al、Co、Ni、Cr、Fe、Zn、Mg、B}$ 及Ti中的一种以上的元素, $1 \leq a \leq 1.1$ 的实数、 $0 \leq x \leq 0.2$ 的实数)或者 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 等。上述橄榄石结构的磷酸盐类物质可以包含 LiMPO_4 (M 为Fe、Co、Mn)等。并且,上述正极活性物质可以是单一物质或两种以上物质(第一正极活性物质及第二正极活性物质)的复合体。这种复合体可以是第一正极活性物质及第二正极活性物质的简单混合结构、第一正极活性物质的核心-第二正极活性物质的核壳结构、第二正极活性物质担持(load or embedded)于第一正极活性物质的基质中的结构、第二正极活性物质涂敷或担持在具有零维、一维或二维纳米结构的第一正极活性物质的结构或者第一正极活性物质和第二正电极活性物质分别形成层来层压而成的层压结构。然而,本发明不受正极活性物质的具体物质以及复合而成的结构的限制是理所当然的。

[0080] 上述负极活性物质只要是通常用于锂二次电池的负极的材料则可以使用,并且负极活性物质是锂可插入的材料即可。作为非限制性的一例,负极活性物质可以包含选自锂(金属锂)、易石墨化碳、难石墨化碳、石墨、硅、锡(Sn)合金、硅(Si)合金、锡(Sn)氧化物、硅(Si)氧化物、钛(Ti)氧化物、镍(Ni)氧化物、氧化亚铁(FeO)、锂-钛氧化物(LiTiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等中的至少一种。

[0081] 上述粘合剂不与电解质发生化学反应,只要能够粘连上述活性物质或导电材料即可。作为具体地一例,粘合剂可举例为聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚环氧乙烷、醋酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰亚胺、聚四氟乙烯或它们的混合物。

[0082] 本发明的金属无纺布电极可适用及应用用于从手机和笔记本电脑等小型电子设备到电动汽车、大容量储能设备等大中型二次电池的各种二次电池领域,具体地可适用及应用用于负极材料。

[0083] 以下将通过实施例对本发明进行详细说明,但这些是为了进一步详细说明本发明,而本发明的发明要求保护范围不受以下实施例的限定。

[0084] 实施例1

[0085] 首先,准备了由平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的铁材质的电极用金属无纺布。将上述基材浸渍于含有100ml甲醇的容器中10分钟,使电极用金属无纺布的纤维表面被甲醇充分润湿。

[0086] 然后,在 25°C 温度下,将多巴胺单体加入到基于蒸馏水的缓冲溶液(10mM三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(tris buffer solution), pH8.5)中,搅拌并溶解30秒以制备了多巴胺涂敷液,使得多巴胺单体水溶液的浓度变为 2mg/ml 。

[0087] 为了使由多巴胺涂敷液中的多巴胺单体之间的聚合引起的自聚合颗粒的形成最小化,制备上述多巴胺涂敷液之后,立即将250g多巴胺涂敷液放入浸渍有基材的250g甲醇容器中,摇动容器使其充分混合。此时,多巴胺涂敷液在 25°C 温度下聚合12小时,以便聚合到用甲醇润湿的基材内部的金属纤维表面。然后,用蒸馏水洗涤其表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极,使得自聚合颗粒不残留在无纺布的表面上,从而制造出表面聚合有多巴胺

的金属无纺布电极。

[0088] 进行了对通过实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极和未经任何处理的电极用金属无纺布的水的表面接触角试验。其结果如图4所示,图4是表示将蒸馏水滴在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面和未经任何处理的电极用金属无纺布表面时的侧面与上部面的图像。此时,在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的情况下,得到右侧图像,在未经任何处理的金属无纺布电极的情况下,得到左侧图像。

[0089] 如图4所示,当将蒸馏水滴在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上时,确认了在表面形成的蒸馏水的接触角非常小,并且确认了通过电极内部的金属纤维之间的空隙直接被吸收。另一方面,确认了当蒸馏水滴在未经任何处理的电极用金属无纺布表面时,表面上形成的蒸馏水的接触角非常大,甚至在蒸馏水滴落后经过很长一段时间,通过无纺布中的金属纤维之间的空隙吸收本身是不可能的。

