



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103460463 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201180059520. 4

H01M 4/74 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 19

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2013. 06. 09

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/KR2011/007768 2011. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据  
W02012/050407 KO 2012. 04. 19

(71) 申请人 株式会社阳光  
地址 韩国釜山广域市

(72) 发明人 金权锡

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 吴俊

(51) Int. Cl.  
H01M 4/66 (2006. 01)  
H01M 4/02 (2006. 01)  
H01M 4/04 (2006. 01)

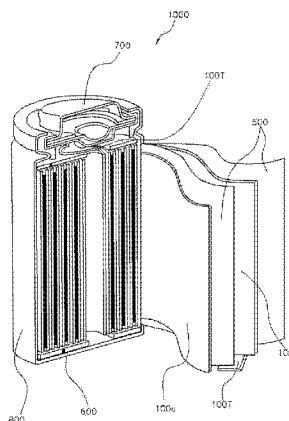
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

## (54) 发明名称

具有包含金属长纤维的电极结构的电池及其制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种具有利用金属长纤维的电极结构的电池及其制备方法。本发明的一实施例的电池具有包含如下的导电网络和第一电活性物质的电极结构：上述导电网络通过一个以上的金属长纤维之间的物理接触或者化学结合而形成；上述第一电活性物质粘结于上述导电网络。



1. 一种电池,其特征在于,具有包含如下的导电网络和第一电活性物质的电极结构:  
上述导电网络通过一个以上的金属长纤维之间的物理接触或者化学结合而形成;  
上述第一电活性物质粘结于上述导电网络。
2. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维具有随机排列并相互结合的无纺布结构。
3. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维中的部分金属长纤维或全部金属长纤维在表面上预涂敷有第二电活性物质。
4. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维由种类相互不同的两种以上的金属形成。
5. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述电极结构被进行热处理。
6. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述电极结构具有压接而成的板状结构,或者具有由上述板状结构通过折叠、卷绕、层压或者它们的组合变形而成的结构。
7. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维的厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 范围内。
8. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维的长度在 $5\text{mm}$ 至 $1000\text{mm}$ 范围内。
9. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述金属长纤维包含不锈钢、铝、镍、钛及铜或者它们的合金中的某一种或者它们的组合。
10. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,上述电活性物质包含一次电池用活性物质或者二次电池用活性物质。
11. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,还包含电解液,所述电解液渗入上述电活性物质层与导电网络之间的多个气孔之间。
12. 一种电池的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:  
形成第一长纤维层的步骤,所述第一长纤维层包含相互进行物理接触或化学结合的一个以上的可塑性金属长纤维;  
在上述第一长纤维层上形成电活性物质层的步骤;  
在上述电活性物质层上形成第二长纤维层的步骤,所述第二长纤维层包含相互进行物理接触或化学结合的一个以上的可塑性金属长纤维;以及  
形成上述第一长纤维层与上述第二长纤维层相互连接而成的导电网络,并在上述导电网络粘结用于形成上述电活性物质层的电活性物质的步骤。
13. 根据权利要求12所述的电池的制备方法,其特征在于,上述金属长纤维随机排列并相互结合。
14. 根据权利要求12所述的电池的制备方法,其特征在于,还包含以下步骤:对上述第一长纤维层和上述第二长纤维层进行压接,以使上述第一长纤维层和上述第二长纤维层相互进行物理接触或者化学结合。
15. 根据权利要求12或14所述的电池的制备方法,其特征在于,还包含以下步骤:在 $100^{\circ}\text{C}$ 至 $1200^{\circ}\text{C}$ 范围内对上述的各步骤的结果物进行热处理。
16. 根据权利要求12所述的电池的制备方法,其特征在于,上述金属长纤维中的至少一部分金属长纤维预涂敷有上述电活性物质。

17. 根据权利要求 12 所述的电池的制备方法,其特征在于,上述金属长纤维的厚度在  $1\ \mu\text{m}$  至  $200\ \mu\text{m}$  范围内。

18. 根据权利要求 12 所述的电池的制备方法,其特征在于,上述金属长纤维的长度在  $5\text{mm}$  至  $1000\text{mm}$  范围内。

19. 根据权利要求 12 所述的电池的制备方法,其特征在于,上述金属长纤维包含不锈钢、铝、镍、钛及铜或者它们的合金中的某一种或者它们的组合。

20. 根据权利要求 12 所述的电池的制备方法,其特征在于,还包含以下步骤:使电解液渗入上述电活性物质层与上述导电网络之间的多个气孔之间,其中,上述导电网络由第一长纤维层及第二长纤维层形成。

21. 一种电池的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

供给被分段化的多个金属长纤维的步骤;

供给粒子形态的电活性物质的步骤;

形成上述金属长纤维与上述电活性物质的混合组合物的步骤;以及

使上述混合物固化的步骤。

22. 根据权利要求 21 所述的电池的制备方法,其特征在于,在上述形成上述金属长纤维与上述电活性物质的混合组合物的步骤中,上述混合物还包含结合剂及导电剂中的一种或者两种。

23. 根据权利要求 21 所述的电池的制备方法,其特征在于,还包含对上述混合物进行热处理的步骤。

## 具有包含金属长纤维的电极结构的电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池技术,更详细地,涉及具有利用金属长纤维的电极结构的电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 有关电池产业,随着最近半导体制备技术及通信技术的发达,关于便携式电子装置产业正在膨胀,并随着环境保护意识和资源枯竭带来的替代能源的开发需求,而进行活跃的研究。作为代表性的电池,锂一次电池相比以往的水溶液类电池电压高且能源密度高,因而在小型化及轻量化方面容易实现,从而广范适用。这样的锂一次电池主要用于便携式电子装置的主电源或者备用电源。

[0003] 二次电池是利用可逆性优秀的电极材料而可以充放电的电池。上述二次电池从外观上区分为圆筒型和方型,根据阳极及阴极物质区分为镍氢(Ni-MH)电池、锂(Li)电池、锂离子(Li-ion)电池等。这样的二次电池从如手机、笔记本电脑、移动式播放器一样的小型电池到电动汽车用电池、使用于混合动力汽车的中大型电池其适用领域正在逐渐扩大。这些电池不仅需要轻量且能源密度高,而且需要优秀的充放电速度、充放电效率及循环特性,还需要稳定性和经济性。

### 发明内容

[0004] 技术问题

[0005] 因此,本发明所要解决的技术目的在于,提供如下的具有电极结构的电池:不仅能源密度高,而且充放电效率、充放电速度及循环特性优秀,进而形状变化和容量调节容易。

