



(21) 申请号 201811318132.3

(22) 申请日 2018.11.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109755497 A

(43) 申请公布日 2019.05.14

(30) 优先权数据

10-2017-0148354 2017.11.08 KR

(73) 专利权人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

专利权人 蔚山科学技术院

(72) 发明人 严仁晟 李相英 姜盛中 金廷娥

金帝映 金周明 李龙熙 李在宪

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

专利代理师 陈海涛 穆德骏

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01G 11/30 (2013.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件

KR 20160043939 A, 2016.04.22

KR 20160043769 A, 2016.04.22

KR 20160062617 A, 2016.06.02

CN 103730630 A, 2014.04.16

CN 209104268 U, 2019.07.12

CN 102593436 A, 2012.07.18

审查员 见姬

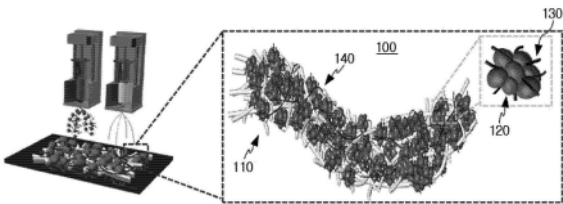
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

具有三维结构的电极和包含其的电化学装置

(57) 摘要

本发明公开了一种具有三维结构的电极和包含所述具有三维结构的电极的电化学装置,所述具有三维结构的电极包含:多孔无纺布,所述多孔无纺布包含多根聚合物纤维;活性材料复合物,所述活性材料复合物位于所述聚合物纤维之间并具有活性材料粒子和第一导电材料;和第二导电材料,所述第二导电材料位于所述活性材料复合物的外表面上,其中通过所述聚合物纤维形成互连的多孔网络,且所述互连的多孔网络均匀地填充有所述活性材料复合物和所述第二导电材料以形成三维超晶格结构。所述电化学装置具有优异的每单位重量或体积的容量、高能量密度和高输出特性。



1. 一种具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极包含:

多孔无纺布,所述多孔无纺布包含多根聚合物纤维;

活性材料复合物,所述活性材料复合物位于所述聚合物纤维之间并具有活性材料粒子和第一导电材料,其中所述活性材料复合物是在将所述活性材料粒子和所述第一导电材料一起粉碎时形成的;和

第二导电材料,所述第二导电材料位于所述活性材料复合物的外表面上,

其中通过用作支撑体的所述聚合物纤维形成互连的多孔网络,

所述互连的多孔网络均匀地填充有所述活性材料复合物和所述第二导电材料以形成三维超晶格结构,

所述活性材料复合物是包含所述第一导电材料和所述活性材料粒子的二次粒子,且所述第一导电材料位于所述二次粒子的内部和表面,

位于所述二次粒子的内部的所述第一导电材料存在于形成所述活性材料复合物的活性材料粒子之间,且其中位于所述二次粒子的内部的所述第一导电材料用作用于连接并固定所述活性材料粒子的粘合剂,且位于所述二次粒子的表面的所述第一导电材料用于连接到位于相邻活性材料复合物表面的其它第一导电材料、以及用于连接到所述第二导电材料,

其中所述活性材料粒子是选自如下物质中的至少一种:碳质材料、锂金属氧化物、硅、锡、锆、硫和它们的组合,并且

所述锂金属氧化物是选自如下物质中的至少一种:锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物、锂钛氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂锰硅酸盐氧化物、锂铁硅酸盐氧化物和它们的组合,

其中基于100重量份的所述第一导电材料,所述第二导电材料的含量为2.5-300重量份,

其中基于100重量份的所述活性材料粒子,所述具有三维结构的电极包含10重量份~40重量份的所述多孔无纺布、5重量份~40重量份的所述第一导电材料和1重量份~15重量份的所述第二导电材料。

2. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中所述多孔无纺布是其中所述聚合物纤维三维、随机且连续地互连的集合体。

3. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极具有5体积%~95体积%的孔隙率。

4. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中所述聚合物纤维具有0.001 μm ~1000 μm 的平均直径。

5. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中所述活性材料粒子具有0.001 μm ~30 μm 的平均直径。

6. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极具有1 μm ~1000 μm 的厚度。

7. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极具有0.001 mg/cm^2 ~1 g/cm^2 的每单位面积电极材料的重量,所述电极材料包含所述活性材料复合物和所述第二导电材料。

8. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极具有其中堆叠有多个电极的多层结构。

9. 根据权利要求8所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极具有 $0.002\text{ g/cm}^2\sim 10\text{ g/cm}^2$ 的每单位面积电极材料的重量,所述电极材料包含所述活性材料复合物和所述第二导电材料。

10. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中形成所述聚合物纤维的聚合物是选自如下物质中的至少一种:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰亚胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、琼脂糖、藻酸盐、聚亚乙烯基六氟丙烯、聚氨酯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺和它们的衍生物。

11. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极是正极或负极。

12. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中所述第一导电材料和所述第二导电材料各自是独立地选自如下物质中的至少一种:碳纳米管、银纳米线、镍纳米线、金纳米线、石墨烯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺、它们的衍生物和它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的具有三维结构的电极,其中所述第一导电材料和所述第二导电材料各自是氧化石墨烯或还原的氧化石墨烯。

14. 一种电化学装置,包含:正极;负极;隔膜,所述隔膜设置在所述正极与所述负极之间;以及电解质,所述电解质注入所述正极、负极和隔膜,其中所述正极和负极中的至少一者是权利要求1~13中任一项所述的具有三维结构的电极。

15. 根据权利要求14所述的电化学装置,所述电化学装置是选自如下装置中的任意一种:锂二次电池、超级电容器、锂-硫电池、钠离子电池、锂-空气电池、锌-空气电池、铝-空气电池和镁离子电池。

具有三维结构的电极和包含其的电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及具有三维结构的电极和包含所述具有三维结构的电极的电化学装置。

[0002] 本申请要求于2017年11月8日在韩国提交的韩国专利申请10-2017-0148354号的优先权,通过参考将其公开内容并入本文中。

背景技术

[0003] 近来,对诸如智能电话、平板个人电脑(PC)和高性能笔记本PC的IT电子仪器的需求日益增加。另外,作为全球变暖和资源枯竭的对策的一部分,对诸如电动车辆和智能电网的大容量电力存储系统的需求已经显著增加。因此,对包含二次电池在内的电化学装置的需求迅速增加。

[0004] 特别地,锂二次电池凭借其优异的循环寿命和高能量密度而对应于最受关注的电化学装置。然而,为了满足高输出和高容量的要求,需要提供改进电化学装置以满足所述要求的措施。

[0005] 关于这点,有助于电化学装置容量的电极包含金属集电器以及涂布在其上的活性材料、导电材料和粘合剂的混合物。然而,在电极的构成成分中,仅活性材料实质上有助于电化学装置的容量和能量密度。因此,已经对活性材料的各种结构和成分进行了许多研究。

[0006] 然而,即使活性材料具有高理论容量,但由于其独特的低电子和离子传导性而显示出不足的可逆容量。另外,在设计电极时使用过量的导电材料以克服上述缺点。这导致与提高电池的能量密度的改善相关的严重问题。

[0007] 因此,可以通过将诸如导电材料和粘合剂的添加剂最小化来增加每单位重量或体积电极的容量,并由此最终增加电化学装置的能量密度。

[0008] 另外,使用由轻质材料制成的集电器代替金属集电器是有利的。在金属集电器的情况下,它在电极中占据大的重量和体积,因此成为每单位重量或体积电极的容量降低的原因之一。

[0009] 此外,当使用作为导电材料发挥作用的导电性材料时,电极可以具有均匀的导电网络。这是因为在电极中的活性材料内部形成均匀的导电网络提供改善的电导率,从而改善了电化学装置的输出特性。

[0010] 因此,当将诸如导电材料和粘合剂的添加剂最小化,使用由轻质材料制成的集电器代替金属集电器,并且将具有形成在其中的优良导电网络的电极应用于电化学装置时,可以实现优异的特性,如高容量、高输出和高能量密度。然而,还没有关于电极的考虑所有上述三个方面的充分研究。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明旨在解决相关技术的问题,因此本发明涉及提供满足所有三个方面的具有三维结构的电极,所述三个方面包括:将电极层中的添加剂最小化;使用由轻质材料制成的

