



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105594020 B

(45)授权公告日 2019.04.26

(21)申请号 201480040927.6

(22)申请日 2014.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105594020 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据
10-2014-0004972 2014.01.15 KR
10-2014-0148783 2014.10.29 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/010311 2014.10.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/108268 KO 2015.07.23

(73)专利权人 JENAX股份有限公司
地址 韩国釜山市
专利权人 汉田大学产学协力机构

(72)发明人 李镕敏 柳明铉 宋性炫 崔在哲
金昌炫

(74)专利代理机构 北京龙双利达知识产权代理有限公司 11329
代理人 肖鹏 王君

(51)Int.Cl.
H01M 4/1391(2006.01)
H01M 4/131(2006.01)
H01M 4/64(2006.01)
H01M 4/70(2006.01)
H01M 10/05(2006.01)

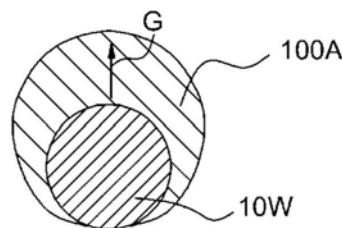
(56)对比文件
JP 特开2008-305781 A,2008.12.18,
CN 101546823 A,2009.09.30,
CN 103460463 A,2013.12.18,
US 2014/0023928 A1,2014.01.23,
审查员 张瑞雪
权利要求书2页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

二次电池用电极及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及二次电池用电极及其制备方法。本发明一实施例的二次电池用电极的制备方法包括:向等离子体反应炉的内部提供包含用于形成气孔的金属纤维的无纺布型集电体的步骤;向上述反应腔室的内部提供包含活性物质的金属、准金属及其氧化物或由它们混合而成的溅射靶材的步骤;以及借助利用等离子体的溅射方法,通过上述气孔,来在上述金属纤维上蒸镀呈非放射状的活性物质层的步骤。



1. 一种二次电池用电极的制备方法,其特征在于,包括:

向等离子体反应炉的内部提供包含用于形成气孔的金属纤维的无纺布型集电体的步骤;

向所述等离子体反应炉的内部提供包含活性物质的金属、准金属及其氧化物或由它们混合而成的溅射靶材的步骤;以及

借助利用等离子体的溅射方法,通过所述气孔,来在所述金属纤维上蒸镀呈非放射状的活性物质层,使形成于所述金属纤维上的活性物质层的厚度具有向等离子体和所述无纺布型集电体之间的电场方向的反方向更厚的非等圆特性的步骤,

其中,所述金属纤维及形成于所述金属纤维上的所述活性物质层的剖面结构具有以下式1确定的圆度0.2至0.8范围内的值,使所述活性物质在二次电池充电时具有弹性,以诱发压缩应力,且所述剖面结构垂直于所述金属纤维的长度方向;

式1:

$$\text{圆度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P},$$

所述A为所述金属纤维及形成于所述金属纤维上的所述活性物质层的剖面结构的整个剖面的面积,所述P为所述剖面结构的周长,且所述活性物质层的所述圆度是通过调节从溅射靶脱离的所述活性物质的集群、中性物质或离子物质的前进性来控制。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述无纺布型集电体以使得所述无纺布型集电体的表面的相向的面都能向等离子体露出的方式在所述等离子体反应炉内漂浮。

3. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述活性物质层从所述无纺布型集电体的表面蒸镀至所述无纺布型集电体的内部。

4. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述等离子体反应炉的内部通过注入反应性气体来具有氧化性气氛或还原性气氛。

5. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述气孔的大小大于等于等离子体鞘层的大小。

6. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述气孔的大小在0.01mm至2mm的范围内。

7. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述金属纤维的直径在1 μ m至200 μ m的范围内。

8. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述金属或准金属包含选自由锡、硅、锑、锌、锆、铝、铜、铋、镉、镁、钴、砷、镓、铅及铁组成的组中的一种或它们的金属间化合物。

9. 根据权利要求1所述的二次电池用电极的制备方法,其特征在于,所述金属纤维为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、钨、铌、锆、银、金或它们的合金中的一种。

10. 一种二次电池用电极,其特征在于,包括:

无纺布型集电体,包含用于从所述无纺布型集电体的表面向内部形成连续的气孔的金属纤维;以及

活性物质层,借助利用等离子体的溅射方法,通过所述气孔,来以非放射状蒸镀于所述金属纤维上,使形成于所述金属纤维上的活性物质层的厚度具有向等离子体和所述无纺布型集电体之间的电场方向的反方向更厚的非等圆特性,

其中,所述金属纤维及形成于所述金属纤维上的所述活性物质层的剖面结构具有以下式1确定的圆度0.2至0.8范围内的值,使所述活性物质在二次电池充电时具有弹性,以诱发压缩应力,且所述剖面结构垂直于所述金属纤维的长度方向;

式1:

$$\text{圆度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P},$$

所述A为所述金属纤维及形成于所述金属纤维上的所述活性物质层的剖面结构的整个剖面的面积,所述P为所述剖面结构的周长,且

所述活性物质层的所述圆度是通过调节从溅射靶脱离的所述活性物质的集群、中性物质或离子物质的前进性而进行控制。

11. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述剖面结构呈椭圆形状。

12. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述活性物质层从所述无纺布型集电体的表面蒸镀至所述无纺布型集电体的内部。

13. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述气孔的大小大于等于等离子体鞘层的大小。

14. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述气孔的大小在0.01mm至2mm的范围内。

15. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述金属纤维的直径在1 μ m至200 μ m的范围内。

16. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述金属或准金属包含选自锡、硅、锑、锌、锆、铝、铜、铋、镉、镁、砷、镓、铅及铁组成的组中的一种或它们的金属间化合物。

17. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述金属纤维为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、钨、铌、锆、铂、银、金或它们的合金中的一种。

18. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其特征在于,所述金属纤维得到酸洗处理,以调节所述金属纤维的表面粗糙度。

二次电池用电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术,更详细地,涉及无粘结剂的二次电池用电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 二次电池作为可使用可逆性优秀的电极材料来进行充电及放电的电池,代表性的商用化的有锂二次电池。上述锂二次电池不仅用作智能手机、便携式计算机及电子纸等小型IT设备的小型电源,而且作为搭载于汽车等移动机构或智能电网等供电网的电力储存场所使用的中大型电源也备受期待。

[0003] 在使用锂金属作为锂二次电池的负极材料的情况下,因形成树突而存在发生电池短路或爆炸的危险性,因此,在负极中普遍使用可以插入(intercalation)及脱出(deintercalation)锂的石墨及人造石墨等结晶质类碳或软碳及硬碳和碳类活性物质来代替上述锂金属。但是,随着二次电池的应用范围扩大,更加需要二次电池的高容量化及高输出化,由此,可以代替具有372mAh/g的理论容量的碳类负极材料的具有500mAh/g以上的容量的硅(Si)、锡(Sn)或铝(Al)等可以与锂实现合金化的非碳类负极材料正备受瞩目。

[0004] 在这种非碳类负极材料中,由于硅的理论容量最大,达到约4200mAh/g,因而在容量方面,硅的实用化非常重要。但是,由于硅在进行充电时的体积与放电时相比增加4倍左右,因此,在进行充放电过程中,因体积变化而导致活性物质之间的电连接受到破坏或使活性物质从集电体分离,且由于电解质引起的活性物质的浸蚀,进行形成 Li_2O 等固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface、SEI)等不可逆反应,由此导致寿命劣化,从而难以实现硅的实用化。

