



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107949936 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201680050564.3

(22)申请日 2016.08.16

(30)优先权数据

10-2015-0123857 2015.09.01 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/008990 2016.08.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/039183 KO 2017.03.09

(71)申请人 JENAX股份有限公司

地址 韩国釜山广域市

申请人 汉田大学产学协力机构

(72)发明人 李镕敏 柳明铉 宋性炫 赵寅成

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 孙涛 毛威

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/139(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/80(2006.01)

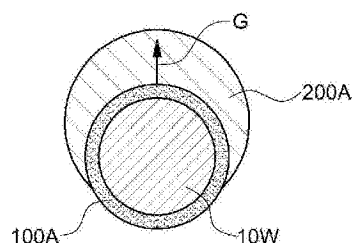
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(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技术,更详细地,涉及无粘结剂二次电池用电极及其制备方法。本发明的一实施例的二次电池用电极包括:无纺布型集电体,包含从表面到内部形成连续的气孔并通过随机排列来相互物理接触的多个金属纤维;含硅活性物质层,形成于上述多个金属纤维上;以及粘结层,介于上述多个金属纤维与上述含硅活性物质层之间。



1. 一种二次电池用电极,其特征在于,包括:

无纺布型集电体,包含从表面到内部形成连续的气孔并通过随机排列来相互物理接触的多个金属纤维;

含硅活性物质层,形成于上述多个金属纤维上;以及

粘结层,介于上述多个金属纤维与上述含硅活性物质层之间。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述粘结层包括金属层、金属化合物层或其层叠结构。

3. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其特征在于,上述金属层包含选自由锑、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。

4. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述粘结层包括碳层或碳同素异形体层。

5. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其特征在于,上述碳同素异形体层包含富勒烯、碳纳米管、石墨烯或石墨。

6. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述粘结层具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度。

7. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述粘结层借助通过上述气孔的溅射来沉积而成。

8. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述含硅活性物质层包含硅及上述硅与选自由锑、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化合物。

9. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述含硅活性物质层由等离子体沉积,上述气孔的大小大于等离子体的鞘层。

10. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述气孔的大小范围在 0.01mm 至 2mm 。

11. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述多个金属纤维的直径范围在 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,上述多个金属纤维包含不锈钢、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。

13. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其特征在于,在上述含硅活性物质层上还包括与电解质间的界面控制层。

14. 根据权利要求13所述的二次电池用电极,其特征在于,上述界面控制层包含金属、上述金属的氧化物、碳及碳同素异形体中的一种或它们的混合物。

15. 根据权利要求14所述的二次电池用电极,其特征在于,上述金属包括选自由锡、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,上述碳同素异形体包括富勒烯、碳纳米管或石墨烯。

16. 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形成气孔的多个金属纤维的无纺布型集电体的步骤;

通过上述气孔来在上述多个金属纤维上沉积粘结层的步骤;以及

借助利用等离子体的溅射方法来通过上述气孔在上述粘结层上沉积含硅活性物质层的步骤。

17. 根据权利要求16所述的二次电池用电极的制备方法, 其特征在于, 上述无纺布型集电体悬浮在上述等离子体反应炉内, 以使上述无纺布型集电体的内周面的多个相对面均暴露于等离子体。

18. 根据权利要求16所述的二次电池用电极的制备方法, 其特征在于, 上述气孔的大小大于等离子体的鞘层。

19. 根据权利要求16所述的二次电池用电极的制备方法, 其特征在于, 上述气孔的大小范围在0.01mm至2mm。

20. 根据权利要求16所述的二次电池用电极的制备方法, 其特征在于, 上述多个金属纤维的平均直径范围在1 μ m至200 μ m。

21. 根据权利要求16所述的二次电池用电极的制备方法, 其特征在于, 还包括在上述含硅活性物质层上形成与电解质间的界面控制层的步骤。

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,涉及无粘结剂二次电池用电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 二次电池是可通过使用可逆性优秀的电极材料来进行充电及放电的电池,代表性地,普遍使用锂二次电池。上述锂二次电池不仅用作小型IT设备,如智能手机、便携式电脑及电子纸,还用作搭载于汽车等移动单元或使用于智能电网等供电网的电力储存所的中大型电力源,其应用令人期待。

[0003] 在作为锂二次电池的阴极材料适用锂金属的情况下,由于形成树枝状而具有发生电池短路或爆炸的危险性,因此作为阴极广泛使用可嵌入(intercalation)及脱嵌(deintercalation)的石墨或人工石墨等结晶质类碳或软炭黑及硬炭黑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扩大,要求电池的高容量化及高功率化,因此,可以代替具有372mAh/g的容量的碳类阴极材料的具有500mAh/g以上的容量的类可与锂进行合金化的非碳类阴极材料如硅(Si)、锡(Sn)或铝(Al)备受瞩目。

[0004] 在这些非碳类阴极材料中,硅的理论容量最大,约为4200mAh/g,在容量方面其实用化非常重要。但是,由于硅与在放电时相比,在充电时体积增加4倍左右,因此在反复的充放电过程中,因体积发生变化而活性物质之间的电连接被破坏或者活性物质由集电体分离而出,且不可逆反应的进行,如通过基于电解质的活性物质的侵蚀的Li₂O等固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface,SEI)层的形成,及基于此的电解质的消耗导致寿命降低,因而难以实用化。

发明内容

技术问题

[0005] 因此,本发明所要解决的技术问题在于制备如下的二次电池用电极,即,为了体积膨胀率大的高容量的新型活性物质的实用化,抑制基于充放电时的体积变化的活性物质的脱离及未分化现象,并抑制由此产生的电池内不可逆反应,且提高高容量的寿命。

[0006] 并且,本发明所要解决的另一技术问题在于提供具有前述的优点的二次电池用电极的制备方法。

解决问题的方案

[0007] 解决上述技术问题的二次电池用电极包括:无纺布型集电体,包含从表面到内部形成连续的气孔并通过随机排列来相互物理接触的多个金属纤维;含硅活性物质层,形成于上述多个金属纤维上;以及粘结层,介于上述多个金属纤维与上述含硅活性物质层之间。

[0008] 在一实施例中,上述粘结层可包括金属层、金属化合物层或其层叠结构。上述金属层可包含选自由锑(Sb)、锌(Zn)、锗(Ge)、铝(Al)、铜(Cu)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、钴(Co)、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。

[0009] 在一实施例中,上述粘结层可包括碳层或碳同素异形体层。上述碳同素异形体层可包含富勒烯、碳纳米管、石墨烯(graphene)或石墨(graphite)。上述粘结层具有0.01 μm 至20 μm 的厚度。上述粘结层可借助通过上述气孔的溅射来沉积而成。

[0010] 上述含硅活性物质层可包含硅及上述硅与选自自由的锑、锌、锗、铝、铜、铋、镉、镁、钴、砷、镓、铅及铁组成的组中的一种或它们的化合物。上述含硅活性物质层由等离子体沉积,上述气孔的大小可以大于等离子体的鞘层(sheath)。在一实施例中,上述气孔的大小范围可以在0.01mm至2mm。

[0011] 上述多个金属纤维的直径范围可以在1 μm 至200 μm 。上述多个金属纤维可以包含不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、钨、铋、锑、铂、银、金或它们的合金中的一种。上述二次电池用电极在上述含硅活性物质层上还可包括与电解质间的界面控制层。

