

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 072**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13	(2010.01) H01G 11/36	(2013.01)
H01M 4/74	(2006.01) H01G 11/38	(2013.01)
H01M 4/66	(2006.01) H01G 11/70	(2013.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 12/06	(2006.01)
H01M 4/139	(2010.01) H01G 11/26	(2013.01)
H01M 4/04	(2006.01) H01G 11/48	(2013.01)
H01M 10/052	(2010.01) H01G 11/50	(2013.01)
H01M 10/054	(2010.01) H01G 11/68	(2013.01)
H01M 12/08	(2006.01)	
H01G 11/28	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2019** **PCT/KR2019/013610**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2020** **WO20080831**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2019** **E 19873406 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3719878**

54 Título: **Electrodo de estructura tridimensional y elemento electroquímico que incluye el mismo**

30 Prioridad:

18.10.2018 KR 20180124498

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
UNIST (ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY) (50.0%)

72 Inventor/es:

UHM, IN SUNG;
LEE, SANG YOUNG;
KWON, YO HAN;
KIM, JU MYUNG;
LIM, JOON WON;
LEE, JAE HYUN;
KIM, JE YOUNG y
KIM, SEONG HYEOK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 972 072 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo de estructura tridimensional y elemento electroquímico que incluye el mismo

5 **[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a un electrodo de estructura tridimensional y a un dispositivo electroquímico que incluye el mismo.

10 **[Antecedentes de la técnica]**

Las tendencias recientes en la industria de la electrónica pueden resumirse como dispositivos y tendencias inalámbricas, móviles y el cambio de analógico a digital. Los ejemplos representativos incluyen la rápida expansión de teléfonos inalámbricos (teléfonos móviles) y ordenadores portátiles, así como el cambio de cámaras analógicas a cámaras digitales.

Además de estas tendencias, está llevándose a cabo activamente investigación y desarrollo sobre dispositivos electroquímicos como fuente de potencia de funcionamiento de dispositivos. En particular, baterías secundarias de litio que tienen una alta salida y capacidad con respecto al peso, que usan óxidos de metal de transición y litio y óxidos compuestos de litio como materiales activos de electrodo positivo, se han encontrado ampliamente en el foco de atención.

Las baterías secundarias se clasifican según la estructura del conjunto de electrodos que tiene una estructura de electrodo positivo/separador/electrodo negativo. Los ejemplos representativos de los mismos incluyen un conjunto de electrodos de tipo rollo (enrollado) en el que electrodos positivos y electrodos negativos de tipo lámina larga están enrollados con un separador interpuesto entre los mismos, un conjunto de electrodos apilados en el que una pluralidad de electrodos positivos y negativos cortados a una unidad de tamaño predeterminada están apilados secuencialmente con un separador interpuesto entre los mismos, y un conjunto de electrodos apilado/plegable en el que biceldas o celdas completas, en las que electrodos positivos y negativos de una unidad predeterminada están apilados con un separador interpuesto entre los mismos, están enrolladas con una lámina de separador.

Además, el electrodo genera corriente mediante el intercambio de iones. El electrodo positivo y el electrodo negativo que constituyen el electrodo están formados por una estructura en la que el material activo de electrodo se aplica al colector de corriente de electrodo realizado de metal. En general, el electrodo negativo tiene una estructura en la que un material activo basado en carbono se recubre sobre una placa de electrodo realizada de cobre o aluminio, y el electrodo positivo tiene una estructura en la que un material activo realizado de LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 o similar se recubre sobre una placa de electrodo realizada de aluminio.

Sin embargo, dado que sólo el material activo contribuye sustancialmente a la capacidad y densidad de energía del dispositivo electroquímico entre los materiales constituyentes del electrodo, cuando se minimiza el material aditivo tal como el material conductor y el aglutinante, la capacidad del electrodo puede aumentar, y puede aumentarse la densidad de energía del dispositivo electroquímico.

La patente coreana n.º 1728828 divulga un electrodo tridimensional que tiene una estructura en la que un material textil no tejido realizado de fibras de polímero y una pluralidad de materiales conductores forman un conjunto en tres dimensiones para resolver los problemas anteriores, y un material activo llena una estructura de poros dentro del conjunto. Sin embargo, aunque el material activo del electrodo tridimensional anteriormente descrito esté diseñado para tener una alta capacidad teórica, puede mostrar una capacidad reversible insuficiente debido a la baja conductividad de electrones intrínseca.

En particular, el material activo de electrodo negativo de alta capacidad que supera la capacidad teórica de grafito natural reacciona con litio mediante una reacción de conversión o formación de aleación y, por tanto, tiene un gran cambio de volumen, lo cual supone una desventaja. Este cambio de volumen tiene un problema de deteriorar en gran medida las características de vida útil de la batería. Además, con el fin de compensar esta desventaja, el diseño de electrodo incluye una cantidad excesiva de material conductor, lo que pasa a ser un gran problema en el aumento de la densidad de energía de la batería.

Con el fin de resolver el problema anterior, puede usarse un método de reducir extremadamente el tamaño de partícula del material activo, un método de añadir un tercer elemento que tiene poca reactividad con litio al elemento de metal, etc., pero, hasta ahora, no ha aparecido ningún material que muestre características requeridas para su comercialización.

Por tanto, existe una necesidad de desarrollo de tecnología para resolver el problema.

El documento KR 2016 0122937 A describe un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de iones de litio y un método de preparación del mismo, en el que el material activo de electrodo negativo se prepara en

una estructura de núcleo/cubierta mediante un procedimiento de hilado doble y se aplica como un material de electrodo negativo de la batería secundaria de iones de litio. La capa de núcleo del material activo de electrodo negativo incluye nanopartículas de silicio y nanotubos de carbono. El material activo de electrodo negativo de la batería secundaria de litio incluye la capa de núcleo y una capa de cubierta que incluye nanofibra de carbono para rodear la capa de núcleo.

El documento EP 2 696 399 A2 describe una batería que incluye una estructura de electrodo que usa fibras de metal y un método de fabricación de la estructura de electrodo. El método incluye: proporcionar una o más fibras de metal que constituyen una red conductora; proporcionar una composición de partículas que incluye materiales eléctricamente activos que son partículas; mezclar la una o más fibras de metal con la composición de partículas para obtener una mezcla; y comprimir la mezcla de la una o más metal fibras y la composición de partículas.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Con el fin de resolver los problemas anteriores, un objetivo de la presente invención es proporcionar una capa conductora de una estructura de un conjunto, en la que está apilado un material textil no tejido poroso que incluye una pluralidad de fibras de polímero y una pluralidad de nanotubos de carbono que están conectados y formados de manera tridimensional, a través de la cual, aunque se aplique un material activo con un gran cambio de volumen, se mantiene la red conductora de electrones y se previene el desprendimiento de material activo para maximizar de ese modo el rendimiento de la batería.

Además, un objetivo de la presente invención es aumentar la capacidad y densidad de energía de la batería permitiendo una alta carga del material activo en la capa de material activo formando una capa conductora que tiene una estructura intercalada en las porciones superior e inferior del electrodo tridimensional existente.

[Solución técnica]

Con el fin de resolver los problemas anteriores, el electrodo de estructura tridimensional de la presente invención incluye:

(a) una capa conductora superior y una capa conductora inferior que tienen una estructura en la que un material textil no tejido poroso que incluye una pluralidad de fibras de polímero y un material conductor están conectados de manera tridimensional, irregular y continua para formar un agregado que tiene una estructura de poros interconectados formada en el mismo; y

(b) una capa de material activo que forma la misma estructura agregada que la capa conductora, en el que partículas de material activo de electrodo rellenan de manera uniforme una estructura de poros interconectados formada en la estructura agregada para formar de ese modo una estructura rellena tridimensional,

y la capa de material activo proporciona un electrodo de estructura tridimensional formado entre la capa conductora superior y la capa conductora inferior.

En una realización de la presente invención, el grosor del electrodo de estructura tridimensional puede ser de 3 a 1000 μm .

Además, los grosores de la capa conductora superior y la capa conductora inferior pueden ser del 3 % al 30 % de la capa de material activo, respectivamente.

En una realización de la presente invención, la porosidad de la capa de material activo de electrodo puede ser del 5 al 95 % en volumen, y la porosidad de la capa conductora superior y la capa conductora inferior puede ser del 5 al 80 % en volumen.

El diámetro promedio de las fibras de polímero puede ser de 0,001 a 1000 μm , y el diámetro promedio de las partículas de material activo puede ser de 0,001 a 30 μm .

A continuación, según una realización de la presente invención, el contenido de cada material incluido en el electrodo de estructura tridimensional es de la siguiente manera.

La capa de material activo puede incluir del 5 al 70 % en peso de material textil no tejido poroso y del 20 al 85 % en peso de partículas de material activo basándose en el peso de la capa de material activo, y la razón en contenido de las partículas de material activo y el material conductor en la capa de material activo puede ser de 0,1:100 a 50:100 como razón en peso del material conductor con respecto a las partículas de material activo.

La capa conductora superior o la capa conductora inferior pueden incluir del 10 al 50 % en peso del material

conductor y del 50 al 90 % en peso del material textil no tejido poroso con respecto al peso total de la capa conductora superior o inferior.

A continuación, según una realización de la presente invención, los materiales incluidos en el electrodo de estructura tridimensional pueden ser de la siguiente manera.