集电器;和优异的导电网络。

[0013] 本发明还涉及提供包含所述具有三维结构的电极的电化学装置。

[0014] 技术方案

[0015] 在本发明的一个方面,提供一种具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极包含:

[0016] 多孔无纺布,所述多孔无纺布包含多根聚合物纤维;

[0017] 活性材料复合物,所述活性材料复合物位于所述聚合物纤维之间并具有活性材料粒子和第一导电材料;和

[0018] 第二导电材料,所述第二导电材料位于所述活性材料复合物的外表面上,

[0019] 其中通过所述聚合物纤维形成互连的多孔网络,且

[0020] 所述互连的多孔网络均匀地填充有所述活性材料复合物和所述第二导电材料以形成超晶格结构。

[0021] 所述多孔无纺布可以是其中聚合物纤维三维、随机且连续地互连的集合体。

[0022] 同时,所述具有三维结构的电极可具有5体积%~95体积%的孔隙率。

[0023] 基于100重量份的活性材料粒子,所述具有三维结构的电极可以包含5重量份~50重量份的多孔无纺布、1重量份~50重量份的第一导电材料和0.1重量份~20重量份的第二导电材料。

[0024] 所述聚合物纤维可以具有 $0.001\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 的平均直径。

[0025] 所述活性材料粒子可以具有 $0.001\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 的平均直径。

[0026] 所述具有三维结构的电极可以具有 $1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 的厚度。

[0027] 所述具有三维结构的电极可以具有 $0.001\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $1\text{g}/\text{cm}^2$ 的每单位面积的重量。

[0028] 所述具有三维结构的电极可以具有其中堆叠有多个电极的多层结构。

[0029] 这种具有三维结构的多层电极可以具有 $0.002\text{g}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{g}/\text{cm}^2$ 的每单位面积的重量。

[0030] 形成所述聚合物纤维的聚合物可以是选自如下物质中的至少一种:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰亚胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、琼脂糖、藻酸盐、聚亚乙烯基六氟丙烯(polyvinylidene hexafluoropropylene)、聚氨酯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺和它们的衍生物。

[0031] 根据本发明的一个实施方案,多孔无纺布还可以包含选自如下物质中的至少一种:碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和碳纳米纤维。

[0032] 活性材料粒子可以是选自如下物质中的至少一种:碳质材料、锂金属氧化物、硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)、硫(S)、它们的衍生物和它们的组合,其中所述氧化物可以是选自如下氧化物中的至少一种:铁氧化物、钴氧化物、锡氧化物、钛氧化物、镍氧化物、锌氧化物、锰氧化物、硅氧化物、钒氧化物、铜氧化物和它们的组合。

[0033] 第一导电材料和第二导电材料各自可以是独立地选自如下物质中的至少一种:碳纳米管、银纳米线、镍纳米线、金纳米线、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺、它们的衍生物和它们的组合。

[0034] 所述具有三维结构的电极可以具有极性。

[0035] 所述具有三维结构的电极可以是选自如下电极中的任意一种：正极和负极。

[0036] 在另一方面，提供了一种电化学装置，所述电化学装置包含：正极；负极；隔膜，所述隔膜设置在所述正极与所述负极之间；以及电解质，所述电解质注入正极、负极和隔膜，其中所述正极和所述负极中的至少一者是上述具有三维结构的电极。

[0037] 所述电化学装置可以是选自如下装置中的任意一种：锂二次电池、超级电容器、锂-硫电池、钠离子电池、锂-空气电池、锌-空气电池、铝-空气电池和镁离子电池。

[0038] 在又一方面，提供一种制造具有三维结构的电极的方法，所述方法包括如下步骤：

[0039] 将活性材料与第一导电材料合并以得到活性材料复合物；

[0040] 将聚合物溶解在溶剂中以得到聚合物溶液；

[0041] 将所述活性材料复合物和第二导电材料分散在分散介质中以得到胶体溶液；

[0042] 同时对所述聚合物溶液和所述胶体溶液进行纺丝以得到具有三维结构的纤维；以及

[0043] 对所述具有三维结构的纤维进行压缩。

[0044] 同时对聚合物溶液和胶体溶液进行纺丝以得到具有三维结构的纤维的步骤可以包括：形成包含多根聚合物纤维的无纺布；以及在形成孔的同时用活性材料粒子和导电材料均匀地填充聚合物纤维之间的空间。

[0045] 通过使用粉碎装置将活性材料粒子与第一导电材料合并，可以形成活性材料粒子与第一导电材料的复合物。

[0046] 当形成活性材料粒子与第一导电材料的复合物时，可以添加分散剂以制造均匀的复合物。

[0047] 所述分散剂可以是选自如下物质中的至少一种：聚乙烯基吡咯烷酮、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯乙烯磺酸酯、它们的衍生物和它们的组合。

[0048] 特别地，同时对聚合物溶液和胶体溶液进行纺丝以得到具有三维结构的纤维的步骤可以通过使用选自如下方法中的任意一种方法来实施：双电纺丝、双电喷雾、双喷雾和它们的组合。

[0049] 聚合物溶液和胶体溶液可以分别以 $2\mu\text{L}/\text{min}\sim 15\mu\text{L}/\text{min}$ 和 $30\mu\text{L}/\text{min}\sim 150\mu\text{L}/\text{min}$ 的纺丝速率纺丝。

[0050] 基于所述聚合物溶液的总重量，所述聚合物溶液可以以5重量%~30重量%的量包含所述聚合物。

[0051] 所述溶剂可以是选自如下物质中的至少一种：N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和它们的组合。

[0052] 基于所述胶体溶液的总重量，所述胶体溶液可以以1重量%~50重量%的量包含活性材料粒子。

[0053] 所述胶体溶液还可以包含分散剂，并且基于所述胶体溶液的总重量，所述胶体溶液可以以0.001重量%~10重量%的量包含所述分散剂。

[0054] 特别地，所述分散剂可以是选自如下物质中的至少一种：聚乙烯基吡咯烷酮、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)和它们的组合。

[0055] 所述分散介质可以是选自如下物质中的任意一种：去离子水、异丙醇、丁醇、乙醇、己醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和它们的组合。

[0056] 有益效果

[0057] 根据本发明的一个实施方案,可以提供具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极通过活性材料/导电材料复合物的紧密堆积的超晶格而使用最少量的添加剂,通过使用由轻质材料制成的集电器而具有改进的每单位重量或体积的容量,并通过形成均匀的导电网络而有助于电化学装置的高输出特性。

[0058] 根据本发明的另一个实施方案,可以提供一种具有优异的每单位重量或体积的容量、高能量密度和高输出特性的电化学装置。

附图说明

[0059] 图1是说明根据实施例1的包含活性材料和第一导电材料的活性材料复合物的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0060] 图2是说明根据本发明一个实施方案的具有三维结构的电极和根据本发明另一个实施方案的制造具有三维结构的电极的方法的示意图。

[0061] 图3是说明根据本发明一个实施方案的包含所述具有三维纤维结构的电极的锂二次电池模块的示意图。

[0062] 图4是以高放大倍率和低放大倍率说明根据实施例1的电极的截面的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0063] 图5是说明根据实施例1的电极的外观的照片。

[0064] 图6是说明根据实施例1的具有三维结构的电极的电导率与根据比较例1的电极的电导率和根据比较例2的电极的电导率相比较的图。

[0065] 图7是说明当每个电极重复弯曲时根据实施例1的具有三维结构的电极的电阻变化与根据比较例1的电极的电阻变化相比较的图。

[0066] 图8是说明根据实施例1以及比较例1和2的各种锂二次电池的每单位重量活性材料的放电容量作为放电倍率的函数的图。

[0067] 附图标记说明

[0068] 100:具有三维结构的电极

[0069] 110:聚合物纤维 120:活性材料粒子

[0070] 130:第一导电材料 140:第二导电材料

[0071] 200:锂二次电池 212:正极

[0072] 213:负极 210:隔膜

[0073] 220:电池壳 140:封装构件

具体实施方式

[0074] 下文中,将对本发明的优选实施方案进行详细描述。然而,如下实例仅用于说明目的,并非旨在限制如权利要求书中限定的本发明的范围。

[0075] 除非另有说明,否则本文中使用的术语(包括技术和科学术语)将基于本领域技术人员通常理解的含义来解释。应当理解,当在本说明书中使用术语“包含”或“包括”说明所述元件的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他元件。还要理解,单数形式旨在也包括复数形式,除非上下文另有明确说明。