[0006] 本发明所要解决的再一技术目的在于,提供具有上述优点的电池的制备方法。

[0007] 解决问题的手段

[0008] 为了达成上述技术目的,本发明的一实施例的电池包含:导电网络,通过一个以上的金属长纤维之间的物理接触或者化学结合而形成;以及第一电活性物质,粘结于上述导电网络。

[0009] 在一些实施例中,上述金属长纤维也可以具有随机排列并相互结合的无纺布结构。并且,上述金属长纤维中至少一部分金属长纤维可在表面上预涂敷第二电活性物质。并且,上述金属长纤维也可以由种类相互不同的两种以上的金属形成。

[0010] 在一些实施例中,上述电极结构可以在100°C至1200°C范围内被进行热处理。并且,上述电极结构具有压接而成的板状结构,或者还可以具有上述板状结构通过折叠、卷绕、层压或者它们的组合变形而成的结构。

[0011] 上述金属长纤维的厚度在1 $\mu$ m至200 $\mu$ m范围内,上述金属长纤维的长度在5mm至1000mm范围内。上述金属长纤维可以包含不锈钢、铝、镍、钛及铜或者它们的合金中的某一种或者它们的组合。

[0012] 为了达成上述再一技术目的,形成第一长纤维层的步骤,所述第一长纤维层包含

相互进行物理接触或化学结合的一个以上的金属长纤维；在上述第一长纤维层上形成电活性物质层的步骤；以及在上述电活性物质层上形成第二长纤维层的步骤，所述第二长纤维层包含相互进行物理接触或化学结合的一个以上的金属长纤维。

[0013] 上述金属长纤维可以随机排列并相互结合。在一些实施例中，还可以执行以下步骤：对上述第一长纤维层和上述第二长纤维层进行压接，以使上述第一长纤维层与上述第二纤维层相互进行物理接触或者化学结合。并且，还可以执行以下步骤：在 100℃ 至 1200℃ 范围内对上述的各步骤的结果物进行热处理。

[0014] 为了达成上述再一技术目的的本发明再一实施例的电池的制备方法包含以下步骤：供给被分段化的多个金属长纤维的步骤；供给粒子形态的电活性物质的步骤；形成上述金属长纤维和上述电活性物质的混合组合物的步骤；以及使上述混合物固化的步骤。

[0015] 在上述形成上述金属长纤维和上述电活性物质的混合物物的步骤中，上述混合物物还可以包含结合剂及导电剂中的一种或者两种。并且，在一些实施例中，还可以执行对上述混合物物进行热处理的步骤。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明的实施例，利用既具有金属的优秀的机械特性及热特性又兼备纤维的可加工性及组织性的金属长纤维来形成电极结构，从而减少集电结构与电活性物质之间的接触电阻并增加接触面积，而能够提高电池的能源密度，改善充放电速度、充放电效率及电池的循环特性。

[0018] 并且，由于多个金属长纤维的导电网络形成适当的气孔，不仅电解质的浸渍工序容易，还能够灵活应对随着形状变形和电池的充放电而发生的体积变化，并且由于可以进行热处理，因而电池的制备工序简单，能够显著改善电池的寿命。

## 附图说明

[0019] 图 1 及图 2 表示本发明多种实施例的电极结构。

[0020] 图 3a 至图 3d 是依次表示本发明的一实施例的电极结构的制备方法的图。

[0021] 图 4a 及图 4b 是表示本发明的其他实施例的电极结构的剖视图。

[0022] 图 5 是表示利用本发明的一实施例的电极结构的电池的分解图。

## 具体实施方式

[0023] 下面，参照附图，对本发明的优选实施例进行详细说明。

[0024] 本发明的多个实施例是为了向本发明所属技术领域的普通技术人员更加完整地说明本发明而提供的，以下实施例可以变形为多种不同形态，且本发明的范围并不局限于以下实施例。反而，这些实施例使本公开更加充实且完整，是为了将本发明的思想完整地传达给本发明所属技术领域的普通技术人员而提供的。

[0025] 并且，在以下的附图中，各层的厚度或尺寸有所放大，以确保说明的便利及明确性，在附图中相同附图标记表示相同的组成部分。如在本说明书中使用，术语“和 / 或”包含所列出的相应项目中的某一种及一种以上的所有组合。

[0026] 在本说明书中使用的术语是为了说明特定实施例而使用的，并不用于限制本发

明。如在说明书中使用的单数形态只要文脉上未明确指出其他情况,可以包含复数的形态。并且,在本说明书中使用的“包含(comprise)”和/或“包含的(comprising)”是用于特定提及的多种形状、数字、步骤、动作、部件、器件和/或这些组合的存在,但并不排除一种以上的其他形状、数字、动作、部件、器件和/或多个组合的存在或者附加。

[0027] 在本说明书中,第一、第二等术语是为了说明多种部件、零件、区域、层和/或部分而使用的,但是,这些部件、零件、区域、层和/或部分不局限于这些术语是显而易见的。这些术语仅仅是为了使一个部件、零件、区域、层或部分区别于其他区域、层或部分而使用的。因此,以下将详细说明的第一部件、零件、区域、层或部分不脱离本发明的要旨也可以指称第二部件、零件、区域、层或部分。

[0028] 在本说明书中使用的金属长纤维是由如不锈钢、铝、镍、钛及铜或者它们的合金一样的金属纤维化而成的,例如,上述金属长纤维是指直径为几 $\mu\text{m}$ 至几十 $\mu\text{m}$ 且长度为几十 $\mu\text{m}$ 以上的金属丝。上述金属长纤维具有金属具有的耐热性、可塑性及导电性,同时具有纤维特有的可以进行织造及无纺布加工工序的优点,本发明涉及将这样的金属长纤维的优点适用于电池的电极结构的多个特征及优点。

[0029] 上述金属长纤维可通过如下方法制备而成,即,在容器内使金属或者合金维持熔液状态,利用如压缩气体或活塞一样的加压装置通过容器的注射孔向大气中喷出上述熔液,并进行快速冷却使其凝固,从而制备出金属长纤维。或者,多个金属长纤维可以通过公知的集束拉拔法制备而成。控制上述注射孔的数量、尺寸和/或注射的熔融金属的喷射,从而可以控制多个金属长纤维的厚度、均匀度、如无纺布一样的组织及其纵横比。构成本发明的电池的多个金属长纤维不仅包含通过上述制备方法制备而成的多个金属长纤维,而且还可以包含通过其他公知的制备方法制备而成的多个金属长纤维,并且本发明并不局限于此。