[0005] 为了解决上述问题,提出了制备纳米尺寸的活性物质的方法、利用石墨或碳对活性物质的表面进行改性的方法及对具有多种结构的物质进行合成的方法。并且,公开了通过对集电体箔的表面进行湿式蚀刻,来形成剖面为半圆形的多个槽(groove)或多个半球形槽,或者在集电体箔的上部形成以一端实际上固定于集电体的箔的方式生长的纳米线后,通过对活性物质进行物理性气相沉积,来解决基于负极材料的充放电引起的问题的技术,但是,由于形成一次性覆盖纳米线的活性物质层,因而存在难以解决活性物质的脱离问题及由于纳米线,相对于体积,难以提高比表面积的问题。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此,本发明所要解决的技术问题在于,为了可以使体积膨胀率大的高容量的新的活性物质的实用化,制备可以抑制由充放电时的体积变化引起的不可逆性,且相对于体积,可以有效提高比表面积的二次电池用电极。

[0008] 并且,本发明所要解决的另一技术问题在于,提供具有上述优点的二次电池用电极的制备方法。

[0009] 解决问题的手段

[0010] 用于解决上述问题的本发明一实施例的二次电池用电极包括：无纺布型集电体，包含用于从上述无纺布型集电体的表面向内部形成连续的气孔的金属纤维；以及活性物质层，借助利用等离子体的溅射方法，通过上述气孔，来以非放射状蒸镀于上述金属纤维上。

[0011] 在一实施例中，以非放射状蒸镀的上述活性物质层的由以下式1确定的圆度可以具有0.2至0.8范围内的值，

[0012] 式1

$$[0013] \quad \text{圆度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P}$$

[0014] 上述A为上述金属纤维及形成于上述金属纤维上的上述活性物质层的剖面结构的整个剖面的面积，上述P为上述剖面结构的周长。在一实施例中，上述剖面结构可以呈椭圆形。

[0015] 在一实施例中，上述活性物质层可以从上述无纺布型集电体的表面蒸镀至上述无纺布型集电体的内部。在此情况下，上述气孔的大小可以大于等于等离子体鞘层(sheath)的大小。上述气孔的大小可以在0.01mm至2mm的范围内。

[0016] 在一实施例中，上述金属纤维的直径可以在1 μ m至200 μ m的范围内。并且，上述金属或准金属包含选自由锡(Sn)、硅(Si)、锑(Sb)、锌(Zn)、锗(Ge)、铝(Al)、铜(Cu)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、砷(As)、镓(Ga)、铅(Pb)及铁(Fe)组成的组中的一种或它们的金属间化合物。

[0017] 上述金属纤维可以为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、钽、铌、锆、钼、银、金或它们的合金中的一种。上述金属纤维可以得到酸洗处理，以调节上述金属纤维的表面粗糙度。

[0018] 用于解决上述另一技术问题的本发明一实施例的二次电池用电极的制备方法包括：向等离子体反应炉的内部提供包含用于形成气孔的金属纤维的无纺布型集电体的步骤；向上述反应腔室的内部提供包含活性物质的金属、准金属及其氧化物或由它们混合而成的溅射靶材的步骤；以及借助利用等离子体的溅射方法，通过上述气孔，来在上述金属纤维上蒸镀呈非放射状的活性物质层的步骤。

[0019] 在一实施例中，以非放射状蒸镀的上述活性物质层的由以下式1确定的圆度可以具有0.2至0.8范围内的值，

[0020] 式1：

$$[0021] \quad \text{圆度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P},$$

[0022] 上述A为上述金属纤维及形成于上述金属纤维上的上述活性物质层的剖面结构的整个剖面的面积，上述P为上述剖面结构的周长。

[0023] 在一实施例中，上述无纺布型集电体以使得上述无纺布型集电体的表面的相向的面都可以向等离子体露出的方式在上述等离子体反应炉内漂浮。上述活性物质层可以从上述无纺布型集电体的表面蒸镀至上述无纺布型集电体的内部。上述等离子体反应炉的内部可以通过注入反应性气体来具有氧化性气氛或还原性气氛。

[0024] 上述气孔的大小可以大于等于等离子体鞘层的大小。在一实施例中，上述气孔的大小可以在0.01mm至2mm的范围内，上述金属纤维的直径可以在1 μ m至200 μ m的范围内。

[0025] 上述金属或准金属可包含选自锡、硅、锑、锌、锆、铝、铜、铋、镉、镁、钴、砷、镓、铅及铁组成的组中的一种或它们的金属间化合物。上述金属纤维可以为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、铅、铋、锑、铂、银、金或它们的合金中的一种。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明的实施例,可以提供可改善能源密度的二次电池用电极,上述二次电池用电极借助利用等离子体的溅射方法,通过上述气孔,来在包含形成气孔的金属纤维的无纺布型集电体的上述金属纤维上蒸镀非放射状的活性物质层,从而抑制在体积膨胀率大的高容量的活性物质进行充放电时发生的拉伸应力,来抑制活性物质层的脱离等不可逆性,并相对于体积,有效提高比表面积。

[0028] 并且,根据本发明的另一实施例,可以提供二次电池用电极的制备方法,上述二次电池用电极的制备方法可以以无粘结剂方式来干式制备无纺布型集电体的电极,上述无纺布型集电体的电极借助利用等离子体的溅射方式,来形成有具有上述优点的非放射状的活性物质层。

附图说明

[0029] 图1为示出本发明一实施例的无纺布型集电体的立体图。

[0030] 图2a及图2b分别示出本发明一实施例的蒸镀有活性物质层的金属纤维的剖面结构。

[0031] 图3a及图3b示出本发明的多种实施例的借助溅射的电极形成方法。

[0032] 图4a至图4c示出本发明一实施例的以非放射状形成于金属纤维上的活性物质层在进行充电期间内被锂化的过程中经受的锂化层的生长步骤,图4d为示出在相应的生长步骤中的应力的变化的图表。

[0033] 图5a至图5c示出比较例的以放射状形成于金属纤维上的活性物质层在进行充电期间内被锂化的过程中经受的锂化层的生长步骤,图5d为示出在相应的生长步骤中的应力的变化的图表。

[0034] 图6为用于说明利用本发明一实施例的电极的电池单元的电化学反应的剖面图。

[0035] 图7示出以非放射状蒸镀于金属纤维上的硅活性物质层。

[0036] 图8a及图8b为表示向实施例1的电池及比较例1的电池分别施加300mA/g的规定电流来测定的放电特性的图表。

[0037] 图9为表示向实施例1的电池及比较例1的电池分别施加2000mA/g的相同电流,并执行200次充放电来获得的测定结果的图表。

[0038] 图10a及图10b分别为实施例1的电极的充放电之前和充放电之后的扫描电子显微镜的图像。

[0039] 图11为比较例1的电极的充放电之前和充放电之后的光学图像。

具体实施方式

[0040] 以下,参照附图对本发明的优选实施例进行详细的说明。

[0041] 本发明的实施例为了向本发明所属技术领域的普通技术人员更加完整地说明本发明而提供,下述的实施例可以变形为多种其他形态,本发明的范围并不局限于这些实施

例。反而,这种实施例使本发明更加充实和完整,且为了向本发明所属领域的普通技术人员完整地传达本发明的思想而提供。

[0042] 并且,为了说明的方便及明确性,以下附图中的各层的厚度或大小以夸张的方式示出,且在附图上,相同的附图标记表示相同的要素。如在本说明书中使用的术语“和/或”包括相应的列举项目中的一个及一个以上的所有组合。

[0043] 在本说明书中所使用的术语用于说明特定实施例,而并不用于限制本发明。如在本说明书中所述,只要没有在文脉上明确地指出其他情况,单数形态就可以包括复数形态。并且,在使用于本说明书的情况下,“包括(comprise)”和/或“包含(comprising)”用于确定所涉及的形状、数字、步骤、动作、部件、要素和/或这种组合的存在,而并不排除一个以上的其他形状、数字、动作、部件、要素和/或组合的存在或附加。

