



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201873 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201180050622. X

(22) 申请日 2011. 10. 13

(30) 优先权数据

10-2010-0101888 2010. 10. 19 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/007623 2011. 10. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/053772 KO 2012. 04. 26

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 权友涵 金帝映 申宪澈

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陆弋 王伟

(51) Int. Cl.

H01M 2/04(2006. 01)

H01M 2/06(2006. 01)

H01M 2/26(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 9-7629 A, 1997. 01. 10, 说明书摘要, 说明书第 0016 段.

JP 特开 2001-110445 A, 2001. 04. 20, 说明书摘要, 说明书第 0024 段.

WO 2005/098994 A1, 2005. 10. 20, 全文.

CN 101107736 A, 2008. 01. 16, 全文.

US 2003/0059526 A1, 2003. 03. 27, 说明书第 0112-0126 段, 附图 5-9.

审查员 司莉敏

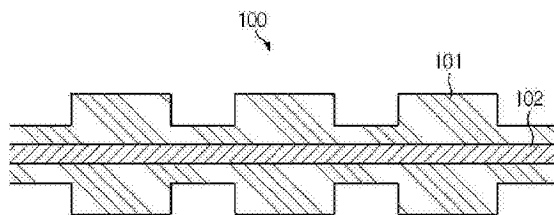
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

线缆型二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种线缆型二次电池, 包括: 电极组件, 所述电极组件还包括第一极性电极和第二极性电极, 所述电极中的每一个电极均以细长形状形成在集流体表面上, 所述集流体的横截面以圆形、非对称椭圆形或多边形形状与所述集流体的纵向方向形成直角, 所述电极的表面涂布有电极活性材料, 所述电极组件还包括介于第一极性电极和第二极性电极之间的电解质或隔膜; 以及用于覆盖电极组件的覆盖构件, 其中, 覆盖构件设有预定形式的不均匀图案, 其在电极组件的方向上至少局部地凹进或突出。由于覆盖构件设有具有不均匀结构的不均匀图案, 所以本发明是高度柔性的。此外, 当将具有不均匀结构的覆盖构件应用到线缆型二次电池时, 所述线缆型二次电池被提供有形成所述图案的活性材料层, 能够使柔性最大化。



1. 一种线缆型二次电池,包括:

电极组件;和

覆盖构件,所述覆盖构件包围所述电极组件,

所述电极组件包括:

细长形状的第一电极和第二电极,每个电极均包括集流体和电极活性材料,所述集流体具有与所述集流体的纵向方向垂直的圆形、非对称椭圆或多边形横截面,所述电极活性材料涂布到所述集流体的表面上,以及

介于所述第一电极和第二电极之间的隔膜或电解质层,

其中,所述覆盖构件在所述电极组件的方向上至少局部具有预定的凹凸图案,

其中,所述电极组件包括:第一集流体;第一活性材料层,所述第一活性材料层由以预定间距隔开的第一活性材料形成在所述第一集流体上;电解质层,所述电解质层包围所述第一活性材料层;第二活性材料层,所述第二活性材料层由与所述第一活性材料对应的第二活性材料形成在所述电解质层上;以及第二集流体,所述第二集流体包围所述第二活性材料层,并且

所述覆盖构件具有与所述第一活性材料层及所述第二活性材料层的形状相对应的形状。

2. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述凹凸图案是锯齿形图案。

3. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述第一电极是阳极,而所述第二电极是阴极。

4. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述第一活性材料包括从如下组中选出的任一种材料的活性材料粒子:天然石墨、人造石墨或含碳材料;含锂的钛复合氧化物(LTO);包括Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni和Fe在内的金属(Me);所述金属(Me)的合金;所述金属(Me)的氧化物(MeO_x);以及所述金属(Me)和碳的复合物,或其混合物。

5. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述第二活性材料包括从如下组中选出的任一种材料的活性材料粒子: $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiNiMnCoO_2$ 和 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_1yM_2zO_2$ 或它们的混合物,其中,上述M1和M2各自独立地选自如下组中的任一种:Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg和Mo,并且x、y和z各自独立地是所述 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_1yM_2zO_2$ 中的每一个氧化物形成组分的原子分数,其中 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$ 。

6. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述第一集流体由如下材料制成:不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳或铜;用碳、镍、钛或银进行表面处理的不锈钢;铝-镉合金;用导电材料进行表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物。