El material conductor puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en nanotubo de carbono (CNT), nanoalambre de plata, nanoalambre de níquel, nanoalambre de oro, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, polipirrol, poli(3,4-etilendioxitiofeno), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

El polímero que forma la pluralidad de fibras de polímero puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poliimida, poliamida, polisulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), polietileno, polipropileno, polieterimida, poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), poli(ácido acrílico), polivinilpirrolidona, agarosa, alginato, poli(vinilideno-hexafluoropropileno), poliuretano, nailon 6, polipirrol, poli(3,4-etilendioxitiofeno), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

Las partículas de material activo pueden ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en óxido de metal y litio, material basado en carbono, SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , SiO , silicio (Si), estaño (Sn), germanio (Ge), azufre (S), derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

Un método para fabricar el electrodo de estructura tridimensional descrito en el presente documento incluye:

(a) preparar una disolución de polímero que incluye un polímero y un disolvente;

(b) preparar una primera disolución coloidal que incluye un material conductor, un dispersante y un medio de dispersión;

(c) preparar una segunda disolución coloidal que incluye además partículas de material activo en la primera disolución coloidal;

(d) preparar fibras de estructura tridimensional usando la disolución de polímero, la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal; y

(e) comprimir las fibras de estructura tridimensional para obtener fibras de estructura tridimensional,

en el que la etapa (d) incluye:

hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal para preparar una capa conductora inferior;

hilar simultáneamente la disolución de polímero y la segunda disolución coloidal encima de la capa conductora inferior para preparar una capa de material activo; y

hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal encima de la capa de material activo para preparar una capa conductora superior.

Mientras tanto, según una realización de la presente invención, la etapa (b) puede incluir preparar una disolución coloidal dispersando el material conductor en el medio de dispersión.

Además, la etapa (c) puede incluir:

inyectar el material conductor en las partículas de material activo para preparar de ese modo polvo mixto;

triturar el polvo mixto para obtener material compuesto de partículas de material activo/material conductor; y

dispersar el complejo en el medio de dispersión para preparar la disolución coloidal.

La etapa (d) puede consistir en usar un método seleccionado del grupo que consiste en electrohilado doble, electropulverización doble, pulverización doble y combinaciones de los mismos, y la velocidad de hilado de la disolución de polímero puede ser de 2 a 15 $\mu\text{l}/\text{min}$, y la velocidad de hilado de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal puede ser de 30 a 300 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Según una realización de la presente invención, la composición de cada disolución en el método de fabricación de un electrodo de estructura tridimensional es de la siguiente manera.

Además, en el método de fabricación del electrodo de estructura tridimensional, la primera disolución coloidal puede incluir del 0,1 al 50 % en peso del material conductor, basándose en el peso total de la primera disolución coloidal.

5 La segunda disolución coloidal incluye del 1 al 50 % en peso de partículas de material activo, basándose en el peso total de la segunda disolución coloidal, y la razón en contenido de las partículas de material activo y el material conductor en la segunda disolución coloidal puede ser de 0,1:100 a 50:100 como razón en peso del material conductor con respecto a las partículas de material activo.

10 La disolución de polímero puede incluir del 5 al 30 % en peso del polímero basándose en el peso total de la disolución de polímero.

El contenido del dispersante puede ser del 0,001 al 10 % en peso basándose en el peso total de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal.

15 El dispersante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(3,4-etilendioxitiofeno) y mezclas de los mismos, y

20 El medio de dispersión puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en agua desionizada, alcohol isopropílico, butanol, etanol, hexanol, acetona, dimetilformamida (N,N-dimetilformamida), dimetilacetamida (N,N-dimetilacetamida), metilpirrolidona (N,N-metilpirrolidona) y combinaciones de los mismos.

25 Además, la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que tiene un conjunto de electrodos que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, estando el conjunto de electrodos incorporado en una carcasa de batería, en el que el electrodo negativo o el electrodo positivo es un electrodo de estructura tridimensional según la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas 1-7.

30 El dispositivo electroquímico puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en una batería secundaria de litio, un supercondensador, una batería de litio-azufre, una batería de iones de sodio, una batería de litio-aire, una batería de cinc-aire, una batería de aluminio-aire y una batería de iones de magnesio.

[Efectos ventajosos]

35 El electrodo de estructura tridimensional según la presente invención minimiza los aditivos y usa colectores de corriente ligeros mediante la estructura intercalada de la capa de material activo, la capa conductora superior y la capa conductora inferior anteriormente descritas, manteniendo de ese modo la red conductora de electrones y previniendo la desorción de material activo aunque se aplique un material activo que tiene un gran cambio de volumen al tiempo que se mejora el peso y la capacidad por volumen del electrodo.

40 Además, de este modo, es posible proporcionar un dispositivo electroquímico que tiene características de alta densidad de energía y alta salida y un excelente rendimiento de ciclos.

[Breve descripción de los dibujos]

45 La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un electrodo de estructura tridimensional y un método de fabricación del electrodo de estructura tridimensional según una realización de la presente invención.

La figura 2 es una vista esquemática que muestra una batería secundaria de litio según la presente invención.

50 La figura 3 es una fotografía que muestra el aspecto de un electrodo de estructura tridimensional según una realización de la presente invención.

La figura 4 es una fotografía de una sección transversal y una superficie de un electrodo de estructura tridimensional observado con un microscopio electrónico de barrido según una realización de la presente invención.

55 La figura 5 muestra un resultado de comparar conductividades de electrones de un electrodo de estructura tridimensional según una realización de la presente invención y un electrodo preparado mediante el ejemplo comparativo 1.

60 La figura 6 es un gráfico que muestra las características de vida útil de ciclos de carga y descarga de una batería según una realización y un ejemplo comparativo de la presente invención.

[Descripción detallada de las realizaciones preferidas]

65 Los términos y las palabras usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a términos habituales o de diccionario y el inventor puede definir de manera apropiada el concepto

de los términos con el fin de describir de la mejor manera su invención. Debe interpretarse que los términos y las palabras significan y presentan un concepto compatible con la idea técnica de la presente invención. Por consiguiente, las realizaciones descritas en la memoria descriptiva y las configuraciones descritas en los dibujos son únicamente las realizaciones más preferidas de la presente invención y no representan todas las ideas técnicas de la presente invención. Debe entenderse que puede haber diversos equivalentes y variaciones en lugar de las mismas en el momento de presentación de la presente solicitud.

En la presente memoria descriptiva, cuando una parte está "conectada" a otra parte, esto incluye no sólo "conectada directamente" sino también "conectada eléctricamente" entre las partes al tiempo que tienen otro elemento entre las mismas.

Tal como se usan a lo largo de la totalidad de esta memoria descriptiva, los términos "aproximadamente", "sustancialmente" y similares, se usan para querer decir un valor o algo de este tipo cuando están presente tolerancias de fabricación y material únicas, y los términos se usan para evitar que infractores sin escrúpulos hagan uso injusto de la divulgación que incluye cifras exactas o absolutas con el fin de ayudar a la comprensión de la presente divulgación.

A lo largo de la totalidad de esta memoria descriptiva, el término "combinación/combinaciones de los mismos" incluido en la expresión de la forma de Markush significa una o más mezclas o combinaciones seleccionadas del grupo que consiste en los elementos descritos en la representación en forma de Markush, y se pretende que incluya uno o más seleccionados del grupo que consiste en los componentes anteriores.

La presente invención se refiere a un electrodo negativo para un dispositivo electroquímico y a un dispositivo electroquímico que tiene el mismo. En la presente invención, el dispositivo electroquímico incluye todos los dispositivos que experimentan una reacción electroquímica y los ejemplos específicos de los mismos incluyen todas las clases de celdas primarias y secundarias, celdas de combustible, celdas solares o condensadores. En particular, una batería secundaria de litio tal como una batería secundaria de metal de litio, una batería secundaria de iones de litio, una batería secundaria de polímero de litio o una batería secundaria de polímero de iones de litio es preferible entre las baterías secundarias.

A lo largo de la totalidad de esta memoria descriptiva, la expresión "A y/o B" significa "A o B o ambos".

Además, en esta memoria descriptiva, la descripción de una "capa conductora" significa una "capa conductora superior" o una "capa conductora inferior".

Además, en esta memoria descriptiva, la descripción de "superior" o "inferior" es un término que indica la posición relativa de la capa conductora con respecto a la capa de material activo.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención.

El electrodo de estructura tridimensional según la presente invención incluye: (a) una capa conductora superior y una capa conductora inferior que tienen una estructura en la que un material textil no tejido poroso que incluye una pluralidad de fibras de polímero y un material conductor están conectados de manera tridimensional, irregular y continua para formar un agregado que tiene una estructura de poros interconectados formada en el mismo; y (b) una capa de material activo que forma la misma estructura agregada que la capa conductora, en el que partículas de material activo de electrodo rellenan de manera uniforme una estructura de poros interconectados formada en la estructura agregada para formar de ese modo una estructura rellena tridimensional, en el que la capa de material activo está formada entre la capa conductora superior y la capa conductora inferior.

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de un electrodo de estructura tridimensional y un método de fabricación del electrodo de estructura tridimensional según una realización de la presente invención.

Específicamente, el electrodo 100 de estructura tridimensional según la presente invención tiene una estructura de llenado tridimensional. En el caso de la capa 110 de material activo, una pluralidad de fibras 10 de polímero incluido en el material textil no tejido poroso sirven como soporte, las partículas 20 de material activo de electrodo positivo y el material 30 conductor rellenan de manera uniforme entre la pluralidad de fibras 10 de polímero, y la red porosa interconectada está formada por la pluralidad de fibras 10 de polímero.

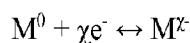
Esto minimiza el material añadido al electrodo de estructura tridimensional y reduce el peso por área usando un colector de corriente ligero al tiempo que se mantiene una buena red conductora de electrones. Específicamente, no se añade un aglutinante independiente, y se usa un material textil no tejido poroso de un material ligero en lugar de un colector de corriente de metal. Además, formando las partículas de material activo rodeadas por el material conductor en la estructura de llenado tridimensional, es posible contribuir a las características de alta salida del dispositivo electroquímico uniformizando la red conductora de electrones, lo cual mejora las características de descarga en comparación con el electrodo general.

Además, en el electrodo tridimensional según la presente invención, la capa 120 conductora superior y la capa 130 conductora inferior están formadas en las porciones superior e inferior de la capa de material activo para formar una estructura de electrodo de tipo intercalado. Además, el material 30 conductor rellena la pluralidad de fibras 10 de polímero incluido en el material textil no tejido poroso en la capa conductora superior y la capa conductora inferior para formar una estructura agregada tridimensional.