[0044] 当锡、硅、锑、锌、锆、铝、铜、铋、镉、镁、砷、镓、铅及铁等下一代负极活性物质材料应用于锂二次电池时,在反复进行充放电的期间内,它们的体积变化率大。例如,在硅负极活性物质的情况下,锂离子借助电化学反应来与硅负极活性物质形成 Li_xSi 化合物(alloy)的反应从硅负极活性物质的表面开始进行。在这种情况下,在尚未发生反应的硅的内部(pristine-Si)和锂化合物层(Li_xSi)之间的表面存在尖锐的边界面。随着锂化的进行,锂化合物层变得更大,最终只要整个硅粒子变成 Li_xSi 化合物,就会结束电化学反应。

[0045] 在锂化过程中未发生反应的硅的内部层和锂化合物层在硅负极活性物质层的内部共存,从而进行锂化,并在锂化合物层的内部被硅粒子包围的一瞬间开始,在锂化合物层发生拉伸环向应力。这种拉伸环向应力为引起硅粒子的表面龟裂及破坏的主要因素。

[0046] 但是,本发明人着眼于硅等负极活性物质材料在压缩应力的情况下具有大于拉伸应力的强度,因而假设即使发生大于拉伸应力10倍以上的大小的压缩应力,也不易发生负极活性物质层的表面的龟裂及破坏的问题,由此本发明导出了可以在锂化反应期间防止表面的拉伸环向应力或将表面的拉伸环向应力最小化,来防止负极活性物质层的表面龟裂。

[0047] 根据本发明的实施例,借助溅射方法,通过控制剖面圆度,来抑制或减少上述拉伸环向应力,从而可以有效地改善在进行锂化时发生的体积的膨胀所导致的裂纹和随之产生的不可逆性的寿命劣化。下述实施例涉及借助溅射方法来在上述金属纤维上蒸镀体积膨胀率大的活性物质层的二次电池用电极及其制备方法,上述金属纤维借助三维结构的非定型排列来形成气孔。

[0048] 用于本说明书的金属纤维(metal fiber)是指不锈钢、铝、镍、钛及铜或它们的合金等金属被纤维化的线性结构体。上述金属纤维具有金属所具有的耐热性、可塑性及导电性,并具有可进行纤维特有的无纺布加工工序的优点,本发明涉及将这种金属纤维的优点适用于电池的电极结构的特征及优点。

[0049] 上述金属纤维可以通过如下方式制备,在容器内以熔液状态维持金属或合金,并利用压缩气体或活塞等加压装置,通过容器的注塑孔,来向大气中喷出上述熔液,来实现急凝固。或者,金属纤维可以借助公知的集束拉延法来制备。通过控制上述注塑孔的数量、大小和/或被注塑的熔融金属的非相,从而可以控制金属纤维的厚度、均匀度、无纺布等组织及其纵横比。构成本发明的电池的金属纤维不仅可以包括借助上述制备方法来制备的金属纤维,而且还可以包括借助其他公知的制备方法来制备的金属纤维,本发明并不局限于此。

[0050] 在本说明书中所使用的术语“分离膜”包括上述分离膜和通常通用于使用亲和性小的液体电解质的液体电解质电池的分离膜。并且,本说明书所使用的“分离膜”包括电解质较强地束缚于分离膜而被识别为电解质和分离膜相同的纯固体聚合物电解质和/或凝胶固体聚合物电解质。因此,上述分离膜应根据本说明书的定义来确定其意义。

[0051] 图1为示出本发明一实施例的无纺布型集电体10的立体图。

[0052] 参照图1,无纺布型集电体10包括用于形成气孔10P的金属纤维10W。金属纤维10W以具有适合的长度的方式被区间化,从而可以具有多个。在本发明的实施例中,金属纤维10W的长度及数量可根据电池的大小及容量来适当地选择。例如,金属纤维10W的厚度可以在 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 范围内,长度可以在 5mm 至 1000mm 范围内,从而可以具有25至106的纵横比。

[0053] 例如,由直径为 $10\mu\text{m}$ 的金属纤维10W呈三维形态的结构体的无纺布型集电体10以直径为 12mm 的圆形形态为基准,上述无纺布型集电体10的表面积约为 13cm^2 ,这与作为在使用相同重量的金属薄膜集电体时的表面积 2cm^2 相比,具有约6倍以上的表面积差异。在与所蒸镀的活性物质层的关系中,通过所增加的面积来形成低电阻表面,从而可以显著减少内部电阻。

[0054] 图1所示的金属纤维10W的形状大体上呈直线和弯曲的形态,但作为本发明的另一实施例,金属纤维10W可以呈卷曲形或螺旋形等其他规则或不规则的形状。

[0055] 金属纤维10W相互通过物理接触或化学结合来以电连接的方式形成一个导电性网络。在一部分实施例中,如图1所示,金属纤维10W可具有随机排列并相互紧固的无纺布结构。金属纤维10W以弯曲或折叠的方式相互纠缠,从而既具有气孔(porosity) 10P,又形成机械坚固的低电阻的导电性网络。气孔10P可从无纺布型集电体10的表面向内部形成可以是流体流动的通道。

[0056] 金属纤维10W可以为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、钽、铌、锆、银、金或它们的合金,优选地,可以为不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钨、银、金或它们的合金中的一种。在一实施例中,金属纤维10W可以包含两种以上的互不相同的金属。在一部分实施例中,可通过热处理等额外的工序,来实现基于在它们之间形成金属间化合物的化学结合。金属纤维10W可以得到酸洗处理,以便增加表面粗糙度,从而提高金属纤维10W与活性物质层之间的接合力。

[0057] 用于形成上述导电性网络的金属纤维10W相互依靠来实现机械自立和形成结构体,且自行可以起到集电体的作用,因此,这与以往的在集电体箔上以线性方式生长的纳米结构体或碳纳米管等接近于粒子的线性结构存在区别。

[0058] 图2a及图2b分别示出本发明一实施例的蒸镀有活性物质层100A的金属纤维10W的剖面结构。

[0059] 参照图2a,借助利用等离子体的溅射方法,通过气孔10P(图1)来扩散或漂移的活性物质的反应物质或离子物质蒸镀于金属纤维10W上,以此来形成活性物质层100A。由于这种干式蒸镀工序为无粘结剂(binder-free)工序,因而具有可以减少由粘结剂引起的内部电阻及可以消除导电材料的必要性的优点。

[0060] 这些活性物质层100A可以从无纺布型集电体10(图1)的表面至内部为止,形成于金属纤维10W上。气孔的大小(通过气孔的球体的直径)可以大于等于在活性物质层溅射时的反应条件下引导的等离子体鞘层的大小,使得上述离子物质充分漂移至无纺布型集电体

10的内部。在一实施例中,气孔10P的大小可以在0.01mm至2mm的范围内。

[0061] 在本发明的实施例中,由于借助等离子体的电场向规定方向生成,例如,借助从大等离子体向无纺布型集电极10进行加速的离子物质,来实现蒸镀,因而活性物质层100A在金属纤维10上更易于向特定方向生成。如箭头G所示,形成于金属纤维10W上的活性物质层100A的厚度具有向上方向更厚的非等圆特性。例如,箭头G的方向可以为等离子体和无纺布型集电极之间的电场方向的反方向。

[0062] 参照图2b,如相反方向的箭头G1、G2所示,蒸镀于金属纤维10W上的活性物质层100B具有以朝向金属纤维10W的两侧变厚的方式生长的形状。当为了蒸镀活性物质层而进行溅射工序时,活性物质层100B的双向生长可通过180°旋转无纺布型集电极的配置方向来实现,对此将参照图3b来进行后述。