7. 根据权利要求1所述的线缆型二次电池,

其中,所述第二集流体由如下材料制成:不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳或铜;用碳、镍、钛或银进行表面处理的不锈钢;铝-镉合金;用导电材料进行表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的线缆型二次电池,

其中,所述导电材料是从如下组中选出的任一种材料:聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、铟锡氧化物(ITO)、铜、银、钯和镍,或它们的混合物。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的线缆型二次电池,

其中,所述导电聚合物是从如下组中选出的任一种材料:聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚氮化硫,或它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的线缆型二次电池,

其中,所述电解质层由选自如下组的电解质形成:聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)或聚乙酸乙烯酯(PVAc)的凝胶状聚合物电解质;和 PEO、聚环氧丙烷(PPG)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯硫化物(PES)或 PVAc 的固体聚合物电解质。

11. 根据权利要求 1 所述的线缆型二次电池,

其中,所述电解质层还包括锂盐。

12. 根据权利要求 11 所述的线缆型二次电池,

其中,所述锂盐是选自如下组的任一种材料:LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、脂肪族低级碳酸锂和四苯基硼酸锂,或它们的混合物。

线缆型二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自由改变形状的线缆型二次电池,更具体地,本发明涉及如下一种线缆型二次电池:它具有结构改进的、包围线缆型电极组件的覆材(覆盖构件)。

背景技术

[0002] 本申请要求 2010 年 10 月 19 日在韩国提交的韩国专利申请 No. 10-2010-0101888 的优先权,其全部内容在此通过引用的方式并入。

[0003] 近来,无线通信技术的发展已经引起了移动设备的普及,为了跟上该趋势,非常倾向于使用二次电池作为移动设备的电源。二次电池也用作环保的下一代汽车(例如电动车辆和混合动力车辆)的动力源。

[0004] 如上所述,随着二次电池在多种领域中的使用率的急剧增加,二次电池的输出功率、容量、结构等也根据二次电池的使用领域的特性而多样化。

[0005] 通常,二次电池设有电极组件,该电极组件包括阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的隔膜,阳极和阴极中的每一个均具有在表面上涂布有活性材料的板状集流体。电极组件与液体电解质或固体电解质一起容纳在圆柱形或棱柱形金属外壳中或容纳在由铝制层压片构成的袋型外壳中。为增大二次电池的容量,电极组件可以是卷绕型电极组件或堆叠型电极组件,在卷绕型电极组件中,阴极片、隔膜片和阳极片卷绕在一起,在堆叠型电极组件中,多个薄板状的单元电极依次堆叠在一起。因此,电极组件的电极(阴极和阳极)大致具有板状结构。

[0006] 常规板状电极结构的优点是在卷绕或堆叠时具有高的集成度,但它难以适应性地改变结构以满足工业领域的要求。而且,这种板状电极结构存在多种问题:在充电/放电期间,电极的体积变化很敏感,电池单体中产生的气体不易排出,并且电极之间的电势差可能增大。

[0007] 特别地,为了满足消费者的各种需求,使用二次电池的设备的种类正变得多样化,并且这类设备的设计得到了大量的重视。然而,具有特定形状的设备需要提供用于安装具有传统结构和/或形状(圆柱形、棱柱形或袋型)的二次电池的独立部分或空间,这在无线技术的扩展或新设计的开发方面成为很大的障碍。例如,当新开发的设备具有用于安装二次电池的狭长空间时,基本不可能从结构上改变该二次电池(其包括由现有的板状电极构成的电极组件)以使其结构适合于安装空间,或者这么做效率非常低。换言之,由于常规的圆柱形、钮扣型和棱柱形电池具有特定的形状,所以,这类电池不能自由变形,其用途受到限制。因此,这些电池难以根据其应用场合而适应性地变形,例如扭转或弯曲。

[0008] 为了解决上述问题,本申请人已经公开了发明名称为“具有新型结构的电极组件和包括该电极组件的二次电池”的韩国专利 No. 10-0804411(2006 年 1 月 17 日提交申请,并于 2008 年 2 月 12 日登记)。

[0009] 然而,这种二次电池(在下文中,称为“线缆型二次电池”)的柔性仍然不足。而且,当线缆型二次电池由于过大的外力而变形时,活性材料可能从其活性材料层上脱落。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种具有改进的结构二次电池,其能够容易地改变形状,并维持稳定性和优异的性能。