[0030] 在本说明书中使用的术语“分离膜”包含使用和上述分离膜的亲和性小的液体电解质的液体电解质电池一般通用的分离膜。并且,在本说明书中使用的“分离膜”包含因电解质紧紧束缚于分离膜而被认为电解质和分离膜相同的全固态固体聚合物电解质和/或凝胶固体聚合物电解质。因此,上述分离膜应根据在本说明书中定义的内容来定义其意思。

[0031] 图1及图2表示本发明的多种实施例的电极结构100、200。

[0032] 参照图1,电极结构100包含一个以上的金属长纤维10及电活性物质20。多个金属长纤维10可以根据金属的软性及电性而具有可塑性。并且,金属长纤维10可被分段化而成为多个,以具有适当的长度。在本发明的多个实施例中,金属长纤维10的长度及数量可以根据电池的尺寸及容量而适当选择。例如,多个金属长纤维10可以具有 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 范围内的厚度,具有 $5\text{mm}$ 至 $1000\text{mm}$ 范围内的长度,从而具有 $25$ 至 $10^6$ 的纵横比。并且,图1及图2表示的多个金属长纤维10的形状大体上呈直线和弯曲的形态,但是作为本发明的再一实施例,多个金属长纤维10可以被成型为具有如卷卷的形状或者螺旋模样一样的其他规则或不规则的形状。

[0033] 多个金属长纤维10相互通过物理接触或者化学结合来进行电连接,从而形成一个导电网络。在一些实施例中,如图所示,多个金属长纤维10可以具有随机排列并相互结合的无纺布结构。一个以上的金属长纤维10经弯曲或折弯而相互缠在一起,从而形成具有气孔(porosity)的同时从机械上坚固的低电阻的导电网络。多个金属长纤维10可以根据

需要分别由种类相互不同的两种以上的金属形成,可通过如热处理一样的追加工序形成它们之间的金属间化合物(intermetallic compound),由此达到上述化学结合,其结果也可以形成机械性强化的导电网络。

[0034] 电活性物质 20 可以机械性地粘结于上述导电网络内。可以适当调节多个金属长纤维 10 所形成的气孔的尺寸及气孔率,以使电活性物质 20 紧紧束缚于导电网络。上述气孔的尺寸及气孔率的调节,可以通过在整体电极结构 10 内调节多个金属长纤维 10 与电活性物质 20 的混合重量比来执行。

[0035] 电极结构 100 内的多个金属长纤维 10 的混合重量比可以根据增加多个金属长纤维 10 的数量或长度来调节。或者,如下所述,可利用多个金属长纤维 10 的可塑性,利用如压辊的加压器来机械性地压缩多个金属长纤维 10 与电活性物质 20 的混合物,从而适当地调节电极结构 100 内的气孔的尺寸及气孔率。这样的机械性压缩工序,用于获得无纺布结构的电极结构,从机械上使导电网络坚固,同时使电活性物质 20 紧紧束缚于上述导电网络,并增加电池的能源密度。

[0036] 电活性物质 20 可以根据电极结构的极性和判断是一次电池还是二次电池来适当选择。例如,正极(cathode)用电活性物质可以选自包含具有锂、镍、钴、铬、镁、镱、钒、镧、铈、铁、镉、铅和 / 或锰在内的二元金属以上的氧化物(oxide)、磷酸盐(phosphate)、硫化物(sulfide)、氟化物(fluoride)或者它们的组合。但是,这是例示性的,上述正极用电活性物质可以由其他硫族化合物形成。优选地,正极型电活性物质包含适合于锂二次电池的钴、铜、镍、锰中的两种以上,可以是包含从由 O、F、S、P 及它们的组合组成的组中选择的一种以上的非金属元素在内的三元类以上的锂化合物。

[0037] 负极(anode)用电活性物质例如可以是如低结晶碳或者高结晶碳的碳类材料。上述低结晶性碳例如可以是软碳(soft carbon)或者硬碳(hard carbon)。上述高结晶性碳例如可以是如天然石墨、集石墨(Kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相炭微球(meso-carbon microbeads)、中间相沥青(Mesophase pitches)、石油或者煤炭类焦炭(petroleum or coal tar pitch derived cokes)一样的高温塑性碳。

[0038] 但是,以上列举的活性物质的材料是例示性的,本发明并不局限于此。上述负极用电活性物质还可以包含具有高容量的锂离子吸附及放出能力的材料,诸如,如硅、锗、锡、铅、铋、铟、锌、铝、铁及镉一样的单元子类、这些金属间化合物或者氧化物类材料。并且,在再一实施例中,上述负极用电活性物质可以包含适于 NaS 电池的钠或者其他氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物及碲化物中的至少某一种。

[0039] 上述电活性物质可以是具有 0.1  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$  的尺寸的粒子。优选地,电活性物质 20 可以具有 5  $\mu\text{m}$  至 15  $\mu\text{m}$  的尺寸。但是,这仅仅是例示性的,可以根据电池的要求特性而适当选择。

[0040] 在一些实施例中,如图 2 所示,电活性物质 20 例如不是如石墨粒子一样的碳系列物质的情况下,电极结构 200 还可以包含与电活性物质 20 一同粘结于导电网络内的导电剂 25。相对于与电活性物质的混合总量,可添加约 4% 至 15% 的重量比的导电剂 25。导电剂 25 例如可以是如碳黑、超微石墨粒子、乙炔黑一样的精碳(fine carbon)、纳米金属粒子糊剂或氧化铟锡(ITO, indium tin oxide)糊剂。

[0041] 根据需要,电极结构 100、200 还可以与电活性物质 20 及导电剂 25 一同包含适当的粘结剂(亦称结合剂,未图示)。上述结合剂例如可以是如聚偏氟乙烯共聚六氟丙烯(PVDF-co-HFP)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)、丁苯橡胶(styrenebutadiene rubber, SBR)及乙烯-丙烯-二烯炔共聚物(ethylene-propylene-diene copolymer, EPDM)一样的聚合物类材料。根据需要,上述结合剂也可以是具有导电性的其他聚合物类材料、石油沥青、煤焦油,本发明并不局限于此。

[0042] 如下所述,粘结于上述导电网络的电活性物质 20 可以通过热处理来形成烧结体,在此情况下,电活性物质 20 更加紧紧地与多个金属长纤维 10 结合,由此电池的能源密度可更加增加。

[0043] 多个金属长纤维 10 可以包含如不锈钢、铝、镍、钛及铜或者它们的合金一样的金属。例如,负极(阳极)的情况下,多个金属长纤维 10 可以是铝或其合金,正极(阴极)的情况下,多个金属长纤维 10 可以是铜、不锈钢、镍或者它们的合金。在一个电池中,负极电极和正极电极都由上述的电极结构 100、200 形成,或者也可以仅对负极电极和正极电极中的某一种电极选择性地供给上述的电极结构 100、200。