[0063] 如参照图2a及图2b所述,本发明实施例的活性物质层100A、100B在金属纤维10W上呈非放射状(non-radial)。如上所述的活性物质层100A、100B的非放射状形状可以通过式1所示的圆度(circularity)来进行评价。在金属纤维10W及形成于金属纤维10W上的活性物质层100A、100B的剖面结构中,由剖面结构的总面积与活性物质层100A、100B的外围周长之比决定上述圆度。

[0064] 式1:

[0065]
$$\text{圆度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P},$$

[0066] 其中,A为上述金属纤维及形成于上述金属纤维上的上述活性物质层的剖面结构的整个剖面的面积,上述P为上述剖面结构的周长。上述圆度可通过在从扫描电子显微镜获得的图像中使用ImageJ(R)等常用的软件,例如,Imagej136来进行测定。或者,可通过希森美康(SYSMEX)公司(位于日本神户)的FPIA-3000(R)图像分析机(flow particle image analyzer)来测定上述圆度。

[0067] 上述圆度可以在0.2至0.8的范围内。上述圆度为0.2以下的活性物质层从通过多次的充放电来以薄的方式蒸镀的区域开始出现活性物质层的微分化,从而使活性物质层的寿命出现劣化。相反,在上述圆度大于0.8的情况下,如同后述,通过向锂化层施加的拉伸应力,容易发生活性物质层100A、100B的整体性的裂纹(crack)或分裂(fracture)。由于上述裂纹或分裂,在所露出的活性物质层的内部的表面促进固体电解质界面层的形成,从而可使电池的寿命出现劣化。

[0068] 上述活性物质可以包含通过锂离子的合金化/非合金化、吸藏/放出及吸附/解吸中的一种或它们的组合来与上述锂离子进行电化学反应的金属、准金属及其氧化物或它们的混合物。例如,上述金属或准金属为选自锡、硅、锑、锌、锆、铝、铜、铋、镉、镁、钴、砷、镓、铅及铁组成的组中的一种或它们的金属间化合物,且这只是例示性的,本发明并不限于此。

[0069] 图3a及图3b示出本发明的多种实施例的借助溅射的电极形成方法。

[0070] 参照图3a,等离子体反应炉1000可以为用于气体放电的两个电极,即,具有正极AE和负极CE的容量结合型反应炉。在等离子体反应炉1000内配置溅射靶材TG。溅射靶材TG可以为包含上述活性物质的金属、准金属及其氧化物或由它们混合而成的物质的塑性体或烧结体。无纺布型集电极10可以与溅射靶材TG相向。使氩等非活性放电气体按调节后的流量流入(箭头A)等离子体反应炉的内部,并对等离子体反应炉的内部进行排气(箭头B),从而

使等离子体反应炉1000的内部维持规定的压力。在一部分实施例中,还可以供给氧及臭氧等氧化性气体或氮或氢等还原性气体等反应性气体。之后,若接通与负极CE电结合的交流电源RF,则向等离子体反应炉1000内引导气体放电,由此形成等离子体PL。

[0071] 如箭头K所示,等离子体PL可从正极AE向负极CE方向形成电场,向无纺布型集电体10侧传递从活性物质靶材TG解吸的活性物质的集群、中性物质或离子物质,并且可以蒸镀于金属纤维10W(图1)上。通过调节等离子体反应炉1000内的流量、压力、电源的强度、电极之间的间距来调节上述集群、中性物质或离子物质的前进性,从而可以控制蒸镀于金属纤维上的活性物质层的圆度。在前进性增加的情况下,圆度可以减少,在前进性增大的情况下,圆度可以增加。并且,根据本发明的一实施例,在无纺布型集电体10的气孔的大小大于等于等离子体PL的鞘的大小的情况下,将离子物质的前进性更加最大化,从而可以减少圆度。

[0072] 参照图3b,无纺布型集电体10以使得无纺布型集电体10的表面,即,相向的上面10U和底面10B都可以向等离子体PL露出的方式在等离子体反应炉1000内漂浮。为此,等离子体反应炉1000内可以提供用于固定无纺布型集电体10的一侧的支撑部件。

[0073] 通过本发明的溅射来制备的电极的制备方法中,等离子体反应炉的内部工序压力不受特别限制,可以在 10^{-3} 至 10^{-7} Torr范围内,优选为 10^{-4} 至 10^{-6} Torr,更优选为 10^{-6} Torr。通常,在溅射的情况下,随着上述工序压力增加,中性物质、离子物质、反应物质的散射增加,从而可以形成接触均匀的电极,但当大于 10^{-3} Torr时,由于所溅射的离子的散射变多,结果导致离子物质蒸镀时的密度上升,并发生失去热力能源的问题,在小于 10^{-7} Torr的情况下,由于不易发生离子的散射,从而可能不易蒸镀金属物质、金属氧化物类活性物质或由它们混合而成的活性物质。

[0074] 当进行溅射时,无纺布型集电体的工序温度不受特别限制,可以在 0°C 至 200°C 的范围内,优选为 10°C 至 90°C ,更优选为 10°C 至 80°C 的范围内。

[0075] 并且,当进行本发明的溅射时所注入的氩气的流量不受特别限制,可以在 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $50\text{cm}^3/\text{min}$ 范围内,优选为 $2\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $30\text{cm}^3/\text{min}$ 的范围内,更优选为 $5\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0076] 上述等离子体反应炉涉及容量结合型反应炉,但这只是例示性的,本发明的实施例并不局限于此。例如,等离子体反应炉可以具有引导结合型、磁电管、电磁共振等其他等离子体体源,根据需要也可以包含远程等离子体体源。

[0077] 图4a至图4c示出本发明一实施例的以非放射状形成于金属纤维上的活性物质层在进行充电期间内被锂化的过程中经受的锂化层100L的生长步骤,图4d为示出在相应的生长步骤中的应力的变化的图表。上述图表的横轴表示发生锂插入的充电时间,纵轴表示应力。

[0078] 参照图4a至图4c,如同本发明的实施例,若考虑到在球度为0.2以上且0.8以下的活性物质层的表面上开始进行锂化的步骤A,则由于膨胀的锂化层100L,位于尚未被锂化的活性物质层芯部100P的代表性应力要素SE经受小的拉伸应力。如同步骤B,若进行二次锂化,则向活性化层芯部100P侧移动的位于锂化的前端的代表性应力要素SE中施加压缩应力。但是,即使进行步骤C,位于锂化层100L的代表性应力要素SE仍然被施加压缩应力,该区域仍然为经受锂化层100L对压缩应力的弹性动作的区域,从而在锂化层不发生裂纹或分

裂。

[0079] 参照图4d,在图表中的活性物质层内的支配性应力变化在步骤A中经受拉伸应力SA,在步骤B中经受压缩应力SB。在支配性的步骤C中,锂化层100L经受压缩应力SC1或经受微小的拉伸应力SC2。

[0080] 在球度为0.2以上且0.8以下的情况下,向活性物质层芯部100P上的锂化层100L的表面施加压缩应力(σ_{comp})。在这种压缩应力下,由于锂化层100L属于经受弹性动作的区域,因而在锂化层100L内不发生裂纹或龟裂。借助通过气孔来吸湿的电解质,锂离子 Li^+ 全方位地向活性物质层的表面传递,从而在锂化层100L生长为壳形态的情况下,也因基于调节后的球度的平面成分的边界面的压缩应力而使向上述壳施加的拉伸环向应力的的大小可经由上述壳的整体来减少或消除,以此可以抑制锂化层100L的表面的裂纹。