[0012] 上述界面控制层可包含金属、上述金属的氧化物、碳及碳同素异形体中的一种或它们的混合物。上述金属包括选自自由锡(Sn)、锑、锌、锗、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,上述碳同素异形体可包含富勒烯、碳纳米管或石墨烯。

[0013] 用于解决上述另一技术问题的本发明的一实施例的二次电池用电极的制备方法可包括:向等离子体反应炉的内部提供包含形成气孔的多个金属纤维的无纺布型集电体的步骤;通过上述气孔来在上述多个金属纤维上沉积粘结层的步骤;以及借助利用等离子体的溅射方法来通过上述气孔在上述粘结层上沉积含硅活性物质层的步骤。上述无纺布型集电体可悬浮在上述等离子体反应炉内,以使上述无纺布型集电体的表面的多个相对面均暴露于等离子体。

[0014] 在一实施例中,上述气孔的大小可以大于等离子体的鞘层。上述气孔的大小范围可以在0.01mm至2mm。上述多个金属纤维的平均直径可以在1 μm 至200 μm 。在一实施例中,还可包括在上述含硅活性物质层上形成与电解质间的界面控制层的步骤。

发明的效果

[0015] 在本发明的实施例中,可提供如下的二次电池用电极,即,在构成无纺布型集电体的多个金属纤维上形成有含硅活性物质层,通过在上述多个金属纤维与上述含硅活性物质层之间涂敷粘结层,抑制基于对体积膨胀率大的高容量的含上述硅的活性物质进行充放电时的体积变化的脱离及未分化现象,并降低基于此的电池内不可逆反应,提高高容量的寿命。

[0016] 并且,在本发明的实施例中,在电解质与含硅活性物质层之间,在不存在上述粘结层的情况下,或者在无纺布集电体的含硅活性物质层所形成的细孔内,在含硅活性物质层上形成有至少一层以上的界面控制层,通过抑制或减少固体电解质界面的形成,可以提供具有改善的寿命的二次电池用电极。

[0017] 并且,在本发明的另一实施例中,可提供包含具有前述的优点的含硅活性物质的二次电池用电极的制备方法。

附图说明

[0018] 图1为示出本发明的一实施例的无纺布型集电体的立体图。

[0019] 图2a及图2b为分别示出本发明的实施例的沉积粘结层及活性物质层的金属纤维

的剖面结构。

[0020] 图3a及图3b分别示出用于形成本发明的另一实施例的无纺布型集电体的金属纤维的剖面结构。

[0021] 图4a及图4b示出用于进行本发明的多种实施例的二次电池用电极的制备方法的等离子体反应炉。

[0022] 图5为示出用于说明利用本发明的一实施例的电极的电池的电化学反应的剖视图。

[0023] 图6为示出金属纤维上沉积粘结层,并在粘结层上由非纺丝形成的纯硅的活性物质层。

[0024] 图7a为对实施例1的电池施加300mAh/g的恒定电流时测定的放电特性曲线图,图7b为在相同的测定条件下实施例2的放电特性曲线图,图7c为在相同的测定条件下比较例的放电特性曲线图,图7d为实施例1及实施例2和比较例的电池的寿命特性曲线图。

具体实施方式

[0025] 以下,参照附图详细说明本发明的优选实施例。

[0026] 为了向本发明所属技术领域的普通技术人员更充分说明本发明,而提供本发明的实施例,对下述实施例可以作出各种变更,本发明的范围并不局限于下述实施例。反而,这些实施例使本公开更加充实及完全,且向本领域技术人员更充分传达本发明的思想而提供。

[0027] 并且,在以下附图中,各层的厚度或大小为了说明的便利及明确性而有所夸张,在附图上相同的附图标记是指相同的要素。如本说明书中所使用的,术语“和/或”包括所列项目中的一种及一种以上的所有组合。

[0028] 在本说明书中所使用的术语是为了说明特定实施例而使用的,并不是用于限定本发明。如在本说明书中所使用的,除非上下文另有明确说明,否则单数形式可以包括复数形式。并且,在使用于本说明书中的情况下,“包括(comprise)”和/或“包括的(comprising)”是特指所提及的多个形状、数字、步骤、动作、部件、要素和/或这些组的存在,并不排除一个以上的其他形状、数字、动作、部件、要素和/或组的存在或附加。

[0029] 在本说明书中,为了说明多种部件、配件、区域、层和/或部分而使用第一、第二等术语,但是这些部件、配件、区域、层/或部分并不限于这些术语是显而易见的。这些术语仅用于区分一个部件、配件、区域、层或部分而使用。因此,在不脱离本发明的要旨的情况下,以下所述的第一部件、配件、区域、层或部分可以指第二部件、配件、区域、层或部分。

[0030] 在本说明书中,通过在集电体与硅阴极活性物质层之间嵌入界面层来提高集电体与硅阴极活性物质层的黏连性,从而得出降低因锂化合物层的体积增加而从集电体分离的剥离现象的发明。并且,通过在硅阴极活性物质层上形成控制层,来限制锂化合物层的体积增加,由此得出可防止因体积增加而产生的硅粒子的表面开裂及破坏的发明。

[0031] 在本说明书中所使用的多个金属纤维(metal fiber)是指金属被纤维化的线型结构体。上述多个金属纤维具有金属所具有的高耐热性、可塑性及高导电性,并同时具有纤维特有的可进行无纺布加工工序的优点,本发明的实施例涉及将这些金属纤维的优点适用于电池的电极结构的特征及优点。

[0032] 上述多个金属纤维可以如下制备,即,可在容器内保持金属或合金熔汤状态,利用压缩气体或活塞等加压装置,通过容器的喷射孔向大气中喷射上述熔汤并通过急速冷却来进行凝固。或者,多个金属纤维可以根据公知的捆绑拉伸方法制备。可通过控制上述喷射孔的个数、大小和/或喷射的熔融金属的喷洒来控制多个金属纤维的厚度、均匀度、无纺布等组织及其纵横比。不能仅通过前述的制备方法构成本发明的电池的多个金属纤维,而且还可根据其他公知的制备方法进行制备,但本发明并不限于此。

[0033] 使用于本说明书的“分离膜”术语包括通常使用于在上述分离膜与使用亲和性小的液体电解质的液体电解质电池中的分离膜。并且,使用于本说明书的“分离膜”包括电解质强力结合到分离膜,而电解质与分离膜被认为是相同的真性固体聚合物电解质和/或凝胶固体聚合物电解质。因此,上述分离膜应具有如本说明书中所定义的含义。

[0034]

[0035] 图1为示出本发明的一实施例的无纺布型集电体10的立体图。

[0036] 参照图1,无纺布型集电体10包含随机排列的多个金属纤维10W,以使形成气孔10P。多个金属纤维10W可以是分段化的多个线型结构体,以使具有适当的长度。在本发明的实施例中,多个金属纤维10W的长度及数量可根据电池的大小及容量适当进行选择。例如,金属纤维10W可具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 范围内的厚度,具有 5mm 至 1000mm 范围内的长度。金属纤维10W具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 范围内的厚度和 5mm 至 1000mm 范围内的长度,由此形成导电网络的多个金属纤维10W相互依靠,可形成机械能够独立机械的结构体。这种能够机械式独立的结构体的特征在于,难以在具有小于上述厚度范围的纳米纤维体及具有小于上述长度范围的粒子性质的金属丝中得到。可通过这种能够机械式独立的结构来不仅实现后述的制备工序,而且实现柔软电池。