[0011] 本发明的线缆型二次电池可包括电极组件和包围该电极组件的覆盖构件,该电极组件包括:细长形状的第一电极和第二电极;以及介于第一电极和第二电极之间的隔膜或电解质,每个电极均包括集流体和电极活性材料,该集流体具有与其纵向方向垂直的圆形、非对称椭圆或多边形横截面,所述电极活性材料涂布到该集流体的表面上,其中,所述覆盖构件在电极组件的方向上至少局部具有预定的凹凸图案。该凹凸图案不限于特定形状,但可以是锯齿形图案。

[0012] 在本发明的线缆型二次电池中,所述电极组件可以包括:第一集流体;第一活性材料层,该第一活性材料层由以预定间距隔开的第一活性材料形成在第一集流体的外表面上;电解质层,该电解质层包围第一活性材料层;第二活性材料层,该第二活性材料层由与第一活性材料对应的第二活性材料形成在电解质层的外表面上;以及第二集流体,该第二集流体包围第二活性材料层。所述覆盖构件能够具有与第一活性材料层及第二活性材料层的形状相对应的形状。

[0013] 在这种情况下,所述第一电极可以是阳极,而所述第二电极可以是阴极。

[0014] 优选地,所述集流体由如下材料制成:不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳或铜;用碳、镍、钛或银进行表面处理的不锈钢;铝-镉合金;用导电材料进行表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物。所述导电材料可以是聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、铟锡氧化物(ITO)、铜、银、钯或镍。所述导电聚合物可以是聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、或聚氮化硫。

[0015] 所述阳极活性材料可以包括从如下组中选出的任一种材料的活性材料粒子:天然石墨、人造石墨或含碳材料;含锂的钛复合氧化物(LTO);包括Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni和Fe在内的金属(Me);所述金属(Me)的合金;所述金属(Me)的氧化物(MeO_x);以及所述金属(Me)和碳的复合物或其混合物。所述阴极活性材料可以包括从如下组中选出的任一种材料的活性材料粒子: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_2\text{O}_2$,或它们的混合物(上述M1和M2各自独立地选自如下组中的任一种:Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg和Mo,并且x、y和z各自独立地是所述氧化物中的每一个组分的原子分数,其中 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)。

[0016] 所述电解质层可以由选自如下组的电解质形成:聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)或聚乙酸乙烯酯(PVAc)的凝胶状聚合物电解质;和PEO、聚环氧丙烷(PPG)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯硫化物(PES)或PVAc的固体聚合物电解质。

[0017] 在本发明的线缆型二次电池中,所述电解质层还可以包含锂盐。该锂盐可以是 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、脂肪族低级碳酸锂或四苯基硼酸锂。

[0018] 根据以上教导,通过使用具有凹凸图案的、改进的覆盖构件来保护和/或包覆(coating)电极组件,本发明的线缆型二次电池可以具有增大的柔性。

附图说明

[0019] 附图示出了本发明的优选实施例，它们与前述发明内容一起用于提供对本公开的技术思想的进一步理解。然而，不应局限于这些附图来解释本发明。

[0020] 图 1 是根据本发明实施例的线缆型二次电池的截面图。

[0021] 图 2 是根据本发明实施例的、具有活性材料图案层的线缆型二次电池的截面图。

[0022] 附图标记

[0023]

100：线缆型二次电池	101：覆盖构件
102：电极组件	200：线缆型二次电池
201：覆盖构件	202：集流体
203：活性材料层	204：电解质层
205：活性材料层	206：集流体

具体实施方式

[0024] 为了帮助读者全面理解本文所描述的方法、设备和 / 或系统，提供了以下详细说明。相应地，本领域的技术人员将能想到本文所描述的系统、设备和 / 或方法的各种变体、变型和等同物。而且，为了提高清楚和简明度，将省略对于众所周知的功能和构造的描述。

[0025] 图 1 和 2 示意性地示出了根据本发明的线缆型二次电池。尽管示出并描述了本发明的数个示例性实施例，但本发明不限于所描述的示例性实施例。而是，应当理解，对本领域技术人员而言，在不脱离由权利要求及其等同物限定的本发明原理和精神的前提下，能够对这些示例性实施例进行改变。