[0081] 图5a至图5c示出比较例的以放射状形成于金属纤维上的活性物质层在进行充电期间内被锂化的过程中经受的锂化层100L的生长步骤,图5d为示出在相应的生长步骤中的应力的变化的图表。上述图表的横轴表示发生锂插入的充电时间,纵轴表示应力。

[0082] 一同参照图5a至图5c和图5d,在比较例的圆度实际上为1的活性物质层中,与本发明的实施例的非放射状的圆度的活性物质层相同,在活性物质层的表面上开始锂化的步骤A中,由于膨胀的锂化层100L,位于尚未锂化的活性物质层芯部100P的代表性应力要素SE经受小的拉伸应力。并且,若像步骤B一样逐渐进行锂化,则位于向活性物质层芯部100P侧移动的锂化层100L的前端的代表性应力要素SE施加压缩应力。但是,到步骤C,在位于锂化层100L的代表性应力要素SE中逐渐解除弹性变形,锂化层100L支配性地以放射状(或径向)生长,从而引导具有临界拉伸应($\sigma_{plastic}$)以上的大小的拉伸应力的环向应力(hoop stress),由此,因体积膨胀而具有脆弱组织的锂化层100L的表面产生裂纹或分裂。

[0083] 根据本发明的实施例,通过减少活性物质的圆度,可以形成0.2至0.8范围内的活性物质层,这种形成可以通过借助具有方向性的等离子体的干式蒸镀法来容易地进行控制。通过使用包含这种非放射状的活性物质层和由金属纤维形成的无纺布型集电体的电极,可以抑制或减少对电池进行充电时导致的硅粒子的裂纹或分裂引起的不可逆反应。

[0084] 图6为用于说明利用本发明一实施例的电极的电池单元500的电化学反应的剖面图。

[0085] 参照图6,具有互不相同极性的负极200及正极300的电极可以以层叠的方式形成电池单元500。电极200、300的一端部可以分别与导电片(未图示)相结合。为了负极200及正极300之间的绝缘,可在电极200、300之间配置有聚合物类微孔膜、织物、无纺布、陶瓷、纯固体高分子电解质膜、凝胶固体高分子电解质膜或如同这些组合的分离膜400(separator)。作为非限制性的例,在电池单元500内,可在电极200、300和/或分离膜400吸湿包含氢氧化钾(KOH)、溴化钾(KBr)、氯化钾(KCL)、氯化锌($ZnCl_2$)及硫酸(H_2SO_4)等盐的电解液,从而完成电池单元500。

[0086] 可以对正极300及负极200中的一个或全部适用上述实施例的无纺布型集电体及在其金属纤维层叠有活性物质层的电极,优选地,可以在负极适用本发明实施例的电极。图6示出在负极适用本发明实施例的电极的实施例。

[0087] 如箭头所示,可通过将充放电时与负极200相向的两个正极300和两周面全部利用,来执行离子交换。例如,在电池单元500中,两个正极300可以共享单层的负极200。由此,

如箭头P1、P2所示,在电池单元500进行充电的期间内,正极300的锂离子全部向负极200的两侧表面移动,并执行充电过程。相反,在电池单元500进行放电时,锂离子向作为箭头P1、P2的反方向的两个方向向正极300侧移动,并执行放电过程。

[0088] 根据本发明的实施例,在适用金属箔集电体和在上述金属箔集电体涂敷有电活性物质的电极结构的情况,本发明具有使分离膜的数量减少的优点,从而可提高能源密度。

[0089] 并且,由于由上述的金属纤维构成的无纺布型电极和与上述电极相结合的活性物质层可以维持纤维特性,因而容易改变形状,且由于在电极的总体积内实际上形成均匀的导电性网络,因而即使为了调节电池的容量而增加厚度,也不会出现通过在金属箔上涂敷活性物质来获得的以往的电池结构中出现的内部电阻的增加,从而可以维持或提高充放电效率,最终可以提供高容量的电池。

[0090] 并且,本发明实施例的电极因其纤维性特性而具有成形的容易性或弹性,因此,除卷绕式之外,可以以堆栈(stack)、弯曲及缠绕等方法来变形为三维形状,且可以具有与角形、袋形或衣服及包等纤维产品形成为一体的多种体积和形状,而不是上述的圆筒形电池。并且,可以理解的是,本发明实施例的电极可适用于用于穿戴式设备的需要具有优秀的弯曲特性的软性电池。

[0091] 以下,通过下述实施例来更加详细地说明本发明,但下述实施例用于例示本发明,本发明的范围并不局限于下述实施例。

[0092] 实施例1

[0093] 等离子体反应炉的一侧配置包含由平均直径为 $10\mu\text{m}$ 大小的铁、镍及铬的合金制备的金属纤维的无纺布型集电体,并在等离子体反应炉的内部中与无纺布型集电体相向的另一侧配置由硅形成的溅射靶材。用于蒸镀活性物质层的等离子体体源借助RF容量结合来形成,在工序压力为 10^{-6}Torr 、工序温度为 25°C 、工序时间为两个小时的条件下,以 $15\text{cm}^3/\text{min}$ 的流量注入氩气,从而制成在无纺布型集电体上蒸镀有硅层的负极。图7示出以非放射状蒸镀于金属纤维10W上的硅活性物质层100。此时的圆度约为0.46,属于0.2至0.8范围内。

[0094] 利用以这种方式制成的电极,在氩气气氛下的手套箱(Glove Box)内制备电池,并对电池的电化学特性进行了评价。

[0095] 比较例1

[0096] 除了使用相同大小的铜薄膜集电体来代替实施例1中由铁、镍及铬的合金制备的金属纤维所形成的无纺布型集电体之外,以与实施例1相同的方法和条件制成电极及电池,并对电池的电化学特性进行了评价。

[0097] 为了对电池的特性进行评价,向上述实施例1的电池及比较例1的电池分别施加 300mA/g 的规定的电流,并在图8a及图8b中呈现出所测定的放电特性的图表。

[0098] 参照图8a及图8b,在实施例1的电池的情况下,确认了与比较例1的电池相比,电池容量具有1.4倍以上的高数值。并且,在实施例1中制备的电池的情况下,即使进行五次充放电,也很好维持 3000mAh/g 的放电容量。相反,随着进行一次(1st)、三次(3rd)、五次(5th)充放电,比较例1呈现出放电容量从 2500mAh/g 减少至 2300mAh/g 的倾向。

[0099] 并且,为了评价电池的寿命特性,向实施例1的电池及比较例1的电池分别施加 2000mA/g 的相同的电流,来执行200次充放电,并在图9中示出其结果。参照图9,在实施例1的电池的情况下,与初期容量相比,在进行200次充电后的容量维持至90%,而在比较例1的

电池的情况下,可以确认在未达到10次充放电之前,容量就会急剧减少。

[0100] 图10a及图10b分别为实施例1的电极的充放电之前和充放电之后的扫描电子显微镜的图像。参照图10a及图10b,可以确认与初期形状不同,实施例1的电池的活性物质层很好地得到维持,并无脱离现象。图11为比较例1的电极的充放电之前和充放电之后的光学图像。参照图11,与实施例1不同,在比较例1中观察到随着充放电的进行,电极层出现从集电体剥离的现象。

[0101] 实施例2

[0102] 除了使用 Fe_2O_3 活性物质来代替硅活性物质之外,以与实施例1相同的方法和条件制成电极及电池,并对电池的电化学特性进行了评价。

[0103] 比较例2

[0104] 除了使用相同大小的铜薄膜集电体之外,以与实施例2相同的方法和条件制成电极及电池,并对电池的电化学特性进行了评价。

[0105] 结果,在上述实施例2的电池的情况下,与初期容量相比,在进行200次充电后的容量维持至90%,而在蒸镀有 Fe_2O_3 活性物质的比较例2的电池的情况下,可以确认在未达到10次充放电之前,容量就会急剧减少。并且,与初期形状相比,上述实施例2的电池的活性物质层很好地得到维持,而在比较例2的电池的情况下,观察到随着充放电的进行,电极层出现从集电体剥离的现象。