[0037] 由直径为 $10\mu\text{m}$ 的多个金属纤维10W呈三维形态的结构体的形成的无纺布型集电体10,以直径为 12mm 的圆形形态为基准,表面积约为 13cm^2 ,与使用相同重量的金属薄膜集电体时的表面积 2cm^2 相比,表面积相差6倍以上。进而,在多个金属纤维10W上涂敷活性物质层的情况下,与现有的金属箔型集电体和层叠于其上的活性物质层的接触面积相比,确保更大的接触面积,从而可使电池内部的阻力显著下降。如图1所示的多个金属纤维10W的形状呈直线和弯曲的形态,但是,作为本发明的另一实施例,也可以使金属纤维10W具有卷曲形状或螺旋形状等其他规则的或不规则的形状。

[0038] 多个金属纤维10W相互通过物理接触或化学结合进行电连接来形成一种导电网络。在本说明书中,多个金属纤维10W物理接触是指可以变更多个金属纤维10W的接触点。例如,电池具有可挠性的情况下,上述电极必须受到来自外部的外力或冲击而变形,在此情况下,构成上述电极内部的无纺布型集电体的相互接触的多个金属纤维能够移动,其结果,可以变更上述多个金属纤维的接触点。在本说明书中,多个金属纤维10W化学结合是指在相互接触的多个金属纤维10W的接触点多个金属纤维10W相互接合,由此不能改变接触点。

[0039] 在一实施例中,如图1所示,多个金属纤维10W随机排列并可通过相互紧固来具有无纺布结构。金属纤维10W通过弯曲或扭曲并相互缠结,来形成具有气孔10P (porosity) 的同时机械性牢固低电阻的导电性网络。在本说明书中,多个金属纤维相互物理接触是指能够移动相互接触的多个金属纤维10W的接触点。例如,在利用无纺布型集电体10制备电池的情况下,电池具有可挠性,上述电池根据绑扎或折叠等外力而变形时,可以移动构成电极的

无纺布型集电体10的多个金属纤维10W的上述接触点。并且,在本说明书中,多个金属纤维10W相互化学接触是指交叉的多个金属纤维10W通过烧结或热处理来接合多个金属纤维10W的接触点,使得接触点不能移动。

[0040] 在本发明的实施例中,多个金属纤维10W可以相互物理接触或化学结合,其结果,在多个金属纤维10W之间形成气孔10P,气孔10P可形成流体能够从无纺布型集电体10的表面流向内部的通路。多个金属纤维10W可以是不锈钢、铁、铝、铜、镍、铬、钛、钒、钨、锰、钴、锌、钨、铋、锑、铂、银、金或它们的合金。金属纤维10W可包含两种以上的相互不同种类的金属。

[0041] 在一些实施例中,可通过热处理等额外的工序,来实现基于它们之间的金属间化合物(intermetallic compound)形成的化学结合。对多个金属纤维10W可剂型酸洗处理,用于增加表面粗糙度,以提高与活性物质层的接触力。

[0042] 在一实施例中,无纺布型集电体10可以不附带金属箔等额外的导电平面,而作为集电体自身发挥功能。在此情况下,在由多个金属纤维10W形成的无纺布型集电体10的外表面上,可以直接接合与外物电路电连接的接头。在此观点上,前述的多个金属纤维10W可以与沉积或生长在上述金属箔上的纳米结构体或碳纳米管等离子体接近的线型结构区分。在此情况下,可以在无纺布型集电体10的上部面和下部面的两表面均提供用于充放电的电化学反应区域。

[0043]

[0044] 图2a及图2b为分别示出沉积有本发明的实施例的粘结层100A及活性物质层200A的金属纤维10W的剖面结构。

[0045] 参照图2a,前述的多个金属纤维10W分别包括形成于其表面上的粘结层100A。在粘结层100A上形成有含硅活性物质层2000A。

[0046] 粘结层100A可包括金属层、金属化合物层或其层叠结构。上述金属层可以为选自由锑、锌、锗、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。在另一实施例中,粘结层100A可包括碳层或碳同素异形体层。上述碳同素异形体层可包含富勒烯、碳纳米管、石墨烯或石墨。但是,这仅为示例,本发明并不限于此。

[0047] 粘结层100A可通过气相沉积法形成于多个金属纤维10W上。例如,粘合剂层100A通过使用等离子体的溅射方法可通过孔(图1中的10P)扩散或漂移的粘合剂层100A材料的反应种或离子种沉积形成于多个金属纤维10W。粘结层100A可形成于无纺布型集电体(图1的10)的表面至内部的多个金属纤维10W上,其厚度可以在0.01 μm 至20 μm 的范围内。

[0048] 形成于粘结层100A上的活性物质层200A可通过使用等离子体的溅射方法,来通过气孔(图1的10P)扩散或漂移的活性物质的反应种或离子种沉积形成于粘结层100A上。这种干式沉积工序是无粘结剂(binder-free)工序,因此具有可去除基于粘结剂的内部阻力的下降及导电材料的必要性的优点。

[0049] 这些活性物质层200A可形成在无纺布型集电体(图1的10)的表面至内部的多个金属纤维10W的粘结层100A上。在借助溅射方法的情况下,所沉积的活性物质层200A在多个金属纤维10W上定向性生长,并可以在特定方向上不对称地形成。例如,在多个金属纤维10W上,活性物质层200A优于沿着G方向沉积以具有不对称形状。为了得到这种不对称形状的活性物质层200A,使形成在等离子体沉积腔室内漂移的活性物质层200A的粒子种从无纺布型

集电体10的表面充分地传递到内部,上述无纺布型集电体(图1的10)的气孔10P的大小(通过气孔的具体的直径)可以大于用于形成活性物质层200A的溅射时所诱导的等离子体鞘层的大小,以使基于上述粒子种的活性物质层200A的沉积优于基于形成活性物质层的物质的扩散的沉积。在一实施例中,气孔10P的大小可以在0.01mm至2mm的范围内。

[0050] 活性物质层200A可包含硅(Si)。在一些实施例中,活性物质层200A为上述硅与选自锑、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化合物,这仅为例示,本发明并不限于此。

[0051] 参照图2b,如以相反方向的箭头G1、G2所示,沉积在形成有粘结层100A的金属纤维10W上的活性物质层200B可具有向金属纤维10W的两侧生长的较厚的形状。可通过当进行用于沉积活性材料层的溅射工艺时,将无纺布型集电体的排列方向旋转180°,来实现活性材料层200B的双向生长。例如,沿着借助溅射在箭头G1的方向上形成较厚的活性材料层之后,将无纺布型集电体的取向旋转180°,并且可通过再次溅射形成化学材料层,来获得活性材料层。对于此可以参照同一申请人在2014年10月29日申请的韩国专利第10-2014-0148783(2014.10.29)号的公开事项,与此相关的内容通过引用整体并入本文。

[0052] 在前述的含硅活性物质层200A、含硅活性物质层200B中,充电锂离子与含硅活性物质电化学反应形成 Li_xSi 化合物(合金),根据上述 Li_xSi 化合物的形成反应的锂化从含硅活性物质层200A、含硅活性物质层200B的表面开始进行。在此情况下,含硅活性物质层200A在未反应的硅内部(pristine-Si)和锂化合物层(Li_xSi)之间界面具有尖锐的界面。随着锂化的进行,锂化合物层进一步变大,最终,当整个硅粒子变为 Li_xSi 化合物时,电化学反应结束。