[0026] 参考图 1，根据本发明实施例的线缆型二次电池 100 可以包括电极组件 102 和包围该电极组件 102 的覆盖构件 101，该电极组件 102 包括细长形状的第一电极和第二电极以及介于该第一电极和第二电极之间的隔膜或电解质，每个电极均包括集流体和电极活性材料，该集流体具有与其纵向方向垂直的圆形、非对称椭圆或多边形横截面，并且，该电极活性材料涂布到所述集流体的表面上。覆盖构件 101 可以在电极组件 102 的方向上至少局部具有预定的凹凸图案。所述凹凸图案不限于特定形状的图案，但可以是锯齿形图案。

[0027] 本发明的线缆型二次电池具有柔性和纵向延伸的直线结构，因而可以自由改变形状。

[0028] 本发明的电极组件 102 不限于特定的类型，它可以是任意类型的电极组件，其包括阳极和阴极以及在阳极和阴极之间的作为离子通道的隔膜或电解质，以允许通常的电化学反应。在这种情况下，阴极由阴极集流体和阴极活性材料构成，并且，阳极由阳极集流体和阳极活性材料构成。

[0029] 包围该电极组件 102 的覆盖构件 101 能够在电极组件 102 的方向上至少局部具有预定的凹凸图案，优选是锯齿形图案，以增加线缆型二次电池的柔性。具有凹凸图案的覆盖构件 101 的凹入部分具有良好的柔性，因此可以增加整个线缆型二次电池的柔性，并且，其凸出部分较早地对外部刺激作出反应，因此可以保护该线缆型二次电池免受物理冲击。因

此,覆盖构件 101 可以增加线缆型二次电池的柔性,同时保护该线缆型二次电池。

[0030] 本发明的覆盖构件 101 可以形成在外部集流体的外表面上,并且可以充当绝缘体,以保护电极免受空气中的水分或外部冲击的影响。覆盖构件 101 可以由典型的聚合物树脂形成,例如聚氯乙烯 (PVC)、高密度聚乙烯 (HDPE) 或环氧树脂。

[0031] 本发明的电极组件 102 可以包括活性材料图案层,该活性材料图案层由彼此以预定间距隔开的电极活性材料形成。

[0032] 参考图 2,该电极组件可以包括:第一集流体 202;第一活性材料层 203,该第一活性材料层 203 由彼此以预定间距隔开的第一活性材料形成在第一集流体 202 的外表面上;电解质层 204,该电解质层 204 包围第一活性材料层 203;第二活性材料层 205,该第二活性材料层 205 由与第一活性材料对应的第二活性材料形成在电解质层 204 的外表面上;以及第二集流体 206,该第二集流体 206 包围第二活性材料层 205。优选地,覆盖构件 201 可以具有与第一活性材料层 203 及第二活性材料层 205 的形状相对应的形状。二次电池的电极活性材料层包括电极活性材料、粘合剂和导电材料,并且该电极活性材料层与集流体一起形成电极。当电极由于外力而变形时,尤其是电极被折曲或断裂时,电极活性材料可能从电极活性材料层上脱落。然而,本发明的电极组件具有这样的电极活性材料图案层,其中:当施加了过大外力时,未设有电极活性材料的部分较早变形,而电极活性材料层较少受到变形,因此防止了电极活性材料从电极活性材料层上脱落。

[0033] 优选地,所述集流体由如下材料制成:不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳或铜;用碳、镍、钛或银进行表面处理的不锈钢;铝-镉合金;用导电材料进行表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物。所述导电材料可以是:聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、铟锡氧化物 (ITO)、铜、银、钯或镍。所述导电聚合物可以是聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩或聚硫氮化物。

[0034] 所述阳极活性材料可以包括但不限于:天然石墨、人造石墨、含碳材料;含锂的钛复合氧化物 (LTO);诸如 Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni 和 Fe 的金属 (Me);所述金属 (Me) 的合金;所述金属 (Me) 的氧化物 (MeO_x);以及所述金属 (Me) 和碳的复合物。所述阴极活性材料可以包括但不限于: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_2\text{O}_2$ (上述 M1 和 M2 各自独立地选自如下组中的任一种:Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg 和 Mo,并且 x、y 和 z 各自独立地是所述氧化物中的每一个组分的原子分数,其中 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)。

[0035] 所述电解质层可以由如下材料形成:聚环氧乙烷 (PEO)、聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯腈 (PAN) 或聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 的凝胶状聚合物电解质;或者,PEO、聚环氧丙烷 (PPO)、聚乙烯亚胺 (PEI)、聚乙烯硫化物 (PES) 或 PVAc 的固体聚合物电解质。