[0106] 实施例3

[0107] 为了在溅射工序中确认基于工序时间的电池的特性评价、电池的寿命特性的评价及电极的形状变化,除了执行0.5小时、2小时及10小时的蒸镀活性物质层的工序之外,以与实施例1及实施例2相同的方法和条件制成电极及电池,并与实施例1至实施例2相同的条件对电池的电化学特性进行了评价。

[0108] 结果,在实施例3的电池的情况下,确认到在进行200次充放电之后的容量维持率随着溅射的工序时间的增加而逐渐减少。尤其,在将活性物质蒸镀2小时以下的情况下,与初期容量相比,维持约90%以上的容量,相反,在将活性物质蒸镀10小时的情况下,在进行200次的充放电之后,呈现出约10%的容量维持率(参照表1)。这是因为随着活性物质的蒸镀工序时间的增加,蒸镀量增加,使得蒸镀下端部的体积膨胀无法得到有效的缓冲而难以维持容量。

[0109] 表1

	Si 活性物质		Fe_2O_3 活性物质	
	初期用量 (mAh cm^{-2})	200 周期 (cycles)之后 (mAh cm^{-2})	初期用量 (mAh cm^{-2})	200 周期之后 (mAh cm^{-2})
[0110] 0.5 小时	0.088	0.087	0.059	0.057
2 小时	0.354	0.318	0.209	0.183
10 小时	1.770	0.181	1.138	0.147

[0111] 以上所述的本发明并不局限于上述的实施例及附图,可以在不脱离发明要求保护范围所规定的本发明的技术思想的范围内进行各种置换、变形及变更,这对于本发明所属技术领域的普通技术人员而言是显而易见的。

[0112] 产业上的可利用性

[0113] 根据本发明的实施例,可以提供可改善能源密度的二次电池用电极,上述二次电池用电极借助利用等离子体的溅射方法,通过上述气孔,来在包含形成气孔的金属纤维的无纺布型集电体的上述金属纤维上蒸镀非放射状的活性物质层,从而抑制在体积膨胀率大的高容量的活性物质进行充放电时发生的拉伸应力,来抑制活性物质层的脱离等不可逆性,并相对于体积,有效提高比表面积。

[0114] 并且,根据本发明的另一实施例,可以提供二次电池用电极的制备方法,上述二次电池用电极的制备方法可以以无粘结剂方式来干式制备无纺布型集电体的电极,上述无纺布型集电体的电极借助利用等离子体的溅射方式,来形成有具有上述优点的非放射状的活性物质层。