[0053] 含硅活性物质层200A、含硅活性物质层200B的内部,锂化过程中未反应的硅内层和锂化合物层共存,并进行锂化来从上述锂化合物层在内部包围硅粒子的某一瞬间开始在锂化合物层产生拉伸环向应力。这种拉伸环向应力可能是硅粒子的表面开裂和断裂的主要因素。但是,由于含硅活性物质材料对压缩应力的强度大于对于拉伸应力的强度,因此即使与拉伸环向应力相比,假设产生具有10倍以上的大小的压缩应力,可以推测在含硅活性物质层的表面不易发生开裂或破坏,根据这种想法,在本发明的实施例中,在锂化反应过程中可通过防止或对表面的拉伸环向应力进行最小化来防止含硅活性物质层的表面开裂。

[0054] 在一实施例中,与G1或G1及G1方向相反的G2方向以非纺丝形式形成的厚的含硅活性物质层200A、含硅活性物质层200B的剖面的外圆周形度可以在0.2至0.8的范围内。上述圆周形度可以在0.2至0.8的范围内。

[0055] 上述外圆周形度在形成于金属纤维10W及金属纤维10W上的粘结层100A及活性物质层200A、活性物质层200B的剖面结构中,由活性物质层200A、活性物质层200B的外周长对包括金属纤维10W及粘结层100A的剖面的剖面结构的所有面积的比确定,如下述式1所示。

[0056] 式1

$$[0057] \quad \text{圆形成度} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{p}$$

[0058] 其中,A为形成于金属纤维及上述金属纤维上的粘结层及含硅活性物质层的剖面结构的所有剖面的面积,上述P为上述剖面结构的周长,及,含硅活性物质层的外周长。

[0059] 在上述圆形成度小于0.2的情况下,活性物质层从通过多个充放电循环从循环沉积

的薄的区域开始进行活性物质层的未分化,可使活性物质层的寿命变差。与此相反,在上述圆形度大于0.8的情况下,借助如后述的施加于锂化层的拉伸应力,来在活性物质层200A、活性物质层200B容易发生裂纹(crack)或断裂(fracture)。在基于上述裂纹或断裂所暴露的活性物质层内部表面促进了SEI层的形成,导致电池的寿命变差。

[0060] 上述可通过由扫描电子显微镜得到的图像测定,如ImageJ(R)等常用的软件,例如,可通过使用ImageJ136来测定。或者,希森美康公司(日本神户)的FPIA-3000(R)还可通过图像分析仪(flowparticle image analyzer)来测定上述圆形度。在本发明的实施例中,由溅射方法形成的含硅活性物质层以特定方向不均匀生长,从而可抑制及减少上述拉伸环向应力,由此,可以有效地改善由体积变化引起的裂纹和所导致的不可逆寿命变差。

[0061]

[0062] 图3a及图3b分别示出用于形成本发明的另一实施例的无纺布型集电体的金属纤维10W的剖面结构。

[0063] 参照图3a,可在沉积有前述的图2a的粘结层100A及含硅活性物质层200A的金属纤维10W的含硅活性物质层200A上沉积界面控制层100B。界面控制层100B与粘结层100A的制备方法类似,可通过将借助利用等离子体的溅射方法来通过气孔(图1的10P)扩散或漂移的界面控制层100A物质的反应种或离子种沉积于金属纤维10W上来形成。界面控制层100B可以形成在无纺布型集电体(图1的10)的表面至内部的金属纤维10W上。

[0064] 在一实施例中,单独的在含硅活性物质层200A上沉积界面控制层100B,而不再金属纤维10W与含硅活性物质层200A之间沉积粘结层100A,也可以作为用于防止体积膨胀或开裂的壳层的功能。界面控制层100的厚度可以在0.01 μ m至20 μ m的范围。

[0065] 在一实施例中,界面控制层100B可包含金属、上述金属的氧化物、碳及碳同素异形体中的一种或它们的混合物。上述金属为选自由锡(Sn)、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,上述碳同素异形体可以为富勒烯、碳纳米管或石墨烯。但是,这仅用于例示,本发明并不局限于此。

[0066] 参照图3b,如以相反方向的箭头G1、G2所示,沉积在形成有粘结层100A的金属纤维10W上的活性物质层200B可具有向金属纤维10W的两侧生长的较厚的形状。可通过当进行用于沉积活性材料层的溅射工艺时,将无纺布型集电体的排列方向旋转180°,来实现活性材料层200B的双向生长。在一实施例中,界面控制层100B单独沉积于活性物质层200B上,而没有在金属纤维10W与活性物质层200B之间沉积粘结层100A,由此可防止锂化合物的体积膨胀或开裂。

[0067] 在本发明的实施例中,借助界面控制层100B来抑制或减少基于含硅活性物质层与电解质之间的接触的固体电解质界面的形成,从而阻断根据上述固体电解质界面的形成的容量的减少和不可逆性,由此可提供高容量寿命得以提高的二次电池用电极。

[0068]

[0069] 图4a及图4b示出用于执行本发明的多种实施例的二次电池用电极的制备方法的等离子体反应炉1000。

[0070] 参照图4a,等离子体反应炉1000可以为具有用于气体放电的两个电极,即,阳极AE和阴极CE的容量结合型反应炉。在等离子体反应炉1000内布置溅射目标TG。溅射目标TG可以为包含前述的活性物质的硅或硅的化合物的塑性物质或烧结体。在另一实施例中,在等

离子体反应炉1000内,作为溅射目标TG,为了进行共溅射还可独立地具有硅的一目标和用于形成硅的化合物的其他元素的另一目标。

[0071] 在一实施例中,在等离子体反应炉1000中,可面向溅射目标TG布置无纺布型集电体10。向等离子体反应炉内部引入(箭头A)适当量的氩气等惰性放电气体,通过对等离子体反应炉1000内部进行排气(箭头B),来以恒定的压力保持等离子体反应炉1000内部。在一些实施例中,可以进一步提供如氧气和臭氧等氧化性气体或如氮气等还原性气体或如氢气等游离气体。之后,对阴极CE打开电连接的交流电原时,在等离子体反应炉1000中引起气体放电,由此形成等离子体PL。

[0072] 如箭头K所示,等离子体PL从阳极AE向阴极CE侧形成电场,并从活性物质目标TG脱离的活性物质簇、中性种或离子种传递至无纺布型集电体10侧,并可沉积于无纺布型集电体10的金属纤维(图1的10W)上。通过调节等离子体反应炉1000内的流量、压力、电源的强度和/或电极间的间距来控制这些簇、中性种的扩散或离子种的漂移,并可控制沉积于金属纤维上的含硅活性物质层的剖面圆形成度。为了离子种的漂移有意增加直线性的情况下,圆形成度减少,在直线性变大的情况下,圆形成度可能增加。并且,在本发明的一实施例中,在无纺布型集电体10的气孔的大小为等离子体PL的鞘层的大小以上的情况下,离子种的直线性更加被极大化,可以减少圆形成度。

[0073] 参照图4b,无纺布型集电体10可悬浮于等离子体反应炉1000内,以使等离子体PL均暴露于无纺布型集电体10的多个表面,即,相向的上部面10U和底部面10B。为此,等离子体反应炉1000内设有用于固定无纺布型集电体10的一侧的支撑部件(未图示)。