En general, se desarrollan materiales activos en diversas estructuras y componentes, y grafito, que es un material de electrodo negativo comercialmente disponible, muestra un comportamiento de carga y descarga muy reversible, mostrando de ese modo características de larga vida útil. Sin embargo, dado que el grafito tiene una baja capacidad teórica (la capacidad teórica está limitada a aproximadamente 370 mAh/g), se han desarrollado diversos materiales óxido de silicio y metal de transición de alta capacidad para sustituir al grafito. En particular, se ha llevado a cabo investigación para sustituir materiales basados en carbono tales como grafito usando silicio que tiene una alta capacidad teórica (4200 mAh/g) como material activo de electrodo negativo.

Sin embargo, la mayoría de los materiales de alta capacidad tienen una desventaja de carga y descarga lentas debido a la baja conductividad eléctrica. Además, el material de alta capacidad tal como se describió anteriormente tiene una desventaja ya que el cambio de volumen es grande debido a la reacción de conversión o reacción de formación de aleación.

Por ejemplo, en el caso de la reacción de formación de aleación, el material activo de electrodo negativo que contiene elementos de Si o elementos de metal tiene un gran cambio estructural y gran expansión de volumen durante el procedimiento de formación de aleación de metal con Li. Al formar $\text{Li}^+_x\text{M}^{+x}$, el metal huésped (M) no sólo acumula iones de Li sino que también acepta el mismo número de electrones que de iones de Li. Dicho de otro modo, el metal se convierte en un anión que tiene un radio más grande que el átomo neutro mediante la siguiente reacción de transferencia de carga.



Como resultado, el volumen de metal con Li insertado se aumenta en del 100 al 400 % en comparación con el caso sin Li. Además, la aleación de Li es quebradiza debido a sus propiedades de formación de enlaces iónicos, y la estabilidad mecánica es mala debido al esfuerzo mecánico provocado por el cambio de volumen.

Por tanto, tales cambios de volumen aumentan a medida que continúa el ciclo, conduciendo a la rotura de la red de electrodo y a un comportamiento de degradación tal como agrietamiento de material activo y formación de capa de interfase de sólido-electrolito (SEI) inestable en superficie, todo lo cual puede dar como resultado una situación en la que la capacidad disminuye rápidamente dentro del plazo de varios ciclos de carga y descarga.

En particular, cuando se observa desde el interior de la estructura de electrodo, la fuerza adhesiva entre el colector de corriente y la capa de material activo es inferior a la fuerza adhesiva entre el material activo y el material activo, dando como resultado un gran esfuerzo en la superficie de contacto durante la carga y descarga, provocando de ese modo un fenómeno de desprendimiento del material activo.

Por tanto, con el fin de prevenir este fenómeno, formando la capa conductora sobre las porciones superior e inferior de la capa de material activo, la capa conductora sirve como zona de amortiguación que puede aliviar el desprendimiento del material activo, suprimiendo de ese modo el desprendimiento de material activo y, aunque se produzca el cambio de volumen del material activo, la capa conductora puede mantener la red conductora de electrones. De este modo, es posible prevenir una disminución de la capacidad de la batería, aumentar la conductividad del electrodo, mejorando de ese modo las características de vida útil de ciclos de la batería, y aumentar la densidad de energía. Además, aunque se aplique una fuerte fuerza externa mediante flexión o similar, se suprime el fenómeno de desorción del material activo, contribuyendo de ese modo a la mejora de la fluidez del electrodo.

A continuación en el presente documento, se describirá la estructura de un electrodo de estructura tridimensional según la presente invención.

Tal como se describió anteriormente, el electrodo 100 de estructura tridimensional según la presente invención tiene una estructura en la que la capa 110 de material activo está interpuesta entre la capa 120 conductora superior y la capa 130 conductora inferior.

La capa 110 de material activo forma un agregado en el que el material textil no tejido poroso y el material conductor incluido en el material textil no tejido poroso están conectados de manera irregular y continua en tres dimensiones para formar una estructura de poros interconectados en la misma, y las partículas de material activo rellenan el agregado. Más específicamente, el material conductor rellena de manera uniforme una pluralidad de espacios no uniformes formados en el material textil no tejido poroso, y las partículas de material activo rellenan el mismo.

La porosidad de la capa de material activo puede ser del 5 al 95 % con el fin de permitir una fácil absorción del electrolito y mejorar el rendimiento del dispositivo electroquímico ajustando de manera apropiada la movilidad de los iones, y la porosidad puede ser más preferiblemente del 30 al 90 % en volumen con el fin de mejorar la conductividad iónica y la resistencia mecánica del electrodo de estructura tridimensional.

Cuando la porosidad de la capa de material activo supera el 95 % en volumen, el valor de carga del electrodo puede volverse demasiado pequeño en comparación con el volumen, y la distancia entre las partículas de material activo y el material conductor puede aumentar, haciendo que sea difícil formar una red conductora de electrones. Además, cuando la porosidad es de menos del 5 % en volumen, la porosidad puede ser tan pequeña que puede reducirse la conductividad iónica del electrodo de estructura tridimensional.

En el presente documento, la porosidad de la capa conductora superior y la capa conductora inferior es preferiblemente menor que la porosidad de la capa de material activo en cuanto a la supresión de desprendimiento de material activo y conservación de red de conducción de electrones, y la porosidad es preferiblemente del 5 al 80 % en volumen, y más preferiblemente del 20 al 60 % en volumen.

Cuando la porosidad de la capa conductora superior y la capa conductora inferior es de menos del 5 % en volumen, la porosidad es demasiado pequeña como para reducir la movilidad de iones y la movilidad de electrones a partir de la capa de material activo, degradando de ese modo el rendimiento de batería, y cuando la porosidad es del 80 % en volumen o más, es difícil suprimir el desprendimiento de partículas de material activo a partir de la capa de material activo, y es difícil aumentar la densidad de energía de la batería.

La porosidad del electrodo tridimensional puede controlarse mediante el diámetro de la fibra de polímero y las partículas de material activo, y el contenido de la fibra de polímero, material conductor, partículas de material activo añadidos.

Además, el grosor del electrodo de estructura tridimensional según la presente invención puede ser de 3 a 1000 μm para facilidad del procedimiento de fabricación de electrodo y una formación suave de una red conductora de electrones. Si el grosor del electrodo supera 1000 μm , puede reducirse la conductividad electrónica en la dirección de grosor, y pueden reducirse las características de salida de la batería. Si el grosor es de menos de 3 μm , el grosor de electrodo es tan delgado que puede reducirse la capacidad del electrodo. Además, con el fin de maximizar el efecto de la presente invención, es más preferible formar el electrodo con un grosor de 10 a 300 μm .

Además, en el electrodo tridimensional según la presente invención, el grosor de la capa conductora superior o la capa conductora inferior puede ser del 3 al 30 % y más preferiblemente del 5 al 10 % de la capa de material activo, respectivamente. Cuando el grosor de la capa conductora superior o la capa conductora inferior es de menos del 3 % de la capa de material activo, el grosor es demasiado delgado como para prevenir el desprendimiento de material activo debido al cambio de volumen del material activo y la red de conducción de electrones puede verse dañada por el desprendimiento de material activo. Por el contrario, cuando el grosor de la capa conductora superior o la capa conductora inferior supera el 30 % de la capa de material activo, puede producirse un problema en el que puede reducirse la movilidad de iones a partir de la capa de material activo.

Mientras tanto, en el electrodo de estructura tridimensional según la presente invención, el peso por área de la capa de material activo puede ser de 0,001 mg/cm^2 a 1 g/cm^2 , y el peso por área de la capa conductora superior y la capa conductora inferior puede ser del 5 al 10 % del peso de la capa de material activo.

El intervalo es para minimizar el material aditivo en el electrodo de estructura tridimensional, y el peso por área del electrodo se reduce usando un material textil no tejido poroso, que es un material ligero, en lugar de un colector de corriente de metal general. Además, dado que el peso por área del electrodo se ve afectado por el contenido del material activo, el peso por área de la capa conductora superior y la capa conductora inferior que no contiene partículas de material activo se reduce en comparación con la capa de material activo, y el peso total por área del electrodo también es menor que el de la capa de material activo.

Cuando el peso por área del electrodo disminuye por debajo del intervalo, se reduce la densidad de energía del electrodo, y cuando el peso por área del electrodo es mayor que el intervalo, el electrodo puede volverse demasiado pesado en comparación con el rendimiento del electrodo. En particular, con el fin de maximizar el rendimiento del electrodo de estructura tridimensional, el peso por área de la capa conductora superior y la capa conductora inferior es más preferiblemente de 0,001 a 50 mg/cm^2 .

Además, el electrodo de estructura tridimensional puede ser una estructura de múltiples capas formada por una pluralidad de electrodos con el fin de maximizar la cantidad de carga de las partículas de material activo y mejorar la capacidad y densidad de energía del dispositivo electroquímico.

El peso por área del electrodo de estructura tridimensional formado en una estructura de múltiples capas tal como se describió anteriormente puede ser de 0,002 a 10 g/cm^2 .

Además, el electrodo de estructura tridimensional según la presente invención puede ser polar para una buena humectabilidad con respecto al electrolito.

Además, el electrodo de estructura tridimensional puede ser un electrodo positivo o un electrodo negativo.

A continuación, se describirán materiales incluidos en el electrodo de estructura tridimensional.

En primer lugar, la pluralidad de fibras de polímero incluido en la capa de material activo y la capa conductora no están limitadas en cuanto a sus tipos siempre que puedan agruparse de manera no uniforme para formar un material textil no tejido poroso. Sin embargo, es preferible que el polímero tenga resistencia térmica para garantizar la estabilidad térmica del electrodo.