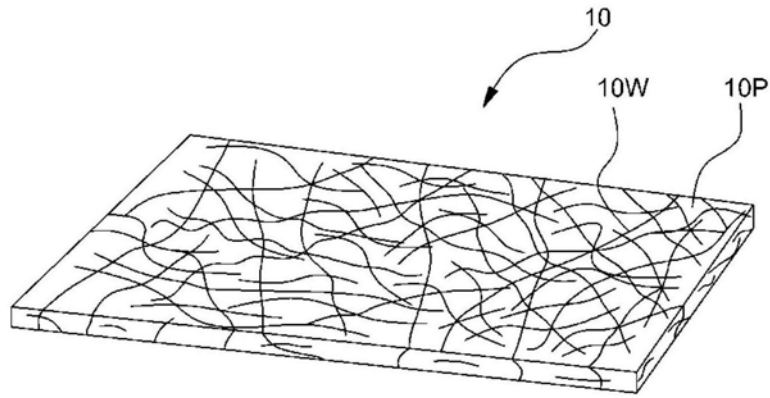


图1

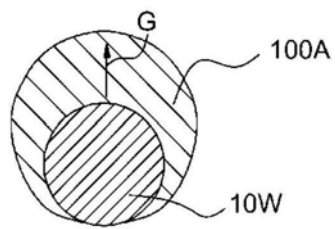


图2a

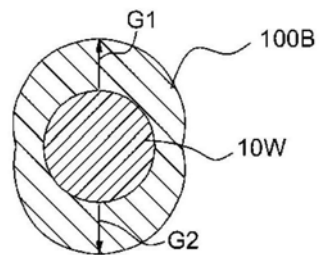


图2b

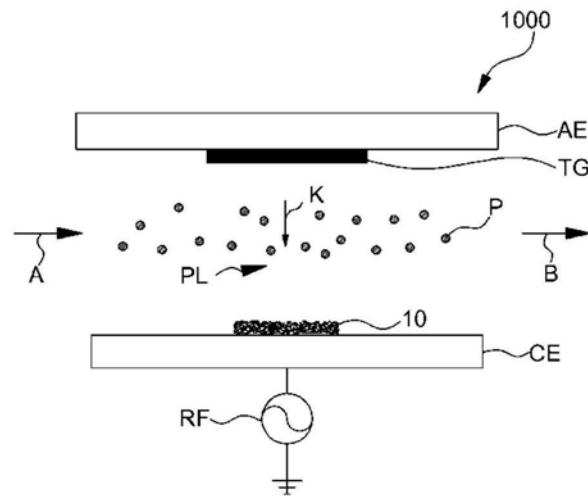


图3a

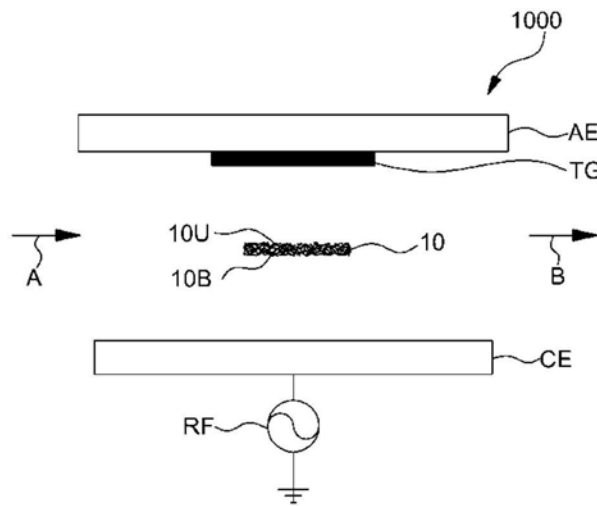


图3b

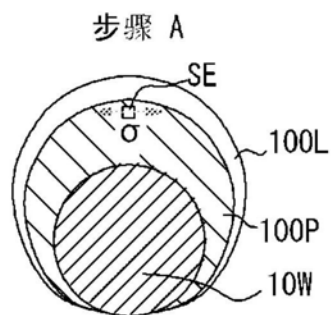


图4a

步骤 B

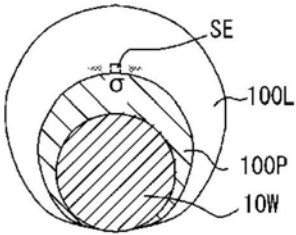


图4b

步骤 C

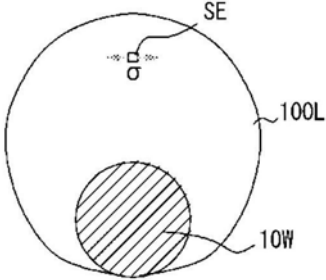


图4c

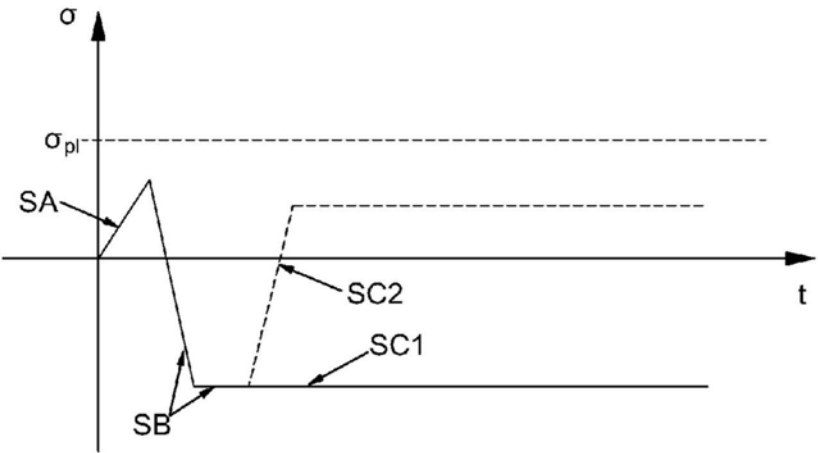


图4d

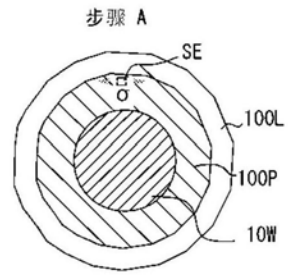


图5a