[0044] 一般,就二次电池而言,在充放电循环期间,会发生电活性物质 20 的体积变化。例如,就锂离子电池而言,用于形成高容量的正极的电活性物质在锂化反应(lithiation)时可进行 100% 以上的体积膨胀。因此,在电化学性循环期间,经历充放电的正极反复膨胀和收缩,从而可以导致正极的龟裂。上述龟裂现象致使电活性物质不再与集电体进行电接触,从而导致电池不能继续充放电或者引发稳定性问题。但是,根据本发明的实施例,在包含金属长纤维 10 的正极中,多个金属长纤维 10 可随着电活性物质 20 的体积的变化而伸缩,因而不产生龟裂现象。并且,由多个金属长纤维 10 和电活性物质 20 形成的气孔也可以缓冲随着充放电发生的电活性物质 20 的体积变化。

[0045] 由于这样的相对于体积变化的缓冲性,根据本发明的实施例,可以使用作为用于代替石油焦炭(petroleum coke carbon)或石墨(graphite)的新一代高效率锂嵌入(intercalation)物质的、包含如硅(Si)、铋(Bi)、锡(Sn)、铝(Al)或者它们的合金一样的高容量、高体积变化量的金属类或者这些金属间化合物的电活性物质。

[0046] 最近,为了应对充放电时的正极的体积变化引起的电极的龟裂现象,提出对体积变化和龟裂机制不太脆弱的纳米级结构,例如,如纳米线、纳米管或纳米棒一样的电极结构,这些结构仅仅适合应用于本质上尺寸小的电池结构,最终难以适用于需要大体积的高容量电池,而且还需要催化反应等复杂的制备工序。并且,为了在纳米级的电极涂敷电活性物质,而伴随着如真空蒸敷工序一样的困难的工序。但是,根据本发明的实施例,利用在机械及电性上具有金属的优点的同时具有如纤维的特性的金属长纤维,从而不仅能够供给体积比较大的高容量及中大型电池,而且具有通过如下所述的层压或者混合工序能够以低费用制备电池的优点。

[0047] 并且,如上所述,多个金属长纤维 10 不仅具有机械强度,而且由于高导电性和高熔点,而具有热稳定性,因此不仅具有优秀的集电效果,而且可以进行电活性物质 20 的烧结工序,由此能够提高如能源密度的电池特性。本领域的技术人员从上述本发明的诸多优



点可以了解到,在汽车的起动、照明及点火(starting、lighting and ignition, SLI)用电池或者如电动汽车及混合动力汽车的驱动用电池或者如用于绿色能源存储的固定型电池等大容量且需要高充放电速度的电池的应用中更有效。

[0048] 虽未图示,但在一些实施例中,可以在多个金属长纤维 10 的表面上预涂敷(pre-coating)电活性物质。为此,可将适当的电活性物质的粉末、导电剂及粘结剂的混合物分散于适当的溶剂之后,将其结果物涂敷于金属长纤维 10 上,并通过干燥工序来除去上述溶剂,从而制备出涂敷有上述电活性物质的金属长纤维。在使用预涂敷有电活性物质的金属长纤维 10 的情况下,适用液状电解液,可以防止上述电解液致使金属长纤维 10 腐蚀。用于预涂敷的电活性物质可以是与周围的电活性物质 20 相同的活性物质,或者可以是与周围的电活性物质 20 具有化学亲和度的其他种类的活性物质。并且,为了防止电解液的侵蚀,预涂敷层也可以是具有耐蚀性的其他金属或者金属氧化物涂敷体。

[0049] 图 3a 至图 3d 是依次表示本发明的一实施例的电极结构的制备方法的图。

[0050] 参照图 3a,形成包含一个以上的可塑性金属长纤维 10 的第一长纤维层  $10L_1$ 。例如,可以在适当的支撑平面上随机展开多个金属长纤维 10 来形成第一长纤维层  $10L_1$ 。第一长纤维层  $10L_1$  可以具有多个金属长纤维 10 的单层或者多层程度的厚度。第一长纤维层  $10L_1$  内的多个金属长纤维 10 可重叠而相互进行物理接触,选择性地,也可以通过适当的热处理来进行化学结合。例如,上述热处理可以在  $100^{\circ}\text{C}$  至  $1200^{\circ}\text{C}$  条件下执行。在一些实施例中,也可以使用均匀地预涂敷有电活性物质的多个金属长纤维 10 来形成第一长纤维层  $10L_1$ 。

[0051] 参照图 3b,在第一长纤维层  $10L_1$  上形成电活性物质层 20L。可以通过在第一长纤维层  $10L_1$  上涂敷电活性物质 20 来获得电活性物质层 20L。电活性物质层 20 的涂敷可如下地进行:利用适当的溶剂来将具有规定粘度的糊剂或者料浆(slurry)或者电活性物质分散液以适当的厚度涂敷或喷撒在第一长纤维层  $10L_1$  上。

[0052] 在一些实施例中,上述电活性物质还可以包含上述导电剂和/或结合剂。在这种情况下,上述电活性物质能够以将这些电活性物质混合而成的糊剂或者料浆的形态涂敷于第一长纤维层  $10L_1$  上。上述糊剂或者料浆可以从 80 重量%~98 重量%的相应活性物质、1 重量%~10 重量%的结合剂及 1 重量%~10 重量%的导电剂的范围适当选择,来使总量成为 100 重量%。

[0053] 参照图 3c,在电活性物质层 20L 上形成第二长纤维层  $10L_2$ 。与第一长纤维层  $10L_1$  类似,例如,可以在电活性物质层 20L 的表面上预涂敷多个金属长纤维 10 来形成第二长纤维层  $10L_2$ 。第二长纤维层  $10L_2$  可以具有多个金属长纤维 10 的单层或者多层程度的厚度。第二长纤维层  $10L_2$  内的多个金属长纤维 10 可重叠而相互进行物理接触,选择性地,可以通过适当的热处理来进行化学结合。

[0054] 在一些实施例中,在形成第二长纤维层  $10L_2$  之前,也可以使用预涂敷有适当的电活性物质的多个金属长纤维 10 来形成第二长纤维层  $10L_2$ 。