[0074] 在由本发明的溅射制备的电极的制备方法中,并不限制等离子体反应炉内部的工序压力,可以在 10^{-3} 托(Torr)至 10^{-7} 托的范围内,优选为 10^{-4} 托至 10^{-6} 托,更加优选为 10^{-6} 托。通常,在溅射的情况下,随着上述工序压力增加,中性种、离子种或反应种的散射增加,可形成接触均匀形成的电极,但是,在大于 10^{-3} 托的情况下,溅射的离子的散射变得太多,最终粒子种被沉积时,由于密度变高,可能存在失去热学能量的问题,在小于 10^{-7} 托的情况下,离子散射不是很好,可能无法形成含硅活性物质层。

[0075] 当进行溅射时,对无纺布型集电体10的温度没有特别限制,但是在0至200的范围内,优选为10至90,更优选地在10至80的范围内。并且,当进行本发明的溅射时,可能供给所注入的如氩气气体等惰性气体,对上述惰性气体的流量没有特别限制,但是在 $1\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $50\text{cm}^3/\text{min}$ 的范围内,优选地在 $2\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $30\text{cm}^3/\text{min}$ 的范围内,更优选可以为 $5\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 。

[0076] 前述的等离子体反应炉涉及容量结合型反应炉,但是这仅用于例示,本发明的实施例并不限于此。例如,等离子体反应炉可具有其他等离子体源,如电感耦合、磁控管、电磁共振,根据需要还可包括远程等离子体源。

[0077]

[0078] 图5为用于说明利用本发明的一实施例的电极的电池500的电化学反应的图。

[0079] 参照图5,包括前述的无纺布型集电层及含硅活性物质层的阳极300A及具有与阳极300A相反极性的阴极300B,在其之间隔着分离膜400层叠而成,由此可形成电池500。阳极300A及阴极300B的无纺布型集电层的一端部可分别与导电片(未图示)相结合。

[0080] 用于绝缘阳极300A及阴极300B之间的分离膜400可以为面状材料层,如聚合物基

微孔膜、织布、无纺布、陶瓷、真性固体聚合物电解质膜或它们的组合。在电池500内包含作为非限制性例地氢氧化钾(KOH)、溴化钾(KBr)、氯化钾(KCL)、氯化锌(ZnCl₂)及硫酸(H₂SO₄)等盐的电解液被吸湿于电极300A、电极300B和/或分离膜,由此可完成电池500。

[0081] 在阳极300A及阴极300B中的一种或两种可适用如上所述的在实施例的无纺布型集电体及其金属纤维未纺丝活性物质层的电极,优选地,可在阴极300B适用本发明实施例的电极。图5示出在阴极适用本发明的实施例的无纺布型集电体的电极的实施例。

[0082] 如箭头P1、箭头P2所示,当进行充放电时,阴极300B可通过使用所有与其相对应的两个阳极300A和两个表面来进行离子交换。例如,在电池500中,两个阳极300A可共有由单层形成的阴极300B。从而,在进行电池500的充电过程中,如箭头P1、箭头P2所示,两个阳极300A的锂离子向阴极300B的两侧表面移动并进行充电过程。与此相反,在电池500放电时,锂离子向作为箭头P1、箭头P2反方向的两方向阳极300A侧移动并进行放电过程。

[0083] 在本发明的实施例中,与使用金属箔集电体和涂敷有电活性物质的电极结构的情况相比,能够提高能量密度,因为所使用的分离膜的数量减少。并且,由前述的金属纤维形成的无纺布型电极和与其相结合的活性物质层可保持其纤维特性,容易改变形状并在整个体积内形成实际上均匀的导电性网络,因此即使增加用于调节电池的容量,通过在金属箔上涂敷活性物质层来得到的现有的电池结构中,也可以保持或改善充电/放电效率,而不增加内部电阻。

[0084] 并且,本发明的实施例的电极因其纤维特性,由于成型容易醒及弹性性质,可通过除了卷绕之外的堆栈(stack)及弯曲及缠绕等方法变成三维,可以具有与如方形、袋型或衣服及包等纤维产品成一体化的各种体积和形状,而不是如上所述的圆柱形电池。并且,应理解的是将本发明的一实施例的电极可以应用于需要优异的弯曲性能的可穿戴设备的柔性电池。

[0085]

[0086] 以下,根据下述实施例更详细说明前述的本发明。但是,下述实施例的目的仅用于例示本发明,本发明的范围并不限定于下述实施例。

[0087] 实施例1

[0088] 将包含有平均直径大小为10 μ m的铁、镍或铬的合金制备的金属纤维的无纺布型集电体布置于等离子体反应炉的一侧,并将由碳形成的溅射目标布置于在等离子体反应炉内部与上述无纺布型集电体相向的另一侧。用于沉积粘结层的等离子体源是与RF容量相结合的,工序压力为10⁻⁶托,工序温度为25 $^{\circ}$ C,工序时间为2小时,并以15cm³/min的流量注入氩气气体,在无纺布型集电体的多个金属纤维上沉积粘结层。粘结层的厚度约为0.1 μ m。在图6中示出在金属纤维10W上沉积粘结层100A,并在粘结层100A上由非纺丝形成的纯硅的活性物质层200A。纯硅活性物质层200A的厚度为1 μ m。

[0089] 为了沉积硅活性物质层200A,在上述等离子体反应炉内部由硅形成溅射目标替换后,与沉积粘结层100A的条件相同的方法和条件在粘结层上通过沉积硅活性层来制备阴极。通过利用如此制备的电极在氩气气体气氛的手套箱(glove box)中制备电池,并对电池的电化学特性进行评价。

[0090] 实施例2

[0091] 除了形成于无纺布型集电体的粘结层,与实施例1相同的方法与条件沉积硅活性

层后,在上述硅活性层上与实施1的沉积粘结层相同的方法沉积界面控制层,制备电极及电池,并对电池的电化学特性进行评价。

[0092] 实施例3

[0093] 与实施例1相同的方法及条件,在无纺布型集电体沉积粘结层并在粘结层上沉积硅活性层,与沉积粘结层相同的条件在硅活性层上通过沉积界面控制层来制备电极及电池,对电池的电化学特性进行评价。

[0094] 比较例

[0095] 除了没有沉积粘结层及界面控制层之外,形成实施例1至实施例3的无纺布型集电体及硅活性层后制备电池,并对电池的电化学特性进行评价。

[0096]

[0097] 图7a为对实施例1的电池施加300mA/g的恒定电流时测定的放电特性曲线图,图7b为在相同的测定条件下实施例2的放电特性曲线图,图7c为在相同的测定条件下比较例的放电特性曲线图。图7d为实施例1及实施例2和比较例的电池的寿命特性曲线图。并且,表1表示通过图7a至图7d测定的电池的容量及效率。

[0098] 表1

	初期容量 (mAh/g)	初期效率(%)	200循环后容量 (mAh/g)
实施例1	3500	75	2000
实施例2	3500	76	2000
实施例3	3500	80	2000
比较例	3000	65	1500

[0099]

[0100] 参照图7a至图7c及表1的初期容量及初期效率,在实施例1至实施例3的电池的情况下,与比较例的电池相比,确认电池的容量具有约高16%以上的数值。在表1中,实施例1及实施例2的初期效率分别为75%及76%,实施例3的初期效率为80%,但是比较例的初期效率仅为65%,因此确认本发明的实施例的电池的效率更高,且电池的容量得以改善。

[0101] 参照图7d及表1的200循环容量,为了评价电池的寿命特性,对实施例1至实施例2电池及比较例1的电池通过施加2000mA/g的相同的电流来进行200次充放电,实施例1至实施例3的电池在进行200次充放电后的容量为2000mAh/g,但是比较例1的电池为1500mAh/g,与实施例1至实施例3相比,容量约低于500mAh/g。