Específicamente, el polímero que forma la pluralidad de fibras de polímero puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poliimida, poliamida, polisulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, polietileno, polipropileno, polieterimida, poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), poli(ácido acrílico), polivinilpirrolidona, agarosa, alginato, poli(vinilideno-hexafluoropropileno), poliuretano, nylon 6, polipirrol, poli(3,4-etilendioxifenol), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Además, el polímero puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en nanotubo de carbono, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, polipirrol, poli(3,4-etilendioxifenol), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos. En particular, lo más preferido es poliacrilonitrilo en vista de la estabilidad mecánica y química del polímero.

La fibra de polímero puede tener un diámetro promedio de 0,001 a 100 μm , más preferiblemente de 0,01 a 2 μm .

Usando las fibras de polímero dentro del intervalo numérico, es posible garantizar un espacio suficiente para rellenar con las partículas de material activo y el material conductor la pluralidad de fibras de polímero que forman la estructura agregada tridimensional, y puede formarse una estructura de poros uniforme en la fibra de polímero, lo cual puede ser ventajoso para la absorción de electrolito y migración de iones.

Si el diámetro de la fibra de polímero es de menos de 0,001 μm , la fibra de polímero llega a tener una propiedad física débil sin desempeñar una función de soporte, y si el grosor supera 100 μm , el grosor de la fibra de polímero es tan grueso que pueden reducirse los poros formados en la misma, haciendo de ese modo que sea difícil rellenar las partículas de material activo y el material conductor.

En cuanto a aumentar la capacidad de la capa de material activo electrodo, puede incluir del 5 al 70 % en peso de un material textil no tejido poroso con respecto al peso total de la capa de material activo, y más preferiblemente del 15 al 60 % en peso de un material textil no tejido poroso. Además, la capa conductora superior o la capa conductora inferior pueden contener del 50 al 90 % en peso del material textil no tejido poroso basándose en el peso de la capa conductora superior o la capa conductora inferior, más preferiblemente del 60 al 80 % en peso del material textil no tejido poroso.

Cuando el contenido del material textil no tejido poroso en la capa de material activo o la capa conductora supera el intervalo anterior, el contenido de las partículas de material activo o el material conductor con respecto al material textil no tejido poroso puede reducirse de manera excesiva, dando como resultado una disminución de la conductividad electrónica. Por el contrario, cuando el contenido del material textil no tejido poroso es menor que el intervalo anterior, no puede mantenerse la estructura del electrodo porque el material textil no tejido poroso no es suficiente para realizar una función de soporte. En particular, es preferible que el material textil no tejido poroso en la capa conductora tenga una razón en contenido más grande que la capa de material activo con el fin de prevenir que se desprenda el material activo.

A continuación, las partículas de material activo pueden ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en los óxidos de metal y litio anteriormente mencionados, otros óxidos, silicio (Si), estaño (Sn), germanio (Ge), azufre (S), derivados de los mismos y mezclas de los mismos. Específicamente, el óxido de metal y litio y sus derivados puede ser materiales activos de electrodo positivo, y el electrodo, al que se le han aplicado los materiales activos de electrodo positivo, puede pasar a ser un electrodo positivo. Por otro lado, óxidos, silicio (Si), estaño (Sn), germanio (Ge), azufre (S) y derivados de los mismos pueden ser un material activo de electrodo negativo, y el electrodo, al que se le han aplicado, puede pasar a ser un electrodo negativo.

Además, las partículas de material activo pueden estar recubiertas con un compuesto basado en carbono, y el compuesto basado en carbono puede ser carbono no grafitizado, carbono basado en grafito, etc., pero no se limita a los mismos.

Entre las partículas de material activo, el óxido de metal y litio puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de litio y níquel, óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio y titanio, óxido de litio, níquel y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio, óxido de litio, hierro y fosfato, óxido de litio, vanadio y fosfato, fosfato de litio y manganeso, óxido de litio, manganeso y silicato, óxido de litio, hierro y silicato y combinaciones de los mismos.

Es decir, puede usarse uno o más de óxidos complejos de litio y metal de cobalto, manganeso, níquel o una combinación de los mismos. Como ejemplo específico, puede usarse el compuesto representado por cualquiera de las siguientes fórmulas.

Específicamente, los ejemplos del material activo de electrodo positivo pueden incluir un óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) sustituido con uno o más metales de transición; un compuesto en capas tal como óxido de litio y níquel (LiNiO_2); un óxido de litio y manganeso sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio y níquel representado por la fórmula $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (en el que $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ga e incluyendo uno o más de los elementos anteriores, $0,01 \leq y \leq 0,7$); un óxido compuesto de litio, níquel, cobalto y manganeso representado por $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ tal como $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, etc., (en el que $-0,5 \leq z \leq 0,5$, $0,1 \leq b \leq 0,8$, $0,1 \leq c \leq 0,8$, $0 \leq d \leq 0,2$, $0 \leq e \leq 0,2$, $b+c+d < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ o Y y $\text{A} = \text{F}, \text{P}$ o Cl); y un fosfato de metal de litio basado en olivino representado por $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (en el que $\text{M} =$ metal de transición, preferiblemente $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ o Ni , $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$ o Ti , $\text{X} = \text{F}, \text{S}$ o N , $-0,5 \leq x \leq +0,5$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,1$), pero sin limitarse a los mismos.

Además, el óxido en las partículas de material activo puede ser óxidos de metal tales como SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 y Bi_2O_5 .

Los ejemplos de materiales que pueden usarse como otros materiales activos de electrodo negativo pueden incluir óxido complejo de metal tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, elementos de los grupos 1, 2, 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$), etc.; metal de litio; aleación de litio; aleación basada en silicio; aleación de estaño; polímero conductor tal como poliacetileno, etc., pero sin limitarse a los mismos.

En particular, como partículas de material activo, las partículas de material activo que tienen una gran capacidad teórica incluyen Si , SiO , Ge , Sn y S .

El diámetro promedio de las partículas de material activo puede ser de $0,001$ a $30 \mu\text{m}$, más preferiblemente de $0,001$ a $10 \mu\text{m}$. Ajustando el tamaño de las partículas de material activo tal como se describió anteriormente, puede ajustarse la porosidad de la capa de material activo al intervalo anteriormente mencionado. Además, tal como se menciona a continuación, puede mejorarse la capacidad de dispersión en una segunda disolución coloidal que contiene partículas de material activo y puede hacerse que los poros del electrodo de estructura tridimensional mediante un método de electrohilado sean uniformes.

Si el diámetro promedio de las partículas de material activo es de menos de $0,001 \mu\text{m}$, la densidad de electrodo se vuelve baja de modo que el electrodo no puede tener una capacidad por volumen apropiada, el tamaño de las partículas puede volverse demasiado pequeño como para manipularse y es difícil prevenir el desprendimiento de material activo. Además, cuando el diámetro promedio de las partículas de material activo supera $30 \mu\text{m}$, debido al tamaño de las partículas de material activo, el estado de dispersión de la segunda disolución coloidal que va a describirse a continuación puede ser irregular, las partículas de material activo pueden ser difíciles de llenar de manera uniforme en los poros y el volumen del material activo puede aumentarse hasta un tamaño excesivamente grande.

La capa de material activo puede incluir del 20 al 85 % en peso de partículas de material activo basándose en el peso de la capa de material activo, y más preferiblemente del 30 al 75 % en peso de partículas de material activo. Ajustando el contenido de las partículas de material activo al intervalo anterior, puede mejorarse la capacidad y densidad de energía del dispositivo electroquímico y puede controlarse la porosidad del electrodo de estructura tridimensional.

Cuando el contenido de las partículas de material activo supera el 85 % en peso, el contenido de las partículas de material activo es excesivamente grande en comparación con el material textil no tejido poroso, de modo que es difícil que el material textil no tejido poroso desempeñe una función de soporte del electrodo, lo cual hace difícil mantener la estructura de electrodo. Por el contrario, cuando el contenido de las partículas de material activo es de menos del 20 %, el contenido de las partículas de material activo es demasiado pequeño como para formar una red conductora de electrones entre las partículas de material activo y el material conductor, y puede reducirse la salida del electrodo.

A continuación, en el electrodo de estructura tridimensional según la presente invención, el material conductor sirve para formar una red conductora de electrones junto con las partículas de material activo y, si puede formarse la red conductora de electrones, la clase no está particularmente limitada.

El material conductor es uno o más seleccionados del grupo que consiste en nanotubo de carbono (CNT), nanoalambre de plata, nanoalambre de níquel, nanoalambre de oro, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, polipirrol, poli(3,4-etilendioxitiofeno), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos, y se prefiere más nanotubo de carbono en cuanto a la resistencia mecánica y conductividad electrónica.

En la capa de material activo, el contenido del material conductor puede ser de 0,1:100 a 50:100 como razón en peso del material conductor con respecto a las partículas de material activo. Al contener materiales conductores en el intervalo anterior, es posible formar una red conductora de electrones para mejorar de ese modo la salida del dispositivo electroquímico.

Si el contenido del material conductor es menor que el intervalo anterior, la formación de la red conductora de electrones puede ser insuficiente, dando como resultado una reducción de la salida del dispositivo electroquímico. Por otro lado, si el contenido del material conductor supera el intervalo anterior, puede no mantenerse el estado de dispersión de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal que va a describirse a continuación y, por tanto, puede no formarse una estructura de electrodo uniforme.

Además, con el fin de formar una red conductora de electrones, la capa conductora superior y la capa conductora inferior pueden incluir del 10 al 50 % en peso del material conductor, más preferiblemente del 20 al 40 % basándose en el peso total de la capa conductora superior o la capa conductora inferior.

Cuando el contenido del material conductor supera el 50 % en peso, el contenido del material textil no tejido poroso que constituye la capa conductora es pequeño, de modo que es difícil soportar la capa conductora y no puede suprimirse de manera eficaz el desprendimiento de material activo. Por el contrario, cuando el contenido del material conductor es de menos del 10 % en peso, es difícil formar la red conductora de electrones de la capa conductora, y existe un problema en el que pueden reducirse las características de salida del electrodo cuando se daña la red conductora de electrones por el cambio de volumen del material activo.