[0076] 图2是说明根据本发明一个实施方案的具有三维结构的电极和根据本发明另一个实施方案的制造具有三维结构的电极的方法的示意图。下文中,将参考图2对本发明进行描述。作为参考,在整个文本中,相同的附图标记代表相同的构成元件。

[0077] 在本发明的一个方面,提供一种具有三维结构的电极,所述具有三维结构的电极包含:

[0078] 多孔无纺布,所述多孔无纺布包含多根聚合物纤维;

[0079] 活性材料复合物,所述活性材料复合物位于聚合物纤维之间并具有活性材料粒子和第一导电材料;和

[0080] 第二导电材料,所述第二导电材料位于所述活性材料复合物的外表面上,

[0081] 其中通过所述聚合物纤维形成互连的多孔网络,且

[0082] 所述互连的多孔网络均匀地填充有所述活性材料复合物和所述第二导电材料以形成超晶格结构。

[0083] 参考图2,所述具有三维结构的电极显示超晶格结构,其中包含在多孔无纺布中的聚合物纤维110用作支撑体,聚合物纤维110之间的空间均匀地填充有包含活性材料粒子120和第一导电材料130的活性材料复合物、以及第二导电材料140,并且聚合物纤维110形成互连的多孔网络。

[0084] 通过考虑所有三个方面来得到电极,所述三个方面包括将添加剂最小化、使用由轻质材料制成的集电器和优异的导电网络。

[0085] 特别地,所述电极不包含额外的粘合剂以使添加剂最小化,并且使用多孔无纺布作为轻质材料以代替金属集电器来改善每单位重量或体积电极的容量。

[0086] 另外,包含活性材料粒子和第一导电材料的活性材料复合物被第二导电材料包围以形成均匀的导电网络,从而有助于电化学装置的高输出特性。换句话说,与常规电极相比,可以改善倍率放电特性。特别地,即使当使用具有低电导率的活性材料粒子时,也可以使输出特性最大化。

[0087] 下文中,将更详细地描述根据本发明一个实施方案的具有三维结构的电极。

[0088] 如上所述,在所述具有三维结构的电极中,包含在多孔无纺布中的聚合物纤维110形成三维、随机且连续地互连的集合体,从而形成多个随机空间。

[0089] 形成的空间均匀地填充有包含活性材料粒子120和第一导电材料130的活性材料复合物、以及第二导电材料140,并且聚合物纤维110形成互连的多孔网络。

[0090] 本文中,第一导电材料与活性材料粒子形成复合物以形成准二次粒子,而不是简单的活性材料纳米粒子。因此,所述复合物显示与通过胶体溶液将活性材料粒子与导电材料简单混合而得到的混合物不同的结构和性能。

[0091] 活性材料复合物是包含第一导电材料和活性材料粒子的二次粒子,且第一导电材料可以位于二次粒子的内部和表面。因此,二次粒子内部的第一导电材料可以用于连接并固定活性材料粒子的粘合剂,同时,位于二次粒子表面的第一导电材料可以用于连接到位于相邻活性材料复合物表面的其它第一导电材料,以及用于连接到第二导电材料。

[0092] 结果,根据本发明一个实施方案的具有三维结构的电极通过活性材料复合物中的第一导电材料在形成活性材料复合物的活性材料粒子之间形成导电网络。此外,通过在活性材料复合物的外表面上形成的第二导电材料,在活性材料复合物中也形成均匀的导电网

络。

[0093] 特别地,所述具有三维结构的电极可以具有5体积%~95体积%的孔隙率。当孔隙率在上述范围内时,可以容易地吸收电解质并适当地控制离子传输性,从而有助于改善电化学装置的性能。

[0094] 另外,当孔隙率满足上述范围时,不存在基于其体积的过小的电极装载量水平的问题,适当控制活性材料粒子与导电材料之间的距离以令人满意地形成导电网络,并且所述具有三维结构的电极能够容易地保持离子传导性。

[0095] 更具体地,所述具有三维结构的电极可以具有30体积%~90体积%的孔隙率。在这种情况下,所述具有三维结构的电极具有更高的离子传导性和改善的机械强度。

[0096] 此外,所述具有三维结构的电极的孔隙率可以通过活性材料粒子的直径或含量来控制,如下文所述。

[0097] 下文中,将对包含在所述具有三维结构的电极中的各种成分的含量进行详细描述。

[0098] 基于所述具有三维结构的电极中100重量份的活性材料粒子,所述具有三维结构的电极中的多孔无纺布的含量可以为5重量份~50重量份,特别是10重量份~40重量份,更特别是15重量份~30重量份。通过在上述范围内使用多孔无纺布代替金属集电器,可以增加电极的每单位重量的容量和每单位体积的容量。

[0099] 当无纺布的含量满足上述范围时,多孔无纺布充分发挥作为支撑体的作用。因此,可以保持所述具有三维结构的电极的结构。另外,因为活性材料粒子和导电材料以足够的量存在,所以可以防止电极电导率的降低。

[0100] 另外,当多孔无纺布的含量基于活性材料粒子的含量满足上述限定的范围时,可以提高电化学装置的容量和能量密度,并有助于提供所述具有三维结构的电极的上述限定的孔隙率。这是因为,活性材料粒子是所述具有三维结构的电极的成分中实质上有助于实现电化学装置的容量和能量密度的因素,并且所述具有三维结构的电极中活性材料粒子的含量是决定所述具有三维结构的电极的孔隙率的因素之一。

[0101] 基于100重量份的活性材料粒子,以与活性材料粒子组合的方式形成活性材料复合物的第一导电材料的含量可以为1重量份~50重量份,特别是5重量份~40重量份,更特别是10重量份~30重量份。

[0102] 当第一导电材料满足上述范围时,可以在活性材料粒子与第一导电材料之间容易地形成导电网络,以改善电极的寿命特性和输出特性,并且即使当活性材料经历体积膨胀时仍可保持导电网络。

[0103] 基于100重量份的活性材料粒子,第二导电材料的含量可以为0.1重量份~20重量份,特别是1重量份~15重量份,更特别是5重量份~10重量份。当第二导电材料的含量满足上述范围时,纺丝溶液可以在电极制造期间稳定地保持其分散状态。即使在电极发生物理变形时,也可以保持导电网络。关于这点,为了改善电极的物理性质,第二导电材料优选比第一导电材料具有更大的长宽比。

[0104] 当在不使用第二导电材料的条件下通过仅使用包含活性材料粒子和第一导电材料的活性材料复合物形成多孔无纺布和电极时,仅通过锁在活性材料复合物中的第一导电材料不可能在活性材料复合物之间赋予导电性。因为第二导电材料在与活性材料复合物的

外表面接触并与其互连的同时位于活性材料复合物之间的空间中,所以可以形成能够在活性材料复合物之间赋予导电性的均匀导电网络。

[0105] 基于100重量份的第一导电粒子,第二导电材料的含量可以为0.2重量份~2,000重量份,特别是2.5重量份~300重量份,更特别是10重量份~100重量份。当第二导电材料满足上述限定的范围时,可以通过导电网络中的均匀互连使电子传输最大化。

[0106] 所述聚合物纤维的平均直径可以为 $0.001\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$,特别是 $0.005\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更特别是 $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 。因为平均直径在上述限定的范围内的聚合物纤维形成三维集合体,所以可以容易地确保待用活性材料粒子和导电材料填充的空间。电极也可以具有均匀的多孔结构,以促进电极中电解质的吸收和离子的传输。

[0107] 另外,在上述限定的直径范围内,由聚合物纤维形成的支撑体可以具有适当控制的厚度。因此,可以确保待用活性材料复合物和第二导电材料填充的孔。还可以给支撑体提供具有足以用作支撑体的性能。特别地,聚合物纤维可以具有 $0.01\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 的平均直径。在这种情况下,可以最大化上述效果。