[0090] 比较例1

[0091] 除了将实施例1中使用甲醇润湿的电极用金属无纺布替换为使用未用甲醇润湿的电极用金属无纺布以外,以与实施例1中相同的方式进行。

[0092] 其结果,在比较例1中的未用甲醇润湿而制备的金属无纺布电极的情况下,已确认多巴胺涂敷液未到达无纺布内部的金属纤维且仅涂敷在无纺布的外表面上。判断为归因于多巴胺涂敷液未到达无纺布内部的金属纤维之间形成的空隙。

[0093] 实施例2

[0094] 在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上形成了含水浆料涂层。

[0095] 具体地,制备了含有80重量百分比的硅粉、10重量百分比的碳类导电颗粒(炭黑(Carbon black),Super-P,瑞士特密高(TIMCAL)公司出品)以及10重量百分比的粘合剂(聚丙烯酸)的含水浆料。用金属辊将上述含水浆料涂敷在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极表面上,然后在80℃温度下进行2小时的干燥。

[0096] 比较例2

[0097] 在实施例2中,除了以在未经任何处理的电极用金属无纺布的表面上形成含水浆料涂层来代替表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上形成含水浆料涂层以外,以与实施例2中相同的方式进行。

[0098] 图5是在涂敷实施例2以及比较例2的水性浆料的过程中,将水性浆料放置在电极或无纺布的表面上之后的图像。此时,将含水浆料涂敷在实施例1中制备的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上时,得到右侧图像,并且当该水性金属浆料涂敷在未经任何处理的电极用金属无纺布的表面上时,得到左侧图像。

[0099] 从图5中可以看出,在实施例2的情况下,确认了含水浆料到达金属无纺布电极内部的空隙并被吸收在电极内部的金属纤维表面上。另一方面,当将含水浆料放置在未经任何处理的电极用金属无纺布的表面上时,不会到达无纺布内部的空隙而不会被无纺布内部的金属纤维表面吸收,并且在无纺布外表面上以聚集的状态存在。

[0100] 因此,如图6所示,确认了在最终制备的实施例2的金属无纺布电极中含水浆料被吸收至电极内部的金属纤维表面并被均匀地涂敷。认为这是由于多巴胺聚合物被涂敷到电

极内部的金属纤维表面而导致亲水性增加。另一方面,在比较例2的含水浆料涂敷在未表面聚合有多巴胺的电极用金属无纺布上的情况下,确认了含水浆料未涂敷在无纺布内部的金属纤维表面上,无纺布的外表面也不被均匀地涂敷。

[0101] 比较例3

[0102] 除了以在比较例1的表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上形成水性浆料涂层来代替在实施例2中表面聚合有多巴胺的金属无纺布电极的表面上形成的水性浆料涂层之外,以与实施例2相同的方式进行。

[0103] 结果,与比较例2的情况一样,可以确认含水浆料没有被吸收到无纺布内部的金属纤维的表面,因此未进行涂敷。这判断为多巴胺聚合物未被吸收到无纺布内部的金属纤维的表面且未被涂敷,并且归因于与比较例1和比较例2中所解释的相同的原因。