[0055] 在一些实施例中,可以参照图 3a 至图 3c 来反复执行如上所述的多个工序。例如,如图 3d 所示,可以交替层压多个长纤维层  $10L_1$ 、 $10L_2$ 、 $10L_3$  和多个电活性物质层  $20L_1$ 、 $20L_2$ 。在图 3d 中示出的是 3 个长纤维层  $10L_1$ 、 $10L_2$ 、 $10L_3$  和 2 个电活性物质层  $20L_1$ 、 $20L_2$  交替层压的情况,但这仅仅是例示性的,本发明并不局限于此。例如,如图 3c 所示,也可以由 2 个长纤维层和 1 个电活性物质层交替层压,也可以由 4 个以上的长纤维层和 3 个以上的电活性

物质层交替层压。

[0056] 如上所述,层压多个长纤维层和电活性物质层而形成结构体 300 之后,执行利用如压辊的加压器来压接上述结构体的工序。如图 3d 所示,可以按箭头方向加压结构体 300 的表面来进行压接,由此,属于相邻的多个长纤维层,例如第一长纤维层  $10L_1$  和第二长纤维层  $10L_2$  以及第二长纤维层  $10L_2$  和第三长纤维层  $10L_3$  的长纤维与其他层的长纤维相互缠在一起并进行物理接触,从而可以形成导电网络。在一些实施例中,在上述加压工序期间,对层压的结构体 300 进行加热,从而可以引导相互属于不同层的长纤维相互进行化学结合。

[0057] 如此,属于某长纤维层内的多个金属长纤维 10 与属于其他相邻的长纤维层的多个金属长纤维 10 进行物理接触和 / 或化学结合,从而形成导电网络,电活性物质 20 粘结于上述导电网络,而结构体 300 如图 1 及图 2 所示,具有粘结有电活性物质的多个金属长纤维 10 的无纺布结构(参照 100 或者 200)。在一些实施例中,如此制备的电极结构可以具有通过压接具有规定厚度的板状结构。并且,根据需要,也可以执行如加热、紫外线照射或者自然干燥一样的适当的固化工序。

[0058] 选择性地,执行上述压接工序之后,可以在  $100^{\circ}\text{C}$  至  $1200^{\circ}\text{C}$  范围内对其结果物进行热处理。在进行上述热处理期间,电活性物质 20 在用于形成导电网络的多个长纤维 10 内烧结,从而可以更加紧紧地粘结于上述导电网络。此后,可以使电解液 30 (参照图 1) 渗入电极结构内的导电网络之间的多个气孔之间,来激活电极。

[0059] 与图 3a 至图 3d 所示的实施例不同,可以将以规定长度被分段化的多个金属长纤维与粒子形态的电活性物质掺在一起,并进行混合来制备电极组合物。电活性物质能够以糊剂(paste)或者料浆(slurry)形态供给。并且,还可以在电极组合物内添加结合剂和 / 或导电剂。此后,借助如自然干燥、热固化或者紫外线照射的多种方法来使电极组合物固化,从而还可以获得由多个金属长纤维随机形成的导电网络及粘结于此的电极结构 100、200。根据需要,可以为了电活性物质的烧结而进行热处理。此后,在电极结构 100、200 的单面,可以使得用于与外部电极端子进行电连接的导电头(tap)或者引线(lead)与电极结构 100、200 直接结合。

[0060] 图 4a 及图 4b 是表示本发明的再一实施例的多个电极结构 400A、400B 的剖视图。

[0061] 参照图 4a 及图 4b,在通过上述制备方法获得的无纺布结构的电极结构 100 或 200 的单面附加集电层 CL,从而可以获得再一实施例的电极结构 400A、400B。无纺布结构的电极结构 100、200 内的多个金属长纤维 10 (参照图 1)可以起到集电体的功能,但是,例如,在电池组装工序中,还可以另行敷设单独的集电层 CL,以减少多个金属长纤维 10 与电极头或者引线的接触电阻。

[0062] 如图 4a 所示,集电层 CL 可以利用导电性粘合层 AL,例如,可以利用金属糊剂来与无纺布结构的电极结构 100 粘合。或者,如图 4b 所示,集电层 CL 还可以借助无纺布结构的电极结构 100 与集电层 CL 之间的化学结合或者基于固溶得到的反应层或者粘结层 BL 来与电极结构 200 相结合。集电层 CL 可以是如不锈钢、铝及铜的薄的金属箔。

[0063] 图 5 是表示利用本发明的一实施例的电极结构的电池 1000 的分解图。

[0064] 参照图 5,作为电池 1000 例示的是一般的圆筒型电池。为了增加电池反应面积,上述的负极及正极的各电极结构 100a、100b 可以具有交替相互缠绕的结构。在多个电极结构 100a、100b 的一端部可以分别结合导电头 100T。为了使极性相互不同的的多个电极结构

100A、100b 之间绝缘,可以在多个电极结构 100a、100b 之间配置分离膜(separator) 500。

[0065] 分离膜 500 例如可以是聚合物类微细多孔膜、纺布、无纺布、陶瓷、全固态固体高分子电解质膜、凝胶固体高分子电解质膜或者它们的组合。上述全固态固体高分子电解质膜例如可以包含直链聚合物材料或者交联聚合物材料。上述凝胶高分子电解质膜例如可以是包含盐的含有增塑剂的聚合物、含有填充剂的聚合物或者纯聚合物中的某一种或者它们的组合。上述固体电解质层例如可以包含具有聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚砜、聚氨酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚丁二烯、纤维素、羟甲基纤维素、尼龙、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、偏氟乙烯和三氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯和四氟乙烯的共聚物、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚乙酸乙烯酯及聚乙烯醇中的某一种或者它们的组合的高分子基质、添加剂及电解液。

[0066] 关于上述的分离膜 500 列举的材料是例示性的,作为分离膜 500 可以选择如下的材料,即,形状变化容易、因机械强度优秀而即使电极结构体 100a、100b 变形也不会撕开或者龟裂、且具有任意的适当的电子绝缘性的同时具有优秀的离子传导性的材料。

[0067] 分离膜 500 可以是单层膜或者多层膜,上述多层膜可以是相同单层膜的层压体或者是由不同材料形成的单层膜的层压体。例如,上述层压体也可以具有在如聚烯烃的高分子电解质膜的表面包含陶瓷涂敷膜的结构。鉴于耐久性、关闭(shut down)功能及电池的安全性,分离膜 500 的厚度可以为  $10\ \mu\text{m}$  至  $300\ \mu\text{m}$ ,优选为  $10\ \mu\text{m}$  至  $40\ \mu\text{m}$ ,更加优选为  $10\ \mu\text{m}$  至  $25\ \mu\text{m}$ 。