[0108] 活性材料粒子的平均直径可以为 $0.001\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,特别是 $0.001\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。平均直径在上述限定的范围内的活性材料粒子有助于将所述具有三维结构的电极的孔隙率控制在上述限定的范围内。另外,在如下所述的制造具有三维结构的电极的方法中,可以改善含有活性材料粒子的胶体溶液的分散性,并使双电纺丝工序中产生的问题最小化。结果,可以在具有三维结构的成品电极中均匀地形成孔。

[0109] 另外,当活性材料粒子的平均直径满足上述限定的范围时,用于制造电极的纺丝溶液保持其分散状态,并且在加工期间能够容易地处理粒子。

[0110] 所述具有三维结构的电极的每单位面积重量可以为 $0.001\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $1\text{g}/\text{cm}^2$,特别是 $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $0.1\text{g}/\text{cm}^2$,更特别是 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ~ $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。通过使所述具有三维结构的电极中的添加剂最小化并在避免使用金属集电器的同时使用多孔无纺布,改善了电极的每单位面积重量。结果,可以提高电极的能量密度和电化学装置的容量。

[0111] 同时,当所述具有三维结构的电极形成为单层时,其每单位面积的重量不能大于 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0112] 另外,在所述具有三维结构的电极中,多个电极可以形成多层结构。以这种方式,可以使包含活性材料复合物和第二导电材料的电极材料在所述具有三维结构的电极中的装载量最大化,由此提高电化学装置的容量和能量密度。

[0113] 特别地,具有三维结构的多层电极的(电极材料的)单位面积重量可以为 $0.002\text{g}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{g}/\text{cm}^2$,或 $0.005\text{g}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{g}/\text{cm}^2$,或 $0.007\text{g}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[0114] 独立于上述,所述具有三维结构的电极可以具有 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的厚度。在上述限定的范围内,随着电极厚度的增加,电极的能量密度会增加。

[0115] 通常,随着电极厚度的增加,电极沿厚度方向的电导率降低,导致电池的输出特性劣化。然而,在所述具有三维结构的电极的情况下,在上述厚度范围内,即使在厚度方向上,它仍保持良好的导电网络。

[0116] 下文中,将对所述具有三维结构的电极的各种成分进行描述。

[0117] 聚合物纤维没有特别限制,只要它们能够随机组装以形成多孔无纺布即可。然而,当形成聚合物纤维的聚合物是耐热聚合物时,有利的是确保了电极的热稳定性。

[0118] 特别地,形成所述聚合物纤维的聚合物可以是选自如下物质中的至少一种:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚醚酰亚胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、琼脂糖、藻酸盐、聚亚乙烯基六氟丙烯、聚氨酯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺和它们的衍生物。

[0119] 根据本发明的一个实施方案,多孔无纺布还可以包含选自如下物质中的至少一种:碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和碳纳米纤维。在这种情况下,可以提高多孔无纺布的强度和电导率。

[0120] 所述活性材料粒子可以是选自如下物质中的至少一种:上述的锂金属氧化物、氧化物、硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)、硫(S)以及它们的衍生物和组合。特别地,已知锂金属氧化物及其衍生物作为正极活性材料,因此使用它们的电极可以是正极。同时,已知氧化物、硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)、硫(S)和它们的衍生物作为负极活性材料,因此使用它们的电极可以是负极。

[0121] 另外,活性材料粒子可以用碳质化合物进行表面涂布。将省略其详细描述,这是因为它是本领域技术人员公知的。

[0122] 活性材料粒子中的锂金属氧化物可以是选自如下氧化物中的至少一种:锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物、锂钛氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂铁磷酸盐氧化物、锂钒磷酸盐氧化物、锂锰磷酸盐氧化物、锂锰硅酸盐氧化物、锂铁硅酸盐氧化物和它们的组合。

[0123] 换句话说,可以使用锂与选自如下中的金属的至少一种复合氧化物:钴、锰和它们的组合。特别地,可以使用由以下化学式中的任意一者表示的化合物。

[0124] $\text{Li}_{a-1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_{a-1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (其中 $0 \leq b \leq 0.5$ 且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 且 $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 且 $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnGbO}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 以及 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnSiO_4 、 LiFeSiO_4 。

[0125] 在上述化学式中,A是Ni、Co、Mn或它们的组合;R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土金属元素或它们的组合;D是O、F、S、P或它们的组合;E是Co、Mn或它们的组合;Z是F、S、P或它们的组合;G是Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V或它们的组合;Q是Ti、Mo、Mn或它们的组合;T是Cr、V、Fe、Sc、Y或它们的组合;且J是V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu或它们的组合。

[0126] 此外,活性材料粒子中的氧化物可以是选自如下氧化物中的至少一种:铁氧化物、钴氧化物、锡氧化物、钛氧化物、镍氧化物、锌氧化物、锰氧化物、硅氧化物、钒氧化物、铜氧

化物和它们的组合。

[0127] 换句话说,所述氧化物可以是选自如下氧化物中的至少一种: Fe_xO_y 、 Co_xO_y 、 S_nO_y 、 TiO_y 、 NiO 、 Mn_xO_y 、 Si_xO_y 、 V_xO_y 、 Cu_xO_y 和它们的组合(其中 $0.90 \leq x \leq 2.2$ 且 $0.9 \leq y \leq 6$)。

[0128] 特别地,在如下实例中,选择过锂化的氧化物($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$,OLO)作为活性材料粒子。

[0129] 同时,第一导电材料和第二导电材料没有特别限制,只要其能够形成导电网络即可,并且第一导电材料和第二导电材料可以使用单向(1D)或双向(2D)的碳、金属或导电聚合物复合物。

[0130] 例如,第一导电材料和第二导电材料可以是独立地选自如下物质中的至少一种:碳纳米管、银纳米线、镍纳米线、金纳米线、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺、以及它们的衍生物和组合。

[0131] 根据本发明的一个实施方案,第一导电材料和第二导电材料可以独立地选自:碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯和它们的混合物。此外,根据本发明的一个实施方案,除了碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、还原的氧化石墨烯或它们的混合物之外,第一导电材料和第二导电材料还可以包含银纳米线、镍纳米线、金纳米线、聚吡咯、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯胺、它们的衍生物或它们的混合物。

[0132] 所述碳纳米管可以采用多壁碳纳米管(MWCNT)等。

[0133] 下文中,将对所述具有三维结构的电极进行详细说明。

[0134] 所述具有三维结构的电极可以具有极性。在这种情况下,可以实现电解质的优异润湿性。

[0135] 所述具有三维结构的电极可以是选自正极和负极中的任何一种。

[0136] 所述具有三维结构的电极可以通过包括如下步骤的方法得到:将活性材料与第一导电材料合并以得到活性材料复合物;将聚合物溶解在溶剂中以得到聚合物溶液;将所述活性材料复合物和第二导电材料分散在分散介质中以得到胶体溶液;同时对所述聚合物溶液和所述胶体溶液进行纺丝以得到具有三维结构的纤维;以及对所述具有三维结构的纤维进行压缩。

[0137] 本文中,同时对聚合物溶液和胶体溶液进行纺丝以得到具有三维结构的纤维的步骤可以包括:形成包含多根聚合物纤维的无纺布;以及在形成孔的同时用活性材料粒子和导电材料均匀地填充聚合物纤维之间的空间。

[0138] 这是通过同时对聚合物溶液和胶体溶液二者进行纺丝来制造具有三维结构和上述优异特性的电极的方法。

[0139] 在上述步骤中,活性材料粒子可以是选自如下物质中的至少一种:锂金属氧化物、氧化物、硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)、硫(S)以及它们的衍生物和组合。

[0140] 特别地,所述方法通过如下来制造具有三维结构的电极:将含有活性材料复合物和第二导电材料的胶体溶液与聚合物溶液同时纺丝,使得可以通过用作支撑体的聚合物纤维形成互连的多孔网络,并且通过包含活性材料粒子的活性材料复合物和第二导电材料可以形成三维紧密堆积的超晶格。

[0141] 下文中,将详细说明用于制造具有三维结构的电极的方法。将省略与上述相同的描述。

[0142] 首先,同时对聚合物溶液和胶体溶液进行纺丝以形成具有三维结构的纤维。

[0143] 通过将聚合物溶解在溶剂中得到聚合物溶液,并且可以控制聚合物溶液中聚合物的含量以得到适合于特定类型聚合物的粘度。根据本发明的一个实施方案,基于聚合物溶液的总重量,聚合物的用量可以为5重量%~30重量%,特别是5重量%~25重量%,更特别是10重量%~20重量%。在上述范围内,可以通过聚合物溶液的喷雾形成多根聚合物纤维,从而形成多孔无纺布。