A continuación, se describirá un método de fabricación del electrodo de estructura tridimensional según la presente invención.

El método para fabricar un electrodo de estructura tridimensional según la presente invención incluye: (a) disolver un polímero en un disolvente para preparar una disolución de polímero que contiene el polímero y el disolvente; (b) dispersar el material conductor en el medio de dispersión para preparar una primera disolución coloidal que incluye el primer material conductor, el dispersante y el medio de dispersión; (c) dispersar las partículas de material activo y el material conductor en un medio de dispersión para preparar una segunda disolución coloidal que incluye además partículas de material activo en la primera disolución coloidal; (d) preparar fibras estructurales tridimensionales a partir de la disolución de polímero, la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal; (e) comprimir las fibras estructurales tridimensionales para obtener fibras estructurales tridimensionales, en el que la etapa (d) incluye formar un material textil no tejido poroso que incluye una pluralidad de fibras de polímero, rellenar de manera uniforme las partículas de material activo y el material conductor entre la pluralidad de fibras de polímero contenidas en el material textil no tejido poroso, y formar poros.

Además, la etapa (d) puede incluir: hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal para preparar una capa conductora inferior; hilar simultáneamente la disolución de polímero y la segunda disolución coloidal encima de la capa conductora inferior para preparar una capa de material activo; e hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal encima de la capa de material activo para preparar una capa conductora superior.

Es decir, pulverizando simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal o la segunda disolución coloidal, puede fabricarse un electrodo de estructura tridimensional que tiene características excelentes.

Tal como se describió anteriormente, las partículas de material activo incluidas en la segunda disolución coloidal pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de metal y litio, óxido que contiene óxido de metal, silicio (Si), estaño (Sn), germanio (Ge), azufre (S), un derivado de los mismos y una mezcla de los mismos.

Específicamente, la segunda disolución coloidal se hila simultáneamente con la disolución de polímero para formar una estructura de poros interconectados mediante una pluralidad de fibras de polímero que sirven como soporte y para formar una estructura de llenado tridimensional mediante las partículas de material activo y el material conductor, y la primera disolución coloidal se hila sobre las porciones superior e inferior de la capa de material activo simultáneamente con la disolución de polímero para formar una estructura agregada tridimensional compuesta por una pluralidad de fibras de polímero y un material conductor.

En primer lugar, se describirá una etapa (a) de preparación de una disolución de polímero que contiene el polímero y un disolvente.

Con el fin de formar una pluralidad de fibras de polímero y material textil no tejido poroso a partir de las mismas pulverizando la disolución de polímero, la disolución de polímero puede incluir del 5 al 30 % en peso del polímero con respecto al peso total de la disolución de polímero, más preferiblemente del 10 al 15 % en peso de polímero.

Si la fibra de polímero es de menos del 5 % en peso, la disolución de polímero puede no hilarse de manera uniforme

y pueden formarse perlas. Si supera el 30 % en peso puede provocar un problema en el que la disolución de polímero se endurece en el extremo de la boquilla en la que está hilándose y el hilado no es suave.

5 El disolvente que puede usarse en la disolución de polímero no está particularmente limitado siempre que pueda disolver el polímero. Normalmente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida (N,N-dimetilformamida), dimetilacetamida (N,N-dimetilacetamida), metilpirrolidona (N,N-metilpirrolidona) y combinaciones de los mismos, y se usa preferiblemente dimetilformamida (N,N-dimetilformamida).

10 A continuación, se describirán las etapas de (b) preparar una primera disolución coloidal que contiene un material conductor, un dispersante y un medio de dispersión, y (c) preparar una segunda disolución coloidal que contiene además partículas de material activo en la primera disolución coloidal.

15 El contenido del material conductor en la primera disolución coloidal incluye preferiblemente del 0,1 al 50 % en peso del material conductor, y más preferiblemente del 1 al 20 % en peso del material conductor, basándose en el peso total de la primera disolución coloidal. Además, el contenido del material conductor en la segunda disolución coloidal puede ser de 0,1:100 a 50:100 como razón en peso del material conductor con respecto a las partículas de material activo. Controlando el contenido del material conductor en el intervalo tal como se describió anteriormente, es posible mantener la red conductora de electrones del electrodo de estructura tridimensional.

20 Si el contenido del material conductor es menor que el intervalo anterior, la formación de la red conductora de electrones puede ser insuficiente, dando como resultado una reducción de la salida del dispositivo electroquímico. Por otro lado, si el contenido del material conductor supera el intervalo anterior, puede no mantenerse el estado de dispersión de la primera disolución coloidal y, por tanto, puede no formarse una estructura de electrodo uniforme.

25 La segunda disolución coloidal puede incluir del 1 al 50 % en peso de partículas de material activo basándose en el peso total de la segunda disolución coloidal. De este modo, puede controlarse la porosidad en el electrodo de estructura tridimensional.

30 Cuando el contenido de las partículas de material activo es de menos del 1 % en peso, la cantidad de carga del material activo del electrodo de estructura tridimensional se vuelve pequeña, es difícil formar una red conductora de electrones entre las partículas de material activo y el material conductor, y puede reducirse la salida del electrodo. Cuando el contenido de las partículas de material activo supera el 50 % en peso, es difícil dispersar las partículas de material activo y, después de eso, cuando se forma la capa de material activo, el contenido de las partículas de material activo es demasiado alto, de modo que es difícil que el material textil no tejido poroso soporte el electrodo y, por tanto, es difícil mantener la estructura de electrodo.

40 En el presente documento, la etapa (b) puede incluir preparar una disolución coloidal dispersando el material conductor en el medio de dispersión, y la etapa (c) puede incluir: pulverizar las partículas de material activo; y dispersar las partículas de material activo pulverizadas y el material conductor pulverizado en el medio de dispersión para preparar la segunda disolución coloidal.

45 Más específicamente, la etapa (c) puede incluir: inyectar el material conductor en las partículas de material activo para preparar un polvo mixto; triturar el polvo mixto para obtener material compuesto de partículas de material activo/material conductor; y dispersar el material compuesto en el medio de dispersión para preparar la segunda disolución coloidal.

50 Triturar las partículas de material activo tal como se describió anteriormente se realiza para la dispersión uniforme de las partículas de material activo en la segunda disolución coloidal y se refiere a limitar el diámetro promedio de las partículas de material activo en el electrodo de estructura tridimensional. Específicamente, antes de la preparación de la segunda disolución coloidal, cuando se pulverizan las partículas de material activo que tienen un diámetro promedio de micrómetros para dar partículas que tienen diámetro promedio de nanómetros, las partículas de material activo se dispersan fácilmente en la disolución coloidal.

55 Sin embargo, cuando las partículas de material activo tienen un diámetro promedio de nanómetros, la etapa de trituración puede no ser necesaria. Tal como se describió anteriormente, las partículas de material activo pueden dispersarse de manera uniforme en la segunda disolución coloidal, potenciando de ese modo adicionalmente la conductividad electrónica de la superficie de las partículas de material activo.

60 Mientras tanto, en las etapas (b) y (c), el dispersante es un material que puede ayudar a la dispersión del material conductor en la disolución coloidal, y el contenido del dispersante puede ser del 0,001 al 10 %, más preferiblemente del 0,01 al 1 % basándose en el peso total de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal.

65 Cuando el contenido del dispersante es de menos del 0,001 % en peso, la cantidad del dispersante es demasiado pequeña como para dispersar las partículas en la disolución coloidal, y cuando el contenido del dispersante supera el 10 % en peso, la cantidad del dispersante puede aumentarse de manera excesiva aumentando de ese modo de manera excesiva la viscosidad de la disolución coloidal.

Específicamente, el dispersante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, poli(3,4-etilendioxitiofeno) y mezclas de los mismos. Específicamente, es preferible polivinilpirrolidona en vista del efecto dispersante.

El dispersante no está particularmente limitado siempre que pueda dispersar las partículas de material activo y el material conductor, y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en agua desionizada, alcohol isopropílico, butanol, etanol y hexanol, acetona, dimetilformamida (N,N-dimetilformamida), dimetilacetamida (N,N-dimetilacetamida), metilpirrolidona (N,N-metilpirrolidona) y combinaciones de los mismos. Específicamente, es preferible un disolvente mixto de agua destilada y alcohol isopropílico en vista del efecto dispersante.

A continuación, se describirá la etapa (d) de fabricar las fibras de estructura tridimensional usando la disolución de polímero, la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal.

Tal como se describió anteriormente, la etapa (d) incluye formar una capa conductora inferior; formar una capa de material activo sobre la capa conductora inferior; y formar una capa conductora superior encima de la capa de material activo.

La etapa (d) se realiza para hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal o la segunda disolución coloidal de modo que el material textil no tejido poroso y el material conductor forman una estructura agregada tridimensional. El método de hilar simultáneamente la disolución no está particularmente limitado, pero puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en electrohilado doble, electropulverización doble, pulverización doble y combinaciones de los mismos. Entre los mismos, es preferible el método de electrohilado doble en cuanto a la estructura de llenado tridimensional y formación de poros uniformes.

Además, la etapa (d) puede realizarse durante de 50 minutos a 24 horas. El electrodo de estructura tridimensional puede formarse dentro del intervalo de este tiempo de ejecución y, en particular, la alta carga de las partículas de material activo en el electrodo de estructura tridimensional es posible a medida que aumenta el tiempo de ejecución.

La velocidad de hilado de la disolución de polímero puede ser de 2 a 15 $\mu\text{l}/\text{min}$, y la velocidad de hilado de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal puede ser de 30 a 300 $\mu\text{l}/\text{min}$. Más preferiblemente, la velocidad de hilado de la disolución de polímero puede ser de 5 a 10 $\mu\text{l}/\text{min}$, y la velocidad de hilado de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal puede ser de 50 a 200 $\mu\text{l}/\text{min}$. Hilando la disolución a la velocidad de hilado tal como se describió anteriormente, puede formarse un electrodo de estructura tridimensional de este tipo y puede mejorarse la carga de las partículas de material activo en el electrodo de estructura tridimensional.