[0068] 电池 1000 可以通过分别与电极结构 100a、100b 相结合的导电头 100T 与外部电极端子 600、700 进行电连接。在壳体 900 内,包含如氢氧化钾(KOH)、溴化钾(KBr)、氯化钾(KCl)、氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )及硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )一样的盐的适当的水系电解液被吸入到电极结构 100a、100b 和 / 或分离膜 500,从而可以完成电池 1000。虽未图示,但是可以追加结合用于在电池 1000 使用过程中控制稳定性和 / 或供电特性的适当的电池管理系统(battery managing system)。

[0069] 产业上的可利用性

[0070] 由上述的多个电极结构形成的电极组装体容易进行形状变化,可以选择多种体积,以调节电池的容量。并且,由于纤维状的电极结构具有成型容易性,可利用如重叠、弯曲及卷绕等方法来三维地变形,从而提供不同于上述的圆筒型电池的具有其他多种体积和形状的电池。

[0071] 本发明的实施例的电池,可作为附着于衣物、包等或者可以与衣物及包的布成为一体的小型电池得到应用,或者可以通过高容量化作为汽车的动力源或者用于电力存储的中大型电池得到应用。

[0072] 以上说明的本发明并非局限于上述实施例及附图,本发明所属技术领域的普通技术人员应当明白,在不脱离本发明的技术思想的范围内可以进行多种替换、变形及变更。