[0144] 另外,当聚合物溶液中的聚合物含量满足上述限定的范围时,可以抑制在通过其对聚合物溶液进行纺丝的喷嘴的末端处聚合物溶液的固化,从而促进聚合物溶液的纺丝。还可以均匀地对聚合物溶液进行纺丝,从而防止珠粒形成的问题。

[0145] 溶剂没有特别限制,只要其能够溶解所述聚合物即可。例如,溶剂可以是选自如下物质中的至少一种:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和它们的组合。

[0146] 纺丝方法没有特别限制,只要其能够同时对聚合物溶液和胶体溶液进行纺丝即可。例如,纺丝方法可以是选自如下方法中的任意一种:双电纺丝、双电喷雾、双喷雾和它们的组合。

[0147] 特别地,可以使用双电纺丝法,这是因为它有利于形成紧密堆积的超晶格和均匀的孔。

[0148] 另外,纺丝可以进行50分钟~24小时。在上述限定的时间范围内,可以形成所述具有三维结构的电极。特别地,随着纺丝时间的增加,可以改善所述具有三维结构的电极中活性材料粒子的装载水平。

[0149] 聚合物溶液和胶体溶液可以分别以2 μ L/min~15 μ L/min和30 μ L/min~150 μ L/min的速率进行纺丝。当各种溶液的纺丝速率满足上述限定的范围时,可以形成具有三维结构的电极。特别地,当胶体溶液的纺丝速率在上述范围内增加时,可以提高所述具有三维结构的电极中活性材料粒子的装载水平。

[0150] 然而,当聚合物溶液纺丝速率不满足上述限定的范围时,聚合物溶液不能均匀纺丝,从而不合需要地形成珠粒。另外,当胶体溶液的纺丝速率不满足上述范围时,胶体溶液不能均匀纺丝而是以大液滴的形式滴下。因此,需要将各种溶液的纺丝速率限定在上述限定的范围内。

[0151] 另外,当通过将活性材料粒子与第一导电材料合并来形成活性材料复合物时,可以使用粉碎系统将活性材料粒子与第一导电材料合并。粉碎系统的特别实例包括球磨机等。

[0152] 当形成活性材料粒子与第一导电材料的复合物时,可以添加粉碎溶剂和分散剂以形成均匀的复合物。

[0153] 分散剂可以是选自如下物质中的至少一种:聚亚乙烯基吡咯烷酮(polyvinylidene pyrrolidone)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)、聚苯乙烯磺酸酯以及它们的衍生物和组合。

[0154] 粉碎溶剂的特别实例包括水(去离子水等)、醇等。

[0155] 本文中,基于100重量份的活性材料粒子,分散剂的用量可以为0.01重量份~20重量份,特别是0.1重量份~10重量份,更特别是0.25重量份~5重量份。

[0156] 下文中,将对将活性材料复合物和第二导电材料分散到分散介质中以得到胶体溶液的步骤进行解释。

[0157] 在将活性材料粒子和第一导电材料一起粉碎的同时,形成活性材料复合物。换句话说,粉碎步骤包括:使活性材料粒子和第一导电材料彼此团聚以形成活性材料复合物;以及将形成的活性材料复合物和第二导电材料分散在分散介质中以得到胶体溶液。

[0158] 这旨在使活性材料复合物在胶体溶液中均匀分散,并且与限定活性材料复合物粒子的平均直径有关。特别地,当粉碎具有微米单位的平均直径的活性材料复合物粒子以使它们可以具有纳米单位的平均直径时,活性材料复合物容易均匀地分散在胶体溶液中。

[0159] 在胶体溶液中,所使用的活性材料复合物和第二导电材料的重量比为100:50,特别是100:30,更特别是100:15。

[0160] 当在上述限定的范围内使用第二导电材料时,可以在电极中提供导电网络并改善电化学装置的输出。限定上限和下限的原因与上述相同。

[0161] 胶体溶液可进一步包含分散剂,并且基于胶体溶液的总重量,分散剂的用量可以为0.001重量%~10重量%。

[0162] 当在上述限定的范围内使用分散剂时,可以促进活性材料粒子和导电材料在胶体溶液中的分散。还可以防止如下问题:由过量的分散剂引起的胶体溶液粘度过度增加,以及由过少量的分散剂引起的不能作为分散剂起作用。

[0163] 特别地,分散剂可以是选自如下物质中的至少一种:聚乙烯基吡咯烷酮、聚(3,4-二乙撑二氧噻吩)和它们的组合。

[0164] 分散介质没有特别限制,只要其能够分散活性材料粒子和导电材料即可。分散介质的特别实例包括选自如下物质中的任意一种:去离子水、异丙醇、丁醇、乙醇、己醇、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和它们的组合。

[0165] 在又一方面,提供了一种电化学装置,所述电化学装置包含:正极;负极;隔膜,所述隔膜设置在所述正极与所述负极之间;以及电解质,所述电解质注入正极、负极和隔膜,其中所述正极和所述负极中的至少一者是如上所述的具有三维结构的电极。

[0166] 通过使用上述具有三维结构的电极,电化学装置具有高的每单位重量或体积的容量、高能量密度和高输出特性。

[0167] 所述电化学装置可以是选自如下装置中的任意一种:锂二次电池、超级电容器、锂-硫电池、钠离子电池、锂-空气电池、锌-空气电池、铝-空气电池和镁离子电池。

[0168] 特别地,所述电化学装置可以是锂二次电池,其实施方案将在下文中进行描述。图3是说明根据本发明一个实施方案的包含所述具有三维纤维结构的电极的锂二次电池的示意图。

[0169] 参考图3,根据本发明一个实施方案的锂二次电池200包含:正极212;负极213;设置在正极212与负极213之间的隔膜210;以及注入正极212、负极213和隔膜210的电解质(未示出)。除了上述之外,电池壳220和用于封装电池壳220的封装构件240用作形成二次电池模块的主要元件。

[0170] 通常,锂二次电池200可以通过如下得到:在包含正极活性材料的正极212与包含负极活性材料的负极213之间插入隔膜210,将正极212、负极213和隔膜210引入电池壳220,向其中注入锂二次电池用电解质,并将电池壳220密封,使得隔膜210的孔可以填充有锂二

次电池用电解质。电池壳220可以具有各种形状,如圆柱形、棱柱形、硬币形和袋状形状。在圆柱形锂二次电池的情况下,正极212、负极213和隔膜210依次堆叠并螺旋卷绕,然后引入电池壳220以提供锂二次电池。

[0171] 锂二次电池的结构和制造锂二次电池的方法在本领域中是众所周知的,因此将省略其详细描述以避免不必要地使本发明复杂难懂。

[0172] 另外,电解质的特别实例包括:含有溶解在有机溶剂中的锂盐的非水电解质、聚合电解质、无机固体电解质、聚合电解质/无机固体电解质的复合物等。

[0173] 在非水电解质中,非水有机溶剂充当介质,通过所述介质能够输送参与电池的化学反应的离子。非水有机溶剂的特别实例包括碳酸酯、酯、醚、酮、醇或非质子溶剂。非水有机溶剂可以单独使用或组合使用。当组合使用一种或多种非水有机溶剂时,可以根据所需的电池性能适当地控制混合比。这对于本领域技术人员是容易理解的。

[0174] 溶解在非水有机溶剂中的锂盐充当电池中的锂离子源,以使得所述电池作为锂二次电池进行基本操作,并加速锂离子在正极与负极之间的传输。

[0175] 锂盐的典型实例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 各自为自然数)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸根合)硼酸锂; LiBOB)或它们的组合,且它们作为支持性电解质盐(supporting electrolyte salts)并入。在 $0.1\text{M}\sim 2.0\text{M}$ 的浓度下使用锂盐是适当的。在上述限定的范围内,电解质具有足够的导电性和粘度,以提供优异的电解质性能并有助于有效地传输锂离子。