[0102]

[0103] 以上所说明的本发明并不限于前述的实施例及所附的附图,对于本发明所属技术领域的普通技术人员而言,在不脱离上述发明专利保护范围为定义的本发明的技术思想的条件下,可以作出多种置换、变形及变更使显而易见的。

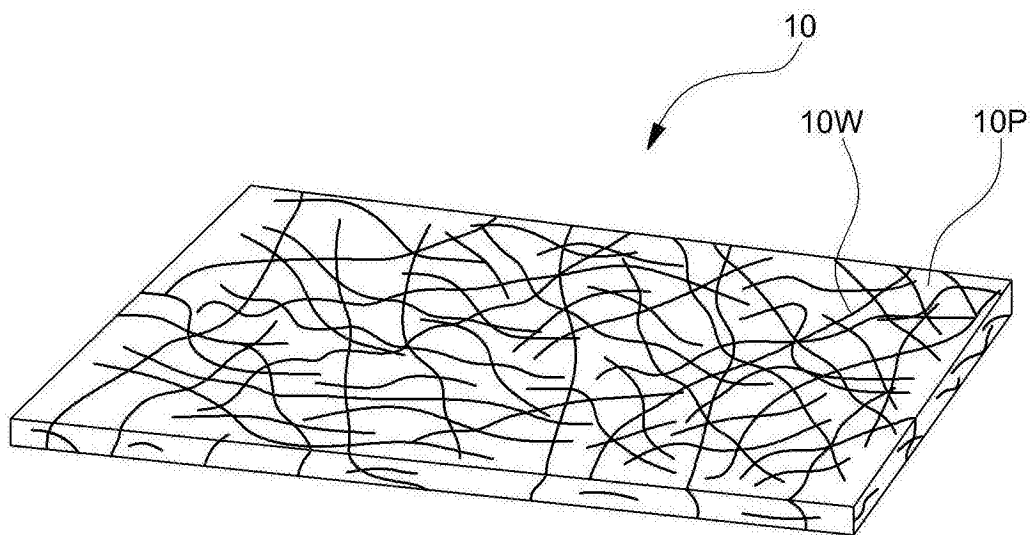


图1

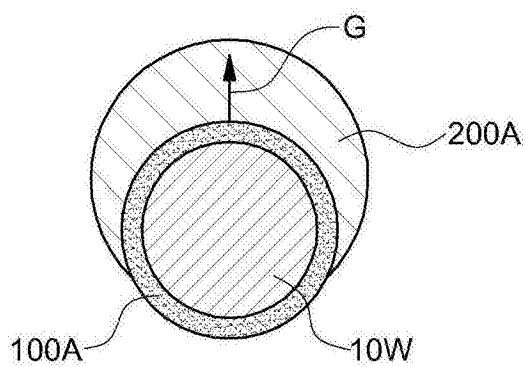


图2A

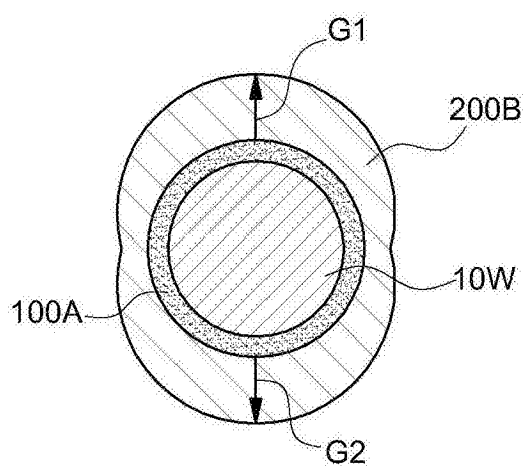