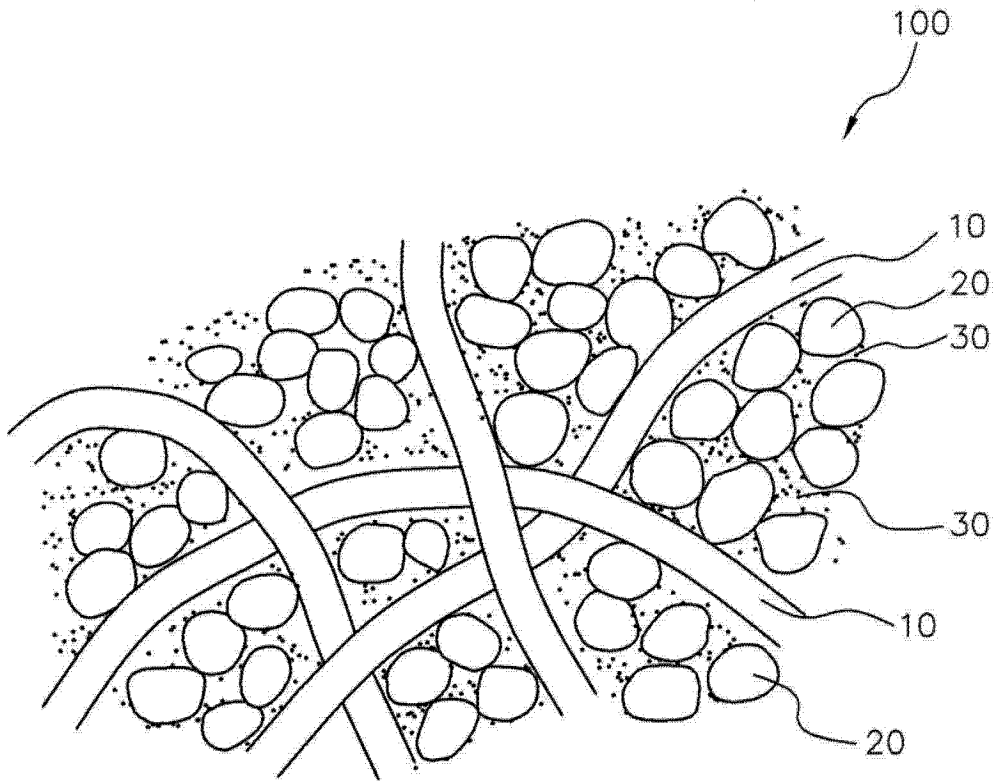


图 1

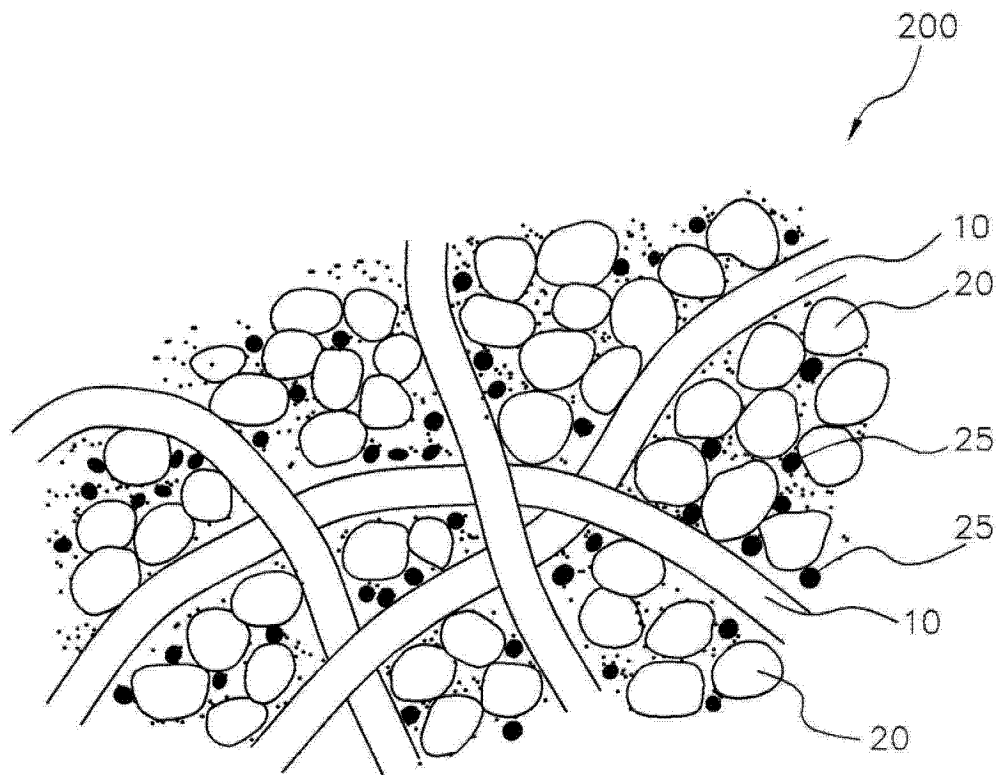


图 2

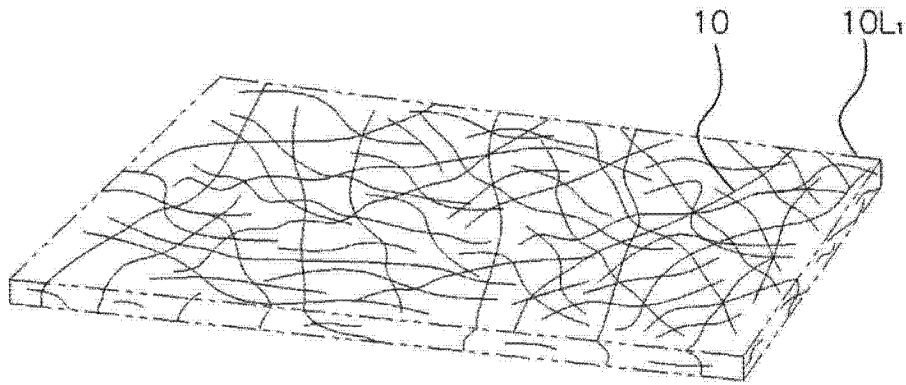


图 3a

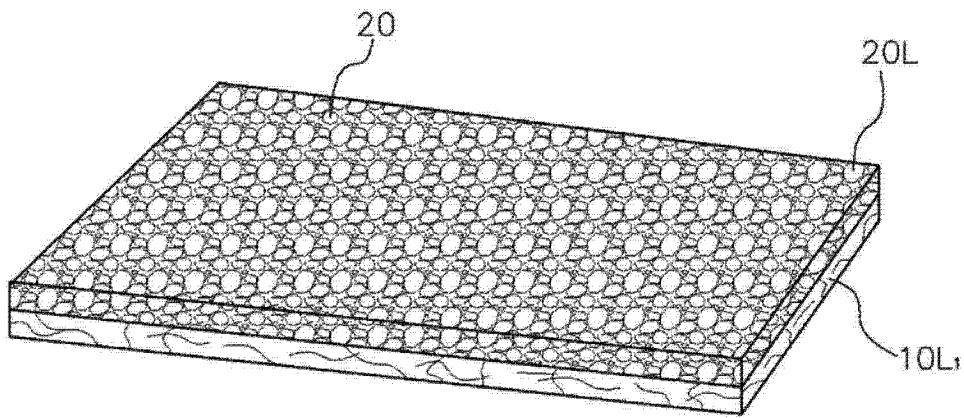


图 3b

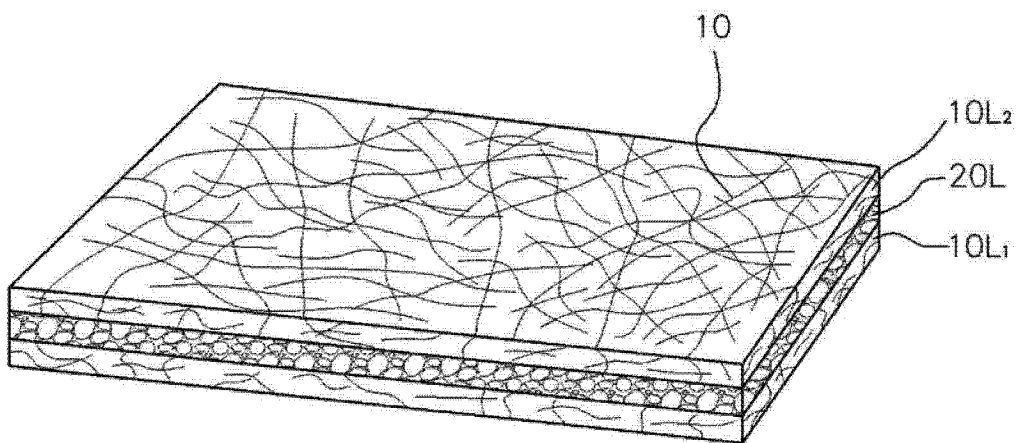