[0176] 优选实施方案

[0177] 现在将对实施例和实验进行描述。如下实施例和实验仅用于说明目的,并非旨在限制本发明的范围。

[0178] 制造锂二次电池用电极和制造包含所述锂二次电池用电极的锂二次电池

[0179] 实施例1

[0180] 制备聚合物溶液

[0181] 首先,将聚丙烯腈(PAN)用作形成聚合物纤维的聚合物,并将N,N-二甲基甲酰胺用作溶解聚合物的溶剂。

[0182] 将聚丙烯腈(PAN)添加到N,N-二甲基甲酰胺中,以提供含有10重量%PAN的聚合物溶液。

[0183] 制备活性材料粒子/第一导电材料的活性材料复合物

[0184] 作为活性材料粒子,使用平均直径为 $5\mu\text{m}$ 的过锂氧化物(OL0) $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。将多壁碳纳米管(MWCNT)用作第一导电材料,并将去离子水用作粉碎溶剂。本文中,相对于100重量份的活性材料粒子,使用20重量份的第一导电材料。

[0185] 本文中,将1重量份作为分散剂的聚乙烯基吡咯烷酮引入到100重量份的粉碎溶剂中,并使用球磨机在500rpm下粉碎1小时,以得到包含与MWCNT均匀合并的 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 的活性材料复合物。

[0186] 制备胶体溶液

[0187] 另外,为了得到包含活性材料粒子/第一导电材料的活性材料复合物和第二导电材料的胶体溶液,使用多壁碳纳米管(MWCNT)作为第二导电材料,使用去离子水作为分散介

质,并使用异丙醇作为共溶剂。

[0188] 特别地,将先前形成的 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ /MWCNT活性材料复合物添加并分散在去离子水和异丙醇(去离子水:异丙醇的重量比=3:7)中,以得到含有5重量% $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ /MWCNT复合物的活性材料复合物溶液。

[0189] 然后,基于活性材料粒子($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$)的重量,以10重量%的量将第二导电材料添加到活性材料复合物溶液中,以得到其中活性材料复合物与碳纳米管一起分散的胶体溶液。本文中,基于胶体溶液的重量,以1重量%的量将作为分散剂的聚乙烯基吡咯烷酮添加到胶体溶液中。

[0190] 通过双电纺丝制造电极

[0191] 将聚合物溶液和胶体溶液引入电纺丝系统(可得自纳罗可公司(NanoNC)),并对于聚合物溶液以 $5\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率且对于胶体溶液以 $100\mu\text{L}/\text{min}$ 的速率同时纺丝(双电纺丝)240分钟,以得到具有三维结构的纤维,即多孔无纺布。

[0192] 通过使用辊压机(可得自凯佩恩特公司(KIPAE Ent.))对制得的多孔无纺布进行压缩,并使用水溶液进行洗涤工序,以除去作为分散剂的聚乙烯基吡咯烷酮溶液。以此方式,得到具有三维结构的电极,所述电极具有约 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的电极材料(包含活性材料复合物和第二导电材料)装载量并具有约 $30\mu\text{m}$ 的厚度。

[0193] 制造锂二次电池

[0194] 将上述具有三维结构的电极用作正极,以得到锂二次电池。

[0195] 特别地,使用锂金属作为负极,并使用聚乙烯(东燃公司(Tonen), $20\mu\text{m}$)作为隔膜。

[0196] 然后,将 LiPF_6 溶解在有机溶剂(碳酸亚乙酯(EC):碳酸二乙酯(DEC)=1:1(体积/体积))中至1M的浓度,由此提供非水电解质。

[0197] 使用得到的正极、负极和隔膜形成硬币型电池单体,并向其中引入非水电解质以得到硬币型锂二次电池。

[0198] 比较例1

[0199] 制造电极

[0200] 首先,将80重量份由实施例1制备的活性材料复合物($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ /MWCNT)、10重量份作为导电剂的炭黑和10重量份作为粘合剂聚合物的聚偏二氟乙烯(PVDF)添加到120重量份作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以提供正极混合物浆料。

[0201] 将正极混合物浆料涂布在作为正极集电器的铝箔上,然后干燥,以得到正极。然后,进行辊压以得到具有约 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 电极材料(包含活性材料复合物和第二导电材料)装载量的电极。

[0202] 制造锂二次电池

[0203] 除了使用上述电极作为正极之外,以与实施例1相同的方式得到了锂二次电池。

[0204] 比较例2

[0205] 除了在制备胶体溶液时单独使用活性材料粒子代替活性材料粒子/第一导电材料的活性材料复合物之外,以与实施例1相同的方式得到了电极和锂二次电池。

[0206] 比较例3

[0207] 除了单独使用 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 代替由实施例1制备的活性

材料复合物 ($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$) 之外, 以与比较例1相同的方式得到了电极和锂二次电池。

[0208] 锂二次电池用电极和含所述锂二次电池用电极的锂二次电池的评价

[0209] 试验例1: 对根据实施例1的活性材料/第一导电材料的活性材料复合物进行观察

[0210] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察纯的 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 粒子 (图1a) 和 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 复合物 (图1b和图1c)。通过将纯的 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 与10重量%的MWCNT合并, 然后粉碎, 得到根据实施例1的 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 复合物。本文中, 使用含有向其添加的聚乙烯基吡咯烷酮的去离子水作为粉碎溶剂。聚乙烯基吡咯烷酮起分散剂的作用以形成 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 粒子与MWCNT的均匀复合物 (图1b)。当不使用分散剂时, 没有形成复合物, 如图1c所示。

[0211] 特别地, 通过使用可得自天扬科学有限公司 (Taemyong Scientific Co.LTD) 的行星式磨机粉碎30分钟。

[0212] 试验例2: 对根据实施例1的电极进行观察

[0213] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察根据实施例1的电极的截面。将结果示于图4中。

[0214] 从图4能够看出, 在实施例1的情况下, 多孔无纺布中包含的多根聚合物纤维之间存在的大空间完美地填充有活性材料粒子 ($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$) 和碳纳米管, 所述活性材料粒子被所述碳纳米管包围, 并形成均匀的导电网络。

[0215] 另外, 从图4能够看出, 在根据实施例1的电极的截面上活性材料粒子也与碳纳米管均匀合并, 以在电极的厚度方向上形成导电网络。

[0216] 此外, 图5示出了根据实施例1的电极的外观。

[0217] 从图5能够看出, 尽管没有单独的粘合剂, 即使在电极弯曲时, 电极也能很好地保持其结构而不发生活性材料粒子的分离。

[0218] 试验例3: 电极表面电阻的比较

[0219] 为了彼此比较根据实施例1、比较例1、比较例2和比较例3的电极的表面电阻, 确定了电极的电导率。

[0220] 特别地, 通过用可得自达索尔工程公司 (Dasol Eng) 的4-探针尖端测量表面电阻来实施电导率的确定。将结果示于图6中。

[0221] 从图6能够看出, 与提供 $0.17\text{S}/\text{cm}$ 的电导率的比较例1相比, 实施例1显示 $7.55\text{S}/\text{cm}$ 的电导率, 这是比较例1的约44倍。特别地, 根据比较例2的具有类似结构的电极显示 $3.25\text{S}/\text{cm}$ 的电导率, 其与实施例1相比更低。同时, 与比较例3相比, 根据比较例1的电极显示改善的电导率。这表明, 一旦在活性材料复合物中形成导电网络, 即使在常规电极结构的情况下, 电导率也得到改善。因此, 能够看出, 根据实施例1的电极由于第一导电材料与活性材料形成活性材料复合物而在活性材料复合物中也具有导电网络, 因此显示高电导率。能够类推, 根据实施例1的电极能够在没有任何额外集电器的条件下用作电极, 并且与比较例1和2相比, 包含根据实施例1的电极的电池能够提供改善的输出特性。

[0222] 试验例4: 电极重复弯曲之后电阻变化的比较

[0223] 为了比较根据实施例1和比较例1的电极各自在重复弯曲后电阻的变化, 对电导率进行了测量。

[0224] 特别地,通过用UTM装置以20mm/s的速率对宽度为1cm且长度为5cm的各个电极重复弯曲300次,使得电极可以形成具有5mm半径的圆形,测量了电阻的变化。将结果示于图7中。在图7中,R是各个电极弯曲时的电阻值,且 R_0 是各个电极未弯曲时的电阻值。

[0225] 从图7能够看出,根据实施例1的电极显示很小的电阻变化,但根据比较例1的电极显示了电阻变化的逐渐增加。这表明,即使在电极弯曲时实施例1的均匀导电网络也得以保持,由此电极显示优异的性能和柔性。