图2B

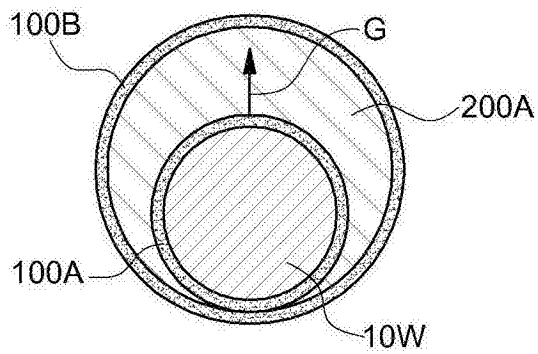


图3A

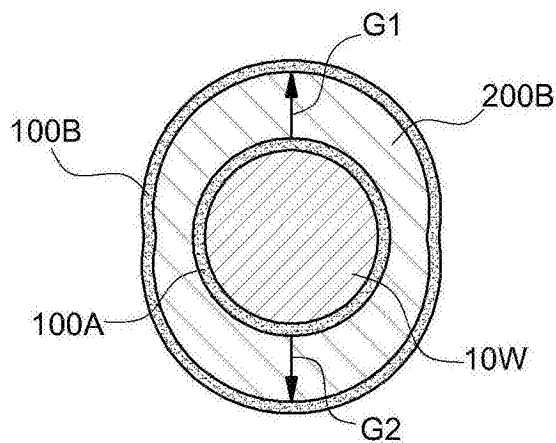


图3B

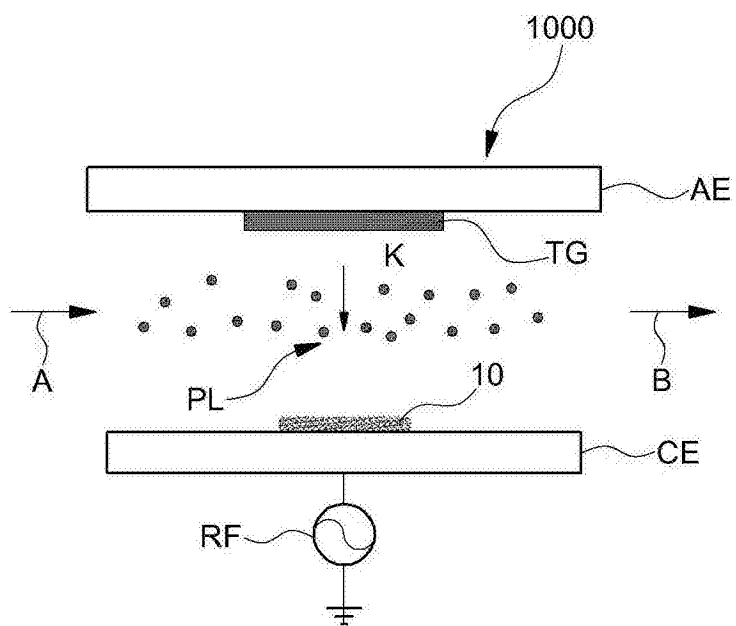


图4A

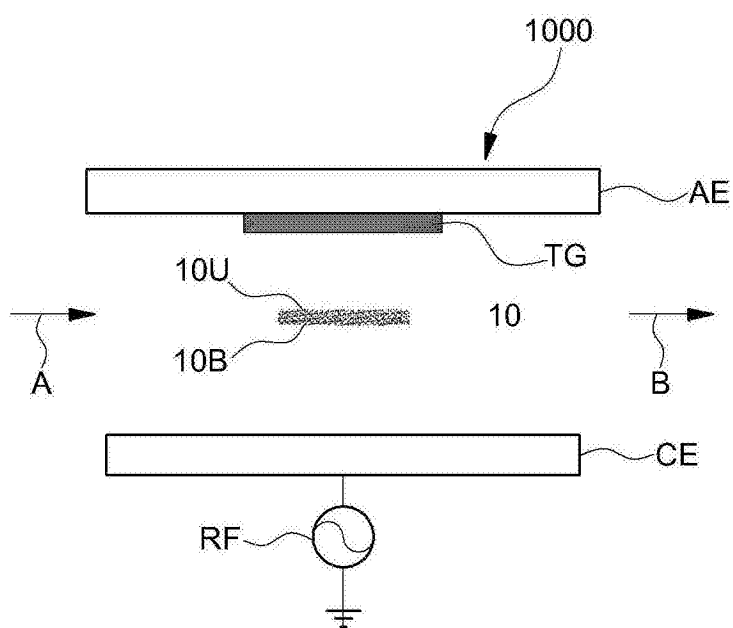


图4B

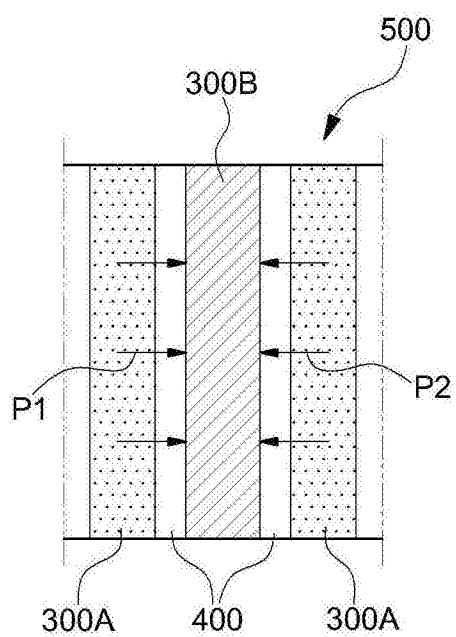