[0104] 附图标记的说明

[0105] 20:金属无纺布电极或电极用金属无纺布

[0106] 21:金属纤维

[0107] 22:形成于金属纤维之间的空隙

[0108] 31:多巴胺类聚合物层

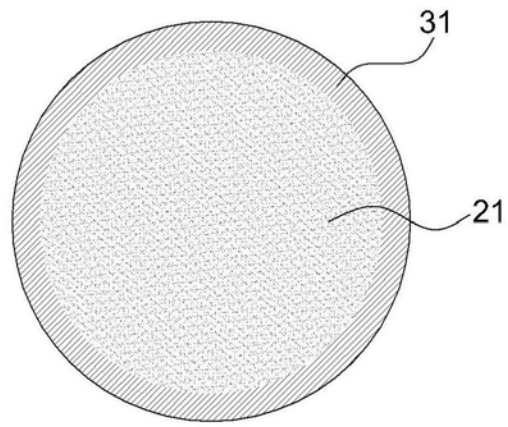


图1

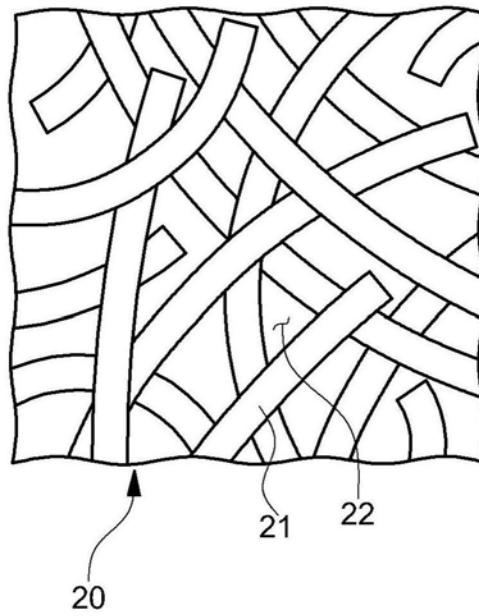