[0226] 试验例5:电池性能的比较

[0227] 为了确定根据实施例1和比较例1~3的各种电池的性能,在将硬币型电池单体的放电电流倍率从0.2C增加到5C的同时,观察各个电池的放电容量。

[0228] 图8示出了根据实施例1和比较例1~3的各个锂二次电池用电极的每单位重量放电容量的结果。

[0229] 从图8能够看出,当与根据比较例1和2的锂二次电池相比时,根据实施例1的锂二次电池随着放电电流倍率的增加而显示更高的放电容量。这是因为在比较例1中炭黑不能充分且均匀地形成导电网络,并且用作粘合剂聚合物的聚偏二氟乙烯中断导电网络。

[0230] 同时,与根据比较例3的锂二次电池相比,根据比较例1的锂二次电池显示更高的放电容量。从上述结果能够看出,由活性材料粒子与第一导电材料的复合物形成的导电网络即使在常规的电极结构中也能够改善倍率放电特性。

[0231] 相反,根据实施例1的电极与根据比较例1的电极不同,不使用粘合剂聚合物,并且具有由碳纳米管形成的均匀的导电网络,由此与比较例1相比在锂二次电池运行期间显示更好的性能。另外,与使用金属集电器的比较例1不同,单独使用无纺布纤维作为支撑体并含有用于形成导电网络的碳纳米管的实施例1由于添加剂的减少而显示显著增加的每单位重量的放电容量。另外,与具有类似电极结构的比较例2相比,根据实施例1的电池借助于活性材料与第一导电材料的复合物而显示更改善的性能。这表明,与比较例1相比,所述锂二次电池在提供更高的输出、更高的容量和更高的能量密度的同时显示更低的重量。

[0232] 应当理解,本发明不应被解释为限于上述实施方案,而是可以以多种形式实现,并且根据该详细说明,在本发明范围内的各种变化和变体对于本领域技术人员将变得显而易见。因此,应理解,上述实施方案是非限制性的,并且仅以说明的方式给出。