Sin embargo, cuando la velocidad de hilado de la disolución es de menos del intervalo de velocidad anterior, la disolución de polímero puede no hilarse de manera uniforme y pueden formarse perlas o la disolución coloidal puede no hilarse de manera uniforme.

Además, la presente invención proporciona un dispositivo electroquímico que tiene un conjunto de electrodos que incluye electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, estando el conjunto de electrodos incorporado en una carcasa de batería, en el que el electrodo negativo o el electrodo positivo es un electrodo de estructura tridimensional.

El dispositivo electroquímico puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en una batería secundaria de litio, un supercondensador, una batería de litio-azufre, una batería de iones de sodio, una batería de litio-aire, una batería de cinc-aire, una batería de aluminio-aire y una batería de iones de magnesio, y específicamente puede ser una batería secundaria de litio. Además, la batería secundaria de litio puede incluir una batería cilíndrica, una batería cuadrada, una batería de tipo botón, una batería de tipo bolsa y similares, y la forma de la batería secundaria de litio no está particularmente limitada.

La figura 2 es una vista esquemática que muestra una batería 200 secundaria de litio según una realización de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 2, en la batería 200 secundaria de litio según la realización a modo de ejemplo, el conjunto 210 de electrodos está alojado en la porción de recepción de la carcasa 220 de batería, se inyecta el electrolito en la porción de recepción de modo que el conjunto 210 de electrodos está completamente sumergido en la carcasa 140 de batería, y se monta un conjunto 230 de tapa para sellar la carcasa sobre, y se acopla con, la carcasa 110 de batería. El conjunto de electrodos incluye un separador 212 interpuesto entre el electrodo 213 positivo que incluye el material activo de electrodo positivo y el electrodo 211 negativo que incluye el material activo de electrodo negativo.

Como electrolito, puede usarse un electrolito no acuoso en el que sal de litio está disuelta en un disolvente orgánico, un electrolito polimérico, un electrolito sólido inorgánico y un material compuesto de un electrolito polimérico y un electrolito sólido inorgánico, etc.

El disolvente orgánico no acuoso sirve como medio a través del cual pueden moverse los iones que participan en la reacción electroquímica de la batería. Como disolvente orgánico no acuoso, pueden usarse disolventes basados en carbonato, basados en éster, basados en éter, basados en cetona, basados en alcohol o apróticos. Pueden usarse disolventes orgánicos no acuosos solos o en combinación de uno o más de los mismos, la razón de mezclado en el caso de mezclar más de uno puede ajustarse de manera apropiada según el rendimiento de batería deseado, lo cual pueden entender ampliamente los expertos en la técnica.

Los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso incluyen N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de ácido fosfórico, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éteres, pirofosfato de metilo, propionato de etilo, etc.

Los ejemplos del electrolito sólido orgánico incluyen un electrolito polimérico tal como un derivado de polietileno, un derivado de poli(óxido de etileno), un derivado de poli(óxido de propileno), un polímero de éster de fosfato, una lisina en agitación, un sulfuro de poliéster, un poli(alcohol vinílico), un poli(fluoruro de vinilideno), un agente de polimerización que incluye un grupo de disociación iónico, y similares.

Los ejemplos del electrolito sólido inorgánico incluyen nitruros, haluros y sulfatos de Li tales como Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, y $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$.

Se disuelve sal de litio en un disolvente orgánico no acuoso o similar para actuar como fuente de iones de litio en la batería para hacer funcionar la batería secundaria de litio, y fomentar el movimiento de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

La sal de litio es una sustancia que es soluble en el electrolito no acuoso. Los ejemplos de la sal de litio incluyen LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, 4-fenilborato de litio, imida y similares.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle la presente invención con referencia a ejemplos. Sin embargo, las realizaciones según la presente invención pueden modificarse de otras diversas formas y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención esté limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención para los expertos en la técnica.

Ejemplo

Preparación de disolución de polímero

En primer lugar, se usa poliacrilonitrilo (PAN) como polímero para preparar un polímero poroso, y se usa dimetilformamida (N,N-dimetilformamida) como disolvente para disolver el polímero.

Después de añadir el poliacrilonitrilo (PAN) a dimetilformamida (N,N-dimetilformamida), se preparó una disolución de polímero de modo que el contenido de poliacrilonitrilo (PAN) en la disolución pasa a ser del 10 % en peso.

Preparación de la primera disolución coloidal

Con el fin de preparar una disolución coloidal que incluye un material conductor, se usan nanotubos de carbono como material conductor, y se usó un codisolvente, que se genera mezclando agua destilada con alcohol isopropílico en una razón en peso de 3:7 como medio de dispersión. Específicamente, se añadieron nanotubos de carbono para estar al 5 % en peso de la primera disolución coloidal, y se añadió polivinilpirrolidona como dispersante para contener el 1 % en peso de la disolución coloidal.

Preparación de segunda disolución coloidal

Con el fin de preparar una disolución coloidal que incluye partículas de material activo y materiales conductores, se usó silicio (Si) que tiene un diámetro promedio de 100 nm como partículas de material activo, se usaron nanotubos de carbono como materiales conductores, y como medio de dispersión, se usaron agua destilada y alcohol isopropílico como codisolvente.

Específicamente, tras dispersar el silicio (Si) en el medio de dispersión (razón en peso representada por agua desionizada:alcohol isopropílico = 3:7), se preparó una disolución de partículas de material activo de tal manera que el contenido de silicio (Si) en la disolución era del 1 % en peso.

Los nanotubos de carbono se añadieron a la disolución de partículas de material activo al 10 % en peso basándose en el peso de silicio (Si) para preparar una disolución coloidal en la que el silicio (Si) y los nanotubos de carbono estaban dispersados juntos. En ese momento, se añadió polivinilpirrolidona como dispersante para contener el 1 % en peso de la disolución coloidal.

Preparación de electrodos mediante electrohilado doble

Después de introducir la disolución de polímero, el primer coloide y la segunda disolución coloidal en un dispositivo de electrohilado (adquirido de Nano NC), se produjeron fibras estructurales tridimensionales mediante hilado simultáneo (electrohilado doble) durante aproximadamente 240 minutos a la velocidad de pulverización de la disolución de polímero de 5 $\mu\text{l}/\text{min}$, y la velocidad de pulverización de la disolución coloidal de 120 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Específicamente, se hilaron la disolución de polímero y la primera disolución coloidal para formar una capa conductora inferior, después se hilaron la disolución de polímero y la segunda disolución coloidal encima de la capa conductora inferior para formar una capa de material activo, y se hilaron la disolución de polímero y la primera disolución coloidal encima de la capa de material activo para formar una capa conductora superior.

Se comprimieron las fibras estructurales tridimensionales fabricadas usando una prensa de rodillos. De este modo, se obtuvo un electrodo de estructura tridimensional que tenía una carga de material activo de aproximadamente 2 mg/cm^2 y un grosor de aproximadamente 12 μm .

Preparación de batería secundaria de litio

Se aplicó el electrodo de estructura tridimensional obtenido como electrodo positivo para fabricar una batería secundaria de litio.

Específicamente, se usó metal de litio como electrodo negativo y se usó polietileno (Tonen, 20 μm) como separador.

Se disolvió LiPF_6 en un disolvente orgánico ($\text{EC}:\text{DEC} = 1:1$ (v: v)) de modo que la concentración de LiPF_6 pasa a ser de 1 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso que contenía el 10 % en peso de FEC.

Se formó una celda cilíndrica insertando el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador preparados tal como se describió anteriormente, y se inyectó el electrolito no acuoso en la celda para preparar una batería secundaria de litio cilíndrica.

Ejemplo comparativo

Se fabricó un electrodo de la misma manera que en el ejemplo excepto porque se preparó un electrodo que sólo tenía una capa de material activo formada en el mismo con una carga de material activo de aproximadamente 2,0 mg/cm^2 y un grosor de aproximadamente 10 μm sin preparar la primera disolución coloidal y sin formar la capa conductora superior y la capa conductora inferior en el momento de realizar electrohilado doble.

Además, se fabricó una batería recargable de litio de la misma manera que en el ejemplo.

Ejemplo experimental 1: observación de electrodo

Se observó la sección transversal y la superficie de la capa conductora superior y la capa conductora inferior y la capa de material activo del electrodo preparadas mediante los ejemplos usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) y los resultados se muestran en la figura 4.

La figura 3 es una fotografía que muestra el aspecto del electrodo según la realización. Haciendo referencia a la figura 3, puede observarse que la estructura del electrodo se mantiene correctamente sin desprender las partículas de material activo aunque se flexione el electrodo.

Ejemplo experimental 2: comparación de la conductividad de electrones del electrodo

Con el fin de comparar la resistencia de la superficie de cada electrodo fabricado a lo largo de los ejemplos y ejemplos comparativos, se realizó la medición de la conductividad de electrones.

Específicamente, se midió la conductividad electrónica midiendo la resistencia de superficie usando la punta de 4 sondas de Dasol ENG Co., Ltd., y los resultados según los ejemplos y ejemplos comparativos se registran en la figura 5.

Según la figura 5, en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que se registró una conductividad de electrones de 47,5 S/cm, el electrodo del ejemplo mostró un aumento numérico de aproximadamente 6 veces hasta 72,0 S/cm. De este modo, dado que el electrodo de la realización tiene una alta conductividad de electrones, puede

usarse como electrodo sin un colector de corriente independiente, y puede deducirse que las características de salida de la batería que incluye el mismo también pueden mejorarse.

Ejemplo experimental 3: evaluación de características de ciclo

En primer lugar se cargaron las baterías producidas en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores a 25 °C con una corriente constante (CC) de 0,2 C hasta llegar a ser de 0,01 V. Después de eso, se descargó la batería hasta que alcanzó 1,2 V a una corriente constante (CC) de 0,2 C. Se repitió esto en de 1 a 100 ciclos para observar el grado de degeneración de la capacidad de descarga. El resultado se muestra en la figura 6.