[0036] 在本发明的线缆型二次电池中,所述电解质层还可以包括锂盐。所述锂盐例如可以包括但不限于: 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、脂肪族低级碳酸锂和四苯基硼酸锂。

[0037] 下面,将简要说明制造上述线缆型二次电池的方法。

[0038] 根据本发明一个实施例的线缆型二次电池 100 可以包括电极组件 102 和包围该电

极组件 102 的覆盖构件 101, 该电极组件 102 包括细长形状的阳极和阴极以及介于阳极和阴极之间的隔膜或电解质层, 阳极或阴极包括集流体和电极活性材料, 该集流体具有与其纵向方向垂直的圆形、非对称椭圆或多边形横截面, 所述电极活性材料涂布到该集流体的表面上。覆盖构件 101 可以在电极组件 102 的方向上至少局部具有预定的锯齿形图案。

[0039] 首先, 制备线状(wire-type)的线性阳极集流体, 并用阳极活性材料层对其进行表面涂覆。在这种情况下, 可以使用通常的涂覆处理, 尤其是电镀处理或阳极氧化处理(anodic oxidation process)。而且, 可以使用通过挤出机进行的、包括活性材料的电极浆料(electrode slurry)的挤压涂覆, 以维持规则的间距。

[0040] 随后, 用电解质层对阳极活性材料层进行表面涂覆。在这种情况下, 用于形成电解质层的方法不受特别限制, 但由于电池的特性, 在制造线性的线缆型二次电池中使用挤压涂覆是有利的。

[0041] 然后, 用阴极活性材料层对电解质层进行表面涂覆。与阳极活性材料层相同的涂覆方法也适用于阴极活性材料层。接下来, 在阴极活性材料层的外表面上形成管式阴极集流体。

[0042] 最后, 在该管式阴极集流体的外表面上形成覆盖构件。该覆盖构件形成在最外侧的表面上, 并可以充当绝缘体, 以保护电极免受空气中的水分或外部冲击的影响。所述覆盖构件可以由通常的聚合物树脂制成, 例如 PVC、HDPE 或环氧树脂。特别地, 在形成所述覆盖构件之后, 根据本发明的覆盖构件的锯齿形图案能够通过进一步的过程来形成, 或者能够在形成所述覆盖构件时使用具有相应锯齿形图案的模具来形成。

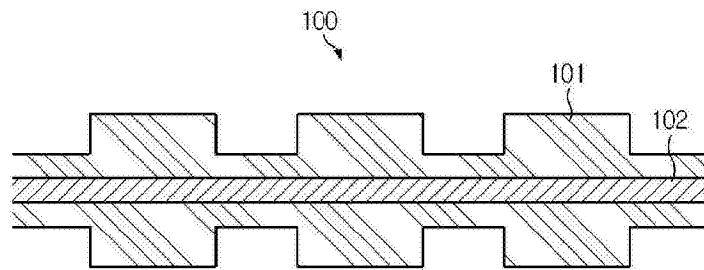


图 1

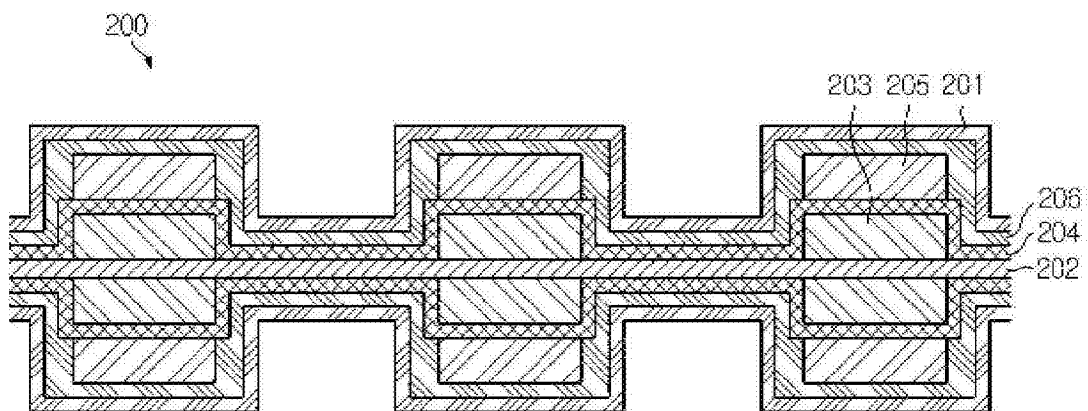


图 2