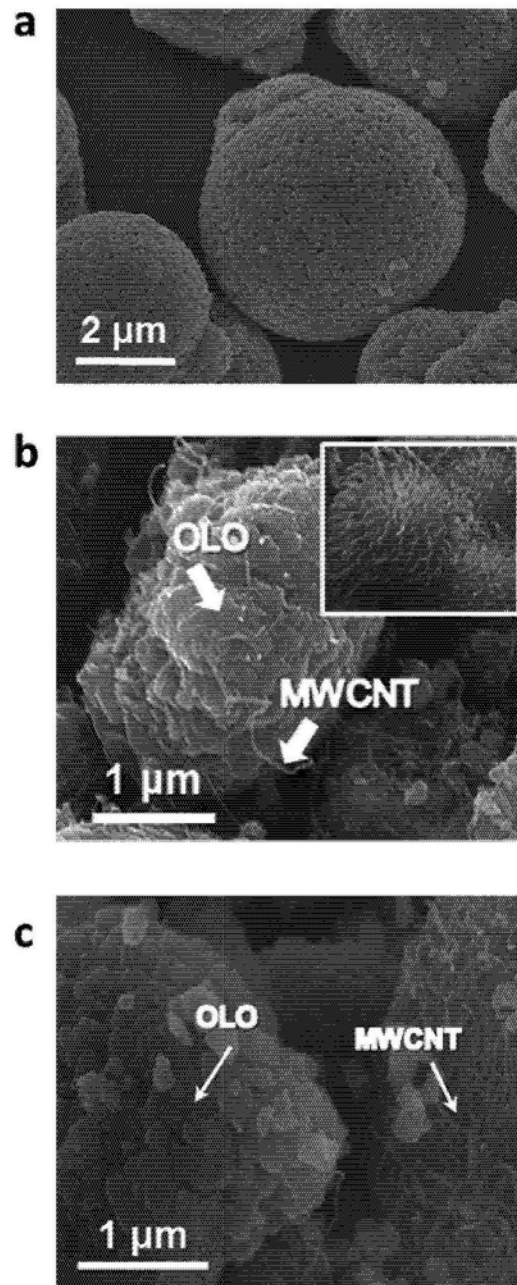


图1

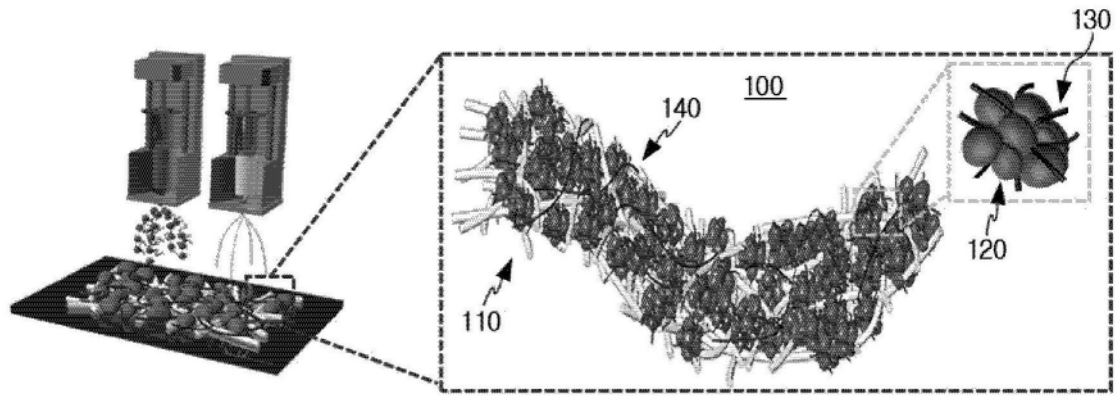


图2

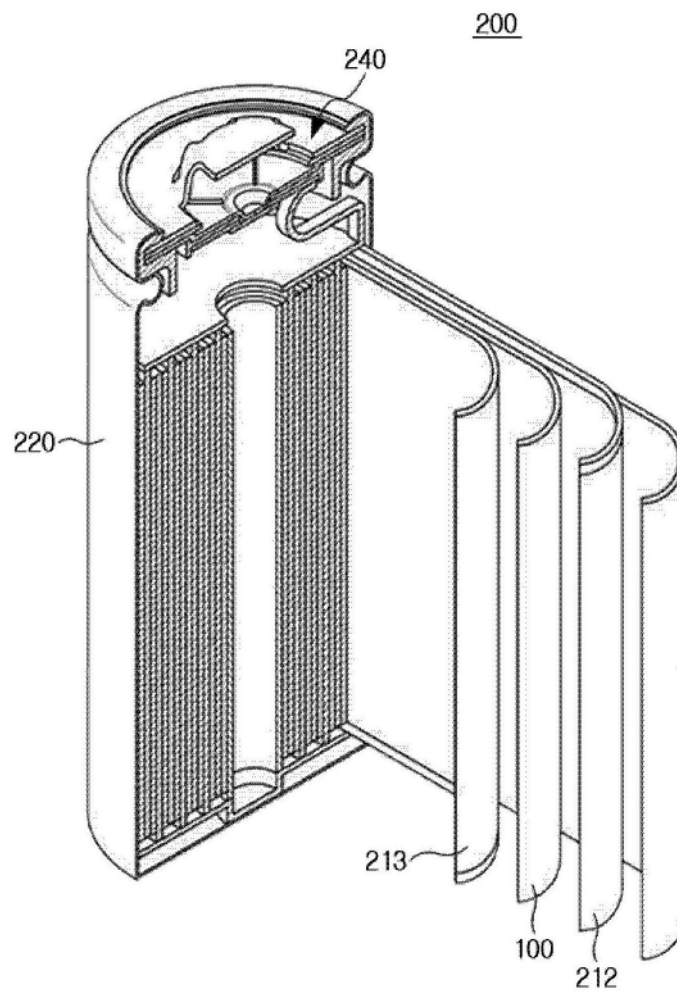


图3

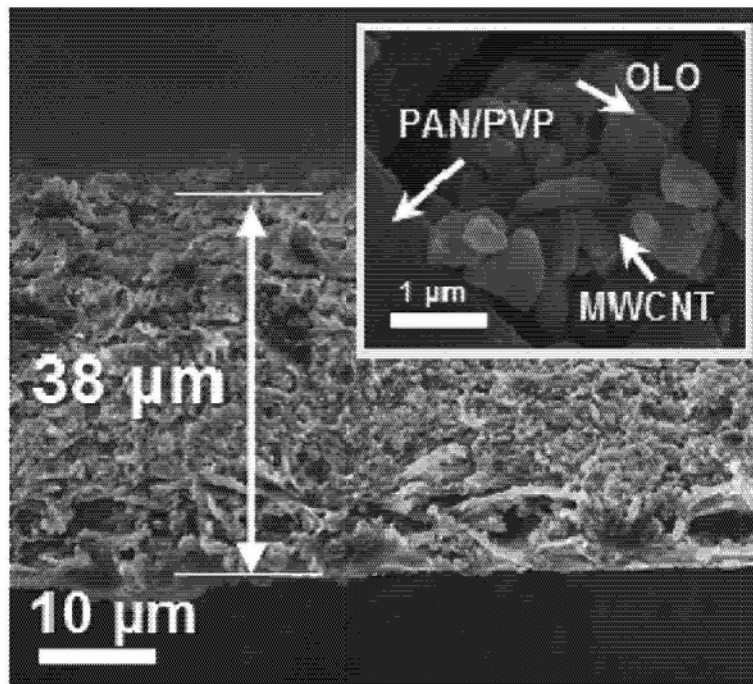


图4

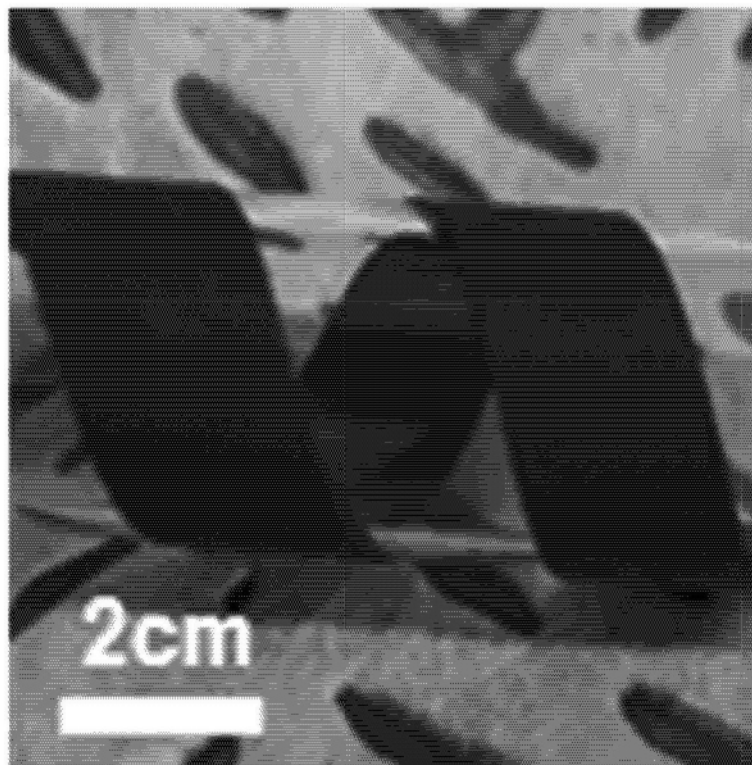


图5

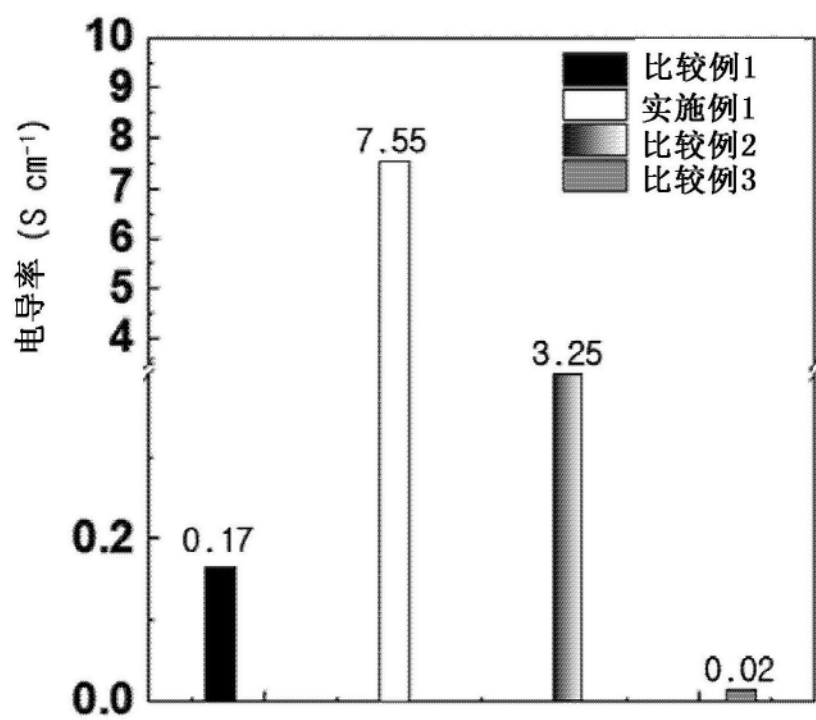


图6

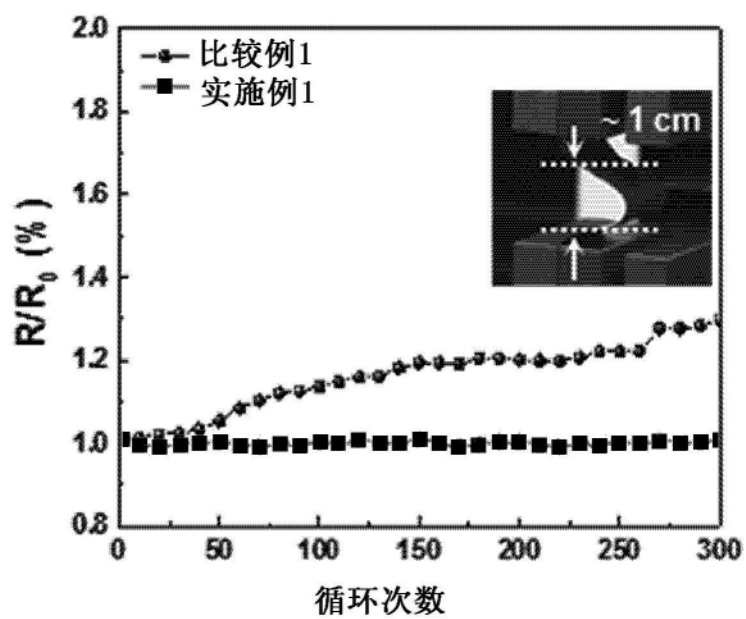


图7

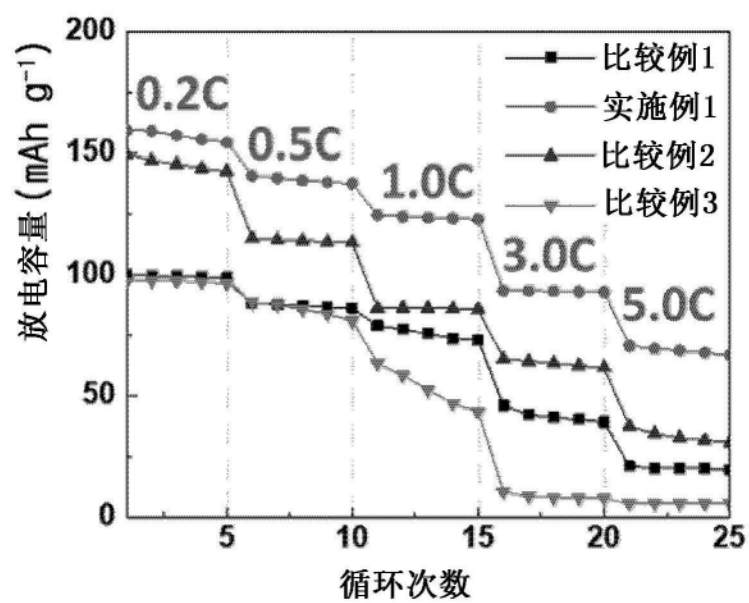


图8