La batería de los ejemplos mostró características de ciclo excelentes en comparación con la batería del ejemplo comparativo. Esto puede ser porque el material activo se desprende a partir del electrodo debido al cambio de volumen del material activo en el electrodo divulgado en el ejemplo comparativo, y se desconecta la red conductora de electrones.

Por otro lado, aunque se aplique un material activo que tiene un gran cambio de volumen al electrodo de la realización mediante las capas conductoras superior e inferior, el electrodo puede mantener la red conductora de electrones y prevenir el desprendimiento de material activo.

Además, de este modo, es posible proporcionar un dispositivo electroquímico que tiene características de alta densidad de energía y alta salida y excelente rendimiento de ciclos.

<Descripción de números de referencia>

10: fibra de polímero

20: partícula de material activo

30: material conductor

100: electrodo de estructura tridimensional

110: capa de material activo

120: capa conductora superior

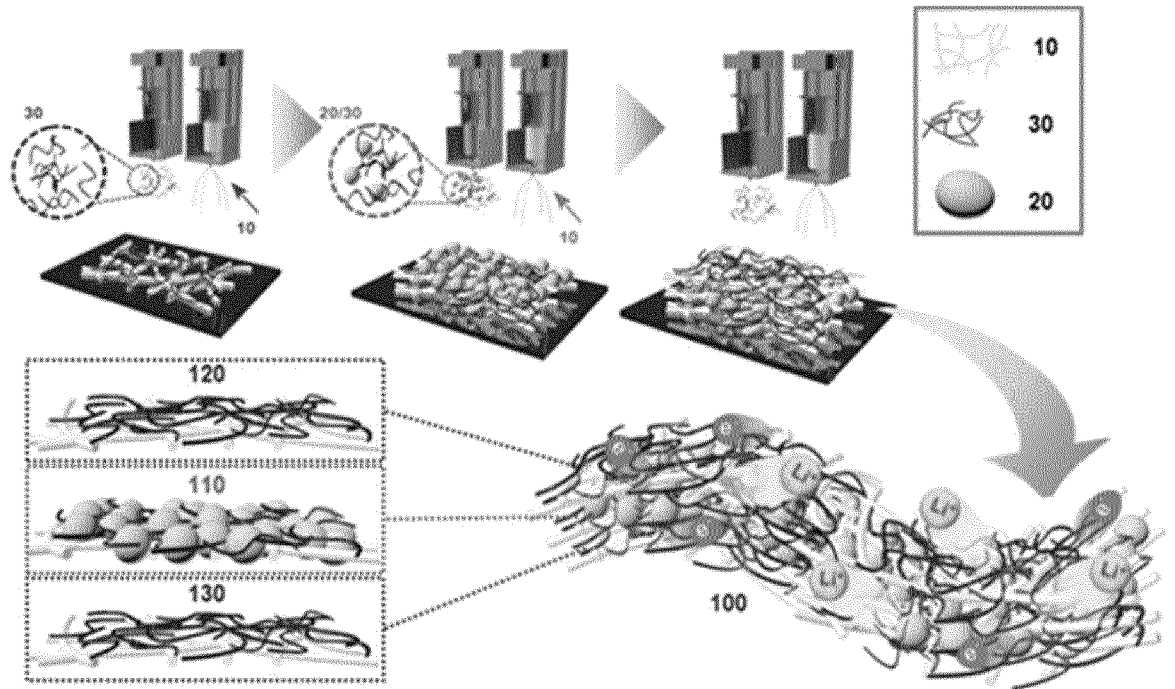
130: capa conductora inferior

REIVINDICACIONES

1. Electrodo (100) de estructura tridimensional que comprende:
 - 5 (a) una capa (120) conductora superior y una capa (130) conductora inferior que tienen una estructura en la que un material textil no tejido poroso que incluye una pluralidad de fibras (10) de polímero y un material (30) conductor están conectados de manera tridimensional, irregular y continua para formar un agregado que tiene una estructura de poros interconectados formada en el mismo; y
 - 10 (b) una capa (110) de material activo que forma la misma estructura agregada que la capa conductora, en el que partículas (20) de material activo de electrodo rellenan de manera uniforme una estructura de poros interconectados formada en la estructura agregada para formar de ese modo una estructura rellena tridimensional,
 - 15 en el que la capa (110) de material activo está formada entre la capa (120) conductora superior y la capa (130) conductora inferior.
2. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que un grosor del electrodo (100) de estructura tridimensional es de 3 a 1000 μm .
- 20 3. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que la capa (120) conductora superior y la capa (130) conductora inferior tienen un grosor del 3 al 30 % de la capa de material activo, respectivamente, y
- 25 en el que la porosidad de la capa (120) conductora superior y la capa (130) conductora inferior es del 5 al 80 % en volumen.
4. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que la capa (120) conductora superior o la capa (130) conductora inferior incluye del 10 al 50 % en peso del material (30) conductor y del 50 al 90 % en peso del material textil no tejido poroso con respecto al peso total de la capa (120, 130) conductora superior o inferior.
- 30 5. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que el material (30) conductor es uno o más seleccionados del grupo que consiste en nanotubo de carbono, nanoalambre de plata, nanoalambre de níquel, nanoalambre de oro, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, polipirrol, poli(3,4-etilendioxitiofeno), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
- 35 6. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que el polímero que constituye la pluralidad de fibras (10) de polímero es uno o más seleccionados del grupo que consiste en poli(tereftalato de etileno), poliimida, poliamida, polisulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), polietileno, polipropileno, polieterimida, poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), poli(ácido acrílico), polivinilpirrolidona, agarosa, alginato, poli(vinilideno-hexafluoropropileno), poliuretano, nailon 6, polipirrol, poli(3,4-etilendioxitiofeno), polianilina, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
- 40 7. Electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, en el que las partículas (20) de material activo son una o más seleccionadas del grupo que consiste en óxido de metal y litio, material carbonoso, SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , SiO , silicio (Si), estaño (Sn), germanio (Ge), azufre (S), derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
- 45 8. Método para fabricar un electrodo (100) de estructura tridimensional según la reivindicación 1, comprendiendo el método las etapas de:
 - (a) preparar una disolución de polímero que incluye un polímero y un disolvente;
 - 50 (b) preparar una primera disolución coloidal que incluye un material (30) conductor, un dispersante y un medio de dispersión;
 - (c) preparar una segunda disolución coloidal que incluye además partículas (20) de material activo en la primera disolución coloidal;
 - 60 (d) preparar fibras de estructura tridimensional usando la disolución de polímero, la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal; y
 - (e) comprimir las fibras de estructura tridimensional para obtener fibras de estructura tridimensional,
 - 65 en el que la etapa (d) comprende:

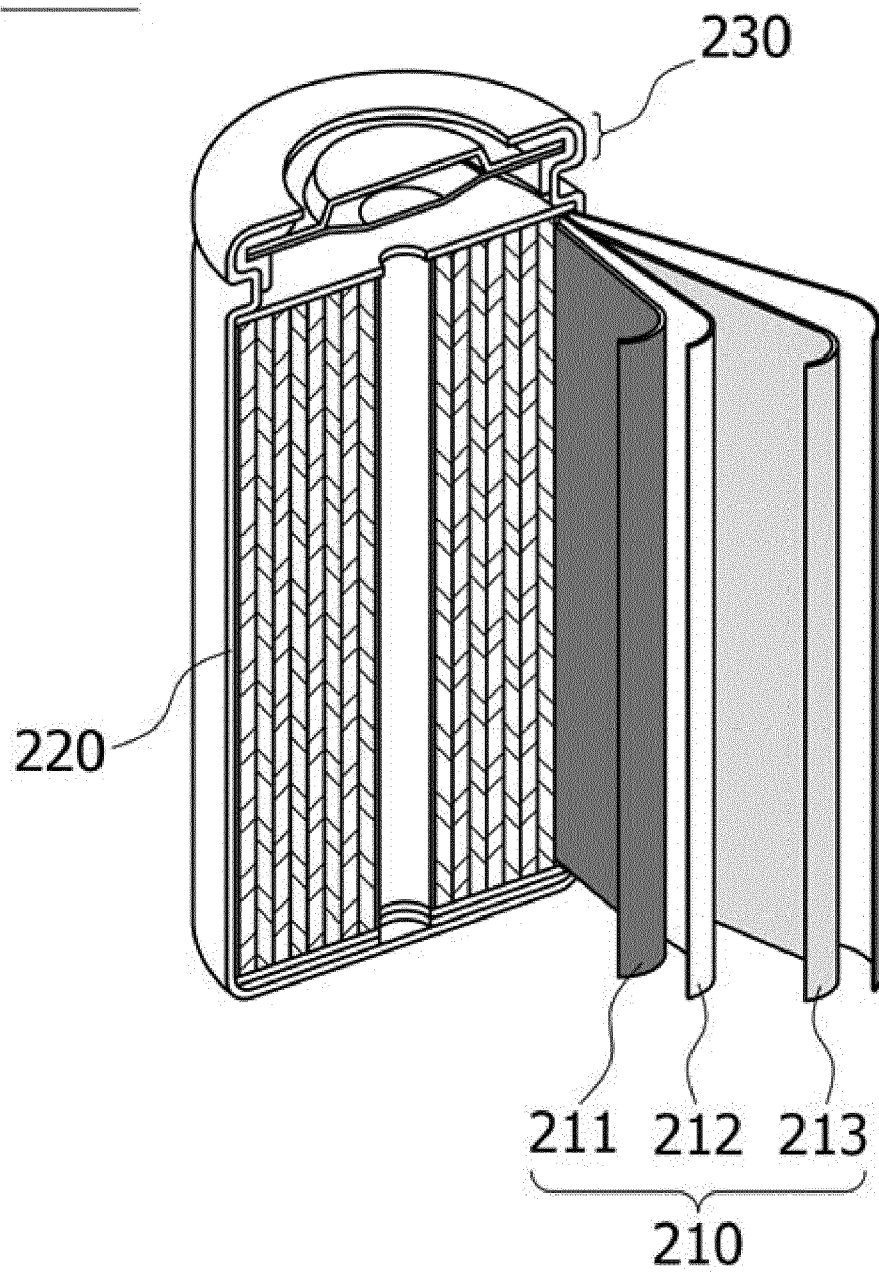
- hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal para preparar una capa (130) conductora inferior;
- 5 hilar simultáneamente la disolución de polímero y la segunda disolución coloidal encima de la capa conductora inferior para preparar una capa (110) de material activo; y
- hilar simultáneamente la disolución de polímero y la primera disolución coloidal encima de la capa (110) de material activo para preparar una capa (120) conductora superior.
- 10 9. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa (d) se realiza usando un método seleccionado del grupo que consiste en electrohilado doble, electropulverización doble, pulverización doble y combinaciones de los mismos.
- 15 10. Método según la reivindicación 8, en el que, en la etapa (d), una velocidad de hilado de la disolución de polímero es de 2 a 15 $\mu\text{l}/\text{min}$, y
- en el que la velocidad de hilado de la primera disolución coloidal y la segunda disolución coloidal es de 30 a 300 $\mu\text{l}/\text{min}$.
- 20 11. Método según la reivindicación 8, en el que la primera disolución coloidal incluye del 0,1 al 50 % en peso del material (30) conductor basándose en el peso total de la primera disolución coloidal.
- 25 12. Método según la reivindicación 8, en el que la disolución de polímero incluye del 5 al 30 % en peso del polímero basándose en el peso total de la disolución de polímero.
13. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa (c) comprende:
- 30 inyectar el material (30) conductor en las partículas (20) de material activo para preparar de ese modo polvo mixto;
- triturar el polvo mixto para obtener material compuesto de partículas (20) de material activo/material conductor; y
- 35 dispersar el material compuesto en el medio de dispersión para preparar de ese modo la disolución coloidal.
14. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa (b) incluye dispersar el material (30) conductor en el medio de dispersión para preparar de ese modo la disolución coloidal.
- 40 15. Dispositivo electroquímico que tiene un conjunto de electrodos que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, estando el conjunto de electrodos incorporado en una carcasa de batería,
- 45 en el que el electrodo negativo o el electrodo positivo es un electrodo (100) de estructura tridimensional según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
- en el que el dispositivo electroquímico es uno seleccionado del grupo que consiste en una batería secundaria de litio, un supercondensador, una batería de litio-azufre, una batería de iones de sodio, una batería de litio-aire, una batería de cinc-aire, una batería de aluminio-aire y una batería de iones de magnesio.
- 50