图 3c

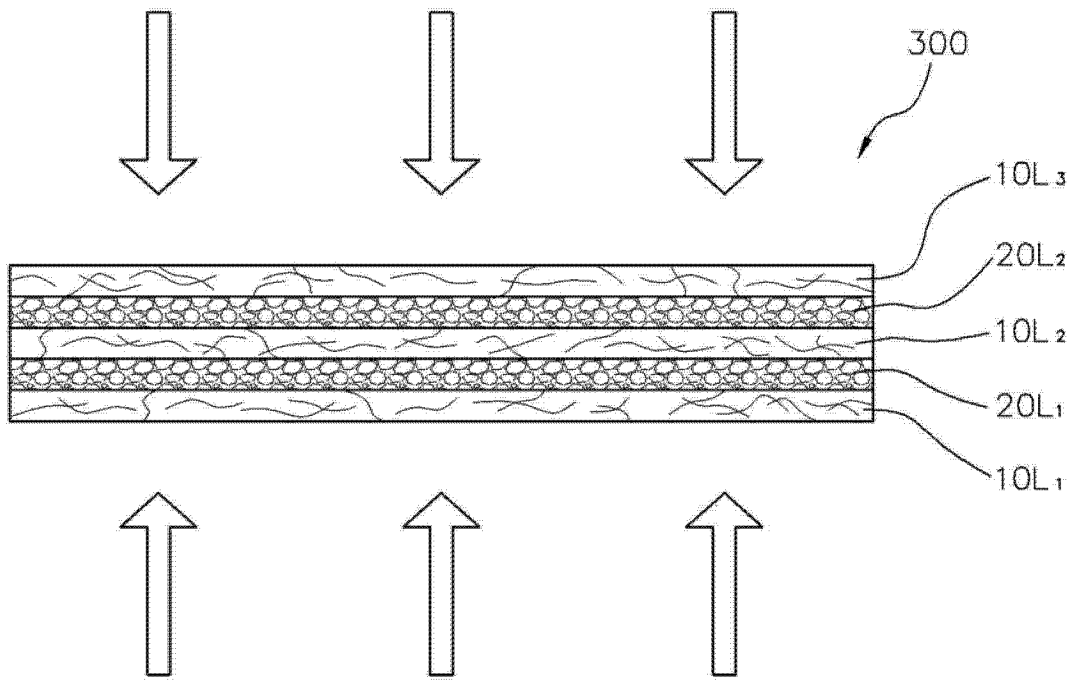


图 3d

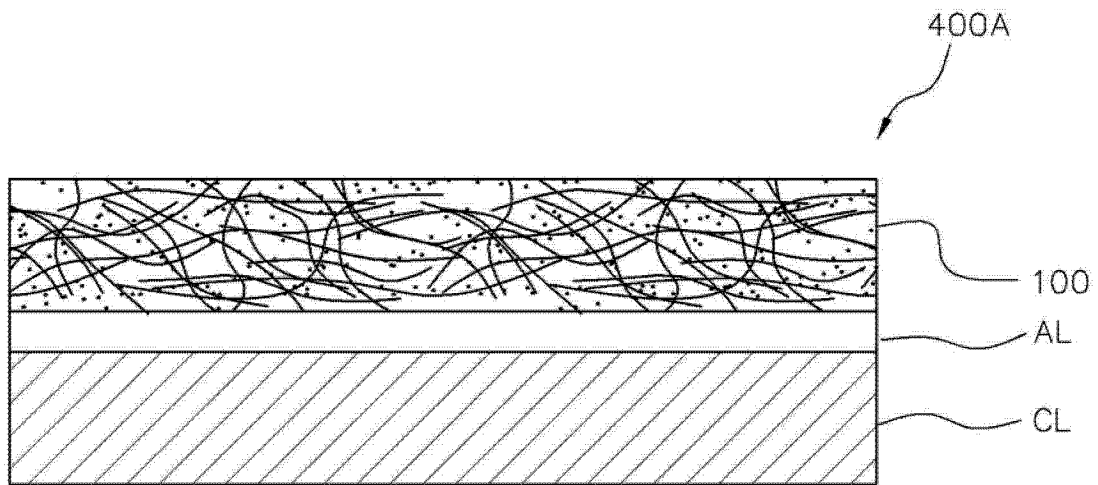


图 4a

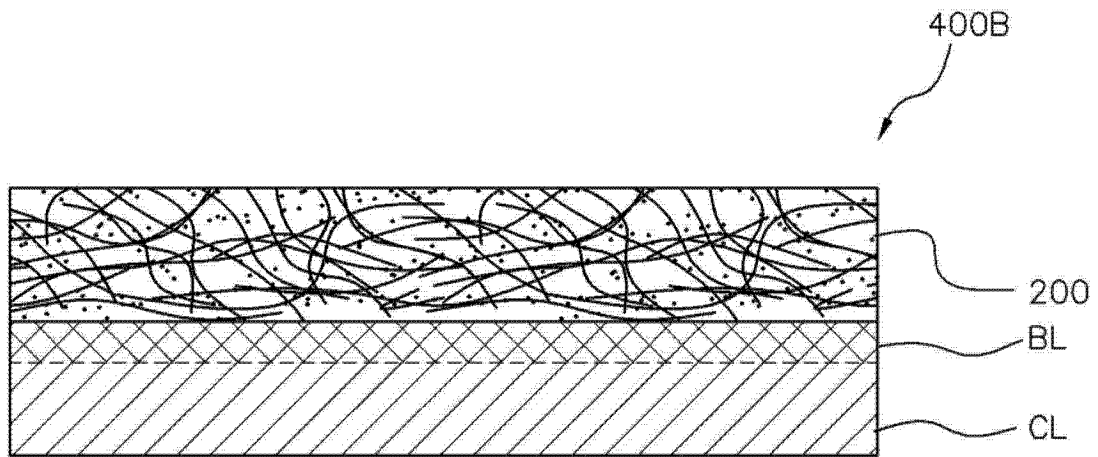


图 4b

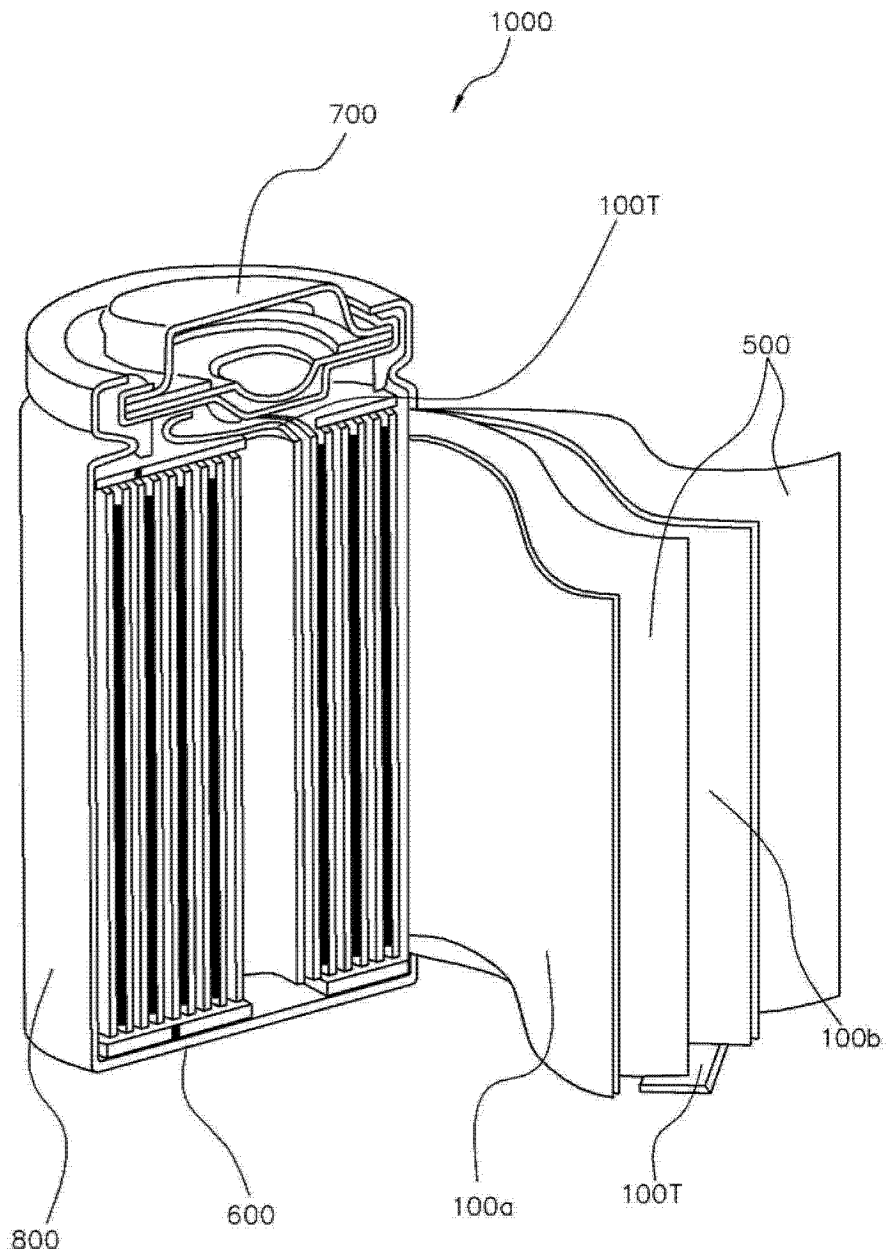


图 5