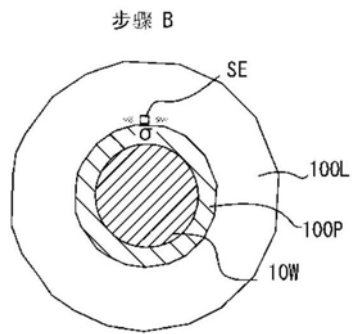


图5b

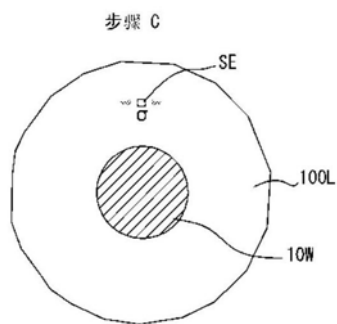


图5c

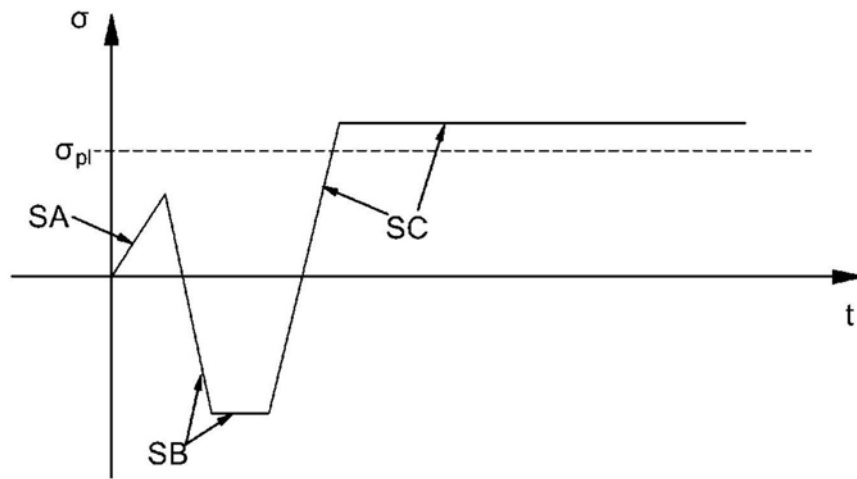


图5d

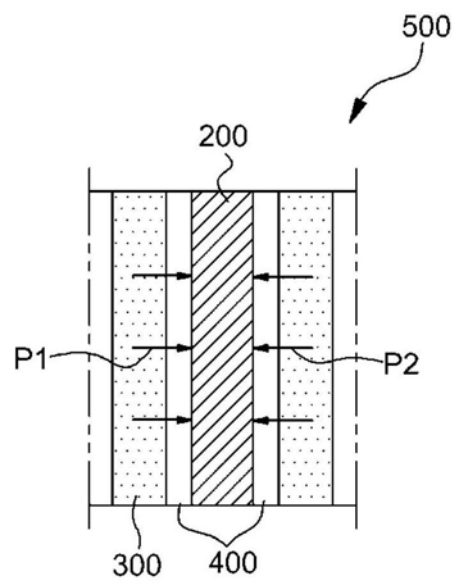


图6

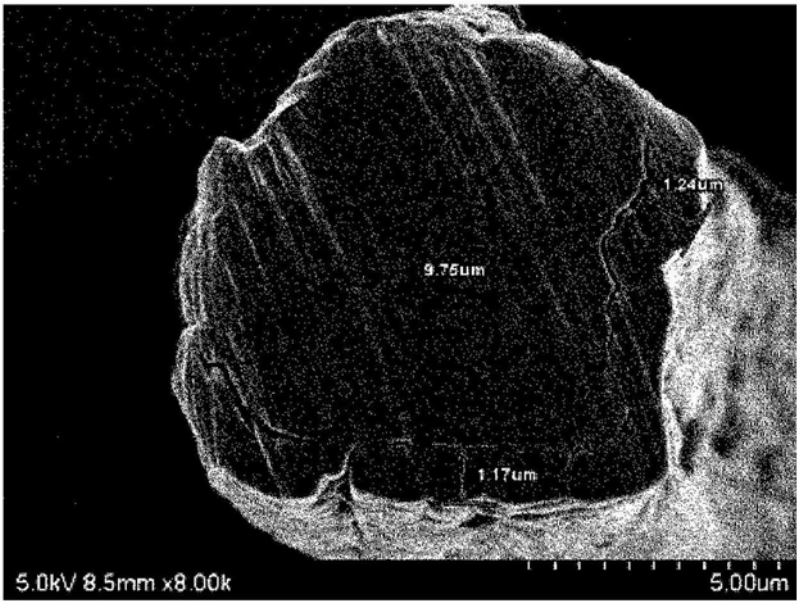


图7

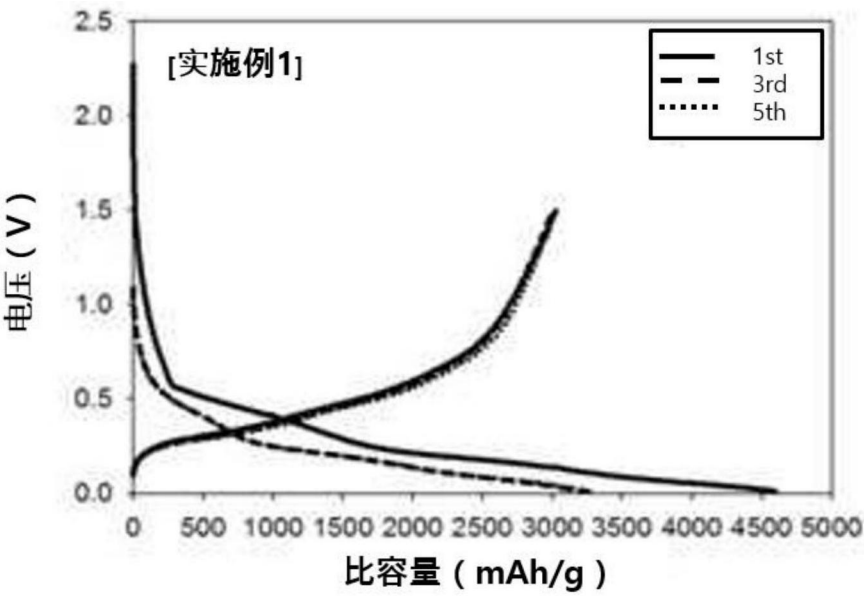


图8a

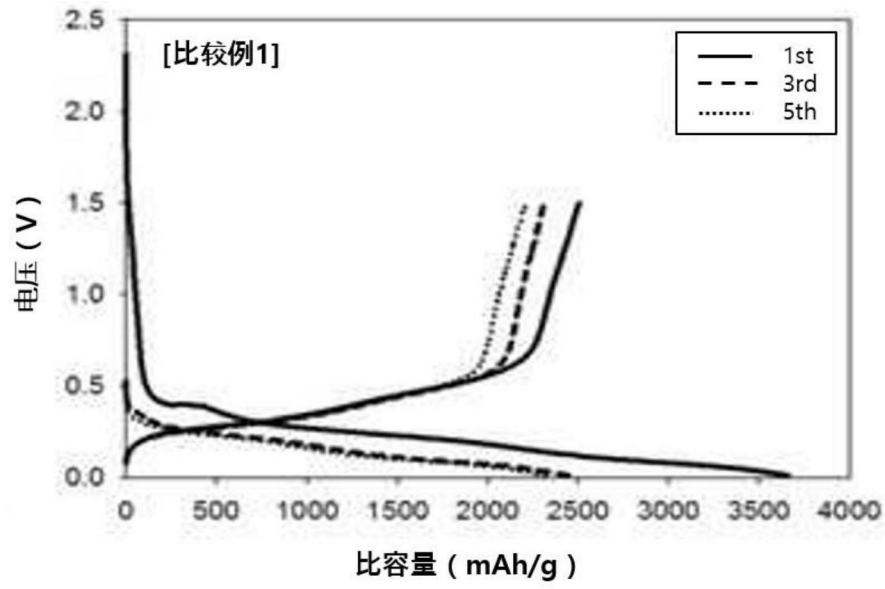


图8b

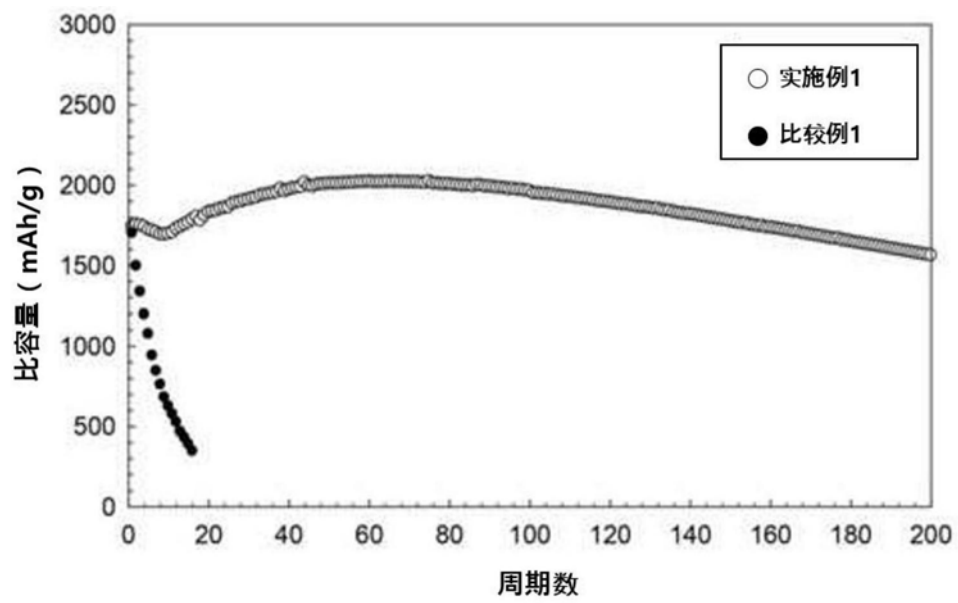


图9

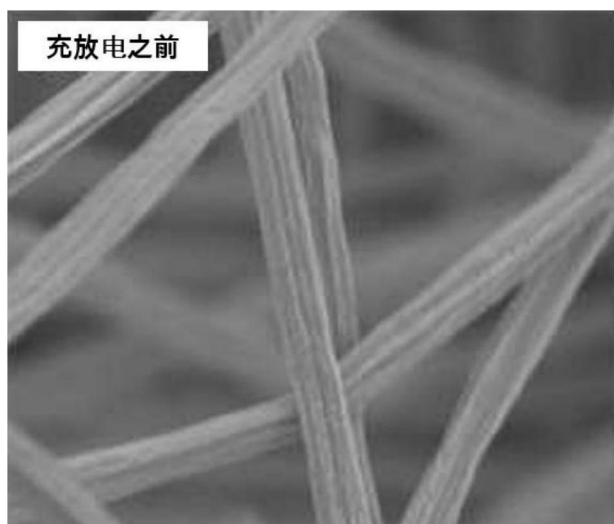


图10a

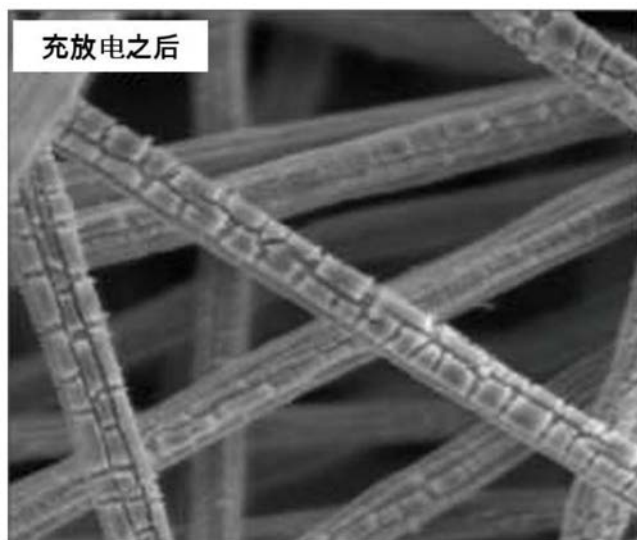


图10b

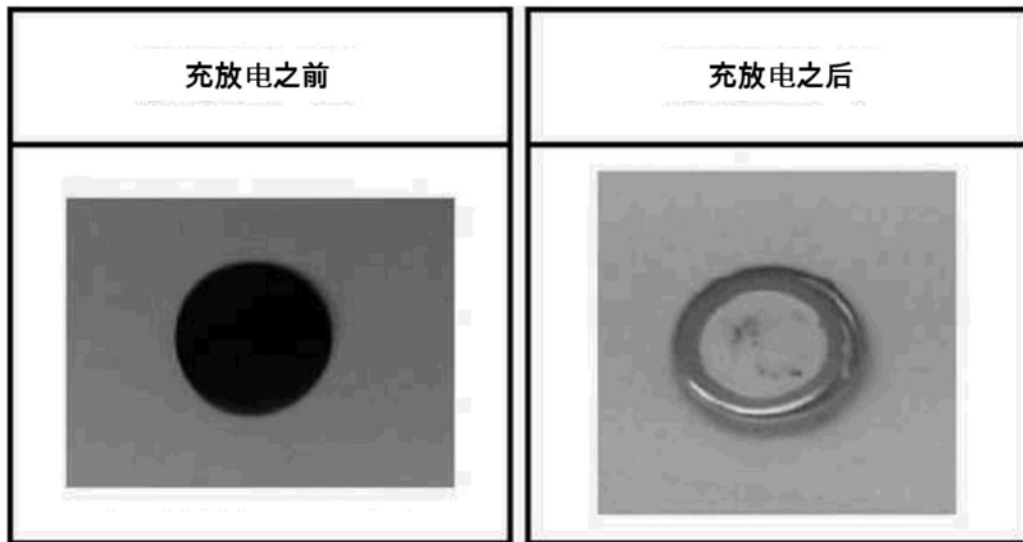


图11