【FIG. 1】

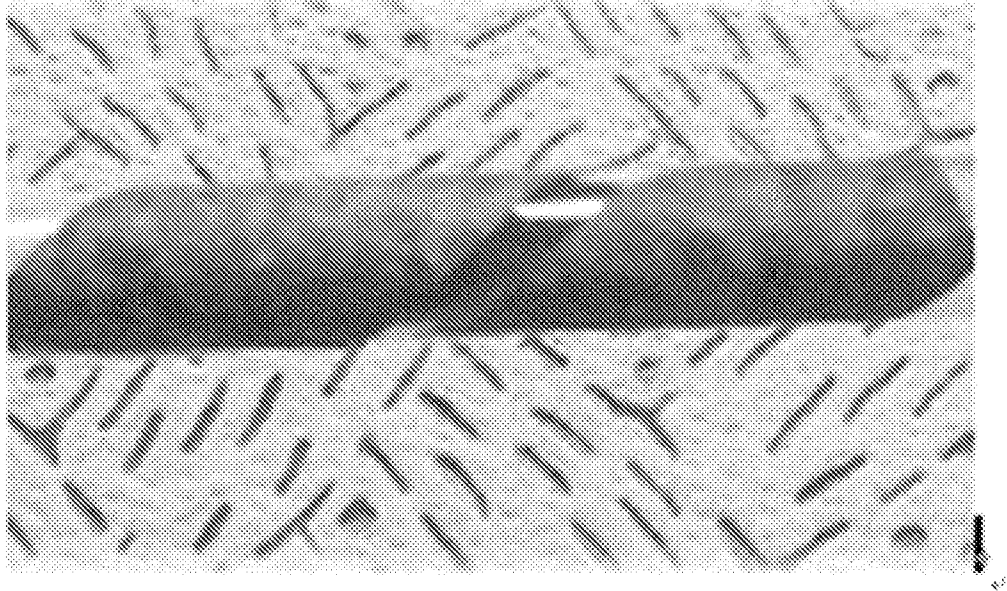


【FIG. 2】

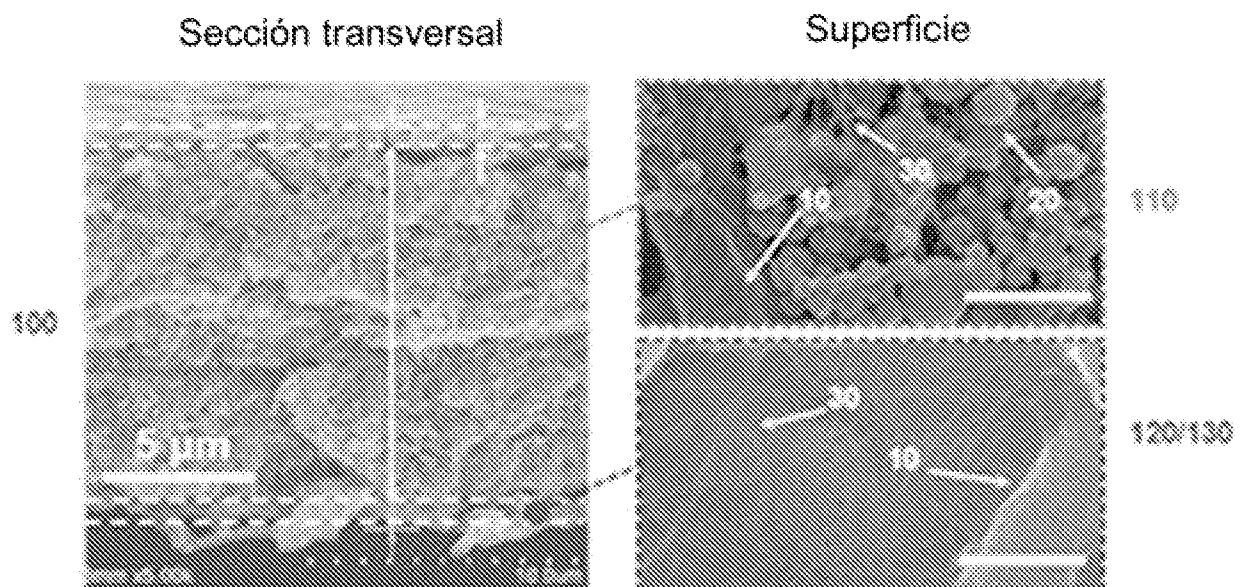
200



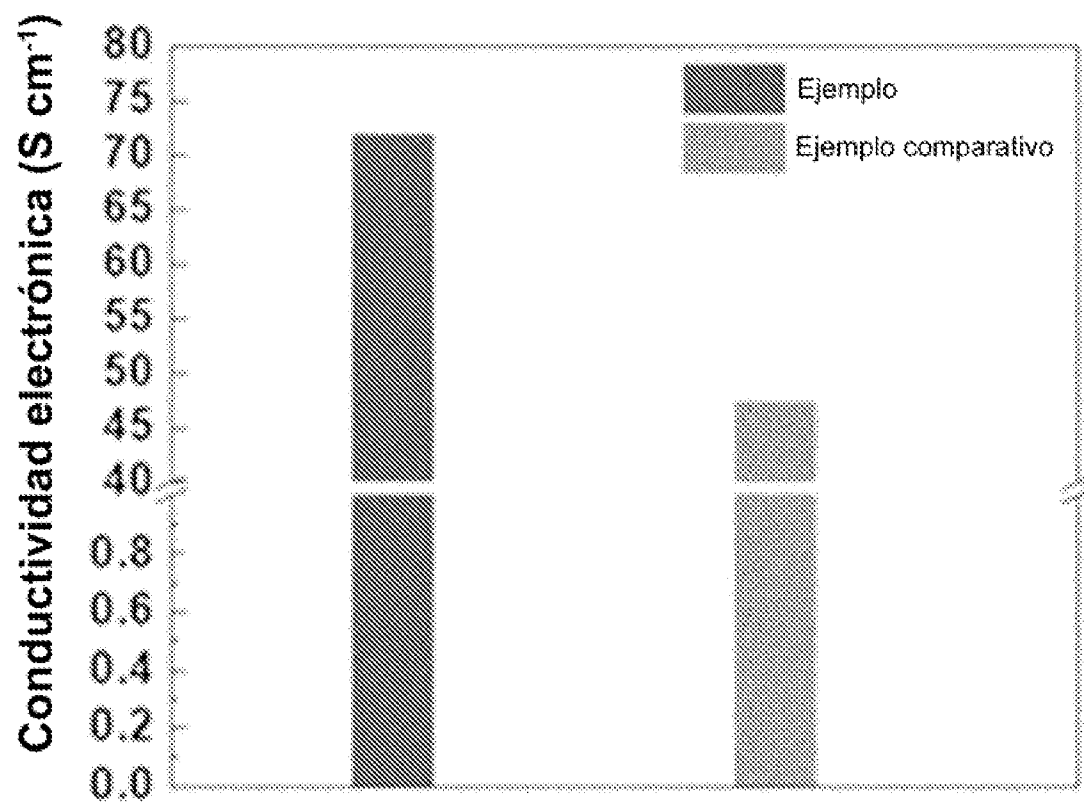
【FIG. 3】



【FIG. 4】



【FIG. 5】



[FIG. 6]