图2

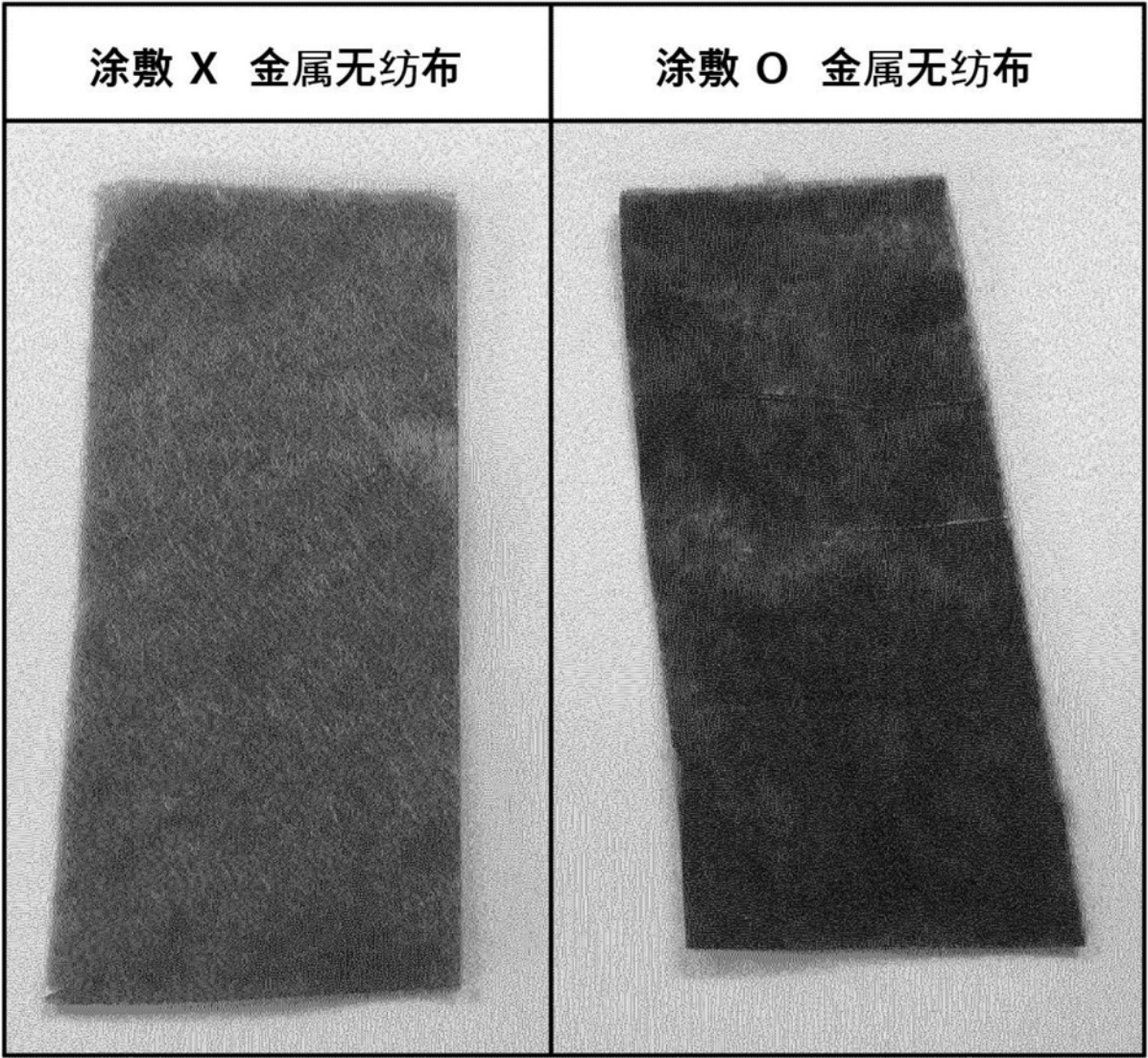


图3

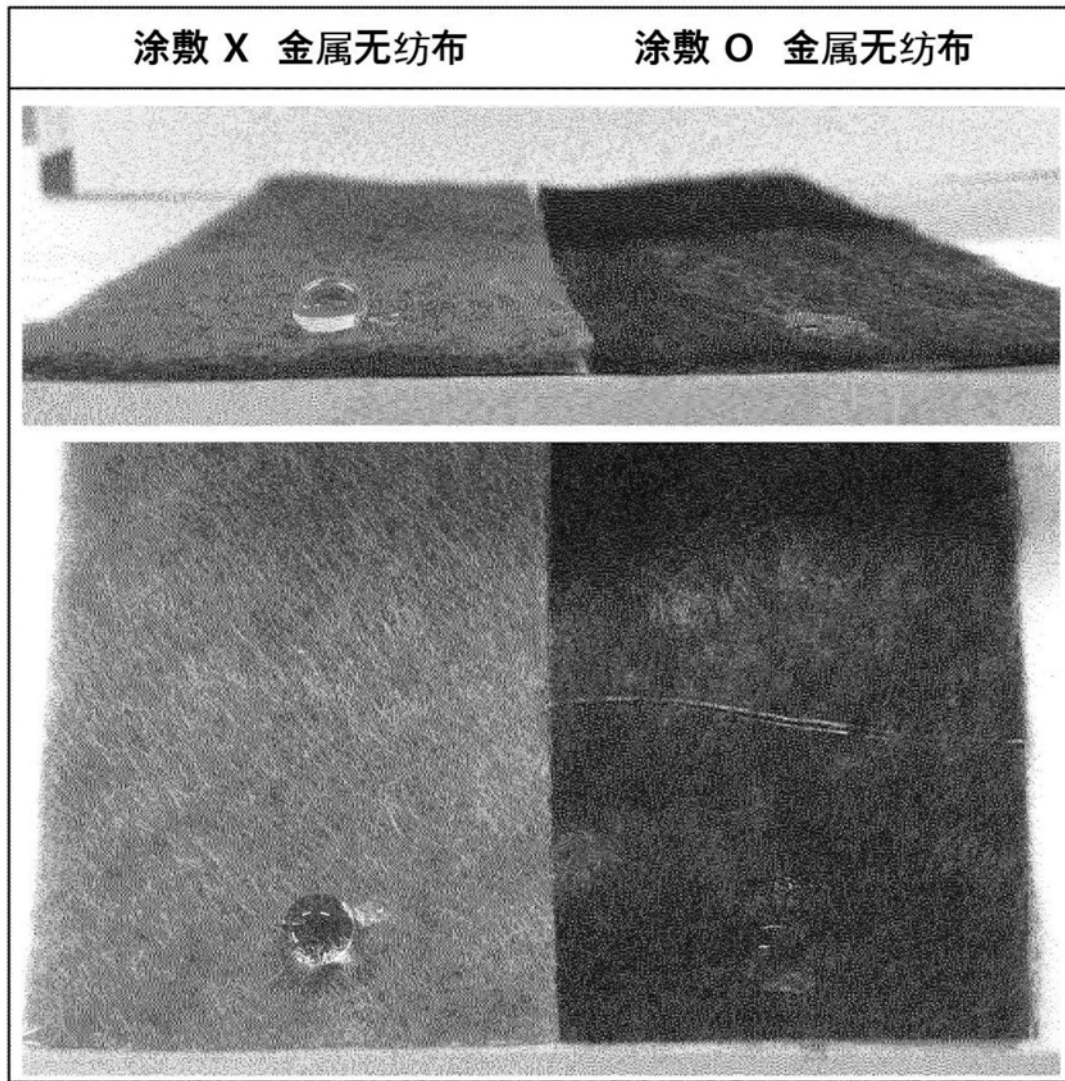