图5

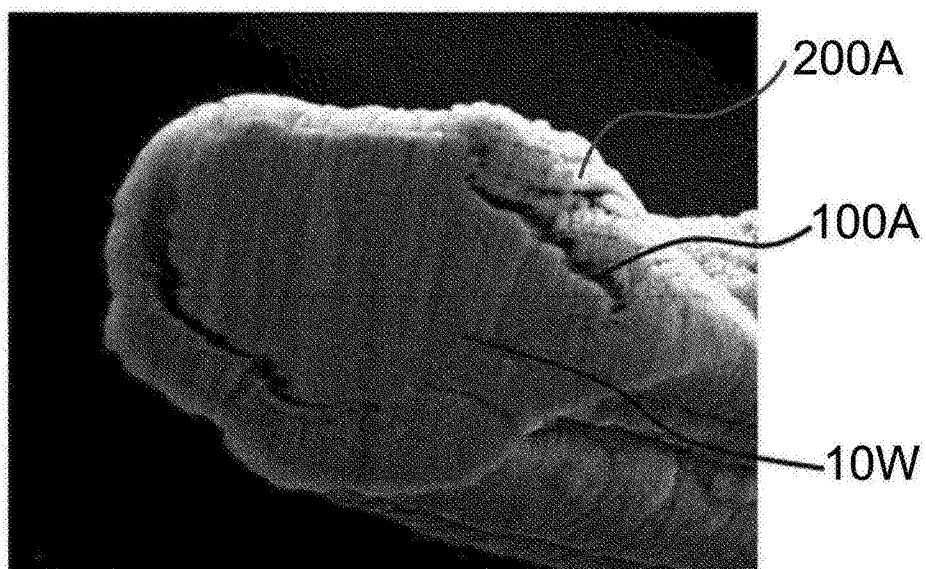


图6

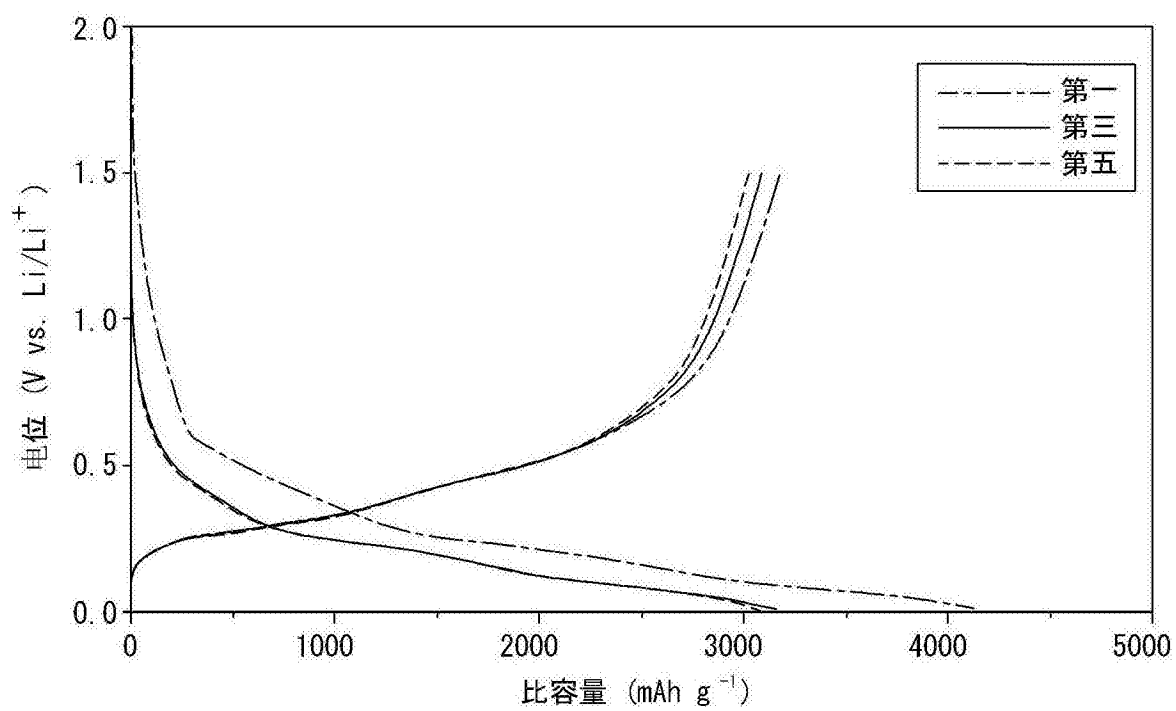


图7A

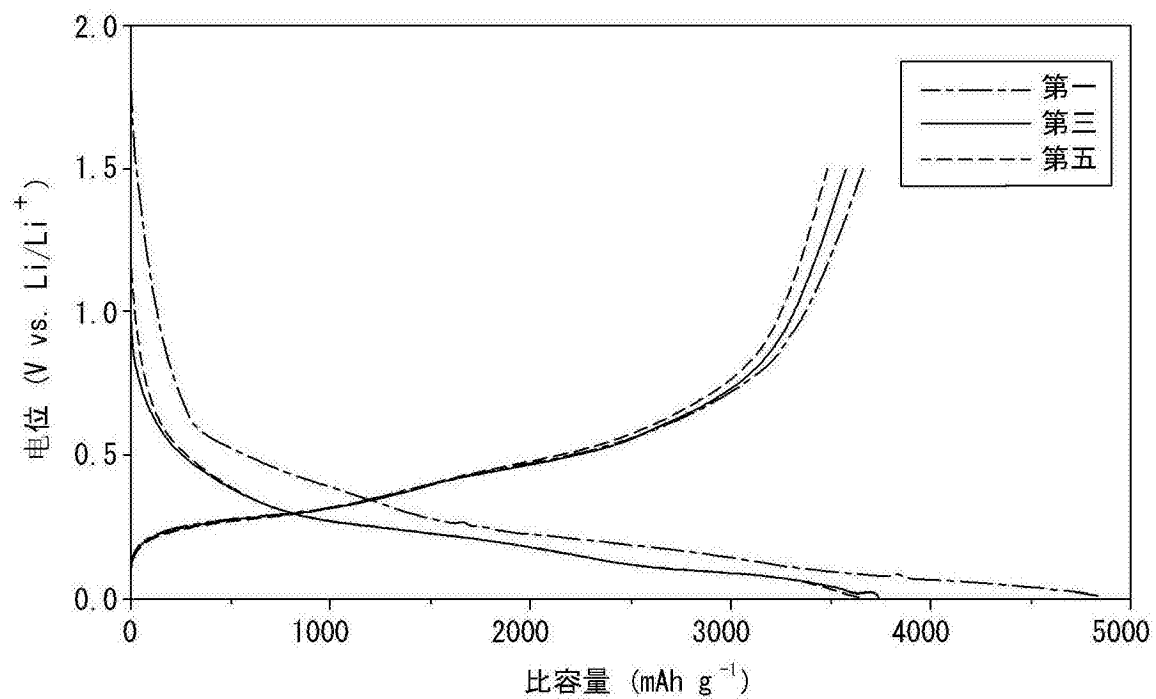


图7B

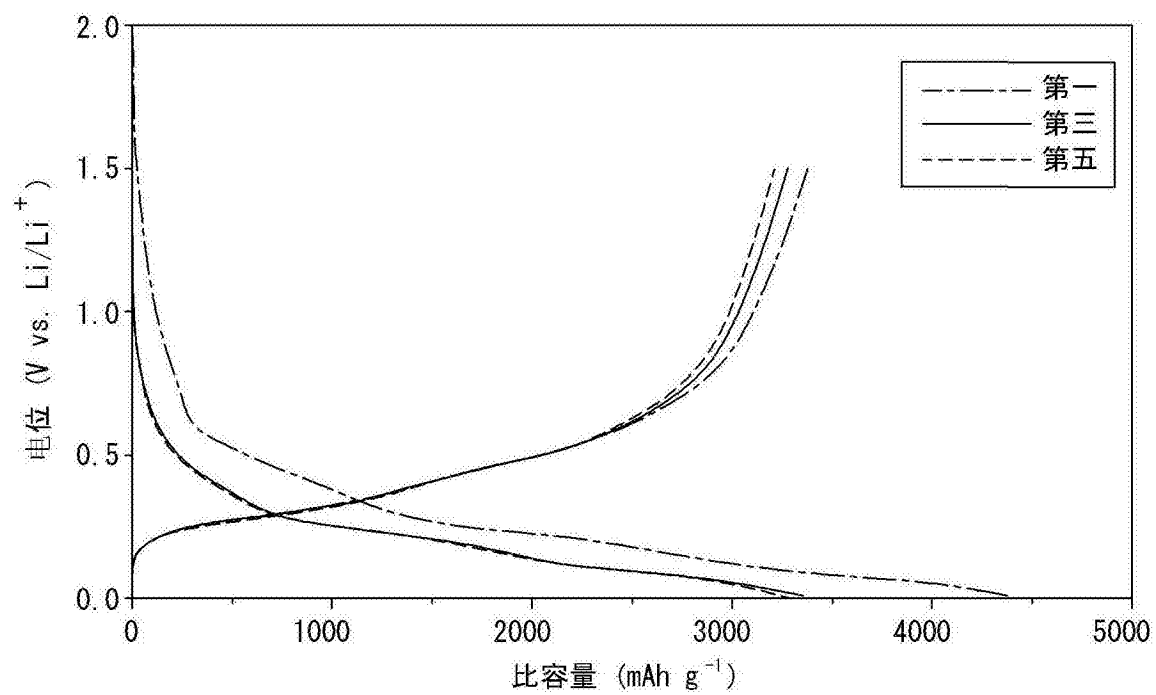


图7C

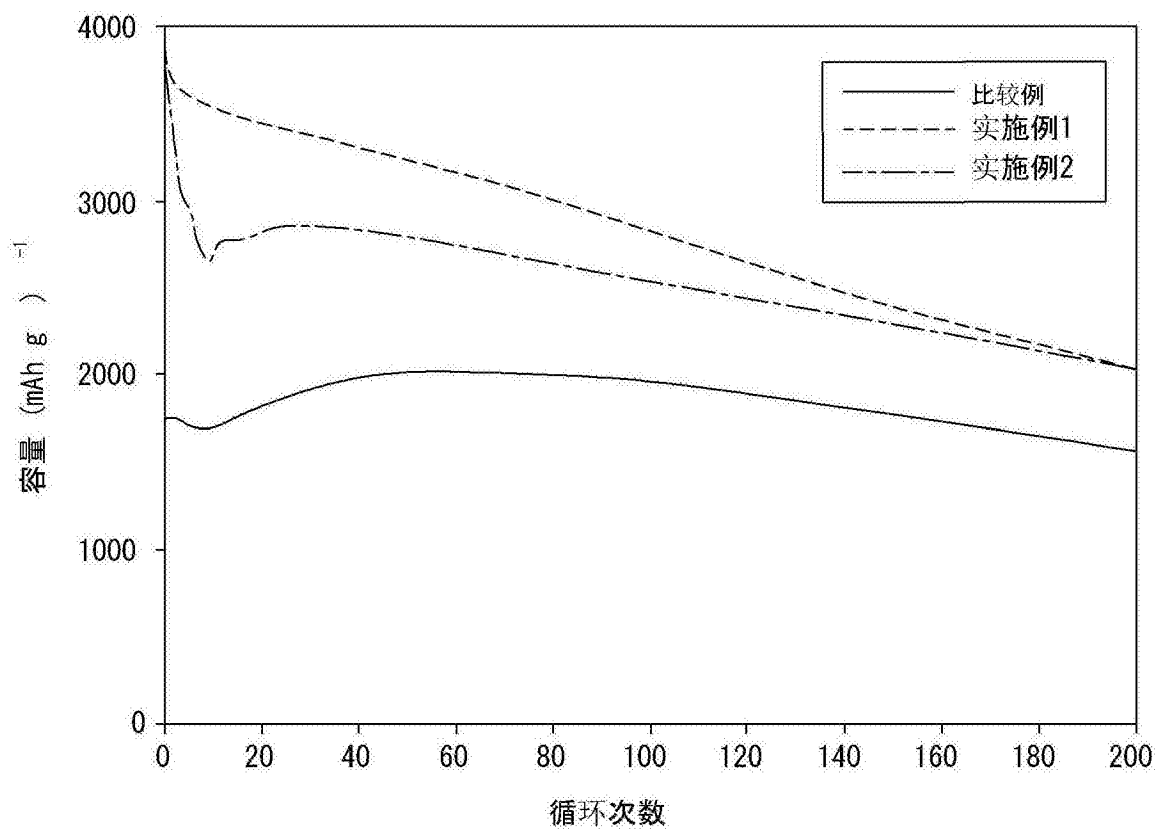


图7D