图4

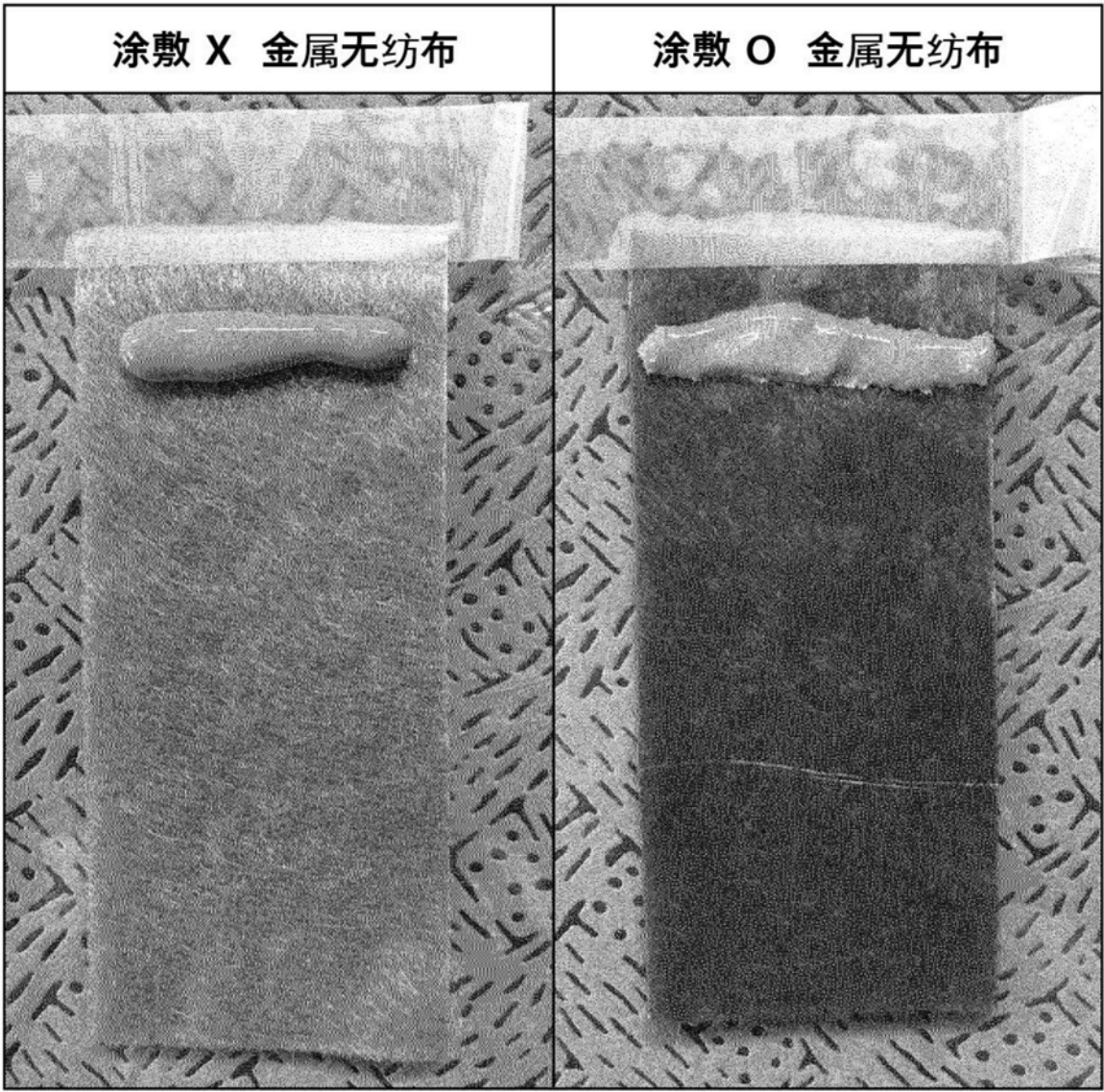


图5

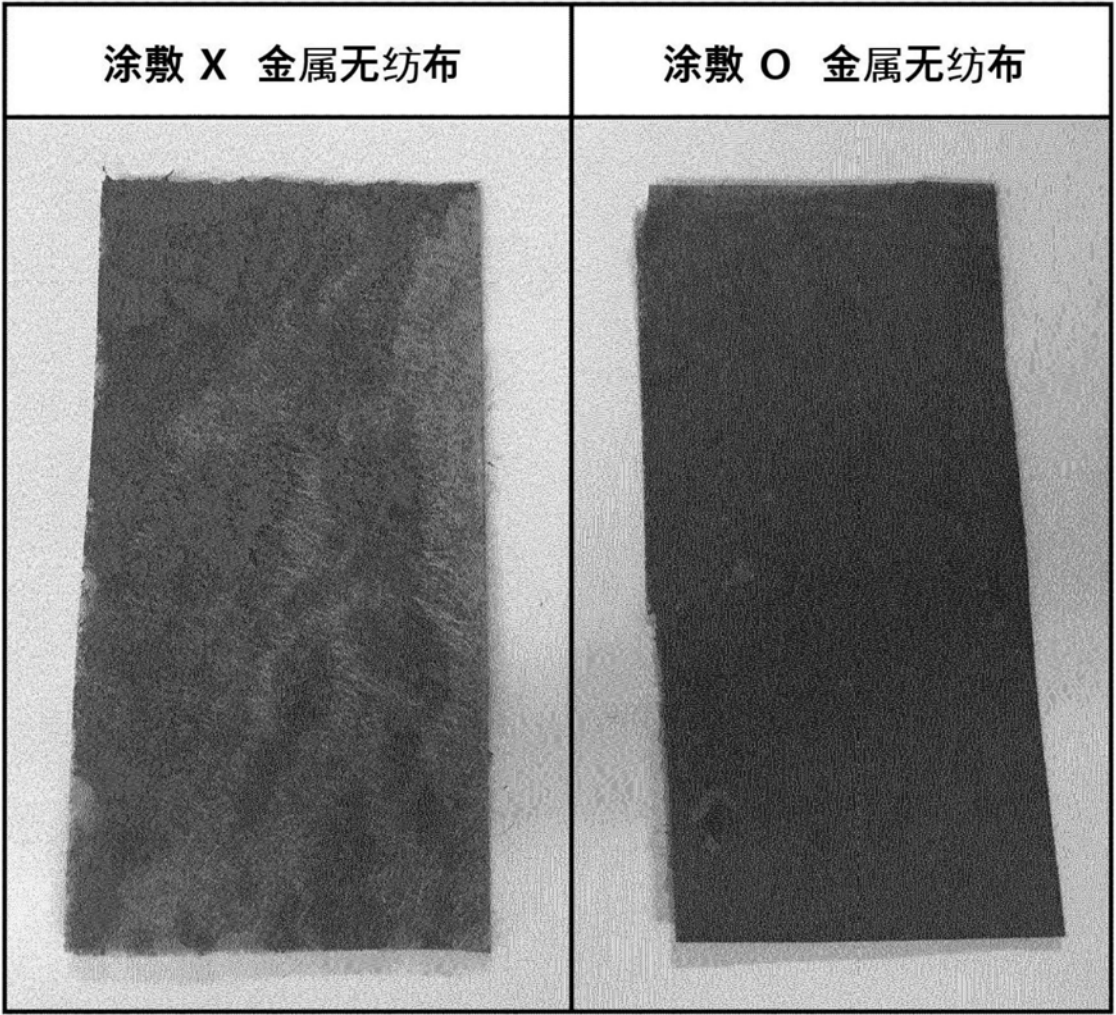


图6